

탈질공정에 사용되는 우레아 수용액의 열분해와 분사방향에 관한 연구

A Study on the Thermal Decomposition and Injection Direction of Urea Solution Used in DeNOx Process

문승현

Seung-Hyun Moon

한국에너지기술연구원

Korea Institute of Energy Research

(2008년 11월 11일 접수, 2009년 7월 10일 채택)

ABSTRACT : In this study, thermo-gravimetric analysis(TGA) was used to investigate the effect of urea concentration and heating rate on the ammonia(NH₃) formation process from urea solution. A newly designed pipe nozzle was inserted through a 1,000 NB^o/h oil firing boiler to compare the DeNOx efficiencies between the upward and downward nozzle. This experiment reveals the effect of path which an urea droplet goes through. Urea solution showed the same TGA graph without regard to the presence of oxygen. Heating rate had a great influence on the weight loss trend. But the concentration of urea solution between 10% and 40% did not affect so much the thermal decomposition temperature. Therefore, heating rate is more important factor on the thermal decomposition of urea than the concentration of urea solution. Three nozzles located at different positions showed similar DeNOx efficiencies such as 68.1%, 71.8%, 70.8% at the same temperature. Even though urea solution was injected for the same zone, the injection direction made much difference in DeNOx efficiency. A upward nozzle showed 68.1% and downward nozzle 9.5%. This results illustrate the importance of heating rate.

Key words : Urea, DeNOx, TGA, Heating rate, Nozzle

요약 : 본 연구에서는 열중량분석법(Thermo-Gravimetric Analysis, TGA)을 이용하여 우레아 수용액의 농도와 열전달 속도가 우레아 수용액으로부터 암모니아가 생성되는 과정에 미치는 영향을 관찰하였다. 또한 1,000 Nm³/h 규모의 유류 연소 보일러에 도입된 관통형 노즐을 사용하여 우레아의 분사방향을 상방과 하방으로 하였을 때를 비교함으로써 분사된 우레아가 지나가는 경로에서 주위온도가 미치는 영향을 검토하였다. 질소 또는 공기 분위기에서 수행된 열중량분석 실험에서, 우레아는 산소의 존재 유무에 관계없이 동일한 열분해 과정을 거쳤으며, 우레아 수용액은 가열속도에 따라 매우 다른 무게 감량 경향을 보여 가열속도가 우레아의 분해에 중요한 인자임을 나타내었다. 농도가 10%~40%인 우레아 수용액에서 우레아 열분해 시작 온도는 큰 차이를 보이지 않으므로, 농도의 영향은 그리 크지 않았다. 위치가 다른 세 곳에서 온도를 동일하게 유지하였을 때 상부 분사인 경우 탈질 효율은 각각 68.1%, 71.8%, 70.8%로 나타나 크게 차이가 나지 않았다. 동일 지역을 향하여 하부에서 분사한 경우와 상부에서 분사한 경우의 탈질 효율을 비교하면 각각 68.1%와 9.5%를 보여 동일한 지역에 분사된 우레아일지라도 분사방향에 따라 탈질 효율에는 큰 차이를 보였다.

주제어 : 우레아, 탈질, 열중량분석법, 가열속도, 노즐

1. 서론

화석연료 또는 폐기물을 연소시키거나 화학공정을 운전할 때 발생하는 대기오염물질들 중에서 황산화물(SO_x)과 질소산화물(NO_x)은 대표적인 대기오염 물질로 인식되고 있어 배출에 대한 규제가 지속적으로 강화되고 있는 추세이다. 대기오염물 배출의 규제강화에 따라 저감 기술 또한 다양화, 고효율화 되고 있다. 질소산화물의 배출을 줄이는 방법으로는 연소조건의 변경이나 연소설비의 개조를 통하

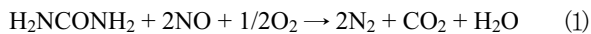
여 발생 자체를 억제하는 방법을 우선적으로 적용하고, 추가적으로 발생된 NO_x를 저감시키는 공정을 설치하는 방안이 일반적으로 활용되고 있다. 발생된 질소산화물을 저감시키는 공정은 환원제를 분사하여 NO_x와 반응시킴으로써 환경에 무해한 물질로 전환시키는 방법으로서 촉매를 사용하는 경우에는 선택적 촉매환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)이라 부르고 촉매를 사용하지 않을 경우에는 선택적 비촉매환원법(Selective Non-Catalytic Reduction, SNCR)이라 부른다¹⁾. SCR과

† Corresponding author : E-mail : shmoon@kier.re.kr Tel : 042-860-3221 Fax : 042-860-3134

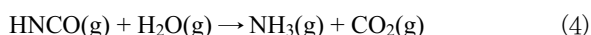
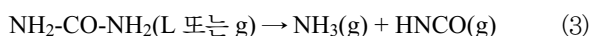
SNCR은 모두 1970년대 일본에 처음으로 적용된 후²⁾, 전 세계적으로 적용 사례가 늘어나고 있으며 현장의 사정에 적절한 방법이 채택되고 있지만 현재까지는 SCR공정이 보다 더 활발하게 보급되어 있다.

그러나 최근 들어 배출 규제가 더욱 엄격하게 강화됨에 따라 NOx저감 기술의 적용을 필요로 하는 시설이 다양해지고 작은 규모의 시설에도 강력한 저감 기술을 적용할 필요가 증가함에 따라 보다 저렴하면서 설치가 용이한 SNCR의 적용이 부쩍 늘어나고 있다³⁾. SNCR공정은 기존의 공정을 크게 변화시키지 않으면서 retrofit하기가 쉽고, 촉매가 필요하지 않아 공간 소요가 적다는 장점이 있다. 또한 반응제를 저장하는 저장소와 분사장치만 필요하므로 초기투자비가 저렴하며 운전비는 SCR공정 보다 더 소요되지는 않는다. SNCR공정은 미국의 Exxon사에서 개발되어 1974년 일본에 처음으로 적용되었으며 전체적인 화학반응은 SCR과 동일하지만 촉매를 사용하지 않으므로 반응은 훨씬 높은 온도에서 진행된다. SNCR 공정에는 여러 가지 반응제가 사용될 수 있으나 암모니아가 가장 일반적이다. 하지만 수송 및 저장, 그리고 취급에서 용이성을 확보하기 위하여 우레아 또는 시안산과 같은 물질을 환원제로 사용하는 경우도 많이 보고되고 있다^{4, 5)}.

우레아를 이용한 SNCR공정에서는 아래와 같은 총괄 반응이 진행되는 것으로 알려져 있다.



우레아는 SNCR공정에서 용액의 형태로 사용되는데, 우레아 용액이 고온의 가스에 분사되었을 때 일반적으로 아래와 같은 3단계 반응을 거쳐 암모니아로 전환된다고 알려져 있다. 첫 번째 단계로 반응식 (2)와 같이 수분이 증발하고, 순수한 우레아는 반응식 (3)에서 보는 바와 같이 암모니아와 이소시안산(HNCO)으로 분해된다. 반응식 (3)에서 생성된 이소시안산은 기상에서는 매우 안정하지만 금속산화물 표면에서는 쉽게 가수분해 되어 암모니아와 이산화탄소로 전환된다. 결과적으로 1 mol의 우레아는 2 mol의 암모니아와 1 mol의 이산화탄소를 생성시킨다. 이 결과 1 mol의 우레아가 2 mol의 NO와 반응하는 총괄 반응식 (1)을 나타내는 것으로 알려져 있다⁶⁾.



하지만 우레아 수용액으로부터 암모니아가 생성되는 경로는 매우 복잡하고 다양하여 아직까지 완전하게 규명되고 있지 못하므로 SNCR 공정에서 사용하는 우레아 수용액의 농도는 적용하는 시스템에 따라 매우 큰 차이를 보이고 있다. 우레아가 열분해 될 때 시안산이 생성된다는 것이 약 19세기 Wöhler⁷⁾에 의하여 발견된 이래 많은 연구가 진행되어 Stradella와 Argentero⁸⁾는 TGA와 DSC를 이용하여 우레아의 열분해에 대한 연구를 수행하였으며 열분해 결과 배출되는 가스를 FT-IR로 분석하였다. 한편 Schaber등⁹⁾은 우레아의 용융 과정을 제시하였고, Chen and Williams¹⁰⁾는 물의 증발속도에 비하여 우레아의 분해는 매우 빠른 속도로 진행된다는 가정을 하여 이론적인 해석을 하였고, Yim 등¹¹⁾은 실험을 통하여 우레아의 열분해 주요 생성물이 NH₃와 HNCO라고 보고하였다. 우레아를 반응제로 하는 연구가 다양하게 이루어졌지만 공통적인 결론은 우레아가 SCR 또는 SNCR공정에 사용될 때 NO와 직접 반응하는 것이 아니고 우레아에서 생성된 암모니아가 반응에 참여한다는 것이다. 따라서 이러한 공정에서 우레아를 암모니아로 효율적으로 분해시키는 것이 매우 중요한 일이라 하겠다. 고온 영역에 분사된 우레아 수용액은 주위 온도의 영향을 받아 열분해 되는데, 이 과정에서 열전달 속도는 수분의 증발과 우레아의 분해속도 및 분해생성물에 매우 큰 영향을 미칠 것으로 예상되지만 현재까지 여러 가지 인자의 영향을 검토한 연구는 있으나^{12~14)} 열전달 속도의 영향에 대한 연구는 시도된 바가 없다.

본 연구에서는 열중량분석법(Thermo-Gravimetric Analysis, TGA)을 이용하여 우레아 수용액의 농도와 열전달 속도가 우레아 수용액으로부터 암모니아가 생성되는 과정에 미치는 영향을 고찰하였다. 또한 1,000 Nm³/h 규모의 유류 연소 보일러에 도입된 관통형 노즐을 사용하여 우레아의 분사방향을 상방과 하방으로 하였을 때를 비교함으로써 분사된 우레아가 지나는 경로에서 주위온도가 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 열중량 분석 실험

본 연구에서는 탈질 반응을 위하여 공업용 우레아(삼전순약공업주식회사, 순도 98%)를 증류수에 녹여 필요한 농도의 수용액으로 제조하여 사용하였다. 제조된 수용액은 0, 10, 20, 30, 40 wt% 로서 각각의 시료에 대해 온도에 따른 무게감량변화를 열중량 분석 실험으로 알아보았다. 열중량 분석기(Mettler Toledo사, TGA 851)의 로

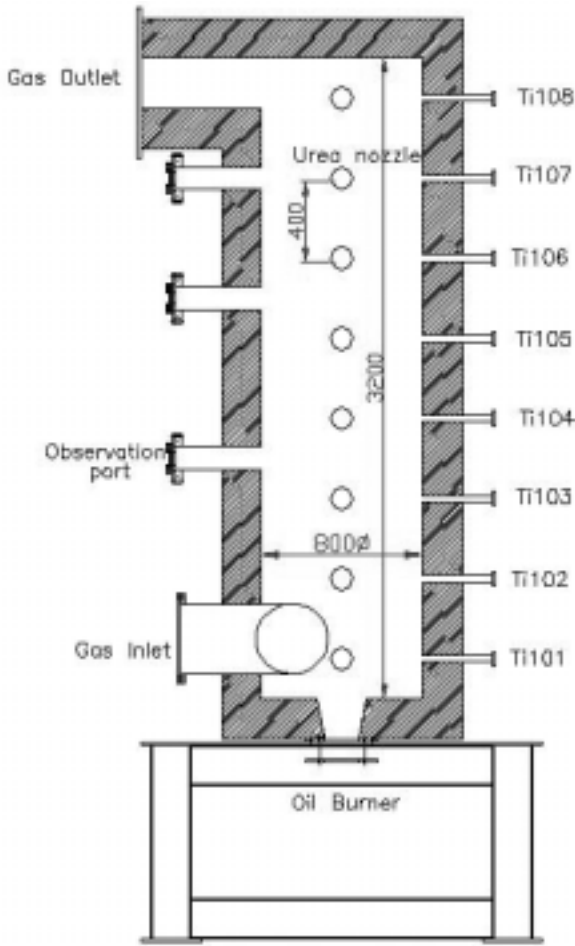


Fig. 1. Schematic design of SNCR reactor.

내부는 고순도 질소(99.9995%)로 사전에 퍼지를 한 후 사용하였고, 100 mL/min의 공기 흐름분위기에서 빈 도가니를 열중량 분석기의 수평저울에 올려놓고 빈 도가니에 대한 weight zero calibration을 수행하였다. 다음으로 열중량 분석기에서 도가니를 꺼내어 시료를 담고 분석기 저울의 무게 눈금값이 안정화 되었을 때 정해진 승온 속도로 필요한 온도까지 승온하였다.

열중량 분석 실험에서 온도가 상승할 때 분위기 가스의 종류에 따라 고체 우레아가 거치는 변화가 다른지(열분해인지 산화인지)를 확인하기 위하여 질소 흐름 분위기와 공기 흐름 분위기에서 온도에 따른 우레아의 무게 변화를 각각 관찰하였다.

2.2. 선택적 비촉매 환원(SNCR) 공정 pilot plant 실험

본 연구에서는 1,000 Nm³/hr 규모의 연소배가스가 발생하는 유류 연소로를 제작하여 SNCR실험 반응기로 이용하였다. SNCR 반응기는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 내경 800 mm, 길이 3,200 mm 수직 원통 형태로서, 연소실 외벽은 200 mm 두께의 내화벽돌과 Castable로 단열

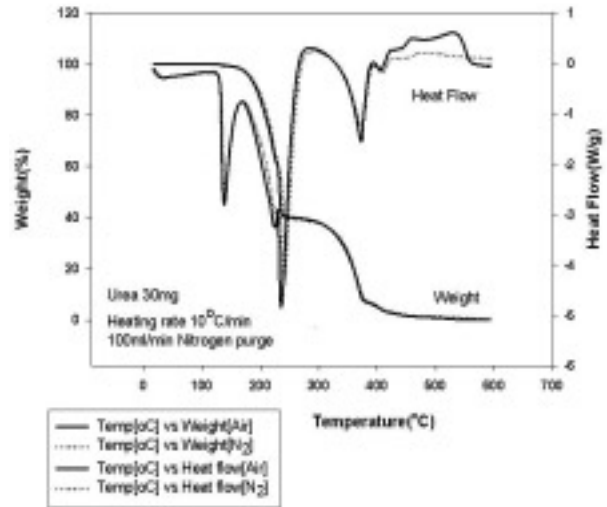


Fig. 2. TGA analysis of solid urea under nitrogen and air flow conditions.

처리 하여 방열 손실을 최소화하였다. 반응기는 수직형이며, 경유 버너(BT34D5G, 경유 사용량 : 25~55 L/hr)는 반응기 하부에 설치하여 화염이 상방향으로 형성되게 하였다.

반응기 내부의 압력은 약 -10 mmAq로 유지하였으며, 일정 지점의 온도를 비례제어로 조절하여 반응기 내부의 조건이 변하지 않도록 하였다. 반응기 내부의 온도 측정을 위해 3.2 m 높이의 반응기에 0.4 m 간격으로 8개의 K type 열전대(Ti101~Ti108)를 설치하였다. 각각의 온도 측정위치에서 우레아 분사실험이 가능하도록 8개의 분사노즐 설치구를 형성하였다. 노즐은 반응기 내부를 관통하는 관에서 하부 또는 상부 방향으로 우레아를 분사할 수 있도록 설치되어 우레아 수용액이 반응에 참여하기까지 거치는 온도 영역을 다르게 함으로써 가열속도가 우레아 수용액에 미치는 영향을 실험하였다. 액적 분사노즐(HM1/8AATP 650033-SS)의 노즐관은 이중노즐로 냉각수관과 우레아관으로 구성되었다. 우레아 분사를 위한 보조설비는 저장탱크, 분사펌프와 인버터, 유량계, 온도계로 구성되어 있다. 우레아 분사 전후의 배가스 농도는 가스 분석기로 연속 측정하였으며, 가스분석기는 화학발광법(testo 350XL)과 FTIR법(ABB Advanced Cemas-FTIR NT)을 사용하여 NO, NO₂, CO, O₂, NH₃ 등을 연속적으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분위기 가스에 따른 우레아의 분해 특성 비교

고체 우레아 30 mg을 사용하여 100 mL/min의 질소

Table 1. Thermal decomposition process of urea⁹⁾

Temp.(°C)	Process
0 → 133	No significant reaction is observed to 133°C (urea melting point).
140	Mass loss begins by urea vaporization.
152	Urea decomposition begins. Gas evolves vigorously from melted urea.
175	$H_2N-CO-NH-CO-NH_2(m) + HNCO(g) \rightarrow$ Cyanuric acid(s) + $NH_3(g)$ $H_2N-CO-NH-CO-NH_2(m) + HNCO(g) \rightarrow$ Ammelide(s) + $H_2O(g)$
193	Produced urea is unstable and further decomposes into NH_3 & $HNCO$. An increase in the production rate of CYA and ammelide above 193°C.
190 ~ 210	Gas evolution is observed from the melt between 190 and 210°C. A white precipitate begins to form.
210	The melt starts to converse into a sticky solid matrix at 225°C. $H_2N-CO-NH-CO-NH_2(m) + HNCO(g) \rightarrow$ Ammeline(s) + $2H_2O(g)$
225	Reaction rates and evolution of gases slow due to the formation of CYA/ammelide/ammelene solid matrix, and a plateau is observed in the TGA. NH_3 is either trapped in the solid matrix or tied up in ionic form as ammonium iso-cyanate ($NH_4^+NCO^-$)
275	CYA reaches a mass maximum, after which sublimation begins to predominate and mass loss is noted. The ammonium iso-cyanate salt($NH_4^+NCO^-$) continues to be lost via decomposition. $NH_4^+NCO^-(s) \rightarrow NH_3(g) + HNCO(g)$
320 ~ 330	CYA decomposition begins in earnest, between 320 and 330°C Cyanuric acid(s) → 3 $HNCO(g)$ The direct amination of ammelide is one possible route of melamine. The formation of melamine is very slow and small.
350 ~ 360	CYA has extensively decomposed, and ammelene & ammelide production and sublimation processes have reached an equilibrium. A gradual mass loss is noted in the TGA. CYA residual continues to decompose.
350 ~ 450	Ammeline and ammelide begin to sublime and decompose. Ammelide starts to melt and decompose. Ammeline starts to melt and decompose. Ammeline decomposition requires temperatures in excess of 700°C.

흐름 분위기와 공기 흐름 분위기에서 승온 속도 10°C/min으로 열중량 분석 실험을 각각 수행하여 온도에 따른 우레아의 무게 변화와 열의 출입량을 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

분위기 가스의 종류에 관계없이 온도에 따른 무게 감량 곡선이 정확히 일치하는 것으로부터 고체 우레아는 산소의 존재에 관계없이 동일한 변화, 즉 열분해 과정을 거치는 것으로 볼 수 있다. 한편 열의 출입을 나타내는 그래프도 400°C까지는 일치하는 모양을 보이지만 이후의 온도에서는 공기의 경우에 약간 큰 열의 발생을 나타내는 것으로부터 산화가 동반되는 반응이 일부 진행되기 시작하는 것이라 생각된다.

고체 우레아의 열분해 과정에 대한 연구는 19세기부터 시작되어 현재 많은 부분이 정립되어 있으며 공기분위기에서 이루어지는 열분해 과정을 Table 1에 정리하였다. 그러나 이러한 변화 과정은 우레아 수용액에서도 동일하다고 말하기는 어려우므로 본 연구에서는 우레아 수용액의 농도를 달리하여 열분해 과정을 고찰하였다.

3.2. 가열 속도에 따른 무게 감량 특성 변화

상기에서 검토한 바와 같이 고체 형태의 우레아를

SNCR 공정에서 반응제로 사용하면 수송, 보관, 정량 투입 등에서 많은 어려움을 야기하게 되므로 일반적으로 수용액 상태로 제조하여 사용하게 된다. 우레아 수용액은 30~40%의 농도로 제조되어 판매되고 있는데, 현장에서는 이를 그대로 사용하거나 희석하여 사용하고 있다. 수용액을 사용하더라도 반응에 참여하는 것은 우레아이므로 발생하는 NO_x 의 양에 반응할 수 있는 적절한 양의 우레아를 공급하여야 한다. 이 때 동일한 양의 우레아를 공급하는 방법에 있어서 묽은 용액을 다량 공급하는 방법과 진한 용액을 소량 공급하는 방법 등 다양한 경우가 있으므로 최적의 농도를 선정할 필요가 있다. 최적의 농도는 수분의 주입에 따른 온도 변화, 분사에 의한 침투 깊이, 혼합 속도, 우레아 분해 속도 등 다양한 요인에 의하여 결정되어지는데, 본 고에서는 주입된 우레아 수용액이 열분해 되는 과정을 탐색하기 위하여 농도를 달리하여 제조한 우레아 수용액에 대하여 가열속도를 변화시키면서 열중량 분석법을 실시하였다.

Fig. 3에는 순수한 물과 10%, 20%, 30%, 40%인 우레아 수용액 및 고체 우레아 입자에 대하여 1°C/min, 15°C/min, 30°C/min의 승온 속도로 가열하였을 때 무게 변화를 관찰한 실험 결과를 나타내었다. Fig. 3a에서 순수

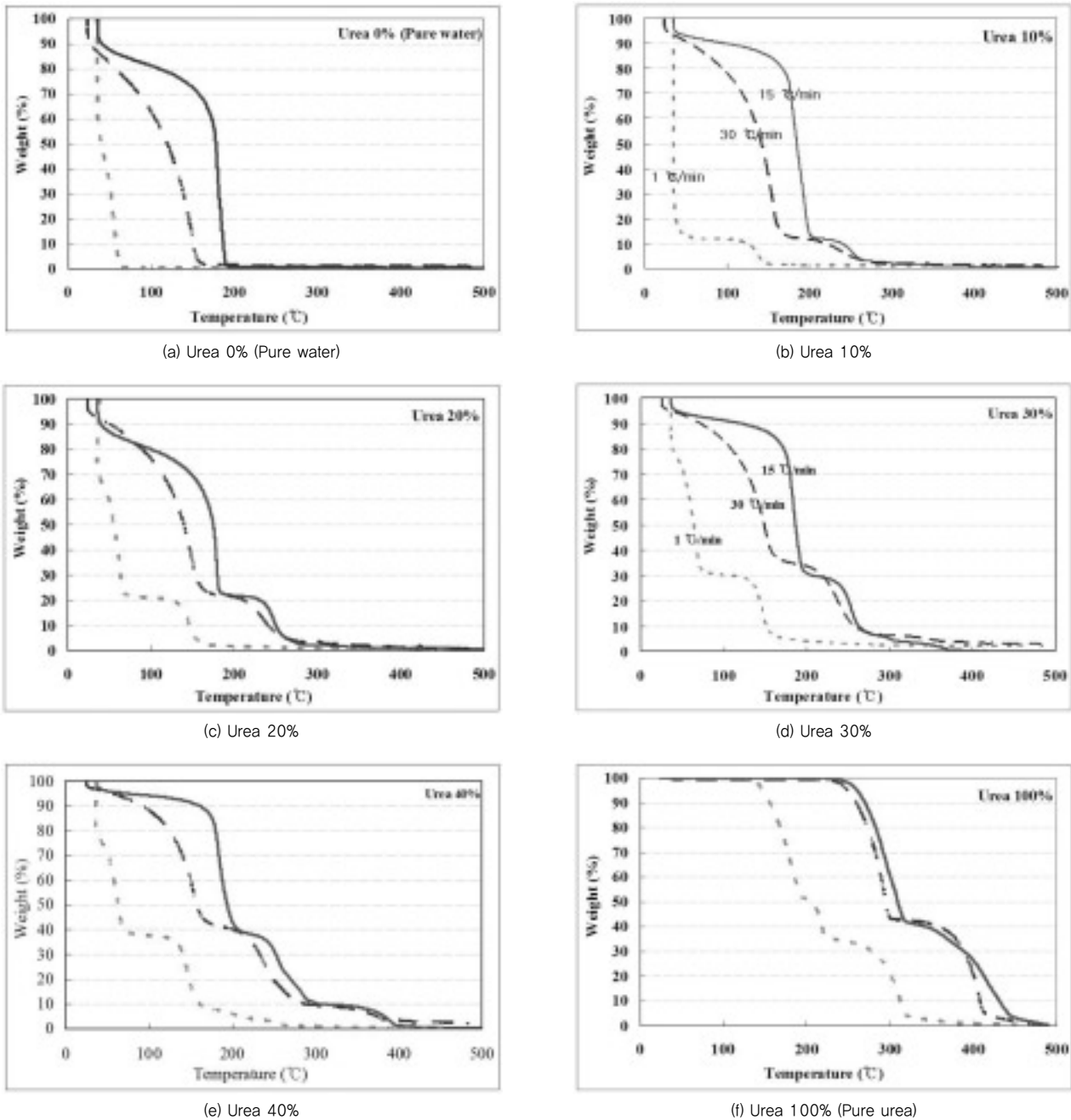


Fig. 3. TGA of urea solutions according to heating rate.

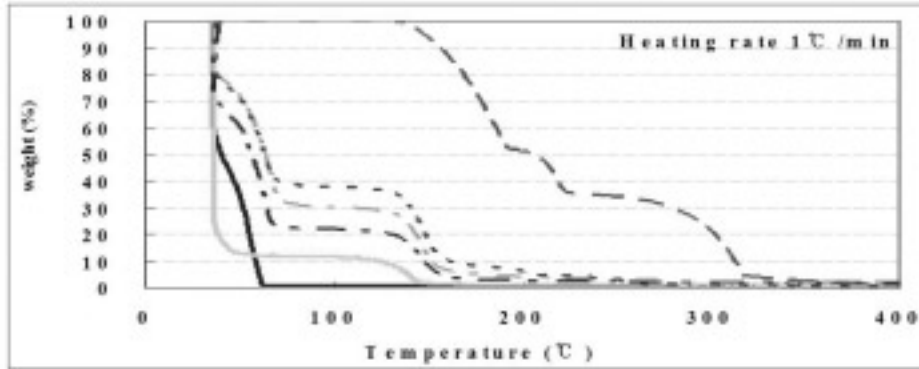
한 물을 각각 다른 승온 속도로 가열하였을 때 무게 변화는 매우 다른 양상을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 가장 느린 승온 속도인 1°C/min으로 가열하였을 때 물의 온도가 100°C에 다다르기 전에 모든 물이 증발되어 무게가 완전히 없어지지만, 빠른 승온 속도인 30°C/min으로 가열하였을 때에는 100°C가 넘는 온도에서도 무게가 완전히 없어지지 않는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 1°C/min의 속도로 가열할 때는 시료의 온도 상승에 따른 물의 기화속도는 매우 느리지만 상대적으로 체류시간이 길

어 물의 증발온도인 100°C에 이르기 전에 물이 모두 증발하기 때문이며, 30°C/min으로 가열하였을 때는 물이 증발할 때 필요한 증발잠열로 인한 열의 소비를 충당하고 남은 에너지가 온도를 상승시키는데 활용되기 때문에 온도 상승에 따른 무게감량이 비교적 일정한 속도를 유지하는 것으로 보인다. 반면에 15°C/min으로 가열하였을 때 무게 감량은 30°C/min으로 가열하였을 때 보다 더 천천히 진행되어 약 180°C까지 온도가 상승한 후에 급격히 무게 감량이 일어나는 경향을 보이고 있다. 이로부터 판단

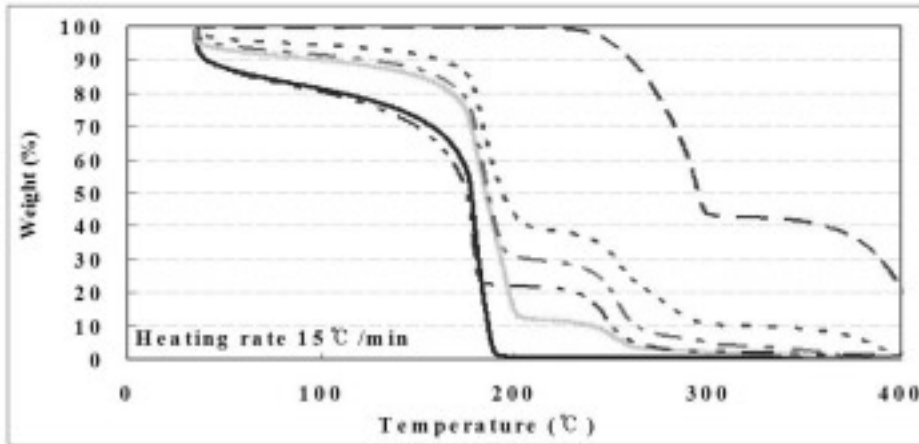
할 때 15°C/min으로 가열하였을 때 시료는 외부 표면과 내부가 혼합되는 과정을 통하여 균일한 온도를 유지하다가 빠른 속도로 기화 또는 증발하는 것으로 생각된다.

한편 우레아를 각각 10%, 20%, 30%, 40% 혼합한 수용액에 대한 열중량 분석 실험 결과를 나타내는 Fig. 3b ~ Fig. 3e에서도 수분의 함량에 해당하는 부분의 무게 감량이 순수한 물을 사용한 Fig. 3a의 경우와 유사한 경향

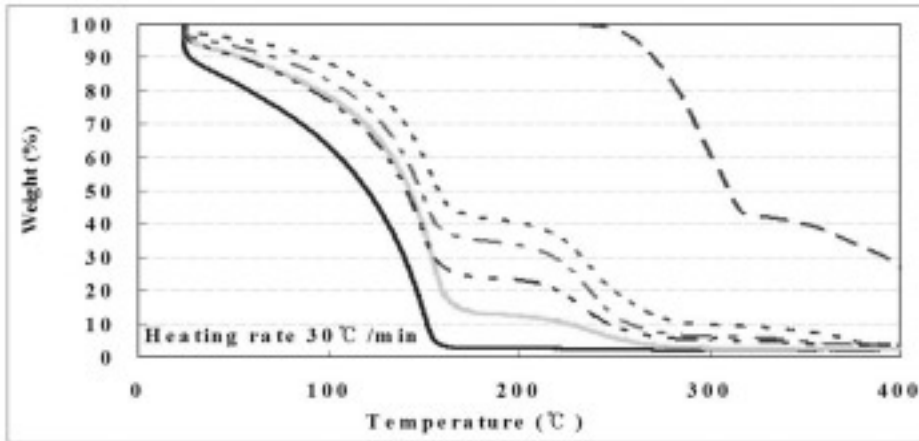
을 보이고 있다. 우레아 수용액에서는 수분이 증발하고 난 다음에 온도가 상승하는 동안에도 무게 감량이 일어나지 않는 일정한 구간을 보이는데 수분의 증발이 완료된 온도가 낮을 수록 구간의 길이가 긴 특성을 보이고 있다. 이는 수분의 증발이 완료된 온도가 낮으면 고체 우레아의 분해 반응이 일어나기 위하여 필요한 지점까지의 온도차이가 커지게 되므로 나타나는 현상이다. 하지만 우레아



(a) Heating rate = 1°C/min



(b) Heating rate = 15°C/min

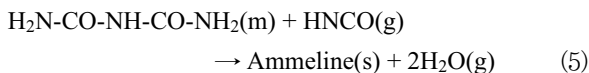


(c) Heating rate = 30°C/min

Fig. 4. TGA of urea solutions according to urea concentration.

수용액에서 수분의 증발이 완료된 이후에 진행되는 우레아의 분해 반응 온도는 동일한 농도에서도 일정하지 않고 저온에서 수분 증발이 완료된 경우에 더 낮은 온도에서 우레아의 분해가 진행되는 것을 알 수 있다. 이는 수분의 증발과 마찬가지로 우레아의 열분해 반응도 특정 온도에 이르기 전에 서서히 진행되지만, 체류시간이 길어짐에 따라 특정 온도 이전에서도 무게 감량을 나타낼 만큼 진행될 수 있다는 것을 나타낸다. 따라서 동일한 농도의 우레아 수용액이라도 가열속도를 달리함에 따라 우레아의 열분해가 진행되는 온도를 변화시킬 수 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3b~Fig. 3e에서 우레아 수용액의 농도가 10%~40%로 달라짐에 따라 1차적인 무게 감량(수분의 증발)이 90%~60% 이루어지고 있는 것을 볼 수 있다. 1차 무게 감량이 완결되는 지점의 온도는 우레아 수용액의 농도가 증가할수록 높아지는데 앞에서 언급한 대로 농도가 높을수록 수분의 함량이 줄어들어서 수분의 증발에 따른 기화열 손실이 줄어들기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 3f에는 고체 우레아 입자에 대한 열중량 분석 실험 결과를 나타내었다. Fig. 3에서 1°C/min으로 가열하는 경우에 무게 감량 변화는 Table 1에서 정리한 것과 같이 140°C 부근에서 시작된다. 이는 우레아의 증발이 원인인 것으로 보고되고 있으며 이후 190°C 까지 열분해가 진행되어 반응식 (2)에 의한 암모니아 생성이 있는 것으로 판단된다. 온도가 계속 올라가면서 240°C부근까지 다시 한 번 무게 감량을 보이는데 이전의 무게 감량 속도보다는 느린 속도를 보인다. 그러나 15°C/min이나 30°C/min으로 가열할 때는 이와 같은 2단계 감량 곡선이 구별되지 않는 것으로 나타나므로 아주 느린 속도의 무게 변화를 동반하는 반응이 있는 것으로 판단된다. 즉, 225°C 부근에서 우레아가 용융된 고점도의 고체 구조로 변화하는 아래의 반응이 진행되었을 것으로 보이며 이 반응은 매우 느린 속도로 진행되므로 승온 속도를 빨리할 경우에는 이 과정이 생략되는 것으로 보인다.



이러한 반응을 거친 후 온도가 상승하더라도 일정한 무게를 유지하다가 1°C/min의 가열속도에서는 260°C, 15°C/min과 30°C/min에서는 360~370°C부터 무게 감량이 진행되는 것으로부터 가열속도를 달리하면 우레아의 분해 반응 온도 및 경로를 변화시킬 수 있는 것으로 판단된다.

3.3. 우레아 수용액의 농도에 따른 무게 감량 특성 변화

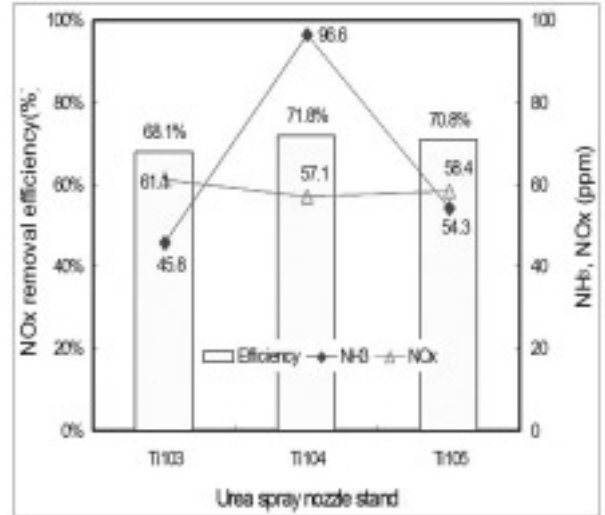


Fig. 5. DeNOx efficiency and NH₃ slip according to the position of pipe nozzle upward.

여러 가지 농도의 우레아 수용액에 대하여 수행한 열중량 분석 결과를 Fig. 4에 정리하였다. 가열 속도가 1°C/min인 Fig. 4a에서 우레아 수용액은 초기에 시료 주변으로 흐르는 유체에 의한 기화로 온도 상승 없이 무게만 급격히 줄어들다가 온도 상승과 무게 감량이 함께 진행되는 가열에 의한 증발 과정(식 (2))으로 나머지 수분이 모두 증발되어 고체 우레아를 생성하였다. 생성된 고체 우레아는 무게 감량 없이 약 140°C까지 온도가 상승된 후 열분해 과정을 거치게 되는데 원래부터 고체 우레아를 사용한 경우와 동일한 온도에서 열분해가 시작되는 것을 볼 수 있다. 하지만 가열속도가 가장 빠른 Fig. 4c에서는 수용액에서 생성된 우레아의 열분해 시작 온도는 고체 우레아를 사용한 경우보다 빠르며 수분의 함량이 증가할수록 그 정도가 커지는 것으로부터 초기 가열상태에서 유체인 수분에 의한 균일 가열 효과에 의한 것으로 사료된다. 한편 고체 우레아의 경우에는 세 번의 무게 감량 과정을 보이지만 우레아 수용액인 경우에는 수분의 증발 과정을 제외하면 2번의 무게 감량 과정을 보이는 것으로부터 고체 우레아에서 보이는 두 번째 무게 감량 부분은 수용액으로 제조하는 과정에서 변화를 겪는 수용성 관능기일 것으로 추정된다. 가열속도가 15°C/min과 30°C/min인 경우를 각각 Fig. 4b와 Fig. 4c에 나타내었는데 1°C/min의 경우와 비교하여 Fig. 4b에서는 물의 증발이 시작되는 온도가 100°C를 상회한 반면 Fig. 4c에서는 온도 상승과 무게 감량이 동시에 진행되는 경향을 보이고 있다. 1차 무게 감량 이후에 무게 감량 없는 온도 상승기를 거쳐 2차 무게 감량이 진행되는 우레아 열분해 시작점에 도달하는데 우레아 수용액의 경우에는 가열 속도가 1°C/min, 30°C/min, 15°C/min의 순서로 낮은 온도부터 출발하지만 고체 우레

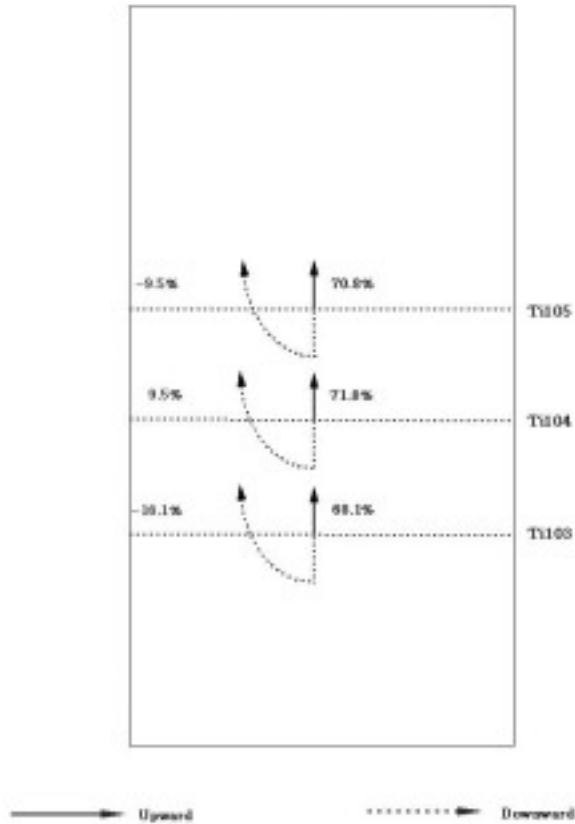


Fig. 6. DeNOx efficiencies according to the direction and position of urea injection.

아의 경우에는 15°C/min 이상에서 그 차이가 커지 않다. 한편 우레아 농도의 영향을 보면 세 가지 가열 속도에서 10%~40% 우레아 수용액의 우레아 열분해 시작온도 차이는 큰 차이를 보이지 않으므로, 우레아 수용액에서는 농도의 영향보다 가열속도가 중요한 인자임을 알 수 있다.

3.4. 노즐의 분사 방향에 따른 탈질 효율 비교실험

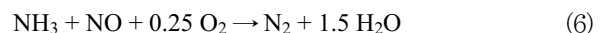
노즐의 분사 방향에 따른 탈질 효율 비교 실험은 동일한 위치에서 분사된 우레아 액적이 지나가는 경로를 달리함으로써 액적에 전달되는 가열 속도를 다르게 하는 방법으로 수행되었다. 실험은 Fig. 1에 보인 SNCR반응기의 Ti103, Ti104, Ti105 위치에 관통노즐(로 내를 관통하는 파이프노즐 2개)을 설치하여 분사 방향을 상부로 하였을 때와 하부로 하였을 때 탈질 효율을 비교하였다. 온도에 의한 영향을 배제하기 위하여 각 위치에서 온도는 모두 약 900°C로 유지하는 조건에서 실험을 하였다. 상부로 분사된 우레아는 배가스의 흐름과 동일하므로 분사된 위치의 온도보다 낮은 온도로 빠르게 이동하여 열전달 속도가 낮을 것이고 하부로 분사된 우레아는 배가스의 흐름과 역방향이므로 일정한 지점까지 도달한 후 다시 방향이 바뀌어

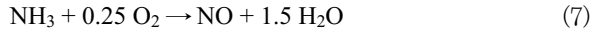
배가스와 같은 흐름을 가지므로 분사된 위치의 온도보다 높은 영역에 상대적으로 오래 머무르게 된다. 따라서 우레아의 분사 방향에 따라 서로 다른 열전달 속도를 거치는 것으로 판단하였다.

우레아의 농도가 5%인 수용액을 NSR 1.2로 하여 서로 다른 위치에서 상부로 분사하였을 때 탈질 효율과 NH₃ slip을 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. Ti103과 Ti105는 Ti104로부터 각각 40 cm 하부와 상부에 위치하고 있다. 그림에서 보면, 세 곳에서 온도는 동일하므로 탈질 효율은 68.1%, 71.8%, 70.8%로 크게 차이가 나지 않지만 Ti104에서 NH₃ slip은 가장 높은 96.6 ppm을 나타내고 있다. 탈질효율이 큰 차이가 없음에도 NH₃ slip이 많은 이유는 도입된 우레아로부터 생성된 NH₃가 상대적으로 많기 때문인 것으로 사료된다. 즉, Ti104 위치에서 온도와 체류시간이 우레아로부터 환원제를 가장 많이 생성할 수 있는 조건임을 알 수 있다.

Fig. 6에서는 세 위치에서 상부와 하부로 우레아를 분사하였을 때 탈질 효율을 비교하였다. 그림에서 실선은 상부로 분사한 경우를 나타내고 점선은 하부로 분사한 경우를 표시한다. Ti104에서 하부로 분사한 경우와 Ti103에서 상부로 분사한 경우의 탈질 효율을 비교하면 각각 9.5%와 68.1%를 보여 동일한 지역에 분사된 우레아일지라도 분사방향에 따라 탈질 효율에는 큰 차이를 보이는 것을 볼 수 있다. 상부로 분사된 우레아는 배가스와 흐름 방향이 동일하므로 빠른 속도로 고온 영역을 지나가는 반면에 하부로 분사된 우레아는 상대적으로 장시간 동안 고온영역에 머무르게 되므로 승온 속도가 빠른 효과를 가지게 되어 낮은 탈질 효율을 보이는 것으로 생각된다.

일반적으로 체류시간이 길어지면 탈질 효율이 높아지는 것으로 알려져 있지만 본 연구 결과로부터 볼 때 초기 가열 속도가 지나치게 빠를 경우에는 오히려 탈질 효율을 낮추는 결과를 초래하는 것으로 나타났다. 로 내에 분사된 우레아는 암모니아 등으로 분해되어 NO와의 반응에 관여하는데, 생성된 암모니아는 NO의 저감반응 뿐 만 아니라 산소와 반응하여 NO를 생성시키기도 한다. 우레아가 분해되고, NO와 반응하는 과정은 매우 복잡하기 때문에 완전히 밝혀지지 않았지만 NH₃의 경우 24개의 화학종에 의한 130개의 반응 과정이 보고된 바 있다.¹⁵⁾ 그 중에서 특히 중요한 반응으로는 Reaction Engineering International에 의해 제시된 7개의 반응식이 있고¹⁶⁾, 보다 단순화된 모델로는 Duo¹⁷⁾ 등에 의해 제시된 NH₃에 대한 아래의 2개 반응식이 있다.





여기에서 반응 상수는 각각 다음과 같다.

$$k_{R1} = 2.45 \times 10^{14} \exp\left(\frac{-29,400}{T}\right) [\text{NO}][\text{NH}_3] \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mols}}\right) \quad (8)$$

$$k_{R2} = 2.21 \times 10^{14} \exp\left(\frac{-38,160}{T}\right) [\text{NH}_3] (\text{s}^{-1}) \quad (9)$$

두 반응에 대한 속도 상수로부터 NO의 저감 반응이 NH₃ 산화에 의한 NO생성반응보다 빠른 속도로 진행된다는 것을 알 수 있다. 따라서 상부로 분사된 우레아보다 하부로 분사된 우레아의 경우에 더 많은 NH₃산화 반응이 진행되어 탈질 효율이 낮아진다는 것을 알 수 있다. 더욱이 NO저감 반응 속도상수 k_{R1}보다 NO생성 반응 속도상수 k_{R2}가 온도에 더 민감하므로 우레아 분사 방향에 따른 탈질 효율의 차이가 극명하게 나타나는 것으로 판단된다.

4. 결론

환원제를 분사하여 질소산화물을 저감시키는 공정에서 사용되는 우레아 수용액에 대한 최적조건을 모색하기 위하여 분사되는 우레아 수용액의 농도와 분사 노즐의 위치 및 방향에 대한 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 우레아는 분위기 가스(질소, 공기)의 종류에 관계없이 온도에 따른 무게 감량 곡선이 정확히 일치하는 것으로부터 산소의 존재에 관계없이 동일한 변화, 즉 열분해 과정을 거치는 것으로 볼 수 있다.
- 2) 우레아 수용액의 열중량분석 실험에서 우레아 수용액은 가열속도에 따라 매우 다른 무게 감량 경향을 보여 가열속도가 우레아의 분해에 중요한 인자임을 나타냈다.
- 3) 농도가 10%~40%인 우레아 수용액에서 우레아 열분해 시작 온도는 큰 차이를 보이지 않으므로, 우레아 수용액에서는 농도의 영향이 가열속도보다 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있다.
- 4) 위치가 다른 세 곳에서 온도를 동일하게 유지하였을 때 상부 분사인 경우 탈질 효율은 각각 68.1%, 71.8%, 70.8%로 나타나 크게 차이가 나지 않았다.
- 5) 동일 지역을 향하여 하부에서 분사한 경우와 상부에서 분사한 경우의 탈질효율을 비교하면 각각 68.1%

와 9.5%를 보여 동일한 지역에 분사된 우레아일지라도 분사방향에 따라 탈질 효율에는 큰 차이를 보였다.

KSEE

사 사

본 연구는 환경부 차세대핵심환경기술개발사업의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Rota, R., Antos, D., Zanoelo, E. F., and Morbidelli, M., "Experimental and modeling analysis of the NOxOUT process", *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 27-38(2002).
2. Radojevic, M., "Reduction of nitrogen oxides in flue gases", *Environ. Pollut.*, **102**, S1, 685-689(1998).
3. Javed, M. T., Irfan, N., and Gibbs, B. M., "Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction", *J. Environ. Manage.*, **83**, 251-289(2007).
4. Salimian, S., and Hanson, R. K., "Kinetic study of NO removal from combustion gas by NHi-containing compound", *Combust. Sci. Technol.*, **23**, 225-230(1980).
5. Quartucy, G. C., Montgomery, T. A., and Muzio, L. J., "The effect of initial NOx level on the performance of SNCR with urea injection", Joint Spring Meeting of the Canadian and Western States Sections/The Combustion Institute, Baniff, Alberta, Canada(1990).
6. Alzueta, M. U., Bilbao, R., Millera, A., Oliva, M., and Ibanez, J. C., "Impact on new findings concerning urea thermal decomposition on the modeling of the urea SNCR process", *Energy Fuels*, **14**, 509(2000).
7. Wohler, F., "On the decomposition of urea and uric acid at high temperature", *Ann. Phys Chemie*, **15**, 619-630(1829).
8. Stradella, I., and Argentero, M., "A Study of the thermal decomposition of urea, of related compounds and thiourea using DSC and TG-EGA", *Thermochim Acta*, **219**, 315-323(1993).
9. Schaber, P. M., Colson, J., Higgins, S., Dietz, E., Thielen, D., Anspacj, B., and Brauer, J., "Study of the urea thermal decomposition(pyrolysis) reaction and importance to cyanuric acid production", *Am. Lab.*, 13-21(1999).
10. Chen, M., and Williams, S., "Modeling and optimization of SCR-exhaust aftertreatment systems", *SAE*, 2005-01-0969(2005).
11. Yim, S. D., Kim, S. J., Haik, J. H., Nam, I. S., Mok, Y. S., Lee,

-
- J. H., Cho, B. K., and Oh, S. H., "Decomposition of urea into NH₃ for the SCR process", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 4856-4863(2004).
12. Muzio, L. J., Arand, J. K., and Teixeira, D. P., "Gas phase decomposition of nitric oxide in combustion products", *Proceedings of the 16th Symposium(International) on combustion*, Combustion Institute, Pittsburgh, pp.199-208(1977).
13. Lyon, R. K., "Thermal DeNO_x", *Environ.l Sci. and Technol.*, **21**, 231-236(1987).
14. Teixeira, D. P., and Muzio, L. J., "Effect of trace combustion species on SNCR performance", *International conference on environmental control of combustion processes*, Honolulu, Hawaii, 7-10 October, (1991).
15. Rota, R., Zanoelo, E. F., Antos, D., Morbidelli, M., and Carrpa, S., "Analysis of Thermal DeNO_x Process at high Partial Pressure of Reactants", *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 1041-1051(2000).
16. Brouwer, J., Heap, M. P., Pershing, D. W., and Smith, P. J., "A Model of Prediction of Selective Non-Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Ammonia, Urea and Cyanuric Acid with Mixing Limitations in the Presence of CO", *26th Int. Symp. on Combustion*, Naples, Italy, (1996).
17. Duo, W., and Johansen, K. D., "Kinetics of the Gas-Phase Reaction between Nitric Oxide, Ammonia and Oxygen", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **70**, 1024-1020(October 1992).