

## 요소용액을 이용한 배출가스내 질소산화물 저감 연구

임영일, 이정빈, 유경선, 김상돈  
한국과학기술원 화학공학과

### Removal of NO<sub>x</sub> in the flue gas with urea solution

Lim, Y. I., J. B. Lee, K. S. Yoo, S. D. Kim  
Dept. of Chemical Engineering, KAIST, Taejon, Korea

#### 서론

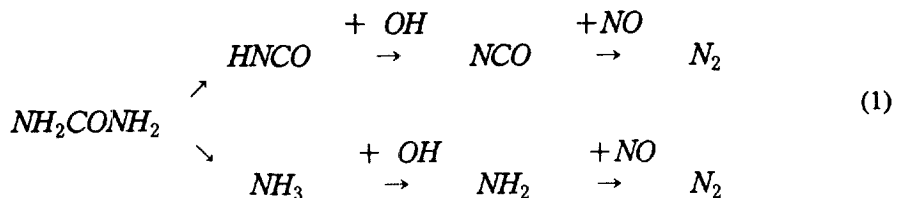
고정원에서 배출되는 질소산화물 (NO<sub>x</sub>) 은 고온에서 발생되는 thermal NO<sub>x</sub> 와 연료에 포함된 질소성분의 산화에 의한 fuel NO<sub>x</sub> 가 대부분이다. 배출가스의 질소산화물 저감 방법 (FGT process) 은 크게 촉매를 사용한 선택적 제거방법 (SCR ; Selective Catalytic Reduction) 과 선택적 비촉매 제거방법 (SNCR; Selective Non-catalytic Reduction) 이 있다. SCR 은 높은 제거효율을 얻는 반면 촉매의 수명, 피독이 중요한 변수이고 설치비 및 유지비가 많이 든다. SNCR 은 조업온도 범위가 좁고, 고온인 반면, 공정상의 단순함과 적은 설치비 및 유지비가 장점이다.

국내의 질소산화물 배출은 매년 증가추세에 있고 특히 발전/산업 분야의 대형 공장에서 총배출량의 60 % 를 차지하고 있으므로 강화되는 환경규제에 능동적으로 대처하기 위한 배연 탈질 설비가 시급하다. 이 분야는 대부분 장치가 크고 처리용량이 많아서 설치비용 및 유지비가 많이 소요된다. 특히 기존의 발전시설은 여러 조업조건에 적용이 용이하고 경제적인 SNCR 공정이 타당성이 있다고 생각된다.

본고에서는 요소용액을 이용한 질소산화물 제거반응을 pilot 규모의 장치에서 고찰하였으며 높은 deNO<sub>x</sub> 효율을 얻으면서 반응온도를 낮추고 넓은 온도범위에서도 반응이 가능한 기상첨가제와 액상첨가제를 찾고자 한다.

#### 이론

고온의 로내에 분사된 요소용액은 액적의 증발, 요소의 분해에 의한 NH<sub>2</sub>/HNCO 생성, NH<sub>2</sub>/HNCO 와 NO<sub>x</sub> 의 기상반응을 통하여 N<sub>2</sub> 와 H<sub>2</sub>O 로 분해된다[1].



이 반응은 OH/O 라디칼에 의하여 NCO/NH<sub>2</sub> 라디칼이 생성되는 단계가 반응 속도결정 단계이므로 OH/O 라디칼이 많이 생성될 수 있는 첨가제를 주입함으로써 반응최적온도를 낮출 수 있고 효율도 증가시킬 수 있다[2]. 첨가제를 사용하지 않았을때 1000 °C 부근에서 최적온도를 보이고 1050 °C 이상에서는 암모니아의

산화반응이 진행되어 질소산화물제거효율은 급격히 감소된다[3].

연소가능한 첨가제를 주입했을 경우 반응활성화 에너지를 낮추어  $\text{NH}_2$  의 생성이 보다 낮은 온도에서 촉발된다. 첨가제에 의한 활성화에너지의 감소는 아래의 식과 같이 표현된다[4].

$$k_{ox} = A_1 \exp(-(E_1 - E_{1a})/RT) \quad [1/s] \quad (2)$$

$$k_r = A_2 \exp(-(E_2 - E_{2a})/RT) \quad [m^3/mol \cdot s] \quad (3)$$

Table 1. Activation Energies lowered by Alkane Additives.

( $E_1 = 317.3 \text{ kJ/mol}$ ,  $E_2 = 244.4 \text{ kJ/mol}$ )

첨가제	농도 (ppmv)	Lowered Activation Energy	
		$E_{1a}$ (kJ/mol)	$E_{2a}$ (kJ/mol)
$\text{CH}_4$	211	9.47	5.37
$\text{C}_2\text{H}_6$	105	21.6	14.1
$\text{C}_2\text{H}_6$	211	30.0	18.6
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	53	20.8	13.9

노즐에서 분사되는 액적 크기에 영향을 주는 계면활성제의 경우 일반적으로 -OH 성능기를 갖고 액적 크기의 조절이외에도 위의 가연가스와 같은 역할도 기대되지만 정확한 mechanism 에 대해서는 알려져 있지 않다[5].

### 실험

100 kW<sub>th</sub> pilot 규모 가스버너를 이용하여 원하는 반응온도에서 정상상태에 이르면 Stack Gas Analyzer 를 이용하여 로내에서 발생하는 thermal  $\text{NO}_x$  의 농도를 측정하고 원하는  $\text{NO}_x$  농도가 되도록 20 vol % 의  $\text{NO}/\text{N}_2$  혼합가스를 주입한다. 배연가스는 Stack Gas Analyzer 로 주입되기 전에 가스에 포함된 수분을 제거하기 위하여 cooler 를 거치게 되며 가스농도는 로의 연돌부에서 원하는 농도에 이르면 분사노즐을 통하여 요소용액과 공기를 로내에 주입한다. 액상첨가제는 알콜류를 사용하고 기상첨가제는 아민류, 알칸류, 수소, 일산화탄소를 주입하여 질소산화물 농도변화를 위치에따라서 측정한다. 그림 1 은 본장치의 개략도이며 위치별 온도측정과 연속적인 시료채취가 가능하다.

### 결과 및 토론

NFT (Nalco Fuel Tech.) 에서는 요소용액에 계면활성제와 antiscalant 를 첨가하고 알칸류의 기상첨가제를 쓴 enhanced urea 를 사용하여 그림 2 와 같은 실험결과를 얻었다[6]. TGA 에서 암모니아를 이용한 질소산화물 저감효율은 NFT 에서 실험한 결과와 좋은 대조를 보여주고 있다. 이 예비실험에서 0.2초 이상의 체류시간이 필요하고 배출가스와 환원제의 혼합이 효율에 큰 영향을 미치며  $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]$  의 비 (NSR) 가 1.5 이상일때 충분한  $\text{NO}_x$  제거가 가능함을 알수 있었다.

새로운 계면활성제의 개발로 액적 크기를 줄이고 배출가스와 반응물간의 혼합조건을 향상시키면서 적절한 기상첨가제를 선택하면 실제 공정에서 응용설치하여 현재의 배출기준 250 ppm 이하로 낮출수 있다고 본다.

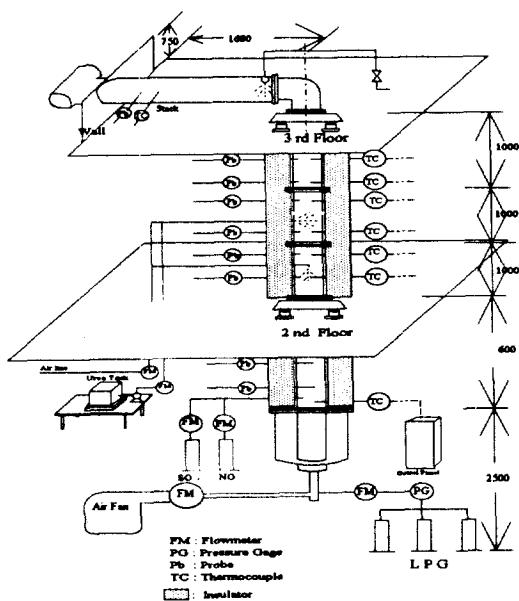


Fig. 1 Schematic Diagram of the Apparatus

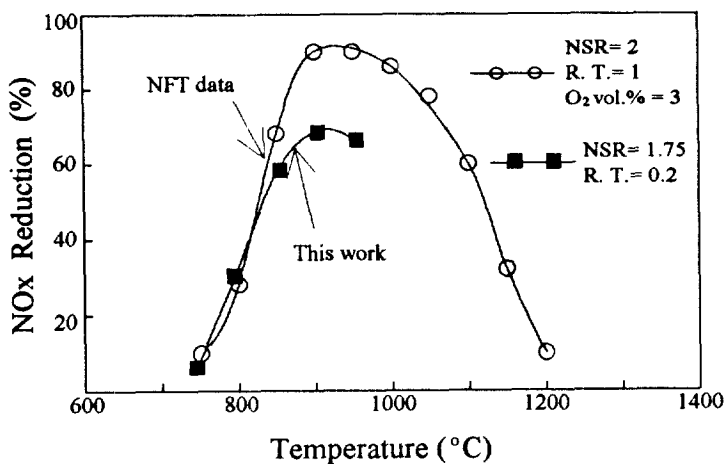


Fig. 2 NOx Reduction as a Function of Temperature

**참고문헌**

1. Caton, J. A. and D. L. Siebers, "Comparison of NO removal by cyanuric acid and ammonia", Combust. Sci. and Tech., **65**, 277-293(1989).
2. Lodder, P. and J. B. Lefers, "Effect of natural Gas, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and CO on the homogeneous gas phase reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>", Chem. Eng. J., **30**, 161-167(1985).
3. Morten Jodal and Carsten Nielsen, Tore Hulgaard and Kim Dam-Johnson, "Pilot-scale experiments with ammonia and urea as reduction selective non-catalytic reduction of nitric oxide", Twenty-Third Symposium (International) on Combustion/The combustion Institute, 237-243(1990)
4. Duo, W., K. Dam-Johansen and K. Ostergaard, "Kinetics of the gas phase reaction between nitric oxide, ammonia and oxygen", Can. J. of Chem. Eng., **70**, 1014-1020(1992).
5. Pachaly, R., J. E. Hofman and W. H. Sun, "The NO<sub>x</sub>OUT Process for the Control of the NO<sub>x</sub> Emissions from Waste Incinerators", Presented at the Air and Waste Management Association Annual Meeting, Vancouver, 16-21(1991).
6. Schumacher, P., R. D. Pickens and R. A. Johnson, "Results from a short-term urea-based SNCR demonstration at WEPCO valley power plant boiler #4", Presented at Power-Gen. '92 Conference and Exhibition (1992).