

석탄 폐석을 이용한 합성제올라이트 제조 및 흡착성능 분석에 대한 연구

정유식^{1,*}, 이경우¹, 박지윤², 이영우²

¹(주)지엔티엔에스

25440 강원도 강릉시 과학단지로 106-31

²충남대학교 에너지과학기술대학원

34134 대전광역시 유성구 대학로 99

(2017년 12월 6일 접수; 2018년 1월 18일 수정본 접수; 2018년 1월 18일 채택)

Manufacture of Synthesis Zeolite using Coal Waste and Study of Analysis for Adsorption Performance

You Shick Jung^{1,*}, Kyung Woo Lee¹, Ji Yun Park², and Young Woo Rhee²

¹GNTNS Co., Ltd.

106-31 Gwahakdanji-ro, Gangneung-si, Gangwon-do 25440, Korea

²Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University

99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

(Received for review December 6, 2017; Revision received January 18, 2018; Accepted January 18, 2018)

요 약

석탄은 오랜 전부터 사용해온 유용한 산업 자원이다. 그러나 채굴과정에서 많은 폐기물인 석탄 폐석이 발생된다. 석탄 폐석은 주변 환경오염의 주범이며, 그 양 또한 수억 톤이 적치된 상태이다. 이러한 석탄 폐석에 포함된 성분 중 상당량이 SiO₂와 Al₂O₃ 성분이고 이것은 여러 산업에서 유용하게 사용되는 제올라이트의 주원료이기도 하다. 본 연구는 석탄 폐석을 이용하여 제올라이트를 합성하고, 상용 제올라이트와의 물성 및 흡착 성능을 비교한 것이다. 합성제올라이트는 상용 제올라이트와 유사한 물성을 보여주고 있으며, 대기 환경오염 유발가스(CO₂, Toluene, SO₂, 등)에 대한 흡착성능 또한 우수하였다.

주제어 : 제올라이트, 석탄 폐석, 흡착 성능, 광미, 폐기물 합성제올라이트

Abstract : The coal is a useful industrial resource for a long time. However, coal waste is generated by the mining process. Coal wastes are the main cause of pollution in the surrounding environment, and the amount of coal waste is set at hundreds of millions of tons. Significant amounts of these components in the coal waste are SiO₂ and Al₂O₃, which is also the main source of zeolites useful in various industries. This study is that the synthesis-zeolite was prepared from coal waste and properties and adsorption performance of synthesis-zeolite were compared with commercial zeolite. The synthesis-zeolite is showed similar properties to the commercial zeolite and also showed excellent adsorption performance against atmospheric pollution induced gases (CO₂, Toluene, SO₂, etc).

Keywords : Zeolite, Coal waste, Adsorption performance, Gangue, Synthesis zeolite from waste

1. 서 론

석탄은 화력발전소 및 가정용 연료, 제철소 용광로 등 오래 전부터 각종 산업에 이용되고 있는 유용한 자원이다. 상기 석탄은 채굴을 한 다음, 선탄과정을 거친 후 산업에 이용되는

석탄 외 나머지 폐기물을 광미라 부르며, 그중에서 석탄성분이 거의 없어서 폐기되는 암석을 석탄 폐석(맥석)이라고 부르며, 탄광 이외에 기타 광물광산에서 폐기되는 암석을 포함한다. 우리나라 무연탄 탄광의 경우 폐기되는 석탄 폐석은 선탄 과정에서 선별된 석탄 량과 거의 비슷한 양으로 생성된다. 이

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jys5027@gntns.com; Tel: +82-31-548-2340; Fax: +82-31-202-9469

doi: 10.7464/ksct.2018.24.1.021 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

리한 석탄 폐석은 처리가 곤란한 탄광의 부산물로 단순 폐기물로 처리되는 실정이다. 그러나 환경오염 규제에 의해 채광 과정에서 발생된 석탄 폐석은 폐기처리가 어려워 탄광에 그대로 방치한 상태이며 그 양 또한 수억 톤에 달한다[1].

경석의 성분을 보면 약간의 차이가 발생되기는 하지만 대략적으로 탄소를 제외하고 SiO₂가 50~60%, Al₂O₃가 25~35%, Fe₂O₃가 2~10%, 기타 TiO₂, CaO, MgO 등으로 구성된다. 이와 같은 성분에서 SiO₂와 Al₂O₃는 제올라이트 합성에 필요한 유용한 원료임으로, 탄광 폐기물 특히 폐기되는 석탄 폐석을 제올라이트로 재활용할 수 있다[2-8].

제올라이트는 흡착제 원료 및 정밀화학용 촉매, 세제 빌더, 탈취제 등 여러 산업분야에서 활용되는 유용한 자원 중 하나이다[2-12]. 국내에서는 제올라이트를 대부분 해외에서 수입하는 실정이며, 국내의 원료로 생산하는 제올라이트는 거의 존재하지 않는 실정이다. 특수목적으로 일부 소량 생산하지만 흡착제 원료 및 세제 빌더 등 대용량, 소모성으로 사용되는 대량생산 제품은 중국 등지에서 수입을 한다. 그 이유는 국내에서 제올라이트 원료는 거의 없기 때문에 해외에서 전량 수입을 해야 한다. 석탄 폐석과 같이 제올라이트 성분으로 합성이 가능한 폐기물을 이용한다면 제올라이트 생산을 국내에서 대량으로 할 수 있을 것이라고 판단이 되며, 이에 대한 연구가 필요하다.

국내에서 발생하는 폐기물을 이용하여 합성제올라이트 생산방법에 대한 연구는 대부분 화력발전소에서 발생하는 비산재를 이용한 제올라이트 제조방법에 관한 것이다[6,8,10-13]. 또한, 기존 비산재를 이용한 제올라이트 제조방법에서 비산재는 탈황공정에서 투입되는 석회석의 영향으로 CaO 함량이 20 wt% 이상으로 비교적 높으며, CaO 영향으로 제올라이트 합성 및 순도, 수취량, 결정도 등이 낮아져서 원하는 성상의 제올라이트를 제조하기 어려운 단점이 있다.

본 연구는 강원도 태백지역에서 발생하는 석탄 폐석을 이용하여 우수한 물성 및 흡착 성능을 가진 합성제올라이트를 제조하는 것이다. 기존의 상용 제올라이트와의 물리화학적 물성 특성을 비교하였으며, 환경오염 유발가스에 대한 흡착 성능에 대한 측정 평가도 진행하였다.

2. 실험방법

2.1. 석탄 폐석을 이용한 합성제올라이트의 제조

석탄 폐석은 강원도 태백시에 위치한 장성광업소에서 채취한 것으로 그 형상, 성분은 Figure 1, Table 1과 같다. Figure 1과 같은 석탄 폐석은 30 mesh (0.6 mm) 사이즈 이하로 분쇄한 후 Na₂CO₃와 무게비로 1:1.2로 혼합한 다음 850 °C에서 2시간 동안 용융하였다. 용융된 석탄 폐석은 30 mesh 이하로 재 분쇄한 후 비이커형 batch 합성반응기에 투입한 후 SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 2.0이 되도록 NaAlO₂를 추가 투입하고 합성제올라이트 시드(zeolite A type)를 용융된 석탄 폐석의 1% 내외로 투입하였다. 그리고 증류수를 용융된 석탄 폐석의 무게의 2배로 투입한 후 교반하면서 상온에서 2시간 동안 숙성



Figure 1. An image of the coal waste.

Table 1. Characterization of the coal waste by XRF

Component	wt%
SiO ₂	55.71
Al ₂ O ₃	34.13
Fe ₂ O ₃	2.81
TiO ₂	1.53
CaO	0.13
MgO	0.48
Na ₂ O	0.15
etc	5.06
Total	100.00
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ mole ratio	2.77

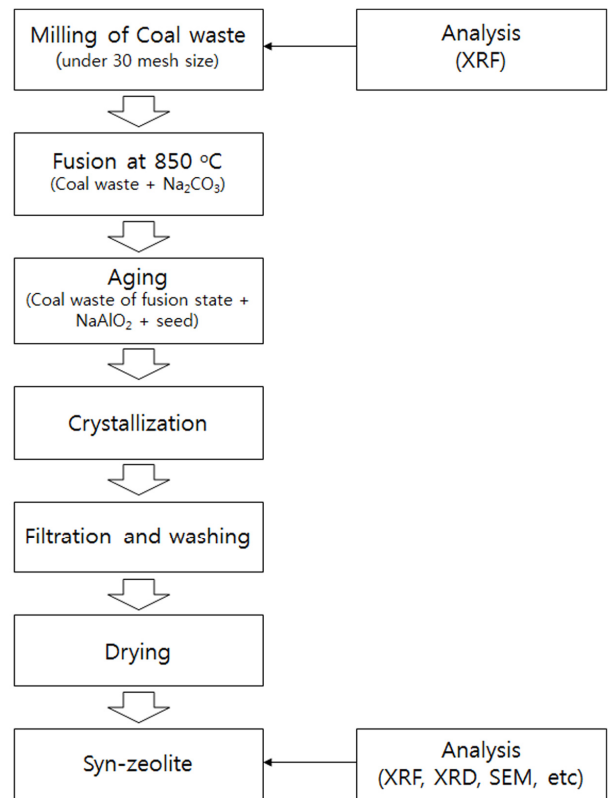


Figure 2. Manufacturing process of syn-zeolite using coal waste.

을 한 다음, 결정화 반응으로 90 °C로 승온한 후 3시간 동안 유지시켰다. 그리고 결정화 반응이 완료된 후 석탄 폐석은 합성제올라이트 슬러리로 변환이 되고 이 슬러리를 여과/수세 과정을 거친 후, 100 °C 오븐에서 12시간 동안 건조하면 최종 합성제올라이트(zeolite A type)가 제조된다. 합성제올라이트의 자세한 제조순서는 Figure 2에 나타내었다.

2.2. 제올라이트의 물성 분석

본 연구에서 석탄 폐석 및 제조된 합성제올라이트의 물리화학적 특성을 살펴보기 위하여, X선 형광분석(XRF), X선 회절분석(XRD), 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진 분석, 질소 등은 흡탈착 측정(N₂ adsorption-desorption isotherms)을 진행하였다.

석탄 폐석 및 합성제올라이트의 구성 성분을 측정하기 위해서, XRF 측정 장비(S8 Tiger, BRUKER)를 이용하였다. 합성제올라이트의 결정 구조를 살펴보기 위해서, XRD 측정 장비(D8 ADVANCE, Bruker Corporation)를 이용하였다. 합성제올라이트의 입자를 자세히 관찰하기 위해서 주사전자현미경(FE-SEM, JSM6700F, JEOL)을 이용하였다. 질소 등은 흡탈착 측정은 제올라이트의 물리적 성질을 알아보기 위해서 실시하였다(BELsorp, BEL Japan). 이를 통해서 제올라이트의 비표면적 및 기공부피, 기공사이즈를 측정하였다. 제올라이트의 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방법을 이용하였다.

2.3. 흡착성능 실험

합성제올라이트의 이산화탄소 흡착능력을 확인하기 위해서, CO₂ 흡착 등은 측정(CO₂ adsorption isotherms)을 진행하였다 (BELsorp, BEL Japan). 이 실험은 질소 등은 흡탈착 측정(BET 측정) 실험과 유사한 방식으로 진공상태에서부터 상압까지 압력변화에 따른 CO₂ 흡착량을 일정한 온도(298K)에서 측정하였다. CO₂의 흡착량은 시료에 흡착된 CO₂ 양을 측정하는 다음 무게로 환산하여 시료 양에 따른 CO₂의 증량비로 나타냈었다.

또한 환경오염 유발 가스인 톨루엔, 이산화황, 황화수소, 메틸메르캅탄에 대한 흡착성능 실험을 진행하였다. 테들라백 (10 L)에 샘플(20 g)을 넣고 일정농도(50 ppm)의 가스를 주입한 후, 일정시간(1시간) 뒤에 가스농도분석을 진행하여 측정하였다. 측정온도는 298 K이며, 습도는 상대습도 40~45%이다. 흡착율은 흡착전후 농도차이를 측정한 값을 백분율로 나타내었다. 이산화황의 경우 MK6000을 이용하여 농도를 측정하였으며, 나머지 톨루엔, 황화수소, 메틸메르캅탄은 가스검지관(GV-100S, 가스텍)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 석탄 폐석을 이용하여 제조한 합성제올라이트의 특성 분석

Figure 3은 상용 제올라이트 4A type(코스모촉매 주식회사

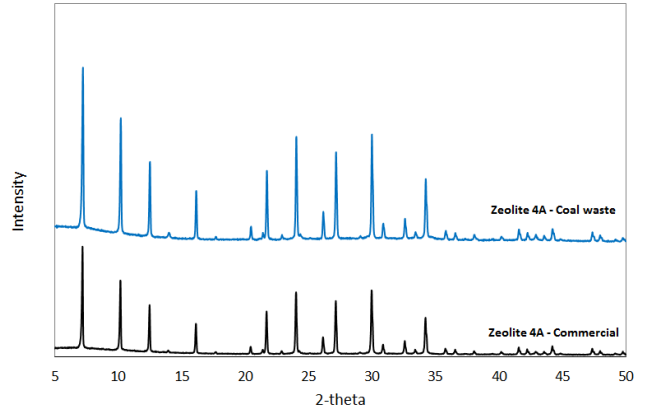


Figure 3. XRD patterns of zeolites (commercial zeolite 4A type and syn-zeolite 4A type using coal waste).

Table 2. Chemical composition of zeolites by XRF

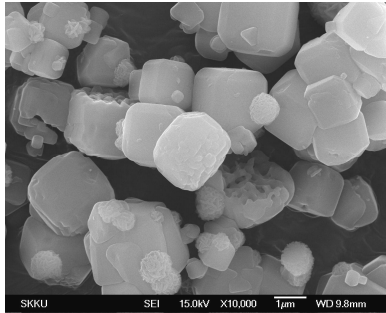
Component	Zeolite 4A type - commercial (wt%)	Syn-zeolite 4A type - coal waste (wt%)
SiO ₂	44.76	44.15
Al ₂ O ₃	39.99	37.87
Na ₂ O	14.86	12.39
TiO ₂	0.02	1.62
CaO	0.02	0.21
MgO	0.26	0.46
Fe ₂ O ₃	0.04	1.77
etc	0.05	1.53
Total	100.00	100.00
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ mole ratio	1.90	2.00

제품)과 석탄 폐석을 이용하여 제조한 합성제올라이트 4A type의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 그 결과, 석탄 폐석으로 제조한 합성제올라이트는 상용 제올라이트와 구조가 거의 일치함을 알 수 있다. 이것은 용융된 석탄 폐석이 합성 반응기에서 결정화 과정을 거치면서 상용 제올라이트 4A type과 거의 동일한 구조로 변화된 것을 알 수 있다[13-15].

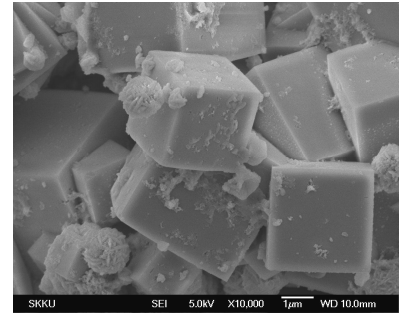
Table 2는 제올라이트의 성분을 XRF로 분석한 것을 나타낸 것이다. 상용 제올라이트와 합성제올라이트 모두 주성분이 SiO₂, Al₂O₃, Na₂O으로 나타나며, 상용 제올라이트는 99% 이상의 순도를 나타내며, 합성제올라이트는 94% 이상의 순도를 나타낸다. 또한 합성제올라이트는 Fe₂O₃, TiO₂ 등 초기 석탄 폐석에서 포함된 불순물이 소량 남아있는 것을 알 수 있다. 상용 제올라이트와 합성제올라이트의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비는 각각 1.9와 2.0으로 거의 유사함을 알 수 있다. Figure 4는 석탄 폐석을 이용하여 제조한 합성제올라이트 4A type의 파우더 상태의 사진을 나타낸 것이다. 상용 제올라이트 4A type과 유사한 파우더상태이지만 색깔은 다소 어둡고 약간의 노란색깔의 빛깔을 띠게 되는데, 이것은 석탄 폐석에서 존재하는 소량의 Fe₂O₃와 같은 불순물의 영향이라고 판단된다.



Figure 4. An image of syn-zeolite 4A type using coal waste.



(a) Zeolite 4A type - commercial



(b) Syn-zeolite 4A type - coal waste

Figure 5. SEM images of zeolite 4A type.

Table 3. N₂ adsorption-desorption isotherm of syn-zeolite 4A type using the coal waste

	Zeolite 4A type (commercial)	Syn-zeolite 4A type (coal waste)
BET surface area (m ² g ⁻¹)	5.90	28.67
Pore size (nm)	29.91	7.62
Pore volume (cm ³ g ⁻¹)	0.04	0.06

Figure 5는 상용 제올라이트 4A type과 석탄 폐석을 이용하여 제조한 합성제올라이트 4A type의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 일반적인 제올라이트 4A type은 정육면체 모양을 하고 있으며, Figure 5에서 나타난 것과 일치한다. 특히 석탄 폐석을 이용하여 제조한 합성제올라이트는 상용 제올라이트와 거의 유사한 구조를 보여주고 있으며 보다 정확한 정육면체 형태를 띠는 것이 특징이다[6,16].

Table 3은 제올라이트의 질소 흡탈착 측정 결과를 나타낸 것이다. 비표면적(BET surface area)은 합성제올라이트가 상용 제올라이트 보다 넓은 것을 알 수 있으며, 기공크기는 상용 제올라이트가 합성제올라이트 보다 큰 것을 알 수 있다. 이것은 Figure 5의 SEM 사진과 같이, 입자간의 간격이 합성제올라이트가 상용제올라이트 보다 적기 때문에 보다 기공크기가 작은 것이라 판단되며, 이로 인해 마이크로 기공이 발달되어 합성제올라이트가 상용제올라이트 보다 비표면적이 넓어진다고 판단된다. 그리고 전체 기공 부피는 합성제올라이트가 상용 제올라이트 보다 약간 큰 것을 알 수 있으나 큰 차이는 나지 않는다.

3.2. 석탄 폐석을 이용하여 제조한 합성제올라이트의 흡착 성능

Figure 6은 상용 제올라이트 4A type과 석탄 폐석을 이용하여 제조한 합성제올라이트 4A type의 CO₂ 흡착 성능을 나타낸 것이다. CO₂에 대한 흡착성능은 상용 제올라이트가 약 15wt% 수준으로 나타나며 이것은 UOP에서 제조한 분자체용

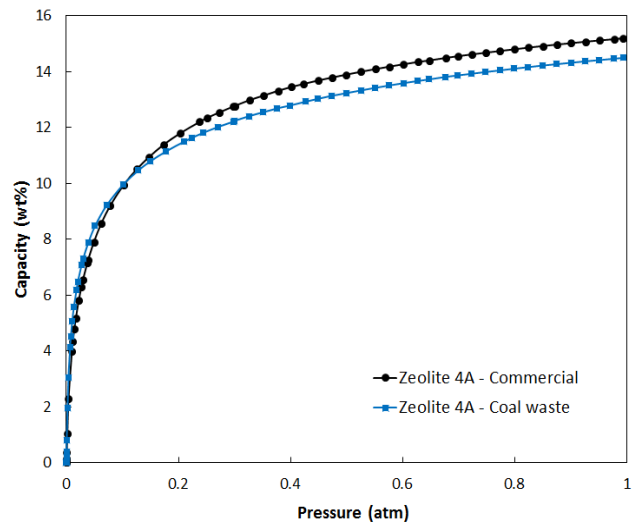


Figure 6. CO₂ adsorption of zeolites (commercial zeolite 4A type and syn-zeolite 4A type using coal waste).

제올라이트 4A type과 유사한 능력을 보여준다[17]. 합성제올라이트는 상용 제올라이트보다 CO₂ 흡착량은 다소 적지만 거의 95% 수준이다. 이것은 상용 제올라이트와 합성제올라이트와의 순도와 불순물 함량 차이라고 판단이 된다.

Figure 7은 VOCs 및 악취 유발가스에 대한 흡착성능을 나타낸 것이다. Figure 7(a)는 대표적인 VOCs 성분인 톨루엔에 대한 흡착성능을 나타낸 것이며, Figure 7(b), (c), (d)는 황계열의 악취 유발가스에 대한 흡착성능을 나타낸 것이다. Figure 7(a)와 같이 합성제올라이트는 상용 제올라이트 보다 톨루엔에 대한 흡착성능은 우수하다. 상용 제올라이트는 톨루엔에 대한 흡착 효율이 4% 정도로 흡착 성능이 거의 없다. 그러나 석탄 폐석으로 제조한 합성제올라이트의 톨루엔에 대한 흡착 효율은 30%로 상용 제올라이트 보다 비교적 우수한 흡착 성능을 보인다. Figure 7(b), (c)에서 악취 및 환경오염 유발가스인 이산화황과 황화수소에 대한 흡착 성능을 비교하였을 때, 상용 제올라이트와 합성제올라이트 모두 흡착 효율이 98%이며, 우수한 흡착 성능을 보인다. Figure 7(d)에서는 대표적인 악취유발 가스인 메틸메르캅탄에 대한 흡착 성능을 비교하였

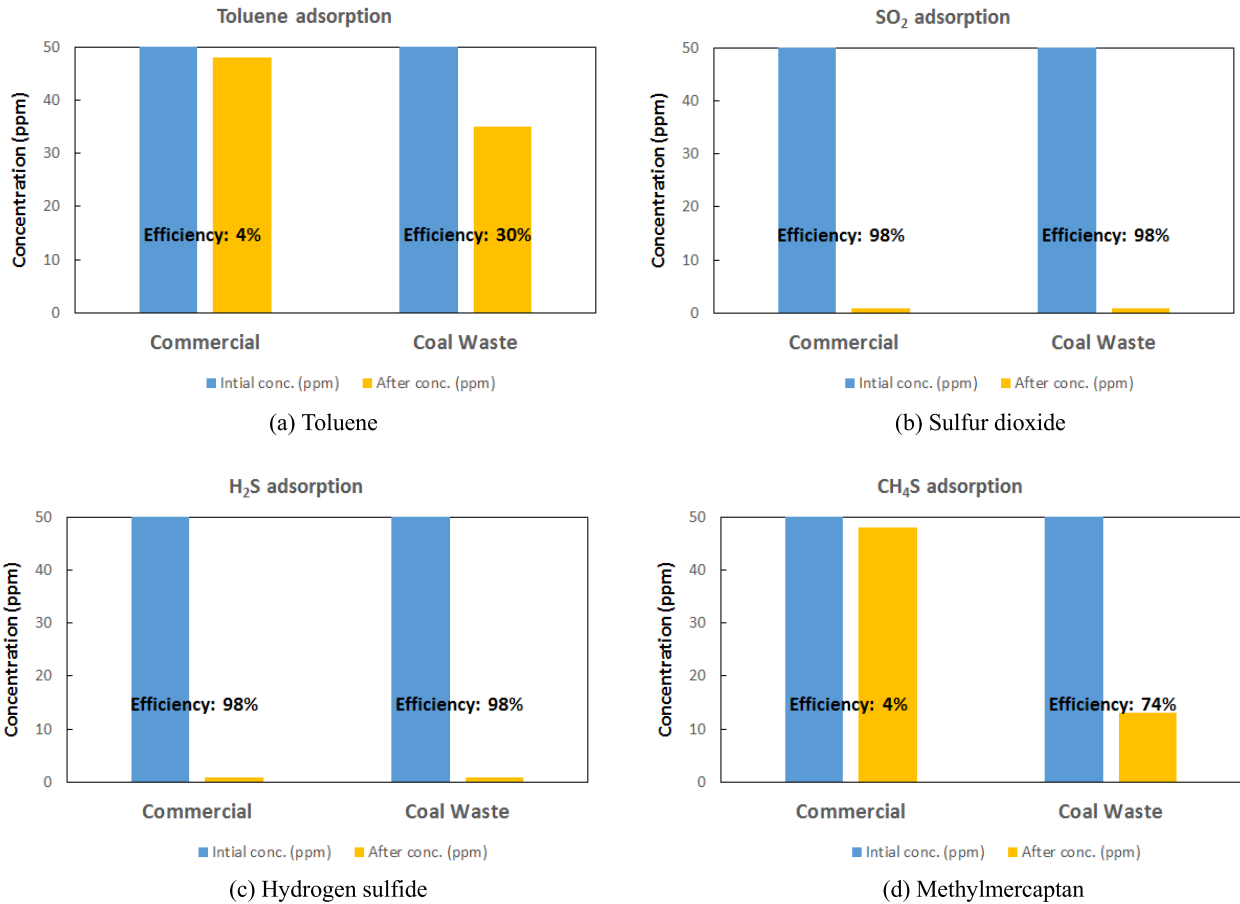


Figure 7. Performances of adsorption for VOCs and stinking gases (commercial zeolite 4A type and syn-zeolite 4A type using coal waste).

는데, 합성제올라이트가 상용 제올라이트에 비해 매우 우수한 흡착 성능을 보인다. 상용 제올라이트의 경우 흡착 효율이 4% 정도이지만, 합성제올라이트의 흡착 효율은 74% 정도로 상용 제올라이트에 비해 18배 이상 우수한 성능 보인다. 전반적으로 여러 가지 성분의 가스를 흡착하는 성능에서 상용 제올라이트 4A type 보다 석탄 폐석으로 제조한 합성제올라이트 4A type이 우수한 성능을 보인다. 이것은 합성제올라이트에 포함된 불순물 영향이라고 판단이 된다.

석탄 폐석으로 제조한 합성제올라이트의 경우, 불순물로 포함된 CaO는 탈황제 성분으로 많이 사용되고 있으며 합성제올라이트는 상용 제올라이트에 비해 약 10 이상 높게 함유되어 있다. 또한 Fe₂O₃ 성분도 황계열을 제거하는 성분으로 많이 사용되고 있으며, 인위적으로 제올라이트에 첨가하여 사용하는 경우가 있다[18]. 그래서 석탄 폐석으로 제조한 합성제올라이트는 흡착 성능을 향상시키는 불순물은 소량 포함되어 있어서 여러 가지 유해가스에 대한 흡착 성능이 우수하다고 판단이 된다.

4. 결론

본 연구는 강원도 태백시 지역에서 발생하는 석탄 폐석을 이용하여 산업에 유용하게 사용되고 있는 합성제올라이트를

제조하고, 물성 및 흡착 성능에 대하여 상용 제올라이트와 비교한 것이다.

석탄 폐석은 제올라이트 합성에 필요한 SiO₂, Al₂O₃ 성분이 충분히 적당한 비율로 존재하였으며, 이를 활용하여 합성제올라이트 4A type으로 제조하였다. X선 회절분석(XRD)에서 합성제올라이트는 상용제올라이트 4A type과 비교하여도 거의 유사한 구조와 강도를 보였으며, X선 형광분석(XRF)에서 94%의 높은 순도를 보였다. 또한 주사전자현미경(SEM)을 통해 합성제올라이트 입자를 관찰한 결과, 상용제올라이트와 일반적인 제올라이트 4A type과 유사한 정육면체모양이 나타났다. 비표면적은 합성제올라이트가 상용제올라이트보다 우수하게 나타났으며 전체적으로 상용제올라이트와 거의 유사한 물성을 나타냈다.

석탄 폐석으로 제조한 합성제올라이트 4A type에 대한 흡착 성능을 상용제올라이트 4A type과 비교하였다. 그 결과 CO₂ 흡착 등온선 분석에서 합성제올라이트는 상용제올라이트의 CO₂ 흡착 성능에 95% 수준으로 나타났다. 그리고 악취 및 환경오염 유발가스에 대한 흡착성능을 측정된 결과에서는 합성제올라이트가 상용제올라이트에 비해 비교적 우수한 성능을 보였다. 이것은 석탄 폐석으로 합성제올라이트를 제조하여도 기존의 상용제올라이트와의 유사한 물성 및 흡착 성능을 보여준 것이다.

감사

본 연구는 2017년도 환경부의 재원으로 시흥녹색환경지원센터 연구개발사업의 지원을 받아 연구되었음.

References

1. <http://news.kmib.co.kr/article/view.asp?arcid=0923702824&code=11131413&cp> (accessed Nov. 2017).
2. Belviso, C., Cavalcante, F., Lettino, A., and Fiore, S., "A and X-type Zeolites Synthesised from Kaolinite at Low Temperature," *Appl. Clay Sci.*, **80-81**, 162-168 (2013).
3. Izidoro, J. C., Fungaro, D. A., Abbott, J. E., and Wang, S., "Synthesis of Zeolites X and A from Fly Ashes for Cadmium and Zinc Removal from Aqueous Solutions in Single and Binary Ion Systems," *Feul*, **103**, 827-834 (2013).
4. Machado, N. R. C. F., and Miotto, D. M. M., "Synthesis of Na-A and -X Zeolites from Oil Shale Ash," *Feul*, **84**, 2289-2294 (2005).
5. Musyoka, N. M., Petrik, L. F., Fatoba, O. O., and Hums, E., "Synthesis of Zeolites from Coal Fly Ash Using Mine Waters," *Miner. Eng.*, **53**, 9-15 (2013).
6. Purnomo, C. W., Salim, C., and Hinode, H., "Synthesis of pure Na-X and Na-A Zeolite from Bagasse Fly Ash," *Micro-porous Mesoporous Mater.*, **162**, 6-13 (2012).
7. Chen, D., Hu, X., Shi, L., Cui, Q., Wang, H., and Yao, H., "Synthesis and Characterization of Zeolite X from Lithium Slag," *Appl. Clay Sci.*, **59-60**, 148-151 (2012).
8. El-Naggar, M. R., El-Kamash, A. M., El-Dessouky, M. I., and Ghonaim, A. K., "Two-Step Method for Preparation of NaA-X Zeolite Blend from Fly Ash for Removal of Cesium Ions," *J. Hazard. Mater.*, **154**, 963-972 (2008).
9. Jha, V. K., Nagae, M., Matsuda, M., and Miyake, M., "Zeolite Formation from Coal Fly Ash and Heavy Metal Ion Removal Characteristics of Thus-Obtained Zeolite X in Multi-Metal Systems," *J. Environ. Manage.*, **90**, 2507-2514 (2009).
10. Izidoro, J. C., Fungaro, D. A., Santos, F. S., and Wang, S., "Characteristics of Brazilian Coal Fly Ashes and their Synthesized Zeolites," *Fuel Process. Technol.*, **97**, 38-44 (2012).
11. Terzano, R., Spagnuolo, M., Medici, L., Dorriné, W., Janssens, K., and Ruggiero, P., "Microscopic Single Particle Characterization of Zeolites Synthesized in a Soil Polluted by Copper or Cadmium and Treated with Coal Fly Ash," *Appl. Clay Sci.*, **35**, 128-138 (2007).
12. Yaping, Y., Xiaoqiang, Z., Weilan, Q., and Mingwen, W., "Synthesis of Pure Zeolites from Supersaturated Silicon and Aluminum Alkali Extracts from Fused Coal Fly Ash," *Feul*, **87**, 1880-1886 (2008).
13. Hollman, G. G., Steenbruggen, G., and Janssen-Jurkovicova, M., "A Two-Step Process for the Synthesis of Zeolites from Coal Fly Ash," *Feul*, **78**, 1225-1230 (1999).
14. Wang, C. F., Li, J. S., Wang, L. J., and Sun, X. Y., "Influence of NaOH Concentrations on Synthesis of Pure-Form Zeolite A from Fly Ash Using Two-Stage Method," *J. Hazard. Mater.*, **155**, 58-64 (2008).
15. Querol, X., Moreno, N., Umama, J. C., Alastuey, A., Hernandez, E., Lopez-Soler, A., and Plana, F., "Synthesis of Zeolites from Coal Fly Ash: An Overview," *Int. J. Coal Geol.*, **50**, 413-423 (2002).
16. Kugbe, J., Matsue, N., and Henmi, T., "Synthesis of Linde Type A Zeolite-Goethite Nanocomposite as an Adsorbent for Cationic and Anionic Pollutants," *J. Hazard. Mater.*, **164**, 929-935 (2009).
17. <http://www.petrotex.us/wp-content/uploads/2013/04/UOP-Manual.pdf> (accessed Nov. 2017).
18. Seo, J. H., Beak, C. S., Kown, W. T., Ahn, J. W., Cho, K. H., "Trends in Research and Technical Development of Sorbents for Hot Gas Desulfurization for H₂S Removal," *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, **25**(5), 14-27 (2016).