

알칼리금속과 알칼리 토금속 촉매 담지 대나무 활성탄의 NO 가스 반응 특성

박영철[†] · 최주홍

경상대학교 화학공학과 / 공학연구원
52828 경남 진주시 진주대로 501

(2016년 3월 11일 접수, 2016년 6월 27일 수정본 접수, 2016년 6월 28일 채택)

Kinetics of Nitric Oxide Reduction with Alkali Metal and Alkali Earth Metal Impregnated Bamboo Activated Carbon

Young-Cheol Bak[†] and Joo-Hong Choi

Department of Chemical Engineering / Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, 501, Jinju-daero, Jinju, Gyeongnam, 52828, Korea

(Received 11 March 2016; Received in revised form 27 June 2016; accepted 28 June 2016)

요 약

대나무를 원료로 탄화 및 활성화온도 900 °C에서 대나무 활성탄을 만들고, 이 대나무 활성탄에 알칼리 금속(Na, K)과 알칼리토금속(Ca, Mg)을 담지 시켜 알칼리 담지 대나무활성탄을 제조하였다. 제조된 알칼리 담지 활성탄의 비표면적 및 세공분포 등의 물리적 특성을 분석하였다. 또한 폐 대나무활성탄의 재활용을 위하여 알칼리 담지 대나무활성탄과 NO 기체의 반응 특성 실험을 열중량분석기를 사용하여 비등온반응(반응온도 20~850 °C, NO 농도 0.1 kPa)과 등온반응(반응온도 600, 650, 700, 750, 800, 850 °C, NO 농도 0.1~1.8 kPa) 조건에서 하였다. 실험 결과, 대나무 활성탄 특성 분석에서 알칼리 담지 대나무 활성탄에서는 알칼리 담지량이 증가할수록 세공 부피와 표면적이 감소하였다. 비등온과 등온 NO 반응에서는 전체적으로 Ca금속담지 대나무활성탄[BA(Ca)]과 Na금속담지 대나무활성탄[BA(Na)], K금속담지 대나무활성탄[BA(K)], Mg금속담지 대나무활성탄[BA(Mg)]이 대나무활성탄[BA]에 비하여 반응속도가 향상되는 것을 볼 수 있다. BA(Ca) > BA(Na) > BA(K) > BA(Mg) > BA 순으로 촉매 활성이 유효하였다. NO 반응에서의 활성화에너지는 82.87 kJ/mol[BA], 37.85 kJ/mol[BA(Na)], 69.98 kJ/mol[BA(K)], 33.43 kJ/mol[BA(Ca)], 88.90 kJ/mol[BA(Mg)]로 나타났고, NO 분압에 대한 반응차수는 0.76[BA], 0.63[BA(Na)], 0.77[BA(K)], 0.42[BA(Ca)], 0.30[BA(Mg)]이었다.

Abstract – The impregnated alkali metal (Na, K), and the alkali earth metal (Ca, Mg) activated carbons were produced from the bamboo activated carbon by soaking method of alkali metals and alkali earth metals solution. The carbonization and activation of raw material was conducted at 900 °C. The specific surface area and the pore size distribution of the prepared activated carbons were measured. Also, NO and activated carbon reaction were conducted in a thermogravimetric analyzer in order to use for de-NO_x agents of the used activated carbon. Carbon-NO reactions were carried out in the nonisothermal condition (the reaction temperature 20~850 °C, NO 1 kPa) and the isothermal condition (the reaction temperature 600, 650, 700, 750, 800, 850 °C, NO 0.1~1.8 kPa). As results, the specific volume and the surface area of the impregnated alkali bamboo activated carbons were decreased with increasing amounts of the alkali. In the NO reaction, the reaction rate of the impregnated alkali bamboo activated carbons was promoted to compare with that of the bamboo activated carbon [BA] in the order of BA(Ca) > BA(Na) > BA(K) > BA(Mg) > BA. Measured the reaction orders of NO concentration and the activation energy were 0.76[BA], 0.63[BA(Na)], 0.77[BA(K)], 0.42[BA(Ca)], 0.30[BA(Mg)], and 82.87 kJ/mol[BA], 37.85 kJ/mol[BA(Na)], 69.98 kJ/mol[BA(K)], 33.43 kJ/mol[BA(Ca)], 88.90 kJ/mol[BA(Mg)], respectively.

Key words: Activated carbon, Bamboo activated carbon, Alkali metal impregnated, Na, K, Alkali earth metal, Ca, Mg, TGA, NO

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ycbak@gnu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

활성탄은 유기성 물질을 탄화하여 고정탄소를 얻고 생성된 기공을 활성화 과정을 통하여 보다 확대시킨 다공성 탄소체이다. 사용 용도에 따라 수처리, 액체의 탈색 및 정제를 위한 액상용과 기체의 흡착에 적합한 기상용으로 분류될 수 있고, 입자의 크기 및 성상에 따라 입상, 분말, 성형, 활성섬유 등으로 구분할 수 있다. 활성탄이 높은 흡착력을 가지기 위해서는 넓은 표면적과 잘 발달된 세공부피가 요구된다. 일반적으로 기상용활성탄은 미세세공이 발달되어 있으며 셀룰로오스 성분으로 이루어진 식물질이 주 원료로 사용된다. 반면에 액상용 활성탄은 석탄이나 식물체를 원료로 하여 제조한 후를 분쇄한 후 점결제와 혼합 성형 후 다시 활성화 공정을 거치므로 기상용에 비하여 중간과 거대세공이 더욱 발달되어 있다. 대나무활성탄은 목재에 비하여 성장 속도가 빠르고 석탄계에 비하여 매년 생산이 가능한 바이오 매스 자원이며 국내산 자원의 활용이라는 측면에서 장점이 있어 주류 제조용 여과재나 고급 담배의 필터용으로 활용되고 있다[1].

한편 연료의 연소 시 배출되는 NO 가스는 산성비나 오존 파괴 문제 및 온실 가스로서 작용하므로 NO 제거를 위하여 다양한 연구가 행하여 졌다[2,3]. 이들 중 한가지로서 탄소를 사용하여 NO를 제거하는 방법이 있다. NO와 탄소의 반응은 석탄 연소로 모델에서 연소 가스와 탄소의 반응을 위하여서도 연구가 진행되었다[4]. 연소 배출 가스를 연소층 내로 재주입 시켜서 NO 배출 농도를 감소시키는 연구도 진행되고 있는데 이 경우에는 NO와 C의 반응이 기본 반응의 하나로 작용하게 된다[5]. 또한 유동층반응기의 경우 반응기 내에 탈황제로 석회석을 사용하므로 이 경우 NO 반응에 Ca 촉매가 영향을 미치게 된다.

사용 후 폐기된 대나무 활성탄은 다양한 방법[6]으로 재생되거나 재활용되며, NO 제거 목적으로도 사용 할 수 있다. C와 NO의 반응의 경우 고정층을 사용하여 NO가스의 변화를 분석하여 반응기구를 규명하는 방법이 많이 행하여졌으나[7-10], 열중량분석기를 이용하여 C와 NO의 반응기구를 연구한 경우는 많지 않다[11-13].

활성탄소섬유[14]나, 국내 무연탄을 사용한 NO 반응에 대한 반응 특성 연구[15]는 있으나 활성탄을 사용한 기초 자료는 많지 않다[16]. Illan-Gomez 등[17]은 다양한 촉매에 대한 실험을 하였으나 600 °C 이하의 조건에서 고정층을 사용한 실험이었다. 따라서 연소로 조건인 고온에서의 NO반응 특성을 규명하기 위하여 은점착 대나무활성탄에 대한 실험[18]을 수행하였으나 은의 촉매 특성이 나타나지 않았다. 따라서 알칼리 금속(Na, K)과 알칼리 토금속(Ca, Mg) 담지 대나무활성탄을 사용한 NO 촉매 특성을 비교 분석하는 실험을 수행하였다.

2. 실험

알칼리 담지 활성탄 제조를 위하여 국내의 산청 지방에서 자생하는 대나무를 원료로 사용하였으며, 회분은 활성탄 중량의 3% 이내 함유하였다[1]. 알칼리 금속원으로는 Kojima Chemical 시약급 Na_2CO_3 (99.9%), K_2CO_3 (99.9%)와 알칼리 토금속원으로는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)와 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)를 사용하였다.

질소가스 분위기의 900 °C 회분식 고정층 반응기에서 대나무 약 100 g을 2시간동안 탄화시켜 탄화조건이 동일한 대나무 촉매를 제조

하였다. 대나무 촉매 0.5~3 mm로 파쇄하여 900 °C 온도의 반응기에 활성화 기체로 수증기를 주입하면서 3시간 활성화시켜 대나무 활성탄을 제조하였다[1].

Na금속담지 대나무 활성탄은 Na_2CO_3 를 사용하여 Na 담지량이 1%, 5%, 10% 되게 수용액 20 cm^3 를 만든 후 각 입자 크기별로 체가름된 대나무 활성탄 5 g을 첨가하고 연속 교반하면서 균일하게 담지가 되도록 하였다. 이것을 100 °C의 온풍건조기에서 24시간 건조하였다. 다시 온풍건조기 온도를 130 °C까지 높인 후 24시간 건조를 완료하였다. K금속담지 대나무 활성탄은 K_2CO_3 를 사용하여 같은 방법으로 제조하였다.

Ca금속담지 대나무 활성탄은 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M.W.=236)를 사용하여 Ca 담지량이 1%, 5%, 10% 되게 수용액 20 cm^3 를 만든 후 각 입자 크기별로 체가름된 대나무 활성탄 5 g을 첨가하고 연속 교반하면서 균일하게 담지가 되도록 하였다. 이것을 100 °C의 온풍건조기에서 24시간 건조한다. 다시 온풍건조기 온도를 130 °C까지 높인 후 24시간 건조를 완료한다. Mg금속담지 대나무 활성탄은 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M.W.=246.5)를 사용하여 같은 방법으로 제조하였다.

850 °C까지의 비등온반응 실험과 600, 650, 700, 750, 800, 850 °C에서 등온반응 실험으로 진행된 NO 반응 실험은 다른 자료[18]에 상세히 기술되어 있다.

시료 전환율에 따라 반응속도가 달라지므로 반응시간 100분까지의 평균반응속도를 취하여 실험치로 사용하였다. 대나무 활성탄 실험치에는 회분을 합한 전체 시료 무게를 기준으로 반응속도가 얻어지므로 순수한 탄소에 의한 전환율은 다음과 같이 환산된다.

$$X = \frac{W_o - W}{W_o - W_a}$$

W_o : 초기 시료 무게

W_a : 활성탄 회의 무게

W: 시료 무게

활성탄의 세공특성은 비표면적 측정기(Micromeritics, ASAP-2010)를 이용하여 77 K에서 질소 흡착실험에 의하여 BET 비표면적, 미세 세공부피 및 세공분포를 측정하였다. 표면 세공 형상은 주사전자 현미경(JEOL, JSM-6400)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 알칼리 담지 활성탄의 세공 구조 특성

Fig. 1은 여러 가지 Na 함유량을 가진 활성탄에 대한 질소 흡착 등온선이다. 미세 세공을 많이 가지고 있는 활성탄은 질소 흡착 실험에서 평형에 도달하는데 비교적 많은 시간이 소요된다. 상대압력 (P/P_0)이 0.1 부근에서 급속한 흡착량 변화가 생긴 것으로 흡착등온 곡선 분류형태 중 type I으로서 미세 세공이 발달한 것을 알 수 있다.

알칼리 금속 촉매 대나무 활성탄은 각 촉매 담지량의 변화에 따라 일정하게 흡착량이 감소되었으며, BET식에 의한 세공 표면적은 무촉매 대나무 활성탄(861 m^2/g), 1% Na 담지 대나무 활성탄(785 m^2/g), 5% Na 담지대나무 활성탄(630 m^2/g), 10% Na 담지 대나무 활성탄(595 m^2/g)로 구하여졌다.

K 담지 활성탄의 경우도 1% K 담지 대나무 활성탄(782 m^2/g), 5% K 담지대나무 활성탄(538 m^2/g), 10% 담지 대나무 활성탄(376 m^2/g)로 구하여졌다. Fig. 2는 Mg 함유 활성탄의 Mg 함유량에 따

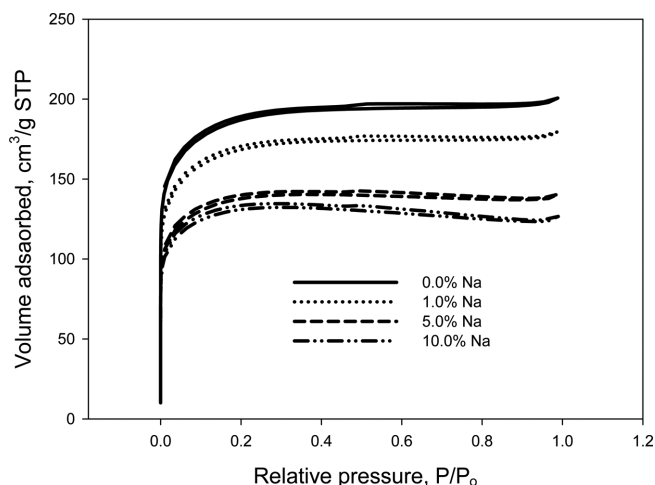


Fig. 1. Isothermal plot of Na impregnated bamboo activated carbon.

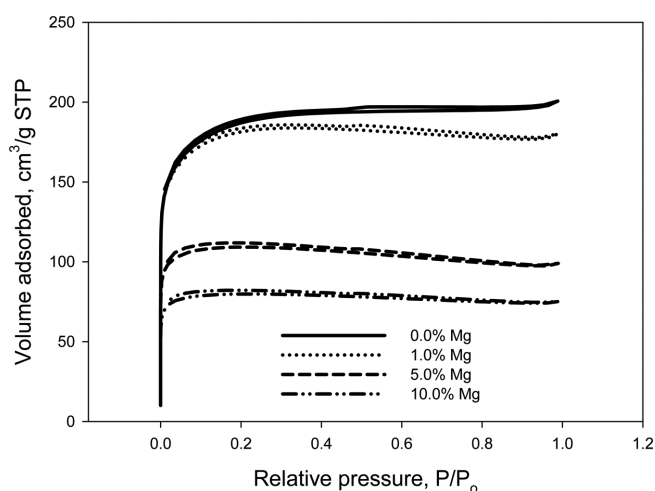


Fig. 2. Isothermal plot of Mg impregnated bamboo activated carbon.

큰 질소 흡착등온곡선이다. Na 경우와 유사한 형태로 흡착등온곡선 분류형태 중 type I 으로서 미세 세공이 발달한 것을 알 수 있다. 알칼리 토금속촉매 대나무 활성탄은 무촉매 대나무 활성탄과 1% Mg 함유 대나무 활성탄의 경우 흡착량 변화는 큰 차이가 없으나 그 이후는 Mg 담지량이 5%, 10%로 증가할수록 질소 흡착량이 급속

히 감소하여 Mg 함유량의 증가에 따라 급격한 세공 감소 현상이 나타났다.

은담지 대나무활성탄의 경우 은담지 0.2%일때 세공 체적이 최대 이고 1.68% 일때까지는 미담지 대나무활성탄보다도 세공체적이 크게 나타나지만 5.58%, 8.87%일 때는 미담지 대나무활성탄보다는 세공체적이 작게 나타났다. 이것은 저농도의 질산은 용액에서는 화학활성화가 진행되어 초기 세공보다 세공이 확대되지만 고농도에서는 은이 담지되면서 은 입자에 의한 세공 막힘 현상의 영향이 더 크게 발생되므로 세공 부피가 작아지는 것으로 해석된다[18]. 이를 본 실험 결과와 비교하여 보면, 알칼리금속원으로는 탄산염을 사용하여 화학활성화가 미미하나 알칼리 토금속원으로는 질산염과 황산염 등의 강산화제를 사용하여 초기 화학활성화 작용에 의하여 무촉매 대나무 활성탄과 1% Mg 함유 대나무 활성탄의 경우 흡착량 변화는 큰 차이가 없지만 Mg 담지량이 5% 이상에서는 촉매의 세공 막힘 현상으로 급속히 세공 감소 현상이 나타나는 것으로 설명된다. Ca 담지의 경우에는 1% Ca 함유 대나무 활성탄에서부터 흡착량 변화가 나타났는데 여기서는 황산염의 화학활성화 현상보다 분자량이 큰 Ca의 막힘 현상의 영향이 더 큰 것으로 설명할 수 있다.

BET식에 의한 세공 표면적은 무촉매 대나무 활성탄(861 m²/g), 1% Mg 담지 대나무 활성탄(823 m²/g), 5% Mg 담지대나무 활성탄(480 m²/g), 10% Mg 담지 대나무 활성탄(351 m²/g)로 구하여졌다. Ca 담지 활성탄의 경우도 1% Ca 담지 대나무 활성탄(759 m²/g), 5% Ca 담지대나무 활성탄(268 m²/g), 10% Ca 담지 대나무 활성탄(15 m²/g)로 구하여졌다. 이와 같이 다른 활성탄에 비하여 촉매 담지량 변화에 따라 급속한 세공 표면적 변화가 일어나는 것은 대나무 활성탄이 중간 세공이 많으므로 이를 통한 알칼리 원자 담지의 영향이 큰 것으로 해석된다.

전체 시료에 대한 세공표면적과 t-plot에 의한 미세세공 부피를 정리하면 Table 1과 같다.

알칼리 담지 대나무 활성탄의 세공 표면에 대한 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 대나무 칩의 경우 스폰지 내부 형상의 구멍을 많이 가진 형태를 나타내며 활성화 과정을 거치면서 이 구멍이 확대되는 것으로 나타났으나[1], 알칼리 담지 대나무활성탄의 경우 일부 세공의 막힘 현상이 보였다.

3-2. 활성탄의 NO 반응 특성

대나무 활성탄의 C에 의한 NO 기체의 환원 반응 특성을 구하기

Table 1. Sample surface area and pore volume

Sample	Catalyst (%)	Surface area (m ² /g)	Micro pore volume (cm ³ /g)	Notation
bamboo activated carbon	-	861	0.2098	BA
Na impregnated bamboo activated carbon	Na 1%	785	0.1829	BA(Na)
	Na 5%	630	0.1562	
	Na 10%	595	0.1545	
K impregnated bamboo activated carbon	K 1%	782	0.1987	BA(K)
	K 5%	538	0.1433	
	K 10%	376	0.0891	
Mg impregnated bamboo activated carbon	Mg 1%	823	0.2063	BA(Mg)
	Mg 5%	480	0.1581	
	Mg 10%	351	0.1160	
Ca impregnated bamboo activated carbon	Ca 1%	759	0.2071	BA(Ca)
	Ca 5%	268	0.0766	
	Ca 10%	15	0.0027	

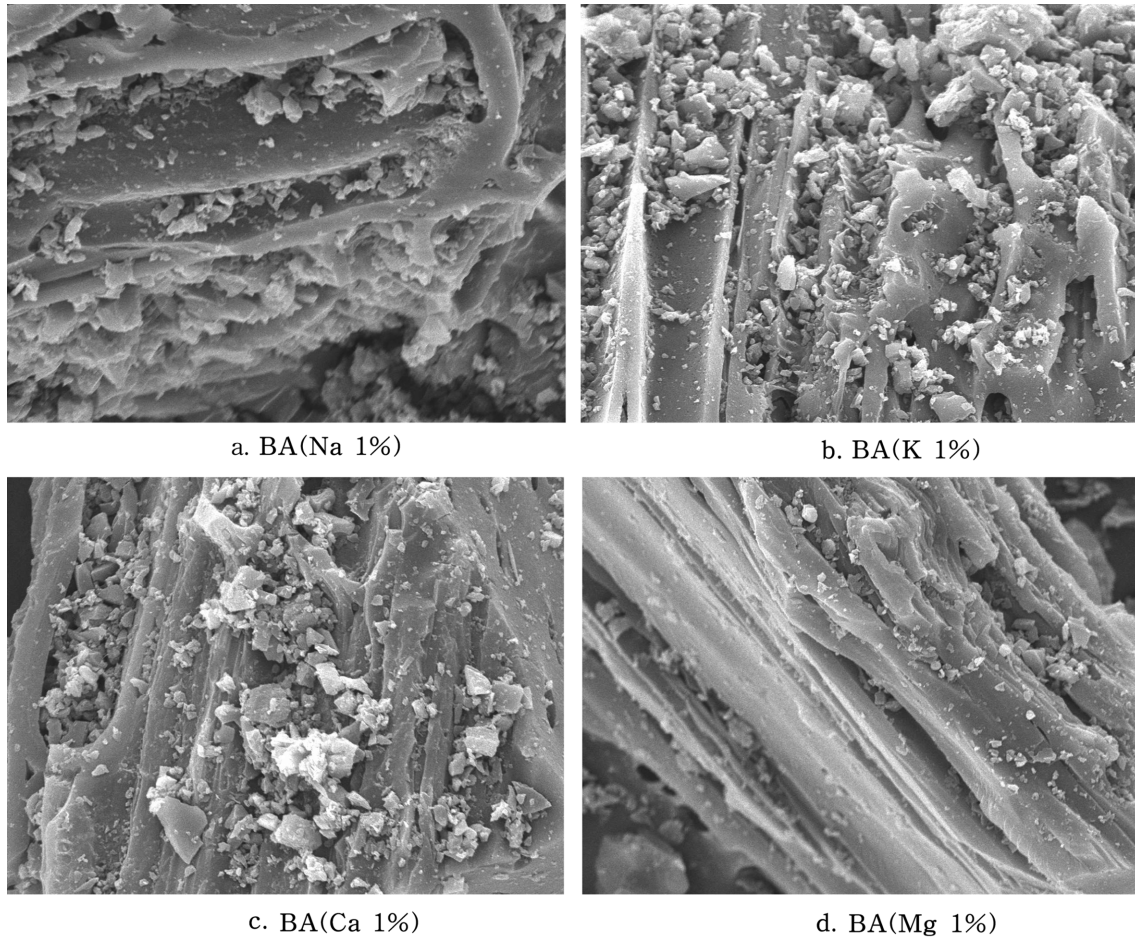


Fig. 3. The SEM photograph of Na, K, Ca, and Mg impregnated bamboo activated carbon surface, x 2000.

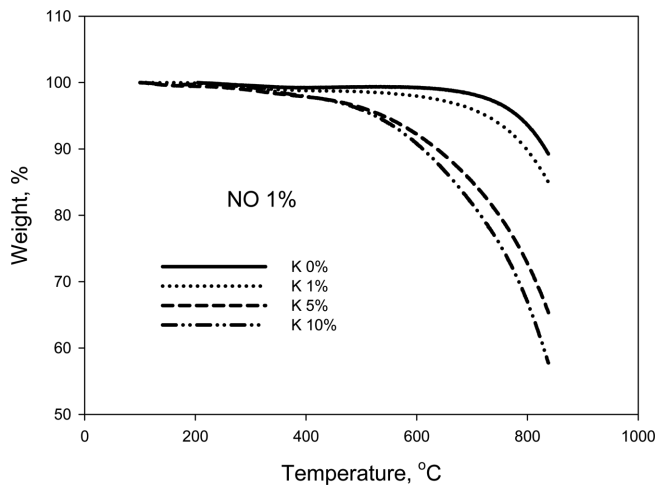


Fig. 4. Effect of K amounts on the rate of NO and K impregnated bamboo activated carbon nonisothermal reaction.

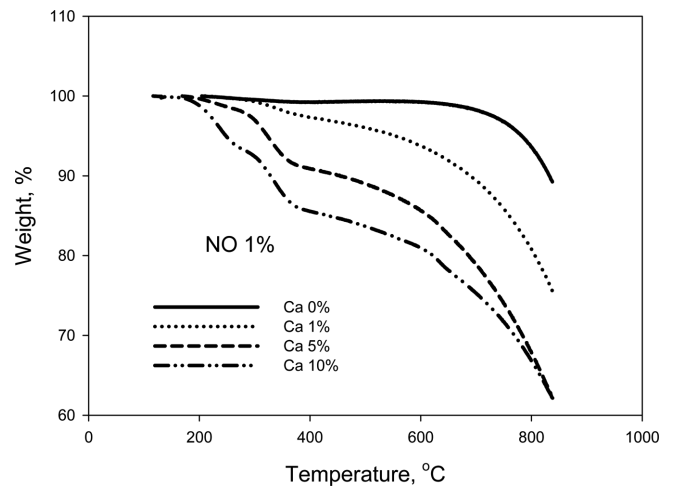


Fig. 5. Effect of Ca amounts on the rate of NO and Ca impregnated bamboo activated carbon nonisothermal reaction.

위하여, N_2 분위기의 NO 분압이 1 kPa에서 상온에서 850 °C까지의 대나무활성탄과 K, Ca 담지 대나무활성탄에 대한 비등온 반응 실험 결과가 Fig. 4와 Fig. 5에 있다. 전체적으로 K 담지 대나무활성탄[BA(K)]과 Ca 담지 대나무활성탄[BA(Ca)]이 대나무활성탄[BA]에 비하여 반응이 촉진되는 것을 볼 수 있고, K, Ca 함량이 증가될수록 NO 반응속도는 증가되는 것을 볼 수 있다. 즉 무촉매 활성

탄의 경우 600 °C 이하에서는 NO와 반응하지 않지만 Ca가 1% 정도만 담지 되어도 NO의 환원 반응 개시온도가 400 °C까지 낮아지는 것을 볼 수 있고 Ca 함유량의 변화에 따라 반응개시 온도가 200~400 °C로 변화되었다. K의 경우는 1% 담지 시료의 경우 반응개시 온도가 큰 차이를 보이지 않고 5% 담지 시료의 경우 400 °C까지 낮아지는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 Mg 함유 시료에서는

Mg 1% 촉매의 반응개시 온도가 500 °C 근처이고 Na 1% 촉매의 경우 400 °C 근처 인것과 비교된다.

Garcia-Garcia 등[19]은 KOH로 화학적 활성화 시킨 석탄 활성탄 시료에 대한 고정층 실험에서 생성가스를 분석하여, K가 1.5% 함유된 시료는 400 °C에서 NO반응이 개시되나 K가 3.9% 함유된 시료는 반응개시 온도가 200 °C로 낮아졌다. 이 온도에서 화학흡착이 이루어지고, 300~600 °C 온도 영역에서는 N₂와 CO₂가 생성되며 600 °C 이상에서 N₂와 CO가 생성되는 반응이 진행되는 것을 밝혔다.

Illan-Gomez 등[20]은 질산으로 산화 시킨 탄화폴리머 시료에 Ca를 3.6% 이온교환 시킨 시료와 Ca 6%, Ca 1.5%를 담지 시킨 시료에 대한 NO반응 실험 결과 이온교환 시킨 시료의 반응성이 가장 우수하여 반응개시 온도가 300 °C 이하로 낮아졌다. 이것은 시료 내의 촉매의 분산 형태도 NO반응에 영향을 미치는 것으로 설명된다. 앞의 표면적 실험치와 비교하면 촉매 담지량이 증가할수록 표면적은 감소하였으나 촉매 담지량이 증가할수록 NO반응속도가 빨라지는 것은 촉매담지 시료의 경우 시료의 비표면적 보다는 촉매 특성이 더 큰 영향을 미치는 것으로 해석된다.

Fig. 6은 1% Na 담지 대나무활성탄 시료를 사용한 NO 분압이 1 kPa로 일정한 경우 반응온도의 영향을 나타낸 결과이다. 전체적으로 반응온도가 증가할수록 반응이 빨라지는 경향이지만 800 °C 이후부터 반응속도가 급속히 빨라지는 것을 알 수 있다. K 담지 대나무활성탄의 경우도 유사한 경향성을 나타내었다. Fig. 7의 Mg 담지 대나무활성탄의 경우에도 800 °C 이후에 반응이 급속히 빨라졌다. 그러나 Ca 담지 대나무활성탄의 경우는 850 °C 이후에 반응이 급속히 빨라졌다. Fig. 8에서 활성화에너지를 구할 수 있다. 활성화에너지는 대나무활성탄의 경우 82.87 kJ/mol로 나타났고, Na 담지 대나무활성탄은 37.85 kJ/mol, K 담지 대나무활성탄은 69.98 kJ/mol이었다. Ca 담지 대나무활성탄은 33.43 kJ/mol, Mg 담지 대나무활성탄은 88.90 kJ/mol이었다.

Richthofen 등[21]은 300~800 °C에서 K가 담지된 그래파이트 시료에 대한 실험에서 활성화에너지는 82 kJ/mol로 구하였다. Guo 등은[22] lignite 촉매에 CaO를 담지한 시료에 대한 450~800 °C 실험에서 활성화에너지는 87~180 kJ/mol을 갖는 것으로 나타났고, CaO는 고온 영역에서 반응성이 우수하였다. Garcia-Garcia 등[19]도

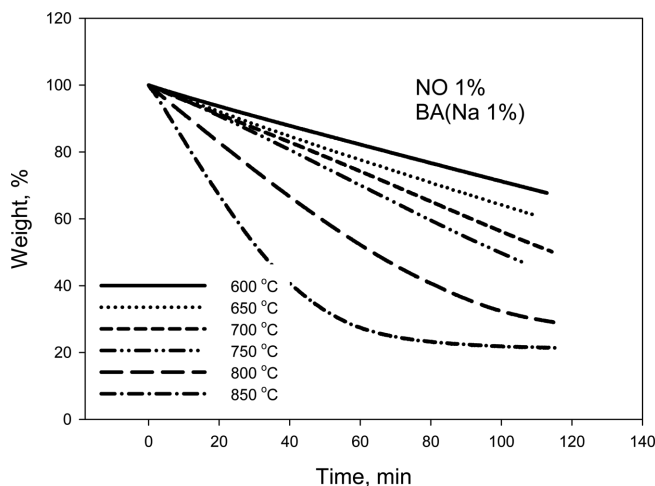


Fig. 6. Effect of reaction temperature on the rate of NO and Na impregnated bambooactivated carbon isothermal reaction.

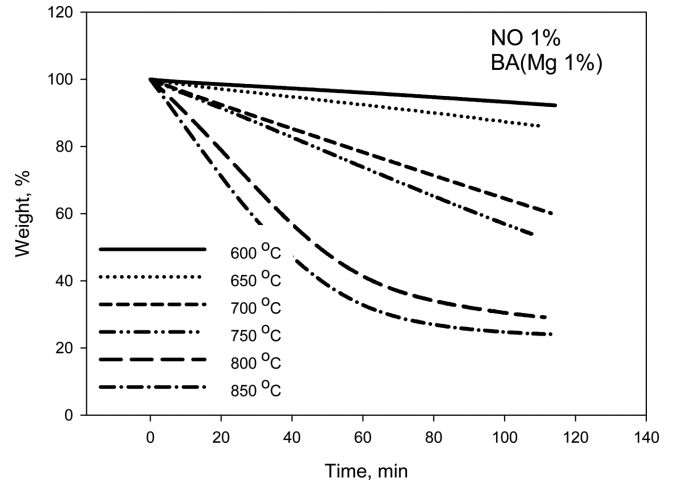


Fig. 7. Effect of reaction temperature on the rate of NO and Mg impregnated bambooactivated carbon isothermal reaction.

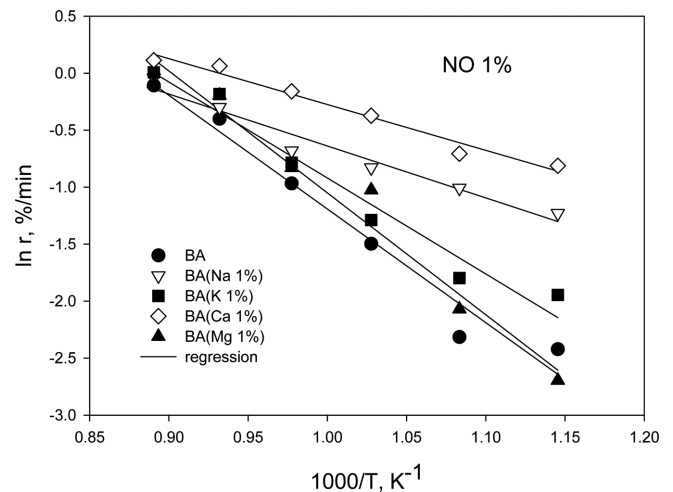


Fig. 8. Arrhenius plots for the BA, BA(Na), BA(K), BA(Ca) and BA(Mg).

K가 0.3~5% 함유됨에 따라 600 °C 등은 실험에서 2시간동안 반응한 NO 양은 3,000~5,000 $\mu\text{mole NO/gC}$ 로 증가되는 것으로 나타났다. Richthofen 등[21]이 27~627 °C 온도 범위에서 초기 K 담지량이 다른 시료에 대한 K 함유량 변화 실험에서 27~227 °C에서는 K 담지량의 변화는 없지만 227 °C 이후에는 K 담지량이 급속히 감소되는 결과를 얻었다. 이에 따라 고온 반응 조건에서는 K보다 Ca 담지 촉매의 촉매 효용성이 우수한 것으로 설명할 수 있다. 그러나 Illan-Gomez 등[17]은 Ca와 K담지 시료에 대한 NO 반응 비교 실험에서 질산으로 산화 시킨 탄화폴리머에 Ca 3.6%, K 4.9% 담지한 시료의 경우 500 °C 이하의 온도에서는 K 함유 시료의 반응성이 우수하였으나 600 °C 경우 Ca 담지 시료의 반응성은 477 $\mu\text{mole NO/mol metal}\cdot\text{s}$, K 담지 촉매는 434 $\mu\text{mole NO/mol metal}\cdot\text{s}$ 였고, 석탄을 KOH로 화학활성화 시킨 시료에 Ca 1.9%, K 1.9% 담지한 촉매의 경우 600 °C에서 Ca 담지 시료 297 $\mu\text{mole NO/mol metal}\cdot\text{s}$, K 담지 촉매는 1031 $\mu\text{mole NO/mol metal}\cdot\text{s}$ 의 반응속도를 나타내어 시료에 대한 특성 등에도 매우 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. Na, Mg에 대한 연구 결과는 많지 않아 추후 계속적인 검토가 필요하다.

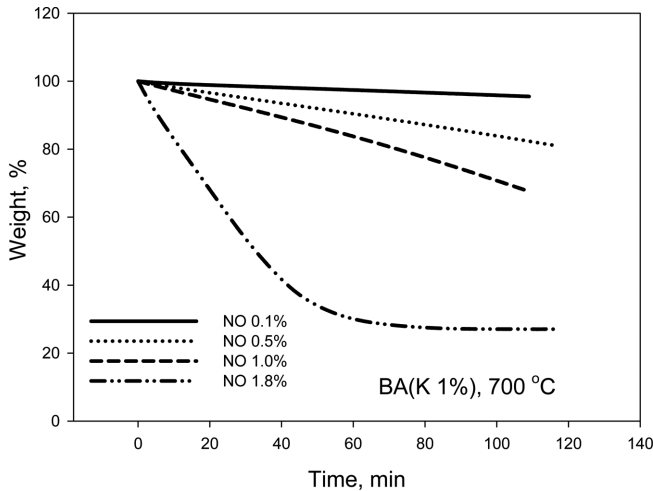


Fig. 9. Effect of NO partial pressure on the rate of NO and BA(K) reaction.

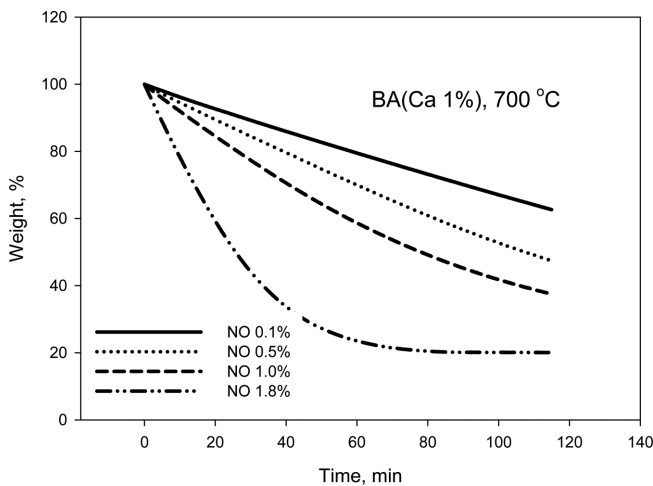


Fig. 10. Effect of NO partial pressure on the rate of NO and BA(Ca) reaction.

빈도인자는 대나무활성탄의 경우 $2.15 \times 10^3 (\text{atm} \cdot \text{min})^{-1}$ 이고, Na 담지 대나무활성탄 경우는 $9.11 (\text{atm} \cdot \text{min})^{-1}$ 이며, K담지 대나무활성탄 경우는 $6.26 \times 10^2 (\text{atm} \cdot \text{min})^{-1}$ 이었다. Ca담지 대나무활성탄 경우는 $2.93 (\text{atm} \cdot \text{min})^{-1}$ 이며, Mg담지 대나무활성탄 경우는 $6.13 \times 10^2 (\text{atm} \cdot \text{min})^{-1}$ 이었다.

반응온도 700 °C에서의 NO 기체 분압 변화에 따른 K 담지 대나무활성탄과 NO 반응 결과가 Fig. 9에 있고, Ca 담지 대나무활성탄과 NO 반응 결과가 Fig. 10에 있다. 전체적으로 NO 기체 농도가 증가할수록 반응속도가 증가되는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 Na, Mg 담지 대나무활성탄에서도 유사한 경향성을 나타내었다. Fig. 11에서 반응속도에 대한 NO 기체의 반응차수를 보면 대나무활성탄의 경우 0.76, Na담지 대나무활성탄의 경우 0.63으로 나타났고, K담지 대나무활성탄의 경우 0.77로 나타났다. Ca담지 대나무활성탄의 경우 0.42으로 구하여졌고, Mg담지 대나무활성탄의 경우 0.3으로 나타났다.

Aarna와 Suuberg[23]는 NO 분압 0.001 kPa~10.1 kPa 범위의 여러 실험 결과를 정리하여 기체 분압에 대한 반응 차수는 0.22~1 범위 내의 값으로 나타났다. 본 실험에서는 NO분압 범위를 0.1 kPa

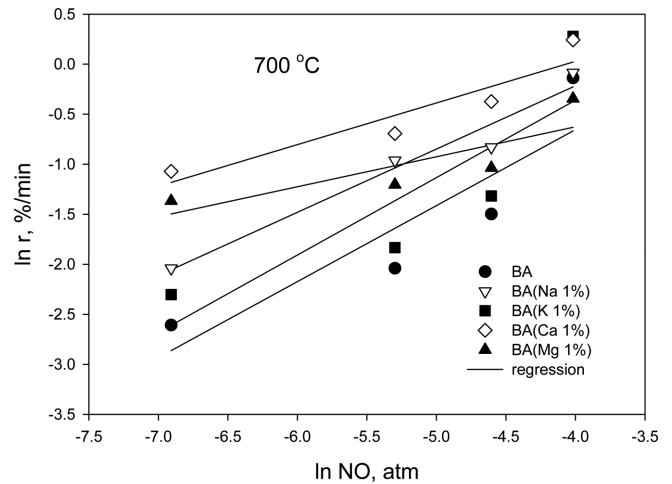


Fig. 11. Determination of reaction order with respect to NO concentration.

~1.8 kPa로 하였는데 NO 분압에 대한 차수는 1이하로 나타났다.

동일한 시료에 촉매 종류를 달리한 본 실험에서는 알칼리 담지 대나무 활성탄은 촉매 효과를 나타내어 활성화에너지도 낮추고 반응속도도 빨라지는 효과를 나타내었으며, 특히 Ca와 Na담지 경우는 활성화에너지를 크게 낮추고 반응속도도 높게 향상시켰다.

NO 반응 결과를 아래의 식으로 표시 할 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{대나무활성탄} : r_1 &= 2.15 \times 10^3 \exp(-82.9/RT) C_{\text{NO}}^{0.76} (r = 0.984) \\ \text{Na담지 대나무활성탄} : r_1 &= 9.11 \exp(-37.85/RT) C_{\text{NO}}^{0.63} (r = 0.979) \\ \text{K담지 대나무활성탄} : r_1 &= 6.26 \times 10^2 \exp(-69.98/RT) C_{\text{NO}}^{0.77} (r = 0.982) \\ \text{Ca담지 대나무활성탄} : r_1 &= 2.93 \exp(-33.43/RT) C_{\text{NO}}^{0.42} (r = 0.987) \\ \text{Mg담지 대나무활성탄} : r_1 &= 6.13 \times 10^2 \exp(-88.9/RT) C_{\text{NO}}^{0.3} (r = 0.982) \end{aligned}$$

여기서 $R(\text{kJ/mol} \cdot \text{K})$

C_{NO} 는 NO기체 분압(atm)

r_1 은 고체 무게 기준 반응속도(min^{-1})

4. 결 론

국내산 대나무를 원료로 하여 알칼리금속과 알칼리토금속 담지 대나무활성탄을 제조하고, 이 대나무 활성탄의 NO반응 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 대나무 활성탄 특성 분석에서 알칼리금속과 알칼리토금속 담지량이 증가할수록 세공부피와 표면적은 감소하였다.

(2) 비등온 대나무활성탄과 NO반응의 경우 촉매의 종류에 따라 반응 개시온도는 200~500 °C로 낮아졌고, 700 °C 이상에서 반응이 급속히 진행되었다. 알칼리 담지량이 증가할수록 반응속도가 증가하였고, Ca 담지 대나무활성탄의 반응성 변화가 가장 우수하였다.

(3) 등온반응 실험에서 특히 800 °C 이상에서 반응속도가 급속히 증가하였다. 활성화에너지는 대나무활성탄의 경우 82.87 kJ/mol로 나타났고, Na 담지 대나무활성탄은 37.85 kJ/mol, K 담지 대나무활성탄은 69.98 kJ/mol이었다. Ca 담지 대나무활성탄은 33.43 kJ/mol, Mg 담지 대나무활성탄은 88.90 kJ/mol이었다. 반응속도에 대한

NO 기체의 반응차수를 보면 대나무활성탄의 경우 0.76, Na담지 대나무활성탄의 경우 0.63으로 나타났고, K담지 대나무활성탄의 경우 0.77로 나타났다. Ca담지 대나무활성탄의 경우 0.42으로 구하여졌고, Mg담지 대나무활성탄의 경우 0.3으로 나타났다. 촉매 특성은 Ca담지 대나무활성탄과 Na 담지 대나무활성탄이 우수하였다.

Reference

1. Bak, Y. C., Cho, K. J. and Choi, J. H., "Production and CO₂ Adsorption Characteristics of Activated Carbon from Bamboo by CO₂ Activation Method," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(1), 146-152(2005).
2. Yaverbaum, L. H., "Nitrogen Oxides Control and Removal-Recent Developments," Noyes Data Corporation, N.J., pp. 45-53 (1979).
3. Sloss, L. L., "Nitrogen Oxides Control Technology Fact Book," Noyes Data Corporation, N. J., pp. 38-53(1992).
4. Feng, B., Liu, H., Yuan, J., Lin, Z. and Liu, D., "Mechanisms of N₂O Formation from Char Combustion," *Energy & Fuels*, **10**, 203-208(1996).
5. Burch, T. E., Tillman, F. R., Chen, W., Lester, T. W., Conway, R. B. and Sterling, A. M., "Partitioning of Nitrogenous Species in the Fuel-rich Stage of Reburning," *Energy & Fuels*, **5**, 231-241(1991).
6. Park, H. M., Park, Y. K. and Jeon, J. K., "De NO_x Performance of Catalysts Regenerated by Surfactant Solution," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(6), 739-744(2011).
7. Yoon, K. S. and Ryu, S. K., "Removal of NO using Surface Modified Activated Carbon Fiber(ACF) by Impregnation and Heat-treatment of Propellant Waste," *The Korean Journal of Chemical Engineering*, **27**(6), 1882-1886(2010).
8. Furusawa, T., Tsunoda, M., Tsujimura, M. and Adschi, T., "Nitric Oxide Reduction by Char and Carbon Monoxide," *Fuel*, **64**, 1306-1309(1985).
9. Chan, L. K., Sarofim, A. F. and Beer, J. M., "Kinetics of the NO-carbon Reaction at Fluidized-bed Combustor Conditions," *Combustion and Flame*, **52**, 37-45(1983).
10. Suzuki, T., Kyotani, T. and Tomita, A., "Study on the Carbon-Nitric Oxide Reaction in the Presence of Oxygen," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2840-2845(1994).
11. Teng, H., Suuberg, E. M. and Calo, J. M., "Studies on the Reduction of Nitric Oxide by Carbon: the NO-carbon Gasification Reaction," *Energy & Fuels*, **6**, 398-406(1992).
12. DeGroot, W. F. and Richards, G. N., "Gasification of Cellulosic Chars in Oxygen and in NO," *Carbon*, **29**(2), 179-183(1991).
13. Teng, H., Lin, H. and Hsieh, Y., "Thermogravimetric Studies on the Global Kinetics of Carbon Gasification in Nitrous Oxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 523-529(1997).
14. Park, S. J., Kim, B. J. and Kawasaki, J., "Studies on Textural Properties of Activated Carbon Fibers Containing Silver Metal and Their NO Removal Test," *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**(5), 649-654(2003).
15. Bak, Y. C., "Intrinsic Reactivity of NO and N₂O Gas with Korean Anthracites," *Energy Engg. J.*, **8**(2), 279-284(1999).
16. Kim, J., Hong, I. and Ha, B., "Reduction and Oxidation of NO over Activated Carbon," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **21**(3), 595-604(1999).
17. Illan-Gomaz, M. J., Linares-Solano, A., Radovic, L. R. and Salinas-Martinez de Lecea, C., "NO Reduction by Activated Carbons. 7. Some Mechanistic Aspects Uncatalyzed and Catalyzed Reaction," *Energy & Fuels*, **10**, 158-168(1996).
18. Bak, Y. C., Choi, J. H. and Lee, G., "Production of Silver Impregnated Bamboo Activated Carbon and Reactivity with NO Gases," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(6), 807-813(2014).
19. Garcia-Garcia, A., Illan-Gomaz, M. J., Linares-Solano, A. and Salinas-Martinez de Lecea, C., "Potassium-containing Briquetted Coal for Reduction of NO," *Fuel*, **76**(6), 499-505(1997).
20. Illan-Gomaz, M. J., Linares-Solano, A., Radovic, L. R. and Salinas-Martinez de Lecea, C., "NO Reduction by Activated Carbons. 4. Catalysis by Calcium," *Energy & Fuels*, **9**, 112-118(1995).
21. Richthofen, A. V., Wendel, E. and Neuschütz, D., "Kinetics of NO Reduction with Pure and Potassium-doped Carbon," *Frese-nius J. Anal. Chem.*, **346**, 261-264(1993).
22. Guo, F. and Hecker, W. C., "The Effects of CaO Catalysis on the Kinetics of NO Reduction by Beulah Zap Char," *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.*, **41**(1), 179-183(1996).
23. Aarna, I. and Suuberg, M., "A Review of the Kinetics of the Nitric Oxide-carbon Reaction," *Fuel*, **76**, 475-486(1997).