

## SNCR 반응에서 탄화수소와 알코올 첨가제의 영향

김성수, 김동찬, 정수현, 이상길\*, 엄태인\*  
한국에너지기술연구원 에너지환경연구부, 한밭대학교 환경공학과\*

### Effects of Hydrocarbon and Alcohol Addition in SNCR Reaction

Seong-Soo Kim, Dong-Chan Kim, Soo-Hyun Chung,  
Sang-Kil Lee\*, Tae-In Ohm\*  
Korea Institute of Energy Research, Hanbat National University\*,

#### 1. 서론

선택적 비촉매환원법(Selective Noncatalytic NO<sub>x</sub> Reduction ; SNCR)은 암모니아 또는 요소와 같은 환원제를 노내의 연소가스 온도가 870-1050°C인 지점으로 주입하여 연소공정에서 발생된 NO를 질소와 수증기로 환원시키는 연소가스 탈질기술이다. SNCR 공정은 그 구성이 간단하면서도 연소개선에 의한 NO<sub>x</sub>저감기술에 비하여 NO저감효율이 상대적으로 높은 장점이 있어 전세계적으로 보일러 및 소각로에 이미 수백기가 설치되어 사용되고 있다. 그러나, 이 공정은 NO제거반응이 좁은 온도창(Temperature Window)에서만 활발히 일어나고 연소가스 온도가 이 범위보다 높거나 낮은 경우는 반응효율이 급격히 떨어지는 것이 큰 단점이다. 본 연구에서는 요소를 환원제로 사용하는 SNCR 반응에서 첨가제로 사용된 탄화수소와 알코올이 온도창의 이동에 미치는 영향을 조사하였다. 사용된 탄화수소는 CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 알코올은 CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH였다.

#### 2. 이론

SNCR 반응에서 요소가 환원제인 경우, 요소가 연소가스로 주입되면 NH<sub>3</sub>와 HNCO(Isocyanic Acid)로 1:1의 비로 열분해되며 총괄 NO제거반응 경로는 반응식 (1)-(8)의 NH<sub>3</sub> 반응경로와 반응식 (9)-(13)의 HNCO 반응경로의 합으로 이루어진다[1, 2, 3]. SNCR 반응이 반응온도에 민감한 이유는 그 총괄반응을 구성하는 80-200여개의 기본 라디칼 반응의 온도 의존성이 매우 크기 때문이다.

암모니아가 환원제인 경우의 주요 기본 라디칼 반응은 아래의 반응식 (1)-(8)이다.





연소가스의 온도가 낮은 경우, 반응 (1), (2), (9), (10)이 일어나는데 필요한 OH, O, H 라디칼이 연소가스중에 충분하지 못하기 때문에 SNCR 반응이 효과적으로 일어나지 못하며, 따라서 낮은 연소가스 온도에서의 SNCR 반응을 위해서는 이들 라디칼을 제공할 수 있는 첨가제를 사용하는 것이 필요하다.

### 3. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 Bench 규모 SNCR 실험장치의 구성도를 보여준다. 이 장치에서 연소가스는 LPG를 연소시켜 발생시켰으며, 연소가스는 장치의 후단에 설치된 터보 송풍기를 사용하여 이송되었다. 연소가스의 유량은 2.1 Nm<sup>3</sup>/min에서 일정하게 유지되었고, 발생된 연소가스로 99.9% NO 가스를 주입하여, 연소가스의 NO농도를 350 ppm으로 일정하게 유지하였다. 반응기 입구에서의 연소가스 온도에 따라 다소의 차이는 있으나, Fig. 1의 장치에서 연소가스의 온도는 약 150~170°C/sec의 비율로 감소하였다.

덕트의 내경은 18cm였으며 외부에 내열 및 단열 Castable을 설치하였다. 환원제인 요소는 수용액 형태로 삼중관식 이유체노즐을 사용하여 연소가스가 흐르는 덕트로 분무하였다. 탄화수소 첨가제는 요소 수용액 주입에 사용되는 분무공기에 혼합하여 주입하였으며, 알코올 첨가제는 요소 수용액과 직접 혼합하여 주입하였다. 덕트의 길이 방향으로 연소가스의 온도 측정을 위한 K-Type 열전대와 연소가스의 NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CO, O<sub>2</sub> 농도를 측정하기 위한 Sampling Port가 50~100 cm 마다 설치되었다. NO, N<sub>2</sub>O, CO, O<sub>2</sub>의 농도는 NDIR방식의 분석기를 사용하였으며, NO<sub>2</sub>는 NO<sub>2</sub> Converter를 이용하여 측정하였다.

### 4. 결과 및 고찰

Fig. 2, 3, 4, 5는 환원제 주입온도를 변화시켜 가며 탄화수소 첨가제인 CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>과 알코올 첨가제인 CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH를 주입하였을 때 NO제거효율, NO<sub>2</sub> 농도의 변화를 보여준다. Fig. 2, 3에서 볼 수 있듯이, 탄화수소를 환원제와 같이 사용하지 않았을 때는 온도창이 960°C를 중심으로 850-1050°C에서 위치하였지만 첨가제 사용시 50-250°C 정도 낮은 온도영역으로 이동하였다.

Alkane계 탄화수소를 환원제와 같이 연소가스로 주입하면 반응식 (14)에 따라 연소가스 중의 O<sub>2</sub>와 반응하여 Alkyl 라디칼과 Hydroperoxy 라디칼을 형성하며 Hydroperoxy 라디칼

은 지속적인 사슬 라디칼 반응을 거쳐 OH 라디칼을 형성하여 속도지배반응인 (1), (2)와 (9), (10)이 낮은 온도에서 시작되게 하는 것으로 알려져 있다[4].



알콜류도 탄화수소류와 같이 연소가스중의  $O_2$ 와 반응하여 낮은 온도에서  $HO_2$ , OH, O, H 라디칼을 생성하는 것으로 알려져 있다[3].

Fig. 2, 3에서 볼 수 있듯이  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ 를 주입하였을 때 온도창이 낮은 온도방향으로 이동하였는데,  $C_3H_8$ ,  $C_2H_6$ ,  $CH_4$ 의 순으로 온도창이 더 많이 이동하였다. 이러한 현상은 <표 1>의 탄화수소가 연소가스 중 산소와 반응할 때 탄화수소의 C-H 결합력, 즉 탄화수소의 반응성과 관련되어 있는 것으로 보인다[4]. 첨가제 사용으로 온도창이 이동할 때 온도창의 이동이 큰 첨가제일수록 NO 제거효율이 더 많이 감소하였는데 이러한 현상은 낮은 온도에서 첨가제 사용으로 인하여 발생된 OH, O 라디칼에 의하여 반응 (1), (2), (9),(10)은 물론이고 NO를 생성하는 반응 (6), (13)도 촉진되기 때문으로 보인다.

Fig. 3, 4에서  $750^\circ C$ 이하의 저온영역에서  $NO_2$  농도가 상당히 높은 것을 볼 수 있는데, 이러한 사실은 Fig. 1, 2의  $750^\circ C$ 이하의 저온영역에서의 높은 NO 제거효율이 NO의  $NO_2$ 로의 산화반응에 의한 것임을 알 수 있다.

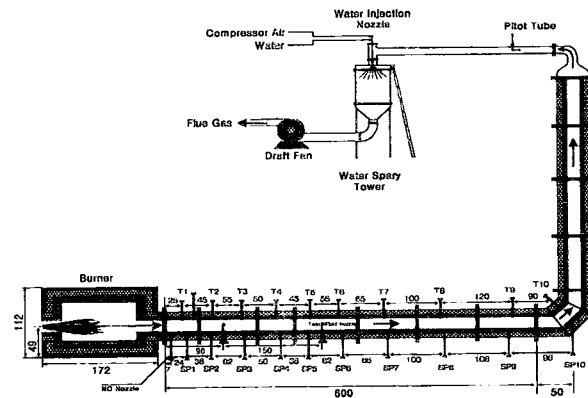


Fig. 1. Schematic of a bench scale SNCR process test unit.

#### 참고문헌

1. Miller, J. A., Branch, M. C. and Kee, R. J., "A Chemical Kinetic Model for the Selective Reduction of Nitric Oxide by Ammonia," *Combustion and Flame*, Vol. 43, pp. 81-98 (1981).
2. Glarborg, P., Kristensen, P. G., Jensen, S. H. and Dam-Johansen, K., "A Flow Reactor Study of H<sub>2</sub>CO Oxidation Chemistry," *Combustion and Flame*, Vol. 98, pp. 241-258 (1994).
3. Duo, W., Dam-Johansen, K. and Østergaard, K., "Widening the Temperature Range of the Thermal DeNO<sub>x</sub> Process. An Experimental Investigation," *Proceedings of the 23rd*

International Symposium on Combustion, pp. 297-303 (1990).

4. Solomons, T. W. G., Organic Chemistry, 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc. New York (1988).

<math>\langle \mathbb{E} \rangle</math> Bond strengths of some alkane and amine molecules and Arrhenius parameters for OH attack at individual C-H bonds[4]

Bond	Bond type	Strength (kcal/mol)	E (kcal/mol)	log A* per C-H bond
H-CH <sub>3</sub>	-	104	5.00	9.80
H-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	primary	98	3.52	10.16
H-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	secondary	95	2.55	10.34
H-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertiary	92	2.39	10.72
H-NH <sub>2</sub>		110		

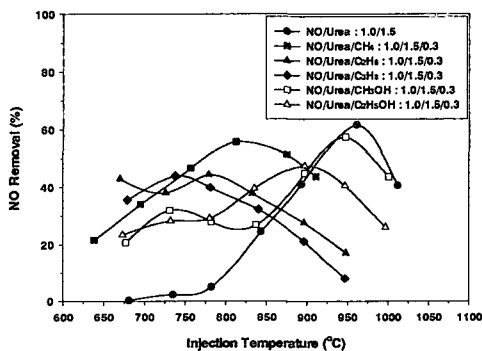


Fig. 2. Effects of additive addition on the NO removal efficiency (urea/NO=0.3).

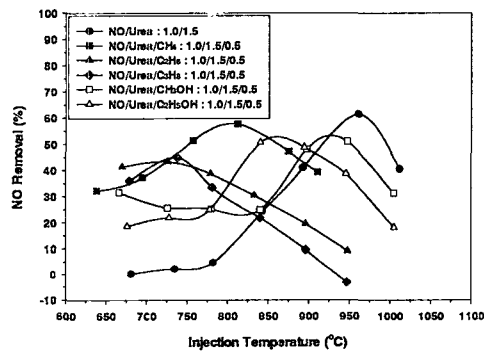


Fig. 3. Effects of additive addition on the NO removal efficiency (urea/NC=0.5).

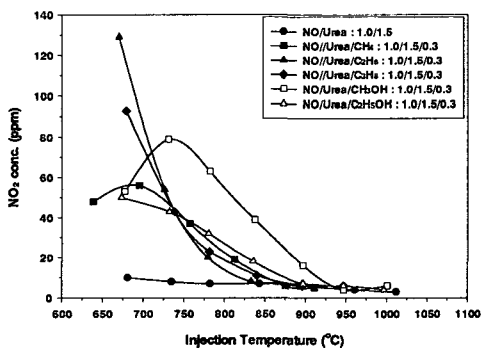


Fig. 4. Effects of additive addition on the NO<sub>2</sub> concentration(urea/NO=0.3).

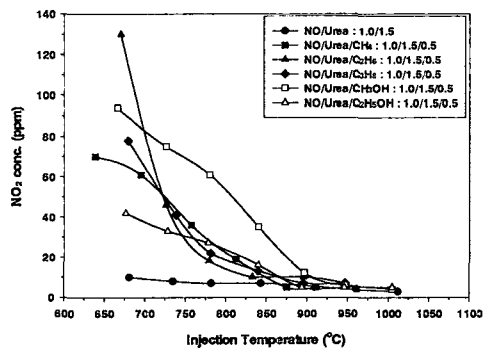


Fig. 5. Effects of additive addition on the NO<sub>2</sub> concentration(urea/NO=0.5).