

석탄회로부터 제올라이트 A의 합성

지정대 · 최고열[†]

서울과학기술대학교 화학공학과
(2011년 1월 11일 접수, 2011년 2월 7일 채택)

Synthesis of Zeolite A from Coal Fly Ash

Jeong-Dae Jee and Ko-Yeol Choi[†]

Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 139-743, Korea
(Received January 11, 2011; Accepted February 7, 2011)

마이크로파 가열 방법과 기존의 가열 방법을 이용하여 석탄회로부터 제올라이트 A를 합성하였다. 반응시간, sodium aluminate의 양, 반응 온도 등이 제올라이트 A의 결정화에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 80~100 °C의 범위에서 제올라이트 A의 합성에 필요한 반응 시간은 3~6 h이었으며, 6 h 이상이 되면 결정화도가 오히려 감소하였다. 제올라이트 A의 합성에 필요한 sodium aluminate의 양은 90 °C 이상에서는 합성용액의 SiO₂/Al₂O₃의 비가 0.44~1.05에서 최적이었으며, 80 °C에서는 더 많은 양이 필요하였다. 마이크로파 가열 방법은 기존의 가열 방법에 비해 초기 결정화 속도는 약간 증가하였으나, 충분히 결정화되는데 필요한 반응시간은 서로 비슷하였다. 따라서 마이크로파 가열에 의한 석탄회로부터 제올라이트 A의 합성에 미치는 영향은 크지 않다는 것을 알 수 있었다.

Zeolite A was synthesized from coal fly ash by the microwave heating as well as the conventional heating method. The effects of reaction time, the amount of sodium aluminate, and the reaction temperature on the crystallization of zeolite A were investigated. The optimum crystallization time was about 3 to 6 h in the temperature range of 80~100 °C. The amount of sodium aluminate was found to be optimum when the molar ratio SiO₂/Al₂O₃ of starting solution was in the range of 0.44 to 1.05 at above 90 °C. However, The more amount of sodium aluminate was required to get zeolite A at 80 °C. Although the rate of crystallization was slightly faster in the microwave heating than that in the conventional heating, the reaction time need to obtain fully crystallized zeolite A was similar in both methods. Therefore, the influence of the microwave heating was not so large compared with the conventional heating in the synthesis of zeolite A from coal fly ash.

Keywords: fly ash, zeolite A, microwave heating

1. 서 론

세계적으로 많은 양의 석탄회가 화력발전소에서 배출되고 있다. 우리나라에서도 석탄회의 배출량은 점점 증가하고 있는 추세이며, 2010년에는 650만 톤에 이를 전망이다. 배출된 석탄회의 70% 이상이 시멘트나 콘크리트의 원료로 쓰이고 있으나, 나머지는 토양에 매립함으로써 토양과 지하수를 오염시키는 등 환경에 나쁜 영향을 미치고 있다. 따라서 석탄회를 유용할 수 있는 기술의 필요성이 대두되고 있다. 석탄회는 많은 양의 실리카와 알루미늄을 포함하고 있기 때문에 이로부터 제올라이트를 합성하는 것은 석탄회의 유용 방법 중의 하나이다. 많은 연구자들이 고온에서 알칼리로 용융시킨 석탄회를 수열처리하거나[1-4], 또는 석탄회를 알칼리 수용액으로 수열 처리하여 제올라이트를 합성한 연구 결과들을 발표하였다[5-10]. 알칼리 용융법에 의해 얻어진 제올라이트는 주로 A와 X형 제올라이트이며, 알칼리 수용액 처리에 의해서는 주로 NaP1, hydroxysodalite 및 chabazite 등이 생성된다.

이들 제올라이트는 높은 양이온 교환 능력을 가지기 때문에 폐수 중의 중금속을 흡착 제거하는 데 이용된다.

그러나 이와 같은 방법으로 합성된 제올라이트 내에는 아직 상당한 양의 석탄회가 잔류하고 있기 때문에 석탄회의 효율적인 이용이 되지 못하고 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 석탄회로부터 순수한 제올라이트를 합성하려는 연구가 많이 시도되고 있다. Tanaka 등[11]은 석탄회를 NaOH 수용액으로 처리하여 제올라이트를 합성하고, 여액에 NaAlO₂를 첨가하여 SiO₂/Al₂O₃의 비를 조절함으로써 제올라이트 A와 X를 합성하였다. Chao 등[12]은 NaOH 용액으로 석탄회로부터 실리카와 알루미늄을 추출한 후, 여기에 알루미늄 수용액으로 SiO₂/Al₂O₃의 비를 조절한 후 순수한 제올라이트 A를 합성하였다고 보고하였다. 그러나 많은 연구에서 결정화에 필요한 시간은 4~24 h으로 상당히 길다. 제올라이트의 합성에서 에너지 절약이라는 측면에서 빠른 결정화 시간이 중요하다. 제올라이트의 합성을 비롯하여 많은 화학 반응에서 마이크로파에 의한 가열에 의해서 반응 속도가 증가된다는 보고가 있으나, 석탄회로부터 제올라이트를 합성하는데 마이크로파 가열을 이용한 연구는 많지 않다[13,14].

[†] 교신저자 (e-mail: kychoi@snut.ac.kr)

Table 1. Chemical Composition of the Raw Fly Ash

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO ₂	TiO ₂
wt%	65.6	19.2	8.4	0.9	0.1	1.0	0.5	0.7	0.1	0.9

본 연구에서는 알칼리 용융법을 이용하여 석탄회로부터 실리카와 알루미늄을 추출해낸 용액에 알루미늄 원(alumina source)으로 NaAlO₂를 첨가하여 순수한 제올라이트 A를 합성하였다. 마이크로파 가열을 이용하여 반응 온도, 반응 시간 및 NaAlO₂의 양 등이 제올라이트 A의 결정화 속도에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 또한 이 결과를 오토클레이브(autoclave)를 이용한 기존의 가열 방법의 결과와 비교하였다.

2. 실험

2.1. 제올라이트 A의 합성

본 연구에 사용된 석탄회는 충청남도의 보령 화력발전소에서 배출된 것이다. 7.2 g의 석탄회를 6 g의 NaOH와 잘 혼합하여 니켈 도가니에 넣고 550 °C에서 1 h 동안 용융시켰다. 이 혼합물 11 g을 취하고 여기에 50 mL의 증류수를 가하여 상온에서 2 h 동안 교반시킨 후, 원심분리기를 이용하여 고체와 용액을 분리시켰다. 분리된 용액 42 g을 취하여 제올라이트 합성의 출발 용액으로 사용하였다. 출발 용액에 필요한 양의 NaAlO₂를 넣고 30 min 동안 교반시킨 후, 반응 온도와 시간을 달리하여 합성하였다. 합성은 2.45 GHz의 microwave oven (MarsX, CEM corporation)을 이용하였으며, 비교를 위하여 오토클레이브를 사용하여 기존의 가열 방법에 의한 수열합성도 병행하였다. 반응 온도까지 도달 시간이 microwave oven에서는 5 min, 오토클레이브에서는 20 min이 되도록 승온 속도를 조절하였다. 반응이 끝난 후에 합성된 제올라이트는 원심분리기를 이용하여 분리시킨 후, 증류수로 여액의 pH가 8~9가 될 때까지 세척하고 90 °C에서 24 h 동안 건조시켰다.

2.2. 특성 분석

석탄회의 화학조성은 ICP (Inductively coupled plasma spectrometer, Thermo Electron Corp., IRIS XDL Duo)를 이용하여 분석하였다. 합성된 제올라이트의 결정은 SEM (Scanning electron microscope, JEOL, JSM-5400)을 이용하여 관찰하였으며, 비표면적 측정장치(BEL Japan, Belsorp mini II)를 이용하여 비표면적을 측정하였다. 결정화도는 X-선 회절도(X-ray diffractometer, Rigaku, CuK α radiation)를 이용하여 분석하였다. 결정화도는 본 연구에서 합성된 제올라이트 A 중 결정화도가 가장 높은 시료의 9개의 X-선 회절도의 특성피크[(200), (220), (222), (420), (442), (622), (642), (644) 및 (664)면]의 높이의 합에 대한 합성된 제올라이트의 9개의 특성피크의 높이의 합의 퍼센트로 정의하였다[15]. XRD 분석에 사용된 전압과 전류는 각각 40 kV 및 40 mA 이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 석탄회의 특성 분석

본 연구에 사용된 원료 석탄회(raw fly ash)의 ICP 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 석탄회로부터 제올라이트의 합성에 필요한 알루미늄과 실리카를 추출하기 위하여 석탄회를 NaOH와 혼합하여 용융시키고, 증류수를 가하여 용출된 용액의 주요 성분의 화학 조성을 Table 2에 나타내었다. 원료 석탄회에서는 SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 5.8이었으나, 용융된 후 실리카와 알루미늄이 추출된 용액의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비는 11.5로

Table 2. Chemical Composition of the Leached Solution from the Fused Fly Ash

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
wt%	80.9	11.9	0.1

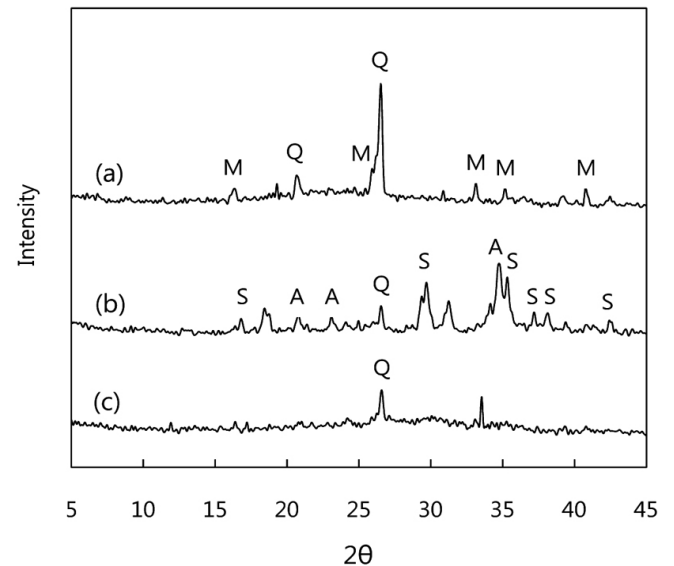


Figure 1. X-ray diffraction patterns of (a) the raw fly ash, (b) the fused fly ash, and (c) the extracted fly ash (Q : quartz, M : mullite, S : sodium silicate, A : sodium aluminosilicate).

증가하였다. 제올라이트 A의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비는 2로서 이 용액으로부터 제올라이트 A를 합성하려면 알루미늄 원을 더 첨가해줘야 한다는 것을 알 수 있다. Figure 1에는 원료 석탄회, 알칼리 용융 후의 석탄회, 그리고 용융된 석탄회로부터 실리카와 알루미늄을 용출시킨 후 남은 고체의 X-선 회절도를 나타내었다. Figure 1(a)는 원료 석탄회의 X-선 회절도로서 주로 결정성 quartz (SiO₂)와 mullite (Al₆Si₂O₁₃)의 조성을 나타내고 있다. 이 quartz와 mullite는 고온에서 알칼리와 혼합하여 용융시키면 Figure 1(b)에 나타난 것처럼 sodium silicate와 sodium aluminosilicate로 변한다는 것을 알 수 있다[16,17]. 용융시킨 석탄회로부터 수용성 알루미늄과 실리카를 용출하고 난 후, 남은 고체의 X-선 회절도인 Figure 1(c)는 quartz의 피크만 보이고 있다. 그러나 Tables 1과 2의 결과로부터 남은 고체에는 quartz뿐만 아니라 용출되지 않은 무정형의 알루미늄도 잔류해 있다는 것을 알 수 있다.

3.2. 마이크로파 가열에 의한 제올라이트 A의 합성

3.2.1. 반응 시간 및 반응 온도의 영향

출발 용액에 알루미늄 원으로 1 g의 NaAlO₂를 넣고 90 °C에서 반응 시간을 달리하여 반응시키고, 생성된 물질의 X-선 회절도를 Figure 2에 나타내었다. 반응 1 h 후에 제올라이트 A가 생성되기 시작하여, 반응 2.5 h에는 최대의 결정성을 나타내는 제올라이트 A가 생성됨을 보여 준다. 이후 6 h까지는 반응시간이 증가되어도 XRD 피크들의 높이의 변화는 보이지 않으나, 7 h 이후에서는 오히려 피크들의 높이가 감소

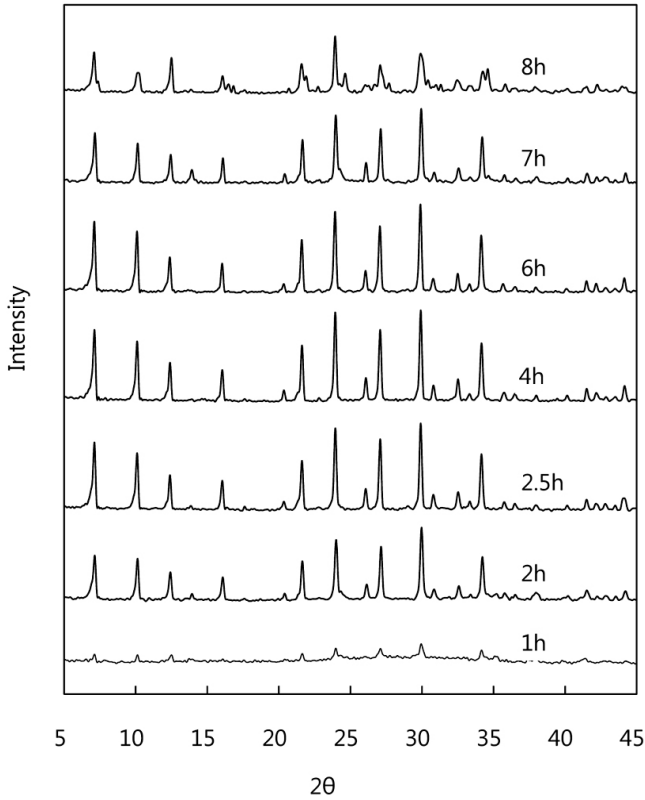


Figure 2. Effect of the reaction time on the crystallinity of zeolite A synthesized at 90 °C by microwave heating when 1 g NaAlO₂ was used.

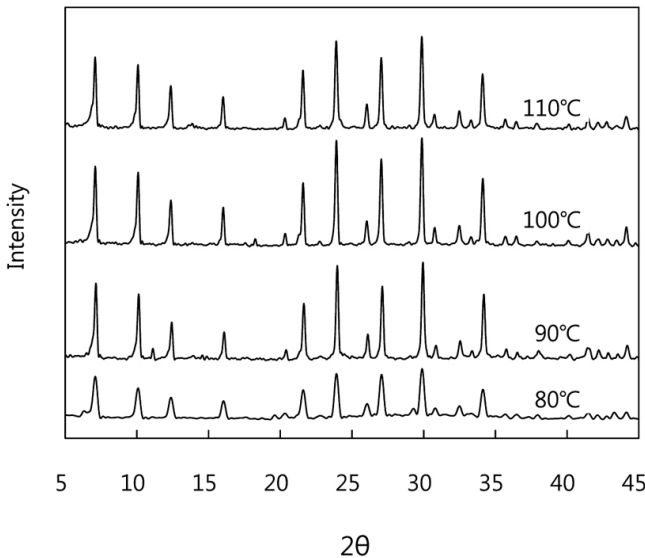


Figure 3. Effect of the reaction temperature on the crystallinity of zeolite A synthesized by microwave heating for 3 h when 1 g NaAlO₂ was used.

하는 경향을 보이고 있다. Figure 3에는 1 g의 NaAlO₂를 넣고 서로 다른 반응온도에서 3 h 동안 반응시킨 후의 X-선 회절도를 나타내었다. 80 °C에서는 결정이 완전히 성장되지는 않았으나 제올라이트 A가 생성되었으며, 반응 온도가 증가하면 결정화도가 약간 증가하였으나

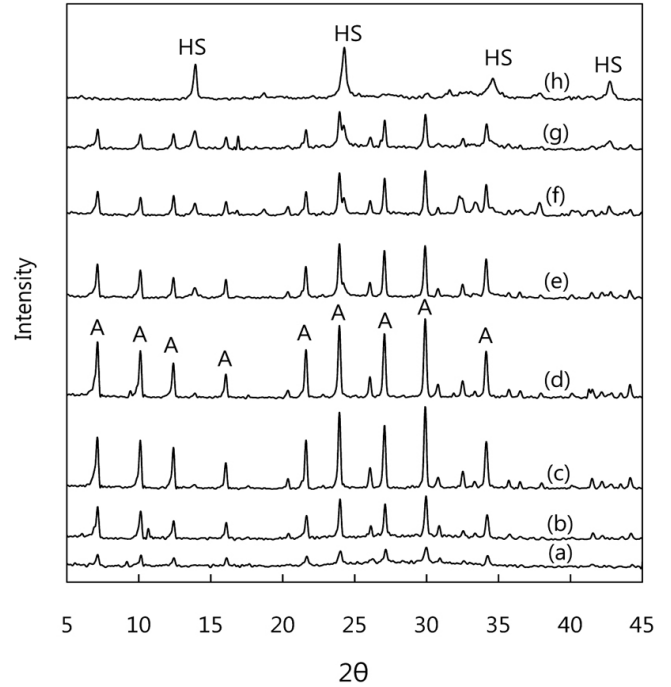


Figure 4. Effect of the amount of sodium aluminate added on the crystallinity of zeolite A synthesized at 90 °C for 3 h : (a) 0.4 g, (b) 0.6 g, (c) 0.8 g, (d) 1.0 g, (e) 2.0 g, (f) 3.0 g, (g) 4.0 g, and (h) 5.0 g.

110 °C 이상에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 100 °C에서 피크의 높이가 가장 높지만 90 °C와의 차이는 그리 크지 않다. 따라서 본 연구에서는 여러 가지 반응 조건이 제올라이트 A의 합성에 미치는 영향을 보기 위하여 반응 시간은 3 h으로 하였으며, 반응 온도는 90 °C로 하여 실험하였다.

3.2.2. NaAlO₂의 영향

Figure 4에는 NaAlO₂의 양을 0.4 g부터 5 g까지 변화시키면서 90 °C에서 3 h 반응시키고, 생성된 물질의 X-선 회절도를 나타내었다. NaAlO₂의 양이 1 g까지는 순수한 제올라이트 A가 생성되었으며, NaAlO₂의 양이 증가할수록 피크 높이가 증가하다가 0.8~1 g에서 최고의 피크 높이를 나타내었다. 그러나 NaAlO₂의 양이 1 g 이상으로 증가하면 Figure 4의 (e)~(g)에서 알 수 있는 것처럼 제올라이트 A의 특성 피크의 높이는 감소하며, hydroxysodalite의 특성 피크가 나타나기 시작하여 두 물질이 혼재하게 된다. NaAlO₂의 양이 5 g일 때인 Figure 4(h)에서는 제올라이트 A 피크는 완전히 소멸되고 순수한 hydroxysodalite의 피크만 보이고 있다. 따라서 NaAlO₂의 양이 제올라이트 A의 생성에 중요한 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 출발 용액에 NaAlO₂를 0.8 g과 1 g 넣었을 때의 SiO₂/Al₂O₃의 비는 각각 1.05와 0.44로서 제올라이트 A 결정의 SiO₂/Al₂O₃ 비인 2보다 낮은 값이다. 이처럼 낮은 SiO₂/Al₂O₃ 비에서도 좋은 결정성을 갖는 제올라이트 A를 얻을 수 있고, 또한 NaAlO₂의 양이 증가할 때 hydroxysodalite가 생성되는 이유는 용융시킬 때 넣은 NaOH에 의해 합성 용액이 강한 알칼리성이기 때문으로 생각된다[18].

그러나 이 영향은 반응 온도에 따라 다르게 나타난다. 반응 온도에 따른 NaAlO₂의 양이 제올라이트 A의 결정화에 미치는 영향을 보기 위하여 80과 100 °C에서 NaAlO₂의 양을 다르게 하여 반응시켰다. 생성된 제올라이트 A의 X-선 회절도로부터 결정화도를 구해 90 °C의

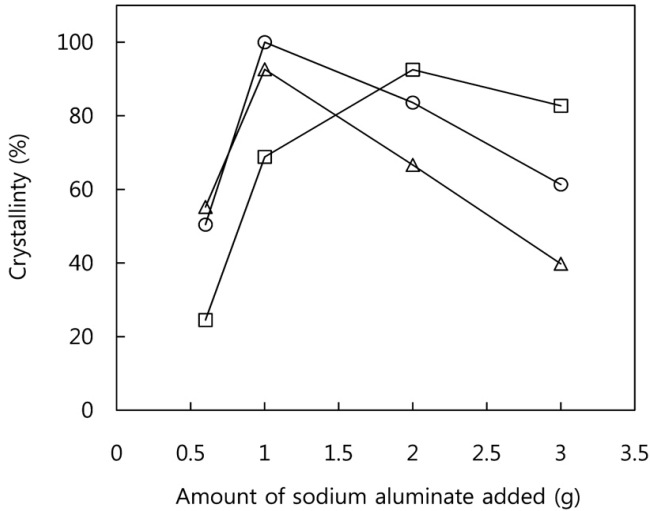


Figure 5. Effect of the amount of sodium aluminate added on the crystallinity of zeolite A at different reaction temperature (□ : 80 °C, △ : 90 °C, ○ : 100 °C).

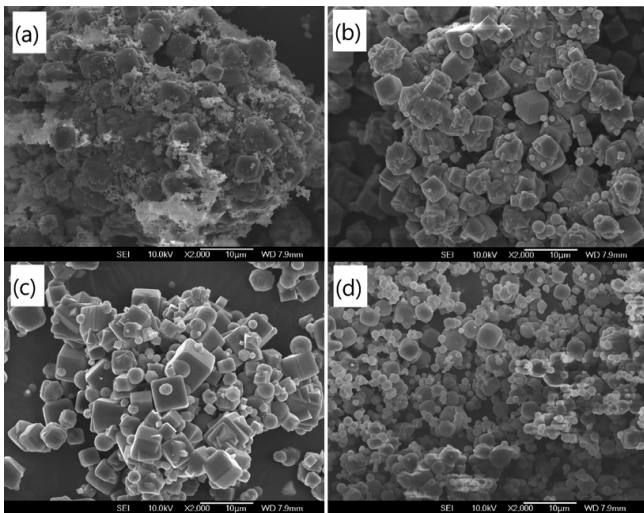


Figure 6. SEM photographs of zeolite A synthesized at 90 °C for 3 h. The amount of NaAlO₂ added was (a) 0.6 g, (b) 0.8 g, (c) 1.0 g, and (d) 2.0 g.

결과와 함께 Figure 5에 나타내었다. 반응온도가 90 °C 이상에서는 최대 결정화도를 얻기 위한 NaAlO₂의 양은 1 g (SiO₂/Al₂O₃ 비는 0.44)이었으며, 80 °C에서는 NaAlO₂의 양이 2 g으로써 더 낮은 SiO₂/Al₂O₃ 비에서도 좋은 결정성을 갖는 제올라이트 A를 합성할 수 있었다. 또한 모든 반응 온도에서 최대 결정화도에 필요한 양 이상의 NaAlO₂가 들어가면 SiO₂/Al₂O₃의 비가 너무 낮아져서 오히려 결정화도가 감소한다는 것을 보여주고 있다.

Figure 6에는 NaAlO₂의 양을 변화시켜 90 °C에서 3 h 동안 합성한 제올라이트 A의 SEM 사진을 나타내었다. NaAlO₂의 양이 0.8 g일 때 제올라이트 A의 결정이 보이며, 1 g일 때 가장 뚜렷한 제올라이트 결정성을 보여주고 있다. 그러나 NaAlO₂의 양이 2 g 이상으로 증가하면 결정의 크기가 작아지며 다른 물질이 생성되는 것을 관찰할 수 있는데, Figure 4의 XRD 결과에 의하면 새로이 생성된 물질은 hydroxysodalite로 판단된다. 또한 이 시료들의 비표면적도 ~330 m²/g을 나

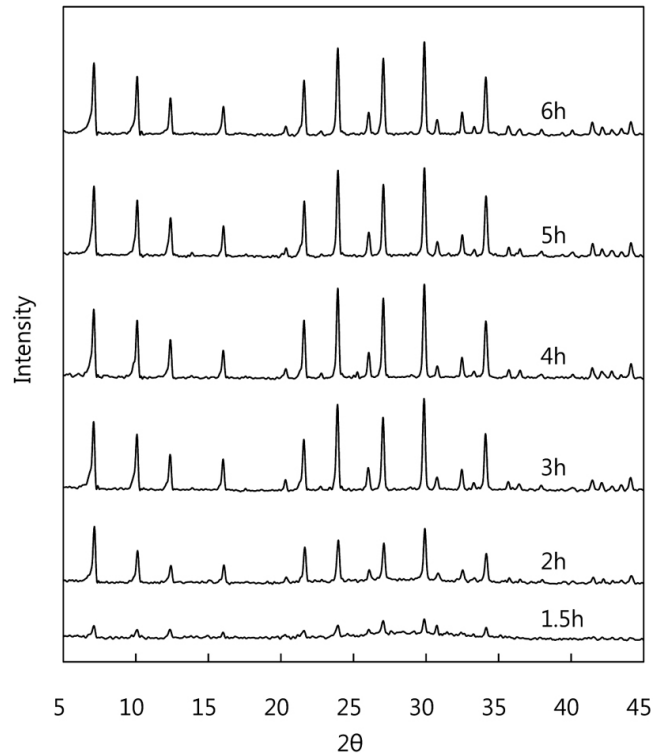


Figure 7. Effect of the reaction time on the crystallinity of zeolite A synthesized at 90 °C by conventional heating when 1 g NaAlO₂ was used.

타내어 상업용 제올라이트 A와 유사하다는 것을 알 수 있다.

3.3. 오토클레이브를 이용한 제올라이트 A의 합성

마이크로파를 이용한 제올라이트 A의 합성 결과와 비교하기 위하여 오토클레이브를 이용하여 기존의 가열 방법에 의하여 제올라이트 A를 합성하였다. 출발 용액에 1 g의 NaAlO₂를 넣고 30 min 동안 교반한 후, 테플론 반응기에 담아 오토클레이브에 넣고 90 °C에서 반응 시간을 달리하면서 반응을 시킨 후 생성물의 X-선 회절도를 Figure 7에 나타내었다. 반응 1 h 후에 제올라이트 A의 피크가 나타나며, 반응시간이 증가함에 따라 피크의 높이는 증가하다가 3 h 후에 최대의 피크를 보이고 있다. 또한 마이크로파 가열 방법과 유사하게 반응시간이 더 증가하여도 피크 높이의 변화는 보이지 않았다. 80과 100 °C에서도 같은 방법으로 합성을 하고 반응시간에 따른 결정화도를 90 °C의 결과와 함께 Figure 8에 나타내었다. 낮은 온도인 80 °C에서는 반응 3 h이 되어서 제올라이트 A의 특성피크가 나타나기 시작하여 5 h 후에 완전히 결정이 성장한 제올라이트 A를 얻을 수 있었다. 그러나 반응 온도가 100 °C에서는 반응 1~2 h 이내에 완전히 결정화가 일어나지만, 결정화도는 80% 정도로 낮다. 즉, 반응 온도가 증가할수록 유도시간(induction time)이 줄어들어 결정화는 빨리 시작되지만 100 °C에서는 낮은 결정화도를 나타내고 있다. 80과 90 °C에서는 결정화도는 100%로 같지만, 결정화가 완결되는 시간은 80 °C에서는 5 h이 걸리는 반면 90 °C에서는 3 h 만에 100%의 결정화도를 얻을 수 있었다. 따라서 1 g의 NaAlO₂를 사용하였을 때는 90 °C가 최적의 반응 온도임을 알 수가 있다.

오토클레이브를 이용한 합성 결과와 비교하기 위하여 알루미늄 원으로서 1 g의 NaAlO₂를 넣고 마이크로파에 의한 가열에 의하여 90 °C

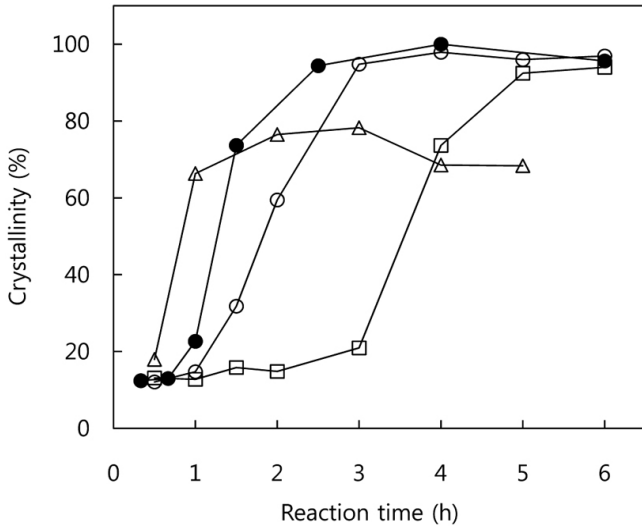


Figure 8. Comparison of the relative crystallinity of zeolite A between conventional heating and microwave heating as a function of reaction time (open key : conventional heating, closed key : microwave heating, □ : 80 °C, ○ : 90 °C, △ : 100 °C).

에서 반응시간을 달리하면서 반응을 시킨 후, 생성물의 X-선 회절도를 Figure 8에 closed key로써 함께 나타내었다. 반응 1 h 만에 제올라이트 A의 결정이 생성되기 시작하며, 같은 반응시간에 오토클레이브를 이용한 것에 비해 결정화도가 증가하였다. 또한 충분히 결정화가 되는 시간도 약 20~30 min 정도 단축된다는 것을 알 수 있었다. 제올라이트 합성에 관한 연구 결과들에 의하면 마이크로파를 이용한 경우 반응 시간이 많이 단축된다고 알려져 있다[19-21]. 이와 같은 이유는 마이크로파를 이용하여 승온 시간을 단축시킬 수 있을 뿐만 아니라, 생성된 active water에 의해 반응속도를 증진시키는 microwave effect로 설명하고 있다[22]. 본 연구에서 fly ash로부터 제올라이트 A를 합성하는 경우에는 마이크로파 가열이나 오토클레이브를 이용한 기존의 가열 방법 모두 최종 결정화도는 비슷하였다. 그러나 마이크로파 가열의 경우 반응 시간만 20~30 min 단축시킬 수 있는 것으로 보아 다른 연구의 결과처럼 microwave effect는 없고 승온 시간의 단축에 의한 영향만 있는 것으로 생각된다.

4. 결 론

마이크로파 가열을 이용하여 석탄회로부터 순수한 제올라이트 A를 합성하였다. 알칼리 용융법을 이용하여(Fly ash/NaOH = 1.2) 석탄회로부터 실리카와 알루미늄을 추출한 용액에 알루미늄 원으로 NaAlO₂를 넣어 출발 용액의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비를 조절하였다. SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 0.44~1.05이었을 때 결정성이 좋은 제올라이트 A가 합성되었으며, NaAlO₂의 양이 증가하면 오히려 제올라이트 A의 결정화도가 감소하면서 hydroxysodalite가 생성된다는 것을 알 수 있었다. 반응온도가 90~100 °C의 범위에서 반응시간이 3 h 정도일 때 결정성이 가장 좋은 제올라이트 A를 합성할 수 있었다. 반응온도가 낮아지면 결정 성장에 필요한 반응시간이 길어지며, 반응온도가 높아지면 결정 성장에 필요한 시간은 단축되나 결정화도가 감소하였다. 오토클레이브를

이용하여 제올라이트를 합성한 결과를 마이크로파를 이용한 방법과 비교해 보면 두 방법 사이에 큰 차이를 보이지 않았다. 마이크로파를 이용한 합성에서는 오토클레이브를 이용했을 때 보다 유도시간이 약간 단축되는데, 이는 마이크로파를 이용한 경우 승온시간이 빠르기 때문으로 생각된다. 또한 마이크로파를 이용한 경우 결정이 성장되는 속도 역시 약간 빨라졌으나, 충분히 결정화된 zeolite A를 얻는데 필요한 시간은 두 방법에서 유사하다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. R. Apiratikul and P. Pavasant, *Chem. Eng. J.*, **144**, 245 (2008).
2. Y. Fan, F.-S. Zhang, J. Zhu, and Z. Liu, *J. Hazard. Mater.*, **153**, 382 (2008).
3. T. Mishra and S. K. Tiwari, *J. Hazard. Mater. B*, **137**, 299 (2006).
4. A. Molina and C. Poole, *Miner. Eng.*, **17**, 167 (2004).
5. D. Wu, Y. Sui, X. Chen, S. He, X. Wang, and H. Kong, *Fuel*, **87**, 2194 (2008).
6. M. Criado, A. Jimenez, A. Torre, M. Aranda, and A. Palomo, *Cem. Concr. Res.*, **37**, 671 (2007).
7. N. Murayama, T. Takahashi, K. Shuku, H. H. Lee, and J. Shibata, *Int. J. Miner. Process.*, **87**, 129 (2008).
8. R. Juan, S. Hernandez, J. M. Andres, and C. Ruiz, *Fuel*, **86**, 1811 (2007).
9. N. Murayama, H. Yamamoto, and J. Shibata, *Int. J. Miner. Process.*, **64**, 1 (2002).
10. Y. Sui, D. Wu, D. Zhang, X. Zheng, Z. Hu, and H. Kong, *J. Colloid Interface. Sci.*, **322**, 13 (2008).
11. H. Tanaka, Y. Sakai, and R. Hino, *Mater. Res. Bulletin*, **37**, 1873 (2002).
12. K. S. Hui and C. Y. H. Chao, *J. Hazard. Mater. B*, **137**, 401 (2006).
13. K. Y. Choi, G. Tompsett, and W. C. Conner, *Green Chem.*, **10**, 1313 (2008).
14. M. Inada, H. Tsujimoto, Y. Eguchi, N. Enomoto, and J. Hojo, *Fuel*, **84**, 1482 (2005).
15. R. Ballmoos and J. B. Higgins, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, p.397s, Butterworth-Heinemann, Massachusetts (1990).
16. Y. Yaping, Z. Xiaoqiang, Q. Weilan, and W. Mingwen, *Fuel*, **87**, 1880 (2008).
17. S. Rayalu, S. U. Meshram, and M. Z. Hasan, *J. Hazard. Mater. B*, **77**, 123 (2000).
18. D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, p.267, John Wiley & Sons, New York (1974).
19. X. Querol, A. Alastuey, A. Lopez-Soler, F. Plana, J. Andres, R. Juan, P. Ferrer, and C. Ruiz, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2527 (1997).
20. O. G. Somani, A. L. Choudhari, B. S. Rao, and S. P. Mirajkar, *Minerals Chemistry and Physics*, **82**, 538 (2003).
21. J. Motuzas, A. Julbe, R. D. Noble, A. Lee, and Z. J. Beresnevicius, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **92**, 259 (2006).
22. X. Xu, W. Yang, J. Liu, and L. Lin, *Sep. Purif. Technol.*, **25**, 241 (2001).