

볏짚을 이용한 유동상 여재제조 및 제지폐수처리

윤병태[†] · 김기윤 · 김성보 · 최명재
(2007년 4월 23일 접수: 2007년 5월 22일 채택)

Manufacture of the Fluidizing Media Using Rice Straw and Paper Wastewater Treatment

Byoung Tae Yoon[†], Gi Yoon Kim, Seong Bo Kim and Myoung Jae Choi

(Received April 23, 2007; Accepted May 22, 2007)

ABSTRACT

Biological treatment using the activated sludge method and biofilm process has been developed for paper wastewater treatment. It is known that a water treatment using biofilm process has a high efficiency because a great deal of microorganism could adhere to media. It is also known that various plastics such as polyurethane and polyethylene have been used as the media. In this study polyethylene was used as a media and rice straw an additive agent to improve porous and hydrophilic properties of the media for waste water treatment. Porosity and hydrophilic characteristics of polyethylene was increased as rice straw was added to polyethylene. Paper wastewater was then treated with newly developed environment materials. Rice straw showed excellent results in waste water treatment in various media. This environmentally friendly material prepared by polyethylene and rice straw could show similar results to those of a commercial porous polyurethane foam in wastewater treatment.

Keywords : fluidizing media, polyethylene, rice straw, wastewater

1. 서 론

급속한 경제발전과 도시 인구의 폭증 및 생활수준 향상으로 인하여 용수량의 증가를 비롯한 각종 산업폐수, 생활 하, 폐수와 정화조 오수 및 축산폐수의 배출량이

증가하게 된다. 이로 인하여 수질오염이 심각해지는 환경문제가 대두됨에 따라 경제적이고 효율적인 오·폐수처리방법의 개발이 요구되고 있다.

오·폐수에는 무기 및 유기성분이 차지하는 비율이 점차로 증가함에 따라 이를 제거하고자하는 노력 및 연

• 한국화학연구원 환경에너지연구센터(KRICT, Environment & Energy Research Center, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea)
[†] 주저자 (Corresponding Author): E-mail: btyoun@kRICT.re.kr

구 활동이 진행되고 있는데, 이러한 연구노력의 결과로서 생활하수, 농·축산폐수 및 산업폐수를 처리하는데 있어서 국내의 경우 여재에 미생물을 정착시켜서 폐수의 유기물을 분해시키는 생물막 공법이 각광을 받고 있는 추세이다.¹⁾

생물막공법의 가장 중요한 변수는 여재의 성능으로서 여재에 미생물이 붙어서 잘 자랄 수 있도록 공극률이 높고 표면이 거칠며 단위면적당 표면적이 넓은 재료를 사용한다. 과거에는 주로 세라믹 물질 등을 이용하였지만, 근래에는 가벼운 플라스틱 등의 합성 여재를 많이 사용한다.²⁾ 플라스틱여재로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 나일론 화이버 등의 이용이 시도되었으나, 가공이 용이하다는 장점에도 불구하고 미생물의 고착율이 낮고 일반적으로 비표면적이 적어 현재까지 계속 연구개발이 진행 중이다.³⁾ 본 연구에서는 벃짚(rice straw)을 환경소재의 첨가제로서 활용하기 위한 방안을 모색하기 위하여 수행되었다. 폴리에틸렌(PE)에 미생물과의 친화도를 높이기 위한 방안으로 표면 거칠기를 증가시키고 비표면적을 증가시킬 수 있도록 벃짚을 혼합하여 다공의 성형을 가능하게 함으로써 제지폐수처리용으로 적절하게 한 유동상 여재를 제조하여 성능을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

본 실험에 사용한 원료는 LDPE(low density polyethylene) 80~95 wt%에 분말상의 벃짚 5~20 wt%를 혼합하여 사용하였다. PE에 벃짚분말을 5 wt% 미만으로 혼합하면 형성된 유동상 여재의 공극형성이 적으며, 20 wt%이상으로 혼합하면 벃짚분말이 공기중의 수분을 흡수하여 성형이 어려운 문제점이 있으므로 상기 범위를 유지하는 것이 좋다. 벃짚은 먼저 절단기로 길이 3 cm 정도의 크기로 절단한 다음, 윌리 밀(Willy mill)로 분쇄하여 40~80 mesh체를 통과한 분말이다. 또한 성능을 비교평가하기 위하여 첨가제로서 8~30 mesh의 입상 활성탄(한일그린텍)을 사용하였으며, 또한 상업용 다공성 폴리우레탄 폼(한국폴리우레탄공업, 10 mm × 10 mm × 10 mm)을 사용하였다.

본 실험에 사용된 제지폐수는 백판지 생산공장("A"

Table 1. Properties of wastewater

COD (mg/L)	580
BOD (mg/L)	665
SS(mg/L)	2,600
T-N (mg/L)	4.068
T-P (mg/L)	0.723

사)의 폐수로서 특성은 Table 1과 같다.

2.2 실험방법

2.2.1 유동상 여재 제조

분말상의 벃짚이 혼합한 PE을 Fig. 1과 같이 사출성형기의 호퍼(6)에 투입하여 70 rpm의 회전속도로 10분간 교반 혼합하여 혼합물을 가열기(4)로 열전온도계(1~3)가 170~200 °C의 온도로 유지되도록 하며 15 rpm의 이송 스크루우(5)로 용융시키면서 전방으로 이송시킨다. 통과한 지름 5 mm의 원통형 성형물은 절단기로 10 mm 정도의 길이로 절단하여 Fig. 2처럼 유동상

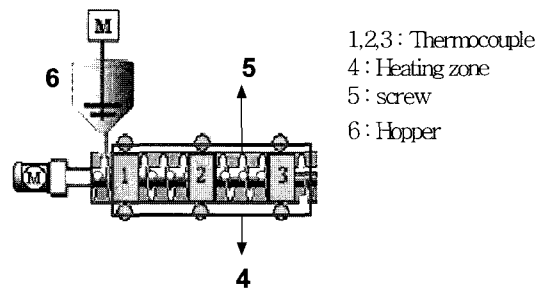


Fig. 1. Schematic of the extruder.



Fig. 2. Shape on fluidizing media prepared with rice straw.

여재를 제조하였다.

2.2.2 유동상여재의 미생물 고정화 및 성능실험

Fig. 3, 4와 같이 구성된 회분식 아크릴 폭기장치에 제지폐수를 10 L 씩 채우고 본 실험에서 제조한 유동상 여재를 10 vol%씩 충전한 후 En Bio Guard사의 분말상 종균제(seed max)를 각각 1,000 mg/L 씩 투입하였다. 공기는 30 L/min를 유지시키며 산기관을 통하여 일정하게 분산되도록 공급하였다. 유동상 여재에 미생물의 정착과정을 7 일 동안 실시하였으며, 미생물이 정착된 유동상 여재를 새로운 동일폐수에 적용하여 6~8 일 동안 수질 특성의 변화를 관찰 하였다.

2.3 분석방법

2.3.1 접촉각 측정

먼저 접촉각 측정을 위한 시편제조를 위하여 몰드 온도를 170~240 °C로 설정하고 시료를 9~10 g 정도 몰

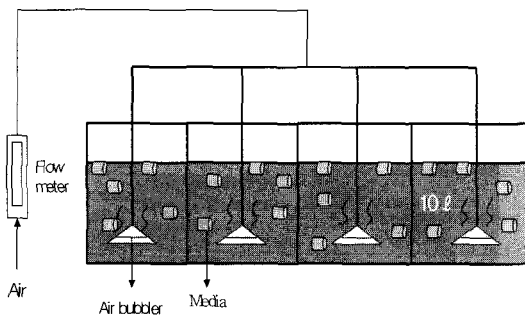


Fig. 3. Schematic of the dissolve air flotater for Lab. scale.



Fig. 4. Dissolve air flotation apparatus for Lab. scale.

드 안에 넣고루 펼쳐 충전하였다. 시료별로 조작 온도에 도달하면 직경 90 mm 몰드에 캡을 닫아놓고 압축기 하부의 plate에 넣어 압축기를 서서히 압축하였다. 이때 압력을 빠르게 올릴 경우 열전달이 시료에 전달되기도 전에 시료의 압축성형이 중단되므로 압력을 가할 때 5분가량의 시간을 두고 서서히 올리면서 15,000 pound 까지 압축기로 상승시켰다.

압축한 후에는 시편의 표면이 균일하게하기 위하여 몰드의 온도를 냉각수 및 냉각 공기로 상온까지 낮추었다. 이후 시편을 꺼내어 오븐에 약 48 시간을 건조한 후, 친수화 정도를 알아보기 위한 접촉각 측정에 사용하였다.

여재의 접촉각 측정을 정적 접촉각 측정법을 이용하여 액체 방울을 표면에 떨어뜨린 후 정지된 물방울과 표면이 이루는 각을 측정하였다. 액체 방울을 표면에 낙하시켜 광학현미경을 이용하여 40 배율의 확대 크기로 측정하였다. 측정방법은 압축 성형한 각 샘플의 평평한 면을 선택하여 다른 물리적인 힘이 가하지 않도록 하였으며, 100 µl 실린지로 10 µl의 증류수를 표면에 떨어뜨려 10 초 이내에 사진을 찍어 각각의 접촉각을 측정하여 6 회 이상의 값을 평균 내어 도출하였다.

2.3.2 여재의 표면적 및 기공 크기 측정

미생물 담체의 특성으로 형성된 여재의 표면적 및 기공 크기를 고체 입자 내부의 기공 크기 및 표면적을 고압 하에서 수은을 이용하여 측정할 수 있는 수은 주입법¹⁷⁾ (Micromeritics instrument corp, "Automatic Porosimeter Auto Pore 9520")으로 측정하였다.

2.3.3 화학적 산소요구량(COD) 및 생물학적 산소요구량(BOD) 측정

본 연구에서의 COD측정은 산성 100°C에서 과망간산칼륨법에 의하여 측정하였고,⁴⁾ BOD측정은 잉클라아지드화나트륨법을 적용하였다.⁴⁾

2.3.4 전자현미경 사진 측정

여재표면에 미생물의 정착된 현상을 전자현미경 (Quanta 400)으로 사진촬영하기에 앞서 여재의 표면을 다음과 같은 순서로 전처리 하였다.

1. 2.5% paraformaldehyde + 2.5% glutaraldehyde in 0.1M phosphate buffer (pH 7.2)를 이용하여 4 °C에서

2 시간동안 고정 작업을 하였다.

2. 고정이 끝난 시료는 0.1M phosphate buffer (pH 7.2)을 이용하여 상온에서 10분씩 3회세척하였다.

3. 세척후 상온에서 1% OsO₄ in 0.1M phosphate buffer (pH 7.2)로 1시간 동안 후 고정작업을 하였다.

4. 후고정이 끝난 시료는 0.1M phosphate buffer (pH 7.2)을 이용하여 상온에서 10 분씩 3 회 세척하였다.

5. 이어서 50%, 70%, 80%, 95%, 100% 에탄올을 이용하여 10 분씩 순차적으로 탈수하였다. 단 마지막 100%는 3 회 실시하였다.

6. 탈수 후 isoamlyacetate를 이용하여 치환시켰다.

7. E3000 (polaron, UK) critical point dryer를 이용하여 건조 (1-2 시간 정도소요)하였다.

8. 건조된 시료를 stub이라고 하는 알루미늄 판에 고정하였다.

9. SC502(polaron, UK) sputter coater를 이용하여 gold coating을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유동상 여재의 친수성

일반적으로 플라스틱은 표면자유에너지(surface free energy)가 작고 소수성(hydrophobicity)이 강하다. 또한 중성영역에서 음전하의 표면전하를 갖는다.⁵⁾ 따라서 중성에서 표면전하가 음성이고 친수성(hydrophillicity)이 강한 미생물의 흡착이 용이하지 않기 때문에⁶⁾ 담체에 미생물의 흡착과 성장이 원활하게

하기 위해서는 담체의 친수성이 높아야 한다. 여재의 재질에 따른 친화도를 살펴보기 위하여 물에 대한 접촉각을 측정하였다. Fig. 5와 같이 PE는 75°로 측정되었으며 폴리우레탄(PU)은 64°, PE에 벚짳 5% 첨가하면 46°로 측정되었다. 그리고 벚짳대신 화학적으로 유사한 전분(starch)을 5% 첨가하면 PU와 비슷한 65°로 나타났다. 이상의 결과를 통하여 벚짳이 유동상 여재의 친수성을 높이는 데 우수한 첨가제임으로 나타났다. 벚짳의 주요성분인 글루코오스의 하이드록실기가 물과 강하게 결합하여 섬유를 팽윤시키는 성질인 것으로 사료된다.⁷⁾ 이와 같은 결과와 비교하여 전분은 화학적으로 벚짳과 유사하지만 구성하고 있는 글루코오스 단위의 결합구조 차이 때문에 친수성이 다른 것으로 판단된다.^{7,8)}

3.2 벚짳첨가에 따른 여재의 기공 분포도

수은침투법은 고체에 젖지 않은 액체가 모세관에 침투되는 정도는 압력에 따라 달라진다는데 근거를 둔 방법이다. 수은과 고체가 접촉각이 90° 이상이면 수은이 기공에 침투되기 위해서는 외부 압력이 필요하고 가해 준 압력과 기공크기와는 상관성이 있으므로, 압력을 높였을 때 측정된 침투량의 증가는 해당크기의 기공 부피를 의미한다. 기공이 실린더 모양이면 기공으로 들어가는 데 저항하는 힘은 $-2\pi r\delta\cos\theta$ 이고, 외부에서 압력으로 가해지는 힘은 $\pi r^2 p$ 이다. 평형에서는 두 힘이 같아 지므로 기공의 반지름과 이에 대응하는 외부 압력사이에는 식 $-2\pi r\delta\cos\theta = \pi r^2 p$ 이 성립한다. 이 식이 유도된 배경 및 접촉각에 대한 그림을 Fig. 6에 나타내었다.⁹⁾

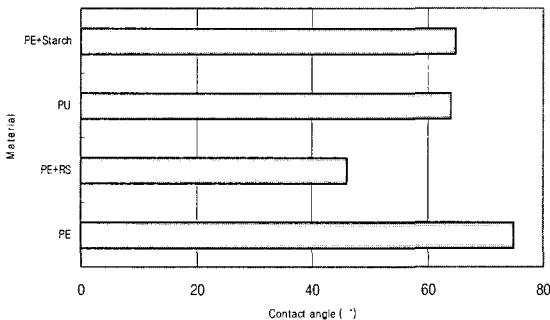


Fig. 5. Comparison of contact angle on the material.

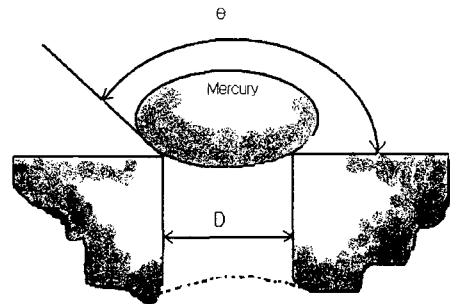


Fig. 6. Porosity solid and contacted mercury.

상온에서 수은과 고체의 접촉각 θ 는 운모가 126° , 유리가 $135 \sim 140^\circ$, 활성탄이 180° 이다. 물질에 따라 차이가 있지만, 대부분의 고체산화물의 평균 접촉각으로는 130° 를 사용한다. 탄소표면에서는 평균 접촉각을 정하기가 어렵지만, 130° 보다 큰 값이 적당하다.¹⁰⁻¹²⁾ 수은의 표면장력을 0.48 N/m , 평균 접촉각을 130° 로 보면 식 $r=6,000/p$ 로 정리할 수 있다. 압력 단위는 atm이며 기공 반지름 단위는 nm이다. 연구자에 따라 반지름과 압력을 곱한 값이 $6,000 \sim 7,500$ 으로 약간 다른데 이는 표면장력과 접촉각 값을 조금씩 다르게 사용하기 때문이다.¹³⁾

기공 반지름이 1 nm 인 기공에 수은을 침투시키려면 $6,000 \text{ atm}$ 의 압력이 가해져야 하며, 1 atm 에서 수은이 침투될 수 있는 기공 반지름은 $6,000 \text{ nm}$ 이다. 압력을 높여가면 수은 침투량을 측정할 때, 종래에는 압력을 증가시킨 후 침투량을 측정하는 과정을 반복했으나, 최근에는 거의 연속적으로 측정하기도 한다. 수은 침투법으로 측정된 기공 크기 분포에서 표면적을 계산할 수 있다. 압력은 기공 반지름과 역의 관계에 있으므로 $r=6,000/p$ 식으로 구한 압력과 압력에 따라 증가된 수은 침투량의 곱은 표면적 S 를

$$S = K_2 \int_0^{V_{max}} Pdv \quad [1]$$

p 는 가해진 압력이며, v 는 시료에 침투된 수은 부피이고 v_{max} 는 최대 압력에서 누적 침투 부피다. K_2 는 접촉각과 표면 장력으로 나타내어지는 $-\delta \cos \theta$ 이며 δ 는 0.48 N/m , θ 는 130° 로 가정한다. (1)식은 기공에 수은이 채워지는 과정을 가역적으로 보고 유도된 식이므로, 실제로는 수은이 침투되고 빠지는 과정이 비가역적이어서 히스테리시스 현상을 보이므로 정확도가 높지 않을 수도 있다. 위와 같은 방법에 의해 벚짚첨가 여재의 물리적 특성의 결과를 Table 2에 나타내었다. 여재 표

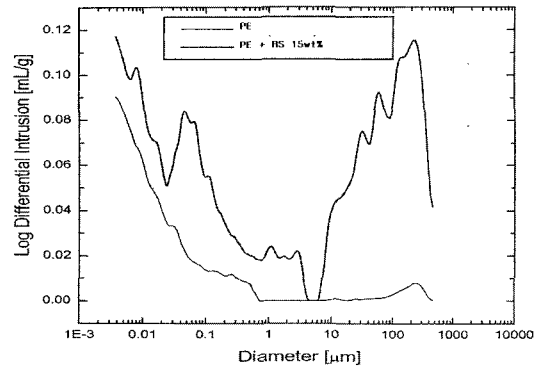


Fig. 7. Effect of additive on pore size distribution of the media.

면적의 경우 PE보다 벚짚이 포함된 PE가 높은 값을 나타내었고, 벚짚분말이 20 wt%가 혼합된 PER20이 $47.346 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 가장 높은 값을 나타내었다. 기공도 또한 PE보다 벚짚이 포함된 PER이 높은 값을 나타내었으며 PER20이 28.55%로 가장 높은 값을 나타내었다.

Fig. 7은 PE와 PER15의 기공 분포도를 나타내었다. PE는 $1 \mu\text{m}$ 미만에서 미세기공이 존재하는 것을 확인할 수 있었으며, PER15의 경우에는 미세기공뿐만 아니라 $10 \mu\text{m}$ 이상에서 주로 존재하였으며 미생물의 서식에 적합한 $100 \mu\text{m}$ 부근에서는 대기공이 크게 나타났다. 이는 벚짚에 의한 영향으로 수지 표면의 거칠기를 증가시켜 미생물 담체로써 적합한 물리적 구조를 나타낸 것으로 판단된다.

3.3 벚짚첨가량의 영향

PE에 분말상의 벚짚을 각각 5, 10, 15, 20%을 첨가한 PER5, 10, 15, 20의 유동상여재에 대한 성능평가를 비교하였다. 제지폐수를 사용하여 2.2.2항처럼 7 일 동안

Table 2. Physical properties on the polyethylene treas concentration of rice straw

Intrusion data	PE	PER5	PER10	PER15	PER20
Total volume [ml/g]	0.0768	0.2694	0.2873	0.3481	0.3877
Total pore area [m ² /g]	30.441	45.805	43.493	44.326	47.346
AVG. Pore dia. [μm]	0.0101	0.0235	0.0264	0.0314	0.0328
Bulk density [g/ml]	0.9308	0.8141	0.8076	0.7843	0.7367
App. density [g/ml]	1.0025	1.0248	1.0516	1.0788	1.0312
Porosity [%]	7.1257	21.9292	23.2047	27.2993	28.5588

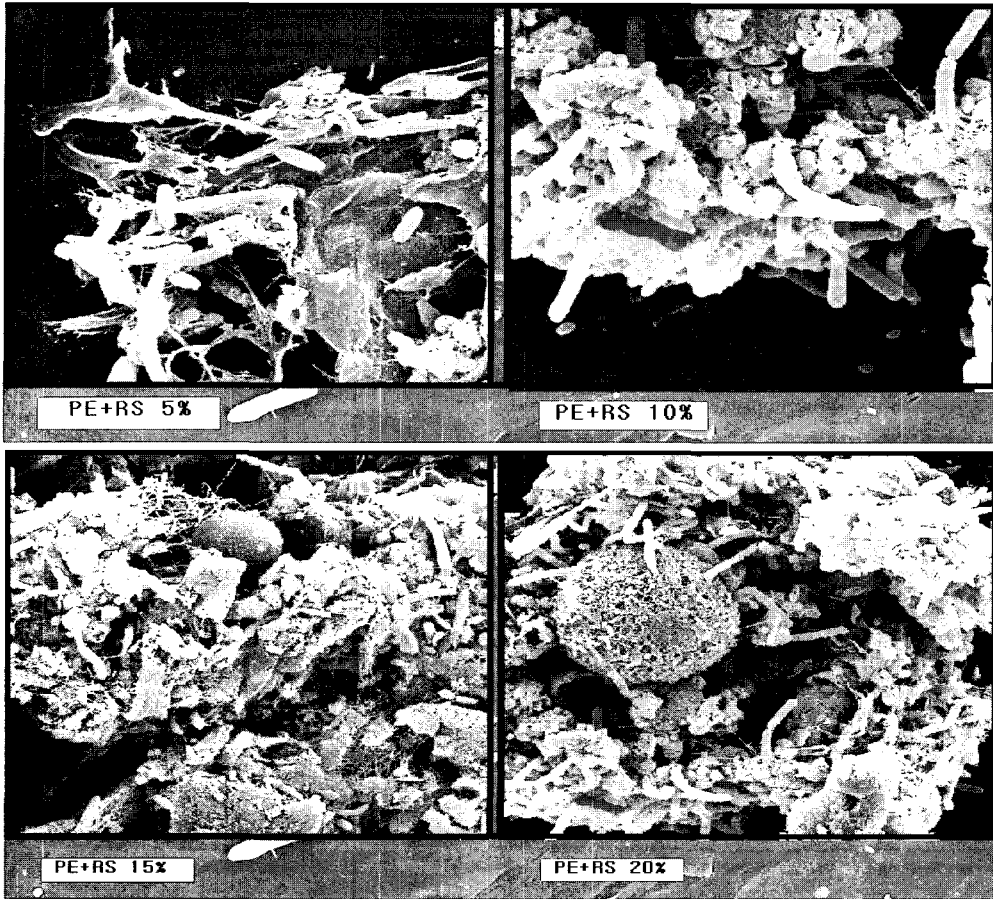


Fig. 8. Electron micrograph of the attached microorganisms on the media surface by rice straw addition(5,000X).

유동상 여재에 미생물을 점착시키는 과정을 수행하였다. Fig. 8과 같이 전자 현미경((Quanta 400))에 의해 여재 표면에 미생물이 점착된 현상을 살펴본 결과 벗짚의 첨가량이 많을수록 미생물이 많이 점착된 모습을 확인할 수 있었다. 상기처럼 미생물이 점착된 유동상 여재의 성능을 평가하기 위하여 제지폐수에 적용하여 8 일 동안 화학적 산소요구량(COD)과 생물학적 산소요구량(BOD)의 변화를 관찰하였다. 그 결과 Fig. 9, 10처럼 벗짚의 첨가량이 많을수록 COD 및 BOD의 수치가 저하되는 경향이 나타났으며 벗짚의 첨가량 15 wt%가 최적의 활성을 보였다.

3.4 활성탄, 다공성폴리우레탄 폼과의 비교

3항의 결과에 따라 PER15에 대하여 PE에 첨가제로

서 활성탄을 동일한 양으로 혼합하여 이에 따른 성능을 상호 비교평가를 하였으며, 또한 생물학적 폐수처리의

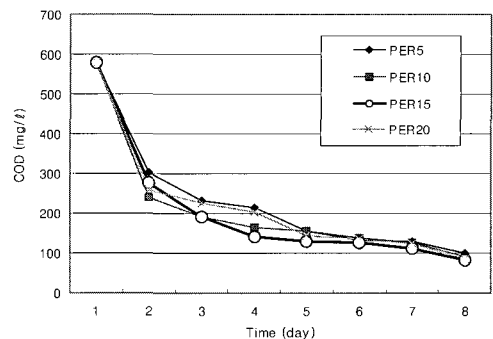
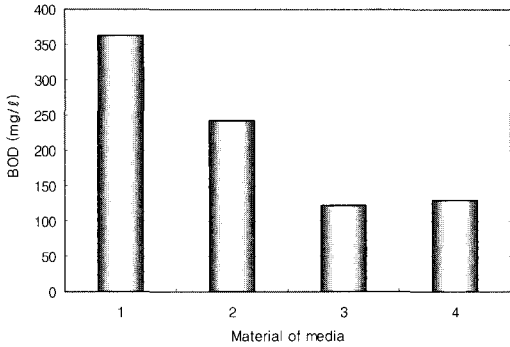


Fig. 9. Variation of COD on amount of rice straw contained in the polyethylene on treatment of paper waste water.

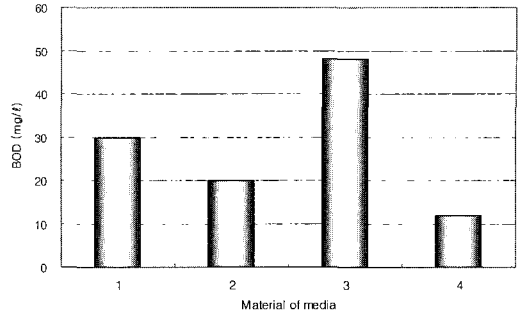


Note 1. PER5, 2. PER10, 3. PER15, 4. PER20

Fig. 10. Variation of BOD on amount of rice straw contained in the polyethylene on treatment of paper waste water.

상업용 담체로 주로 많이 사용하고 있는 다공성 폴리우레탄(활성탄 및 점토 등이 혼합)^{14,15)}과 비교하였다.

Kolot¹⁶⁾에 의하면 미생물 고정화 단계는 정전기적인 인력으로 담체와 미생물과의 접촉이 시작되고, 미생물 표면의 아미노기(NH⁺) 또는 카르복실기(COOH)와 담체 표면의 반응성 리간드 간의 이온결합을 한다. 무기담체의 경우에는 미생물의 카르복실기와 담체 표면의 하이드록실기간의 부분적인 공유결합으로 담체에 미생물이 결합하여 고정화가 되는 것으로 보고되고 있다.^{16,17)} 한편 활성탄은 흡착에 필요한 입자내 공극들의 그물구조로 된 탄소로서 널리 알려져 있으며 일반적으로 비표면적이 500~1,700 m²/g에 달하며 다른 흡착제에 비하여 직경 20 Å 이하의 미소공극(micro pore)이 잘 발달되어 식수 및 공업용수처리, 유독가스의 분리정



Note 1. PE, 2. PER15, 3. Polyethylene + active carbon15%, 4. Polyurethane foam

Fig. 11. Comparison of waste polyethylene with rice straw, active carbon and commercial polyurethane on the variation of BOD after microorganism attachment on the media surface.

제, 촉매 및 담체 등으로 널리 사용되고 있다.¹⁸⁻²⁰⁾

Table 3은 여러 가지 유동상 여재에 대하여 7 일 동안 여재에 미생물의 정착과정을 거친 후, 제지폐수에 대하여 6 일 동안 COD의 변화를 관찰한 결과이며, Fig. 11은 BOD의 결과를 나타낸 것이다. 볏짚의 유동상 여재는 활성탄보다 활성이 좋으면서 상업용 다공성 폴리우레탄 담체와 유사한 경향으로 COD 및 BOD의 수치가 저하되는 것으로 나타났다.

4. 결론

1. PE에 볏짚을 첨가하면 물에 대한 친화도가 높아

Table 3. Comparison of waste polyethylene with rice straw, active carbon and commercial polyurethane on the variation of COD after microorganism attachment on the media surface (unit : mg/L)

Media	1	2	3	4
Time(day)				
0	580	580	580	580
1	460	475	445	410
2	330	320	300	260
3	243	206	239	208
4	180	196	201	135
5	148	95	143	112
6	139	92	114	90

Note 1. PE, 2. PER15, 3. Polyethylene + active carbon15%, 4. Polyurethane foam

지며 첨가량의 증가와 함께 다공성이 증가되어 미생물이 많이 정착되었으며, 폐수처리과정에서 COD 및 BOD의 수치가 저하되는 것으로 나타났다.

2. PE에 대한 최적의 벗짚 첨가량은 15 wt%으로 나타났다.

3. 유동상 여재의 첨가제로서 벗짚은 양호하였으며, 활성탄보다 활성이 우수하고 상업용 다공성 폴리우레탄 폼의 담체와 비슷한 성능으로 나타났다.

인용문헌

1. 최의조, 조광명, “환경공학” 청문각 (1999).
2. 이양규, 김갑진, "상하수도공학" 보문당 (2000).
3. Kim, B. S., Son, S. W., Seo, H. D., Kim, J. H. and Bae, J. H., Contact media for water treatment using mixed plastic and paper sludge and manufacturing method, Korea patent, 2003-0019372.
4. 최규철, 권오역, 김용대, 김용환, 이우식, 이징연, 전세진, 정수경, “수질 오염공정시험 방법주해” 동화기술 (2002).
5. van Haecht, J. L., Bolipombo, m. and Rouxhet, P. G., A Structure Model for Monoclonal Antibody Synthesis in Exponentially Growing and Stationary Phase Hybridoma Cells, *Biotechnology and Bioengineering*, 37(3):210-226(1991).
6. Mozes, N., Marchal, F., Hermesse, M. P., van Haccht, J. L., Reuliaux, Leonard, A. J. and Rouxhet, P. G., Immobilization of Microorganism by Adhesion, Interplay of Electrostatic and Nonelectrostatic Interactions, *Biotechnology and Bioengineering*, 30(3):439-450 (1987).
7. William, E. S., *Principle of Wet End Chemistry*, TAPPI Press, pp. 12 (1996).
8. William, E. S., *Principle of Wet End Chemistry*, TAPPI Press, pp. 52 (1996).
9. Washburn, E. W., *Proc. Natl. Acad. SCI.*, 7, p. 115 (1921).
10. Orr, C., *Powder Technol.*, 3, p. 117 (1970).
11. De Wit, L. A. and Scholten, J. J. *Catal.*, 36, p. 36 (1975).
12. Kossen, N. W. F. and Heertjes, P. M., *Chem. Eng. SCI.*, 20, p. 593 (1965).
13. Barrett, E. P., Joyner, L. G. and Halenda, P. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, p. 373 (1951).
14. Shin, W.S., Jang, M. H., and Kim, T. H., Polyurethane Foam for Biological Wastewater Treatment and method of Manufacture, Korea Patent, 2004-0021240.
15. Kim, B. N., the Manufacturing Method of Polyurethane Sponge Mixing Activated Carbon, Korea Patent, 2004-0034754.
16. Kolot, F. B., *Developments in Industrial Microbiology*, 21, p. 295 (1980).
17. Lim, K. H., Jung, Y. J., Park, L. S. and Min, K. S., Preparation and Characteristics of Media from Waste Tire Powder for Waste Water Treatment, *HWAHAK KONGHAK*, 39(5):600~606(2001).
18. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., (1964).
19. John, J. M., and William, A. C., *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, Marcel Dekker, Inc., N. Y. vol. 6, (1977).
20. Gregg, S. J., and Sing, K. S. W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, N. Y. (1967).