

SCR 시스템용 우레아 분해 거동 연구

성희제*, 오태영, 민병수, 류승협, 고준호
 현대중공업 산업기술연구소
 (stets@hhi.co.kr*)

Study on Urea Thermolysis for SCR System

H. J. Seong*, T. Y. Oh, B. S. Min, S. H. Ryu, J. H. Ko
 Hyundai Industrial Research Institute, Hyundai Heavy Industries Co., Ltd.
 (stets@hhi.co.kr*)

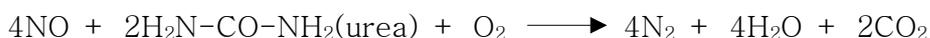
1. 서론

디젤 엔진에서 발생하는 배기가스중 질소산화물을 제거하기 위한 SCR(Selective Catalytic Reduction) 시스템은 소각로에 오래전부터 장착하여 그 성능을 인정받고 있다. 선박용 디젤엔진에 SCR 시스템을 적용하기 위해서는 소각로 등과 비교하여 공간적 제약을 많이 받고, 이동성때문에 일반적으로 많이 사용하는 암모니아를 환원제로 사용하는데 어려움이 있다. 암모니아는 독성물질로 폭발성이 있으며, 보관을 위한 공간을 많이 차지하기때문에 안정적이고 유해하지 않은 우레아(urea) 수용액을 이용한 SCR 공정이 많이 이용되고 있다. 우레아를 환원제로 사용할 때 고려해야할 사항은 우레아가 배기가스중 노출 시간이 길 때는 암모니아로의 전환율은 높지만 mixing chamber의 크기가 커지기 때문에 효율적인 공간 이용이 어렵다는 것이다. 따라서, 본 연구에서는 mixing chamber의 설계에 가장 중요한 체류시간에 관한 인자를 도출하기 위한 방법으로써 2류체 노즐을 통한 우레아의 분해 특성을 연구용 고온 공기 생성기를 통하여 유속, 반응 온도, 우레아 분해 반응 시간에 따라 실험을 수행하였다.

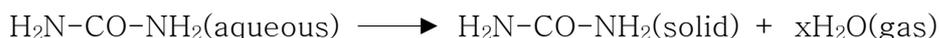
2. 본론

2.1 우레아 분해 경로

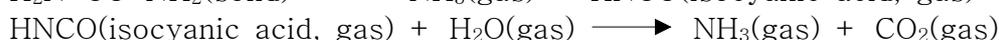
SCR 시스템에서 통상적으로 널리 사용되는 환원제인 암모니아와 비교하여 우레아는 무독성 물질로서 고체 형태로 존재한다. 우레아를 환원제로 사용하는 탈질 반응은 다음과 같다.



우레아를 40% 수용액으로 배기가스내(250°C 이상)에 분사하면, 먼저 액적 표면의 물이 증발하여 고형물 또는 용융 상태의 요소가 생성된다.



이렇게 형성된 우레아 고형물은 고온에서 이소시아산(isocyanic acid)을 거쳐 암모니아로 열분해된다.



그러나, 이소시아산은 반응성이 높기 때문에 2차 반응을 통해 시아누릭산(cyanuric acid), 아멜라이드(ammelide), 멜라민(melamine) 등의 큰 분자화합물을 형성하게 된다.

이들의 열분해 반응 경로는 Figure 1과 같다.

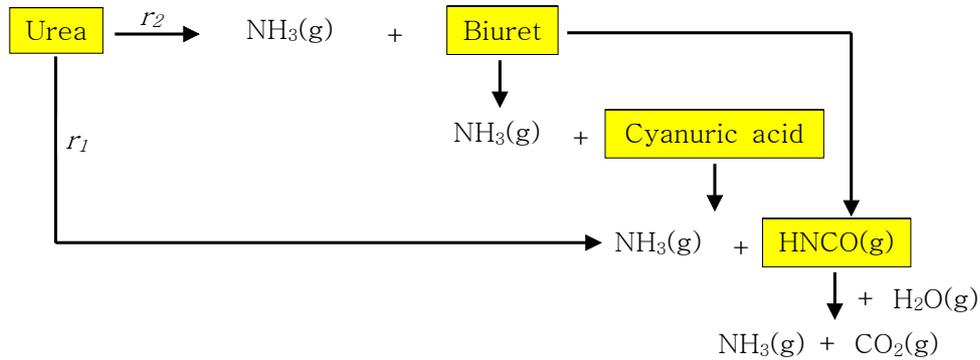


Figure 1 Pathways of Urea Pyrolysis

Figure 1의 반응 경로에서 반응 r_1 과 r_2 는 동시에 일어나는데, r_2 반응에 의해 고상의 반응 생성물이 형성되는 경우 우레아 분사 노즐이 막히게 된다. 따라서, 우레아의 반응 특성을 연구하여 우레아의 안정적인 공급을 통해 SCR 반응 효율의 안정화에 기여할 수 있는 연구가 필요한 실정이다.

2.2 실험 방법

2.2.1 우레아 용액 분사용 노즐의 선정

본 연구에 사용된 노즐은 Spray systems 사의 이류체 노즐로서 노즐 중심부에 우레아 용액이 흐르고, 우레아 분사에 필요한 공기로 우레아 용액을 외부로부터 단열하도록 설계하였다.

2.2.2 우레아 열분해 반응용 고온 공기 생성기

우레아의 열분해에 의한 암모니아 농도 측정 실험을 할 수 있도록 실험용 고온 공기 생성기를 설치하였다. 본 장치의 덕트는 지름 300mm이며, 온도 가열은 LNG용 버너를 사용하여 덕트내 온도가 300 ~ 400°C 범위에서 운전이 가능하도록 하였다. 또한 노즐 분사 위치로부터 3 ~ 6 m 거리에 암모니아 측정용 샘플러를 설치하여 우레아 체류 시간에 따른 암모니아 농도를 측정할 수 있도록 하였다.

2.2.3 암모니아 농도 분석

우레아로부터 분해된 암모니아는 MIDAC사의 FT-IR(Model I1200)을 이용하여 실시간으로 측정하였다. 이때, 우레아 미분해 화합물에 의한 FT-IR 포집부의 오염을 최소화 하기 위해 N_2 purge를 5분마다 수행하였고, 포집부의 오염 상태에 따라 세척을 하여 암모니아 농도 측정의 신뢰성을 높였다.

2.2.4 우레아 열분해 반응의 전산모사

측정된 암모니아 농도를 이용하여 온도 및 체류 시간에 따른 우레아 열분해 반응을 Fluent를 이용하여 전산모사하였고, 이를 통해 mixing chamber 설계에 필요한 모델의 활성화 에너지 및 Free exponential factor를 도출하였다.

2.3 결과 및 토론

2.3.1 우레아 열분해에 의한 암모니아 농도 측정

우레아의 분사 노즐로부터 거리에 따라 온도별 암모니아 전환율을 확인하기 위하여 덕트내의 유량이 35 m^3/min 일 때, 300, 350, 400°C 에서의 암모니아 농도를 측정하였다. 이렇게 측정한 농도를 실제 암모니아 가스 주입후 측정한 농도값과 비교하여 전환율을 구해보았다.(Figure 2) 덕트내 온도가 300°C 일 때는 노즐로부터의 거리가 6m에 도달해

도 우레아의 전환율이 40%를 넘지 못하는 것을 알 수 있다. 350°C에서는 3m 거리에서 43%의 전환율을 보였으나 6m 거리에서는 약 60% 정도 전환되는 것을 확인할 수 있었다. 이에 비교하여 400°C에서는 3m 거리에서 이미 62% 전환율을 보였고, 6m 거리에서는 83%의 우레아 전환율을 보여 온도에 대한 우레아 전환율이 크게 영향을 보임을 알 수 있었다. 이는 360°C 이상에서 시아누릭산이 분해된다는 사실과 잘 부합되는 결과로서 본 실험 결과가 우레아 분해 특성을 잘 반영하는 것으로 보인다.

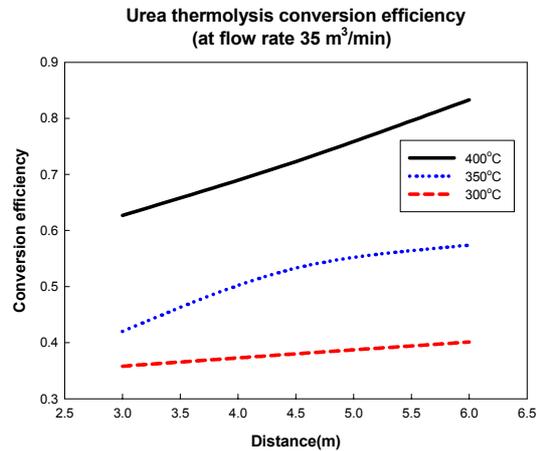


Figure 2 Conversion efficiencies by urea thermolysis

2.3.2 암모니아 전환율과 체류 시간과의 관계

위의 결과를 바탕으로 각 온도에서 시간의 경과에 따른 암모니아로의 전환율을 계산하여 Figure 3에 나타내었다.

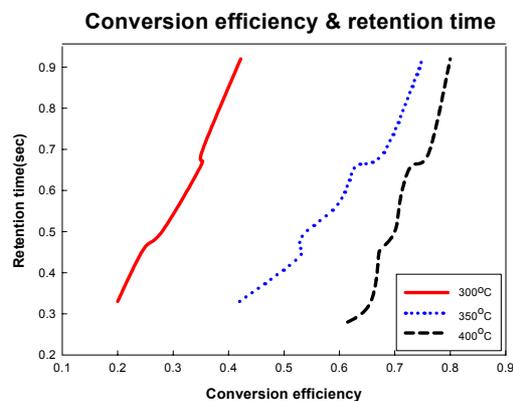


Figure 3 Conversion efficiencies and retention time at various temperatures

그림에서 볼 수 있듯이 350°C에서는 체류시간이 증가함에 따라 전환율이 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 400°C에서는 우레아의 분해 반응 속도가 초기에 매우 빨라 체류 시간이 0.9초일 때 약 80%의 전환율을 보였다. 이 결과로부터 온도 범위에 따라 체류 시간에 따른 우레아의 전환율이 크게 달라지는 것을 확인하였고, mixing chamber 설계시 반응 온도에 따른 우레아의 체류 시간이 매우 중요한 요소임을 확인할 수 있었다.

2.3.3 우레아 열분해 반응의 해석

$$-\frac{dm_p}{dt} = A_1 e^{-\frac{E}{RT}} [m_p - (1 - f_{v,0})(1 - f_{w,0})m_{p,0}] \quad A_1, E : 2 \text{ parameters}$$
 우레아의 열분해 반응 실험 조건, 우레아의 물성과 암모니아 농도 측정 결과를 본 연구에서 이용한 위의 모델식에 적용하여 반응에 필요한 활성화 에너지와 free exponential factor를 구하였다. 이 결과를 바탕으로 유속이 12.4 m/s일 때 330, 380, 430°C에서의 체류시간에 따른 전환율을 해석하여 암모니아 측정 결과와 비교하였다.

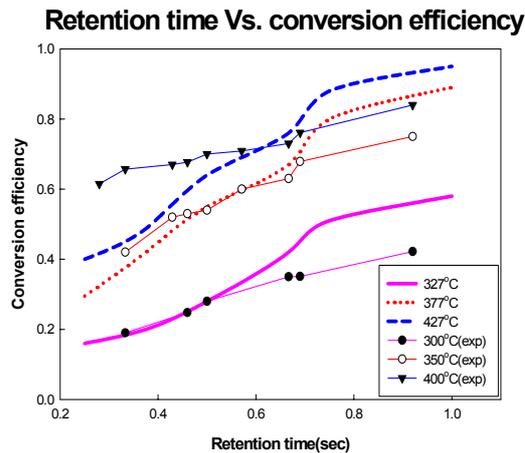


Figure 4 Retention time and conversion efficiencies at various temperatures

본 결과를 통하여 427°C에서는 반응 시간 초기의 전환율에 차이가 발생하나 실험 경향에 있어 실험 결과와 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었고, 이를 바탕으로 SCR 시스템용 mixing chamber 설계를 위한 데이터로 활용할 수 있었다.

3. 결론

우레아 용액 분사 실험을 수행하여 반응 온도 및 노즐로부터의 거리에 따라 암모니아 농도를 측정하였다. 본 데이터를 우레아의 전환율에 관한 반응으로 온도 및 체류 시간에 따라 분석한 결과 온도 및 체류 시간에 따라 전환율이 크게 달라지는 것을 알 수 있었다. Fluent를 이용한 전산 해석을 통해 다른 온도 영역에서의 체류 시간에 대한 전환율의 관계를 정립할 수 있었고, 실험 결과와 잘 일치함을 확인할 수 있어 본 전산 모델을 통해 당사 SCR 시스템용 mixing chamber 설계 데이터로 활용할 수 있었다.

참고 문헌

1. Hums, E., *Catalysis today*, 42, 25-35(1998)
2. Schaber, P. M., Colson, J., Higgins, S., Dietz, E., Thielen, D., Anspach, B. and Brauer, J., *American laboratory*, 13-22(August, 1999)
3. Koebel, M. and Elsener, M., *J. Chromatography A*, 689, 164-169(1995)
4. Geith, J. and Klapotke, T. M., *J. Molecular Structure (Theochem)*, 538, 29-39(2001)