

## H<sub>2</sub>S 제거를 위한 ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 탈황제의 제조 및 반응특성 연구

박노국 · 이종욱 · 류시옥 · 이태진 · 김재창\*

영남대학교 응용화학공학부 \*국가지정연구실, \*경북대학교 화학공학과

### Preparation and Reactivity of ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Desulfurization Sorbents for Removal H<sub>2</sub>S

No-Kuk Park, Chong-Uk Lee, Si-Ok Ryu, Tae-Jin Lee and Jae-Chang Kim\*

National Research Laboratory, School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University,

\*Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University

### 요 약

석탄가스화 복합발전용 고온건식 탈황제의 반응성을 개선하기 위하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 지지체로 사용한 ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 탈황제를 제조하고 반응특성을 조사하였다. ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 성분함량 및 소성온도에 따른 물리화학적 구조 변화를 XRD로 관찰하였고 ZnO의 소결 및 열화로 인한 활성저하를 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량과 소성온도를 변화시켜 개선할 수 있음을 탈황 및 재생반응실험을 통하여 확인하였다. 마지막으로 첨가제를 함유한 ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 탈황제의 내구성실험에 의한 고온건식 탈황제로의 사용가능성을 실험적으로 확인하였다.

**Abstract** — Advanced zinc-based sorbents, ZA, for Hot Gas Desulfurization (HGD) process in Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) systems were formulated with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as support to enhance the reactivity and their reactive characteristics was also investigated in this study. Changes in the physical and chemical properties of the sorbents based on both the mole ratios of ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the calcination temperatures were examined by a XRD. The results obtained in our desulfurization-regeneration cycle tests demonstrated that degradation of sorbents due to the heat generation could be improved through the optimization of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents and of the calcination temperatures. From the durability study it is concluded that the prepared ZA sorbents with additives have the desirable features for HGD.

### 1. 서 론

석탄가스화 복합발전시스템(IGCC : Integrated Coal Gasification Combined Cycle)의 고온건식 탈황공정에 적용되는 탈황제는 이미 오래 전부터 선진국을 중심으로 철, 아연, 칼슘, 구리, 망간, 폴리브덴 등으로 다양한 조성이 연구되었다<sup>[1,2]</sup>. 대부분의 금속산화물이 석탄가스에 함유된 황화물과 반응성이 있는 것으로 알려져 있는데, 국내·외 여러 연구자들의 연구결과에서 아연계 탈황제가 고온건식 탈황반응에서 성능이 가장 우수한 것으로 보고되고 있다<sup>[4,5]</sup>. 그러나 ZnO를 단독으로 H<sub>2</sub>S와 반응시켰을 때 반응초기에는 반응성이 우수하지만 재생하여 반복적으로 사용할 경우 고온에서 ZnO의 소결 및 열화현상으로 인하여 반응성이 급격하게 저하되는 것으로 알려져 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 ZnO와 함께 황화물에 반응성이 있는 금속산화물을 첨가하여 반

응성을 지속시키고 탈황능력을 극대화시키려는 노력이 있었으나 탈황 및 재생을 여러 번 반복하는 과정에서 탈황제의 특성이 물리화학적으로 불안정해져, 반응성이 저하되거나 기계적 강도가 저하되어 부서지거나 입자간에 엉켜 붙는 등의 문제가 여전히 발생하였다<sup>[6,7]</sup>. 이와 같이 금속산화물의 고온 반응조건에서 소결 및 열화현상을 개선하기 위하여 Phillips사에서 H<sub>2</sub>S와 직접적인 반응성이 없고 열적 안정성이 우수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가제로 사용함으로써 탈황제의 내구성 및 열적 안정성을 향상시키려는 시도가 있었다<sup>[3,10]</sup>.

본 연구에서는 열적 안정성이 높으면서 H<sub>2</sub>S와 반응성이 없는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 아연계 탈황제의 지지체로 선정하여 ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 성분함량 및 소성온도에 따른 반응성을 조사하였다. ZnO 단독으로 탈황반응에 사용하였을 때 발생되었던 소결 및 열화에 의한 반응성 저하문제에 대한 해결방안을 찾고, 지지체로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 사용가능성을 확

인하였다. 또한 탈황제의 내구성을 향상시키려는 목적으로 첨가제를 적용하여 반응성을 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험시약 및 탈황제의 제조

ZnO(Aldrich Co., 99.0%)를 탈황제의 주원료로 사용하였고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich Co., 99.0%)를 지지체로 사용하였으며 ball mill로 미분쇄하여 사용하였다. 탈황제의 제조 방법은 Fig. 1에 나타난 것과 같이 이 등<sup>(17)</sup>의 연구에서와 동일한 방법인 고체혼합법(Solid Mixing Method)에 의해서 탈황제를 제조하였다. 미분말의 ZnO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 적당한 비율(Table 2 참조)로 혼합하여 ball mill에서 12 시간 정도 혼합하고 유기결합제로 ethylene glycol(Duksan Pure Chemicals Co. Ltd, 99.5%)을 넣어 반죽하여 extrusion method로 성형하였다. 실린더모양으로 성형한 탈황제를 150°C에서 4시간정도 건조하였고 1000°C에서 2시간 소성하였다. 건조된 탈황제 중 ZA-5는 소성온도를 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C에서 각각 2시간 정도 소성하여 소성온도에 따른 탈황제 특성을 비교하고자 하였다. 소성이 완료된 탈황제는 다시 분쇄한 후 표준체를 사용하여 최종적인 탈황제의 입자크기를 150~300 μm로 선별하였다. 그리고 금속산화물을 첨가제로 적용할 경우에는 ZnO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 그리고 첨가제를 ball mill에 함께 넣어 혼합하였다. 첨가제는 ZrO<sub>2</sub>(Yakuri Pure Chemicals Co., Ltd, 99.0%)과 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Duksan Pure Chemicals Co. Ltd, 98.5%)를 미 분쇄하여 사용하였다.

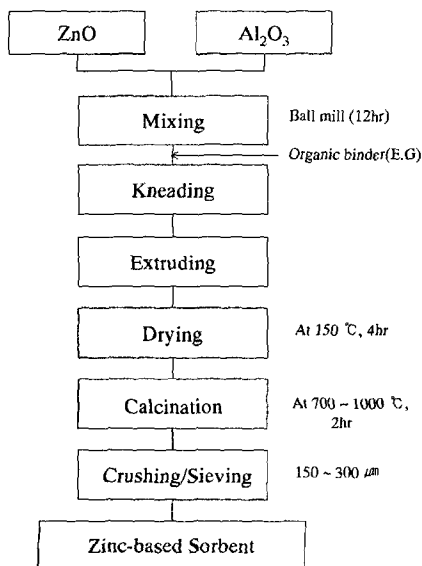


Fig. 1. Diagram of preparation for zinc-based sorbents.

제조한 탈황제는 결정형성 또는 금속산화물간의 결합 상태를 관찰하기 위하여 XRD(X-ray Diffractometer, Rigaku, D/Max-2500)로 분석하였다.

### 2-2. 반응성 실험

탈황제의 황 흡수능력을 평가하기 위한 실험은 micro-reactor를 사용하였으며 반응기는 내경 10 mm 석영재질의 고정층 흐름반응기를 사용하였고 유입되는 모사가스의 흐름은 MFC(mass flow controller)로 제어하였다. 반응기를 빠져나가는 가스는 T.C.D가 장착된 G.C를 사용하여 분석하였으며, chromosil-310(6 ft×1/8"OD, supelco co.)이 충전된 teflon 칼럼을 사용하였다. 반응기 출구에서 H<sub>2</sub>S의 농도가 2000 ppm이 되면 탈황반응을 종료하였고, 탈황반응 종료 후 공기와 질소를 혼합한 재생가스를 유입하면서 황화된 탈황제를 다시 재생시켰으며 반응기 출구의 SO<sub>2</sub> 농도를 관찰하여 SO<sub>2</sub>가 검출되지 않을 때 재생반응을 종료하였다. 반응조건은 Table 1과 같다.

제조된 탈황제를 650°C의 반응조건에서 탈황/재생 반응성 실험을 수행하였으며, 비교적 반응성이 우수한 조성의 탈황제를 선정하여 480°C에서 탈황반응, 580°C

Table 1. Experimental conditions for Sulfidation and Regeneration.

Conditions	This work	Gupta & Gangwal (1992)		
<b>Sulfidation</b>				
Temperature (°C)	480, 650	650~750		
Pressure (atm)	1	15 atm		
Flow rate (ml/min)	250	35 slpm		
Gas composition (vol%)		KRW <sup>a)</sup>	KRW <sup>b)</sup>	Texaco <sup>c)</sup>
H <sub>2</sub>	11.7	8.85	11.65	27.7
CO	19.0	15.01	18.97	39.44
CO <sub>2</sub>	6.8	6.89	6.75	13.10
H <sub>2</sub> O	5.0	19.17	5.12	18.64
H <sub>2</sub> S	1.0	0.44	0.55	1.12
N <sub>2</sub>	Balance	49.54	56.95	-
R <sub>p</sub>	2.6	0.92	2.58	2.11
<b>Regeneration</b>				
Temperature (°C)	580, 650	690~760		
Pressure (atm)	1	-		
Flow rate (ml/min)	250	33.1 slpm		
Gas composition (vol%)				
O <sub>2</sub>	5	2.0		
N <sub>2</sub>	90	98.0		
H <sub>2</sub> O	5	-		

<sup>a)</sup>Air-blown gasifier (20% steam) : high steam containing low BTU gas.

<sup>b)</sup>Air-blown gasifier (5% steam) : highly reducing low BTU gas.

<sup>c)</sup>Oxygen-blown gasifier : highly reducing medium BTU gas.

에서 재생반응을 수행하였다. 탈황반응시의 모사가스 (simulated gas) 조성은 Table 1에 나타낸 바와 같이 미국 KRW사의 air blown 가스화기에서 생산되는 석탄가스조성과 유사하게 조절하였다<sup>18)</sup>.

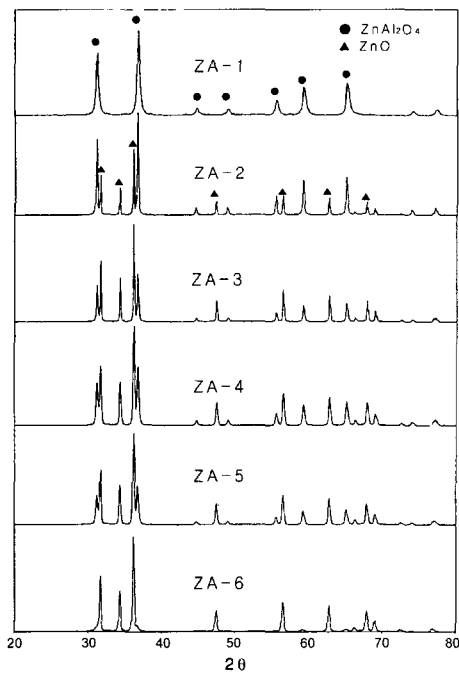
### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3-1. 알루미늄 함량에 따른 반응성

아연계 탈황제의 지지체로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 적용 가능성을 조사하기 위하여 아연과 지지체간의 함량을 변화시켜 탈황제를 제조하여 반응성능을 실험하였는데, 탈황제의 제조조건은 Table 2와 같고 각각의 탈황제는 성분조성을

**Table 2. Composition of ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Desulfurization sorbents.**

Sorbents	Elements		Calcination conditions	
	ZnO (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Temp. (°C)	Time (hr)
ZA-1	35	65	1000	2
ZA-2	50	50	1000	2
ZA-3	65	35	1000	2
ZA-4	70	30	1000	2
ZA-5	75	25	1000	2
ZA-6	80	20	1000	2

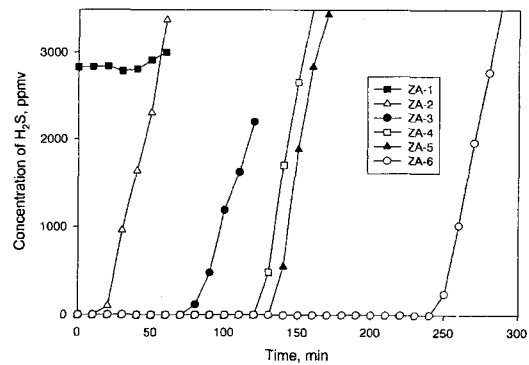


**Fig. 2. XRD Pattern for zinc-based sorbents with change in amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

나타내기 위하여 편의상 ZA-시리즈로 표기하였다. 각각의 탈황제는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량을 65 wt%, 50 wt%, 35 wt%, 30 wt%, 25 wt%, 20 wt%로 조절하여 ZnO와 혼합하고 1000°C에서 약 2 hr 정도 소성 하였다.

제조한 탈황제의 물성을 XRD로 관찰한 결과 Fig. 2에 나타난 것과 같이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 65 wt%인 ZA-1은 ZnO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 결합한 복합산화물로서 spinel 구조의 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 형성하였고, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 감소할수록 점차 ZnO peak가 나타남과 동시에 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 peak intensity는 감소하는 것으로 나타났다.

본 연구에서는 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 형성에 따른 탈황반응성을 조사하기 위하여 제조한 모든 탈황제에 대하여 아연계 탈황제의 황화반응이 비교적 잘 일어나는 650°C에서 탈황실험을 수행하였는데, 반응기 출구의 H<sub>2</sub>S 농도에 대한 경시변화를 Fig. 3에 나타내었다. ZnO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 완전하게 결합하여 복합산화물형태로 존재하는 ZA-1 탈황제는 반응성이 거의 없었고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 감소할수록 탈황반응성이 증가하였으며, 특히 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 형성되지 않은 ZA-6 탈황제가 가장 반응성이 좋았다. 이러한 결과로 보아 복합산화물 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 구조를 형성하고 있는 탈황제는 H<sub>2</sub>S와 반응성이 미미한 것으로 판단된다. 한편 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량에 따른 재생반응특성은 ZA-1 및 ZA-2 탈황제의 경우 황 흡수량이 적기 때문에 반응특성을 관찰할 수 없었으나 비교적 반응성이 있었던 ZA-3 탈황제는 우수한 재생특성을 나타내었다. ZA-3 탈황제의 경우 ZnO와 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 함께 존재하지만 재생반응을 관찰한 결과, Fig. 4에 나타낸 것과 같이 ZnO(Z-700) 단독으로 탈황반응을 수행하고 재생반응을 진행한 결과와 같이 SO<sub>2</sub> 경시변화의 파괴곡선이 급경사를 이루며 빠른 재생특성을 나타내었다. 이러한 결과로부터 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량에 따른 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 형성이 재생반응속도에 특별한 영향을 주지 않고 재생이 빠르게 진행됨을 알 수 있었다.



**Fig. 3. H<sub>2</sub>S Breakthrough curve for zinc-based sorbents with a change in amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

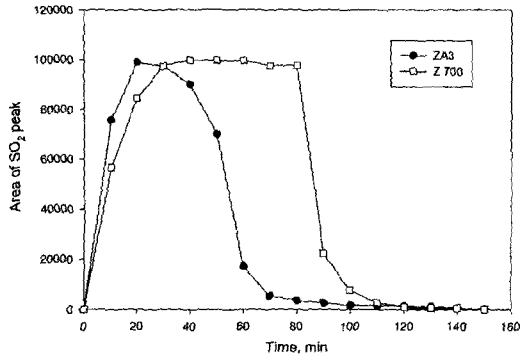


Fig. 4. SO<sub>2</sub> Breakthrough curve for zinc-based sorbents with a change in amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

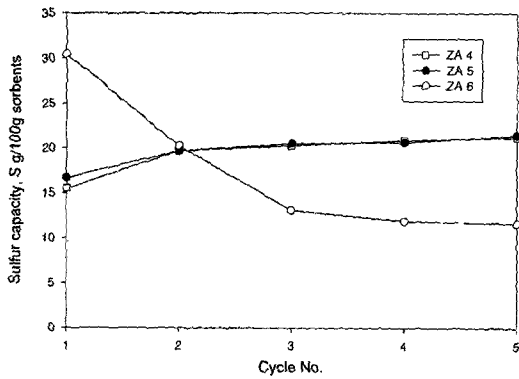


Fig. 5. Sulfur capacity for Zinc-based sorbents with a change in amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, at 650°C.

반응성이 우수한 것으로 나타났던 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 적은 탈황제인 ZA-4, ZA-5, ZA-6 탈황제에 대하여 연속반응성 실험에 의한 내구성을 평가한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 탈황 및 재생을 1 cycle로 간주하고 cycle 반복 횟수를 늘어가며 연속적인 반응성 실험에서 황수용능력이 유지되는 경향으로 내구성을 판단할 수 있는데, ZA-4 및 ZA-5 탈황제는 5 cycle까지 황수용능력이 점차 증가하는 경향을 보였으나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 20 wt% 함유한 ZA-6 탈황제는 오히려 황수용능력이 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 지지체를 전혀 사용하지 않은 ZnO를 탈황제로 사용할 경우 탈황/재생 연속반복 실험에서 1 cycle의 반응성이 가장 우수하고 cycle 반복횟수가 증가하면 급격하게 활성저하가 일어나는데, 이러한 원인은 대부분 ZnO의 소결 또는 열화현상으로 알려져 있다. 그러나 본 연구의 실험결과와 같이 아연계 탈황제의 지지체로 알루미늄을 사용할 경우 아연을 단독으로 사용한 경우에 일어날 수 있는 소결현상 및 열화현상 등을 방지할 수 있음을 알 수 있었다. 본 연구에서는 반

응성과 내구성을 고려한 ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 탈황제의 최적 조성은 ZA-5 탈황제와 같은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 25 wt% 정도가 적당하다고 판단되어 이후 연구에서는 조성을 고정하였다.

### 3-2. 소성온도에 따른 반응성

금속산화물의 조합에서 소성은 물질의 구조 및 특성을 변화시킬 수 있는 중요한 변수라고 할 수 있다. 본 연구에서는 ZnO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량(무게비) 비를 75 : 25로 고정하고 extrusion method로 성형한 시료를 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C에서 각각 소성하였다. 소성이 완료된 탈황제의 물질 형성구조를 관찰하기 위하여 XRD로 분석한 결과 Fig. 6과 같은 결과를 얻었다. 700°C와 800°C로 소성한 탈황제는 XRD에서 2θ값이 31.7, 34.3, 36.2인 ZnO의 특성 피크만 나타나고 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 피크는 나타나지 않았다. 그러나 900°C 이상에서는 2θ값이 31.22, 36.8인 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 특성 피크가 나타나고 온도가 증가할수록 피크의 세기가 증가하는 것으로 나타났다.

소성온도를 변화시킨 각각의 탈황제에 대하여 탈황/재생 연속반응성을 조사하였고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이 실험은 고온반응에 의한 공정상의 문제점을 해결하고자 반응온도를 중·저온으로 낮추려는 최근의 연구추세에 맞추어 탈황온도는 480°C, 재생온도는 580°C에서 실험을 수행하였다. 700°C로 소성한 탈황제의 경우 3 cycle에서 황수용능력의 최대치(27.5 gS/100 g

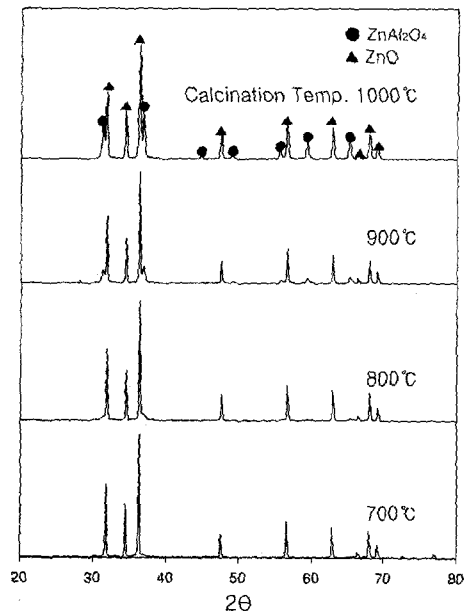


Fig. 6. XRD Pattern for zinc-based sorbents with a change in calcination temperature.

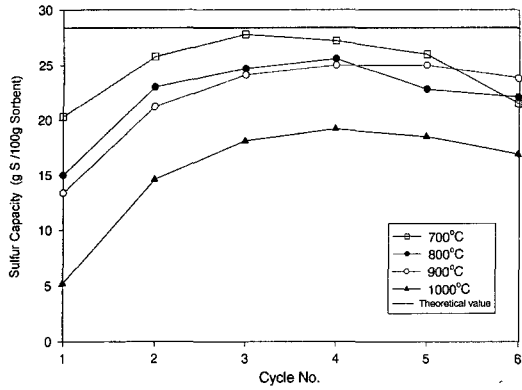


Fig. 7. Sulfur capacity for zinc-based sorbents with a change in calcination temperature.

sorbent)를 나타내었으며 거의 이론값에 접근하였으나 4 cycle 이후에는 점차 감소하는 경향을 보였다. 나머지 800, 900, 1000°C에서 소성한 탈황제는 4 cycle에서 각각 황수용능력의 최대치를 나타내었으며 이후 황수용능력이 감소하는 경향을 보였다. 황수용능력은 700°C에서 소성한 탈황제가 가장 높은 값을 나타내었으며, 소성온도가 높을수록 황수용능력은 낮아지는 것으로 나타났다. 즉,  $ZnAl_2O_4$  함량이 증가할수록 황수용능력이 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 4 cycle 이후 활성저하정도는 황수용능력이 우수했던 700°C, 800°C에서 소성한 탈황제가 비교적 심각하였고  $ZnAl_2O_4$ 가 형성된 900°C, 1000°C에서 소성한 탈황제는 오히려 반응성능에 비하여 활성저하가 적었다. 이러한 결과는 지지체로 사용된  $Al_2O_3$ 가 ZnO의 소결 및 열화현상을 방지해주는 것과 같은 현상으로  $ZnAl_2O_4$ 도  $H_2S$ 와 반응성이 없으면서 ZnO의 소결 및 열화현상을 방지해주는 역할을 하기 때문인 것으로 판단된다.

3.3. 첨가제의 영향

아연계 탈황제의 지지체로 알루미늄을 사용한 경우 앞서 기술한 바와 같이 적절한 성분함량과 소성조건을 결정하여 제조된 탈황제라 할지라도 내구성을 평가한 결과 4 cycle 이상에서 황수용능력이 감소하는 경향을 보였다. 본 연구에서는 첨가제를 사용하여 탈황제의 내구성에 미치는 영향을 조사하고 탈황제의 활성저하를 막을 수 있는 방안으로 두 가지 첨가제를 적용하였다. 첨가제는 금속산화물인  $Fe_2O_3$ 와  $ZrO_2$ 를 사용하여 ZnO/ $Al_2O_3$ 계 탈황제를 제조하였으며 연속사용성 실험결과를 각각 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다.

첨가제로  $Fe_2O_3$ 를 사용한 탈황제의 경우  $Fe_2O_3$  자체가  $H_2S$ 와 반응성이 우수하여 이미 첨가제로서 사용된 바

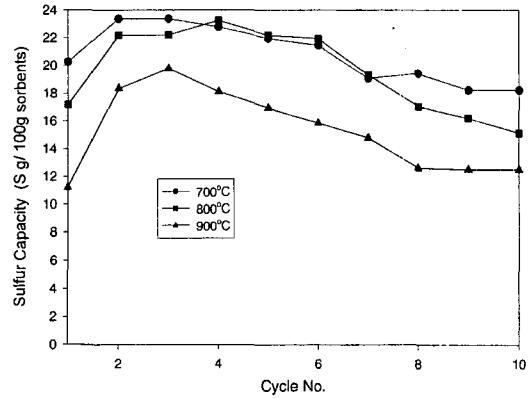


Fig. 8. Sulfur capacity curve for zinc-based sorbents with  $Fe_2O_3$  additive.

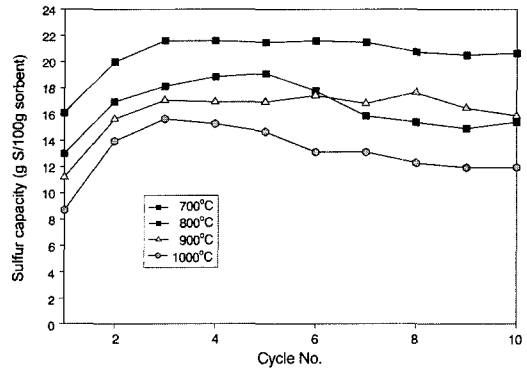


Fig. 9. Sulfur capacity curve for zinc-based sorbents with  $ZrO_2$  additive.

가 있는 것과 같이, 초기 2 cycle에서 황수용능력이 최대를 나타냈으나 3 cycle 이후 탈황효율의 급격한 감소를 보였으며, 첨가제를 사용하지 않은 경우보다 활성저하가 오히려 더 심하게 진행되었다. 소성온도에 의한 황수용능력의 비교에서 나타난 결과와 마찬가지로 소성온도가 높을수록 황수용능력은 낮았으나 감소하는 경향은 소성온도에 관계없이 모두 유사한 것으로 나타났다. 그러나, 첨가제로  $ZrO_2$ 를 사용한 탈황제는 Fig. 9에 나타낸 것과 같이 소성온도에 따른 황수용능력은 온도가 높을수록 황수용능력이 낮았으나 활성저하속도가 감소하였다. 특히 700°C에서 소성한 탈황제는 탈황재생 연속반응에 의한 황수용능력은 cycle 횟수가 증가에 따라 미소한 변화는 있으나 비교적 10 cycle 까지 20 gS/100 g sorbent를 유지하였다. 본 연구에서 새롭게 적용한 첨가제인  $ZrO_2$ 를 사용할 경우 ZnO/ $Al_2O_3$ 계 탈황제의 지속적인 활성저하를 억제할 수 있음을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 IGCC용 고온 및 중온용 건식탈황제의 개발을 위한 탈황제의 조성연구의 일환으로 아연계 탈황제의 지지체로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하여 탈황제를 제조하였다. 지지체의 성분함량 및 소성조건을 적절하게 조절할 경우 ZnO의 소결 및 열화현상에 의한 심각한 활성저하를 막을 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한 복합금속산화물 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 형성되면 탈황반응성이 감소함을 알 수 있었고, ZrO<sub>2</sub>를 첨가제로 사용할 경우 내구성을 개선할 수 있음을 실험결과로부터 확인할 수 있었다.

이상의 결과로부터 본 연구에서는 아연계 탈황제의 지지체로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 적용 가능성을 확인할 수 있었으며, 차후 알루미늄을 함유하는 저가의 성분을 지지체로 적용함으로써 경제성이 고려된 고온 건식 탈황제의 개발가능성을 확인할 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 산업자원부의 대체에너지개발 사업에 의해 진행되었으며 에너지관리공단, 고등기술연구원, 한국에너지기술연구원의 연구비 지원에 감사 드립니다.

#### 참고문헌

- 박영성, 이영우, 손재익: "석탄가스화 복합발전용 고온건식 탈황기술", 화학공업과학기술, 11(5), 366 (1993).
- 이영우, 손재익: "복합발전용 가압유동층 연소기술", 화학공업과학기술, 13(1), 53 (1995).
- 이창근, 위영호: "IGCC를 위한 고온건식탈황기술", 화학공업과학기술, 13(5), 466 (1995).
- Rutkowski, M.D., Klett, M.G. and Zaharchuk, R.: "Assesment of Hot Gas Containment Control", Proceeding of the Advanced Coal-Fired Power Systems '96 Review Meeting, METC (1996).
- Copeland, R.J., Cesario, M., Dubovik, M., Feinberg, D. and Windecker, B.: "A Long Life ZnO-TiO<sub>2</sub> Sorbent", Proceeding of the Advanced Coal-Fired Power Systems '95 Review Meeting Volume I, 394 (1995).
- Copeland, R.J., Cesario, M., Dubovik, M., Feinberg, D., NacQueen, B., Sibold, J., Windecker, B. and Yang, J.: "Long Life ZnO-TiO<sub>2</sub> and Novel Sorbent", Proceeding of the Advanced Coal-Fired Power Systems '96 Review Meeting (1996).
- 이영우, 이태진, 이창근: "고온건식탈황용 Zinc Titanate 탈황제의 개발동향(I)", 화학공업과학기술, 15(3), 273 (1997).
- 이영우, 이태진, 이창근: "고온건식탈황용 Zinc Titanate 탈황제의 개발동향(II)", 화학공업과학기술, 15(4), 342 (1997).
- Ayala, R. and March, D.W.: "Characterization and Long-Range Reactivity of Zinc Ferrite in High-Temperature Desulfurization Processes", Ind. Eng. Chem. Res., 30(1), 55 (1991).
- Woods, M.C. and Gangwal, S.K.: "Kinetics of the Reactions of a Zinc Ferrite Sorbent in High-Temperature Coal Gas Desulfurization", Ind. Eng. Chem. Res., 30(1), 100 (1991).
- Gibson, J.B. and Herrison, D.P.: "The Reaction between Hydrogen Sulfide and Spherical Pellets of Zinc Oxide", Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev., 19, 231 (1980).
- Sa, L.N., Focht, G.D., Ranade, P.V. and Harrison, D.P.: "High-Temperature Desulfurization Using Zinc Ferrite: Solid Structural Property Changes", Chem. Eng. Sci., 44(2), 215 (1989).
- Kidd, D.R.: U.S. Patent No. 5,094,996.
- Kidd, D.R., Delzer, G.A., Kubick, D.H. and Schubert, P.F.: U.S. Patent No. 5,358,921.
- Khare, G.P. and Cass, B.W.: U.S. Patent No. 5,439,867.
- Kidd, D.R.: U.S. Patent No. 4,990,318.
- 임창진, 차영권, 박노국, 류시욱, 이태진, 김재창: "중온용 탈황제 개발을 위한 Zinc Titanate 제조 및 반응특성", 화학공학, 38(1), 111 (2000).
- Gupta, R.P. and Gangwal, S.K.: "Enhanced Durability of High-Temperature Desulfurization Sorbents for Fluidized-Bed Applications", Topical Report to DOE/METC, November (1992).