

VOCs 연소를 위한 자동차 폐촉매의 전처리 효과 Pretreatment Effect of Waste Automotive Catalysts for VOCs Combustion

서성규 · 문정선 · 박남국¹⁾ · 김상채²⁾ · 정채훈³⁾
여수대학교 건설환경공학부, ¹⁾전남대학교 물질화학공학과,
²⁾목포대학교 환경공업교육과, ³⁾LG 석유화학 기술연구소
(1999년 12월 7일 접수, 2000년 3월 8일 채택)

Seong Gyu Seo, Joung Sun Moon, Nam Cook Park¹⁾,
Sang Chai Kim²⁾ and Chae Hoon Chung³⁾
Dept. of Civil & Env. Eng., Yosu National University
¹⁾*Dept. of Material Chem. Eng., Chonnam National University*
²⁾*Dept. of Env. Edu. Eng., Mokpo National University*
³⁾*Research and Development Center, LG Petrochemical Company*
(Received 7 December 1999; accepted 8 March 2000)

Abstract

For a characterization of the pretreated waste automotive catalyst, the following analysis techniques were applied: EA (Elemental Analysis), BET (Brunauer-Emmett-Teller), and ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry). The combustion activity of waste automotive catalyst was investigated for methanol, acetaldehyde and toluene as model VOCs in a fixed bed reactor. Carbon deposit amount was decreased with increasing pretreatment temperature with air. The optimum temperature for air pretreatment was 400°C, and the regenerated catalyst showed a good catalytic activity for VOCs combustion at 400°C. Catalytic activity for methanol, acetaldehyde and toluene combustion was very excellent, and decreased with mileage.

The catalytic activity of a waste automotive catalyst for methanol combustion increased after acid treatment. The acid effect of catalytic activity was summarized as follows: $\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{CH}_3\text{COOH}$. The waste automotive catalyst regenerated by the pretreatment method might have a excellent catalytic activity for VOCs combustion.

Key words : waste automotive catalyst, pretreatment effect, acid treatment, volatile organic compounds, catalytic combustion

1. 서 론

자동차 보급의 증가에 의한 심각한 대기오염으로

인하여 미국과 일본에서는 자동차 배기가스의 규제를 1975년부터 실시하였으며, 가솔린 자동차의 배기가스 중 CO, HC 및 NO_x를 산화 또는 환원시키기 위하여 백금(Pt), 팔라듐(Pd) 및 로듐(Rh)을 주성

분(김충현 등, 1999)으로 하는 자동차 배기가스 정화용 촉매 전환기를 부착하게 되었다(Musco, 1983). 국내 제작차의 경우 1987년부터 배기가스 정화용 촉매 전환기의 장착을 의무화하였다. 현재 국내 제작 자동차의 배출가스 정화장치의 보증기간은 5년 또는 80,000 km이며, 2003년 1월 1일 이후부터는 10년 또는 160,000 km의 엄격한 기준이 적용될 예정이다(환경부, 1998). 자동차 배기가스 정화용 촉매는 사용 시간의 경과에 따라 피독(poisoning), 소결(sintering), 활성물질의 소실(loss of catalytic material), 탄소침적(carbon deposition) 등 크게 4가지의 기본 메커니즘에 의하여 촉매의 비활성화가 일어난다(Angelidis *et al.*, 1998; Burch *et al.*, 1995). 배기가스 정화용 촉매 도입 후 10년 이상이 경과된 시점에서, 자동차 폐촉매의 발생량은 상당한 수준에 이를 것으로 추정되며, 폐촉매의 처리 및 재활용에 많은 관심이 집중되고 있다(김상욱 등, 1999; 이재천, 1993).

국내의 법규에 따르면, 상온 상압에서 Reid Vapor Pressure가 10.3 kPa 이상인 유기화합물을 휘발성 유기화합물(VOCs: Volatile Organic Compounds)로 정의하고 있다(환경부, 1997). 1999년 3월 31일 고시한 VOCs 배출시설의 종류, 규모 및 억제·방지시설 기준 등에 관한 규정(환경부, 1999)에 따르면, 대기환경규제지역내 석유화학 정제업, 페인트 제조업, 자동차 제조업, 지정폐기물 처리업소, 주유소, 자동차 정비업소, 세탁시설 등 VOCs 배출시설에 대한 휘발성 유기화합물 방지지설의 설치가 의무화된다. 따라서 이러한 배출시설들은 적절한 VOCs 회수장치나 방지지설을 설치·운영하여 휘발성 유기화합물이 대기로 배출되지 않도록 하여야 한다.

본 연구에서는 석유화학공업지역에서 주로 발생되는 VOCs 중에서 model VOC로서 methanol, acetaldehyde와 toluene을 선정하였다. 이러한 model VOCs에 대하여 폐촉매의 재생방법에 따른 촉매연소의 성능평가를 수행하였으며, 자동차 폐촉매를 이용한 VOCs의 제어 가능성을 검토하였다. 또한, 촉매의 재생 방법에 따른 촉매의 특성조사는 EA(Elemental analysis), ICP-AES(Inductively coupled plasma-atomic emission spectrophotometer) 및 BET(Brunauer-Emmett-Teller)법을 이용하여 조사하였다.

Table 1. List of the waste automotive catalysts.

Catalyst	Weight (g)	Maximum line of diameter (cm)	Minimum line of diameter (cm)	Length (cm)
E10-F	480	14.7	8.3	7.7
E10-R	350	14.7	8.3	5.8
E12-F	480	14.7	8.3	7.7
E12-R	350	14.7	8.3	5.8
E14-F	480	14.7	8.3	7.7
E14-R	350	14.7	8.3	5.8
P14-F	480	14.7	7.7	8.7
P14-R	300	14.7	7.7	5.7

* F : Front brick of automotive catalyst
 * R : Rear brick of automotive catalyst

2. 실험방법

2.1 촉매제조

촉매 제조는 먼저 촉매 전환기의 housing을 전동절단기로 제거하여 폐촉매를 얻었으며, 이 촉매를 반응관에 맞도록 0.1 g, 0.25 g, 0.5 g, 1.0 g의 촉매 시편을 제작하였다. 대략 지름이 0.8 cm이고 길이는 무게에 따라 달라지게 된다. 촉매는 표 1에 정리한 바와 같이 전반부(front brick)와 후반부(rear brick)로 나뉘어져 있다. 촉매명의 앞파벳은 차종을, 다음의 숫자는 만 km 단위의 주행거리를, 그 다음의 F와 R은 각각 촉매의 전반부(front brick)와 후반부(rear brick)를 나타낸다. 표에서 볼 수 있는 것처럼 E 및 P type 촉매는 모두 타원형의 형태이고 촉매의 전반부가 후반부보다 더 길며, 촉매의 무게는 300~480g의 범위였다.

2.2 촉매의 전처리 방법

촉매에 침적된 carbon 성분은 일반적으로 고온에서 수소, 수증기, 산소 및 이산화탄소로 처리하여 CH₄, CO₂, CO 등으로 가스화시켜 제거한다(Carrazza *et al.*, 1988; Ellingham and Garrett, 1984). 본 실험에서는 자동차 폐촉매에 침적된 carbon을 제거하기 위하여 air를 이용하며, 여러 가지 온도에서 전처리를 실시하였다. 또한 산처리한 촉매를 제조하기 위한 산의 종류로는 HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, CH₃COOH의 5종류를 선택하였으며, 산의 농도는 0.1 N로 동일하게 하였다. 산처리 액 30 ml를 촉매와 함께 뚜껑이 달린 50 ml 시험관에 넣고, shaker(HB-205 WM, Hanbeak Scientific Co., Korea)의 speed를 10으

로 하여 12 hr 동안 처리하였다. 산처리 후 촉매표면에 묻은 산은 증류수로 깨끗이 세척하고, 하루동안 증류수에 담가 잔류하는 산을 완전히 씻어낸 후, 110±5°C에서 하루동안 건조하여 시험용 촉매로 사용하였다.

2.3 촉매 특성 조사

air 전처리 및 산처리에 따른 촉매의 특성조사를 다음과 같이 수행하였다. air 전처리에 따른 침적 carbon의 제거량은 EA (1110, CE Instruments, Italy) 분석을 통하여 조사하였으며, 표준물질로는 BBOT [2,5-Bis(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl) thiophene]를 사용하였다.

폐촉매 중의 귀금속 성분 함량은 ICP-AES (ICPS-1000 III, Shimadzu, Japan) 분석을, 비표면적 변화는 BET (Autosorb 1, Quntachrome, Canada) 분석을 통하여 조사하였다.

2.4 반응실험 장치

전처리에 따른 자동차 폐촉매의 VOCs의 연소 활성을 조사하기 위하여, 그림 1과 같은 상압 유통식

반응장치를 이용하였다. model VOCs로서 methanol (Riedel-de Haen AG · D-30926 Seelze · Germany), acetaldehyde (AR-1048, Lot No.: 021074, Tedia Company, USA)와 toluene (T324-1, Lot No.: 982630, Fisher Chemicals, USA)을 각각 반응물로 사용하였으며, 이들의 주요한 물리화학적 특성 (U.S. EPA, 1994)을 표 2에 정리하였다. 미량의 반응물을 공급하기 위하여, head space와 bubbler 방식의 증발관 및 항온조의 온도를 변화시켜 반응물을 적절한 농도로 공급하였다.

2.5 반응물 및 생성물분석

반응물과 생성물의 분석은 GC (GC-8A, GC-14 B, Shimadzu, Japan)와 Data processor (C-R6A, Shimadzu, Japan)를 이용하였다. methanol 및 acetaldehyde와 촉매연소 생성물의 분석에는 Porapak T (ID : 3 mm, SS, 2 m, 50~80 mesh)와 Molecular sieve 5A (ID : 3 mm, SS, 3 m, 60~80 mesh) column을 이용하였으며, toluene과 촉매연소 생성물의 분석에는 5% Bentone-34, 5% DNP/Simalite (ID : 3mm, SS, 3 m, 60~80 mesh)와 Porapak Q (ID : 3 mm, SS, 3 m,

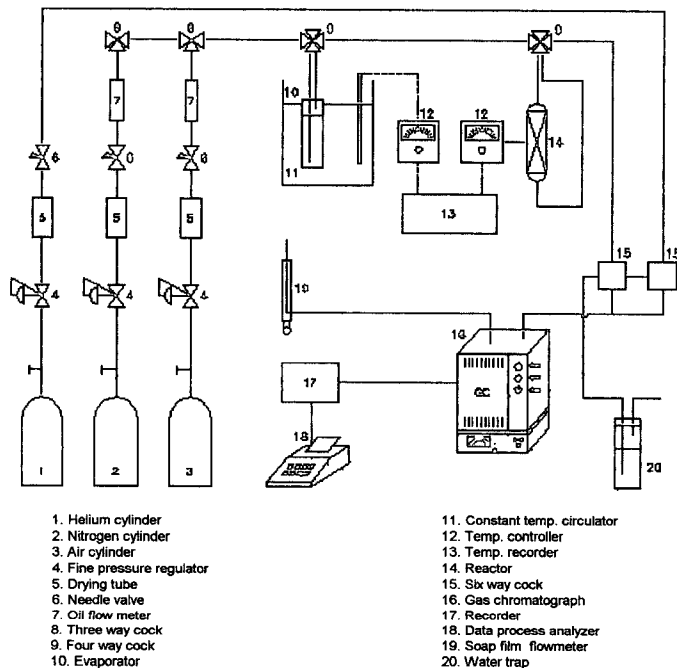


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 2. Chemical and physical properties of methanol, acetaldehyde and toluene.

Characteristic/Property	Methanol	Acetaldehyde	Toluene
CAS No.	67-56-1	75-07-0	108-88-3
Common Synonyms	methyl alcohol, wood alcohol, wood spirit	acetic aldehyde, ethanal, ethyl aldehyde	methyl benzene, toluol, phenylmethane
Molecular Formula	CH ₄ O	C ₂ H ₄ O	C ₇ H ₈
Chemical Structure	CH ₃ -OH	CH ₃ -CHO	C ₆ H ₅ -CH ₃
Physical State	colorless liquid	colorless liquid	liquid
Molecular Weight	32.04	44.05	92.13
Melting Point	-97.8°C	-123.5°C	-95°C
Boiling Point	64.7°C at 760 mmHg	21°C at 760 mmHg	110.6°C at 760 mmHg
Water Solubility	miscible	miscible	470 mg/l at 16°C 515 mg/l at 20°C
Density	d ^{20/4} , 0.7915 g/ml	d ^{16/4} , 0.788 g/ml	d ^{20/4} , 0.87 g/ml
Vapor Density (air = 1)	1.11	0.52	3.14
K _{oc}	9	not available	259
Log K _{ow}	-0.77	-0.22 (estimated)	2.73
Vapor Pressure	126 mmHg at 25°C	740 mmHg at 20°C	20 mmHg at 20°C
Flash Point	12°C	-36°C (-38°C) closed cup	4.40°C closed cup
Henry's Law Constant	4.55 × 10 ⁻⁶ atm-m ³ /mol	7.89 × 10 ⁻⁵ atm-m ³ /mol at 25°C	6.61 × 10 ⁻³ atm-m ³ /mol at 25°C
Odor Threshold	highly variable, ranges over several orders of magnitude (10 ppm to 20,000 ppm in air)	0.21 ppm (in air)	2.90 ppm (in air)
Conversion Factors	1 ppm = 1.33 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0.76 ppm	1 ppm = 1.83 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0.55 ppm	1 ppm = 3.77 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0.27 ppm

50~80 mesh) column을 이용하여 분석 정량하였다. 각 VOCs의 연소반응에 대한 전화율(X)과 각 생성물의 선택율(S)은 각각 다음과 같이 정의하여 사용하였다.

$$\text{Conversion (X)} = \frac{\text{반응한 VOC의 몰수}}{\text{공급한 VOC의 몰수}} \times 100(\%)$$

$$\text{Selectivity (S)} = \frac{\text{생성된 원하는 물질의 몰수}}{\text{반응한 VOC의 몰수}} \times 100(\%)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 air 전처리에 따른 촉매활성

폐촉매의 표면에 침적된 carbon을 제거하기 위하여 60 cc/min의 air를 이용하여 1 hr 동안 전처리를 실시하였다. E12-F 촉매의 전처리 온도에 따른 상대적인 carbon 제거량을 그림 2에 나타내었다. 전처

리를 하지 않은 경우와 300°C, 400°C, 500°C에서 air로 각각 1 hr 동안 전처리한 촉매의 carbon 제거량을 살펴보면, 전처리 온도가 증가할수록 carbon 제거량도 증가되며 500°C에서는 거의 모든 carbon이 제거됨을 알 수 있다. 이러한 이유는 온도가 높을수록 촉매표면이 팽창하여 표면에 침적된 carbon과 촉매 또는 carbon과 carbon 사이에 공극이 생겨 결합력이 약해지므로 carbon의 연소제거 효과가 커지기 때문으로 생각된다.

air를 이용한 최적의 전처리 조건을 검토하기 위하여 전처리 온도에 따른 methanol의 전화율을 그림 3에 나타내었다. 전처리 하지 않은 촉매에 비하여 air로 전처리 한 촉매의 활성이 우수하였다. 400°C에서 전처리한 촉매의 활성이 가장 좋았으며, 그 이상의 온도에서는 활성이 떨어지는 것을 볼 수 있다. EA 분석결과 전처리 온도 증가에 따라 침적된 carbon의 제거량은 증가되어 촉매상에 남아있는

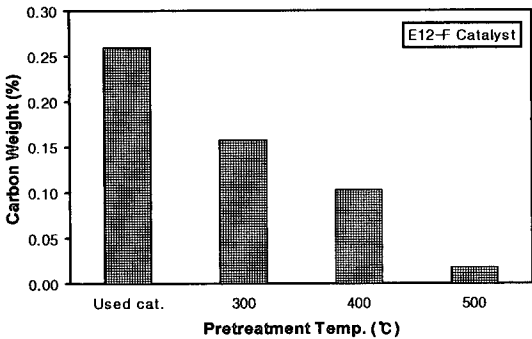


Fig. 2. Carbon weight change as a function of pretreatment temperature. Pretreatment conditions: air, 60 cc/min, 1 hr, catalyst weight = 0.25 g.

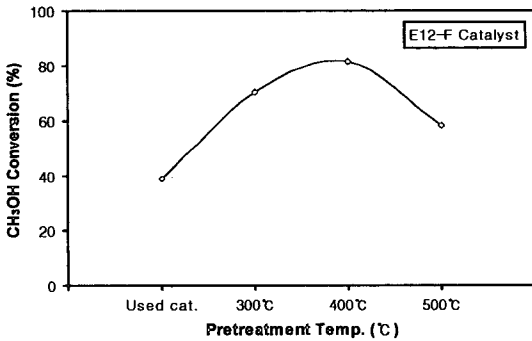


Fig. 3. Catalytic activity of the E12-F catalyst as a function of pretreatment temperature. Reaction conditions: pretreatment = air, 60 cc/min, 400°C, 1 hr, catalyst weight = 0.25 g, CH₃OH = 1.98 mole% in air, reaction temp. = 100°C, total flow rate = 60 cc/min.

carbon의 양은 감소되는 경향을 보였지만, 500°C에서의 촉매 활성 감소는 다른 요인에 의한 것으로 보이며, 이를 규명하기 위해서는 추가적인 촉매의 특성 분석이 필요할 것으로 생각된다.

3. 2 주행거리별 촉매환성

동일한 차종에 대하여 주행거리가 다른 폐촉매의 methanol의 전화율을 그림 4에 나타내었다. 반응온도가 70°C, 100°C, 130°C일 때 전화율을 비교해 보면, 주행거리가 짧을수록 활성이 우수하였다. 본 실험의 조건하에서는 주행거리가 가장 짧은 E10-F 촉매의 활성이 가장 우수하였으며, 반응온도가 높을

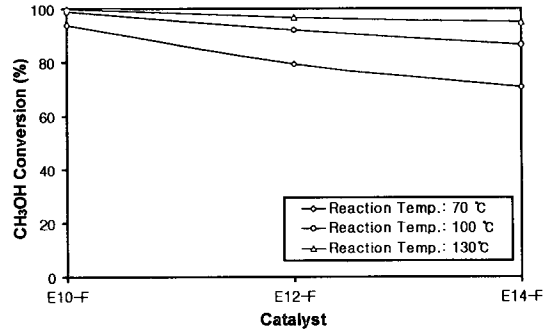


Fig. 4. Catalytic activity of several waste automotive catalysts. Reaction conditions: pretreatment = air, 60 cc/min, 400°C, 1 hr, catalyst weight = 1.0g, CH₃OH = 1.98 mole% in air, total flow rate = 60 cc/min.

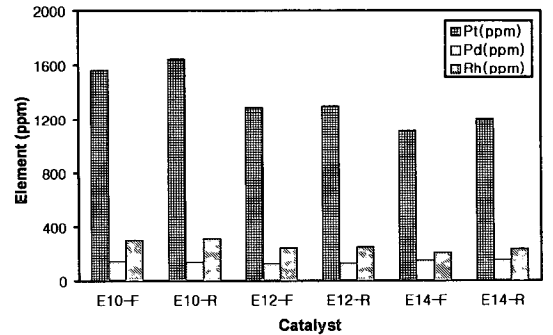


Fig. 5. Precious metal content within waste automotive catalysts.

수록 methanol의 전화율은 증가하였다. 폐촉매 내에 존재하는 귀금속 성분 함량을 조사하기 위한 ICP-AES 분석 결과를 그림 5에 나타내었다. 동일한 차종이라도 주행거리 및 촉매의 전, 후반부에 따라 귀금속 함량이 약간의 차이를 보이고 있다. 자동차 촉매의 주요 성분인 Pt, Pd 및 Rh 중 Pt가 평균 1353 ppm으로 가장 많았으며, Rh가 평균 258 ppm, Pd가 평균 140 ppm의 분포를 보였다. 자동차의 주행거리에 따라 폐촉매의 주요 성분인 Pt, Rh 및 Pd의 함량은 감소하는 경향을 보이고 있으며, 주행거리에 따른 촉매활성의 감소와 상관성이 큰 것으로 판단된다.

3. 3 폐촉매의 VOCs 연소환성

Model VOCs로는 석유화학 공업지역에서 주로

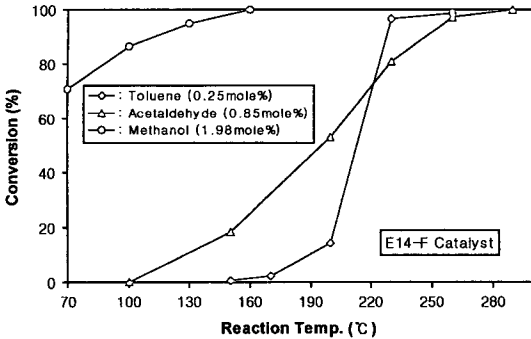


Fig. 6. Catalytic activity of the E14-F of combustion of toluene, acetaldehyde and methanol. Reaction conditions: pretreatment = air, 60 cc/min, 400°C, 1 hr, catalyst weight = 1.0 g, total flow rate = 60 cc/min.

발생되는 toluene, acetaldehyde와 methanol을 선택하였으며, 각각에 대한 폐촉매의 활성을 그림 6에 나타내었다. 세가지 VOCs에 대한 농도의 범위가 0.25~1.98 mole%로 서로 다르지만, methanol에 대한 폐촉매의 연소활성이 가장 우수하였으며 160°C에서 100%의 전환율을 보이고 있다. 반응온도의 증가에 따라 acetaldehyde의 전환율은 서서히 증가하지만, toluene의 전환율은 200~230°C 사이에서 급격히 증가하고 있으며, 두 물질 모두 약 260°C 부근에서 100%의 전환율을 나타내고 있다. 따라서 air로 전처리한 자동차 폐촉매는 toluene, acetaldehyde, methanol과 같은 VOCs의 촉매연소에 매우 우수한 활성을 나타내는 것으로 판단된다.

3.4 산처리에 따른 촉매 활성

폐촉매의 활성 향상을 위한 최적의 산을 선택하기 위하여 산종류에 따른 methanol의 전환율을 그림 7에 나타내었다. P14-F 촉매에 대해 전처리 하지 않은 경우와 HCl, HNO₃, H₂SO₄, CH₃COOH로 산처리한 촉매의 전환율을 반응온도 100°C에서 비교하였다. 산처리한 촉매의 반응활성이 전처리 하지 않은 경우보다 훨씬 우수하였으며, 산의 종류에 따라 촉매활성이 현저히 차이를 확인할 수 있었다. 특히 HNO₃, HCl, H₂SO₄ 등 강산으로 처리한 촉매의 활성이 우수하였으며, 그 중에서도 HNO₃로 처리한 촉매가 약 80%의 전환율로 활성이 가장 뛰어남을

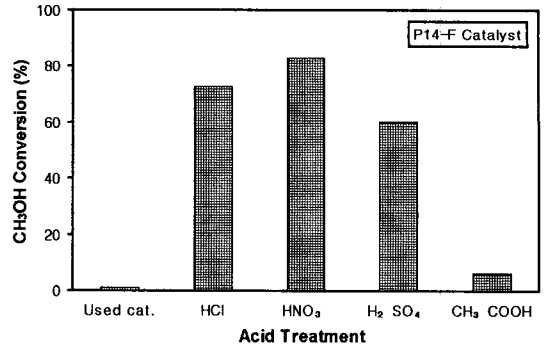


Fig. 7. Catalytic activity of the P14-F catalyst after acid treatment. Acid treatment conditions: 0.1 N, 30 ml, 12 hr, shaking speed = 10, reaction conditions: pretreatment = air, 60 cc/min, 400°C, 1 hr, catalyst weight = 0.25 g, CH₃OH = 1.98 mole% in air, reaction temp. = 100°C, total flow rate = 60 cc/min.

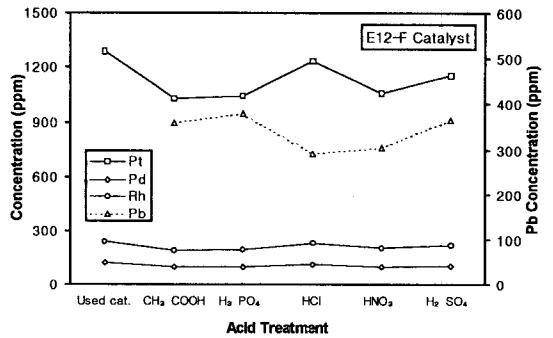


Fig. 8. Change of metal composition of the waste automotive catalyst after acid treatment. Acid treatment conditions: 0.1 N, 30 ml, 12 hr, shaking speed = 10.

확인할 수 있었다.

전처리에 사용한 산의 종류에 따른 비표면적 변화를 표 3에 정리하였다. 산처리에 따라 촉매의 비표면적은 증가하는 경향을 보이고 있으며, 폐촉매에 부착되어 있는 탄소 뿐만 아니라 표면의 불순물을 제거함으로써 비표면적이 상대적으로 증가되는 것으로 판단된다. 또한, 동일한 농도 일 때 산 종류에 따른 비표면적을 비교해 보면 대체적으로 약산인 H₃PO₄나 CH₃COOH에 비하여 HNO₃나 H₂SO₄ 등과 같은 강산으로 처리 할 경우 비표면적이 상대적으로 커짐을 알 수 있었다.

Table 3. Specific surface areas of the E12-F catalyst after acid treatment.

Acid treatment	S _{BET} (m ² /g)
Used cat.	39.64
0.1 N HCl	54.23
0.1 N HNO ₃	56.17
0.1 N H ₂ SO ₄	57.77
0.1 N H ₃ PO ₄	46.97
0.1 N CH ₃ COOH	40.10

또한 산처리한 후의 폐촉매에 대하여 귀금속인 Pt, Pd, Rh 및 촉매의 피독물질로 작용하는 Pb 등의 함량 변화를 ICP-AES로 분석하여 그 결과를 그림 8에 나타내었다. 귀금속 중에서도 상대적으로 양이 많은 Pt 함량은 약간의 차이는 있지만, 산처리에 따라 감소되는 경향을 보이고 있다. 피독물질로 작용하는 Pb는 강산으로 처리하는 경우가 약산으로 처리하는 경우보다 폐촉매 중에 잔존하는 Pb 함량이 작았다. 특히 HCl과 HNO₃로 전처리 하는 경우에 잔존 Pb의 함량이 더욱 작은 경향을 보이고 있으며, 그림 7에 나타난 methanol의 전화율과도 잘 상관되는 결과를 보여주고 있다.

4. 결 론

본 연구는 매년 다량 발생하는 자동차 폐촉매의 VOCs 제어특성과 재활용 가능성을 조사하기 위하여 전처리 방법에 따른 촉매 활성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) air 전처리에 따른 폐촉매의 carbon 제거량은 온도 증가에 따라 증가하였으며, 400°C 부근에서 촉매 활성이 가장 우수하였다.
- 2) ICP-AES 분석결과, 폐촉매 중의 Pt, Pd 및 Rh의 함량은 주행거리에 따라 감소하는 경향을 보였다.
- 3) 동일한 차종의 경우 주행거리가 길어질수록 toluene, acetaldehyde, methanol과 같은 VOCs에 대한 촉매의 연소활성은 감소하였다.
- 4) 산처리 효과에 따른 촉매 활성은 HNO₃ > HCl > H₂SO₄ > CH₃COOH의 순서로 강산일수록 촉매 활성이 증가되는 것으로 나타났다.
- 5) 산처리에 따라 폐촉매의 비표면적은 증가되었으며, 피독물질인 Pb의 제거효과가 관찰되었다.
- 6) 폐촉매는 적절한 재생방법에 따라 VOCs 연소

용 촉매로서의 활용가능성이 크게 기대된다.

사 사

본 연구는 환경부지정 여수지역환경기술개발센터 (YETeC)의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 연구비를 지원해 주신 센터에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

김상욱, 송영욱, 이재영 (1999) 자동차 재활용 활성화를 위한 정책적/기술적 접근, 공업화학 전망, 2(1), 6-15.

김충현, 우성일, 전성환 (1999) 백금족 금속과 규산염을 포함하는 모노리스형 자동차 폐촉매의 ICP-AES 분석을 위한 극초단파 분해 전처리 기법의 응용, 한국공업화학회지, 10(4), 568-575.

이재천 (1993) 자동차 폐촉매로부터 백금족 금속의 회수기술 현황, 대한금속학회지, 6(4), 384-389.

환경부 (1997) 대기환경보전법.

환경부 (1998) 환경백서 (행정간행물 등록번호: 38000-67030-06-51), 남형문화(주), 서울, 316-317.

환경부 (1999) 고시 제 1999-45 호.

Angelidis, T.N., M.M. Koutlemani, S.A. Sklavunos, Ch.B. Lioutas, A. Voulgaropoulos, V.G. Papadakis, and H. Emons (1998) Causes of Deactivation and an Effort to Regenerate a Commercial Spent Three-Way Catalyst, Studies in Surface Science and Catalysis, 116, 155-164.

Burch, R., F.J. Urbano, and P.K. Loader (1995) Methane Combustion over Palladium Catalysts - The Effect of Carbon Dioxide and Water on Activity, Applied Catalysis A:General, 1(1), 173-184.

Ellingham, R.E. and J. Garrett (1984) Applied Industrial Catalysis, Edited by G.E. Leach, Academic Press, New York, 25.

Carrazza, J., J.J. Chludzinski, H. Heinemann, G.A. Somorjai, and T.K. Baker (1988) Controlled Atmosphere Electron Microscopy Study of the Gasification of Graphite by Water, Hydrogen and Oxygen Catalyzed by a Nickel/Potassium Mixture, J. Catal., 110, 74-81.

Musco, S.P. (1983) Precious Metals 1983, Edited by D.A. Reese, Pergamon Press, New York, 209.

U.S Environmental Protection Agency (1994) Chemical in the Environment: Office of Pollution Prevention and Toxics (OPPT) Chemical Fact Sheet, EPA 749-F-94-013.