

패각 폐기물을 이용한 황화반응 모델에 관한 연구

김영식*

밀양대학교 환경공학과

A Study on the Model of Sulfidation Kinetics Using Seashell Wastes

Young-Sik Kim*

Dept. of Environmental Engineering, Miryang National University

(Received Nov. 1, 2004/Accepted Dec. 3, 2004)

ABSTRACT

In this study, lots of methods have been studied to utilize energy and decrease contaminated effluents. There has been great progress on IGCC (Integrated gasification combined cycle) to reduce thermal energy losses. The following results have been conducted from desulfurization experiments using waste shell to remove H_2S . Unreacted core model for desulfurization rate prediction of sorbent was indicated. These were linear relationship between time and conversion. So co-current diffusion resistance was conducted reaction rate controlling step. The sulfidation rate is likely to be controlled primarily by countercurrent diffusion through the product layer of calcium sulfide(CaS) formed. Maximum desulfurization capacity was observed at 0.631 mm for lime, oyster and hard-shelled mussel. The kinetics of the sorption of H_2S by CaO is sensitive to the reaction temperature and particle size at 800°C, and the reaction rate of oyster was faster than the calcined limestone at 700°C.

Keywords: desulfurization, sulfidation kinetics, seashell wastes, lime

I. 서 론

기체-고체 탈황반응에 대한 여러 가지 수학적 모델이 많이 개발되어져 있다. 이러한 모델은 일반적으로 구형인 작은 그레인(grain)의 합성체로서 탈황체를 설명하는 그레인 모델(grain model), 모세관(capillaries)의 모임으로 다공성 고체를 설명하는 기공 모델(pore model), 그리고 미반응 핵모델(unreacted core model)로 구분하며 사용하는 모델 종류에 따라서 매우 다른 반응 양상이 전개된다.

모델이 개발되기 시작한 초기의 기체-고체 반응모델은 공간내에 불규칙하게 분포되어 있는 동일 크기의 중복지공(overlapping pores)을 가지고 고체를 묘사했으며,¹⁾ 고체의 물리적 구조를 보다 정확히 묘사하기 위해 Petersen(1957)의 방법을 더 발전시켜, 기공도

(porosity)와 표면적의 변화를 초래하는 고체 생성물(solid product)에 대한 가능성을 모델에 포함시켰다.^{2,3)} 최근에 이 모델은 불규칙적인 중복지공을 가지고 기공 크기 분포를 묘사하기 위해 더 개선되었으며,^{4,6)} 동시에 고체 생성물(solid product)의 생성과 신터링(sintering)을 잘 설명해 주는 특성변화 그레인 모델(variable property grain model)이 제안되었다.^{7,9)} 최근에 그레인 크기분포를 가지고 기-고 반응을 해석하는 중복지공 모델(overlapping grain model)이 제안되었으며,¹⁰⁾ 이 모델은 탈황체의 가스-고체 탈황을 설명하는데 아주 유용하지만 전개방정식이 복잡하다는 단점이 있다.

기공모델과 그레인 모델의 가장 근본적인 차이는 반응물의 표면적과 기공 표면적 같은 고체 구조의 표현법이며, 무작위 기공 모델(random pore grain) 그리고 무작위 입상 모델(random grain model)의 개요도가 Fig. 1에 나타나 있다. 반응물의 표면적은 생성물을 통한 확산뿐만 아니라 황화반응 속도 모두에 영향을 미치고, 기공 표면적은 단지 생성물을 통한 확산에만 영

*Corresponding author : Department of Environmental Engineering, Miryang National University
Tel: 82-55-350-5433, Fax: 82-55-350-5430
E-mail : kysik@mnu.ac.kr

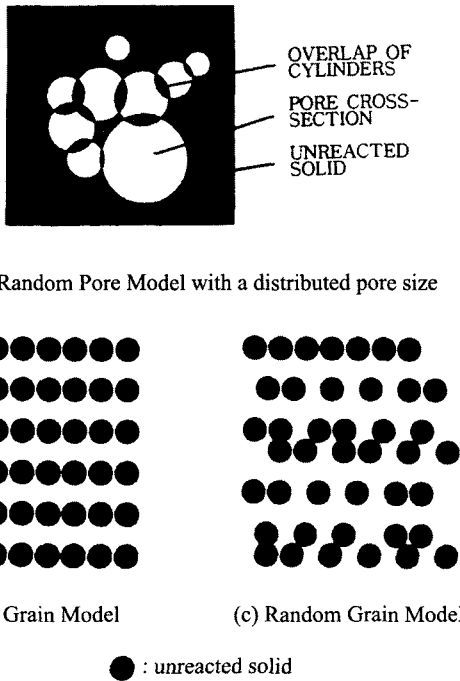


Fig. 1. Schematic representation of the reacting porous solid.¹¹⁾

향을 미친다. 불규칙 기공 모델과 그레인 모델은 반응물의 표면적과 기공의 표면적을 다르게 표현하기 때문에 결국 이것이 반응형태에 영향을 끼친다.

본 연구에서는 미반응축핵 모델을 사용하여 칼슘계 탈황제의 황화반응 속도를 조사하고자하며, 모델링에 사용된 모든 변수값은 문헌상의 값과 실험값을 사용하였다.

II. 연구방법

1. 실험방법

황화반응 실험은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 열중량 분석기(Thermalgravimetric Analyzer TGA7, PERKIN ELMER, USA)를 사용하여 분석하였으며, 실험장치는 크게 반응기 시스템, 모사가스제조 시스템 그리고 자료처리 시스템으로 구성되어 있고 반응기는 열중량분석기에 장착된 석영관 내부의 sample pan을 이용하였으며 1,200°C까지 견딜 수 있게 설계된 원통형 전기로 내부에 수직으로 설치되어 있다. 또한 전기로 내부에 열전쌍온도계(Thermocouple)가 설치되어 로의 내부 온도를 조절하였다.

sample pan에 패각과 석회석의 탈황제를 10/20, 20/40, 40/60, 60/80, 그리고 80/100 mesh를 각각 올려놓

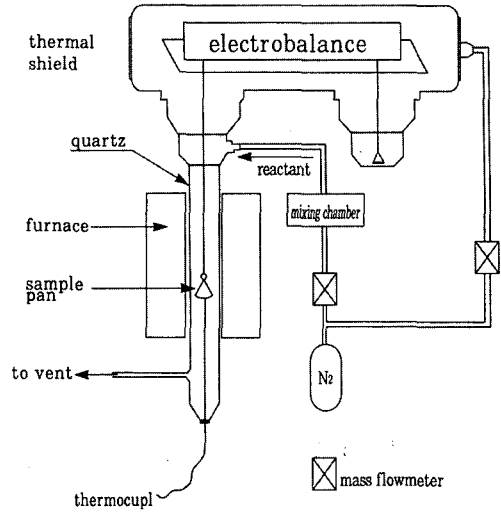


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus.

고 실험을 수행하였으며, 주입가스는 각각의 가스통으로부터 부착된 유량조절장치(Mass Flow Controller)를 이용하여 실험농도와 유량을 조절한 후 상향으로 열중량분석기에 주입하여 황화반응을 수행하였다. 혼합기에서 반응기 입구까지의 관은 부식에 강한 스테인레스 재질의 관을 사용하였으며, 열중량분석기 내부의 압력은 모든 실험에서 대기압보다 약간 높은 상태에서 실험하였다. 또한 황화반응 전·후에 열중량분석기 내부의 반응기는 질소가스로 30분동안 흘려보낸 뒤에 실험을 수행하였다.

석탄가스화기에서 발생하는 황화수소의 농도는 종류에 따라 약간의 차이가 있지만 황화수소는 대체로 3% 미만이 발생되므로 본 실험의 황화수소 농도는 0.5%로 실험을 하였고, 열중량분석기 내부로 주입되는 총 유량은 30 ml/min(STP)로 유지하였다.

본 실험에서 사용한 실험조건은 온도의 변화에 따른 탈황제의 탈황능력을 파악하기 위하여 600°C, 700°C, 750°C, 그리고 800°C로 변화시켰으며, 입자크기는 표준체 10/20, 20/40, 40/60, 60/80, 80/100 mesh로 체걸음을 하여 사용하였다.

2. 황화반응모델

가스-고체 반응속도를 묘사하기 위한 수많은 model들이 최근에 개발되었다. 이 모델들 중에서 미반응 축핵 모델(Unreacted Shrinking Core Model)¹¹⁾은 반응물이나 생성물의 내부구조에 대한 자세한 정보를 필요로 하지 않으며, 이 모델보다 약간 더 복잡한 “그레인 모델(Grain Model, Szekely 등, 1976)은 고체의 내부구

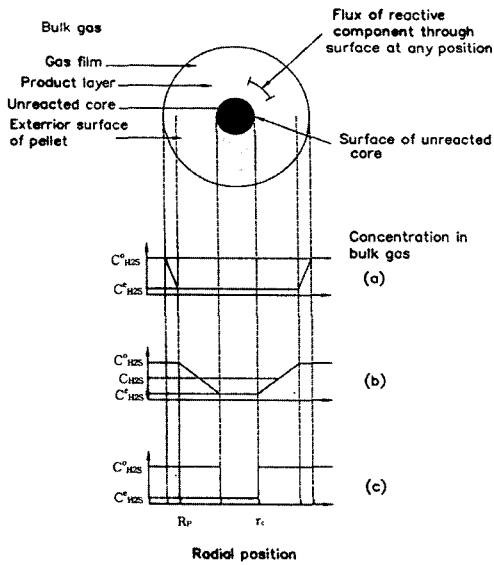


Fig. 3. Representation of a reaction Mn-based sorbent when rate controlling steps are (a) diffusion through the gas film, (b) diffusion through the product layer, (c) surface reactions.⁽¹¹⁾

조를 특징짓는 물리적 변수들에 대한 정보(비표면적 또는 평균 기공크기)가 필요하다. 또한 가장 복잡한 모델로는 기공-크기 분포, 반응 동안 기공도 변화, 반응에 의한 기공의 함몰과 같은 사항들은 고려해야하며, 반응물의 구조에 대한 자세하고도 많은 자료를 필요로 한다.^(12,13)

Fig. 3은 반응속도 모델의 속도지배 단계를 나타낸 것이며, 이 그림으로부터 연속적으로 일어나는 개념적인 단계를 이용해 시간에 따른 황화반응의 진행을 설명해주는 속도식을 유도할 수 있다.

확산단계 1 : 가스막으로부터 입자 외부표면까지 황화수소의 확산

$$-4\pi\rho_s R_c^2 \frac{dR_c}{dt} = 4\pi k_g R^2 (C - C_s) \quad (1)$$

확산단계 2 : 새로이 생성된 층(CaS)에서 미반응핵까지의 황화수소의 확산

$$-4\pi\rho_s R_c^2 \frac{dR_c}{dt} = 4\pi R_c^2 D_e \frac{dC}{dR_c} \quad (2)$$

확산단계 3 : 입자의 반응성분(CaO)과 황화수소의 화학반응

$$-4\pi\rho_s r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = 4\pi k_g r^2 D_g \frac{dC}{dR_c} \quad (3)$$

확산단계 4 : 새로이 생성된 층(CaS)에서 입자 외부 표면까지 물의 확산

$$-4\pi\rho_s R_c^2 \frac{dR_c}{dt} = 4\pi R_c^2 k_s (C_i - C_{eq}) \quad (4)$$

확산단계 5 : 가스막에서 환원성 연료 가스 본체로의 물의 확산

$$-4\pi\rho_s r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = (1 - \epsilon_v) 4\pi r_c^2 (C_{ig} - C_{eq}) \quad (5)$$

식 (1)은 반응가스가 입자 주위의 가스막을 통한 확산(외부물질전달저항)을 나타내며, 식 (2)는 반응가스가 생성물층(product layer)을 통한 확산을 의미하고, 식 (3)은 입자내 그레이인의 product layer를 통한 확산을 나타낸다. 식 (4)는 완전히 반응한 면과 미반응 핵의 계면에서의 화학반응을 나타내며, 식 (5)는 입자내 그레이인의 완전히 반응한 면과 미반응 핵의 계면에서의 화학반응을 나타낸 것이다. 위 식에서 (1), (2), (3) 그리고 (5)는 그레이인 모델을 묘사하기 위한 기본식이며,⁸⁾ 식 (1), (2), 그리고 (4)는 미반응 핵 모델을 묘사하기 위한 기본식이다.

고체가 pseudo steady state라고 가정하고 식 (1), (2), (3), 그리고 (5)를 풀이하면, 고체가 어떤 주어진 전환율에 도달하는데 필요한 시간을 구할 수 있고(Grain Model), 마찬가지로 식 (1), (2), 그리고 (4)를 풀이하면, 미반응핵모델에 의한 고체가 어떤 주어진 전환율에 도달하는데 필요한 시간을 구할 수 있다.

Grain Model:

$$t = (\tau_{DP} + \tau_{DG})[1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)] + \tau_{MT}[x] + \tau_R[1 - (1-x)^{1/3}] \quad (6)$$

Unreacted Shrinking Core Model:

$$t = \tau_{DP}[1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)] + \tau_{MT}[x] + \tau_{R,SC}[1 - (1-x)^{1/3}] \quad (7)$$

여기서 $\tau_{DP} = \left(\frac{\rho_s}{6(C - C_{eq})} \right) \left(\frac{R^2}{De} \right)$ (8)

$\tau_{MT} = \left(\frac{\rho_s}{3(C - C_{eq})} \right) \left(\frac{R}{kg} \right)$ (9)

$$\tau_{R,SC} = \left(\frac{\rho s}{(C - C_{eq})} \right) \left(\frac{R}{k_s} \right) \quad (10)$$

$$\tau_{DG} = \left(\frac{\rho s}{6(1 - \varepsilon_v)(C - C_{eq})} \right) \left(\frac{r_g^2}{k_s} \right) \quad (11)$$

$$\tau_R = \left(\frac{\rho s}{(1 - \varepsilon_v)(C - C_{eq})} \right) \left(\frac{r_g}{k_s} \right) \quad (12)$$

여기에서 τ_{DP} 는 입자의 Product Layer를 통한 확산에 대한 특성화 시간, τ_{MP} 는 가스상으로부터 입자의 표면까지 외부 물질전달에 대한 특성화 시간, $\tau_{R,SC}$ 는 미반응 핵과 Product Layer 사이의 계면에서 화학반응에 대한 특성화 시간, τ_{DG} 는 Grain을 통한 확산에 대한 특성화시간, 그리고 τ_R 는 입자내 Grain의 미반응 핵과 Product Layer사이의 계면에서 화학반응에 대한 특성화 시간이다.

또한 확산단계 2와 4는 2가지 가스 혼합물의 향류 확산으로서 하나의 단계로 여겨지며, 여러 단계의 저항은 각각의 상황에 따라 크게 변하므로 최대의 저항이 걸리는 단계가 속도 결정 단계(rate-controlling step)이다.

III. 결과 및 고찰

Borgwordt 등(1984)은 반응온도가 700°C 이하이고 입자크기가 작은 경우(약 1 μm)에서는 반응속도를 묘사하는데 그레인 모델이 잘 일치한다고 보고하였으며, Fenouil와 Lyan(1995)은 온도가 700°C 이상이고 입자가 큰 경우(약 1 mm)는 미반응핵 모델에 따라서 반응이 일어난다고 보고했다. 이에, 본 연구에서는 미반응핵 모델을 사용하여 갑각류 탈황제의 황화반응 속도를 묘사하고자하며, 모델링에 사용된 모든 변수 값은 문헌상의 값과 실험값을 사용하였다.

미반응 핵 모델에 이용해 구한 황화반응에 대한 속도방정식이 식 (13), (14), 그리고 (15)에 주어져 있고, 이 식들은 각각 가스막, 생성물층, 그리고 황화반응에 의한 확산을 나타내고 있다(Levenspiel, 1972).

$$-4\pi\rho_s r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = 4\pi k_g R_p^2 (C_{H2S}^o - C_{H2S}^e) \quad (13)$$

$$X = \frac{3k_g(C_{H2S}^o - C_{H2S}^e)}{RT\rho_s R_p} t + C_1$$

$$-4\pi\rho_s r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = 4\pi r_c^2 D_e \frac{dC}{dr_c}$$

$$3 - 2X - 3(1 - X)^{2/3} = \frac{6D_e(C_{H2S}^o - C_{H2S}^e)}{RT\rho_s R_p^2} t + C_2 \quad (14)$$

$$-4\pi\rho_s r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = 4\pi r_c^2 k_s (C_{H2S}^o - C_{H2S}^e)$$

$$1 - (1 - X)^{1/3} = \frac{k_s(C_{H2S}^o - C_{H2S}^e)}{RT\rho_s R_p} t + C_3 \quad (15)$$

위 식들에서 사용한 단위와 기호는 아래와 같다: t 는 시간(s); R_p 는 입자의 반경(cm); k_g 는 연료가스와 탈황제 사이의 물질전달계수(cm/s); k_s 는 표면반응에 대한 1차 속도 상수(cm/s); C_{H2S}^o 는 초기 반응가스 농도(mol/cm³); C_{H2S}^e 는 평형 반응가스 농도(mol/cm³); ρ_s 는 입자의 몰 밀도(mol/cm³); X 는 부분전환(무차원); D_e 는 유효 확산도(cm²/s); R 은 가스 상수(cm³ · atm/mol · K); T 는 절대온도(K); C_1 , C_2 , 그리고 C_3 는 적분상수이다. 본 실험의 모델링에 사용한 값들은 아래의 표와 같고 황화반응의 평형농도는 50 ppmv로 하였다.

황화반응속도는 주로 생성물층(CaS)의 향류확산저항이 율속단계이므로 본 연구에서는 식 (14)로 패각의

Table 1. Parameters used in the unreacted core model

Parameters	Values
R_p : 입자의 반경(cm)	0.0171-0.1421
ρ_s : 입자의 몰 밀도(mol/cm ³)	0.2382×10 ⁻⁴
R : 가스 상수(cm ³ · atm/mol · K)	8206
T : 절대온도(K)	873-1073
C_{H2S}^o : 초기 반응가스 농도(mol/cm ³)	0.2232×10 ⁻⁶
C_{H2S}^e : 평형 반응가스 농도(mol/cm ³)	0.2232×10 ⁻⁹

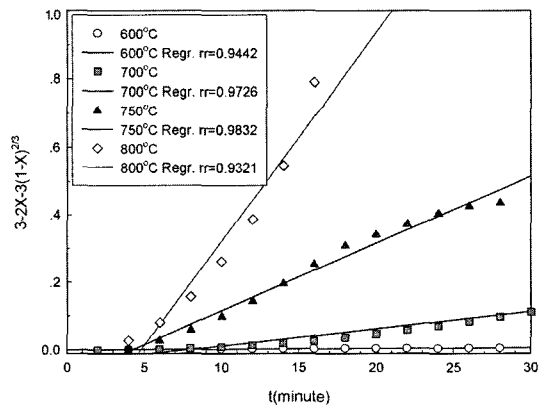


Fig. 4. Reaction rate data for sulfidation of oyster at 600-800°C, plotted to eq. (14) for diffusion through product layer control.

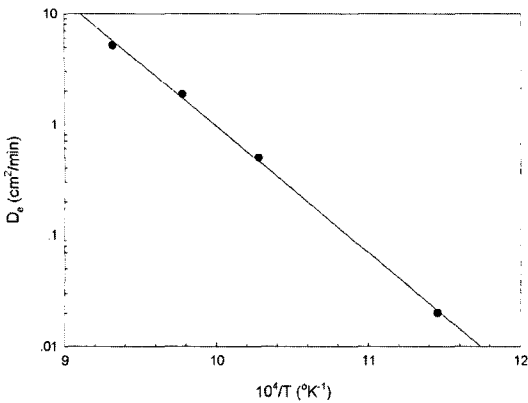


Fig. 5. Effective diffusivity (D_e) dependence on temperature.

황화반응속도를 도시하였다. Fig. 4는 유량 200 ml/min, 황화수소 농도 5000 ppmv, 온도 600°C, 700°C, 그리고 800°C에서 굴껍질에 대한 황화반응속도를 미반응층핵모델로 묘사한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 시간에 따른 전환율과의 관계가 거의 직선성을 유지한다고 볼 수 있으므로 생성물층을 통한 향류 확산 저항이 전체 황화반응의 속도결정단계가 됨을 확인할 수 있다.

또한 온도가 증가할수록 반응속도가 증가하는 일반적인 경향과도 일치하는 결과를 얻었고 최소자승법에 의한 회귀분석 결과 아래의 관계식을 얻었다. 여기에서 $y = [3 - 2X - 3(1 - X)^{2/3}]$, $\text{slope} = [6D_e(C_{H_2S}^0 - C_{H_2S}^e) / RT\rho_s R_p^2]$ 이며 회귀선의 기울기로부터 온도에 따른 유효 확산도(D_e)를 실험적으로 구할 수 있다. Fig. 5는 온도의 함수로서 가스의 유효 확산도(log scale)를 나타낸 것으로, 온도범위 600~800°C에서 유효 확산도의 온도의존성을 식으로 표현하면 식 (20)과 같다.

$$y = 0.0609x - 0.2806 \text{ (at 800°C, oyster)} \quad (16)$$

$$y = 0.0197x - 0.0725 \text{ (at 750°C, oyster)} \quad (17)$$

$$y = 5.0063 \times 10^{-3}x - 0.0372 \text{ (at 700°C, oyster)} \quad (18)$$

$$y = 1.9321 \times 10^{-4} + x + 1.0650 \times 10^{-3} \text{ (at 600°C, oyster)} \quad (19)$$

$$\log(D_e) = -\frac{11,386}{T} + 11.4 \quad (20)$$

Fig. 6은 유량 200 ml/min, 황화수소 농도 5000 ppmv, 온도 600°C, 700°C, 그리고 800°C에서 석회에 대한 황화반응속도를 미반응층핵모델로 묘사한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 시간에 따른 전환율과의 관

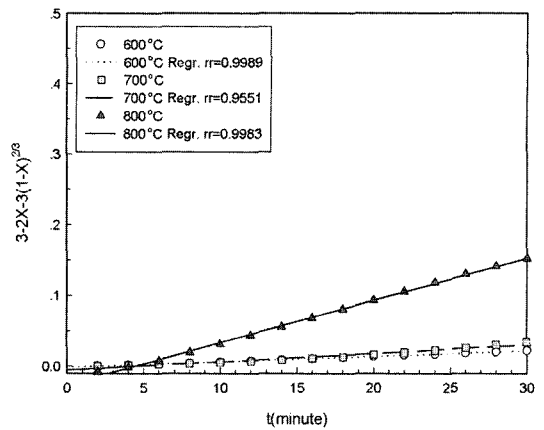


Fig. 6. Reaction rate data for sulfidation of lime at 600, 700, and 800°C, plotted to eq. (14) for diffusion through product layer control.

계가 거의 직선성을 유지한다고 볼 수 있으므로 생성물층을 통한 향류 확산 저항이 전체 황화반응의 속도결정단계가 됨을 확인할 수 있다. 또한 온도가 증가할수록 반응속도가 증가하는 일반적인 경향과도 일치하는 결과를 얻었고 최소자승법에 의한 회귀분석 결과 아래의 관계식을 얻었다. 아래의 식에서 알 수 있듯이 600°C와 700°C의 경우는 황화반응속도에 있어서 차이가 거의 없음을 확인할 수 있어, lime의 황화반응은 800°C 이상에서 활성을 가짐을 확인할 수 있다. 또한 굴패각과 석회를 비교한 결과 700°C 이상에서는 굴패각의 황화반응속도가 석회보다 훨씬 크고 굴패각의 경우는 700°C 이상에서 활성을 가짐을 알 수 있다.

$$y = 0.0117x - 0.0320 \text{ (at 800°C, lime)} \quad (21)$$

$$y = 1.1782 \times 10^{-3}x - 5.5988 \times 10^{-3} \text{ (at 700°C, lime)} \quad (22)$$

$$y = 7.8663 \times 10^{-4}x - 1.8458 \times 10^{-3} \text{ (at 600°C, lime)} \quad (23)$$

Fig. 7은 유량 200 ml/min, 황화수소 농도 5000 ppmv, 그리고 온도 800°C에서 각 폐각과 석회에 대한 황화반응속도를 미반응층핵모델로 묘사한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 시간에 따른 전환율과의 관계가 거의 직선성을 유지한다고 볼 수 있으므로 생성물층을 통한 향류 확산 저항이 전체 황화반응의 속도결정단계가 됨을 확인할 수 있다. 반응속도와 황 포집량이 가장 큰 것은 굴(oyster)이었고 다음으로 석회(lime), 가리비(clam), 홍합(hard-shelled mussel), 그리고 대합(short nacked clam)의 순이었다.

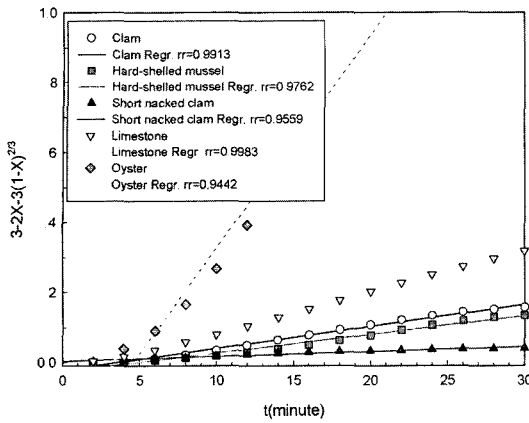


Fig. 7. Reaction rate data for sulfidation of lime and oysters at 800°C plotted to eq. (14) for diffusion through product layer control.

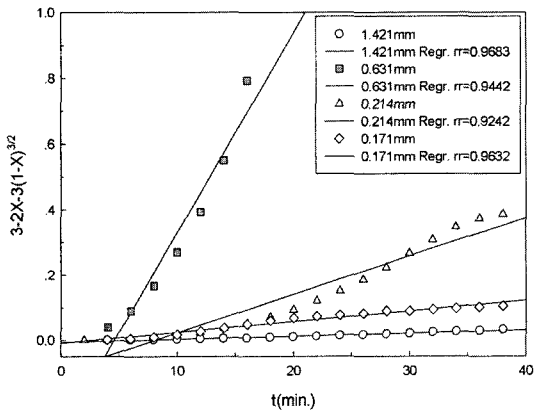


Fig. 8. Reaction rate data for sulfidation of waste oysters according to particle sizes at 800°C.

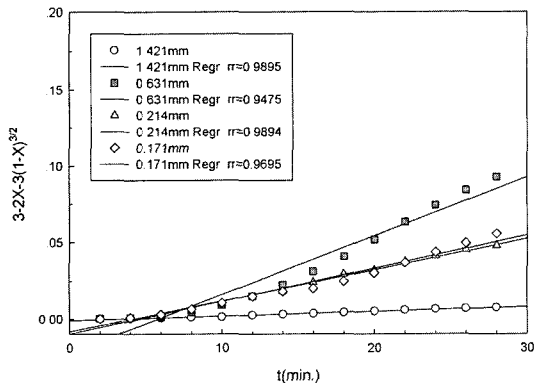


Fig. 9. Reaction rate data for sulfidation of hard-shelled musse according to particle sizes at 800°C.

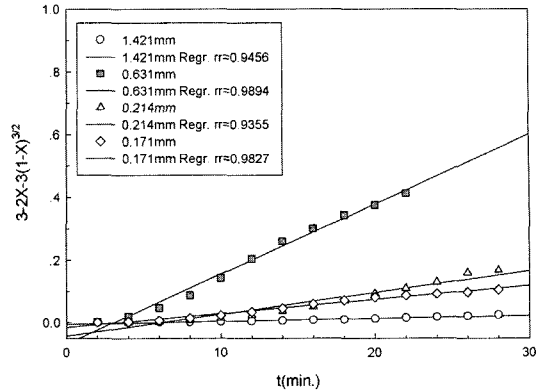


Fig. 10. Reaction rate data for sulfidation of lime according to particle sizes at 800°C.

Fig. 8, 9, 그리고 Fig. 10은 유량을 30 ml/min, H₂S 3%-N₂ 97%, 반응온도 800°C에서 입자크기에 따른 굴패각, 홍합 그리고 석회의 황화반응속도를 미반응층 핵모델로 묘사한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 시간에 따른 전환율과의 관계가 거의 직선성을 유지한다고 볼 수 있으므로 생성물층을 통한 향류확산 저항이 전체 황화반응의 속도결정단계가 됨을 확인할 수 있다. 또한 입자의 직경 0.631 mm에서 가장 빠른 황화반응속도를 보였으며 0.631 mm보다 작거나 큰 입자들의 제거능은 서로 비슷한데 이는 입경이 너무 크면 생성물층을 통과하는데 걸리는 확산이 증가하여 미반응탈황제의 양이 많아지며, 또한 입경이 너무 작으면 탈황제 입자간 간격이 너무 작아 압력강하가 발생하기도 하고 온도에 따른 신터링의 영향도 일어날 수 있다. 또한 다른 탈황제와는 달리 패각 탈황제는 유기물을 함유하고 있기 때문에 이와 같은 유기물의 영향으로 순수한 칼슘계 탈황제보다 신터링(sintering)이 더 많이 일어나리라 사료된다. 이와 같은 복합적인 영향으로 순수한 물질로 구성된 탈황제와는 달리 패각 탈황제는 입경 0.631 mm에서 최고의 탈황속도와 효율을 보이는 것으로 사료된다.

IV. 결 론

고정층 반응기 시스템에서 패각과 석회석 탈황제의 의한 황화수소 제거에 관한 황화 모델링 결과는 다음과 같다.

1. 반응온도가 600°C와 700°C의 경우는 황화반응속도에 있어서 차이가 거의 없음을 확인할 수 있었으며, lime의 황화반응은 800°C 이상에서 활성을 가짐을 확

인할 수 있었다. 또한 굴폐각과 석회를 비교한 결과 700°C 이상에서는 굴폐각의 황화반응속도가 석회보다 훨씬 크고 굴폐각의 경우는 700°C 이상에서 활성을 가짐을 알 수 있다.

2. 반응온도 800°C에서 입자크기에 따른 굴폐각, 혼합 그리고 석회의 황화반응속도를 미반응층핵모델로 묘사한 결과, 시간에 따른 전환율과의 관계가 거의 직선성을 유지한다고 볼 수 있으므로 생성물층을 통한 향류확산 저항이 전체 황화반응의 속도결정단계가 됨을 확인할 수 있었고, 입자의 직경 0.631 mm에서 가장 빠른 황화반응속도를 보였다.

참고문헌

1. Peterson, E. E. : Reaction of porous solids. *A.I.Ch.E. J.*, **3**, 443-448, 1957.
2. Cavelo, A. and Cunningham, R. E. : Kinetics of gas-solid reactions. Influence surface area and effective diffusivity profiles. *J. Catal.*, **17**, 1-9, 1970.
3. Ramachandran, P. A. and Smith, J. M. : Effect of sintering and porosity changes on rates of gas-solid reactions. *Chem. Eng. J.*, **14**, 137-146, 1977.
4. Gangwal, S. K., Harkins, S. M., Stogner, J. M., Woods, M. C. and Roggers, T. N. : Bench-scale testing of novel high-temperature desulfurization sorbents. Final Report to DOE/METC, DOE/MC/23126-2662, 1988.
5. Ben-Slimane, R. and Hepworth, M. T. : Desulfurization of Hot coal-derived fue gases with manganese-based regenerable sorbents. 1. Loading (Desulfidation) Tests. *Energy & Fuels*, **8**(6), 1994.
6. Ben-Slimane, R. and Hepworth, M. T. : Desulfurization of hot coal-derived fue gases with manganese-based regenerable sorbents. 1. Loading (Desulfidation) Tests. *Energy & Fuels*, **8**(6), 1994.
7. Hartman, M. and Coughlin, R. W. : Reactions of sulfur dioxide with limestone and the grain model. *A.I.Ch.E. J.*, **22**, 490-498, 1976.
8. Szekely, J., Evans, J. W. and Sohn, H. Y. : Gas-Solid Reactions, Academic Press, New York, 1976.
9. Georgakis, C., Chang, D. W. and Szekely, J. A. : Changing grain size model for gas-solid reactions. *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 1072-1075, 1979.
10. Ramachandran, P. A. and Smith, J. M. : A single-pore model for gas-solid non-catalytic reactions. *A.I.Ch.E. J.*, **23**, 353-361, 1977.
11. Levenspiel, O. : Chemical Reaction Engineering, 2nd ed., John Wiley & Son Inc., New York, 368, 1972.
12. Brunauer, S., Emmet, P. H. and Teller, E. : Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 309-318, 1938.
13. Van Eckelen, H. A. M. : The random-spheres model for porous materials. *J. Catal.*, **29**, 75-82, 1973.