

## MW급 석탄연소 배가스에서 탈질촉매시스템을 이용한 원소수은 산화 실증사례

김문현\*, 응웬 티 프엉 타오

대구대학교 공과대학 환경공학과  
38453 경북 경산시 진량읍 대구대로 201

(2021년 7월 3일 접수; 2021년 7월 30일 수정본 접수; 2021년 7월 30일 채택)

### A Review of Pilot Plant Studies on Elemental Mercury Oxidation Using Catalytic DeNO<sub>x</sub>ing Systems in MW-Scale Coal Combustion Flue Gases

Moon Hyeon Kim\*, and Thi Phuong Thao Nguyen

Department of Environmental Engineering, Daegu University  
201 Daegudae-ro, Jillyang-eup, Gyeongsan-si, Gyeongbuk 38453, Korea

(Received for review July 3, 2021; Revision received July 30, 2021; Accepted July 30, 2021)

#### 요 약

석탄화력발전소로부터 배출되는 질소산화물(NO + NO<sub>2</sub> = NO<sub>x</sub>)은 NH<sub>3</sub>를 환원제로 사용하여 선택적으로 환원시키는 SCR (selective catalytic reduction) 탈질촉매시스템에서 효과적으로 제거될 수 있다. 이 SCR 촉매공정에서 원소수은을 산화시켜 후속공정에서 제거하기 위하여 수많은 산화촉매들이 제안되었으나 MW급 석탄연소시설이나 상업운전 중인 석탄발전소 탈질시스템에서 원소수은 산화성을 실증한 사례들은 매우 드물다. 실배가스에서 수행한 실증연구들을 심층적으로 조사·분석한 바는 기존 SCR 탈질촉매뿐 아니라 수은산화능을 향상시킨 신촉매의 원소수은 산화활성은 석탄연소, 실배가스 등의 특성에 따라 매우 복잡한 양상을 띠는 점이다. 그럼에도 불구하고 석탄연소시설에 사용하는 원료탄, 탈질시스템과 실증조건이 원소수은 산화능에 가장 큰 영향을 미치는 핵심 요소이다. 특히, 원료탄에 함유된 할로겐 함량은 탈질촉매공정의 중요성을 넘어서는 것으로 보여진다. 석탄에 존재하는 대표적인 할로겐 성분은 Cl, Br과 F이고 이들 중에서 Cl이 지배적이며 다른 할로겐계처럼 염으로 존재하지만 석탄연소 과정에서 미량의 Cl<sub>2</sub>와 함께 HCl로 전환된다. 이러한 HCl은 원소수은 산화에 있어서 강력한 산화제로 작용하지만 석탄마다 Cl 함량이 다르기 때문에 HCl 농도 또한 강하게 의존한다.

주제어 : 원소수은, 촉매산화, 선택적촉매환원, 모노리스 탈질촉매, MW급 실증시험

**Abstract** : Major anthropogenic emissions of elemental mercury (Hg<sup>0</sup>) occur from coal-fired power plants, and the emissions can be controlled successfully using NH<sub>3</sub>-SCR (selective catalytic reduction) systems with catalysts. Although the catalysts can easily convert the gaseous mercury into Hg<sup>2+</sup> species, the reactions are greatly dependent on the flue gas constituents and SCR conditions. Numerous deNO<sub>x</sub>ing catalysts have been proposed for considerable reduction in power plant mercury emissions; however, there are few studies to date of elemental mercury oxidation using SCR processes with MW- and full-scale coal-fired boilers. In these flue gas streams, the chemistry of the mercury oxidation is very complicated. Coal types, deNO<sub>x</sub>ing catalytic systems, and operating conditions are critical in determining the extent of the oxidation. Of these parameters, halogen element levels in coals may become a key vehicle for obtaining better Hg<sup>0</sup> oxidation efficiency. Such halogens are Cl, Br, and F and the former one is predominant in coals. The chlorine exists in the form of salts and is transformed to gaseous HCl with a trace amount of Cl<sub>2</sub> during the course of coal combustion. The HCl acts as a very powerful promoter for high catalytic Hg<sup>0</sup> oxidation; however, this can be strongly dependent on the type of coal because of a wide variation in the chlorine contents of coal.

**Keywords** : Elemental mercury, Catalytic oxidation, Selective catalytic reduction, Monolithic deNO<sub>x</sub> catalyst, MW-scale pilot plant test

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: moonkim@daegu.ac.kr; Tel: +82-53-850-6693; Fax: +82-53-850-6699

doi: 10.7464/ksct.2021.27.3.207 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

### 1. 서 론

석탄화력발전소는 원소수은의 주요 배출원 중에 하나로 알려져 있으며(세계 배출량의 45%), 기상으로 배출되는 원소수은(elemental mercury,  $Hg^0$ )에 더하여 산화수은(oxidized mercury,  $Hg^{2+}$ )과 비산재 입자에 부착된 수은(particulate-bound mercury,  $Hg_p$ )으로 구분할 수 있다[1-3]. 이러한 수은종 중에 원소수은을 효율적으로 제거할 수 있는 기술개발이 왕성하게 진행되어왔는데, 추가적인 배출제어설비 설치나 집진부하 증가 없이 기존에 설치·운영 중인 탈질, 제진과 탈황을 위한 대기오염제어설비를 활용하는 전략이 대세를 이루고 있다[2,3]. 이러한 기술전략의 핵심은 석탄화력발전소로부터 배출되는 질소산화물(nitrogen oxides,  $NO_x$ )을 효과적으로 제거하기 위한 선택적촉매환원(selective catalytic reduction, SCR) 시스템에서  $Hg^0$ 을  $Hg^{2+}$ 로 산화시켜 후단공정에서 저감하는 기술적 구성이다[1-4].

석탄화력발전소 등에서 광범위하게 운영되고 있는 SCR 탈질시스템은 구조화된 촉매(structured catalyst) 반응기에서 암모니아( $NH_3$ )를 환원제로 하여  $NO_x$ 를 선택적으로 환원시켜 제거한다( $NH_3$ -SCR). 이러한 본래의 기능에 더해 원소수은 산화능이 향상된 수많은 신촉매들이 제안되었으나 실험실 수준에서 측정된 산화활성을 보고한 것에 그쳤고 이들의 수은산화 특성을 다룬 다수의 총설들은 존재한다[2-5]. 반면에 미국 EPA (Environmental Protection Agency), Mitsubishi Hitachi Power Systems (MHPS, 현재 Mitsubishi Power) 등은 석탄발전소를 대상으로 MW급 실증시험과 full-scale 현장시험들을 수행하였는데, 지금까지 이들에 관한 심층적인 조사와 분석을 다룬 연구는 없었다. 우수한 탈질효율 및 원소수은 산화능이 얻어졌어도 발전현장에서 실증되지 않은 촉매들은 상용화라는 종착지에 다다를 수 없다. 따라서, 본 논고에서는 석탄발전 현장시험을 포함한 MW급 실증사례들에서 석탄연소, 탈질공정설계와 수은산화 특성을 살펴보고자 한다.

### 2. $NH_3$ -SCR 탈질공정의 구성과 탈질설비 특성

석탄화력발전소 배가스에 존재하는 원소수은을 효과적으로 제거하기 위한 기술들은 다양하게 구성될 수 있는데, Figure 1에서는 석탄화력발전소 단위공정들을 구성하는 석탄투입 단계부터 연소보일러 후단 대기오염물질 제어설비들까지를 활용한 원소수은 제거를 위한 기술적 접근전략을 잘 보여주고 있다[6].

보일러에 투입되는 석탄에  $CaBr_2$ 와 같은 할로젠염(halogen salt)을 미량으로 혼합함으로써 후단 SCR 공정에서 원소수은의 산화능을 향상시키는 방법이 발전현장에서 적용되고는 있으나[2,4-6] SCR 후단에 위치한 전기집진기(electrostatic precipitator, ESP)의 부하를 가중시킨다. ESP 전단에 분말 활성탄(powder activated carbon, PAC) 등의 고상 흡착제를 투입하여 원소수은을 흡착시키고 이를 ESP에서 제진하는 방법도 적용되고 있는데[6], 이 또한 현저한 제진비용 상승을 초래하는 단점이 있다. 미국, 유럽연합 등에서 가장 선호하는 원소수은 제거기술은 대부분의 석탄화력발전소에 설치·가동 중인 SCR 탈질공정과 습식 탈황공정(flue gas desulfurization, FGD)을 연계하는 것으로, 탈질촉매상에서 부가적으로  $Hg^0$ 를  $Hg^{2+}$ 로 산화시켜 후단의 FGD에서 제거하는 방법이다(Figure 1).

SCR 탈질시스템에 사용되는  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 나  $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$  촉매들은 하니컴형(honeycomb type), 파형(corrugated type)과 판형(plate type)으로 구조화한 후 현장에 설치된다[7]. 이와 같이 구조화된 탈질촉매를 현장에 설치할 때, Figure 2와 같이 4개의 층이 하나의 탈질시스템이 되도록 설치하는 것이 일반적이고, 첫 번째 층은 비산재로부터 촉매층을 보호하기 위하여 촉매가 아닌 dummy 층으로 사용되어져 왔으나 최근에는  $NO_x$  배출허용기준 강화로 4개 층 모두에 탈질촉매를 충전하는 것이 일반적이다.

4개 층 모두 하니컴형  $V_2O_5/TiO_2$ 계 상용촉매로 충전되었을

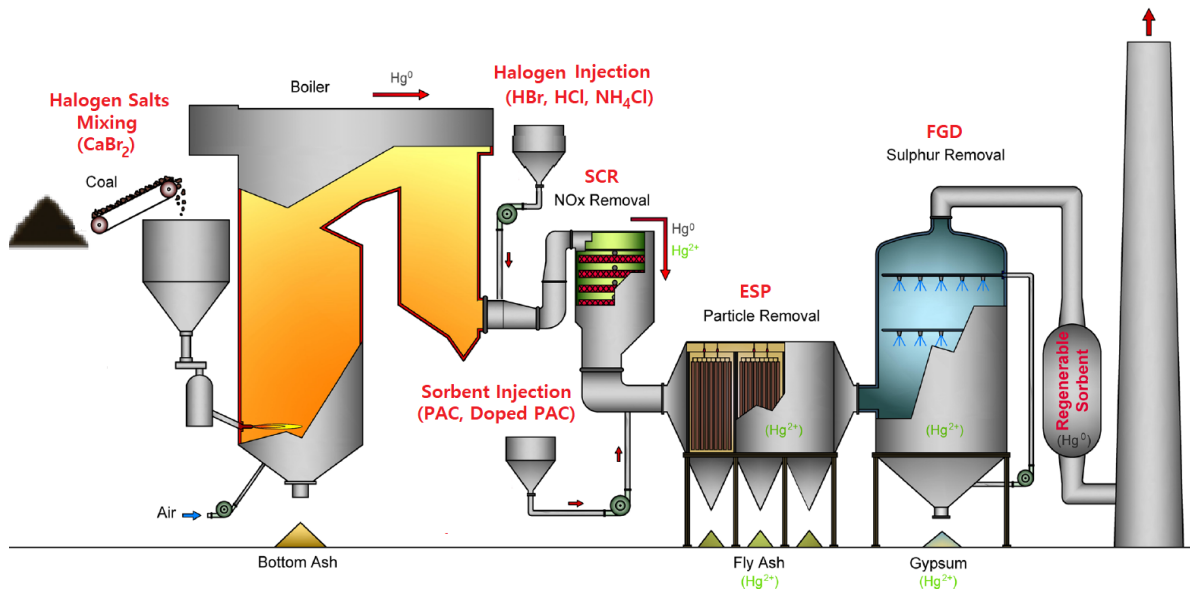


Figure 1. Control options of gaseous mercury emissions in commercial coal-fired power plants.

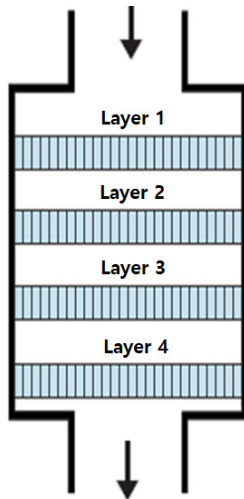


Figure 2. A typical multilayers packing of structured deNO<sub>x</sub> SCR catalysts.

때 역청탄(bituminous coal) 발전소 배가스에 대한 SCR 탈질 성능과 원소수은 산화율을 모사한 연구에 따르면[8], Figure 3에 나타난 바와 같이 탈질 성능과 달리 수은산화율은 촉매층의 숫자에 강하게 의존함을 알 수 있다. 즉, NO와 NH<sub>3</sub> 간의 SCR 반응은 두 번째 촉매층까지에서 거의 완료되는 반면에 이 층까지의 수은 산화율은 약 50%이고, 나머지 층에서 추가적인 산화 반응이 일어나 마지막 촉매층을 통과하는 배가스 내 원소수은 산화율은 85%에 도달함을 알 수 있다. 이러한 결과들이 시사하는 바는 NO와 NH<sub>3</sub>가 존재하는 촉매층 영역에서 원소수은 산화반응은 지장을 받는다는 것이다. 이의 가장 큰 이유는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>계 촉매표면에 흡착된 NH<sub>3</sub>와 기상의 NO가 선택적으로 반응하는 Eley-Rideal 메커니즘을 따르는 NH<sub>3</sub>-SCR 반응 조건에서 표면에 강하게 흡착되어 있는 NH<sub>3</sub>로 인해 원소수은은 그 자체뿐 아니라 이의 산화를 촉진할 수 있는 HCl 등의 흡착을 어렵게 하기 때문일 것이다[9,10]. SCR 탈질공정에서 수은산화 모델링 결과는 하니컴형 및 판형 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 상용촉매를 이용한 실험실 규모의 연구결과와도 잘 일치한다[11].

### 3. 석탄화력발전소 SCR 탈질공정에서 원소수은 산화 성능 실증 사례

이미 언급한 바 있듯이, ESP에서 추가적인 집진부하 유발이나 보일러 후단공정에서 부식 등의 문제를 초래하지 않는 SCR-FGD 연계를 통한 원소수은 제거 전략이 석탄발전 현장에서 수용성이 높고 경제성 확보 측면에서도 훨씬 유리하다[12]. 그러나 이를 위해서는 원소수은의 효과적인 산화를 위한 기존 SCR 탈질촉매의 성능향상을 포함한 신촉매 조성 개발이나 공정 연구들이 요구된다.

석탄화력발전소 배가스 탈질을 위한 NH<sub>3</sub>-SCR 공정에서 원소수은 산화기능을 부여한 신촉매나 기존촉매를 이용하여 MW급 석탄발전소를 대상으로 실증한 국내 사례는 지금까지 존재하지 않는다. 미국, 유럽 등의 선진국에서 MW급 발전소 배가

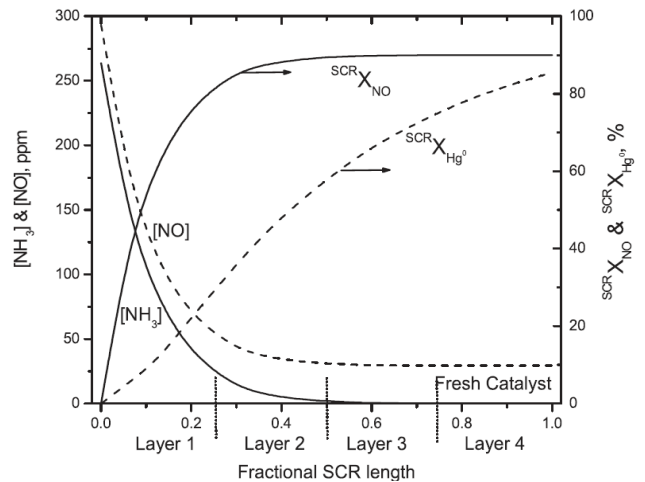


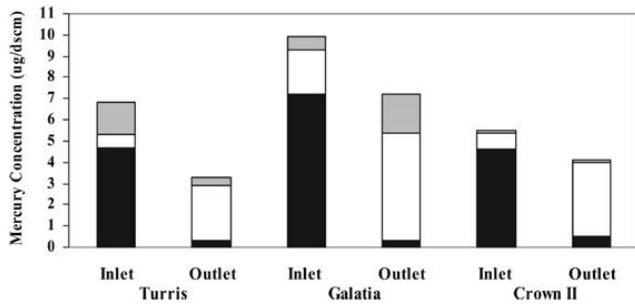
Figure 3. Predicted profiles of NH<sub>3</sub> and NO concentrations, and cumulative NO and Hg<sup>0</sup> conversions across fresh catalyst [8].

스에서 실증한 사례는 몇몇 알려져 있으나, 구체적인 실증설비의 설계, 촉매사양, 실증조건 등을 파악할 수 있는 실증 사례들은 매우 제한적임에도 불구하고 본 연구에서는 주요 기술보고서, 학술자료 등을 조사·분석하였다.

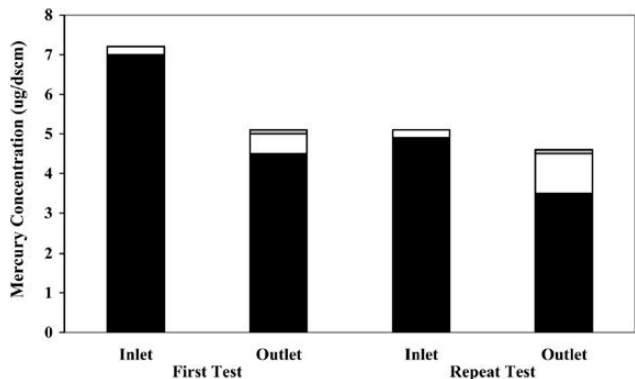
#### 3.1. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>계 탈질촉매를 이용한 현장실증

SCR 탈질공정에서 탄종에 따른 원소수은 산화능의 영향을 파악할 목적으로 수행된 한 실증시험에 따르면 탄종에 따라 수은산화율은 현저한 차이를 나타냈다[13]. 이 실증연구에서는 염소와 황 함량이 상대적으로 높은 역청탄 3종(일리노이주 Galatia, Turriss와 Crown II 탄광지에서 생산된 석탄)과 염소와 황 함량이 매우 낮은 아역청탄(subbituminous coal) 1종(몬테나주 남동부와 와이오밍주 북동부 지역에 해당하는 Powder River Basin (PRB)에 속한 Black Thunder 탄광에서 생산된 석탄)을 연소시키는 34.9 kWt (0.035 MWt) 보일러에 Cormetech Inc.로부터 공급된 하니컴형 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 상용촉매를 설치하고 탄종별 원소수은 산화능의 의존성을 측정하였다. Figure 4는 서로 다른 염소와 황 함량을 갖는 3종의 역청탄 연소로 배가스에 설치된 상용촉매의 원소수은 산화 성능을 보여주고 있는데, 탈질시스템 입구에서 측정된 원소수은의 농도는 탄종에 관계없이 모두 높게 나타났지만 촉매층을 통과한 후의 농도는 현저히 감소하였고 이에 수반하여 시스템 출구에서의 산화수은(Hg<sup>2+</sup>)의 농도는 입구농도 대비 현저히 증가한 것을 볼 수 있다.

탄종은 동일한 역청탄이지만 탄광지가 서로 다르기 때문에 탄종별 염소(0.13 ~ 0.29%)와 황(1.1 ~ 3.5%) 함량뿐 아니라 석탄에 함유된 수은함량(0.07 ~ 0.09 ppm)도 다르다[13]. 석탄의 황함량이 높을수록 SCR 탈질촉매상에서 원소수은을 산화시키는 촉매활성은 증가하는 것으로 보고되어 있으나[14], 이의 영향은 결정적이지는 않다. Galatia 석탄에 함유된 염소함량은 가장 높은 0.29%였고 이로 인해 배가스에 함유된 HCl 농도도 246 ± 23 ppm으로 가장 높았다. 반면에 Crown II 석탄의 경우



**Figure 4.** Concentrations of Hg species at the inlet and outlet of a honeycomb SCR reactor in a pilot plant burning three bituminous Illinois coals. Black: elemental Hg (Hg<sup>0</sup>); white: oxidized Hg (Hg<sup>2+</sup>); grey: particulate-bound Hg (Hg<sub>p</sub>). Reproduced from Ref. [13].

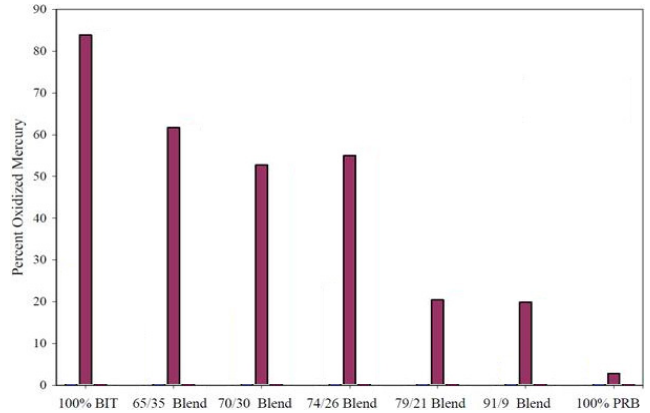


**Figure 5.** Concentrations of Hg species at the inlet and outlet of a honeycomb SCR reactor in a pilot plant burning a subbituminous PRB coal. Black: elemental Hg (Hg<sup>0</sup>); white: oxidized Hg (Hg<sup>2+</sup>); grey: particulate-bound Hg (Hg<sub>p</sub>). Reproduced from Ref. [13].

가장 낮은 염소함량(0.13%)과 가장 낮은 HCl 농도(96 ppm)를 보였다. 따라서, Figure 4에서 나타난 원소수는 산화능의 차이는 염소함량, 즉 배가스에 함유된 HCl 농도와 직접적인 관계가 있음을 시사한다.

상술한 탈질촉매의 원소수는 산화능과 HCl 농도 간의 관계는 염소함량이 상대적으로 매우 낮은 Black Thunder 아역청탄 연소 시에 얻어진 원소수는 산화활성 측정으로부터 뒷받침된다. 0.01% 미만의 염소함량을 갖는 이 석탄 연소 배가스에는 최대 7.9 ppm HCl이 존재할 수 있을 것으로 기대되었는데, Figure 5에서 알 수 있듯이 SCR 탈질시스템 입구에서 측정된 원소수는 농도 대비 출구에서도 수산화물(9 ~ 20%)은 그리 높지 않았다. 이런 결과는 석탄에 함유된 염소함량이 원소수 산화능에 지대한 영향을 미치는 여러 인자들 중에 가장 핵심적이라는 것을 보여주고 있다.

미국 EPA는 Research Triangle Park에 다종오염물제어연구 시설(multi-pollutant control research facility, MPCRF)을 설치·운영하고 있는데, 여기에는 석탄, 중유와 천연가스를 연소시킬 수 있는 1.2 MWt 규모의 다종연료연소기(multi-fuel combustor)가 있다. 이 MPCRF에서 탈질공정의 원소수는 산화성능을 시험한 다수의 연구결과들이 보고되어 있다[15,16]. Figure 6에는



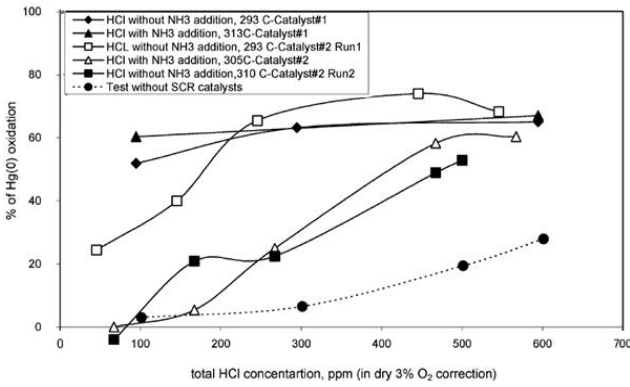
**Figure 6.** Effect of the coal blending on elemental mercury oxidation in a SCR reactor at a pilot scale coal combustor. “100% BIT”: a medium-sulfur, high-chlorine bituminous coal (Pittsburgh #8); “100% PRB”: a low-sulfur, low-chlorine subbituminous Powder River Basin coal from the North Antelope, Wyoming. Reproduced from Ref. [16].

상용 SCR 탈질촉매—미국 Cormetech Inc.에서 생산한 하니컴형 촉매로 저황 역청탄을 사용하는 300 MW 석탄화력발전소 탈질시스템에서 15,000 시간 동안 사용한 후의 수산화능을 보여주고 있다.

MPCRF에서 낮은 황 및 염소 함량을 갖는 PRB 계열의 아역청탄과 중간 수준의 황함량과 높은 염소함량을 갖는 역청탄(Pittsburgh #8)을 각각 연소시켰을 때(Figure 6에서 “100% PRB”와 “100% BIT”)와 PRB 석탄의 염소함량을 증가시키기 위하여 이 두 석탄을 혼합하여 연소시켰을 때 발생하는 배가스 원소수는 산화성능을 비교한 결과, 석탄화력발전소에서 널리 사용되고 있는 범용 SCR 탈질촉매의 수산화능은 석탄의 종류에 크게 의존함을 알 수 있다. 즉, PRB 석탄 연소 배가스에서 수산화능은 5% 이하인 반면에 Pittsburgh #8 석탄연소의 경우에는 85% 정도의 수산화활성을 나타냈다(Figure 6). 이러한 결과는 석탄에 함유된 염소함량이 수산화반응에 커다란 영향을 미친다는 것을 다시 한 번 보여주는 대표적인 실증예에 해당한다.

Figure 7은 200 MW 석탄화력발전소에 2개 층의 탈질촉매를 설치할 수 있는 분기실증시설(slipstream pilot plant)을 이용하여 서로 다른 기하구조와 조성을 갖는 2 종류의 탈질촉매상에서 수산화능에 대한 HCl, NH<sub>3</sub> 등의 영향을 살펴본 실증시험[17]의 일부를 보여주고 있다. 2 종류의 촉매 모두 하니컴 구조라는 사실 외에는 촉매제조, 촉매조성 등의 정보는 보고된 바 없으므로 원소수 산화반응에 있어서 HCl과 NH<sub>3</sub>의 영향을 이해하는데 한계가 있기는 하나, 원소수 산화활성은 촉매의 종류, 반응온도, HCl 농도와 NH<sub>3</sub> 농도에 영향을 받았다.

NH<sub>3</sub>를 공급하지 않는 조건에서 동일한 반응온도(293 °C)임에도 불구하고 250 ppm 정도의 HCl 농도를 기준으로 2 종류의 탈질촉매의 수산화능은 서로 다른 영향을 받았다(Figure 7). 이러한 촉매 종류에 따른 의존성은 NH<sub>3</sub>가 존재하는 조건에서 305와 313 °C일 때도 나타났다. HCl 농도변화에 따른 수산화



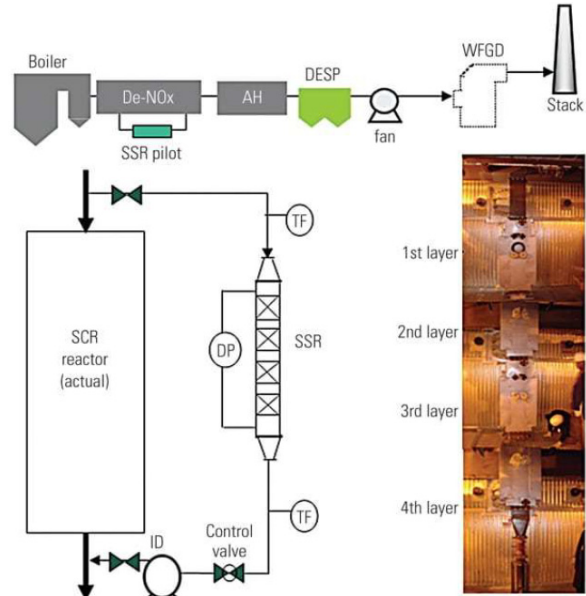
**Figure 7.** Effect of HCl and NH<sub>3</sub> on gaseous mercury oxidation in a pilot-scale honeycomb-type slipstream SCR reactor at a bituminous coal-fired utility boiler. Concentrations of NO in the flue gas are NO 230 ~ 290 ppm (NH<sub>3</sub>/NO = 1 ~ 1.07). Reproduced from Ref. [17].

화능 의존성도 사용된 촉매의 종류에 현저히 영향을 받았고, 유사한 HCl 농도일 경우 반응온도와 NH<sub>3</sub> 공존 여부도 수은산화율에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

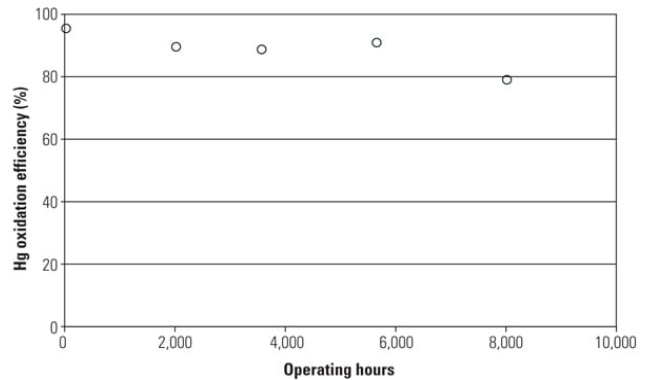
상대적으로 염소함량이 매우 낮은 PRB 계열 석탄을 연소시키는 발전소 배가스에서 기존 상용 SCR 탈질촉매의 매우 낮은 원소수은 산화율 문제를 해결하기 위하여 Babcock-Hitachi K.K. (BHK)에서 원소수은 산화성을 향상시킨 촉매(“TRAC”)를 개발하였고[19], 현재 주로 미국, 중국 등의 탈질시스템에 공급되고 있다. 이 TRAC는 기존에 탈질촉매로 널리 사용되고 있는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>계 촉매인 것으로 보고되어 있으나[20], 그 구체적인 조성이나 물성 등에 관한 상세사항은 알려진 바 없다. MHPS 미국법인은 PRB 석탄을 연료로 하는 640 MWt 발전소의 기존 SCR 탈질공정으로부터 분기된 반응기(slipstream reactor, SSR)에 TRAC 탈질촉매를 4개의 층으로 설치하고 석탄연소로부터 발생하는 원소수은의 산화성을 실증하였다(Figure 8).

실증시험 동안에 연소된 PRB 석탄에 함유된 Cl과 Hg는 각각 33과 0.1 ppm이었고, 배가스에 존재하는 HCl은 1 ~ 4 ppm, NO<sub>x</sub>는 260 ~ 300 ppm으로 보고되었다[20]. 상기와 같은 실증시험 조건에 관한 정보 외에, 실증반응기(SSR)에 유입된 유량, 충전된 촉매부피, 공간속도, 반응온도 등등은 제시된 바 없다. 이러한 이유로 원소수은 산화성의 우수성을 파악하는 데에 많은 제한이 있기는 하나, Figure 9에서 보는 바와 같이 해당 실증연구에서 8,000 h 동안 운전한 경우에도 약 80%의 수은산화율을 나타냈다.

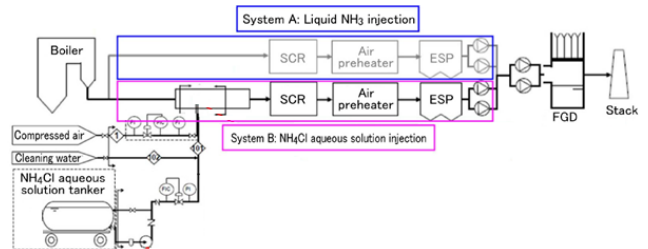
Figure 10은 MHPS 미국법인이 720 MW 상용 석탄화력발전소에서 TRAC 신촉매의 탈질성과 원소수은 산화활성을 시험하기 위하여 설치한 배연탈질시스템(“SCR”)과 후단공정들(“Air preheater”, “ESP”, “FGD”)의 구성도를 보여주고 있다[18]. SCR 탈질공정에서 NO<sub>x</sub>를 선택적으로 환원시키기 위한 환원제로 널리 사용되어온 NH<sub>3</sub>를 기존의 상용공정처럼 공급할 수 있는 “System A”와 NH<sub>3</sub> 뿐 아니라 원소수은 산화반응에 요구되는 HCl를 동시에 제공해 줄 수 있는 NH<sub>4</sub>Cl을 공급할 수 있도록 설계된 “System B”가 배가스 유로방향에 설치된 것



**Figure 8.** A schematic of a pilot plant SSR (slipstream reactor) test for catalytic oxidation of elemental mercury vapor from a PRB coal-fired 640 MWt power plant [20].



**Figure 9.** Mercury oxidation efficiency as a function of operating time at the SSR [20].



**Figure 10.** Schematic of a pilot plant system for mercury vapor oxidation in a commercial 720-MW coal-fired power plant in the United States. Reproduced from Ref. [18].

이 특징이다. 이 발전소에서 연료로 사용하는 석탄은 일반적인 역청탄에 비해 상대적으로 황과 염소 함량이 매우 낮은 PRB계 아역청탄인 것으로 알려져 있다[18].

액상 저장탱크로부터 System B에 공급되는 NH<sub>4</sub>Cl이 SCR 탈질공정 촉매층 상단에 분사되면 다음과 같은 반응에 의해

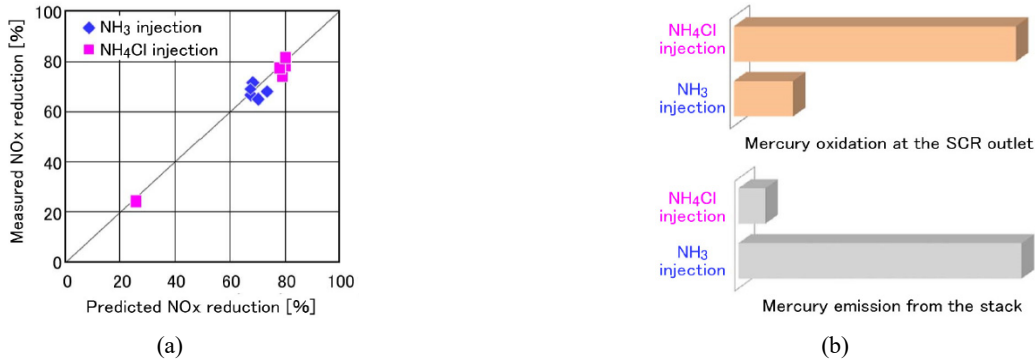
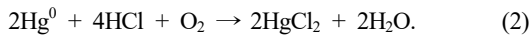


Figure 11. (a) NO<sub>x</sub> reduction efficiency, and (b) the extent of mercury oxidation and reemission [18].

NH<sub>3</sub>와 HCl를 발생시킨다[18]:



반응 (1)에 따라 생성된 NH<sub>3</sub>는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>계 탈질촉매 표면에서 NO<sub>x</sub>의 환원제로 작용하고, 생성된 HCl은 아래의 총괄반응에 따라 원소수은을 산화시키는 강력한 산화보조제 역할을 한다[14,17,18,21]:



반응 (1)과 (2)에 따른 NO<sub>x</sub> 제거활성과 원소수은 산화율 실험결과는 Figure 11에서 볼 수 있는데[18], 기존처럼 NH<sub>3</sub>가 환원제로 공급된 경우의 NO<sub>x</sub> 제거율과 NH<sub>4</sub>Cl로부터 생성된 NH<sub>3</sub>에 의한 NO<sub>x</sub> 제거율은 동일하게 나타났다(Figure 11(a)). 다른 한편으로, 상기와 같은 서로 다른 기원의 NH<sub>3</sub>에 의한 탈질반응 동안에 원소수은의 산화성을 비교했을 때, Figure 11(b)에서 보는 바와 같이 NH<sub>4</sub>Cl이 공급된 경우에 TRAC SCR 촉매상에서 원소수은 산화율이 훨씬 높을 뿐만 아니라 FGD에서 산화수은(Hg<sup>2+</sup>)이 다시 Hg<sup>0</sup>으로 변환되는 정도도 현저히 낮았다고 보고되었다[18]. 그러나, NH<sub>3</sub>만을 공급한 경우(Figure 10에서 알 수 있듯이 “System A”에서 “Liquid NH<sub>3</sub> injection”만 이루어짐)에 염소 성분이 전혀 없기 때문에 원소수은 산화활성이 현저히 낮게 측정된 것으로 볼 수도 있으므로 NH<sub>4</sub>Cl 사용이 수은산화에 훨씬 효과적이라고 결론짓기는 이르다.

미국 North Dakota 대학교 부설 환경에너지연구센터(Energy & Environmental Research Center, EERC)는 미국 전력연구소(Electric Power Research Institute, EPRI), 에너지부(Department of Energy, DOE)와 EPA의 예산을 지원받아 미국 내 서로 다른 대기오염제어설비(SCR, ESP, FGD 등)를 가동 중인 6개 석탄 화력발전소를 대상으로 해당 설비들이 원소수은 배출저감에 기여하는지를 알아보기 위하여 각 제어설비 전·후단에서 Hg<sup>0</sup>, Hg<sup>2+</sup>와 배가스 비산재(fly ash)와 결부되어 있는 입자상 수은(Hg<sub>p</sub>) 농도를 측정하였다. 측정대상으로 잡은 석탄발전소들은 650 ~ 1,300 MWt였고, 탄종은 2 종류의 PRB계 아역청탄, 5 종류의 역청탄과 PRB-역청탄 혼합탄으로 서로 다른 황과 염소 함량을 갖는다[22,23]. 6개 대상 발전소 현장에서 수은종별, 제어설비 위치별 수은농도를 측정할 때, 각 발전소에서 설치·운

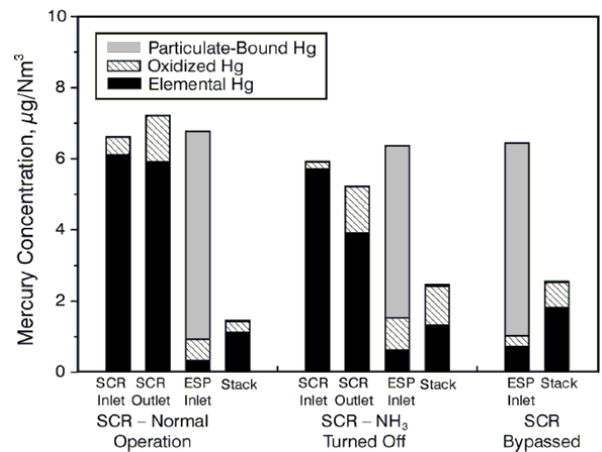
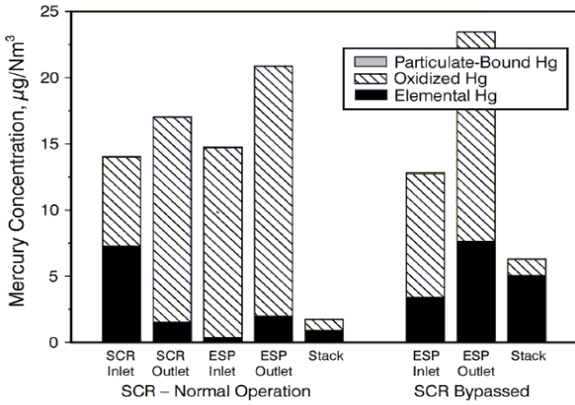


Figure 12. DeNO<sub>x</sub> SCR catalyst effect on elemental mercury oxidation at a 650 MWt power plant firing subbituminous PRB coals. Reproduced from Ref. [22].

영 중인 SCR 탈질설비의 수은산화 기능을 최우선적으로 파악하기 위하여 수은 함유 배가스가 탈질설비를 통과한 경우, 탈질설비에 NH<sub>3</sub> 공급을 차단한 경우와 탈질설비를 우회한 경우로 구분하여 시료를 채취·분석하였다[22].

Figure 12에서는 상술한 대상 발전소들 중 PRB 아역청탄(60 ppm Cl 이하)을 연소시키는 650 MWt 화력발전소에서 SCR 탈질공정 전·후단의 수은종별 농도변화와 탈질촉매 및 NH<sub>3</sub>의 영향 여부를 보여주고 있다. 탈질시스템이 정상적으로 운전되고 있을 때, 탈질시스템 인입부에서 측정된 수은종별 분포와 농도를 살펴보면 3 종류(Hg<sub>p</sub>는 없음)의 수은종을 합한 총수은농도는 6.7 µg m<sup>-3</sup>이었는데 이 중에서 91% (6.7 µg m<sup>-3</sup>)는 Hg<sup>0</sup>이 차지한 것을 알 수 있다[22]. 탈질시스템을 통과한 후 출구에서 측정된 Hg<sup>0</sup> 농도는 5.9 µg m<sup>-3</sup>로[22], 원소수은 산화에 있어서 SCR 촉매의 효과는 미미한 것으로 나타났다. SCR 공정에 NH<sub>3</sub>를 공급하지 않은 경우에 Hg<sup>0</sup> 농도는 5.9 µg m<sup>-3</sup>에서 3.9 µg m<sup>-3</sup>로 감소한 반면에 Hg<sup>2+</sup> 농도는 0.2 µg m<sup>-3</sup>에서 1.3 µg m<sup>-3</sup>로 증가하였다. 탈질공정 우회나 운영조건에 관계없이 원소수은의 산화와 이로 인한 산화수은의 증가 정도는 현저한 수준이 아닌데 이는 앞서서도 언급되었듯이 염소함량이 매우 낮은 PRB계 석탄을 사용하기 때문에 배기가스에도 염소계 가스들(HCl, Cl<sub>2</sub>)이 매우 낮은 수준으로 존재하기 때문일 것이다.



**Figure 13.** DeNO<sub>x</sub> SCR catalyst effect on elemental mercury oxidation at a 1,300 MWt power plant firing bituminous coals. Reproduced from Ref. [22].

SCR 탈질촉매의 원소수은 산화와 관련하여 상술한 PRB 계열 석탄연소의 경우와는 완전히 다른 매우 높은 산화작용의 한 예를 찾을 수 있는데, Figure 13은 위에서 언급된 EERC가 상대적으로 염소함량이 높은 역청탄을 연료로 사용하는 한 발전소에서 SCR 탈질공정을 중심으로 측정된 결과이다. 이 1,300 MWt 발전소에서 사용하는 역청탄에는 573 ~ 1,910 ppm의 염소가 존재하는 것으로 분석되었으나[22], 이 석탄 연소 후 배가스에 존재하는 염소계 가스들의 종류와 농도는 알려지지 않았다. 그럼에도 불구하고 SCR 탈질촉매에서 원소수은을 산화시키는 데에 현저한 기여를 할 수 있는 수준의 HCl 등이 존재했을 것으로 추측된다.

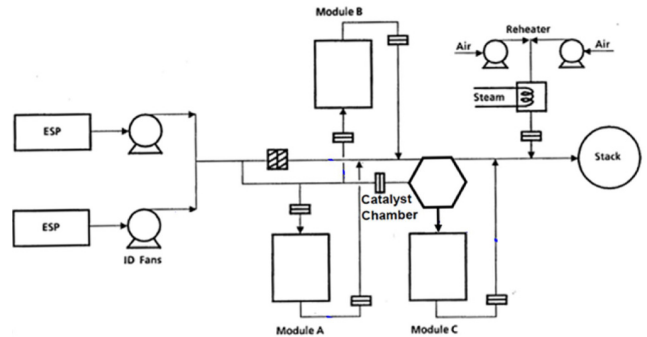
Figure 13에서 보듯이, SCR 탈질공정 입구에서 측정된 총수은농도(14.0 µg m<sup>-3</sup>)에서 52% (7.3 µg m<sup>-3</sup>)는 Hg<sup>0</sup>로, 48%는 Hg<sup>2+</sup>로 존재했고, 출구에서 총수은농도 17.0 µg m<sup>-3</sup> 중에서 Hg<sup>2+</sup>가 15.5 µg m<sup>-3</sup> (91%)일 만큼 현저히 증가하였다[22]. 이로 인해 탈질공정을 통과하지 않았을 때 ESP 입구와 출구에서 측정된 산화수은의 비율도 월등히 증가한 것으로 나타났다. SCR 촉매층을 통과하지 않은 배가스에 존재하는 원소수은과 산화수은 농도를 ESP 입구에서 측정된 결과, 각각 3.4와 9.3 µg m<sup>-3</sup> 이었고[22] 이는 총수은에서 각각 27과 73%를 점유했다. SCR 탈질시스템 전·후의 산화수은농도 증가로부터 탈질촉매에 의

한 산화율 향상 수준은 43%인 것으로 나타났고 이는 발전소 배가스 탈질목적으로 설치·운영 중인 SCR 시스템이 원소수은 산화반응에 있어서 중요한 역할을 한다는 것을 의미한다. 이러한 역할을 위해 요구되는 가장 핵심적인 요소 중에 하나는 앞의 Figure 12로부터 도출된 원소수은 산화를 위한 탈질촉매의 유효성 수준과 비교할 때 해당 반응 촉진자 기능을 하는 염소계 가스들이 배가스 내에 충분히 존재해야 한다는 것이다.

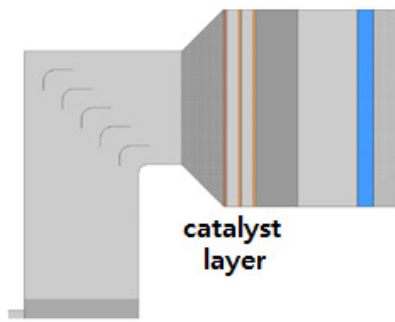
### 3.2. Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 이용한 실증사례

Figure 14에서는 미국 텍사스주 Fayette Power Project 3호기에 설치된 하니컴형 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 반응기의 위치를 보여주고 있다[24]. 이 발전소는 PRB계 아역청탄을 사용하는 460 MWt 석탄화력인데, Figure 14에서 보는 바와 같이 촉매반응기는 ESP 후단에 있는 3개의 FGD (“Module A”, “Module B”, “Module C”) 중에 Module C FGD 입구를 개조하여 설치했고 3개 FGD 중에 2개만 상시운전 상태이기 때문에 실증반응기에 유입되는 총유량은 200 MWt에 해당했다[24].

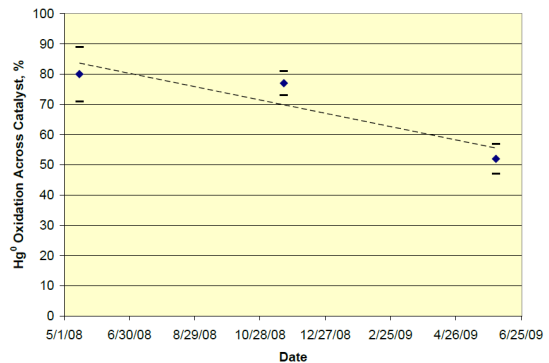
수은산화용 촉매반응기의 설치를 위해 기존의 FGD 인입부를 확장한 후 3개 층의 하니컴 반응기를 설치하였다(Figure 15(a)). 하니컴 촉매반응기는 Johnson Matthey에 의해 공급되었고, 64 cpsi 셀크기(cell size)를 갖는 코디얼라이트(cordierite) 하니컴에 1% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 washcoating한 것으로 생각된다[24]. 총 실증기



**Figure 14.** Installation of a honeycomb-type Hg-only oxidation catalyst reactor at the inlet duct upstream of a wet FGD module in a 460-MWt coal-fired power plant aftertreatment system with three FGD modules [24].



(a)



(b)

**Figure 15.** (a) Catalyst layers installed at a modified inlet duct of a FGD module, and (b) measured Hg<sub>0</sub> oxidation efficiency. Reproduced from Ref. [24].

간은 17개월 정도 소요된 것으로 알려져 있으며, Figure 15(b)에서는 약 1년 동안에 측정된 원소수는 산화능을 보여주고 있다. 실증반응기 기동 시점에서 원소수는 산화능은 약 80%로 나타났고, 약 6개월 후에 약 78%를, 약 1년 후에는 52% 정도를 보였다. 상기와 같은 시간에 따른 촉매활성 감소현상의 원인이 구체적으로 제시되지는 않았으나 촉매층에 침적된 비산재에 의한 Au의 유효 표면적 상실이 주요 원인으로 제안되었다[24].

#### 4. 원소수는 산화를 위한 SCR 탈질촉매공정의 역할과 한계

상술한 바와 같이, MW급 석탄연소시설에서 배출되는 원소수를 산화수온으로 효율적으로 전환시키기 위하여 가장 광범위하게 활용되는 전략은 SCR 탈질반응을 목적으로 설치·운

영 중인 탈질촉매에서 원소수온을 산화시킬 수 있는 부가기능을 극대화하는 것이다. Table 1에는 지금까지 조사·분석된 주요 MW급 실증시험들이 이루어진 연소시설에서 사용한 석탄의 종류와 물성, 탈질공정에 적용된 촉매종류와 공정조건, 배가스 특성 등이 요약되어 있다[13,16-20,22,24]. 본 연구에서는 이러한 실증연구들을 중심으로 탈질공정 연계 원소수는 산화기술의 특성과 한계에 대하여 살펴보려고 한다.

SCR 탈질시스템에 장착된 탈질촉매에서 원소수온을 산화수온으로 산화시키는 공정전략은 매우 효과적일 수 있었고 많은 MW급 석탄연소시설 실증연구들에서 그 효용성은 입증되었다고 볼 수 있다[13,16-20,22,24]. 실증시험들에서 사용된 탈질촉매의 구체적인 조성별 함량은 제시되지 않았으나 대부분의 연구들에서 이미 석탄화력발전소 대용량 배가스 탈질공정에서 충분한 검증이 이루어진 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>나 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매

**Table 1.** Case studies of gaseous mercury oxidation using structured catalysts for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> in coals-fired electric power plants with MWt-scale boilers

Case study	Plant (MWt)	Coal				Flue gas			Catalyst	Q (m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )	V <sub>c</sub> (m <sup>3</sup> )	SV (h <sup>-1</sup> )	T <sub>g</sub> (°C)	X <sub>Hg</sub> (%)	Ref.
		Type	S (%)	Cl (ppm)	Hg (ppm)	Hg <sup>0</sup> (μg m <sup>-3</sup> )	HCl (ppm)	NO <sub>x</sub> (ppm)							
I	0.035	BC <sup>a)</sup>	1.1	2,900	0.09	9.7 <sup>b)</sup>	246 <sup>c,d)</sup>	850 <sup>e)</sup>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> <sup>f)</sup>	-	-	2,943	354	92	[13]
II	0.035	SBC <sup>g)</sup>	0.3	< 100	0.05	6.0 <sup>b)</sup>	7.9 <sup>b,d)</sup>	525 <sup>e)</sup>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> <sup>f)</sup>	-	-	2,943	380	9 ~ 20	[13]
III	1.2	BC	1.4	973	0.134	8.99	-	625	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> <sup>h)</sup>	-	-	1,900	385	75	[16]
IV	1.2	SBC <sup>g)</sup>	0.25	35	0.042	5.89	-	580	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> <sup>h)</sup>	-	-	1,900	385	0	[16]
V	200 <sup>i)</sup>	BC	1.39 ~ 1.89	570 ~ 1,270	0.1 ~ 0.15	-	46 ~ 600 <sup>e,j)</sup>	230 ~ 290	-	-	-	1,800	300 ~ 350	-5 ~ 75 <sup>k)</sup>	[17]
VI	720	SBC <sup>g)</sup>	-	-	-	-	1 ~ 7	-	TRAC <sup>m)</sup>	3,400,000	-	-	-	-	[18]
VII	5 <sup>l)</sup>	BC	0.5 ~ 1	39 ~ 4,047	0.027 ~ 0.085	-	130	-	TRAC <sup>m)</sup>	40,760 <sup>n)</sup>	8	5,095	370	89	[19]
VIII	5 <sup>l)</sup>	BC	0.5 ~ 1	-	0.027 ~ 0.085	-	160	-	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	40,760 <sup>n)</sup>	8	5,095	370	82	[19]
IX	-	SBC <sup>g)</sup>	0.3	33	0.1	-	1 ~ 4	260 ~ 300	TRAC <sup>m)</sup>	-	-	-	-	80 <sup>o)</sup>	[20]
X	-	SBC <sup>g)</sup>	-	-	0.1	-	110 ~ 350	180 ~ 230	TRAC <sup>m)</sup>	40,760 <sup>n)</sup>	6.7	-	370	-	[20]
XI	640	SBC <sup>g)</sup>	0.27 ~ 0.36	25 ~ 54	0.1	-	0.42 ~ 0.57 <sup>p)</sup>	297 ~ 336	TRAC <sup>m)</sup>	1,198,650	-	-	380 ~ 395	95	[20]
XII	650	SBC <sup>g)</sup>	0.19	< 60 <sup>q)</sup>	0.08 ~ 0.10 <sup>q)</sup>	-	-	775 ~ 927	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> <sup>r,q)</sup>	-	-	1,800	340 ~ 380	10	[22]
XIII	1,300	BC	3.5 ~ 4.3	573 ~ 1,910 <sup>q)</sup>	0.13 ~ 0.21 <sup>q)</sup>	-	-	-	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> <sup>r,s)</sup>	-	-	2,125	349	43	[22]
XIV	460	SBC <sup>g)</sup>	0.3	20	0.1	4.6/9.2	1.52/1.67 <sup>u)</sup>	-	1% Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>v)</sup>	-	33.3	21,300	-	80/77	[24]

Note. “-”: unknown; MWt: megawatt thermal; Q: flue gas flow rate; V<sub>c</sub>: catalyst volume; SV: space velocity; T<sub>g</sub>: flue gas temperature; X<sub>Hg</sub>: elemental mercury conversion; SBC: subbituminous coal; BC: bituminous coal

<sup>a)</sup>A bituminous Illinois Galatia coal

<sup>b)</sup>Calculated from each corresponding element amount in coals

<sup>c)</sup>With a variation of ± 23 ppm

<sup>d)</sup>As a wet basis

<sup>e)</sup>As a dry basis

<sup>f)</sup>A commercial honeycomb type supplied by Cormetech

<sup>g)</sup>Low-halogen, low-sulfur Powder River Basin (PRB) coals

<sup>h)</sup>After ca. 15,000-h deNO<sub>x</sub> service in a full-scale 300-MW power plant

<sup>i)</sup>In MW<sub>e</sub>

<sup>j)</sup>Concentrations additionally fed to the flue gas

<sup>k)</sup>Varied widely with additional feed concentrations of HCl, catalyst, temperature, and whether or not addition of NH<sub>3</sub>

<sup>l)</sup>Equivalent slipstream in a 75-MW host unit

<sup>m)</sup>A V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-based catalyst suitable for low-chlorine coals developed by Babcock-Hitachi K.K. (BHK)

<sup>n)</sup>Calculated from an indicated flow rate = 50,500 lb h<sup>-1</sup> at 370 °C

<sup>o)</sup>Even after ca. 8,000 h on-stream operation in a slipstream reactor

<sup>p)</sup>With 0.04 ~ 0.07 and 0.01 ~ 0.13 ppm for Cl<sub>2</sub> and HBr, respectively

<sup>q)</sup>On-site-aged for ca. 8,000 h

<sup>r)</sup>A commercial plate type provided by Siemens/Westinghouse

<sup>s)</sup>On-site-aged for ca. 2,500 h

<sup>t)</sup>A honeycomb type with a cell size of 64 cpsi supplied by Johnson Matthey

<sup>u)</sup>With 0.01 and 0.03 ppm for Cl<sub>2</sub> and HBr, respectively



들이 사용되었고 이들의 성형구조는 하니컴형 또는 판형인 것으로 나타났다[13,16-20,22]. 실증시험들에서 사용된 촉매들의 비표면적, 세공구조 등과 같은 물성 데이터는 알려지지 않았다. 공간속도는 대략 1,800 ~ 5,000 h<sup>-1</sup>였는데[13,16,17,19,22], 한 사례[19]를 제외하고는 석탄화력 탈질공정의 전형적인 공간속도보다는 훨씬 낮은 조건에서 수행되었기 때문에 높은 수산화 활성을 얻었다고 할지라도 이런 측면을 감안해야 한다. 340 ~ 395 °C의 촉매반응 온도(입구 기준)에서 대부분의 실증시험들이 수행되었고[13,16,17,19,22], 원소수는 산화율은 0 ~ 95%까지 매우 폭넓게 보고되었다[13,16,17,19,22]. 실증시험별 촉매특성, 실증조건 등이 다르기는 하나 이처럼 수산화능에 있어서 큰 차이를 보이는 가장 큰 이유는 실증 시의 탄종이 서로 다르기 때문이다. 각 실증연구의 보다 구체적인 촉매특성, 실증조건 등에 대해서는 Table 1 하단에 부기하였다.

상술한 바와 같은 원소수는 산화를 위한 SCR 탈질촉매공정 활용전략은 유효하고 경제적이기는 하나 많은 제약과 한계 또한 존재한다. 석탄화력발전소 실배가스에는 다양한 화학적 조성을 갖는 다종의 비산재에 의하여 탈질시스템이 목표로 하는 NO<sub>x</sub>와 Hg<sup>0</sup> 외에도 O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, HCl, Cl<sub>2</sub>, HBr 등이 공존한다[17,20,24]. 석탄발전 탈질성능에 미치는 비산재의 영향에 대해서는 오랫동안 수많은 연구들을 통해 잘 알려져 있는데, 주로 탈질촉매의 장기적인 활성감소를 초래하여 촉매수명을 단축시키는 작용을 한다[7]. 이러한 비산재는 그 자체뿐만 아니라 상기 공존가스들과의 복합작용에 의해 SCR 탈질촉매의 원소수는 산화활성에 영향을 미친다[25]. 여기에서 그치는 것이 아니라 상기의 공존가스들은 탈질촉매뿐만 아니라 무촉매 조건에서도 수산화능에 긍정적으로 또는 부정적으로 작용한다[14,25-27]. 이러한 복합적인 영향들은 석탄화력 탈질공정을 본연의 목적에 더하여 효과적인 수산화를 위한 기능이 부여된 신촉매 개발과 다기능 탈질시스템의 설계와 현장 적용을 매우 어렵게 하는 점이다.

탈질촉매를 이용한 원소수는 산화 전략의 가장 큰 한계는 Table 1에서 알 수 있듯이 탈질촉매 그 자체의 성능보다는 원료탄의 종류와 화학적 특성에 크게 의존한다는 것이다. 실증사례 II, IV와 XII (Table 1)에서 보는 바와 같이, 석탄(아역청탄)에 함유된 염소함량이 역청탄과 같은 석탄에 비해 상대적으로 매우 낮은 경우에 SCR 탈질촉매의 조성과 설계성능이 유사함에도 불구하고 수산화능은 현저히 낮게 나타났다[13,16,22]. 이는 원하는 수준의 원소수는 산화능 달성 여부가 탈질촉매시스템의 성능과 공정설계에 의해 좌우되는 것이 아니라 배가스에 존재하는 할로젠 가스(HCl 등) 농도에 의해 결정된다는 것을 시사한다. 다른 말로 표현하면, 염소함량이 매우 낮은 아역청탄을 연료로 하는 석탄발전소에서 원소수의 배출허용기준 충족을 위해서는 탈질시스템 성능향상이 우선순위가 아니라 할로젠계 산화보조제를 배가스에 투입하는 방안을 모색하는 것이 더 바람직하다는 것이다. 물론, 이러한 전략은 탈질시스템 후속공정의 부식 가속화와 FGD에서 생산되는 석고(gypsum, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)의 품질에 미치는 영향[28]을 최소화하는 수준에서 결정되어야 한다.

## 5. 결론

비산재 제진용 ESP에서 집진부하 순증이나 보일러 후단공정 부식유발 등을 초래하지 않는 SCR과 이의 후속공정(ESP와 FGD) 연계를 통한 원소수는 제거전략이 석탄발전 현장에서 수용성이 높고 경제성 확보 측면에서도 가장 바람직하다는 것은 널리 받아들여지고 있다. 이러한 기술전략의 구현을 위한 핵심요소가 우수한 원소수는 산화능을 보유한 촉매개발에 있다고 보고 수많은 실험실 수준의 연구들을 통해 신촉매들이 제안되었으나, MW급 석탄연소시설들에서 수행된 실증사례들은 순수 탈질목적만을 고려해 설계된 기존 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>계 상용촉매들과 원소수는 산화능을 향상시킨 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>계 신촉매의 원소수는 산화활성에 큰 차이를 나타내지는 않는다. 촉매조성 등의 촉매 설계 측면보다는 오히려 수산화능에 결정적인 영향을 미치는 인자는 원소수는 배출의 출발점이 되는 석탄에 존재하는 염소 등의 할로젠 함량이라는 것을 말해준다. 물론 실증연구들이 시사하는 이러한 결론에도 불구하고, 염소함량이 매우 낮은 석탄을 사용하는 석탄화력발전소 배가스의 경우처럼 할로젠 가스의 추가적인 투입 없이도 원소수는 산화능을 획기적으로 향상시킬 수 있는 신촉매 개발을 위한 연구들은 계속되어야 한다.

## 사사

본 연구는 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원(20193410100050)을 받아 수행되었다.

## References

1. Zhao, S., Pudasainee, D., Duan, Y., Gupta, R., Liu, M., and Lu, J., "A Review on Mercury in Coal Combustion Process: Content and Occurrence Forms in Coal, Transformation, Sampling Methods, Emission and Control Technologies," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **73**, 26-64 (2019).
2. Zhao, L., Li, C., Zhang, X., Zeng, G., Zhang, J., and Xie, Y., "A Review on Oxidation of Elemental Mercury from Coal-Fired Flue Gas with Selective Catalytic Reduction Catalysts," *Catal. Sci. Technol.*, **5**, 3459-3472 (2015).
3. Gao, Y., Zhang, Z., Wu, J., Duan, L., Umar, A., Sun, L., Guo, Z., and Wang, Q., "A Critical Review on the Heterogeneous Catalytic Oxidation of Elemental Mercury in Flue Gases," *Environ. Sci. Technol.*, **47**(19), 10813-10823 (2013).
4. Dranga, B.-A., Lazar, L., and Koeser, H., "Oxidation Catalysts for Elemental Mercury in Flue Gases - A Review," *Catalysts*, **2**(1), 139-170 (2012).
5. Reddy, B. M., Durgasri, N., Kumar, T. V., and Bhargava, S. K., "Abatement of Gas-Phase Mercury - Recent Developments," *Catal. Rev.*, **54**(3), 344-398 (2012).
6. Lopez-Anton, M. A., Fernandez-Miranda, N., and Martinez-Tarazona, M. R., "The Application of Regenerable Sorbents

- for Mercury Capture in Gas Phase,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **23**(24), 24495-24503 (2016).
7. Kim, M. H., “Performance Management of a DeNO<sub>x</sub> System for Stationary Sources and Regeneration Strategies of DeNO<sub>x</sub> Catalysts,” *Clean Technol.*, **22**(3), 141-153 (2016).
  8. Niksa, S., Krishnakumar, B., and Ghoreishi, F., “Analytical Management of SCR Catalyst Lifetimes and Multipollutant Performance,” *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **66**(2), 215-223 (2016).
  9. Senior, C. L., “Oxidation of Mercury across Selective Catalytic Reduction Catalysts in Coal-Fired Power Plants,” *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **56**(1), 23-31 (2006).
  10. Negreira, A. S., and Wilcox, J., “DFT Study of Hg Oxidation across Vanadia-Titania SCR Catalyst under Flue Gas Conditions,” *J. Phys. Chem. C*, **117**(4), 1761-1772 (2013).
  11. Stolle, R., Koeser, H., and Gutberlet, H., “Oxidation and Reduction of Mercury by SCR DeNO<sub>x</sub> Catalysts under Flue Gas Conditions in Coal Fired Power Plants,” *Appl. Catal. B*, **144**, 486-497 (2014).
  12. Kim, M. H., Ham, S.-W., and Lee, J.-B., “Oxidation of Gaseous Elemental Mercury by Hydrochloric Acid over CuCl<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-Based Catalysts in SCR Process,” *Appl. Catal. B*, **99**(1), 272-278 (2010).
  13. Lee, C. W., Srivastava, R. K., Ghorishi, S. B., Karwowski, J., Hastings, T. W., and Hirschi, J. C., “Pilot-Scale Study of the Effect of Selective Catalytic Reduction Catalyst on Mercury Speciation in Illinois and Powder River Basin Coal Combustion Flue Gases,” *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **56**(5), 643-649 (2006).
  14. Galbreath, K. C., and Zygarlicke, C. J., “Mercury Transformations in Coal Combustion Flue Gas,” *Fuel Process. Technol.*, **65-66**, 289-310 (2000).
  15. Srivastava, R. K., Lee, C. W., and Hirschi, J., “Evaluation of SCR Catalysts for Combined Control of NO<sub>x</sub> and Mercury,” U.S. Environmental Protection Agency, Report # EPA-600/R-04/130 (2004).
  16. Serre, S. D., Lee, C. W., Chu, P., and Hastings, T. W., “Evaluation of the Impact of Chlorine on Mercury Oxidation in a Pilot-Scale Coal Combustor - The Effect of Coal Blending,” Paper No. 83, 7<sup>th</sup> Power Plant Air Pollutant Control Mega Symposium 2008, Baltimore, MD (August 2008).
  17. Cao, Y., Chen, B., Wu, J., Cui, H., Smith, J., Chen, C.-K., Chu, P., and Pan, W.-P., “Study of Mercury Oxidation by a Selective Catalytic Reduction Catalyst in a Pilot-Scale Slipstream Reactor at a Utility Boiler Burning Bituminous Coal,” *Energy Fuels*, **21**(1), 145-156 (2007).
  18. Kikkawa, H., Shimohira, W., Nagayasu, T., Kiyosawa, M., Nagai, Y., and Kagawa, S., “Highly-Efficient Removal of Toxic Trace Elements and Particulate Matter in Flue Gas Emitted from Coal-fired Power Plants by Air Quality Control System (AQCS),” *Mitsubishi Heavy Industries Tech. Rev.*, **52**(2), 89-96 (2015).
  19. Jimenez, A., “Mercury Oxidation Behavior of a New Advanced Selective Catalytic Reduction Catalyst Formulation,” Electric Power Research Institute (EPRI), Report No. 1023398 (2011).
  20. Favale, A. C., Guglielmo, S., Jin, P., Nagai, Y., and Tyree, C. A., “An SCR Can Provide Mercury Removal Co-Benefits,” *Power*, October 1 (2011).
  21. Shin, D., Kim, M. H., and Han, J. W., “Structure-Activity Relationship of VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts for Mercury Oxidation: A DFT Study,” *Appl. Surf. Sci.*, **552**, 149462 (2021).
  22. Brickett, L., and Lee, C. W., “Power Plant Evaluation of the Effect of Selective Catalytic Reduction on mercury,” Electric Power Research Institute (EPRI), Report No. 1005400 (2002).
  23. Laudal, D. L., Thompson, J. S., Pavlish, J. H., Brickett, L. A., Chu, P., Srivastava, R. K., Lee, C. W., and Kilgroe, J. D., “Mercury Speciation at Power Plants Using SCR and SNCR Control Technologies,” *Electronic Markets*, **53**, 16-22 (2003).
  24. O’Palko, A., “Full-Scale Testing of a Mercury Oxidation Catalyst Upstream of a Wet Flue Gas Desulfurization System,” Electric Power Research Institute (EPRI), Report No. 1021608 (2010).
  25. Laudal, D. L., Brown, T. D., and Nott, B. R., “Effects of Flue Gas Constituents on Mercury Speciation,” *Fuel Process. Technol.*, **65-66**, 157-165 (2000).
  26. Agarwal, H., Stenger, H. G., Wu, S., and Fan, Z., “Effects of H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, and NO on Homogeneous Hg Oxidation by Cl<sub>2</sub>,” *Energy Fuels*, **20**(3), 1068-1075 (2006).
  27. Hall, B., Schager, P., and Lindqvist, O., “Chemical Reactions of Mercury in Combustions Flue Gases,” *Water Air Soil Pollut.*, **56**, 3-14 (1991).
  28. Kiil, S., Nygaard, H., and Johnsson, J. E., “Simulation Studies of the Influence of HCl Absorption on the Performance of a Wet Flue Gas Desulphurisation Pilot Plant,” *Chem. Eng. Sci.*, **57**(3), 347-354 (2002).