

## 발전소 공기에열기 소재의 배기가스 농도 및 온도에 따른 내식성 및 노점 분석

이승준<sup>†</sup>

군산대학교 ONSE대학 기관공학전공, 전북 군산시 대학로 558  
(2023년 10월 10일 접수, 2023년 10월 16일 수정, 2023년 10월 17일 채택)

## Analysis of Corrosion Resistance and Dew Point with Exhaust Gas Concentration and Temperature for Air Preheater Materials in Power Plants

Seung-Jun Lee<sup>†</sup>

Division of Marine Engineering, Kunsan National University, Gunsan 54150, Korea  
(Received October 10, 2023; Revised October 16, 2023; Accepted October 17, 2023)

Although many thermal power plants use heat recovery systems, high exhaust gas temperatures are maintained due to corrosion at dew points and ash deposits caused by condensate formation. The dew point of exhaust gas is primarily determined by the concentration of  $SO_3$  and steam, and various experiments and calculation equations have been employed to estimate it. However, these methods are known to be less suitable for exhaust gases with low  $SO_3$  concentrations. Therefore, in this study, since the temperature of the exhaust gas is expected to decrease due to the low-load operation of the coal-fired power plant, sulfuric acid condensation and low-temperature corrosion are anticipated. We aimed to conduct a quantitative evaluation to propose ways to prevent damage by limiting operating conditions and improving facilities. The experimental results showed that the corrosion rate increased linearly with rising temperatures at a certain sulfuric acid concentration. Furthermore, variations in sulfuric acid concentrations generated during the current power plant operation process did not significantly affect the dew point, and the dew point of sulfuric acid under these conditions was observed to be between 120 - 130 °C.

**Keywords:** Corrosion, Dew point,  $SO_2$ , Air preheater, S-Ten2

### 1. 서론

많은 화력 발전소에서 절탄기를 활용한 열회수 시스템을 적용하고 있지만, 응축수 발생에 의한 노점 부식과 회분의 침전 문제로 인해 높은 배기가스 온도를 유지하고 있다 [1-3]. 또한 배기가스의 열을 회수하여 연소용 공기를 가열시켜 열효율을 향상시키는 장치인 공기 예열기 역시 노점 부식으로부터 자유로울 수 없다.

이와 같은 노점 부식을 예방하기 위한 방법으로는 과잉 공기율을 적게 하여  $SO_3$ 의 생성을 방지하는 방법, 배기가스를 노점 이상의 온도로 배출하여 부식성 용액의 응결을 방지하는 방법, 첨가제 사용으로  $SO_3$  가스를 중화시켜 농도를 낮춤으로써 부식을 방지하는 방법, 그리고 고내식성 재료를 사용하는 방법 등이 있다. 이 중

저온 부식을 억제하기 위한 가장 효율적인 방법은 배기가스 온도를 응결점 이상으로 높이는 것이다. 배기가스의 응결점은 주로  $SO_3$  및 수증기 농도에 의해 결정되며, 이를 추정하기 위해 다양한 실험과 계산식이 사용되어 왔다 [4-5]. 그러나 이러한 방법은  $SO_3$  농도가 낮은 배기가스에는 적합하지 않은 것으로 알려져 있다. 또한  $SO_3$  농도는 연료의 종류,  $SO_2$ ,  $O_2$  농도, 배기가스 내 증기의 농도 및 조성 등 많은 요인에 비해 상대적으로 차지하는 비중이 낮아 외부 환경에 영향을 받기 때문에 쉽게 측정하거나 추정할 수 없다 [6-7]. Whittingham은 부식 문제에 대해 다양한 배기가스 성분의 영향을 연구하였으며 [8], Goksoyr와 Ross는 튜브 벽 온도와 튜브 벽에 응축된 산 농도 사이의 관련성을 연구하였다 [9]. Lampert는 배기가스로 가열된 히터의 응결점 부식 문제를 요약하고 가장 효과적인 방지법을 제안하였으며 [10], Barreras는 증유로 연소되는 대용량 증기 보일러의 저온 부식 손상을 실험적으로 연구하였다 [11]. 또한 Han

<sup>†</sup>Corresponding author: sjlee@ksnu.ac.kr  
이승준: 교수

은 비응축성 기체가 존재할 때 황산과 수증기의 응축률을 예측하는 수치 모델을 개발하였으며 [12], Li는 석탄 화력 보일러 가열 표면의 응결점 부식 메커니즘을 분석하였다 [13].

따라서 본 연구에서는 석탄화력 발전소의 저부하 운전 에 따라 배기가스 온도가 낮아져 황산 등이 응결하면서 저온부식이 발생할 것으로 예상됨에 따라, 이에 대한 정량적 평가를 진행하여 운전조건 제한 및 설비개선을 통한 손상 방지 방안을 제시하고자 한다. 이를 위해 발전소에서 사용하는 공기예열기 소재로 실제 환경 조건을 모사하여 실험을 진행하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1 실험 재료

발전소의 부하 조건에 따라 생성되는 배기가스의 성분 및 주변 환경이 달라지면서 부식 특성 역시 달라진다. 이에 실제 환경을 모사하고자 배기가스 성분의 실측 데이터를 기반으로 평가 조건을 선정하였으며, 그 조



Fig. 1. Sulfuric acid dew point corrosion chamber

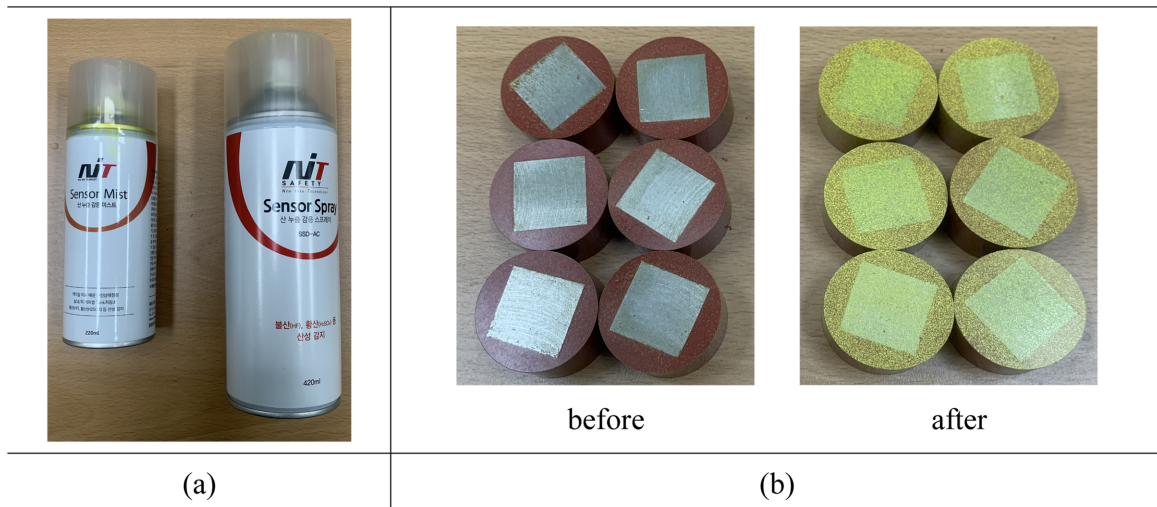


Fig. 2. Acid leak detection mist (a) and application to the specimen (b)

Table 1. Chemical compositions and temperature for exhaust gas

Chemical compositions					Temperature
CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
14.5 vol%	3 vol%	8.5 vol%	200 ~ 1600 ppm	bal.	100 ~ 130 °C

Table 2. Chemical compositions and mechanical properties for S-Ten2

Chemical compositions (wt%)								Mechanical properties		
C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ti	Yield point	Tensile strength	Elongation
0.10	0.21	0.75	0.014	0.012	0.36	0.63	0.04	398 N/mm <sup>2</sup>	513 N/mm <sup>2</sup>	29%

건은 Table 1과 같다.

실험용 소재는 기존 발전소 공기에열기 소재로 사용되는 S-Ten2를 선정하였으며, 소재의 화학 조성 및 기계적 특성은 Table 2에 나타냈다. 공기에열기 소재는 응결점 분석과 전기화학 실험을 위하여 시편 절단기를 이용해 20 mm × 20 mm로 가공하여 사용하였다. 응결점 분석용 시험편은 동일한 면적만을 노출시켜 핫마운팅하였으며, 전기화학 실험용 시험편은 동전위 분극실험 후 Tafel 분석을 위하여 도선을 연결한 후 콜드 마운팅하여 가공하였다.

## 2.2 응결점 분석

실제 운용 중인 발전소의 환경을 모사하고, 평가 조건을 만족시킬 수 있는 실험을 수행하기 위해 챔버를 제작하였다. 이 챔버는 온도 및 습도의 공급과 유지, 정량 가스 공급, 실험 조건 입력 및 컨트롤 등의 기능을 갖추었으며, 전체적인 장비의 구성 및 외관은 Fig. 1과 같다.

응결점 분석을 위해 산 누출 감지 미스트(Fig. 2)를 시험편에 도포하고, 표면에 황산 성분 응결 시 붉은 색으로 반응하는 현상을 이용하여 실험 시간을 단축시키고 높은 정확도를 확보하였다. 실험 후 표면에 생성된 황산 반응물을 확인하기 위해 일본 올림푸스사의 OLS5000 SAF 레이저 스캐닝 컨포컬 현미경을 사용하였다.

## 2.3 부식속도 측정을 위한 Tafel 분석

배기가스 온도가 노점 이하로 낮아져 표면에 응결이 발생하였을 경우에는 황산 성분이 포함된 수용액에 의한 전기화학적 부식이 발생하므로 동전위 분극실험 후 Tafel 분석을 통해 부식 속도를 관찰하고자 하였다. 이 실험을 위한 장치는 일정한 면적을 가진 작동 전극(working electrode)인 시험편과 이에 대응하여 전위 또는 전류를 공급하는 대응 전극(counter electrode), 그리고 시험 중 전위 모니터링에 사용되는 기준 전극(reference electrode)으로 3전극 셀을 구성하였다. 기준 전극은 은/염화은(Ag/AgCl) 전극을, 대극은 백금(Pt) 전극을 사용하였다. 작동 전극을 개로 전위(open circuit potential)로부터 ± 250 mV까지 1 mV의 주사 속도(scan rate)로 분극시켰으며, 실험 후 Tafel extrapolation을 이용해 측정된 부식전류밀도를 부식 속도 mmpy(mm per year)로 변환하였다. 이 실험에서 전위와 전류를 일정하게 공급/변화시키는 포텐쇼스타트(Potentiostat)는 원아테크사 ZIVE MP 1 임피던스 측정기를 사용하였다.

## 3. 연구결과 및 고찰

Fig. 3은 S-Ten2의 황산 농도 및 온도에 따른 부식 특

성 평가를 위한 동전위 분극 곡선을 나타낸 것이다. 모든 조건에서 농도분극이나 부동태 현상은 관찰되지 않았으며, 개로전위로부터 전위차가 커지면서 완만한 전류밀도의 상승이 관찰되었다. 일반적으로 금속에서 부식으로 인한 피팅(pitting) 발생 시 전류밀도가 급격히 증가하는데, 본 실험에서는 급격한 전류밀도의 변화는 관찰되지 않았다. 대체적으로 황산 농도 증가에 따라 생성된 산화 피막의 증가로 부식전위는 귀방향으로 이행하고, 부식전류밀도는 높아지는 경향이 관찰되었다.

Fig. 4는 S-Ten2의 황산 농도별 온도에 따른 부식 속도를 비교한 그래프이다. 이는 타겟 분석을 위한 분극 곡선을 분석 프로그램을 활용하여 계산한 값으로, 부식 속도 mmpy(mm/year)는 일정 공식에 따라 결정되며 전류밀도와 밀접한 관련이 있다. 부식속도 평가는 가동 중인 장비의 수명을 예측함으로써 원활한 정비와 안전사고 예방을 위해 중요한 항목으로, 지금까지 온라인 평가 등 다양한 방법이 연구된 바 있다 [14-16]. 본 연구에서는 일정 황산 농도에서 온도가 증가할수록 부식속도가 선형적으로 증가하는 경향이 관찰되었는데, 이는 용액의 온도 증가에 따라 산화반응이 활발해지기 때문이다. 또한 황산 농도가 높아질수록 온도 증가에 따른 부식속도 증가의 폭이 커지고, 일정 온도에서는 황산 농도가 증가할수록 부식속도가 빨라지는 경향이 관찰되었다. 높은 부식속도를 나타낸다는 것은 동일 환경에서 사용 시 용해 또는 손상 속도가 빠르다는 것을 의미하므로 재료 선정 시 중요하게 고려되어야 할 항목이다. 특히 황을 함유한 화석 연료가 연소될 때에는 SO<sub>2</sub>와 소량의 SO<sub>3</sub>가 형성되는데 [17], 이것이 배기가스에 존재하는 수증기와 결합하여 황산을 형성하게 되면 금속 표면에 응축되면서 급격한 부식 및 파괴를 유발하므로 주의해야 한다 [18,19].

Fig. 5는 황산 농도에 따른 S-Ten2의 동전위 분극실험 후 타겟 분석을 통해 측정된 부식전류밀도를 부식속도 mmpy로 변환하여 최소자승법으로 예측식을 도출한 결과이다. 여기에서 상관계수 R은 0과 1사이의 값을 가지는데, 모든 데이터가 직선과 정확히 일치할 경우 R=1이 된다. 일치하지는 않으나 직선에 근접할 경우 R은 1에 가까운 값을 갖는다. 마지막으로 그래프 상의 모든 데이터 좌표가 골고루 분포하여 직선에 근접하지 않으면 R=0이 된다. 이것은 두 데이터 집합 간에 선형적인 관계가 전혀 없음을 뜻한다.

황산 농도 200 ppm의 조건에서 S-Ten2의 온도 변화에 따른 부식속도 예측식은 다음과 같으며, 이 때 상관계수 R<sup>2</sup>은 0.917을 나타냈다.

$$y(x) = 0.00902x + 1.063$$

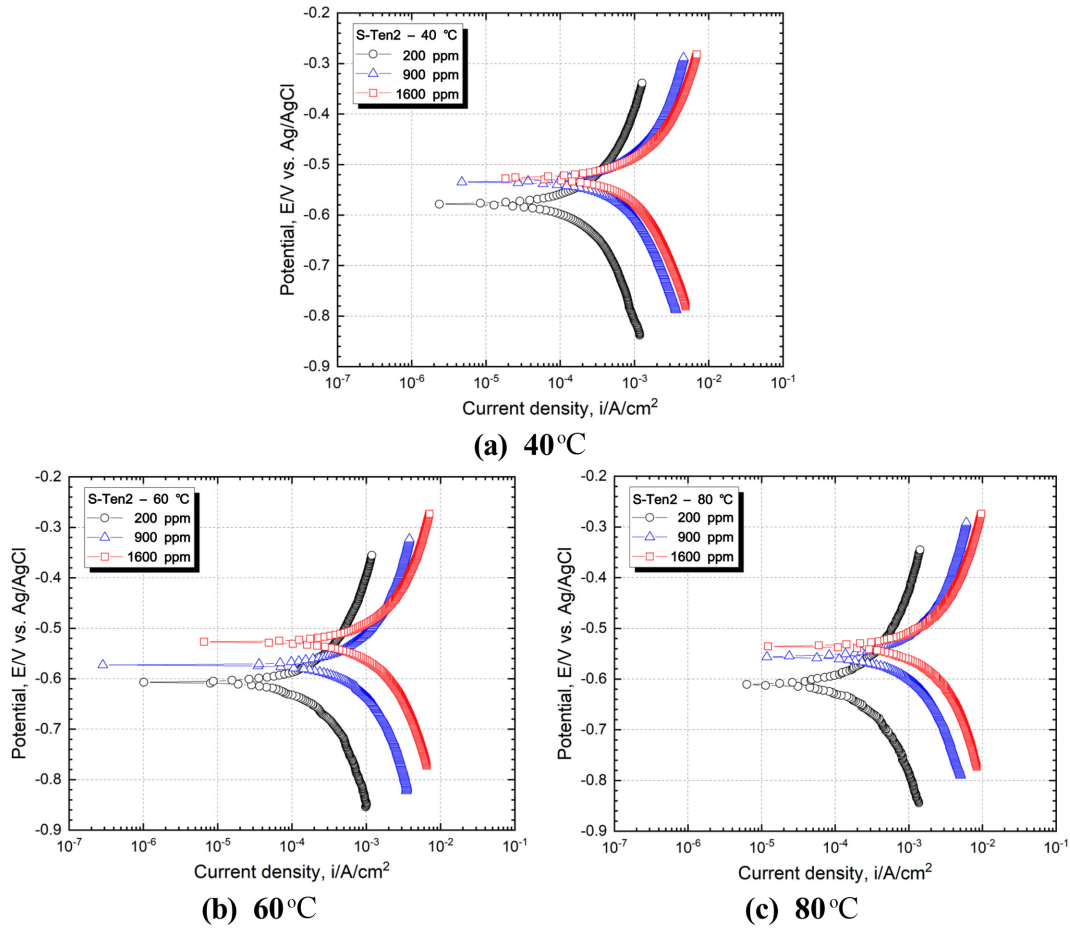


Fig. 3. Polarization curves for Tafel analysis of S-Ten2 with sulfuric acid concentration and temperature

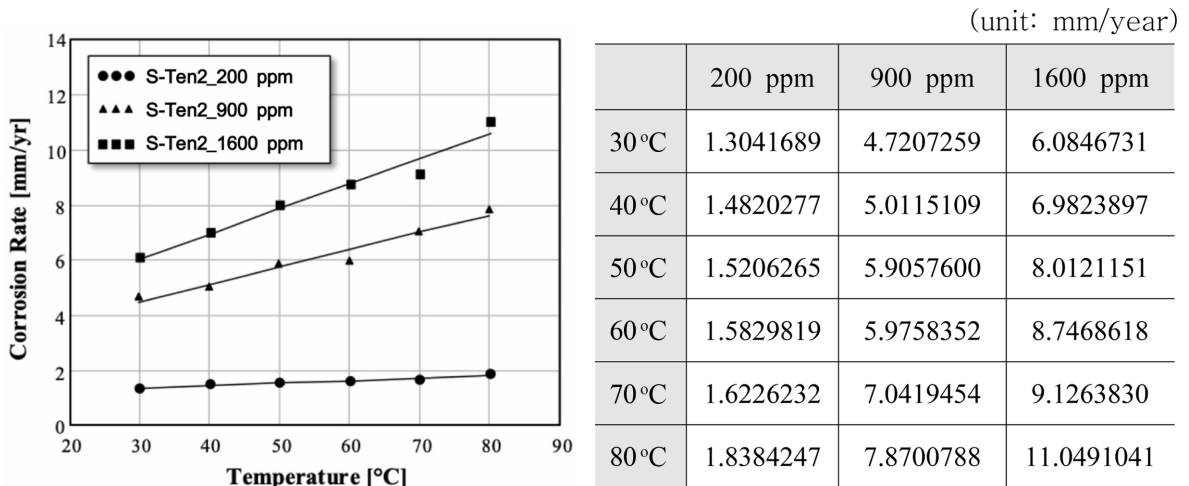


Fig. 4. Comparison of corrosion rate after Tafel analysis for S-Ten2 with sulfuric acid concentration

황산 농도 900 ppm의 조건에서 S-Ten2의 온도 변화에 따른 부식속도 예측식은 다음과 같으며, 이 때 상관 계수  $R^2$ 은 0.958을 나타냈다.

$$y(x) = 0.063x + 2.645$$

황산 농도 1600 ppm의 조건에서 S-Ten2의 온도 변화

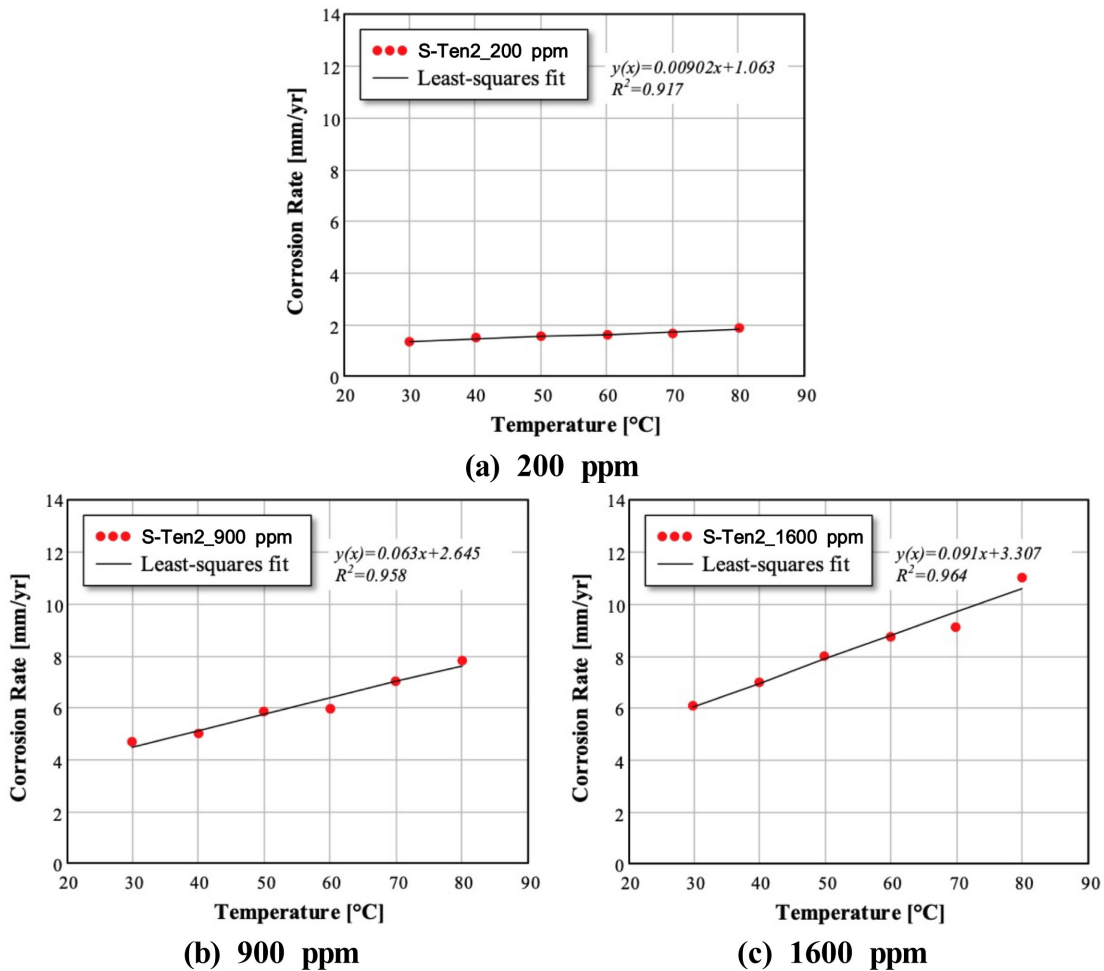


Fig. 5. Predictive formula of corrosion rate after Tafel analysis for S-Ten2 with sulfuric acid concentration

에 따른 부식속도 예측식은 다음과 같으며, 이 때 상관 계수  $R^2$ 은 0.964를 나타냈다.

$$y(x) = 0.091x + 3.307$$

결과적으로 부식속도 증가폭에 해당하는 기울기는 황산 농도가 200 ppm, 900 ppm, 1600 ppm으로 증가할수록 0.00902  $\rightarrow$  0.063  $\rightarrow$  0.091로 커지는 경향이 관찰되었다. 또한 y절편의 값 또한 1.063  $\rightarrow$  2.645  $\rightarrow$  3.307로 증가하였다. 따라서 황산 농도와 온도가 증가할수록 부식속도가 커지는 것을 알 수 있으며, 상관계수는 전체적으로 0.917 ~ 0.964의 범위로 높게 나타났다.

Fig. 6은 응결점 분석을 위해 황산 농도 200 ppm, 900 ppm, 1600 ppm에서 온도에 따라 S-Ten2를 48시간 동안 노출시킨 후 표면을 레이저 현미경으로 분석한 것이다. 100 °C에서는 모든 황산 농도 조건에서 표면에 요철이 관찰되었는데, 이는 응축된 황산이 산 누출 감지 미스트와 반응하여 생성된 것이다. 이러한 반응은 위낙

미세하여 육안으로는 관찰할 수 없지만 현미경으로는 이와 같은 반응물을 관찰할 수 있었다. 110 °C 조건 역시 모든 조건에서 표면에 반응물이 관찰되었으나, 100 °C 조건에 비해 그 양이 적은 것을 알 수 있다. 120 °C에서는 반응물이 확연히 줄었으나 일부 요철이 관찰되었고, 130 °C에서는 표면에 반응물이 관찰되지 않았다. 결과적으로 낮은 온도에서는 응결량이 많아 다수의 요철이 관찰되었으며, 상대적으로 높은 온도에서는 응결량이 급격히 감소하면서 요철이 거의 관찰되지 않았다. 또한 표면 형상을 종합 비교해 보았을 때 현재 발전소 운용 과정에서 발생하는 황산의 농도 차이는 응결점에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단되며, 해당 조건에서의 황산 응결점은 120 ~ 130 °C로 관찰되었다. 그 동안 황산의 응축 방지를 위해 응결점 예측에 많은 노력을 기울였다. 열역학적으로 접근한 예측식의 정확도는 낮았으며 [17,18], 다른 유사한 접근법 역시 낮은 신뢰도를 나타냈다 [19]. 그러나 본 실험은 최대한 현장 조건을

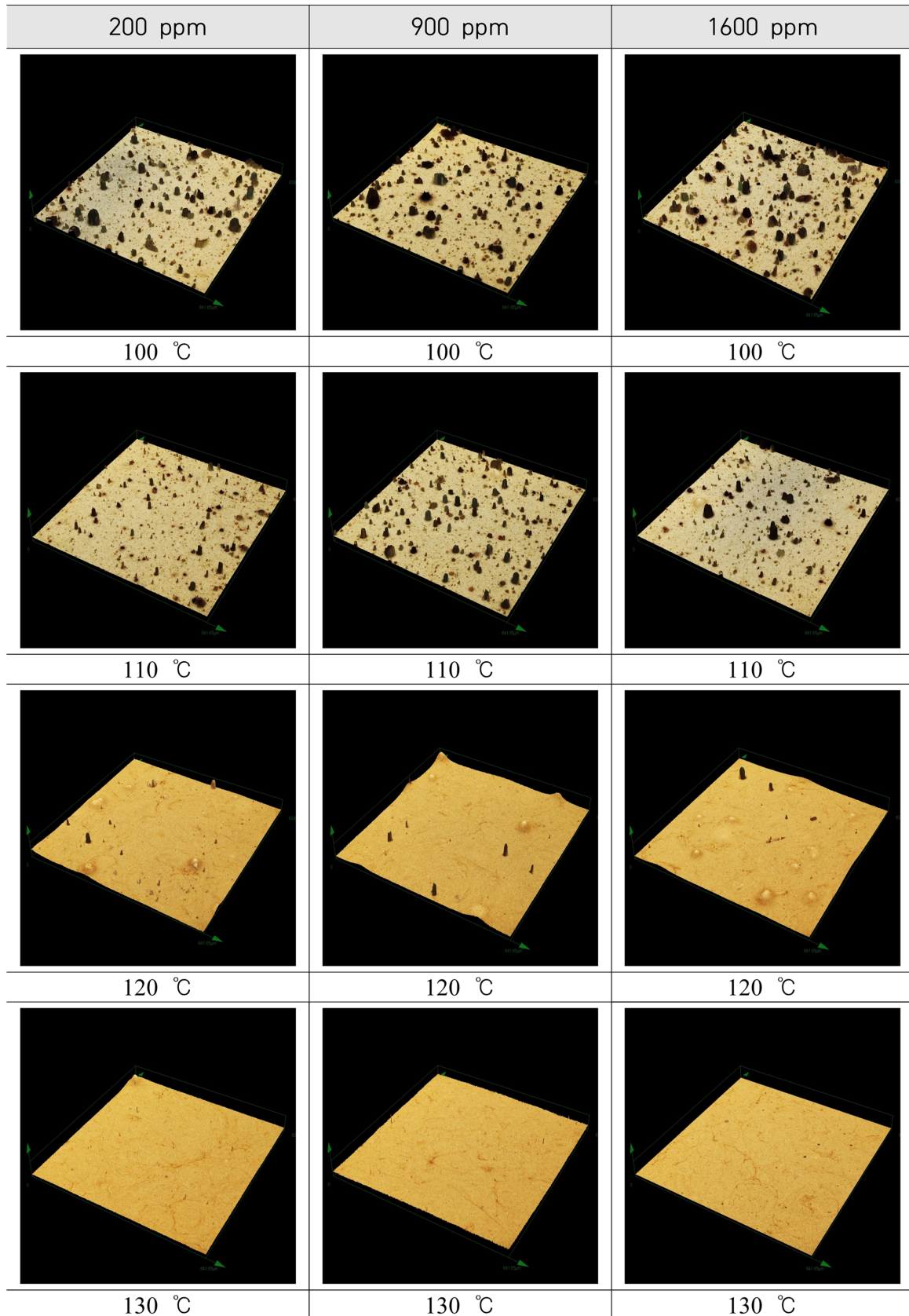


Fig. 6. Surface morphologies after dew point experiment for S-Ten2 with sulfuric acid concentration

모사한 상태로 실험을 진행하였으므로 데이터의 신뢰도 면에서는 훨씬 정확하다고 할 수 있다.

#### 4. 결론

화력 발전소의 유연 운전에 따라 발생할 수 있는 저온 부식으로부터의 안정성 확보를 위해 현장 조건을 모사하여 응결점 및 내식성 분석을 진행하였다.

동전위 분극실험 후 타펠 분석을 통한 부식속도 비교 결과, 200 ppm, 900 ppm, 1600 ppm의 모든 황산 농도에서 온도가 증가할수록 부식속도가 선형적으로 증가하는 경향이 관찰되었다. 또한 황산 농도가 높아질수록 온도 증가에 따른 부식속도 증가의 폭이 커지고, 40 °C, 60 °C, 80 °C의 온도 조건에서 각각 황산 농도가 증가할수록 부식속도가 빨라지는 경향이 관찰되었다. 이를 바탕으로 도출된 부식속도 예측식은 다음과 같다.

- 200 ppm:  $y(x) = 0.00902x + 1.063$
- 900 ppm:  $y(x) = 0.063x + 2.645$
- 1600 ppm:  $y(x) = 0.091x + 3.307$

또한 응결점 분석 결과, 모든 황산 농도 조건에서 온도가 낮아질수록 응결로 인한 반응물이 많이 관찰되었다. 이후 온도가 높아질수록 반응물이 감소하다가 130 °C에서는 거의 관찰되지 않았다. 따라서 응결점은 120 °C, 최대한 보수적으로 판단하더라도 130 °C임을 알 수 있다. 따라서 다양한 외부 요인으로 인해 발전소의 유연 운전을 진행하더라도, 배기가스 온도가 최소 130 °C 이상으로 유지되도록 하여야 한다.

#### References

1. H. Zhang and J. Zhuang, Research of Development and Industrial Application of Heat Pipe Technology in China, *Applied Thermal Engineering*, **23**, 1067 (2003). Doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(03\)00037-1](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(03)00037-1)
2. X. Q. Cheng, F. L. Sun, S. J. Lv, and X. G. Li, A New Steel with Good Low-Temperature Sulfuric Acid Dew Point Corrosion Resistance, *Materials and Corrosion*, **63**, 598 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1002/maco.201006046>
3. Z. Y. Liang and Q. X. Zhao, Failure Analysis of Spiral Finned Tube on the Economizer, *Engineering Failure Analysis*, **28**, 208 (2013). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2012.10.010>
4. J. Zhang, Discriminate and Discuss on Some Mistake Region and Doubtful Point Where the Gas Acid Dew Point Calculating Methods had be Studies, *Boiler Technology*, **44**, 10 (2013).
5. K. Ceng, J. Fan, Z. Chi, and L. Shen, The Prevention Principle and Calculation of Fouling, Slagging, Wear and Corrosion of Boiler and Heat Exchanger, *Science Press*, 381 (1994).
6. D. Fleig, M. U. Alzueta, F. Normann, M. Abián, K. Andersson, and F. Johnsson, Measurement and Modeling of Sulfur Trioxide Formation in a Flow Reactor under Post-Flame Conditions, *Combustion and Flame*, **160**, 1142 (2013). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.02.002>
7. T. L. Jorgensen, H. Livbjerg, and P. Glarborg, Homogeneous and Heterogeneously Catalyzed Oxidation of SO<sub>2</sub>, *Chemical Engineering Science*, **62**, 4496 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.05.016>
8. G. Whittingham, The Corrosive Nature of Combustion Gases, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, **1**, 182 (1954). Doi: <https://doi.org/10.1108/eb018949>
9. D. R. Holmes, *Low-Temperature Corrosion*, Institute of Corrosion Science and technology, Birmingham (1985).
10. D. Lampert, Low-Temperature Corrosion in Feed-Heaters Heated by Flue Gas, *Brown Bover. Rev.*, **65**, 691 (1978).
11. F. Barreras and J. Barroso, Behavior of a High-Capacity Steam Boiler using Heavy Fuel Oil Part II: Cold-End Corrosion, *Fuel Processing Technology*, **86**, 107 (2004). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2003.12.005>
12. H. Han, Y. L. He, and W. Q. Tao, A Numerical Study of the Deposition Characteristics of Sulfuric Acid Vapor on Heat Exchanger Surfaces, *Chemical Engineering Science*, **101**, 620 (2013). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.07.024>
13. Z. M. Li, F. Z. Sun, and Y. T. Shi, Experimental Study and Mechanism Analysis on Low Temperature Corrosion of Coal Fired Boiler Heating Surface, *Applied Thermal Engineering*, **80**, 355 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.02.003>
14. M. Y. Park, J. S. Moon and D. J. Kang, The Corrosion Inhibition Characteristics of Sodium Nitrite Using an On-line Corrosion Rate Measurement System, *Corrosion Science and Technology*, **14**, 85 (2015). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2015.14.2.85>
15. J. S. Moon, J. K. Lee, J. B. Lee and P. Y. Park, Study on an On-line Measurement System of Corrosion Rate by Linear Polarization Resistance, *Corrosion Science and Technology*, **11**, 135 (2012). Doi: <https://doi.org/>

- 10.14773/cst.2012.11.4.135
16. Y. G. Kim, S. W. Jung, H. S. Song, S. M. Lee and Y. T. Kho, Corrosion Rate Measurement Technique with Thin Film Electric Resistance Sensor, *Corrosion Science and Technology*, **1**, 315 (2002). [https://www.j-cst.org/open-source/pdfs/web/pdf\\_viewer.htm?code=C00010400315](https://www.j-cst.org/open-source/pdfs/web/pdf_viewer.htm?code=C00010400315)
  17. M. B. Rockel and R. Bender, *Corrosion Handbook, Society for Chemical Engineering and Biotechnology*, Frankfurt, Germany (2008).
  18. M. A. Quraishi and S. Khan, Inhibition of Mild Steel Corrosion in Sulfuric Acid Solution by Thiadiazoles, *Journal of Applied Electrochemistry*, **36**, 539 (2006). Doi: <https://doi.org/10.1007/s10800-005-9087-6>
  19. M. Cherif, A. Mgaidi, M. N. Ammar, M. Abderrabba, and W. Fürst, Representation of VLE and Liquid Phase Composition with an Electrolyte Model, *Fluid Phase Equilibria*, **194**, 729 (2002). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00688-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00688-4)