

ORIGINAL ARTICLE

용융/수열합성법으로부터 Na_2CO_3 첨가량에 따른 석탄비산재의 제올라이트화 특성

이창한*

부산가톨릭대학교 환경행정학과

Zeolitification Characteristics of Coal Fly Ash by Amount of Na_2CO_3 Using the Fusion/Hydrothermal Method

Chang-Han Lee*

Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan, Busan 46252, Korea

Abstract

In this study, zeolitic materials at $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CFA}$ ratio of 0.6 - 1.8 were synthesized from coal fly ash from a thermal power plant using a fusion/hydrothermal method. The zeolitic materials were found to have cubic crystals structure and X-ray diffraction (XRD) peaks of Na-A zeolite by XRD and SEM analysis. When the zeolitic materials were synthesized from the coal fly ash, the XRD peaks of the zeolitic materials at $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CFA}$ ratios of 0.9-1.8 had the same location as the XRD peaks of commercial Na-A zeolite. The XRD peaks of the Na-A zeolite ($\text{Na}_{12}\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{48}\cdot 27.4\text{H}_2\text{O}$) were confirmed in the 2θ in the range of 7.18-34.18. However, it was also confirmed that peaks of CaCO_3 , an impurity inhibiting synthesis of Na-A zeolite from CaO and Na_2CO_3 in the coal fly ash, occurred in the XRD peaks of the zeolitic materials at $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CFA}$ ratio of 1.5-1.8. The crystallinities of the zeolitic materials tended to increase gradually within the $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CFA}$ ratio range of 0.6-1.8.

Key words : Coal fly ash, Fusion, Hydrothermal, Zeolitic material, Synthesis

1. 서론

우리나라 석탄화력 발전소에서 발생하는 석탄비산재 (Coal Fly Ash : CFA)는 2014년 기준 826만톤이며, 이 중 70%는 시멘트 원료, 콘크리트 혼화재, 복토재, 골재, 요업용 재료 등으로 재활용되고 나머지 30%는 매립되고 있다(Maeng et al., 2015). 현재 국내에서 대량으로 발생하는 석탄비산재 처리 및 재활용에 대한 기술적인 대안

이 부족한 실정이다. 에너지 대량 소비국인 미국, 캐나다, 일본, 중국 등의 연구자들이 중심으로 석탄비산재를 원 자재로 재활용 및 매립으로 처리되는 것을 보다 부가가치를 높여 재활용하는 방안으로 유용물질인 제올라이트 합성에 대한 연구를 1990대 초반부터 지금까지 지속적으로 해 오고 있다(Murayama et al., 2001; Inada et al., 2005; Franus et al., 2014).

2000년 전후로 국내외 다양한 연구자들이 비산재를

Received 24 April, 2019; Revised 27 May, 2019;

Accepted 25 June, 2019

*Corresponding author: Chang-Han Lee, Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan, Busan 46252, Korea
Phone: +82-51-510-0624
E-mail: chlee@cup.ac.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이용한 제올라이트 합성에 대해 수열합성법 및 용융/수열합성으로 Na-A, Na-X, Na-P1 등의 다양한 제올라이트를 합성하여 재활용하는 방안이 제시한 바 있다. 이 연구들에서 비산재의 종류, NaOH/CFA 비, 숙성/결정화 온도 및 시간 등의 합성변수에 대한 다양한 검토가 이루어졌다(Tanaka et al., 2002; Walek et al., 2008; Ye et al., 2008; Carlos et al., 2009). El-Naggar et al.(2008)는 제올라이트 합성을 위해 비산재로부터 순수한 SiO_2 와 Al_2O_3 를 131.43 g/kg ash과 41.72 g/kg ash을 추출하여 순수한 제올라이트를 합성하였다고 보고하였다. Tanaka et al.(2002)은 비산재와 NaOH 수용액을 혼합한 수열합성을 통해 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비를 1.0-7.3로 조절하고, 수열합성시간을 0-72 h으로 변화시키면서 Na-A 및 Na-X 제올라이트를 합성하였다. Carlos et al.(2009)은 kaolinite와 NaOH를 혼합하여 제올라이트 결정화 조건을 100 °C에서 6-120 h인 조건에서 Na-phillipsite, hydroxysodalite, hydroxycancrinite, tobermorite, analcime, herschelite 등 다양한 종류의 제올라이트가 합성하였다. Ye et al.(2008)은 수열반응을 이용하여 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CFA}$ 를 1.5 비로 하고 고온에서 소성 후 1.0-2.0 M 농도의 NaOH 용액에서 5-13 h 동안 결정화하여 Na-P1, Na-A 및 Na-X 제올라이트를 합성하였다. Walek et al.(2008)은 2-8 M의 NaOH 농도, 60-100 °C의 반응온도 조건에 따라 용해되는 비산재 양을 비교하여 결정화 온도 및 교반 시간에 따른 analcime과 Na-P1의 제올라이트 합성효율을 비교하였다. Inada et al.(2005)는 석탄비산재를 NaOH를 첨가한 수열합성에 의한 제올라이트 합성 조건을 평가하였으며, 석탄비산재의 Si/Al 몰비와 NaOH 첨가량(2.0과 3.5 M)에 따라 Na-P1과 hydroxysodalite의 제올라이트 구조가 형성된다고 보고하였다. Wang et al.(2008)은 비산재를 이용하여 1.7, 3.3, 5.0 및 6.7 M의 NaOH 용액, 100 °C의 합성온도 및 3.2, 4.2 및 5.7의 결정화시간에서 Na-A와 Na-X가 혼합된 제올라이트 물질을 얻었다. 하지만, 기존 연구(Tanaka et al., 2002; Inada et al., 2005; Walek et al., 2008; Ye et al., 2008)에서는 석탄비산재를 이용한 제올라이트 합성에 있어 긴 합성시간이 요구되는 수열합성법을 적용하였지만, 최근 이 단점을 개선한 용융/수열합성법에 대한 연구가 일부 진행되고 있다(Kazemian et al., 2010).

따라서, 본 연구는 울산지역에 소재한 H 화력발전소에

서 발생하는 폐기물인 석탄비산재를 이용한 수열합성법에 비해 반응시간을 줄일 수 있는 용융/수열합성법을 이용하여 제올라이트 물질을 합성할 수 있는 기본적인 합성 조건($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CFA}$ 비)을 제시하고자 한다. 제올라이트의 합성가능성을 평가하기 위한 비산재의 성분은 X선 형광분석(XRF)을 통해 SiO_2 와 Al_2O_3 의 함량분석을 하였고, X선 회절분석(XRD)에 의한 광학적인 제올라이트 결정화 특성, 그리고 주사전자현미경(SEM)에 의한 결정 입자 구조를 관찰하여 합성효율을 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서 흡착제는 국내의 H 발전소 석탄보일러의 전기집진기에서 포집된 석탄비산재(CFA) 두 종류(F-C1 및 F-C2)를 사용하였다. 실험에서 사용한 시약은 Na-A 제올라이트(Na-A (4A) zeolite, Wako, EP, Japan), 탄산나트륨(sodium carbonate, Daejung, EP, Korea), 알루미늄나트륨(NaAlO_2 , Wako, EP, Japan)을 사용하였으며, 합성시 초순수(Milli-Q Millipore 18.2 Mcm^{-1} conductivity)를 첨가하였다.

2.2. 합성 방법

석탄비산재를 이용한 제올라이트 합성은 선행연구(Lee and Park, 2011)에서 제시한 용융/수열합성법의 실험절차를 이용하였으며, 합성된 제올라이트 물질의 결정화도를 높이기 위하여 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CFA}$ 비를 0.6-1.8로 조절하였다. 제올라이트 합성은 교반 및 온도가 조절되는 200 mL 부피의 스텐리스 재질의 반응기를 사용하였으며, CFA를 이용한 제올라이트 합성조건 및 실험절차는 Fig. 1에 나타내었다. $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CFA}$ 비를 일정한 비율로 혼합한 후 900 °C에서 1 시간동안 용융시키고, 소성된 시료에 Na-A 제올라이트를 제조할 수 있도록 NaAlO_2 를 첨가하여 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비를 2.5로 일정하게 맞추었다. 이 시료에 합성 반응물질로서 시약급 Na-A 제올라이트 0.2 g을 100 mL의 탈이온수에 분산시켜 테프론 코팅된 300 mL 스텐리스 반응기를 이용하여 수용액 상에서 교반하면서 숙성(5 h) 및 결정화(5 h) 과정을 거친 후 제올라이트화 물질을 합성하였다. 제올라이트화 물질은 탈 이온수로 세척하고 110 °C에서 2 h 동안 건조하였다.

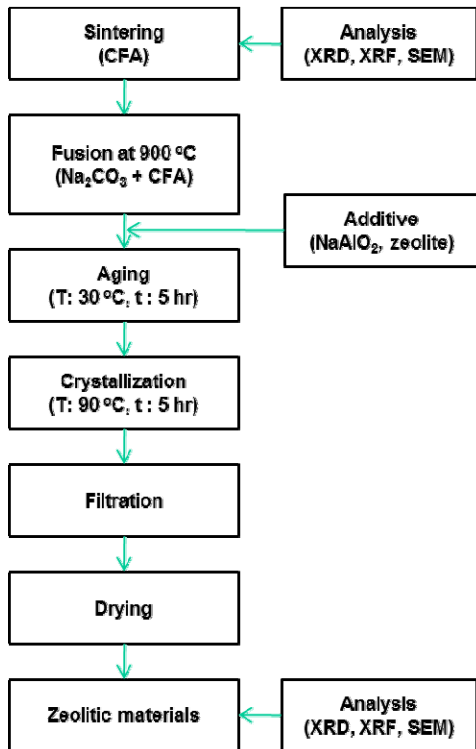


Fig. 1. Synthesizing procedure of zeolitic materials by coal fly ash.

2.3. 분석 방법

제올라이트화 물질의 화학적 조성은 X-Ray Fluorescence Spectrometer (XRF, Shimadzu, XRF-1700)을 이용하여 분석하였다. 이 시료를 105 °C에서 28 h 정도 건조한 시료에 바인더를 넣어 pellet을 제작하여 분석하였다. XRF의 분석조건은 가속전압과 전류를 각각 50 kV과 600 μ A로 하여 분석시간을 200 s로 설정하였다. 제올라이트화 물질의 결정구조는 X-ray diffractometer (XRD, Rigaku, D/MAX2100H)를 사용하여 분석하였다. XRD의 분석조건은 Cu Ka ray 광원($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)을 이용하여 가속전압과 전류는 각각 40 kV와 40 mA로 설정하였고, 분말형태의 시료를 주입하여 2 θ 를 5°에서 50°까지 0.02° step(3 s/step)으로 하여 분석하였다. 또한 제올라이트화 물질의 표면구조는 SEM (Scanning Electron Microscope, Philips, XL20)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 석탄비산재의 특성 분석

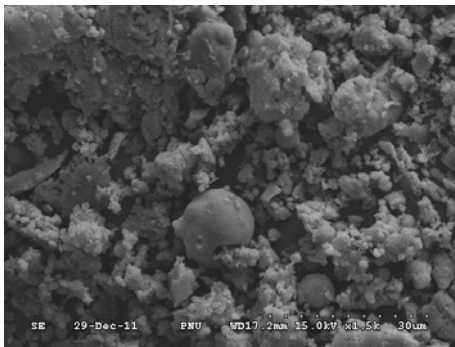
Lee and Park(2011)의 제올라이트 합성에 사용되었던 F-C1과 F-C2와 동일한 시료이며, 900 °C에서 1 h 동안 소성한 시료에 포함된 화합물 조성을 Table 1에 나타내었다. 동일한 화력발전소에서 시기를 달리하여 채취한 F-C1과 F-C2는 SiO₂와 Al₂O₃가 각각 44.5%와 15.1% 그리고 51.1%와 17.4%로 나타났으며, SiO₂/Al₂O₃ 몰비는 각각 5.01과 4.99로 거의 유사하였다. F-C1과 F-C2는 Al 원료를 추가로 주입하고 SiO₂/Al₂O₃ 몰비를 2.5(Si/Al 몰비 = 1.5)로 조절하여 제올라이트를 합성하였다. 또한, F-C2의 SiO₂와 Al₂O₃ 함량이 68.5%으로 59.6%인 F-C1 보다 약 10% 정도 높아 제올라이트 합성에 효율적이라 판단되었으며, F-C1과 F-C2에서 모두 제올라이트 합성에 있어 부산물이 생성되는 CaO가 각각 20.86%와 14.15%로 다량 포함되어 있었다(Murayama et al., 2002). Fig. 2는 F-C1과 F-C2의 SEM 이미지에서 석탄이 고온의 연소과정에서 생성된 약 10 ~ 1000 μ m의 크기의 구형 cenosphere (Zyrkowski et al., 2016)가 일부 확인되었지만 이 입자가 분포되는 비율은 낮게 나타났다. Fig. 3은 F-C1과 F-C2의 XRD 패턴을 분석하여 나타내었다. F-C1과 F-C2은 석탄비산재이기 때문에 quartz (Q peak)와 mullite (M peak) 피크(Lee and Park, 2011)가 주로 나타났으며, F-C2의 quartz와 mullite 피크는 F-C1의 피크와 거의 동일한 위치이지만 상대적으로 더 높게 나타났다. 또한, Li et al.(2006)는 석탄비산재의 XRD 패턴에서 다량의 quartz (SiO₂), mullite (3Al₂O₃·2SiO₂, 2Al₂O₃·SiO₂), hematite (Fe₂O₃) 등 존재할 경우 NaOH 용액에 함침하면 hematite가 감소하고 결정화된 aluminosilicate가 생성된 후 제올라이트화 된다는 결과와 비교하면, F-C2의 SiO₂와 Al₂O₃ 함량이 F-C1 보다 더 높기 때문에 제올라이트 합성에 유리할 것으로 판단되었다.

3.2. 제올라이트화 물질의 결정화 조건

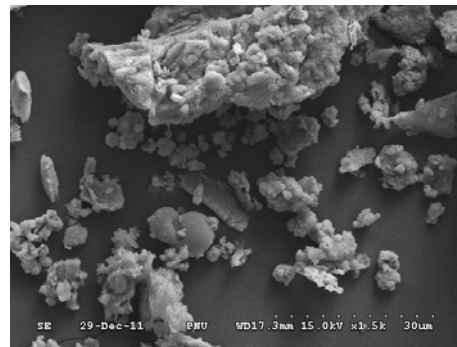
Fig. 4와 Fig. 5는 F-C1과 F-C2으로 합성한 제올라이트화 물질(Z-C1과 Z-C2)를 상용제품인 Z-WK의 XRD 피크를 비교하여 나타낸 것이다. Z-C1과 Z-C2는 SiO₂/Al₂O₃ 몰비를 2.5로 고정하고 Na₂CO₃/CFA 비를 0.6, 0.9, 1.2, 1.5, 및 1.8로 조절한 조건에서 합성하였다.

Table 1. Characterization of the coal fly ashes

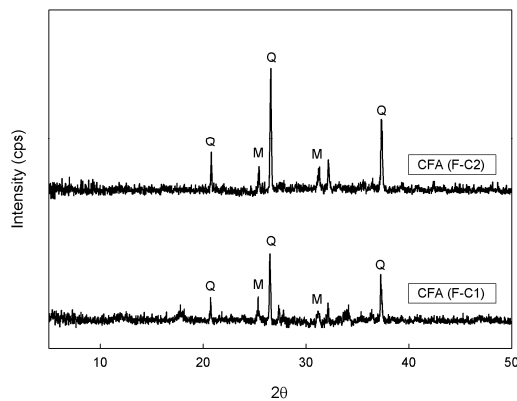
Composition (wt%)	Coal fly ash	
	F-C1	F-C2
SiO ₂	44.49	51.06
Al ₂ O ₃	15.08	17.37
Na ₂ O	0.70	0.75
CaO	20.86	14.15
SO ₃	6.64	4.69
Fe ₂ O ₃	6.78	6.84
MgO	0.18	1.63
TiO ₂	0.58	0.65
etc.	4.69	2.86
total	100.00	100.00
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ mole ratio	5.01	4.99



(a) F-C1



(b) F-C2

Fig. 2. SEM images of CFA of (a) F-C1 and (b) F-C2.**Fig. 3.** XRD patterns of CFA of F-C1 and F-C2 (Q = quartz; M = mullite).

Na₂CO₃/CFA 비가 0.6에서는 Z-C1과 Z-C2에서 모두 Z-WK와 유사한 위치의 XRD 피크가 나타나지 않았지만, Na₂CO₃/CFA 비가 0.9, 1.2, 1.5, 및 1.8인 조건에서 Z-C1과 Z-C2의 XRD 피크는 상용제품인 Z-WK의 XRD 피크와 거의 동일한 위치인 7.18, 10.17, 12.46, 16.11, 20.41, 21.67, 23.99, 26.11, 27.11, 29.94, 30.83, 32.54 및 34.18의 2θ에서 Na-A 제올라이트 (Na₁₂Al₁₂Si₁₂O₄₈·27.4H₂O)의 XRD 피크를 확인할 수 있었다(Treacy and Higgins, 2001). 하지만, Fig. 4와 Fig. 5의 결과를 비교해 보면, 동일한 Na₂CO₃/CFA 비에서 Z-C2가 Z-C1에 비해 Na-A형 제올라이트(A peak)에 해당하는 XRD 피크가 높게 나타났다. Inada et al.

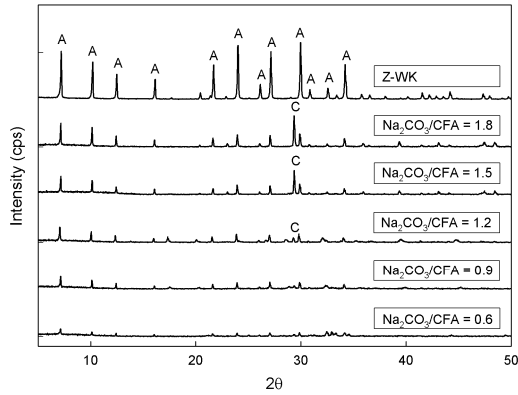


Fig. 4. XRD patterns of Z-C1 and Z-WK. A and C represent Na-A zeolite and CaCO₃, respectively.

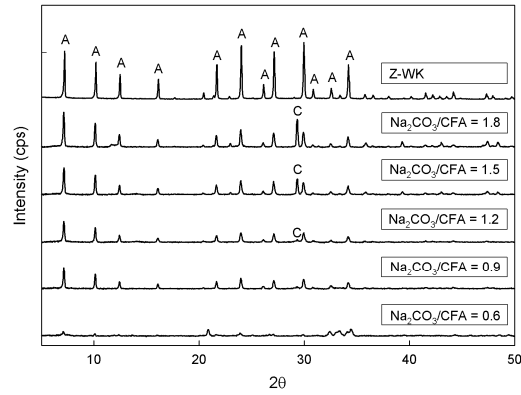


Fig. 5. XRD patterns of Z-C2 and Z-WK. A and C represent Na-A zeolite and CaCO₃, respectively.

(2005)의 제시한 동일 NaOH 농도의 수열합성조건에서 Si/Al 몰비가 0.9와 1.3인 석탄비산재를 이용하여 제올라이트를 합성할 경우 Si/Al 몰비가 0.9 보다는 1.3인 석탄비산재에서 Si와 Al 이온이 용출량이 높게 나타난 결과와 비교하면, Table 1에서 F-C1과 F-C2가 SiO₂/Al₂O₃ 비가 거의 유사한 조건에서 SiO₂와 Al₂O₃ 함량이 높은 F-C2에서 제올라이트의 원료물질이 되는 Si와 Al 이온이 더 많이 용출된 것으로 사료되었다. 따라서, 용융/수열법에 의해 합성된 Z-C2가 Z-C1에 비해 Na-A형 제올라이트와 동일한 위치에서 상대적으로 높은 XRD 피크를 나타내었다. 또한, Z-C1과 Z-C2는 Na₂CO₃/CFA 비가 0.6 - 1.8가 증가할수록 Na-A형 제올라이트(A peak)의 XRD 피크가 비례적으로 증가하는 경향을 보였다. 하지만, F-C1과 F-C2로부터 제올라이트를 합성할 경우 Na₂CO₃/CFA 비가 1.5 - 1.8의 조건에서 두 시료에 포함된 CaO와 Na₂CO₃에 의해 Z-C1과 Z-C2의 XRD 피크에서 불순물에 해당하는 CaCO₃ (C peak) 피크가 생성된다는 것을 확인할 수 있었다. 본 결과와 유사하게 Murayama et al.(2002)는 NaOH, KOH 및 Na₂CO₃를 사용한 수열합성에서 zeolite P과 hydroysodalite를 합성시 Na₂CO₃를 알카리 물질로 사용하면 CaCO₃가 생성된다는 XRD 결과와 일치한다.

Fig. 4와 Fig. 5에서 Na-A 제올라이트가 합성되었다는 것을 확인하였으며, 이 결과를 정량적으로 나타내기 위하여 Machado and Miotto(2005)이 제시한 표준물질과 결정화 물질의 peak 크기 비율로서 표현되는 식 (1)을

이용하여 결정화도를 비교하였다.

$$Crystallinity (\%) = \frac{\sum \int intensity\ of\ XRD\ peak\ of\ product}{\sum \int intensity\ of\ XRD\ peak\ of\ standard} \times 100 \quad (1)$$

Z-C1과 Z-C2의 결정화도는 식 (1)에 의해 Fig. 4와 Fig. 5의 XRD 피크에서 Na-A 제올라이트에 해당하는 위치의 피크 값을 적분한 후 합산한 값에 동일한 방법으로 계산한 Z-WK의 피크 합산 값을 나누어 제올라이트의 결정화도를 산정하였다. Fig. 6은 Fig. 4와 Fig. 5의

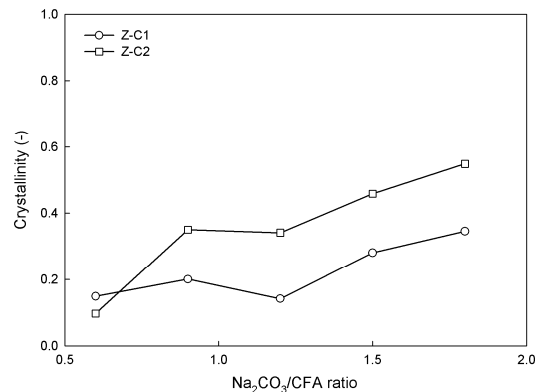


Fig. 6. Effect of Na₂CO₃/CFA molar ratio on the crystallinity of zeolitic materials.

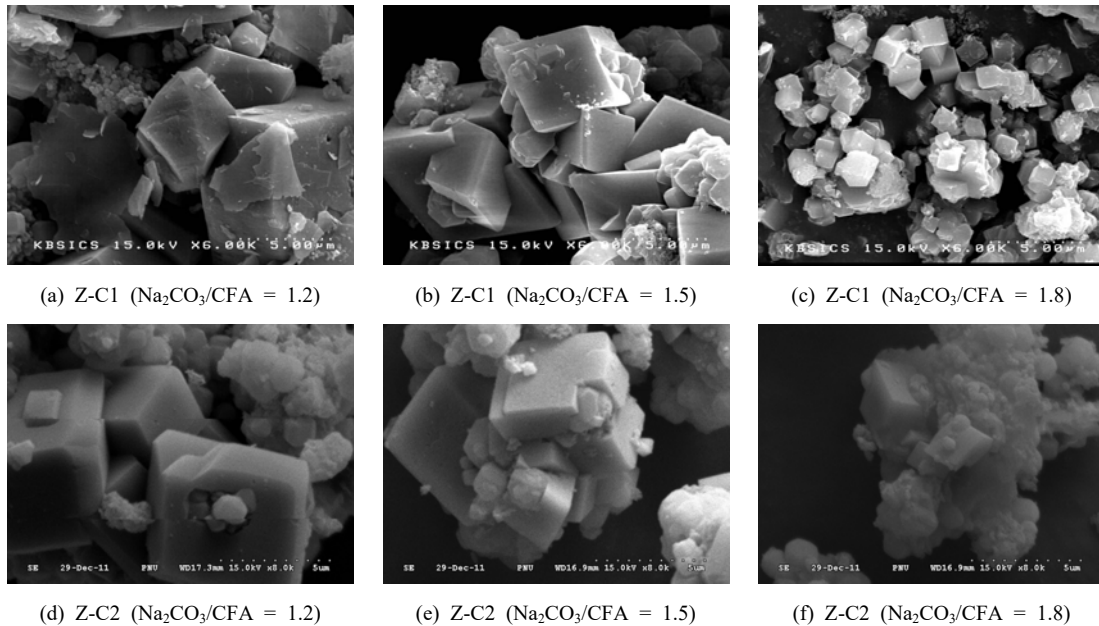


Fig. 7. SEM images of zeolitic materials(Z-C1 and Z-C2).

XRD 피크를 이용하여 Z-WK를 기준으로 한 Z-C1과 Z-C2의 결정화도를 나타낸 것이다. $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CFA}$ 비가 0.6-1.8에서 Z-C1과 Z-C2의 결정화도는 각각 14.9-34.6%와 9.7-54.8%로 점차 증가하는 경향을 보였다. 알칼리(Na_2CO_3) 함량이 증가하면 용액 중으로 추출되는 Si와 Al 농도가 높아져 Z-C1과 Z-C2의 XRD 피크가 증가하는 것으로 판단되며, 이에 따라 결정화도도 증가하는 경향을 보인다. Wang et al.(2008)와 Murayama et al.(2001)의 수열합성법에 의한 제올라이트에 있어 NaOH, KOH 및 Na_2CO_3 의 알칼리 농도에 따라 합성된 제올라이트(Na-A zeolite, zeolite P 및 hydroxysodalite)의 피크가 높아진다는 결과와 일치하는 결과를 보인다.

Fig. 7는 Z-C1과 Z-C2의 SEM 이미지를 비교하여 나타낸 것이다. Fig. 7의 (a)-(c)과 Fig. 7의 (d)-(f)에서 보듯이 Z-C1과 Z-C2는 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CFA}$ 비가 1.2-1.8로 동일한 조건에서 XRD 피크에서 확인된 비와 같이 전형적인 Na-A형 제올라이트의 결정구조인 정육면체 입자들을 관찰할 수 있었다. Lee et al.(2014)가 제시한 용융/수열 합성법($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CFA} = 1.8$)에 의해 비산재로부터 합성된 제올라이트와 유사한 정육면체의 결정구조가 관찰되었으며, Fig. 7에서 Z-C1과 Z-C2의 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CFA}$

비가 1.2에서 1.8까지 알칼리 함량이 증가함에 따라 제올라이트 결정이 크기가 점차 줄어드는 경향을 보였다. Tanaka et al.(2002)의 연구에서 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 함량비가 감소함에 따라 제올라이트 입자크기가 약 3.2 - 2.2 μm 로 감소하다는 결과와 비교해 보면, 본 연구의 결과에서 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CFA}$ 비가 1.2에서 1.8로 증가함에 따라 용액 중으로 용출되는 SiO_2 와 Al_2O_3 의 함량이 차이가 나기 때문에 합성 제올라이트의 입자크기가 변화된 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구는 H 화력발전소에서 발생하는 석탄비산재로부터 용융/수열합성법을 이용하여 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CFA}$ 비를 0.6-1.8에서 제올라이트화 물질을 합성하였으며, 이 제올라이트화 물질은 X선 회절분석(XRD) 및 주사전자현미경(SEM) 분석을 통해 Na-A 제올라이트의 결정구조 및 결정화 특성을 가진다는 것을 확인하였다.

F-C1과 F-C2로부터 제올라이트를 합성할 경우, $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CFA}$ 비가 0.9-1.8인 조건에서 합성된 Z-C1과 Z-C2의 XRD 피크는 상용제품인 Z-WK의 XRD 피크와

거의 동일한 위치인 7.18-34.18 범위의 2θ에서 Na-A형 제올라이트(Na₁₂Al₁₂Si₁₂O₄₈·27.4H₂O)의 XRD 피크를 확인할 수 있었다. 하지만, Na₂CO₃/CFA 비가 1.5 - 1.8의 조건에서 두 시료에 포함된 CaO와 Na₂CO₃에 의해 Z-C1과 Z-C2의 XRD 피크에서 불순물에 해당하는 CaCO₃ (C peak) 피크가 생성되었다. Na₂CO₃/CFA 비가 0.6-1.8에서 Z-C1과 Z-C2의 결정화도가 점차 증가하는 경향을 보였다. Z-C1과 Z-C2는 Na₂CO₃/CFA 비가 1.2-1.8로 동일한 조건에서 XRD 피크에서 확인된 바와 같이 전형적인 Na-A형 제올라이트의 결정구조인 정육면체 입자들을 관찰할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 2017년도 부산가톨릭대학교 교내학술연구비 및 2017년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(2017R1D1A1B03030350) 지원에 의해 수행된 과제이며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Carlos, A. R., Williams, C. D., Clive, L. R., 2009, A Comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites, *Fuel*, 88, 1403-1416.
- El-Naggar, M. R., El-Kamash, A. M., El-Dessouky, M. I., Ghonaim, A. K., 2008, Two-step method for preparation of NaA-X zeolite blend from fly ash for removal of cesium ions, *J. Hazard. Mater.*, 154, 963-972.
- Franus, W., Wdowin, M., Franus, M., 2014, Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash, *Environ. Monit. Assess.*, 186, 1-9.
- Inada, M., Eguchi, Y., Enomoto, N., Hojo, J., 2005, Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica - alumina composition, *Fuel*, 84, 299-304.
- Kazemian, H., Naghdali, Z., Ghaffari Kashani, T., Farhadi, F., 2010, Conversion of high silicon fly ash to Na-P1 zeolite: alkaline fusion followed by hydrothermal crystallization, *Adv. Powder Technol.*, 21, 279-283.
- Lee, C. H., Park, J. M., Lee, M. G., 2014, Adsorption characteristics of Sr(II) and Cs(I) ions by zeolite synthesized from coal fly ash, *J. Environ. Sci. Int.*, 23, 1987-1998.
- Lee, C. H., Park, J. W., 2011, Synthesis of zeolite using discharged fly ash in an industrial complex in Ulsan, *KSEE*, 33, 301-316.
- Li, L., Wang, S., Zhu, Z., 2006, Geopolymeric adsorbents from fly ash for dye removal from aqueous solution, *J. Col. Int. Sci.*, 300, 52-59.
- Machado, N. R. C. F., Miotto, D. M. M., 2005, Synthesis of Na-A and -X zeolites from oil shale ash, *Fuel*, 84, 2289-2294.
- Maeng, J. H., Kim, T. Y., Cho, H. N., Kim, E. Y., 2015, Minimizing Environmental Impact of Ash Treatment in Thermal Power Plants (II), Korea Environment Institute, Project report, 1-18.
- Murayama, N., Yamamoto, H., Shibata, J., 2002, Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction, *Int. J. Miner. Process*, 64, 1-17.
- Tanaka, H., Sakai, Y., Hino, R., 2002, Formation of Na-A and -X zeolites from waste solutions in conversion of coal fly ash to zeolites, *Mater. Res. Bull.*, 37, 1873-1884.
- Treacy, M. M. J., Higgins, J. B., 2001, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, Amsterdam.
- Walek, T. T., Saito, F., Zhang, Q., 2008, The effect of low solid/liquid ratio on hydrothermal synthesis of zeolites from fly ash, *Fuel*, 87, 3194-3199.
- Wang, C. F., Li, J. S., Wang, L. J., Sun, X. Y., 2008, Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method, *J. Hazard. Mater.*, 155, 58-64.
- Ye, Y., Zeng, X., Qian, W., Wang, M., 2008, Synthesis of pure zeolites from supersaturated silicon and aluminum alkali extracts from fused coal fly ash, *Fuel*, 87, 1880-1886.
- Zyrkowski, M., Neto, R. C., Santos, L. F., Witkowski, K., 2016, Characterization of fly-ash cenospheres from coal-fired power plant unit, *Fuel*, 174, 49-53.

• 이창한, 부산가톨릭대학교 환경행정학과 교수
chlee@cup.ac.kr