

황화수소 제거를 위한 천연망간광석 탈황제의 반응 속도 연구

윤여일, 김명욱, 김성현

고려대학교 화학공학과

Study of Kinetics for Removal H₂S by Natural Manganese ore Sorbent

Yeo Il Yoon, Myung Wook Kim and Sung Hyun Kim

Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

요 약

석탄가스화 복합발전(IGCC)의 탈황공정에 사용되는 비아연계 탈황제 중 경제성이 우수한 천연망간광석을 이용하여 황화수소 제거반응에 대한 특성을 연구하였다. H₂S와 천연망간광석 탈황제 사이의 반응에 대한 초기 반응 속도를 400~800℃의 온도범위에서 열중량 분석기로 실험하였다. 그 결과로 황화수소 제거반응 시 초기 반응은 1차 반응이었고, 반응속도상수는 Arrhenius 식에 잘 적용할 수 있었다. 또한 황화반응이 확산에 의해 제어되는 조건에서 농도 구배가 선형을 나타내었으며, 이를 통하여 유효 확산 계수를 온도에 따른 Arrhenius식으로 나타내었다. 이 결과를 통하여 황화 반응 시 확산에 대한 활성화 에너지와 반응 빈도 인자를 구하였다.

ABSTRACT : The desulfurization process which belongs to the gas refining part is the unit process that eliminates H₂S and COS in the coal gas formed by the coal gasification part in the integrated gasification combined cycle(IGCC). In this study, natural manganese ores were selected as the raw material of the desulfurization sorbent due to economical efficiency. Initial rates for the reactions between H₂S and desulfurization sorbent using natural manganese ores were determined in a temperature range of 400~800℃ using a thermobalance reactor. All reactions were first order with respect to H₂S and were in accord with the Arrhenius equations. When sulfidation reaction was controlled by diffusion, the temperature dependence of the effective diffusivity was given by the Arrhenius equation. Activation energies and frequency factors were obtained from the product layer diffusion coefficient of various sorbents by plotting as Arrhenius equation form.

Key words: high temperature desulfurization, reaction rate constant, effective diffusivity, natural manganese ores, thermobalance reactor

1. 서 론

최근 석유 자원의 유한성으로 인한 가격상승과 지리적 편재성에 따른 에너지 수급의 불안정에 대한 대처 방안으로 매장량이 비교적 풍부하고 세계적으로 광범위하게 분포되어 있는 석탄자원의 이용에 대한 필요성이 대두되고 있다. 현재 석탄은 미분탄 형식으로 제조하여 화력발전의 연료로써 이용되고 있지만, 지구 환경보전 및 오염규제강화로 인해 유해가스 배출을 최소화하고, 기존 미분탄 발전효율(30-33%)을 개선하여 45-50%의 열효율을 가지는 새로운 에너지 기술로 석탄가스화 복합발전시스템(IGCC : Integrated coal Gasification Combined Cycle)이 차세대 전력생산기술로 각광받고 있다. 이에 미국, 일본 및 유럽을 중심으로 활발한 연구가 진행되고 있으며, 국내에서도 장기계획을 수립하여 활발한 연구를 수행 중에 있다[17-18].

석탄가스화기술은 석탄가스화와 가스정제 기술이 병행해서 개발되어야만 실용화가 가능한 복합기술이다. IGCC 시스템은 크게 석탄가스화로, 가스정제 및 발전부분으로 구성되어 있으며, 가스정제기술에 포함된 탈황공정기술은 가스화로에서 생성된 석탄가스내의 H₂S와 COS등의 황산화물을 제거하는 요소기술이다. 석탄 내에 포함되어있는 황산화물은 석탄 가스화 과정에서 대부분 H₂S, COS 또는 CS₂로 전환됨으로써 터빈에서 연료와 함께 연소 시 농도가 수천 ppm 이상 발생하고 이는 발전 터빈을 비롯한 여러 장비나 장치를 부식하며, 연소배기 후 산성비의 주원인인 SO₂로 산화되어 배출되는 등의 문제성을 야기할 수 있다. 이 문제를 해결하기 위해 발전열효율이 높고, 고열량을 가지는 H₂O와 CO₂를 터빈 구동에 직접 이용할 수 있으며, 습식공정에서 발생하는 폐수등의 처리비용 절감과 열효율의 상승의 장점들을 가지는 건식 탈황 공정이 필요하다[17].

중저온 영역에서 이용 가능한 대상물질은 ZnO를 기본 물질로 하고 첨가제를 가한 아연계 탈황제와 철, 구리와 망간산화물을 기본물질로 하는 비아연계 탈황제들로 크게 나눌 수 있다[1-9]. 본 연구는 최근 주로 연구되고 있는 아연계 탈황제가 아닌 비아연계 탈황제중 높은 경제성을 가지고 있는 망간광석

을 이용하여 탈황제를 제조하였다. 망간과 황화수소에 대한 반응 중 탈황제의 기본적인 반응특성 데이터는 알려져 있지 않으므로 탈황반응이 일어나는 400~800℃에 걸친 온도에서 반응에 대한 반응속도를 열중량 반응기를 통하여 계산하였다. 또한 탈황제에 대한 H₂S의 유효 확산 계수와 확산에 대한 활성화 에너지와 반응 빈도 인자를 구하였다.

2. 실험

2.1 탈황제 및 탈황제 제조

호주산 천연망간광석(0.3\$/ton, 1999)을 물밀로 1차 분쇄하고, 볼밀을 통하여 2차 분쇄하여 75 μ m의 크기를 갖는 분말 형태로 만든 후, 15wt%내외의 증류수를 주입하여 슬러리 형태로 유지하였다. 이를 피스톤형 압출기를 통하여 길게 뽑은 다음 850℃에서 2시간 소성한 후 100~140mesh 크기로 체가름하여 일정한 크기로 만들었다. 표 1은 사용한 천연망간광석의 성분을 분석하여 정리한 것이다.

Table 1. Chemical Composition of Natural Manganese Ore

| Elements | Mg | Ca | Al | Mn | Fe | O balance |
|----------|-------|-------|-------|--------|-------|-----------|
| wt % | 0.039 | 0.047 | 1.881 | 51.940 | 4.033 | 42.099 |

2.2 실험 장치 및 방법

실험시 시스템의 전체 압력은 1기압을 유지하였고, 반응속도상수를 얻기 위한 실험으로 400~800℃의 온도 범위에서 H₂S의 농도는 1.0~5.0 부피%까지 변화시켰다. 유효확산 계수를 얻기 위한 실험에서는 H₂S의 농도를 1.0 부피%로 고정시키고 온도를 변화시키면서 수행하였다. 반응가스는 H₂ 10%, CO 16%, H₂S 1%~5% 그리고 나머지는 질소이며 부피유속으로 1000ml/min을 유지하였다.

그림 1은 본 연구에 사용한 열중량 분석기(STA1500)이며 크게 반응기, 제어부, 기록부의 세 부분으로 구성되어있다. 먼저 반응기 부분에 10 mg 내외의 탈황제를 올린후에 질소로 반응온도인 550℃가

지 승온시켰다. 열중량 분석기가 안정화된 후 반응가스를 주입하여 반응이 진행됨에 따라 변화되는 탈황제의 무게를 0.0001mg 까지 측정하였다.

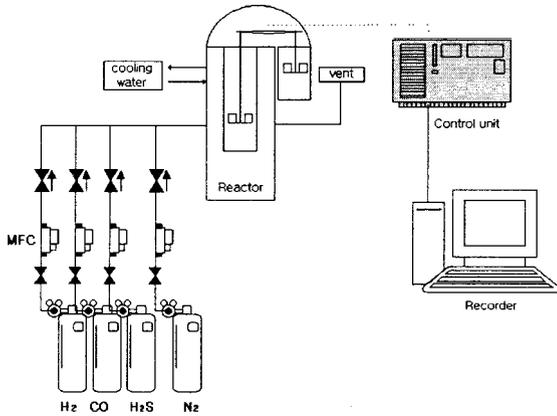


Fig. 1. Thermobalance apparatus.

3. 결과 및 고찰

3.1 온도에 따른 반응속도상수 결정

Mn 산화물이 MnS로 변환되는 것은 반응이 진행됨에 따라 시료의 무게 변화 때문에 나타나는 TGA 곡선으로 알 수 있다. 탈황제가 황화수소와 반응하여 포화상태에 도달하면 더 이상 황화수소는 반응하지 않고 유출되어 나오는 데 이 때를 파과시간이라고 하며, 파과시간이 되기 전에 측정된 반응 속도가 초기반응속도와 같으면 외부 물질 전달 저항과 생성물 층의 물질 전달 저항을 무시할 수 있게 된다. 이는 TGA 곡선의 기울기 변화로써 알 수 있다. 그림 2와 그림 3은 400℃와 800℃ 온도에서 황화수소의 농도 변화에 따른 TGA 실험결과이다. 초기 5분까지는 일정한 온도에서 질소 주입을 하다가 20분까지는 CO와 H₂로 MnO₂ 형태의 망간 산화물을 MnO로 환원하여 무게가 감소되는 현상을 관찰할 수 있다. 그리고 38분 내외에서 곡선의 기울기가 일정하므로 파과시간이 38분 내외라는 것을 알 수 있다. 두 결과로부터 일정한 온도에 있어서는 황화수소의 농도가 증가함에 따라 기울기가 증가하고 있음을 알 수 있으며 황화수소의 농도가 일정한 조건에서는 온도가 증가되었을 때 TGA 곡선의 기울기가 증가하였음을 알 수 있다.

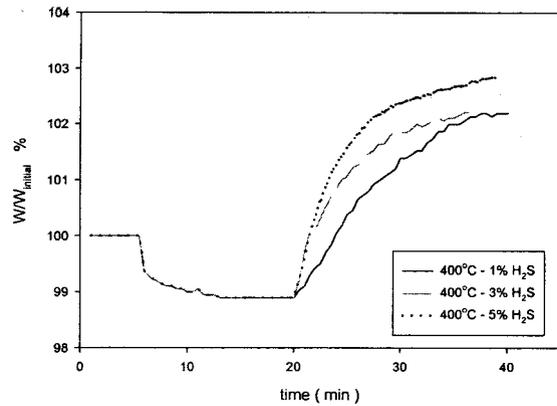


Fig. 2. Effect of H₂S Concentration on sulfidation reaction of natural manganese sorbents at 400℃

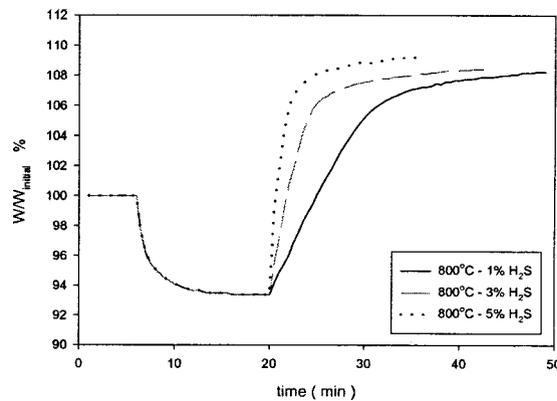


Fig. 3. Effect of H₂S Concentration on sulfidation reaction of natural manganese sorbents at 800℃

앞서 언급한 것처럼 외부물질 전달에 대한 영향을 무시하기 위하여 기울기가 선형성을 유지하고 있는 20분부터 24분까지의 기울기를 평균하여 구한 다음 반응 속도 상수를 결정하였다. 그림 4는 H₂S의 일정농도(1%)에서 온도의 변화에 따른 TGA 실험결과이다. 점차적으로 TGA 곡선의 기울기가 감소되는 현상은 황화수소와 반응하는 표면적의 감소와 생성된 MnS의 두께가 증가됨에 따라 생기는 생성물 층을 통한 확산 저항의 증가가 동시 작용되어 생긴 현상이라고 할 수 있다. 이 그림에서도 온도가 증가함에 따라 TGA 곡선의 기울기가 증가하는 현상으로부터 반응 속도가 증가되고 있음을 알 수 있다. 그리고 최저 환원점인 20분에서의 지점과 파과시간이 되

는 38분 내외의 지점간의 차이로부터 온도가 증가하면서 그 차이가 더욱 커지는 현상이 생기며 이는 곧 탈황성능이 증가되고 있음을 알 수 있다. 반응 온도에 따라 TGA 곡선이 선형을 이루는 것으로부터 초기 반응은 1차 반응을 이루고 있음을 알 수 있었으며 초기 반응 속도로부터 1차 반응 속도 상수를 계산할 수 있었다.

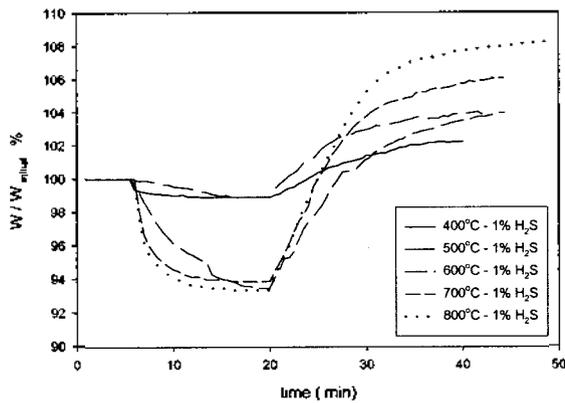
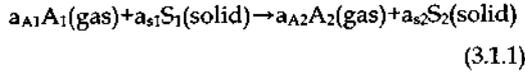


Fig. 4. Effect of Temperature on sulfidation reaction of natural manganese sorbents at 1% H₂S

만일 확산에 대한 물질전달 저항이 존재하지 않는다면 다음 형태로 반응 속도식을 가정할 수 있다.

$$R_0 = a_{d1} k'_s C_{S1_0}^N C_{A1_0} \quad (3.1.2)$$

- R₀ A1종의 초기 반응속도
- k'_s 표면적에 대한 반응 속도상수
- C_{S1_0} S1종의 초기 몰농도
- C_{A1_0} A1종의 초기 벌크 농도
- N 반응 차수

실험적으로 초기 반응속도는 측정된 열중량 분석기의 곡선 중 초기 기울기로부터 구하여 아래와 같은 식으로 구할 수 있다[4]. 아래 식은 k'_s, C_{S1_0}, C_{A1_0}를 열중량 분석기의 곡선중 초기 기울기 값인 (dw/dt)₀와 분자량 및 표면적 등의 자료로 3.1.2식

을 변환한 것이다.

$$R_0 = \frac{\left(\frac{a_{d1}}{a_{s1}}\right) \left(\frac{dW}{dt}\right)_0}{m_s a_{d1} \left[M_{s1} + \frac{a_{d2}}{a_{s1}} M_{s2}\right]} \quad (3.1.3)$$

- a₀ 고체 반응물의 비 표면적
- M_{s1}, M_{s2} 반응물과 고체 생성물의 분자량

식 3.1.3으로부터 구한 초기 반응 속도 상수를 농도에 따라 그림 5에 나타내었다. 그림 5에 나타난 그래프에서 선형도는 400°C에서 0.989, 800°C에서 0.979로 거의 직선을 이루며 이로부터 초기반응속도는 1차라고 할 수 있다. 반응 차수가 1일때(N=1)일 때, 식 3.1.2의 k'_s은 아래와 같은 Arrhenius 관계를 만족한다.

$$k'_s = k_0 e^{-E/RT} \quad (3.1.4)$$

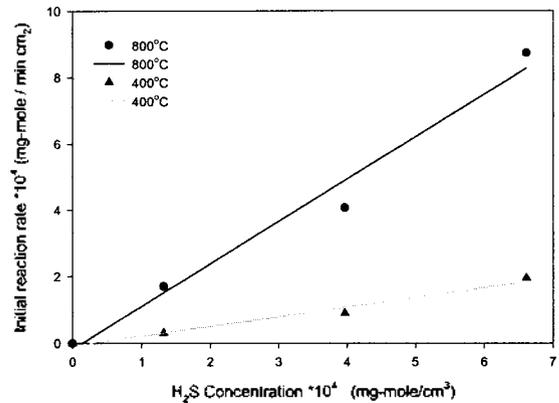


Fig. 5. Reaction order for natural manganese ore sorbents-H₂S reaction.

양변에 로그를 취한 후 ln k'_s와 1/T의 관계로부터 k₀와 E 값을 구하였다. 그림 6은 MnO-H₂S에 대해 Arrhenius 관계를 그림으로 나타낸 결과이다. 그림을 보면 600°C인 0.00115 아래인 고온 영역에서는 선형성을 벗어나고 있는 것을 볼 수 있는데, 이는 그림 5의 800°C에서 선형성을 이탈하고 있는 것에 따른 것으로 800°C의 고온 영역에서는 초기 반응 속도가 1차 이상의 반응 차수를 가지고 있음을 예측할

수 있다. 그림 6으로부터 구한 활성화 에너지(E)는 7316.1cal/mole이며, 빈도인자는 1.4333cm⁴/mg-mole min이다. 그림 7은 온도의 증가에 따른 반응 속도 상수의 변화를 도시한 그림이다. 온도가 증가함에 따라 반응 속도 상수가 증가하며 1/T 이 ln k 와 선형 관계에 있음을 알 수 있다. 그러나 온도 상승에 따라 점차적으로 선형성에서 벗어나는데, 이는 그림 4의 TGA 곡선에서 초기 반응시에는 반응 속도에 대한 접선 기울기가 일정하다가 10분 내외에서 변하기 때문이다.

MnO 의 경우엔 300~800℃ 영역에서 5,690cal/mol, ZnO는 300~750℃ 영역에서 7,240cal/mol, CaO의 경우 300~800℃ 에서 5,160cal/mol 의 활성화 에너지를 가지고 있다[3]. 본 탈황제의 경우 7,316.13cal/mol 의 활성화 에너지를 가지고 있으므로 아연계와 비교할 때 우수한 반응성을 가지고 있다고 생각할 수 있다.

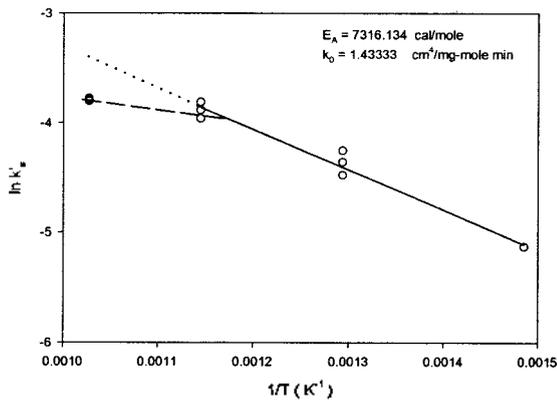


Fig. 6. Arrhenius plot for natural manganese ore sorbents-H₂S reaction.

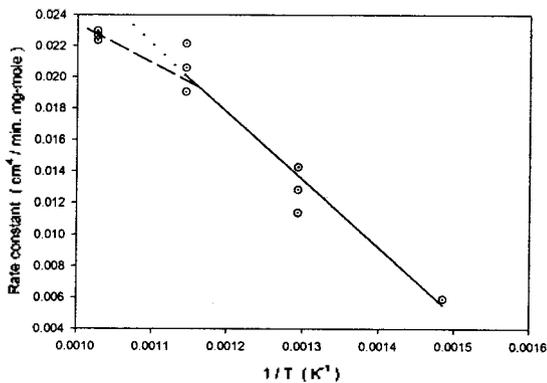
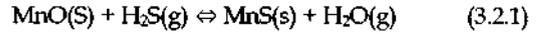


Fig. 7. Rate constant dependence on temperature.

3.2 온도에 따른 유효확산도 결정

황화반응은 다음과 같은 식으로 나타내어진다.



본 연구에 사용된 탈황제는 광석 산화물이며 알루미늄과 같은 황화수소와는 미반응하는 불순물들을 소량 포함하고 있다. 그러나 이러한 불순물들의 영향에 대해서는 고려하지 않기로 가정한다. 황화반응시 반응물 MnO와 생성물인 MnS는 유사한 부피를 형성하며 따라서 탈황제는 반응을 거치면서 구조적인 변화를 가지지만 크기의 변화가 없다고 가정할 수 있다. 황화반응은 확산에 의해 제어되고 망간의 경우는 3.2.1의 반응시 역반응이 일어나지 않을 정도로 빠른 초기 반응속도를 가지므로 비가역반응으로 가정할 수 있다. 앞서 본 400~600℃의 초기 반응 속도 결과로부터 황화수소에 관하여 1차 단일반응이라고 가정할 수 있다. 탈황제와 황화수소가 반응하는 과정을 아래와 같은 단계로 나누어 보았으며 촉매의 여러 가지 반응 모델 중 본 연구의 반응처럼 크기의 변화가 없으며 비교적 간단한 반응에 가정할 수 있는 미반응 핵 모델(Unreacted core model)을 사용하였다[16].

- 단계 1: 탈황제 외부 표면에 형성된 기체막을 통한 황화수소의 확산
- 단계 2: 미반응 표면에 생성물 MnS가 생성되면서 만들어진 생성물 층을 통한 황화수소의 침투 및 확산
- 단계 3: 탈황제의 반응물인 MnO에 S가 치환되면서 H₂O를 방출하는 황화수소의 반응
- 단계 4: 탈황제 외부 표면으로 MnS 생성물 층을 통과하여 기체 생성물인 H₂O의 확산 방출
- 단계 5: 탈황제 외부의 기체막을 통과하여 기체 생성물인 H₂O의 확산

그림 8은 각 속도 결정단계에서 반응하는 망간 광석 탈황제를 나타내고 있다. 첫 번째는 기체막을 통한 확산이며, 두 번째는 반응 생성물 층을 통한 확

산이고, 세 번째는 표면에서의 반응제어를 보이고 있다. 황화반응식에 대한 미반응핵 모델(unreacted core model)을 사용한 시간과 전환율에 관련된 식은 아래와 같다. 기체막 저항이 존재하면 입자 표면에는 반응물이 존재하지 않으므로 기상의 반응물의 농도와 내부의 농도차인 $C_{Ag} - C_{As}$ 는 C_{Ag} 로 가정할 수 있으며 반응과정동안 일정하게 된다는 전제 하에 유도된 식이다. 이에 대한 기체막 제어를 통한 확산식은 3.2.2 식과 같다. 생성물층 제어를 통한 확산에 대해서는 일단 반응이 어느 정도 진행된 상태에서 생성물이 반응물의 확산을 방해하여 기체와 고체간에 반응물 침투 단재가 반응 표면으로의 확산 속도라고 가정을 한 후 유도한 식이며 식 3.2.3과 같다. 표면 반응 제어에 대한 확산식은 3.2.4식이며 입자내의 농도구배가 존재한다고 가정하여 유도한 식이다.

$$X_B = \frac{3bk_g C_{Ag} t}{\rho_B R_p} \quad (3.2.2)$$

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi R_p^2 Q_{As} = 4\pi r_c^2 Q_{Ac} = \text{constant}$$

$$Q_A = D_e \frac{dC_A}{dr}$$

$$t = \frac{\rho_B R_p^2}{6bD_e C_{Ag}} [1 - (3r_c/R_p + 2(r_c/R_p)^3)]$$

$$1 - x_b = (r_c/R_p)^3$$

$$3 - 2X_B - 3(1 - X_B)^{2/3} = \frac{6bD_e C_{Ag} t}{\rho_B R_p^2} \quad (3.2.3)$$

$$1 - (1 - X_B)^{1/3} = \frac{bk_g C_{Ag} t}{\rho_B R_p} \quad (3.2.4)$$

이 식으로부터 미반응핵의 반지름과 완전전환에 대한 시간과의 관계를 구할 수 있다. 황화반응이 진행될 때에는 혼합가스의 유량이 크므로 기체막 제어가 상대적으로 생성물층 제어에 대한 확산과 화학반응 제어 확산에 비하여 무시할 만하다. 탈황제의 경우 다공성 구조에 반응가스가 침투하는 현상으로 반응이 일어나므로 반응물인 황화수소가 생성물인 MnS 층을 침투하는 생성물층 제어에 대한 확산이라고 할 수 있으며 이에 따라 식 3.2.3을 전환율과 시

간에 대한 식으로 사용하였다. 유효 확산 계수를 구하기 위하여 황화수소 농도를 1%로 고정시키고 온도를 변화시키면서 무게 변화를 시간에 따라 구하였다.

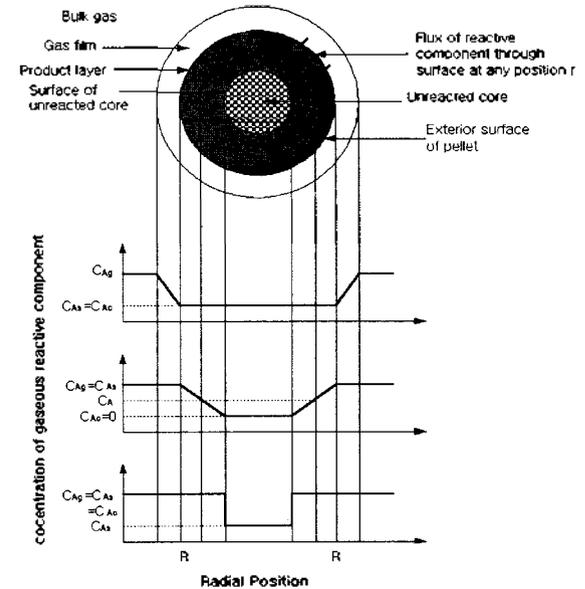


Fig. 8. Reaction of natural manganese sorbents in each rate-controlling steps.

그림 9는 각 온도에서 시간에 따른 TGA의 결과이며, 온도가 증가됨에 따라 시간에 따른 무게 변화가 커짐을 나타내고 있다. 이들 무게 변화로부터 전환율을 구하여 식 3.2.3에 대입하여 확산에 대해 황화반응의 데이터를 시간에 따라 도시하고, 이로부터 각 온도에서의 초기 반응속도에 대한 기울기를 구하였다. 식 3.2.3에 교체밀도, 기체 농도와 탈황제의 반지름을 대입한 후 위에서 구한 초기 기울기를 이용하여 유효 확산 계수 D_e 를 구하였다. 그림 10은 유효 확산계수의 온도 의존성을 Arrhenius 관계로 나타낸 것이다. 이 그림에서 선형도는 0.9998이었으며 400℃에서 600℃의 온도범위에서 아래와 같은 식으로 유효 확산계수는 온도 의존성을 나타내었다.

$$\ln(D_e) = \frac{-A}{T} + B \quad (3.2.5)$$

계산한 결과 A는 2788.76이고, B는 7.87이었다.

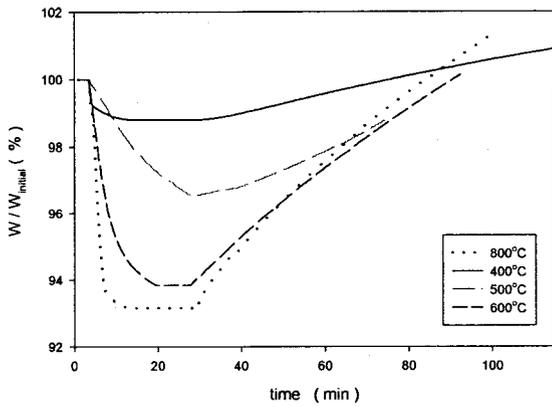


Fig. 9. Effect of Temperature on sulfidation reaction of natural manganese sorbents at 1% H₂S

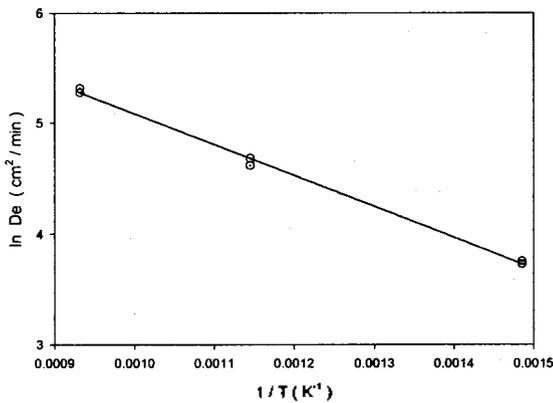


Fig. 10. Arrhenius plot for Effective diffusivity dependence on temperature.

4. 결 론

본 연구에서 천연망간광석을 이용한 탈황제의 반응속도에 대해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

외부 물질 전달과 생성물층의 확산 저항이 제거 될 수 있는 조건에서 초기 반응속도의 기울기를 TGA를 통하여 구한 다음 반응 속도 상수를 구하였다. 그 결과 400~600℃ 온도범위에서 반응 차수는 1 차로 가정할 수 있었으며 반응속도 상수의 활성화 에너지(E)는 7316.13cal/mole이며, 빈도인자는 1.4333cm⁴/mg·mole min이었다.

시료의 무게 변화로부터 전환율을 구하고 이를 통하여 확산에 대해 황화반응의 데이터를 틀 시간에 따라 도식한 후 이로부터 각 온도에서의 기울기를

구하였다. 이 기울기를 통하여 유효확산계수(De)를 구하였고 유효확산계수에 대한 온도 의존성을 알아보기 위하여 400에서 600℃의 온도 범위에서 Arrhenius plot하여 온도 의존성을 다음의 식으로 구하였다.

$$\ln(D_e) = \frac{-A}{T} + B$$

A는 2788.76이고, B는 7.87이다. 황화수소와 탈황제 간의 가-고 반응은 생성물층에 의한 확산 저항이 일어나는 반응이며 이는 미반응 핵 모델(unreacted core model)의 적용 가능성을 보여 주었다.

감 사

본 연구는 산업자원부가 지원하는 대체에너지개발사업의 일환으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

Nomenclature

- C_A gaseous reactant concentration [mol/cm³]
- C_{A1_0} the bulk fluid concentration of A₁
- C_{AS} gaseous reactant concentration in solid phase [mol/cm³]
- C_S solid reactant concentration [mol/cm³]
- C_{S0} initial solid reactant concentration [mol/cm³]
- C_{S1_0} initial molar concentration of S₁
- D_e effective diffusivity within pellet [cm²/sec]
- k_s chemical reaction rate constant[cm/sec]
- k' intrinsic surface rate coefficient [cm⁴/mol·sec]
- k_g mass transfer coefficient [cm/sec]
- M_i molecular weight of species i [g/mol]
- M_S the molecular weights of solid

| | | |
|---------|---|-------------------------------|
| | product and reactant | |
| P | pressure | [atm] |
| r_A^v | molar reaction rate of A per unit volume | [mol/cm ³ · sec] |
| R | universal gas constant | [l · atm/mol · K] |
| R_0 | the initial molar rate of production of species A | |
| R_p | pellet radius | [cm] |
| t | time | [sec] |
| T | temperature | [K] |
| U_0 | superficial gas velocity | [cm/sec] |
| X_B | fractional conversion of sorbent pellet | [-] |

Greek letters

| | | |
|------------|---|-------------------------|
| α_0 | the specific surface area of solid reactant | |
| ρ_B | molar density of solid | [mol/cm ³] |

참 고 문 헌

1. Ben-Slimane, R. and Hepworth, M. T. : "Energy & Fuels", vol. 8, pp. 1184-1191(1994)
2. Ben-Slimane, R. and Hepworth, M. T. : "Energy & Fuels", vol. 8, pp. 1175-1183(1994)
3. Westmoreland, P. R. and Harrison, D. P. : "Environmental Science & Technology", vol. 10 (1976)
4. Westmoreland, P. R., Gibson, J. B. and Harrison, D. P. : "Environmental Science & Technology", vol. 11 (1977)
5. Swalin, R. A. : "Thermodynamics of Solids", 2nd edition. Wiley-interscience (1961)
6. Cao, Y., Tang, Z., Zhou, Z. and Zhang, J. : "Ind. Eng. Chem. Res.", vol. 36, pp. 5037-5038(1997)
7. Wakker, J. P. and Gerritsen, A. W. : "Ind. Eng. Chem. Res.", vol. 32, pp. 139-149(1993)
8. Efthmiadis, E. A. and Sotirchos, S. V. : "Chem. Eng. Sci.", vol. 48, pp. 1971-1984(1993)
9. Zenvenhoven, R. and Yrjas, P. : "Fuel", vol. 77, pp. 285-292(1998)
10. Tamhankar, S.S., Garimella, S. and Wen, C. Y. : "Chem. Eng. Sci.", vol. 40, No.6 (1985)
11. Focht, G. D., Ranade, P. V. and Harrison, D. P. : "Chem. Eng. Sci.", vol. 43, No.11 (1988)
12. Tamhankar, S. S., Bagajewicz, M. and Gavalas, G. R. : "Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.", vol. 25, No.2 (1986)
13. Garcia, E. : "Ind. Eng. Chem. Res.", vol. 36, No.3 (1997)
14. Szekely, J. and Evans, J. W. : "Met. Trans.", vol. 2 (1971)
15. Gibson, J. B. and Harrison, D. P. : "Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.", vol. 19, No.2 (1980)
16. Levenspiel, O. : "Chemical Reaction Engineering", 2nd Edition(1972)
17. 박태준 등 : KEPRI 기술연구원보고서 (1992)
18. 김종영 등 : KEPRI 기술연구원보고서 (1995)