

## 파일럿 규모 반응기에서 Hybrid SNCR-SCR 공정의 질소산화물 저감 특성

엄원현 · 유경선<sup>†</sup> · 김성준

광운대학교 환경공학과  
139-701 서울특별시 노원구 월계동 447-1  
(2010년 8월 4일 접수, 2010년 8월 22일 채택)

## DeNOx Characteristics of Hybrid SNCR-SCR Process in a Pilot Scale Flow Reactor

Won Hyun Eom, Kyung Seun Yoo<sup>†</sup> and Sung June Kim

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University, 447-1 Wolgye-dong, Nowon-gu, Seoul 139-701, Korea  
(Received 4 August 2010; accepted 22 August 2010)

### 요 약

하이브리드 SNCR-SCR 공정의 질소산화물 저감특성을 파일럿 규모의 흐름반응기를 이용하여 고찰하였다. SNCR 공정의 질소산화물 저감효율은 970 °C에서 80% 수준이었으며 하이브리드 SNCR-SCR 공정은 NSR = 2.0, 940 °C에서 92%의 저감율을 보였다. SNCR 단일 공정과 비교할 때, 하이브리드 SNCR-SCR 공정은 940 °C보다 낮은 저온영역에서 보다 효과적이었다. 암모니아 유출농도는 비교적 높은 공간속도조건에서 1 ppm 이하로 유지되었으며 요구되는 촉매량은 SCR 단일공정과 비교할 때 2/3 수준으로 감소하였다. 질소산화물 저감을 위한 하이브리드 SNCR-SCR 공정의 주요인자는 SNCR 공정에 분사되는 요소용액의 질소산화물에 대한 선택도와 생성되는 암모니아 농도로 조사되었다.

**Abstract** – DeNOx characteristics of hybrid SNCR-SCR process have been investigated in a pilot scale flow reactor. DeNOx efficiency of SNCR reaction was about 80% at 970 °C and hybrid SNCR-SCR process showed 92% at 940 °C with NSR = 2.0. Compared to SNCR process alone, hybrid SNCR-SCR process was more effective at cool side, which is lower than 940 °C. It should be also noted that ammonia slip from hybrid SNCR-SCR process was below 1ppm at the condition of higher space velocity and the required catalyst volume can be decreased to 2/3 of SCR process. Key factors for DeNOx efficiency of hybrid SNCR-SCR process were found to be NH<sub>3</sub> concentration and NOx selectivity of urea injected in SNCR process.

Key words: Hybrid SNCR-SCR, DeNOx, Urea Decomposition, NH<sub>3</sub> Slip, Pilot Scale

### 1. 서 론

국내의 대기오염물질 발생량은 경제성장과 오염방지시설에 대한 투자로 산업시설이 늘어났음에도 불구하고 배출량은 다소 감소하거나 유사한 수준을 유지하고 있다. 아황산가스의 경우 연료사용규제와 석탄발전소에 대한 탈황시설 설치로 꾸준히 감소하고 있으며 분진발생량 또한 완만하게 감소하여 최근에는 환경기준을 총부유분진(TSP, Total Suspended Particulate)에서 미세먼진(PM10)으로 변경하였다[1]. 그러나 질소산화물의 경우 배출량은 완만히 증가하였으며 대기질의 농도 역시 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 자동차와 같은 이동 배출원 증가에 대한 저감대책의 부재와 급격하게 늘어나는 에너지 사용량으로 대형배출원의 배출량 증가에 기인하는 것으로 사료된다.

질소산화물은 대부분 연소과정에서 발생하며 메커니즘은 thermal NOx, fuel NOx, prompt NOx의 세 가지로 구분될 수 있다. Thermal

NOx는 가장 일반적인 생성과정이며, 고온에서 공기 중의 질소와 산소가 반응하여 만들어진다. Fuel NOx는 연료 중의 질소성분이 연소 과정에서 NO로 산화되어 발생되며 목재와 같이 연료 내 질소함량이 높은 경우보다 용이하게 만들어진다. Prompt NOx의 경우 화염부에서 탄화수소라디칼에 의하여 CN 또는 HCN 라디칼을 형성한 후 NOx로 전환되어 생성되며 연소조건의 불안정성에 기인하는 바가 크다[2]. 질소산화물의 발생메커니즘의 다양성으로 인하여 저감기술 또한 다양하게 개발되었는데, 연소조건을 제어하는 저NOx 버너와 같은 연소개선법과 연소후에 배가스 내 질소산화물을 제어하는 연소후 기법으로 구분될 수 있다. 연소개선법은 제거효율이 높지 않아 사용이 제한적이며, 촉매를 사용하는 SCR(Selective Catalytic Reduction) 공정이나 촉매를 사용하지 않는 SNCR(Selective Noncatalytic Reduction) 공정 등이 연소 후 기법으로 주로 적용되고 있다.

SCR 공법이 80~90%의 NOx 저감효율로 50~60%의 NOx 저감효율을 가지는 SNCR 공법보다 효율은 높지만 촉매반응기 설치 부지가 확보되지 않는 시설과 높은 효율의 저감율이 필요하지 않는 시설에는 SNCR 공정의 적용이 보다 효율적인 방법이 될 수 있다. SNCR

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: yooks@kw.ac.kr

공정은 SCR 공정과 비교할 때 설치가 용이하고 초기 투자비용이 적게 든다는 장점이 있지만 비교적 낮은 NO<sub>x</sub> 저감효율, NH<sub>3</sub> slip, 좁은 반응 온도구간 등의 단점을 가지고 있어 이를 극복하기 위한 다양한 방안이 도출되어야 한다.

하이브리드 SNCR-SCR 공정은 SCR 공정과 SNCR 공정을 융합한 기술로 공정운전변수에 따른 NO<sub>x</sub>와 환원제간의 상호작용이 해석되어야 두공정의 장점을 극대화할 수 있다. 국내에서는 랩규모의 반응기에서 암모니아를 이용한 하이브리드 SNCR-SCR 연구가 수행되었으며[3], 본 연구에서는 파일럿 규모의 하이브리드 SNCR-SCR 흐름반응기에서 요소용액을 이용하여 운전변수가 질소산화물 저감 효율에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

## 2. 실험 장치 및 방법

### 2-1. 실험 장치

하이브리드 SNCR-SCR 공정 특성을 고찰하기 위하여 사용된 파일럿 규모의 반응기 개략도를 Fig. 1에 도시하였다. 연소로의 온도를 조절하기 위하여 137,500 kcal/hr 용량의 가스버너(MAXI 16: 수국광주열기주식회사)를 설치하였으며, 후단에 열교환기를 설치하여 SCR 반응온도 조절을 용이하게 하였다. 요소용액을 환원제로 주입하기 위하여 이류체 광각분사노즐(Setup No. 26B, Spraying Systems Co. Korea)을 설치하였고 배출가스의 성분분석을 위한 시료채취구와 온도측정을 위한 thermocouple을 축방향으로 설치하였다. 연소로 부근의 고온영역은 R-type thermocouple을 이용하였고 그 외의 부분은 K-type thermocouple을 설치하여 측정하였다. 반응기의 재질은 연소로부터 고온영역이 유지되는 구간에는 내열성과 부식성이 강한 내화물(castable: HSC 18)을 이용하여 제작하였고 후단은 스테인레스강(SS304)을 이용하였다. 반응기 외벽은 단열재(Kumkang Korea Chemical co. LTD)를 사용하여 0.15 m 두께로 단열하였다. SCR 단독실험을 위하여 열교환기 후단에 암모니아 가스를 분사할 수 있도록 노즐을 설치하였으며 하니컴 형태의 촉매를 촉매반응기에 장착하였다.

사용된 노즐의 노즐팁 직경은 1.016 mm인 6개의 홀로 구성되어 있고 분사각도가 70°인 광각분사 노즐로서, 기체와 액체의 압력이 각각 3기압에서 액적의 크기는 약 26  $\mu$ m로 측정되었다. 노즐은 로내에서 연소가스와 혼합이 용이하도록 연소가스의 흐름과 반대로 위치시키고 요소용액의 온도상승에 의한 기화를 막기 위하여 노즐 확장관 내부에 수냉관을 설치하였다[4-6]. 액체유량계와 기체유량계를 각각 장착하여 분무되는 요소용액의 유량과 분사공기량을 제어하였다. 후단에 설치된 시료 채취구에서 질소산화물 출구 농도를 측정하고 동시점에서 미반응 NH<sub>3</sub>를 측정하였다. 시료채취구에서 채취된 분석가스는 1차 냉각라인과 diaphragm 펌프 통과 후 분석에 필요한 샘플가스만 2차 수분제거 장치에서 -20 °C로 냉각하여 분석하였다. 시료채취구에서 분석기까지는 배연가스의 조성에 영향을 주지 않는 stainless steel 316과 teflon 재질의 tube를 사용하였다.

### 2-2. 실험 방법

원하는 반응온도를 유지하기 위하여 가스버너를 점화하여 반응기를 가열하고 반응온도가 정상상태에 이르면 가스버너에서 발생하는 NO 농도를 측정하고 초기 농도를 만족시킬 수 있도록 NO 가스 실린더를 통하여 추가로 NO 가스를 주입한다. 초기 농도가 안정화되면 분사노즐을 통하여 정해진 당량비(NSR)로 요소용액을 분무하고 촉매반응기 전단과 후단에서 질소산화물과 암모니아 농도를 측정하여 SNCR의 효율과 SCR 효율을 측정한다.

가스의 분석은 냉각시스템을 통하여 수분을 제거한 후 두 대의 가스분석기(ZKJ3, Fuji Electric System Co. VIA-300, MEXA-201, Horiba Co)를 이용하여 NO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>의 농도를 측정하였다. 암모니아 농도 측정은 대기오염공정시험방법을 기준하여 시료 채취구에 흡수병과 바이패스병을 연결하여, 가스 채취관의 시료가스가 충분히 치환되도록 한 후 삼방밸브를 이용하여 흡수병에 시료가스를 주입하여 암모니아 가스가 흡수되도록 하였다. 암모니아 농도는 Ammonia Chloride Standard solution(Orion 951006)을 10, 100, 1,000, 10,000배 희석하여 도출한 검량선과 암모니아 이온전극(Orion 95-12, Thermo Electron Corporation)을 이용하여 측정하였다.

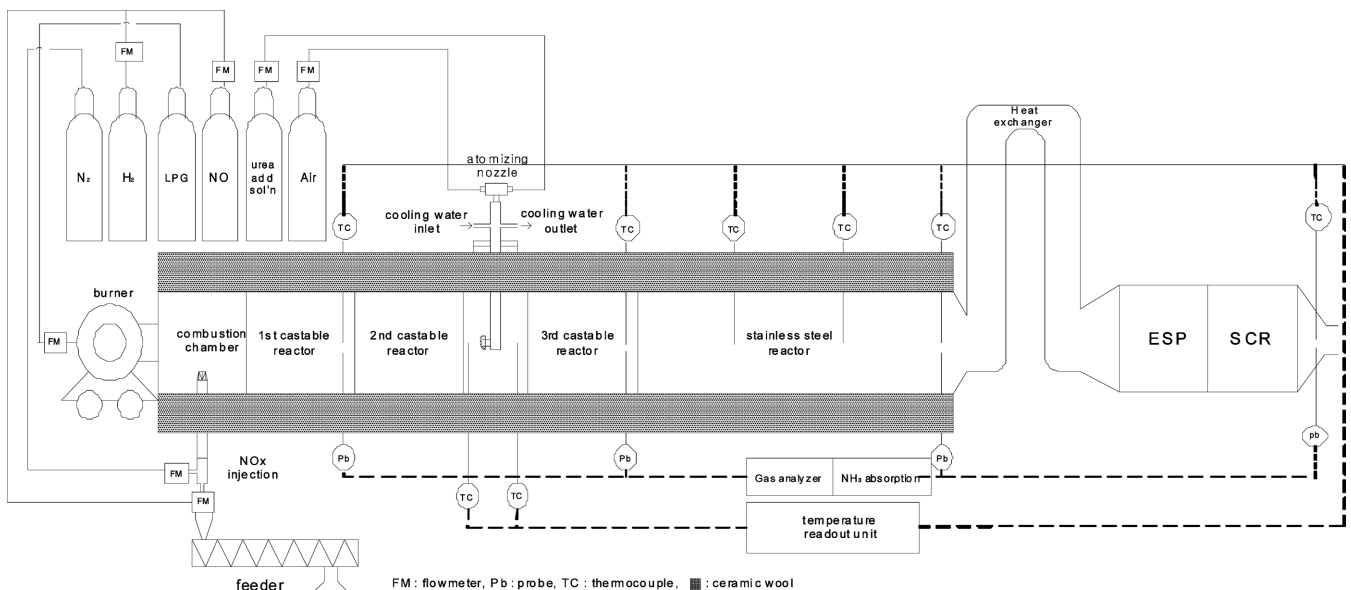


Fig. 1. Schematic diagram of Hybrid SNCR-SCR flow reactor system.

### 2-3. 실험조건 및 범위

선택적 무촉매 환원(SNCR) 공정과 선택적 촉매 환원(SCR) 공정의 질소산화물 저감효율과 암모니아 슬립 농도를 측정하였고 이를 기반으로 하이브리드 SNCR-SCR 공정의 질소산화물 저감효율을 공정변수에 따라 평가하였다.

SNCR 공정과 Hybrid 공정에서 환원제로 사용된 요소용액의 농도는 NSR=2.0 일 때 5%를 기준으로 하였고 반응기 내에서 환원제의 분사조건을 일정하게 하기 위해 환원제 주입 유량을 고정하였다. 환원제의 주입농도는 NO 농도를 기준으로 NSR 0.5~2.0 사이로 조정하였다. 요소용액이 분사되는 지점의 온도를 반응온도로 기준하여 800~1,100 °C 구간에서 실험을 수행하였다. 배가스 유량은 평균 110Nm<sup>3</sup>/hr 이었고 산소농도는 8%로 조정하였다. 질소산화물의 초기농도는 200~400 ppm 사이를 유지하도록 NO 가스를 추가로 주입하여 조정하였다.

촉매탑의 질소산화물 저감효율을 평가하기 위하여 백금이 담지된 Pt-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 하니캡 촉매를 장착하고 반응온도 200~300 °C 구간에서 당량비 0.5~3.0까지 조절하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에 사용된 파일럿 규모의 흐름반응기에서 반응기의 반경 방향 온도와 질소산화물 가스농도를 환원제 주입지점에서 측정하여 그 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 축 방향 온도는 970 °C로 균일하였으며, 가스농도는 408 ppm으로 일정하였다. Fig. 2의 실험조건에서 반응기 내의 가스 레이놀즈 수는 4,020(970 °C)으로 전이영역에 포함되었으며 반응기 외벽에서 r/R = 0.9 수준까지 가스농도와 온도가 일정하게 유지됨을 확인하였다. 파일럿 규모의 흐름 반응기의 축방향 온도 구배는 환원제 분사온도가 970 °C일때 평균 50 °C/m이었으며 전 온도구간에서 50~150 °C/m로 측정되어 이전 연구자들의 50~130 °C와 유사하였다[7]. Østberg과 Kim[8]과 Lee와 Kim[9] 등이 제시한 950 °C에서 일산화질소 제거 반응시간은 약 0.1초 미만인 것으로 보고하였으며 본 연구에 사용된 반응기의 가스 체류시간 0.4~0.8초는 이러한 조건을 충분히 만족시키는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 반응온도가 요소용액의 질소산화물 저감효율에 미치는 영향을 당량비 변화에 따라 도시하였다. 요소에 의한 질소산화물의

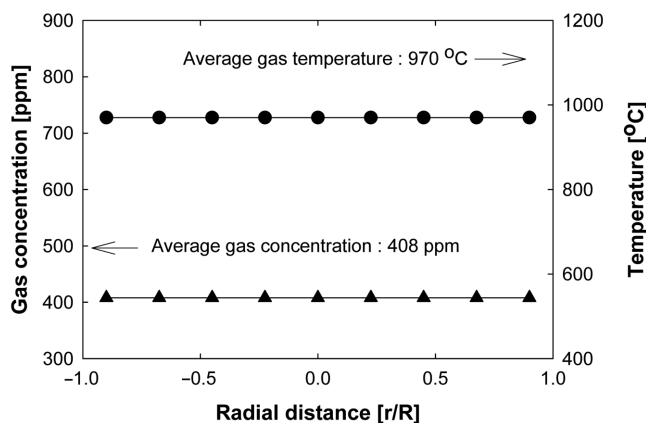


Fig. 2. Radial profile of gas concentration and temperature at nozzle injection point.

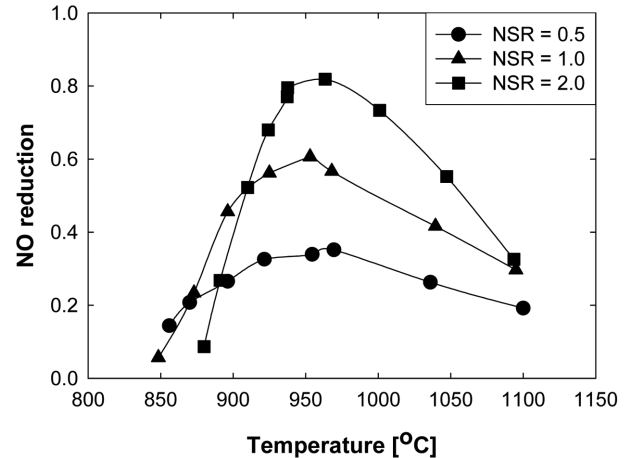


Fig. 3. Effect of reaction temperature on the NO reduction efficiency of SNCR process with a variation of NSR.

제거반응은 반응온도 850 °C 부근에서 시작되어 반응온도 970 °C까지 반응온도가 증가할수록 질소산화물의 저감효율은 증가하였고 그 이상의 온도에서는 감소하였다. 요소용액의 질소산화물 농도에 대한 당량비인 NSR(Normalized Stoichiometric Ratio) 값이 증가할수록 질소산화물의 제거효율이 증가하며 질소산화물에 대한 선택성을 보여주었다. 문헌에 보고된 바와 같이 요소용액의 질소산화물 저감효율은 NSR 2.0까지 NSR증가에 따라 효율이 증가하였으며 그 이상의 값에서는 크게 변화하지 않았다[10,11].

요소의 분해 반응은 320 °C 이상에서 수분의 존재하에 NH<sub>3</sub>와 HNCO로 분해된다. 선택적 무촉매 환원반응이 일어나는 800 °C 영역의 고온에서는 Table 1의 R1과 R9과 같이 OH· 라디칼이 NH<sub>3</sub>와 HNCO와 반응하여 NH<sub>2</sub>·라디칼과 NCO·라디칼이 생성되며 R3와 R11과 같이 기상에 존재하는 NO와 반응하여 N<sub>2</sub>로 전환된다.

반응온도가 증가할수록 OH·라디칼에 의한 NH<sub>2</sub>·라디칼 생성이 용이해지고 NO의 환원반응속도가 증가하여 질소산화물 저감효율이 증가하게 된다. 1000 °C 이상에서는 R5~R8, R13~R17과 같이 NH<sub>2</sub>·, NCO·라디칼 산화에 의한 NO의 생성속도가 환원반응보다 빠르게 진행되어 질소산화물 저감 효율이 감소하게 된다[12]. 60% 이상의 질

Table 1. Reaction mechanism of the SNCR

No.	Reaction
R1	NH <sub>3</sub> + OH ⇌ NH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O
R2	NH <sub>2</sub> + NO ⇌ NNH + OH
R3	NH <sub>2</sub> + NO ⇌ N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O
R4	NNH ⇌ H + N <sub>2</sub>
R5	NH <sub>2</sub> + OH ⇌ NH + H <sub>2</sub> O
R6	NH + O <sub>2</sub> ⇌ HNO + O
R7	HNO + O ⇌ NO + OH
R8	NH + O <sub>2</sub> + NO ⇌ H <sub>2</sub> O
R9	HNCO + OH ⇌ NCO + H <sub>2</sub> O
R10	NCO + NO ⇌ N <sub>2</sub> O + CO
R11	NCO + NO ⇌ N <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>
R12	NCO + O <sub>2</sub> ⇌ NO + CO <sub>2</sub>
R13	NCO (+M) ⇌ N + CO (+M)
R14	N + O <sub>2</sub> ⇌ NO + O
R15	NCO + O ⇌ NO + CO
R16	NCO + 1/2O <sub>2</sub> ⇌ NO + CO

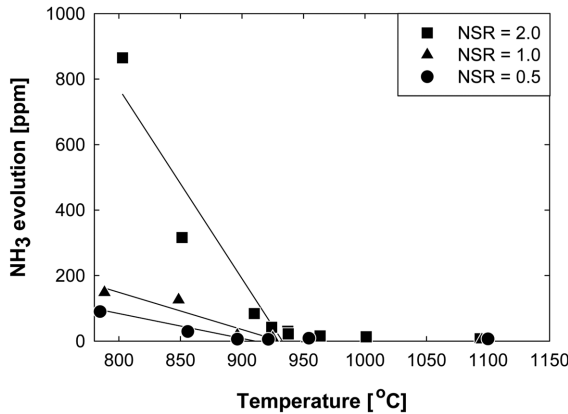


Fig. 4. Effect of reaction temperature on the  $\text{NH}_3$  evolution concentration of SNCR process with a variation of NSR.

소산화물 저감효율이 나타나는 영역은 NSR 1.0 이상에서 반응온도 900~1000 °C로 나타났으며 선행연구자들의 결과와 유사한 값을 얻었다[13-16].

Fig. 4는 반응온도가 요소분해에 의한 암모니아 생성 농도에 미치는 영향을 NSR 값의 변화에 따라 도시하였다. 암모니아 생성은 NO 환원율과 반대로 온도가 증가할수록 감소하였으며 NO 환원반응이 급격하게 증가하는 900 °C 이상에서 급격하게 감소하여 950 °C 이상에서는 거의 배출되지 않았다. 당량비가 증가할수록 암모니아 생성량은 비례해서 증가하였으며, 900 °C까지는 요소 분해반응에 의하여 생산된 암모니아가 산화되거나 NO와 반응하는 비율이 적어  $\text{NH}_3$ 로 배출되는 양이 많았지만 온도가 증가할수록 산화반응과 NO와 반응이 증가하여  $\text{NH}_3$ 로 배출되는 양이 감소하였다.

요소 분해반응에 대한 Caton과 Siebers[17]의 실험을 보면 건조된 요소를 720 K의 온도로 질소분위기로 두었을 때  $\text{NH}_3$ 와  $\text{HNCO}$ 가 거의 동일한 비율로 분해된다고 보고하였다.



Lentz와 Wirght[18]는 요소가 물과 함께 분해 될 때는 주로 암모니아가 생성된다고 보고하였으며, M.Kleemann 등[19]은 2단계로 나뉘어 암모니아가 생성된다고 보고하였다.



저온에서 요소는 수화반응에 의하여 2몰의 암모니아를 생성하지만 SNCR 반응이 일어나는 고온에서는  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNCO}$ 를 포함한 다양한 라디칼 생성이 유도된다. Gentemann와 Caton[20]은 527~1,027 °C 구간에서 산소농도에 따른 요소수(4.2%)의 분해 반응을 실험하여 산소농도 1% 이상에서 727 °C까지는 암모니아의 생성이 727~827 °C에서는  $\text{HNCO}$ 의 생성이 보다 유리하였고 827 °C를 넘어서면서 중간생성물 산화에 의한  $\text{CO}_2$  생성이 급격하게 늘어남을 보고하였다.

하이브리드 SNCR-SCR 반응을 효과적으로 유도하기 위해서는 전단의 SNCR 공정에서 NO 저감효율을 보이면서 암모니아 가스의 생성을 유도하고 후단의 SCR공정에서 미반응 NO와  $\text{NH}_3$ 의 추가적인 반응으로 질소산화물 저감효율을 향상시켜야 한다. 요소용액의 주입으로 인한 질소산화물 저감효율과 암모니아 가스의 생성결과를 도시한 Fig. 3과 4의 결과를 보면 하이브리드 SNCR-SCR반응의 적용 가능 온도구간은 NSR 2.0일때 900~950 °C로 매우 좁을 것으로 판단된다.

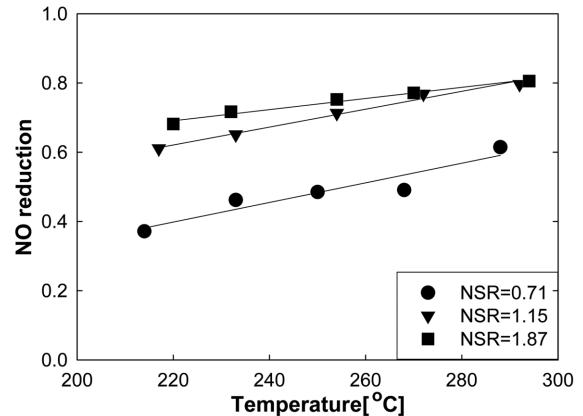


Fig. 5. Effect of reaction temperature on NO reduction of SCR process with a variation of NSR (Note :  $\text{SV}=22,000 \text{ h}^{-1}$ ).

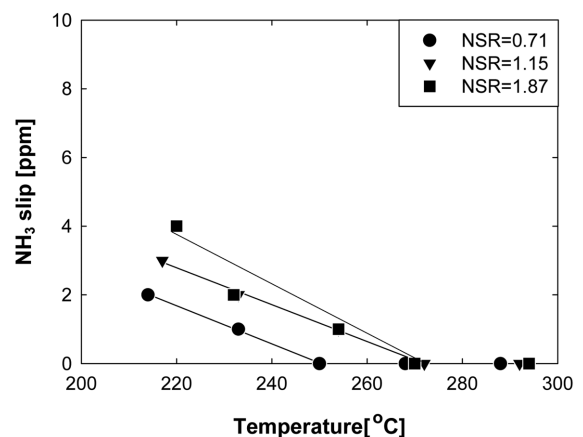


Fig. 6. Effect of reaction temperature on  $\text{NH}_3$  slip of SCR process (Note :  $\text{SV}=22,000 \text{ h}^{-1}$ ).

하이브리드 SNCR-SCR 공정의 운전변수에 따른 저감효율을 고찰하기 위하여 상용 촉매를 이용한 선택적 촉매 환원공정만의 효율을 평가하였다. 공간속도  $\text{SV}=22,000 \text{ h}^{-1}$ 에서 실험을 실시하였으며 반응온도는 200~300 °C, 당량비 3.0까지 조건을 변화하였다. Fig. 5는 반응온도가 촉매의 질소산화물 저감효율에 미치는 영향을 보여주고 있다. 반응온도가 증가함에 따라 질소산화물 제거효율은 증가하였으며 당량비 1.0 이상에서는 암모니아 농도 증가에 의한 저감효율의 증가가 크게 나타나지 않았다. 최대효율은 반응온도 290 °C에서 80%의 저감효율을 보였으며 다소 높은 공간속도로 인하여 저감효율의 감소가 나타났다. Fig. 6에 도시한 반응온도에 따른 암모니아 유출 농도를 살펴보면, 실험이 수행된 온도구간에서 배출되는 암모니아 농도가 5 ppm 이하로 유지되며 암모니아의 산화가 효과적으로 이루어지고 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 반응온도 270 °C에서 암모니아의 당량비가 촉매에 의한 질소산화물 저감효율에 미치는 영향을 도시한 결과이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 당량비가 증가할수록 질소산화물 저감효율은 선형적으로 증가하여 NSR 1.0 이상에서는 더 이상 질소산화물 저감효율이 증가하지 않고 일정한 값을 보여주고 있다. 일반적인 상용촉매의 경우  $\text{NO}_x$  저감효율을 NSR 1.0에서 90% 이상으로 나타나지만 이번 실험에서는 공간속도가 다소 높아  $\text{NO}_x$  저감효율이 다소 낮게 측정되는 것으로 판단된다. 또한 암모니아 유출 농도를 살펴보면 NSR 1.3 수준까지 거의 암모니아의 유출은 나타나지 않았으며 그 이

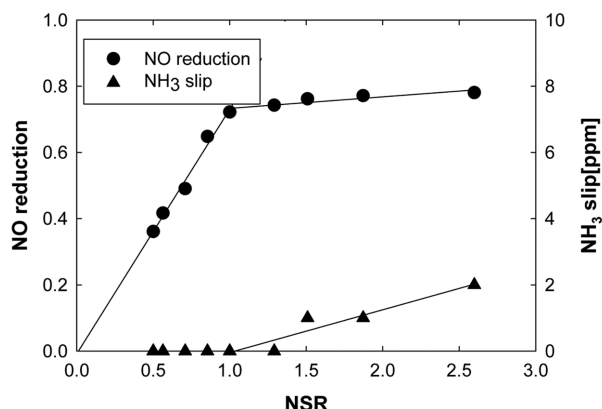


Fig. 7. Effect of NSR on NOx reduction and NH<sub>3</sub> slip of SCR process (Note : SV=22,000 h<sup>-1</sup>, Temp.=270 °C).

상의 당량비에서도 암모니아 유출농도는 5 ppm 이하로 유지되었다. 질소산화물 저감 공정에서 암모니아 유출농도는 악취문제와 공정의 효율성 측면에서 매우 중요하며 SNCR 단독운전에 있어서 암모니아 유출 문제는 요소용액의 당량비를 결정하는데 직접적인 변수로 작용하게 된다. 앞서 살펴본 바와 같이 당량비의 증가는 높은 질소산화물 저감효율을 보장하지만 후단의 암모니아 유출문제를 유발하여 적용할 수가 없게 된다. 일반적인 SNCR 공정의 경우 당량비를 1.5 이하로 유지하며 또한 주입온도에 있어서도 최적인 970 °C보다 다소 높은 1,000 °C를 기준으로 적용하게 되는데 이는 모두 암모니아 유출을 미연에 방지하기 위함이다. 그러나 본 실험에서 고찰한 바와 같이 후단에 설치된 SCR 공정의 운전범위는 촉매탑 반응온도 270 °C 영역에서 당량비 2.5 수준까지 암모니아 유출농도가 5 ppm 이하로 유지되어 전단의 SNCR 공정의 운전범위를 다소 넓게 제어할 수 있음을 보여주고 있다.

Fig. 8은 반응온도에 따른 하이브리드 SNCR-SCR 공정의 질소산화물 제거효율을 NSR 1.0의 조건에 대하여 도시한 결과이다. 하이브리드 공정의 질소산화물 제거효율은 반응온도 940 °C에서 최대값

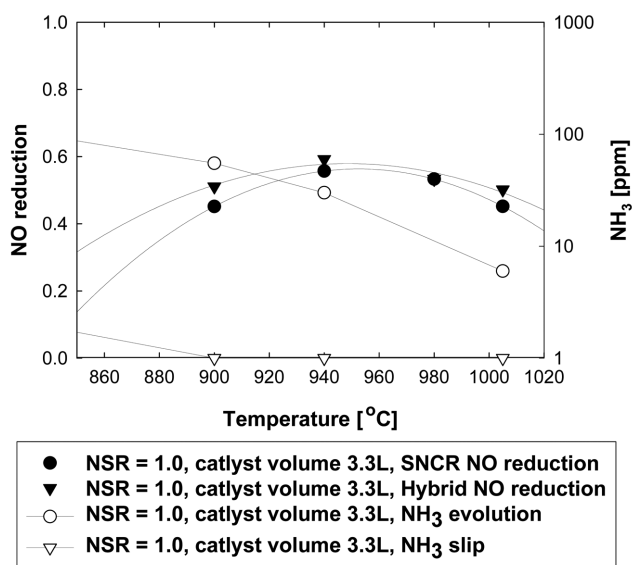


Fig. 8. Effect of reaction temperature on NOx reduction and NH<sub>3</sub> evolution concentration of SNCR and Hybrid SNCR-SCR process (Note : NSR=2.0, SV=18,000~41,000 h<sup>-1</sup>).

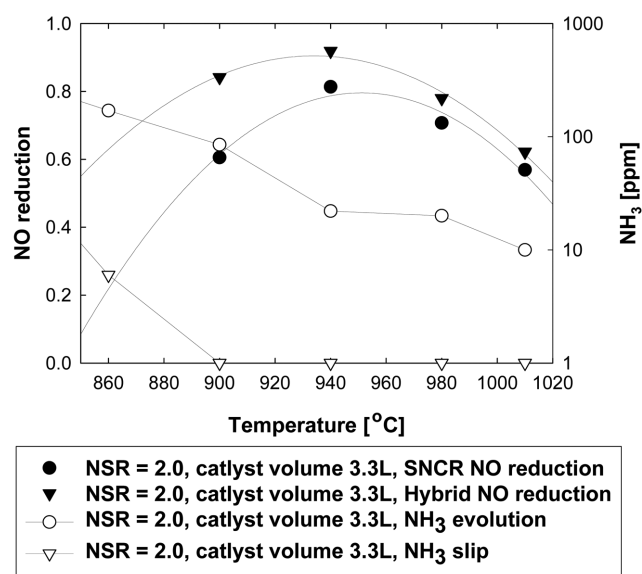


Fig. 9. Effect of reaction temperature on NOx reduction and NH<sub>3</sub> evolution concentration of SNCR and Hybrid SNCR-SCR process (Note : NSR=2.0, SV=18,000~41,000 h<sup>-1</sup>).

을 보였으며 암모니아 유출농도는 1 ppm 이하로 측정되었다. 그림에 도시한 선택적 무촉매 환원공정의 효율과 하이브리드 공정의 효율은 큰 차이를 보이지 않고 있으며 900 °C에서만 10% 수준의 효율 향상을 보여주고 있다. 이러한 결과는 암모니아 유출농도에서 볼 수 있는 바와 같이 후단의 촉매탑에서 추가적인 질소산화물 저감을 유도할 암모니아의 유출이 크게 발생하지 못하였기 때문인데, 그림에 도시한 바와 같이 반응온도 900 °C에서 65 ppm, 940 °C에서 30 ppm 수준으로 암모니아 유출농도가 감소하여 촉매탑에서의 질소산화물 저감이 효율적으로 일어나지 못하게 된다.

Fig. 9는 반응온도에 따른 하이브리드 SNCR-SCR 공정의 질소산화물 제거효율을 NSR 2.0의 조건에 대하여 도시한 결과이다. 질소산화물 제거효율은 NSR 1.0의 경우와 같이 940 °C에서 최대값을 보였으며 하이브리드 공정의 암모니아 유출농도 역시 900 °C 이상에서 1.0 ppm 이하로 유지되었다. 그림에 도시한 바와 같이 하이브리드 SNCR-SCR 공정의 NOx 저감 효율은 SNCR 공정과 비교할 때 940 °C 이하에서 보다 크게 향상되었으며 그 이상의 온도에서는 차이가 완만하게 감소하며 촉매탑의 영향이 줄어들고 있음을 보여주고 있다 [21]. NSR 2.0에서는 940 °C 이전에서 SNCR 공정에서 유출되는 질소산화물의 농도가 상대적으로 증가하여 촉매탑에서의 추가적인 질소산화물 저감효율이 나타나게 되고 이로 인하여 하이브리드 공정의 효율이 SNCR 공정과 비교하여 20~30% 수준의 향상이 일어나게 된다. 적용 가능한 온도차는 50 °C 가량 넓어지고, 20% 정도 증가된 공간속도, 10% 이상 향상된 NO 저감효율을 얻을 수 있어 소요되는 촉매의 양을 2/3 수준으로 절감할 수 있었다.

하이브리드 SNCR-SCR 공정을 이용한 질소산화물 저감에 있어서 SNCR 공정에서 발생하는 암모니아 농도가 매우 중요한 변수가 됨을 확인할 수 있었다. SNCR 공정에 투입되는 요소용액은 분해반응을 통하여 NH<sub>3</sub> 가스를 발생시키기도 하지만 NH<sub>2</sub> 라디칼이나 NCO 라디칼 형성을 통한 NO 저감에 기여하게 된다. 따라서 하이브리드 공정의 효율을 개선하기 위해서는 SNCR 공정의 효율을 유지하며 암모니아 발생 효율을 향상시키는 것이 중요한 인자가 됨을 확인할 수 있다.

## 4. 결 론

파일럿 규모의 하이브리드 SNCR-SCR 모사 장치를 이용하여 SNCR, SCR 공정의 질소산화물 저감 효율과 암모니아 유출농도를 측정하고 이를 기반으로 하이브리드 SNCR-SCR 공정의 질소산화물 저감 효율을 평가하여 다음의 결론을 얻었다.

(1) 요소용액을 이용한 선택적 무촉매 환원공정은  $NSR = 2.0$ , 반응온도  $970^{\circ}\text{C}$ 에서 80% 수준의 질소산화물 저감효율을 얻었으며 하이브리드 SNCR-SCR 공정의 경우 그 보다 낮은  $940^{\circ}\text{C}$  영역에서 92%의 저감효율을 얻었다.

(2) 하이브리드 SNCR-SCR 공정은 SNCR 공정과 비교할 때 최적 반응온도( $940^{\circ}\text{C}$ ) 이하에서 SCR로 인한 질소산화물 저감 효과가 보다 증가하였고 이는 SNCR 공정에서 유출되는 암모니아 농도에 의하여 후단의 SCR 효율이 결정되기 때문이다.

(3) 하이브리드 SNCR-SCR 공정은 SCR 단독 공정과 비교할 때 높은 공간속도에서도 최종 암모니아 유출농도는 1 ppm 이하로 매우 낮았으며 단독 공정과 비교할 때 공간속도를 기준하여 소요되는 촉매량을 30% 이상 줄일 수 있었다.

## 감 사

이 논문은 2008년 광운대학교 연구년에 의하여 연구되었습니다.

## 참고문헌

1. 2009 White Paper of Environment, Ministry of Environment, Republic of Korea(2009).
2. Cooper, C. D. and Alley, F. C., *Air Pollution Control A Design Approach*, 2nd Ed., Waveland Press, Inc., Illinois(1994).
3. Choi, S. K. and Choi, S. W., "Application of Hybrid SNCR/SCR Process for Improved NOx Removal Efficiency of SNCR," *Environ. Sci.*, **12**(9), 997-1004(2003).
4. Thanh, D. B. N., Kang, T. H., Lim Y. I., Eom, W. H., Kim, S. J. and Yoo, K. S., "Application of Urea-based SNCR to a Municipal Incinerator: On-site Test and CFD Simulation," *Chem. Eng. J.*, **152**(2009).
5. Thanh, D. B. N., Kang, T. H., Lim Y. I., Kim, S. J., Eom, W. H. and Yoo, K. S., "Computational Fluid Dynamic(CFD) Simulation for a Pilot-scale Selective Non-catalytic Reduction(SNCR) Process Using Urea Solution," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **46**(5), 922-930(2008).
6. Thanh, D. B. N., Lim, Y. I., Kim, S. J., Eom, W. H. and Yoo, K. S., "Experiment and Computational Fluid Dynamics (CFD) Simulation of Urea-Based Selective Noncatalytic Reduction (SNCR) in a Pilot-Scale Flow Reactor," *Energy Fuel*, **22**(2008).
7. Lim, Y. I., "NOx Removal by Using Urea Solution in a Pilot-Scale Reactor," Ms thesis, KAIST(1996).
8. Østberg, M. and Johansen, K. D., "Empirical Modeling of The Selective Non-Catalytic Reduction of NO : Comparison With Large-Scale Experiments and Detailed Kinetic Modeling," *Chem. Eng. Sci.*, **49**(12), 1879-1904(1994).
9. Lee, J. B. and Kim, S. D., "Kinetics of NOx Reduction by Urea Solution in a Pilot Scale Reactor," *J. Chem. Eng. Japan*, **29**, 620-626(1996).
10. Pachaly, R., Hofman, J. E. and Sun, W. H., "The NOxOUT Process for the Control of the NOx Emissions from Waste Incinerators," Presented at the Air and Waste Management Association Annual Meeting, Vancouver, 16-21(1991).
11. Lin, M. L., Diep, D. V. and Dubin, L., "Unique Feature of Urea-Based NOxOUT Process for Reducing NOx Emissions," Presented at the 8th Pittsburgh Coal Conference, 485-491(1991).
12. Miller, J. A. and Bowman, C. T., "Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **15**, 287-338(1989).
13. Park, S. Y., Yoo, K. S., Lee, J. K. and Park, Y. K., "Effects of Organic and Inorganic Additives on Selective Non Catalytic Reduction of NOx in a Pilot Scale Flow Reactor," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **44**(5), 540-546(2006).
14. Zamansky, V. M., Lissianski, V. V., Maly, P. M., Ho, L. Rusli, D. and Gardner, W. C., Jr., "Reaction of Sodium Species in the Promoted SNCR Process," *Combustion and Flame*, **117**, 821-831(1999).
15. Østberg, M., Dam-Johansen, K. and Johansson, J. E., "Influence of the SNCR Process," *Chem. Eng. Sci.*, **52**(15), 2511-2525(1997).
16. Jodal, M., Lauridsen, T. L. and Dam-Johansen, K., "NOx Removal on a Coal-Fired Utility Boiler by Selective Non-Catalytic Reduction," *Environmental Progress*, **11**(4), 296-301(1992).
17. Caton, J. A. and Siebers, D. L., "Comparison of Nitric Oxide Removal by Cyanuric Acid and by Ammonia," *Combust. Sci. Tech.*, **65**, 277-293(1989).
18. Lentz, M. J., "Alternative Ammonia Feedstock, Proceedings of the 1999 Annual Meeting of the American Power Conference," **61**(I), 495-500(1999).
19. Kleemann, M., Koebel, M. and Wokaun, A., "Hydrolysis of Isocyanic Acid on SCR Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 4120-4126(2000).
20. Gentemann, A. M. G. and Caton, J., "Decomposition and Oxidation of a Urea-Water Solution as Used in Selective Non-Catalytic Removal(SNCR) Processes," 2nd Joint Meeting of the United States Sections of the Combustion Institute, 2001 Spring Technical Conference(2001).
21. Gullett, B. K., Lin, M. L., Groff, P. W. and Chen, J. M., "NOx Removal with Combined Selective Catalytic Reduction and Selective Noncatalytic Reduction: Pilot Scale Test Results," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **44**, 1188-1194(1994).