

선택적 촉매 환원법을 이용한 디젤엔진의 De-NO_x 시스템 개발에 관한 연구

정 경 열*, 김 제 윤*, 오 상 훈*, 박 정 일**, 류 길 수***

A development of diesel engine De-NO_x system using the selective catalytic reduction method

Kyung-Yul Chung, Je-Yun Kim, Sang-Hun Oh, Jung-Il Park, Kil-Su Rhyu

- * 한국기계연구원 환경설비연구부
- ** 범아정밀(주)
- *** 한국해양대학교

Abstract : In the paper, an approach to the development of the selective catalytic reduction process of NO_x is presented. The reduction process can be efficiently controlled using a conventional combination of feed-forward and feed-back control structures. The aim of this paper is to test and verify an approach to the SCR process which is based on an industrial pilot plant of combustion and nitric oxide formation. The systems are based on measurements of a NO_x removal ratio and the fuel flow rate, and NH₃ slip which are usually available as a part of de-NO_x control system.

Key words: Selective catalytic reduction(선택적 촉매 환원법), NO_x removal(질소산화물 저감), Ammonia slip(미반응 암모니아)

1. 서 론

최근 대기오염의 주원인으로 심각성이 증가해 가고 있는 질소산화물(NO_x)은 대부분 화석연료의 연소에 의해 생성되고 있으며, 이들은 광화학적 스모그와 도시주변의 대기에서 발견되는 오존의 주요한 발생원이 되고 있다. 또한 성층권으로부터 오존을 제거하여 지구표면에 도달하는 자외선 복사에너지를 증가시키고 있다.

특히 도시지역에서는 차량의 증가 및 정체 등에 의해 질소산화물의 배출량이 증가하여 미국, 일본, 유럽 등의 선진국에서는 질소산화물의 저감을 위해 질소산화물 제거기술의 개발과 함께 질소산화물 배출규제를 한층 강화해 나아가고 있다.^[1]

이와 같이 질소산화물의 배출을 저감하기 위한 연구는 수십년전부터 수행되어 현재까지 이르고

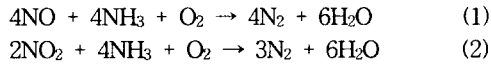
있으나, 최근의 법적 규제에 대응하기 위해서는 기존의 기술을 개선하여 보다 효율적이며, 신뢰성 있도록 하여야 할 필요성이 제기된다.

질소산화물 제거방법은 연소하는 동안 질소산화물의 생성을 막는 연소장치의 개선과 연소동안에 이미 생성된 질소산화물을 후처리 과정으로 제거하는 방법이 있으며, 이중 질소산화물의 제거 효율이 가장 뛰어난 방법으로는 후처리 방법 중의 하나인 선택적 촉매 환원법(SCR : Selective Catalytic Reduction)이 알려져 있다.^{[2],[3]}

이 방법은 배기가스 중에 암모니아를 혼합하여 이 혼합가스를 200℃~450℃에서 운전되는 촉매 반응기를 통과시키는 것으로써 반응물질이 촉매 표면에 확산되어 NH₃가 촉매표면의 활성점에 흡착하고, NO_x와 반응하여 N₂와 H₂O를 생성시키는 산화·환원 반응기구에 의해서 일어나게 된다.

SCR에 의한 질소산화물의 제거반응은 NO와 NO₂에 대해서 각각(1)식과 (2)식의 반응이 일어나며, 배기가스 중 질소산화물의 90% 이상이 NO

이므로 사실상 SCR 전체 반응의 지배반응식은 (1)식이 된다.



본 연구에서는 선택적 촉매 환원법을 이용한 De-NO_x시스템 구성하고, 효율향상 및 신뢰성 평가를 위한 성능실험을 하였으며, 이를 근거로 향후 기술개발의 방향에 대하여 논하였다.

2. De-NO_x 시스템 구성

De-NO_x 시스템의 구성은 선택용 디젤엔진과 배기가스 중의 질소산화물 저감을 위한 SCR 시스템, SCR 공정을 계측하고, 제어하기 위한 계장 제어 설비로 이루어지며, Fig. 1은 이러한 De-NO_x 시스템의 전체 구성도를 나타내고 있다.

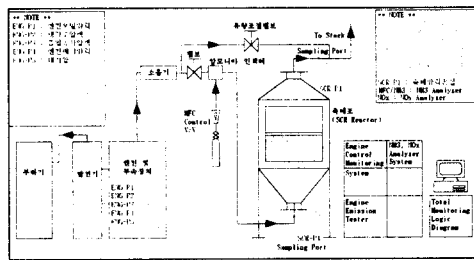


Fig. 1 Schematic Diagram of De-NO_x System

2.1 엔진사양

엔진의 선택에 있어서 고려할 사항으로는 De-NO_x 시스템의 성능 및 내구성 평가를 위하여 부하변동이 심하고, 탈질운전 여건이 열악한 환경을 조성하여야 한다. 이를 위해 Table 1과 같이 선택용 디젤엔진을 선정하여 시스템에 장착하였다.

2.2 촉매

촉매는 탈질 장치의 성능에 가장 큰 영향을 미치는 요인으로서 보통 티타늄과 바나듐 산화물의 혼합물로 구성된다.^[4] 촉매의 형태를 결정하는 주요 요인은 가스온도, 황함량, 먼지량 등이며, 분진을 유발하는 화석연료의 연소장치에서는 주로 Fig. 2와 같은 허니콤 상의 촉매가 적용된다.

NO_x 제거효율은 촉매의 유형, 암모니아 주입량, 초기 NO_x 농도 및 촉매의 수명에 따라 다르지만, 최적 운전 조건에서 80~90% 제거효율을 유지하여야 하며, 미반응 암모니아양은 국제 규정치 이하로 배출하여야 한다. 이러한 조건에 의하여 S사에서 제작된 하니콤 촉매를 탑재하였다.

Table 1 Spec. of YANMAR diesel engine

모델명	6HA-HTE
형식	입형 4행정 터보 차저 디젤엔진
실린더 수	6
실린더경×행정	130×150mm
실용 최대 출력	270Hp/2100rpm
회전방향	선미에서 볼 때 반시계
연소 방식	직접 분사식
냉각 방식	원심펌프를 사용할 청수 냉각
운할 방식	기어펌프에 의한 강제 운할
시동 방식	전동 DC24V 6kW
건조중량	1,160kg

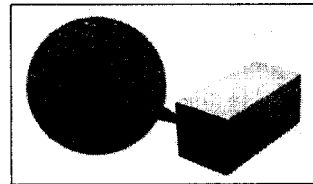


Fig. 2 Catalyst of honeycomb type

2.3 반응기

SCR 반응기의 성능은 촉매의 비표면적에 크게 의존하며, 비표면적이 크면 클수록 SCR 성능은 향상된다. 또한 비표면적은 모든 세공의 표면을 포함한 촉매의 가스확산 면적으로서 촉매의 특성을 나타내지만 그 값을 구하기 어렵기 때문에 보다 실용적인 반응기의 설계를 위하여 비표면적과 촉매층을 통과하는 가스의 체류시간을 조합한 변수를 이용하고 있으며, SCR 반응기 디자인과 성능평가를 위해 공간속도(SV)가 주로 사용되고 있다.

반응기의 크기는 NO_x 제거효율과 NH₃/NO_x의 몰비를 이용하여 결정하며, 촉매의 겉보기 체적은 가스유량/요구공간속도에 의해 결정한다.

SCR 반응기의 설계는 가스 입력강하에 대해서

특히 유의해야 하며, 가장 경제적인 시스템을 구성하기 위해서는 최적의 선속도와 촉매층의 길이가 결정되어야 한다. 본 연구에서는 Fig. 3과 같이 반응기의 설계조건과 촉매의 크기를 고려하여 반응기를 제작하였다.

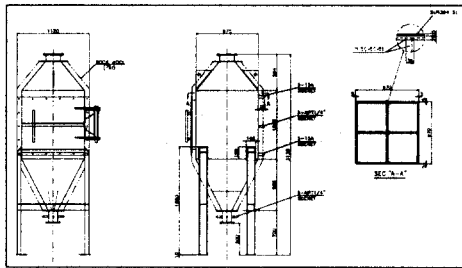


Fig. 3 Schematic Diagram of Reactor

2.4 De-NOx 계측 및 유량조절 장치

Fig. 4와 같이 각종 계측센서로부터의 입력은 PC의 시리얼 포트를 통해서 디지털 신호로 변환된 입력이 가능하도록 하였으며, CRT는 통신포트의 확장이 가능하도록 구성하였다.

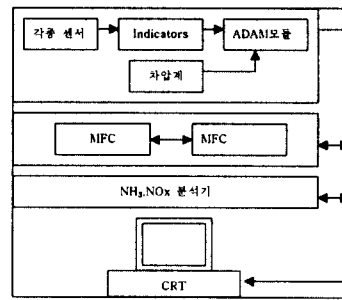
모니터링 프로그램은 시스템 타이머를 이용하여 주기적으로 통신포트를 스캔하여 각 모듈로부터 반응기 입출구온도, 차압, 유량조절 및 설정값, 반응기 입출구의 NOx, NH3 데이터들을 시리얼 통신을 통하여 입출력이 가능하도록 하였으며, 이들 데이터값들은 화면표시와 동시에 데이터 저장이 가능하도록 하였다.^[5]

이외의 Trend기능, 부하 변동량의 온라인화는 차후과제로 구현하도록 할 예정이다.

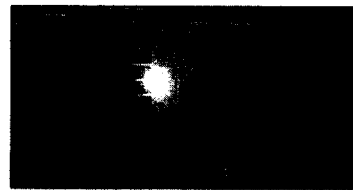
3. De-NOx 제어기술

일반적으로 SCR 공정은 질소산화물의 농도와 미반응 암모니아 유량을 원하는 값으로 유지하기 위한 제환제어 시스템으로 구성된다.

이러한 제환제어 시스템은 원하는 질소산화물의 배출농도와 입력되는 질소산화물의 농도, 그리고 측정된 배기가스 유량에 따라 암모니아의 유량을 조절하지만, 입구의 질소산화물 농도와 배관 내의 가스유량의 측정, 암모니아와 질소산화물의 혼합비의 계산에 의한 암모니아 유량의 조절에는 한계가 있으므로, 반응기 출구쪽의 배기가스 농도에 의하여 보상받는다.^[6]



(a)Monitoring flow chart



(b)Monitoring software

Fig. 4 Flow chart(a) and monitoring software(b) of De-NOx system

이러한 제환 제어시스템의 수행은 정상상태의 작은 예러와 변수들이 빠르게 변하는 공정에서 빠른 응답성을 보장하므로 유용하리라 판단된다.

De-NOx 시스템의 제어 알고리즘 개발시 고려 사항으로는 De-NOx 시스템을 운전할 경우 270℃ 이상에서 운전하도록 하여야 하며, 선박엔진의 부하에 따라 적정 촉매온도가 유지될 때 암모니아를 주입하도록 하여야 한다.

H₂O, SO₃의 존재하에서 노출된 암모니아는 부식성 및 접착성이 있는 황산암모늄(NH₄)HSO₄을 합성하게 되며, 이는 De-NOx 시스템의 부식촉진과 함께 촉매의 성능저하의 원인이 되므로 이에 대한 문제를 해결해야 한다.

또한 420℃이상에서의 운전은 촉매 공극의 구조적 변형 및 촉매의 소결에 의해 정상운전 온도로 복귀 후에도 촉매 활성이 회복되지 않고, 활성이 저하되는 원인이 되므로 이를 피하여야 한다.

이와 같이 촉매의 성능향상과 수명연장을 고려한 제어 알고리즘의 개발은 차후의 연구과제로 수행 될 것이다.

4. 실험 및 고찰

SCR 공정의 평가를 위한 몇 가지 기준들 중 가장 중요한 것들은 단계적인 환원과정과 미반응 암모니아를 들 수 있다.^[7]

미반응 암모니아는 배출가스 내에서 암모니아의 체적 농도로 주어지며, 대기중에서 매우 유해하기 때문에 배출가스 내의 농도는 국제 규정치를 초과하지 않도록 해야한다. 따라서 고효율의 환원반응과 낮은 암모니아 배출이 SCR 과정에서 요구된다.

본 연구의 De-NO_x 시스템에 대한 성능실험은 Fig. 5와 같이 실험장치를 구성하고, 반응기 내의 유속분포 측정과, SCR 반응기의 NO_x 제거율, 미반응 암모니아량의 계측으로 이루어졌다.



Fig. 5 Experiment equipment of de-NO_x system

Fig. 6은 반응기 내의 유속분포를 측정한 그래프로서 촉매층을 통과한 후의 유속은 전 구간에서 균일하게 나타나고 있는 것을 알 수 있으며, 이는 배기가스가 촉매층에 균일하게 유입되어 촉매의 수명유지와 최적의 성능을 나타낼 수 있도록 촉매의 구조와 반응기가 본 시스템에 적합하게 설계 제작된 것을 알 수 있다.

또한 De-NO_x시스템의 질소산화물 제거율과 미반응 암모니아량을 NH₃/NO_x 비율에 따라 측정한 Fig. 7의 결과로서 De-NO_x 시스템의 성능은 NH₃/NO_x 몰비가 0.85 일 때 95%이상의 질소산화물 제거율을 나타내고 있으며, 미반응 암모니아의 양도 NH₃/NO_x 몰비가 증가함에 따라 비례적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 De-NO_x 시스템의 효율향상과 미반응 암모니아의 배출을 줄이기 위한 제어기술을 적용함으로써 해결될 것

으로 판단된다.

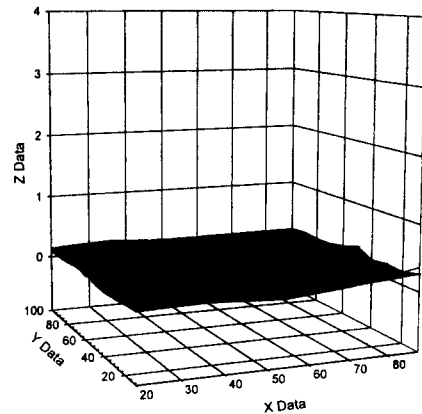


Fig. 6 A distribution gas flow in reactor

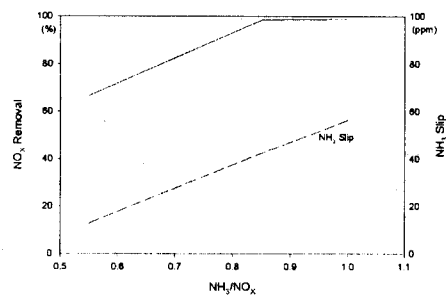


Fig. 7 NO_x removal and NH₃ slip depending on NH₃/NO_x ratio

5. 결 론

암모니아 선택적 촉매 환원법은 NO_x를 무해한 N₂와 H₂O로 환원하는 방식으로서 2차오염 가능성이 적으며, 높은 탈질효율을 달성할 수 있고, 폐수처리를 수반하지 않으므로 운전 및 유지보수가 용이하다는 등의 장점으로 인하여 상용화 단계에 있다. 그러나, 배기가스에 존재하는 산성유안이나 먼지에 의하여 촉매활성이 저하하고, 부식을 촉진시키는 문제가 있다. 이러한 문제점은 촉매의 수명, 탈질율, 반응온도 및 연소시설의 안정적인 운전과 관련이 있으며, 나아가 배연탈질 장치의 건설비나 운전비용에도 큰 영향을 미칠 수 있다.

지금까지 국내에서 개발되어온 대부분의 탈질

촉매공정 기술은 단위기술로서는 성과를 얻고 있으나 실제로 부하변동이 심하고 Full scale과 가까운 운전조건에서 개발된 기술을 평가하고 실증한 사례는 거의 없었다. 이러한 이유로 본 연구에서는 개발된 탈질공정의 단위기술의 부하변동이 심하고, 탈질운전 여건이 열악한 환경을 조성하여 De-NOx 시스템의 성능 및 내구성 평가를 수행할 수 있는 기틀을 마련하였다고 판단된다.

이를 토대로 한 차후의 연구는 배출원의 동적 특성 및 이에 따른 배기가스의 조건을 명확히 하고, 제어기술을 확립하여 지금까지 단위기술로서 개발되어온 암모니아 SCR 기술을 운전조건이 열악한 상태에서도 적용할 수 있는 상용화 기술로서 개발을 추진하여 탈질공정의 성능평가를 통한 기술의 신뢰도를 확보하고, 이를 토대로 상용화할 수 있는 공정기술을 개발할 것이다.

참고문헌

- [1] Nitrogen Oxides (NOx) Reduction Program, <http://www.epa.gov/airmarkets/arp/nox/index.html>
- [2] V.I. Parvulescu, P. Grang, B. Delmon, "Catalytic Removal of NO", Catalysis Today, 46, pp. 233-316, 1998.
- [3] Sulzer technical report, "Emissions Technology".
- [4] Guido Busca, Luca Lietti, "Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NOx by ammonia over oxide catalysts", Applied Catalysis B : Environmental 18, pp. 1-36, 1998
- [5] 주삼식 저, Delphi 4, 삼각형, 1998
- [6] 井上敏男 外, "脱硝装置の働特性の解析", 石川島播磨技術 第35卷 第5号, pp. 351-357.
- [7] 近藤一博 外, "NH3注入量制御法の検討", 日本造船技報 第 58卷 第 1号, pp. 37-42.