

## 층간 삽입반응으로 얻어진 화합물을 이용한 휘발성 유기화합물의 흡착과정 변화에 대한 연구

안범수<sup>†</sup>

대진대학교 생명화학부

(2017년 10월 16일 접수: 2017년 10월 29일 수정: 2017년 11월 10일 채택)

### A Study on the Change of the Adsorption Process of VOCs in the Materials Prepared from the Intercalation Reaction

Beom-Shu Ahn<sup>†</sup>

*Division of Life Science & Chemistry, Dae-jin University, Pocheon 487-711, Korea*

*(Received October 16, 2017; Revised October 29, 2017; Accepted November 10, 2017)*

**요약** : 점토를 이용하여 세 종류의 새로운 형태의 변형된 유기물점토를 제조하였다. Cetylpyridinium chloride (CPC)를 점토에 층간 삽입시켜 OC-CPC를 합성하였고, Aluminium 축을 갖는 Al-PILC 만든 후, cetylpyridinium chloride를 Al-PILC에 삽입시켜 IOC-CPC 화합물을 합성하였다. IR과 TGA를 이용하여 이들 구조를 분석한 결과 층간 삽입반응이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있었다. X-ray 회절을 이용하여 층간 거리를 조사하였는데 OC-CPC가 제일 큰 값을 보여 주었다. 층간 구조를 갖는 화합물들은 삽입반응을 이용하여 구조를 변형시킬 수 있으며 이를 통해 층간거리, 표면적, 공간 크기, 화학적 친화성 같은 여러 물리적 성질들을 바꿀 수 있으므로, 본 논문에서는 자연점토를 이용하여 층간 반응을 통해 휘발성 유기화합물의 흡착에 쓰일 수 있는 유용한 유기점토 화합물을 합성하고 이들의 구조를 확인코자 하였다. 벤젠과 톨루엔의 흡착은 IOC-CPC나 Al-PILC에서 보다 OC-CPC에서 더 잘 이루어졌으며, 자연점토에서는 거의 흡착이 일어나지 않았다. OC-CPC 화합물에서는 친 소수성 성질이 크고 층간 거리도 증가했기 때문에 흡착이 잘 일어났다고 볼 수 있으며, 반면에 친수성이 큰 Al-PILC에서는 벤젠과 톨루엔 같은 휘발성 유기물에 대한 흡착이 상대적으로 적게 일어났다.

**주제어** : 층간반응, 유기점토, 휘발성유기물 흡착, 층간구조, 수수성 특성

**Abstract** : The potential use of modified clays in the adsorption of vapor phase benzene and toluene was investigated. The modified clays OC-CPC, IOC, and Al-PILC were prepared for comparative purposes and were characterized using infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, and X-ray diffraction. It was confirmed the intercalation of the aluminium pillar in IOC and Al-PILC, as well as the introduction of cetylpyridinium. The adsorption studies showed a great

<sup>†</sup>Corresponding author

(E-mail: bsahn@daejin.ac.kr)

affinity of benzene and toluene for OC-CPC due to the hydrophobic character that resulted and also to the increase in the interlaminar distance. IOC showed a lower affinity for the benzene and toluene, followed by Al-PILC. Natural clay had no affinity for benzene and toluene due to its hydrophilic nature. Clay materials having a laminar structure can be chemically modified, changing their physicochemical characteristics, such as interlaminar distance, surface area, pore size, and chemical affinity. In this study, it was focused on obtaining modified clays to be used for the adsorption of volatile organic chemicals.

*Keywords : intercalation reaction, organic clay, voc adsorption, laminar structure, hydrophobic character*

## 1. 서론

휘발성 유기화합물(Volatile organic compounds, VOC)은 주요 대기 오염물질 중 하나로 주위 환경에 해로운 작용을 한다. 휘발성 유기화합물(VOC)은 증기압이 높아 대기중으로 쉽게 증발되는 액체 또는 기체상 유기화합물을 일컫는데 생태계, 인류보건, 그리고 대기환경에 모두 좋지 않은 영향을 미친다. 대다수의 VOC는 복잡한 광화학 반응을 거쳐 초미립자보다 더 큰 독성을 가진 이차 부산물을 발생하기도 하고 온난화의 원인이 되므로 국가마다 배출을 줄이기 위해 많은 노력을 하고 있다. 벤젠, 테트라클로르에틸렌과 같은 몇몇 VOC들은 잠재적인 발암성을 가지고 있는 것으로 밝혀졌고, 때로는 대기오염 물질인 오존의 전구물질로도 작용한다. VOC가 이처럼 여러 문제를 야기하기 때문에 이의 제어기술을 개발하는 것이 필요하며 본 연구에서는 이와 관련되는 문제를 다루고자한다.

휘발성 유기화합물을 줄이기 위한 방법의 하나로 VOC가 배출되는 공정과 장치의 개조와 같은 일련의 청정기술로의 전환 노력이 있다. 공정에 이용되는 물질중 휘발성 물질의 배출을 유발하는 화합물을 대체 물질로 교체하거나, 발생을 최소화하는 공정 조건으로 변경하는 것이다 [1-3]. 또 다른 방법으로는 VOC 제어기술을 개발하는 것이다. VOC 제어 기술로는 산화(Oxidation), 생물여과(Biofiltration), 플라즈마 처리, 광촉매 등 여러가지가 있다. 촉매적 산화시스템은 휘발성 유기화합물들을 직접적으로 연소하는 것으로 일반적으로 높은 효율을 기대할 수 있으며 에너지 회수가 가능하지만 일부 연소 생성물로 인해 촉매의 활성이 저해되기도 한다. 생물여과는 악취성

연속공정을 처리할 때 유용한데 생물학적으로 활성화된 물질상을 천공성 라인 시스템을 통해 수행한다 [4,5]. 오염된 기체는 파이프라인의 구멍을 통해서 상층으로 보내진다. 여과물질의 높은 생물학적 활성은 VOC를 이산화탄소, 물 등으로 전환되도록 산화를 유도한다. 생물여과는 여러면에서 응용이 가능한 제어기술로써 각광 받지만 bed내 운반가스의 체류시간에 크게 의존하므로 분해율이 느린 물질에는 효과적이지 못하다. 제약된 공간에서는 이들 물질을 제거하기 위해 multilayer beds를 적용하는 것이 유용하다. 흡착과정은 물리적 흡착과 화학적 흡착으로 나눌 수 있는데 흡착물질과 흡착제간의 상호작용(결합형태)이 서로 다르다고 볼 수 있다. 물리적 흡착은 분리공정에서 다양하게 응용되어 사용될 수 있는데, 공정 운용 방식에 따라 열적 변동흡착(Thermal swing adsorption, TSA)와 압축변동흡착(Pressureswing Adsorption, PSA)으로 나뉜다. 물리적 흡착은 유기분자들이 흡착제의 표면상이나 공극내에 붙을 경우이며, 이때 작용하는 힘은 약한 van der Waals 힘으로 흡착시 적은 발열과 흡착평형이 가역적이며 급속히 이루어지는 특징이 있다 [6-8]. 탄소흡착은 휘발성 유기화합물의 제어 기술에서 널리 이용되는 방법 중의 하나이다. 휘발성 유기화합물은 물리적 흡착을 통해 유입가스로부터 탄소의 표면으로 제거된다. 이 시스템은 최대유량과 예상 농도에 따라 규모가 결정되며 비교적 낮은 휘발성 물질의 농도에서도 효율이 높다. 탄소흡착 시스템은 공정운영이 유연하고 비용도 저렴한 편이다. 주어진 휘발성 화합물에 대한 활성탄의 흡착용량은 일정 온도 하에서 흡착된 휘발성 물질의 양에 따르는데 먼저 표면에 물리적으로 흡착한다. 탄소 표면은 많은 빈

공간이 있기 때문에 흡착성이 우수하다 [9-11]. 활성탄을 응용할 때는 가연성, 높은 끓는 용매의 재생 문제, 일부 용매의 중합 또는 산화반응에서의 독성을 지니거나, 불용성 화합물이 생성되는 문제, 습도조절의 문제등과 같은 어려움이 있다. 그러므로 활성탄을 대체할 새로운 형태의 흡착제가 필요하다. 그러므로 소수성 제올라이트는 대체 흡착제 중 활용 방안이 제일 높은 물질중 하나이다. 이는 소수성 제올라이트가 지닌 열적 안정성, 소수성 등의 물리적 성질 때문이다. 소수성 제올라이트는 정확한 빈 공간 크기의 맞춤이 가능하고 선택적 흡착도 가능하다. 제올라이트는 무기성 물질로써 결정 구조와 일정한 빈 공간을 갖는다 [12-14]. 제올라이트의 균일한 공간 크기는 일정 크기 이상의 분자들이 격자 구조 내로 들어오는 것을 막는 역할을 하며 이 때문에 제올라이트는 분자체 (molecular sieve)라 불리기도 하고 선택적 흡착이 가능하다. 제올라이트의 비 가연성, 열적 안정성, 소수성 특징은 흡착에서 매우 중요한 역할을 한다. 소수성 제올라이트는 물에 낮은 친화성을 띄는데 이는 유용한 물리적 성질로써 물이 존재할 때는 용매/소수성 제올라이트 시스템에서 흡착량이 감소하지만 수증기가 흡착 반응역학에는 영향을 미치지 않는다.

그동안의 많은 연구들로 부터 bentonite 같은 층간 구조를 갖는 점토물질들은 화학적인 구조변화를 통해 층간 거리, 표면적, 공간 크기, 극성, 화학적 친화도 같은 물리적 특성들이 변화될 수 있다는 사실이 밝혀졌다 [15,16]. 이들 연구는 주로 유기나 무기 오염물질들의 흡착을 위해 쓰이는 변형된 구조를 갖는 점토를 얻는데 집중되었는데, 이들 구조는 광물 표면의 성질이나 층간 빈 공간에 삽입되는 화합물과 밀접한 관계가 있다. 중간 정도의 소수성을 갖는 유기 및 무기 점토들은 그 소수성 성질을 활용하여 액상에서 독성을 띄는 유기물들을 흡착하는데 이용되어왔다 [17,18].

본 논문에서는 변형된 구조를 갖는 점토를 이용하여 휘발성 유기화합물(VOC)인 벤젠과 톨루엔이 흡착하는 문제에 대하여 연구하였다. 층간화합물로는 cetylpyridinium chloride (CPC)를 이용하였으며, 휘발성 유기화합물을 흡착하는 과정을 Infrared spectroscopy, Thermogravimetric analysis, X-ray diffraction을 사용하여 조사하였다.

## 2. 실험

유기물 점토 (OC-CPC), 무기물 점토 (IOC), Aluminium 기둥이 들어간 점토 (Al-PILC)를 제조하였다. Aluminium이 들어간 점토는 Torkatz와 Shabtai에 의해 알려진 방법에 기초해서 만들었다 [19,20]. OH : Al 비율이 1 : 1.8이 되는 pillaring 물질 aluminium polyhydroxy 양이온을 pH 4.0에서 만들었고, 이것을 점토 1g당 Al 6.0 mmole이 되도록 자연점토와 혼합하였다 (Al-PILC). 무기물점토 (IOC)는 앞서 만들어진 Al-PILC을 탄소 공급 물질로써의 cetylpyridinium (CPC)과 혼합하여 제조하였는데 이때 양이온 교환이 완전히 이루어지도록 비율을 맞추었다 [20]. 유기물 점토 (OC-CPC)는 알려진 방법 [21]을 이용하여 점토와 계면활성제 (CPC)를 혼합하여 만들었다. 적외선 분석 (FT-IR)은 KBr pellet 으로 Perkin Elmer 1600 spectrometer를 이용하여, 유기화합물과 무기화합물의 층간 반응으로 얻어진 화합물의 구조 차이를 알아보는데 활용하였다. Thermogravimetric (TGA)는 25°C 부터 850°C 까지 10°C/min 속도로 Model 1090 AT thermoanalyzer를 써서 층간 반응으로 만들어진 AL-PLLCC에 있는 알루미늄 고분자와 다른 변형된 점토에 있는 cetylpyridinium의 화학구조의 변화를 확인하기 위하여 사용하였다. 온도가 변화함에 따라 중량이 어떻게 달라지는지 그 변화를 조사하였다. X-ray 회절은 각 시료의 층간 거리를 알아보기 위하여 Siemens D-500 Diffractometer를 사용하였으며, 범위는 2θ로 2°에서 60° 까지 측정하였다. 여러 농도의 벤젠, 톨루엔을 비 휘발성이고 반응성이 없는 oil과 섞어 (0.1 - 1 mol fraction), 20ml GC vial에 넣고 100mg의 흡착제를 포함하는 용기에 넣고 함께 흔들어서 주었다. 등온흡착 실험은 알려진 방법을 따라 시행하였다 [22]. GC는 FID detector로, 20 ml/min nitrogen carrier의 속도로 column 온도 150°C에서 Perkin-Elmer Sigma 3B chromatographer를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1a의 자연 점토와 AL-PILC의 IR 스펙트럼을 보면 자연 점토는 Al<sup>3+</sup> 또는 Mg<sup>2+</sup>에 결합된 OH 작용기의 신축에 의한 흡수 피크 3600 cm<sup>-1</sup>

에서 나타나는 것을 볼 수 있다. 3000 - 3500  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 넓은 띠는 층간 공간에 존재하는 물의 OH 기에 의한 강한 신축운동에 의한 것이다. Al-PILC에서 마지막 띠는 넓고 강하게 나타나는데, 이는 층간 삽입된 Aluminium polyhydroxylation에 부가적으로 있는 OH 작용기의 영향 때문인 것으로 보여진다. 이를 통해 층간 삽입이 성공적으로 이루어졌음을 짐작할 수 있다. OC-CPC와 IOC의 IR 스펙트럼을 보면 (Fig. 1b), 3000 - 3500  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 물의 OH 신축 흡수 띠가 역시 나타나고 있으나, OC-CPC에서 CPC의 삽입은 물의 OH 신축 진동을 크게 감소시키는 것을 볼 수 있다. IOC는 떠바치고 있는 물질의 OH로 인하여 자연 점토와 비슷한 세기의 띠를 나타내었다. OC-CPC와 IOC는 각각 2930  $\text{cm}^{-1}$ , 2850  $\text{cm}^{-1}$ , 1480  $\text{cm}^{-1}$ 에서 층간 사이에 삽입된 탄화수소 사슬의  $\text{CH}_2$  작용기에 의한 비대칭, 대칭 신축진동, 비대칭 굽힘 진동운동에 의해 추가적으로 띠가 나타나고 있다.

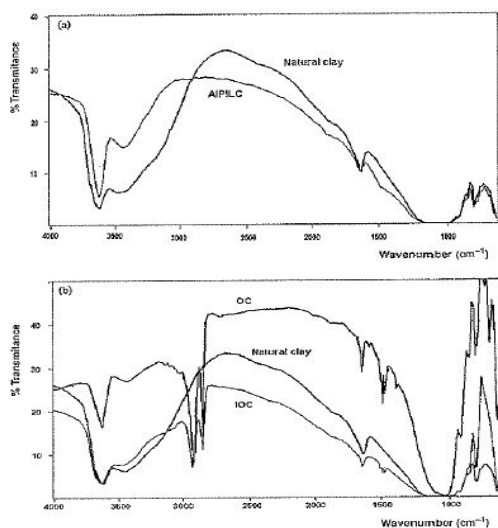


Fig. 1. Infrared spectra of (a) natural and Al-PILC, and (b) OC-CPC and IOC.

Fig. 2는 Table 1에서 세 영역에 걸쳐 나타난 온도 변화에 따른 % 중량 감소가 Thermogravimetric (TGA)와 Differential thermogravimetric (DTA) 도표를 통하여 나타나고 있다. Fig. 2a의 천연점토 TGA를 보면 30 $^{\circ}\text{C}$ 와 230 $^{\circ}\text{C}$  사이에서 silicate 층 사이에 흡착되어 있는 물 분자들이 증발하며 중량 감소가 나타남을 알 수 있다. 230 $^{\circ}\text{C}$  - 530 $^{\circ}\text{C}$  중간에서 완만하게 감소하는 것은 점토 층 끝에 붙어있는 OH기가 점차 제거되면서 생기는 것으로 볼 수 있다. 끝으로 530 $^{\circ}\text{C}$  - 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 관찰되는 무게 감소는 점토로부터 완전 탈수가 일어나면서 나타나기 때문이다. Fig. 2(b)의 Differential thermogravimetric 그래프(DTA)를 보면 분명해진다. Al-PILC의 TGA를 보면 첫번째 영역에서 이 물질의 감소율이 자연점토의 무게 감소보다 작는데 이것은 수화 할 수 있는 층간공간이 더 부족하기 때문으로 믿어진다.

그리고 두번째, 세번째 영역에서 polyhydroxylation의 OH기와 완전 탈수화에 따라 비교적 일정한 감소형태를 나타내었다. OC-CPC와 IOC의 그래프를 보면 두 번째 영역 (230 $^{\circ}\text{C}$  - 530 $^{\circ}\text{C}$ )에서 자연 점토와 큰 차이를 나타내었다. OC-CPC, IOC와 자연점토의 차이는 층간에 삽입된 CPC의 존재 유무에 있으므로 이 영역에서의 큰 무게 감소는 삽입된 CPC 양에 따라 달라진다고 볼 수 있다.

Table 1과 Fig. 2를 보면 OC-CPC와 IOC의 열적 안정성이 230 $^{\circ}\text{C}$  까지 안정하다는 것을 알 수 있는데 이렇게 변형된 점토의 구조적 안정성을 확실히 하기 위해서는 흡착능력의 지속적 유지를 고려했을 때 230 $^{\circ}\text{C}$  이하에서 흡착을 수행하는 것이 바람직하다고 볼 수 있다.

Table 1. Weight loss of the modified clays and natural clay in three regions in which the thermogram was divided

Sample	Region I (30-230 $^{\circ}\text{C}$ )	Region II (230-530 $^{\circ}\text{C}$ )	Region III (530-900 $^{\circ}\text{C}$ )
Natural clay	8.24	0.9	3.12
Al-PILC	8.73	4.29	1.8
IOC	8.73	11.89	1.95
OC-CPC	1.99	21.36	2.13

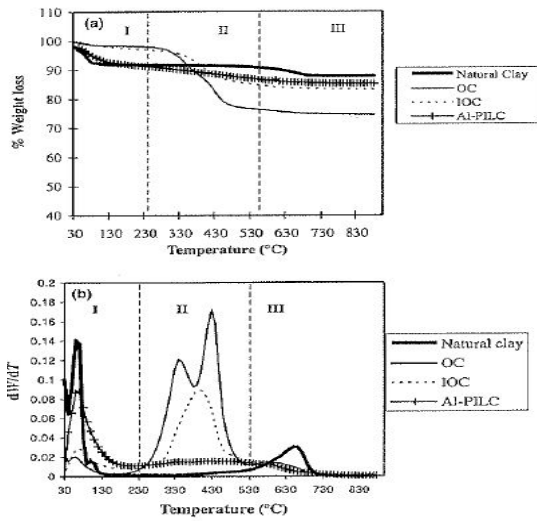


Fig. 2. Thermograms of natural clay and modified clays (a) Thermal gravimetric (TGA), (b) Differential thermal gravimetric (DTG).

Fig. 3의 XRD 회절 그림을 보면  $2\theta$  각이 자연점토에서 제일 크고, OC-CPC에서 제일 작음을 볼 수 있다. Al-PILC와 IOC의  $2\theta$  각은 거의 같은 위치에 있음을 알 수 있고 자연점토와 OC-CPC 사이에 위치해 있다. 이 같은 결과는 CPC의 삽입에 의해 이루어진 층간 거리(d)의 증가가 앞의 것 보다 더 크기 때문으로 해석할 수 있다. IOC와 A-PILC에서 층간거리는 거의 차이가 없는데 유기물이 들어가더라도 층간 거리의 변화가 거의 일어나지 않았기 때문이다.

Fig. 4는  $20^\circ\text{C}$ 에서 벤젠과 톨루엔에 대한 등온 흡착을 보여주고 있다. 유기점토인 OC-CPC가 가장 큰 흡착력을 나타내는데 이것은 CPC의 삽입에 따라 강한 친 유기성질 (비극성)을 띄게 되기 때문에 생기는 것이다. 자연점토는 친수성으로 인하여 벤젠과 톨루엔 등을 거의 흡착하지 않는다는 것을 알 수 있다. Al-PILC 시료는 낮은 친 유기성질로 인하여 벤젠과 톨루엔 모두에 대해 낮은 흡착력을 나타내었다. 반면에 IOC는 Al-PILC에 비해 조금 높은 흡착력을 띄는데 CPC의 삽입으로 인해 낮은 극성의 친 유기적 성질이 더 많이 나타나기 때문이다. Fig. 4로 부터 OC-CPC 시료가 제일 큰 흡착력을 나타낸다는 사실을 알 수 있다.

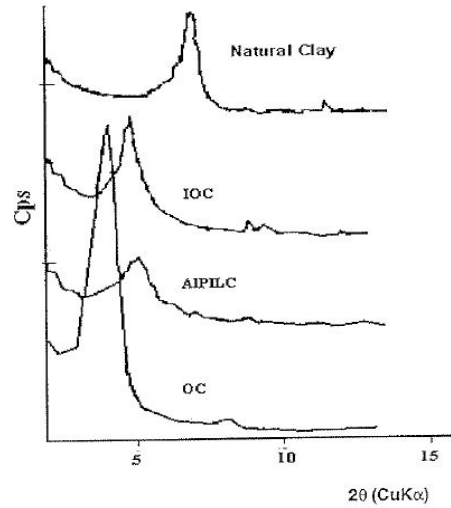


Fig. 3. XRD patterns of natural clay and modified clays ; Al-PILC, OC-CPC, and IOC.

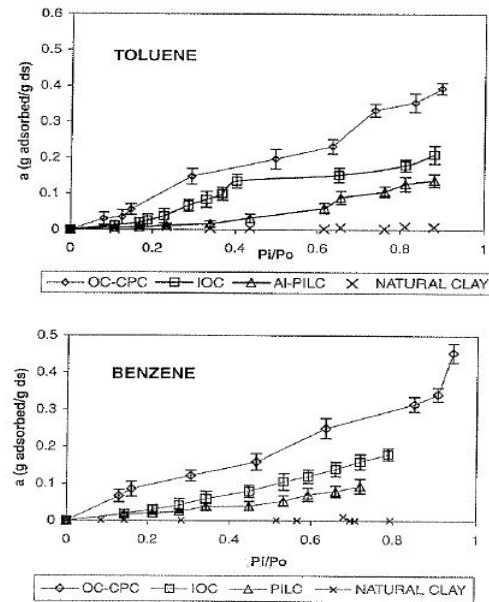


Fig. 4. Adsorption isotherms of modified clays for toluene and benzene.

Fig. 5는 이 시료의 높은 흡착력을 이해하기 위하여 BRT, GAB 흡착 모델과 시료의 흡착을 비교하고 있다. 여러 층에서 흡착물질과 흡착되는 물질의 상호 작용을 고려하면 다분자 BET 모델

이 확대된 것과 비슷하다. OC-CPC에서 벤젠과 톨루엔 모두에 대해 다층 구조의 형성과 함께 좋은 흡착을 보여주고 있다. Organobentonites 흡착연구에 의하면, 흡착과 함께 유기점토에서 칸막이 현상이 동시에 일어난다. 이 다층 구조의 형성은 벤젠과 톨루엔이 흡착될 때 전체 부피의 압축을 가져하게 한다.

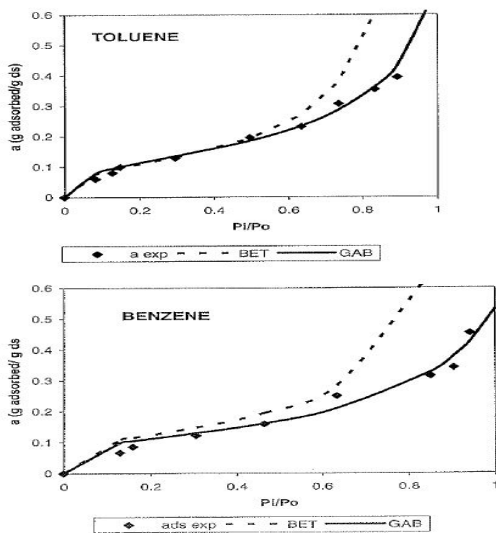


Fig. 5. Adsorption isotherms evaluated by BET and GAB models compared with experimental values for toluene and benzene on OC-CPC.

이런 사실은 OC-CPC 표면적이 계면활성제 삽입에 따라 감소하여도 친 유기적 성질이 더 강해져서 벤젠과 톨루엔에 더 친화적으로 작용한다는 것을 말해준다. OC-CPC 물질이 가장 큰 흡착력을 나타내므로 이 시료에 대해 극성을 조사하였다. 극성에 따라 변하는 화합물의 체류 시간을 다양한 극성을 갖는 column을 이용하여 결정하였다. 전하의 분리에 의해 쌍극자 모멘트  $\mu$ 를 가지면 극성이다. 따라서 극성 물질들은 비극성 화합물에 비해 극성의 column에서 더 많은 체류 시간을 가질 것이다. 유기점토인 OC-CPC는 다른 것들에 비해 benzene에 대해 큰 체류 시간을 나타냄으로써 친 유기적 성질을 갖고 있다는 사실을 알 수 있다.

#### 4. 결론

적외선 스펙트럼 (IR)과 Thermogravimetric 분석을 통하여 Al-PILC와 IOC에서 Aluminium의 층간 삽입이 성공적으로 이루어졌음을 알 수 있었다. 또한 cetylpyridinium 화합물이 OC-CPC와 IOC에도 잘 도입되었음을 확인할 수 있었다. OC-CPC 화합물에서 가장 큰 층간 거리를 나타내었고 Al-PILC와 IOC에서는 비슷한 거리를 보여주었다. 유기점토인 OC-CPC와 IOC의 표면적은 감소하였는데 이것은 도입된 유기물에 의해 점토판의 가능한 공간이 봉쇄되었기 때문으로 보여진다. OC-CPC는 층간 거리의 증가와 소수성 성질 때문에 벤젠과 톨루엔의 흡착에 있어 우수함을 나타내었다. 자연점토는 친수성 성질로 인해 벤젠과 톨루엔의 흡착에 있어 거의 흡착성을 나타내지 못하였고, IOC와 Al-PILC에서는 이들 휘발성 유기화합물에 낮은 친화성을 보여 주었다. 점토를 이용하여 세 종류의 새로운 형태의 변형된 유기물점토를 제조하였고, X-ray 회절을 이용하여 층간 거리를 조사하였는데 OC-CPC가 제일 큰 값을 보여 주었다. 층간 구조를 갖는 화합물들은 삽입반응을 이용하여 구조를 변형시킬 수 있으며 이를 통해 층간거리, 표면적, 공간 크기, 화학적 친화성 같은 여러 물리적 성질들을 바꿀 수 있으므로, 여기서는 자연점토를 이용하여 층간 반응을 통해 휘발성 유기화합물의 흡착에 쓰일 수 있는 유용한 유기점토 화합물을 합성하고 이들의 구조를 확인하였다. 벤젠과 톨루엔의 흡착은 IOC-CPC나 Al-PILC에서 보다 OC-CPC에서 더 잘 이루어졌고, 자연점토에서는 거의 흡착이 일어나지 않았다. OC-CPC 화합물에서는 친 소수성 성질이 크고 층간 거리도 증가했기 때문에 흡착이 잘 일어났다고 볼 수 있으며, 반면에 친수성이 큰 Al-PILC에서는 벤젠과 톨루엔 같은 휘발성 유기물에 대한 흡착이 상대적으로 적게 일어났다.

본 연구에서 만들어진 OC-CPC 같은 유기점토들은 벤젠과 톨루엔 같은 휘발성 유기화합물들의 흡착에 있어 우수한 능력을 보여 주었다. OC-CPC는 소수성 성질을 갖고 있기 때문에 휘발성 유기물 흡착에 있어 널리 사용되는 활성탄 처럼, 흡착하는데 있어 수증기 같은 다른 기체들의 영향을 받지 않아 유용하게 널리 활용될 수 있을 것이다.

### 감사의 글

본 논문은 2017학년도 대진대학교 학술연구비 지원에 의한 것임.

### References

1. S. H. Lee, J. W. Lim, Y. J. Rhim, and S. K. Ryu, "Design standard of activated carbon vessel for the emission source of volatile organic compounds", *J. of Kor. Soc. for Atmosphere Environ.*, vol.23, No.2, pp. 250-257, (2007).
2. E. K. Kang, B. M. Lee, S. G. Oh, and B. M. Lee, "A novel cationic surfactant having two quaternary ammonium ions", *J. Ind. Eng. Chem.*, vol.17, pp. 845-850, (2011).
3. M. Kosuko and C. M. Nunez, "Destruction of volatile organic compounds using catalytic oxidation", *J. Air Waste Manage. Assoc.* vol.40, pp. 254-259 (1990).
4. A. Kaya and Y. Yukaselen, "Zeta potential of soils with surfactants and its relevance to electrokinetic remediation", *J. Hazard Mater.*, vol.81, pp. 119-125, (2005).
5. J. S. Ko, J. H. Lee and K. C. Sung, "A study on the powders for makeup cosmetics", *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, vol.29, No.2, pp. 286-290, (2012).
6. Y. Hayashi, J. J. Rode, and E. J. Corey, "A novel super Lewis acidic catalyst for the enantioselective synthesis", *J. Am. Chem. Soc.*, vol.118, pp. 5502-5510, (1996).
7. G. Deiagri and G. Mascolo, "Hydrothermal synthesis of zirconia-yttrium solid solutions", *J. Euro. Cer. Soc.*, vol.20, pp. 139-145, (2000).
8. J. J. Choi, N. U. Kim, C. Y. Ahn, and K. C. Song, "Preparation of hard coating films with high refractive index using organic-inorganic hybrid coating solutions", *Kor. Chem. Eng. Res.*, vol.52, No.3, pp. 388-394, (2014).
9. S. S. Choi, M. J. Kim, Y. S. Lee, and H. J. Cha, "Enhancement of nitrate removal ability in aqueous phase", *J. Indus. and Eng. Chem.*, vol.26, No.5, pp. 604-610 (2015).
10. W. Wang and L. Wang, "Properties and glucoamide based tetrasilicone surfactants", *J. Disp. Sci. Tech.*, vol.33, pp. 654-658 (2012).
11. S. B. Kye and S. N. Park, "Morphology and mechanical properties through hydroxyapatite powder surface composite", *Appl. Chem. Eng.* vol.27, No.3, pp. 299-305, (2016).
12. H. Ji, D. H. Kim, H. J. Park, H. M. Lim, and Y. H. Kim, "Preparation of alumina-silica composite coatings by electroplating deposition", *J. Kor. Ceram. Soc.*, vol.51, No.3, pp. 177-182, (2014).
13. J. Y. Song, H. J. Lee, S. B. Kim, and Y. M. Jo, "Catalytic oxidation of toluene over Pd-activated alumina catalysts", *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, vol.29, No.2, pp. 339-343, (2012).
14. S. I. Lim, N. J. Kim, S. H. Lee, and S. U. Kim, "Development of VOC treatment technology using high efficiency hybrid system", *Kor. Soc. of Environmental Eng.*, vol.31, No.7, pp. 491-498 (2009).
15. S. J. Park and S. H. Lee, "A study on the biological treatment of acid picking wastewater containing nitrate nitrogen", *J. of Kor. Soc. on Waste Environ.*, vol.31, No.3, pp. 253-258, (2015).
16. G. T. Cheong, S. H. Park, and D. H. Park, "Effect of factors of nitrification process in wastewater treatment", *Kor. J. Biotech. and Bioeng.*, vol.24, pp. 296-299, (2009).
17. S. J. Lee, J. H. Kim, and J. Y. Song, "A study on the removal of nitrate nitrogen by redox reaction of zinc in acidic atmosphere", *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, vol.33, No.3, pp. 441-446, (2016).
18. T. Thongtun and A. Phuruangrat, "Characterization of nanosaturated

- zirconium oxide produced by microwave radiation”, *Ceram. Int.*, vol.36, pp. 257-261, (2010).
19. O. Tundo and M. Selva, “The chemistry of dimethyl carbonate”, *Acc. Chem. Res.*, vol.35, pp. 706-710, (2002).
  20. B. U. Bae, “Application of ion exchange process for removing nitrate from groundwater”, *J. of Institute of Indus. Tech.*, vol.11, No.2, pp. 149-153, (2000).
  21. J. K. Cho, “Characteristics of nitrogen and phosphorous removal by olivine”, *J. Kor. Soc. Urban Environ.*, vol.10, No.3, pp. 247-252, (2010).
  22. C. Lee, S. W. Cha, and T. K. Lee, “Activated carbon photocatalytic hybrid system for the VOC in the exhaust gas”, *J. Energy Soc.*, vol.14, No.2, pp. 133-137, (2005).