

## SNCR의 NO<sub>x</sub> 제거효율 향상을 위한 Hybrid SNCR/SCR 공정 응용

최상기·최성우

계명대학교 환경과학

(2003년 6월 17일 접수; 2003년 8월 9일 채택)

## Application of Hybrid SNCR/SCR Process for Improved NO<sub>x</sub> Removal Efficiency of SNCR

Sang-Ki Choi and Sung-Woo Choi

Department of Environmental Science and Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Manuscript received 17 June, 2003; accepted 9 August, 2003)

The objective of this research was to test whether, under controlled laboratory conditions, hybrid SNCR/SCR process improves NO<sub>x</sub> removal efficiency in comparison with the SNCR only. The hybrid process is a combination of a redesigned existing SNCR with a new downstream SCR. NO<sub>x</sub> reduction experiments using a hybrid SNCR/SCR process have been conducted in simple NO/NH<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> gas mixtures. Total gas flow rate was kept constant 4 liter/min throughout the SNCR and SCR reactors, where initial NO<sub>x</sub> concentration was 500 ppm in the presence of 5% or 15% O<sub>2</sub>. Commercial catalysts, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, were used for SCR NO<sub>x</sub> reduction. The residence time and space velocity were around 1.67 seconds and 2,400 h<sup>-1</sup> or 6000 h<sup>-1</sup> in SNCR and SCR reactors, respectively.

NO<sub>x</sub> reduction of the hybrid system was always higher than could be achieved by SNCR alone at a given value of NH<sub>3</sub>SLIP. Optimization of the hybrid system performance requires maximizing NO<sub>x</sub> removal in the SNCR process.

An analysis based on the hybrid system performance in this lab-scale work indicates that a equipment with NO<sub>x</sub>=500 ppm will achieve a total NO<sub>x</sub> removal of about 90 percent with NH<sub>3</sub>SLIP  $\leq$  5 ppm only if the SNCR NO<sub>x</sub> reduction is at least 60 percent. A hybrid SNCR/SCR process has shown about 26~37% more NO<sub>x</sub> reduction than a SNCR unit process in which a lower temperature of 850°C turned out to be more effective.

Key words : Hybrid SNCR/SCR process, SNCR, SCR, NO<sub>x</sub>

### 1. 서 론

최근 우리나라로도 환경법 규제치를 더욱 강화하고 있는 추세이며 특히, NO<sub>x</sub>의 배출허용기준치가 중소형 소각로의 경우 2005년부터 200 ppm에서 80 ppm으로 강화됨에 따라 효과적인 NO<sub>x</sub> 제어기술이 요구된다. 현재 중소형 소각로에서 사용되는 NO<sub>x</sub> 제어 기술로는 SNCR(selective noncatalytic reduction) 공정이 시설 투자비와 운영비가 저렴한 이유로 많이 사용되나, 이 공정의 경우 소각로내의 미반응

NH<sub>3</sub>에 따른 하부시설의 부식과 불완전 혼합으로 인해 낮은 NO<sub>x</sub> 제거효율을 가진다. 따라서 배출허용기준이 강화될 경우 기존 SNCR 공정을 사용하는 중소형소각로는 새로운 제어시설 설치 등 NO<sub>x</sub>의 제거효율을 증가하기 위한 개선대책이 필요하다.

본 연구에서 제시하는 hybrid SNCR/SCR (selective noncatalytic reduction/selective catalytic reduction: 이하 hybrid 공정)은 기존 SNCR 공정을 그대로 사용하면서 NO<sub>x</sub>의 제거효율을 증가시킬 수 있는 공정으로, 선택적 비촉매 환원과 선택적 촉매 환원 공정을 결합한 것이다.<sup>[1,2]</sup> SCR과 SNCR 공정의 결합한 hybrid 공정은 NO를 질소와 수증기로 환원반응하며 환원제로는 요소(CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 암모니아

Corresponding Author : Sung-Woo Choi, Department of Environmental Science and Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

Phone : +82-53-580-5245  
E-mail : swchoi@kmu.ac.kr

( $\text{NH}_3$ ), 메탄( $\text{CH}_4$ ), 일산화탄소( $\text{CO}$ ) 등이 있다.<sup>3~6)</sup> 실제 SNCR 공정은 약 30%에서 60%의  $\text{NO}_x$  제거효율을 보이며, 실험실 규모의 연구에서는 제거효율이 높아진다.<sup>7)</sup> 반면에, SCR은 촉매 부피와 공간 속도(space velocity)에 영향을 받으며 90% 이상의  $\text{NO}_x$  제거효율을 보여준다.<sup>8,9)</sup> 또한 두 공정 모두 반응온도 범위와 온도 변화정도, 혼합도, 환원제의 산화, 미반응  $\text{NH}_3$  등에 영향을 받는다.

Hybrid 공정은 SCR의 촉매 및 비용 문제와 SNCR의 미반응  $\text{NH}_3$  및 제거효율을 동시에 해결할 수 있어 SCR 단독공정에 비해 상대적인 운영비를 절감할 수 있으며<sup>10)</sup> SNCR 단독공정에 비해  $\text{NO}_x$  제거효율의 증가와 미반응  $\text{NH}_3$  농도를 감소시킬 수 있다. 본 연구에서는 기존 SNCR공정에 SCR 공정을 결합한 hybrid 공정의 특성을 평가하기 위해 SNCR 단독공정과 hybrid 공정의  $\text{NO}_x$  제거 특성을 비교 분석하여 저효율 SNCR를 사용하는 중소형 소각로에 hybrid 공정의 적용가능성을 평가하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용한 hybrid SNCR/SCR 반응기는 Fig. 1과 같이 구성하였다.

두 공정의  $\text{NO}_x$  제거효율을 비교 평가하기 위해 모사가스는  $\text{N}_2$ 로 농도 조절한 5%  $\text{O}_2$ 와 10%  $\text{NO}$  및 81.5%  $\text{NH}_3$ 를 사용하였으며, 모사가스는 BROOKS 5850E SERIES(Japan)의 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 조절하였으며, MFC는 GMC1000 Flow & Pressure Controller에 의해 유량이 정량적으로 반응기에 주입되도록 하였다. 모사가스는 mixing

chamber에서 완전 혼합 후 SNCR 반응기, hybrid SNCR/SCR 반응기에 유입되어 각각의 운전 특성을 살펴보았으며, 반응기의 관은 스테인레스 재질을 사용하였다.

실험조건으로는 모사가스를 각 반응기로 1시간 동안 흘려보내 각 반응기를 안정화 시켰으며, 각 공정별 비교를 위해  $\text{NO}_x$ 의 초기 농도( $\text{NO}_{\text{x}}$ )는  $500 \pm 30 \text{ ppm}$ 으로 일정하게 유지하였다. 또한, 환원제로 사용된  $\text{NH}_3$ 는 몰비 즉, NSR (Normalized Stoichiometric Ratio,  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$ )은  $\text{NO}_x$  농도 500 ppm을 기준으로 해서 1~4.5의 비율로 변화시켰다.

SNCR은 고온반응기로  $800\sim1100^\circ\text{C}$ 의 온도( $T_{\text{INJ}}$ ) 범위에서 운전하였으며, 반응이 일어나는 내부재질은 석영으로 제작하였다. 반응기의 크기는 길이 21 cm, 직경 2.6 cm로, 모사가스의 반응기내 체류시간은 유량 4 L/min일 때 약 1.67 sec를 유지하도록 하여  $50^\circ\text{C}$  간격으로 반응온도별, NSR별  $\text{NO}_x$ 의 제거율을 살펴보았다. Hybrid 공정에서는 SNCR 단독공정과 동일한 실험조건하에서 SCR의 운전조건은  $350^\circ\text{C}$ 로 상용화된 sulfated  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{/TiO}_2$  성분의 honeycomb 사각형 촉매(cell density: 36 CPI)를 사용하였으며, 촉매 크기는 공간속도(Space Velocity; SV)에 따라  $2400 \text{ h}^{-1}$ 과  $6000 \text{ h}^{-1}$ 으로 변환하여 제거효율을 분석하였다.

반응후의 가스성분은 TSI사의 CombuCheck Single-Gas Monitor 가스분석기로  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$ 의 농도를 분석하였으며,  $\text{NH}_3$  농도는 100 ml 흡수병에 흡수한 후 Orion(model 720A) 사의  $\text{NH}_3$  측정 전극을 이용하여 측정하였다.

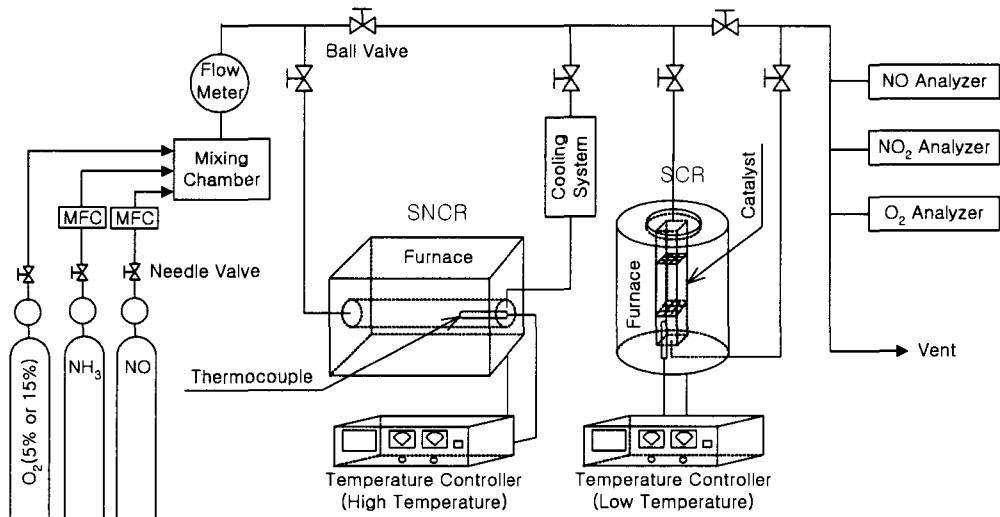


Fig. 1. A schematic diagram of hybrid SNCR/SCR process.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. SNCR의 DeNO<sub>x</sub> 특성

Hybrid 공정과 NO<sub>x</sub>의 제거효율을 비교분석하고자 SNCR 공정의 NO<sub>x</sub> 제거효율( $X_{SNCR}$ )을 O<sub>2</sub> 농도 및 반응온도와 NSR 변화에 따라 평가하였다. Fig. 2(A)는 5% O<sub>2</sub>에서 반응온도와 NSR 변화에 따른 SNCR 공정의 NO<sub>x</sub> 제거특성을 보여주고 있다. NO<sub>x</sub> 제거를 위한 최적반응온도는 950°C로 나타나 선행 연구<sup>11,12)</sup>와 유사함을 보여주었다. 최적반응온도에서 NSR이 1.0 일 때 78%, NSR이 1.5 일 때 88%, NSR이 2.0 일 때 93%, NSR이 2.5이상 일 때 95% 이상의 효율을 나타내었다. 모사가스 중 O<sub>2</sub> 함량에 따른 NO<sub>x</sub>의 제거 특성을 분석하기 위해 15% O<sub>2</sub>에서 반응온도별 NSR의 변화에 따른 NO<sub>x</sub> 제거효율을 Fig. 2(B)에 나타내었다. 최적반응온도는 5% O<sub>2</sub> 와 동일하였으며 NSR이 1.0 일 때 68%, NSR이 1.5 일 때 75%, NSR이 2.0 일 때 78%, NSR이 2.5 일 때 80~85%의 효율을 나타내었다.

두 조건 모두에서 NSR의 증가에 따라 NO<sub>x</sub> 제거효율이 증가하였으나 NSR이 높을 경우 시설후단의 부식과 막힘 현상이 나타남으로 적절한 NSR의 설정이 필요하다. 또한 모사가스 중 O<sub>2</sub> 농도간 비교시 15% O<sub>2</sub>를 포함한 모사가스의 NO<sub>x</sub> 제거효율이 10~15%의 감소를 나타내었다. 이는 O<sub>2</sub> 농도가 증가함에 따라 NH<sub>3</sub> 산화반응이 활발해져서 최종 NO<sub>x</sub> 제거효율을 감소시키는 것으로 사료된다. 본 실험의 결과 실험실조건에서는 NO<sub>x</sub> 제거효율이 약 80% 이상으로 양호하였으나, 설제공정에서는 NSR과 반응온도에 따라 최저 30%에서 최고 70%의 NO<sub>x</sub> 제거효율을 나타내고 있으므로 NSR의 선정, O<sub>2</sub> 농도,

반응온도, 반응기내의 가스 혼합도 등의 운전조건의 선택 및 적절한 유지가 필요하다.<sup>7)</sup>

#### 3.2. Hybrid SNCR/SCR 공정의 DeNO<sub>x</sub> 특성

Hybrid 공정은 모사가스가 전단의 고온반응기인 SNCR에서 반응한 후 후단의 저온반응기인 SCR을 통과하도록 구성하였다. Hybrid 공정의 NO<sub>x</sub> 제거특성을 평가하기 위해 SNCR 단독공정과 동일한 실험 조건하에서 SCR의 반응온도는 350°C, 공간속도변화, 즉 SV는 2400 h<sup>-1</sup>과 6000 h<sup>-1</sup>으로 변환하여 제거효율을 분석한 결과 Fig. 3과 같다.

Fig. 3(A)는 5% O<sub>2</sub>와 SCR의 SV가 2400 h<sup>-1</sup> 조건일 때, SNCR 반응온도와 NSR의 변화에 따른 hybrid SNCR/SCR 공정의 NO<sub>x</sub> 제거특성을 나타내고 있다. SNCR의 반응온도가 850°C ~ 1050°C 범위이고, NSR이 1.0 이상일 때 hybrid 공정의 NO<sub>x</sub> 총제거효율은 99% 이상이었다.

SNCR 공정의 운전 온도가 850°C로 낮을 경우 SCR 공정에서의 NO<sub>x</sub> 제거 농도가 상승하게 되며, 상대적으로 SNCR 공정의 운전 온도가 950°C로 상승할 경우 SCR 공정에서 처리해야 할 NO<sub>x</sub>의 농도가 낮아지므로 hybrid 공정에서 사용되는 촉매의 수명 연장 효과를 가져올 수 있다. 또한, NSR이 증가할 수록 SNCR 공정에서의 NO<sub>x</sub> 제거효율이 증가하여, SCR 공정에서의 NO<sub>x</sub> 제거량이 줄어들게 된다. SNCR의 반응온도가 1100°C이고 SCR의 반응온도가 350°C일 때, hybrid 공정의 NO<sub>x</sub> 제거효율은 950°C의 SNCR과 350°C의 SCR인 hybrid 공정의 NO<sub>x</sub> 제거효율과 비교했을 때, NSR이 1.0~2.5에서 4~9%의 NO<sub>x</sub> 제거효율 감소를 나타내었다. 이것은 고온영역 즉, 1100°C 이상의 범위에서는 SNCR 반응

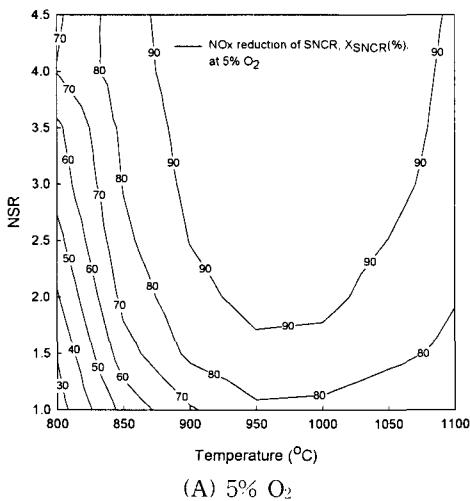
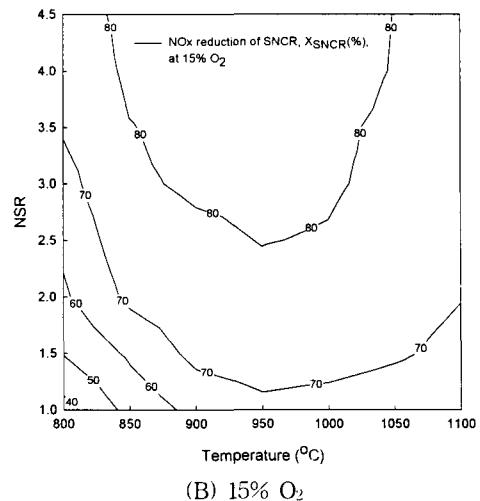
(A) 5% O<sub>2</sub>(B) 15% O<sub>2</sub>

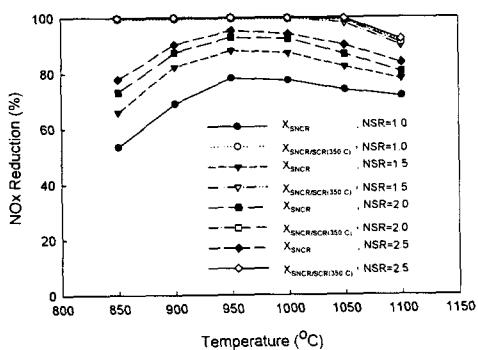
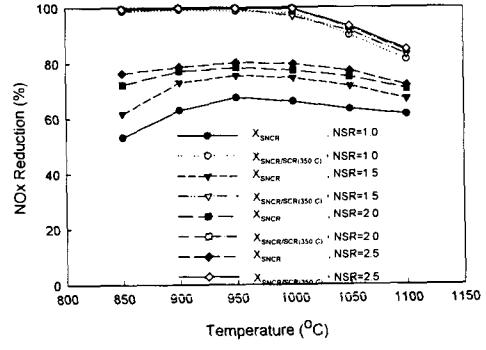
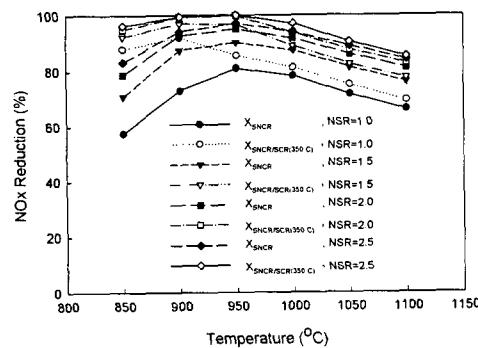
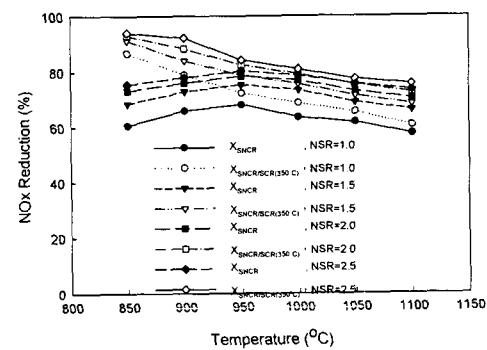
Fig. 2. SNCR-only NO<sub>x</sub> reduction,  $X_{SNCR}$ , at varying values of NSR and Temperature by 5% O<sub>2</sub> and 15% O<sub>2</sub>.

에서 이미  $\text{NH}_3$  산화반응을 통해서  $\text{NH}_3$ 가 많이 소모되어 미반응  $\text{NH}_3$ 가 적으므로 SCR 반응에서 환원제로서의 역할이 부족하게 되어  $\text{NO}_x$  총제거효율이 상대적으로 낮아지기 때문이다.

SNCR 공정이 최고효율을 나타낼 때 hybrid SNCR/SCR 공정의 효율적 운전이 이루어질 수 있다.<sup>11)</sup> Kasuya 등<sup>12)</sup>과 Kasaoka 등<sup>13)</sup>의 연구에서 밝혀진 것처럼 SNCR 공정에서  $\text{O}_2$  농도변화에 의해  $\text{NO}_x$  제거효율의 차이가 나타나므로, 효율적  $\text{NO}_x$  제거가 이루어지는 5%  $\text{O}_2$  농도 이상인 조건에서  $\text{O}_2$  농도 상승에 따른 hybrid 공정에 끼치는 영향을 평가하고자 15%  $\text{O}_2$  농도에 의한 hybrid 공정의  $\text{NO}_x$  제거효율을 Fig. 3(B)에 나타내었다.  $\text{O}_2$  농도가 5%에서 15%로 변화한 것 이외에는 다른 모든 조건들은 Fig. 3(A)와 동일하게 하였다. 5%  $\text{O}_2$ 에서의 hybrid 공정을 이용한  $\text{NO}_x$  제거특성과 유사하나,  $\text{O}_2$  농도가 5%에서 15%로 증가함에 따라 SNCR 공정의 최적온도에서  $\text{NO}_x$  제거효율이 10~15%의 감소를 나타내므로 SCR 공정에서 처리해야 할  $\text{NO}_x$  농도가 증가하게 되었다. 이것은 hybrid 공정에서 SNCR 공정이  $\text{O}_2$ 농도에 따라 효율의 차이가 나기 때문에, 이

로 인하여 SCR의 촉매 수명에 영향을 미치게 될 것으로 사료된다. 또한, SNCR 단독 공정보다 hybrid 공정에서 24~46% 더 높은  $\text{NO}_x$  저감효율을 나타내어, hybrid 공정의 적용 가능성이 확인되었다.

Gullett 등<sup>11)</sup>의 연구에서 보면, 동일한 배출가스 조건에서 SCR의 SV가 증가함에 따라, 사용되어지는 촉매부피가 감소되므로 환원되는  $\text{NO}_x$ 의 효율은 감소된다. 이것은  $\text{NH}_3$ 가 확산되고 반응하기에 충분한 체류시간이 제공되지 못하기 때문이다. 따라서, SCR의 SV가 hybrid 공정에 미치는 영향을 비교하기 위해, SCR의 SV가 2400  $\text{h}^{-1}$ 에서 6000  $\text{h}^{-1}$ 로 높아짐에 따른  $\text{NO}_x$  제거효율을 Fig. 3의 (C)와 (D)에 나타내었다. Fig. 3(C)는 5%  $\text{O}_2$ 에서 SNCR의 반응온도와 NSR의 변화에 따른 hybrid 공정의  $\text{NO}_x$  제거특성을 나타내고 있다. 850°C의 SNCR 상태에서 hybrid 공정의  $\text{NO}_x$  제거효율은 NSR이 1.0 일 때 88%, NSR이 1.5 일 때 92%, NSR이 2.0~2.5 일 때 95~96%를 나타내며, SNCR의 반응온도가 최적온도인 경우 hybrid 공정의  $\text{NO}_x$  제거효율은 NSR이 1.0 일 때 86%, NSR이 1.5~2.5 일 때 97% 이상의 효율을 나타내어, SCR의 SV가 2400  $\text{h}^{-1}$ 에서 6000

(A) 5%  $\text{O}_2$ ,  $\text{SV}=2400 \text{ h}^{-1}$ (B) 15%  $\text{O}_2$ ,  $\text{SV}=2400 \text{ h}^{-1}$ (C) 5%  $\text{O}_2$ ,  $\text{SV}=6000 \text{ h}^{-1}$ (D) 15%  $\text{O}_2$ ,  $\text{SV}=6000 \text{ h}^{-1}$ Fig. 3.  $\text{NO}_x$  reduction characteristics in hybrid SNCR/SCR process as a function of temperature and NSR.

$\text{h}^{-1}$ 로 높아져도 NO<sub>x</sub> 총제거효율은 뚜렷한 차이를 보이지 않았다. SCR의 SV가 2400  $\text{h}^{-1}$ 인 hybrid 공정의 동일조건과 비교하면, SNCR의 반응온도가 1000°C에서 NSR이 1.0에서 2.5로 변화함에 따라 hybrid 공정의 NO<sub>x</sub> 총제거효율이 19%에서 3%정도, 1050°C의 SNCR에서는 24%에서 9%정도, 1100°C의 SNCR에서는 23%에서 7%정도로 뚜렷한 감소를 나타낸다. 이것은 950°C 이하의 SNCR 공정에서는 NH<sub>3</sub>의 산화반응으로 인한 손실은 없으나, 1000°C 이상의 고온영역에서는 NH<sub>3</sub>의 산화반응이 발생하기 때문인 것으로 사료된다.

$\text{O}_2$  농도가 15%로 일정하고 SV에 따른 NO<sub>x</sub> 제거효율을 Fig. 3의 (B)와 (D)에서 비교해보면, SNCR의 반응온도가 850°C에서 NSR이 1.0에서 2.5로 변화함에 따라 hybrid SNCR/SCR 공정의 NO<sub>x</sub> 총제거효율이 12%에서 6%로, 900°C의 SNCR에서는 20%에서 8%로, 950°C의 SNCR에서는 27%에서 16%로, 1000°C의 SNCR에서는 31%에서 19%로, 1050°C의 SNCR에서는 25%에서 16%로, 1100°C의 SNCR에서는 20%에서 9%로 감소하여 Fig. 3(C)와는 달리 SNCR 공정의 전체 온도범위에서 뚜렷한 차이를 나타낸다. 이것은 SCR의 SV 증가와 5%에서 15%로의  $\text{O}_2$  농도 상승으로 인한 NH<sub>3</sub>의 활발한 산화반응의 두 가지 영향이 모두 작용하기 때문인 것으로 사료된다.

### 3.3. 미반응 NH<sub>3</sub>

Hybrid 공정은 미반응 NH<sub>3</sub>를 최대한 활용하고자 하는 기술이므로, SNCR 공정의 최적 O<sub>2</sub> 농도 5%에서 SCR의 SV 변화에 따른 미반응 NH<sub>3</sub>의 농도를 Fig. 4에 나타내었다. SR<sub>RES</sub>는 SNCR 공정에서 반응하고 잔존하는 NH<sub>3RES</sub>와 NO<sub>xRES</sub>의 비율을 나타내

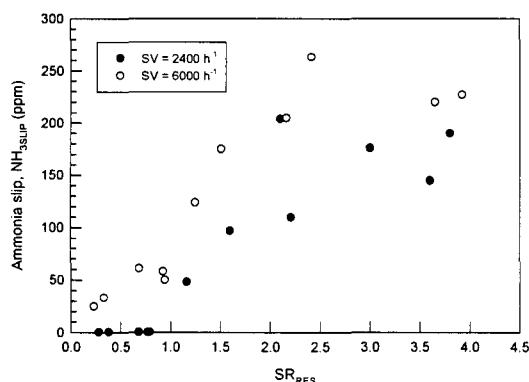


Fig. 4. Effect of SRRES and SV on NH<sub>3</sub>SLIP in the hybrid SNCR/SCR.  
(850°C < T<sub>INJ</sub> < 1100°C, NO<sub>x</sub> = 500 ppm ± 30 ppm)

는데, SR<sub>RES</sub>가 1.0 이하이고, SCR의 SV가 2400  $\text{h}^{-1}$ 인 조건에서는 hybrid 공정을 거친 후의 최종 미반응 NH<sub>3</sub>는 5 ppm 이하였으나, 동일조건에서 SCR의 SV가 6000  $\text{h}^{-1}$ 으로 증가함에 따라 최종 미반응 NH<sub>3</sub>는 5 ppm 이상을 나타내었다. 이것은 본 연구의 hybrid 공정에서는 미반응 NH<sub>3</sub> 양이 SCR 공정의 SV에 영향을 받는 것으로 사료된다.

SCR의 SV가 2400  $\text{h}^{-1}$ 과 SR<sub>RES</sub>이 1.0 미만인 조건에서 NH<sub>3RES</sub>에 의하여 20%에서 32%의 추가 NO<sub>x</sub> 제거효율이 hybrid 공정을 통하여 이루어졌으며, 1.0 이상의 SR<sub>RES</sub> 조건에서는 5%에서 47%의 추가 NO<sub>x</sub> 제거효율을 나타내었다. 1.0 이상의 SR<sub>RES</sub> 조건인 hybrid 공정에서 추가 NO<sub>x</sub> 제거효율의 범위가 넓은 것은 SNCR의 반응온도와 NSR의 변화에 따른 것으로 사료된다.

또한, SV가 6000  $\text{h}^{-1}$ 이고 SR<sub>RES</sub>이 1.0 미만인 경우에는 4%에서 20%의 추가 NO<sub>x</sub> 제거효율을, 1.0 이상의 SR<sub>RES</sub>에서는 2%에서 31%의 추가 NO<sub>x</sub> 제거효율을 나타내었다. 2400  $\text{h}^{-1}$ 의 SV와 1.0 미만의 SR<sub>RES</sub> 조건과 비교하면 12%에서 16%의 NO<sub>x</sub> 제거효율 차이가 나며, SV가 2400  $\text{h}^{-1}$ 과 1.0 이상의 SR<sub>RES</sub>인 경우와 비교하면 3%에서 16%의 NO<sub>x</sub> 제거효율 차이가 나타났다. 이러한 차이가 나타나는 것은 SV 감소에 따라 NH<sub>3</sub>와 NO<sub>x</sub>가 반응할 수 있는 체류시간이 충분하지 않기 때문으로 사료된다.

### 3.4. SNCR 공정과 Hybrid SNCR/SCR 공정의 DeNO<sub>x</sub> 특성비교

SNCR 단독공정과 hybrid 공정의 NO<sub>x</sub> 제거특성을 Fig. 5에서 비교하였다. SNCR 공정과 hybrid 공정을 동일한 조건에서 비교하기 위하여, 반응온도는 실제공정에서 SNCR의 반응온도가 최적온도보다 낮은 영역에서 운전되는 경우가 있으므로, SNCR의 반응온도를 850°C로, SCR의 반응온도는 350°C로 각각 설정하고 또한, NSR이 1.5인 조건에서 O<sub>2</sub> 농도와 SCR의 SV 변화에 따른 차이를 살펴보았다.

O<sub>2</sub> 농도가 5%인 경우 NO<sub>x</sub> 제거효율이, SNCR 단일공정은 66%, SV가 6000  $\text{h}^{-1}$ 인 hybrid 공정은 92%, SV가 2400  $\text{h}^{-1}$ 인 hybrid 공정은 100%로 Fig. 5(A)에서 비교하였다. Hybrid 공정은 SNCR 단일공정보다 26%에서 34% 정도 더 높은 NO<sub>x</sub> 저감효율을 나타내어, 향후 NO<sub>x</sub>의 배출허용기준치가 대폭 낮아졌을 경우 적용 가능한 공정으로 사료된다. Fig. 5(B)는 15%의 O<sub>2</sub> 농도 조건에서 NO<sub>x</sub> 제거효율을 나타낸 것으로, SNCR 단일공정은 62%, SV가 6000  $\text{h}^{-1}$ 인 hybrid 공정은 91%, SV가 2400  $\text{h}^{-1}$ 인 hybrid 공정은 99%의 NO<sub>x</sub> 제거효율을 보여주었다. Fig. 5의 (A)와 (B)를 통하여 hybrid 공정은 SNCR

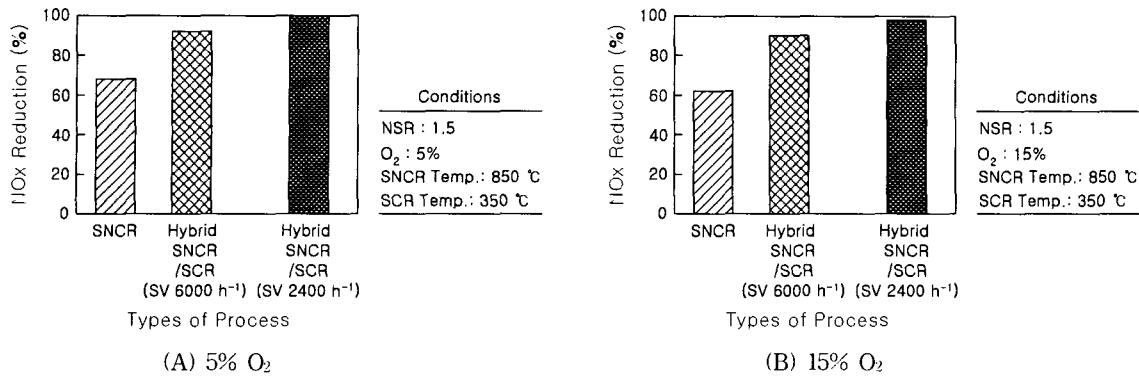


Fig. 5. Comparisons of stand-alone SNCR and hybrid SNCR/SCR.

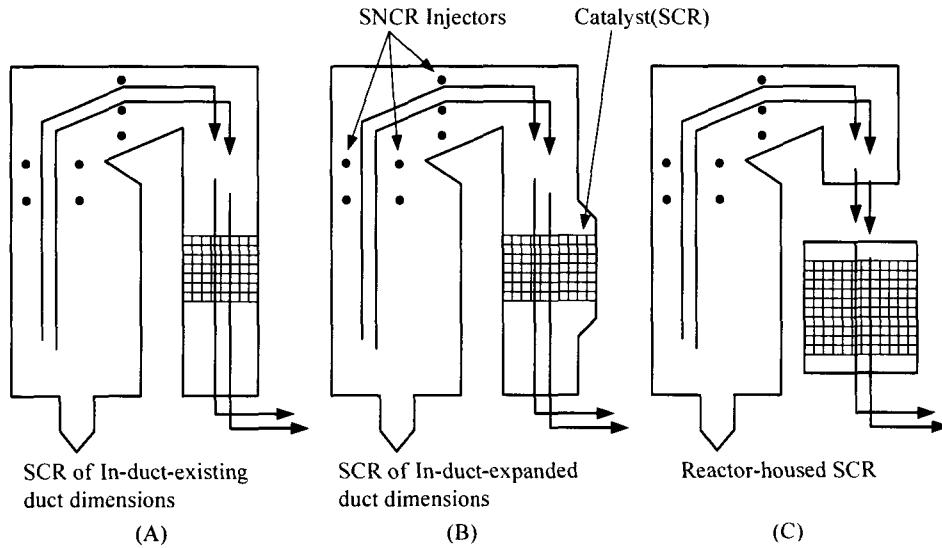


Fig. 6. Schematic of hybrid SNCR/SCR process.

단일공정보다 29%에서 37% 정도 더 높은 NO<sub>x</sub> 저감효율을 나타내었으며, 모사가스 중 O<sub>2</sub> 농도가 높을수록 hybrid 공정의 NO<sub>x</sub> 제거율이 더 효율적임을 알 수 있었다.

실험실 조건의 결과들로부터 SNCR 단일공정이 사용되는 곳에서 NO<sub>x</sub> 제거 효율을 향상시키기 위해 적용될 수 있는 hybrid 공정의 개략도를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(A)는 기존의 시설을 변경하지 않는 범위에서 배기ガ스가 배기되는 덕트 내에 단지 요구되는 NO<sub>x</sub> 제거 효율에 적당한 측매부피를 설치하는 방법이며, Fig. 6(B)는 요구되는 NO<sub>x</sub> 제거 효율을 얻기 위해 기존의 덕트 규모를 확장한 상태에서 적당한 측매량을 설치하는 방법이며, Fig. 6(C)는 기존의 SNCR 단일공정에 단독의 SCR 공정을 결합하는 방법으로 요구되어지는 NO<sub>x</sub> 배출허용기

준치를 달성할 수 있을 것이다.

#### 4. 결 론

- 1) SNCR 공정의 최적운전조건을 살펴보면, 15% O<sub>2</sub> 농도보다는 5% O<sub>2</sub> 농도에서 SNCR 공정의 NO<sub>x</sub> 제거가 더 효율적이었으며, SNCR 공정의 최적온도는 950°C로 나타났다. 따라서, 5% O<sub>2</sub> 농도와 950°C의 SNCR 반응온도에서 NSR의 변화에 따른 효율은 NSR이 1.0 일 때 78%, NSR이 1.5 일 때 88%, NSR이 2.0 일 때 93%, NSR이 2.5 일 때 95%, NSR이 3.0~4.5일 때 97~99%의 효율을 나타내었다.
- 2) Hybrid 공정은 전단의 SNCR 공정이 최적운전조건일 때 후단의 SCR 공정이 제거해야 할 NO<sub>x</sub>의 부하가 감소되어 hybrid 공정의 최적화가 이루어

진다. NSR이 1.0~2.5 범위이고 SCR의 SV가 2400 h<sup>-1</sup>인 hybrid 공정에서, O<sub>2</sub> 농도가 5%에서 15%로 증가함에 따라 950°C의 SNCR 공정 NO<sub>x</sub> 제거효율이 10~15%의 NO<sub>x</sub> 제거효율 감소를 나타내어 SCR 공정에서 처리해야 할 NO<sub>x</sub> 농도가 증가하였다. 또한, NSR이 1.0~2.5 범위에서, SNCR의 반응온도가 950°C 이하 범위인 hybrid 공정의 NO<sub>x</sub> 제거효율은 5% O<sub>2</sub> 농도와 SCR의 SV가 2400 h<sup>-1</sup>에서 6000 h<sup>-1</sup>로 높아짐에 따라 NO<sub>x</sub> 총제거효율은 뚜렷한 차이를 보이지 않았으나 SNCR의 반응온도가 1000°C 이상 범위인 hybrid 공정에서는 뚜렷한 효율감소를 나타내었다. 반면에, NSR이 1.0~2.5 범위이고 15% O<sub>2</sub> 농도에서, 850~1100°C의 SNCR의 반응온도 전 범위에서 hybrid 공정의 NO<sub>x</sub> 제거효율은 SCR의 SV가 2400 h<sup>-1</sup>에서 6000 h<sup>-1</sup>로 높아짐에 따라 NO<sub>x</sub> 총제거효율은 뚜렷한 감소를 나타내었다.

3) SR<sub>RES</sub>가 1.0 이하이고, SCR의 SV가 2400 h<sup>-1</sup>인 조건에서는 hybrid 공정을 거친 후의 최종 미반응 NH<sub>3</sub>는 5 ppm 이하였으나, 동일조건에서 SCR의 SV가 6000 h<sup>-1</sup>으로 증가함에 따라 최종 미반응 NH<sub>3</sub>는 5 ppm 이상을 나타내었다. SCR의 SV가 2400 h<sup>-1</sup>과 SR<sub>RES</sub>이 1.0 미만인 조건에서 NH<sub>3RES</sub>에 의하여 20%에서 32%의 추가 NO<sub>x</sub> 제거효율이 hybrid 공정을 통하여 이루어졌으며, 1.0 이상의 SR<sub>RES</sub> 조건에서는 5%에서 47%의 추가 NO<sub>x</sub> 제거효율을 나타내었다. 또한, SV가 6000 h<sup>-1</sup>과 SR<sub>RES</sub>이 1.0 미만인 경우에는 4%에서 20%의 추가 NO<sub>x</sub> 제거효율을 보였으며, 1.0 이상의 SR<sub>RES</sub>에서는 2%에서 31%의 추가 NO<sub>x</sub> 제거효율을 나타내었다.

4) NSR이 1.5이고 반응온도가 850°C인 SNCR과 350°C의 SCR 조건에서 SNCR 단독공정과 hybrid 공정의 NO<sub>x</sub> 제거특성을 O<sub>2</sub> 농도에 따라 비교하면, 5% O<sub>2</sub> 농도 조건에서 hybrid 공정은 SNCR 단일공정보다 26~34% 더 높은 NO<sub>x</sub> 저감효율을 나타내었으며, O<sub>2</sub> 농도가 15% 상승한 경우에 hybrid 공정은 SNCR 단일공정보다 29~37% 더 높은 NO<sub>x</sub> 저감효율을 보여 주었으며, O<sub>2</sub> 농도가 높을수록 hybrid 공정이 NO<sub>x</sub> 제거율이 더 효율적이었다.

소각로의 NO<sub>x</sub> 배출허용기준치가 강화되어 SNCR 공정이 사용되는 곳에서 NO<sub>x</sub> 제거 효율의 개선이 요구될 때, 기존의 SNCR 공정시설을 변경하지 않는 범위에서 배기가스가 배기되는 덕트 내에 적당한 촉매를 설치하는 방법과 덕트의 규모를 확장한 상태에서 촉매를 설치하여 NO<sub>x</sub> 제거 효율을 높이는

방법 및 기존의 SNCR 공정에 단독의 SCR 공정을 도입하여 NO<sub>x</sub> 제거 효율을 향상시킬 수 있는 공정 개선방법을 적용할 수 있을 것이다.

## 감사의 글

본 연구는 대구지역환경기술개발센터 연구개발사업 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다(파제번호: 02-1-40-44).

## 참 고 문 헌

- 1) Gullett, B. K., P. W. Groff, M. L. Lin and J. M. Chen, 1994, NO<sub>x</sub> Removal with Combined Selective Catalytic Reduction and Selective Non-catalytic Reduction: Pilot-Scale Test Results, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 44, 1188-1194.
- 2) Wendt, J. O. L., P. L. William, W. G. Paul and K. S. Ravi, 2001, Hybrid SNCR-SCR Technologies for NO<sub>x</sub> Control: Modeling and Experiment, *AIChE Journal*, 47(11), 2603-2617.
- 3) Keshavaraja, A., X. She and M. Flytzani-Stephanopoulos, 2000, Selective catalytic reduction of NO with methane over Ag-alumina catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 27, L1-L9.
- 4) Ma, A. Z., M. Muhler and W. Grünert, 2000, Selective catalytic reduction of NO by ammonia over Raney-Ni supported Cu-ZSM-5 II. Interactions between support and supported Cu-ZSM-5, *Applied Catalysis B: Environmental*, 27, 37-47.
- 5) Monte, R. D., P. Fornasiero, J. Kašpar, P. Rumori, G. Gubitosa and M. Graziani, 2000, Pd/Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as advanced materials for three-way catalysts Part 1. Catalyst characterisation, thermal stability and catalytic activity in the reduction of NO by CO, *Applied Catalysis B: Environmental*, 24, 157-167.
- 6) Takahashi, S., I. Yamashita and K. Korematsu, 1990, Influence of Initial Concentration on DeNO<sub>x</sub> Process by Ammonia Addition, *JSME International Journal, Series II*, 3(2), 377-383.
- 7) Miller, J. A. and C. T. Bowman, 1989, Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 15, 287.
- 8) Long R. Q. and R. T. Yang, 2000, Selective catalytic reduction of NO with ammonia over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doped TiO<sub>2</sub> pillared clay catalysts, *Applied*

- Catalysis B: Environmental, 24, 13-21.
- 9) Nova, I., L. dall'Acqua, L. Lietti, E. Giambello and P. Forzatti, 2001, Study of thermal deactivation of a de- $\text{NO}_x$  commercial catalyst, Applied Catalysis B: Environmental, 35, 31-42.
- 10) Miller, C. A. and R. K. Srivastava, 2000, The combustion of Orimulsion and its generation of air pollutants, Prog. Energy Combust. Sci., 26, 131-160.
- 11) Lyon, R. K., A. M. Dean and J. E. Hardy, 1982, Kinetics and mechanism of  $\text{NH}_3$  oxidation, Proceedings of the Combustion Institute, 9, 97.
- 12) Kasuya, F., P. Glarborg, J. E. Johnsson and K. Dam-Johansen, 1995, The Thermal De $\text{NO}_x$  process: influence of partial pressures and temperature, Chem. Eng. Sci., 50(9), 1455-1466.
- 13) Kasaoka, S., E. Sasaoka, M. Nagahiro and K. Kawakami, 1979, Noncatalytic reduction of nitrogen monoxide with ammonia and oxidation of ammonia with oxygen, Chem. Soc. Japan, 1, 138.