

**Limestone/urea를 이용한 SOx/NOx 동시제거 연구**  
**정 상문, 정 순화, 김 상돈**

한국과학기술원 화학공학과/에너지 환경센터

**A Study on Simultaneous Removal of SOx/NOx Using  
limestone/urea solution**

**S. M. Jeong, S. H. Jung and S. D. Kim**  
**Department of Chemical Engineering and Energy &  
Environment Research Center, KAIST, Taejon, Korea**

**1. 서 론**

연소로 내의 화석 연료 연소는 배출가스 내에 유황산화물 (SOx) 과 질소산화물 (NOx) 을 발생시키며 대기오염의 주된 요인으로 작용한다. 환경 오염에 전혀 영향을 주지 않는 청정에너지가 존재하지 않는 현재의 상황에서 화석 연료 사용의 증가는 우리의 당면과제이며 유황산화물과 질소산화물의 저감기술은 대기오염 방지를 위하여 반드시 필요한 기술이다. 또한 현 시점의 환경오염 문제는 이미 한 국가만의 문제가 아니라 국가와 국가 사이의 문제로 비화하는 것을 유럽의 예를 통하여 볼 수 있다. 이러한 관점에서 향후 Green Round (GR) 는 자국의 이익을 극대화하는 방법으로 사용될 것이며 낙후된 환경 기술을 갖고 있는 국가는 많은 불이익을 감수하여야 할 것으로 예상된다.

따라서, 이러한 아황산가스와 질소산화물을 저감하는 것은 환경적인 측면뿐만 아니라 경제적인 측면에서도 매우 중요하다. 그러므로 많은 국가들이 보다 경제적인 방법으로 보다 높은 제거효율을 얻을 수 있는 청정기술 개발에 노력을 기울이고 있다. 최근들어 배연가스 처리기술은 순차적인 탈황, 탈질 공정에서 한단계 발전한 동시처리 공정으로 변화하고 있으며, 이에 따라 다양한 시스템이 연구되고 있다.

본 연구에서는 기존의 선택적 비촉매 환원법을 이용한 질소산화물 저감법의 단점을 보완하고 같은 온도영역에서 유황산화물을 동시에 처리할 수 있는 새로운 개념의 반응기 개발에 있다. 또한, 개발된 반응기에서 탈황/탈질 동시제거에 대한 최적 조업조건을 확립하고자 한다.

**2. 실험**

NOx 를 제거하기 위한 선택적 비촉매 환원법 (SNCR) 은 고온에서 일어나고 반응온도 범위가 좁다는 단점이 있지만, 이는 적절한 기상첨가제의 선택으로 반응온도 범위를 800 °C 이상으로 낮출 수 있다. 본 실험에서는 이 온도

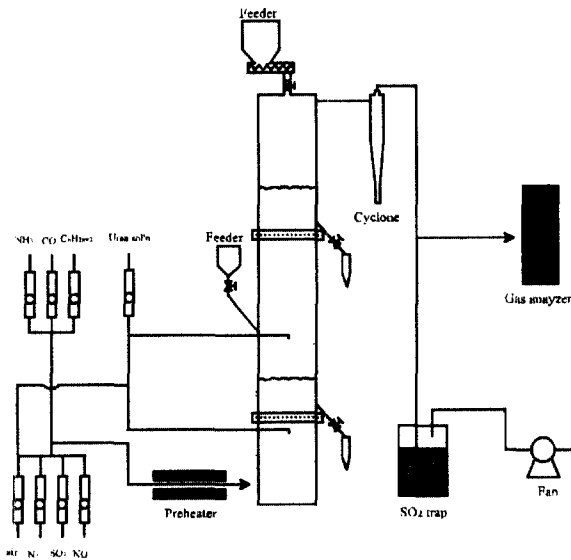


Fig 1. Experimental apparatus

배가스를 처리할 수 있도록 디자인되었다. 실험장치는 기체 주입시스템, 반응기 그리고 기체 분석시스템으로 나뉘어진다. 혼합 배가스는 flowmeter 와 MFC (Mass Flow Controller) 를 통해 반응기로 주입된다. 예열기 및 반응기는 열선과 on-off controller 를 통해 온도를 조절하였으며, 반응기 각단에는 K-type 열전대가 설치되었다. 유동화를 위한 분산판은 bubble cap 형태가 사용되었으며, 층에 걸리는 압력은 압력탭을 이용하여 측정될 수 있도록 설계되었다. 또한, 사이클론을 설치하여 비말동반되는 미세입자를 포집할 수 있도록 하였다. 층물질의 feeding 은 feeder 를 통해 주입되어 연속조업이 가능하도록 하였다.

반응 후 나오는 기체 농도를 측정하기 위해 ND-IR (Non-Dispersed Infrared) 방식을 이용한 가스측정기가 사용되었다. 사이클론을 통해 나오는 기체는 filter 및 수분제거장치가 부착된 가스 전처리 장치를 거쳐 농도가 측정되었다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2 은 NO 전환율에 대해 요소용액을 이용하여 산소농도에 따른 반응온도의 영향을 보여주는 그림이다.

임 등 (1997) 은 환원제로써 요소용액을 이용할 경우 SNCR 에 의해 저감되는 NOx 의 최적 온도는 970 °C 로 발표하였다.

그림 2 에서 볼 수 있듯이 기상 첨가제로써 [CO]/[NO] = 1 이 되도록 CO 를 주입할 경우, NOx 저감반응 온도범위가 낮은 쪽으로 이동하게 된다. 그

영역에서 NOx 를 제거하고 동시에 석회석을 이용하여 SO2 를 동시에 처리하고자 한다. 또한, NH3 나 urea 를 주입하기 위해 사용되는 노즐의 막힘을 방지하기 위해 노즐을 사용하지 않고 압력차에 의해 환원제를 주입한다. 이 경우 기체간의 혼합 효과가 노즐에 비해 현저히 떨어지므로 이를 보완하기 위해 반응온도 영역에 분산판을 설치하여 유동층으로 석회석을 조업하여 기체의 혼합을 증진시키고자 한다. 본 연구에 사용된 실험장치가 그림 1에 보여졌다. 반응기 (0.15 m-ID × 2.5 m-high) 는 시간당 6 m<sup>3</sup> 의

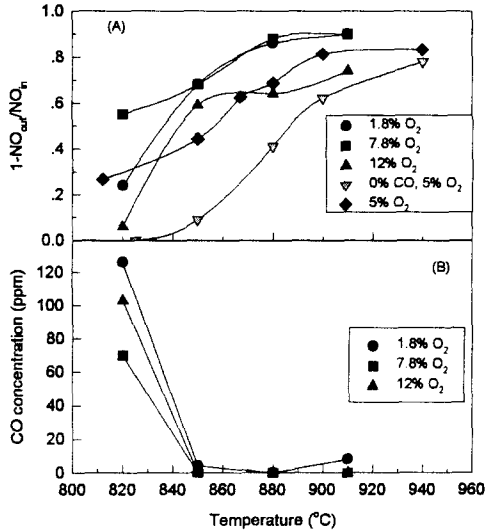


Fig. 2 (A) Effect of temperature on the NO reduction with a variation of O<sub>2</sub> concentration.  
(B) Effect of temperature on the effluent CO concentration with a variation of O<sub>2</sub> concentration.

는 온도를 약 100 °C 정도 낮출 수 있는 효과가 있다. 반응에 필요한 산소농도는 그림 2에서도 알 수 있듯이 1.8 - 7.8 % 범위였다. 그 이상의 농도에서는 요소의 분해로 생성된 NH<sub>2</sub> 라디칼이 과잉산소분위기에서 산화되어 NO 생성반응을 일으키게 된다 (Caton et al., 1995). 본 실험에서 NO 저감을 위한 최적반응온도는 880 °C 이상으로 관찰되었다.

3.0의 Ca/S와 2 U<sub>mf</sub> 조건에서 SO<sub>2</sub> 제거 효율에 대한 조업온도에 대한 영향이 그림 3에 보여졌다. 반응기 내부에서 석회석은 고온에서 빠르게 소성반응이 일어나게 되며, 소성반응을 통해 생성된 CaO가 SO<sub>2</sub>와 반응하여 CaSO<sub>4</sub>가 생성되는 연속반응이 일어나게 된다.



CaO의 황화반응 (2)에 비해 CaCO<sub>3</sub>의 소성반응 (1)은 상대적으로 빠르게 진행되기 때문에 유동층의 기포를 통해 CO<sub>2</sub>가 배출되면 SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>와 CaO의 기-고반응이 진행된다.

이 그림에서 볼 수 있듯이 온도증가에 따라 석회석과 SO<sub>2</sub>와의 반응성이 향상되므로 탈황효율은 증가하게 된다. 이 결과는 Jonke 등 (1972)의 결과와 잘 일치한다. 약 850 °C 이상에서 탈황효율이 거의 일정해지며 이는 앞선 탈

이유는 Glassman이 밝혔듯이 반응영역에서 OH와 O 라디칼을 생성하는 연속반응이 CO에 의해 촉진되기 때문이다. 또한, 요소가 분해될 때 생성되는 HNCO는 CO에 의해 생성되는 OH 및 H 라디칼에 의해 NCO 혹은 NH<sub>2</sub>를 생성하게 되어 반응을 보다 원활하게 일어나게 한다. 이는 그림 8(B)를 통해서도 알 수 있듯이, 820 °C에서는 미반응 CO가 반응기 외부로 다량 배출되지만, 850 °C 이상에서는 CO가 라디칼 반응에 의해 CO<sub>2</sub>로 산화되어 거의 CO의 방출이 거의 없다.

따라서 이 온도영역에서는 탈황효율이 크게 증가하게 된다. 그러므로, 기상첨가제 CO의 주입으로 인해 SNCR에 의한 방식으로 질소산화물을 저감하

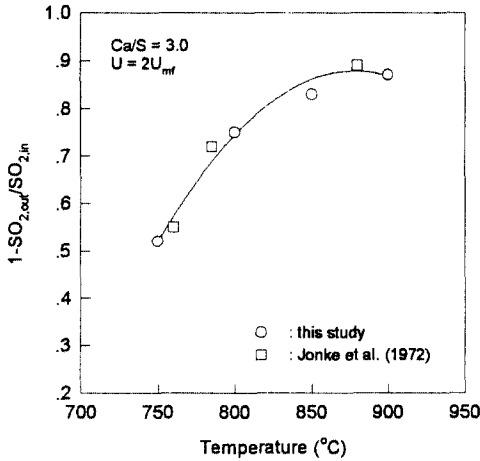


Fig. 3 Effect of sulfation temperature on desulfurization efficiency at Ca/S mole ratio 3.0 in the fluidized bed.

Wallman 과 Carlsson (1993) 은 limestone coal-ash 의 고정층에서 NO 의 저감 반응을 살폈다. 그들은 낮은 온도에서 암모니아의 NO 로의 산화반응이 limestone 층에서 활발히 발생하여, NO 가 저감되기보다는 오히려 NO 가 생성된다고 보고하였다. 그러나 고온에서는 암모니아가 limestone 에 흡착되는 양이 줄어들기 때문에 NO 생성량은 줄어든다고 발표하였다. 본 실험에서도 limestone 층이 존재할 때 820 °C 에서 요소로부터 분해된 NH<sub>2</sub> 라디칼이 limestone 상에서 산화되어 NO 가 생성되어 동시제거의 경우가 NO 만을 저감할 때보다 효율이 떨어지게 된다. 그러나 온도가 증가할수록, 암모니아 산화반응은 줄어들게 되고 따라서 NO 만을 저감한 경우와 거의 비슷한 정도의 NO 저감율을 보이게 된다. SO<sub>2</sub>/NO 동시제거시 SO<sub>2</sub> 저감율은 limestone 상에서 NH<sub>3</sub> 의 흡착과 SO<sub>2</sub> 와의 황화반응이 경쟁적으로 발생하게 되어 SO<sub>2</sub> 만을 저감할 때보다 다소 떨어지는 경향을 보인다. 그러나 그 차이는 약 5-10 % 정도로써, 본 연구에서 사용된 반응기의 탈황/탈질 동시제거 효율은 매우 우수하다고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

기존의 SNCR 을 적용하기 위해 사용되는 노즐의 문제점을 보완하고 기체 간의 혼합효과를 증진시키기 위해 새로운 형태의 반응기가 개발되었다.

CO 를 기상첨가제로 이용함으로써, 탈질반응의 온도를 limestone 의 탈황반

질 실험과 비교해봤을 때, 반응온도 영역이 거의 일치하게 된다. 따라서 SNCR 반응을 통한 질소산화물 저감과 석회석을 이용하여 유황산화물을 저감하는 것이 동시에 처리될 수 있다는 것을 보여주고 있다.

그림 4는 유속은 2U<sub>mf</sub>, NSR (Normalized Stoichiometric Ratio) 은 1.6, Ca/S 의 몰비는 3의 조건에서 본 연구에 사용된 반응기에서 SO<sub>2</sub>/NO 동시제거 저감율과 SO<sub>2</sub> 및 NO 를 각각 제거할 때의 차이를 보여주는 그림이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 비교적 낮은 온도인 820 °C 에서 NO 저감율은 동시제거의 경우가 NO 만을 저감할 때보다 상당히 낮음을 알 수 있다.

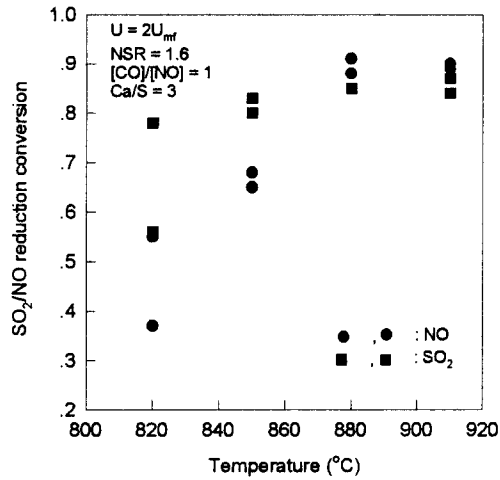


Fig. 4 Effect of temperature on SO<sub>2</sub>/NO reduction in a developed reactor; red : independent removal; blue : simultaneous removal.

용이 우수하게 일어나는 온도범위까지 낮출 수 있었으며, 탈질에 최고 전환율을 보이는 조업온도와 탈황에 최고 전환율을 보이는 온도가 거의 일치하였다. 이를 바탕으로 유동층형태의 반응기를 통해 기체간의 혼합을 증가시키고, 연속적인 limestone의 주입으로 NO 및 SO<sub>2</sub>를 저감하였다. NO/SO<sub>2</sub> 동시제거시 저감율은 개별적으로 NO와 SO<sub>2</sub>를 제거한 경우와 큰 차이는 없었다.

#### 참고 문헌

1. 임영일, 유경선, 정상문, 김상돈, 이정빈, 최병선, 화학공학, 35, 83-89 (1997)
2. Caton, J. A., Narney, J. K., Cariappa, II, C. and Laster, W. R., J. Can. Chem. Eng., 73, 345-350 (1995)
3. Jonke, A. A., Vogel, G. J., Carls, E. L., Romaswami, D., Torrey, L. and Haas, M., AIChE Symp. Ser., 68, 241-249 (1972)
4. Wallman, P. H. and Carlsson, R. C. J., Fuel, 72, 187-192, (1993)