

## 천연 망간 광석 탈황제의 재생 반응 특성 연구

윤여일 · 윤용승\* · 김성현

고려대학교 화공생명공학과, \*고등기술 연구원

### A Study of Regeneration Reaction for Desulfurization Sorbents using Natural Manganese Ore

Yeo Il Yoon, Yong Seung Yoon\* and Sung Hyun Kim

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

\*Institute of Advanced Engineering, Yongin 449-863, Korea

#### 요 약

석탄가스화 복합발전(IGCC)의 가스 정제 부분에 사용 가능한 비아연계 탈황제중 경제성이 우수하며 탈황능이 우수한 천연망간광석을 탈황제의 활성성분으로 선정하였다. 본 연구에서는 이미 탈황반응이 끝난 망간계 탈황제의 재생반응특성을 열중량 분석기와 고정층 반응기로 350~550°C의 중저온 영역에서 실험하였다. 망간계 탈황제를 4%의 산소로 재생할 경우 850°C 이상에서 재생 반응이 sulfation 생성반응보다 우세하게 되며, 900°C 이상에서 완전재생 반응이 이루어진다. 중저온 영역에서는 망간의 열역학적 특성으로 인하여 sulfation 반응이 우세하게 되므로 망간산화물이 아닌  $MnSO_4$  생성반응이 주물질인 반응이 일어나게 된다. 이를 개선하기 위하여 재생 가스의 조성에 암모니아와 수분을 첨가하여 황화합물이 생성되는 부반응을 억제함으로써 기존 연구와 차별성을 두었으며 XRD와 반복 황화 재생 반응에 의한 반응성 변화를 살펴봄으로써 이에 대한 검증을 해보았다.

**Abstract** — Natural manganese ore was selected as main active component for a non-zinc desulfurization sorbent used in the gas clean-up process of the integrated gasification combined cycle (IGCC) because of excellent  $H_2S$  removal efficiency and economical aspect. In this study, the regeneration characteristics of sorbent after desulfurization reaction were determined in a thermobalance reactor and a fixed bed reactor in the temperature range of 350~550°C. The mixed gases of oxygen and nitrogen are used as the regeneration reaction gases for manganese sorbent. According to Mn-S-O phase diagram, the manganese sorbent has a low regeneration efficiency in medium temperature due to formation of  $MnSO_4$  and the regeneration temperature must be over 850°C. To improve that problem, ammonia and steam was added in regeneration mixed gases. Effect of new regeneration method was determined by XRD and difference of desulfurization through multi-cycle tests.

#### 1. 서 론

석탄을 이용하는 상용화된 화력 발전 방식 중 미분탄 화력발전은 열효율이 35~38%이나, 석탄가스화 복합 발전은 미분탄을 가스화하여 연소효율을 높이는 효과와 함께 두 개의 터빈을 연결하여 열을 얻음으로써 약 45%의 높은 열효율을 갖는 차세대 대체 에너지 기술로 주목을 받고 있다. 여러 장점을 가지고 있는 석탄가스화 복합 발전을 현실화하기 위해서는 석탄가스화, 가스 정

제, 발전으로 구성된 각 부분에 대하여 발생할 수 있는 문제점을 해결하기 위하여 보다 깊이 있는 연구가 진행되어야 한다<sup>[1]</sup>. 석탄을 가스화 한 경우 미량 포함되어 있는  $H_2S$ ,  $COS$ 와 같은 황화합물은 발전 터빈의 부식 및 산성비와 같은 대기 오염의 원인이 되므로 반드시 제거되어야 한다. 탈황제의 주물질로는  $ZnO$ 를 이용하는 아연계와  $CuO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ 와 같은 산화물을 주물질로 사용하는 비아연계가 있다. 1000°C 내외의 고온 석탄 가스를 직접 제거하는 것보다는 열효율의 손실이 약

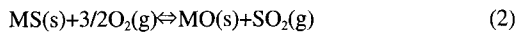
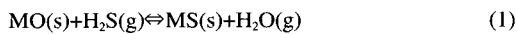
간은 있더라도 장치 재질 선택이나 탈황제 선택의 폭이 넓은 장점이 있는 중저온 영역에서의 탈황이 점차 부각되고 있으며 이에 따라 비아연계 탈황제도 많은 연구가 진행되고 있다. 이 중 망간계 탈황제는 우수한 탈황성능과 함께 빠른 탈황 반응 속도를 가지고 있어 IGCC 탈황제로써 사용가능하다. 현재 망간을 이용한 탈황제의 연구는 중저온 영역에서는 재생이 되지 않는 문제점 때문에 고온 영역에서 주로 이루어져왔다. Ben-Slimane과 Hepworth는  $MnCO_3$ 가 포함된 광석을 주물질로 하여 고온 건식 탈황을 실험한 바 있다. 이들은 망간의 경우 아연계의 대표적 탈황제인 zine ferrite와 zinc titanate의 휘발현상으로 인한 탈황 온도 제약에 관한 문제점을 벗어날 수 있으며 탈황 반응속도 면에서 가장 우수하다고 보고하였다. 또한 재생 반응의 경우 공기로 재생하였을 때 850~1000°C 범위에서 재생이 가능하였으며, 900°C 이상에서 재생 반응이 진행될 경우 산소 농도가 높을수록 재생 반응 속도가 빨라짐을 보고하였다<sup>[21]</sup>.

본 연구에서는 원료 가격 면에서 경제성이 우수하며 우수한 탈황성능을 갖는 천연망간광석을 주물질로 하여 탈황제를 제조하였다. 망간계 탈황제의 경우 탈황 반응성 및 속도면에서는 타 금속 산화물처럼 우수한 장점을 가지고 있지만, 중저온영역에서는 재생반응이 진행되지 않는 열역학적인 문제점이 있다. 본 연구에서는 이를 해결하기 위하여 재생 가스의 조성을 바꾸어 시도해보았으며 재생 성능을 시험하기 위하여 고정층 반응기를 이용하여 20회 사이클 실험을 수행하였고 반응전후의 물성 변화를 XRD로 관찰하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2-1. 황화 재생 반응

일반적으로 탈황제는 금속성분을 M으로 표기한 아래 식처럼 탈황반응 및 재생 반응이 일어난다.



망간의 경우도 상기의 반응식을 적용할 수 있다. 망간의 경우는 온도와 반응가스의 조성에 따라  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_4$ ,  $Mn_3O_8$  등 다양한 상을 가지나 석탄가스 내 상당량을 차지하는  $H_2$ ,  $CO$  성분의 영향으로 환원반응이 진행되어 중저온 영역에서  $MnO$ 의 상으로 반응에 참여하게 된다. 망간의 황화 재생 반응은 아래와 같다<sup>[21]</sup>.

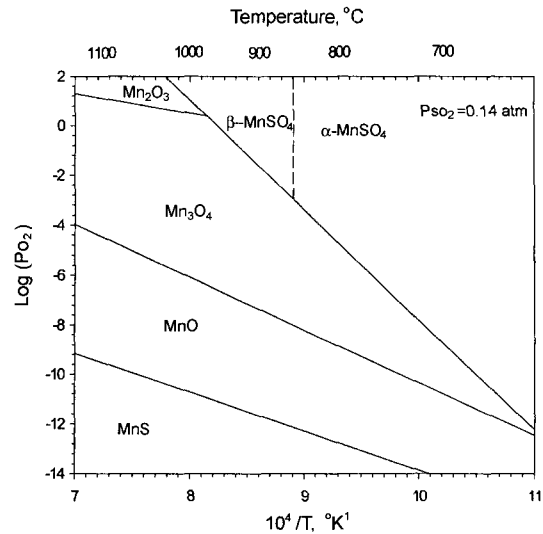
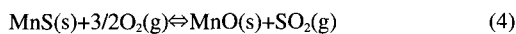
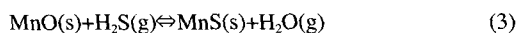
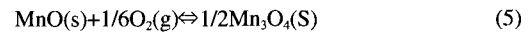
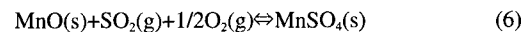


Fig. 1. Effect of temperature on phase equilibria in the system Mn-S-O.

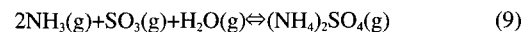
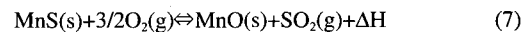


그러나 이러한 반응은 Fig. 1을 보면 재생 시 일반적으로 방출되는  $SO_2$  압력이 0.14 기압조건과 산소농도에 따라 다르다. 탈황제의 재생을 위해 약 5% 산소로 반응하는 경우 850°C 이상의 고온이어야 가능한 반응임을 알 수 있다. Hepworth와 Ben-Slimane은 (4) 반응이 시작되는 온도는 700°C 내외이며 (6)과 같은 부반응이 같이 진행되며 이 부반응이 더 우세하다고 하였다<sup>[21]</sup>.



### 2-2. $NH_3$ 를 이용한 재생 방법

망간의 경우 중저온 영역(350~550°C)에서는 (6) 반응이 아주 우세하게 일어나며 이 결과로 재생 후 탈황 능력은 현격하게 감소하게 된다. (6) 반응의 결과로  $MnSO_4$ 가 재생반응시 주생성물이 되어 다음 단계의 황화반응에 참여하는 망간 산화물의 양이 현저히 줄어들게 되어 탈황 성능이 감소하게 된다. 이러한 문제점 때문에 망간계 탈황제는 중저온 영역의 반응에 적용하기 어려웠으나, 이를 개선하여 다음과 같은 메커니즘을 구성하여 보았으며 예상되는 반응식은 다음과 같다.



황화 반응을 거친  $MnS$  형태의 탈황제가 산소와 반응하

여  $\text{SO}_2(\text{g})$ 가 되고 산소분위기와 망간 산화물의 격자 산소에서 쉽게 산소를 받아  $\text{SO}_3(\text{g})$ 가 된다. 망간계 탈황제의 경우  $850^\circ\text{C}$  이하에서 재생반응을 진행할 경우  $\text{SO}_2(\text{g})$ 로부터 생성된  $\text{SO}_3(\text{g})$ 는 곧바로 망간과 공급된 산소와 결합하여 더욱 안정한  $\text{MnSO}_4(\text{s})$ 를 형성하는 문제점이 있었다. 그러나 재생가스에 산소 외에 암모니아와 수분을 첨가할 경우  $\text{SO}_3(\text{g})$ 는 암모니아와 먼저 반응하여  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 을 생성한다. 또한 생성된 황화암모늄염은 재생 반응 후에 응축시켜 고체 형태로 회수할 수 있다. 이 반응의 목적은 산화반응을 통하여 생성된  $\text{SO}_2(\text{g})$ 가 중저온 영역에서  $\text{MnSO}_4$ 로 진행되어 재생성능이 저하되는 것을 막고 MnS를 재생반응의 최종산물인 MnO 형태로 전환시켜 다음 황화반응에서 반응효율을 높이는 데 있다.

### 3. 실험 장치 및 방법

#### 3-1. 탈황제의 제조

본 연구에 사용한 망간 광석은 주된 상이  $\beta\text{-MnO}_2$  (pyrolusite) 형태의 호주산 천연 망간 광석이다. 망간 광석을 ICP를 통하여 분석한 조성을 살펴보면, 산소를 제외한 금속의 무게 조성으로 Mn 51.94%, Fe 4.033%, Al

1.881%, Ca 0.047%, Mg 0.039%를 함유하고 있다. 제조 과정으로 먼저 물 형태의 분쇄기로 광석을 1차 분쇄하고, 불밀을 통하여 2차 분쇄하여  $75\ \mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 가루 형태로 만들었다. 여기에 15 wt%의 증류수와 결합제인 Poly Vinylalcohol(PVA)을 5 wt% 혼합하여 반죽하였다. 2시간 반죽 후 피스톤형 사출기에 넣고 압축하여 길게 뽑은 다음  $850^\circ\text{C}$ 에서 4시간 소성하였다. 소성한 탈황제는 100~140 mesh와 30~50 mesh체로 분리하여 각각 열중량 분석과 고정층 반응실험을 수행하였다.

#### 3-2. 장치 및 실험 방법

고정층 실험 장치의 개략도는 Fig. 2와 같으며 가스 혼합부, 석영관 반응기, 가스 분석부분으로 이루어져 있다. 가스 혼합부에서는 Table 2에 주어진 조건으로 가스 유량을 MFC(Mass Flow Controller, Sierra Co. Ltd. USA)로 조정하여 공급하였으며 고정층 반응기는 지름이 1인치인 석영관을 사용하였다. 석영관 반응기의 중심부에는 분쇄된 탈황제가 흘러내리지 않고  $1000^\circ\text{C}$  이상의 고온에서도 견딜 수 있는 석영솜을 이용하였다. 반응이 완결된 후에는 포집기를 이용하여 수분을 제거한 후 가스 크로마토그래피(FPD type, Packed Column 3%

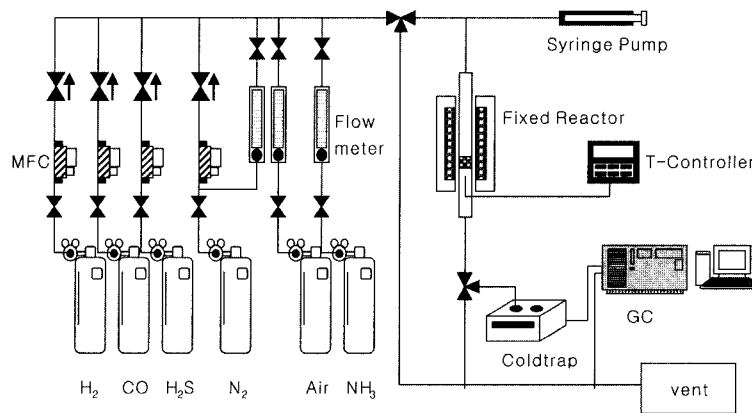


Fig. 2. Schematic diagram of fixed bed reactor.

Table 1. Experimental conditions.

Step	Gas composition (%)							T (°C)
	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> S	O <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	
Part I without steam	Reduction	10	16				Balanced	550
	Desulfurization	10	16	1			Balanced	550
	Regeneration				4		Balanced	850
Part II with steam	Reduction	10	16				Balanced	550
	Desulfurization	10	16	1		20	Balanced	550
	Regeneration				4	0.5	5~20	Balanced

OV-1 12 ft×1/8" SS, Donam Instruments, Korea)를 이용하여 황화수소의 농도를 측정하였으며 미량으로 발생이 예상되는 SO<sub>2</sub>와 NO는 광화학 자동 분석기(Chemiluminescence Analyzer, Thermo Environmental Instruments Inc., USA)로 각각 분석하였다. 시스템의 전체 압력은 1기압을 유지하였고, 탈황반응 및 재생반응에 대한 조건은 Table 1과 같다. 혼합가스의 유속은 1000 ml/min이며 석탄가스 중 환원 성분인 H<sub>2</sub>와 CO로 탈황제의 주요 상을 MnO로 변환시킨 후 반응을 진행하였다. 고정층 탈황장치에 사용한 탈황제는 2.4 g을 사용했으며 열중량 분석기는 12 mg을 각각 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. TGA를 이용한 재생 온도 분석

Fig. 3은 열중량 분석기(STA 1500, USA)에 의한 재생 온도의 영향을 살펴본 것이다. 먼저 탈황제를 550°C에서 질소 분위기로 항온을 유지하다가 CO(16.8 vol%), H<sub>2</sub>(10.4), CO<sub>2</sub>(6.1), N<sub>2</sub>(balanced) 가스를 흘려주어 환원 반응을 시켰다. Fig. 3에서 가장 아래부분은 망간상이 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 산화상으로 존재하다가 환원되어 무게 감소가 일어나 완전히 MnO로 변했음을 의미한다. 여기에 1%의 H<sub>2</sub>S를 첨가하여 황화반응을 진행하였다. MnO가 MnS로 치환되면서 무게가 점차 증가하는 것을 그림으로부터 알 수 있다. 탈황 능력면에 있어서도 최하점과 최고점사이가 대략 14% 내외의 차이를 보이므로 현재 탈황제로 가장 많이 사용하는 아연계 탈황제와 그 성능이 비슷하다고 할 수 있으며 적어도 10% 이상의 차이를 보여야하는 탈황제의 요구조건에 잘 맞는다는 것을 알 수 있다<sup>[14]</sup>. 탈황반응이 완료되면 550, 650, 750, 850°C의 각각 다른 온도 조건에서 O<sub>2</sub>(4%)와 질소로 구성된 재생가스를 주입하여 재생반응을 진행하였다. 650°C 이

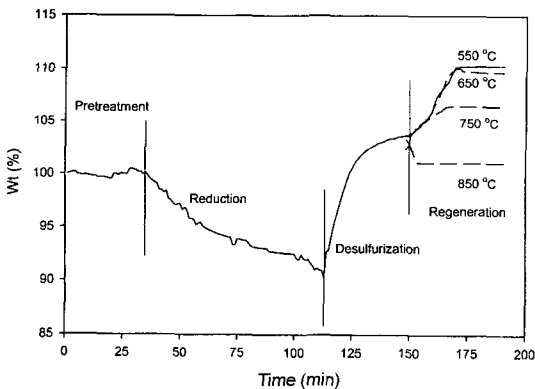


Fig. 3. TGA curve of natural manganese sorbent.

하에서는 재생반응이 진행되어 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 형성되는 속도보다 황화합물인 MnSO<sub>4</sub>가 형성되는 속도가 더 빨라 무게가 점차 증가하였다. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 재생되면서 일어나는 무게 감소는 850°C에서 보였다. 이와 같은 결과는 Hepworth가 보고한 sulfate 생성 반응보다 재생 반응 속도가 우세하게 일어나는 온도인 850°C와 일치하는 결과이다. Hepworth는 산소와 질소만의 재생일 경우 가장 완벽한 재생 반응이 일어나는 온도영역을 1000~1200°C로 보고했다<sup>[3]</sup>.

4-2. 고정층 반응 실험

Fig. 4는 1차 황화반응이 종료된 후 중저온 영역인 550°C에서 산소와 질소로 재생반응을 한 결과이다. TGA 결과로부터 예측할 수 있던 결과와 마찬가지로 MnSO<sub>4</sub>가 형성이 되어 2차 황화 반응 시에 H<sub>2</sub>S를 더 이상 흡수하지 못해 반응 초기에 H<sub>2</sub>S 농도가 검출되고 있다. Fig. 5는 850°C에서 재생을 행한 경우인데 원활한 재생은 이

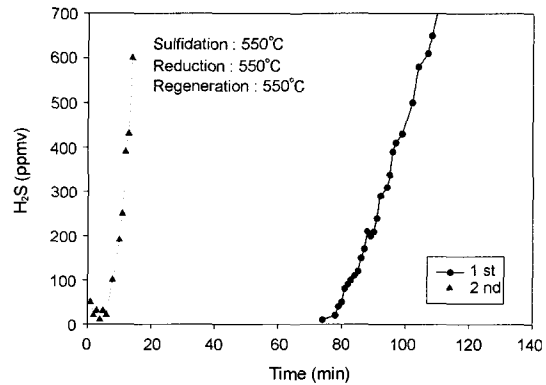


Fig. 4. Breakthrough curve of sorbent after regeneration at 550°C.

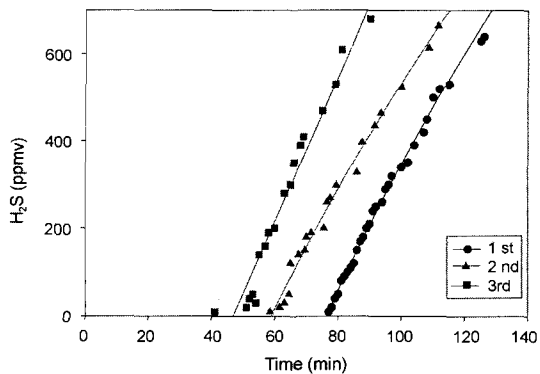


Fig. 5. Breakthrough curve of sorbent after regeneration at 850°C.

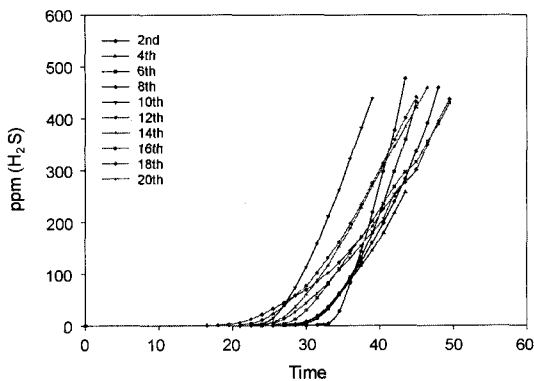


Fig. 6. Breakthrough curve of sorbents during 20 cycles using new regeneration method.

루어지나 점차적으로 반응성이 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 이는 재생 반응 시 재생온도가  $MnSO_4$ 가 전혀 생기지 않는  $1000^\circ C$  이상이 아니었으므로 일부의  $MnSO_4$ 가 생성되어 점차적으로 반응성이 감소하고 있음을 알 수 있다. 또한 발열 반응인 재생 반응이 진행되면서 발생할 수 있는 탈황제 기공구조의 급격한 변화로 인해 sintering과 같은 현상으로 유효 표면적이 감소하게 되어 발생한 결과라고 판단된다.

Fig. 6는  $NH_3$  재생방법을 이용하여 고정층에서 20회 수행한 실험결과이다. 이 그림으로부터 20회 이상 수행된 탈황 재생 실험에도 25~30분 내외의 과과 시간을 유지하고 있음을 알 수 있으며 이로부터 본 연구에서 시도한 재생 방법이 원활하게 이루어지고 있음을 알 수 있다. 앞서 Fig. 5의 초기 과과 시간인 72분과 Fig. 6의 28분의 과과시간 차이는 Table 1에 나타난 것처럼 혼합가스 내에 수분 존재여부에 따라 다르게 나타난 현상이다.

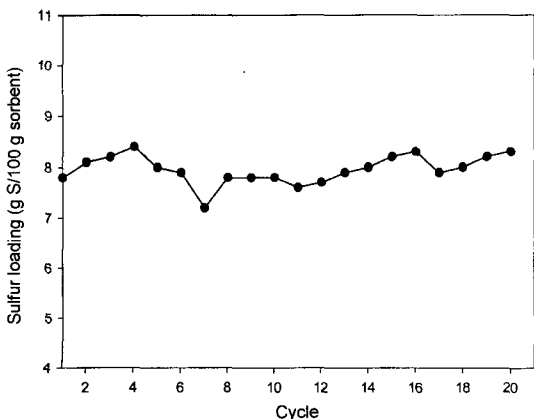


Fig. 7. Sulfur loading of sorbents during 20 cycles.

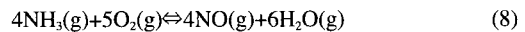
황화 반응 시 수분의 영향은  $H_2S$ 가 반응할 사이트를 수분이 막기 때문에 좋지 않은 영향을 보이는 것으로 알려져 있다. Fig. 7은 과과 시간을 통하여 탈황제 100g 당 흡수할 수 있는 황의 질량을 나타낸 그림으로 100g의 탈황제당 평균적으로 8g 내외의 황을 제거하는 탈황능력을 가지고 있다.

### 4.3. XRD 분석

새로운 재생방법에 대한 확인을 위해 각 반응 단계 후 물질을 확인해 보았다. Fig. 8은 (a) 황화반응 후 탈황제, (b) 2차 재생 반응 후 탈황제, (c) 3차 재생 반응 후 탈황제, (d) 응축물에 대한 XRD peak이다. Fig. 8(a) 그림을 보면 탈황반응 후 상당부분  $MnSO_4$ 로 바뀌어져 있음을 알 수 있으며 나타난 미반응한  $MnO$ 상은 혼합가스로 주입한  $H_2S$  10000 ppm이 전량 검출되기 전에 황화 반응을 마쳤기 때문에 탈황제 내부에 반응하지 않고 미량 남아있는 산화물이라고 생각한다. 2차 3차 재생 후의 XRD peak를 보면 모두 원활한 재생이 이루어졌다는 것을 알 수 있으며 유출물의 XRD peak로써 예측하였던 반응식의 최종 물질이  $(NH_4)_2SO_4$ 임을 알 수 있다.

### 4.4. 부반응으로 인한 2차 오염

산소만을 이용하여 재생할 경우 발생한  $SO_2$ 는 황으로 회수를 한다든가 황산을 제조하는 원료로 사용 가능하다. 본 연구에서 사용한 재생반응으로부터 발생하는 생성물은  $(NH_4)_2SO_4(s)$ , 미반응한  $SO_2(g)$ ,  $NH_3$ 가 산화반응을 일으켜 생성된  $NO(g)$ 이다. 이중  $(NH_4)_2SO_4$ 는 응축하여 회수할 수 있으나 미반응한  $SO_2$ 와  $NO$ 와 같이 원하지 않는 부가스가 발생하게 된다. Fig. 9와 10은 새로운 재생 방법을 사용하면서 발생한 부가스에 대한 그림이다. 재생 가스로써 암모니아를 첨가하므로 탈질 촉매로서 망간광석의 SCR 반응온도 영역인  $300^\circ C$  이상이 될 경우 암모니아는 산화반응을 일으켜  $NO$ 가 생성된다<sup>[6]</sup>. 또한 초기 산소의 영향으로 미량 생성된  $SO_2$ 는 곧바로 반응하지 않고 반응기로부터 밀려나와 검출되고 있음을 알 수 있다. Fig. 9를 보면 첨가한 수증기의 양에 따라 점차적으로  $SO_2$  생성량이 줄어들고 있고 Fig. 10도 수증기 첨가 양이 많을수록  $NO$  발생량이 상대적으로 줄고 있는 것을 알 수 있다. 이는 반응식에서 생산물 쪽에 수분이 존재하므로 르샤트리에 원리에 따라 오염물질이 감소하고 있음을 알 수 있다.



이로부터 재생 반응 시 2차 오염가스의 발생량을 최소화하기 위하여 첨가하는 최적의 수분량을 10~15%, 반응 시간은 10분 내외로 정할 수 있다.

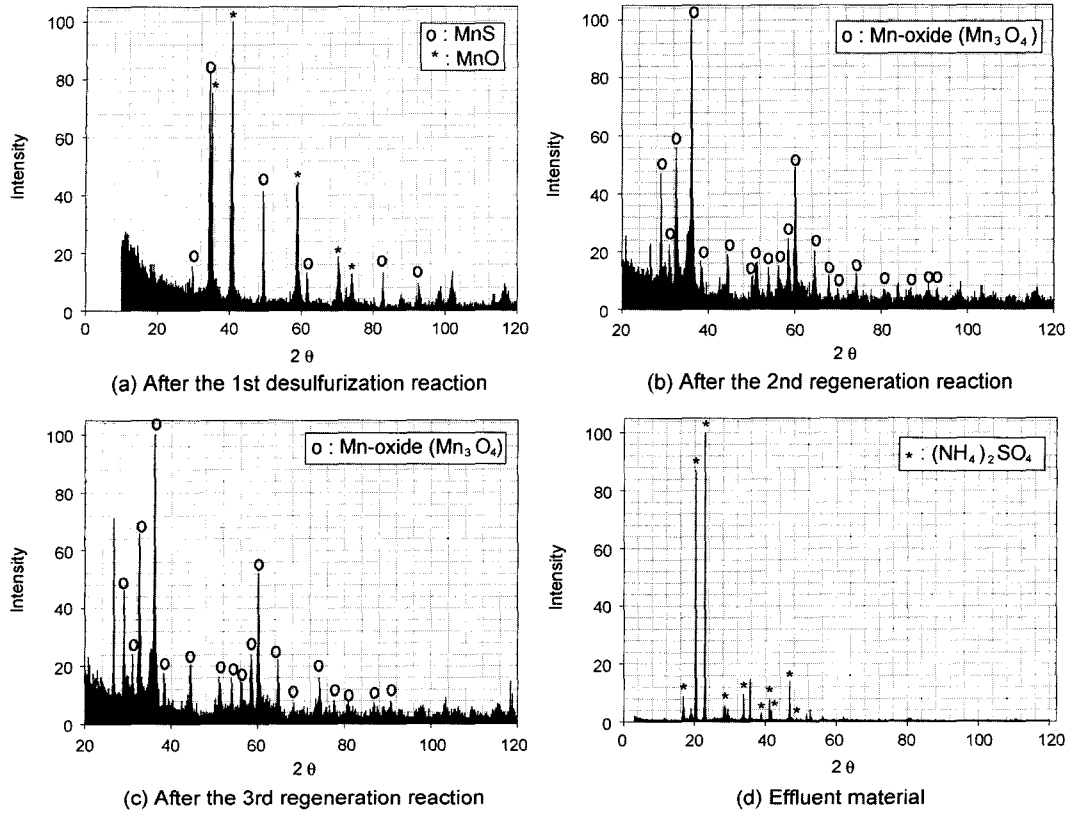


Fig. 8. XRD peak of sorbents.

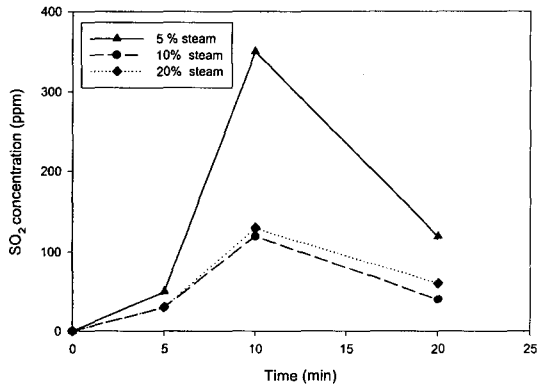


Fig. 9. SO<sub>2</sub> concentration in regeneration reaction.

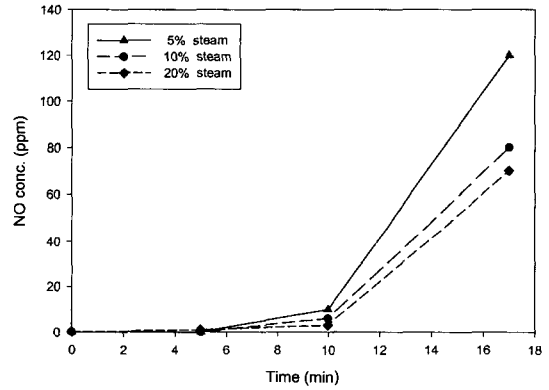


Fig. 10. NO concentration in regeneration reaction.

### 5. 결 론

이상의 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 망간광석 탈황제의 재생 반응은 산소를 재생가스로 사용할 경우 적어도 850°C의 고온을 필요로 하며 중저온

영역에서는 MnSO<sub>4</sub> 생성 반응이 망간 산화물로 재생되는 반응보다 우세함을 알 수 있었다. 중저온에서 산소와 질소로 재생할 경우 재생이 되지 않았음을 파과 곡선을 통하여 알 수 있었는데, 이는 2차 황화 반응에서 필요로 하는 망간 산화물로 재생반응이 진행되지 않고

보다 더 우세한  $MnSO_4$  형성 반응으로 진행되었기 때문이다. 중저온 영역에서  $NH_3$ 와  $H_2O$ 를 이용한 재생 반응을 한 결과 원활한 재생이 이루어졌음을 XRD와 20회 반복 탈황 재생 실험으로부터 알 수 있었다. 한편 재생 후 유출물의 성분은  $(NH_4)_2SO_4$ 이며 이로부터 시도했던  $NH_3$  재생 방법의 메커니즘의 최종 산물과 일치함을 알 수 있었다.  $NH_3$  재생 방법을 사용할 경우  $NO$ 와  $SO_2$ 의 발생이 검출되었으나 도입되는 수분량과 함께 재생 반응시간을 조절한다면 발생을 최소화할 수 있음을 알 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 고려대학교 특별 연구비에 의하여 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. Gangwal, S.K., Gupta, R. and Mcmichael, W.J.: RTI Technical Report (1994).
2. Ben-Slimane, R. and Hepworth, M.T.: Energy & Fuels, 8, 1184-1191 (1994).
3. Ben-Slimane, R. and Hepworth, M.T.: Energy & Fuels, 8, 1175-1183 (1994).
4. Westmoreland, P.R. and Harrison, D.P.: Env. Sci. & Tech., 10 (1976).
5. Westmoreland, P.R., Gibson, J.B. and Harrison, D.P.: Env. Sci. & Tech., 11 (1977).
6. Swalin, R.A.: "Thermodynamics of Solids", Wiley-interscience, p. 205 (1961).
7. Cao, Y., Zhou, Z. and Zhang, J.: Ind. Eng. Chem. Res., 36, 5037-5038 (1997).
8. Wakker, J.P. and Gerritsen, A.W.: Ind. Eng. Chem. Res., 32, 139-149 (1993).
9. Efthmiadis, E.A. and Sotirchos, S.V.: Chem. Eng. Sci., 48, 1971-1984 (1993).
10. Zenvenhoven, R. and Yrjas, P.: Fuel, 77, 285-292 (1998).
11. Tamhankar, S.S., Garimella, S. and Wen, C.Y.: Chem. Eng. Sci., 40, 6 (1985).
12. Focht, G.D., Ranade, P.V. and Harrison, D.P.: Chem. Eng. Sci., 43, 11 (1988).
13. Tamhankar, S.S., Bagajewicz, M. and Gavalas, G.R.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 25, 2 (1986).
14. Woods, M.C. and Ganawal, S.K.: Ind. Eng. Chem. Res., 30, 100-107 (1991).
15. Yi, C.K., Jo, S.H., Lee, B.H., Lee, S.Y., Son, J.E. and Jin, G.T.: Korean J. Chem. Eng., 18, 6 (2001).
16. 정순관, 홍성창: J. Korean Ind. Eng. Chem., 12, 542 (2001).