

고정층 반응기에서 NH_3 의 산화반응에 의한 NO_x 생성

이시훈, 정상문, 김상돈, 이종민*, 김재성*
한국과학기술원 화학공학과 & 에너지·환경 연구센터
*한전 전력연구원 발전연구실 연소신발전그룹

NO_x Formation by Oxidation of NH₃ in a Fixed Bed Reactor

S. H. Lee, S. M. Jeong, S. D. Kim, J. M. Lee* and J. S. Kim*

Department of Chemical Engineering and Energy and Environment Research Center,
Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon 305-701, Korea
*Power Generation Lab. Advanced Power Generation & Combustion Group KEPRI,
Taejon 305-380, Korea

1. 서론

석탄 연소로 내에서는 어떠한 방식으로든 NH -라디칼이 존재하게 된다. 즉, 배가스 처리 공정에서는 SNCR 방식에 의해 질소산화물 (NO) 저감할 경우 환원제로써 사용되는 암모니아 또는 요소와 같은 물질은 고온의 연소로에서 NH -라디칼을 생성하게 되기도 하며, 순환유동층 연소로처럼 석탄을 원료로 사용하는 연소로에서는 석탄내에 포함되어 있는 N, H 와 같은 원소들이 휘발하여 NH -라디칼이 생성되기도 한다. 또한 순환유동층 연소로는 SO_2 의 연소중 제어를 위해 다량의 석회석을 주입하는 형태를 띠고 있다. 이러한 석회석은 고온에서 소성되어 CaO 의 화학식을 갖는 lime 으로 분해되고 연소중 SO_2 및 산소와 반응하여 CaSO_4 의 고형 황화물이 생성된다. 이러한 NH -라디칼들은 반응성이 매우 강하며 SO_2 를 제거하기 위해 주입된 소성된 석회석 (CaO) 의 존재 하에서는 촉매반응을 일으켜 NH -라디칼이 산화되어 NO 또는 N_2O 를 생성하게 된다. 연소로에서 발생하는 NO 의 상당한 부분이 이러한 반응에 의해 생성된다. 따라서, 연소로에서 NO_x 의 생성을 줄이기 위해서는 소성된 석회석상에서 NH_3 의 산화반응에 대한 연구가 수행되어야 한다. 이에 본 연구에서는 고정층 반응기에 소성된 석회석을 충전시켜 연소로의 조업온도에서 NH_3 의 산화반응에 의한 NO_x 생성을 측정하였다.

2. 실험 장치 및 방법

실험에 사용된 장치는 Fig. 1 에 나타나 있다. 소성된 석회석상에서의 NH_3 의 산화반응에 대한 고찰은 내경 2cm 의 석영관으로 만들어진 관형 고정층 반응기이며 반응기체는 상단으로 주입되어 하단으로 배출된다. 반응기의 온도제어는 PID controller를 사용하였다. 반응기의 외부는 원통형 전기로에 의해 가열되며, 흑연으로 만들어진 가열요소가 로의 중앙에 위치하고 냉각수의 순환으로 냉각된다. 또한, 흑연의 연소를 방지하기 위하여 2.5 l/hr 의 아르곤 기체를 순환시켜 주었다. 반응시스템은 크게 기체 주입시스템, 반응영역 그리고 가스분석장치의 세 부분으로 나뉘어진다. 유량계를 통해 주입되는 기체 (air, N_2 , NH_3 , NO) 는 반응기에 주입되기 전 필터를 거치게 함으로써 충분히 혼합될 수 있도록 하였다. 반응 전후의 기체농도 (NH_3 , NO) 는 Non-dispersed Infrared (ND-IR) 방식을 채택한 기체 분석기로 정량분석했다.

본 실험에서 석회석의 소성은 1 l/min 의 공기분위기, 900 °C 의 온도에서 30분간 수행하였다. 암모니아의 산화반응을 수행하기 위해서 기체의 공간속도는 26,000 hr⁻¹ 로 고정하

였으며, 조업변수로써 온도 (800 - 950 °C), NH₃ 의 농도 ([NH₃]/[NO] = 0.4 - 2.0), 산소농도, 석회석내의 sulfate 의 유무 등을 변화시켜 실험하였다.

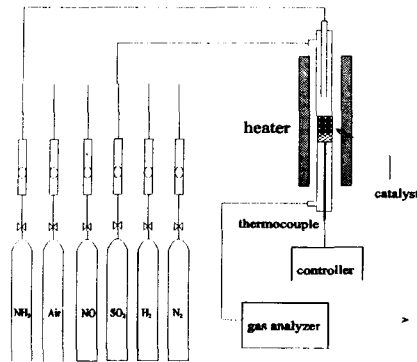
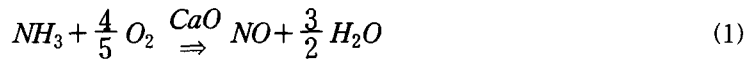


Fig. 1 Schematic diagram of a fixed bed reactor

3. 결과 및 고찰

Limestone 층에서의 NH₃ 산화반응에 대한 온도의 영향이 Fig. 2 에 나타나 있다. 본 그림에서 볼 수 있듯이 순환유동층 연소로의 운전 조건인 800 °C 이상부터 950 °C 까지 온도영역에서 소성된 limestone 상에서 주입된 NH₃ 와 산소가 반응하여 거의 90 % 이상 NO 로 전환시킨다는 것을 보여주고 있다. 본 실험에서 공간속도는 26000 h⁻¹, 산소농도는 5 % 로 고정하였다. 배가스 처리 공정중 SCR 촉매 상에서 NH₃ 의 산화반응을 수행할 경우 NO 로의 전환율은 반응온도에 상관없이 10~20 % 수준이며, 나머지는 N₂ 로 산화된다¹⁾. 따라서 소성된 limestone 의 경우 NH₃ 의 산화반응에 대한 NO 로의 selectivity 가 매우 크다고 결론지을 수 있으며, 이러한 높은 selectivity 는 SO₂ 저감을 위해 투입된 limestone 에 의하여 NO 가 다량 생성되어 NO 저감율을 낮출 수도 있을 것이다. 이러한 NH₃ 의 산화반응은 다음과 같은 식을 따른다.



그러나 limestone 이 황화 반응되어 CaSO₄ 를 생성하게 되면, NH₃ 반응시 NO 로의 selectivity 는 현저히 감소하게 된다. 반응온도를 800 °C에서 950 °C 로 증가시킴에 따라 NO 생성 전환율은 0.1 에서 0.4 까지 지속적으로 증가한다. 이는 Lee et. al.²⁾ 이 발표한 결과와 거의 유사한 결과를 보이고 있다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 sulfate 가 소성된 limestone 에 비해 NO 로의 selectivity 를 감소시키는 이유는 생성된 SO₄²⁻ 이온이 흡수제 내의 산도를 증가시키고 생성된 sulfate 에 의해 흡수제 내의 물리적 특성이 변화 (pore plugging) 하여 NH₃ 의 흡착이 감소하기 때문이다³⁾. 또한 층내의 limestone 이 SO₂ 와 반응하여 sulfate를 형성함에 따라 점차적으로 NO 의 저감율은 증가될 것이라 예측할 수 있다. 순환유동층 연소로 같은 경우에는 limestone 의 체류시간을 길게 하여 전체적인 DeSO_x 전환율을 증가시킬 수 있도록 운전 조건을 바꾸어 주어야 한다. 그림에는 NH₃ 가 N₂O 로 산화되는 정도를 같이 나타내었다. 소성된 석회석이나 sulfation 된 석회석에서 N₂O 생성은 거의 5 ppm 이하였으며 따라서 암모니아가 대부분 NO 로 산화됨을 알 수 있다.

Limestone 층에서 NO-NH₃-O₂ 반응의 결과를 도시하여 Fig. 3 에 나타내었다. 순환유

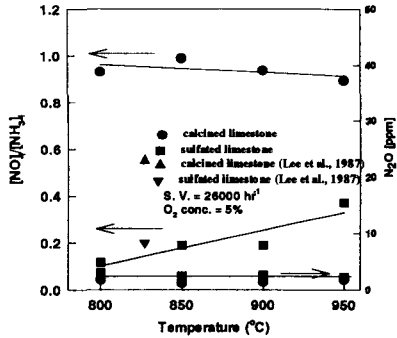


Fig. 2 Effect of temperature on conversion of NH_3 oxidation to NO

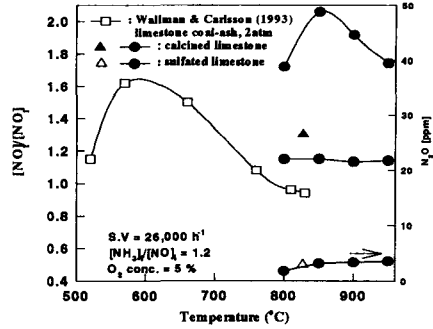


Fig. 3 Effect of temperature on $[\text{NO}]/[\text{NO}]_i$ in $\text{NO}-\text{NH}_3-\text{O}_2$ reaction on limestone bed

동충 연소로에서는 환원제로 쓰일 수 있는 NH_3 이온들과 과잉공기에 의한 O_2 가 존재하게 된다. 본 실험에서 주입된 NH_3 와 NO 의 비는 1.2 로 하였다. 이는 Jodal⁴⁾ 의 실험결과에서 보면 NH_3 와 NO 의 비가 1.2 이상에서는 deNO_x 전환율이 일정하다는 결과를 바탕으로 하였다. 본 그림에서도 알 수 있듯이 순환유동층 연소로 조업조건인 $800^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ 온도영역에서 주입된 NO 에 비해 배출된 NO 의 양이 더 많다는 것을 알 수 있다. 소성된 limestone 의 경우, 830°C 정도에서 배출된 NO 의 농도/주입된 NO 의 농도 ($[\text{NO}]_e/[\text{NO}]_i$) 의 값이 2 에 이르면 최고치를 보인 후 그 이상의 온도에서 지속적으로 감소한다. 이는 Fig. 2 에서 설명한 듯이 소성된 limestone 상에서 NH_3 의 산화반응이 NO 로 급격하게 진행됨에 따라 NO 의 환원반응이 전혀 진행되지 않기 때문이다. 이러한 경향은 낮은 온도 영역 ($500^\circ\text{C} \sim 820^\circ\text{C}$) 에서 실험을 수행한 Wallman 과 Carlsson⁵⁾ 의 결과와 거의 유사한 형태를 보인다. 그러나, 이 결과에서는 coal ash 가 혼합되어 있으므로 본 연구결과와는 다른 조건이며, 따라서 NO 생성량은 다소 다른 값을 보여주고 있다. Lee et. al.²⁾ 이 연구한 결과 역시 $[\text{NO}]_e/[\text{NO}]_i$ 의 값은 1.3 이며, 이는 석회석상에서는 환원제인 NH_3 가 존재하더라도 NO 의 환원반응보다는 NH_3 의 NO 생성을 위한 산화반응이 주반응이라는 것을 설명해주고 있다. 황화반응이 진행된 limestone (CaSO_4) 의 경우 소성된 limestone 의 경우보다 생성된 NO 의 양은 작았으며, 반응온도에 관계없이 $[\text{NO}]_e/[\text{NO}]_i$ 의 값은 1.1 정도를 유지하였다. 그러나 Fig. 3 에서 보듯이 N_2O 는 거의 생성되지 않았으며 따라서 대부분의 NH_3 가 NO 로 전환된다는 것을 알 수 있다.

NH_3 의 양에 따른 NO 생성량을 도시한 결과가 Fig. 4 에 나타나 있다. 반응온도는 900°C 로 고정하였다. 본 그림에서 알 수 있듯이, NH_3 농도의 증가에 따라 배출되는 NO 의 양은 지속적으로 증가하며, 주입된 NH_3 의 약 80 % 가 NO 로 전환된다는 것을 보여주고 있다. 따라서, SO_2 저감을 위해 주입되는 limestone 과의 접촉을 가능한 줄여야 한다는 것을 알 수 있다.

NH_3 의 산화 반응을 줄이기 위해 환원분위기에서 $\text{NO}-\text{NH}_3$ 반응을 limestone 상에서 수행하였다. 그 결과가 Fig. 5 에 나타나 있으며 본 실험에서의 조건은 26000 h^{-1} 의 공간속도, $[\text{NH}_3]_i/[\text{NO}]_i$ 는 1.2 로 고정하였다. 본 그림에서 알 수 있듯이 O_2 가 존재하지 않을 때는 NH_3 의 산화반응이 일어나지 않으며, 다음과 같은 반응에 의해 NO 가 저감된다.



보통의 반응에서는 윗 식보다는 산소의 존재 하에 NO 가 저감되는 반응속도가 훨씬 빠르지만, limestone 이 존재할 경우는 NH_3 의 산화반응이 매우 빨리 진행되므로 오히려 산소가 존재하지 않을 경우가 NO 저감 전환율이 우수하였다. Fig. 5 에서 볼 수 있듯이 $800^\circ\text{C} \sim$

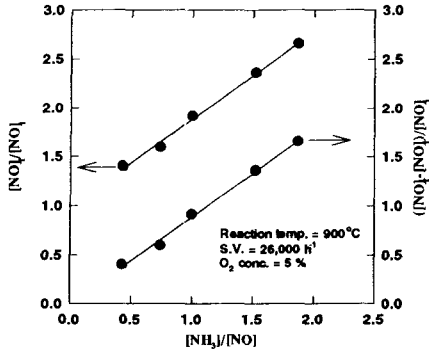


Fig. 4 Effect of NH_3 concentration on $[\text{NO}]_0/[\text{NO}]_1$ in a limestone bed

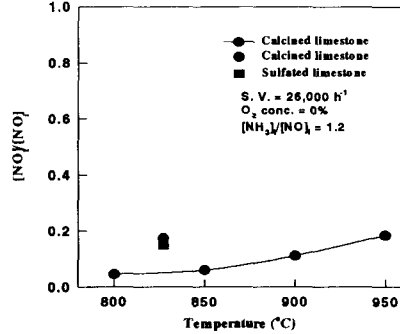


Fig. 5 Effect of temperature on NO removal in the condition of Q free on limestone bed

950 °C 의 온도 영역에서 NO 저감율은 82 % 이상을 유지하였으며, 온도가 증가함에 따라 다소 감소하였다. 이 결과는 Lee et. al.²⁾ 의 결과와도 매우 유사하다는 것을 알 수 있다. 온도가 증가함에 따라 NO 환원 전환율이 감소하는 이유는 소성된 limestone 이 고온에서 소결현상 (sintering) 을 일으킴에 따라 표면적이 감소하기 때문이라 생각한다.

4. 결론

석탄 연소로에서는 석탄에 포함된 N, H 등의 원소에 의해 NH 라디칼이 생성되거나, NO_x를 제거하기 위하여 로내에 NH₃ 나 요소용액과 같은 환원가스를 주입하는 경우가 있다. 이러한 경우, 석탄 연소시 함께 주입해주는 석회석과의 반응은 필연적이라고 할 수 있다. 본 연구에서 고찰한 것처럼 NH₃ 는 대부분이 소성된 석회석에 의하여 80 % 이상 NO 로 산화되게 되며 N₂O 는 거의 발생하지 않는다. 또한, 석회석이 황화 반응되어 CaSO₄ 가 생성되어 있는 경우는 NH₃ 의 산화반응에 의한 NO 의 생성이 10% 이하로 급격히 줄어들게 된다. 따라서, 순환유동층 내에서 석회석의 탈황전환율을 높임으로써 NO 의 생성을 줄일 수 있다.

참고 문헌

1. Blanco, J., Banda, F.G. de la, Avila, P. and Melo, F.: *J. Phys. Chem.*, **90**, 4789~4793 (1986)
2. Lee, Y. Y., Sekthira, A., Wong, C. M. Proceeding of the 8th Int. Conference on Fluidized Bed Combustion, U.S. Department of Energy, office of Fossil Energy, Morgantown, West Virginia, U.S.A. 1,208~1,218(1985)
3. Lin, W., Senary, M. K. and Bleek, M., Fluidized Bed Combustion ASME 1991, 649~654(1991)
4. Jodal, M., Nielsen, C., Hulgaard, T. and Dam-Johnson, K., Twenty-Third Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 237~243 (1990)
5. Wallman, P.H. and Carlsson, R.C.J., *Fuel*, **72**, 187~192 (1993)