

Hybrid SNCR/SCR 탈질공정에서 SNCR의 관통노즐에 의한 NO_x 저감 및 NH₃ Slip 특성

현 주 수[†]

한국에너지기술연구원
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
(2008년 10월 22일 접수, 2009년 1월 14일 채택)

Characteristics of NO_x Reduction and NH₃ Slip in SNCR Using Pipe Nozzle for the Application of Hybrid SNCR/SCR Process

Ju Soo Hyun[†]

Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 22 October 2008; accepted 14 January 2009)

요 약

Hybrid SNCR/SCR 공정개발을 위해 1,000 Nm³/hr 용량의 실증 플랜트를 제작하였다. 1단계로 SNCR의 최적운전 조건을 규명하기위해 환원제의 당량비(NSR, 0.5~5.0), 반응온도(850~1,100 °C), 노즐형태(벽노즐, 관통노즐), 노즐위치를 변수로 SNCR 실험하였다. 벽노즐은 NSR 2.5에서 87%까지 NO_x 저감효율이 급증하고 이후 증가 폭이 둔화되었다. 관통노즐 상향분사와 비교해, 적용 가능한 반응온도 범위가 적었다. 관통노즐 상향은 NSR 1.5에서 77%까지 NO_x 저감효율이 급증되는 현상을 보였다. 그러나 관통노즐 하향은 NO_x 저감효과가 없을 뿐만 아니라 오히려 NO_x 발생이 증가하였다. 관통노즐에서 환원제를 상향분사했을 때, NSR 0.5~1.5 범위에서 NO_x 저감효율은 50~75%로 나타났고, 890~1,000 °C 범위의 반응온도변화에도 NO_x 저감효율의 증감없이 일정한 효율을 보였다. Urea 5% 용액을 NSR 1.2에서 관통노즐로 상향 분사했을 때이며, 이때 200 ppm의 NO_x가 약 60 ppm으로 저감되고, 미반응 NH₃는 50~100 ppm이었다. 이 조건에서 SNCR 후단의 SCR에 추가적인 NH₃ 공급 없이도 90% 이상의 NO_x 저감효율이 기대된다.

Abstract – A hybrid SNCR/SCR plant was designed and manufactured, and experimented on the SNCR process in the first step to investigate the optimum operation conditions of SNCR, with the equivalence ratio of the reducing agent(NSR, 0.5~5.0), reaction temperature(850~1,100 °C), nozzle type(wall nozzle, pipe nozzle), and nozzle position as variables. In the case of wall nozzles, the NO_x reduction efficiency rapidly increased to 87% at 2.5 NSR and slowed down after this. Compared to the upward spray from the pipe nozzle, wall nozzles have narrower range of applicable reaction temperature. In the case of pipe nozzles, it rapidly increased to 77% at 1.5 NSR. But the pipe nozzle downward had no NO_x reduction efficiency; on the contrary, NO_x increased. When the reducing agent was sprayed upward from a pipe nozzle, the NO_x reduction efficiency was 50~75% in the range of 0.5~1.5 NSR, and the NO_x reduction efficiency was constant without fluctuations even in the change of reaction temperature from 890 to 1,000 °C. When 5% urea solution was sprayed upward from the pipe nozzle, 200 ppm NO_x decreased to approximately 60 ppm at 1.2 NSR, and the non-reacted NH₃ was 50~100 ppm. In this condition, we expect over 90% NO_x reduction efficiency without additional supply of NH₃ to SCR at the back of SNCR.

Key words: SNCR, Urea, NO_x, NH₃, Pipe Nozzle

1. 서 론

환경법 강화로 인하여 일반보일러, 발전시설, 소각시설 또는 소각보일러에서 질소산화물(NO_x) 대기오염물질 배출허용 기준은 각각 70(4)~250(4)ppm 이하, 50(4)~600(13)ppm 이하, 80(12)ppm 이하이

다. NO_x는 광화학스모그, 산성비, 오존발생의 원인물질이며, 인체와 자연 파괴 물질로 향후에도 지속적인 관리와 규제 강화가 예상된다. 발전소, 산업시설에서는 연소후 탈질법인 촉매환원법(Selective Catalytic Reduction: SCR) 공정과 비촉매환원법(Selective Non-Catalytic Reduction: SNCR) 공정을 주로 적용한다. SCR 공정은 300~400 °C의 저온에서 80% 이상의 효율을 얻을 수 있으나, 고가의 촉매 설치 및 주기적인 교체 부담이 따른다. SNCR 공정은 850~1,100 °C에서

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: his1261@kier.re.kr

환원제와의 반응에 의해 30~60%의 NOx 저감효과를 얻을 수 있다고 보고되고 있다[1-3].

선진국에서는 두 기술을 복합한 hybrid SNCR/SCR 공정이 개발되고 있는 추세이다. 이 공정은 SNCR에서의 미반응 과다 NH3가 배출되는 문제점을 해결할 수 있고, SCR 촉매 부피를 줄여 시설비 및 운영비를 절감하면서 NOx 저감효율을 향상시킬 수 있는 장점이 있다[4-7].

Hybrid SNCR/SCR 공정 개발을 목적으로 반응가스 처리용량 1,000 Nm³/hr 급 플랜트를 설계, 제작하였다. 본 연구에서는 1단계로 SNCR 공정의 최적운전조건을 도출하기 위한 실험을 수행하였다. 문헌에 따르면, Lab. scale에서, NH₃의 산화반응 때문에 고온에서 NOx 저감효율이 감소하므로 최적 반응온도는 900~950 °C 전후이며, 당량비(Normalized Stoichiometric Ratio: NSR) 2.0 이상에서 90% 이상의 NOx 제거효율을 보인다고 보고하고 있으며, 연료와 운전조건등의 변화가 심한 실증 폐기물 소각로에서는 NSR이 같더라도 환원제 분사노즐 수가 많을수록 혼합성 향상으로 효율이 높아지나 NOx 제거효율은 60% 선으로 감소된다고 보고하고 있다[20-22]. SNCR 공정에서 환원제와 NOx의 반응은 850~1,100 °C에서 가장 활발히 진행되므로 반응기 내부온도의 변화에 적응하여 분사위치와 분사량을 최적화하는 기술의 개발이 필요하다.

본 연구는 pilot scale의 SNCR 반응기를 자체 제작하여 실험한 결과로서, 상용 플랜트에서 구현하지 못하는 반응온도, 환원제 분사위치, 당량비(Normalized Stoichiometric ratio: NSR)의 영향을 알아 보았고, 특히 반응가스와 환원제의 혼합성을 향상시키기 위해 관통노즐을 개발하여 기존 벽노즐과 NOx 저감 효과를 비교하였다. 그

리고 NH₃ Slip 거동은 가스 샘플분석방법이 아니라, FTIR 분석기를 사용하여 순간 측정 방법으로 실시간 생성 거동을 분석하였다.

실험변수는 환원제의 당량비(NSR, 0.5~5.0), 반응온도(850~1,100 °C), 노즐형태(벽노즐, 관통노즐)이며, 환원제로 요소(이하 Urea라 표기함)를 사용하였다.

SNCR 공정에서 1차 탈질 후 배출되는 NOx와 미반응 NH₃가 1:1 비율이 되는 최적운전조건을 도출하여 2차 SCR 공정에서 추가적인 NH₃ 공급없이 90% 이상 NOx를 저감시키는 것이 본 연구의 목표이다. SNCR에서 배출되는 NOx와 미반응 NH₃의 SCR 2차 탈질실험은 수행중이며 추후에 발표될 예정이다.

2. 실험장치 및 실험방법

Fig. 1은 본 연구를 위해 설계, 제작한 Hybrid SNCR/SCR 공정 및 건식 탈황 공정 실험장치이다. 2.0 MWE급 한국에너지기술연구원(Korea Institute of Energy Research: KIER)의 연소배가스 R&D 실증설비(이하 KIER 플랜트로 표기함)에서 12,000 Nm³/hr의 연소배가스가 발생되며, 이때 NOx 농도는 약 150 ppm이다. 본 실험장치는 KIER 플랜트의 Bag filter와 SCR 중간에서 1,000 Nm³/hr의 실제 연소배가스를 뽑아 SNCR/SCR탈질실험 및 건식 탈황실험을 할 수 있도록 구성되었다. 이때 KIER 실증설비에서 추출한 연소배가스(이하 반응가스라 표기함) 온도는 200 °C에 불과하다.

반응가스는 KIER 실증설비⇒열교환기⇒SNCR 반응기⇒열교환기⇒SCR⇒건식탈황기⇒집진기⇒I.D. Fan⇒KIER 실증설비로 연결되는 흐름도를 보이고 있다.

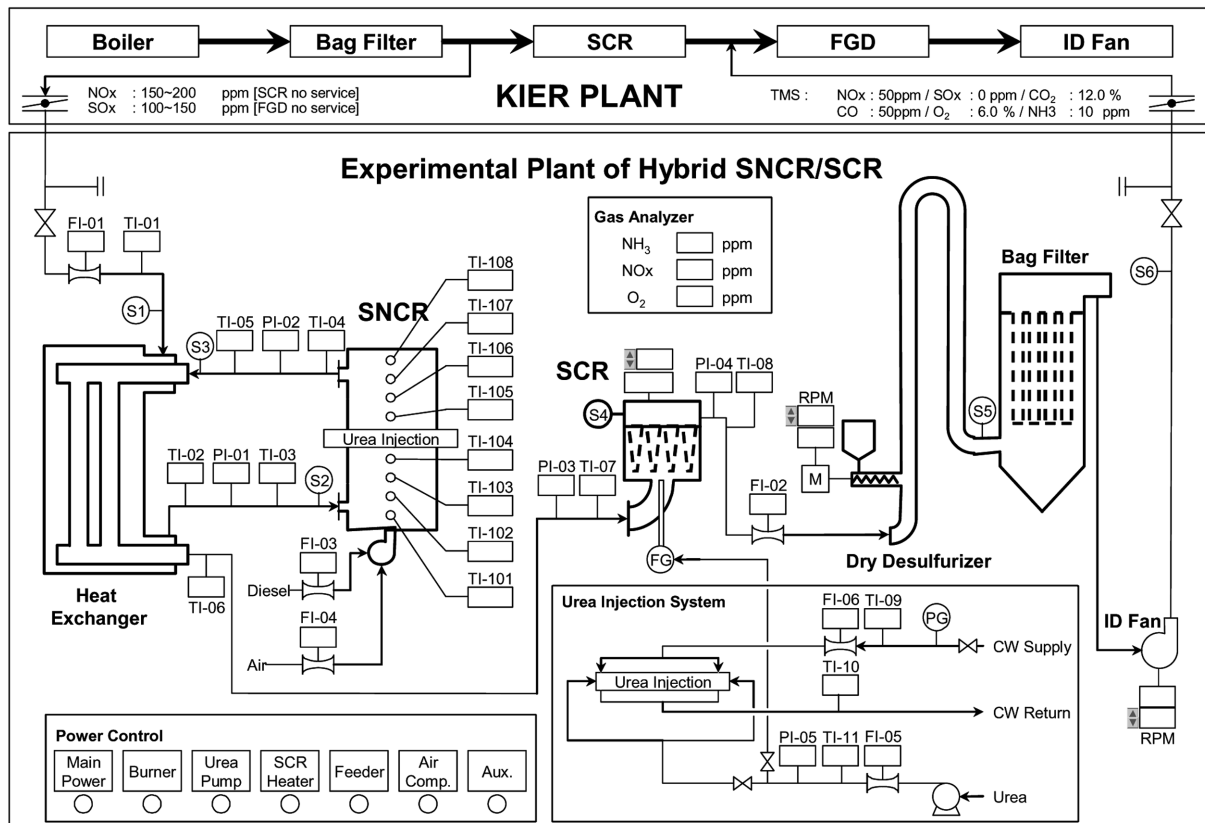


Fig. 1. Experimental plant of hybrid SNCR/SCR.

SNCR 실험을 위하여 연소배가스의 온도는 약 800~1,100 °C가 요구되므로 SNCR 반응기 하단에 경유버너를 설치하였고, SCR의 반응온도는 약 200~400 °C이므로 SNCR 반응기와 SCR 반응기 사이에 열교환기(Gas-Gas Exchanger)를 설치하였다.

SNCR 후단과 SCR 후단에 연소배가스 농도 연속측정용 가스분석기를 설치하였다. 가스분석기는 testo350XL과 ABB Advanced Cemas-FTIR NT를 사용하였다.

SNCR 반응기는 내경 800 mm, 길이 3,200 mm 수직 원통형 형태이다. 연소실 외벽은 200 mm 두께로 내화벽돌과 Castable로 단열처리하였다. 반응기는 수직형이며, 경유 버너(BT34D5G)는 바닥에 상향 설치하였다. 버너용량은 25~55 L/hr이다.

반응온도 측정을 위해 3.2 m 높이의 반응기에 0.4 m 간격으로 8개(하단에서부터 Ti101~Ti108)의 K type T/C를 설치하였다. 각각의 T/C 위치에서 Urea 분사실험이 가능하도록 8개의 Urea 분사노즐 설치구를 형성하였다. Urea 분사노즐은 벽노즐(Wall nozzle)과 관통노즐(Pipe nozzle)을 제작하여 실험하였다. 벽노즐은 수직형 SNCR 반응기 내부 측면 벽에서 반응기 내부 중심축을 향해 수평으로 환원제를 분사시키는 노즐이며, 관통노즐은 수직형 SNCR 반응기 내부를 관통하도록 노즐을 설치하여 환원제를 수직으로 상향(연소가스 흐름 방향) 혹은 하향(연소가스 흐름 역방향)으로 분사시키는 노즐이다. 액적 분사노즐(HM1/8AATP 650033-SS)의 노즐관은 이중노즐로 냉각수관과 환원제관으로 구성되었다. 환원제 분사 설비로 저장탱크, 분사펌프와 인버터, 유량계(Fi05), 온도계(Ti09)가 있다.

KIER 플랜트의 NOx 발생량은 운전조건에 따라서 약 150~250 ppm으로 변화가 있다. 그리고 본 실험에서 제작한 SNCR 반응기를 단독운전할 때 NOx 발생량은 약 70 ppm이다. 따라서 균일한 NOx 농도에서의 SNCR 반응기 실험을 위해 SNCR 반응기 입구에 NO 99.5% 표준가스 공급 설비를 구성하였다.

반응가스량을 측정하기 위해 열교환기 전단에 연소배가스 유량계(Fi01)와 온도계(Ti01)를 설치하고, SNCR 반응기 하단에 경유 연소용 공기 유량계(Fi04)를 설치하였다.

Table 1에 주요 실험조건과 실험변수를 정리하였다. 노즐형태실험은 벽노즐 1개, 벽노즐 2개, 관통노즐 상향, 관통노즐 하향으로 4 종류 노즐형태를 비교 실험하였다. 환원제로 Urea 용액을 약 0.1~0.3 L/min로 공급하고, Urea 농도는 2.5, 5, 10, 20%로 변화시켰다. Urea 노즐위치는 Ti103(1.0 m height), Ti104(1.4 m height), Ti105(1.8 m height)로 이동하면서 실험하였다. 분사온도 실험은 노즐위치의 반응가스 온도를 약 850~1,100 °C로 변화시켰다.

NSR(Normalized Stoichiometric ratio)은 NOx를 기준으로 한 이론적 당량비로 다음과 같이 정의된다. Urea는 분해되어 1 mol당 NH₃ 2 mol이 생성되므로 이론적으로는 Urea 1 mol이 NO 2 mol을 제거할 수 있다.

$$NSR = \frac{2 \times [CO(NH_2)_2]}{[NO]}$$

NSR 변화에 따라 NOx 저감효율은 향상되나 NSR > 2.0 이상이면 제거효율이 일정해진다고 보고하고 있다[12, 13].

3. 결과 및 고찰

3-1. SNCR에서 관통노즐의 NOx 저감효과

Fig. 2는 수직형 SNCR 반응기에 관통노즐을 설치하고, Urea 농도 10% 용액을 0.15 L/min 공급하여 Urea 분사에 따른 NOx 저감효과를 측정된 결과이다. SNCR의 140 cm 높이(이하 Ti104 위치로 표기함)에 관통노즐을 설치하였고, 노즐위치에서 측정된 반응가스의 평균온도(이하 평균 노즐온도로 표기함)가 880 °C(온도범위: 793~924 °C)와 1,000 °C(온도범위: 978~1,018 °C) 일 때, NOx 저감효율은 77.1%, 77.4%였다. 이때 SNCR 반응기에서 배출되는 연소가스온도(이하 반응가스온도라 표기함)는 평균 717 °C와 832 °C이고, 반응가스량은 각각 481 Nm³/hr, 446 Nm³/hr였다. NSR은 각각 1.7, 1.4로 계산되었다.

NOx 감소와 더불어 CO가 각 반응온도 구간에서 53 ppm, 11 ppm으로 증가하였다. 이는 Urea가 320 °C에서 분해되어 NH₃와 HNCO가 생성되고 HNCO와 radical 반응으로 생성된 NCO가 NO와 반응하여 N₂O와 CO가 생성되기 때문이다[14].

문헌에 의하면 SNCR에서 환원제의 반응온도 구간이 900~1,000 °C로 좁고, 반응온도가 높아질수록 환원반응속도가 증가하여 NO의 제거가 활발해진다[12, 15, 16]. 그러나 고온에서는 NH₃와 HNCO의 산화반응 속도가 빨라져 오히려 NO 생성이 늘어나게 되므로 NO의 제거효율은 최적 반응온도를 가지게 된다[17-19]. SNCR 반응기에

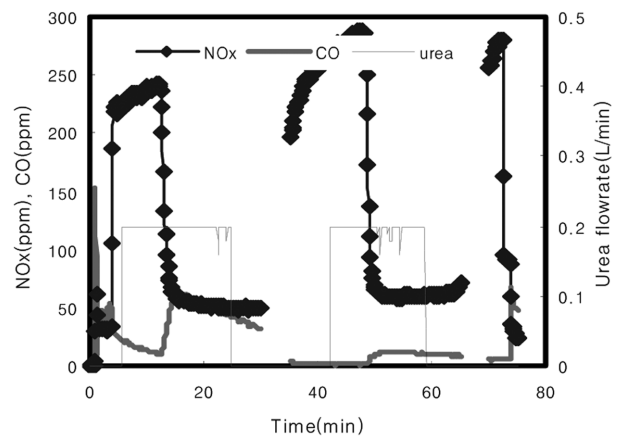


Fig. 2. Effect of urea injection using pipe nozzle upward on SNCR reactor.

Table 1. Experimental conditions and variables

Experimental conditions		Experimental variables	
NOx concentration	150~250 ppm	NSR	0~5
O ₂ concentration	6~10%	Nozzle type	Wall(1, 2)/Pipe(up, down)
CO concentration	0 ppm	Urea flowrate	0.1~0.3 L/min
Total Flowrate	500 Nm ³ /hr	Urea concentration	2.5~20%
Gas Temp.	750 °C	Nozzle position	100~180 cm
Nozzle	HM1/8AATP	Atomizing Temp.	800~1,100 °C

서 Urea 분사에 의한 최적 반응온도는 950~970 °C 영역인 것으로 보고되고 있다[20, 21]. 그러나 본 실험에서는 Urea가 분사지점의 온도(이하 노즐온도로 표기함)가 880~1,000 °C로 변화가 있었지만 NOx 저감효과는 변화없이 균일한 결과를 보이고 있다.

3-2. SNCR 노즐형태 비교실험

노즐형태실험은 벽노즐 1개, 벽노즐 2개, 관통노즐 상향, 관통노즐 하향으로 4종류 노즐형태를 비교실험 하였다. 벽노즐은 수직형 SNCR 반응기 측벽에 Urea 분사노즐을 설치하여 Urea를 수평방향으로 분사하였으며, 관통노즐은 노즐관이 SNCR 반응기 내부를 관통하도록 설치하여 Urea를 수직방향으로 분사하였다.

Fig. 3은 평균 노즐온도가 925 °C인 운전조건에서 각각의 노즐형태의 NOx 저감효율을 측정한 결과이며, Fig. 4는 평균 노즐온도가 1,007 °C 일 때 NOx 저감효율을 측정한 결과이다. 그림에서 wall1은 벽노즐이 1개인 경우이며, wall2는 벽노즐 2개를 사용한 경우이다. 관통노즐로 Urea를 향류로 분사한 실험은 downth로 표기하였고, Urea를 병류로 분사하여 연소가스 흐름과 같은 실험은 upth로 표기하였다. 각 노즐은 Ti104 위치에 설치하고, Urea 용액의 농도와 분사량이 동일하도록 하였다.

NOx 저감효율은 벽노즐 2개인 경우 92.8%, 69.7%, 벽노즐 1개 일 때 80.8%, 47.1%로 측정되었다. 벽노즐 2개일 경우 상대적으로

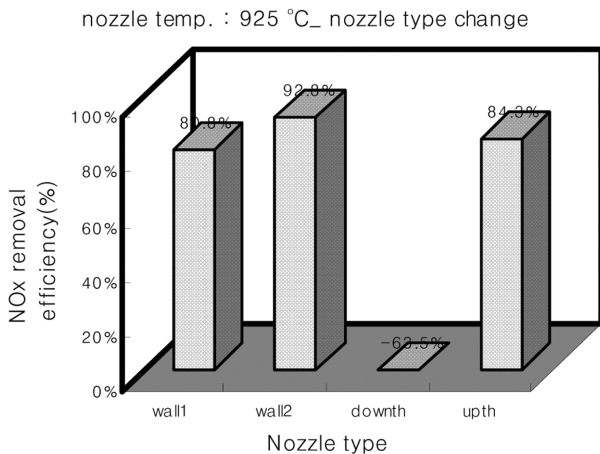


Fig. 3. The effect of nozzle type on SNCR reactor (at Tn: 925 °C).

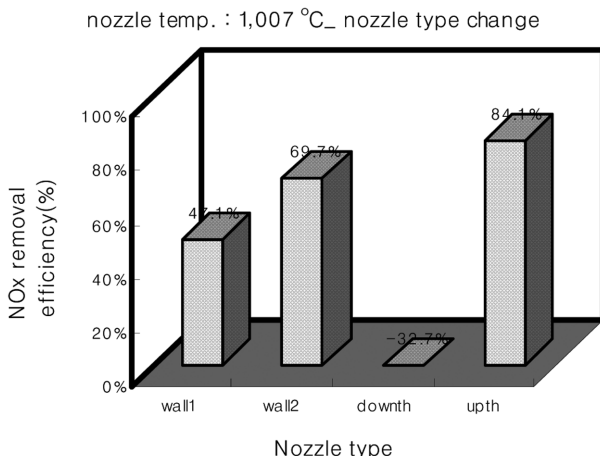


Fig. 4. The effect of nozzle type on SNCR reactor (at Tn: 1,007 °C).

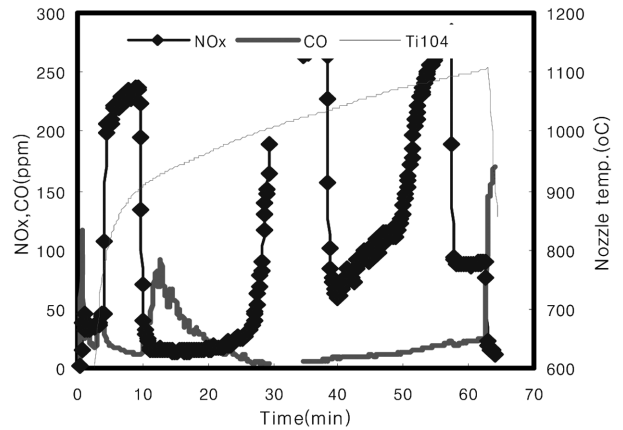


Fig. 5. Effect of nozzle temperature in urea injection using wall 2 nozzle on SNCR reactor.

Urea 용액과 반응가스와의 혼합성이 향상되어 NOx 저감효율이 높고 또 노즐온도의 영향도 적었다고 본다. 이때 벽노즐 2개에서 공급된 Urea 양과 벽노즐 1개에서 공급된 Urea 양은 같다.

관통노즐 하향은 Urea 분사방향이 반응가스 흐름과 반대방향이며, 관통노즐 상향은 같은 방향이다. 관통노즐로 Urea를 하향 분사했을 때에는 NOx 저감효과가 없고 오히려 NOx 발생량이 증가하는 경향을 보였다. 그러나 관통노즐 상향인 경우에는 NOx 저감효율이 84% 이상으로 높고, 노즐온도의 영향도 없었다. 이러한 결과는 반응가스와의 혼합성의 차이 때문으로 판단되며, 앞으로 집중적으로 연구가 필요한 부분인 것으로 본다.

Fig. 5는 벽노즐 2개 실험에서 노즐온도, NOx, CO 발생을 연속 측정한 결과이다. 노즐온도(Ti104)가 평균 927 °C 일 때는 NOx 발생량이 16.1 ppm으로 줄어 92.8%의 높은 NOx 저감효율을 기록했지만 평균 1,007 °C의 노즐온도에서는 NOx 81.2 ppm으로 69.7%로 떨어지며, 노즐온도가 높아짐에 따라 1,070 °C에서 NOx 발생이 120 ppm 까지 증가하는 경향을 뚜렷이 보여준다. 관통노즐 실험결과인 Fig. 2와 비교해, 벽노즐의 반응온도 범위가 좁은 것을 알 수 있다. 관통노즐의 경우 환원제와 반응가스와의 혼합성이 향상되어 벽노즐보다 NOx 저감 효과가 향상되었다고 판단된다.

3-3. NSR 변화실험

Fig. 6은 Ti104 위치에 벽노즐 2개를 설치하고 NSR과 평균 노즐온도를 변수로 NOx 저감효율을 측정한 실험이다. Fig. 7은 Ti104 위치에 관통노즐을 상향 분사되도록 설치하고 Urea 농도와 평균 노즐온도를 변수로 NOx 저감효율을 측정한 실험이다. NSR 변화실험은 Urea 용액의 농도를 0, 2.5, 5.0, 7.5, 10%로 각각 제조하여 사용하고, 분사량은 약 0.2 L/min로 일정하게 유지하였다. 따라서 분무액적의 크기, 속도 및 분무형태가 같아 연소가스와 Urea 용액과의 혼합성이 NOx 저감효율에 영향을 미치지 않도록 하였다.

벽노즐 2개 실험에서는 평균노즐온도 894 °C에서 NSR 2.5까지 NOx 저감효율이 약 87%로 급격히 향상되고 이후 효율이 둔화되는 현상을 보이며, 평균노즐온도 997 °C에서는 NOx 저감효율이 저하되어 57%에 불과했다. 그러나 관통노즐 상향 실험에서는 NSR 1.0에서도 약 70% 이상의 높은 NOx 저감효율을 보이며, NSR 1.5까지는 77%로 향상되고 이후 효율이 둔화되었다. 노즐온도 변화(895

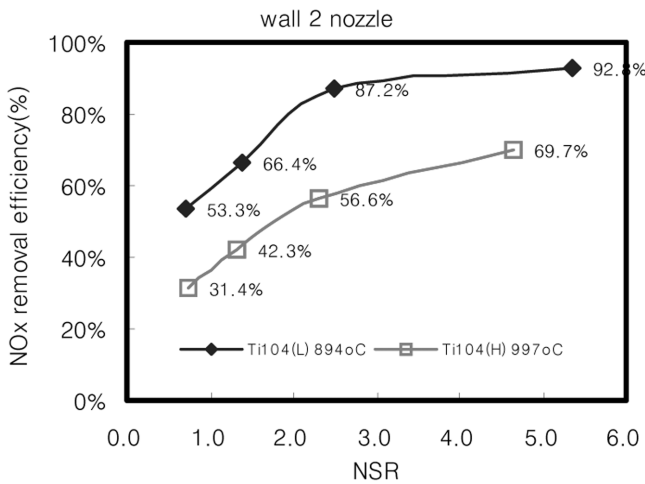


Fig. 6. Effect of NSR by wall 2 nozzle on SNCR reactor.

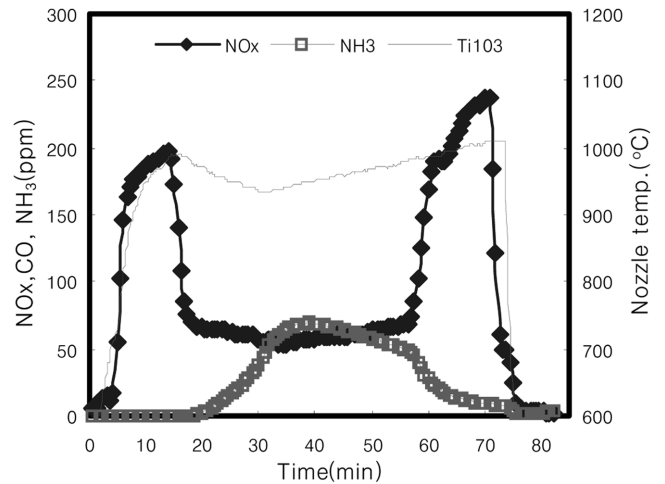


Fig. 8. Effect of nozzle stand at Ti103 by Pipe nozzle upward on SNCR reactor.

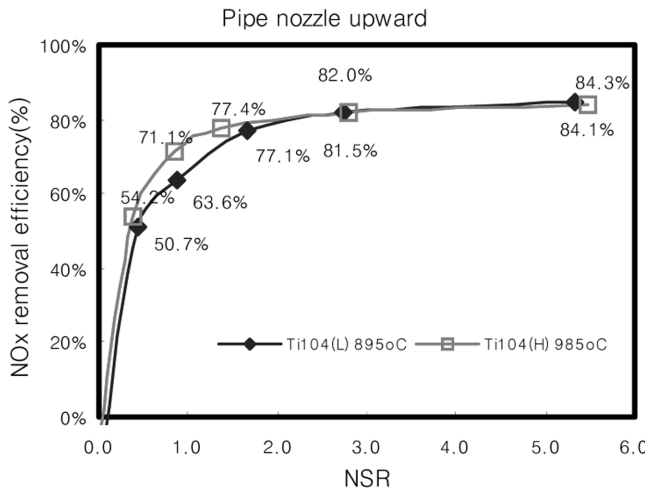


Fig. 7. Effect of NSR by pipe nozzle upward on SNCR reactor.

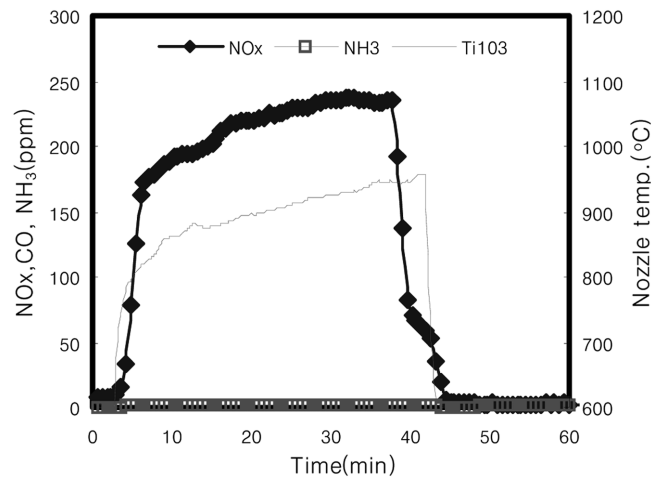


Fig. 9. Effect of nozzle stand at Ti103 by Pipe nozzle downward on SNCR reactor.

→985 °C)에도 변동없이 일정한 NOx 저감효율을 보이고 있다.

문헌에서, 실험실 규모의 SNCR 반응기에서는 반응온도 900 °C, NSR 0.5~3.0에서 NOx 저감효율은 45~96.5%이나, 반응온도가 1,100 °C 이상으로 높으면 NSR 3.0에서도 NOx 저감효율이 60%로 저하되며, 반면에 소각로 실증플랜트에서는 반응온도 950 °C, NSR 2.0 일 때 NOx 저감효율이 61.4%인 것으로 보고되고 있다[21].

연소배가스 용량이 500 Nm³/hr 규모인 본 연구에서는 관통노즐을 설치하고 Urea를 병류로 분사시킬 경우, NOx 저감효율이 50~82%로 실험실 규모의 연구결과를 얻었다. 뿐만 아니라 평균 반응온도 895~985 °C 범위에서 NOx 저감효율은 변화없이 일정한 경향을 보였다.

SNCR 공정은 촉매층이 있는 SCR 공정과 달리 반응가스와 Urea의 접촉이 완전할 수 없다. 그러나 관통노즐을 사용하면 환원제와 반응가스와의 혼합성이 향상되어 반응온도 변화에도 높은 NOx 저감효율을 얻을 수 있었다. 따라서 SNCR 반응기에서의 연소가스와 환원제 혼합성은 사용 가능한 반응온도 범위(온도창)를 넓히고 NOx 저감효율을 향상시키는 주요한 변수인 것으로 판단된다.

3-4. 관통노즐 위치변화 실험 및 NH₃ Slip

NSR 약 1.3인 실험조건에서 관통노즐을 사용하여 노즐설치 위치의 영향을 알아보았다. 노즐은 수직형 SNCR 반응기 입구에서 각각

100, 140, 180 cm 높이인 Ti103, Ti104, Ti105 위치에 설치하고, 각 위치에서 Urea 용액을 연소가스 흐름방향과 같은 방향으로 분사하는 실험(이하 상향실험으로 표기함)과 연소가스 흐름의 역방향으로 분사하는 실험(이하 하향실험으로 표기함)을 수행하였다. 이때 Urea 용액의 반응시간은 각각 2.02 sec, 1.66 sec, 1.28 sec이다.

Fig. 8은 Ti103 위치에서 관통노즐 상향실험 결과이며, Fig. 9는 Ti103 위치에서 관통노즐 하향실험 결과이다.

상향실험에서는 평균노즐온도(Ti103) 949 °C에서 68.1%의 NOx 제거효율을 보였으나, 하향실험에서는 Urea 공급효과가 없어 NOx 저감효율이 -16.1%로 계산되었다. NH₃ Slip은 상향실험에서 45.8 ppm 발생했으나, 하향실험에서는 1.4 ppm으로 측정되었다. 하향실험에서 NOx 저감도 NH₃ Slip도 없어 Urea의 NH₃ 전환 과정이 없거나 또 다른 화학반응이 생긴 것으로 보인다.

CO 거동을 보면, Urea를 환원제로 NOx 저감효과가 있을 때만 CO가 증가하는 것을 알 수 있다. 상향실험에서만 CO 발생량이 평균 11.2 ppm에서 24.7 ppm으로 증가했다.

Fig. 10, 11은 각각 Ti105 위치에서 관통노즐로 상향실험과 하향실험을 수행한 결과이다. 노즐위치가 100 cm 위치에서 180 cm 위치로 높아짐에 따라 체류시간은 2.02 sec에서 1.28 sec로 짧아지고,

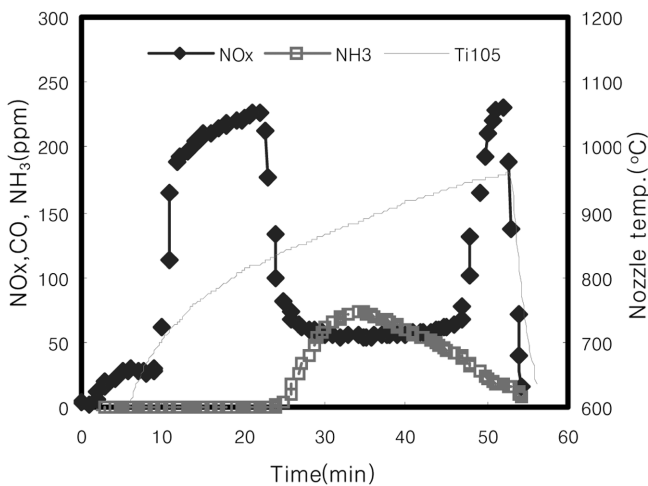


Fig. 10. Effect of nozzle stand at Ti105 by Pipe nozzle upward on SNCR reactor.

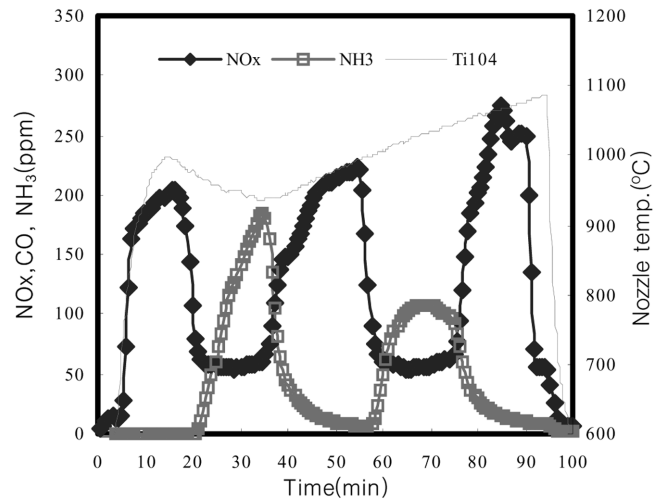


Fig. 12. Effect of nozzle stand at Ti104 by Pipe nozzle upward on SNCR reactor.

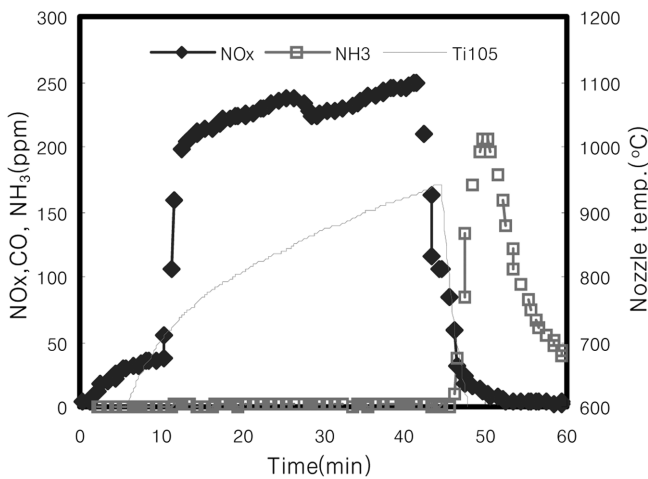


Fig. 11. Effect of nozzle stand at Ti105 by Pipe nozzle downward on SNCR reactor.

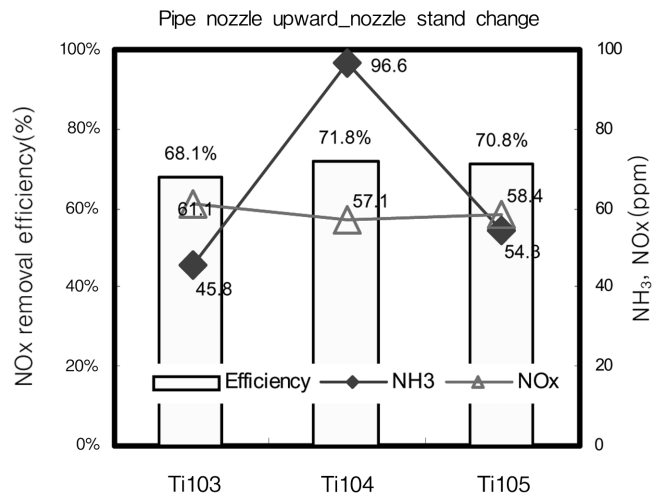


Fig. 13. Compared result of nozzle stand at Ti103, Ti104, Ti105 on SNCR reactor.

평균노즐온도(Ti105)도 낮아져 843 °C이다.

상향실험에서는 70.8%의 NOx 제거효율을 보였으나, 하향실험에서는 마찬가지로 NOx 저감효과가 없었다. NH₃ Slip은 상향실험에서 58.4 ppm, 하향실험에서는 1.2 ppm이다. 그리고 CO는 상향실험에서만 5.8 ppm에서 13.1 ppm으로 증가했다. Ti103에서 Ti105로 노즐위치를 바꿔 체류시간이 짧아지고 평균 노즐온도가 949 °C에서 843 °C로 낮아져도 NOx, NH₃, CO 및 NOx 저감효율의 차이는 미미했다.

관통노즐 Ti105 위치의 하향실험에서, 실험 종료 후 SNCR 반응기가 냉각되는 시점에서 NH₃가 발생하기 시작하여 약 200 ppm까지 급격히 증가하는 현상이 발견되었다. 암모니아는 600 °C 이상의 온도에서 분해되기 시작해서 800 °C에서 80%의 암모니아가 촉매 없이 자체 분해된다[23]. Ti105 노즐위치에서 반응온도는 Ti103 노즐위치에서의 반응온도 보다 낮아 분해되지 못한 암모니아가 실험 종료 후에 검출된 것으로 판단된다.

Table 2와 Fig. 12는 Ti104 위치에서 관통노즐 상향실험 결과이다. Urea 5% 용액 분사시에 측정된 노즐온도는 각각 867~998 °C, 969~1,028 °C 범위이며, 각각의 반응온도 범위에서 NOx 저감효율을 측정한 결과이다.

노즐온도 867~998 °C에서 70.7%, 969~1,028 °C에서 73.0%의 NOx 제거효율을 보였다. 미반응된 NH₃ Slip은 각각 100.1 ppm, 93.1 ppm으로 측정되었다. 이때 NOx 발생량은 57.3 ppm, 56.8 ppm이다. CO 발생량은 각각 6.1 ppm에서 35.8 ppm으로, 4.3 ppm에서 16.1 ppm으로 증가했다.

Fig. 13에서 보면, Urea 5% 용액을 관통노즐로 상향 분사했을 때, NSR 약 1.3에서 노즐위치를 이동해도 약 68~72%의 NOx 저감효율은 보이며, SNCR 반응 후 배출되는 NOx는 57~61 ppm, 미반응 NH₃는 46~97 ppm이다.

Table 2. The result of nozzle stand at Ti104 on SNCR reactor

Pipe nozzle (Ti104)	Nozzle temp. (°C)	Gas temp. (°C)	Flowrate (Nm ³ /hr)	NSR	NOxi (ppm)	NOxo (ppm)	NH ₃ (ppm)	NOxeff. (%)
upward	964	713	436	1.17	195.3	57.3	100.1	70.7
	999	802	378	1.18	210.3	56.8	93.1	73.0

NO는 950 °C를 전후한 반응온도와 체류시간과의 상관관계에 따라 NOx 저감효율이 증가 혹은 감소하는 것으로 보고되고 있다[17, 18, 20, 22]. 그러나 본 실험 결과에서 보듯이, NSR 1.3의 낮은 당량비에서도 체류시간이 충분하면, 반응온도 범위 867~1,028 °C에서 70% 이상의 높은 NOx 저감효율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

이러한 결과는 hybrid SNCR/SCR 공정에서 SNCR 최적운전조건이라 판단되며, 2단계 SCR 촉매공정에 추가적인 NH₃ 공급이 필요 없이도 최종적으로 90% 이상의 NOx 저감효율을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

90% 탈질효율을 목적으로 Hybrid SNCR/SCR 공정을 선정하였으며, 1단계로 Urea를 환원제로 사용한 SNCR DeNOx 실험을 수행하였다. 노즐형태와 Urea 농도, 노즐위치를 실험변수로 하여 NOx, CO, NH₃ 농도 및 노즐온도, 반응가스량, NSR 등을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 관통노즐 하향실험에서는 NOx 저감효과가 없고 오히려 NOx가 증가하는 현상을 보였다. 반응온도 범위 890~1,000 °C에서 벽노즐 1개는 47~81%, 벽노즐 2개는 70~93%로 변동폭이 컸으나, 관통노즐 상향은 84%로 일정했다. 환원제와 반응가스의 혼합성을 향상시킨 관통노즐이 반응온도 범위도 넓고, NOx 저감효율도 높았다.

(2) 벽노즐 2개 실험과 관통노즐 상향실험에서, NSR의 변화에 따라 NOx 저감효율은 향상되었으며, 벽노즐은 NSR 2.5에서 87 °C% 까지 효율이 급격히 향상된 후 둔화되었고, 관통노즐은 환원제와 반응가스의 혼합성 향상으로 NSR 1.5에서 77%까지 급격히 향상된 후 둔화되었다.

(3) NSR 1.3에서 관통노즐의 설치위치를 이동하여 반응온도와 체류시간의 영향을 알아본 결과, Urea 용액을 하향으로 분사할 경우에는 노즐위치를 이동하여도 NOx 환원반응이 일어나지 않으며 NH₃ Slip도 없었다. 상향 분사의 경우에는 노즐위치에 따라 반응온도와 체류시간의 차이가 있지만, NOx 저감효율은 약 70% 내외로 유사했다.

(4) 본 연구의 SNCR 반응기에서, NSR 1.3, 관통노즐 상향분사, 반응온도 870~1030 °C 범위 Urea를 환원제로 사용할 경우, 저감된 NOx 농도는 57~61 ppm, NH₃ Slip은 46~97 ppm이었다. 이러한 결과는 hybrid SNCR/SCR 공정을 위한 SNCR 최적운전조건이라고 판단된다.

감 사

본 연구는 환경부 환경기술진흥원 차세대 핵심 환경기술개발사업의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Miller, J. A. and Bowman, C. T., "Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **15**, 287(1989).
2. Long, R. Q. and Yang, R. T., "Selective Catalytic Reduction of

- NO with Ammonia over V₂O₅ Doped TiO₂ Pillared Clay Catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, **24**, 13-21(2000).
3. Nova, I., Lorenzo, d., Luca, L., Elio, G. and Pio, F., "Study of Thermal Deactivation of a de-NOx Commercial Catalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, **35**, 31-42(2001).
4. Gullett, B. K., Groff, P. W., Lin, M. L. 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).
5. Urbas, J. and John M. Boyle, Design, "Optimization and Economic Analysis of SNCR/SCR Hybrid on a Utility Boiler in the Ozen Transport Region," *American/Japanese Flame Research Committees International Symposium*(1998).
6. Wendt, J. O. L., Wiliam, P. L., Groff, P. W. and Ravi, K. S., "Hybrid SNCR-SCR Technology for NOx Control: Modeling and Experiment," *AIChE J.*, **47**(11), 2603-2617(2001).
7. Miller, C. A. and Srivastava, R. K., "The Combustion of Orimulsion and Its Generation of Air Pollutants," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **26**, 131-160(2000).
8. Keshavaraja, A. X. and Flytzani-Stephanopoulos, M., "Selective Catalytic Reduction of NO with Methane over Ag-Alumina Catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, **27**, L1-L9(2000).
9. Ma, A. Z., Muhler, M. and Grünert, W., "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(2000).
10. Monte, R. D., Fornasiero, P., Kašpar, J., Rumori, P., Gubitosa, G. and Graziani, M., "Pd/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂/Al₂O₃ As Advanced Materials for Three-way Catalysts Part 1. Catalysts Characterization, Thermal Stability and Catalytic Activity in the Reduction of NO by CO," *Applied Catalysis B: Environmental*, **24**, 157-167(2000).
11. Takahashi, S., Yamashita, I. and Korematsu, K., "Influence of Initial Concentration on DeNOx Process by Ammonia," *Addition, JSME International Journal, Series*, **3**(2), 377-383(1990).
12. Jodal, M. and Nielsen, C., "Pilot-Scale Experiments with Ammonia and Urea as Reaction in Selective Non-Catalytic Reduction of Nitric Oxide," *23th Symposium (international) on Combustion, The Combustion Institute*, 237-243(1990).
13. Caton, J. A., Narney, J. K., Cariappa, C. and Laster, W. R., "The Selective Non-Catalytic Reduction of Nitric Oxide using Ammonia at up to 15% Oxygen," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **73**, 345-350(1995).
14. Rota, R., Antos, D., Zanoelo, E. F. and Morbidelli, M., "Experimental and Modeling Analysis of the NOx Out Process," *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 27-38(2002).
15. Caton, J. A. and Siebers, D. L., "Comparison of Nitric Oxide Removal by Cyanuric Acid and by Ammonia," *Combust. Sci. and Tech.*, **65**, 277-293(1989).
16. Miller, J. A. and Brouman, C. T., "Kinetic Modeling of the Reaction of Nitric Oxide in Combustion Products by Isocyanic Acid," *International Journal of Chemical Kinetics*, **23**, 289-313(1991).
17. Østberg, M. and Dam-Johansen, K., "Empirical Modeling of The Selective Non-Catalytic Reduction of NO: Comparison With Large-Scale Experiments and Detailed Kinetic Modeling," *Chemical Engineering Science*, **49**(12), 1879-1904(1994).
18. Østberg, M. and Dam-Johansen, K., "The Droplet Diffusion Model-An Empirical Model for Micromixing in Reacting Gas Phase

- Systems;" *Chemical Engineering Science*, **50**(13), 2061-2067(1995).
19. Lee, J. B. and Kim, S. D., "Kinetics of NO_x Reduction by Urea Solution in a Pilot Scale Reactor;" *J. Chem.Eng. Japan*, **23**, 620-626(1996).
20. Park, S. Y., Yoo, K. S., Lee, J. K. and Park, Y. K., "Effects of Organic and Inorganic Additives on Selective Non Catalytic Reduction Reaction of NO_x in a Pilot Scale Flow Reactor;" *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**(5), 540-546(2006).
21. Choi, S. K. and Choi, S. W., "Application of Hybrid SNCR/SCR Process for Improved NO_x Removal Efficiency of SNCR;" *Korean Society of Environmental Engineers*, 581-588(2003).
22. Ryu, H. Y., Kim, M. C., Jung, H. J., Lee, G. W. and Chung, J. D., "A Study on NO_x Removal Efficiency using SNCR Process in the Industrial Waste Incineration Plant;" *Korean Society of Environmental Health*, **31**(4), 332-339(2005).
23. Jun, H. K., Jung, S. Y., Lee, T. J., Ryu, C. K. and Kim, J. C., "Decomposition of NH₃ over Zn-Ti-Based Desulfurization Sorbent Promoted with Cobalt and Nickel;" *Catalysis Today*, **87**, 3-10 (2003).