

# 선택적 비촉매환원법에 의한 연소가스 탈질

김 성 수<sup>†</sup>·김 등 찬·노 남 선·김 광 호·박 현 규<sup>\*</sup>·이 영 윤<sup>\*</sup>·홍 영 기<sup>\*\*</sup>  
한국에너지기술연구소 에너지환경연구부, <sup>\*</sup>LG건설, <sup>\*\*</sup>영엔지니어링

## Flue Gas DeNO<sub>x</sub> by Selective Non-Catalytic Reduction

Seong-Soo Kim<sup>†</sup>, Dong-Chan Kim, Nam-Sun Roh, Kwang-Ho Kim,  
<sup>\*</sup>Young-Yoon Lee, <sup>\*</sup>Hyun-Kyu Park, <sup>\*\*</sup>Young-Ki Hong  
Korea Institute of Energy Research, <sup>\*</sup>LG E&C, <sup>\*\*</sup>Young Engineering Co.

### 1. 서 론

질소산화물(NO<sub>x</sub>)은 N<sub>2</sub>O, NO, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 7가지 화합물 형태로 존재한다. 발전시설, 산업공정, 차량과 같이 연소와 관계된 모든 활동은 질소산화물의 발생을 동반하며, 여러 질소산화물 중에서 대기환경에서 문제가 될 만큼 오염원으로부터 대량으로 배출되는 것은 NO와 NO<sub>2</sub>이기 때문에 대기오염 분야에서는 이 두가지 산화물만을 NO<sub>x</sub>라고 하기도 한다. 질소산화물은 인체의 호흡기에 직접적인 피해를 주기도 하지만 대기중 탄화수소와의 광화학반응을 통해 최근 국내에서도 크게 문제시되고 있는 오존(O<sub>3</sub>)을 생성하기 때문에 그 배출규제가 세계적으로 강화되어 가고 있는 실정이다.

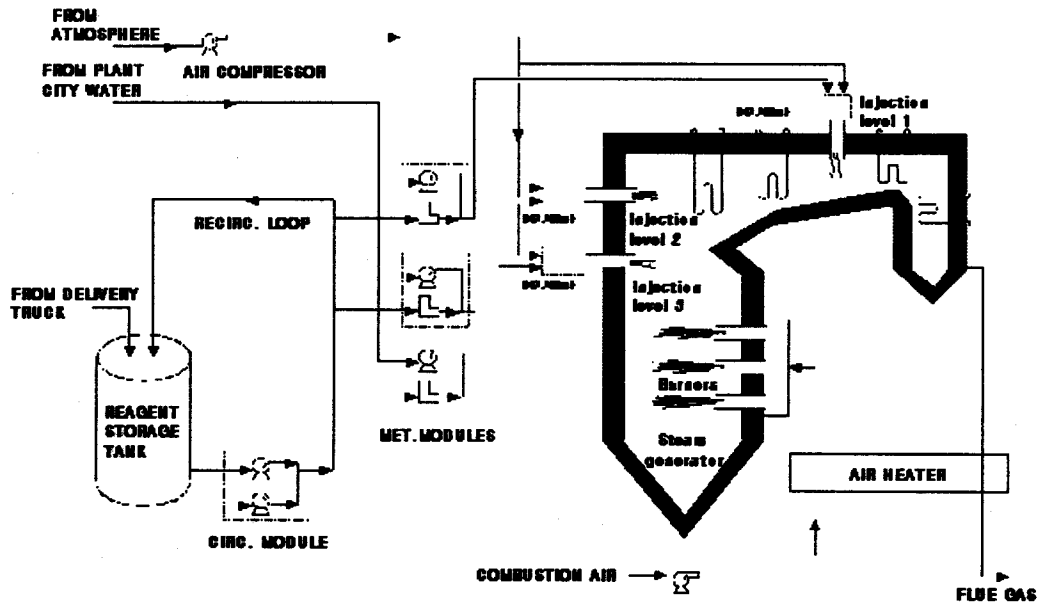
발전용 또는 산업용 보일러에서 발생하는 NO<sub>x</sub>중 90-95%가 NO이며, NO는 생성원인에 따라, Thermal NO<sub>x</sub>, Prompt NO<sub>x</sub>, Fuel NO<sub>x</sub>로 구분된다[1]. Thermal NO<sub>x</sub>는 공기중 질소와 산소의 고온반응에 의하여 생성되고, Prompt NO<sub>x</sub>는 연료로부터 발생한 탄화수소 라디칼이 공기중의 질소와 반응하여 화염중에서 생성되며, Prompt NO<sub>x</sub>의 발생량은 Thermal NO<sub>x</sub>에 비하여 일반적으로 무시할 만 하다[1]. Fuel NO<sub>x</sub>는 연료 중의 질소 화합물이 연소에 의해 산화된 것이다[1]. 연료에 포함된 질소성분은 중유가 0.1-0.5%, 석탄이 1-2% 정도이며, 석탄연소시 발생하는 NO<sub>x</sub>의 70%이상이 Fuel NO<sub>x</sub>인 것으로 알려져 있다[1,2].

우리나라의 1997년 NO<sub>x</sub>배출량은 1,278천톤이며, 부문별로는 차량 48%, 산업 30%, 발전 16%, 난방 6%를 차지한다[3]. 본 논문에서는 국내 NO<sub>x</sub>배출량의 46%를 차지하는 산업 및 발전부문에 적용가능한 여러 NO<sub>x</sub>저감공정중 선택적 비촉매 환원공정의 기술적 원리, 국내외에서의 적용현황, 공정의 국내 상용화를 위하여 한국에너지기술연구소와 참여업체가 공동으로 수행한 Bench 및 Pilot 규모 실험의 일부 중간결과 등을 소개한다.

## 2. 선택적 비촉매 환원법(Selective Non-Catalytic Reaction, SNCR)

### 2.1 공정의 개요

SNCR 공정은 Ammonia 또는 Urea와 같은 환원제를 보일러 또는 연소로 내의 연소 가스 온도가 870-1100°C인 영역에 주입하여 연소공정에서 발생된 NO를 질소와 수증기로 환원시키는 연소가스 탈질기술이다. [그림 1]은 SNCR 공정의 구성도를 보여준다. SNCR 시스템은 환원제 저장탱크, 환원제 이송 및 주입장치, 제어장치 등으로 구성된다.



[그림 1] SNCR 공정의 구성도

<표 1>은 산업 및 발전부문에 적용가능한 여러 NO<sub>x</sub>저감공정의 성능과 초기 투자비를 비교하고 있다. SNCR 공정은 다른 공정에 비하여 비교적 성능이 우수하면서도 초기 투자비가 다른 공정보다 저렴한 것이 장점이다. 또한 이 공정은 기존 시설에 적용이 간단하며 설치공간을 적게 필요로 하고, 특히 연소로의 운전중에도 장치를 설치할 수 있는 것이 큰 장점이다. 반면에 이 공정은 연료의 유황함량이 높을때 NH<sub>3</sub>가 연소가스중의 SO<sub>3</sub>와 반응하고 Ammonium Bisulfate(NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>)나 Ammonium Sulfate ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)를 형성하여 후단의 열교환 장치에 부착/부식 문제를 발생시킬 수 있는 것이 단점이다.

<표 1> 여러 NO<sub>x</sub>저감공정의 성능 및 초기 투자비[4]

	NO <sub>x</sub> 저감공정	NO <sub>x</sub> 저감효율 (%)	초기 투자비 (\$/kW)
연소 제어기술	저NO <sub>x</sub> 버너	30-50	20-30
	Overfire Air	10-30	7-10
	Burners-out-of-service (BOOS)	10-30	1-1.5
	Flue Gas Recirculation	10-25	5-10
	Gas Reburning	30-60	15-40
연소후 제어기술	SCR	70-90	Coal New : 30-60 Retrofit : 40-80 Oil New : 27-30 Retrofit : 40-60 Gas New : 20-35 Retrofit : 25-30
	SNCR	40-80	7-15

## 2.2 국내외 적용현황

SNCR 공정은 사용되는 환원제에 따라 크게 Ammonia SNCR과 Urea SNCR 공정으로 구분될 수 있다.

Ammonia SNCR 공정중에서 대표적인 공정은 미국 Exxon Research and Engineering사에서 1975년 특허를 받은 Thermal DeNO<sub>x</sub> 공정이다. 이외의 Ammonia SNCR 공정으로는 덴마크 Aalborg Boilers A/S사의 AB-SNR-DeNO<sub>x</sub> 공정, Deutsche Babcock Analgen AG(독일)의 Thermo-NO<sub>x</sub> 공정, Osterreichische Draukraftwerke AG 사(오스트리아)의 Osterreichische Draukraftwerke AG 공정, Noell KRC사의 Two Stage DeNO<sub>x</sub> 공정이 있다[5].

Urea SNCR 공정중에서 대표적인 것은 미국 EPRI에서 1980년 특허를 받아 미국 Fuel Tech사에서 그 권리를 행사하고 있는 NO<sub>x</sub>OUT 공정이다. 이외의 Urea SNCR 공정으로는 Oberosterreichische Kraftwerke AG 사(오스트리아)의 Osterreichische Draukraftwerke AG 공정과 Noell KRC사의 Two Stage DeNO<sub>x</sub> 공정이 있다[5].

Ammonia SNCR과 Urea SNCR 외에 Cyanuric Acid를 환원제로 사용하는 미국 Technor사의 RapreNO<sub>x</sub> 공정이 있으며, 이 공정은 주로 비발전용 보일러 및 디젤엔진에 등에 적용되고 있는 것으로 알려져 있다.

SNCR 공정은 그 성능 및 안전성이 검증된 NO<sub>x</sub>저감공정이기 때문에, 미국 및 유럽의

대기오염분야 환경설비 회사는 대부분 이 기술을 보유하고 있으며, 전세계의 발전용 보일러, 산업용 보일러, 연소로 등에 이미 수백기가 설치되어 운전되고 있다. 반면에 국내에서는 NO<sub>x</sub> 배출규제가 예상됨에 따라 국내 실정에 적합한 NO<sub>x</sub>저감공정의 중요성이 최근에야 인식되기 시작하였고, SNCR 공정은 주로 해외기술에 의하여 발전소 1곳과 몇몇 소각장에 설치되었을 뿐이다.

### 2.2.1 국 내

1999년 현재 국내에서 SNCR 공정이 발전소와 소각로에 상용으로 적용된 사례로는 여수 화력발전처 제1발전소(250 MW 규모 2기)와 <표 2>에 나열된 7곳의 소각장이 있으며 대부분 해외기술에 의존하여 설치되었다.

아직까지 국내에서 SNCR 공정이 산업용 보일러에 실증 또는 상용으로 설치된 사례는 보고된 바 없으며, 한국에너지기술연구소가 LG건설 및 (주)영엔지니어링과 공동으로 40톤/시간(스팀 발생량) 규모 산업용 보일러를 대상으로 한 Pilot 규모의 실험을 수행하고 있다.

<표 2> SNCR 공정의 국내 소각로 적용현황

소 각 장	용 량 (톤/일)	소각로 형식	비 고
창원(1)	200	스토카	
창원(2)	200	스토카	
광명	150×2	스토카	
안양평촌	200	스토카	
일원	300×3	스토카	SCR 병행
광주상무	200×2	스토카	SCR 병행
안산	200	스토카	SCR 병행
목동(1)	150	스토카	소각로 가동중단

### 2.2.2 국 외

SNCR 공정은 1975년 미국의 Exxon Research and Engineering사에서 Thermal

DeNO<sub>x</sub> 공정에 대한 특허를 취득한 이후, 1980년대 말부터 미국과 유럽의 석탄 화력발전소에 상업적으로 적용되기 시작하였고, 1990년대 초반부터는 비발전용 보일러 및 연소로에도 적용되기 시작하였다. 1999년 현재 전세계에 설치된 NO<sub>x</sub>OUT 공정만도 260기에 이르는 것으로 알려져 있다.

<표 3>은 1998년 현재 미국 전역의 화력발전소 보일러 2,393기에 설치되어 있는 상용 NO<sub>x</sub>저감공정의 현황을 보여준다[6]. SNCR 공정은 85-160 MW 규모의 석탄화력발전소에 9기, 가스 화력발전소에 6기로 총 15기가 설치되어 있으며, 이외 실증용으로 운전되고 있는 장치를 포함하면 1998년 현재 30-40기 정도가 설치되어 있는 것으로 추정된다. 미국의 도시폐기물 소각로의 경우, 1995년 현재 250-1000 톤/일 규모의 소각로에 30기가 설치되어 운영되고 있는 것으로 알려져 있다[7]. 비발전용 보일러 및 연소로에 적용된 SNCR 공정은 그 숫자가 많아 정확한 파악이 어려우며, 1994년 현재 미국에서 2.9-73 MW 규모 비발전용 보일러에 적용된 SNCR 공정의 설치현황이 부분적으로 <표 4>에 나타나 있다. 비발전용 보일러의 경우, 환원제 주입노즐 설치장소의 공간적 제한, 잦은 부하 변동, 짧은 체류시간 등이 SNCR 공정의 적용에 장애로 생각될 수도 있으나 <표 4>는 비발전용 보일러에서도 SNCR 공정의 성능을 만족스러운 것을 보여준다.

<표 3> 1998년 현재 미국 화력발전소 보일러에 설치되어 있는 상용 NO<sub>x</sub>저감공정[6]

기술구분	탈질기술	설치기수
연소 제어기술	저NO <sub>x</sub> 버너*	245
	Overfire Air*	26
	저NO <sub>x</sub> 버너+Overfire Air	59
	저질소 성분 석탄 + Overfire Air	98
연소후 제어기술	SNCR	15
	SCR*	41
기타 기술		553
탈질설비 없음		1,185
미확인		476
합 계		2,393

\* 기술이 이중으로 포함된 경우가 있음

<표 4> 미국의 비발전용 보일러에 적용된 SNCR 공정의 일부 설치 현황(1994년)[7]

환원제	연료	보일러의 수	NO <sub>x</sub> 저감 효율(%)	비 고
Ammonia	Natural gas/ Oil	11 FE-WT	50-72	대부분 Thermal DeNO <sub>x</sub> 공정의 적용결과임
		5 PKG-WT	30-65	
	석탄	4 FBC 4 Stoker 1 PC	76-80 50-66 57	
나무	10 Stoker	50-80		
	8 FBC	44-80		
Urea	Natural gas/ Oil	7 FE-WT	50-60	
		석탄	4 FBC 4 PC 9 Stoker	57-88 30-83 40-74
	나무	14 Stoker	25-78	
		2 PKG-WT 2 FBC	50 60-70	

FE-WT Field-erected watertube  
PKG-WT Packaged watertube

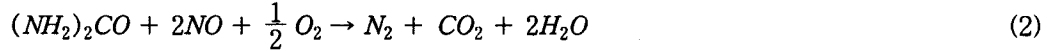
### 2.3 공정의 반응원리

Ammonia와 Urea가 환원제로 사용될 때의 총괄 반응식은 아래와 같다.

#### Ammonia



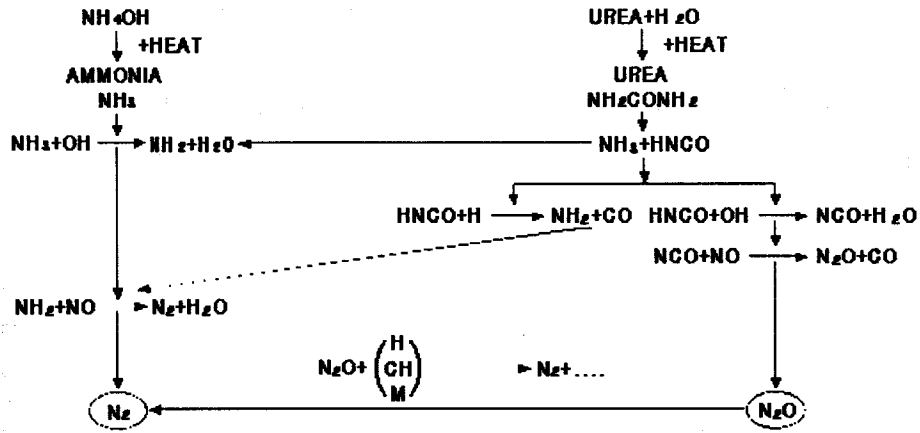
#### Urea



반응식 (1), (2)에 따르면, 이론적으로 1몰의 NO를 제거하기 위하여는 화학양론적으로 1몰의 Ammonia 또는 ½몰의 Urea가 필요하나, 효율을 감안하여 실제로는 그 이상의 환원제가 공정에 투입된다. SNCR 공정에 실제로 투입되는 환원제의 양은 NH<sub>3</sub>/NO비 또는 다음과 같이 정의된 NSR(Normalized Stoichiometric Ratio)로 나타낸다.

$$NSR = \frac{\text{공정에 실제로 투입된 환원제의 몰수}}{\text{1몰의 NO를 제거하기 위하여 화학양론적으로 필요한 환원제의 몰수}} \quad (3)$$

환원제로 Ammonia나 Urea가 사용될때 SNCR 공정에서의 주요 반응경로는 아래의 [그림 2]와 같이 요약될 수 있다.



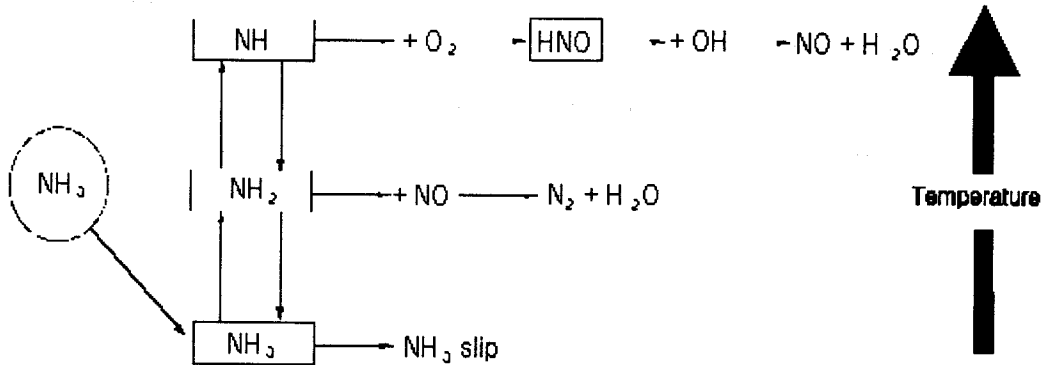
[그림 2] SNCR 공정에서의 주요 반응경로[8]

### 2.3.1 Ammonia 환원제

Ammonia가 환원제로 사용되는 경우, Ammonia는 기체 상태 또는 수용액 형태로 노내로 주입된다. Ammonia와 NO와의 상세한 반응경로는 수십개의 기본 라디칼 반응으로 구성되며[9, 10, 11, 12], 이들중 중요한 기본반응은 아래와 같다.



Ammonia가 환원제로 사용될 때, 총괄반응속도를 결정하는 단계는 반응식 (4), (5)와 같이 Ammonia가 연소가스중의 O 또는 OH 라디칼과 반응하여 NH<sub>2</sub> 라디칼을 형성하는 단계이다. Ammonia 환원제 SNCR반응에서 NO의 산화 및 환원에 관계된 주요 반응은 반응 (9), (10), (11)이다. 반응온도가 최적온도에 근접한 경우(870-980°C) 환원반응 (10), (11)이 주로 일어나며, 반응온도가 최적온도보다 높을때는 산화반응 (9)가 주로 일어나며 반응온도가 최적온도보다 낮을 때에는 반응 (4), (5)가 천천히 진행되어 NH<sub>3</sub>가 미반응 상태로 배출된다. [그림 3]은 주요 기본반응의 온도의존성을 보여준다.



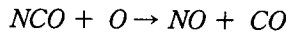
[그림 3] Ammonia가 환원제일 때 주요 기본반응의 온도 의존성[13]

### 2.3.2 Urea 환원제

Urea가 환원제로 사용될 때 물과의 혼합물의 형태로 노내로 주입되며, 주입된 Urea는 NH<sub>3</sub>와 HNCO(Isocyanic Acid)로 1: 1의 비로 열적분해 되는 것으로 알려져 있다[11]. 따라서, Urea에 의한 반응경로는 [NH<sub>3</sub> 반응경로와 HNCO 반응경로로 구성된다. NH<sub>3</sub> 반응경로는 Ammonia 환원제의 경우와 동일하며 HNCO 반응경로도 NH<sub>3</sub>반응경로와 같이 수십개의 기본 라디칼 반응으로 이루어져 있다[14]. HNCO 반응경로에서의 중요한 기본반응은 아래와 같다.

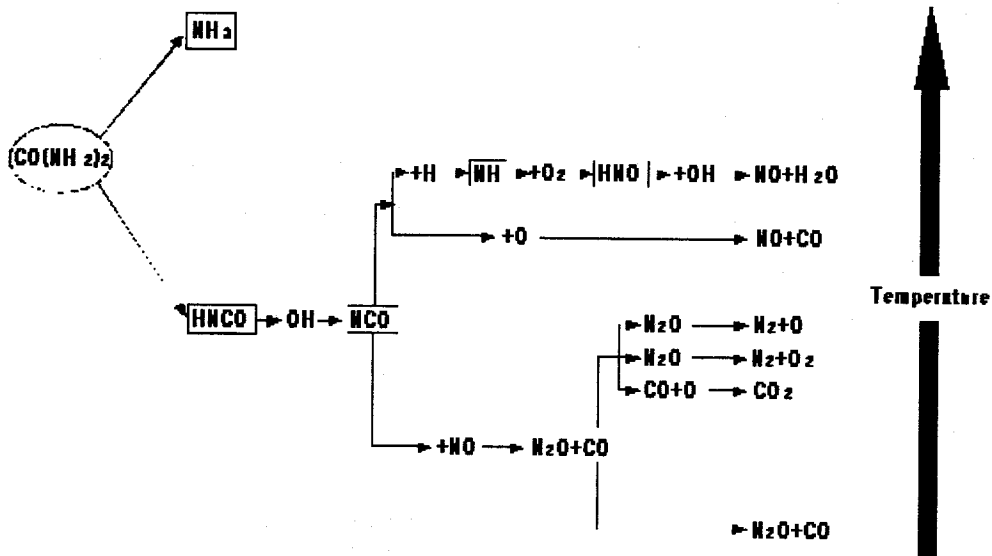






(15)

반응 (12)에서 볼 수 있듯이, Urea에서 발생된 HNCO는 OH와 반응하여 NCO를 형성하며, NCO는 반응온도에 따라 NO 또는 O와 반응한다. 반응온도가 800-1100°C 사이일 때는 반응 (13)이 주로 일어나서 N<sub>2</sub>O와 CO를 생성하며, 이 온도범위내에서도 반응온도가 950°C이상이면 생성된 N<sub>2</sub>O가 반응 (14)에 의하여 분해되어 N<sub>2</sub>가 생성된다. 반응온도가 1100°C이상일때는 반응 (15)에 의하여 NCO가 O와 반응하여 NO를 생성하며, 반응온도가 800°C 이하일때는 반응속도가 늦어져서 반응 (13)에 의하여 생성되었던 N<sub>2</sub>O, CO가 상당량 미반응 상태로 배출된다. [그림 4]는 HNCO 반응경로에서 주요 기본반응의 온도 의존성을 보여준다.



[그림 4] 주요 기본반응의 온도 의존성[13]

## 2.4 주요 공정변수

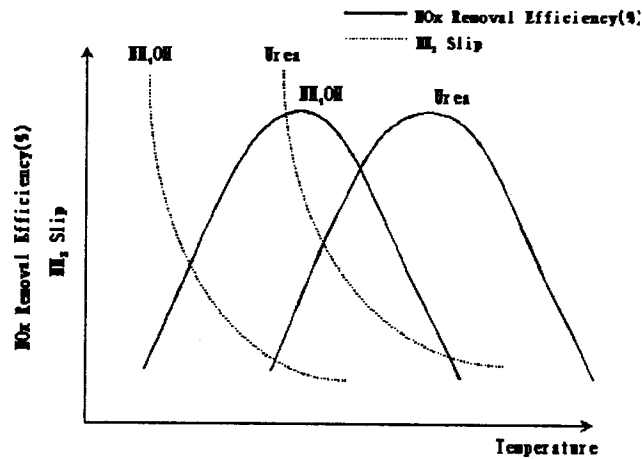
SNCR 공정에서의 주요 공정변수는 반응온도, 환원제의 체류시간, 환원제의 양, 환원제와 연소가스의 혼합 등이며, 이들 공정변수가 SNCR 공정에 미치는 영향은 다음과 같다.

## 2.4.1 반응온도

환원제와 NO와의 반응경로는 온도 의존성이 크기 때문에 독특한 Temperature Window를 갖는다. 아래의 그림은 Ammonia와 Urea가 환원제로 사용될 때의 Temperature Window를 보여준다. 반응온도가 최적온도보다 낮으면, NO<sub>x</sub>저감효율이 떨어지고 미반응 NH<sub>3</sub>가 증가한다. 반면에 최적온도보다 높으면 NH<sub>3</sub>가 NO로 산화되어 NO<sub>x</sub>저감효율과 환원제이용율이 감소한다. 일반적으로 최적온도는 환원제가 Ammonia일 때 950-1000°C이며, Urea일때는 최적온도가 약 50°C정도 더 높은 것으로 알려져 있다 [15]. 조업온도 범위는 Ammonia 환원제의 경우 870-1100°C, Urea 환원제의 경우 900-1150°C이다[7].

반응온도는 NO<sub>x</sub>저감반응에 절대적인 영향을 주기 때문에, SNCR 공정에서는 사용되는 환원제의 종류에 따라 반응이 최적온도 범위내에서 일어나도록 유지하는 것이 매우 중요하다. 연소로 내에서 이런 최적온도 구역을 찾기위하여는 실제로 온도를 측정하거나 컴퓨터를 이용한 수치해석적 방법을 사용하여야 한다.

최적온도 구역은 연소로 내에서 고정되어 있는 것이 아니라 부하나 운전조건이 변화함에 따라 위치가 크게 변화하기 때문에 환원제 주입장치를 다단으로 설치하고 부하에 따라 주입위치를 제어하는 것이 필요한 경우가 많다. 보일러 부하의 변화에 효과적으로 대처하기 위해서는 연소가스의 Ammonia 및 NO 농도 측정을 In Situ 방식으로 하고 환원제 주입위치 및 주입량의 결정을 Feedback 방식으로 제어하는 시스템의 개발이 필요하다.

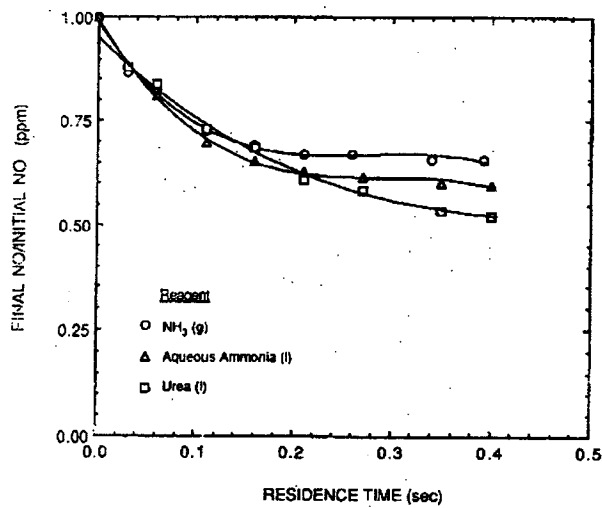


[그림 5] SNCR 반응에서의 Temperature Window[8]

연소가스의 온도가 Temperature Window에 비하여 지나치게 낮은 경우 Temperature Window를 낮은 온도로 이동시키기 위하여 첨가제가 사용된다. 첨가제는 O 또는 OH 라디칼을 제공함으로써 반응이 100-200°C 낮은 온도에서 일어나도록 한다 많이 사용되는 첨가제로는 탄화수소, 알콜, H<sub>2</sub>, CO 등이다[4]. Thermal DeNO<sub>x</sub>공정에서 H<sub>2</sub>를 사용 시 Temperature Window가 700-760°C까지 낮추어 지는 것으로 알려져 있다[8].

#### 2.4.2 환원제의 체류시간

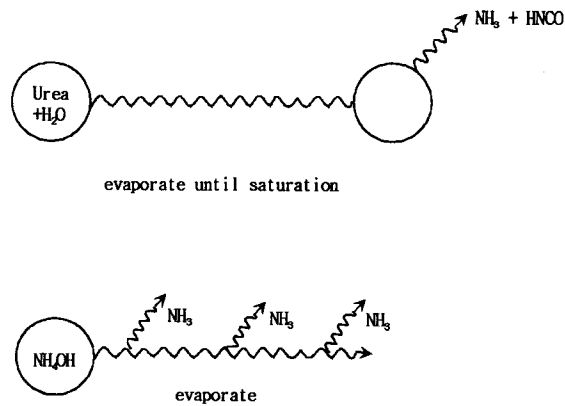
SNCR 공정에서의 체류시간이란 최적 온도범위 내에서 환원제의 체류시간이며 반응시간의 척도이다. 대부분의 시스템에서 완전한 NO<sub>x</sub>제거반응이 일어나기 위해서는 최소한 0.2-0.5초의 체류시간이 필요하며 보통 Pilot 규모 실험에서는 약 1초 정도의 충분한 체류시간으로 효과적인 NO저감을 얻을 수 있다[16, 17].



[그림 6] SNCR 반응에서의 환원제의 종류에 따른 체류시간의 영향[16]

[그림 6]은 체류시간이 NO농도에 미치는 영향을 Ammonia와 Urea가 환원제로 쓰이는 두 경우에 대하여 보여준다. 체류시간이 증가함에 따라 NO농도는 감소하여 일정한 값에 도달하는데, 일정한 값에 도달되는 체류시간이 Urea의 경우가 Ammonia의 경우보다 긴 것을 알 수 있다[16]. 이러한 현상은 두 환원제의 방출경로 차이에 일부 기인된 것으로 볼 수 있다. [그림 7]은 Ammonia와 Urea의 방출경로 차이를 보여준다. 이 그림에서

볼 수 있듯이, Ammonia 용액( $\text{NH}_4\text{OH}$ )이 환원제로 사용되는 경우는 연소가스로 액적이 분무되는 즉시 Ammonia 용액이 증발되어  $\text{NH}_3$ 와  $\text{H}_2\text{O}$  가스가 연소가스로 방출되지만, Urea가 환원제인 경우는 충분한 물이 액적으로부터 증발되어 액적내의 Urea가 포화상태에 이르러서야 Urea가  $\text{NH}_3$ 와  $\text{HNCO}$ 로 분해되어 연소가스로 방출되게 된다[14].



[그림 7] 환원제 증발경로[8]

#### 2.4.3 환원제의 양

일반적으로 NSR이 증가함에 따라  $\text{NO}_x$  제거효율은 증가하나, NSR이 2.0-3.0에 가까울수록 그 증가추세가 감소하여 일정한  $\text{NO}_x$  제거효율에 도달한다. 일반적인 환원제 사용량은 NSR 기준 0.9-2.0 범위이다[8].

NSR을 증가시키면  $\text{NO}_x$  저감효율은 증가하나 환원제의 과다 사용으로 공정의 유지비가 증가하며 미반응  $\text{NH}_3$ 의 양도 증가하는 점이 고려되어야 한다. 여분의  $\text{NH}_3$ 는 연소가스중의  $\text{SO}_3$ 와 반응하여 Ammonium Bisulfate( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ )와 Ammonium Sulfate( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )를 형성하여 후단의 열교환 장치에 부착/부식 문제를 발생시킬 수 있다.

#### 2.4.4 환원제와 연소가스의 혼합

SNCR 공정에서 환원제와 연소가스의 혼합은 반응온도, 환원제의 양, 체류시간 등과 같이 정량화된 공정변수는 아니지만,  $\text{NO}_x$  저감효율에 큰 영향을 주는 아주 중요한 인자이다. 난류반응계에서 총괄반응속도는 연소가스와 환원제의 혼합속도와 혼합물의 화학반응속도의 합으로 나타내어 지는데, 고온의 연소가스에서와 같이 화학반응속도가 혼합

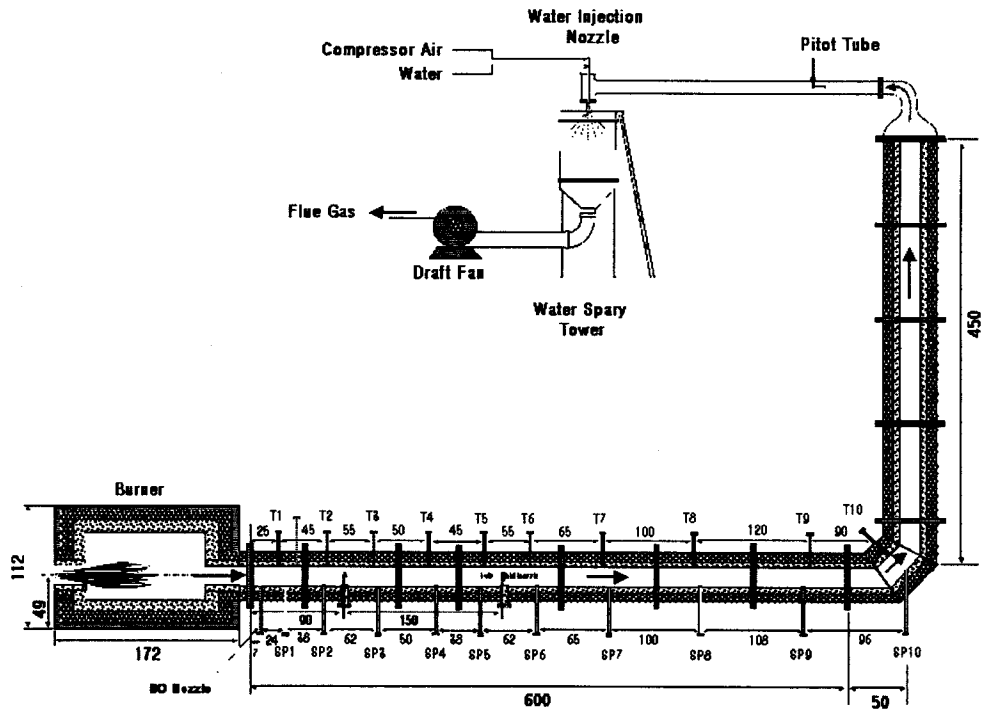
속도에 비해 매우 빠른 경우는 혼합속도에 의하여 총괄반응속도가 좌우된다. 따라서, SNCR 시스템에서 높은 NO<sub>x</sub>저감효율을 얻으려면 반응기내에서 강한 난류를 형성시켜 연소가스와 환원제의 혼합을 충분히 시켜야 한다.

환원제 주입노즐의 주변에서는 환원제 주입공기에 의하여 형성된 와류에 의하여 혼합이 효과적이다. 그러나, 주입되는 환원제는 연소가스 양에 비하여 아주 소량이고, 연소가스 내에서의 환원제의 체류시간은 한정되어 있으므로 환원제를 연소가스 전체와 완전히 혼합하는 것이 어렵다. 따라서, 강한 난류를 일으켜 환원제의 체류시간을 증가시킴으로써 환원제의 반응을 촉진시켜 효과적인 NO<sub>x</sub>저감을 얻어야 한다[9]. 혼합율이 나쁘면 국부적으로만 환원제와 연소가스가 반응하여 NO<sub>x</sub>저감효율이 낮을 수 있다.

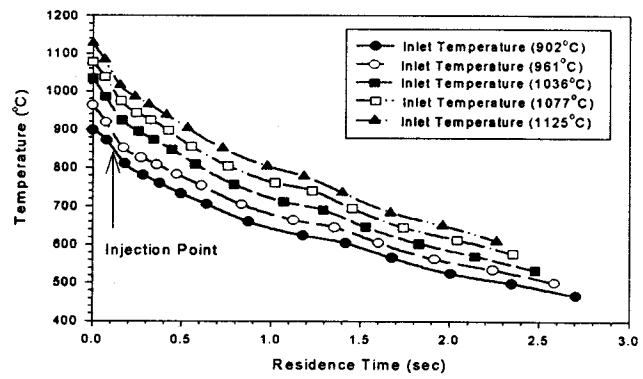
### 3. Bench 규모 장치를 이용한 실험결과

Pilot 또는 실규모 장치의 설계 및 운전자료를 얻기 위하여 [그림 8]의 Bench 규모 SNCR 실험장치를 사용하였다. 이 장치에서 LPG를 사용하여 발생시킨 연소가스 유량은 2.1 Nm<sup>3</sup>/min였고 장치의 내경은 18 cm였다. 발생된 연소가스로 99.9% NO를 주입하여 NO 농도를 350 ppm으로 유지하였고 이류체 노즐을 사용하여 환원제를 연소가스의 흐름으로 분무하였다. 연소가스의 흐름방향을 따라 50-100 cm 간격으로 연소가스의 온도와 조성을 측정하였다. [그림 9]에서 볼 수 있듯이, 이 장치에서의 연소가스의 흐름방향으로의 온도감소율은 화력발전소에서의 온도감소율과 비슷하여 150-170°C/sec였다. 따라서, Bench 규모 장치에서의 실험은 등온상태가 아니고 실제 보일러 내부상태와 비슷한 비등온 상태하에서 수행되었다. [그림 10], [그림 11], [그림 12], [그림 13]은 Bench 규모 장치를 이용한 실험결과의 일부를 보여주고 있으며, 중요한 실험결과는 다음과 같이 요약될 수 있다.

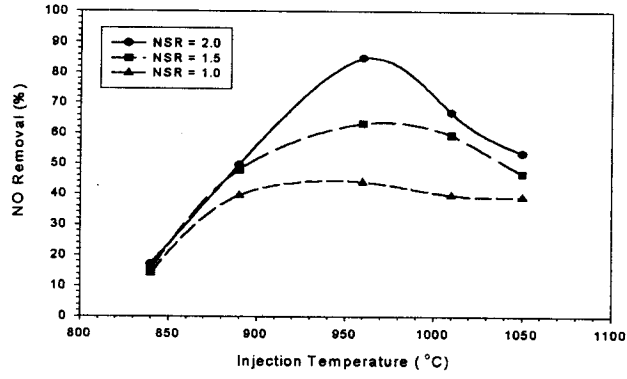
- 최적 환원제 주입온도는 Urea의 경우 960°C 정도, Ammonia의 경우 900°C 정도였으며 최적 온도에서의 NO저감효율은 서로 비슷하였다.
- NSR이 낮아질수록 환원제와 연소가스의 혼합과 관련되어 NO저감효율은 감소하고 Temperature Window의 폭이 증가하였다.
- 반응이 완료되기 위하여 최소한 0.2-0.5초의 체류시간이 필요하였다.
- NSR이 증가함에 따라 NO저감효율이 증가하여 NSR이 2.0일 때 최대 85%가 가능하였으며, NSR의 영향은 환원제 주입온도가 낮을수록 작았다.



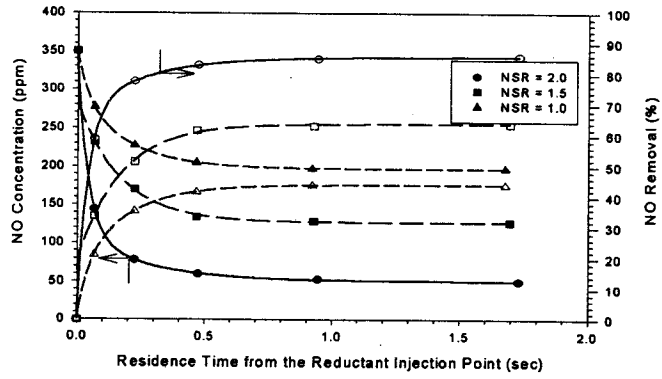
[그림 8] Bench 규모 SNCR 장치



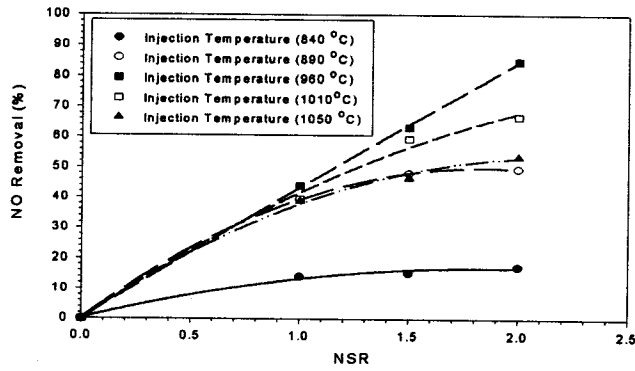
[그림 9] 반응기 내부에서 체류시간에 따른 연소가스 온도변화



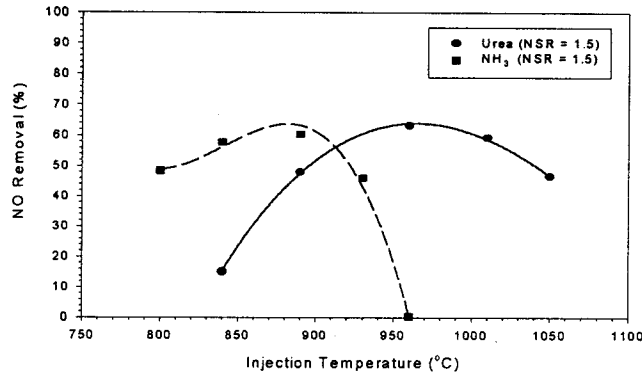
[그림 10] 환원제 주입온도변화에 따른 NO저감효율변화 (환원제 주입온도 : 840~1050°C, 체류시간 : 0.8~1.0초)



[그림 11] 환원제 주입위치로부터 체류시간에 따른 NO농도와 NO저감효율 변화 (환원제 주입온도 : 960°C)



[그림 12] NSR변화에 따른 NO저감효율변화 (NSR : 1.0~2.0, 체류시간 : 0.8~1.0초)



[그림 13] 온도변화에 따른 NH<sub>3</sub>와 Urea의 NO저감효율 변화(환원제 주입온도 800~1050°C, NSR : 1.5)

#### 4. Pilot 규모 장치를 이용한 실험결과

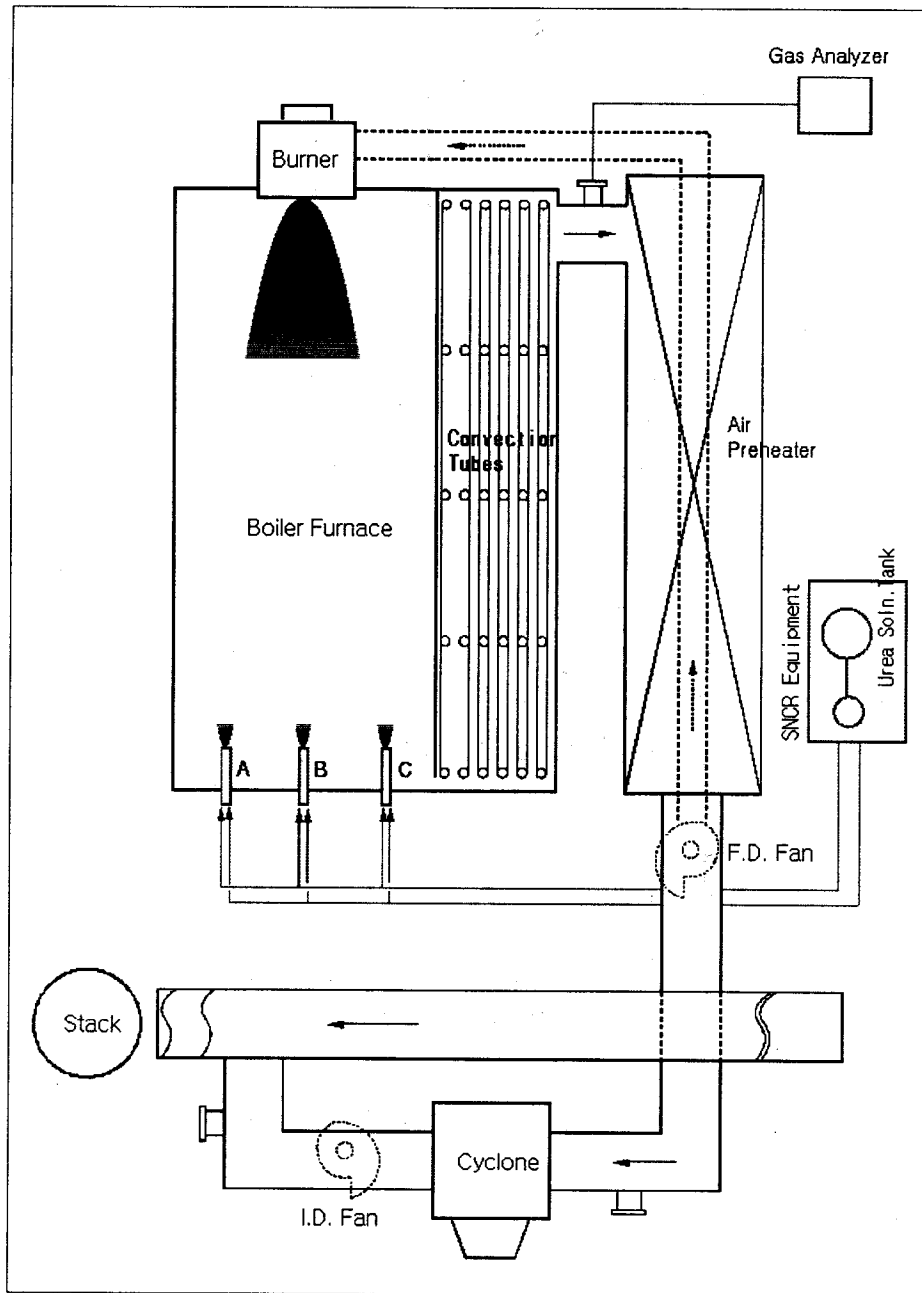
현재 대전시 소재 H사의 40톤/시간(스팀 발생량) 규모 산업용 보일러에 Pilot 규모 SNCR 실험장치를 설치하여 실규모 설비의 설계 및 운전자료를 얻기위한 실험을 수행하고 있으며, 그 결과중 일부가 아래에 소개된다.

Pilot 규모 SNCR 실험장치가 설치된 보일러는 Bunker-C가 연료이며 노내부는 길이 6,400 mm × 너비 3,000 mm × 높이 3,300 mm인 수관식 보일러였다. [그림 14]는 대상 보일러의 내부 단면과 환원제 주입노즐의 위치, NO농도 측정위치 등을 보여준다.

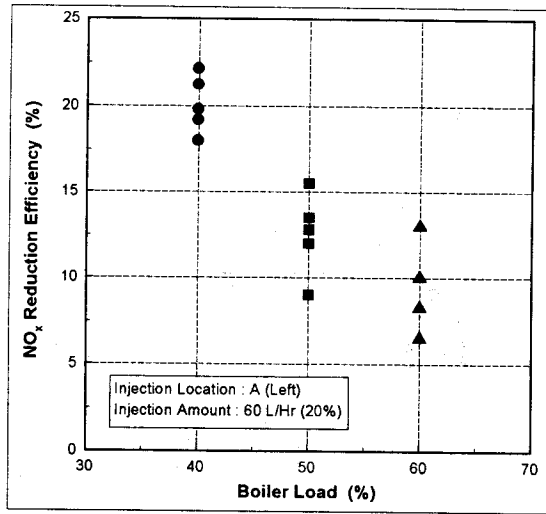
환원제로는 Urea를 사용하였으며, Urea 용액을 이류체 노즐을 사용하여 노내로 분무하였다. 이류체 노즐에서 분무되는 환원제 용액 액적의 입경분포는 액적입경 측정기(영국 Malvern사의 Model 2604C)를 사용하여 측정하였고, 분무공기/환원제 무게비가 0.14-0.37일 때 환원제 액적의 평균액경은 45-180  $\mu m$  였다.

[그림 15]와 [그림 16]은 보일러 부하 및 공기/액체 질량비에 따른 NO<sub>x</sub>제거효율의 변화를 보여준다. 이 두 그림에서 볼 수 있듯이, 현재까지 측정된 NO<sub>x</sub>제거효율은 최대 25% 정도에 불과하며 그 주된 이유는 보일러 내부에서 연소가스의 체류시간이 짧기 때문으로 보인다. NO<sub>x</sub>저감효율을 향상시키기 방안으로 최적 환원제 주입위치를 도출하기 위한 Computer Simulation을 수행하고 있으며, 환원제 주입용 노즐의 설치가 제한되는 조건하에서 환원제 체류시간을 증가시키기 위한 방법의 하나로 환원제 주입 노즐을 보일러 내부로 더 깊이 진입시키는 방안을 고려중이다.

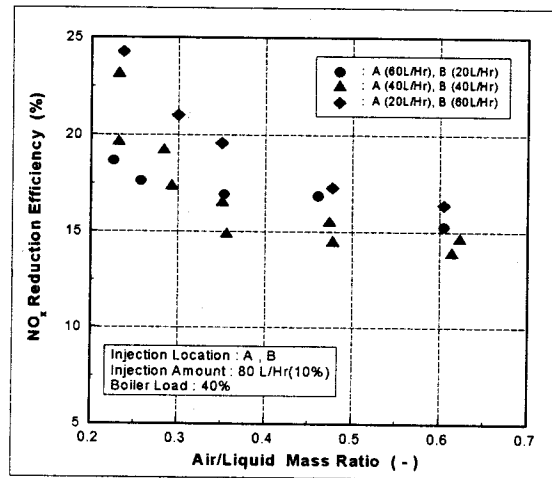




[그림 14] 대상 보일러의 내부 단면 및 환원제 주입노즐의 위치



[그림 15] 보일러 부하가 NO<sub>x</sub>저감효율에 미치는 영향



[그림 16] 환원제 분무 이유체 노즐에서 공기/액체 질량비가 NO<sub>x</sub>저감효율에 미치는 영향

## 5. 결론

- 국내에서의 NO<sub>x</sub>배출규제가 예상됨에 따라 SNCR 공정에 대한 관심이 점차 커지고 있다. SNCR 공정은 기존 보일러 및 연소로의 개조없이 운전중에도 설치할 수 있으며 초기 투자비가 저렴하면서도 그 성능이 비교적 우수하다. 부하변동이 심하고, 체류시간이 비교적 짧으며, 환원제 주입 노즐의 설치가 공간적으로 제한되는 중소규모의 비발전용 보일러에서도 40%이상의 NO<sub>x</sub>저감효율이 가능하다.

- SNCR 공정의 설치가 효과적인 조건은 최적 반응온도 범위(870-1100°C) 내에서의 환원제 체류시간이 0.2-0.5초 이상 유지가 되고, 환원제와 연소가스의 혼합이 만족스러운 것이다.
- 부하변동이 심한 보일러에 SNCR 공정을 효과적으로 적용하기 위해서는 환원제 주입위치 및 주입량의 결정을 Feedback 방식으로 제어하는 시스템이 필요하며, 따라서 보일러 후단에서 연소가스의 조성을 In Situ로 측정하는 기술이 개발되어야 한다.

#### 참 고 문 헌

1. R. C. Flagan and H. H. Seinfeld, "Fundamentals of Air Pollution Engineering", Prentice Halls, Inc., New Jersey (1988).
2. A-K. Hjalmarsson, "NO<sub>x</sub> Control Technologies for Coal Combustion", IEA Coal Research (1990).
3. 국립환경연구원, "환경자료집" (1999).
4. 김동찬 외, "선택적 비촉매 환원법에 의한 노내 탈질기술의 개발", 산업자원부 청정 에너지기술개발 과제 2차년도 중간보고서 (1999).
5. A. K. Hjalmarsson and H. N. Soud, "Systems for Controlling NO<sub>x</sub> from Coal Combustion," IEA Coal Research, London (1990).
6. U. S. EPA, "Acid Rain Program Emissions Scorecard 1998 : SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, Heat Input, and CO<sub>2</sub> Emission Trends in the Electric Utility Industry" (1998)
7. U. S. EPA, "Alternative Control Technologies Document : NO<sub>x</sub> Emissions from Industrial/Commercial/Institutional(ICI) Boilers", Report No. EPA-453/R-94-022 (1994).
8. R. A. Smith, L. J. Muzio, T. Hunt, "Integrated Dry NO<sub>x</sub>/SO<sub>2</sub> Emissions Control System : Low-NO<sub>x</sub> Combustion System SNCR Test Report", Report No. : DOE/PC/90550-T13 (1994).
9. R. K. Lyon, Environ. Sci. Technol., **21**, 231(1987).
10. J. A. Miller, M. C. Branch, R. J. Lee, Combustion and Flame, **43**, 81(1981).
11. J. A. Miller, C. T. Bowman, Progress in Energy and Combustion Science, **15**, 287 (1989).

12. Wei Chen, Nicole Phyfe, Majed Toqan, Galen Richards, David Sloan, Mike Rini, Proceedings of the EPRI-DOE-EPA Combined Utility Air Pollutant Control Symposium, Washington, DC, August 25-29(1987).
13. D. M. White, K. L. Nebel, M. Gundappa, K. R. Ferry, "NO<sub>x</sub> Control Technologies Applicable to Municipal Waste Combustion," Report No.: EPA-600/R-94-208 (1994).
14. P. Glarborg, P. G. Kristensen, H. J. Soren, Dam-Johansen Kim, Combustion and Flame, **94**, 241(1994).
15. M. JØdal, C. Nielson, T. Hulgaard, K. Dam-Johansen, Proceedings of the 23rd International Symposium on Combustion, 237(1990).
16. D. P. Teixeira, R. M. Himes, R. A. Smith, L. J. Muzio, D. G. Jones, J. Steinberger, "Selective Noncatalytic Reduction (SNCR) Field Evaluation in Utility Natural Gas-fired Boilers," Final Report to Gas Research Institute (1992).
17. C. W. Stephen, Chem. Eng. Prog., 32, (1994).