

Synthesis of zeolite with reaction temperature and alkali concentration from coal bottom ash

So-Youn Jun[†], Gi-Chun Han and Ji-Whan Ahn

Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Taejon 305-350 Korea

(Received July 1, 2004)

(Accepted September 8, 2004)

Abstract Though the recycling rate of coal fly ash generated from domestic thermoelectric power plants is gradually increased, at present, the most amount of coal bottom ash is disposed by a landfill instead of recycling. Therefore, to reuse a coal bottom ash as high-value materials the synthesis of zeolite made from a coal bottom ash was investigated in this study. NaP1, hydroxy-sodalite and tobermorite were produced through the alkaline hydrothermal reaction of pulverized bottom ash at various temperatures; 80, 120, 150°C, and the concentration of NaOH at the range from 1 to 5 M. Especially, NaP1 with excellent cation exchange capability had a high crystallinity at ≤ 2 M NaOH and $\leq 120^\circ\text{C}$.

Key words Coal bottom ash, Zeolite, NaP1, Alkaline hydrothermal reaction

화력발전소 바닥재로부터 합성된 제올라이트의 반응온도와 알칼리 농도에 따른 상변화에 대한 연구

전소연[†], 한기천, 안지환

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부, 대전, 305-350

(2004년 7월 1일 접수)

(2004년 9월 8일 심사완료)

요약 국내 화력발전소에서 배출되는 석탄회 중에서 비산재의 재활용률은 점점 증가하고 있으나, 바닥재는 현재 전량 매립되고 있는 실정이다. 이에 본 연구에서는 바닥재로부터 제올라이트를 합성함으로써 바닥재의 고부가가치 물질로의 전환 가능성을 알아보았다. 실험을 위해 분쇄한 바닥재를 반응온도(80, 120, 150°C) 및 NaOH 농도(1~5 M)를 변화시키면서 알칼리 수열합성법으로 반응시킨 결과, NaP1, hydroxy-sodalite, tobermorite 등이 생성되었다. 특히, 120°C 이하의 온도 및 2 M 이하의 NaOH 농도에서 양이온교환능력이 우수한 것으로 알려진 NaP1이 높은 결정성을 갖는 것으로 나타났다.

1. 서론

국내 화력발전소로부터 발생하는 석탄회의 발생량은 꾸준히 증가하여, 1998년 370만톤에서 2003년에는 500만톤이 넘는 것으로 보고되고 있다. 석탄회는 석탄의 연소 과정 시 포집하는 위치에 따라 비산재(80%)와 바닥재(15%)로 구분되는데, 비산재의 경우 시멘트의 제조 원료나 콘크리트 혼화제 등으로의 재활용이 활발하여 70%가 넘는 재활용율을 나타내고 있다. 또한, 부가가치는 낮아도 비산재의 성질이나 상태에 크게 좌우되지 않고 대량으로 사용할 수 있는 건축·토목분야 외에도 최근

에는 흡착제, 유기금속의 회수 및 제올라이트 제조 등 부가가치가 높은 용도로서의 재활용 방법에 대한 연구도 점차 증가하고 있다[1]. 고부가가치 용도로서의 재활용 방법 중 하나인 비산재로부터 제올라이트의 전환은 비산재로부터 합성된 제올라이트의 양이온 교환능력(CEC: cation exchange capacity)이 수십배 이상 향상되기 때문에 토양이나 수질 내 중금속 또는 유해물질의 흡착 및 제거제로 활용함으로써 폐기물을 유용자원으로 바꿀 수 있을 뿐만 아니라, 산업 폐기물 처리 문제도 해결할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

비산재의 제올라이트로의 전환은 Höller와 Wirsching에 의해서 처음 연구되었고, 그 후로 많은 연구자들에 의해 비산재로부터 다양한 종류의 제올라이트를 합성하는 방법들이 연구되었다[2]. Querol 등은 실험실 규모에서 “알칼리 수열합성법”을 이용하여 NaOH 및 KOH 농

[†]Corresponding author
Tel: +82-42-868-3487
Fax: +82-42-868-3486
E-mail: chemical97@hanmail.net

등(0.1~1 M), 반응시간(8~100 h), 반응온도(150~200°C) 등을 변화시켜 비산재로부터 NaP1, NaP1 derivatives, analcime, gmelinite, philipsite 등을 합성하였고, 잠재적 활용 가능성을 알아보기 위해 파일롯 플랜트 규모에서 고액비(2~18 ml/g), 반응온도(150~200°C), KOH 및 NaOH 농도(0.5~5 M), 반응시간(3~48 h), 압력(4.7~15.3 atm) 을 변화시키면서 반응시킨 결과, 높은 산업적 적용성을 갖는 NaP1, herschelite, KM, linde F 등을 합성하였다 [3,4]. Shigemoto 등은 실리케이트와 알루미늄실리케이트를 용해시켜 높은 수율의 제올라이트를 합성할 수 있는 “fusion method”를 이용하여 비산재로부터 X-type의 제올라이트를 합성하였다[5]. Hollman 등은 “two step process”를 이용하여 비산재로부터 순수한 NaP1 제올라이트를 합성하였다[6]. 국내에서도 전상구, 김철현, 류완호 등에 의해 알칼리 수열합성법을 이용한 NaP1, X, analcime, faujasite 등 다양한 제올라이트 합성 연구사례들이 보고되었지만 국외에 비해서는 매우 적은 편이다 [7-9].

이와 같이 비산재의 비교적 활발한 재활용률에 반해 바닥재의 재활용 방안은 자연골재, 경량 콘크리트 등의 건축, 토목 분야 등에서 제시되었지만 실제 재활용 사례는 거의 전무한 상태이고 현재 발생 후 해수에 냉각시켜 전량 폐기 처분 되고있다. 바닥재는 전체 석탄회의 약 15% 정도를 차지하고 있지만, 매년 증가하고 있는 추세를 감안해볼 때 향후에는 바닥재 또한 상당량을 차지할 것으로 예상되기 때문에 석탄회의 전량 재활용을 위한 바닥재의 재활용 기술 연구도 매우 시급한 것으로 판단된다.

바닥재의 제올라이트 전환 연구사례는 현재까지 국내·외 모두 보고 되어 있지 않지만, 바닥재 자체의 이온교환능력(CEC: cation exchange capacity)을 이용하여 가용성의 phosphorus(P)를 침전시켜 수질내의 부영양화를 감소시키기 위한 연구나 토양 개량제로서의 가능성을 타진하기 위한 중금속 흡착능력에 대한 연구사례들이 있다 [10, 11].

본 연구에서는 화력발전소에서 발생하는 바닥재의 고부가가치 무기재료의 합성원료로서의 가능성을 확인하기 위하여 우선 바닥재의 화학조성이나 광물상 등 기초 특성을 파악하여 비산재와 비교하였고, 저가의 합성조건 및 대량생산의 가능성을 타진하기 위해 알칼리 수열합성법을 이용하여 반응온도와 NaOH 농도를 변화시켜 제올라이트의 생성 거동을 확인하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 경상남도 하동지역의 화력발전소에서 채

취한 바닥재 및 비산재를 사용하였으며, 바닥재는 100°C에서 24 h 건조한 후 실험실용 mill로 분쇄하였다.

바닥재 및 비산재의 입도분포는 입도분석기(SEISHIN LMS-30)를 이용하여 확인하였고, X-선 형광분석기(MXF-2100, Shimadzu)를 이용하여 화학조성을 분석하였다. 광물상은 X-선회절분석기(X'pert, Phillips)를 이용하여 분석하였다. 바닥재의 중금속 함유량은 유도결합플라즈마 분광기(ICP; Inductively Coupled Plasma; ICP-AES 7500, Shimadzu)를 이용하여 분석하였다. 중금속 용출량은 국내폐기물용출시험법에 준해 plastic bottle에 바닥재와 증류수의 비를 1:10으로 하여 넣은 후 6 h 교반 후의 용출액 중의 중금속 농도를 측정하였다. 이 때, 용액의 초기 pH는 5.8~6.3의 범위로 조절하였다.

바닥재를 이용한 제올라이트 합성을 위해 알칼리 수열합성법을 이용하였으며, NaOH 농도와 온도에 따른 제올라이트 생성상을 관찰하였다. 먼저, NaOH 농도 및 반응온도에 따른 제올라이트 생성상의 변화를 관찰하기 위해 1, 2, 3, 4, 5 M의 NaOH 용액을 제조하여 125 ml의 각 용액과 바닥재 20 g을 혼합한 후 80°C, 120°C, 150°C로 온도를 변화시키면서 24 h 반응을 진행하였다. 이때, 반응용기는 반응기 내부를 테프론으로 코팅한 스테인레스 스틸 반응기를 이용하였다. 합성된 제올라이트는 증류수로 충분히 세척한 후 80°C에서 12 h 건조하였다.

바닥재 및 합성된 제올라이트의 형상은 주사전자현미경(Leo 1455VP)을 통해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료의 특성분석

본 연구에서 사용한 바닥재의 입도분석 결과를 비산재

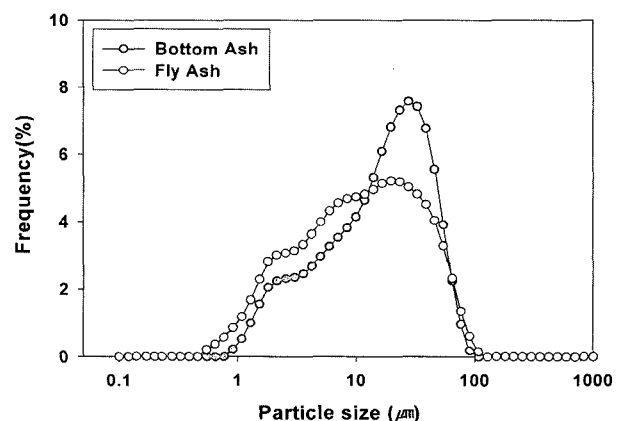


Fig. 1. Particle size distribution of coal bottom ash and coal fly ash.

Table 1
Chemical composition of coal bottom ash and coal fly ash
(unit : wt%)

Composition	Bottom ash	Fly ash
SiO ₂	43.39	50.40
Al ₂ O ₃	23.08	26.45
Fe ₂ O ₃	13.90	7.59
CaO	9.04	6.05
MgO	0.86	0.82
K ₂ O	0.41	0.73
Na ₂ O	0.55	0.44
TiO ₂	1.41	1.43
MnO	0.22	0.06
P ₂ O ₅	0.15	0.43
Igloss	6.58	5.21

와 비교하여 Fig. 1에 나타내었다. 실험실용 분쇄기를 이용하여 분쇄한 바닥재의 입도분포는 비산재와 마찬가지로 1~100 μm 의 범위를 나타내었다.

바닥재와 비산재의 화학조성을 Table 1 나타내었다. 석탄회를 재활용할 경우 석탄회 중에 함유된 주요 성분의 함량은 최종 생성물의 성상에 매우 큰 영향을 미치기 때문에 주요 성분의 파악은 매우 중요하다. 이것은 석탄회를 이용한 제올라이트 합성에 대한 연구가 석탄회의 주요 구성 성분인 SiO₂와 Al₂O₃가 제올라이트의 기본구조와 유사하다는 점에서 출발하였기 때문이다. 본 연구에서 사용한 바닥재의 경우 Table 1에 나타난 것과 같이 SiO₂가 43.39%, Al₂O₃가 23.08%로 비산재와 유사한 화학조성을 가지고 있으며, 제올라이트 합성 원료로서 가능하다고 판단되었다. 그 밖의 성분으로는 Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, TiO₂ 등이 있었으며, 미연소 탄소가 포함되어 있는 것으로 나타났다.

바닥재와 비산재를 구성하고 있는 광물상을 알아보기 위해 X선 회절분석을 한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 바닥재의 경우 비산재가 mullite와 quartz로만 이루어진 것에 반해서 hematite나 Labradorite 등의 결정성 화합물도 포함하고 있었다. 또한, 바닥재 및 비산재 모두 20°~30° 부근의 2 θ 값에서 배경선이 넓게 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이것은 바닥재와 비산재 대부분을 차지하는 비정질의 SiO₂ 및 Al₂O₃에 의한 결과이다.

바닥재와 비산재의 형상을 관찰하기 위한 주사전자현미경 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 일반적으로 석탄회의 형태는 크게 6가지로 구분되는 것으로 알려져 있다. 즉, graphite 형태의 미연탄소, 석탄회를 대표하는 구형의 cenosphere, 입경이 작은 응집체 형태의 cenosphere aggregate, 광물 형태, 표면이 매끄러우며 다각형인 판상형 형태, 한 축 방향으로 성장하여 입자의 길이가 매우 긴 휘스커 형태 등이다[12]. Fig. 3에 의하면 비산재는 대부분이 구형입자로 이루어져 있고, 일부 불규

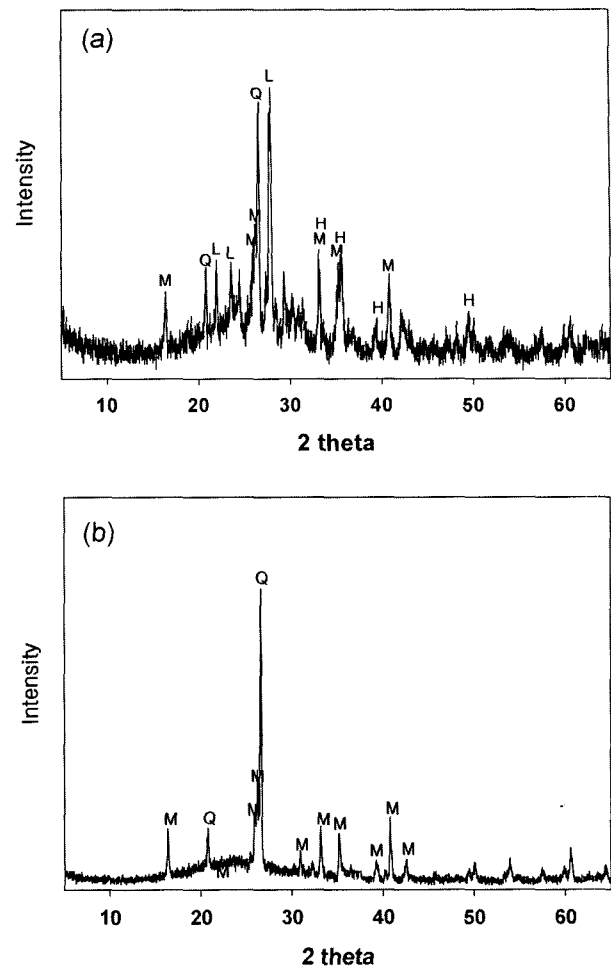


Fig. 2. XRD patterns of coal ash (a) coal bottom ash (b) coal fly ash (M = mullite, Q = quartz, H = hematite, L = Labradorite).

칙한 형태의 기공을 가진 커다란 미연탄소가 관찰되었다. 석탄회의 대부분을 구성하는 구형의 비정질 입자들은 석탄 내의 무기물질이 용융되어 액체 또는 기체화되었다가 급냉되는 과정에서 표면장력으로 인하여 구형을 이루게 된다. 이러한 입자들 중에는 내부에 큰 공동이 있는 cenosphere와 여러 개의 작은 구들을 포함하는 plerosphere가 섞여 있는데 내부가 비어있는 경우는 내부가 채워져 있는 것보다 일반적으로 반경이 큰 특성을 갖는다. 바닥재의 경우 초기 채취 시에는 모래나 잔자갈과 같은 입자 모양을 띠고 있었으나, 분쇄공정을 거친 후에는 특정한 입자형태를 갖고 있지 않았다.

비산재나 바닥재는 잠재적으로 유해한 중금속을 함유하고 있기 때문에 용출 가능성을 평가할 필요가 있으며, 중금속 함유량은 재활용이 많이 이루어지는 비산재에 비해 오히려 바닥재가 적은 것으로 알려져 있다[13]. Table 2에 바닥재의 주요 중금속 함유량 및 국내 폐기물 용출시험법에 의한 중금속 용출량을 나타내었다. Table 2에 나타난 것과 같이 중금속 함유량은 Pb > Cr > Cu > As > Cd 순으로 나타났지만, 중금속 용출량이 검출되

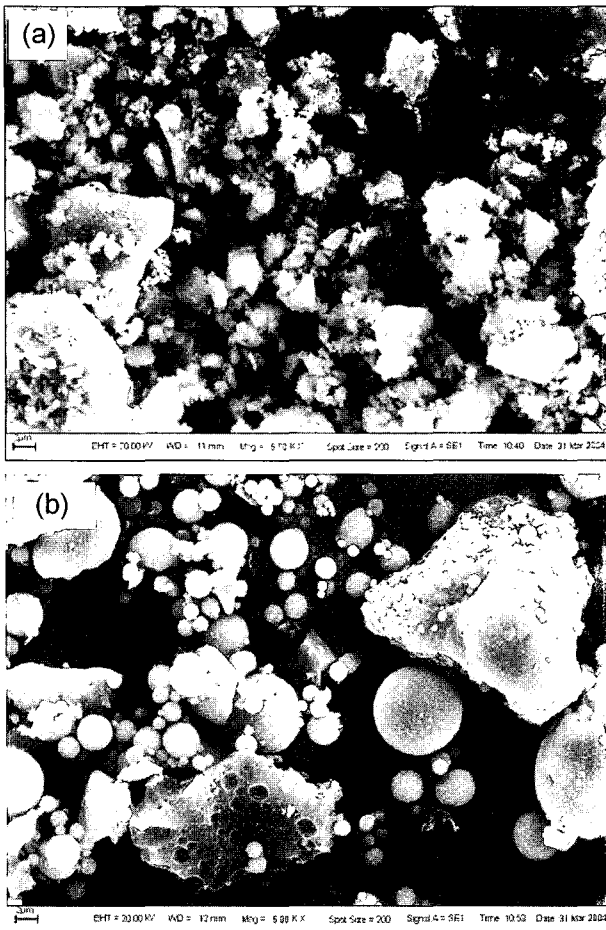


Fig. 3. SEM photographs of coal ash (a) coal bottom ash (b) coal fly ash.

Table 2
Content and leaching amount of heavy metals in coal bottom ash

Heavy metals	Content (mg/kg)	Leaching amount (mg/l)
Pb	63	ND
Cr	56	ND
Cu	52	ND
As	11	ND
Cd	1	ND

ND : Not Detected.

지 않아 본 연구에서의 바닥재가 일반폐기물로 분류됨을 알 수 있었다.

3.2. 제올라이트 합성

석탄회를 이용한 제올라이트 합성방법은 석탄회의 Si 및 Al 성분이 알칼리 용액에 의해 용출되어 제올라이트 물질로 합성되는 것을 기본으로 하고 있다. 합성에 있어 중요한 변수는 고액비, NaOH 용액의 농도, 반응온도 및 반응시간이다. 일반적으로 제올라이트의 성상은 아주 작

Table 3

Experimental conditions used for synthesis experiments and obtained zeolites

No.	Solution	t (hr)	T (°C)	Zeolites	Original minerals
1	NaOH 1 M	24	80	P1	Q, M
2	NaOH 2 M	24	80	P1	Q, M
3	NaOH 3 M	24	80	P1, HS, F	Q, M
4	NaOH 4 M	24	80	P1, HS	Q, M
5	NaOH 5 M	24	80	P1, HS	Q, M
6	NaOH 1 M	24	120	P1	Q, M
7	NaOH 2 M	24	120	P1	Q, M
8	NaOH 3 M	24	120	P1, HS, T	Q, M
9	NaOH 4 M	24	120	P1, HS, T	Q (very minor), M (very minor)
10	NaOH 5 M	24	120	P1, HS, T	×
11	NaOH 1 M	24	150	P1, HS, T	Q, M
12	NaOH 2 M	24	150	P1, HS, T	M (very minor)
13	NaOH 3 M	24	150	P1, HS, T	×
14	NaOH 4 M	24	150	HS, T	×
15	NaOH 5 M	24	150	HS, T	×

P1 = NaP1, HS = hydroxy-sodalite, F = faujasite, T = tobermorite, Q = quartz, M = mullite.

은 반응조건의 변화에도 여러 가지로 나타날 수 있기 때문에 반응 변수들을 미세하게 제어하여 원하는 제올라이트의 생성을 유도할 수 있다. 또한 각각의 최적 합성조건은 합성 원료인 석탄회의 광물학적 특성과 화학적 조성에 따라 달라진다.

Table 3에는 실험조건에 따라 얻어진 제올라이트와 original minerals에 대하여 나타내었다. 80°C의 온도에서는 2 M의 NaOH 농도까지 NaP1만이 존재하다가 3 M 이상부터는 hydroxy-sodalite가 생성되어 2가지 이상의 제올라이트 상이 존재하기 시작하였으며, 3 M의 NaOH에서는 hydroxy-sodalite 외에 faujasite 상도 생성되었다. 120°C에서도 2 M의 NaOH 농도까지는 NaP1만이 생성되었지만, 3 M의 NaOH 농도부터는 hydroxy-sodalite와 tobermorite가 생성되어 3가지 제올라이트 상이 혼재하였다. 150°C에서는 1 M의 NaOH 농도부터 NaP1, hydroxy-sodalite 및 tobermorite가 혼재하였고, 3 M의 NaOH 농도 이상에서는 NaP1이 더 이상 생성되지 않았다.

원료의 original minerals 중 hematite와 labradorite 결정상의 경우 본 연구에서 수행된 전 온도 범위와 전 농도 범위에서 24 h 반응 후 확인되지 않았다. Quartz와 mullite 상은 80°C에서는 모든 농도에 대해 확인되었고, 120°C에서는 5 M의 NaOH 농도에서 더 이상 남아있지 않았다. 그리고 150°C에서는 quartz는 2 M의 NaOH 농도에서, mullite는 3 M의 NaOH 농도에서 결정상이 확인되지 않는 것으로 보아 모두 녹아서 제올라이트 생성에 참여한 것으로 판단되었다.

Fig. 4는 80°C에서 NaOH 농도에 따라 합성된 제올라이트에 대한 X-선 회절분석 결과이다. 2θ = 28° 부근에

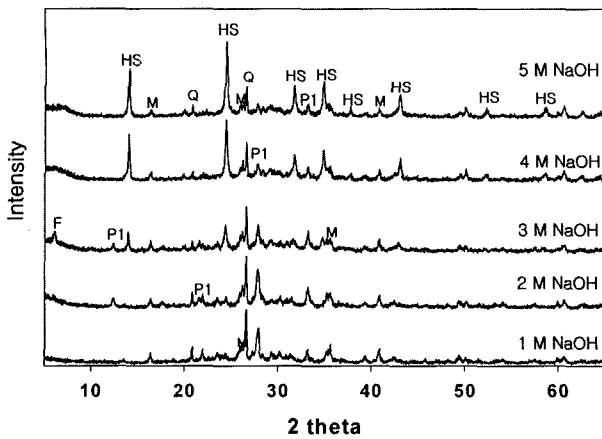


Fig. 4. XRD patterns of synthesized zeolite from coal bottom ash as a function of NaOH concentration at 80°C (P1 = NaP1, HS = hydroxy-sodalite, F = faujasite, M = mullite, Q = quartz).

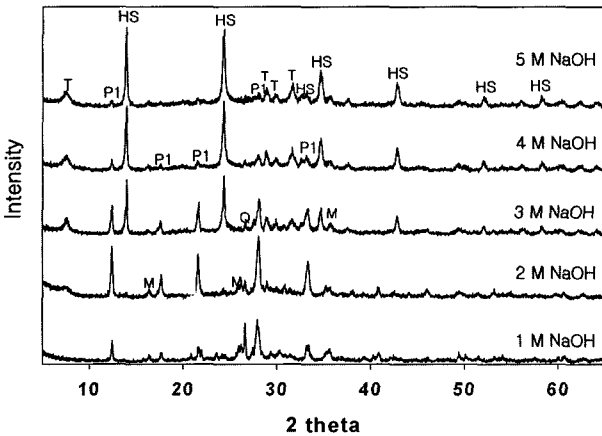


Fig. 5. XRD patterns of synthesized zeolite from coal bottom ash as a function of NaOH concentration at 120°C (P1 = NaP1, HS = hydroxy-sodalite, T = tobermorite, M = mullite, Q = quartz).

서 NaP1의 주 피크가 관찰되는데, 2 M의 NaOH 농도 까지 피크 강도가 증가하다 3 M부터 다시 감소하였다. 3 M에서는 $2\theta = 6^\circ$ 부근에서 faujasite의 피크를 볼 수 있다. 또한 $2\theta = 24^\circ$ 부근에서 hydroxy-sodalite의 피크를 볼 수 있는데, NaOH의 농도가 증가함에 따라 그 피크강도가 증가하였다. Original minerals인 quartz와 mullite는 NaOH 농도가 증가함에 따라 세기가 감소하였다. Fig. 5는 120°C에서 합성된 제올라이트에 대한 X-선 회절분석 결과이다. 80°C에서와 마찬가지로 NaP1의 주 피크가 2 M의 NaOH 농도까지 증가하다가 3 M부터는 감소하였다. 그러나 3 M의 NaOH 농도부터는 $2\theta = 7.5^\circ$ 및 30° 전후로 tobermorite가 생성되어 농도에 따라 그 강도가 증가하였다. 150°C에서 합성된 제올라이트의 X-선 회절분석 결과는 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에 의하면 80°C 및 120°C에서와는 달리 NaP1 주 피크 강도는 NaOH의 농도가 증가함에 따라 점점 감소하였고, 1

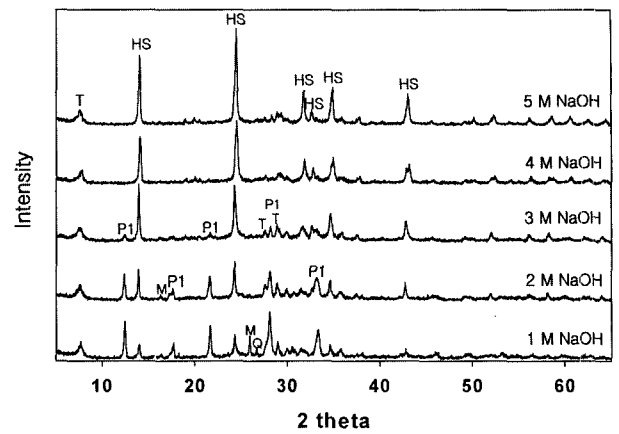


Fig. 6. XRD pattern of synthesized zeolite from coal bottom ash as a function of NaOH concentration at 150°C (P1 = NaP1, HS = hydroxy-sodalite, T = tobermorite, M = mullite, Q = quartz).

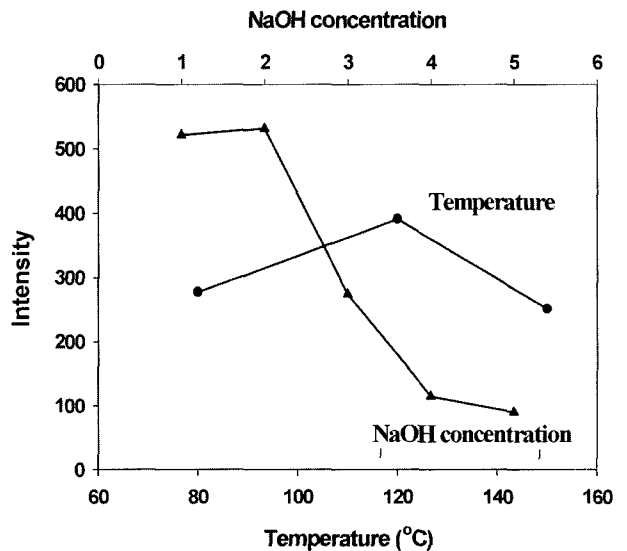


Fig. 7. XRD intensities of synthesized NaP1 with NaOH concentration and reaction temperature.

M의 NaOH 농도부터 관찰되는 hydroxy-sodalite 상의 피크는 농도가 증가함에 따라 증가하였다.

본 연구에서의 합성조건에 따라 생성된 제올라이트 중에서 hydroxy-sodalite나 tobermorite는 pore size가 작고, 양이온교환능력이 작아 분자체나 이온교환체로서의 잠재적 활용 가능성이 적은 것으로 알려져 있다[2]. 그리고 80°C 3 M에서 소량 생성된 faujasite는 비교적 열안정성이 높고 세공크기가 커서 수분 흡착이나 양이온 교환 능력 뿐만 아니라 촉매 물질로서도 이용 가능성이 높다고 알려져 있다[8].

양이온교환능력 뛰어나고 Pb나 Sr 이온의 제거율이 높아 활용 분야가 넓은 NaP1 주 피크 강도를 NaOH의 농도와 반응온도에 따라 모평균의 추정치로 Fig. 7에 나타내었다. NaP1의 생성량 및 결정성은 NaOH 농도에

대해서는 2 M 이상이 되면 급격한 감소형태를 보이고, 온도가 높아질수록 결정성이 증가하다가 120°C 이후부터는 점점 감소하는 형태를 보이는 것으로 보아, 바닥재로부터 제올라이트를 합성하는데 있어 온도보다는 NaOH 농도에 더 많은 영향을 받는 것으로 보여진다.

석탄회의 수열반응에 의한 제올라이트 합성은 크게 ① dissolution ② condensation & gelation ③ crystallization 의 3 단계로 나눌 수 있다. 먼저 용해반응에서는 온도가 상승하는 동안 OH⁻에 의해 석탄회의 Si와 Al 성분이 용출되므로 석탄회의 입자표면이 울퉁불퉁하게 변한다. 응축과 겔화 반응에서는 용출된 Si⁴⁺와 Al³⁺ 이온이 aluminosilicate gel 형태로 되어 석탄회의 표면을 큰 flake 처럼 덮으면서 제올라이트 결정으로 성장하는 것이다 [14].

Fig. 8과 Fig. 9에 석탄회의 표면에 생성된 제올라이트의 형상을 주사전자현미경으로 분석 한 결과를 나타내었다. Fig. 8을 보면 원료인 바닥재의 입자 표면은 비교적 매끄러운 형태를 보였고, 120°C와 2 M의 NaOH 용액에서 24 h 반응 후에는 석탄회 입자 표면에 cluster 모

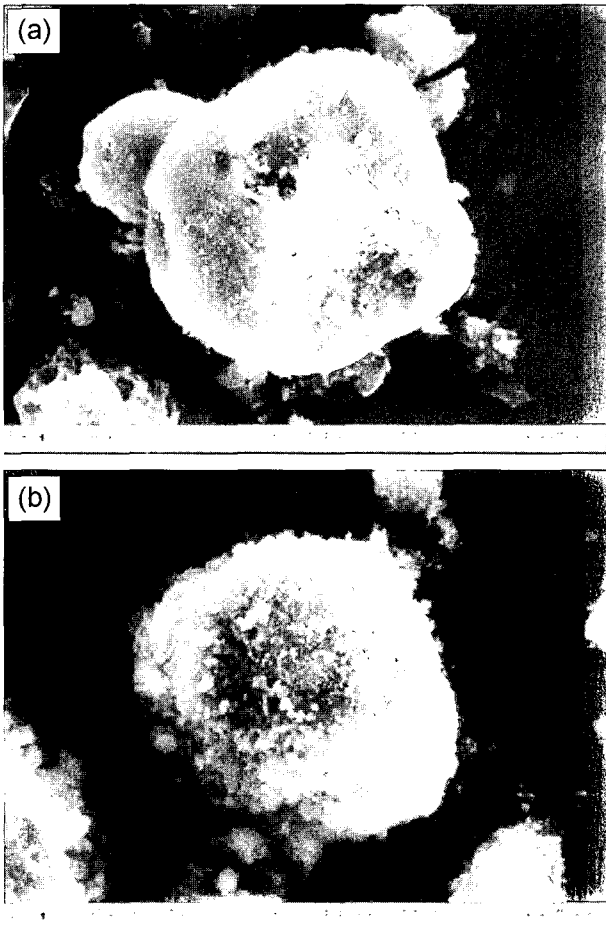


Fig. 8. SEM photographs (a) coal bottom ash (b) zeolite synthesized with 2 M NaOH solution at 120°C.

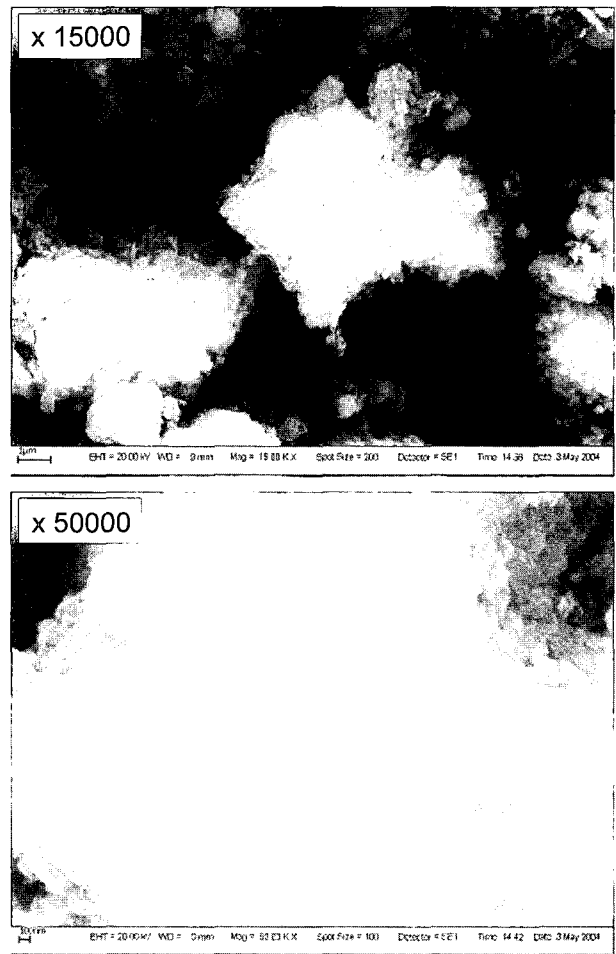


Fig. 9. SEM photographs of synthesized zeolite in 2 M NaOH solution at 120°C.

양의 제올라이트 결정이 생성된 모습을 보여준다. Fig. 9는 생성된 제올라이트의 형상을 15000배, 50000배 확대한 사진이다. 50000배 확대한 사진을 보면 생성된 제올라이트가 대부분 판상 형태인 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

1. 양이온교환능력이 높은 것으로 알려진 NaP1은 2 M 이하의 NaOH 농도와 120°C 이하의 반응 온도에서 비교적 높은 결정성을 갖는 것으로 나타났다. 또한 80°C, 120°C에서는 2 M까지는 농도가 증가함에 따라 NaP1의 주피크의 강도가 증가하다 3 M 이상의 NaOH 농도부터는 감소하였고, 150°C에서는 NaOH 농도가 증가함에 따라 강도가 감소하였다.

2. 양이온교환능력이 낮은 것으로 알려진 Hydroxysodalite는 120°C 이하의 반응온도에서는 3 M 이상의 NaOH 에서 생성이 되고, 150°C에서는 1 M의 NaOH에서 생성되는 되며, NaOH의 농도가 증가할수록 주피크

의 강도도 증가하였다.

3. Tobermorite는 80°C에서는 NaOH 전 농도에 걸쳐 전혀 생성이 되지 않았고, hydroxy-sodalite와 마찬가지로 120°C에서는 3 M 이상, 150°C에서는 1 M에서부터 생성이 되기 시작하였다.

참 고 문 헌

- [1] Y.H. Oh, J.H. Lee and D.H. Lee, "Synthesis of zeolite A from coal fly ash and adsorption characteristics of synthetic zeolite for ammonium ion", J. Korean Solid Wastes Engineering Society 17(1) (2000) 36.
- [2] X. Querol, N. Moreno, J.C. Umana and A. Alastuey, "Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview", International Journal of Coal Geology, 50 (2002) 413-423.
- [3] X. Querol *et al.*, "Synthesis of Na-zeolites from fly ash", Fuel 76(8) (1997) 793.
- [4] X. Querol *et al.*, "Synthesis of Na zeolites from fly ash in a pilot plant scale. Examples of potential environmental applications", Fuel 80 (2001) 857.
- [5] N. Shigemoto, H. Hayashi and K. Miuaura, "Selective formation of Na-X, zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction", J. Mater. Sci. 28 (1993) 4781.
- [6] G.G. Hollman, G. Steenbruggen and M. Janssen-Jurkovicova, "A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash", Fuel 78 (1999) 1225.
- [7] S.G. Jeon *et al.*, "Pyrolysis of waste plastic using synthesized zeolite from fly-ash", Theories and Applications of Chemical Engineering (1999).
- [8] C.H. Kim *et al.*, "Synthesis of FAU zeolite from coal fly ash", Applied Chemistry 4(1) (2000) 320.
- [9] W.H. Roo *et al.*, "The synthesis of zeolite using fly ash and its heavy metal adsorption performance", HWA-HAK KONGHAK 41(1) (2000) 320.
- [10] M. Cheriaf, J. Cavalcante Rocha and J. Pera, "Pozzolanic properties of pulverized coal combustion bottom ash", Cement and Concrete Research 29 (1999) 1387.
- [11] S. Mukhtar, A.L. Kenimer, S.S. Sadaka and J.G. Mathis, "Evaluation of bottom ash and composted manure blends as a soil amendment material", Bioresource Tech. 89 (2003) 217.
- [12] M.Y. Kim and S.H. Park, "A study on the mineral composition of coal ash", KIGAM, KR-95(B)-5 (1995) 38.
- [13] Y.S. Shim *et al.*, "The adsorption characteristics of heavy metals by various particle sizes of MSWI bottom ash", Waste Management 23 (2003) 851.
- [14] N. Murayama, H. Yamamoto and J. Shibata, "Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction", Int. J. Miner. Process 64 (2002) 1.