

유동층 반응기에서 전자 공장폐수로부터 동의 회수

임 완 목 · 우 광 재 · 조 용 준 · 강 용 · 원 창 환* · 김 상 돈**

충남대학교 화학공학과, *충남대학교 금속공학과, **한국과학기술원 화학공학과
(1997년 2월 6일 접수, 1997년 4월 14일 채택)

Copper Recovery from Waste Water of Electronic Industry in a Fluidized Bed Reactor

Wan-Mook Lim, Kwang-Jae Woo, Yong-Jun Cho, Yong Kang, Chang-Whan Won*, and Sang-Done Kim**

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

*Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

**Department of Chemical Engineering, KAIST, Taejeon 305-701, Korea

(Received February 6, 1997, Accepted April 14, 1997)

요 약 : 유동층 반응기를 사용하여 효율적으로 동을 포함한 전자회사 공장의 폐수로부터 순수 동을 회수하고자 하였다. 폐수에 포함된 동의 초기농도, 반응기 내부에서 액체의 유속, 반응온도, 반응기 내부에서 양극과 음극간의 전류밀도 그리고 반응시간 등을 실험변수로 선택하였으며 이들 실험변수들이 동 회수율에 미치는 영향등에 대해 검토하였다. 또한, 본 연구의 실험결과를 실제공정에 공업적으로 적용할 수 있도록 연속공정에서 필요한 기초자료를 제공하고자 하였다. 본 연구의 결과 유동층 반응기를 사용하여 동을 포함한 전자공장의 폐수로부터 매우 효과적으로 순도가 높은 동의 분말을 회수할 수 있었다. 본 연구의 실험범위에서 동 회수율은 폐수에 포함된 동의 농도가 증가할수록 감소하였으며 전류밀도와 반응시간이 증가함에 따라 증가하였으나, 액체의 유속과 반응온도가 변화함에 따라 최대값을 나타내었다. 본 연구의 범위에서 동 회수율을 85% 정도 이상으로 유지하기 위한 최적 반응조건은 폐수중의 동 농도는 3 wt%, 액체의 유속은 0.5 cm/s, 반응온도는 25°C, 전류밀도는 7 A/dm² 그리고 반응시간은 2시간으로 나타났다. 이와 같은 방법에 의한 동 회수방법은 분말재료의 혼합이나 도금등에도 적용될 수 있을 것으로 판단되며, 이 경우 복합분말재료의 균질도를 향상시켜 이를 원료로 하여 생산되는 제품의 상품성을 증가시키는데 응용될 수 있을 것으로 사료된다. 또한, 본 연구의 결과는 전자공장에서 다량 방출되는 금속성 폐수로부터 금속성분을 회수함으로써 수질 오염을 방지할 수 있는데 이와 같은 공정설계에도 적용할 수 있는 중요한 공학적 정보를 제공할 수 있을 것으로 사료된다.

Abstract : Copper recovery from waste water of electronic industry has been conducted effectively in a fluidized bed reactor. Initial concentration of copper in the waste water, liquid flow rate in the reactor, reaction temperature and time and current density between the cathode and anode in the reactor have been selected as operating variables. The effects of operating variables on the recovery of copper have been studied. It has found that the copper resolved in the waste water can be recovered continuously by means of a fluidized bed reactor. The recovery of copper decreased with an increase in the initial concentration of copper in the waste water, while it increased with increasing reaction time and current density, however, it exhibited its maximum value with the variations of liquid flow rate and reaction temperature. The optimum reaction condition to maintain the copper recovery around 85% is as follows; $X_0=3$ wt%, $U_L=0.5$ cm/s, $T=25$ °C, $I=7$ A/dm² and $t=2$ hrs within this experimental condition.

1. 서 론

각종 전자회사의 공장에서는 PC기판의 회로 설정시 암모니아 수용액을 사용하여 기판에 불필요한 동을 처리해내는데, 그 결과 암모니아 수용액에 의해 부식된 동(Cu)을 포함한 청색의 폐기물은 수질오염의 원인이 되어 왔다. 더구나, 이 폐기물 속에는 동(Cu)이 약 13~14% 정도나 함유되어 있으므로 그 양이 상당한데도 불구하고 공장 현장에서는 중화 처리하여 그대로 방류하고 있는 실정이다. 따라서, 우리 나라 전체의 전자회사에서 생산되어 방류되고 있는 폐수의 양을 볼 때 이로 인한 수질오염은 매우 심각하다 하겠다(1-5).

수질오염의 방지측면 뿐만 아니라 동 회수측면에서도 이들 전자회사의 공장들에서 방류되는 폐수의 효과적 처리는 매우 절실하다 하겠다. 또한, 이와 같은 많은 양의 동을 포함한 금속성의 폐기물에서 비교적 단가가 높은 금속성분인 동을 순수하게 회수할 수 있는 방안에 대한 연구는 매우 긴급하여 경제적 측면에서도 수질오염 방지 못지 않게 중요한 일이라 할 수 있다. 특히, 동을 회수하면서 효과적인 공정을 사용하여 동을 순수한 분말의 형태로 얻을 수 있다면 이는 항공기 및 자동차 산업 등에 필수적인 브레이크 라이닝 등에도 이용할 수 있을 뿐만 아니라, 흑연분말 등에 효과적으로 동을 도금할 수 있어서 복합분말재료의 개발에도 적용할 수 있는 매우 획기적인 방법이 될 수 있다고 판단된다(1-6). 이와 같은 복합분말재료를 사용하여 제조되는 금속 카본 부러쉬는 대용량의 회전변류기나 도금용 발전기, 그리고 고속 대용량 유도발전기나 자동차의 시동용 전동기 등에 매우 광범위하게 응용될 수 있다(7, 8).

한편, 동을 포함한 폐기물로부터 동을 회수하는 방법들에 대한 연구가 많이 진행되어 왔지만(2-6), 연속공정으로 공업화 할 수 있으며 또 그 효율도 높은 공정에 대한 접근방법은 매우 희박하다 할 수 있다. 그러나, 동 회수공정으로 유동층을 사용할 경우에는 반응기 내부에서 폐기물과 전극간의 접촉이 매우 효과적이어서(9-17) 폐기물에 포함된 동이온의 석출효율이 높을 뿐만 아니라, 폐기물에 포함된 암모니아 성분의 효율적 배출로 폐기물에 포함된 동이온이 착화합물로 형성되지 않고 순수 동으로 석출되는 전환율을 높일 수 있을 것으로 판단되기 때문에 유동층 반응기가 적합하다고 예견된다. 그러나, 이와 대한 연구들은 국내·외를 막론하고 매우 미약한 실정이다.

이와 같은 실정에서 본 연구에서는 유동층 반응기를 사용하여 효율적으로 전자회사 공장의 폐수로부터 순수

동을 회수하고자 하였으며 각 반응조건이나 실험조건들이 반응전환율 또는 동 회수율에 미치는 영향 등을 검토하여 실제 공업적 적용에 필수적인 자료를 제공하고자 하였다. 이와 같은 방법에 의한 동 회수방법은 분말재료의 혼합이나 도금 등에도 적용될 수 있으리라 판단되며, 이 경우 복합분말재료들의 균질도를 향상시켜 이를 원료로 하여 생산되는 제품의 상품성을 증가시키는데도 응용될 수 있을 것으로 사료된다. 또한, 전자회사 공장에서 다량 방출되는 금속성 폐수로부터 금속성분을 회수함으로써 수질오염을 방지할 수 있는데 이와 같은 공정설계에 적용할 수 있는 기초자료를 제공할 수 있을 것으로 사료된다.

2. 실험

본 연구의 실험은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 직경 5.08 cm(2")이고 길이가 1.0 m인 stainless steel로 제작된 유동층반응기를 사용하였다(18-19). Fig. 1에서 볼 수 있듯이 반응이 진행되는 동안 유동층반응기의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 온도조절기가 부착된 Jacket을 유동층반응기의 벽면에 설치하였다. 반응기를 거쳐나온 반응물은 weir와 기체/액체 분리기를 거쳐 기체와 액체를 분리하였으며, 분리된 액체는 액체 저장조에 보내져 반응기에 재순환 되도록 하였다. 액체저장조에도 온도조절기가 부착된 Heater를 설치하여서 반응이 진행되는 동안 액체의 온도가 일정하도록 유지하였다. 또한 반응기의 벽면에는 반응물의 pH를 측정하기 위한 pH meter를 설치하였으며, 반응이 일정시간 진행 후에 액체에 남아 있는 Cu 이온의 농도를 측정하기 위해서 반응기 벽면에 시료채취 tap을 설치하고 이들을 solenoid valve로 연결하여서 일정 반응시간에 따라 시료채취를 하였다. 한편, 유동층 반응기내부에서 전자공장 폐수에 포함된 동을 회수하기 위한 전기화학반응을 유도하기 위해서 직경 1 cm이고, 길이 60 cm인 탄소봉을 유동층의 분산판 중앙에 설치하였으며 이를 암페어-볼트메타에 연결하였다. 스텐레스강인 유동층 벽면도 전선으로 암페어-볼트메타에 연결하여 음극으로 작용하게 하였다. 유동층 중앙부에 설치된 탄소봉은 유동층의 분산판과 테프론팁에 의해 절연되어 있으며, 스텐레스강인 유동층 벽면도 분산판과 weir와 각각 콜크판에 의해 절연시켜 반응이 유동층 내부에서만 제한적으로 진행되도록 하였다.

본 연구의 실험에 사용한 액체는 전자회사의 공장에서 배출되는 동을 포함한 폐기물을 사용하였는데, 이 폐액의 성분분석은 ICP/AES로 분석한 결과 Table 1에서

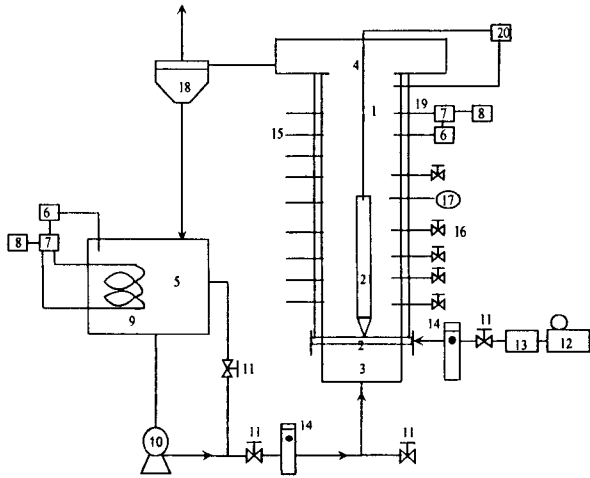


Fig. 1. Experimental apparatus :

- 1. F-bed reactor
- 2. Distributer
- 3. Calming section
- 4. Weir
- 5. Liquid reservoir
- 6. Thermocouple
- 7. T-controller
- 8. Power supply
- 9. Heater
- 10. Pump
- 11. Valve
- 12. N₂ bomb
- 13. Filter & Regulator
- 14. Rotameter
- 15. P-tap
- 16. Sample tap
- 17. pH meter
- 18. Gas-Liquid separator
- 19. Jacket
- 20. A-V meter
- 21. Carbon rod

Table 1. Composition of Waste Water of Electronic Industry

Element	Mn	Ni	Zn	Cu	Fe	As
Content	250 ppm	220 ppm	240 ppm	12.8 Wt%	N.D.	N.D.

보는 바와 같이 동을 12.8wt% 포함하고 있으며 약간의 Ni과 Mn, 그리고 Zn를 포함하고 있다. 기체로는 질소를 사용하였는데 반응기의 전극에서 회수되는 동을 효과적으로 처리하기 위하여 0.2cm/s로 유지하였다. 유동층 반응기내에서의 반응온도, 전류밀도, 반응시간, 폐기물에 포함된 동이온의 초기농도, 그리고 액체의 유속등을 실험변수로 선택하여 실험을 수행하였으며, 각 반응조건에서 동 회수율을 구하였다. 동 회수율은 AAS(atomic absorption spectrometry)와 정량분석에 의해 구해진 동 초기농도와 반응후의 농도로부터 결정하였다. 또한, 회수된 동분말은 FT-IR과 XRD(X-ray deflection)에 의해 분석하였으며 그 형상은 Scanning electron micrograph로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

유동층 반응기를 이용하여 연속적 공정으로 전자공장 폐수로부터 회수된 동분말을 X선회절 분석한 결과를 동 초기농도의 변화에 따라 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 회수된 동 분말에는 약간의 CuO 불순물을 포함하고 있기는 하나 거의 순수한 동 peak를 얻을 수 있었으며, 화학분석에서도 역시 거의 순수한 동분말임을 확인할 수 있었다. Fig. 3에는 폐수에 포함된 동의 농도가 각각 3wt%와 5wt%인 경우에 대한 동 회수 실험결과 얻은 동분말을 FT-IR로 분석한 결과를 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 이 경우 역시 회수된 분말은 불순물이 매우 적은 거의 순수한 동임을 확인할 수 있었다. 유동층 반응기에서 회수된 동분말의 형상을 관찰하기 위하여 동분말을 Scanning electron micrograph(SEM)로 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 시료 B와 D는 각각 폐수중 초기농도가 3wt%와 5wt%인 경우에 회수반응 실험을 2시간 행한 후에 회수된 분말의 형상이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 회수된 동분말은 피상이기는 하나 그 입자의 크기가 30µm 이하가 됨을 알 수 있었으며, 분말의 모양은 폐수에 포함된 동의 농도에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

본 연구에서 주요실험 변수로 선택한 유동층 반응기에서 액체의 유속, 폐수중의 동 농도, 반응온도, 반응시간, 그리고 반응기내부의 양극과 음극간의 전류밀도등이 폐수에 포함된 동 회수율에 미치는 영향을 검토하기 위하여 이들 각 변수의 변환에 따라 동회수율의 변화를 측정하였다.

Fig. 5에 유동층 반응기에서 액체의 유속이 폐수중에 포함된 동 회수율에 미치는 영향에 대해 나타내었는데, 폐수중에 포함된 동 회수율은 액체유속이 0.2~0.8 cm/s 범위의 조건에서 반응시간이 2시간인 경우에는 80~86% 정도가 되었으며, 반응시간이 4시간인 경우에서 86~93% 정도가 되었다. 특히 Fig. 5에서 폐수중에 포함된 동 회수율은 액체의 유속이 0.2cm/s에서 0.8cm/s까지 증가됨에 따라 중간유속인 0.5cm/s의 조건에서 가장 최대의 회수율을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉, 액체의 유속이 비교적 낮은 범위($U_L < 0.5$ cm/s)에서는 액체의 유속이 증가됨에 따라 유동층 내부에서의 난류현상과 용액의 혼합현상이 증가하여서 반응물과 전극간의 접촉 효율도 증가하고 이에 따라 결국 양극과 음극사이의 반응이 더 효율적으로 일어난다고 할 수 있다(9-11, 18, 19).

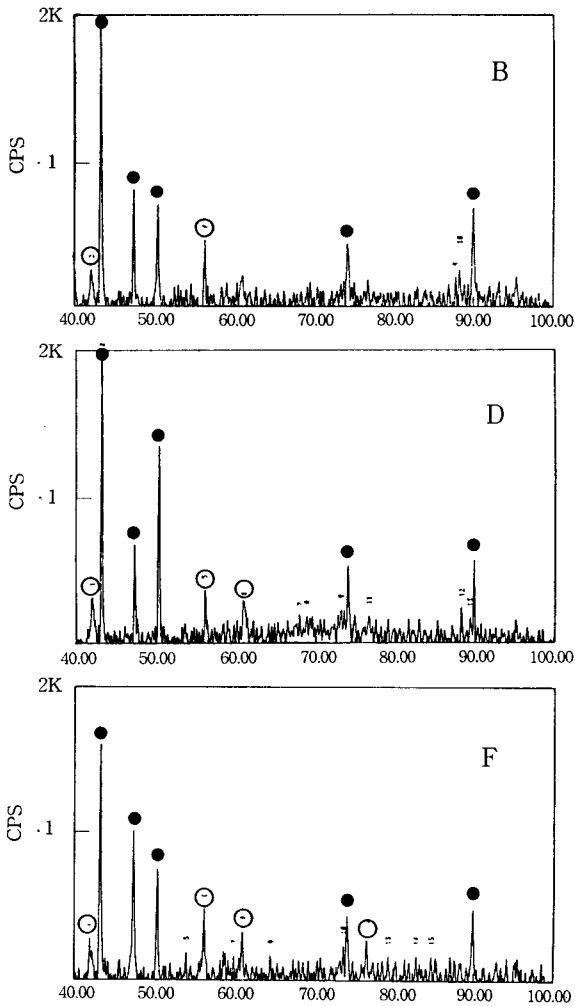


Fig. 2. Typical example of XRD analysis of copper powder recovered in the fluidized bed reactor ($t=2\text{hrs}$, $U_L=0.5\text{cm/s}$, $T=25^\circ\text{C}$, $I=7\text{A/dm}^2$, $\text{pH}=2$).

sample :	B	D	F
$X_0(\text{wt}\%) :$	3	5	7

그러나, 액체의 유속이 비교적 높은 범위($U_L > 0.5 \text{ cm/s}$)에서는 액체의 유속의 증가는 유동층 반응기를 흘러가는 액체의 체류시간(residence time)의 감소를 가져와 액체가 반응기내에서 양극과 음극사이에서 충분히 반응할 수 있는 시간이 감소하기 때문에 반응전환율의 감소를 가져와 폐수중에 포함된 동의 회수율은 이 조건에서 액체의 유속이 증가하면 감소해 가는 경향을 나타낸다고 볼 수 있다. 그러나, 폐액에 포함된 동의 회수율 효과적으로 할 수 있는 가장 최적의 유속조건은 반응기 크기와 aspect ratio, 양극과 음극의 크기 및 비율 등에 따라 영향을 받을 것으로 판단된다(1, 5-8).

유동층 반응기에서 폐액중에 포함된 동의 초기농도의

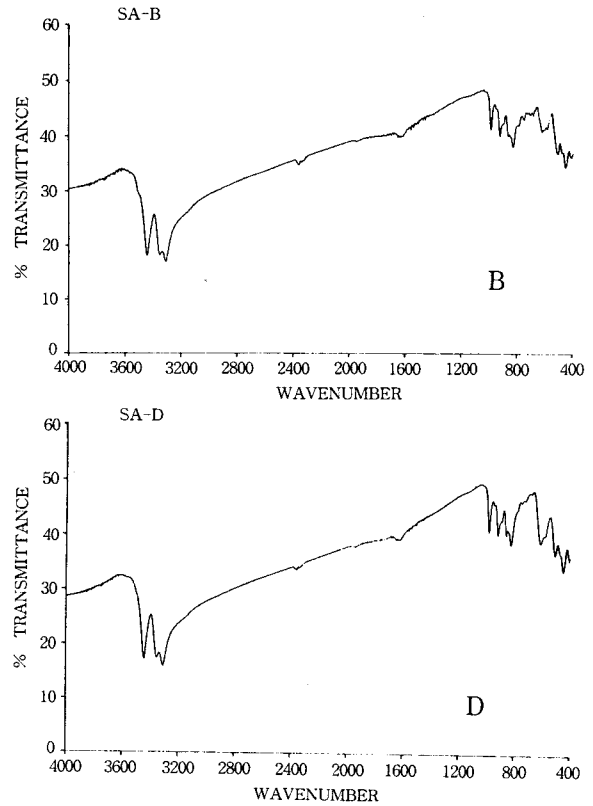


Fig. 3. Typical example of FT-IR analysis of copper powder recovered in the fluidized bed reactor ($t=2\text{hrs}$, $U_L=0.5\text{cm/s}$, $T=25^\circ\text{C}$, $I=7\text{A/dm}^2$, $\text{pH}=2$).

sample :	B	D
$X_0(\text{wt}\%) :$	3	5

변화에 따라 그 회수율이 변화하는 양상을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 폐액중에 포함된 동의 회수율은 동의 초기농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다. 일반적으로 전기화학반응이 일어나는 계에서 전해액에 의한 전압손실을 낮추기 위해서는 전해액에 의한 저항을 낮추어야 하는데, 전해액에 의한 저항의 크기에는 전류밀도, 용액의 농도, 온도 그리고 전극간의 간격 등이 중요한 요소로 작용한다(1-6). 본 연구와 같은 유동층 반응장치에는 양극과 음극간의 거리는 일정하게 유지할 수 밖에 없으며, 경제적인 폐수의 처리를 위해서는 가능한 한 반응온도를 실온과 유사하게 맞추는 것이 요구되고 또한 전류밀도도 가능한 한 낮은 범위로 유지하는 것이 전기적 에너지의 손실을 막는 방법이라 할 수 있다. 따라서, 본 연구의 실험범위에서 반응온도를 25°C 로 하고 전류밀도를 $7 \text{ (A/dm}^2\text{)}$ 로 했을 경우에 동의 회수율은 폐수중 동의 초기농도가 3wt%인 경우가 가장 회수율이 높다고 할 수 있다. 만일, 공장에서 배출되는 폐수중에 포함된 동의 농도가 이보다 더 큰

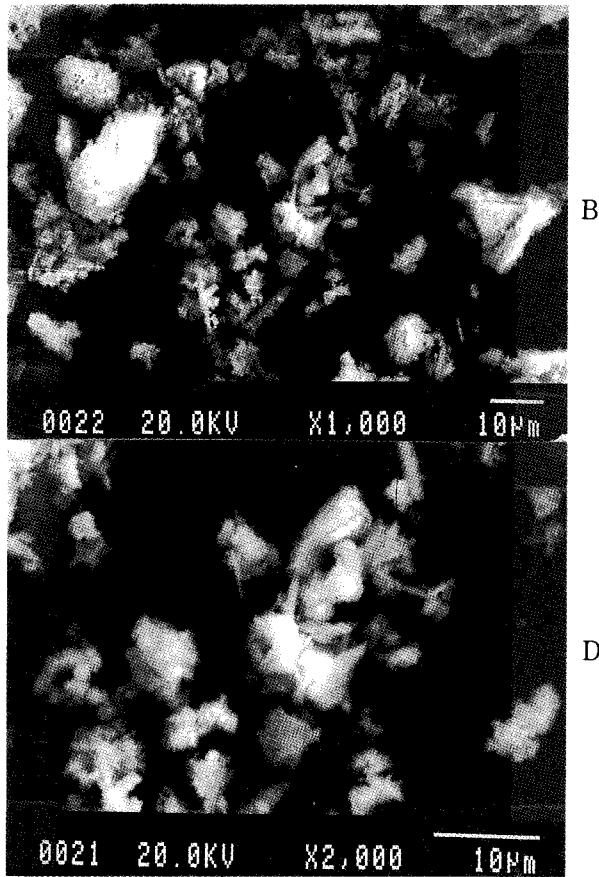


Fig. 4. Typical example of Scanning electron micrograph analysis of copper powder recovered in the fluidized bed reactor($t=2$ hrs, $U_L=0.5$ cm/s, $T=25^\circ\text{C}$, $I=7\text{A}/\text{dm}^2$, $\text{pH}=2$).

sample : B D
 $X_0(\text{wt}\%)$: 3 5

경우에는 동 의 회수효율을 높이기 위해서는 전류밀도를 더 증가시켜야 할 것으로 판단된다. 그러나, 현실적으로 전류밀도를 증가시키는 것보다는 동을 포함한 폐수를 보다 묽게 하여 동 의 농도를 3 wt% 내외로 유지하는 것이 보다 경제적이라 할 수 있다. 한편, 동폐액을 너무 묽게 하여 그 농도를 3 wt%보다 많이 낮게 하면 처리해야되는 폐수의 양이 너무 증가하여 오히려 경제성을 감소시킬 소지가 있다 하겠다. 따라서, 본 연구의 범위에서 2시간을 반응시켜 동 의 회수율을 85% 정도의 수준으로 유지하고자 할 때에는 폐수 중에 포함된 동 의 농도를 3 wt% 정도로 하는 것이 가장 적당하다 할 수 있다.

유동층 반응기에서 양극과 음극간의 전류밀도가 폐수 중에 포함된 동 의 회수율에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 폐수중에 포함된 동 의 농도가

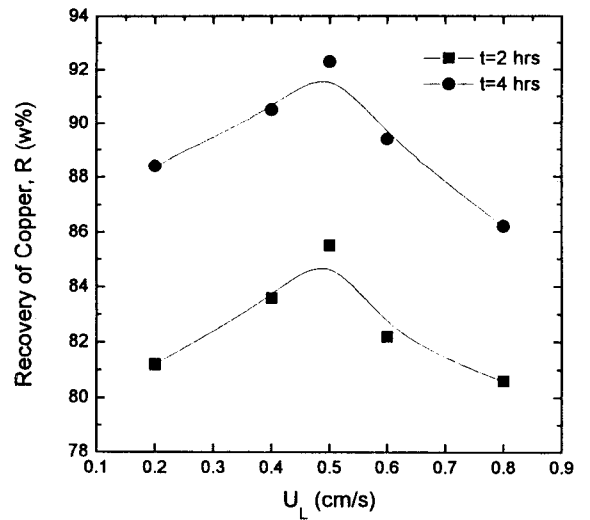


Fig. 5. Effects of U_L on the recovery of copper powder in the fluidized bed reactor($X_0=3$ wt%, $T=25^\circ\text{C}$, $I=7\text{A}/\text{dm}^2$, $\text{pH}=2$).

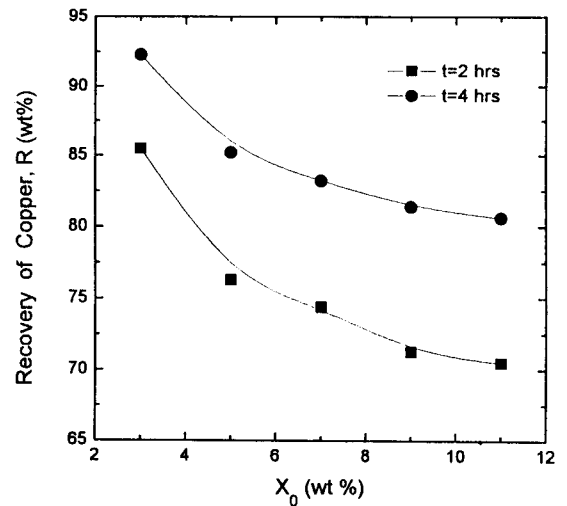


Fig. 6. Effects of X_0 on the recovery of copper powder in the fluidized bed reactor($U_L=0.5$ cm/s, $T=25^\circ\text{C}$, $I=7\text{A}/\text{dm}^2$, $\text{pH}=2$).

3 wt%일 경우 전류밀도가 $1(\text{A}/\text{dm}^2)$ 에서 $7(\text{A}/\text{dm}^2)$ 로 증가함에 따라 동 의 회수율은 점점 증가하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 앞서도 언급하였듯이 반응기 내부의 양극과 음극간의 전류밀도의 증가는 폐수에 의한 전압강하를 감소시켜주기 때문으로 해석할 수 있다. 따라서, 본 연구의 범위에서 폐수를 2시간 정도 반응시켜 처리하여서 동 의 회수율을 85% 정도의 수준으로 유지하기 위해서는 전류밀도를 $7(\text{A}/\text{dm}^2)$ 로 하는 것이 가장 적절하다고 판단된다. 유동층 반응기에서 반응 온도를 $15\text{-}40^\circ\text{C}$ 까지 변화하면서 반응온도가 폐수중 동

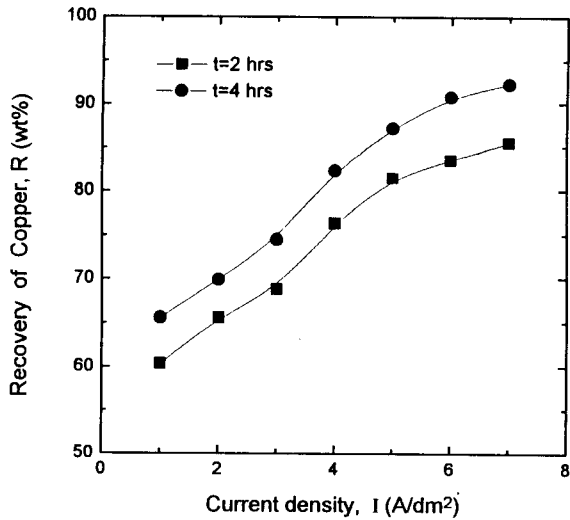


Fig. 7. Effects of I on the recovery of copper powder in the fluidized bed reactor($X_0 = 3 \text{ wt\%}$, $U_L = 0.5 \text{ cm/s}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2$).

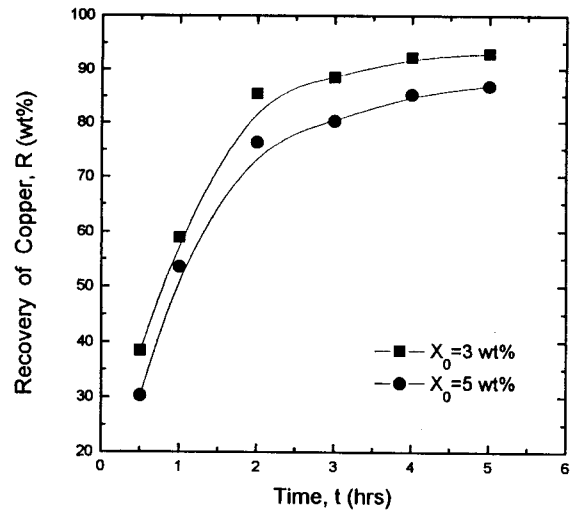


Fig. 9. Effects of t on the recovery of copper powder in the fluidized bed reactor($T = 25^\circ\text{C}$, $U_L = 0.5 \text{ cm/s}$, $I = 7 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH} = 2$).

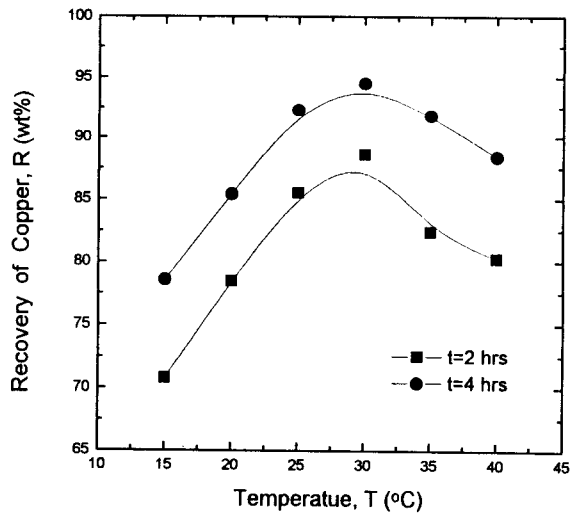


Fig. 8. Effects of T on the recovery of copper powder in the fluidized bed reactor($X_0 = 3 \text{ wt\%}$, $U_L = 0.5 \text{ cm/s}$, $I = 7 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH} = 2$).

의 회수율에 미치는 영향을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 폐수중에 포함된 동 회수율은 반응온도가 25~30°C인 경우에 반응시간이 2시간과 4시간인 경우 모두 85% 이상 및 92% 이상 정도로 각각 최대값을 나타냄을 알 수 있다. 따라서, 본 연구의 실험범위에서 폐수중에 포함된 동 회수를 위한 반응온도는 일반적으로 실온인 25°C 정도로 하는 것이 가장 적절하다고 판단된다. 이와 같이 폐수중에 포함된 동 회수율이 반응온도가 25-30°C 정도에서 최대값을 나타내는 이유

는 동을 포함하고 있는 폐수가 주어진 반응조건에서 갖는 전기적 포텐셜(potential)의 영향을 받기 때문으로 해석할 수 있다. 즉, 본 연구의 범위에서 동을 포함하는 용액의 포텐셜은 반응시간이 2~4시간의 조건에서 가장 큰 값을 가지며, 이는 Nernst 식에 의해 반응이 가장 잘 일어나는 것으로 해석할 수 있다(5, 6). 유동층 반응기에서 시간의 변화에 따라 폐수로부터 동 회수하는 회수율이 변화하는 양상을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 동 회수율은 반응시간이 30분~1시간인 경우에는 60% 이하의 매우 낮은 값을 나타내었으나 반응시간이 2시간이 된 경우에는 반응시간이 1시간일 때와 비교하여 급격히 상승하고 있음을 알 수 있다. 또한, 반응시간을 2시간에서부터 5시간까지 증가시켜도 폐수중에 포함된 동 회수율은 폐수에 포함된 동 농도가 3 wt%인 경우 85% 정도에서 93% 정도로 완만히 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서, 본 연구의 실험범위에서 폐수에 포함된 동 농도가 3 wt%인 폐수를 사용할 경우 동 회수율을 85% 이상으로 유지하기 위한 가장 경제적인 반응시간은 2시간 정도라 할 수 있다.

4. 결 론

동을 포함하고 있는 전자공장의 폐수로부터 유동층 반응기를 사용하여 연속공정인 매우 효과적인 방법으로 순도가 높은 동 분말을 회수할 수 있었다. 본 연구의 실험범위에서 동 회수율은 공장폐수에 포함된 동

농도가 증가할수록 감소하였으며, 전류밀도와 반응시간이 증가함에 따라 증가하였으나 액체의 유속과 반응온도가 변화함에 따라 최대값을 나타내었다. 본 연구의 실험범위에서 동의 회수율을 85% 정도 이상으로 유지하기 위한 반응조건은 폐수중 동의 농도는 3 wt%, 액체유속은 0.5 cm/s, 반응온도는 25°C 내외, 전류밀도는 7 A/dm², 그리고 반응시간은 2시간 내외가 가장 적절한 것으로 판단되었다.

감 사

본 연구는 교육부지원 학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비 지원으로 이루어졌으며, 귀 재단에 감사드립니다.

사 용 기 호

X ₀	: 동의 초기농도 (wt%)
X	: 반응후 동의 농도 (wt%)
t	: 반응시간 (hr)
T	: 반응온도 (°C)
I	: 전류밀도 (A/dm ²)
R	: 동 회수율 (%)
w	: 구리회수량 (g)
U _L	: 액체유속 (cm/s)

참 고 문 헌

1. F. H. Harbashi, Extractive Metallurgy, Gordon and Breach Science Pub., Inc., New York, Ny, (1969).
2. Y. K. Yoo, Korea Patent 92-2809.
3. I. Y. Lee, Korea Patent 91-18562.
4. B. N. Kim, Korea Patent 94-7179.
5. C. W. Won, Y. Kang and H. Y. Sohn, Metallurgical Transaction B, 24B, 192(1993).
6. C. W. Won and Y. Kang, J. Materials Science, to be published (1997).
7. R. D. Pehlke, Unit Process of Extractive Metallurgy, American Elsevier Pub. Co., Reading, MA(1972).
8. J. S. Benjamin and M. J. Bomford, *Metal Trans. A*, 8, 1301(1977).
9. Y. T. Shah, B. G. Kelkar, S. P. Godbole, and W. D. Deckwer, *AIChE J.*, 28, 353(1982).
10. L. S. Fan, Gas-Liquid-Solid Fluidization Engineering, Butterworths, Boston(1989).
11. S. D. Kim and Y. Kang, Mixed Flow Hydrodynamics, Cheremisimiff, N.P. ed., Gulf Pub. Co., 845(1996).
12. Y. Kang, L. T. Fan and S. D. Kim, *Biotech Bioeng.*, 37, 580(1991).
13. Y. Kang, B. T. Min, M. H. Ko and S. D. Kim, *Hwahak Konghak*, 32, 65(1994).
14. B. Tarmy, M. Chang, C. Coulaloglou, and P. Panzi, *Chem. Engr.*, Oct., 18(1994).
15. P. M. wilkinson, A. VanSchayk, J. P. M. Spronken and L. L. Van Dierendonck : *Chem. Eng. Sic.*, 48, 1213(1993).
16. H. Kojima, B. Okumura, and A. Nakamura : *J. Chem. Eng. Japan*, 24, 115(1991).
17. M. H. Oyevaar, R. Bos, and K. R. Westertern : *Chem. Eng. Sci.*, 46, 1217(1991).
18. Y. Kang, J. S. Shim, C. H. Cho, M. J. Chai, and K. W. Lee, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 63, 313(1995).
19. Y. Kang, M. H. Ko, S. D. Kim, M. Yashima, and L. T. Fan, *AIChE J.*, 42, 1164(1996).