

입자상 활성탄의 흡착과 재생에 의한 PCBs 오염제거

柳建相* · 洪龍杓 · 崔鍾河
안동대학교 자연과학대학 응용화학과
(2001 12. 14 접수)

Decontamination of PCBs by Hybrid Adsorption/Regeneration on Granular Activated Carbon

Keon Sang Ryoo*, Yong Pyo Hong, and Jong-Ha Choi
Department of Applied Chemistry, Andong National University, Andong 760-749, Korea
(Received December 14, 2001)

요 약. 활성탄에 흡착되어 있는 유기질을 처리하기 위하여 역류산화반응이 개발되었고 그것에 대한 평가가 이루어 졌다. 역류산화반응이란 산소의 흐름과 반대로 이동하는 자발적인 불꽃을 이용하여 유기질을 파괴 및 제거함과 동시에 폐활성탄을 재생하는 방법이다. 본 연구를 통하여 얻어진 실험결과를 고찰해 보면, 활성탄의 질량손실과 불꽃의 온도가 산소의 흐름속도에 절대적으로 의존하였고, 재생탄의 비표면적이 거의 완전히 회복되었으며, 특히 활성탄에 흡착되어 있는 열에 안정한 PCBs를 거의 완전히 파괴 및 제거(99.99% 이상)할 수 있었다.

주제어: 활성탄, 재생, 역류산화반응, 폴리염화바이페닐

ABSTRACT. Counterflow oxidation reaction was developed and evaluated for treatment of organics that adsorbed in/on granular activated carbon(GAC). This reaction is a method that destructs and removes organics adsorbed, at the same time, regenerates waste carbon, utilizing a self-sustained flame which propagates itself in a direction counter to the oxygen flow. The results showed that the mass loss of carbon and flame temperature were strongly dependent on the flow rate of oxygen, adsorptive capability of regenerated carbon completely was recovered, as well as destruction and removal efficiency of thermally stable PCBs was achieved with the value of better than 99.99%.

Key words: activated carbon, regeneration, counterflow oxidation reaction, polychlorinated biphenyls

서 론

PCBs는 polychlorinated biphenyls의 약자로서 biphenyl에 있는 수소 중 하나 이상이 염소로 치환된 합성 화학 물질로서 209개의 이성질체(congener)로 구성되어 있다. PCBs는 상업적으로 가치가 있는데 이 물질들이 화학적으로 불활성액체이고 쉽게 타지 않으며 낮은 증기압을 가지고 있는 우수한 절연체이기 때문이다. 이러한 특성의 결과로서 이 물질은 변압기와 축전지에, PVC 제품

과 같은 다른 물질들을 더 유연하게 하는 유화제로, 복사용지에, 기계에서 열전달 유체로 광범위하게 사용되어 왔다.^{1,2}

그러나 소위 가네미유증 증상사건의 원인물질이라는 사실이 밝혀지고 환경 중에서 난분해성이고 생물에 축적되기 쉬우며 발암성물질이라는 사실이 알려지면서 1970년 대 후반부터 PCBs의 생산과 사용을 금지시켰으나 이들의 안정성과 넓은 사용범위, 그리고 부주의한 취급 때문에 PCBs의 상당량이 환경에 유입되었다. 환

경에 유입된 PCBs는 화학적·생물학적 저항성이 매우 강하기 때문에 수 백년 동안 지속적으로 존재하며, 비록 이들의 물에 대한 용해도가 매우 낮다 할지라도 물 표면의 PCBs 극소량은 계속해서 휘발하고 연속적으로 며칠 동안 대기 중에 존재하여 땅이나 수면 위에 다시 쌓이게 된다. 이러한 메커니즘에 의해서 PCBs는 전세계로 이동되어 왔으며, 심지어 극 지역이나 바다 속에서조차 PCBs의 상당량이 확인되었다. 또한 지방질 세포에서의 PCBs 용해성 때문에 이 물질은 먹이사슬을 통해서 생체 내에서도 고농도로 검출되고 있다.^{3,6}

전통적으로 PCBs의 처리는 소각, 화학적, 광화학적, 그리고 생물학적 방법을 통해서 이루어져 왔다. 일반적으로 PCBs를 처리하기 위한 소각 조건은 로터리 킬른에 산소가 충분히 공급된 상태에서 2초 이상 체류하고 온도는 $1,200 \pm 100^\circ\text{C}$ 로 유지하도록 규정하고 있다. 그러나 소각에 의한 PCBs 처리는 만일 소각장치의 작동과 유지에 주의할 기을이지 못해 연소 조건이 충분히 이루어지지 않는다면 다이옥신류(PCDDs/Fs)가 생성될 수 있다고 알려져 있다.^{7,8} 화학적 처리방법은 PCBs를 함유한 폐유를 KOH/폴리에틸렌 글리콜과 혼합하여 반응시켜 염소원자가 hydroxyl기로 치환되어 탈염소화가 진행되는 방법이나,^{9,10} 반응 후 생성된 슬러지로 인해 2차 처리가 요구되며 처리에 드는 비용도 상당하다. 광화학반응은 빛을 이용하여 화합결합을 파괴시키는 방법으로 특정파장의 빛을 조사하면 빛 에너지에 의해 화학결합이 분해되는 것으로서 PCBs의 광분해는 자외선 파장(250-340 nm)이 가장 효과적인 것으로 알려져 있다.^{11,12} 이 방법은 비용이 적게 들지만, 어떤 매질에 PCBs가 함유되어 있는가에 따라 그 분해정도가 다르며 특히 PCB 이성질체에 대한 데이터가 현재 미비한 실정이다. 근자에 PCBs를 분해하는 미생물이 발견되었으며 특히 PCBs를 분해하는데 유효한 것은 호기성균인 *phanerochaete*나 *chryso sporium*이 알려져 있고, 세균으로는 *psedomonas*속·*alcaligenes*속 등이 PCBs의 분해효율이 높은 것으로 알려져 있다.^{13,14} 그러나 생물학적 분해방법은 그 속도가 매우 느려 실용화가 되지 못하고 있으며 분해능력이 높은 미생물의 탐색이 더욱 필요하며 이런 미생물들을 고농도로 배양한 반응기에 PCBs 폐기물을 투입하여 처리하거나, 오염지역에 이런 미생물들을 살포하는 등 분해효율을 높일 수 있는 방법 등이 강구되어야 할 것이다.

본 연구는 과거 PCBs의 처리를 위해 전통적으로 사

용되어 온 방법과는 달리 불리적인 방법으로 입자상 활성탄을 이용하여 Aroclor 1260(6개 또는 7개의 염소원자로 치환되어 있는 PCB 이성질체의 혼합물)를 흡착시켜 흡착특성의 결과를 흡착등온선으로 나타낸 후, 활성탄에 흡착되어 있는 PCBs를 역류산화반응을 통해 처리하였다. 역류산화반응의 효능을 평가하기 위해 온도와 활성탄의 질량감소를 통한 반응의 최적조건 설정, PCBs의 파괴 및 제거효율(destruction and removal efficiency, DRE), 그리고 활성탄의 물리·화학적 변화 등을 조사하였다.

실 험

시약 및 장치

흡착실험에 사용할 입상 활성탄(Darco, 20~40 mesh)을 Aldrich로부터 구입하여 증류수로 세척한 후 110°C 오븐에서 24시간 동안 탈수시킨 후 건조기에 저장하였다. 시판되는 Aroclor 1260(AccuStandard Inc., USA)를 피흡착질로 선정하여 광유(mineral oil)에 용해시켜 용액을 정확히 50 ppm으로 만들었다. 사용된 용매(디클로메탄, 아세톤, 헥산, 아세토니트릴, 이소옥탄)은 모두 농약분석용 시약(pesticide grade)이었다. 실리카겔(Davisil, Grade 923, 80~100 mesh, Aldrich)은 사용하기에 앞서 아세토니트릴/디클로메탄(v/v 40:60) 혼합용매를 이용하여 깨끗이 정제하였다. 정제 한 실리카겔은 48시간 동안 알루미늄박으로 덮인 상태로 후드에서 공기로 건조시켰으며, 하루 동안 130°C 오븐에서 활성화시켰다. 활성화된 실리카겔은 실험에 적용하기에 앞서 건조기에 저장하였다.

역류산화반응을 위한 반응기의 재질은 22 mm의 내경과 25 cm의 길이를 가진 원통형 석영 관(quartz tube)으로 제작하여 스테인레스 강으로 만든 o-ring 뚜껑을 석영 관 위와 아래에 부착하였다. 위쪽은 구리선을 이용하여 산소 실린더에 아래쪽은 흡수병(impinger trap)에 연결하였다. 역류산화반응 동안 배출되는 가스 상 PCBs를 포집하기 위해서 이소옥탄을 용매로 사용하였다.

실험방법 및 분석

광유에 있는 PCBs에 대한 활성탄의 흡착능력을 평가하기 위해서 회분식(batch)으로 흡착실험을 실시하였다. 알고 있는 양(0.5 g, 1.0 g, 5.0 g, 10.0 g)의 입상 활성탄을 각각 플라스크에 넣은 후 50 ppm의 PCBs로 오염된 광유 50 g을 플라스크에 도입하였다. 플라스크 안의 내용물들을 실온에서 교반기를 이용하여 흔들어서

은 후 정확히 2시간 경과 후 50 μl의 광유를 주사기를 이용해서 반응 용기로부터 회수하였다. 광유에 있는 검은 입자들은 0.45-μm nitrocellulose 여과지를 이용하여 걸러 냈으며, 이어서 광유를 9.95 ml의 헥산에 넣어 흔들어서 섞은 후 원심분리에 의해서 오일 층을 제거하였다. 헥산 층은 회진증발기와 N₂를 이용해서 1 ml까지 농축시켜 PCBs 분석을 위해 냉장고에 보관하였다.

역류산화반응 실험을 위해 PCBs로 흡착되어 있는 입상 활성탄을 석영관에 충전한 후 유량계(flow meter)를 이용하여 실린더에서 나오는 산소의 유출속도를 1분당 100~500 ml 범위로 조절하였다. 그런 후 불꽃이 자발적으로 생성될 때까지 활성탄을 프로판 토치(propane torch)로 점화하였다. 불꽃이 활성탄을 태우면서 위로 이동하는 동안 불꽃의 온도는 k type thermocouple probe를 이용하여 온도 조절기(temperature controller)로 측정하였다. 불꽃이 활성탄 층 맨 꼭대기에 도달하였을 때 on/off switch를 사용하여 불꽃의 이동을 정지시킨 후 활성탄을 수거하여 활성탄의 질량손실을 측정하였다.

활성탄에 잔류하고 있는 PCBs 분석을 위해 활성탄에 surrogate(tetrachloro meta xylene)을 첨가한 후 n-hexane/acetone(1:1 V/V%) 혼합용매를 사용하여 추출(soxhlet extraction)하여 실리카겔 컬럼에 도입한 후 회진증발기와 N₂를 사용하여 1 ml 까지 농축하였다. 이 농축액에 있는 PCBs와 포집병에 있는 PCBs의 정량적 수치의 결정은 전자포획 검출기(ECD)가 장착되어 있는 GC(Trace GC 2000, Italy)를 이용해 수행하였다. PCB 유사체의 분리는 30 m length x 0.25 mm I. D. 용융 실리카 컬럼(DB 5, Supelco Inc., Bellefonte, PA)을 사용하였다. GC는 2단계 온도 상승을 통해서 온도 프로그래밍(temperature program) 하였다. 첫 번째 온도 상승 단계는 10 °C/min로 80 °C 부터 180 °C로, 두 번째 단계는 3 °C/min의 상승 속도로 260 °C까지 온도를 증가하였다. 운반가스는 아르곤에 10% 메탄이 섞여 있는 혼합물을 사용하였다. PCB 이성질체의 크로마토그래피 피크들은 내부표준 물질인 PCBz(pentachloro benzene)의 상대 머무름 시간에 의해서 확인하였다. 분리된 각각의 PCB 이성질체의 정량은 검정곡선과 상대적인 피크면적을 비교해서 결정하였다. 이외에도 활성탄의 비표면적은 BET 표면적 분석장치(ASAP 2010, Micromeritics, USA), 활성탄의 표면구조는 주사전자 현미경(Jeol JSM-6300, Japan)을 각각 이용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

활성탄의 흡착능력

활성탄/광유 계에서 PCBs에 대한 활성탄의 흡착능력(adsorption capacity)은 용액의 흡착에 있어서 자주 실체 측정 값의 경험 식으로 이용되는 Freundlich 관계식을 이용하여 비교하였다.

$$\log_{10}(x/m) = \log_{10}k + (1/n)\log_{10}C$$

여기서, x/m 은 활성탄의 단위질량 당 흡착된 PCBs의 농도, C 는 광유에 남아있는 PCBs의 농도, k (Freundlich constant)은 흡착평형 후 광유에 남아있는 PCBs의 농도(μg/g)와 활성탄에 흡착된 PCBs의 농도(μg/g)의 분배계수, 그리고 n 은 흡착 등온선에서 직선성의 척도를 나타낸다.

실험에서 행해진 결과를 흡착등온선(adsorption isotherm)으로 Fig. 1에, 이와 관련된 데이터는 Table 1에 나타내었다. 또한 Freundlich 상수 k 와 n 에 대한 상호 연관 계수는 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타낸 바와 같이 평형분배계수 k 의 값이 상당히 크다고 하는 것은 활성탄이 광유 내 PCBs를 흡착하기 위한 매우 유용한 흡착제라는 것을 의미한다 하겠다.

역류산화반응의 최적조건 설정

역류산화반응에 의한 활성탄에 흡착되어 있는 PCBs를 처리하기 앞서 반응의 최적조건을 찾기 위하여 반응 온도(혹은 불꽃온도)와 활성탄의 질량손실에 관한 실험

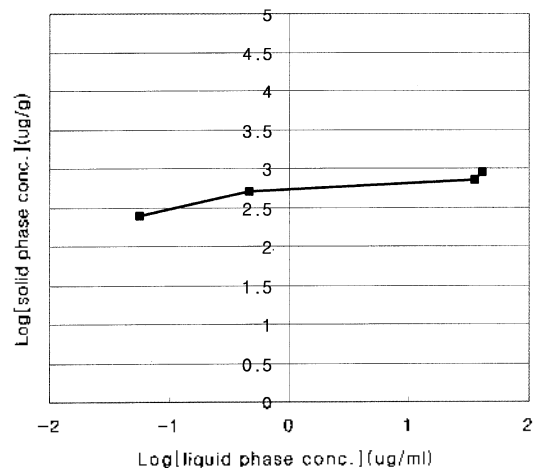


Fig. 1. Adsorption isotherms of PCBs on Darco GAC (20-40 mesh)/oil system.

Table 1. Development of isotherm data for Aroclor 1260

Carbon weight (g)	Residual PCBs in oil (μg)	PCBs adsorbed on carbon (μg)	PCBs adsorbed per carbon weight ($\mu\text{g/g}$)
m	C	x	x/m
0	2500	-	-
0.5	2050	450	900
1.0	1775	725	725
5.0	23.3	2476.7	495.34
10.0	2.80	2497.2	249.72

Table 2. Freundlich Adsorption Isotherm Coefficients for Aroclor 1260.

Carbon type	Aroclor 1260	
	k	n
granular activated carbon (Darco, 20-40 mesh)	437.34	5.14

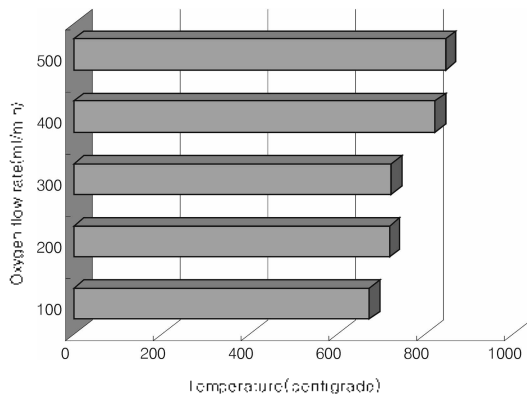


Fig. 2. The effect of oxygen flow rate on temperature of counterflow oxidation.

을 행하였다. 역류산화반응에서 반응온도는 활성탄에 흡착되어 있는 열에 매우 안정한 피흡착질을 파괴하는 데에 지대한 영향을 끼치기 때문에 되도록 높은 온도가 요구되는 반면에, 활성탄의 질량손실은 활성탄의 평균 수명을 결정 짓는 중요한 인자로서 반응 중에 활성탄 손실의 양은 되도록 적게 하여 흡착이나 역류산화반응 공정에 반복하여 재 사용하는 것이 바람직하다.

실험 결과 측정된 반응온도(Fig. 2)는 산소의 흐름속도의 변화에 따라 650~850 °C 범위를 나타내었으며, 활성탄의 질량손실의 정도(Fig. 3)는 반응기에 주입되는 산소의 흐름속도를 증가시키면 증가하는 경향을 보였

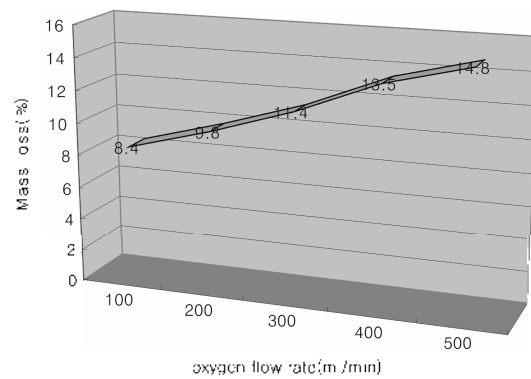


Fig. 3. The effect of oxygen flow rate on mass loss of GAC during counterflow oxidation.

다. 그리하여 산소의 흐름속도가 역산화반응의 최적조건을 결정짓는 중요한 요소임이 증명되었고, 반응의 최적조건은 활성탄의 질량손실을 최대한 억제시킬 수 있음과 동시에 피흡착질을 최대한 파괴시킬 수 있는 산소의 흐름속도(300 ml/min)로 선정하였다.

역류산화반응

위에서 행한 흡착실험을 통해서 활성탄이 오일 내 PCBs를 흡착하는데 매우 효과적인 흡착제라는 것이 판명되었다. 그러나 PCBs가 흡착되어 있는 활성탄을 단순히 폐기 처분한다면 제 2의 환경오염을 유발시킬 수 있기 때문에, 보다 근본적인 처리방법이 강구되어야 한다. 역산화반응이란 높은 온도의 불꽃이 산화성가스의 흐름과 반대방향으로 이동하면서 활성탄에 흡착되어 있는 유기질을 제거함과 동시에 활성탄의 흡착능력(adsorption capacity)을 회복시켜 폐활성탄을 재생하는 방법이다.

역류산화반응 동안 산소의 흐름속도는 300 ml/min로 일정하게 유지하였으며, 역류산화반응 후 PCBs의 분석

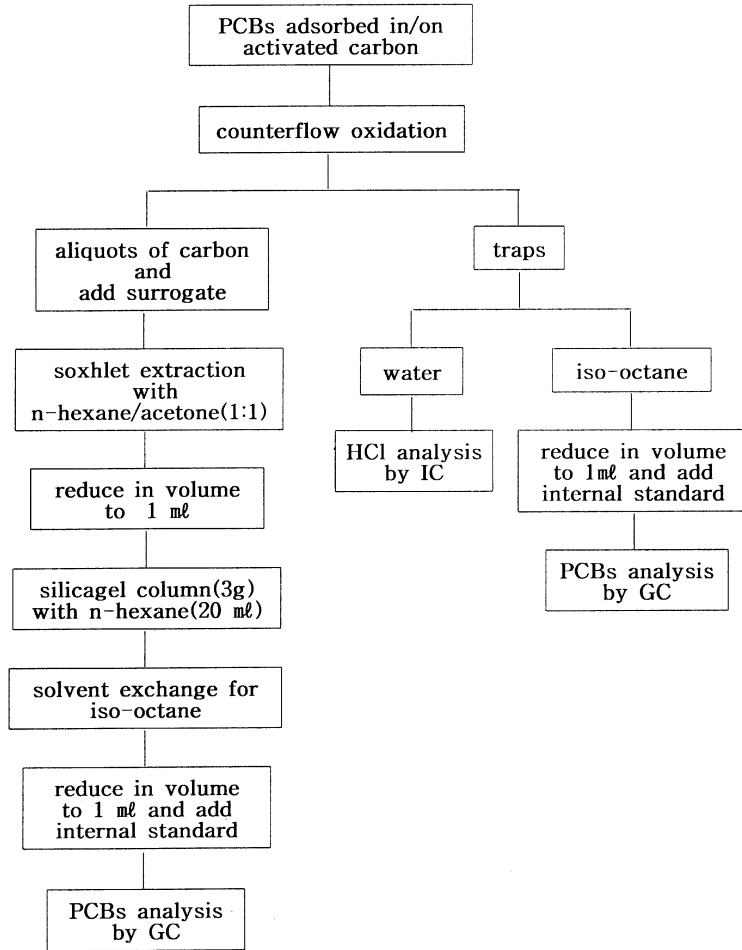


Fig. 4. Flow schematic for PCBs analysis.

효율은 Fig. 4에 나타내었다. PCBs의 파괴 및 제거 효율(DRE)은 역류산화반응 처리 이전과 이후의 PCBs의 상대적 농도를 비교하여 측정하였다.

$$\% DRE = (A - B) / A \times 100\%$$

여기서, A는 활성탄에 흡착되어 있는 PCBs 농도이며, B는 역류산화반응 후 활성탄과 흡수병에 잔류하고 있는 PCBs 농도를 나타낸다.

역류산화반응 전과 후의 PCBs의 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 역류산화반응 전 25 ppm의 PCBs(Aroclor 1260)를 활성탄에 흡착시키기 전의 크로마토그램이다. Fig. 5(b, c)는 역류산화반응 후 Fig. 4의 분석효율을 거쳐 활성탄과 흡수병에 있는 PCBs를 분

석한 결과를 나타낸 것으로, 활성탄이나 흡수병에서 전혀 PCBs를 관찰할 수 없었다. 이를 추론하면 대부분의 PCBs(99.99% 이상)가 역류산화반응에 의하여 거의 완전히 파괴 및 제거되었다는 것을 의미하며, 이러한 결과는 열에 매우 안정한 유기염소화합물을 처리하는데 역류산화반응이 매우 효율적인 방법이라는 사실을 입증한다 하겠다.

활성탄의 표면구조

역류산화반응 후 활성탄의 입자표면이 어떻게 변화되는 가를 보기 위해 신탄(흡착공정에 이용하지 않은 활성탄)과 역류산화반응으로 3번에 걸쳐 재생시킨 재생탄을 주사전자 현미경을 이용하여 200배 비율로 확대하여 비교하였다. Fig. 6에서 보듯이와 같이 신탄의

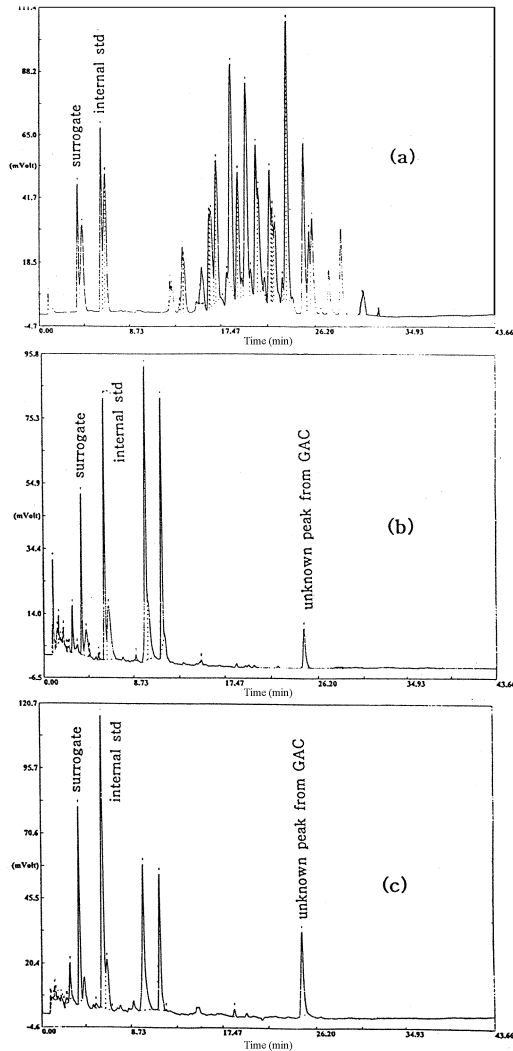


Fig. 5. Chromatograms of PCBs (a) adsorbed in/on GAC, (b) before counterflow oxidation, (c) after first counterflow oxidation.

표면은 비교적 부드럽고 매끄러웠으나, 여러 번 반복하여 재생시킨 재생탄의 경우에는 입자 표면이 옆에 의해서 균열이 일어나 스폰지와 같은 모양(spongy like appearance)으로 바뀌었다. 부식적인 입장에서 볼 때 옆에 의해서 입자표면이 균일된다는 것은 입자의 강도가 점차 약해진다는 것이며 이는 흡착공정시 재생탄이 신탄에 비해 쉽게 부서질 수 있는 단점을 보인다고 하겠다. 그러나 신탄과 재생탄의 동공 크기(pore size)를 관찰해 볼 때, 신탄의 경우 마이크로동공(macropore)은 볼

수 없었으나 연속적인 역류산화반응을 거친 재생탄의 경우에는 마이크로동공이 확장되어 있는 것을 발견할 수 있었다. 이를 해석하면, 마이크로동공의 역할이 흡착질 분자를 마이크로동공(micropore)으로 신속하게 운송하는 기능을 담당하기 때문에 재생탄의 경우 흡착공정시 흡착시간을 단축시킬 수 있는 긍정적인 면이 있다 하겠다.

비표면적

활성탄에 의한 흡착은 본질적으로 활성탄 표면에 흡착질의 접촉과 그 곳에서 상호간의 물리적인 분자간 힘 (Van der waals forces, also dipole-dipole interaction and hydrogen bonding)에 의해 결정된다. 그리하여 활성탄의 흡착능력을 결성 짓는 가장 중요한 요인은 활성탄의 단위질량 당 흡착 표면적이 얼마가 되는가에 달려 있다. 따라서 완전히 흡착 능력이 떨어져 더 이상 사용할 수 없는 폐활성탄의 표면적을 회복시키는 것이 폐활성탄 재생의 가장 중요한 관심사라 하겠다. 역류산화반응에 의한 폐활성탄 재생 전(PCBs가 흡착되어 있는 활성탄)과 후(1, 2, 3 CO cycle)의 비표면적의 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보듯, 신탄의 경우 초기 비표면적의 값은 $753.91 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었으나 한번의 역류산화반응을 통해 비표면적이 증가($789.91 \text{ m}^2/\text{g}$)한 이 후 거의 동등한 값을 유지하였다. 이와 같은 현상은 역류산화반응을 거친 재생탄의 경우 흡착되어 있던 PCBs가 한번의 역류산화반응을 통해서 거의 완전히 제거됨을 의미하고, 이 후 비표면적의 값의 변동이 없다는 것은 활성탄에 잔류하고 있는 PCBs가 더 이상 존재하지 않다는 것을 의미한다. 이와 같은 비표면적 측정의 결과는 역류산화반응을 통해서 PCBs의 파괴 및 제거효율이 거의 99.99% 이상이라는 측정치를 뒷받침한다.

결론

활성탄/광유 계에서, PCBs의 평형분배계수 K 값을 통하여 활성탄이 PCBs를 제거하는데 매우 효율적인 흡착제라는 것을 확인할 수 있었다. 역류산화반응이란 산소의 흐름과 반대로 이동하는 높은 온도의 불꽃을 이용하여 활성탄에 흡착되어 있는 유기질을 파괴 및 제거하여 폐활성탄을 재생시키는 방법으로서, 역류산화반응 동안 활성탄의 질량손실과 불꽃 온도가 산소의 흐름속도의 변화에 매우 의존적임을 알 수 있었다. 활성탄에

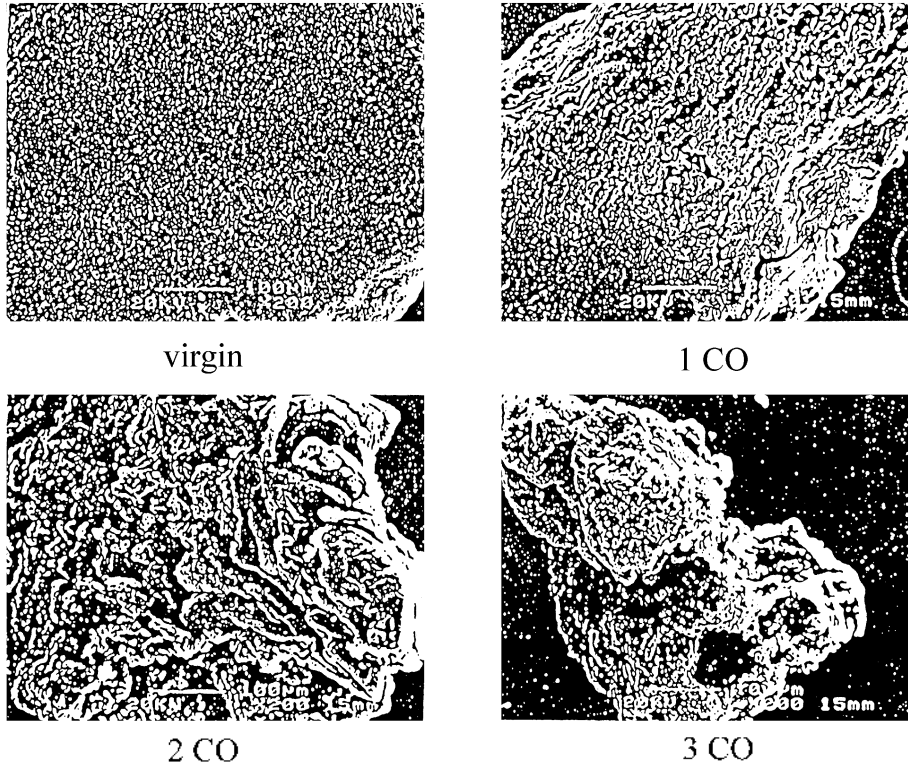


Fig. 6. Scanning electron micrographs (SEMs) of virgin and 1, 2, 3 counterflow oxidation cycle (200·magnification).

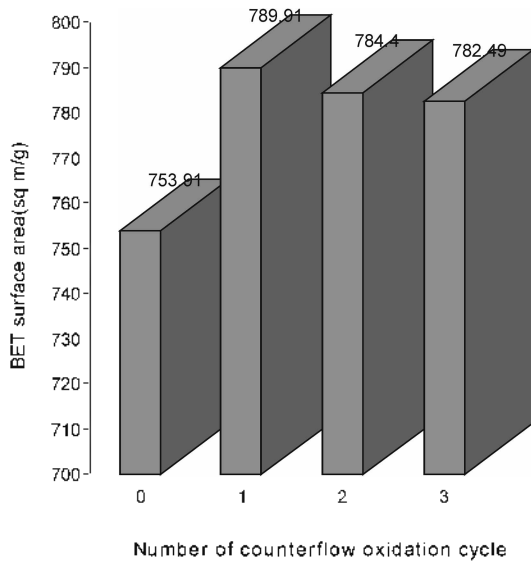


Fig. 7. BET surface area by number of counterflow oxidation cycle.

흡착되어 있는 열에 매우 안정한 PCBs가 역류산화반응에 의해서 거의 완전히 파괴 및 제거(99.99%>) 되었으며, 신탄과 재생탄의 비표면적 측정 결과를 통해서 재생탄이 흡착공정이나 역류산화반응에 재 사용할 수 있음을 추정할 수 있었다.

이 논문은 대한화학회와 과학재단(과제번호: KCS-KOSEF-2001-09)이 후원하는 지방대학 우수교수 연구 지원사업에 의하여 수행된 결과로, 이에 대해 깊은 감사를 드립니다.

인용문헌

1. Erickson, M. D. *Analytical Chemistry of PCBs*; Ann Arber Science: Massachusetts, 1986; pp 5-54.
2. Brinkman, U. A. Th.; De Kok, A. *Halogenated Biphenyls, Terphenyls, Naphthalenes, dibenzodioxins and Related Products. Production, Properties and Usages*; Elsevier/North-Holland Biomedical Press: New York, 1980; pp 1-40.

3. Sullivan, J. R. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1983**, *30*, 58.
 4. Safe, S.; Safe, L.; Mullin, M. J. *J. Agric. Food. Chem.* **1985**, *33*, 24.
 5. Atlas, E.; Giam, C. S. *Science* **1981**, *211*, 163.
 6. Mes, J.; Davis, D. J. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1982**, *28*, 97.
 7. Ross, R. A.; Lemay, R. *Environ. Sci. Technol.* **1987**, *21*, 1115.
 8. Hunt, G. T.; Wolf, P.; Fennelly, P. F. *Environ. Sci. Technol.* **1984**, *18*, 171.
 9. Brunelle, D. J.; Mendratta, A. K.; Singleton, D. A. *Environ. Sci. Technol.* **1985**, *19*, 740.
 10. Ruggeri, B.; Tundo, P.; Tumiatti, W. *Chem. Eng. Sci.* **1990**, *45*, 2687.
 11. Brunce, N. J. *Chemosphere* **1982**, *11*, 701.
 12. Brunce, N. J.; Lamders, J.; Langshaw, J.; Nakai, J. S. *Environ. Sci. Technol.* **1989**, *23*, 213.
 13. Moolenaar, R. *U. S. EPA: Report No. LSI-TR-507-137B, NTIS No. PB84-135771, 1983: pp 67-96.*
 14. Thayer, A. M. *Chem. Eng. News* 1991, August 29, pp 23-44.
-