



바이오매스 발전시 염소가스에 의한 고온부식

이동복*

성균관대학교 신소재공학부

High-temperature Corrosion by Chlorides in Biomass-fired Plants

Dong Bok Lee*

School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

(Received February 1, 2016 ; revised February 25, 2016 ; accepted February 26, 2016)

Abstract

Biomass is a renewable and sustainable source of energy used to create electricity or pressurized steam. In biomass-fueled power plants, wood waste or other waste is burned to produce steam that runs a turbine to make electricity, or that provides heat to industries and homes. Biomass power plants, apart from producing energy, help to reduce the CO₂ emission. However, the main problem is the high-temperature corrosion due to fuel corrosivity, especially of the straw. This limits both the temperature of the steam and also the effectiveness of the power plant. The corrosion in biomass-fueled plant was described.

Keywords : Biomass, Corrosion, Active oxidation, Chloride

1. 서 론

자원절약과 재활용 및 에너지 회수를 위해 임업 폐기물, 벌채목, 짚 등이 함유된 바이오매스(우드칩, 우드펠렛)를 에너지원으로 하여 전기를 얻는 바이오매스(biomass)발전에 대한 관심이 최근 고조되고 있다. 유럽에서는 100기 이상의 바이오매스 발전소가 있으며, 국내에서도 바이오매스 발전소가 석유와 석탄 등 화석연료를 대체하고 CO₂를 저감하기 위한 신재생에너지 발전소로서 운용되고 있다[1,2]. 그런데, 바이오매스 발전 연료는 화석연료보다 저렴하지만 낮은 연소율, 높은 수분함량, 다양한 화학 조성, 연소시 알칼리 염화물이 연도(煙道)가스로 다량 배출되고, superheater 튜브 등에 용착하여 열전도도를 낮추고 심각한 부식문제를 일으켜서 유지관

리 비용을 크게 증가시킨다. 석탄을 연료로 사용하는 보일러는 증기온도 650°C 이상에서 운용하지만, 바이오매스를 연료로 사용하는 보일러는 효율을 높이기 위해 온도를 높이면 염화물 등에 의한 부식문제가 발생하므로 온도를 낮추어 350-550°C로 운용하고 있는 실정이다.

표 1은 주요 연료의 성분을 비교한 것으로서, 상이한 연료는 상이한 조성의 연도 가스(flue gas)를 만든다[2]. 석탄과 비교하여 바이오매스 연료는 Cl이 높고 SO₂ 농도는 낮다. 특히, 바이오매스는 다양한 연료를 사용하는데, 특히 짚이나 풀은 알칼리 금속과 염소를 함유하고, 겨울에는 소금이 들어있어서 고온연소부에서 다량의 KCl(g), 소량의 NaCl(g) 염화물이 만들어지고, HCl(g), H₂O(g) 뿐만 아니라 소량의 SO₂(g)도 있어서 고온부식을 급속히 촉진시켜 큰 문제를 일으킨다.

표 2는 응착물(deposit)내에 있는 주요 결정질 화합물을 보여준다[2]. 연료에 따라 연도가스(flue gas) 조성이 상이하여 응착물 조성도 달라지는데, 관심 있는 온도인 350-650°C 범위에서 바이오매스를 연

*Corresponding Author: Dong Bok Lee

School of Advanced Materials Science & Engineering,
Sungkyunkwan University
Tel: +82-31-290-7355 ; Fax: +82-31 290-7371
E-mail: dlee@skku.ac.kr

Table 1. Flue gas composition (volume %) in waste-, biomass-, and coal-fired boilers [2].

fuel	O ₂ [%]	CO ₂ [%]	H ₂ O[%]	SO ₂ [ppm]	HCl [ppm]	KCl+NaCl [ppm]
coal	4-5	12	4-16	400-1200	10-50	-
biomass	5-10	8-15	10-20	0-70	25-1000	5-50
waste	5-11	8-14	10-20	0-150	250-1300	<120

Table 2. Crystalline Deposits in waste-, biomass- and coal-fired boilers [2].

fuel-type	crystalline compounds
lignite coal	SiO ₂ , KAlSi ₃ O ₈ , CaSO ₄ , CaO, Fe ₂ O ₃ , Ca ₂ Al ₂ SiO ₇
wood pellets + straw pellets	KCl, K ₂ SO ₄ , SiO ₂ , K ₃ Na(SO ₄) ₂
straw pellets	SiO ₂ , K ₂ SO ₄ , KCl, Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂
straw pellets + bark pellets	SiO ₂ , (Na,K)AlSi ₃ O ₈ , K ₂ SO ₄ , Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH, CaMg(SiO ₃) ₂ , Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂
bark pellets + waste pellets	NaCl, KCl, CaSO ₄
household + industrial waste	NaCl, KCl, CaSO ₄
waste (unknown quality)	NaCl, KCl, CaSO ₄ , SiO ₂
waste (unknown quality)	(K,Na)Cl, K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ , (K,Na) ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃ , Ca ₂ MgSi ₂ O ₇

료로 사용하는 보일러 튜브에는 항상 KCl이(나무 껍질이 연료일 경우는 K₂SO₄도 다량 존재한다), 폐기물을 연료로 사용하는 소각로 보일러 튜브에는 NaCl, KCl이 주로 응착(deposit)된다.

2. 보일러에서의 부식영역

그림 1은 바이오매스를 연료로 사용하는 보일러에서의 부식영역을 보여주는데, 부식의 관점에서 다음 3영역으로 나눈다[3].

2.1 연료 공급부(funnel 등)

연료가 부분적으로 연소되어 휘발성 C-H 화합물과 유기산을 함유한 연소가스를 방출한다. 이들은 연소부로 이동하여 다시 휘발하여 부식 위험성을 피할 수 있지만, 기화된 성분들이 연료 공급부로 역류 확산하여 water-cooled wall 과 같이 낮은 온도에 있는 부위로 접근하면 심각한 부식이 일어날 수 있다. 이 경우, 유기산은 점점 응축되어서 보일러를 부식시켜 누수를 일으킬 수 있으므로 cladding 하여 이들 부품의 표면온도를 높여 부식을 방지한다.

2.2 저온부 (convection, economiser부 등)

일반적으로 grate 주변에서는 부식이 일어나지 않지만, grate 부식을 일으키는 인자는 다음 두 가지가 있다. 첫째, 소금, 흙을 함유하는 바이오매스의 abrasion. 둘째, grate 측면에서 산소가 불균일하게

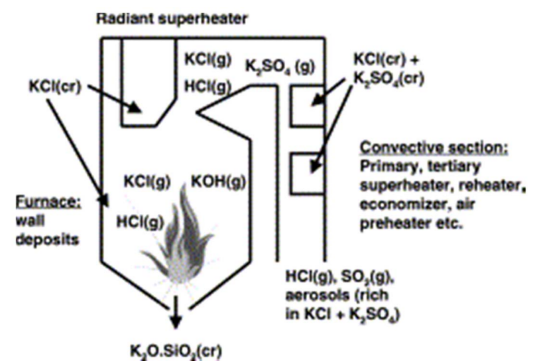


Fig. 1. Principal pathways of potassium, sulfur and chlorine in a biomass boiler [3].

분포하여 환원성 분위기가 만들어져서 연소되지 않은 입자가 연도가스(flue gas)에 많이 응착 반응하여 산화층을 부분용융시켜 다공성으로 만들어 부식성 물질이 쉽게 금속표면과 접촉하게 하여 부식성을 크게 증가시킨다.

2.3 고온부(combustion chamber, superheater 등)

대부분의 부식이 일어난다. Superheater는 Cr강으로 만들어서 Cr₂O₃ 보호피막을 형성하도록 하지만, 연도가스(flue gas)내에 있는 K, Cl이 Cr₂O₃보호피막과 금속표면에서 반응하여 chlorine-induced corrosion, alkali corrosion, molten salt corrosion 기구를 통해 보호피막을 파손한다.

3. 보일러튜브용 합금

3.1 저합금 페라이트강

BCC 구조의 페라이트계 저합금강은 기계적 성질을 유지하기 위해 소량의 Mn, Si를 첨가하는데, 내산화성, creep rupture strength가 나빠서 500°C 이하에서 운용되는 waterwall 재료로 널리 사용된다. 철은 570°C 이상에서는 표면에 FeO/Fe₃O₄/Fe₂O₃로 구성된 산화막을 만들고, 570°C이하에서는 FeO가 불안정해진다. FeO는 Fe_{1-x}O 구조를 가진 비양론적 화합물이어서 Fe²⁺이온의 외방확산속도가 빨라서 철 스케일의 성장속도는 빠르다. Superheater 튜브용으로 Fe-1Cr-0.5Mo, Fe-2.25Cr-1Mo 합금이 가격이 비교적 저렴하여 사용된다.

3.2 마르텐사이트강

일반적으로 9-12%Cr 조성을 가져서 고온산화시 철산화물 대신에 Cr₂O₃보호피막을 형성하므로 고온 내식성이 좋으며 creep rupture strength도 좋다. 9-12%Cr 강을 1100°C 이상으로 가열하면 오스테나이트가 되고, 냉각시 마르텐사이트구조를 가지며, 추후 템퍼링하여 인성과 저온충격강도를 부여한다.

3.3 오스테나이트 스테인레스강

강에 가격이 비싼 원소인 Ni를 첨가하여 FCC구조의 오스테나이트 상을 안정화시켜서 고온내식성과 creep rupture strength를 증진시킨다. AISI 304(Fe-18%Cr-8%Ni)가 가장 일반적이고, 산화시 표면에는 (Fe,Cr)₂O₃, (Fe,Ni,Cr,Mo)₃O₄ 스케일이 주로 형성된다.

3.4 Ni 합금

FCC 구조를 가지며 뛰어난 기계적 성질과 내부식성을 가져 바이오매스와 폐기물을 연료로 사용하는 보일러의 고온구조재료로 널리 쓰이는데, 가격이 비싸다. INCONEL 625(Ni-22%Cr-9%Mo)가 대표적이며, 소량의 Al, Nb, Ti 등을 첨가하여 고온강도를 높인다.

4. 바이오매스 보일러에서의 부식기구

그림 2는 금속의 온도에 따른 부식기구 변화를 나타낸 것으로서 다음 4가지 부식으로 분류된다.

4.1 Chlorine-induced corrosion (연도가스 내에 있는 염소가스에 의한 부식)

표 1에 의하면 바이오매스, 폐기물에는 대략 25-

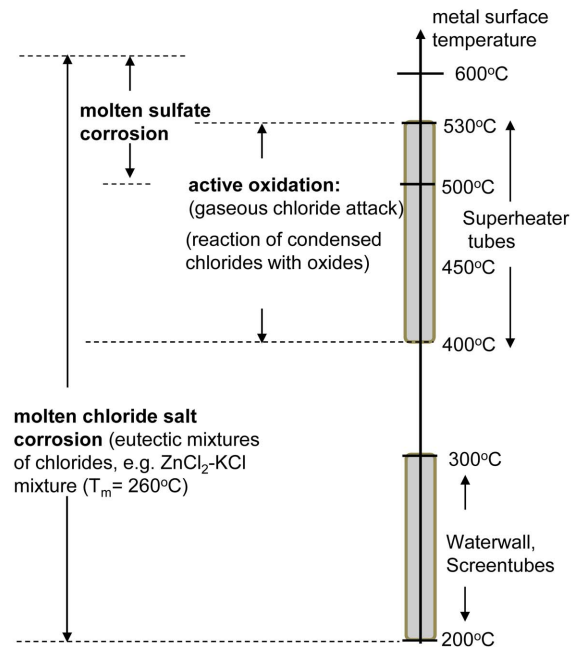


Fig. 2. Four kinds of corrosion occurring in boiler tubes.

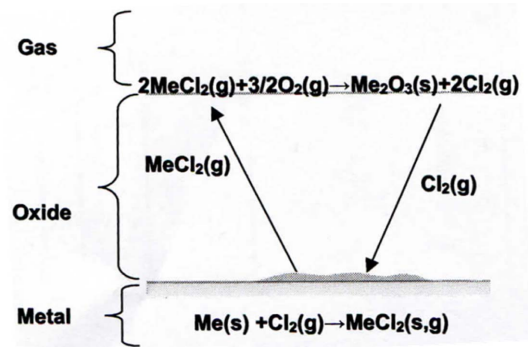
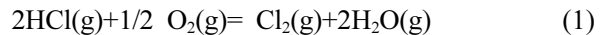


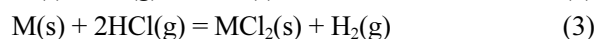
Fig. 3. Chlorine-induced corrosion cycle [4,5].

1300 ppm의 HCl이 있지만 HCl보다 Cl₂의 부식성이 더 강하다. HCl은 수분이 있는 산소 분위기에서는 Cl₂로 된다 (반응식 (1)).



이 반응은 무척 느리지만 산화된 금속표면에서는 촉매화되며, Cl₂ 및 HCl에 의한 부식을 active oxidation이라고 한다[4-6].

그림 3에서 M=Cr이라고 할 때 산화막은 Cr₂O₃이고, 산화막/금속계면에서 산소는 Cr₂O₃ 산화물을 만들기위해 소모되었기 때문에 산소압이 낮아서 Cr은 산화되지 않고 염화된다 (반응식 (2) 또는 (3)) [4,5].



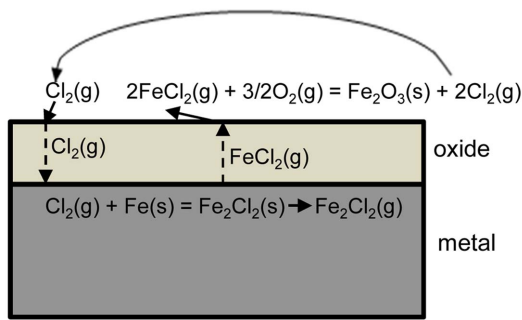
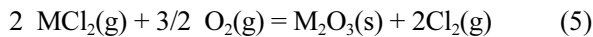


Fig. 4. Chlorine corrosion of Fe.

위 반응은 일반적으로 느리지만 산화된 금속 표면에서는 촉진되며, 생성된 $MCl_2(s)$ 은 고온에서 증기압이 높아서 (반응식 (4))

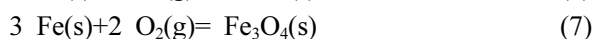
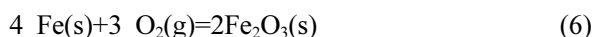


$MCl_2(g)$ 로 외부로 휘발해 나가서 산소압이 높은 가스/산화막 계면에서 O_2 와 반응하여 M-산화물로 바뀌면서 $Cl_2(g)$ 를 배출한다(반응식 (5)).



가스/산화막 계면에서 배출된 $Cl_2(g)$ 는 산화막/금속계면으로 다시 침투하여 순환 사이클이 완성된다. 이 부식은 산화막/금속계면에서 보호원소인 Cr 이 Cr_2O_3 보호피막을 형성하지 못하게 하고 휘발성이 높은 $CrCl_2$ 를 계속 만드므로 Chlorine corrosion에서 생성된 산화막은 무척 느슨한 다공성구조이고 벗겨지기 쉽고 내부식성이 없다.

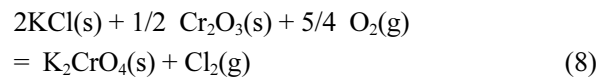
일반적으로 철이 고온의 산화성 분위기에 노출되면 열역학적으로 안정한 철산화막을 형성하고, 철산화막은 포물선적으로 성장한다. 그러나, 연도가스에 염소가 있으면 염소가 기공, 균열을 통해 내부로 확산해 들어가서 스케일/금속 계면에 금속 염화물을 만든다. 이를 그림 4에 $M=Fe$ 일 경우에 대해 나타내었다. 고온에서 $FeCl_2$ 의 휘발성은 높아서 산소압이 높은 기체상쪽으로 확산해 나가서 산소와 반응하여 Cl_2 를 방출한 후, 다시 스케일/금속 계면으로 확산해 들어가서 Chlorine-cycle을 만든다. Chlorine-cycle에서 전체 반응은 반응식 (6) 또는 (7)로서 Fe는 산화되며, 스케일내에서의 $Cl_2(g)$ 확산이 부식속도를 지배한다.



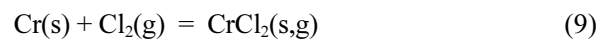
금속 염화물의 증기압은 온도가 높아질수록 높아지고, Cr-염화물, NaCl, $NiCl_2$ 및 Fe-염화물 순으로 증기압이 높아진다. 특히, Fe-염화물의 용융점은 $FeCl_2$ (m.p. = 303°C), $FeCl_3$ (m.p. = 676°C)으로서 $NiCl_2$ (m.p. = 1030°C), $CrCl_2$ (m.p. = 820°C), $CrCl_3$ (m.p. = 1150°C)보다 낮아서 쉽게 휘발한다. 다른 염화물과 유사하게, $FeCl_2$ 의 증기압은 400°C와 비교하여 700°C에서 10⁴배 증가한다.

4.2 Alkali Corrosion (deposit내의 염화물이 산화물과 반응함에 의한 부식)

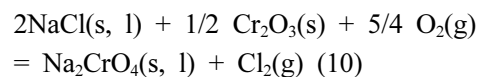
알칼리 염화물, 황화물, 탄화물이 운전중 superheater 튜브에 증착되면 급속한 부식이 일어난다. 바이오매스를 연료로 사용하는 보일러 부식과피의 주원인은 알칼리 금속, 특히 K가 산화막을 파괴하기 때문이다. 반응식 (8)에서 K는 Cr_2O_3 산화막과 반응하여 Cr을 소모한다.



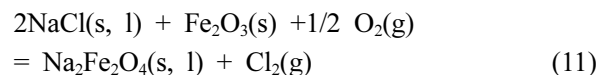
Chromate (CrO_4^{2-})는 무척 안정하여 Cr_2O_3 는 쉽게 파괴되고 철 산화막이 남게 되지만, 철 산화막은 Cr_2O_3 보다 보호성이 나빠서 부식속도는 증가한다. 방출된 $Cl_2(g)$ 는 연도가스와 함께 대부분 달아나지만 일부는 금속 쪽으로 확산하여 스케일/금속계면에서 Cr 와 반응하여 $CrCl_2$ 를 만들어 염소가스 부식을 일으킨다(반응식 (9)).



KCl 뿐만 아니라 NaCl도 용융점(801°C)이하인 500°C에서도 반응식 (10)에 의해 Cr_2O_3 와 반응하여 Na_2CrO_4 를 만들고 Cl_2 를 방출하여 스케일/금속계면에서 염소부식을 일으킬 수 있다.



또한, NaCl은 철 산화물과도 반응하여 염화물을 만들어 염소부식을 일으킬 수 있다 (반응식 (11)).



NaCl은 HCl보다 부식성이 강하며, 바이오매스에 서는 대략 600°C 이하에서 NaCl이 많고, 700°C이

Table 3. Melting points of compounds and low-melting mixtures in biomass- and waste-fired boilers.

Single compounds	Melting point [°C]	Salt mixtures	Melting point [°C]
ZnCl ₂	283	KCl-ZnCl ₂	230
PbCl ₂	489	NaCl-ZnCl ₂	262
FeCl ₂	673	KCl-FeCl ₂	355
ZnSO ₄	730	NaCl-FeCl ₂	370
KCl	775	K ₂ SO ₄ -ZnSO ₄ -Na ₂ SO ₄	388
NaCl	801	KCl-PbCl ₂	412
CrCl ₂	821	NaCl-PbCl ₂	415
Na ₂ SO ₄	884	NaCl-CrCl ₂	437
NiCl ₂	1001	KCl-CrCl ₂	462
K ₂ SO ₄	1076	KCl-NiCl ₂	508
CaSO ₄	1400	NaCl-NiCl ₂	560
PbSO ₄	1170	KCl-NaCl	657

상에서 KCl, KOH가 많다. 그러나, 이 온도기준은 바이오매스 종류에 따라 변한다.

4.3. Molten Chloride Salt Corrosion

고온용융염부식(hot corrosion)이란 고온의 가스분 위기에 노출된 금속의 표면에 형성되는 얇은 용융 염피막을 통하여 부식속도가 가속되어 수명의 단축이나 급격한 파괴를 일으키는 현상으로서, 합금재료성분, 사용환경 및 배기가스 조성에 따라 여러 형태의 부식을 유발한다. 용융염 부식은 type I, type II 부식으로 나눈다[7-9]. Type I은 응축된 염의 용융점 이상에서 일어나는 부식으로서 “high temperature hot corrosion (HTHC)”이라고도 한다. Type II 부식은 순수한 염의 용융점 이하에서 생성된 부식물질 또는 보호적인 스케일이 순수한 염속에 녹아 들어가서 용융점이 낮아진 공정 용융염에 의한 부식으로서 상대적으로 저온에서 일어나서 “low temperature hot corrosion (LTHC)”이라고 한다. 액체상에서 물질이동과 반응속도는 빠르기 때문에 용융염 부식속도는 빠르다. 고온용융염부식은 생성된 부식물질 또는 보호적인 스케일이 용융염으로 녹아 들어가서 염 내부 또는 염/기체 계면에서 다공성의 산화물 입자를 석출하여 비보호적 스케일을 만들기 때문에 fluxing mechanism이라고 하며, 초기단계에서는 합금과 염사이에서 모재원소가 선택적으로 산화되어 부식물(deposit)이 생성되고, 전파단계에서는 급속히 부식이 일어나므로 합금이 보호적이라면 초기단계를 최대한 연장하여야 한다. 표 3은 용융염 부식을 일으키는 화합물과 저융점 공정혼합물을 나열한 것이다. 연도가스에는 조업온도에서 녹는 많

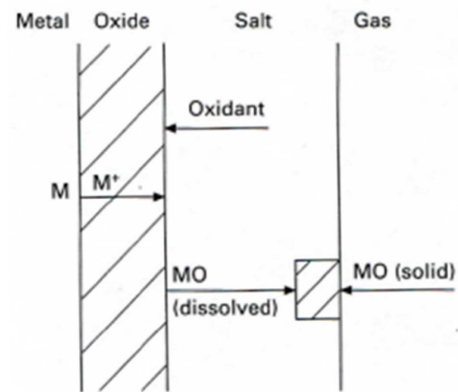


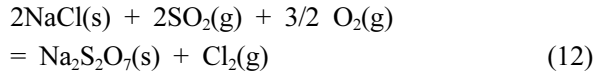
Fig. 5. Dissolution of metal oxide at the oxide/salt interface owing to the molten salt deposit.

은 종류의 염을 함유하고 있어서, 이들이 튜브에 증착되면 용융된다. 황화물보다 용융점이 더 낮은 염화물이 주로 응착되어 염(salt)과 반응하여 용융점이 아주 낮은 공정화합물을 만든다. 용융 염화물과 이들의 공정화합물은 부식성이 아주 강하여 금속 표면에 생긴 보호 산화막을 녹인다.

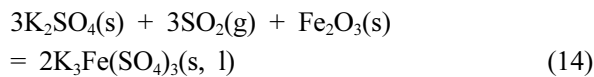
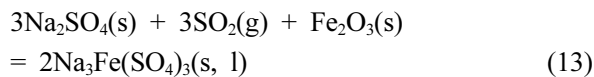
4.4 Molten Sulfate Corrosion

황화물에 의한 부식은 석탄을 연료로 사용하는 보일러, 가스터빈엔진에서도 흔히 발생하며, 그림 5에 합금표면에 형성되어 있는 보호피막 (예, Cr₂O₃, Al₂O₃)이 용융염/산화물 계면에서 용융염(예, Na₂SO₄)과 반응하여 산화물이 염속으로 녹아 나가서 산화막이 비보호적으로 되는 고온용융염부식기구를 나타내었다. 황화물에 의한 부식은 다음 두 요인에 의해 일어난다. 첫째, 금속/산화물 계면에 증착된 알

칼리염화물이 가스분위기에 있는 SO₂, 산소와 반응하여 액체상태인 용융염 피막을 형성할 때 유발되는 급속한 부식으로서 반응식 (12)는 450°C이하에서 일어난다.



둘째, superheater 튜브에서 일어나며 알칼리황화물이 가스분위기에 있는 SO₂와 보호피막인 Fe₂O₃와 반응하여 액체상태인 피막을 형성할 때 유발되는 급속한 부식으로서 용융점 이상인 500°C이상에서 일어나는 부식으로서 “type 1 Hot Corrosion”이다(반응식 (13), (14)),



Hot-corrosion은 바이오매스 연소에 의한 Na₂SO₄ 생성 → 합금표면에 부착 → 급속표면에 형성된 안정한 보호산화막 (Fe₂O₃, Cr₂O₃, Al₂O₃ 등)과 전기화학적 반응을 하여 산화막을 용융염속으로 급격히 용해 → 보호피막의 성질을 상실하게 하는 fluxing 현상 → 급속한 부식의 단계로 진행된다[7-9].

5. 결 론

바이오매스 발전은 CO₂ 배출 저감과 관련 신재생에너지분야에서 상당히 높은 비중을 차지하고 있으며, 우리나라도 제7차 전원개발계획에 따르면 용량 및 발전량에 있어서 비중이 높게 책정되어 있다. 국내에서도 바이오매스를 이용한 발전소가 운용중에 있으나 연료에 함유된 염소성분에 의한 고온부식문제로 인해 설계온도보다 낮게 운전됨에도 불구하고 운전 및 정비에 큰 어려움을 겪고 있는 실정

이다. 따라서 바이오매스 연료 연소에 따른 염소가스와 알칼리 금속에 의한 합금손상기구를 정확히 해석하고, 부식을 방지하기 위한 새로운 합금 또는 코팅재를 시급히 개발해야 한다.

후 기

본 연구는 2013년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KEPTEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20134030200360)

References

- [1] New-Renewable Energy Center, Korea Energy Agency, <http://www.energy.or.kr>.
- [2] P. Viklund, Superheater Corrosion in Biomass and Waste-fuel Fired Boilers, Doctoral Thesis, KTH Royal Institute of Technology, Sweden (2013).
- [3] H. P. Nielsen, F. J. Frandsen, K. Dam-Johansen, L. L. Baxter, The Implications of Chlorine-associated Corrosion on the Operation of Biomass-fired Boilers, *Prog. Energ. Combust. Sci.*, 26 (2000) 283-298.
- [4] E. Reese, H. J. Grabke, Einfluß von Chloriden auf die Oxidation des 2¼ Cr-1 Mo-Stahls, *Mater. Corros.*, 43 (1992) 547-557.
- [5] E. Reese, H. J. Grabke, Einfluß von Natriumchlorid auf die Oxidation von hochlegierten Chrom- und Chrom-Nickel-Stählen, *Mater. Corros.*, 44 (1993) 41-47.
- [6] N. Folkesson, L. G. Johansson, J. E. Svensson, Initial Stages of the HCl-induced High-temperature Corrosion of Alloy 310, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) C515-C521.
- [7] S. Prakash, *Developments in High Temperature Corrosion and Protection of Materials*, edited by W. Gao and Z. Li, Woodhead, England (2008) 164.
- [8] A. S. Khanna, *Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion*, ASM Int. USA (2002) 172.
- [9] D. Young, *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, Elsevier, UK (2008) 383.