

전자빔을 이용한 흐름반응기에서 Trichloroethylene/Air 분해 Decomposition of Trichloroethylene/Air Mixture by Electron Beam Irradiation in a Flow Reactor

원양수 · 한도홍¹⁾ · 박완식 · Tatiana Stuchinskaya¹⁾ · 이홍승¹⁾

영남대학교 환경공학과, ¹⁾영남대학교 응용화학공학부

(2000년 11월 22일 접수, 2001년 1월 22일 채택)

Yang-Soo Won, Do-Hung Han¹⁾, Wan-Sik Park,
Tatiana Stuchinskaya¹⁾ and Hong-Seung Lee¹⁾

Department of Environmental Engineering, Yeungnam University

¹⁾*School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University*

(Received 22 November 2000; accepted 22 January 2000)

Abstract

Decomposition of trichloroethylene (TCE) in electron beam irradiation was examined in order to obtain information on the treatment of VOC in air. Air containing vaporized TCE has been studied in a flow reactor with different reaction environments, at various initial TCE concentration and in the presence and absence of water vapor. Maximum decomposition was observed in oxygen reaction environment and the degree of decomposition was about 99% at 20 kGy for 2,000 ppm initial TCE. The concentration of TCE exponentially decreased with dose in air and pure oxygen. The effect of water vapor on TCE decomposition efficiency was examined. The decomposition rate of TCE in the presence of water vapor (5,600 ppm) was approximately 10% higher than that in the absence of water vapor. Dichloroacetic acid, dichloroacetyl chloride and dichloroethyl ester acetic acid were identified as primary products of this reaction and were decomposed and oxidized to yield CO and CO₂. Perchloroethylene, hexachloroethane, chloroform and carbon tetrachloride were also observed as highly chlorinated by products.

Key words : electron beam, irradiation, VOC (volatile organic compound), trichloroethylene, gas phase reaction

1. 서 론

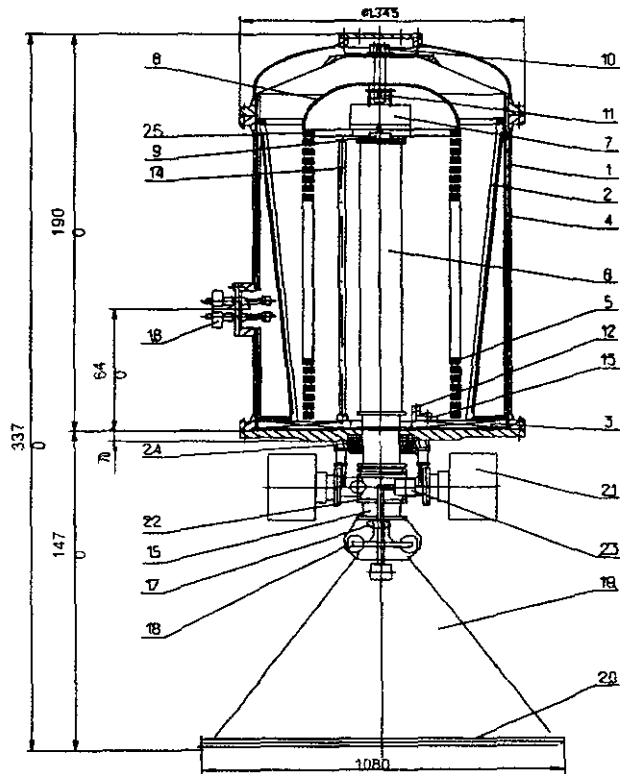
휘발성 유기물질 (Volatile Organic Compound: VOC)은 유기용제나 석유화학 관련산업에서 배출되어 광화학스모그를 야기시킬 뿐 아니라 지하수와 토양을 오염시킨다. VOC 물질 중 대부분은 인체에

유해하여 1995년 대기환경보전법에서 VOC를 규제 관리대상으로 선정하였다. 이와 같은 VOC를 제어하는 기술로는 흡착방법이 널리 이용되고 있으나 최종적으로 처리하기 위해서는 후처리시설이 필요하다. 연소방법은 저농도의 VOC를 처리하기에는 많은 에너지가 소요되므로 에너지소모를 줄이기 위해 촉매연소방법이 이용되고 있으나 이 역시 수백

ppm 정도의 VOC를 처리하기에는 에너지 소모가 많다. 또한 VOC 물질 종류에 따라 선택적으로 작용하여 다양한 성분의 VOC 처리를 처리하기에는 한계가 있으며 처리시 생성되는 부산물에 의한 촉매독 등이 해결되어야 할 문제점이다 (Won and Lim, 1997; Won *et al.*, 1996). 따라서 최근에 이와 같은 문제점을 해결하기 위한 노력으로 고에너지 전자빔을 이용한 에너지 절약형 VOC 제어 연구가 시도되고 있는 단계이다.

전자빔 이용분야는 금속, 세라믹, 섬유, 고분자, 식

품, 의약품 분야 등에 다양하게 적용되고 있으며 환경분야 기술로는 상하수도 및 산업폐수처리에 일부 상용화되어 이용되고 있고, 대기오염 제어기술로는 배연가스의 SOx, NOx 동시 제어 연구가 수행되고 있다 (Han *et al.*, 1994). 배연가스의 SOx, NOx를 전자빔으로 분해시켜 황산이나 질산으로 산화시키고 여기에 암모니아를 첨가시켜 황산암모늄과 질산암모늄의 연무로 전환시키는 건식 제어 방법은 2차오염물질인 폐수 또는 폐기물이 없다는 장점을 가지고 있다 (임무창, 1994). 이러한 연무는 배기가스



- | | | |
|------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 1. Vessel | 2. Primary winding | 3. Disk magnet guide |
| 4. Cylindrical magnet guide | 5. Rectifying section (44 p) | 6. Accelerating tube |
| 7. Injector control unit (ICU) | 8. H.V. electrode | 7. Injector |
| 10. LED-PH Channel | 11. Receiver | 12. Section voltage divider |
| 13. Capacitance unit | 14. Energy divider | 15. Vacuum gate DU-60 |
| 16. Primary winding terminals | 17. HF scanning coil | 18. LH scanning coil |
| 19. Extraction device | 20. Lower frame | 21. Magnet discharge pumps |
| 22. Cross-head | 23. Bellows gate | 24. Focusing lens |
| 25. Base of high voltage electrode | | |

Fig. 1. Schematic diagram of high voltage electron beam accelerator.

로부터 분리시켜 비료로 이용될 수 있다. 전자빔을 이용한 대기오염제어 방법은 대량처리가능, 고효율의 에너지이용, 소규모 설치면적, 운전의 안전성, 공정의 연속성 및 자동제어 등이 장점이다.

전자빔을 이용한 배기가스 중 VOC 제어 연구는 초보적 단계수준으로 1995년부터 일본과 독일에서 연구가 시작되었으며 저농도의 VOC를 효과적으로 처리할 수 있는 기술로 제시되었다(Hakoda *et al.*, 2000; Hashimoto *et al.*, 2000; Hirota *et al.*, 2000; Hakoda *et al.*, 1999; Hirota *et al.*, 1999a, b). 이들 연구의 대부분은 가스가 주입된 용기를 콘베이어로 이동시켜 전자빔을 조사시키는 회분식 반응방법을 이용하였다. 전자빔을 이용한 VOC 제거 기술은 상온에서 이루어지므로 연소방법에 비해 에너지 소모량이 0.2%, 촉매연소방법에 비해 0.5% 이하의 적은 에너지로 VOC를 제거할 수 있는 에너지 절약형 제어방법이다(Hakoda *et al.*, 2000; Hakoda *et al.*, 1999).

본 연구 전자빔 가속기로부터 방출되는 전자빔을 이용하여 화학공업분야에서 세정과 탈지용매 등으

로 널리 사용되어 대기, 수질, 토양을 오염시키는 난분해성 염화탄화수소 화합물인 chloroethylene 계열 화합물을 대상으로 연속식 흐름반응기를 이용하여 조사된 전자빔 흡수에너지, 반응분위기 가스 종류, 초기농도, 수분첨가 등에 따라 분해반응에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

전자빔 발생장치인 가속기는 Budker 핵물리연구소에서 제작된 것으로써 영남대학교 전자빔가속기 연구실에 설치되어 있으며 가속기의 제원은 전자빔 에너지 0.7 MeV, 최대 빔전류 35 mA, 출력 25 Kw 이며 전자빔 가속기의 장치구조는 그림 1과 같다.

실험장치 구성도는 그림 2와 같으며 반응물의 주입은 포화증기압을 이용하여 항상 일정농도의 반응물이 주입될 수 있도록 0°C ice bath에 위치한 impinger 내부에 액상의 반응물을 미리 주입하고 Mass flow controller를 이용하여 일정유량의 운반가스(반

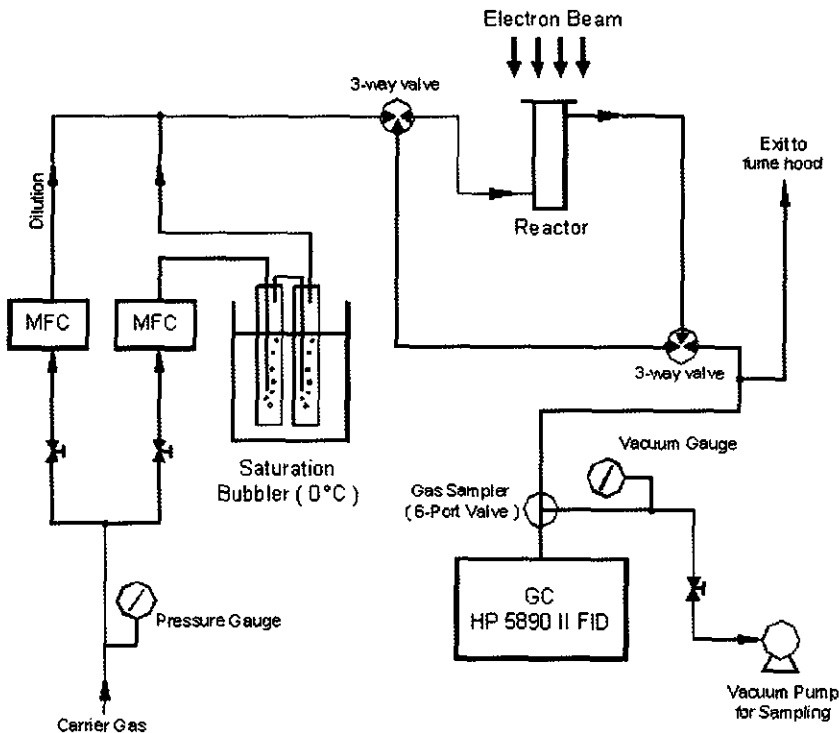


Fig. 2. Schematic diagram of experimental system.

응분위기 가스)를 통과시켜 반응물의 증기압에 따라 일정농도의 반응물 가스가 발생하도록 하였다. 또한 다른 가스유로를 이용하여 유량을 조절하여 impinger에서 발생하는 반응물을 희석시켜 반응물의 농도가 2,000 ppm이 되도록 조절하였다. 반응기에 주입된 반응물의 반응시간은 impinger에 주입되는 가스와 희석가스의 유량을 동시에 조정하여 조절하였다.

반응기에 주입되는 반응물의 농도는 By-Pass 유로를 이용하여 배출되는 시료를 On-Line Gas Sampler (6-Port Valve)를 사용하여 GC-FID (Model: HP 5890 II)로 분석하였으며, 반응시에는 Three Way Valve로써 By-Pass 유로 대신 시료를 반응기로 주입하여 반응시킨 후 배출되는 시료를 GC-FID로써 분석하였다.

반응생성물의 분석을 위한 GC 분리관의 충전물질로는 1% AT-1000 on Graphic GB (60/80 mesh)를 사용하였으며 분리관의 길이는 1.5 m, 외경 1/8 inch Stainless Steel Tube를 사용하였다. GC 분석조건으로는 Oven의 온도를 200°C로 유지하였으며 Detector의 온도는 각각 170°C와 270°C이다. 운반기체인 헬륨의 유량은 분당 12 ml로 유지시켰다.

반응기로 부터 배출된 가스 중 CO와 CO₂의 분석은 GC-TCD 대신 Methanizer를 이용하여 GC-FID로 분석하여 분석의 정확도를 향상시켰다. 배출된 CO, CO₂와 CH₄의 분리를 위한 GC 분리관의 충전물질로는 Carbosphere (80/100 mesh)를 사용하였으며 분리관의 길이는 1.5 m, 외경 1/8 inch Stainless Steel을 사용하였다. CO, CO₂와 CH₄의 분리를 위한 GC Oven 온도는 60°C로 하였으며 분리된 CO, CO₂를 315°C의 온도로 유지된 5% ruthenium on alumina (30/40 mesh)의 촉매층에 수소 가스 (10 ml/min)를 주입하여 CO와 CO₂를 CH₄으로 전환시킨 후 GC-FID로 분석하였다.

HCl의 분석은 반응기로부터 배출되는 일정유량의 배출가스를 2개의 impinger를 사용하여 0.01 N NaOH 용액에 흡수시킨 후 잔여 NaOH를 0.01N HCl로 중화 역적정한 후 배출가스 중 CO₂ 농도를 감안하여 정량 분석하였다. 미량의 중간생성물은 carbotrap 흡착제에 흡착시킨 (active sampling) 후 열탈착 방법으로 GC-MS (model: HP6890/5973)를 이용하여 준정량 분석 (semi quantitative analysis)하였

다.

반응기는 연속식 흐름 반응기 (Surface/Volume (S/V) ratio=1.78)로 반응기에 조사되는 에너지량 (Dose)의 변화는 빔전류와 반응기에 주입되는 가스 유량으로 체류시간(1~2초)을 조절하여 결정하였다. 전자빔이 조사되는 반응기의 상단은 4 μm의 titanium foil로 밀폐시켰으며 전자빔이 titanium foil을 통과될 때 손실되는 에너지는 10% 정도이다. 전자빔 조사에 따른 반응기 상부의 titanium foil의 과열 방지를 위해 냉각수와 공기를 동시에 이용하였으며 반응기내 온도는 상온으로 유지되었다. 가속기에서 조사된 전자빔이 반응기 내벽에 충돌되어 조사에너지가 손실되므로 반응기내 CTA (Cellulose Triacetate) 필름을 이용하여 에너지 분포를 측정하여 반응기내 흐르는 가스에 흡수되는 에너지량을 환산하여 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

전자빔 가속기에서 가속된 전자들은 가스분자의 전자표면에 비탄성 충돌에 의하여 에너지를 전달하고 소멸된다. 에너지를 흡수한 분자들은 에너지준위가 높은 여기상태로써 단일성분은 중성으로 복합성분은 이온 입자로 해리된다. 가속된 전자에너지는 가스의 종류, 가스의 조성에 영향을 미치며 이들 조성은 질량 분율에 비례한다.

3.1 공기 중 Chloroethylene 계열화합물의 분해 비교

Chloroethylene (CE) 계열화합물 종류에 따른 분해율을 비교하기 위해 Perchloroethylene (PCE), Trichloroethylene (TCE), 1, 1-Dichloroethylene (DCE)을 반응분위기 가스로 공기를 혼합하여 전자빔 흡수에너지량 변화 (단위: kGy = kJ/kg)에 따른 농도변화율을 비교하여 그림 3에 나타내었다. 전자빔 흡수에너지에 따른 CE의 분해율은 조사량이 낮을 경우 새 종류 CE 모두 비슷한 분해율을 나타내었으나 전자빔 조사량이 증가됨에 따라 PCE와 TCE의 분해율은 비슷한 경향을 나타낸 반면 DCE의 분해율은 낮게 나타났다. 이는 PCE, TCE와 DCE 모두 C-Cl 원자간의 bond energy가 88.5~88.8 kcal/mol로 비슷하여 소각 및 열분해와 같은 고온반응에서와 같은 열

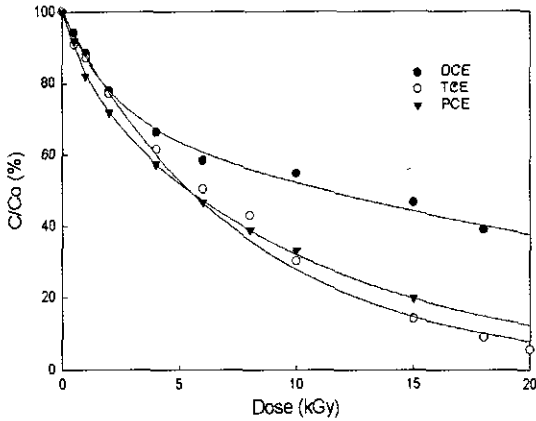


Fig. 3. C/C₀ vs irradiation absorbed dose for chloroethylenes. (initial conc. = 2,000 ppm, carrier gas = air)

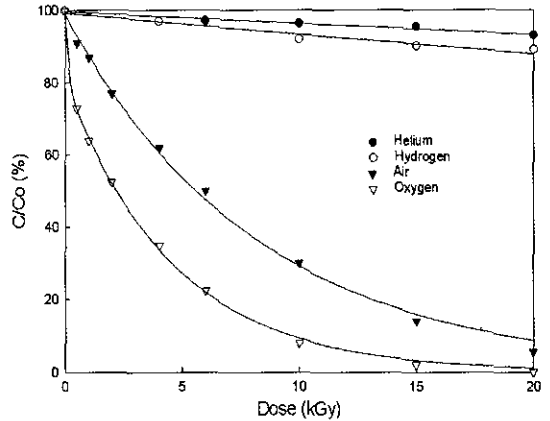


Fig. 4. C/C₀ vs irradiation absorbed dose with different reaction environments. (initial conc. = 2,000 ppm)

적 안정성으로는 전자빔에 의한 반응물질의 분해정도를 평가하기는 어렵다. 따라서 전자빔에 의해 생성된 활성화 산소(activated oxygen)에 의해 추출반응(abstraction reaction) 또는 첨가반응(addition)과 같은 이분자 분해반응(bimolecular dissociation reaction)에 의해 반응물의 분해가 이루어지기 때문인 것으로 판단된다.

3.2 반응분위기 가스종류에 따른 TCE 분해 비교

TCE 2,000 ppm을 반응분위기 가스 종류에 따라 전자빔 흡수에너지량을 변화시켜 TCE 농도분포(C/C₀)를 그림 4에 나타내었다. 불활성 가스인 헬륨(99.8%)을 반응분위기 가스로 하였을 경우 20 kGy (kJ/kg)에서 7%의 분해율을 나타내었다. 이는 전자빔에 의해 TCE가 자체분해되는 단분자 분해반응(unimolecular dissociation reaction)이 주반응으로 TCE가 분해되면서 생성된 Radical이 반응성 있는 운반가스에 비해 연쇄반응이 일어날 확률이 낮아 분해율이 낮은 것으로 나타났다.

수소첨가 탈염소화 반응으로 최종생성물을 기존의 습식세정 대기오염방지시설로 처리가 용이한 염화수소와 탈염소화된 탄화수소로 반응을 유도하기 위해 수소를 반응 분위기가스로 사용하였다. 수소를 반응분위기 가스로 사용하였을 경우 헬륨에 비해 20 kGy에서 TCE 분해율은 10% 정도로 약간 증가하

였으며 주요 중간생성물로는 Dichloroethylene이 생성되었다. 수소를 사용하였을 경우 분해율 증가가 높지 않은 것은 전자빔에 의해 수소 활성화 정도가 낮기 때문인 것으로 판단된다.

공기를 반응분위기 가스로 사용하였을 경우 TCE 분해율은 크게 증가하여 20 kGy에서 95%의 분해율을 나타내었다. 산소를 사용하였을 경우 공기보다 분해율이 전체적으로 증가하여 산소 농도가 높을수록 분해율이 높게 나타났으며 이는 전자빔에 의한 산소가 활성화되어 이들 산소가 TCE의 산화분해반응을 촉진하기 때문이다. 특히 산소를 사용하였을 경우 초기분해속도가 크게 증가하였으며 20 kGy에서 99%의 분해율을 나타내었다.

3.3 TCE 반응생성물 분포

전자빔 조사에너지 변화에 따라 TCE가 분해되면서 생성되는 생성물의 분포를 그림 5에 나타내고 있다. 반응초기에는 CO의 농도가 CO₂의 농도보다 높았으나 조사에너지가 증가되면서 CO₂ 농도가 높게 나타났다. TCE가 분해되면서 생성되는 주요물질을 GC-MS를 이용하여 준정량 분석한 결과는 표 1과 같다. 주요생성물로는 CO₂, CO, HCl이며 그 외의 생성물질로는 Dichloroacetic acid (DCA: CHCl₂COOH), Dichloroacetyl chloride (DCAC: CHCl₂CClO), Dichloro ethyl ester acetic acid (DEEAA)이었으며 그 외의 생성물질로는 Perchloroethylene, Hexa-

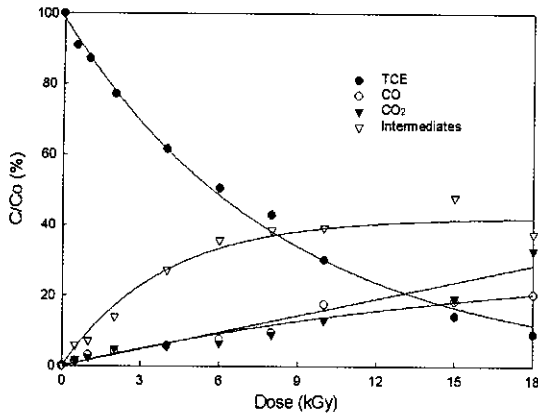


Fig. 5. Distribution of products for TCE decomposition by EB irradiation. (initial conc. = 2,000 ppm, carrier gas = air)

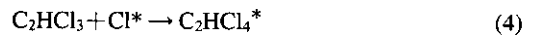
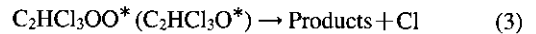
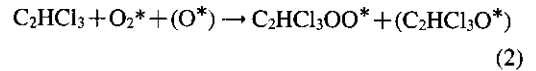
Table 1. Semi quantitative product distribution.

No.	Species	EB Irradiation Dose (kGy)		
		4	6	15
1.	Hydrochloric acid	***	****	****
2.	Chloro acetaldehyde	*	*	*
3.	Chloroform	***	***	****
4.	Carbon tetrachloride	**	**	***
5.	Trichloro ethylene	*****	*****	*****
6.	Dichloro acetylchloride	**	**	***
7.	2,2-dichloro butanoic acid	*	*	*
8.	2,2-dichloro ethanol	*	*	*
9.	Tetrachloro ethylene	**	***	***
10.	Dichloro methyl ester acetic acid	*	*	*
11.	Chloro acetic acid	*	*	*
12.	Dichloro ethyl ester acetic acid	***	**	**
13.	1,1,3-trichloro 2-propanone	*	*	*
14.	1,2,3,3-tetrachloro 1-propene	*	*	*
15.	1,1,2,2-tetrachloro ethane	*	*	*
16.	Dichloro acetic acid	*****	*****	*****
17.	1,1,3,3-tetrachloro 2-propanone	*	*	*
18.	2-chloro acetamide	*	*	*
19.	Hexachloro ethane	**	**	**
20.	2,2-dichloro ethanol	**	**	**
21.	Oxybis dichloro methane	**	**	**
22.	1,2-dichloro butane	**	**	**
23.	Pentachloro ethane	-	-	**
24.	Carbonmonoxide	****	****	****
25.	Carbondioxide	****	****	****

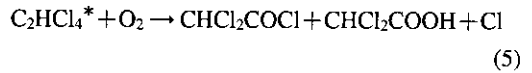
* < 0.1%, 0.1% < ** < 1.0%, 1.0% < *** < 5.0%, 5.0% < **** < 10%, 10% < *****

chloroethane, Chloroform, Carbon Tetrachloride 등의 과염소탄소화합물 등이 생성되었다. 생성물 중 DCA, DCAC와 DEEAA는 최종생성물인 CO₂의 중간 생성물이다.

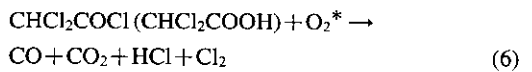
조사된 전자빔에 의해 활성화된 산소원자 또는 분자는 아래의 연쇄반응기구를 통해 산화된다.



활성화된 C₂HCl₄* radical은 산소분자와 반응하여 DCA와 DCAC를 생성하게 된다.



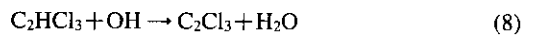
생성된 DCA와 DCAC는 활성화된 산소와 반응하여 CO와 CO₂로 전환된다.



3. 4 수분첨가에 따른 TCE 분해 비교

수분 첨가에 따른 TCE 농도분포 영향을 고찰하기 위해 건조공기와 수분 농도 5,600 ppm (H₂O/TCE 몰비 = 2.8)을 첨가할 경우 전자빔 조사에너지 변화에 따른 농도 분포를 그림 6에 비교하여 나타내었다.

수분을 첨가하였을 경우 전자빔 흡수에너지가 10 kGy 이하에서는 분해율 차이를 보였으나 흡수에너지가 증가하여 분해율이 90% 이상에서는 분해율 차이가 감소하는 것으로 나타났다. 수분 첨가시 TCE 분해율이 증가하는 것은 전자빔에 의해 활성화된 산소와 H₂O가 반응하여 생성된 OH Radical에 의한 수소추출반응과 OH 첨가반응에 의해 TCE 분해반응을 촉진시키기 때문이다.



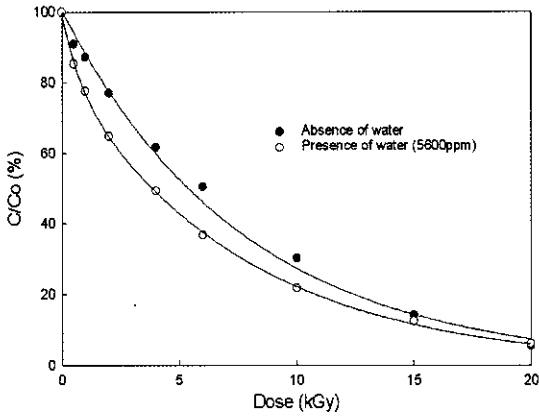


Fig. 6. C/C₀ vs dose in the presence and absence of water. (initial TCE conc. = 2,000 ppm, carrier gas = air)

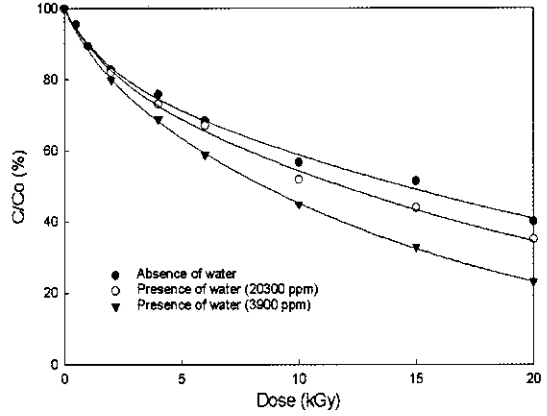
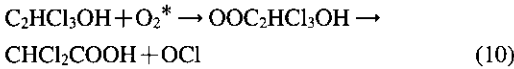
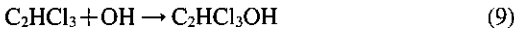


Fig. 7. C/C₀ vs dose in the presence and absence of water. (initial TCE conc. = 2,000 ppm, carrier gas = air)



그러나 그림 7에서와 같이 TCE 10,000 ppm 초기 농도에서 수분 20,300 ppm (25°C 포화수증기압, H₂O/TCE 몰비=2.0) 첨가시킬 경우 건조공기보다는 분해율이 증가하지만, 3,900 ppm (H₂O/TCE 몰비=0.39)의 수분을 첨가시킨 경우보다 분해율이 오히려 감소했다. 이는 일정량 이상으로 첨가된 수분의 경우 TCE가 분해되어 생성된 Cl 원자와 Radical을 비활성화시키는 Scavenger 역할을 하기 때문으로 판단된다(Hakoda *et al.*, 2000). 따라서 전자빔을 이용하여 VOC 분해율을 향상시키기 위해서 적정 수분농도 유지가 필요하다.

3.5 초기반응물 농도에 따른 TCE 분해 비교

TCE 초기농도에 따른 농도분포를 고찰하기 위해 초기농도 500 ppm, 2,000 ppm, 10,000 ppm으로 하여 전자빔 조사에너지에 따른 농도분포를 나타내었다. 그림 8에 나타난 바와 같이 초기농도가 높을수록 분해율이 낮아져 20 kGy에서 초기농도 500 ppm과 2,000 ppm에서는 99%와 95%의 분해율을 나타냈으나 10,000 ppm에서는 60%의 분해율을 나타냈다. 초기농도가 높을수록 TCE 분해반응속도(dC/dD)는 증가하나 분해반응율은(dX/dD) 감소하는 것으로 보아 전자빔에 의한 TCE 절보기 분해반응차수는 1차 이

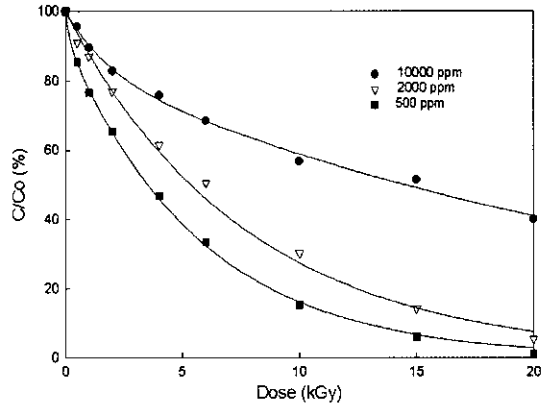


Fig. 8. C/C₀ vs irradiation absorbed dose with different initial TCE concentration. (carrier gas = air)

하인 것으로 판단된다. TCE 초기농도가 높을수록 분해율이 낮아지는 것은 초기농도가 높을 경우 전자빔에 의해 활성화된 산소가 TCE를 완전 분해할 정도의 농도로 유지되지 않기 때문으로 판단된다. 그러나 대부분의 배출원에서 배출되는 VOC 농도는 1,000 ppm 내외이므로 전자빔을 이용한 VOC 제거는 효과적인 적용 방법이다.

4. 결 론

전자빔 가속기로부터 방출되는 전자빔을 이용하여 공기 중 TCE를 대상으로 흡수에너지, 반응분위

기 가스 종류, 초기농도, 수분첨가 등에 따라 분해반응에 미치는 영향을 조사하였다.

반응분위기 가스종류를 변화시킨 결과 산소의 농도가 높을수록 분해율이 높았으며 수소와 헬륨을 사용하였을 경우 분해율이 낮았다. 이는 전자빔에 의해 산소가 활성화되어 TCE 분해를 촉진시키기 때문이다. 주요생성물로는 CO, CO₂, Dichloroacetic acid, Dichloroacetyl chloride 등이었으며 과염소탄화수소 화합물로는 Perchloroethylene, Hexachloroethane, Chloroform, Carbon Tetrachloride 등이 생성되었다. 수분 첨가시 TCE 분해율이 증가하는 것은 전자빔에 의해 활성화된 산소가 H₂O와 반응하여 생성된 OH Radical에 의해 TCE 분해반응이 촉진되기 때문인 것으로 나타났다. TCE 초기농도가 높을수록 분해율이 낮아지는 것은 초기농도가 높을 경우 전자빔에 의해 활성화된 산소가 TCE를 완전 분해할 정도의 농도로 유지되지 않기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 대부분의 배출원에서 배출되는 VOC 농도는 1,000 ppm 내외이므로 전자빔을 이용한 VOC제거 방법은 적용 가능한 방법이다.

감사의 글

GC/MS를 이용하여 중간생성물 분석에 도움을

준 영남대학교 환경공학과 백성욱 교수에게 감사를 포함니다.

참고 문헌

- 임무창 역 (1994) 첨단환경처리기술, 10, 101-103.
 Han, D.H., H.Y. Yang, and K.M. Kwon (1994) Journal of Korea Society of Environmental Engineers, 16, 885-897.
 Hakoda, T., G. Zhang, and S. Hashimoto (1999) Radiation Physics and Chemistry, 54, 541-546.
 Hakoda, T., S. Hashimoto, Y. Fujiyama, and A. Mizuno (2000) Journal of Physical Chemistry, 104, 59-66.
 Hashimoto, S., T. Hakoda, K. Hirata, and H. Arai (2000) Radiation Physics and Chemistry, 57, 485-488.
 Hirota, K., H. Matzing, H.R. Paur, and K. Woletz (1999a) Radiation Physics and Chemistry, 45, 649-655.
 Hirota, K., K. Woletz, H.R. Paur, and H. Matzing (1999b) Radiation Physics and Chemistry, 46, 1093-1097.
 Hirota, K., T. Hakoda, and S. Hashimoto (2000) Radiation Physics and Chemistry, 57, 63-73.
 Won, Y.S., K.S. Jun, and S.P. Choi (1996) Journal of Korean Environmental Science Society, 5, 569-577.
 Won, Y.S. and J.S. Lim (1997) Journal of Korean Solid Wastes Engineering Society, 14, 345-353.