

## TMA-Zeolite Complex에 의한 水溶液중 Benzene 除去

이창일 · 이동훈 · 최 정  
 경북대학교 농화학과

### Removal of benzene from aqueous solution by TMA-Zeolite complex

Chang-Il Lee Dong-Hoon Lee Jyung Choi(Dept. of Agric. Chem. Coll. of Agr., Kyungpook National University)

**Abstract** : This study was performed to remove the dissolved benzene in water by using TMA-Zeolite complex which was formed by the adsorption of TMA(Tetramethyl ammonium), a kind of cation surfactant on a natural zeolite produced in Korea. The dominant clay minerals of the natural zeolite was identified by X-ray diffractometry and Infrared spectrophotometry to be mordenite and clinoptilolite. The CEC of the zeolite used was 95.9 cmol/kg.

TMA was adsorbed on natural zeolite very quickly, and the amount of TMA adsorption on zeolite was known to be equivalent to about 8% of the CEC of natural zeolite.

The amount of benzene adsorption on TMA-zeolite complex was much more than natural zeolite, indicating that the dissolved benzene in water could be removed effectively by TMA-zeolite complex.

### 緒 論

20세기에 들어서서 급속한 과학기술 발전과 더불어 새로운 화학물질 및 유독물질 등이 대량으로 제조되어 사용되게 되었다. 이 때문에 有害化學物質과 油類 등에 의하여 지표수와 지하수는 물론 토양마저 오염되어 쾌적한 생활환경 保全의 차원에서 이의 해결이 사회적인 관심으로 대두되고 있다.

WHO의 보고에 의하면 水中에는 약 2000종 이상의 화학물질이 존재하며 이 중 750如種의 물질이 飲用水에서 확인되고 있다.<sup>1)</sup> 이러한 물질 중 특정 有機物質은 비록 미량일 지라도 발암, 돌연변이 등을 일으키는 물질로 알려져 있으며 이들은 農藥類, PAHs(poly aromatic hydrocarbons), 揮發性 有機化合物(VOCs)로 大別된다.

VOCs란 volatile organic compounds(휘발성 유기화합물)의 略字로서 최근에는 VOCs중에서 benzene, toluene, ethylbenzene, xylene과 같은 芳香族 炭化水素에 의한 지하수 오염이 深化되고 있는 것으로 나타나고 있기 때문에, 1994년 7월에는 benzene, toluene, ethylbenzene, xylene등의 飲用水에 관한 VOCs합량 기준이 설정되었다.<sup>2)</sup> 또한 注油所 및 油類貯藏地의 油類漏出에 의한 토양오염과 더불어 이들의 2차 오염에 의한 지하수 오염이 加重되고 있는 실정에서 1995년 12월에는 토양환경보전법을 발표하고 油類中 benzene, toluene, ethylbenzene, xylene의 정량방법이 제정되었다.<sup>3)</sup>

VOCs 중 benzene(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)은 무색의 액체로서, 特有的 臭氣를 갖고 有毒하며 마취작용이 있는 발암성물질로 알려져 있고 消防法, 産業安全保健法 및 大氣環境保全法에 有毒物로 明示되어 있다.<sup>4)</sup>

수용액중의 유해 오염물질에 의한 맛, 냄새, 색깔 및 濁度 등은 活性炭과 高分子凝集劑 등을 이용해 제거해 왔으나, 최근에는 양이온界面活性劑로 親水性인 粘土鑛物을 親油性

으로 변환하여 수용액중의 휘발성 유기화합물을 제거하는 연구가 활발하게 수행되고 있다.<sup>5-11)</sup>

粘土鑛物의 表面은 親水性이기 때문에 粘土鑛物만으로는 수용액중에 존재하는 VOCs를 제거할 수가 없다. 그러므로 界面活性劑로 粘土鑛物의 내부 및 외부표면에 吸着된 無機 양이온과 이온교환시킴으로써 親油性體로 변환시키면 수용액중의 VOCs를 제거할 수 있게 된다.

粘土鑛物중 한국에서 대량으로 생산되는 網狀形 粘土鑛物인 zeolite는 CEC가 크기 때문에 氣相이나 液相중의 양이온과 重金屬類 제거에는 높은 효율이 있는 것으로 알려져 왔다.<sup>12-13)</sup> 그러나 그 構造的인 特性<sup>14)</sup>과 그 공극의 크기 때문에 입자가 큰 유기물질은 제거하기가 쉽지 않다.

따라서 본 연구에서는 炭化水素사슬이 짧은 有機性 양이온 界面活性劑인 TMA를 국내에서 다량 생산되는 천연 zeolite에 흡착시키고 TMA를 흡착한 TMA-zeolite를 이용하여 水溶液中의 揮發性 有機化合物인 benzene을 吸着·除去하는 능력을 조사하였다.

### 材料 및 方法

#### 천연 zeolite

본 연구에 사용된 zeolite는 王粟化學(주)에서 分讓받아 分碎한 뒤 평균입경이 500 $\mu$ m - 250 $\mu$ m 된 것을 水洗後 風乾하여 사용하였으며 그 理化學性은 Table 1과 같았다.

Table 1. Physico-chemical properties of natural zeolite.

pH	Exch. cations (cmole/kg)				CEC (cmole/kg)
	K	Ca	Mg	Na	
8.5	9.9	12.7	1.9	26.6	95.9

\* carbofuran initially added 2,250 $\mu$ g/20g soil.

**吸着質(adsorbate)**

양이온성 界面活性劑로 Tetramethylammonium-bromide(TMA-bromide) (Aldrich Chemical Company, Inc. 98%)를 사용하였으며 有機物質은 benzene(Merck 99.9%)을 사용하였다.

**裝置**

Zeolite에 의한 TMA吸着량을 측정하기 위하여 TOC(Total Organic Carbon)分析機(Astro 2001 system 2)를 사용하였으며 平衡溶液中の TMA농도에 의한 炭素含量을 測定함으로써 zeolite에 흡착된 TMA양을 計算하였다.

TMA-Zeolite에 의한 水溶液中の benzene 吸着實驗은 Purge & Trap (Tekmar 3000 Purge & Trap)이 달린 Gas chromatography(Hewlett Packard 5890 series I GC)를 사용하여 분석하였다.

Zeolite 同定을 위한 X-선 回折分析은 천연 zeolite 粘土를 sodium dithionite citrate법으로 脫鐵시킨뒤 Na<sup>+</sup>로 飽和시킨 시료를 X선 回折分析機(JEOL JDX-8E)에서 powder법으로 측정하였다. 測定條件은 Cu-target와 Ni-filter를 사용하여 40KV, 20mA, scanning 8°/min로 하였다. 또한 Infrared spectrophotometer(IR) 분석은 천연 zeolite와 KBr을 1:400으로 혼합하여 agate mortar에서 磨碎한 후 KBr-disc를 제작하여 즉시 Infrared spectrophotometer(Beckman IR 4250)로써 4000cm<sup>-1</sup>에서 200cm<sup>-1</sup>까지 scanning하였다.

**吸着實驗**

Zeolite에 TMA가 흡착될시 吸着平行에 도달하는 시간을 파악하기 위해 50ml aluminum seal vial에 1g의 zeolite를 넣고, 500mg/l TMA용액 50ml를 첨가하여 20℃ 50rpm shaker에서 반응시키면서 일정시간별로 上澄液을 分取하여 液中の TMA 농도를 TOC(Total Organic Carbon)分析機로 분석하였다.

그후 천연 zeolite CEC의 20%, 40%, 60%, 80%, 100%, 120%에 상당하는 농도의 TMA용액을 1g의 zeolite에 50ml 씩 첨가하여 일정시간 반응시킨후 定置하여 上澄液 中の TMA농도를 TOC로 분석하였다. 각각의 平均濃도로부터 흡착된 TMA의 양을 식 (1)에 의하여 계산하였다.

$$q = \frac{V \times (C_i - C_e)}{1000 \times M} \dots\dots\dots (1)$$

- q : Adsorption amount(mg/g)
- M : Weight of Zeolite
- V : Volumes of TMA solution
- C<sub>i</sub> : Inital concentration of TMA(mg/L)
- C<sub>e</sub> : Equilibrium concentration of TMA(mg/L)

각각의 平衡濃도와 吸着량을 Langmuir equation에 代入하여 吸着等溫式(2)을 구하였다.

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} = \frac{a C_e}{1 + b C_e} \dots\dots\dots (2)$$

- q<sub>e</sub> : 吸着劑 單位 質量當 吸着된 吸着質의 量(mg/g)
- q<sub>m</sub> : 最大吸着量
- C<sub>e</sub> : 平衡濃度(mg/L)
- b : 吸着平行常數

그 뒤 TMA-Zeolite에 의해서 benzene의 吸着平衡에 도달하는 시간을 결정하기 위해 50ml aluminum seal vial에 1g의 TMA-Zeolite와 500mg/l benzene을 氣泡가 없도록 첨가하여 밀봉한 후, 20℃ 50rpm 恒溫攪拌機에서 일정시간(10분, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12, 24시간)振湯후 定置하여 上澄液을 microliter syringe로 5μl 分取하여 Purge & Trap이 부착된 GC에 injection하여 benzene농도를 측정하였다.

또한 benzene의 溶解度內에서 TMA-Zeolite에 의한 水溶液 中の benzene 吸着實驗을 행하였다. 일정濃도의 benzene(50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400ppm) 용액 50ml를 50ml aluminum seal vial에 TMA-Zeolite 1g과 함께 氣泡가 생기지 않게 채운뒤 shaking incubator에서 20℃ 50rpm으로 6시간 반응시키고 일정시간 定置한 뒤 上澄液 5μl를 microliter syringe로 分취하여 Purge & Trap이 부착된 GC에 넣고 benzene 농도를 측정하였다.

**結果 및 考察**

**Zeolite 同定**

천연 zeolite의 주된 粘土鑛物을 동정하기 위해 X-線 回折分析을 행한 결과는 Fig. 1와 같았다.

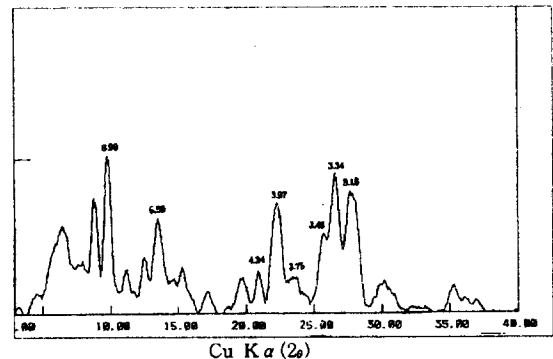


Fig. 1 X-ray diffractogram of natural zeolite

Fig. 1에서 보는 바와 같이 3.97 Å 과 3.34 Å peak는 clinoptilolite에 의한 回折線이며, 6.55 Å 과 3.75 Å는 mordenite에 의한 peak로 판단된다. 8.99 Å 과 3.46 Å은 clinoptilolite와 mordenite의 混合 回折線이다. 또한 4.24 Å 과 3.16 Å peak는 석영에 의한 것으로 판단된다.

현재까지 30종 이상이 발견된 천연zeolite는 化學的 組成은 약간의 차이가 있으나, 構造的 特性이 같은 부류의 광물을 總稱한다. X선 回折分析의 결과로 볼때 본 연구에 사용된 천연 zeolite는 clinoptilolite와 mordenite를 主成分으로 하고 있으며 석영이 混在하고 있다고 판단된다.

赤外線 分光分析法(IR)은 粘土鑛物의 X선 回折分析으로 얻은 결과를 해석하는데 補助의 手段으로 이용하기위해 실행한 천연 zeolite의 IR분석한 결과와 zeolite에 의한 TMA의 흡착사실을 규명하기 위해 IR 분석을 행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 가장 위쪽의 것은 TMA만의 IR-Spectrum이다.

Fig. 2에서 보여주는 것과 같이 3410cm<sup>-1</sup>부근의 broad한 band는 TMA의 OH基에 의한 것이고, 3000cm<sup>-1</sup>는 C-H의 stretching band이며, 1460cm<sup>-1</sup>는 C-H deformation asymmetric, 1390cm<sup>-1</sup>는 C-H deformation symmetric, 940cm<sup>-1</sup> 부근의 것은 C-N stretching에 의한 band로 판단된다.

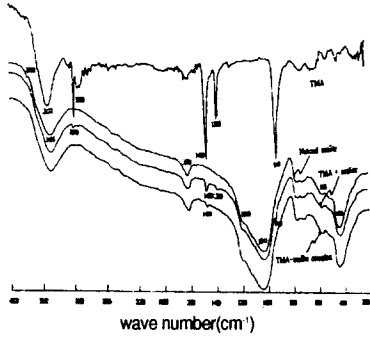


Fig. 2 Infrared spectra of TMA, Natural zeolite, TMA+Zeolite mixture and TMA-Zeolite complex

두번째 spectrum은 천연 zeolite의 IR-Spectrum이다. 3415cm<sup>-1</sup> 부근에는 zeolite표면에 위치한 OH基의 吸收 band가 보이며, 3610cm<sup>-1</sup> 부근의 band는 clinoptilolite, 1210 cm<sup>-1</sup>는 mordenite에 기인한 것이며, 1630cm<sup>-1</sup>은 H2O의 deformation band이고 1041cm<sup>-1</sup>의 강한 吸收 band는 Si-O-Si, Al-O-Si의 stretching에 의한 것으로 여겨진다.

460cm<sup>-1</sup>의 것은 O-Si-O의 吸收 band로 판단되며 600cm<sup>-1</sup>부근의 것은 Si-O-Si의 흡수 symmetric band로 판단된다. 이와 같은 결과로 볼때 천연 zeolite의 주된 粘土鑛物은 X線 回折分析의 결과와 거의 일치함을 알 수 있었다.

세번째 TMA+Zeolite spectrum은 zeolite CEC의 100%에 해당하는 TMA양과 zeolite 1g을 서로 혼합한 경우의 IR-Spectrum이다. 기본 spectrum구조는 천연 zeolite의 spectrum과 비슷하다. 그리고 3000, 1460, 1390, 940cm<sup>-1</sup>에서 TMA의 기본 spectrum인 C-H, C-N에 의한 spectrum band를 함께 발견할 수 있다.

이와 같이 化學的結合이 아닌 物理的으로 서로 혼합하였을 경우 zeolite 吸收 band와 TMA 吸收 band가 동시에 나타남을 알 수 있다.

제일 아래편에 있는 spectrum은 水溶液狀態의 TMA와 천연 zeolite를 恒溫攪拌機에서 吸着反應시킨 뒤 風乾하여 製造한 TMA-Zeolite complex의 spectrum이다. Evans<sup>15</sup>등은 有機양이온이 粘土鑛物 表面의 양이온과 이온交換되어 有機粘土鑛物이 된다고 하였다.

Fig. 2의 가장 아래에 있는 spectrum을 보면 zeolite의 성분인 Si와 TMA의 CH<sub>3</sub>와의 結合 band가 나타나 있지 않다. 이는 IR分析은 共有結合에만 그의 spectrum이 나타남으로 zeolite에 의한 TMA吸着은 zeolite 表面의 陰電荷와 TMA의 陽電荷간의 靜電氣的 結合임을 示唆하고 있다.

1460cm<sup>-1</sup>에 나타난 약한 band는 TMA의 spectrum이며, 1460cm<sup>-1</sup>는 C-H deformation symmetric band라는 사실로 보아 zeolite에 TMA가 吸着되어 있음을 示唆하고 있다. 그러나 TMA의 다른 band가 나타나지 않는 이유는 본 研究에서 TMA가 zeolite CEC의 약 8%정도의 적은 양밖에 吸着되지 않았고, zeolite의 band가 너무 강하기 때문에 zeolite band속에 묻혀버린 것으로 판단된다.

**Zeolite에 의한 TMA 吸着時間**

건조 Zeolite에 TMA용액을 첨가하여 zeolite에 의한 TMA 흡착에 미치는 反應時間을 조사한 결과는 Fig. 3과 같았다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 TMA가 zeolite에 吸着平衡에 도달하는 反應時間은 1시간 정도였으며 그이상 반응 시켜도 吸着量에는 변화가 거의 없었다. 따라서 본 研究에서는 吸

着平衡에 도달하는 충분한 시간을 고려하여 6시간 反應後의 平衡濃度를 측정하였다.

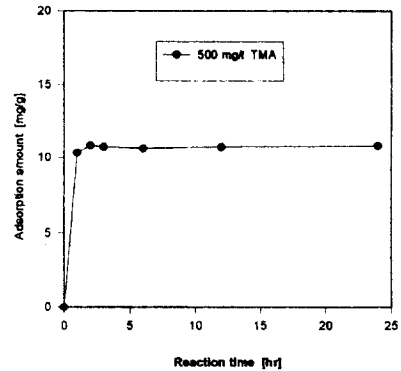


Fig. 3. TMA adsorption on zeolite with reaction time.

**Zeolite에 의한 TMA 吸着平衡**

Zeolite에 의한 TMA 흡착에 미치는 TMA 농도의 영향을 조사하기 위해 zeolite 1g에 50ml의 여러농도를 갖는 TMA 용액을 첨가하여 20℃에서 吸着실험을 하였다. 그 결과로 얻은 TMA의 吸着等溫曲線은 Fig. 4와 같았다.

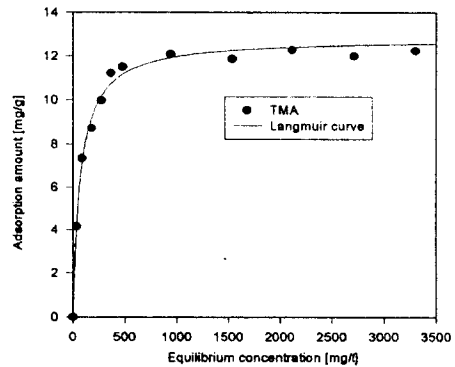


Fig. 4. TMA adsorption isotherm on zeolite

Fig. 4에서 알 수 있듯이 TMA 농도가 약 700mg/l까지는 농도의 증가에 따라 흡착량이 증가하여 700mg/l에서 最大 吸着量을 보여주며 그 이상의 농도에서도 흡착량에는 차이가 없었다.

여기서 보여준 最大吸着量은 zeolite CEC의 약 8% 정도의 TMA 양에 해당한다. 이는 김<sup>16</sup>의 研究결과에서 보여주는 膨脹形 粘土鑛物의 경우 CEC 90%에 해당하는 양의 TMA가 흡착하는 경우와는 큰 차이가 있다.

膨脹形 粘土鑛物에는 smectite group에 속하는 montmorillonite, vermiculite등이 있으며, 이런 粘土鑛物의 interlayer에는 수분이 자유로이 往來하여 濕할시는 結晶單位 사이의 間隔이 膨脹하고 건조시는 收縮되는 특징을 갖음으로 많은 양의 TMA가 점토 내부로 들어가 흡착될 수 있다. Na, Ca 등 양이온을 함유하는 zeolite는 aluminosilicate의 일종으로 酸素環의 孔徑이 3~10Å정도이며 보통 점토광물과는 달리 加壓, 加熱하여도 骨格構造의 변화가 없는 立體網狀構造를 가지고 있다. 이런 zeolite의 구조적 특징<sup>17-18</sup>으로 인하여 膨脹形 粘土鑛物에서의 TMA 吸着量과는 큰 차이가 있다.

본 研究에 사용한 TMA 양이온을 zeolite 表面의 置換性 1가 양이온과 이온교환하여 노출된 zeolite의 표면에 TMA가

흡착된 것으로 판단된다.

여기에 사용한 천연 zeolite는 clinoptilolite와 mordenite가 주된 점토 광물이었고(Fig. 1 참조), 置換性 양이온(Exch. cations)으로는 Na<sup>+</sup> 함량이 가장 많은 것으로 나타났다.(Table 1참조) 이는 Barrer<sup>19)</sup>에 의하면 zeolite의 Na<sup>+</sup> 성분은 약 23% 정도가 TMA와 이온交換되어 置換된다는 사실로 보아 TMA 양이온이 zeolite의 Na<sup>+</sup> 이온과 이온교환한 것으로 판단된다.

또한 많은 양이온 界面活性劑 중 짧은 alkyl기를 가진 TMA는 김<sup>15)</sup>이 밝힌 바와 같이 過量의 濃度를 첨가하여도 CEC 以上の 흡착이 일어나지 않는다. 이런 zeolite의 特殊한 構造의 特徵과 노출된 zeolite에는 낮은 농도의 TMA를 첨가하여도 吸着平衡에 쉽게 도달할 수 있다.

TMA의 zeolite에 의한 吸着을 Langmuir equation에 代入한 경우 q<sub>m</sub>과 b값이 각각 12.822mg/g, 0.0141로 나타났다.

**TMA-Zeolite에 의한 benzene 吸着時間**

TMA-Zeolite에 의한 benzene 흡착에 반응시간의 영향을 측정하기 위하여 TMA-Zeolite에 benzene수용액을 첨가하여 反應時間별로 benzene흡착량을 측정한 결과는 Fig. 5과 같았다.

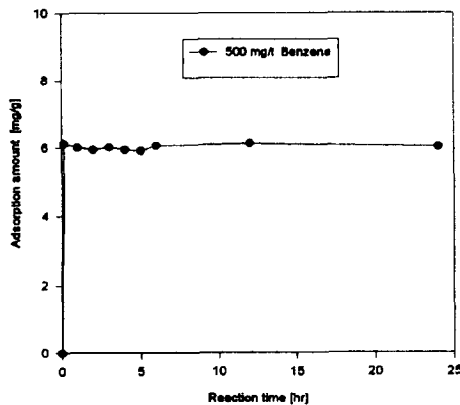


Fig. 5. benzene adsorption on TMA-Zeolite with reaction time

Fig. 5에서 보면 benzene의 흡착은 1시간내에 모두 일어남을 알 수 있다. 吸着平衡實驗에서는 충분한 시간을 고려하여 6시간 반응후의 平衡濃度를 측정하였다.

**TMA-Zeolite에 의한 benzene 吸着平衡**

TMA-Zeolite에 benzene을 흡착시킬 때 흡착에 미치는 benzene 농도의 영향을 규명하기 위하여 TMA-Zeolite 1g에 다른 농도의 benzene 水溶液을 첨가하여 benzene의 흡착량을 측정한 결과는 Fig. 6과 같았다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 천연 TMA-Zeolite에 의한 benzene의 흡착량에는 큰 차이를 볼 수 있다. 천연 zeolite는 H-O-H 極性基를 가진 물을 먼저 흡착하기 때문에 수용액 중에서는 극성이 거의 없는 benzene은 거의 흡착되지 않았다. 이는 김<sup>20)</sup>등이 보고한 것과 같이 zeolite에는 물이 specific adsorption하기 때문이며, 또한 zeolite와 수분과의 상호작용은 단순한 OH-OH基 간의引力 이외에 CEC가 높은 zeolite의 細孔構造內에 존재하는 양이온의 강력한引力에 의한 것으로 考察된다.

이에 반해 TMA-Zeolite에 benzene흡착량이 큰 것은 TMA가 흡착된 TMA-Zeolite는 親油性기가 zeolite 표면에 흡착된 TMA의 alkyl 사슬과 수용액 중의 benzene과의 Van der

Waals force에 의한 物理的 吸着도 영향을 주었을 것으로 여겨진다.

TMA-Zeolite에 의한 수용액중 benzene의 吸着等溫式을 Langmuir equation으로 계산하면 q<sub>m</sub>과 b값이 8.745mg/g, 0.686으로 나타났다.

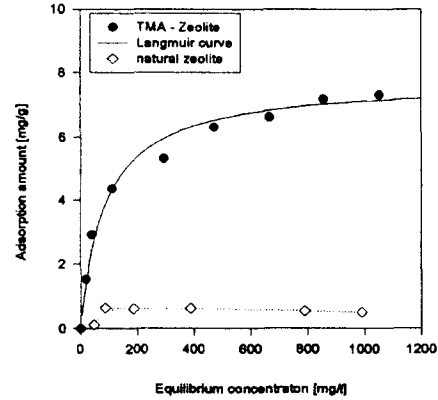


Fig. 6. benzene adsorption isotherm on TMA-zeolite

**要 約**

韓國產 天然 zeolite에 양이온 界面活性劑인 TMA(Tetramethyl ammonium)를 흡착시킨 TMA-zeolite complex로 수용액 중의 휘발성 유기화합물인 benzene을 흡착시켜 제거하는 실험을 행하였다.

천연 zeolite의 CEC는 95.9 cmol/kg이었고, X-선 회절분석과 IR분석 결과 clinoptilolite와 mordenite가 주성분이었다.

TMA는 zeolite 표면에 CEC의 약 8% 정도가 신속히 흡착되었으며 이와 같이 TMA를 흡착한 TMA-zeolite complex에 의하여 수용액중의 benzene이 효과적으로 除去되었다.

**參考文獻**

1. WHO(1984) : Guidelines for drinking water quality, Vol 1 : 58-60.
2. 환경부(1985) : 먹는물수질기준에 관한규칙 : 9.
3. 환경부(1996) : 토양환경부전업무 편람 : 288-292.
4. 환경부(1997) : 유해화학물질의 안전성평가 및 관리기술 : 530.
5. Noll, K.E., Gounaris, V, Hou, W.S (1992) : Adsorption Technology for Air and water pollution control, Lewis publishers, Inc.
6. Nzengung, V.A., Voudrias, E.A, Peter, N.K., Wampker, J.M., Weaver, C.E. (1996) : Organic Cosolvent Effects on Sorption Equilibrium of Hydrophobic Organic Chemicals by Organoclays, Environ. Sci. Technol, 30 : 89-96.
7. James, A. Smith. (1991) : Comparision of Tetrachloromethane Sorption to Alkylammonium-Clay and an Alkyldiammonium-clay, Environ. Sci. Technol, Vol 25 : 2054-2058.
8. Boyd, S.A., Kile, D.E., Chiou, C.T., Mortland, M.M., Lee, j.F.(1990): Adsorption of benzene, toluene, xylene by two Tetramethylammonium-Smectites Having

- Different Charge Densities. Clays and Clay Minerals, 38(2) : 113-120.
9. Smith, J.A, Calan, A. (1995) : Sorption of Nonionic Organic Contaminants to Single and Dual Organic Cation Bentonites from Water, Environ. Sci. Technol., 29 : 685-692
  10. 김영석 (1996) : 유기물로 개조된 몬모릴로나이트를 이용한 페놀류의 흡착, 경북대학교 석사학위 논문
  11. 이종환(1996) : Dual 유기양이온 몬모릴로나이트를 이용한 유기페놀류화합물의 흡착, 경북대학교 석사학위 논문
  12. 김성수, 박만, 허남호, 최정 (1991) : 천연Zeolite를 이용한 중금속흡착제 개발, 한국환경농화학회지, 10 : 11-19
  13. 이동훈 (1994) : 천연Zeolite를 이용한 축우폐수의 정화, 경북대학교 박사학위 논문
  14. Man Park and Jung Choi (1995) : Synthesis of phillipsite from fly ash, Clay science, 9(4) : 231-240
  15. Evans, J.C.; Pancoski, S.E (1989) : Organically Modified Clays, Preprints, Paper No. 880587, Transportaion Research Board, 68th Annual Meeting, January Washington, D. C. : 22-26.
  16. 김은일 (1996) : 점토흡착제를 이용한 수용액중의 유해 유기물질 제거, 경북대학교 석사학위 논문
  17. Ferguson, G.A. and I.L.Pepper (1987) : Ammonium retention in sand amended with clinoptilolite, Soil Sci Soc. Am.J., 51 : 231-234.
  18. 김종택, 손종락, 김해원, 김호식 (1979) : 천연Zeolite의 흡착제로서의 이용, 화학과 공업의 진보, 19(2) : 93-100
  19. R.M. barrer FRS (1982) : Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Department of Chemistry Imperial College of Science and Technology, London.
  20. 김종택, 이무섭, 박순권, 홍상표, (1988) : 동해지방의 천연 zeolite의 건조제로서의 흡착특성, The Journal of Research Institute of Industrial Technology Kyungpook Natural University, Vol. 16:47-60.