

원환(Annular)형 유동층내에서의 황철광으로부터 황 및 산화철 회수

강 용* · 유영태** · 김상돈

한국과학기술원 화학공학과

(접수 1981. 10. 10)

Recovery of Elemental Sulfur and Iron Oxide from Pyrite in Annular Fluidized Beds

Yong Kang, Young-Tai Yoo and Sang-Done Kim

Department of Chemical Engineering,

Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea

(Received; October 10, 1981)

요 약

Pyrite의 산화반응에서 발생하는 열을 pyrite와 SO_2 의 흡열반응에 직접 사용하기 위하여 Annular 형태의 유동층 반응기 내에서 황화철로부터 황과 산화철을 회수하였다. Pyrite 입자의 크기, 반응 온도, 반응시간 및 유동화 속도가 황의 회수에 미치는 영향을 조사하였으며 유동층 반응기 내에서의 반응 mechanism을 설명하기 위해 Shrinking Core Model과 Yagi-Kunii를 적용하였다.

본 실험에서의 최적반응 조건은 :

유동화 공탐속도 : 5.1cm/sec (60% excess air)

반 응 온 도 : 내부 유동층—880°C

외부 유동층—900°C

반 응 시 간 : 60 min/batch

입 자 크 기 : 0.105 mm

위의 조건에서 원소황의 회수율은 62% 정도, 발열량의 회수율은 70% 정도되었으며, 회수되는 산화철의 황함량은 4~8% 정도였다.

* 충남대학교 화학공학과

** 동력자원 연구소

ABSTRACT

To recover both elemental sulfur and iron oxide from pyrite (FeS_2), an annular fluidized bed was employed in order to utilize the generated heat from the exothermic reaction of pyrite oxidation to the endothermic reaction of pyrite with SO_2 gas.

Effects of particle size, reaction temperature, reaction time and superficial gas velocity on the reaction conversion were determined.

Shirinking core and Yagi-Kunii models were applied to the present reaction systems in order to explain the reaction mechanisms in the fluidized bed reactors.

The optimum operating conditions for the present reaction systems have been found to be as follows:

superficial gas velocity: 5.1 cm/sec (60% excess air)

temperature : Inner reactor-880°C

: Outer reactor-900°C

reaction time : 60 minutes/batch

particle size : 0.105mm

The recovery rates of sulfur and energy from exothermic reaction were 62% and 70%, respectively. The sulfur content in iron oxide after reactions was about 4-8%.

I. 서 론

국내의 부존자원인 pyrite(FeS_2) 및 황화광의 양은 약 1.3×10^8 ton으로 추정되고 있으나, 비교적 고함량의 유황분(34%)을 포함하고 있으므로 제철의 원료로 사용하고 있지 못하는 실정이다. 반면 국내의 부존자원이 없는 황은 매년 약 50 만톤 가량을 수입에 의존하고 있다.^{1,2)} 따라서 고함량의 유황철로 부터 제철에 필요한 산화철과 황을 회수하면 국내 부존자원 활용 및 황의 수입대체 효과를 기할 수 있다 하겠다. 황철 광으로부터 황을 회수하는 공정은 크게 습식 야금과 건식야금 공정으로 나뉘어지며, 건식 야금 공정에는 열분해 반응을 이용한 Noranda 공정과 roasting 반응을 이용한 Outocumpu 공정 및 Kupferhütte 공정 등이 상업화되어 있으며^{3~5)} 그 밖에 환원 용융공정, 염소화 공정등의 타당성이 모색되고 있다.

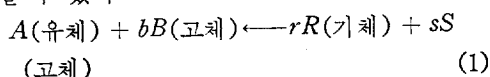
본 연구에서는 2 단계의 반응, 즉 공기에 의한 pyrite의 roasting ($\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$)과 이 반응에서 생성된 SO_2 가스를 다시 pyrite와 반응시켜서 원소황을 회수하는 방법($\text{FeS}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{S}$)을 채택하였으며 그 효율적인 운영을 위하여 원환(Annular)형태의 유동화 반응기를 제작 사용하였다. 원환(Annular) 형태의 유동화 반응기에서는 주로 발열 반응이 많이 일어나는 첫번째 단계와 흡열반응이 일어나게 되는 두번째 단계 사이에 효과적인 열전달이 수행될 수 있기 때문이다.

Pyrite로 부터 원소황의 생성까지는 두 단계의 반응을 거치는 과정에서 대략 세가지 정도의 반응이 일어나게 된다.^{4,6)} 첫번째 단계에서의 pyrite의 calcination 반응과 두번째 단계에서 pyrite와 SO_2 와의 반응, 그리고 이 두단계에 공통적으로 일어나는 pyrite의 열분해 반응이 그것인데 이는 pyrite가 포함하는 불안정한 원소황이 쉽게 유리되어 나오기 때문이다.

Pyrite의 calcination 반응은 600°C 정도까지는 중간 생성물인 sulfate를 형성하게 되고, 그 이후의 분해에 의해 iron oxide와 SO₂ gas가 생성되는 것으로 알려져 있다.⁷⁾ SO₂ gas에 의한 산화반응은 강력한 흡열반응으로 Fe₃O₄를 형성하게 되며 첫단계로 열분해에 의해 pyrrhotite를 형성하고 그 다음 SO₂와 반응한다는 두 단계의 mechanism을 통해 반응이 진행되고 일부는 직접 산화되기도 한다.⁸⁾ Pyrite의 열분해 반응 역시 몰당 35~70 Kcal의 분해열을 필요로 하는 강한 흡열반응인데 반응 온도에 따라 kinetic control zone과 diffusion control zone으로 구분되며 각 zone에서는 서로 다른 활성화 에너지를 갖는다는 것이 Malet 등의 견해이며,⁹⁾ Yamaski 등¹⁰⁾은 product layer를 통한 열전달이 반응을 주도한다고 생각하여 영차 반응식을 유도하였다.

II. 수식모형

Pyrite 입자의 산화반응에는 Shrinking Core Model의 적용이 가능하며,¹⁰⁾ 반응식 (1)과 같은 일반적인 기체-고체계에서의 반응 시간과 전환율, 입자의 크기등의 관계는 식(2)와 같이 나타낼 수 있다.^{11,12)}



$$t = \frac{\rho_B R}{b M_B C_{Ag}} \{1 - (1 - X_B)^{1/3}\} \left[\frac{1}{k_s} + \frac{1}{3k_g} (1 + (1 - X_B)^{1/3} + (1 - X_B)^{2/3} + \frac{R}{6D_e} [1 + (1 - X_B)^{1/3} - 2(1 - X_B)^{2/3}] \right] \quad (2)$$

만일 반응의 속도 결정 단계가 product ash를 통하는 반응 가스의 diffusion이라면 식(2)는 식(3)과 같이 변형될 수 있으며, 고체 입자와 가스의 반응이 전체 반응의 속도 결정 단계가 된다면 식(4)와 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$$

$$\tau = \rho_B R^2 / 6b M_B D_e C_{Ag} \quad (3)$$

$$\frac{\tau}{t} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$$

$$\tau = \rho_B R / b M_B K_s C_{Ag} \quad (4)$$

한편, 유동층 반응기에서의 기체-고체 반응체를 해석하기 위하여 기-고체의 접촉효율(contact efficiency)과 반응기체의 접촉 농도(effective concentration)의 두가지 개념을 도입할 수 있는 바유동층 반응기에서 고체 입자가 완전히 반응하는데 걸리는 시간, τ_b 는 기-고체의 접촉효율, η 와 effective driving force R^* 로 식(5)와 같이 표시할 수 있는데¹³⁾

$$\tau_b = \tau / R^* \eta \quad (5)$$

기체의 접촉농도에 의해 결정되는 effective driving force, R^* 는 식(6)과 같이 나타낼 수 있으며, 반응기체를 유동층 반응기 내에서 plug flow로 가정한다면 effective driving force는 식(7)과 같이 고체입자의 전환율과 기체소비인자(gas consumption factor), a 를 사용하여 표현할 수 있다.¹³⁾

$$R^* = \Delta C_{av} / (C_0 - C^*) \quad (6)$$

$$R^* = (X_{B/a}) / \{-\ln(1 - X_{B/a})\} \quad (7)$$

한편 batch process에서 고체의 product ash에서의 확산이 속도결정 단계인 경우, 반응시간과 고체입자의 전환율관계는 식(3), (5), (7)로부터 식(8)과 같이 쓸 수 있으며, 고체입자와 가스의 반응이 속도 결정단계인 경우는 위의 관계를 식(4), (5), (7)로부터 식(9)와 같이 쓸 수 있고,

$$\frac{t}{\tau_b} = \frac{(X_{B/a}) \{1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)\} \eta}{-\ln(1 - X_{B/a})} \quad (8)$$

$$\frac{t}{\tau_b} = \frac{(X_{B/a}) \{1 - (1 - X_B)^{1/3}\} \eta}{-\ln(1 - X_{B/a})} \quad (9)$$

유동층 반응기내의 유동화 상태를 $\bar{U}L_b/2D_z$ 와 같은 무차원군으로도 나타낼 수 있다.^{13,14)}

III. 실험장치 및 방법

Fig. 1에서 보인 바와 같이 주반응기로 사용

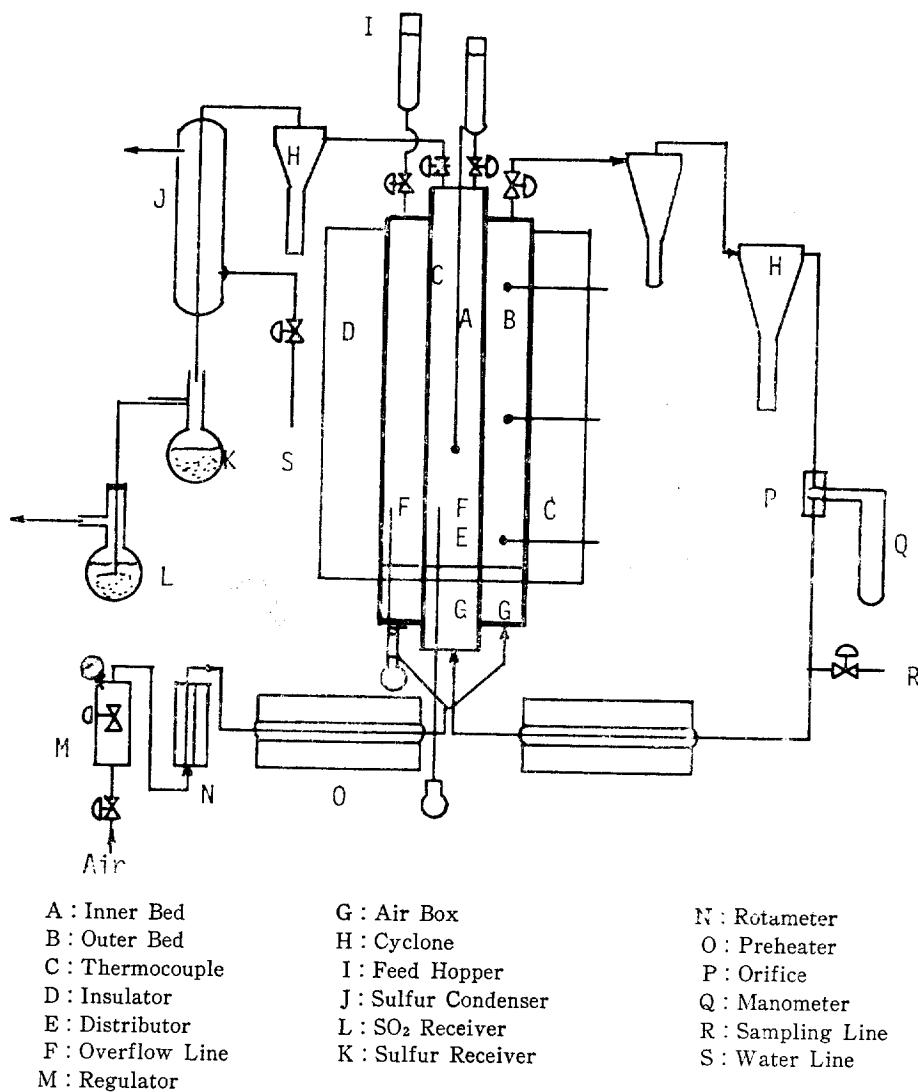


Fig. 1. Experimental Equipments

된 원환형태의 반응기는 황과 SO₂ 가스에 의한 부식을 방지하고, 고온에 대한 내열효과가 좋은 stainless steel 304 로써 직경 5.08 cm 와 10.16 cm 로 제작되었으며, 반응온도인 800~900°C 정도까지 온도를 올리기 위하여 2 kW 용량의 kanthal 선을 사용하였고, 주입 기체는 관형 furnace 를 통과시킴으로써 300°C 까지 예열하여 반응시켰다.

유동화 기체는 pressure-regulator, globe valve 및 rotameter 를 통과하여 가스 예열기를 지

나 예열된 다음 유동화 반응기의 외부 반응기로 주입되게 된다. 유동화 반응기의 외부 반응기에는 각기 300~400 g 의 pyrite 입자가 장입되어 700~900°C 까지 예열되어져 있으며, 주입되는 공기중, 산소의 양은 반응계수비 보다 10~80% 가량 과량으로 주입되었다. 외부 반응기에서 산소와 FeS₂와의 반응에 의해 생성된 SO₂ 가스는 cyclone 을 거쳐 비말동반되는 입자를 제거하고 orifice meter 로 유량을 측정된 후 다시 예열기를 거쳐 예열되어 원환 유동화 반응기의 내부반

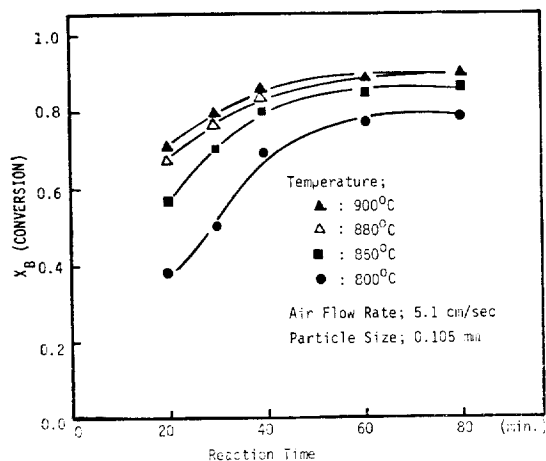


Fig. 2. Effect of Temperature on Conversion of First Reaction

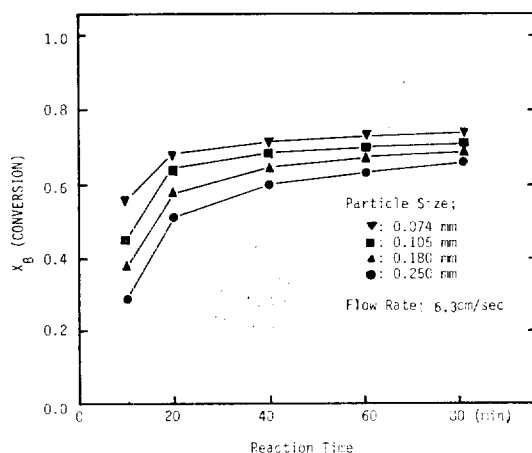


Fig. 4. Conversion VS. Reaction Time for Various Particle Size at $T=850^{\circ}\text{C}$ in Second Reaction

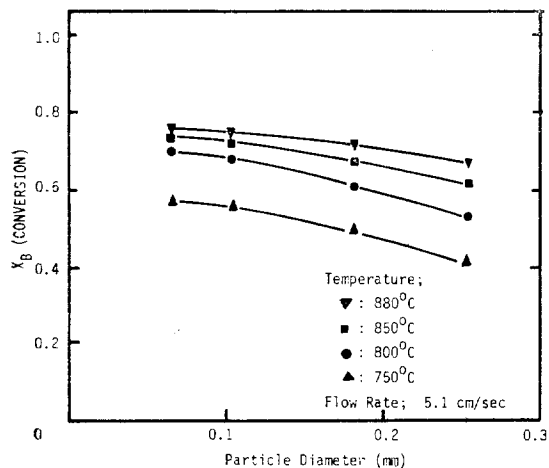


Fig. 3. Effect of Particle Size on Conversion of Second Reaction at $t=40\text{min}$

응기로 주입된 후 FeS_2 와 반응하여 원소황의 증기를 생성하게 된다. 외부 반응기에서 생성되어 다시 내부 반응기로 순환되는 SO_2 기체는, 예열 전에 sampling valve를 통하여 채취하여 gas-chromatography를 사용하여 그 농도를 측정하였다.

본 연구에서는 반응시간에 따른 황분석을 통하여 반응온도와 입자의 크기, 공탑속도 등의 반응 최적 조건을 결정하였으며, 첫번째 반응단계

(외부 반응기)에서 생성된 열을 흡열반응인 두 번째 단계의 반응(내부 반응기)에 충족될 수 있도록 물-질수지와 열수지를 세워 feed ratio를 결정하였다.

IV. 결과 및 검토

(1) 입자 크기와 반응온도의 영향

Pyrite의 산소에 의한 산화반응은 shrinking core model을 적용할 경우 900°C 이상의 온도에서는 diffusion control regime으로 분류되며,⁹⁾ 이 때에는 입자의 크기가 반응속도의 결정에 중요한 역할을 한다. 본 연구에서 나타난 결과에 의하면 Fig. 10에서 보는 바와 같이, 입자의 크기가 커짐에 따라 전환율은 다소 감소하며, diffusion이 속도결정 단계인 model식에 접근해 가며, 입자크기의 영향은 반응이 진행되어 감에 따라 감소한다. 첫번째 반응단계에서 (외부 반응기)는 pyrite의 산화반응 뿐만 아니라 열분해 반응도 상당히 진전되는데, pyrite의 열분해 반응은 기체의 diffusion보다는 열전달에 의해 더 영향을 받으며, 온도가 690°C 정도가 되면 황의 평형분해압이 거의 1기압에 도달하게 되는데 유동화 기체는 유리된 황과 반응

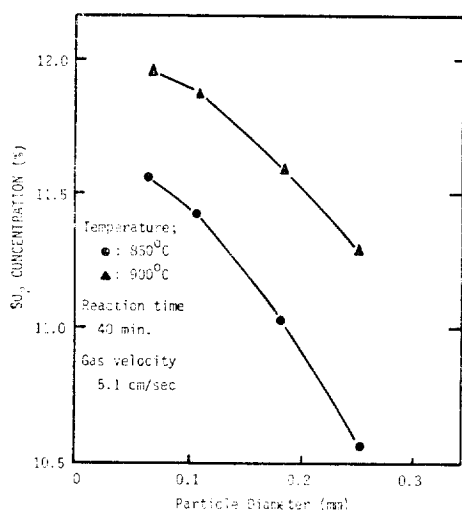


Fig. 5. SO₂ Concentration vs. Particle Diameter

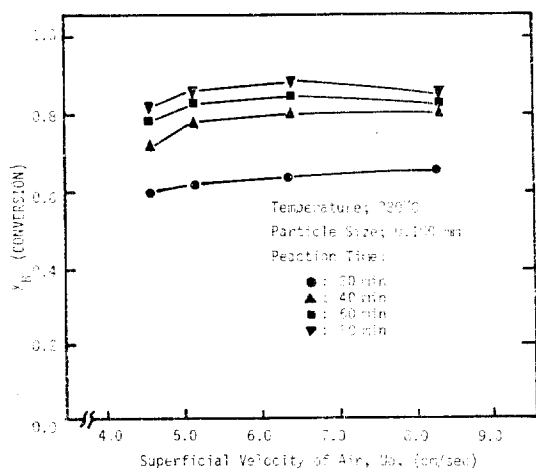


Fig. 6. Effect of Air Flow Rate on Conversion of First Reaction

하여 가스를 생성하여 황을 제거하는 역할을 하므로¹⁶⁾ pyrite의 열분해 반응에 좋은 여건을 형성하게 되기 때문이다.

이와 같은 현상은 흡열반응인 pyrite와 SO₂의 반응인 두번째 반응단계에서도 (내부 반응기) 나타나며, 반응온도가 높을수록 입자크기의 영향은 감소한다(Fig. 3). 즉 Fig. 4에서 보듯이 반응시간에 따른 전환율의 증가가 반응초기 20분 정도에 집중되어 있는데, 이는 활성화 energy

가 낮은 열분해 반응이 우선적으로 일어나며 SO₂와의 반응이 이차적으로 일어난다는 것을 알 수 있다. 한편, Fig. 2와 Fig. 3에서 보여주듯이 첫번째 반응 단계에선 900°C 정도까지, 그리고 두번째 반응 단계에선 880°C 정도까지 반응온도를 올려감에 따라 전환율의 증가 경향은 감소하며, 그 이상의 온도에선 온도 증가가 전환율의 증가에 별 다른 큰 영향을 나타내지 못하는 것을 확인할 수 있었으며, 첫번째 반응단계에 열분해 반응에 의해 유리된 불안정한 황의 SO₂ 가스 농도에 대한 영향을 배제하기 위해 반응 시간이 충분히 지난 후의 반응입자 크기에 대한 SO₂ 가스의 농도에 대한 분석에 의해 pyrite의 산화반응만을 고찰해 본 결과 입자 크기에 대한 수율(SO₂ 농도)이 다소 변화하는 것으로 나타나, 입자 pore 로의 diffusion이 전체 반응의 controlling step이 되고 있음을 알 수 있었다(Fig. 5).

두번째 반응단계인 pyrite와 SO₂의 반응에선 SO₂의 농도가 반응전환율에 미치는 영향이 크며 이 농도는 11.5~12.5% 정도가 적합하므로¹⁷⁾ 880°C 정도에서 이 농도에 도달될 수 있는 입자의 크기는 대략 0.105 mm 정도가 되었다.

(2) 기체유속의 영향

외부 반응기에서의 유체의 공탐속도(superficial velocity)에 대한 전환율을 반응시간에 따라 Fig. 6에 나타냈다. 반응 초기에는 공탐속도가 4.5 cm/sec 정도에서 8.2 cm/sec 정도까지 증가하는 동안 전환율이 점차적으로 증가하였으나, 반응이 60~80 분 정도 진행된 후에는 유속에 대한 전환율의 증가 경향은 감소하여 유속이 6~7 cm/sec 이상이 되면 전환율은 기체유속의 영향을 거의 받지 않았다.

이는 반응초기에는, 반응기의 예열시 열분해 반응에 의해 발생한 황의 분압이 높으므로 유속이 빠를수록 많은 양의 산소와 황의 반응하여 반응기내의 황의 분압을 낮추어 계속적으로 열분해 반응과 산화반응을 진행시킬 수 있으나, 반응이 오래 진행되면 유동화기체에 의해 반응기내의 황의 분압은 충분히 떨어지고, 이미 불안

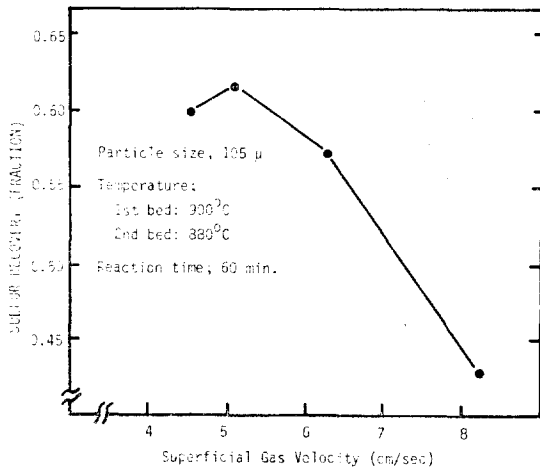


Fig. 7. Effect of Gas Velocity on Sulfur Recovery in Second Reaction.

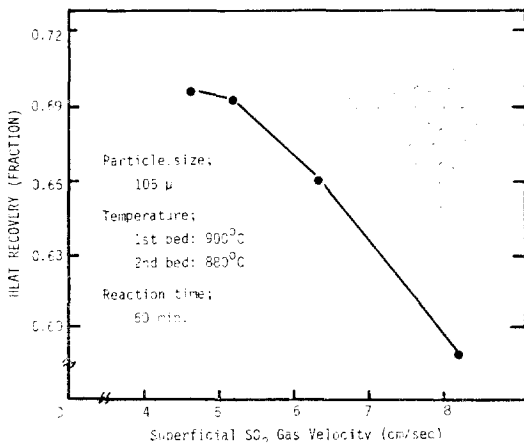
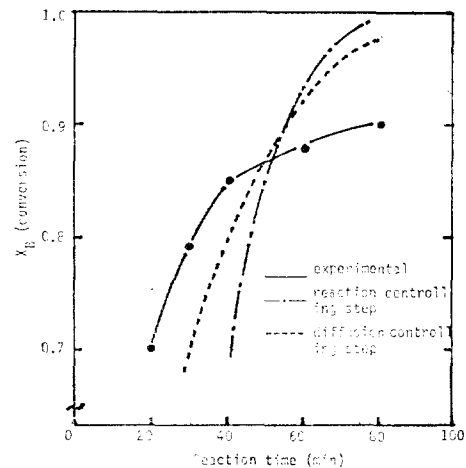


Fig. 8. Effect of SO₂ Gas Velocity on Heat Recovery in Second Reaction.

정한 황이 유리된 pyrrhotite 와 나머지 pyrite 의 산화반응이 전환율을 지배하게 되는데, 어느정도 이상의 빠른 유속은 산화반응에 적당한 residence time 을 충족시킬 수 없기 때문에 사료된다. 더우기 첫번째 반응단계(외부 반응기)에서 발생한 SO₂ 개스를 두번째 반응단계(내부 반응기)로 순환시키는 본 연구의 실험에서는 외부 반응기에 주입되는 산소의 양이 너무 많아 미 반응 상태로 되어 SO₂ 의 적정농도에 미달하여 내부 반응기에 주입하게 되면 두번째 반응단계

의 전환율마저 감소시키는 결과가 된다. Fig. 7 에 나타난 바와 같이 inner column 에 주입되는 기체의 유속이 4~5 cm/sec 정도에선 황의 회수율이 증가하나 그 이상이 되면 현저히 감소하며 또는 SO₂ 의 농도 역시 11.5~12% 정도에서 감소해 가는 현상이 나타난다. 따라서 본 실험의 최적 유속은 5.1 cm/sec 정도로 나타났다. 유속에 따른 outer column(발열반응)로부터의 inner column(흡열반응)에의 열의 회수율은 Fig. 8 에 도시하였다. 즉, 유속이 증가함에 따라 열 회수율은 감소하고 있으며, 이는 각 반응기에 주입되는 기체가 유속이 빨라짐에 따라 충분한 예열단계를 거치지 못하고 주입되며, 각 반응기에서는 유속에 따라 보다 많은 양의 기체를 반응 온도까지 올려주어야 되며, 또 단열효과가 그만큼 떨어지는 것으로 해석된다. 한편, 이 공정의 최적조건에서 회수할 수 있는 산화철의 황 함량은 pyrite 의 산화반응(외부 반응기)의 경우는 약 4% 정도이고 (90% conversion) SO₂ 의 반응(내부 반응기)의 경우는 8% 정도가 되었는데 (75% conversion) 이는 철광석의 원료로 사용할



Temperature : 900°C
particle size : 0.105mm
gas flow rate : 5.1 cm/sec
contact efficiency, $\eta=1$

Fig. 9. Comparison of Experimental Results with Model

수 있는 적합한 조건이 된다.⁴⁾

(3) MODEL의 고찰

pyrite와 pyrrhotite의 산화반응에 shrinking core model을 적용시킬 경우 완전반응에 걸리는 시간 τ 와 입자의 직경 d_p 사이에는 $\tau \propto d_p^{1.5}$ 의 관계가 있다.¹⁵⁾ 한편 shrinking core model에서 화학반응이 전체 반응을 지배하는 경우는 $\tau \propto d_p$ 이며, 고체입자에서의 diffusion이 속도 결정단계인 경우는 $\tau \propto d_p^2$ 으로 나타나므로,^{11), 12)} pyrite나 pyrrhotite의 산화반응은 화학반응과 diffusion이 복합적으로 지배한다고 볼 수 있다.

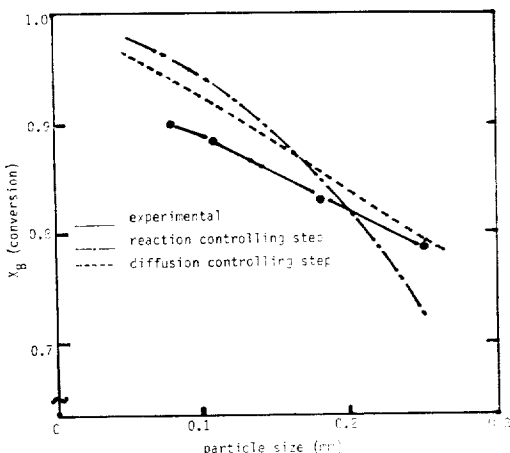
Fig. 9는 shrinking core model을 유동층 반응기의 batch process(외부 반응기)에 적용할 때, product ash에서의 확산과 입자와 반응가스의 반응이 각각 속도 결정단계가 되는 경우의 반응전환율을 반응시간에 따라 본 연구의 실험결과와 비교한 것인데, 반응초기에는 전환율이 두 가지 속도 결정단계의 계산치 보다 크게 나타나는데 이는 pyrite의 산화 반응이 일어나기 전에 열분해 반응이 먼저 일어나서 불안정한 황을 유리시키기 때문으로 사료되며, 반응이 진행

됨에 따라 점차적으로 반응이 속도 결정단계인 경우 보다는 product ash에서의 확산이 속도 결정단계인 model식의 계산치($\eta < 1$)에 접근해 가는 것으로 보아 반응이 진행됨에 따라 반응을 지배하는 요소중 diffusion의 영향이 커지는 것을 확인할 수 있었다.

입자의 크기에 대한 전환율을 위의 두 속도 결정단계의 계산치와 비교하면 Fig. 10과 같이 나타나는데, 반응이 충분히 진행된 후($t = 60$ min)의 결과이므로 pyrite의 열분해 반응에 의한 영향을 배제할 수 있을 것으로 사료된다. Fig. 10에서 보듯이 실험결과는 product ash에서의 확산이 속도 결정단계인 경우에 더 적합했으며, 입자의 크기가 커짐에 따라 접촉효율(contact efficiency), η ,가 1인 model식에 접근하는 것으로 보아 접촉효율이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 입자의 크기가 작을 수록 반응개시 표면적은 증가되고 기체의 확산 경로는 첫 부분부터 계속 짧아지며, U/U_{mf} 의 비가 증가하나, 반응기내에 생성되는 기포의 크기가 커져서 입자의 agglomeration이나 sintering 현상이 많이 일어나기 때문인 것으로 볼 수 있다. 한편, Yagi-Kunii가 유도한 유동층내에서의 유동화 상태를 측정하는 무차원근 $\bar{U}L_b/2D_z$ 의 값이 1 정도면 양호한 유동화 상태로 간주할 수 있는데,¹³⁾ 본 연구에 선행된 cold bed 실험에서 얻은 축방향 확산계수(axial dispersion coefficient)¹⁴⁾의 값을 이 무차원근에 대입한 결과 유속이 5.1 cm/sec의 경우 1.02의 값이 되어 좋은 유동화 상태를 유지하였다고 볼 수 있다.

V. 결 론

Pyrite는 O_2 에 의한 산화반응이나 SO_2 와의 흡열반응이 일어남과 동시에 상당량이 고온에서 열분해되고 있음을 알 수 있었으며, 열분해 반응에 의해 생성된 pyrrhotite의 산화반응은 shrinking core model로 설명될 수 있으며, 850°C 이상에서 입자에 형성된 Ash에서의 diffusion이 전체반응 속도를 결정한다고 볼 수 있었다.



Temperature : 900°C
reaction time : 60
min gas flow rate : 5.1 cm/sec
contact efficiency, $\eta = 1$

Fig. 10. Comparison of Experimental Results with Model

본 annular 유동화 반응기를 이용한 황철광으로 부터의 황회수 공정은 공탑속도가 5.1cm/sec ($U/U_{mf} \approx 2$, 60% excess oxygen), 반응온도가 900°C(1st step), 88°C(2nd step), 그리고 pyrite 입자 크기가 0.105 mm 정도일 때 반응기내의 체류시간이 60 분 정도가 최적조건이었으며, 이 때의 원소황 회수율은 62%, 발열량의 반응 전도율(발생한 열의 회수율)은 70%정도였으며, 회수한 산화철의 황 함량은 철광석의 원료로 사용하기에 적합한 4~8% 정도였다.

사 용 기 호

a gas consumption factor (g mol of FeS participated in reaction per g mol of FeS₂)
 b 반응계수
 C^* 평형농도(g mol/cm³)
 C_{Ag} A 기체의 농도(gmol/cm³)
 C_0 기체의 초기농도(g mol/cm³)
 ΔC_{av} 평균 농도차(g mol/cm³) (driving force)
 d_p 입자의 직경(μ)
 D_e effective diffusivity(cm²/sec)
 D_z 축방향 혼합계수(cm²/sec)
 k_s 반응속도 정수
 k_g 기체의 물질전달 계수(cm/sec)
 M_B molecular weight
 L_b 유동층 bed 의 높이(m)
 R 입자의 반경(μ)
 R^* Correction factor for driving force
 t time I(min) (sec)
 U 기체공탑속도 (cm/sec)
 \bar{U} 평균기체속도 (cm/sec)
 U_{mf} 초기유동화속도 (cm/sec)
 X_B 전환율

Greek Letter

ρ_B density(g/cm³)

η 접촉효율

τ 완전 반응시간(min)

τ_b 유동층 반응기에서의 완전반응시간(min)

참 고 문 헌

1. H.M. Ahn and C.T. Jin, M.S. Thesis, KAIST, Seoul Korea (1980).
2. "무역통계 연보," 관세청 (1978).
3. B.K. Shibley and M.W. Howey, Bureau of Mines, U.S.A (1962).
4. F. Habashi, Bulletin of Montana College of Mineral Sci., and Tech., (1966).
5. O. Argall, World Mining (1967), 42.
6. D.K. Eads, A. Park, and H.W. Haines, U.S. Patent 3, 102, 792 (1963)
7. Y. Kondo, J. of Inst. Mining of Japan 68, (1952) 314.
8. W. Morawietz, Z. Electro. Chem. 57, (1958), 539.
9. A.M. Malet, Khinv. Nanka. Prom., 2,530 (1957) CA 52, 3620d.
10. S. Yamaski, Z. Aski, and Y. Kondo, Trans. of Metal. Soc. of ATME, 242, (1968), 896.
11. O. Lveenspiel, "Chemical Reaction Engineering," John Wiley, N.Y. 2nd, ed., (1972).
12. J. Szekely, and H.Y. Sohn, "Gas-Solid Reaction," Academic Press, N.Y. (1976).
13. S. Yagi, and D. Kunii, Chem. Eng. Sci., 16, (1961), 372
14. Y. Kang, Y.T. Yu, and S.D. Kim, J. KICHE 19, (4), (1981), 291.
15. S.Yagj, and D. Kunii, Chem. Eng. Sci., 16(1961), 380.
16. G.T. Jin, H.M. Ahn and S.D. Kim, J. KICHE 18(5), (1980), 385.
17. C. Iriarte, Anles Real Soc. Espania Fis. Quim., 1980 Madrid, Ser., B 5 (1953), CA 61,3769.

