

## 황화수소 제거용 흡착제에 혼합된 산화철의 영향

이영수 · 류경옥

한양대학교 공과대학 화학공학과  
(1993년 6월 9일 접수, 1993년 8월 13일 채택)

## Effect of Ferric Oxide on the Adsorbent for Hydrogen Sulfide

Young-Soo Lee and Kyong-Ok Yoo

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea  
(Received 9 June 1993; accepted 13 August 1993)

### 요 약

ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 복합 금속산화물상에서의 황화수소 제거에 대하여 살펴보았다. 수소 승온환원기법(H<sub>2</sub>-TPR)을 이용하여 흡착제의 환원거동을, XRD 분석을 이용하여 결정구조의 변화를 고찰하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가할수록 ZnO-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 결정구조에서 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로의 결정구조변화가 있었으며 H<sub>2</sub>-TPR에서의 수소 소모량도 증가하였다. 또한 ZnO의 환원이 이러한 결정구조변화로 인하여 지연됨을 알 수 있었다. Spinel 구조를 가지는 zinc ferrite(ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)의 황화수소 제거능이 가장 우수하였으며 혼합된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 황화반응 도중 SO<sub>2</sub>의 생성을 촉진시킴을 알 수 있었다. 아울러 황화반응으로 생성되는 황화물들이 황화수소의 열분해반응의 촉매작용을 하여 수소가 생성되었고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 많을수록 발생량도 많음을 확인할 수 있었다.

**Abstract**—The removal of hydrogen sulfide over ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed metal oxide sorbents was investigated. H<sub>2</sub> temperature-programmed reduction(H<sub>2</sub>-TPR) and X-ray diffraction(XRD) were used to identify the reduction behavior and crystallographic structure of sorbent, respectively. When ferric oxide was added to the zinc oxide phase, double phase crystallographic structure change was occurred and hydrogen consumption (HC) for the sorbent reduction was increased. Furthermore the reduction of ZnO was retarded because of this structural change. We found that zinc ferrite phase with spinel structure yielded high H<sub>2</sub>S removal capacity and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> added promoted the formation of SO<sub>2</sub> during the sulfidation. It was found that the amount of hydrogen resulted from the decomposition of H<sub>2</sub>S in the presence of metal sulfides was increased as ferric oxide was increased.

### 1. 서 론

근래에 환경오염이 아주 심각한 사회문제로 대두되고 있는데 본 연구의 제거대상인 황화수소 가스는 특히 독성과 부식성이 강하여 장치에 많은 손상을 야기하며 또한 촉매독으로도 작용하여 공정의 효율을 저하시키므로 반드시 제거되어야 한다.

최근에는 금속산화물 흡착제를 이용하여 황화수소를 제거하는 연구[1-10]가 진행되어 왔으며 특히 ZnO 흡착제가 황화수소 제거능과 재생성이 매우 우수하다고 보고되어 왔으나 이 ZnO 흡착제의 가장 큰 단점은 고온에서 원소 아연(elemental zinc)으로의 증발이 일어난다는 것이다. 이의 대안으로 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CuO 등과 같은 금속산화물을 첨가한 복합 금속산화물 흡착제를 이용한

연구가 수행되었다[4-8].

본 연구실의 연구결과 산화철을 첨가제로 소량 첨가하였을 경우 초기 황화반응속도를 증가시키고[1] 반응으로 인한 구조적 변화를 방지함을 알 수 있었다[10].

Tamhankar 등[8]은  $\text{SiO}_2$ 에 45 wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 혼합한 흡착제가 황화수소 제거능이나 재생성 등이 우수하다고 보고하였고 반면에 Focht와 Harrison 등[5]은  $\text{ZnO}$ 와  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 복합물인 zinc ferrite( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) 흡착제가 가장 우수하다고 발표하는 등 서로 다른 결과들이 보고되고 있다.

따라서 본 연구에서는  $\text{ZnO}$ 에  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 혼합한 복합 금속산화물 흡착제의 황화수소 제거능을 살펴보고자 하며 이에 따른 특성변화를 살펴보기 위하여 금속산화물의 연구에 유력한 방법인 수소 승온환원( $\text{H}_2$ -TPR) 분석을 이용하였다. 아울러 X-회절법(XRD) 분석으로 흡착제의 결정구조의 변화를 분석하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 흡착제의 제조

흡착제의 제조는 다공성 금속산화물을 합성하는 방법[9]에 의해 수행되었다. 흡착제의 제조에 사용된 금속산화물은 일본 Hayashi Pure Chemical Industries의 일급시약을 사용하였다. 발포제로 사용한 유기화합물은 Merk사의 Citric Acid 1-hydrate를 사용하였으며 그 구체적인 방법은 다음과 같다.

$\text{ZnO}$ 와  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 혼합물에 발포제를 섞는다. 혼합물에 증류수를 가해 교반시킨 후 진공오븐속에서 숙성시킨다. 숙성-건조시킨 혼합물을 공기 분위기하에서  $800^\circ\text{C}$ 에서 5시간 소성시킨다. 이와 같이 제조한 흡착제를 60-80 mesh로 분류하여 사용하였다.

### 2-2. 흡착제의 특성

반응전과 반응후의 흡착제의 특성을 살펴보기 위하여 X-ray diffractometer(Rigaku RAD-C)를 이용하여 결정상태와 생성물을 확인하였으며 반응전의 흡착제를 질소 분위기하에서 TGA-DTA(Gemeral V1.0J Dupont 9900)를 이용하여  $1000^\circ\text{C}$ 까지 가열하여 온도변화에 따른 중량과 열량 변화를 살펴보았으나 변화가 없음을 확인할 수 있었다.

### 2-3. $\text{H}_2$ -TPR 실험

흡착제의 환원거동을 살펴보기 위하여  $\text{H}_2$ -TPR을 행하였으며 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 환원가스로 5.16 vol%의  $\text{H}_2/\text{N}_2$ 의 혼합가스(한국표준연구소 제조)를 사용하였다. 유량은 30 ml/min이고 승온율은 20

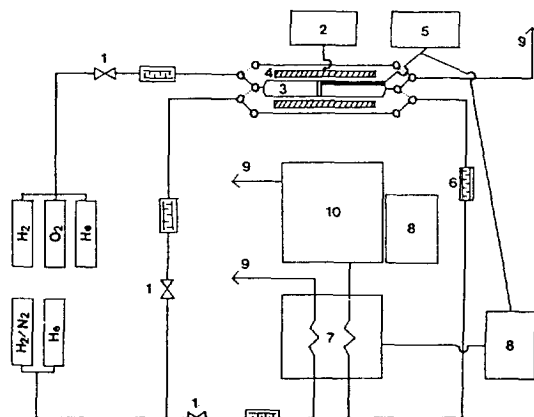


Fig. 1. Schematic diagram of TPR/TPD apparatus.

- |                               |              |
|-------------------------------|--------------|
| 1. Needle valve and flowmeter | 6. NaOH trap |
| 2. Temperature programmer     | 7. TCD       |
| 3. Reactor                    | 8. Recorder  |
| 4. Electric furnace           | 9. Vent      |
| 5. Thermocouple and           | 10. G.C.     |

$^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하였다. 실험방법은 60-80 mesh 크기의 흡착제 100 mg을 내경 9 mm, 길이 30 cm인 석영관에 넣고 10 ml/min의 산소로  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로  $500^\circ\text{C}$ 까지 승온하여 30분간 유지시켰다. 그 후 He 기류하에서 상온까지 냉각시킨 다음 환원가스를 1시간 이상 통과시킨 후 실험을 행하였다. 수소 소모량은 NaOH 흡수트랩을 통과시킨 후 TCD로 측정하였다.

### 2-4. 장치 및 실험방법

장치의 개략도는 Fig. 2와 같고 고정층 반응기는 내경 1 cm, 길이 45 cm(입구로부터 fritted wool까지는 30 cm)의 석영관으로 이루어져 있으며 전열로에 수직으로 설치하였다. 온도측정은 Chromel-Alumel thermocouple을 이용하였고 반응기의 외벽에 설치된 thermowell내에서 반응기내의 온도를 감지할 수 있게 하였다. 반응가스는 반응기의 상부에서 하부로 흐르게 하였고 찬 혼합가스의 유입으로 인한 반응기내의 온도 불균일을 방지하기 위하여 예열하였다. 반응기를 통해 G.C.로 유입되는 가스역시 응축을 막기 위하여 가열하였다. 고정층 반응기를 빠져나가는 가스는 T.C.D.가 장착된 G.C.를 사용하여 분석하였으며 column은 chromosil 310 (Supelco. Inc.)이 충전된 8 ft $\times$ 1/8의 teflon tube를 사용하였으며  $50^\circ\text{C}$ 의 일정한 온도에서 황화물을 추적하였다.

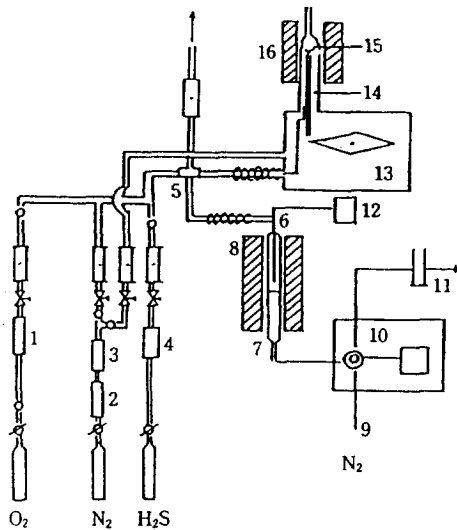


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

- |                                    |                            |
|------------------------------------|----------------------------|
| 1. Zeolite trap                    | 10. G.C.                   |
| 3. Purifier                        | 11. Soap flowmeter         |
| 4. Silica trap                     | 12. Temperature controller |
| 5. Three-way valve                 | 13. TGA                    |
| 6. Thermocouple                    | 14. Detector               |
| 7. Quartz reactor                  | 15. Sample cell            |
| 8. Electric furnace                | 16. Electric furnace       |
| 9. G.C. carrier gas N <sub>2</sub> |                            |

Table 1. Results of XRD analysis

Sorbent	ZnO(wt%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	Crystal phase
A	100	0	ZnO
B	97	3	ZnO, ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
C	95	5	ZnO, ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D	90	10	ZnO, ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
E	70	30	ZnO, ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
F	50	50	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , ZnO
G	30	70	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
H	0	100	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

황화반응은 약 650°C 부근에서 황화수소 제거능이 가장 우수하였으므로 이 온도에서 수행하였으며 참고문헌 [9]에 상세한 조건들이 나타나 있다.

본 실험결과에서 Y-축의 H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>와 SO<sub>2</sub> uptake 수치는 G.C. calibration을 수행할 수 없어 G.C. recorder에 기록된 peak의 면적으로부터 계산된 상대적인 수치이며 curve의 아래 면적을 발생량으로 생각할 수 있다. Table 1에 사용된 흡착제와 이에 대한 XRD 분석결과를 나타내었다.

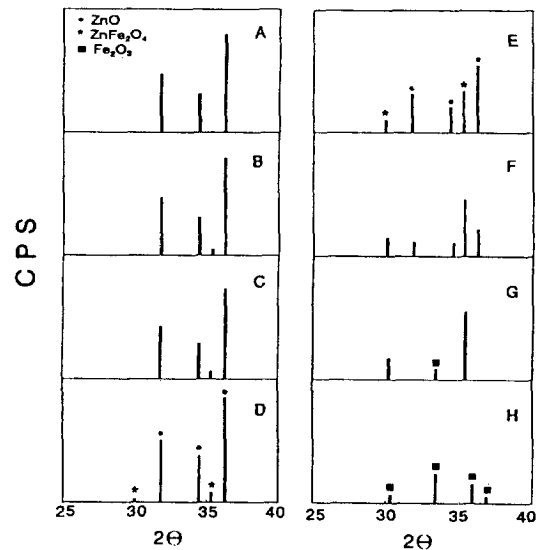


Fig. 3. XRD diagrams for fresh sorbents.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 3에 XRD diagram을 나타내었다. 그 결과 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 3 wt% 첨가한 경우부터 spinel 결정구조를 가지는 zinc ferrite와 hexagonal 결정구조를 가지는 ZnO의 두 가지 결정구조가 공존됨을 알 수 있었고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가해 갈수록 2θ가 36°인 곳에서의 ZnO 특성 peak가 점차 감소하며 반면 2θ가 35°인 곳에서의 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 특성 peak가 증가해 가고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(corundum)의 함량이 70 wt%인 경우 ZnO-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 결정구조에서 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로의 결정구조변화(double phase crystallographic structure change)가 있음을 알 수 있다. 또한 나타내지는 않았지만 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.1-2.0 wt%까지 첨가하여 ZnO 결정의 격자부피를 구해보았으나 변화가 없음을 알 수 있었다.

Fig. 4는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량변화에 따른 H<sub>2</sub>-TPR spectra를 나타낸 것이다. 900°C에서의 tailing이 생긴 것으로 보아 이 온도범위에서는 완전한 환원이 되지 않음을 알 수 있었다. 순수한 ZnO의 경우 환원도(reducibility)는 낮았으며 대략 600°C 부근에서의 피크는 ZnO의 환원에 기인된 것으로 생각되어지며 800°C 이상의 점진적인 증가는 ZnO중의 아연일부가 원소아연으로 휘발되는 것으로 생각되어진다. 이러한 사실은 ZnO의 TPR 실험 후 반응기 내벽에 은백색의 물질이 코팅되는 점으로 알 수 있다. 또 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 증가할수록 환원에 소모된 수소의 양이 많아지고 환원속도도 빨라짐을 알 수 있었으며 30 wt%까지 첨가한 경우를 살펴볼 때 600°C에

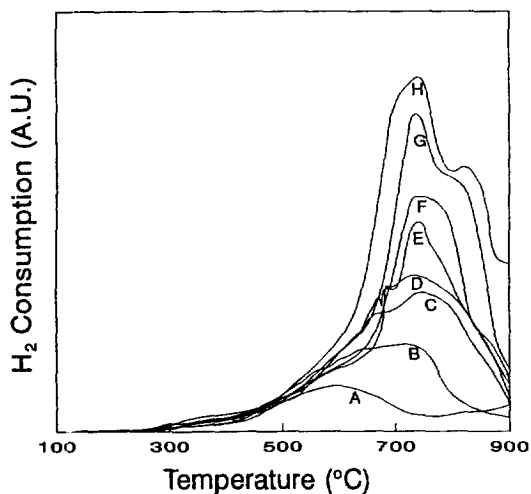
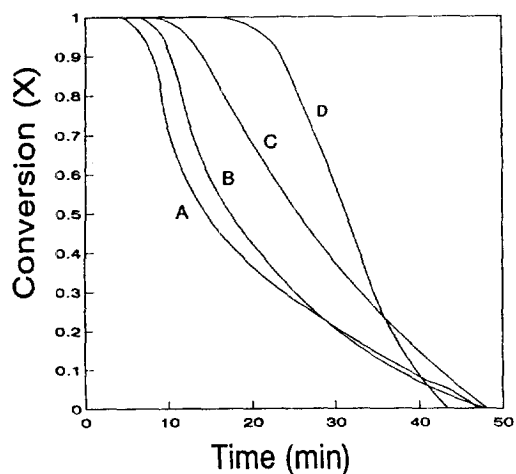
Fig. 4. H<sub>2</sub>-TPR spectra for fresh sorbents.

Fig. 5. Conversion vs. time curves for sulfidation(A-D).

서의 피크가 680°C 쪽으로 이동하였음을 알 수 있었다. 이는 XRD 분석결과에서 언급한 spinel구조의  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 가  $\text{ZnO}$ 의 환원을 지연시키기 때문으로 생각된다. Amerdariz 등[11]은 Mössbauer spectroscopy의 결과로부터  $\text{ZnO}$ 와  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  사이에 강한 전자적 결합이 생겨나고 그 결과 high temperature reduction peak가 TPR spectra에 나타난다고 보고하였다. 또한 740°C 정도에서의 피크는  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 의 환원에 기인된 것으로 여겨지며 70 wt% 이상의 TPR spectra에서 800°C 이상의 고온에서의 환원피크는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 환원한 후 생성된  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 나  $\text{FeO}$ 의 환원에 기인한 것으로 여겨진다. Edström이나 [12] Viswanath 등[13]은 온도대는 다르지만  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 다양하게 환원된다고 보고하였다.

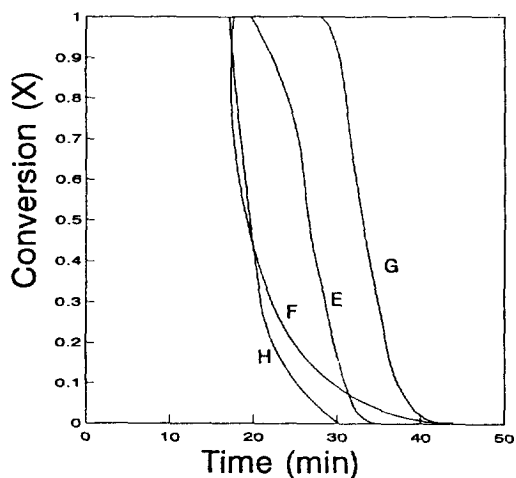


Fig. 6. Conversion vs. time curves for sulfidation(E-H).

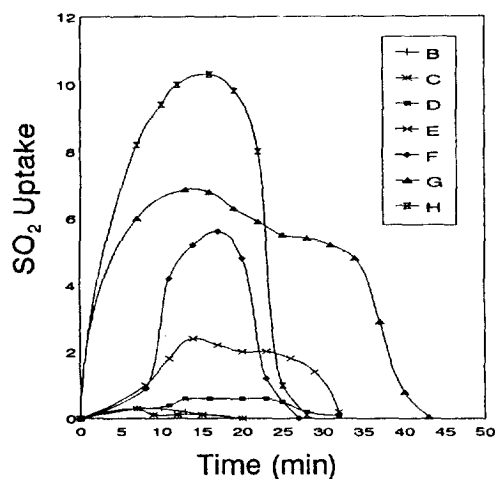
Fig. 7. Effect of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on  $\text{SO}_2$  uptake.

Fig. 5와 6에  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  함량변화에 따른 전하율과 시간과의 관계를 나타내었다.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량이 10 wt%까지는 황화수소 제거량이 점진적으로 증가하며 그 이상 혼합하였을 경우 특별한 일관성이 없었으나  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 가 가장 많은 70 wt%의 경우 황화수소 제거능이 가장 좋음을 알 수 있었다.

Fig. 7에는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량변화에 따른  $\text{SO}_2$  발생량을 도시한 것이다. 순수한  $\text{ZnO}$  흡착제의 경우는  $\text{SO}_2$ 의 발생이 전혀 없었으며  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량이 3 wt% 이상일 경우  $\text{SO}_2$ 가 발생하기 시작하였으며 함량이 증가할수록 발생지속시간이 길어졌으며 발생량 또한 계속적으로 증가함을 알 수 있었다. 그러므로  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 혼합된 흡착제의 경우는 황화수소를  $\text{SO}_2$ 의 형태로 전환시켜 제거함을 알

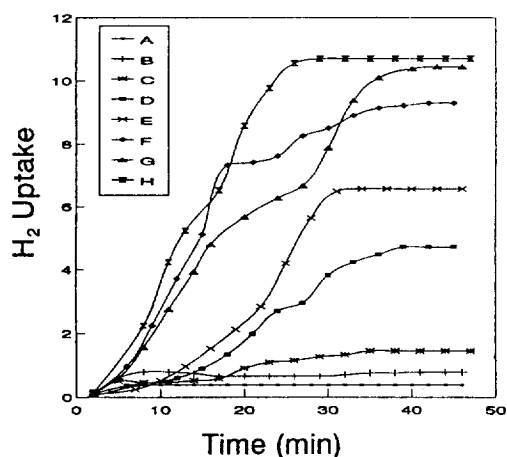


Fig. 8. Effect of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on  $\text{H}_2$  uptake.

수 있었고 Yumura와 Furimsky도 순수한  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  흡착제를 이용하여 황화수소를 제거할 경우  $\text{SO}_2$ 가 다량 발생하였다고 보고하였다[9].

그러나 일반적인 XRD 분석시 성분함량이 3 wt% 이하인 경우 XRD diffraction pattern에 나타나지 않는 경우도 있으므로  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 1, 2 wt% 혼합된 흡착제로 실험을 행한 결과 역시  $\text{SO}_2$ 의 발생이 거의 없음을 확인할 수 있었다. 따라서 zinc ferrite가 생성되기 시작하면서  $\text{SO}_2$ 의 발생이 시작된다고 볼 수 있다. 그러나 Focht와 Harrison 등은 이 zinc ferrite가 황화수소 제거에 가장 좋은 흡착제라고 보고하였는데[5], 본 실험의 경우에서도 Fig. 6에서 알 수 있듯이 zinc ferrite가 거의 주 성분인 70 wt%인 경우의 황화수소 제거능이 가장 좋음을 알 수 있었다. 그러나 이들의 경우 TGA(thermogravimetric method)로 실험을 행하였기 때문에 배출가스를 분석하지 않았으며 따라서 Fig. 7에서 나타난 것처럼  $\text{SO}_2$ 의 발생량을 측정할 수 없었다. 그러므로 zinc ferrite가 가장 좋은 흡착제라고는 볼 수 없다고 생각된다.

Fig. 8에 황화수소 제거시 발생하는  $\text{H}_2$  uptake를 나타내었다. 이렇게  $\text{H}_2$ 가 발생하는 이유는  $\text{H}_2\text{S}$ 가 전이금속 황화물 촉매상에서  $\text{H}_2$ 와 원소 황(element sulfur)으로 열분해되기 때문이다[14, 15]. Behie 등은 황화철의 존재하에서 황화수소가 열분해되는 것을 열역학적으로 해석하여 제시하였으나[16] 고온에서도 전화율이 낮은 단점[15]이 있어 현재는 거의 연구되지 않고 있다. 또한  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  함량이 많을수록  $\text{H}_2$ 의 발생량이 많아지는 이유는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와 황화수소와의 반응결과로 생성되는  $\text{FeS}_2$ 의 촉매효과가  $\text{ZnS}$ 의 촉매효과보다 더 강하기 때문이다[3].

Fig. 9에 황화반응후의 XRD diffraction pattern을 나

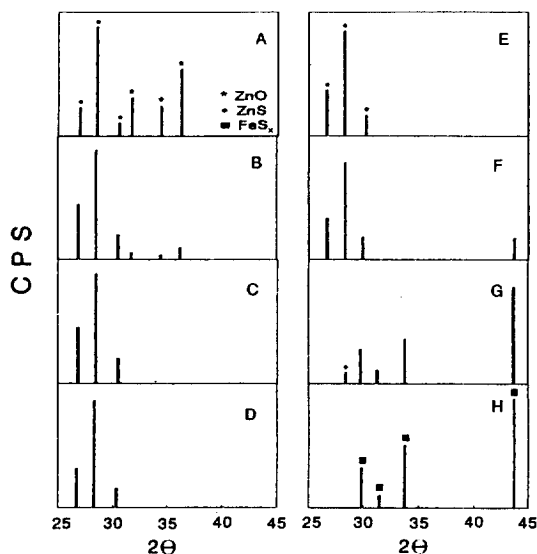


Fig. 9. XRD diagrams of sulfided sorbents.

타낸 것이다. (a)의 순수한  $\text{ZnO}$  흡착제의 경우와 (b)의 3 wt%를 제외한 모든 경우 황화반응이 잘 일어났음을 알 수 있었다. (a)와 (b) 흡착제의 경우 반응되지 않은  $\text{ZnO}$ 의 특성 peak가 있음을 알 수 있는데 이는 60-80 mesh의 크기가 작은 경우 반응으로 인한 sintering과 같은 구조적 변화가 생길 때 channeling과 같은 수력학적 현상이 발생하여 반응기체의 flow path가 변화하였기 때문이다[10, 17]. 그러나 5, 10, 30 wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 흡착제를 황화반응시킨 후의 XRD 분석결과  $\text{ZnS}$ 의 피크는 추적이 되나 이상하게도  $43^\circ$  근방의  $\text{FeS}_x$ 의 특성 피크가 나타나지 않고 있다. XRD의 정량분석은 어려우나 이 경우엔 생성된  $\text{FeS}_x$ 의 양이  $\text{ZnS}$ 의 양보다 상대적으로 작아 추적되지 않는 것이 아닌지 여겨지며 여기에 대해선 보다 많은 연구가 있어야 할 것으로 생각된다. 또한 생성된 철 황화물을 Tamhankar[8]는  $\text{FeS}_{1.1}$ 이라고 보고하였고 반면에 Focht 등[5]은  $\text{FeS}$ 라고 보고하였고 Lee 등[18]은 생성된 철 황화물의 DTA 분석결과  $\text{FeS}_2$ 라고 보고하였으며 본 실험의 XRD 성분 분석 결과  $\text{FeS}_x$ 로 나타났다. 이 점에 대해서도 연구가 더 수행되어야 할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

이상의 결과 및 고찰로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량이 증가할수록  $\text{ZnO-ZnFe}_2\text{O}_4$ 의 결정구조에서  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로의 결정구조변화가 있었으며,  $\text{H}_2\text{-}$

TPR에서의 수소 소모량도 증가하였다. 또한 ZnO의 환원이 이러한 결정구조변화로 인하여 지연됨을 알 수 있었다. Spinel 구조를 가지는 zinc ferrite( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ )의 황화수소 제거능이 가장 우수하였으며 혼합된  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 황화반응 도중  $\text{SO}_2$ 의 생성을 촉진시킴을 알 수 있었다. 아울러 황화반응으로 생성되는 황화물들이 황화수소의 열분해반응의 촉매작용을 하여 수소가 생성되었고  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량이 많을수록 발생량도 많음을 확인할 수 있었다.

### 참고문헌

1. Yoo, K. O.: Research Institute of Industrial Science H. Y. Univ., RESEARCH REPORTS, **25**, 429(1986).
2. Prasannan, P. C., Ramachandran, P. A. and Doraiswamy, L. K.: *Chem. Eng. Sci.*, **40**(7), 1251(1987).
3. Yumura, M. and Furimsky, E.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**(4), 1167(1985).
4. Lew, S., Jothimurugesan, K. and Stephanopoulos, M. F.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 5(1989).
5. Sa, L. N., Focht, G. D., Ranade, P. V. and Harrison, D. P.: *Chem. Eng. Sci.*, **44**(2), 215(1989).
6. Patrick, V., Gavalas, G. R., Stephanopoulos, M. F. and Jothimurugesan, K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 931(1989).
7. Tamhankar, S. S. and Wen, C. Y.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1181(1981).
8. Tamhankar, S. S., Bagajewiz, M. and Gavalas, G. R.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **25**, 429(1986).
9. Lee, Y. S., Yoo, K. O. and Gavalas, G. R.: *KJChE*, **8**, 4(1991).
10. Choi, Y. J., Lee, Y. S., Kim, H. T. and Yoo, K. O.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**(4), 433(1992).
11. Armendariz, H., Aguilar-Rios, G., Salas, P., Valenzuela, M. A., Schifter, I., Arriola, H. and Nava, N.: *Applied Catalysis A: General*, **92**, 29(1992).
12. Edström, J. O.: *Jour. of the Iron and Steel Institute*, Nov., 289(1953).
13. Viswanath, R. P., Viswanath, B. and Sastri, M. V. C.: *AIChE J.*, **35**(2), 149(1977).
14. Fukuda, K., Dokiya, M., Kameyama, T. and Kotera, Y.: *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **17**(4), 243(1978).
15. Chivers, T., Hyne, J. B. and Lau, C.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **5**, 499(1980).
16. Berk, D., Heidemann, R. A., Svrcek, W. Y. and Behie, L. A.: *Canadian J. of Chem. Eng.*, **69**, August, 944(1991).
17. Storch, F. and Balakotaiah, V.: *AIChE J.*, **37**(7), 1035(1991).
18. Park, D. H., Lee, Y. S., Kim, H. T. and Yoo, K. O.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**(6), 700(1992).