

파일럿 규모의 흐름반응기에서 유기 및 무기 첨가제가 질소산화물의 선택적 무촉매 환원반응에 미치는 영향

박수엽 · 유경선[†] · 이종기* · 박영권**

광운대학교 환경공학과

139-701 서울시 노원구 월계동 447-1

*한국과학기술연구원 나노환경연구센터

136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1

**서울시립대학교 환경공학부

130-473 서울시 동대문구 전농동 90

(2005년 10월 31일 접수, 2006년 7월 3일 채택)

Effects of Organic and Inorganic Additives on Selective Non Catalytic Reduction Reaction of NO_x in a Pilot Scale Flow Reactor

Soo Youp Park, Kyung Seun Yoo[†], Joong Kee Lee*, Young Kwon Park**

Dept. 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

**Faculty of Environmental Engineering, University of Seoul, 90, Jeonnong-dong, Dongdaemun-gu, Seoul 130-743, Korea

(Received 31 October 2005; accepted 3 July 2006)

요 약

파일럿 크기의 흐름반응기에서 유기와 무기 첨가제가 질소산화물의 선택적 무촉매 환원반응에 미치는 영향을 공정 변수 변화에 따라 고찰하였다. 질소산화물 저감효율은 반응기의 체류시간과 초기 NO_x 농도 증가에 따라 증가하였다. 요소용액에 의한 NO_x 환원반응은 850 °C에서 시작되어 970 °C에서는 최대값을 나타내었으며, NSR = 2.0까지 증가하였다. 유기첨가제로서 에탄올과 페놀의 첨가는 온도창을 저온 영역으로 이동시켰으며, 에탄올 구조내의 탄화수소에 의한 부반응으로 최대의 NO_x 저감효율이 감소하였다. NaOH 첨가는 NaOH의 연쇄반응과 N₂O 저감으로 인하여 온도창을 확대시키고, 최대 NO_x 저감효율을 10% 정도 향상시켰다.

Abstract – Effects of organic and inorganic additives on the SNCR reaction of NO_x were investigated in a pilot scale flow reactor with a variation of operating parameters. NO_x reduction efficiency increased with the increase of a residence time and an initial NO_x concentration. NO_x reduction reaction by urea solution started to appear about 850 and then reached to maximum value around 970 °C. NO_x reduction efficiency also increased with the increase of NSR (Normalized Stoichiometric Ratio) up to 2.0. Addition of ethanol and phenol as an organic additives shifted the optimum temperature window to lower region with decreasing the maximum NO_x reduction efficiency. This might be due to the side reaction of hydrocarbon in ethanol structure. NaOH addition widened the temperature window and enhanced the NO_x reduction efficiency about 10% due to the chain reaction of NaOH and the reduction of N₂O.

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

1. 서 론

질소산화물(NO_x)은 화석연료의 고온 연소과정에서 발생되어 대기 중으로 배출되며 호흡기 질환, 식물의 성장저해 등을 유발할 뿐만 아니라 광화학스모그, 산성비, 오존발생의 원인물질로 알려져 있다. 현재 국내에는 소각장, 발전소, 산업용 보일러와 같은 점오염원

과 자동차와 같은 비점오염원의 배출원이 존재하며, 2001년 기준으로 104.5만 톤이 배출되는 것으로 조사되었다. 질소산화물의 배출 허용기준은 2005년 1월 1일을 기준으로 강화되었으며, 다양한 점오염원에서 추가적인 질소산화물의 저감이 요구되고 있다[1-4]. 질소산화물은 발생원인에 따라 thermal NO_x, prompt NO_x, fuel NO_x로 구분될 수 있으며, 주로 연소장치의 연소온도에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다. 따라서 연소장치의 운전조건에 따라 발생농도는 변화할 수 있으며, 이에 질소산화물 저감기술도 연소개선 기법과 연

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

소 후처리 기술로 구분될 수 있다. 질소산화물 배출허용기준이 강화됨에 따라서 연소조건 개선방법으로는 배출허용기준을 만족시키기 어렵고 추가적인 배가스 처리기술이 필요하게 되었다.

현재 연소 후처리 공정의 대표적인 기술로는 선택적 촉매 환원법으로 알려진 SCR(selective catalytic reduction) 공정과 선택적 무촉매 환원법으로 알려진 SNCR(selective noncatalytic reduction) 공정이 존재한다. 저감효율을 고려하면 SCR 공정이 우수하지만 SCR 설비를 설치하기 어려운 곳이나 높은 제거효율이 요구되지 않는 개소의 경우 기술적 대안으로 SNCR 공정을 고려할 수 있다. SNCR 공정의 경우 비교적 초기투자비가 낮으며 기존설비의 소규모 보수만으로 적용이 가능하여 일부의 소각장과 산업용 보일러에 적용되고 있다. 그러나 선택적 무촉매 환원기술의 경우 환원제(요소, 암모니아, 시아누릭산)만을 사용할 경우 적용 가능한 반응온도 구간이 900~1,000 °C 정도로 좁으며 제거효율(30~70%)이 낮다는 단점을 갖는다[5-7].

이러한 문제점을 극복하기 위하여 기·액상첨가제를 이용한 연구가 다양하게 진행되어 최적 반응온도구간의 확대, 제거효율의 향상 등이 보고되었으며, 주입된 첨가제에 의한 라디칼 반응 메커니즘의 변화와 노즐분무 액적의 분무형태 변화 등이 그 원인으로 제시되었다[8-17]. 본 연구에서는 파일럿 규모의 SNCR 모사반응시스템을 이용하여 유기 첨가제의 반응특성과 반응메커니즘을 고찰하였으며, 고찰된 첨가제의 실설비 적용가능성을 평가하였다.

2. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 NOx 환원제 분사노즐이 장착된 파일럿 규모의 흐름반응기이다. 반응기 전단에 가스버너(MAXI 16 : Sookook Co.)를 설치하였으며 제어밸브를 이용하여 발열량 38,700~137,500 kcal/hr 사

이로 조절하여 반응영역의 온도를 제어하였다. 반응기 중단에 환원제의 주입이 가능한 이류체 광각분사 노즐(Setup No. 26B, Spraying System Co.)을 설치하였다. 노즐은 팁의 직경이 1.016 mm 인 6개의 홀로 구성되어 70°의 분사각도로 설계되었으며, 공기압과 수압 3기압에서 액적의 크기는 약 36 μm로 측정되었다. 노즐은 로내에서 연소가스와 혼합이 용이하도록 로내의 중심에서 연소가스의 흐름과 반대로 위치시키고 요소용액의 온도상승에 의한 기화를 막기 위하여 노즐주입라인에 수냉관을 설치하였다. 배출가스의 성분분석을 위하여 시료채취구와 온도측정을 위한 열전대를 축방향으로 설치하였다.

흐름반응기의 고온영역은 내열성과 부식성이 강한 특수내화물(HSC 18, Chosun Refractories Co.)을 사용하여 연소구간 0.5 m는 0.1 m의 두께로 시공하였고, 반응부 1.5 m는 0.05 m의 두께로 시공하였다. 모사반응기 후단은 추가의 반응과 가스냉각을 위하여 스테인리스(SS304)를 사용하였으며, 길이 2.0 m로 설계하였다. 모사반응시스템의 단열은 단열재(Kumkang Korea Chemical Co.)를 사용하여 0.15 m 두께로 설치하였다.

본 실험에 사용된 버너의 NOx 배출 농도가 온도에 따라 10~80 ppm 수준을 보였으며, 실험조건에 NOx 농도를 유지하기 위하여 thermal NOx 발생기와 10 vol% NO가스를 사용하였다. NOx 발생기는 토치버너를 이용하여 산소, 질소, LPG를 주입하였고, 고온의 화염에서 O₂-N₂ 반응에 의한 thermal NOx가 생성되도록 조절하였다. NOx 농도는 화학발광법을 이용한 NO-NO₂-NOx 분석기(MODEL 42C High Level, Thermo Environmental Instruments INC.)를 이용하여 분석하였다. 가스버너와 thermal NOx generator를 이용하여 원하는 반응온도와 질소산화물 농도가 정상상태에 이르면 이류체 노즐을 이용하여 환원용액을 분사하여 NOx 농도를 측정하고 제거효율을 계산하였다. 첨가제로는 에탄올, 페놀(J. T. Baker)과 알칼리염(Duksan Pure Chemical Co.)을 사용하였으며, 실험조건은 Table 1에 정리하였다.

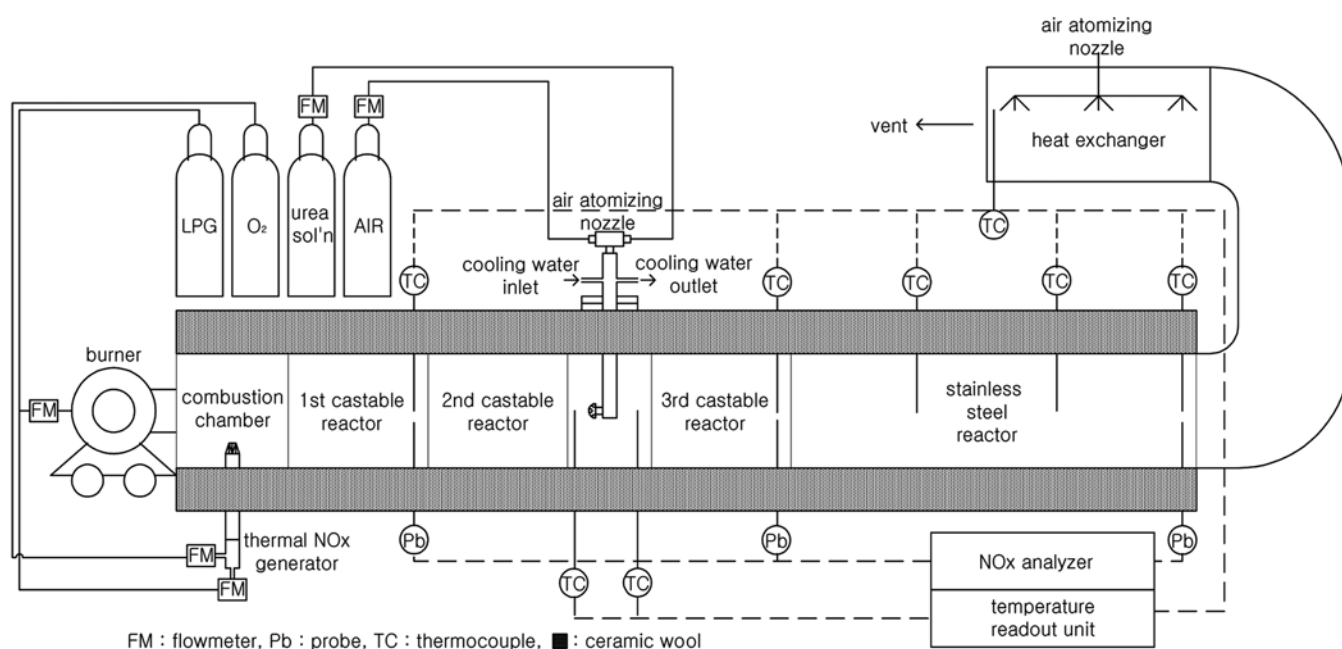


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 1. Experimental variables and conditions

Experimental variables		Experimental conditions	
Urea NSR ($=2 \times [\text{urea}]/[\text{NO}]$)	0~3	Initial NOx O ₂ concentraion	150~400 ppm 14~20%
Temperature	750~1,100 °C	Atomizing gas flowrate	40 l/min (at 25 °C)
Urea concentration	1~10%	Total flowrate	190 Nm ³ /hr
Additives concentration	0.1~3%	Heat input	160 kW _{th}

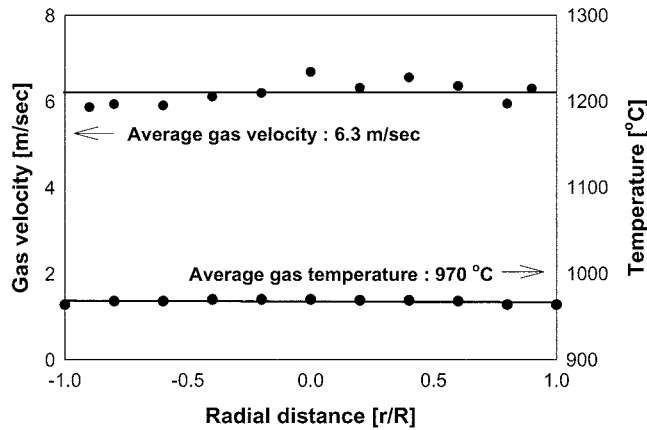


Fig. 2. Radial profile of gas velocity and temperature at nozzle injection point.

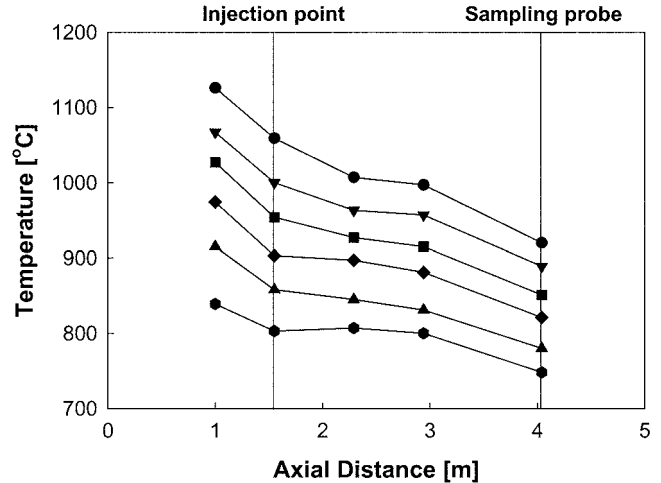


Fig. 3. Axial temperature profile in a flow reactor.

3. 결과 및 고찰

파일럿 규모 반응기에서 노즐분사 위치의 반경방향에 대한 온도와 속도구배를 Fig. 2에 도시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 유속과 온도 모두 반경방향에 대하여는 비교적 일정한 값을 보였다. 반경방향의 온도는 평균 970 °C로 측정되었으며, anemometer(Cole-Parmer Co.)를 이용하여 측정한 선속도를 970 °C로 환산한 결과 평균 6.3 m/s를 나타냈다. 환원제 주입지점은 노즐분사 시작점에서 5 cm 앞부분의 중앙에서 측정하였으며, 이 지점을 반응온도로 설정하였다. 노즐 분사위치부터 시료채취구까지의 거리가 2.8 m이므로 반응영역에서의 평균체류시간은 0.44초가 되며, 산소 존재하에서 NO 제거 반응시간은 950 °C에서 약 0.1초 미만인 것으로 보고된 바 있어 충분한 체류시간이 유지되었다[17, 18, 19].

파일럿 크기의 흐름 반응기는 외벽을 통한 방열손실로 축방향에 따라 온도가 감소하는 경향을 갖는다. 반응기내에서 온도강하가 낮게 유지되면 주입된 환원제의 반응이 비교적 일정한 온도영역에서 진행되어 최적의 온도구간을 결정하는데 용이하게 된다. 이전 연구 결과를 살펴보면 일반적으로 100~200 °C/m 수준의 온도감소가 일어나는 것으로 알려져 있으며, Lodder와 Lefers[13]의 실험장치에서는 130 °C/m의 온도강하가 나타났고, Lim 등[17]의 결과에서는 54~108 °C/m로 나타났다. 본 연구에 사용된 파일럿 모사 반응기의 축방향 온도분포를 Fig. 3에 도시하였다. 고온에서 온도구배가 크게 나타났으며 800 °C 영역에서는 온도구배가 거의 존재하지 않았다. 환원제 주입지점의 로내 온도가 970 °C인 경우 온도강하는 평균 56 °C/m 수준으로 이전의 연구결과와 비교할 때 비교적 낮게 나타났다. 이는 내화재 사용에 의한 방열손실의 감소와 연소가스 사용으로 유속이 증가하였기 때문으로 사료된다.

사용되는 노즐의 최적 분사조건을 도출하기 위하여 반응온도

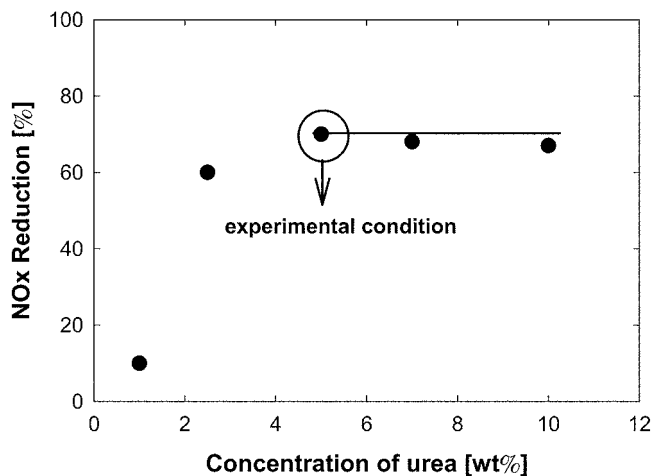


Fig. 4. Effect of urea concentration on the reduction of NOx at 970 °C.

970 °C에서 요소용액의 농도변화에 따른 NOx 저감률의 변화를 Fig. 4에 도시하였다. 요소용액 농도 1 wt%에서 매우 낮은 NOx 저감효율을 보였으며, 5 wt% 이상에서 일정한 저감률을 나타냈다. 요소용액의 농도가 낮을수록 동일한 양의 요소를 반응기내로 공급하기 위하여 분무되어야 하는 용액의 양이 증가하게 된다. 상온에서 농도를 달리하여 분무한 결과 요소용액의 농도가 낮을수록 액량의 증가로 분사액적수가 증가하고 액적의 크기도 증가하여, 효과적인 분무가 진행되지 못하였다. 또한, 고온영역에서는 투입되는 물 양의 증가로 단위 분사영역에서 스팀양이 증가되므로 질소산화물과 생성된 라디칼간의 선택도가 낮아지는 것으로 판단된다. 향후의 실험은 5 wt%의 요소용액을 주입하여 진행하였다.

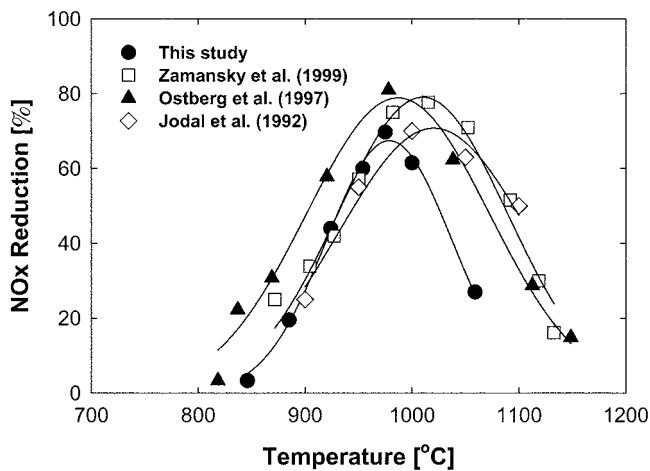
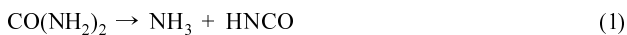


Fig. 5. Effect of temperature on the reduction of NOx with 5 wt % urea solution.

요소용액을 환원제로 이용하여 반응온도에 따른 NOx 저감효율의 변화를 선행연구결과와 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. 본 실험에 사용된 파일럿 규모 반응기의 경우 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 850 °C 이상에서 반응온도가 증가할수록 NOx 제거효율이 증가하여 970 °C 영역에서 최대치를 보인 후, 그 이상의 온도로 반응온도를 증가시키면 NOx 제거효율이 급격하게 감소하였다. 이러한 실험결과는 Jodal[6], Østberg[21], Zamansky[22] 등의 결과와 정성적으로 일치함을 확인할 수 있었다. 환원제로 사용되는 요소는 반응온도 320 °C 이상에서 반응식(1)에 의하여 분해되며, 반응온도가 증가할수록 요소분해에 의하여 생성된 NH₃, HNCO의 NO와의 라디칼 반응에 의하여 질소산화물의 환원반응이 진행되게 된다.



반응온도가 증가할수록 환원반응속도가 증가하여 NO의 제거가

진행되고, 고온에서는 NH₃, HNCO의 산화반응 속도가 증가하여 NO의 생성이 증가하게 되어 NO 제거효율은 Fig. 5에 도시한 바와 같이 최적온도를 갖게 된다[18, 19, 20]. 이때 NO의 제거반응은 Table 2의 다양한 라디칼 반응에 의하여 진행되며, 반응식 R1과 R9과 같이 주입된 환원제의 개시반응으로 시작된다. OH 라디칼의 생성이 개시반응에 있어서 중요한 역할을 수행하게 되며 반응온도가 증가할수록 OH·생성이 용이해지게 된다[22, 23]. 개시반응에 의하여 생성된 NH₂·, NCO·라디칼은 R2~R4, R11의 환원반응에 의하여 질소산화물을 제거하게 된다. 최적온도 이상에서는 NH₂·, NCO·의 환원반응 속도 보다 산화반응 속도가 증가하여 NO 생성을 유도하는 R5~R8, R12~R17의 반응으로 질소산화물의 제거효율이 감소하게 된다.

요소의 분해에 의하여 형성된 NH₃와 HNCO는 각각 NO를 환원시키므로 이론적으로는 요소 1 mol당 NO 2 mol을 제거할 수 있다. 따라서 배가스내에 존재하는 NOx를 기준으로 이론적 당량비(NSR : normalized stoichiometric ratio)를 (2)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{NSR} = \frac{2 \times [\text{CO}(\text{NH}_2)_2]}{[\text{NO}]} \quad (2)$$

반응식(2)는 요소용액의 선택도를 가늠할 수 있으며, Fig. 6에 반응온도 970 °C에서 요소용액 NSR의 변화에 따른 NOx 저감효율을 선행연구 결과와 비교하여 도시하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 NOx 저감효율은 NSR = 1.0까지는 비교적 급격하게 증가하였고, NSR = 2.0까지는 완만히 증가한 후 일정한 제거효율을 보여주며 Jodal[6], Caton[24] 등의 결과와 유사하였다. 촉매를 사용하는 SCR 공정과 비교할 때 환원제의 선택도는 다소 감소하며, 이는 SNCR 공정의 경우 촉매공정과 달리 환원제와 NOx의 접촉이 완벽하게 이루어지기 어렵기 때문이다. 이러한 혼합의 문제는 동일한 온도구간에서 동일한 NSR값을 갖는 유사한 연구결과에서도 서로 다른 NOx 저감률을 보이는 것으로부터 확인할 수 있으며, SNCR 반응에 있어서 배가스내 환원제의 혼합이 매우 중요한 변수임을 보여주는 결과로 사료된다.

질소산화물의 초기 농도를 변화시키며 반응온도에 따른 질소산화물 저감효율을 Fig. 7에 도시하였다. 초기 NOx농도를 두 배 가량

Table 2. Reaction mechanism of the NOx OUT process

No.	Reaction
R1	$\text{NH}_3 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
R2	$\text{NH}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{NNH} + \text{OH}$
R3	$\text{NH}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
R4	$\text{NNH} \rightleftharpoons \text{H} + \text{N}_2$
R5	$\text{NH}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$
R6	$\text{NH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{O}$
R7	$\text{HNO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{OH}$
R8	$\text{NH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{OH}$
R9	$\text{HNCO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NCO} + \text{H}_2\text{O}$
R10	$\text{NCO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$
R11	$\text{NCO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{CO}_2$
R12	$\text{NCO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{HCO}$
R13	$\text{NCO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CO}_2$
R14	$\text{NCO} (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{N} + \text{CO} (+\text{M})$
R15	$\text{N} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}$
R16	$\text{NCO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CO}$
R17	$\text{NCO} + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CO}$

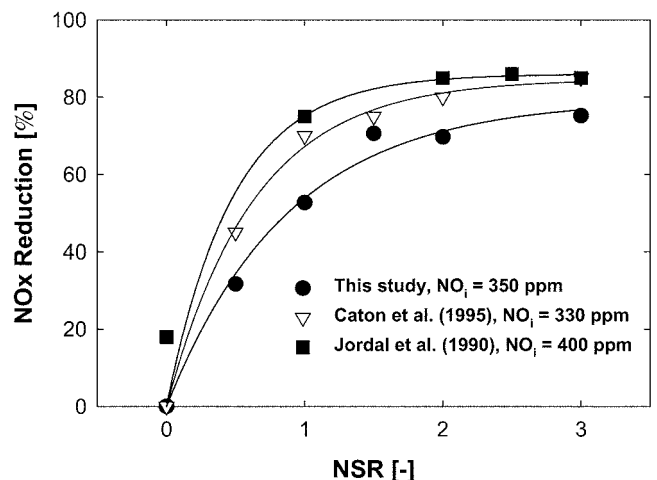


Fig. 6. Effect of NSR on the reduction of NOx at 970 °C with 5 wt % urea solution.

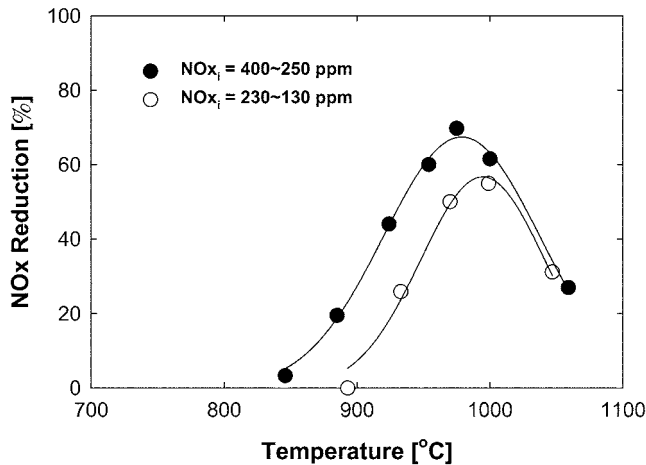


Fig. 7. Effect of reaction temperature on NOx reduction efficiency with a variation of an initial NOx concentration.

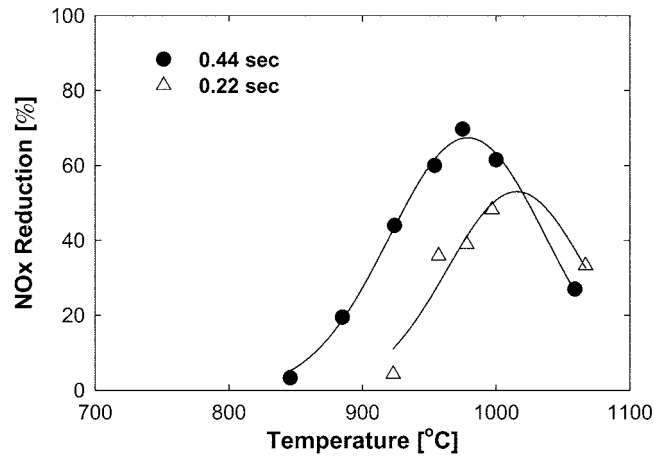


Fig. 8. Effect of reaction temperature on NOx reduction efficiency with a variation of gas residence time in a flow reactor.

증가시키면 NOx 제거효율이 증가하였고, 최적 반응온도 구간을 기준으로 저온영역에서 효율이 보다 크게 증가하였다. Lee와 Kim[20]은 선택적 무촉매 환원반응의 반응속도식을 환원반응속도와 NOx 생성반응의 단순모델로 정리하였으며, 아래의 반응식(3)과 (4)로 표현하였다. 반응속도 상수 k_f , k_r 은 각각 NOx 생성반응에 대한 속도상수와 환원반응의 속도상수로 900~1,100 °C 영역에서 환원반응의 속도상수가 생성반응의 속도상수 보다 크며 활성화에너지는 생성반응에서 보다 큰 것으로 보고하였다. 이를 토대로 초기농도의 증가가 NOx 저감효율에 미치는 영향을 예측하면, 반응식(3)으로부터 초기농도 증가에 의한 환원반응속도 증가로 전환율이 증가하게 되고 환원반응의 활성화에너지가 생성반응의 활성화에너지보다 작아 반응온도를 증가시키는 경우 생성반응의 속도상수가 증가하여 전환율의 증가폭이 감소함을 알 수 있다. 이러한 예상은 본 실험의 결과와 정성적으로 일치하였으며, Sun 등[8]의 모사결과와도 정성적으로 일치하였다.

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_f[\text{N.S.}] - k_r[\text{N.S.}][\text{NO}] \quad (3)$$

$$\frac{d[\text{NS}]}{dt} = -k_f[\text{N.S.}] - k_r[\text{N.S.}][\text{NO}] \quad (4)$$

where : N.S. = nitrogenous species(NH₃, NH₂, NNH, HNO)

k_f = rate constant for NO formation

k_r = rate constant for NO reduction

환원제의 주입시점부터 시료가스 채취지점까지의 거리를 체류시간으로 정의하여 환원제 분사지점으로부터 1.4 m, 2.8 m 지점에서 시료가스를 채취하여 체류시간에 따른 NOx 저감효율을 Fig. 8에 도시하였다. 체류시간이 증가하며 저온영역에서는 NOx 제거효율이 증가하였으나, 고온영역에서는 다소 감소함을 확인하였다. 고온영역의 경우 환원반응속도보다 부반응 속도가 증가하여 체류시간이 증가할수록 제거효율의 감소가 나타나게 된다. 또한, 반응온도 970 °C에서 반응에 요구되는 체류시간이 0.1초 이내임에도 불구하고 그림에서 볼 수 있듯이 추가적인 반응의 진행으로 제거효율이 10% 정도 증가하였고, 이는 파일렛 반응기의 경우 혼합이 체류시간이 증

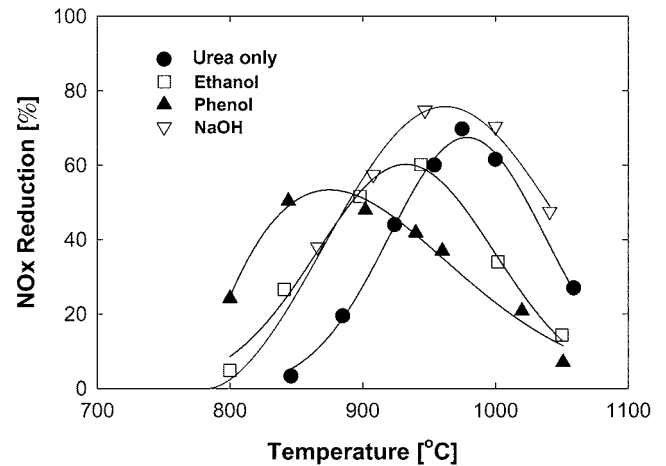


Fig. 9. Effect of reaction temperature on the reduction of NOx with a variation of different additives.

가에 따라 추가적으로 진행되어 발생한 결과로 사료된다.

첨가제 주입에 의한 반응온도창과 제거효율의 변화를 고찰하기 위하여 에탄올, 페놀, 수산화나트륨을 요소용액에 첨가하여 환원제로 사용하였으며, 그 결과를 Fig. 9에 도시하였다. 요소용액의 경우 NSR = 2.0을 기준하였으며 첨가된 에탄올과 페놀의 경우 NSR = 0.2, 수산화나트륨의 경우 NSR = 0.03을 적용하였다. 에탄올과 페놀을 첨가한 경우 온도창이 저온영역구간으로 각각 50 °C, 100 °C 가량 이동하였으며 최대의 환원효율은 각각 10%, 20% 정도 감소하였다. 수산화나트륨을 사용한 경우 온도창이 저온 구간으로 약 50 °C 정도 넓어지면서 최적 환원효율은 10%가량 증가하였다. 에탄올 주입의 경우 보다 낮은 온도에서 OH·이 보다 많이 생성되어 Table 2의 R1, R9 반응이 보다 저온에서 일어나게 되고, 이로 인하여 질소산화물의 환원반응이 보다 저온에서 일어나게 된다[6, 12]. 그러나 고온영역에서는 에탄올에 포함된 탄화수소에 의한 부반응이 진행되어 NOx 제거효율이 감소하게 된다. 페놀의 경우 낮은 온도에서 에탄올 보다 쉽게 phenox이라디칼(C₆H₅O)을 생성하며 Table 3에 도시한 바와 같이 순차적인 산화반응에 의하여 일산화탄소와 탄화수소 라디

Table 3. The overall phenol oxidation mechanism¹⁶⁾

No.	Reaction
R18	$C_6H_5OH \rightarrow C_6H_5O + H$
R19	$C_6H_5O \rightarrow C_5H_5 + CO$
R20	$C_5H_5 + X \rightarrow C_4H_5 + CO$
R21	$C_4H_5 + X \rightarrow C_2H_4, C_2H_2$
R22	$C_2H_4, C_2H_2 + X \rightarrow CO, CO_2, H_2O$

X= OH, H, O, O₂

칼을 생성하여 보다 낮은 온도에서 ($H + O_2 \rightarrow OH \cdot + O \cdot$)와 같은 사슬가지화(chain-branching)반응을 유도함으로써 질소산화물의 저감을 보다 낮은 온도에서 진행시키게 된다[15, 16, 25]. 또한, 에탄올과 페놀의 첨가에 의하여 환원용액제제의 표면장력이 감소하기 때문에 분사액적의 크기가 감소하며 환원제의 배가스 내 혼합과 분해 반응 촉진 효과도 예상된다. 수산화나트륨의 경우 유기첨가제(에탄올, 페놀)보다 매우 적은 양을 첨가하였음에도 불구하고 온도창의 확대와 제거효율의 증가가 나타났으며, 이전 연구결과[7, 21]와 정성적으로 일치하였다. Zamansky 등[22]은 Na계열 화합물의 첨가로 인하여 $OH \cdot$ 이 보다 많이 생성되어 NOx 저감효율이 증가 됨을 보고한 바 있으며, 이는 $NaOH \rightarrow NaO_2 \cdot \rightarrow Na \cdot \rightarrow NaO \rightarrow NaOH$ 의 연쇄 반응에 의하여 저온에서도 지속적으로 $OH \cdot$ 촉진되기 때문이라고 설명하였다. Fig. 9의 결과를 통하여 금속성분의 라디칼 활성화반응이 유기첨가제보다 효율적임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

파일럿 규모의 흐름반응기를 설계 제작하여 요소용액의 최적 NOx 제거 반응조건을 고찰하였으며, 첨가제로 에탄올, 페놀, 수산화나트륨을 사용하여 NOx 저감효율의 변화를 고찰하여 다음의 결론을 도출하였다.

(1) 제작된 파일럿 규모의 흐름반응기를 이용하여 도출된 요소용액의 최적 반응조건은 반응온도 970 °C, 요소용액 농도 5 wt%, NSR = 2.0 으로 도출되었으며, 체류시간과 초기 NOx 농도 증가에 의하여 NOx 제거효율이 증가하였다.

(2) 유기첨가제로 ethanol과 phenol을 투입한 결과 온도창이 저온 영역구간으로 각각 50 °C와 100 °C 이동하였으며, 최대의 NOx 제거효율은 각각 10%와 20% 감소하였다.

(3) 무기첨가제로 사용한 NaOH는 온도창이 확대되고 NOx 제거효율이 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 환경부 차세대 핵심 환경기술개발사업의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lyon, R. K., "Thermal DeNOx : How it Works," *Environmental Management*, 7-12(1979).

- Radojevic, M., "Reduction of Nitrogen Oxides in Flue Gases," *Environmental Pollution*, **102**(S1), 685-689(1998).
- Cooper, C. D. and Alley, F. C., "Air Pollution Control A Design Approach," 2nd Ed., *Waveland Press, Inc.*, Illinois(1994).
- Choi, S. W. and Choi, S. K., "Characteristics of SNCR Process for NOx Control," *NERI*, **6**(1), 203-211(2001).
- Caton, J. A. and Siebers, D. L., "Comparison of Nitric Oxide Removal by Cyanuric Acid and by Ammonia," *Combust. Sci. and Tech.*, **65**, 277-293(1989).
- Jodal, M. and Nielsen, C., "Pilot-Scale Experiments with Ammonia and Urea as Reduction in Selective Non-Catalytic Reduction of Nitric Oxide," *23th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, 237-243(1990).
- Miller, J. A. and Bowman, C. T., "Kinetic Modeling of the Reduction of Nitric Oxide in Combustion Products by Isocyanic Acid," *International Journal of Chemical Kinetics*, **23**, 289-313(1991).
- Sun, W. H., Stamatakis, P. and Hofmann, J. E., "Reaction Kinetics of Selective Non-Catalytic NOx Reduction with Urea," *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, **38**(2), 734-747(1993).
- Azuhata, S., Akimoto, H. and Hishinuma, Y., "Effect of H₂O₂ on Homogeneous Gas Phase NO Reduction Reaction with NH₃," *AIChE J.*, **28**(1), 7-11(1982).
- Rota, R. and Zanoledo, E. F., "Influence of Oxygenated Additives on the NOx OUT Process Efficiency," *FUEL*, **82**, 765-770(2003).
- Yoo, K. S., Lee, J. G., Park, D. K., Jeong, M. J., Lee, C. and Shin, J. W., "The Selective Non-Catalytic Reduction of NOx Using Urea Solution in a Flow Reactor," *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**(2), 219-223(2003).
- Suhulmann, J. and Rotzoll, G., "Experimental Characterization of the Influence of CO on the High Temperature Reduction of NO by NH₃," *FUEL*, **72**, 175-179(1993).
- Lodder, P. and Lefers, J. B., "Effect of Natural gas, C₂H₆ and CO on the Homogeneous Gas Phase Reduction of NOx by NH₃," *The Chemical Engineering Journal*, **30**, 161-167(1985).
- Lee, S. M., Park, K., Kwak, T. H., Park, J. W., Makin, S. and Kim, B. H., "The Improvement of Denitrofication by Using Sodium Salts in the SNCR Process," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(2), 324-329(2005).
- Wenli, D., Dam-Johansen, K. and Ostergaard, K., "Widening the Temperature Range of the Thermal DeNOx Process. An Experimental Investigation," *23th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, 297-303(1990).
- Noda, S., Harano, A., Hashimoto, M. and Sadakata, M., "Development Selective Noncatalytic Reduction by Ammonia in the Presence Phenol," *Combustion and Flame*, **122**, 439-450(2000).
- Lim, Y. I., Yoo, K. S., Jeong, S. M., Kim, S. D., Lee, J. B. and Choi, B. S., "A Study on NOx Removal form Flue Gas by Using Urea Solution," *Korean Chem. Eng. Res.*, **35**(1), 83-89(1997).
- Østberg, M. and Dam-Johansen, K., "Empirical Modeling of The Selective Non-Catalytic Reduction of NO: Comparison With Large-Scale Experiments and Detailed Kinetic Modeling," *Chemical Engineering Science*, **49**(12), 1879-1904(1994).
- Østberg, M. and Dam-Johansen, K., "The Droplet Diffusion Model - An Empirical Model for Micromixing in Reacting Gas Phase Systems," *Chemical Engineering Science*, **50**(13), 2061-

- 2067(1995).
20. 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).
21. Østberg, M., Dam-Johansen, K. and Johansson, J. E., "Influence of the SNCR Process," *Chemical Engineering Science*, **52**(15), 2511-2525(1997).
22. Zamansky, V. M., Lissianski, V. V. and Maly, P. M., "Reactions of Sodium Species in the Promoted SNCR Process," *Combustion and Flame*, **117**, 821-831(1999).
23. Miller, J. A. and Brown, C. T., "Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **15**, 287-338(1989).
24. Caton, J. A., Narney, J. K., Cariappa, C. and Laster, W. R., "The Selective Non-Catalytic Reduction of Nitric Oxide using Ammonia at up to 15 % Oxygen," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **73**, 345-350(1995).
25. Jeong, S. M. and Kim, S. D., "NO_x Removal by Selective Non-catalytic Reduction with Urea Solution in a Fluidized Bed Reactor," *Korean J. Chem. Eng.*, **16**(5), 614-617(1999).