

Open System 수열반응을 통한 하수슬러지 소각 부산재의 Zeolite 합성가능성

이제승 · 엄석원 · 최한영*†

서울특별시보건환경연구원, *을지대학 보건환경과
(2007. 7. 24. 접수/2007. 8. 12. 채택)

Synthesis of Zeolite from Sewage Sludge Incinerator Fly Ash by Hydrothermal Reaction in Open System

Je Seung Lee · Seok Won Eom · Han Young Choi*†

Seoul Metropolitan Government Research Institute of Health and Environment

*Department of Human and Environmental Sciences, Eulji University, Sunnam 461-713, Korea

(Received July 24, 2007/Accepted August 12, 2007)

ABSTRACT

The sewage treatment sludge disposal has become a serious environmental problem because of restricted direct land-filling and oceandumping in spite of their large amounts discharged. So the recycling of sewage treatment sludge is very useful alternative for waste management. Here, we studied the feasibility of zeolite synthesis in open system from the sewage treatment sludge incinerator fly ash by means of hydrothermal synthesis. We considered the concentration of NaOH, reaction time, reaction temperature and reaction step as synthesis variables. The phase of zeolite products was identified by X-ray diffractometer(XRD) and ammonium ion exchange test was performed for the raw fly ash and two zeolite products(Z-3 and Z-5). In leaching test of the raw fly ash, hazard metal is detected very low level compared with regulatory leaching test standard. But in total recoverable test, the total contents of the fly ash were very high in terms of the standard for waste-derived fertilizer. Through hydrothermal reaction, small amount of zeolite P was synthesised in 1 N of NaOH solution and relatively large amount of hydroxysodalite was synthesised in 3 N and 5 N of NaOH solution with similar peak intensity. Addition of an aging step in the synthesis didn't increase the amount of zeolite phase. Maximum NH_4^+ -N exchange capacity is 1.49 mg NH_4^+ -N/g in Z-3 and 1.38 mg NH_4^+ -N/g in Z-5. Most of the ammonium ion is exchanged in 30 minutes and desorption did not occur until 5 hours.

Keywords : sewage treatment sludge, fly ash, zeolite, hydrothermal synthesis

I. 서 론

하수처리장 탈수 슬러지의 처리는 유기성 슬러지 직매립 금지(03. 7. 1)와 해양투기를 규제하는 런던협약 96의정서 발효(06. 3. 22)로 인해 어려움이 가중되고 있는 상황이다. 2005년도 기준 하수슬러지 발생량 7,052톤/일 중 해양투기 77%, 매립 1%, 소각 11%, 재활용 11%로 해양투기에 의한 처리가 압도적으로 많은 비중을 차지하고 있다.¹⁾ 해양투기가 금지될 경우 하수슬러지 처리에서 소각과 재활용의 비중이 증가하게 될

것이고, 이에 따라 하수 슬러지 소각재의 발생량도 증가할 것으로 예상된다. 이에 발생하는 소각재의 재활용 방안에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 하수 슬러지 소각재의 재활용은 고품화를 통해 시멘트 원료로 이용하거나²⁾, 소각재를 용융시켜 유리를 제조하는 연구³⁾가 있었다. 또한 각종 물성실험을 통해 차수제로의 활용방안과 소각재를 첨가한 점토벽돌을 제작하여 건설재료로의 활용방안에 대한 연구⁴⁾ 등이 있었다. 그러나 하수처리 슬러지 소각재를 이용한 제올라이트 합성에 관한 연구는 미미한 실정이다. 기존의 폐기물로부터 제올라이트의 합성과 관련된 연구는 주로 도시폐기물 소각시설에서 발생한 소각재의 용융 슬래그를 이용하거나⁵⁻⁸⁾, 석탄 화력발전소에서 발생하는 석탄회⁹⁾ 및 유리 폐기물을 이용하여¹⁰⁾ 전통적인 수열합성법에 의해

†Corresponding author : Department of Human and Environmental Sciences, Eulji University
Tel: 82-31-740-7143, Fax: 82-31-740-7237
E-mail: choihan@eulji.ac.kr

이루어졌고, 합성된 제올라이트는 주로 zeolite A(Na-A)나 zeolite P1(Na-P1)이었다. 그러나 본 연구는 합성 재료로서 하수처리 슬러지 소각 부산재를 이용하여 제올라이트 합성 가능성을 고찰하고자 하였다. 이를 위해 출발물질인 하수슬러지 소각 부산재의 성상 및 유해성을 검토하였고, 한정된 조건에서 수열반응을 실시하여 합성이 가능한 제올라이트 성분을 파악하였다. 또한 생성된 제올라이트 물질의 수중 암모늄 이온의 교환의 특성을 파악하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

제올라이트 합성의 출발물질로 사용한 소각재는 서울 특별시에 위치한 S 물재생센터의 하수슬러지 소각로(유동상식, 90 ton/day)에서 발생한 부산재를 이용하였다. 소각대상물질은 슬러지와 함께 일부 스크린 협잡물을 포함하고 있다. 연소가스 처리는 흡수 반응탑, 건식 반응집진기, 세정탑으로 구성되어 있으며, 슬러지 전용 소각시설이므로 도시 고형폐기물 소각로와 달리 소각대상물질이 균질한 상태이고, 이로 인해 소각 부산재도 균질한 상태로 배출되고 있었다. 따라서 합성에 이용한 소각 부산재는 별다른 전처리를 하지 않았다.

2. 실험방법

1) 출발물질의 특성조사

출발물질의 특성파악으로 폐기물공정시험법의 용출시험과 함유량 시험을 실시하였으며, 결정구조를 파악하기 위해 XRD(RIGAKU, JAPAN, D/max-2500/PC)를 이용하였다. 주성분은 XRF(RIGAKU, JAPAN, ZXX PRIMUS II)를 이용하여 SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, MnO, P₂O₅를 분석하였고, Cu, Cr, Zn, Cd, As, Pb, Hg 등 유해 중금속류의 용출특성은 폐기물공정시험방법에 따라 유도결합플라즈마 발광광도계(ICP) 및 수은분석기를 이용하여 정량하였다. 또한 소각 부산재의 표면은 전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

2) 수열합성

합성방법은 일반적으로 가장 많이 이용된 방법인 수열합성법(hydrothermal synthesis)을 이용하였으며 장치는 open system으로서 Fig. 1와 같이 1l 용량의 3구 반응조에 온도센서와 냉각관을 설치하고, 반응을 촉진하기 위해 교반기를 연결하여 사용하였다. 열원으로는 온도조절기가 부착된 히팅멘틀을 사용하였다⁹⁾.

기존의 수열반응을 이용한 제올라이트 합성연구에서

주로 알칼리농도, 합성온도, 합성시간을 함수로 하여 고찰하였으나, 여기서는 알칼리 농도의 영향과 함께 수열반응의 단계에 관한 고찰을 주로 하여, 용해단계와 목침단계의 추가가 제올라이트 합성에 미치는 영향을 검

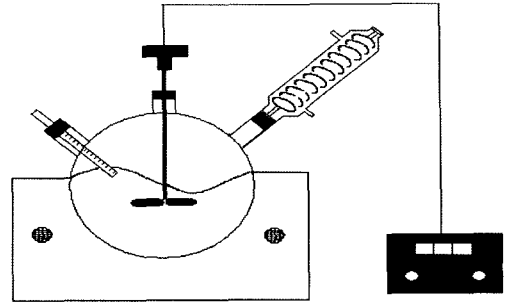


Fig. 1. Schematic diagram of lab. scale manufacturing apparatus for hydrothermal synthesis.

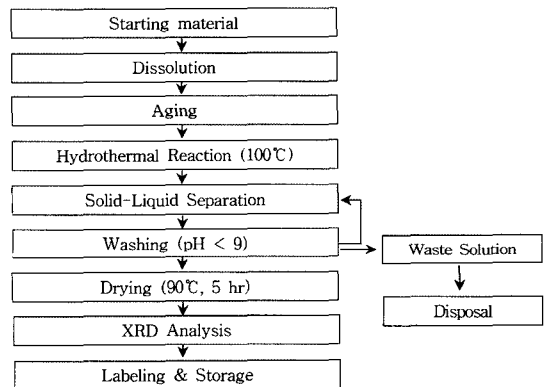


Fig. 2. Flow diagram for hydrothermal synthesis.

Table 1. Zeolite products name and reaction conditions used in this study

Zeolite products	Reaction condition			
	NaOH conc. (N)	Solid/Solution (g/ml)	Mixing (rpm)	Temp. (°C) & Time (hr)
Z-1	1	50/500	300	synthesis : 100°C, 10 hr
Z-2	3	50/500	300	synthesis : 100°C, 10 hr
Z-3	5	50/500	300	synthesis : 100°C, 10 hr
Z-4	3	50/500	300	dissolution : 110°C, 10 hr aging : 30°C, 10 hr synthesis : 100°C, 10 hr
Z-5	3	50/500	300	dissolution : 110°C, 24 hr aging : 30°C, 10 hr synthesis : 100°C, 24 hr
Z-6	3	50/500	300	aging : 30°C, 10 hr synthesis : 100°C, 24 hr

토하였다. 제올라이트 합성을 위한 수열합성의 절차는 Fig. 2와 같고, 본 연구에서 합성한 제올라이트 생성물과 반응조건은 Table 1과 같다. 본 연구는 하수 슬러지 소각 비산재를 이용하여 제올라이트 합성가능성을 보고자 하는 것으로 이미 보고된 연구결과들을 참고하여 반응조건을 알칼리 농도 1~5 N, 고액비를 1:10으로 단순화하였다. 교반은 소각 비산재가 바닥에서 쌓이지 않을 정도인 300 rpm으로 하였고, 온도조건은 반응기내에서 용액이 끓지 않는 100°C와 용액의 끓음이 발생한 110°C로 하였다.

3) 암모니아 이온교환 특성

합성된 제올라이트 생성물은 암모니아의 이온교환 성질을 조사하기 위해 1g의 제올라이트 생성물 당 제조한 암모늄 이온 함유용액(약 20 mg/l) 100 ml를 혼합한 후 일정한 속도로 교반을 실시하였다¹¹⁾. 암모니아성 질소를 분석하기 위한 시료는 0.5, 1, 2, 3, 4, 5시간 간격으로 채취하였으며, 채취한 시료는 수질오염공정시험법의 인도페놀법으로 분석하였다. 실험에 이용한 시료는 합성하지 않은 상태의 소각 비산재와 제올라이트 합성물로서 Z-4와 Z-5를 이용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 출발물질의 특성

슬러지 소각 비산재의 물리화학적 특성을 살펴보았다. XRF를 이용하여 분석한 비산재의 주성분(major component)을 Table 2에 나타내었다. 분석결과 슬러지 소각 비산재의 주요 성분은 SiO₂와 Al₂O₃로서 각각 42.8% 및 Al₂O₃ 21.2%를 차지하는 것으로 나타나 Zeolite 합성을 위한 출발물질로서 가능할 것으로 나타났다. Fig. 3과 Fig. 4는 각각 슬러지 소각 비산재의 XRD 및 SEM 분석결과이다. XRD 결과에서 보는 바와 같이 석영(quartz)의 피크가 뚜렷하게 보이고 있으며 석영 이외의 물질에 대해서는 피크의 강도가 약하여 명확한 정성이 곤란하였다. 그러나 실리카를 구성하는 매질이 석영질로 나타나고 있는 것을 볼 수 있는데, 제올라이트를 합성할 경우 합성에 이용되는 원료 물질의 결정 구조가 석영질보다 유리질일 경우 합성이 용이한 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 이것은 석영질의 경우 알칼리 용액에서 용해되기가 더 어렵기 때문으로 판단된다. SEM 분석은 슬러지 소각 비산재를 2000배 확대하여 살펴보

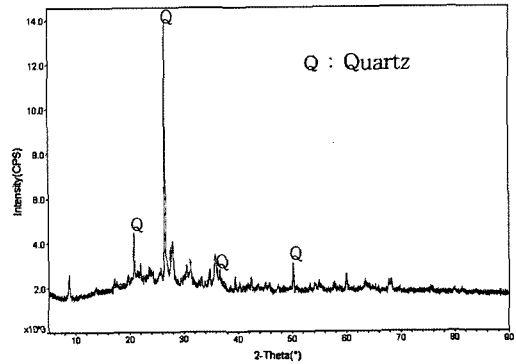


Fig. 3. XRD pattern of raw fly ash.



Fig. 4. SEM image of raw fly ash.

Table 3. Results of leaching test and total recoverable test of raw fly ash

Leaching test			Total recoverable test		
Parameter	Standard ¹⁾	Conc. (mg/l)	Parameter	Standard ²⁾	Conc. (mg/kg)
Pb	3	n.d. ³⁾	Pb	150	263.5
Cr ⁶⁺	1.5	n.d.	Cr	300	559.4
Cd	0.3	n.d.	Cd	5	13.5
As	1.5	n.d.	As	50	35.4
Cu	3	0.039	Cu	300	1665.2
Zn	n.s. ⁴⁾	0.035	Zn	900	3817.4
Hg	0.005	n.d.	Hg	2	1.3
CN	1	n.d.	Ni	50	211.1

¹⁾Korea leaching test standard, ²⁾ Hazard standard for fertilizer, ³⁾not detected, ⁴⁾not set as regulatory standard.

았다. 사진에서 보는 바와 같이 소각 비산재 표면은 비정질의 불규칙한 모습을 보이고 있다.

Table 2. Major chemical composition of raw fly ash from sludge incinerator

(Unit : wt. %)

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	Total
Content	42.8	21.2	1.1	10.8	2.3	6.6	0.6	3.2	0.2	8.9	97.7

소각 비산재의 유해성을 알아보기 위한 용출시험 및 함유량 시험에서는 Table 3에서 보는 바와 같이, 폐기물관리법에서 정하는 용출기준에¹³⁾ 비해 매우 낮은 수준으로 나타나고 있어, 오히려 소각재 중 유해 중금속의 용출로 인한 환경유해성은 미미할 것으로 판단된다. 반면, 도시폐기물 소각로에서 발생하는 비산재의 경우 중금속 용출기준을 초과하여 지정폐기물로 관리되므로 이와 비교하면 오히려 소각재는 도시폐기물 소각재에 비해 유해성 측면에서 우수한 출발물질이라고 할 수 있다. 함유량 시험에서는 비료관리법 상의 보통 비료 중 유기질 비료 및 부산물 비료의 중금속 위해성 기준과¹⁴⁾ 비교하여 전반적으로 매우 높은 수준으로 나타나고 있어, 생성되는 제올라이트를 농업용 토양개량제 및 비료

로 이용되는데 제한요인이 될 수 있는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 토질개선편제로서 하수슬러지와 석탄재 혼합물의 적용가능성을 평가한 오 등¹⁵⁾의 연구와 달리 하수슬러지 중 중금속 농도가 상당히 높은 값으로 나타나는데, 소각에 의해 중금속 함량이 크게 증가한 영향으로 파악된다.

2. 알칼리 농도에 따른 합성 결과

알칼리 농도에 따른 수열반응을 NaOH 1, 3, 5 N 용액을 제조하여 실험하였고, 각 시료의 명칭은 Z-1, Z-2, Z-3으로 하였다. 주어진 농도 조건에서 소각 비산재와 알칼리 용액의 비율을 1:10, 합성시간 10시간, 합성온도 100°C, 교반조건 300 rpm으로 동일하게 하

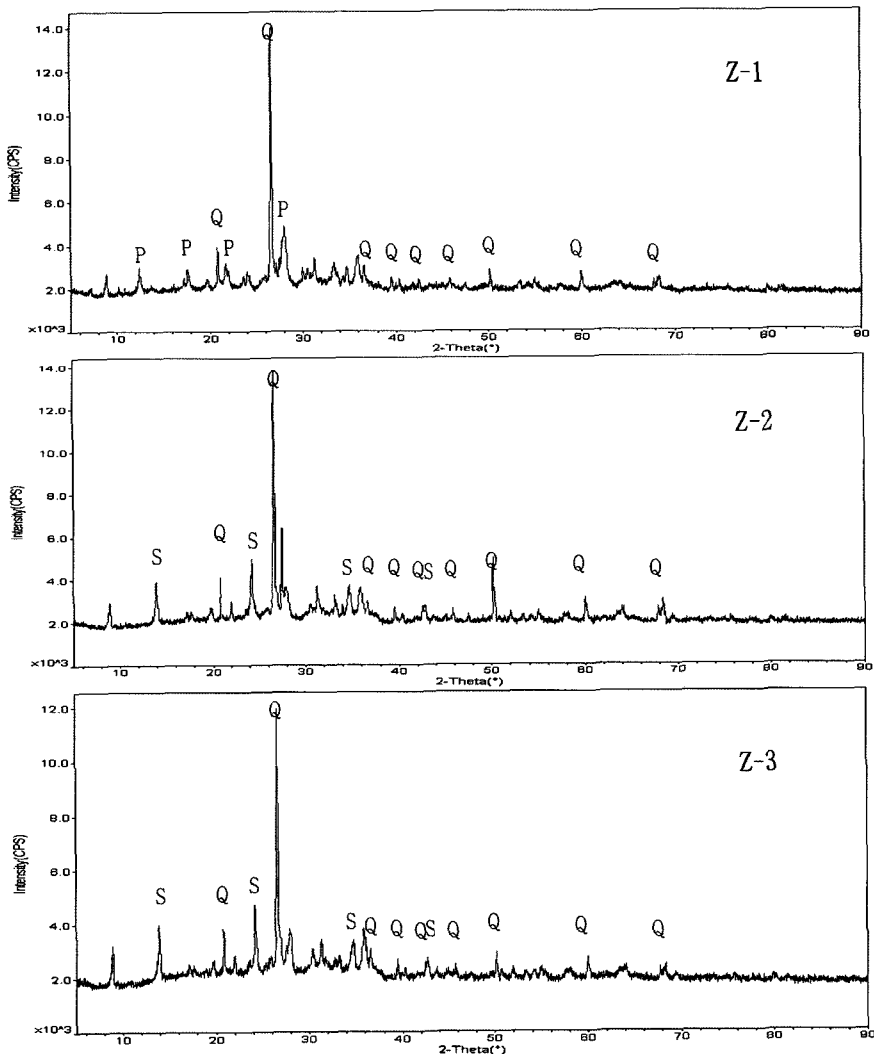


Fig. 5. XRD patterns of synthesized zeolite sample depending on NaOH concentration (Q: Quartz, P: Zeolite P1, S: Hydroxysodalite).

었다. 합성결과 XRD 패턴은 Fig. 5와 같다. 1N NaOH 용액으로 합성한 Z-1 시료에서는 zeolite P1으로 보이는 작은 피크가 보이고, NaOH 용액을 3N과 5N로 합성한 Z-2와 Z-3 시료에서는 hydroxysodalite 피크가 명확하였다. 따라서 슬러지 소각 비산재를 이용하여 zeolite P와 hydroxysodalite를 합성하는 것은 충분히 가능하리라 판단된다. 특히 zeolite P1은 Al의 함량이 높아 maximum aluminum P(MAP)로 알려져 있는데¹⁶⁾, 수중 질소제거와 관련해서 수처리에 적용성이 매우 높은 물질이다. Xavier¹¹⁾의 연구에 의하면, closed system에서 석탄회를 이용하여 암모니아 제거능력이 22.5~27.5 mg/g에 이르는 zeolite P1을 합성하였는데, 상업용 천연 제올라이트인 clinoptilolite와 phillipsite의 암모니아 제거능력이 15~35 mg NH₄⁺/g인 것과 비교하여¹¹⁾ 떨어지지 않았다. 본 연구는 제올라이트 합성가능성을 조사한 것으로 합성된 양이 XRD분석에서 보는 바와 같이 매우 적은데, 향후 연구를 통해 출발물질을 하수처리 슬러지 소각 비산재로 하였을 경우의 zeolite P1의 합성조건을 도출할 필요가 있다.

Table 4는 본 합성연구에서 나타나는 주된 제올라이트 생성물인 zeolite P1과 hydroxysodalite의 XRD 정석분석을 위한 JCPDS File과 피크가 나타나는 회절각 (2θ)를 나타내고 있다.

3. 용해(dissolution)와 묵힘(aging)에 의한 영향

수열반응에 미치는 용해(dissolution)와 묵힘(aging)단계의 영향을 파악하기 위해 3N NaOH 용액을 소각재와 1:10으로 혼합한 후, 용해단계에서 110°C, 묵힘단계에서 30°C, 합성단계 100°C 및 각 단계별로 10시간 동안 300 rpm의 조건으로 합성을 하였다(시료명 Z-4). 소각재와 혼합된 알칼리 용액은 110°C에서는 끓음이 발생하고 100°C에서는 끓지 않는 것으로 나타났다. 소각 비산재가 화학약품을 출발물질로 이용한 수열합성과는 달리 그 자체가 용해가 어려운 물질이므로 제올라이트 구성성분들의 용해과정이 합성에 중요할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 핵이 생성되는 과정에서는 엔트로피가 감소하므로 온도가 높다고 해서 핵이 많이 생성되지 않는다. 오히려 결정이 자라지 않는 낮은 온도에서도 느리긴 하지만 핵이 많이 생성될 수 있다.¹⁷⁾ 따라서 30°C, 10 시간의 묵힘과정이 핵생성 과정(nucleation)에 유리하게 작용할 수 있을 것으로 사료된다. 결과는 Fig. 6에 나타난 바와 같이 hydroxysodalite의 피크의 강도는 Z-2 생성물에 비해 크게 증가하지는 않고, 실리카의 용출로 인해 quartz의 피크강도는 줄어들었다.

Fig. 7에서는 상기의 실험에서 용해 24시간, 묵힘 10시간, 합성 24시간으로 하여 반응시간을 길게 하였을

Table 4. JCPDS files for XRD identification and major reflection angle (2θ)

Zeolite product	JCPDS	Chemical formular	Reflection angle (2θ)
Zeolite P1	44-0052	Na _{3,6} Al _{3,6} Si _{12,4} O ₃₂ ·12H ₂ O	12.47 17.73 21.65 28.18 33.44
			46.14 51.48 68.87
Hydroxysodalite	49-0937	Na ₆ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ ·8H ₂ O	13.93 24.22 31.39 34.55 37.39
			42.60 49.62

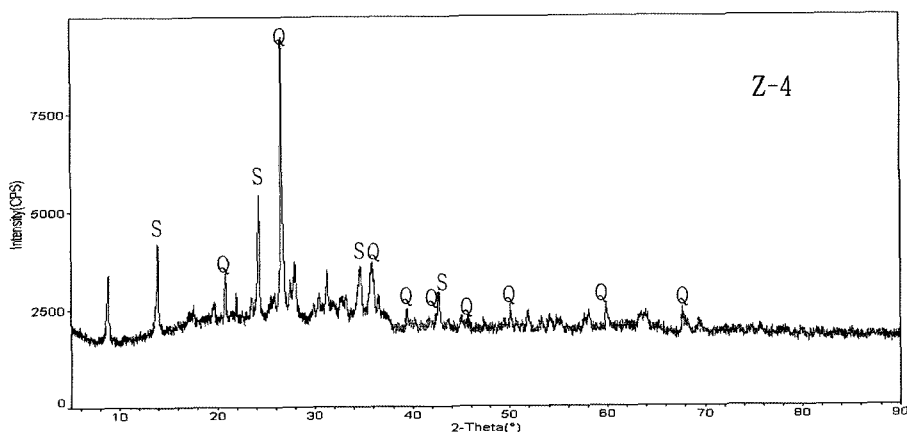


Fig. 6. XRD pattern of synthesized zeolite sample : boiling and aging effect (Q: Quartz, S: Hydroxysodalite).

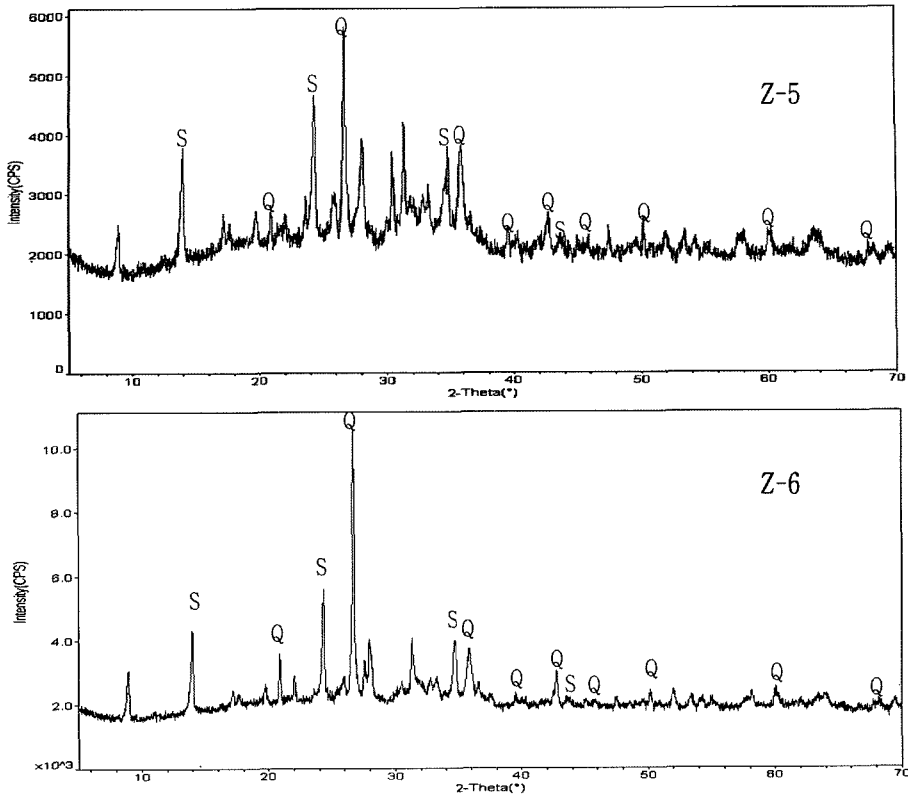


Fig. 7. XRD patterns of synthesized zeolite sample : extended reaction time(24 hr) (Q: Quartz, S: Hydroxysodalite).

경우(Z-5)와 용해과정을 생략하고 묵침 10시간, 합성 24시간으로 하였을 경우(Z-6)의 XRD 패턴의 변화를 살펴보았다. Z-5는 반응시간이 길어짐에 따라 XRD 패턴이 상당히 달라진 것을 보여주고 있다. Zeolite 피크의 세기는 증가하지 않았지만 SiO₂ 피크의 강도가 상당히 약해졌는데, 반응시간의 증가로 인해 Z-4보다 많은 실리카가 액상으로 용해되어 손실된 것으로 판단된다. 한편, 용해과정을 제외할 경우(Z-6)는 실리카 피크의 감소가 적은 것으로 나타나, 110°C의 용해과정에서 실리카의 용탈이 상당히 증가하는 것으로 나타났다.

이상에서 보는 바와 같이, 묵침단계의 추가는 제올라이트 생성량을 크게 증가시킨다고 볼 수 없다. 이것은 화학약품을 이용한 합성과 달리 비산재 중의 실리카와 알루미늄이 110°C 알칼리 용액에서 용해되어 묵침과정에서 핵으로 생성하기 어렵다는 것을 말한다. 따라서 본 연구처럼 open system에서 하수 슬러지 소각 비산재를 이용한 제올라이트 합성은 매우 긴 시간이 필요할 것으로 판단되며, 더 높은 온도와 압력을 적용하기 위해 closed system에서 합성을 시도할 필요가 있을 것으로 사료된다.

4. NH₄⁺ 이온교환 특성

제올라이트는 알루미늄규산염(aluminosilicate)으로 알루미늄이 4개의 가교산소와 결합하므로 음전하를 발생하게 되며, 이를 보상하기 위해 하전 보상물질이 결합하게 된다.¹⁸⁾ 본 연구에서는 NaOH를 합성에 이용하였으므로 하전 보상물질은 Na⁺가 되고, 이는 수중의 암모늄 이온과 교환되어 진다. Fig. 8은 제올라이트 생성물(hydroxysodalite)의 이온교환 성능을 평가한 실험으로 시간이 지남에 따라 암모니아성 질소농도의 감소를 나타내고 있다. 소각 비산재 및 제올라이트 생성물과 압

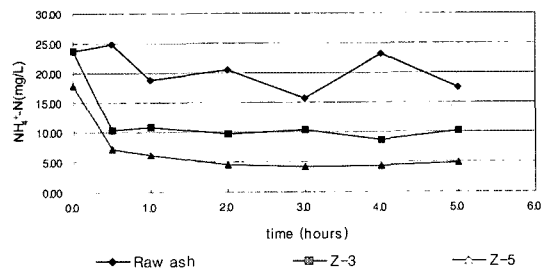


Fig. 8. Ammonium ion exchange properties of synthesized zeolite sample.

모늄이온 함유용액의 pH는 소각재 6.5, Z-3 7.2, Z-5 7.6으로 나타났다. 제올라이트 합성물의 최대 암모니아 제거량은 Z-3 생성물에서 1.49 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/g}$ zeolite product, Z-5 생성물은 1.38 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/g}$ zeolite product로 비슷하게 나타났다.

합성하지 않은 소각 부산물의 암모니아성 질소제거는 매우 적으며, 시간에 따라 암모니아성 질소농도의 증가와 감소폭이 큰 것을 볼 수 있는데, 이것은 암모늄 이온과 비산재가 흡착과 탈착을 반복하기 때문으로 사료된다. 반면, Z-3 및 Z-4 합성물의 경우 암모늄 이온의 제거가 명확하고 잔류 농도의 변동이 크지 않고 일정한 경향을 보이고 있다. 이들 시료에서 약간의 암모니아성 질소 농도의 변동이 있는 것으로 보아 시간경과에 따라 제올라이트 합성물과 암모늄 이온 간에 평형이 이루어지고 있는 것으로 판단된다. 한편, 암모늄 이온이 30분 이내에 대부분 교환되는 것을 볼 수 있는데, 제올라이트 생성물과 암모늄 이온 간의 교환속도가 매우 빠름을 의미한다. 30분 이후 암모늄 이온농도 변화가 크지 않고 5시간이 경과할 때까지 탈착이 일어나지 않는 것으로 보아 시간에 지남에 따라 제올라이트 생성물과 수증기의 암모늄 이온이 평형에 도달하고 있는 것으로 사료된다. 이러한 경향은 암모니아성 질소의 제거량이 적음에도 불구하고, 제올라이트의 이온교환 특성을 나타내고 있다고 할 수 있으며, 추가연구를 통해 본 연구에서 합성가능한 제올라이트종인 zeolite P1의 합성과 그 합성물의 양을 증가시킬 수 있으면 환경공학적인 적용이 가능하리라 판단된다. 이와 관련된 연구로서 조 등¹⁹⁾은 천연 zeolite를 이용하여 침출수 중 암모니아성 질소를 제거하였는데, air-stripping에 비해 짧은 시간안에 높은 제거율을 얻었다고 보고하였고, 박 등²⁰⁾은 고농도의 암모니아성 질소의 질산화를 촉진하기 위한 첨가제로서 천연제올라이트와 폐글썩질을 이용하였다.

IV. 결 론

이상의 연구를 통해 수열합성법에 의해 하수처리 슬러지 소각 부산물을 제올라이트 성분으로 전환시키는데 충분히 가능성이 있음을 확인하였다. 그러나, 제올라이트 생성량을 증가시켜야 될 필요가 있어, 향후 다양한 합성 조건에서 연구를 진행할 필요가 있고, open system이 아닌 closed system에서 가압을 하여 합성하거나, microwave를 이용한 신속한 합성에 관한 연구가 필요할 것으로 판단된다. 본 연구를 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 출발물질로서 하수처리 슬러지 소각 부산물은 용출시험에서 폐기물관리법 상의 용출기준에 비해 매우 적은 양의 중금속이 분석되어 유해물질의 용출로 인한 유해성을 없다고 할 수 있으나, 함유량 시험에서는 비료관리법 상의 보통 비료 중 유기질 비료 및 부산물 비료의 중금속 위해성 기준과 비교하여 대부분의 항목에서 높게 나타나 비료 또는 토지개량제의 용도로는 적합하지 않는 것으로 나타났다.

2) 1 N NaOH 용액으로 합성하여 Zeolite P1을, 3 N 및 5 N 용액으로 hydroxysodalite가 합성되는 것을 XRD 분석을 통해 알 수 있었다. 특히 수증기 암모니아 제거에 매우 유용한 물질인 zeolite P1을 합성할 수 있음을 확인하여 향후 이 물질의 합성량을 증가시키는 연구가 필요한 것으로 나타났다.

3) 묽힘단계를 추가하였을 경우, 화학약품을 이용한 제올라이트 합성과 달리 제올라이트 생성량의 증가는 없는 것으로 나타났고, 용해단계의 추가는 비산재의 실리카 성분을 상당히 용해시키는 것으로 나타났으나 이 경우에도 제올라이트 생성량의 증가는 없었다.

4) 제올라이트 생성물의 최대 암모니아 제거량은 Z-3 생성물에서 1.49 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/g}$ zeolite product, Z-5 생성물은 1.38 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/g}$ zeolite product로 나타났다. 제올라이트 생성물과 암모늄 이온의 교환은 30분 이내 대부분 이루어졌고, 5시간이 경과할 때까지 탈착이 일어나지 않았다.

참고문헌

1. 환경부 : 유기성오니 처리 종합대책. 2006.
2. 김세범, 김아영, 이수구 : 고형화를 통한 하수 슬러지 소각재의 재활용 가능성. 한국폐기물학회 춘계학술연구회발표논문집, 115-118. 2004.
3. 문순옥, 허종 : 하수슬러지 소각재로부터 제조된 유리와 생성된 결정화 유리. 한국폐기물학회지, 2000, 88-91, 2000.
4. 이치근, 허열 : 건설체로서 하수슬러지 소각재의 활용. 건설기술연구소 논문집, 22(2), 245-257. 2003.
5. 이성기 외 : 도시 소각재 용융슬래그로부터 P형 제올라이트 합성. 한국광물학회지, 19(1), 7-14. 2006.
6. 정진영 : 용융슬래그를 이용한 제올라이트 합성 및 NaA형 제올라이트를 이용한 해수중의 N, P 제거. 부경대학교 박사학위논문, 2003.
7. 장영남 외 : 소각재 용융슬래그를 이용한 제올라이트 Na-A의 합성. 한국광물학회지, 18(1), 11-17. 2005.
8. 최충렬 외 : Fly ash의 NaOH 용융처리에 의한 고순도 Na-P1 Zeolite의 합성. 한국환경농학회지, 24(3), 232-237. 2005.
9. 류완호, 박찬교, 배장순 : 석탄회를 이용한 제올라이트의 합성 및 암모니아 질소 흡착. 한국공업화학학회지, 15(1), 17-22. 2004.

10. 장영남 외 : 유리폐기물을 이용한 제올라이트 Na-A 및 Na-P의 합성. 한국폐기물학회지, **17**(7), 833-841, 2000.
11. Querol, X., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Plana F., Andres, J. M., Juan, R., Ferrer, P. and Ruiz, C. R. : A fast method for recycling fly ash : microwave-assisted zeolite synthesis. *Environmental Science & Technology*, **31**, 2527-2533, 1997.
12. Querol, X., Moreno, N., Umana, J. C., Alastuey, A., Hernandez, E., Lopez-Soler, A. and Plana F. : Synthesis of zeolites from coal fly ash : an overview. *International Journal of Coal Geology*, **50**, 413-423, 2002.
13. 동화기술 편집위원회. 환경관계법규. 동화기술, 409-410, 2003.
14. 비료관리법시행령 : <http://www.moleg.go.kr>
15. 오세희, 최경호, 정문식 : 토질개선제로서 하수슬러지와 석탄재 혼합물의 적용가능성. 한국환경위생학회지, **25**(1), 109-116, 1999.
16. 한국제올라이트학회 : 제올라이트 첫걸음. 전남대학교 출판부, 34-43, 2005.
17. 서곤 : 무힘과정을 거친 제올라이트 A의 결정화 연구. 화학공학, **23**, 295-301, 1985.
18. 임재석, 임평 : 제올라이트의 특성과 응용기술. 내하출판사, p11-24, 2006.
19. 조영하, 권재현 : 소규모쓰레기 매립장 침출수의 효율적인 처리방안에 관한 연구. 한국환경위생학회지, **28**(1), 51-66, 2002.
20. 박상일, 정경훈, 김해연, 백계진 : 토양킬럼을 이용한 합성폐수중의 암모니아성질소 제거. 한국환경보건학회지, **31**(4), 280-286, 2005.