Korean Chem. Eng. Res., Vol. 46, No. 5, October, 2008, pp. 922-930

요소용액을 이용한 파일럿규모 SNCR 공정에 대한 CFD 모델링 및 모사

뉘엔 타인 · 강태호 · 임영일† · 김성준* · 엄원현* · 유경선*

한경대학교 화학공학과 화학기술연구소 FACS 연구실
456-749 경기도 안성시 석정동 67
*광운대학교 환경공학과
139-701 서울시 노원구 월계동 447-1
(2008년 1월 28일 접수, 2008년 7월 14일 채택)

Computational Fluid Dynamics(CFD) Simulation for a Pilot-scale Selective Non-catalytic Reduction(SNCR) Process Using Urea Solution

Thanh D. B. Nguyen, Tae-Ho Kang, Young-Il Lim†, Seong-Joon Kim*, Won-Hyeon Eom* and Kyung-Seun Yoo*

FACS Lab., RCCT, Department of Chemical Engineering, Hankyong National Univeristy, 67 Seokjung-dong, Anseong-si, Gyonggi-do 456-749 Korea
**Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University, Nowon-gu, Wolgye-dong, 447-1, Seoul 139-701 Korea*
(Received 28 January 2008; accepted 14 July 2008)

요 약

질소산화물(NO_x) 저감을 위한 선택적 무촉매 환원(SNCR; selective non-catalytic reduction) 공정의 성능은 유속, 반응온도 그리고 반응물간의 혼합과 같은 공정변수에 민감하다. 따라서 효율적인 SNCR 공정의 설계와 운전을 위하여 속도장, 온도장, 및 화학물질들의 농도 분포에 대한 이해가 필수적이다. 본 연구에서는 150 kW LPG 버너가 장착되고, 요소용액을 환원제로 사용하는 파일럿 규모 SNCR 공정에 대하여 액적모델과 결합된 2차원 난류반응흐름 전산유체역학(CFD; computational fluid dynamics) 모델을 개발하고, 이 모델은 실험결과를 통하여 검증된다. 난류반응 CFD 모델에서는 NO_x 저감율과 NH_3-slip을 예측하기 위하여 7개 반응식으로 이루어진 요소용액과 NO_x와의 반응기작을 이용한다. 이러한 모델을 이용한 CFD 모사결과는 온도와 NSR(normalized stoichiometric ratio)에 따른 NO_x 저감율에서 실험결과와 최대 20% 이내에서 차이를 보여주고 있으며, NH_3-slip에 대하여는 실험결과와 모사결과 사이에 유사한 경향성을 얻었다.

Abstract – The selective non-catalytic reduction(SNCR) performance is sensitive to the process parameters such as flow velocity, reaction temperature and mixing of reagent(ammonia or urea) with the flue gases. Therefore, the knowledge of the velocity field, temperature field and species concentration distribution is crucial for the design and operation of an effective SNCR injection system. In this work, a full-scale two-dimensional computational fluid dynamics(CFD)-based reacting model involving a droplet model is built and validated with the data obtained from a pilot-scale urea-based SNCR reactor installed with a 150 kW LPG burner. The kinetic mechanism with seven reactions for nitrogen oxides(NO_x) reduction by urea-water solution is used to predict NO_x reduction and ammonia slip. Using the turbulent reacting flow CFD model involving the discrete droplet phase, the CFD simulation results show maximum 20% difference from the experimental data for NO reduction. For NH_3 slip, the simulation results have a similar tendency with the experimental data with regard to the temperature and the normalized stoichiometric ratio(NSR).

Key words: NO_x Reduction, Selective Non-Catalytic Reduction(SNCR), Urea Solution, Computational Fluid Dynamics (CFD), Modeling and Simulation, Droplet Model

1. 서 론

SNCR(selective non-catalytic reduction)은 발전소, 소각로, 보일러 등과 같은 고정원으로부터의 질소산화물(NO_x)을 저감시키기 위한 경제적인 연소 후 기술로 알려져 왔으며, 따라서 관련 산업체에서 많은 관심을 보여왔다[1-4]. 이 공정은 촉매의 사용없이 배출가스로 암모니아 혹은 요소용액의 분사를 통하여 NO_x 제거반응을 일으킨다. SNCR 공정에서 요소용액은 사용의 용이성과 안전성으로 인하여 폭넓게 이용되고 있다[5-9].

SNCR 공정이 SCR 공정에 비교하여 표면적으로는 간단해 보이지만, 좁은 반응온도 영역, 배출가스와 환원제간의 비균일 혼합 등으로 실질적인 적용에 있어서는 많은 어려움을 내포한다. SNCR 공

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: limyi@hknu.ac.kr

정의 성능을 좌우하는 가장 중요한 인자들은 1) 반응물들간의 혼합, 2) 반응온도, 그리고 3) 반응체류시간 이다. SNCR 공정은 반응물들의 균일한 혼합상태와 최적 온도범위에서 충분한 체류시간이 주어졌을 때, 최대의 성능을 가질 수 있다[1]. 또한, 혼합상태, 온도, 그리고 체류시간을 정확히 예측하기 위해서는 난류 유체역학, 복사 및 대류 열전달, 분사된 액적에 대한 동역학 그리고 기상 화학반응을 고려하여야 한다[1].

빠른 산업화로 인하여 심각한 대기오염이 진행되고, 환경보호를 위하여 환경오염배출 기준이 강화되고 있다. 이러한 강화된 기준을 충족시키고, 보다 저렴한 오염 제거 기술의 필요성으로 인하여 컴퓨터를 이용한 계산 기법은 SNCR 공정 개발과 최적운전을 위하여 요구되고 있다[1, 10-12]. CFD(computational fluid dynamics)는 효과적이고, 경제적으로 SNCR 공정개발을 위한 하나의 기법이다[13]. 난류반응흐름에 대한 CFD 모델(turbulent reacting flow CFD model)은SNCR 공정의 전산해석에서 많이 사용되며, 이 모델은 속도장, 압력강하, 온도장 그리고 화학성분 농도 분포 등을 예측할 수 있고, 최적 환원제 분사지점과 최적 NSR(normalized stoichiometric ratio)을 예측할 수 있다.

난류흐름 및 열전달 현상을 200개 이상의 완전 화학 반응식(fully-detailed chemistry, [14])과 결합하여 모사한다는 것은 많은 계산 시간과 정보저장공간(memory)을 요구한다[1, 15-17]. 따라서 몇 개의 반응식으로 이루어진 간략화된 반응 속도식(reduced kinetic reactions)이 CFD 모사에서 폭넓게 사용되어 왔다[1, 15-16, 18]. 이러한 간략화된 반응 속도식은 많은 연구자들에 의하여 보고되었다[1, 5, 15, 19, 20]. Brouwer 등[15]는 6개 성분들이 참여하는 7개 반응 속도식을 개발하여 CFD 모사에 사용하였다.

본 연구에서는 요소용액 파일럿 규모 SNCR 실험 결과와 CFD 모사결과를 온도분포, NO, 그리고 NH_3 농도에 관하여 비교한다. 7개 반응식과 액적 모델을 포함하는 난류반응흐름 CFD 모델(turbulent reaction flow CFD model)은 상용 CFD 프로그램 중의 하나인 Fluent(Fluent Inc., USA)를 사용하여 해석된다.

본 연구의 목적은 1) 요소용액을 이용하여 질소산화물 제거를 위한 파일럿 규모 SNCR 반응기에 대한 속도장, 온도장, 그리고 반응기 출구에서 주요 성분들에 대한 농도를 예측하기 위하여, 액적모델과 결합된 2차원 난류반응 CFD 모델을 개발하고, 2) 모사결과와 실험결과의 비교를 통하여 본 연구에서 개발된 난류반응 CFD 모델을 검증하는 것이다.

본 논문의 2장에서는 이러한 CFD 모델에 관하여 설명하고, 3장에서는 모사결과와 실험결과를 비교 및 분석하며, 4장에서는 결론을 맺을 것이다.

2. 액적모델과 결합된 난류반응흐름 CFD 모델

난류반응흐름 CFD 모델(turbulent reacting flow CFD model)에서는 Brouwer 등[15]이 개발한 7개의 반응식을 NO 및 NH_3 농도를 예측하기 위하여 사용한다. 파일럿 규모 SNCR 실험장치[20]는 계산시간을 줄이기 위하여 2차원 대칭 도형으로 간략화된다. Fig. 1은 이러한 대칭면과 주요 경계조건을 보여준다. 반응기 벽면으로부터 열손실량은 castable로 이루어진 고온 영역에서는 -1800 W/m, SUS304 재질의 저온영역에서는 -900 W/m로 설정하였으며, 이 값은 수 차례의 모사를 통하여 실험적으로 알려진 온도분포를 따르도록 보정된 것이다. 또한, Fig. 1에서 보여주는 3개 영역(고온부분, 반응부분 그리고 저온부분)의 벽면 온도는 경계조건으로서 각각 1000 K, 900 K 그리고 800 K로 설정한다.

Fig. 2에서는 질소산화물 반응온도 T_R=940 °C인 경우에 대하여 온도분포의 실험값과 모사값을 비교한다. 여기에서 반응온도(T_R)란 노즐 5 cm 전방에 설치된 thermocouple에서 측정된 온도를 의미한다. 반응기 축방향 길이에 따른 온도 감소율은 실험적으로 약 105 °C/m이고, 모사결과에서는 104 °C/m 으로서 흡사한 결과를 얻었다.

다음은 본 연구에서 사용된 난류반응흐름 CFD 모델에 대하여 자세히 설명한다. 2-1에서는 격자구조 및 경계조건, 2-2에서는 성분 별 질량수지식, 2-3은 난류모델, 2-4는 난류흐름에서의 반응에 대한 EDC(eddy-dissipation concept) 모델, 그리고 2-5에서는 사용된 액적 모델에 관하여 다룬다.

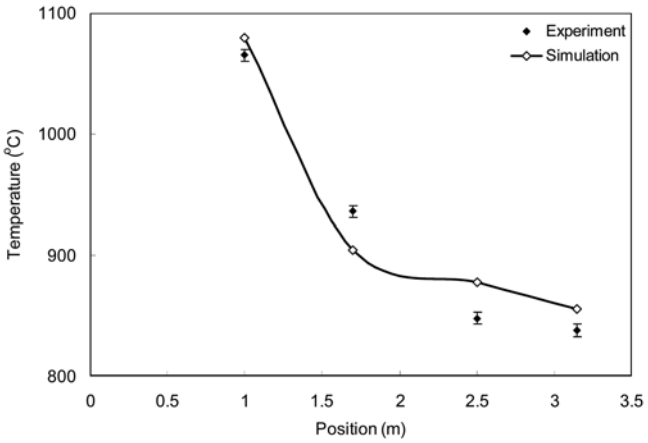

Fig. 2. Temperature comparison of experimental and simulation in the case of T_R=940 °C.

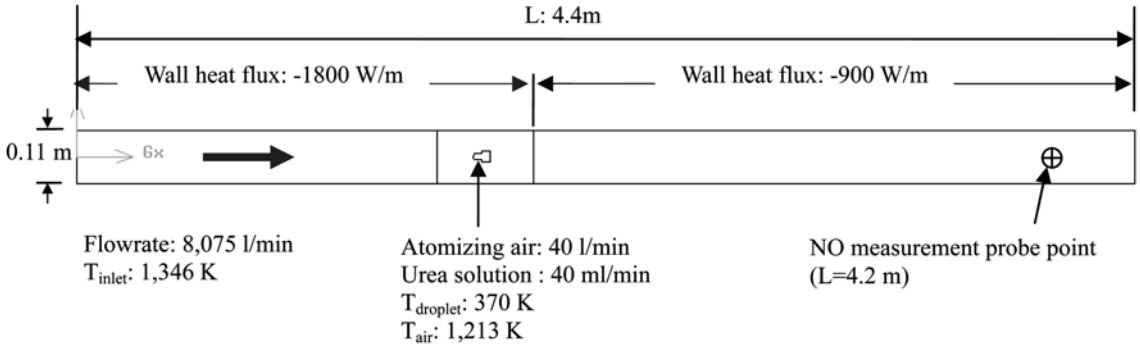

Fig. 1. 2D symmetric geometry and boundary conditions of NO_x reduction reactor in CFD simulation.

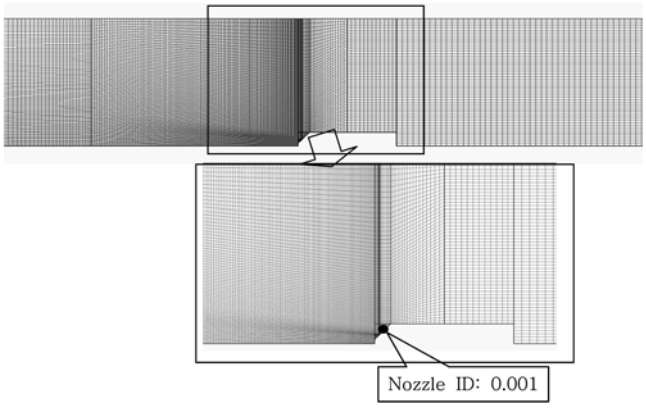

Fig. 3. Two dimensional mesh configuration near nozzle and nozzle position.

2-1. 격자구조 및 경계조건

노즐근처에서의 2차원 격자구조는 Fig. 3에서 보여준다. 격자구조는 Fluent의 GAMBIT 2.3.16을 통하여 생성하였고, 총 약 100,000개 격자수로 구성된다.

반응온도 T_R=940 °C인 경우에 대하여 반응기 입구에서의 경계조건과 노즐 입구에서의 분사공기에 대한 경계조건 및 요소용액에 대한 경계조건은 각각 Table 1, 2, 및 3에서 보여준다. 이 표에서 질량유속(kg/s)은 Fluent의 경계조건으로 입력된다.

2-2. 성분 별 질량수지식

CFD 모델에서는 질량, 운동량, 에너지 보존식들과 함께, 각 성분들에 대한 성분 질량 보존식이 이용된다. 성분 i에 대한 질량분율(Y_i) 식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i)+\nabla\cdot(\rho\vec{v}Y_i)=-\nabla\cdot\vec{J}_i+R_i+S_i \quad (1)$$

여기에서 R_i는 화학반응에 의한 생성항, S_i는 화학 반응 이외의 여러 다른 생성항들, 그리고 J_i는 성분 i에 대한 확산항을 의미한다[22]. 난류흐름에서 확산항(J_i)은 다음과 같이 정의된다.

$$\vec{J}_i=-\left(\rho D_{i,m}+\frac{\mu_t}{Sc_t}\right)\nabla Y_i \quad (2)$$

여기에서 Sc_t는 turbulent Schmidt 수이고, μ_t는 난류점도, D_t는 난류확산계수이다. Sc_t = 0.7로서 공기에 대한 일반적인 값이다.

화학반응에 의한 생성항(R_i)은 추후에 논의될 EDC(eddy-dissipation concept) 모델에서 정의될 것이며, 다음은 운동량 보존식의 텐서항에서 이용될 난류모델(turbulent model)에 관하여 설명한다.

2-3. 난류모델

난류에 대한 가장 간단한 모델은 2개의 식으로 구성된 k-ε 모델이다. 이식은 반경험식으로서, 난류운동에너지(k)에 대한 식은 이론적으로 정의되며, 난류운동에너지의 소실속도(ε)에 관한 식은 물리적 의미를 갖는 경험식으로 구성된다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k)+\nabla(\rho k u_i)=\nabla\left[\left(\mu+\frac{\mu_t}{\sigma_k}\right)\nabla k\right]+G_k+G_b-\rho\varepsilon-Y_M+S_k \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k)+\nabla(\rho\varepsilon u_i)=\nabla\left[\left(\mu+\frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon}\right)\nabla\varepsilon\right]+G_{1\varepsilon}+\frac{\varepsilon}{k}(G_k+C_{3\varepsilon}G_b)-C_{2\varepsilon}\frac{\varepsilon^2}{k}+S_\varepsilon \quad (4)$$

여기에서 G_k는 평균속도차이에 기인한 난류운동에너지 생성항이고, G_b는 부력에 기인한 난류운동에너지 생성항, Y_M은 압축성 난류 흐름에서 전반적인 소멸속도로의 변동성 팽창(fluctuating dilatation)에 대한 항이다. $C_{1\varepsilon}$, $C_{2\varepsilon}$, $C_{3\varepsilon}$는 상수항이며, σ_k 및 σ_ε는 각각 k와 ε에 대한 난류 Prandtl 수이다. S_k와 S_ε는 여러 다른 생성항을 의미한다. 본 연구에서는 k와 ε에 대한 초기값으로 $k_{initial}=1\frac{m^2}{s^2}$와 $\varepsilon_{initial}$=

Table 1. Boundary conditions at reactor inlet in the case of T_R=940 °C

Species	L/min	mol/min	mole fraction	g/min	mass fraction	kg/s
CO_2	103.0	4.598	0.0631	202.3	0.0971	0.00337
H_2O	132.4	5.912	0.0811	106.4	0.0510	0.00177
O_2	153.8	6.867	0.0942	219.7	0.1055	0.00366
N_2	1243.2	55.499	0.7613	1554.0	0.7459	0.02590
NO	0.5964	0.02662	0.000365	0.7987	0.000383	0.000013
Total	1633.1	72.904	1	2083.3	1	0.03472

Table 2. Boundary conditions for atomizing air in the case of T_R=940 °C

Species	L/min	mol/min	mole fraction	g/min	mass fraction	kg/s
O_2	23.480	1.0482	0.21	33.543	0.2330	0.00056
N_2	88.329	3.9433	0.79	110.411	0.7669	0.00184
Total	111.809	4.9915	1	143.954	1	0.00240

Table 3. Boundary conditions for urea solution in the case of T_R=940°C

Species	L/min	mol/min	mole fraction	g/min	mass fraction	kg/s
Urea	-	0.0200		1.1981		
H_2O	-	2.1557	0.9818	38.802	0.9700	0.000647
HNCO	-	0.0200	0.0091	0.8586	0.0215	0.000014
NH_3	-	0.0200	0.0091	0.3393	0.0085	0.000006
Total	-	2.1957	1	40	1	0.000667

$1\frac{m^2}{s^3}$을 이용한다. 난류 점도(μ_t) 는 다음과 같이 계산된다.

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \tag{5}$$

여기에서 C_μ는 상수이고, 식 (3)-(5)에서 상수값들은 다음과 같이 정의된다.

$$C_{1\varepsilon}=1.44,\ C_{2\varepsilon}=1.92,\ C_{3\varepsilon}=0.0,\ C_\mu=0.09,\ \sigma_k=1.0,\ \sigma_\varepsilon=1.3 \tag{6}$$

이들 상수값들은 공기와 물에 대한 난류 전단흐름(turbulent shear flow)에서의 실험값을 바탕으로 알려진 값들이다.

난류강도(I)는 평균속도(u_{avg})에 대한 속도변동(u')의 평균제곱근의 비율로 정의되며, 완전 발달된 관 내부 흐름(fully-developed duct flow) 에서의 난류강도는 경험식으로 정의될 수 있다.

$$I \equiv \frac{\sqrt{(u')^2}}{\sqrt{u_{avg}^2}} = 0.16(\mathrm{Re})^{-1/8} \tag{7}$$

본 연구에서 반응기 및 노즐 입구에서 유입흐름의 경계조건으로 난류강도는 5%로 설정하였다.

2-4. 난류흐름에서의 반응에 대한 EDC 모델

난류흐름에 대한 모델식의 모델인자는 화학반응의 진행 정도에 따라 영향을 받기 때문에, 난류혼합과 반응과의 상호관련에 관한 모델식은 CFD 모사에 있어서 많은 어려움을 가져온다[4]. SNCR 화학식에 관련된 반응속도는 난류혼합속도와 비슷한 범위를 갖기 때문에 난류흐름의 혼합은 화학반응 속도에 상당한 영향을 줄 수 있다[1]. 여러 화학반응식을 포함하는 난류반응 CFD 모델을 구축하기 위하여, eddy-dissipation concept(EDC) 모델이 SNCR CFD 모델링에서 많이 사용되어 왔다[4, 13, 22]. EDC 모델은 난류흐름에서 화학반응을 포함하는 eddy-dissipation 모델의 확장형태이다. EDC의 핵심은 난류반응흐름을 fine structure(반응미세구조)와 surrounding fluid(주변 유체) 두 부분으로 나누어 생각하는 것이다[23]. 모든 반응은 well-stirred reactor로 가정된 fine structure 내부에서 일어난다고 간주하고, fine structure로부터 surrounding fluid로 질량 및 에너지가 전달된다.

Fine structure의 길이 비율(ξ^*)은 다음 식으로 구한다[23].

$$\xi^* = C_\xi \left(\frac{\nu\varepsilon}{k_i^2}\right)^{1/4} \tag{8}$$

여기에서 (*)는 fine structure에서의 양들을 표현하는 것이고, C_ξ (=2.14)는 부피 분율 상수, ν는 동적 점도 (dynamic viscosity), ε는 난류운동에너지 소실속도이다. fine structure의 부피 분율은 ξ^{*3}를 이용하여 구한다. Fine structure 안에서의 평균체류시간 다음 식으로 정의된다.

$$\tau^* = C_\tau \left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2} \tag{9}$$

여기에서 C_τ(=0.41)는 시상수이다. Arrhenius 식으로 정의된 반응은 상기 식에서 정의된 시간 동안에 일어난다. 본 연구에서 사용하는 7개 반응에 대한 Arrhenius 속도식[15]은 다음과 같이 정의된다.

$$k_i = A_i \cdot T^b \cdot e^{-E_{a,i}/RT},\ i = 1,\ 2,...7 \tag{10}$$

여기에서 A_i는 i 성분에 대한 충돌빈도상수이고, b는 온도의존 지수이며, E_a는 활성화 에너지이고, R은 기체상수(R=8314.4 J/kmol/K)이다. 식 (10)의 상수값은 Table 4에서 보여준다. 예를 들어, Table 4로부터 NH_3와 NO에 대한 반응 속도식을 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$r_1 \equiv \frac{d[NH_3]}{dt} = -k_1[NH_3]\cdot[NO] - k_2[NH_3] \tag{11}$$

여기에서 OH 라디칼 농도는 평형에 도달하였다고 가정하여 OH 농도의 영향은 무시되었으며[15], 산소는 과잉으로 유입되므로 Table 4의 두 번째 반응식을 1차 기초반응으로 간주하였다. 상기의 기초반응 속도식은 위에서 주어진 fine structure 내 체류시간 동안 ISAT 알고리즘[24]을 이용하여 수치적분된다. 이 결과는 fine structure 내 성분 질량 분율(Y_i) 값으로 사용된다. 식 (1)에서 사용되어 질화학반응에 의한 성분별 실질적 생성 혹은 소멸속도(R_i)는 다음과 같이 정의된다.

$$R_i = \frac{\rho\cdot(\xi^*)^2}{\tau^*[1-(\xi^*)^3]}(Y_i^* - Y_i) \tag{12}$$

여기에서 Y_i^*와 Y_i는 각각 fine structure 내 질량분율과 surrounding fluid의 질량분율을 의미하며, r^*는 fine structure 의 밀도이다. 지금까지 설명된 EDC 모델은 반응속도식(r_i)으로 인하여 수치해석에 있어서 난해한 성질(stiff)을 띠며, 긴 계산시간을 요구한다[22].

2-5. 액적모델(droplet model)

요소용액이 고온의 배출가스흐름에 분사되면, 환원제는 다음 두 단계를 걸쳐서 발생된다. 1) 요소용액 액적으로부터 물의 증발과, 2) 요소의 열분해를 통한 NH_3와 HNCO의 발생[25]. 800 ºC 이상의 고온에서 요소의 열분해는 매우 빠르게 일어난다고 가정할 수 있다 [1]. 본 연구에서 요소용액은 800 ºC 이상에서 분사되므로 요소분해속도는 무시하고, 액적 증발속도에 대하여 액적 모델을 구축한다.

Table 4. Reduced kinetic parameters developed by Brouwer et al. [15].

No.	Reaction	Pre-exponent (A) $\left[\frac{1}{s\cdot K^b}\text{or}\frac{m^3}{s\cdot K^b\cdot kmol}\right]$	Temperature exponent, b	Activation energy (E_a), [J/kmol]
1	$NH_3+NO\rightarrow N_2+H_2O+H$	4.24×10^5	5.3	3.5×10^8
2	$NH_3+O_2\rightarrow NO+H_2O+H$	3.50×10^5	7.65	5.24×10^8
3	$HNCO+M\rightarrow H+NCO+M$	2.40×10^{14}	0.85	2.85×10^8
4	$NCO+NO\rightarrow N_2O+CO$	1.00×10^{10}	0	-1.63×10^6
5	$NCO+OH\rightarrow NO+CO+H$	1.00×10^{13}	0	0
6	$N_2O+OH\rightarrow N_2+O_2+H$	2.00×10^{12}	0	4.19×10^7
7	$N_2O+M\rightarrow N_2+O+M$	6.90×10^{23}	-2.5	2.71×10^8

본 모델에서는 액적 증발속도가 증기 농도차에 대하여 선형적으로 비례한다고 가정하고, 희석된 요소용액(5 w/w%)을 사용하고 있기 때문에 액적은 물로 된 액적으로 간주하며, 액적에 대한 질량, 운동량 그리고 에너지 지배식들을 포함한다.

액적의 궤적은 액적에 대한 힘수지식(force balance)을 적분함으로서 구할 수 있으며, 이 단위질량당 힘수지식은 다음과 같다.

$$\frac{du_p}{dt} = F_D(u-u_p) + \frac{g_x(\rho_p-\rho)}{\rho_p} + F_x \tag{13}$$

$$\frac{dv_p}{dt} = F_D(v-v_p) + \frac{g_y(\rho_p-\rho)}{\rho_p} + F_y \tag{14}$$

여기에서 u와 v(m/s) 는 배출가스 흐름에 대한 2차원에서의 속도이고, u_p와 v_p(m/s)은 액적의 속도들이며, r와 r_p(kg/m^3)는 각각 배출가스와 액적의 밀도를 의미한다. F_D·(u-u_p)는 단위 액적 질량당 항력(drag force)을 의미하여, F_D는 다음과 같이 정의된다.

$$F_D = \frac{18\mu}{\rho_p d_p^2}\frac{C_D Re_d}{24} \tag{15}$$

여기에서 d_p(초기 d_p=36 mm, [21])는 원형 액적의 직경을 말하며, μ(kg/m/s)는 기상흐름의 점도, C_D는 항력계수이다. 상대적 Reynolds number(Re_d)는 다음과 같이 정의된다.

$$Re_d = \frac{\rho d_p |u_p - u|}{\mu} \tag{16}$$

식 (13)과 (14)에서 F_x와 F_y는 추가적으로 가해지는 가속력(force/unit particle mass)으로서 액적 주변의 기상흐름을 가속시키는 힘을 의미하며, 다음과 같이 정의된다.

$$F_x = \frac{1}{2}\frac{\rho}{\rho_p}\frac{d}{dt}(u-u_p) \tag{17}$$

$$F_y = \frac{1}{2}\frac{\rho}{\rho_p}\frac{d}{dt}(v-v_p) \tag{18}$$

Fluent를 이용하면서 액적의 질량 혹은 크기에 대한 모델식은 액적온도에 따른 3가지 단계를 거쳐서 완성된다. 1) 증기발생 온도(T_{vap}) 까지의 가열단계, 2) 액적으로부터의 증기 발생단계, 그리고 3) 액적의 비등단계. 각 단계는 액적 질량수지식과 에너지 수지식을 포함한다. 먼저 가열단계는 액적의 온도가 증기발생온도보다 낮을 때(T_p<T_{vap})이다. 이때, 액적의 질량변화는 없고, 액적은 외부로부터의 열전달을 통하여 가열된다.

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = hA_p(T_\infty - T_p) \tag{19}$$

여기에서 c_p(4.182 J/kg/K)는 액적의 비열, A_p(m^2)는 액적의 표면적, T_∞는 액적 주변의 기상 온도, 그리고 h(W/m^2/K)는 대류 열전달계수이다. 이 계수는 다음과 같은 경험식으로 구할 수 있다.

$$Nu = \frac{hd_p}{k_\infty} = 2.0 + 0.6Re_d^{0.5}Pr^{1/3} \tag{20}$$

여기에서 k_∞(=0.6 W/m/K)은 기상의 열전도도이고, Pr은 Prandtl 수이다.

두 번째 단계에서는 증기발생온도(T_{vap}=284 K)와 끓는점(T_{bp}=373 K) 사이에서 증기 농도차에 대한 선형적인 액적증발 속도식을 사용한다.

$$N_w = k_c(C_{w,s} - C_{w,\infty}) \tag{21}$$

여기에서 N_w(kmol/m^2/s)는 증기의 몰 플럭스(molar flux), k_c(m/s)는 물질전달계수, $C_{w,s}$(kmol/m^3)는 액적 표면에서의 증기농도, $C_{w,\infty}$는 기상흐름에서의 증기농도(bulk vapor concentration), $C_{w,s}$(액적 표면의 증기농도)는 물의 열역학적 물성치이며, 증기압으로부터 구할 수 있다. $C_{w,\infty}$는 성분지배방정식(식 (1)) 로부터 계산되며, 물에 대하여 $C_{w,\infty} = \frac{\rho Y_w}{M_{m,w}}$(이 식에서 $M_{m,w}$는 물의 분자량이고, Y_w는 기상에서의 질량분율임)이다. 물질전달계수(k_c)는 Sherwood number로부터 구할 수 있다:

$$Sh = \frac{k_c d_p}{D_{w,m}} = 2.0 + 0.6Re_d^{1/2}\cdot Sc^{1/3} \tag{22}$$

여기에서 $D_{w,m}$(=3.05×10^{-5}m^2/s)은 공기 속에서 수증기의 확산계수이고, Sc는 Schmidt number(μ/ρ$D_{w,m}$) 이다. 이 단계에서 액적온도(T_p)는 기상으로부터의 열유입과 수증기 증발로 인한 열손실에 따라 변한다.

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = hA_p(T_\infty - T_p) + \frac{dm_p}{dt}h_{fg} \tag{23}$$

여기에서 $\frac{dm_p}{dt}$(kg/s)는 수증기 증발속도이고, $\frac{dm_p}{dt} = A_p\cdot N_w\cdot M_{m,w}$으로 정의된다. h_{fg}(=2.263 MJ/kg)는 물의 잠열이다.

본 연구에서 요소용액은 $T_{droplet}$=370 K(Fig. 2참조)에서 분사되므로, 액적 질량(m_p)의 동적 거동은 다음에서 설명되는 세 번째 단계의 boiling droplet model을 통하여 주로 지배된다.

세 번째 단계는 끓는점 이상에서 액적의 동적 거동을 표현하는 것이며, 질량수지식은 다음과 같다[25,26].

$$\frac{d(m_p)}{dt} = \frac{4k_\infty}{\rho_p c_p d_p}(1 + 0.23\sqrt{Re_d})\ln\left[1 + \frac{c_{p,\infty}(T_\infty - T)}{h_{fg}}\right] \tag{24}$$

여기에서 (J/kg/K)는 기상흐름의 비열이다.

3. 모사결과와 실험결과 비교

액적 거동을 포함하는 난류반응흐름 CFD 모델(turbulent reacting flow CFD model)의 계산에 있어서 화학반응식에 대한 계산시간은 전체 계산시간의 2/3 이상이며[13], 실제적인 경계조건(온도, 속도, 농도)이 주어지지 않을 경우 믿을만한 계산결과를 얻을 수 없다[18].

본 연구에서 사용한 경계조건은 Table 1~3에서 보여주고 있으며, 반응온도 940 ºC인 경우에 노즐주변의 속도벡터는 Fig. 4에서 보여준다. 실험적으로 반응기내 평균속도는 반응온도가 970 ºC인 경우에 6.0 m/s로 알려져 있으며[21], CFD 모사결과는 이러한 실험결과에 잘 일치한다. 노즐주변에서 온도 path-line contour는 Fig. 5에서 보여준다. 이러한 온도분포는 Fig. 2에서도 보듯이 실험적으로 측정한 값과도 잘 일치한다. 반응온도 940 ºC인 경우에 Fig. 6은 NO 농도에 대한 path-line contour이다. 노즐주위 온도분포와 NO 농도 분포는 매우 흡사해 보이며, SNCR 공정의 질소산화물 저감율이 온도에 영향을 많이 받음을 알 수 있다.

본 반응기를 이용한 실험은 비교적 넓은 온도 범위(825 ºC≤T_R≤

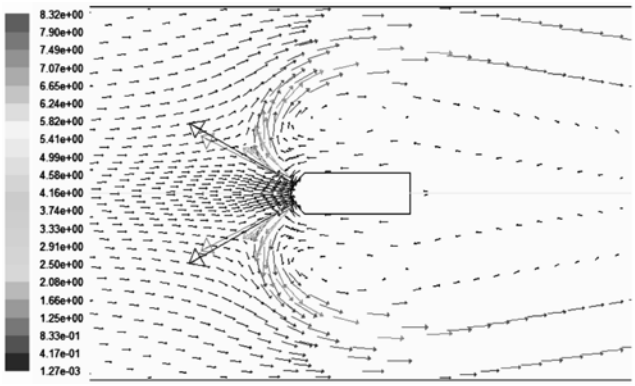

Fig. 4. Velocity vectors near the nozzle in the case of T_R=940 °C.

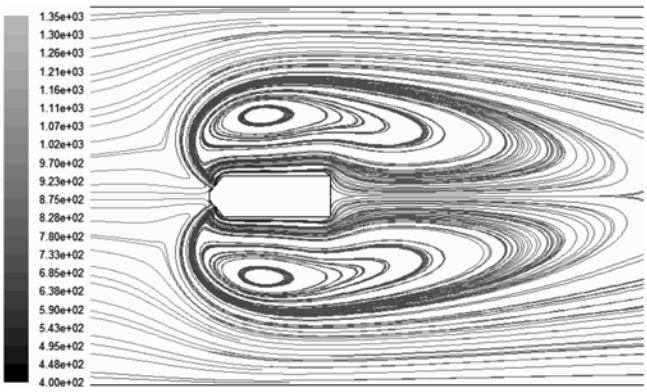

Fig. 5. Temperature path-line contour near the nozzle in the case of T_R=940 °C.

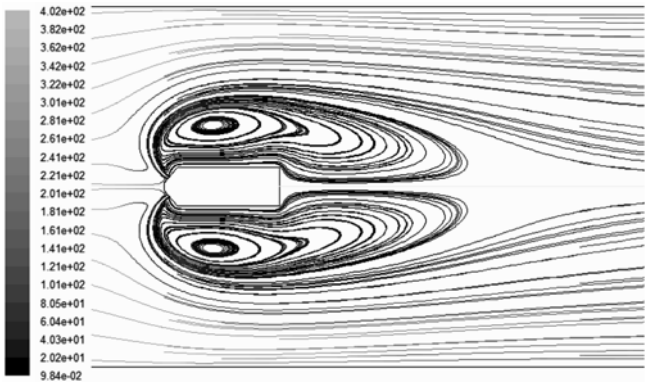

Fig. 6. NO concentration (ppm) path-line contour near the nozzle in the case of T_R=940 °C.

1,025 °C)에서 수행되었지만, CFD를 이용한 모사는 세가지 다른 NSR(1, 1.5, 및 2.0) 과 세가지 다른 온도(900, 940, 및 980 °C)에 대하여 총 9가지 실험조건에서만 진행되었다. CFD 모사에서 반응기 입구와 노즐입구에서의 경계조건(온도, 압력, 성분유량; Table 1, 2, 그리고 3참조)을 다르게 설정함으로써 이들 9가지 실험조건은 모델링된다. 반면에, 이들 9가지 모사에서 똑같은 반응속도식(Table 4 참조), 반응기 벽면에서의 경계조건, 그리고 CFD 모사 인자들(예로서, C_t, C_m, I 등)을 사용한다. 이들 CFD 모사 인자는 반응온도 940 °C 근처에서 가장 잘 맞도록 설정된 값들이다.

특히, Brouwer 등[15]이 제안한 반응 속도식(Table 4) 및 속도상수는 완전한 등온조건과 혼합조건에서 일어날 수 있는 이상적인 값

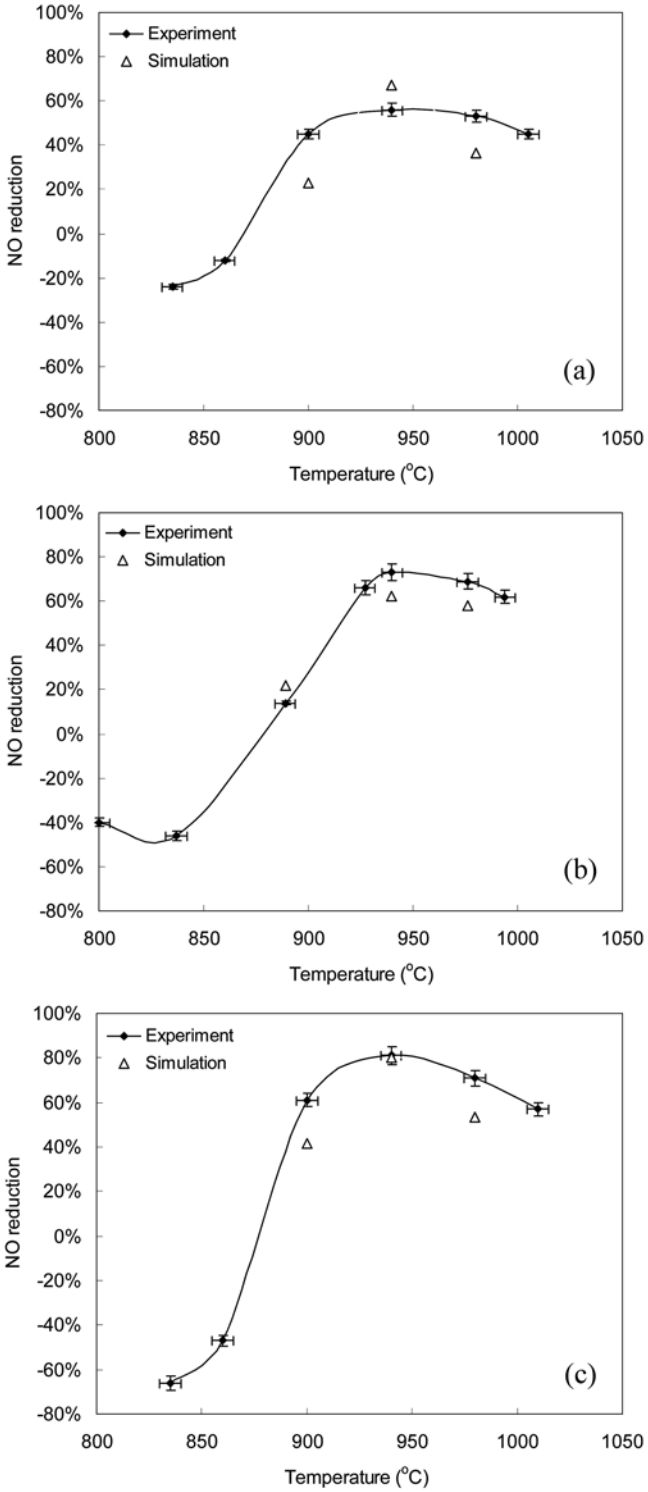

Fig. 7. Reduction of NO with respect to temperature at: a) NSR=1.0; b) NSR=1.5; c) NSR=2.0.

으로서, 비등온적 불완전 혼합을 보여주는 pilot-scale 반응기에서는 최적온도범위를 넘어서 본 반응 속도식을 적용하기에는 한계를 갖는다[15]. 본 CFD 모사에서의 관심온도 범위는 900 °C≤T_R≤980 °C 이었으며, CFD 모델링 인자 및 모사 결과는 주어진 온도범위에서 유효하다.

다음은 세가지 다른 NSR(1, 1.5 및 2.0)과 세가지 다른 온도(900,

940 및 980 °C) 에 대한 총 9가지 실험조건에 대하여 NO_x 저감율과 NH_3-slip의 실험값과 모사값을 비교한다.

3-1. NO_x 저감효율

대규모 실제 공정에서 SNCR 공정은 약 30~60%의 질소산화물 저감효과를 달성할 수 있고, 보다 작은 bench-scale 에서는 이보다 좀 더 높은 NO_x 저감율을 보인다[2]. 다른 첨가물 없이 요소용액만을 사용할 때 최적온도는 930~1,040 °C로 알려져 있다[4].

Fig. 7은 3개의 다른 NSR에서 온도에 따른 NO_x 저감율을 모사결과와 실험결과를 함께 보여준다. Fig. 7에서는 반응 온도(T_R)와 NO 농도에 대한 실험 오차범위가 표시되어 있다. 반응 온도에 대하여 K-type 열전대가 1,000 °C 근처에서 보여주는 측정 절대오차는 ±5 °C(원계기, 서울)이다. NO 농도에 대한 상대오차범위는 ±5%로서 이는 계기오차(±1%; Fuji electric system Ltd., Japan)와 3번 이상의 반복된 실험에서 경험적으로 얻은 계기오차 이외의 실험오차(약 ±4%)를 포함한다.

본 파일럿 규모의 SNCR 공정에서 최적 온도는 약 940 °C로 보이며, 이는 노즐을 통한 분사액이 보다 더 높은 온도 영역까지 침투하기 때문에 실제 최적온도는 측정된 온도 940 °C 보다는 약간 높은 온도일 것으로 예상된다. 실험결과에서 NSR=2.0과 T_R=940 °C 에서 80%의 최대 NO_x 저감율을 보인다. 이는 모사결과에서도 잘 예측되고 있다. 한가지 주목할 사실은 실험결과의 약 860 °C 이하에서 NO_x 생성반응으로 인하여 음의 NO_x 저감율을 보인다는 것이다. 이러한 실험결과는 지금까지 보고된 적이 없으며, 본 연구에서 사용한 7개 반응식[15]을 사용하면서 이 온도 이하에서의 NO_x 저감율을 예측할 수 없다. Table 5에서는 9가지 실험조건에 따른 NO_x 저감율에 대한 실험결과, 모사결과, 그리고 실험결과에 대한 모사결과의 차이값을 보여주고 있다.

실험값과 모사값 사이에는 최대 20% 정도의 차이를 보여주고 있으며, 모사결과는 실험결과를 대체적으로 잘 예측하고 있다. 최적온도조건(940 °C)에서 비교적 정확한 모사결과는 이 온도부근에서 CFD 모델의 여러 모사 인자값들이 잘 조정되었기 때문이다.

3-2. 미반응 암모니아 방출량

연소로의 규격과 환경적인 측면에서 SNCR 공정의 미반응 NH_3 방출량은 최소화되어야 한다[4]. NH_3 slip은 온도와 NSR에 의존되며, Fig. 8에서 실험결과와 모사결과를 비교한다. Fig. 8에서는 반응온도(T_R)와 NH_3 농도에 대한 실험 오차범위가 표시되어 있다. 반응

Table 5. Comparison of NO_x reduction percentage between experimental and simulation at three different temperature and NSR

Temperature	NSR	Experiment (%)	Simulation (%)	Difference (%)*
900 °C	1	45	23.0	22.0
	1.5	14	21.6	7.6
	2	61	41.8	19.2
940°C	1	56	67.0	11.0
	1.5	73	62.5	10.5
	2	81	80.3	1.3
980°C	1	53	36.4	16.6
	1.5	69	58.1	10.9
	2	71	53.4	17.6

*Difference (%) = |Experiment-Simulation|

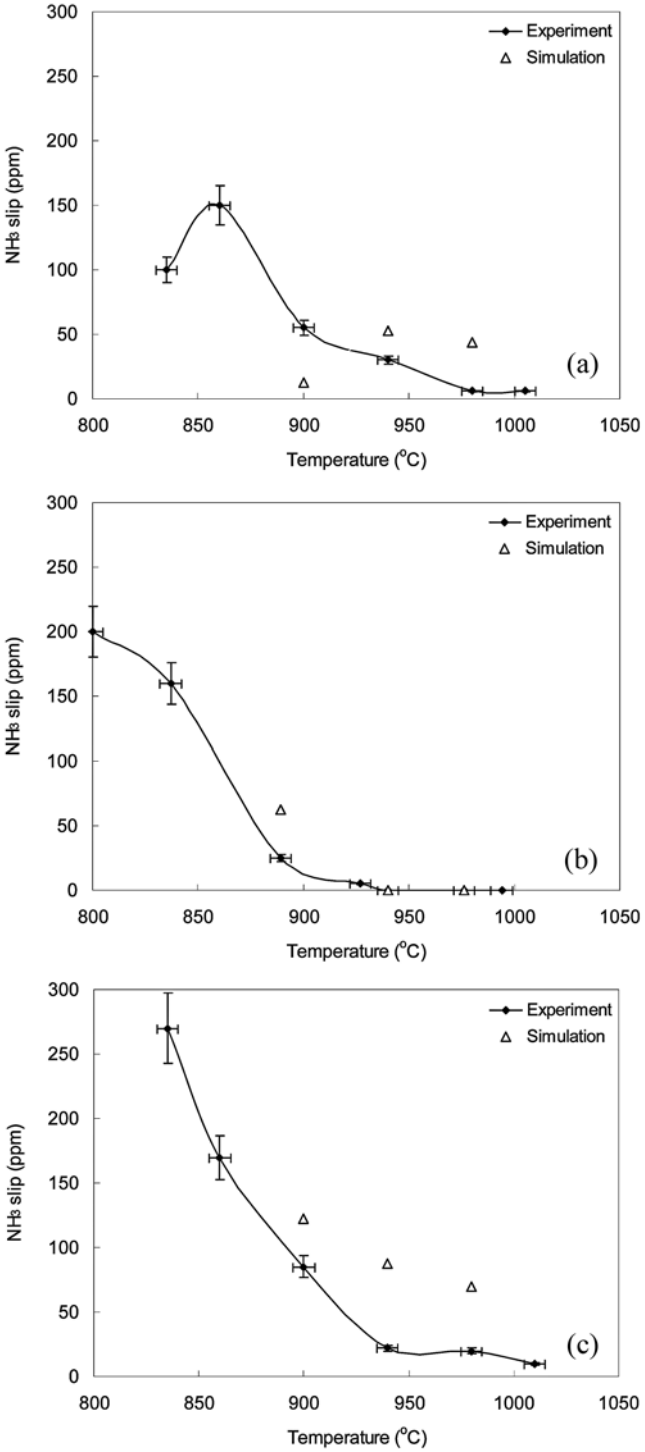

Fig. 8. NH_3 slip with respect to temperature at: a) NSR=1.0; b) NSR=1.5; c) NSR=2.0.

온도에 대하여 앞서 설명하였듯이 ±5 °C의 절대오차를 보여주고, NH_3 농도에 대한 상대오차범위는 ±10% 로서 이는 계기오차(±5%; Thermo-electron Co., USA)와 3번 이상의 반복된 실험에서 경험적으로 얻은 계기오차 이외의 실험오차(약 ±5%)를 포함한다. 따라서 암모니아 농도가 NO 농도보다도 더 큰 오차범위를 갖는다.

NSR이 증가하면서 NH_3 slip은 증가하며, 또한 온도가 증가하면서 NH_3 slip은 감소한다. 하지만, 모사결과에서는 NSR=1.0과

T_R=900 ºC에서만 이러한 경향성을 보여주지 않고 있다. NSR=2.0과 T_R=940 ºC에서 NH_3 slip에 대한 실험값은 22 ppm인 반면에, 모사값은 87 ppm이다. 이는 사용하고 있는 7개 반응 속도식에서 NO_x 의 저감은 주로 HNCO reaction path(Table 4의 3, 4번째 반응식)에서 이루어지며, 상대적으로 NH_3 reaction path(Table 4의 첫번째 반응식)에서는 활성화 에너지(E_a)가 높고, 충돌빈수(A)도 작아서 NO_x 저감에 큰 역할을 하지 못하므로 NH_3 slip이 큰 것으로 보인다.

Brouwer 등(1996)이 제시하고, 본 연구에서 사용된 반응 속도식은 Miller and Bowman[14]의 완전화학반응식(fully-detailed chemistry)의 결과를 유사하게 예측할 수 있는 간략화된 속도 반응식(reduced kinetic reactions)이므로 약 11%의 과잉공기가 존재하고, 매우 낮은 CO 농도를 보여주는 pilot-scale SNCR 반응에서 실험결과를 정확히 예측하기는 한계를 갖는다. 새로운 반응 속도식의 개발은 향후 진행되어야 할 과제로 남아있다.

4. 결 론

150 kW LPG 가스버너가 장착된 요소용액을 이용한 파일럿 규모 SNCR 공정에서 온도와 NSR 에 따른 NO_x의 저감실험을 수행하였고, 이러한 실험조건에 대하여 액적모델이 결합된 2차원 난류반응 흐름 CFD 모델을 구축하였다. 이러한 CFD 모델에서 포함된 7개의 반응 속도식은 NO_x 저감율과 NH_3 slip을 예측하기 위하여 사용되었다. NO_x 저감율과 NH_3 slip 측면에서 온도와 NSR에 따른 실험결과와 CFD 모사결과는 만족할 만한 수준에서 일치함을 확인할 수 있었다.

감 사

This study is supported by Korea Ministry of Environment as “The Eco-technopia 21 Project”.

사용기호

A_i : pre-exponential factor for the species i
A_p : surface area of the droplet [m^2]
b : temperature exponent
$C_{1\varepsilon}$, $C_{2\varepsilon}$, $C_{3\varepsilon}$: constants in Eq. (4)
C_D : drag force coefficient
CFD : computational fluid dynamics
c_p : the specific heat capacity of the droplet [J/kg/K]
$C_{w,\infty}$: the vapor concentration in the bulk gas
$C_{w,s}$: vapor concentration at the droplet surface [kmol/m^3]
C_μ : constant in Eq. (5)
C_ξ : the length fraction constant
C_τ : time scale constant
$D_{i,m}$: molecular diffusivity of species i [m^2/s]
d_p : droplet diameter [μm]
D_t : the turbulent diffusivity [m^2/s]
$D_{W,M}$: water diffusion coefficient in the air [m^2/s]
E_a : activation energy [J/kmol]
EDC : eddy-dissipation concept
F_D : drag force
F_x and F_y : additional accelerations in the x and y directions
G_b : turbulence kinetic energy due to buoyancy
G_k : turbulence kinetic energy due to the mean velocity gradients
h : convective heat transfer coefficient [W/m^2/K]
h_{fg} : latent heat [J/kg]
I : turbulence intensity
J_i : diffusion flux of species i
k_∞ : thermal conductivity of the gas [=0.6 W/m/K]
k : turbulence kinetic energy [m^2/s^2]
k_c : mass transfer coefficient [m/s]
m_p : droplet mass dynamics [kg]
$M_{m,w}$: water molecular weight [g/mol]
NSR : normalized stoichiometric ratio
N_w : molar flux of vapor [kmol/m^2/s]
Pr : Prandtl number
R : gas constant [R=8314.4 J/kmol/K]
R_i : net rate of production of species i by chemical reaction
Sc_t : turbulent Schmidt number
S_i : rate of creation by addition from the dispersed phase plus any user-defined sources
S_k and S_ε : user-defined source terms
SNCR : selective non-catalytic reduction
T_∞ : local temperature of the continuous phase
T_{bp} : boiling temperature [K]
T_p : droplet temperature [K]
T_R : reaction temperature [K]
T_{vap} : vaporization temperature [K]
u and v : gas phase velocities in the x and y direction [m/s]
u_p and v_p : droplet velocities in the x and y direction [m/s]
ν : dynamic viscosity [kg/m/s]
$\vec{v}$: velocity vector [m/s]
Y_i : species mass fraction of the surrounding fluid
Y_i^* : species mass fraction of the fine structure
Y_M : fluctuating dilatation in compressible turbulence to the overall dissipation rate
Y_W : water mass fraction in the flue gas

그리이스 문자

ρ : gas density [kg/m^3]
μ : molecular viscosity of the gas phase [kg/m/s]
ξ^* : length fraction (or mass fraction) of the fine structures
ρ^* : density of the fine structure
ρ_p : particle density [kg/m^3]
μ_t : turbulent viscosity [kg/m^3]
ε : turbulence dissipation rate [m^2/s^3]
σ_k : turbulent Prandtl numbers for k
σ_ε : the turbulent Prandtl numbers for ε

참고문헌

1. Cremer, M. A., Montgomery, C. J., Wang, D. H., Heap, M. P. and Chen J.-Y., "Development and Implementation of Reduced Chemistry for Computational Fluid Dynamics Modeling of Selective Non-Catalytic Reduction," *Proceedings of the Combustion Institute*, **28**, 2427-2434(2000).
2. Wendt, J. O. L., Linak, W. P., Groff, P. W. and Srivastava, R. K., "Hybrid SNCR-SCR Technologies for NOx Control: Modeling and Experiment," *AIChE J.*, **47**(11), 2603-2617(2001).
3. Muzio, L. J., Quartucy, G. C. and Cichanowicz, J. E., "Overview and Status of Post-combustion NO_x Control: SNCR, SCR and Hybrid Technologies," *Int. J. Environ. Pollut.*, **17**(1/2), 4-30(2002).
4. Tayyeb Javed, M., Irfana, N. and Gibbs, B. M., "Control of Combustion-generated Nitrogen Oxides by Selective Non-catalytic Reduction," *J. Environ. Manag.*, **83**(3), 251-289(2007).
5. Lee, J. B. and Kim, S. D., "Kinetics of NO_x Reduction by Urea Solution in a Pilot Scale Reactor," *J. Chem. Eng. Japan*, **29**, 620-626(1996).
6. 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," *Korea Chem. Eng. Res.*, **35**(1), 83-89(1997).
7. Muzio, L. J. and Quartucy, G. C., "Implementing NO_x Control: Research to Application," *Progress in Energy and Combustion Science*, **23**, 233-266(1997).
8. Alzueta, M. U., Bilbao, R., Millera, A., Oliva, M. and Ibanez, J. C., "Interactions Between Nitric Oxide and Urea under Flow Reactor Conditions," *Energy & Fuels*, **12**, 1001-1007(1998).
9. Gentemann, A. M. G. and Caton, J. A., "Flow Reactor Experiments on the Selective Non-Catalytic Removal (SNCR) of Nitric Oxide using a Urea-Water Solution," Proceedings of the 21st German Flame Day Conference, Combustion and Furnaces, University of Cottbus, Germany, 9-10(2003).
10. Baukal, C.E., Hayes, R., Grant, M., Singh, P. and Foote, D., "Industrial Combustion Pollution and Control," *Environ. Prog.*, **23**(1), 19-28(2004).
11. Heggemann, M. and Wintergerste, T., "Combination of CFD and Chemical Reactions for Process Engineering," *Chem. Eng. Technol.*, **27**(9), 982-987(2004).
12. Chacon, J., Sala, J. M. and Blanco, J. M., "Investigation on the Design and Optimization of a Law NO_x-CO Emission Burner both Experimentally and through Computational Fluid Dynamics (CFD) Simulations," *Energy & Fuels*, **21**, 42-58(2007).
13. Han, X., Wei, X., Schnell, U. and Hein, K. R. G., "Detailed Modeling of Hybrid Reburn/SNCR Processes for NO_X Reduction in Coal-fired Furnaces," *Combust. Flame*, **132**(3), 374-386(2003).
14. Miller, J. A. and Bowman, C. T., "Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **15**, 287-338(1989).
15. Brouwer, J., Heap, M. P., Pershing, D. W. and Smith, P. J., "A Model for Prediction of Selective Non-catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Ammonia, Urea, and Cyanuric Acid with Mixing Limitations in the Presence of CO," Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Italy, 2117-2124(1996).
16. Montgomery, C. J., Swensen, D. A., Harding, T. V., Cremer, M. A. and Bockelie, M. J., "A Computational Problem Solving Environment for Creating and Testing Reduced Chemical Kinetic Mechanisms," *Advances in Engineering Software*, **33**(2), 59-70(2002).
17. Skjoth-Rasmussen, M. S., Holm-Christensen, O., Ostberg, M., Christensen, T. S., Johannessen, T., Jensen, A. D., Glarborg, P. and Livbjerg, H., "Post Processing of Detailed Chemical Kinetic Mechanisms onto CFD Simulations," *Comput. Chem. Eng.*, **28**, 2351-2361(2004).
18. DOE topical report, "Engineering Development of Coal-fired High Performance Power Systems, Phase II: Selective Non-catalytic Reduction System Development," Report number: DOE/PC/95144-T4, United Technologies Research center, USA, 1997 (http://www.osti.gov/bridge).
19. Duo, W., Dam-Johansen, K. and Ostergaard, K., "Kinetics of Gas-Phase Reaction between Nitric Oxide, Ammonia and Oxygen," *Canadian J. Chem. Eng.*, **70**, 1014-1020(1992).
20. Ostberg, M. and Dam-Johansn, K., "Empirical Modeling of the Selective Non-catalytic Reduction of NO: Comparison with Large-scale Experiments and Detailed Kinetic Modeling," *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 1897-1904(1994).
21. Park, S. Y., Yoo, K. S., Lee, J. K. and Park, Y. K., "Effects of Organic and Inorganic Additives on Selective Non Catalytic Reduction Reaction of NO_x in a Pilot Scale Flow Reactor," *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**(5), 540-546(2006).
22. Fluent User Guide, Fluent 6.3 Documentation, Fluent Inc., 2007.
23. Gran, I. R. and Magnussen, B. F., "A Numerical Study of a Bluff-Body Stabilized Diffusion Flame. Part 1. Influence of Turbulence Modeling and boundary Conditions," *Combust. Sci. Technol.*, **119**, 191-201(1996).
24. Pope, S. B., "Computationally Efficient Implementation of Combustion Chemistry Using *in situ* Adaptive Tabulation," *Combust. Theory and Modeling*, **1**, 41-63(1997).
25. Birkhold, F., Meingast, U., Wassermann, P. and Deutschmann, O., "Modeling and Simulation of the Injection of Urea-water-solution for Automotive SCR DeNOx-systems," *Applied Catalysis B: Environmental*, **70**(1-4), 119-127(2007).
26. Abramzon, B. and Sirignano, W. A., "Droplet Vaporization Model for Spray Combustion Calculations," *Int. J. Heat Mass Transfer*, **32**(9), 1605-1618(1989).