

## 염화알칼리에 의한 과열기 소재의 고온부식 영향

김범종<sup>1,2</sup>, 정수화<sup>2</sup>, 김혜수<sup>2,3</sup>, 류창국<sup>1</sup>, 이은도<sup>2,4,\*</sup>

<sup>1</sup>성균관대학교 기계공학과

경기 수원시 장안구 서부로 2066

<sup>2</sup>한국생산기술연구원 고온에너지시스템그룹

충남 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89

<sup>3</sup>연세대학교 기계공학과

서울특별시 서대문구 연세로 50

<sup>4</sup>과학기술연합대학원대학교, 청정공정 및 시스템공학과

대전광역시 유성구 가정로 217

(2018년 7월 31일 접수; 2018년 8월 20일 수정본 접수; 2018년 8월 22일 채택)

## High Temperature Corrosion Effect of Superheater Materials by Alkali Chlorides

Beomjong Kim<sup>1,2</sup>, Soohwa Jeong<sup>2</sup>, Hyesoo Kim<sup>2,3</sup>, Changkook Ryu<sup>1</sup>, and Uendo Lee<sup>2,4,\*</sup>

<sup>1</sup>School of mechanical Engineering, Sungkyunkwan University

2066 Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi, Republic of 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-do, Republic of Korea

<sup>3</sup>Department of Mechanical Engineering, Yonsei University

50 Yonsei-ro Seodaemun-gu, Seoul, Republic of Korea

<sup>4</sup>Green Process and System Engineering, University of Science and Technology

217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

(Received for review July 31, 2018; Revision received August 20, 2018; Accepted August 22, 2018)

### 요 약

화석연료로 인한 환경문제 및 기후변화 대응을 위해 신재생에너지 공급비중은 매년 증가하고 있으며 현재 폐기물 에너지는 신재생에너지 생산량의 60% 가량을 차지하고 있다. 그러나 폐기물은 화석연료에 비해 낮은 발열량을 가지고 여러 유해물질이 포함되어 있어 발전용 보일러에 적용 시 다양한 문제를 발생시킨다. 특히 연료 내 염소성분은 보일러 열교환부에 슬래깅 및 파울링을 증가시켜 열효율 감소와 고온부식의 주요 원인이 되며 설비 가동률을 낮추고 운전비용을 증가시킨다. 본 연구에서는 염화알칼리에 의한 과열기 소재의 부식특성 분석을 위해 과열기용 주요 금속소재(ASME SA213/ASTM A213 T2, T12 and T22 합금)를 대상으로 고온부식 실험을 수행하고 무게 감량법과 주사전자현미경 에너지분산분석(SEM-EDS)를 활용하여 다양한 조건에 따른 부식특성을 분석하였다. 실험 결과 온도 및 염화물 함량이 높을수록 부식이 증가하였으며 NaCl 보다 KCl의 부식성이 더 높음을 확인하였다. 또한 소재의 크롬함량이 높을수록 염화알칼리에 대한 내부식 특성이 우수하게 나타났다.

**주제어** : 폐기물, 염소, 염화알칼리, 고온부식, 과열기

**Abstract** : In order to cope with environmental problems and climate change caused by fossil fuels, renewable energy supply is increasing year by year. Currently, waste energy accounts for 60% of renewable energy production. However, waste has a lower calorific value than fossil fuels and contains various harmful substances, which causes serious problems when applied to power generation boilers. In particular, the chlorine in the waste fuel increases slagging and fouling of boiler heat exchangers, leading to

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: uendol@kitech.re.kr; Tel: +82-42-589-8574; Fax: +82-42-589-8323

doi: 10.7464/ksct.2018.24.4.339 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.

a reduction in thermal efficiency and the main cause of high temperature corrosion, lowering facility operation rate and increasing operating cost. In this study, the high temperature corrosion experiments of superheater materials (ASME SA213/ASTM A213 T2, T12 and T22 alloy steel) by alkali chlorides were conducted, and their corrosion characteristics were analyzed by the weight loss method and SEM-EDS. Experiments show that the higher the temperature and chloride content, the more corrosion occurs, and KCl further corrodes the materials compared to NaCl under the same condition. In addition, the higher the chromium content of the material, the better the corrosion resistance to the alkali chlorides.

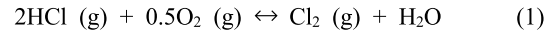
**Keywords :** Waste, Chlorine, Alkali chloride, High temperature corrosion, Superheater

### 1. 서론

최근 미세먼지 및 기후변화 대응을 위해 신재생에너지 이용기술에 대한 관심이 증대되고 있다. 우리정부는 2012년 RPS 도입을 포함하여 다양한 신재생에너지 보급 확대 정책을 펴고 있으며, 이에 발맞추어 신재생에너지원의 효율적 이용과 함께 국내 여건에 알맞은 에너지 Mix 수립을 위한 노력이 진행되고 있다[1]. 특히 환경오염과 온실가스 배출이 상대적으로 많은 석탄화력 대체를 위해 화력발전 설비에 바이오매스 및 폐기물을 혼소하거나 신재생연료 전용 보일러 이용이 늘어나고 있으며 이러한 접근은 기존 설비 및 기술을 활용해 단기간에 신재생에너지 생산을 늘릴 수 있는 효과적인 방법으로 볼 수 있다. 그러나 이러한 연료 전환 과정에서 기존 석탄화력 발전에서 볼 수 없던 다양한 문제점이 발생되고 있으며 이는 보일러 가동률을 저하시키고 운전비용을 증가시키는 원인이 되고 있다[2,3-5,22].

바이오매스 및 폐기물은 원료 내 칼륨이나 나트륨과 같은 알칼리 성분을 다량으로 함유하여 슬래깅 및 파울링 현상을 증가시키고 이에 따라 발생하는 연소 장애 및 보일러 효율 하락과 같은 문제점을 동반한다[14~19]. 특히 연료 내 포함된 염소(Cl)성분에 의한 고온부식은 환경에 따라 열교환기에 심각한 손상을 발생시켜 수주에서 수개월 이내에 수관의 파열로 인한 설비의 가동정지를 초래할 수 있다. 염소에 의해 발생하는 부식은 가스 상에 의한 부식과 부착(deposition)에 의한 부식으로 나뉜다. 가스 상에 의한 부식은 주로 염화수소(HCl) 그리고 염소(Cl<sub>2</sub>)에 의해 발생되며 염화수소보다 염소의 부식성이 강한 것으로 알려져 있다. 염소는 Deacon reaction (Equation (1))에 의해 생성되는데 Deacon reaction은 느린 반응이지만 금속산화물에 의해 촉진된다[3].

Deacon reaction :



부착에 의해 발생하는 부식은 염화알칼리와 황산염에 의해 주로 발생된다. 염화알칼리는 보일러에서 폐기물 및 바이오매스를 연소시키는 과정에서 NaCl 및 KCl 형태로 생성되어 고온 영역에서 용융염 상태로 배출되다 온도가 급격하게 낮아지는 과열기(superheater) 또는 재열기(reheater)를 만나면 열교환기 표면에 응축되어 부착된다. 이 경우 Figure 1에 나타난 것과 같이 열교환기 금속 표면에서 Metal-Cl-O system을 형성한다. Metal은 O<sub>2</sub>가 많으면 안정적인 상태로 외부 scale의 O<sub>2</sub> 분압이 높아 metal은 외부로, Cl은 내부로 확산된다. Metal-oxide 경계층은 O<sub>2</sub>분압이 낮아 Metal chloride가 생성되고 휘발성의 chloride는 고온에서 불안정하게 되어 배출된다. 이러한 반응을 통해 염소는 산화층을 이동하며 지속적인 부식(corrosion)을 일으키는 chlorine-cycle을 형성한다[14,15]. 또한 발전용 보일러의 과열기와 같이 금속소재 표면이 일정 온도(400도) 이상일 경우 용융염상태로 열교환기 표면과 접촉하며 산화반응에 의해 생성된 보호피막을 파괴하며 부식을 가속화시킨다.

황산염에 의한 고온부식은 일반적으로 과열기 표면온도가 보다 높은 고효율 석탄화력 시스템에서 주로 발생되며 용융염 상태로 보일러 튜브에 접촉되어 금속의 보호피막을 파괴하고 보호피막 생성을 방해한다. 반면 대부분 중소규모 발전용으로 활용되는 바이오매스 및 폐기물 보일러에서는 과열기의 튜브의 온도가 황산염의 융점 이하조건으로 운전되는 경우가 많아 황산염에 의한 부식은 상대적으로 적게 일어난다.

이러한 고온부식을 방지하기 위하여 다양한 접근법이 제시

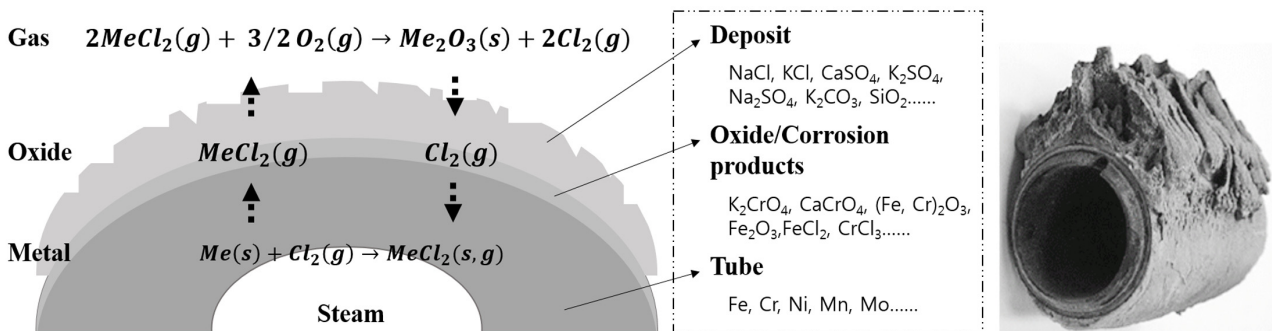


Figure 1. Mechanism of high temperature corrosion by alkali chlorides(chlorine-cycle)[14].

되어 왔다[14]. 먼저 재료적 측면에서의 접근으로 내부식성이 보다 우수한 금속소재를 사용하거나 튜브표면에 세라믹과 같은 보호물질을 코팅하는 방식이 사용되어 왔다. 구조적 관점의 고온부식 방지기술은 수관의 구조 및 위치를 변경하여 부식성 물질과의 접촉을 방지하거나 과열기에 국부적인 고온부를 최소화 하여 고온부식을 저감시킨다. 순환유동층 보일러의 경우 외부열교환기(FBHE)에 과열기를 두어 부식성물질이 튜브에 직접적인 영향을 줄 수 없도록 원천적으로 차단한다. 연료적 관점에서의 접근은 가스화 또는 열분해를 통해 연료에 포함된 부식성물질의 함량을 낮춘 합성가스 및 열분해오일을 이용하는 방법과 염화알칼리를 부식성이 낮은 물질로 전환할 수 있는 슬러지 등을 혼소하는 방법에 대해 많은 연구가 진행되고 있다[20,21].

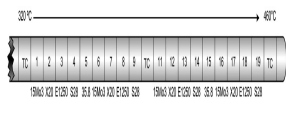
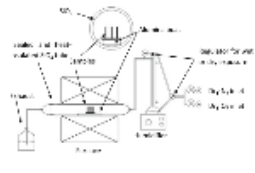
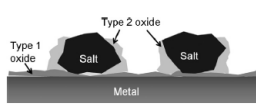
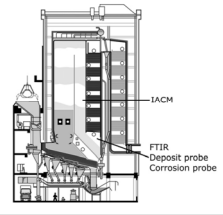
Table 1에 고온부식을 방지하기 위한 재료적 측면의 기존 연구를 정리하였다. Persson et al.[6]은 65 MW 폐기물 열병합 보일러에서 연료의 변화를 통해 염소함량을 조절하며 금속시편 5종에 대해 표면온도 320~460 °C 조건에서 부식 특성을 살펴보았다. 그 결과 PVC 혼합에 의한 염소농도 증가 시 부식 속도가 크게 증가하였고, 부식 손실은 고합금강에 비해 저합금강이 2-3배 높다고 보고하였다. Karlsson et al. [7]은 염화물(NaCl, KCl 그리고 CaCl<sub>2</sub>)에 의한 304 L의 부식특성을 고찰한 결과 염화알칼리(NaCl, KCl)는 시편부식을 촉진시켰고, 염화칼슘(CaCl<sub>2</sub>)은 부식을 촉진시키지 않고 빠르게 CaO로 전환되어 보호피막으로 CaCrO<sub>4</sub>과 Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 같은 화합물을 형성하는 것으로 보고하였다. Enestam et al. [8]은 3종의 시편을 이용해 염화알칼리(NaCl과 KCl)에 의한 부식특성을 고찰한 결과 Sanicro<sup>®</sup> 28은 KCl보다 NaCl에 의한 부식성이 더 큰 것으로 나타났지만 이를 제외하면 전반적으로 NaCl과 KCl의 부

식성은 균등하게 나타난다고 보고하였다. Viklund et al. [9]은 폐기물 발전설비에서 7종의 시편의 부식특성을 고찰하였다. 시편에 부착된 ash의 분석결과 CaSO<sub>4</sub>, KCl 그리고 NaCl이 많은 부분을 차지하였으며 그 외 저융점의 공융화합물(KCl-ZnCl<sub>2</sub>, NaCl-ZnCl<sub>2</sub>, KCl-FeCl<sub>2</sub>, NaCl-FeCl<sub>2</sub> 그리고 KCl-PbCl<sub>2</sub> 등)도 발견되었다. 또한 저합금강(13CrMo44, HCM12A 그리고 Super 304)보다 고급 합금소재(317 L, Sanicro<sup>®</sup> 28, Hastelloy C-200 그리고 Inconel 635)가 내부식성이 우수한 것으로 보고하였다.

Table 2는 보일러 튜브의 소재별 주요물질의 함량과 용도를 정리한 것으로 소재등급에 따라 보일러 내 사용용도(열교환기 별 온도 및 압력)가 구분되어 있음을 확인할 수 있다. 탄소강(Carbon steel)은 주로 상대적으로 증기의 온도가 낮은 급수가열기(Feed water heater) 및 이코노마이저(economizer)에 사용된다. 크롬(Cr)과 몰리브덴(Mo)이 포함된 합금강은 증기의 온도가 높은 과열기, 재열기 및 스팀 파이프(터빈과 연결되는 파이프)로 사용이 되고 크롬의 함량에 따라 저합금강(Low-alloy steel), 고크롬페라이트강(High chrome ferric steel)로 구분된다. 크롬 함유 합금강은 크롬 산화물인 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 보호피막으로 작용해 고온내식성이 높은 것이 특징이다. 오스테나이트스테인레스강(Austenitic stainless steel)은 가격이 비싼 원소인 니켈(Ni)의 첨가로 (Fe, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Fe, Ni, Cr, Mo)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 보호피막이 생성되어 고온내식성이 높지만 가격이 높은 단점을 가지고 있다.

본 연구는 과열기 소재에 따라 염화알칼리에 의한 부식 영향을 관찰하기 위하여 과열기 재질로 많이 사용되는 ASME SA213/ASTM A213 T2, T12 and T22 합금을 시편으로 제작하여 온도 조건의 변화와 염화알칼리(NaCl과 KCl) 종류에 따른 부식 영향을 관찰하였다. 부식 시편의 표면을 분석하기

**Table 1.** Previous studies on anti-corrosion technology as material aspects

Year	2007 [6]	2012 [7]	2013 [8]	2013 [9]
Institute	Umeå University	Chalmers University of Technology	Metso Power Oy, Finland	Swerea KIMAB AB
Experimental facility				
Material	ST35.8, 15Mo3, X20CrMoV121, Esshete 1250, Sanicro <sup>®</sup> 28	Stainless steel 304 L	10CrMo9-10, AISI 347, Sanicro <sup>®</sup> 28	13CrMo44, HCM12A, Super 304, 317 L, Sanicro <sup>®</sup> 28, Nickel-base alloys Hastelloy C-2000, Inconel 625
Key findings	<ul style="list-style-type: none"> <li>Significantly increased corrosion rate was observed when extra chlorine in the form of PVC was added to the fuel mix.</li> <li>The corrosion losses were 2-3 times higher for the low-alloyed steels compared to the high-alloyed steels</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Corrosion attack is initiated by the formation of alkali chromate through the reaction of alkali with the protective oxide.</li> <li>Chromate formation is a sink for chromium in the oxide and leads to a loss of its protective properties</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sanicro<sup>®</sup> 28 exhibited more internal degradation during exposure to NaCl than to KCl</li> <li>Oxide formed through vaporization of chlorides at lower temperatures with NaCl</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Comparing the corrosion rates and the type of attack, a clear distinction is between the three lowest alloyed alternatives (13-CrMo44, HCM12A and Super 304) and the four higher alloyed materials (317 L, Sanicro<sup>®</sup> 28, Hastelloy C-2000, Inconel 625):</li> </ul>

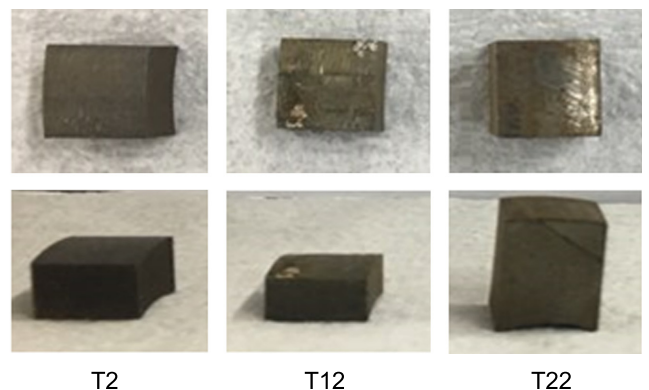
**Table 2.** Characteristic of boiler tubes materials and their applications

Steel grade	Compositions	ASTM (U.S.)	Application								
			Economizer tube	Evaporator	Superheater tube	Re-heater tube	Main steam tube	Re-heater pipe	Feed water heater tube	Water feed pipe	
Carbon steel	0.15-0.25C	A53-Gr.A,B A106-Gr.A,B A178-Gr.A,C A192 A21-Gr.A-1	○	○						○	
	0.25-0.35C	A106-Gr.C A210-Gr.C	○	○						○	○
Low-alloy steel	0.35-0.5Mo	T1/T1a/P1		○	○	○				○	
	0.5Cr-0.5Mo-V				○	○			○		
	0.5Cr-0.5Mo	T2/P2		○	○	○			○		
	1Cr-0.5Mo	T12/P12		○	○	○			○		
	2.25Cr-1Mo	T22/P22			○	○	○	○	○		
	2.25Cr-1.6W-V-Nb	T23/P23			○	○	○	○	○		
	9Cr-1Mo	T9/P9			○	○	○	○	○		
High chrome ferritic steel	9Cr-2Mo				○	○	○				
	9Cr-1Mo-V-Nb	T91/P91			○	○	○				
	9Cr-1.8W-V-Nb	T92/P92			○	○	○				
	11Cr-0.3Mo-2W-V-Nb	T122/P122			○	○	○				
	12Cr-1Mo-1W-V-Nb				○	○					
	12Cr-1Mo-0.3V				○	○	○				
Austenitic stainless steel	18Cr-8Ni	TP304/TP304H			○	○				○	
	18Cr-8Ni-Ti	TP321/TP321H			○	○					
	18Cr-8Ni-Nb	TP347/TP347H TP348/TP348H			○	○					
	18Cr-11Ni-0.6Nb	TP347HFG			○	○					
	18Cr-9Ni-3Cu-V-Nb	UNS 30432			○	○					
	18Cr-9Ni-2W-V-Nb-N	UNS S34705			○	○					
	16Cr-14Ni-2.5Mo	TP315/TP316H			○	○					
	22Cr-25Ni-1.5Mo-Nb-N	TP310MoCbN			○	○					
	25Cr-20Ni-Nb-N	TP310HCbN			○	○					
	YUSTM170				○	○					
MN25	TP309LMoN			○	○						

위하여 주사전자현미경 에너지분산분광기(Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy, SEM-EDS) 분석을 실시하여 표면의 부식 정도와 원소 분포를 관찰하였다.

## 2. 실험 및 분석 방법

염화알칼리에 의한 고온부식의 영향을 분석하기 위하여 과열기 튜브로 사용되는 3종의 소재(T2, T12, T22)를 선정하였으며 각 시편 사진을 Figure 2에, 각 시편별 성분은 Table 3에 나타내었다. 각 시편은 탄소(C)와 망간(Mn) 성분의 함유량의 경우 유사하였으며 크롬(Cr)의 함량에 차이가 있었다. T22의 경우 크롬의 함량이 2.25%로 다른 시편에 비해 가장 높았으



**Figure 2.** Photo of metal coupons.



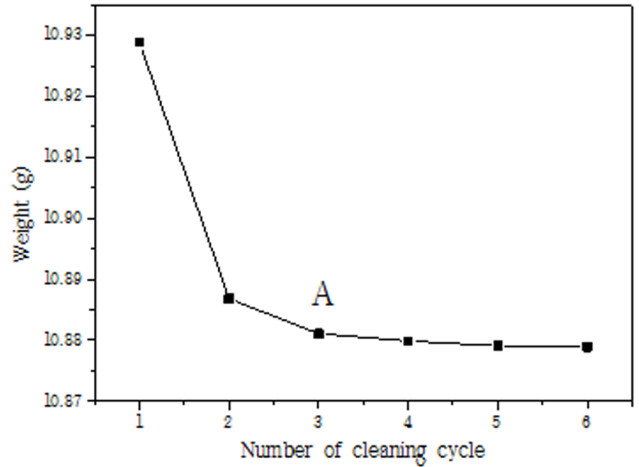
**Table 3.** Chemical composition of coupons

Grade	Compositions (%)				
	C	Mn	Si	Cr	Mo
T2	0.15	0.45	0.2	0.65	0.5
T12	0.1	0.45	0.5	1.025	0.5
T22	0.1	0.45	0.5	2.25	1

며, 일반적인 산화에서 크롬의 함량이 높은 소재의 내식성이 높은 것으로 알려져 있다[10,11].

실험을 위한 전처리로 튜브형 소재를 와이어 커팅을 사용하여 일정한 크기(W10 × D10 mm)로 절단하였고 두께는 소재별로 T2, T12 그리고 T22 순으로 각각 4.8, 6.6 그리고 13 mm이었다. 절단 후 에틸 알콜을 이용하여 약 10분간 세정 후 데시케이터에서 건조시켰다. 각 시편의 초기 무게는 10<sup>-4</sup> g 수준의 정밀도를 가지는 저울로 측정하였다. 염화알칼리는 NaCl과 KCl을 사용하였으며 균일하게 도포하기 위하여 5 wt.%의 NaCl과 KCl 수용액으로 제조하였다. 염화알칼리 처리는 시편의 상부에 마이크로피펫을 이용하여 0.1 mL씩 도포하였다. 도포 후 80 °C로 유지되는 건조기에서 약 30분간 건조하여 실험을 준비하였다. 반응 온도는 일반적인 폐기물 소각로의 열교환기 주변온도인 400 그리고 500 °C로 선정하였다. 실험은 전기로를 이용하여 설정 온도로 승온 후 염화알칼리를 도포하지 않은 시편과 각각의 염화알칼리 수용액 도포 후 건조한 시편을 함께 투입하였다. 실험 시간은 시편 투입 후 50 h 동안 진행하였다. 실험 후 상온까지 자연냉각 시킨 후 데시케이터에 보관하였다. 부식에 의한 시편의 특성 변화를 분석하기 위해 무게 감소 측정 및 표면 조직을 분석하였으며 전체적인 실험 진행과정은 Figure 3과 같다.

부식에 의한 무게변화 분석은 ASTM G1-03 표준 세척법에 따라 진행하였으며 부식에 의해 생성된 산화물을 제거한 후 무게를 측정하였다. 세척액은 염산 500 mL, 3.5 g 헥사메틸테트라민(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>) 그리고 증류수를 혼합하여 1 L를 제조해 사용하였으며, 시편 세척은 250 mL 비커에 100 mL의 세척액을 담아 25 °C로 가열한 상태에서 시편을 10분간 침전시켜 진행하였다. 그 후 에탄올로 시편을 세척하고 건조한 뒤 저울로 무게를 측정하였다. 침전과 세척을 반복하며 질량 변화를 분석하여 Figure 4와 같이 질량의 변화량이 급격하게 낮아지는 A 지점을 산화물이 제거된 시편의 질량으로 정의하였다. 시



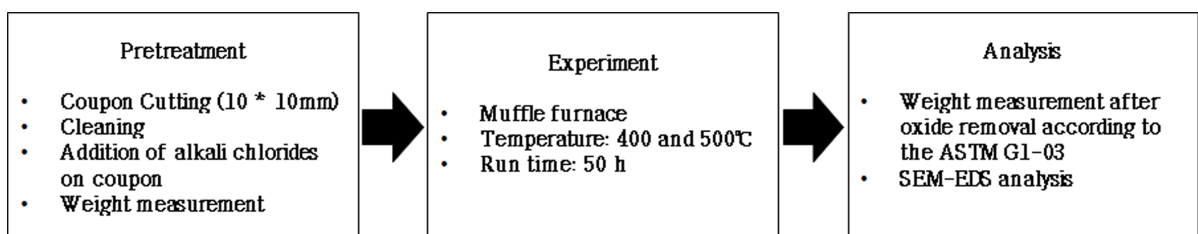
**Figure 4.** Variation of weight loss using cleaning method according to ASTM G1-03.

편의 표면 변화를 관찰하기 위하여 SEM (scanning electron microscope, JSM-6701F, JEOL) 그리고 EDS (energy dispersive x-ray spectroscope, INCA pentaFET - x3, OXFORD)를 활용하여 시편 표면에 형성된 scale의 조성, 미세조직 및 성분 분포 등을 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 무게감량에 따른 부식도 분석

Figure 5와 6에 400과 500 °C에서 처리한 시편의 각 조건별 부식률을 나타내었다. 염화알칼리를 도포한 시편과 도포하지 않은 시편 비교 시 염화알칼리가 도포된 시편의 부식률이 증가하는 경향이 나타났다. 염화알칼리 종류에 따른 영향은 NaCl보다 KCl을 도포했을 때 시편 부식률이 더 높게 나타났다. 소재에 따른 부식률은 T2, T12 그리고 T22의 순서로 이는 크롬의 함량이 높을수록 시편의 내부식성이 높았으며 이는 다른 결과와 유사함을 확인할 수 있었다. Alexander [12]에 따르면 NaCl과 KCl은 400 °C 이상에서 페라이트계(Ferritic)와 오스테나이트계(Austenitic) 강의 부식률이 증가하였다고 보고하였다. 또한 Lehmusto et al. [13]은 크롬 금속 분말과 NaCl과 KCl 반응 시 500 °C 부근부터 산화율이 증가하였으며 그 이상의 온도에서는 KCl에 의한 산화율이 NaCl보다 더 높았다고 보고하였다. T12의 부식결과 비교 시 KCl에 의한 부식



**Figure 3.** Procedure of high temperature corrosion experiment.

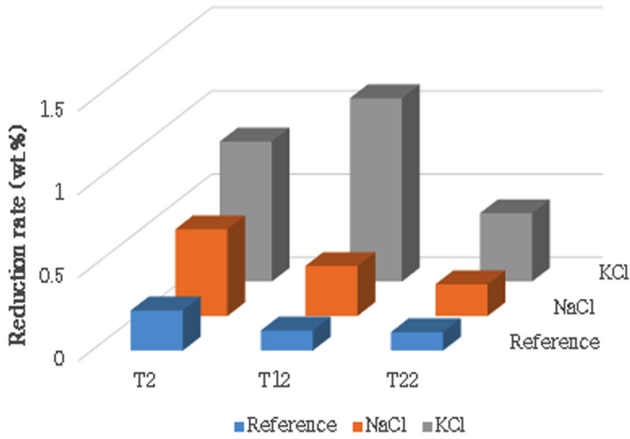


Figure 5. Rate of weight loss with respect to the alkali chlorides and coupons at 400 °C.

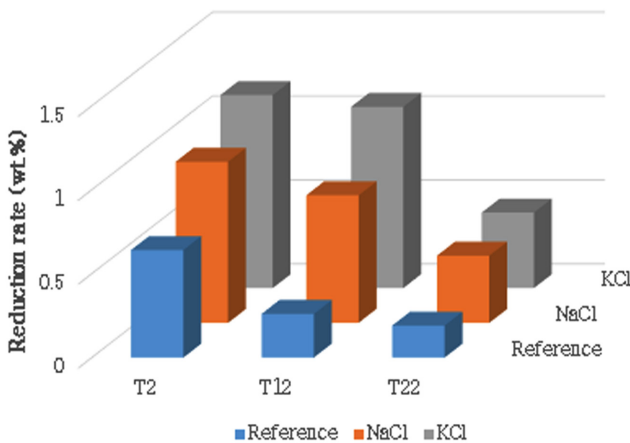


Figure 6. Rate of weight loss with respect to the alkali chlorides and coupons at 500 °C.

물에 온도에 따른 영향이 없는 것으로 보아 본 실험의 시편 크기 및 도포방식에 따른 시편별 최대 부식량은 약 1% 내외로 판단된다.

### 3.2. SEM/EDS를 통한 시편의 표면 분석

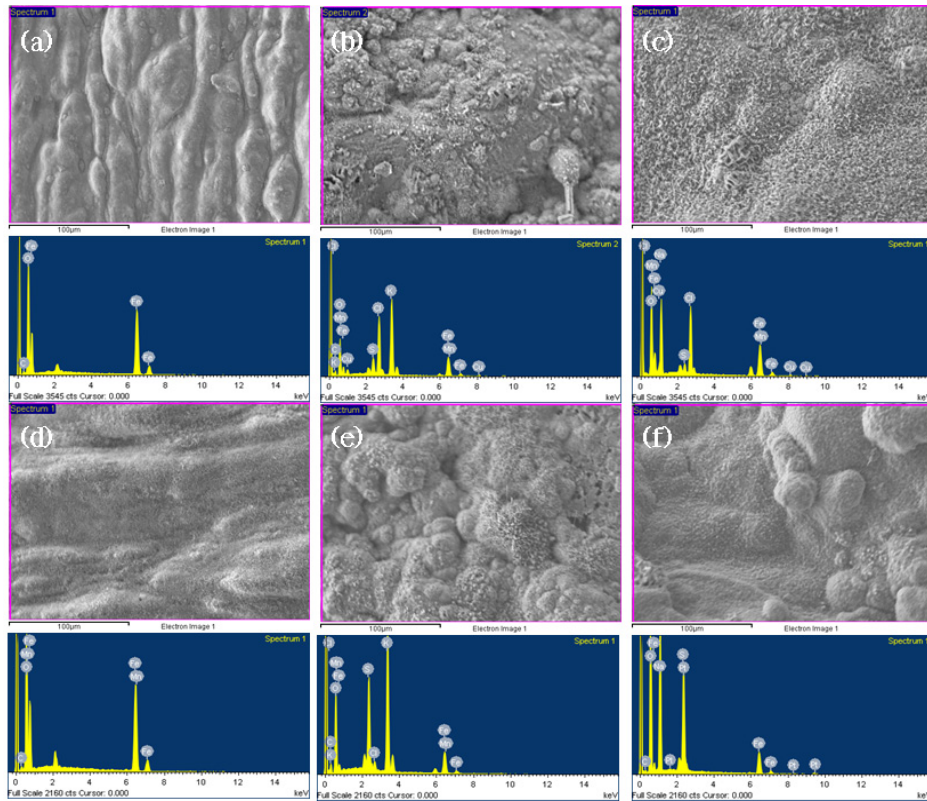
Table 4에 각 조건별 염을 도포한 금속표면 중앙의 SEM 분석 결과를 나타내었다. 염화알칼리를 도포하지 않은 시편의 경우 시편 조직이 크게 손상되지 않은 것으로 나타났다. T2와 T12의 경우 500 °C에서 400 °C보다 표면이 보다 거칠게 관찰되었다. 이는 높은 온도에서 산화물이 더 많이 생성되어 표면 조직에 변화가 생긴 것으로 판단된다. 시편 중 T22의 경우 온도에 따른 차이는 크게 나타나지 않았다. 이는 T22 내 높은 크롬 함량이 소재의 내부식성을 높게 만들고 해당 온도 영역에서 온도에 따른 내부식성에 큰 차이를 보이지 않았다고 평가할 수 있다. NaCl을 도포한 시편에서 400 °C에서 분해되지 않은 NaCl이 관찰되었으며 이때 금속 표면조직의 변화는 뚜렷하게 관찰되지 않았다. 500 °C의 경우 조직의 미립화

Table 4. SEM photo with respect to temperature and kinds of alkali chlorides

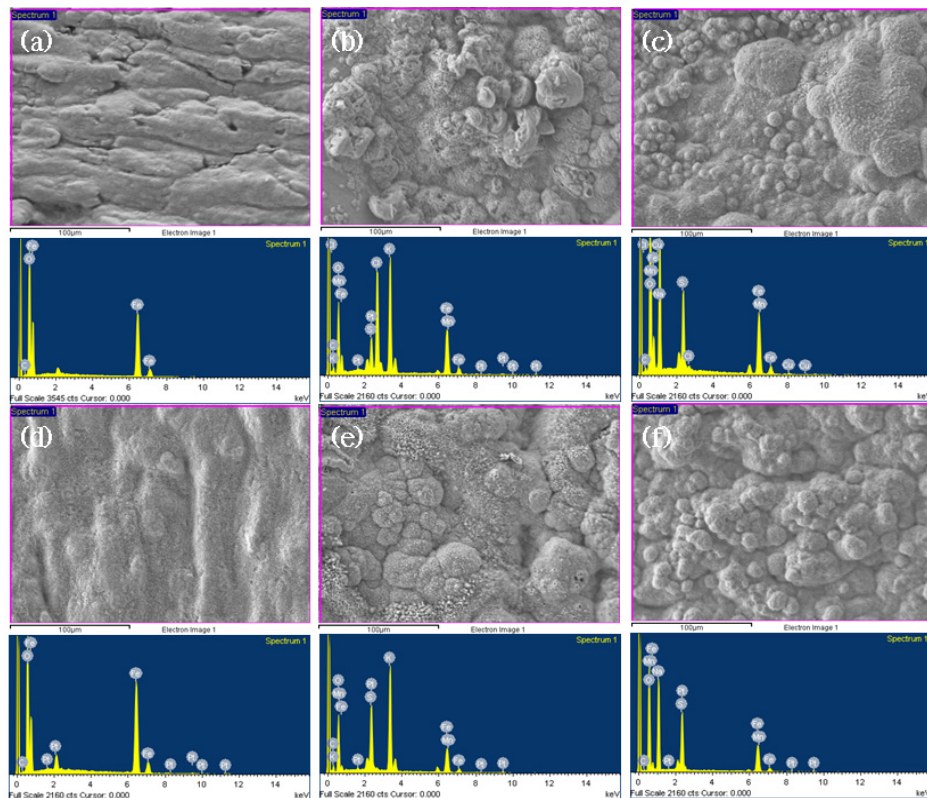
		Reference	NaCl	KCl
T2	400 °C			
	500 °C			
T12	400 °C			
	500 °C			
T22	400 °C			
	500 °C			

가 진행되는 것이 관찰되었다. 반면 KCl을 도포한 시편은 모든 온도조건에서 조직의 미립화가 진행된 것이 관찰되었고 400 °C보다 500 °C에서 조직의 크기가 더 작게 관찰되었다.

Figure 7, 8 그리고 9에 EDS 분석결과를 나타내었다. 보다 일관성 있는 조건에서 분석값을 비교하기 위해 염화알칼리를 도포하지 않은 시편은 중앙을 분석하였고 염화물을 도포한 시편은 각 조건별로 알칼리의 함량이 비슷한 위치를 찾아 분석하였다. 분석결과 염화물을 도포하지 않은 시편은 Fe와 O가 대부분을 차지하였다. 각 시편의 부식도를 고찰하기 위하여 O/Fe 비율을 분석한 결과 염화알칼리를 도포하지 않은 시편에 비해 염화알칼리 도포된 시편의 O/Fe 비율이 2~5배 가량 증가하였고 각 염화알칼리별로 온도가 증가할수록 O/Fe 비율이 증가하는 경향을 나타내었다. 본 실험에서는 NaCl과 KCl에 따른 O/Fe 비율의 차이는 뚜렷하게 나타나지 않았다. 염소는 500 °C 모든 부분에서 관찰하기 어려웠는데 염소가 산화층을 통하여 소재 표면 내부로 확산된 것으로 판단되며 이로 인해 Chlorine cycle 형태로 지속적인 부식을 발생시키는 것으로 판단된다.

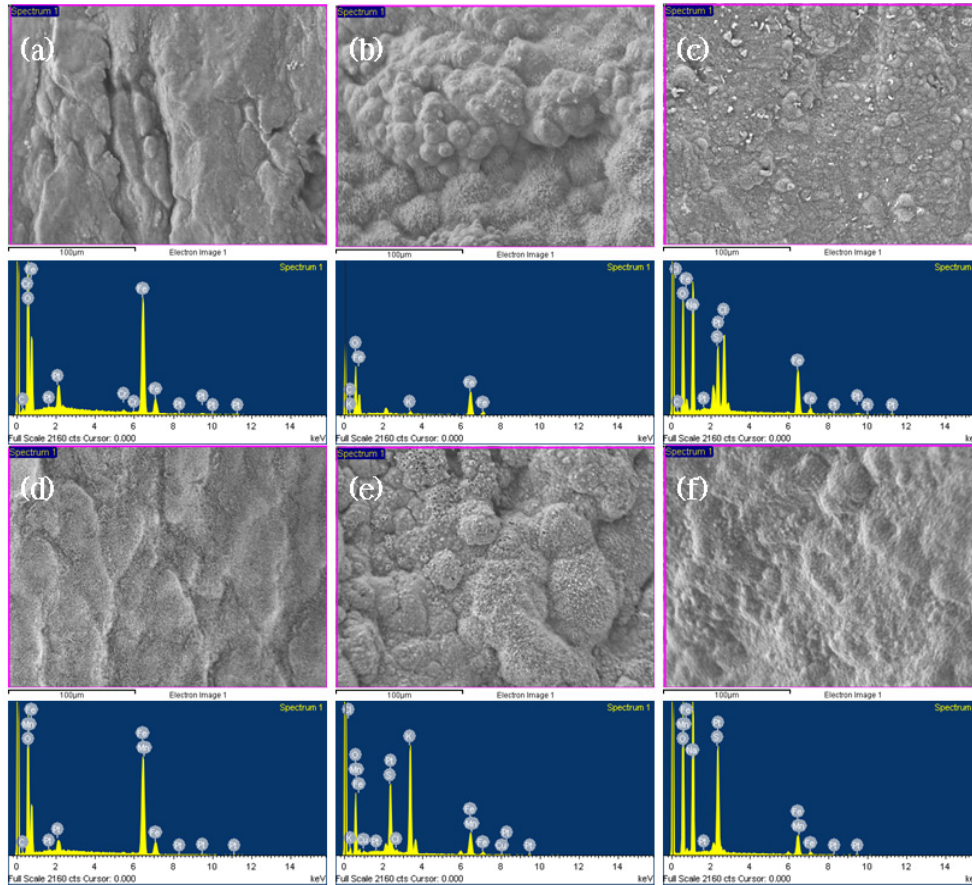


**Figure 7.** Surface morphology of the T2 coupons: (a) Reference, 400 °C (b) KCl, 400 °C (c) NaCl, 400 °C (d) Reference, 500 °C (e) KCl, 500 °C (f) NaCl, 500 °C.



**Figure 8.** Surface morphology of the T12 coupons: (a) Reference, 400 °C (b) KCl, 400 °C (c) NaCl, 400 °C (d) Reference, 500 °C (e) KCl, 500 °C (f) NaCl, 500 °C.





**Figure 9.** Surface morphology of the T22 coupons: (a) Reference, 400 °C (b) KCl, 400 °C (c) NaCl, 400 °C (d) Reference, 500 °C (e) KCl, 500 °C (f) NaCl, 500 °C.

#### 4. 결론

본 연구는 염화알칼리에 의한 보일러 과열기 소재별(T2, T12 그리고 T22) 고온부식 특성을 파악하기 위하여 부식온도 및 염화알칼리 종류에 의한 부식특성을 분석하였다. 부식도 분석을 위해 부식에 의한 시편의 무게변화를 측정하고 주사전자현미경(SEM)과 에너지분산형분광분석기(EDS)를 이용해 시편의 표면의 변화를 관찰하였다. 실험 및 분석을 통해 얻은 결론은 아래와 같다. 염화알칼리를 도포한 시편이 염화알칼리를 도포하지 않은 시편 보다 부식량이 증가하는 경향을 나타내었고, NaCl보다 KCl의 부식성이 높게 나타났다. KCl의 부식성이 높은 이유는 Na보다 K의 이온화 경향이 높고 SEM 분석결과 낮은 온도 조건인 400 °C에서 분해되지 않은 NaCl이 관측되었다. 시편의 온도가 증가함에 따라 부식도가 증가하는 경향을 나타내었다. 소재에 따른 특성은 Cr의 함량이 높은 소재의 내부부식성이 높게 나타났다(T22 > T12 > T2). EDS를 통한 분석결과 O/Fe 비율이 염화알칼리 도포 및 온도증가에 따라 2 ~ 5배 증가하지만 염화알칼리의 종류에 따른 차이는 나타나지 않았다. 500 °C 조건의 시편에서 염소가 관측되지 않았으며 이는 Chlorine cycle을 통해 염소가 산화층을 통해 이동했기 때문으로 판단된다.

#### 감사

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

#### References

1. Moon, J. H., Lee, J. W., and Lee, U. D., "Economic Analysis of Biomass Power Generation Schemes Under Renewable Energy Initiative with Renewable Portfolio Standards (RPS) in Korea," *Bioresour. Technol.*, **102**, 9550-9557 (2011).
2. Leckner, B., "Process Aspects in Combustion and Gasification Waste-to-energy (WtE) Units," *Waste Manage.*, **37**, 13-25 (2015).
3. Viklund, P., "Superheater Corrosion in Biomass and Waste Fired Boilers," Ph.D Dissertation, KTH, Stockholm (2013).
4. Patumsawad, S., and Cliffe, K. R., "Experimental Study on Fluidised Bed Combustion of High Moisture Municipal Solid Waste," *Energy Conversion and Manage.*, **43**, 2329-2340 (2002).
5. Shaop, S., "Could Biomass Boilers be Operated at Higher Steam Efficiencies (Higher temps.)," International Workshop on High Temperature Corrosion in Biomass Installation (2014).

6. Persson, K., Broström, M., Carlsson, J., Nordin, A., and Baclman, R., "High Temperature Corrosion in a 65MW Waste to Energy Plant," *Fuel Process. Technol.*, **88**, 1178-1182 (2007).
7. Karlsson, S., Pettersson, J., and Johansson, L.-G., "Alkali Induced High Temperature Corrosion of Stainless Steel: The Influence of NaCl, KCl and CaCl<sub>2</sub>," *Oxidat. Metals*, **78**(1-2), 83-102 (2012).
8. Enestam, S., Bankiewicz, D., Tuiremo, J., Makela, K., and Hupa, M., "Are NaCl and KCl Equally Corrosive on Superheater Materials of Steam Boilers?," *Fuel*, **104**, 294-306 (2013).
9. Viklund, P., Hjörnhede, A., Henderson, P., Stalenheim, A., and Pettersson, R., "Corrosion of Superheater Materials in a Waste-to-energy Plant," *Fuel Process. Technol.*, **105**, 106-112 (2013).
10. Wand, S. L., Li, H. X., Zhang, X. F., and Yi, S., "Effects of Cr Contents in Fe-based Bulk Metallic Glasses on the Glass Forming Ability and the Corrosion Resistance," *Mater. Chem. Physics*, **113**, 878-883 (2009).
11. Xu, T., Pang, S., Li, H., and Zhanf, T., "Corrosion Resistant Cr-based Bulk Metallic Glasses with High Strength and Hardness," *J. Non-Crystalline Solids*, **410**, 20-25 (2015).
12. Alexander, P. A., In Johnson, R., and Littler, D. J., Eds., *The Mechanism of Corrosion by Impurities*, London, Butterwoths, 571 (1963).
13. Lehmusto, J., Skrifvars, B.-J., Yrjas, P., and Hupa, M., "High Temperature Oxidation of Metallic Chromium Exposed to Eight Different Metal Chlorides," *Corrosion Sci.*, **53**(10), 3315-3323 (2011).
14. Kim, B. J., Ryu, C. K., Lee, U. D., Kim Y. D., Lee, J. W., and Song, J. H., "A Technical Review on the Protective Measures of High Temperature Corrosion of Boiler Heat Exchangers with Additives," *Clean Technol.*, **23**(3), 223-236 (2017).
15. Lee, D.-B., "High-Temperature Corrosion by Chlorides in Biomass-Fired Plants," *J. Korean Inst. Surface Eng.*, **49**(1), 14-19 (2016).
16. 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).
17. 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).
18. 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).
19. 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).
20. Wang, L., Skjevraak, G., Hustad, J., E., and Grønli, M. G., "Sintering Characteristics of Sewage Sludge Ashes at Elevated Temperatures," *Fuel Processing Technol.*, **96**, 88-97 (2012).
21. Elled, A. L., Davidsson, K. O., and Amand, L. E., "Sewage Sludge as a Deposit Inhibitor when Co-Fired with High Potassium Fuels," *Biomass and Bioenergy*, **34**, 1546-1554 (2010).
22. Adams, E. M., Peters, K. E., Diederer, S. W., and Winjhoven, P. F., "Preventing boiler corrosion," *Waste Management World* (2004).