

선택적 촉매 환원법을 이용한 De-NO_x 시스템의 반응로 설계 전산프로그램 개발

정 경 열*, 오 상 훈*, 동 은 석**, 이 수 태**, 류 길 수***

A development of reactor design software for De-NO_x system using the selective catalytic reduction method

K. Y. Chung, S. H. Oh, S. T. Lee, E S Dong, K S Rhyu

- * 한국기계연구원
- ** 범아정밀(주)
- *** 한국해양대학교

Abstract : The exhaust gas from electric power stations, incinerators and industrial boilers contains considerable amount of harmful nitric oxide which causes air pollution. Selective catalytic reduction system with ammonia as a reductant(NH₃ SCR) have been applied to remove NO_x since 1970. it is widely accepted that the NH₃ SCR process is the best method for the removal of NO_x. In this paper the design of SCR reactor based on the NO_x displacement is considered and the design program of SCR reactor is developed. The newly developed design program for de-NO_x system maybe used in practice.

Key words: Selective catalytic reduction, Reactor design, NO_x, Ammonia slip

1. 서 론

암모니아 선택적 촉매 환원법(NH₃ Selective Catalytic Reduction)은 1970년대 실용화된 이후 지금까지도 발전소, 소각로, 보일러 등 화석연료를 대량으로 사용하는 산업현장에서 질소산화물을 저감하는 방법으로써 가장 효율이 높은 것으로 알려져 있으며, 최근에 질소산화물의 배출규제가 대폭 강화됨에 따라 이를 이용한 질소산화물 저감설비의 수요가 급격히 증가하고 있는 상황이다.^[1]

하지만 질소산화물의 배출량에 따라 적합한 용량의 저감설비를 설치하기 위해서는 배기량, 온도, 질소산화물 농도, 질소산화물 제거율, 암모니아 농도, 촉매의 수명, 배기가스 성분 등 고려되어야 할 사항들이 많기 때문에 적합한 용량의 질소산화물 저감설비를 설계한다는 것은 쉽지 않

며, 대부분 법적 규제에 대응하기 위해 적정용량 이상으로 설치하여 질소산화물 저감설비의 설치 및 유지보수에 많은 비용을 소비하게 된다.^[2]

본 연구에서는 암모니아 선택적 촉매 환원법을 이용한 질소산화물 저감설비를 설계하는 과정에서 질소산화물의 배출량에 따른 설계시 고려사항들을 기술하고, 이를 이용하여 질소산화물의 배출량에 따른 적합한 질소산화물 저감설비의 설계값을 계산하고, 각기 다른 산업현장에 적합한 질소산화물 저감 설비를 구축할 수 있도록 반응로 설계 전산프로그램을 개발하였다.

2. SCR De-NO_x 시스템

일반적으로 암모니아 선택적 촉매 환원법을 이용한 탈질장치는 SCR 반응기, 탈질공정을 계측하고 제어하기 위한 계장제어 설비, 탈질성능을 고려한 부가적인 장치들로 이루어지며, Fig. 1은 산

선택적 촉매 환원법을 이용한 De-NO_x 시스템의 반응로 설계 전산프로그램 개발

업용 보일러에서의 질소산화물 저감설비에 대한 일반적인 시스템 구성도를 나타낸다.

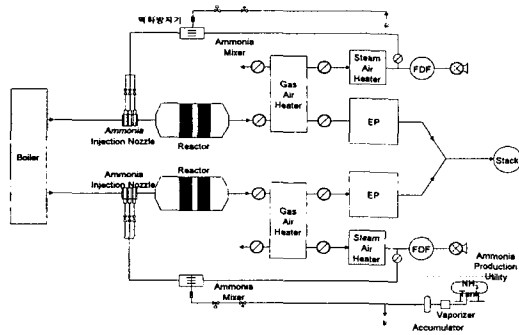


Fig. 1 Schematic diagram of DeNO_x system

Fig. 1에서와 같이 보일러에서 나온 배기가스는 SCR 반응기로 유입되기 전에 암모니아와 혼합된다. 이때 SCR 반응기로 주입되는 암모니아는 압력용기에 저장된 액화 암모니아가 기화되어 혼합된 후, 송풍기에 의해 공급되는 주위공기와 정해진 비율로 혼합된다. 그리고 암모니아와 공기의 혼합가스는 배기가스에 주입되기 위해서 분배격자로 보내지며, SCR 반응기 입구로 유입되기 전에 주입노즐을 통하여 균일하게 배기가스와 혼합된다.

배기가스와 혼합된 암모니아는 SCR 반응기에서 질소산화물과 반응하여 무해한 질소와 물로 환원되며, 이러한 탈질반응의 성능은 반응기 입구와 출구의 질소산화물 농도로부터 계산된다.

SCR 반응기로 주입되는 암모니아는 이론적으로 질소산화물과 1대1의 몰비로 환원반응에 기여하지만 실제 환원반응에서는 암모니아가 완전히 질소산화물과 반응하지 않기 때문에 질소산화물의 제거율을 증가시키기 위하여 암모니아 주입량을 증가시키게 된다. 그리고 환원반응에 참여하지 못한 미반응 암모니아는 대기중으로 방출되어 환경오염의 원인이 된다.

또한 배기가스 중에 SO₃가 존재할 경우 과잉 암모니아와 수증기가 결합하여 황산암모늄 ((NH₄)₂SO₄)을 생성할 수 있으며, 이로 인해 배기가스 중의 입자상 물질이 증가하거나, 산성유안 (NH₄HSO₄)이 생성되어 촉매층 및 전기집진기 등 SCR 시스템의 부속장치에 침적되어 유체의 흐름을 방해하거나 장치의 성능저하를 유발할 수 있다. 따라서 질소산화물 제거율과 미반응 암모니아

양에 대한 법적 기준을 만족하는 적절한 NH₃/NO_x 몰비로 운전하여야 하며, 이러한 최적 조건으로 운전을 하기 위해서는 암모니아 주입량에 대한 제어기술이 요구된다.^{[3],[4]}

Fig. 2는 선박용 디젤엔진에 질소산화물 저감설비를 직접 설치하여 실험한 데이터이며, 90%이상의 질소산화물 제거율과 소량의 미반응 암모니아가 발생하는 것을 나타내고 있다. 하지만 이 실험결과만으로 다른 산업현장에 SCR 시스템을 적용하는 것은 바람직하지 못하며, 각각 산업현장에서 발생하는 질소산화물의 배출량에 따라 적합한 질소산화물 저감설비를 재설계하여 적용하여야 할 것이다.^{[5],[6]}

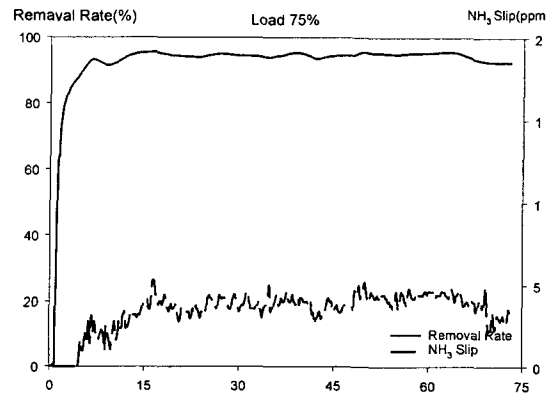


Fig. 2 NO_x removal rate and NH₃ slip depending on time variable

3. NH₃ SCR 시스템 설계시 고려사항

NH₃ SCR 질소산화물 저감 시스템의 탈질 성능은 배기가스 조건에 대하여 반응기 구조, 촉매의 종류, 형태, 배기가스유량, 배기가스온도, 황함량, 암모니아의 주입량 등에 의해 결정되므로, 시스템을 설계할 때에는 이러한 사항들에 대하여 고려해야만 한다.

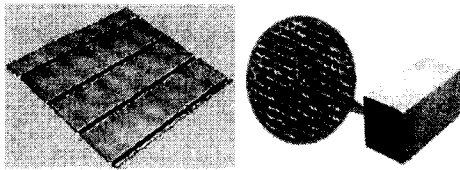
촉매의 재료는 V, Mo, W, Cu, Ni, Fe, Cr, Mn, Sn 등의 산화물, 황산염, 회토류산화물, 귀금속 등이 촉매 활성종으로 사용되며, 촉매의 담체로는 Al₂O₃, TiO₂, 활성탄, 제올라이트, 실리카 등이 사용되고 있다.

촉매의 형상은 입상, 판상 및 허니콤상이 있으며, 배기가스의 성상에 따라 LNG 연소 보일러와 같이 더스트가 적은 배기가스에는 입상이나 판상

촉매가 사용되고, 촉매재료를 압출 성형하여 제조되는 허니콤상의 촉매는 압력손실이 작고, 촉매 단위체적당 기하학적 표면적이 크며, 기계적 강도를 높일 수 있기 때문에 중유연소나 석탄연소와 같이 더스트를 함유한 배기가스에 대해 주로 사용되고 있다.

촉매의 표면에 더스트가 부착하면 탈질성능이 감소하게 되고, 통풍계통의 압력손실이 증가하여 통풍기 등의 동력비가 증가하기 때문에 중질유나 석탄을 사용하는 경우에는 차압을 잘 관리하고, 필요에 따라 촉매층에 슈트블로를 설치하여 성능 저하를 방지하여야 한다.

또한 배기가스에 수증기가 많이 포함되어 있으면 배기가스의 칼륨, 나트륨 등 알칼리 금속과 촉매가 반응하여 촉매의 성분이 변하고, 촉매성능이 저하될 수 있기 때문에 시스템의 운전중이나 세정시에 내부로 수분이 유입되지 않도록 주의하여야 한다.



(a) plate type (b) honeycomb type

Fig.3 Class of catalyst

질소산화물의 제거효율은 촉매의 특성에 따라 특정한 온도에서 최대가 된다. 또한 일정온도 범위를 벗어나게 되면 부반응을 일으키게 된다. 그러므로 촉매의 선정에는 질소산화물 배출원의 운전온도를 고려해야 한다. 즉, 중유연소나 석탄은 황 성분을 함유하기 때문에 배기가스 중에 SO₃가 존재하게 되며, 이 상태에서 배기가스 온도가 내려가면 산성유안이 생성되고, 촉매에 부착되어 촉매 활성을 저하시킨다. 또한 공기에열기의 중온부로부터 저온부에 이르는 구간에서는 배기가스 중의 배진과 함께 부착하여 공기에열기의 차압을 상승시킨다. 따라서 공기에열기의 가스측 차압을 감시하고, 적절한 슈트블로의 운전과 미반응 암모니아 농도를 최대한 적게 하는 것이 바람직하다.

산성유안은 배기가스 온도를 상승시킴으로써 분해 및 제거될 수 있어 탈질성능은 회복되지만, 황 성분이 0.3% 이상의 배기가스 상태에서 반응

온도가 약 275℃ 이하가 되면 성능회복이 어렵기 때문에 사용한 온도이상의 범위에서 운용하여야 한다.

■ 암모니아의 균일한 주입은 탈질율을 유지하는데 중요하며, 주입노즐의 막힘 현상을 점검하고 노즐 청소와 회석 암모니아의 분배 밸브조정 등을 적절히 수행할 필요가 있다.^{[7],[8]}

이외에도 반응기에서 가스의 체류시간, 암모니아와 가스의 혼합 정도와 유효성, 부착 먼지량의 정도, 산소의 농도가 시스템 설계시에 고려되어야 할 사항이다.

4. 반응로 설계 전산 프로그램

위에서 언급한 NH₃ SCR 질소산화물 저감설비의 반응로 설계를 위한 고려사항으로부터 반응로 설계를 위한 계산식을 작성하여 전산 프로그램을 개발하였다.

반응로의 설계는 가스 유량, 예상 NO_x 농도 등의 가스 조건과 단위촉매가 놓이는 Case 개수, 외벽두께, 보온조건 등의 설계용 데이터를 입력하여 반응기의 도면을 작성하도록 하였으며, 치수결정이 끝난 반응기의 가스조건 변화에 따른 운전여건을 계산하여 반응기의 재설계가 가능하도록 하였다.

우선 질소산화물의 제거효율(η)은 반응로 입구의 질소산화물 농도와 출구의 농도로부터 유도해 낼 수 있으며, 이에 대한 계산식은 아래와 같다.

$$\eta = \frac{(NO_{X_{in}} \text{ 농도}) - (NO_{X_{out}} \text{ 농도})}{(NO_{X_{in}} \text{ 농도})} \times 100 (\%) \quad (1)$$

촉매의 선정에 있어서 더스트에 의한 촉매의 막힘 현상을 방지하기 위해 표 1에서와 같이 배기가스 내의 더스트 함유량에 따라 촉매의 피치를 결정하도록 하였다.

Table 1. Specification of catalyst pitch by dust

촉매피치 (mm)	더스트 함유량 (mg/Nm ³)	배열상수
10	0~10	0.9
	10~20	0.85
	20~	0.8
5.7	0~5	0.9

선택적 촉매 환원법을 이용한 De-NO_x 시스템의 반응로 설계 전산프로그램 개발

NH₃/NO_x 몰비(α)를 계산하기 위한 식은

$$\alpha = \frac{\eta}{100} + \frac{Slip\ NH_3(ppm)}{NO_{xN}\ \text{농도}(ppm)} \quad (2)$$

이 되고, 촉매의 성능에 따른 반응을 상수는 촉매의 피치와 촉매의 외부표면적당 가스유입량으로부터

$$\begin{aligned} \kappa_0/AV &= F(\alpha, \eta) \\ &= \frac{1}{2} \ln \frac{\alpha}{\left(\alpha - \frac{\eta}{100}\right)\left(1 - \frac{\eta}{100}\right)} \end{aligned}$$

AV(Nm³/m²h) : 촉매외부면적당가스유입량 (3)

이 된다. 촉매 외부면적당 필요한 가스유입량은

$$\begin{aligned} AV_n &= r AV_a \\ \text{유효가스유입량}(AV_n) &= \frac{K}{F(\alpha, \eta)} \quad (4) \\ r &: \text{배열상수} \end{aligned}$$

이며, 식(1)~식(4)를 이용하여 촉매의 부피와 면적을 계산한다.

$$\begin{aligned} \text{촉매부피} &= \frac{(\text{배기가스 유입량})}{(AN_n \times A_p)} \quad (5) \\ A_p &: \text{단위촉매부피당외부면적}(m^2/m^3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{촉매면적} &= \frac{(\text{배기가스 유입량}(Nm^3/h, \text{ wet base}))}{(U_{gs} \times 3600)} \\ U_{gs} &: \text{표준가스상태에서의가스속도}(m/s) \\ &1.5\ m/s \sim 4.0\ m/s\ \text{에서선택} \quad (6) \end{aligned}$$

이상의 결과들로부터 촉매층의 개수와 case의 높이를 계산하면,

$$\begin{aligned} N_i &= L_i(m^2)/H_e(m) \\ H_e &: \text{촉매 Element 높이} \\ \text{pitch } 5.7mm \text{ 일때 } H_e &: 600mm \\ \text{pitch } 10mm \text{ 일때 } H_e &: 800mm \quad (7) \end{aligned}$$

(7)식이 된다. 최종적으로 촉매의 부피를 계산하면,

$$\begin{aligned} \text{촉매최종부피}(m^3) &= 0.15 \times 0.15 \times H_e \\ &\quad \times N_e \times N_m \times N_l \quad (8) \\ N_e &: \text{하나의 Case 당 Element 개수} \\ N_m &: \text{하나의 Layer 당 Case 개수} \end{aligned}$$

(8)식이 된다. 배기가스에서 먼지의 함유량이 20mg/Nm³ 이상일 때는 먼지제거 스크린을 설치한다.

이로부터 압력손실 등을 고려한 SCR 반응기의 크기를 결정하고, 암모니아의 공급량에 따라 암모니아 저장용기의 용량을 계산한다.

SCR 반응기의 성능계산은 반응기 설계가 종료된 후 각기 다른 배기가스 성분의 데이터를 반복적으로 입력하여 반응기의 운전 여건에 대한 계산을 수행하도록 하였다.

위의 계산식들로부터 반응로 설계 프로그램을 작성하였으며, 이에 대한 플로우차트를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 5는 반응로 설계를 위한 데이터 입력 화면을 나타내고 있으며, 데이터 입력이 완료되면, Fig. 6과 같이 반응로 설계값이 워크시트 상에 기록되어 화면으로 출력된다.

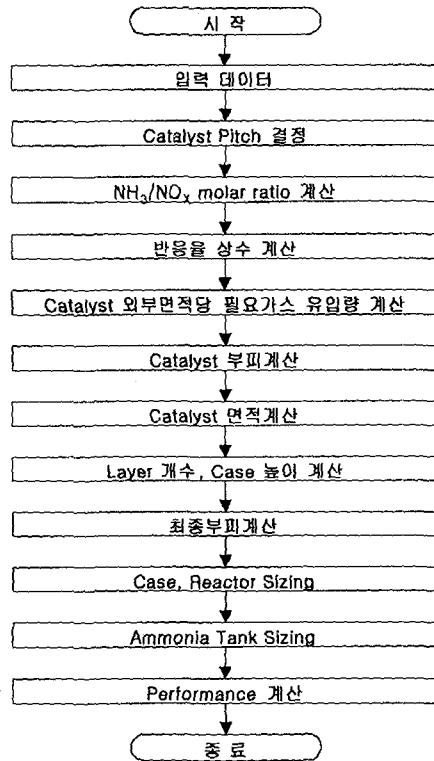


Fig. 4 Software flow chart

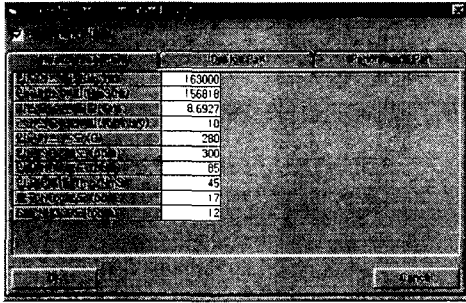


Fig. 5 Data input GUI screen for reactor design

반응로 설계 워크시트 상에는 촉매의 Case의 개수 Element의 개수 반응기 각부의 치수와 반응로의 설계치수 등 탈질설비를 제작하기 위한 정보가 나타나며, 가상의 배기가스 조건을 입력하여 반응기 전·후단에서의 배기가스 농도, 암모니아 농도, 탈질율 등 실제 탈질 설비에서 요구하는 데이터 값들을 계산하여 부적합한 데이터 값이 출력되면 재설계하도록 프로그램을 개발하였다.

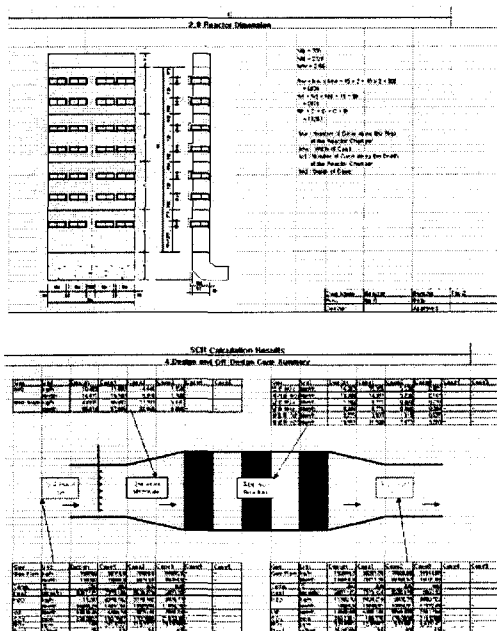


Fig. 6 Data output worksheet for reactor design

5. 결 론

본 연구에서는 암모니아 선택적 촉매 환원법을 이용한 질소산화물 저감 시스템의 반응로 설계를 위한 전산 프로그램을 개발하였으며, 질소산화물의 배출량에 따른 적합한 질소산화물 저감설비의 설계값을 계산하여 각기 다른 산업현장에 적합한 질소산화물 저감 설비를 설계할 수 있도록 하였다. 따라서 각기 다른 산업현장에서 질소산화물 저감 시스템을 제작할 경우 각 산업현장에 따라 반복적으로 계산하여야 했던 설계 작업들을 전산 프로그램으로 작성함으로써 손쉽게 빠르게 수행할 수 있게 되었다. 또한 반응로설계 값들로부터 촉매의 수명, 탈질율, 반응온도 및 연소시설의 안정적인 운전여건을 미리 계산함으로써 탈질 시스템의 건설비용이나 운전비용 등 경제적인 측면의 절감효과도 이룰 수 있었다.

참고문헌

- [1] Nitrogen Oxides (NOx) Reduction Program, <http://www.epa.gov/airmarkets/arp/nox/index.html>
- [2] 井上敏男 外, “脱硝装置の働特性の解析”, 石川島播磨技術 第35卷 第5号, pp. 351-357.
- [3] V.I. Parvulescu, P. Grang, B. Delmon, “Catalytic Removal of NO”, Catalysis Today, 46, pp. 233-316, 1998.
- [4] Sulzer technical report, “Emissions Technology”.
- [5] 정경연 외 2명, “박용 디젤엔진의 De-NOx 시스템 개발”, 한국기계연구원, 기계와재료 13권 3호, pp.102~pp.112, 2001
- [6] MAN B&W technical report, “Emission Control for Two Stroke Low-Speed Diesel Engines”
- [7] 近藤 博 外, “NH3注入量制御法の検討”, 日本造船技報 第58卷 第1号, pp. 37-42.
- [8] F. Luck, J. Roiron, “Selective Catalytic Reduction of NOx Emitted by Nitric Acid Plants”, Catalysis Today, 4, pp. 205-218, 1989.