

흐름 반응기에서 요소용액을 이용한 질소산화물의 선택적 무촉매 환원반응

유경선[†] · 이종기* · 박달근* · 정문조* · 이 창 · 신장원

광운대학교 환경공학과

139-701 서울시 노원구 월계동 447-1

*한국과학기술연구원 나노환경연구센터

136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1

(2002년 3월 13일 접수, 2003년 1월 3일 채택)

The Selective Non-Catalytic Reduction Reaction of NO_x Using Urea Solution in a Flow Reactor

Kyung-Seun Yoo[†], Joong-Gee Lee*, Dal-Keun Park*, Moon-Jo Jeong*, Chang Lee and Jang-Won Shin

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University, 447-1, Wolgye-dong, Nowon-gu, Seoul 139-701, Korea

*Eco-Nano Research Center, Korea Institute of Science and Technology, 39-1, Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

(Received 13 March 2002; accepted 3 January 2003)

요 약

흐름반응기에서 반응온도, NSR(Normalized Stoichiometric Ratio), 가스체류시간이 요소용액에 의한 NO_x 환원반응에 미치는 영향을 고찰하였다. 요소용액에 의한 최대의 NO_x 제거율은 950-1,000 °C에서 나타났으며 체류시간이 증가할수록 NO_x 제거율은 증가하였다. 반응온도 950 °C에서 NSR값을 증가시킬수록 NO_x 전환율이 증가하였으며 NSR 1.5 이상에서는 일정한 전환율을 유지하였다. 계면활성제로 선형알킬벤젠솔忿酸을 요소용액에 첨가하는 경우 반응온도 800 °C 이하에서도 NO_x 저감율이 향상되었으며 70% 이상의 효율을 보이는 반응온도창도 800-1,000 °C로 확대되었다. α-올레핀솔忿酸과 코코넛오일을 첨가한 경우도 NO_x 제거반응의 최적 반응온도가 감소하였고 온도창이 넓어졌다.

Abstract – The effect of reaction temperature, NSR(Normalized Stoichiometric Ratio), gas residence time, surfactant species on the reduction reaction of NO_x with urea solution have been determined in a flow reactor. The maximum conversion of NO_x reduction by urea solution appears about 950-1,000 °C and increases with increasing the gas residence time. Conversion of NO_x reduction increases with increasing NSR up to 1.5 and then remains constant at 950 °C. The addition of linear alkylbenzen sulfonate(LAS) into urea solution enhances the conversion of NO_x reduction at lower temperature below 800 °C and the temperature window showing the NO_x removal efficiency above 70% is widen to 800-1,000 °C. Addition of α-olefin sulfonate and coconut oil also shows the reduction of the optimum temperature and the widening of temperature window for NO_x reduction.

Key words: NO_x, SNCR, Urea, Additives, Surfactant

1. 서 론

아황산가스와 함께 가장 대표적인 대기오염물질로 알려져 있는 질소산화물은 대기중으로 배출되어 도시의 광화학적 스모그의 원인이 되며 인간에게는 호흡기 질환을 유발하고 식물의 성장속도를 늦추거나 고사를 발생시키게 된다. 연소로와 같은 고정원에서 배출되는 질소산화물은 연료와 함께 공급된 공기중의 질소와 산소가 열적으로 반응하여 만들 어지는 thermal NO_x, 연료내에 포함된 질소성분의 산화에 의하여 발생되는 fuel NO_x 그리고 탄화수소의 연소중에 생성되는 radical에 의하여 생성되는 prompt NO_x로 분류될 수 있다[1].

NO_x 생성의 주된 원인을 파악하여 배출농도를 저감시키려는 다양한

연소개선법이 시행되었으나 연소로의 효율저하와 높지 않은 NO_x 제거율로 인하여 최근에는 선택적 축매환원법(SCR)과 선택적 무촉매 환원법(SNCR)과 같은 후처리 수단이 효과적인 질소산화물 제거수단으로 고려되며 되었다[2-5]. 제거효율 면에서는 암모니아 가스를 축매 반응기에 주입하여 질소산화물을 질소와 물로 전환시키는 선택적 축매 환원법이 우수하지만 비교적 높은 장치비와 유지비용으로 인하여 선택적 무촉매 환원법에 대한 관심이 증대되며 되었다.

선택적 무촉매 환원법은 로내에 암모니아나 요소용액을 직접 분사하여 고온에서 질소산화물을 질소와 수증기로 전환시켜 제거하는 방법이다[6-8]. 선택적 축매 환원법과 비교하면 NO_x 제거효율은 다소 낮지만 설치비와 설치기간이 매우 짧으며 기존설비의 변경이 크게 요구되지 않아 노후된 연소설비에서 발생하는 질소산화물 저감에 보다 효과적인 것으로 알려져 있다. 질소산화물의 저감율은 주입되는 환원제에 따라서 다소 변화하지만 대략 930-980 °C 영역의 온도범위에서 60-90% 수준

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yooks@daisy.kwangwoon.ac.kr

을 유지할 수 있는 것으로 보고되고 있다. 그러나 선택적 무촉매 환원법의 경우 효과적인 NO_x 저감율이 나타나는 온도영역이 즐기 때문에 공정의 안정적인 운전을 유지하기 위해서는 보다 넓은 온도범위에서 안정적인 NO_x 제거효율을 유지할 수 있어야 한다. 이를 위한 방안으로 기상첨가제, 액상첨가제, 금속염등에 대한 연구가 일부 개별적으로 수행되었으나[8] 계면활성제를 이용한 체계적인 연구는 아직까지 진행되지 못하였다.

따라서 본 연구에서는 직경 $0.05\text{ m} \times 2.0\text{ m}$ 의 흐름반응기를 이용하여 반응온도, 질소산화물에 대한 요소의 당량비(NSR), 가스체류시간의 공정변수가 질소산화물의 제거효율에 미치는 영향을 파악하고 액상첨가제로써 계면활성제를 활용하여 측적의 운전조건에 계면활성제가 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 실험장치

본 연구에 사용된 흐름반응 시스템의 개략적인 구성을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 전체의 시스템은 예열기, 유량제어시스템, 가스버너, 흐름반응기, 분석기로 구성되었다. 하단의 가스버너는 $2.0\text{ l}/\text{min}$ 의 LPG를 연료로 사용하여 반응기의 온도유지에 필요한 열에너지를 공급하였고 상온기준으로 $5.0\text{ Nm}^3/\text{hr}$ 연소ガ스 유량을 유지하였다. 상단의 흐름반응기는 직경 0.05 m 높이 2.6 m 의 stainless steel 304로 제작되었으며 반응기 하단에 요소용액 분사를 위하여 이류체 노즐을 연직상방으로 설치하였다. 연소로 외벽은 4 kW 와 5 kW 의 전열기를 설치하여 반응기의 온도가 일정하게 유지되도록 온도제어기로 조절하였다. 요소용액은 HPLC 펌프를 이용하여 공급하였고 atomizing 가스는 질량유량조절계를 사용하였다. 흐름반응기의 축방향 온도분포는 K-type의 thermocouple을 이용하여 측정하였으며 NO_x , O_2 , CO_2 , CO 농도를 비분산적외선법의 가스 분석기를 이용하여 측정하였다.

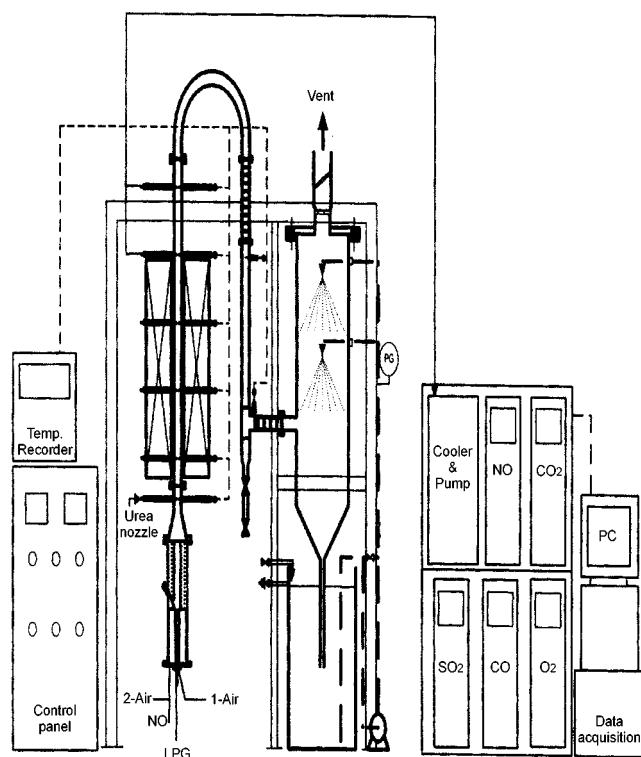


Fig. 1. Schematic diagram of flow reactor.

2-2. 실험방법

가스버너와 반응기 외벽에 장착된 전기로를 이용하여 흐름반응기의 온도를 원하는 반응온도에서 정상상태가 되도록 유지한 후 gas analyzer (Horiba, VIA-300)를 이용하여 로내에서 발생하는 thermal NO_x 의 농도를 측정하고 원하는 NO_x 농도가 되도록 100 vol%의 NO 가스를 질량유량계로 주입한다. NO_x 농도가 정상상태에 이르면 이류체 노즐에 공급되던 물을 요소용액으로 전환시켜 NO_x 환원반응을 진행시키고 배출되는 NO_x 농도를 측정하여 제거효율을 구한다. 분석기로 보내지는 배가스는 기액 분리기와 냉각기를 통과시켜 수분을 제거하였다. 노즐에서 분무되는 액적의 형태를 일정하게 유지하기 위하여 노즐로 분무되는 요소용액의 양과 공기량은 일정하게 유지하였고 질소산화물 농도에 대한 요소용액의 농도비를 표시하는 NSR은 요소용액의 농도를 변화시켜 제어하였다. 첨가제로는 linear alkyl sulfonic acid(LAS), α -olefin sulfonate (AOS), coconut dimethyl ether(CDE)를 요소용액에 혼합하여 사용하였다. 체류시간에 따른 NO_x 저감효율을 관찰하기 위하여 흐름반응기 외벽에 10 cm 간격으로 시료채취구를 설치하여 NO_x 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 반응기내의 축방향에 따른 온도변화를 요소용액의 분무 유무에 따라서 도시한 결과이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 반응기의 온도는 실현온도 구간에서 설정온도를 유지하였고 요소용액의 분무영역에서만 국부적으로 온도가 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 정도 감소하고 있음을 보여주고 있다. 노즐로 분무된 요소용액은 기화하여 가스상으로 전환되어 NO_x 와의 환원반응이 진행되므로 실제의 반응은 노즐 주입구보다는 다소 상단에서 이루어지게 된다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 로내의 반응온도가 급격하게 설정온도로 회복되어지므로 국부적인 온도의 하강은 전체의 반응조건에 크게 영향을 주지 않을 것으로 사료된다.

Fig. 3은 NO_x 초기농도 730 ppm 에서 $[\text{NH}_2]_{\text{urea}}/\text{NO}_x$ 로 정의되는 NSR (normalized stoichiometric ratio)를 1.4와 2.4로 유지시켜 요소용액을 로내에 분무하였을 때 반응온도에 따른 NO_x 저감율을 도시한 결과이다. NSR 값이 1.4인 경우는 반응온도 1,000 $^\circ\text{C}$ 까지는 반응온도가 증가할수록 NO_x 저감율이 증가하였고 그 이상으로 반응온도가 증가하면 제거효율은 감소하였다. NSR 값을 2.4로 증가시켜 수행한 결과는 동일온도에서 NO_x 제거효율이 증가하며 NSR 1.4의 경우와 같이 1,000 $^\circ\text{C}$ 에서 최대의 NO_x 저감효율을 나타내었다. 이러한 결과는 NO_x 저감반응에 참여하던 환원제가 1,000 $^\circ\text{C}$ 이상의 고온에서는 Table 1에 보인 반응식

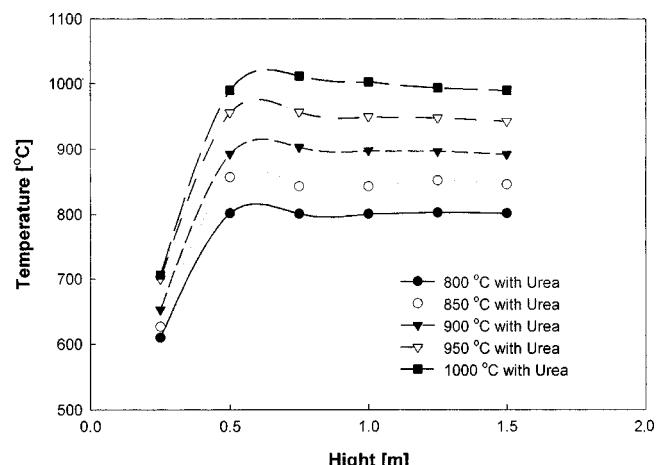


Fig. 2. Temperature variation in a flow reactor with/without the injection of urea solution.

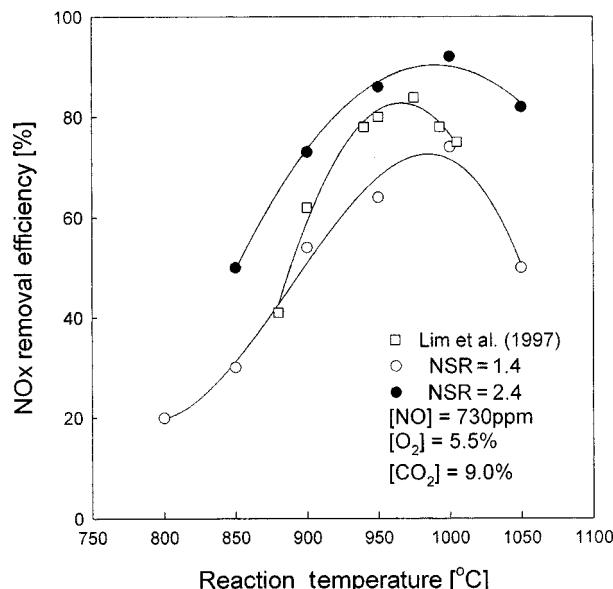


Fig. 3. Effect of temperature on the reduction of NO with a variation of NSR.

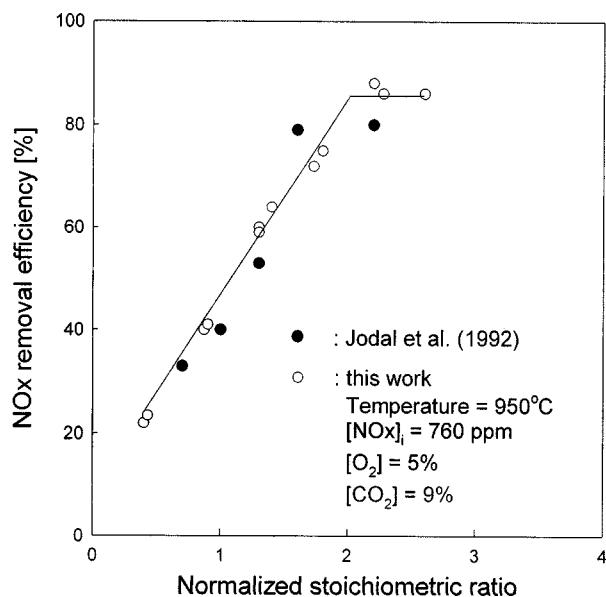


Fig. 4. Effect of normalized stoichiometric ratio(NSR) on the reduction of NO at 950 °C.

(4-6)에 의하여 산화되거나 NO를 생성하기 때문이다. 그림에서 보인 바와 같이 본 결과는 NSR 2.0에서 수행한 임 등[8]의 결과와 유사하였다. 최대의 NO_x 전환율이 나타나는 온도값과 온도상승에 따른 NO_x 제거효율의 증가율기가 다소 다른 이유는 실험에 사용된 연소로의 크기와 노즐의 조건이 다르기 때문에 나타나는 현상으로 사료된다.

Fig. 4는 반응온도 950 °C에서 요소용액의 $[NH_2]_{urea}/[NO_x](NSR)$ 의 변화가 NO_x 저감율에 미치는 영향을 나타낸 것이다. NSR 2.0까지는 NSR 값이 증가할수록 NO_x 제거효율이 증가하였고 2.0 이상에서는 일정한 값을 유지하였다. 요소 분자 1몰은 2몰의 NO를 N₂로 환원시킬 수 있으므로 양론비로는 NSR=1.0일 때 100%의 NO_x 제거율을 예상할 수 있다. 그러나 요소의 NO_x 환원반응은 다양한 부반응이 동반되므로 NO_x에 대한 선택성을 양론비 수준으로 유지하기는 어렵고 양론비보다 높은 요소농도가 요구되어진다. 특히 반응기의 혼합이 완벽하지 않으면

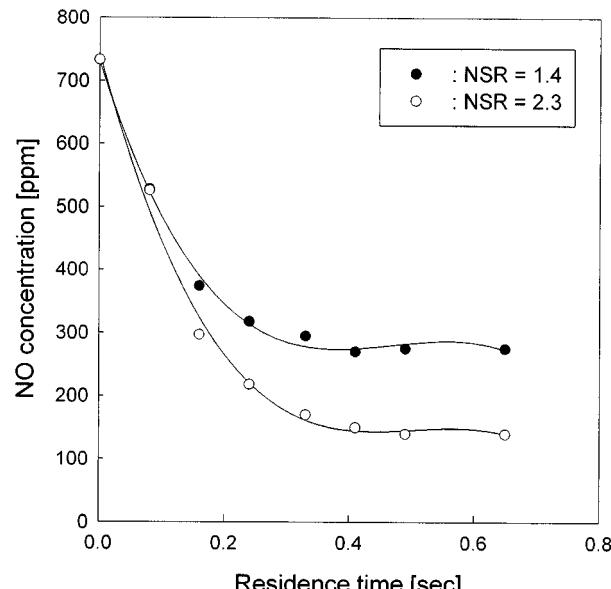


Fig. 5. Effect of gas residence time on NO reduction at 950 °C.

NO_x에 대한 요소의 선택성은 보다 낮아지게 되고 동일한 NO_x 제거효율 얻기 위해서는 보다 많은 양의 요소가 투입되어야 한다. 그럼에서 볼 수 있는 바와 같이 암모니아수를 이용하여 NO_x 제거실험을 수행한 Jodal 등[9]의 연구결과는 NSR 1.5이상에서 일정한 NO_x 저감율을 얻은 것으로 보고하였다. 일반적으로 고온에서 진행되는 암모니아수에 의한 NO_x 환원반응은 주로 NH₂ 라디칼에 의하여 진행되며 요소용액의 경우는 NH₂와 함께 HNCO가 생성되어 NO_x 환원반응을 진행시키므로 다소 다른 선택성을 갖게 된다.

Fig. 5는 반응온도 950 °C에서 초기 NO농도 730 ppm에서 반응기내 배가스 체류시간에 따른 NO농도 감소를 NSR 1.4와 2.3의 경우에 대하여 도시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 체류시간 0.2초 이내에 50% 이상의 반응이 진행되어 체류시간 0.4초까지 완만하게 NO농도가 감소하며 반응이 종결되었다. 요소용액의 농도가 높은 NSR 2.3의 경우는 NSR 1.3보다 체류시간 초반의 농도감소가 보다 빠르게 감소하였다. 암모니아의 경우 반응속도는 암모니아 가스 농도에 비례하지만 요소용액의 경우는 NH₂와 HNCO의 반응속도 합으로 전체 환원반응속도가 결정되므로 암모니아와는 다소 다른 형태의 속도식을 갖게 된다. 일반적으로 고온에서 이루어지는 선택적 무촉매 환원반응의 경우 0.8초 이내에 모든 반응이 진행되는 것으로 알려져 있다.

Table 1. Homogeneous reaction scheme of urea

H ₂ NCONH ₂	$\rightarrow NH_3 + HNCO$	(1)
HNCO+OH	$\rightarrow NCO + H_2O$	(2)
NCO+NO	$\rightarrow N_2O + CO$	(3)
N ₂ O+M	$\rightarrow N_2 + O + M$	(4)
N ₂ O+H	$\rightarrow N_2 + OH$	(5)
NH ₃ +O	$\rightarrow NH_2 + OH$	(6)
NH ₃ +OH	$\rightarrow NH_2 + H_2O$	(7)
NH ₂ +NO	$\rightarrow N_2 + H + OH$	(8)
NH ₂ +NO	$\rightarrow N_2 + H_2O$	(9)
NH ₂ +O ₂	$\rightarrow HNO + OH$	(10)
HNO+H	$\rightarrow NO + H_2$	(11)
HNO+O	$\rightarrow NO + OH$	(12)
HNO+OH	$\rightarrow NO + H_2O$	(13)
H+O ₂	$\rightarrow OH + O$	(14)
H ₂ +O	$\rightarrow H + OH$	(15)
OH+H ₂	$\rightarrow H + H_2O$	(16)

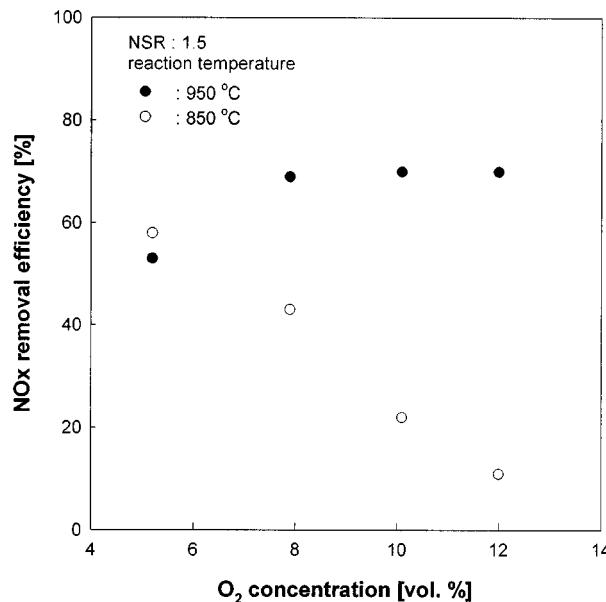


Fig. 6. Effect of oxygen concentration on NO reduction efficiency at NSR=1.5 with reaction temperature.

Fig. 6은 NO_x 초기농도 700 ppm, NSR=1.5조건에서 산소농도가 NO_x 제거효율에 미치는 영향을 도시한 결과이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 산소농도가 850 °C에서는 산소농도가 증가할수록 NO_x 제거효율이 증가하였으며 950 °C에서는 산소농도가 증가할수록 NO_x 제거효율이 감소하였다. 본 연구결과는 암모니아를 이용 한 NO_x 환원반응 실험을 수행한 Kasuya 등[10]과 유사하였다. 이러한 결과는 저온영역에서의 NO_x 환원반응은 요소의 O₂산화에 의하여 촉진되나 950 °C 영역에서는 O₂에 의한 NH₃기의 연소에 의하여 새로이 NO가 생성되기 때문에 산소농도가 증가할수록 NO_x 저감효율이 감소하는 것으로 사료된다. 암모니아를 이용한 질소산화물 제거반응 연구에 있어서 Lyon과 Hardy[11]는 산소가 존재하지 않는 경우 [NH₃]/[NO] 비율 1.5까지 NO의 환원반응이 진행되지 않음을 보고하였다. 암모니아에 의한 NO의 환원반응에 있어서 그 선택도는 반응온도와 산소농도에 따라서 변화하는데 산소농도

Table 2. Chemical name of surfactants

Surfactants	Common name	Remark
APES	Ammonium lauryl ether sulfate	Emulsifying agent
APS	Ammonium lauryl sulfate	"
TPES	Triethanolamine lauryl sulfate	"
SPES	Sodium lauryl ether sulfate	"
SPES-2	Sodium lauryl ether sulfate	"
MgLES	Magnesium lauryl ether sulfate	Anionic surfactant
CT-50	Cetyl trimethyl ammonium chloride	Cationic surfactant
PB	Cocamidopropyl betaine	Amphoteric surfactant
C2M	Cocoampho carboxyglycinate	Amphoteric surfactant
Ox	Lauryl dimethylamine oxide	Cationic surfactant
CDE	Coconut fatty acid diethanol amide	Nonionic surfactant
LAS	Linear alkylbenzen sulfonic acid	Anionic surfactant
AOS	Alpha olefin sulfonate	Anionic surfactant

와 반응온도가 증가할수록 암모니아의 질소산화물에 대한 선택도가 감소하게 된다.

Fig. 7은 본 연구에 사용된 침가제의 종류별 NO_x 저감효율을 도시한 결과이다. 사용된 침가제의 화학명을 Table 2에 정리하였다. 실험에 사용된 침가제의 양은 모두 일정하게 3 wt%로 하였으며 반응온도는 침가제의 영향이 보다 크게 나타나는 850 °C를 선정하였고 산소농도는 모두 6%로 일정하게 유지하였다. 그림의 결과에서 나타나듯이 요소용액만의 제거효율보다는 전체적으로 NO_x 제거효율이 향상되었으며, 사용된 계면활성제 중에서 LAS(linear alkylbenzen sulfonic acid)의 침가효과가 가장 우수하였다. 음이온계면활성제가 전체적으로 성능이 우수하였으며 비이온성계면활성제와 양성계면활성제의 성능이 저조하였고 유화제의 성능이 중간정도인 것으로 나타났다. 비이온성계면활성제와 양성계면활성제의 경우 Table 2에 정리한 화학식을 통해보면 계면활성제 내부에 포함된 아민기에 의한 NO_x 발생이 유도되어 전체적인 계면활성제의 효과가 감소한 것으로 판단된다. 계면활성제에 의한 NO_x 제거율의 향상은 고온에서 분해되며 발생되는 탄화수소 라디칼이 요소의 NO 환원반응 활성화 에너지를 감소시켜 주었기 때문으로 사료된다. 암모니아를 이용한 NO 환원반응에서 C₂H₆와 같은 탄화수소를 침가하여 온도창의 넓어짐과 최대효율의 감소는 투입된 탄화수소에 의한 NH₂ 라디칼 형성이 보다 용이하게 일어나기 때문이라고 보고된 바 있으며[12, 13],

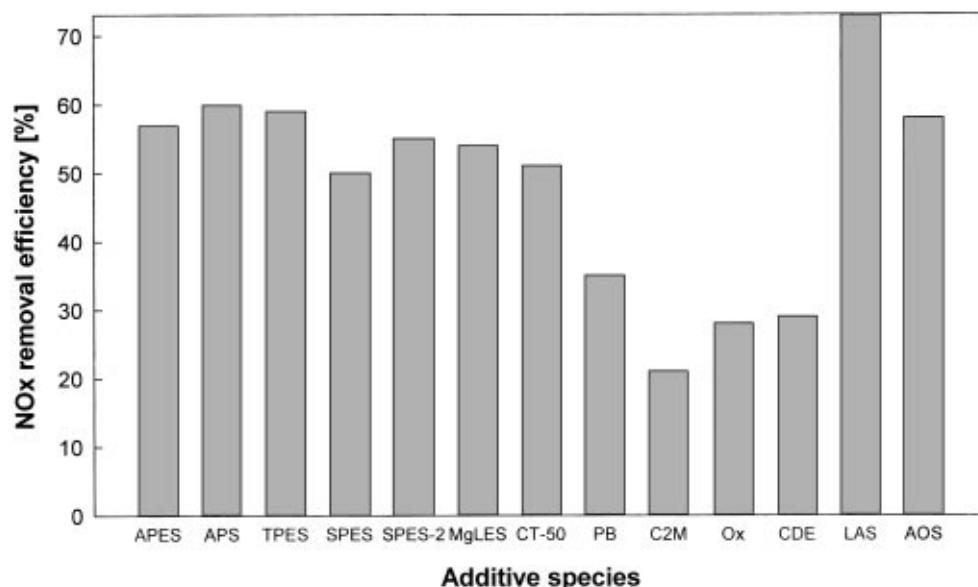


Fig. 7. NO_x reduction efficiency with a variation of surfactant species at 850 °C.

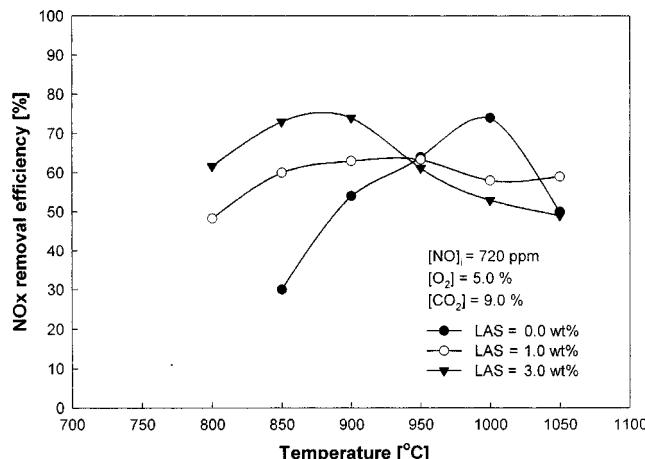


Fig. 8. Effect of temperature on the reduction of NO with a variation of linear alkylbenzen sulfonate(LAS) concentration at NSR=1.5.

Zamansky 등[14]은 Na성분의 첨가에 의하여 NO환원반응 속도가 크게 향상됨을 보고하였다. 본 연구에 사용된 계면활성제는 이러한 탄화수소와 Na성분으로 구성되어 있으므로 이러한 효과가 중첩되어 발생하여 높은 NO제거효율이 나타나게 되는 것으로 사료된다.

Fig. 8은 NO_x 초기농도 700 ppm, NSR=1.5 조건에서 반응온도에 따른 NO_x 제거효율을 LAS(linear alkylbenzen sulfonate) 첨가량에 따라서 도시한 결과이다. 요소용액만을 사용한 경우 최대의 NO_x 제거효율은 77%를 나타내었고 60% 이상의 NO_x 제거효율을 보이는 온도구간은 950-1,020°C를 기록하였다. LAS를 1 wt% 첨가한 경우 반응온도 800-1,050°C 사이에서 NO_x 제거효율 50-60% 수준을 유지하며 최대의 전환율은 감소하고 온도창은 보다 넓어졌다. 첨가제 농도를 3 wt%로 증가시키면 60% 이상의 NO_x 제거효율을 보이는 온도구간이 800-950°C로 넓어지고 최대 전환율은 다시 80%로 증가하였다. LAS(linear alkylbenzen sulfonate) 첨가에 의하여 온도창이 낮은 온도구간으로 이동하는 것은 LAS 산화과정에서 발생하는 CH₄ 라디칼에 의하여 요소의 분해가 낮은 온도에서도 용이하게 진행되기 때문으로 사료된다. 그러나 고온에서는 첨가제에 의하여 생성된 CH₄ 라디칼이 HCN의 생성을 촉진하여 prompt NO_x 의 생성을 유도하게 되므로 NO_x 제거효율은 다시 감소하게 된다. 본 연구 결과는 액상첨가제와 기상첨가제로 알콜과 프로판을 사용한 임 등의 결과와 유사하였다. 임 등[8]의 결과에서는 알콜과 프로판을 사용하는 경우 최대의 NO_x 제거효율이 감소하였으나 본 연구와 같이 계면활성제를 사용하는 경우에서는 최대의 NO_x 제거효율이 유지될 수 있었다. 이러한 차이점은 계면활성제의 경우 양이온으로 Na성분이 추가되었기 때문에 나타나는 것으로 사료된다. Zamansky 등[14]은 금속이온을 첨가하여 암모니아나 요소용액을 이용한 NO_x 제거효율이 향상되며 이중 Na성분이 가장 우수하다고 보고하였다. 따라서 계면활성제와 같은 탄화수소기와 금속이온성분을 동시에 포함한 첨가제가 보다 효율적임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 요소용액을 이용한 질소산화물 제거연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 반응온도 1,000 °C까지는 반응온도가 증가할수록 요소용액에 의한 NO_x 제거율이 증가하였고 그 이상의 온도에서는 산화반응속도의 증가로 NO_x 제거효율은 다시 감소하였다.

(2) $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]$ 로 표현되는 NSR 비율이 증가할수록 NO_x 제거율은 증가하였고 NSR 2.0이상에서는 일정한 NO_x 제거율을 유지하였다.

(3) 고온에서는 산소농도가 증가할수록 NO_x 제거효율은 감소하였고 저온에서는 산소농도가 증가할수록 NO_x 제거효율이 증가하였다.

(4) 요소용액에 계면활성제를 첨가제로 사용하는 경우 온도창이 넓어지고 최대의 NO_x 제거효율이 유지되었으며 첨가제 농도 3wt%에서 최대의 NO_x 제거효율을 나타내었다.

참고문헌

- Cooper, C. D. and Alley, F. C., *Air Pollution Control A Design Approach*, 2nd ed., Waveland Press, Inc., Illinois(1994).
- Lee, J. B. and Kim, S. D., "Kinetics of NO_x reduction by using Urea solution in a pilot-scale reactor," *J. of Chem. Eng. of Jpn.*, **29**(4), 620-626(1996).
- Lee, J. B. and Kim, S. D., " NO_x reduction by Hydrazine in a Pilot-scale Reactor," *Chem. Eng. J.*, **69**, 99-104(1998).
- Jeong, S. M., Jung, S. H., Yoo, K. S. and Kim, S. D., "Selective Catalytic Reduction of NO by HN_3 over Bulk Sulfated CuO/ γ -Al₂O₃ Catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**(6), 2210-2215(1999).
- Shin, M. S., Jang, D. S. and Kim, D. C., *J. of KSEE*, **24**(1), 145-151 (2002).
- Lyon, R. K., "Communication to the editor. The $\text{NH}_3\text{-NO-NO}_2$ Reaction," *Int. J. Chem. Kinet.*, **8**, 315-318(1976).
- Haynes, B. S., "Reaction of Ammonia and Nitric Oxide in the Burnt Gases of Fuel-Rich Hydrocarbon-Air Flames," *Combustion and Flame*, **28**, 81-91(1977).
- 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," *HWAHAK KONGHAK*, **35**(1), 83-89(1997).
- Jodal, M., Lauridson, T. L. and Dam-Johansen, K., " NO_x Removal on a Coal-fired Utility Boiler by Selective Non-Catalytic Reduction," *Environmental Progress*, **11**, 296-301(1992).
- Kasuya, F., Glarborg, P., Johnsson, J. E. and Dam-Johansen, K., "The Thermal De NO_x Process of Partial Pressure and Temperature," *Chem. Eng. Sci.*, **50**(9), 1455-1466(1995).
- Lyon, R. K. and Hardy, J. E., "Discovery and Development of the Thermal De NO_x Process," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**(1) 19-24(1986).
- Lodder, P. and Leffers, J. B., "Effect of Natural Gas C₂H₆ and CO on the Homogeneous Gas Phase Reduction of NO_x by NH_3 ," *Chem. Eng. J.*, **30**, 161-167(1985).
- Leckner, B., Karlsson, M., Dam-Johansen, K., Weinell, C. E., Kilpinen, P. and Hupa, M., "Influence of Additives on Selective Noncatalytic Reduction of NO with NH_3 in Circulating Fluidized Bed Boilers," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2396-2404(1991).
- Zamansky, V. M., Lissianski, V. V., Maly, P. M. and Ho, L., "Reactions of Sodium Species in the Promoted SNCR Process," *Combustion and Flame*, **117**, 821-831(1999).