

순환유동층보일러의 과열기 튜브 부식에 알칼리 금속과 염소가 미치는 영향

백승기 · 유흥민 · 장하나 · 정현태^{*,†} · 서용철[†]

연세대학교 환경공학부, *포스코건설
(2016년 10월 19일 접수, 2016년 11월 17일 심사, 2016년 11월 24일 채택)

Effects of Alkali Metals and Chlorine on Corrosion of Super Heater Tube in Biomass Circulating Fluidized Bed Boiler

Seung-Ki Back, Heung-Min Yoo, Ha-Na Jang, Hyun-Tae Jung^{*,†}, and Yong-Chil Seo[†]

Department of Environmental Engineering, Yonsei University, Wonju 26493, Korea
*POSCO E&C Research Center, Incheon 22009, Korea
(Received October 19, 2016; Revised November 17, 2016; Accepted November 24, 2016)

초 록

본 연구에서는 순환유동층 보일러 과열기 튜브의 부식 원인물질을 규명하여, 부식방지를 위한 방안을 모색하고자 하였다. 연료, 과열기 튜브 부식부위, 과열기 튜브에 부착된 재 및 보일러 재를 채취하여 성분분석을 수행하였다. 과열기 튜브 부식부위에서 산화로 인한 O성분이 함유되어 있는 것을 확인하였다. 과열기 튜브 부착 재 및 보일러 재에서 6.1% 및 4.3%의 Cl이 분석되었으며, 이는 설계값의 약 14-20배 정도 높은 수치이다. 또한 알칼리 금속물질(K, Na, Ca)의 함량이 매우 높게 분석되었다. XRF 데이터를 이용하여 보일러에서 재의 슬래깅과 파울링에 대한 영향을 예측하였다. Basicity는 과열기 튜브 부착 재 및 보일러 재에서 각각 3.62 및 2.72로 산정되었으며, 설계값인 0.35에 비하여 높은 수치를 갖는 것으로 확인되었다.

Abstract

This study provides the identification of corrosion cause substances in super heater tube from a commercial scale circulating fluidized bed boiler. Electricity is produced by the combustion of biomass mainly wood waste. The biomass, super heater tube, super heater tube ash, and boiler ash were collected and components associated with corrosion were analyzed. A large amount of oxygen-containing material was found due to oxidation. The chlorine content was analyzed as 6.1% and 4.3% in super heater tube ash and boiler ash respectively which were approximately 20 and 14 times higher than those of designed values. Also, alkaline metal contents (K, Na, Ca) were very high in ash samples collected from super heater tube and boiler. The tendency of slagging and fouling was predicted based on X-Ray Fluorescence (XRF) results. Basicity that can lead to slagging was estimated as 3.62 and 2.72 in super heater tube and boiler ash, respectively. Slagging would occur with ash content when considering the designed value as 0.35.

Keywords: corrosion, circulating fluidized bed boiler, biomass, alkaline metal, chlorine

1. 서 론

1970년대 석유파동 이후 천연가스 및 원자력이 주요한 에너지원으로 쓰여 사용되어 왔다. 유럽은 원자력발전의 안전에 대한 위험성 때문에 신규건설을 추진하지 않고, 이를 대체할 수 있는 다양한 에너지원을 검토해왔다[1]. 1992년 지구온난화에 대응하기 위한 기후변화협약이 채택되었으며, 2010년에 교토의정서를 통하여 온실가스 삭감목표

가 수립되었다. 특히 바이오매스를 활용하여 에너지를 생산하여 사용하는 경우, 이산화탄소 배출량 산정 목록에서 제외된다[2]. 바이오매스는 개발도상국에서 비교적 쉽게 이용할 수 있으므로 중요한 에너지원으로 인식되고 있다. 바이오매스는 화석연료와는 달리 탄소중립적 에너지원이며, 곡물류를 포함한 점분질계, 임목과 벗짚 등의 셀룰로오스계, 사탕수수 등의 당질계, 가축분뇨, 미생물을 포함하는 단백질계 자원으로 분류할 수 있다[3-5]. 바이오매스 연소공정은 유럽의 지역난방, 동남아시아 등 바이오매스 자원이 풍부한 국가의 발전 등에 주로 적용되고 있다. 또한, 미국 및 일본 등에서는 석탄발전소 및 소각로에서 혼합 연소하고 있다[5]. 전 세계 바이오매스 발전 용량은 약 93 GW 수준이며, 발전량도 증가하여 2013년 396 TWh에서 2014년 433 TWh로 증가하였다[6]. 국가별 바이오매스 발전량은 미국(69.1 TWh), 독일(49.1 TWh), 중국(41.6 TWh), 브라질(32.9 TWh) 및 일본(30.2

† Corresponding Author: H.-T. Jung, POSCO E&C Research Center, Incheon 22009, Korea / Y.-C. Seo, Yonsei University, Department of Environmental Engineering, Wonju 26493, Korea
Tel: +82-32-748-3906, +82-33-760-2438
e-mail: asrecycle@poscoenc.com, seoyc@yonsei.ac.kr

Table 1. Specification of Boiler Tube

Specification	Chemical composition (%)								
	Fe	Ni	Cu	Mo	Cr	Mn	Si	S	P
SA-213	95.94	0.04	0.07	0.97	2.18	0.46	0.23	0.01	0.01

TWh)이 전 세계 바이오매스 발전량의 약 51.5%를 차지하고 있다[6]. 스토커형, 선회류형, 유동층 등 다양한 형태의 연료소가 바이오매스 연소발전기에 적용되고 있다. 이 중 순환유동층 연소 방법을 적용하는 경우, 연소로 출구에 위치한 사이클론에서는 연소가스에 함유된 분진 및 유동사가 포집되며, 포집된 유동사는 사이클론 하부에 위치한 외부 열교환기를 거쳐 연소로에 재투입된다. 배출가스는 과열기와 접촉하게 되는데 열교환기에서 생성된 증기를 보다 고온의 증기로 만들어 발전용 터빈에 투입한다. 고온에서 운전되는 보일러는 사용조건과 사용연료에 따라 다양한 형태로 고온손상을 받는다. 보일러에서 발생하는 고온부식, 침식은 연료의 종류, 연소조건 등에 따른 보일러의 구조, 전열관 온도, 재료, 열부하 등으로 인하여 발생한다[7]. 침식은 유체가 고체에 반복적으로 충돌함으로 생기는 손상으로써 물리적 마찰과 화학적 반응이 원인으로 작용한다. 또한 침식과 부식이 복합적으로 작용하여 부식에 의하여 침식이 가속화된다[8-10]. 유동층 보일러의 경우 배출가스 내에 존재하는 가스상 알칼리염이 유동매체 및 보일러 내 전열관에 부착되어 침식 및 부식을 발생시킨다. 부식작용 없이 침식이 일어나기 위해서는 침식성 입자들이 금속재료에 직접적으로 손상을 줄 수 있을 정도로 강한 영향을 미쳐야 한다[11]. 따라서 손상부위와 그 주변부 산화층의 표면에서 금속재료가 직접 침식된 흔적이 없다면 부식의 영향을 무시할 수 없다. Das et al.은 부식의 영향이 없는 환경에서 침식이 발생하면 충돌각 30° 전후로 침식이 크게 발생하는 것을 확인하였다[12,13]. 부식의 영향이 없는 조건에서 금속 소재의 침식이 발생하게 되면 특정 부위에 손상이 생긴다. 철이 고온의 산화분위기에 노출되면 열역학적으로 안정한 철산화막을 형성한다. 배출가스 중의 염소성분과 반응하여 금속의 표면에 금속염화물이 생성된다[14]. 바이오매스가 연료로 사용되는 보일러는 배출가스 중의 알칼리 금속이 보일러 부식의 원인으로 작용한다. 연료에 포함된 KCl(s) 성분이 가스상으로 전환되면서 보일러관의 Cr 및 Cr₂O₃ 산화막과 반응하여 K₂CrO₄(s)와 Cl(g)를 생성한다[15,17]. 이렇게 생성된 Cl(g)는 대부분 배출가스로 배출되지만 일부는 금속과 반응하여 CrCl₂(s,g)를 생성하여 염소가스 부식을 일으킨다. 바이오매스를 연료로 사용하는 경우 보일러 튜브에는 KCl이 존재하는 것이 확인되었으며, 나무껍질을 연료로 사용하는 경우 K₂SO₄가 다량 존재하며, 생활폐기물을 연료로 사용하는 소각용 보일러에는 주로 NaCl 및 KCl이 주로 응축된다[17]. 바이오매스 중 특히 짙이나 풀은 알칼리 금속과 염소를 함유하고 있으므로 고온연소부에서 다량의 KCl(g), 소량의 NaCl(g) 염화물이 생성되고, HCl(g)와 소량의 SO₂(g)가 발생되므로 고온부식을 촉진시킨다[17]. 또한, HCl(g)는 수분과 산소의 존재 하에 Cl₂(g)로 전환된다. 산화된 금속표면에서 Cl₂(g) 및 HCl(g)에 의한 산화가 촉진된다[18-20]. NaCl도 이산화황 가스의 존재하에서 철산화물과 반응하여 염화물을 만들고, 크롬산화물과 반응하여 Cl₂(g)를 생성하여 염소부식의 원인으로 작용할 수 있다[21,22]. 국내 바이오매스 발전소 내 순환 유동층 보일러 과열기 튜브에서 부식으로 인한 파손이 발생한 사례가 있다. 본 연구에서는 보일러 과열기 튜브의 부식 원인물질을 규명하여, 부식방지를 위한 방안을 모색하고자 하였다.

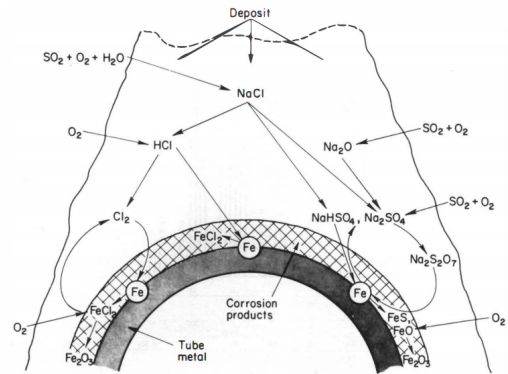
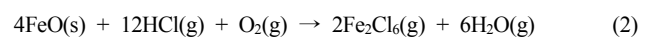
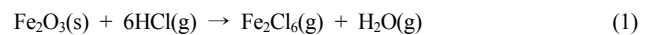


Figure 1. Sequence of chemical reactions of corrosion on steel tube[26].

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 보일러 튜브사양 및 부식 발생기작

부식이 발생한 보일러 튜브의 사양은 Table 1과 같으며, 부식의 원인을 확인하기 위하여 총 4종 7개의 시료(바이오매스시료(폐목재) 3개, 과열기 튜브 부식부위(SH tube sample) 2개, 과열기 튜브에 부착된 재(SH tube ash) 1개, 보일러 재(Boiler ash) 1개)를 채취하였다. 대상 발전시설에서 사용되는 연료는 80 mm 입경으로 투입되도록 설계되었고, 본 연구에서는 반입되는 출처가 다른 3종의 바이오매스 시료를 채취하였다. 과열기 튜브 부식부위에서 2개의 시료를 채취하였으며, 과열기 튜브에 부착된 재와 보일러 재를 현장에서 채취하였다. 본 연구에서는 가스 접촉면에서 발생한 보일러 튜브의 부식 원인을 확인하고자 하였다. 가스 접촉면에서 발생하는 부식은 일반적으로 배출가스 중 습윤 공기의 존재 하에 황산 및 기타 연료에서 기인한 오염물질들이 침적되어 발생한다[23,24]. 배열회수보일러의 금속 표면이 부식성 물질에 지속적으로 노출된다면 표면이 박리되고, 산화물 형태의 부식성 침전물이 형성된다. 튜브 표면에 산화물 층이 형성되기 시작하면 다량의 FeO 및 Fe₂O₃가 생성되어 부식이 진행된다[25]. 대상 보일러 튜브의 주요 성분은 Fe로써 95% 이상 함유되어 있으며, Cr이 2.18% 함유되어 있는 것으로 확인되었다. Figure 1에 나타난 것과 같이 가스상의 Cl 및 HCl의 존재하에서 조건에 따라 FeO, Fe₂O₃, FeCl₂, FeCl₃, Cr₂O₃ 및 CrCl₂가 생성될 가능성이 있으며, 다음과 같은 반응기작에 따라 형성된다[26-28].



생성된 Fe₂Cl₆은 고온조건에서 Fe₃O₄로 전환되고 층을 형성한다.

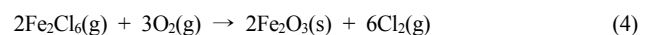
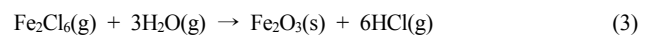


Table 2. Samples and Analysis Contents

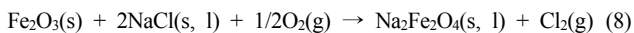
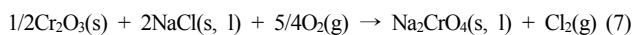
Sample	Analysis content
Biomass	Proximate analysis, Ultimate analysis, Metal, Cl
SH tube sample #1	SEM-EDX
SH tube sample #2	SEM-EDX
SH tube ash	SEM-EDX, XRF, Metal, Cl
Boiler ash	SEM-EDX, XRF, Metal, Cl

Table 3. Chemical Composition of Input Material

Content	Design value	Sample #1	Sample #2	Sample #3	Average	
Proximate analysis (%)	Moisture	16.0-24.8	10.18	5.57	5.80	7.20
	Volatile	58.0-75.0	69.06	72.26	72.96	71.43
	Fixed carbon	14.0-25.0	16.67	20.34	18.72	18.58
	Ash	9.0-15.0	4.09	1.83	2.46	2.79
Ultimate analysis (%)	C	39.0	45.80	48.58	47.71	47.36
	H	5.5	5.15	5.67	5.58	5.47
	N	2.0-3.0	4.39	2.59	2.57	3.18
	O	39.0	39.92	39.96	41.16	40.35
	S	0.7-1.2	0.07	0.04	0.003	0.04
Metal content analysis (mg/kg)	Cl	0.09-0.3	0.12	1.22	2.31	1.32
	Cr	25.0-30.0	9.4	5.3	2.7	5.8
	Pb	17.7-30.0	10.0	96	7.5	37.83
	Cd	1.2-2.0	1.9	9.8	2.8	4.83
	Hg	0.4-1.0	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
	As	0.3-2.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0



Cr의 경우 Cr_2O_3 및 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 성분의 보호층을 형성하여 산화 및 부식을 방지하는 효과를 보인다. 하지만 배출가스 중의 Cl(g)과 표면에 증착된 KCl(s) 및 NaCl(s)와 반응함으로써 부식이 진행되어 보호층이 파괴된다. NaCl은 부식성이 강하며 용융점(약 800 °C) 이하의 온도에서 금속산화물과 반응하여 염소가스를 생성하여 염소부식이 발생할 수 있다[26-28].



2.2. 채취 시료 및 분석항목

바이오매스를 연료로써 사용하는 30 MW급 순환유동층 발전용 보일러에서 연료 및 과열기 튜브 부식부위(SH tube sample #1-2), 과열기 튜브에 부착된 재(SH tube ash), 보일러 재(Boiler ash)를 채취하였다. Cl 성분이 침식 및 부식에 미치는 영향을 확인하기 위하여 Biomass, SH tube ash, Boiler ash의 염소함량 분석을 수행하였다. SH tube sample의 성분을 확인하기 위하여 SEM-EDX 분석을 수행하였다. SH tube ash의 조성을 확인하기 위해 SEM-EDX 및 XRF 분석을

수행하였으며, 표면의 부식반응을 확인하기 위해 금속성분 및 염소함량 분석을 수행하였다. 비교를 위한 자료로써 Boiler ash의 분석을 수행하였다. 금속 및 염소 함량 분석에 있어 연료의 경우 EN 15297 및 EN 15289를 이용하였으며, 재의 경우 EPA 3052 및 ASTM D 7359를 이용하였다. 침식 및 부식의 원인을 확인하기 위하여 수행한 분석항목을 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 연료 성분분석 결과

투입되는 연료의 성상을 분석하여 설계기준과 비교하여 Table 3에 나타내었다. 수분과 재의 함량이 설계기준 보다 낮은 것으로 확인되었다. 또한, 금속부식에 큰 영향을 미치는 염소의 함량은 설계기준인 0.3%보다 높은 1.32% (0.12-2.16%)로 분석되었다. K, Na 및 Cl은 NaCl 및 KCl을 형성하며 이는 배출가스 중의 SO_2 와 반응하여 황산염을 생성하여 튜브 표면에 응축된다[29,30]. Chandrasekaran et al.는 다양한 출처의 우드칩(23개) 및 우드펠릿(132개)의 성분분석을 수행하였으며, 우드칩 및 우드펠릿에서 각각 34.2 mg/kg (9.2-106 mg/kg) 및 60 mg/kg (8.4-973 mg/kg)에 함유된 Na의 함량과 839 mg/kg (381-2066 mg/kg) 및 777 mg/kg (167-9833 mg/kg)에 함유된 K의 함량을 확인하였다[31]. 본 연구에서 채취 및 분석된 투입시료 2와 3에서는 Cl 함량이 설계기준치 이상으로 확인되었다. 배출가스의 Cl 성분이 금속 표면과 반응하여 FeCl_2 , FeCl_3 가 형성되며, 이후 O_2 성분과 반응

Table 4. SEM-EDX Result of SH Tube Sample and SH Tube Ash

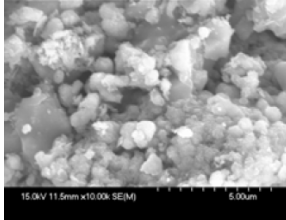
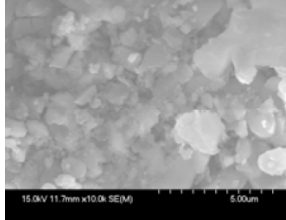
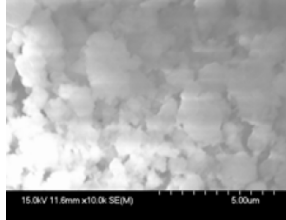
Content	SH tube sample #1	SH tube sample #2	SH tube ash	
EDX (wt%)	Cl	30.52	24.64	11.95
	Fe	27.60	7.78	-
	O	29.08	39.25	40.65
	Cr	3.62	-	-
	Zn	-	-	7.15
	Na	-	4.67	-
	Ca	0.55	2.35	17.89
SEM ($\times 10\text{ k}$)				

Table 5. Chemical Composition of SH Tube Ash and Boiler Ash

Content	Design value	SH tube ash	Boiler ash	
XRF analysis (wt%)	SiO ₂	47.40	4.35	12.10
	Al ₂ O ₃	13.27	2.69	4.56
	TiO ₂	9.55	8.12	5.71
	P ₂ O ₅	0.69	0.79	0.37
	Fe ₂ O ₃	11.91	5.10	8.31
	CaO	2.21	45.9	48.8
	MgO	3.28	1.69	1.20
	Na ₂ O	4.25-5.0	-	-
	K ₂ O	2.91-6.0	5.05	3.48
	SO ₃	0.84	9.80	4.93
	Cr ₂ O ₃	-	0.10	0.07
	MnO	-	0.61	0.41
	NiO	-	0.05	0.04
	CuO	-	0.52	0.39
	ZnO	-	6.30	3.55
	Cl	< 0.3	8.03	5.28
기타	3.69	0.90	0.80	
Metal content analysis (mg/kg)	Pb	17.68-30.0	220	290
	Cd	1.22-2.0	20	90
	Hg	0.39-1.0	4	N.D.
	Cr	24.99-30.0	280	670
	As	0.32-2.0	20	10
	Cu	-	1,820	1,030
	Ni	-	120	190
	Na	-	21,880	18,700
	K	-	35,000	20,850
Elemental analysis (wt%)	Ca	-	235,100	208,700
	S	-	3.68	0.80
	Cl	0.09-0.3	6.1	4.3

Table 6. Prediction of Tendency for Slagging and Fouling Formation

Index sample	Slagging				Fouling		
	Base-to-ratio (B/A) ¹⁾	Iron-calcium ratio (IC) ²⁾	Slag viscosity index (SVI) ³⁾	Sulfur ratio (RS) ⁴⁾	Total alkalis (TA) ⁵⁾	Na ₂ O ratio (Rf) ⁶⁾	
Design value	0.35	5.39	73.15	0.27	7.16	1.47	
SH tube ash	3.62	0.11	7.63	13.32	5.05	-	
Boiler ash	2.72	0.17	17.19	2.17	3.48	-	
Tendency	Low	< 0.5	< 0.3 or > 3	> 72	< 0.6	< 0.3	< 0.2
	Med.	0.5 < B/A < 1	0.3 < IC < 3	65 < SVI < 72	< 0.6 < RS < 2	0.3 < TA < 0.4	0.2 < Rf < 0.5
	High	> 1	≅ 1	< 65	> 2	> 0.4	> 0.5

$$1) \frac{(Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + P_2O_5)}{(SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3)},$$

$$2) \frac{Fe_2O_3}{CaO},$$

$$3) \frac{(SiO_2 \times 100)}{(SiO_2 + CaO + MgO + Fe_2O_3)},$$

$$4) \frac{(B)}{(A)} \times S(\text{dry fuel}),$$

$$5) (Na_2O + K_2O),$$

$$6) \frac{(B)}{(A)} \times Na_2O$$

하여 Fe₂O₃ 및 Fe₃O₄가 형성된다[30]. 따라서, Cl 성분에 기인한 부식이 발생할 가능성이 높다고 판단된다.

3.2. SH tube sample 및 SH tube ash의 SEM-EDX 분석 결과

과열기 튜브 부식의 원인물질을 규명하고자 SH tube sample #1, SH tube sample #2, SH tube ash의 SEM-EDX (Horiba, 7200H)분석을 수행하였다. Table 4에 나타낸 것과 같이 SH tube sample #1에서 Cl 30.52%, Fe 27.60%, O 29.08% 및 Cr 3.62%가 분석되었으며, SH tube sample #2에 Cl 15.42%, Fe 12.92% 및 O 36.01%가 함유된 것으로 확인되었다. 산화로 인한 O 성분이 다량 함유되어 있는 것을 확인하였다. 또한 SH tube ash의 분석결과 Cl 11.95%, O 40.65%, Ca 17.90%가 확인되었다. 이와 같이 과열기 튜브 부식부위(SH tube sample #1, #2)와 과열기 튜브에 부착된 재(SH tube ash)에 다량의 Cl 성분이 함유되어 있는 것을 확인하였다. 부식으로 인하여 산화철이 형성되었기 때문에 SH tube sample #1과 #2에서 Fe와 O 성분이 분석된 것으로 판단된다. Table 1에 나타낸 보일러 튜브 사양을 살펴보면, Cr 2.18%가 함유되어 있다. SEM-EDX 분석결과 SH tube sample #1에서 3.62%의 Cr 성분이 분석된 것으로 보아 Cr₂O₃, CrCl₂ 등의 성분이 생성되어 부식이 발생한 것으로 판단된다. 또한, 금속 표면에 점착성 회분이 퇴적되어 있는 경우 300-600 °C 범위에서 부식이 진행될 수 있다[32]. SH tube ash의 분석결과 11.95%의 Cl이 존재하기 때문에 금속층과 반응하여 부식이 진행되었을 가능성이 있다.

3.3. SH tube ash 및 Boiler ash의 XRF 및 금속함량 분석결과

SH tube ash와 Boiler ash의 조성을 XRF 분석결과를 통해 Table 5와 같이 비교한 결과 산성 특성을 보이는 SiO₂ 등의 물질이 설계값보다 매우 낮게 분석되었으며, 염기성 물질의 함량이 매우 높게 분석되었다. 특히 CaO는 설계기준치 2.21%에 비해 20배 이상 높게 분석되었다. 염기성 물질은 Cl 성분과 반응하여 녹는점을 낮추어 슬래킹 또는 파울링을 유발할 수 있는 물질이다. Cl 함량은 최대 설계값 0.3%보다 높은 8.03%와 5.28%로 분석되었으며, 정량적인 분석을 위하여 ASTM D7359:2008를 이용하여 추가 분석을 수행하였다. SH tube ash와 Boiler ash를 대상으로 ICP와 원소분석장치를 이용하여 재에 포함된 금속성분과 S, Cl을 정량분석을 하였다. 대부분의 금속의 함량이 설계값보다 매우 높았으며, 특히 알칼리 금속물질인 K, Na, Ca 성분

의 함량이 매우 높게 분석되었다. 그중에 Cl 함량은 6.1% 및 4.3%로 최대 설계치 보다 약 20배 및 14배 높은 것으로 확인되었다. NaCl의 형성에 의한 염소부식을 방지하기 위하여, 연소공기를 충분하게 예열한 후 투입하는 등 보일러 튜브의 표면온도를 노점 이상으로 유지하는 것이 필요하다.

3.4. 재 성분의 슬래킹 및 파울링 영향 분석결과

재에 함유된 물질을 산화물 형태로 전환한 XRF 데이터를 이용하여 보일러에서 재의 슬래킹과 파울링에 대한 영향을 예측하였으며 Table 6에 나타내었다. 배출가스가 보일러의 튜브와 접촉하고 냉각되면서 함유물질이 튜브 표면에 부착 및 퇴적하는 현상을 슬래킹으로 분류한다. 이 중, 회분 중 알칼리 및 휘발성 성분이 휘발하여 배출가스 중의 비산재와 함께 과열기 및 보일러 등에 응축 및 부착되는 현상을 파울링으로 분류한다. 회분 내 철, 나트륨, 칼슘 등의 성분은 산소와 결합하여 고분자 사슬을 끊어 회분의 용융온도와 점도를 감소시키며, 이와 반대로 실리카, 알루미늄 등은 고분자물질을 형성하여 회분의 용융온도를 높이는 역할을 한다[33,34]. 슬래킹을 유발할 수 있는 염기도(B/A)는 설계값인 0.35보다 매우 높게 나타났다. 하지만, IC 값은 SH tube ash와 Boiler ash에서 각각 0.11 및 0.17로 확인되었으며, 이는 슬래킹이 유발되는 경향이 낮은 것을 의미한다. 점성계수(SVI)는 설계값보다 4.2-9.6배 낮은 것으로 계산되었다. 이는 재의 용융점이 낮아 보일러 튜브에 부착될 수 있는 것을 의미한다. SH tube ash의 경우 sulfur ratio가 매우 크게 나타났다. 파울링에 영향을 미치는 TA 값은 설계기준치 미만으로 확인되었으며, XRF 분석결과 파울링을 유발하는데 크게 기여할 수 있는 물질인 Na₂O 성분은 확인되지 않았다.

4. 결 론

국내 바이오매스 발전소 내 순환유동층 보일러 과열기 튜브의 부식으로 인한 파손을 방지하고자, 보일러 SH 튜브의 부식의 원인 및 물질을 확인하기 위한 연구를 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 보일러의 고온 부식을 유발할 수 있는 염소성분이 설계 최대값인 0.3%보다 매우 높은 1.32% (최대 2.61%)의 바이오매스를 연료로 사용하고 있는 것으로 확인되었다. 보일러 튜브에 부착된 재와 보일러 재를 분석한 결과, Cl 함량이 각각 6.1% 및 4.3%로 매우 높은 것으

로 확인되었다.

2) 용점이 낮아 튜브에 집적되기 쉬운 알칼리 금속인 Ca, K, Na 성분이 다량 검출된 것으로 판단할 때, 보일러 튜브에 쉽게 집적되는 알칼리 금속과 Cl 성분이 결합되어 고온부식에 크게 기여한 것으로 판단된다.

3) 연료의 Cl 함량이 높기 때문에 과열기 및 노즐에 부식이 발생할 위험성이 크다. 또한 과열기 튜브의 부식 부위의 분석 결과 Cl의 함량이 높은 것으로 확인되었다. 이는 연료에 함유된 고농도 Cl의 영향인 것으로 판단된다. 따라서 Cl 성분이 적은 연료를 투입하거나, 이를 저장한 후 연소실에 투입하는 방안이 필요하다.

4) 이와 함께, 알칼리 금속의 영향으로 보일러의 운전과정에서 튜브에 부식이 발생할 위험성이 존재한다. 부식성이 강한 HCl 및 NaCl 등의 물질은 노점 이하의 온도에서 염소부식을 일으킬 수 있다. 이를 방지하기 위하여 연소공기를 충분히 예열하여 노점온도 이상으로 유지하는 것이 필요하며, 완전연소를 위한 충분한 공기의 투입과 함께 가스의 흐름이 균일하도록 운전해야 한다.

감 사

본 연구는 포스코건설 자체연구 및 환경부 지식기반 전문인력 양성사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. Y. J. Song, *Trends and Implications of Energy Transition Policy in Germany*, KERI Brief 16-04, Korea Economic Research Institute (2016).
2. N. Y. Jeong and L. H. Kim, The study on CDM project of ligneous biomass co-fired in coal thermal power plant, *J. Energy Eng.*, **20**(3), 231-235 (2011).
3. J. H. Lee, J. K. Kim, E. S. Yim, C. S. Chung, and H. J. Rheem, Overview of the biomass as a renewable energy, *K. Korean Oil Chem. Soc.*, **29**(4), 638-652 (2012).
4. J. W. Lee and C. H. Park, The type and method of production of bio-energy, *News Inf. Chem. Eng.*, **29**(4), 493-499 (2011).
5. M. G. Lee, Introduction of cogeneration using biomass, *Daewoo Eng. Technol. Rep.*, **24**(1), 53-62 (2008).
6. Korea Energy Agency, *Renewable Energy Status Report: Renewable Energy Policy Network for the 21st Century* (2015).
7. Y. Fukuda and M. Kumon, Application of high velocity flame spraying for the heat exchange tubes in coal fired boilers, *Proceed. Int. Thermal Spray Confer. Kobe, Japan* (1995).
8. W. Liu, Failure analysis on the economisers of a biomass fuel boiler, *Eng. Fail. Anal.*, **31**, 101-117 (2013).
9. B. Q. Wang, Erosion-corrosion of coatings by biomass-fired boiler fly ash, *Wear*, **188**, 40-48 (1995).
10. J. Y. Xie and P. M. Walsh, Erosion-corrosion of carbon steel by products of coal combustion, *Wear*, **186**, 256-265 (1995).
11. A. J. Denny, *Principles and Prevention of Corrosion* 2nd edition, 351-352, Macmillan, NY, USA (1992).
12. S. K. Das, S. Hegde, P. K. Dey, and S. P. Mehrotra, Erosion-oxidation response of boiler grade steels: A mathematical investigation, *Res. Lett. Mater. Sci.*, Article ID 542161 (2008).
13. L. Zhang, V. Sazonov, J. Kenta, T. Dixon, and V. Novozhilov, Analysis of boiler-tube erosion by the technique of acoustic emission part I. mechanical erosion, *Wear*, **250**, 762-769 (2001).
14. Hantap Professional Engineers, *Prevention of Metal Corrosion* (2006).
15. Y. S. Li, S. Pasten, and M. Spiegel, High temperature interaction of pure Cr with KCl, *Mater. Sci. Forum*, **461**, 1047-1054 (2004).
16. J. Pettersson, H. Asteman, J. E. Svensson, and L. G. Johansson, KCl-induced corrosion of a 304-type austenitic stainless steel at 600 °C - the role of potassium, *oxidation of metals*, **64**, 26-41 (2005).
17. D. B. Lee, High-temperature corrosion by chlorides in biomass-fired plants, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, **49**(1), 14-19 (2016).
18. E. Reese and H. J. Grabke, Effects of chlorides on the oxidation of the 2¼ Cr-1 Mo steel, *Mater. Corros.*, **43**, 547-557 (1992).
19. E. Reese and H. J. Grabke, Effects of sodium chloride on the oxidation of high alloy Cr- and Cr-Ni-steels, *Mater. Corros.*, **44**, 41-47 (1993).
20. N. Folkesson, L. G. Johansson, and J. E. Svensson, Initial stages of the HCl-induced high-temperature corrosion of alloy 310, *J. Electrochem. Soc.*, **154**(9), 515-521 (2007).
21. O. Seri, The Effect of NaCl concentration of the corrosion behavior of aluminum containing iron, *Corros. Sci.*, **36**(10), 1789-1803 (1994).
22. R. Ericsson, The Influence of sodium chloride on the atmospheric corrosion of steel, *Mater. Corros.*, **29**, 400-403 (1978).
23. W. Huijbregts and R. Leferink, Latest advances in the understanding of acid dewpoint corrosion - corrosion and stress corrosion cracking in combustion gas condensates, *Anti-Corros. Methods Mater.*, **51**, 173-188 (2004).
24. W. M. Cox, W. Huijbregts, and R. Leferink, Components susceptible to dew-point corrosion, *ASM Handb.*, **13C**, 491-496 (2006).
25. A. V. Levy, The erosion-corrosion of tubing steels in combustion boiler environments, *Corros. Sci.*, **35**, 1035-1043 (1993).
26. H. H. Krause, High temperature corrosion problems in waste incineration system, *J. Mater. Energy Syst.*, **7**(4), 322-332 (1986).
27. P. D. Miller and H. H. Krause, Corrosion of carbon and stainless steels in flue gases from municipal incinerators, *Proceedings of The American Society of Mechanical Engineers (ASME) National Incinerator Conference*, ASME, New York, 300-309 (1972).
28. L. C. Brown, J. F. Funk, and S. K. Showalter, High efficiency generation of hydrogen fuels using nuclear power, *Annual Report to the U.S. Department of Energy, Nuclear Energy Research Initiative (NERI) GA-A23451* (2000).
29. I. Obernberger and F. Biedermann, Fractionate heavy metal separation in biomass combustion plants as a primary measure for a sustainable ash utilization, heavy metal fractionation in biomass combustion plants, *Proceeding of Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Canada*, 1368-1383 (1996).
30. R. Riedl, J. Dahl, O. Obernberger, and M. Narodoslawsky, Corrosion in fire tube boilers of biomass combustion plants, *Proceedings of the China International Corrosion Control Conference, China Chemical Anticorrosion Technology Association* (1999).
31. S. R. Chandrasekaran, P. K. Hopke, L. Rector, G. Allen, and L. Lin, Chemical composition of wood chips and wood pellets, *Energy Fuels*, **26**, 4932-4937 (2012).
32. S. C. Srivastava, K. M. Godiwalla, and M. K. Banerjee, Review fuel ash corrosion of boiler and superheater tubes, *J. Mater. Sci.*, **32**, 835-849 (1997).
33. B. C. Choi, H. T. Kim, and W. G. Chun, A study on the slagging behavior with various composition of coal ash, *J. Energy Eng.*, **8**(3), 445-451 (1999).
34. J. N. Harb, C. L. Munson, and G. H. Richards, Use of equilibrium calculation to predict the behavior of coal ash in combustion systems, *Energy Fuels*, **7**, 208-214 (1993).