

첨가제가 SNCR 반응에 미치는 영향

박수엽, 이중기¹, 유경선*
 광운대학교 환경공학과, ¹한국과학기술연구원 나노환경연구센터
 (yooks@kw.ac.kr*)

The Effect of Additives on SNCR Reaction

Soo-Youp Park, Joong-Gee Lee¹, Kyung-Seun Yoo*
 Dept. of Environmental Engineering, Kwangwoon University,
¹Eco-Nano Research Center, Korea Institute of Science and Technology
 (yooks@kw.ac.kr*)

서론

급속한 산업화에 따라 발전설비, 시멘트공장의 킬른설비, 소각로 등에서 배출되는 질소산화물은 광화학스모그를 발생시키는 물질로 알려져 있다[1][2], 세계 각국과 우리나라의 질소산화물 규제강화에 따라 기존에 설치된 각종 배출설비에 처리공정을 연결시켜 규제치 이하로 낮추어야 한다. 질소산화물의 저감을 위한 방법은 연소 과정 중의 발생량을 낮추기 위한 low NO_x 버너와 연소후 생성되는 NO_x를 제거하기 위한 SCR(selective catalytic reduction) 및 SNCR(selective non-catalytic reaction)등이 가장 널리 알려져 있다. SCR은 250~450℃의 온도영역에서 촉매와 환원제를 사용하여 N₂와 수증기로 분해 시키고 SNCR은 900~1000℃의 온도영역에서 환원제와 첨가제를 분사하여 N₂와 수증기로 분해시킨다. SCR은 90%이상의 높은 제거효율을 보이나 초기 설치비용과 고가의 촉매사용으로 인하여 운전비용이 높아 SNCR을 NO_x 처리공정으로 선택하는 시설이 증가하고 있다. SNCR은 환원제로 NH₃와 Urea(CO(NH₂)₂), Cyanuric acid((H₂NCO)₃)가 있으며 deNO_x process, NO_xout process, RAPRENO_x process라는 이름으로 실제 공정에서 사용되고 있다[3]. 그러나 SNCR은 최적의 온도구간이 950~1000℃로 좁고 60%의 낮은 제거효율을 보이는 단점이 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 기상첨가제 및 액상첨가제를 사용하는 연구가 진행되어 효과의 개선이 입증되고 있으며 더욱더 효과적이고 저렴한 첨가제의 개발이 진행중에 있다.[4] 따라서 본 연구에서는 Urea용액을 환원제로 사용하는 모사반응기에서 첨가제를 투입하여 질소산화물에 대한 요소의 당량비(Normalized Stoichiometric Ratio; NSR), 반응온도, 가스체류시간 등이 질소산화물 제거효율에 미치는 영향을 파악하였다.

본론

실험장치

반응기의 개략적인 구성을 Fig. 1에 나타내었다. 전체적인 반응기 구성은 환원반응에 필요한 열에너지 공급을 위한 히터와 온도 조절부, simulated exhaust gas를 만들기 위한 gas 주입부, 환원용액을 주입하고 분사하기 위한 펌프와 노즐, 그리고 배가스의 농도측정을 위한 분석기로 구성되었다. 반응기는 부식성가스에 대한 내식성이 강한 stainless 304를 사용하여 직경 0.11m, 높이 0.85m로 제작하였다.

실험방법

실험 초기에 반응기 내부의 온도를 환원반응에 필요한 온도로 만들기 위해 5L의 Air를

유량계를 통해 공급하면서 승온시켰다. 온도가 반응온도에 도달하면 노즐에 atomizing gas로써 N_2 를 7L 주입하면서 반응기 내부로 물을 분사함과 동시에 반응기 하부로 8L의 N_2 를 공급하였다. 이렇게 하여 반응기 내부의 가스흐름이 안정한 상태가 유지되면 2.5vol%의 NO_x 를 반응전 농도 800ppm이 되도록 유량계를 통해 공급하였다. 반응기의 온도가 반응에 필요한 온도 상태로 유지되고, 산소농도가 4-6%, NO_x 의 농도가 일정한 상태로 유지되면 노즐을 통해 환원용액을 분사한다. 반응후의 배출가스의 농도 분석은 가스 중의 수분이 watertrap을 통해 제거된 후 분석기를 통해 측정하였다. 최적의 제거율을 보이는 환원용액/ NO_x 비가 2임을 감안하여 NSR=2의 조건에서 실험을 수행하였다.[5]

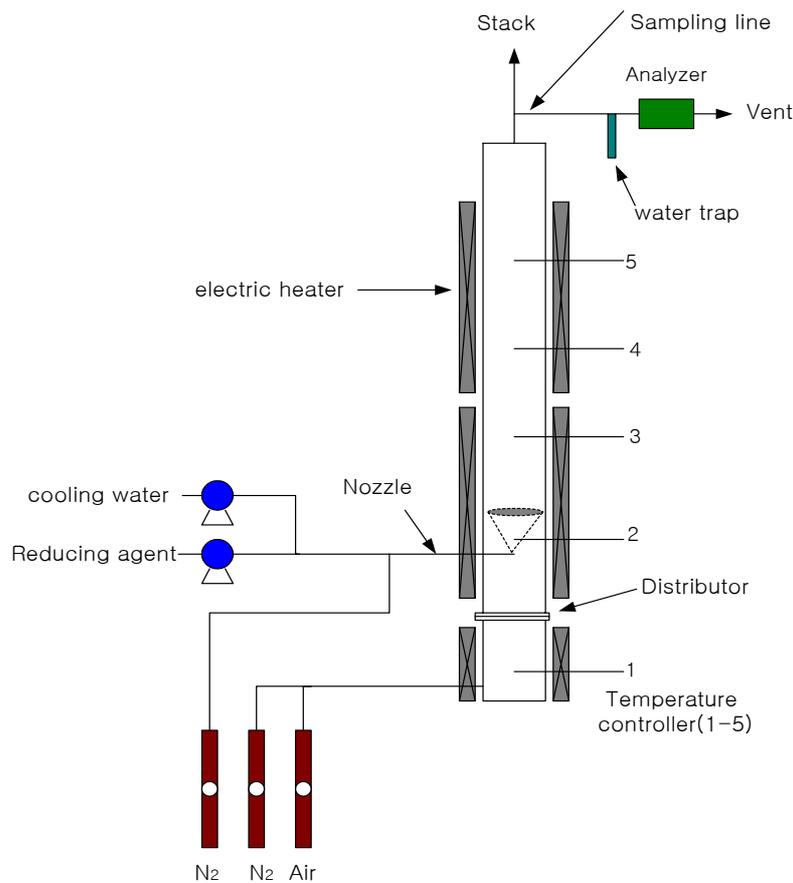


Fig. 1. Experimental apparatus of flow reactor

결과 및 고찰

그림 2는 환원용액의 NSR($[NH_2]urea/[NO_x]$ Normalized Stoichiometric Ratio)에 따른 제거율을 나타낸 것이다. 반응에 영향을 미치는 영향인자를 환원제와 NO_x 의 몰비에 한정하기 위해 O_2 농도와 총 유량을 4-6%, 상온기준 20.4L로 고정하고 반응온도는 95 $^{\circ}C$ 로 유지하였다. 실험 결과 NSR값이 1~2로 변할 때 가장 큰 폭의 제거율 증가를 보였으며 NSR값이 2이상으로 증가하였을 경우 더 이상의 제거율 상승은 보이지 않으며 일정한 값을 유지하였다. 이러한 반응형태를 보이는 이유는 NO_x 의 N_2 로의 환원반응이 환원제인 NH_3 의 산화반응과 경쟁반응임[6]을 고려할 때 NSR 1~2까지의 반응에서는 NH_3 의 산화반응보다는 NO_x 의 환원반응이 활발하여 NO_x 의 저감효과의 큰 증가를 보였으나 NSR=2 이상의 구간에서는 NO_x 와 미반응에 의해 잔류한 NH_3 의 산화반응의 양이 증가하

여 결과적으로 산화속도와 환원속도가 비슷한 속도로 일어나게 되어 전체적인 제거율은 변화가 없는 것으로 나타나게 된다. 그러므로 환원용액의 주입은 NO_x와 반응하여 최대의 효율을 보이며 미반응 환원제의 배출이 가장 적은 구간에서 설정되어야 한다.

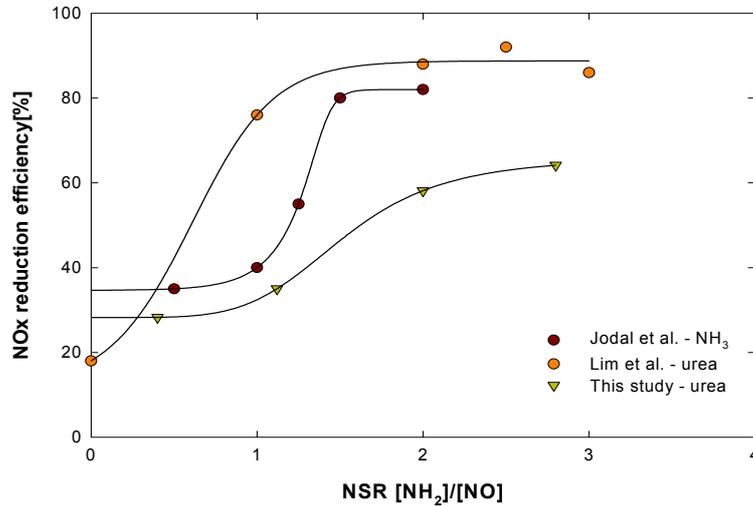


Fig. 2. Effect of NSR on NO_x reduction efficiency at 950°C
 Lim et al.: O₂-4%, NO_i-200ppm, RT-0.78, Jodal et al.: O₂-4%, NO_xi-500ppm, RT-0.7, This study: O₂-4-6%, NO_i-800ppm, RT-5.4

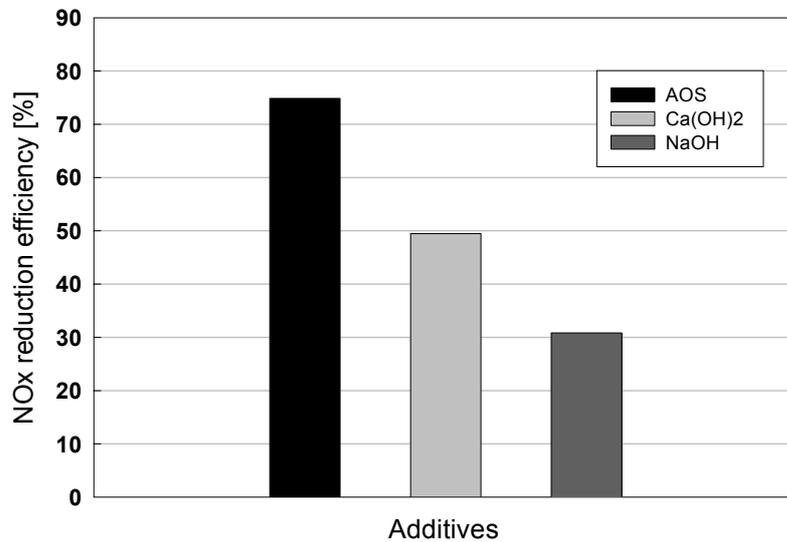


Fig. 3. NO_x reduction efficiency with additives at 850°C
 NSR-2, O₂-4-6%, RT-5.44, Urea 5%, NO_xi-800ppm

그림 3은 5%-urea용액에 첨가제로 계면활성제의 한 종류인 AOS를 1wt% 첨가한 Urea 용액과 1wt% 금속염 첨가한 urea용액을 환원제로 사용하여 850°C에서 나타나는 제거율을 도시한 것이다. 모든 환원용액의 NSR([NH₂]/[NO_x])=2로 고정하였으며 조건은 앞선

실험의 경우와 동일한 조건에서 수행하였다. 수행결과 850℃에서는 NaOH의 경우가 낮은 제거율을 보였으며 AOS를 첨가한 환원용액을 사용한 경우에는 75%의 제거율을 보였다. 이처럼 850℃에서는 AOS를 첨가한 환원용액이 금속염을 사용한 환원용액보다는 높은 제거율을 보였다. 그러나 계면활성제의 경우 최대의 제거율을 보이는 온도가 반응조건에 따라 상당한 차이가 있으므로 여러 가지 변수를 적용한 다양한 실험이 추가적으로 진행되어야 할 것으로 판단된다.

결론

질소산화물 저감의 한 방법인 선택적 무촉매 환원법을 이용하여 환원제에 첨가되는 첨가제의 종류에 따른 NO_x 저감을 흐름 반응기에서 수행하였다. 환원용액으로는 Urea용액을 사용하였으며 첨가제로는 계면활성제인 AOS, 금속염인 NaOH와 Ca(OH)₂를 첨가제로 사용하였다. 기본적으로 계면활성제와 금속염의 결과를 비교하여 나타내었다. 상온기준 20.4L/min 가스에 환원용액 0.86ml/min을 주입하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) NSR[NH₂/NO]에 따른 NO_x 저감은 NSR 1~2 사이에 제거율이 급격히 증가하였으며 그 이상에서는 일정한 제거율을 보였다.
- 2) AOS를 첨가제로 사용하였을 경우 NaOH와 Ca(OH)₂를 사용하였을 경우보다 40%이상 증가하였다.

참고문헌

1. R. K. Lyon and J. E. Hardy, "Discovery and Development of the Thermal DeNO_x process", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 25, 19-24(1986)
2. Yoo, K. S., Lee, J. K., Park, D. K., Jeong, M. J., Lee, C., Shin, J. W., "The Selective Non-Catalytic Reduction Reaction of NO_x Using Urea Solution in a Flow Reactor", *Korean J. Chem. Eng.*, 41(2), 219-223(2003)
3. M. Radojevic, "Reduction of nitrogen oxides in flue gases", *Environmental Pollution*, Vol. 102(S1), 685-689(1998)
4. Lim, Y. I., Yoo, K. S., Jeong, S. M., Kim, S. D., Lee, J. B. and Choi, B. S., "A Study on NO_x Removal from Flue Gas by Using Urea Solution", *Korean J. Chem. Eng.*, 35(1), 83-89(1997)
5. M. Jørdal, T. L. Lauridsen, K. D. Johansen et al., "NO_x removal on a coal-fired utility boiler by selective non-catalytic reduction", *Environmental Progress*, Vol. 11(4), 296-301(1992)
6. R. P. Lindstedt, F. C. Lockwood, M. A. Selim, "Detailed Kinetics modelling of Chemistry and Temperature effects on Ammonia Oxidation", *Combust. Sci. and Tech.*, Vol. 99, 253-276(1994)