

## 중유회분(boiler slag)으로 부터 바나듐 회수에 관한 연구

최청송\* · 오광중\*\* · 이원홍\* 강웅기\*\*\*

\*서강대학교 화공과

\*\*고려대학교 화공과

(접수 1980. 4. 2)

## A study on the Recovery of Vanadium from the Fuel Oil Ash

Cheong Song Choi,\* Kwang Jung oh,\*\* Won Hong Lee,\* Woong Ki Kang

*\*Department of Chemical Engineering  
Sogang University, Seoul 121, Korea*

*\*\*Department of Chemical Engineering  
Korea university, seoul 132, Korea*

(Received April 2, 1980)

### Abstract

The objective of this study is to present an efficient process for recovering vanadium values from the fuel oil ash.

It was found that the ash processing should be conducted on wet grinding and alkaline roasting for the maximum vanadium recovery from the fuel oil ash.

The beneficial effects of wet grinding were that the capacity and power requirement were considerably reduced than that of dry grinder and about 40% of sodium vanadate was leached out during grinding.

From the filtrate after wet grinding, the solubilized vanadium could be directly precipitated as red cake (crude  $V_2O_5$ ) during oxidation. Most of vanadium from the cake after filtration was treated by alkaline roasting and was leached out sodium vanadate from the roasted product by means of water.

The purity of the final product obtained from basic solution was above 97% of  $V_2O_5$ , which was higher than that from acidic solution.

\*\*\* 한국 중합에너지 연구소

## 요 약

본 연구의 목적은 중유회분으로부터 바나듐을 회수하는 효율적인 공정을 제시하는 것이다.

중유회분을 습식분쇄 및 알카리백소 과정을 거쳐 회분으로부터 바나듐회수를 최대화 할 수 있었다. 습식분쇄의 유익한 효과는 건식분쇄보다 분쇄기의 크기와 동력소모가 현저히 저하되고 분쇄시 약 40%의 바나듐이 동시에 침출된다는 점이다. 습식분쇄 후 여액내에 함유된 바나듐을 산화과정에서 Red Cake 로 직접 침전 시킬 수 있었으며 이를 여과한 후 Cake 내의 대부분의 바나듐은 알카리로 배소하고 이를 물로 침출하여 Sodium metavanadate 로 회수하였다.

알카리용액에서 최종 생성물은 산성용액에서 회수된 것보다 순도가 높은 약 97% 이상의  $V_2O_5$  가 회수 되었다.

## 1. 서 론

미국이나 남 아프리카 지방에서 회수되는 대부분의 바나듐은 우라늄 회수공정<sup>1~4)</sup>에서 부산물로 얻어진다. 이들 바나듐의 약 90%는 합금 원료로 사용되며 나머지 약 10%는 촉매등에 사용된다. 이 같은 바나듐의 수요는 중화학 공업의 발전에 따라 날로 증대되고 있으나 바나듐광물이 없는 우리나라에서는 이의 전량을 외국 수입에 의존하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 중유회분(fuel oil ash), 즉 보일러 slag 로 부터 바나듐을 회수하는 새로운 기초 공정을 제시 하였다. 특히 우리나라 화력 발전소에서 사용되는 중동산 및 쿠웨이트 원유들은 바나듐과 황의 함량이 모두 상당량에 달하고 있다. 이같은 원유에 함유된 바나듐을 Hodgson<sup>5,6)</sup> 등은 여러 원유 산지에 대해 조사한 바 있고 Scott<sup>7)</sup> 등은 원유에 황 성분이 많고 비중이 커짐에 따라 바나듐과 니켈함량이 증가된다고 보고 하였다. 일반적으로 원유에 함유된 바나듐은  $V^{O^{++}}$  상태로 porphyrin complex<sup>8~10)</sup>를 이루거나 다른 바나듐-유기화합물로 존재하고 있으며 이는 비교적 분자량(600~900)이 크고 증기압이 매우 낮아 연소시 증발에 의한 손실은 거의 없다. 중유 연소시 바나듐은 여러 형태의 무기 화합물 회분으로 되어 보일러 연관 금속표면에 침

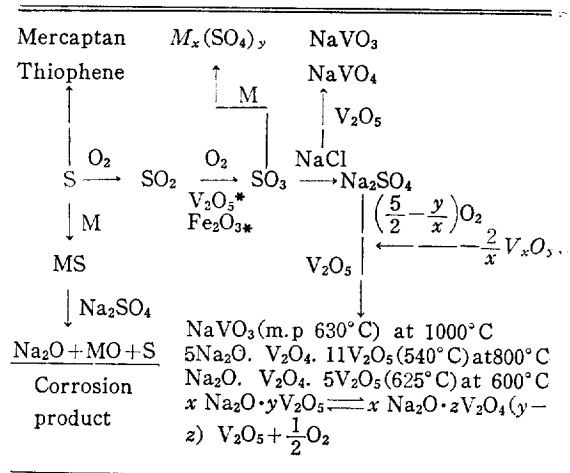
적되어 보일러의 열효율을 감소시킴과 동시에 부식율을 크게 증대시킨다. 우리나라 화력 발전소에서 교체 폐기물로 수거되는 중유회분에는 약 10~30%의 바나듐<sup>11)</sup>이 함유되어 있으므로 이같은 보일러 slag 로 부터 바나듐을 회수하기 위한 보다 효율적인 방법을 찾고자 하였다.

## 2. 시료 및 실험

## 2-1 시 료

인천 경인화력발전소에서 수거한 Boiler slag 를 시료로 택하였다.

Table 1. cycle of fuel oil ash formation.



## 2-2 중유회분 특성

연료유 연소시 유기-바나듐 화합물은 산화바나듐( $V_2O_5$ ) 혹은 연료내에 함유된 유황, 나트륨 등과 반응하여 여러가지 바나듐산 염이 생기게 된다. 이같이 보일러에서 연료유가 연소하면서 생성되는 중유회분의 구성물질 형성과정을 간략히 기술하면 Table 1에 나타낸 바와 같다.

따라서 연료유의 회분특성<sup>12)</sup>은

- 1) 나트륨 및 바나듐의 회분 주성분의 농도
- 2) 회분의 용융 및 응고온도
- 3) 연료유내의 황의 함량 등에 기인 된다고 할 수 있겠다.

## 2-3. 실험장치 및 방법

### 2-3-1. 바나듐 분석

바나듐은 Spectrophotometer (BAUSCH & LOMB, Spectronic 20)로 파장  $400m\mu$ 에서 phosphotungsto vanadate Complex<sup>13)</sup>로 측정되었다.

### 2-3-2. 분쇄

중유회분을 조쇄(crushing)한 후 분쇄기(Jar Mill, U.S. STONEWARE CO., 2" DIA×13"L 2 ROLL)에서 습식 분쇄 하였으며, 불밀에 주입된 slag의 양은 약 270g이고 펄프 밀도는 35%와 50%로 하였다.

### 2-3-3. 알칼리 배소시험

습식분쇄 후 Cake내에 함유된 바나듐의 회수율을 높이기 위하여 나트륨염 및 가성소오다와 혼합하여 고온에서 배소한 후 물로 침출하여 바나듐을 회수 하였다.<sup>14~16)</sup> 중유회분 내의 바나듐은 여러형태로 존재하고 있다. 이들 산화바나듐은 연소 과정에서 대부분 5가 상태로 산화되었으나 산화상태가 5가보다 낮은 얼마간의 산화바나듐을 5가 상태로 산화시키기 위해서 배소시 10cm/sec의 유속으로 공기를 주입시켰다. 그리고 나트륨염 혹은 가성소오다와의 혼합효과 및 침출효율을 높이기 위하여 Table. 3에 나타낸 바와 같이 중유회분의 입도는 -60 mesh로 하

고, 나트륨염류 및 가성소오다는 미리 물에 용해 시킨 후 일정 농도에 따라 중유회분과 혼합하여 이를 자기 보오트(caramics boat)에 옮긴 후 배소하였다. 배소실험은 온도 조절기가 부착된 Tube furnace (LINDBERG HEVI-DUTY, furnace chamber 5.1(I.D)×30(L)cm, 1.3KW, Control console MAX. Amp. (30)에서 행하였으며, 특히 가성소오다 용액을 사용 할 시에는 전처리 과정이 요구된다. 즉 가성소오다 용액과 혼합한 중유회분을 직접 고온에서 배소하면 용기(ceramics boat)내에서 기포가 발생하여 기포파괴시 중유회분의 손실이 있으므로(400°C에서 약 10% 손실) 중유회분에 일정 농도의 가성소오다 용액(30%~50%)을 가해서 서서히 교반하면서 가열하면 곧 농축되어 다단한 고체상태로 변하게 된다. 이같은 전처리 과정에서 상당한 양의 바나듐이 수용성인 Sodium metavanadate로 전환되며 이를 더욱 높은 온도(400~500°C)에서 배소한 후 냉각하기 전에 상온의 물을 첨가하면 원상태보다 더 고운 미세입자로 되므로 sodium metavanadate가 쉽게 침출된다. 이를 여과 세척하여 바나듐을 회수 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1 분쇄 및 침출

#### a) 무게감량과 입도 분포

중유회분을 분쇄기(crusher)로 약 8mm 크기로 이하로 분쇄한 후 건식과 습식의 두가지 방법으로 미분쇄하여 표준체를 사용하여 입도 분포를 얻었다. 습식분쇄 과정에서 특기 할 사항은 중유회분 성분의 대부분이 황산염<sup>12)</sup>으로 존재하므로 물에 가용성인 성분이 많아 습식분쇄 후 50% 이상의 무게 감량이 있게 된다. 습식 분쇄시 중유회분의 용해 즉 무게 감량 관계를 Fig. 1에 나타 내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 펄프밀도(pulp density)를 35%와 50%의 두 경우를 비교한 결과 분쇄 시간이 약 20분이 경과하면 중유회분의 무게가 거의 일정하여 지는 것을 알 수 있다. 이때 감량된 양은 약 50% 정도

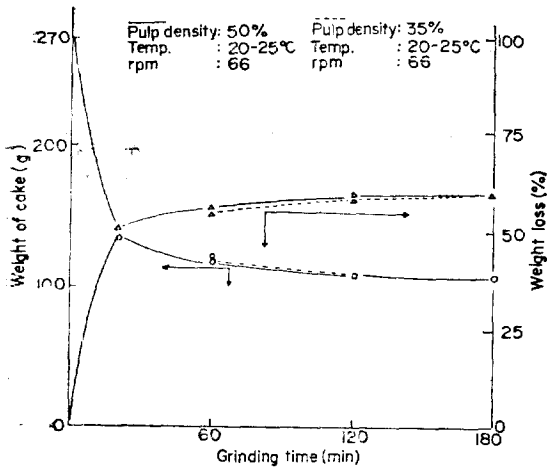


Fig. 1. Effect of grinding time on cake Weight loss

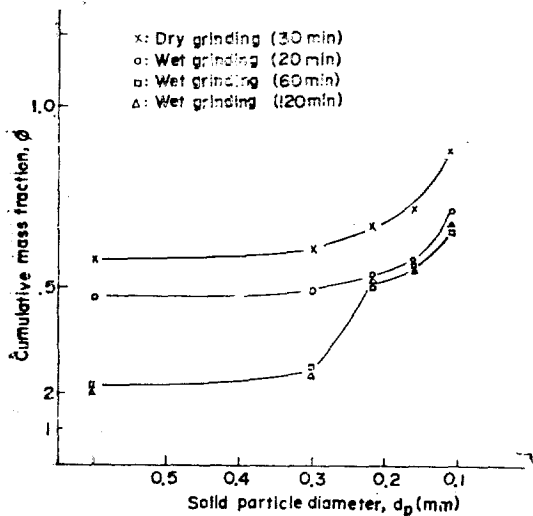


Fig. 2. Cumulative Screen analysis

이다. 따라서 습식분쇄에서 얻어진 입도분포 결과는 용해되지 않고 분쇄기내에 남아 있는 중유회분의 입도분포를 의미하는 것이다. 건식과 습식분쇄에서 얻은 중유회분의 입도분포를 Fig. 2에 나타 내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 습식분쇄시 분쇄 시간이 60분 이상 경과할 시에 고체입자 크기가 0.3~0.2 mm 사이의 누적무게분율( $\phi$ )이 크게 증가함은 0.3 mm 이상의 입자들이 습식 분쇄시 수용액과의 접촉시간이 (60분 이상) 증가 됨에 따라 수용성 물질이 용해되면서

분쇄성이 좋아졌기 때문이며, 이 같은 결과는 중유회분의 분쇄특성으로 사료된다. 따라서 건식보다 습식분쇄 공정을 택하는 것이 매우 유익할 것이다.

Table 2. Vanadium recovery efficiency in wet Grinding

Solutions	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g)	Vanadium conc. (g/l)	Recovery eff. (%)
filtrate	28.54	101.9	39.1
1st washing	1.55	5.74	2.13
2nd washing	0.54	1.96	0.74
3rd washing	0.25	0.91	0.35
Total	30.88	110.51	42.32

• Total V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in slag = 42.1g (from table 3)

+ 30.88g = 72.98g. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

• V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> % in slag =  $\frac{72.98}{270} \times 100 = 27.0\%$

#### b) 바나듐 침출효과

중유회분 성분중 Sodium Vanadate는 수용성이므로 습식공정은 분쇄와 바나듐 침출이 동시에 이루어지는 매우 유익한 과정이라 하겠다. 습식분쇄 조건과 바나듐 침출 회수 관계를 Table. 2에 나타내었다. 이 Table. 2에서 보는 바와 같이 펄프 밀도를 50%로 하고 분쇄 시간을 20분으로 하였을 때 여과후의 바나듐 회수율이 약 40% 그리고 첫번째 세척(세척비 1:1) 과정에

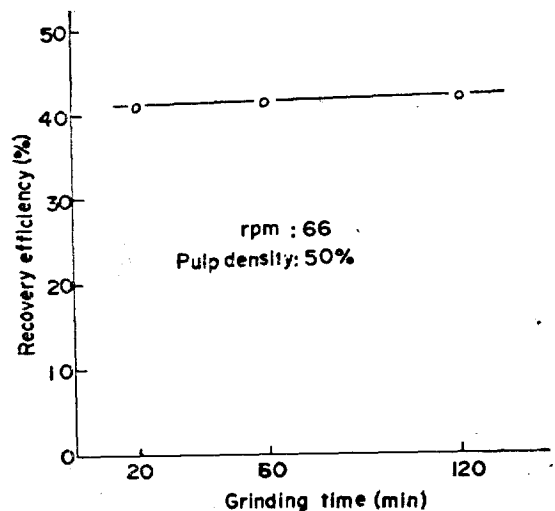


Fig. 3. Effect of Grinding Time on Recovery of vanadium

서는 약 2%의 회수율을 보여준다. 분쇄시간에 따른 회수율 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 여기에서 보는 바와 같이 습식분쇄 시간을 20분 이상 계속해도 바나듐 침출이 무시할 정도이다. 그러므로 바나듐을 알칼리배소 과정에서 효율적으로 분리시키기 위해서는 습식분쇄 후 중유회분의 입도분포와 바나듐 회수율의 관계를 고찰하여야 할 것이다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 분쇄시간이 각각 60분 및 120분에서 얻어진 입도분포가 거의 변화가 없고 중유회분 입경이 0.3mm 이하가 약 75%인 것에 비하여 분쇄시간이 20분 일때의 입도 분포에서는 0.3mm 이하가 약 50%로 나타내고 있다. 따라서 습식 분쇄 시간은 알칼리 배소시 바나듐 회수를 고려하면 약 60분 정도가 최적 일것으로 사료된다.

### 3-2. 입도 시험 (particle size test)

입도시험은 중유회분 내에 각 입자 크기에 따른 바나듐의 농축상태를 규명하기 위하여 이루어졌으며, 이의 관계를 Table. 3에 나타내었다. 이때 습식분쇄 시간은 1시간으로 하였다. Table. 3에서 보는 바와 같이 -80mesh가 중량비 76.2%이고 바나듐 함유 품위는 44.4%로 분쇄 전의 중유회분 평균품위 27%(Table 2와 3 참조) 보다 약 63%나 품위가 향상된 결과를 나타내고 있다. 이는 분쇄 전의 원래 중유회분 내에 함유된 바나듐 총량의 57.7% 그리고 습식 분쇄 후 케이크(cake) 내에 함유된 바나듐 총량의 84.5%에 상당하는 양이다.

Table 3. Size Test (cake)

Size	wt(g)	wt. fraction	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g)	Grade V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	distribution V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)
+20	19.57	0.186	4.4	22.3	10.5
20/60	5.52	0.052	2.1	38.1	5.0
-80	80.26	0.762	35.6	44.4	84.5
	105.35	1.000	42.1	AV 34.9	100.0

• Initial weight of slag = 270g.

-20mesh~+60mesh 입단에서는 평균 품위가 38.1%로 약 40%가 향상된 품위를 보여주고 있다. 반면에 +20mesh의 입단에서는 22.3%로

평균 품위보다 약 18% 정도 품위가 낮아진 경향을 보여주고 있다. 그러나 분쇄 후의 중유회분에 함유된 바나듐의 평균 품위는 약 35%로 분쇄 전 보다 약 29%의 품위가 향상 되었다. +20mesh는 품위도 낮고 분쇄하기가 어려므로 분리하여 별도로 취급 하는 것이 바람직하다.

### 3-3. 알칼리 배소 (Alkaline Roasting)

#### 3-3-1. 열 배소

##### a) 염의 선택

알칼리 배소에 사용되는 나트륨 염류로는 NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 그리고 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등이다. 여기서 NaCl은 탄질물이나 CaCO<sub>3</sub>성분이 없을 시에는 산화바나듐과의 반응의 선택성이 좋은 반면에 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 알루미늄, 규소 등과 반응하므로 반응의 선택성이 좋지 못하고 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 반응 선택성은 좋으나 높은 배소 온도가 요구되므로 NaCl보다 비경제적 일 것으로 사료되어 본 연구에서는 배소 첫 단계로 나트륨 염류로 NaCl을 선택하였다.

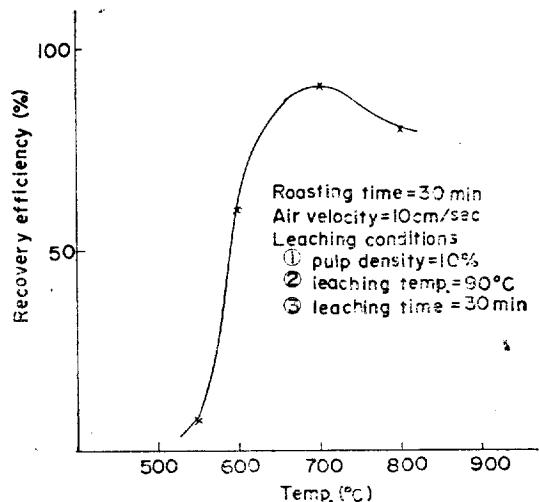
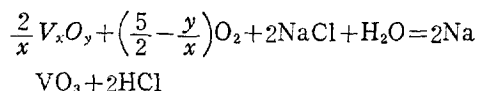


Fig. 4. Effect of roasting temperature on vanadium recovery

## b) 배소 온도의 영향

NaCl로 배소 할 시에는



와 같이 수용성인 Sodium metavanadate ( $NaVO_3$ )가 생성된다. 이 때 공기유량을 10cm/sec 배소시간을 30분 그리고  $NaCl/V_2O_5$  몰비를 약 3으로 일정하게 하고 배소 온도를 500°C에서 800°C까지 변화시켰을 때의 바나듐 회수율 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 이 때 침출 조건은 펄프밀도를 10% 침출 시간을 30분, 침출 온도를 90°C로 하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 배소온도 약 700°C에서 바나듐 침출효율이 약 90%로 가장 좋은 회수율을 보여주고 있다. 이 같은 결과는 반응물의 접촉 효율에서 기인되는 것으로 여겨진다. 즉 반응온도 600°C 이하에서는 고-고 반응(solid-solid reaction)이므로 반응물의 접촉 효율이 저하되어 효과적인 반응이 일어나지 않으나 700°C 근방에서는 반응물이 거의 용융되어 액상반응으로 변하여 반응물의 접촉 효율이 증가되기 때문이며, 800°C 이상에서는 중유회분 내의 silicate와 반응하여 유리(glass)<sup>15)</sup>화가 일어나기 때문에 바나듐 회수율이 감소되는 것으로 사료된다. 그러나 이같은 고온에서 배소하면 배소물질이 용융<sup>17)</sup> (융점,  $V_2O_5=690^\circ C$ ,  $NaVO_3=630^\circ C$ )되어 침출전에 내용물을 용기에서 분리하기가 매우 어렵고 이를 다시 분쇄하여야 하는 어려움이 있다.

## 3-3-2. 가성소오다 배소

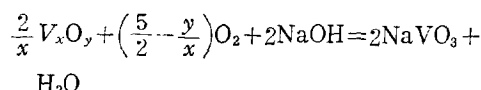
## a) 전처리에서의 온도 및 가성소오다 농도 영향

전처리 과정에서 주의해야 할 점은 첨가되는 가성 소오다 용액의 농도가 낮을시 ( $(NaOH/V_2O_5=3(\text{몰 비율}))$ )에는 300°C 이상의 고온 처리는 피하는 것이 좋다. 이는 바나듐 회수에는 영향을 주지 않으나 물로 침출한 후 고-액 분리 효과가 좋지 않기 때문이다. 반면에 높은 농도 [ $NaOH/V_2O_5=5(\text{몰 비율})$ ]에서는 전처리 온도와는 관계 없이 침출효율이 좋다. 따라서 전처

리의 최적조건은 전처리 온도 120~200°C에서, 약 10분간 하는 것이 좋다.

## b) 가성소오다 농도 및 배소 온도의 영향

배소 과정에서 생성되는 Sodium metavanadate는



와 같이 표현된다.  $NaOH/V_2O_5$  몰비를 약 3과 5의 두 경우와 배소 온도를 300°C~600°C 그리고 배소시간 20~60분으로 변화시킨 결과를 Table. 4에 나타내었으며 여기에서 보는 바와 같이 전처리 후 배소온도 400°C 이상에서는 배소시간 20분 후면 약 95%의 추출효율을 기대할 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 배소 온도는 400°C가 최적이다. 침출조건은 염( $NaCl$ )배소 과정에서와 같은 조건이다. 가성소오다 배소는 배소물의 융점이하에서 수행되므로 내용물분리가 용이하고 발생하는 개스가 없으므로 조업

Table 4. Effects of  $NaOH/V_2O_5$  mole ratio and  $NaOH$  Concentration on Vanadium Recovery efficiency

Temp. (°C)	Time (min)	NaOH/ $V_2O_5$ mole ratio	
		3	5
300	20	63.1%	76.0%
	40	66.3	
	60		78.4
400	20	95.0	97.8
	40	95.7	96.5
	60	95.2	98.0
500	20	94.2	95.9
	40	96.0	97.8
	60		95.9
600	20	95.3	92.0
	40		
	60		

\*Air velocity=10cm/sec

\*Leaching conditions.

pulp density =10%

leaching temp.=90°C

leaching time.=30min.

이 매우 편리하다. 이같은 결과로 염과 가성소오다 배소 특성을 간단히 기술하면 다음과 같다

	배소 온도	gas 발생 분계	소결 성	침출시 채 필요성	고-액 분리 효율	바나듐 발손	추출 효율
NaCl	고온	있음	있음	있음	낮다	있음	낮다
NaOH	저온	없음	없음	없음	높다	없음	높다

따라서 바나듐 회수를 위한 배소는 가성소오다로 행하는 것이 매우 경제적인 것으로 사료된다.

## 4. $V_2O_5$ 회 수

### 4-1. 산성용액에서의 $V_2O_5$ 회수

pope 등<sup>18)</sup> 은 바나듐 농도와 pH에 따른 여러 형태의 바나듐 존재 범위를 보여 주고 있다. 즉  $V_2O_5$  회수범위는 pH가 약 1.5, 바나듐 농도는 약 20g/l 이상이어야 가능하다. 이보다 더 산도가 높아지면 dioxovanadium 이온,  $VO_2^+$ ,로 변하게 된다. 습식 분쇄시 펄프 밀도가 50%일 때 여액의 바나듐 농도는 약 100g  $V_2O_5$ /l (Table. 2 참조) 이고 pH는 약 1.5이다. 이 때 emf는 약 510mV이다. (Calomel-platinum electrode system)이 용액중에 40~50% 정도의 4가 (용매 추출법으로 확인)바나듐이 존재하므로 이를  $NaClO_3$ 로서 5가로 산화시킨다. 이때 산화속도를 증가시키기 위해서 70~80°C에서 15분 정도 가열하면 약간 어두운 노란 색깔로 변한 후 곧 벽돌색으로 변하면서 불순물을 함유한 붉은침전의  $V_2O_5$  (red cake)를 산화과정에서 직접 얻을 수 있는 이점이 있다. 이를 여과 세척하여 가성소오다 용액으로(pH10~11 정도) 용해시킨 후 용해되지 않는 불순물을 여과 분리시킨다. 이 여액과 배소한 후 물로 침출한 바나듐 용액을 서로 혼합한다.

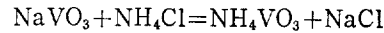
이 때 용액의 바나듐 농도( $V_2O_5$  기준)는 50g/l 이상이므로 pH를 1.5로 조절하고 70~80°C로 유지시켜 10여분 지나면  $V_2O_5$ 의 Red Cake가 형성된다. 이를 분리한 후 건조용융(약 800°C)

시키면 약간 붉은 색을 띄는 검은색의  $V_2O_5$ 를 얻는다.

이 용액으로 부터의 바나듐 회수율은 약 95% 이상이고 순도는 90% 이상이다.

### 4-2. 알칼리 용액에서의 $V_2O_5$ 회수

회중물질로 보다 순수한  $V_2O_5$ 를 회수하기 위해서는 중간 생성물을 Ammonium metavanadate (AMV)로 얻는 것이 바람직 하다. 가성 소오다 배소에서 회수된 바나듐 용액은 알칼리 용액이므로 이를 염화암모늄과 상온에서 반응시키면 곧 흰 침전인 AMV가



와 같이 쉽게 생성된다. 이 같은 결과는 염화암모늄 용액에서는 AMV가 거의 용해하지 않기<sup>17)</sup> 때문이다. 이때 염화 암모늄 농도와 AMV 회수관계를 Fig. 5에 나타내었다. 즉 바나듐 ( $V_2O_5$  기준) 1g 당 염화암모늄 4g 이상 사용할 때가 바나듐 회수율이 평균 97% 이상으로 가장 좋았다. 이를 여과 세척한 후 500°C에서

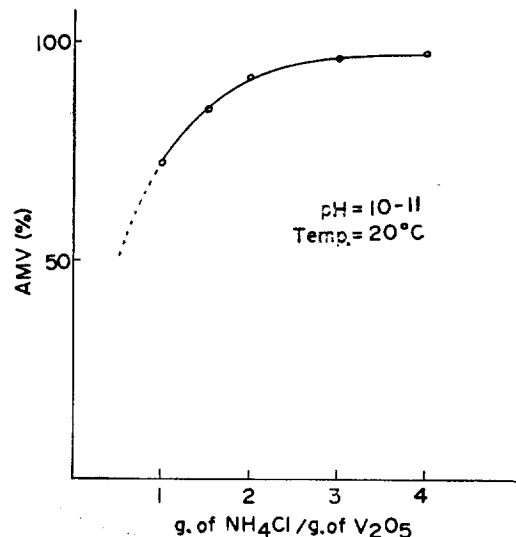
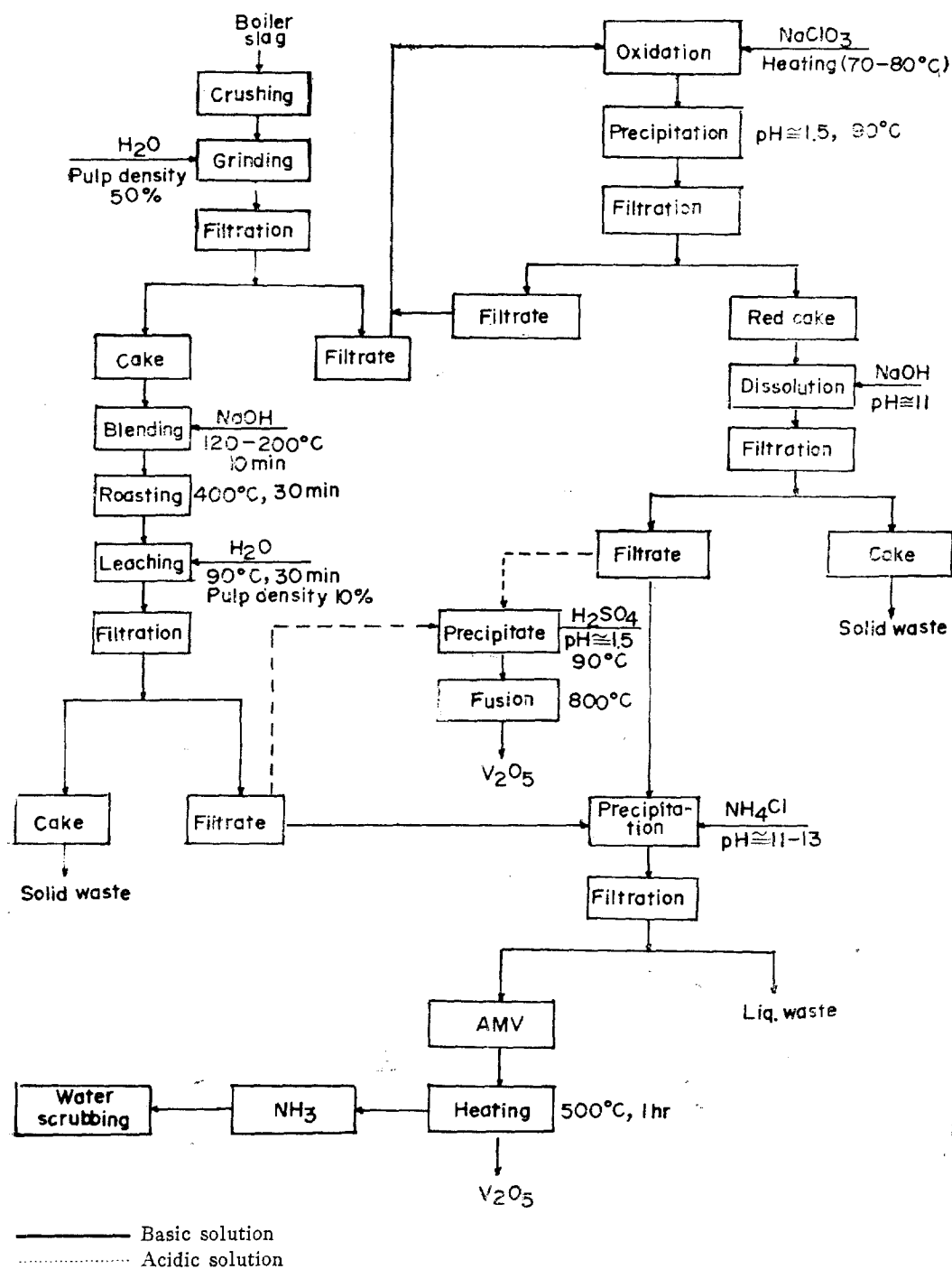


Fig. 5. Effect of conc. of  $NH_4Cl$  on precipitation of Ammonium metavanadate from Sodium metavanadate solution.



**Fig. 6.** Flow sheet for  $V_2O_5$  recovery form petroleum ash

약 1 시간 동안 가열하면 암모니아는 분해되어 97% 이상의 양질의  $V_2O_5$ 를 얻을 수 있다.

본 연구에서 이루어진 중유회분(보일러 slag)으로 부터  $V_2O_5$  회수까지의 공정을 표기하면 Fig. 6 와 같다. 이 같은 공정으로 부터 바나듐 회수는 매우 경제성이 높을 것으로 사료된다.

## 5. 결 론

1) 습식분쇄 과정에서

- a. 약 40%의 바나듐이 동시에 침출되고
- b. 분쇄 후 취급되는 무체가 약 50% 감량되며 이에 따라 약 30%의 품위가 향상 되었고
- c. 전식보다 분쇄효율이 높아 동력비가 현저히 감소 된다.

2) 염 배소 보다는 가성소오다 배소가 매우 경제적이며 배소 최적온도 및 시간은 각각  $400^{\circ}\text{C}$  와 30 분이다.

3) 분쇄와 배소 과정에서 바나듐의 침출 회수율은 약 95% 이다.

4) 침출용액으로 부터  $V_2O_5$  회수율은 95% 이상이고 품위는 산성용액에서 약 90%, 알칼리 용액에서는 97% 이상이다.

## 후 기

이 논문은 1979년도 문교부 학술 연구 조성비에 의하여 연구된 것입니다.

## 참 고 문 헌

1. C.A. Blake, ORNL-1903, (1955).
2. R.C. Meritt, "The Extractive Metallurgy of Uranium," Colorado School of Mines Research Institute, (1971), 456.
3. Ibid., (1971), 437
4. D.A. Ellis, Dow-131 (1955).
5. G.W. Hodgson and B.L. Baker, Bulletin American Association of Petroleum Geologists, **41** (1957), 2413.
6. G. W. Hodgson and B. L. Baker, Bulletin American Association of Petroleum Geologists, **43** (1959), 311.
7. J. Scott, G.A. Collins and G.W. Hodgson, Trans. Can. Inst. of Min. and Met., **57** (1954), 34.
8. D.A. Skinner, Ind. Eng. Chem., **44** (1952), 1159.
9. H.N. Dunning, J.M. Moor and M.O. Denekas, Ind. Eng. Chem., **45** (1953), 1759.
10. H.N. Dunning, J.M. Moor and A.T. Myers, Ind. Eng. Chem., **46** (1954), 2000.
11. "월간 한전(한국전력 주식회사)," **6** (1978), 49.
12. "Steam/its generation and use," 38th ed., The Babcock and Wilcox Co., 1972. pp. 15-22.
13. C.J. Rodden, "Analysis of Essential Nuclear Reactor Materials," USAEC, 1964, p. 556.
14. A.K. Saha, R.N. Misra and P.P. Bhatnagar, NML Tech. J. **11** (1969), 6
15. Martahan Silitanga and Alan P. Prosser, Proc. Australas. Inst. Min. Metall., No. 259, sep. (1976).
16. C.S. Choi, KNFDI Report, (1977).
17. Robert C. Weast, "Hand Book of Chemistry and physics," 55th ed., CRC press, 1974).

