구리 촉매 담지 대나무 활성탄의 NO 가스 반응 특성

Kinetics of NO Reduction with Copper Containing Bamboo Activated Carbon

박영철[†] · 최주홍

Young-Cheol Bak[†] · Joo-Hong Choi

경상대학교 화학공학과·공학연구원

Department of Chemical Engineering·Engineering Research Institute, Gyeongsang National University

(Received April 6, 2015; Revised September 9, 2015; Accepted March 14, 2016)

Abstract : The metal-impregnated activated carbon was produced from bamboo activated carbon by soaking method of metal nitrate solution. The carbonization and activation of raw material was conducted at 900°C. The specific surface area and 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 as de-NO_x agents of used activated carbon. Carbon-NO reactions were carried out with respect to reaction temperature (20°C~850°C) and NO gas partial pressure (0.1 kPa~1.8 kPa). As results, the specific volume and surface area of bamboo activated carbon impregnated with copper were decreased with increasing Cu amounts of activated carbon. In NO reaction, the reaction rate of Cu impregnated bamboo activated carbon[BA(Cu)] was promoted to compare with that of bamboo activated carbon[BA]. But the reaction rate of Ag impregnated bamboo activated carbon[BA(Ag)] was retarded. Measured reaction orders of NO concentration and activation energy were 0.63[BA], 0.92[BA(Cu)], and 80.5 kJ/mol[BA], 48.5 kJ/mol[BA(Cu)], 66.4 kJ/mol[BA(Ag)], respectively.

Key Words : Activated Carbon, Bamboo Activated Carbon, Copper Impregnated, Silver, TGA, NO

요약 : 대나무를 원료로 탄화 및 활성화 온도 900°C에서 대나무 활성탄을 만들고, 이 대나무 활성탄에 금속 구리와 금속 은을 담지시켜 금속 담지 대나무 활성탄을 제조하였다. 제조된 금속 담지 활성탄의 비표면적 및 세공분포 등의 물리적 특성을 분석하였다. 또한 폐 대나무 활성탄의 재활용을 위하여 대나무활성탄과 NO 기체의 반응 특성 실험을 열중량분석기를 사용하여 반응 온도 20~850°C, NO 농도 0.1~1.8 kPa 변화 조건에서 하였다. 실험 결과, 대나무 활성탄 특성 분석에서 구리 담지 대나무 활성탄에서는 구리 담지량이 증가할수록 세공 부피와 표면적이 감소하였다. 비등온과 등온 NO 반응에서는 전체적으로 구리 담지 대나무 활성탄[BA(Cu)]이 대나무 활성탄[BA]에 비하여 반응속도가 향상되는 것을 볼 수 있었다. 그러나 은 담지 대나무 활성탄[BA(Ag)]은 반응이 억제되는 것을 볼 수 있었다. NO 반응에서의 활성화에너지는 80.5 kJ/mol[BA], 48.5 kJ/mol[BA(Cu)], 66.4 kJ/mol[BA(Ag)]로 나타났고, NO 분압에 대한 반응차수는 0.63[BA], 0.92[BA(Cu)]이었다.

주제어 : 활성탄, 대나무 활성탄, 구리 담지, 은, 열분석, 산화질소

1. 서론

활성탄은 흡착 특성이 우수하여 수처리 용도와 기체 분리 용도로 많이 사용되고 있다.¹⁻³⁾ 또한 수 처리재로 사용될 경우 세공 내에 미생물을 흡착시키는 담체 역할도 한다.⁴⁾ 이러한 미생물들은 유기물의 생물학적 분해 작용도 하지만 병원성 미생물이 있는 경우 활성탄 내에 흡착된 유기물을 영양화 하여 급속한 번식이 이루어지므로 병원성 미생물의 공급 장소로 작용하게 된다. 따라서 미생물의 살균 작용을 가진 은을 활성탄에 침착시킨 은 침착 활성탄이 사용되고 있다. 금속 구리의 경우도 살균 특성을 지니므로 구리 침착 활성탄도 개발이 예상된다.

대나무 활성탄은 목재에 비하여 성장 속도가 빠르고 석탄 계에 비하여 매년 생산이 가능한 바이오매스 자원이며 국내 산 자원의 활용이라는 측면에서 장점이 있어 주류 제조용 여과재나 고급 담배의 필터용으로 활용되고 있다. 대나무 활성탄의 경우 20~500 Å 범위의 중간세공이 잘 발달되어,⁵⁾

은 침착 시 세공 내부로까지 은이 침투하므로 공정에 사용 시 은이 쉽게 유실되지 않고 견고하게 유지되므로 장시간에 걸친 살균 특성을 나타내게 된다. 따라서 은 침착 대나무 활성탄은 안정적인 항균성을 가지므로 음용수용 여과재나 고급 담배의 필터용 등으로 활용이 가능하다.

한편 연료의 연소 시 배출되는 NO 가스는 산성비나 오존 파괴 문제 및 온실 가스로서 작용하므로 NO 제거를 위하여 다양한 연구가 행하여 졌다.⁶⁾ 이들 중 한가지로서 탄소를 사용하여 NO를 제거하는 방법이 있다. NO와 탄소의 반응은 석탄 연소로 모델에서 연소 가스와 탄소의 반응을 위하여서도 연구가 진행되었다.⁷⁾ 연소 배출 가스를 연소 층 내로 재 주입 시켜서 NO 배출 농도를 감소시키는 연구도 진행되고 있는데 이 경우에는 NO와 C의 반응이 기본 반응의 하나로 작용하게 된다.⁸⁾

사용 후 폐기된 대나무 활성탄이나 은 침착 대나무 활성탄은 다양한 방법⁹⁾으로 재생되거나 재활용되며, NO 제거 목적으로도 사용할 수 있다. C와 NO의 반응의 경우 고정층

[†] Corresponding author E-mail: ycbak@gsnu.ac.kr Tel: 055-772-1786 Fax: 055-772-1789

을 사용하여 NO가스의 변화를 분석하여 반응기구를 규명하는 방법이 많이 행하여졌으나,¹⁰⁻¹³⁾ 열중량분석기를 이용하여 C와 NO의 반응기구를 연구한 경우는 많지 않다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 고정층을 사용한 경우 층 두께에 따라 2차 반응이 일어날 우려가 매우 크므로 실험에 주의가 요구된다. 실제 Aarna와 Suuberg¹⁷⁾의 실험 결과 고정층 반응의 경우가 고온에서 실험하는 경우 생성 CO가 NO와 C반응에 영향을 미쳐 반응속도를 증가 시키는 것으로 나타났다.

활성탄소섬유¹⁸⁾나, 국내 무연탄을 사용한 NO 반응에 대한 반응 특성 연구¹⁹⁾는 있으나 활성탄을 사용한 기초 자료는 많지 않으므로,^{20,21)} 대나무 활성탄과 NO 기체와의 반응에서 금속 구리와 금속 은의 촉매 특성을 비교 분석하는 실험을 수행하였다.

2. 실험

금속 담지 활성탄 제조를 위하여 국내의 산청 지방에서 자생하는 대나무를 원료로 사용하였으며, 회분은 활성탄 중량의 3% 이내 함유하였다.⁵⁾ 금속원으로는 Kojima Chemical 시약급 질산구리(99.9%)와 질산은(99.9%)을 사용하였다.

질소 가스 분위기의 900℃ 회분식 고정층 반응기⁵⁾에서 대나무 약 100 g을 2시간 동안 탄화시켜 탄화조건이 동일한 대나무 칩을 제조하였다. 대나무 칩을 0.5~3 mm로 파쇄하여 900℃ 온도의 반응기에 활성화 기체로 수증기를 주입하면서 3시간 활성화시켜 대나무 활성탄을 제조하였다.

구리 담지 대나무 활성탄은 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (M.W.=241.0)을 사용하여 구리 담지량이 1%, 5%, 10%되도록 수용액 20 cm^3 를 만든 후 각 입자 크기별로 체 가름된 대나무 활성탄 5 g을 첨가하고 연속 교반하면서 균일하게 담지가 되도록 하였고, 100℃의 온풍건조기에서 24시간 건조하였다. 다시 온풍건조기 온도를 130℃까지 높인 후 24시간 동안 건조하였다. 은 담지 대나무 활성탄은 흡착법에 의하여 제조하였다.²⁰⁾

대나무 활성탄의 NO 반응 특성 실험에는 Du Pont사 제품인 TGA-2050 열중량 천칭이 사용되었다. 무게 측정의 한계 범위는 0.2 μg 까지이며 시료와 시료접시를 합한 무게 1,000 mg까지 측정할 수 있다. 실험에 사용된 기체는 분위기 기체로 N_2 (99.99%), 반응기체로 2% NO (N_2 balance)이며 각각의 질량유량계를 거쳐 예비 혼합 후 반응기로 들어가도록 하였다. 미량의 수분제거를 위하여 CaSO_4 가 충전되어 있는 Drierite를 유량계 유입 전에 설치하였다.

예비 실험에서 구한 초기 반응속도의 변화가 없는 실험 범위인 입경 200 mesh 이하의 고체 시료 약 3 mg을 시료 접시에 올려놓고 상온에서 반응기 내의 기존 공기를 분위기 기체인 N_2 와 교체하기 위하여 N_2 기체를 100 cm^3/min 유속으로 1시간가량 흘려보냈다. 시료의 안정화와 분위기 기체 교체가 끝나면 비등온 실험의 경우 상온에서 1% NO 기체를 흘리면서 승온속도 10℃/min로 850℃까지 비등온으로 반응시켰다. 등온실험의 경우 시료의 안정화 후에도 계속 N_2 기체를 흘리면서 10℃/min로 등온실험 온도까지 가열시

킨 후, 실험온도에 도달하면 일정농도의 NO 기체를 흘리면서 2시간 동안 반응시켰다. NO반응에서 온도의 영향을 살펴보기 위하여 일정한 농도의 NO 조건에서 비등온반응 실험에서 반응이 활발한 범위인 600, 650, 700, 750, 800, 850℃에서 등온반응 실험이 행하여졌고, NO 농도에 대한 영향은 일정한 반응온도 조건에서 NO 농도 0.1, 0.5, 1.0, 1.8% 변화 조건에서 실험하였다.

기-고 반응속도식 해석은 다양한 방법이 적용 가능하고,²²⁾ 시료 전환율에 따라 반응속도가 달라진다. NO 반응의 경우 예비 실험 결과에서 linear 한 특성이 나타나므로 반응시간 100분까지의 평균 반응속도를 취하여 실험치로 사용하였다.

대나무 활성탄 실험치에는 회분을 합한 전체 시료 무게를 기준으로 반응속도가 얻어지므로 순수한 탄소에 의한 전환율은 다음과 같이 환산되었다.

$$X = \frac{W_o - W}{W_o - W_a} \quad (1)$$

W_o : 초기 시료 무게

W_a : 활성탄 회의 무게

W : 시료 무게

활성탄의 세공 특성은 비표면적 측정기(Micromeritics, ASAP-2010)를 이용하여 77 °K에서 질소 흡착실험에 의하여 BET 비표면적(BET specific surface area), 미세 세공 부피(pore volumes) 및 세공 분포(pore size distribution)를 측정하였다. 표면 세공 형상은 주사전자 현미경(JEOL, JSM-6400)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구리 담지 활성탄의 세공 구조 특성

Fig. 1은 여러 가지 구리 함유량을 가진 활성탄에 대한 질

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

Fig. 2. Cumulative pore volume of Cu impregnated bamboo activated carbon.

소 흡착등온선이다. 미세 세공을 많이 가지고 있는 활성탄은 질소 흡착 실험에서 평형에 도달하는데 비교적 많은 시간이 소요된다. 상대압력(P/P₀)이 0.1 부근에서 급속한 흡착량 변화가 생긴 것으로 흡착등온곡선 분류형태 중 type I으로서 미세 세공이 발달한 것을 알 수 있다.

무촉매 대나무 활성탄과 1% 구리 함유 대나무 활성탄의 경우 흡착량 변화는 큰 차이가 없으나 그 이후는 구리 담지량이 5%, 10%로 증가할수록 질소 흡착량이 급속히 감소하였다. BET식에 의한 세공 표면적은 미 담지 대나무 활성탄(861 m²/g), 1% Cu 담지 대나무 활성탄(830 m²/g), 5% Cu 담지대나무 활성탄(648 m²/g), 10% Cu 담지 대나무 활성탄(462 m²/g)로 구하여졌다. 이것은 Ruckenstein과 Hu²³⁾의 실험에서의 결과치인 무촉매 활성탄(603 m²/g), 5% Cu 담지 활성탄(595 m²/g), 10% Cu 담지 활성탄(589 m²/g), 20% Cu 담지 활성탄(498 m²/g), 30% Cu 담지 활성탄(437 m²/g)과 비교하면 급속한 세공 감소 현상이 나타나는 것을 알 수 있다. 이것은 대나무 활성탄이 중간 세공이 많으므로 이를 통한 Cu 원자 담지의 영향이 큰 것으로 해석된다. Fig. 2는 구리 함유량 변화에 따른 BJH 식에 의한 중간 세공의 변화에 따른 누적 세공 부피 변화를 나타낸 것이다. 무촉매 대나무 활성탄에 비하여 1% 구리 함유 대나무 활성탄의 경우 중간 세공이 다소 큰 것을 볼 수 있는데, 질산구리 용액에 의한 미세 세공의 일부가 확장된 것으로 해석된다. 은 담

Fig. 3. The SEM photograph of Cu impregnated bamboo activated carbon surface.

지의 경우는 은 담지 0.2%일 때 최대이고 1.68%일 때까지는 무촉매 대나무 활성탄보다는 세공 체적이 크게 나타나지만 5.58%, 8.87%일 때는 무촉매 대나무 활성탄보다는 세공 체적이 작게 나타났다.²⁰⁾

구리 담지 대나무 활성탄의 세공 표면에 대한 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 대나무 착의 경우 스폰지 내부 형상의 구멍을 많이 가진 형태를 나타내며 활성화 과정을 거치면서 이 구멍이 확대되는 것으로 나타났으나,⁵⁾ 구리 담지 대나무활성탄의 경우 일부 세공의 막힘 현상이 보였다.

3.2. 활성탄의 NO 반응 특성

대나무 활성탄의 C에 의한 NO 기체의 환원 반응 특성을 구하기 위하여, N₂ 분위기의 NO 분압이 1 kPa에서 상온에서 850℃까지의 대나무 활성탄과 구리 담지 대나무 활성탄에 대한 비등온 반응 실험 결과가 Fig. 4에 있다. 전체적으로 구리 담지 대나무 활성탄[BA(Cu)]이 대나무 활성탄[BA]에 비하여 반응이 촉진되는 것을 볼 수 있고 구리 함량이 증가될수록 NO 반응속도는 증가되는 것을 볼 수 있다. Illan-Gomez 등²⁴⁾은 석탄 원료 활성탄을 사용한 촉매 실험에서 Cu는 500℃ 이상의 반응온도에서 반응을 촉진시키는 역할을 하는 것을 밝혔다. 여기서 Cu는 다음과 같이 중간생성물을 형성하여 반응을 촉진하는 것으로 반응기구를 밝혔다.

이것은 은 담지 대나무 활성탄의 경우 NO 반응이 억제되는 것과 비교되었다.²⁰⁾

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

Fig. 5. Effect of reaction temperature on the rate of NO and Cu impregnated bamboo activated carbon isothermal reaction.

Fig. 6. Effect of reaction temperature on the rate of NO and Ag impregnated bamboo activated carbon isothermal reaction.

Fig. 5는 1% 구리 담지 대나무 활성탄 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. Fig. 6에서는 1.7% 은 담지 대나무 활성탄의 경우 850 °C 이후에 반응이 급속히 빨라지는 결과와 비교가 되었다. Fig. 7은 BA, BA(Cu), BA(Ag)의 600, 650, 700, 750, 800, 850 °C 등은 조건에서의 평균 반응속도를 기준으로 하여 도시한 Arrhenius plot이다. 여기서 구한 활성화에너지는 대나무 활성탄의 경우 80.48 kJ/mol로 나타났고, 구리 담지 대나무 활성탄은 48.51 kJ/mol, 은 담지 대나무 활성탄은 66.44 kJ/mol이었다. 따라서 대나무 활성탄에 비하여 구리 담지 대나무 활성탄의 활성화에너지가 낮아 초기 활성화가 용이한 것으로 설명된다. Ruckenstein과 Hu²³⁾는 410 °C 등은 반응 조건의 5%~30% Cu 첨가 실험에서 5%~20%까지는 Cu가 증가할수록 반응속도가 증가하나 30% Cu 첨가 시는 10% 첨가 시 보다 낮은 전환율을 보였다. Aarna

Fig. 7. Arrhenius plots for the BA and BA(Cu).

Fig. 8. Effect of NO partial pressure on the rate of NO and BA (Cu) reaction.

와 Suuberg¹⁷⁾는 700 °C 근방을 기준으로 낮은 온도 영역과 높은 온도 영역으로 나누고 낮은 온도 영역에서는 활성화에너지가 100 kJ/mol 이하로 나타나고 높은 온도 영역에서는 100 kJ/mol 이상으로 나타났다. Chu와 Schmit²⁵⁾는 700 °C 이하에서 비결정성탄소에서는 (CN) 고분자 물질이 생성되어서 반응속도를 낮게 하는 것으로 설명하였다.

빈도인자는 대나무 활성탄의 경우 $8.99 \times 10^2 \text{ (atm.min)}^{-1}$ 이고, 구리 담지 대나무 활성탄 경우는 $1.15 \times 10^2 \text{ (atm.min)}^{-1}$ 이며, 은 담지 대나무 활성탄 경우는 $1.59 \times 10^2 \text{ (atm.min)}^{-1}$ 로 활성화에너지와 관련하여 보상 효과(compensation effect)를 나타내었다.

반응온도 700 °C에서의 NO 기체 분압 변화에 따른 구리 담지 대나무 활성탄과 NO 반응 결과가 Fig. 8에 있다. 전체적으로 NO 기체 농도가 증가할수록 반응속도가 증가되는 것으로 나타났다. Fig. 9에서 반응속도에 대한 NO 기체의 반응 차수를 보면 대나무 활성탄의 경우 0.63, 구리 담지 대나무 활성탄의 경우 0.92로 나타나 농도 연관성이 높은 것을 알 수 있었다. 은 담지 대나무 활성탄의 경우 0.69로 나타났다.²⁰⁾

Fig. 9. Determination of reaction order with respect to NO concentration.

Aarna와 Suuberg¹⁷⁾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 NO 분압 범위를 0.1 kPa~1.8 kPa로 하였는데 NO 분압에 대한 차수는 1 이하로 나타났다. Richthofen 등²⁰⁾의 연구 결과도 K를 첨가함에 따라 반응속도는 $10^3 \sim 10^4$ 배까지 증가하는 것으로 나타났다. 박 등²⁷⁾은 활성탄소 섬유에 전해 구리 도금하여 500°C의 고정층 반응기를 사용한 NO 촉매 반응 실험에서 Cu 촉매량이 증가할수록 NO 제거 반응이 우수한 것을 밝혔다. 그러나 은 함유 활성탄소 섬유를 사용한 실험¹⁸⁾에서는 Ag 양이 낮을 경우 NO 제거 효율은 높았으나 일정량 이상에서는 NO 반응속도를 감소시키는 결과를 얻었다. 본 실험에서는 구리 담지 대나무 활성탄은 촉매 효과를 나타내어 활성화에너지도 크게 낮추고 반응속도도 빨라지는 효과를 나타내었으나, 은 담지 효과는 활성화에너지는 낮추었으나 전체적으로 무촉매 대나무 활성탄에 비하여 반응속도는 낮게 나타났다. 이것은 앞의 세공 구조 분석에서처럼 은 담지 대나무 활성탄의 경우 은 담지의 촉매 효과 보다는 반응 표면적 감소가 더 큰 영향을 미친 것으로 판단된다.

NO 반응 결과를 아래의 식으로 표시할 수 있다.

$$\bullet \text{ 대나무 활성탄} : r_1 = 8.99 \times 10^2 \exp(-80.48/RT) C_{\text{NO}}^{0.63} \quad (7)$$

$$\bullet \text{ 구리 담지 대나무 활성탄} : r_1 = 1.15 \times 10^2 \exp(-48.51/RT) C_{\text{NO}}^{0.92} \quad (8)$$

$$\bullet \text{ 은 담지 대나무 활성탄} : r_1 = 1.59 \times 10^2 \exp(-66.44/RT) C_{\text{NO}}^{0.69} \quad (9)$$

여기서 R(kJ/mol °K)

C_{NO} 는 NO기체 분압(atm)

r_1 은 고체 무게 기준 반응속도(min^{-1})

4. 결론

국내산 대나무를 원료로 하여 금속 담지 대나무 활성탄을 제조하고, 이 대나무 활성탄의 NO반응 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

대나무 활성탄 특성 분석에서 구리 담지 대나무 활성탄은 흡착 등온곡선 type I형태를 나타내었고, 구리 담지량이 증가할수록 세공부피와 표면적은 감소하였다. 구리 담지 대나무 활성탄과 NO 기체의 비등온 반응의 경우 반응은 반응온도 300°C에서부터 진행되어 700°C 이상에서 급속히 진행되었고, 구리 담지량이 증가할수록 반응속도가 증가하였다. 등온반응 실험에서 활성화에너지는 대나무 활성탄의 경우 80.48 kJ/mol이고, 구리 담지 대나무 활성탄의 경우는 48.51 kJ/mol이며, 은 담지 대나무 활성탄의 경우는 66.44 kJ/mol이었다. 빈도인자는 대나무 활성탄의 경우 $8.99 \times 10^2 (\text{atm} \cdot \text{min})^{-1}$ 이었고, 구리 담지 대나무 활성탄 경우는 $1.15 \times 10^2 (\text{atm} \cdot \text{min})^{-1}$ 이며, 은 담지 대나무 활성탄 경우는 $1.59 \times 10^2 (\text{atm} \cdot \text{min})^{-1}$ 이었다. 활성화에너지와 빈도인자 사이에는 보상효과가 나타났다. NO 기체 분압에 따른 반응차수는 대나무 활성탄의 경우 0.63이었고, 구리 담지 대나무 활성탄의 경우 0.92로 나타났다. 전체적으로 구리 담지 대나무 활성탄은 촉매 특성이 우수하였다.

KSEE

References

1. Yu, M., Kang, J. and Chang, Y., "As(III) oxidation and phenol adsorption by the activated carbon impregnated with Mn oxide," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **30**(4), 423~429(2008).
2. Shin, S., Kang, J. and Song, J., "Removals of formadehyde by silver nano particles attached on the surface of activated carbon," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **32**(10), 936~941(2010).
3. Lee, S. and Park, Y., "Adsorption characteristics of H₂S on the impregnated granular activated carbon with diethanolamine," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **25**(5), 567~573(2003).
4. Son, H., Choi, K. and Kim, S., "Removal characteristics of natural organic matters in activated carbon and biofiltration process," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **29**(2), 205~213(2007).
5. 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).
6. Sloss, L. L., "Nitrogen oxides control technology fact book," Noyes Data Corporation, N. J., pp. 38~53(1992).
7. Feng, B., Liu, H., Yuan, J., Lin, Z. and Liu, D., "Mechanisms of N₂O formation from char combustion," *Energy & Fuel*, **10**, 203~208(1996).
8. 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).

9. 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).
10. 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 J. Chem. Eng. Fuels*, **27**(6), 1882~1886(2010).
11. Furusawa, T., Tsunoda, M., Tsujimura, M. and Adschi, T., "Nitric oxide reduction by char and carbon monoxide," *Fuel*, **64**, 1306~1309(1985).
12. 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).
13. 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).
14. 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).
15. DeGroot, W. F. and Richards, G. N., "Gasification of cellulosic chars in oxygen and in NO," *Carbon*, **29**(2), 179~183(1991).
16. 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).
17. Aarna, I. and Suuberg, M., "A review of the kinetics of the nitric oxide-carbon reaction," *Fuel*, **76**, 475~486(1997).
18. 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).
19. Bak, Y. C., "Intrinsic reactivity of NO and N₂O gas with Korean anthracites," *Energy Engg. J.*, **8**(2), 279~284(1999).
20. 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).
21. 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).
22. Bak, Y. C., Yang, H. S. and Son, J. E., "Isothermal coal char combustion and char-steam gasification reactivity," *Korean Chem. Eng. Res.*, **29**(3), 323~335(1991).
23. Ruckenstein, E. and Hu, Y. H., "Catalytic reduction of NO over Cu/C," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2533~2536(1997).
24. Illan-Gomez, M. J., Linares-Solano, A. and Salinas-Martinez de Lecea, C., "NO reduction by activated carbons. 6. Catalysis by transition metals," *Energy & Fuels*, **9**, 976~983(1995).
25. Chu, X. and Schmidt, L. D., "Intrinsic rates of NO_x-carbon reactions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1359~1366(1993).
26. Richthofen, A. V., Wendel, E. and Neuschütz, D., "Kinetics of NO reduction with pure and potassium-doped carbon," *Fresenius J. Anal. Chem.*, **346**, 261~264(1993).
27. Park, S. J., Jang, Y. S. and Kawasaki, J., "NO adsorption and catalytic reduction mechanism of electrolytically copper-plated activated carbon fibers," *Korean Chem. Eng. Res.*, **40**(6), 664~668(2002).