

회분식 제올라이트계에서 Cs 및 Sr의 이온교환속도 연구

이 일 희 · 유 재 형 · 박 현 수

한국원자력연구소 부설 원자력환경관리센터
(1993년 4월 29일 접수, 1993년 7월 2일 채택)

Ion Exchange Kinetics for Cs and Sr in a Batch Zeolite System

Eil-Hee Lee, Jae-Hyung Yoo, and Hyun-Soo Park

Nuclear Environment Management Center in KAERI, Daejeon 305-606, Korea
(Received April 29, 1993, Accepted July 2, 1993)

요 약 : 본 연구에서는 제올라이트에 의하여 Cs 및 Sr을 분리하는 무기이온 교환계에 있어서 물질전달 특성을 규명 하는데 중점을 두었다. Cs이온의 경우 선택도가 우수한 AW300 및 AW500 제올라이트, Sr이온의 경우는 4A, 13X 제올라이트를 각각 선정하여 물질전달실험을 수행하였다. 실험조건으로는 25°C, 교반속도 300rpm, 제올라이트량 4g, Cs 및 Sr 용액의 농도, 부피는 각각 1000ppm, 2000ppm의 0.5 ℓ 에서 회분식의 이온교환 방식을 채택하였다. 물질전달속도는 경막내 확산에 의해 지배됨을 알았으며, 경막 내 물질 전달계수는 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ cm/sec, 입자내 겉보기 확산계수는 10^{-8} cm²/sec의 차이를 나타내었다.

Abstract: The characteristics of mass transfer in an inorganic ion exchange system where Cs and/or Sr are separated by means of zeolites was investigated. Experimental work to separate Cs or Sr was carried out for Cs-AW300 and Cs-AW500 systems in case of Cs whereas for Sr-4A and Sr-13X systems in case of Sr. The experimental conditions were chosen as follows in the batch type separation : temperature 25°C, agitation speed 300rpm, amount of zeolite 4g, volume of solution 0.5 ℓ, and concentrations of solution 1000ppm, 2000ppm, respectively. As a result, it was found that the mass transfer rate is controlled mainly by the liquid film diffusion. The mass transfer coefficients in the film were found to be in the range of $10^{-4} \sim 10^{-3}$ cm/sec, while the apparent diffusivity inside the particles was found to be in the order of 10^{-8} cm²/sec.

1. 서 론

제올라이트 이온교환장치의 설계 및 scale up을 위해서는 경막 내 물질전달계수(film mass transfer coefficient) 및 입자 내 확산계수(intraparticle diffusivity) 등의 이온교환속도에 대한 매개변수의 결정이 중요하다.

물질전달계수는 통상 반경험적인 상관관계식으로부터 얻을 수 있으며, 입자 내 확산계수는 회분식계

서 적절한 모델을 설정하여 결정하는 것이 가장 보편적인 방법이다[1-3]. 입자 내에서의 물질전달 속도식은 일반적으로 Fick의 제 2 법칙으로 표현하며, 평형 관계가 비선형이므로 모델의 해를 구하기 위해서는 수치해석방법이 많이 이용되고 있으나 평형등온식이 Lang-muir 형태(favorable type)를 만족하는 경우, 평형등온선이 농도증가에 따라서 flat하므로, 고체상의 농도와 이와 연관된 평형용액 농도와의 차이를 구별하여 수치해석하기란 매우 힘이 들고 프로그램 자

체도 불안정하게 된다. 이런 현상은 계산시 구간을 매우 짧게 구분하여 수행하면 극복할 수 있으나 장시간의 계산시간을 요하는 단점이 있다.

상기문제를 해결하기 위하여 고체상의 농도를 polynomial 형태의 시간함수로 가정하거나, 등온식이 매우 favorable한 경우는 평형상수를 임의로 가정하여 또는 본래의 비선형등온식을 선형형태로 근사(approximation)하여 해석적인 해를 구하는 방법 등이 제시되었으나, 조절조건이 광범위하거나 흡착반응이 점진적으로 일어날 때는 많은 오차를 유발하는 단점이 있다[4-6]. 그러나 본 연구에서는 공학적 관점에서 보다 실용적이고 간편하게 적용하기 위하여, 가장 보편적으로 이용되고 있는 회분식계에서 보다 간단한 이론식을 설정하여 실험치와의 상호비교를 통해 이론식의 타당성 확인 및 각종 제올라이트에 대한 물질전달 속도의 매개변수 값을 구하는데 역점을 두었고, Cs이온의 경우 이온선택도가 우수한 AW300 및 AW500 제올라이트, Sr이온의 경우는 4A, 13X 제올라이트를 각각 선정하여 25°C, 300rpm, 4g의 제올라이트, 1000ppm 및 2000ppm의 0.5 ℓ Cs 및 Sr 용액조건하에서 수행하였다.

2. 이론적 고찰

일반적으로 이온교환수지 내에서의 이온교환이 복잡할지라도 수지입자 내부에서 준균일상(quasi-homogeneous phase)이 존재한다고 가정하여 수지입자 내에서의 이온교환현상을 균일상에서의 확산으로 간주하고 있으며[7], 특히 무기이온 교환체에서는 용액의 농도가 진하면 입자 내 확산에 의해서, 농도가 묽으면 경막 내 확산에 의해 이온교환속도가 지배받고 있다고 보고되어 있다[8]. 입자 내 확산은 Fick의 제 2 법칙에 의거 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 Q}{\partial r^2} \quad (1)$$

$$Q = r q(r, t) \quad (2)$$

여기서, D_e : 입자 내에서의 겉보기 확산계수 (cm²/sec)

r : 입자중심으로부터의 거리(cm)

I. C(Initial Condition)

$$C = C_0, \quad q = 0 \quad (t = 0) \quad (3)$$

B. C(Boundary Condition)

$$\rho_s D_e \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_f [C - C_s(r=R)] \quad (4)$$

$$\frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (5)$$

여기서, ρ_s : 제올라이트의 겉보기밀도(g/cm³)

k_f : 경막에서의 물질전달계수(cm/sec)

R : 제올라이트 입자 반경(cm)

C_s : $r=R$ 에서의 용액상 농도(meq/ml)

제올라이트계에서의 C_s 및 Sr 이온 흡착평형등온식은 일반적으로 물리적 흡착에 많이 이용되고 있는 Langmuir 등온식 형태로 나타나는데, 본 연구에서는 Hashimoto 등이[9] 제안한, 즉 상기 비선형의 등온식을 Fig. 1과 같이 선형등온식으로 근사화하여 수행하였다.

$$q = KC + B \quad (6)$$

여기서, K : 흡착평형상수 $[(q_0 - q_A)/(C_0 - C_A)]$, (ml/g)

B : 상수 $(=q_0 - KC_0)$

입자표면을 통하여 전달된 용질의 물질수지식은

$$\frac{3W}{R} \int_0^t D_e \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=R} dt = V[C_0 - C(t)] \quad (7)$$

여기서, W : 제올라이트의 양(g)

C_0 : 용액상에서의 초기 용질농도(meq/ml)

식(1), (2) 및 식(3), (4), (5), (6), (7)을 Laplace 변환시키고, Heaviside expansion formula를 이용하면, 임의의 시간 T 에서 입자 내부 용질의 농도 분포의 해는 다음과 같이 얻어진다.

$$q(\eta, T) = \frac{[KC_0 + B]\zeta}{\eta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \sin(g_n \eta) \exp(-g_n^2 T)}{(\zeta + 2)g_n \cos g_n + [\zeta(3/\alpha + 2) - (g_n^2 + 2)] \sin g_n} \quad (8)$$

g_n 은 0이 아닌 근(nonzero roots of equation)으로 다음과 같다.

$$\frac{\tan g_n}{g_n} = \frac{3\zeta - \alpha g_n^2}{(\zeta - 1)\alpha g_n^2 + 3\zeta} \quad (9)$$

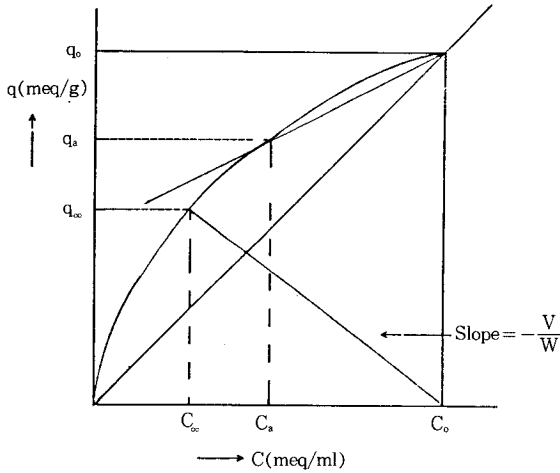


Fig. 1. Typical isotherm.

여기서 $\eta=r/R$, $T=(D_e t)/R^2$, $\zeta=(R k_f)/(D_e K \rho_b)$, $\alpha=V/(W K)$ 의 무차원 함수이다.

시간 t 까지 전달되는 용질의 총량은

$$M(t) = W q = \frac{3W}{R} \int_0^t D_e \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=R} dt \quad (10)$$

$t \rightarrow \infty$ 즉, 평형에 도달하였을 때 용질의 총량은

$$M(\infty) = W q_\infty = \frac{3W}{R} \int_0^\infty D_e \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=R} dt \quad (11)$$

최종흡착분율(final fraction uptake) U 는

$$U = \frac{M(\infty)}{VC_0} = \frac{(KC_0 + B)}{KC_0(1 + \alpha)} \quad (12)$$

식(8) 및 식(10), (11)를 조합하여 재정리하면 임의의 시간 t 에서의 이온교환분율(exchange fraction)을 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$F(t) = \frac{M(t)}{M(\infty)} =$$

$$1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\zeta^2(1+\alpha) \exp(-g_n^2 T)}{(9/\alpha + \alpha g_n^2 + 9)\zeta^2 - (6+\alpha)g_n^2 \zeta + \alpha g_n^4} \quad (13)$$

ζ 은 입자 내부 및 경막에서의 상대적인 저항(resistance)을 표시하는 것으로, 값이 작으면 입자 내부에서의 저항을 무시할 수 있어 속도항은 경막 내의 확산에 의해서 제어된다고 간주할 수 있으며, ζ 값이 클 때는 속도항은 입자 내 확산에 의해 제어된다고 할 수 있다. 만약 경막 내 저항을 무시할 수 있는 조건 즉, $\zeta \rightarrow \infty$ 일 때는 식(13)은 입자 내 확산만의 함수인 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다[10].

$$F(t) = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1+\alpha) \exp(-g_n^2 T)}{9 + 9\alpha + g_n^2 \alpha^2} \quad (14)$$

g_n 은 0이 아닌 근으로 다음과 같다.

$$\tan g_n = \frac{3}{3 + \alpha g_n^2} \quad (15)$$

3. 실험방법 및 분석

본 연구에서 사용하는 제올라이트는 미국 Union Carbide사 제품의 1/16인치 Linde 4A, 13X(faujasite), AW300(mordenite), AW500(chabazite) 등으로 약 20~30%의 binder를 함유하고 있으며, 이를 분쇄하여 사용하였고 각각의 제올라이트는 사용전 증류수에 침지시켜 완전히 세척한 후, 건조하고 수분함량을 일정하게 유지하기 위하여 NH_4Cl 포화용액(습도: 79.3%, 25°C)이 담겨져 있는 건조기(desicator)에 보관하여 이용하였다.

각 합성제올라이트의 화학적인 조성 및 물성은 Table 1과 같다[11].

제올라이트의 입자크기는 체분석방법에 의해서 40~60mesh 정도의 입자크기를 선별하여 평균값으로 구했으며, 겉보기밀도(apparent density)는 일정량의

Table 1. Chemical Compositions and Physical Properties of Some Zeolites

Zeolite	Chemical Composition	Void Volume(-)	Density(g/cm ³)	Channel System
Na A	$\text{Na}_{12} [(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] 27\text{H}_2\text{O}$	0.47	1.54	3 dimension
Na X	$\text{Na}_{86} [(\text{AlO}_2)_{96}(\text{SiO}_2)_{106}] 276\text{H}_2\text{O}$	0.50	1.43	3 dimension
AW300	$\text{Na}_8 [(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] 24\text{H}_2\text{O}$	0.28	1.80	2 dimension
AW500	$\text{Na}_4 [(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] 13\text{H}_2\text{O}$	0.48	-	3 dimension

Table 2. Experimental Values on Properties of Some Zeolites

Zeolite	Average Particle Diameter (cm)	Apparent Density (g/cm ³)	Specific Surface Area (m ² /g)	Pore Size (Å)	Micropore Volume (cc/g)
4A	0.0336	0.73	13.625	73.838	0.0024
13X	0.0336	0.66	571.665	18.042	0.2448
AW300	0.0336	0.75	35.779	102.440	0.0037
AW500	0.0336	0.68	385.256	24.947	0.1466

제올라이트를 단면적이 1cm²인 눈금실린더에 채워수 수지가 차지하는 부피로서 측정하였고, 비표면적 (specific surface area) 및 세공크기(pore size)는 N₂ 가스 흡착에 의한 BET(Brunauer Emmett Teller)법에 의거 측정하였다. 상기 분석에 의해서 얻어진 값들은 Table 2와 같다.

용액제조는 상업용 특급시약인 CsCl 및 SrCl₂ · 6H₂O를 증류수에 각각 용해시켜 일정농도(각각 1000ppm, 2000ppm)로 제조하여 사용하였고, 실험은 회분식방법으로 수행하였으며, 시료채취는 5분, 10분, 20분, 30분, 40분, 50분, 60분, 80분의 간격으로 채취하였다. 용액의 농도분석은 Cs의 경우 AA(atomic absorption spectrophotometer, Model : Varian AA475)로 분석하고, Sr의 경우는 ICP(induced couple plasma spectrophotometer, Model : Jobinyvon JY38 plus)를 사용하여 분석하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4. 1. 겉보기 확산계수

일반적으로 이온교환속도가 경막 내 확산(film diffusion)에 의해서만 결정되면 제올라이트와 용액간의 접촉 시간 t와 실험으로부터 얻어지는 ln[1-F(t)]와의 관계식이 곡선(curvilinear)형태로, 입자 내 확산에 의해서만 결정되면 직선식 형태로 나타나는데, 통상은 고속의 교반속도(>1,000 RPM) 조건에서 실험을 수행하여 경막 내 물질전달속도를 무시하며, 입자 내 확산 또는 세공확산(pore diffusion) 및 표면확산(surface diffusion)으로 구분하는데 이를 모두 고려하여 겉보기 확산계수로 나타낸다.

본 연구에서 입자 내 겉보기 확산계수 D_o 측정은 Fig. 2 및 Fig. 3과 같이 접촉시간 t와 ln[1-F(t)]의 상관관계에서 얻어지는 기울기로부터 얻었으며, 그 결과치는 Table 3과 같다. 그러나 2000ppm의 AW300-Cs계에서는 상관관계의 불량으로 D_o값을 구

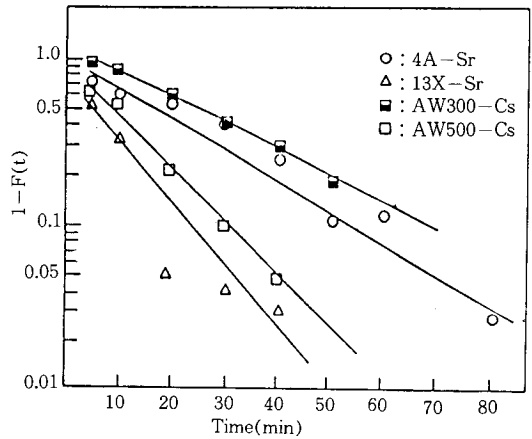


Fig. 2. Plot of ln(1-F) vs time at 25°C and 300rpm (C₀=1,000ppm).

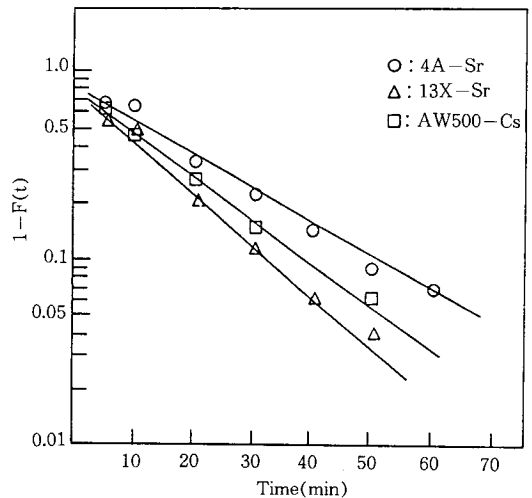


Fig. 3. Plot of ln(1-F) vs time at 25°C and 300rpm (C₀=2,000ppm).

하지 못했다.

각 제올라이트에 대한 Cs이온 및 Sr이온의 D_o값은

Table 3. The Values of Apparent Diffusivity at 25°C, 300rpm

Initial Solution Concentration (C ₀)	Cs ion		Sr ion	
	AW300(cm ² /sec)	AW500(cm ² /sec)	4A(cm ² /sec)	13X(cm ² /sec)
1,000ppm	1.11 × 10 ⁻⁸	2.37 × 10 ⁻⁸	1.54 × 10 ⁻⁸	3.16 × 10 ⁻⁸
2,000ppm	—	1.84 × 10 ⁻⁸	1.39 × 10 ⁻⁸	2.24 × 10 ⁻⁸

모두 ~10⁻⁸cm²/sec 차수로서, 각종 제올라이트에 대한 D_e값 10⁻⁷~10⁻⁹cm²/sec 범위에서 만족하는 수치를 나타내었으며[12], 또한 겔보기 확산계수가 용액의 농도가 감소함에 따라 증가하는 경향을 보이는데, 입자 내 확산계수가 용액의 농도 및 입자크기에 무관하다는 것과는[13] 다른 현상으로 이는 본 연구범위가 각각 1,000ppm, 2,000ppm의 용액으로 Cs이온의 경우 각각 7.52meq/l, 15.05meq/l 이며, Sr이온의 경우는 각각 22.83meq/l, 45.65meq/l 으로 용액농도가 너무 묽은데 기인하며, 용액의 농도가 묽어질수록 제올라이트 내 양이온의 활동도(activity)증가에 기인한 것으로 사료된다.

4.2. 평형상수

평형상수, K값의 결정은 이온교환 평형실험에서 얻어진 결과를 근간으로 하여, 본래의 비선형등온식을 직선식으로 근사하여[9] 보다 간단한 선형의 q=KC+B의 직선식 형태로 변형하여 Table 4와 같이 구했으며, 본 실험조건에 각각 적용하였다.

Table 4. The Values of K and B

System	Equilibrium Constant, (K)	Constant (B)
AW300-Cs	0.2243	0.6942
AW500-Cs	0.1616	0.9177
4A-Sr	0.0756	1.7204
13X-Sr	0.1034	2.4915

4.3. 경막 내 물질전달계수

경막 내에서의 확산에 대한 물질전달계수는 k_t=D_t/δ로 정의되며 여기서 D_t는 경막 내 액체분자확산계수(cm²/sec), δ은 경막의 두께(cm)로서, 실험에서 구해진 ln[1-F(t)]와 모델식인 식(13)을 모사(simulation)하여 얻어지는 ζ값으로부터 구했으며, 그 값은 Table 5와 같다.

상기 값은 일반적으로 용액 내 이온의 확산도가 ~10⁻⁵cm²/sec 정도이며, 경막의 두께는 약 0.0017~0.0096cm 정도임을 고려하여 볼 때[7] 거의 비슷한 차수 및 다소 낮은 값을 나타내고 있다. 이는 용액을 300rpm 정도의 저속으로 교반시킬 때는 경막 내의 농도구배가 존재함을 보여주고 있는 것으로, 경막 내 확산의 효과를 고려해 주어야 하며, 이 효과는 용액의 고속 교반에 의하여 제거할 수 있다.

4.4. 모델식과의 비교

본 연구의 모델식인 식(13)의 일반적인 경향을 검토하면 이온교환속도는 ζ가 증가할수록 증가하며, ζ가 무한히 큰 계에서는 경막 내의 저항을 무시할 수 있어, 물질전달속도는 입자 내 확산에 의해서만 결정되며, 초기단계에 기울기가 변하지만 장시간에서는 거의 직선으로 나타나는 특성을 갖고 있으며, 반면에 ζ가 매우 작은 계에서는 ln[1-F(t)]와 T의 관계식이 모든 T에서 선형의 형태로 나타나며, 물질전달속도는 주로 경막 내 확산에 의해서 제어된다. 그리고 임의의 α 및 ζ값에서 첫번째 항만을 고려하고 나머지 항을 무시하여 계산하였을 때 T=0.01 이하에서는

Table 5. The Values of Mass Transfer Coefficient in Liquid Film at 25°C, 300rpm

Initial Solution Concentration (C ₀)	Cs ion		Sr ion	
	AW300(cm/sec)	AW500(cm/sec)	4A(cm/sec)	13X(cm/sec)
1,000ppm	4.24 × 10 ⁻⁴	1.49 × 10 ⁻³	4.16 × 10 ⁻⁴	1.87 × 10 ⁻³
2,000ppm	—	1.73 × 10 ⁻³	7.51 × 10 ⁻⁴	1.99 × 10 ⁻³

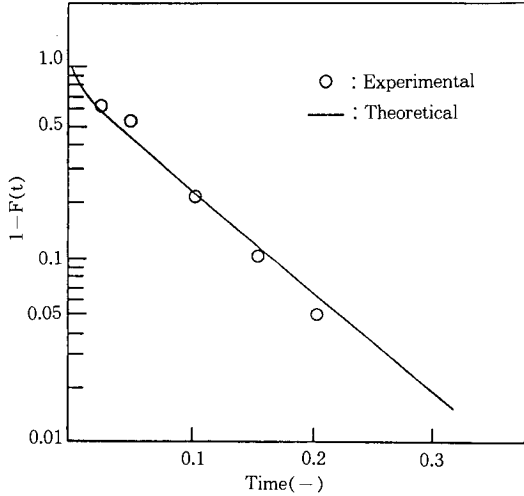


Fig. 4. Comparison of the experimental data with the theoretical result for the AW500-Cs system at 25°C and 300rpm($C_0=1,000\text{ppm}$, $\zeta=4$).

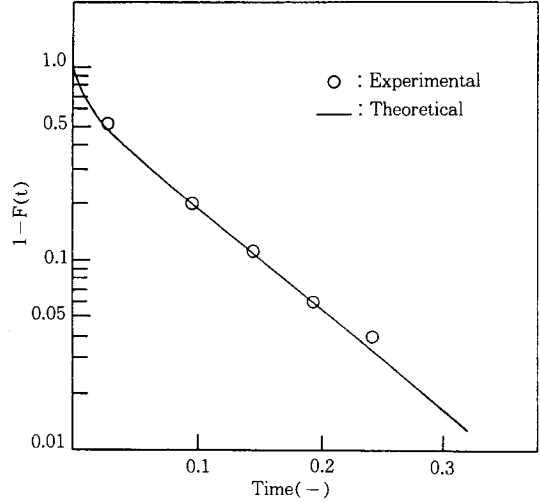


Fig. 6. Comparison of the experimental data with the theoretical result for the 13X-Sr system at 25°C and 300rpm($C_0=2,000\text{ppm}$, $\zeta=9$).

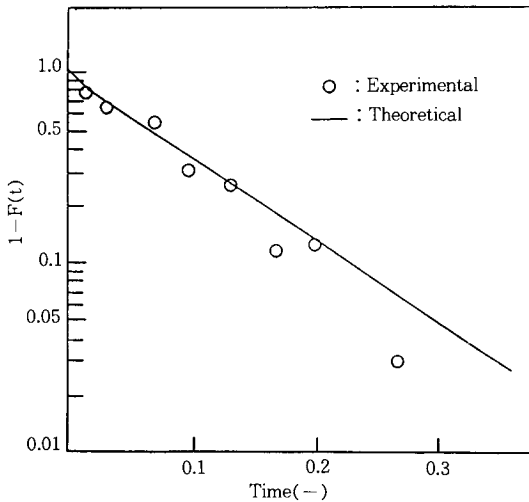


Fig. 5. Comparison of the experimental data with the theoretical result for the 4A-Sr system at 25°C and 300rpm($C_0=1,000\text{ppm}$, $\zeta=4$).

오차범위가 1% 미만 정도이며, $T > 0.1$ 인 조건하에 거의 변하지 않았다. 그러므로 $T > 0.1$ 에서는 첫번째 항을 제외한 모든 항을 무시할 수 있다.

상기조건에서 $\ln[1-F(t)]$ 는 식(13)에서 예시한 것과 같이 T 와 선형함수관계로, 기울기는 식(9)에서 얻어지는 첫번째 항의 근인 $-g^2$ 과 같다.

25°C, 300rpm, 0.5ℓ의 1,000ppm 및 2,000ppm의 Cs 및 Sr 용액에서 AW500-Cs계, 4A-Sr계 및 13X-Sr계의 이론식과 실험치를 $\ln[1-F(t)]$ 와 T (무차원)의 관계로 묘사하여 얻어진 결과를 상호비교하여 Fig. 4, 5 및 Fig. 6과 같이 각각 나타내었다.

AW500-Cs계 1,000ppm 용액은 $\zeta=4$ 이고, 2,000ppm 용액은 $\zeta=6$ 이며, 4A-Sr계의 1,000ppm 용액은 $\zeta=4$ 이고, 2,000ppm 용액은 $\zeta=8$ 이고, 13X-Sr계 1,000ppm 용액은 $\zeta=6$ 의 값, 2,000ppm 용액은 $\zeta=9$ 의 값을 얻어 농도가 증가할수록 물질전달속도가 증가함을 알 수 있으며, 또한 1,000ppm 용액에서는 값이 비교적 작은 값을 나타내어, 물질전달속도의 결정이 입자 내 확산보다는 경막 내의 물질전달이 주요한 요인임을 알 수 있으며, Fig. 6과 같이 2,000ppm 용액의 경우는 기울기가 $T < 0.03$ 및 $T > 0.03$ 지역으로 구분되어 $T > 0.03$ 지역에서는 거의 직선식으로 나타나며, $T < 0.03$ 지역에서는 다른 기울기가 나타나 초기단계에서는 경막 내 확산이 중요한 인자로서 작용되나 장시간에서는 입자 내 확산이 지배하는 것 같다.

그리고 실험치와 이론치의 상호비교를 통하여 대체적으로 만족스러운 결과를 얻어, 이로부터 비선형의 평형등온식을 보다 간단한 선형의 직선식으로 근사하여 사용한 본 모델식의 타당성을 확인할 수 있었다.

농도가 증가할수록 물질전달속도가 증가하는 경향은 농도가 증가할수록 D_e 값이 감소되는 전향의 결과와는

상반되는 현상이지만 이는 본 실험조건인 1,000ppm 용액 및 300rpm 정도의 교반속도에서는 경막 내 확산에 의한 영향이 크다는 것을 의미한다.

상기의 결과로부터 제올라이트계에서의 이온교환반응 속도를 높여주기 위해서는 경막 내 확산의 영향을 감소시켜주는 방향으로 즉, 용액의 교반속도를 고속으로 유지하거나, 서속의 교반속도에서는 경막 내 확산의 물질전달계수를 증진시키는 즉, 용액의 농도를 증가시키면 가능하지만 고속의 교반속도 및 용액농도의 증가도 조업하고자 하는 범위가 한정되어 있으므로 이 두 가지 요인을 적절히 조정하여 운전하는 것이 바람직하다.

5. 결 론

각 제올라이트에서 수행한 Cs 및 Sr이온의 이온교환속도에 대한 입자 내 겉보기 확산계수(D_e) 및 경막 내 물질전달계수(k_f) 등의 상기 결과를 통하여 일차적으로는 비선형의 등온식을 보다 간단한 형태의 직선식으로 근사하여 사용한 본 이론식의 타당성을 입증하였으며, 부수적으로는 Cs이온의 분리는 AW500 제올라이트에서, Sr이온의 분리는 13X 제올라이트에서, 각각 AW300, 4A 제올라이트보다 큰 D_e 및 k_f 값을 얻어 보다 효과적으로 분리할 수 있음을 보았다.

참고문헌

1. A. I. Liapis and D. W. T. Rippin, *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 619(1977).
2. G. Mckay, *AIChE J.*, **30**, 692(1984).
3. C. O. M. Miller and C. W. Clump, *AIChE J.*, **16**, 169(1970).
4. H. Sphan and E. U. Schlunder, *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 529(1975).
5. C. Costa and A. Rodrigues, *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 983(1985).
6. J. H. Hills, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 2779(1986).
7. F. Helfferich, "Ion-exchange", 250, McGraw-Hill Book Company, New York (1962).
8. T. C. Huang and K. U. Li, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **12**, 50(1973).
9. K. S. Hashmoto, K. Miura, and S. Nagata, *J. Chem. Eng. Japan*, **8**, 367(1975).
10. J. Crank, "The mathematics of diffusion", 2nd Edit., 93, Clarendon Press, Oxford (1975).
11. A. P. Bolton, "Molecular sieve zeolite", Union Carbide Catalysts.
12. L. L. Ames, *Am. Miner.*, **50**, 465(1965).
13. T. C. Hung and T. T. Tseng, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 183(1969).