

산업폐기물 소각로에서 SNCR 공정에 의한 NO_x 제거효율에 관한 연구

류해열 · 김민철* · 정종현**† · 이강우* · 정진도

호서대학교 환경안전공학부 환경공학과, *(주)유성 중앙연구소, **서라벌대학 생명보건학부

A Study on NO_x Removal Efficiency using SNCR Process in the Industrial Waste Incineration Plant

Hae-Yeol Ryu · Min-Choul Kim* · Jong-Hyeon Jung**† · Gang-Woo Lee* · Jin-Do Chung

Department of Environmental Engineering, Hoseo University

**Central Research, Yoo Sung Co., Ltd.*

***Division of Biotechnology & Health, Sorabol College*

(Received May 30, 2005; Accepted July 28, 2005)

ABSTRACT

The environmental regulations in the world has been reinforced and many nations has devoted themselves to the development of cost-effective technology. Selective catalyst reduction(SCR) and selective non-catalyst reduction (SNCR) processes are mainly used to treat nitrogen oxidants generated from fossil-fuel combustion. One of these typical technologies for reduction of de-NO_x is SNCR process has increased continuously because of the low cost for building and maintenance. Nevertheless the researches on the application to real scale plant by the reductant like Urea are rarely studied. In this paper, an experimental investigations were performed on the SNCR process in the industrial waste incineration plant. With no reducing agent, the concentration of NO_x stayed in around 180 ppm (O₂ 12%) with the exhausting temperature of 950°C and changed within the range of 20 ppm to remain relatively consistent. When 10 wt% of a solution was added, the efficiency of denitrification reached above 61.4% with the NSR of 2.0 and the exhausting temperature of 950°C. When the concentration of the urea solution was set to 10 wt% and the sprinkling to four nozzles, the reaction temperature was reduced to about 50~100°C with a mixture of 10wt% CH₃OH and 5wt% Na₂CO₃ in 40 wt% of the solution. The NO_x removal efficiency increased to 78.4%, achieving a broader and expansive range of reaction temperatures than the addition of an unmixed pure solution.

Keywords: NO_x, SNCR, selective non-catalyst reduction, De-NO_x, Urea, CH₃OH, Na₂CO₃, industrial waste incineration plant

I. 서 론

최근 환경오염에 관한 문제를 해결하기 위한 대책은 지역과 국가를 초월하여 지구 전체의 관심사로 부각되고 있는 실정이며, 과거의 국지적인 환경오염 현상에서부터 범세계적인 기상이변, 지구온난화, 엘니뇨, 라니냐, 산성비, 오존층파괴, 사막화현상 및 해양오염 등에 이르기까지 다양한 형태로 대두되고 있는 실정이다. 1970년 이래로 우리나라는 산업의 고도화, 급속한 과학

기술의 발전 및 경제개발, 인구증가, 국민의 생활 및 소득수준의 향상과 소비생활의 변화 등으로 인하여 국내 산업활동이 급속하게 증가하게 되어 많은 1·2차 환경오염을 유발하게 되었고, 이로 인하여 에너지 소비량 증가 및 쓰레기 발생량 또한 급증하고 있는 실정이다.^{1,3)}

최근 폐기물문제는 국내뿐만 아니라 국제적으로도 폐기물 발생과 환경친화적 처리라는 커다란 관심사로 대두되어 왔으며, 국내 폐기물정책은 기존 매립에서 소각 및 재활용 처리로 전환되고 있는 실정이다. 세계 각국에서는 환경오염물질 배출저감을 위해서 배출규제를 강화하고 있으며, 국내에서도 산성비와 광화학스모그의 주원인이 되는 질소산화물의 발생을 저감시키기 위한

†Corresponding author : Division of Biotechnology & Health, Sorabol College
Tel: 82-54-770-3713, Fax: 82-54-741-5429
E-mail: airgas@sorabol.ac.kr

방안의 일환으로 소각시설 배출기준을 소각용량에 따라 80~150 ppm으로 강화시켰으며 향후에도 지속적인 규제와 관리의 강화가 예상된다. 일반적으로 화석연료나 쓰레기 연소 및 소각공정에서 배출되는 질소산화물을 효과적이고 경제적으로 저감시키고 일반적으로 가장 많이 이용되는 후처리 기술은 선택적촉매환원기술(Selective Catalyst Reduction, SCR)이다.⁴⁾ 그러나 이 기술은 선택적비촉매환원기술(Selective Non-Catalyst Reduction, SNCR)에 비해 상용화된 플랜트는 많으나, 공정유지를 위하여 값비싼 촉매를 사용하고 있는 실정이며, 촉매의 주기적인 교체 및 유지보수와 사용한 촉매의 폐기를 위해 많은 비용이 소요되고 있기 때문에 최근에는 그 대안으로서 SNCR의 채택이 증가하고 있다.^{5,7)}

1970년대 SNCR이 미국에서 개발된 이래 환경선진국에서는 이 기술에 대한 지속적인 연구개발은 물론 많은 실증 플랜트 적용 사례가 있으며, 국내에서는 1990년대 후반부터 일부 연구기관에서 SNCR 공정의 타당성 검토와 연구개발이 시작되었고, 일부 소각로에 시험 적용을 하였으며, 현재에는 화격자(stoker) 방식의 중·대형소각로에 다수가 적용되고 있으나, 실증 플랜트 규모의 화격자(stoker) 소각로에서 최적의 운전조건을 도출하기 위한 다양한 방식의 연구개발은 부족한 실정이다. 또한 SNCR 공정에 대한 실험실/연구소급 규모에서의 반응성실험과 메커니즘 규명에 대한 연구는 꾸준히 진행되어 왔으나,^{8,9)} 실제 가동 중인 폐기물소각로에서 운전조건의 변화에 따른 SNCR 공정의 탈질효율을 조사한 연구는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 폐기물 처리량이 3.95 ton/hr인 실증 폐기물소각로에서 요소 미주입시 소각로 내에서 질소산화물의 생성여부를 확인하였고, 폐기물 소각로내 요소를 이용한 SNCR 공정에서의 탈질효율과 적절한 운전조건을 도출하기 위하여 기초적인 영향인자들에 따른 질소산화물의 반응특성 실험을 수행하였으며, 소각로 출구온도, 당량비, 요소 분무농도, 노즐개수 및 첨가물(CH₃OH, Na₂CO₃) 주입량의 변화에 따른 질소산화물의 반응특성을 조사하였고, 실증 폐기물소각로에서의 적절한 운전조건과 실험 자료를 제시하고자 한다.

II. 실험장치 및 방법

1. 실험장치

본 실험에서 사용된 설비는 반입된 폐기물을 소각시키는 장치로서 Table 1에서 나타난 바와 같이 폐기물 투입설비, 스토커/회전스토커, 1차 연소실, 2차 연소실

Table 1. Main items of the industrial waste incineration facility

Items	Contents
Waste Feeding	- Solid Wastes (1.8 ton/hr)
	- Drum Package Waste (0.8 ton/hr)
	- Waste Oil and Organic Resins, Food Waste, Sludge (1.35 ton/hr)
Incinerator	- 1st : Stair-Type Stoker
	- 2nd : Rotating-Type Stoker (Total Capacity : 3.95 ton/hr)
Heat Recovery (Steam Reduction)	- Waste Heat Boiler (15 ton/hr)
Exhaust Gas Treatment Facility	- De-Nox : SNCR System
	- Semi-Drying Reactor
	- Activated Carbon Injection Facility
	- Mixing Reactor
	- High-Efficiency Bag Filter - Wet Scrubber

등으로 구성되어 있으며, 폐기물은 고품, 액상, 드럼폐기물과 같은 조건으로 시간당 3.95 ton이 투입되며 고품폐기물 및 액상폐기물은 1차 연소실 및 2차 연소실에서 소각이 진행된 후 폐열보일러로 배가스가 유출되고, 재는 회전스토커 끝단에서 재(ash)축출기로 낙하된다. 그리고 드럼폐기물은 2차 연소실 부분에서 회전식 이송장치에 의해 투입/이동/연소/공드럼 배출의 과정으로 처리된다. 1차 및 2차 연소실의 버너는 경유/장제폐유를 연료로 사용하였으며, Fig. 1에서는 본 실험에 사용된 플랜트의 전체 공정도를 나타내었다. 전술한 실증 플랜트의 소각로 후단과 보일러 사이에 4개의 Urea 분사노즐을 설치하여 SNCR 시스템을 구성하였고, 노즐은 조절이 용이하도록 자동밸브를 장착하였다. 고품폐기물은 크레인으로 주입하였고, 일정한 양으로 폐기물의 공급량을 유지하기 위해 로드셀(Load Cell)을 통해 무게를 측정하였다. 드럼폐기물은 투입 전 저울로 계근한 후 자동투입장치를 통해 주입하였으며, 액상폐기물은 1차 연소로 상단에 설치된 분사노즐을 통해 공기와 같이 분사하여 폐기물 연소시 동시에 처리될 수 있도록 하였다. 또한, 배기가스의 성분분석을 위하여 S₁, S₂ 지점에 연소가스의 분석을 위한 채취구를 설치하였고, 유량 및 온도는 TMS(Telemetering System)를 통해 중앙제어실에서 실시간으로 모니터링할 수 있도록 구성하였다.

Table 2에서는 본 실험에 사용된 SNCR 공정의 세부 내역을 나타내었으며, 주입설비는 요소용액 저장탱크, 전기히터, 혼합탱크, 정량 공급장치 및 분무노즐 등으로 구성되어있다. 요소용액의 저장용 탱크는 내용적이 10 ton이며, 탱크 외벽을 히터로 보온하여 동절기에 요

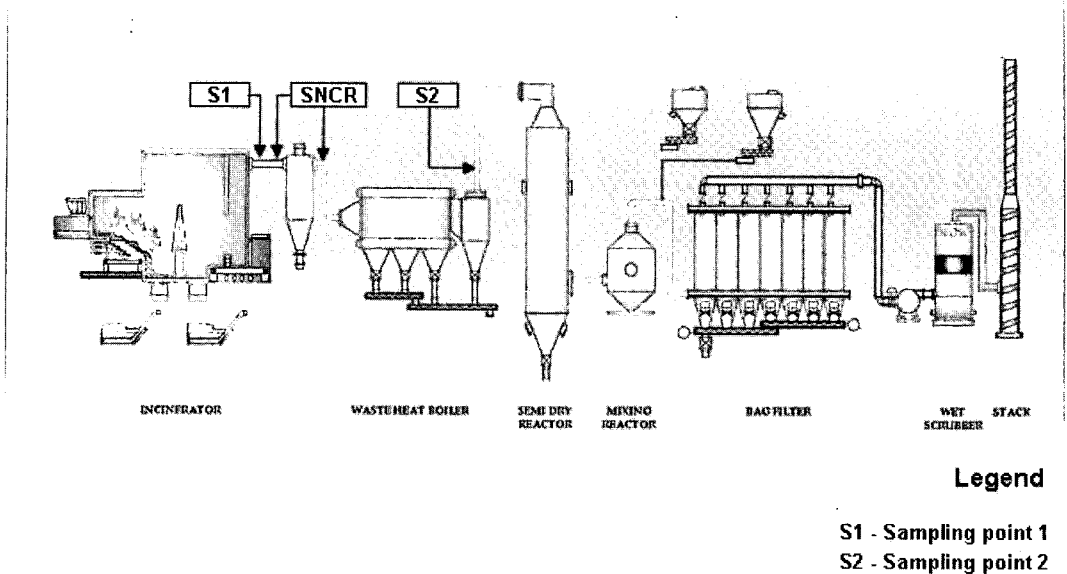


Fig. 1. Schematic diagram of the industrial waste incineration plant.

Table 2. Specifications and units in selective non-catalyst reduction(SNCR) process system

Units	Specifications
Urea Solution Tank	Capacity : 10 ton Type : Vertical Cylindrical Material : SUS 304
Electric Heater	Heater : 220 V
Urea Mixing Chamber	Type : Vertical Cylindrical Material : SUS 304
Urea Supply Pump	Capacity : 1 l/min Type : Diaphragm Pump Material : PVC + PTEE
Spray Nozzle	Capacity : 116 l/min Type : Dual Fluid Nozzle Spray Diameter : 100 μm Atomizing Reducing Agent : 2~3 kg/cm ² Atomizing Air : 2~3 kg/cm ²

소용액과 첨가제가 주입라인에서 막히거나 침전되는 것을 예방할 수 있도록 하였다. 탱크에서 제조된 40 wt% 요소용액은 Diaphragm type 펌프를 통하여 혼합탱크로 이송하였고, 저장탱크에서 희석용 물과 혼합하였다. 첨가제는 요소용액과 같이 저장탱크에 주입되어 혼합탱크로 이송되었으며 물과 혼합하였다. 희석된 요소용액과 첨가제용액은 분무입경이 100 μm인 분사노즐을 통

해 2~3 kg/cm²의 분사공기압력으로 균일하게 분무하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용되는 폐기물은 고형폐기물(폐합성수지류, 폐합성고무류 등), 드럼폐기물(액상·고상폐유, 액상·고상 폐합성수지류 등을 담은 드럼) 그리고 액상 폐기물(증발/응축된 폐유 등)의 형태를 가지고 있다. 투입된 폐기물은 1 및 2차 연소에서 850~1000°C의 온도 및 3.5초간의 체류시간으로 계단식 및 이동식 스토커에서 소각시켰으며, 소각로 후단과 보일러 사이에 설치된 4개의 Spray 노즐에서 10 wt%의 요소수와 첨가제를 혼합하여 분사하였으며, 첨가제는 다른 첨가제에 비해 가격이 저렴하고 취급상에 문제가 없는 CH₃OH, Na₂CO₃를 사용하였다. 첨가제의 혼합량은 탱크내의 40 wt% 요소용액 중에 포함된 요소량의 5 wt% 및 10 wt%에 해당되는 CH₃OH와 Na₂CO₃이며, 첨가제는 요소용액과 같이 저장탱크에 넣고 용해시킨 후 분사노즐을 통하여 분무하였다. 폐기물소각로 후단부위에 측정용 구멍 S₁과 보일러 후단부위에 측정용 구멍 S₂를 설치하여 질소산화물의 농도는 Thermo Environmental 社의 Chemiluminescent type의 NO-NO₂-NO_x Analyzer (Model : 42C, USA)를 이용하여 분석하였다. 또한, 반

Table 3. Experimental variables and conditions

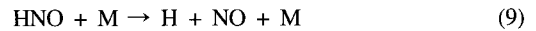
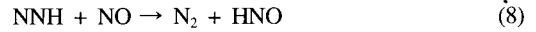
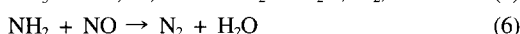
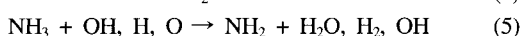
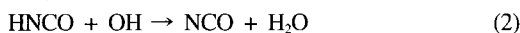
Experimental Variables	Experimental Conditions
Reagent	Urea
Promotor	Na ₂ CO ₃ , CH ₃ OH
Reagent Concentration (wt%)	5, 10, 15
Promotor Concentration (wt%)	5, 10
Temperature (°C)	850, 900, 950, 1000
Retention time (sec)	3.5
NSR	1, 1.5, 2.0
Spray Nozzle No.	2, 3, 4

응가스의 유량 및 2차 연소로의 온도는 펌프와 흡입송풍기의 조작 및 조연버너 사용을 통해 고온가스와 저온가스의 혼합비를 조절하여 원하는 운전조건을 유지할 수 있도록 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 요소 미주입시 爐 출구에서의 질소산화물 배출농도

요소(Urea, CO(NH₂)₂)는 시안산암모늄(NH₄OCN)으로부터 처음으로 합성하였으며, SNCR 공정의 환원제로서 많이 사용되고 있다. 요소는 수용액이나 건조·분말 모두 분사가 가능하며, 170°C 부근에서 NH₃로 바뀌는 특성을 갖고 있고, 200°C에서는 HNCO로 분해되는 특징이 있다. 요소는 고온의 영역에서 분해되어 식 (1)과 같이 NH₃와 HNCO를 발생시키며, HNCO에 의한 탈질 반응경로는 다음의 식 (2)~(4)와 같다. 암모니아를 환원제로 사용하는 탈질 반응의 메커니즘은 최초로 Miller와 Bowmann¹⁰⁾에 의해 발표되어졌고, 이들은 아래의 식 (5)~(10)에 의하여 반응되어지며, 암모니아 반응에 대한 주요 반응경로¹¹⁾는 아래식과 같다. N₂ 생성경로는 적절한 반응조건에서 환원제로 주입한 NH₃가 배가스 중의 NO와 반응하여 무해한 N₂로 전환시키는 경로이지만, NO 생성경로는 부적절한 반응조건, 특히 반응온도가 고온인 경우에 NO를 N₂로 전환시키기 위해 주입한 NH₃가 주변의 라디칼 및 O₂와 반응¹²⁾하여 오히려 NO를 생성하게 된다.



본 연구에서는 고온영역에서 배가스중 질소산화물 제거를 위하여 환원제인 요소를 사용한 SNCR 공정의 탈질효율을 조사하여 나타내었다. 배가스중 질소산화물이 폐기물소각로의 온도나 폐기물 소각로로 발생할 수 있는 부반응에 의해 소멸 또는 생성되는지를 확인하는 것은 순수한 환원제의 작용효과 즉 환원제에 의한 질소산화물의 제거효과를 결정하기 위해 기초적으로 수행해야 할 실험이며,¹³⁾ Fig. 2에서는 반응기 온도의 변화에 따른 질소산화물의 농도변화에 대한 실험으로 lab scale 반응기와 폐기물 소각로에서의 결과를 비교하였다. 김¹⁴⁾의 연구에서 초기 질소산화물의 농도는 200 ppm, 체류시간(R.T)은 2.25 sec이었으며, 실증 플랜트의 질소산화물의 농도는 150~200 ppm, 체류시간은 3.5 sec이었다. 또한, 실증 플랜트의 배가스의 농도는 S₁ 측정구에서 측정된 값을 사용하였으며, 정상운전 상태일 때 연소로 출구에서의 배출가스 유량은 47,000 Nm³/hr, NO_x는 150~200 ppm, HCl은 1~2 ppm, SO₂는 10~40 ppm, CO는 15~25 ppm, O₂는 10~13 ppm, H₂O는 6.3%이었다. 실험결과 질소산화물은 폐기물소각로의 출구온도가 증가함에 따라 초기 농도대비 최대 20 ppm이 증가하였으며, 폐기물소각로의 출구온도가 높아질수록 발생량의 증가폭이 점점 커지는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 이¹³⁾와 김¹⁴⁾의 연구결과와 유사하였으며, 이는 공기 중에 분포하여 있는 N₂의 일부가 고

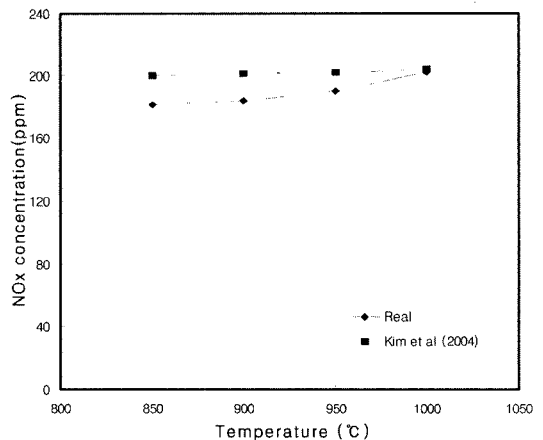


Fig. 2. Effect of temperature variation on the NO_x concentration with the industrial waste incineration plant (initial NO_x=150~200 ppm, R.T.=3.5 sec).

운영역에서 O₂와의 작용으로 NO로 산화되어 생성된 것으로 판단되며, 일정한 소각로 운전상태를 유지하였을 경우 출구온도가 950°C 전후일 때 NOx 농도는 약 180 ppm(표준산소농도 O₂ 12%) 전후로서 변화폭은 20 ppm 이내로 비교적 일정하였다.

2. 소각로 출구온도와 당량비의 변화에 따른 NOx 제거효율

SNCR에 대한 질소산화물 제거반응은 반응온도에 매우 민감하여 비교적 좁은 온도범위에서만 반응이 효율적으로 일어나게 되므로, SNCR 공정에 있어 정확한 반응온도 분포예측은 매우 중요하다. Fig. 3에서는 체류시간을 3.5 sec로 하고 lab scale 반응기에서 NOx의 초기기준농도를 200 ppm으로 정하였을 때 당량비별 온도변화에 따른 탈질효율과 실증 플랜트에서 당량비에 따른 탈질효율을 비교한 그래프이다. Lab scale 반응기에서 당량비 증가에 따라 탈질효율은 증가하였으나, 당량비 2.0 이상에서는 질소산화물 제거효율 증가가 둔화되었다. 본 실험에서 최대효율은 900°C에서 나타났으며, 당량비 0.5에서는 45%, 당량비 1.5에서는 85%, 당량비 2.0이후 92% 이상의 높은 질소산화물 제거효율을 나타내었고, 당량비 3.0에서는 96.5%에 달하는 제거효율을 보였으나, 1100°C 이상의 온도에서 상대적으로 낮은 60%의 제거효율을 나타내었다. 이러한 이유는 고온 상태에서 식 (9)와 같은 NO 생성경로의 메커니즘으로 NH₃가 NO로 전환되는 환원반응에 의하여 배가스중 질소산화물의 양을 증가시켰기 때문인 것으로 판단된다.

실증 플랜트에서도 lab scale 반응기와 유사한 경향을 나타내었으며 소각로 출구온도를 950°C 전·후로 하여

실험을 수행한 결과, 당량비가 1.0일 때 효율이 37.8%를 나타내었고, 1.5일 때 52.7%, 2.0일 때 61.4%로 당량비 1.5 이후에는 질소산화물 제거효율은 증가하나 그 증가폭은 감소됨을 알 수 있다. 당량비의 증가에 따른 질소산화물 제거효율의 증가는 반응기내에서 요소로부터 분해된 환원제의 농도가 높아져 NO가 환원제와 접촉하는 기회가 많아지게 되므로 보다 쉽게 반응이 일어났기 때문이며, 반응 메커니즘적 측면에서 당연한 결과이다. 그러나 과량의 환원제 주입은 운전비용의 증가를 가져올 뿐만 아니라 NH₃ slip^{15,16)}으로 인한 이차오염 문제를 일으킬 수 있으므로 적당한 양의 환원제 주입범위를 결정하는 것은 중요하다.

한편, 요소를 이용한 SNCR 공정에서 적당한 환원제 주입범위를 찾기 위하여 당량비를 1.0, 1.5, 2.0으로 변화시켜 실험을 수행하였고 Fig. 4에서는 당량비 변화에 따른 소각로 출구온도와 질소산화물의 제거효율을 확인하였다. 실증 플랜트 운전결과인 점을 감안해 보았을 때 일부 data의 분산이 관측되고 있었으며, 당량비가 증가할수록 제거효율이 약간 증가하는 것으로 나타났고, 최고 제거효율은 소각로 출구온도 950°C에서 61.4%로 나타났다. 당량비가 2.0일 경우 당량비 1.5에 비해 더 많은 요소가 주입되었으나, 그에 비해 제거효율의 증가가 크게 나타나지 않았다. 그러나 950~1000°C까지 일정효율을 확보하며 안정적으로 운전되는 것과 실제 공정임을 고려해 보았을 때 투입되는 폐기물의 성상과 예상하지 못한 소각로내 운전조건의 변화로 질소산화물이 대량 발생 할 경우를 대비하여 당량비를 2.0으로 운전하는 것이 적정하다고 판단된다.

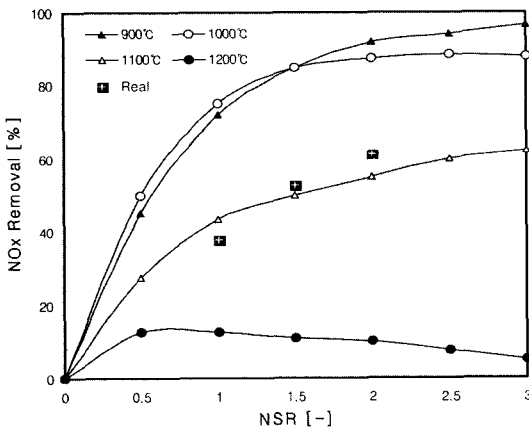


Fig. 3. Effect of NSR on the NOx removal efficiency according to temperature variation with the industrial waste incineration plant (initial NOx=200 ppm, R.T.=3.5 sec, Temp.: 850~1000°C).

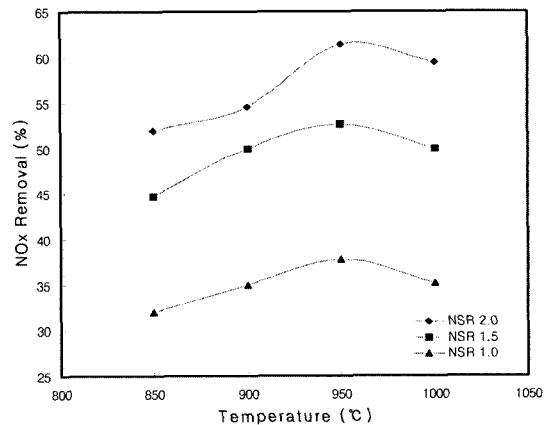


Fig. 4. Effect of temperature on the NOx removal efficiency according to NSR variation with the industrial waste incineration plant (NOx=200 ppm, R.T.=3.5sec, Reductant=urea).

3. 요소 분무농도와 분사노즐 개수에 따른 NOx 제거효율

폐기물소각로의 SNCR 공정에서 요소를 분무하는 방법 중 하나는 낮은 농도의 환원제를 분사하여 용량을 증가시킨 후 반응공정 내부를 통과하는 질소산화물의 접촉회수와 접촉면적을 증가시키는 방법과 접촉시 높은 제거효율을 나타낼 수 있도록 비교적 높은 농도의 환원제를 분사하여 노즐 분사량을 줄여 공정내부에 분무하는 방법이 있다. 따라서 본 실험에서는 분사되는 환원제의 절대량은 같으나 분무농도를 변화시키고 분무량을 달리하였을 때, SNCR 공정에서의 분무상태에 따른 탈질효율을 알아보려고 하였다. Fig. 5에서는 실증 폐기물소각로에서 당량비 2.0, 체류시간 3.5 sec로 조정하여 요소 분무농도를 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%로 변화시켰을 때 분무농도 증가에 따른 소각로 출구온도의 변화에 따른 질소산화물 제거효율의 관계를 나타내었다. 요소용액의 분무농도가 5 wt%일 때 가장 높은 효율을 나타내었으며, 요소 5 wt%로 분무되는 경우에는 950°C에서 최대효율 62.4% 이상을 얻을 수 있었다. 그러나 요소를 5 wt%로 분무시 SNCR 공정 4곳에 설치된 분무노즐에서 분사되는 다량의 액적내부 수분 증발로 인하여 소각로 출구의 요소분무지점 온도가 일부 감소되었고, 실제 조업운전시 예상 밖의 조업환경의 변화 및 소각로 내부의 부식 등과 같은 문제에 유연하게 대처하기 위하여 요소를 10 wt%로 분사하는 것이 적절한 것으로 사료되며, 향후 실증공정에서의 조업 안전성과 적절한 수준의 제거효율을 확보할 수 있을 것으로 판단된다.

또한, 폐기물소각로의 SNCR 공정에서 요소분무를 원

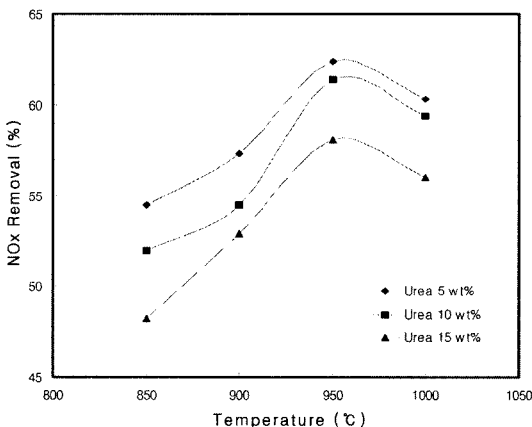


Fig. 5. Effect of temperature on the NOx removal efficiency according to urea injection concentration with the industrial waste incineration plant (initial NO=200 ppm, R.T.=3.5, NSR=2.0).

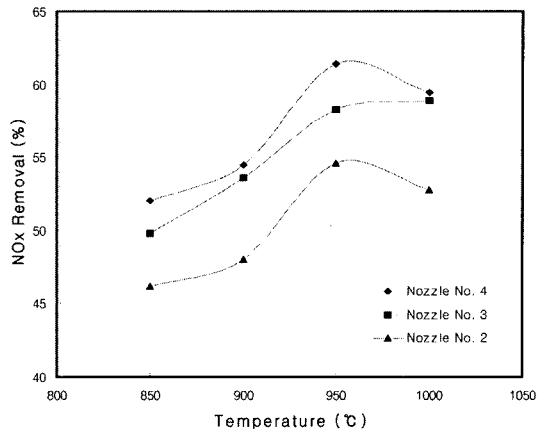


Fig. 6. Effect of temperature on the NOx removal efficiency according to nozzle number with the industrial waste incineration plant (initial NO=200 ppm, R.T.=3.5, NSR=2.0).

할히 하기 위하여 분사노즐의 수를 증가시키는 것도 한 방법일 수 있으며, Fig. 6에서는 분사노즐수의 증가에 따른 폐기물소각로에서 발생하는 배가스중 질소산화물 제거효율을 확인하였다. Fig. 6에서와 같이 요소주입농도를 10 wt%, 당량비는 2.0으로 주입할 때 분사노즐 개수의 변화에 따른 출구온도와 질소산화물 제거효율과의 관계는 분사노즐이 2개인 경우 950°C에서 54.6%의 효율을 나타내었으며, 분사노즐의 개수가 4개를 설치하여 실험을 수행하였을 경우 61.4%의 제거효율을 얻을 수 있었다. 이는 같은 양의 요소용액을 분사할 때 분사노즐 개수가 많은 경우 넓은 지역에 골고루 분사되어 질소산화물의 제거효율이 증가된 것으로 판단된다. 그러나 분사노즐의 개수가 증가하면 제거효율 증가의 폭은 좁아지는 것으로 나타났다. 따라서 단순한 분무노즐의 수적인 증가는 소각로 설계시 비용증가의 원인이 될 수 있으며, 과잉 분무로 인하여 운전비용의 증가를 가져올 수 있을 것으로 판단된다.

4. 첨가제(CH₃OH, Na₂CO₃) 주입량에 따른 NOx 제거효율

첨가제의 주입비율에 따른 NOx 제거효율을 살펴보기 위하여 첨가제로 CH₃OH와 Na₂CO₃를 사용하였으며, 요소용액 40 wt%중 요소량의 5 wt% 및 10 wt%에 해당하는 비율만큼 저장탱크에 넣고 혼합·주입하였으며, 각각의 첨가제와 환원제의 혼합용액은 주입 line상의 막힘현상과 침전현상을 예방하기 위하여 사전에 충분히 용해시킨 후 사용하였다. Fig. 7에서는 SNCR 반응기 내에서 온도를 850~1,000°C로 변화시켰을 때 첨

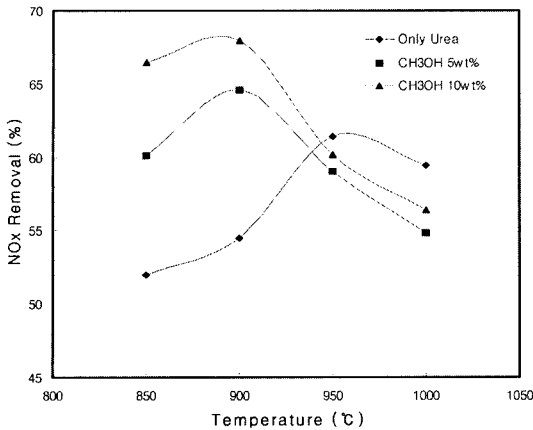


Fig. 7. Effect of temperature on the NOx removal efficiency according to promotor kinds with the industrial waste incineration plant (initial NO=200 ppm, R.T.=3.5, NSR=2.0).

가제 CH_3OH 를 5 wt%와 10 wt%로 주입할 경우 질소산화물 제거효율의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 Urea 만을 주입하였을 때 SNCR 공정의 반응온도 범위는 950°C를 중심으로 형성되었으며 첨가제의 량을 증가시켜 주입하였을 경우 CH_3OH 의 촉매작용에 의해 SNCR 공정의 반응온도 범위는 900°C 부근으로 이동하였으며, 최고효율이 68.0%로 나타났다. 요소만을 환원제로 사용하였을 경우와 비교하였을 때 질소산화물 제거효율이 6.6% 가량 증가하였다. 특히 요소용액에 첨가제로 CH_3OH 5 wt%를 주입하였을 경우에는 900°C 부근에서 64.6%의 질소산화물 제거효율을 나타내었으나, CH_3OH 10 wt%를 첨가제로 주입하였을 경우에는 900°C 부근에서 68.0%의 제거효율이 확인되었다. 따라서 CH_3OH 10 wt%를 주입하였을 경우에는 CH_3OH 5 wt% 주입한 경우와 비교하여 900°C에서의 최고농도가 3.4% 정도 증가하는 것으로 나타났으며, 첨가제의 주입으로 인하여 질소산화물 제거효율의 증가와 운전범위 확대를 실증 폐기물소각로에서 확인할 수 있었다.

Fig. 8에서는 Fig. 7에서 높은 질소산화물 제거효율을 나타낸 CH_3OH 10 wt%에 Na_2CO_3 를 5 wt% 및 10 wt%씩 각각 첨가하여 주입하였을 경우 그에 따른 NOx 저감효율을 살펴보았다. 환원제를 단일 주입한 경우와 환원제에 CH_3OH 만을 첨가한 경우보다 두가지 첨가제와 환원제를 혼합·조합한 경우의 질소산화물 제거효율이 증가하는 것으로 나타났고, 실제 공정에서 더 넓은 조업조건을 확보할 수 있었다. 특히 Na_2CO_3 5 wt%와 Na_2CO_3 10 wt%를 추가하여 혼합·주입한 경

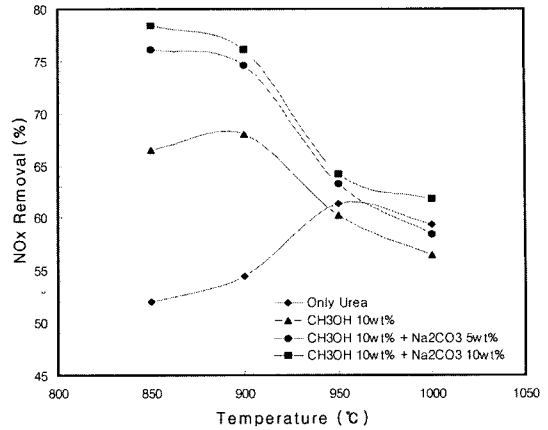


Fig. 8. Effect of temperature on the NOx removal efficiency according to promotor and additive kinds with the industrial waste incineration plant (initial NO=200 ppm, R.T.=3.5 sec, NSR=2.0).

우에는 850°C에서 76.1~78.4 % 수준의 질소산화물 제거효율을 얻을 수 있었으며, Na_2CO_3 를 5 wt% 및 10 wt%로 주입한 경우 제거효율의 차이가 1.5~2.3% 범위로 비교적 적은 차이를 가지는 것으로 나타났고, 운전비용의 저감 및 제거효율과의 상관관계를 고려하여 Na_2CO_3 의 주입은 5 wt%로 하였다. 또한, 요소용액 40 wt%에 CH_3OH 10 wt%와 Na_2CO_3 5 wt%를 혼합 첨가하여 분사한 경우와 요소용액만을 주입한 경우의 질소산화물의 제거효율을 비교하면 첨가제를 사용한 경우가 14.7% 이상의 높은 제거효율 증가를 보였으며, 반응온도영역 또한 50~100°C 정도 저온영역으로 이동하였다. 따라서 첨가제의 사용은 온도영역의 확대와 질소산화물 제거효율의 증가를 가져오는 것으로 판단되나, CO나 NH_3 의 발생으로 인한 2차적인 오염이 우려되므로, 향후 첨가제 사용으로 인한 대기오염물질 발생에 대한 정량적인 data 확보를 위한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 폐기물 처리량이 3.95 ton/hr인 실증 폐기물소각로에서 요소 미주입시 소각로 내에서 질소산화물의 생성여부를 확인하였다. 또한, 실증 폐기물소각로에서 기초적인 영향인자들에 따른 질소산화물의 반응특성을 비교 및 분석하였고, 폐기물소각로에서 요소를 이용한 SNCR 공정의 탈질효율과 적절한 운전조건 도출하기 위하여 소각로 출구온도, 당량비, 요소 분무농도, 노즐개수 및 첨가물(CH_3OH , Na_2CO_3) 주입량의

변화에 따른 영향인자와 질소산화물의 반응특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 환원제 미주입시 출구온도가 850°C에서 1,000°C로 증가할 때 질소산화물의 증가량은 20 ppm 정도로 나타났으며, 일정한 소각로 운전상태를 유지하였을 경우 출구온도가 950°C 전후일 때 NOx 농도는 약 180 ppm(표준산소농도 O₂, 12%) 전후로서 변화폭은 20 ppm 이내로 비교적 일정하였다.

2. 실증 플랜트에서 요소용액 10 wt%을 주입하고 당량비를 1.0, 1.5, 2.0으로 변화시켰을 때 최고의 제거효율은 소각로 출구온도 950°C에서 61.4%로 나타났으며, 950~1,000°C까지 일정효율을 확보하여 운전됨을 확인할 수 있었다. 또한, 당량비가 2.0일 경우 당량비 1.5에 비해 더 많은 요소가 주입되었으나, 그에 비해 제거효율의 증가가 크게 나타나지 않았으나, 실공정임을 고려할 때 투입되는 폐기물의 성상 변화와 예상하지 못한 소각로내 운전조건의 변화로 질소산화물이 대량 발생할 경우를 대비하여 당량비를 2.0으로 운전하는 것이 적정하다고 판단된다.

3. 당량비 2.0, 체류시간 3.5 sec에서 분무농도와 분사노즐의 개수를 변화시켜 실험을 수행한 결과, 요소 분무농도를 10 wt%로 하였을 경우 소각로 출구온도의 감소 예방과 연소로 환경변화에 대한 적절한 대처를 할 수 있어 적절한 수준의 효율과 안전을 확보할 수 있었으며, 분사노즐의 개수를 4개로 운전하는 것이 소각로 설계시 설치비용 증가와 과잉분무로 인한 운전비용의 증가를 막을 수 있을 것으로 판단된다.

4. 요소분무 농도를 10 wt%로 고정한 후 4개의 분사노즐로 요소용액 40 wt%에 포함된 요소량의 10 wt%에 해당하는 CH₃OH와 5 wt%에 해당하는 Na₂CO₃를 혼합 첨가하여 소각로에 주입하였을 경우, 반응온도는 50~100°C 정도 저온영역으로 이동하였고, 질소산화물은 78.4%의 높은 제거효율을 나타내었으며, 단독 첨가에 비해 더 넓고 높은 반응온도 범위를 확보할 수 있었다.

참고문헌

1. 정종현 : 중·소형 폐기물소각로 및 배연탈황공정용 홍합(Hard-Shellled Mussel) 해양 패각폐기물 Sorbent 적용기법 연구. 한국환경위생학회지, 29(1), 34-42, 2003.

2. 정종현, 손병현, 정덕영, 김현규, 이협희 : 폐기물소각로의 유해 대기오염물질 배출 특성. 한국환경위생학회지, 29(5), 17-26, 2003.

3. 정종현, 최석규, 조세환 : 북천지역 자연학습 체험단지 조성을 위한 기본 계획(II)-홍수위 및 식수결정, 북천경관분석-. 한국환경위생학회지, 28(5), 13-21, 2002.

4. Bosch, H. and Janssen, F. : Catalytic reduction of nitrogen oxides-a review on the fundamentals and technology. *Catalysis Today*, 2, 369-532, 1988.

5. Soud, H. N. and Fukasawa, K. : Developments in NOx Abatement and Control, IEA Coal Research, London, 1996.

6. Jordal, M., Lauridsen, T. L. and Dam Johansen, K. : NOx removal on a coal fired utility boiler by selective non-catalytic reduction. *Environ. Prog.*, 11(4), 296-301, 1992.

7. 김동찬 외 : 기력발전설비 질소산화물 저감방안 기술용역. 한국전력공사 환경관리처 연구보고서, 1997.

8. Teixeira, D. P., Himes, R. M., Smith, R. A., Musio, L. J., Jones, D. G. and Steinberger, J. : Selective Noncatalytic Reduction(SNCR) Field Evaluation in Utility Natural Gas-Fired Boiler, DOE/PC/90363-T4. October. 1992

9. Shin, M. S., Jang, D. S., Shin, N. I., Kim, D. C. and Ohm, T. I. : Development of a computer program for SNCR process. *Environ. Eng. Res.*, 6(1), 7~15, 2001.

10. Miller, J. A. and Bowman, C. T. : Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion. *Progr. Energy and Combustion Sci.*, 15, 287-338, 1989.

11. Dean, A. M., Hardy, J. E. and Lyon, R. K. : Kinetics and Mechanism of NH₃ Oxidation, Nineteenth Symposium(Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 97-105, 1982.

12. Chajar, Z., Primet, M., Pralialud, H., Chevrier, M., Gauthier, C. and Mathis, F. : Nitrogen dioxide effect in the reduction of nitric oxide by propane in oxidizing atmosphere. *Catalysis Letter*, 28, 33-44, 1994.

13. Lee, K. W. : Influence of Mixing between NH₃ and NO for De-NOx reaction in the SNCR process, Ph.D Dissertation, Pusan National University, 2002.

14. Kim, J. H., Kim, B. H., Park, J. W. and Lee, S. M. : Reaction characteristics by injection of promoters in selective non-catalytic reduction(SNCR). *J. Korea Society of Waste Management*, 21(6), 523-533, 2004.

15. 이강우, 정종현, 오광중 : High Level O₂ 배가스중 NO 저감에 대한 선택적비촉매환원 반응특성에 관한 연구. 한국환경과학회지, 11(6), 77-82, 2002.

16. Gutberlet, H. and Schallert, B. : Selective catalytic reduction of NOx from coal fired power plant. *Catalysis Today*, 16, 207-236, 1993.