국내고유 철광석계 탈황제 개발

김희택
한양대학교 공학대학 화학공학과

1. 서론

고온고압의 석탄가스중에 포함되어 있는 불순물을 제거하는 고온정제 기술(Hot Gas Clean-up)중 고온건식탈황기술(Hot Gas Desulfurization)은 석탄가스화를 통하여 생성된 가스중에 포함되어 있는 황화합물(H_2S, COS, CS_2 등)을 고온의 건식상태로 제거하는 기술이다. 따라서 종래의 저온습식탈황법에 비하여 열효율면에서 유리하고 부수적으로 해결해야 할 폐수처리등의 문제점이 필요없어 경제적으로도 매우 유리한 방법이다. 특히 신 발전기술의 하나인 석탄가스화복합발전(IGCC)은 석탄가스화에 의한 것으로 고온건식탈황기술의 적용이 필수적인 요소라 하겠다. 즉, IGCC 발전기술의 상업화를 이루는데 우선 해결해야 될 과제들중의 하나는 적절한 탈황공정 개발과 이에 알맞는 탈황제의 개발이다. 현재까지 연구개발이 되었거나 진행되고 있는 고온건식탈황공정은 크게 세 가지로 분류되는데, 고정층(Fixed Bed), 이동층(Moving Bed) 및 유동층(Fluidized Bed) 등이 이에 속한다. 이들은 각각의 장단점을 갖고 있는데, 이들중 유동층은 기-고접촉의 우수성으로 인한 빠른 반응성과 재생반응공정에서의 발열반응시 용이한 온도조절 등의 장점으로 인하여 향후 고온건식탈황공정은 유동층기술이 적용될 것으로 사료된다. 따라서 유동층공정에 사용될 탈황제에 요구되는 주요 사항들은 높은 반응성, 내구성, 재생가능성 및 경제성 등이다.

고온건식탈황제 개발에 대한 연구는 과거 1990년대 초까지는 가스터빈으로의 유입 온도를 고온으로 유지하는 것이 열효율면에서 유리하다고 판단하여 약 550℃ 이상에서 석탄가스를 정제할 수 있는 제한된 종류의 금속산화물에 초점을 맞추어 수행되었다. 그러나 최근들어 여러 연구기관들의 연구결과 고온건식탈황공정을 사용할 경우 IGCC발전의 열효율이 350℃까지는 급격히 증가하나 이후 600℃까지는 증가가 미비함이 나타났다. 즉, 800MWe Texaco gasifier-based IGCC 발전의 경우, 실제 열효율이 기존의 습식탈황을 이용하면 42.75% 인 반면, 350℃와 6000℃ 조건의 고온정제를 이용하면 각각 45.14%와 45.46%으로 나타났다. 또한 650℃ 이상의 고온에서는 알카리금속의 휘발문제 등이 발생하므로 가급적 이 온도 이하에서 운전하는 것이 바람직한 것으로 나타났다. 결과적으로 운전 온도가 감소하게 되면 황흡수능과 반응속도 등이 감소하게 되는 경향이 나타나나, 알카리금속의 휘발을 억제할 수 있어서 설비의 부식을 방지할 수 있게되며, 탈황제의 열화(thermal stress)감소 효과로 탈황제의 수명이 연장되고 내열성 완화로 인해 사용 가능한 금속산화물이 증가하게 된다는 장점 등이 있다.

그동안 대부분의 고온건식탈황제 개발은 금속산화물 중 아연계에 집중되어 왔다. 특히 미국에서는 최근들어 아연계복합산화물인 zinc ferrite($ZnFe_2O_4$)와 zinc titanate($ZnO \cdot XTiO_2$)에 집중적인 연구들이 수행되고 있는 실정인데, 이는 ZnO-H_2S에 대한 우수한 열역학적 특성 및 높은 탈황 친화도(affinity)에 기인한다고 볼 수 있다. 한편 아연계 탈황제에 대한 연구는 실험실규모에서 이미 100 cycle 반복시험을 수행하였고, 고온건식탈황을 이용하는 2개의 청정기술 프로젝에 실증시험이 이루어지고 있는 단계이다. 그러나 아연계 탈황제에 대한 여

러가지 문제점들이 재생과정에서 발생함이 밝혀졌다. 즉, 재생과정 중 ZnS와 O_2와의 반응(발열반응)으로 인한 탈황제 성능저하의 가속화와 반응온도 조절의 어려움, $ZnSO_4$의 생성 및 아연의 휘발 등이다. 더욱이 재생반응으로 생성되는 SO_2의 처리를 위해서 부가적인 공정이 필요하다는 점 등이 앞으로 보완해야 할 과제이다.

비아연계 금속산화물중 H_2S와의 열평형, 재생안정성, 물리화학적 특성 및 경제성 등을 고려할 때, 앞에서 언급한 아연계 탈황제의 제약점을 극복할 수 있고 경제성 평가와 탈항공정에서 요구하는 온도범위인 350~550℃에서 사용할 수 있는 것으로는 철광석이나 구리, 망간 등의 금속산화물을 들 수 있다. 비 아연계 탈황제는 국내외적으로 특허로부터 비교적 자유로우며 가격과 성능면에서도 전망이 좋다는 장점을 갖고 있다. 본 고에서는 이들 중에서 직접 황 회수가 가능한 것으로 알려진 철광석계 탈황제의 국내외 개발현황 및 동향에 대하여 기술하고자 한다.

2. 국내외 철광석계 탈황제 개발 동향

2.1 미국

미국에서는 최근 20년동안 순수 철광석계 탈황제에 대한 연구는 매우 미약한 편이다. 그러나 ZnO와 Fe_2O_3의 복합산화물인 Zinc ferrite에 대한 연구는 아연계탈황제의 약점을 보완할 수 있다는 점에서 비교적 활발한 연구들이 수행되어지고 있다. DOE의 지원으로 행하여진 Zonc ferrite와 관련된 연구들을 표1에 나타내었다.

표1: DOE지원으로 수행되었던 zinc ferrite와 관련된 과제들

연구기관	연구제목	연구내용, 목적 및 결과
Morgantown Energy Tech. Center	고온건식탈황제 개발	여러종류의 탈황제 개발 (Zn/Fe, Zn/Ti(Mo)
GE Environ. Service Inc. & Corporate R&D	이동층을 위한 탈황제 개발	Zn/Fe, Zn/Ti, Z-sorb
Research Triangle Institute	유동층용 탈황제의 bench-scale에서 연속성 증가실험	15atm, 750℃, 100cycle 실험 Zn/Fe, Zn/Ti, UCI탈황제
AMAX R&D Center	Zinc Ferrite 탈황제를 위한 연속성과 반응성향상 연구	탈황제의 비용절감 100종류의 zinc ferrite 실험
KRW Energy System Inc.	고온가스 정제시스템을 갖춘 유동층 석탄가스화	15t/d zinc ferrite, dust loading, 열화현상
SRI International	Zinc Ferrite의 석탄가스 탈황에서 고체상 특성	탈황중 고체상 평형과 화학적 특성분석

한편, 최근들어 H_2O-O_2 분위기 하의 FeS 재생반응시 상당량의 황이 직접 생성될 수 있다는 연구보고가 있은 후, LSU의 Harrison 등이 이와 관련된 연구를 수행하였다. 즉, 이들은 반응온도, 재생가스 조성 및 space velocity 등이 FeS의 재생반응에 의한 황(sulfur)회수에 미

치는 영향에 대하여 알아 보았다. 실험결과 최대 황회수율은 이론치의 약 75%에 해당되었으며 이때의 조건으로는 H_2O-대-O_2의 비율이 200 대 1이고 재생온도 600℃이다.

2.2 네덜란드

de Wild 등은 고온건식용 탈황제 개발을 목적으로 Fe_2O_3-MoO_3 탈황제에 대한 연구를 수행하였다. 활성성분인 Fe_2O_3가 약 20wt%함유된 Fe_2O_3-MoO_3을 γ-Al_2O_3에 건식침윤시켜 제조한 탈황제에 대한 고압유동층 실험을 통하여 400℃에서 황흡수력은 약 5wt%이며 34회 반복실험결과 좋은 화학적 안정성을 얻었다. 이 연구결과 synergy effect로 주 활성성분인 Fe_2O_3는 MoO_3의 휘발을 방지하며, 반면 MoO_3는 char증착과 Fe_2O_3의 환원억제를 통한 methanation 등의 부반응을 억제할 수 있을뿐 아니라 Fe_2O_3와 Al_2O_3의 황산염 생성을 방지할 수 있음도 확인 하였다. 주목할만한 것은 재생반응에서 황화금속(MS)과 SO_2를 반응시켜 직접황을 회수하여 공정을 단순화하려는 시도이다.

2.3 독일

Rheinbraum AG에서 High-Temperature-Winkler(HTW) based IGCC 발전설비에 적합한 탈황제개발을 위하여 bench-scale 고정층 실험을 통하여 표2에 나타난 결과를 얻었다.

표2: Major results obtained from bench-scale fixed-bed experiments

Sorbent	Absorption Temperature [℃]	Regeneration Temperature [℃]	Sorbent Utilization [%]	H_2S Outlet Content [ppmv]	Major Finding
Iron(pellets)	600	600	~15	~100	reactions only on outer surface no degradation
Iron Oxide	360-400	360-400	25-45	<50	low sulphur capacity sulphate formation no degradation
Copper Oxide	550	650	~70	<20	dust formation sulphate formation no degradation
Zinc Ferrite	450-550	600	20-65	<20	severe degradation sulphate formation sulphur formation
Zinc Titanate	450-600	600	40-60	<10	severe degradation sulphate formation sulphur formation
Tin Dioxide	450	500	<85	<100	coarse H_2S removal no degradation high chemical stability
Zinc Oxide	450	500	not determined	<1	polishing step no degradation high chemical stability

2.4 일본

일본에서는 오래전부터 철광석계등 비아연계 탈황제에 대한 연구가 진행되어 오고 있는 실정이다. 전력중앙연구소에서는 산화철에 대한 환원($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$, FeO, Fe), 황화($Fe_3O_4$, FeO, $Fe \rightarrow FeS$), 재생($FeS \rightarrow Fe_2O_3$)의 반응사이클을 공업적으로 활용하는 연구로써 복수의 반응탑을 바꾸는것에 의해 연속적으로 탈황을 할 수 있는 고정층탈황방식에 대하여 연구를 수행하였다. 이 방식에 사용하는 탈황제는 충분한 강도를 가지며 반복 사용에 따른 강도 및 활성의 저하가 없는 것이어야 하며 또한 기체-고체간의 반응특성으로부터 다공질인 것이 좋다. 이런 관점에 기초하여 지지체(SiO_2, Al_2O_3)를 사용한 Pellet 형태의 탈황제를 제조하였다. 연구결과 H_2S의 흡수특성은 지지체의 종류에는 무관하며 Fe_2O_3의 함량에 의존함을 알았고, Fe_2O_3의 함량이 30wt% 이상일 때는 탄소석출에 의하여 탈황제에 균열이 발생하여 적정한 함량이 20wt% 정도로 확인 하였다. 또한 H_2S의 흡수속도는 H_2S의 농도에 관하여 1차이고, 겉보기 활성화에너지는 11 kJ/mol이었으며 반응압력 2.1MPa에서는 대기압과 비교할 때, H_2S의 흡수속도가 2배 정도 향상됨을 확일 할 수 있었다. 그후 전력중앙연구소에서는 H_2S 흡수속도의 향상을 꾀하기 위하여 미츠비시 중공업주식회사와의 공동연구를 통하여 압력손실이 적고 탈황제층의 두께를 얇게할 수 있는 다공질인 하니컴상 탈황제를 또한 개발하였다. 한편, Okayama 대학의 Masayo Sakamoto 등은 철광석계 탈황흡착제의 개발을 위하여 천연철광석류인 hematite(α-Fe_2O_3계)와 magnetite(Fe_3O_4계)의 탈황반응 특성을 합성산화철과 비교 검토하였다. 즉, 상압유통식의 고정층반응특성을 사용해 400～500℃ (주로 400℃)에서 탈황활성을 평가했다. 입구가스는 H_2S(500～2000ppm, 탈황활성비교를 위하여 주로 500ppm) -H_2(12.5～50%) -H_2O(11.8～19.3%) -N_2, 총 유량은 평균입경 1.0mm(일부0.7mm) 탈황제(0.5～4.0ml, 주로 0.5ml)에 대해 200cm^3N/min, 공간속도는 주로 2.4×10^4/h (0.5ml충진)이다. 얻어진 주요한 결과는 다음과 같다. (1)전소성 혹은 미소성(건조만)의 철광석류의 탈황활성은 그 산지에 의해 현저히 달라지고, magnetite류는 hematite류보다 꽤 미치지 못한다. (2)합성산화철의 탈황활성은 철광석보다도 꽤 우수하고, 또 $Fe(NO_3)_3$에서 침전조제한 Fe_2O_3(N)은 $Fe_2(SO_4)_3$에서의 Fe_2O_3(S)에서 우수하다. 이것은 잔류유황분의 유무가 영향을 미치고 있고, 재생에 대해서도 잔유유황분의 제거가 필요하다. (3)철광석류의 탈황활성의 향상화 및 균등화를 위한 전처리법을 검토하고, hematite도 magnetite도 H_2(600～700℃)에서 Fe계까지 환원하여, 이어서 H_2-H_2O를 포함하는 탈황반응계 혼합가스로 Fe_3O_4계까지 탈황온도하에서 산화하는 것에 의해 탈황활성[$H_2S + (1/3)H_2 + (1/3)\ Fe_3O_4 \rightarrow FeS + (4/3)H_2O$]를 현저히 향상시킬 수 있다. (4)탈황후의 FeS 계를 O_2(5%) -H_2O(11.8%) -N_2 혼화가스유중, 탈황온도에서 650℃까지 정속승온산화하여, 이어서, (3)의 H_2 환원처리의 사이클조작으로 반복하여 재생사용이 가능하다. 유동층 HGD 반응시스템에 적용할 목적으로 Sugitani는 비교적 저렴한 호주산철광석을 원료로 한 탈황제 개발에 대한 연구를 수행하여 200t/d 규모의 공정에 적용하였는데 마모성이 취약점으로 나타났다. 한편 Sasaoka 등은 마모특성을 향상시키기 위하여 여러가지 담체나 금속산화물을 첨가하여 연구를 수행하였다. Kawasaki Heavy Industries, LTD.(KHI)에서는 IGCC발전용 고온건식탈황공정으로 집진과 탈황이 동시에 수행되어지는 4t/d 규모의 이동층공정(그림 1)을 개발하였는데 이때 사용될 1.1-1.4 mm 직경의 구형입자상 탈황제로 Fe_2O_3(6.2-8.6 wt%)를 선택하였다. 이는 비교적 낮은 반응온도 범위(400～450℃)에서 산화철의 높은 반응성과 높은 황흡수성, 용이한 재생성 및 취급하기 쉬운 점들 때문이다. 탈황제에 대한 400℃에서의 재생결과 95%이상의 효율을 나타냈다. 그러나 400℃ 이하에서는 재생가스중의 O_2와 SO_2의 함량에 따라 iron sulfate가 생성됨을 알 수 있었다. 한편, 세종류의 석탄에 대한 실험결과들을 표3에 나타내었다.

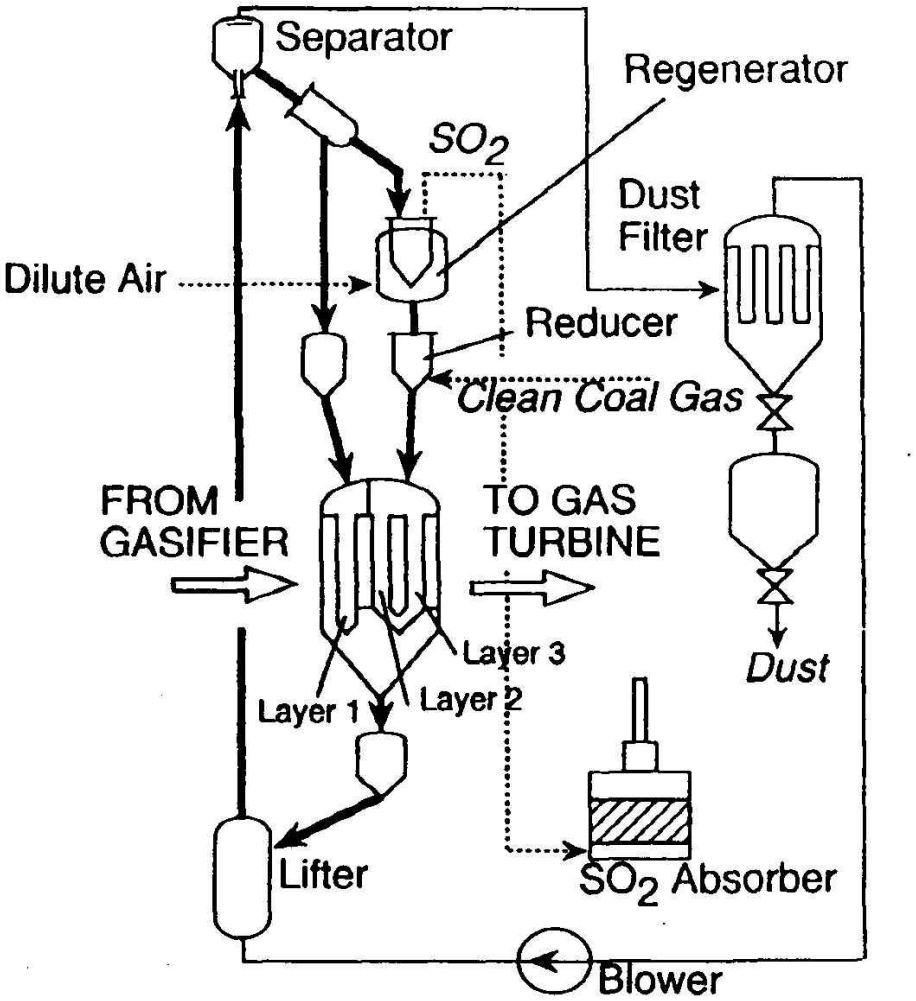

그림 1. Process Schematic of the 4t/d Moving Bed Hot Gas Cleanup Test Plant

표 3. The Record of Desulfurization and Dust Removal Performance of the 4t/d Moving Bed Hot Gas Cleanup Test Plant

coal	sulfur			dust particulate			operation hour
	inlet (ppmV)	outlet (ppmV)	removal efficiency(%)	inlet (mg/m^3_N)	outlet (mg/m^3_N)	removal efficiency(%)	
Taiheiyo	150-300	18-87	53.6-95.8	100-450	< 4	96.0-99.8	411
Moura	500-750	12-90	86.3-98.0	150-500	< 2	98.7-99.8	1004
Moura (sulfur added)	900-1350	17-77	92.9-98.7	250-500	< 2	98.7-99.8	174
Warkworth	520-700	19-52	90.3-97.3	200-550	< 1	>99.5	114

국외 여러기관에서 수행된 철광석계 고온건식탈황제 개발현황을 표4에 나타내었다.

표 4. 철광석계 고온건식 탈황제 개발현황

기관	탈황제	반응온도 (℃)	탈황압력 (atm)	가스유량 (Nm^3/h)	재생온도 (℃)
Appleby-Frodingham	Fe_2O_3	350~420	1	110,000	593~816
Babcock-Wilcox	FeO	427~649		170	538~649
Battelle Columbus	Fe_2O_3	538~816	1	0.06	593
IMMR	Fe_2O_3 (가스화로 회)	371~816	4~9	1	427~649
IHI	Fe_2O_3 (철광석)	460~550	1~9	10~50	550~800
METC	Fe_2O_3	538~816	1~20	212	538~816

2.5. 국내

철광석계 탈황제의 개발에 대한 국내의 연구는 그리 많지 않은 실정이며 기존의 연구들은 대부분이 실험실 규모의 반응기를 이용한 기초반응 특성 연구이다. 전력연구원에서 수행한 철광석계 탈황제로는 코발트와 몰리브데늄을 첨가제를 사용한 FCC와 FMC series 탈황제가 있으며 모두 TGA실험결과 기준값 이상의 성능을 보였다. 또 철광석 재생개시 온도가 NiS(425℃)보다 낮은 380~400℃에서 시작하며, 이에 따른 황산염생성을 억제할 수 있는 방법을 제시하였다. 한편 한양대에서는 가격이 저렴한 철광석을 주 원료로 하고 황화반응 및 재생성이 양호하며, 내구성이 뛰어난 국내 고유의 중저온용 H_2S제거를 위한 철광석계 탈황제 개발이 진행되고 있다. 주 활성성분으로는 천연철광석(hematite), 첨가제로는 Sb_2O_3를 사용하고 기계적 강도를 향상시키기 위하여 결합제로는 bentonite를 첨가하여 FS series를 제조하였다. TGA와 microreactor 실험결과 FS5의 sulfur loading이 가장 큰 것으로 나타났다. Sb_2O_3함량이 증가할수록 소결현상이 더 잘 일어나는 반면, 촉매 시너지효과로 탈황능이 향상되었으며 COS 발생은 감소하였다. 이는 Sb_2O_3가 생성된 COS를 재흡착 또는 재분해하는 촉매역할을 하는 것으로 생각되어진다. 결과적으로 국내의 철광석계 탈황제 기술개발 현황을 외국의 개발현황과 비교하면 아직은 초보단계에 있다고 볼 수 있으나 특허등의 기술장벽이 다른 탈황제에 비하여 적은 편으로 국내 고유의 철광석계 탈황제 제조에 대한 국내기술을 축적, 확보할 수 있으리라 사료된다. 따라서 지속적인 연구 및 투자가 필요하며, 무엇보다도 연구저변의 확대가 요구된다고 하겠다.

3. 철광석계 탈황제를 이용한 직접황회수 공정

RTI에서 개발하여 특허를 받은 Direct Sulfur Recovery Process(DSRP)는 석탄가스의 일부를 환원제로 사용하여 SO_2를 효율적으로 원소 황으로 전환하는 방법으로 기존의 H_2SO_4로 회수하는 방법에 비하여 저장과 수송이 용이하며 직접 원소 황을 판매할 수 있어서 IGCC 발전시스템에 매우 적합한 방법으로 알려졌다. 총괄적인 반응식을 나타내면 다음과 같다.

$$SO_2 + 2H_2 \text{ (또는 } 2CO) \rightarrow 2H_2O \text{ (또는 } 2CO_2) + 1/n\, S_n$$

그러나 값비싼 석탄원료를 사용하기 때문에 추가적인 경제적 비용이 초래하게 된다. 따라서 황화반응 후 탈황제의 재생으로부터 직접 원소 황을 얻을 수 있는 방법들이 연구되기 시작했으며 이때 철광석계 탈황제가 필수적인 역할을 하는 것으로 알려지고 있다. 차세대 HGD process로 추진한 Advanced Hot Gas Process(AHGP)는 탈황제의 재생반응에 SO_2를 산화제로 사용하여 직접 황을 회수하는 방법으로 이때 탈황제로는 변형된 ZnO/Fe_2O_3이 사용된다. 탈황제중의 아연성분은 철성분의 재생에 필요한 SO_2를 제공해주는 역할을 한다. 주요 반응을 나타내면 다음과 같다.

1. 황화반응 : $Fe_2O_3 + 2H_2S + H_2 \rightarrow 2FeS + 3H_2O$
   $ZnO + H_2S \rightarrow ZnS + H_2O$
2. SO_2 재생반응 : $4FeS + 3SO_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 7/2\, S_2$
3. O_2 재생반응 : $2FeS + 7/2\, O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 2SO_2$
   $ZnS + 3/2\, O_2 \rightarrow ZnO + SO_2$

한편 최근들어 순수철광석계 탈황제를 사용하여 재생반응시 원소 황을 얻을 수 있는 방법에 관심이 고조되고 있다. LSU의 Harrison 등의 연구결과에 따르면 철광석계 탈황제의 재생반응을 통하여 원소 황을 얻으려면 steam-oxygen 혼합물을 사용해야 하는데, 주요 반응을 표시하면 다음과 같다.

1. 황화반응 : $Fe_2O_3 + 2H_2S + H_2 \rightarrow 2FeS + 3H_2O$
2. 재생반응 : $2FeS + 7/2\, O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 2SO_2$ (매우 빠른반응)
   $3FeS + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 3H_2O + H_2$
   $SO_2 + 2H_2S \rightarrow 2H_2O + 3/2\, S_2$
   $2Fe_3O_4 + 1/2\, O_2 \rightarrow 3Fe_2O_3$

4. 향후 연구개발 방향

철광석계 탈황제의 취약점으로 나타난 내마모성 향상을 위한 적절한 지지체의 개발이 요구된다. 그동안 일반적으로 가장 널리 사용되어 온 지지체는 Al_2O_3인데, 최근의 연구결과 이것이 탈황제의 활성상(activity phase)과 반응하여 aluminate를 형성하고, 이것들이 탈황능을 감소시키는 원인으로 밝혀졌다. 특히 탈황제의 주 성분이 iron일 경우, 알루미나가 iron입자들의 산화 재생반응을 억제하는 것으로 알려졌다. 따라서 이러한 단점들을 보완할 수 있는 새로운 지지체의 개발이 필요하다.

[참고문헌]

Novem, "System Study High Temperature Gas Cleaning at IGCC Systems", Netherlands Agency for Energy and Environment (1991).

de Wild, P. J. Kiel, J. H. A. and Schenk, E., "Iron Oxide/Molybdenum Oxide Sorbents for High temperature Fuel Gas Desulfurization", in Proceedings of the 13th Annual Int'l Pittsburgh Coal Conference, Eds. Chiang, S. H. 608 (1996).

Meyer, B., Walter, H., Schiffer, H.-P. and Adlhoch, W., "Sulphur Removal from Coal Based Fuel Gas", High Temperature Gas Cleaning (1996).

Kasaoka, S., Sasaoka, E., Ichio, T. and Sakamoto, M., "Development of Sorbent of Hydrogen Sulfide in Gases after Coal Gasification", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 18(5), 652 9 (1992).

Shirai, H., Tanaka, T. and Nitta, Y., "Development of Desulfurization Sorbents for Hot Coal Gas - Characteristics of Pellet Type Fe_2O_3 Sorbents for H_2S Sorption", 燃料協會誌, 69(6), 453 (1990).

Sugitani, T., "Development of Hot-Gas Desulfurization Process", *Journal of the Fuel Society of Japan* 68(9), 787 (1989).

Sasaoka, E., Sakamoto, M., Ichio, T., Kasaoka, S. and Sakata, Y., "Reactivity and Durability of Iron Oxide High Te,perature Desulfurization Soebents", *Energy & Fuels*, 7, 632 (1993)

Ishikawa, K., Kamei, K., Shoji, T., Shindo, K. and Kawamata, N., "Development of a Simultaneous Sulfur and Dust Removal Process for IGCC Power Generation System", High Temperature Gas Cleaning (1996).

류청걸, 위영호, 이중범, 이윤경, "IGCC용 고온건식 탈황제개발 연구동향(I)", 화학공업과 기술, 16(1), 17 (1998).

류청걸, 위영호, 이중범, "IGCC용 고온건식 탈황제개발 연구동향(II)", 화학공업과 기술, 17(1), 41 (1999).

이창근, 위영호, "IGCC를 위한 고온건식 탈황기술", 화학공업과 기술, 13(5) 466 (1995).

Gupta, R., Gangwal, S. K. and Jain, S.C., "Development of Zinc Ferrite Sorbents for Desulfurization of Hot Coal Gas in a Fluidized-Bed Reactor", *Energy & Fuels*, 6, 21 (1992).

Ayala, R. E. and March D. W., "Characterization and Long-Range Reactivity of Zinc

Ferrite in High-Temperature Desulfurization Processes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 55 (1991).