

패각을 이용한 흡착제로서의 활용 방안

이 병호, 정 성욱, 정 운, 박 흥재
인제대학교 환경학과

1. 서론

화석 연료의 연소시 배출되는 황산화물들은 SO_2 의 경우 인체내 호흡기 계통의 질병 유발, 식물의 성장 장애 그리고 대기 중 수분과 결합하여 산성우가 되어 토양 악화, 건물의 부식 등에 영향을 미치고 H_2S 의 경우 독성과 부식성이 강하여 인체와 장치에 많은 손상을 야기 하며 또한 공정상으로도 촉매독으로 작용하여 공정의 효율을 저하시키므로 제거되어야 할 대상이다. 이와 같은 환경문제의 해결을 위해 선진국에서는 1960년대부터 배연 탈황 기술에 주력하여 1970년대 중반에 이미 실용화에 성공하였으며, 개량과 발전을 거듭하여 지금은 상당한 수준에 와 있다. 현재 미국, 일본, 독일 등 환경공학 기술이 발달된 선진국들은 자체 기술을 확보하여 대부분 배연 탈황 설비를 발전 및 산업 설비에 설치, 운전하고 있으며 우리나라에서도 70, 80년대의 경제 성장과 함께 대두되기 시작한 환경 오염 문제를 완화하고 지속적인 경제 성장을 가능토록 환경 규제 정책을 점차적으로 강화하기에 이르렀으며 1990년부터는 SO_2 규제 기준이 선진국 수준인 270ppm으로 적용될 예정이다.

배연 탈황 기술은 크게 흡수제의 형태에 따라 습식법과 건식법으로 나누어지고 흡수된 부산물의 처리 방법에 의해 재생법과 비재생법으로 분류된다. 습식법은 물, 알칼리 용액 등으로 배기 가스를 세정하여 SO_2 를 흡수하는 방법으로 1차 생성물이 용액 또는 슬러리 형태로 되며 기체와 액체간의 반응으로써 반응 속도가 빠르고 장치도 비교적 간단하여 필요한 부지가 적은 이점이 있으나, 제거 후 배출되는 가스의 온도가 낮아 연돌에서 상승력을 가지기 위해서는 재가열이 필요하고 폐수가 생성된다는 단점이 있다. 건식법은 배기 가스를 분말이나 펠릿(pallet) 형태의 촉매층을 통과시키거나 노내 또는 덕트에 반응제를 분사하는 방법으로 건식 반응제를 사용하므로 습식법에 비해 용수 사용량이 적고 아황산가스(SO_2)가 제거된 후 배기 가스의 온도 저하가 거의 없어 재가열이 필요 없다는 장점이 있으나, 반응 속도가 느리고 장치가 대형으로 되며 plugging, 집진 장치의 성능 저하 등의 문제점으로 현재 연구 개발 단계에 있다. 비재생법은 아황산가스(SO_2) 제거 후에 생성되는 고체 폐기물을 매립하거나 ponding하는 방법으로 전체적인 공정이 간단하여 시설 투자비가 적게 드는 장점이 있지만 저장 및 매립을 위한 추가적인 부지의 선정이 필요하고 흡수제를 계속적으로 투입해야 하는 단점이 있다. 재생법은 비재생법과는 달리 폐기물로부터 반응물을 재생해내고 상품 가치가 높은 황이나 황산을 회수할 수 있다는 장점이 있으나 공정이 복잡하여 시설 투자비가 많이 들고 황이나 황산 회수 공정에서는 많은 에너지가 필요하며 회수 공정에 사용하는 H_2S , CO, H_2 와 같은 환원 가스의 확보는 장애 요소로 작용한다. 이에 대한 문제점과 환경 오염 방지에 대한 장점들로 인해 현재 선진각국에서 각광받고 있는 차세대 전력생산기술인 석탄 가스화 복합 발전(Integrated Gasification Combined Cycle)은 종래의 미분탄 화력 발전을 대체할 수 있는 신기술로 열효율, 환경 및 경제성 측면에서 많은 연구가 되고 있다.

IGCC 공정은 크게 석탄 가스화로, 가스 정제 및 발전 부분으로 구성되어 있는데 탈황 공정은 가스 정제 부분에 속하는 것으로 가스화로에서 생성되어 나오는 석탄 가스 중에 H_2S 및

COS를 제거하여 발전 부분에서 부식 문제 및 공해 문제를 해결하는 매우 중요한 공정이다. 특히 고온 건식 탈황법은 일반 화학 공장에서 널리 사용되고 있는 습식 탈황법에 비하여 열 효율면과 공해 억제 측면에서 유리한 방법으로 여러 가지 종류의 고온 건식 탈황제가 미국, 일본을 중심으로 개발중에 있고 고온 건식 탈황 장치의 다양한 조합에 대해서도 폭 넓은 연구가 진행중에 있다.

본 연구에서는 장차 폐기물의 재활용과 환경 오염 방지라는 측면에서 칼슘계 폐기물인 폐각을 이용하여 고온 건식 탈황제를 제조하였고 이에 따른 제조 탈황제의 물리·화학적 특성 등을 파악하여 그 적용 가능성을 타진해보고자 한다. 본 연구에서 사용한 폐각은 염수계의 대표적인 종으로 굴 폐각을 선정하였고 다른 하나는 담수계의 대표적인 종으로 재첩을 택하였다. 우선 굴 폐각은 국내 양식업에서 부산물로 다량 발생되며, 폐각류 중 비중이 높은 종류로서 경상남도 지역에서만 총 발생량이 28만톤에 이르고, 이중 약 10%만이 종패 부착용(2만5천톤), 비료(2천톤)로 가공 처리되어지고 나머지는 대부분이 해안에 야적되어 연안을 오염시키고 자연 경관의 훼손 및 위생상의 문제 등과 같은 환경 문제를 야기시키고 있다. 굴은 자연계에서 생성된 순수 탄산칼슘(CaCO_3)으로 구성되어 있고 얇은 막으로 여러 겹으로 둘러 싸인 다공질체로서 표면적이 불규칙하고 비표면적이 커서 오염 물질에 대한 흡착 효율이 높을 것으로 예상된다. 또한 재첩의 경우는 발생량은 굴 폐각에 비해 적은 편이나 담수계에서 채취되는 대표적인 종으로 대부분이 폐기물로 처리되어지고 일부는 비료로 사용이 되어지고 있다. 성분은 대부분이 Ca로 구성되어 있고 Mg, Na이 다소 존재하며 그외 Fe, Mn, K, Cu 등과 같은 금속 원소들이 소량 함유되어 있어 굴 폐각에 못지 않은 탈황 가능성을 가지고 있으리라 본다. 따라서 본 연구에서는 자원 재활용의 측면과 환경 오염 방지를 목적으로 자연계에 존재하는 탄산 칼슘인 폐각의 물리·화학적 특성을 조사하고 기존의 탈황제인 석회석을 대체할 수 있는 활용 가능성을 타진해 보고자 한다.

2. 재료 및 실험 방법

본 실험에 사용된 굴 폐각의 경우 통영 지역의 어촌에 야적된 굴 폐각을 수거하여 사용하였고, 재첩의 경우 김해시에 소재한 음식점에서 사용하고 폐기물로 발생하는 재첩 폐각을 수집하여 사용하였다. 수거된 시료는 방해 요인인 유기물과 염분을 제거하기 위해 일차적으로 물로 세척하고 Brush로 시료 표면의 유기물들을 제거하였고, 이차적으로 잔존하는 유기물과 방해물질의 제거를 위해 1차 증류수로 24시간 이상 중탕시켰다. 또한 중탕이 끝난 시료들은 Filtering 한 후 Dry oven에 넣어 100℃에서 72시간 건조시키고 Pot mill로 파쇄시킨 시료를 표준시료로 사용하였다. 그리고 파쇄된 일부 시료들은 시약(NaOH, H_2O_2 , HCHO, FeCl_3)을 사용하여 24시간 반응시킨 후 Aspirator를 사용하여 Filtering하고 Dry oven에 넣어 100℃로 72시간 건조시킨 시료를 사용하였다. 본 실험에서 사용한 시료의 입자크기는 60~140mesh로 선택하였으나, 시료의 입자 크기별 특성은 실험 대상에서 제외시켰다. 시료의 소성은 전기로(Furnace)에서 600~950℃의 공기 분위기에서 각 단계별로 온도를 설정하여 소성하였고, 일부 시료는 유기물의 완전 분해 온도인 약 550℃에서 일정 시간 동안 preheating을 하여 실험하였다. 상기의 각 실험조건으로 소성한 시료를 TGA(Thermal Gravimetry Analysis, Perkin Elmer TGA-7 Series)를 이용하여 황화수소(H_2S)농도 5000ppm, 유량 20 ℓ/min 그리고 40℃/min의 조건에서 흡착 효율을 실험하였고, XRD(X-ray Diffractometer, PMG-S2)를 $\text{CuK}\alpha$ radiation($\lambda=1.5406\text{\AA}$), KV=30, MA=16, Scan speed=8.0 θ/min , Scan

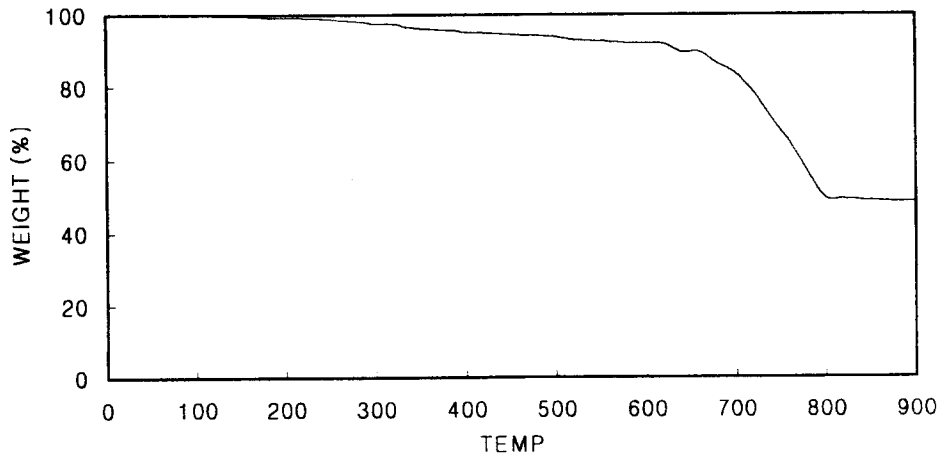
range=10~80 θ 의 조건으로 시료의 회절 스펙트럼을 측정하였고, SEM(Scanning Electron Microscope, HITACHI S-2400)의 경우는 15KV, 5000배의 배율로 설정하여 구조 분석을 하는데 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 시료의 소성 특성

본 실험에 사용된 굴 패각, 재첩을 중탕 처리하여 건조시킨 후 이들 원시료가 가지고 있는 소성 특성을 파악하기 위하여 TGA(Thermal Gravimetry Analysis, Perkin Elmer TGA-7)를 사용하여 기초 실험을 하였다. 40 $^{\circ}$ C/min의 속도로 온도를 1000 $^{\circ}$ C까지 상승시키며 질소가스만을 주입하여 고온 소성반응의 무게 감량에 의한 원시료들의 소성 특성을 파악하였다. Fig.1에서 보여지는 TGA 곡선과 같이, 재첩 원시료의 경우는 서서히 유기물의 분해가 일어나다가 550~640 $^{\circ}$ C사이에서 갑자기 곡선의 변화가 생겨 1~2%정도의 무게 감량이 일어나는 것을 볼 수 있었다. 유기물의 분해 과정중에 이런 현상이 발생하는 것은 "Decreptitation"을 동반한 "Popcorn effect"로 인해 시료의 일부가 sample pan 외부로 튀어나가면서 갑작스런 무게 변화를 일으키는 것으로 판단된다. 이런 현상은 굴 패각보다 물리적 강도가 강한 재첩에서 발생되어지는 현상이라 생각되므로 필요하다면 500 $^{\circ}$ C정도에서 preheating을 실시하는 것이 시료의 손실을 막기 위한 한 방안이라 생각된다. 약 640 $^{\circ}$ C까지는 이런 현상들을 보이다가 약 700 $^{\circ}$ C에 이르게 되면 Calcite(CaCO_3)에서 Lime(CaO)으로의 소성 반응(Calcination)이 일어나기 시작하여 800 $^{\circ}$ C에서는 소성 반응이 완료 상태에 도달하여 무게 감량의 변화 폭이 현저히 줄어드는 것을 볼 수 있었다. 800 $^{\circ}$ C 이후에는 미약하나마 무게의 변화를 관찰할 수 있는데, 이는 시료가 "미반응 핵 모델(Unreacted core model)"의 이론에 준하여 일정 온도가 되면 시료 외부의 Calcite(CaCO_3)가 Lime(CaO)으로 전환되어 시료의 대부분이 소성 반응을 일으키나 핵(Core)부분은 직접적인 영향을 받기에는 다소 시간이 요구되어지며 Grain의 크기가 큰 시료들은 핵(Core)부분의 반응이 일어나기 어렵게 된다.

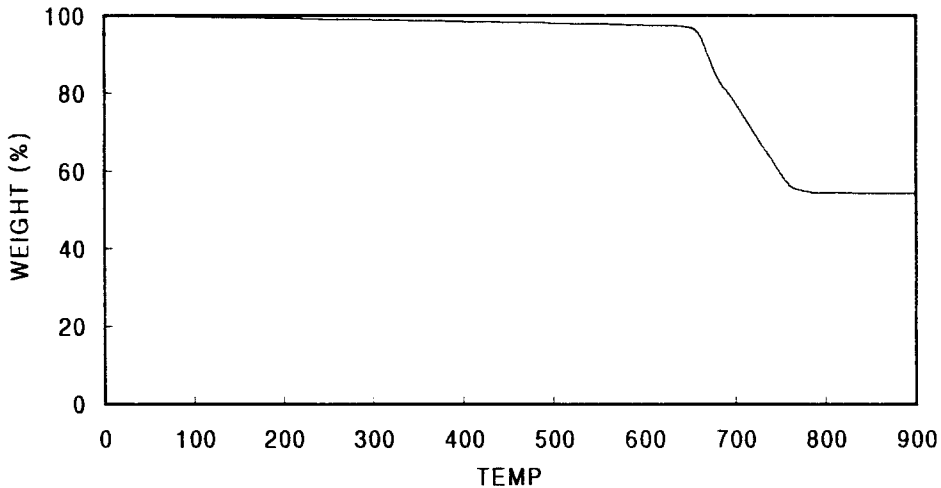
재첩 원시료의 TGA 곡선



<Fig.1> TGA diagram of raw sample (*Corbicula Japonica*)

Fig.2는 굴 패각의 고온 소성 반응에 따른 TGA 곡선을 나타내는 것으로 명확한 소성 과정을 보여주고 있다. 굴 패각의 경우 일반적으로 유기물의 분해가 시작되는 300~400℃의 구간에서 곡선의 변화 폭이 미약한 것으로 보아 전처리가 상당히 잘 되어진 것으로 생각된다. 굴 패각은 약 620℃에서 소성 반응이 시작되어 800℃ 부근에서 대부분이 Lime(CaO)으로 소성 전환된 것을 볼 수 있다. 또한 재첩과 동일하게 “미반응 핵 모델(Unreacted core model)”에 준하여 다소의 무게 감량을 보이고 있으나 그 변화의 정도는 재첩과 비교하여 적게 나타나는 것으로 보아 약 800℃에서 거의 모든 반응이 종료되어지는 것으로 판단된다. 전체적으로 재첩의 경우와 상당히 유사한 반응을 보이지만 재첩과의 차이점으로는 “Popcorn effect”가 발생하지 않았다는 점으로 이는 굴 패각의 경우 구조 자체가 얇은 막으로 여러 겹 둘러 쌓여 있어 표면적이 조금 크게 나타나고 물리적 강도가 떨어지기에, 40℃/min의 속도로 상승하는 온도 조건에서는 갑작스런 Crack의 발생으로 인한 “Popcorn effect”가 발생하지 않는 것으로 보여진다.

굴 패각 원시료의 TGA 곡선

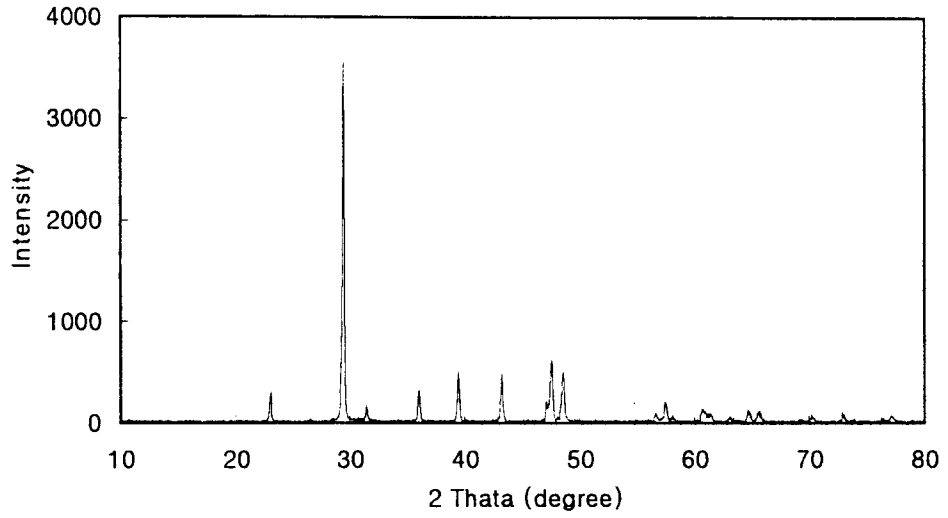


<Fig. 2> TGA diagram of raw sample(Oyster shell)

3-2. 시료의 구조 및 조성 특성

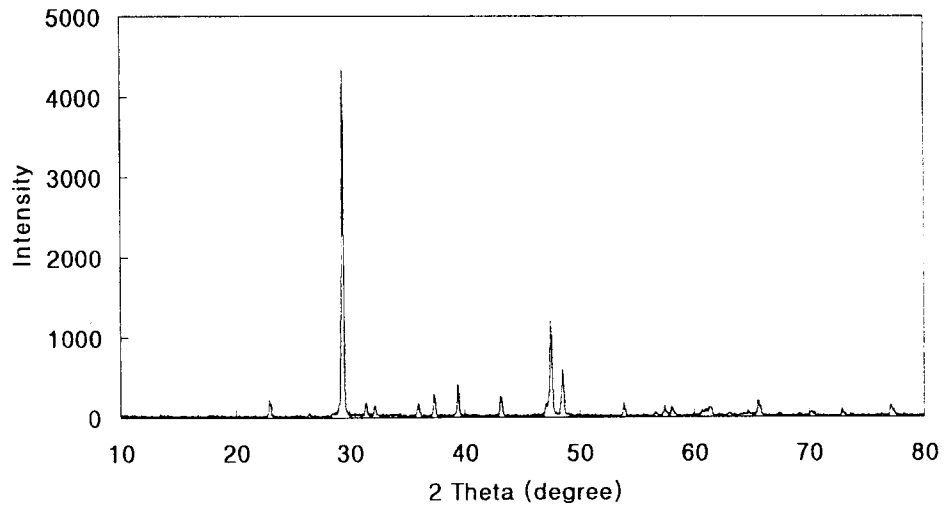
본 연구에서 사용된 시료들의 성분을 파악하고자 Rigaku Diffractometer를 이용하여 CuK α radiation($\lambda=1.5406\text{\AA}$), KV=30, MA=16, Scan speed=8.0 θ /min, Scan range=10~80 θ 의 조건으로 X-ray 회절 스펙트럼을 분석하여 각 시료의 소성전과 소성후의 성분을 파악하였다. 재첩과 굴 패각 모두 주성분은 Calcium으로 구성되어져 X-ray 회절 스펙트럼에서 나타나는 피크 값은 주 피크가 29.4로 나타나고 그 외 23.05, 39.40, 43.15, 47.50, 48.50 등에서 피크 값이 있었으며 JCPDS File에서 Searching한 결과 Table.1과 같은 Calcite(CaCO₃)의 형태임을 알 수 있었다. Fig.3과 Fig.4는 재첩과 굴 패각의 X-ray 회절 스펙트럼이다.

재첩 원시료의 XRD 곡선



<Fig.3> The X-ray Diffraction spectrum of raw sample (*Corbicula Japonica*)

굴 폐각 원시료의 XRD 곡선

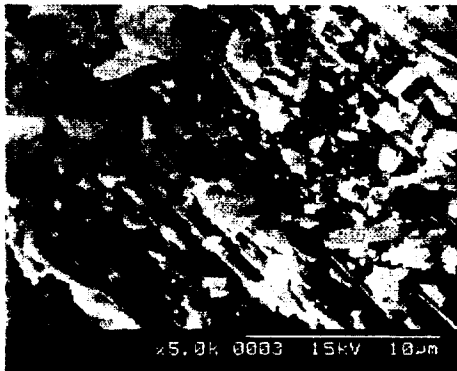


<Fig.4> The X-ray Diffraction spectrum of raw sample (Oyster shell)

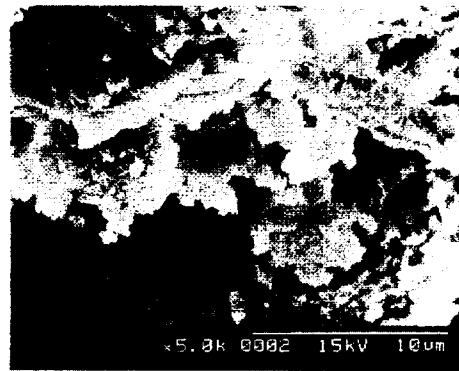
<Table.1> X-ray diffraction spectrum of CALCITE(CaCO₃) at JCPDS File

d	3.03	1.87	1.91	2.28	CaCO ₃						
I/I ₀	100	23	22	20	CALCITE						
Rad. CuK α	λ 1.5406	Filter Ni	Dia.	dÅ	I/I ₀	2theta	dÅ	I/I ₀	2theta		
Cut off	I/I ₀			3.85	89	23.05	1.47	27	63.04		
Ref.				3.03	998	29.39	1.44	84	64.65		
Sys.	S.G.				2.84	22	31.43	1.42	48	65.60	
a ₀	b ₀	c ₀	A	C	2.49	147	35.96	1.35	19	69.18	
α	β	γ	Z	Dx	2.28	201	39.40	1.33	31	70.23	
ϵ a	n ω β	ϵ γ	Sign			2.09	160	43.15	1.29	37	72.88
2V	D	mp	color			1.92	70	47.11	1.28	8	73.66
Ref.					1.91	218	47.50	1.24	15	76.26	
					1.87	232	48.50	1.23	28	77.15	
					1.62	42	56.55	1.18	8	80.93	
					1.60	118	57.39				
					1.58	12	58.07				
					1.52	66	60.66				
					1.51	30	60.99				
					1.50	36	61.37				

Fig.3과 Fig.4에서 보았듯이 두 종류의 패각이 Top Intensity값이 다르게 나타나는 것은 물질의 성상에 기인하는 것이고, 순수물질외에 이물질이나 결정 구조의 차이 등에 의해 달라 나타날 수 있다. Top Intensity/Bottom Intensity의 값이 동일 종에서 높게 나타난다는 것은 그만큼 결정성이 좋다는 것을 나타낸다. Fig.3과 Fig.4를 비교해 보면 원시료일 때 굴 패각이 재첩보다는 결정성이 좋다는 것을 알 수 있다. Fig.5와 Fig.6은 재첩과 굴 패각 원시료의 SEM 사진으로 소성전 두 시료의 특성을 한 눈에 볼 수 있다.



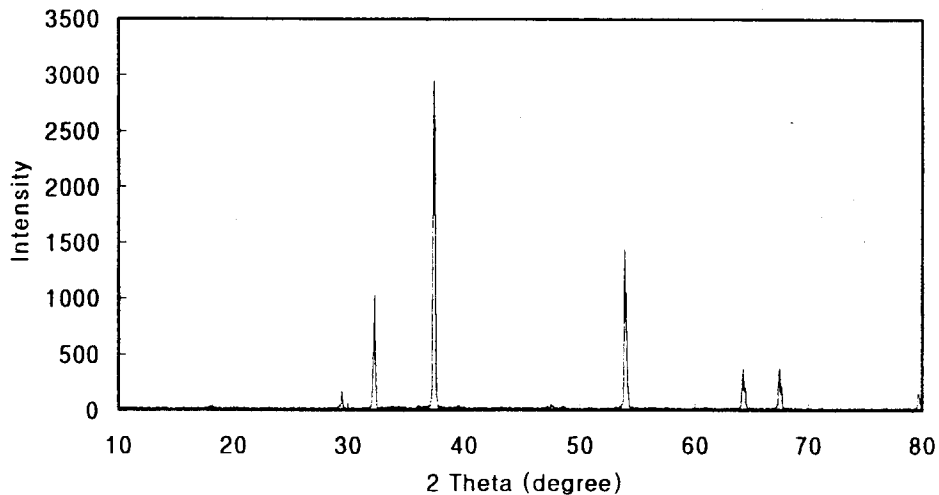
<Fig.5> SEM picture of raw sample
(*Corbicula Japonica*)



<Fig.6> SEM picture of raw sample
(Oyster shell)

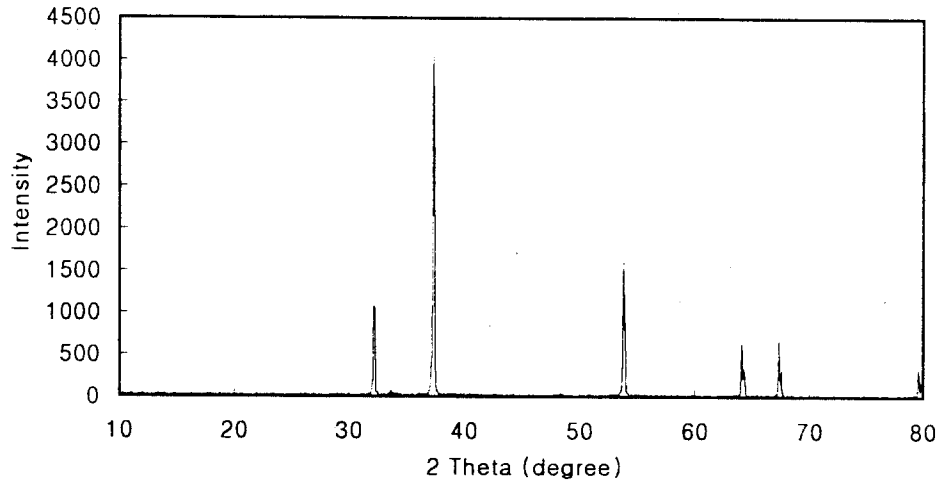
Fig.5와 Fig.6에서 나타난 재첩과 굴 패각의 SEM 사진에서 볼 수 있는 것은, 우선 재첩의 경우 층층의 밀집 구조로 단단하게 모여 있으며 마치 조각도로 표면을 깎아낸 듯한 느낌을 준다. 일차적인 전처리를 하였음에도 불구하고 유기물 덩어리가 많이 분포하고 있는 것을 볼 수 있어 계속적인 전처리 과정이 필요함을 알 수 있다. 굴 패각의 경우는 층층의 겹 구조로 되어 있으나 재첩에 비해서는 그 정도가 훨씬 느슨하며 겹겹이 기공이 존재하고 있는 것을 볼 수 있다. 또한 물리적 강도가 약해서 끝부분이 떨어져 나간 것을 볼 수 있다. 원시료에 대한 기본 자료들을 토대로 하여 전기로에서 각각의 온도별로 소성 시킨 결과를 살펴보면 재첩의 경우 물리적 강도 및 구조의 조밀도 때문에 600℃에서는 소성 시간에 관계없이 Calcite(CaCO_3)의 형태로 남아있고 700℃와 800℃에서는 Calcite(CaCO_3)와 Lime(CaO)의 형태로 공존하고 있으나 Calcite의 피이크 값이 더 크게 나타나는 것으로 보아 소성이 진행되는 과정으로 판단되며, 900℃에서는 소성 온도의 임계점을 넘어서인지 소성 시간에 관계없이 Lime(CaO)의 형태로 전환된 것을 볼 수 있다. 굴 패각의 경우는 600℃에서는 재첩과 마찬가지로 Calcite(CaCO_3)의 형태로만 존재하고 있고, 700℃에서는 Calcite(CaCO_3)와 Lime(CaO)의 형태가 공존하고 있으나 재첩에 비해서는 Lime/Calcite의 피이크 값이 더 높게 나타나는 것으로 보아 Lime으로 더 많이 변환 되었을 것으로 판단된다. 800℃와 900℃에서는 소성 시간에 관계없이 모든 시료가 Lime(CaO)의 피이크 값만을 나타내고 있어 굴 패각의 경우 물리적 특성과 구조상의 조밀도가 재첩에 비해 떨어지기에 같은 Calcium계의 시료라도 소성 반응은 상대적으로 더욱 빨리 일어나는 것을 알 수 있다. 그리고 이런 이유로 인해 굴 패각은 800℃의 조건에서 가장 높은 값을 나타내고 있어 결정성이 가장 좋을 것이라 판단된다. 이는 소성 온도가 높아지면 Grain들이 외부 기공의 함물을 초래하여 소성 반응이 느려지며, Grain들의 응집 현상으로 인하여 Grain의 크기가 커지기 때문이라 여겨진다. 다음에 보여지는 Fig.7과 Fig.8은 소성 온도 800℃에서의 X-ray 회절 스펙트럼을 나타낸 것으로 전형적인 Lime(CaO)의 형태를 보이고 있다.

소성 후 재첩의 XRD 곡선



<Fig.7> XRD diagram of calcined sample (*Corbicula Japonica*)

소성 후 굴 껍데기 XRD 곡선



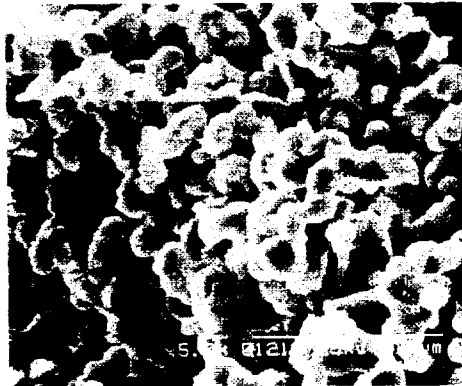
<Fig.8> XRD diagram of calcined sample (Oyster shell)

Fig.7의 재첩 시료는 900℃에서 2시간 소성시킨 시료로서 완전하게 Lime(CaO)의 형태로 전환된 것을 볼 수 있으며, 800℃에서 6시간 소성시킨 시료의 경우 최고치 피이크의 값으로는 가장 높은 수치를 보이고 있으나, Top peak/Bottom peak의 비가 900℃에서 2시간 소성시킨 시료에 비해 다소 떨어지고, 또한 800℃에서 6시간 소성시킨 시료의 경우 Calcite의 피이크 값이 160.6정도로 나타나는 것으로 보아 완전한 소성이 되지 않은 것으로 판단되기에 최적의 소성 조건은 900℃에서 2시간정도 소성시킨 시료라 생각된다. 같은 Calcium 계 시료임에도 불구하고 굴 껍데기에 비해 소성 온도가 높게 나타나고 피이크 값이 낮게 나타나는 것은 재첩 원시료의 TGA 곡선에서 나타났듯이 800℃를 조금 넘긴 온도에서 대부분의 소성 반응이 종결되었기에 800℃이상의 온도에서 소성 반응이 쉽게 일어나는 것을 알 수 있으며, 또한 재첩의 경우 소량이지만 상대적으로 Mg, Fe, Mn, Cu등의 다른 이물질들이 많이 존재하여 탄산칼슘의 순도가 굴 껍데기에 비해 떨어지는 것으로 생각된다. 그 외 900℃에서의 소성시킨 시료들의 피이크 값이 떨어지는 이유는 고온 소성 과정에서 발생하는 기공 함몰과 Grain간의 결합으로 Grain의 크기가 상대적으로 커졌기 때문이라 사료된다. Fig.8의 소성된 굴 껍데기 시료는 완전히 소성되어져서 Lime(CaO)의 형태로 전환된 X-ray 회절 스펙트럼의 결과를 보여주고 있으며 Calcite(CaCO₃)의 피이크 값은 전혀 찾아 볼 수가 없다. 그리고 800℃에서 3시간 소성시킨 시료가 다른 소성 온도와 시간에서보다 더 높은 피이크 값을 가지는 것은 원시료의 TGA 소성 곡선에서 보았듯이 약 780℃정도의 온도에서 대부분의 소성 반응이 완료되었기 때문에 800℃에서 3시간 소성시킨 시료가 가장 높은 피이크 값을 보이며 시료의 물리적 강도와 구조가 약한 관계로 800℃에서 3시간 이상을 소성시키게 되면 기공 함몰과 Grain간의 결합으로 인해 Grain의 크기가 상대적으로 커지기 때문이라 생각된다. Table.2에서 보여지는 것은 Lime(CaO)의 X-ray 회절 스펙트럼을 JCPDS File에서 searching한 것으로 Fig.8과 동일한 값을 보이고 있어 굴 껍데기의 경우 Lime(CaO)으로 완전 전환되었음을 알 수 있다.

<Table.2> X-ray diffraction spectrum of LIME(CaO) at JCPDS File

d	2.40	1.70	2.77	1.45	CaO					
I/I ₀	100	54	36	16	Lime, syn					
Rad. CuK α	λ 1.5406	Filter Ni	Dia.		d \AA	I/I ₀	2theta	d \AA	I/I ₀	2theta
Cut off	I/I ₀				2.77	36	32.20			
Ref.					2.40	100	37.34			
Sys.		S.G.			1.70	54	53.85			
a ₀	b ₀	c ₀	A	C	1.45	16	64.14			
α	β	γ	Z	Dx	1.38	16	67.37			
ϵ a	n ω β	ϵ γ	Sign		1.20	6	79.65			
2V	D	mp	color		1.10	6	88.51			
Ref.					1.07	16	91.45			
					0.98	12	103.3			
					0.92	6	112.6			
					0.85	6	129.8			
					0.81	10	142.6			
					0.80	16	147.7			

Fig.9와 Fig.10은 900℃에서 2시간 소성시킨 시료와 800℃에서 3시간 소성시킨 시료의 SEM 사진이다.



<Fig.9> SEM picture of calcined sample
(*Corbicula Japonica*)



<Fig.10> SEM picture of calcined sample
(Oyster shell)

Fig.9와 Fig.10은 원시료에서 소성되어 Grain을 형성하는 과정을 나타낸 것으로 초기 원시료에 비해 Grain의 형태가 땅콩과 같이 등돌등글한 형태를 나타내고 있으며, 3차원적인 구조를 가지고 있어 더 많은 비표면적을 가지고 있는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- 전 지환, 1997, 황화수소 제거를 위한 탈황제의 특성에 관한 연구, 경남대학교 산업대학원
- 송 민중, 1995, 석배와 활성탄을 이용한 산미스트의 흡착 제거에 관한 연구, 조선대학교
- 김 영식, 1998, 황화수소 제거를 위한 칼슘계 고온 탈황제의 황화 반응 속도에 관한 연구, 밀양 산업 대학교
- Susan Lew, 1987, High temperature Sulfidation and Reduction of Zinc Titanate and Zinc Oxide Sorbents, MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY
- ShiYing LIN, 1996, Reactions with Limestone and Calcined Limestone and Dolomite at Elevated Pressure, Abo Akademi University
- Javad Abbasian, 1990, Sulfation of Partially Sulfided Calcium-Based Sorbents, Institute of Gas Technology
- 남 영호, 1991, 흡착제의 이론과 실제 응용, 공업 화학 부문위원회 제1회 Workshop, 한국 화학 공학회, p22~52
- 강 순국, 1995, 석회석-SO₂ 반응에 대한 XRD 해석, Vol.17, No.5, 대한 환경 공학회지, p461~470