

Pilot Scale Reactor 에서 Urea-NO-O₂ 반응 속도 연구

이정빈*, 최병선, 임영일*, 김상돈†*
전력연구원 수화력발전연구실
*한국과학기술원 화학공학과

Kinetics of Urea-NO-O₂ Reaction in a Pilot Scale Reactor

J. B. Lee, B. S. Choi, Y. L. Lim* and S. D. Kim†

Power Generation Research Lab., Korea Electric Power Research Institute,
Taejon 305-600, Korea

*Department of Chemical Engineering, KAIST, Taejon 305-701, Korea

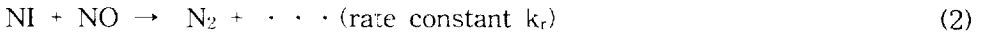
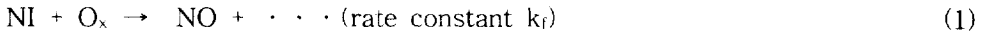
서론

화석연료나 폐기물연료를 사용하는 연소 원으로부터 발생되는 질소산화물(NO_x)을 줄이기 위한 일반적인 방법은 연소조절법으로 Low NO_x burner, 배출가스 재순환이나 저과잉공기 운전과 같은 방법이 효과적이거나 20 ~ 40 % 범위에서의 NO_x 감소만이 이루어질 뿐이다. 최근 환경오염물질 규제의 강화에 따라 NO_x의 좀더 효과적인 저감을 위한 방법으로는 선택적 촉매환원법으로 촉매를 이용하여 NO_x를 선택적으로 제거하는 방법을 이용할 수도 있으나 이 방법은 매우 높은 설치 비용과 촉매교체, 시스템의 압력저하등에 관련된 높은 운전비용이 요구된다. 또 다른 방법으로는 -NH, -CN radical을 포함하고 있는 NH₃, urea, cyanuric acid, 그리고 ammonium sulfate같은 물질을 보일러 연소 영역 후반에 주입하여 선택적으로 NO_x를 제거하는 방법인 선택적 비촉매환원법이 있다. 본 연구에서는 국내에서는 아직 연구실적이 부족한 선택적 비촉매환원법 공정을 이용한 Pilot scale 반응실험을 통해서 NO 저감반응의 kinetic parameters를 찾고 이들이 NO 저감반응에 미치는 영향을 고찰하였다.

이론

Urea-NO-O₂반응은 NH₃-NO-O₂반응과 HOCN-NO-O₂반응의 혼합 반응으로 기초반응만도 150가지가 넘을 정도로 매우 복잡한 반응이지만 urea-NO-O₂ 반응 mechanism은 two primary reaction으로 간단히 표현할 수 있다. 하나는 NO reduction에 해당되는 반응이고 다른 하나는 NO formation을 일으키는 반응이다. 이와 같은 two primary reaction은 일반적으로 lab-scale reactor에

서 -NH₂-CN기를 포함하고 있는 NO 환원제 (NH₃, (HOCN)₃)와 NO반응과 같은 homogeneous gas phase reaction에 자주 이용되는 반응식으로 식 (1),(2)과 같다.



여기서 NI는 NO_x formation과 removal을 가져오는 nitrogenous intermediates (NH₃, NH₂, NNH, HNO) 이고 O_x는 oxygen 이다. 산소는 과량(%)으로 존재하므로 식 (1),(2)에서 무시 할 수 있다. 따라서 NO와 NI에 대한 반응식은 식 (3),(4)와 같이 비선형 미분방정식으로 표현된다.

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_f[NI] - k_r[NI][NO] \tag{3}$$

$$\frac{d[NI]}{dt} = -k_f[NI] - k_r[NI][NO] \tag{4}$$

Initial condition

$$[NO] = [NO_i], [NI] = [NI_i], t = 0 \tag{5}$$

그리고 urea-NO-O₂ 반응에서 식 (3),(4)의 NO 환원물질인 NI를 NH₃로 표현하기 위해서는 다음과 같은 이론적 배경을 근거로한 가정이 필요하다. Urea 1 mole 는 문헌에 의하면 (Caton et al. (1989), Chen et al. (1988)) 720K 온도에서 (NH₂)₂CO (Urea) → NH₃ + HNCO 과 같이 NH₃ 1 mole 과 HOCN 1 mole로 각각 분해되고 NH₃와 HOCN은 중간 반응생성물인 NH₂, NNH, HNO 등과 같은 물질을 생성하여 NO와 반응한다. 전체 반응을 생각해보면 furnace내에 NO를 포함하고 있는 배가스에서는 1 mole의 urea는 NH₂CONH₂ + 2NO + 1/2O₂ → 2N₂ + 2H₂O + CO₂와 같이 2 mole의 NO와 반응하고 1 mole의 NH₃는 NH₃ + NO + 1/4O₂ → N₂ + 3/2H₂O와 같이 NO 1 mole과 반응하므로 urea 와 2 NO의 molar fraction은 NH₃와 NO의 molar fraction는 서로 같다고 가정할 수 있다. 즉 초기 NO농도인 NO_i에 대해 규정양론비 (normal stoichiometric ratio, NSR)에 맞추어 주입된 urea_i 농도와 양론비를 맞추어 계산된 NH_{3i} 는 서로 같다고 가정한다. 위와 같은 가정 하에 식 (3),(4) 는 아래와 같이 다시 표현할 수 있다.

$$\frac{d[NO/NO_i]}{dt} = k_f \left[\frac{NH_{3i}}{NO_i} \right] \left[\frac{NH_3}{NH_{3i}} \right] - k_r \left[\frac{NH_3}{NH_{3i}} \right] \left[\frac{NO}{NO_i} \right] \tag{6}$$

$$\frac{d[NH_3/NH_{3i}]}{dt} = -k_f \left[\frac{NH_3}{NH_{3i}} \right] - k_r \left[\frac{NO}{NO_i} \right] \left[\frac{NH_3}{NH_{3i}} \right] \tag{7}$$

Initial condition

$$\left[\frac{NO}{NO_i} \right] = \left[\frac{NH_3}{NH_{3i}} \right] = 1 \quad (8)$$

본 연구에서는 비선형미분방정식 (7),(8)을 실험 결과와 optimize 하기 위한 방법으로 Runge-Kutta-Verner method을 이용하였다.

실험방법

Urea-NO-O₂ 반응은 온도에 가장 영향을 받는 homogeneous gas phase 반응이다. 본 실험에서는 반응온도의 변화는 가스버너에 공급되는 연료/공기비를 조절하였고 반응온도가 정상상태에 이르면 urea 용액은 urea/NO의 몰 비를 계산하여 atomizing nozzle을 통해서 반응기에 주입하였다. 그리고 배가스내의 NOx 농도는 stack gas analyzer를 이용하여 측정하였다. 또한 초기 NO농도가 축반경 방향으로 일정하게 분포 할 수 있도록 하기 위해서 반응기 하단에 분산판을 설치하였고 분산판 0.1m 상단에 설치한 sampling probe에서 분석한 NO 농도를 초기 농도로 하였다.

결과 및 고찰

Mass flow rate 가 일정할 때 urea solution 주입온도(반응온도)에서 NO와의 반응이 완료되는 시간은 반응온도와 반비례하기 때문에 반응이 완료되는 시간 τ 와 반응온도 T를 1차방정식으로 가정하고 NSR = 1.0에서 측정된 NO와 NH₃ 농도를 기준으로 반응시간과 반응온도와의 상관식 $\tau = 0.65 - 4.02 \times 10^{-4} T$ 를 구하였고 이때 model에서 계산된 반응상수 k_f , k_r 값은 아래와 같다.

$$k_f = 4.01 \times 10^{11} \exp(-266.64 / RT) \quad (9)$$

$$k_r = 7.24 \times 10^{10} \exp(-229.88 / RT) \quad (10)$$

Urea 용액 주입온도 즉 반응온도는 기존 문헌에서 이용된 온도범위인 1173~1373K에서 실험하였고 축 방향의 sampling probe를 이용하여 반응시간과 온도에 따른 NO, NH₃ 농도 변화율을 측정하였다. 이와 같이 측정된 값과 model에서 예측된 값을 Fig.1 에 도시하였다. 실험결과를 알아보면 고온(1273K이상) 영역에서는 NO, NH₃ 농도 변화가 반응시간 0.05sec 까지 급격히 감소하고 그 후로는 시간에 따른 변화가 없이 일정한 값을 유지하며 NH₃ 농도는 순간적으로 거의 zero에 도달함을 알 수 있다. 즉 0.05sec 이하에서 이미 urea-NO-O₂ 반응이 완결되었다고 생각할 수 있다. NO 농도 변화율이 가장 높았던 반응온도는 1273K부근 이었고 온도가 더 올라가면(1373K) NOx가 다시 생성되어 농도 변화율이 저하됨을 알 수 있다. 그러나 NH₃ 농도 변화율은 반응온도가 1273K 경우보다 더욱 빠르게 zero 에 도달함을 알 있다. 반응온도가 1373K에서 NH₃가 완전히 반응에 참여함에도 불구하고 NO제거 효율이 반응온도 1273K 보다 적은 점을 생각해볼때 urea-NO-O₂ 반응이 반응온도에 따라 반응경로

가 달라짐을 추측할 수 있다. 저온영역(1223K이하)에서는 측정된 NO, NH₃ 농도 변화율이 0.2sec 까지는 계산된 값과 잘 일치 하지만 반응시간이 지남에 따라 측정된 NO, NH₃ 농도 변화율과 계산된 NO, NH₃ 농도 변화율의 차이가 커짐을 알 수 있다. 이와 같은 결과의 가장 큰 이유는 실험을 통해 측정된 농도 변화율은 비등온반응기에서 측정된 값이고 계산된 값은 등온반응기를 가정하여 계산된 값이기 때문인 것으로 생각된다.

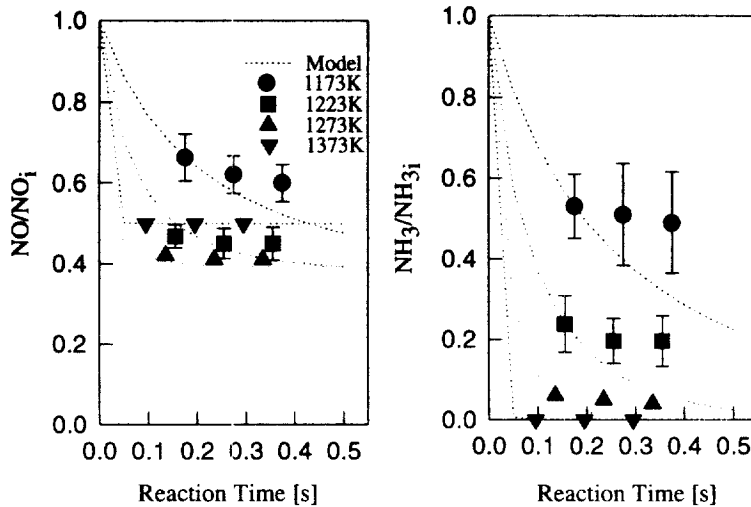


Fig.1 A relationship between the time for complete reaction and reaction temperature.

참고문헌

1. Caton, J. A. and D. L. Siebers: Combust. Sci. and Tech., **65**, 277-293(1989).
2. Chen, S.L., J.A. Cole, M.P. Heap, J.C. McCarthy and D.W. Pershing: Proceeding of the 22nd symposium on Combustion (1988).
3. Duo, W., K. Dam-Jonhson and K. Ostergaard: Can. J. of Chem. Eng., **70**, 1014-1020 (1992).
4. 이정빈, 최병선, 임영일, 유경선, 김상돈: The 11th U.S-Korea joint workshop on coal utilization technology(1995)