

천연산 점토광물을 이용한 폐-유기 염료 제거

박 중 철*
신라대학교 전자재료공학과
(2006. 5. 17 접수)

The Removal of Organic Dye Waste using Natural Clay Minerals

Jung-Chul Park*

Department of Electronic Materials Engineering, Silla University, Busan 617-736, Korea
(Received May 17, 2006)

요 약. 한국산 M78과 일본산 KJ, 2개의 점토를 사용하여 계면활성제 CTMA(M-1, KJ-1), DSDMA(M-2, KJ-2) 그리고 TMSA(M-3, KJ-3)를 이용하여 변성된 점토광물을 합성하였다. 이러한 변성된 점토광물을 사용하여 염색 폐수의 주원인인 염료 중의 하나이며 대구 염색 공단 등에서 많이 사용되고 있는 염료인 acid blue 92와 acid red 1의 흡착 제거 실험을 통해 M-1, M-3, KJ-1 KJ-3의 경우 아주 좋은 흡착능력을 보인다는 결과를 얻었으며 이러한 결과는 점토 M과 KJ의 거의 0%에 가까운 흡착능력과 아주 좋은 비교가 될 수 있을 것이다. 또한 M-1과 KJ-3의 경우에는 이러한 염료 제거율이 거의 100%에 근접해 이러한 변성 점토가 실제 염색공단에서 배출되는 유해성 잔류 유기 염료 성분의 제거 방법으로 사용될 수 있는 충분한 가능성을 보였다고 할 수 있겠다.

주제어: 염료 제거, 점토, 계면활성제

ABSTRACT. Acid red 1 and acid blue 92, anionic dyes, were removed from synthetic wastewater by the surfactant-modified clay minerals. Two different clays, such as Korean clay(M78) and Japanese clay(KJ) were treated with three different surfactants, CTMA, DSDMA and TMSA. The surfactant-modified clay minerals such as M-1(CTMA), M-3(TMSA), KJ-1(CTMA) and KJ-3(TMSA), showed high removal efficiencies with dyes, while M-2(DSDMA) and KJ-2(DSDMA) could adsorb both dyes with relatively low efficiencies. Furthermore, almost 100% absorption of both dyes onto M-1(CTMA) and KJ-3(TMSA) revealed the possibility that these materials can be used for the removal of hazardous organic dyes from wastewater.

Keywords: Surfactants, Clays, Removal of Dyes

서 론

산업의 발달과 인구증가 등으로 다량의 산업폐기물과 폐수를 발생시키게 되는데 이를 효율적으로 처리하지 못하고 자연에 부적절한 상태로 배출함으로써 환경오염을 초래하게 되었고 생태계를 파괴하여 결국에는 인간의 삶에 위협을 초래하는 결과를 가져오게 되었다. 제품의 생산과정에서 발생하는 공장폐수를

비롯하여 폐기물, 유해합성세제를 비롯한 여러 가지 가정오수와 농약 잔류물 등이 하천을 오염시키는 주요인이 되고 있다. 그 밖에도 축산폐수와 쓰레기 매립장, 고형 폐기물 등에서 발생하는 침출수 등으로 지하수의 토양이 오염되어 그 심각성이 사회문제로 대두되고 있다. 이러한 하천수와 지하수의 오염은 결국 식수의 오염까지 발생시키게 되고 마음 놓고 불도 먹지 못하게 되어 결국에는 인간의 생존권을 위협하게

된다.

여러 가지 오염물질 중에도 유기성오염물질에 대한 문제가 점점 심각하게 대두되고 있으며 이에 따라 그 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹⁻¹¹⁾ 여러종류의 오염원 중에서, 수질 환경에 있어서 염료에 의한 오염과 그 정도는 먹이사슬을 통한 인체로의 유입과 그 결과 일어날 수 있는 잠재적인 인체 유해성 때문에 그 관심이 증가되어 왔다. 게다가 수중에서 염료의 존재는 심미적인 기준에서 뿐만 아니라 수인성 질병들의 유발 가능성을 갖고 있어 그 처리와 대책에 있어서 지속적인 관심이 요구되어 왔다. 이러한 문제는 주로 섬유 산업으로부터의 염색 과정에 의해서 생성된다. 그러나 현실적으로 일차적인 폐수 처리 방법에 의해서 염료로 오염된 물을 처리하는 것은 특히 어려움이 많다. 왜냐하면 많은 염료의 경우 빛이나 산화제에 안정하고 호기성 미생물에 의한 분해가 어렵기 때문에 염료의 완전한 제거가 어려운 실정이다. 염료 제거에 대한 일련의 연구과정에서 점토광물을 이용한 염료의 효과적인 제거가 보고되어 왔다. 그 중에서도 친수성 점토를 친유기성으로 개조한 다음 유해유기물질을 흡착, 제거하는 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹²⁾

층상 규산염광물의 구조에서, 면(plane)은 원자들의 이차원적 배열이고 판(sheet)은 이러한 면들이 결합한 것으로서 다면체, 즉 사면체, 팔면체 등의 평면 배열을 말한다. 층(layer)은 판들의 집합이다. 점토광물은 독특한 결정 구조와 화학 조성으로 인하여 다양한 화학적-물리적 성질을 갖는다. 이러한 성질들은 층진화와 비표면적, 입자의 크기나 물과의 친화력 등에 의하여 결정된다. 일반적인 성질들에는 현탁액의 분산과 응집, 양·음이온 교환 반응, 산성도, 밀도, 표면적, 팽윤 등이 있다. 그 중에서도 이온 교환 반응은 화학적으로 관심의 대상이 되고 있다. 천연 층상 알루미늄 규산염에 해당하는 점토광물은 일반적으로 양이온 흡착능력은 뛰어나지만 수용액 중 비이온성 유기물

질에 대한 흡착 능력은 광물 표면이 물에 대해 높은 친화력을 가지고 있으므로 상대적으로 약하다. 이러한 문제점은 유기 양이온의 흡착된 점토광물을 이용함으로써 해결될 수 있다.

유기 양이온으로 개조된 점토를 이용하여 유기물질을 흡착 제거하는 연구가 여러 연구지들에 의해서 이루어졌다. Boyd등은⁴⁾ 여러 가지의 4가 양이온을 이용하여 점토를 친유기성으로 개조한 다음 비이온성 유기 오염물질을 흡착 제거하는 연구를 수행한 바 있으며 Evans등은⁵⁾ 유기 양이온이 점토내부의 양이온과 이온 교환되어 유기점토질로 되며 이때 공극이 팽윤하여 유기물에 대한 흡착공간이 더욱 커지게 되며 이에 증가된 흡착력에 의해서 유기물질을 제거할 수 있다고 하였다. Smith등은⁶⁾ 10개의 이인 양이온을 이용하여 벤토나이트를 개조한 다음 수용액중의 tetrachloromethane을 흡착하여 제거하는 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 점토광물에 의한 염료의 흡착-제거의 효율을 높이기 위하여 점토광물을 Cetyltrimethylammonium Bromide(CTMA), Distcaryldimethylammonium Chloride(DSDMA), Trimethylstearylammonium Chloride(TMSA)로 처리하여 친유기성으로 변성시키고, 변성된 점토광물을 사용하여 염색 폐수의 주 원인 염료 중의 하나이며 대구 염색 공장 등에서 많이 사용되고 있는 acid blue 92와 acid red 1의 흡착 제거에 대해 알아보려고 한다.

실험 방법

시료정제

본 실험에서 사용된 점토는 M78(한국산), KJ(일본산)로 2개의 점토를 사용하였다.

점토와 함께 존재하는 석영, 장석 등의 불순물 제거와 동시에 <2 μm의 입자를 얻기 위해 다음과 같이

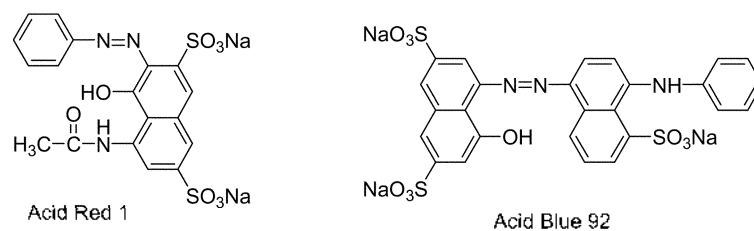


Fig. 1. Structures of acid red 1 and acid blue 92.

처리하였다. 유기물을 제거하기 위하여 시료에 6%의 H₂O₂를 넣어 중탕기에서 1시간가량 끓인 다음 1 N-NaCl을 가하여 증감 양이온들을 Na⁺형태로 변환시켰다. 반응이 끝난 후, 과잉의 NaCl을 제거하기 위하여 점토 용액을 투석막(dialysis membrane)에 넣어 AgCl 침전이 생기지 않을 때까지 투석막이 담겨져 있는 증류수를 교환하였다. 마지막으로 시료 용액을 mass cylinder에서 Stokes' law를 적용하여 입도분리를 하여 동결건조 시킨 후 CTMA, DSDMA와 TMSA를 점토의 양이온 교환 능력을 고려하여 약 1.5배 정도 과잉으로 이소프로필 알콜(75%)에 용해시켜 점토 10 g에 반응시켰다. 반응온도는 65 °C로 유지하여 약 3일 동안 반응시킨 후 CTMA, DSDMA와 TMSA용액을 교환하여 3일 동안 65 °C 건조기에서 재 반응시켰다. 반응이 끝난 후 AgBr(혹은 AgCl)침전이 생기지 않을 때까지 이소프로필 알콜(75%)로 세척하여 동결건조시켰다.

이후 제면 활성제로 처리하지 않은 점토를 각각 M 혹은 KJ로 부르며 CTMA로 처리한 점토를 각각 M-1, KJ-1로 부르며 DSDMA로 처리한 점토를 M-2, KJ-2로 TMSA로 처리한 점토를 M-3, KJ-3로 부르기로 하였다.

X-선 회절 분석(XRD)

모든 시료는 분광 형태로 XRD 분석을 수행하였다. 측정기기는 Shimadzu 6000을 사용하였다. 모든 측정

은 Ni filter가 장착된 Cu Kα 복사선으로 하였다. X-선 튜브는 30 kV와 16 mA의 조건에서 동작시켰다.

n-Alkylammonium 법에 의한 층진하밀도 측정⁷

n-alkylammonium chloride 수용액 (the number of the carbon 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18) 6 ml 용액에 정제된 점토시료 200 mg를 넣고 65 °C에서 48 시간동안 반응시킨 후 용액을 갈아준 후 48 시간동안 재 반응을 시켰다. 반응이 끝난 후 과잉의 알킬 암모늄과 알킬 아민을 제거하기 위하여 증류수와 에탄올로 AgCl 침전이 생기지 않을 때까지 10회 이상 세척하였다. 세척 후 건조는 65 °C와 0.01 ton의 압력 하에서 진공 건조하였다. 알킬 암모늄-점토 유도체의 basal spacing은 X-선 회절 분석기로 측정하였다.

염료제거 실험방법

천유기성 점토, 100 mg을 50 ml 시험관에 넣고 500, 1000, 1500, 2000 ppm 농도의 acid blue와 acid red를 각각 4 ml를 첨가하여 16시간 동안 교반기에서 격렬하게 흔들어 반응시킨 후 10,000 rpm에서 20분간 원심 분리시켰다. 상등액을 적정 농도로 희석하여 UV 분광기를 사용하여 acid blue 92는 최대 흡수 파장인 571 nm에서 acid red 1은 532 nm에서 각각의 흡광도를 측정하여 염료 제거율을 계산하였다.

결과 및 토론

Fig. 3은 알킬 암모늄-점토 유도체의 사용한 알킬 암모늄의 탄소수에 대해 basal spacing을 도시한 그림이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 일본산 점토인 KJ의 경우 탄소수 4-8에서는 13.5 Å부근의 값을 가지므로 알킬 암모늄 이온이 단일층으로 누어있는 형태로 점토의 층간 공간에 분포하고 있으며, 탄소수가 증가함에 따라 층간 거리 값이 증가하며 탄소수 10이상에서는 17.5 Å부근의 값을 가지므로 알킬 암모늄 이온이 이중층의 형태로 점토의 층간 공간에 평평하게 누어있다는 것을 알 수 있다. 이 두 값으로부터, 점토의 평균 전하밀도는 0.36 eq/(Si,Al)₄O₁₀으로 결정할 수 있다. 또한, 국내산 점토인, M78인 경우에는 탄소수 4-8에서는 13.5 Å부근의 값을 가지므로 알킬 암모늄 이온이 단일층으로 누어있는 형태로 점토의 층간 공간에 분포하고 있으며, 탄소수가 증가함에 따라 층간

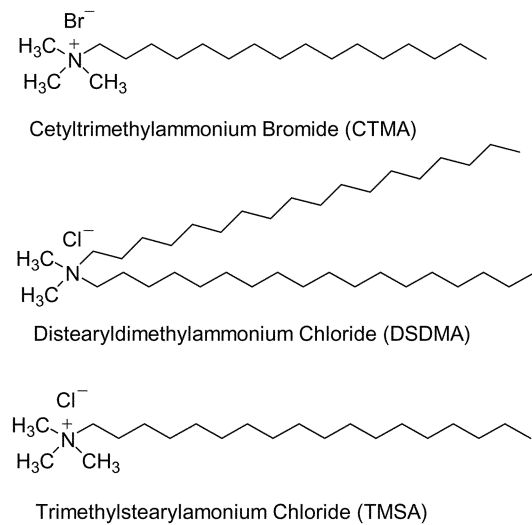


Fig. 2. Structures of cationic surfactants.

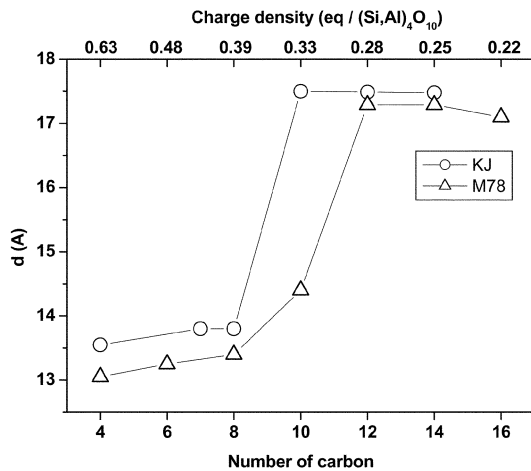


Fig. 3. Variation of basal spacings and charge densities of RNII₂-aluminosilicates with the number of carbon atoms in RNII₂⁺.

거리 값이 증가하며 탄소수 12이상에서는 17.5 Å 부근의 값을 가지므로 알킬 암모늄 이온이 이중층의 형태로 점토의 층간 공간에 평평하게 누어있다는 것을 알 수 있다. 이들 값으로부터, 점토의 평균 전하밀도는 0.33 eq/(Si,Al)₄O₁₀으로 결정할 수 있다.

상술한 전하밀도 값을 가지는 몬트모릴로나이트 구조를 갖는 국내산 점토, M78과 일본산 점토, KJ 점토는 비교적 약하게 결합된 이온교환 가능한 무기양이온, Na⁺나 K⁺, Ca²⁺이 4개의 아민 양이온인 양이온 계면활성제와의 이온교환에 의해 친유기성으로 개조된다.¹⁶ 천연의 점토는 물에 대한 친화력이 크고 유기물에 대한 친화력은 작으나 계면활성제에 의해 개조된 점토는 점토내의 탄소 함유량이 증가하여 미이온성 유기물질에 대하여 흡착력이 증가하여 유해유기물질을 제거하게 되는 것이다.^{11,13} 또한 분자량이 큰 계면활성제에 의해 개조된 bentonite 는 계면활성제에 의해 결정격자의 판상이 벌어지게 되고 이에 따라 내부로의 유기물 흡착이 더욱 용이해 지게 된다.

Na⁺와 이온교환 반응에 의해 점토 층간에 유입된 계면활성제에 의해 나타난 층간거리의 변화를 Fig. 4와 5에 도시하였다. Fig. 4에 나타난 국내산 점토인 M78 경우, 계면활성제의 탄소수에 따라 층간 변화가 다르게 나타난다. M78-1(CTMA)과 M78-3(TMSA)는 계면활성제의 탄소수가 유사하므로 대략 21 Å 정도의 층간격을 나타내고 있으며 탄소수가 제일 큰 M78-

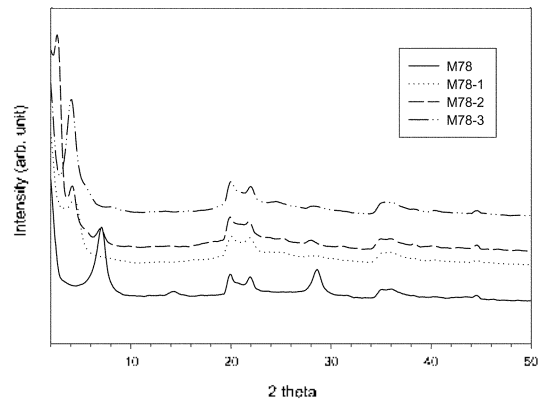


Fig. 4. XRD patterns of M78, M78-1(CTMA), M78-2(DSDMA) and M78-3(TMSA).

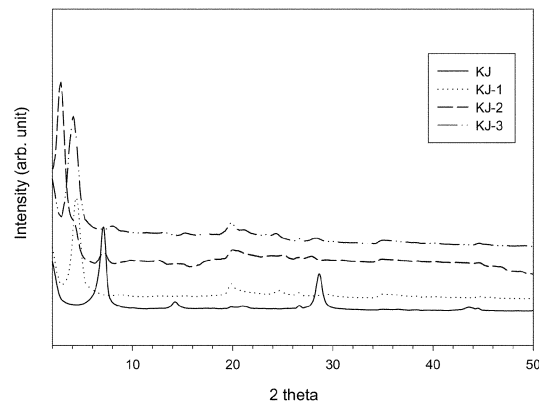


Fig. 5. XRD patterns of KJ, KJ-1(CTMA), KJ-2(DSDMA) and KJ-3(TMSA).

2(DSDMA)의 경우에는 32 Å 정도로 상당히 크게 나타나고 있으며 Fig. 5에서도 비슷한 경향을 나타내고 있다. 점토층의 두께는 대략 9.6 Å이므로 각각의 층간거리에서 9.6 Å의 값을 빼주면 점토 층간에 유입된 계면활성제가 차지하는 면 간격을 알 수 있다. 따라서, X-선 회절 분석 결과는 점토의 층간에 계면활성제가 안정하게 유입되었다는 것을 알 수 있다.

Table 1와 2는 계면 활성제로 처리되기 전의 점토 M과 KJ, 그리고 각각 CTMA, DSDMA 그리고 TMSA로 처리된 변성 점토 M-1, M-2, M-3, KJ-1, KJ-2, KJ-3와 두 가지 염료, acid red 1과 acid blue 92의 흡착 능력을 나타내었다. 전반적으로 계면 활성제로 처리되기 전의 점토 M과 KJ는 염료와 거의 흡착을 보이지 않지만 CTMA와 TMSA로 처리된 M-1, M-3, KJ-1

Table 1. Removal efficiencies of acid red 1 onto various clays

점토종류	염료 농도			
	500 ppm	1000 ppm	1500 ppm	2000 ppm
M	0 %	0 %	0 %	0 %
M-1	99.9 %	100 %	100 %	100 %
M-2	84.6 %	72.3 %	40.4 %	25 %
M-3	99.9 %	99.7 %	98.3 %	96.9 %
KJ	0 %	0 %	0 %	0 %
KJ-1	100 %	99.5 %	96.1 %	90.4 %
KJ-2	84 %	50 %	24.3 %	16.5 %
KJ-3	99.9 %	99.9 %	99.9 %	95.7 %

Table 2. Removal efficiencies of acid blue 92 onto various clays

점토 종류	염료의 농도			
	500 ppm	1000 ppm	1500 ppm	2000 ppm
M	0 %	0 %	0 %	0 %
M-1	99.9 %	99.9 %	99.8 %	100 %
M-2	99.9 %	97.5 %	86.3 %	81.6 %
M-3	99.8 %	99.9 %	99.2 %	98.9 %
KJ	0 %	0 %	0 %	0 %
KJ-1	100 %	100 %	99.4 %	98.5 %
KJ-2	73.5 %	51.6 %	43.1 %	26 %
KJ-3	99.9 %	100 %	99.9 %	99.8 %

그리고 KJ-3은 아주 뛰어난 흡착 능력을 보이는 점을 알 수 있다. 미세한 차이지만 점토 M의 경우는 M-1이 그리고 KJ의 경우 KJ-3가 가장 좋은 결과를 보였으며 수용액에서의 이들의 흡착능력은 거의 100%에 근접한다고 할 수 있겠다. 흥미롭게도 DSDMA로 변형된 M-2와 KJ-2의 경우 각각 CTMA와 TMSA로 변형된 점토에 비해 흡착 능력이 현저히 떨어짐을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 아마도 계면활성제 DSDMA가 CTMA 혹은 TMSA에 비해 입체적으로 차지하는 공간이 크므로 bulky 계면 활성제 분자와 염료분자 간의 입체장애에 의한 것으로, DSDMA가 점토의 층간 공간에 점토격자의 음이온 자리와 이온결합되어 있으므로 염료분자가 흡착되기에는 상당히 큰 입체장애 요인이 발생하므로 DSDMA로 처리된 점토에 대한 염료분자의 흡착성은 크게 저하 된다고 할 수 있다.

한편 Fig. 6가 7은 acid red 1과 acid blue 92의 UV 스펙트럼 및 M, M-3, KJ, KJ-3와의 흡착실험 후 이 용액의 UV 스펙트럼들을 보여주고 있다. surfactants로

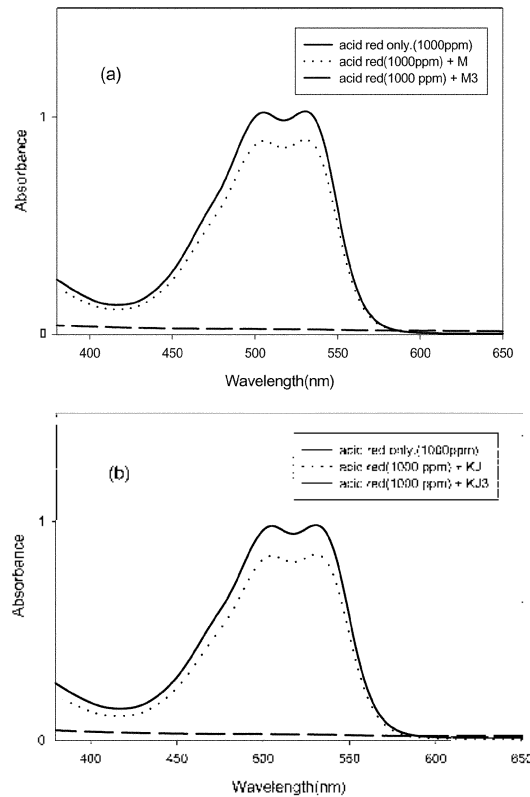


Fig. 6. (a) UV spectra of the residual concentration after treatment of the acid red 1 (1000 ppm) using M or M-3. (b) UV spectra of acid blue 92 (1000 ppm) in the presence of KJ or KJ-3.

처리한 점토와 처리하지 않은 점토의 적당량에 acid blue와 acid red를 각각 4 ml를 첨가하여 16시간 동안 교반기에서 격렬하게 흔들어 반응시킨 후 10,000 rpm에서 20분간 원심 분리시킨 후 상등액을 적정 농도로 희석하여 UV분광기를 사용하여 흡광도를 측정하였다. 그림에서 보는 바와 같이 acid blue 92는 최대 흡수 파장인 571 nm에서 acid red 1은 532 nm에서 각각의 흡광도를 나타내었다. surfactant를 처리하지 않은 점토는 염료를 제거하지 못하는 반면에 TMSA가 처리된 M-3와 KJ-3시료는 거의 100%에 가까운 제거율을 나타내었다.

이상에서 설명된 바와 같이 계면 활성제로 변형된 점토 M-1, M-3, KJ-1, KJ-3를 이용하여 염료와의 흡착능력을 증가시킬 수 있었으며 특히 M-1과 KJ-3의 경우에는 이러한 염료 제거율이 거의 100%에 근접해 이러한 변형 점토가 실제 염색공장에서 배출되는 잔

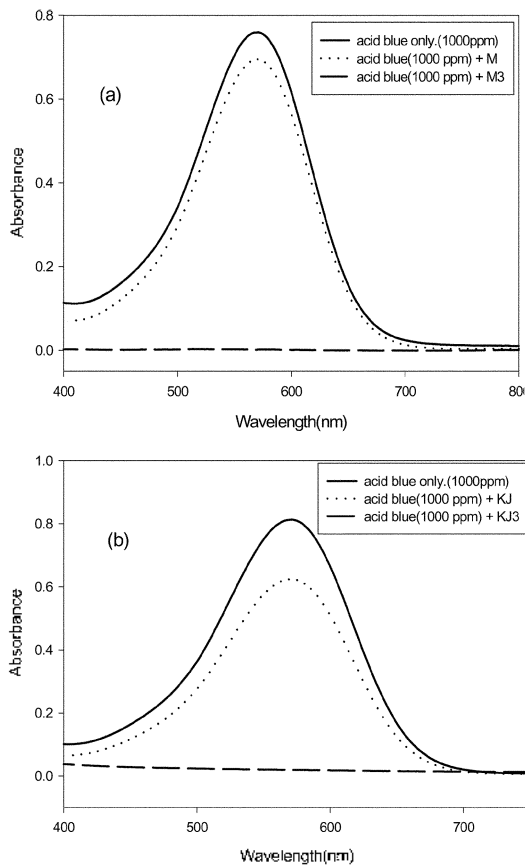


Fig. 7. (a) UV spectra of the residual concentration after treatment of the acid blue 92 (1000 ppm) using M or M-3. (b) UV spectra of acid blue 92 (1000 ppm) in the presence of KJ or KJ-3.

류 유기 염료 성분의 제거 방법으로 사용될 수 있는 충분한 가능성을 보였다고 할 수 있겠다.

결 론

최근 하천 오염물질 중에도 유기성오염물질에 대한 문제가 점점 심각하게 대두되고 있으며 이에 따라 그 연구가 활발하게 진행되고 있다. 특히 낙동강 유역의 염색공단에서 배출되는 잔류 유기 염료 성분 이 낙동강 유역의 수질을 오염시키는 물질 중의 하나이며 이의 제거방안에 대한 연구가 절실한 실정이다. 본 연구에서는 친수성인 점토를 이용하여 친 유기성으로 개조한 더욱 유해유기염료를 흡착, 제거하는 결과를 발표하였다. 한국산 M78과 일본산 KJ, 2개의 점토를

사용하여 계면활성제 CTMA (M-1, KJ-1), DSDMA (M-2, KJ-2) 그리고 TMSA (M-3, KJ-3)를 이용하여 변성된 점토광물을 준비하였다. X-선 회절 분석 결과는 점토의 층간에 계면활성제가 안정하게 유입되었다는 것을 알 수 있었으며 각각 층간 거리도 계산해 낼 수 있었다. 이러한 변성된 점토광물을 사용하여 염색 폐수의 주원인인 염료 중의 하나이며 대구 염색공단 등에서 많이 사용되고 있는 염료인 acid blue 92와 acid red 1의 흡착 제거 실험을 통해 M-1, M-3, KJ-1 KJ-3의 경우 아주 좋은 흡착능력을 보인다는 결과를 얻었으며 이러한 결과는 점토 M과 KJ의 거의 0%에 가까운 흡착능력과 아주 좋은 미크로가 될 수 있을 것이다. 또한 M-1과 KJ-3의 경우에는 이러한 염료 제거율이 거의 100%에 근접해 이러한 변성 점토가 실제 염색공단에서 배출되는 잔류 유기 염료 성분의 제거 방법으로 사용될 수 있는 충분한 가능성을 보였다고 할 수 있겠다.

인 용 문 헌

- Jordan, J. W., Organophilic bentonites. Swelling in organic liquids. *J. Phys. Colloid Chem.*, **1949**, 53(2), 294-306.
- Snoeyink, V. L., Weber, W. J. and Maj, H. B., Sorption of phenol and nitrophenol by active carbon. *Environ. Sci. and Eng.*, **1969**, 3, 918-926.
- Knettig, E., Thomson, B. M., Hruday, S. E., Competitive activate carbon adsorption of phenolic compounds. *Environ. Pollute. Ser. B*, **1986**, 12, 281-299.
- Boyd, S. A., Lee, J. F. and Mortland, M. M., Attenuating organic contaminant mobility by soil modification. *Nature*, **1988**, 333, 345-347.
- Evans, J. C. and Pancoski, S. E., January 22-26. Organically modified clays. Paper No. 880587. Transportation Research Board, 68th Annual Meeting, Washinton, D.C. 1989.
- Smith, J. A. and Gaian, A., Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water. *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29, 685-692.
- Galaly, G. A. and Weiss, A., Neue Methoden zur Charakterisierung und Identifizierung queilungsfahiger Dreischichttonminerale. *Z. Pflanzenernahrung u. Bodenkunde*, **1971**, 130, 1.
- Cadena F., Use of tailored bentonite for selective removal of organic pollutants. *J. Environ. Eng.*, **1989**, 155, 756-767.

9. Brownawell, B. J., Chan, H., Collier, J. M. and Westal, J. C., Adsorption of organic cations to natural materials. *Environ. Sci. Technol.*, **1990**, *24*, 1234-1241.
10. Keeran, R. S. and Fogler, H. S., Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewater: structural aspects, *Clays and Clay Mineral.*, **1990**, *38*, 277-286.
11. Lee, J. F., Mortland, M. M. and Boyd, S. A., Shape-selective adsorption of aromatic molecules from water by tetramethylammonium-smectite, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1989**, *85*(9), 2953-2962.
12. Lee, J. F., Crum, J. R. and Boyd, S. A., Enhanced retention of organic contaminants by soil exchanged with organic cations, *Environ. Sci. Technol.*, **1989**, *23*, 1365-1372.
13. Jeon, Y. W., Curtis, C. W. and Kiggun, B. M., An investigation of the effect of antistripping agents on silica adsorption of asphalt functionalities, *Fuel Sci. Tech. Int.*, **1990**, *8*(3), 241-270.
14. Beall, G. W., March 17, Method of immobilizing organic contaminants to form non-flowable matrix therefrom, U. S. Patent Number 4,650,590. 1987.
15. Beall, G. W., October 29, Method of removing organic contaminants from aqueous compositions, U. S. Patent Number 4,549,966. 1985.
16. Smith, J. A., Jaffe, P. R. and Chiou, C. T., Effects of ten quaternary ammonium cation on tetrachlorometane sorption to clay from water, *Environ. Sci. Technol.*, **1990**, *24*, 1167-1172.
17. Holsen, T. M., Taylor, E. R., Seo, Y. C. and Anderson, P. R., Removal of organic chemicals from aqueous solutions with surfactant-coated ferrihydrite, *Environ. Sci. Technol.*, **1991**, *25*, 1585-1589.
18. Zhang, Z. Z., Sparks, D. L., Scrivner, N. C., Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays, *Environ. Sci. Technol.*, **1993**, *27*, 1625-1631.
19. 김영석, 유기물로 개조된 몬모릴로나이트를 이용한 페놀류의 흡착, 경북대학교 석사학위논문. 1996.
20. 김학성, 정영도, 주득중, 양이온성 계면활성제가 코팅된 점토에 의한 난용성유기물 제거, *J. Korea Ind. & Eng. Chem.*, **1995**, *6*, 458-463.