creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사 학위논문

암모니아 생성을 위한 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액의 열분해 효율에 관한 연구

A study on thermolysis efficiency of urea and ammonium carbonate mixed solution for NH_3 production

2023년 8월

서울대학교 대학원

건설환경공학부

박 민 재

암모니아 생성을 위한 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액의 열분해 효율에 관한 연구

지도 교수 김 재 영

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2023년 8월

서울대학교 대학원
건설환경공학부
박 민 재

박민재의 공학석사 학위논문을 인준함
2023년 8월

위 원 장 _____ 남경필 _____ (인)

부위원장 _____ 김재영 _____ (인)

위 원 _____ 최정권 _____ (인)

초 록

선택적 촉매 환원법 (SCR)은 질소산화물을 제거하는 대표적인 공정으로 질소산화물이 촉매상에서 암모니아와 반응하여 질소 가스와 물로 환원된다. 요소수는 운반 및 보관이 안전하고 가격이 비교적 저렴하여 SCR의 환원제로 널리 사용되고 있다. 그러나 요소수는 SCR의 작동 온도 범위인 300~400 ℃에서 열분해 효율이 낮다는 단점이 있다. 그러므로 SCR 적용 대상 중 연소 가스를 재가열하여 요소수를 분해하는 시설 (화력 발전소, 소각 시설, 제철소 소결로, 그리고 선박의 엔진)에서 에너지가 추가로 필요하다는 문제점이 있다. 또한 2021년 국내에서 요소수 대란을 통해 경험했듯이 요소는 일부 국가의 공급에 따라 가격 변동성이 크고 수급이 어려울 수 있다는 문제점이 있다. 따라서 대체 환원제의 필요성이 부각되고 있다. 암모늄염 중 탄산암모늄, 카르밤산 암모늄, 포름산 암모늄은 열분해 효율이 높아 요소의 대체 물질로 연구가 되었지만 요소에 비해 높은 가격과 낮은 암모니아 함량으로 요소를 완전히 대체하기 어려운 한계점을 가진다. 대신 요소와 암모늄염을 혼합하면 각 물질의 특성상 수용액의 열분해 효율은 요소수에 비해 증가하며, 가격과 암모니아 함량은 암모늄염 수용액에 비해서 개선될 것이라 예상한다. 그러므로 요소와 암모늄염의 혼합이 수용액의 열분해를 통한 암모니아 생성에 어떤 영향을 미치는지에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 요소와 암모늄염 혼합이 수용액 열분해에 따른 암모니아 발생량과 열분해 효율에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 우선 탄산암모늄, 카르밤산 암모늄, 포름산 암모늄 중에서 요소와 혼합하기에 적합한 물질을 선정하기 위해 각각의 물질을 요소와 혼합한 수용액을 열분해하여 암모니아 발생량을 비교하였다. 이 때 각 혼합 수용액의 암모니아 함량이 같도록 수용액에서 요소 비율을 40 wt.%로 고정하고 동일한 암모니아 함량만큼의 암모늄염을 혼합하였다. 3가지 혼합 수용액 중 요소와 탄산암모늄을 혼합 수용액의 암모니아 발생량이 가장 높은 것을 확인하였다. 또한 요소와 탄산암모늄의 물질간 저해효과가 있는지 확인하기 위해 40 wt.% 요소 수용액과 20 wt.% 탄산암모늄 수용액 각각의 암모니아 발생량 합과 40 wt.% 요소와 20 wt.% 탄산암모늄 혼합 수용액의 암모니아 발생량을 비교하였다. 300 ℃와 400 ℃에서 암모니아 발생량을 비교한 결과, 요소와 탄산암모늄의 물질간

저해효과가 없음을 확인하였다. 이를 통해 암모늄염 중 탄산암모늄을 혼합 물질로 선정하였으며, 혼합 수용액의 요소와 탄산암모늄 비율에 따른 암모니아 발생량과 요소의 열분해 효율을 분석하였다. 혼합 수용액의 암모니아 함량은 기존 산업에서 사용하는 40 wt.% 요소수와 동일한 상태에서 요소와 탄산암모늄의 비율을 변경했을 때 탄산암모늄 비율이 높아질수록 암모니아 발생량 및 요소의 열분해 효율이 증가하였다. 또한 암모니아 함량이 높은 40 wt.% 요소와 20 wt.% 탄산암모늄 고농도 혼합 수용액도 요소수에 비해 열분해에 따른 암모니아 발생량과 요소의 열분해 효율이 증가하였다. 이러한 결과를 통해 요소와 탄산암모늄을 혼합하면 수용액의 열분해 효율이 증가하는 것을 확인하였다. 혼합 수용액의 열분해에 필요한 에너지를 분석한 결과, 요소에 비해 탄산암모늄이 열분해에 필요한 에너지가 낮고, 고농도 혼합 수용액의 경우 물 비율이 낮기 때문에 탄산암모늄을 혼합하면 열분해 효율이 증가한다고 판단된다.

그러나 탄산암모늄의 가격이 요소에 비해 높기 때문에 혼합 수용액의 가격 증가와, 열분해 효율이 개선됨에 따른 열분해에 드는 에너지 비용 감소를 함께 고려하여 혼합 수용액의 암모니아 생성 비용을 분석하였다. 그 결과, 혼합 수용액의 가격 증가량이 에너지 비용 감소량보다 커서 종합적으로 요소수에 비해 암모니아 생성 비용이 증가하였다. 이러한 결과를 종합해볼 때, 요소와 탄산암모늄을 혼합하면 수용액 열분해 효율이 개선된다는 장점이 있지만 암모니아 생성 비용은 요소수에 비해 높아진다. 하지만 요소와 에너지의 가격이 증가하게 되면 요소수에 비해 혼합 수용액의 암모니아 생성 비용이 작아지며, 요소 수급이 어려울 때 요소 의존도를 줄일 수 있는 대안으로서 경쟁력을 가질 것이다.

주요어 : 탄산암모늄, 요소, 혼합 수용액, 열분해 효율, SCR
학　번 : 2021-20180

목 차

제 1 장 서론.....1
제 1 절 연구의 배경.....1
제 2 절 연구의 목적.....4
제 3 절 연구의 범위.....5

제 2 장 문헌 연구.....7
제 1 절 요소수.....7
2.1.1 요소수의 개념 및 특성.....7
2.1.2 요소수의 분해과정.....10
2.1.3 적용 시설.....12
2.1.4 열분해 효율 개선 연구.....15
제 2 절 암모늄염.....16
2.2.1 암모늄염의 종류 및 특성.....16
2.2.2 요소와 암모늄염 혼합 연구.....18

제 3 장 실험재료 및 방법.....19
제 1 절 실험 재료.....19
3.1.1 요소 및 암모늄염.....19
3.1.2 수용액 제조.....20
제 2 절 실험 장비.....21
3.2.1 수용액 분사 장치.....21
3.2.2 열분해 장치.....24
제 3 절 실험 방법.....26
3.3.1 실험 과정 공통.....26
3.3.2 암모늄염 비교 실험.....27
3.3.3 물질간 저해효과 확인 실험.....29
3.3.4 혼합 비율 비교 실험.....31
3.3.5 고농도 수용액 실험.....32
제 4 절 분석 방법.....34
3.4.1 암모니아 발생량.....34
3.4.2 분해 효율.....35
3.4.3 열분해 에너지 분석.....36
3.4.4 비용 분석.....37

제 4 장 실험결과 및 분석 39
제 1 절 암모늄염 비교 실험 39
4.1.1 암모니아 발생량 39
4.1.2 암모늄염 선정 41
제 2 절 물질간 저해효과 확인 실험 42
4.2.1 암모니아 발생량 42
제 3 절 혼합 비율 비교 실험 45
4.3.1 암모니아 발생량 및 열분해 효율 45
4.3.2 열분해 에너지 분석 47
4.3.3 비용 분석 50
제 4 절 고농도 수용액 실험 53
4.4.1 암모니아 발생량 및 열분해 효율 53
4.4.2 열분해 에너지 분석 55
4.4.3 비용 분석 57

제 5 장 결론 59

참고문헌 61

Abstract 69

표 목차

표 2-1. SCR과 SNCR의 특성 및 장단점 10
표 2-2. 32.5 wt.% 요소수와 40 wt.% 요소수의 물리화학적 특성 20
표 2-3. 탄산암모늄, 카르밤산 안모늄, 포름산 암모늄 특성 및 장단점 10
표 3-1. 실험에 사용된 요소와 암모늄염 특성 10
표 3-2. 수용액 제조를 위한 각 물질의 질량 예시. 10
표 3-3. 고주파 진동자와 저주파 진동자 특성 10
표 3-4. 실험의 공통적인 조건 10
표 3-5. 암모늄염 비교 실험 조건 20
표 3-6. 물질간 저해효과 확인 실험 조건 20
표 3-7. 혼합 비율 비교 실험 조건 20
표 3-8. 고농도 수용액 실험 조건 20
표 4-1. 요소 수용액, 탄산암모늄 수용액, 혼합 수용액의 열분해 효율 20
표 4-2. 요소와 탄산암모늄 비율에 따른 혼합 수용액의 요소 열분해 효율 20
표 4-3. 요소와 탄산암모늄 비율에 따른 혼합 수용액 1 kg을 열분해하는데 필요한 에너지 20
표 4-4. 요소 수용액과 요소와 탄산암모늄 혼합을 통한 고농도 수용액의 요소 열분해 효율 20
표 4-5. 요소수와 요소와 탄산암모늄을 혼합한 고농도 수용액 1 kg을 열분해하는데 필요한 에너지 20

그림 목차

그림 1-1. 연소가스 재가열이 필요한 시설의 공정 모식도..... 10
그림 1-2. 요소의 가격 변화 20
그림 3-1. 고주파 진동자와 저주파 진동자 20
그림 3-2. 수용액 분사 장치 20
그림 3-3. 전력 공급 장치 20
그림 3-4. 실험에 사용된 열분해 장치..... 20
그림 3-5. 열분해 장치 모식도..... 20
그림 3-6. 암모니아성 질소 농도 정량용 수질분석 키트..... 20
그림 3-7. 암모니아성 질소 농도 정량에 이용된 UV-Vis spectrophotometer 20
그림 4-1. 요소와 각각의 암모늄염 혼합 수용액의 암모니아 발생량..... 20
그림 4-2. 요소와 탄산암모늄 각각의 단일 수용액 암모니아 발생량 합과 혼합 수용액의 암모니아 발생량 비교..... 20
그림 4-3. 요소와 탄산암모늄 비율에 따른 혼합 수용액의 암모니아 발생량..... 20
그림 4-4. 요소와 탄산암모늄 비율에 따른 혼합 수용액의 가격20
그림 4-5. 요소와 탄산암모늄 비율에 따른 혼합 수용액을 분해하는데 필요한 에너지 비용 20
그림 4-6. 요소와 탄산암모늄 비율에 따른 혼합 수용액 암모니아 생성 비용..... 20
그림 4-7. 요소 수용액과 요소와 탄산암모늄 혼합을 통한 고농도 수용액의 암모니아 발생량..... 20
그림 4-8. 요소 수용액과 고농도 혼합 수용액의 열분해에 필요한 에너지 20
그림 4-9. 요소수와 고농도 혼합 수용액의 암모니아 생성 비용20
그림 4-10. 요소와 에너지 가격이 증가했을 때 요소수와 고농도 혼합 수용액의 암모니아 생성 비용..... 20

제 1 장 서 론

제 1 절 연구의 배경

요소수는 요소 수용액으로 질소산화물을 제거하는 대표적인 공정인 선택적 촉매 환원법 (SCR)의 환원제로 사용된다 (Koebel et al., 2000). SCR은 300 ~ 400 ℃에서 암모니아를 사용하여 질소산화물인 일산화질소와 이산화질소를 촉매 상에서 질소 가스와 물로 환원시켜 제거하며 탈질 효율이 90%로 매우 높다. 기존에는 효율성과 경제성을 고려하여 액화 암모니아와 25 wt.% 암모니아수를 환원제로 사용했지만 운반 및 보관의 안전성 문제와 2020년 화학물질관리법의 강화로 최근에는 안전하고 가격이 비교적 저렴한 요소수의 사용이 증가하고 있다 (Jo et al., 2016; Zheng et al., 2013). 요소수로부터 암모니아를 생성하기 위해서는 수용액의 분해 과정이 필요하다. 요소수가 고온의 SCR 시스템에 분사되면 분해 과정 중 첫번째로 요소수로부터 물이 먼저 증발한다 (Wang et al., 2009). 요소수에서 물이 증발하고 남은 요소가 촉매 전단에서 암모니아와 이소시안산으로 열분해된 뒤, 촉매상에서 이소시안산이 암모니아와 이산화탄소로 가수분해한다 (Koebel et al., 2000).

SCR에서 요소수를 환원제로 사용할 때 암모니아로 완전히 전환하는 것이 높은 탈질 효율을 달성하기 위해 중요하다. 하지만 연구에 따르면 요소수를 분해할 때 330 ℃에서는 요소의 20%만이 암모니아와 이소시안산으로 열분해 됐으며, 400 ℃에서도 50%의 낮은 열분해 효율을 보였다 (Koebel et al., 2001). 요소의 열분해가 촉매 전단에서 완전히 완료되지 않으면 촉매상에서 이소시안산의 가수분해와 질소산화물의 환원이 아닌 요소의 열분해가 일어나 SCR의 탈질 효율이 낮아진다 (Sluder et al., 2005). SCR 적용 대상 중 화력 발전소, 소각 시설, 제철소 소결로, 그리고 선박의 엔진에서는 보일러와 백필터 또는 터빈을 거치며 연소가스의 온도가 200 ℃ 이하로 감소하는데 요소수의 열분해와 SCR 반응을 위해 가스 가열기를 이용하여 연소 가스를 다시 가열한다 (그림 1-1). 이 때 요소수 열분해에 SCR 반응 온도 범위보다 더 높은 온도가 필요하므로 연소 가스 재가열에 에너지가 추가로 사용되며, 결과적으로 에너지 비용이 더 발생하게 된다는 문제점이 있다 (Van Caneghem et al., 2016).

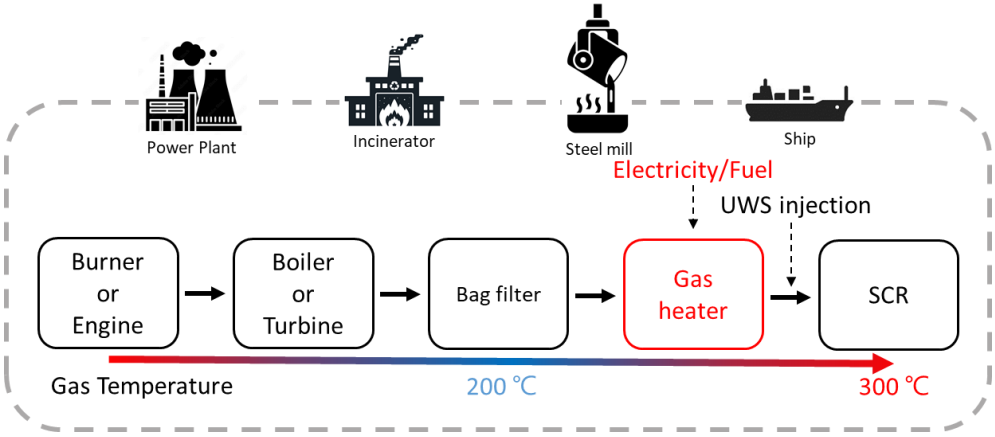

그림 1-1. 연소가스 재가열이 필요한 시설의 공정 모식도

또한 요소는 일부 국가의 공급에 의존하므로 공급망에 따라서 가격 변동이 심하고 수급에 어려움이 발생한다. 2021년 1월 250 USD/ton이었던 요소 가격은 2021년 10월 중국이 수출을 제한하면서 950 USD/ton 으로 증가했으며, 2022년 2월 우크라이나 전쟁에 의해 1050 USD/ton까지 증가하였다 (그림 1-2). 국내에서도 2021년 요소수 대란이 발생하여 요소수의 가격이 급등하였으며, 요소수가 부족하여 요소수 사용 시설들의 가동이 멈출 수도 있는 문제가 대두되었다. 요소수의 이러한 문제점으로 요소수를 대체할 수 있는 환원제의 필요성이 높아지고 있다.

암모늄염 중 ammonium carbonate (탄산암모늄), ammonium carbamate (카르밤산 암모늄), 그리고 ammonium formate (포름산 암모늄)는 요소 대체 물질로 주로 연구되었다 (Kröcher et al., 2009). 탄산암모늄과 카르밤산 암모늄은 분해 온도가 낮아 열분해 효율이 높으며, 특히 탄산암모늄은 국내에서 생산 가능하다는 장점이 있다 (H. Lee et al., 2013). 그러나 두 물질은 열 안정성이 낮으며, 요소에 비해서 질량당 암모니아 함량이 낮고 가격이 높다는 단점이 있어 요소를 완전히 대체하기는 어렵다 (Börnhorst & Deutschmann, 2021). 포름산 암모늄은 열 안전성이 높지만 분해 온도가 요소보다도 높아 요소 대체 물질로 단독으로 연구되기 보다는 요소와 혼합했을 때 요소수에 비해 수용액의 어는점이 낮았으며 탈질 효율이 증가한다 (Sandoval Rangel et al., 2015; Solla et al., 2005).

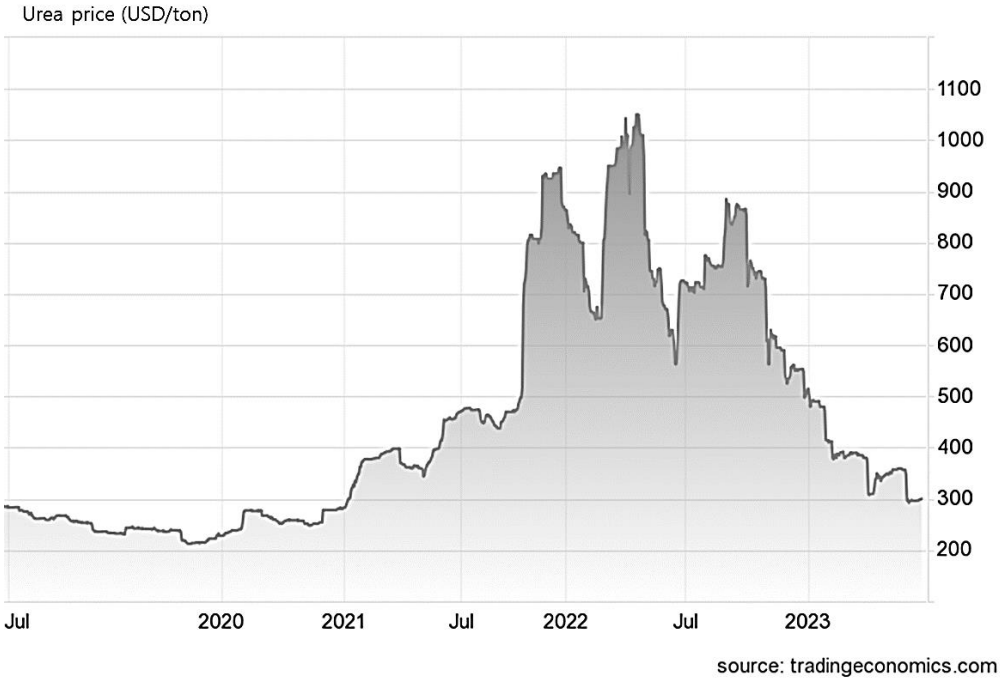

그림 1-2. 요소의 가격 변화 (USD/ton)

요소와 암모늄염을 혼합하면 각 물질의 단점을 개선할 것으로 기대한다. 요소와 암모늄염을 혼합한 수용액을 환원제로 사용하면 암모늄염의 특성을 통해서 열분해 효율이 증가하며, 요소 일부를 암모늄염으로 대체하기 때문에 요소의 의존도를 줄일 수 있을 것으로 예상한다. 현재 요소와 암모늄염을 혼합한 수용액에 대한 연구는 매우 적으며, 특히 요소와 암모늄염을 혼합했을 때 수용액의 열분해 효율이 개선되는지에 대한 연구는 진행된 바가 없다. 따라서 요소와 암모늄염 혼합이 열분해를 통한 암모니아 생성 효율에 어떤 영향을 미치는지에 대한 연구가 필요하다.

제 2 절 연구의 목적

본 연구에서는 요소 대체 물질로 연구된 암모늄염 중에서 탄산암모늄과 요소의 혼합이 수용액에서 암모니아 생성을 위한 열분해 효율에 미치는 영향에 대해 연구하고자 하였다. 또한 요소에 비해 탄산암모늄의 가격이 높이 때문에 열분해 효율에 미치는 영향을 고려하여 암모니아를 생성하는데 들어가는 비용을 연구하고자 하였다. 이를 위한 세부 연구 목표는 다음과 같다.

1) 탄산암모늄, 카르밤산 암모늄, 포름산 암모늄 중에서 요소와 혼합하기에 적합한 물질 선정

2) 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액의 혼합 비율이 암모니아 발생량과 열분해 효율에 미치는 영향 분석

3) 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액 열분해를 통해 암모니아를 생성하는 비용 분석

제 3 절 연구의 범위

앞서 언급한 연구의 목적을 달성하기 위해서 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액의 열분해를 통한 암모니아 발생량 확인이 필요하다. 이를 위해 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액 열분해 실험을 구성하였다. 본 연구에서 수행하고자 하는 연구의 범위는 다음과 같다.

1) 암모늄염 선정

탄산암모늄, 카르밤산 암모늄, 포름산 암모늄 중 요소와 혼합하기 적합한 물질을 선정하기 위해 요소와 각각의 물질을 혼합한 수용액의 열분해를 통한 암모니아 발생량을 분석하였다. 이론적 암모니아 함량이 동일한 3가지 혼합 수용액을 같은 조건에서 열분해했을 때 발생한 암모니아 양을 비교하였다. 또한 요소와 암모늄염 물질간 저해효과가 있는지 확인하기 위해 요소 단일 수용액, 암모늄염 단일 수용액, 그리고 요소와 암모늄염 혼합 수용액의 열분해를 통한 암모니아 발생량을 분석하였다. 두 단일 수용액의 암모니아 발생량의 합과 혼합 수용액의 암모니아 발생량을 비교하여 물질간 저해효과를 확인하였다.

2) 혼합 수용액의 열분해 효율

요소와 탄산암모늄 혼합이 수용액의 열분해 효율에 어떤 영향을 미치는지 확인하기 위해 암모니아 발생량과 열분해에 필요한 에너지를 분석하였다. 혼합 수용액에서 탄산암모늄의 비율이 증가함에 따라서 동일한 조건에서 열분해할 때 암모니아 발생량을 통해 요소의 열분해 효율이 어떻게 변하는지 확인하였다. 요소의 열분해 효율은 탄산암모늄의 열분해 효율이 100%라고 가정하여 계산하였다. 열분해에 필요한 에너지는 물을 증발하는데 필요한 에너지, 용해된 탄산암모늄의 암모늄 이온이 암모니아 가스로 휘발되는 에너지, 그리고 요소 열분해 에너지로 나누어 분석하였다.

3) 암모니아 생성 비용

앞서 언급한 연구들을 통해 수용액에서 암모니아를 생성하는데 들어가는 비용을 분석하였고 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액과 요소수의

암모니아 생성 비용을 비교하였다. 요소와 탄산암모늄의 가격에 따른 수용액의 가격과, 수용액 열분해에 필요한 에너지 비용을 확인하여 요소수에 비해 혼합 수용액의 암모니아 생성 비용이 높은지에 대한 연구를 진행하였다.

제 2 장 문헌 연구

제 1 절 요소수

2.1.1 요소수의 개념 및 특성

요소수 (urea water solution)는 요소 수용액으로 질소산화물을 제거하는 대표적인 공정인 선택적 촉매 환원법 (SCR, selective catalytic reduction)과 선택적 비촉매 환원법 (SNCR, selective non-catalytic reduction)의 환원제로 사용된다 (Koebel et al., 2000).

SCR과 SNCR은 모두 암모니아를 사용하여 질소산화물을 질소 가스 (N_2)와 물 (H_2O)로 환원하여 제거하는 (식 2-1, 식 2-2, 식 2-3) 공정으로 환원 반응에 촉매를 사용하는지 여부에 따라서 SCR과 SNCR로 구분된다. SCR은 바나듐, 텅스텐 계열의 촉매 (V_2O_5/TiO_2, WO_3/TiO_2, $V_2O_5-WO_3/TiO_2$)를 사용하여 작동 온도가 300~400 ℃로 비교적 낮고 탈질 효율은 90%로 매우 높다 (Inomata et al., 2019; Lai & Wachs, 2018; B. W. Lee et al., 2006). SNCR은 촉매를 사용하지 않아 작동 온도가 800~1,000 ℃로 비교적 높고 고온에서는 질소산화물과 암모니아의 선택성이 낮아져 탈질 효율은 50% 내외이다(Radojevic, 1998). 표 2-1에 SCR과 SNCR의 특성 및 장단점을 정리하였다.

$$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$$

(식 2-1)

$$2NO_2 + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 3N_2 + 6H_2O$$

(식 2-2)

$$NO + NO_2 + 2NH_3 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$$

(식 2-3)

표 2-1. SCR과 SNCR의 특성 및 장단점

	SCR	SNCR
NOx removal efficiency (%)	90	50
Operating temperature (℃)	300~400	800~1,000
Catalyst use	Yes	No
NH_3/NOx molar ratio	0.4~1.0	0.8~2.5
NH_3 slip (ppm)	< 5	5~20
Capital cost	High	Low
Operating cost	High	Moderate

기존에는 효율성과 경제성을 고여하여 환원제로 액화 암모니아와 25 wt.% 암모니아수를 주로 사용했는데 독성과 폭발성과 같은 안전성 측면을 고려하여 최근에는 운반 및 보관이 안전한 요소수의 사용이 증가하고 있다(Jo et al., 2016; Zheng et al., 2013). 요소수는 안전성 측면에서 장점이 있지만 암모니아로 분해되는 과정이 추가로 필요하다.

디젤 자동차에서는 운송 및 보관을 고려하여 32.5 wt.% 요소수를 사용하며 발전소, 소각장, 선박 등 요소수의 운송 및 보관에 제약이 적은 NOx 발생원에서는 40 wt.% 요소수를 사용한다. 32.5 wt.% 요소수와 40 wt.% 요소수의 물리화학적 특성을 표 2-1에 정리하였다.

표 2-2. 32.5 wt.% 요소수와 40 wt.% 요소수의 물리화학적 특성 (Solla et al., 2005)

	32.5 wt.% urea water solution	40 wt.% urea water solution
Urea proportion (wt.%)	32.5	40
Freezing point (℃)	−11	0
Density (kg/L)	1.09	1.15
NH_3 content (mol/kg)	10.82	13.32

2.1.2 요소수의 분해 과정

요소수는 선택적 촉매 환원법과 선택적 비촉매 환원법을 사용하는 NOx 저감 공정 시스템에 분사되면 고온의 환경에서 분해되어 암모니아를 생성한다. 분사된 요소수의 분해 과정은 크게 두 과정으로 나눌 수 있는데 요소수의 물의 증발이 먼저 일어나고 요소의 분해가 그 이후에 일어난다 (Gan et al., 2016; Surendran et al., 2019; Wang et al., 2009). 물의 증발 온도 (100 ℃)가 요소의 분해 온도 (152 ℃)보다 낮으며 증기압력은 요소가 물보다 낮으므로 요소수의 분해 과정에서 물이 먼저 증발한다 (Birkhold et al., 2007). 물은 분사된 요소수 입자의 표면부터 증발하며 물이 전부 다 증발한 뒤 요소가 분해되는 것이 아닌 표면의 물이 증발하면 표면의 요소가 분해된다 (Abu-Ramadan et al., 2011). 요소수가 시간에 따라서 증발 및 분해되는 과정을 실제로 촬영한 사진을 그림 2-1에 나타내었다. 온도가 증가할수록 물 증발 속도와 요소 분해 속도가 모두 증가하며 300 ℃ 이상에서는 microexplosion이 발생할 수 있다(Surendran et al., 2020; Wang et al., 2009). Microexplosion은 혼합 용액의 액적 내부에서 발생한 기체가 나오지 못하고 갇혀있다가 내부 압력이 증가하여 액적이 폭발하듯 터지는 현상을 말하며 microexplosion이 발생했을 용액의 증발 및 분해 속도가 증가한다 (Law, 1978; Shepherd & Sturtevant, 1982).

요소수의 물이 증발된 뒤 고체 상태의 요소는 1 몰의 암모니아와 이소시안산으로 열분해 뒤(식 2-1), 생성된 이소시안산은 1 몰의 암모니아와 이산화탄소로 가수분해(식 2-2)한다 (Koebel et al., 2000). 따라서 1몰의 요소에서 총 2몰의 암모니아가 생성된다. 요소 열분해 과정에서 biuret, triuret, CYA, ammelide 등 분자량이 큰 물질이 생성되는 반응이 일어날 수 있지만 요소가 고온에서 빠르게 가열되면 이러한 반응이 억제된다 (Chen & Isa, 1998; Lundström et al., 2009; Schaber et al., 2004).

$$H_2N-CO-NH_2(s) \rightarrow NH_3(g) + HNCO(g)$$

(식 2-4)

$$HNCO(g) + H_2O(g) \rightarrow NH_3(g) + CO_2(g)$$

(식 2-5)

선택적 촉매 환원법 공정에서 요소수가 분사되면 촉매 전단에서 요소수 액적의 물이 증발하고 요소의 열분해가 일어난 뒤 촉매상에서 이소시안산의 가수분해가 일어난다 (Koebel et al., 2000). 이 때 촉매상에서 이소시안산 가수분해 속도는 질소산화물의 환원 반응보다 빠르기 때문에 선택적 촉매 환원법에서 암모니아 생성을 위해서는 물의 증발과 요소 열분해가 중요하다 (Kleemann et al., 2000; Koebel & Strutz, 2003). 반면 촉매가 없을 때 이소시안산 가수분해는 500 ℃ 이상의 고온 조건이 필요하기 때문에 선택적 비촉매 환원법 공정은 800~1,000 ℃에서 요소수가 분해되어 암모니아가 생성된다 (Alzueta et al., 1998).

2.1.3 적용 시설

요소수를 선택적 촉매 환원법과 선택적 비촉매 환원법의 환원제로 사용하는 시설은 크게 고정배출원과 이동배출원으로 구분할 수 있고 고정배출원에는 화력발전소, 소각 시설, 시멘트 소성 시설, 제철소 소결 시설이 있으며 이동배출원에는 차량과 선박이 있다.

화력발전소

화력발전소는 연료를 연소하여 발생한 열을 이용하여 보일러에서 증기를 발생시키고 증기 터빈으로 발전하는 시설이다. 연료는 주로 석탄, 중유, LNG를 사용하는데 석탄과 중유를 사용할 때 NOx가 발생한다. 발생한 NOx를 제거하기 위해 선택적 촉매 환원법을 사용하고 보일러 후단에 선택적 촉매 환원법이 위치한다. 이 때 연소가스가 보일러를 거치며 온도가 선택적 촉매 환원법의 활성 온도보다 낮은 180 ℃ 내외로 감소한다는 문제가 있다 (홍석주, 2009). 이를 해결하기 위해 현재 화력 발전소에서는 덕트버너를 사용하여 연소가스를 다시 가열한다 (이대훈, 2017).

소각 시설

소각 시설은 자원회수시설에서 폐기물을 850~1,000 ℃에서 소각하는 시설로 다양한 폐기물을 소각하기 때문에 연소가스에 NOx를 포함하여 분진, 중금속, 다이옥신 등 다양한 오염물질이 존재한다. 소각 시설에는 NOx를 제거하기 위해 선택적 촉매 환원법과 선택적 비촉매 환원법을 같이 사용하는데 선택적 비촉매 환원법은 소각로 바로 후단에 위치하며 고온의 연소가스를 바로 이용하고, 선택적 촉매 환원법은 분진과 중금속 등 오염물질에 의한 촉매 피독을 줄이기 위해 보일러와 백필터(bag filter) 후단에 위치한다. 이 때 연소가스가 보일러와 백필터를 거치며 온도가 150 ℃ 내외로 감소하기 때문에 선택적 촉매 환원법 직전에 연소가스를 가스 가열기를 이용하여 다시 가열한다 (Cimino et al., 2019; Van Caneghem et al., 2016; Yao & Qian, 2021).

시멘트 소성 시설

시멘트 소성 시설은 석회석을 고온 가열하여 시멘트의 원료인 클링커를 생산하는 시설이다. 국내 환경부에 따르면 2019년 기준 시멘트 제조업의 질소산화물 배출량은 24만톤으로 산업부문 총배출량의

26%를 차지한다. 소성로의 온도는 약 1,400~2,000 ℃에 달하기 때문에 시멘트 소성 시설에서는 선택적 비촉매 환원법을 사용한다 (Seo et al., 2020). 선택적 촉매 환원법은 탈질 효율이 높다는 장점이 있지만 시멘트 산업의 연소가스는 분진을 많이 포함하고 있기 때문에 백필터 및 가스 가열기를 설치해야 하기 때문에 선택적 비촉매 환원법을 선호한다 (이종열 등, 2003).

제철소 소결 시설

제철소 소결 시설은 가루 형태의 철광석에 석회석 등의 부원료를 혼합해서 가열하여 균질한 덩어리 형태인 소결광으로 가공하는 시설이다. 제철소 소결 시설에서는 질소산화물 배출 규제를 달성하기 위해서 선택적 촉매 환원법을 사용하고 이는 전기 집진기와 백필터 후단에 위치한다. 소각 시설과 동일하게 백필터 후단의 연소가스의 온도가 낮기 때문에 덕트버너를 이용하여 가스 재가열이 필요하다.

차량

차량의 엔진에서 연료를 연소할 때 질소산화물이 발생하며 이를 제거하기 위해서 선택적 촉매 환원법이 사용된다 (Gabrielsson, 2004). 연소가스에는 분진도 포함되기 때문에 연소가스는 분진 필터 (diesel particulate filter)를 거쳐 선택적 촉매 환원법 공정을 거친다. 차량에서는 연소가스가 필터를 거치며 온도가 크게 감소하지는 않는다. 차량용 선택적 촉매 환원 공정에는 설치 공간의 제약으로 가스 가열기는 없지만 짧은 체류시간, 엔진 가동률에 따른 연소가스의 온도, 질소산화물 농도가 변하기 때문에 요소수 분사 제어가 중요하다 (Koebel et al., 2000).

선박

선박의 엔진에서 연료를 연소할 때 질소산화물이 발생하는데 IMO 질소산화물 배출 규제가 Tier III로 강화되면서 선택적 촉매 환원법이 질소산화물 제거에 주로 사용된다 (Bayramoğlu et al., 2019; Bayramoğlu & Özmen, 2021; Nam et al., 2020). 선박의 선택적 촉매 환원법은 공정의 위치에 따라서 두 종류로 구분되는데 터빈 기준 전단에 있으면 high pressure SCR (HP-SCR), 후단에 있으면 low pressure SCR (LP-SCR)로 구분된다. HP-SCR은 터빈 전단에 SCR이 위치하기 때문에 연소가스의 온도가 약 500 ℃로 높다는 장점이 있지만 SCR에

의해 엔진 후단에 압력이 높아서 엔진과 터빈의 성능에 영향을 미친다는 단점이 있다. 반대로 LP-SCR은 터빈 후단에 SCR이 위치하기 때문에 엔진과 터빈에 영향이 적고 엔진실 외부에 SCR이 위치할 수 있다는 장점이 있지만 연소가스의 온도가 150 ℃ 내외로 낮아 전기 또는 연료를 사용하여 연소가스를 재가열해야 한다 (Zhu et al., 2022). NOx 배출 규제의 주된 대상인 큰 선박에서는 엔진실 안에 SCR이 위치하지 않아도 되는 LP-SCR을 주로 사용한다 (Um et al., 2019; 원종민과 홍성창, 2019).

요소수를 환원제로 사용하는 시설 중에서 화력발전소, 소각 시설, 제철소 소결 시설, 그리고 선박에서 질소산화물 저감 공정의 특성으로 연소가스의 온도가 감소하므로 전기 또는 연료를 사용하여 연소가스를 재가열하여 요소수를 분해하고 질소산화물을 제거한다

2.1.4 열분해 효율 개선 연구

앞서 2.1.2에서 언급했듯이 SCR 공정에 분사된 요소수는 물 증발이 먼저 일어나고 요소의 열분해로 생성된 이소시안산의 가수분해가 일어나 2몰의 암모니아가 생성된다. 이 때 SCR 촉매상에서 이소시안산의 가수분해는 매우 빠르게 일어나므로 SCR 촉매 전단에서 열분해가 완전히 일어나는 것이 중요하다. 그런데 일반적인 SCR의 온도인 300 ℃에서는 요소의 열분해 효율 낮다는 단점이 있다 (Sluder et al., 2005; T. Tang et al., 2014). 연구에 따르면 330 ℃에서는 약 20% 정도의 요소만이 암모니아와 이소시안산으로 열분해 됐으며, 400 ℃에서는 열분해 효율이 약 50%로 낮았다 (Koebel et al., 2001). 요소의 열분해 효율이 낮으면 촉매상에서 이소시안산의 가수분해와 질소산화물의 환원이 아닌 요소의 열분해가 일어나 결론적으로 SCR의 탈질 효율이 낮아진다 (Sluder et al., 2005). 이를 해결하기 위해서 산업 현장에서는 전기 및 연료를 추가로 사용하여 연소가스를 더 높은 온도로 재가열하거나 요소수를 더 많이 분사하는 방식을 사용하고 있다.

요소수의 열분해 효율을 개선하기 위해 다양한 연구가 진행되었다. 대부분의 공정에서 연소가스를 재가열할 때 덕트 버너를 사용하는데 플라즈마 버너를 사용했을 때 열 공급 성능이 향상되어 요소의 열분해 효율이 높아진다 (Jang et al., 2022; Jo et al., 2016). 요소수 분사 방식 개선을 통해 요소수의 열분해를 개선하는 연구도 진행되었는데 요소수 분사장치의 위치 (Kumar et al., 2014), 분사장치의 디자인 (Qian et al., 2019; Ström et al., 2009), mixer를 사용하여 요소수를 균질하게 공급하는 연구 (Jang et al., 2021)가 존재한다. 분사된 요소수가 열분해되는 설비인 urea decomposition chamber (UDC)의 디자인을 개선하는 연구도 진행되었다 (Choi et al., 2015; Um et al., 2019; Wu et al., 2014). 그리고 요소수를 SCR 공정에 바로 분사하는 것이 아니라 요소수 기화기에서 pre-heating을 통해 요소수의 물이 증발된 상태로 SCR 공정에 공급하여 열분해 효율을 높인 연구가 있다 (Sala et al., 2017). 이처럼 요소수에 더욱 효과적으로 열을 공급하여 요소수의 열분해 효율을 개선하는 연구가 집중적으로 이루어지고 있다.

제 2 절 암모늄염

2.2.1 암모늄염의 종류 및 특성

요소수의 단점을 개선하기 위해 2.1.4에서 언급한 듯이 열 공급을 더욱 효과적으로 하는 연구 외에 요소수를 대체할 수 있는 물질에 대한 연구가 진행되었다. 암모늄염 중 ammonium carbonate (탄산암모늄), ammonium carbamate (카르밤산 암모늄), 그리고 ammonium formate (포름산 암모늄)이 요소 대체 물질로 주로 연구되었다 (Kröcher et al., 2009). 초기에는 고체 상태의 암모늄염을 버너에서 가열하여 암모니아를 생성하여 SCR에 공급하는 Solid-SCR 방식에 대한 연구도 있었지만 암모니아를 일정량 공급하는 방법과 고체 암모늄염을 운반 및 보관, 그리고 교체하는 방법에 대한 연구가 더 필요하다 (H. Kim et al., 2014). 또한 기존의 SCR 시스템이 수용액을 분사하는 방식에 맞춰져 있어 최근에는 암모늄염 수용액을 환원제로 사용하는 연구도 진행되고 있다 (Börnhorst & Deutschmann, 2021; Braun et al., 2018).

탄산암모늄은 분해 온도가 58 ℃로 열분해 효율이 높으며 1몰의 탄산암모늄은 2몰의 암모니아를 생성할 수 있다 (H. Lee et al., 2013; Mohan & Dinesha, 2022). 또한 탄산암모늄 수용액은 국내에서 제조 및 판매되어 공급이 용이하다는 장점이 있다 (경상일보, 2022; 연합뉴스, 2021). 반면 탄산암모늄은 열 안전성이 낮고, 요소에 비해서 가격이 2~3배 가량 높다 (Braun et al., 2018). 카르밤산 암모늄은 분해 온도가 60 ℃로 열분해 효율이 높으며 1몰의 탄산암모늄은 2몰의 암모니아를 생성할 수 있다 (Y. Kim et al., 2020). 반면 카르밤산 암모늄은 열 안전성이 낮고, 탄산암모늄에 비해서 가격이 높다 (Lee et al., 2013). 포름산 암모늄은 열 안전성이 높으며 어는점을 낮추는 역할을 하지만 분해 온도가 180 ℃로 요소보다 높으며 독성을 가진 생성물이 발생한다는 단점이 있다 (Gerhart et al., 2012; Solla et al., 2005). 표 2-3에 3가지 암모늄염의 물리화학적 특성과 장단점을 정리하였다.

표 2-3. 탄산암모늄, 카르밤산 암모늄, 포름산 암모늄 특성 및 장단점

	Ammonium carbonate	Ammonium carbamate	Ammonium formate
Molecular formula	$(NH_4)_2CO_3$	NH_2COONH_4	NH_4HCO_2
NH_3 content (mol/kg)	20.8	25.6	15.9
Decomposition temperature (℃)	58	60	180
Advantages	Easily decompose into NH_3 Produced domestically	High NH_3 content Easily decompose into NH_3	Thermal stability Used for lowering freezing point
Disadvantages	Low thermal stability 2~3 times the price of urea	High price compared to other ammonium salts Low thermal stability	Toxic intermediate products Required high temperature for decomposition

2.2.2 요소와 암모늄염 혼합 연구

2.2.1에서 언급한 암모늄염 중에서 요소와 혼합한 수용액에 대한 연구가 일부 진행되었다. 요소와 포름산 암모늄 혼합 수용액인 Denoxium은 기존 산업에서 사용하는 요소수와 암모니아 함량은 동일하고 어는점은 요소수에 비해 낮다는 장점이 있다 (Solla et al., 2005). 요소와 포름산 암모늄의 혼합 비율에 따라 어는점이 달라지는데 23.6 wt.% 요소와 18.9 wt.% 포름산 암모늄을 혼합한 수용액인 Denoxium-20은 어는점이 -20 ℃이며 20.1 wt.% 요소와 26.2 wt.% 포름산 암모늄 혼합 수용액인 Denoxium-30은 어는점이 -30 ℃이다. 이처럼 요소와 포름산 암모늄을 혼합한 연구는 어는점을 낮추는데 집중하였다.

카르밤산의 경우 연구는 없으나 요소와 카르밤산 암모늄 혼합하여 암모니아 함량이 높은 환원제를 개발한 특허가 있다 (US8518354B2, US20190234283A1). 암모니아 고함량 환원제는 어는점이 낮고 부피당 암모니아 함량이 높아 보관이 용이하며 물 비율이 낮아 분해에 필요한 에너지가 감소한다는 장점이 있지만 열 안전성이 낮다는 단점이 있다.

제 3 장 실험재료 및 방법

제 1 절 실험 재료

3.1.1 요소 및 암모늄염

본 연구에서 열분해 대상 물질로 요소와 암모늄염 중 탄산 암모늄(ammonium carbonate), 카르밤산 암모늄(ammonium carbamate), 포름산 암모늄(ammonium formate)를 사용하였다. 각각의 물질은 고체 또는 파우더 형태의 제품을 구매하여 사용하였다. 구매사에서 밝힌 물질의 특성은 다음 표 3-1에 정리하였다.

표 3-1. 실험에 사용된 요소와 암모늄염 특성

	Urea	Ammonium carbonate	Ammonium carbamate	Ammonium formate
Formula	NH_2CONH_2	$(NH_4)_2CO_3$	$H_2NCO_2NH_4$	HCO_2NH_4
Form	Soild	Powder	Powder	Granular
Grade	ACS reagent	ACS reagent	-	Reagent
Pack Size	500 g	500 g	100 g	100 g
Corporation	Sigma Aldrich	Sigma Aldrich	Sigma Aldrich	Sigma Aldrich

각각의 물질 보관의 경우 카르밤산 암모늄은 적정 보관 온도가 2-8 ℃이기 때문에 냉장 보관하였고, 나머지 물질은 상온 시약 보관함에 보관하였다. 또한 모든 물질이 흡습성의 성질이 있으므로 보관 및 사용시에 수분 흡수를 하지 않도록 조심을 가하였다.

3.1.2 수용액 제조

본 연구에서는 요소와 암모늄염을 단일로 또는 같이 사용하여 수용액을 제조하였다. 용질과 용매의 비율은 질량 퍼센트를 사용하였으며 미리 수용액을 제조하여 보관하는 것이 아니라 각각의 실험 직전에 수용액을 제조하여 오차를 최소화하였다. 이 때 용매는 수돗물(tab water)를 사용하였다.

총 50 g의 수용액을 제조하기 위해서 농도에 맞춰 용질과 용매의 필요한 질량을 계산하였고 고정밀 전자저울(OHAUS)를 사용하여 용질과 용매의 질량을 측정하였다. 준비된 용질과 용매는 50 mL 코니컬튜브(conical tube)에 넣고 코니컬튜브 교반기를 이용하여 완전히 혼합하였다. 예시로 40 wt.% 요소와 20 wt.% 탄산암모늄 혼합 수용액 50 g을 제조를 위한 각각의 용질과 용매의 질량을 표 3-2에 정리하였다.

표 3-2. 수용액 제조를 위한 각 물질의 질량 예시

	Urea	Ammonium carbonate	Tab water	Total
Proportion (wt.%)	40	20	40	100
Mass (g)	20	10	20	50

교반을 할 때 완전히 혼합이 완료되지 않은 초반에는 수용액이 불투명한 것이 육안으로 확인되지만, 혼합이 완료되면 수용액이 투명해지는 것을 확인하였다. 그리고 모든 물질이 물에 용해될 때 열을 흡수하기 때문에 혼합 과정에서 수용액의 온도가 감소한다. 그런데 물질 중에서 요소가 암모늄염에 비해서 용해될 때 열을 더 많이 흡수하므로 낮은 온도 때문에 암모늄염에 비해서 요소가 용해되는데 비교적 더 오랜 시간이 소요되었다.

제 2 절 실험 장비

3.2.1 수용액 분사 장치

SCR 공정에서는 분사 장치를 사용하여 요소수를 작은 입자로 공급한다. 이를 통해서 요소수의 부피당 표면적을 높여 분해 효율을 높이고 요소수를 균일하게 공급할 수 있다.

SCR 공정에서 사용하는 대부분의 분사 장치는 이류체 노즐로 유량이 크고 내구성이 우수하다는 장점이 있지만 분사량 및 분사 속도가 크기 때문에 본 연구의 실험에 사용하기에는 어려움이 있었다. 따라서 본 연구에서는 초음파 진동자를 사용하여 수용액 분사 장치를 제작하였다.

초음파 진동자는 압전 소자가 초음파 주파수로 진동하며 10~100 μm 크기의 미세액적을 발생시키는 장치로 일상에서는 가습기에서 분무를 만드는데 사용되는 것을 확인할 수 있다. 초음파 진동자는 압전 소자의 공진 주파수 대역에 따라서 고주파 진동자와 저주파 진동자로 종류가 구분되며(그림 3-1) 이들의 특성은 표 3-3에 정리하였다.

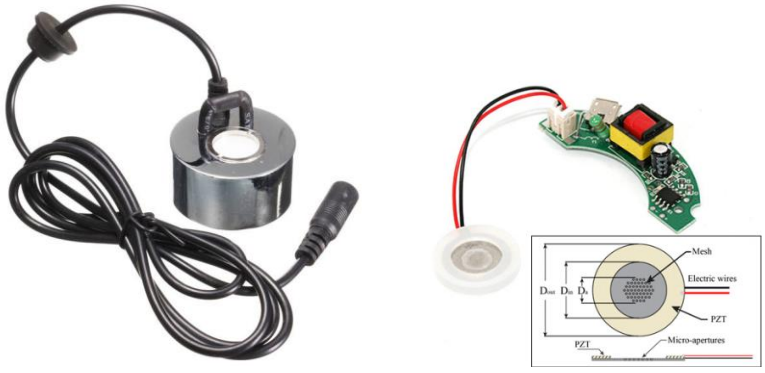

그림 3-1. 고주파 진동자(좌측)와 저주파 진동자(우측)

표 3-3. 고주파 진동자와 저주파 진동자 특성

	고주파 진동자	저주파 진동자
공진 주파수	1.7 MHz	108 kHz
소비 전력	16 W	1.6 W
작동 방식	- 용액에 잠기게 위치 - 진동이 수면으로 전달되어 수면에서 미세액적 발생	- 용액 표면에 위치 - 진동자의 미세한 구멍을 통해서 용액이 상부로 전달되어 미세액적 발생

고주파 진동자는 저주파 진동자에 비해서 시간당 미세액적 발생량이 크고 내구성이 높다는 장점이 있지만 용액에 잠긴 상태에서 작동하기 때문에 장치의 구조가 복잡하고 수온과 수위를 일정하게 유지해야 한다는 단점이 있다. 반면에 저주파 진동자는 시간당 미세액적 발생량이 적지만 용액의 표면에서 미세액적을 발생시키므로 장치의 구조가 단순하며 원하는 방향으로 미세액적을 분사할 수 있다.

본 연구에서는 시간당 미세액적 발생량이 클 필요가 없으며 실험실 수준의 작은 장치에는 단순한 구조가 필요하므로 저주파 진동자를 사용하여 수용액 분사 장치를 제작하였다(그림 3-2). 저주파 진동자에 실리콘 튜브를 부착하여 실리콘 튜브에 수용액을 넣어서 진동자에 공급할 수 있도록 하였다. 그리고 저주파 진동자 하단에는 메일 어댑터를 부착하여 수용액 분사 장치를 열분해 장치와 연결할 수 있도록 하였다.

미세액적을 작동시키 위한 전력은 전력 공급 장치(그림 3-3)에서 공급하였다. 공급된 전력은 직류 전환 회로를 통해서 초음파 주파수의 교류로 전환되어 저주파 진동자를 진동하게 하였다. 저주파 진동자의 적정 전압은 5 V이기 때문에 0 ~ 5 V 사이에서 전력 공급 장치의 전압을 조절하여 시간당 수용액 분사량을 조절하였다.

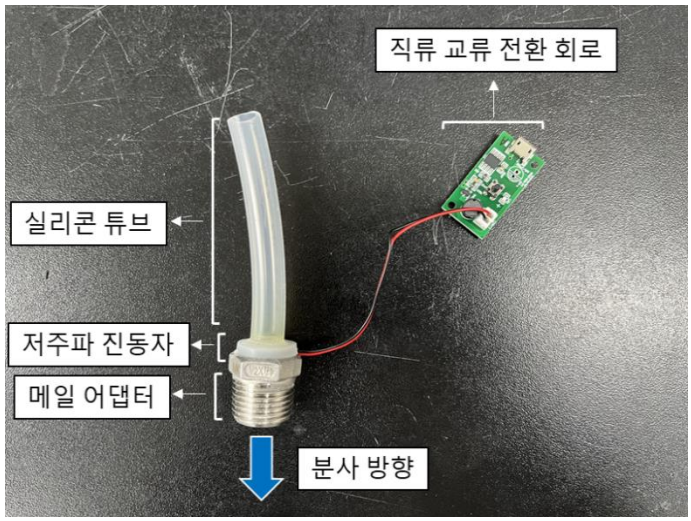

그림 3-2. 수용액 분사 장치

그림 3-3. 전력 공급 장치

3.2.1 열분해 장치

SCR 공정에서 분사된 요소수가 고온에서 열분해되는 과정을 모사하기 위해서 열분해 장치를 제작하였다(그림 3-4).

그림 3-4. 실험에 사용된 열분해 장치

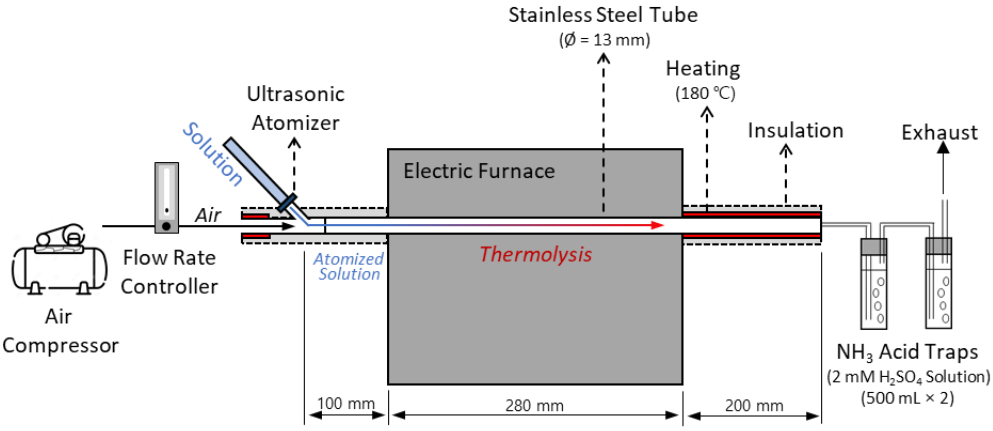

그림 3-5. 열분해 장치 모식도

SCR 공정에서 분사된 요소수가 고온에서 열분해되는 과정을 모사하기 위해서 열분해 장치를 제작하였다(그림 3-4). 실험 장치를 구성할 때 본 문헌을 참고했다. 열분해 장치는 공기 공급부, 가열부, 단열부, 암모니아 포집부로 구성되었다(그림 3-5).

수용액 분사 장치를 통해서 수용액이 분사되면 공기가 캐리어 가스의 역할을 하여 분사된 수용액을 관형 전기로로 이동시킨다. 관형

전기로 내부에서 수용액이 열분해 되어 생성된 기체 상태의 암모니아는 암모니아 포집부에서 암모늄 이온 상태로 포집된다.

공기 공급부는 에어 컴프레서와 공기 유량 조절계로 구성되어 설정한 유량으로 공기를 지속적으로 공급할 수 있다. 가열부는 관형 전기로(Lindberg/Blue)와 내경 13 mm인 스테인리스 강관으로 구성되어 설정한 온도로 열을 가할 수 있다. 관형 전기로의 길이는 280 mm이다.

수용액 분사 장치는 관형 전기로 전단의 스테인리스 강관에 45도 y자관을 연결하여 대각선으로 수용액을 분사할 수 있도록 실험 장치를 제작하였다. 분사된 수용액에 충분한 열을 가하기 위해서 관형 전기로의 전후 스테인리스 강관은 열선을 이용하여 180 ℃ 고온으로 가열하고 온도가 낮아지지 않도록 유리섬유 단열재와 단열테이프를 사용하여 온도를 유지하였다.

단열부를 구성하며 주의했던 부분은 수용액 분사 장치 주변의 열선의 위치를 선정하는 작업이었다. 저주파 진동자가 높은 온도에 지속적으로 노출되면 수명이 짧아지고 심할 경우 고장나는 경우가 있기 때문에 실험 장치를 제작하며 열선이 수용액 분사 장치와 직접 닿지 않도록 하였다. 따라서 관형 전기로 전단의 열선은 수용액이 분사되는 위치보다 앞에 위치하여 수용액 분사 장치와 최대한 거리를 두었다.

암모니아 포집부는 2 mM의 황산 수용액 500 mL이 들어있는 가스 세척관 2개로 구성된다. 암모니아가 포함된 기체가 황산 수용액을 통과하며 암모니아가 암모늄 이온 형태로 수용액에 녹는다. 포집 해야 하는 암모니아 양을 계산하여 황산 수용액의 농도와 양을 결정하였다. 이렇게 암모니아 포집부를 지나 남은 기체는 후드로 배출되었다.

제 3 절 실험 방법

3.3.1 실험 과정 공통

각각의 실험 방법에 대한 설명에 앞서 각각의 수용액 열분해 실험은 수용액의 종류 및 분사량, 온도, 분석 항목을 제외하고 실험 방법이 동일하므로 열분해 실험의 공통적인 실험 방법을 정리하였다.

수용액 분사 장치의 저주파 진동자의 경우 작동하지 않은 시간이 길면 시간당 분사량이 일정하지 않아서 안정화가 필요하다. 따라서 실험 준비 과정에서 수용액 분사 장치를 5분간 작동하여 안정화하였다. 안정화 시간은 사전 실험을 통해 결정하였다.

실험 준비가 완료되면 수용액 분사 장치에 수용액 3 mL를 주입하고 열분해 장치와 연결하였다. 5분간 수용액 분사 장치를 작동하여 실험을 진행했으며 실험이 완료되면 전력 공급 장치를 꺼서 수용액 분사를 멈춘 후 수용액 분사 장치를 분리하였다. 실험 시간은 암모니아 포집부에서 포집할 수 있는 암모니아 양과 측정 범위를 고려하여 결정하였다. 이 때 열분해 장치로 분사된 수용액의 질량을 확인하기 위해서 실험 전 후 수용액 분사 장치의 질량을 고정밀 전자저울(OHAUS)을 사용하여 측정하였다. 분사된 수용액의 질량은 실험 전 질량에서 실험 후 질량을 뺀 값으로 계산하였다.

실험이 완료된 후 암모니아 포집부에서 시료를 샘플링 하였다. 수용액이 열분해 되어 생성된 기체에는 수증기도 포함되기 때문에 각각의 가스 세척관 입구에 맺힌 물방울을 세척관 내부의 황산 수용액을 이용하여 세척하여 오차를 최소화하였다. 세척 후에 암모니아가 포집된 각각의 가스 세척관에서 5 mL의 황산 수용액을 샘플링 하여 총 10 mL의 샘플을 15 mL 코니컬튜브에 넣고 잘 혼합하였다. 샘플링한 시료는 상온에서 보관하였다.

실험은 triplicate로 진행되었으며 각각의 실험 사이에는 10분간 수용액 분사 장치와 열분해 장치를 안정화하였다. 수용액 분사 장치의 경우 실험을 연속적으로 진행하면 높은 온도에 지속적으로 노출되어 고장 또는 시간당 분사량이 적어지는 문제가 있으므로 10분간 장치를 세척 및 열을 식혔다. 열분해 장치의 경우 실험을 연속적으로 진행하면 수용액이 증발 및 열분해 되는 과정에서 열을 흡수하므로 단열부의 온도가 낮아지는 문제가 발생하여 안정화가 필요하였다. 안정화 시간은 사전 실험을 통해 결정하였다. 표 3-4에 각 실험의 공통적인 조건을

정리하여 나타내었다.

표 3-4. 실험의 공통적인 조건

Experimental conditions	Variable
Injection device stabilization time	5 min
Solution volume in injection device	3 mL
Experiment operational time	5 min
Sampling	5 mL from each impinger
Time between each experiment	10 min

3.3.2 암모늄염 비교 실험

탄산 암모늄(ACN), 카르밤산 암모늄(ACM), 포름산 암모늄(AF) 중에서 요소와 혼합하기 적합한 물질을 선정하기 위해서 암모늄염 비교 실험을 수행하였다.

동일한 조건에서 3가지 암모늄염 비교하기 위해서 수용액의 요소 비율 및 질량당 암모니아 함량, 수용액 시간당 분사량, 관형 전기로 온도, 관형 전기로 체류시간을 동일하게 실험 조건을 설정하였다. 각각의 요소와 암모늄염 혼합 수용액 열분해를 통한 암모니아 발생량을 비교하여 적합한 암모늄염을 선정하였다. 요소와 각각의 암모늄염 혼합 수용액은 동일하게 17.5 mol NH_3/kg solution의 암모니아 함량을 가지도록 요소와 암모늄염 비율을 산정하였다. 17.5 mol NH_3/kg solution 암모니아 함량은 두 물질을 거의 최대로 녹일 수 있는 값을 사전 실험을 통해 확인 후 결정하였다. 이 때 요소의 비율은 산업에서 사용하는 요소수 내의 요소 비율인 40 wt.%로 고정하였다. 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액에서 탄산암모늄의 비율은 20 wt.%, 요소와 카르밤산 암모늄 혼합 수용액에서 카르밤산 암모늄의 비율은 16.25

wt.%, 그리고 요소와 포름산 암모늄 혼합 수용액에서 포름산 암모늄의 비율은 26.25 wt.%로 선정하였다. 수용액 시간당 분사량은 90 mg solution/min으로 열분해 장치의 수용액 주입부에 수용액이 맺히지 않으며 암모니아 측정 가능 범위 내에 들어오는 값으로 선정하였다. SCR 공정의 작동 온도와 체류시간을 고려하여 관형 전기로의 온도는 300 ℃로, 분사된 수용액의 관형 전기로 내 체류시간은 2 초로 선정하였다. 체류시간을 2초로 유지하기 위해서 관형 전기로의 온도, 스테인리스 강관의 길이와 직경을 고려하여 캐리어 가스인 공기의 유량은 0.59 L/min으로 계산하였다. 표 3-5에 실험 조건을 정리하여 나타내었다.

표 3-5. 암모늄염 비교 실험 조건

Experimental conditions	Variable		
Types of solution	Urea and ACN mixed solution	Urea and ACM mixed solution	Urea and AF mixed solution
Composition of solutions (wt.%)	40% urea, 20% ACN, 40% water	40% urea, 16.25% ACM, 43.75% water	40% urea, 26.25% AF, 33.75% water
NH_3 content per unit mass of the solution	17.5 mol NH_3/kg solution		
Injection rate	90 mg solution/min		
Furnace temperature	300 ℃		
Residence time	2 sec		
Carrier gas flow rate	0.59 L/min		

3.3.3 물질간 저해효과 확인 실험

요소와 암모늄염을 혼합한 수용액을 열분해하여 암모니아를 발생시킬 때 물질간 저해효과가 있는지 확인하기 위해 물질간 저해효과 확인 실험을 수행하였다.

요소와 암모늄염이 단일로 존재할 때와 혼합되었을 때 암모니아 발생량을 비교하기 위해서 요소 단일 수용액, 암모늄염 단일 수용액, 요소와 암모늄염 혼합 수용액을 동일한 조건에서 열분해하였다. 저해효과를 확인하기 위해서 각각의 단일 수용액 열분해를 통한

암모니아 발생량의 산술합과 혼합 수용액 열분해를 통한 암모니아 발생량을 비교하였다. 이 때 본 실험에서는 암모늄염 중에서 탄산암모늄만을 사용하였다. 요소 단일 수용액의 요소의 비율은 40 wt.%, 탄산암모늄 단일 수용액의 탄산암모늄 비율은 20 wt.%, 그리고 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액의 각각의 물질 비율은 단일 수용액과 동일하게 요소는 40 wt.%이며 탄산암모늄은 20 wt.%로 선정하였다. 수용액 시간당 분사량은 60 mg solution/min으로, 관형 전기로의 온도는 300 ℃와 400 ℃로 선정하였다. 분산된 수용액의 관형 전기로 내 체류시간은 2초로 선정하였고 캐리어 가스인 공기의 유량은 0.59 L/min으로 선정하였다. 표 3-6에 실험 조건을 정리하여 나타내었다.

표 3-6. 물질간 저해효과 확인 실험 조건

Experimental conditions	Variable		
Types of solution	Urea solution	ACN solution	Urea and ACN mixed solution
Composition of solutions (wt.%)	40% urea, 60% water	20% ACN, 80% water	40% urea, 20% ACN, 40% water
Injection rate	60 mg solution/min		
Furnace temperature	300, 400 ℃		
Residence time	2 sec		
Carrier gas flow rate	0.59 L/min		

3.3.4 혼합 비율 비교 실험

요소와 탄산암모늄 혼합을 통해서 요소가 탄산암모늄으로 대체될 때 암모니아 발생량 및 요소의 열분해 효율이 증가하는지 확인하기 위해서 혼합 비율 비교 실험을 수행하였다.

이를 확인하기 위해서 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액의 요소와 탄산암모늄의 비율을 바꿔가며 열분해를 통한 암모니아 발생량과 요소의 열분해 효율을 확인하는 실험을 진행하였다. 수용액의 요소와 탄산암모늄 비율을 제외하고 동일한 조건에서 열분해하였다. 각각의 수용액의 암모니아 함량은 산업에서 사용하는 요소수와 동일하게 13.3 mol NH_3/kg solution로 선정하였다. 요소 5 wt.%와 탄산암모늄 8 wt.%의 암모니아 함량이 동일하므로 13.3 mol NH_3/kg solution의 암모니아 함량을 유지하기 위해서 요소의 비율이 5 wt.% 감소할 때 탄산암모늄의 비율은 8 wt.% 증가하도록 요소와 탄산암모늄의 비율을 산정하였다. 본 실험에서는 40 wt.% 요소 단일 수용액, 35 wt.% 요소와 8 wt.% 탄산암모늄 혼합 수용액, 30 wt.% 요소와 16 wt.% 탄산암모늄 혼합 수용액, 25 wt.% 요소와 24 wt.% 탄산암모늄 혼합 수용액을 비교하였다. 수용액 시간당 분사량은 118 mg solution/min으로, 관형 전기로의 온도는 300 ℃로 선정하였다. 분산된 수용액의 관형 전기로 내 체류시간은 2초로 선정하였고 캐리어 가스인 공기의 유량은 0.59 L/min으로 선정하였다. 표 3-7에 실험 조건을 정리하여 나타내었다.

표 3-7. 혼합 비율 비교 실험 조건

Experimental conditions	Variable			
Composition of solutions (wt.%)	40% urea, 60% water	35% urea, 8% ACN, 57% water	30% urea, 16% ACN, 54% water	25% urea, 24% ACN, 51% water
NH_3 content per unit mass of the solution	13.3 mol NH_3/kg solution			
Injection rate	118 mg solution/min			
Furnace temperature	300 ℃			
Residence time	2 sec			
Carrier gas flow rate	0.59 L/min			

3.3.5 고농도 수용액 실험

요소와 탄산암모늄 혼합을 통해서 제조한 고농도 수용액의 부피당 암모니아 발생량 및 요소의 열분해 효율이 증가하는지 확인하기 위해서 고농도 수용액 실험을 수행하였다.

고농도 수용액을 SCR 공정에서 사용하면 수용액 분사량이 감소하므로 기존에 산업에서 사용하는 요소수와 고농도 수용액을 시간당 동일한 암모니아 함량에 해당하는 양을 분사했을 때 암모니아 발생량과 요소의 열분해 효율을 비교하였다. 요소 단일 수용액과 고농도 수용액은 동일한 조건에서 열분해하였다. 본 실험에서 요소 단일 수용액의 요소 비율은 40 wt.%로 시간당 분사량은 118 mg solution/min으로 선정했으며 고농도 수용액의 비율은 요소 40 wt.%, 탄산암모늄 20 wt.%로 시간당 분사량은 90 mg solution/min으로 선정하였다. 두

수용액 모두 1.57 mmol NH_3/min의 암모니아 함량이 시간당 분사되도록 선정하였다. 관형 전기로의 온도는 300 ℃로 선정하였고 분산된 수용액의 관형 전기로 내 체류시간은 2초로 선정하였다. 해당 온도에서 체류시간을 달성하기 위해서 캐리어 가스인 공기의 유량은 0.59 L/min으로 선정하였다. 표 3-8에 실험 조건을 정리하여 나타내었다.

표 3-8. 고농도 수용액 실험 조건

Experimental conditions	Variable	
Composition of solutions (wt.%)	40% urea, 60% water	40% urea, 20% ACN 40% water
Injection rate (mg solution/min)	118	90
Injected NH_3 content per unit time	1.57 mmol NH_3/min	
Furnace temperature	300 ℃	
Residence time	2 sec	
Carrier gas flow rate	0.59 L/min	

제 4 절 분석 방법

3.4.1 암모니아 발생량

수용액 열분해를 통한 암모니아 발생량을 분석하기 위하여 샘플링한 암모니아 포집부의 황산 암모늄 내의 암모니아성 질소(NH3-N)의 농도(mg/L)을 분석하였다. 암모니아성 질소 농도는 EPA standard methods에 근거하여 제조된 수질분석 키트 (HS-NH_3(N)-H, Humas, 그림3-6)와 UV-vis spectrophotometer(Cary 3500, Agilent, 그림3-7)를 이용하여 측정하였다. 수질분석 키트는 Nessler method에 근거하여 시료를 넣으면 노란색으로 발색되고 발색 정도를 UV-Vis spectrophotometer를 통해 측정하였다. 이 때 ammonium chloride를 사용하여 암모니아성 질소 표준용액(1, 5, 10, 20, 50 mg NH3-N/L)을 만들어 각각의 시료의 암모니아성 질소 농도를 정량하였다.

그림 3-6. 암모니아성 질소 농도 정량용 수질분석 키트 (HS-NH_3(N)-H)

그림 3-7. 암모니아성 질소 농도 정량에 이용된 UV-Vis spectrophotometer(Cary 3500)

수용액 질량당 암모니아 발생량(mol NH_3/kg solution)을 구하기 위해 시료의 암모니아성 질소 농도, 암모니아 포집부의 황산 수용액 부피, 그리고 수용액 분사량을 고려하여 식 3-1을 사용하였다.

$$[NH3]_M = [NH3-N] \times \mathrm{V}_{\mathrm{H}_2SO_4} \times \frac{1g}{1000mg} \div \frac{14.01g}{1mol} \div \left(\Delta M \times \frac{1kg}{1000g}\right)$$

(식 3-1)

여기서, $[NH3]_M$: 암모니아 발생량 (mol NH_3/kg solution)

$[NH3-N]$: 암모니아성 질소 농도 (mg/L)

$\mathrm{V}_{\mathrm{H}_2SO_4}$: 황산 수용액 부피 (L)

ΔM: 수용액 분사량 (g)

3.4.2 분해 효율

수용액의 분해 효율은 수용액의 이론적 암모니아 함량에 비해서 암모니아 발생량을 비교하여 구하였다. 이론적 암모니아 함량(mol NH_3/kg solution)은 1 kg의 수용액의 암모니아 함량으로 수용액의 요소와 탄산암모늄 비율과 요소와 탄산암모늄 1몰당 2몰의 암모니아가 생성되는 것을 이용하여 식 3-2로 계산되었다.

$$[NH3]_T = \frac{1000g}{1kg} \times \left(\frac{p_{urea}}{M_{urea}} \times 2 + \frac{p_{ACN}}{M_{ACN}} \times 2\right)$$

(식3-2)

여기서, $[NH3]_T$: 이론적 암모니아 함량 (mol NH_3/kg solution)

p_{urea}, p_{ACN}: 수용액의 요소, 탄산암모늄 비율

M_{urea},M_{ACN}: 요소, 탄산암모늄의 몰 질량 (g/mol)

분해 효율(%)은 암모니아 발생량을 이론적 암모니아 함량으로 나눠서 구하였다. 이를 통해서 열분해를 통해서 수용액이 얼마나 암모니아로 전환되었는지 확인하였다.

요소는 열분해를 통해서 1몰의 암모니아로 분해된다. 따라서 요소의 열분해 효율은 열분해를 통해서 발생할 수 있는 이론적 암모니아 발생량 대비 실제로 측정한 암모니아 발생량을 통해 계산하였다. 이 때

탄산암모늄은 100% 열분해 된다고 가정하고 식 3-3을 사용하여 열분해 효율을 계산하였다.

$$e_{urea} = \left([NH3]_M - \frac{1000g}{1kg} \times \frac{p_{ACN}}{M_{ACN}} \times 2\right) \div \left(\frac{1000g}{1kg} \times \frac{p_{urea}}{M_{urea}} \times 1\right) \times 100$$

(식 3-3)

여기서, e_{urea}: 요소의 열분해 효율 (%)

3.4.3 열분해 에너지 분석

단위 질량의 수용액을 완전히 열분해하는데 필요한 에너지를 계산하기 위하여 수용액을 구성하는 각각의 물질의 비율, 반응 엔탈피, 물질의 화학적 특성을 이용하였다. 이를 통해서 수용액의 물의 증발, 탄산암모늄이 용해된 암모늄 이온의 휘발, 요소의 열분해에 필요한 에너지를 분석하였다. 이 때 앞서 2.1.2에서 언급했듯이 요소의 열분해는 물의 증발 이후에 일어나므로 고체 상태의 요소가 분해되는 것으로 가정하였다. 요소의 분해 온도는 133 ℃이지만, 152 ℃ 이상에서 분해가 빠르게 일어나기 때문에 열분해 에너지를 분석할 때 요소가 분해되는 온도를 152 ℃로 가정하였다 (Bernhard et al., 2011; Lundström et al., 2009; Schaber et al., 2004). 탄산암모늄이 용해되면 수용액에 암모늄 이온과 카보네이트 이온 상태로 존재하는데 암모늄 이온은 수용액이 가열되면 물이 증발하기 전에 기체 암모니아로 휘발되는데 본 연구에서는 휘발되는 온도를 보수적으로 100 ℃로 가정하였다 (I. N. Tang & Munkelwitz, 1989). 그리고 용질이 용해될 때 이온 또는 화합물이 분리되고 물 분자 사이로 들어가는 과정에서 열이 흡수 및 방출되고 이를 용해열이라고 하는데, 총 분해 에너지에 비해 작고 탄산암모늄의 용해열에 대한 연구 및 자료가 없어 본 연구에서는 고려하지 않았다 (Kilday, 1980). 이러한 가정을 통해서 물의 증발 (식 3-4), 암모늄 이온 휘발 (식 3-5), 요소 열분해 (식 3-6)을 분석하였다.

$$E_{vaporization} = \frac{1\,g \times (1 - p_{urea} - p_{ACN})}{M_{water}} \times \left(C_p(water) \times (373.15\,K - 298.15K) \times \frac{1\,kJ}{1000\,J} + \left(\Delta H_f^{\circ}(H_2O\,(g), 373.15K) - \Delta H_f^{\circ}(H_2O\,(l), 373.15K)\right)\right)$$

(식 3-4)

$$E_{ACN} = \frac{1\,g \times p_{ACN}}{M_{ACN}} \times 2 \times \left(C_p(NH_4^+) \times (373.15\,K - 298.15K) \times \frac{1\,kJ}{1000\,J} + \left(\Delta H_f^{\circ}(NH_3\,(g), 373.15K) - \Delta H_f^{\circ}(NH_4^+\,(aq), 373.15K)\right)\right)$$

(식 3-5)

$$E_{urea} = \frac{1\,g \times p_{urea}}{M_{urea}} \times \left(C_p(urea) \times (425.15\,K - 298.15K) \times \frac{1\,kJ}{1000\,J} + \left(\Delta H_f^{\circ}(NH_3\,(g), 425.15K) + \Delta H_f^{\circ}(HNCO\,(g), 425.15K) - \Delta H_f^{\circ}(Urea(s), 425.15K)\right)\right)$$

(식 3-6)

여기서, $E_{vaporization}$: 물 증발 에너지 (kJ)

E_{ACN}: 탄산암모늄이 용해된 암모늄 이온 휘발 에너지 (kJ)

E_{urea}: 요소 열분해 에너지 (kJ)

M_{water}: 물의 몰 질량 (g/mol)

ΔH_f°: 표준 생성 엔탈피 (kJ/mol)

C_p: 비열 (J/mol·K)

3.4.4 비용 분석

수용액을 분해하여 단위 암모니아를 생성하는 비용을 계산하기 위해서 수용액의 가격과 수용액 분해를 하는데 필요한 에너지 비용을 사용하였다. 수용액은 요소와 탄산암모늄, 그리고 물로 구성되는데 수용액을 제조하는데 들어가는 요소와 탄산암모늄의 가격을 고려하여 수용액의 가격을 계산하였으며 이 때 물의 가격은 상대적으로 작기

때문에 고려하지 않았다. 에너지 비용은 앞서 3.4.3의 방법으로 계산한 단위 질량의 수용액을 열분해하는데 필요한 에너지와 에너지 가격을 고려하여 계산하였다. 이 때 2.1.2에서 언급했듯이 요소의 분해 과정은 요소의 열분해가 일어난 뒤 이소시안산의 가수분해가 일어나기 때문에 열분해 에너지만 고려하면 요소에서 발생하는 암모니아의 발생량이 과소평가 될 수 있다는 문제가 있다. 그러나 이소시안산의 가수분해는 발열 반응이므로 에너지 비용을 계산할 때 열분해에 필요한 에너지가 공급되면 이소시안산의 가수분해도 일어난다고 가정하여 단위 암모니아 생성을 위한 에너지 비용을 분석하였다 (Koebel & Strutz, 2003). 이러한 가정을 통해서 단위 암모니아를 생성하는 수용액 가격 (식 3-7), 에너지 비용 (식 3-8)을 분석하였다.

$$C_{solution} = \left((p_{urea} \times C_{urea} + p_{ACN} \times C_{ACN}) \times \frac{1\ ton}{10^6\ g} \times \frac{100\ cents}{1\ USD} \right) \div \left(\frac{p_{urea}}{M_{urea}} \times 2 + \frac{p_{ACN}}{M_{ACN}} \times 2 \right)$$

(식 3-7)

$$C_{energy} = \left(E_{thermolysis} \times C_{electricity} \times \frac{1\ kWh}{3600\ kJ} \times \frac{1\ kg}{1000\ g} \right) \div \left(\frac{p_{urea}}{M_{urea}} \times 2 + \frac{p_{ACN}}{M_{ACN}} \times 2 \right)$$

(식 3-8)

여기서, $C_{solution}$: 수용액 가격 (cents/mol NH_3)
C_{energy}: 에너지 비용 (cents/mol NH_3)
$E_{thermolysis}$: 열분해 에너지 (kJ/kg solution)
$C_{electricity}$: 전기 가격 (cents/kWh)

제 4 장 실험결과 및 분석

제 1 절 암모늄염 비교 실험

4.1.1 암모니아 발생량

탄산 암모늄(ammonium carbonate), 카르밤산 암모늄(ammonium carbamate), 포름산 암모늄(ammonium formate) 중 요소와 혼합하기 적합한 물질을 선정하기 위해서 각각의 암모늄염과 요소를 혼합한 수용액의 열분해로 생성된 암모니아 발생량 분석을 수행하였다 (그림 4-1). 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액(Urea-ACN), 요소와 카르밤산 암모늄 혼합 수용액(Urea-ACM), 그리고 요소와 포름산 암모늄 혼합 수용액(Urea-AF) 모두 이론적 암모니아 함량은 17.5 mol/kg solution으로 동일하였다. 동일한 암모니아 함량(1.57 mmol/min)이 분사되도록 3가지 수용액을 300 ℃에서 2초의 체류시간동안 열분해하였다. 그 결과, 요소와 탄산암모늄, 요소와 카르밤산 암모늄, 요소와 포름산 암모늄 혼합 수용액의 암모니아 발생량은 각각 7.04, 5.80, 그리고 3.77 mol/kg solution로 확인하였으며 통계적으로 유의미한 차이가 확인되었다 ($p<0.05$). 암모니아 발생량을 통해서 탄산암모늄, 카르밤산 암모늄, 포름산 암모늄 순으로 요소와 혼합했을 때 열분해를 통해 암모니아 발생이 더 잘 되는 것을 확인하였다.

카르밤산 암모늄은 상대적으로 낮은 온도인 60 ℃에서 분해가 일어나고 활성화 에너지가 55 kJ/mol 정도로 탄산암모늄과 포름산 암모늄에 비해 열분해에 용이하다 (H. Lee et al., 2013; Ramachandran et al., 1998). 그러나 이러한 특성 때문에 열 안정성이 낮아 상온에서도 암모니아로 분해될 수 있어 저온에서 보관이 필요하다 (Braun et al., 2018). 따라서 요소와 카르밤산 암모늄 혼합 수용액을 제조하는 과정에서, 그리고 수용액 분사 장치에서 암모니아가 휘발되어 암모니아 함량이 감소하여 암모니아 발생량이 낮아졌음을 유추할 수 있다.

포름산 암모늄은 탄산암모늄과 카르밤산 암모늄에 비해 높은 온도인 180 ℃에서 분해가 일어나기 때문에 분해를 위해서 산업에서 사용되는 요소수보다 더 높은 온도가 필요하다 (Gerhart et al., 2012). 따라서 요소와 카르밤산 암모늄을 혼합한 수용액의 경우 열분해를 하는데 더

많은 에너지가 필요하여 암모니아 발생량이 낮아졌음을 유추할 수 있다.

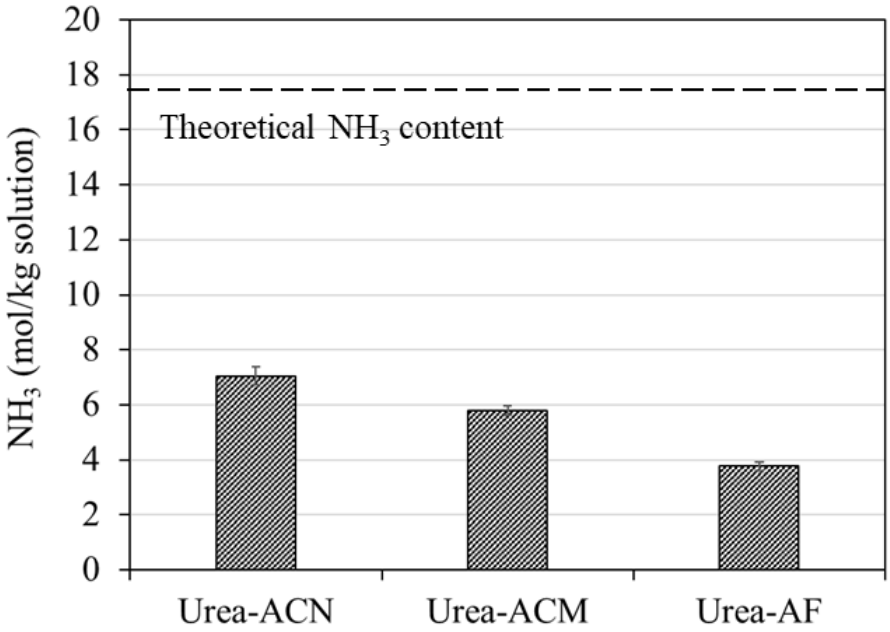

그림 4-1. 요소와 각각의 암모늄염 혼합 수용액의 암모니아 발생량

4.1.2 암모늄염 선정

탄산암모늄, 카르밤산 암모늄, 포름산 암모늄 중 요소와 혼합하기 적합한 물질을 앞서 2.2.1에서 설명한 물리 화학적 특성, 가격, 그리고 4.1.1에서 실험을 통해 확인한 암모니아 발생량을 비교하여 선정하였다.

카르밤산 암모늄의 단위 질량당 암모니아 함량(25.6 mol NH_3/kg)은 암모늄염 중 가장 높고 분해 온도도 60 ℃로 낮다는 장점이 있다. 하지만 다른 암모늄염에 비해서 가격이 높고 (H. Lee et al., 2013) 열 안전성이 낮다는 단점이 있다 (Braun et al., 2018).

포름산 암모늄은 열 안정성이 높으며(Gerhart et al., 2012) 어는점이 낮아 요소와 혼합하여 요소수의 높은 어는점을 낮추는 역할을 할 수 있다는 장점이 있다 (Solla et al., 2005; Krocher et al., 2009). 하지만 포름산 암모늄이 분해되어 생성되는 포름산은 부식성이 높으며 포름산은 300 ℃ 이하에서 암모니아 반응하여 기형 발생 물질인 methanamide를 생성할 수 있다는 단점이 있다 (Gerhart et al., 2012).

탄산암모늄은 비교적 높은 단위 질량당 암모니아 함량(20.8 mol NH_3/kg)을 가지고 있으며 분해 온도는 58 ℃로 암모늄염 중 가작 낮아 저온에서 열분해가 잘 된다는 장점이 있다 (H. Lee et al., 2013). 또한 국내에서 생산되므로 공급이 용이하고 따라서 암모늄염 중에서 가격이 가장 낮다 (연합뉴스, 2021; 이투뉴스, 2023). 하지만 열 안전성이 낮으며 (Braun et al., 2018) 요소와 비교했을 때 여전히 가격이 2~3배 정도 높다는 단점이 있다.

각각의 암모늄염 물질 특성과 열분해를 통한 암모니아 발생량을 고려했을 때 요소와 혼합하기 적합한 물질로 탄산암모늄을 선정하였다.

제 2 절 물질간 저해효과 확인 실험

4.2.1 암모니아 발생량

앞서 4.1.2에서 선정한 탄산암모늄과 요소를 수용액 상태로 혼합하여 열분해할 때 두 물질간 저해효과가 있는지 확인하기 위하여 요소 단일 수용액(Urea), 탄산암모늄 단일 수용액(ACN), 그리고 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액(Urea-ACN)의 암모니아 발생량을 확인하였다(그림 4-2). 요소 단일 수용액, 탄산암모늄 단일 수용액, 그리고 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액의 수용액 단위 질량당 이론적 암모니아 함량은 각각 13.32, 4.16, 17.48 mol NH_3/1kg solution으로 두 단일 수용액의 이론적 암모니아 함량 합은 혼합 수용액의 이론적 암모니아 함량 합과 동일하였다. 동일한 수용액 분사량(60 mg solution/min)으로 3가지 수용액을 300 ℃와 400 ℃에서 2초의 체류시간동안 열분해하였다. 그 결과, 300 ℃에서 열분해하였을 때 요소 단일 수용액, 탄산암모늄 단일 수용액, 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액의 수용액 질량당 암모니아 발생량은 각각 2.84, 4.31, 7.08 mol NH_3/kg solution으로 확인하였다. 400 ℃에서 열분해하였을 때 요소 단일 수용액, 탄산암모늄 단일 수용액, 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액의 수용액 질량당 암모니아 발생량은 각각 7.11, 4.32, 10.67 mol NH_3/kg solution으로 확인하였다. 300 ℃와 400 ℃ 두 온도에서 열분해했을 때 요소 단일 수용액과 탄산암모늄 단일 수용액의 암모니아 발생량의 합과 요소 탄산암모늄 혼합 수용액의 암모니아 발생량이 통계적으로 유의미한 차이가 없음이 확인되었다 ($p>0.05$). 이러한 결과를 통해서 요소와 탄산암모늄이 함께 열분해될 때 물질간 저해효과가 발생하지 않는 것을 확인하였다.

300 ℃와 400 ℃ 두 온도에서 암모니아 발생량을 비교했을 때 요소 단일 수용액과 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액은 온도가 증가함에 따라서 암모니아 발생량이 증가했으며 탄산암모늄 단일 수용액은 두 온도에서 암모니아 발생량이 동일하였다. 각각의 온도에서 수용액의 열분해 효율을 표 4-1에 나타내었다. 요소 단일 수용액은 300 ℃에서 400 ℃로 온도가 증가함에 따라서 열분해 효율이 42.6%에서 106.7%로 증가하였으며 (Yim et al., 2004)의 300, 400 ℃에서 요소 단일 수용액 열분해 효율 결과인 69.2%와 100%와 비슷한 결과를 보였다. 탄산암모늄 단일 수용액은 300 ℃와 400 ℃에서 열분해

효율이 103.7, 103.8로 두 온도 모두에서 열분해가 완전히 일어났다는 것을 확인하였다. 탄산암모늄은 분해온도가 58 ℃이며 TGA 실험에서 120 ℃ 내외에서 분해가 완전히 일어나므로 탄산암모늄 단일 수용액도 300 ℃ 이상의 온도에서 열분해가 완전히 일어난 것으로 사료된다 (H. Lee et al., 2013; Mohan & Dinesha, 2022). 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액은 300 ℃에서 400 ℃로 온도가 증가함에 따라서 열분해 효율이 65.4%에서 98.6%로 증가하였으며 이는 요소와 탄산암모늄 두 물질간 저해효과가 없고 요소의 열분해 효율이 온도가 증가함에 따라서 증가한 것으로 사료된다.

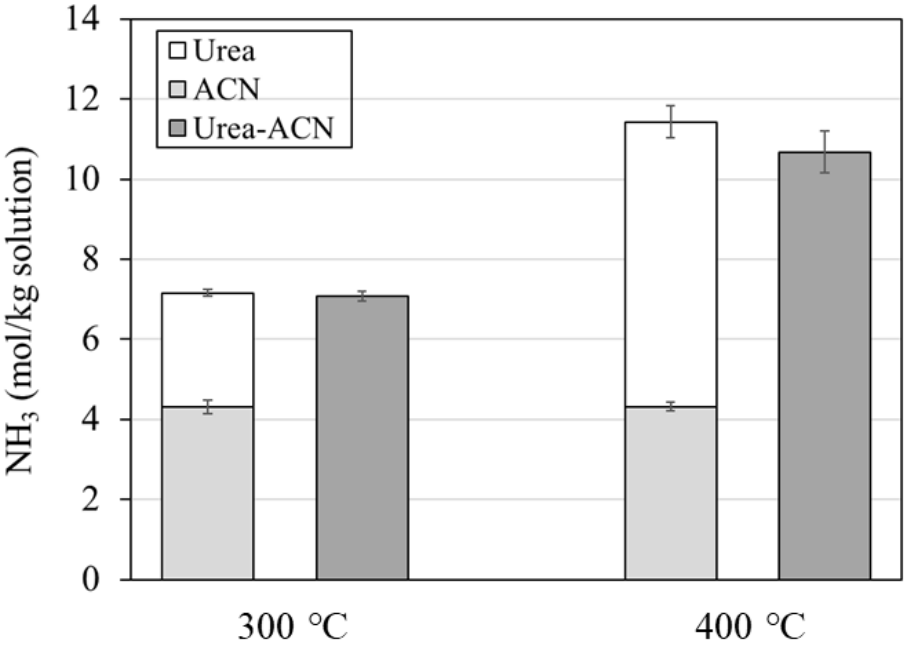

그림 4-2. 요소와 탄산암모늄 각각의 단일 수용액 암모니아 발생량 합과 혼합 수용액의 암모니아 발생량 비교

표 4-1. 요소 수용액, 탄산암모늄 수용액, 혼합 수용액의 열분해 효율

Temperature	Urea	ACN	Urea-ACN
300 ℃	42.6 ± 1.3	103.7 ± 4.2	65.4 ± 1.0
400 ℃	106.7 ± 6.1	103.8 ± 2.5	98.6 ± 4.8

제 3 절 혼합 비율 비교 실험

4.3.1 암모니아 발생량 및 열분해 효율

요소가 탄산암모늄으로 대체될 때 암모니아 발생이 더 잘되는지 확인하기 위하여 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액의 요소와 탄산암모늄의 혼합 비율을 바꿔가며 암모니아 발생량 (그림 4-3)과 요소의 열분해 효율을 확인하였다(표 4-2). 모든 수용액의 수용액 단위 질량당 이론적 암모니아 함량은 13.32 mol NH_3/kg solution으로 산업에서 사용하는 요소수와 동일하도록 요소와 탄산암모늄 비율을 선정하였다. 모든 수용액은 동일한 수용액 분사량(118 mg solution/min)으로 300 ℃에서 2초의 체류시간동안 열분해하였다. 그 결과 5 wt.%의 요소가 8 wt.%의 탄산암모늄으로 대체될수록 암모니아 발생량과 요소의 열분해 효율이 증가하는 것을 확인하였다. 40 wt.% 요소 수용액 (U40), 35 wt.% 요소와 8 wt.% 탄산암모늄 혼합 수용액 (U35-ACN8), 30 wt.% 요소와 16 wt.% 탄산암모늄 혼합 수용액 (U30-ACN16), 25 wt.% 요소와 24 wt.% 탄산암모늄 혼합 수용액 (U25-ACN24) 의 수용액 단위 질량당 암모니아 발생량은 각각 1.79, 3.81, 5.76, 7.48 mol NH_3/kg solution이며, 탄산암모늄의 열분해 효율이 100%라고 가정하고 계산한 요소의 열분해 효율은 각각 26.8, 36.8, 48.6, 59.8% 임을 확인하였다.

앞서 4.2.1에서 확인했듯이 300 ℃에서 요소에 비해서 탄산암모늄의 열분해 효율이 높기 때문에 요소가 탄산암모늄으로 대체되어 탄산암모늄의 비율이 높아질수록 암모니아 발생량이 증가한다는 것을 알 수 있다. 반면 요소가 탄산암모늄으로 대체될수록 요소의 열분해 효율이 26.8%에서 59.8%로 2배 이상 증가하는 결과를 통해 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액에서 요소가 탄산암모늄으로 대체됨에 따라서 300 ℃에서 기존 요소 수용액의 낮은 열분해 효율이 개선되는 것을 확인하였다.

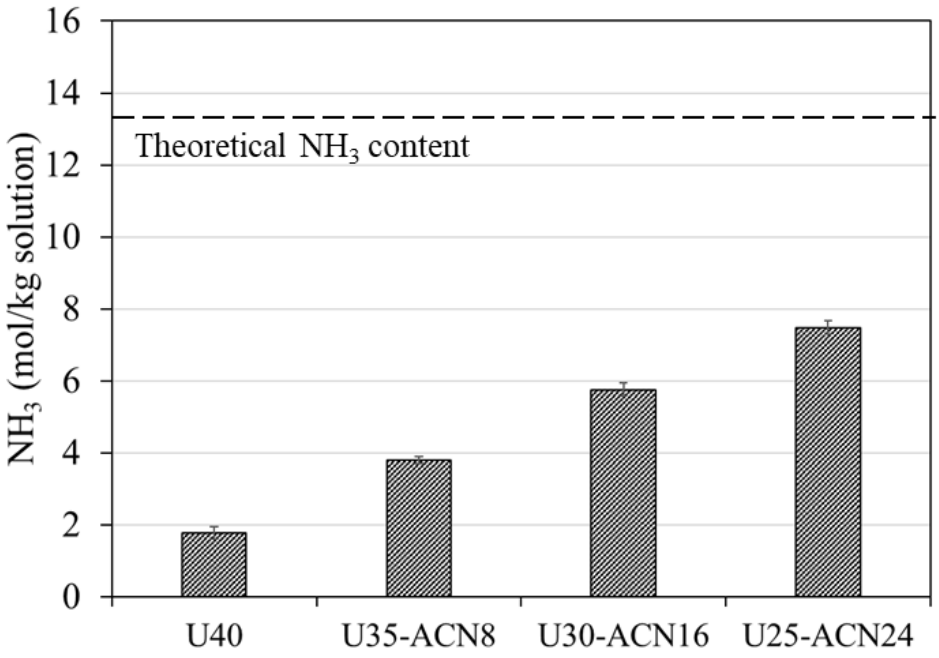

그림 4-3. 요소와 탄산암모늄 비율에 따른 혼합 수용액의 암모니아 발생량

표 4-2. 요소와 탄산암모늄 비율에 따른 혼합 수용액의 요소 열분해 효율

	U40	U35-ACN8	U30-ACN16	U25-ACN24
Urea thermolysis efficiency (%)	26.8 ± 2.6	36.8 ± 1.7	48.6 ± 3.6	59.8 ± 4.4

4.3.2 열분해 에너지 분석

요소와 탄산암모늄 혼합 수용액의 요소와 탄산암모늄의 혼합 비율에 따라 수용액을 완전히 열분해하는데 필요한 에너지를 계산하였다. 단위 질량의 수용액을 열분해하는데 필요한 에너지를 물을 증발하는데 필요한 에너지, 요소와 탄산암모늄을 분해하는데 필요한 에너지, 기체 생성 물질을 가열하는데 필요한 에너지, 수용액의 용해열로 구분하여 표 4-3에 나타내었다. 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액의 요소 비율이 낮아지고 탄산암모늄 비율이 높아질수록 1kg의 수용액을 열분해하는데 필요한 에너지가 감소하는 것을 확인하였다. 40 wt.% 요소 수용액 (U40), 35 wt.% 요소와 8 wt.% 탄산암모늄 혼합 수용액 (U35-ACN8), 30 wt.% 요소와 16 wt.% 탄산암모늄 혼합 수용액 (U30-ACN16), 25 wt.% 요소와 24 wt.% 탄산암모늄 혼합 수용액 (U25-ACN24) 1kg을 열분해하는데 필요한 에너지는 각각 2832, 2771, 2710, 2651 kJ이었다.

요소의 열분해 반응 엔탈피는 185.256 kJ/mol이며, 탄산암모늄의 열분해 반응 엔탈피는 213.65 kJ/mol이다. 요소에 비해서 탄산암모늄의 열분해 반응 엔탈피가 크므로 요소가 탄산암모늄으로 대체됨에 따라서 수용액 내의 요소와 탄산암모늄을 분해하는데 필요한 에너지가 증가하였다.

요소의 질량당 암모니아 함량(33.3 mol NH_3/kg)은 탄산암모늄(20.8 mol NH_3/kg)에 비해서 1.6배 크기 때문에 요소의 비율을 대체하기 위해서는 더 높은 비율의 탄산암모늄이 필요하다. 요소와 탄산암모늄의 이러한 특성에 의해서 요소를 탄산암모늄으로 대체하면 수용액의 물 함량이 적어지게 된다. 이러한 이유로 요소가 탄산암모늄으로 대체됨에 따라서 수용액 내의 물을 증발시키는데 필요한 에너지가 증가하였다.

요소가 탄산암모늄으로 대체됨에 따라서 요소와 탄산암모늄을 열분해하는데 필요한 에너지는 증가하고 물을 증발시키는데 필요한 에너지는 감소하였다. 물질을 열분해하는데 필요한 에너지의 증가량에 비해서 물 증발에 필요한 에너지 감소량이 더 커서 종합적으로 열분해 에너지가 감소하였다. 요소 수용액에서 요소의 비율이 높아져 수용액의 물 비율이 줄어들거나 (Jeong et al., 2007; Koebel & Strutz, 2003) 요소보다 질량당 암모니아 함량이 작은 물질의 수용액에서 물 비율이 줄어들면 (Gerhart et al., 2012; Kröcher et al., 2009; S. Y. Lee & Baek,

2011) 수용액을 열분해하는데 필요한 에너지가 줄어든다. 그만큼 수용액을 열분해할 때 물을 증발하는데 에너지가 많이 소모되기 때문에 수용액의 물 비율이 중요하다는 것을 확인하였다.

표 4-3. 요소와 탄산암모늄 비율에 따른 혼합 수용액 1 kg을 열분해하는데 필요한 에너지 (kJ)

	U40	U35-ACN8	U30-ACN16	U25-ACN24
Water vaporization	1,560	1,482	1,404	1,326
Ammonium carbonate decomposition	0	150	300	449
Urea decomposition	1,309	1,146	982	818
Total	2,869	2,778	2,685	2,593

수용액을 열분해하는데 필요한 에너지를 통해서 앞서 4.3.1에서 혼합 수용액에서 탄산암모늄의 비율이 증가할수록 요소의 열분해 효율이 증가하는 것을 유추할 수 있다. 수용액 열분해에 필요한 에너지가 감소하기 때문에 동일한 조건에서 열을 가했을 때 열분해가 더 많이 진행될 수 있다. 그런데 U40에 비해서 U25-ACN24의 요소의 열분해 효율이 2배 이상 증가한 것에 비해서 이론적 열분해 에너지는 약 10%정도만 감소했기 때문에 이를 위해서 추가적인 논의가 필요했다.

수용액 액적이 열분해될 때 수용액의 농도가 높을수록 물의 증발 속도가 감소한다 (Abu-Ramadan et al., 2011; Birkhold et al., 2007). 본 실험에서 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액의 액적이 열분해될 때 앞서

2.1.2에서 언급한 바와 같이 탄산암모늄 용해에 따른 암모늄 이온이 가장 먼저 암모니아로 휘발되고 물이 증발한 뒤 요소의 분해가 일어난다. 암모늄 이온이 휘발되 후 남아있는 수용액의 농도를 비교했을 때 요소 비율이 낮은 수용액일수록 수용액의 농도가 높으며 이에 따라서 물의 증발 속도가 낮을 것이라고 유추할 수 있다. 따라서 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액에서 요소의 비율이 탄산암모늄으로 대체될수록 열분해에 필요한 에너지가 감소하고 물 증발 속도가 증가하여 요소의 열분해 효율이 증가했음을 유추할 수 있다.

4.3.3 비용 분석

기존 산업에서 사용하는 요소수와 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액을 종합적으로 비교하기 위해서는 비용 분석이 필요하다. 요소에 비해서 탄산암모늄의 가격이 높기 때문에 요소수와 비교했을 때 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액의 가격이 더 높지만 혼합 수용액의 열분해 효율이 높기 때문에 수용액을 분해하는데 필요한 에너지 비용이 감소한다.

수용액의 가격은 요소와 탄산암모늄의 가격을 이용하여 1 mol의 암모니아 함량을 가진 용액의 가격을 계산하였다 (그림 4-4). 2023년 6월 기준으로 Trading Economics에 따르면 요소의 톤당 가격은 약 300 USD이며, 탄산암모늄의 톤당 가격은 약 700 USD이다. 분석 결과, 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액의 탄산암모늄 비율이 증가할수록 1 mol의 암모니아 함량을 가진 수용액의 가격이 증가했으며 U40에 비해서 U25-ACN24의 가격이 0.90 cents/mol NH_3에서 1.82 cents/mol NH_3로 약 100% 증가하였다.

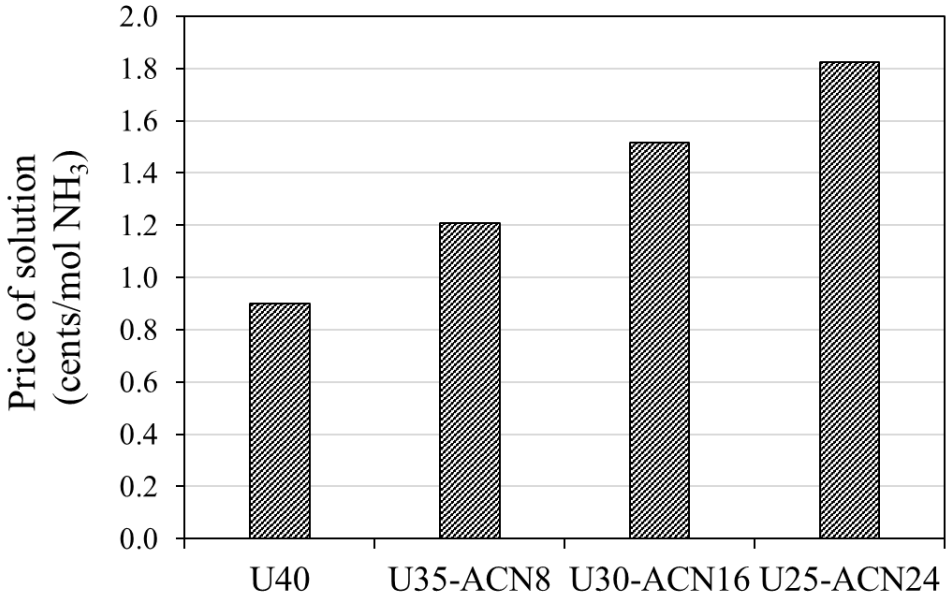

그림 4-4. 요소와 탄산암모늄 비율에 따른 혼합 수용액의 가격 (cents/mol NH_3)

수용액을 완전히 분해하는데 필요한 에너지는 4.3.2에서 분석한 수용액별 열분해에 필요한 이론적 에너지와 전기 가격을 이용하여 1 mol의 암모니아를 생산하는데 필요한 에너지 비용을 계산하였다 (그림 4-5). 2022년 9월 기준으로 Global Petrol Prices에 따르면 전세계 평균 전기 비용은 약 0.19 USD/kWh이다. 분석 결과, 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액의 탄산암모늄 비율이 증가할수록 이론적 에너지 필요량이 감소하기 때문에 에너지 비용도 감소하였다. 1 mol의 암모니아를 생산하는데 필요한 에너지 비용은 U40에 비해서 U25-ACN24의 비용이 1.14 cents/mol NH_3에서 1.03 cents/mol NH_3로 약 10% 감소하였다.

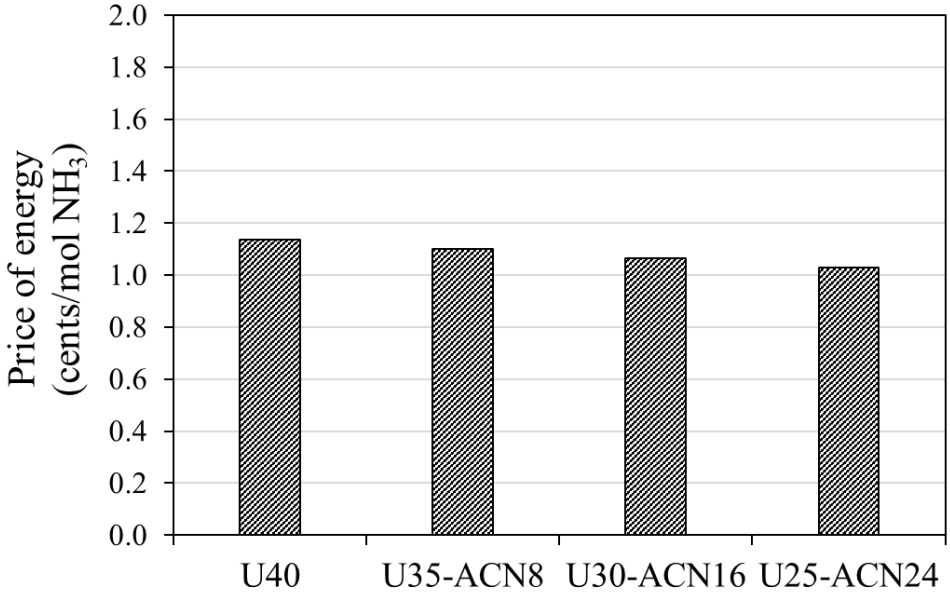

그림 4-5. 요소와 탄산암모늄 비율에 따른 혼합 수용액을 분해하는데 필요한 에너지 비용 (cents/mol NH_3)

수용액의 가격과 에너지 비용을 합하여 1몰의 암모니아를 생성하는데 들어가는 비용을 분석하였다 (그림 4-6). 분석 결과, 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액의 탄산암모늄 비율이 증가할수록 에너지 비용 감소량에 비해서 수용액의 가격 증가량이 더 커서 요소와 탄산암모늄을 혼합하면 암모니아를 생산하는데 비용이 더욱 증가하였다.

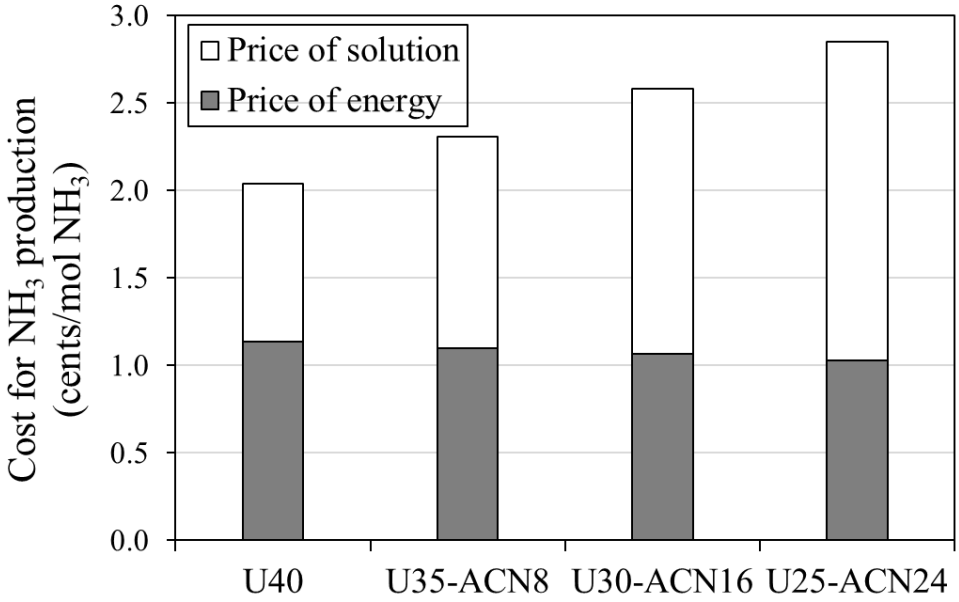

그림 4-6. 요소와 탄산암모늄 비율에 따른 혼합 수용액 암모니아 생성 비용 (cents/mol NH_3)

제 4 절 고농도 수용액 실험

4.4.1 암모니아 발생량 및 열분해 효율

요소와 탄산암모늄 혼합을 통해서 제조한 고농도 수용액이 기존에 산업에 사용되는 요소 수용액에 비해서 암모니아 발생이 더 잘되는지 확인하기 위해서 40 wt.% 요소 수용액과 40 wt.% 요소와 20 wt.% 탄산암모늄 혼합 수용액인 고농도 수용액의 암모니아 발생량 (그림 4-7)과 요소의 열분해 효율을 비교하였다(표 4-4). 요소 수용액과 고농도 수용액의 수용액 질량당 암모니아 함량이 각각 13.32, 17.48 mol NH_3/kg solution으로 다르기 때문에 요소 수용액의 분사량은 7.1 g solution/hr, 고농도 수용액의 분사량은 5.4 g solution/hr으로 하여 이론적으로 시간당 동일한 암모니아 함량 (94.2 mmol/hr)이 분사되도록 실험하였다. 요소 수용액과 고농도 수용액은 300 ℃에서 2초의 체류시간동안 열분해하였다. 그 결과 40 wt.% 요소 수용액 (Urea)과 40 wt.% 요소와 20 wt.% 탄산암모늄 혼합 수용액인 고농도 수용액 (Urea-ACN)의 수용액 단위 질량당 암모니아 발생량은 각각 1.79, 7.04 mol NH_3/kg solution이며, 탄산암모늄의 열분해 효율이 100%라고 가정하고 계산한 요소의 열분해 효율은 각각 26.8, 43.2% 임을 확인하였다. 고농도 수용액을 열분해할 때 수용액 단위 질량당 암모니아 발생량과 요소의 열분해 효율이 기존의 요소 수용액을 열분해할 때에 비해서 증가하는 것을 확인하였다.

고농도 수용액은 기존에 산업에서 사용되는 요소 수용액에서 물 비율을 낮추고 탄산암모늄을 추가한 것이기 때문에 수용액의 질량당 암모니아 함량이 증가하였다. 탄산암모늄은 열분해 효율이 높기 때문에 고농도 수용액의 암모니아 발생량이 증가하는 것을 알 수 있다. 그리고 요소 수용액과 비교했을 때 고농도 수용액에서 요소의 열분해 효율이 1.6배 가량 증가하는데 이러한 결과를 통해 요소와 탄산암모늄을 혼합하여 제조한 고농도 수용액을 통해 기존 요소 수용액의 낮은 열분해 효율이 개선될 수 있음을 확인하였다.

앞서 4.2.1에서도 40 wt.% 요소 수용액과 40 wt.% 요소와 20 wt.% 탄산암모늄 혼합 수용액의 암모니아 발생량을 분석하였지만, 4.2.1의 실험에서는 요소와 탄산암모늄의 물질간 저해효과를 확인하기 위해서 수용액의 분사량(3.6 g solution/hr)을 동일하게 하여 실험을 진행하였다. 각각의 수용액의 분사량을 같게 함으로써 두 단일 수용액에서 분사된

시간당 암모니아 함량 (요소 수용액: 47.9 mmol/hr; 탄산암모늄 수용액: 15.0 mmol/hr)의 합과 혼합 수용액에서 분사된 시간당 암모니아 함량이 (62.9 mmol/hr) 동일하도록 하였다.

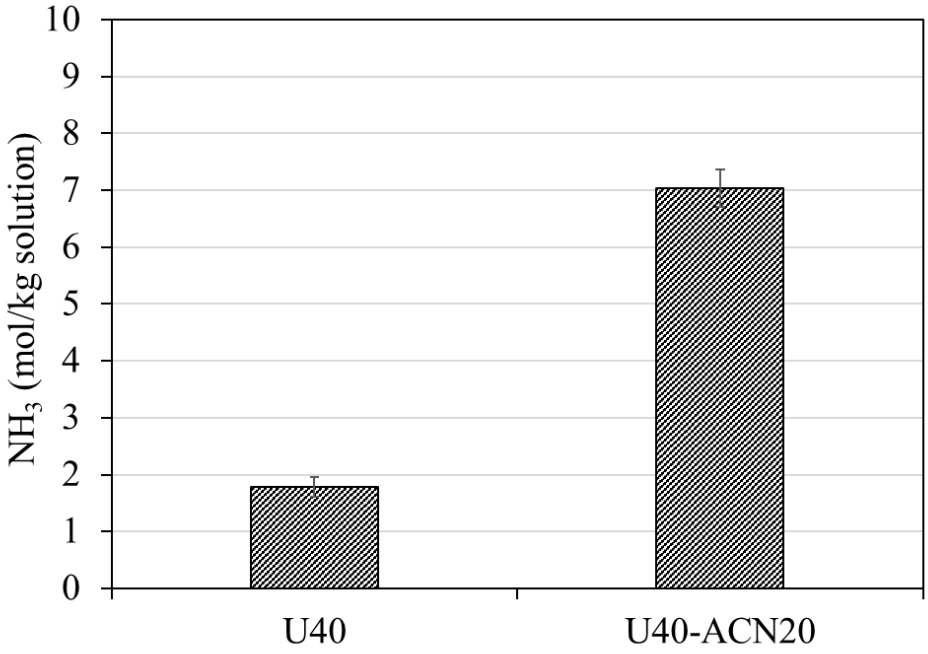

그림 4-7. 요소 수용액과 요소와 탄산암모늄 혼합을 통한 고농도 수용액의 암모니아 발생량

표 4-4. 요소 수용액과 요소와 탄산암모늄 혼합을 통한 고농도 수용액의 요소 열분해 효율

	Urea	Urea-ACN
Urea thermolysis efficiency (%)	26.8 ± 2.6	43.2 ± 4.9

4.4.2 열분해 에너지 분석

요소와 탄산암모늄을 혼합한 고농도 수용액을 열분해하는데 필요한 에너지를 분석하였다. 단위 질량의 수용액을 열분해하는데 필요한 에너지를 계산하였다. 단위 질량의 수용액을 열분해하는데 필요한 에너지는 앞서 2.1.2에서 언급한 요소수의 분해 과정을 고려하여 물을 증발하는데 필요한 에너지, 탄산암모늄이 용해되어 생성된 암모늄 이온이 휘발되는데 필요한 에너지, 그리고 요소를 열분해하는데 필요한 에너지로 구분하여 표 4-5에 정리하였다. 분석 결과, 단위 질량의 수용액을 열분해하는데 필요한 에너지는 요소수에 비해서 요소와 탄산암모늄을 혼합한 고농도 수용액이 더 낮은 것을 확인하였다. 고농도 수용액은 요소의 비율은 동일한 상태에서 탄산암모늄을 추가하여 제조하였기 때문에 물의 비율이 낮다. 단위 질량의 수용액에서 물의 비율이 낮기 때문에 요소수와 비교했을 때 물을 증발하는데 필요한 에너지가 1,560 kJ/kg solution에서 1,040 kJ/kg solution으로 감소하였다. 탄산암모늄 용해에 따른 암모늄 이온의 휘발에 필요한 에너지는 374 kJ/kg solution으로 증가했지만 이는 물 증발에 필요한 에너지 감소량에 비해 작기 때문에 총 에너지는 2,869 kJ/kg solution에서 2,723 kJ/kg solution으로 감소하였다.

U40 수용액의 단위 질량당 암모니아 함량은 13.32 mol NH_3/kg solution이며 U40-ACN20 수용액의 단위 질량당 암모니아 함량은 17.48 mol NH_3/kg solution이기 때문에 단위 암모니아를 생성하는데 필요한 에너지를 분석하기 위해 표 4-5의 단위 질량의 수용액을 분해하는데 필요한 에너지를 각 수용액의 단위 질량당 암모니아 함량을 나누었다. U40 수용액과 U40-ACN20 수용액에서 단위 암모니아를 생성하는데 필요한 에너지를 그림 4-8에 정리하였다. 분석 결과, 1 몰의 암모니아를 생성하는데 U40 수용액은 215 kJ이 필요하고 U40-ACN20 수용액은 156 kJ이 필요하여 에너지 필요량이 약 38% 감소하였다. 특히 물을 증발하는데 필요한 에너지가 177 kJ에서 59 kJ로 급격히 감소하는 것을 확인하였다. 앞서 4.3.2에서 논의한 바와 같이 수용액에서 물의 비율이 감소하면 수용액을 열분해하는데 필요한 에너지가 감소하고 (Jeong et al., 2007; Koebel & Strutz, 2003) 수용액의 암모니아 함량이 증가하기 때문에 고농도 수용액의 경우 단위 암모니아를 생성하는데 필요한 에너지가 급격히 감소하는 것을 확인하였다.

표 4-5. 요소수와 요소와 탄산암모늄을 혼합한 고농도 수용액 1 kg을 열분해하는데 필요한 에너지 (kJ)

	U40	U40-ACN20
Water vaporization	1,560	1,040
Ammonium carbonate decomposition	0	374
Urea decomposition	1,309	1,309
Total	2,869	2,723

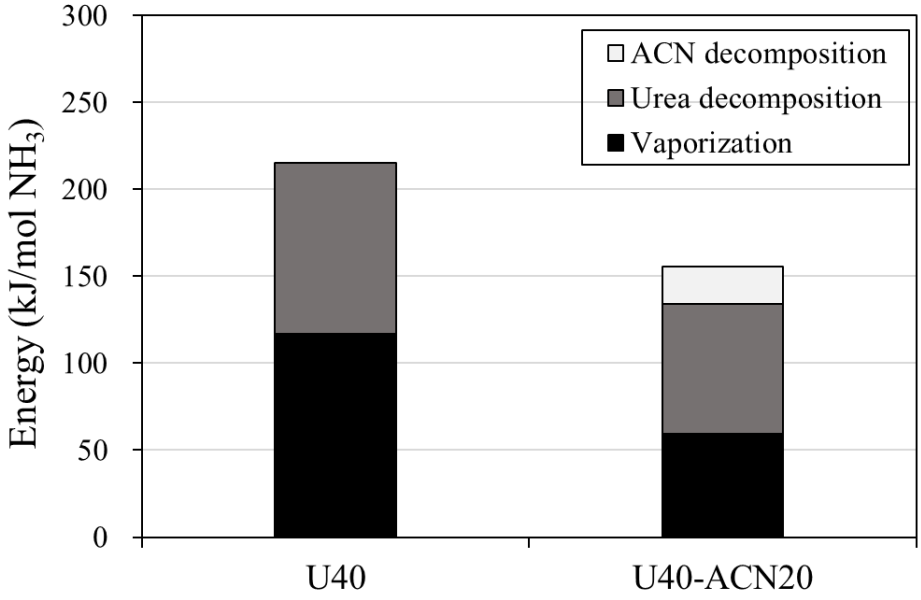

그림 4-8. 요소 수용액과 고농도 혼합 수용액의 열분해에 필요한 에너지 (kJ/mol NH_3)

4.4.3 비용 분석

요소와 탄산암모늄 혼합을 통한 고농도 수용액과 기존 산업에서 사용하는 요소수를 종합적으로 비교하기 위해서 앞서 4.3.3과 같은 방법으로 2023년 6월 기준 요소와 탄산암모늄의 톤당 가격과 2022년 9월 기준 kWh당 전기 비용을 사용하여 비용 분석을 진행하였다 (그림 4-9). 분석 결과, 고농도 수용액을 사용했을 때 기존 산업에서 사용하는 요소수에 비해서 에너지 비용은 1.14 cents/mol NH_3에서 0.82 cents/mol NH_3로 감소하지만 수용액 가격은 0.90 cents/mol NH_3에서 1.49 cents/mol NH_3로 증가하였다. 에너지 비용 감소량보다 수용액 가격 증가량이 더 크므로 암모니아 1몰을 생성하는데 들어가는 총 비용은 2.04 cents/mol NH_3에서 2.31 cents/mol NH_3로 증가하였다. 이러한 결과를 통해서 현재 요소, 탄산암모늄, 에너지 가격에서는 요소와 탄산암모늄을 혼합한 고농도 수용액은 비용적으로 경쟁력이 없다.

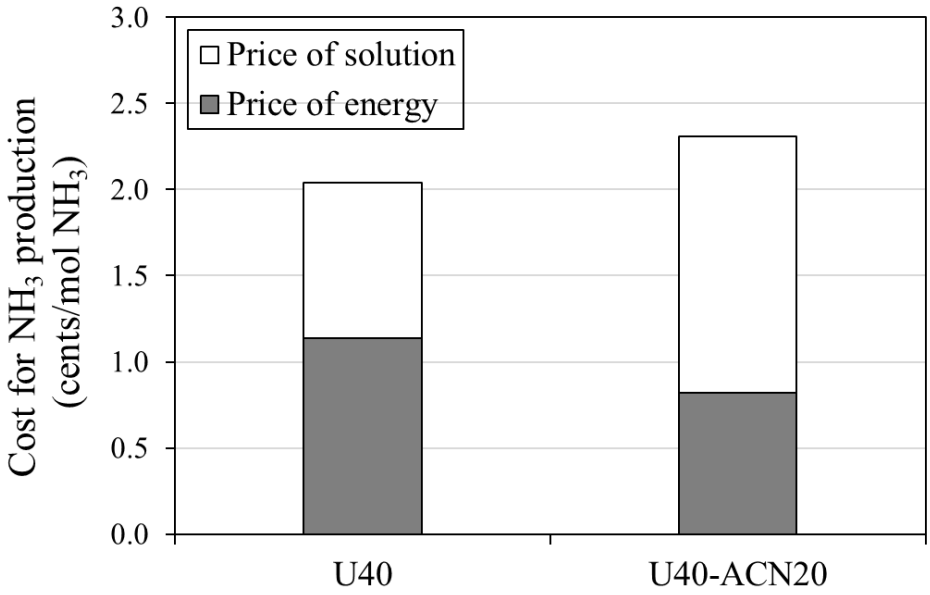

그림 4-9. 요소수와 고농도 혼합 수용액의 암모니아 생성 비용 (cents/mol NH_3)

요소와 에너지 가격이 증가했을 때 기존에 산업에서 사용하던 요소수와 요소와 탄산암모늄을 혼합한 고농도 수용액에서 1몰의 암모니아를 생성하는 비용 비교하였다 (그림 4-10). 서론에서

언급했듯이 요소의 가격은 다양한 원인으로 인해 최근 1,000 USD/ton까지 증가하였고, 전기 가격 또한 증가하였다. 이러한 상황을 가정하여 요소의 가격을 1,000 USD/ton으로, 그리고 전기 가격을 38 cents/kWh로 증가시켜 1몰의 암모니아를 생성하는 비용을 분석하였다. 분석 결과, 1몰의 암모니아를 생성하는데 들어가는 에너지 비용은 요소수는 2.27 cents/mol NH_3이며 고농도 수용액은 1.64 cents/mol NH_3이었고, 수용액 가격은 요소수는 3.00 cents/mol NH_3이며 고농도 수용액은 3.09 cents/mol이었다. 요소와 에너지 가격이 증가하면 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액 가격은 요소수와 큰 차이가 없으며, 수용액을 분해하는데 들어가는 에너지 비용은 요소수에 비해 감소하여 총 비용이 5.27 cents/mol에서 4.73 cents/mol로 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 결과를 통해서 요소와 에너지 가격이 증가하게 되면 요소와 탄산암모늄을 혼합한 고농도 수용액이 비용적으로 경쟁력이 생긴다. 하지만 고농도 수용액의 경우 요소와 탄산암모늄의 용해도가 포화 상태에 근접하기 때문에 열 안정성 측면에서 추가적인 연구가 필요하다 (Braun et al., 2018).

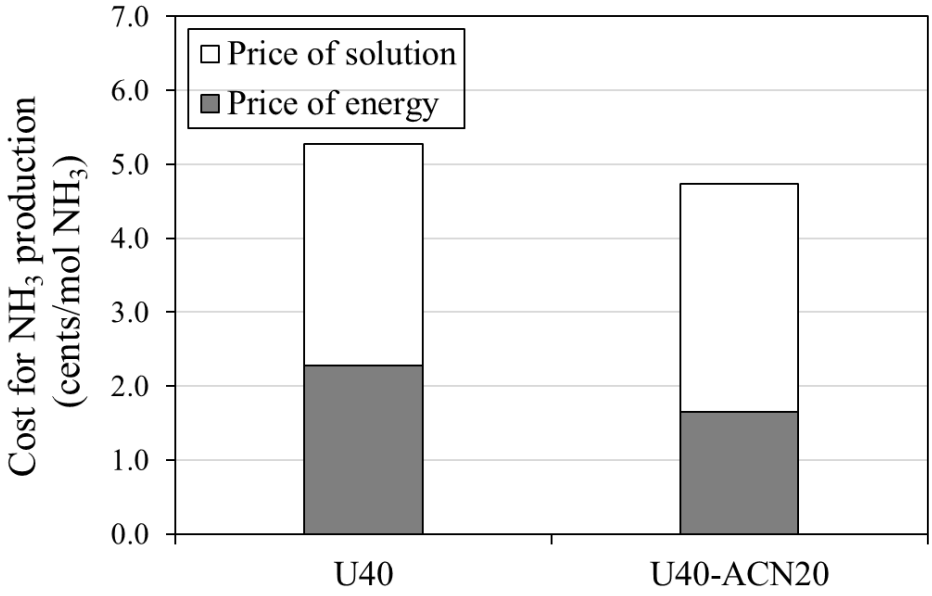

그림 4-10. 요소와 에너지 가격이 증가했을 때 요소수와 고농도 혼합 수용액의 암모니아 생성 비용 (cents/mol NH_3)

제 5 장 결 론

본 연구에서는 요소와 탄산암모늄을 함께 혼합했을 때 수용액의 열분해를 통한 암모니아 발생량 및 열분해 효율에 미치는 영향을 확인하고자 하였다. 그리고 이러한 영향을 통해서 선택적 촉매 환원법(SCR)에서 요소와 탄산암모늄 혼합 수용액을 환원제로 사용했을 때 암모니아를 생성하는 비용을 확인하여 기존 산업에서 사용하는 요소수와 비교하였다. 암모늄염 비교 실험을 통해 기존에 요소 대체재로 연구되었던 암모늄염인 ammonium carbonate (탄산암모늄), ammonium carbamate (카르밤산 암모늄), 그리고 ammonium formate (포름산 암모늄) 중에서 요소와 혼합하기에 적합한 물질을 선정하고자 하였다. 동일한 암모니아 함량을 가지도록 일정량의 요소와 각각의 물질을 혼합한 3가지 수용액을 열분해하여 암모니아 발생량을 비교했을 때 요소와 탄산암모늄을 혼합한 수용액의 암모니아 발생량이 가장 높은 것을 확인하였다. 이러한 결과와 물질 특성을 고려하여 탄산암모늄을 혼합 물질로 선정하였다. 요소와 탄산암모늄의 물질간 저해효과가 있는지 확인하기 위해 요소 수용액과 탄산암모늄 수용액 각각의 암모니아 발생량 합과 혼합 수용액의 암모니아 발생량을 비교하였다. 암모니아 발생량을 비교한 결과, 요소와 탄산암모늄의 물질간 저해효과가 없음을 확인하였다. 요소와 탄산암모늄 혼합이 수용액의 열분해에 미치는 영향을 확인하기 위해 혼합 수용액의 요소와 탄산암모늄 비율을 바꿔가며 암모니아 발생량 및 열분해 효율을 분석하였다. 혼합 수용액의 탄산암모늄 비율이 높아져 요소를 대체할수록 암모니아 발생량 및 요소의 열분해 효율이 증가하였으며, 이는 수용액 열분해에 필요한 에너지가 감소하기 때문이라고 판단된다. 요소와 탄산암모늄을 혼합하면 수용액 열분해에 필요한 에너지가 감소하여 열분해 효율이 증가한다는 장점이 있지만 탄산암모늄의 가격이 요소에 비해 약 2배 높기 때문에 수용액 가격이 증가한다는 단점이 있다. 혼합 수용액을 사용했을 때 암모니아를 생성하는 비용을 확인하기 위해 열분해에 필요한 에너지 비용과 수용액 가격을 요소수와 비교하였다. 에너지 비용 감소량보다 수용액 가격 증가량이 더 커서 종합적으로 혼합 수용액을 사용했을 때 암모니아 생성 비용이 증가하였다. 요소수의 요소 비율에 탄산암모늄을 추가한 고농도 혼합 수용액은 요소수와 비교했을 때 물 비율이 낮아 열분해에 필요한

에너지가 낮으며, 이에 따라 암모니아 발생량 및 요소의 열분해 효율이 증가하였다. 고농도 혼합 수용액도 요소수에 비해 암모니아 생성 비용이 증가했다. 반면 암모니아 함량이 높아 비용 증가폭이 13% 정도로 크지 않았으며, 요소 가격과 전기 가격이 증가하면 고농도 혼합 수용액의 암모니아 생성 비용이 요소수에 비해 작아지는 것을 확인하였다. 이러한 결과를 종합해볼 때, 요소와 탄산암모늄을 혼합하면 수용액 열분해 효율이 개선된다는 장점이 있지만 암모니아 생성 비용은 기존 요소수에 비해 높아진다. 하지만 요소와 전기 가격이 증가하게 되면 혼합 수용액이 비용적으로 경쟁력을 가지며 요소 수급이 어려울 때 요소 의존도를 줄이는 대안으로 사용될 수 있을 것이다.

참고 문헌

경상일보, (2022, 4, 28). 카프로, 산업용 요소수 대체물질 내달부터 판매. 9면

연합뉴스, (2021, 12, 22). 카프로, 산업용 요소수 대체할 '탄산암모늄 용액' 개발

원종민, 홍성창 (2019). 선박 배가스 내 질소산화물 제거를 위한 선택적촉매환원법(SCR) 기술동향. KCI News, Volume 22, No. 5

이대훈 (2017). 미세먼지 저감을 위한 플라즈마 기술. 기술과 경영, Vol. 409, 58-60

이종열 등 (2003). 시멘트 산업에서 질소산화물 (NOx)의 저감기술. 기술연구I, 시멘트, 44-54

이투뉴스 (2023, 2, 7). 남동발전, NOx 제거에 요소수 대신 탄산암모늄 투입 실증

홍석주 (2009). 발전설비의 탈질기술 현황. 발전설비 동향과 활용사례, 108-113

Abu-Ramadan, E., Saha, K., & Li, X. (2011). Modeling the depleting mechanism of urea-water-solution droplet for automotive selective catalytic reduction systems. *AIChE Journal*, *57*(11), 3210–3225. https://doi.org/10.1002/aic.12523

Alzueta, M. U., Bilbao, R., Millera, A., Oliva, M., & Ibañez, J. C. (1998). Interactions between Nitric Oxide and Urea under Flow Reactor Conditions. *Energy & Fuels*, *12*(5), 1001–1007. https://doi.org/10.1021/ef980055a

Bayramoğlu, K., & Özmen, G. (2021). Design and performance evaluation of low-speed marine diesel engine selective catalytic reduction system. *Process Safety and Environmental Protection*, *155*, 184–196. https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.09.010

Bayramoğlu, K., Özmen, G., & CeriT, A. G. (2019). The Effect of Exhaust Temperature on Urea−Water Decomposition in Marine SCR Systems. *International Journal of Computational and Experimental Science and Engineering*, *5*(3), 112–118. https://doi.org/10.22399/ijcesen.578973

Bernhard, A. M., Czekaj, I., Elsener, M., Wokaun, A., & Kröcher, O. (2011). Evaporation of Urea at Atmospheric Pressure. *The Journal of Physical Chemistry A*, *115*(12), 2581–2589. https://doi.org/10.1021/jp112066m

Birkhold, F., Meingast, U., Wassermann, P., & Deutschmann, O. (2007). Modeling and simulation of the injection of urea−water−solution for automotive SCR DeNOx−systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, *70*(1–4), 119–127. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.12.035

Börnhorst, M., & Deutschmann, O. (2021). Advances and challenges of ammonia delivery by urea−water sprays in SCR systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, *87*, 100949. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100949

Braun, P., Gebhard, J., Matysik, F.−M., & Rabl, H.−P. (2018). Potential Technical Approaches for Improving Low−Temperature NOx Conversion of Exhaust Aftertreatment Systems. *Chemie Ingenieur Technik*, *90*(6), 762–773. https://doi.org/10.1002/cite.201700122

Chen, J. P., & Isa, K. (1998). Thermal Decomposition of Urea and Urea Derivatives by Simultaneous TG/(DTA)/MS. *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*, *46*(4), 299–303. https://doi.org/10.5702/massspec.46.299

Choi, C., Sung, Y., Choi, G. M., & Kim, D. J. (2015). Numerical analysis of NOx reduction for compact design in marine urea−SCR system. *International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering*, *7*(6), 1020–1034. https://doi.org/10.1515/ijnaoe−2015−0071

Cimino, S., Ferone, C., Cioffi, R., Perillo, G., & Lisi, L. (2019). A Case Study for the Deactivation and Regeneration of a V2O5−WO3/TiO2 Catalyst in a Tail−End SCR Unit of a Municipal Waste Incineration Plant. *Catalysts*, *9*(5), 464. https://doi.org/10.3390/catal9050464

Gabrielsson, P. L. T. (2004). Urea-SCR in Automotive Applications. *Topics in Catalysis*, *28*(1), 177-184. https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000024348.34477.4c

Gan, X., Yao, D., Wu, F., Dai, J., Wei, L., & Li, X. (2016). Modeling and simulation of urea-water-solution droplet evaporation and thermolysis processes for SCR systems. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, *24*(8), 1065-1073. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.04.026

Gerhart, C., Schulz, B., Kröcher, O., Peitz, D., & Jacob, E. (2012). Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxide — Part 1: Formates as Ammonia Storage Compounds. *MTZ Worldwide*, *73*(11), 60-66. https://doi.org/10.1007/s38313-012-0243-1

Inomata, Y., Hata, S., Mino, M., Kiyonaga, E., Morita, K., Hikino, K., Yoshida, K., Kubota, H., Toyao, T., Shimizu, K., Haruta, M., & Murayama, T. (2019). Bulk Vanadium Oxide versus Conventional V_2O_5/TiO_2: NH_3-SCR Catalysts Working at a Low Temperature Below 150 °C. *ACS Catalysis*, *9*(10), 9327-9331. https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02695

Jang, J., Ahn, S., Na, S., Koo, J., Roh, H., & Choi, G. (2022). Effect of a Plasma Burner on NOx Reduction and Catalyst Regeneration in a Marine SCR System. *Energies*, *15*(12), 4306. https://doi.org/10.3390/en15124306

Jang, J., Na, S., Roh, H., Ahn, S., & Choi, G. (2021). Spraying and Mixing Characteristics of Urea in a Static Mixer Applied Marine SCR System. *Energies*, *14*(18), 5788. https://doi.org/10.3390/en14185788

Jeong, S.-J., Lee, S.-J., & Kim, W.-S. (2007). Numerical Study on the Optimum Injection of Urea-Water Solution for SCR DeNOx System of a Heavy-Duty Diesel Engine to Improve DeNOx Performance and Reduce NH 3 Slip. *Environmental Engineering Science*, *25*, 1017-1135. https://doi.org/10.1089/ees.2007.0224

Jo, S., Kim, K.-T., Lee, D. H., & Song, Y.-H. (2016). Performance Evaluation for Fast Conversion from Urea to an Ammonia Conversion Technology with a Plasma Burner. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, *32*(5), 526-535. https://doi.org/10.5572/KOSAE.2016.32.5.526

Kilday, M. V. (1980). The Enthalpy of Solution of SRM 1655 (KCl) in H2O. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, *85*(6), 467–482. https://doi.org/10.6028/jres.085.027

Kim, H., Yoon, C., Lee, J., & Lee, H. (2014). *A Study on the Solid Ammonium SCR System for Control of Diesel NOx Emissions* (SAE Technical Paper No. 2014-01-1535). SAE International. https://doi.org/10.4271/2014-01-1535

Kim, Y., Raza, H., Lee, S., & Kim, H. (2020). Study on the thermal decomposition rate of ammonium carbamate for a diesel NOx reducing agent-generating system. *Fuel*, *267*, 117306. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117306

Kleemann, M., Elsener, M., Koebel, M., & Wokaun, A. (2000). Hydrolysis of Isocyanic Acid on SCR Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *39*(11), 4120–4126. https://doi.org/10.1021/ie9906161

Koebel, M., Elsener, M., & Kleemann, M. (2000). Urea-SCR: A promising technique to reduce NOx emissions from automotive diesel engines. *Catalysis Today*, *59*(3–4), 335–345. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00299-6

Koebel, M., Elsener, M., & Madia, G. (2001). *Recent Advances in the Development of Urea-SCR for Automotive Applications* (SAE Technical Paper No. 2001-01-3625). SAE International. https://doi.org/10.4271/2001-01-3625

Koebel, M., & Strutz, E. O. (2003). Thermal and Hydrolytic Decomposition of Urea for Automotive Selective Catalytic Reduction Systems: Thermochemical and Practical Aspects. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *42*(10), 2093–2100. https://doi.org/10.1021/ie020950o

Kröcher, O., Elsener, M., & Jacob, E. (2009). A model gas study of ammonium formate, methanamide and guanidinium formate as alternative ammonia precursor compounds for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides in diesel exhaust gas. *Applied Catalysis B: Environmental*, *88*(1–2), 66–82. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.027

Kumar, D., Sankar, H., & a. (2014). Design Optimization of Automotive Emission System using Computational Fluid Dynamics. *International Journal of Engineering Research*, *3*(11).

Lai, J.-K., & Wachs, I. E. (2018). A Perspective on the Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO with NH_3 by Supported V_2O_5-WO_3/TiO_2 Catalysts. *ACS Catalysis*, *8*(7), 6537–6551. https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01357

Law, C. K. (1978). Internal boiling and superheating in vaporizing multicomponent droplets. *AIChE Journal*, *24*(4), 626–632. https://doi.org/10.1002/aic.690240410

Lee, B. W., Lee, T.-S., Dong-Woo, S., & 이인규. (2006). Preparation of WO3/TiO2 and V2O5/TiO2 powders and their catalytic performances in the SCR of NOX. *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, *16*(5), 216–221.

Lee, H., Yoon, C. S., & Kim, H. (2013). A Study on Reaction Rate of Solid SCR for NOx Reduction of Exhaust Emissions in Diesel Engine. *Transactions of the Korean Society of Automotive Engineers*, *21*(6), 183–194. https://doi.org/10.7467/KSAE.2013.21.6.183

Lee, S. Y., & Baek, S. W. (2011). Experimental Study on Evaporation Characteristics of Ammonium Formate–Urea–Water Solution Droplet for Selective Catalytic Reduction Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *50*(13), 8285–8294. https://doi.org/10.1021/ie102313k

Lundström, A., Andersson, B., & Olsson, L. (2009). Urea thermolysis studied under flow reactor conditions using DSC and FT-IR. *Chemical Engineering Journal*, *150*(2–3), 544–550. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.03.044

Mohan, S., & Dinesha, P. (2022). Thermal dissociation kinetics of solid ammonium carbonate for use in NH3-SCR systems. *Chemical Papers*, *76*(10), 6551–6556. https://doi.org/10.1007/s11696-022-02347-1

Nam, H.-S., Hur, J.-J., Sin, D.-U., Rho, B.-S., Ryu, K.-T., Lee, Y.-H., Kang, J.-G., & Lee, S.-W. (2020). Experimental study on marine SCR system. *Journal of the Korean Society of Fisheries Technology*, *56*(2), 183–192. https://doi.org/10.3796/KSFOT.2020.56.2.183

Qian, F., Ma, D., Zhu, N., Li, P., & Xu, X. (2019). Research on Optimization Design of SCR Nozzle for National VI Heavy Duty Diesel Engine. *Catalysts*, *9*(5), 452. https://doi.org/10.3390/catal9050452

Radojevic, M. (1998). Reduction of nitrogen oxides in flue gases. *Environmental Pollution*, *102*(1, Supplement 1), 685–689. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)80099-7

Ramachandran, B. R., Halpern, A. M., & Glendening, E. D. (1998). Kinetics and Mechanism of the Reversible Dissociation of Ammonium Carbamate: Involvement of Carbamic Acid. *The Journal of Physical Chemistry A*, *102*(22), 3934–3941. https://doi.org/10.1021/jp980376n

Sala, R., Bielaczyc, P., & Brzezanski, M. (2017). Concept of Vaporized Urea Dosing in Selective Catalytic Reduction. *Catalysts*, *7*(10), 307. https://doi.org/10.3390/catal7100307

Sandoval Rangel, L., Rivera de la Rosa, J., Lucio Ortiz, C. J., & Castaldi, M. J. (2015). Pyrolysis of urea and guanidinium salts to be used as ammonia precursors for selective catalytic reduction of NOx. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *113*, 564–574. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.04.007

Schaber, P. M., Colson, J., Higgins, S., Thielen, D., Anspach, B., & Brauer, J. (2004). Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. *Thermochimica Acta*, *424*(1–2), 131–142. https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.05.018

Seo, J., Kim, Y., Cho, K., Cho, J., Han, K., & Yoon, D. (2020). Trend of Nitrogen Oxide Reduction Technologies in Cement Industry. *Journal of the Korean Institute of Resources Recycling*, *29*(6), 114–124. https://doi.org/10.7844/kirr.2020.29.6.114

Shepherd, J. E., & Sturtevant, B. (1982). Rapid evaporation at the superheat limit. *Journal of Fluid Mechanics*, *121*, 379–402. https://doi.org/10.1017/S0022112082001955

Sluder, C. S., Storey, J. M. E., Lewis, S. A., & Lewis, L. A. (2005). *Low Temperature Urea Decomposition and SCR Performance* (SAE Technical Paper No. 2005-01-1858). SAE International. https://doi.org/10.4271/2005-01-1858

Solla, A., Westerholm, M., Söderström, C., Tormonen, K., Härmä, T., Nissinen, T., & Kukkonen, J. (2005). *Effect of Ammonium Formate and Mixtures of Urea and Ammonium Formate on Low Temperature Activity of SCR Systems*. 2005-01-1856. https://doi.org/10.4271/2005-01-1856

Ström, H., Lundström, A., & Andersson, B. (2009). Choice of urea-spray models in CFD simulations of urea-SCR systems. *Chemical Engineering Journal*, *150*(1), 69-82. https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.12.003

Surendran, M., Anand, T., & Bakshi, S. (2019). Experimental investigation of the evaporation behavior of urea-water-solution droplets exposed to a hot air stream. *AIChE Journal*, *66*. https://doi.org/10.1002/aic.16845

Tang, I. N., & Munkelwitz, H. R. (1989). Evaporation kinetics of ammonium chloride solution droplets in water vapor. *Journal of Colloid and Interface Science*, *128*(1), 289-295. https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90406-2

Tang, T., Zhang, J., Shuai, S., & Cao, D. (2014). *Urea Decomposition at Low Temperature in SCR Systems for Diesel Engines* (SAE Technical Paper No. 2014-01-2808). SAE International. https://doi.org/10.4271/2014-01-2808

Um, H. S., Kim, D., & Kim, K. H. (2019). Numerical study on the design of urea decomposition chamber in LP SCR system. *International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering*, *11*(1), 307-313. https://doi.org/10.1016/j.ijnaoe.2018.06.005

Van Caneghem, J., De Greef, J., Block, C., & Vandecasteele, C. (2016). NOx reduction in waste incinerators by selective catalytic reduction (SCR) instead of selective non catalytic reduction (SNCR) compared from a life cycle perspective: A case study. *Journal of Cleaner Production*, *112*, 4452-4460. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.08.068

Wang, T. J., Baek, S. W., Lee, S. Y., Kang, D. H., & Yeo, G. K. (2009). Experimental investigation on evaporation of urea-water-solution droplet for SCR applications. *AIChE Journal*, *55*(12), 3267-3276. https://doi.org/10.1002/aic.11939

Wu, B., Tang, G., Chen, X., Zhou, C. Q., Colella, C. P., & Okosun, T. (2014). Optimization of an urea decomposition chamber using CFD and VR. *Applied Thermal Engineering*, *70*(1), 827–837. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.05.044

Yao, Y., & Qian, W. (2021). Low Temperature SCR Cost Evaluation in Solid Waste Incineration Power Plant. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, *651*(2), 022055. https://doi.org/10.1088/1755-1315/651/2/022055

Yim, S. D., Kim, S. J., Baik, J. H., Nam, I., Mok, Y. S., Lee, J.-H., Cho, B. K., & Oh, S. H. (2004). Decomposition of Urea into NH_3 for the SCR Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *43*(16), 4856–4863. https://doi.org/10.1021/ie034052j

Zheng, P., Yao, X., & Zheng, W. (2013). Design guidelines for urea hydrolysers for ammonia demand of the SCR DENOX project in coal-fired power plants. *Frontiers in Energy*, *7*(1), 127–132. https://doi.org/10.1007/s11708-012-0225-7

Zhu, Y., Zhou, W., Xia, C., & Hou, Q. (2022). Application and Development of Selective Catalytic Reduction Technology for Marine Low-Speed Diesel Engine: Trade-Off among High Sulfur Fuel, High Thermal Efficiency, and Low Pollution Emission. *Atmosphere*, *13*(5), 731. https://doi.org/10.3390/atmos13050731

Abstract

A Study on Thermolysis Efficiency of Urea and Ammonium Carbonate Mixed Solution for NH_3 Production

Minjae Park
Department of Civil and Environmental Engineering
The Graduate School
Seoul National University

Selective catalytic reduction (SCR) is the most common process for removing nitrogen oxides, in which nitrogen oxides are reduced to nitrogen gas and water in a reaction with ammonia on a catalyst. Urea water solution (UWS), which is safe to transport and store and relatively cheap, is widely used as a reducing agent for SCR. However, UWS has a disadvantage of having a low thermolysis efficiency in the operating temperature range of SCR, which is 300~400 ℃. Therefore, there is a problem that additional energy is required in facilities (thermal power plants, incinerators, sintering furnaces in steel mills, and engines of ships) where combustion gas is reheated to decompose UWS. In addition, as experienced in the UWS shortage in South Korea in 2021, urea is subject to large price fluctuations and can be difficult to supply because it is highly relying on few countries, highlighting the need for alternative reducing agents. Ammonium salts such as ammonium carbonate, ammonium carbamate, and ammonium formate have been studied as substitutes for urea due to their high thermolysis efficiency, but they have limitations in completely replacing urea due to their higher price and

lower ammonia content than urea. Instead, if urea and ammonium salts are mixed, the thermolysis efficiency of the solution can be increased compared to UWS, and the price and ammonia content can be improved compared to that of ammonium salt solutions. Therefore, research is needed on how the mixture of urea and ammonium salts solution affects ammonia production through thermolysis.

In this study, we investigated the effect of mixing urea and ammonium salts on the amount of ammonia produced and the thermolysis efficiency of the solution. First, in order to select an appropriate substance for mixing with urea among ammonium carbonate, ammonium carbamate, and ammonium formate, each substance was mixed with urea and the solution was thermally decomposed to compare the amount of ammonia produced. The ammonia content of each mixed solution was identical by fixing the urea ratio and mixing the ammonium salt with same ammonia content. Among the three mixed solutions, it was confirmed that the amount of ammonia produced by the mixed solution of urea and ammonium carbonate was the highest. Also, to check if there is a inhibition effect between urea and ammonium carbonate, the sum of the ammonia production of 40 wt.% urea solution and 20 wt.% ammonium carbonate solution and the ammonia production of 40 wt.% urea and 20 wt.% ammonium carbonate mixed solution were compared. Comparing the amount of ammonia produced at 300 ℃ and 400 ℃, it was confirmed that there was no inhibition effect between urea and ammonium carbonate. Therefore, ammonium carbonate was selected as the mixing substance among ammonium salts. The amount of ammonia produced and the thermolysis efficiency of urea were analyzed according to the proportion of urea and ammonium carbonate in the mixed solution. When the proportion of urea and

ammonium carbonate in the mixed solution was changed in a state where the ammonia content of the mixed solution was the same as that of the 40 wt.% urea water, as the proportion of ammonium carbonate ratio increased, the amount of ammonia produced and the thermal decomposition efficiency of urea increased. In addition, the mixed solution of 40 wt.% urea and 20 wt.% ammonium carbonate with high ammonia content also increased the amount of ammonia produced and the thermal decomposition efficiency of urea compared to that of UWS. Through these results, it was confirmed that the thermolysis efficiency of the solution increases when urea and ammonium carbonate are mixed. Analyzing the energy required for thermolysis of the mixed solution, it was determined that ammonium carbonate requires less energy for thermolysis than urea, and in the case of mixed solution with high ammonia content, the proportion of water is low, so it is expected that the thermolysis efficiency will increase when ammonium carbonate is mixed.

However, because the price of ammonium carbonate is higher than that of urea, the price increase of the mixed solution of urea and ammonium carbonate and the decrease in energy cost due to the improvement in thermolysis efficiency were considered together to analyze the cost of ammonia production from the mixed solution. As a result, the overall cost of ammonia production increased compared to that of UWS because the price increase of the mixed solution was greater than the decrease in energy cost. However, as the prices of urea and energy increase, the difference in ammonia production cost between UWS and the mixed solution decreases.

In conclusion, while mixing urea and ammonium carbonate improves the thermolysis efficiency of the solution, the cost of ammonia production is higher compared to that of UWS. However, if

the prices of urea and energy increase, the cost of ammonia production from the mixed solution gets lower than that of UWS, and it can be competitive as an alternative of UWS to reduce the dependence on urea when urea supply is difficult.

Keywords : Ammonium carbonate, Urea, Mixed solution, Thermolysis efficiency, SCR
Student Number : 2021-20180