HWAHAK KONGHAK Vol. 36, No. 2, April, 1998, pp. 275-279
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

액체-액체-고체 유동층에서 열전달 특성

강 용† · 김준식 · 우광재 · 남창현 · 김성훈 · 김상돈*

충남대학교 화공과
*한국과학기술원 화공과
(1997년 10월 29일 접수, 1998년 1월 13일 채택)

Heat Transfer Characteristics in Liquid-Liquid-Solid Fluidized Beds

Yong Kang†, Jun-Sik Kim, Kwang-Jae Woo, Chang-Hyun Nam, Sung-Hoon Kim and Sang-Done Kim*

Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea
**Dept. of Chemical Engineering, KAIST, Taejon 305-701, Korea*
(Received 29 October 1997; accepted 13 January 1998)

요 약

액체-액체-고체 유동층(직경 0.102 m×높이 2.5 m)에서 층공극률과 열전달 특성에 대해 고찰하였으며, 분산액상과 연속액상의 유속 그리고 유동입자의 크기가 층공극률과 열전달계수에 미치는 영향을 검토하였다. 물과 석유를 각각 연속액상과 분산액상으로 사용하였으며 직경이 1.0, 2.1, 3.0 그리고 6.0 mm인 유리구슬을 고체 입자로 사용하였다. 열전달계수와 층공극률은 유동입자의 크기가 비교적 큰 범위(dp≥3.0 mm)에서는 분산액상의 유속이 증가함에 따라 증가하였으나, 유동입자의 크기가 비교적 작은 범위(dp≤2.1 mm)에서는 분산액상의 유속증가에 따라 국부적인 최소값을 나타낸 후 완만하게 증가하는 경향을 나타내었다. 열전달계수는 유동입자의 크기가 증가함에 따라 증가하였으나 연속액상의 유속과 층공극률이 증가함에 따라 국소적인 최대값을 나타내었다. 열전달계수를 나타내는 무차원군인 넛셀수는 등방난류 모델에 의해 미소 소용돌이의 무차원 속도와 크기의 함수인 상관식으로 나타낼 수 있었다.

Abstract—Bed porosity and heat transfer characteristics have been investigated in a liquid-liquid-solid fluidized bed(0.102 I.D.×2.5 m in height). Effects of velocities of dispersed and continuous liquid phases and particle size on the bed porosity and heat transfer coefficient in the bed have been determined. Water and kerosene have been used as a continuous and a dispersed liquid phase, respectively. Glass beads whose diameter are either 1.0, 2.1, 3.0 or 6.0 mm have been used as a fluidized solid phase. It has been found that the heat transfer coefficient and bed porosity have increased in the beds of relatively large particles(dp≥3.0 mm), but they have attained their local minima in the beds of relatively small particles(dp≤2.1 mm), with increasing the dispersed liquid velocity. The heat transfer coefficient has increased with increasing the particles size, however, it has exhibited the local maximum with increases in the continuous liquid velocity and bed porosity. The heat transfer coefficient has been well correlated in terms of Nusselt number and dimensionless velocity and scale of micro-eddy based on the isotropic turbulence theory.

Key words: Heat Transfer, Bed Porosity, Liquid-Liquid-Solid, Fluidized Bed

1. 서 론

액체-액체-고체 유동층은 액체-액체의 접촉기(contactor), 촉매를 사용한 액체-액체 반응기 및 액체-액체 추출탑(extraction column)으로 그 효용도가 매우 큰 관심을 모아 오고 있는데, 이는 지금까지 많이 사용된 액체 분무형 추출탑이나, 접촉기 그리고 반응기에 비해 액체 속에 함유된 특정성분의 추출효율이나 반응 전환율이 월등히 높게 나타나기 때문이다[1-4].

†E-mail: kangyong@hanbat.chungnam.ac.kr

이와 같이 액체-액체-고체 유동층에서 액체와 액체간의 특정성분에 물질전달이 잘 이루어지는 이유는 그 어떤 액체-액체간의 접촉기나 추출기보다 액체-액체-고체 유동층은 접촉효율과 접촉면적이 크기 때문이라 할 수 있다. 이와 같은 액체-액체 유동층 추출기의 단위공정화 및 공업화를 위해서는 액체-액체-고체 유동층의 특성을 규명하고 유동층 내부에서 각 상들간의 접촉 및 혼합 현상들에 대한 연구가 필수적이라 할 수 있다.

지금까지 액체-액체-고체 유동층에 대한 국내외적인 연구를 살펴보면 액체-액체-고체 유동층 내부에 분산상과 연속상의 체류량과 혼합 및 확산에 대한 연구와 액체-액체간의 물질전달계수와 접촉면적

에 대한 연구들이 진행되었으며[1-5], 유동층 내부에 존재하는 분산상인 액적의 크기와 액적의 모양 그리고 액적의 분포 등에 대한 모델링과 해석 등에 대한 연구도 진행되어 왔다[6-11]. 그러나, 액체-액체-고체 유동층에서 두 가지의 서로 섞이지 않는 액체의 온도가 꼭 일정할 수 없으며 공정 중에서 추출탑의 온도도 변화할 수 있다. 또한, 액체-액체 추출탑 내부에서 온도의 변화에 따라 연속액상 및 분산액상에 함유된 특정성분의 용해도도 다를 수 있으며, 주어져 있는 공정에 알맞게 운전되기 위해서는 추출탑에서의 가열 및 냉각은 빈번히 일어날 수 있다. 더욱이, 액체-액체-고체 유동층을 촉매를 사용한 액-액 반응기로 사용할 경우 반응기의 가열은 필수적인데 이를 위해서는 액체-액체-고체 유동층에서의 열전달 현상에 대한 정보는 매우 긴요하다 하겠다. 그러나, 국내외를 막론하고 현재까지 액체-액체-고체 유동층에서 열전달 특성에 대한 연구는 전무한 상황이며 열전달 특성에 대한 기초적인 정보도 없는 실정이다[12-14].

따라서, 본 연구에서는 액체-액체-고체 유동층에서 내부열원과 유동층간의 총괄 열전달계수를 구하였으며, 유동층 내부에서 연속상과 분산상의 흐름 거동 특성이 열전달 특성에 미치는 영향 등을 검토하였다.

2. 실 험

본 연구의 실험에서 사용한 액체-액체-고체 유동층은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 직경이 10.3 cm이고 높이가 2.5 m인 아크릴관을 사용하였다. 분산판은 Perforated Plate형태를 사용하였는데 연속상의 분산을 위해서는 직경 2 mm의 구멍을 삼각피치로 균일하게 배치하여 다공판을 만들었으며 분산상의 주입을 위해서는 연속상 분배기 중간에 직경 6.35 mm의 관을 삽입한 후 용접하였으며 이 관에 직경 2 mm의 오리피스를 만들어 사용하여서 분산상과 연속상의 액체가 동일면에서 컬럼에 주입되도록 하였다. 열전달의 특성을 고찰하기 위해서 유동층 중앙에 십자형 열원을 수평형으로 설치하여 유동층 Bulk영역과 열원간의 열전달계를 선택하였다. 열원으로는 직경이 8 mm이고 길이가 70 mm인 전기적 열원을 십자형으로 사용하였는데 분산판으로 부터 30 cm의 위치에 고정하였다. 유동층 내부에서의 온도와 열원표면의 온도측정은 Iron-constantan J-type의 열전대를 사용하였다. 액체-액체-고체 유동층 내부에 존재하는 분산상으로는 Kerosene을, 그리고 연속상으로는 물을 사용하였으며 유동고체 입자로는 입자의 직경이 1.0, 2.1, 3.0 그리고 6.0 mm인 유리구슬(ρ_s=2,500 kg/m^3)을 사용하였다.

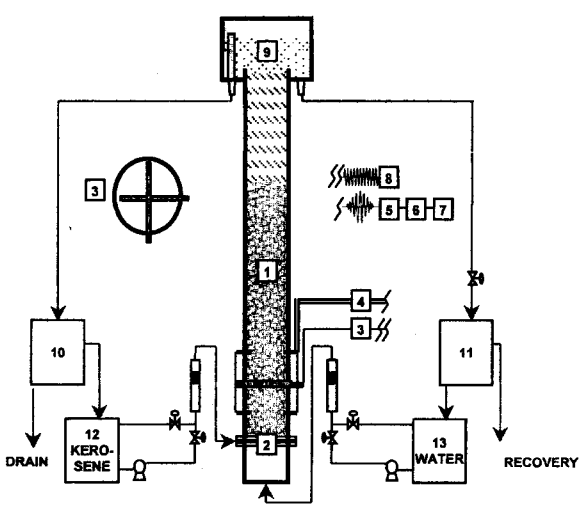

Fig. 1. Experimental apparatus.

1. Main column	6. Lab. card
2. Distributor	7. Computer
3. Heater and thermocouple	8. Power supply
4. Thermocouples	9,10,11. Separator
5. Amplifier	12,13. Reservoir

Table 1. Physical properties of liquids at 20 ℃

Liquid phase	Density [kg/m^3]	Viscosity [mPa·s]	Surface tension [mN/m]	Thermal conductivity [mW/m K]	Heat capacity Cp×10^{-3} [J/kg K]
Water	1000	1.0	72.0	200	4.18
Kerosene	780	2.5	28.0	50	2.1

연속액상과 분산액상의 물리적 특성은 Table 1에 나타내었다. 연속상의 물에 주입된 분산상인 Kerosene의 분리를 위하여 유동층을 통과한 물/Kerosene 혼합물을 3개의 액/액 분리장치에 의해 분리시켰으며, 분리된 Kerosene은 저장탱크에 보내져 일정유속으로 다시 유동층에 주입하였다.

액체-액체-고체 유동층에서 내부열원과 유동층간의 열전달계수는 열원에서 가해진 열량(Q)과 열원표면과 유동층간의 온도차 ΔT를 구하여서 식 (1)에 의해 구하였다.

$$h = \frac{Q}{A \cdot \Delta T} \tag{1}$$

본 연구에서 열원에 가해진 열량(Q)은 전압을 조절할 수 있는 Power supply에 의해 600watt로 일정하게 하였다. 유동층 내부의 온도는 유동층 Bulk영역의 온도를 측정하여 사용하였는데 그 지점은 열원을 중심으로 10 cm상단과 하단에 각각 양쪽면에서 유동층 중심부와 벽면의 중간지점에서 4지점 선정하였으며 각 지점온도의 평균값을 유동층 내부온도로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 층공극률

액체-액체-고체 유동층에서 액체 분산상과 연속상의 흐름거동을

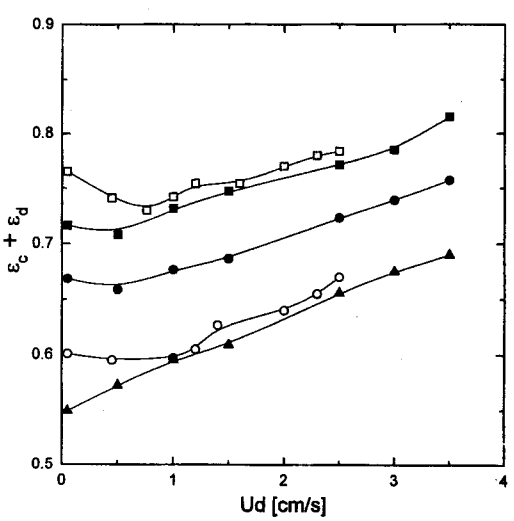

Fig. 2. Effects of dispersed phase velocity on bed porosity in liquid-liquid-solid fluidized beds.

	■	●	▲	□	○
Uc(cm/s)	: 6.0	6.0	6.0	6.5	6.5
dp(mm)	: 1.0	2.1	3.0	1.1	1.3
σ_d(mN/m)	:29.0	29.0	29.0	40.15	40.15
	(present study)			(Dakshinamurty et al.)	

해석하는데 이들 액체들의 체류량은 매우 중요한 요소가 되는데, 이는 액-액 추출공정에서 이들 두 액체상의 접촉효율이나 열전달 현상에 중요한 영향을 미치기 때문이다. 액체-액체-고체 유동층에서 분산상인 Kerosene의 유속 변화에 따른 층공극률의 변화는 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 액체-액체-고체 유동층에서 층공극률은 액체 분산상의 유속이 증가함에 따라 대체로 증가하는 경향을 나타내고 있으나 유동입자의 크기가 1.0과 2.1 mm의 경우에는 액체 분산상의 유속이 작은 범위에서 층공극률이 연속액상과 유동입자만 있는 액체-고체 유동층에서의 층공극률보다 약간 감소하는 현상이 나타남을 알 수 있다. 이와 같은 경향은 유동입자의 크기가 1.1과 1.3 mm인 경우의 Dakshinamurty et al. [2]의 실험결과에서도 찾아볼 수 있다. 이와 같은 현상은 기체-액체-고체 유동층에서도 나타나는 현상으로 액체-고체 유동층에 분산상으로 기체상을 주입할 경우 기포의 합체현상에 의한 층수축현상이 일어나기 때문으로 해석되고 있다[13]. 따라서, 액체-액체-고체 유동층에서도 유동입자의 크기가 작은 경우 연속액상과 유동 고체 입자에 의해 형성되는 유동층에 분산액상이 주입되면 분산상의 액적(liquid drop)이 서로 합체하는 현상이 일어나며 그 결과 액적의 크기가 커지고 상승속도가 커지게 되는데 이들 상승하는 액적의 하반부에 형성되는 소용돌이 부분인 Wake영역에 동반 상승되는 연속액상의 양이 증가되어 일시적인 층수축현상이 일어난다고 설명할 수 있다. 그러나, 유동입자의 크기가 비교적 큰 경우에는 기체-액체-고체 유동층에서와 마찬가지로 유동입자에 의한 액적의 분쇄현상이 활발히 일어나 층수축현상이 일어나지 않는다고 할 수 있다. Kim 등[6, 7]의 실험결과에 의하면 액체-액체-고체 유동층에서 액적의 크기는 유동입자의 크기가 큰 경우에 작게 나타남을 알 수 있다. 액체-액체-고체 유동층에서 연속액상의 유속이 층공극률에 미치는 영향은 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 연속액상의 유속이 증가함에 따라 점차 증가해 가는 것을 알 수 있다. 이는 연속액상 유속의 증가가 유동층내의 층팽창의 결과를 가져와 층공극률은 증가한다고 할 수 있다. 또한, Fig. 3에서 유동입자의 크기가 클수록 층공극률이 작게 나타나는 것은 유동입자의 최소 유동화속도가 유동입자의 크기가 증가할수록 증가하기 때문으로 해석할 수 있다.

3-2. 열전달계수

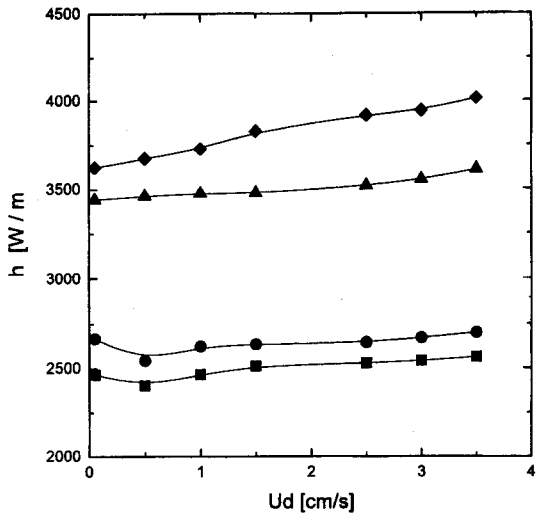

Fig. 4. Effects of dispersed phase velocity on heat transfer coefficient in liquid-liquid-solid fluidized beds.

■ ● ▲ ◆

dp(mm) : 1.0 2.1 3.0 6.0

Uc(cm/s) : 6.0 6.0 10.0 12.0

액체-액체-고체 유동층에서 액체 분산상의 유속이 유동층 내부의 열원과 유동층간의 열전달계수에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 유동입자의 크기가 비교적 작은 1.0과 2.1 mm인 경우에 열전달계수는 액체 분산상의 유속이 3.5 cm/s까지 증가함에 따라 Ud가 0.5 cm/s인 경우에 국소적인 최소값을 보인 후 약간 증가하는 경향을 나타내었으나 그 영향은 크지 않은 것을 알 수 있다. 그러나, 유동입자의 크기가 비교적 큰 3.0, 6.0 mm인 경우에는 분산액상의 유속이 증가함에 따라 열전달계수는 점차 증가해 가는 것으로 나타났다. 이와 같은 현상은 기체-액체-고체 유동층에서도 나타나는 현상으로 분산상인 기포의 크기와 층공극률과 밀접한 관계가 있는 것으로 해석되고 있다[14]. 즉, 액체-액체-고체 유동층에서도 열전달계수는 분산액상인 액적의 크기와 층공극률에 의해 큰 영향을

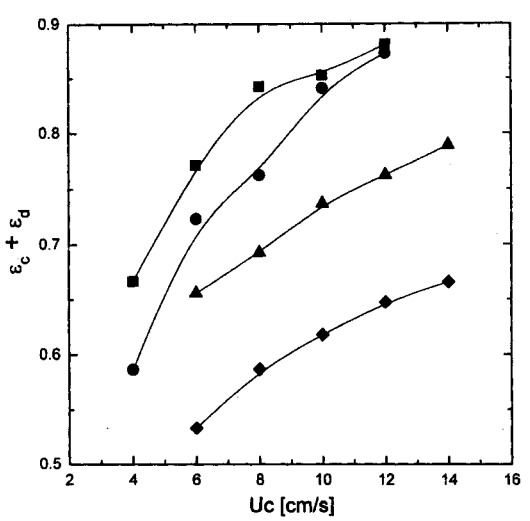

Fig. 3. Effect of continuous phase velocity on bed porosity in liquid-liquid-solid fluidized beds(Ud=2.5 cm/s).

■ ● ▲ ◆

dp(mm) : 1.0 2.1 3.0 6.0

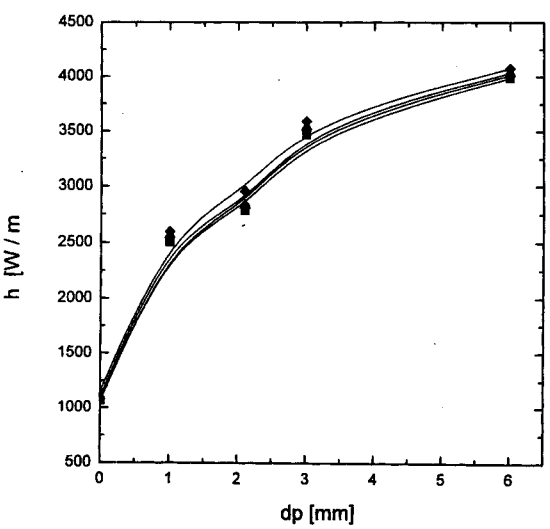

Fig. 5. Effects of particle size on heat transfer coefficient in liquid-liquid-solid fluidized beds(Uc=10 cm/s).

■ ● ▲ ◆

Ud(cm/s) : 1.5 2.5 3.0 3.5

받는다고 볼 수 있다. 액체-액체-고체 유동층에서 유동고체입자의 크기가 비교적 작은 경우에는 분산액상의 주입에 의해 생성된 액적이 분쇄되지 못하고 합체현상이 일어나며, 이는 일시적인 층공극률의 감소현상을 가져오고(Fig.2) 결국 이 조건에서는 유동층 내부에서 열전달이 효과적으로 일어나지 못하기 때문에 열전달 계수가 감소한다고 할 수 있다. 그러나, 이 현상은 Ud가 계속적으로 증가함에 따라 유동층 내부의 난류현상의 증가를 가져와 점차 소멸된다고 할 수 있다. 유동입자의 크기가 비교적 큰(3.0이나 6.0 mm) 경우에는 이들 유동입자들이 유동층 내부에 존재하는 액적들을 효과적으로 분쇄해 주기 때문에 분산상의 유속증가는 유동층 내부의 난류현상의 증가를 가져와 열전달계수가 점차로 증가해 간다고 할 수 있다. 이와 같은, 유동입자의 크기가 액체-액체-고체 유동층의 열전달계수에 미치는 영향은 Fig. 5에 잘 나타나 있다. Fig. 5에서, 열전달계수는 연속액상의 유속인 Uc와 분산액상의 유속인 Ud의 모든 값에서 유동입자의 크기가 증가함에 따라 증가하고 있다. Kang 등[15-17]은 다상 유동층에서 유동입자의 크기가 커짐에 따라 유동입자의 관성력이 증가하여서 유동입자에 의한 분산상 기포의 분쇄가 잘 일어날 뿐만 아니라 유동층 내부의 유체흐름의 방해효과(hindrance effect)에 의해 난류현상을 증가시켜 유동층 내부에서의 열전달 저항을 감소시켜 주는 효과를 가져온다고 설명하였다. 액체-액체-고체 유동층에서 연속액상의 유속이 열전달계수에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서, 내부열원과 유동층간의 열전달계수는 연속액상의 유속 Uc가 증가함에 따라 처음에는 증가하다가 나중에는 감소하면서 최대값을 나타내었다. 이는 연속액상의 유속 증가에 따라 유동층의 층팽창이 일어나기 때문으로 해석할 수 있다. 즉, 연속액상의 유속이 큰 경우에는 유동층의 층팽창이 심각하게 일어나 유동층 내부의 단위 체적당 유동입자의 분율이 현저히 감소하므로 열전달에 미치는 유동입자의 영향이 크게 감소하기 때문에 열전달계수가 오히려 감소한다고 할 수 있다. 액체-액체-고체 유동층에서 유동층의 층공극률이 열전달계수에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타내었다. 이 그림에서 열전달계수는 층공극률이 증가함에 따라 최대값을 나타내는 것을 알 수 있는데, 이는 유동층에서 층공극률이 연속액상의 유속에 직접적인 영향을 받기 때문에 Uc가 h에 미치는 영향의 해석과 유사하게 설명할 수 있다. Fig. 7에서, 열전달계수가 최대값을 나타낼 때의 층공극률은 유동입자의 크기가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 유동

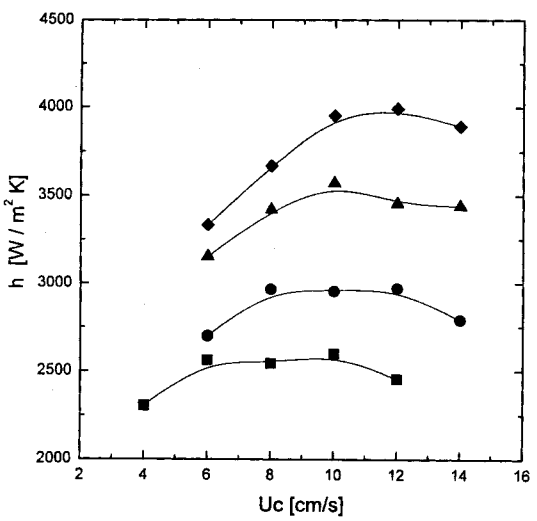

Fig. 6. Effects of continuous phase velocity on heat transfer coefficient in liquid-liquid-solid fluidized beds(Ud=3.5 cm/s).

■ ● ▲ ◆

dp(mm) : 1.0 2.1 3.0 6.0

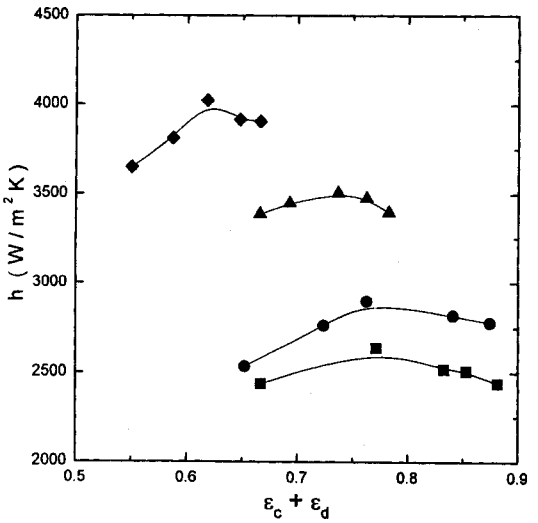

Fig. 7. Effects of bed porosity on heat transfer coefficient in liquid-liquid-solid fluidized beds(Ud=2.5 cm/s).

■ ● ▲ ◆

dp(mm) : 1.0 2.1 3.0 6.0

입자의 크기가 증가할수록 유동입자의 체류량이 증가하기 때문으로 해석할 수 있다[18]. Kang 등[15-17]은 기체-액체-고체 유동층과 액체-고체 유동층에서 내부열원과 유동층 간의 열전달계수가 최대값을 나타낼 때에 유동층 내부에서의 각 상의 접촉에 의한 기계적 에너지의 소멸속도(energy dissipation rate)가 최대가 된다고 하였다.

3-3. 열전달계수 상관식

액체-액체-고체 유동층에서 내부열원과 유동층간의 열전달계수는 분산상유속, 연속상유속 그리고 유동 입자의 크기에 의해 식 (2)와 같은 상관식으로 나타낼 수 있었다(Fig. 8).

$$h = 15804 \cdot Ud^{0.021} Uc^{0.074} dp^{0.232} \quad (2)$$

식 (2)의 상관계수는 0.923이었다.

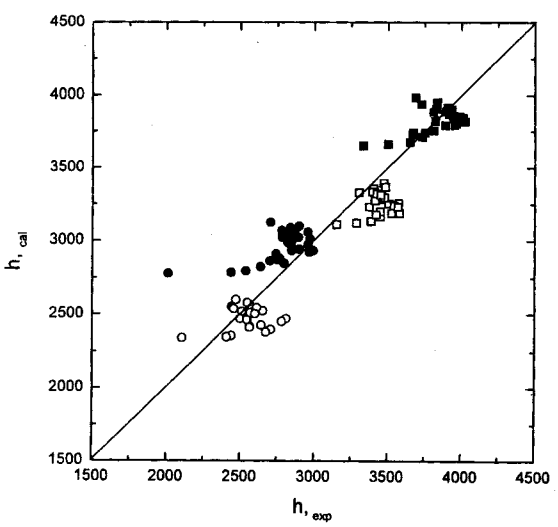

Fig. 8. Correlation of heat transfer coefficient in terms of operating variables.

○ ● □ ■

dp(mm) : 1.0 2.1 3.0 6.0

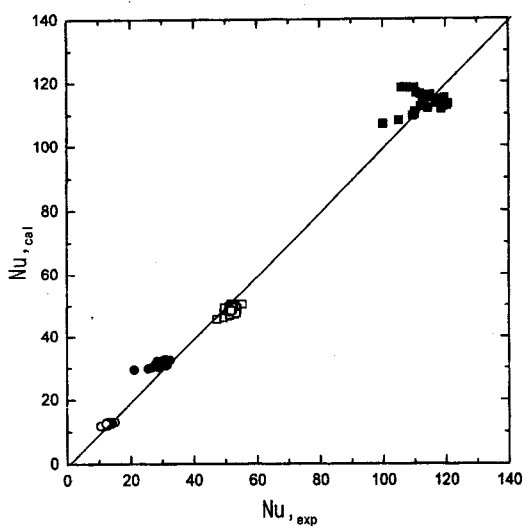

Fig. 9. Correlation of heat transfer coefficient in terms of dimensionless group.

○ ● □ ■

dp(mm) : 1.0 2.1 3.0 6.0

또한, 액체-액체-고체 유동층에서 내부열원과 유동층간의 열전달은 유동층 내부의 유동입자가 분산액상의 거동에 의해 결정되므로 유동층 내부의 미소 소용돌이(micro-eddy)의 속도와 크기에 큰 영향을 받는다고 할 수 있으므로 등방난류모델을 적용하여 넛셀수를 미소 소용돌이의 크기와 관계되는 dp/D항과 미소 소용돌이의 속도와 관계되는 (Uc/Uc+Ud)항으로 식 (3)과 같은 상관식을 얻을 수 있었다.

$$Nu = \left(\frac{h \cdot dp}{k_c}\right) = 15432 \cdot \left(\frac{dp}{D}\right)^{1.229} \left(\frac{Uc}{Uc+Ud}\right)^{0.160} \quad (3)$$

식 (3)의 상관계수는 0.996로 Fig. 9에서 보는 바와 같이 열전달계수가 미소 소용돌이의 크기와 속도와 밀접한 상관성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구의 실험결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 액체-액체-고체 유동층에서 열전달계수와 층공극률은 유동입자의 크기가 비교적 작은 경우(dp≤2.1 mm)에 분산액상의 유속이 증가함에 따라 국부적인 최소값을 나타낸 반면 유동입자의 크기가 비교적 큰 경우(dp≥3.0 mm)에는 분산액상의 유속의 증가에 따라 증가하였다.

(2) 액체-액체-고체 유동층에서 열전달계수는 유동입자의 크기가 증가함에 따라 증가하였고 연속액상의 유속과 층공극률이 증가함에 따라 최대값을 나타내었으며, 열전달계수가 최대값을 나타낼 때의 층공극률은 유동입자의 크기가 증가함에 따라 감소 하였다.

(3) 액체-액체-고체 유동층에서 열전달계수를 나타내는 무차원군인 넛셀수는 등방난류모델에 의해 미소 소용돌이의 크기와 속도의 상관식으로 나타낼 수 있었다.

사용기호

A : surface area [m^2]

dp : particle diameter [m]

h : heat transfer coefficient [W/m^2K]

k_c : thermal conductivity of continuous phase [W/mK]

Nu : Nusselt number [-], $h \cdot dp/k_c$

Q : heat flow [W]

T : temperature [K]

ΔT : temperature difference [K]

Uc : continuous phase velocity [m/sec]

Ud : dispersed phase velocity [m/sec]

그리이스 문자

ε : bed porosity [-]

σ : surface tension [mN/m]

μ : viscosity [mPa · s]

ρ : density [kg/m^3]

하첨자

c : continuous phase

d : dispersed phase

s : solid phase

감 사

이 논문은 1997년도 학술진흥재단 공모과제 연구비에 의해 연구되었습니다.

참고문헌

1. Kim, S. D., Yu, Y. H. and Han, P. W.: *Chem. Eng. Commum.*, **68**, 57(1988).
2. Dakshinamurty, P., Veerabhadrarao, K. and Venkatarao, A. B.: *Ind. Eng. Progress Des. Dev.*, **18**, 638(1979).
3. Roszak, J. and Gawronski, R.: *Chem., Eng. J.*, **17**, 101(1979).
4. Dakshinamurty, P., Subrahmanyan, V., Seshagiri Rao, V. V. B. and Prasad, M. S. S. S.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **23**, 132(1984).
5. Kim, S. D., Lee, D. H., Kim, D. Y. and Hahn, P. W.: *HWAHAK KONGHAK*, **31**, 311(1993).
6. Kim, S. D., Lee, M. J. and Han, J. H.: *Can. J. Chem. Eng.*, **67**, 57 (1988).
7. Kim, S. D., Kim, D. Y. and Han, J. H.: *Can. J. Chem. Eng.*, **72**, 222 (1994).
8. Marashino, M. J. and Treybal, R. E.: *AIChE J.*, **17**, 1174(1971).
9. Yeheskel, J. and Kehat, E.: *AIChE J.*, **19**, 720(1973).
10. Lim, F. and Ford, J. O.: *Can. J. Chem. Eng.*, **66**, 150(1988).
11. Han, J. H. and Kim, S. D.: *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 1033(1993).
12. Kim, J. S., Woo, K, J., Nam, C. H., Kang, Y. and Kim, S. D.: 10th Symp. Chem. Eng., Chungnam/Taejon-Kyushu(1997).
13. Kim, S. D. and Kang, Y.: "Dispersed Phase Characteristics in Three -Phase Fluidized Beds", in Mixed-Flow Hydrodynamics(N. P. Cheremisinoff ed.), Gulf Publishing Co.(1996).
14. Kim, S. D. and Kang, Y.: *Chem. Eng. Sci.*, 52(1997).
15. Kang, Y. and Kim, S. D.: *Particulate Sci. Technol.*, **6**, 133(1988).
16. Kang, Y. and Kim, S. D.: *Korean J. Chem. Eng.*, **5**, 154(1988).
17. Kang, Y., Suh, I. S. and Kim, S. D.: *Chem. Eng. Commun.*, **34**, 1 (1985).
18. Han, J. H., Wild, G. and Kim, S. D.: *Chem. Eng. J.*, **43**, 67(1990).