

## 은침착 대나무 활성탄의 제조와 NO 가스 반응 특성

박영철<sup>†</sup> · 최주홍 · 이근림\*

경상대학교 생명화학공학과/공학연구원  
660-701 경남 진주시 진주대로 501  
\*중소기업청

302-701 대전광역시 서구 청사로 189, 1동  
(2014년 4월 29일 접수, 2014년 6월 5일 수정본 접수, 2014년 6월 15일 채택)

## Production of Silver Impregnated Bamboo Activated Carbon and Reactivity with NO Gases

Young-Cheol Bak<sup>†</sup>, Joo-Hong Choi and Geun-Lim Lee\*

Department of Chemical & Biological Engineering / Engineering Research Institute, Gyeongsang National University,  
501 Jinju-daero, Jinju-si, Gyeongnam 660-701, Korea

\*Small & Medium Business Administration, 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Korea  
(Received 29 April 2014; Received in revised form 5 June 2014; accepted 15 June 2014)

### 요 약

대나무를 원료로 탄화 및 활성화 온도 900 °C에서 대나무 활성탄을 만들고, 이 대나무 활성탄을 질산은 수용액에 침지시켜 은침착 대나무활성탄을 제조하였다. 0.002~0.1 mol/L 농도의 질산은 수용액에서 농도변화와 시간 변화 조건에서 은침착실험을 하였다. 제조된 침착활성탄의 은침착량, 비표면적 및 세공분포 등의 물리적 특성을 분석하였다. 또한 폐대나무활성탄의 재활용을 위하여 대나무활성탄과 NO 기체의 반응 특성을 열중량분석기를 사용하여 반응 온도 20~850 °C, NO 농도 0.1~1.8 kPa 변화 조건에서 하였다. 실험 결과, 침착시간 2시간 내에 은침착이 완료되었고, 질산은 수용액 농도가 0.002~0.1 mol/L로 증가됨에 따라 은침착량은 1.95 mg Ag/g 활성탄(0.2%)~88.70 mg Ag/g 활성탄(8.87%)로 증가되었다. 대나무 활성탄 특성 분석에서 은침착량이 증가할수록 세공 부피와 표면적은 은침착 0.2%일 때 최대이고 은침착량이 증가할수록 세공체적이 감소하였다. 비등온과 등온 NO 반응에서는 전체적으로 은침착 대나무활성탄[BA(Ag)]이 대나무활성탄[BA]에 비하여 반응이 억제되는 것을 볼 수 있다. NO 반응에서의 활성화에너지는 80.5 kJ/mol[BA], 66.4 kJ/mol[BA(Ag)]로 나타났고, NO 분압에 대한 반응차수는 0.63[BA], 0.69[BA(Ag)]이었다.

**Abstract** – The Ag-impregnated activated carbon was produced from bamboo activated carbon by soaking method of silver nitrate solution. The carbonization and activation of raw material was conducted at 900 °C. Soaking conditions are the variation of silver nitrate solution concentration (0.002~0.1 mol/L) and soaking time (maximum 24 h). 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 for de-NO<sub>x</sub> agents of used activated carbon. Carbon-NO reactions were carried out with respect to reaction temperature (20~850 °C) and NO gas partial pressure (0.1~1.8 kPa). As results, Ag amounts are saturated within 2h, Ag amounts increased 1.95 mg Ag/g (0.2%)~88.70 mg Ag/g (8.87%) with the concentration of silver nitrate solution in the range of 0.002~0.1 mol/L. The specific volume and surface area of bamboo activated carbon of impregnated with 0.2% silver were maximum, but decreased with increasing Ag amounts of activated carbon due to pore blocking. In NO reaction, the reaction rate of impregnated bamboo activated carbon was retarded as compare with that of bamboo activated carbon. Measured reaction orders of NO concentration and activation energy were 0.63[BA], 0.69[BA(Ag)] and 80.5 kJ/mol[BA], 66.4 kJ/mol[BA(Ag)], respectively.

Key words: Activated Carbon, Bamboo Activated Carbon, Silver Impregnated, TGA, NO

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ycbak@gsnu.ac.kr

\*이 논문은 공주대학교 박균영 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

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

비표면적이  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  이상으로 큰 활성탄은 흡착 특성이 좋아 수처리 용도와 기체 분리 용도로 많이 사용되고 있다. 또한 수 처리 재료 사용될 경우 세공 내에 미생물을 흡착시키는 담체 역할도 한다. 이러한 미생물들은 유기물의 생물학적 분해 작용도 하지만 병원성 미생물이 있는 경우 활성탄 내에 흡착된 유기물을 영양화하여 급속한 번식이 이루어지므로 병원성 미생물의 공급 장소로 작용하게 된다. 따라서 미생물의 살균 작용을 가진 은을 활성탄에 침착시킨 은침착활성탄이 개발되었다.

활성탄은 원료 물질의 종류에 따라 내부세공 형상이 달라지므로 활성탄소섬유에 은을 침착하거나[1,2], 아자각을 원료로 한 활성탄소에 은을 침착한 경우[3], 활성탄 내에 미세 세공분포가 매우 높으므로 은 이온이 세공 내부로까지 침투하지 못하고 표면에서만 결정을 성장시키므로 공정에 사용 시 내세척성이 매우 낮다. 대나무활성탄은 목재에 비하여 생산속도가 높고 석탄계에 비하여 매년 생산이 가능한 바이오 매스 자원이며 국내산 자원의 활용이라는 측면에서 장점이 있어 주류 제조용 여과재나 고급 담배의 필터용으로 활용되고 있다. 대나무 활성탄의 경우  $20\sim 500\text{\AA}$  범위의 중간세공이 잘 발달되어[4], 은 침착 시 세공 내부로까지 은이 침투하므로 공정에 사용 시 은이 쉽게 유실되지 않고 견고하게 유지되므로 장시간에 살균 특성을 나타내게 된다. 따라서 은침착 대나무 활성탄은 안정적인 항균성을 가지므로 음용수용 여과재나 고급 담배의 필터용 등으로 활용 가능하다.

한편 연료의 연소 시 배출되는 NO 가스는 산성비나 오존 파괴 문제 및 온실 가스로서 작용하므로 NO 제거를 위하여 다양한 연구가 행하여졌다[5,6]. 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 연소층 내로 재주입시켜서 NO 배출 농도를 감소시키는 연구도 진행되고 있는데 이 경우에는 NO와 C의 반응이 기본 반응의 하나로 작용하게 된다[8].

사용 후 폐기된 대나무 활성탄이나 은침착 대나무 활성탄은 다양한 방법[9]으로 재생되거나 재활용되며, NO 제거 목적으로도 사용할 수 있다. C와 NO의 반응의 경우 고정층을 사용하여 NO 가스의 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 Suuberg[17]의 실험 결과 고정층 반응의 경우가 고온에서 실험하는 경우 생성 CO가 NO와 C 반응에 영향을 미쳐 반응 속도를 증가시키는 것으로 나타났다. 본 연구에서는 활성탄소섬유[1]나, 국내 무연탄을 사용한 NO 반응에 대한 반응 특성 연구[18]는 있으나 활성탄을 사용한 기초 자료는 없으므로, 대나무활성탄을 사용한 NO 기초 반응 실험을 수행하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 은침착 대나무활성탄 제조

은침착 활성탄 제조를 위하여 국내의 산청 지방에서 자생하는 대나무를 원료로 사용하였으며, 회분은 활성탄 중량의 3% 이내 함유

하였다[4]. 금속원으로는 kojima chemical 시약급 질산은(99.9%)을 사용하였다.

질소가스 분위기의  $900^\circ\text{C}$  회분식 고정층 반응기[4]에서 대나무를 대량으로 2시간 동안 탄화시켜 탄화조건이 동일한 대나무 좌를 제조하였다. 대나무 좌를  $0.5\sim 3 \text{ mm}$ 로 파쇄하여 수증기 주입 조건에서  $900^\circ\text{C}$ 에서 3시간 활성화시켜 대나무활성탄을 제조하였다. 각 입자 크기별로 체가름된 대나무 활성탄을 질산은 용액에 침적하여 은침착 대나무활성탄을 제조하였다. 침적 시간에 따른 은침착 대나무활성탄 제조 실험의 경우  $0.002 \text{ mol/L}$ ,  $0.005 \text{ mol/L}$ ,  $0.01 \text{ mol/L}$  농도의 질산은 수용액 1 L을 각각 제조한 후, 2 L 비커에 각 농도별 질산은 수용액 1 L을 붓고 건조시킨 여러 입자별로 체분리한 대나무활성탄 100 g을 투입하고 잘 교반시키면서 24시간 동안 각 시간별 수용액 중의 은 농도를 ICP를 사용하여 분석하여 은 침적량을 계산하였다.

질산은 수용액 농도에 따른 은침착량 실험의 경우  $0.005 \text{ mol/L}$ ,  $0.01 \text{ mol/L}$ ,  $0.02 \text{ mol/L}$ ,  $0.05 \text{ mol/L}$ ,  $0.1 \text{ mol/L}$  질산은 수용액 1 L을 각각 제조한 후, 건조시킨 대나무활성탄 100 g을 투입하고 잘 교반시키면서 2시간 동안 침적시켜 수용액상의 은 이온이 활성탄 세공 내부까지 잘 흡착 되도록하고, 흡착이 완료 된 후 여지가 있는 깔때기에서 여과를 완료한 후 온수를 가하여 4~5차례 수세한다. 수세가 완료 된 후  $100^\circ\text{C}$ 의 온풍건조기에서 24시간 건조한다. 다시 온풍건조기 온도를  $130^\circ\text{C}$ 까지 높인 후 24시간 건조를 완료한다. 은 침착 대나무 활성탄 약  $0.1 \text{ g}$ 을 도가니에 평량하고 약  $800^\circ\text{C}$ 의 전기로에서 약 6시간 동안 완전 회화 후 상온에서 방냉 후 도가니를 20% 질산용액  $20 \text{ cm}^3$ 로 용해 후 잘 세척하여  $100 \text{ cm}^3$  용량 플라스크에 옮기고 눈금까지 물로 희석한다. 용량 플라스크를 잘 혼합 후 용액  $10 \text{ cm}^3$ 를 분취하여 ICP를 사용하여 은 농도를 측정하여 최종 제품의 은 함유량을 분석하였다.

### 2-2. 대나무 활성탄의 NO 반응 특성

실험에는 Du Pont사 제품인 TGA-2050 열중량 천칭이 사용되었다. 무게 측정의 한계 범위는  $0.2 \mu\text{g}$ 까지이며 시료와 시료접시를 합한 무게  $1000 \text{ mg}$ 까지 측정할 수 있다. 실험에 사용된 기체는 분위기 기체로  $\text{N}_2$ (99.99%), 반응기체로 2% NO( $\text{N}_2$  balance)이며 각각의 질량유량계를 거쳐 예비 혼합 후 반응기로 들어간다. 미량의 수분 제거를 위하여 Drierite( $\text{CaSO}_4$ )를 유량계 유입 전에 설치하였다.

예비 실험에서 구한 초기 반응속도의 변화가 없는 실험 범위인 입경  $200 \text{ mesh}$  이하의 고체 시료 약  $3 \text{ mg}$ 을 시료 접시에 올려 놓고 상온에서 반응기 내의 기존 공기를 분위기 기체인  $\text{N}_2$ 와 교체하기 위하여  $\text{N}_2$  기체를  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  유속으로 1시간 가량 흘려보냈다. 시료의 안정화와 분위기 기체 교체가 끝나면 비등온실험의 경우 상온에서 1% NO 기체를 흘리면서 가온속도  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로  $850^\circ\text{C}$ 까지 비등온으로 반응시킨다. 등온실험의 경우 시료의 안정화 후에도 계속  $\text{N}_2$  기체를 흘리면서  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 등온실험 온도까지 가열시킨 후, 실험온도에 도달하면 일정농도의 NO 기체를 흘리면서 2시간 동안 반응시켰다. NO 반응에서 온도의 영향을 살펴보기 위하여 일정한 농도의 NO 조건에서 비등온반응 실험에서 반응이 활발한 범위인  $600, 650, 700, 750, 800, 850^\circ\text{C}$ 에서 등온반응 실험이 행하여졌고, NO 농도에 대한 영향은 일정한 반응온도 조건에서 NO 농도 0.1, 0.5, 1.0, 1.8% 변화 조건에서 실험하였다.

시료 전환율에 따라 반응속도가 달라지므로 반응시간 100분까지의 평균반응속도를 취하여 실험치로 사용하였다. 대나무 활성탄 실험

치에는 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

### 2-3. 활성탄 성능 분석방법

활성탄의 세공특성은 비표면적 측정기(Micromeritics, ASAP-2010)를 이용하여 77 K에서 질소 흡착실험에 의하여 BET 비표면적(BET specific surface area), 미세 세공부피(pore volumes) 및 세공분포(pore size distribution)를 측정하였다. 중간 및 거대 세공의 경우 mercury porosimetry(Micromeritics, AutoPore 9500)를 이용하여 측정하였다. 표면 세공 형상은 주사전자 현미경(JEOL, JSM-6400)을 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 은 침착 대나무활성탄 제조

침적시간에 따른 은침착 대나무활성탄의 은 침착량을 살펴보면 Fig. 1과 같다. 24시간 동안의 침적시간에서 초기 질산은 수용액의 농도가 0.002 mol/L, 0.005 mol/L, 0.01 mol/L로 변화될 경우 초기 2시간 동안에는 수용액의 농도가 높을수록 흡착속도는 빨라지지만 약 2시간 이후로는 포화침착량에 도달 되는 것을 알 수 있다. 또한 침적 질산은 수용액의 농도 변화에 따른 생성 은침착 대나무활성탄의 은 침착량을 살펴보면 Fig. 2와 같다. 초기 질산은 수용액이 0.005 mol/L, 0.01 mol/L, 0.02 mol/L, 0.05 mol/L, 0.1 mol/L로 변화됨에 따라 2 시간 동안 침착시킨 은침착 대나무활성탄 내의 은 침착량은 각각 1.95 mgAg/g 활성탄(0.2%), 4.98 mgAg/g 활성탄(0.5%), 16.80 mgAg/g 활성탄(1.68%), 55.80 mgAg/g 활성탄(5.58%), 88.70 mgAg/g 활성탄(8.87%)로 나타나 질산은 수용액의 농도가 증가할수록 은침착량이 증가되었다. Fig. 1에 비하여 Fig. 2의 은침착량이 작은 것은 Fig. 1은 질산은 수용액 중의 은 함유량을 분석하여 간접적으로 은침착량을 계산한 결과이기 때문이다.

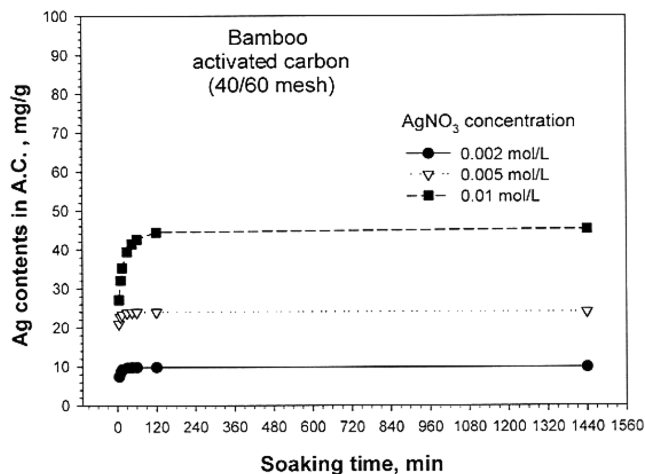


Fig. 1. Effect of soaking time on the impregnated Ag amounts.

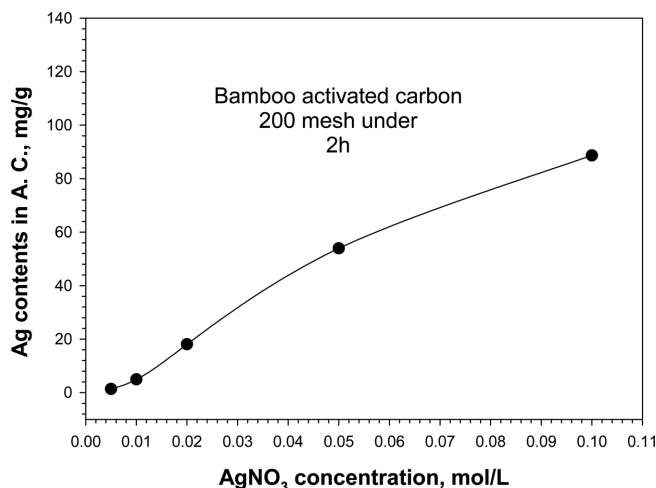


Fig. 2. Effect of Ag concentration on the impregnated Ag amounts.

### 3-2. 활성탄의 세공 구조 특성

Fig. 3은 여러 가지 은 함유량을 가진 활성탄에 대한 질소 흡착등온선이다. 미세세공을 많이 가지고 있는 활성탄은 질소 흡착실험에서 평형에 도달하는데 비교적 많은 시간이 걸린다. 상대압력( $P/P_0$ )이 0.1 부근에서 급속한 흡착량 변화가 생긴 것은 미세세공이 발달한 것을 의미하고, 은침착량이 0.2%일 때 최대흡착량을 가지나 그 이후는 은 침착량이 증가할수록 질소 흡착량이 급속히 감소하였다.

Fig. 4는 은 함유량 변화에 따른 BJH 식에 의한 미세세공과 중간 세공의 변화에 따른 누적세공 부피 변화를 나타낸 것이다. Fig. 3에서와 같이 은침착 0.2%일 때 최대이고 1.68%일 때까지는 미침착 대나무활성탄보다는 세공체적이 크게 나타나지만 5.58%, 8.87%일 때는 미침착 대나무활성탄보다는 세공체적이 작게 나타났다. 이것은 저농도의 질산은 용액에서는 화학활성화가 진행되어 초기 세공보다 세공이 확대되지만 고농도에서는 은침착이 진행되면서 은 입자에 의한 세공 막힘 현상의 영향이 더 크게 발생되므로 세공 부피가 작아지는 것으로 해석된다. 김 등[3]은 0.1~0.6 M 질산은 농도에서 침착 활성탄을 제조하여 세공 구조를 연구한 결과 은함유량이 증가함에 따라 세공 구조가 단조 감소하는 결과를 얻었다. 박과 장[19]은 활성탄소섬유를 사용한 질산은 0.1 wt%, 1 wt%에서의 침적 실험에서

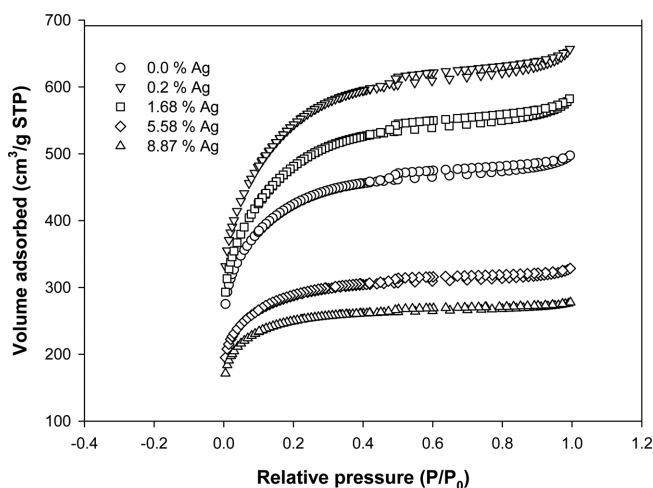


Fig. 3. Isothermal plot of bamboo activated carbon measured by  $N_2$  adsorption at 77 K.

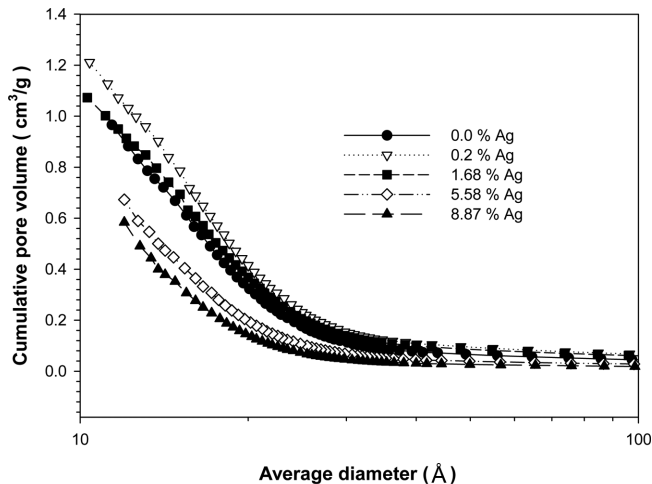


Fig. 4. Cumulative pore volume of bamboo activated carbon measured by  $N_2$  adsorption at 77 K.

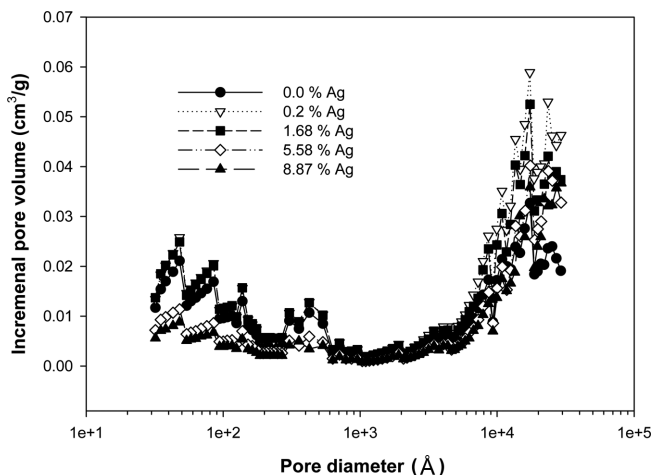


Fig. 5. Pore volume distribution by mercury porosimetry.

용액 농도에 따라 침적 거동이 달라지는 형태를 보였다.

질소흡착법에 의한 세공구조 특성은 미세세공과 중간세공 특성을 나타내므로, 은첨착량을 달리한 활성탄 시료에 대한 중간세공과 거대세공 특성 변화를 mercury porosimetry법에 의하여 구한 결과는 Fig. 5와 Fig. 6과 같다. mercury porosimetry 측정치 중 60 psi 이하의 압력에서 측정된 값은 시료 알갱이 사이의 체적 값이므로 제외하였다. 전체적으로 30~1000Å, 5000~30000Å 사이의 크기의 세공이 잘 발달되어 있는 것을 알 수 있다. 여러 분류자에 따라 미세세공, 중간세공, 거대세공의 분류가 차이가 나지만 IUPAC(International

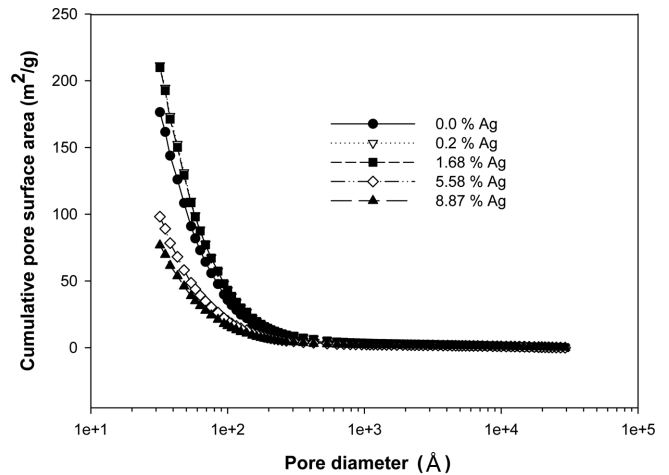


Fig. 6. Cumulative pore surface area by mercury porosimetry.

Union of Pure and Applied Chemistry)에서 결정한 바에 의하면 거대세공은 세공직경이 500Å 이상, 중간세공은 20~500Å, 미세세공은 20Å 이하로 분류된다. 따라서 이 분류법에 의하여 질소흡착법과 mercury porosimetry 법에 의하여 측정된 세공 표면적과 세공부피를 정리하면 Table 1과 같다. 여기서  $N_2$  adsorption의 micropore에 관한 값은 BET 식에 의하여 구한 값이고 mesopore에 관한 것은 미세세공과 중간세공이 포함된 BJH 식에 의하여 구하여진 값이다.

은첨착대나무 활성탄의 세공 표면에 대한 SEM 사진을 Fig. 7에 나타내었다. 대나무화의 경우 성긴 구멍을 많이 가진 형태를 나타내며 활성화 과정을 거치면서 이 성긴 구멍이 확대되는 것으로 나타났다[4] 은첨착 대나무활성탄에서는 금속은이 세공 외부와 내부에 침착되어 있는 형태를 보였다. 따라서 은첨착량이 증가되면 세공 부피와 표면적이 감소되는 현상이 나타났다.

### 3-3. 활성탄의 NO 반응 특성

대나무 활성탄의 C에 의한 NO 기체의 환원 반응 특성을 구하기 위하여,  $N_2$  분위기의 NO 분압이 1 kPa에서 상온에서 850 °C까지의 대나무활성탄과 은첨착 대나무활성탄에 대한 비등온 반응 실험 결과가 Fig. 8에 있다. 전체적으로 은첨착 대나무활성탄[BA(Ag)]이 대나무활성탄[BA]에 비하여 반응이 억제되는 것을 볼 수 있다. 여기서 NO 0% 조건에서도 반응이 보이는 것은 대나무 활성탄 표면에 화학흡착된 산소에 의한 반응으로 예상된다. Fig. 9는 대나무 활성탄 시료를 사용한 NO 분압이 1 kPa로 일정한 경우 반응온도의 영향을 나타낸 결과이다. 전체적으로 반응온도가 증가할수록 반응이 빨라지는 경향이 있지만 800 °C 이후부터 반응속도가 급속히 빨라지는 것을 알 수 있다. Fig. 10에서 활성화에너지를 구할 수 있다.

Table 1. Pore volume and pore surface area

Sample	$N_2$ adsorption				Mercury porosimetry			
	Surface area ( $m^2/g$ )		Pore volume ( $cm^3/g$ )		Surface area ( $m^2/g$ )		Pore volume ( $cm^3/g$ )	
	micropore	mesopore	micropore	mesopore	mesopore	macropore	mesopore	macropore
0.0% Ag	787	746	0.322	0.644	172.5	3.88	0.312	0.534
0.2% Ag	739	1167	0.321	0.889	205.9	5.47	0.372	0.916
1.68% Ag	660	1028	0.286	0.784	204.8	5.06	0.371	0.800
5.58% Ag	652	412	0.268	0.402	95.1	3.09	0.170	0.600
8.87% Ag	648	290	0.256	0.324	74.1	2.71	0.134	0.537

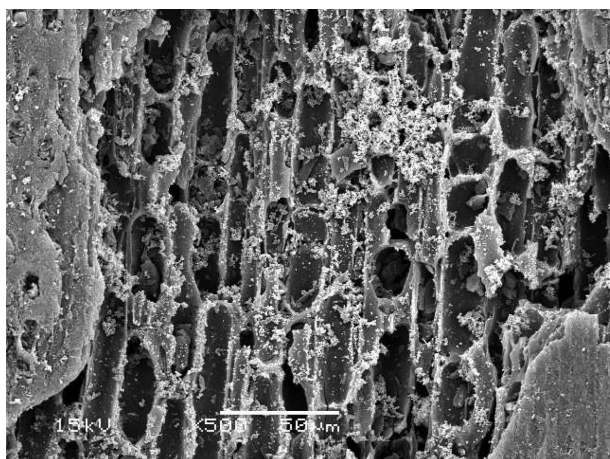


Fig. 7. The SEM photograph of impregnated Ag bamboo activated carbon surface.

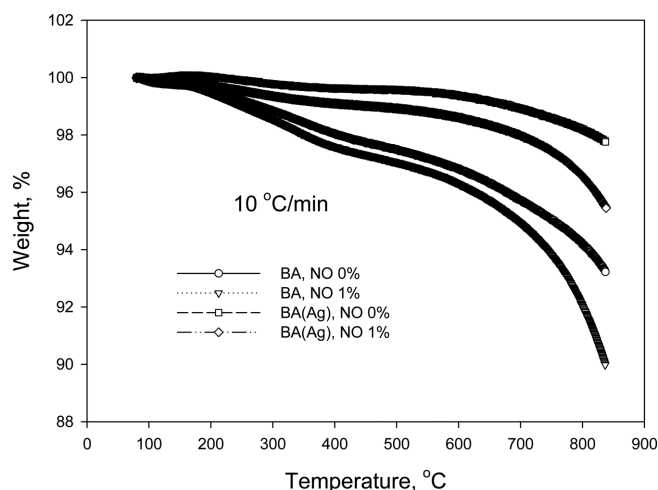


Fig. 8. Effect of Ag amounts on the rate of NO and activated carbon nonisothermal reaction.

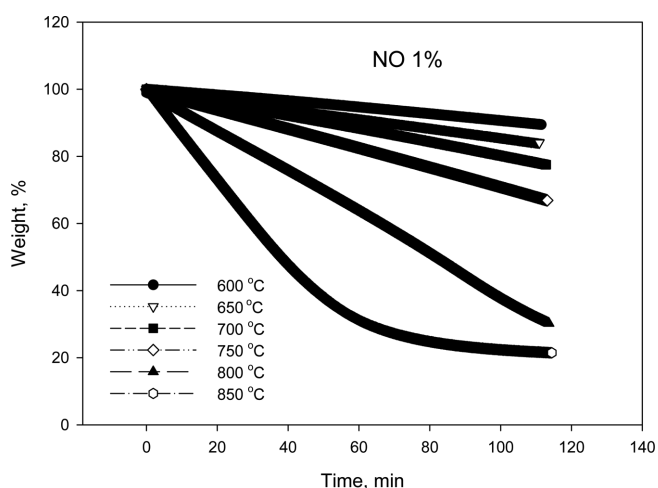


Fig. 9. Effect of reaction temperature on the rate of NO and activated carbon isothermal reaction.

활성화에너지는 대나무활성탄의 경우 80.48 kJ/mol로 나타났고, 은침착 대나무활성탄은 66.44 kJ/mol이었다. Aarna와 Suuberg[17]는

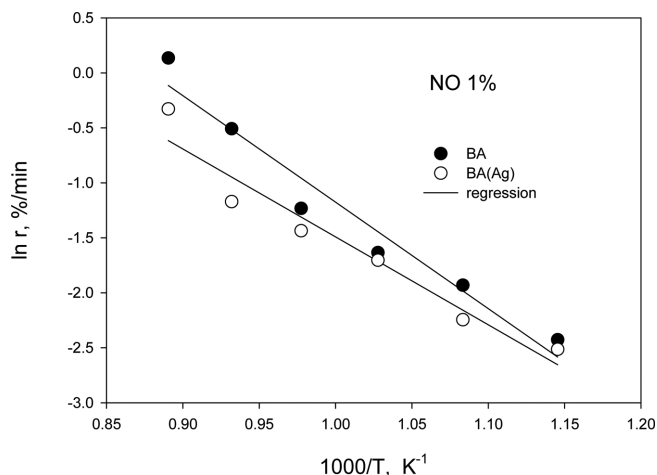


Fig. 10. Arrhenius plots for the BA and BA(Ag).

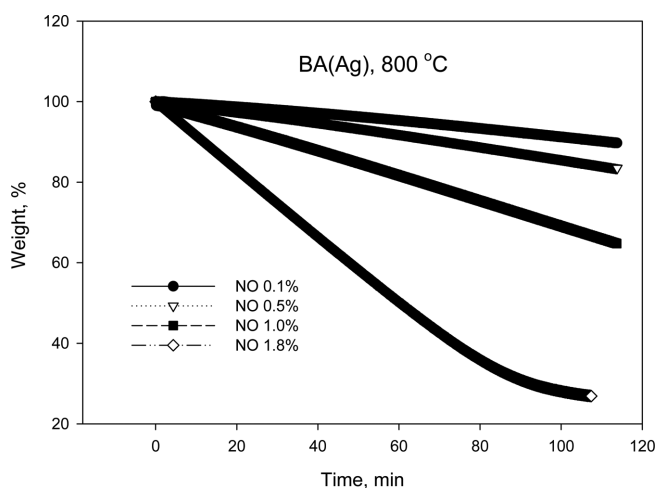


Fig. 11. Effect of NO partial pressure on the rate of NO and BA(Ag) reaction.

700 °C 근방을 기준으로 낮은 온도 영역과 높은 온도 영역으로 나누고 낮은 온도 영역에서는 활성화 에너지가 100 kJ/mol 이하로 나타나고 높은 온도 영역에서는 100 kJ/mol 이상으로 나타났다. Chu와 Schmit[20]는 700 °C 이하에서 비결정성탄소에서는 (CN) 고분자 물질이 생성되어서 반응속도를 낮게 하는 것으로 설명하였다.

빈도인자는 대나무활성탄의 경우  $8.99 \times 10^2 (\text{atm} \cdot \text{min})^{-1}$ 이고, 은침착 대나무활성탄 경우는  $1.59 \times 10^2 (\text{atm} \cdot \text{min})^{-1}$ 이었다. 반응온도 800 °C에서의 NO 기체 분압 변화에 따른 은침착 대나무활성탄과 NO 반응 결과가 Fig. 11에 있다. 전체적으로 NO 기체 농도가 증가할수록 반응속도가 증가되는 것으로 나타났다. Fig. 12에서 반응속도에 대한 NO 기체의 반응차수를 보면 대나무활성탄의 경우 0.63, 은침착 대나무활성탄의 경우 0.69로 나타났다. Aarna와 Suuberg[17]는 NO 분압 0.001~10.1 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~1.8 kPa로 하였는데 NO 분압에 대한 차수는 1이하로 나타났다.

NO와 C 반응에서 촉매의 영향은 Illan-Gomez 등[21]은 10종류의 탄소를 사용한 촉매 실험에서 K, Ca, Fe, Cu, Cr, Co, Ni 촉매의 경우 반응 시작온도를 낮추고(K의 경우 500 °C에서 200 °C로 낮춤), 활

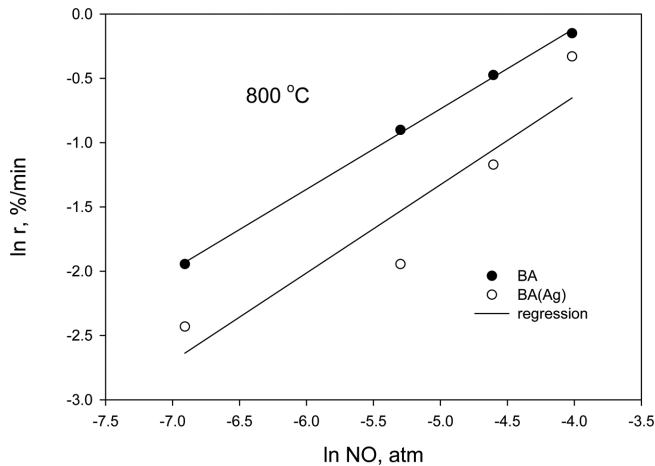


Fig. 12. Determination of reaction order with respect to NO concentration.

성화에너지도 낮추는 작용을 하였다. Richthofen 등[22]의 연구 결과도 K를 첨가함에 따라 반응속도는  $10^3 \sim 10^4$ 배 까지 증가하는 것으로 나타났다. 박 등[23]은 활성탄소 섬유에 전해 구리 도금하여 500 °C의 고정층반응기를 사용한 NO 촉매 반응 실험에서 Cu 촉매량이 증가할수록 NO 제거 반응이 우수한 것을 밝혔다. 그러나 은함유 활성탄소 섬유를 사용한 실험[1]에서는 Ag 양이 낮을 경우 NO 제거 효율은 높았으나 일정량 이상에서는 NO 반응속도를 감소시키는 결과를 얻었다. 본 실험에서는 은첨착 효과는 활성화에너지는 낮추었으나 전체적으로 무촉매 대나무활성탄에 비하여 반응속도는 낮게 나타났다. 이것은 앞의 세공 구조 분석에서처럼 은첨착대나무 활성탄의 경우 은첨착의 촉매 효과 보다는 반응 표면적 감소가 더 큰 영향을 미친 것으로 판단된다.

NO 반응 결과를 아래의 식으로 표시할 수 있다.

$$\text{대나무활성탄} : r_1 = 8.99 \times 10^2 \exp(-80.48/RT) C_{\text{NO}}^{0.63}$$

$$\text{은첨착 대나무활성탄} : r_1 = 1.59 \times 10^2 \exp(-66.44/RT) C_{\text{NO}}^{0.69}$$

여기서 R(kJ/mol °K)은 기체 상수,  $C_{\text{NO}}$ 는 NO 기체 분압(atm),  $r_1$ 은 고체 무게 기준 반응속도( $\text{min}^{-1}$ )이다.

#### 4. 결 론

국내산 대나무를 원료로 하여 은첨착 대나무활성탄 제조 실험을 하고, 이 대나무 활성탄의 NO 반응 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 은첨착 시간과 질산은 수용액 농도가 증가할수록 첨착속도는 증가하였고, 첨착시간 2시간 내에 첨착이 완결되었다. 질산은 수용액 농도가 0.002~0.1 mol/L로 증가됨에따라 은첨착량은 1.95 mg Ag/g 활성탄(0.2%)~88.70 mgAg/g 활성탄 (8.87%)로 증가되었다.

(2) 대나무 활성탄 특성 분석에서 은첨착량이 증가할수록 세공 부피와 표면적은 은첨착 0.2%일 때 최대이고 1.68%일 때까지는 미첨착 대나무활성탄보다는 세공체적이 크게 나타나지만 5.58%, 8.87% 일 때는 미첨착대나무활성탄보다는 세공체적이 작게 나타났다.

(3) 비등온 대나무활성탄과 NO 반응의 경우 반응은 300 °C에서 부터 진행되어 700 °C 이상에서 급속히 진행되었고, 은첨착 대나무 활성탄은 반응을 지연시켰다.

(4) 등온반응 실험에서 활성화에너지는 대나무활성탄의 경우 80.48 kJ/mol이고, 은첨착 대나무활성탄의 경우는 66.44 kJ/mol이었다. 빈도인자는 대나무활성탄의 경우  $8.99 \times 10^2 (\text{atm} \cdot \text{min})^{-1}$ 이었고, 은첨착대나무활성탄 경우는  $1.59 \times 10^2 (\text{atm} \cdot \text{min})^{-1}$ 이었다. NO 기체 분압에 따른 반응차수는 대나무활성탄의 경우 0.63이었고, 은첨착 대나무활성탄의 경우 0.69로 나타났다.

#### 감 사

박균영 교수님의 정년퇴임을 축하드리며 건강을 기원합니다.

#### References

1. 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).
2. Yim, K. S., Eom, S. Y., Ryu, S. K. and Edie, Dan D., "Microporosity and Behaviors of Metal Particles in Metal(Ag, Cu, Co)-Containing Activated Carbon Fibers," *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**(4), 503-508(2003).
3. Kim, J. G., Oh, W. C. and Kim, M. K., "A study on Characterization of Surface and Pore for Ag-Impregnated Activated Carbon," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **9**(5), 729-733(1998).
4. Bak, Y. C., Cho, K. J. and Choi, J. H., "Production and CO<sub>2</sub> Adsorption Characteristics of Activated Carbon from Bamboo by CO<sub>2</sub> Activation Method," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(1), 146-152 (2005).
5. Yaverbaum, L. H., "Nitrogen Oxides Control and Removal-recent Developments," Noyes Data Corporation, N.J., pp. 45-53 (1979).
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 N<sub>2</sub>O Formation from Char Combustion," *Energy Fuels*, **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<sub>x</sub> 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 Journal of Chemical Engineering & Fuels*, **27**(6), 1882-1886(2010).
11. Furusawa, T., Tsunoda, M., Tsujimura, M. and Adschri, T., "Nitric Oxide Reduction by Char and Carbon Monooxide," *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," *Combust. 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. Bak, Y. C., "Intrinsic Reactivity of NO and N<sub>2</sub>O Gas with Korean Anthracites," *Energy Engg. J.*, **8**(2), 279-284(1999).
  19. Park, S. J. and Jang, Y. S., "Effect of Micropore Filling by Silver and Anti-bacterial Activity of Activated Carbon Fiber Surface Treated with AgNO<sub>3</sub>," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**(2), 166-172 (2002).
  20. Chu, X. and Schmidt, L. D., "Intrinsic Rates of NO<sub>x</sub>-carbon Reactions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1359-1366(1993).
  21. Illan-Gomez, M. J., Linares-Solano, A., Salinas-Martinez de Lecea, C. and Calo, J. M., "NO Reduction by Activated Carbons. 1. The Role of Carbon Porosity and Surface Area," *Fuels*, **7**, 146-154(1993).
  22. 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).
  23. 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).