

국산 Clinoptilolite를 이용한 암모니아 제거 특성에 관한 연구

Part 2: 순환 유동층 반응기에서의 암모니아 제거 특성

문정민 · 손덕지* · 정종식†

포항공과대학교 화학공학과/환경공학부

*하얼빈공업대학 응용화학부

(1999년 3월 11일 접수, 2000년 1월 4일 채택)

A Study on Ammonia Removal Properties using Clinoptilolite Part 2: Ammonia Removal Properties in Recirculating Fluidized Bed Reactor

Jeong Min Moon, Dezhi Sun* and Jong Shik Chung†

Dept. of Chem. Eng./School of Environ. Eng., POSTECH, Korea

*Dept. of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, China

(Received 11 March 1999; accepted 4 January 2000)

요 약

순환 유동층 반응기(RFBR)에서는 유량이 424 ml/min(체류시간=32분)이고 암모니아 초기농도(C_i)가 3 ppm일 때 SR(clinoptilolite양)=8에서 85%이상의 제거율을 보였고 $C_i=1$ ppm일 때 SR=10에서 70%이상의 제거율을 보였다. 그리고 알루미늄의 연속적인 제거율도 70%이상을 유지했으며 폐제올라이트의 연속적인 재생도 가능하였다. 이 장치를 이용한 암모니아의 연속적인 제거/재생공정은 50,000 m³/day기준 3 ppm농도의 암모니아 제거시(<0.5 ppm) 처리수 톤 당 처리비용이 40원 미만인 것으로 나타났다.

Abstract – Using Recirculating Fluidized-Bed Reactor (RFBR), more than 85% and 70% of ammonia were removed at initial ammonia concentration (C_i) of 3 ppm and SR=8, and $C_i=1$ ppm, SR=10, respectively, where flow rate is 424 ml/min. Simultaneous removal of aluminum ion reached 70% at the second condition. Also continuous regeneration of deactivated zeolite was possible. Continuous removal of ammonia and regeneration processes using clinoptilolite & RFBR will cost below 40 won per ton water for treating 50,000 m³/day-water having 3 ppm ammonia.

Key words: RFBR, Fluidized-Bed, SR, Zeolite, Clinoptilolite, Ammonia, Aluminium

1. 서 론

수처리 분야에서 제올라이트는 암모니아 및 중금속 이온 교환 능력이 우수하여 오/폐수 중의 질소 성분 제거, 산업 폐수 중의 중금속 제거 및 회수 등에 이용되어 왔고, 최근 들어서는 유독 난분해성 물질의 제거 및 생물학적 처리 시스템에서의 담체 이용 등의 연구가 진행되고 있다[1-7].

제올라이트를 이용한 암모니아 제거에 관한 연구는 많은 연구자들에 의해서 이루어졌다. 1970년대에 Koon과 Kaufman[8, 9]은 clinoptilolite를 이용하여 이온교환에 의한 고정층 반응기에서의 암모니아 제거를 최적화하였고, Jorgensen 등[10] 또한 clinoptilolite를 이용하여 암모니아 흡착/제거 및 재생 실험을 하였으며, 1980년대에 Hlavay 등[11]은 헝가리산 clinoptilolite tuff를 이용하여 현장연속실험을 통하여 음용수에서 암모니아와 철을 제거하였고, Schoeman[12]은 남아프리카산 clinoptilolite를 이용하여 암모니아성 질소를 제거하였고 이를 통하여 대규모

처리 시설에 대한 디자인 및 경비를 산출하였다. 1990년대에 이르러서도 많은 연구자들이 천연 제올라이트를 이용하여 암모니아 및 중금속 이온 제거 실험을 하였다. Haralambous 등[13]은 제올라이트에 의한 암모니아 이온 제거에서 separation factor(분리계수)에 대해 언급하였고, Booker 등[14]은 회분식 반응에서 암모니아의 흡착 속도에 대한 메커니즘을 규명하였고 고정층 반응기에서의 제거 성능 및 연속 재생에 대한 평가를 하였다. 현재까지의 연구에서 사용한 반응기 형태는 회분식 반응기나 고정층(packed-bed column) 반응기에서 나온 결과들이었다.

제올라이트를 이용한 정수처리 기술개발 사례를 살펴 보면, sand filter층 위에 제올라이트를 첨가하여 미생물의 지지 및 번식을 증가시킨 SSF(Slow Sand Filtration, 1991)가 있었으며, 탁도, 색, NH₄⁺, Al, Fe, Mn ions 등을 제거하기 위해 clinoptilolite filter(Tarasevich, Yu. I., 우크라이나, 1993)를 설치한 경우가 있었다[15]. 그리고 미국, 일본 등지에 도시하수 중 암모니아 제거를 위한 많은 플랜트가 건설되었다. 이러한 플랜트 또한 모두 고정층 반응기(Packed-Bed Reactor, PBR)를 이용하였다.

†E-mail: goodtime@postech.ac.kr

본 연구에서는 기존 반응기와 다른 새로운 형태의 순환 유동층 반응기(RFBR, Recirculating Fluidized Bed Reactor)의 제시와 이를 이용한 실험 및 경제성 평가를 하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

회분식 반응실험결과[16], 나트륨으로 이온 교환된 제올라이트가 가장 좋은 암모니아(암모니아성 질소, $\text{NH}_4^+\text{-N}$) 제거효율을 보였으므로, 국산 clinoptilolite를 Na^+ 형태로 만들어 사용하였다. 제조방법은 clinoptilolite를 80°C의 1N NaCl에서 6시간동안 이온 교환을 시킨 후 물로 여러 번 씻어 준 후 110°C oven에서 12시간 정도 건조시킨 후 사용하였다. 그리고 시료입자크기는 35×45 mesh를 사용하였다. 암모니아 용액은 염화암모늄(NH_4Cl)으로 제조하였으며 pH는 약 6정도를 유지하였다. 그리고 알루미늄은 염화알루미늄($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 녹여서 사용하였다.

2-2. 실험장치

순환 유동층 반응기(RFBR)를 이용한 실험장치는 Fig. 1에서 보듯이 RFBR(Fig. 2)을 중심으로, 제올라이트를 정량 주입하는 screw-feeder가 반응기 상부에 위치해 있으며, 교반기가 반응조 중앙 상부에 있다. RFBR은 가운데 부분(외부 반응조: $\phi 30\text{ cm} \times \text{H } 32\text{ cm}$)에 재순환을 위해 내부 반응조($\phi 25\text{ cm} \times \text{H } 32\text{ cm}$)가 하나 더 있고, 내부 반응조 하부는 막힌 원형 모양의 판에 구멍($\phi 7\text{ mm}$)이 나 있으며 반응조 하부는 이온 교환 능이 소진한 폐제올라이트를 쉽게 뽑아 낼 수 있도록 되어 있다. 각이진 호퍼(hopper) 부분의 상부는 평평하게 되어 있고 가운데로 각이 져 있어서 제올라이트가 중앙으로 모이게 되어 있다. 그리고 중심에 긴 관으로 된 구멍이 뚫어져 있으며 하부에 on/off 밸브까지 연결되어 있어 폐제올라이트를 주기적으로 빼내어 재생시킬 수 있도록 되어 있다. Screw-feeder는 시간에 의해 조절되며 분당 들어가는 양(g/min)을 3회 이상 측정하여 평균값을 구한 후 제올라이트 양(SR)을 계산하였다. 교반기에 부착되는 임펠러(impeller)는 2개가 부착되어 있다. 하나는 교반기 축 아래 부분에 붙어 있는 것으로 내부 반응조 하단 부분에 뚫린 원형 모양의 구멍과 비슷한 크기의 원판모양으로 바닥부분에는 90° 간격으로 얇은 사각핀을 붙여 제올라이트와 물의 내부순환을 위한 흡입력을 제공하게 설계하였다. 다른 하나는 축 가운데 부분에 일반적인

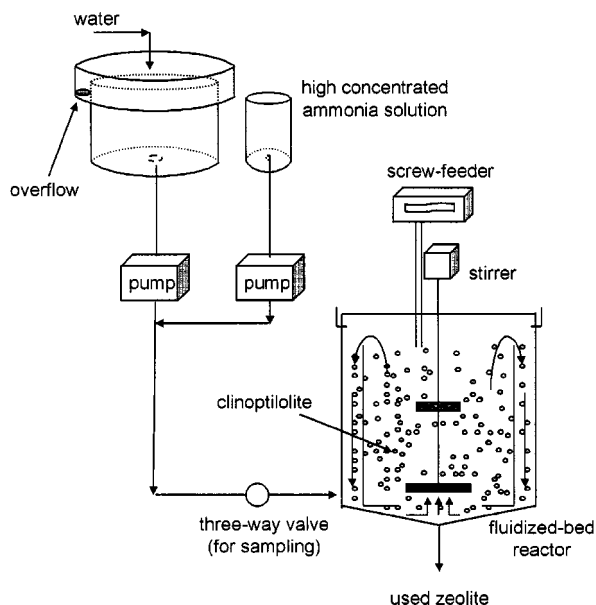


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

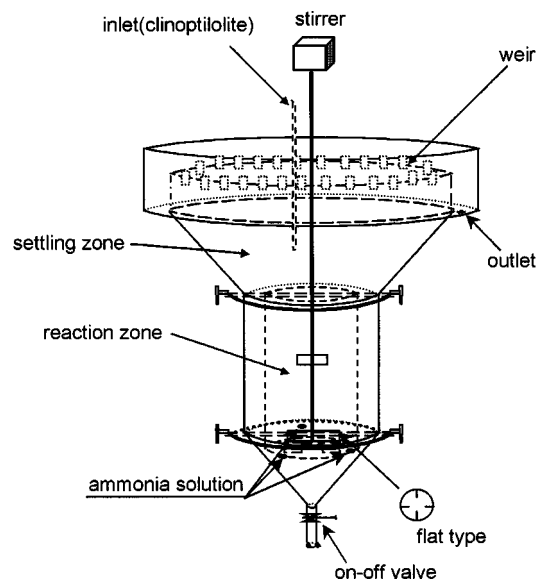


Fig. 2. Recirculating fluidized-bed reactor(RFBR).

스크류 날개 모양으로 하단부분에서 올라오는 제올라이트를 암모니아와 좀 더 잘 혼합되어 이온 교환되도록 하는 역할을 한다. 암모니아 용액은 액체정량펌프에 의해 반응기 하부로부터 공급되는데 고농도 암모니아 용액과 물을 일정량씩 혼합하여 주입하였다.

2-3. 실험방법

Clinoptilolite양(SR), 유량 그리고 초기 암모니아 농도를 변화시키면서 최적의 운전 조건을 찾아 보았다. 회분식 반응에서처럼 연속실험에서도 clinoptilolite 양을 SR(Stoichiometric Ratio)의 개념으로 나타내었다.

$$SR = \frac{W \times CEC}{C_i \times F} \quad (1)$$

여기서 W: 제올라이트 양(g/min)

CEC: 19.74 mg/g(=1.41 meq/g×14 g/mol)

C_i : 초기 암모니아 농도(ppm=mg/l)

F: 암모니아 용액 유량(l/min)

CEC(Cation Exchange Capacity)는 양이온 교환 능력으로 회분식 실험으로부터 제올라이트의 암모니아성 질소($\text{NH}_4^+\text{-N}$)에 이온 교환 능력을 구하였다[16]. SR은 screw-feeder의 주입시간간격을 조정하여 6에서 13까지 양을 변화시키면서 실험하였고, 유입수의 유량은 정량펌프(Masterflex pump, pump Head: 2개)를 이용하여 350, 424, 524 그리고 700 ml/min로 변화시키면서, 즉 체류(반응)시간(39분, 32분, 26분, 19분)을 바꾸어 가면서 이의 영향과 최적 유량을 실험해 보았다. 여기서 의미하는 체류시간이란 반응이 일어나는 중앙원통부분에서의 반응시간만을 의미한다.

정수장에 유입되는 강물의 원수에 용존되어 있는 암모니아(암모니아성 질소)의 농도는 비가 많이 오지 않는 겨울철에 대개 2-3 ppm까지 올라가며 일부 하천에서는 최고 5-6 ppm까지 올라가지만, 갈수기인 겨울철을 제외하고는 일반적으로 암모니아 농도는 1 ppm내외를 유지한다. 하지만 규제치가 0.5 ppm이며 암모니아가 제대로 제거되지 않고 물에 용존되어 있으면(1.5 ppm이상) 물에서 악취가 난다. 따라서 실제 조건과 유사한 조건에서 실험을 하기 위해 하루 처리 용량이 1톤 정도 되는 규모의 RFBR에서 초기 암모니아 농도가 3 ppm과 저농도인 1 ppm에서 그리고 초기 알루미늄 농도는 0.7 ppm(알루미늄 농도 규제치: 0.2 ppm)에서 실험을 하였다. 초기 암모니아 농도는 실제 정수장에 유입되는 원

수의 농도와 비슷하게 3 ppm과 1 ppm에서 실험하였다. 원수는 수돗물에 염화암모늄을 녹여서 사용하였고, pH는 약 6.1정도로 거의 일정하였다. 재생실험은 반회분식 조건에서 행하였다.

재생액(NaCl+NaOH)을 이용하여 알칼리 조건(pH=12)에서 SR'(필요한 재생액의 당량비 대비 사용비율)=2인 조건에서 폐제올라이트(암모니아 흡착된 시료)를 Na⁺-Z로 재생한 후 CHNS analyzer로 N을 분석하였고 재생액의 나트륨 농도를 IC를 이용하여 분석하여 SR' 값을 구하였다.

$$SR' = \frac{M}{W' \times CEC \times UE} \quad (2)$$

여기서 M: Na⁺ 몰랄농도(meq)

W': 폐제올라이트 양(g)

CEC: 암모니아 이온 교환능(1.41 meq/g)

UE: 암모니아 제거시 제올라이트 이용효율

시료채취 시각(time on stream[hr])은 들어간 유입수가 반응지역(reaction zone)을 지나서 안정화지역(settling zone)을 거쳐 둑(weir)을 넘어 유출되는 시점으로부터 시작한다.

암모니아 분석은 Phenate method를 이용하였고, 알루미늄은 AA분석(Perkin-Elmer 5100PC)으로 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 순환 유동층 반응기(RFBR)에서 암모니아 제거

Fig. 3을 보면, RFBR에서 초기 암모니아 농도가 3 ppm일 때, 유량이 424 ml/min(체류시간=32분)이고 SR이 8정도일 때 암모니아 제거효율이 85%이상 나왔다. 유량을 증가시키면 체류시간이 짧아져서 암모니아 규제치인 0.5 ppm이하(제거효율 83.3%이상)로 떨어지기 위해선 50% 이상 clinoptilolite가 추가로 들어간다. 그리고 체류시간을 늘림에 따라 제거효율도 증가하였지만 체류시간이 30분 이상의 경우(F=424 ml/min, 350 ml/min)에서는 제거효율에 큰 차이가 없었다. 회분식 실험 및 연속 실험 등 많은 실험을 통해서 얻은 결과[16]를 보면, 체류시간은 최소한 30분 정도는 주어야 한다. Fig. 4는 체류시간을 30분 정도 주었을 경우,

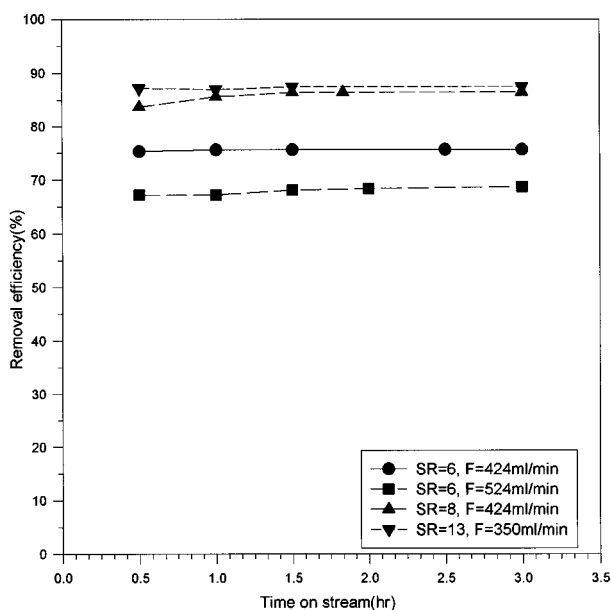


Fig. 3. Ammonia removal in RFBR.

(clinoptilolite: 35 × 45 mesh, C_i=3 ppm)

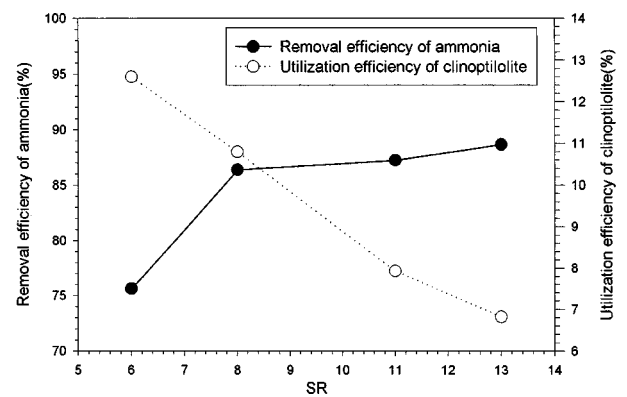


Fig. 4. Effect of SR on ammonia removal in RFBR.

(clinoptilolite: 35 × 45 mesh, F=424 ml/min, C_i=3 ppm)

들어가는 제올라이트 양(SR)에 따른 제거효율을 나타낸 것이다. SR을 6, 8, 11, 13으로 변화시키면서 암모니아 제거효율을 살펴 본 결과 SR>8을 유지해야 규제치 이하의 암모니아 제거가 가능함을 알 수 있었다. SR을 증가시키면 암모니아 제거효율은 증가하겠지만 이용효율은 반대로 떨어진다. SR증가(6→13)에 따른 제올라이트의 이용효율은 약 13%에서 7%정도로 반정도 감소하였다. 결론적으로 RFBR을 이용할 경우, 초기 암모니아 농도가 3 ppm에서는 체류시간이 30분 이상, SR이 8이상 되어야 함을 알 수 있었다. Fig. 6을 보면 SR이 8일 때 체류시간이 증가함에 따라 암모니아 제거효율도 또한 증가함을 볼 수 있었는데, 30분 이상에서 완만한 제거효율 증가를 보였으므로 실제공정에서는 원하는 제거효율을 얻기 위해서 30분 정도의 체류시간만 주면 충분함을 알 수 있었다.

Fig. 5에서는 초기 암모니아 농도가 1 ppm일 경우 체류시간이 30분 이상, SR이 10정도에서 70% 이상의 제거효율(<0.3 ppm)을 보였다. 유량이 350 ml/min이나 424 ml/min인 경우에는 Fig. 3경우에서처럼 제거효율에 큰 차이가 없었다. 초기 암모니아 농도가 3 ppm에서보다 제거효율이 떨어지는 이유는 저농도에서 생기는 물질전달저항(mass-transfer resistance)때문에 암모니아 제거에 제한이 걸리기 때문이다.

체류시간에 따른 암모니아 제거효율을 Fig. 6에서 살펴보면 완만한

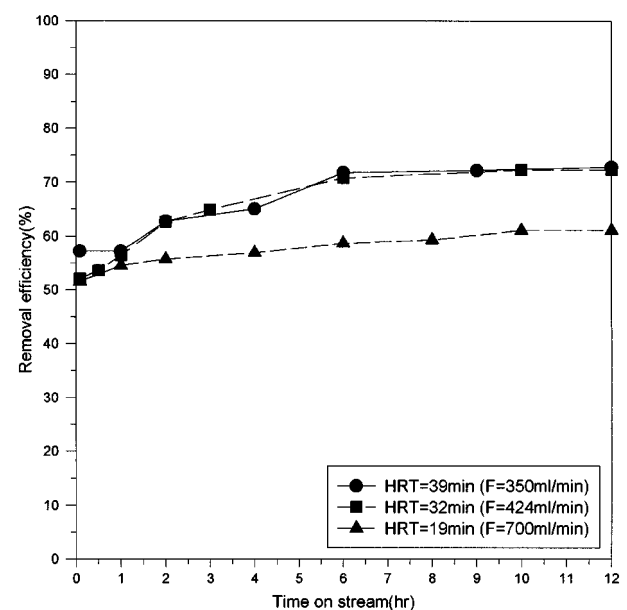


Fig. 5. Ammonia removal in RFBR.

(clinoptilolite: 35 × 45 mesh, SR=10, C_i=1 ppm)

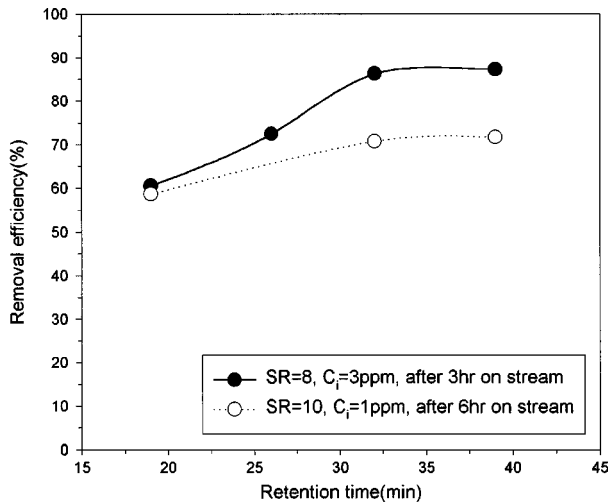


Fig. 6. The effect of retention time on ammonia removal in RFBR.

(clinoptilolite: 35×45 mesh, flow rate[ml/min](retention time[min]): 350(39), 424(32), 524(26), 700(19))

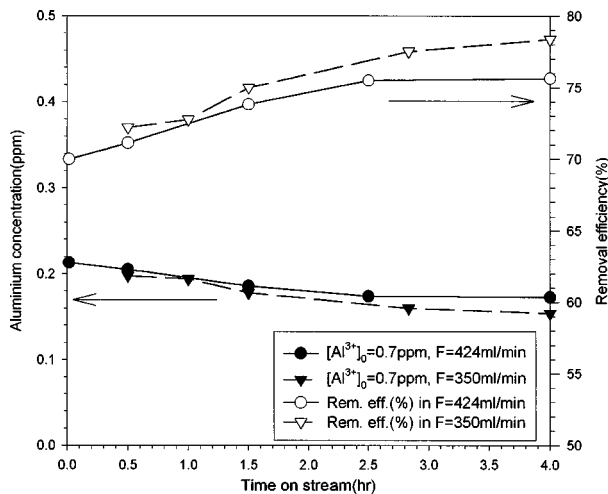


Fig. 7. Aluminium removal in RFBR.

(clinoptilolite: 35×45 mesh, $[\text{NH}_4^+ - \text{N}]_0 = 1$ ppm, SR=10)

증가를 보이다가 30분 이상에서는 거의 일정해짐을 볼 수 있었다. 이는 정상상태에 도달했음을 의미하며 이후로는 체류시간이 증가하여도 제거효율에는 큰 변화를 보이지 않았고, 초기 암모니아 농도 변화(1 ppm, 3 ppm)에도 똑같은 경향을 보였다. Fig. 7에서는 암모니아 공존하($C_i=1$ ppm)에서 연속적으로 알루미늄 이온을 제거한 결과를 나타내었다. 초기 알루미늄 농도는 약 0.7 ppm 정도였고, 정상상태까지 도달하는데 약 3시간 정도 걸렸으며, 3시간 정도 후엔 모두 70% 이상의 제거효율을 보였다. 이는 규제치인 0.2 ppm 이하로의 처리가 가능함을 나타내는 것이다.

3.2. 연속 재생 실험

RFBR의 장점은 적은 양의 제올라이트로도 제거효율이 좋을 뿐만 아니라 재생공정과 결합하여 연속적인 작업이 가능하다는 데 있다.

순환 유동층 하부에 쌓인 폐제올라이트를 일정시간 후 빼내어 반회분식으로 재생실험을 행하였다. 재생실험은 폐제올라이트의 양이 적어서 연속주입이 불가능하여 5 l 반응기에 200 g의 폐시료(NH_4^+ 로 이온교환되어 암모니아 이온교환능을 소진한 폐제올라이트)를 넣고 당량비의 2배($\text{SR}=2$)에 해당하는 NaCl 용액을 넣은 뒤 pH를 약 12 정도로 맞춘 후

Table 1. Cost of continuous treatment process using RFBR(50,000 m³/day plant basis[exception of air-stripping and catalytic oxidation])

Item	COST(won)	COST(won/ton H ₂ O)
Installation & Operation cost	2,000 million	21.9
Zeolite(1,150 ton/year)	280 million	15.8
Regenerant(60 ton/year)	24 million	1.3
Total		39.0

2시간 동안 혼합을 한 후 재생효율을 측정한 결과 약 95%의 재생 효율($\text{NH}_4^+ - \text{Z} \rightarrow \text{Na}^+ - \text{Z}$)을 얻을 수 있었다[16]. 따라서 연속 재생을 하게 될 경우 고농도 NaCl을 사용, 재생 당량비로 투입하여 용액 유량을 감소시키고(체류시간은 20분 정도) 폐제올라이트는 교반기 속도를 적절히 조절하여 반응기내 2시간 이상 머물도록 하면 반응기 크기를 줄이면서 연속 재생이 가능할 것으로 생각된다.

3.3. RFBR을 이용한 음용수 처리를 위한 연속제거/재생공정

RFBR에서는 교반기에 의한 제올라이트의 파쇄가 실제 공정의 적용에 문제가 될 수 있다. 따라서 1회 작업시 5% 정도의 wt. loss를 고려하여 제올라이트를 20회 정도 재생, 사용한다고 가정했을 때 암모니아 농도가 3 ppm인 원수를 0.5 ppm 규제치로 제거하고자 할 때 물 1톤 당 원가는 15.8원이 된다. 여기서 $C_{z, sat}$ 는 제올라이트의 CEC값을 나타내고, η 는 제올라이트의 이용률을 나타낸다.

$$W = (3 - 0.5) [g/m^3] / (C_{z, sat} \times \eta) \times 0.05 \\ = (2.5 \times 0.05) / (19.74 \times 0.1) \\ = 0.063 \text{ kg/m}^3 \text{ H}_2\text{O}$$

$$\text{제올라이트 원료비} = (0.063 \text{ kg/m}^3 \text{ H}_2\text{O}) \times (250 \text{ 원/kg}) = 15.8 \text{ 원/m}^3 \text{ H}_2\text{O}$$

반응기 크기는 제올라이트 10% 이용률에서 체류시간이 30분 정도이면 되므로 반응기 크기는 다음과 같다.

$$V_R = (50,000 \text{ m}^3/\text{day}) \times (1/48 \text{ day}) = 1042 \text{ m}^3$$

이를 바탕으로 RFBR을 이용하여 실제 정수장에 설치했을 경우 드는 경비와 톤 당 처리 비용을 계산해 보았다. 50,000 m³/day 규모의 암모니아 제거 플랜트를 설치한다고 가정하면, 5년 감가상각비 기준으로 해서 약 20억원의 건설비가 필요하며 매년 들어가는 제올라이트의 양은 5% weight loss를 고려해서 약 1,150 ton/year, 그리고 재생액은 약 60 ton/year이 들 것이다. 따라서 제올라이트 가격이 250,000 원/ton 이고, 재생액은 400,000 원/ton 이므로 계산을 해 보면 3 ppm의 암모니아가 든 원수를 처리하는데 드는 비용(설치비+운전비+재료비)을 40원/ton 미만으로 할 수 있으며(공기 탈기/축매산화공정 제외한 비용), 기타 중금속 이온의 제거 또한 가능하므로 이는 현재 상수도 가격인 300 원/ton의 13% 정도를 차지한다. 따라서 이 공정을 설치할 경우 사업적 타당성이 있다고 보겠다(Table 1 참조).

순환 유동층 반응기를 이용한 암모니아 연속제거/재생공정을 위한 시스템을 꾸며 보면 Fig. 8에 잘 나타나 있다. RFBR을 중심으로 재생조, 모래여과조, 제올라이트 투입기, 그리고 공기 탈기/축매산화반응기 등으로 이루어져 있다. 모래여과조에선 제올라이트의 교반으로 인한 탁도 제거 및 기타 부유물질 제거에 목적이 있다. 이러한 시스템은 소규모 정수장이나 적은 유량의 폐수에 적당하다.

4. 결 론

국산 clinoptilolite를 사용하여 순환 유동층 반응기(RFBR)를 이용한 암모니아 연속제거/재생공정을 위한 시스템 개발을 위한 실험결과를 요

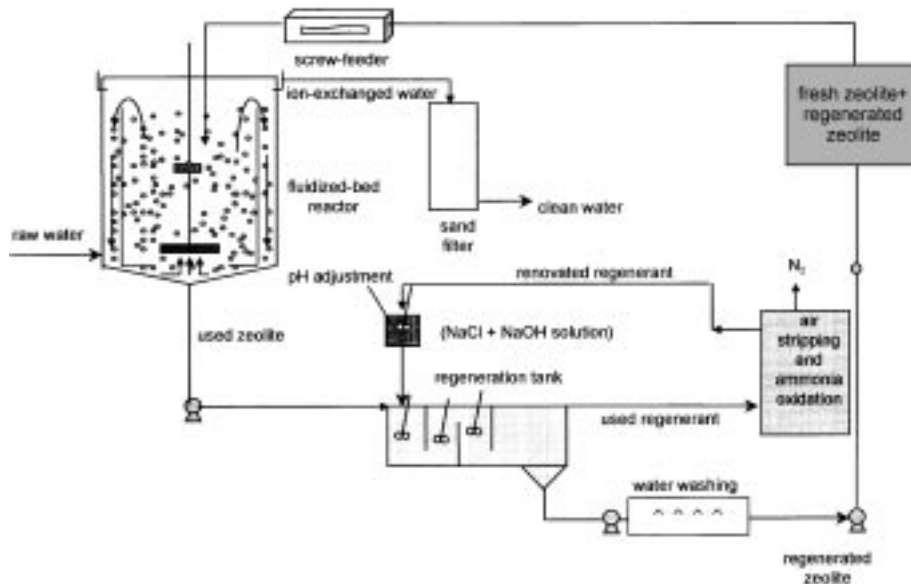


Fig. 8. Continuous removal/regeneration process diagram for drinking water treatment using RFBR.

약하면 다음과 같다.

(1) RFBR에서는 초기 암모니아 농도가 3 ppm일 때, 유량이 424 ml/min(체류시간=32분)이고 SR이 8정도일 때 85%이상의 암모니아 제거 효율을 보였고, 1 ppm에서는 SR이 10정도에서 70%이상의 제거율을 보였다.

(2) SR이 증가함에 따라 암모니아 제거효율 또한 증가하지만 반대로 clinoptilolite의 이용효율은 떨어졌는데, SR을 6에서 13까지 증가시켰을 경우 이용효율은 13%에서 7%정도로 반정도 감소하였다.

(3) 알루미늄(Al^{3+})의 연속적인 제거에서도 암모니아와 공존하(1 ppm)에서 70%이상의 제거율(0.7 ppm → <0.2 ppm)을 보였다.

(4) 폐제올라이트의 연속재생실험에서 batch에서처럼 SR=2정도에서 제올라이트를 95%이상 재생할 수 있었다.

(5) RFBR을 이용하여 50,000 m³/day 규모의 암모니아 연속제거/재생 공정 플랜트에 적용할 경우 약 40 원/ton water미만으로 원수를 처리할 수 있으며, 처리수의 탁도와 이를 없애기 위한 모래층 여과를 연결지어야 하기 때문에 소규모 정수장이나 작은 유량의 폐수에 적합하다.

감 사

본 연구는 통상산업부(위탁기관: 산업기술정책연구소) 공업기반기술개발사업의 지원아래 진행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Mercer, B. W., Ames, L. L., Touhill, C. J., Van Slyke, W. J. and Dean, R. B.: *Journal WPCF*, **42**(2), R95(1970).

2. Singh, G. and Prasad, B.: *Wat. Env. Res.*, **69**(2), 157(1997).
 3. Soares, J., Silva, S. A., de Oliverira, R., Araujo, A. L. C., Mara, D. D. and Pearson, H. W.: *Wat. Sci. Tech.*, **33**(7), 165(1996).
 4. Ouki, S. K., Cheeseman, C. R. and Perry, R.: *J. Chem. Tech. Biotech.*, **59**, 121(1994).
 5. McNair, D. R., Sims, R. C., Sorensen, D. L. and Hulbert, M.: *Journal AWWA*, 74(1987).
 6. Tsitsishvili, G. V., Andronikashvili, T. G. and Kirov, L. D., Filizova, G. N.: "Natural Zeolites," Ellis Horwood, New York(1992).
 7. Breck, D. W.: "Zeolite Molecular Sieves," John Wiley & Sons(1974).
 8. Koon, J. H. and Kaufman, W. J.: SERL Rept. No. 71-5, Univ. of California, California(1971).
 9. Koon, J. H. and Kaufman, W. J.: *Journal WPCF*, **47**(3), 448(1975).
 10. Jorgensen, S. E., Libor, O., LeaGraber, K. and Barkacs, K.: *Water Research*, **10**, 213(1976).
 11. Hlavay, J. and Vigh, G.: *Zeolites*, **3**, 188(1983).
 12. Schoeman, J. J.: *Water SA*, **12**(2), 73(1986).
 13. Haralambous, A., Maliou, E. and Malamis, M.: *Wat. Sci. Tech.*, **25**(1), 139(1992).
 14. Booker, N. A., Cooney, E. L. and Priestly, A. J.: *Wat. Sci. Tech.*, **34**(9), 17(1996).
 15. On the occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Zeolite '93, 4th Int. Cof.(1993).
 16. Moon, J. M., Sun, D. and Chung, J. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 282 (2000).