

복합화력내의 HRSG에 사용되는 탄소강 Fin-tube의 부식특성

김현대*, 김장순**, 김정선, 백지흠, 조원일, 조병원, 손태원*, 주재백*, 김건영**, 윤경석
한국과학기술연구원 화공연구부, 홍익대학교 화학공학과*, 전력연구원**

THE CORROSION CHARACTERISTICS OF CARBON STEEL FIN-TUBE USED IN HRSG IN COMBINED CYCLE POWER PLANT

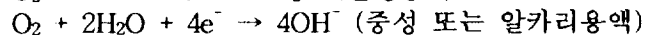
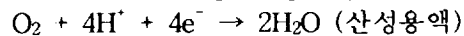
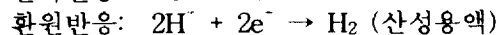
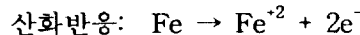
H.T. Kim*, J.S. Kim**, J.S. Kim, C.H. Paik, W.I. Cho, B.W. Cho,
T.W. Sohn*, J.B. Ju*, K.Y. Kim**, K.S. Yun
Div. of Chem. Eng. KIST, Seoul, Korea
Dept. of Chem. Eng. Hong-ik Univ.*, Seoul, Korea
Korea Electric Power Research Institute**, Daejeon, Korea

1. 서론

전력과 열을 동시에 생산할 수 있는 복합화력발전은 현재 우리나라가 처한 에너지 수급상황에서 매우 적절한 발전system이다. 하지만, 가스터빈을 빠져나온 배출가스에서 열을 회수하는 장치인 HRSG(Heat Recovery Steam Generator)는 가동중에는 수증기, NO_x, CO₂등을 포함하는 배출가스로 부터, 운전정지 중에는 대기로부터 영향을 받아 부식된다. 본 연구에서는 탄소강을 재질로 하는 HRSG내 fin-tube의 대기부식 특성 [2,5]을 이해하고, 방지 대책을 수립하기 위해 전기화학적 부식 실험장치내에서 습식 실험을 진행하여 Cl⁻농도, 수소이온 농도, 용존산소 및 pH변화에 따른 탄소강의 부식특성을 살펴보았다.

2. 이론

탄소강의 부식현상은 산화반응과 환원반응으로 구분지어 다음과 같이 설명할 수 있다 [3].



3. 실험

안양복합화력에서 제공받은 fin-tube를 epoxy molding하여 가공한 탄소강 전극을 일전극으로 사용하였다. 상대전극으로는 백금망전극을 사용하였으며, 기준전극으로는 Hg/HgO전극을 사용하였다. 부식특성은 potentiodynamic method를 통

해 조사하였으며, 이때 전위주사속도는 0.6mV/sec로하였다. 다양한 부식 환경에서의 탄소강의 부식특성을 이해하기 위해 H₂SO₄, HNO₃, HCl, NaCl, Na₂SO₄용액을 전해질로 사용하였으며, 농도는 각각 0.01, 0.1, 1.0M로 변화 시켰다. 또한, 전해질내 용존산소를 구축한 후 실험하므로써 탄소강의 부식에 미치는 산소의 영향도 병행 조사하였다. 한편, 운전정지 중 산성비에 의한 HRSG의 부식을 이해하기 위해 H₂SO₄, NaOH를 적당량 섞어가며 pH를 변화시킨 후 탄소강의 전위-전류분극곡선을 얻었다.

4.결과 및 토의

Fig.1은 각각 0.01M H₂SO₄, HNO₃, NaCl, HCl, Na₂SO₄ 전해질에서 탄소강의 전위-전류분극곡선이다. 이 결과로부터 각각의 전해질에서의 탄소강의 부식 특성을 다음과 같이 설명할 수 있다. 전해질이 NaCl 또는 HCl인 경우에는 Cl⁻ 존재에 의해 쉽게 pitting이 일어나며 [4], 이로 인하여 낮은 전위값에서 pitting potential이 존재하고 있음을 알 수 있다. 한편, H₂SO₄인 경우는 전형적인 active-passive금속의 전위-전류분극곡선을 보인다. 견고한 부동태 피막이 형성되어, 넓은 전위영역에 걸쳐 부식속도는 전위에 무관하게 된다. 또한 HNO₃ 용액이 전해질로 사용되었을 경우는 견고하지 못한 피막이 깨어진 후, 부식속도가 더욱 급격히 증가한다 [1,4]. 부식실험시 지지전해질로 제공되는 물질인 Na₂SO₄용액하에서는, 전류(부식속도)가 넓은 전위영역에 걸쳐 전위값에 무관한 것으로 보아 Na₂SO₄용액이 탄소강의 부식에는 영향을 끼치지 않음을 알 수 있다.

Fig.2는 수소이온 농도의 감소가 탄소강 부식특성에 미치는 영향을 나타내고 있다. 산소가 제거된 HNO₃용액의 농도를 0.01M에서 0.001M로 희석하였을 때, 탄소강의 부식경향은 감소한다. 이는 [H⁺]의 값이 작아짐에 따라 수소발생속도(환원반응속도)가 작아져서, 결국 금속용해속도(산화반응속도)가 감소되기 때문이다 [3].

Fig.3는 용존산소의 존재여부가 탄소강의 부식특성에 미치는 영향을 나타내고 있다. 용존산소의 존재시에는 전형적인 active-passive금속의 전위-전류분극곡선이 나타난다. 그러나, 산소가 제거되었을 경우 뚜렷한 passive region의 존재 없이 active region에서 transpassive region으로 곡선이 지나감을 알 수 있다. 이는 부식환경으로부터 금속표면을 보호하여 주는 산화막이 형성되지 못한 결과라고 판단된다.

Fig.4는 pH변화에 따른 부동태 전위영역의 절대치와 임계전류의 변화를 보이고 있다. pH7 부근에서 부동태 피막이 가장 넓은 전위영역에 걸쳐 존재하며, pH가 7보다 작거나 큰 값을 가질수록 절대치 값이 작아짐을 알 수 있다. 이는 탄소강 표면위에 생긴 부동태 피막이 산과 알칼리 용액(용존산소 존재)내에서 쉽게 깨진다는 것을 의미한다. 한편, 임계전류값은 산도가 감소됨에 따라 중성용액까지는 감소되는 추세를 보이다가, 더욱 묽어질수록([H⁺] 희박해질수록) 다시 증가하는 경향을 보인다. 표1은 pH변화에 따른 임계전류(Icrit), Primary passive potential(Epp), 부동태 전위영역(Vp) 및 이것의 변화(ΔVp)를 나타낸 것으로 pH7부근에서 안정한 것을 정량적으로 알 수 있다.

표1. pH변화에 따른 탄소강의 부식특성

pH	Icrit(A)	Epp (V)	Passive region (Vp)	ΔV_p (passive)
3	0.11910	0.7046	0.7420 ~ 0.8533	0.1113
4	0.08439	0.4361	0.5754 ~ 1.2415	0.6661
5	0.06281	0.1828	0.3770 ~ 1.2501	0.8731
7	0.05240	-0.1019	0.0542 ~ 0.9923	0.9381
8.5	0.05515	0.0630	0.2175 ~ 1.1316	0.9141
11	0.07076	0.1593	0.3401 ~ 0.7923	0.4522

5. 결론

1. NaCl, HCl인 경우 pitting corrosion이 일어나며, H₂SO₄인 경우 견고한 부동태 피막이 형성된다.
2. HNO₃용액은 다른 산용액(H₂SO₄, HCl)보다 부식성이 크고, 용존산소 존재시 견고한 피막을 갖는다.
3. pH7 일 때 부동태 전위영역이 가장 넓으며, 가장 낮은 임계전류값을 갖는다.
4. 수소이온 농도가 묽어짐(0.01M에서 0.001M로 변화)에 따라 부식 경향은 감소한다.

참고문헌

1. U. R. Evans: "An introduction to Metallic Corrosion", Edward Arnold, (1982).
2. W. H Ailor: "Atmospheric corrosion", Wiley, (1982).
3. Mars G. Fontana: "Corrosion Engineering", McGRAW-HILL, (1986).
4. Denny A. Jones: "Principles and prevention of corrosion", Macmillan, (1992).
5. L. L. Sheir: "Corrosion", Butterworth-Heinermann, (1994).

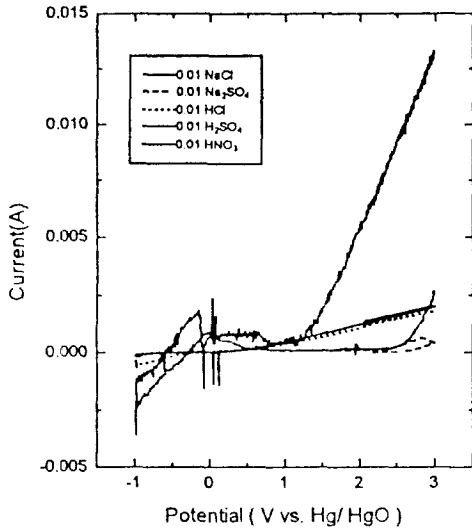


Fig. 1. Potentiodynamic Polarization Curves of Carbon Steel in NaCl, Na₂SO₄, HCl, H₂SO₄, and HNO₃

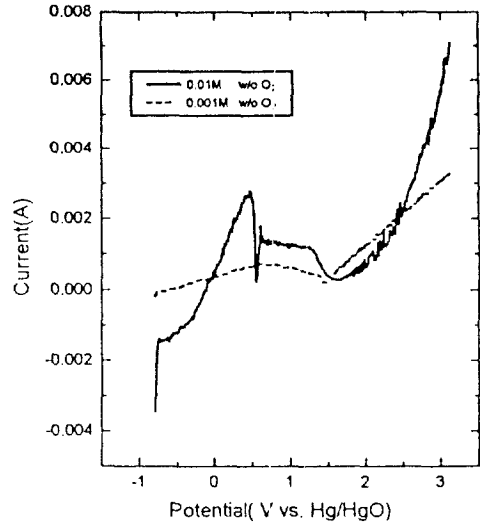


Fig. 2. Effect of concentration in Deaerated HNO₃ on Potentiodynamic Behavior of Carbon Steel.

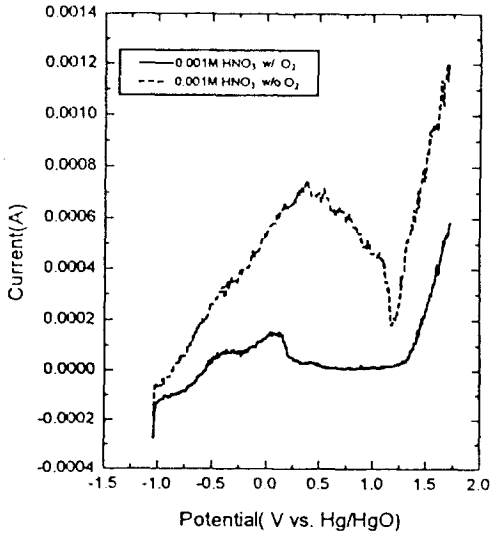


Fig. 3. Effect of O₂ in HNO₃ on Potentiodynamic Behavior of Carbon Steel.

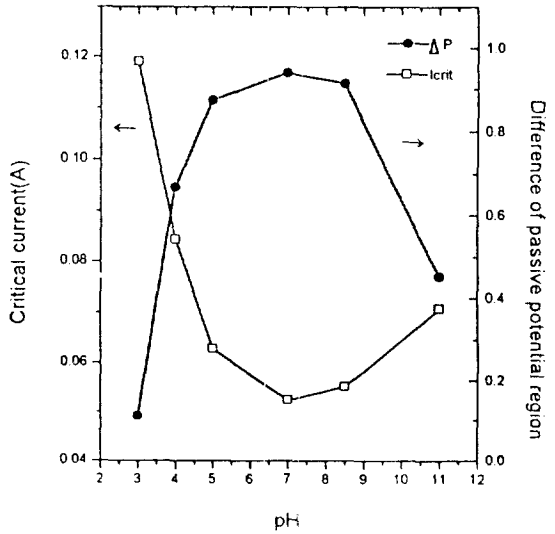


Fig. 4. Effect of pH on Critical Current and Passive Potential Region Width.