

<技術報告>

과열수증기 발생장치의 저온부식

민 원 규*

중유를 연료로 하는 발전소에서 흔히 문제가 되는것으로서 고온부의 tube 부식과 공기에열기의 저온부식이 있다. 고온 tube의 부식은 금속의 고온산화에 의한 것이나 저온부식은 금속이 노점 (dew point) 이하의 연소가스에 접할 때 연소가스중의 부식성 성분인 SO₃가 수분과 함께 응축하므로써 부식되는 현상이다. 이러한 저온부식은 furnace 외부에 있는 공기에열기에서 뿐만 아니라 furnace 내부의 burner flame 에 노출되는 tube 에 있어서도 내부를 통과하는 유체의 온도가 낮을 때에 일어나는데 어느 화학공장에서 과열수증기 발생관이 저온부식된 예를 소개한다.

1. 과열수증기 발생장치

그림 1 과 같은 모양이며 2 대의 burner 를 장치한

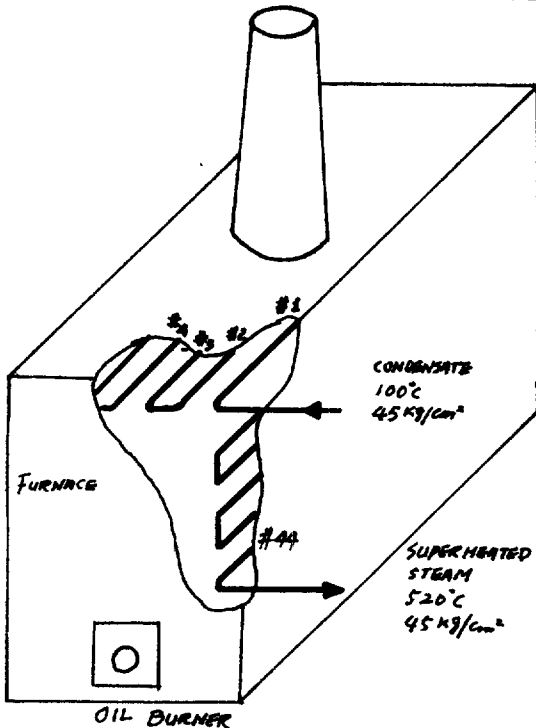


그림 1 과열수증기 발생장치

furnace 내에 수증기 발생관이 장치되어 있다. 수증기 발생관은 길이 약 330 m 로서 elbow 로 연결된 44 개의 tube 로 구성되어 있으며 그림 1 과 같이 furnace 내벽의 3 면에 배열되어 있다.

100°C 의 응축수 (1 일 약 30톤) 는 tube 를 통과하여 520°C, 45 kg/cm² 의 과열수증기로된다. tube 는 1.9" OD, 0.145" THK 인 carbon steel 이나 부식이 심한 #1~3 tube 만은 Cr—Mo steel 이나 304 stainless steel 등을 사용하고 있다.

이와같은 수증기발생장치는 A, B, C, 3 대를 가동하고 있다.

2. 과열수증기 발생관의 부식

straight tube 와 elbow 의 용접부위의 leak 와 부식으로 인한 파열사고가 많았는데,

(1) 위치상으로 대부분의 사고가 100°C 의 응축수가 들어가는 비교적 저온부분인 #1~3 tube (응축수 입구로부터 약 20 m 길이) 에 집중되어 있었고

(2) 연료로서 vanadium 함량이 보다 많은 Bunker C

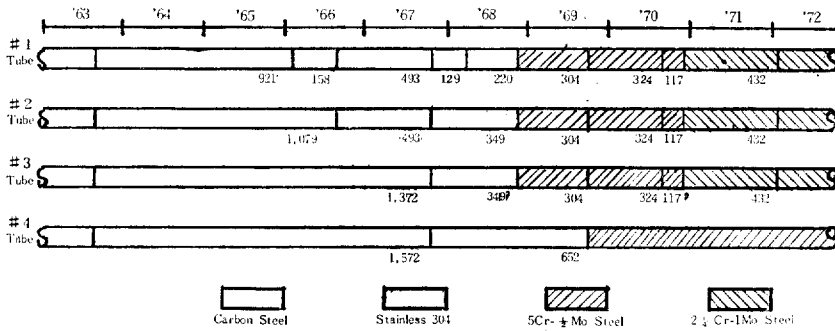
표 1. Tube 교환실적 (기간 : '66~'71)

Tube	교환 횟수	발생 장치			Tube평균수명
		A	B	C	
# 1	25	9	8	8	9 개월
# 2	20	7	7	6	10 개월
# 3	20	6	7	7	10 개월
# 4	5	2	2	1	3.5년
# 5	3	1	1	1	6 년이상
# 6	2	1	1	0	6 년이상
# 7	1	0	1	0	6 년이상

로 대체하여 약 1년이 경과한 66년부터 #1~3 tube 수명이 현저하게 단축되었으나

(3) 기타의 tube 수명은 5~6년 이상이었던 사실은 특기할 사실이다. 따라서 앞으로 논하는 tube 부식은 모두 #1~3 tube 에 관한 것이다. (표 1, 그림 2 참조)

* 한국 카프로락탐주식회사 건설부장



비고 : 1. 숫자는 사용기간(일)임.
2. 3대중 대표적인 1대에 대한 이력임.

그림 2. Tube의 교환실적

가. tube 내부의 부식

부식으로 인해서 교환된 tube를 관찰하면 tube내부는 부식된 흔적이 없으며 외부가 심하게 침식되어 있다. 70년말부터 72년 초까지 491일간 사용한 #1~3 tube (2.25 Cr-1 Mo steel)의 내경증가는 0.002''~0.004''/491일로서 환산하면 0.7~1.5 mpy에 상당하며 사실상 부식되지 않았다는 것이 된다.

나. tube 외부의 부식

tube는 외부의 심한 국부부식 때문에 파열되는 일이 많으나 파열되지 않은 부분의 측정에 의하면 평균부식

표 2. Tube의 부식속도

사 용 기 간	818일 ('64~'66)	491일 ('70~'72)
Tube 재질	Carbon STL	2.25 Cr-1 Mo STL
# 1 tube	27 mpy	26 mpy
# 2 tube	23 mpy	27 mpy
# 3 tube	17 mpy	21 mpy

속도는 표 2와 같이 20~30 mpy이다. tube의 부식허용치 (corrosion allowance)를 1/16''로 고려하더라도 2년 이상의 수명을 기대할 수 있으나 표 1의 tube 교환실적을 보면 9~10개월밖에 안된다. 이것은 국부부식 때문에 수명이 단축되고 또 예방정비로서 사고전에 미리 교환했기 때문이다.

표 2에서 carbon steel과 alloy steel의 부식속도가 비슷한 값을 나타내고 있는데 이것은 65년 봄에 연료를 Bunker C로 대체한 일과 관계있는 것으로서 다시 논하기로 한다.

다. tube scale

tube 외부에는 두께 1cm의 초록색 다공질 scale로 덮혀 있으나 부착성은 없으나 흡수성이 강해서 습기에 젖어 있으며 작업복을 침식한다. #1~3 tube의 scale 시험에 의하면 황분이 37~43% (as SO₄)이고 PH는 1% 포화용액에서 1.7, 10%포화용액에서 1.2이었다. 이것은 tube 표면에 항상 황산이 생성되어 축적하고 있음을 뜻한다고 보아야 할 것이다.

3. 부식의 요인

이상의 부식이력을 검토하면

- (1) tube는 외부에서 부식되고 있으며
- (2) tube scale에서 다량의 황산이 검출되며
- (3) furnace 내의 많은 tube 중에서 저온부인 #1, 2, 3 tube가 특히 심하게 부식되고 있는 것을 고려할때 연소가스의 황산에 의한 저온부식이라 진단하여도 무방할 것이다.

우선 중유의 sulfur 함량이 3.5%이므로 (표 3) 연소가스의 노점은 약 140°C이고 (그림 3) 100~140°C의 tube 표면에 응축되는 황산농도는 70~80% 이라는 것을 표와 그림에서 보아두자 (그림 3, 4, 5는 “熱管理” 1965년 7월호 16페이지에서 인용).

100°C 응축수는 tube를 지나면서 가열되어 기화되고 (257°C, 45 kg/cm²) 파열되어 520°C 파열수증기로 변한다. 즉 tube내부의 유체온도는 100°C~520°C 범위이므로 응축수 입구부근에 연소가스의 노점인 140°C 이하가 되는 부분이 존재하는데 부식이력으로 보아 # 1, 2, 3 tube (길이 약 20m)가 이 부분에 상당하다고 생각된다. # 1~3 tube는 운전중에 100~140°C의 표면온

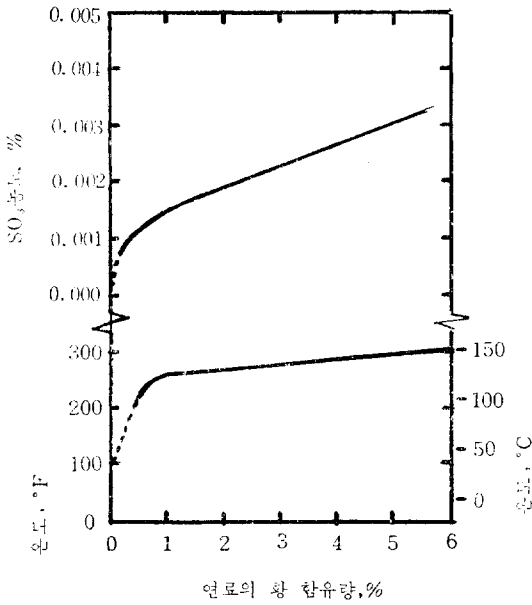
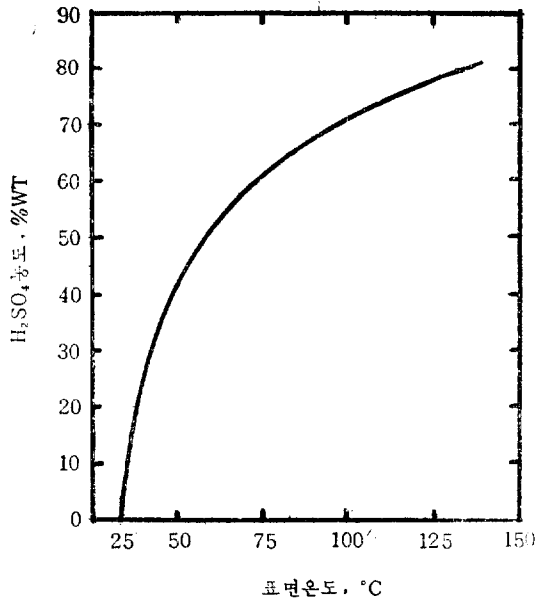


그림 3. 연료중의 황함유량과 노점

도를 유지할 것이므로 농도 70~80%인 황산이 응축하여 tube 표면이 부식되고 있다고 보아야 할 것이다.



비고: 연소가스중의 수증기: 약 8%

그림 5. 응축황산의 농도

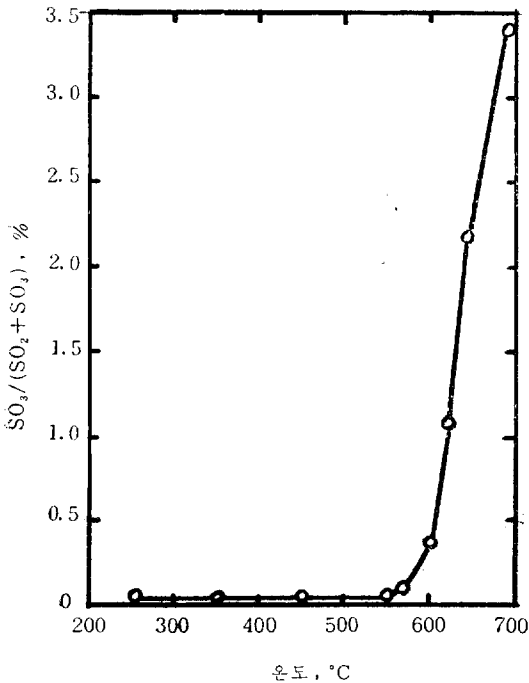


그림 4. SO₃의 전환률

실제 부식속도는 표 2와같이 30 mpy 정도로서 70~80% H₂SO₄에 의한 금속부식이라고는 생각되지 않을 정도이다.

이것은 H₂SO₄의 농도는 크나 응축되는 양은 미량이기 때문이다. 증유소비량으로 부터 계산하던 furnace 내에 생성되는 SO₂는 85 kg/day이며 SO₃ 전환률을 3%로 가정하면 SO₃ 생성량은 2.6 kg/day 또는 100 g/hour 이다(가스중의 농도는 20~30 ppm 정도) 이중 대부분의 SO₃는 대기중에 배출될 것이며 또 노점 이하의 tube는 전 tube의 6%에 불과하므로 사실상 # 1~3 tube 표면에 응축되는 H₂SO₄는 극히 미량임을 알 수 있다.

그림 2에서 보던 67년이후는 #1, 2, 3 tube는 carbon steel이던 것을 stainless 나 Cr-Mo alloy steel로 대체 하였으나 tube 수명은 더 단축되어 있는데 이것은 증유의 vanadium 증가와 관계된 것이라 보아야 할 것 같다. vanadium은 SO₂의 산화촉매로 알려진 원소이다. 이 수증기 발생장치는 65년 이전까지 약 5년간 NSFO (Navy Special Fuel Oil)를 사용하였으며 tube 교환은 단 1회뿐이었다.

65년 봄에 Bunker C로 대체한 이후 부터 # 1~3 tube 부식이 문제시 되었다. NSFO 나 Bunker C는 모두 Residue Oil이며 sulfur 함량은 비슷하나 vanadium

표 3. 연료의 부식성분 변화

연 도	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
중 유	NSFO → ←					BUNKER C				
Sulfur, %	—	3.35	3.30	3.78	3.20	3.49	3.32	3.13	3.01	3.30
Vanadium, ppm	—	30	35	45	63	48	54	48	66	53

NSFO: Navy Special Fuel Oil, 분석치는 연간 평균치

함량에 있어서 NSFO는 30~35 ppm인데 Bunker C는 45~66 ppm인 것이 현저한 차이라 할 수 있다(표 3). Bunker C의 vanadium 증가는 SO₃ 생성을 증가시켜 저온부분의 tube 부식을 촉진시킨 것이라고 판단하는 것이 타당할 것 같다.

4. 방지대책

이상의 과열수증기 발생관에 대한 대책으로서 과열 사고로 인해서 공장을 가동정지하지 않도록 연례적인 정기보수작업시에 미리 교환해 버리는 예방정비를 하고 있다. 실제적으로 적절한 대책은 못되나... 이러한 저온 부식에 대한 원리적인 대책은 다음과 같은 것이 있다.

가. 연소가스의 응축을 방지한다

Low sulfur, low vanadium Bunker C를 사용하면 SO₃ 생성이 줄고 연소가스의 노점도 저하되므로 부식을 감소시킬 수 있으나 경제성이 문제가 될 것이다(황

분이 없는 탄화수소의 연소가스의 노점은 약 100°C이다).

또 다른 방안으로는 문제되는 tube의 온도를 노점 이상으로 상승시키는 것인데 이르기 위해서는 100°C의 응축수를 공급하는 대신 약 150°C의 응축수(50 psi steam condensate)를 공급하여야 한다.

나. SO₃를 중화한다

석회, dolomite 분말을 furnace 내부에 직접 분무하여 연소가스중의 SO₂, SO₃를 중화하는 것인데 furnace 내부의 회분(ash)(월간 약 3톤)의 처리와 분진에 의한 대기오염이 더욱 큰 문제가 될 것이다.

다. 내식재료를 사용한다

중유 연소가스의 노점(120~160°C)이하에서는 Cr—Mo alloy steel이나 304 stainless steel은 A급 내식재료는 못되나 상용화된 boiler tube 재료중에서 보다 내식성인 tube를 얻기 어려울 것이다.