

우드칩을 연료로 하는 열병합발전소의 회분 퇴적 및 설비 고장 원인 분석

송민지¹ · 김우철² · 김희산³ · 김정구⁴ · 이수열^{1,†}

¹충남대학교 신소재공학과, 대전광역시 유성구 대학로 99

²한국지역난방공사 플랜트기술처 플랜트관리·QC부, 경기도 성남시 분당구 분당로 368

³홍익대학교 나노신소재학과, 세종특별자치시 조치원읍 세종로 2639

⁴성균관대학교 신소재공학부, 경기도 수원시 장안구 서부로 2066

(2023년 6월 02일 접수, 2023년 6월 17일 수정, 2023년 6월 20일 채택)

Investigating the Cause of Ash Deposition and Equipment Failure in Wood Chip-Fueled Cogeneration Plant

Min Ji Song¹, Woo Cheol Kim², Heesan Kim³, Jung-Gu Kim⁴, and Soo Yeol Lee^{1,†}

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

²Plant Management & QC Division, Korea District Heating Corp., Seongnam-si 13585, Republic of Korea

³Department of Nanomaterials Engineering, Hongik University, Sejong 30016, Republic of Korea

⁴School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Republic of Korea

(Received June 02, 2023; Revised June 17, 2023; Accepted June 20, 2023)

The use of biomass is increasing as a response to the convention on climate change. In Korea, a method applied to replace fossil fuels is using wood chips in a cogeneration plant. To remove air pollutants generated by burning wood chips, a selective denitrification facility (Selective catalytic reduction, SCR) is installed downstream. However, problems such as ash deposition and descaling of the equipment surface have been reported. The cause is thought to be unreacted ammonia slip caused by ammonia ions injected into the reducing agent and metal corrosion caused by an acidic environment. Element analysis confirmed that ash contained alkali metals and sulfur that could cause catalyst poisoning, leading to an increase in the size of ash particle and deposition. Measurement of the size of ash deposited inside the facility confirmed that the size of ash deposited on the catalyst was approximately three times larger than the size of generally formed ash. Therefore, it was concluded that a reduction in pore area of the catalyst by ash deposition on the surface of the catalyst could lead to a problem of increasing differential pressure in a denitrification facility.

Keywords: Woodchip, Biomass, Selective catalytic reduction, Ash deposition, Ammonia slip

1. 서론

온실가스 저감을 위해 신재생에너지를 활용하여 열과 전기를 생산(열병합발전)하는 방법은 기후변화 협약에 대응하는 효과적인 방법 중 하나이다. 그중 국내에서는 열병합발전 설비의 연료로 소나무재선충 피해목을 활용한 우드칩 바이오매스를 사용하고 있다. 하지만 우드칩은 연소하면서 회분(Ash)과 질소산화물(NO_x)이 발생한다. 이를 그대로 방출할 경우 대기오염을 일으키는 문

제가 있다. 따라서 연소 이후에 배출되는 가스를 전기 집진기(Electrostatic precipitator, ESP), 배연탈질설비(Selective catalytic reduction, SCR)를 통과시켜 법적 규제기준으로 적용되는 배출허용기준에 적합하도록 정제된 후 스택(Stack)을 통해 대기 중으로 배출하고 있다. 분말형태의 회분은 Na, K, Mg, Ca, Al 등의 무기물, 산화물로 구성되며 [1,2], 보일러 설비 하단에 쌓인 재를 제거하거나 전기집진기를 설치하여 제거한다. 질소산화물(NO_x)은 SCR 설비에서 제거하게 되는데, SCR 내부 하단에 놓인 벌집 형태의 촉매체를 배기가스가 통과하면서 환원제와 반응해 질소(N_2)로 전환되어 배출된다. 하지만 NO_x 제거를 위해 사용되는 SCR의 고장이 최근

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

송민지: 박사과정, 김우철: 책임연구원, 김희산: 교수, 김정구: 교수, 이수열: 교수

빈번하게 보고되고 있다. 우드칩 연소 시 발생하는 부 성분과 SCR 환원제가 설비 고장원인으로 지목되며, 염 소 [3,4] 및 알칼리 금속 [4-6]에 의한 부식, 환원제에 의한 촉매 피독 [7,8] 등이 보고되고 있다. 본 연구의 탈 질설비 또한 운영 중에 SCR 설비의 차압 상승이 확인 되었으며, 그로 인해 NO_x의 환원 효율 감소와 설비 내 부 산화로 인한 얇은 철 산화물(Scale)의 박리가 보고되 었다. 탈질설비의 고장은 열 생산설비 정지로 연결되며, 생산효율 감소 및 유지비용으로 인한 경제적 손실을 일 으키기때문에 화석연료를 대체하는 흐름에 장애가 된다. 향후 바이오매스 활용 설비의 안정적인 운영을 위해 문 제 발생 원인을 명확히 규명하고 설비를 예방할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 우드칩을 연료로 하는 침 두보일러의 설비계통 중 선택적 촉매 탈질설비에서 발 생한 고장 원인 분석을 수행하여 효과적인 대책 수립에 도움이 되고자 한다.

2. 연구방법

SCR 설비의 내벽 및 H형강은 저탄소 구조강 SS275 로 구성되며, 하부에는 촉매재가 놓여있는 형태이다. 설 비 고장을 일으키는 원인 파악을 위해 설비 내부 및 운 영환경 조사를 수행하였다. 현장 조사 과정에서 확인된 퇴적된 회분 및 설비 표면의 생성물 샘플을 여러 위치 에서 수집하였으며, ESP에서 분리된 회분은 SCR 내부

에서 위치별로 수집된 회분과 비교하기 위해 수집하여 분석하였다. 수집된 회분 샘플에 포함된 성분을 평가하 고자 에너지 분산형 분광분석법(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)을 수행하였다. 설비 내부 환경 조성 에 영향을 주는 인자로, 수용액 환원제 투입으로 인한 습도 상승, 함수율이 높은 연료(우드칩) 연소로 발생하 는 수증기, SCR 촉매 부산물 영향을 고려하여 순수에 용해시킨 후 이온 크로마토그래프(Ion chromatography, IC), 유도결합플라즈마 질량분석기(Inductively coupled plasma mass spectrometer, ICP-MS)를 통해 분석을 수행 하였다.

3. 연구결과

3.1 운영 환경 및 설비 내부 조사

본 연구의 열병합발전 설비는 자연순환 수관식 보일 러이며, 후단에 ESP, SCR 설비가 설치된 형태이다(Fig. 1). 셀(Cell) 40 × 40, 피치(Pitch) 3.7 mm, 두께 0.5 mm의 벌집 형태의 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매를 사용한다. 환원제 로 암모니아 25% 수용액과 요소수를 사용하는 NH₃-SCR 시스템으로, 상황에 따라 유동적으로 주입펌프 (Injection pump)를 통해 환원제를 조절하여 주입한다.

Fig. 2는 SCR 내부에서 촬영된 모습이다. Fig. 2a는 SCR 구조물 벽면과 H형강이며, 상부에서 하부로 가스 가 흐른다. 벽면 및 H형강에 회분 퇴적(Deposition)이 육

Table 1. Nominal chemical composition of SS275 (KS D 3503, ASTM)

Element	C	Si	Mn	P	S	Fe
wt%	0.25	0.45	1.40	0.050	0.050	Bal.

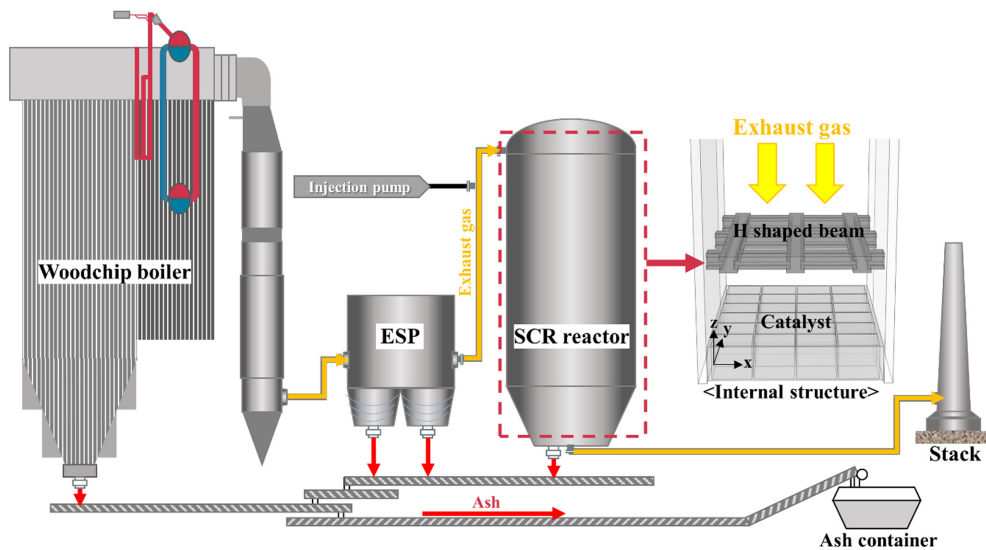


Fig. 1. Design diagram for combined heat and power generation using wood chips as fuel

안으로 확인되며, 구조물 벽면은 회분 부착으로 불균질한 표면이 관찰되었다(Fig. 2b). 가스 흐름에 수직으로 놓인 H형강은 회분 퇴적 및 부착과 함께 스케일 박리가 발생하였고(Fig. 2c), 최외곽의 회분을 제거하고 관찰한 결과 더욱 뚜렷한 스케일 박리가 관찰되었다(Fig. 2d). 상대적으로 온도가 낮은 벽면에 회분 부착이 발생하며, 수분이 있는 환경에서 회분 내 성분이 표면 스케일을 형성한다 [9]. 형성된 표면 스케일은 가동정지 및 운영 온도의 변화로 표면과의 열팽창률 차이로 쉽게 박리된다 [10-12].

Fig. 3은 SCR 하단에 놓인 촉매체에 퇴적된 회분과 스케일의 모습이다. SCR 하단에 놓인 촉매 위로 회분과 스케일이 촉매 위로 퇴적되어 있었다(Fig. 3b). 회분

퇴적은 촉매 기공 면적을 줄여 배압 상승을 문제를 일으키며, 촉매 반응을 저하시키므로 퇴적 원인에 대한 분석은 회분 내부 성분 분석을 통해 수행하였다.

3.2 성분분석

ESP에서 제거된 회분 및 SCR 내부에서 수집한 회분을 EDS 성분 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. SCR 내부에서 수집된 회분은 알칼리 금속(Na, K), 알칼리 토 금속(Ca, Mg), 황(S), 염소(Cl), 알루미늄(Al) 및 실리콘(Si)을 포함하는 것으로 분석되었다. ESP에서 제거된 회분과 비교하였을 때 SCR 내부에서 수집된 모든 회분 샘플에서 황이 2배 이상 높게 측정되었다. 우드칩과 같은 목재는 연소 후 SiO_2 , K_2O , CaO , P_2O_5 , SO_3 , Na_2P , Al_2O_3 , MgO , MnO 등의 성분을 포함한다 [2]. 따라서, 보일러 연료인 우드칩이 연소하면서 발생한 회분으로 판단되며, ESP에서 완전히 제거되지 않은 회분 일부가 유입됨으로써 SCR 설비에 악영향을 끼쳤을 것으로 추측된다.

회분 수용액을 IC 및 ICP 분석한 결과를 Table 3에 나타내었다. 분석 결과, ESP에서 제거된 회분과 비교하여 황산염(SO_4^{2-})은 최대 2.2배 높게 측정되었으며, 칼륨(K^+)은 최대 3.8배 높게 측정되었다. 황산염은 수증기와 만나 강한 산성 환경을 만들어 설비부식을 일으키며 [13-16], 알칼리 금속은 촉매 피독(Catalyst poisoning)을 일으켜 촉매의 활성기에 흡착하여 표면의 미세한 기공

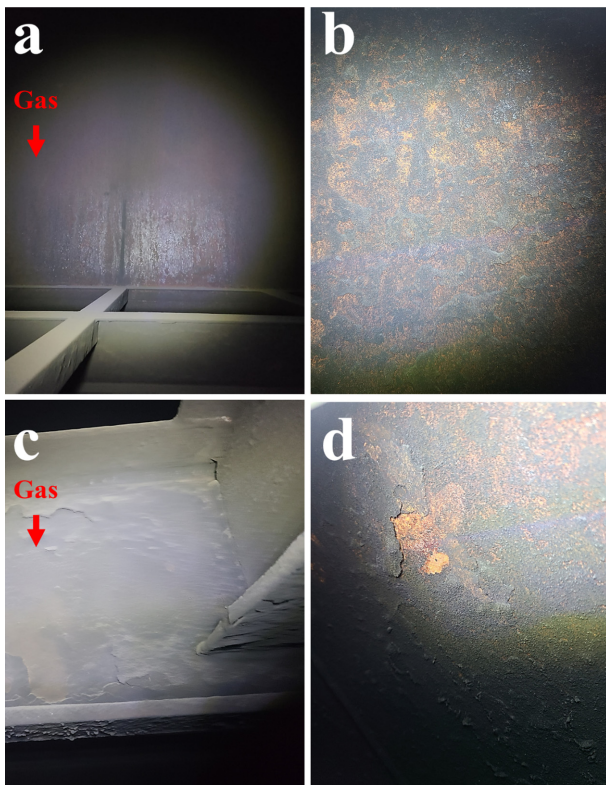


Fig. 2. Facility on-site inspection results: (a) SCR facility wall and H shaped beam, (b) close-up view of SCR facility wall, (c) H-beam, (d) close-up view of H-beam surface

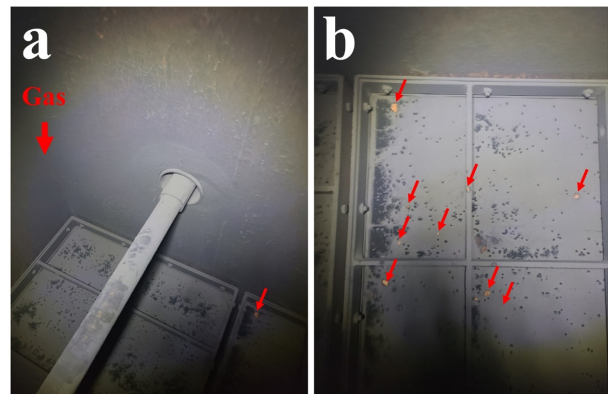


Fig. 3. Facility on-site inspection results: (a) SCR facility wall and catalyst, (b) ash deposition on the catalyst

Table 2. EDS analysis result of ash samples (unit: wt%)

Elements	Na	K	Ca	Mg	S	Cl	O	Al	Si
SCR Wall	0.34	0.36	0.31	0.18	0.75	0.26	29.83	0.86	1.72
H shaped beam	0.27	0.54	0.68	0.23	0.78	0.18	28.67	1.25	2.63
Ash on the catalyst	0.2	1.09	1.67	0.34	0.74	0.08	18.62	1.95	4.07
ESP	0.31	1.23	1.71	0.33	0.3	0.15	33.5	3.03	10.87

Table 3. IC and ICP result of ash samples (unit: ppm)

Elements	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Si
SCR Wall	5.18	0.49	12.99	2.41	0.48	0.12
H shaped beam	4.74	0.52	20.13	2.46	0.33	0.08
Ash on the catalyst	5.19	0.42	30.04	3.98	7.3	0.39
ESP	9.95	0.5	13.41	2.87	1.9	0.39

을 막는 것으로 알려져 있다 [13].

3.3 회분 형상 관찰

Fig. 4는 수집한 샘플을 주사전자현미경으로 관찰한 모습이다. ESP에서 제거되었던 회분은 최대 20 μm 크기를 형성하고 있으며(Fig. 4a), 촉매 위에 퇴적되었던 회분은 최대 70 μm로 3배 이상 큰 형상을 가짐을 알 수 있다(Fig. 4b). SCR 벽과 H형강에서 수집된 샘플은 회분과 설비 표면이 반응하여 산화물을 형성해 결정화된 모습을 가지는 것으로 관찰되었다(Figs. 4c, d). NH₃-SCR 시스템에서 환원제로 투입된 암모니아가 반응하지 않고 잔여가 발생할 경우, 황과 만나 NH₄HSO₄ (Ammonium sulfate, AS)와 (NH₄)₂SO₄ (Ammonium bisulfate, ABS)를 형성한다. AS와 ABS는 촉매 피독 현상을 일으키며 [13-16], 특히 ABS가 회분의 입자 크기를 증가시키고, 수분 흡수 및 접착력을 증가시킨다고 보고되었다 [16].

3.4. 회분 퇴적 발생 메커니즘

Fig. 5는 SCR 설비의 회분 퇴적 발생 메커니즘을 나

타낸 그림이다. NH₃-SCR 시스템은 암모니아 수용액(NH₃OH), 요소수(NH₂CONH₂)를 통해 암모니아 이온을 주입하여, 우드칩 연소 후 발생하는 가스 내의 NO_x를 SCR 설비에서 선택적으로 환원제와 반응시켜 N₂로 전환시킨다. 하지만 과도한 주입은 미반응 암모니아(NH₃)를 형성하는 암모니아 슬립(Ammonia slip)을 일으킨다. 미반응 암모니아는 황과 반응하여 촉매에 강한 흡착 또는 결합으로 인해 촉매 활성을 감소시키는 촉매 피독의 원인이 된다. 가스 내의 황(S)은 연소 과정에서 SO_x의 형태로 존재하며, 변환반응 및 촉매에서의 부반응을 통해 SO₃를 형성한다. SO₃는 물(H₂O)과 만나 황산을 형성하여 금속을 부식시키며 [17], 미반응 암모니아(NH₃)와 반응하여 촉매 활성을 저하시키는 NH₄HSO₄ (Ammonium sulfate, AS), (NH₄)₂SO₄ (Ammonium bisulfate, ABS)를 형성한다. ABS는 회분의 크기를 증가시키며, 회분이 포함된 알칼리 금속 또한 촉매 활성기에 흡착되어 촉매의 기공을 막아 피독 현상을 가속화시킨다. 위와 같은 이유로 기공 면적이 감소하여 통기 저하로 인해 회분 퇴적이 발생한 것으로 판단된다.

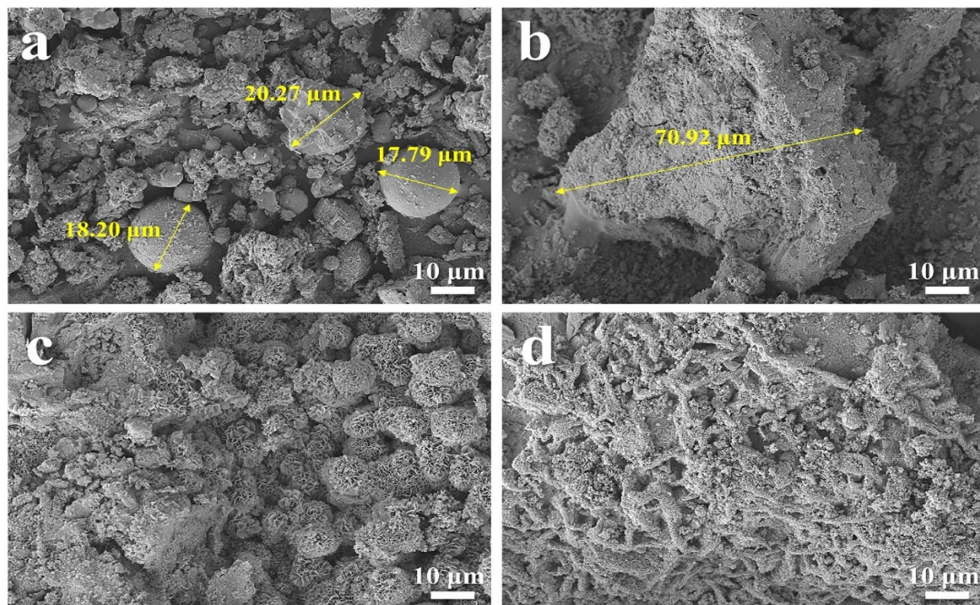


Fig. 4. Facility on-site inspection results: (a) ash at ESP, (b) ash on the catalyst, (c) surface oxides of the wall, (d) surface oxides of H shaped beam

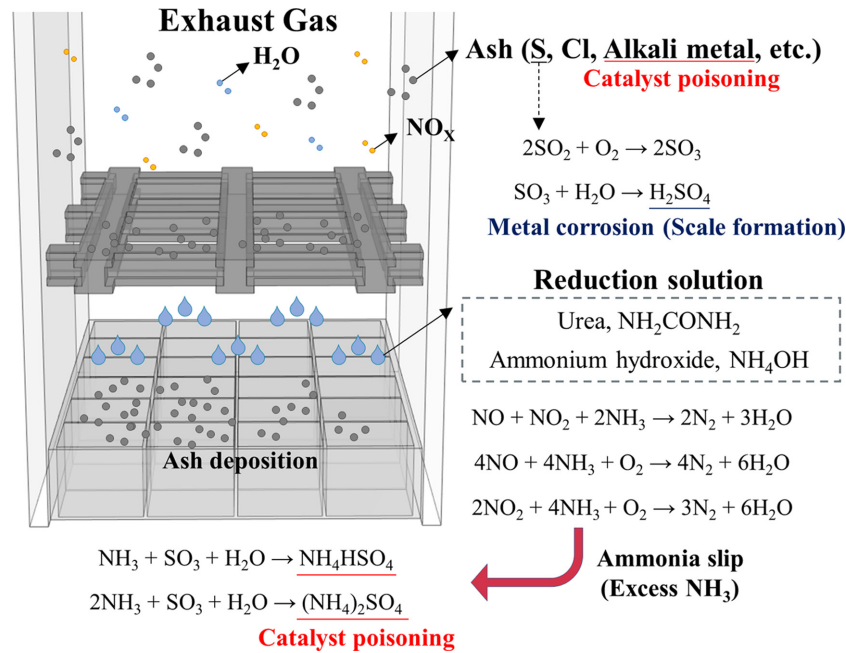


Fig. 5. Mechanisms of ammonia slip formation in SCR facility system

4. 결론

우드칩보일러의 SCR 설비 촉매의 회분 퇴적은 암모니아 수용액/요소수의 과한 주입으로 암모니아 슬립이 발생하여 AS, ABS 형태의 염이 형성되고, 염이 촉매체의 벽면에 부착되면서 공기통로를 막아 회분이 퇴적한 것으로 판단된다. 따라서 알칼리 금속과 황을 포함한 회분이 SCR 내부로 유입되지 않도록 전기집진기의 성능 향상이 요구되며, 회분 제거가 어려울 때는 충분히 내식성을 갖는 방식 코팅 적용을 통해 적어도 표면 스케일 탈락이 촉매에 퇴적되는 것을 방지해야 한다. 무엇보다도 배가스 내의 NO_x 양을 정확히 예측하여 환원제 주입 시기 및 양을 적절히 조절하여 암모니아 슬립이 발생하지 않도록 해야 된다.

Acknowledgement

본 연구는 한국지역난방공사의 지원을 받아 연구를 수행하였습니다.

References

1. M.K. Misra, K. Wk. Ragland, A. J. Baker, Wood ash composition as a function of furnace temperature, *Biomass and Bioenergy*, **4**, 103 (1993). Doi: [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(93\)90032-Y](https://doi.org/10.1016/0961-9534(93)90032-Y)

2. Y. Guo, C. Zhao, X. Chen, C. Li, CO_2 capture and sorbent regeneration performances of some wood ash materials, *Applied Energy*, **137**, 26 (2015). Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.09.086>
3. D. B. Lee, High-temperature corrosion by chlorides in biomass-fired plants, *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering*, **49**, 14 (2016). Doi: <http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2016.49.1.14>
4. S. Back, H. Yoo, H. Jang, H. Houn, Y. Seo, Effects of alkali metals and chlorine on corrosion of super heater tube in biomass circulating fluidized bed boiler, *Applied Chemistry for Engineering*, **28**, 29 (2017). Doi: <http://doi.org/10.14478/ace.2016.1094>
5. L. Luciana, S. Cimino, Poisoning of SCR Catalysts by Alkali and Alkaline Earth Metals, *Catalysts*, **10**, 1475 (2020). Doi: <https://doi.org/10.3390/catal10121475>
6. J. Yeo, S. Hong, The effect of alkali metal ions (Na, K) on NH_3 -SCR response of V/W/TiO₂, *Applied Chemical Engineering*, **31**, 560 (2020). Doi: <https://doi.org/10.14478/ace.2020.1069>
7. K. Guo, J. Ji, W. Song, J. Sun, C. Tang, L. Dong, Conquering ammonium bisulfate poison over low-temperature NH_3 -SCR catalysts: A critical review, *Applied Catalysis B: Environmental*, **297**, 120388 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120388>
8. X. Wang, X. Du, S. Liu, G. Yang, Y. Chen, L. Zhang, X.

- Tu, Understanding the deposition and reaction mechanism of ammonium bisulfate on a vanadia SCR catalyst: A combined DFT and experimental study, *Applied Catalysis B: Environmental*, **260**, 118168 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118168>
9. D. Kim, S. Choi, J. Kim, Consideration on the prediction approach of ash deposition propensity in coal-fired boilers, *Journal of the Korean Society Combustion*, **22**, 27 (2017). Doi: <http://doi.org/10.15231/jksc.2017.22.4.027>
 10. K. Jung, S. Kim, Oxidation and corrosion characteristics of AISI 304 steel under atmospheric and SO₂ gas environments at high-temperatures, *Journal of the Korean Society of Marine Engineering*, **42**, 554 (2018). Doi: <https://doi.org/10.5916/jkosme.2018.42.7.554>
 11. S. Lee, B. Min, N. Jeong, A study on characteristics of HRSG boiler inner tube scale, *Corrosion Science and Technology*, **11**, 82 (2012). https://www.j-cst.org/open-source/pdfs/web/pdf_viewer.htm?code=C00110300082
 12. M.C. Fatah, D. Agustiadi, A.W. Pramono, Failure investigation of fire-side water-wall tube boiler, *Corrosion Science and Technology*, **20**, 242 (2021). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2021.20.5.242>
 13. L. Luciana, S. Cimino, Poisoning of SCR catalysts by alkali and alkaline earth metals, *Catalysts*, **10**, 1475 (2020). Doi: <https://doi.org/10.3390/catal10121475>
 14. J. Yeo, S. Hong, The effect of alkali metal ions (Na, K) on NH₃-SCR response of V/W/TiO₂, *Applied Chemical Engineering*, **31**, 560 (2020). Doi: <https://doi.org/10.14478/ace.2020.1069>
 15. H. Xiao, C. Dou, Y. Ru, C. Qi, L. Cai, The effect of K salts on SO₂-SO₃ conversion and denitration behavior over V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts, *Catalysis Surveys from Asia*, **23**, 41 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1007/s10563-019-09265-5>
 16. K. Jiao, X. Chen, X. Bie, D. Liu, M. Qiu, S. Ma, Status and development for detection and control of ammonium bisulfate as a by-product of SCR denitrification, *Scientific Reports*, **11**, 10457 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90040-w>
 17. K. Jung, S. Kim, High-temperature corrosion characteristics of T22 and T92 steel in SO₂-containing gas at 650 °C, *Corrosion Science and Technology*, **18**, 285 (2019). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2019.18.6.285>