

황화된 다공성 아연계 흡착제의 산화적 재생반응에 관한 연구

오세천 · 이해평[†] · 김희택 · 이재복* · 류경옥

한양대학교 공과대학 화학공학과

*삼척대학교 화학공학과

(1999년 7월 2일 접수, 1999년 9월 10일 채택)

A Study on Oxidative Regeneration of Sulfided Porous Zinc-Based Sorbents

Sea Cheon Oh, Hae Pyeong Lee[†], Hee-Taik Kim, Jae-Bok Lee* and Kyong Ok Yoo

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Hanyang University

*Dept. of Chem. Eng., Samchok National University

(Received 2 July 1999; accepted 10 September 1999)

요 약

석탄유도 가스중에 포함된 황화수소 제거용 흡착제를 개발할 목적으로 산화아연에 CaO, Li₂O, TiO₂와 같은 금속산화물을 소량 첨가하여 다공성 흡착제를 제조하였으며, 이 흡착제들의 산화적 재생반응에 대한 반응특성과 속도론적 고찰을 수행하였다. 600-700 °C의 온도구간에서 반응온도가 증가함에 따라 모든 흡착제들의 반응초기속도가 증가함을 알 수 있었으며, 100 ml/min 이상인 영역에서는 반응기체의 유량에 따른 영향을 무시할 수 있었다. 첨가물이 재생성에 미치는 효과를 살펴본 결과, 2.0 at%의 TiO₂를 첨가한 경우만 기본흡착제인 산화아연의 반응속도를 증진시킨 것으로 나타났다. 본 연구의 산화반응으로부터 얻은 실험값들은 Avrami식과 잘 일치하였고, 황화시킨 순수 산화아연 흡착제의 산화반응에 대한 활성화 에너지는 54.06 kJ/mol이었으며, 반응속도상수는 $k=2.07 \times 10^{12} \exp(-27170/T)$ 임을 확인하였다.

Abstract – In order to develop sorbents for the removal of hydrogen sulfide contained in coal-derived gas, additives such as CaO, Li₂O and TiO₂, were added to zinc oxide and the reactivity and kinetics of the oxidative regeneration for the sulfided porous zinc-based sorbents were examined. At 600-700 °C the initial reaction rate of these sorbents increased with increasing the reaction temperature and the effect of total gas flow rate on the reaction above 100 ml/min showed similar behavior. Also it was revealed that only the 2.0 at% TiO₂-doped ZnO sorbent promoted oxidation rate of pure zinc sulfide from the investigation of the effect of additives on regeneration. In this study Avrami equation was appropriate to interpret the kinetic data obtained from oxidation. The oxidation rate constant was expressed as $k=2.07 \times 10^{12} \exp(-27170/T)$ and the activation energy of oxidation was 54.06 kJ/mol.

Key words: H₂S, Regeneration, Zinc-based Sorbent, Metal Oxide

1. 서 론

석탄이용의 일환으로 개발된 석탄가스화 복합발전시스템(IGCC: integrated coal gasification combined cycle) 공정으로부터 배출되는 H₂S 및 COS를 제거하기 위한 고온건식탈황에는 순수 금속산화물이나 첨가제를 가한 금속산화물 또는 복합금속산화물 탈황제가 사용된다. 금속산화물 흡착제중 특히 ZnO 흡착제가 황화수소 제거능과 재생성이 매우 우수하다고 보고되어 왔지만 ZnO 흡착제의 가장 큰 단점은 고온에서 원소 아연으로의 증발이 일어난다는 점이다[1]. 따라서 Fe₂O₃, TiO₂, CuO 등과 같은 금속산화물을 첨가한 복합 금속산화물 흡착제를 이용한 연구의 일환으로 이론적으로 높은 황 수용능력을 가지고 있고 석탄가스 중에 포함되어 있는 H₂S의 농도를 수 ppmv(parts per million by volume)까지 낮출 수 있으며, 공기에 의해 쉽게 재생이 가

능한 zinc ferrite[2-6]와 zinc titanate[7-11]에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다.

Zinc ferrite 탈황제의 경우는 실험실 규모의 연구에서 98.9%까지 H₂S를 제거할 수 있으나 높은 환원성 분위기의 석탄가스에서는 심각한 물성저하가 관찰된다고 보고되었다[12]. 이와 같은 문제점 때문에 zinc titanate 탈황제가 관심의 대상이 되었으며 최근의 연구에서 zinc titanate는 zinc ferrite와 비교할 때, 탈황능에서 대등하고 내구성이 더 우수하다는 결과가 보고된 바가 있다[12].

한편, 알칼리 토금속, 전이금속 및 아연보다 더 작은 이온 반경을 갖는 금속산화물을 산화아연에 첨가시킨 다공성 흡착제를 제조하여 순수 산화아연의 황화반응속도를 증진시키려는 연구도 수행된 바가 있다. Yoo[13]는 Li₂O를 비롯해서 14종의 금속산화물을 순수 산화아연에 첨가시켜 제조한 다공성 흡착제를 대상으로 탈황능을 고찰한 결과, CaO, Li₂O, TiO₂, CuO, Fe₂O₃와 Ga₂O₃ 등을 첨가한 흡착제들이 순수 산화아연 흡착제의 황화반응속도를 증진시킨 것으로 보고하

[†]E-mail: crelab@netsgo.com

였으며, Lee[14]는 동일 조건에서 탈황능을 살펴본 결과, CaO와 TiO₂를 첨가시킨 흡착제만이 반응속도를 증진시켰을 뿐 Li₂O를 첨가한 흡착제는 황화반응속도에 별다른 영향을 주지 못한 것으로 보고한 바가 있다.

하지만 지금까지 발표된 대부분의 연구결과들은 탈황능이 우수한 흡착제를 개발하는데 주안점을 두고 반응특성, 최적반응조건과 속도론적 고찰 등을 다루어 왔으며, 흡착제의 재생에 관한 연구[15-19]도 많이 수행되었지만 재생반응의 속도론적 연구[20-22]는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구는 금속 산화물을 첨가한 다공성 흡착제의 재생 측면에 주안점을 두고 Lee[14]가 사용한 흡착제들을 대상으로 반응기체의 유량과 반응온도가 산화적 재생반응에 미치는 영향과 첨가물의 효과를 고찰하였다. 또한, 실제 공정에 적용하는데 필요한 반응속도상수와 활성화에너지를 구하기 위해서 산화반응으로부터 얻은 실험값들을 Avrami식에 적용함으로써 속도론적 연구도 함께 수행하였다.

2. 실험

본 연구에서 제조한 흡착제는 다공성의 금속산화물 흡착제로서 첨가제들은 다음과 같은 조건을 기준으로 선택하였다.

- (1) 흡착제의 제조시 공해방지와 완전혼합을 위하여 수용성 염으로 독성이 없는 물질을 선택하였다.
- (2) 한 물질을 다른 물질에 도핑(dopping)시킬 때, 도펀트(dopant)는 기본 물질보다 이온반경이 작아야 도핑이 잘 이루어진다는 고체화학의 일반적인 이론에 의하여 첨가제의 이온반경이 기본흡착제의 반경과 같거나 작은 것을 선택하였다.
- (3) 다른 물질보다 화학적·물리적 성질이 특수하므로 s-궤도에 최외각 전자를 가진 알칼리 토금속 및 전이원소를 선택하였다.

이와 같은 조건들을 만족하는 물질들 가운데 CaO, Li₂O, TiO₂를 선정하고, 기본흡착제인 ZnO에 첨가하였으며, 다공성 금속산화물을 합성하는 방법[13, 14]에 의하여 제조하였다. 흡착제의 제조에 사용된 금속산화물들은 일본 Hayashi Pure Chemical Industries의 1급 시약이었으며, 각 금속산화물에 Merck사의 citric acid mono-hydrate 유기화합물 발포제를 섞고, 이 혼합물에 증류수를 가하면서 교반시킨 후, 공기 분위기 하에서 800 °C 온도로 5시간 동안 소성시켰다.

본 연구에서는 흡착제의 전하율을 측정하기 위해서 TGA(Thermo-gravimetric analyzer, Shimadzu Co., DT-20 system)를 이용하였으며, 실험은 크게 두 단계로 수행되었다. 각 시료마다 금속산화물 형태의 흡착제에 황화수소를 흡착시켜 황화물 형태로 만드는 황화반응과 황화된 흡착제를 공기와 반응시켜 재생시키는 산화반응을 연속적으로 수행하였으며, 각각의 실험조건은 Table 1에 제시하였다.

실험방법은 영점조정이 완료된 TGA의 시료접시에 2 mg의 흡착제를 넣은 다음, 질소 분위기 하에서 600 °C까지 승온시켰다. 원하는 온도

Table 1. Experimental conditions of sulfidation and oxidative regeneration

	Sulfidation	Oxidative regeneration
Reaction temperature	600 °C hold	550-700 °C
Gas composition	H ₂ S: 2 vol% N ₂ : 98 vol%	O ₂ : 20 vol% N ₂ : 80 vol%
Particle size	20-25 mesh	-
Total gas flowrate	150 ml/min	50-400 ml/min
Total pressure	1 atm	1 atm
Sample weight	2.0 mg	-

에서 정상상태에 도달하면 150 ml/min의 유속으로 황화수소를 유입하여 중량변화가 더 이상 나타나지 않을 때까지 반응시켰으며, 이와 같은 황화반응 조건은 모든 실험에서 고정된 값으로 수행하였다. 황화반응이 종결되면 황화수소의 유입을 중단하고 1시간 동안 질소 기체를 유입하여 반응기 내의 황화수소를 완전히 배출시키면서 원하는 산화반응온도로 재조정하였다. 정상상태에 도달하면 공기 조성으로 혼합한 질소와 산소기체를 반응기로 유입시키면서 시간 변화에 따른 흡착제의 중량변화를 고찰하였다.

또한 흡착제의 구조적 특성을 살펴보기 위해서 BET분석을 수행하였으며, 흡착제들의 비표면적 값들을 Table 2에 제시하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 흡착제의 재생성

본 연구에서는 TGA로부터 얻은 시간에 따른 중량변화 데이터를 이용하여 다공성 흡착제의 산화적 재생 반응성을 살펴보기 위해서 반응기체의 유량, 반응온도 그리고 첨가제의 효과 등을 살펴보았다.

외부확산저항에 따른 반응속도의 영향을 무시할 수 있는 반응조건

Table 2. BET results of fresh and sulfided sorbents

Sorbents	Specific surface area[m ² /g]	
	Fresh sorbents	Sulfided sorbents
Pure ZnO	6.91	5.68
ZnO-CaO	0.5 at%	13.37
	1.0 at%	13.50
	1.5 at%	10.70
	2.0 at%	12.99
ZnO-Li ₂ O	0.5 at%	5.91
	1.0 at%	7.34
	1.5 at%	8.11
	2.0 at%	6.67
ZnO-TiO ₂	0.5 at%	16.44
	1.0 at%	9.13
	1.5 at%	4.85
	2.0 at%	27.16

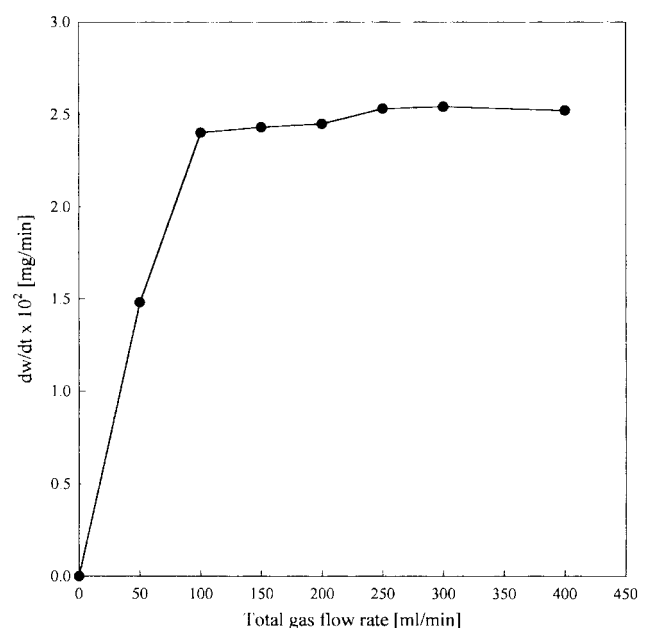


Fig. 1. Effect of total gas flow rate of the mixed gases on the initial oxidation rate of pure zinc sulfide at 650 °C.

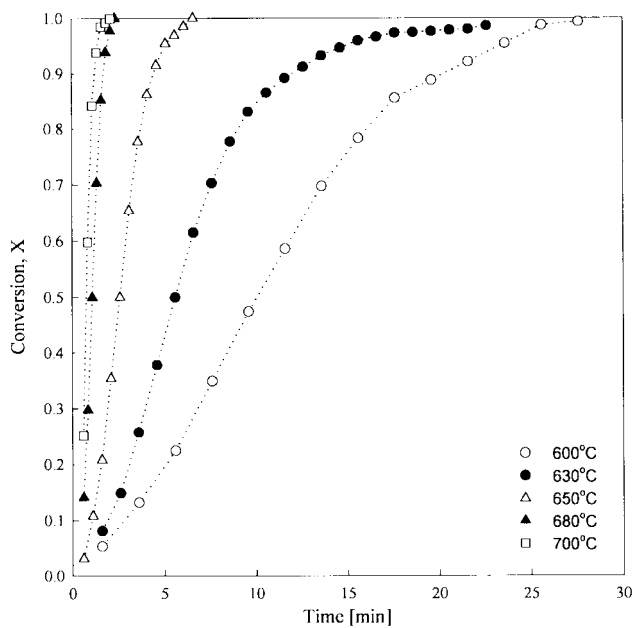


Fig. 2. Effect of reaction temperature on oxidative regeneration for pure ZnS.

을 얻기 위해서 공기 조성을 갖는 질소와 산소 혼합기체의 유량을 변화시키면서 흡착제의 반응성을 고찰하였다. 반응온도는 650 °C로 고정시켰고 50-400 ml/min의 영역 내에서 50 ml/min의 간격을 두고 실험을 수행하였으며, 유량변화에 따른 중량변화속도와와의 관계를 Fig. 1에 도시하였다. 결과를 살펴보면 유량이 100 ml/min 이상일 경우는 중량변화속도의 변화가 크지 않으므로 외부확산저항을 무시할 수 있을 것으로 사료되며, 다른 변수들의 영향을 고찰하기 위한 실험에서는 유량을 150 ml/min로 일정하게 유지시켰다.

반응온도가 황화된 흡착제의 재생반응에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 반응기체의 유량을 150 ml/min으로 고정시키고, 600-700 °C의 온도구간에서 반응을 수행하였다. 온도구간은 300-700 °C의 온도구간에서 예비실험을 통하여 선정한 결과로서 500 °C이하의 반응온도에서는 반응속도가 매우 느렸으며, 500-600 °C 영역에서는 600 °C와 거의 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

Fig. 2는 600 °C에서 황화시킨 순수 ZnO 흡착제를 대상으로 TGA를 이용하여 반응온도를 변화시키면서 시간에 따른 흡착제의 전화를

을 나타낸 결과이다. 결과를 살펴보면, 반응온도가 증가함에 따라 흡착제의 초기반응속도가 증가함을 알 수 있으며, 모든 온도에서 반응 초기부터 반응이 급격히 일어남으로써 30 min 이내에 완전히 재생되었음을 확인할 수 있다. 또한, 650 °C이상의 반응온도에서는 5 min 이내에 최종 전화율에 도달하였을 뿐만 아니라 680 °C와 700 °C에서는 반응속도의 차이가 크지 않은 것으로 사료된다.

황화시킨 순수 ZnO 흡착제 뿐만 아니라 CaO, Li₂O, TiO₂를 0.5-2.0 at%로 첨가시킨 흡착제들의 경우에도 반응온도가 증가함에 따라 초기반응속도가 증가하는 결과를 확인할 수 있었다.

순수 ZnO 흡착제의 탈황능을 향상시킬 목적으로 CaO, Li₂O, TiO₂를 첨가한 흡착제들의 산화반응 실험을 수행함으로써 첨가물의 재생성에 미치는 효과를 살펴보았다. CaO와 Li₂O를 첨가한 흡착제의 경우는 모든 온도구간에서 첨가물의 함량이 증가할수록 초기반응속도가 감소할 뿐만 아니라 일정시간에서의 전화율도 감소하는 것으로 나타났다. 하지만 TiO₂를 첨가한 흡착제의 경우는 다른 첨가물과는 달리 2.0 at%를 첨가한 경우의 초기반응속도가 가장 큰 값을 나타냈으며, 그 이외의 값에서는 첨가물의 함량이 증가할수록 초기반응속도가 감소하는 것으로 나타났다. 한편, 반응속도와 비표면적 사이에 상관성을 조사했지만 특이한 점을 찾을 수 없었다. Table 2에서 알 수 있듯이 첨가물의 함량에 따른 비표면적값들은 일관성이 없으며, 반응성 또한 비표면적과는 무관함을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 첨가물의 종류에서도 유사한 경향을 나타냈는데 황화된 ZnO-CaO 흡착제의 비표면적이 황화된 ZnO 흡착제의 비표면적보다 큰 값을 가짐에도 불구하고 오히려 초기반응속도를 저하시킨 것으로 나타났으며, 황화된 ZnO-Li₂O와 ZnO-TiO₂ 흡착제들의 경우에도 비표면적은 반응속도와 무관한 것으로 나타났다.

Table 3에는 첨가물의 효과를 살펴보기 위해서 각 온도별로 산화반응에 의하여 ZnS가 ZnO로 90%까지 재생되는데 걸리는 시간, t_R^* 를 기준하여 각 첨가시료가 90%까지 재생되는 시간, t_R 과의 비 즉 t_R/t_R^* 의 비교값들을 제시하였다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 TiO₂ 2.0 at%를 첨가한 흡착제만이 기본 흡착제보다 재생에 요구되는 시간이 단축되었으며, CaO와 Li₂O를 첨가한 경우에는 재생 시간이 오히려 길어지는 것으로 나타났다.

따라서 Li₂O를 첨가한 흡착제는 기본 흡착제의 탈황 및 재생성 향상에 역효과를 미치며, CaO를 첨가한 흡착제는 탈황능에는 기여하지만 재생성 측면에서는 기여도가 낮은 것으로 사료된다. 결국, 2.0 at%의 TiO₂를 첨가한 흡착제만이 기본 흡착제인 순수 ZnO 흡착제의 탈황능과 재생성 모두 향상시킨 것으로 확인되었다.

Table 3. Experimental and kinetic results of oxidative regeneration for various sorbents

Sorbents	Normalized regeneration time(t_R/t_R^*)					Reaction rate constant, k [min ⁻¹]	Activation energy [kJ/mol]
	600 °C ($t_R^*=20.3$ min)	630 °C ($t_R^*=12.0$ min)	650 °C ($t_R^*=4.5$ min)	680 °C ($t_R^*=1.7$ min)	700 °C ($t_R^*=1.3$ min)		
Pure ZnO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	$2.07 \times 10^{12} \exp(-27170/T)$	54.06
ZnO-CaO	0.5 at%	1.1	1.4	1.1	0.9	$3.85 \times 10^{12} \exp(-27860/T)$	231.63
	1.0 at%	1.7	1.4	0.9	1.4	$2.56 \times 10^{12} \exp(-27630/T)$	229.70
	1.5 at%	1.6	1.4	1.8	1.8	$1.13 \times 10^{11} \exp(-24960/T)$	207.53
	2.0 at%	2.2	1.7	2.0	2.1	$2.78 \times 10^{11} \exp(-25900/T)$	215.31
ZnO-Li ₂ O	0.5 at%	1.2	1.3	1.8	1.9	$1.67 \times 10^{10} \exp(-23170/T)$	192.63
	1.0 at%	1.7	1.5	2.0	2.2	$1.27 \times 10^{11} \exp(-25220/T)$	209.66
	1.5 at%	1.8	1.6	2.0	2.4	$9.92 \times 10^{10} \exp(-25050/T)$	208.24
	2.0 at%	1.9	2.0	2.3	2.7	$7.27 \times 10^{10} \exp(-24910/T)$	207.11
ZnO-TiO ₂	0.5 at%	1.3	1.0	1.1	1.3	$2.74 \times 10^{12} \exp(-27540/T)$	228.95
	1.0 at%	2.2	1.0	1.2	0.9	$9.17 \times 10^{13} \exp(-30930/T)$	257.15
	1.5 at%	2.5	1.7	1.9	1.5	$4.71 \times 10^{12} \exp(-28590/T)$	237.69
	2.0 at%	1.2	0.8	0.7	1.0	$1.19 \times 10^{13} \exp(-28650/T)$	238.20

3-2. 산화적 재생반응의 속도론적 고찰

본 연구에서는 황화된 흡착제들의 산화반응 실험에서 TGA로부터 얻은 시간에 따른 중량변화에 대한 실험값들을 이용하여 시간에 대한 전화율을 계산하고, Avrami식을 이용하여 산화반응속도상수 k 와 활성화에너지를 계산하였다.

TGA 실험에서 얻은 시간 변화에 따른 중량 변화 데이터의 해석 방법으로서 반응중의 임의의 시간에서의 중량변화 Δw_t 는

$$\Delta w_t = w_t - w_i \quad (1)$$

으로 표현되고, 여기서 w_i 는 시료의 초기중량이며, w_t 는 임의의 시간 t 에서의 중량을 나타낸다. 기본 흡착제인 황화된 ZnO 흡착제의 산화반응기구는 다음과 같이 가정하였다[13].



따라서 전화율(X)은 식 (2)로부터 계산한 이론적인 최종중량변화(Δw_f)에 대한 각 시간에서의 중량변화값의 비로서 정의하였다.

$$X = \frac{\Delta w_t}{\Delta w_f} \quad (3)$$

Sohn과 Kim[20]은 황화된 흡착제인 ZnS를 수증기로 재생시키는 반응을 Avrami가 제안한 핵성장모델에 적용한 연구 결과를 발표하였다. 황화아연의 산화반응은 결손구조를 지닌 황화물 표면에 핵이 형성됨으로써 산화가 시작되며, 산화반응은 황화물과 산화물 계면에서의 반응속도에 1차적으로 의존하고, 불균일한 핵성장기 지속되는 것으로 간주하였다. 따라서 본 연구에서 제조한 흡착제의 특성상 첨가물들이 핵으로서의 역할을 제공할 것으로 판단되므로 Avrami식에 실험값들을 적용하여 반응속도상수와 활성화에너지를 계산하였다. Avrami[23-25]가 제안한 핵성장모델에서 전화율과 시간의 관계식은 다음 식으로 정의되었다.

$$\sqrt{-\ln(1-X)} = kt \quad (4)$$

Fig. 3은 순수 산화아연에 TiO_2 를 0.5-2.0 at% 첨가하여 제조한 흡착제를 650 °C에서 산화반응시킨 실험값들을 Avrami식에 적용한 결

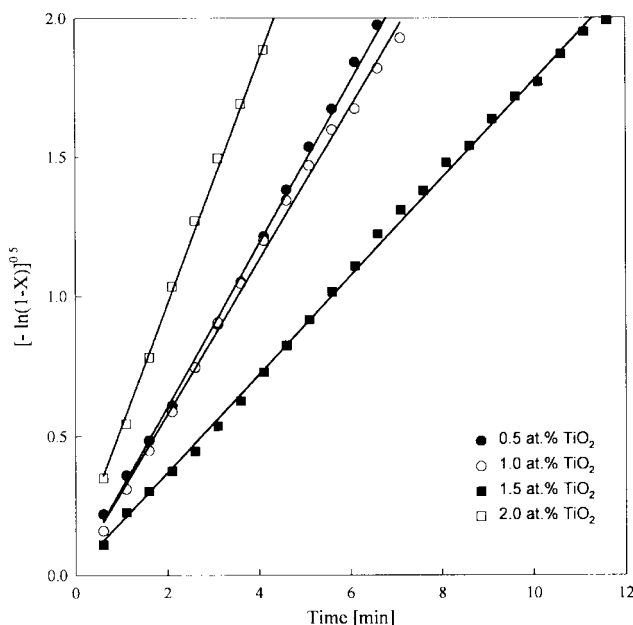


Fig. 3. Avrami plot for oxidative regeneration of TiO_2 doped zinc sulfide at 650 °C.

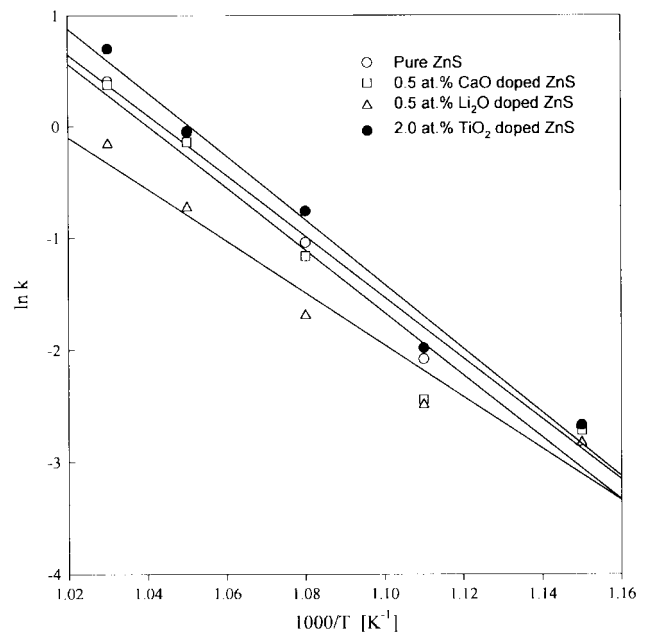


Fig. 4. Arrhenius plot of intrinsic rate constants for oxidative regeneration of various sorbents.

과를 나타낸 것이다. 기호로 표현된 부분은 실험값들로부터 계산된 결과이며, 직선으로 표현된 값은 최소자승법을 이용하여 계산한 회귀 분석값으로서 모든 함량에 대해서 직선성을 갖는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 TiO_2 를 첨가한 흡착제 뿐만 아니라 다른 모든 흡착제의 경우에도 유사한 경향을 보였기 때문에 본 연구의 실험값들은 Avrami식에 잘 일치하는 것으로 사료된다.

Table 3에는 Avrami식에 적용하여 계산된 반응속도상수와 활성화에너지 값들을 제시하였으며, Fig. 4에는 순수 산화아연을 비롯해서 각 첨가물마다 가장 반응성이 좋은 함량에 대한 활성화에너지를 나타내었다. 600-700 °C의 온도구간에서 황화된 순수 산화아연의 산화적 재생반응에 대한 활성화에너지는 54.06 kJ/mol 정도임을 확인하였다.

4. 결 론

석탄유도가스중에 포함된 황화수소를 제거하기 위한 흡착제를 개발하기 위한 목적으로 산화아연에 소량의 금속산화물을 첨가한 흡착제를 황화시킨 후 재생성을 고찰하기 위하여 황화된 흡착제를 공기로 재생시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

기본 흡착제인 황화아연과 모든 첨가물 흡착제의 반응속도론적 데이터들은 핵성장모델에 기준을 둔 Avrami식에 잘 일치함을 알 수 있었으며, 600-700 °C의 온도구간에서 순수 황화아연과 공기의 산화반응에 대한 반응속도상수는

$$\ln k = 28.36 - \frac{27170}{T} \quad (5)$$

와 같이 표현되고, 활성화에너지는 54.06 kJ/mol임을 알 수 있었다.

또한, 산화아연 흡착제의 재생성에 대한 첨가물 효과를 고찰한 결과, 2.0 at%의 TiO_2 를 첨가한 흡착제만이 순수 황화아연 흡착제의 반응속도를 증진시켰으며, 0.5 at% CaO 를 첨가한 흡착제는 전 온도구간에서 순수 황화아연 흡착제의 반응속도를 저하시켰을 뿐만 아니라 0.5 at% Li_2O 를 첨가시킨 흡착제는 630 °C 이하에서는 순수 황화아연 흡착제보다 반응속도가 낮았으나 그 이상의 온도에서는 유사한 경향

을 보임을 확인하였다.

참고문헌

1. Tamhankar, S. S., Bagajewicz, G. R., Gavalas, G. R., Sharma, P. K. and Stephanopoulos, M. F.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **25**(2), 429(1986).
2. Lee, Y. S., Kim, H. T. and Yoo K. O.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**(4), 1181(1995).
3. Choi, Y. J., Lee, Y. S., Kim, H. T. and Yoo, K. O.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 433(1992).
4. Lee, Y. S. and Yoo, K. O.: *HWAHAK KONGHAK*, **31**, 753(1993).
5. Lee, Y. S., Yoo, K. O. and Gavalas, G. R.: *Korean J. Chem. Eng.*, **8**, 214 (1991).
6. Pineda, M., Fierro, J. L. G., Palacios, J. M., Cilleruelo, C. and Ibarra, J. V.: *Can. J. Chem. Eng.*, **30**(24), 6171(1995).
7. Kim, K. S., Park, N. K. and Lee, T. J.: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **8**(1), 122(1997).
8. Kang, S. H., Rhee, Y. W., Kang, Y., Han, K. H., Lee, C. K. and Jin, G. T.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 642(1997).
9. Yi, C. K., Park, J. H., Cho, S. H., Jin, G. T. and Son, J. E.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 81(1999).
10. Lee, T. J., Park, N. K., Kim, J. H., Kim, K. S., Park, Y. W. and Yi, C. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 435(1996).
11. Shin, S. B., Yoon, Y. I. and Kim, S. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 687(1998).
12. Sa, L. N., Focht, G. D., Ranade, P. V. and Harrison, D. P.: *Chem. Eng. Sci.*, **44**(2), 215(1989).
13. Yoo, K. O.: Research Institute of Industrial Science Research Reports, Hanyang Univ., Seoul, Korea, **25**, 245(1987).
14. Lee, J. B.: Ph.D. Dissertation, Hanyang Univ., Seoul, Korea(1991).
15. Park, D. H., Lee, Y. S., Kim, H. T. and Yoo, K. O.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 700(1992).
16. Lee, Y. S. and Yoo, K. O.: *HWAHAK KONGHAK*, **32**, 506(1994).
17. Lee, Y. S., Park, D. H., Kim, H. T. and Yoo, K. O.: *HWAHAK KONGHAK*, **32**, 572(1994).
18. Lee, Y. S., Park, D. H., Kim, H. T. and Yoo, K. O.: *Korean J. Chem. Eng.*, **12**, 23(1995).
19. Lee, Y. S., Kim, D. S., Kim, K. H., Kim, H. T. and Yoo, K. O.: *Korean J. Chem. Eng.*, **13**, 427(1996).
20. Sohn, H. Y. and Kim, D.: *Metall. Trans. B*, **18B**, 451(1987).
21. Sohn, H. Y. and Kim, D.: *Metall. Trans. B*, **18B**, 727(1987).
22. Dalai, A. K. and Tollefson, E. L.: *Can. J. Chem. Eng.*, **76**(5), 902 (1998).
23. Avrami, M.: *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103(1939).
24. Avrami, M.: *J. Chem. Phys.*, **8**, 212(1940).
25. Avrami, M.: *J. Chem. Phys.*, **9**, 177(1941).