

양이온 폴리머를 이용한 유기벤토나이트의 음이온 흡착특성

Anion Adsorption Properties of Organobentonites Modified by Cationic Polymers

윤 지 해 (Jihae Yoon)^{1,*} · 황 진 연 (Jin-Yeon Hwang)¹ · 이 효 민 (Hyomin Lee)¹ ·
고 상 모 (Sang-Mo Koh)² · 유 장 한 (Jang-Han Yoo)²

¹부산대학교 지질학과

(Department of Geology, Pusan National University, Busan 609-735, Korea)

²한국지질자원연구원 지질기반정보연구부 광물자원연구실

(Mineral Resources Research Group, Geology and Geoinformation Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea)

요약: 두 양이온 유기폴리머(Hexadecyltrimethylammonium (HDTMA)과 Cetylpyridinium (CP))를 합성한 유기벤토나이트에 대해 음이온의 흡착특성을 조사하였다. 이들 유기벤토나이트는 상온에서 저면간격이 약 42.0 Å으로 현저한 층간팽창을 나타냈다. 유기벤토나이트 시료 0.2 g을 음이온인 질산염, 황산염, 인산염의 각 여러 농도별 용액 40 mL와 반응시킨 흡착실험을 행하였다. 그 결과, 무처리 벤토나이트는 모든 음이온에 대해서 거의 흡착능력을 보이지 않는데 비하여, 유기벤토나이트는 아주 높은 흡착성을 나타냈다. HDTMA-bentonite의 경우, 인산이온과 질산이온의 흡착률이 100 mg/L의 농도에서 약 90% 정도로 높게 나타나고, CP-bentonite의 경우, 질산이온의 흡착률이 100 mg/L의 농도에서 97%로 높게 나타났다. 음이온 및 유기벤토나이트의 종류에 따라 흡착거동이 약간 차이를 나타냈다. 두 유기벤토나이트에 있어서 질산이온과 인산이온의 흡착률은 황산이온에 비해 모두 상대적으로 높게 나타났다. 이러한 유기벤토나이트의 높은 음이온 흡착성은 유해성 음이온의 제거와 같은 환경오염처리에 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

주요어: HDTMA, CP, 벤토나이트, 유기벤토나이트, 음이온, 흡착

ABSTRACT: Anion adsorption properties of organobentonites modified by two cationic polymers, hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) and cetylpyridinium (CP), were investigated. The organobentonites showed the significant expansion of basal spacing to 42.0 Å at room temperature. The adsorption experiments were conducted for the 0.2 g of organobentonites with 40 mL solutions of various concentrations of anions such as nitrate, sulfate and phosphate. As a result, the organobentonites showed excellent adsorption capacities for those anions whereas untreated bentonite showed very low adsorption capacity. Adsorption rate of HDTMA-bentonite was about 90% for 100

*교신저자: jhyoon1@pusan.ac.kr

mg/L solutions of nitrate and phosphate, and that of CP-bentonite was 97% for 100 mg/L solution of nitrate. Adsorption behaviors were slightly different for the different organobentonites and anions. Both organobentonites showed relatively higher adsorption rate for nitrate and phosphate than sulfate. Therefore, these organobentonites showing high anion adsorption capacities can be used for the removal of deleterious anions in the treatment of environmental pollution.

서 언

벤토나이트는 대표적인 점토의 일종으로 몬모릴로나이트(Montmorillonite)를 주 구성광물로 하는 광석명을 말한다. 벤토나이트는 양이온 치환능(CEC), 점결성, 수화 및 팽윤특성, 유변학적 특성과 같은 응용광물학적 특성 때문에 다른 점토질 광석보다도 매우 다양한 용도로 사용되고 있다(황진연 외, 1997; 노진환, 2000; 이상현 외, 2000; 박성완 외, 2003). 벤토나이트는 스펙타이트의 주된 교환성 양이온의 조성에 따라 Na-벤토나이트와 Ca-벤토나이트 등으로 구분되며, Na-벤토나이트가 수화되면 Ca-벤토나이트보다 상대적으로 높은 분산특성, 팽윤도, 소성 등을 나타내기 때문에 산업적으로는 Ca-벤토나이트를 나트륨이온으로 치환시킨 벤토나이트를 주로 사용한다. 이외에 유기이온으로 치환시킨 유기벤토나이트(organobentonite)가 있는데, 유기벤토나이트는 벤토나이트를 유기물과 반응시켜 만든 복합체를 말하며, 이는 공업, 농업, 환경, 생활용품 등의 다양한 분야에서 이용되고 있다. 최근에 유기물과 점토광물간의 반응 양상, 특성 등에 관한 연구가 많이 이루어지고 있고(황진연, 1999; Lee and Kim, 2002a; 고상모와 김자영, 2002; 고상모 외, 2003; Slade and Gates, 2004), 유기벤토나이트의 특성을 이용하여 유기오염물질과 중금속 제거에 관한 연구도 활발하다(Sheng *et al.*, 1996; Koh and Dixon, 2001; 제은주 외, 2001; 유지영 외, 2001, Lee *et al.*, 2002; 이승엽 외, 2003). 유기오염물질의 흡착과 제거에 유기벤토나이트 외에도 유기제오라이트와 유기카오린 광물을 이용한 연구도 진행 중이다(Vujaković *et al.*, 2000; Lee and Kim, 2002b). 그러나 대부분의 연구들이 유기오염물질과 중금속(납, 카드뮴, 페놀, 벤젠, 톨루엔 등) 등에 편중되어 있다. 함량이 높을 경우 유아에게 청색증을 유발시킬 수 있는 질산염, 부영양화에 의한 적조 및 녹조현상을 일으킬 수 있는 인산염, 다량 함유되어 있

을 경우 뇌졸중이 발생할 수 있는 황산염(Kobayashi, 1957) 등 유해한 음이온에 대한 흡착 연구는 미미한 실정이다(Li *et al.*, 2003). 따라서 본 연구는 음전하를 띠는 점토표면에 주로 정전기 인력으로 흡착되거나 층간에 흡착되는 양이온 폴리머를 이용하여 제조한 유기벤토나이트의 질산염, 황산염, 인산염과 같은 유해한 음이온의 흡착특성을 실험을 통하여 검토하였다.

시료 및 연구방법

시 료

유기벤토나이트의 합성에는 품위가 높고 거의 순수한 몬모릴로나이트로 구성되어 있으며 국내산으로 시판되고 있는 벤토나이트 시료(한국수드케미 회사 제품)를 사용하였다. 이와 같이 시판되는 벤토나이트를 그대로 사용한 것은 연구결과와 실용화에 염두를 두었기 때문이다. 이 시료는 제조 공정상에 탄산소다를 이용하여 Na로 활성화시키기 때문에 Na로 치환시킨 몬모릴로나이트에 해당된다.

유기벤토나이트의 합성에 사용한 유기화합물은 두 가지 종류의 수용성 유기폴리머 Hexadecyltrimethylammonium (HDTMA)과 Cetylpyridinium (CP)이다. HDTMA는 화학식이 $C_{19}H_{42}ClN$ 이고 양전하를 띠며 분자량은 320.01이다. CP는 화학식이 $C_{21}H_{38}ClN \cdot H_2O$ 이고 양전하를 띠며 분자량은 358.01이다. 이들의 자세한 화학명, 화학식, 분자량은 Table 1에 나타내었다.

실험방법

유기벤토나이트의 제조

HDTMA와 CP 화합물은 충분한 반응을 위하여 실험에 사용한 벤토나이트의 양이온교환용량(101 cmol/kg)의 200% 양으로 벤토나이트에 반응시켜, 2종류의 HDTMA-bentonite와 CP-ben-

Table 1. Chemical formula and molecular weight of cationic polymers

Chemical name	Abbreviation	Chemical formula	Molecular weight (g/mol)
Hexadecyltrimethylammonium, chloride	HDTMA	C ₁₉ H ₄₂ CIN	320.01
Cetylpyridinium; Hexadecylpyridinium, chloride	CP	C ₂₁ H ₃₈ CIN · H ₂ O	358.01

tonite를 제조하였다. 일정 농도로 조정된 유기 용액 200 mL를 벤토나이트 시료 2 g과 같이 250 mL 원심분리기용 튜브에 넣고 흔들어 혼합하여 상온의 왕복 진탕기에서 24시간 반응시켰다. 반응이 끝난 후 시료를 고속으로 원심분리하여 고체분을 분리하고, 증류수로 1회 세척하여 원심분리하여 고체분을 회수하였다. 고체가 포함된 잔류물을 냉동시킨 후 동결건조기를 이용하여 충분히 건조시킨 분말을 실험시료로 사용하였다.

광물학적 특성분석

유기 양이온을 치환시킨 유기벤토나이트 시료에 대해 부정방위시편과 정방위시편을 만들어서 X-선회절분석을 행하였다. 유기벤토나이트 시료를 250℃와 500℃로 1시간씩 전기로에서 가열한 후 X-선회절분석을 실시하여 가열에 따른 면간격 d치를 측정하였다. 또한 HDTMA-bentonite와 CP-bentonite 시료에 대해 20 mg/L와 50 mg/L 농도의 NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ 용액과의 흡착실험 후 잔류용액을 제거한 고체분에 대하여 X-선회절분석을 실시하였다.

X-선회절분석은 Rigaku사제 Geigerflex 2301을 사용하였으며, CuK α 선과 Ni-filter를 이용하였다. 측정조건은 전압 30 kV, 전류 15 mA, Scan speed 2° 2 θ /min, 시정수 1 sec, slit 1° - 0.3 mm - 1°로 하였다.

유해음이온의 흡착 실험

인산염에 대한 실험에서는 KH₂PO₄를 일정한 증류수에 용해시켜 각 농도별 인산용액을 만들었으며, 황산염은 K₂SO₄, 질산염은 KNO₃를 증류수에 용해시켜 각 농도별 용액을 제조하여 실험하였다. 음이온에 대한 유기벤토나이트 흡착 실험은 전술한 방법으로 제작된 유기벤토나이트 시료 0.2 g을 각 음이온의 20, 50, 100, 200, 400, 800, 1000 mg/L 농도별 용액 40 mL와 함께

250 mL 원심분리용 튜브에 넣고 잘 혼합한 다음 진탕기에 1시간 반응시켰다. 반응시킨 시료를 하루 실온에서 방치시킨 후 5000 rpm의 속도로 20분간 원심분리하여 그 잔류용액을 채취하였다. 잔류용액을 이온크로마토그래프(IC)를 이용하여 음이온의 농도를 측정하였다.

결과 및 고찰

유기벤토나이트의 특성

X-선회절분석

무처리 벤토나이트와 전술한 실험방법으로 제작한 유기벤토나이트 시료에 대한 X-선회절 분석패턴을 Fig. 1에 나타냈다. 무처리 벤토나이트 시료에서는 12.9 Å의 저면반사를 나타내지만, HDTMA와 CP 화합물로 처리한 벤토나이트는 41.9 Å ~ 42.0 Å으로 나타난다. 이들 유기화합물을 몬모릴로나이트에 치환시키면 유기화합물이 층간에 삽입되어 층간격을 확장시켰기 때문이다. 즉 HDTMA나 CP와 같이 알킬체인의 길이가 약 15 Å에 가까운 유기양이온의 경우, Deng and Dixon (2002)이 제시한 삽입(intercalation) 모델과 같이 무처리 벤토나이트의 저면간격인 12.9 Å의 층간에 HDTMA와 CP 유기 분자가 2층 구조의 고각도로 기울어져 있는 상태로 흡착하게 된다고 보면 저면간격은 42.9 Å에 해당되므로 실험치인 41.9 Å ~ 42.0 Å과 거의 유사하게 나타난다.

HDTMA-bentonite와 CP-bentonite를 20 mg/L와 50 mg/L 농도의 질산염, 황산염, 인산염 용액과의 반응 후 잔류용액을 제거한 고체분에 대하여 X-선회절분석을 실시하였다. 그 결과, 유기벤토나이트의 음이온 흡착 후의 시료에서는 저면반사가 41.9 Å ~ 42.0 Å으로 흡착 전의 시료와 차이가 나지 않았다. 다만 전체적인 강도가 감소되어 나타난다. 이는 유기벤토나이트의

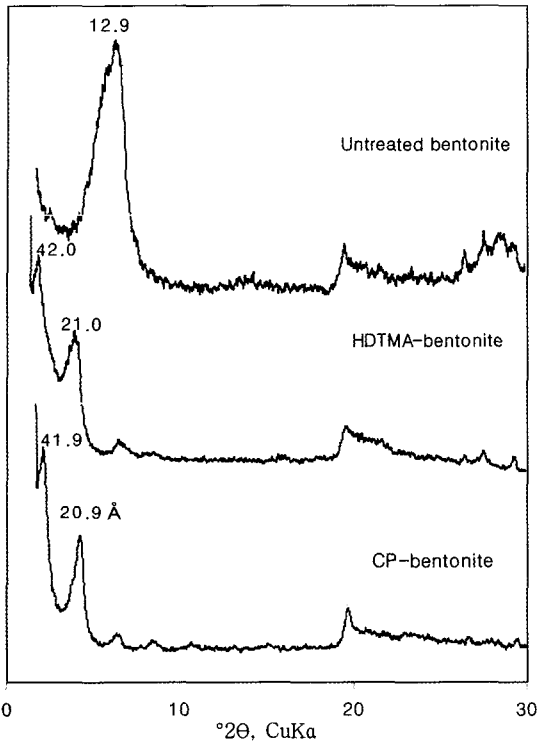


Fig. 1. XRD patterns of untreated bentonite, HDTMA-bentonite and CP-bentonite.

경우 이미 몬모릴로나이트의 표면과 층간에 유기물이 흡착되어 층간격이 크게 팽창하였으므로 질산이온, 황산이온, 인산이온은 팽창된 층간과 표면에 흡착되어 더 이상의 층간격 팽창에는 영향을 주지 못한 것으로 사료된다.

가열실험

무처리 벤토나이트와 유기 양이온인 HDTMA와 CP 화합물로 처리한 벤토나이트의 열적특성을 살펴보기 위해 250°C와 500°C로 1시간 가열한 후 X-선회절분석을 실시하였다. 무처리 벤토나이트는 온도에 따라 저면간격이 감소하여 500°C에서 10.1 Å으로 수축하였다. 그러나 HDTMA-bentonite와 CP-bentonite는 250°C와 500°C로 1시간 가열한 후 각각 28.4 Å, 12.7 Å (Fig. 2)과 26.7 Å, 12.9 Å (Fig. 3)으로 500°C 가열 후에도 유기벤토나이트의 저면간격이 12.7~12.9 Å 값을 보인다. 이는 층간에 함유된 유기화합물이 완전 연소되지 않고 일부 다른 형태로 존재하는 것으로 생각된다. 즉 유기화합물과 몬모

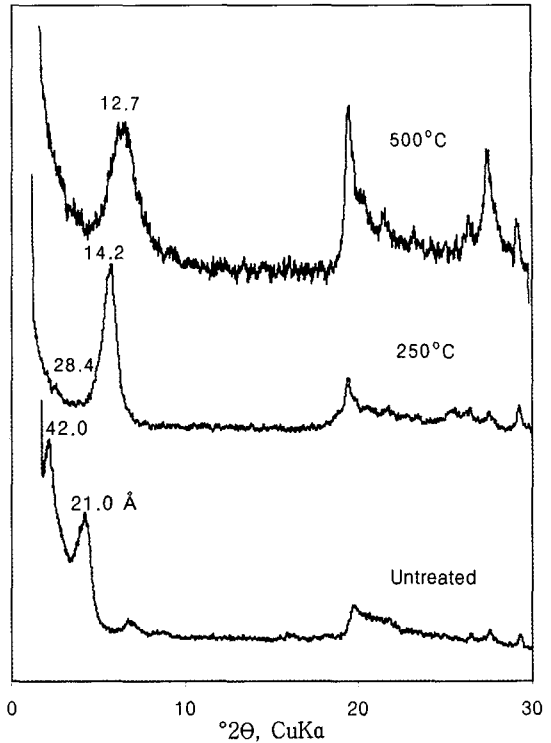


Fig. 2. XRD patterns of HDTMA-bentonite according to the change of heating temperature.

릴로나이트의 복합체의 특성은 그 개개의 특성과는 다르게 열적 안정성이 증가되는 것으로 사료된다.

음이온 흡착특성

무처리 벤토나이트와 합성한 유기벤토나이트 시료에 대한 질산이온, 황산이온, 인산이온의 세 가지 음이온에 대하여 흡착실험을 시행한 실험 결과는 Tables 2~4 및 Figs. 4, 5에 나타났다.

음이온의 농도를 20, 50, 100, 200, 400, 800, 1000 mg/L의 7가지로 선정하여 실험을 실시하였다. HDTMA와 CP 유기화합물로 합성한 유기벤토나이트의 경우 실험한 3종의 음이온을 상당량 흡착하는 것으로 나타났다. 무처리한 벤토나이트에 대한 음이온의 흡착량이 아주 미미한 것과 비교해 보면 매우 큰 흡착성을 가지는 것을 알 수 있다. 이들 흡착량은 사용한 음이온의 농도가 증가할수록 거의 모두 증가하고 있다. 반면에 흡착률은 음이온의 농도가 증가할수록 거의 모두 감소한다.

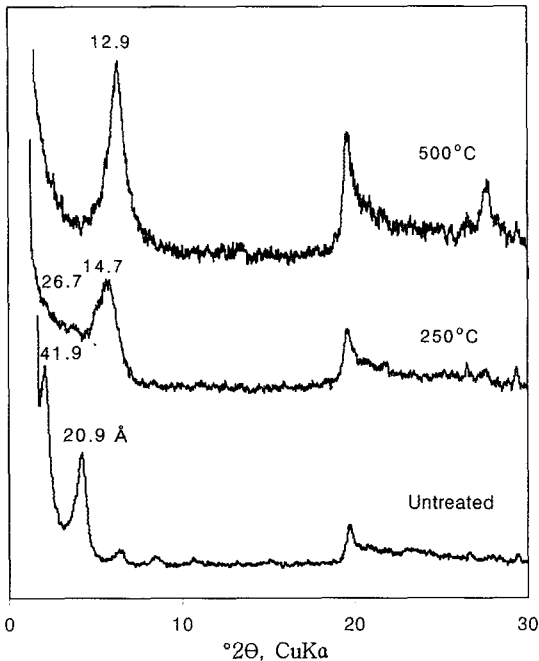


Fig. 3. XRD patterns of CP-bentonite according to the change of heating temperature.

질산염의 경우, HDTMA-bentonite는 20~100 mg/L의 농도에서 91~94%, 200 mg/L의 농도에서 68%, 400 mg/L의 농도에서 39%, 800~1000 mg/L의 농도에서 19~21%의 흡착률을 나타낸다. CP-bentonite는 20~100 mg/L의 농도에서 96~98%, 200 mg/L의 농도에서 83%, 400 mg/L의 농도에서 53%, 800~1000 mg/L의 농도에서 23~29%의 흡착률을 나타낸다. 이처럼 CP-bentonite의 질산이온 흡착률이 다소 높은 것으로 나타난다. 황산염의 경우 HDTMA-bentonite는 20~100 mg/L의 농도에서 74~93%, 200~400 mg/L의 농도에서 26~46%, 800~1000 mg/L의 농도에서 11~14%의 흡착률을 나타낸다. CP-bentonite는 20~100 mg/L의 농도에서 54~87%, 200~400 mg/L의 농도에서 20~33%, 800~1000 mg/L의 농도에서 8~11%의 흡착률을 나타낸다. 황산염의 경우 HDTMA-bentonite의 황산이온 흡착률이 CP-bentonite에 비해 다소 높은 것으로 나타난다. 인산염의 경우 HDTMA-bentonite는 20~100 mg/L의 농도에서 89~99%, 200 mg/L의 농도에서 74%, 400 mg/L의

Table 2. The adsorption amounts and efficiency for untreated bentonite in various concentrations of solutions

Initial conc. (mg/L)	Adsorbed amounts (mg/g-clay)			Adsorption efficiency (%)		
	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
20	0.02	0.0	1.18	0.50	0.0	29.50
50	0.27	0.01	1.78	2.70	0.10	17.80
100	0.07	0.07	2.14	0.35	0.35	10.70
200	0.31	0.20	1.51	0.78	0.50	3.78
400	0.17	0.70	3.48	0.21	0.88	4.35
800	2.45	2.05	3.78	1.53	1.28	2.36
1000	2.90	0.44	1.37	1.45	0.22	0.69

Table 3. The adsorption amounts and efficiency for HDTMA-bentonite in various concentrations of solutions

Initial conc. (mg/L)	Adsorbed amounts (mg/g-clay)			Adsorption efficiency (%)		
	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
20	3.78	3.74	3.99	94.50	93.50	99.75
50	9.42	8.90	9.56	94.20	89.00	95.60
100	18.23	14.92	17.86	91.15	74.60	89.30
200	27.42	18.78	29.79	68.55	46.95	74.48
400	31.28	21.42	31.79	39.10	26.78	39.74
800	34.97	22.72	37.81	21.86	14.20	23.63
1000	38.83	23.14	40.44	19.42	11.57	20.22

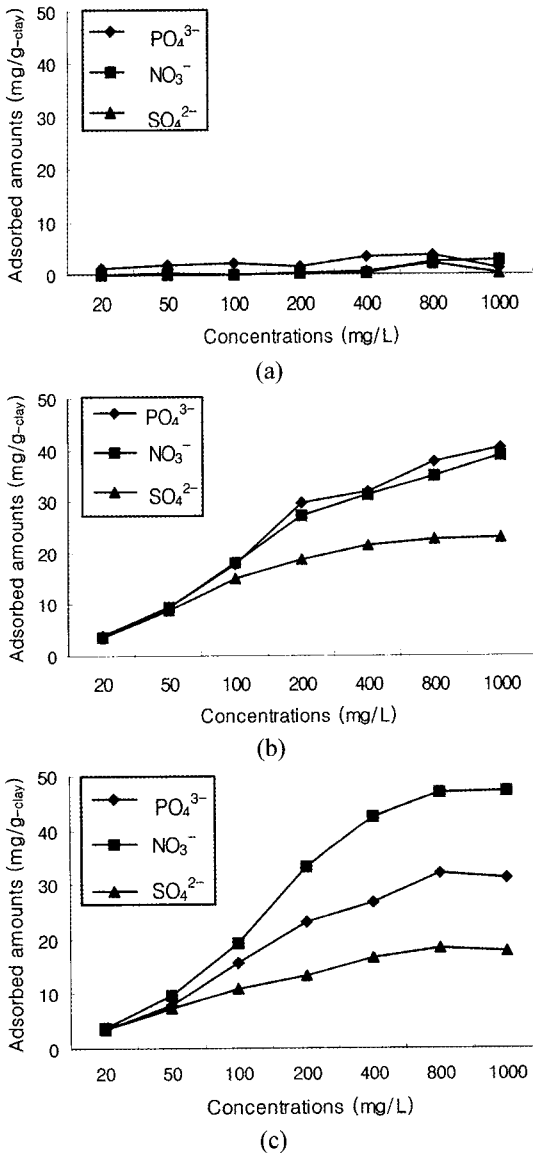


Fig. 4. Variations in adsorption amounts for (a) untreated-bentonite, (b) HDTMA-bentonite and (c) CP-bentonite in various concentrations of nitrate, sulfate and phosphate solutions.

농도에서 39%, 800~1000 mg/L의 농도에서 20~23%의 흡착률을 나타낸다. CP-bentonite는 20~100 mg/L의 농도에서 79~89%, 200 mg/L의 농도에서 57%, 400 mg/L의 농도에서 33%, 800~1000 mg/L의 농도에서 15~20%의 흡착률을 나타낸다. 인산염의 경우도 황산이온처럼 HDTMA-bentonite의 인산이온 흡착률이 400 mg/L

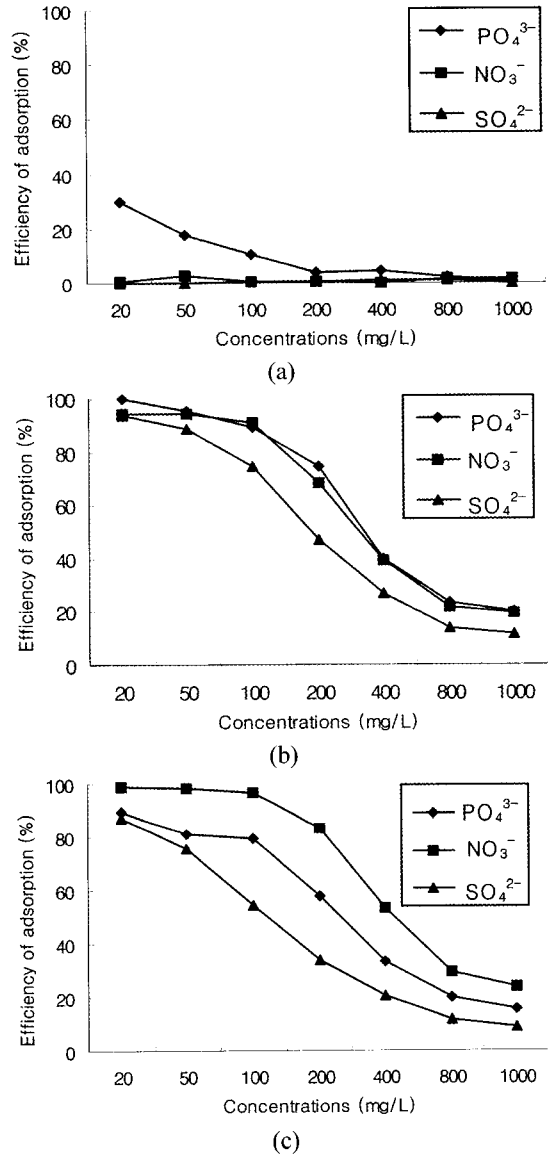


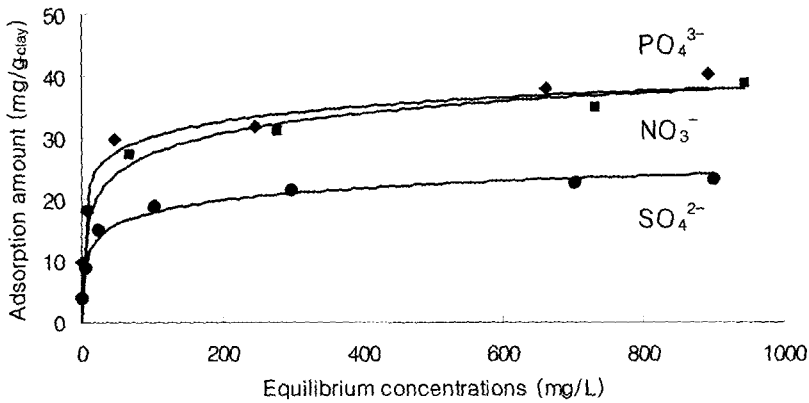
Fig. 5. Variations in adsorption efficiency for (a) untreated-bentonite, (b) HDTMA-bentonite and (c) CP-bentonite in various concentrations of nitrate, sulfate and phosphate solutions.

이하의 저농도에서 비교적 높은 것으로 나타난다.

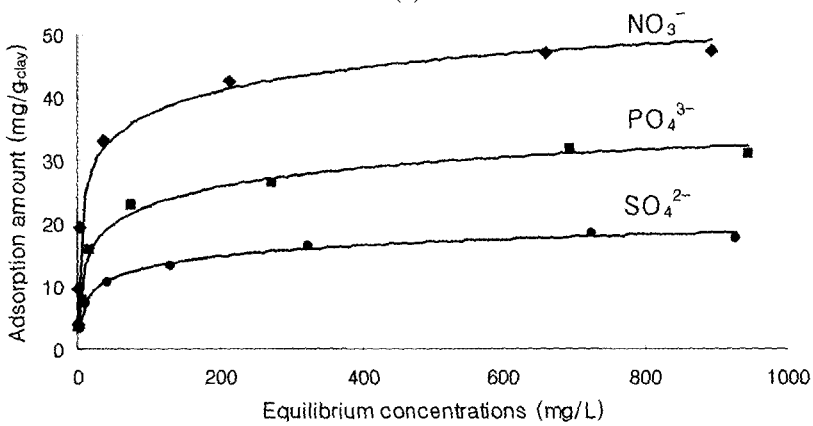
CP-bentonite의 경우 질산이온의 흡착률이 높게 나타나고 HDTMA-bentonite의 경우 인산이온과 질산이온의 흡착률이 높게 나타난다. 이처럼 유기화합물에 따라서 약간의 차이를 보인다. 유기벤토나이트에서 세 가지 음이온의 전반

Table 4. The adsorption amounts and efficiency for CP-bentonite in various concentrations of solutions

Initial conc. (mg/L)	Adsorbed amounts (mg/g-clay)			Adsorption efficiency (%)		
	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
20	3.95	3.50	3.59	98.75	87.50	89.75
50	9.85	7.53	8.09	98.50	75.30	80.90
100	19.38	10.93	15.92	96.90	54.65	79.60
200	33.26	13.47	23.12	83.15	33.68	57.80
400	42.67	16.52	26.71	53.34	20.65	33.39
800	47.12	18.55	32.01	29.45	11.59	20.00
1000	47.40	17.85	31.15	23.70	8.93	15.58



(a)



(b)

Fig. 6. Adsorption isotherms of nitrate, phosphate and sulfate ions for (a) HDTMA-bentonite and (b) CP-bentonite.

적인 흡착거동을 살펴보면 질산이온과 인산이온의 흡착률이 황산이온의 흡착률에 비해 상대적으로 높게 나타난다. 또한 황산이온은 저농도에서 고농도로 갈수록 흡착률이 급격히 감소한다. 이처럼 음이온의 종류에 따라 흡착거동이 다르

게 나타나는데, 가능한 원인으로 흡착등온선을 고려할 경우 일정한 흡착자리가 있다고 가정하면 같은 족의 음이온들의 크기는 족을 따라 아래로 내려감에 따라 증가하고, 1가 이온에 비해 2가, 3가 음이온의 크기가 더 커진다. 질산이온

의 경우 같은 족인 인산이온보다 한 주기 위에 속하고 1가 이온이므로 이온의 크기가 작아서, 황산이온과 인산이온과 같은 2가나 3가의 이온에 비하여 상대적으로 표면이나 층간에 많은 양이 흡착될 수 있으리라 사료된다. 또 다른 가능성은 이번 실험의 경우 절대 농도를 사용하였는데 이것을 몰농도를 사용하면 같은 질량비의 음이온을 사용하였을 경우 실제 음이온의 분자수는 질산이온 > 인산이온 > 황산이온의 순서이고 황산이온에 비해 상대적으로 질산이온과 인산이온이 더 많게 되어 더 많은 양이 흡착될 수 있었을 것이다. 이외에도 흡착된 음이온의 화학결합 특성 및 구조의 차이에 관련된 것으로 사료되나 자세한 연구가 필요하다.

이에 반해 무처리한 벤토나이트의 경우 질산이온의 흡착률은 0.2~2.7%를 나타내고, 황산이온의 흡착률은 0.0~1.2%를 보이며, 인산이온의 흡착률은 0.6~29%로 유기벤토나이트의 음이온 흡착률에 비해 현저히 낮은 음이온 흡착률을 나타낸다. 이것은 무처리 벤토나이트 중의 몬모릴로나이트가 일반적으로 음전하를 띠고 있기 때문에 음이온에 대한 이온교환이나 흡착이 매우 적기 때문으로 생각할 수 있다. 그러나 유기벤토나이트의 경우는 합성에 사용한 유기화합물이 양이온을 띠는 것이기 때문에 몬모릴로나이트의 층간 및 표면에 흡착된 유기화합물의 전기적 성질에 의해 흡착되거나 아니면 층간에 배열된 유기화합물의 틈 속에 흡착될 수 있기 때문으로 보인다.

유기벤토나이트에 의한 음이온의 흡착양상은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 Langmuir형(L형) 흡착등온선을 보이는데 이는 초기에 적은 양의 음이온을 반응시키면 대부분의 음이온이 유기벤토나이트에 강하게 흡착되고 음이온의 농도가 높아지면서 유기벤토나이트에 흡착이 가능한 부위가 줄어들어 흡착의 정도가 둔화되는 것으로 볼 수 있다.

결 론

1) 유기 양이온인 HDTMA와 CP 화합물로 처리한 벤토나이트의 저면간격은 41.9 Å~42.0 Å으로 현저한 층간팽창을 보였다. 이는 유기화합물이 벤토나이트의 층간에 삽입되어 층간격을 확장시켰기 때문이다.

2) 유기벤토나이트의 가열실험에서 500°C 가열 후에도 층간격이 12.7 Å~12.9 Å을 나타내는 것으로 보아 층간에 함유된 유기화합물이 완전 연소되지 않고 일부 다른 형태로 존재하는 것으로 생각된다.

3) 무처리 벤토나이트와 합성한 유기벤토나이트 시료에 대해 질산염, 황산염, 인산염의 세 가지 음이온의 농도별 흡착실험을 시행한 결과, 무처리 벤토나이트는 거의 흡착능력을 보이지 않는데 비하여, HDTMA-bentonite의 경우 인산이온과 질산이온의 흡착률이 100 mg/L의 농도에서 약 90% 정도로 높게 나타나고, CP-bentonite의 경우 질산이온의 흡착률이 100 mg/L의 농도에서 97%로 높게 나타났다. 두 유기벤토나이트에 있어서 질산이온과 인산이온의 흡착률은 황산이온에 비해 모두 상대적으로 높게 나타났다.

4) 유기벤토나이트의 높은 음이온 흡착성은 유해성 음이온의 제거와 같은 환경오염처리에 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

사 사

본 연구는 부산대학교 교내학술연구비(4년과제)와 한국지질자원연구원 위탁연구비에 의해 수행되었으며, 이에 감사한다.

참 고 문 헌

- 고상모, 김자영 (2002) Ca-형 및 Na-형 벤토나이트의 제반 물성 및 유기양이온 흡착비교. 한국광물학회지, 15(4), 243-257.
- 고상모, 홍석정, 송민섭 (2003) HDTMA-, BDTDA- 및 CP-스멕타이트의 물리-화학적 특성. 한국광물학회지, 16(4), 295-305.
- 노진환 (2000) 벤토나이트의 광물학적 특성과 품위 및 품질 평가. 제 1회 산업광물 심포지움 논문요약집, "벤토나이트와 그 응용" 중, 16-29.
- 박성완, 황진연, 이상현, 김용운, 이병한, 서한기, 서전형, 현부영 (2003) 국내 산업용 벤토나이트의 용도별 특성. 2003년 한국광물학회 한국암석학회 공동 학술발표회 논문집, 대전 3월 30일, 40-43.
- 유지영, 최재영, 박재우 (2001) 유기벤토나이트에 의한 카드뮴과 납의 흡착특성. 한국지하수토양환경학회지, 6(3), 21-29.
- 이상현, 박성완, 서전형 (2000) 국내 벤토나이트의 각 산업에서의 활용 및 그 현황. 제 1회 산업광물 심

- 포지움 논문 요약집, “벤토나이트와 그 응용” 중, 40-50.
- 이승엽, 김수진, 정상용 (2003) 유기점토를 이용한 다환방향족 오염물과 중금속의 흡착특성 연구. 2003년 한국지하수토양학회 추계학술대회 논문집, 강원대학교 4월 18-19일, 434-437.
- 제은주, 황진연, 김재곤 (2001) 양친매성 유기폴리머를 이용한 스펙타이트 복합체의 특성과 중금속 및 페놀의 흡착성. 2001년 한국광물학회 한국암석학회 공동학술박람회 논문집, 부산대학교 6월 1일, 4-6.
- 황진연, 박성완, 황한석 (1997) 국내 토목용 벤토나이트의 물리화학적 특성. 지질공학회지, 7(2), 127-137.
- 황진연 (1999) 유기폴리머 용액에 혼합한 몬모릴로나이트의 응집거동 및 특성. 대한자원환경지질학회지, 32(3), 307-315.
- Deng, Y. and Dixon, J.B. (2002) Soil organic matter and organic-mineral interaction. In: Dixon, J.B. and Schulze, D.G. (eds.), *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, Soil Sci. Soc. Am., Book Series 7, Madison, Wisconsin, USA, 69-107.
- Kobayashi, J. (1957) On geographical relationship between the chemical nature of river water and death-rate of apoplexy. *Berichte des Ohara Institute für landwirtschaftliche biology*, 11, 12-21.
- Koh, S.M. and Dixon, J.B. (2001) Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. *Appl. Clay Sci.*, 18, 111-122.
- Lee, J.J., Choi, J.Y., and Park, J.W. (2002) Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organobentonite. *Chemosphere*, 49, 1309-1315.
- Lee, S.Y. and Kim, S.J. (2002a) Expansion characteristics of organoclay as a precursor to nanocomposites. *Colloids and Surfaces A*, 211, 19-26.
- Lee, S.Y. and Kim, S.J. (2002b) Adsorption of naphthalene by HDTMA modified kaolinite and halloysite. *Appl. Clay Sci.*, 22, 55-63.
- Li, Z., Willms, C.A., and Kniola, K. (2003) Removal of anionic contaminants using surfactant-modified palygorskite and sepiolite. *Clays and Clay Minerals*, 51, 445-451.
- Sheng, G., Xu, S., and Boyd, S.A. (1996) Cosorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. *Wat. Res.* 30(6), 1483-1489.
- Slade, P.G. and Gates, W.P. (2004) The swelling of HDTMA smectites as influenced by their preparation and layer charges. *Appl. Clay Sci.*, 25, 93-101.
- Vujaković, A., Tomašević-Čanović, M., Daković, A., and Dondur, V. (2000) The adsorption of sulphate, hydrogenchromate and dihydrogenphosphate anions on surfactant-modified clinoptilolite. *Appl. Clay Sci.*, 17, 265-277.

2004년 5월 25일 원고접수, 2004년 6월 5일 게재승인.