

마그네타이트 분말의 표면개질화에 의한 부유물질의 고속 제거

이 혁 희 · 박 상 원*
한국화학연구원 · 계명대학교 환경대학
(2003년 6월 16일 접수; 2003년 7월 31일 채택)

Study on Rapid Removal of Suspended Solid by Modified Magnetite Powder

Huk-Hee Lee and Sang-Won Park*
Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea
Korea and College of Environment, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
(Manuscript received 16 June, 2003; accepted 31 July, 2003)

The high speed elimination process of suspended solid was investigated to treat the pulp waste water by using surface modified magnetite particle and magnetic power. The effects of the various aluminum salts such as $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 13 \sim 14$ on the COD, BOD and suspended solid were systematically studied. It has been found that the 2.0 wt% of Al was most effective for the modification of Fe_3O_4 powder and then best for the treatment of pulp waste water. Optimum quantity of modified magnetite in this study was 12 wt%, and aging time was found to be 12 hours. Comparing with the conventional process, the required time for SS removal was drastically decreased. BOB and COD were also effectively removed when applied to the pulp wastewater.

Key word : SS removal, Surface modification, Magnetite

1. 서 론

현재 폐수 중에 함유된 부유물질이나 유해물질을 제거하기 위한 폐수처리방법은 일반적으로 물리/화학적 처리방법과 생물학적 처리방법을 이용하고 있으며, 이외에도 킬레이트제¹⁾, 촉매^{2~4)}, 역삼투압⁵⁾, 흡착제⁶⁾, 이온교환⁷⁾ 등의 방법을 이용하고 있다. 물리적 처리방법 중 무기응집제^{8~11)}인 경우 일반적으로 알루미늄 또는 철염을 사용하고 있다. 폐수처리장에 사용되어지는 대다수 무기응집제의 경우 폐수에 함유된 부유물질이 대부분 음전하를 띠고 있어 양전하적 특성^{12~16)}을 가진 응집제를 사용하고 있다. 따라서 양전하를 띠고 있는 무기염과 음전하를 띠고 있는 부유물질과 반응하여 무전하의 부유물질로 되면서 응집 및 floc이 형성되어 침강 또는 부유시켜 부유물질을 제거하고 있다. 유기응집제¹⁷⁾

인 경우는 주로 아크릴아마이드 계통의 수용성 고분자를 사용하고 있으며, 부유물질의 침강원리는 무기응집제와 유사하다. 특히 무기 및 유기응집제를 사용할 경우 슬러지의 양이 증가할 뿐만 아니라 Fe와 Al에 의한 2차 환경오염성과 같은 문제점을 야기시킬 수 있다.

한편 물리적인 방법의 폐수처리에서 반응시간과 응집된 floc의 침전시간이 폐수의 특성에 따라 다르지만 일반적으로 30분 이상의 시간이 주어져야 수처리 효율면에서 40~60 % 정도의 부유물질 제거율을 가진다. 따라서 기존 시스템을 적용한 폐수처리장의 경우 처리할 부지 면적 및 설비의 대형화 등으로 인한 초기 건설비용이 많이 소요된다. 또한 처리효율이 미흡하여 배출 허용기준치 이하의 폐수를 방류하기 위해서는 생물학적^{18~21)}, 화학적 처리방법 등 기타의 효과적인 폐수처리 방법을 통하여 수처리를 하는데 많은 시간 및 비용이 필요하게 된다.

본 연구에서는 자성을 띠고 있는 마그네타이트

Corresponding Author : Huk-Hee Lee, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea
Phone : +82-42-860-7594
E-mail : hhlee@pado.kRICT.re.kr

분말 표면에 미립자인 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로 양전하를 띄게 제조한 분말과 자력을 이용하여 폐수처리시 발생하는 부유물질을 초고속으로 침강 제거하는 방법을 제시하고자 한다. 표면개질화된 이 분말은 수용액에 용해되지 않아 환경오염을 발생시키지 않으며, 재활용이 가능하고, 종래의 설비에 비하여 소형화할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이를 위하여, 본 연구에서는 표면개질화 시킨 분말의 양 및 표면개질화에 사용된 시약 등을 변화시켜 부유물질을 초고속으로 제거하기 위한 최적의 조건을 찾고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에 사용된 마그네타이트 분말은 평균입자의 크기가 $0.3\mu\text{m}$ 였으며, Fig. 1은 이것의 주사전자현미경 사진이다. 마그네타이트의 표면개질화에 사용한 시약은 GR급으로 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 13 \sim 14\text{H}_2\text{O}$ 을 이용하였다. 또한 본 연구의 대상물질은 대한제지 폐수를 이용하였으며, 사용한 폐수의 분석결과는 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 표면개질화 방법

마그네타이트 분말 1.5 kg을 2 L 비이커에 각각 칭량하고, Al로서 2.0 wt%가 되도록 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 13 \sim 14\text{H}_2\text{O}$ 를 3개의 비이커에 첨가하였다. 비이커에 증류수를 각각 1 L

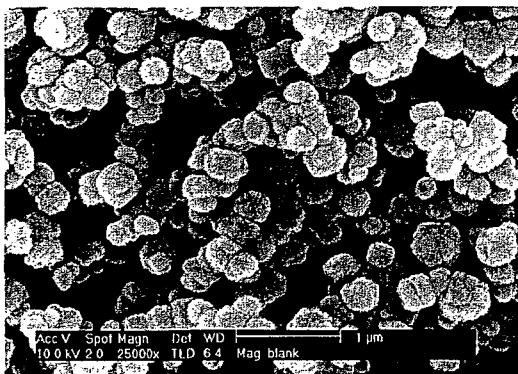


Fig. 1. The morphology of magnetite as a law material observed by SEM.

Table 1. The analysis of as received pulp waste water

Sample	Analysis Items	BOD (ppm)	COD (ppm)	Suspended solid (ppm)
Pulp Waste Water		1,100	660	3,100

씩 넣고, 교반봉을 이용하여 균일하게 혼합하였다. 교반하면서 0.5 mole의 NaOH 용액을 pH가 중성이 될 때까지 천천히 적하하여 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 형성시켰으며, 형성된 입자의 성장 및 입도분포의 균일화를 위하여 시효처리¹⁵⁾를 하였다. 시효처리 후 수세 및 여과를 각각 4차례 한 다음 100°C 의 오븐에서 완전히 건조시켰다. 한편, 다른 비이커에 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 13 \sim 14\text{H}_2\text{O}$ 을 첨가하고 황산알루미늄이 완전 용해한 후 다른 공정을 거치지 않고 단지 마그네타이트 분말 표면에 완전 건조를 시켜 표면개질화를 하였다.

본 연구에서 마그네타이트 표면에 표면개질화된 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 량의 증가 및 시효시간에 미치는 영향을 살펴보기 위하여, 알루미늄 염은 Al로 0.2~2.5 wt%로 변화시켰으며, 시효시간은 2~48시간으로 변화시켜가면서 표면개질화 시료를 제조하였다.

2.2.2. 폐수처리 방법

표면개질화된 마그네타이트를 1 L의 체지 폐수에 각각 4~20 wt%를 메스실린더에 첨가하고, 격렬히 교반하여 균일하게 혼합한 후 방치를 하였다. 5분간 방치한 후 네오디움자석((BH)_{max}: 30MGO_e)으로의 표면개질화된 마그네타이트에 흡착된 부유물질을 분리시키고, 표면개질화된 마그네타이트의 첨가량에 따른 침강속도를 비교하였으며, 상등액을 취하여 COD(chemical oxygen demand), BOD(biological oxygen demand) 및 SS(suspended solid)를 측정하였다. 또한, 마그네타이트 표면에 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 표면개질화된 양의 변화와 시효시간 변화에 따른 폐수처리 효과를 관찰하고자 제타전위측정기를 이용하여 전위차를 비교하였다.

한편, 종래의 폐수처리방법과 본 연구의 표면개질화된 마그네타이트를 이용한 고속 부유물질 제거 방법과의 처리효율을 비교 확인하기 위하여 Jar test를 실시한 후 비교, 분석하였다.

2.2.3. 분석방법

COD, BOD 및 SS는 수질오염공정시험방법에 의해 수행하였으며, 침강속도는 관능법에 의해 비교하였다. 전위차 측정은 제타전위측정기(Otsuka Electronics Co., ELS 8000)로 하였으며, Jar test는 (주)창신에서 판매하는 것을 이용하였다. 미세구조는 주사전자현미경(Philips사 Model XL 30S)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Al 염의 변화 따른 영향

Fig. 2는 알루미늄 염의 종류를 변화시켜 표면개질화한 시료의 전위차를 각각의 pH에서 측정할 결

과를 나타낸 것이다. 알루미늄 염을 피복시키지 않은 시료는 모든 pH 범위에서 크게 변화가 없을 것을 알 수 있다. 모든 알루미늄 염에서 pH가 산성에서 중성일 때 양전하를 띠고 있으며, 알칼리성에서는 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 는 양전하를, 나머지 알루미늄 염으로 처리된 시료는 음전하를 띠고 있다. 또한, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}^{(a)}$ 가 중성에서도 가장 높은 양전하를 띠고 있음을 알 수 있다. 즉, 다른 알루미늄 염과 비교할 때 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}^{(a)}$ 가 넓은 pH 범위에서 폐수처리 효과가 가장 우수할 것으로 예상된다.

Fig. 3은 알루미늄 염의 종류를 변화시켜 표면개질화한 시료로 폐수처리한 후 각각에 대한 BOD, COD 및 SS의 제거율을 나타낸 것이다. BOD 제거율은 각각의 알루미늄 염에 따라 크게 변화가 없었음을 알 수 있다. COD 제거율을 보면 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 13-14\text{H}_2\text{O}^{(b)}$ 의 경우가 현저하게 낮았으며, SS 제거율은 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였을 경우 가장 우수함을 알 수 있다.

위의 결과로 본 연구에서 폐수처리용으로 마그네타이트를 표면개질화시키는데 가장 적절한 알루미늄 염으로 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}^{(a)}$ 를 선택하였다.

Fig. 4는 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}^{(a)}$ 의 농도의 변화에 따라 마그네타이트(Fe_3O_4)를 표면개질화시킨 후 폐수처리한 결과를 나타낸 것이다. 이때 농도는 Fe_3O_4

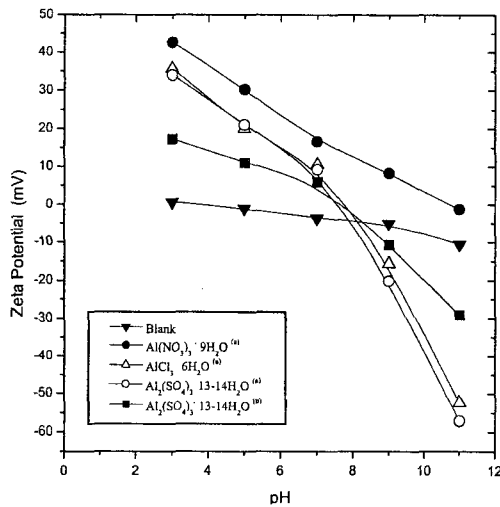


Fig. 2. Variation of potential according to the species of aluminium salts in pulp waste water.
 (a) Indicating the magnetite surface treated by aluminium salts and sodium hydroxide.
 (b) Indicating the magnetite surface was coated by dried aluminium sulfate from the solution.

와 Al의 무게 비로 계산된 것이다. Fig. 4를 보면, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}^{(a)}$ 의 표면개질화 양이 많을수록 BOD, COD 및 SS의 제거율이 높아졌음을 알 수 있다. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}^{(a)}$ 의 첨가량이 Al로서 0.2에서 1.0%의 범위에서 급격히 높아졌으며, 1.5% 이상에서는 완만한 증가를 나타냄을 볼 수 있다. 2.0%에서 각각의 제거율은 BOD가 89%, COD는 88% 그리고 SS는 92%였다. 2.5%를 첨가하였을 경우 2.0%일 때의 제거율과 유사하였다. 위의 결과로 볼 때, 본 연구에서의 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}^{(a)}$ 의 첨가량은 Al로서 약 2.0%가 최적의 조건임을 알 수 있다.

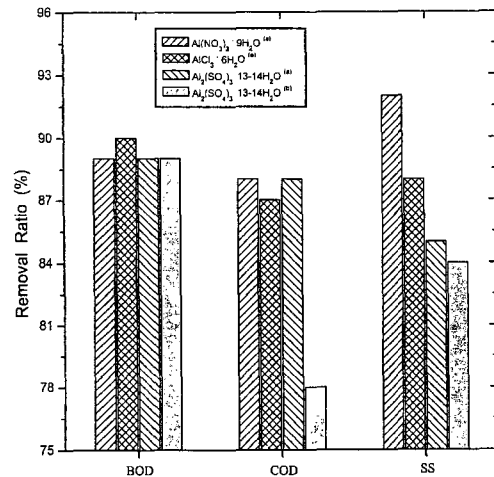


Fig. 3. The effect of treatment according to the kind of aluminium salts used in pulp waste water treatment.

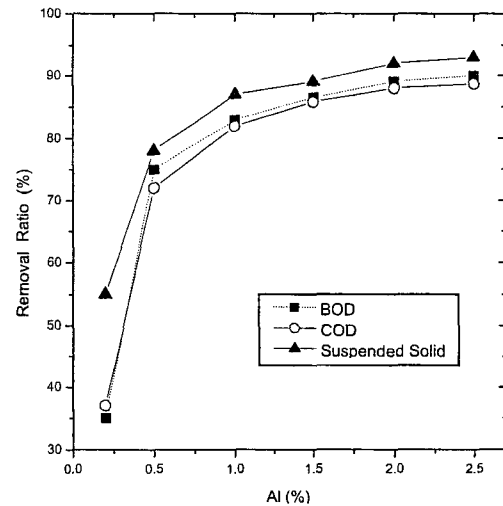


Fig. 4. The efficiency of treatment according to the concentration of aluminium salts.

3.2. 표면개질화된 마그네타이트 첨가량의 영향

본 연구에서 폐수를 처리하기 위하여 표면개질화 방법으로 부유물질 흡착분말을 조제하였으며, 표면개질화된 마그네타이트의 첨가량에 따라 처리효율을 확인하였다.

Fig. 5는 표면개질화된 마그네타이트의 첨가량의 변화에 따라 처리된 폐수의 BOD, COD 및 SS의 제거율을 나타낸 것이다. 여기서 마그네타이트 첨가량은 폐수에 대한 무게 비율을 나타낸 것이다. 마그네타이트 첨가량이 4wt% 일 때 BOD, COD 및 SS의 제거율은 각각 75%, 72% 및 78%였으며, 마그네타이트 첨가량이 10wt%로 증가되었을 때 BOD, COD 및 SS의 제거율은 89%, 88% 및 92%로 급격히 증가됨을 알 수 있다. 마그네타이트 첨가량이 10wt% 이상에서는 BOD, COD 및 SS의 제거율이 완만하게 증가하여 12wt%일 때 BOD, COD 및 SS의 제거율은 각각 92%, 90% 및 93%를 나타냄을 볼 수 있다. 마그네타이트 첨가량이 12 wt% 이상에서는 크게 변화가 없음을 알 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 폐수에 대한 표면개질화된 마그네타이트의 적절한 첨가량은 12wt%로 정하였다.

3.3. 시효에 따른 영향

Fe₃O₄ 분말을 알루미늄 염으로 표면개질화 처리를 한 후 알루미늄 염이 균일하게 Fe₃O₄ 분말에 부착되게 하여, 표면개질화 분말의 제조의 작업성 및 폐수처리의 작업성을 향상시키기 위하여 시효처리를¹⁵⁾ 행하였다.

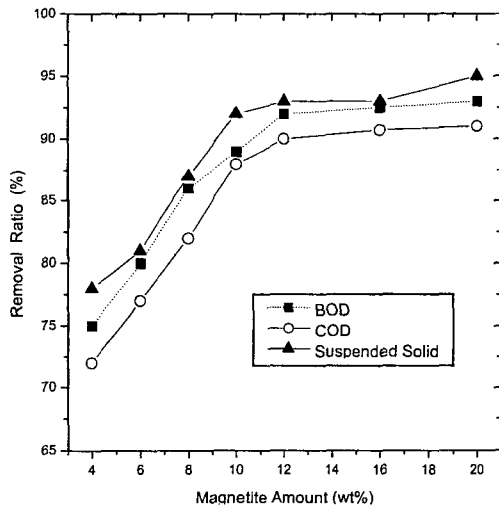


Fig. 5. The effect of wastewater treatment according to the content of surface modified magnetite.

Fig. 6은 시효시간의 변화에 따라 제조된 마그네타이트의 미세구조를 나타낸 전자현미경 사진이다. 시효시간이 2시간과 4시간인 경우 0.06~0.08 μ m 크기의 수산화 알루미늄 이 생성되었다. 시효시간이 12시간 이상 경과되면 0.5 μ m 이상으로 입자가 성장하였음을 볼 수 있다. 이와 같은 효과로, 2시간 및 4시간의 시효처리를 한 시료는 본 실험에서 행한 감압 여과 과정 중에 어려움이 있었으나, 6시간 이상 시효처리를 한 시료는 여과 작업이 쉽게 이루어졌다.

Fig. 7은 시효시간의 변화에 따른 전위차를 나타낸 것이다. 시효시간이 2, 4 및 6시간이었을 때 pH 9 이하의 영역에서는 각각 5.68mV, 8.25mV 및 15.28mV로 양전하를 나타내며, pH 11에서는 -8.36 mV, -10.32mV 및 -5.26mV로 음전하를 나타냄을 알 수 있다. 그러나 시효시간이 12시간 이상인 경우에는 모든 pH 영역에서 양전하를 나타내고 있다.

Fig. 8은 시효시간의 변화에 따라 제조된 Fe₃O₄의 분말을 이용하여 폐수처리 한 후의 BOD, COD 및 SS의 제거율을 나타낸 것이다. 시효시간이 2시간에서 12시간으로 증가할수록 제거율이 급격히 상승됨을 나타내며, 12시간 이상의 시효시간에서는 유사한 증가율을 나타내었다.

위의 결과로, 본 연구에서의 가장 적절한 시효시간은 약 12시간임을 알 수 있었다. 표면개질화 후의 시효시간은 미세 입자의 성장 및 표면의 흡착

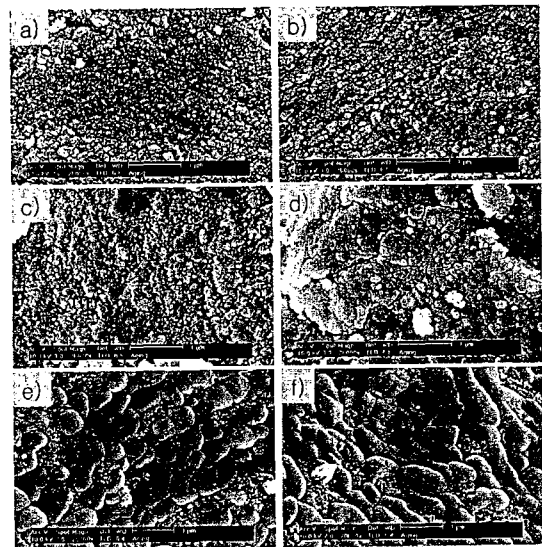


Fig. 6. The morphology of magnetite for various aging time observed by SEM.

- a) 2hour b) 4hour c) 6hour
- d) 12hour e) 24hour f) 48hour

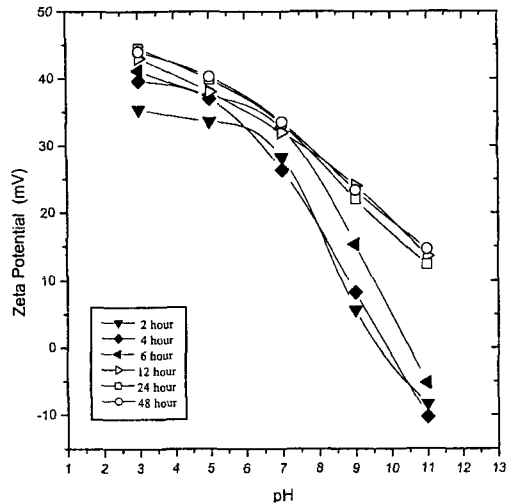


Fig. 7. Variation of zeta potential varinig with aging time.

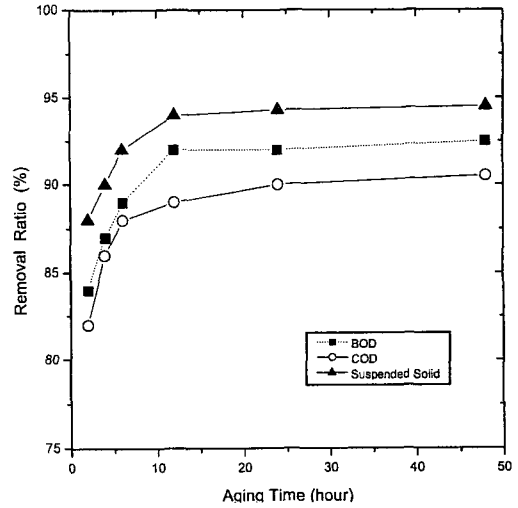


Fig. 8. The effect of waste water treatment according to aging time.

Table 2. Comparison of analysis results of as received pulp waste water treated by conventional method and developed treatment method using modified magnetite

Sample	Analysis Items	BOD (ppm)	COD (ppm)	Suspended solid (ppm)
Pulp Waste Water		1,100	660	3,100
Conventional Treatment Method		650	180	250
Modified Fe ₂ O ₃ Method		79	60	160

성을 증가시켜 제조과정 및 폐수처리 과정에서 작업성을 높여줄 뿐만 아니라, 폐수내의 BOD, COD 및 SS의 제거율에도 큰 효과가 있음을 알 수 있다.

3.4. 비교 실험결과

알루미늄 염으로 표면개질화된 Fe₃O₄ 분말의 폐수처리 효과를 증명하고자, 종래의 방법으로 폐수처리 한 것과 비교 실험하였으며, 결과를 Table 2. 에 나타냈다. Fig. 9는 본 연구의 폐수처리 후 침강되는 현상을 비교하여 나타낸 사진이다. Fig. 9의 (a)는 제지 원폐수를 상하로 격렬히 진탕을 한 후 방치해 놓은 것이며, (b)는 본 연구의 표면개질화된 Fe₃O₄를 이용하여 폐수처리한 후의 침강 상태를 관찰한 사진이다.

Fig. 9의 (a)-2는 1시간, (a)-3은 3시간 경과 후의 침강상태를 나타낸 것이다. 본 연구의 방법에 의해 표면개질화된 분말을 사용하였을 경우 5분 경과 후 (b)-2에서 보는 바와 같이 flock이 형성되며 침전이 일어나기 시작하였다. 이때 그림 9의 (b)-3과 같이

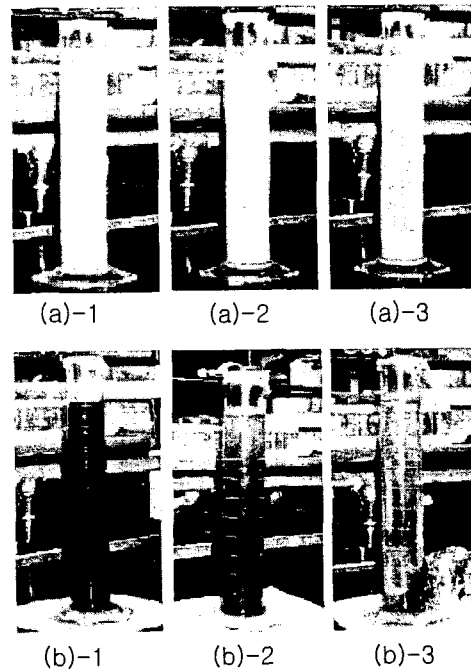


Fig. 9. Photographs of as received, jar test(a) and treated pulp waste water by modifide magnetite(b).
(a)-1) 0min. (a)-2) 60min. (a)-3) 180min.
(b)-1) 0min. (b)-1) 5min.

자력을 가하면 순간적으로 부유물을 고속 침강시킬 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 10은 각각의 방법으로 부유물을 침강시킨

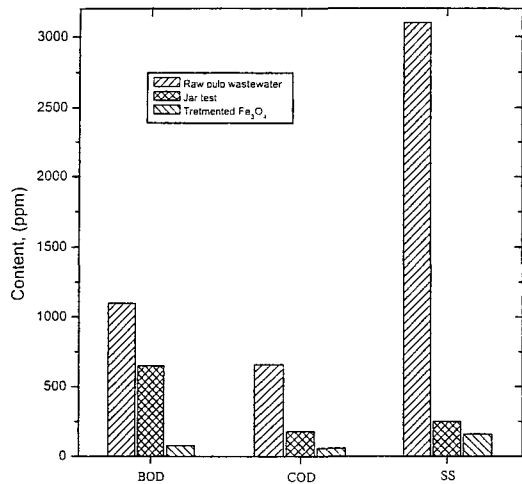


Fig. 10. Comparison of results obtained from the waste treatment method with conventional.

후의 여액을 채취하여 BOD, COD 및 SS를 측정된 결과를 나타낸 것이다. Jar test 결과 BOD는 1,100 ppm에서 650ppm으로 약 79% 정도 제거되었으며, COD는 660ppm에서 180ppm으로 약 72%, SS는 3,100ppm에서 250ppm으로 약 75%의 제거율을 나타내었다. 한편, 본 연구의 방법으로 제조된 Fe₃O₄ 분말을 이용하였을 경우 BOD는 79ppm으로 93%, COD는 60ppm으로 91%, 그리고 SS는 160ppm으로 95%의 제거율을 나타내었다.

종래의 방법을 이용한 수처리 방법을 이용할 경우 응집제의 종류, 폐수 처리의 시스템 및 폐수의 매질에 따라 다소 차이가 있지만 Table 2에서 나타난 바와 같이 처리 효율 면에서도 향상된 효율을 나타냈다. 특히, 종래 방법^{8-11, 17}을 이용한 수처리 방법은 평균 5시간이 소요되었으나 본 연구의 방법으로 제조된 Fe₃O₄ 분말을 이용하여 폐수처리를 할 경우 평균 40분이 소요됨에 따라 종래의 방법인 응집제만을 이용할 때 보다 매우 짧은 시간에 폐수처리가 가능하며, 그 처리효과도 상당히 우수함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 폐수처리시 발생하는 부유물질을 초고속으로 제거하기 위하여 Fe₃O₄ 분말을 표면개질화 시켰다. 이때, 최적의 표면개질화된 Fe₃O₄ 분말을 제조하기 위한 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Fe₃O₄ 분말의 표면개질화에 가장 우수한 알루미늄 염은 Al(NO₃)₃ · 9H₂O 였으며, 표면개질화의

양은 Al로서 2.0wt%가 가장 적절하였다. 한편, 표면개질화된 Fe₃O₄ 분말의 첨가량은 제지 폐수량에 대하여 12wt%가 최적의 조건이었다.

- 2) 표면개질화의 시효시간은 12시간이 가장 적절하였다. 한편, 미세입자의 성장 및 표면의 흡착성을 증가시켜 제조과정 및 폐수처리 과정에서도 작업성을 향상시켰을 뿐만 아니라 폐수 내의 BOD, COD 및 SS의 제거율에도 큰 효과가 있었다.
- 3) 표면개질화된 Fe₃O₄ 분말을 이용하여 폐수처리를 할 경우 종래의 방법보다 매우 짧은 시간에 처리할 수 있을 뿐만 아니라, 제지 폐수내의 BOD, COD 및 SS의 제거율은 각각 93%, 91% 및 95%로 개선되는 것을 알 수 있다.

참 고 문 헌

- 1) Sillanpaa, M., M. Orama, J. Ramo and A. Oikari, 2001, The importance of ligand speciation in environmental research, *The Science of the Total Env.*, 267(1-3), 23-31.
- 2) Bauer, R., G. Waldner, H. Fallmann, S. Hager, M. Klare, T. Krutzler, S. Malato and P. Maletzky, 1999, The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment-novel developments, *Catalysis Today*, 53(1), 131-144.
- 3) Pak, D. W. and W. S. Chang, 1999, Use of coagulant and zeolite to enhance the biological treatment efficiency of high ammonia leachate. *Water Science and Technology*, 40(4-5), 115-121.
- 4) Wilke, K. and H. D. Breuer, 1999, The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania, *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 121(1), 49-53.
- 5) Levine, B. B., K. Madireddi, V. Lazarova, M. K. Stenstrom and M. Suffet, 1999, Treatment of trace organic compounds by membrane processes, *Water Science and Technology*, 40(4-5), 293-301.
- 6) Ahsan, S., S. Kaneco, K. Ohta, T. Mizuno and K. Kani, 2001, Use of some natural and waste materials for waste water treatment, *Wat. Res.*, 35(15), 3738-3742.
- 7) Inacio, J., C. Taviot-Gueho, C. Forano and J. P. Besse, 2001, Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides, *Applied Clay*

- Science, 18(5-6), 255-264.
- 8) Lefebvre, E. and B. Legube, 1993, Coagulation-flocculation by ferric chloride of some organic compounds in aqueous solution, *Wat. Res.*, 27(3), 433-447.
 - 9) Jiang, J.Q. and B. Lloyd, 2002, Progress in the development and use of ferrate salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment, *Wat. Res.*, 36(6), 1397-1408.
 - 10) Pietsch, J., F. Sacher, W. Schmidt and H. J. Brauch, 2001, Polar nitrogen compounds and their behaviour in the drinking water treatment process, *Wat. Res.*, 35(15), 3537-3544.
 - 11) Ahn, D.H., Y.C. Chung and W.S. Chang, 1999, Use of coagulant and zeolite to enhance the biological treatment efficiency of ammonia leachate, *J. Environmental Sci. and Health, Part A, Toxic/Hazardous Substance & Environmental Engineering*, 37(2), 163-173.
 - 12) Jeon, B.H., B.A. Dempsey, D.B. William and Richard. A. R, 2001, Reaction of ferrous iron with hematite. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Eng. Aspects*, 191(1-2), 41-55.
 - 13) Paton, P. and F.I. Talens-Alessen, 2001, Effect of pH on the flocculation of SDS micelles by Al^{3+} . *Colloid and Polymer Science*, 279(2), 196-199.
 - 14) Hiemstra, T., H. Yong and Van Riemsdijk W.H., 1999, Interfacial charging phenomena of aluminum (hydr)oxidess, 1999, 15(18), 5942-5955.
 - 15) Molina, R., S. Moreno, A. Vieira-Coelho, J. A. Martens, P.A. Jacobs and G. Poncelet, 1994, Hydroisomerization-hydrocracking of decane over Al- and Ga-pillared clays, *Journal of Catalysis*, 148(1), 304-314.
 - 16) Feng, Q., H. Chiaki, Y. Kazumichi, Y. Nakamichi and K. Sridhar, 2000, Synthesis of $LiAl_2(OH)_6^+$ intercalated montmorillonite by a hydrothermal soft chemical reaction, *J. Mater. Chem. Mater.*, 10(2), 483-488.
 - 17) Choi, J.H., W.S. Shin, S.H. Lee, D.J. Joo, J.D. Lee and S.J. Choi, 2001, Application of synthetic poly(DADM) flocculants for dye wastewater treatment, *Environmental Technology*, 22(9), 1025-1033.
 - 18) Trad Rais, M., 1992, Bacteriological efficacy of the main treatment procedures of urban waste water. *Archives de l'Institut Pasteur de Tunis*, 69(3-4), 273-282.
 - 19) Elmaleh, S., M.B. Defrance and C. Ghommidh, 1999, Organic acids oxidation by *Candida utilis*: application to industrial waste water treatment, *Process Biochemistry*, 35(5), 441-449.
 - 20) Parmar, N., A. Singh and O.P. Ward, 2001, Enzyme treatment to reduce solids and improve settling of sewage sludge, *J. of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 26(6), 383-386.
 - 21) Freire, D.D., M.C. Cammarota and G.L. Santanna, 2001, Biological treatment of oil field wastewater in a sequencing batch reactor. *Environmental Technology*, 22(10), 1125-1135.