

## SCR 공정의 효율적 운영을 위한 SNCR/SCR 복합공정의 응용

최 성 우 · 최 상 기  
계명대학교 환경과학과  
(2002년 11월 18일 접수; 2003년 1월 7일 채택)

### Application of SNCR/SCR Combined Process for effective operation of SCR Process

Sung-Woo Choi and Sang-Ki Choi

Department of Environmental Science and Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea  
(Manuscript received 18 November, 2002; accepted 7 January, 2003)

This paper have examined the optimum combination of SNCR and SCR by varying SNCR injection temperature and NSR ratio along with SCR space velocity. NO<sub>x</sub> reduction experiments using a SNCR/SCR combined 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% O<sub>2</sub>. Commercial catalyst, sulfated V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, was used for SCR NO<sub>x</sub> reduction. The residence time and space velocity were around 1.67 sec, 2,400 h<sup>-1</sup> and 6,000 h<sup>-1</sup> in the SNCR and SCR reactors, respectively.

SNCR NO<sub>x</sub> reduction effectively occurred in a temperature window of 900~950°C. About 88% NO<sub>x</sub> reduction was achieved with an optimum temperature of 950°C and NSR=1.5. SCR NO<sub>x</sub> reduction using commercial V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst occurred in a temperature window of 200~450°C. 80~98% NO<sub>x</sub> reduction was possible with SV=2400 h<sup>-1</sup> and a molar ratio of 1.0~2.0.

A SNCR/SCR(SV=6000 h<sup>-1</sup>) combined process has shown same NO<sub>x</sub> reduction compared with a stand-alone SCR(SV=2400 h<sup>-1</sup>) unit process of 98% NO<sub>x</sub> reduction. The NH<sub>3</sub>-based chemical could routinely achieve SNCR/SCR combined process total NO<sub>x</sub> reductions of 98% with less than 5 ppm NH<sub>3</sub> slip at NSR ranging from about 1.5 to 2.0, SNCR temperature of 900°C~950°C, and SCR space velocity of 6000 h<sup>-1</sup>. Particularly, more than 98% NO<sub>x</sub> reduction was possible using the combined process under the conditions of T<sub>SNCR</sub>=950°C, T<sub>SCR</sub>=350°C, 5% O<sub>2</sub>, SV=6000 h<sup>-1</sup> and NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>=1.5. A catalyst volume was about three times reduced by SNCR/SCR combined process compared with SCR process under the same controlled conditions.

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

#### 1. 서 론

산업시설 및 대형 발전설비 등의 고정원과 자동차, 선박 등의 이동원에서 배출되는 질소산화물(NO<sub>x</sub>)은 대기 중에 존재하는 탄화수소 유도체들과 반응하여 광화학스모그를 유발하거나, 오존의 생성과 분해, 산성비 출현 등으로 주변 농작물 및 대기

환경에 직접적으로 악영향을 끼칠 뿐만 아니라, 지구 온난화와 같은 기후변화에 크게 기여하는 것으로 보고되고 있다.<sup>1)</sup> 일반적인 NO<sub>x</sub> 생성 메커니즘은 Thermal NO<sub>x</sub>, Fuel NO<sub>x</sub> 그리고 Prompt NO<sub>x</sub>와 같이 구분될 수 있다.<sup>2,3)</sup> Thermal NO<sub>x</sub>는 고온의 연소과정에서 발생되며 연소온도 및 국부 산소농도에 대한 의존성이 강하여 1600°C 이상의 자동차 엔진 연소에서는 수 천 ppm의 NO<sub>x</sub> 배출이 이루어지고 있다. 반대로, 석탄화력발전소와 같은 노내에서는 연소온도가 1400°C 이하로 존재하므로 연료중의 N

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

화합물이 NO로 전환되는 Fuel NO<sub>x</sub>가 지배적이고, 상대적으로 Prompt NO<sub>x</sub>의 비중은 10~20% 정도로 미미하다.

NO<sub>x</sub> 저감기술은 연소기관에 따라 생성 메커니즘이 다르므로 다양한 제어기술이 요구되었다. 저감기술은 크게 두 부류 즉, 연소개선법과 배가스 처리법로 분류되고, 전자는 주로 연소온도와 산소농도를 조절함으로써 NO<sub>x</sub> 발생량을 저감하는 것이고, 후자는 생성된 NO<sub>x</sub>를 후처리 기술을 이용하여 저감하는데 기초를 두고 있으며, 고농도의 NO<sub>x</sub>저감을 위해서는 후처리 기술이 널리 이용되고 있다. NO<sub>x</sub>의 후처리 기술은 저온반응기전을 가진 SCR (Selective Catalytic Reduction)공정과 고온반응기전에 따른 SNCR (Selective Non-Catalytic Reduction) 공정으로 구분할 수 있다. SCR 공정은 촉매를 이용하여 저온에서도 NO<sub>x</sub> 제거효율이 높으나,<sup>4)</sup> 값비싼 촉매로 인한 운전비용의 상승과 촉매 수명단축으로 인하여 중소 산업설비에서 운용하기는 경제성이 문제가 된다. 반면에, SNCR공정은 화학첨가제를 900~1100℃의 고온영역의 노내에 직접 주입하여 NO를 N<sub>2</sub>로 환원시키는 것으로 석탄화력발전소, 산업보일러 등에 쉽게 적용이 가능할 뿐만 아니라, 설치 및 운전비용이 SCR공정에 비해 저렴하다는 장점을 가지고 있다.<sup>5,6)</sup>

산업체 설치 및 운전 비용의 저감을 위해 일부 선진국에서는 SCR, SNCR 각 단위공정의 장점을 결합한 SNCR/SCR combined process를 연구하고 있는 추세이다. Gullett<sup>7)</sup> 등은 natural gas로 연소되는 pilot-scale 규모의 연소기에서 SNCR 공정의 반응온도, SCR 공정의 공간속도(SV) 및 NH<sub>3</sub> 주입량 등의 변화에 따른 SNCR과 SCR의 복합공정의 최적조건에 대해 연구하였으며, Urbas와 Boyle<sup>8)</sup>은 GPU GENCO Seward Station에서 SNCR/SCR 복합공정 적용에 대해 토론하였다. 또한 2001년에 Wendt<sup>9)</sup> 등은 SNCR/SCR 복합공정이 현장에서 경제적으로 실행가능한 조건을 측정하기 위하여, 복합공정의 정확하고 유용한 모델 개발에 대하여 연구하였다.

최근 우리나라는 NO<sub>x</sub>와 관련된 환경규제치를 더욱 강화한 실정이며, 특히 NO<sub>x</sub>의 국내 법 규제치가 화력발전소의 경우 현재 250 ppm에서 2005년 150 ppm으로, 소각로의 경우 200 ppm에서 80 ppm으로 각각 강화 될 경우 중소규모의 산업설비에 적용가능한 저비용 고효율의 NO<sub>x</sub> 제어기술이 절실히 필요하다. 따라서, 본 연구에서는 기존의 SCR 공정을 운영하는 시설에 적용 가능한 공정인 SNCR/SCR 복합공정의 NO<sub>x</sub> 제거효율 특성을 평가하였다. 이를

위해 SNCR 반응온도 및 NSR의 증가가 복합공정에 미치는 영향을 각각 분석하였으며, SCR 반응기 내의 촉매부피감소에 따른 NO<sub>x</sub> 제거효율을 공간간에 비교하여 SNCR/SCR 복합공정의 최적조건을 도출하였으며, 촉매부피감소에 의한 경제적 효과에 대해 평가하였다.

## 2. 재료 및 방법

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

NO<sub>x</sub>의 제거효율을 평가하기 위해 모사가스(N<sub>2</sub>로 농도 조절한 5% O<sub>2</sub>, 10% NO와 81.5% NH<sub>3</sub>)를 사용하였으며, 모사가스는 mixing chamber에서 완전 혼합 후 밸브의 on 혹은 off 조작에 따라 SNCR 반응기, SCR 반응기, SNCR/SCR 복합반응기에 유입되어 각각의 운전 특성을 살펴볼 수 있도록 하였다. 모사가스는 BROOKS 5850E SERIES(made in Japan)의 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 조절하였으며, MFC는 GMC1000 Flow & Pressure Controller의해 유량이 정량적으로 반응기에 주입되도록 하였다.

각 반응기의 관은 스테인레스 재질을 사용하였으며, SNCR은 고온반응기로 800~1100℃의 온도범위에서 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 하였다. SCR은 150~500℃의 온도범위에서 가동되는 저온 반응기로, 반응기에 사용된 촉매는 상용화된 sulfated V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 성분인 honeycomb 사각형태 촉매(cell density: 36 CPI)를 사용하였으며, 촉매 크기는 2.25 cm × 2.25 cm × 20 cm이며, 촉매 성분함량은 87.2% TiO<sub>2</sub>, 3.3% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 6.2% WO<sub>3</sub> 및 3.3% SO<sub>4</sub>이었다. SNCR/SCR 복합공정에서는 SNCR의 고온반응 후의 가스를 cooling system

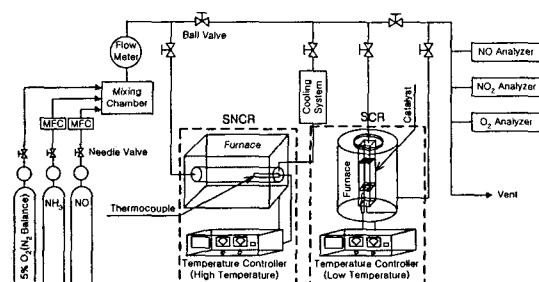


Fig. 1. A schematic diagram of SNCR/SCR combined process.

으로 냉각시킨 후 후단의 저온반응기인 SCR 반응기로 주입되도록 하였다. 반응후의 가스성분은 TSI사의 CombuCheck Single-Gas Monitor 가스분석기로 NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>의 농도를 분석하였으며, NH<sub>3</sub> 농도는 100 ml 흡수병에 흡수한 후 Orion(model 720A)사의 NH<sub>3</sub> 측정 전극을 이용하여 측정하였다.

SNCR/SCR 복합공정에 따른 NO<sub>x</sub>의 제거효율을 평가하기 위해 SNCR 및 SCR 단독공정의 NO<sub>x</sub> 제거특성을 각각 평가하였다. 실험조건으로는 모사가스를 각 반응기로 1시간 동안 흘려 보내 각 반응기를 안정화 시켰으며, 각 공정별 비교를 위해 NO<sub>x</sub>의 초기 농도는 500 ± 30 ppm 으로 일정하게 유지하였다. 또한, 환원제로 사용된 NH<sub>3</sub>는 몰비 즉, NSR (Normalized Stoichiometric Ratio, NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>)은 NO<sub>x</sub> 농도 500 ppm을 기준으로 해서 1, 1.5, 2의 비율로 변화시켰다. 각 반응기별 실험방법으로는 SNCR 반응기의 경우 800~1100℃ 범위에서 50℃ 간격으로 반응온도별, NSR별 NO<sub>x</sub>의 환원율을 살펴보았다. SCR 반응기는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매를 충전시키고, 반응기 온도를 150~450℃로 변화시키면서 50℃ 간격으로 온도별, NSR별로 NO<sub>x</sub>의 환원율을 측정하였다. 또한, SCR 반응기의 촉매 부피에 따른 NO<sub>x</sub> 제거효율을 평가하기 위해 공간속도(Space Velocity; SV: 단위촉매부피당 처리가스량)를 약 2400 h<sup>-1</sup>과 6000 h<sup>-1</sup>으로 변환하여 SCR 반응기의 특성을 실험하였다. SNCR/SCR 복합공정에서는 NSR을 1.0 에서 2.0로 변화시키면서 SNCR의 온도변화에 따른 후단의 SCR반응기의 NO<sub>x</sub> 제거효율을 계산하였으며, SCR 반응기는 최적효율을

가지는 최적온도를 설정하여 공간속도의 변화에 따른 SNCR/SCR 복합공정의 영향을 평가하였다. SNCR/SCR 반응기의 효율은 Fig. 2와 같이 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. SNCR process와 SCR process의 특성

SNCR 공정은 Thermal DeNO<sub>x</sub> process<sup>5)</sup>라고도 하는데, NH<sub>3</sub> 또는 Urea와 같은 환원제를 보일러 또는 연소로 내의 연소가스 온도가 870~1100℃인 영역에 주입하여 연소과정에서 발생된 NO를 질소와 수증기로 환원시키는 배가스 탈질기술이다.

SNCR/SCR 복합공정의 NO<sub>x</sub> 제거특성을 평가하기 위해선 SNCR 및 SCR 단위공정의 평가가 우선되어야 한다. Fig. 3의 a)는 SNCR 공정의 반응온도별, NSR별 NO<sub>x</sub>의 제거특성을 보여준다. 반응온도가 800℃에서 950℃로 증가함에 따라 NO<sub>x</sub> 제거효율이 증가하다가 1000℃ 이상에서는 감소하는 포물선 형태의 반응특성을 보였다. 즉, 최적온도는 950~1000℃ 범위였으며, 반응온도가 최적온도 범위보다 낮으면 NO<sub>x</sub> 저감효율이 떨어지고, 최적온도 범위보다 높으면 NH<sub>3</sub>가 NO로 산화되어 NO<sub>x</sub> 제거효율이 감소된다는 Miller와 Bowman<sup>10)</sup> 및 Lyon<sup>5)</sup>의 연구결과와 유사한 경향을 보여 주었다. 최적온도에 따른 SNCR 반응 메카니즘은 최적온도 이하에서는  $4NO + 4NH_3 + O_2 = 4N_2 + 6H_2O$ ,  $NH_2 + NO = N_2 + H_2O$ ,  $NH_2 + NO_2 = N_2O + H_2O$ 의 반응기전을 따르며, 최적온도 이상에서는  $4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$ ,  $NH + NO = N_2O + H$  반응기전에 의해 온도별 효율이 달라지는 것으로 보고하고 있다.<sup>6,7,10~13)</sup> 또한, NSR이 NO<sub>x</sub> 제거효율에 미치는 영향을 평가한 결과 최적온도범위에서 NSR이 증가함에 따라 NO<sub>x</sub>의 제거효율도 78%, 88%, 93%로 증가하였다.

본 SNCR 실험의 결과는 현장의 NO<sub>x</sub> 제거효율에 비해 아주 높은 양상을 보이는데 이는 김<sup>14)</sup> 등이 제시하였듯이 실제공정에서는 환원제의 혼합여부와 최적반응온도 구역이 연소로 내에서 고정되어 있는 것이 아니라 부하나 운전조건이 변화함에 따라 위치가 크게 변화하는 현상 때문에 환원제의 균일한 혼합과 일정한 최적온도를 유지할 수 있는 실험실 규모의 SNCR 공정과는 효율차이가 발생하는 것으로 사료된다. 반면에, 실공정 중에서 NSR을 증가시키면 NO<sub>x</sub> 저감효율은 증가하나 환원제의 과다사용으로 공정의 유지비가 증가하며 미반응 NH<sub>3</sub>의 양도 증가하게 되어 하부장치 부식 등의 원인이 된다.<sup>14)</sup>

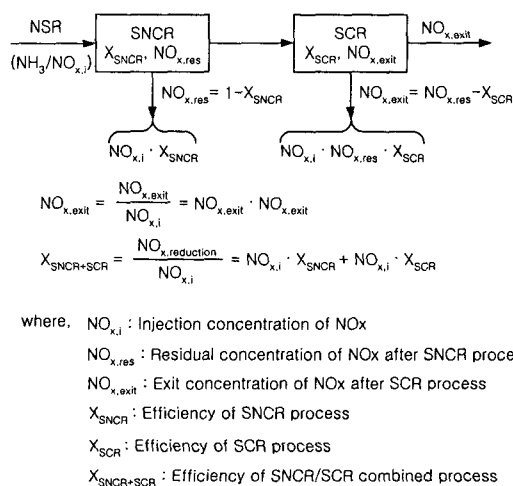


Fig. 2. Efficiency of SNCR/SCR combined process.

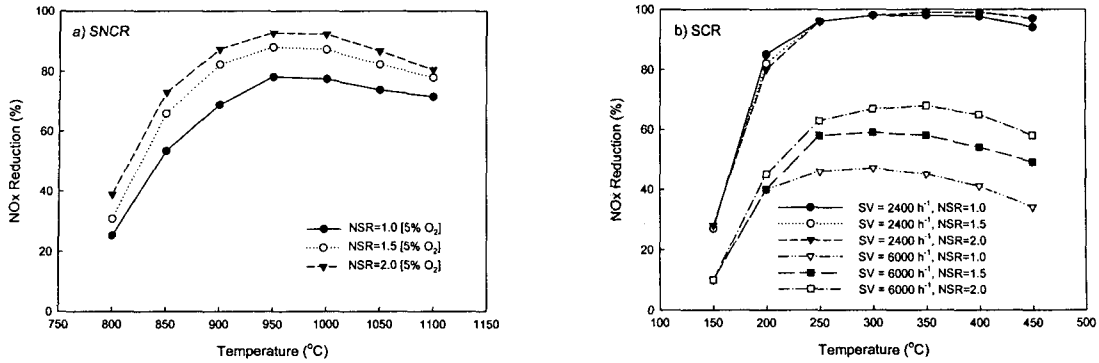


Fig. 3. NO<sub>x</sub> reduction characteristics in SNCR process and SCR process as a function of temperature, NSR and space velocity.

SCR 공정의 NO<sub>x</sub> 제거효율 특성은 반응온도, NSR, SV의 변화에 따라 평가하였으며, Fig. 3의 b)에 나타내었다. SCR 공정은 촉매에 의한 저온반응의 특성을 가지므로 반응온도가 200~450°C로 SNCR에 비해서 낮으며 반응온도 범위가 넓은 것으로 나타났다. 본 실험에 사용된 상용촉매는 sulfated V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>를 주성분으로 하며, 반응을 위한 최적온도는 300~400°C로 조<sup>15)</sup>의 연구에서 사용한 sulfated TiO<sub>2</sub> 촉매의 특성과 유사한 반응온도범위를 보여주었다.

또한, SCR 공정의 NO<sub>x</sub> 제거효율을 SV에 따라 살펴보았다. SV가 2400 h<sup>-1</sup>이고 250°C에서 450°C 온도범위에서 96%이상 제거효율을 나타내며 NSR에 따른 효율의 차이가 없었다. 반면에, SV가 6000 h<sup>-1</sup>일 때 최적온도 범위에서 NSR이 1.0에서 1.5로 상승함에 따라 12~13%, 1.5에서 2.0으로 상승함에 따라 8~11% NO<sub>x</sub> 제거효율의 상승을 보였으며, 350°C 온도에서 NSR=1.0, 1.5, 2.0일 때 각각 45%, 58%, 68%의 NO<sub>x</sub> 제거효율을 나타내었다. 따라서 SCR 반응의 NO<sub>x</sub> 제거효율은 반응온도뿐만 아니라 촉매부피에 따라 크게 영향을 받음을 알 수 있다. 예로서 SCR의 반응온도 350°C와 NSR=1.5의 동일 조건에서, SV가 2400 h<sup>-1</sup>일 때 NO<sub>x</sub> 제거효율이 98%인 반면 촉매부피가 약 3배 감소된 SV가 6000 h<sup>-1</sup>에서는 58% NO<sub>x</sub> 제거효율을 나타내었다. 본 연구는 SCR 단일 공정에 SNCR/SCR 복합공정을 적용시킬 경우 동일효율을 가지면서 저비용의 운전효과를 평가하기 위해 수행되었다. 따라서 이후 SNCR/SCR 복합공정에서 SCR 공정의 온도는 최적반응온도인 350°C로 고정시키고 SNCR의 반응온도변화, NSR 및 SV변화를 통해 고효율 저비용의 운전조건을 도출하였다.

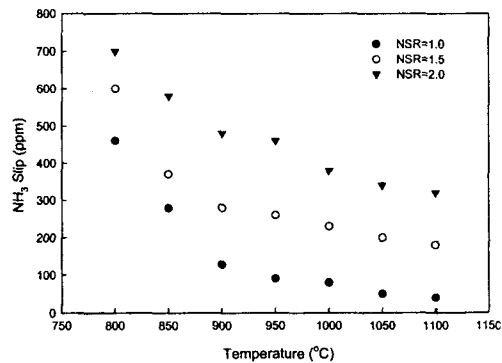


Fig. 4. NH<sub>3</sub> slip in the SNCR process.

### 3.2. SNCR/SCR 복합공정의 특성

복합공정에서는 SNCR 반응 후 모사가스가 후단의 SCR 반응기에 유입되므로 NO<sub>x</sub>의 제거는 2단계로 고온반응기인 SNCR에서 1차 반응을 한 후 저온반응기인 SCR에서 2차 반응을 하게 된다. 환원반응을 위한 NH<sub>3</sub> 양, NSR은 SNCR 반응기에서는 초기 주입량을 그대로 사용하며, SCR 반응기에서는 고온반응기에서 유출된 미반응 NH<sub>3</sub> 양을 사용하여 환원반응을 하게 된다. 따라서 SCR 공정에 도입되는 미반응 NH<sub>3</sub> 양을 Fig. 4에 나타내었다. NSR이 높을수록 미반응 NH<sub>3</sub> 양도 비례하여 증가하고 있으며, SNCR 공정의 효율이 낮은 900°C 미만에서는 900°C의 미반응 NH<sub>3</sub> 양과 비교했을 때 10~65% 정도 미반응 NH<sub>3</sub> 양이 증가하였으며, 900°C 이상의 온도범위에서는 900°C의 미반응 NH<sub>3</sub> 양과 비교했을 때 2~15% 정도 미반응 NH<sub>3</sub> 양이 감소하는 것으로 나타났다. 이와같이 900°C 이상의 온도범위에서 미반응 NH<sub>3</sub>의 양이 감소하는 것은 앞에서 설명한 것처럼, 4NH<sub>3</sub> + 5O<sub>2</sub> = 4NO + 6H<sub>2</sub>O, NH + NO = N<sub>2</sub>O + H 반응기전이 고온영역

SCR 공정의 효율적 운전을 위한 SNCR/SCR 복합공정의 응용

에서 발생하기 때문이다.

SNCR/SCR 복합공정의 NO<sub>x</sub> 제거효율을 비교하기 위해 SNCR 반응온도별, NSR별, SV에 따른 NO<sub>x</sub> 제거효율을 Fig. 5에 나타내었다. 복합공정에서는 전단의 고온반응인 SNCR의 효율이 후단의 저온반응기인 SCR의 효율에 영향을 미치므로, 800~1100℃ 온도범위와 NSR에 따른 SNCR 공정의 NO<sub>x</sub> 제거효율을 Fig. 5의 a)그림에서 살펴보았다. SNCR 공정의 최적온도 950℃에서 NSR이 1.0에서 2.0으로 증가함에 따라 78%에서 93%로 NO<sub>x</sub> 제거효율이 증가하였다. 또한 최적온도 이하인 800℃에서는 25%에서 39%로, 850℃에서는 53%에서 73%로, 900℃에서는 69%에서 87%로, 최적온도 이상인 1050℃에서는 74%에서 87%로, 1100℃에서는 72%에서 81%로 NO<sub>x</sub> 제거효율이 증가하였다. 이러한 SNCR 공정의 효율은 복합공정에서 후단의 SCR 공정에 영향을 미쳐서 총 NO<sub>x</sub> 제거효율을 결정하게 되는 중요한 인자가 된다.

NSR과 SV에 따른 복합공정의 NO<sub>x</sub> 제거효율을 비교하기 위해 전단에 위치한 SNCR 공정의 온도는 800~1100℃로 변화시켰으며, 후단에서는 350℃로 SCR 공정의 온도를 고정하였다. 전단의 SNCR 반응 후 가스를 후단의 SV가 2400 h<sup>-1</sup>과 6000 h<sup>-1</sup>

인 SCR 반응기로 도입하여 NSR과 SV의 변화에 따른 SNCR/SCR 복합공정의 NO<sub>x</sub> 제거효율을 Fig. 5의 b)와 c)에서 살펴보았다.

Fig. 5의 b)그림에 나타난 바와 같이, 800℃에서 SNCR 공정의 효율은 NSR이 1.0에서 2.0으로 변화함에 따라 25%에서 39%로 증가하여 후단공정인 SCR에서 SV가 2400 h<sup>-1</sup> 조건일 때 68%에서 59%의 효율을 가져 총 NO<sub>x</sub> 제거효율이 93%에서 98%를 나타내었다. 또한, SV가 6000 h<sup>-1</sup>인 SCR 공정이 제거한 NO<sub>x</sub> 제거효율은 Fig. 5의 c)의 그림과 같이, NSR의 변화가 1.0에서 2.0으로 증가할 때 29%에서 47%의 효율을 가져 총 NO<sub>x</sub> 제거효율이 54%에서 86%가 되었다. 이것은 SV가 2400 h<sup>-1</sup>일 때의 SCR 반응효율과 비교했을 때, 동일 조건에서 39%에서 12%의 총 NO<sub>x</sub> 제거효율 감소를 나타내는데, 촉매부피의 감소에 기인한 것으로 사료된다.

최적온도 950℃의 SNCR 공정은 NSR이 1.0에서 2.0으로 증가할 때 78%에서 93%의 효율을 가지며, 후단공정인 SCR에서 SV가 2400 h<sup>-1</sup> 조건일 때 20%와 5%의 추가의 NO<sub>x</sub> 제거효율을 가져 총 NO<sub>x</sub> 제거효율이 모두 98%로 나타났으나, 약 3배의 촉매부피가 감소된 SV가 6000 h<sup>-1</sup> 조건일 때의 SCR 후단공정에서는 8%와 5%의 효율을 가져 총 NO<sub>x</sub> 제거효율이 86%와 98%를 나타내었다. NSR이 1.0, SV가 6000 h<sup>-1</sup>인 조건에서는 SNCR 공정후의 미반응 NH<sub>3</sub> 양의 부족과 촉매부피의 감소로 인해 86%의 총 NO<sub>x</sub> 제거효율을 보였다.

NH<sub>3</sub>의 산화반응이 일어나는 1100℃의 SNCR 공정은 NSR이 1.0에서 2.0으로 변화하면 66%에서 81%의 효율을 가지며, SV가 2400 h<sup>-1</sup> 조건으로 운전되는 후단의 SCR 공정에서 25%와 10%의 효율을 가져 총 NO<sub>x</sub> 제거효율이 모두 91%로 나타났다. 반면에, SCR의 SV가 6000 h<sup>-1</sup>일 때 단지 3%와 2%의 효율만을 가져 총 NO<sub>x</sub> 제거효율이 69%와 83%를

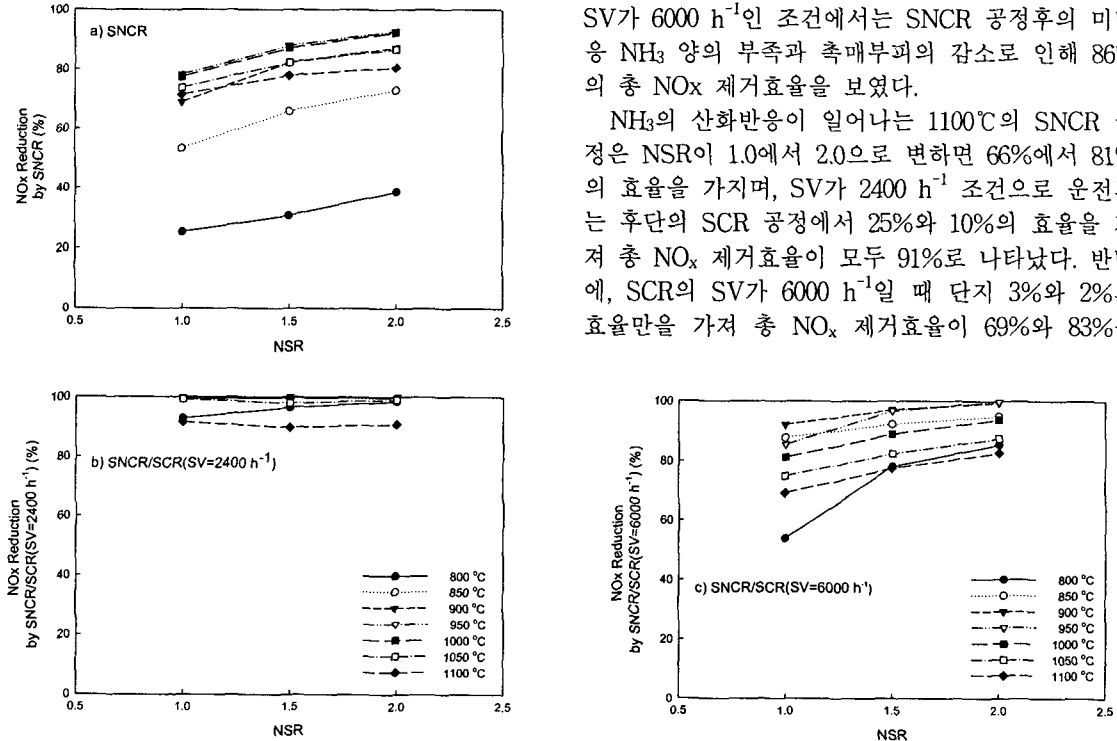


Fig. 5. NO<sub>x</sub> reduction characteristics in SNCR/SCR combined process as a function of temperature, NSR, and SV.

나타내었다. 이것은 고온영역 즉, 1100°C 이상의 범위에서는 SNCR 반응에서 이미 NH<sub>3</sub> 산화반응을 통해서 NH<sub>3</sub>가 많이 소모되어 미반응 NH<sub>3</sub>가 적으므로 SCR 반응에서 환원제로서의 역할이 부족하게 되어 궁극적으로 총 NO<sub>x</sub> 제거효율이 상대적으로 낮아지기 때문이다.

SCR 공정에 SNCR 공정을 적용한 SNCR/SCR 복합공정은 SCR 공정의 촉매부피를 감소하면서 SCR 단독공정과 동일한 NO<sub>x</sub> 제거효율을 가져 결국 운영비의 절감효과를 얻기 위함이다. 따라서, 전단에 추가된 SNCR 공정의 효율에 따른 SCR 공정의 촉매부피를 감소함에 따라 SNCR/SCR 복합공정의 NO<sub>x</sub> 제거효율을 촉매부피 감소하기 전의 SCR 단독공정의 효율과 비교함으로써 최적의 운전조건을 찾고자 하였다. SNCR 공정에서는 반응온도와 NSR을 변화시켰으며, SCR 공정에서는 SV를 2400 h<sup>-1</sup>과 6000 h<sup>-1</sup>의 조건에서 SNCR/SCR 복합공정의 NO<sub>x</sub> 제거효율을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

NSR이 1.0일 때, SCR 공정의 SV를 2400 h<sup>-1</sup>에서 6000 h<sup>-1</sup>로 변화시키면 SNCR 공정 850~950°C의 조건에서 복합공정의 총 NO<sub>x</sub> 제거효율은 88~92%로, SV가 2400 h<sup>-1</sup>인 SCR 단독공정의 98% NO<sub>x</sub> 제거효율보다 다소 감소하였다. 반면에, NSR이 1.5의 SNCR 공정은 900°C와 950°C 각각의 조건에서 82%와 88%의 효율을 가지며, SV가 2400 h<sup>-1</sup>인 SCR 다음공정에서 16%의 NO<sub>x</sub> 제거효율 가지며 또한, SV가 6000 h<sup>-1</sup>인 SCR에서는 10%의 NO<sub>x</sub> 제거효율을 가져 총 NO<sub>x</sub> 제거효율이 모두 98%였다.

900°C와 950°C의 SNCR 공정효율에 따른 다음공정의 SCR이 처리해야 할 NO<sub>x</sub> 제거부하를 살펴보면, SNCR 공정의 최적온도인 950°C조건이 900°C보다 6%의 NO<sub>x</sub> 제거효율이 상승하므로 SNCR 공

정 후단에 있는 SCR 공정에서 처리해야 할 NO<sub>x</sub>의 제거부하가 상대적으로 낮아지므로 촉매수명의 연장효과도 기대할 수 있다. 따라서, 복합공정에서 SNCR 공정의 온도는 최적온도 950°C가 가장 이상적인 조건으로 밝혀졌다.

또한 SCR의 촉매부피가 SV가 2400 h<sup>-1</sup>에서 6000 h<sup>-1</sup>으로 약 3배정도 감소되었음에도 NSR이 1.5 조건과 900~950°C 온도범위의 SNCR 공정에서의 복합공정 효율은 SCR 단독공정과 동일한 98%의 NO<sub>x</sub> 제거효율을 나타내었다. 복합공정을 적용하면 단독 SCR 공정과 동일한 NO<sub>x</sub> 제거효율을 가지면서 SCR 공정의 운영비에서 많은 부담이 되는 촉매부피를 본 연구에서는 약 3배정도 감소할 수 있었으므로, 복합공정에서 SCR의 촉매부피는 SV를 6000 h<sup>-1</sup> 조건으로 설정하였다.

총 NO<sub>x</sub> 제거효율이 98%가 되는 복합공정의 다른 조건들을 살펴보면, NSR이 2.0일 때 SNCR 공정은 900°C와 950°C 각각의 조건에서 87%와 92%의 효율을 가지며, SV가 2400 h<sup>-1</sup>과 6000 h<sup>-1</sup>인 후단공정 SCR에서 11%와 6%의 효율을 가져 총 NO<sub>x</sub> 제거효율이 모두 98%를 나타내었다. NSR이 2.0 보다는 1.5가 더 바람직한 것은 초기에 주입되는 NH<sub>3</sub>의 양도 줄일 수 있으며, 최종반응 후 배출되는 가스 중에 미반응 NH<sub>3</sub>의 양도 NSR이 1.5일 때가 2.0의 경우 보다 낮기 때문이다. 지금까지의 결과를 Table 1에 정리해 보면, 복합공정의 최적조건은 NSR=1.5, T<sub>SNCR</sub>=950°C, T<sub>SCR</sub>=350°C, SCR 공정의 SV=6000 h<sup>-1</sup>로 밝혀졌다.

SNCR/SCR 복합공정은 NSR과 SNCR의 반응온도, SV에 대한 조건을 최적상태에서 운전되어야 한다. 미반응 NH<sub>3</sub>양이 증가하는 SNCR 공정의 낮은 반응온도에서는 NO<sub>x</sub> 제거효율이 낮아져서 SCR 공정의 NO<sub>x</sub> 제거부하가 증가하여 촉매부피 증가와 촉매수명 단축을 초래하지만, 최적의 SNCR 반응온

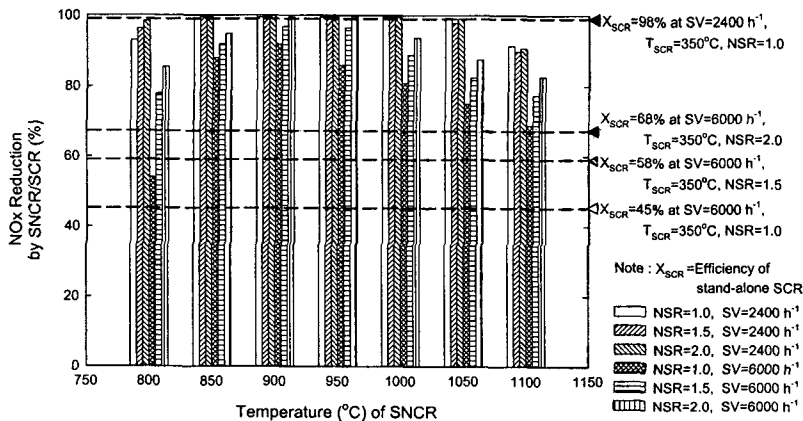


Fig. 6. Space velocity versus NO<sub>x</sub> reduction by SNCR/SCR combined process as a function of temperature of SNCR.

SCR 공정의 효율적 운영을 위한 SNCR/SCR 복합공정의 응용

Table 1. Optimal condition for SNCR/SCR combined process

NSR	T <sub>SNCR</sub> (°C)	T <sub>SCR</sub> <sup>-1</sup> (SV=6000h <sup>-1</sup> ) (°C)	X <sub>SNCR</sub> (%)	X <sub>SCR</sub> (%)	X <sub>SNCR/SCR</sub> (%)
1.5	900	350	82	16	98
1.5	950	350	88	10	98
2.0	900	350	87	11	98
2.0	950	350	92	6	98

T<sub>SNCR</sub> : Temperature of SNCR process  
 T<sub>SCR</sub> : Temperature of SCR process  
 X<sub>SNCR</sub> : Efficiency of SNCR process  
 X<sub>SCR</sub> : Efficiency of SCR process  
 X<sub>SNCR/SCR</sub> : Efficiency of SNCR/SCR combined process

도에서는 SCR 공정의 NO<sub>x</sub> 제거부하가 감소하여 촉매부피 감소와 촉매수명 연장의 효과를 가지게 된다. 이에 대해서, SNCR의 반응온도, SNCR 공정의 부하, SCR 공정의 부하, 촉매수명, 촉매부피 및 미반응 NH<sub>3</sub> 등의 인자를 고려하는 SNCR/SCR 복합공정의 특성을 Fig. 7에 도식화하였다.

4. 결론

NO<sub>x</sub> 저감을 위해 중소산업시설에 적용가능한 저비용 고효율의 SNCR/SCR 복합공정을 실험실 규모로 구성하였으며, NO<sub>x</sub> 저감연구는 SNCR 공정과 SCR 공정 그리고 SNCR/SCR 복합공정 각각에 대해 수행하였다.

- 1) SNCR 공정을 이용한 NO<sub>x</sub> 저감은 반응온도 900~950°C에서 효과적이었으며, NSR에 상당히 영향을 받고 있었다. 최적온도 950°C, 5% O<sub>2</sub>, NSR이 1.0, 1.5, 2.0 조건에서 각각 약 78%, 88%, 93%의 NO<sub>x</sub> 제거효율을 얻을 수 있었다. 또한, SCR 공정에 의한 NO<sub>x</sub> 저감을 위해 sulfated V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 상용촉매를 사용하였으며, 반응온도는 200~450°C 범위로 확인되었으며, 5% O<sub>2</sub>, 250~450°C 온도범위, SV가 2400 h<sup>-1</sup>이고 NSR이 1.0~2.0 조건에서 80~99% NO<sub>x</sub> 제거효율을 가졌다. 이로부터 본 연구에 사용된 SNCR과 SCR 반응기가 기존 SNCR과 SCR 공정의 특성과 유사함을 확인하였다.
- 2) SNCR 공정의 효율이 낮은 900°C 이하에서는 900°C의 미반응 NH<sub>3</sub> 양과 비교했을때 10~65% 정도 미반응 NH<sub>3</sub> 양이 증가하였으며, 900°C 이상의 온도범위에서는 2~15% 정도 미반응 NH<sub>3</sub> 양이 감소하였다.
- 3) NSR이 1.5, 900~950°C의 SNCR 반응온도범위 및 SCR 공정의 SV가 6000 h<sup>-1</sup>의 조건에서 복합

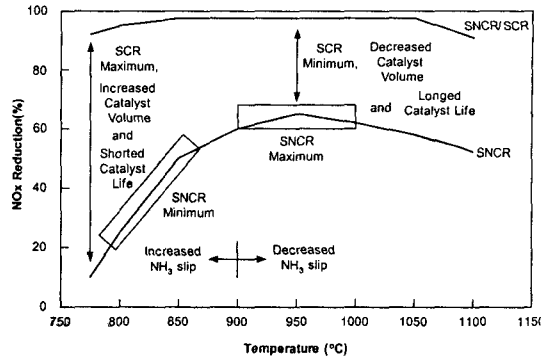


Fig. 7. A schematic diagram for Operating factor of SNCR/SCR combined process.

공정 총 NO<sub>x</sub> 제거효율은 98%로 SV가 2400 h<sup>-1</sup>인 SCR 단독공정과 동일한 효율을 나타내었다. 따라서, 복합공정을 적용하면 SCR 공정과 동일한 NO<sub>x</sub> 제거효율을 가지면서 SCR 공정의 운영비에서 많은 부담이 되는 촉매부피를 약 3배정도 감소할 수 있음을 확인하였으며, 복합공정의 최적조건은 NSR=1.5, T<sub>SNCR</sub>=950°C, T<sub>SCR</sub>=350°C, SCR 공정의 SV=6000 h<sup>-1</sup>로 밝혀졌다.

참고 문헌

- 1) 환경부, 1997, 환경통계연감 제10호.
- 2) Flagan, R. C. and H. H. Seinfeld, 1988, Fundamentals of Air Pollution Engineering, Prentice Halls, Inc., New Jersey.
- 3) Fenimore, C. P., Combustion and Flame, 1976, Reactions of fuel-nitrogen in rich flame gases, 26, 249-256.
- 4) Bosch, H and F. Janssen, 1988, Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides: A Review on the Fundamentals and Technology, Catalysis Today, 2, 369-532.
- 5) Lyon, R. K., 1975, Method for the reduction of the concentration of NO in combustion effluents using ammonia, U.S. patent No.3,900,554.
- 6) Nam, C. M. and B. M. Gibbs, 2000, Selective noncatalytic reduction of NO<sub>x</sub> under diesel engine conditions, Proceedings of the Combustion Institute, 28, 1203-1209.
- 7) Gullet, B. K., P. W. Groff, L. M. Linda 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.

- 8) Urbas J. and M. John, Boyle, 1998, Design, Optimization and Economic Analysis of SNCR/SCR Hybrid on a Utility Boiler in the Ozone Transport Region, American/Japanese Flame Research Committees International Symposium.
- 9) Wendt Jost, O. L., W. P. Linak, P. W. Groff, and R. K. Srivastava, 2001, Hybrid SNCR-SCR Technologies for NO<sub>x</sub> Control: Modeling and Experiment, *AIChE Journal*, 47(11), 2603-2617.
- 10) Miller J. A. and C. T. Bowman, 1998, Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion, *Prog. Energy Combustion Sci.*, 15, 287-338.
- 11) Glarborg, P., K. Dam-Johansen, J. A. Miller, R. J. Kee, and M. E. Coltrin, 1994, Modeling the Thermal DeNO<sub>x</sub> process in flow reactors. Surface effects and nitrous oxide formation, *Jnt. J. Chem. Kin.*, 26, 421.
- 12) Kasuya, F., P. Glarborg, J. E. Johnsson and Dam-Johansen, 1995, The Thermal DeNO<sub>x</sub> process: influence of partial pressures and temperature, *Chem. Eng. Sci.*, 50(9), 1455-1466.
- 13) Lyon, R. K., A. M. Dean, and J. E. Hardy, 1982, Kinetics and mechanism of NH<sub>3</sub> oxidation, *Proceedings of the Combustion Institute*, 9, 97.
- 14) 김성수, 김동찬, 노남선, 김광호, 박현규, 이영윤, 홍영기, 선택적 비촉매환원법에 의한 연소 가스 탈질, <http://infosys.korea.ac.kr/PDF-disk/Symposium/S-E4-0065.pdf>.
- 15) Choo, S. T., 2001, Selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supported on sulfated TiO<sub>2</sub> catalyst, Ph.D Thesis, Pohang university of science and technology.