

HRSG 보일러 튜브 내면 스케일의 특성연구

이 승 민[†] · 민 병 연 · 정 년 호

한국전력공사 전력연구원, 305-760 대전광역시 유성구 문지로 65
(2011년 8월 25일 접수, 2012년 5월 15일 수정, 2012년 5월 16일 채택)

A Study on Characteristics of HRSG Boiler Inner Tube Scale

Seung-Min LEE[†], Byung-Yeon MIN, Nyeon-Ho JEONG

KEPCO Research Institute, Technology Expert Center,
105 Munji-Ro, Yuseong-Gu, Daejeon, 305-760, Korea

(Received August 25, 2011; Revised May 15, 2012; Accepted May 16, 2012)

The thickness and chemical composition of oxides on heat recovery steam generator tubes of combined cycle power plant were examined in order to evaluate the corrosion of the tubes. Tubes were removed from the plant after actual operations for 21,482, 42,552 and 56,123 hours respectively. Thickness and growth rate of the oxide scale on reheater inner tube (SA213-T22) were very high compared to those other tubes. The oxide scale was about 250 μm thick and uniform. The components of the scale were iron oxides. The oxide scale was mixed oxides consisting of magnetite(Fe_3O_4) and hematite(Fe_2O_3). The oxide on inner tube was removed using many kinds of chemicals and it was found that chelating agents were dissolved faster than other chemicals.

Keywords : HRSG (Heat Recovery Steam Generator) tube, scales, magnetite, hematite, chelating agents, composition

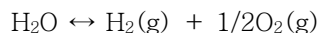
1. 서 론

증기와 전력을 생산하는 복합화력발전소의 HRSG(Heat Recovery Steam Generator)의 과열기와 재열기 튜브는 내부를 흐르는 과열증기와 고온·고압의 환경에서 접촉하여 장시간 운전되므로 튜브내면이 산화되어 스케일이 생성된다. 그러나 HRSG 설계, 제작 및 운전에서는 고온에서 더욱 많은 증기를 생산하기 위하여 고압설비를 제작하고 상업적으로 운전하고 있다. 따라서 운전시간이 길어지면 튜브내면 스케일의 생성되는 속도가 높아져 부착량이 많아지고 부착된 스케일의 열팽창 차이로 인하여 스케일 층에서 바깥쪽의 외부층의 일부가 이탈되거나 응력에 의한 모재손상 또는 부식피로에 의한 손상 및 크리프(creep)에 의한 고온 손상이 발생하게 된다. 튜브내면 스케일은 내면을 흐르는 과열증기와 튜브모재인 벽 사이의 화학적 작용에 의해 형성된다. 스케일이 축적됨에 따라 국부적으로 열전달 효율이 감소하고 튜브의 금속온도를 상승시킨다. 그러므로 HRSG 튜브내면의 스케일이 다량 축적되면 열전달율의 차이에 의해서 국부과열이 발생된다. 국부적으로 온도가 15 $^{\circ}\text{C}$ ~40 $^{\circ}\text{C}$ 까지 상승할 수 있다. 또한 HRSG의 경우 특정재질에서 생성정도

가 매우 빠르게 나타나 스케일의 외부층의 이탈 현상이 진행되어 보일러 튜브의 곡관부 등에 축적될 수 있고 국부적으로 과열되어 튜브가 파손되는 설비손상의 원인이 되기도 한다.^{1)~3)}

HRSG 튜브 내면 스케일의 생성과정은 다음과 같이 설명될 수 있다.

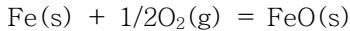
증기계통인 과열기와 재열기 튜브의 모재는 철과 크롬 등의 합금으로 이루어진 금속을 사용한다. 이러한 합금의 부식은 금속온도와 증기압력 등의 환경에서 생성될 가능성이 높다. HRSG 튜브에서 생성되는 내면의 산화스케일은 무수의 금속산화물이며, 튜브내면에는 증기만 흐르므로 보일러의 수계통에서 유입될 수 있는 성분들은 없다. 그 물리적 구조는 모재의 성분과 운전온도에 의해서만 결정된다. 이러한 금속산화물의 생성과정에서 필요한 산소는 튜브내면으로 흐르는 순수한 과열증기에서 증기의 해리에 의하여 공급되는 것으로 추정된다.



이러한 환경에서 모재중의 철은 산소와 결합하여 고상의 철산화물을 형성하고, 크롬이 함유된 합금의 경우는 아래에 나타난 반응에 의하여 증기에서 휘발종의 형태로 생성될 것

[†] Corresponding author: leesm@kepri.re.kr

으로 추정된다.



상기와 같이 보일러 튜브 내부에서 스케일이 발생되면 부착된 양에 따라 열전달의 방해 정도가 달라지고 관벽의 온도를 변화시키며 보일러 튜브의 수명에 커다란 영향을 줄 수 있다. 스케일의 발생초기에는 금속이온과 산소의 확산을 방해함으로써 금속내부의 산화를 방지하는 내부 스케일층이 빠른 속도로 형성된다. 그 후 시간이 경과함에 따라 기공을 많이 포함하는 외부 스케일층이 생성되는 것으로 알려져 있다. 그런데 증기계통 튜브들은 온도영역에 따라 각각 다른 재질로 되어있으며, 부위에 따라 온도분포가 달라진다. 증기계통에서 생성된 산화스케일은 마그네타이트(Fe_3O_4) 층과 스피넬(spinel) 층이 혼합되어 있는 구조로 되어 있고 모재 금속과 산화물의 팽창계수가 다르기 때문에 온도변화에 의하여 스케일이 금속표면으로부터 깨어져 산화물의 탈리(이탈)가 발생한다. 탈리된 스케일이 증가하여 보일러 튜브내부의 곡관부 등에 쌓이면 튜브파손사고의 원인을 제공한다.^{4)~5)}

본 연구에서는 고온·고압하에서 생성된 산화스케일의 특성을 알아보기 위하여 복합화력발전소의 HRSG 튜브에 내면스케일의 부착량과 화학성분 및 결정구조를 분석하고, 사용재질의 종류에 대한 스케일의 특성을 비교 평가하였다. 또한 운전시간에 따른 스케일의 생성정도를 평가하였고 이를 효과적으로 제거하기 위한 방법을 연구하였다.

2. 실험방법

일정운전시간을 가지고 있는 HRSG 과열기와 재열기 튜브의 실험시편은 발전소에서 원통형 튜브를 직접 발체하여 세로의 크기가 5 cm로 스케일 특성실험을 하기에 적당한 크기로 준비하였다. 준비된 시료는 시편 제작시 묻은 유지분이나

기타 불순물을 제거하기 위해 알코올로 세척하고 건조기에서 건조(105 ± 5 °C, 2시간) 한 후 desiccator에서 보관하였다. 시편은 110 °C에서 건조하고 무게를 칭량한 다음 스케일 용해액(염산 0.5% 과 부식억제제 0.5%의 혼합물)으로 내면 스케일을 제거하고 남은 시편의 무게를 칭량하여 부착량을 구하였다. 스케일은 모재로부터 완전히 분리하고 산을 이용하여 완전히 용해하여 일정용액으로 만들고 이것은 유도결합 플라즈마 발광분광기(ICP-OES, Perkin-Elmer Co., Optima-4300DV)로 검정곡선법에 의하여 각 성분 원소를 정량하였다. 또한 결정구조는 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku D/max-2200)를 이용하였으며, 표면의 형태 및 성분은 주사전자현미경(SEM, JEOL JSM-6400)과 정밀금속현미경(Metallurgical Microscope, DM15000M Leica)을 이용하였다. 스케일의 용해 실험은 여러 가지 약품의 농도변화에 따른 스케일의 용해와 다른 첨가제의 영향에 대해 고찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

운전시간별로 채취하여 준비한 시편의 스케일에 대한 화학성분과 결정구조 그리고 표면의 형상을 관찰하였다. 스케일의 특성을 분석한 결과 특정재질인 저합금강(SA213-T22)으로 구성된 재열기 튜브의 스케일의 부착량이 높았고 시편면적당 스케일이 부착되는 속도($\text{mg/cm}^2 \cdot 1,000 \text{ hr}$)가 높았다. 튜브의 건전성을 확보하기 위해 과량 부착된 스케일을 화학약품을 이용한 제거연구가 필요하였고 EDTA를 주 약품으로한 세정제를 이용하여 그 효과를 알아보았다.⁶⁾

3.1 ICP 분석결과

HRSG 튜브 스케일의 성장 특성 연구를 위해서 튜브내면 스케일의 부착량 및 화학성분의 조성을 확인하였다. Table 1은 ICP-OES를 이용하여 스케일의 화학성분을 분석한 결과이다. Table 2 와 Table 3 은 실험에 사용한 튜브의 운전 조건과 모재의 화학조성이다. 스케일의 분석결과를 보면 모

Table 1. Chemical compositions of oxide scale in HRSG tube

(Wt %)

Composition Tubes	Fe ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	NiO	MoO ₃	MnO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Others
HPHT SH #1 (SA213-TP304H)	84.7	5.51	7.71	-	0.79	0.80	0.09	0.40
HPHT SH #2 (SA213-TP304H)	80.7	6.14	9.92	-	1.14	0.98	0.45	0.67
HT RH #1 (SA213-TP304H)	88.2	4.95	4.63	-	0.94	0.41	-	0.87
HT RH #2 (SA213-T22)	96.35	1.96	-	0.67	0.35	0.50	-	0.17

Table 2. Chemical compositions of materials

(wt%)

Composition Tubes	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al
SA178A,C	0.07	0.06	0.47	0.01	0.004	0.016	0.054	0.01	0.119	0.026
SA213-T11	0.05 ~ 0.15	0.5 ~ 1.0	0.3 ~ 0.6	0.3 below	0.3 below	1.0 ~ 1.5	-	0.44 ~ 0.65	-	-
SA213-T22	0.05 ~ 0.15	0.50 below	0.3 ~ 0.6	0.25 below	0.25 below	1.9 ~ 2.6	-	0.87 ~ 1.13	-	-
SA213-TP304H	0.04 ~ 0.1	0.75 below	2.0 below	0.04 below	0.03 below	18.0 ~ 20.0	8.0 ~ 11.0	-	-	-

Table 3. HRSG tube operating condition

Heating surface Classification	material	operating hour	Gas(Temperature)		Steam(Temperature)	
			Inlet (°C)	Outlet (°C)	Inlet (°C)	Outlet (°C)
HP HT SH #1	SA213-TP304H	42,552	587.2	575.5	507.7	555
HP IT SH #2	SA213-TP304H	56,123	546.6	533.8	460	507.7
IP HT RH #1	SA213-TP304H	21,482	575.5	566.6	519.8	566.6
IP HT RH #2	SA213-T22	56,123	566.6	546.6	519.8	566.6

재의 열화에 의해 생성된 것으로 판단되는 Fe 성분이 대부분이었으며, 그 이외에 크롬성분, 니켈성분, 망간성분 그리고 기타 미량의 금속성분으로 구성되었다. 대부분의 성분은 외부에서 유입된 성분이 아니고 모재의 열화에 의해 발생된 부식생성물이다. 재질이 스테인레스강(SA213-TP304H)인 경우 철이외에 크롬과 니켈의 함유량이 많았으며, 저합금강(SA213-T22)인 경우 철이외에 크롬의 함유량이 높았다.

3.2 결정구조 분석결과

Fig. 1 은 XRD를 이용하여 스케일의 결정구조 성분을 분석한 결과이다.^{7)~8)} 그 결과 HRSG의 내면 스케일 형태는 주성분이 철산화물이고 Fe₃O₄ (Magnetite)와 Fe₂O₃ (Hematite)의 혼합구조로 되어 있었다.

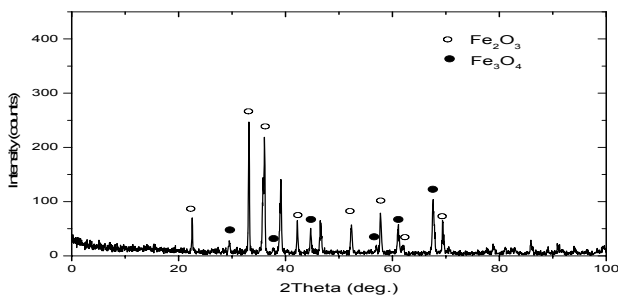


Fig. 1. XRD results of oxide scale in HRSG tube.

3.3 스케일의 표면과 단면 분석결과

SEM(전자현미경)으로 스케일의 표면을 분석한 결과는 Fig. 2 에 나타내었다.^{9)~10)} HRSG의 저합금강 재료를 사용하는 재열기 튜브내면에 생성된 스케일은 약간의 기공을 포함하고 있지만 매우 치밀한 형태이며, Microscope로 튜브의 단면사진(Fig. 3 - Fig. 5)을 관찰한 결과도 산화물 피막의 두께가 약 250 μm로 두껍고 고르게 형성된 것을 알 수 있다.

3.4 스케일 부착량 분석결과

Table 4는 튜브재질별 운전시간에 따른 스케일 부착량과

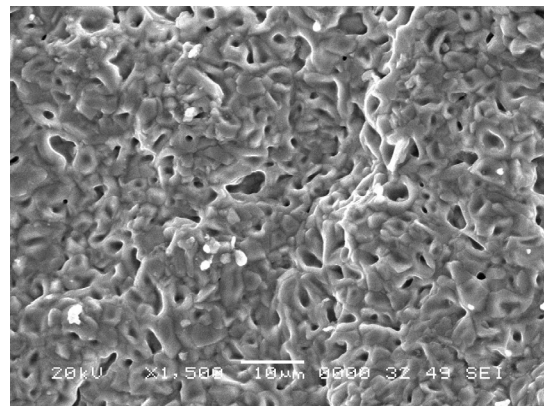


Fig. 2. SEM Image of inner layer scale in IP HT RH tube.

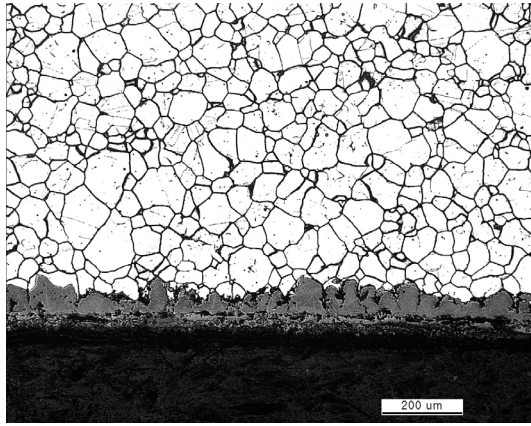


Fig. 3. Microscope Image of inner layer scale(thickness) in HP HT SH① tube.

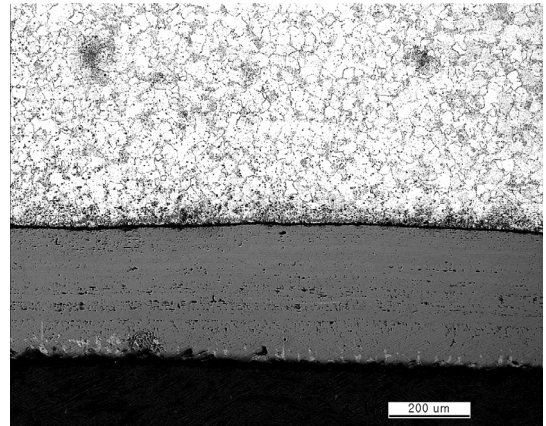


Fig. 5. Microscope Image of inner layer scale(thickness) in HP HT RH② tube.

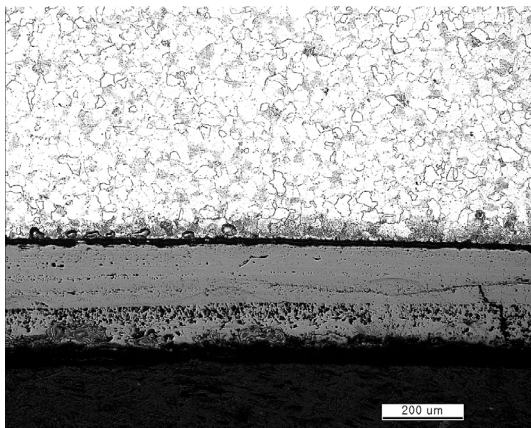


Fig. 4. Microscope Image of inner layer scale(thickness) in IP HT RH① tube.

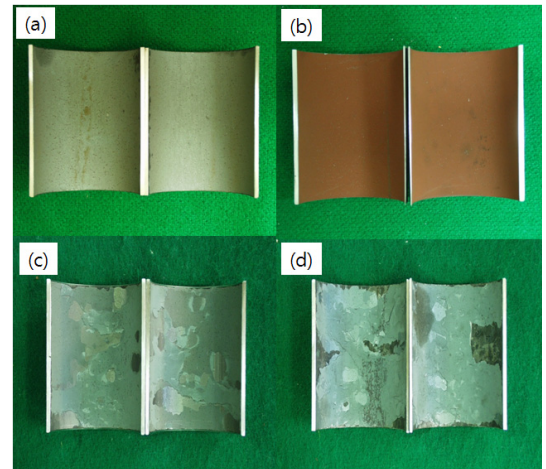


Fig. 6. Optical Image of inner tube scale in HRSG tubes. a) HP HT SH① b) HP HT SH② c) IP HT RH① d) IP HT RH②

생성속도를 분석한 결과이다.¹¹⁾ 튜브재질에 따른 스케일의 평균 부착량과 생성속도를 보면 재열기 튜브(재질 SA213-T22)의 평균 부착량이 각각 호기별로 128.65 mg/cm², 170.10 mg/cm²이고 생성속도가 2.29 mg/cm²·1,000 hr, 7.92 mg/cm²·1,000 hr로 다른 튜브에 비하여 매우 높게 나타났다. Fig. 6 은 재열기 튜브 내면에 발생된 스케일의

광학이미지인데, 생성된 스케일은 모재와 열팽창계수의 차이에 의해 스케일 외층의 이탈(탈리)이 심각하게 진행되고 있음을 알 수 있었다. 재열기 튜브의 경우 산화스케일의 생성속도가 높고 부착량과 두께가 높아 튜브손상의 우려가 높으므로 화학세정이 필요하다고 판정되었다.

Table 4. Deposit amount and growth rate of inner tube scale

Specimens	Operating hours (hr)	Average deposit amount (mg/cm ²)	Growth rate (mg/cm ² · 1000 hr)	Quality of the material
HP HT SH ①	42,552	6.68	0.16	SA213-TP304H
HP HT SH ②	56,123	36.52	0.65	"
IP HT RH ①	21,482	170.10	7.92	SA213-T22
IP HT RH ②	56,123	128.65	2.29	"
LP Evap	56,123	8.69	0.15	SA178A

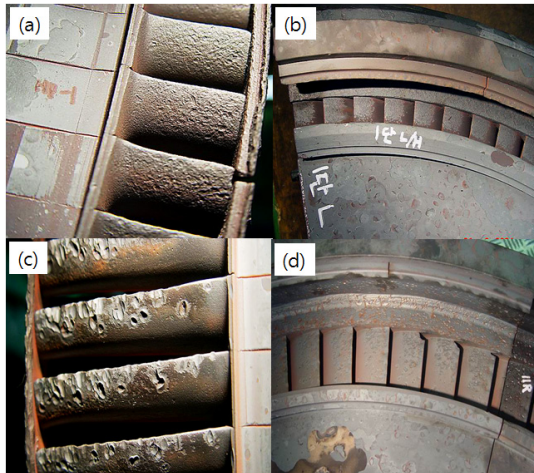


Fig. 7. Optical Image of SPE(Solid Particle Erosion) by inner tube scale of HRSG tubes in Turbine.

- a) HP Turbine Blade
- b) HP Turbine Diaphragm
- c) IP Turbine Blade
- d) IP Turbine Diaphragm

3.5 스케일 탈리에 의한 터빈손상

Fig. 7 은 증기계통 튜브스케일의 탈리에 의해 유입되는 입자상 물질에 의한 터빈의 손상에 대한 그림이다. 스케일의 탈리 현상은 저합금강(재열기 튜브, SA213-T22)에서 두드러지게 나타났으며 과열기와 재열기에서 탈리된 스케일이 증기와 함께 터빈으로 유입되면서 노즐과 블레이드에 침식(Solid Particle Erosion, SPE) 손상을 입히는 것을 육안으로 확인할 수 있었다. SPE에 의한 손상은 저합금강 재료에서 탈리되는 산화물이 주요한 원인이 된다.¹²⁾

3.6 산화스케일의 화학세정제 용해시험결과

본 연구에서 사용한 시험 시편은 보일러튜브 2종(과열기, 재열기)으로 스케일 부식량의 평균값이 36.52 mg/cm², 170.10 mg/cm²이며, 재질 부식을 일으키지 않으면서 스케일(주성분 : Iron oxide) 제거가 용이한 세정제를 선택하기 위해 사전실험으로 유기산과 화학세정제 2가지로 침적법에 의한 산화물의 용해시험을 실시하였다(Table 5와 Table 6 참조). 유기산을 이용한 용해실험결과를 요약하면, 93 °C에서 3 % Formic acid와 3 % HAA를 혼합한 용액에서 철산화물의 용해력은 첨가제의 종류에 따라 향상되었으나 크롬산화물은 첨가제의 농도에 관계없이 거의 용해되지 않았다. Ammonated EDTA(킬레이트)를 주성분으로 하는 화학세정제의 경우 화학세정제 A(원액 Di-ammonium EDTA 40 %, pH 4.8)를 이용한 용해실험결과를 요약하면 크롬산화물의 용해가 다소 증가되는 경향을 보였으나 유기산의 결과와 유사하였다. 화학세정제 B(원액 Di-ammonium EDTA 50 %, pH 7.5)의 실험결과를 요약하면, 93 °C에서 철과 크롬산화물의 용해도가 첨가제 농도에 따라 증

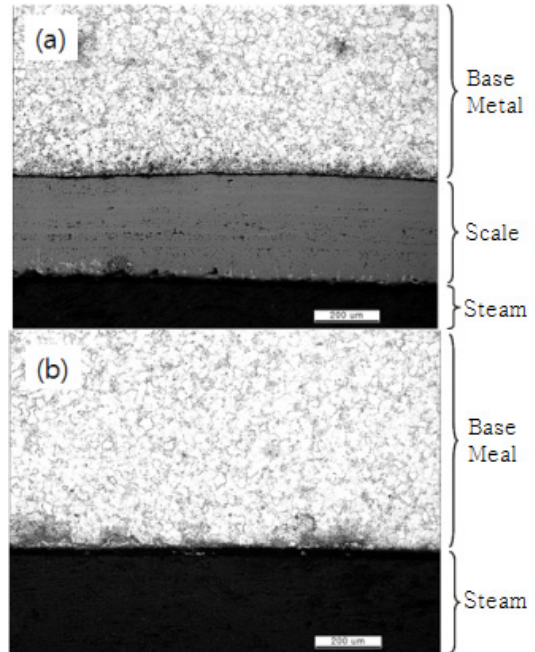


Fig. 8. Microscope Image of Chemical cleaning before/after tube scale in HRSG tube.

- (a) before test, (b) After test

Table 5. Chemicals for Steam Generator tube cleaning

Chemical cleaning agents	Concentration (%)	Temperature (°C)
Ammoniated EDTA		
– High-temperature	4.0 - 6.0 (a)	135
– Low-temperature	4.0 - 6.0 (a)	93
Hydroxyacetic-Formic	6.0	93
Ammoniated Citric Acid (b)		
– Low temperature	3.0 - 6.0	93

가하였다. 6% 화학세정제 B (EDTA 함량), 0.3% 부식억제제, 0.5% 첨가제를 혼합한 용액에 침적하여 스케일 제거실험을 93 °C에서 수행하였다. 그 결과 용액의 pH가 낮을수록 반응시간이 높을수록 스케일의 제거율이 높았다. 이상의 결과로서 화학세정제 B의 혼합물이 튜브내면 스케일제거에 적합함을 알 수 있었다(Table 7 참조).

본 연구에서의 시험결과와 위의 분석결과를 정리하면, 화학세정제에 의한 용해시험은 6 % 화학세정제 B (EDTA 함량), 0.3 % 부식억제제 그리고 0.5 % 첨가제를 혼합한 용액의 스케일의 제거율이 높았고 부식감량도 양호하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 복합화력에 사용되고 있는 HRSG 튜브내

Table 6. Dissolution test results of scale composition in Chemical cleaning agents

Conditions		1	2	3
Agents		3% Formic acid 3% HAA acid 0.3% Inhibitor 0.1% Ascorbic acid	6% Chelate agent A 2.0% Adding agents 0.3% Inhibitor 0.1% Ascorbic acid	6% Chelate agent B 2.0% Adding agents 0.3% Inhibitor 0.1% Ascorbic acid
Deposit hours		8hr	8hr	8hr
Temperature		93℃	93℃	93℃
Volume		300mL	300mL	300mL
The oxides concentration		Fe ₃ O ₄ 10,000ppm, Cr ₂ O ₃ 10,000ppm	Fe ₃ O ₄ 10,000ppm, Cr ₂ O ₃ 10,000ppm	Fe ₃ O ₄ 10,000ppm, Cr ₂ O ₃ 10,000ppm
Dissolution (ppm)	Fe ion	343	5,320	7,150
	Cr ion	0.7	0.7	77

Table 7. Removal ratio and corrosion rate of HRSG tubes in Chemical cleaning agents

Conditions		1	2	3
Agents		3% Formic acid 3% HAA acid 0.3% Inhibitor 0.1% Ascorbic acid	6% Chelate agent A 2.0% Adding agents 0.3% Inhibitor 0.1% Ascorbic acid	6% Chelate agent B 2.0% Adding agents 0.3% Inhibitor 0.1% Ascorbic acid
Deposit hours		24hour	24hour	24hour
Temperature		93℃	93℃	93℃
Volume		300mL	300mL	300mL
Specimens		IP HT RH①	IP HT RH①	IP HT RH①
Removal rate(%)		15.15	50.85	85.89
Corrosion rate (mg/cm ² ·hr)		0.12	0.25	0.31
pH		2.2	4.5	3.0

면에 생성된 스케일의 화학성분과 부착량, 생성속도를 분석하고, 튜브재질의 종류에 대한 생성특성을 비교 평가 하였다. 또한 이렇게 생성된 스케일의 효과적인 제거를 위해 여러 가지 약품을 이용하여 용해정도를 평가하였다.

실험에서 얻어진 주요결과를 정리하면, 복합화력 HRSG 증기계통 튜브는 고온·고압에서 운전시간경과에 따라 산화스케일(주로 철산화물)이 발생된다. 증기계통 튜브의 내면스케일의 성분분석결과 불순물의 유입 없이 모재자체의 산화에 의한 것을 확인할 수 있었다. 스케일의 발생량은 특정부위의 튜브에서 과도하게 높았다. 스케일이 과도하게 생성되면 튜브모재와 스케일의 열팽창계수의 차이에 의해 스케일의 외부층이 탈리된다. 탈리된 스케일은 증기유로를 따라 터빈에 유입되어 손상을 일으키는 것을 확인하였다. 스케일에 의한 손상문제는 화학약품을 이용한 주기적인 세정으로 해결할 수가 있다. 화학약품을 이용한 용해시험결과 화학세정제는 Ammonated EDTA(킬레이트)가 적합함을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국전력공사 "전력산업 협약연구사업"의 지원에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

1. H. G. Lim, B. Y. Min, and M. H. Choi, *Study on chemical cleaning of HRSG tubes of combined cycle power plant*, KEPRI (2007).
2. I.G.Wright and P.F.Tortorelli, *Program on Technology Innovation : Oxide Growth and Exfoliation on Alloys Exposed to Steam*, EPRI 1013666 (2007).
3. R. B. Dooley and W. P. Mcnaughton, *Boiler and Heat Recovery Steam Generator Tube Failure : Theory and Practice*, EPRI 1012757 (2007).
4. S.R.Paterson, R.S.Moser, and T.W.Rettig, *Oxidation of Boiler Tubing*, Aptech Engineering Services, Inc.(1992).
5. J. Stringer, *High-temperature corrosion problems in steam*

- boilers, p. 1, Corrosion in Fossil Fuel Systems, I.G. Wright, Ed., Proceeding Volume No. 83-5, The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey (1983).
6. J. W. Siegmund, Strati Yorgiadis, and R. B. Dooley, *Acid Cleaning Guidelines for Superheater-Reheaters and Main and Reheater Steam Piping*, EPRI Solid Particle Erosion Of Utility Steam Turbines, p. 1 (1989).
 7. *Handbook of X-ray Diffraction Spectrometry* : Rigaku Corp. (1998).
 8. Buhrke, V. E., Jenkins, R., Smith, D. K., *A Practical Guide for the Preparation of Specimens for XRF and XRD Analysis*, Wiley (1998).
 9. Jenkins, R., De Vries, J. L., *Practical X-ray Spectrometry*, Springer-Verlag (1973).
 10. Goldstein, J. I., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer (2003).
 11. B. M. Seo, J. K. Lee, S. H. Park, A Study of On-Line Corrosion Monitoring in Chemical Cleaning Process, *J. Corros. Sci. Soc. of Korea*, **28**, 245 (1999).
 12. K.G. Reinhard, Turbine damage by solid particle erosion, ASME paper No. 76-JPGC-Pwr-15 (1978).