

## 구리계 탈황제를 이용한 중저온 탈황반응 연구

이광복 · 최은미 · 송익근 · 이영우<sup>†</sup>

충남대학교 화학공학과  
(1999년 3월 9일 접수, 1999년 5월 21일 채택)

### Low-Temperature Desulfurizing Reaction with Cu-Containing Sorbents

Kwang Bok Yi, Eun Mi Choi, Yi Keun Song and Young-Woo Rhee<sup>†</sup>

Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University  
(Received 9 March 1999; accepted 21 May 1999)

#### 요 약

CuO를 활성물질로 하는 탈황제를 제조하여 중저온(350-550 °C)에서 황화/재생반응을 실행하고 반응특성을 연구하였다. 첨가제로 MoO<sub>3</sub>와 MnO<sub>2</sub>를 선택하였으며, 지지체물질로 SiO<sub>2</sub>를 선택하여 탈황제를 제조하였다. 중저온에서의 재생반응 시에 황산화물이 형성되며 생성된 황산화물은 650 °C이상에서 분해되었다. 소성온도가 높으면 금속산화물의 용결로 인해 황화반응속도가 느려졌다. MoO<sub>3</sub>에 의한 활성촉진경향은 확인되지 않았다. SiO<sub>2</sub>의 함량이 25%이하일 때 탈황제의 sulfur loading은 10%이상을 유지할 수 있었으며, SiO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 경우에는 황화가스의 물질전달에 장애가 생기는 것을 확인할 수 있었다.

**Abstract** – The sorbents containing CuO as an active material were prepared and their effectiveness in desulfurization was investigated at low temperatures(350-550 °C). MoO<sub>3</sub> and MnO<sub>2</sub> were chosen as additives and SiO<sub>2</sub> was chosen as support material. In the low temperature regeneration reaction, sulfate was formed, which could not be decomposed until regeneration temperature reached 650 °C. Sulfidation reaction rate decreased as calcination temperature increased. Promoting effect of MoO<sub>3</sub> was not observed throughout the sulfidation/regeneration reaction. When SiO<sub>2</sub> content was below 25% of sorbents composition, sulfur loading of above 10% could be obtained. Mass transfer inhibition by sulfiding gas was observed for the sorbents containing no SiO<sub>2</sub>.

**Key words:** Desulfurization, CuO, Sorbent

#### 1. 서 론

석탄가스와 복합발전(IGCC: Integrated coal Gasification Combined Cycle)의 성공적인 기술개발을 위해서는 석탄가스의 고온정제 기술이 필수적이다. 고온 고압 정제기술은 크게 고온 집진기술과 고온 건식 탈황기술로 분류할 수 있다. 고온 집진기술은 석탄가스 중에 있는 물리적인 불순물들을 제거하는 기술이고, 고온 건식 탈황기술은 화학적 불순물들을 효과적으로 제거하는 기술이다[1-4].

석탄 내에 존재하는 황화물은 가스화과정에서 대부분 H<sub>2</sub>S로 변환되고, 나머지는 COS와 CS<sub>2</sub>로 변환된다[2]. 특히 H<sub>2</sub>S는 터빈내에서 SO<sub>2</sub>로 산화하게 되고, 이러한 SO<sub>2</sub>는 산성비의 전구체가 된다. 최근 환경규제의 강화로 인해 복합발전의 경우에는 그 배출함량이 수백ppm이하로, 용융탄산염 연료전지의 경우에는 전극을 보호하기 위해 1ppm 이하로 규제되고 있다[3]. 따라서 H<sub>2</sub>S의 배출량을 효과적으로 감소시킬 수 있는 적합한 탈황제의 개발은 복합발전 기술의 성과와 직접적으로 연관된다. 과거 1980년대와 1990년대 초기까지 고온건식 탈황제

의 개발은 550 °C이상에서 석탄가스를 정제할 수 있는 금속산화물에 중점을 두었다. 그러나 최근 여러 가지 경제성 평가에서 석탄가스와 복합발전의 열효율은 350 °C까지는 급격히 증가하고 그 이후 600 °C까지는 효율의 증가가 미미하다는 것이 밝혀졌고 또 알칼리금속의 휘발 때문에 650 °C이하에서 운전하는 것이 경제적으로 적합한 것으로 나타났다[1, 5]. IGCC의 효율은 온도가 증가할수록 증가하지만 장치의 제한성과 연료가스내의 알칼리 함량 때문에 최적의 탈황온도는 350 °C에서 550 °C 사이로 규정하고 있다[6].

IGCC에 사용되는 탈황제를 선택하기 위해서는 몇 가지 고려해야 할 사항들이 있다. 바람직한 열역학적 평형, 상대적으로 높은 반응성, 뛰어난 기계적 강도와 구조안정성, 환경친화성, 적당한 가격이 그것이다[6]. 1980년대 초반까지 여러 연구기관에서 이루어진 여러 가지 원소의 탈황실험결과를 바탕으로 Westmoreland와 Harrison은 체계적으로 28가지의 원소를 이용하여 탈황실험을 실시하였고 유용한 10가지의 원소들(Fe, Zn, Mo, Mn, V, Ca, Sr, Ba, Cu, W)이 400-1,200 °C의 온도범위에서 탈황제에 적합하다는 사실을 발견하였다[7]. Ayala 등은 이러한 원소의 산화물을 이용하여 350-550 °C의 온도범위에서 온도를 상승시키면서 모사가스(U-gas, Texaco-gas)내의 열역학적 H<sub>2</sub>S

<sup>†</sup>E-mail : ywrhee@hanbat.chungnam.ac.kr

평형농도에 관해 조사하였다. 연료가스와 고체산화물의 몰수는 황화 반응동안의 50% 전환율에 기초하여 선택되었다. 그 결과 Cu는 사용된 금속이나 금속산화물 중에서 가장 성능이 떨어지는 반면, CuO는 H<sub>2</sub>S의 평형농도를 가장 낮게 유지시키는 것으로 밝혀졌다[2]. 따라서 본 연구에서는 CuO를 활성물질로 하는 탈황제를 제조하여 중저온(350-550 °C)영역에서 황화/재생반응실험을 실시하고 첨가제와 지지체 물질이 탈황제의 sulfur loading에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 탈황제의 제조

본 연구에서는 CuO를 활성물질로 하는 탈황제의 제조에 첨가제로서 MnO<sub>2</sub>와 MoO<sub>3</sub>를 선택하고 담체로서 SiO<sub>2</sub>를 선택하였다. MoO<sub>3</sub>는 CuO의 황화반응의 촉진제 역할을 하며, MnO<sub>2</sub>는 고온에서 Mo의 휘발을 방지하는 역할을 한다고 알려져 있다[8]. 본 연구에 사용된 탈황제는 MoO<sub>3</sub>와 MnO<sub>2</sub>가 첨가되는 비율에 따라 CMS탈황제라고 명명되었으며 일련번호가 붙여졌다. 제조된 탈황제들의 활성물질과 첨가제의 비율을 Table 1에 나타내었다.

본래 탈황제의 제조방법에는 impregnation법[5, 8]이나 precipitation법[3, 9]과 같이 정교한 방법이 있으나 그 탈황성능에는 별다른 차이가 없는 것으로 보고되어 있다[9]. 따라서 본 연구에서는 경제적인 면과 대량생산을 고려하여 비교적 단순한 혼합방법을 선택하였다. 일단 CuO, MoO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, 그리고 SiO<sub>2</sub>를 원하는 비율로 ball mill에 넣고 6시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료되면 EG(ethylene glycol)를 사용하여 반죽을 만들었다. 완성된 반죽을 사출기에 넣고 국수가락 형태로 성형하여 알미늄판위에 놓고 건조기에서 150 °C에서 4시간 동안 건조시켰다. 그 다음, 관형로에 넣고 700 °C에서 4시간 동안 소성시킨 후 분쇄와 분급을 통해 92-106 µm의 입도를 지니는 탈황제를 제조하였다.

### 2-2. 실험장치

실험장치는 크게 TGA부, GC/소형반응기부로 나뉘고, MFC(Mass Flow Controller)를 사용하여 가스의 유량을 조절하도록 고안되었다. Table 2에 본 연구에 사용된 가스의 조성을 나타내었다. 본 실험에 사용된 TGA는 모델 951 TA(DuPont Instruments, Ind.)로 황화/재생반응동안 일어나는 무게변화를 관찰할 수 있다. Fig. 1에 실험장치의 개략도를 나타내었다.

원하는 비율로 맞추어진 혼합가스는 혼합조를 거쳐 10 mg의 시료가 장입되어 있는 TGA로 흐르게 된다. 물은 TGA의 도입부전에서 syringe pump에 의해 주입되고 증기의 응결을 방지하기 위해 물의 주입 부분에서 TGA 도입부까지 heating tape로 stainless steel관(sus316)을 감싸 105 °C로 유지시켰다. 황화가스를 포함한 혼합가스는 TGA의 온도가 500 °C로 증가할 때까지 TGA를 통과하지 않고 배출되다가 500 °C가 되면 밸브조작을 통해 TGA로 흐르도록 하였다. 환원과 황화반응이 끝나면 N<sub>2</sub>로 purge시킨 후 TGA의 온도를 재생온도까지

Table 2. Composition of simulated gas

Sulfidation	
H <sub>2</sub>	30.7%
CO <sub>2</sub>	6.8%
H <sub>2</sub> S	TGA : 0.28 %, GC : 1%
H <sub>2</sub> O	10.8%
N <sub>2</sub>	bal.
Regeneration	
O <sub>2</sub>	5%
N <sub>2</sub>	bal.

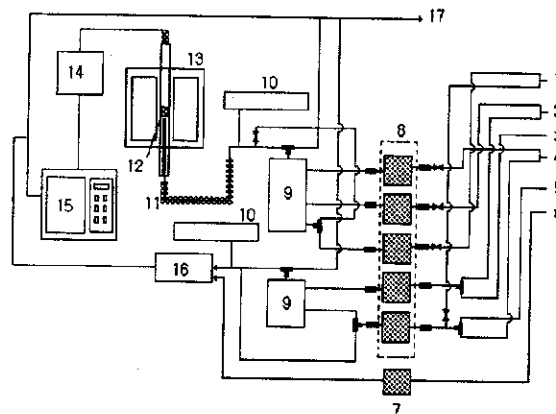


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- |                     |                  |
|---------------------|------------------|
| 1. N <sub>2</sub>   | 9. Mixing tank   |
| 2. H <sub>2</sub> S | 10. Syringe pump |
| 3. SO <sub>2</sub>  | 11. Heating tape |
| 4. Mixing gas       | 12. Sample       |
| 5. Air              | 13. Microreactor |
| 6. N <sub>2</sub>   | 14. Water trap   |
| 7. Flow meter       | 15. GC           |
| 8. MFC              | 16. TGA          |

상승시켰다. 700 °C까지 온도가 상승하면 재생가스의 조성을 가진 혼합가스가 TGA로 흐르게 되고, 재생이 완전히 끝나면 다시 황화반응을 시작했다.

본 실험에 사용된 GC는 영인 M600D 모델(Yeung-In. Ind.)이고, 검출기는 TCD를 사용하였다. 소형반응기의 온도는 PID controller에 의해 조절된다. 소형반응기는 직경 1 cm의 석영관으로 제작되었으며, 관 중앙에 quartz wool을 걸칠 수 있게 돌기를 만들었으며, 돌기 일부에는 이중관으로 제작하여 thermocouple을 집어넣을 수 있도록 하였다. 가스와 물의 유량은 TGA실험과 동일하며, 소형반응기에서 나온 가스 중의 물을 제거하기 위해 소형 냉장고를 이용하여 water trap을 설치하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 황화/재생반응 메커니즘

CMS1 탈황제를 이용한 황화/재생반응의 1.5 cycle 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 황화반응과 재생반응의 온도는 500-800 °C였으며, 무게변화를 이용하여 황화/재생반응의 메커니즘을 추정하였다. 완전한 base line을 잡기 위해 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 가스를 이용하여 환원을 시킨 후 탈황을 실시하였다. 첨가제로 사용된 MoO<sub>3</sub>와 MnO<sub>2</sub>의 반응을 고려하지 않고 CuO의 반응만을 고려할 때 환원가스인 H<sub>2</sub>가 CuO와 반응하여 Cu가 생성되며, 황화반응시에는 Cu<sub>2</sub>S를 형성한다는 것을 추정할 수 있었다. 만일 Cu가 H<sub>2</sub>S와 반응하여 CuS를 형성한다면, 무게회복은 환원

Table 1. Composition of various sorbents(wt%)

Sorbents	CuO : MoO <sub>3</sub> : MnO <sub>2</sub> : SiO <sub>2</sub>	Others : Silica	CuO : MoO <sub>3</sub> : : MnO <sub>2</sub>	Metal content
CMS1	35 : 3 : 2 : 50	50 : 50	70 : 26 : 4	38
CMS2	18 : 7 : 1 : 74	26 : 74	71 : 25 : 4	20
CMS3	16 : 10 : 1 : 73	27 : 73	58 : 40 : 2	20
CMS4	53 : 19 : 3 : 25	75 : 25	71 : 25 : 4	57
CMS5	71 : 25 : 4 : 0	100 : 0	71 : 25 : 4	76
CMS6	64 : 11 : 3 : 25	75 : 25	81 : 15 : 4	61
CMS7	42 : 30 : 3 : 25	75 : 25	56 : 40 : 4	44

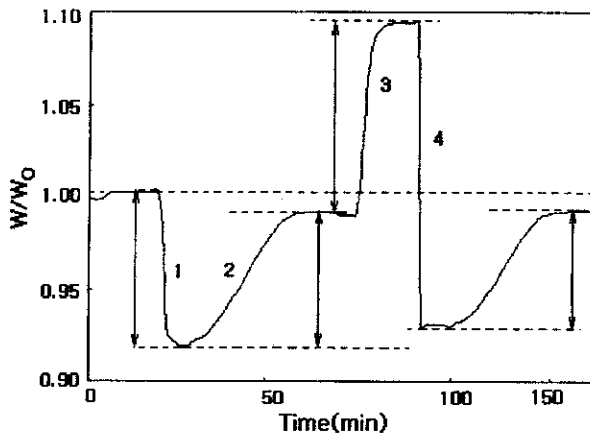
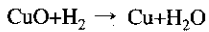


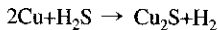
Fig. 2. Result of sulfidation/regeneration reaction using TGA(CMS1, 1.5 cycle).

에 의한 무게감소의 2배가 되어야 한다. 추정되는 반응은 다음과 같다.

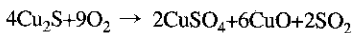
1. 환원반응



2. 황화반응



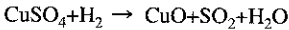
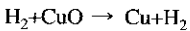
3. 재생반응



$\text{CuSO}_4$ : CuS의 65%가 황산화물 형성

$\text{CuO}$ : CuS의 35%가 재생

4. 환원반응(2nd cycle)



위의 반응식은 오직 무게변화만을 이용하여 추정한 것이다. 황화반응에서 무게회복이 이루어진 후 재생반응에서 무게회복 변화만큼 증가하는 현상이 보여지는데 이는 황산화물에 의한 것으로 추정된다. 실제 550 °C에서 재생가스의 조건하에서는  $\text{CuSO}_4$ 가 가장 안정한 형태이다[2].

Fig. 3에 CMS6 탈황제의 황화반응전과 황화반응후의 XRD결과를 나타내었다. 황화반응전에는 CuO가 주로 나타났으며, 황화반응 후에는  $\text{Cu}_2\text{S}$ 가 주로 나타나 추정된 메커니즘을 뒷받침해 준다.

### 3-2. 재생온도의 영향

Fig. 4에 CS1 탈황제의 1.5 cycle 실험결과에서 재생온도의 영향을 나타내었다. CS1탈황제는 CuO와  $\text{SiO}_2$ 를 1:1 비율로 혼합하여 제조한 탈황제로서 첨가제는 사용하지 않았다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 650 °C 이상의 재생온도에서 황산화물이 분해되기 시작하며, 600 °C에서는 황산화물이 분해되지 않는다. 중저온 탈황제의 개발에서 황화반응의 온도가 재생온도와 크게 차이가 나면 중저온 탈황제의 개발 의미가 무색해지기 때문에 앞으로 새로운 첨가제의 도입을 이용해 황산화물의 생성을 억제시키는 방법을 개발할 필요가 있다.

### 3-3. 소성반응온도의 영향

Fig. 5에 CMS1 탈황제의 제조시 소성반응온도가 황화반응에 미치는 영향을 나타내었다. 소성반응온도가 높으면 첫 번째 cycle의 황화반응속도가 감소하는 현상을 보이는데 이는 높은 소성온도에는 금속산화물의 응결이 일어나 황화반응가스가 탈황제 내부까지 이동하는데

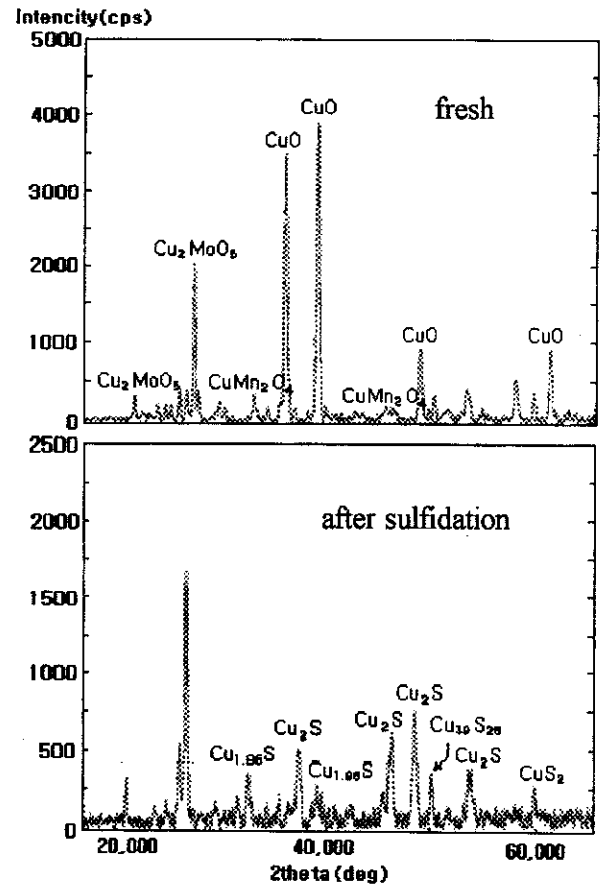


Fig. 3. X-ray diffraction for the CMS6-sorbent.

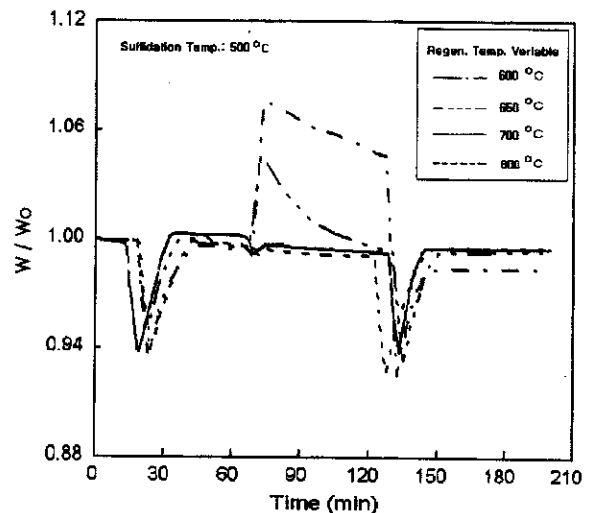


Fig. 4. Effect of regeneration temperature on sulfate decomposition(CS1).

물질전달저항을 받기 때문이다. 그러나 두 번째 cycle에서는 탈황제가 안정화되어 황화반응속도가 재생온도에 영향을 받지 않게 된다. 한 번이나 두 번의 cycle로서 재생온도의 영향을 조사하는데에는 한계가 있으나 재생온도가 낮으면 빠른 안정화를 이룰 수 있다는 것을 추정할 수 있다. Fig. 6에 CMS1 탈황제를 700 °C에서 소성한 것과 900 °C에서 소성한 것의 SEM 사진을 나타내었다. 700 °C에서 소성한 탈황제에 비해 900 °C에서 소성한 탈황제가 보다 큰 덩어리를 이루고 있는 것을 알 수 있다.

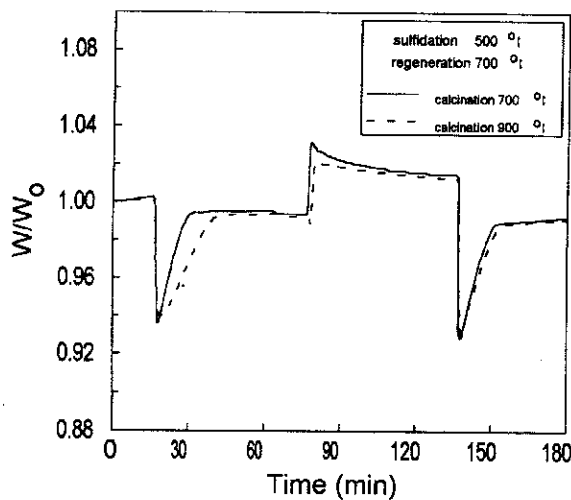


Fig. 5. Effect of calcination temperature on sulfidation reaction (CMS1).

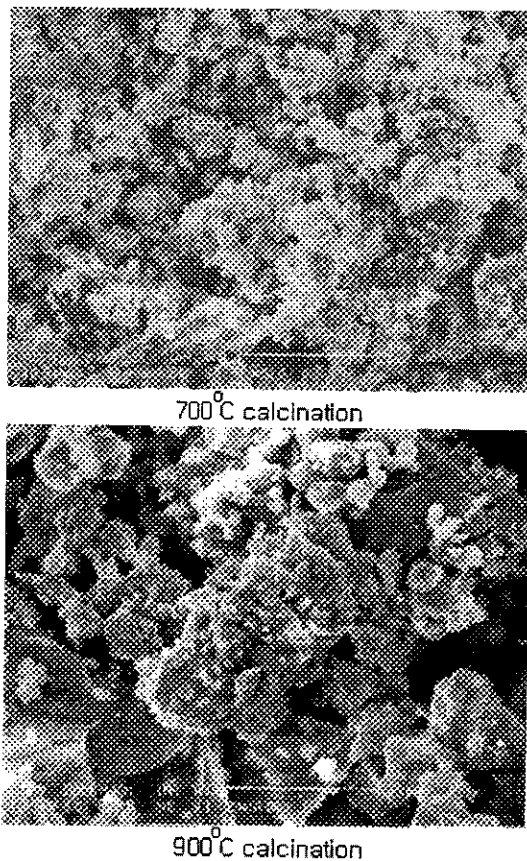


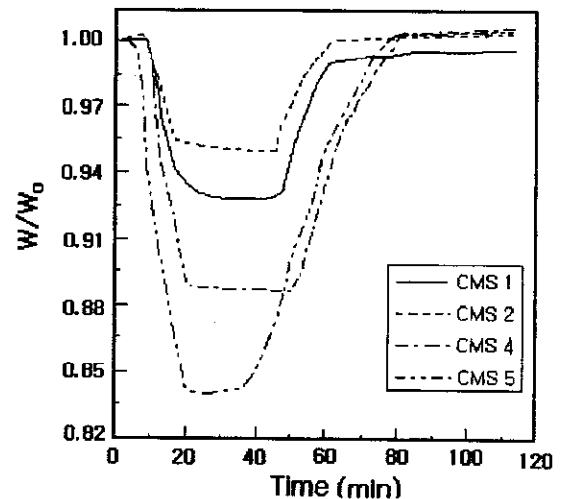
Fig. 6. Scanning electron micrographs of CMS1.

### 3-4. SiO<sub>2</sub> 함량의 영향

실리카의 함량이 황화반응에 미치는 영향을 조사하기 위해 금속산화물의 비율을 일정하게 유지시키면서 실리카의 함량을 변화시켜 탈황제를 제조하였다. Table 3에 제조된 탈황제의 비율과 금속산화물의 함량에 따른 sulfur loading을 나타내었다. Table 3에서 알 수 있듯이 실리카는 탈황능력이 없기 때문에 실리카의 비율이 증가할수록 sulfur loading이 감소하였다. 이러한 결과는 제조방법의 차이에 기인하는데 정교한 제조방법 즉, impregnation이나 precipitation방법을 이용하면 적은 금속산화물의 함량으로도 sulfur loading을 높일 수 있으나 본

Table 3. Effects of silica on sulfur loading

Sorbents	Metal oxide (%)	Silica (%)	CuO : MoO <sub>3</sub> : MnO <sub>2</sub>	Metal content (%)	Sulfur loading (%)
CMS2	27	73	71 : 25 : 4	20	4
CMS1	50	50	71 : 25 : 4	37.88	8
CMS4	75	25	71 : 25 : 4	56.9	12
CMS5	100	0	71 : 25 : 4	75.93	16

Fig. 7. Effect of SiO<sub>2</sub> contents on sulfur loading.

연구에서는 단순한 혼합방법을 이용하였기 때문에 10%의 sulfur loading을 가지는 탈황제를 제조하기 위해서는 75%정도의 금속산화물의 함량이 필요하였다. 또한 실리카를 함유하지 않은 CMS5 탈황제는 15%의 sulfur loading을 지니지만 multicycle에서 황화/재생반응이 반복됨에 따라 금속산화물의 소결로 인해 탈황성능이 저하될 수 있음을 감안하면 25%가 적당한 실리카의 함유비율로 생각된다.

Fig. 7에는 실리카의 함량에 따른 황화반응의 결과를 나타내었다. SiO<sub>2</sub>의 함량이 증가함에 따라 sulfur loading이 현저하게 감소하는 것을 알 수 있다.

### 3-5. 첨가제의 영향

첨가제가 황화반응에 미치는 영향을 조사하기 위해서 실리카의 함량을 25%로 고정시키고 금속산화물의 비율에 따른 sulfur loading의 변화를 관찰하였다. 금속산화물 중에서 MnO<sub>2</sub>의 함량을 고정시키고 MoO<sub>3</sub>와 CuO의 함량을 변화시켰다. Table 4에는 금속산화물의 비율을 변화시키면서 관찰한 sulfur loading의 변화를 나타내었으며 Fig. 8에 금속산화물의 비율에 따른 황화반응의 결과를 나타내었다. Fig. 8과 Table 4에서 알 수 있듯이 금속산화물의 함량이 높을수록 sulfur loading이 높았으며 MoO<sub>3</sub>가 황화반응 촉진제 역할을 한다고 알려져 있으나 단기적인 황화/재생반응에서는 촉진작용을 확인할 수 없었다. 금

Table 4. Effects of additives on sulfur loading

Sorbents	Metal oxide (%)	Silica (%)	CuO : MoO <sub>3</sub> : MnO <sub>2</sub>	Metal content (%)	Sulfur loading (%)
CMS7	75	25	56 : 40 : 4	40.5	7
CMS4	75	25	71 : 25 : 4	56.9	12
CMS6	75	25	81 : 15 : 4	60.85	13

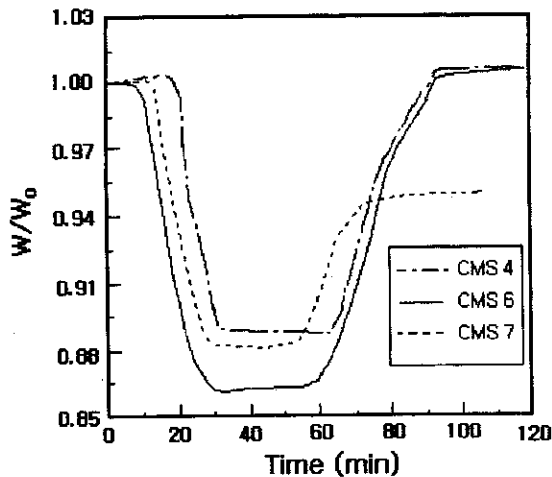


Fig. 8. Effect of additives on sulfur loading.

속산화물의 함량과 실리카를 변화시키면서 sulfur loading을 관찰한 결과 CMS6이 가장 높은 sulfur loading을 보여주었다.

### 3-6. 소형고정반응기 실험

TGA실험에서 sulfur loading이 비교적 높은 CMS5와 CMS6 탈황제에 대해 소형반응기내에서 5 cycle의 황화/재생반응을 실시하였다. Fig. 9에 CMS5와 CMS6의 multicycle실험결과를 나타내었다. CMS5는 두 번째와 세 번째 cycle의 파괴시간이 첫 번째 cycle에 비해 짧아진 것을 알 수 있었다. CMS5 탈황제는 실리카를 포함하고 있지 않기 때문에 황화/재생반응이 반복됨에 따라 금속산화물의 소결이 일어나고 탈황제 내부에서 황화가스의 이동이 방해받아 일어나는 현상으로 사료된다. 반면 CMS6은 CMS5에 비해 금속산화물의 양이 25%정도 적은데도 불구하고 cycle수가 증가함에 따라 파괴시간이 느려지며 다섯 번째 cycle의 파괴시간이 CMS5보다 느린 것을 알 수 있었다. 따라서 실리카를 25% 함유하는 CMS6 탈황제는 물질전달의 저항을 받지 않으면서 함유된 금속산화물의 활성을 충분히 활용하고 있다고 판단된다.

## 4. 결 론

주 황성물질로 CuO를 사용하고, MoO<sub>3</sub>와 MnO<sub>2</sub>를 첨가제로, SiO<sub>2</sub>를 지지체물질로 사용하여 구리계 탈황제를 단순혼합방법으로 제조하였다. 제조된 탈황제를 이용하여 500 °C에서 환원 및 황화반응을 수행하였으며, 재생반응을 500-800 °C에서 수행하였다. 문헌에서 제시한 MoO<sub>3</sub>의 활성촉진경향은 확인되지 않았으며, 650 °C 이하의 온도에서는 재생반응시에 형성되는 황산화물이 분해되지 않았다. SiO<sub>2</sub>의 함량이 황화반응에 미치는 영향을 살펴본 결과, 10%이상의 sulfur loading을 지니기 위해서는 SiO<sub>2</sub>의 함량이 탈황제 전체의 25%이하여야 하며, SiO<sub>2</sub>를 전혀 첨가하지 않은 경우에는 multicycle실험에서 황화/재생의 반복에 따라 황화가스 물질전달에 장애가 생기며 황성물질의 활용도가 저하되었다. CuO:MoO<sub>3</sub>:MnO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub>의 비율이 64:11:3:25인 CMS6 탈황제가 중저온 구리계 탈황제로서 가장 적합하였다.

## 감 사

본 연구는 대체에너지기술개발사업의 일환으로 수행 중인 'IGCC용 고온 가스정제 및 석탄가스화 기술 개발'의 위탁연구로 수행되었으며 전력연구원 및 관계당국의 연구비 지원에 감사드립니다.

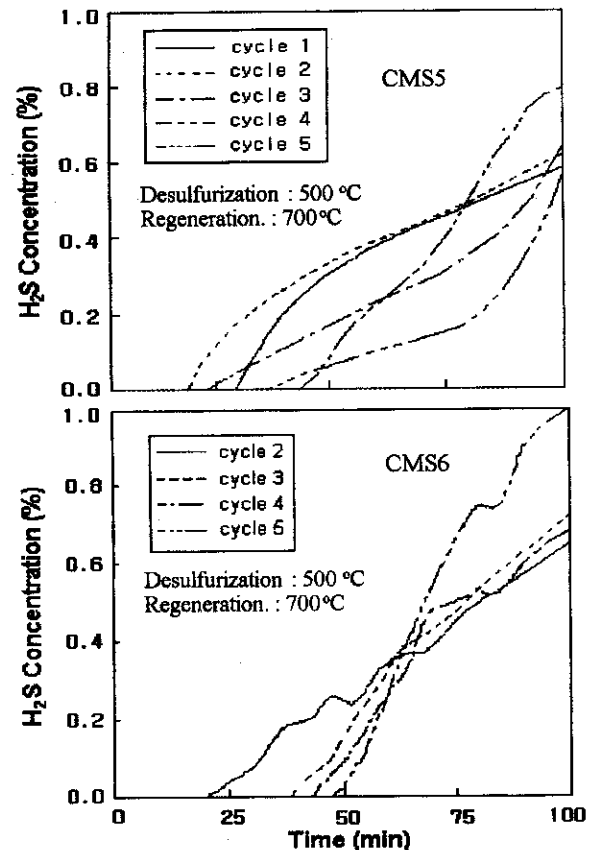


Fig. 9. Breakthrough curves in successive sulfidation cycles of CMS-sorbents.

## 참고문헌

1. Ryu, C. K., Wi, Y. H., Lee, J. B. and Lee, Y. K.: *Chemical Industry and Technology*, **16**, 17(1998).
2. Ayala, R. E., Venkataramani, V. S., Abbasian, J. and Hill, A. H.: "Advanced Low-Temperature Sorbent," *Proceedings of the Advanced Coal-Fired Power Systems '95 Review Meeting*, **1**, 407(1995).
3. Tamhankar, S. S., Bagajewicz, M. and Gavalas, G. R.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **25**, 429(1986).
4. Kang, S. H., Rhee, Y. W., Han, K. H., Lee, C. K. and Jin, K. T.: *HWA-HAK KONGHAK*, **35**, 642(1997).
5. Abbasian, J., Slimane, R. B., Wangerow, J. R. and Zamegar, M. K.: "Advanced Low-Temperature Sorbents for Fluid-Bed Application," *Proceedings of the Advanced Coal-Fired Power Systems, '97 Review Meeting* (1997).
6. Abbasian, J., Slimane, R. B., Wangerow, J. R. and Zamegar, M. K.: "Copper-Based Sorbents for "Low" Temperature Hot Coal Gas Desulfurization," Unpublished, March, 1998.
7. Westmoreland, P. W. and Harrison, D. P.: *Env. Sci. Tech.*, **10**, 659 (1976).
8. Gaper, L. D. and Washington, G.: United Patent, Patent NO. 5,227,351 (1993).
9. Kyotani, T., Kawashima, H., Tomita, A., Palmer, A. and Furimsky, E.: *FUEL*, **68**, January(1989).

Vol. 37 (1999)