

## 요소 용액을 이용한 배연가스 내의 질소산화물 제거

임영일, 유경선, 정상문, 이정빈\*, 최병선\*, 김상돈†

한국과학기술원 화학공학과

\*전력연구원 수화력발전연구실

## NOx Removal by Using Enhanced Urea Solution in a Pilot Scale Reactor

Y. L. Lim, K. S. Yoo, S. M. Jeong, J. B. Lee\*, B. S. Choi\* and S. D. Kim

Department of Chemical Engineering, KAIST, Taejon 305-701, Korea

\*Power Generation Research Lab., Korea Electric Power Research Institute, Taejon 305-600, Korea

## 서론

우리 나라는 1996 년 OPED 가입을 앞두고 환경기준을 선진국 수준으로 높이기 위해 오염물질의 기준을 강화하고 있고 오염물질 총량규제 방식의 도입과 연료사용 규제를 강화하고 있다. 특히 연료의 연소시 필연적으로 배출되는 질소산화물은 1999 년까지 250 ppm 으로 규제치를 정하고 있어 대규모 연료를 사용하는 발전소나 상용 산업보일러에서는 이에 따른 대책이 요구되고 있다.

질소산화물 (NOx) 은 NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등이 있고, 대기 중에는 N<sub>2</sub>O (Nitrous oxide), NO (Nitric Oxide), NO<sub>2</sub> (Nitrogen Dioxide) 등이 존재한다. 질소산화물에 의한 환경 오염은 인간에게는 호흡기 질환을 유발하고, 산성비의 원인이 되어 식물의 성장 속도를 늦추며 고사를 발생하게 한다.

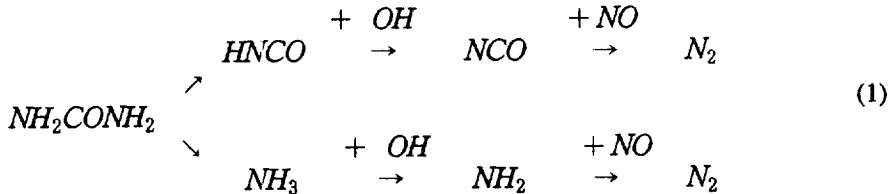
NOx 는 1300 °C 이상의 고온에서 연소용 공기로 주입되는 N<sub>2</sub> 와 O<sub>2</sub> 의 반응에 의하여 생성되는 thermal NOx, 연료 중의 질소에 의해 발생하는 fuel NOx, 그리고 화염반응 영역에서 탄화수소의 중계에 의해 생성되는 prompt NOx 로 분류된다. 이러한 고정 오염원으로부터의 NOx 배출 방지 대책은 저질소 연료를 사용하는 방법, 연소 기술 개선에 의한 NOx 발생 억제 방법 그리고 배연 탈질 기술 등이 있다 [1, 2]. 저질소 함유 연료를 사용할 경우 NOx 저감 효과가 크지 않으므로 NOx 저감법으로는 크게 고려되지 않고 있다. 연소 기술 개선에 의한 NOx 저감 방법은 저과잉공기 연소, 고온 체류시간 단축, 연소 온도 저하, 배가스 재순환, 다만 연소 등 많은 연구가 진행되었고 비교적 적은 비용으로 NOx 를 저감할 수는 있으나 제한된 NOx 저감율로 인하여 향후 강화되는 NOx 규제에 대한 능동적인 대처로서는 부적절한 것으로 알려져 있다. 배연 탈질 기술로는 선택적 촉매 환원법 (SCR) 이 널리 알려져 있으나 높은 장치비와 유지비로 인하여 최근 선택적 무촉매 환원법 (SNCR) 에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

선택적 무촉매 환원법은 로내에 암모니아나 요소 용액을 직접 분사하여 NOx 를 질소와 수증기로 전환시켜 제거하는 방법이다 [3, 4, 5, 6]. NOx 저감율은 930 - 980 °C 영역의 좁은 온도 범위에서 60 - 80 % 수준으로 선택적 촉매 환원법보다는 비교적 낮지만 설치비와 유지비가 적고, 설치 기간이 매우 짧으며, 기존 설비의 변경이 크게 요구되지 않으므로 노후된 연소 설비에서 발생하는 NOx 저감에 보다 효과적이다. 반응 온도 영역과 저감율은 첨가제의 종류와 배가스 조성에 따라서 변화하는 것으로 알려져 있다 [1, 7, 8].

본 연구에서는 50 kW<sub>m</sub> LPG 가스 버너 연소로에서 조업 온도, 주입되는 요소 용액의 NOx 에 대한 양론비 (NSR), 배가스 조성, 그리고 요소 용액에 혼합된 기/액상 첨가제가 NOx 환원 반응 특성에 미치는 영향을 고찰하여 넓은 온도범위에서 높은 질소산화물 제거율을 얻을 수 있는 첨가제를 찾고자 한다.

**이론**

고온의 로내에 분사된 요소용액은 액적의 증발, 요소의 분해에 의한 NH<sub>2</sub>/HNCO 생성, NH<sub>2</sub>/HNCO 와 NO<sub>x</sub> 의 기상반응을 통하여 N<sub>2</sub> 와 H<sub>2</sub>O 로 분해된다[1].



이 반응은 OH/O 라디칼에 의하여 NCO/NH<sub>2</sub> 라디칼이 생성되는 단계가 반응속도결정 단계이므로 OH/O 라디칼이 많이 생성될 수 있는 첨가제를 주입함으로써 반응최적온도를 낮출 수 있고 효율도 증가시킬 수 있다[9]. 첨가제를 사용하지 않았을 때 980 °C 부근에서 최적온도를 보이고 1050 °C 이상에서는 암모니아의 산화반응이 진행되어 질소산화물제거효율은 급격히 감소된다[10].

연소 가능한 첨가제를 주입했을 경우 반응활성화 에너지를 낮추어 NH<sub>2</sub> 의 생성이 보다 낮은 온도에서 촉발된다. 첨가제에 의한 활성화에너지의 감소는 아래의 식과 같이 표현된다[4].

$$k_{\alpha} = A_1 \exp(-(E_1 - E_{1a})/RT) [ 1/s] \quad (2)$$

$$k_{\gamma} = A_2 \exp(-(E_2 - E_{2a})/RT) [ m^3/mol \cdot s] \quad (3)$$

노즐에서 분사되는 액적 크기에 영향을 주는 계면활성제의 경우 일반적으로 -OH 성능기를 갖고 액적 크기의 조절이외에도 위의 가연가스와 같은 역할도 기대되지만 정확한 mechanism 에 대해서는 알려져 있지 않다[11].

**실험**

50 kW<sub>th</sub> pilot 규모 가스버너를 이용하여 원하는 반응온도에서 정상상태에 이르러 Stack Gas Analyzer 를 이용하여 로내에서 발생하는 thermal NO<sub>x</sub> 의 농도를 측정하고 원하는 NO<sub>x</sub> 농도가 되도록 20 vol % 의 NO/N<sub>2</sub> 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 알칸류, 일산화탄소를 주입하여 질소산화물 농도변화를 측정한다.

**결과 및 토론**

Fig. 1 은 요소용액만 사용했을 때와, 액상첨가제인 메탄올을 사용했을 때, 그리고 기상첨가제 CO 를 첨가했을 때, 온도에 따른 질소산화물 저감을 보여준다. OH 라디칼은 NO 환원반응에서 중요한 중간매개체이며[12], 메탄올은 낮은 온도 영역에서도 반응을 촉진하며 보다 넓은 온도범위에서 높은 제거효율을 보인다. CO 는 wet CO oxidation mechanism 에 의해 수소라디칼을 공급함으로써[13] 최적 반응온도를 낮추고 보다 넓은 온도범위에서 질소산화물 제거반응이 일어난다. Fig. 2 는 기액상첨가제를 모두 사용하고 선형 고분자인 PEO (polyethylene oxide; MW=60,000) 를 50 ppm 첨가하였을 때 온도에 따른 질소산화물 제거율을 보여주며, NFT (Nalco Fuel Tech.) 에서 사용하는 NOxOUT A+34 는 요소용액에 계면활

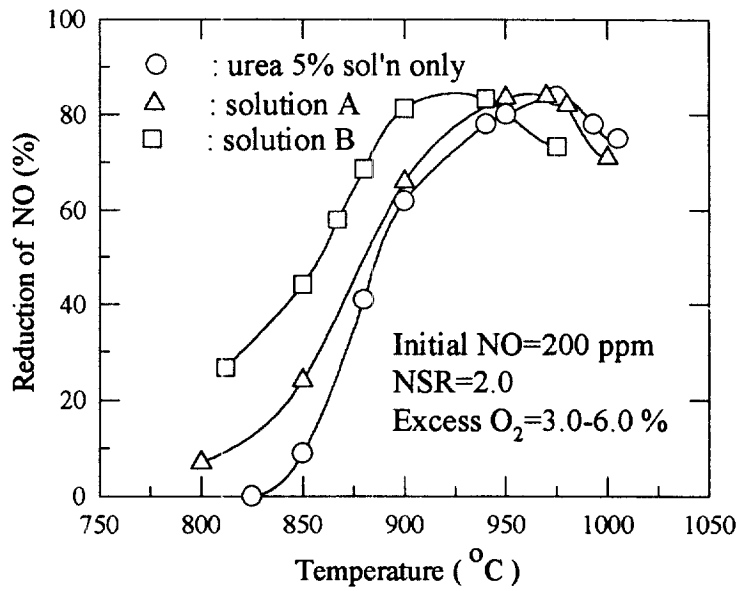


Fig. 1 Effect of reaction temperature on the reduction of NO with different solutions.

Solution A :  $[CH_3OH]/[NO] = 0.25$

Solution B :  $[CO]/[NO] = 1.0$

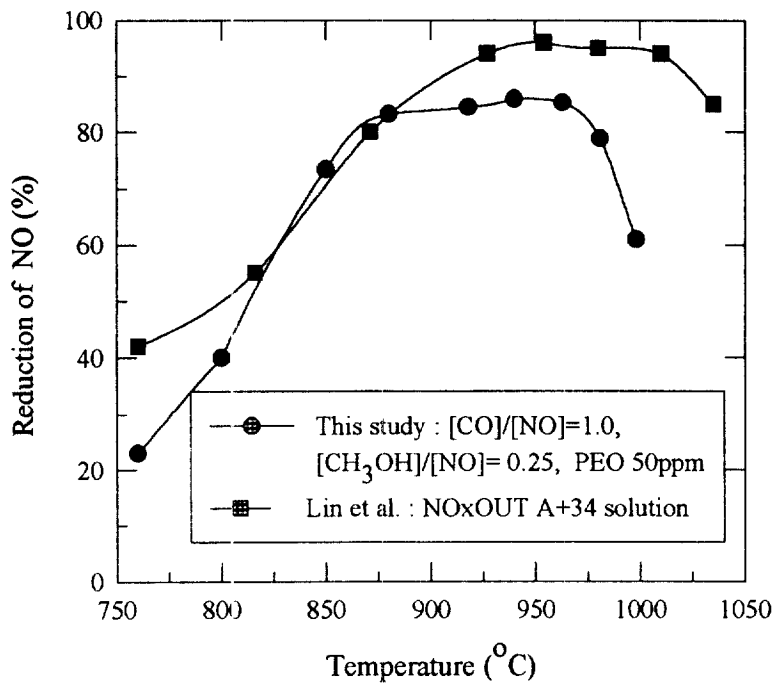


Fig. 2 Effect of reaction temperature on the reduction of NO with different solutions (urea NSR = 2.0).

성제와 antiscalant 를 첨가하고 알칸류의 기상첨가제를 쓴 enhanced urea 로서[14] 본실험에 비해 비교적 높은 제거율과 넓은 온도범위를 보여준다.

새로운 계면활성제의 선택으로 액적 크기를 줄이고 배출가스와 반응물간의 혼합조건을 향상시키면서 적절한 기상첨가제를 선택하면 보다 반응성이 뛰어난 환원제를 만들 수 있다고 생각한다.

### 참고문헌

1. Azuhata, S., Akimoto, H. and Hishinuma Y.: *AICHE J.*, **28**, 7(1982).
2. Smith, D. J.: *Power Engineering International*, April, 21(1994).
3. Caton, J. A. and Siebers, D. L.: *Combust. Sci. and Tech.*, **65**, 277(1989).
4. Duo, W., Dam-Jonhson, K. and Ostergaard, K.: *Can. J. of Chem. Eng.*, **70**, 1014(1992).
5. Lyon, R. K., : *Int. J. Chem. Kinet.*, **8**, 315(1976).
6. Lyon, R. K. and Hardy, J. E.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 19(1986).
7. Jodal, M., Nielsen, C., Hulgaard, T. and Dam-Johnson, K.: *23rd Symposium (Int.) on Combustion*, The combustion Institute, 237(1990)
8. Leckner, B., Karlsson, M., Dam-Johansen, K., Weinell, C. E., Kilpinen, P. and Hupa, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2396(1991).  
1. Caton, J. A. and D. L. Siebers, "Comparison of NO removal by cyanuric acid and ammonia", *Combust. Sci. and Tech.*, **65**, 277(1989).
9. Lodder, P. and J. B. Lefers, "Effect of natural Gas, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and CO on the homogeneous gas phase reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>", *Chem. Eng. J.*, **30**, 161(1985).
10. 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(1990).
11. Pachaly, R., J. E. Hofman and W. H. Sun, "The NO<sub>x</sub>OUT Process for the Control of the NO<sub>x</sub> Emissions from Waste Incinerators", Presented at the Air and Waste Management Association Annual Meeting, Vancouver, 16(1991).
12. Duo Wen Li, Kim Dan Johnson and Knud Ostergaard, "Widening the Temperature Range of the Thermal DeNO<sub>x</sub> Process: An Experimental Investigation", *23 th Symposium on Combustion*, 297(1990).
13. Glassman, I., *Combustion*, Academic Press, New York, 34(1977).
14. Lin, M. L., D. V. Diep and L. Dubin, "Unique features of urea-based NO<sub>x</sub>OUT process for reducing NO<sub>x</sub> emissions", Presented at the 8th Pittsburgh coal conference, Pittsburgh, PA, 14(1991).