

이유체 노즐 미립화 특성이 요소 열분해에 미치는 영향

구건우* · 정경열** · 윤현진*** · 석지권**** · 홍정구†

Effect of Atomization Characteristics of Twin Fluid Nozzle on Urea Pyrolysis

Kun Woo Ku, Kyung Yul Chung, Hyun Jin Yoon, Ji Kwon Seok and Jung Goo Hong

Key Words: SCR(선택적 촉매 환원), Urea aqueous solution(요소 수용액), Urea pyrolysis(요소열분해), Conversion efficiency(전환효율), Twin-fluid nozzle(이유체 노즐)

Abstract

Recently, there has been rising interest in applying urea-SCR systems to large marine diesel engines because the International Maritime Organization (IMO) has decided to enforce NOx reduction regulations. Generally, in the case of urea-SCR of the marine diesel engine, a type of twin fluid atomizer has been using for injection of the urea solution. This study conducted to investigate an effect of the atomization of external-mixing twin fluid nozzle on the conversion efficiency of reductant. The lab-scaled experiment device was installed to mimic the urea-SCR system of the marine diesel engine for this study. In a low temperature inflow gas condition which is similar with the exhaust temperature of large marine diesel engine, this study found that the conversion efficiency of reductant of when relative big size urea solution droplets are injected into exhaust gas stream can be larger than that of when small size urea solution droplets are injected. According to results of this study, the reason was associated with decrease of reaction rate constant caused from temperature drop of inflow gas by assist air of twin fluid atomizer.

1. 서 론

국제해사기구(International Maritime Organization, IMO)에 의해 선박용 엔진에서 배출되는 유해물질에 대한 환경규제가 단계적으로 강화됨에 따라 질소산화물(NOx)의 저감이 큰 관심사로 부각되고 있다⁽¹⁾. 선박용 엔진 분야에서 최근까지 개발된 대표적 질소산화물 저감 기술로는 IEM (Internal Engine Modification), DWI (Direct

Water Injection), EGR (Exhaust Gas Recirculation), SCR (Selective Catalytic Reduction) 등이 있으며, 이 기술들 중 선택적 촉매 환원시스템(SCR)의 질소 산화물 저감 효율이 타 방식에 비해 월등히 높은 것으로 Azzara 등에 의해 보고 되었다⁽²⁾. 선택적 촉매 환원시스템은 1970년대 파워플랜트의 질소산화물 저감을 위해 도입된 탈질 기술(de-NOx technology)로서 암모니아를 질소산화물의 환원제로 사용하는 기술이다⁽³⁾. 최근 들어 수송용 기기 분야에서는 환원제인 암모니아의 독성 및 저장성으로 인한 단점을 최소화 하고자 상대적으로 독성이 작고 비용효율적인 요소(urea)를 암모니아 전구체(precursor)로 사용하는 선택적 촉매 환원기술이 각광받고 있다^(4,5).

요소 선택적 촉매 환원시스템(Urea-SCR)에서는 다음과 같은 과정을 통해 요소가 암모니아로 열분해 된 후 촉매에서 SCR 반응을 통해 질소산화물을 순수 질소로 환원시킨다⁽⁴⁻⁶⁾.

(Received: 9 Sep 2015, Received in revised form: 18 Sep 2015, Accepted: 21 Sep 2015)

*경북대학교 기계공학과

**한국기계연구원 에너지플랜트안전연구실

***구미대학교 기계공학과

****안동과학기술대학 미래자동차학과

†책임저자, 회원, 경북대학교 기계공학과

E-mail : jghong70@knu.ac.kr

TEL : (053)950-6570 FAX : (053)950-6550

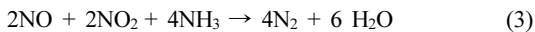
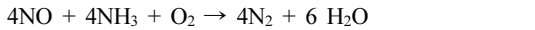
Urea thermolysis:



Isocyanic acid (HNCO) hydrolysis:



SCR reaction on catalyst:



요소 선택적 촉매 환원시스템을 간략히 기술하면 SCR 촉매 전단에 위치한 요소 수용액 노즐에서 요소 수용액이 배기관 내로 직접 분사되고 분사된 요소 수용액은 고온의 배기가스로 인해 증발을 거친다. 이후 남아 있는 순수 요소는 반응식 (1)에 의해 환원제인 암모니아와 이소시아산 (HNCO)로 열분해 되고, 이소시아산은 반응식 (2)와 같이 가수분해를 통해 암모니아로 분해된다. Yim 등은 이소시아산의 가수분해는 450°C 이하의 반응온도에서는 촉매에서 대부분이 발생된다고 보고하였다⁽⁶⁾. 이 과정에서 발생된 암모니아는 SCR 촉매에서 반응식 (3)에 의해 질소산화물을 순수 질소와 물로 환원시킨다.

요소 선택적 촉매 환원시스템에서는 요소 열분해 반응이 환원제의 양을 결정 짓는 중요한 과정임으로 여러 연구자들에 관련 연구가 진행되어 왔다^(4-13,15). 또한, 요소 열분해 반응은 분사된 요소 수용액과 배기가스와의 상호 대류에 의한 열전달 및 물질전달에 의해 발생됨으로 요소 수용액 분사노즐의 미립화 특성에 관한 연구도 지속적으로 보고되고 있다. Fang 등⁽⁹⁾과 Dong 등⁽¹⁰⁾은 요소 수용액의 미립화 특성이 요소 열분해 반응 시 발생하는 고분자 화합물의 생성량과 관련된다고 보고하였다. Musa 등⁽¹¹⁾은 요소 수용액 액적의 증발특성은 요소의 열분해 반응으로 인해 순수 물과 같은 일반적인 액적의 증발에 적용되는 D-square law와 차이를 보임을 발견하였다.

대형 선박용 엔진의 요소 선택적 촉매 환원시스템은 일반적으로 육상 엔진용 시스템과는 큰 차이를 보인다. 대형 선박용 엔진의 경우 요소의 열분해 반응에 가장 큰 영향을 끼치는 엔진의 배기가스 온도가 과급기 후단에서는 300°C 이하로 낮아지며 요소 수용액 분사노즐도 일반적으로 자동차 분야에서 적용되고 있는 단공노즐이 아닌 이류체 노즐이 적용되고 있다⁽¹²⁻¹³⁾. 하지만 요소 열분해 반응에 대한 대부분의 선행연구들은 상대적으로 수요가 많은 디젤 자동차의 배기조건 및 시스템에서 수행되어왔다. 이러한 이유에서 자동차 분야에서 보고된

요소 열분해 반응에 대한 결과들을 선박용 엔진의 요소 선택적 촉매 환원시스템에 직접 적용하기에는 한계를 가진다.

따라서, 본 연구는 국제해사기구의 질소산화물배출규제에 대응하기 위해 적용되는 선박 엔진용 요소 선택적 촉매 환원시스템의 설계 변수를 평가하는데 목적을 둔다. 이번 연구에서는 대형 선박용 엔진의 배기가스 및 요소 선택적 촉매 환원시스템을 모사할 수 있는 실험실 규모 반응기에서 요소 수용액 분사노즐의 분무특성이 요소 열분해 반응에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 장치 및 방법

Figure 1은 요소 수용액 분사노즐의 분무특성을 조사하기 위한 실험장치의 개략도를 나타낸다. 본 연구에서 사용된 요소 수용액 분사노즐은 선박 엔진용 선택적 환원시스템에 사용되고 있는 이류체 노즐 중 이중관 형태의 일반적인 외부 혼합형 이류체 노즐을 사용하였다. 분무 실험은 대기 조건하에서 수행되었으며 요소 수용액 분사노즐의 면적비(보조공기 노즐과 액체노즐의 면적비)는 12였다.

요소 수용액 분사노즐로 요소 수용액을 공급하기 위해 튜브연동식 정량펌프(Longer Pump, BT100-2J)를 사용하였으며, 분무 미립화를 위해 노즐로 공급되는 보조공기는 공기 압축기와 압력조정기에 의해 일정압력으로 압축된 후 니들밸브에 의해 유량이 조정되었다. 분무 미립화를 위한 보조공기는 공기 압축기와 압력조정기에

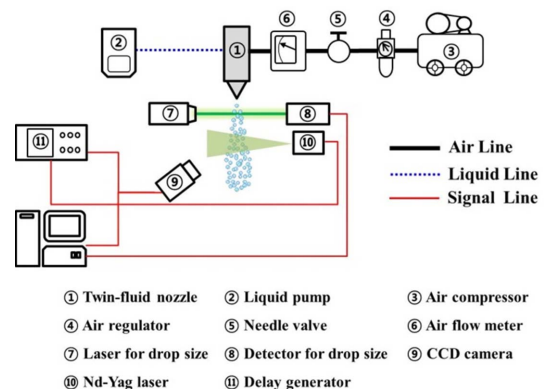


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup for measurement of spray characteristics

의해 일정압력으로 압축된 공기가 니들밸브에 의해 유량이 조정되며 노즐로 공급되었고, 이 때의 보조공기 유량은 디지털 플로워 스위치(SMC, PF2A711)에 의해 측정되었다.

분무하류에서 분사된 요소 수용액의 거시적 분무형태 조사하기 위해 분무하류에서 CCD 카메라(Viework, VM-2M 35)와 광원으로Nd-Yag 레이저(New wave, Solo II)의 평면광(sheet beam)을 이용하여 분무를 가시화 하였다. 또한, 분사된 요소 수용액의 액적 분포 및 SMD (Sauter Mean Diameter)는 레이저 산란 및 회절 원리를 이용한 액적 크기 측정기를 이용하여 측정하였다⁽¹⁴⁾.

요소 수용액 노즐의 분무특성에 따른 요소 열분해 반응을 조사하기 위해 Fig. 2와 같은 실험실 규모 반응기를 사용하였다^(5,15). 반응기의 내부 직은 66 mm이며 외부로의 열 방출을 최소화하기 위해 단열제로 반응기 외부를 단열시켰다. 반응기로 유입되는 가스의 농도 및 유속은 액체질소와 송풍기로 구성된 가스 공급시스템에 의해 조정되며 가스의 온도는 전기히터(Osram Sylvania, Superheat MAX F074733)를 사용하여 조정하였다. 반응기로 유입되는 가스의 유속은 피토크관(Pitot tube)과 마이크로 마노미터(Furness controls, FCO-12)를 사용하여 측정하였으며, 온도측정을 위해 K-type 열전대를 사용하였다. 요소 수용액 분사노즐의 분무방향은 유입가스의 유동방향과 동일하였다. 요소 열분해 시 분해되는 암모니아와 이소시아나산을 측정하기 위해 Fourier Transform Infra-Red (FTIR) 가스분석기(Gasmet, DX-4000)를 사용하였다. FTIR 가스분석을 위해 실험 전 보정가스인 암모니아와 이소시아나산 가스를 사용하여 각 가스에 대한 FTIR 스펙트럼을 획득하였으며, 획득된 스펙트럼에서 가장 큰 강도를 보이는 파장대를 사용하여 암모니아와

Table 1 Experimental conditions

Urea solution flow rate (g/min)	4
Assist-air velocity at nozzle tip (m/s)	20, 72
Urea solution concentration (wt. %)	40
Inflow gas composition (%)	15% O ₂ in N ₂
Inflow gas velocity (m/s)	6
Inflow gas temperature (°C)	210, 300

이소시아나산의 농도를 정량화 하였다. FTIR 가스 분석은 Fig. 2에 보이는 바와 같이 요소 수용액 노즐로부터 2500 mm 하류에서 900 mm 간격으로 측정되었으며, 가스 샘플링 프로브는 반응기 내 가스농도의 공간 분포를 최소화 시키기 위해 측정 위치의 수직 방향으로 일정간격을 두고 5개의 홀로 설계되었다. 본 연구에서는 각 측정 위치에서 측정된 암모니아와 이소시아나산의 양을 이용하여 환원제 전환율을 계산하였고, 이를 통해 분무특성 변화에 따른 요소 열분해 반응을 분석하였다.

$$\text{Conversion efficiency of reducing agent (\%)} = \frac{(\text{Ammonia mole}_{real} + \text{HNCO mole}_{real})}{(\text{Ammonia mole}_{stoi} + \text{HNCO mole}_{stoi})} \times 100$$

환원제 전환 효율은 분사되는 요소 수용액이 화학양론 반응에 의해 분해되는 암모니아와 이소시아나산의 양 대비 실제 측정된 암모니아 이소시아나산의 비로 정의되었다.

Table 1은 본 연구의 실험 조건을 나타낸다. 반응기 내로 유입되는 요소 수용액 분사유량은 4 g/min 이며, 이는 본 연구의 실험 조건에서 약 900 ppm의 질소 산화물을 탈질시킬 수 있는 양에 상응된다. 요소 수용액 노즐의 분무특성을 변화시키기 위해 노즐에서 분사되는 보조공기의 유속을 변화시켰으며 반응기로 유입되는 가스는 대형 선박용 엔진의 선택적 촉매 환원시스템의 운전조건과 유사한 조건이었다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 요소 수용액 노즐의 분무특성

요소 수용액의 열분해는 분사된 요소 수용액의 분무특성에 의해 크게 영향을 받으며, 특히 액적 크기에 민감한 것으로 알려져 있다. 본 연구에 사용된 외부혼합형

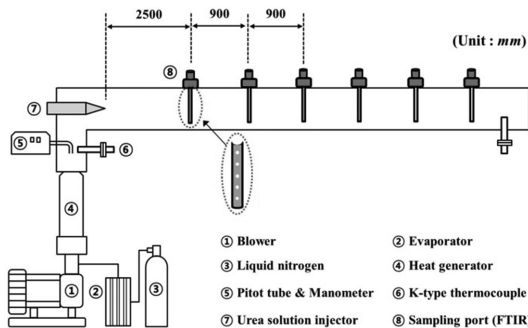
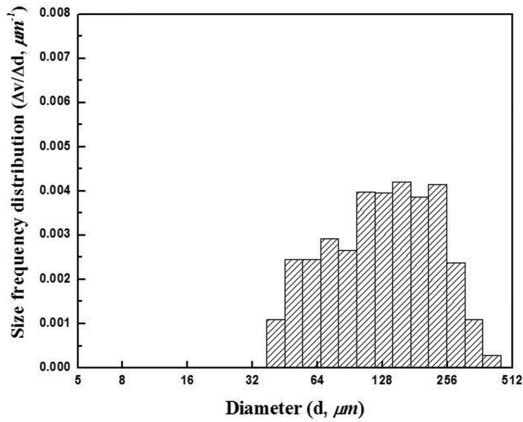
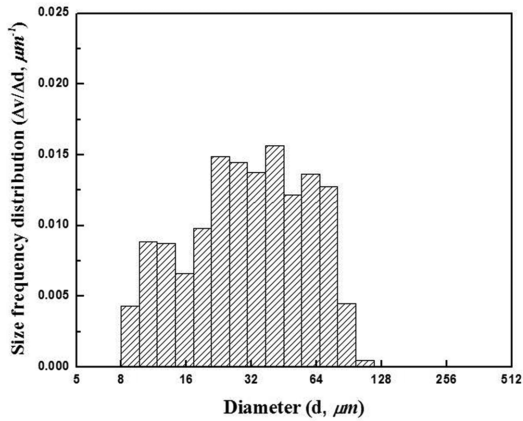


Fig. 2 Schematic diagram of the experimental setup for measurement of urea decomposition



(a) 20 m/s of assist air velocity



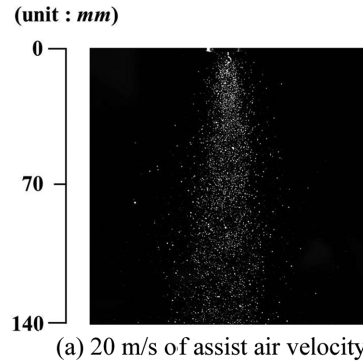
(b) 72 m/s of assist air velocity

Assist air velocity (m/s)	d _{0.1} (μm)	d _{0.5} (μm)	d _{0.9} (μm)	SMD (μm)
20	79	176	230	149
72	18	47	71	34

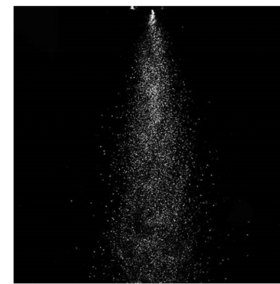
Fig. 3 Size frequency distribution and SMD with the assist air velocity

이유체 노즐은 보조공기 유속 조정으로 비교적 용이하게 분무하류에서 액적 크기의 조절할 수 있다.

요소 수용액 노즐로부터 분무하류 20 mm 지점에서 레이저 회절 원리를 이용한 액적 측정기로 측정된 입경 빈도 분포 및 SMD를 Fig. 3에 나타내었다. 외부 혼합형 이유체 노즐의 특성상 분무하류에서 보조공기의 유속이 증가되면 기체와 액체의 계면에서 전단유동이 강하게 형성되기 때문에 액주의 분열이 촉진되며, 이 뿐만 아니라 분열된 액적이 다시 더 작은 액적으로 분열되는 2차 분열도 촉진되게 된다. Fig. 3에 나타난 결과에서도 확



(a) 20 m/s of assist air velocity



(b) 72 m/s of assist air velocity

Fig. 4 Spray visualization with the assist air velocity

인할 수 있듯이 보조공기의 유속이 20 m/s인 경우 비교적 큰 액적들의 빈도 분포가 우세한 반면, 보조공기의 유속이 70 m/s 에서는 작은 액적들의 분포가 우세하게 측정되었다. 이 결과 보조공기 유속에 따른 액적의 체적 누적분률은 보조공기의 유속이 20 m/s 인 경우 d_{0.1}은 79 μm, d_{0.5}는 176 μm, d_{0.9}는 230 μm로 측정되었으며, 72 m/s 인 경우 d_{0.1}은 18 μm, d_{0.5}는 47 μm, d_{0.9}는 71 μm로 측정되었고, SMD는 20 m/s에서는 149 μm, 72 m/s에서는 34 μm로 측정되었다.

보조공기 유속에 따른 분무하류 거시적 분무형태를 관찰하기 위해 분무가시화 실험을 수행하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 분무이미지는 노즐 출구 하류 방향으로 140 mm 지점까지의 보조 공기 유속에 따른 분무형태를 대표한다. 분무가시화 결과에서 알 수 있듯이 노즐로 공급되는 보조공기의 유속이 커짐에 따라 액적의 수밀도는 증가하지만 분무형태의 변화는 크게 관찰되지 않았다.

3.2 요소 수용액 노즐의 분무특성

요소 선택적 촉매 환원시스템에서는 요소의 열분해에 의해 분해되는 암모니아가 SCR 반응의 환원제로 사용

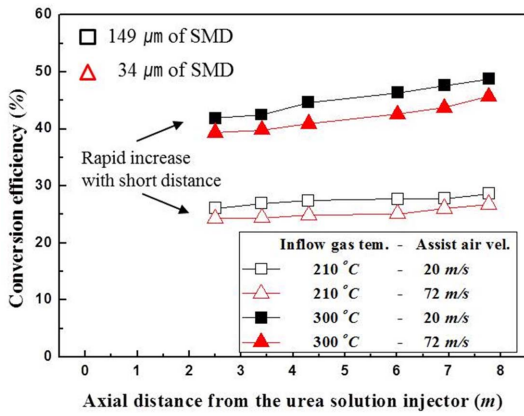


Fig. 5 Conversion efficiency with the assist air velocity

되기 때문에 요소의 열분해 효율로 대표되는 환원제 전환효율이 중요한 설계인자로 인식되고 있다.

본 연구에서는 환원제 전환효율을 요소 수용액 노즐로부터 거리에 따라 평가하였다. 요소 수용액 노즐로부터 거리의 증가는 유입기체와 분사된 요소 수용액의 반응시간이 증가된 것을 의미한다. Fig. 5는 유입가스의 온도 및 요소 수용액 노즐의 보조공기 유속에 따른 환원제 전환효율을 나타낸다. 요소 열분해는 흡열반응이며, 반응속도 상수는 아레니우스 식으로(Arrhenius equation) 표현된다. 따라서, 요소 열분해 반응속도는 반응온도에 민감하며 반응온도가 증가하면 열분해 반응속도 또한 증가한다. 이 결과 유입가스의 온도가 300°C 일 때 열분해 효율이 210°C일 경우 보다 증가되었다고 판단된다.

또한, 환원제 전환효율은 유입가스의 온도에 상관없이 요소 수용액 노즐로부터 짧은 거리에서 급격하게 상승된 후 서서히 증가하는 경향을 보였으며 특히하게 유입가스 온도가 210°C인 경우 일정거리 이후에는 환원제 전환효율의 증가가 관찰되지 않았다. 요소 선택적 촉매 환원시스템에서는 분사된 요소 수용액의 증발과 열분해 반응에 의해 암모니아로 분해된다. 이 과정에서 요소 수용액의 증발 및 열분해에 필요한 열에너지는 유입가스로부터 공급됨으로 증발 및 반응이 진행됨에 따라 유입가스의 에너지 소산(dissipation)이 지속적으로 발생케 된다. 그 결과, 요소 수용액 노즐로부터 거리가 증가함에 따라 요소 열분해 반응속도상수의 감소가 원인이 되어 환원제 전환효율에 영향을 미쳤을 것이라 사료된다. 그리고, 유입가스 온도 210°C의 환원제 전환효율 결과는 요소 수용액과 유입가스의 반응시간 증가가 열분해

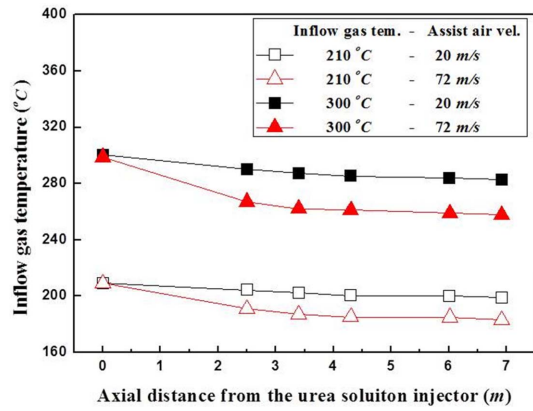


Fig. 6 Inflow gas temperature with the assist air velocity

효율에 큰 영향을 끼치지 못함을 보여주고 있으며, 이는 요소 수용액 노즐과 촉매 사이의 거리를 길게 할 필요가 없음을 의미한다. 일반적으로 액적의 크기가 작으면 열 및 물질 전달율이 커짐으로 화학반응에서도 반응율이 커지게 된다. 분무특성 실험결과에 따르면 보조공기의 유속이 작아지면 SMD가 커짐에도 불구하고 보조공기 유속에 따른 환원제 전환효율 결과는 보조공기의 유속이 작은 경우 약간 크게 관찰되었다. 본 연구에서는 이 원인이 이유체 노즐의 분무미립화를 위해 공급되는 보조공기가 유입가스의 온도를 냉각시킬 수 있는 포텐셜(potential)에 기인된 것으로 판단하였다. Fig. 6은 요소 수용액 노즐에서 보조공기만 반응기 내로 분사시켰을 때 유입가스 온도를 요소 수용액 노즐로부터 거리에 따라 비교한 결과이다. 결과에서 알 수 있듯이 보조공기의 유속이 증가함에 따라 유입가스의 온도 감소가 증가하는 것으로 나타났다. 이는 요소 수용액의 미립화를 촉진시키기 위해 공급되는 보조공기가 요소 수용액의 증발 및 열분해 반응에 부정적 요인으로 작용할 수 있음을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 선박 엔진용 요소 선택적 촉매 환원시스템에 사용되는 요소 수용액 노즐의 분무특성이 환원제 전환효율에 미치는 영향을 조사하였고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 요소 수용액 분사노즐의 보조공기 유속증가는 분무하류 액적 분열을 촉진시켰다.

(2) 유입가스 온도가 상대적으로 저온일 경우 요소 열 분해 반응시간 증가가 환원제 전환효율에 큰 영향을 끼치지 못했다.

(3) 요소 수용액 노즐의 보조공기는 분무 미립화에는 긍정적 요인으로 작용하지만, 환원제 전환효율에는 부정적 요인으로 작용하였다.

후 기

이 논문은 산업통상자원부의 재원으로 엔지니어링개발연구센터의 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호: N0000990).

참고문헌

- (1) IMO Resolution MEPC. 176 (58), Revised Marpol Annex VI.
- (2) A. Azzara, D. Rutherford and H. Wang, "Feasibility of IMO Annex VI Tier III implementation using selective catalytic reduction", The International Council on Clean Transportation, 2014, working paper 2014-4.
- (3) F. Nakajima and I. Hamada, "The state of the art technology of NO_x control", Catalysis today, Vol. 29, 1996, pp. 109-115.
- (4) A. Bernhard, "Catalytic urea decomposition, side-reactions and urea evaporation in the selective catalytic reduction of NO_x", Ph.D. thesis No. 20813, ETH Zurich, Switzerland, 2006.
- (5) 구건우, 홍정구, "저온 반응장에서 요소 수용액의 환원제 전환에 관한 실험적 연구", 한국액체미립화학회지, 제20권, 1호, 2015, pp 20-27.
- (6) S. D. Yim, S. J. Kim, J. H. Baik, I. S. Nam, Y. S. Mok, J. H. Lee, B. K. Cho and S. H. Oh, "Decomposition of urea into NH₃ for the SCR process", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 43, No. 16, 2004, pp. 4856-4863.
- (7) M. Koebel, M. Elsener and M. Kleemann, "Urea-SCR: a promising technique to reduce NO_x emissions from automotive diesel engines", Catalysis Today, Vol. 59, 2000, pp. 335-345.
- (8) 박정근, 이충원, "선택적 촉매 환원법을 위한 외부 혼합형 이류체 노즐 개발에 대한 실험적 연구", 한국액체미립화학회지, 제9권, 2호, 2004, pp. 24-33.
- (9) H. L. Fang and H. F. M. DaCosta "Urea thermolysis and NO_x reduction with and without SCR catalysts", Applied Catalysis B, Vol 46, 2003, pp. 17-34.
- (10) H. Dong, S. Shuai, and J. Wang, "Effect of urea thermal decomposition on diesel NO_x-SCR aftertreatment systems", SAE 2008-01-1544, 2008.
- (11) S. N. A. Musa, M. Saito, T. Furuhashi and M. Arai, "Evaporation characteristics of a single aqueous urea solution droplet", ICLASS-2006, 2006, Paper ID ICLASS06-195.
- (12) Y. Wakatsuki and K. Misawa, "NO_x reduction performances of marine SCR system", Proc. ISME. 2011, 2011.
- (13) N. Nakayama, H. Yamashita, K. Ueshima, Y. Arahori, Y. Okada and T. Tokuoka, "On-board tests using selective catalytic reduction (SCR) pilot reactor", J. MESJ., Vol. 33, 1998, pp. 332-339.
- (14) T. Suzuki, A. Saito, T. Fujimatsu and K. Hayashida, "Development of a simple system of dropsizing: Part 1: Development story and outline of the system [in Japanese]", Journal of the ILASS-Japan, Vol. 16, No. 54, 2007, pp. 34-46.
- (15) K. W. Ku, J. G. Hong, C. W. Park, K. Y. Chung and S. H. Sohn, "Effects of various factors on the conversion efficiency of urea solution in a urea selective catalytic reduction system", Energy and fuels, Vol. 28, 2014, pp. 5959-5967.