

지역난방 시스템의 순환수에 따른 보일러 튜브의 부식 특성

홍민기¹ · 조정민¹ · 송민지¹ · 김우철² · 하태백² · 이수열^{1,†}

¹충남대학교 신소재공학과, 대전광역시 유성구 궁동 대학로 99

²한국지역난방공사 미래개발원, 경기 용인시 기흥구 기곡로 92

(2018년 11월 20일 접수, 2018년 12월 05일 수정, 2018년 12월 05일 채택)

Corrosion Behavior of Boiler Tube under Circulation Water Conditions in District Heating System

Minki Hong¹, Jeongmin Cho¹, Min Ji Song¹, Woo Cheol Kim², Tae Baek Ha², and Soo Yeol Lee^{1,†}

¹Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

²Frontier Research & Training Institute, Korea District Heating Corp., Yongin 17099, Republic of Korea

(Received November 20, 2018; Revised December 05, 2018; Accepted December 05, 2018)

In this study, corrosion behavior of a SA178-A alloy used in the boiler tube of a district heating system was investigated in different environments where it was exposed to pure water, district heating (DH) water, and filtered district heating (FDH) water. After the corrosion test, the surface morphology was examined for observation of the number of pitting sites and pitting area fraction, using a scanning electron microscope. The DH water and FDH water conditions resulted in a lower corrosion potential and pitting potential, and revealed a significantly higher corrosion rate than the pure water condition. The pitting sites in the DH water (pH 9.6) were approximately eighteen times larger than those in the pure water (pH 9.6). Compared to the DH water, the corrosion potential became more noble in the FDH water condition, where iron ions were reduced through filtration. However, the corrosion rate increased in the FDH water due to an increased concentration of chloride ions, which deteriorated the stability of passive film.

Keywords: District heating system, Boiler water, Corrosion, Potentiodynamic polarization

1. 서론

지역 난방 시스템은 차세대 에너지 생산 시설 중 하나로 태양열 에너지, 풍력 에너지 등의 친환경 에너지가 과소비 되었을 때 대체될 수 있는 생산 시스템이다 [1]. 지역난방이란 에너지 수요가 많은 대규모 사용 시설을 위해 생산시설에서 생산한 열을 일괄적으로 공급하는 시설을 말한다 [2]. 지역난방 시스템은 친환경적이고 경제적이기 때문에 다른 국가에서도 많이 사용하고 있으며 [3-5], 최근에는 화석 연료를 사용하지 않고 전량 재활용 가능한 연료를 사용하는 4세대 지역난방 시스템을 연구하고 있어 [6] 현재 친환경 에너지 생산기술의 선두주자로 손꼽히고 있다. 하지만 열 효율을 높이는 방법론적인 연구는 많이 진행되고 있는 반면에, 생산설비의 장시간 운영에 따른 노후화 및 작동 환경에

따른 파손의 방지대책 연구는 많이 진행되지 않고 있다.

지역난방 시스템에서는 다양한 파손이 발생하고 있으며 이러한 파손은 열 효율뿐만 아니라 상당한 경제적인 손실을 가져오며 시설의 안전 운영에 큰 피해를 가져온다 [7]. 파손의 원인으로는 크게 두가지 원인이 있다. 첫째, 지역난방 시스템은 에너지 수요에 따라 기동 및 정지가 일정하지 않은 일일기동정지(Daily Start and Stop, DSS)를 하기 때문에 생산 설비에서 사용되는 재료는 피로 환경에 노출되고 이로 인해 파손이 종종 발생한다. 둘째, 지역난방 시스템의 배열 회수 보일러 및 침두 부하 보일러 등 온수 시설은 튜브 내부에서 보일러 수가 순환하면서 열 교환을 하게 되는데, 이 보일러 수의 오염도에 따라 부식이 발생한다. 대부분의 보일러 시설은 탄소강을 사용하고 있기 때문에 알칼리 처리를 한 보일러 수를 사용하여 탄소강 튜브의 내부 표면에 부동태 피막을 형성시켜 내식성을 증가시킨다 [8]. 하지만 보일러 수는 시설의 목적 및 환경에 따라 처리하는 방법이 각각

[†] Corresponding author: sylee2012@cnu.ac.kr

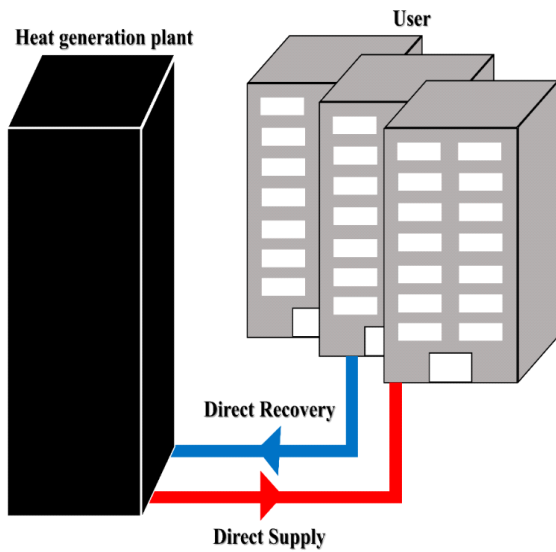


Fig. 1 Schematic view of the direct supply and recovery district heating system.

다르며 처리 후 미치는 영향까지 고려하여 시설의 안정성을 확보하여야 한다. 국내 KS 규격에는 보일러의 가동 압력 및 수처리에 따라 보일러 수 관리 규정을 정하였지만 [9], 지역난방 시스템은 각 시설마다 서로 다른 관리 규정에 따라 보일러 수를 관리하고 있다. 또한 열 병합 발전소 (Combined Heating and Power plant)와 같이 대규모 시설에서는 사용 설비와 생산 설비 사이의 공급 관에서 열 교환을 발생시켜 [5] 설비 시설의 순환수가 오염되는 정도가 적기 때문에 순수 (Pure water)를 사용할 수 있지만, 첨두 부하 보일러 (Peak Load Boiler)와 같이 비교적 규모가 작은 열 생산 시설에서는 Fig. 1과 같이 공급 도중 열 교환을 발생시키지 않고, 직접 사용 시설에 공급 된 후 회수

되기 때문에 오염도가 매우 높은 지역 난방 수 (District Heating Water, DH water)를 사용한다. 본 연구에서 이용된 지역 난방 수를 사용하고 있는 발전 시설에서는 pH 9 ~ 10, 철 이온 0.3 ppm 이하, 구리 이온 0.1 ppm 이하, 경도 1.5 이하로 관리하고 있다.

본 연구는 지역난방 시스템의 보일러 수에 따라 발생하는 부식 거동을 이해는 기초 연구로서, 지역난방에서 사용하고 있는 다양한 수질에 대하여 실제 사용되고 있는 탄소강 튜브 소재를 이용하여 부식 특성을 평가하였다.

2. 연구방법

본 연구에 사용된 시편은 보일러 튜브로 현재 쓰여지고 있는 강종 SA178-A 튜브를 가공하여 제작하였으며, Certified Material Test Report (CMTR)에 명시된 조성 과 American Society for Testing and Materials (ASTM)에 명시된 조성을 Table 1에 나타내었다. 전기 저항 용접 (Electric Resistance Welding)로 제작된 SA178-A의 심 라인(Seam line)의 효과를 피하고자 Fig. 2에서 보여주는 위치에서 17 mm × 17 mm × 1 mm으로 샘플을 가공하였다.

이온크로마토그래프 (Ion chromatograph, 881 CompactC pro)와 유도결합플라즈마방출분광기 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer, OPTIMA 7300 DV)를 사용하여 분석한 용액의 이온 농도를 Table 2에 나타내었다. 실험에 사용된 용액은 크게 세 종류로써, (1)순수를 사용하는 보일러 시설의 순환수를 모사하기 위한 증류수, (2)실제로 사용되고 있는 지역 난방 수 (District Heating water, DH water), (3)지역난방 순환수에 주로 포함되어 있는 철 이온을 여과시킨 지역 난방 수 (Filtered District Heating water, FDH water)가 실험에 사용되었

Table 1 Chemical composition of SA178-A (wt%)

	Heat No.	Fe	C	Mn	S	P	Si
CMTR	SB07134	Bal.	0.08	0.46	0.002	0.009	0.1
ASTM	-	Bal.	0.06-0.18	0.24-0.63	≤0.035	≤0.035	-

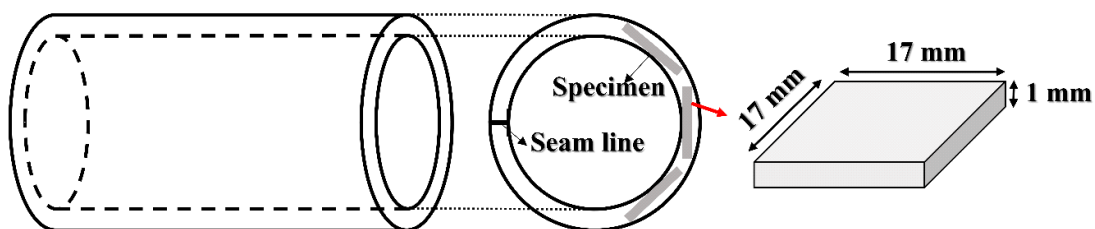


Fig. 2 Specimen preparation for the corrosion test.

Table 2 Water conditions for potentiodynamic polarization

Water conditions	Na (ppm)	Fe (ppm)	Si (ppm)	Cl (ppm)
Pure water-pH 9.6	-	-	-	-
Pure water-pH 10.5	-	-	-	-
District Heating (DH) Water-pH 9.6	61.6	36.9	3.98	38.9
Filter District Heating (FDH) Water-pH 9.6	63.57	0.51	1.91	50.9
FDH Water-pH 10.5	63.57	0.51	1.91	50.9

Table 3 Potentiodynamic polarization results using Tafel extrapolation

Water conditions	E_{Corr} (mV _{Ag/AgCl})	I_{Corr} (mA/cm ²)	β_a (mV _{Ag/AgCl})	β_c (mV _{Ag/AgCl})	E_{pit} (mV _{Ag/AgCl})
Pure water-pH 9.6	-455.93	2.222	385.4	299.1	-60
Pure water-pH 10.5	-503.653	4.67	310.3	222.0	400
DH Water-pH 9.6	-662.814	5.566	120.0	307.7	-150
FDH Water-pH 9.6	-604.375	12.433	149.7	203.2	-90
FDH Water-pH 10.5	-606.834	14.659	153.6	209.2	20

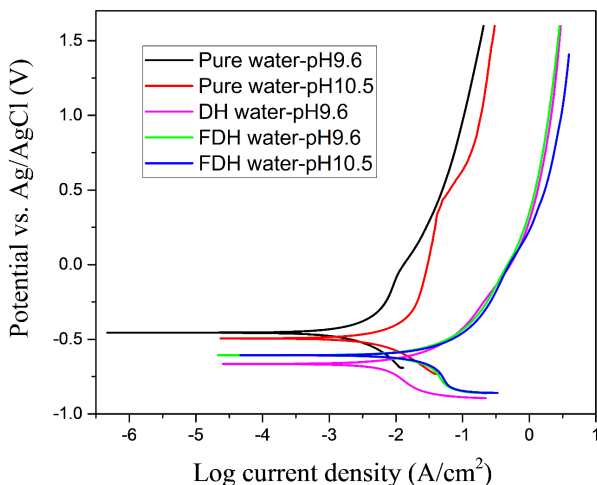
다. 여과된 지역 난방수는 2달 동안 설비 가동과 함께 철 이온을 여과시킨 용액이며, 이에 대한 용액 성분 조사를 Table 2에 나타내었다. 본 연구에 사용된 순환수를 이용하는 열 생산 시설에서는 pH 9 ~ 10의 관리기준을 가지고 있기 때문에, 각 보일러 수 샘플에 수산화나트륨 (NaOH)을 첨가하여 pH를 9.6로 조절하였으며, 추가로 pH에 따른 부식 특성을 평가하기 위하여 순수과 여과된 지역난방수를 pH 10.5로 만들어서 실험에 사용하였다.

보일러의 순환수 환경에 따른 재료의 부식 특성 평가를 위하여 동전위 분극 실험 (Potentiodynamic polarization)을 실시하였다. 시편 표면을 SiC sand paper #600까지

연마 후 1cm²의 면적을 노출시켜 실험을 진행하였다. 각 용액에 대하여 1.66 mV/sec의 주사 속도로 실험을 진행하였으며 기준 전극으로는 Ag/AgCl 전극을, 상대 전극으로는 흑연을 사용하였다. 분극 실험 후 주사 전자 현미경 (Scanning electron microscope (SEM), LYRA3 XMU)을 활용하여 표면을 관찰하였다. 촬영한 이미지는 ImageJ 소프트웨어를 통해 표면에 생성되어 있는 피팅 개수 (pitting site)와 면적률 (pitting area fraction)을 구하였다.

3. 결과 및 토론

순수를 모사한 보일러 수와 지역 난방 수 환경에서의 동전위 분극 실험 결과를 Fig. 3과 Table 3에 나타내었다. 타펠 외삽법을 사용하여 부식 전위 (E_{corr})와 부식 전류 밀도 (부식 속도, I_{corr})를 측정하였다. 또한 각 실험의 양극 산화 반응에서 산화막이 피팅에 의해 부식이 진행되면서 전류 밀도의 변화량이 급격히 변하는 변곡점, 피팅 전위 (E_{pit})를 측정하였다. 순수 환경 (Pure water)에서 부식 전위는 pH 9.6일 때가 pH 10.5보다 더 귀 방향(+)에 있으므로 부식이 발생할 수 있는 구동력이 pH 10.5보다 더 작은 것을 알 수 있었으며, pH 10.5에서의 부식전류밀도는 pH 9.6보다 약 2배 크게 나타났다. 동전위에 실험 결과로부터, 순수환경에서의 두 조건 모두 견고한 부동태 피막이 형성되지 않음을 알 수 있었으며, 피팅 전위는 pH 10.5의 순수가 더 높게 측정되었지만, 전체적인 양극 산화 전류 밀도가 pH 9.6 보다는 pH 10.5가 더 큰 것을 알 수 있었다. 지역 난방 수 (DH

**Fig. 3** Potentiodynamic polarization behavior in pure water and district heating water conditions.

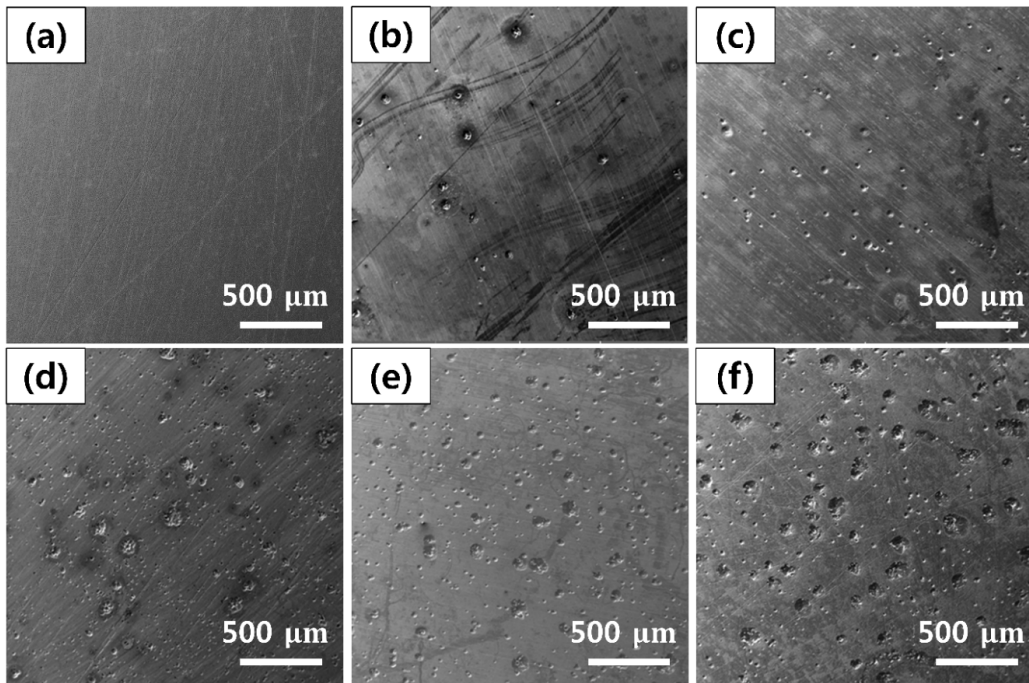


Fig. 4 Surface morphology of the tested samples: (a) before electrochemical test, (b) pure water at pH 9.6, (c) pure water at pH 10.5, (d) district heating (DH) water at pH 9.6, (e) filtered district heating (FDH) water at pH 9.6, (f) filtered district heating (FDH) water at pH 10.5.

Table 4 Pitting sites and pitting area fraction for the tested samples after potentiodynamic polarization

Water conditions	Pitting sites (mm ⁻²)	Pitting area fraction (%)
Pure water-pH 9.6	10.63	0.81
Pure water-pH 10.5	28.20	1.82
DH water-pH 9.6	195.08	13.54
FDH water-pH 9.6	91.76	7.88
FDH water-pH 10.5	104.94	13.85

water) 환경에서는 순수보다 부식 전위가 활성 방향(-)에 위치하였으며 부식 속도도 순수 환경보다는 더 빠르게 나타났다. 피팅 전위 또한 순수보다 대체로 낮은 전위에서 발생하였고, 분극 곡선이 전체적으로 그래프의 오른쪽에 위치해 전류 밀도가 순수보다는 상당히 높은 것을 확인하였다. 철 이온이 여과된 지역 난방수 (FDH water, pH 9.6)도 마찬가지로 순수 보다는 양극 산화 전류 밀도가 훨씬 높은 것을 알 수 있었다. 철 이온이 여과된 지역 난방수 (FDH water, pH 9.6)는 철 이온 함량이 줄어들면서 부식 전위가 DH 수 (pH 9.6) 보다는 귀 방향 (+)에 있지만 부식 속도 (I_{corr})는 더욱 빨라진 것을 알 수 있었다. pH 10.5의 여과된 지역난방수 (FDH water, pH 10.5)는 부식 전위가 pH 9.6의 여과된 지역난방수와 근사값을 보였지만, 부식 속도는 조금 더 증가한 것을 확인할 수 있었다.

동전위 분극 실험 이후에 용액에 노출된 재료의 표면 상태

변화를 Fig. 4에 나타내었고, 표면에 나타난 피팅의 개수 (pitting site)와 면적률 (pitting area fraction)을 ImageJ 소프트웨어로 측정하여 Table 4에 나타내었다. Fig. 4a는 SiC sand paper #600으로 폴리싱한 전기화학 실험 전의 샘플 표면이다. 순수 환경에서는 pH 10.5의 피팅 전위가 pH 9.6 보다 높으므로 피팅이 더 늦게 생성되었지만, 산화 반응에서의 전체적인 전류 밀도가 더 높게 측정되었기에 pH 10.5가 부식이 더 활발히 진행된 것으로 보이며, 피팅 개수와 총 면적률의 증가가 이를 뒷받침한다. 지역 난방수 (DH water, pH 9.6)는 피팅 전위가 $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 로 다른 용액 조건에 비해 현저히 낮아 피팅이 초기에 발생되어 가장 오랫동안 부식이 발생되었고 피팅 개수는 $195.08 / \text{mm}^2$ 로 가장 많았다 (Fig. 4d, Table 4). pH 9.6의 여과된 지역난방수 (FDH)는 여과되기 전 지역난방수보다 피팅 개수가 줄어든 것을 확인하였다 (Fig. 4e, Table 4).

pH 10.5의 여과된 지역 난방 수는 다른 수질 조건보다 양극 산화 반응의 그래프가 오른쪽에 위치한 것으로 보아 가장 활발하게 부식이 일어난 것으로 보이며 그로 인해 피팅 면적률이 가장 크게 측정되었다 (Fig. 4f, Table 4).

분극 곡선에 있어 전체적으로 지역 난방 수는 순수보다 양극 산화 전류 밀도가 크게 증가한 것을 볼 수 있었다. 또한 튜브 부식 전위를 낮추었으며 부식 전류가 크게 나타났기 때문에 지역 난방 수가 순수보다 튜브의 부식을 더 촉진시키는 것을 알 수 있었다. 이는 발전 시설에서 지역 난방 수는 사용 시설에 직접적으로 공급했다가 회수하기 때문에 다양한 이온이 함유되었고 이러한 다양한 이온이 산화 환원 반응에 참여함으로써 부식 전위를 낮춘 것으로 생각된다. 지역 난방 순환수 (DH 수)에 다량으로 함유된 철 이온을 감소시키기 위하여 2달 동안 여과한 순환수 (FDH 수)를 비교해 보면, FDH 수는 결과적으로 부식 전위를 귀 방향(+)으로 만들었지만, 그에 반해 염소 이온의 증가를 가져왔다. 이는 염소가 알칼리 분위기에서 부동태 피막의 안정성을 저해시켜 탄소강 튜브를 더욱 취약하게 만들었기 때문에 부식속도가 빨라진 것으로 판단된다. 또한 순수와 지역난방수 모두 pH를 증가시키면 부식속도가 빨라지는 것을 알 수 있었다. 발전 시설 내에서 현재 관리하고 있는 수질 관리 항목은 pH, 철 이온, 구리 이온, 경도를 규정하고 있지만, 본 연구 결과로부터 염소 이온과 같은 부식 민감성을 증가시킬 수 있는 이온을 추가적으로 관리해야 할 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 지역난방에서 실제로 사용되고 있는 순환수를 이용하여 보일러 튜브 재료의 부식 특성을 평가하였다. 순수를 사용하는 시설이 아닌, 지역 난방 수가 사용 시설에

직접적으로 공급 및 회수가 되는 생산 시설의 설비들은 부식에 더 취약한 환경을 가지고 있으며 이를 증명하기 위해 동전위 분극 실험을 통해 부식 전위 (E_{corr}), 부식 전류 밀도 (부식 속도, I_{corr}), 피팅 전위 (E_{pit})를 비교하였다. 그 결과 지역 난방 수는 순수에 비해 부식 전위 및 피팅 전위를 낮추 주었고, 부식 전류와 양극 산화 전류의 상당한 증가를 가져왔다. 철 이온을 2달 동안 여과하면서 부식 전위가 귀 방향(+)로 이동하였지만, 2달 동안 실제로 가동된 발전 시설에서 염소 농도가 상승하면서 전체적인 부식 속도의 증가를 가져왔다.

감사의 글

본 연구는 한국지역난방공사의 지원을 받아 진행되었습니다.

References

1. H. Lund, B. Moller, B. V. Mathiesen, and A. Dyrelund, *Energy*, **35**, 1381 (2010).
2. Y. S. Chang, S. W. Jung, S. M. Lee, J. B. Choi, and Y. J. Kim, *Appl. Therm. Eng.*, **27**, 2524 (2007).
3. P. A. Østergaard and H. Lund, *Appl. Energy*, **88**, 479 (2011).
4. H. Gadd and S. Werner, *Appl. Energy*, **106**, 47 (2013).
5. D. Connolly, H. Lund, B. V. Mathiesen, S. Werner, B. Möller, U. Persson, T. Boermans, D. Trier, P. A. Østergaard, and S. Nielsen, *Energy Policy*, **65**, 475 (2014).
6. H. Lund, S. Werner, R. Wiltshire, S. Svendsen, J. E. Thorsen, F. Hvelplund, and B. V. Mathiesen, *Energy*, **68**, 1 (2014).
7. Y. S. Kim and J. G. Kim, *Eng. Fail. Anal.*, **83**, 193 (2018).
8. F. D. Fatah, A. Mostafaei, R. H. Taghani, and F. Nasirpour, *Eng. Fail. Anal.*, **28**, 69 (2013).
9. KS B 6209, Water conditioning for boiler feed water and boiler water (2017).