

## 첨가제를 이용한 보일러 열교환기의 고온부식 방지기술 현황

김범종<sup>1,2</sup>, 류창국<sup>1</sup>, 이은도<sup>2,3,\*</sup>, 김영두<sup>2,3</sup>, 이정우<sup>4</sup>, 송재현<sup>4</sup>

<sup>1</sup>성균관대학교 기계공학과  
경기 수원시 장안구 서부로 2066

<sup>2</sup>한국생산기술연구원  
충남 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89

<sup>3</sup>과학기술연합대학원대학교,  
대전광역시 유성구 가정로 217

<sup>4</sup>(주)한솔신텍  
경남 창원시 성산구 중앙대로 64 신텍타워

(2017년 3월 27일 접수; 2017년 5월 15일 수정본 접수; 2017년 5월 17일 채택)

## A Technical Review on the Protective Measures of High Temperature Corrosion of Boiler Heat Exchangers with Additives

Beomjong Kim<sup>1,2</sup>, Changkook Ryu<sup>1</sup>, Uendo Lee<sup>2,3,\*</sup>, Youngdoo Kim<sup>2,3</sup>, Jeongwoo Lee<sup>4</sup>, and Jaehun Song<sup>4</sup>

<sup>1</sup>School of mechanical Engineering, Sungkyunkwan University  
2066 Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi, Korea

<sup>2</sup>Thermochemical Energy System R&BD Group, Korea Institute of Industrial Technology  
89 Yangdaegiro-gil, Ipjang-myeon, Seobuk-gu, Cheonan-si Chungnam, Korea

<sup>3</sup>Green Process and System Engineering, University of Science and Technology  
217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, Korea

<sup>4</sup>Hansol SeenTec  
64 Jungang-daero, Seongsan-gu, Changwon-si, Gyeongnam, Korea

(Received for review March 27, 2017; Revision received May 15, 2017; Accepted May 17, 2017)

### 요 약

기후변화 대응을 위한 청정 화력발전 기술의 일환으로 폐기물과 바이오매스를 중심으로 한 신재생연료의 이용이 크게 증가함에 따라 특히 고온-고압 스팀 생산이 필요한 발전용 보일러 열교환기의 고온부식(High temperature corrosion) 문제가 심각한 현안으로 대두되고 있다. 이러한 문제점은 저급연료에 포함된 염화알칼리 성분이 보일러 내 열교환기 중 표면온도가 가장 높은 과열기(Superheater) 또는 재열기(Reheater)에 침착된 후 염소에 의해 부식이 가속화되어 일어난다. 이를 해결하기 위해 설계 변경, 재료 개선, 연료 전처리 등의 고온부식 회피 방법과 함께 첨가제를 이용한 고온부식 방지 기술이 활용되고 있다. 본 연구에서는 보일러에서 고온부식 방지를 위한 다양한 접근 중 특히 첨가제를 이용한 연구개발 현황을 소개한다.

**주제어** : 고온부식, 바이오매스, 폐기물, 염소, 황산염 첨가제, 보일러

**Abstract** : As the use of waste and biomass increases in a power generation boiler, high temperature corrosion (HTC) problems of boiler heat exchangers are becoming very important. Chlorine of the low-rank fuels is mainly responsible for the HTC issues, which typically occur in the surface of high temperature heat exchanger like a superheater or reheater. In order to mitigate the problem, various approaches have been proposed in terms of design modification, material improvement, fuel pre-treatment and additive utilization. In this study, the current state of research and development focused on the additive method was investigated.

**Keywords** : High temperature corrosion, Biomass and waste, Chloride, Sulfate additives, Boiler

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: uendol@kitech.re.kr; Tel: +82-41-589-8574; Fax: +82-41-589-8323

doi: 10.7464/kset.2017.23.3.223 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. 서론

온실가스 배출 감소를 위한 청정화력 발전의 일환으로 기존 석탄화력 발전설비에 폐기물 및 바이오매스를 혼소하거나 신재생연료 전용 보일러를 이용한 발전 설비가 증가하고 있는 추세이다. 이러한 연료 전환(Fuel switching)은 단기간에 이산화탄소 배출을 저감하는 가장 효과적인 방법의 하나이지만 연료 변화에 수반되어 발생하는 여러 문제점들은 석탄을 기본으로 했던 기존 화력 발전 시스템에서 살펴볼 수 없었던 것으로, 보일러의 안정적인 운전을 방해하여 결과적으로 가동률을 크게 저하시키는 원인이 되고 있다.

그동안 신재생연료 사용 시 알칼리 성분에 의한 응집(Agglomeration), 슬래깅(Slagging) 및 파울링(Fouling)의 증가와 이에 따라 발생하는 연소장애 및 보일러 효율 하락 문제는 일반적으로 잘 알려져 있다[10,11,13,14,16-19,28-30]. 그러나 최근 폐기물 및 바이오매스 연료의 혼소율의 증가, 전용발전 설비 보급의 확대와 함께 발전을 위해 스팀의 온도·압력을 높여 운전하는 보일러가 증가함에 따라 과열기(Superheater) 및 재열기(Reheater)를 중심으로 열교환기의 고온부식(High temperature corrosion) 문제가 가장 시급히 해결해야 할 현안으로

대두되고 있다[1,2,12,42,47].

이러한 고온부식 문제는 주로 연료의 회재와 연관되어 있으며 특히 회재에 포함된 염소(Cl)와 알칼리(Na, K) 성분이 주된 원인으로 작용하고 있다[1,27].

Figure 1은 염화알칼리에 의한 보일러 과열기의 고온부식 문제를 도식화한 것으로 연료에 포함된 염소와 알칼리 성분은 연소 반응 후 염화알칼리(NaCl, KCl)를 생성하며 이는 900 °C 이상의 고온에서 용융염 형태로 연소가스와 함께 배출되다 온도가 낮아지는 수관과 접촉 시 표면에 쉽게 부착되는 특성을 가지고 있다[38]. 수관에 부착된 회재와 염화알칼리는 열교환기의 효율을 감소시키는 동시에 누적 층에 포함된 염소 성분에 의해 가속화 되는 수관의 고온 부식은 보일러 튜브를 손상시키는 주요 원인으로 작용한다[1,2,12,42,47]. Figure 1의 하단 사진은 고온 부식에 의해 손상된 열교환기의 사진을 보여주고 있다. 이러한 부식은 경우에 따라 수주에서 수개월 이내에 열교환기에 심각한 손상을 초래하기도 한다.

Table 1에 석탄, 바이오매스, 폐기물을 연료로 사용하는 보일러에서 배출되는 연소가스의 조성을 나타내었다[1]. 연소가스 조성은 연료와 산화제의 조건에 따라 결정되며 바이오

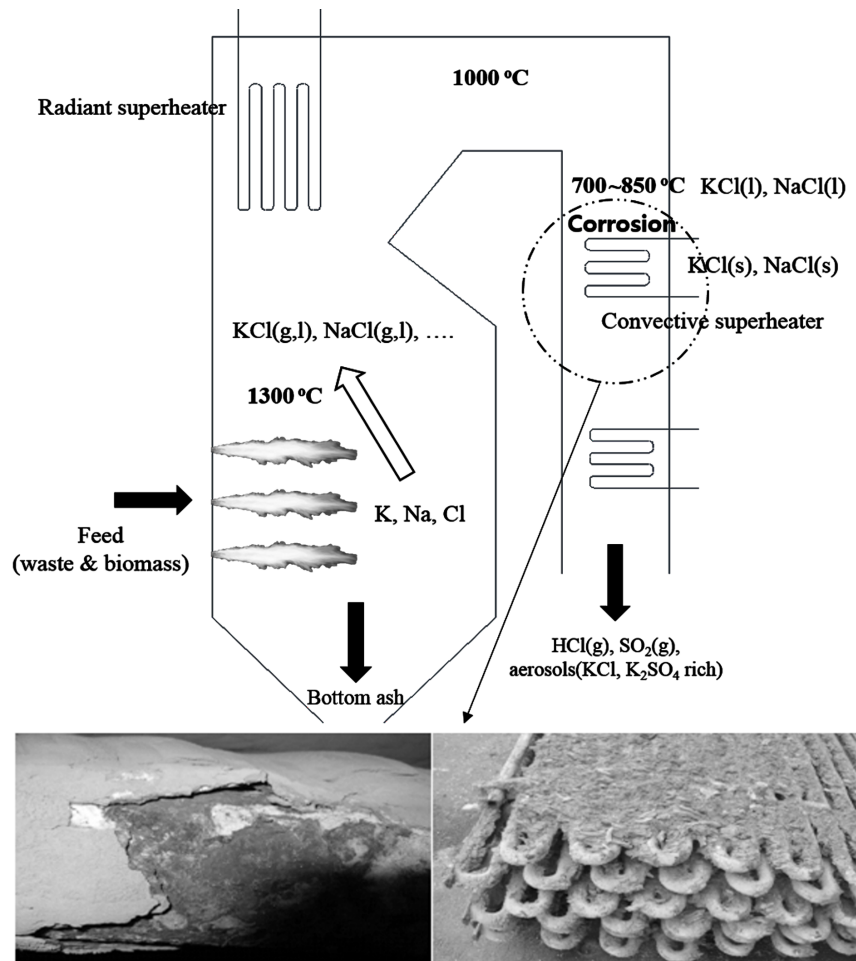
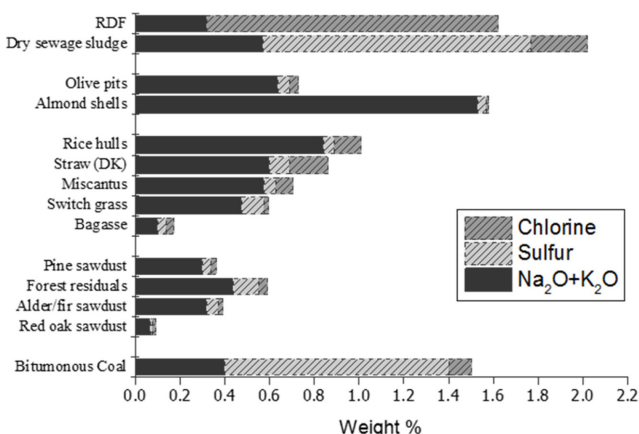


Figure 1. Illustration of corrosion problem at a boiler (adapted from [38]) and direct photo of corroded heat exchangers (adapted from [43]).

**Table 1.** Approximate flue gas composition from in waste, biomass and coal fired boiler [2]

Fuel	O <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	SO <sub>2</sub> (ppm)	HCl (ppm)	KCl+NaCl (ppm)
Coal	4~5	0~12	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



**Figure 2.** Elements important for deposit formation and corrosion (adapted from [44]).

매스와 폐기물의 경우 석탄에 비해 높은 과잉 산소비 상태로 운전하여 배가스 내 산소의 비율이 높은 것이 일반적이다. 석탄의 경우 상대적으로 황산화물의 배출량이 많은 반면 바이오매스 및 폐기물의 경우 염화알칼리 성분이 많이 검출되는 것을 볼 수 있는데 이는 연료 내 해당 성분의 함량에 비례하여 나타난 결과이다. 일반적으로 연료별 보일러 스팀 온도는 발전용 석탄 화력의 경우 650 °C 내외, 바이오매스 전용 보일러의 경우 550 °C 이하, 폐기물의 경우 350 - 450 °C 내외로

**Table 2.** Main crystalline compounds in a number of waste, biomass and coal fired boilers [2-5]

Fuel-type	Crystalline compounds (XRD analysis)
Lignite coal [43]	SiO <sub>2</sub> , KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , CaSO <sub>4</sub> , CaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>
Wood pellets + straw pellets [22]	KCl, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> , K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Straw pellets [44]	SiO <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KCl, Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Straw pellets + bark pellets [44]	SiO <sub>2</sub> , (Na,K)AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH, CaMg(SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Bark pellets + waste pellets [36]	NaCl, KCl, CaSO <sub>4</sub>
Household + industrial waste [45]	NaCl, KCl, CaSO <sub>4</sub>
Waste (unknown quality) [46]	NaCl, KCl, CaSO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub>
Waste (unknown quality) [47]	(K,Na)Cl, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (K,Na) <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

저급 연료로 갈수록 보다 운전 온도를 낮게 설계하는 것이 일반적으로 이는 석탄에 비해 바이오매스 및 폐기물에 알칼리 성분과 염소성분이 많이 포함되어 있기 때문이다[1].

Figure 2에 석탄과 대표적 신재생 연료 내 황, 염소, 질소 및 알칼리 성분의 함량을, Table 2에 각 연료 연소 시 보일러에서 포집된 입자상물질의 측정 결과를 나타내었다. 위 그림과 표에서 보는 바와 같이 건조 하수슬러지, RDF 등과 같은 폐기물 연료, 바이오매스, 석탄 순으로 열교환기에 점착성이 높은 알칼리 성분과 고온부식의 원인이 되는 염소의 함량이 높은 것을 알 수 있으며 이를 연소시켰을 때 폐기물 및 바이오매스의 배기가스에서 입자상의 염화 알칼리 성분이 검출됨을 알 수 있다.

Lee [2]는 바이오매스 발전 시 염소가스에 의한 영향을 중심으로 보일러 내 부식 기구에 대해 상세히 고찰하였다. 배기가스에 염화알칼리 성분이 포함될 경우 고온부식이 가속화

**Table 3.** Melting points of single compounds and salt mixtures [2,6,7,42]

Single compounds	Melting point (°C)
ZnCl <sub>2</sub>	318
PbCl <sub>2</sub>	489
FeCl <sub>2</sub>	673
FeCl <sub>3</sub>	299
KCl	775
NaCl	801
CuCl	430
CuCl <sub>2</sub>	598
CrCl <sub>2</sub>	821
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	884
NiCl <sub>2</sub>	1001
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1076
CaSO <sub>4</sub>	1400
PbSO <sub>4</sub>	1170
Mixtures	
KCl-ZnCl <sub>2</sub>	230
NaCl-ZnCl <sub>2</sub>	262
KCl-FeCl <sub>2</sub>	355 or 340-393
KCl-FeCl <sub>3</sub>	204-221
NaCl-FeCl <sub>2</sub>	370
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -ZnSO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	388
KCl-PbCl <sub>2</sub>	412
NaCl-PbCl <sub>2</sub>	415
NaCl-CrCl <sub>2</sub>	437
KCl-CrCl <sub>2</sub>	462
KCl-NiCl <sub>2</sub>	508
NaCl-NiCl <sub>2</sub>	560
KCl-NaCl	657

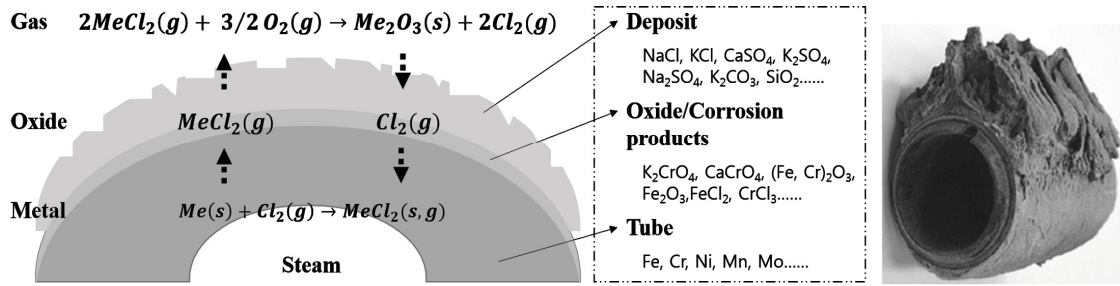


Figure 3. (Left) Schematic drawing of Chlorine cycle, (Right) Direct photo of corroded tube with fouling (adapted from [45]).

되는 이유 중 하나는 고온부식을 유발하는 염화알칼리가 다른 염화물과 혼합되며 저융점 공용화합물을 생성하기 때문이다. Table 3은 공용화합물 형성에 따른 염화물의 녹는점 변화를 나타낸 결과로 특히 염화아연(ZnCl)과 염화납(PbCl)이 결합되면 단일 화합물로 존재할 때 최대 1,000 °C의 융점을 가지는 물질의 융점이 700 °C 이내로 하락함을 알 수 있다. 보일러 내부에 이러한 공용화합물이 생성될 경우 용융염의 수관 부착 가능성이 크게 높아지게 된다.

Figure 3은 Reese and Grabke [8,9]에 의해 제시된 Chlorine cycle에 의한 고온부식 현상에 대한 개념도이다. 그림에서 보는 바와 같이 수관표면에 부착된 염소 성분은 산화층을 통과해 전기화학적 반응 및 이온교환을 통해서 금속의 부식에 관여하며, 염소와 반응되어 형성된 MeCl<sub>2</sub>(g)는 가스상으로 배출되지만 금속 표면에서 다시 산화되어 Cl<sub>2</sub>(g)를 형성한다. 이 염소 가스는 금속에 다시 침투하여 결과적으로 금속계면에서 순환하며 지속적으로 부식을 발생시킨다[2].

## 2. 고온부식 방지기술

### 2.1. 고온부식 방지기술

기존 고온부식 방지기술은 크게 재료적, 구조적 및 연료적 측면, 첨가제를 이용한 접근법으로 나눌 수 있다[1,2-5,45,48-50]. 재료적 측면의 고온부식 방지 기술은 고온부식에 강한 열교환기 소재 개발을 통해 고온부식 유발물질에 의한 부식을 막거나 세라믹 재질의 코팅과 같은 표면처리를 통한 접근 방법이 대표적이다[3-5,8,9,44]. Anders Hjörnhede [44]는 다양한 환경에 따른 고온 부식 특성을 살펴본 결과 Kanthal A1, 253 MA, 16Mo<sub>3</sub> 순서로 고온부식에 강함을 확인하였다. Kanthal A1의 경우 고온에서 금속 표면에 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 피막을 형성시켜 내부식성을 강화시키는 기술로 세라믹 코팅과 같은 효과를 가진다.

구조적 접근을 통한 방지기술은 열교환기의 적절한 배치를 통해 고온부식을 회피하는 방법으로 고온부식 유발물질을 열교환기 앞단에서 물리적으로 제거하는 “Chlorine trap”의 활용, 과열기의 표면온도를 가능한 균일하게 유지하여 특정 부위의 과열을 막는 설계, 보일러와 과열기 사이에 빈 공간 (Empty pass)을 설치, 과열기 앞단에 저온 열교환부 배치나 스팀/물 분사 등을 통해 열교환기 표면 온도를 제어하는 방법이 있다.

이때 표면온도의 제어는 고온부식이 일어나는 금속 표면온도 이하로 유지하는 것이 일반적이지만 염화알칼리의 융점 이상으로 열교환기 표면온도를 높이는 방법도 제시되고 있다. 이와 함께 복수의 보일러를 사용하여 과열기가 위치하는 보일러에 부식 유발물질이 적은 연료를 사용하거나 순환용융층 보일러의 경우 외부 열교환기에 과열기를 배치하여 가스상 부식 유발물질과 열교환기의 접촉을 원천적으로 분리시키는 방법이 활용되고 있다[45].

연료 측면에서는 연료 중의 고온부식 유발 물질을 열분해 및 가스화와 같은 열화학적 전환기술을 이용해 미리 제거한 후 연소시키는 방식과 부식성 물질을 전환하는 기능을 가진 황을 다량 포함한 연료를 혼소하는 방식이 있다[48,49, 50].

이러한 접근 방법들은 경우에 따라 고온부식을 효과적으로 저감할 수 있지만 대부분 보일러의 초기 설계단계부터 고려되어야 하며 고가의 재료사용 및 추가 설비필요에 따른 초기 투자비의 상승, 일부 기술의 경우 상용화가 미흡한 실정으로 신규 보일러를 중심으로 제한적으로 적용되고 있다.





앞서 설명된 접근 방법과 함께 최근 설비 운영사에서 많은 관심을 가지는 고온부식 저감 방법으로 첨가제를 이용하는 방안이 있다[1,22,36-38,43]. 첨가제를 이용하는 방안은 보일러나 열교환기의 재료 및 구조에 변화 없이 적용할 수 있다는 점에서 기 설치되어 운영 중인 화석연료 보일러에 폐기물-바이오매스 연료를 혼소 또는 전소할 경우에도 적용할 수 있으며 고온부식 유발 물질의 양이 수시로 변화할 경우 이에 탄력적으로 대응할 수 있다는 장점이 있다. 국내의 시장에서 첨가제를 이용한 고온부식 저감 방안은 오랫동안 연구되어 왔으나 최근 신재생연료의 활용이 크게 확대되면서 실제 플랜트에 보다 적극적으로 적용되고 있다. 본 논문에서는 다양한 첨가제의 특징을 살펴보고 이를 적용하기 위한 연구개발 현황을 정리하여 첨가제를 통한 고온부식 저감 기술을 보다 효과적으로 활용할 수 있는 방안을 모색하도록 한다.

### 2.2. 첨가물을 이용한 고온 부식 저감

첨가물을 이용한 방법은 보일러 내 염소 농도가 일정량 이상일 경우 염화알칼리 성분과 반응하는 첨가제를 로(furnace) 내에 직접 분사하여 문제가 되는 염소성분이 열교환기에 부착되지 않도록 물리적 특성이 다른 생성물로 전환하여 부식



**Table 4.** Physical properties and characteristics of representative additives

	Ferrous sulfate		Ferric sulfate		Ammonium sulfate		Aluminium sulfate	
	FeSO <sub>4</sub>		Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	
								
Molar mass (g/mol)	278.01	0 hydrate	399.88	0 hydrate	132.14	0 hydrate	342.14	0 hydrate
			489.96	5 hydrate			666.42	18 hydrate
			562.0	9 hydrate				
Density (g/cm <sup>3</sup> )	3.65	0 hydrate	3.097	0 hydrate	1.796	0 hydrate	2.672	0 hydrate
	1.895	7 hydrate	1.87	5 hydrate			1.68	18 hydrate
Solubility in water (g/L)	156.5	0 °C (7-h)	Slightly soluble		706	0 °C	321	0 °C (0-h)
	205	10 °C			744	20 °C	364	20 °C
	295.1	25 °C			1038	100 °C	890	100 °C
	398.9	40.1 °C						
	513.5	54 °C						
Melting point (°C)	680	0 hydrate	480	0 hydrate	238-280	0 hydrate	770	0 hydrate
	300	1 hydrate	175	9 hydrate			86.5	8 hydrate
	60-64	7 hydrate						

을 방지하는 것이다[1,3,10-22,27,32-41,43,44]. 이때 알칼리 성분은 첨가물과 반응을 통하여 용융점이 높은 물질로 전환되어 수관 벽에 부착물을 감소시키고 부식성이 강한 염소는 기상의 염산(HCl) 형태로 배출되도록 한다. 이 기술은 보일러의 타입, 규모, 구조에 관계없이 대규모의 추가적인 설비 대신 첨가물을 직접 분사할 수 있는 시스템만 추가하면 기존의 설치 운영 중인 보일러에 쉽게 적용할 수 있는 장점이 있다.

첨가제의 종류로는 황산염(Sulfate)을 비롯하여 점토 광물, 황 성분이 많이 포함된 석(cha), 열분해 오일 등이 필요에 따라 사용된다. 실제 고온부식에 효과적인 성분을 기준으로 황산염(Sulphur), 규산알루미늄(Aluminium silicate), 칼슘(Calcium) 기반의 첨가제로 구분할 수 있으며 이중 황산염 계열 첨가물이 가장 효과적인 것으로 알려져 있다[10,11]. 규산알루미늄(Aluminium silicate) 기반의 첨가물은 대표적으로 Kaolin, Kalsilite (KAlSiO<sub>4</sub>), Leucite (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), Zeolite, Emathlite, Bentonite가 있다[12]. 해당 첨가물을 통해 생성되는 물질은 주로 Potassium aluminium silicates이며 용점이 높은 화합물(약 1500-1600 °C)을 생성하여 파울링에 의한 부착을 감소시키는 특성을 가지고 있다[9,10]. SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>도 고온에서 염화알칼리와 반응하지만 Kaolin에 비해 반응효율이 상대적으로 낮으며 하수슬러지를 이용할 경우에는 회재의 소결 온도를 증가시키는 특성이 보고된 바 있다[13-20].

황산암모늄(Ammonium sulfate), 황산제이철(Ferric sulfate),

황산알루미늄(Aluminium sulfate) 등은 대표적인 황(Sulfur) 기반 첨가물로 주로 수용액상태로 주입 한다[21]. 생성물인 황산염(M<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)은 알칼리염보다 용점이 높아 열교환기에 부착을 감소시키고 염소를 기상의 염산(HCl) 형태로 배출시켜 열교환기 표면에 부착된 회재 내부의 염소 농도를 낮춘다[22-24]. Table 4에 고온 부식 방지를 위한 황산염계 첨가물의 종류, 용해도 및 분해온도를 나타내었다. 황산염계 첨가제는 주로 수용액 상태로 사용되어 용해도에 따라 첨가제의 농도 조절에 자유로울 수 있고, 분해온도는 연소로 내에서 첨가제의 투입 위치를 결정하는데 중요한 인자이다.

칼슘 기반 첨가물로는 CaO, CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O를 들 수 있으며 규산칼륨(Potassium silicate) 용융물을 용해시켜 염분을 가스 상으로 배출시키는 기능을 가지고 있다[25-27]. Si와 반응성이 높아 용점이 높은 화합물을 생성해 회재의 용융, 파울링 및 슬래깅을 감소시킨다. 특히 인과 칼륨이 많은 바이오매스 연소 시 반응성이 높아지는 특징이 있다[28]. 인 함량이 높은 연료는 K-rich phosphates를 생성해 CaO와의 반응성을 향상시키며 용점이 낮은 규산칼륨의 생성을 감소시킨다[29,30]. Table 5에 각 첨가제 종류별 주요 반응을 정리하였다. 앞서 설명한 바와 같이 첨가제는 주요 알칼리 성분과 반응하여 용점이 높은 고체 화합물을 생성하는 동시에 염소를 가스상 염산 형태로 배출하여 회재의 열교환기 부착을 막고 염소에 의한 고온 부식을 저감한다.

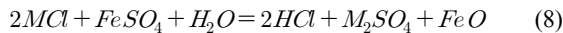
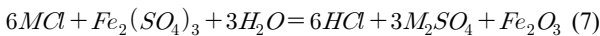
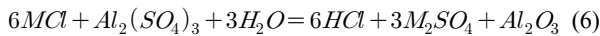
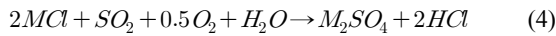
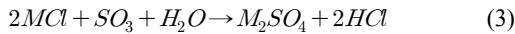
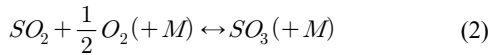
**Table 5.** Types of additives and their reactions for corrosion protection

Types of additives / Sample reactions
<b>Sulphur-based</b>
$SO_2(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow SO_3(g)$
$SO_3(g) + 2KCl(g) + H_2O(g) \rightarrow 2HCl(g) + K_2SO_4$
<b>Sulfate-based additives*</b>
Ammonium sulfate: $(NH_4)_2SO_4(l) \rightarrow 2NH_3(g) + SO_3(g) + H_2O(g)$
Ferric sulfate: $Fe_2(SO_4)_3(l) \rightarrow 3SO_3(g) + Fe_2O_3$
Aluminium sulfate: $Al_2(SO_4)_3(l) \rightarrow 3SO_3(g) + Al_2O_3 + SO_3(g) + 2KCl(g) + H_2O(g) \rightarrow 2HCl(g) + K_2SO_4$
<b>Aluminium silicate-based additives</b> (Kaolin, Kalsilite, Leucite, Zeolite, Emathlite, Bentonite, Sewage)
$Al_2O_3 \cdot xSiO_2 + 2KCl + H_2O \rightarrow K_2OAl_2O_3 \cdot xSiO_2 + 2HCl(g)$
<b>Calcium-based additives (CaO, CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)</b>
$KCl(g) + CaHPO_4 \cdot H_2O(g) \rightarrow CaKPO_4 + 2H_2O + HCl(g)$

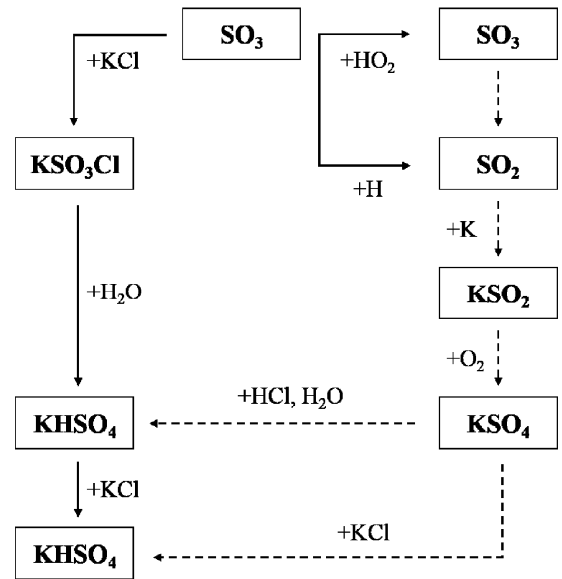
\* The pyrolysis product of the sulfate-based additive is the result of considering only sulfur trioxide

**2.3. 황산염(Sulfate)계 첨가제 반응 이론**

황(Sulfur) 기반의 첨가제를 이용한 보일러 과열기의 고온 부식방지 기술은 기본적으로 황(S)의 산화 반응 (1), (2)의 결과로 발생하는 황산화물을 염화물과 반응시켜 융점이 높은 황산염으로 전환하여 수관 부착을 감소시키는 방법을 이용한다.



Equation (3)~(7)은 첨가제에 의한 염화알칼리의 황산화(Sulfation) 총괄 반응(Overall reaction)을 정리한 것이다. 황산염계 첨가물을 이용하면 상대적으로 낮은 온도에서 이를 열분해하여 이산화황과 삼산화황을 생성시킬 수 있으며 연소를 통한 황산화물과 비교하여 삼산화황을 보다 많이 생성시킬 수 있다. 예를 들어 Wu et al. [33]는 황산제이철의 열분해 반응을 Equation (9)와 같이 황함량의 60%가 이산화황으로, 나머지 40%가 삼산화황으로 분해된다고 가정한 이후 반응기에서의 황



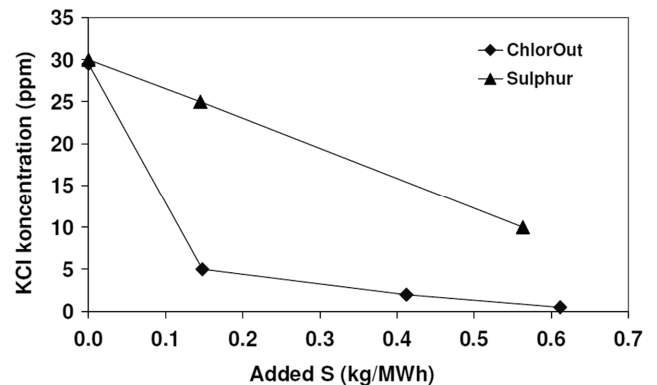
**Figure 4.** Major reaction pathways of SO<sub>3</sub> in the investigated system (adapted from [34]).

산화물 농도를 해석한 결과 실험과 유사함을 확인하였다.



반응기 내부로 투입된 황산염의 열분해로 생성된 이산화황과 삼산화황이 연소로 내 염화칼륨(KCl)과 반응하는 경로를 Figure 4에 나타내었다. 이산화황에 비해 삼산화황의 반응성이 훨씬 크기 때문에 투입된 첨가제가 염화물과 반응하는 지점에서 삼산화황의 분압을 높일수록 고온부식 저감 효과를 증대시킬 수 있다. Figure 5는 황과 황산염계 첨가물(ChlorOut, Ammonium sulfate)의 투입에 따라 염화칼륨의 저감 효과를 비교한 결과이다. 두 첨가제 모두 염화칼륨의 농도를 감소시키지만 황 원소에 비해 황산암모늄을 이용할 경우 황 함량 대비 효과가 우수함을 알 수 있다.

Figure 6은 염화알칼리와 다양한 황산염계 첨가제의 반응



**Figure 5.** Sulfation of gaseous KCl is more efficient with Ammonium sulfate (ChlorOut) compared to elemental sulphur (adapted from [43]).

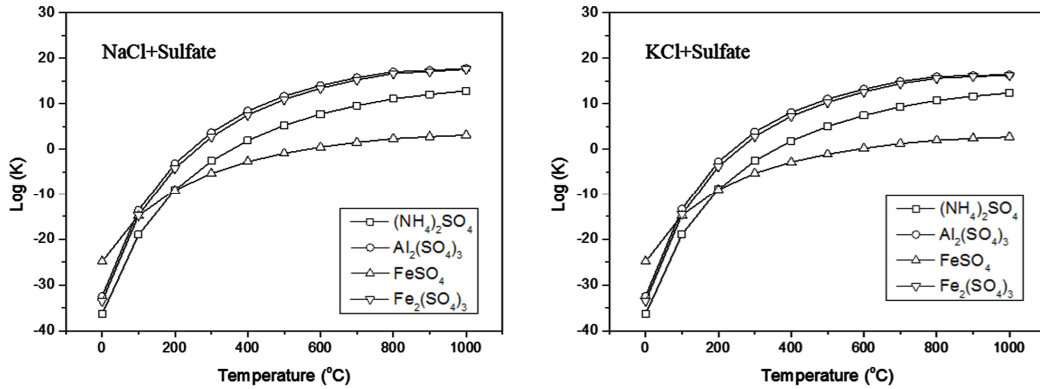


Figure 6. Equilibrium calculation of sulfation with alkali chloride.

특성을 알아보기 위해 평형계산을 수행한 결과이다. S/Cl ratio 1 조건에서 평형해석 프로그램인 HSC 6.1을 사용하여 계산하였다. 계산결과 황산알루미늄(Aluminum sulfate)과 황산제이철(Ferric sulfate)이 전 온도 영역에서 좋은 반응 특성을 가진 것으로 나타났다. 이는 해당 첨가제의 분자 형태가 다른 두 첨가제와 다르게 단위 물(mole)당 3개의 황산염이 결합되어있어 분해 시 삼산화황으로 배출될 확률이 높은 것으로 판단된다. 황산암모늄(Ammonium sulfate)은 황산제이철(Ferrous sulfate)에 비해 반응성이 좋고 다른 첨가제에 비해 분해온도가 낮아 넓은 온도영역에서 활용이 가능한 것으로 판단된다.

### 3. 첨가제를 이용한 고온부식 저감 연구 동향

유럽은 일찍부터 폐기물과 바이오매스를 발전용 보일러에 이용하여 왔으며 최근 관련 기술이 북미와 아시아 지역으로 확산되고 있다. 특히 바이오매스 연료의 이용률이 높은 북유럽을 중심으로 연료 내 염화알칼리 성분에 의한 고온부식 문제에 대한 연구를 진행해 왔으며 첨가제를 이용한 고온부식 저감 기술의 경우 소규모 실험실 설비에서부터 기존에 운영 중인 상용 규모의 발전 설비에 이르기까지 다양한 규모에서 수행되어 왔다[1,21,27,32-38,40,41,43].

Table 6. Experimental research activities with small-scale test rigs for protective measures of high temperature corrosion with additives

Year	2004 [34]	2008 [21]	2011 [27]	2013 [33]	2015 [35]	2016 [40]	2016 [41]
Institute	VTT process	VTT Technical Research Centre of Finland	Technical University of Denmark	VTT Technical Research Centre of Finland	Abo Akademi University	Stuttgart University	Technical University of Denmark
Experimental facility							
Capacity	100 kW <sub>th</sub>	20 kW <sub>th</sub>	Lab scale	100 kW <sub>th</sub>	Lab scale	20 kW <sub>th</sub>	Lab scale (EFR)
Fuel	Bark and Pulp sludge	Bark and REF mixture	Straw	Biomass	KCl	Torrefied straw, Wood pellet (KCl)	KCl
Sulfate	Kaolin	Aluminium and Ferric sulfate	SBE (Spent bleaching earth) and Kaolinite	Ferric sulfate	Kaolin Coal ash	Mineral additive	Kaolin Coal ash
Key findings	<ul style="list-style-type: none"> <li>SO<sub>3</sub> is more reactive than SO<sub>2</sub>.</li> <li>SO<sub>3</sub> was converted to SO<sub>2</sub> in the presence of combustible gas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Optimum condition of S/Cl<sub>2</sub> was 1.5 for co-firing</li> <li>When 2 wt% of Kaolin was used compared to fuel, Cl was less than 1%.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Cl was discharged as fly ash under 2.5 μm.</li> <li>Kaolinite and SBE are all effective for reducing Cl.</li> <li>SBE increases the amount of fly ash and increases the amount of deposition and SO<sub>2</sub> emissions.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Thermal decomposition of Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> at 700 &lt; T &lt; 1000 °C: the ratio of SO<sub>3</sub> to SO<sub>2</sub> was 4:6.</li> <li>SO<sub>2</sub> is dominant over 1050 °C, while SO<sub>3</sub> SO<sub>2</sub> is dominant under 1050 °C.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>The removal rates of KCl by Kaolin and coal ash were 21.6% and 2.6% respectively.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Real-time measurement of HCl was conducted with a FTIR</li> <li>Reaction occurs above 1200 °C</li> <li>HCl measurement was highly influenced by temperature and ash.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Kaolin and coal ash were found to be effective in KCl capture.</li> <li>As K / (Al+Si) ratio increases, KCl conversion becomes lower.</li> </ul>

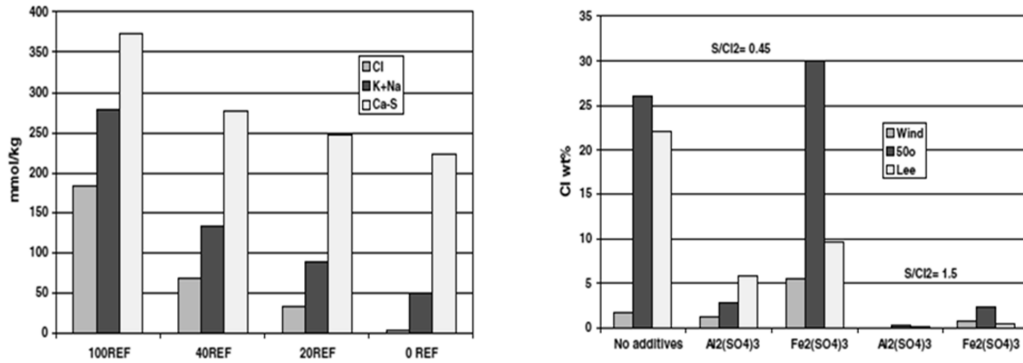


Figure 7. Production characteristics of Cl, K+Na, Ca-S by the mixing ratio of Bark and REF, Optimized ratio of S/Cl<sub>2</sub> (adapted from [21]).

### 3.1. 실험실 규모의 연구

실험실 규모 연구의 대표적인 사례를 Table 6에 정리하였다. Wu et al. [27]은 분류층 반응기에서 Straw를 연료로 사용할 때 사이클론과 필터에 정착되는 Ash의 특성과 부착의 거동에 대하여 파악하였다. 첨가물로 spent bleaching earth (SBE)와 Kaolinite를 사용하였을 때 염소성분의 대부분이 비산재 형태로 배출되었고 입자크기 2.5 μm 이하에서 측정되었다. SBE를 10, 20 wt% 투입 시 염소는 비산재에서 각각 39, 67% 비율로, 부착물에서 75, 95% 비율로 줄어들었다. 하지만 비산재의 양이 증가되면서 튜브의 부착량과 이산화황 배출량이 증가하였다. Kaolinite의 경우 5%, 10%의 비율로 투입하였을 때 회재에서 염소 성분은 약 55, 88% 비율로 감소하였다.

Aho et al. [21]은 20 kW 파일럿 규모의 기포유동층 반응기에서 황산알루미늄과 황산제이철 수용액을 반응기에 분사하는 동안 Bark와 REF(recovered fuel)의 혼합비를 변화시키며 이에 따라 생성되는 Cl, K+Na, Ca-S의 몰 농도를 비교하였다. Figure 7은 이 연구의 주요 실험결과로 REF 혼합비가 감소할수록 염소의 양이 함께 감소하며 특히 40%의 REF가 혼합된 연료를 대상으로 S/Cl<sub>2</sub>의 비율을 변화시켜 본 결과 두 첨가제 모두 S/Cl<sub>2</sub> 비 1.5일 때 회재 내 염소를 최소화 시킬 수 있음을 확인하고 첨가제의 양은 연료 내 염소의 비율에 맞추어 최적화해야 함을 언급하였다. 또한 Bark와 Pulp sludge를 대상으로 Kaolin을 첨가했을 때 염소의 거동을 살펴본 결과, Bark만 연료로 하였을 때 염소 생성량은 약 5 wt%였으나 Pulp sludge를 5%, 12%의 비율로 혼합시킨 경우 염소는 2 wt%, 1 wt% 이하로 감소하였으며 Kaolin을 Bark에 2 wt% 혼합시킨 경우에도 염소가 1 wt% 이하로 생성됨을 보고 하였다[32].

Yrjas [35]는 랩 스케일 규모의 반응기 상부에 첨가물을 충전 하고 반응기의 하부로 염화칼륨을 투입하여 10분 동안 포집되는 염화물의 양을 분석하는 실험을 수행하였다. 첨가물로 Kaolin, Coal ash를 사용하였으며 이에 대한 결과로 Kaolin을 사용한 경우 증발된 염화물의 21.6%가 첨가물에 포집되었으며 Coal ash의 경우 2.6%만이 포집되었음을 보고하였다.

Manoj et al. [40]은 부식과 침전문제를 해결하기 위하여 20 kW 미분연소 테스트 장치에서 반탄 밀짚(torrefied straw)과 염화칼륨을 담지한 우드펠릿 연소 시 미네랄(Mineral) 첨가제를

투입하여 실험을 수행하였다. 첨가제의 투입량에 따른 특성을 파악하기 위하여 FTIR을 통해 기체상 염산을 실시간으로 측정하였다. 첨가제와 염화칼륨은 1,200 °C 이상에서 3초 이내에 빠르게 반응함을 관찰하였고 기체상 염산 측정 시 측정 위치의 온도가 결과에 큰 영향을 주는 것을 관찰하였는데 이는 회재에 포함된 CaO와의 반응에 의한 것으로 보고하였다.

Guoliang et al. [41]은 Al-Si계 첨가제(Kaolin, Coal fly ash)의 칼륨(K) 포집특성을 알아보기 위해 2 m 높이의 분류층 반응기(Entrained flow reactor)를 이용하여 연구를 진행하였다. 염화칼륨(KCl)과 Al-Si계 첨가제는 슬러리 형태로 분류층 반응기에 투입하였고, K/(Al+Si) 비율, 온도에 따른 칼륨 포집능력을 평가하였다. 그 결과 Kaolin과 Coal fly ash는 연소가스에서 가스상 염화칼륨을 포집하는데 효과가 있으며, K/(Al+Si) 물비가 증가할수록 염화칼륨의 전환율은 낮아졌다. 하지만 온도 증가(1100 °C - 1450 °C)에 따른 칼륨 포집량은 기존의 다른 고정층 반응기 결과에서 보고된 바와 다르게 큰 변화가 나타나지 않는 것으로 보고하였다.

Wu et al. [33]은 산화제이철(Ferric sulfate)의 분해특성에 대한 연구를 수행하였다. 700 - 1000 °C에서 삼산화황(SO<sub>3</sub>)과 이산화황(SO<sub>2</sub>)의 생성 비율을 4:6으로 가정하여 해석한 결과 실험결과를 잘 추종함을 확인하였다. 1050 °C 이하 프리보드에 첨가물은 분사한 경우 삼산화황의 생성률이 높아 알칼리 황산염 생성을 통한 부식 저감에 효과적이었으나 1050 °C 이상의 고온 영역에 첨가물을 분사한 경우 이산화황의 수율이 높아 부식 저감 효과는 매우 낮았다. 또한 소규모 실험 결과가 파일럿 규모 운전 결과와 매우 유사함을 보였다.

Kassman et al. [34]은 이산화황과 삼산화황의 반응경로에 대한 연구를 수행했으며 일반적인 산화조건의 보일러 연소에서 이산화황의 농도가 지배적이지만 첨가제를 투입한 경우 삼산화황의 생성이 증가하게 되어 염화물 제거에 효과적임을 보였다.

실험실 규모의 연구는 주로 Aluminum silicate 계열과 Sulfate 계열의 첨가제에 의한 연구가 다수 진행되어 왔으며 두 분류의 첨가제 모두 염화알칼리는 전환시키는데 효과가 있는 것으로 보고되었다. 하지만 일부 연구[31,39]를 제외하고 첨가제의 열분해 반응에서부터 염화알칼리와의 반응에 이르는 전체 반응 기작에 대한 종합적인 모델이 도출되지 않고 있으며 이에 대한 추가연구가 필요한 상황이다.



3.2. 상용급 규모의 연구

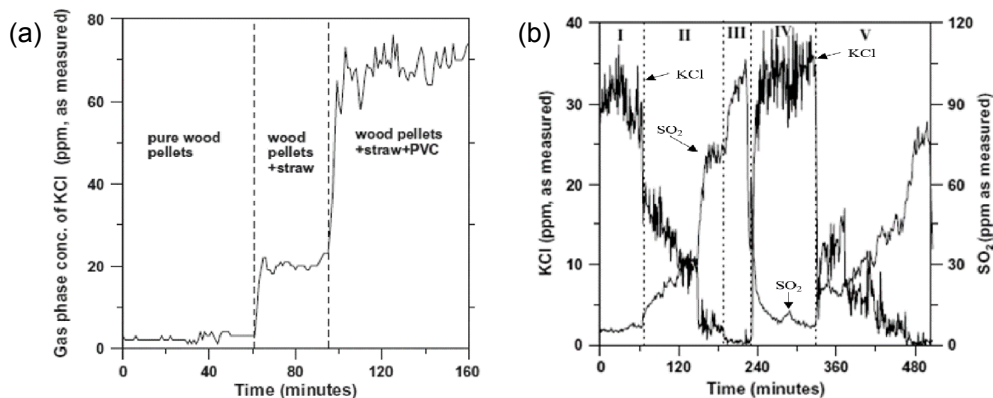
상용급 규모의 대표적인 연구 사례는 Table 7에 정리하였다. 스웨덴의 Chalmers 대학은 12MW<sub>th</sub>급 CFB 보일러에서 Straw pellet과 Wood pellet을 연료로 하여 고온 부식 방지 연구를 수행하였다[36]. 두 연료를 혼합하여 연료 내 S/Cl, S/(Ca+2K+2Na), Ca/S 비를 조절하였고 첨가물로서는 황산암모늄(Ammonium sulfate)을 사용하였다. 실험을 통해 황산암모

늄은 NOx 저감에도 유용한 것으로 보고하고 있으며 S/Cl 비가 2.0보다 아래일 경우 염분이 부식에 미치는 영향 매우 크고 4.0 이상인 경우 염소가 부식에 미치는 영향이 미미함을 보고하고 있다.

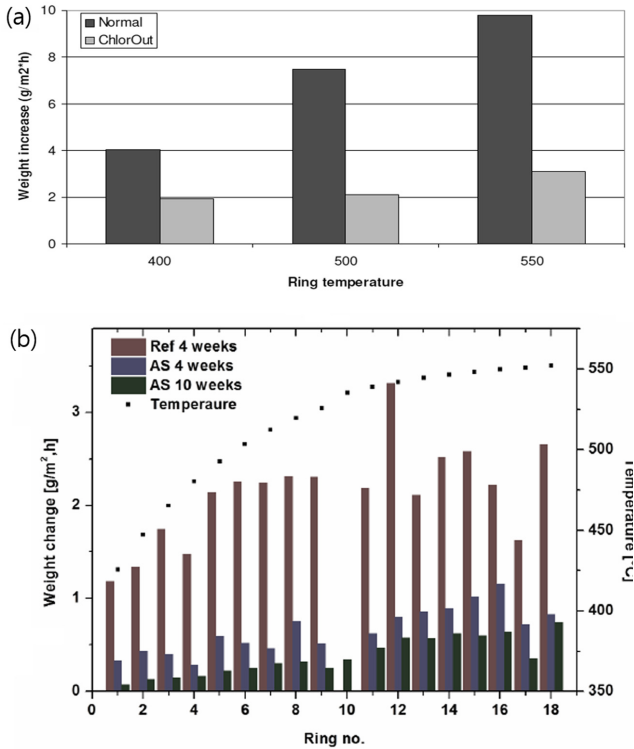
Figure 8은 앞의 연구에서 연료에 따른 염화칼륨과 이산화황의 거동을 나타낸 결과로 Wood pellet, Straw + Wood pellet, Straw + Wood pellet + PVC 순으로 연료 내 염소 함량이 증가

**Table 7.** Experimental research activities with commercial-scale facilities for protective measures of high temperature corrosion with additives

Year	2007 [36]	2007 [38]	2007 [22]	2011 [1]	2012 [43]	2014 [37]
Institute	Chalmers University in gotenburg in Sweden	Amager Power Station Unit 2 of Denmark	Munksund boiler in northern part of Sweden	Händelö, Sweden	Jordbro CHP Vattenfall AB	SwedPower AB
Experimental facility						
Capacity	12 MW <sub>th</sub>	250 MW <sub>th</sub>	98 MW <sub>th</sub> CFB (25 MW <sub>e</sub> )	75 MW <sub>th</sub>	70 MW <sub>th</sub> (43 MW <sub>heat</sub> , 20 MW <sub>el</sub> )	22 ton/hr
Fuel	Straw and wood pellet	Straw pellet	Bark and waste (8:2)	Household and industrial waste (3:7)	Waste wood 100%	Waste
Sulfate	Ammonium sulfate	Sand, Bentonite	Ammonium sulfate	Ammonium sulfate	Ammonium sulfate	SO <sub>2</sub> recirculation
Key findings	<ul style="list-style-type: none"> <li>Corrosion occurred when the S/Cl was less than 2, but no corrosion occurred when the S/Cl was more than 4.</li> <li>Concentrations of SO<sub>2</sub> and KCl showed the opposite tendency.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sand and Bentonite were found to be effective in preventing high temperature corrosion.</li> <li>Sand reduces Cl content in ash, and Bentonite has the effect of reducing deposition as well.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>When ammonium sulfate was used as an additive, it was confirmed that NOx and KCl could be reduced at the same time.</li> <li>KCl decreased from 15 ppm to 2 ppm.</li> <li>SO<sub>2</sub> showed the opposite behavior to KCl.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>After spraying the additives, the concentration of MCl was reduced by more than 90%, and it was discharged to about 10ppm.</li> <li>By weight, it decreased from 13% to 1%.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Designed for 470 °C for 100% demolition wood and 490 °C for 100% forestry waste</li> <li>When ammonia sulfate was used as an additive, KCl and NOx were reduced more than 60% with the flow of ammonium sulfate of 120l/h.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>There was no significant change in the concentration of harmful emissions (HCl, SO<sub>2</sub>, and TOC) by SO<sub>2</sub> recirculation, but NH<sub>3</sub> and CO were decreased.</li> <li>It was confirmed that the recirculation of SO<sub>2</sub> was effective in reducing Cl content in fly ash.</li> </ul>



**Figure 8.** (a) KCl production trend depends on the change of fuel ratio, (b) The characteristics of KCl and SO<sub>2</sub> behavior (adapted from [36]).



**Figure 9.** (a) Deposit growth - right sided injection of ChlorOut (b) Corrosion rates during a four week measurement for Reference and Ammonium Sulfate (AS) and during a ten week measurement for AS. (adapted from [43]).

할수록 배기가스 내 염화칼륨의 양이 증가하였으며 황산암모늄을 분사하였을 때 측정되는 이산화황의 거동을 함께 살펴본 결과 두 성분의 생성과 감소가 반비례적인 거동을 보이는 것으로 나타나 황산암모늄이 고온부식을 저감하는 기능이 있음을 확인하였다.

Figure 9는 70MW<sub>th</sub>급 Jordbro CHP 플랜트에 Vattenfall의 ChlorOut 시스템을 적용하였을 때 튜브의 표면온도에 따른 고온부식 특성을 살펴본 결과이다[43]. Figure 9(a)는 첨가제 유무에 따른 열교환기에 점착된 파울링 양의 변화를 나타낸 것으로 첨가제가 없는 경우 온도가 증가하면 파울링이 증가하며 첨가제 투입을 통한 회재부착 방지 효과를 확인할 수 있다. Figure 9(b)는 황산암모늄 유무에 따른 부식 저감 효과를 살펴본 결과로 단위면적, 단위시간당 무게 변화를 살펴본 결과 첨가제에 의한 고온부식 저감 효과가 뚜렷하며, 첨가제 투입시간이 길수록 무게변화율이 낮아짐을 알 수 있다.

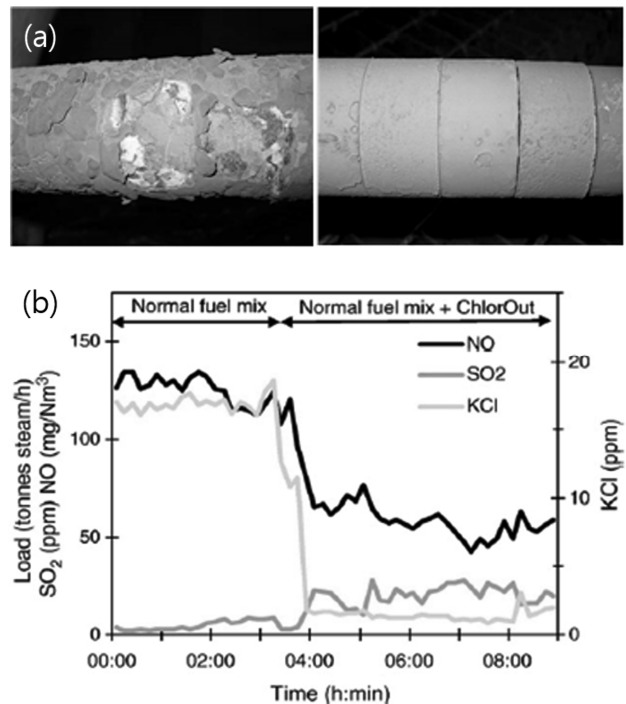
한편 스웨덴의 75 MW<sub>th</sub>급 Händelö 소각 플랜트에서 생활 폐기물과 산업폐기물을 3:7로 혼합한 연료를 대상으로 황산암모늄 수용액(500 L h<sup>-1</sup>)을 소각로에 분사하여 염화알칼리(MCl)의 생성 특성을 분석한 결과 염화알칼리 성분이 90% 이상 감소되어 10 ppm 내외의 양이 검출 되었으며 염소는 13 wt%에서 1 wt%까지 감소됨을 보고하였다[1].

SwedPower AB사는 22 ton h<sup>-1</sup> 용량의 소각로에서 1,000 시간 운전이 지속되는 동안 이산화황의 농도 500 mg Nm<sup>-3</sup>인 배가스를 재순환시 HCl, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>와 TOC (Total Organic Carbon)

는 큰 변화가 없었으나 NH<sub>3</sub>와 CO의 배출농도가 감소했다고 보고 하였다. 이산화황 순환에 따른 비산재 내 Cl/S 몰비는 일반적인 운전에서 2 - 2.5였으나 재순환에 운전에서 0.5 - 1.0으로 감소되어 이산화황이 비산재 내 Cl감소에 미치는 영향을 확인하였다. 이것은 앞서 언급한 S/Cl<sub>2</sub>의 비가 Cl 감소에 미치는 영향과 유사한 결과임을 알 수 있다[37].

Tobiasen et al. [38]은 250 MW<sub>th</sub> 규모 상용 보일러에서 Sand, DCP(CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), Chalk (crumbles), Bentonite의 네 종류의 첨가물을 연료 대비 약 4% 내외의 비율로 혼합하여 반응기에 투입한 결과 Sand와 Bentonite가 고온 부식을 방지하는데 효과적임을 보고하였다. Sand는 비산재에 포함된 염소 성분을 감소시키며 보일러 운전에 미치는 영향이 적은 것으로 평가하였고 Bentonite는 Sand의 특성에 더하여 열 교환 배관에 점착되는 물질을 감소시키는 효과가 있음을 보였다.

Broström et al. [22]은 Vattenfall에서 개발된 ChlorOut 시스템을 스웨덴 북부 Munksund boiler에서 시험한바 있다. Munksund boiler는 96 MW<sub>th</sub> 용량의 상업 규모 순환유동층 보일러로 연료는 Bark와 폐기물을 8:2의 비율로 사용하고 황산암모늄 분사 시 염화칼륨 농도 변화와 Corrosion probe를 통한 Ash 침적과 부식 특성을 측정된 결과 첨가제 분사 시 배출가스의 NO와 KCl 농도가 감소하는 경향을 나타내었으며(Figure 10) 특히 KCl은 분사 전 평균 15 ppm의 농도에서 분사 후 2 ppm로 감소하였음을 보고 하였다. SO<sub>2</sub>는 첨가제 분사 후 증가하는 경향을 나타내어 KCl과 반대의 거동 특성을 보였다.



**Figure 10.** (a) Direct photo of corrosion probes exposed for 4 weeks (Left) Normal fuel mix (Right) Normal fuel mix + Ammonium Sulfate (ChlorOut) [43] (b) Concentration changes of NO, SO<sub>2</sub> and KCl by Ammonium sulfate (adapted from [22]).

**Table 8.** Summary of technologies for protective measures of high temperature corrosion with additives

Test scale	Lab → Commercial							
Fuel	Waste				Biomass			
	Household	Industrial	Sludge	REF	PVC	Straw	Bark	Wood pellet
Additive	Sulphur			Aluminium silicate			Calcium	
	Ammonium sulfate sulfate		Ferric Aluminium sulfate	Kaolin Bentonite			CaO CaCO <sub>3</sub>	
Additive supply method	Fuel mixing			Direct injection			Flue gas recirculation	
Evaluation factor	Corrosion depth of probe	SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> production rate		Ash deposit	S/Cl	Cl composition	Emission	Temp.
Working conditions for sulfate additives								
Effectiveness	Less effective				↔	More effective		
Sulfur amount	Less				More			
S/Cl criterion	2.0				4.0			
Working temperature	Over 1050 °C				Under 1050 °C			
Comments	SO <sub>3</sub> is much more effective for protective measures of high temperature corrosion by choline. Reactive gases such as OH and H radicals could reduce the effect of additives by converting SO <sub>3</sub> into SO <sub>2</sub>							

Table 8은 현재 연구에 사용되는 연료, 첨가제, 투입 방법, 평가 요소의 연구동향을 정리하고 효과적인 고온 부식 방지를 위한 방법을 정리한 것이다. 첨가제 이용기술은 첨가제의 열분해 단계부터 염화알칼리와의 반응에 이르기 까지 상세한 반응 기구가 명확히 밝혀지지 않는 않지만 고온부식 저감에 기여하는 총괄반응에 대한 내용은 확인되었으며 실험실 규모 연구를 벗어나 상용 보일러에 적용되기 시작한 단계이다. 연료 내 염소 성분이 0.2 ~ 0.5 wt% 이상인 연료를 사용하고 열교환기 표면온도가 400 ~ 450 °C 이상인 경우 보일러 설계단계부터 고온부식을 회피하기 위한 기술이 적용되어야 한다는 점은 보일러 제작사를 중심으로 잘 알려져 있으며 다양한 첨가제 후보군 중 주로 황산염 계통의 첨가제를 중심으로 상용화 되고 있다. 첨가제 공급 방식은 첨가제의 특징에 따라 달라지지만 황산염계 첨가제의 경우 수용액 형태로 열교환기 전면에 분사하는 방식을 사용하며 연소가스와 혼합이 용이한 지역에 분무하는 것이 일반적이다. 첨가제의 효과는 Corrosion probe를 이용한 계측, 가스상 염산농도 계측, 열교환기 표면 회분 또는 비산재 샘플링을 통한 분석 등이 활용되고 있다.

Table 8의 하단에 황산염계 첨가제를 사용할 경우 첨가제의 효과와 관련된 사항을 정리하였다. 황산염계 첨가제 이용 시 연소가스 내 황과 염소의 성분비인 S/Cl을 염소에 의한 고온부식 발생 여부의 척도로 사용할 수 있으며 S/Cl이 4 이상의 경우 고온부식에서 안전하고 2 이하의 경우 고온부식이 발생하는 것으로 알려져 있다. 또한 첨가제가 열분해 하여 생산되는 황산화물 중 삼산화황의 비율이 높을수록 고온부식 저감 효과가 증대되며 이를 위해서는 생산된 삼산화황이 이산화황으로 변환되지 않도록 분위기 온도를 1050 °C 이하로 낮추어 주거나 주요 반응성 가스가 없는 조건을 형성할 필요가 있다.

#### 4. 국내외 상용화 사례

첨가물을 이용한 고온 부식 방지 기술은 이미 상용화 되어 보급 단계에 있는 기술이다. 유럽의 Metso(현재는 Valmet)는 Aluminum sulfate, ferric sulfate 등의 첨가제나 황을 연료에 혼합하여 사용하는 CorroStop 시스템을 개발하여 판매하고 있으며 Vattenfall은 황산암모늄을 사용하는 ChlorOut 시스템을 보급하고 있다. 두 기술 모두 보일러 설비에 수용액 상태의 첨가물을 분사하여 염화물을 제거하는 시스템이며 ChlorOut은 황산암모늄의 열분해 반응 시 생성되는 암모니아 가스를 이용한 NOx 저감의 기능도 함께 구현이 가능하다(Figure 10).

ChlorOut의 경우 유럽을 중심으로 20여 상용 설비에 납품되었으며 최근 유럽이외로는 한국에 2기가 납품되어 최근 국내에서도 고온부식 문제에 해결을 위한 기술적 대안이 요구되고 있음을 확인할 수 있다. 국내의 경우 Vattenfall이 H社와 협약하여 100 MWe급 순환유동층 보일러에 ChlorOut 시스템을 공급하였고 Andritz社가 제작한 30 MWe급 바이오매스 전용 발전소에도 같은 기술이 적용되고 있다.

미국의 IMERYYS社는 활성화된 Kaolin계열의 첨가물을 이용하여 Aurora라는 제품명의 고온부식 방지 솔루션을 제공하고 있으며 순환유동층 보일러를 중심으로 적용사례가 있고 국내에서도 열교환기의 파울링 문제를 해결하기 위해 H社 등에서 수개월간 성능을 검증한 사례가 있다.

#### 5. 향후 기술개발 요소

첨가제를 통한 고온부식 저감 기술은 상용화 단계에 들어서 있지만 다양한 관점에서 추가적인 기술개발이 요구되고 있다. 대표적인 기술개발 요소는 첨가제 개발, 첨가제의 효과적인 활용 방안, 고온부식 저감에 대한 상세 반응기구 분석, 첨가제에 의한 부반응에 대한 연구를 들 수 있다. 황화물계

첨가제를 포함하여 일정한 성능 이상을 가지는 첨가제는 경제적인 이유로 다량 활용하기 어려운 실정으로 보다 경제성 있는 첨가제 개발이 필요하다. 또한 현재 활용되는 첨가제의 효과를 높이는 방법을 통해 보다 경제적 이용이 가능한데 이를 위해서는 올바른 첨가제 투입 시점을 결정하는 것이 중요하며 S/Cl 비율을 기준으로 한다면 연소로 내부의 황함량과 염소 함량을 실시간으로 측정할 수 있는 방법이 필요하며 현재 광학적인 방법과 샘플링을 통한 방법이 개발중에 있다 [51,52].

한편 분사된 첨가제가 염화알칼리 성분과 반응을 촉진하기 위해서는 연소가스의 조성, 유량, 온도를 바탕으로 제거대상 물질에 최적화된 분사 위치 및 방식에 대한 연구가 필요하다. 이는 수치 해석적 접근을 통해 효과적으로 얻어낼 수 있으며 이를 위해서는 첨가제의 열분해 특성, 첨가제와 염화 알칼리 사이의 상해 반응기구 및 열교환기 표면에서의 고온부식 거동에 대한 기초연구가 필요하며 이를 바탕으로 한 통합 모델링이 필요하다. 마지막으로 첨가제 투입에 의해 발생하는 생성물이 보일러 및 후단설비에 미치는 영향에 대한 종합적 평가가 요구된다. 단기간에 보일러에 큰 손상을 주는 고온부식 문제 해결을 위해 황화물계 첨가제가 상용화 되었으나 이를 사용할 때 발생하는 황산화물은 염소에 의한 부식보다는 덜 하지만 보일러 내부의 금속의 내구성에 큰 영향을 줄 뿐만 아니라 탈황설비의 부하를 높게 된다. 또한 기상으로 배출되는 황산화물이나 염산은 저온부에서 응축될 경우 저온부식의 원인이 되며 알칼리 성분과 반응해 생긴 황화물은 용융염에 의한 부식의 원인이 되므로 이에 대한 추가적인 연구 및 평가가 필요하다.

첨가제를 통한 고온부식 저감 기술은 최근 신재생연료 기반의 전용 발전 설비가 급격히 증가하고 있는 국내의 관련 시장에서 높은 수요가 있는 기술로 열교환기 소재, 연소 및 보일러 관련 기술이 진보하여도 연료의 물리 화학적 제어가 쉽지 않은 바이오매스 및 폐기물의 특성상 보일러의 안정적인 운전을 위해 필수적인 기술이다. 국내의 경우 유럽의 기술을 도입하여 이용하고 있는 상황이지만 최근 실증 플랜트를 중심으로 한 첨가제 이용 기술 개발이 연구되고 있다. 첨가제 이용은 연료 특성 및 보일러 운전 기술과 밀접한 관계가 있으므로 대상 발전 플랜트 및 연료 수급 실정을 고려한 고온부식 방지 기술을 선정하고 연료 다변화에도 유기적으로 대응 가능한 기술 확보를 위해 실제 사용연료와 운전 환경을 고려한 연구가 수행되어야 할 것이다.

## 감사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 150003).

## References

- Viklund, P., "Superheater Corrosion in Biomass and Waste Fired Boilers," KTH, Ph.D Thesis, (2013).
- Lee, D.-B., "High-Temperature Corrosion by Chlorides in Biomass-Fired Plants," *J. The Korean Inst. Surface Eng.*, **49**(1), 14-19 (2016).
- Pettersson, J., Pettersson, C., Folkesson, N., Johansson, L.-G., Skog, E., and Svensson, J.-E., "The Influence of Sulphur Additions on the Corrosive Environment in a Waste-Fired CFB Boiler," *Mater. Sci. Forum*, **522-523**, 563-570 (2006).
- Kawahara, Y., "High temperature Corrosion Mechanisms and Effect of Alloying Elements for Materials used in Waste Incineration Environment," *Corrosion Sci.*, **44**(2), 223-245 (2002).
- Henderson, P., Szakálos, P., Pettersson, R., Andersson, C., and Högberg, J., "Reducing Superheater Corrosion in Wood-Fired Boilers," *Mater. and Corrosion*, **57**(2), 128-134 (2006).
- Bale, C. W., Belisle, E., Chartrand, P., Decterov, S. A., Eriksson, G., Hack, K., Jung, I. -H., Kang, Y. -B., Melancon, J., Pelton, A. D., Robelin, C., and Petersen, S., "FactSage Thermochemical Software and Databases - Recent Developments," *CALPHAD* **33**(2), 295-311 (2009).
- Dean, J. A., "Lange's Handbook of Chemistry," Fifteenth Edition: McGraw-Hill, (1999).
- Reese, E., and Grabke, H. J., "Einfluß von Chloriden auf Die Oxidation des 2¼ Cr-1 Mo-Stahls," *Mater. and Corrosion*, **43**(12), 547-557 (1992).
- Reese, E., and Grabke, H. J., "Einfluß von Natriumchlorid auf Die Oxidation von Hochlegierten Chrom- und Chrom-Nickel-Stählen," *Mater. and Corrosion*, **44**(2), 41-47 (1993).
- Steenari, B. M., Lundberg, A., Pettersson, H., Wilewska-Bien, M., and Andersson, D., "Investigation of Ash Sintering during Combustion of Agricultural Residues and the Effect of Additives," *Energy Fuels*, **23**(11), 5655-5662 (2009).
- Steenari, B. M., and Lindqvist, O., "High-temperature Reactions of Straw Ash and the Anti-Sintering Additives Kaolin and Dolomite," *Biomass and Bioenergy*, **14**(1), 67-76 (1998).
- Wang, L., Hustad, J. E., Skeriberg, Ø., Skjevraak, G., and Grønli, M., "A critical Review on Additives to Reduce Ash Related Operation Problems in Biomass Combustion Applications," *Energy Procedia*, **20**, 20-29 (2012).
- Fernández Llorente, M. J., Díaz Arocas, P., Gutierrez Nebot, L., and Carrasco García, J. E., "The Effect of the Addition of Chemical Materials on the Sintering of Biomass Ash," *Fuel*, **87**(12), 2651-2658 (2008).
- Kyi, S., and Chadwick, B. L., "Screening of Potential Mineral Additives for use as Fouling Preventatives in Victorian Brown Coal Combustion," *Fuel*, **78**, 845-855 (1999).
- Uberoi, M., Punjak, W. A., and Shadman, F., "The Kinetics and Mechanism of Alkali Removal from Flue Gases by Solid Sorbents," *Prog. Energy and Combust. Sci.*, **16**(4), 205-211 (1990).
- Wang, L., Skjevraak, G., Hustad, J. E., and Grønli, M. G., "Effects of Sewage Sludge and Marble Sludge Addition on

- Slag Characteristics during Wood Waste Pellets Combustion,” *Energy & Fuels*, **25**, 5775-5785 (2011).
17. Pettersson, A., Åmand, L. E., and Steenari, B. M., “Chemical Fractionation for the Characterization of Fly Ashes from Co-Combustion of Biofuels using Different Methods for Alkali Reduction,” *Fuel*, **88**, 1758-1772 (2009).
  18. Åmand, L. E., Leckner, B., Eskilsson, D., and Tullin, C., “Deposits on Heat Transfer Tubes during Co-Combustion of Biofuels and Sewage Sludge,” *Fuel*, **85**(10-11), 1313-1322 (2006).
  19. Elled, A. L., Davidsson, K. O., and Åmand, L. E., “Sewage Sludge as a Deposit Inhibitor when Co-Fired with High Potassium Fuels,” *Biomass and Bioenergy*, **34**, 1546-1554 (2010).
  20. Wang, L., Skjevraak, G., Hustad, J. E., and Grønli, M. G., “Sintering Characteristics of Sewage Sludge Ashes at Elevated Temperatures,” *Fuel Proc. Technol.*, **96**, 88-97 (2012).
  21. Aho, M., Vainikka, P., Taipale, R., and Yrjas, P., “Effective New Chemicals to Prevent Corrosion due to Chlorine in Power Plant Superheaters,” *Fuel*, **87**, 647-654 (2008).
  22. Broström, M., Kassams, H., Helgesson, A., Berg, M., Andersson, C., Backman, R., and Nordin, A., “Sulfation of Corrosive Alkali Chlorides by Ammonium Sulfate in a Biomass Fired CFB Boiler,” *Fuel Proc. Technol.*, **88**, 1171-1177 (2007).
  23. Jiménez, S., and Ballester, J., “Influence of Operating Conditions and the Role of Sulfur in the Formation of Aerosols from Biomass Combustion,” *Combust. and Flame*, **140**, 346-358 (2005).
  24. Jiménez, S., and Ballester, J., “Formation of Alkali Sulphate Aerosols in Biomass Combustion,” *Fuel*, **86**, 486-493 (2007).
  25. Thy, P., Jenkins, B. M., Grundvig, S., Shiraki, R., and Leshner, C. E., “High Temperature Elemental Losses and Mineralogical Changes in Common Biomass Ashes,” *Fuel*, **85**, 783-795 (2006).
  26. Thy, P., Leshner, C. E., and Jenkins, B. M., “Experimental Determination of High-Temperature Elemental Losses from Biomass Slag,” *Fuel*, **79**(6), 693-700 (2000).
  27. Wu, H., Glarborg, P., Frandsen, F. J., Dam-Johansen, K., and Jensen, P. A., “Dust-Firing of Straw and Additives: Ash Chemistry and Deposition Behavior,” *Energy & Fuels*, **25**, 2862-2873 (2011).
  28. Lindström, E., Sandström, M., Boström, D., and Öhman, M., “Slagging Characteristics during Combustion of Cereal Grains Rich in Phosphorus,” *Energy & Fuels*, **21**(2), 710-717 (2007).
  29. Gilbe, C., Öhman, M., Lindström, E., Boström, D., Backman, R., Samuelsson, R., and Burvall, J., “Slagging Characteristics during Residential Combustion of Biomass Pellets,” *Energy and Fuels*, **22**(5), 3536-3543 (2008).
  30. Grimm, A., Skoglund, N., Boström, D., and Öhman, M., “Bed Agglomeration Characteristics in Fluidized Quartz Bed Combustion of Phosphorus-Rich Biomass Fuels,” *Energy Fuels*, **25**(3), 937-947 (2011).
  31. Glarborg, P., and Marshall, P., “Mechanism and Modeling of the Formation of Gaseous Alkali Sulfates,” *Combust. and Flame*, **141**(1-2), 22-39 (2005).
  32. Aho, M., Silvennoinen, J., “Preventing Chlorine Deposition on Heat Transfer Surfaces with Aluminium - Silicon Rich Biomass Residue and Additive,” *Fuel*, **83**, 1299-1305 (2004).
  33. Wu, H., Jespersen, J. B., Aho, M., Paakkinen, K., Taipale, R., Frandsen, F. J., and Glarborg, P., “Modeling of Sulfation of Potassium Chloride by Ferric Sulfate Addition during Gate-firing of Biomass,” International Flame Research Foundation, (2013).
  34. Kassman, H., Normann, F., and Åmand, L. E., “The Effect of Oxygen and Volatile Combustible on the Sulphation of Gaseous KCl,” *Combust. and Flame*, **160**, 2231-2241 (2013).
  35. Yrjas, P., “FBC Challenges : Current Research at ÅA-University,” 71<sup>st</sup> IEA-FBC (2015).
  36. Kassman, H., Bäfver, L., and Åmand, L. E., “The Importance of SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub> for Sulphation of Gaseous KCl - An Experimental Investigation in a Biomass Fired CFB Boiler,” *Combust. and Flame*, **157**, 1649-1657 (2010).
  37. Andersson, S., Blomqvist, E. W., Bäfver, L., Jones, F., Davidsson, K., Froitzheim, J., Karlsson, M., Larsson, E., and Liske, J., “Sulfur Recirculation for Increased Electricity Production in Waste-to-Energy Plants,” *Waste Manage.*, **34**, 67-78 (2014).
  38. Tobiasen, L., Skytte, R., Pedersen, L. S., Pedersen, S. T., and Lindberg, M. A., “Deposit Characteristic after Injection of Additives to a Danish Straw-Fired Suspension Boiler,” *Fuel Proc. Technol.*, **88**(11-12), 1108-1117 (2007).
  39. Hindiyart, L., Frandsen, F., Livbjerg, H., Glarborg, P., and Marshall, P., “An Exploratory Study of Alkali Sulfate Aerosol Formation during Biomass Combustion,” *Fuel*, **87**(8-9), 1591-1600 (2008).
  40. Paneru, M., Maier, J., and Scheffknecht, G., “Mineral Additives to Mitigate Deposition and Corrosion Problems during Pulverized Biomass Combustion,” Impacts of Fuel Quality on Power Production, 26<sup>th</sup> International Conference, Prague (Sep. 2016).
  41. Wang, G., Jensen, P. A., Wu, Hao., Frandsen, F. J., Sander, B., and Glarborg, P., “K-capture by al-si based Additives in an Entrained Flow Reactor,” Impacts of Fuel Quality on Power Production, 26<sup>th</sup> International Conference, Prague (Sep. 2016).
  42. Tillman, D. A., Duong, D., and Miller, B., “Chlorine in Solid Fuels Fired in Pulverized Fuel Boilers - Sources, Forms, Reactions, and Consequences: a Literature Review,” *Energy & Fuels*, **23**, 3379-3391 (2009).
  43. Glazer, M., “Practical Experiences with Mitigating HT Corrosion by the ChlorOut Concept in Full Scale Boilers,” International workshop on High Temperature Corrosion in Biomass Installations (2014).
  44. Hjörnhede, A., “Reduction of Furnace Wall Corrosion by the



- use of Fuel Additives Tests in Fluidised Bed Test Rig with Waste and Demolition Wood,” International workshop on High Temperature Corrosion in Biomass Installations (2014).
45. Sharp, S., “Could Biomass Boilers be Operated at Higher Steam Efficiencies (Higher Temps.)?,” International Workshop on High Temperature Corrosion in Biomass Installations (2014).
  46. Leckner, B., “Properties and Refinements of Biomass Fuels” III Joint Korean-Swedish Workshop for Research on Application of Fluidized Bed, Chang Won City, Korea (2011).
  47. Johansson, L-G., “Critical High Temperature Corrosion Issues in Biomass-Fired Powerplants,” International workshop on High Temperature Corrosion in Biomass Installations, Jönköping, Sweden (2014).
  48. Zhang, S., Mohamad, A., Rosalie, H., Lin, J. Y., and Li, C. Z., “Transformation of Chlorine in NaCl-loaded Victorian Brown Coal during the Gasification in Steam,” *J. Fuel Chem, and Tecjnlology*, **40**(12), 1409-1414 (2012).
  49. Bläsing, M., Nazeri, K., and Müller, M., “Release of Alkali Metal, Sulphur and Chlorine Species during High-Temperature Gasification and Co-Gasification of Hard Coal, Refinery Residue, and Petroleum Coke,” *Fuel*, **126**, 62-68 (2014).
  50. Rahim, M. U., Gao, X., and Wu, H., “Release of Chlorine from the Slow Pysolysis of NaCl-loaded Cellulose at Low Temperatures,” *Proc. Combust. Inst.*, **35**, 2891-2896 (2015).
  51. Forsberg, C., Broström, M., Backman, R., Edvardsson, E., Badiel, S., Berg, M., and Kassman, H., “Principle, Calibration, and Application of the in Situ Alkali Chloride Monitor,” *Rev. of Sci. Instruments*, **80**, (2009).
  52. Vainio, E., Fleig, D., Brink, A., Andersson, K., Johnsson, F. and Hupa, M., “Experimental Evaluation and Field Application of a Salt Method for SO<sub>3</sub> Measurement in Flue Gases,” *Energy Fuel*, **27**, 2767-2775 (2013).