

Fly ash의 NaOH 용융처리에 의한 고순도 Na-P1 Zeolite의 합성

최충렬 · 이동훈¹⁾ · 이인중²⁾ · 신동현²⁾ · 김장억¹⁾ · 박 만^{1)*}

경북대학교 농업과학기술연구소, 농화학과¹⁾, 농학과²⁾
(2005년 6월 2일 접수, 2005년 7월 20일 수리)

Synthesis of Highly Pure Na-P1 Zeolite by NaOH Fusion Treatment of Fly Ash

Choong-Lyeal Choi, Dong-Hoon Lee¹⁾, In-Jung Lee²⁾, Dong-Hyun Shin²⁾, Jang-Eok Kim¹⁾, and Man Park^{1)*} (Institute of Agricultural Science & Technology, ¹⁾Department of Agricultural Chemistry, ²⁾Department of Agronomy, Kyungpook National University, 1370 Sankyuk-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea)

ABSTRACT: This study was conducted to elucidate the effects of NaOH fusion treatment on Na-P1 zeolite synthesis from fly ash and to evaluate its optimal condition. NaOH fusion treatment of fly ash led to Na-P1 zeolite with shorter reaction time and higher quality compared that of simple hydrothermal method. Mixed zeolite phases of Na-P1 and hydroxy sodalite were formed by the fusion treatment below 450°C, whereas only Na-P1 zeolite was formed above 550°C. Ratio of NaOH/fly ash, reaction times, fusion temperature and solid/liquid ratio strongly affected the kind and crystallinity of the zeolite formed. The CEC of Na-P1 zeolite formed at the optimum reaction conditions of NaOH/fly ash ratio 0.9 and solid/liquid ratio 1/5.0~1/7.5 after NaOH fusion treatment at 550°C for 2 hours was about 398 cmol⁺kg⁻¹ which was 40% higher than those of control products. Therefore, it is clear that NaOH fusion treatment of fly ash in open system could lead to Na-P1 zeolite with high purity.

Key Words: Fly ash, Na-P1 zeolite, Hydrothermal, CEC, Crystallinity

서 론

화력발전소에서 석탄의 연소과정에서 대량으로 발생되는 fly ash는 다양한 광물성 폐기물중에서도 가장 문제가 심각한 것으로 알려져 있다^{1,2)}. 국내의 fly ash 발생량은 1998년도에 365 만톤 이었으며, 에너지 소비량의 증가와 함께 그 발생량도 점증하여 2005년도에는 570 만톤에 달할 것으로 예상된다. 현재 fly ash 발생량의 32%가 시멘트 및 콘크리트 혼화제 등으로 재활용되고 있으나 나머지 65%는 호소나 해안에 매립되고 있는 실정이다^{2,3)}. 이와 같이 재처리과정을 거치지 않고 매립되어진다면 매립지 확보를 위한 경제적 부담뿐만 아니라 fly ash에 함유되어 있는 일부 화학성분의 유출로 인한 토양 및 수질오염은 물론 미세입자에 의한 대기오염 등의 종합적인 환경문제를 수반할 수 있기 때문에 이의 효과적인 처리가 중요한 문제점으로 대두되고 있다^{4,5)}.

근래에 들어서 환경적 영향을 최소화 하고 처리비용을 경감할

수 있는 효율적인 방법으로서 fly ash를 알칼리처리하여 zeolite를 합성하는 방법이 지속적으로 연구되어 왔다⁶⁻¹⁰⁾. Zeolite는 aluminosilicate 화합물로서 SiO₄ 및 AlO₄ 사면체의 규칙적인 배열에 의해 일정한 동공크기와 높은 양이온 치환용량을 가지고 있으므로 이온교환제, 토양개량제, 분자체, 흡착제 및 촉매제 등으로 광범위하게 이용되고 있다¹¹⁻¹⁴⁾. 또한 fly ash는 SiO₂와 Al₂O₃가 주요 구성성분으로 다량 함유되어 있기 때문에 zeolite 골격의 Si와 Al 급원으로 이용될 수 있다^{15,16)}. 그러나 fly ash의 Al 함량의 40%를 차지하고 있는 mullite와 비교적 안정한 결정형태인 quartz는 열수합성 후에도 여전히 불순물로 존재하므로 그 활용성이 제한되는 문제점이 있다¹⁷⁾. Sigemoto 등¹⁸⁾은 이와 같은 문제점을 개선하기 위하여 열수합성 전에 fly ash와 NaOH를 혼합하여 550°C로 용융처리하여 mullite와 quartz를 무정형의 aluminosilicate 화합물로 변화시켜 열수처리 과정에서 zeolite 급원으로 쉽게 변환되어 반응생성물의 결정성이 크게 증가되었다고 보고하였다. 그러나 fly ash의 NaOH 용융처리에 의한 zeolite 합성에 관한 연구는 대량합성이 어려운 closed system(폐쇄계)에 제한되어 있을 뿐만 아니라 zeolite A와 faujasite의 합성에 한정되어 있다. 더욱이 이들의 합성은 일정시

*연락처:

Tel: +82-53-950-5717 Fax: +82-53-953-7233
E-mail: manpark@mail.knu.ac.kr

간의 aging 과정이 요구되며¹⁹⁾, Na-P1 zeolite 및 hydroxy sodalite 등의 결정상이 혼재되어 합성되는 단점이 있다^{17,20)}.

따라서 본 연구에서는 fly ash를 NaOH로 용융시킨 다음 대량합성이 비교적 용이한 open system(열린계)에서 zeolite의 결정에 영향을 미치는 다양한 인자를 규명하여 단일상의 고품질 Na-P1 zeolite를 합성함으로써 광물성 폐기물의 활용성을 극대화하고자 하였다.

재료 및 방법

공시재료

Fly ash는 영월 화력발전소에서 무연탄을 원료로 연소한 것을 구입하였으며, 100 μm 이하의 입자를 공시재료로 사용하였다. Fly ash의 주요 결정상은 mullite와 quartz 이었으며, 그 화학적 조성은 SiO_2 44.4%, Al_2O_3 29.5%, Fe_2O_3 3.7%, TiO_2 1.4%, CaO 0.9%, MgO 0.7%, K_2O 3.6%, Na_2O 0.2% 및 ignition loss 15.1% 이었으며, CEC는 $9.1 \text{ cmol}^+ \text{ kg}^{-1}$ 이었다.

Zeolite 합성

Fly ash로부터 다양한 반응조건에서 합성되는 Na-P1 zeolite 결정성의 변화를 조사하기 위하여 NaOH와 fly ash를 0.6~2.0의 비율로 충분히 혼합한 다음 Ni 도가니에 넣어 200~800°C에서 2시간 동안 용융처리 하였다. 혼합물을 실온에서 냉각시켜 충분히 파쇄한 다음 혼합물과 증류수의 비율(solid/liquid ratio)을 1:2.5~1:1.0으로 조절하여 sand bath 상에서 냉각관과 교반

장치가 설치된 500 ml Erlenmeyer flask를 이용하여 103±2°C로 0.5~12시간 열수합성하였다. 반응생성물은 증류수로 5회 수세 후 105°C에서 12시간 건조하여 분석하였다.

Zeolite의 화학적 분석

물질의 화학적조성은 시료와 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 의 비율을 1:10으로 혼합하여 micro processing system으로 용융시켜 plate를 만든 후 X-선 형광분석기(PW 2400, Phillips)로 분석하였다. 가열감량(ignition loss)은 900°C에서 6시간 가열한 다음 무게감량으로 측정하였다. 양이온 치환용량(CEC)은 시료를 1N- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 용액으로 포화시킨 다음 1N-KCl로 치환하여 semi-microkjeldahl법으로 NH_4^+ 함량을 측정하여 계산하였다. 반응용액의 Si 및 Al 함량은 반응 후 상정액을 여과한 다음 증류수로 희석하여 원자흡광분광광도계(Shimadzu, AA-6601F)를 이용하여 정량하였다.

X-선 회절분석(D/Max-B, Rigaku)은 Ni-filter와 CuK α X-radiation을 사용하여 powder법으로 100 KV, 40 mA, scanning speed 4°/min의 조건으로 5~40°의 범위를 측정하였다. 결정화도는 회절각도 28.10°($d=3.18$)에서 표준 Na-P1 zeolite에 대한 반응생성물의 상대적인 peak 강도비율로 계산하였다.

결과 및 고찰

NaOH/fly ash의 비율(w/w)을 0.9로 조절한 후 용융처

Table 1. Observed d spacings and relative XRD intensities of the products hydrothermally synthesized after fusion treatment for 2 hour in different temperatures

d spacing (Å)	I/Io*								
	Fusion temperature (°C)								
	200	300	350	400	450	500	550	600	800
7.13 ¹⁾	51	52	68	50	52	64	48	49	-
6.36 ²⁾	57	28	8	9	3	-	-	-	-
5.41 ³⁾	5	3	5	4	4	-	-	-	-
5.04 ¹⁾	27	38	37	32	33	41	36	40	-
4.25 ⁵⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	100
4.12 ¹⁾	50	49	62	53	47	59	57	48	-
3.65 ²⁾	80	39	6	4	2	-	-	-	-
3.40 ³⁾	10	5	7	9	11	7	-	-	-
3.35 ⁴⁾	35	15	23	24	16	11	-	-	-
3.18 ¹⁾	100	100	100	100	100	100	100	100	-
2.89 ³⁾	14	11	19	15	12	8	-	-	-
2.69 ¹⁾	49	53	68	55	56	64	54	50	-
2.60 ⁵⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	98
2.58 ²⁾	28	17	16	12	6	-	-	-	-
CEC*** (cmol ⁺ kg ⁻¹)	310	337	378	375	381	389	398	372	115

1) Na-P1 zeolite 2) Hydroxy sodalite 3) Mullite 4) Quartz 5) Unknown phase.

* Relative intensity ratio of XRD peak.

*** CEC of the products hydrothermally synthesized after fusion treatment for 2 hour in different temperatures.

리 온도를 달리하여 2시간 처리한 다음 6시간 동안 열수합성한 반응생성물을 X-선 회절분석한 결과는 Table 1과 같았다.

용융처리 온도가 높을수록 mullite와 quartz의 peak 강도는 감소하는 경향을 나타내었으며, 550°C 이상에서 이들의 결정이 완전히 파괴되었다. 또한 250~450°C로 용융처리하여 열수합성한 반응생성물에는 Na-P1 zeolite와 hydroxy sodalite의 결정이 혼재되어 나타났으나 용융처리 온도가 높아질수록 hydroxy sodalite의 peak 강도가 점진적으로 감소되어 550°C 이상에서는 순수한 Na-P1 zeolite로 완전히 변화되었다. 그러나 800°C로 용융처리한 경우에는 zeolite 결정이 생성되지 않았으며, 판상형으로 추정되는 새로운 결정이 생성되었다. 또한 반응생성물의 CEC는 용융처리 온도가 증가함에 따라 지속적으로 증가하여 550°C 처리시에는 398 $\text{cmol}^+\text{kg}^{-1}$ 으로 최대값을 나타내었으며, 그 이상의 용융온도에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 용융처리 온도에 따라 mullite 및 quartz의 용해비율이 상이함으로 반응생성물의 결정성과 CEC가 변화되는 것으로 판단된다. Mullite와 quartz와 같은 불순물의 분해 및 Na-P1 zeolite의 결정성을 고려해 볼 때 fly ash의 용융처리 온도는 550°C에서 2시간 처리하는 것이 가장 적절한 것으로서 Sigemoto 등¹⁸⁾이 fly ash로부터 Na-X zeolite의 합성을 위한 용융조건과 일치하였다.

Fig. 1은 NaOH/fly ash 비율을 0.9로 조절하여 550°C에서 2시간 동안 용융처리 후 103±2°C에서 열수합성 시간에 따른 반응생성물의 CEC 및 결정화도의 변화를 조사한 결과이다.

CEC는 반응 후 4시간까지 크게 증가하였으며 그 이후에는 398 $\text{cmol}^+\text{kg}^{-1}$ 으로 거의 변화가 없었으나 9시간 이후에는 오히려 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 결정화도는 CEC와 비슷한 경향으로서 반응 1시간에서 3시간 사이에 급격히 증

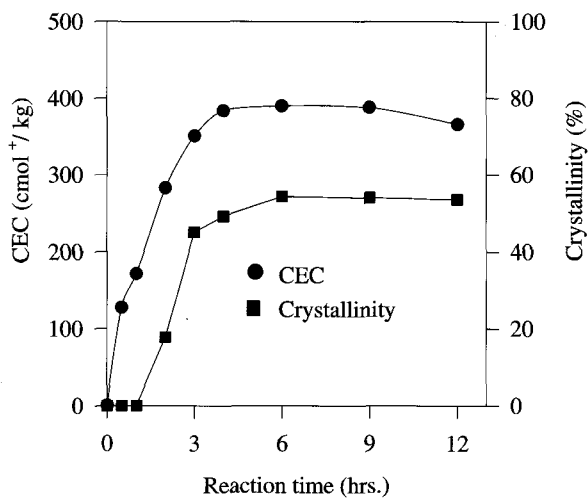


Fig. 1. Changes of the CEC and crystallinity of the products synthesized by different hydrothermal time after fusion treatment at 550°C for 2 hours with NaOH.

가 하였으나 4시간 이후에는 54%로서 거의 일정한 값을 나타내었다. 일반적인 열수합성 조건에서 반응평형에 도달하는데 12시간이 필요한 것¹⁾과 비교해 볼 때 NaOH 용융처리에 의해 반응시간이 6시간으로 크게 단축되었다. 이러한 결과는 열수합성 전에 fly ash를 NaOH와 용융처리함으로써 fly ash에 함유되어 있는 mullite와 quartz 같은 안정한 형태의 결정성 화합물들이 zeolite의 source로 이용되기 쉬운 무정형 또는 수용성의 형태로 변화되어 zeolite 결정생성을 위한 구성물질들의 재배열 시간이 단축되는 것으로 판단된다. Fly ash와 NaOH의 fusion 처리 후 효과적인 열수합성 시간은 6시간인 것으로 나타났다.

Fig. 2는 NaOH/fly ash 비율을 달리하여 550°C에서 2시간 용융처리한 후 103±2°C에서 6시간 동안 열수합성한 반응생성물을 X-선 회절분석한 결과이다.

NaOH/fly ash 비율이 0.6 이하에서는 mullite와 quartz의 결정이 혼재되어 있으나 0.9 이상에서는 완전히 분해되었다. 또한 NaOH/fly ash 비율이 0.9에서는 순수한 Na-P1 zeolite가 합성되었으며, 1.2 이상에서는 hydroxy sodalite가 혼재되어 나타났으나 1.6 이상에서는 hydroxy sodalite만 합성되었다. 그러므로 open system에서 NaOH/fly ash 비율을 조절하여 용융처리 함으로서 순수한 Na-P1 zeolite 및 hydroxy sodalite의 합성이 가능한 것으로 나타났다. 또한 본 연구의 NaOH/fly ash 최적비율이 0.9로서 Berggaut 등¹⁷⁾과 Sigemoto 등¹⁸⁾의 1.2에 비해 낮았으며, 이러한 결과는 석탄 원료의 특성과 fly ash의 이화학적 특성에 의한 것으로 판단된다. 그리고 fly ash로부터 Na-P1 zeolite의 합성공정과는 달리 순수한 zeolite A 및 faujasite의 합성은 closed system에서 이루어지며¹⁸⁾, 열수합성 전에 aging 처리과정이 필수적으로 요구된다^{11,13)}. Aging은 zeolite 결정생성을 위한 유도시간의 단축, 특징적인 nuclei의 생성 촉진, 결정화 과정의 가속화 및 zeolite의 순도를 증가시키는 작용을 하는 것

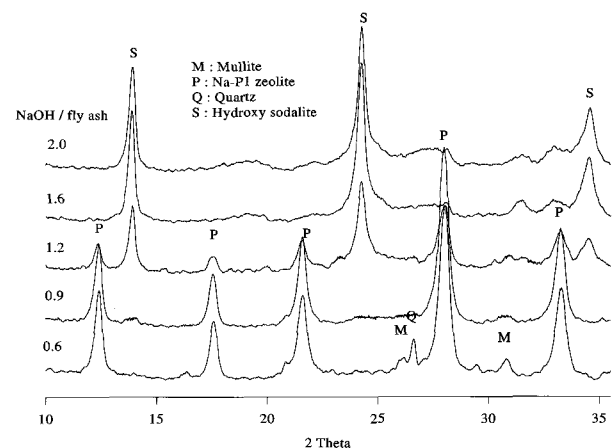


Fig. 2. Changes in the crystalline phases of the products synthesized by different NaOH/fly ash ratios. Fusion treatment : 550°C, 2h, hydrothermal reaction : 103±2°C, 6h.

로 알려져 있다^{17,18)}. 그러나 open system에서는 aging 온도 및 시간이 zeolite의 결정상, CEC 및 결정화도에 거의 영향을 미치지 않으므로 aging 공정의 생략이 가능하여 합성 과정을 단순화 할 수 있는 장점이 있는 것으로 판단된다. 따라서 순수한 Na-P1 zeolite 및 hydroxy sodalite의 합성을 위한 NaOH/fly ash 비율은 각각 0.9 및 1.6으로 나타났다.

Fig. 3은 NaOH/fly ash 비율을 달리하여 550°C에서 용융처리한 후 103±2°C에서 6시간 열수합성한 반응생성물의 CEC를 조사한 결과이다.

반응생성물의 CEC는 NaOH/fly ash 비율이 0.9에서 398 cmol⁺ kg⁻¹으로 가장 높았으며, NaOH/fly ash 비율이 높아질수록 감소하였다. 이러한 결과는 fly ash를 NaOH로 용융처리하지 않고 열수합성한 Na-P1 zeolite의 CEC가 285 cmol⁺ kg⁻¹인 것과 비교해 볼 때 fly ash를 NaOH 용융처리함으로써 CEC가 398 cmol⁺ kg⁻¹으로 40% 이상 증가되었다. Berggaut 등¹⁷⁾은 fly ash를 용융처리하여 합성한 zeolite X와 Na-P1 zeolite의 CEC는 각각 400 cmol⁺ kg⁻¹와 420 cmol⁺ kg⁻¹으로서 본 연구 결과와 비슷한 값을 나타내었다. 이러한 결과는 fly ash에 함유되어 있는 mullite와 quartz의 결정이 NaOH 용융처리에 의해 완전히 분해되어 반응생성물의 Al과 Si source로 이용되어 결정성이 증가되었기 때문이다. 그러나 NaOH/fly ash 비율이 높아질수록 용액의 알칼리도가 증가하여 반응생성물의 결정상이 Na-P1 zeolite에서 hydroxy sodalite로 변화되어 CEC가 점진적으로 감소하였다.

Fig. 4는 NaOH/fly ash 비율을 0.9로 조절하여 550°C에서 2 시간 동안 용융처리한 후 solid/liquid 비율을 달리하여 103±2°C에서 6시간 열수합성한 반응생성물을 X-선 회절분석한 결과이다.

Solid/liquid 비율이 1:2.5에서는 Na-P1 zeolite와 hydroxy sodalite가 혼재되었으나 1:5.0 이상에서는 순수한 Na-P1

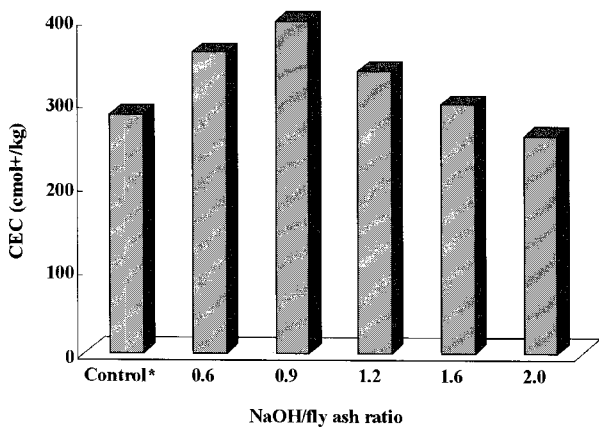


Fig. 3. Changes in the CEC of the products synthesized by different NaOH/ fly ash ratios. Fusion treatment : 550°C, 2h, hydrothermal reaction : 103±2°C, 6h. * No NaOH fusion treatment.

zeolite가 합성되었다. 특히 solid/liquid 비율이 1:5.0에서 1:7.5 사이에는 고순도의 Na-P1 zeolite가 합성되었으나 1:10에서는 zeolite의 결정성이 상대적으로 매우 낮게 나타났다. 이러한 결과는 solid/liquid 비율이 1:2.5에서는 액상의 알칼리도가 상대적으로 높기 때문에 보다 안정한 결정상인 hydroxy sodalite가 생성되며, 1:10에서는 액상의 알칼리도가 상대적으로 낮기 때문에 zeolite 결정의 생성 및 성장이 제한되는 것으로 판단된다. 그러므로 고순도의 Na-P1 zeolite 합성을 위한 최적의 solid/liquid 비율은 1:5.0~1:7.5인 것으로 나타났다.

Fly ash와 NaOH를 550°C에서 2시간 동안 용융처리한 후 반응시간에 따른 액상의 Si 및 Al 농도 변화를 조사한 결과는 Fig. 5와 같았다.

액상에서의 Si 및 Al 농도변화는 이전의 논문에서 보고된 열수합성법과 비슷한 경향을 나타내었으나¹⁾, 반응 30분 후 Al의 농도는 열수합성법 및 용융 처리시 각각 1,903 mg/L, 595 mg/L이었으며, 12시간 반응 후 Si 농도는 각각 19,510 mg/L, 4,881 mg/L로서 용융처리하였을 때 3.2~5.0배 가량 낮게 나타났다. 일반적으로 광물성 폐기물을 이용한 zeolite의 합성에 있어서, Si 및 Al이 알칼리 조건에서 서서히 용해되어 전구물질인 무정형의 aluminosilicate 화합물을 생성함으로써 zeolite 결정이 생성된다⁷⁾. 그러나 fly ash를 NaOH 용융처리함으로써 fly ash의 주요 구성성분인 Si와 Al이 보다 빠르게 용해되어 aluminosilicate 화합물을 생성함으로써 zeolite nuclei의 생성 및 결정의 성장이 보다 빠르게 진행되는 것으로 판단된다.

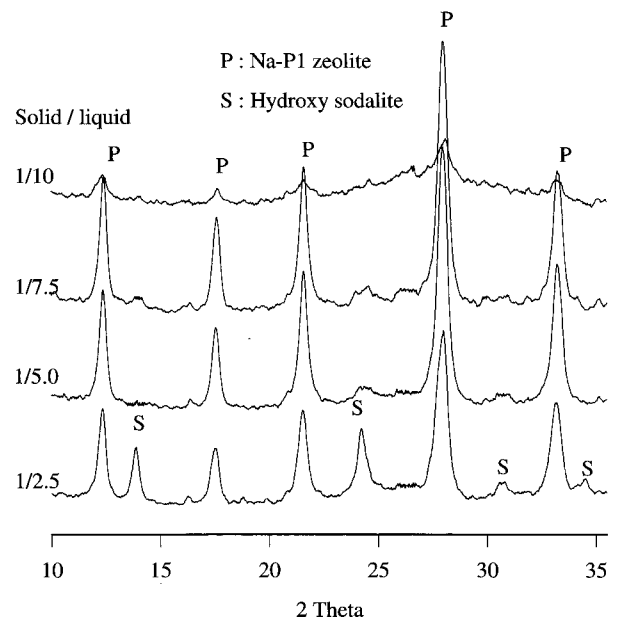


Fig. 4. Changes in the crystalline phases of the products synthesized by different solid/ liquid ratios. Fusion treatment : 550°C, 2h, hydrothermal reaction : 103±2°C, 6h.

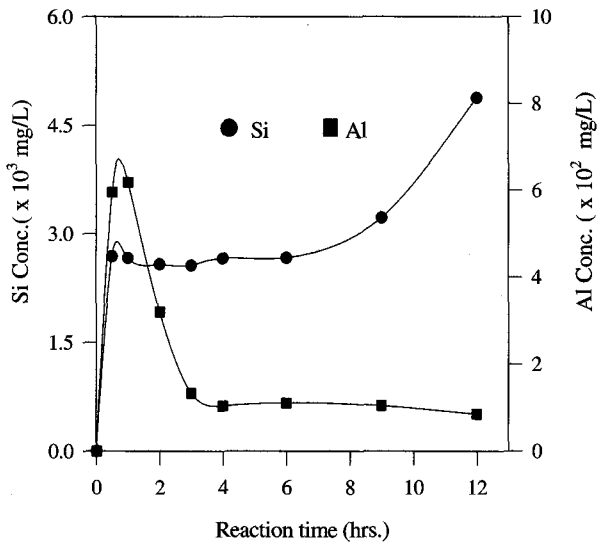


Fig. 5. Changes in the Si and Al concentration of liquid phase with different hydrothermal time. Fusion treatment : 550 °C, 2h, hydrothermal reaction : 103±2 °C.

이러한 결과를 종합해 볼 때, 일반 열수합성법에 비해 fly ash를 열수합성 전에 NaOH와 용융처리함으로써 합성시간이 단축되어 합성효율을 높일 수 있을 뿐만 아니라 zeolite의 순도향상 및 구조적 동질성을 증가시킬 수 있는 것으로 나타났다.

결론

Fly ash의 NaOH 용융처리가 Na-P1 zeolite의 합성에 미치는 몇 가지 인자를 규명하여 고순도의 Na-P1 zeolite를 합성하기 위한 최적 합성 조건을 조사하였다.

Fly ash의 NaOH 용융처리 후 최적열수합성 시간은 6시간으로 기존의 열수합성 시간에 비해 크게 단축되었다. 250~450°C의 낮은 온도에서 용융처리한 반응생성물에는 Na-P1 zeolite와 hydroxy sodalite의 결정이 혼재되어 있었으나 550°C 이상에서는 순수한 Na-P1 zeolite가 합성되었다. NaOH/fly ash 비율이 0.9 이상에서는 mullite와 quartz 등과 같은 불순물 형태의 결정상이 완전히 분해되어 순수한 Na-P1 zeolite가 합성되었으며, 1.6 이상에서는 hydroxy sodalite가 합성되었다. 반응생성물의 CEC는 NaOH/fly ash 비율이 0.9에서 398 cmol⁺ kg⁻¹으로 가장 높았으나 그 이상의 비율에서는 오히려 감소하였다. Solid/liquid 비율이 1:2.5에서는 Na-P1 zeolite와 hydroxy sodalite가 혼재되었으나 1:5.0~1:7.5 사이에는 고순도의 Na-P1 zeolite가 합성되었다. Fly ash를 용융처리 함으로서 기존의 열수 합성법에 비해 Si 및 Al source의 이용효율이 증가되어 반응생성물의 CEC와 결정화도가 향상됨은 물론 zeolite nuclei의 생성 및 결정의 성장이 보다 빠르게 진행되었다.

Fly ash의 NaOH 용융처리에 의한 Na-P1 zeolite의 최적합성조건은 용융온도 550°C, NaOH/fly ash 비율 0.9, solid/liquid 비율 1:5.0~1:7.5 및 열수합성시간은 6시간인 것으로 나타났다.

감사의 글

「이 논문은 2003년도 경북대학교특성화연구팀(KNURT) 연구비에 의하여 수행되었음」

참고문헌

- Choi, C. L., Lee, D. H., Park, M., and Choi, J. (1999) The effect of fly ash composition and reaction conditions on hydrothermal synthesis of zeolitic materials. *J. Kor. Soc. Soil Sci. Fert.* 32, 39-46.
- Cha, D. W., Lee, H. S., and Jung, J. H. (1999) Production and composition of the power plant coal ash in Korea. *Processing of Symposium on Agricultural utilization of fly ash.* p.1-23.
- Lee, D. B., Henmi, T., Lee, K. B., and Kim, J. D. (2000) Studies on the production of artificial zeolite from coal fly ash and its utilization in agro-environment. *J. Kor. Environ. Agric.* 19, 401-418.
- Tamanuki, S. (1980) Coal ash and its transformation to resource. *Res. Rep. Ins. Coal Tech.* 20, 1-18.
- Warren, C. J. and Dudas, M. J. (1984) Weathering processes in relation to leachate properties of alkaline fly ash. *J. Environ. Qual.* 13, 530-538.
- Choi, C. L., Park, M., Lee, D. H., Kim, J. E., Park, B. Y., and Choi, J. (2002) Salt-thermal zeolitization of fly ash. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2812-2816.
- Kang, S. J., Egashira, K., and Yoshida, A. (1998) Transformation of low-grade Korean natural zeolite to high cation exchanger by hydrothermal reaction with or without fusion with sodium hydroxide. *Applied Clay Sci.* 13, 117-135.
- Henmi, T. (1989) A physico-chemical study of industrial solid wastes as renewable resource: Zeolitization of coal clinker ash and paper sludge incineration ash. *Mem. Coll. Agr., Ehime Univ.* 33, 143-149.
- Querol, X., Plana F., Alastuey, A., and Soler A. L. (1997) Synthesis of Na-zeolites from fly ash. *Fuel* 76, 793-799.
- Ching, P. L. and Hsing, C. I. (1995) Resource recovery of waste fly ash: Synthesis of Zeolite-like

- materials, *Environ. Sci. Technol.* 29, 1109-1117.
11. Gottardi, G. (1978) Mineralogy and crystal chemistry of zeolites, In: Mumpton, F. A., et. al. (Eds), *Natural Zeolites : Occurrence, properties, use*. Pergamon press, New York, NY, p.31-44.
 12. Ryazantsev, A. A. and Dashibalova, L. T. (1998) Ion exchange on natural zeolites from multi-component solutions. *Russian J. Applied Chem.* 71, 1143-1147.
 13. Milton, R. M. (1989) Molecular sieve science and technology: A historical perspective, In: Ocelli, M. L., and H. E. Robson(ed.), *Zeolite synthesis*. American Chem. Soc., Washington, DC, p.1-10.
 14. Corma, A., Iglesias, M., and Sanchez, F. (1995) Hydrogenation of aromatics under mild conditions on transition metal complex in zeolites. A cooperative effect of molecular sieves. *Catalysis Letters*, 32, 313-318.
 15. Henmi, T. (1987) Synthesis of hydroxy sodalite ("Zeolite") from waste coal ash. *Soil Sci. Plant Nutr.* 33, 517-521.
 16. Park, M. and Choi, J. (1995) Synthesis of phillipsite from fly ash. *Clay Sci.* 9, 219-229.
 17. Catalfamo, P., Corigliano, F. Primerano, P., and Pasquale, S. D. (1993) Study of the pre-crystallization stage of hydrothermally treated amorphous aluminosilicates through the composition of the aqueous phase. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89, 171-175.
 18. Sigemoto, N., Hayashi, H., and Miyaura, K. (1993) Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. *J. Mater. Sci.* 28, 4781-4786.
 19. Berggaut, V. and Singer, A. (1996) High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash. *Applied Clay Sci.* 10, 369-378.
 20. Rho, J. S., Park, J. H., Hong, S. S., Lee, B. J. Park, E. H., and Chung, H. H. (1996) A study on the synthesis of 4A-type zeolite from fly ash. *J. Kor. Solid Wastes Engin. Soc.* 13, 644-649.
-