

하동고령토로 합성한 제올라이트 A 의 2가 양이온 교환성

김 면 섭 · 김 재 인
한양대학교 공과대학 화학공학과
(1982년 3월 11일 접수)

The Divalent Ion-Exchange Properties of Synthetic Zeolite A from Kaslin

Myun-Sup Kim and Jae-In Kim
Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Hanyang University, Seoul 133, Korea
(Received; March 11, 1982)

요 약

경상남도 하동산 담홍색 고령토를 수산화나트륨수용액과 반응시켜 제올라이트 A를 합성하여 이의 Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} 의 이온교환성, 이온교환선택성 및 이온교환 표준 Gibbs 자유에너지를 조사하였다.

결정이 덜 형성된 제올라이트 A의 이온교환성은 결정이 완성된 제올라이트 A의 이온교환성과 차이점이 없음을 알았다.

이온교환등온선 및 이온교환 표준 Gibbs 자유에너지값들로부터 이온교환선택성은 $Pb^{+2} > Cu^{+2} > Ba^{+2} > Zn^{+2} > Ca^{+2} > Cd^{+2} > Co^{+2} > Ni^{+2} > Mg^{+2}$ 이온 순서임을 알았다.

ABSTRACT

Synthetic zeolite A was prepared by reacting domestic Hadong kaolin with sodium hydroxide solution, and its ion exchange properties, selectivities and standard Gibbs free energies were studied for lead, cupric, zinc, cobalt, nickel, cadmium, calcium, magnesium, and barium ion. It was observed that ion exchange capacities for incomplete crystalline zeolite A were equivalent to these of complete crystalline zeolite A.

The selectivity series obtained from ion exchange isotherms and ion exchange standard Gibbs free energies were found to be $Pb^{++} > Cu^{++} > Ba^{++} > Zn^{++} > Ca^{++} > Cd^{++} > Co^{++} > Ni^{++} > Mg^{++}$.

1. 서 론

제올라이트는 석유화학공업에서 촉매반응, 분리조작 등에 사용되어 설비규모를 소규모로 축소시켰고 전조제로도 중요한 역할을 해왔으며, 천연 제올라이트는 토질개량제 복합비료혼합제, 사료첨가제 등에 사용되고 있다.¹⁻⁸⁾

제올라이트A는 sodalite cage 들을 육면체의 bridge 가 연결해 주는 3 차원적 망상구조^{7,9-11)}를 가진 것이며 이온교환성이 다른 제올라이트보다 우수하다는 사실은 이미 잘 알려져 있다.^{12,13,14)}

납, 구리, 카드뮴, 아연등은 폐수오염의 주요인으로 인체에 흡수되었을 경우 치명적인 피해를 주는 것으로 이런 중금속은 제올라이트A의 이온교환성을 이용하여 폐수에서 제거가 가능하며 특히 제올라이트A의 이온교환성을 이용한 합성세제의 builder로서의 새로운 용도개발이 주목되고 있다.

한편 고령토등을 원료로 하여 제올라이트를 합성시 X선회절도로 보았을 때 제올라이트의 결정이 완전히 성장되지 않았을 경우에도 그의 이온교환성은 제올라이트의 이온교환성과 다름없이 될 가능성이 많다. 그러나 이 방면의 연구는 발견하지 못하였다.

이런 필요성 때문에 본 연구에서는 경상남도 하동지방의 고령토를 이용하여 제올라이트A를 합성하고 그것의 납, 구리, 아연, 코발트, 니켈, 카드뮴, 칼슘, 마그네슘, 바륨등의 2가 양이온 교환성을 연구하였다. 이 이온교환성 연구에서는 주로 이온교환등온선에 의한 이온교환선택성 및 이온교환 표준 Gibbs 자유에너지를 조사하였다.

2. 실험

2-1. 원료

경상남도 하동지방의 담홍색 고령토를 원료로 사용하였다. 이것은 약간의 α -석영을 불순물로 함유하고 있으며 metahalloysite이다.¹⁵⁾ 이 고령토의 화학적 조성은 Table 1에 표시하였다.

Table 1. Chemical analysis of Hadong kaolin and synthetic zeolite A

	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	Fe ₂ O ₃ %	Ig. loss %
Kaolin	43.3	38.3	1.5	1.1	1.0	3.2	12.2
Zeolite A	33.0	27.5	0.1	0.0	16.7	0.1	22.7

이 고령토를 수비하고 건조시킨 후 자거질 pot-mill로 분쇄하여 200 mesh 체를 통과한 분말을 muffle furnace에 넣어 800°C에서 8시간 하소하여 사용하였다.

2-2. 제올라이트A의 합성

하소한 고령토 50 g와 2 N 수산화나트륨수용액 900 cc를 2000 cc의 삼구플라스크에 넣고 여기에 환류냉각기, 온도계 및 1분간에 60회 회전하는 교반기를 설치한 후 100°C로 유지하면서 0.5~16시간 반응시켰다. 반응시키는 동안 수증기 증발에 의하여 수산화나트륨 수용액의 농도가 짙어지는 것을 방지하기 위해서 증류수로 삼구플라스크에서의 수위를 조절하면서 실험하였다. 반응 후 침전물과 부유물을 분리하여 이들의 pH가 8 될 때까지 증류수로 수세하였다. 부유물속의 미세입자를 분리할 때는 3000 rpm의 원심분리기를 사용하였다.

이 침전물과 부유물중의 미세입자는 100°C로 유지된 건조기에 넣어 건조시킨 후 1 N NaNO₃ 수용액에 3회 침적시킨 다음 다시 여과하여 건조 후 일정한 습도를 유지하게 하기위하여 포화 염화암모늄수용액을 넣은 desiccator속에서 1주일 이상 보관하였다가 이온교환실험에 사용하였다.

2-3. 이온교환실험

0.5~16시간 동안 합성한 제올라이트A를 각각 합성 시간별로 50 mg, 100 mg, 150 mg, 200 mg, 300 mg, 400 mg, 800 mg을 칭량하여 0.1 N의 질산화납수용액 110 cc와 함께 25 cc 시험관에 넣고 봉한 후 이 시험관들을 25°C로 유지한 항온조 중에서 1분간에 60회 진동하는 진동기로 24시간 진동시키면서 이온교환시켰다. 0.1N

질산구리, 0.1 N 질산아연, 0.1 N 질산코발트, 0.1 N 질산니켈, 0.1 N 질산카드뮴, 0.1 N 질산칼슘, 0.1 N 질산마그네슘 및 0.1 N 질산바륨수용액도 질산납수용액에서의 같은 방법으로 이온교환실험을 행하였다. 이온교환반응 후 25°C에서 1일정도 방치하여 침전물과 용액을 분리하였으며, 분리되지 않은 것은 원심분리기를 사용하여 분리하였다. 용액의 분석은 Direct reading-flame photometer(Beckman 제)에 의해 나트륨이온의 농도를 정량하였고, 용액중의 2가 양이온의 분석은 Microprocessor ionalyzer model 901(Orion research 제)에 의해 분석하였다.

2-4. 시약, X-선회절분석, 화학적분석

본 실험에서 사용한 시약은 日本제 1 급시약을 사용하였으며, 증류수는 2차 증류한 것을 사용하였다.

X-선회절 그림은 일본 Shimadzu Co. VD-1 X-선 회절기로 얻었다.

시료의 화학성분 분석은 KS-13120에 준하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 제올라이트 A 합성

경상남도 하동산의 담홍색 고령토를 800°C에서 8시간 하소한 것의 X-선회절도를 Fig. 1-A에 표시하였는데 거의 무정형상태임을 알 수 있었다. 이 하소한 고령토를 2 N 수산화나트륨수용액으로 100°C에서 2시간동안 충분히 교반시키면서 반응시켜 얻은 생성물의 X-선회절도를 Fig. 1-B에 표시하였다.

본 실험에서 합성된 물질의 조성, 이온교환성 및 X-선회절도로 보아 제올라이트A가 합성되었음을 알았다. X-선회절도는 A.S.T.M. card No.11-590 및 Linde 4 A 제올라이트의 X-선회절도 Fig. 1-C와 제올라이트A의 특성피크인 $d = 12.3, 8.71$ 및 2.99\AA 등으로 비교하였다.

Fig. 1-D는 4시간동안 반응시킨후 침전물과 부유물을 분리하는 과정에서 부유물에서 채취한 물질의 X-선회절도이다. 이 X-선회절도에서 보

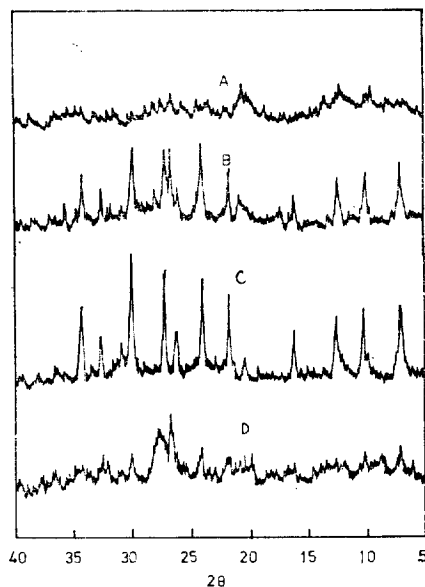


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of products
A : Calcined kaolin at 800°C for 8hrs.
B : Sample treated by 2N sodium hydroxide solution at 100°C for 2 hrs.
C : Zeolite Linde 4A
D : Suspended particles.

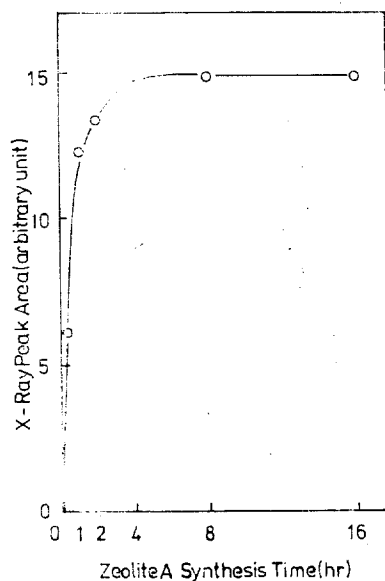


Fig. 2. Relationship between X-ray peak area and zeolite A synthesis time

면 제올라이트A의 결정발달이 되어있지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 2에서 세로축은 제올라이트A의 X-선 회절특성피크에서의 면적을 나타내고 가로축은 하소 고령토를 100°C에서 2N 수산화나트륨 수용액과 반응시키므로써 생성된 제올라이트A의 합성시간을 나타내고 있다. Fig. 2에서 0.5~4시간까지는 반응시간이 증가함에 따라 제올라이트A의 생성이 증가하나 4시간 이후 8시간, 16시간에서는 제올라이트A의 생성량이 일정함을 알 수 있었다.

Table 1로부터 Si : Al : Na : H₂O의 몰비는 1.02 : 1 : 1 : 23으로 제올라이트A의 단위격자분자식을 Na₁₂Al₁₂Si₁₂O₄₈·27H₂O로 할 때의 Si : Al : Na : H₂O의 몰비 1 : 1 : 1 : 2.25와 거의 일치함을 알았다.

3-2. 2가양이온교환성

2N 수산화나트륨수용액에 하소한 고령토를 넣어 0.5, 1, 2, 4, 8 및 16시간 처리하여 합성한 제올라이트A를 5, 100, 150, 200, 300, 400, 및 800 mg씩 각각 취한 다음에 0.1N 질산납수용액 11cc를 가하여 Pb²⁺이온과 Na⁺이온과의 이온교환실험을 한 결과로 제올라이트A를 합성할때의 반응시간에 따르는 이온교환성의 효과를 고

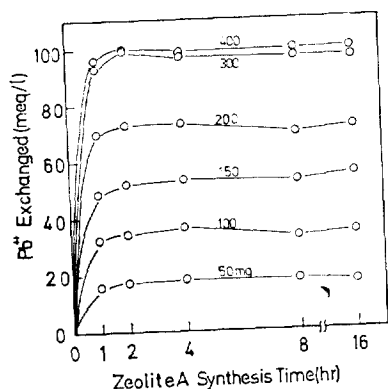


Fig. 3. The Pb²⁺ ion exchange properties with the zeolite synthesis time in 11cc of 0.1N lead nitrate solution at 25°C for the described amount of the samples Which were reacted with 2N sodium hydroxide solution at 100°C

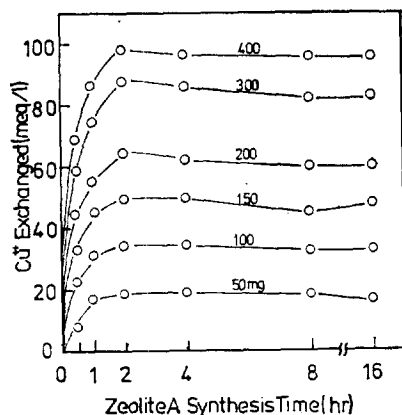


Fig. 4. The Cu²⁺ ion exchange properties with the zeolite A synthesis time in 11 cc of 0.1 N cupric nitrate solution at 25°C for the described amount of the samples which were reacted with 2N sodium hydroxide solution at 100°C

찰하기 위해 표시한 것이 Fig. 3이다. Fig. 3에서 세로축은 질산납수용액에서 제올라이트A로 이온교환된 Pb²⁺이온의 양을 표시하고 가로축은 하소한 고령토를 2N 수산화나트륨용액으로 반응시켜 생성된 제올라이트A 합성시간을 표시하였다. 그림 속의 작은 숫자는 이온교환실험에서 0.1N 질산납수용액 11cc에 가한 제올라이트A의 양을 표시하였다. 같은 방법으로 Cu²⁺이온의 결과는 Fig. 4에 표시하였고 기타 이온들의 같은 방법의 표시는 결과의 경향이 비슷하므로 약하였다.

이 이온교환실험들의 공통점은 제올라이트A의 합성시간 2시간까지는 합성시간이 길어짐에 따라 이온교환성도 증가하나 2시간이후 합성시간에서는 차이점이 없음을 알 수 있었다. Fig. 2에서는 2시간 합성된 제올라이트A는 4시간 8시간, 16시간 합성한 제올라이트A보다 제올라이트A의 생성량은 적었으나 2시간동안 합성한 제올라이트A와 4시간, 8시간, 16시간동안 합성한 제올라이트A 및 Linde 4A와 이온교환성에 있어서는 차이점이 없었다.

이것은 하소 고령토를 수산화나트륨수용액으로 반응시킬 때 제올라이트A의 결정이 완성되

기 전에 알루미늄 배위가 달라짐을 알 수 있다. 즉 알루미늄의 배위가 고령토의 알루미늄 층상 구조중의 팔면체 중심에 알루미늄원자가 놓이고 팔면체의 꼭지점에 산소가 놓이는 구조에서 제올라이트 A의 sodalite Cage와 bridge의 모서리를 구성하는 사면체 중심에 알루미늄원자가 놓이고 사면체의 꼭지점에 산소원자가 놓여지는 구조가 되면서 Na^+ 이온이 부족되는 양전하를 보충하기 위하여 존재하는 구조로 변화되는 것으로 추정할 수 있다. 따라서 2시간 합성시킨 것은 제올라이트 A가 생성되는 중간과정의 것으로 Na^+ 이온이 2가양이온과 이온교환되는 것으로써 완전한 제올라이트 A의 결정구조가 형성되지 않았기 때문에 X-선회절도에서 피크가 선명하지 못한 것으로 생각되어 진다. 또한 30분 합성한 것에서 이온교환이 저조한 것은 4면체 백위로 된 Al 생성량이 아주 적은 이유로 해석되어진다.

3-3. 이온교환등온선

하소한 고령토를 2 N 수산화나트륨수용액으로 100°C 에서 2시간 반응시켜 합성한 제올라이트 A의 25°C 0.1 N 총농도에서 Pb^{2+} - Na^+ , Zn^{2+} - Na^+ , Co^{2+} - Na^+ 이온교환등온선을 Fig. 5에 표시하였다. 그림중 가로축 S_M 은 이온교환용액 중의 Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} 이온의 당량분율을 나타내고 세로축 Z_M 은 제올라이트 A 입자내의 Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} 이온의 당량분율을 나타내고 있다.

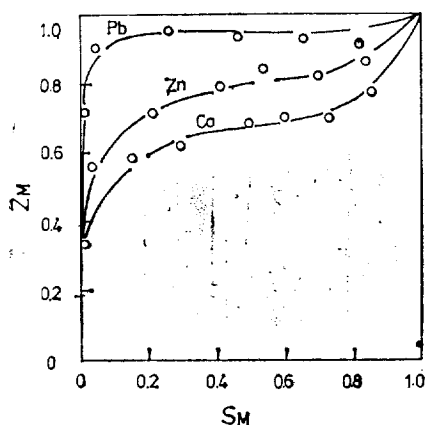


Fig. 5. The ion exchange isotherms of the Pb-Na-zeolite A, the Zn-Na-zeolite A and the Co-Na-zeolite A.

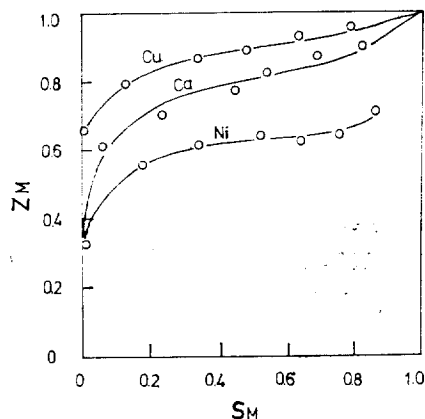


Fig. 6. The ion exchange isotherms of the Cu-Na-zeolite A, the Ca-Na-zeolite A and the Ni-Na-zeolite A.

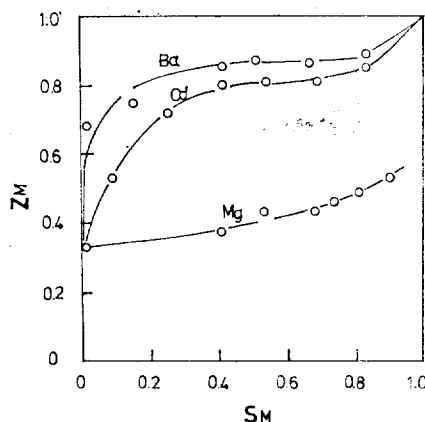


Fig. 7. The ion exchange isotherms of the Ba-Na-zeolite A, the Cd-Na-zeolite A.

같은 방법으로 Cu^{2+} - Na^+ , Ca^{2+} - Na^+ , Ni^{2+} - Na^+ 이온교환등온선은 Fig. 6의 Ba^{2+} - Na^+ , Cd^{2+} - Na^+ , Mg^{2+} - Na^+ 이온교환등온선은 Fig. 7에 표시하였다. Fig. 5에 표시된 pb^{2+} - Na^+ 이온교환등온선에서 $S_M = 0.3$ 이후에서는 pb^{2+} 이온이 제올라이트 A내의 Na^+ 이온과 거의 100%에 가까운 이온교환성을 보여주고 있다. 이것은 이온교환 표준 Gibbs 자유에너지가 $-1198(\text{cal/g}\cdot\text{eq})$ 로 다른 양이온에 비해 작고 Pb^{2+} 수화이온 크기가 $4.5\text{\AA}^{16)}$ 으로 제올라이트 A의 구멍속으로 자유롭게 통과할 수 있기 때문이라고 해석된다.

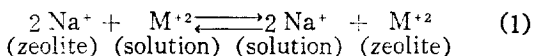
이온교환 표준 Gibbs 자유에너지는 Table 2에 표시하였고 이것을 구한 방법은 (3-4)에서 설명하였다.

Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7의 이온교환등온선에서 보면 이온교환등온선은 왼쪽에서 오른쪽으로 상승하고 있다. $S_M = 0$ 선상의 하단에 위치한 점들은 0.1 N 질산염 수용액에 가한 제올라이트 A의 양 800 mg을 나타내고 있고 오른쪽으로 가면서 400, 300, 200, 150, 100, 및 50 mg을 나타내고 있다. 이중 200 mg은 당량점을 나타낸다.

Fig. 16의 $\text{Ni}^{2+}\text{-Na}^+$ 이온교환등온선에서 $S_M = 0.2$ 이상에서는 기울기가 거의 없는 직선으로 일정하며 맨 오른쪽 점에서 66%의 이온교환이 이루어졌는데 이는 Ni^{2+} 이온 4개와 제올라이트 A 중의 12개 Na^+ 중 8개와 이온교환되었음을 나타낸다. 이는 비극재화되어 있는 4개의 Na^+ 이온과 $[\text{Ni}^{2+}]$ 이온 2개와 치환되고 극재화되어 있는 8개의 Na^+ 이온 중 4개의 Na^+ 이온이 Ni^{2+} 이온 2개와 치환되었고 나머지 4개의 극재화된 Na^+ 이온은 입체효과 때문에 치환이 어려웠기 때문이라고 생각된다. 즉 비극재화된 Na^+ 이온 8개는 제올라이트 A의 입방체 단위격자의 꼭지점 근방에 있으므로 이중 4개의 Na^+ 이온이 Ni^{2+} 이온과 치환되어 대각선적으로 놓여진다면 이온교환 표준 Gibbs 자유에너지가 비교적 클 때는 나머지 Na^+ 이온의 치환은 어려워 질 것이 예측된다. $\text{Mg}^{2+}\text{-Na}^+$ 이온교환등온선은 Fig. 7에 표시하였는데 다른 양이온에 비하여 이온교환성이 저조한데 그 이유는 이온교환 Gibbs 자유에너지가 $-120(\text{cal/g}\cdot\text{eq})$ 로 비교적 크고 수화이온적경도 $8\text{\AA}^{16)}$ 으로 Pb^{2+} 수화이온적경크기의 2배 정도 크기 때문에 제올라이트 A창을 드나들기가 용이하지 않는 이유로 해석된다.

Fig. 5~Fig. 7의 9개이온의 이온교환등온선으로 부터 이온교환선택성은 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 순서임을 알 수 있었다.

3-4. 이온교환 표준 Gibbs 자유에너지



(1)식의 이온교환 표준 Gibbs 자유에너지는 Gains와 Thomas의 방법¹⁷⁾에 의하여 계산하였다. 물의 활동도의 변화와 염습수효과는 무시하고 다음 식을 사용하여 계산하였다.

$$\Delta G^\circ_{298} = -\frac{RT}{2} \ln K_a \quad (2)$$

이 식에서 K_a 는 열역학적 평형상수로 다음과 같이 표시된다.

$$\ln K_a = 1 + 2.3025 \int_0^1 \log K_{\text{Na}^M} \left(\frac{r_{\text{Na}^2}}{r_M} \right) dZ_M \quad (3)$$

(3)식에서 K_{Na^M} 은 (4)식으로 표시되는 선택계수이고 γ 은 평균물활동도계수이다. 평균물활동도계수는 Kielland가 구한 값에¹⁶⁾의하여 계산하였다.

$$K_{\text{Na}^M} = \frac{Z_M \cdot S_{\text{Na}^2}}{Z_{\text{Na}^2} \cdot S_M} \quad (4)$$

(4)식에서 S_M 은 용액중의 2가양이온 당량분율이고 S_{Na^2} 은 용액중의 나트륨이온의 당량분율이며 S_M 은 다음과 같이 표시된다.

$$S_M = \frac{2m_{S^M}}{2m_{S^M} + m_{\text{Na}^2}} \quad (5)$$

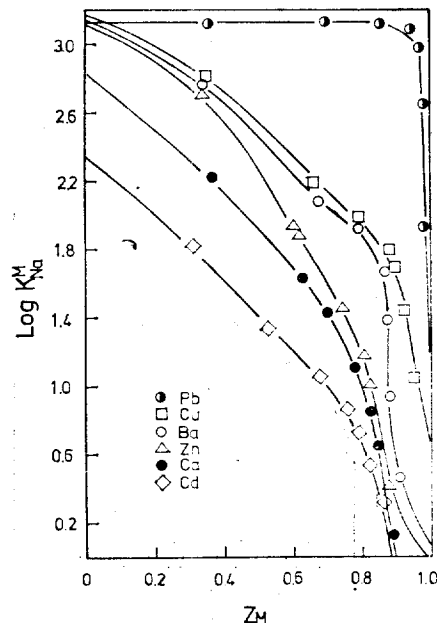


Fig. 8. Plots of rational selectivity coefficients as a function of zeolite composition at 25°C and 0.1N total normality

Table 2. Standard Gibbs free energy

Ion	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Ca ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Mg ²⁺
JG_{298}° (cal/geq)	-1193	-970	-920	-823	-733	-599	-586	-189	-120

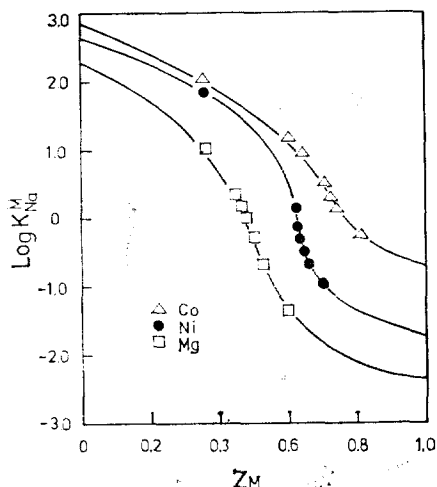


Fig. 9. Plots of rational selectivity coefficients as a function of zeolite composition at 25°C and 0.1N total normality.

이 식에서 m_s^M 은 용액속의 2가양이온의 몰농도를, m_s^{Na} 은 용액속의 나트륨이온의 몰농도를 나타낸다.¹⁸⁾

(4)식에서

$$Z_M = \frac{\text{no. equivalents of}}{\text{total equivalents of}} \frac{\text{exchanged cation } M}{\text{exchangable cations in the zeolite}} \quad (6)$$

로 표시된다.

Fig. 8과 Fig. 9는 Z_M 과 $\log K_{Na}^M$ 의 관계가 그린 그림으로 $Z_M = 0$ 에서 $Z_M = 1$ 까지도 적분하여 (3)식의 $\ln K_a$ 값을 구한다음 이것을 (2)식에 대입하여 9개 양이온에 대한 각각의 이온교환 표준[Gibbs 자유에너지]를 구하여 Table 2에 표시하였는데 이 값들로 부터 이온교환 표준 Gibbs 자유에너지값의 순서는 이온교환선택성의 역순인 $Mg^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Ca^{2+} > Zn^{2+} > Ba^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$ 의 순서와 일치함을 알 수 있었다. 이온교환 표준 Gibbs 자유에너지 값이 Sherry 등^{3,4)}과 다른 것은 교환가능 양이온의 총당량값을 취하는 차이 때문이다.

4. 결 론

경남 하동산 고령토를 수산화나트륨수용액으로 반응시켜 제올라이트A를 합성하여 이의 납, 구리, 아연, 코발트, 니켈카드뮴, 칼슘, 마그네슘, 바륨이온들의 이온교환실험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 2가양이온교환성에 있어서 하소산 고령토와 수산화나트륨수용액을 4시간, 8시간, 16시간동안 반응시켜 결정이 완전히 형성된 제올라이트A이 못지않게 2시간동안 반응시켜 제올라이트A의 결정이 덜 형성된 것도 같은 수준의 이온교환성을 나타낼을 알았다.

(2) 이온교환등온선 및 이온교환 표준 Gibbs 자유에너지값들로 부터 이온교환선택성은 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ba^{2+} > Zn^{2+} > Ca^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Mg^{2+}$ 의 순서임을 알았다.

REFERENCES

1. H.S. Sherry, J. Phys. Chem., **70**, 1158 (1966).
2. L.M. Brown, H.S. Sherry and F.J. Krambeck, J. Phys. Chem. **75**, 3846(1971).
3. H.S. Sherry and H. Walton, J. Phys. Chem., **71**, 1475(1969).
4. I.J. Gal, O. Jankovic, S.Malcic, P. Radovanov and M. Todorovic, Trans. Faraday Soc., **67**, 999(1971).
5. H.S. Sherry, J. Phys. Chem., **72**, 4086 (1968).
6. H.S. Sherry, J. Phys. Chem., **70**, 1332 (1966).
7. D.W. Breck, W.C. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed and T.L. Thomas, J.Am.

- Chem. Soc., **78**, 5968(1956).
8. R.M. Barrer and W.M. Meier, Trans. Faraday Soc., **54**, 1074(1958).
 9. L. Broussard and D.P. Shoemaker, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5972(1956).
 10. D.W. Breck and T.B. Reed, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5972(1956).
 11. G.L. Kington and W. Laing, Trans. Faraday Soc., **51**, 287(1955).
 12. R.M. Barrer and J. Klinowski, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **68**, 1956(1972).
 13. H.S. Sherry, Journal of Colloid and Interface Science, **28**, 288(1968).
 14. H.S. Sherry, J. Phys. Chem., **71**, 780(1967).
 15. 이종근, 이병하, 김성일, 요업학회지, **14**, 82(1977).
 16. J. Kielland, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1675(1937).
 17. G.L. Gaines and H.C. Thomas, J. Chem. Phys., **21**, 714(1953).
 18. D.W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves," A Wiley Interscience Publication, New York, U.S.A. 1974.