

## 규질 이암으로부터 Na-A형 제올라이트 수열합성 반응기구에 대한 연구

### Hydrothermal Mechanism of Na-A Type Zeolite from Natural Siliceous Mudstone

배 인 국 (In-Kook Bae)<sup>1\*</sup> · 장 영 남 (Young-Nam Jang)<sup>1</sup> · 채 수 천 (Soo-Chun Chae)<sup>1</sup> ·  
김 병 곤 (Byoung-Gon Kim)<sup>1</sup> · 류 경 원 (Kyoung-Won Ryu)<sup>1</sup> · 이 성 기 (Sung-Ki Lee)<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국지질자원연구원

(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources)

<sup>2</sup>과학기술연합대학원

(University Science and Technology)

**요약** : 포항부근에 널리 분포하는 제3기 퇴적암인 규질이암(siliceous mudstone)으로부터  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.6$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 119$  몰 비의 수열조건에서 반응시간(10~70시간)을 변화시켜 Na-A형 제올라이트를 합성하는 반응기구에 대한 연구를 수행하였다. 각 조건에서의 합성상은 X-선 회절분석을 통하여 확인하였고, 적외선 분광분석, 열분석 및 주사전자현미경에 의한 특성분석을 수행하였다. 이러한 결과를 토대로, 규질이암으로부터 Na-A형 제올라이트의 단계별 반응기구는 초기에 규산 소다와 알루미늄산 소다의 반응에 의해 Na-A형 제올라이트가 1차적인 핵생성이 이루어진 후, 반응시간이 증가됨에 따라 잔여 알루미늄산 소다와 용해된 규질이암의 반응에 의해 Na-A형 제올라이트의 결정이 성장하였고 또한 하이드록시 소달라이트가 생성되었다. 그리고 반응 시간이 50시간의 장시간이 되면 Na-A형 제올라이트로부터 용해되면서 빠져나온 성분은 하이드록시 소달라이트와 반응에 의해 새로운 상인 Na-P형 제올라이트가 생성되는 일련의 과정으로 해석될 수 있다.

**주요어** : 반응기구, 규질 이암, Na-A형 제올라이트, 적외선분광분석, X-선회절분석, 열분석, 주사전자현미경 분석

**ABSTRACT** : The mechanism of hydrothermally synthesizing Na-A zeolite from siliceous mudstone at a  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  ratio of 0.6, a  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  2.0 and a  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  119 has been observed by IR, DTA, XRD and SEM. This mudstone is a tertiary periodic sedimentary rock and widely spreads around the Pohang area. In the early hydrothermal synthesis at 80°C in an autoclave, sodium silicate and sodium aluminate were found to be preferentially reacted to generate Na-A type zeolite. Gibbsite and bayerite were also formed due to the presence of extra aluminum oxide in the feedstock. As reaction time increased up to 50 h, residual sodium aluminate was reacted with siliceous mudstone, causing the Na-A zeolite crystal to grow and the hydroxylsodalite to generate. Therefore, in the 14~50 h synthetic time, Na-A zeolite and hydroxylsodalite were formed. Also, if reaction time passed over 50 h, a part

\*교신저자: bae@kigam.re.kr

of the Na-A zeolite was finally redissolved and reacted with hydroxylsodalite to synthesize Na-P zeolite, generating porous surface of Na-A zeolite and disappearing hydroxylsodalite.

**Key words** : mechanism, siliceous mudstone, Na-A type zeolite, infrared spectroscopy, X-ray diffraction analysis, thermal analysis, scanning electron microscope

## 서 론

제올라이트는 일반적으로 결정질 함수 알루미늄 규산염( $M_{2m}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ , M은 양이온, y는 2~10, n은 양이온의 전하량, w는 제올라이트의 구조 내의 물분자수) 광물의 총칭이고, 그 기본구성 단위는 Si 또는 Al을 중심으로 한  $SiO_4$  및  $AlO_4$  사면체들이 규칙적으로 3차원 망목구조로 배열되어 고유한 크기의 균일한 공공이나 세공을 형성한다(Flanigen, 1991). 결정구조 중의 ( $AlO_4$ )는 영구 음전하를 가지기 때문에, 전기적 중성을 유지하기 위해서 알칼리 금속 등의 양이온이 세공이나 공공 내에 존재하여, 양이온 교환기능을 갖는다. 이런 특성 때문에 분자체(molecular sieve) 기능, 촉매기능, 세제용 빌더(builder), 비료 및 환경개선재료로 이용되고 있다(Breck, 1975; Tominaga, 1987).

합성 제올라이트는 Barrer (1948)에 의하여 처음 합성된 후, X-형, Y-형, ZSM-5 등의 다양한 종류의 제올라이트에 대한 합성법이 개발되었다(Breck, 1974). 제올라이트를 합성할 때, 주로 규산소다( $Na_2O \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$ ) 및 알루미늄 소다( $NaAlO_2 \cdot nH_2O$ ) 등의 고순도 시약을 사용하여 100°C 이하에서 수열법에 의하여 합성되었다(Milton, 1959; 1968). 최근 산업적으로 보다 경제적인 제조법을 개발하기 위하여 자연산 광물을 이용한 합성법이 개발되고 있고(Howell *et al.*, 1964), 또한 재활용 측면에서 폐기물을 이용한 합성연구가 많이 수행되고 있다(진지영 외, 1999; 장영남 외, 2001; 장영남 외, 2005; 채수천 외, 2005; 이성기 외, 2006). 이런 측면에서 포항지역에 널리 분포되어 있는 자연산 규질이암은 무기질 성분 중에서  $SiO_2$  및  $Al_2O_3$ 가 80% 이상을 함유되어 제올라이트로서의 합성원료로 사용이 가능하다(노진환, 2000; 배인국 외, 2007). 현재까지 자연산광물 및 폐기물을 이용한 제올라이트 합성 연구는 많지만, 그 반응기구에 대해서는 아직 규명되지 않고 있다.

본 연구에서는 공업적으로 광범위하게 이용되

고 있는 Na-A형 제올라이트를 규질이암으로부터 우수한 품질을 갖는 Na-A형 제올라이트를 합성하기 위하여 반응시간을 변화시키면서 적외선 분광분석, 열분석, X-선 회절분석 및 주사전자현미경 분석의 품질평가에 의하여 반응기구를 규명하고자 하였다.

## 실험방법

### 제올라이트 합성 실험

본 연구에서 사용된 제올라이트 합성시료는 포항시 북구 흥해읍 축천리 산 15번지 내에 분포된 규질이암을 325 메쉬(mesh) 이하로 분쇄하여 사용하였다. 알루미늄의 공급원으로 알루미늄 산 소다는 120°C에서 자체 제조하여 사용하였고, 실리카의 공급원으로 상용화된 규산소다를 사용하였다.

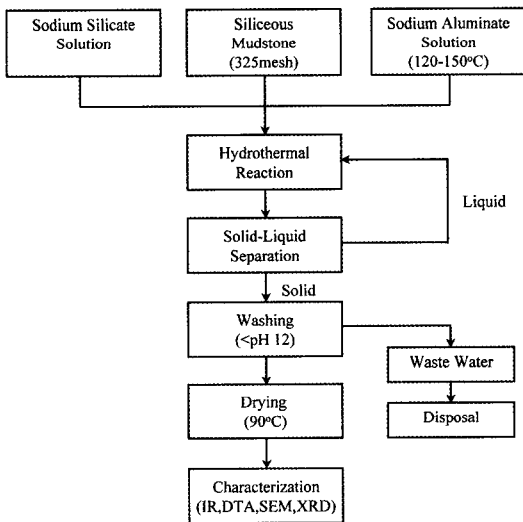
규질이암, 규산소다, 알루미늄 산 소다 및 물을 1:0.5:2:15의 중량비( $Na_2O/SiO_2 = 0.6$ ,  $SiO_2/Al_2O_3 = 2.0$ ,  $H_2O/Na_2O = 119$ 의 몰비)로 혼합한 후, 회전속도 200 rpm, 반응시간 10~70 시간, 반응온도 약 80°C의 수열조건에서 연속교반하면서 반응시켰다. 반응생성물을 반응로에서 분리하여 실온까지 냉각하였다. 냉각된 반응생성물은 반복된 원심 분리과정을 통하여, pH가 12 이하가 되도록 수세하였고, 최종적으로 세척된 반응생성물은 90°C 이하에서 20~30 시간 동안 건조하였다. 또한 최초로 원심분리하여 분리된 용액은 재사용하였으며 이런 일련의 반응공정을 그림 1에 요약하여 나타내었다. 보다 자세한 합성방법에 대해서는 배인국 외(2007)에 설명되어 있다.

### 분석방법

적외선 분광분석은 Thermo Nicolet사의 FT-IR 분광분석기(Nicolet 380)를 사용하였다. 이때 시료와 KBr의 비를 1:100으로 혼합하여 KBr tablet 법에 의해 시편을 제조하였고, 분해능  $4\text{ cm}^{-1}$  및 scan 수 30회의 조건에서 측정하였다. 열분석은

**Table 1.** Peak location ( $\text{cm}^{-1}$ ) and assignments in IR spectra of siliceous mudstone and synthetic products depending on reaction time

Siliceous Mudstone	Assignment (Zarubin, 2001)	Product											Assignment (Breck, 1974)		
		10 h	12 h	14 h	16 h	18 h	20 h	25 h	30 h	40 h	50 h	70 h			
												433	435	T-O bend	
479	O rock in SiOSi units, R	474	471	469	467	467	467	468	467	468	470	463			
		559	556	556	555	555	556	557	556	557	556	558		Double rings	
618	SiOSi symmetric stretching in structure defects, D2														
696	Bending plus unspecified Si motion in SiOSi units	668	670	669	670	668	669	669	669	669	669	669	669	Symmetric stretch	
											742	744			
795		795	795	796	796	795	795	796	795	795	795	795			
		1006	1004	1001	1008	1008	1009	1008	1001	1008	1004	1009		Asymmetric stretch	
1105	Asymmetric (F2) stretching in $\text{SiO}_4$ tetrahedron	1094	1093	1091	1088	1087	1087	1083	1090	1092	1086	1104			



**Fig. 1.** Synthetic process for the production of Na-A type zeolite using siliceous mudstone.

일본 Shimadzu사 DTA (Differential Thermal Analysis) 60 H를 사용하였으며 온도는 상온에서  $1000^{\circ}\text{C}$ 까지, 승온속도는  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 측정하였다. 출발원료 규질이암과 반응생성물의 광물상은 흑연 단색광 장치가 부착된 X-선 회절분석기(X'pert MPD, Philips사)로 측정하였고, 제올라이트의 결정모양은 주사전자현미경(SEM; JEOL JSM-5410)에 의해 관찰하였다.

## 실험결과 및 고찰

### 적외선 분광분석

출발물질인 규질이암은 479, 618, 696, 795, 915 및  $1105\text{ cm}^{-1}$ 에서 흡수대가 나타났으며(그림 2a), 이들 흡수대에 대한 해석은 표 1에 있다(Zarubin, 2001). 규질이암에 규산소다와 알루미늄 산소다를 첨가하여 반응하면 규질이암의  $1105$  및  $479\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수대는 두 개의 흡수대로 분리되었고,  $795\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수대는 점차 흡수대의 세기가 약해져 shoulder 형태가 되었다(그림 2). 반응생성물의 적외선 스펙트럼은 470, 555, 670, 795, 1005 및  $1090\text{ cm}^{-1}$  근방의 흡수대가 나타났고, 표 1은 이들 흡수대에 대한 해석 결과이다(Breck, 1974).

출발물질 규질이암에서 관찰되는  $479\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수대는 반응이 진행되면 T-O 굽힘진동( $\text{T} = \text{Si}$  혹은  $\text{Al}$ )인  $470\text{ cm}^{-1}$  흡수대 및 Na-A형 제올라이트( $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ )의 구조적 특징인 double rings로 해석되는  $555\text{ cm}^{-1}$  근방의 흡수대로 분리되어 관찰되었다. 이는 초기에 첨가된 규산소다와 알루미늄 산소다가 반응하여 우선적으로 Na-A형 제올라이트가 형성됨을 알 수 있다. 또한 규질이암에서 관찰되는  $1105\text{ cm}^{-1}$  근방의 흡수대는 반응이 진행됨에 따라 점차 약해지면서 sh-

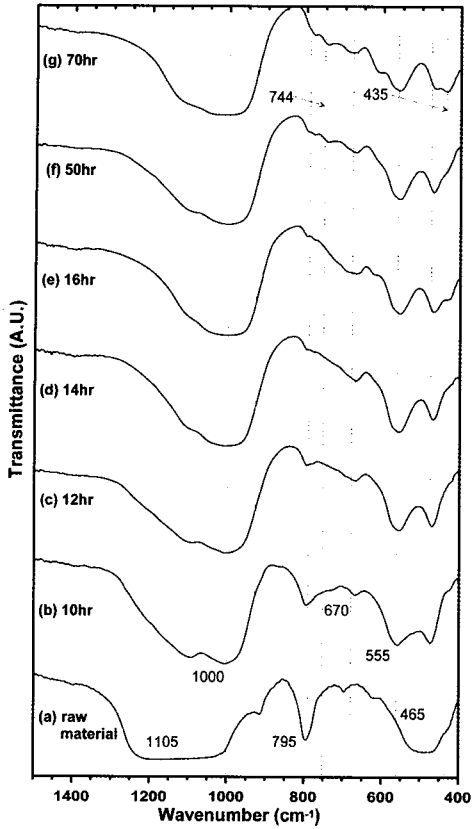


Fig. 2. IR spectra of synthetic products depending on reaction time.

oulder 형태를 이루며 새롭게 나타난 제올라이트 구조를 갖는 알루미늄규산염에서 나타나는 비대칭 T-O 신축진동(T = Si 혹은 Al)인  $1005\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수대로 이동함으로써 반응이 진행됨에 따라 규질이암이 점차 반응의 결과로 사료된다. 그러나 반응시간이 50시간이 지남에 따라 Na-P형 제올라이트( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )에서 보이는 T-O 굽힘진동에 해당하는  $433\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수대와 대칭 신축진동에 해당하는  $744\text{ cm}^{-1}$  근방에서 새로운 흡수대가 나타났다(그림 2f 및 g). 따라서 적외선 분광분석 결과, 반응시간이 길어지면, Na-P형의 제올라이트의 합성량이 많아짐을 확인할 수 있었다.

#### X-선회절(XRD) 분석

규질이암에 규산소다, 알루미늄산 소다 및 물을 혼합하여 10~70시간 동안 수열 반응시킨 반응생

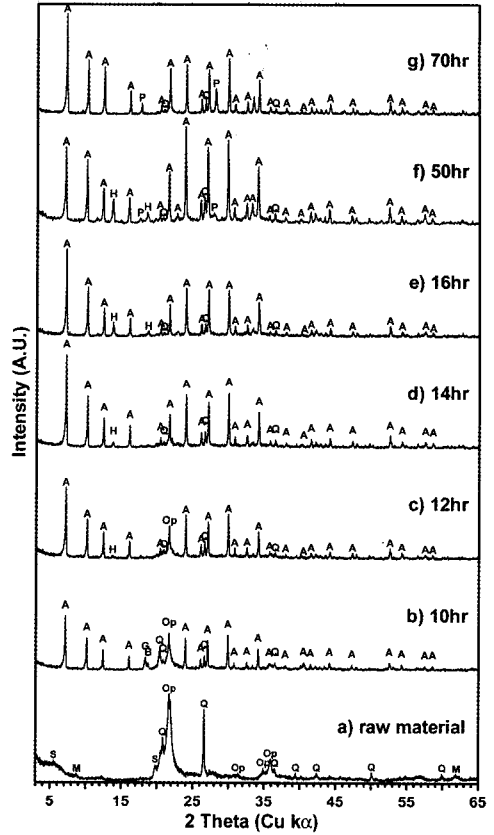


Fig. 3. XRD patterns of synthetic products depending on reaction time. Op: opal-CT, Q: quartz, M: muscovite, S: smectite, G: gibbsite, B: bayrite, H: hydroxylsodalite, A: Na-A type zeolite, P: Na-P type zeolite.

성물에 대하여 XRD 분석을 행하였다(그림 3). 출발물질인 규질이암의 주구성 광물은 노진환(1994, 2000)에 의해 수행된 바와 같이 단백석 및 석영이고, 그 외에 스멕타이트 및 백운모 등의 광물이 포함하고 있다(그림 3a). 반응이 진행됨에 따라 석영을 제외한 다른 광물들은 점차 반응에 참여하여 Na-A형 제올라이트, 하이드록시 소달라이트 및 Na-P형의 제올라이트로 합성되었다. 모든 반응물 중에는  $80^\circ\text{C}$ 의 낮은 수열반응이기 때문에 석영의 일부는 용해되지 않고 남아 있었다.

반응시간이 10시간 이내일 때, Na-A형 제올라이트의 상 이외에 출발물질인 단백석(opal)과 알루미늄산소다로부터 유래된 것으로 사료되는 베이어라이트(bayerite) 및 김사이트(gibbsite)의 상이 존재하였다(그림 3b). 반응이 12시간 진행됨에 따

라, 바이어라이트 및 깃사이트의 상은 보이지 않았으나 약간의 단백석이 남아 있었다(그림 3c). 점차 반응이 진행됨에 따라, 결정도가 우수한 Na-A형 제올라이트가 합성된 것을 XRD 패턴으로 관찰할 수 있었고 또한 하이드록시 소달라이트(hydroxysodalite or sodalite octahydrate,  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )의 상도 보이기 시작하여 점차 그 회절선의 세기가 증가되었다(그림 3d 및 e). 이와 같이 반응시간의 증가에 따른 XRD 패턴의 변화는 초기반응에서 규산소다와 알루미늄산소다의 반응으로 Na-A형 제올라이트의 핵이 생성되고 초기에 반응하지 않고 남은 알루미늄산소다가 출발물질인 규질이암으로부터 용해되어 빠져나온 성분과 반응하기 때문에 Na-A형 제올라이트의 결정도도 증가하고 하이드록시소달라이트도 생성하는 것으로 해석된다.

그러나 50시간 이상 반응시키면 Na-A형 제올라이트 및 하이드록시소달라이트 이외에 Na-P형 제올라이트가 생성되는 것으로 관찰되었다(그림 3f). 이와 같은 현상은 카올리나이트로부터 Na-A형 제올라이트 합성 연구에서 반응 시간이 증가하면 Na-A형 제올라이트 결정이 붕괴되어 하이드록시소달라이트 및 Na-P형 제올라이트가 형성된다는 Rees and Chandrasekhar (1993)의 결과와 일치하고 있다. 또한 시간이 더 진행되어 반응시간이 70시간이 되면(그림 3g) Na-P형 제올라이트의 양이 50시간에 비하여 증가되었으나 하이드록시소달라이트 상은 사라지는 것으로 나타났다.

#### 주사전자현미경(SEM) 분석

반응시간에 따른 반응생성물의 결정모양을 SEM에 의해 또한 관찰하였다(그림 4). 반응시간이 10시간 이내의 SEM 사진은 핵이 생성되었으나 완전한 결정의 형태를 갖추기에는 반응시간이 짧은 것을 관찰할 수 있다(그림 4a). 14시간 반응시간에서는 비교적 순수한 Na-A형 제올라이트가 보였으며, 결정의 크기는 약  $1 \mu\text{m}$  정도이었다(그림 4b). 반응시간이 증가하면 결정의 크기는 증가되었으며 30시간의 반응시간에서 약  $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 의 결정크기로 성장하였으며 하이드록시 소달라이트의 상도 관찰되었다(그림 4c). 특히, 반응시간이 70시간을 초과할 경우(그림 4d), Na-A형 제올라이트의 결정크기가  $3 \sim 4 \mu\text{m}$ 으로 더 성장되었지만 표면의 침식이 관찰되었고, 또한 Na-P형 제올라이트가 관찰되었다.

이러한 SEM 관찰 결과에서도 Rees and Chandrasekhar (1993)가 Na-A형 제올라이트 결정이 붕괴되어 하이드록시소달라이트 및 Na-P형 제올라이트가 형성된다는 연구와 유사한 결과를 보이지만 약간의 차이가 관찰된다. 즉 본 연구에서의 SEM 관찰결과는 반응시간이 증가함에 따라 초기에는 Na-A형 제올라이트 결정크기의 증가와 함께 하이드록시소달라이트의 양도 증가되었다. 반응시간이 14시간 이상이면 알루미늄산소다와 규질이암의 반응이 Na-A형 제올라이트의 결정크기 성장과 하이드록시소달라이트 생성의 두 가지의 성장요소로 작용하는 것으로 볼 수 있다. 또한 반응시간이 길어지면 하이드록시소달라이트가 관찰되지 않고 Na-P형 제올라이트가 관찰된다는 점과 Na-A형 제올라이트의 표면이 많이 침식(충식상 구조, worm-eaten texture)된다는 점으로 미루어, Na-A형 제올라이트가 붕괴되어 하이드록시소달라이트 및 Na-P형 제올라이트가 형성되기(Rees and Chandrasekhar, 1993)보다는 Na-A형 제올라이트의 붕괴 시 용해에 의해 빠져나온 성분과 하이드록시소달라이트가 반응하여 Na-P형 제올라이트가 생성된 것으로 해석할 수 있다.

#### 열분석

Schmitz *et al.* (1988)에 의한 Na-A 제올라이트의 DTA의 전이반응에 대한 보고에 따르면 제올라이트 내에 표면에 부착되어 있는 물 분자를 방출하는 흡열 shoulder가 약  $50^\circ\text{C}$  근방에서 나타나고 제올라이트 A 구조의 cage에 위치한 hydrated sodium 이온의 탈수에 기인한 흡열반응이 약  $170^\circ\text{C}$  부근에서 나타나며, 또한 비정질화 및 carnegieite로의 결정화와 일치하는 각각 약  $850^\circ\text{C}$  과  $900^\circ\text{C}$ 에서의 두 개의 발열반응이 나타난다고 하였다.

출발물질인 규질이암은  $44^\circ\text{C}$ 에서 표면수가 증발에 의한 약한 흡열반응만 보일 뿐, DTA 곡선에서 별다른 흡열 및 발열반응을 보이지 않았다(그림 5a). 본 연구에서 합성된 반응물에 대한 DTA 곡선들의 흡열반응은  $77 \sim 84^\circ\text{C}$  및  $143 \sim 158^\circ\text{C}$ 에서, 발열반응은  $834 \sim 855$  및  $895 \sim 909^\circ\text{C}$  부근에서 나타났다. 본 연구에서 관찰된 DTA 곡선은 Schmitz *et al.* (1988) 비교하여 흡열 및 발열반응 온도와는 약간의 차이가 있지만

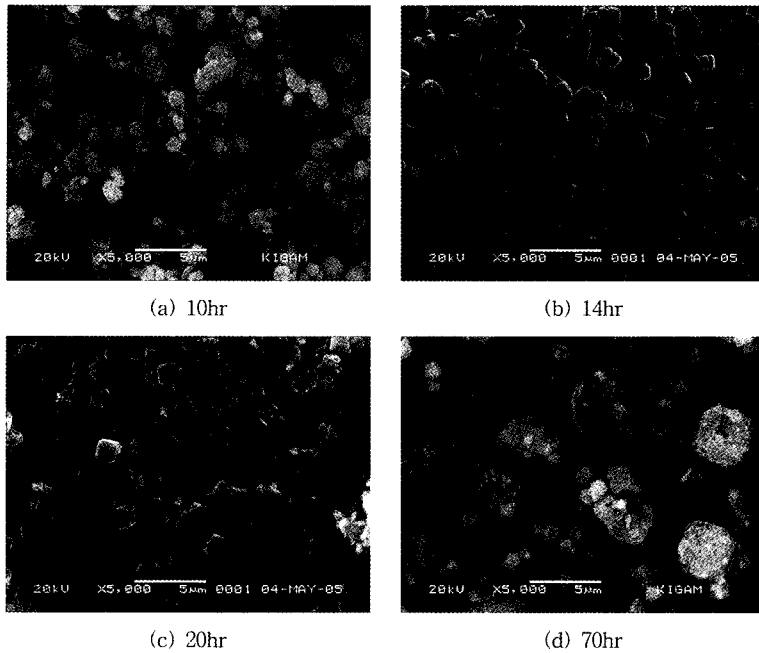


Fig. 4. SEM images of synthetic products depending on reaction time.

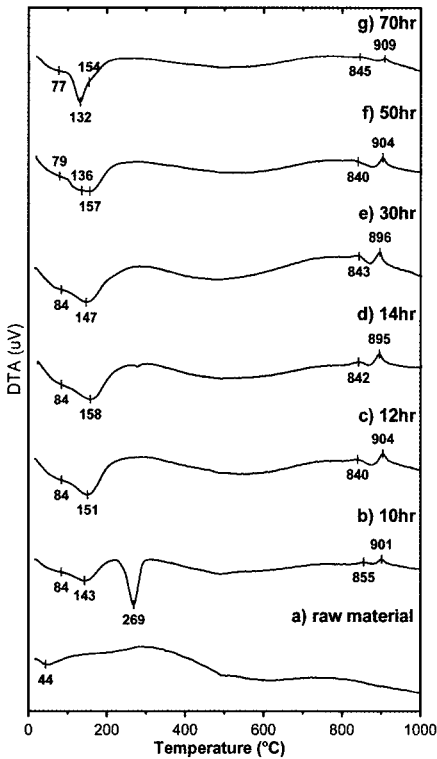


Fig. 5. DTA curves of synthetic products depending on reaction time.

Na-A형 제올라이트의 전형적인 패턴이다. 10시간 이내의 반응 생성물에 대한 DTA 곡선에서 깎사이트가 보에마이트(boemite)로의 전이(Klopprogge, *et al.*, 2002)되는 269°C에서 특징적인 흡열 반응이 나타났으며(그림 5b). 반응시간이 증가함에 따라 깎사이트의 전이 흡열피크는 사라졌고, 대부분의 반응물에서 Na-A형 제올라이트의 전형적인 DTA 곡선의 형태를 보여 주고 있다(그림 5). 그러나 점차 반응시간이 증가하여 50시간 이상에 145°C 부근의 흡열피크가 폭이 넓어져(그림 5f) 70시간에서는 비교적 날카로운 흡열피크가 132°C에서 나타났고(그림 5g) 다른 흡열 및 발열 반응에서는 뚜렷한 변화 양상의 경향을 보이지는 않았다. 145°C 부근의 흡열반응의 132°C 낮은 온도 쪽으로의 이동은 다른 분석결과와 같이 Na-P형 제올라이트 형성에 의한 흡열반응이라면 고온 쪽으로 이동되어야 하는데(Breck, 1974) 이와 상반된 결과를 보인다. 이는 SEM 결과에서 볼 수 있는 Na-A형 제올라이트의 붕괴를 나타내는 다른 증거라고 사료된다.

## 결 론

반응시간을 변화시키면서 규질이암으로부터 수열법에 의하여 Na-A형 제올라이트를 합성한 반응물들에 대한 적외선 분광분석, X-선회절분석, SEM 분석 및 열분석에 의하여 반응기구에 대한 조사한 결과는 아래와 같다. 반응 초기에는 규산소다와 알루미늄산소다의 반응에 의하여 Na-A형 제올라이트의 핵이 생성된다. 다음으로 반응되지 않은 여분의 알루미늄산소다는 반응이 진행되면서 출발물질인 규질이암으로부터 용해되어 빠져나온 성분과 반응하여 Na-A형 제올라이트를 형성하여 이들의 결정크기의 성장과 함께 하이드록시소달라이트의 합성에 기여한다. 반응시간이 50시간 이상의 장시간인 경우, Na-A형 제올라이트가 일부 붕괴되어(충식상 구조, worm-eaten texture) 용해된 성분은 하이드록시 소달라이트와 반응하여 Na-P형 제올라이트를 형성한다. 따라서 위의 결과를 종합하면 수열법에 의해 규질이암으로부터 합성되는 Na-A형 제올라이트의 반응기구는 활성도가 낮은 규산소다와 알루미늄산소다의 반응에 의한 우선 Na-A형 제올라이트의 핵생성이 되고, 그 후에 규질이암의 용해성분에 의한 결정성장이라고 해석하였다.

## 감사의 글

본 연구는 전문연구사업인 “융복합기술에 의한 광물 자원의 지능형 Eco 소재화 기술 개발”의 일환으로 수행된 바, 이에 심심한 감사를 표한다.

## 참 고 문 헌

노진환 (1994) 제3기 연일층군의 층서, 암상 및 속성광물상, 한국석유지질학회지, 2, 91-99.  
 노진환 (2000) 규질 이암으로부터 제올라이트의 수열합성에 관한 연구, 한국광물학회지, 13(4), 71-185.  
 배인국, 장영남, 채수천, 윤도우, 조성준, 이성기, 류경원 (2007) 자연산 규질이암을 이용한 Na-A형 제올라이트 수열합성, 한국시스템공학회지, 44(1), 61-70.  
 이성기, 배인국, 장영남, 채수천, 류경원 (2006) 도시소각재 용융 슬래그로부터 Na-P형 제올라이트 합성, 한국광물학회지, 19(1), 7-14.  
 장영남, 배인국, 채수천, 류경원 (2001) 브라운관의 후면유리폐기물을 이용한 제올라이트 합성, 한국자원

환경지질학회지, 34(2), 167-173.  
 장영남, 채수천, 배인국, 류경원 (2005) 소각재 용융슬래그를 이용한 제올라이트 Na-A의 합성, 한국광물학회지, 18(1), 11-17.  
 진지영, 문희수, 장영남 (1999) 석탄회를 이용한 제올라이트의 열수합성, 한국자원환경지질학회지, 32, 575-584.  
 채수천, 장영남, 배인국, 윤도우, 이성기, 류경원 (2005) 청라 도시소각장 용융슬래그로부터의 Na-A형 제올라이트 합성, 한국지질자원연구원 논문집, 9(4), 14-23.  
 Barrer, R.M. (1948) Synthesis of zeolite mineral with chabazitelike sorptive properties, J. Chem. Soc., 127-132.  
 Breck, D.W. (1974) Zeolite molecular sieves : structure, chemistry, and use. Senior Research Fellow Union Carbide Corporation, New York, 313-320  
 Breck, D.W. (1975) Synthetic Zeolites: Properties and Applications. In : Lefond, S.J. (Ed.) Industrial Minerals and Rocks. Amer. Inst. Min. Metallur. Petrol. Engin., New York.  
 Flanigen, E.M. (1991) Zeolites and Molecular Sieves: an Historical Perspective. Introduction to Zeolite Science and Practice, Vol. 58. Ed. H. van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen. New York: Elsevier.  
 Howell, P.A., Island, G. and Acara, N.A. (1964) USA Patent, 3,119,660.  
 Klopogge, J.T., Ruan, H.D. and Frost, R.L. (2002) J. Mater. Sci., 37, 1121.  
 Milton, R.M. (1959) USA Patent 2,882,243.  
 Milton, R.M. (1968) Commercial development of molecular sieve technology, Molecular Sieves, Soc. Chem. Indus. London.  
 Rees, L.V.C. and Chandrasekhar, S. (1993) Formation of zeolite from the system Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O in alkaline medium (pH > 10), Zeolites, 13, 524-533.  
 Schmitz, W., Siegel, H. and Schollner, R. (1988) Crystallogr. Res. Technol., 16, 540-543.  
 Tominaga, H. (1987) Sciences and applications of zeolite, Kodansha, 128 (in Japanese).  
 Zarubin, D.P. (2001) The two-component bands at 4500 and 800cm<sup>-1</sup> in infrared spectra of hydroxyl-containing silicas. Interpretation in terms of Fermi resonance, J. Non-Crystal. Solids, 286, 80-88.

2007년 8월 31일 원고접수, 2007년 9월 20일 게재승인.