

직류 전원과 펄스 전원을 이용하여 오염된 토양에서의 중금속과 페놀 처리

최창식[†] · 홍범의 · 최희영 · 이은실 · 최석순*

고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터, *세명대학교 바이오환경공학과
(2016년 9월 30일 접수, 2016년 10월 6일 심사, 2016년 10월 31일 채택)

Treatment of Heavy Metals and Phenol in Contaminated Soil Using Direct Current and Pulse Voltage

Changsik Choi[†], Bumui Hong, Hee Young Choi, Eunsil Lee, and Suk Soon Choi*

Clean Energy Team, Institute for Advanced Engineering, Gyeonggi-do 17180, Korea

*Department of Biological and Environmental Engineering, Semyung University, Jecheon 27136, Korea

(Received September 30, 2016; Revised October 6, 2016; Accepted October 31, 2016)

초 록

본 연구에서는 오염된 토양 속에 함유된 중금속과 페놀의 처리에 대하여 직류 전원과 펄스 전원을 적용하여 고찰하였다. 직류 전원을 사용하여 오염된 토양을 처리하였을 때 구리, 아연, 비소, 납의 제거 효율은 각각 70, 87, 12, 11%를 나타내었고, 페놀은 85% 이상이 제거되었다. 그리고 펄스 전원을 사용하였을 때 구리, 아연, 비소, 납의 제거효율이 각각 87, 91, 37, 38%이었으며, 페놀은 88% 제거되었다. 이러한 결과들은 펄스 전원을 오염된 토양에 적용하였을 때, 전기삼투 현상은 낮아졌지만 중금속들의 전류이동 속도가 증가함을 알 수 있었다. 또한 토양의 점토 성분에 의한 흡착 능력의 향상으로 인하여 비소와 납의 제거효율이 증가되었다. 따라서 이러한 직류 전원과 펄스 전원을 이용하는 동전기 실험 결과들은 여러 가지 중금속들과 페놀을 처리하는 복원 기술로 유용하게 활용될 수 있을 것이다.

Abstract

In this work, the treatment of heavy metals and phenol in the contaminated soil was investigated by applying direct current (DC) and pulse voltage. When the DC was used, the removal efficiencies for Cu, Zn, As, and Pb were 73, 88, 10, and 10%, respectively, and more than 95% for phenol was removed. Furthermore, when a pulse voltage was employed the removal efficiencies for Cu, Zn, As, and Pb were 88, 92, 40, and 40%, respectively, and 87% of phenol was removed. The results indicate that the application of a pulse voltage for the treatment of contaminated soil reduced electro-osmosis, but increased the rate of electric current movement of heavy metals. In addition, the removal efficiencies for As and Pb have been improved due to the enhanced adsorption capacity of clay components in the soil. Therefore, these experimental results could be effectively applied in remediation technology for the treatment of various heavy metals and phenol.

Keywords: electrokinetics (EK), pulse voltage, direct current, heavy metals, phenol

1. 서 론

최근 폐 광산, 군부대, 사격장 등의 다양한 지역으로부터 중금속에 의하여 토양과 지하수에서 환경오염이 심화되고 있다. 또한, 정유, 의약품, 페인트 제조공정에서 배출되는 페놀 화합물과 BTX (Benzene, Toluene, Xylene) 등의 난분해성 유기 화합물질들은 적절하게 처리되지 못하거나 누출로 인하여 토양과 지하수를 광범위하게 오염시키고 있다[1].

난분해성 유기 화합물질 처리하는 방법에는 열적처리(thermal treat-

ment), 증기 및 공기 스트리핑(steam and air stripping), 화학적 산화(chemical oxidation) 등의 여러 가지 방법들이 개발되어 있지만, 중금속으로 오염된 토양 처리에는 적합하지 않다고 알려졌다[2]. 이러한 중금속에 오염된 토양을 효율적으로 처리하기 위해서는 토양 특성과 중금속 결합형태, 그리고 페놀화합물과 같은 유기오염물에 의한 복합 오염 유무 등을 고려해야만 한다. 따라서, 최근 들어 투수성이 낮은 점토성의 오염토양을 정화하는데 있어서 기존의 정화기술보다 효율적이면서 비용면에서도 경제적이고 현장원위치(*in-situ*) 처리가 가능한 방법으로 동전기 처리 기술이 관심의 대상이 되고 있다.

토양을 정화하는 동전기(electrokinetics, EK) 처리 기술은 오염된 토양에 전극을 통하여 전류를 보내어 전기장을 형성시킴으로써 토양 입자 사이 세공 유체(pore fluid)에 전기삼투(electro-osmosis), 전기영동(electrophoresis), 이온이동(ionic migration) 현상을 유도하여 유류와 중금속이 이동하게 된다[3]. 이러한 동전기 처리 기술은 모세관을 따

[†] Corresponding Author: Clean Energy Team, Institute for Advanced Engineering, Gyeonggi-do 17180, Korea
Tel: +82-10-7224-8840 e-mail: cschoi@iae.re.kr

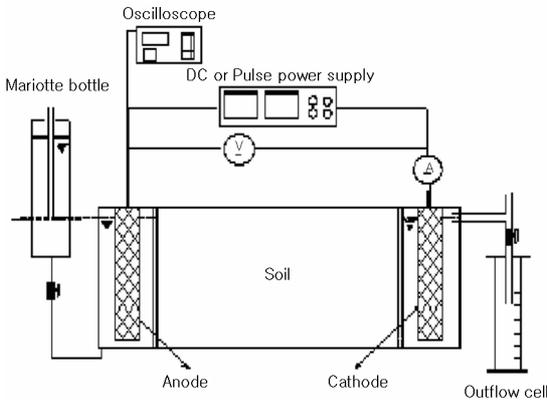


Figure 1. Schematic diagram of the electrokinetic experiment apparatus.

라서 물과 이온 입자들을 이동시킴으로써 점토성 토양에서 적용성이 우수하며, 중금속류들을 처리하는데 효과적이다[4]. 또한, 전기역학적 정화기술에 의한 토양 오염물 제거에 관한 연구들은 1990년대 중반에 네덜란드, 미국 등의 연구자들에 의해 수행되어 왔으며[2], 이에 관련된 현장 적용이 이루어졌다.

그리고, 동전기 처리 기술을 이용하여 알루미늄규산염광물에 오염된 폐놀을 처리하였으며, 이때 전기삼투 현상에 의하여 85~95%의 폐놀 제거가 이루어진다고 발표되었다[3]. 또한, 동전기 기술 중에서 직류 전원을 사용하여 점토성 토양에 적용하였을 경우, 중금속 탈착이 쉽지 않으며 중금속 처리효율과 이동성이 적다고 알려졌다[2]. 특히, 토양에서 비소의 존재에 따른 산화환원 상태, 용액 pH, 토양 특성 등에 의하여 비소 제거효율에 영향을 받는다고 알려졌다[5].

최근 들어 직류 전원의 단점을 극복하기 위하여, 펄스 전원을 이용하는 동전기 기술을 적용하였으며, 이 펄스 전원은 직류전원과 비교하여 토양에서 전기전도도 변화에 비교적 영향을 받지 않고 안정적으로 일정한 전류를 공급한다고 알려졌다[6-10].

본 연구에서는 중금속으로 오염된 토양과 인위적으로 폐놀을 오염시킨 점토성 토양에 직류 전원과 펄스 전원을 이용한 동전기 기술을 적용하여 중금속과 폐놀의 처리효율 특성에 대하여 비교 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치 및 실험방법

본 실험에 사용된 실험 장치를 Figure 1에 나타내었다. 이 실험 장치는 가로 30 cm, 세로 9 cm, 높이 14 cm, 내부용량 3,780 cm³으로 제작되었다. 그리고, 0~15 cm의 표토 층에서 채취된 토양 시료는 균질화된 하나의 혼합시료로 제조하여 본 실험에 사용하였다. 이때 사용된 균질화 공정은 토양오염 공정시험기준(환경부고시 제2013-113호)에 의하여 수행되었다.

반응기 셀은 양극, 음극 및 오염된 토양에 의하여 3가지 형태로 구분되며, 각각의 셀은 용액의 투과성이 용이한 막을 사용하여 토양의 양쪽 면에 부착되었다. 여기서, 양극에서 음극으로 이동하며 세척의 기능을 수행하는 전해질 용액의 투입은 Mariotte bottle을 이용하여 일정 수두를 유지함으로써 수두경사의 변화를 방지하였다. 그리고, 본 실험 장치의 전원 공급은 직류전원과 펄스 전원을 각각 사용하였으며 이때 전류와 전압을 자동으로 측정하고, 이를 컴퓨터 데이터로 전송하는 전원 제어시스템을 사용하였다.

Table 1. Properties of Soil Sample

| Properties | Value |
|-------------------|---------------|
| water content (%) | 18.73 ~ 23.26 |
| density (kg/L) | 1.38 ~ 1.45 |
| CEC (cmol/kg) | 0.692 |

| Particle size (μm) | volume (%) |
|---------------------------|------------|
| Clay (0.010 - 2.000) | 2.29 |
| Silt (2.000 - 50.000) | 75.04 |
| Sand (50.000 - 2,000.000) | 22.67 |

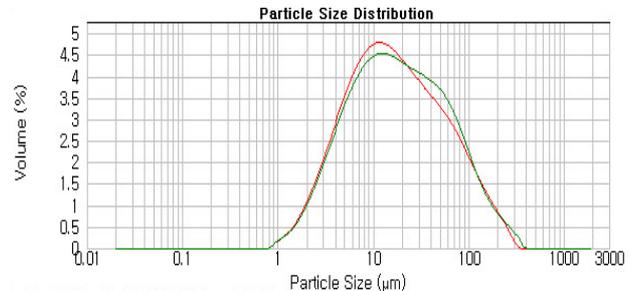


Figure 2. Particle size distribution of soil sample.

그리고, 중금속으로 오염된 토양에 폐놀과의 반응을 위하여 Shaking incubator (SI-300R, Jeio Tech., Korea)를 이용하여 20 h 동안 흡착 반응이 수행되었다.

2.2. 분석방법

오염된 토양 시료의 입도분포와 광물조성은 각각 입도분석기 (Mastersizer 2000, Malvern Instrument, U.K)와 XRD (Ultima III 2004, Rigaku Co. Japan)를 이용하여 분석하였다.

또한, 시료의 중금속 분석은 ICP-MS (HP4500, Youngin Co., Korea)를 사용하였으며, 이를 이용하여 구리, 아연, 비소, 납의 제거효율을 구할 수 있었다. 그리고, 폐놀 흡착 반응이 이루어진 시료를 채취하였으며, 여기서 채취된 시료는 HPLC (High Performance Liquid Chromatography, YL 9100, Germany)와 GC (Gas Chromatography, HP 5890, Korea)를 이용하여 폐놀 분석이 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양시료의 특성

본 실험의 시료는 충남 청양군 삼광광산에서 오염된 토양을 채취한 것을 사용하였으며, 이 시료의 CEC (Cation Exchange Capacity)와 건조 토양 밀도 등의 특성을 Table 1에 나타내었다. 오염 토양의 시료는 일반적인 토양과 유사한 성분으로 구성되었으며, CEC 수치는 낮은 수준으로 중금속류 등의 오염물질을 제거할 경우 토양과의 결합력이 낮은 것으로 판단되었다. Figure 2에서는 시료의 입도 분포를 고찰한 결과 입도크기 2 μm 미만의 점토(Clay) 성분이 2.29%, 220~50 μm 입도 크기의 점적토(Silt) 성분이 75.04%로 가장 많은 구성을 차지하였으며, 50~2000 μm 입도 크기의 모래(Sand) 성분이 22.67%로 구성됨을 알 수 있었다. CEC가 낮은 것은 CEC에 주로 영향을 미치는 점토(Clay) 성분의 구성비율이 낮은 것을 통해서도 판단되었다. 그리고, Figure 3에 나타난 것과 같이 시료의 광물질별 성분을 분석한 결과 비

Table 2. The summary of Pulse and DC Electro-kinetic Experimental Conditions

| Power type | Exp. No. | Operation time (day) | Total energy consumption (WH) | Initial phenol conc. (mg/kg) |
|----------------|----------|----------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Pulse | P-EXP 1 | 30 | 3,600 | 120 |
| | P-EXP 2 | 30 | 4,000 | 208 |
| Direct Current | D-EXP 1 | 15 | 3,200 | 110 |
| | D-EXP 2 | 15 | 3,000 | 200 |

Table 3. Removal of Heavy Metals and Phenol in Soil by Electro-kinetic Treatment

| Power type | | Heavy metal (mg/kg) | | | | | | | | | | Phenol (mg/kg) | | | | |
|----------------|------|---------------------|------|-----|-------|------|-----|-------|-------|-----|-------|----------------|-----|-----|------|-----|
| | | Cu | | | Zn | | | As | | | Pb | | | in. | fin. | (%) |
| | | in. | fin. | (%) | in. | fin. | (%) | in. | fin. | (%) | in. | fin. | (%) | | | |
| Pulse | Exp1 | 223 | 27 | 88 | 971 | 77 | 92 | 1,646 | 1,324 | 20 | 1,140 | 713 | 38 | 120 | 15 | 88 |
| | Exp2 | 258 | 33 | 87 | 1,116 | 105 | 91 | 1,649 | 1,045 | 37 | 1,201 | 746 | 38 | 208 | 26 | 88 |
| Direct Current | Exp1 | 596 | 159 | 73 | 1,439 | 167 | 88 | 1,479 | 1,373 | 7 | 1,323 | 1,116 | 16 | 110 | 6 | 95 |
| | Exp2 | 483 | 143 | 70 | 1,190 | 150 | 87 | 1,185 | 1,046 | 12 | 1,334 | 1,192 | 11 | 200 | 30 | 85 |

| Mineral | Weight(%) |
|--|-----------|
| Non-clays | |
| Quartz (SiO ₂) | 62.4 |
| Ankerite (Ca(Fe, Mg, Mn)(CO ₃) ₂) | 10.5 |
| Arsenopyrite (FeAsS) | 1.8 |
| Total non-clays | 74.7 |
| Clays | |
| Cronstedtite (Fe ₃ FeSiO ₄ (OH) ₅), Kaolin group | 3.5 |
| 2M ₁ illite (KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂) | 21.8 |
| Total clays | 25.3 |
| Total | 100.0 |

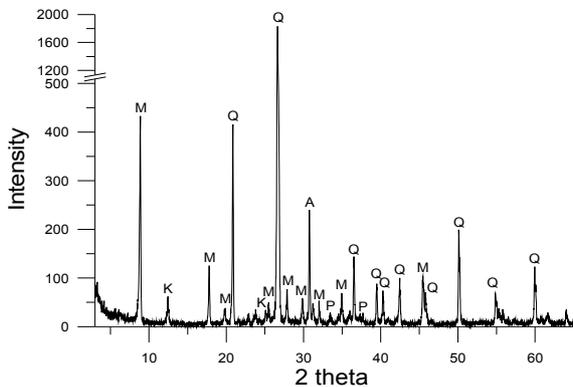


Figure 3. XRD pattern of soil sample (Q; quartz, M; mica (illite), A; Ankerite, K; kaolin, P; Arsenopyrite).

점토질(Non-clays)의 특성을 나타내는 Quartz가 62.4%, 점토질(Clays)의 특성을 나타내는 Kaolin group과 Illite가 각각 3.5, 21.8%로 구성됨을 확인하였다.

3.2. 오염 토양에서의 중금속 제거 특성

Figure 4에 나타낸 것과 같이, 직류 전원을 오염된 토양에 적용하였을 때 처리 시간 150 h 이후 소요 전력이 급격히 감소함을 알 수 있었

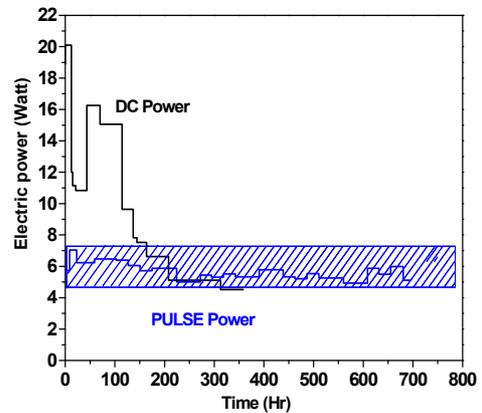


Figure 4. Variation of electric power with operation time.

다. 이러한 현상은 토양 내의 전기적 저항(Resistance, Ω)의 증가와 중금속의 이동성이 관련이 있는 것으로 판단되었다.

반면 펄스전원을 적용한 경우, 일정한 범위의 소요 전력이 지속적으로 유지되는 것을 관찰할 수 있었으며, Table 3 및 Figure 9에는 펄스 전원과 직류 전원을 이용한 중금속의 제거효율에 대한 비교 실험 결과를 정리하였다. 그 결과, 펄스 전원으로 운전하였을 경우 오염 토양에서 구리, 아연, 비소, 납의 제거효율은 각각 87, 91, 37, 38%를 나타내었다. 직류 전원으로 운전하였을 경우에는 구리, 아연, 비소, 납의 제거효율은 각각 70, 87, 12, 11%를 나타내었다.

토양 내의 pH 변화는 크게 Anode영역과 Cathode영역으로 분리할 수 있으며 이 분리 경향은 펄스 전원 방식보다 직류 전원 방식에서 더욱 뚜렷하게 나타나는데 이는 Figure 5와 Figure 6을 통해서 확인할 수 있다. 초기에는 Anode영역과 Cathode영역에서 다소 pH가 증가하는 경향이 있었으나 약 50 h이 경과한 후부터는 Anode영역과 Cathode영역의 pH가 분리되는 경향이 나타난다. 이러한 pH 분리 경향은 펄스 전원방식보다 직류전원방식에서 크게 나타난다. 이는 수소이온의 이동과 전기분해과정에서 발생하는 산화 환원반응에 의한 용액의 pH 변화와 연관시켜 생각할 수 있다.

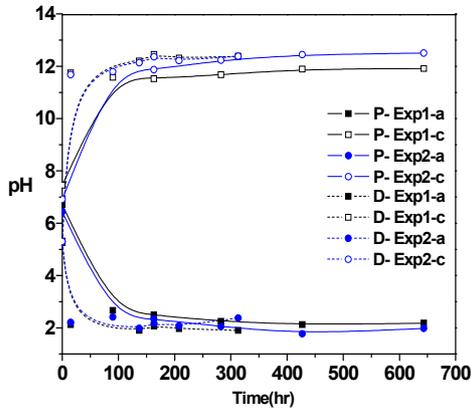


Figure 5. pH variation in solution near electrodes with operation time (a : anode, c : cathode).

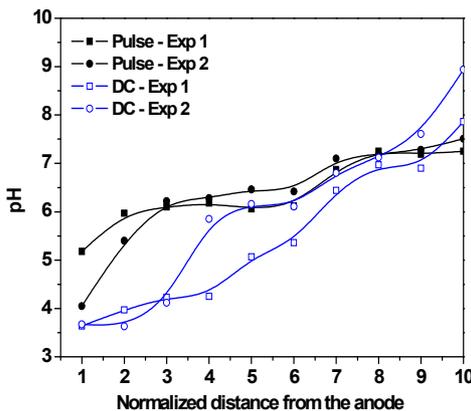


Figure 6. pH variation in soil after electrokinetic experiment.

3.3. 오염 토양에서 페놀의 제거 특성

삼광광산 광미 토양에는 유기성 물질로 인한 오염 성분이 없어서 인위적으로 페놀을 이용한 유기성 물질로 오염된 토양의 조건을 조성하여 페놀 제거실험을 수행하였으며 실험 조건을 Table 2에 나타내었다. 친수성 오염물질인 페놀은 점토성 물질(Clays)에 대하여 높은 흡착력을 나타내지만 비 점토성 물질(Non-clays)로 대부분 구성되어 있는 삼광광산 광미토양에 대해서는 인위적인 페놀 오염이 쉽지 않을 것으로 예상되어 페놀 제거 실험을 수행하기 위한 최적의 흡착 조건을 찾고자 하였다. Figure 7에 나타난 것과 같이, 용액 중에서 함유된 페놀의 양이 높아질수록 토양에 흡착이 이루어지는 페놀의 흡착량이 증가됨을 알 수 있었다.

Figure 8에서는 직류 전원과 펄스 전원을 이용하여 소비된 전력량과 페놀의 제거효율 관계를 나타내었다. 펄스 전원을 이용하여 약 12일간 운전한 결과, 88% 이상의 페놀 제거효율을 나타냈다. 또한 직류 전원을 이용하여 페놀의 제거효율에 대하여 고찰한 결과, 페놀의 제거효율에 차이가 나타나는 것은 DC - Exp 1과 DC - Exp 2의 토양 셀 내의 저항차이로 인한 것으로 DC - Exp 2의 실험이 DC - Exp 1 실험보다 전류가 2배 정도 높은 상태에서 비교 운전되었다. 유기성 오염물질의 제거는 토양 내에 용해된 상태에서 유체의 흐름을 이용하여 제거되는 메커니즘으로 이루어지는데, 페놀은 pH가 증가하면 phenolate anion으로 존재하고 pH가 감소하면 중성을 띠는 페놀 화학종으로 존재한다. 따라서 토양 양극 주변의 pH가 낮아져서 페놀은 중성을 띠

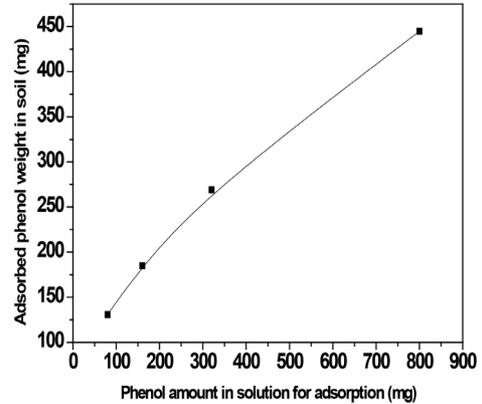


Figure 7. Adsorbed amount of phenol on soil with variation of phenol amount in solution.

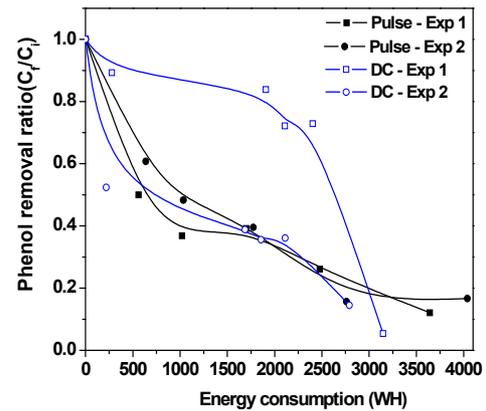


Figure 8. Removal ratio of phenol as a function of energy consumption (WH).

게 되고 전기삼투현상에 의해서 세척수와 함께 음극으로 이동되므로 효과적으로 오염물을 제거할 수 있게 되는 것으로 판단된다.

Table 4와 Figure 10에서는 직류 전원 방식과 펄스 전원 방식을 사용하여 운전하였을 때 소요 전력량 증가에 따른 세척의 기능을 수행하는 전해질 용액에 의한 폐액의 발생량을 비교하였다. 그 결과, 직류 전원으로 운전하였을 때 5,600 mL의 폐액이 발생되었으며, 이 폐액 발생량은 펄스 전원을 사용한 것과 비교하여 약 30% 높은 것을 알 수 있었다. 따라서 펄스 전원으로 운전한 경우에는 세척의 기능을 수행하는 전해질 용액의 이동이 적은 상태에서도 중금속의 제거효율이 더 높은 점을 확인하였으며, 또한 폐액 발생량 감소로 인하여 처리비용 측면에서도 경제적 운전이 가능할 것으로 판단되었다.

4. 결 론

중금속과 페놀로 오염된 점토성 토양 내에 펄스 동전기기술을 이용하여 중금속을 처리하는 방법으로 일반적인 동전기 기술과 어떠한 차이가 발생하는지를 알아본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 토양 내의 pH 변화를 보면 DC 동전기를 사용하였을 때 pH의 변화가 뚜렷하게 나타났으며, 이는 전기삼투 현상 때문에 변화가 빠르게 나타난 것으로 판단된다.
- (2) 페놀의 제거 특성을 보면 DC 동전기 적용 시 95% 이상 제거되었으며, 이때 총 폐수 발생량은 5,600 mL로 나타났다. 이는 페놀이 물

Table 4. The Concentration of Contaminated Components by Electro-kinetic Treatment

| Type of EK | | Removed amount (mg) | | | | | Energy consumption (mg/wh) | | | | | Effluent solution (mL) |
|----------------|------|---------------------|-------|-------|-------|--------|----------------------------|------|------|------|--------|------------------------|
| | | Heavy metals | | | | Phenol | Heavy metals | | | | Phenol | |
| | | Cu | Zn | As | Pb | | Cu | Zn | As | Pb | | |
| Pulse | Exp1 | 1,372 | 6,258 | 2,254 | 2,989 | 735 | 0.38 | 1.74 | 0.63 | 0.83 | 0.20 | 3,320 |
| | Exp2 | 1,575 | 7,077 | 4,228 | 3,185 | 1,274 | 0.39 | 1.77 | 1.06 | 0.80 | 0.32 | 3,430 |
| Direct current | Exp1 | 3,059 | 8,904 | 742 | 1,449 | 728 | 0.96 | 2.78 | 0.23 | 0.45 | 0.23 | 5,610 |
| | Exp2 | 2,380 | 7,280 | 973 | 994 | 1,190 | 0.79 | 2.43 | 0.32 | 0.33 | 0.40 | 4,880 |

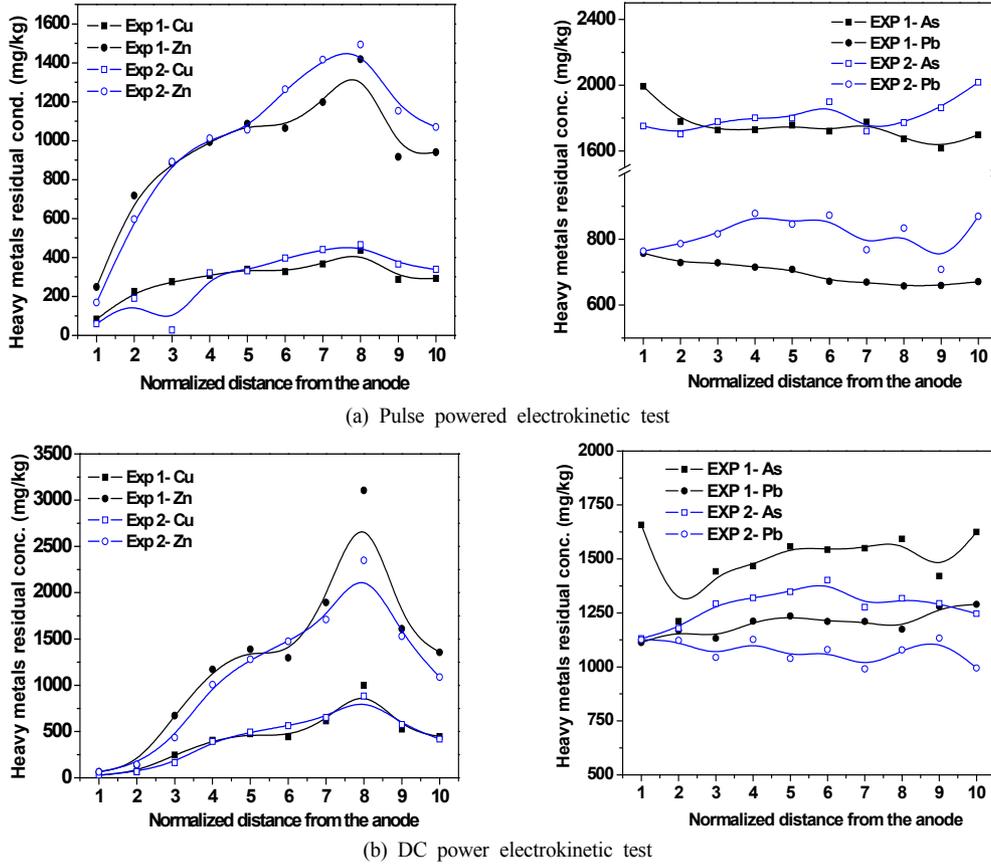


Figure 9. Residual concentration of heavy metals in soil.

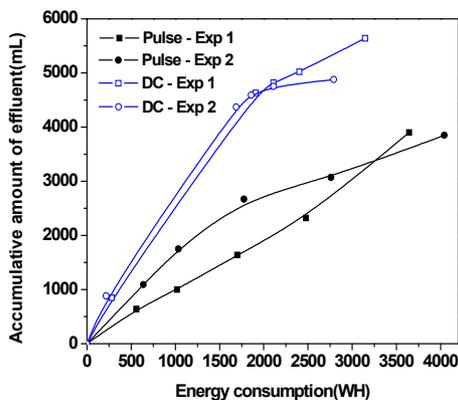


Figure 10. Accumulative amount of effluent from soil versus energy consumption.

에 대한 용해도가 높고 토양의 입자로부터 비교적 탈착이 쉬운 특성 때문에 기인한 것으로 판단된다.

(3) 펄스 동전기 적용 시 Cu 및 Zn 제거효율은 DC 동전기를 적용하였을 때와 비교 시 약간 높게 얻어졌으나, 페놀의 제거율은 상대적으로 감소하는 경향을 보였다. 그러나 As와 Pb의 제거율은 Cu 및 Zn에 비해 매우 낮게 나타났다. 이는 이온 이동 보다는 전기삼투에 의해 Cu와 Zn의 이동속도가 As와 Pb보다 빠르게 이동하는 것으로 판단된다.

(4) 펄스 동전기에 비해 DC 동전기 적용 시 As와 Pb의 이동속도가 감소하였으며 폐액 발생량은 펄스 동전기 적용 시 DC 동전기에 비해 약 30% 감소하였다. 이러한 결과는 펄스 동전기는 전기삼투에 대한 현상보다 전기이동에 대한 현상이 더 크게 작용하기 때문에 폐액의 발생량이 DC 동전기 보다 감소하는 것으로 판단된다.

(5) 따라서 중금속과 페놀로 오염된 토양을 효율적이고 경제적으로 처리하기 위하여 기존의 동전기보다 펄스 동전기가 유리할 것으로 판

단된다. 반면 펄스 동전기 사용 시 중금속과 페놀의 제거율이 DC 동전기의 제거율과 큰 차이를 보이지 않아 앞으로 펄스 동전기의 특성을 보완하는 연구가 수행되어야 할 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 국토교통부 건설기술연구사업(13건설연구R02)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. S. Richards and A. Bouazza, Phenol adsorption in organo-modified basaltic clay and bentonite, *Appl. Clay Sci.*, **37**, 133-142 (2007).
2. S. S. Kim and S. J. Han, *Remediation Technology of Contaminated Soil by Electrokinetic Method*, 197, Goomi Book, Seoul (2003).
3. Y. B. Acar, H. Li, and R. J. Gale, Phenol removal from kaolinite by electrokinetics, *J. Geotech. Eng.*, **118**(11), 1837-1852 (1992).
4. R. Haus, R. Zorn, K. Czurda, and H. Ruthe, Electrokinetic transport behavior of phenol in upper permian soils, *EREM 2001, 3rd Symposium and Report on Electrokinetic Remediation*, Karlsruhe, 17-1~17-13 (2001).
5. Y. B. Acar and A. N. Alshawabkeh, Principles of electrokinetic remediation, *Environ. Sci. Technol.*, **27**(13), 2638-2647 (1993).
6. S. K. Puppala, A. N. Alshawabkeh, Y. B. Acar, R. J. Gale, and M. Bricka, Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil, *J. Hazard. Mater.*, **55**, 203-220 (1997).
7. B. Kornilovich, N. Mishchuk, K. Abbruzzese, G. Pshinko, and R. Klishchenko, Enhanced electrokinetic remediation of metals-contaminated clay, *Colloids Surf. A*, **265**, 114-123 (2005).
8. T. R. Sun, L. M. Ottosen, P. E. Jensen, and G. M. Kirkelund, Effect of pulse current on acidification and removal of Cu, Cd, and As during suspended electro-dialytic soil remediation, *Electrochim. Acta*, **107**, 187-193 (2013).
9. T. R. Sun, L. M. Ottosen, and J. Mortensen, Electro-dialytic soil remediation enhanced by low frequency pulse current - Overall chronopotentiometric measurement, *Chemosphere*, **90**(4), 1520-1525 (2013).
10. T. R. Sun, L. M. Ottosen, and P. E. Jensen, Pulse current enhanced electro-dialytic soil remediation - Comparison of different pulse frequencies, *J. Hazard. Mater.*, **237-238**, 299-306 (2012).