

SO₂ 발생이 없는 황화수소 제거 흡착제의 산화적 재생반응 — CaO 크기, 충전형태, 혼합비, 소성온도가 황화된 흡착제의 재생에 미치는 영향 —

이영수 · 박도현 · 김희택 · 류경옥[†]

한양대학교 공과대학 화학공학과
(1994년 1월 8일 접수, 1994년 6월 1일 채택)

Oxidative Regeneration of Sulfided Sorbents by H₂S without SO₂ Emissions — The Effect of Particle Size, Packing Type, Mixing Ratio and Calcination Temperature of CaO on the Regeneration of Sulfided Sorbents —

Young-Soo Lee, Do-Hyeon Park, Hee-Taik Kim and Kyong-Ok Yoo[†]

Department of Chem. Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea
(Received 8 January 1994; accepted 1 June 1994)

요 약

황화수소를 제거함으로써 황화된 흡착제를 산소를 사용하여 산화적 재생반응을 행하는 도중 또 다른 환경 오염원인 SO₂가 많이 발생하였다. 따라서 이를 제거하기 위하여 SO₂ 제거능력이 우수하다고 알려진 CaO 흡착제를 황화된 흡착제와 물리적으로 혼합하여 산화적 재생반응을 수행하면서 CaO의 입자크기, 혼합형태, 혼합비, 그리고 소성온도 등이 SO₂ 제거에 미치는 영향을 살펴 보았다. 초기 흡착제와 CaO 흡착제의 크기가 서로 비슷할 경우 CaO간의 응집이 입자 내 물질전달저항으로 작용하여 완전재생에 걸리는 시간이 길어지고 제거되지 않고 배출되는 SO₂의 양도 많았다. 또 SEM 사진으로부터 이 CaO의 응집을 확인할 수 있었다. CaO 입경이 작을수록 SO₂와의 반응성은 좋아 SO₂ 배출량이 적었다. 충전은 단순히 혼합한 불균일 충전의 경우보다 이중층 형태로 충전하는 것이 효과적이었으며 황화된 흡착제와 CaO 흡착제와의 최적 혼합비는 약 1:3 정도였다. 그리고 CaO의 소성 온도가 높을수록 SO₂와의 반응성이 좋음을 알 수 있었다.

Abstract—Our previous study showed that SO₂, one of prilous pollutant, was emitted during the oxidative regeneration of sorbents sulfided by H₂S. In order to prevent SO₂ emissions, the oxidative regeneration was carried out by mixing the sulfided sorbents with CaO which has been reported as excellent sorbent for SO₂ and the effects of particle size, packing type, mixing ratio and calcination temperature of CaO on the reactivity of CaO with SO₂ were investigated. CaO which has similar particle size with that of fresh sorbent has poor reactivity because agglomeration of CaO increased intraparticle transport resistance and SEM photographs confirmed this phenomenon. For smaller CaO particle, the SO₂ emitted was little. Double bed packing type was better than random mixing type for the removal of SO₂ and no SO₂ was emitted when the mixing ratio of ZnS to CaO was above 1:3. Higher calcination temperature of CaO was more favorable for SO₂ removal.

1. 서 론

근래에 환경오염이 아주 심각한 사회문제로 대두되고 있는데 본 연구의 제거대상인 황화수소(H₂S) 가스는 SO₂와 NO_x와 더불어 그 주범 중의 하나이다. 이 가스는 특히 독성과 부식성이 강하여 환경오염이 심하고 장치에 많은 손상을 야기하며 또한 촉매독으로도 작용하여 공정의 효율을 저하시키므로 반드시 제거되어야 한다.

기존의 황화수소 제거방법으로 cold scrubbing technique이 있는데 이는 열역학적 효율면이나 폐수처리 문제를 고려해 볼 때 비효율적이다. 따라서 이의 대안으로 최근에는 금속 산화물이나 복합 금속 산화물 흡착제를 사용하는 연구[1-10]가 많이 진행되어 왔다. 이러한 산화물 흡착제는 재생성도 우수하여야만 하므로 이에 관한 연구[11-15]도 많이 진행되어 왔으며 본 연구실에서도 황화반응과 산화적 재생반응의 최적 조건에 관한 연구[16-18]가 진행되었으며 특히 산소를 이용한 산화적 재생반응도중 또 다른 환경 오염원인 SO₂가 다량 발생함을 확인할 수 있었다[18].

따라서 본 연구에서는 산화적 재생반응시 생성되는 SO₂를 완전히 제거하기 위하여 SO₂ 제거능력이 우수하다고 알려진 CaO 흡착제[19-22]를 황화된 흡착제 ZnS와 물리적으로 혼합하여 산화적 재생반응을 행하면서 CaO의 입자크기, 황화된 흡착제와의 혼합형태와 혼합비, 그리고 소성온도 등이 CaO와 SO₂의 반응에 미치는 영향을 고찰하였다.

Kim 등[23]은 ZnS와 CaO는 서로 반응하지 않는다고 열역학적으로 증명하였으므로 본 실험에서도 CaO는 ZnS와 반응하지 않는다고 가정하였다.

2. 실험

2-1. 장치 및 실험방법

장치의 개략도는 Fig. 1과 같고 사용한 고정층 반응기는 내경 1 cm, 단면적 0.78 cm², 길이 45 cm(입구로

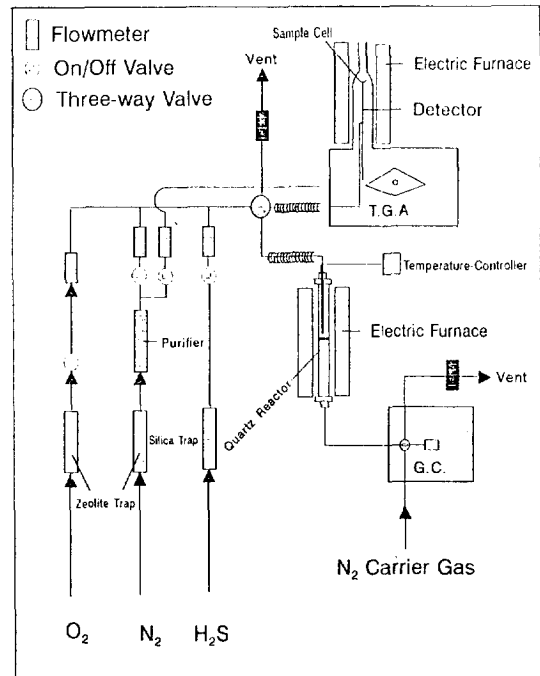


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

부터 fritted wool까지는 30 cm)의 석영으로 이루어졌다. 자세한 실험방법과 흡착제의 제조방법은 참고문헌[18]에 상술되어 있다. 황화반응과 산화재생반응의 조건을 Table 1에 나타내었다. 실험조건에서 반응온도 750°C, 산소농도 10 vol%로 고정한 것은 이 조건에서 산화적 재생반응이 가장 활발하였기 때문이다[18].

SO₂ 제거를 위해서는 일본 Hayashi Pure Chemical Industrial의 일급시약인 CaO를 사용하였으며 1000°C에서 5시간 소성시킨 흡착제를 크기별(16-35 mesh, 60-80 mesh, 140-200 mesh)로 분류하여 사용하였다. Table 2에 16-35 mesh CaO와 황화된 흡착제의 BET 분석결과를 나타내었다.

Table 1. Experimental conditions of sulfidation and oxidative regeneration

	Sulfidation	Oxidative regeneration	
		without CaO	with CaO
Temperature	650°C	750°C	750°C
Gas composition	H ₂ S : 2 vol%	O ₂ : 10 vol%	O ₂ : 10 vol%
	N ₂ : 98 vol%	N ₂ : 90 vol%	N ₂ : 90 vol%
			SO ₂ : produced by regeneration
Particle size	16-120 mesh	60-80 mesh	16-200 mesh
Packing amount	0.5 g	0.2 g	0.5-4.5 g
Total gas flow rate	200 ml/min	100 ml/min	100 ml/min
Pressure		1 atm	

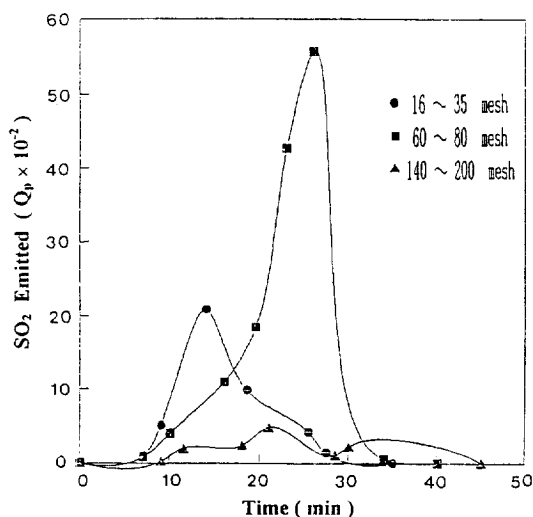


Fig. 2. Effect of particle size on oxidative regeneration with CaO.

본 실험결과에서 Y-축의 total SO₂ emitted 수치는 기체의 유속, SO₂량(G. C. recorder의 면적) 및 반응시간의 곱으로 계산하였으며 SO₂ emitted는 SO₂에 대한 G. C. calibration을 수행할 수 없어 G. C. recorder에 기록되는 peak의 면적으로부터 계산된 상대적인 수치이다.

2-2. 흡착제의 특성

황화반응전과 반응후의 흡착제의 특성을 살펴보기 위하여 X-Ray Diffractometer(XRD, Rigaku RAD-4C)를 이용하여 결정상태와 생성물을 확인하였다. Scanning Electron Microscopy & Energy dispersive X-ray spectroscopy(SEM-EDX, Jeol, JSM-3 SCF)로 표면형태와 표면에서의 황의 분포를 살펴보았다. EDX 분석시 전자빔의 강도는 25 KeV로 고정하였다.

또 반응전, 후의 흡착제를 TG-DTA(SEICO 320)로 1000°C 까지 가열하여 중량과 열량변화를 살펴보았다. CaO와 CaSO₄의 BET 분석은 Micrometric사의 ASAP 2000을 이용하였다. 또한 CaO 흡착제내의 황의 분포를 알아보기 위하여 Electron Probe Micro Analysis(EPMA, Jeol JXA 8600)분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. CaO 크기의 영향

CaO 입경크기가 재생반응으로 생성되는 SO₂ 제거에 미치는 영향을 Fig. 2와 3에 나타내었다. Fig. 3은 Fig. 2

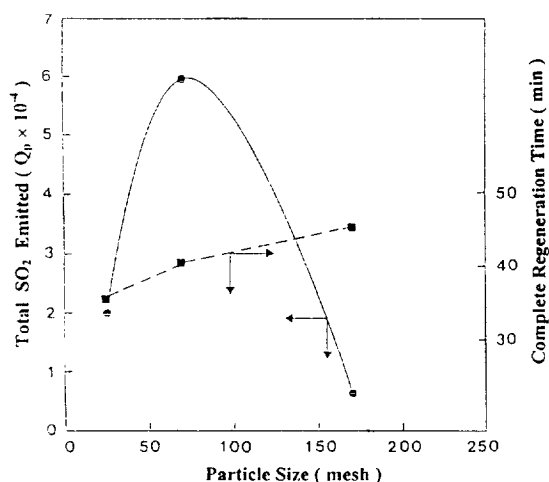


Fig. 3. Total SO₂ emitted and time needed for complete regeneration vs. particle size of CaO.

의 곡선아래 면적으로부터 계산된 것이다. 60-80 mesh 경우 제거되지 않고 배출되는 SO₂ 양이 훨씬 많은데 이는 처음에 황화수소를 제거하기 위하여 사용한 흡착제의 크기가 60-80 mesh였으므로 입자크기가 유사한 흡착제들이 서로 엉기면 입자 내의 물질전달저항을 증가시켜 미반응의 SO₂가 더 많았다. 이로 인해 CaO를 첨가하지 않았을 때의 완전재생에 걸리는 시간보다 더 길어지며 아울러 실험적이지만 60-80 mesh의 경우 반응기 내에서 배압(back pressure)이 생김을 유량계로부터 가시적으로도 확인할 수 있었다. 입자크기가 140-200 mesh의 경우 SO₂ 발생량이 작은 것은 CaO 입자가 작을수록 SO₂와의 반응성이 좋기 때문이며 Hartman과 Bruce도 이와 유사한 결과를 보고하였다[24, 25].

여러 입경의 CaO가 SO₂와 반응한 흡착제의 XRD pattern을 Fig. 4에 나타내었다. XRD 분석결과 (b)와 (c)에서는 반응 생성물인 CaSO₄가 확인되었으나 (a)의 경우 SO₂가 제거되었음에도 불구하고 CaSO₄나 CaS가 추적되지 않고 CaO만이 확인되었다. 반면 CaO의 입경이 작을 경우(60 mesh 이하), 입자가 작을수록 반응이 활발히 진행되기 때문에 CaO 내부까지 충분히 반응이 일어나고 따라서 XRD 분석결과 CaSO₄가 추적됨을 확인할 수 있었다. 이러한 경우의 반응모델을 Fig. 5의 경우 I과 II로 생각할 수 있다. 그러나 Fig. 6의 황에 대한 EPMA profile을 고려해 볼 때 CaO 입자 내의 황이 균일하게 분포되어 있으므로 미루어 보아 경우 II가 더 타당하다고 생각된다. 특히 CaO와 SO₂의 반응은 미반응 응축핵 모델(unreacted shrinking core model)에 따라 일어난다고 보고되었는데[26-27] CaO보다 물 부피

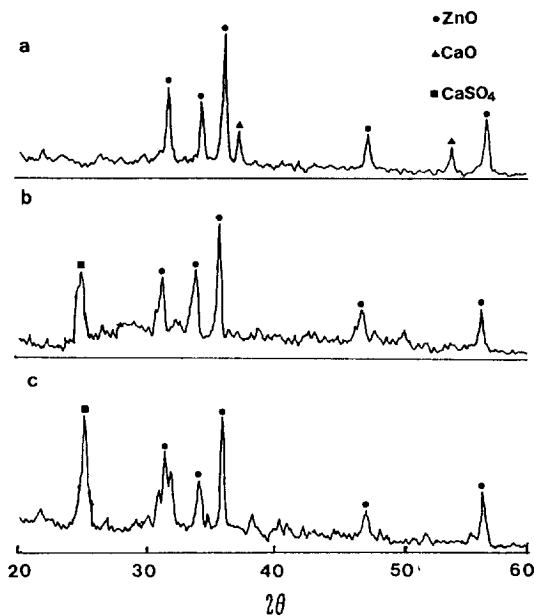


Fig. 4. XRD powder patterns for sulfided CaO sorbents with different particle sizes.

(a) 16-35 mesh, (b) 60-80 mesh, (c) 140-200 mesh

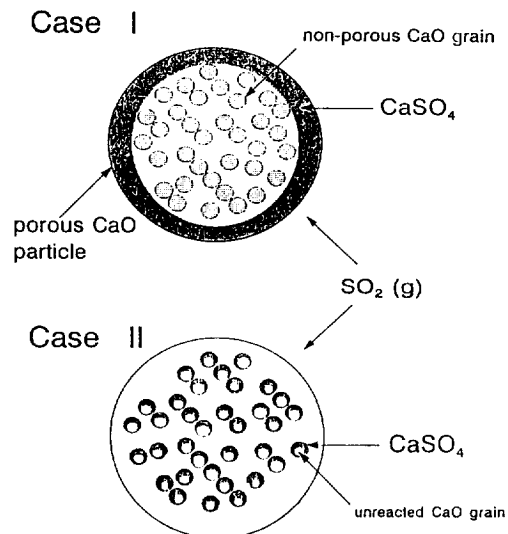


Fig. 5. Schematic diagram of CaO sulfidation model.

(molar volume)가 3배 정도 큰 반응 생성물인 CaSO₄가 CaO 외층에 형성되어 입자의 기공부피(pore volume)를 감소시키고 기공입구(pore mouth)를 막을 뿐만 아니라 이 재층(ash layer)이 SO₂의 확산장벽으로 작용하여 더 이상 반응이 진행되지 않아 CaO 내부에 CaSO₄가 형성되지 않기 때문인 것으로 생각된다. Table 2에서

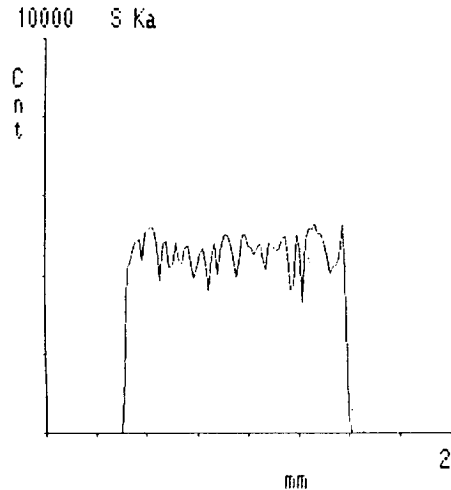


Fig. 6. EPMA sulfur profile for CaO(16-35 mesh) sulfided at 750°C.

Table 2. BET results of CaO sorbents

	Fresh	Sulfided
Specific surface(m ² /g)	5.5	4.5
Pore volume(cc/g)	2.8×10^{-2}	1.7×10^{-2}
Average pore radius(Å)	145	205

비표면적과 기공부피의 감소를 확인할 수 있었다. 이는 또한 CaO와 SO₂의 반응은 각각의 CaO grain들을 싸고 있는 CaSO₄를 통한 확산율속이라는 이전의 연구결과 [28-29]와 일치한다. 특히 Hsia 등[30]은 CaSO₄를 통한 확산 중 CaSO₄/CaO 경계면에서 Ca⁺⁺ 이온이 CaSO₄ 쪽으로 이동하는 "outward growth mode"가 율속단계라고 보고하였다.

Fig. 7에 황에 대한 EDX image를 나타내었고 각각의 입자크기에 대한 칼슘과 황의 비를 Table 3에 나타내었다. 16-35 mesh와 140-200 mesh의 경우 흡착제의 표면에 황이 밀집되어 분포되어 있으나 60-80 mesh는 다소 분산되어 분포되어 있음을 볼 수 있으며 이는 Fig. 3에 대한 설명과도 일치한다.

Fig. 8의 SEM 사진으로부터 16-35 mesh나 140-200 mesh의 경우 표면입자들이 서로 엉켜붙은 반면 60-80 mesh는 입자들이 판을 이루며 강하게 층을 형성함을 관찰할 수 있었고 앞서 언급한 60-80 mesh일 경우의 입자 내 물질전달저항(intraparticle transport resistance)으로 작용함을 예상할 수 있었다.

Fig. 9는 황화된 흡착제와 16-35 mesh CaO를 각각 혼합하여 공기 분위기하에서 1000°C 까지 TG/DTA를 행한 결과이다. 410°C 부분의 강한 흡열 peak는 Ca(OH)₂

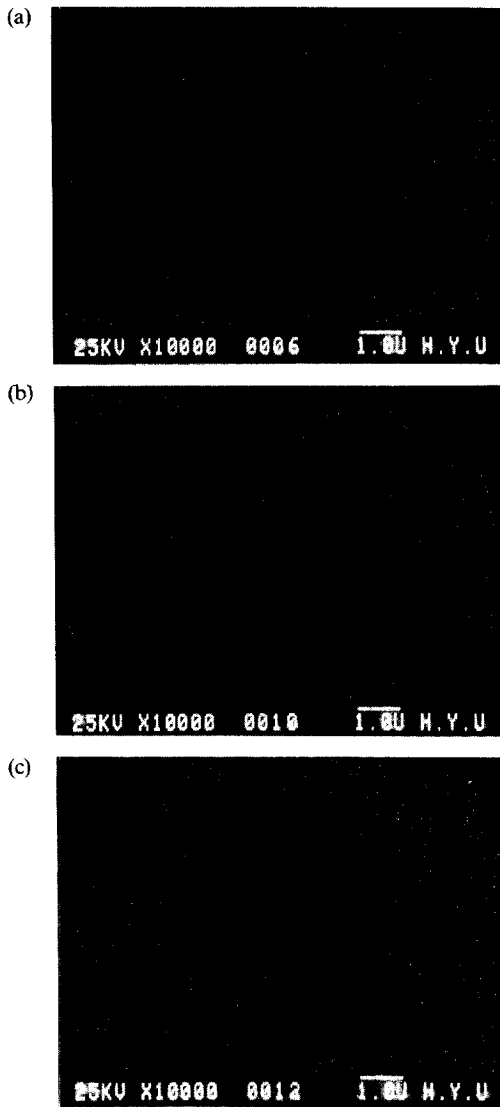


Fig. 7. EDX image mapping for sulfur of sulfided CaO sorbents.

(a) 16-35 mesh, (b) 60-80 mesh, (c) 140-200 mesh

Table 3. Ca & S spatial distribution obtained from EDX

	Ca(%)	S(%)
16-35 mesh	89.92	10.08
60-80 mesh	98.90	1.10
140-200 mesh	85.42	14.58

에서 탈수가 일어나 CaO로 되기 때문이며 이후의 중량감소는 ZnS와 FeS₂의 느린 산화반응에 의한 것이며 [18] 그 후의 중량감소가 도중에 중단되고 중량증가가

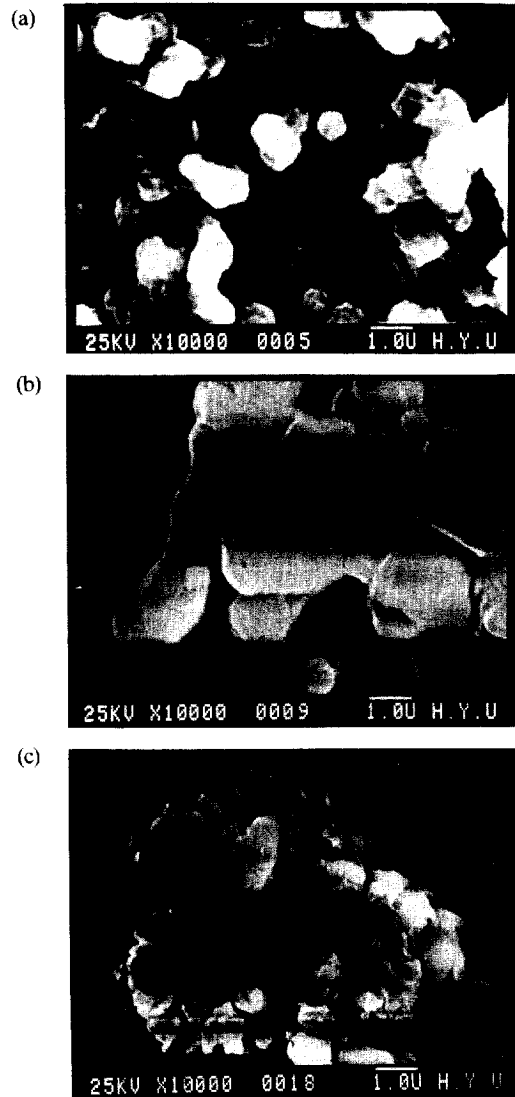


Fig. 8. SEM morphology of sulfided CaO sorbents.

(a) 16-35 mesh, (b) 60-80 mesh, (c) 140-200 mesh

일어나는 것은 산화반응시 생성되는 SO₂와 CaO가 반응하여 질량이 큰 CaSO₄ 생성이 동시에 일어나기 때문이다. 60-80, 140-200 mesh CaO의 TG/DTA 분석결과도 이와 똑같은 경향을 보였으나 410℃ 부근에서의 질량 감소비(16-35 mesh : 7.5%, 60-80 mesh : 8.0%, 140-200 mesh : 8.5%)와 610℃ 부근의 질량 증가비가 서로 달랐다. 이렇게 입자크기에 따라 초기질량 감소비가 다른 것은 CaO의 수분 함유량 차이에 기인된 것이다. 이 수분 함유량의 차이는 1000℃에서 소성시켜 만든 CaO일지라도 이를 공기 중에 노출시키면 상온에서 수

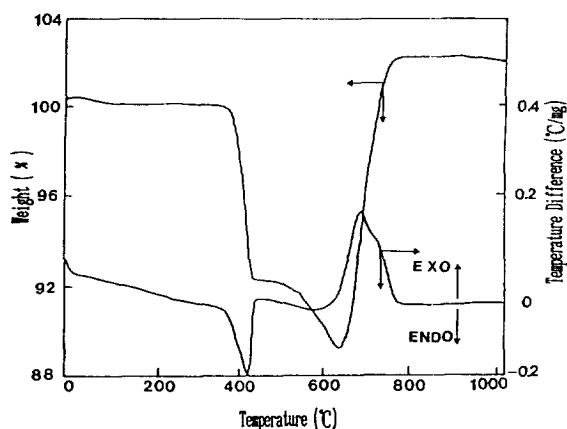


Fig. 9. DT/TGA curves of sulfided sorbent mixed with CaO(16-35 mesh) calcined at 1000°C.

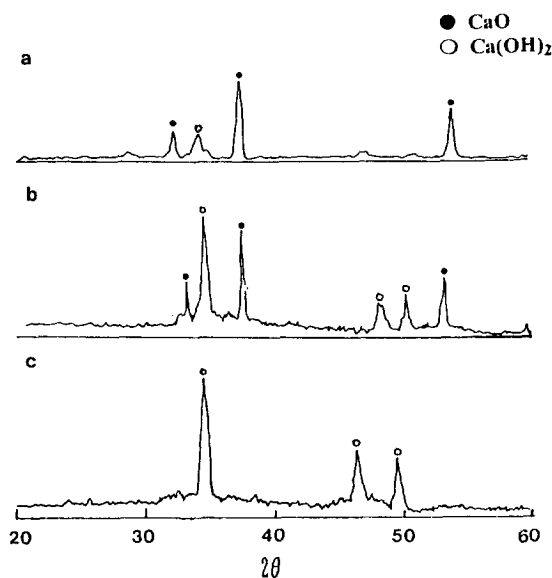


Fig. 10. XRD powder pattern for calcined CaO at 1000°C before reaction.

(a) 16-35 mesh, (b) 60-80 mesh, (c) 140-200 mesh

분을 흡수하여 Ca(OH)₂로 변화하는 소화(slaking)특성이 있기 때문이다[31]. 또한 610°C 이후의 질량증가의 차이는 CaO 입경크기에 따라 반응성이 다르기 때문이며 Christman과 Edgar는 고온에서 O₂ 존재하에 CaO가 CaSO₄로 산화되는 정도가 CaO의 입경크기에 따라 다르다고 보고하였다[32]. 이 소화현상을 XRD 분석으로도 확인할 수 있었다.

Fig. 10은 1000°C에서 소성시킨 CaO 흡착제의 황화 반응전의 XRD powder pattern이다. 입경이 작을수록

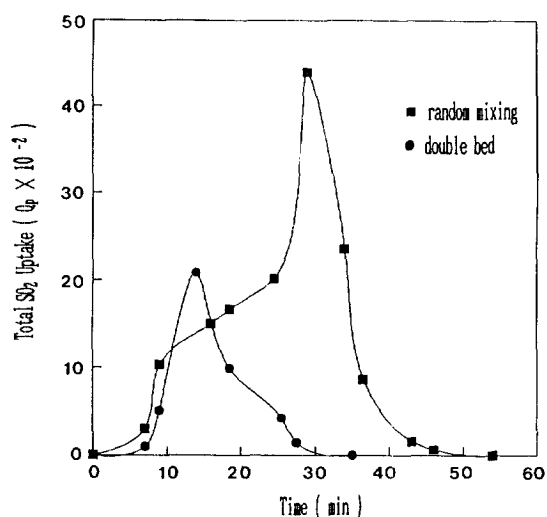


Fig. 11. Effect of packing type of sulfided sorbent with CaO.

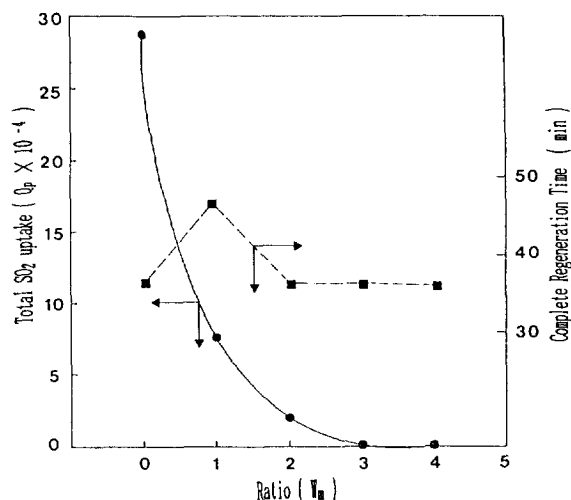


Fig. 12. Total SO₂ emitted and time needed for complete regeneration vs. W_m .

CaO에서 Ca(OH)₂로의 전화가 더 많음을 알 수 있고 앞서 언급한 입경에 따라 초기 질량 감소비가 서로 다르다는 설명과도 일치한다.

3-2. CaO 충전형태의 영향

Fig. 11에 CaO와 황화된 흡착제와의 충전형태가 SO₂의 제거에 미치는 영향을 나타내었다. 충전형태가 이중층(즉 fritted quartz wool 위에 CaO를 충전하고 다시 그 층 위에 황화된 흡착제를 충전)일 경우 황화된 흡착제의 산화반응으로 생성된 SO₂가 CaO층으로 유입되

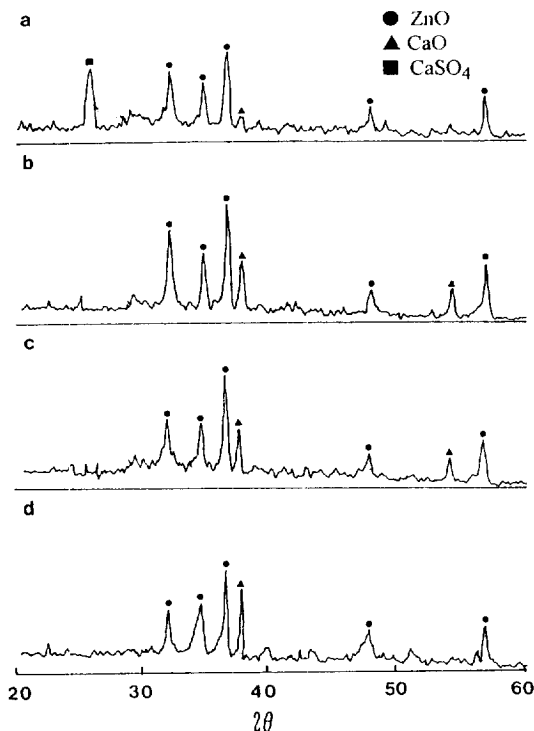


Fig. 13. XRD powder patterns for sulfided CaO sorbents with different mixing ratio to ZnS.

(a) 1 : 1, (b) 2 : 1, (c) 3 : 1, (d) 4 : 1

어 CaO가 SO₂와 반응함으로 SO₂ 발생량이 적었다. 그러나 CaO와 황화된 흡착제를 아무렇게나 혼합한 불균일 충전(random mixing)의 경우는 SO₂의 발생량이 많았는데 이는 황화된 흡착제가 반응기 내의 여러 부분에서 산발적으로 산화반응하므로 생성된 SO₂와 CaO와의 접촉시간(contact time)이 짧았기 때문이며 또 산화반응가스인 O₂가 SO₂의 CaO로의 확산을 방해하기 때문이며 반응기 하부에 있는 황화된 흡착제로부터 생성된 SO₂는 CaO와 반응하지 않음으로 미반응된 SO₂ 배출량이 많은 것으로 생각되어진다.

3-3. CaO 혼합비의 영향

Fig. 12에 황화된 흡착제와 CaO 흡착제의 혼합비, W_m , 이 SO₂의 제거에 미치는 영향을 나타내었다. W_m 이 1 : 3 이상인 경우 산화적 재생반응의 결과로 발생하는 SO₂ 가스를 거의 제거할 수 있었다. 혼합비가 1 : 2 이상일 경우 반응종결시간이 거의 같음으로 미루어 볼 때 산화적 재생반응과 SO₂-CaO의 반응이 동시에 일어난다고 여겨진다. 특히 혼합비가 1 : 1일 경우만 반응시간이 길어졌는데 반응이 끝난 후 반응기 내의 흡착제들이 불

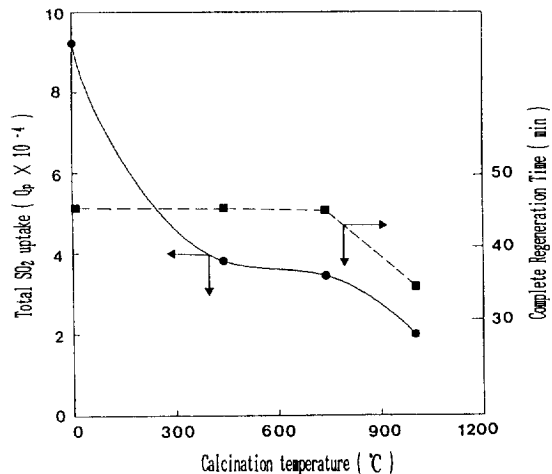


Fig. 14. Total SO₂ emitted and time needed for complete regeneration vs. calcination temperature of CaO.

규칙적으로 혼합되어 있음으로 미루어 보아 불규칙 충전일 때의 현상이 일어난 것으로 생각되어지나 이에 대한 정확한 원인은 알 수 없었다.

Fig. 13에 W_m 의 변화에 따른 XRD 결과를 나타내었다. (a)의 16-35 mesh인 경우 앞의 설명과는 다르게 입경이 큼에도 불구하고 CaSO₄가 추적되었는데 이는 흡착제들의 혼합비가 1 : 1일 때 발생하는 SO₂와 CaO가 거의 모두 반응을 하기 때문이다.

3-4. CaO 소성온도의 영향

Fig. 14에 CaO의 소성온도가 산화적 재생반응에 미치는 영향을 나타내었고 소성온도가 높을수록 SO₂ 배출량이 감소되므로 CaO의 반응성이 더 좋음을 알 수 있었다.

Fig. 15는 여러 온도에서 소성시킨 CaO 흡착제의 SEM 사진들을 나타낸 것이다. 450°C에서 소성시킨 경우 표면이 관관하며 pore가 거의 발달되지 않았으나 750°C와 1000°C에서 소성시킨 경우 표면입자들의 경계(grain boundary)를 볼 수 있고 입자들이 더 깨진 것으로 보아 비표면적이 크기 때문에 SO₂와의 반응성이 증가되어 SO₂ 배출량이 적은 것으로 생각된다. 또한 보다 고온에서 소성시킨 CaO를 공기중에 노출시키면 소화현상이 더 뚜렷하여 비표면적이 더 증가하며[33] 따라서 SO₂와의 반응성이 좋은 것으로 생각된다. 아울러 서로 다른 온도에서 소성시킨 CaO 흡착제의 TG/DTA 분석결과로부터 이런 소화현상의 정도차이에 의한 초기 질량변화의 차이를 확인할 수 있었으며 소성온도가 높을수록 초기 질량감소가 많음을 알 수 있었다. 일반적으로 순수한 CaO보다 Ca(OH)₂ 탈수반응으로 생성된 CaO의

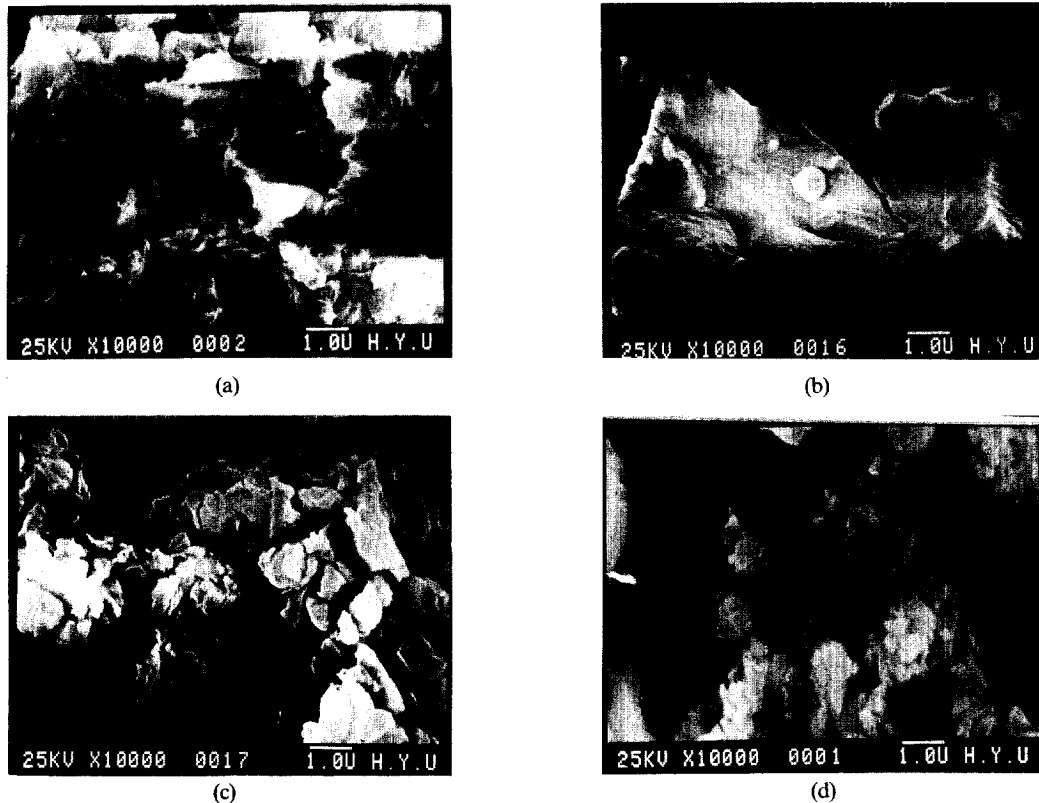


Fig. 15. SEM morphology of CaO sorbents calcined at different temperature.

(a) uncalcined, (b) 450°C, (c) 750°C, (d) 1000°C

반응성이 더 좋다고 보고되어 있지만 고온에서 CaO의 구조적 변화도 심한 것으로 발표되어 있다[33].

4. 결 론

황화수소를 제거한 흡착제의 산화적 재생반응에 CaO를 혼합한 반응결과 및 고찰로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

CaO의 입경크기와 초기 흡착제의 크기가 비슷할 경우 두 흡착제 사이에 응집이 일어나 입자간 물질전달저항으로 작용하고 입경이 작을수록 SO₂와의 반응성이 좋아 SO₂의 배출량이 적음을 알 수 있었다.

또한 CaO와 황화된 흡착제의 충전형태는 이중층이 단순한 혼합보다 SO₂ 제거에 보다 효율적이었으며 CaO와 황화된 흡착제의 최적 혼합비는 3:1임을 알 수 있었다.

고온에서 소성시킨 CaO가 대기 중에서 Ca(OH)₂로 특성이 변화되는 CaO의 소화특성때문에 CaO의 소성온도가 SO₂와의 반응성에 영향을 미치며 소성온도가

높을수록 SO₂와의 반응성이 좋음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구과제(과제번호: 931-1100-016-1)에 의해 수행된 것입니다. 본 연구를 지원한 한국과학재단에 감사드립니다.

참고문헌

1. Gibson, J. B. and Harrison, D. P.: *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **19**, 231(1980).
2. Yoo, K. O.: Research Institute of Industrial Science H. Y. Univ., RESEARCH REPORTS, **25**, 429(1986).
3. Prasannan, P. C., Ramachandran, P. A. and Doraiswamy, L. K.: *Chem. Eng. Sci.*, **40**(7), 1251(1987).
4. Rajaiah, J., Dandekar, H., Puszynsky, J., Degreve, J. and Hlavacek, V.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 513

- (1988).
5. Lew, S., Jothimurugesan, K. and Stephanopoulos, M. F.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 5(1989).
 6. Sa, L. N., Focht, G. D., Ranade, P. V. and Harrison, D. P.: *Chem. Eng. Sci.*, **44**(2), 215(1989).
 7. Patrick, V., Gavalas, G. R., Stephanopoulos, M. F. and Jothimurugesan, K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 931(1989).
 8. Won, S. and Sohn, H. Y.: *Metal. Trans.*, **B 16B**, 163(1985).
 9. Tamhankar, S. S. and Wen, C. Y.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1181(1981).
 10. Tamhankar, S. S., Bagajewiz, M. and Gavalas, G. R.: *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **25**, 429 (1986).
 11. Schrodtt, J. T. and Best, J. E.: *AIChE Sympo. Series*, **175**(74), 184(1978).
 12. Yumura, M. and Furimsky, E.: *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **24**, 1165(1985).
 13. Cannon, K. J. and Denbigh, K. G.: *Chem. Eng. Sci.*, **APRIL/MAY**, 145(1957).
 14. Matsuda, S., Kamo, T., Imahashi, J. and Nakajima, F.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **21**, 18(1982).
 15. Lee, H. P.: "Kinetics of Oxidation on Zinc Sulfide", Master Thesis (1989).
 16. Lee, Y. S., Yoo, K. O. and Gavalas, G. R.: *KJChE*, **8**(4), 214(1991).
 17. Choi, Y. J., Lee, Y. S., Kim, H. T. and Yoo, K. O.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**(4), 433(1992).
 18. Park, D. H., Lee, Y. S., Kim, H. T. and Yoo, K. O.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**(6), 700(1992).
 19. Irabien, A., Viguri, J. and Oritz, M. I.: *Chem. Eng. Sci.*, **45**(12), 3427(1990).
 20. Bruce, K. R., Gullett, B. K. and Beach, L. O.: *AIChE J.*, **35**(1), 37(1989).
 21. Simons, G. A. and Rawlins, W. T.: *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **19**, 565(1980).
 22. Hartman, M. and Rawlins, W. T.: *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **13**(3), 248(1974).
 23. Sohn, H. Y. and Kim, D. S.: *Metal. Trans. B.*, **18B**, 451(1987).
 24. Bruce, K. R. and Borgwardt, R. H.: *AIChE J.*, **32** (2), 239(1986).
 25. Hartman, M. and Coughlin, R. W.: *AIChE J.*, **22**(3), 490(1976).
 26. Stouffer, M. R. and Yoon, H. Y.: *AIChE J.*, **35**, 8 (1989).
 27. Borgwardt, R. H., Bruce, K. R. and Blake, J.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**(10), 1993(1987).
 28. Pigford, R. L. and Sliger, G.: *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **12**, 85(1973).
 29. Wen, C. Y. and Ishida, M.: *Environ. Sci. Technol.*, **7**, 703(1973).
 30. Hsia, C., Pierre, G. R., Raghunathan, K. and Fan, L. S.: *AIChE J.*, **39**(4), 698(1993).
 31. Dario, B. and Luigi, B.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(7), 8(1980).
 32. Christman, P. G. and Edgar, T. F.: *AIChE Meeting*, New Orleans (1981).
 33. Irabien, A., Viguri, J. R., Corbitarte, F. and Oriz, I.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**(8), 1606(1990).