

250 °C 이하 배기관에서 우레아 수용액의 암모니아 전환율 특성에 관한 실험적 연구

구건우* · 박홍민* · 홍정구*†

* 경북대학교 기계공학부

Experimental Study on Characteristics of Ammonia Conversion Rate of Urea Aqueous Solution in 250 °C Exhaust Pipe

Kun Woo Ku*, Hong Min Park* and Jung Goo Hong*†

* Dept. of Mechanical Engineering, Kyungpook Nat'l Univ.

(Received July 25, 2014 ; Revised November 18, 2014 ; Accepted November 19, 2014)

Key Words: Urea Aqueous Solution(요소 수용액), Thermal Decomposition(열분해), Conversion Rate(전환율), NH₃(암모니아), HNCO(이소시아산)

초록: 디젤 엔진과 산업용 보일러에서의 질소산화물(NO_x) 배출은 환경오염을 유발시키는 주요물질 중의 하나이다. 이러한 질소산화물 발생을 저감시키기 위한 방법으로 후처리 기술 중의 하나인 우레아 선택적 촉매 환원(Urea-SCR)기술이 널리 사용되고 있다. 본 연구에서는 선박용 디젤엔진의 배기가스 조건을 모사한 실험실 스케일의 실험장치를 통해 우레아 수용액의 열분해 특성에 대해 고찰하였다. 40 wt. %의 우레아 농도를 가진 우레아 수용액을 사용하였고, 모사가스의 온도와 유속변화, 우레아 수용액의 유량에 따른 총 전환율 뿐만 아니라 암모니아(NH₃)와 이소시아산(HNCO)의 전환율 차이를 알아보았다. 210 °C와 250 °C 모사가스 온도에서 체류시간에 따라 암모니아의 전환율이 이소시아산의 전환율보다 높게 나타남을 확인하였다.

Abstract: The NO_x emissions from diesel engines and industrial boilers are a major cause of environmental pollution. The selective catalytic reduction of urea is an aftertreatment technology that is widely used for the reduction of NO_x emissions. The objective of this study was to investigate the characteristics of the thermal decomposition of a urea aqueous solution using laboratory-scale experimental equipment under conditions similar to those of marine diesel engines. A 40 wt. urea aqueous solution was used in this study. It was found that the total conversion rate varied with the inflow gas conditions and flow rates of the urea aqueous solution. In addition, there were conversion rate differences between NH₃ and HNCO. At inflow gas temperature conditions of 210 °C and 250 °C, the NH₃ conversion rate was found to be higher than that of the HNCO, depending on the residence time.

1. 서 론

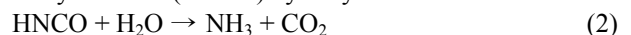
배기가스 오염물질인 질소산화물(NO_x) 저감을 위한 후처리 기술로 Lean NO_x Trap(LNT), Selective Non Catalytic Reduction(SNCR), Selective Catalytic Reduction(SCR) 등이 있다. 이러한 De-NO_x 후처리 기술에서 우레아 선택적 촉매 환원(Urea-SCR)이 현재 가장 대표적인 방법으로 각광받고 있다.^(1,2) 우레아 선택적 촉매 환원은 암모니아(NH₃)를 환원

제로 사용하고, 선택적 촉매 환원(SCR) 반응기 내부의 촉매에 의한 환원반응에 의해 최종적으로 질소와 물이 생성되는 시스템이다. 하지만 암모니아는 부식성과 독성이 있다는 단점으로 인해 저장매체로서 우레아 수용액이 널리 사용되고 있다.

Urea thermolysis :



Isocyanic acid (HNCO) hydrolysis :



우레아 수용액은 식 (1)의 반응식을 통해 환원

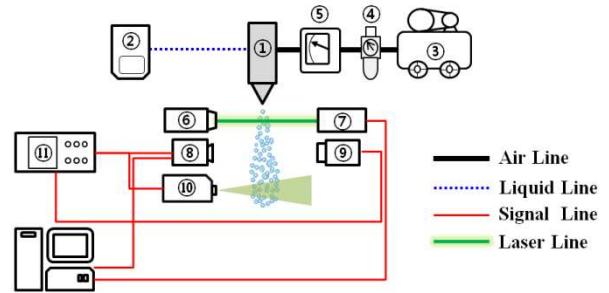
† Corresponding Author, jghong70@knu.ac.kr

제 역할을 하는 암모니아로 전환된다. 우선, 우레아 수용액은 열분해 과정을 통해 암모니아와 이소시아산(HNCO)으로 분해되고, 이후 식 (2)의 반응식과 같이 이소시아산은 가수분해 과정을 통해 암모니아로 전환된다.

특히, 선박의 경우 국제해사기구인 International Maritime Organization(IMO)에 의해 질소산화물 배출 규제가 단계적으로 적용되고 있으며, 2005년 발효된 대기오염방지 1차 규제(TIER I) 대비 질소산화물을 80%를 저감시켜야 하는 3차 규제(TIER III)가 오는 2016년부터 발효될 예정이다.⁽³⁾ 이러한 연구배경으로 선박관련 연구자들에 의해 우레아 선택적 촉매 환원 시스템에 대한 연구가 진행 중에 있다.⁽⁴⁾

먼저, 자동차분야에 관한 연구로 디젤엔진에 우레아 선택적 촉매 환원 시스템을 적용하기 위해 우레아 수용액의 분무 거동과 유동 특성에 관한 수치해석적 연구가 있고,⁽⁵⁾ 화학공학 연구자들에 의해 미시적으로 마이크로 반응기를 사용하여 우레아 수용액 열분해의 화학반응속도를 알아보려는 결과가 있다.⁽⁶⁾

Lundström 등⁽⁶⁾은 부반응(Side reaction)을 통해 환원제로 전환될 수 있는 이소시아산이 뷰렛(Biuret), 시아누르산(Cyanuric acid), 아멜라이드(Ammelide) 등과 같은 고형화 생성물로 반응되어 궁극적으로 이소시아산의 이론 전환 대비 실제 전환율이 감소될 수 있는 과정을 겪는다고 보고하고 있다. 위에서 나타낸 반응식 (1)과 (2)를 통해 1 몰(mole)의 우레아 수용액은 이론적으로 1 몰의 암모니아와 1 몰의 이소시아산으로 분해된다. 그러나 대부분의 연구자들은 우레아 선택적 촉매 환원 시스템에서 환원제의 역할을 하는 암모니아의 전환율에 대해서만 확인할 뿐 이소시아산의 전환율에 대한 선행연구 결과는 미비한 실정이다. 이소시아산 역시 가수분해 반응을 통해 암모니아로 전환되며 잠재적인 환원제로 판단할 수 있기 때문에 이에 대한 전환율의 특성을 알아보는 것이 중요하다. 그러므로, 노즐로부터 분사된 우레아 수용액과 배기가스의 상호작용에 의한 다상유동에서의 우레아 수용액의 열분해에 대한 실험적 연구가 필요한 실정이다. 따라서 본 연구는 실제 선박용 디젤엔진의 배기가스 온도와 유사한 조건에서 촉매 전단까지의 우레아 수용액의 열분해 특성을 알아보는 것이다. 그리고 모사가스의 온도와 유속변화, 분사되는 우레아 수용액 유량에 따른 총 전환율 뿐만 아니라 암모니아와 이소시아산의 전환율을 알아보는 것이다.



- ① Twin-fluid nozzle ② Liquid Pump ③ Air compressor
- ④ Air regulator ⑤ Air flow meter ⑥ Laser for SMD
- ⑦ Laser Detector ⑧ CCD camera ⑨ Stroboscope
- ⑩ ND-YAG laser ⑪ Delay generator

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup to measure spray performance

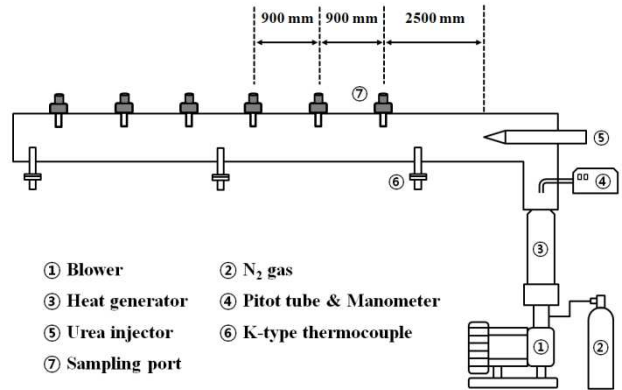


Fig. 2 Schematic diagram of the experimental setup for measuring urea decomposition

2. 실험 장치 및 방법

Fig. 1은 우레아 수용액의 분무특성을 알아보기 위한 실험장치의 개략도이다. 우레아 수용액 분사 노즐의 경우 앞서 언급한 고형화 생성물(뷰렛, 시아누르산, 아멜라이드 등)로 인한 노즐의 막힘을 해결할 수 있는 퍼징(Purging)과 클리닝(Cleaning)의 역할을 가진 외부혼합형 2-유체 노즐을 사용하였다. 실험장치는 크게 액체공급부와 공기공급부 그리고 계측장치로 구성된다. 노즐로 공급되는 우레아 수용액의 경우 튜브연동식 정량펌프(Longer Pump, BT100-2J)를 사용하였으며, 펌프의 회전수(RPM) 조절을 통해 유량을 변화시켜주었다. 공기의 경우 공기압축기를 통해 공급이 되며, 니들밸브를 통해 유량을 조절하였다. 공급되는 공기의 유량은 유량계(SMC, PF2A750)를 통해 측정하였다. 분무가시화를 위해 후면광원가시화 기법을 활용하였으며 CCD 카메라(Vieworks, VM-2M)와 스트로보

스코프(Drelloscope 3020)을 사용하였다. 그리고 Suzuki 등^(7,8)에 의해 고안된 레이저 회절 기법을 기본으로 분사조건에 따른 액적크기를 측정하였다.

실제 선박용 엔진의 배기관에서의 우레아 수용액의 전환율 특성을 살펴보기 위해 Fig. 2 와 같이 실험실 스케일의 실험장치를 구성하였다. 우레아 수용액 노즐은 배기관을 지나는 모사가스와 평행한 방향으로 장착되어 분사된다. 실제 배기가스와 유사한 조성의 배기가스를 모사하기 위해 질소(N₂) 가스를 사용하여 산소(O₂) 농도를 맞춰 주었다.

배기관으로 공급되는 모사가스는 전기히터 (Osram Sylvania, Superheat MAX F074733)를 통해 가열되며, 유속은 송풍기와 연결된 인버터의 조절에 의해 변화시켜 주었다. 배기관의 직경은 66mm 이고, 모사가스의 유속은 피토크(Pitot tube)과 마이크로 마노미터(Furness controls, FCO-12)를 사용하여 측정하였고, 온도측정을 위해 K-type 열전대를 사용하였다. 배기관에서의 우레아 수용액의 전환율 특성은 Fourier Transform Infra-Red(FTIR) 가스분석기(Gasmet, DX-4000)를 사용하여 총 6 개의 샘플링 포트(Sampling port)에서 각각 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 우레아 수용액의 분무특성

우레아 선택적 촉매 환원 시스템에서 노즐로부터 분사되는 우레아 수용액의 분무특성은 전환율에 영향을 끼친다.⁽⁹⁾ 따라서 전환율 특성을 알아보기에 앞서 노즐로부터 분사되는 우레아 수용액의 분무특성을 알아보았다. Fig. 3 은 노즐에서 분사되는 우레아 수용액의 유량변화에 따른 분무이미지이다. 이미지를 통해 분무각을 측정한 결과 우레아 수용액 유량변화에 따라 큰 차이가 없는 것으로 확인하였다. 분무각은 노즐로부터 분사될 때 체외각 선을 기준으로 분무각을 정의하였다. 외부혼합형 노즐의 경우 공급되는 액체의 유량에 관계없이 분무각은 일정하다.⁽¹⁰⁾

Fig. 4 는 노즐로부터 분사되는 액적의 크기(SMD)와 액적직경 분포이다. 액적크기의 측정위치는 노즐 끝단으로부터 수직하방 20mm 지점이며, 공급되는 유량에 관계없이 비교적 동일한 액적분포를 갖는 것으로 확인되었다.

그리고 분사속도 또한 액적크기 측정위치에서 동일하게 측정하였으며, 큰 차이를 보이지 않았다. 이를 통해 우레아 수용액의 분무특성이 암모니아 전환율 특성에 미치는 영향은 크지 않음을 확인하였다. 종합적인 분무특성의 결과를 Table 1 을 통해 나타내었다.

Table 1 Summary of spray performance

Urea solution flow rate (g/min)	Assist air flow rate (L/min)	SMD (μm)	Spray velocity (m/s)	Spray angle (degrees, °)
4	6	149	7.3	39
7	7	146	7.8	41



(a) 4 g/min



(b) 7 g/min

Fig. 3 Spray images for various flow rate of the injected urea solution

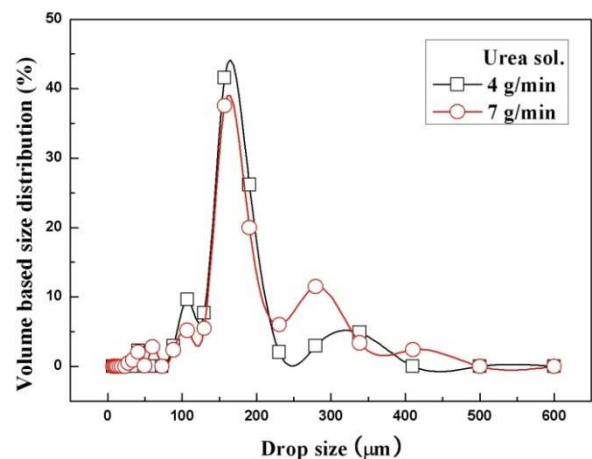


Fig. 4 SMD and volume based size distributions for the flow rate of the urea solution

3.2 우레아 수용액의 전환율 특성

3.1 절에서 2-유체 노즐에서 분사되는 우레아 수용액의 분무특성을 알아보았다. 다음은 모사가스

의 온도, 유속 그리고 우레아 수용액의 유량 변화에 따른 총 전환율 결과이다. 실험조건은 Table 2를 통해 나타내었다. 선박용 디젤엔진의 배기가스 온도는 일반적으로 약 300°C 이상으로 알려져 있다. 하지만 엔진의 출력을 높이기 위해 터보차저(Turbocharger)를 사용할 경우 배기가스의 온도는 250 °C 이하로 낮아진다.

따라서 본 연구에서는 터보차저를 사용하는 경우를 모사하여 210°C와 250°C의 모사가스 온도로

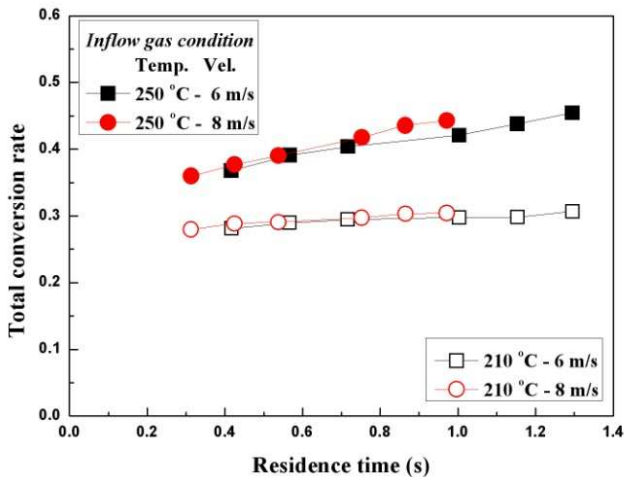
설정하였다. 우레아 수용액의 농도는 선박용으로 사용되는 40wt.%의 우레아 농도를 가진 우레아 수용액을 사용하였다. 또한 엔진에서 배출되는 질소산화물은 약 1000ppm 기준으로 이를 저감하기 위한 최소 우레아 수용액의 유량을 4g/min 으로 설정하였다. Fig. 5는 체류시간에 따른 암모니아와 이소시안산의 총 전환율을 나타낸 결과이다. 총 전환율은 아래의 식과 같이 정의하였다.

$$Total\ conversion\ rate = \frac{(Ammonia\ mole_{real} + HNCO\ mole_{real})}{(Ammonia\ mole_{stoi} + HNCO\ mole_{stoi})} \quad (3)$$

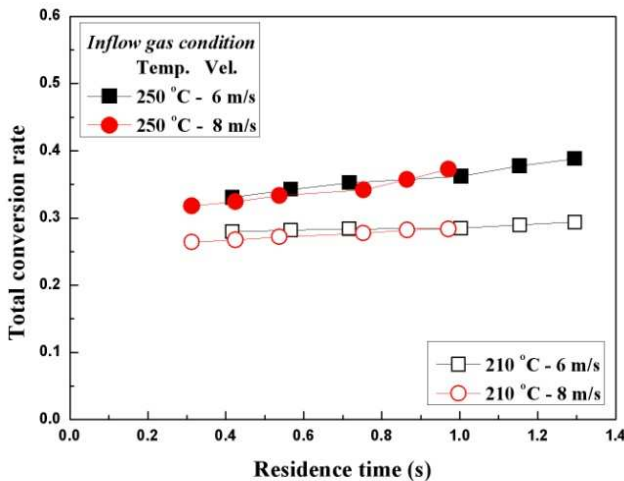
앞서 서론에서 언급한 바와 같이 우레아 수용액의 이론적인 전환은 노즐로부터 분사된 1 몰의 우레아 수용액은 열분해과정에 의해 1 몰의 암모니아와 1 몰의 이소시안산으로 분해된다. 이소시안산은 가수분해과정에 의해 암모니아로 분해가

Table 2 Experimental condition

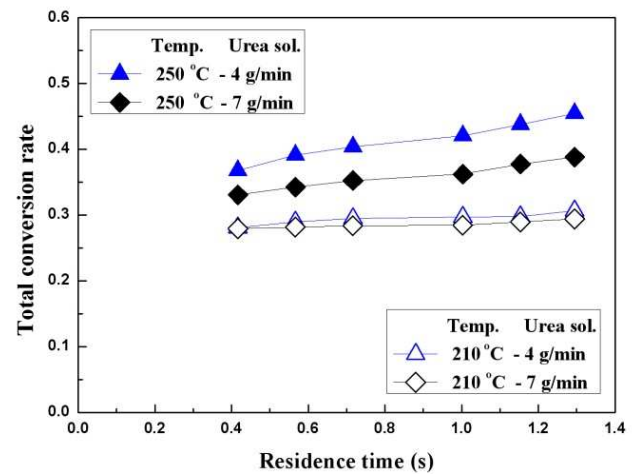
Urea solution concentration (wt.%)	40
Urea solution flow rate (g/min)	4, 7
Inflow gas velocity (m/s)	6, 8
Inflow gas temperature (°C)	210, 250



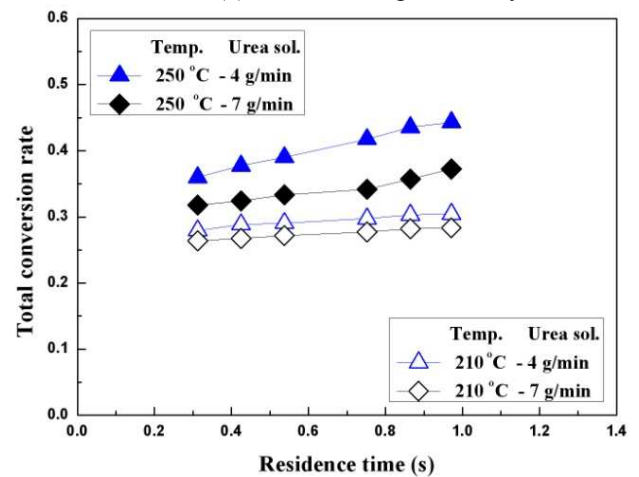
(a) Urea solution flow rate of 4 g/min



(b) Urea solution flow rate of 7 g/min



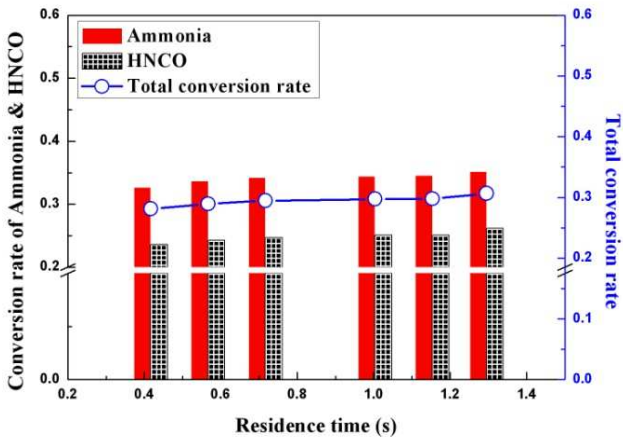
(a) 6 m/s inflow gas velocity



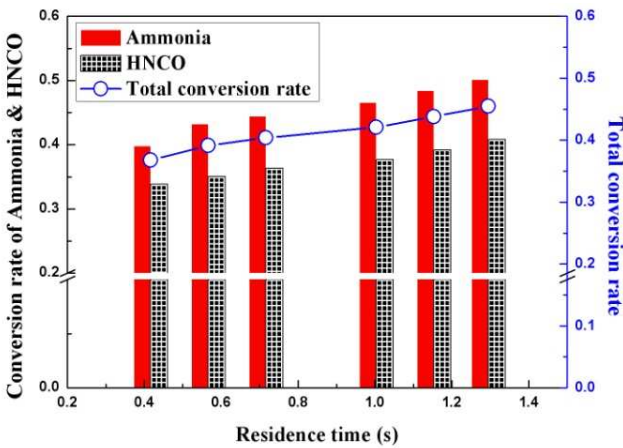
(b) 8 m/s inflow gas velocity

Fig. 5 Total conversion rates of reducing agent with residence times

Fig. 6 Total conversion rates of reducing agent with urea solution flow rate



(a) Inflow gas temperature (210°C)



(b) Inflow gas temperature (250°C)

Fig. 7 Conversion rates of ammonia and HNCO at 6 m/s inflow gas velocity and 4 g/min urea solution flow rate

되는데 이처럼 이소시안산 역시 잠재적 환원제라고 판단할 수 있다.

Fig. 5를 통해서 알 수 있듯이 210°C의 모사가스 온도에서는 체류시간에 따른 총 전환율의 변화가 크지 않은 반면 250°C 온도에서는 체류시간에 따라 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 선행 연구 결과⁽¹⁰⁾에서도 확인할 수 있지만, 그 정량적인 값을 얻음으로써 우레아 공급량 대비 총 전환율을 예측할 수 있는 자료라고 생각된다.

Fig. 6은 공급되는 우레아 수용액의 유량에 따른 총 전환율을 나타낸 결과이다. 우레아 수용액의 유량이 4g/min 일 때보다 7g/min으로 증가했을 때 총 전환율은 감소한다는 것을 확인하였다. 우레아 수용액의 분해과정에 있어서 우선 증발과정이 일어난 후 열분해과정에 의해 기체상태의 암모니아로 전환되는데 공급되는 우레아 수용액의 유량이 많을 경우 증발되는 시간이 상대적으로 많이

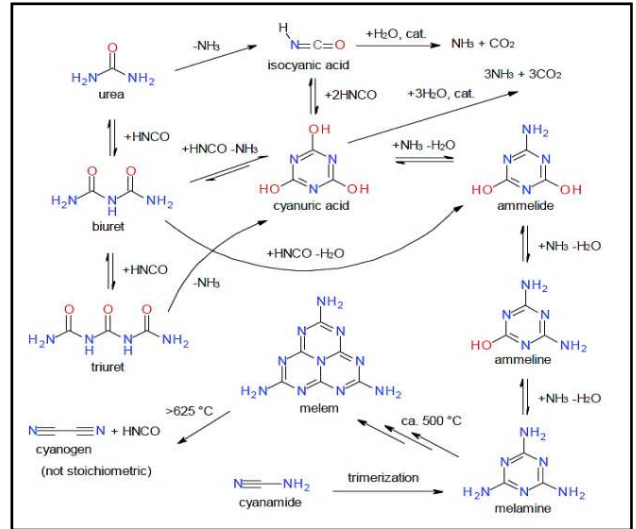


Fig. 8 Reaction scheme adapted from Bernhard⁽¹²⁾

소요되기 때문에 이러한 결과가 나왔다고 판단된다.

Fig. 7은 체류시간에 따른 암모니아와 이소시안산 그리고 총 전환율을 나타낸 결과이다. 그래프를 통해서 알 수 있듯이 210°C 및 250°C 모사가스 온도에서 체류시간에 따라 암모니아의 전환율이 이소시안산의 전환율보다 높게 나타난 것을 확인하였다. 그리고 250°C 배기가스 온도에서의 전환율 특성이 210°C 일 때보다 체류시간에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다.

선행 연구자들에 의해 수행된 연구결과에서는 1몰의 우레아 수용액의 분해과정에 있어서 1몰의 암모니아가 전환되고 이소시안산 역시 같은 전환율을 보일 것이라고 예상했지만,⁽¹¹⁾ Bernhard⁽¹²⁾는 우레아 수용액의 분해과정에 있어서 이소시안산은 뷰렛, 시아누르산 그리고 아멜라이드와 같은 고형화 생성물을 형성하는데 소비된다는 선행연구와 같이 Fig. 7에서도 동일한 고형화 생성물의 과정을 통해 이소시안산의 전환율이 암모니아의 전환율보다 낮게 나타남을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 실제 선박용 디젤엔진의 배기가스 조건을 모사한 실험장치를 이용하여 우레아 수용액의 열분해 특성에 대해 알아보았다. 실험결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

(1) 210°C의 모사가스 온도에서는 체류시간에 따른 총 전환율의 변화가 크지 않은 반면 250°C 온도에서는 체류시간에 따라 증가하는 경향을 보였다.

(2) 250°C 모사가스 온도에서는 우레아 수용액의 유량이 증가했을 때 총 전환율은 감소한다는 것을 확인하였다.

(3) 210°C와 250°C 모사가스 온도 조건에서 체류 시간에 따라 암모니아의 전환율이 이소시안산의 전환율보다 높게 나타난 것을 확인하였다.

참고문헌

(References)

- (1) Ciardelli, C., Nova, I., Tronconi, E., Chatterjee, D., Bandl-Konrad, B., Weibel, M. and Krutzsch, B., 2007, "Reactivity of NO/NO₂-NH₃ SCR System for Diesel Exhaust Aftertreatment: Identification of the Reaction Network as a Function of Temperature and NO₂ Feed Content," *Applied Catalysis B*, Vol. 70, pp. 80~90.
- (2) Nakajima, F. and Hamada, I., 1996, "The State of the Art Technology of NO_x Control," *Catalysis Today*, Vol. 29, pp. 109~115.
- (3) IMO Resolution MEPC. 176 (58), Revised Marpol Annex VI.
- (4) Hirata, K., Niki, Y., Kawada, M. and Iida, M., 2009, "Development of Marine SCR System and Field Test on Ship," *International Symposium on Marine Engineering*, BEXCO, Busan, Oct. 2009.
- (5) An, T. H. and Kim, M. Y., 2014, "Numerical Investigation of the Spray Behavior and Flow Characteristics of Urea-Water Solution Injected into Diesel Exhaust Pipe," *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B*, Vol. 38, No. 1, pp. 41~48.
- (6) Lundström, A., Snelling, T., Morsing, P., Gabrielsson, P., Senar, E. and Olsson, L., 2011, "Urea Decomposition and HNCO Hydrolysis Studied over Titanium Dioxide, Fe-Beta and γ -Alumina," *Applied Catalysis B*, Vol. 106, pp. 273~279.
- (7) Suzuki, T., Saito, A., Fujimatsu, T. and Hayashida, K., 2007, "Development of A Simple System of Dropsizing: Part 1: Development Story and Outline of The System [in Japanese]," *Journal of the ILASS-Japan*, Vol. 16, No. 54, pp.34~46.
- (8) Suzuki, T., Saito, A., Fujimatsu, T. and Hayashida, K., 2008, "Development of A Simple System of Dropsizing: Part 2: Some Examples of Measurements [in Japanese]," *Journal of the ILASS-Japan*, Vol. 17, No. 58, pp. 44~51.
- (9) Dong, H., Shuai, S. and Wang, J., 2008, "Effect of Urea Thermal Decomposition on Diesel NO_x-SCR Aftertreatment Systems," *SAE Technical Paper*, 2008-01-1544.
- (10) Lefebvre, A. H., 1989, *Atomization and Sprays*, Hemisphere Publishing Corporation, New York, pp.136~140.
- (11) Kim, J. Y., Ryu, S. H. and Ha, J. S., 2004, "Numerical Prediction on the Characteristics of Spray-Induced Mixing and Thermal Decomposition of Urea Solution in SCR System," *2004 Fall Technical Conference of the ASME Internal Combustion Engine Division*, pp. 165~170.
- (12) Bernhard, A. M., 2012, "Catalytic Urea Decomposition, Side-Reactions and Urea Evaporation in the Selective Catalytic Reduction of NO_x," Ph.D dissertation, ETH Zurich, Switzerland, Thesis No. 20813.