

Na-A형 제올라이트의 합성 및 중금속에 대한 흡착능

Synthesis of Na-A Type Zeolite and Its Ability to Adsorb Heavy Metals

채 수 천 (Soo-Chun Chae)* · 장 영 남 (Young-Nam Jang) · 배 인 국 (In-Kook Bae) · 이 성 기 (Sung-Ki Lee) · 류 경 원 (Kyung-Won Ryou)

한국지질자원연구원

(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Yuseong-Gu, Daejeon, 305-350, Korea.)

요약: 본 연구는 마포소각장에서 발생된 용융슬래그로부터 Na-A형 제올라이트를 합성하여 환경 저감 재로 재활용키 위한 목적에서 수행되었다. 초기물질로 사용된 용융슬래그는 용제(flux)로 사용된 Fe 성분(19.6% of Fe₂O₃ and 18.9% of FeO)이 비교적 높기는 하지만, 상대적으로 제올라이트의 주요 성분인 SiO₂, Al₂O₃ 및 Na₂O가 각각 26.6%, 10.9% 및 2.7% 함유되어 제올라이트의 합성에 유리한 조성을 가지고 있다. 제올라이트의 수열합성은 80°C에서 수행되었으며, SiO₂/Al₂O₃ = 0.80~1.96인 넓은 범위의 화학조성에서 Na-A형 제올라이트가 합성되는 것을 확인하였다. 제올라이트의 양이온 교환 능력은 10 h 이상의 합성시간에서 일정하게 거의 220 cmol/kg인 것으로 측정되었다. 합성된 제올라이트의 중금속(As, Cr, Cd, Cu, Mn 및 Pb)에 대한 흡착능을 측정한 결과, As 및 Cr을 제외한 모든 중금속에서 높은 흡착율을 보였다. As와 Cr은 Eh-pH 분석을 통해 각각 HAsO₄²⁻와 CrO₄²⁻인 이온상으로 존재하고 있음을 확인하였다. As와 Cr에 대한 제올라이트의 흡착률이 낮은 것은 이들 이온상들의 크기가 Na-A형 제올라이트의 pore size (4 Å)보다 상대적으로 큰 유효 이온반경(4 Å, 직경 8 Å)을 가지고 있기 때문인 것으로 결론지었다.

주요어: Na-A형 제올라이트, 흡착, 양이온교환능, 용융슬래그, Eh-pH

ABSTRACT: This study was performed to synthesize Na-A type zeolite with melting slag from the Mapo incineration site and recycle the zeolite as an environmental remediation agent. The melting slag used had a favorable composition containing 26.6% SiO₂, 10.9% Al₂O₃ and 2.7% Na₂O for zeolite synthesis although there were high contents of iron oxides, including 19.6% Fe₂O₃ and 18.9% FeO, which had been used as a flux for the melting. It was confirmed that the Na-A type zeolite could be successfully synthesized at 80°C and SiO₂/Al₂O₃ = 0.80~1.96. The cation exchange capacities (CEC) of the zeolites was determined to be about 220 cmol/kg leveled off at the synthetic time more than 10hrs. The adsorption capacities of zeolite to heavy metals (Cd, Cu, Mn and Pb) were high except for As and Cr. It was also confirmed through the Eh and pH analysis that As and Cr existed in the forms of HAsO₄²⁻ and CrO₄²⁻. The low absorption rates of zeolite for As and Cr are attributed to the fact that the pore size (4 Å) of Na-A type is smaller than those of HAsO₄²⁻ and CrO₄²⁻ ions (4 Å ionic radii and 8 Å diameter).

Key words: Na-A zeolite, adsorption, cation exchange capacity, melting slag, Eh-pH

*교신저자: chae@kigam.re.kr

서 론

급속한 산업화의 필연적인 산물인 도시 쓰레기의 양이 점차 증가일로에 있다. 이들 쓰레기는 질병을 유발할 수 있는 유기 물질은 물론, 인류 건강에 치명적인 중금속을 함유하고 있다. 이들 쓰레기는 현재 매립시키거나 또는 부피감소 차원의 소각 또는 소각 후 용융공정을 통하여 처리되고 있다. 그러나 이들 처리된 쓰레기들 내에 중금속이 포함되어 있기 때문에 단순 매립 시, 물과의 접촉에 의하여 중금속이 용출됨으로써, 하천 또는 지하수를 오염시킬 소지가 매우 크다.

이러한 소각재 처리의 치명적인 문제점과는 대조적으로, 소각재 내에 포함된 일부 성분들은 소각재의 용융을 통한 소위 “용융 슬래그”화를 통하여 실제로 산업계에서 유용하게 사용될 수 있는바, 이들에 대한 재활용이 현재 범세계적인 관심의 초점이 되어 왔다. 예를 들어 이들 용융 슬래그는 콘크리트용 세골재 및 로반재 등으로 재활용되고 있다. 특히 용융슬래그는 알루미늄 규산염(alumino-silicate)계의 활성도가 높은 유리질이므로, 제올라이트와 같은 환경개선용 광물의 초기물질로써 고려될 수 있다(채수천 외, 2005).

제올라이트는 A-형 제올라이트가 최초로 합성된 후, X-형, Y-형 및 ZSM-5 등 150여 종에 달하는 합성상이 개발되었다(Milton, 1968). 이러한 다양한 종류의 제올라이트의 합성은 물론, 현재까지 단순히 시약을 이용한 제올라이트가 아닌, 천연 광물이나 기타 산업부산물로부터 이들을 합성하려는 시도가 지속적으로 연구되어 왔다. 예를 들어 고펅토(Breck, 1974), 알로펜(Ueda *et al.*, 1970; 1972), 다이아토마이트(Mdivnisvili and Uridija, 1976), 멘토나이트(Saric *et al.*, 1980), 할로이사이트(정필조 외 1990), 화산성 유리질 암석(노진환, 1990), 석탄회(Tanaka *et al.*, 2002; Chareonpanich *et al.*, 2004; 진지영 외, 1999), 유리폐기물(장영남 외, 2001) 및 용융슬래그(장영남 외, 2005) 등이다.

제올라이트는 내부에 많은 세공을 가지고 있으며, 또한 양이온을 치환하는 능력이 우수하므로, 흡착제 및 촉매에서 다양하게 이용되고 있다. 이런 특성을 이용하여 공장지대, 폐수처리

장 또는 광산의 산성폐수 중에 포함된 중금속 양이온을 치환함으로써 유해한 중금속의 제거에 이용되고 있다.

현재 일본의 경우, 생활 쓰레기를 소각·용융시킨 소위 “용융 슬래그”를 재활용하려는 연구가 수행되고 있다. 그러나 국내의 경우, 장영남 외(2005)에 의한 일부 연구가 수행되었을 뿐이므로, 용융슬래그를 이용한 광물합성을 통한 자원화 연구가 시급한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 국내에서 발생된 도시 소각재 용융슬래그를 출발물질로 사용한 Na-A 타입 제올라이트의 합성을 위한 기초연구를 수행하였으며, 이온교환능 등 제올라이트의 제반 특성과 중금속에 대한 흡착능력을 측정함으로써, 환경 정화물질로서의 가능성을 타진코자 하였다.

실험방법

용융슬래그의 특성

현재 국내에서 유일하게 가동 중에 있는 마포 소각장에서는 연간 4천톤의 용융슬래그가 발생되고 있다. 습식분석에 의한 용융슬래그의 화학조성은 SiO_2 (26.6%), Al_2O_3 (10.9%), Fe_2O_3 (19.6%), FeO (18.9%) 및 CaO (12.4%) 등의 주 성분과 더불어, Na_2O (2.7%), MgO (3.6%), K_2O (0.7%), TiO_2 (0.7%) 및 P_2O_5 (0.9%)로 구성된다. Fe 산화물의 경우에는 용융 시, 용제(flux)로 사용하기 위해 첨가된 성분이다. 그 밖에 중금속 성분으로 Zn, Cu, Cr 및 Pb 등이 존재하고 있다(표 1). 이러한 화학조성 중 특히 SiO_2 , Al_2O_3 및 Na_2O 의 존재는 제올라이트의 합성에 있어 주요한 성분이다. 또한 용융슬래그에 대한 X-선 회절분석 결과를 보면, 결정질 상으로 자철석과 부수다이트(wustite: FeO)가 관찰되지만, 전체적으로 전형적인 비정질 패턴을 보였다(그림 1). 비정질 물질은 반응성이 매우 좋기 때문에 광물합성에 있어 초기물질이 가져야 할 중요한 요소이다. 결론적으로 용융슬래그는 성분상 그리고 비정질이란 점에서 광물합성에 있어 유망한 출발물질로 간주될 수 있다. 용융슬래그의 SEM/EDS 분석 결과, 기질부는 Si-Ca-Al-Fe-Mg-Ca-K-O 조성이 지배적이며, 수지상(dendritic texture)을 나타내는 상은 Fe-Al-Mg-Ti-O 조성을, 그리고 구형의 상은 Cu-Si-

Table 1. Chemical compositions of Mapo melting slag

Chemical Compositions (Unit: wt.%)											
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Ig. Loss	Sum
26.6	10.9	19.6	18.9	12.4	3.6	0.7	2.7	0.7	0.9	3.0	100.7
Heavy Metals											
As (ppm)	Cd (ppm)	Cr (%)	Pb (%)	Cu (%)	Zn (%)	Mn (%)					
<1	<1	0.37	0.21	0.59	2.42	0.62					

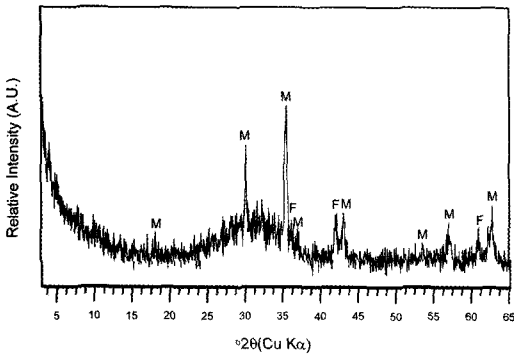


Fig. 1. XRD pattern of the melting slag. M: magnetite (Fe₃O₄), F: wustite (FeO).

Ca-Cl-Al-K-Mg-O 조성을 나타내었다(그림 2).

제올라이트의 합성

열수합성 장치는 교반장치(Motor and Impeller), 반응용기(5 리터-Reactor) 및 가열장치(heating mantle) 등 세 부분으로 구성된다(그림 3). 합성온도는 K-type 열전대로 조절하였다.

용융슬래그의 조성과 합성하려는 목적상인 제올라이트와는 화학조성상의 차이를 보인다. 따라서 제올라이트와 용융슬래그의 화학조성을 고려하여, 용융슬래그와 더불어 실리카의 공급원인 규산소다(sodium silicate)와 알루미늄의 공급원인 알루미늄산 소다(Sodium aluminate)를 사용하였다.

출발물질인 규산소다와 알루미늄산 소다를 적절한 몰비(SiO₂/Al₂O₃의 비를 조절)로 조절하여, 반응용기에서 80℃의 반응온도 하에 교반속도 180~200 rpm으로 5~30 h 동안 반응하였다. 반응 후, 원심분리기를 사용하여 고액 분리하였고, 합성된 고체분에 대하여는 pH 12 이하가 되도록 세척한 후, 90℃에서 건조하였다. 특히

최초의 고액분리 시 발생하는 폐액은 제올라이트의 합성을 위한 반응용액으로 재활용하였다(그림 4).

중금속 흡착 및 양이온교환

중금속의 흡착실험을 위하여, As, Cr, Mn, Cd, Cu, Pb (1000 ppm; Kanto Chemical Co. Inc.) 표준시료 용액을 사용하였다. 각 표준시료 용액을 1~30 ppm으로 희석시킨 반응용액을 사용하여, 제올라이트(g)/반응용액(mL) = 1:10 ~ 1:1000의 비율로 1 h 동안 진탕한 후, 원심분리기를 사용하여 고액분리 하였고, 상등액에 대한 ICP/MS 분석을 실시하여, 각 조건별 제올라이트의 흡착능력을 측정하였다. 또한 Eh와 pH를 측정하여, 반응시의 각 중금속의 상태를 측정함으로써, 흡착률과의 관계를 분석하였다.

합성된 제올라이트에 대한 양이온 교환능(CEC: Cation Exchange Capacity)은 Ammonium acetate법에 의해 측정하였다.

결과 및 토의

SiO₂/Al₂O₃의 비율(0.8~1.96)에 따른 합성 실험 결과, 회절강도의 차이는 있으나, 모두 전형적인 Na-A 타입 제올라이트가 합성된 것이 관찰됨으로써 용융슬래그로부터 제올라이트의 합성의 용이성, 나아가 용융슬래그의 고부가가치화의 가능성을 확인하였다(그림 5). 습식법에 의해 측정된 합성된 제올라이트의 화학조성은 SiO₂, Al₂O₃ 및 Na₂O가 각각 27.2%, 23.7% 및 10.54%였으며, 특히 Fe 산화물(Fe₂O₃ 및 FeO)을 포함하여, 출발물질인 용융슬래그 내에 포함된 중금속들의 함량(표 1)이 현저히 감소된 양상(표 2)을 보임으로써 제올라이트 합성 시, 용

Table 2. Chemical compositions of the synthesized zeolite

Chemical Compositions (Unit: wt.%)									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
27.2	23.7	10.7	5.07	5.01	0.97	0.26	10.54	0.3	0.23
Heavy Metals									
As (ppm)	Cd (ppm)	Cr (ppm)	Cu (%)	Mn (%)	Pb (ppm)	Zn (%)			
<1	<1	869	0.18	0.2	504	0.79			

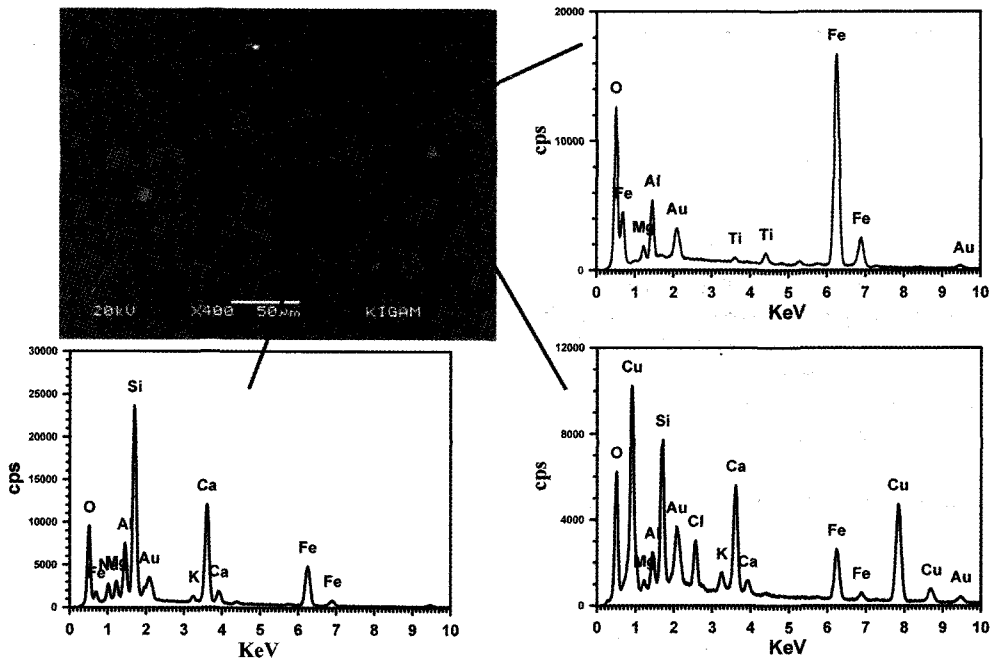


Fig. 2. SEM/EDS image and spectrums of the melting slag.

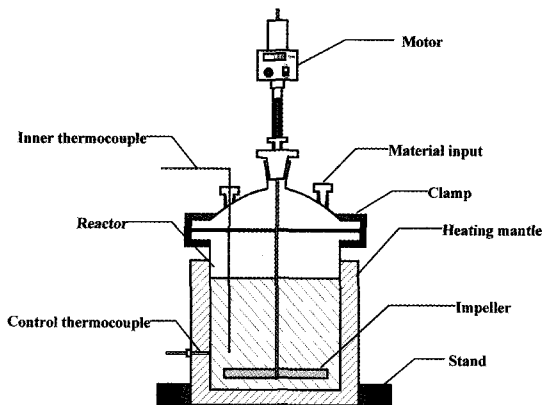


Fig. 3. Hydrothermal equipment for the synthesis of zeolite.

출되었음을 시사한다. 기존의 제올라이트의 합성은 종류에 따라 차이를 보이지만 대체로 100℃ 이상의 온도에서 수 시간 내지 수십 시간에 걸쳐 수행되었다(Breck, 1974). 이러한 점에서 본 실험의 반응조건, 특히 반응온도 80℃에서의 성공적인 제올라이트의 합성은 경제적 차원에서 우위를 보인 것으로 보인다.

제올라이트에 있어 가장 중요한 특성인 양이온교환능력(CEC)이 반응시간에 따라 어떻게 변화되는가를 관찰하기 위하여, SiO₂/Al₂O₃ = 1.38의 비로 5~30 h 동안 반응시켜 합성실험을 실시하였다. 각 조건에서 합성된 제올라이트에 대한 양이온교환능력을 측정된 결과, 10 h 이상의 반응시간에서 약 220 cmol/kg의 거의

Table 3. Adsorption values of heavy elements with concentration of solutions (unit:%)

		Concentration, ppm													
		1		5		10		15		20		25		30	
E.		pHi	pHf	pHi	pHf	pHi	pHf	pHi	pHf	pHi	pHf	pHi	pHf	pHi	pHf
As	pH	6.73	9.35	6.82	9.74	6.84	9.73	6.84	7.26	6.78	9.27	6.82	8.85	6.78	9.16
	Ad.	0		9		6		5		0		0		0	
Cr	pH	6.10	8.70	4.96	8.22	4.17	8.05	3.70	7.91	3.66	7.68	3.44	7.69	3.63	7.69
	Ad.	3		0		0		0		0		0		0	
Cd	pH	3.71	10.05	3.20	9.35	3.09	7.60	3.06	7.19	2.80	6.68	2.75	6.46	2.85	5.68
	Ad.	90		99		100		100		100		99		63	
Cu	pH	4.41	7.98	3.35	7.79	3.03	7.60	2.91	7.43	2.87	7.09	2.82	6.30	2.7	5.84
	Ad.	89		97		100		100		99		88		59	
Mn	pH	4.40	10.31	3.39	9.55	3.07	8.10	2.90	7.44	2.80	6.80	2.67	6.40	2.59	6.18
	Ad.	86		99		100		100		89		44		14	
Pb	pH	5.27	8.15	3.45	7.77	3.07	7.36	2.89	7.54	2.81	7.38	2.64	7.13	2.58	6.45
	Ad.	63		93		100		100		100		100		99	

pHi: initial pH of only standard solution, pHf: final pH after adsorption experiment, Ad.: Adsorption value (%)

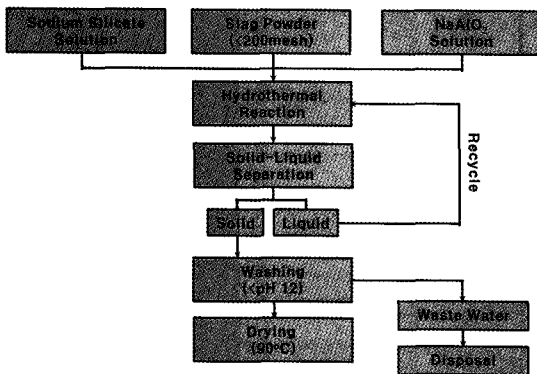


Fig. 4. Procedure of synthesis of zeolite from the melting slag.

일정한 값을 보였고, 이는 상용 제올라이트와 거의 유사하였다(그림 6). 이러한 실험 결과를 토대로 Na-A형 제올라이트의 최적 수열합성 조건이 반응온도 80°C 그리고 반응시간 10 h 임을 확인하였다.

중금속 흡착 실험 결과, 표준시료 용액 1~30 ppm 농도에 따라 중금속의 흡착률이 상당한 차이를 보였다(표 3). As와 Cr에 대한 흡착력은 매우 낮은 데 반하여, Cd, Cu Mn 및 Pb에서는

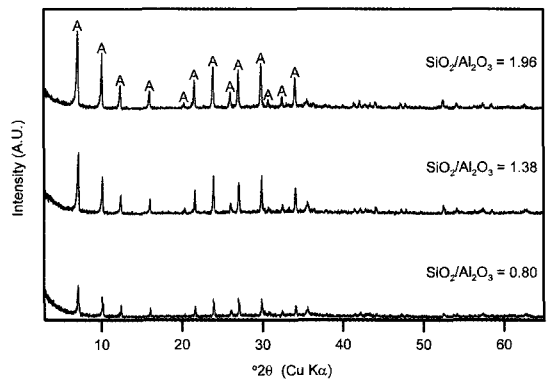


Fig. 5. XRD patterns of zeolites synthesized with the variation of SiO₂/Al₂O₃ ratio.

높은 흡착력을 보였다. 이는 중금속에 대한 흡착이 제올라이트의 경우, 선별적임을 지시하고 있다.

또한 As, Cr 및 Pb를 제외하고는 20 ppm 이상의 농도로부터 흡착률의 저하가 관찰되었다(그림 7). 이는 다음과 같은 2가지의 원인으로 해석된다. 첫째, 농도에 따른 제올라이트의 흡착능력의 한계, 둘째, Eh-pH에 따른 각 중금속 원소의 이온상의 변화.

Table 4. Variation of adsorption value with the volume ratio of solid (zeolite) to solution (standard solution, 30 ppm of heavy elements) (unit:%)

30 ppm/1hr	Na-A type zeolite (Zeolite (g): Solution (mL))		
	1:1000	1:100	1:10
As	0	11	60
Cr	0	4	15
Mn	14	100	100
Cd	63	100	100
Cu	59	100	100
Pb	99	-	-

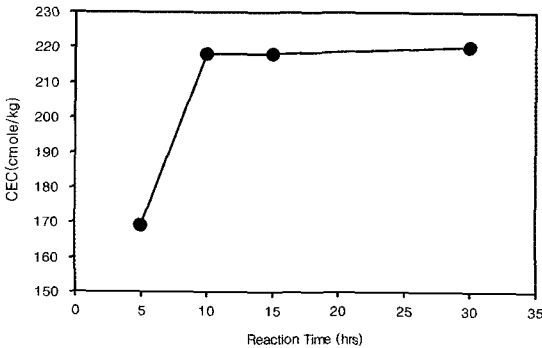


Fig. 6. Cation exchange capacity (CEC) with synthetic reaction time.

첫번째 가정을 확인하기 위하여, 실제 흡착물이 현저하게 낮아진 30 ppm의 농도에서 제올라이트의 함량을 증가(zeolite(g)/solution (mL) = 1:100 ~ 1:10)시킨 흡착실험을 실시하였다(표 4와 그림 8). 실험결과 Mn, Cd 및 Cu의 경우 대부분이 100%의 흡착률을 기록하였다. 이러한 결과는 이들 중금속들에 대한 흡착능력의 한계에서 비롯된 것임을 지시한다. 그러나 As와 Cr의 경우는 비록 제올라이트 함량에 따라 흡착률이 증가하였으나 여전히 낮은 흡착률을 보였다.

이는 As와 Cr의 수용액 상에서 특이성에서 비롯된 것이다. 일반적으로 As는 -3, 0, +3 및 +5인 산화상태로 존재한다. 자연계에서는 아비산(arsenious acid: H_3AsO_3 , $H_3AsO_3^{2-}$), arsenic acid (H_3AsO_4 , $H_3AsO_4^-$, $H_3AsO_4^{2-}$), 아비산염(arsenite), methylarsenic acid, dimethylarsinic acid 및 비화수소(arsine: AsH_3) 형태를 갖는다. 자연계의 물속에는 두 가지 형태 즉 arsenite

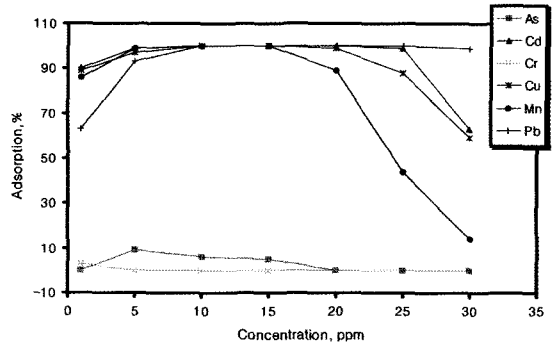


Fig. 7. Variation of adsorption value with concentration of solutions.

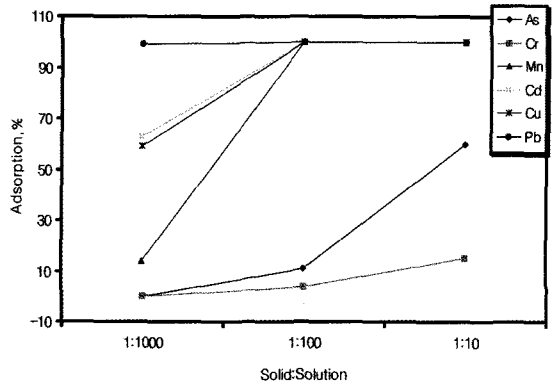


Fig. 8. Variation of adsorption value with the volume ratio of solid (zeolite) to solution (standard solution, 30 ppm of heavy elements).

(AsO_3^{3-} : As(III))와 arsenate (AsO_4^{3-} : As(V))로 존재한다. 5개의 arsenate 중으로는 AsO_4^{3-} , $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$ 가 있으며(그림 9), 3개의 arsenites로는 $As(OH)_3$, $As(OH)_4^-$, AsO_2OH^{2-} 및 AsO_3^{3-} 등이 있다. 5개의 종들이 산소가 풍부한 환경에서 안정한데 반하여, 3가인 arsenites는 대체로 지하수와 같은 혐기성 환원환경에서 안정하다. 산화환원 전위(Eh)와 pH는 arsenic 종을 결정한다. $H_2AsO_4^-$ 는 산화환경 중 낮은 pH (<6.9)에서 그리고 높은 pH에서는 $HAsO_4^{2-}$ 로 존재한다(H_3AsO_4 와 AsO_4^{3-} 는 각각 강산과 강염기성에서 존재한다). pH < -9.2인 환원환경 하에서 H_3AsO_3 가 지배적이다(Mohan and Pittman Jr., 2007). Cr은 넓은 산화상태(-2 - +6)를 가지지만, Cr(III)와 Cr(VI)만이 지표환경에서 안정하다. Cr(III)는 환원환경에서 가장 안정한 형이며, pH 4~8에서 지배적인 가수분해 산물을

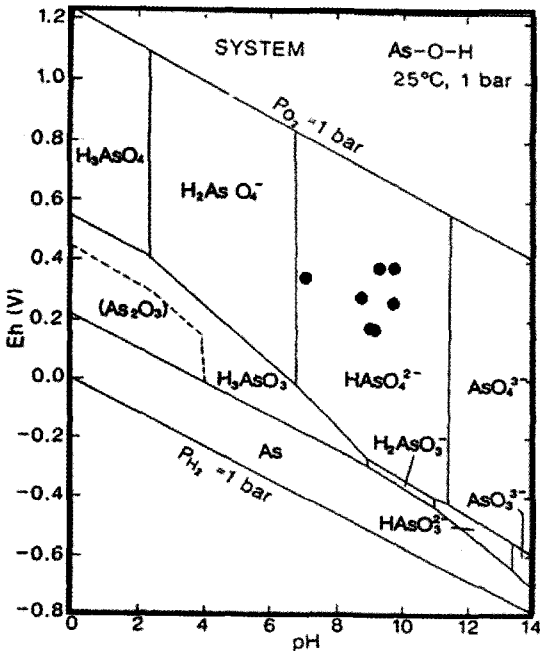


Fig. 9. The Eh-pH diagram for part of the system As-O-H (Brookins, 1988).

가진 양이온 종으로 존재한다. 존재하는 이온의 종류와 용해도에 따라 반응정도가 달라진다. 낮은 pH에서 +3가의 Cr 가수분해 산물이 형성되었다면, 이는 이 이온의 흡착 및 용해도에 대한 중요한 함축적 의미를 가진다. 가수분해 산물의 형성은 가수분해가 가능한 금속이온의 흡착과 밀접한 관계를 가진다. 산화조건 하에서 Cr(VI)는 열역학적으로 가장 안정한 산화상태의 Cr이라 말할 수 있다. Cr(VI)는 음이온으로 존재하기 때문에 토양과 물 속에서 매우 이동성이 좋다. Cr(VI)는 식물과 동물에 독성을 나타내지만 Cr(III)은 자체로는 독성을 보이지 않으나, Cr(VI)로 산화될 가능성이 있다(Fendorf, 1995).

As 및 Cr에 대한 상술한 두 번째 가정을 확인하기 위하여, As의 반응여역에 대한 pH-Eh값을 다이어그램에 도시하였다(그림 9). 도시한 결과, As는 모든 조건에서 HAsO_4^{2-} 인 종으로 존재함을 확인하였다. As의 흡착률에 대한 기존 연구(Qui와 Zheng, 2007)에서 플라이 에쉬(fly ash)로부터 합성된 제올라이트(ZFA)의 경우가 zeolite NaY 및 zeolite 5A보다 높은 흡착률을 보였다. 이들의 pore size는 각각 20~500 Å (ZFA), 7.5 Å (zeolite NaY) 및 5 Å (zeolite

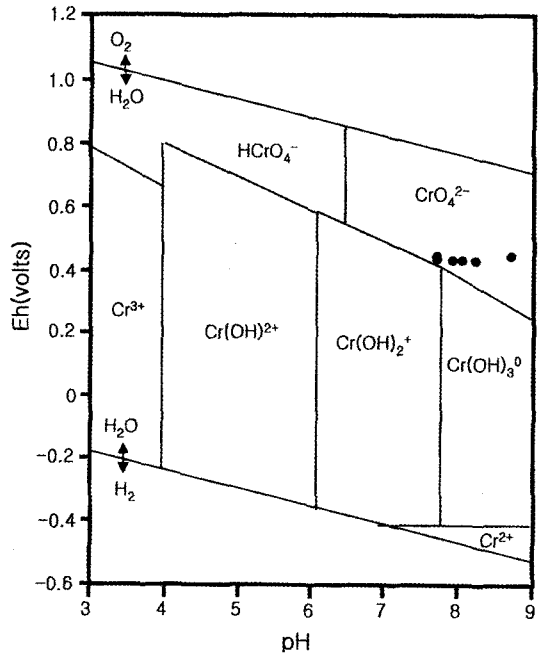


Fig. 10. Phase diagram depicting the thermodynamic stability of aqueous Cr species over a range of Eh and pH values encountered in the surface environment. The thermodynamic data for this diagram are from Rai *et al.* (1987) and Schmidt (1984).

5A)였다. 특히 pH 6~8 사이에서 안정한 As(V)의 상은 HAsO_4^{2-} 와 H_2AsO_4^- 등의 arsenate로, 전자의 크기 (8 Å)는 zeolite NaY 및 zeolite 5A와 유사한(5~7.5 Å) 반면, 후자의 경우는 보다 큰 크기를 가진데 원인이 있다.

이러한 사실로 미루어 본 연구에서 다룬 Na-A형 제올라이트의 pore size (4 Å)가 흡착용액 내에서 존재하는 상인 HAsO_4^{2-} 보다도 작기 때문에 흡착률이 낮았던 것으로 해석된다. 이러한 관점에서 Cr에 대한 Na-A형 제올라이트의 낮은 흡착률 또한 As와 유사하게 해석될 수 있다. 즉 Eh-pH 다이어그램(그림 10)에서와 같이 CrO_4^{2-} 상으로 존재하는데, 이온의 유효반경이 4 Å (직경 8 Å)으로 Na-A형 제올라이트의 4 Å의 두 배에 이른다. 이 같은 이유로 인하여 Cr 역시 낮은 흡착률을 보인 것으로 해석된다.

결 론

제올라이트를 용융슬래그로부터 성공적으로 합성하였고, 그것의 특성평가를 수행하였다. 제올라이트의 특성 중 가장 중요한 것으로 간주되어 온 CEC 역시 220 cmol/kg으로 상용제올라이트와 유사하였다. 합성된 제올라이트의 중금속에 대한 흡착률을 측정된 결과, Cd, Cu, Mn, Pb 등에 있어서는 높은 흡착률을 보임으로써, 이들 중금속에 대한 유망한 흡착제로서의 가능성을 보였다. 그러나 As와 Cr의 경우에는 흡착능력이 매우 낮아서 Na-A형 제올라이트의 경우에는 As와 Cr에 대한 흡착제로서 적용될 수 없다는 결론을 얻었다. 특히 고농도의 중금속속에서의 흡착률의 저하는 Eh-pH 다이어그램에서 제시된 As와 Cr의 존재상 즉 HAsO_4^{2-} 와 CrO_4^{2-} 의 크기가 Na-A형 제올라이트의 pore size보다 컸기 때문인 것으로 해석되었다.

사 사

이 연구는 과학기술부 21C 프론티어 사업 산업 폐기물 재활용기술개발 사업의 일환으로 수행된 바, 이에 심심한 사의를 표한다.

참 고 문 헌

노진환 (1990) 유리질 암석으로부터 제올라이트 합성에 관한 연구(1) : Na-P, Na-X 및 Na-A 제올라이트의 저온 수열합성. 한국광물학회지, 3, 7-17.

장영남, 배인국, 채수천, 류경원 (2001) 브라운관 후면 유리폐기물을 이용한 제올라이트 합성. 한국자원환경지질학회지, 34, 167-173.

장영남, 채수천, 배인국, 류경원 (2005) 소각재 용융슬래그를 이용한 제올라이트 Na-A 합성. 한국광물학회지, 18, 11-17.

정필조 등 (1990) 한국산 할로이사이트로부터 세제보조용 제올라이트 제조법. KR 90-1488.

진지영, 문희수, 장영남 (1999) 석탄회를 이용한

제올라이트의 열수합성. 자원환경지질학회지, 32, 575-584.

채수천, 장영남, 배인국, 윤도우, 이성기, 류경원 (2005) 청라도시소각장 용융슬래그로부터의 Na-A형 제올라이트 합성. Kigam Bulletin, 9, 14-23.

Breck, D.W. (1974) Zeolite Molecular Sieves. John Wiley and Sones, New York, 313-320.

Brookins, D.G. (1988) Eh-pH diagrams for Geochemistry. In: Springer, Berlin, 176p.

Chareonpanich, M., Namto, T., Konkachuichay, P. and Limtrakul, J. (2004) Synthesis of ZSM-5 zeolite from lignite fly ash and rice husk ash. Fuel Proc. Tech., 85, 1623-1634.

Fendorf, S.E. (1995) Surface reactions of chromium in soils and waters. Geoderma, 67, 55-71.

Mdivnisvili, O.M. and Uridija, L.I. (1976) Patent SSSR, 500183.

Milton, R.M. (1968) Commercial development of molecular sieve technology. Molecular Sieves. Soc. Chem. Indus., London, 199-203.

Mohan, D. and Pittman Jr., C.U. (2007) Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. J. Hazardous Mat., 142, 1-53.

Qiu, W. and Zheng, Y. (2007) Arsenate removal from water by an alumina-modified zeolite recovered from fly ash. J. Hazardous Materials, 148, 721-726.

Saric, S., Fils, S., Zajc, A. and Drzaj, B. (1980) Symposium of technology of manufacture of petrol and gas. Zadar.

Tanaka, H., Sakai, Y. and Hino, R. (2002) Formation of Na-A and -X zeolites from waste solutions in conversion of coal fly ash to zeolites. Mat. Res. Bull., 37, 1873-1884.

Ueda, T., Sato, K. and Nakamura, Y. (1970) Patent USA, 3,535,075.

Ueda, T., Sato, K. and Nakamura, Y. (1972) Patent USA, 3,674,426.

2008년 1월 22일 원고접수, 2008년 3월 13일 게재승인.