Appl. Chem. Eng., Vol. 30, No. 6, December 2019, 726-730
https://doi.org/10.14478/ace.2019.1075

Article

칼륨이온 공존 수용액 내 칼슘이온 제거를 위한 제올라이트 개질 연구

이예환 · 김지유* · 이주열 · 박병현** · 김성수*,†**

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, *경기대학교 환경에너지공학과, **(주)애니텍 기술연구소
(2019년 9월 20일 접수, 2019년 10월 14일 심사, 2019년 11월 14일 채택)

A Study on the Modified Zeolite for the Removal of Calcium Ion in a Potassium Ion Coexistence Solution

Ye Hwan Lee, Jiyu Kim*, Ju-Yeol Lee, Byung-Hyun Park**, and Sung Su Kim*,†**

Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, 154-42 Gwanggyosanro, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea
**Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, 154-42 Gwanggyosanro, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea*
***Technology Institute, Anytech Co., Ltd, Digital Empire-II, 88, Sinwon-ro, Suwon, Gyeonggi-do 16681, Korea*
(Received September 20, 2019; Revised October 14, 2019; Accepted November 14, 2019)

초 록

본 연구는 제올라이트를 이용한 칼슘이온 제거에 대한 것으로 시멘트 산업에서 발생하는 cement kiln dust를 이용한 $CaCO_3$ 제조 공정의 문제를 해결하기 위함이다. 칼슘이온을 제거하기 위하여 제올라이트를 개질하여 사용하였으며 결합 양이온 및 구조를 고려한 최적 제올라이트 선정, 칼슘이온 제거 성능 평가, 개질 용액의 종류 및 농도의 영향, K 공존 시 제거 선택도 평가에 대해 연구를 수행하였다. 5종의 제올라이트 중 13X 제올라이트의 칼슘 이온 제거 성능이 가장 우수함을 확인하였고 NaCl 대신 KCl을 개질 용액으로 사용하였을 때 칼슘이온 제거 성능이 증진되는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구는 탄산화 공정의 문제 해결, 고농도의 KCl 회수 기술의 바탕이 될 것으로 판단된다.

Abstract

The removal of calcium ions using zeolite to solve problems of the $CaCO_3$ manufacturing process using cement kiln dust was investigated. To do so, a modified zeolite was employed and experiments were conducted to select the optimal zeolite type considered the binding cation and structure, evaluate the removal performance of calcium ions, the influence of the type and concentration of the modifying solution, and the removal selectivity when K coexists. Among five zeolites, 13X zeolite was found to have the best calcium ion removal performance, and it was confirmed that the removal performance was enhanced when KCl was used as a modifying solution instead of NaCl. This study is expected to be the basis for the solution of carbonation process and high concentration of KCl recovery technology.

***Keywords**: Zeolite, Selectivity, Calcium, Ion exchange*

1. 서 론

산업의 고도화 및 도시화로 인하여 건축 산업의 핵심요소인 시멘트 수요량이 증가하고 있으며, 이에 따라 시멘트 산업에서 배출되는 폐기물의 양이 증가하고 있다. 그 중 cement kiln dust (CKD)는 시멘트 생산량의 10~15% 정도 발생하는 분진으로써 사용하는 연료의 성분, 운전 조건 등에 따라 다양한 조성을 가진다[1,2]. 일반적으로 CKD에는 다량의 칼슘이 포함되어 있으나 경우에 따라 칼륨, 염소가 포함되며 시멘트 소성로에서 순환되며 농축된다[3]. 농축된 CKD에서 휘발성이 비교적 강한 칼륨과 염소는 점착물질을 형성하여 설비에 코팅되어 설비의 안정성 및 생산 효율을 저감시키는 부작용이 있다[3]. 또한 피부, 눈, 호흡기 등에 자극제로서 작용할 수 있으며 특히 우리나라 및 일본에서 발생되는 CKD는 칼륨과 염소의 함량이 높아 생산 공정 및 인체에 피해가 더 클 것으로 예상된다[4]. 현재 국내에서 배출되는 CKD는 대부분 매립되고 있으나 매립 용량 부족 및 배출량의 증가로 인하여 CKD를 저감하기 위한 기술이 필요하다.

현재까지 CKD을 저감하기 위한 다양한 연구가 수행되었으며 대부분 재활용을 통한 자원화가 목적이다. 이를 위하여 CKD 내 이온을 분리

† Corresponding Author: Kyonggi University,
Department of Environmental Energy Engineering, 154-42 Gwanggyosanro, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do, 16227, Korea
Tel: +82-31-249-9741 e-mail: sskim@kyonggi.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2019 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

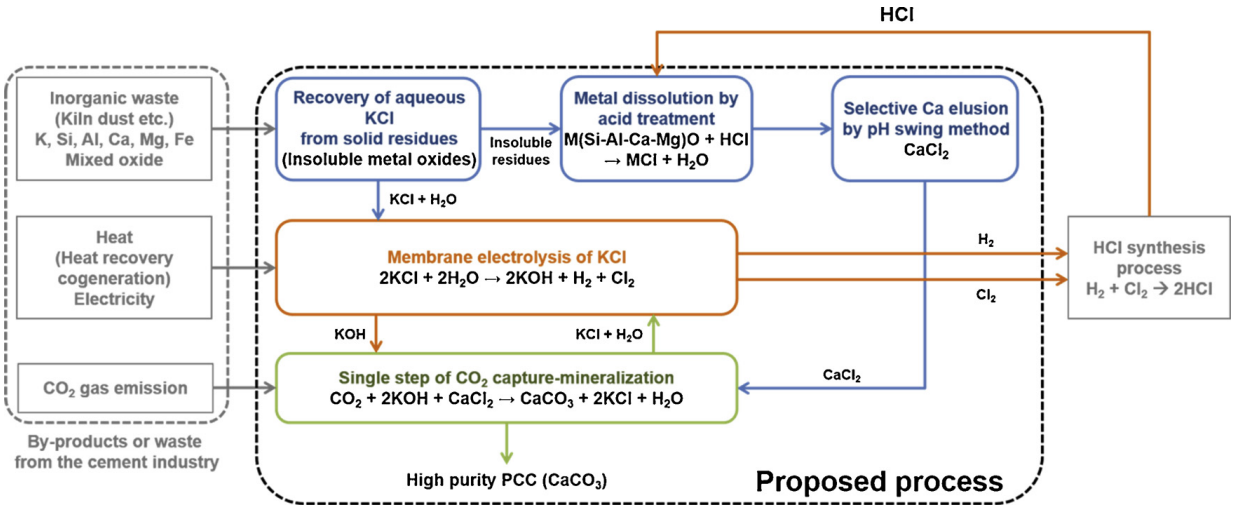

Figure 1. Proposed CO_2 sequestration process[7].

하기 위한 노력이 이루어졌으며 분리 후 자원으로 회수하는 기술이 보고되고 있다. 한국세라믹기술원[5]은 NaClO를 이용하여 염화칼륨을 분리하고 건조하여 KCl를 회수하였다. 또한 Lee 등[6]은 간접광물탄산화를 통해 CKD와 이산화탄소를 자원화하기 위한 연구를 수행하였으며, 최종적으로 고순도 탄산칼슘인 PCC를 제조하였다고 보고하였다.

본 연구에서는 CKD에서 $CaCO_3$를 획득하기 위한 선행연구의 문제점을 해결하기 위해 예비 실험을 수행하였다. 선행 연구는 KCl, CaO가 다량 함유되어 있는 CKD에서 H_2O를 이용하여 KCl (aq)를 추출하고 추출된 용액은 전해공정을 통하여 KOH (aq)로 전환된다. CaO는 HCl을 이용하여 $CaCl_2$ (aq)로 추출되고 KOH (aq)와 CO_2 (g)를 주입하여 $CaCO_3$를 형성하기 위한 공정별 연구를 수행하였다(Figure 1)[7]. KCl을 추출하기 위하여 H_2O를 사용하였으나 Ca^{2+}가 미량 추출되었으며 추출된 Ca^{2+}는 전해공정 내 분리막의 내구성을 저하시킬 수 있다[8]. 따라서 추출액에 포함된 Ca^{2+}를 제거하기 위한 기술이 필요하다. Ca^{2+}은 NaOH 및 Na_2CO_3를 이용하여 제거할 수 있으나 경제성이 낮다고 알려져 있다[9]. 이러한 문제를 해결하고자 저렴하고 산업적 활용도가 높은 제올라이트를 이용한 Ca^{2+} 제거 연구를 수행하고자 하였다.

제올라이트는 SiO_4와 Al_2O_3 등으로 이루어진 이차의 다면체 구조로 양이온 교환능력이 우수하여 중금속 제거를 위한 흡착제로 사용되고 있다[10]. 특히 Ca^{2+}의 선택도는 납, 카드뮴, 아연, 구리 등의 중금속보다 높은 것으로 알려져 있다[11]. 하지만 Ca^{2+}을 제거하기 위한 연구는 연수화에 치중되고 있으며 대부분 중금속 및 방사능 물질 제거 연구가 활발하게 이루어지고 있다[12-14]. 제올라이트는 50여종의 천연제올라이트와 150여종의 합성제올라이트가 존재하며 종류에 따라 비중, 굴절률, 세공 크기가 다양하다[15].

본 연구에서는 CKD에서 $CaCO_3$를 생산하기 위한 선행 연구 공정 중 Ca^{2+}의 공존으로 인해 전해공정의 분리막의 내구성이 저하되는 것을 방지하고자 제올라이트를 이용하여 Ca^{2+} 제거에 대한 실험을 수행하였다. Ca^{2+}가 존재하는 수용액을 제조하여 5종의 제올라이트의 Ca^{2+} 제거 성능을 평가하였고 가장 우수한 제올라이트를 선정하고자 하였다. 또한 KCl 수용액에 Ca^{2+}가 존재할 경우 K^+에 의한 제올라이트의 Ca^{2+} 제거 성능 저하, 개질 용액의 종류 및 따른 성능차이를 확인하고자 하였다.

2. 실험 및 방법

2.1. 개질 제올라이트 제조

Ca^{2+}를 제거하기 위하여 Na^+-Y, NH_4^+-Y, ferrierite, 13X, ZSM-5 제올라이트를 선정하였으며 NaCl, KCl 시약을 이용하여 개질 용액을 제조하였다. 제올라이트 개질을 위하여 삼각플라스크에 제올라이트 10 g, 개질 용액 100 mL를 주입하고 shaking incubator에서 24 h 동안 유지하였다. shaking incubator의 운전 조건은 20 ℃, 70 rpm이다. 개질 반응 이후 증류수 100 mL를 이용하여 3회 세척 및 400 ℃에서 열처리를 수행하였다. 열처리는 air 분위기에서 10 ℃/min, 2 h 유지 조건으로 진행하였다.

2.2. 개질 제올라이트 성능 평가

개질 제올라이트의 칼슘 제거 성능을 평가하기 위하여 일정 농도의 Ca^{2+} 수용액, Ca^{2+} 및 K^+ 수용액을 제조하였다. Ca^{2+}은 CaO, K^+는 KCl 시약을 이용하였으며 제조 후 ICP (inductively coupled plasma) 분석을 통하여 농도를 정량화 하였다. 실험은 회분식으로 진행되었으며 2 mg의 개질 제올라이트를 20 mL의 Ca^{2+} 수용액, Ca^{2+} 및 K^+ 수용액에 주입하여 24 h 유지하였다. 이후 GF/C filter (CAT no. 1822-047, Whatman Co.)를 이용하여 용액과 고형물을 분리하였다. 이후 용액은 ICP 분석을 통하여 정량화 하였다.

2.3. ICP (inductively coupled plasma) 분석

개질 제올라이트 성능 정량화를 위하여 Waters Co.의 Waters 600E/431/125를 이용하였다. 표준용액을 이용하여 0~100 mg/L 사이에 검량선을 작성하였으며 용액을 50~2,500배 희석하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 개질된 제올라이트를 이용한 수용액 내 Ca 이온 제거

다양한 제올라이트의 Ca^{2+} 제거 성능을 비교하고자 CaO를 이용하여 Ca^{2+}가 존재하는 수용액을 제조하였으며, 수용액 내 Ca^{2+}를 제거하기 위한 제올라이트로 Na^+-Y, NH_4^+-Y, ferrierite, 13X, ZSM-5를 선정하였다. 또한 전처리를 위한 제올라이트 개질 용액은 NaCl 수용액 (Na: 15,000 mg/L)을 이용하였다. 이러한 화학적 전처리는 이온교환

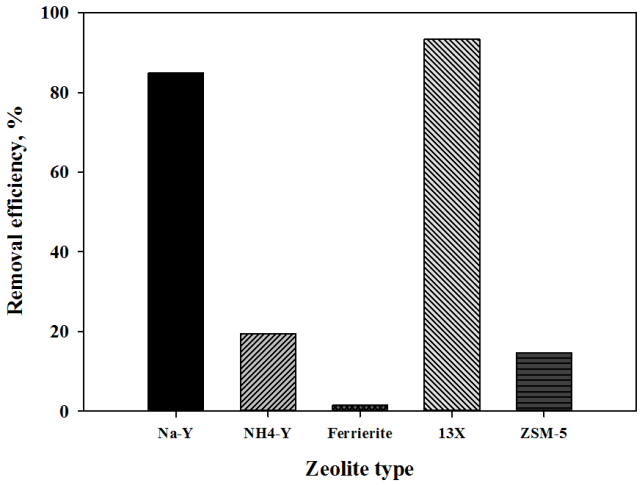

Figure 2. Ca^{2+} removal efficiency using modified zeolite.

성능의 증진 및 균일성 향상에 대해 매우 타당한 방식으로 알려져 있다[16,17]. CaO를 이용하여 제조한 Ca^{2+} 수용액의 Ca^{2+} 농도는 약 1,400 mg/L로 확인되었으며, H_2O를 이용하여 CKD를 추출하였을 때 추출되는 Ca^{2+}의 농도와 유사하였다[7]. Ca^{2+} 제거 성능을 Figure 2에 나타내었으며, 13X 제올라이트의 Ca^{2+} 제거효율이 93%로 가장 우수하고 Na^+-Y (85%), NH_4^+-Y (19%), ZSM-5 (15%), ferrierite (1.4%)순으로 나타났다. 제올라이트의 종류에 따라 선호도가 다른 선택적 양이온 교환 특성을 가지게 되는데, 실험 결과를 통해 제올라이트에 포함되어있는 양이온 종류가 중요 인자인 것으로 판단하였다[18]. 비교적 성능이 우수한 13X, Na^+-Y 제올라이트는 Na^+를 포함하고 있지만 NH_4^+-Y, ZSM-5, ferrierite 제올라이트에는 NH_4^+이 존재한다. 제올라이트 종류에 따라 양이온 교환 선택도가 일부 다르지만 일반적으로 $NH_4^+ > Na^+ >> Ca^{2+}$ 순으로 알려져 있다[19]. 선택도가 높은 NH_4^+의 경우 제올라이트의 양이온과 교환되기 쉬우며, 제올라이트와 결합 시 선택도가 낮은 다른 이온과는 교환되기 어려울 것으로 판단된다. 이에 따라 Na형 제올라이트보다 NH_4형 제올라이트의 Ca^{2+} 제거 성능이 낮게 나타나는 것이다.

또한 같은 양이온을 포함한 제올라이트라도 존재하는 양이온 수에 따라 성능차이가 나타나는 것으로 판단된다. 제올라이트는 TO_4 형태 (T = Si 또는 Al)로 구성되어 있으며 Si가 Al로 동형치환 될 때 최외각 전자 수의 차이로 (-)전하를 띠게 되며 전기적 중성을 유지하기 위해 양이온이 결합하게 된다[18]. 따라서 Al의 비율이 높아질수록 양이온 수가 증가될 것이라 사료된다. X형 제올라이트의 경우 Y형 제올라이트보다 Si/Al 비가 낮은 것으로 알려져 있으며, Y형 제올라이트보다 ferrierite 제올라이트의 Si/Al 비가 약 4배 높은 것으로 확인된다[20]. 이에 따라 Si/Al 비율이 가장 낮은 13X 제올라이트의 이온교환 성능이 가장 우수한 것으로 판단된다. 13X를 이용한 Ca^{2+} 제거 이후 Ca^{2+}의 농도는 96 mg/L이었으며, 제올라이트 주입량 당 Ca^{2+} 제거량은 13.4 mg of Ca^{2+}/g of zeolite이다.

3.2. 전처리 용액별 제올라이트의 수용액 내 Ca^{2+} 제거

본 연구는 다량의 KCl (aq)이 포함되어 있는 CKD 추출액 내 미량의 Ca^{2+}를 제거하기 위함이다. 상기 결과를 통해 Ca^{2+}만 포함되어 있는 수용액 내 Ca^{2+} 제거 성능을 확인하였으나 제올라이트의 이온교환은 양이온 종류 및 상대적인 농도 차이 등에 따라 영향을 받는다고

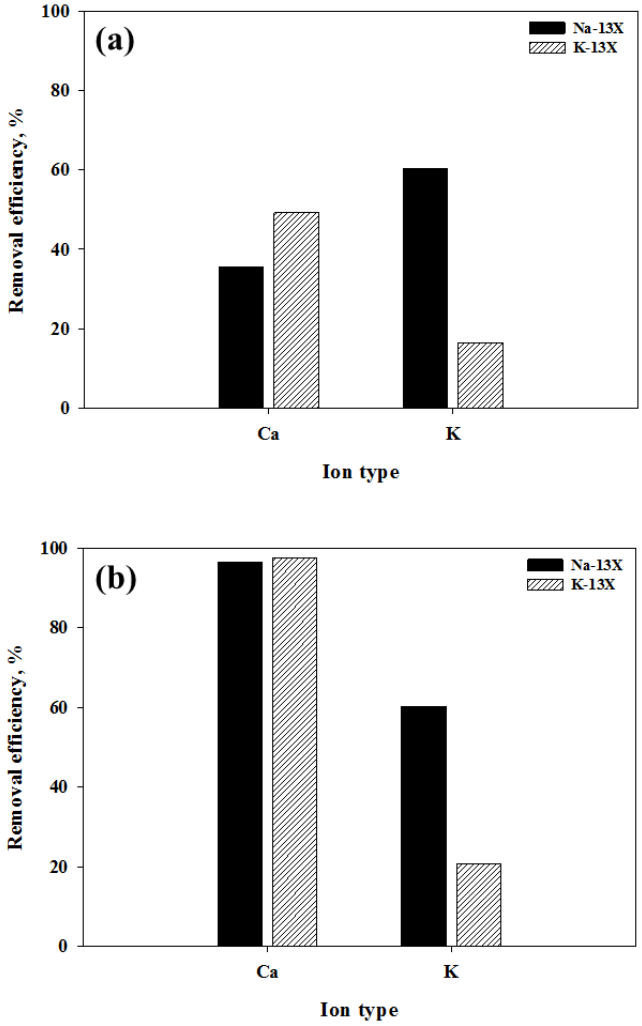

Figure 3. Ca^{2+} and K^+ removal efficiency using modified zeolite at different Ca^{2+} concentrations; (a) Ca: 25 mg/L, (b) Ca: 370 mg/L.

알려져 있다[21]. Ahn[22]은 천연제올라이트를 이용하여 산업폐수 내 칼슘이온을 제거 연구를 수행하였으며, Na^+와 K^+이 공존할 때 이온교환 성능이 저하된다고 보고하였다. Ca^{2+} 대신 Na^+와 K^+의 이온교환이 우선적으로 진행되는 것으로 사료되며, 수용액 내 Na^+와 K^+의 농도가 낮아질 것이다. 본 연구에서 적용하고자 하는 공정에서 K^+의 감소는 연계 공정 성능에 영향을 미칠 것으로 우려되며, 선택적인 Ca^{2+} 제거가 요구된다. 이에 따라 전처리를 통해 선택적 Ca^{2+}를 제거하고자 전처리를 위한 개질 용액을 NaCl과 KCl로 하여 비교하였다. 이 때 개질 용액인 NaCl과 KCl의 농도는 15,000 mg/L of M^+ (M= Na or K)로 하였다. 수용액 내 Ca^{2+} 함량은 (a) 25 mg/L, (b) 370 mg/L로 조절하였으며 공존하는 K^+의 농도는 11,500 mg/L이다. Ca^{2+} 농도가 낮을 때 (Ca 농도: 25 mg/L) NaCl로 개질한 제올라이트의 Ca^{2+} 제거 효율은 36%였으며, K^+ 제거 효율은 60%이다. 반면 KCl로 개질한 제올라이트의 경우 각각 49, 16.5%이다. Ca^{2+} 농도가 높을 때(Ca 농도: 370 mg/L) NaCl로 개질한 제올라이트의 Ca^{2+}, K^+ 제거 효율은 각각 96.4, 60%, KCl로 개질한 제올라이트의 경우 97.6, 20%이었다. 고농도의 Ca^{2+} 조건에서 제올라이트 적용 시 효율이 증진되는 것처럼 보이지만 모든 경우에서 잔류 Ca 농도는 10~15 mg/L이기 때문이며, 매우 낮은

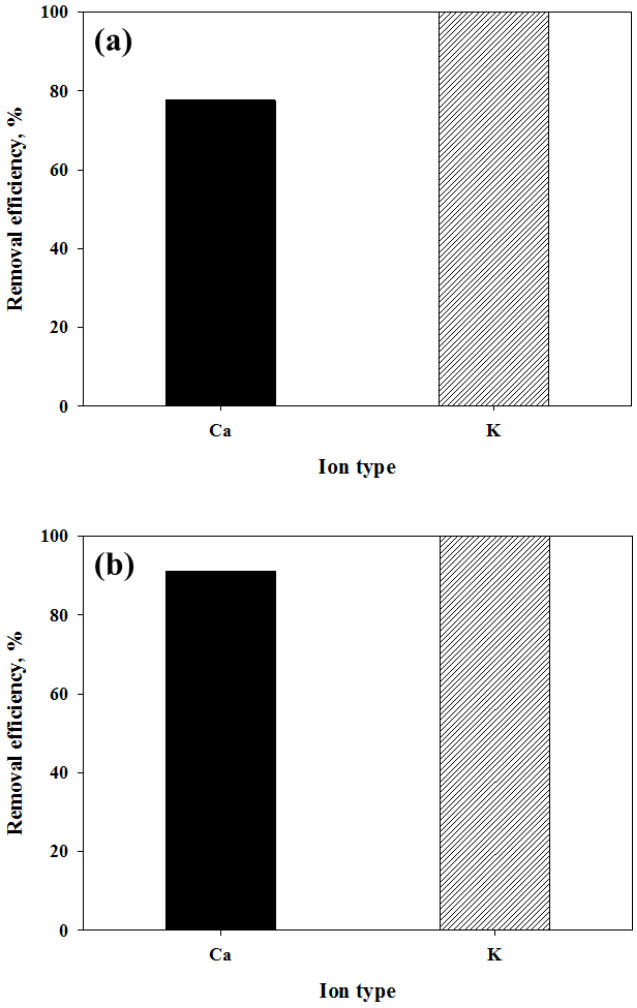

Figure 4. Ca^{2+} and K^{+} removal efficiency using modified zeolite at different K^{+} concentrations; (a) K: 20,000 mg/L, (b) K: 50,000 mg/L.

Ca^{2+} 농도일 때는 제거가 어려움을 확인했다. 또한 KCl을 이용하여 개질을 수행한 제올라이트의 K^{+} 제거 성능이 낮아지는 것을 확인할 수 있었으며 Ca^{2+} 제거 성능이 일부 증가하는 것을 확인할 수 있었다. KCl을 이용하여 전처리를 수행한 제올라이트의 K의 제거 성능이 저하됨에 따라 Ca^{2+}의 선택도가 증진된 것으로 사료된다.

3.3. 공존하는 K^{+} 농도별 제올라이트의 수용액 내 Ca^{2+} 제거

KCl을 개질 용액으로 선정하여 제올라이트를 개질하였을 때 K^{+}의 선택도는 저감되고 Ca^{2+}의 선택도가 증진되는 것을 확인하였다. 하지만 KCl을 개질 용액으로 이용하였을 때도 K^{+}가 제거되는 것을 확인하였고 이에 따라 K^{+} 선택도를 낮추기 위해 개질 용액의 농도가 더 높은 KCl (K: 30,000 mg/L)로 개질 하였다. 수용액 내 Ca^{2+} 농도는 약 100 mg/L로 하였으며 공존하는 K의 농도는 (a) 20,000 mg/L, (b) 50,000 mg/L이다. 실험 결과 K^{+} 농도가 낮을 때 Ca^{2+} 제거 효율은 78%였으며, K^{+} 제거 효율은 99%이다. 반면 K^{+} 농도가 높을 때 Ca^{2+}, K^{+} 제거 효율은 각각 91, 99%로 나타났다. Ca^{2+}의 경우 잔류 농도가 약 15 mg/L 이었으며 K^{+}의 제거율은 농도에 상관없이 99%를 나타내었다. 제올라이트를 이용한 Ca^{2+} 제거 시 약 15 mg/L가 제거 한계로 판단된다.

4. 결 론

제올라이트의 개질을 통한 Ca^{2+} 제거 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 5종의 제올라이트를 이용하여 Ca^{2+} 제거 효율을 비교한 결과 13X > Na^{+}-Y > NH_4^{+}-Y > ZSM-5 > ferrierite 순으로 우수하였으며 제거 효율이 가장 높은 13X 제올라이트 무게 당 Ca^{2+} 제거량은 13.4 mg of Ca^{2+}/g of zeolite이다. 제올라이트의 Ca^{2+} 제거 성능은 제올라이트 내 포함되어 있는 양이온의 종류, Si/Al 비에 따른 양이온의 수에 영향을 받는 것으로 판단된다.

2. 본 연구를 적용하려는 공정의 수용액에는 Ca^{2+} 이외에 고농도의 KCl이 포함되어 있어 선택적 Ca^{2+} 제거가 요구되었다. 이에 따라 전처리를 위한 개질 용액을 NaCl과 KCl로 하여 K^{+}가 공존하는 수용액에서 선택적 Ca^{2+} 제거 성능을 비교하였다. NaCl 용액으로 개질한 제올라이트에 비해 KCl 용액을 사용하였을 때 K^{+} 선택도는 저감되었으며 Ca^{2+} 선택도는 다소 증진되었다. K 선택도를 더욱 감소시키기 위하여 개질 용액의 농도를 높여 개질을 수행하였고 실험을 진행한 결과 잔류 Ca^{2+} 농도는 약 15 mg/L를 나타내었으며 이온 교환에 있어 한계 농도라는 것을 확인하였다. 이후 실 공정 적용을 위한 연속 흐름형 반응 시 효율 확인, 최적 조건 도출, 경제성 평가 등을 진행하고자 한다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20182010202100).

References

1. G. J. Hawkins, J. I. Bhatty, and A. T. O'Hare, Cement Kiln dust production, management and disposal, *Portland Cement Association*, R&D No. 2737, Skokie, Illinois, USA (2003).
2. D. Kim and M. J. Kim, Mineral carbonation using industrial waste, *J. Korea Soc. Waste. Manag.*, **32**, 317-328 (2015).
3. Ssangyong Cement Industrial Co., LTD., Recovery of potassium chloride from Cl by pass dust, *Korea Patent* 10-1561637 (2015).
4. D. N. Huntzinger and T. D. Eatmon, A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: Comparing the traditional process with alternative technologies, *J. Clean. Prod.*, **17**, 668-675 (2009).
5. Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Manufacturing method of potassium chloride using cement bypass dust, *Korean Patent* 10-1789701 (2017).
6. S. M. Lee, Y. J. Kim, C. Y. Choi, and J. Y. Lee, Characteristics of CO_2 sequestration in indirect mineral carbonation (IMC) using cement kiln dust (CKD), *J. Korean Soc. Urban Environ.*, **18**, 303-310 (2018).
7. M. H. Youn, K. T. Park, Y. H. Lee, S. P. Kang, S. M. Lee, S. S. Kim, Y. E. Kim, Y. N. Ko, S. K. Jeong, and W. H. Lee, Carbon dioxide sequestration process for the cement industry, *J. CO_2 Util.*, **34**, 325-334 (2019).
8. K. Xeng and D. Zhang, Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen productionand applications, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **36**, 307-326 (2010).
9. S. K. Lee, J. I. Oh, and S. M. Yoon, Removal of calcium ion in industrial wastewater by a natural zeolite, *J. Korean Soc. Environ.*

Eng., **6**, 259-260 (2002).
10. Y. J. Jung, Removal properties of aqueous ammonium ion with surface modified magnetic zeolite adsorbents, *J. Wetl. Res.*, **21**, 152-156 (2019).
11. L. L. Ames, Cation sieve properties of the open zeolite, chabazite, mordenite, erionite and clinoptilolite, *Am. Mineral.*, **46**, 1120-1131 (1961).
12. Betz Laboratories, *Betz Handbook of Industrial Water Conditioning*, 9th ed., 50, Betz, Trevose, Pennsylvania, USA (1991).
13. Y. Xu, T. Nakajima, and A. Ohki, Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite, *J. Hazard. Mater.*, **92**, 275-287 (2002).
14. A. Abusafa and H. Yüucel, Removal of 137Cs from aqueous solutions using different cationic forms of a natural zeolite: Clinoptilolite., *Sep. Purif. Technol.*, **28**, 103-116 (2002).
15. K. H. Park and J. K. Suh, Polluted water treatment of dam and reservoir using natural Korean zeolite, *J. Korean Soc. Ind. Appl.*, **8**, 113-120 (2005).
16. J. H. Koon and W. J. Kaufman, Ammonia removal from municipal waste waters by ion exchange, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **47**, 448-495 (1975).
17. L. Curkovic, S. Cerjan-stefanovic, and T. Filipan, Metal ion exchange by natural and modified zeolites, *Wat. Res.*, **31**, 1379-1382 (1997).
18. S. G. Lee, *A Study of Development of High-performance Feed using Ca^{2+} Exchanged Zeolite A*, Master's Thesis, Andong National University, Gyeongsang, Korea (2013).
19. K. Fu, Z. Li, Q. Xia, and T. Zhong, Change and improving of ammonium exchange capacity onto zeolite in seawater, *2011 2nd International Conference on Environmental Engineering and Applications*, *IPCBEE*, **17**, 226-231 (2011).
20. W. Lutz, Zeolite Y: Synthesis, modification, and properties - A case revisited, *Adv. Mater. Sci. Eng*, **2014**, 1-20 (2014).
21. M. S. Park, *A Study of Carrier Manufacturing for NH_4^+-N Ion Exchange using the Natural Zeolite*, Master's Thesis, Kyonggi University, Gyeonggi, Korea (2009).
22. B. G. Ahn, *Removal of Concentrated Calcium Ion in Industrial Wastewater using Natural Zeolite*, Master's Thesis, Chung Ang University, Seoul, Korea (2003).