

분무건조법에 의한 높은 내마모성 아연계 탈황제를 제조하기 위한 슬러리의 pH와 점도에의 영향

권병찬, 박노국, 한기보, 류시옥, 이태진*

영남대학교 디스플레이화학공학부, 국가지정연구소
712-749 경상북도 경산시 대동 214-1

(2006년 8월 26일 접수; 2006년 11월 27일 채택)

Effect of Slurry on the pH and Viscosity for the Preparation of High Attrition Resistance Zinc-based Desulfurization Sorbents by Spray Drying Method

Byung Chan Kwon, No-Kuk Park, Gi Bo Han, Si Ok Ryu, and Tae Jin Lee*

National Research Laboratory
School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University
214-1 Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea

(Received for review August 26, 2006; Revision accepted November 27, 2006)

요 약

본 연구에서는 분무건조법으로 유동층용 아연계 탈황제를 제조하는 과정에서, 슬러리의 pH와 점도가 성형된 탈황제의 내마모성에 미치는 영향이 조사되었다. 아연계 탈황제의 내마모성을 개선하기 위하여 무기성 결합제로 알루미늄 졸이 사용되었으며 슬러리에 들어있는 무기 결합제의 효과적인 분산을 위하여 슬러리의 pH가 조절되었다. 슬러리의 pH가 높아 알칼리성인 경우 알루미늄 졸이 겔 상태로 변하여 슬러리의 점도가 높아지며 성형된 탈황제의 내마모성이 저하 되었다. 본 연구의 실험결과, 슬러리의 pH가 6으로 조절되어 성형된 탈황제가 가장 좋은 내마모성을 나타내었다. 또한 슬러리의 점도에 따라 성형된 탈황제의 밀도와 표면적 그리고 기공도가 달라졌으며, 이로부터 탈황제의 마모 특성이 결정됨을 알 수 있었다. 성형된 탈황제의 내마모성은 밀도가 높고, 표면적과 기공도가 낮을수록 높아지는 것으로 나타났으며, 최적 점도범위는 약 400-550 cP 정도였다.

주제어 : 아연계 탈황제, 분무건조법, 내마모도

Abstract—The zinc-based desulfurization sorbents for a fluidized-bed system were prepared by a spray drying method and the effects of the pH and viscosity of the slurry on the attrition resistance of the prepared sorbents were investigated in this work. In order to improve the attrition resistance, alumina sol was used for an inorganic binder and pH of the slurry was changed for its better dispersion in slurry. The attrition resistance of the prepared sorbents decreased due to the phase transition of alumina sol to gel as the slurry pH increased to its basicity. The optimum pH condition for the good attrition resistance of the sorbents was about 6.0 in this study. It was confirmed that the attrition property of the sorbents were varied with the viscosity of the slurry. The attrition resistance of the sorbents prepared by the spray drying method increased as their bulk density increased, while it decreased as the surface area and porosity of the sorbents. The optimum viscosity for the high attrition was in the range 400-500 cP.

Key words : Zinc-based desulfurization sorbent, Spray drying method, Attrition resistance

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: tjlee@ynu.ac.kr

1. 서 론

에너지 자원의 고갈과 환경오염 물질의 규제 강화로 청정에너지 기술 개발이 요구되고 있으며 선진국을 중심으로 여러 가지 대체에너지기술이 개발되고 있다[1]. 이들 기술 중의 일부는 실용화 연구가 진행되고 있다. 석탄은 석유에 비해 매장량이 풍부할 뿐만 아니라 지역적인 편재도 심하지 않아서 멀지 않은 미래의 에너지원으로 이용하기에 유리하다. 이미 미국을 중심으로 선진국에서는 청정석탄이용기술의 개발을 위해 많은 연구가 진행되었고 석탄가스화로부터 DME와 같은 청정에너지를 생산하고 있다[2]. 가스화복합발전은 석탄과 같은 화석연료를 고온 가스화반응으로 합성가스를 생산하고 이들 합성가스를 수송연료나 화학원료로 전환하여 다양한 에너지를 생산하는 차세대 신발전기술이다[3-5].

가스화복합발전시스템에서 사용되는 원료물질은 석탄이나 잔사유와 같은 화석연료와 바이오매스 그리고 폐기물 등인데, 이들 가스화원료에는 다량의 황 성분을 함유하고 있다. 황 성분은 가스화과정에서 H_2S 나 COS 로 전환되어 화학원료전환공정의 촉매독으로 작용하거나 연료전지의 셀이나 터빈과 같은 발전설비를 부식을 일으킬 뿐만 아니라 인체에 유해한 환경오염물질로 대기 중에 배출될 수 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 가스화복합발전에는 가스화과와 발전설비 사이에 고온탈황공정이 있는데, 이 공정은 유동층공정으로서 반응기 내부에 약 50-100 μm 크기의 구형 탈황제를 사용하여 황 화합물을 고온에서 흡수제거하는 기술이다[6]. 이 때 사용되는 금속산화물 탈황제는 재생 가능한 탈황제로서 황화과정에서 황 화합물을 흡수하고 재생공정에서 금속산화물로 재생되는데, 두 공정이 연속적으로 운전된다. 유동층 탈황공정에서 탈황제를 장기간 사용하여 경제성을 높이기 위해서는 탈황제의 내구성과 함께 높은 내마모성이 요구된다[7].

본 연구에서는 높은 내마모성 탈황제를 대량으로 생산하기 위하여 분무건조법으로 탈황제를 제조하는데, 탈황제의 내마모성은 슬러리의 특성에 따라 결정될 수 있다. 분무건조법을 이용할 경우 슬러리의 특성에 따라 성형된 탈황제의 물성이 좌우될 만큼 분무건조 시 슬러리의 특성은 탈황제의 제조에 아주 중요하다[8-9]. 특히 이 방법으로 제조된 탈황제의 밀도에 의해서 내마모성이 결정될 수 있는데, 슬러리의 점도와 pH 변화에 따른 탈황제의 밀도로부터 내마모성과의 관계를 조사하였으며 점도결정에 영향을 미칠 것으로 예상되는 무기바인더 양의 변화에 대한 영향도 함께 조사되었다.

2. 실험 및 방법

2.1. 분무건조용 슬러리의 제조

아연계 탈황제는 분무건조법(spray drying method)으로 제조되었다. 분무건조법으로 탈황제를 제조하는 방법은 다음과 같다. 탈황제의 주성분은 ZnO , 천연 제올라이트(경주산 천연제올라이트), Fe_2O_3 그리고 CaO 이며 이들 성분은 64:24:9:3의 무게비로 혼합되었다. 본 연구의 선행연구에서 반응성과 내구성

그리고 내마모성이 우수한 것으로 조사된 바 있다[10]. 또한 혼합물의 3 wt%에 해당되는 벤토나이트가 성형을 위한 구조 결합제로 첨가되었다. 이상에서 기술된 고체 혼합물은 분무건조용 슬러리를 제조하기 위하여 attrition mill로 3 h동안 교반 및 분쇄하여 준비 되었다. 준비된 400 g의 고체원료분말은 500 ml의 증류수에 5 ml의 분산제와 1 ml의 소포제를 첨가하여 준비된 액체혼합물과 Figure 1에 나타난 슬러리 제조 장치에서 혼합시켰다. 준비된 슬러리의 pH를 조절하기 위하여 3 M의 질산을 천천히 가하였으며, 이 때 pH는 5.0-12.0의 범위로 조절되었다. 이 후 유기 결합제와 무기 결합제로 5 ml의 PEG(poly ethylene glycol)와 10 vol%의 알루미늄아 졸을 125-275 g 첨가하여 12 h동안 숙성시켰다.

2.2. 슬러리의 분무건조에 의한 성형

숙성된 슬러리는 pH와 점도를 측정 후 슬러리의 분무방식이 디스크 타입인 분무건조기에 유입되어 평균입도가 약 50 μm 인 구형입자로 성형되었다. 이 때 분무건조기의 유입 건조기체의 온도는 180°C이며, 분무건조기 내의 온도는 110°C 정도로 조절 되었다. 또한 슬러리의 유입속도는 약 30 ml/min이며, 분무 디스크의 회전속도는 6000 rpm으로 고정되었다. 이와 같이 성형된 탈황제는 전기로를 사용하여 750°C에서 4 h동안 소성시켰다.

2.3. 슬러리의 점도와 밀도 측정

슬러리의 점도는 숙성이 완료된 후 BROOKFIELD사의 DV-1+ viscometer로 측정되었다. 슬러리는 25°C에서 LV2 스펀들을 사용하여 6 rpm의 속도로 측정하였다. 슬러리의 점도 측정 오차를 최소화하기 위하여 1000 ml 비커에 담긴 800 ml 정도의 슬러리를 자석교반기를 이용하여 약 150 rpm으로 교반하고 10 sec 정도 정치한 후 점도가 측정되었다.

성형이 완료된 탈황제의 벌크 밀도(또는 겉보기 밀도)는 5 ml 용량플라스크에 53-75 μm 의 크기로 체 분리된 탈황제를 채워서 무게를 측정하여 밀도로 간단히 계산되었다. 이 때 용량플라스크 내 고형 분말입자의 충전율을 높이기 위하여 30회 정도 충격

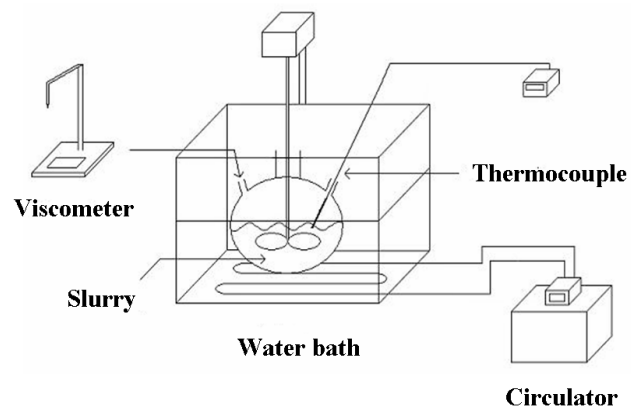


Figure 1. Schematic diagram of experimental setup for the preparation of slurry.

을 가하였으며, 이와 같은 방법으로 측정된 값을 탭 밀도(tap density)라 하였다.

2.4. 탈황제의 마모도 측정

탈황제의 마모실험은 ASTM D5757-95에서 제시된 장치와 실험방법에 따라 수행되었다[11]. 이 방법에 의한 고히입자의 마모실험은 유동층 반응시스템에 적용되는 촉매 또는 탈황제의 내마모성 측정에 적합한 방법으로 잘 알려져 있다. Figure 2는 탈황제의 유동에 의한 입자의 마모 특성을 조사하기 위하여 사용된 장치의 개략도이다. 탈황제의 마모 특성은 유출되는 미세분말의 포집량을 1 h 단위로 측정하여 5 h동안 유출된 양으로부터 마모손실된 양을 마모지표(Attrition Index, AI(5))와 수정마모지표(Corrected Attrition Index, CAI(5))로 나타내었다. 이들 마모 특성을 나타내는 값들은 다음과 같이 계산되었다.

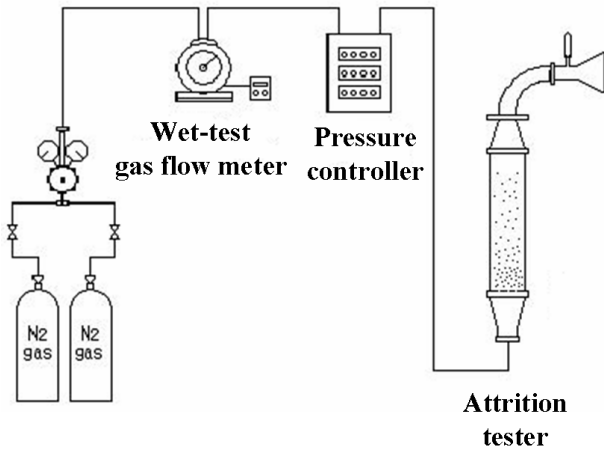


Figure 2. Schematic diagram of experimental setup for attrition tests.

$$AI(5), \% = \frac{W_{L-5}}{W_i} \times 100$$

$$CAI(5), \% = \frac{W_{L-5} - W_{L-1}}{W_i} \times 100$$

- W_i : 유동층 칼럼에 충전된 탈황제의 무게, g
- W_{L-1} : 초기 1 시간동안 포집된 미세분말의 무게, g
- W_{L-5} : 5 시간동안 포집된 미세분말의 무게, g

2.5. 탈황제의 물리적 특성분석

분무건조법으로 성형된 탈황제의 물리적 특성으로 표면적과 기공도 및 기공분포가 질소흡착법에 의한 BET 표면적 측정장치(Quantachrome, Autosorb-1-C)와 Hg-Porosimeter (Micromeritics, Auto-pore)로 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 슬러리의 pH조절에 의한 내마모성

분무건조법으로 탈황제를 성형하기 위해서는 원료물질이 슬러리로 준비되어야 한다. 본 연구목적은 분무건조기로 탈황제를 구형입자로 성형하고 이들의 내마모성을 높여서 유동층 반응시스템에 적용할 수 있도록 하는 것이다. 슬러리 제조과정에는 앞서 기술한 바와 같이 원료물질 이외에 여러 가지 물질이 첨가된다. 고체의 원료물질을 액체상에 균일하게 분산시키기 위하여 적당량의 분산제가 첨가되며, 슬러리 상태로 혼합하는 과정에서 기포가 발생되지 않도록 소포제를 첨가한다. 뿐만 아니라 성형 과정에서 구형입자로 잘 조립되도록 유기성 결합제를 첨가하고 성형 후 기계적 강도를 유지하기 위하여 무기성 결합제를 첨가한다. 이들 여러 가지 첨가제 중에서 높은 내마모성을 가지는 유동층용 탈황제를 제조하기 위해서는 무기성 결합제의 첨가가 중요하다. 본 연구에서 사용된 무기성 결합제는 아세트산계 알루미늄나 졸인데, 대략 pH 4-5의 점성이 있는 액체상태의 시료이다. 알루미늄나 졸은 pH가 증가되면 서서히 겔이 형성되며 높은 점도의 페이스트 상태로 물성이 변화된다. 이와 같은 현상은 이미 졸-겔 이론으로 잘 알려져 있으며 촉매 등 여러 가지 재료연구에서 응용되고 있다[12]. 본 연구의 슬러리 제조과정에서 원료물질을 물에 분산시켜 준비된 슬러리의 pH는 대략 12 정도의 높은 알칼리성을 띄고 있다. 높은 pH의 슬러리에 알루미늄나 졸을 첨가할 경우 빠른 속도로 겔 상태로 물성이 변하여 원료물질과의 균일한 혼합이 매우 어렵다. 그러므로 슬러리의 pH를 낮추어 알루미늄나 졸의 물성변화를 억제하여야 된다. 이와 같은 목적으로 본 연구에서는 질산을 적당량 첨가하여 슬러리의 pH를 낮추고자 하였다. 강알칼리성인 슬러리의 pH를 낮추기 위해 첨가되는 산의 양을 최소화시키면서 알루미늄나 졸이 잘 혼합되도록 강한 질산이 사용되었다. 슬러리의 pH를 5-12로 조절하고 알루미늄나 졸을 무기성 결합제로 적당량 첨가하여 숙성시킨 후 슬러리의 점도를 조사하였는데, 실험결과를 Figure 3에 나타내었다. 그림에 나타난 것과 같이 pH 6.4 정도까지는 pH가 낮아질수록 슬러리의 점도는 낮아졌으나, 그 이하로 낮추었을 경우에는 오히

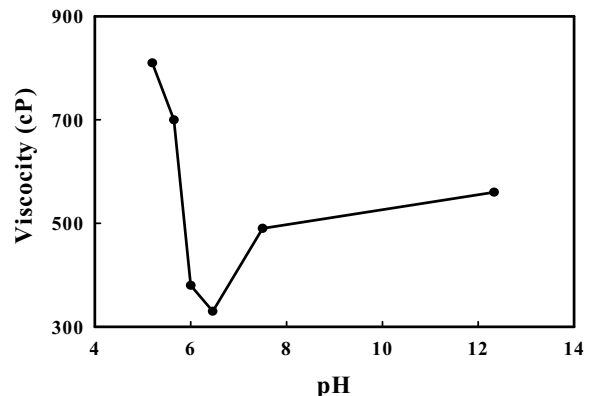


Figure 3. Variations of viscosity according to the slurry pH.

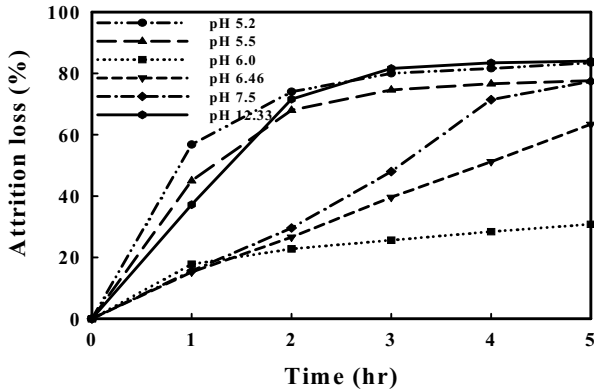


Figure 4. Time-variation of attrition loss of sorbents according to the slurry pH.

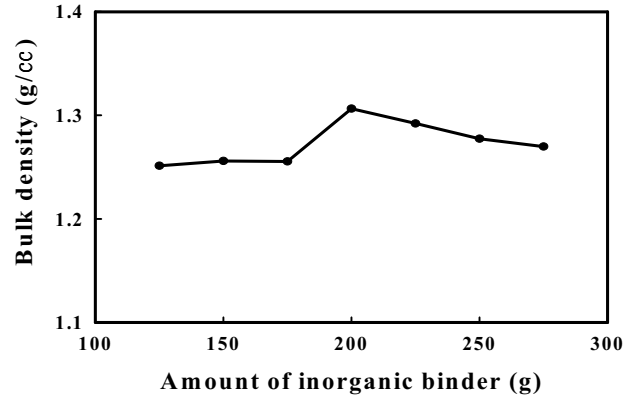


Figure 5. Effect of inorganic binder on bulk density.

려 점도가 증가되었다. 일반적으로 슬러리가 산성이 될수록 알루미늄 졸이 겔 상태로 변화하는 것을 억제할 수 있으며 슬러리의 점도는 더욱 낮아질 것이라 예상할 수 있으나, 오히려 점도가 증가되는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 pH 조절을 위하여 첨가된 산이 원료물질의 특성을 변화시켰기 때문인 것으로 사료된다. 즉, 원료물질의 주성분인 ZnO, Fe₂O₃ 그리고 천연제올라이트를 용해시켜 입자크기를 더욱 작게 만들뿐만 아니라 그 특성도 변화시킨다. 천연제올라이트의 경우 높은 내마모성 탈황제를 제조하기 위하여 사용된 천연광물질인데, 이 때 슬러리의 pH 조절을 위해 사용된 강산인 질산에 의해서 각종 성분들이 용출되어 내마모성을 위한 고유한 특성을 잃게 될 수 있다.

pH를 조절하여 분무건조법으로 성형하여 제조된 탈황제들의 마모 특성을 조사하였으며, 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4는 마모시험의 경과시간에 따라 마모되어 소실된 탈황제의 양을 나타낸 것이다. pH를 조절하지 않은 슬러리와 pH 5.2와 5.5인 슬러리로 제조된 탈황제의 경우 2 h가량 마모시험이 진행되었을 때 약 70% 정도 마모손실된 것으로 나타났다. 그러나 pH를 6-7.5의 범위로 조절된 슬러리로 제조된 탈황제는 2 h 정도의 마모시험에서 약 30% 이하의 마모손실이 진행되었다. 특히, pH 6.0인 슬러리로 제조된 탈황제의 AI(5)는 약 30% 정도로 아주 높은 내마모성을 가졌으며 마모속도도 현저히 낮은 것으로 나타났다. 이상의 결과들로부터 슬러리제조과정에서 pH의 조절이 매우 중요함을 알 수 있었다.

3.2. 무기 결합제의 첨가량에 따른 물성변화

높은 내마모성 탈황제를 제조하기 위하여 무기 결합제로 사용된 알루미늄 졸의 첨가량에 따른 성형된 탈황제의 물성을 조사하였다. 슬러리의 pH는 6.0으로 고정하였으며 10 vol% 알루미늄 졸을 125-275 g의 범위에서 25 g의 간격으로 첨가량을 달리하였다. 무기 결합제의 함량변화에 따른 성형된 각각의 탈황제의 밀도변화 측정하였는데, 측정결과를 Figure 5에 나타내었다. 성형된 탈황제의 밀도는 200 g 정도의 무기 결합제를 첨가한 경우 1.3 g/cm³으로 가장 높은 값을 나타내었다. 무기 결합제의 첨가량이 200 g 보다 적은 경우 밀도가 1.25 g/cm³ 정도

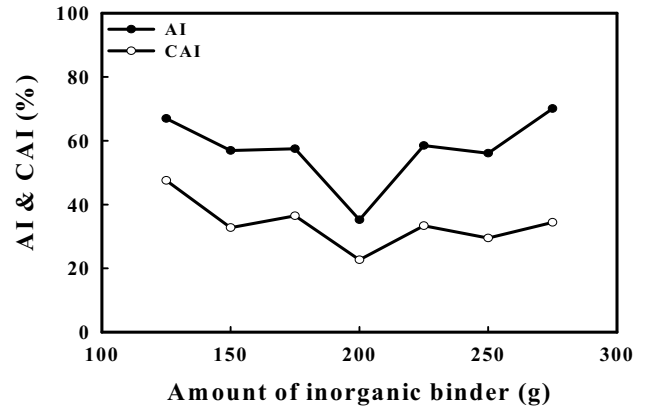


Figure 6. Effect of inorganic binder on attrition resistance.

로 낮아졌으며, 이 보다 많은 경우에는 밀도가 서서히 낮아졌다. 이 실험에서 pH를 고정시킨 후 무기 결합제가 첨가됨에 따라 점도가 약간 변화되었으나 슬러리의 pH에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 관찰되었다.

무기 결합제의 첨가량을 조절하여 성형된 탈황제의 마모시험으로부터 얻어진 마모 손실량을 Figure 6에 나타내었다. 그림에 나타낸 것과 같이 무기 결합제를 200 g 정도 첨가한 탈황제의 마모 손실량이 AI(5) 및 CAI(5)로 계산하여 약 35%와 22%로 가장 낮게 나타났다. 또한 무기 결합제가 200 g 보다 많거나 적은 경우에는 탈황제의 마모 손실량이 증가되는 것으로 나타났다. 앞서 기술한 무기 결합제의 첨가량에 따른 탈황제의 벌크밀도와 마모 손실량을 비교한 경우 비슷한 경향을 나타내는 것으로 확인되었는데, 높은 밀도를 가질수록 탈황제의 내마모성은 향상됨을 알 수 있었다.

3.3. 슬러리의 점도에 따른 탈황제의 마모 특성

슬러리의 점도는 탈황제의 밀도와 마모 특성에 직접적인 영향을 미칠 것으로 예상할 수 있다. 본 연구에서는 높은 내마모 특성을 지닌 탈황제를 제조하기 위하여 200 g 정도의 무기 결합제를 첨가하고 질산으로 처리하여 pH가 6 정도로 조절된 슬러리

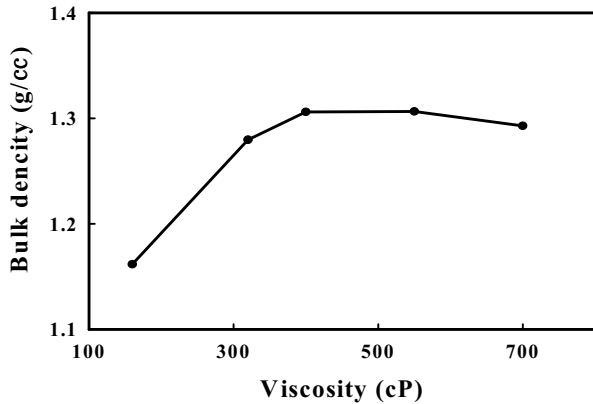


Figure 7. Effect of slurry viscosity on bulk density of sorbents.

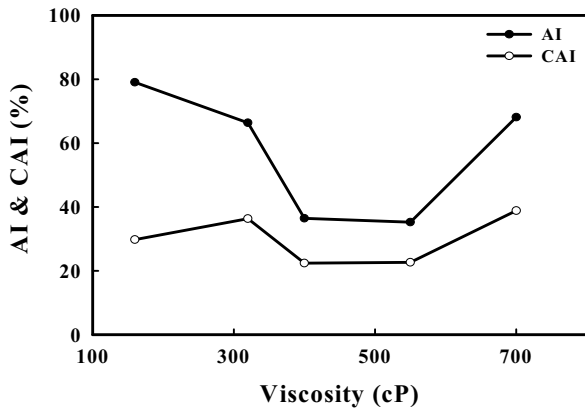


Figure 8. Effect of slurry viscosity on attrition resistance.

에 증류수를 가하여 슬러리의 점도를 변화시켰다. 점도조절은 초기에 약 800 cP 정도로 준비된 슬러리에 증류수를 가하여 조절하였는데, 점도는 약 160 cP, 300 cP, 400 cP, 550 cP 그리고 700 cP로 조절되었다. 슬러리의 점도를 변화시켜 얻어진 탈황제의 벌크밀도를 Figure 7에 나타내었다. 탈황제의 벌크밀도는 슬러리의 점도가 400-550 cP 구간에서 비교적 높게 나타났으며, 400 cP보다 낮은 경우 점도가 낮을수록 밀도도 함께 낮아지는 경향으로 나타났다. 점도가 700 cP인 경우에는 1.29 g/cm³ 정도의 벌크밀도로 낮아졌다. 슬러리의 점도가 높을 경우 분무되는 슬러리의 단위 액적에 함유된 고형물의 함량이 많아서 성형된 입자의 밀도가 높아 질 것으로 예상되었으나, 예상과 달리 오히려 감소되는 경향을 나타내었다.

슬러리의 점도를 변화시켜 제조된 탈황제의 마모 특성을 조사하였으며, 결과를 Figure 8에 나타내었다. 슬러리의 점도가 400 cP, 550 cP인 경우에 AI(5)와 CAI(5)는 각각 약 35%와 22% 정도로 마모 손실량이 적은 것으로 나타났으나, 이 구간 보다 높거나 낮은 경우에는 마모 손실량이 증가되었다. 이들 결과는 제조된 탈황제의 벌크밀도로부터 예상할 수 있는 결과이며, 탈황제의 벌크밀도와 마모 특성과의 관계에서 조사된 것과 일치하는 결과라 할 수 있다.

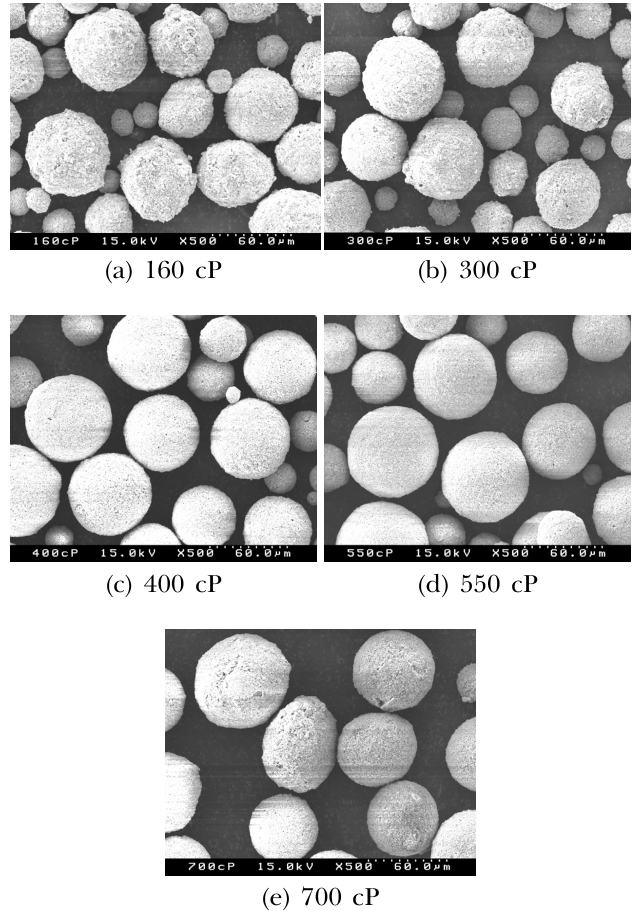


Figure 9. SEM image of sorbents with various slurry viscosity.

또한 슬러리 점도에 따른 탈황제의 SEM 사진을 Figure 9에 나타내었다. 슬러리의 점도가 400-550 cP로 제조된 탈황제를 분무건조법으로 성형한 경우 거의 구형에 가까운 모양을 가졌지만 이 범위를 벗어날 경우 완전한 구형에서 벗어나 표면이 거칠면서 울퉁불퉁한 모양을 가졌다. 성형된 탈황제의 모양이 구형에서 벗어날수록 탈황제에 충격이 가해졌을 때 모서리 부분에서 마모되는 정도가 더욱 심할 것으로 예상된다. 이는 탈황제의 내마모도에 직접적인 영향을 주는 요인으로 성형된 탈황제의 모양이 구형에 가까울수록 Figure 8의 결과와 일치함을 확인할 수 있다.

3.4. 탈황제의 물성비교

분무건조법으로 성형하기 위하여 준비된 슬러리의 점도에 따른 성형된 탈황제의 물리적 특성을 비교하였다. Table 1에 나타난 것과 같이 슬러리의 점도에 따라 성형된 탈황제의 표면적이 달랐는데, 비교적 내마모성이 우수한 것으로 조사된 점도범위에서 탈황제의 표면적은 약 4.6 m²/g 정도였으며 내마모성이 저하될수록 표면적은 증가되는 경향을 나타내었다. 한편 Hg-porosimeter로 분석된 기공도는 내마모성이 우수한 점도영역에서 낮게 유지되었으며, 내마모성이 저하될수록 높아졌다. 이들 결과로 볼 때 점

Table 1. Physical properties of zinc-based desulfurization sorbents prepared by spray drying method

Viscosity of slurry (cP)	Surface area (m ² /g)	Porosity (%)
160	5.39	35.1
300	5.39	29.3
400	4.57	8.9
550	4.72	6.3
700	5.06	30.0

참고문헌

도가 너무 높거나 낮은 경우 성형된 탈황제의 기공도가 높아져 상대적으로 표면적이 높아지고 밀도는 낮아지게 된다. 이로부터 탈황제의 기계적 강도는 저하되어 유동층 내에서 탈황제 입자들 간의 충돌에 의해서 마모되거나 파괴되어 미세입자들이 손실될 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 고온건식 유동층 탈황공정에 적용 가능한 높은 내마모성 아연계 탈황제를 분무건조법으로 성형하였으며, 분무 건조를 위하여 준비된 슬러리의 물성에 따라 성형된 탈황제의 물리적 특성변화를 조사하였는데, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 무기 결합제와 탈황제의 원료물질의 균일한 혼합을 위하여 적절한 pH조절이 요구되며, 이 때 슬러리의 pH가 6으로 조절된 상태에서 무기바인더를 첨가하여 제조된 탈황제가 높은 밀도와 내마모성을 가지는 것이 확인되었다. 이 때 AI(5)가 약 32%로 높은 내마모도 값이 확인되었다.

2. 무기 결합제인 알루미늄산화물의 첨가량에 따라 탈황제의 밀도와 마모 특성이 달라졌다. 이 때 높은 내마모도를 가지기 위한 알루미늄산화물의 최적 첨가량은 고체원료물질의 약 5 wt%에 해당되는 양이었다.

3. 슬러리의 점도에 따라 성형된 탈황제의 표면적과 기공도 그리고 벌크밀도가 달라지며 이로부터 탈황제의 내마모성이 결정될 수 있으며, 내마모성이 우수한 탈황제를 제조하기 위한 슬러리의 최적점도 범위는 400-550 cP였다.

이상에서 나열한 것과 같이 분무건조법으로 탈황제를 성형하는 경우 슬러리의 pH나 점도에 따라 성형된 탈황제의 물리적 특성이 변하며 내마모성에도 영향이 있으며 중요한 변수로 작용할 수 있음이 확인 되었다.

감 사

본 연구 논문은 과학기술부와 한국과학재단에서 지원하는 국가지정연구실사업에 의해서 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

1. Federal Energy Technology Center, "Vision 21 Program Plan : Clean Energy Plants for the 21st Century," Office of Fossil Energy, U.S. Department of Energy, (1999).
2. Lanhe, Y., Jie, L., and Li, Y., "Clean Coal Technology-Study on the Pilot Project Experiment of Underground Coal Gasification," *Energy*, **28**(14), 1445-1460 (2003).
3. Yi, C. K., Yi, Y. H., "Hot Gas Desulfurization Tchnology for IGCC," *Chem. Ind. Technol.*, **13**(5), 466 (1995).
4. Park, T. J., Lee, J. G., Lee, H. J., "Integrated Coal Gasification Combined Cycle Technology," *Proceedings Fourth Sicheem Symposium*, **3** (1994).
5. Kim, C. Y., Kim, J. J., Cho, S. K., "Domestic IGCC Development and Future Plan," *Integrated Coal Gasification Combined Cycle Technology Workshop*, 55 (1996).
6. Abbasian, J., Salo, K., and Mojtahedi, W., "Desulfurization of Hot Coal Gas in Fluidized-Bed with Regenerable Sorbents," *Fuel Proc. Technol.*, **37** (1994).
7. Gupta, R. P., and Gangwal, S. K., "Enhanced Durability of Desulfurization Sorbents for Fluidized Bed Applications," *Topical Report prepared by Research Triangle Institute for USDOE/METC*, (June, 1991).
8. Ryu, C. K., Lee, J. B., Ahn, D. H., Kim, J. J., "Zinc Oxide-Based Sorbents Applicable to Fluidized-bed and/or Transport Desulfurization Process from Coal Gas and/or other Carbonaceous Synthesis Gas, Preparing Methods thereof and Slurrys for Preparing the Same," Korea Patent No. 10-0426497 (2004).
9. Bertrand, G., Filiatre, C., "Influence of Slurry Characteristics on the Morphology of Spray-dried Alumina Powers," *J. Eur. Ceramic Soc.*, **23**, 263-271 (2003).
10. Lee, D. H., "A Study on the Characteristic of Slurry for the Preparation of Metal Oxide Sorbent by Spray-drying Method and Reduction of Zinc-based Sorbent," *Master's Thesis*, Yeungnam University (2004).
11. Bemrose, C. R., and Bridgwater, J., "A Review of Attrition and Attrition Test Methods," *Powder Technol.*, **49**, 97 (1987).
12. Han, K., Zhao, Z., Xiang, Z., Wang, C., Zhang, J., and Yang B., "The Sol-Gel Preparation of ZnO/Silica Core-shell Composites and Hollow Silica Structure," *Mater. Lett.*, **61**(2), 363-368 (2007).