

## 국내산 무연탄과 NO, N<sub>2</sub>O 기체의 고유반응 특성

박 영 철

경상대학교 화학공학과/생산기술연구소

### Intrinsic Reactivity of NO and N<sub>2</sub>O gas with Korean Anthracites

Young-Cheol Bak

Department of Chemical Engineering/Research Institute of Industrial Technology,  
Gyeongsang National University

#### 요 약

국내 무연탄의 질소 산화물과의 반응 특성을 알아보기 위하여 열중량분석기에서 등온 반응 실험을 행하였다. 사용 무연탄은 도계무연탄이며, 순수한 탄소인 SP-1 흑연이 비교 시료로 선택되었다. 탄소-NO 및 탄소-N<sub>2</sub>O 반응은 550°C~900°C 범위의 등온 조건과 기체 분압 5 kPa~20 kPa 조건에서 온도와 기체 분압의 영향을 실험하였다. NO 반응에서는 NO 분압에 대한 차수는 0.45~0.96 범위이었고, 활성화에너지는 39 kJ/mol~112 kJ/mol 범위의 값을 나타내었다. N<sub>2</sub>O 반응에서는 N<sub>2</sub>O 분압에 대한 차수는 0.62~0.87 범위이고, 활성화에너지는 190 kJ/mol~215.3 kJ/mol 범위의 값을 나타내었다. 무연탄 연소반응과 비교하면 700°C 이하에서는 O<sub>2</sub>>NO>N<sub>2</sub>O 순으로 반응속도가 변화하였고, 700°C 이상에서는 O<sub>2</sub>>N<sub>2</sub>O>NO 순으로 반응속도가 빠르게 나타났다.

**Abstract**— Thermal analyses were conducted in a thermogravimetric analyzer by isothermal technique in order to characterize the Korean anthracites-nitrogen oxides reaction. The tested coal sample was Dogae anthracites and compared with SP-1 graphite. Carbon-NO and carbon-N<sub>2</sub>O reactions were carried out with respect to isothermal reaction temperatures (550°C~900°C) and reactant gas partial pressures (5 kPa~20 kPa). In NO reaction, measured reaction orders of NO concentration and activation energy were 0.45~0.96 and 39~112 kJ/mol, respectively. In N<sub>2</sub>O reaction, measured reaction orders of N<sub>2</sub>O concentration and activation energy were 0.62~0.87 and 190~215.3 kJ/mol, respectively. Compared the Korean anthracites-nitrogen oxides reaction with the combustion reaction, the reaction rate in the oxidation below 700°C decreases in the order O<sub>2</sub>>NO>N<sub>2</sub>O. But above 700°C, the reaction rate of N<sub>2</sub>O is faster than that of NO.

#### 1. 서 론

연료의 연소 시 배출되는 NO 가스는 산성비나 오존 파괴 문제 및 온실 가스로서 작용하므로 NO 제거를 위하여 다양한 연구가 행하여졌다<sup>[1][2]</sup>. 이들 중 한가지로서 탄소를 사용하여 NO를 제거하는 방법이 있다. NO와 탄소의 반응은 석탄 연소로 모델을 위하여 연소 가스와 탄소의 반응을 위하여서도 연구가 진행되었다<sup>[3]</sup>.

특히 유동층 석탄 연소로에서 프리보어드 층에서의 비산 미연소 석탄입자와 NO와의 반응은 많은 주목을 받고 있다. 또한 유동층 연소로가 미분탄 연소로에 비하여 낮은 온도에서 조업되므로 이때 생성되는 N<sub>2</sub>O가스

의 경우 온실가스로 매우 큰 역할을 하므로 N<sub>2</sub>O와 탄소의 반응이 매우 중요하게 된다<sup>[4]</sup>.

연소 배출 가스를 연소층 내로 재주입시켜서 NO 배출 농도를 감소시키는 연구도 진행되고 있는데 이 경우에는 NO와 C의 반응이 기본 반응의 하나로 작용하게 된다<sup>[5][6]</sup>.

C와 NO의 반응의 경우 고정층을 사용하여 NO 가스의 변화를 분석하여 반응기구를 규명하는 방법이 많이 행하여졌고<sup>[7][10]</sup>, 열중량분석기를 이용하여 C와 NO, N<sub>2</sub>O의 반응기구를 연구한 경우는 많지 않다<sup>[11][12][13]</sup>. 고정층을 사용한 경우 층 두께에 따라 2차 반응이 생성될 우려가 매우 크므로 실험에 매우 주의가 요구된다. 실제

Aarna와 Suuberg<sup>[14]</sup>의 실험 결과 고정층 반응의 경우가 고온에서 실험하는 경우 생성 CO가 NO와 C반응에 영향을 미쳐 반응 속도를 증가시키는 것으로 나타났다.

국내 무연탄에 대한 연소반응, CO<sub>2</sub> 반응, H<sub>2</sub>O 반응의 경우 많은 연구가 행하여 졌으나<sup>[15][16][17]</sup>, NO, N<sub>2</sub>O 반응에 대한 반응 특성 연구는 없고, Lee 등<sup>[18][19]</sup>은 갈탄과 유연탄을 유동층 장치에서 열분해하여 만든 화를 촉매로 사용하여 NO 가스의 암모니아 첨가 환원 반응을 연구한 결과가 있다. 따라서 국내무연탄에 대한 NO, N<sub>2</sub>O 반응의 기본 반응 특성을 연구하기 위하여 열중량분석기에서의 실험을 행하였다. 이것은 국내 무연탄을 사용한 NO 제거를 위한 장치 설계나, 국내 무연탄의 유동층 연소나 미분탄 연소 시의 반응기 해석을 위한 기본 자료로 활용 될 것이다.

2. 실험

실험에 사용된 열중량분석기는 Chan 1000이며, 감도 한계는 0.5 μg이다.

국내 무연탄으로는 국내 최대의 탄전인 강원도의 도계 지역 무연탄을 사용하였으며, 그 공업분석치 및 원소분석치, 회석분 분석치를 Table 1에 정리하였다.

순수한 탄소와의 반응을 비교하기 위하여 Union Carbide사의 SP-1 graphite 시료가 사용되었다. 이 graphite는 불순물이 100 ppm 이하로 함유되어 있고 원통형 모양이다. SEM을 사용하여 최소 200개 정도의 시료의 평균 크기를 측정한 값과 N<sub>2</sub>를 사용한 BET 표면적 값이 Table 2에 있다<sup>[20]</sup>. 국내 무연탄은 100~150 μm

Table 1. Chemical properties of sample coal.

proximate analysis (%)	H <sub>2</sub> O (3.38), volatile material (3.73), ash (33.43), fixed carbon (59.46)
ultimate analysis (%)	C (61.21), H (0.75), N (0.25), S (0.49), O (2.7)
ash analysis (%)	Si (51.69), Al (38.54), Fe (1.07), Mg (1.83), K (6.88)
calorific value (gross basis, kcal/kg)	5,020

Table 2. Physical properties of sample coal and graphite.

sample	BET (m <sup>2</sup> /g)	d (μm)	h (μm)	A <sub>1</sub> (m <sup>2</sup> /g)	A <sub>2</sub> (m <sup>2</sup> /g)
coal	2.55	125			
graphite	2.01	33	0.46	1.95	0.054

d=diameter, h=height, A<sub>1</sub>=basal plane area, A<sub>2</sub>=edge plane area.

사이의 입자를 체분석하여 시료로 사용하였고 BET 표면적이 Table 2에 있다.

먼저 온도의 영향을 알아보기 위하여 일정 농도의 반응기체 조건에서 (NO 9.5 kPa, N<sub>2</sub>O 11.5 kPa) 온도 550°C~900°C 범위에서 정한 등온 반응 실험을 하였다. 기체 농도의 영향은 700, 750, 800°C 등온조건에서 5~20% 농도 범위에서 반응기체의 농도를 변화시켜서 실험하였다. 실험에 사용된 반응가스는 Matheson사 NO(99.0%), N<sub>2</sub>O(99.0%)이며 불활성기체로는 He(99.999%)을 사용하였다. 무수 황산칼슘 트랩을 가스관에 설치하여 가스 내의 미량 수분을 제거 하였다. 직경 1인치 quartz 튜브 내에 용수철 형의 구리 조각을 넣어 만든 산소 제거 트랩을 전기로에 설치하고 quartz 튜브 내의 온도를 800°C로 가열하여( 열중량분석기 실험에서 구리와 산소의 최소 반응 온도가 520°C이었다) 미량 산소가 함유된 가스를 통과 시켜서 가스 내의 미량 산소를 제거하였다. 반응기체와 불활성 기체는 각각의 유량계를 거쳐 실험에 필요한 농도로 예비 혼합 된 후 반응기로 들어간다.

먼저 실험은 정제된 He 가스를 흘리면서 수시간 동안 120°C를 유지하여 시료 표면에 물리 흡착되어 있는 산소를 제거하였다. 산소 제거 후 일정한 가열속도(20°C/min)로 실험 온도까지 가열후 실험온도에서 반응가스를 주입하여 등온 조건에서 실험하였다.

시료 전환율에 따라 반응속도가 달라지므로 초기표면적의 영향을 살펴보기 위하여 초기 10% 반응시까지의 반응 속도를 취하여 실험치로 사용하였다.

국내 무연탄의 경우 TGA에서 얻은 실험치에는 석탄 회를 합한 전체 시료 무게를 기준으로 반응속도가 얻어 지므로 순수한 탄소에 의한 전환율은 다음과 같이 환산 된다.

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

W<sub>o</sub>: 초기 시료 무게

W<sub>a</sub>: 석탄 회의 무게

W: 시료 무게

3. 결과 및 고찰

3-1. 반응 기준에 따른 NO 반응속도의 변화

TGA 실험에서 얻은 고체 시료의 무게 변화를 바탕으로 기-고 간의 반응속도식을 나타내는 여러가지 방법이 있다. 즉 고체의 무게를 기준으로 하는 경우(r<sub>1</sub>)와 고체의 기공 표면적을 기준으로 하는 경우(r<sub>2</sub>), 기체와 반응하는 활성 표면적을 기준(r<sub>3</sub>)으로 하는 경우이다. 또한 고정층에서 얻은 기체 농도 변화 실험치를 반응속도식

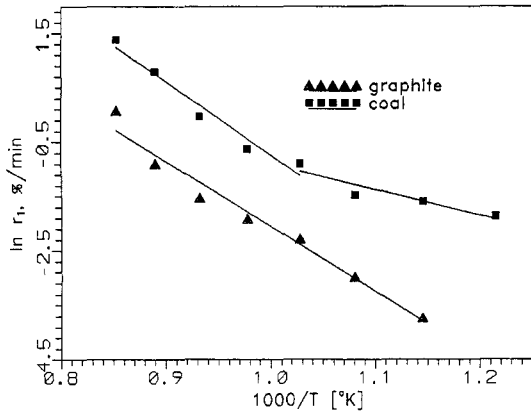


Fig. 1. Effect of reaction temperature on the rate of NO and carbons reaction based on weight.

으로 나타내는 방법에는 단위 반응기체 부피를 기준으로 하는 경우, 단위 반응기 부피를 기준으로 하는 경우, 단위 고체 반응물 층의 무게를 기준으로 하는 경우, 단위 고체 반응물 층의 표면적을 기준으로 하여 나타내는 방법이 있다<sup>[14]</sup>.

고체의 무게를 기준으로 하여 반응속도( $r_1$ )을 나타내어 보면 Fig. 1과 같이 국내 무연탄의 반응속도가 graphite의 반응속도 보다 5배 이상 크게 나타났다. 국내 무연탄과 graphite 시료의 표면적은 약 2 m<sup>2</sup>/g으로 유사하므로 총 표면적을 기준으로한 반응속도( $r_2$ )를 나타낼 경우에도 Fig. 1과 유사한 형태로 국내 무연탄의 NO 반응속도가 graphite에 비하여 5배이상 크게 나타났다.

Graphite 시료의 경우 탄소는 3개의  $\sigma$  bonding과 한 개의  $\pi$  bonding 결합을 하여  $\sigma$  bond는 6각형 격자를 형성하고  $\pi$  bond에 의하여 6각 기둥 형태를 만들고 있다. 따라서  $\sigma$  bond에 의하여 형성되는 basal surface area ( $A_1$ )와  $\pi$  bond에 의하여 형성되는 edge surface area( $A_2$ )의 반응 특성이 다르게 된다. 많은 연구 결과<sup>[21][22][23]</sup> edge surface가 반응에 주로 기여하고, basal surface의 경우 전체가 반응에 관여하지 않고 격자결합에 의하여 생성되는 pit나 crack부위 만이 반응에 관여한다. 단위 edge surface 당의 반응 속도( $r_3$ )를 나타내어 보면 Fig. 2와 같이 graphite의 경우가 10배 이상 크게 나타났다.

Graphite의 경우 활성화된 edge surface는 매우 크게 일정하므로 반응에 관여하지 않는 edge surface 표면적비가 다른 촉매에 비하여 낮다. 따라서 edge surface 기준 반응속도가 다른 비결정성 탄소에 비하여 높다<sup>[14]</sup>. 만일 무연탄 시료의 탄소 원자와 graphite 원자의 반응 특성이 동일하다는 가정에서 두 시료의  $r_3$  값이 같을 경우 전체 무연탄 시료의 표면적 중 활성 표면적으로 작용하는 부분은 8~18%이었다.

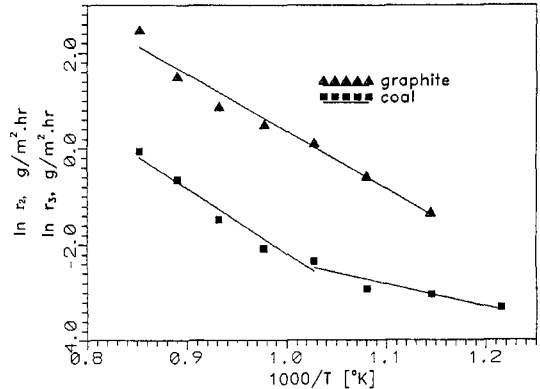


Fig. 2. Effect of reaction temperature on the rate of NO and carbons reaction based on surface area. (coal: BET surface area ( $r_2$ ), graphite: edge surface area ( $r_3$ )).

무연탄 시료의 경우 촉매 성분으로 작용하는 K 성분을 다량 함유하므로 반응속도를 빠르게 하는 역할을 한다. 따라서 촉매가 없는 경우보다 활성점의 관여 비율이 낮게 된다. 그러나 반응이 진행됨에 따라 활성점의 표면적이 커지게 되므로 이것은  $r_3$  값을 낮추게 된다. 따라서 무연탄의 초기 활성표면적의 값 비율 8~18%는 최대값으로 간주된다.

Illan-Gomez 등<sup>[24]</sup>은 10종류의 탄소를 사용하여 NO와 CO반응에서 촉매의 영향을 실험하였다. 여기서 K, Ca, Fe, Cu, Cr, Co, Ni 촉매의 경우 반응 개시온도를 낮추고(K의 경우 500°C에서 200°C로 낮춤), 활성화에너지도 낮추는 작용을 하였다. Richthofen 등<sup>[25]</sup>의 연구 결과도 K를 첨가 함에 따라 반응속도는 10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup>배까지 증가하는 것으로 나타났다.

### 3-2. NO 반응에서의 반응 삼수

NO 반응 결과를 아래의 식으로 표시할 수 있다.

$$r_1 = k_0 \exp(-E/RT) C_{NO}^n$$

여기서  $k_0$  빈도 인자

$C_{NO}$ 는 NO 기체 분압(atm)

$r_1$ 은 고체 무게 기준 반응속도

NO 분압이 9.5 kPa로 일정한 경우의 온도의 영향을 나타낸 Fig. 1에서 활성화에너지를 구할 수 있다. 여기서 graphite의 경우 단일 직선성을 나타내었으나, 무연탄의 경우 700°C에서부터 반응속도가 700°C 이하에서 보다 급속히 증가하는 다른 반응속도 기울기를 나타내었다.

활성화에너지는 무연탄의 경우 700°C 보다 낮은 영역에서는 39 kJ/mol이고 700°C 보다 높은 영역에서는 112 kJ/mol로 나타났다. Graphite의 경우 활성화에너지는

102 kJ/mol이었다. Aarna와 Suuberg<sup>[14]</sup>의 연구 결과도 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. Furusawa 등<sup>[26]</sup>은 저온 영역에서는 탄소와 NO 반응 시에 CO<sub>2</sub>가 생성되나, 고온 영역에서는 생성 CO<sub>2</sub>가 다시 C와 반응하여 CO를 생성하므로 전체적으로 활성화 에너지가 변화되는 현상이 발생한다고 설명하였다. 그러나 같은 탄소와의 반응인 graphite의 경우 단일 직선성을 나타내므로 한가지 이유만으로 설명 할 수 없다.

Chu와 Schmit<sup>[27]</sup>은 700°C 이하에서 비결정성탄소에서 는 안정한(CN), 고분자 물질이 생성되는 것을 밝혔다. 따라서 생성 CO<sub>2</sub>의 이차반응이 억제되므로 활성화에너지를 낮추는 것으로 판단된다. 빈도인자는 무연탄의 경우 저온 영역에서는 4.874(atm·min)<sup>-1</sup>, 고온 영역에서는 29.47×10<sup>3</sup>(atm·min)<sup>-1</sup>이었다. Graphite의 경우는 2.836×10<sup>3</sup>(atm·min)<sup>-1</sup>이었다.

NO 기체 분압 변화에 따른 무연탄과 NO 반응 결과가 Fig. 3에 있다. 반응차수를 보면 0.45(800°C), 0.88(750°C), 0.96(700°C)으로 나타났고, graphite의 경우도 0.46~0.75로 나타났다.

Aarna와 Suuberg<sup>[14]</sup>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 5 kPa~18.2 kPa로 하였는데 NO 분압에 대한 차수는 1 이하로 나타났다.

3-3. N<sub>2</sub>O 반응에서의 반응 상수

11.5 kPa N<sub>2</sub>O 분압 조건에서의 무연탄과 graphite의 각 온도 변화에 따른 반응속도를 나타내어 보면 Fig. 4와

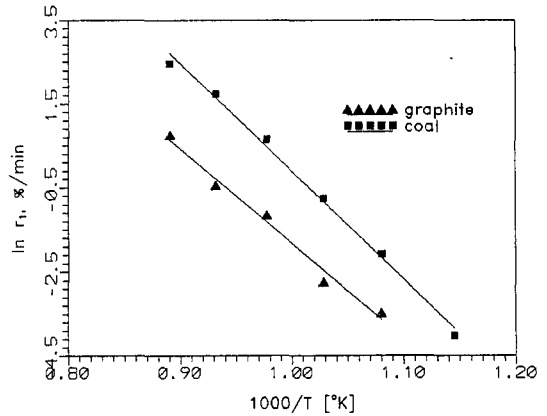


Fig. 4. Effect of reaction temperature on the rate of N<sub>2</sub>O and carbons reaction.

같이 무연탄의 경우가 7배 크게 나타났다.

여기서 활성화 에너지는 무연탄 시료의 경우 215 kJ/mol, graphite의 경우 190 kJ/mol로 나타나 graphite의 경우가 다소 낮게 나타났다. 빈도인자는 무연탄 시료가 1.38×10<sup>10</sup>(atm·min)<sup>-1</sup>이고 graphite 시료가 1.20×10<sup>8</sup>(atm·min)<sup>-1</sup>로서 활성화에너지와 빈도 인자 사이에는 보상효과(compensation effect)를 나타내었다.

N<sub>2</sub>O기체 분압을 6.6~16.7 kPa 범위로 변화 시켰을 경우 무연탄과 N<sub>2</sub>O 기체와의 반응 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 여기서 N<sub>2</sub>O 기체에 대한 반응 차수를 구하여 보면 0.65(800°C), 0.62(750°C), 0.87(700°C)로 1 이하의 값을 나타내었다. Graphite의 경우에도 0.55~1.03 범위로 1 이하의 값을 나타내었다. Teng 등<sup>[13]</sup>은 페놀 포름알데하이드 수지를 열분해하여 만든 촉를 시료로 하여 400°C~650°C에서 N<sub>2</sub>O 기체 분압 10.1~101 kPa 범위에서 TGA를 사용하여 N<sub>2</sub>O 기체의 반응 실험을 하였다. 그 결

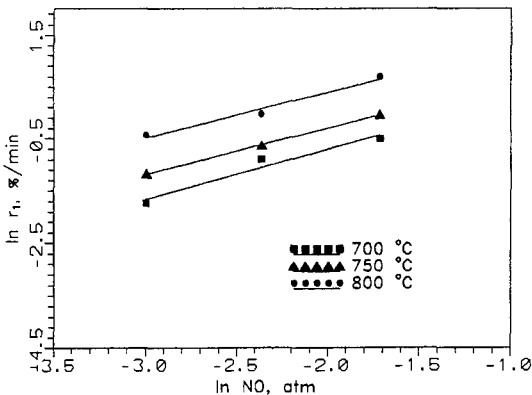


Fig. 3. Effect of NO partial pressure on the rate of NO and coal reaction.

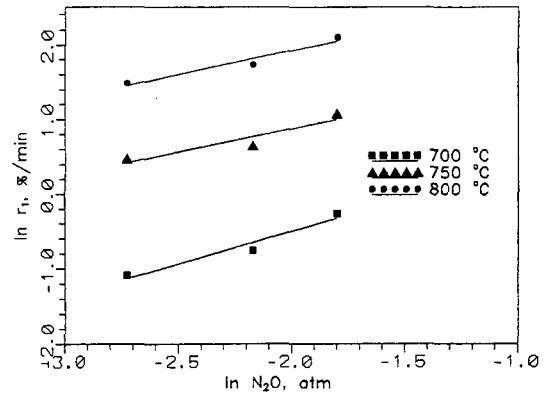


Fig. 5. Effect of N<sub>2</sub>O partial pressure on the rate of N<sub>2</sub>O and coal reaction.

과 475°C 보다 낮은 온도에서는 활성화에너지가 57~66 kJ/mol 값을 가졌고, 이 온도보다 높은 온도 영역에서는 170~230 kJ/mol의 값을 가졌다. 그러나 이와 같은 반응온도에 따른 활성화에너지 변화를 반응 기구의 차이에 의한 것으로 추정하였다. N<sub>2</sub>O 분압에 대한 영향은 N<sub>2</sub>O 분압에 따라 반응속도가 증가하다가 일정 압력 이상에서는 다시 감소하는 현상을 나타내었다. 여러 문헌에서의<sup>[13][14]</sup> 활성화에너지는 40~280 kJ/mol 내의 값이었고, N<sub>2</sub>O 분압에 대한 영향은 0~1 사이의 차수를 나타내었다.

**3-4. 기체 종류에 따른 반응 속도 변화**

국내 무연탄의 NO, N<sub>2</sub>O 반응을 연소 반응과 비교하기 위하여 산소 분압 9.6 kPa 조건에서 연소 반응 실험을 하였다. NO 반응의 경우 9.5 kPa, N<sub>2</sub>O 반응의 경우 11.5 kPa 조건의 실험치를 O<sub>2</sub> 9.6 kPa 조건과 비교하기 위하여 각 반응 기체 분압을 10.1 kPa 조건으로 환산하여 Fig. 6에 나타내었다.

여기서 연소반응의 경우 700°C부터 급격한 기울기 감소 현상을 나타내어 화학반응 율속 영역에서 기체확산 율속 영역으로 변화 되는 것을 알 수 있다. 그러나 N<sub>2</sub>O와 NO 반응의 경우 뚜렷한 반응율속 영역 변화를 나타내지는 않았다.

700°C 이하에서의 연소 반응의 활성화에너지는 146kJ/mol, 빈도인자는 7.29×10<sup>7</sup>(atm·min)<sup>-1</sup>로 나타났다. 이 값은 앞의 NO 반응에서 구한 저온 영역의 활성화에너지 39 kJ/mol, 고온 영역의 활성화에너지 112 kJ/mol 값과 비교하면 NO 반응의 활성화에너지 보다 연소 반응의 활성화에너지가 더 크게 나타났다.

다시 N<sub>2</sub>O 반응의 활성화에너지 215 kJ/mol과 비교하면 세 종류의 다른 산화제와 무연탄과의 반응에서 N<sub>2</sub>O

반응의 활성화에너지가 가장 크게 나타났다. 반응속도는 700°C 이하에서는 O<sub>2</sub>>NO>N<sub>2</sub>O 순이었으나 700°C 이상에서는 O<sub>2</sub>>N<sub>2</sub>O>NO 순으로 반응속도가 빠르게 나타났다. DeGroot와 Richards<sup>[12]</sup>는 셀룰로오스 촉를 시료로 하여 400°C~600°C 조건에서 10.1 kPa O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO 기체를 사용한 실험에서 반응속도는 N<sub>2</sub>O>NO>O<sub>2</sub> 순으로 나타났다. Moulijn와 Kapteijn<sup>[28]</sup>은 450°C~650°C 사이에서 산소를 함유한 기체와 코우크스 촉와의 가스화 반응을 정리하여 산소와의 반응이 가장 빠르고, N<sub>2</sub>O, NO 순인 것을 밝혔다.

따라서 국내 무연탄과 여러 가지 산화제를 사용한 반응 특성 비교의 경우 계속적인 연구가 필요하다.

**4. 결 론**

(1) 도계탄의 초기 활성표면적 비율은 총 세공 표면적 중 최대 8~18%이었다.

(2) 도계탄과 NO 반응의 경우 700°C에서부터 반응속도가 700°C 이하에서보다 급속히 증가하는 다른 반응속도 기울기를 나타내었다. 활성화에너지는 도계탄의 경우 700°C 보다 낮은 영역에서는 39 kJ/mol이고 700°C 보다 높은 영역에서는 112 kJ/mol로 나타났다. SP-1 흑연의 경우 활성화에너지는 102 kJ/mol이었다. 빈도인자는 도계탄의 경우 저온 영역에서는 4.874(atm·min)<sup>-1</sup>, 고온 영역에서는 29.47×10<sup>3</sup>(atm·min)<sup>-1</sup>이었다. SP-1 흑연의 경우는 2.836×10<sup>3</sup>(atm·min)<sup>-1</sup>이었다. NO 기체 분압에 따른 반응차수는 도계탄의 경우 0.45~0.96이었고, SP-1 흑연의 경우도 0.46~0.75로 나타났다.

(3) N<sub>2</sub>O 반응 결과 활성화 에너지는 도계탄의 경우 215 kJ/mol, SP-1 흑연의 경우 190 kJ/mol로 나타났다. 빈도인자는 도계탄이 1.38×10<sup>10</sup>(atm·min)<sup>-1</sup>이고 흑연이 1.20×10<sup>8</sup>(atm·min)<sup>-1</sup>로서 활성화에너지와 빈도 인자 사이에는 보상효과(compensation effect)를 나타내었다. N<sub>2</sub>O 기체 분압에 따른 반응 차수는 도계탄의 경우 0.62~0.87로 나타났고, 흑연의 경우는 0.55~1.03 범위로 나타났다.

(4) N<sub>2</sub>O와 NO 반응의 경우 뚜렷한 반응율속 영역 변화를 나타내지는 않았다. 반응속도는 700°C 이하에서는 O<sub>2</sub>>NO>N<sub>2</sub>O 순이었으나 700°C 이상에서는 O<sub>2</sub>>N<sub>2</sub>O>NO 순으로 반응속도가 빠르게 나타났다.

**참고문헌**

1. Yaverbaum, L.H.: "Nitrogen oxides control and removal-recent developments", Noyes Data Corporation, N.J., pp. 45-53 (1979).
2. Sloss, L.L.: "Nitrogen oxides control technology fact

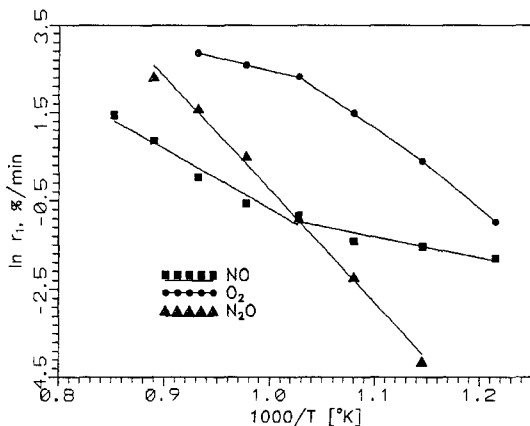


Fig. 6. Variation of the reaction rate with oxidant for coal.

- book". Noyes Data Corporation, N.J., pp. 38-53 (1992).
3. Feng, B., Liu, H., Yuan, J., Lin, Z. and Liu, D.: *Energy & Fuel*, **10**, 203 (1996)
  4. Rodriguez-Mirasol, J., OOMS, A.C., Pels, J.R., Kapteijn, F. and Moulijn, J.A.: *Combustion and Flame*, **99**, 499 (1994).
  5. Burch, T.E., Tillman, F.R., Chen, W., Lester, T.W., Conway, R.B. and Sterling, A.M.: *Energy & Fuels*, **5**, 231 (1991).
  6. Chen, W. and Ma, L.: *AIChE*, **42**, 1968 (1996).
  7. Illan-Gomez, M.J., Linares-Solano, A., Radovic, L.R. and Salinas-Martinez de Lecea, C.: *Energy & Fuels*, **10**, 158 (1996).
  8. Furusawa, T., Tsunoda, M., Tsujimura, M. and Adschri, T.: *Fuel*, **64**, 1306 (1985).
  9. Chan, L.K., Sarofim, A.F. and Beer, J.M.: *Combustion and Flame*, **52**, 37 (1983).
  10. Suzuki, T., Kyotani, T. and Tomita, A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2840 (1994).
  11. Teng, H., Suuberg, E.M. and Calo, J.M.: *Energy & Fuels*, **6**, 398 (1992).
  12. DeGroot, W.F. and Richards, G.N.: *Carbon*, **29**(2), 179 (1991).
  13. Teng, H., Lin, H. and Hsieh, Y.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 523 (1997).
  14. Aarna, I. and Suuberg, M.: *Fuel*, **76**, 475 (1997).
  15. 박영철, 손재익: *화학공학*, **25**(6), 546 (1987).
  16. 박영철, 양현수, 손재익: *화학공학*, **29**(3), 323 (1991).
  17. 박영철, 양현수, 손재익: *Energy R&D*, **13**, 85 (1991).
  18. Lee, Joong Kee, Park, Tae-Jin, and Park, Dalkeun: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1882 (1993).
  19. Lee, Joong Kee, Suh, Dong Jin, Park Sunwon, and Park, Dalkeun: *Fuel*, **72**, 935 (1993).
  20. Chen, S.G. and Yang, R.T.: *Langmuir*, **9**, 3259 (1993).
  21. Yang, R.T. and Wong, C.: *J. Chem. Phys.*, **75**, 4471 (1981).
  22. Chu, X. and Schmidt, L.D.: *Carbon*, **29**(8), 1251 (1991).
  23. Thrower, P.A.: "Chemistry and physics of carbon", Marcel dekker, Inc., N.Y. Vol. **19**, pp. 163-210 (1984).
  24. Illan-Gomaz, M.J., Linares-Solano, A., Salinas-Martinez de Lecea, C. and Calo, J.M.: *Energy & Fuels*, **7**, 146 (1993).
  25. Richthofen, A.V., Wendel, E. and Neuschutz, D.: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **346**, 261 (1993).
  26. Furusawa, T., Kunii, D., Oguma, A. and Yamada, N.: *International Chem. Eng.*, **20**, 239 (1980).
  27. Chu, X. and Schmidt, L.D.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1359 (1993).
  28. Moulijn, J.A. and Kapteijn, F.: *Carbon*, **33**(8), 1155 (1995).