

암모니아와 요소용액을 이용한 배출가스내 질소산화물 저감 비교 평가

임영일*, 이정빈, 유경선, 김상돈
한국과학기술원 화학공학과

NOx Reduction in Flue Gas Using Ammonia and Urea solution

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

요 약

50 kW_{th} 용량의 기체연료버너에서 암모니아 기체와 요소용액을 이용한 선택적 무촉매 환원법 (SNCR; Selective Non-catalytic Reduction) 으로 질소산화물 (NOx) 저감에 관하여 연구하였다. 암모니아는 요소용액보다 더 낮은 반응온도에서 더 높은 효율을 보여주지만 경제성과 암모니아의 부식성 및 맹독성으로 인하여 취급하기에 곤란한 점이 있다. 반면에 요소용액은 적절한 액상첨가제와 기상첨가제를 사용하여 넓은 반응온도 범위에서 높은 효율을 얻을 수 있으며 공정상의 조업비를 절감할 수 있다. 본 실험에서는 액상 첨가제인 CH₃OH 와 C₂H₅OH 을 사용하여 50 °C 정도의 최적반응온도 감소를 얻었으며 LPG 와 합성가스 (CH₄:CO:H₂:CO₂=1:4:4:2) 를 기상 첨가제로 사용하여 높은 질소산화물 저감 효율을 관찰하였다.

내 용

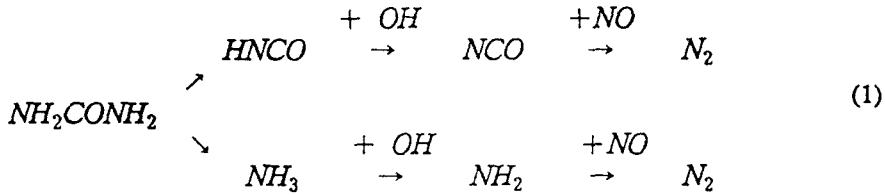
고정원에서 배출되는 질소산화물 (NOx) 은 고온에서 발생하는 thermal NOx 와 연료에 포함된 질소의 산화에 의한 fuel NOx 가 대부분이다. 배출가스의 질소산화물 저감 방법 (FGT process) 은 크게 촉매를 사용한 선택적 제거방법 (SCR ; Selective Catalytic Reduction) 과 무촉매 선택적 제거방법 (SNCR; Selective Non-catalytic Reduction) 이 있다. SCR 은 높은 제거효율을 얻는 반면 촉매의 수명, 피독이 중요한 변수이고 설치비 및 유지비가 많이 든다. SNCR 은 조업온도범위가 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 많으며 설치조건이 힘들고 설치비용 및 유지비가 많이 소요되므로 여러 조업조건에 적용이 용이하며

경제적인 SNCR 공정이 타당성이 있다고 본다.

본고에서는 SNCR 공정중 암모니아와 요소용액을 이용한 질소산화물 제거반응을 pilot 규모의 장치에서 실험하였으며 높은 deNOx 효율을 얻으면서 반응온도를 낮추고 넓은 온도범위에서도 반응이 가능한 기상첨가제와 액상첨가제를 찾고자 한다.

고온의 로내에 분사된 요소용액은 액적의 증발, 요소의 분해에 의한 NH₂/HNCO 생성, NH₂/HNCO 와 NO_x 의 기상반응을 통하여 N₂ 와 H₂O 로 분해된다[1].



이 반응은 OH/O 라디칼에 의하여 NCO/NH₂ 라디칼이 생성되는 단계가 반응속도결정 단계이므로 OH/O 라디칼이 많이 생성될 수 있는 첨가제를 주입함으로써 반응최적온도를 낮출 수 있고 효율도 증가시킬 수 있다[2]. 첨가제를 사용하지않았을때 1000 °C 부근에서 최적온도를 보이고 1050 °C 이상에서는 암모니아의 산화반응이 진행되어 질소산화물 제거효율은 급격히 감소된다[3].

노즐에서 분사되는 액적 크기에 영향을 주는 계면활성제의 경우 일반적으로 -OH 성능기를 갖고 액적 크기의 조절이외에도 가연가스와 같은 역할도 기대된다[4].

50 kW_{th} pilot 규모 가스버너를 이용하여 원하는 반응온도에서 정상상태에 이르면 Stack Gas Analyzer 를 이용하여 로내에서 발생하는 thermal NO_x 의 농도를 측정하고 원하는 NO_x 농도가 되도록 20 vol.% 의 NO/N₂ 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 주입하고 액상첨가제는 알콜류를 사용하고 기상첨가제는 아민류, 알칸류, 수소, 일산화탄소를 주입하여 질소산화물, 일산화 탄소, 산소의 농도변화를 측정한다.

결과 및 논의

Fig. 1. 에서 보듯이 암모니아는 첨가제를 섞지 않은 요소용액보다 더 낮은 온도에서 더 높은 질소산화물 제거효율을 보여준다. 이는 암모니아기체상태로의 분사가 요소용액상태로의 분사보다 NH_3 , NCO 라디칼 형성이 용이하고 반응 기구가 상이하기 때문으로 생각된다.

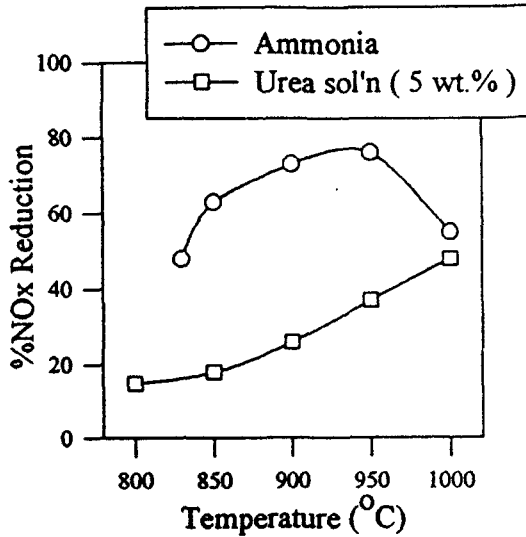


Fig. 1. NOx reduction using ammonia and urea sol'n with temperature at NSR=2.0 for $\text{O}_2=8\%$, $\text{NO}=290$ ppm, $\text{H}_2\text{O}=4.5\%$ and total flowrate=775 l/min.

Fig. 2. 는 요소용액에 매탄올을 액상 첨가제로 주입하였을때의 실험으로 최적반응온도가 930 °C 부근이며 질소산화물 제거효율도 60 % 까지 증가함을 볼수 있다.

새로운 계면활성제로 개발로 액적 크기를 줄이고 배출가스와 반응물 간의 혼합조건을 향상시키면서 적절한 기상첨가제를 선택하면 실제 공정에서 응용설치가 가능하며 질소산화물 배출기준에 능동적으로 대처할 수 있다고 본다.

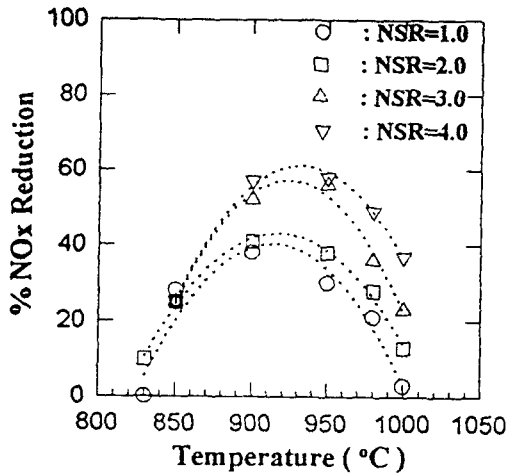


Fig. 2. NOx reduction using urea solution (urea:methanol:water = 1:1:8) as a function of reactor temperature and NSR for $O_2=8\%$, $NO=290\text{ppm}$, $H_2O=4.5\%$, and total flowrate = 775 l/min.

참 고 문 헌

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_2H_6 and CO on the homogeneous gas phase reduction of NOx by NH_3 ", *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. Pachaly, R., J. E. Hofman and W. H. Sun, "The NOxOUT Process for the Control of the NOx Emissions from Waste Incinerators", Presented at the Air and Waste Management Association Annual Meeting, Vancouver, 16-21(1991).