

인공토양으로부터 토양증기추출법에 의한 유기화합물의 탈착 현상에 관한 연구

이병환 · 이현주 · 주창업* · 이종협†

청정기술연구센터(ERC)/서울대학교 응용화학부

*한성대 산업시스템공학부

(1998년 7월 30일 접수, 1998년 10월 30일 채택)

Desorption of Organic Compounds from the Simulated Soils by Soil Vapor Extraction

Byunghwan Lee, Hyunjoo Lee, Changupp Choo* and Jongheop Yi†

Clean Technology Center (ERC)/School of Chem. Eng., Seoul National University, Seoul, Korea

*Hansung University

(Received 30 July 1998; accepted 30 October 1998)

요 약

토양오염 정화방법의 하나인 토양증기추출법(soil vapor extraction, SVE)은 오염된 토양에 진공 또는 가압의 공기를 공급하여 연속적인 공기 흐름을 유도함으로써 토양의 기공에 잔류하는 유기화합물의 증발을 촉진하여 오염물질을 제거하는 공정이다. 본 연구에서는 토양증기추출법의 효율에 영향을 주는 인자들 가운데에서 토양의 수분함량과 오염물질 및 인공토양의 종류가 오염물질의 제거 특성에 미치는 영향에 대한 실험과 계산을 수행하였다. 인공토양으로 glass bead, sand, molecular sieve가 사용되었으며, 오염물질로는 톨루엔, 메틸에틸케톤, 트리클로로에틸렌이 사용되었다. 각 실험에 대하여 Freundlich 등온식($S=KC^N$)과 기공확산모델 등을 고려하여 계산을 수행하였다. 연구 결과에 의하면 토양과 유기화합물의 탈착 관계식이 유기화합물의 잔존농도에 따라 달라졌다. 본 연구에서 적용한 인공토양과 유기화합물의 흡착관계식에서 초기에는 $N=1$ 이었으나, 오염물질의 농도가 낮아진 후에는 $N<1$ 로 변화하였다. 그리고, 수분을 포함하고 있는 경우, K 값을 변수로 하였을 때 탈착이 진행됨에 따라 탈착식의 K 값이 증가하는 방향으로 탈착곡선이 전이되었다. 그리고, 오염물질인 유기화합물의 헨리상수가 작고 물에 대한 용해도가 클수록, 인공토양의 기공부피와 표면적이 클수록 Freundlich 평형계수 K 가 커짐을 알 수 있었다. 이러한 연구결과는 정화대상지역에 토양증기추출법을 이용한 적절한 정화방법을 설계하는데 기초자료로 이용될 수 있을 것이다.

Abstract— Soil vapor extraction (SVE) is known to be an effective process to remove the contaminants from the soils, which enhances the vaporization of organic compounds by using forced vapor flows or applying vacuum through soils. Experiments and calculations are carried out to investigate the effects of the organic contaminants, types of soils, and water contents on the removal efficiency with operating time. In the study, simulated soils include the glass bead which has no micropore, sand, and molecular sieve which has a large volume of micropores. As model organic pollutants, toluene, methyl ethyl ketone, and trichloroethylene are selected. Modelling is carried out considering Freundlich isotherm ($S=KC^N$) and pore diffusion model. Result shows that the rates of desorption of organic compounds from the soils are dependent on the concentration of organics residues in soils. At the initial stage, the N value approaches to one. However, this value decreases with the process of desorption process. In addition, when soils contain the water, the K value in the expression of Freundlich isotherm increases for the desorption process. It is also found that the K value increases when Henry's constant of organic compound decreases, the solubility increases, and the pore volume or surface area of simulated soil increases. The results could provide a basis for the design of SVE process.

Key words: Soil Vapor Extraction, Toluene, Methyl Ethyl Ketone, Trichloroethylene

1. 서 론

토양오염 정화방법의 하나인 토양증기추출법(soil vapor extraction, SVE)은 오염된 토양에 기계적으로 진공 또는 가압의 공기를 공급하

여 연속적인 공기 흐름을 유도함으로써 토양의 기공에 잔류하는 유기화합물의 증발을 촉진하는 것이다. 토양증기추출법은 유기화합물로 오염된 지역을 정화하는데 유용하며, 미국 EPA[1]의 보고에 따르면 1995년 미국 Superfund 지역의 정화를 위하여 전체의 약 20%에 이 기술이 적용되었다.

토양증기추출법을 적용할 경우 중요한 사항 중의 하나는 오염토양

†E-mail: jyiecerl@plaza.snu.ac.kr

으로 공기를 적절한 속도로 흘리는 것이다. 토양에서 기체의 유량을 결정하는 토양의 특성으로는 공기 투과계수, 토양의 비균질성, 수분 함량 등이 있다[2]. 공기 투과계수는 연구실이나 현장에서, 다공성 매질이 공기를 통과시킬 수 있는 능력을 말하며, 특별히 현장 실험에서 얻은 투과계수를 기압 투과계수라고 한다. 토양증기추출법 공정을 가동한 후 시간이 지남에 따라 토양에 포함된 수분 함량이 줄어들어 기압 투과계수가 증가하여 오염물질 제거 속도가 증가하게 된다.

또한 토양오염물질의 거동은 증기압, 헨리상수, 용해도, 흡착 계수, 화학적 조성 등과 같은 오염물질의 특성에 의해서도 결정된다. 액상인 오염물질이 기상이 되는 현상은 라울의 법칙을 따르며, 이때 증기압이 중요한 요소가 된다. 헨리법칙은 비교적 낮은 농도로 물에 용해되어 있는 오염물질과 열역학적 평형을 이루는 기상의 농도를 예측하는데 유용하게 사용된다. 용해도에 의하여 오염물질이 지하수나 토양의 수분에 녹아있는 양이 결정된다.

액상인 오염물질이 토양 입자나 유기물에 흡착하는 성질은 오염물질의 정화나 이동현상에 있어 매우 중요한 부분이다. 흡착 현상은 주로 고액 분배계수(K_d)나, 옥탄올-물 분배계수(K_{ow})를 사용하여 나타내며 K_d 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad \frac{(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})} \quad (1)$$

여기서 C_s 는 흡착제에 흡착되어 있는 물질의 농도이며, C_w 는 용액에 용해되어 있는 화학물질의 농도이다. 비극성 유기화합물의 토양에 대한 흡착은 토양의 천연유기물질에 의해 영향을 받으므로 다음과 같이 나타낼 수 있다[3].

$$K_{om} = \frac{K_d}{f_{om}} \quad \frac{(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})} \quad (2)$$

여기서 K_{om} 은 유기물-물 분배계수이고, f_{om} 은 고체에서 천연유기물이 차지하는 무게비이다. 또한 Karickhoff[4]와 Schellenberg[5] 등은 방향족 및 염소계 화합물에 대하여 다음과 같은 선형식이 성립한다는 것을 보였다.

$$\log K_{om} = c \cdot \log K_{ow} + d \quad (3)$$

토양에서 오염물질의 50% 이상이 토양에 흡착되어 있는 형태로 존재한다. 따라서, 토양특성에 따른 오염물질의 흡착 및 탈착 현상을 규명하는 것이 토양오염물질의 이동현상 예측 및 SVE를 이용한 정화공정 설계에 대단히 중요하다.

Arocha 등[6]은 토양을 두 가지 크기의 기공을 가진 흡착제로 파악하고 톨루엔의 흡착 속도론에 대해 고찰하였다. 그들은 수분이 포함되어 있지 않은 양토(loam)와 점토(clay)에서 톨루엔 증기가 확산하며 흡착할 때 무게분석과 기체 크로마토그래피법으로 평형 및 속도론 데이터를 제시하였다. 상대 분압이 0.6 이하일 때 Freundlich 등온선이 평형 데이터와 잘 일치한다는 결과를 도출하였다. 이와 같이 토양입자에 유기화합물이 흡착하는 현상은 Freundlich 등온식으로 잘 나타낼 수 있는 것으로 알려져 있다[7]. 또한 기상으로부터의 톨루엔의 흡착은 두 가지 단계를 거치는 것으로 나타났다. 첫 번째는 빠른 확산과 거대기공에서의 흡착에 의한 것이고, 두 번째는 좀 더 느린 확산과 토양입자 내부에 존재하는 미세기공에서의 흡착에 의해 속도가 결정되는 단계이다. 흡착 평형에 도달하는데 수 일이 걸리기 때문에 이보다 기간을 짧게 하여 실험할 경우 두 번째 단계, 즉 느린 확산의 효과를 볼 수 없게 된다. Arocha 등[6]은 구형 입자에 톨루엔의 흡착 현상을 모사하기 위하여 수치 모사를 행하였다. 거대기공과 미세기공에서의 흡착 현상을 구별하여 해석하기 위하여

토양이 두 가지 크기의 기공을 가지고 있는 것으로 보고 수치 모사를 하였다. 시간에 따른 흡착량을 도식한 결과 거대기공에서 흡착이 먼저 일어난 후, 일정 시간 흡착량의 변화를 보이지 않다가 미세기공에서 흡착이 일어나는 것으로 나타났다.

Farrell 등[8]은 기상의 유기화합물이 토양에 흡착하는 현상을 네 가지 과정으로 설명하였다. 무기물로 이루어진 표면으로의 흡착, 천연 유기물질로의 분배, 표면을 둘러싼 수분으로의 분배, 미세기공으로의 흡착 등이다. 흡착 등온선이 비선형성을 나타내는 것은 주로 미세기공으로의 흡착 때문으로, 천연 유기물 성분을 포함하지 않은 유리 혹은 셀리카겔 등에서도 흡착 등온선이 비선형성을 나타내었다. 그리고, 흡착과 탈착이 서로 다른 과정으로 이루어지는 히스테리시스 현상이 관찰되는데, 이것은 이미 흡착되어 있는 유기물질끼리 결합을 이루어 더욱 강한 흡착능을 띠기 때문이다.

Arocha 등[6]이 유기물질의 흡착 속도론에 관해 연구한데 반해, Farrell 등[9]은 트리클로로에틸렌의 탈착 속도론에 대하여 연구하였다. 흡착 현상과 유사하게 탈착 현상도 두 단계로 나누어져 일어나 이 관찰되었다. 첫 번째 단계는 탈착 후 10분 이내로, 탈착이 빨리 일어나며 흡착되어 있는 대부분의 트리클로로에틸렌이 이 단계에서 탈착되었다. 두 번째 단계는 그 이후로 탈착이 매우 느리게 일어나며 수개월에서 수년까지 반응이 일어났다. Farrell 등은 이와 같은 속도론의 특성을 모사하기 위해 기공 확산 모델을 사용하였으나, 탈착에 있어서 두 가지 단계를 한꺼번에 설명할 수 없는 한계를 보였다. 이러한 문제를 해결하기 위해 Arocha 등[6]이 제안한 두 가지 기공 크기를 가진 토양 모델을 탈착 속도론에도 적용할 수 있다.

Lord[10]는 수증기추출법의 효율성을 조사하기 위한 실험 및 계산을 수행하였다. 실험실에서 충전층 탈착기를 사용하여 실험하였는데, 오염물질로 등유를, 토양은 모래와 미사(silt)를 사용하고 흡착시간을 2주로 하여 실험하였다. 특히 그는 모래와 미사의 혼합비를 바꿔가며 실험하였다. 모래와 미사의 비가 50:50인 경우 탈착 현상이 매우 느리고, 독특하게 일어남을 관찰하였다. 특히, 모래가 75%와 100%일 때에는 등유의 토양에 대한 흡착 시간과 탈착 시간간에 큰 관련이 없었으나, 모래와 미사의 혼합비가 50:50인 경우 흡착 시간이 2일, 2주, 두 달로 길어짐에 따라 탈착에 필요한 수증기의 양도 많아짐이 관찰되었다. 그리고, 등유의 제거효율이 탈착기를 통과하는 수증기의 속도가 아닌 누적량과 관련이 있음을 밝혔다. Lord는 이와 같은 실험결과(수증기의 투과계수와 정화속도)를 기초 자료로 하여 등유로 오염된 실제 현장을 정화하는데 필요한 시간을 산출하였다. 그러나, 다양한 종류의 토양과 오염물질이 토양오염에 관련되어 있을 경우 그의 방법은 매우 많은 시간이 요구된다는 단점이 있다. 또한, 그의 실험은 토양의 비균질성과 오염물질의 토양내 분포를 고려하지 않았다는 단점이 있다.

또, 특정한 오염물질과 토양에 대한 실험을 수행하지 않고 이론적인 접근법으로 토양오염정화 속도를 산출하는 연구도 수행되었다. 이때 고려되는 것은 크게 토양의 특성과 오염물질의 물리적, 화학적 특성이며, 특히 오염물질의 특성을 중심으로 수증기추출법에 대한 이론 및 실험 연구를 Hunt 등[11, 12]이 수행하였다. Lord가 한 연구와 유사한 연구가 Johnson 등[13, 14]에 의하여 수행되었다.

본 연구에서는 이러한 여러 가지 토양증기추출법에 영향을 주는 인자들 가운데에서 토양의 수분함량, 인공토양의 특성, 오염물질의 물성 등이 오염물질의 제거효율에 미치는 영향에 대하여 실험과 계산을 수행하였다.

2. 이 론

본 연구에서는 컬럼 모양의 탈착기에 채워진 인공토양으로부터의

유기화합물의 탈착현상에 대하여 지배방정식을 세우고, 계산연구를 수행하였다. 지배방정식은 수분을 포함하고 있는 경우와 그렇지 않은 경우를 구분하여 사용하였다.

토양에서의 흡착현상을 나타낼 때 일반적으로 Freundlich 등온식 (4)를 사용한다. 이때 Freundlich 지수 $N[-]$ 은 평형을 이루고 있는 기상 혹은 액상의 농도 영역에 따라 값이 달라진다[15].

$$S = KC^N \quad (4)$$

이때 S 는 흡착농도[g/g], K 는 Freundlich 평형계수 $[(g/g)/(g/cm^3)^N]$ 이다.

본 연구에서 인공토양의 수분함량이 0일 때 오염물질의 제거는 인공토양에 흡착되어 있는 유기화합물이 기상으로 탈착 및 기화한 후 탈착기를 흐르는 공기에 의하여 이동하는 과정을 통하여 일어난다. 지배방정식은 다음과 같다[15].

$$R \frac{\partial C_v}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_v}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial C_v}{\partial z} \quad (5)$$

이때

$$R = 1 + \frac{\rho_c K N}{a} C_v^{N-1} \quad (6)$$

이며, K 는 식 (4)의 평형계수이다.

초기조건과 경계조건은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$C_v(z, t=0) = C_{v, max} \quad (7a)$$

$$C_v(z=0, t) = \frac{D_L}{v_z} \frac{\partial C_v(z=0, t)}{\partial z} \quad (7b)$$

$$\frac{\partial C_v(z=L, t)}{\partial z} = 0 \quad (7c)$$

위의 식에서 C_v 는 기상에서의 유기화합물의 농도[g/cm³], t 는 시간[min], D_L 은 dispersion 상수[cm²/min], z 는 탈착기의 축방향 거리, v_z 는 공기의 superficial velocity[cm/min], ρ_c 는 탈착기에 채워져 있는 인공토양의 밀도[g/cm³], a 는 탈착기내 인공토양의 기공도[-], $C_{v, max}$ 는 탈착 시작 후 기상에서의 최고농도[g/cm³], L 은 탈착기의 길이[cm]이다.

인공토양에 수분이 존재할 경우에는 인공토양내 기공에 채워져 있는 액상에서의 유기화합물의 확산 및 기상으로의 물질전달저항을 함께 고려해 주어야 한다. 이 현상에 대한 지배방정식은 다음과 같다[16].

$$R \frac{\partial C_v}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_v}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial C_v}{\partial z} + k(C_v - C_v^*) \quad (8)$$

이때 R 은 식 (6)으로 나타낼 수 있으며, 초기조건과 경계조건인 식 (7a)-(7c)를 따르게 된다. k 는 액상에서 기상으로의 물질전달속도상수[min^{-1}], C_v^* 는 인공토양내 기공의 가장 바깥쪽에서 액상과 평형을 이루고 있는 기상의 농도[g/cm³][식 (12c)]이다. 그리고, 인공토양내 기공에서의 확산현상을 다음과 같은 지배방정식으로 쓸 수 있다.

$$\frac{\partial C_{aq}}{\partial t} = \frac{D_{app}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{aq}}{\partial r} \right) \quad (9)$$

이때

$$D_{app} = \frac{D_p}{1 + \frac{\rho_g}{\epsilon_i} [K_F n C_{aq}^{n-1}]} \quad (10)$$

$$D_p = K_r \frac{D_{aq}}{\chi} \quad (11)$$

이며, 초기조건과 경계조건은 다음과 같다.

$$C_{aq}(z, r, t=0) = C_{aq, max} \quad (12a)$$

$$\frac{\partial C_{aq}(z, r=0, t)}{\partial z} = 0 \quad (12b)$$

$$C_{aq}(z, r=R_p, t) = \frac{C_v(z, t)}{H_c} \quad (12c)$$

이때 C_{aq} 는 액상에서 유기화합물의 농도[g/cm³]이며, D_{app} 는 유기화합물의 apparent diffusion coefficient[cm²/min], r 은 토양입자의 반경방향거리, D_p 는 유기화합물의 기공확산계수[cm²/min], ρ_g 는 토양입자의 밀도[g/cm³], ϵ_i 는 토양입자의 기공도[-], n 은 Freundlich 지수[-], K_r 은 restrictivity factor[-], D_{aq} 는 액상확산계수[cm²/min], χ 는 tortuosity factor[-], $C_{aq, max}$ 는 액상에서의 최대농도[g/cm³], R_p 는 토양입자의 반경[cm], H_c 는 헨리상수[-]이다. 그리고, K_r 은 토양입자내 기공에서의 Freundlich 평형계수 $[(g/g)/(g/cm^3)^N]$ 를 의미하며 이것은 식 (1)에서의 고액 분배계수(K_d)와 의미가 유사하다. $n=1$ 일 때에 K_d 와 K_r 은 동일한 의미를 가지게 되지만, 일반적으로 토양입자들의 불균일성 때문에 실제 계산에서는 K_d 대신 K_r 을 사용한다.

식 (5)와 (7a)-(7c)를 무차원화하면 각각 아래 식 (13), (14a)-(14c)가 된다.

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{D_L}{RLv_z} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{1}{R} \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (13)$$

$$C(Z, \theta=0) = 1 \quad (14a)$$

$$C(Z=0, \theta) = \frac{D_L}{Lv_z} \frac{\partial C(Z=0, \theta)}{\partial Z} \quad (14b)$$

$$\frac{\partial C(Z=1, \theta)}{\partial Z} = 0 \quad (14c)$$

식 (8)과 (9), 그리고 (12a)-(12c)를 무차원화하면 각각 아래 식 (15), (16), (17a)-(17c)가 된다.

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{D_L}{RLv_z} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{1}{R} \frac{\partial C}{\partial Z} + \frac{kL}{Rv_z} \left(C - \frac{C_v^*}{C_{v, max}} \right) \quad (15)$$

$$\frac{\partial C_{AQ}}{\partial \theta} = \frac{LD_{app}}{v_z R^2} \frac{1}{X^2} \frac{\partial}{\partial X} \left(X^2 \frac{\partial C_{AQ}}{\partial X} \right) \quad (16)$$

$$C_{AQ}(Z, X, \theta=0) = 1 \quad (17a)$$

$$\frac{\partial C_{AQ}(Z, X=0, \theta)}{\partial Z} = 0 \quad (17b)$$

$$C_{AQ}(Z, X=1, \theta) = \frac{C_{v, max}}{C_{aq, max}} \frac{C(Z, \theta)}{H_c} \quad (17c)$$

이때 $C=C_v/C_{v, max}$, $\theta=(v_z/L)t$, $Z=z/L$, $C_{AQ}=C_{aq}/C_{aq, max}$, $X=r/R_p$ 이다.

본 연구에서 인공토양에 수분이 존재하지 않는 경우에는 z 방향에 대해서, 인공토양에 수분이 존재하는 경우에는 z 방향과 r 방향에 대하여 이산화합으로써 편미분 방정식을 상미분 방정식으로 전환하였다. ODE solver package인 International Mathematics and Statistical Library(IMSL)를 사용하여 상미분 방정식의 해를 구하였다. 인공토양에 수분이 존재하지 않는 경우 식 (5)에서 시간(t)과 탈착기내의 위치(z)에 따른 농도분포를 알 수 있다. 인공토양에 수분이 존재하는 경우에는 식 (12c)에 의하여 식 (8)과 (9)가 결합되어 시간(t)과 탈착기내의 위치(z), 토양입자 기공내에서의 위치(r)에 따라 농도분포를 구할 수 있다. 이러한 모사결과와 실험결과를 비교하였다.

Table 1. Simulated soils used in the study

	Size[mm]	Pore volume [cc/g]	Pore size [Å]	Surface area [m ² /g]
Glass bead	0.5	-	-	1.57 × 10 ⁻³
Sand	0.45-0.6	5.455 × 10 ⁻³	42.2132	5.1694
Molecular sieve 13X (8-12 mesh)	1.41-2.38	0.148	10	459

3. 실험

3-1. 실험장치 및 시료

본 연구에서 시료로 인공토양이 사용되었다. 실제토양은 복합적인 요인이 작용하여, 여러 가지 혼합 요인을 분리하여 분석하려는 본 실험 목적에 부합하지 않았다. 따라서, 본 연구에서는 미세기공이 없어 흡착능이 작은 glass bead로부터 sand와 흡착능이 강한 molecular sieve 등의 인공토양을 사용하였다. 본 연구에 사용된 인공토양의 특성이 Table 1에 나타나 있다.

인공토양에서의 흡착 및 탈착현상의 규명을 위하여 헥사상수, 점도, 밀도, 생분해도, 용해도 등의 값들이 상대적으로 차이를 보이는 물질인 톨루엔(toluene), 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone, MEK)과 트리클로로에틸렌(trichloroethylene, TCE) 등 세 종류의 유기화합물을 오염물질로 선정하였다. 메틸에틸케톤은 다른 화합물에 비하여 헥사상수가 낮고 물에 대한 용해도가 크며, 트리클로로에틸렌은 밀도가 상대적으로 크고 생분해도가 낮은 물질이다. 본 연구에 사용된 오염물질들의 물성이 Table 2에 나타나 있다.

본 연구에서 실험에 사용한 장치 구성도는 Fig. 1과 같다. 본 연구와 같은 실험에서 물질수지를 정확하게 맞추기 위해서는 오염물질을 탈착기내 인공토양 전체에 균일하게 흡착시키는 것이 중요하다. 토양에 휘발성이 약한 물질을 오염시킬 경우 오염물질을 휘발성이 강한 용매에 용해시켜 이것을 토양과 혼합한 후 용매를 휘발시키는 방법이 사용되기도 한다. 그러나, 본 연구에서와 같이 휘발성이 강한 오염물질을 사용할 때에는 오염물질을 기화시켜 기상의 오염물질이 탈착기내의 인공토양에 직접 접촉하여 흡착되는 방법이 이용되기도 한다. 본 연구에서는 B가 충전층 탈착기(지름 2cm, 길이 10cm)로, 이곳에 약 40g의 인공토양을 채우고 50μl의 오염물질을 시린지로 주입하여 흡착시켰다. 이때 탈착기를 축방향으로 다섯 층으로 나누어 각 층마다 오염물질을 10μl씩 5회에 걸쳐 주입하였다.

실험 도중 충전층 탈착기에서의 온도와 압력 분포를 관찰하기 위하여 압력계(manometer, C)와 온도계(A)를 충전층 탈착기에 연결하였다. 충전층 탈착기 출구에서의 농도를 분석하였으며 GC(DONAM DS6200, H)를 사용하였다.

3-2. 실험방법

인공토양에 포함되어 있을지도 모르는 기존의 유기화합물을 제거하기 위해 인공토양을 아세톤으로 세척한 후 100℃에서 10시간 이

Table 2. Soil contaminants applied in the study

Contaminants	m.w.	Henry's constant (at 15℃)	Octanol-water partition coefficient (log K _{ow})	Vapor pressure [mmHg]	Density	Solubility in water
Toluene	92.13	0.2081	2.69	22.4	0.866	0.05
MEK	72.10	0.0165	0.29	81.8	0.805	35
TCE	131.40	0.2821	2.42	60	1.466	0.1

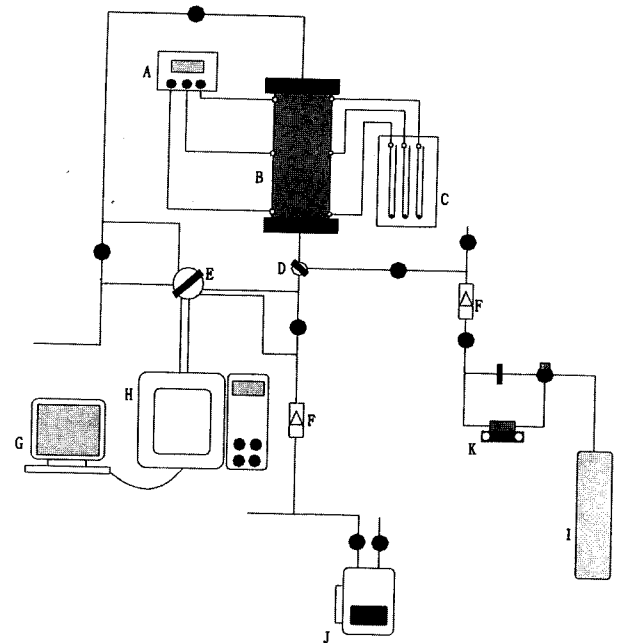


Fig. 1. Experimental apparatus.

- A. Thermometer
- B. Soil column
- C. Manometers
- D. Threeway valve
- E. Sampling valve
- F. Flowmeter
- G. Personal computer
- H. Gas chromatograph
- I. Nitrogen
- J. Contaminants
- K. Mass flow controller

상 오븐에서 건조시켰다. 인공토양을 충전층 탈착기에 충전시키면서 오염물질과 물을 시린지와 피펫을 사용하여 흡착시키고 양을 측정하였다. 그리고, 오염물질의 손실을 적게 하기 위해 빠른 시간내에 충전층 탈착기를 실험장치에 연결하였다. 본 연구를 위한 실험장치도는 Fig. 1에 나타나 있다. 유량을 일정하게 유지하면서(30 cm³/min) 질소를 연속적으로 흘려주면서 출구에서의 오염물질 배출농도를 단위 시간마다 GC로 분석하고, 온도, 압력 분포를 측정하였다[17].

토양중기추출법에 영향을 미치는 인자로, 본 연구에서는 탈착기내의 수분함량과 인공토양의 종류 등을 실험 변수로 설정하였다.

4. 결 과

탈착기내 인공토양의 탈착이 선형 등온식을 따르고, 탈착기 축방향으로 오염물질인 유기화합물이 균일하게 혼합되어 있다고 가정하면 다음 식 (18)이 성립한다[18].

$$\left(1 + \frac{\rho_c K}{a}\right) \frac{\partial C_v}{\partial t} = - \frac{Q}{V_a} C_v \quad (18)$$

이 식으로부터 다음 식을 유도할 수 있다.

$$\ln(C_v / C_{v, \max}) = - \frac{Q}{V_c (a + \rho_c K)} t \quad (19)$$

이때 C_v는 탈착기 출구에서 배출되는 기상유기화합물의 농도[g/cm³]이고, C_{v, max}는 최고농도를 의미한다. Q는 공기유량[cm³/min], V_c는 탈착기의 부피[cm³], a는 탈착기내 인공토양의 기공도[-], ρ_c는 탈착기내 토양의 전체 밀도(bulk density)[g/cm³]를 나타낸다. 식 (19)의 기울기로부터 Freundlich 평형계수 K를 구할 수 있다. 이 식은 공기-물 분배계수 K_{aw}를 구하기 위한 dynamic stripping method에서 사용

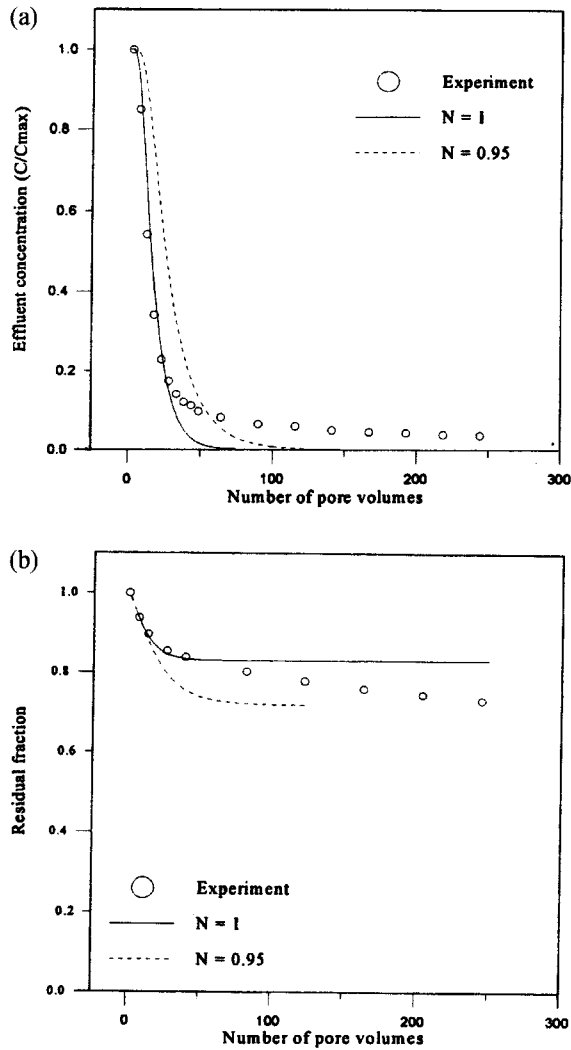


Fig. 2. Desorption of toluene from glass bead(w=0).
(a) dimensionless effluent concentration, (b) residual fraction.

되는 식[19]이며, 기상과 고/액상간의 분배계수 K 를 구하는데 적용될 수 있다. 본 연구에서 유기오염물질이 인공토양에 흡착되어 있는 경우에는 식 (19)의 기술품가 실험 시간이 경과함에 따라 변화하였다. 본 연구에서는 실험 초기의 결과를 직선으로 선형회귀하여 K 값을 구하여 사용하였다. 실험 초기에는 인공토양의 특정부분에 과량의 유기용매가 존재할 수 있으며, 유기용매가 인공토양으로부터 탈착하기 전에 기화 등의 과정을 거치게 된다. 따라서, 본 연구에서 사용된 K 값은 열역학적 의미의 Freundlich 평형계수는 아니며, 기화 및 수분에 흡수된 유기용매의 탈착 과정을 포함하는 포괄적인(lumped) 상수이다. 따라서, 인공토양과 유기용매간의 평형관계를 규명하기 위해서는 인공토양과 유기용매, 인공토양과 수분간의 평형실험을 수행해야 하며, 이는 본 논문과 별도의 주제로 연구가 수행될 필요가 있다.

인공토양에 수분이 존재하지 않을 때 glass bead로부터 톨루엔, 메틸에틸케톤, 트리클로로에틸렌의 탈착실험을 수행하였다. 이 가운데 톨루엔 탈착에 대한 계산결과를 실험결과와 함께 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(b)에서 세로축은 잔류비(residual fraction)로 오염물질을 제거할 때 탈착기에 남아있는 오염물질의 양을 초기양(M_{tot})으로 나눈 값이며, 가로축은 기공부피수(number of pore volumes, N_p)로 탈착기를 통과한 공기의 부피(V_g)를 기공부피(V_p)로 나눈 것이다. 여기서 기공부피(V_p)는 탈착기 부피(V)에서 인공토양(V_s)과 수분(V_w)이 차

Table 3. Parameters for simulation of desorption of toluene, methyl ethyl ketone and trichloroethylene from simulated soils without the water content

Parameters	Organic contaminant Simulated soil Unit	Toluene		MEK	TCE
		Glass bead	Sand	Glass bead	Glass bead
ρ_c	g/cm ³	1.24	1.15	1.26	1.24
K	(g/g)/(g/cm ³) ^N	5.56	14.07	4.26	0.92
a	-	0.39	0.44	0.39	0.39
v_z	cm/min	25.72	25.65	24.48	24.48
$C_{v,max}$	g/cm ³	3.35×10^{-5}	3.02×10^{-5}	6.60×10^{-5}	1.69×10^{-4}
L	cm	10	10	10	10
Q	cm ³ /min	31.5	31.5	30	30
M_{tot}	g	0.0433	0.0433	0.0403	0.0733
D_L	cm ² /min	50	50	50	50

지하고 있는 부피를 뺀 부피를 말한다.

$$V_p = V_c - (V_s + V_w) = V_v \quad (20)$$

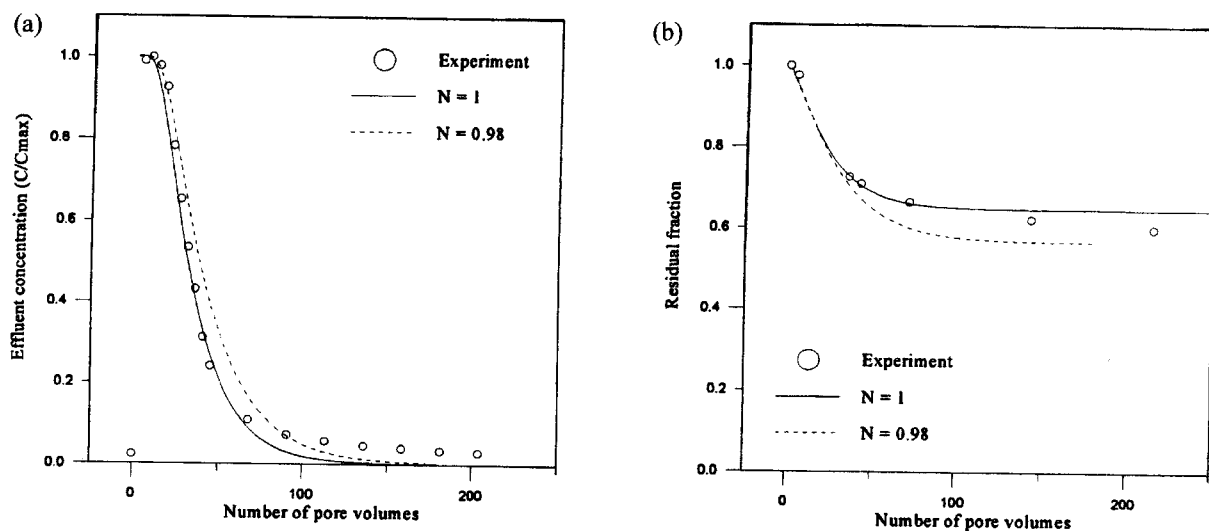
$$N_p = V_g / V_p \quad (21)$$

실험결과 glass bead로부터의 본 연구대상 오염물질인 톨루엔, 메틸에틸케톤, 트리클로로에틸렌의 세 가지 유기화합물 제거효율에는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. Fig. 2에 직선과 점선으로 나타낸 모사식에 사용된 변수들을 Table 3에 정리하였다. 여기서 M_{tot} 는 탈착기에 주입한 유기화합물의 양[g]이다. ρ_c , a , v_z , $C_{v,max}$, L , Q , M_{tot} 등은 실험으로부터 구하였으며 K 는 실험과 식 (19)의 기술품로부터 구하였다. D_L 은 유사한 실험을 수행한 문헌값[16]과 동일한 차수(order)의 값을 사용하였다. 계산결과에 나타나 있듯이 탈착실험 초기에는 탈착현상이 선형으로 일어났으나, 시간이 경과하고 탈착이 진행됨에 따라 탈착현상이 비선형($N < 1$)으로 전환됨을 알 수 있다. 이와 동일한 현상이 메틸에틸케톤과 트리클로로에틸렌의 탈착 실험에서도 관찰되었다(실험결과를 논문에 수록하지는 않았음). 이것은 실제로 토양증기추출법을 이용한 공정에서도 이와 같은 전이영역이 존재할 수 있음을 시사하고 있다.

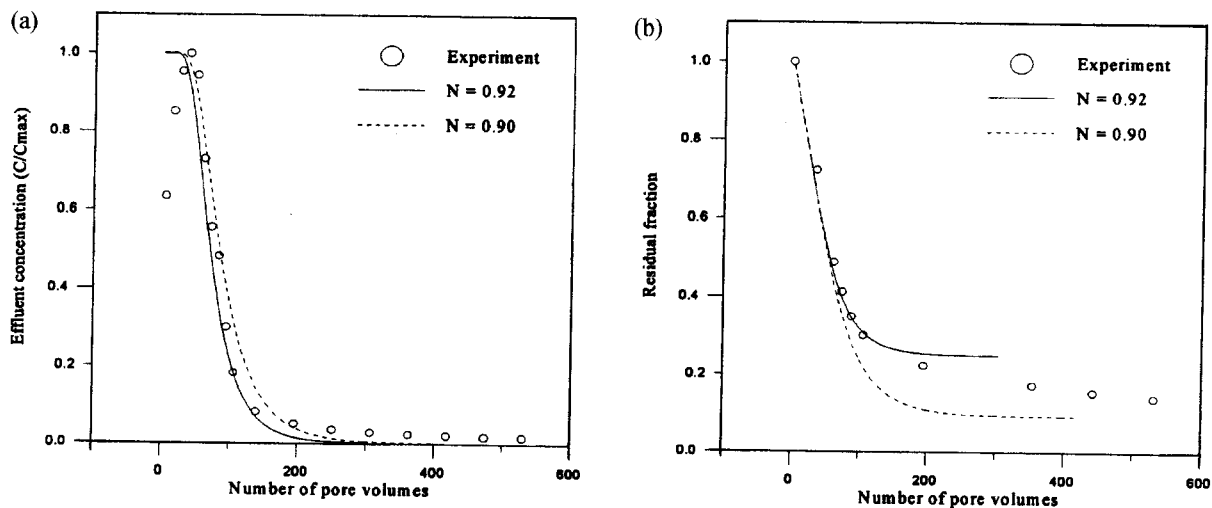
인공토양에 수분이 존재하지 않을 때 sand로부터 톨루엔의 탈착 실험을 수행하였고, 실험결과를 계산결과와 함께 Fig. 3에 나타내었다. 이때 사용된 변수들이 Table 3에 나타나 있다. 본 연구에서 사용된 모델링 결과와 실험결과가 잘 일치하고 있음을 알 수 있으며, 톨루엔의 탈착 과정에서 탈착이 진행됨에 따라 전이영역이 존재함을 관찰할 수 있었다(Fig. 3(b)).

인공토양에 수분이 포함되어 있을 때 glass bead, sand, molecular sieve로부터 톨루엔의 탈착실험을 수행하였다. 그리고, 각각의 실험결과를 계산결과와 함께 Fig. 4에 나타내었다. 이때 사용된 변수들을 Table 4에 정리하였다. ρ_c , a , v_z , $C_{v,max}$, L , Q , M_{tot} , ρ_p , ϵ_p , R 등은 실험으로부터 구하였으며 K 는 실험과 식 (19)의 기술품로부터 구하였다. D_L , D_{aq} 은 유사한 실험을 수행한 문헌값[16]과 동일한 차수(order)의 값을 사용하였다. N , n 은 선형흡착을 가정하여 1로 두었다. 토양 입자의 기공에 의한 저장이 없다고 가정하여 K 을 1로 두었으며, sand 입자의 기공은 선형으로 가정하였고($\chi=1$), 기공이 많은 molecular sieve 입자의 기공은 상대적으로 휘어져 있다고($\chi=2$) 가정하였다. H 는 문헌값[20]을 사용하였고, $C_{aq,max}$ 는 톨루엔이 수용액상에 포화상태로 존재한다고 가정하였다. k 는 [식 (8)] 계산을 수행하면서 계산결과 가운데 실험결과와 가장 잘 일치하는 차수(order)를 사용하였다.

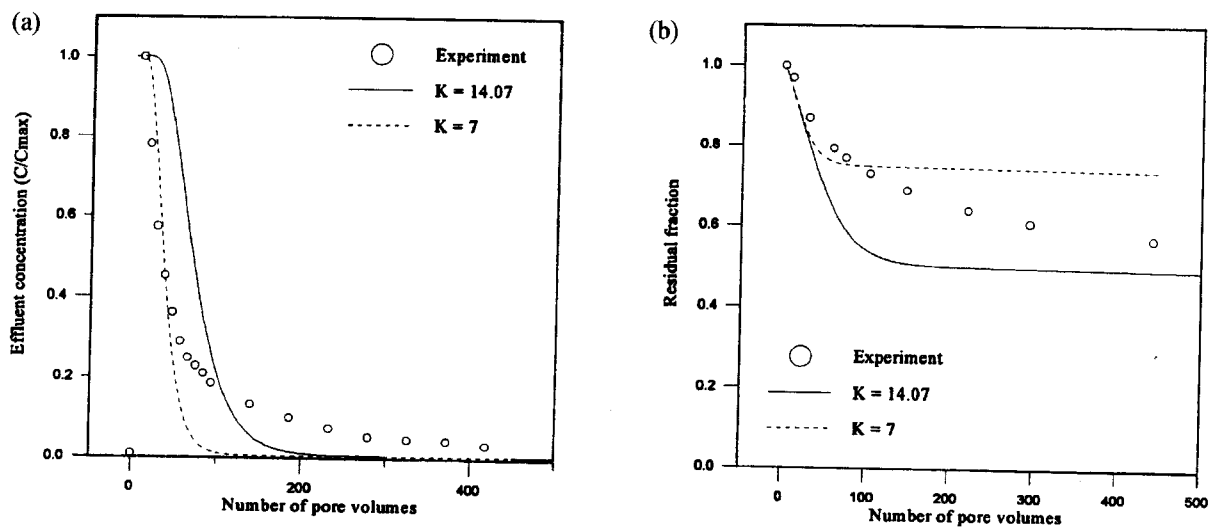
실험결과 토양입자의 기공도 ϵ_p 가 클수록 톨루엔의 제거효율이 낮

Fig. 3. Desorption of toluene from sand($w=0$).

(a) dimensionless effluent concentration, (b) residual fraction.

Fig. 4. Desorption of toluene from glass bead($w=0.22$).

(a) dimensionless effluent concentration, (b) residual fraction.

Fig. 5. Desorption of toluene from sand($w=0.22$).

(a) dimensionless effluent concentration, (b) residual fraction.

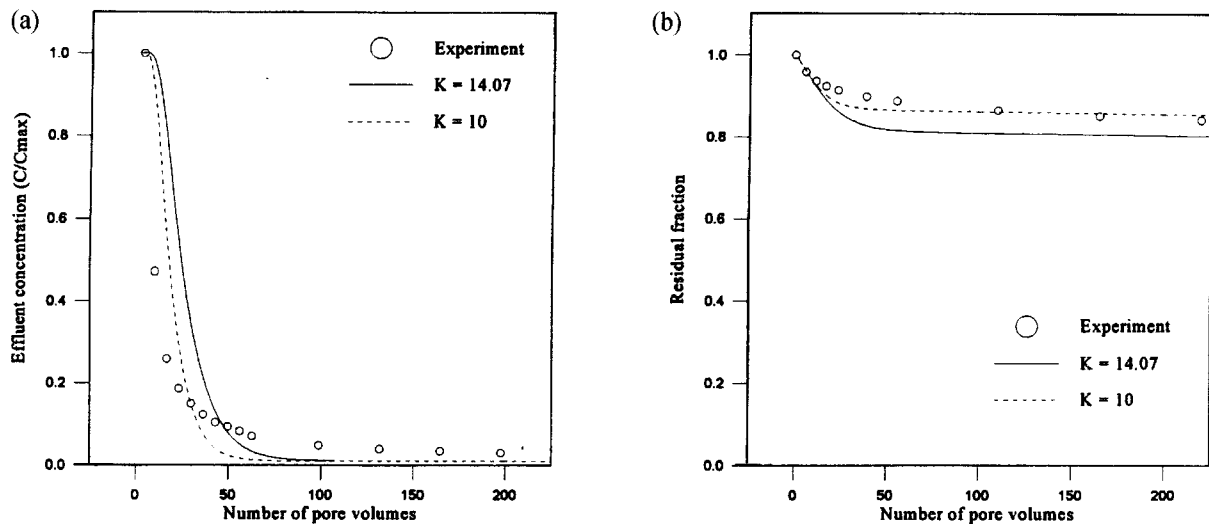


Fig. 6. Desorption of toluene from molecular sieve(w=0.27).

(a) dimensionless effluent concentration, (b) residual fraction.

Table 4. Parameters for simulation of desorption of toluene, methyl ethyl ketone and trichloroethylene from simulated soils in the presence of water

Organic contaminant		Toluene			MEK			TCE
Parameters	Simulated soil Unit	Glass bead	Sand	Molecular sieve	Glass bead	Sand	Molecular sieve	Glass bead
ρ_c	g/cm ³	1.23	1.16	0.54	1.27	1.17	0.55	1.24
K	(g/g)/(g/cm ³) ^N	5.37	variable	variable	45.37	variable	variable	2.95
a	-	0.18	0.22	0.29	0.16	0.21	0.28	0.18
v_z	cm/min	55.70	46.41	32.92	59.68	45.47	34.10	53.04
$C_{v,max}$	g/cm ³	7.34×10^{-5}	4.18×10^{-5}	3.30×10^{-5}	9.37×10^{-6}	1.24×10^{-5}	1.80×10^{-5}	1.31×10^{-4}
L	cm	10	10	10	10	10	10	10
Q	cm ³ /min	31.5	31.5	30	30	30	30	30
M_{tot}	g	0.0433	0.0433	0.0433	0.0403	0.0403	0.0403	0.0733
D_L	cm ² /min	50	50	50	50	50	50	50
N	-	variable	1	1	variable	1	1	variable
ρ_g	g/cm ³	-	2.06	1.23	-	2.06	1.22	-
ϵ_i	-	-	1.12×10^{-2}	0.182	-	1.12×10^{-2}	0.18	-
n	-	-	1	1	-	1	1	-
K_r	-	-	1	1	-	1	1	-
D_{aq}	cm ² /min	-	6.0×10^{-4}	6.0×10^{-4}	-	6.0×10^{-4}	6.0×10^{-4}	-
χ	-	-	1	2	-	1	2	-
H_c	-	-	0.2081	0.2081	-	0.0165	0.0165	-
$C_{aq,max}$	g/cm ³	-	5.00×10^{-4}	5.00×10^{-4}	-	6.71×10^{-3}	4.03×10^{-3}	-
R	cm	-	0.025	0.095	-	0.025	0.095	-
k	min ⁻¹	-	0.01	0.01	-	0.01	0.01	-
w	-	0.22	0.22	0.27	0.22	0.22	0.27	0.22

아짐을 알 수 있었다. 이때 glass bead의 경우 수분이 존재하지만, 기공 부피가 무시할 만큼 작아 기공에서의 확산을 무시할 수 있어, 기공으로부터의 확산 및 물질전달을 고려하지 않고 식 (5)를 사용하여 계산을 수행하였다. 앞의 결과들과 유사하게 톨루엔의 탈착에서 전이영역이 존재함을 알 수 있었다. Sand와 molecular sieve를 인공토양으로 사용했을 경우에도 탈착이 진행됨에 따라 탈착속의 K값이 커지는 현상이 일어남을 알 수 있었다.

인공토양에 수분이 포함되어 있을 때 glass bead로부터 톨루엔, 메틸에틸케톤, 트리클로로에틸렌의 탈착실험을 수행하여 비교하였다. 이 가운데 톨루엔에 대한 실험과 계산결과를 앞에서(Fig. 4) 나타내었으며, 메틸에틸케톤에 대한 실험과 계산 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이때 사용된 변수들을 Table 4에 정리하였다.

다른 성분들에 비해 용해도가 상대적으로 큰 메틸에틸케톤을 오염물질로 사용했을 경우 K값이 다른 성분들의 값에 비해 상대적으로 컸는데, 이는 메틸에틸케톤이 기상으로 존재하기보다 다량이 액상에 녹아있거나 고체의 표면에 흡착된 형태로 존재하고 있음을 나타낸다. 그 결과 다른 성분들에 비해 탈착 현상이 완만하게 일어남을 알 수 있다. 그리고, 위의 계산결과들과 동일하게 유기화합물의 탈착이 진행됨에 따라 N값이 감소되는 방향으로 탈착곡선이 전이됨을 알 수 있었다.

인공토양에 수분이 포함되어 있을 때 glass bead, sand, molecular sieve로부터 메틸에틸케톤의 탈착실험을 수행하여 결과를 비교하였다. 그리고, 각각의 실험결과를 계산결과와 함께 Fig. 7-9에 나타내었다. 이때 사용된 변수들을 Table 4에 정리하였다. 본 계산결과에서도

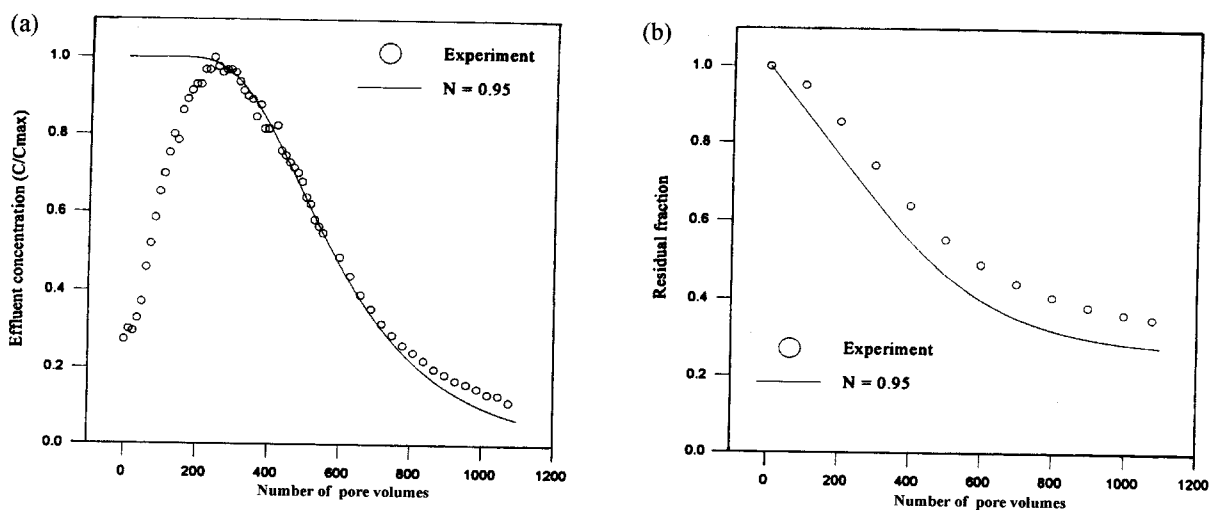


Fig. 7. Desorption of methyl ethyl ketone from glass bead($w=0.22$).
(a) dimensionless effluent concentration, (b) residual fraction.

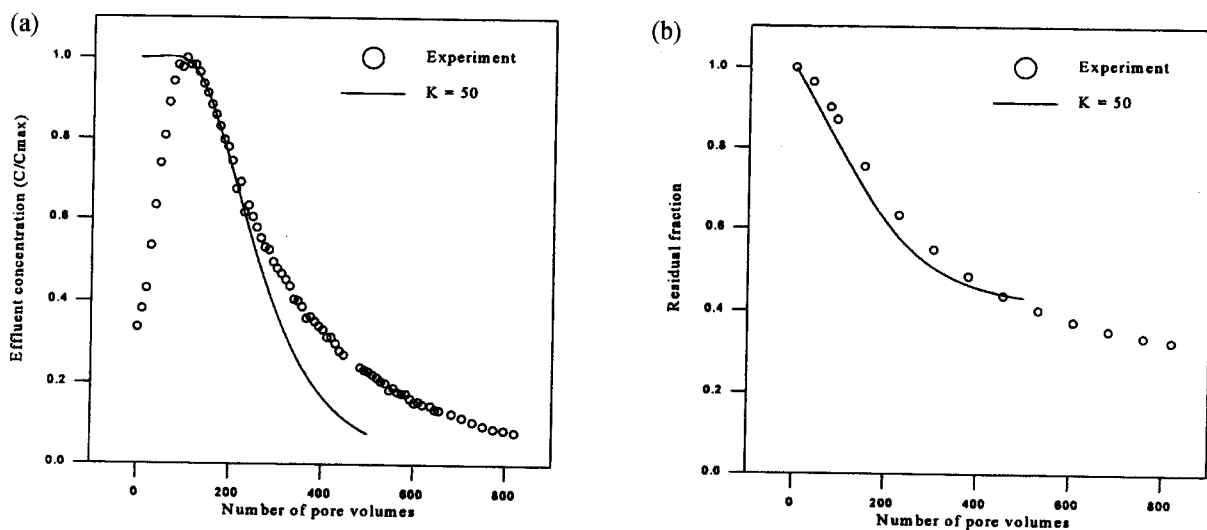


Fig. 8. Desorption of methyl ethyl ketone from sand($w=0.22$).
(a) dimensionless effluent concentration, (b) residual fraction.

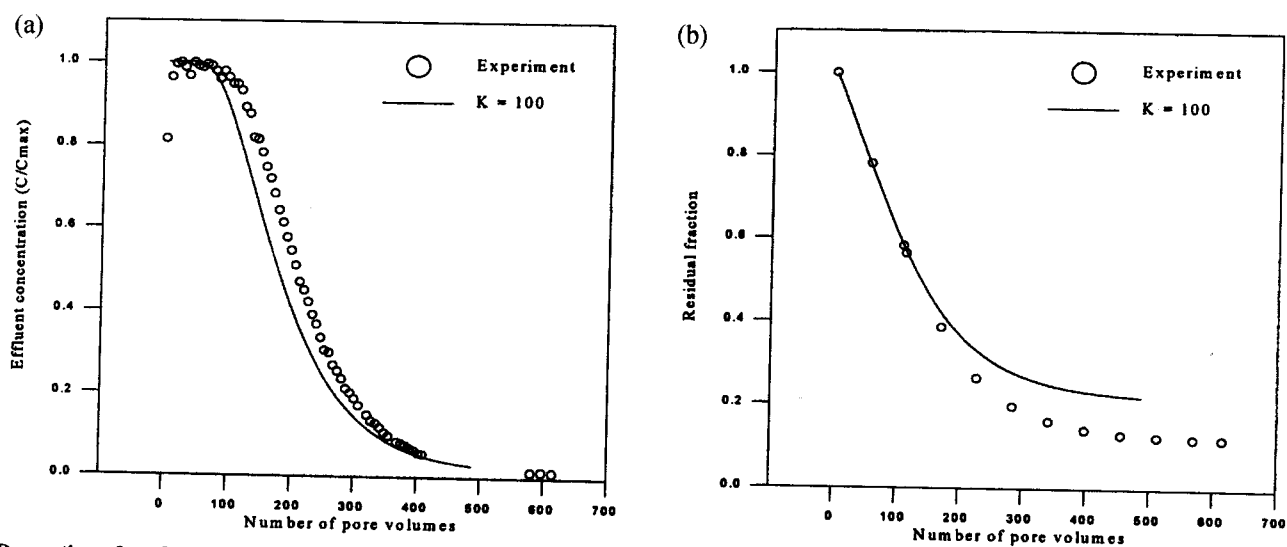


Fig. 9. Desorption of methyl ethyl ketone from molecular sieve($w=0.27$).
(a) dimensionless effluent concentration, (b) residual fraction.

인공토양으로부터 유기화합물의 탈착이 진행됨에 따라 K 값이 증가하는 방향으로 탈착 곡선이 전이됨을 알 수 있었다.

또한 본 연구에서는 인공토양의 특성이나 오염물질의 종류에 따른 물성 등의 변화에 따라 오염물질의 탈착 현상이 어떻게 달라지는가를 조사하였다. 수분을 포함하고 있는 glass bead로부터 유기화합물들을 탈착시킬 때 헨뤼상수의 변화에 따른 Freundlich 평형계수 K 의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 식 (18)과 (19)의 설명에서 서술된 바와 같이 본 연구에서 K 는 기-액 분배를 나타내는 계수이다. 따라서, K 가 크다는 것은 평형상태에서 고상 혹은 액상으로의 분배가 많이 이루어짐을 의미한다. 헨뤼상수는 평형상태에서 액상에 대한 기상의 분배를 나타내는 것이므로, 헨뤼상수와 본 연구의 K 가 서로 반비례할 것이라고 예측되며, 이러한 예측이 Fig. 10에 의하여 검증되었다. 이와 마찬가지로 유기화합물의 물에 대한 용해도가 클 경우 이 물질은 액상으로 분배가 많이 이루어지며, 용해도와 K 가 서로 비례관계가 성립할 것으로 예상할 수 있다. 수분을 포함하고 있는 glass bead로부터 유기화합물들을 탈착시킬 때 용해도에 따른 K 의 변화를

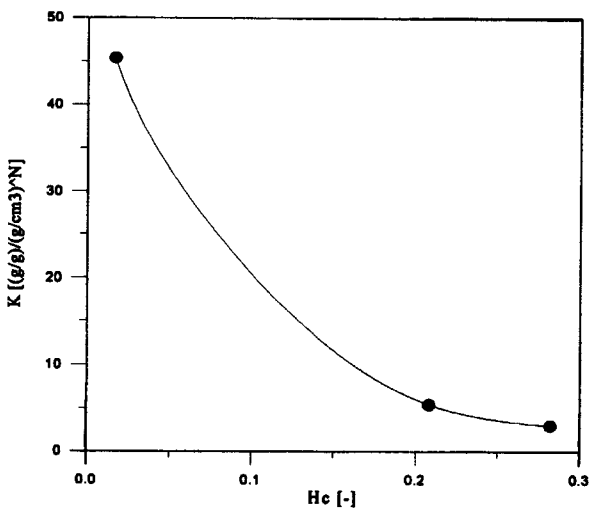


Fig. 10. The plot of H_e vs. K in the desorption of toluene, methyl ethyl ketone and trichloroethylene from glass bead with water content.

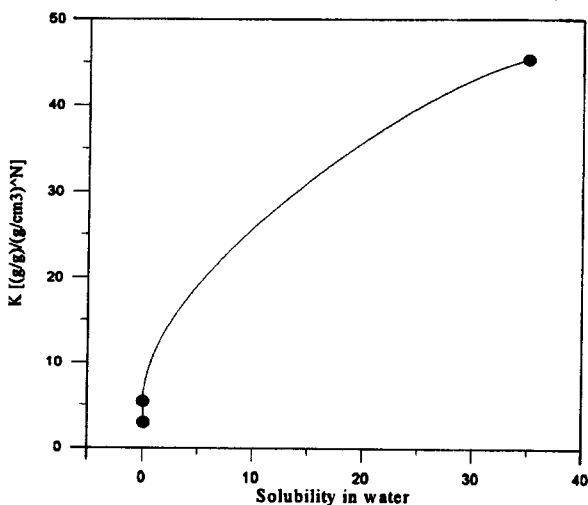


Fig. 11. The plot of solubility vs. K in the desorption of toluene, methyl ethyl ketone and trichloroethylene from glass bead with water content.

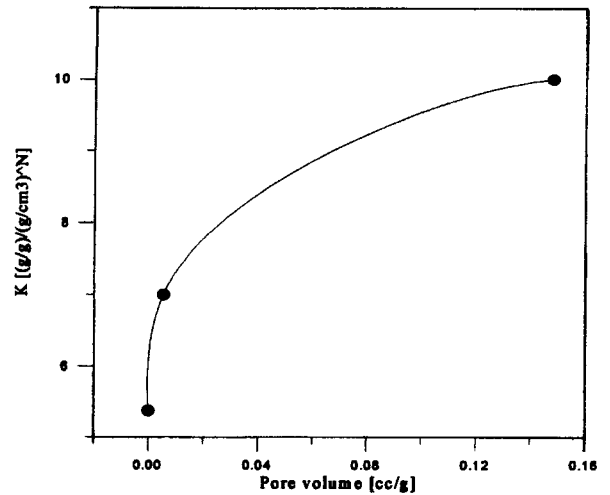


Fig. 12. The plot of pore volume vs. K in the desorption of toluene from glass bead, sand and molecular sieve with water content.

Fig. 11에 나타내었으며 이로부터 유기화합물의 용해도와 K 사이에 비례 관계가 성립함을 알 수 있다. 그리고, 인공토양의 종류를 달리 하였을 때 인공토양의 특성에 따라 평형 분배가 달라질 것이다. 수분을 포함하고 있는 glass bead, sand, molecular sieve로부터 톨루엔을 탈착시킬 때 인공토양 입자의 기공부피(pore volume)의 변화에 따른 K 의 변화를 Fig. 12에 나타내었다. 유기화합물은 토양의 미세 기공으로 흡착이 잘 일어나므로 기공부피가 클수록 K 가 커질 것으로 예상할 수 있다. 이러한 예상처럼 Fig. 12에서도 기공부피와 K 간에 서로 비례관계가 성립함을 알 수 있었다. 본 논문에서 나타나 있지는 않지만 토양입자의 표면적과도 유사한 관계를 나타냄이 관찰되었다. 그리고, 톨루엔뿐만 아니라 메틸에틸케톤에서도 동일한 현상이 관찰되었다. 즉, 유기화합물의 헨뤼상수가 작고 물에 대한 용해도가 클수록, 또한 인공토양의 기공부피와 표면적이 클수록 K 가 커짐을 알 수 있었다.

5. 결 론

Glass bead, sand, molecular sieve 등이 톨루엔, 메틸에틸케톤, 트리클로로에틸렌으로 오염되었을 경우 토양증기추출법(Soil Vapor Extraction, SVE)을 적용하여 탈착 속도를 측정하였다. 이 결과에 의하면 토양과 유기화합물의 탈착 관계식이 유기화합물의 잔존농도에 따라 달라진다. 즉, 본 연구에서 적용한 인공토양과 유기화합물의 흡착관계식인 식 (4)에서 초기에는 $N=1$ 의 값을 가지나, 어느정도 오염물질의 농도가 낮아진 후에는 $N<1$ 의 값을 가지는 것으로 나타났다. 그리고, 수분을 포함하고 있는 경우, K 값을 변수로 하였을 때 탈착이 진행됨에 따라 탈착식의 K 값이 증가하는 방향으로 탈착곡선이 전이되었다. 이러한 계산결과를 실험결과와 함께 본 연구에서 서술하였다. 그리고, 본 연구에서는 인공토양의 특성이나 오염물질의 종류에 따른 물성 등의 변화에 따라 오염물질의 탈착 현상이 어떻게 달라지는가를 조사하였다. 그 결과, 오염물질인 유기화합물의 헨뤼상수가 작고 물에 대한 용해도가 클수록, 인공토양의 기공부피와 표면적이 클수록 Freundlich 평형계수 K 가 커짐을 알 수 있었다.

본 연구에서는 모델 시스템으로 인공토양과 유기화합물을 선택하여 수분의 존재 유무에 따른 탈착 현상을 실험으로 관찰하였으며, 오염물질의 제거속도를 지배하는 현상에 대한 해석을 시도하였다. 이 결과는 유기화합물로 오염된 토양을 토양증기추출법에 의하여

정확할 경우 기초자료로 이용될 수 있다.

감 사

본 연구의 일부를 지원하여 주신 서울대 청정기술연구센터(ERC)와 국방과학연구소 특화연구센터에 감사드립니다.

사용기호

a	: the volumetric void fraction [cm^3/cm^3]
C	: the equilibrium solution concentration [g/cm^3]
C_{aq}	: the concentration of organic contaminant in aqueous phase [g/cm^3]
$C_{aq, \max}$: the maximum aqueous concentration [g/cm^3]
C_s	: total sorbate concentration associated with the sorbent [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$]
C_v	: the concentration of organic contaminant in gas phase [g/cm^3]
C_v^*	: the vapor concentration equilibrated with that of liquid phase [g/cm^3]
$C_{v, \max}$: the maximum effluent concentration [g/cm^3]
C_w	: total chemical concentration in the solution [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]
D_{app}	: apparent diffusion coefficient [cm^2/min]
D_{aq}	: aqueous diffusion coefficient [cm^2/min]
D_L	: longitudinal dispersion coefficient [cm^2/min]
D_p	: pore diffusion coefficient [cm^2/min]
f_{om}	: weight fraction of solid which is natural organic matter [$\text{kg om} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ solid}$]
H_c	: Henry's constant [-]
k	: mass transfer coefficient [min^{-1}]
K	: the Freundlich constant [$((\text{g}/\text{g})/(\text{g}/\text{cm}^3)^{1/n})$]
K_{AW}	: air-water partition coefficient
K_d	: solid-water distribution ratio
K_F	: Freundlich equilibrium coefficient in intraparticle pore [$((\text{g}/\text{g})/(\text{g}/\text{cm}^3)^{1/n})$]
K_{om}	: organic matter-water partition coefficient
K_{ow}	: organic-water partition coefficient
K_r	: restrictivity factor [-]
n	: the Freundlich exponent in intraparticle pore [-]
N	: the Freundlich exponent [-]
N_p	: number of pore volume
Q	: volumetric flow rate [cm^3/min]
r	: radial distance from center of grain [cm]
R	: the retardation factor [-]
R_p	: the radius of grain [cm]
S	: sorbed concentration [g/g]
t	: time [min]
V_A	: accumulated volume of air
V_a	: the air-filled volume in column [cm^3]
V_c	: volume of column
V_p	: pore volume
V_s	: volume of soil
V_v	: void volume
V_w	: volume of water in column

v_z	: air flow velocity [cm/min]
w	: water content [-]
z	: longitudinal distance along column [cm]
ϵ_i	: intraparticle porosity [-]
ρ_c	: the soil bulk density [g/cm^3]
ρ_s	: intraparticle density [g/cm^3]
χ	: tortuosity factor [-]

참고문헌

- USEPA: "Cleaning Up the Nation's Waste Sites: Markets and Technology Trends: Executive Summary", 1996 ed., NTIS, Springfield, Virginia(1996).
- Kruger, C. A. and Morse, J. G.: "Decision-Support Software for Soil Vapor Extraction Technology Application: HyperVentilate", EPA, Cincinnati, Ohio(1993).
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. and Imboden, D. M.: "Environmental Organic Chemistry", John Wiley & Sons, New York, NY(1993).
- Karickhoff, S. W.: *Chemosphere*, **10**, 833(1981).
- Schellenberg, K., Leuenberger, C. and Schwarzenbach, R. P.: *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 652(1984).
- Arocha, M. A., Jackman, A. P. and McCoy, B. J.: *Environ. Sci. Tech.*, **30**(5), 1500(1996).
- Biswas, N., Zytner, R. G. and Bewtra, J. K.: *Water Environment Research*, **64**(2), 170(1992).
- Farrell, J. and Reinhard, M.: *Environ. Sci. Technol.*, **28**(1), 53(1994).
- Farrell, J. and Reinhard, M.: *Environ. Sci. Technol.*, **28**(1), 63(1994).
- Lord, A. E., Jr., Sansone, L. H., Koerner, R. M. and Brugger, J. E.: "Proceedings, 17th Annual Conference on Land Disposal, Remedial Action and Treatment of Hazardous Waste", USEPA, Cincinnati, OH, 38(1991).
- Hunt, J. R., Sitar, N. and Udell, K. S.: *Water Resources Research*, **24**(8), 1247(1988).
- Hunt, J. R., Sitar, N. and Udell, K. S.: *Water Resources Research*, **24**, 1259(1988).
- Johnson, P. C., Stanley, C. C., Kemblowski, M. W., Byers, D. L. and Colthart, J. D.: *Groundwater Monitoring Review*, **10**(2), 159(1990).
- Johnson, P. C., Kemblowski, M. W. and Colthart, J. D.: *Ground Water*, **28**(3), 413(1990).
- Spurlock, F. C., Huang, K. and Genuchten, M. T. V.: *Environ. Sci. Technol.*, **29**(4), 1000(1995).
- Werth, C. J. and Reinhard, M.: *Environ. Sci. Technol.*, **31**(3), 697(1997).
- Lee, B.: M.S. Dissertation, Seoul National Univ., Seoul, Korea (1997).
- Harner, T. and Mackay, D.: *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1599(1995).
- Mackay, D., Shiu, W. Y. and Sutherland, R. P.: *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 333(1979).
- Wilson, D. J. and Clarke, A. N.: "Hazardous Waste Site Soil Remediation", Marcel Dekker, Inc., New York, NY(1994).