

〈研究論文〉

유동층보일러 열교환기에서의 고온부식거동

박인석 · 박영성 · 손재익 · 오세욱)

* 한국동력자원연구소, ** 동아대학교 기계공학과

Hot Corrosion Behavior of Heat Exchanger in
Fluidized Bed Combustion Boiler

In seok Park · Young Sung Park · Jaek Son · Saewook Oh

* Korea Institute of Energy & Resources

** Dep't of Mechanical Eng., Dong-A Univ.

ABSTRACT

Hot corrosion behavior of heat exchanger in Fluidized Bed Combustion boiler was studied. The corrosion test has been performed for stainless steel 304 tubes at 700-950°C for 600h in FBC pilot plant.

From the results of mechanical tests, scanning electron microscope and X-ray diffraction analysis, it was found that the tensile strength and hardness of test specimens extracted from the heat exchanger used for FBC boiler was significantly reduced when compared with the original materials, and hot corrosion of FBC boiler heat exchanger was caused mainly by oxidation and sulfidation of Fe, Cr, Ni and sulfur.

I. 서 론

유동층 연소에 관한 연구는 산업공정에서의 응용을 보조하는 기초연구로써 1950년대이후 활발해지기 시작하여, 1960년대에 학문으로서의 기반이 구축되었다.¹⁾ 1970년대초 두번째 걸친 유류파동으로 인하여 전세계는 에너지 위기를 맞이하게 되었으며, 더욱 더 대체에너지 개발에 박차를 가하게 되어 석탄, 원사력, 수력, 풍력, 태양에너지, 해양에너지 등의 대체에너지 활용기술에 대한 비약적인 발전을 유도하였다.

최근 석탄을 이용한 응용연구는 유동층 연소(Fluidized Bed Combustion; FBC) 보일러를 중심으로 한 에너지공학의 주류를 이루어 왔다.²⁾ 유동층 연소보일러는 조업온도가 재래식 연소 보일러보다 훨

씬 낮아, 연소시에 연소용 공기중의 질소가 산화되어 생성하는 NO_x량을 최소화할 수 있을 뿐만 아니라, 연료중에 탈유제인 석회석을 쉽게 투입할 수 있으므로 연료중의 유황성분으로 인하여 생성하는 SO₂량도 감소시킬 수 있어 부식에 대한 저항이 비교적 양호한 것으로 밝혀져 있으나,^{3),4)} 장시간 연속적으로 사용할 경우에는 고온산화나 용융염 등에 의해 고온부식문제^{5),6)}가 발생하여 유동층 연소보일러 내에 설치된 열교환기등의 수명을 단축시키게 된다.

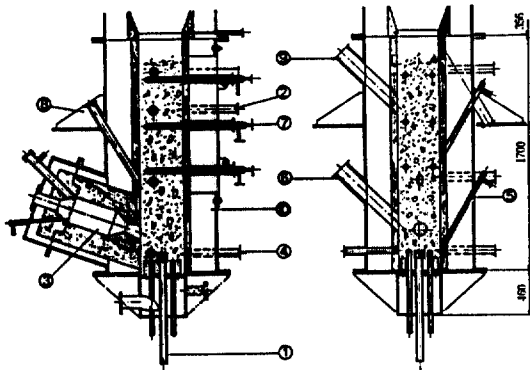
따라서 본 연구에서는 장시간 운전이력을 가진 유동층 연소보일러의 열교환기로 부터 시료를 채취하여 사용전후의 열교환기 관재료에 대하여 재료의 기계적인 성질, 조직관찰 및 X선 회절분석시험 등

을 실시하여 유동층 연소보일러의 열교환기에서의 고온부식거동에 대한 특성을 고찰하였다.

II. 실험방법

1. 시료준비

시험에 사용한 시료는 <Fig. 1>에 도시한 총 600여 시간의 운전이력을 가진, 용량 0.1Ton/H 유동



(1) Ash Drain Pipe (6) Coal Feeding Point
 (2) Thermocouple Nozzle (7) Inbed Heat Exchanger
 (3) LPG Burner (8) Ash Recycle Point
 (4) Ash Recycle Point (9) Coal Feeding Point
 (5) Pressure Tap (10) Insulation

Fig. 1 Fluidized Bed Combustor & Inbed Heat Exchanger

<Table 1> Operation Condition of FBC Pilot Plant

Coal Feed Rate	35~100kg/hr
Coal Size(dp)	< 6 mm
Air Flow Rate	130~200Nm ³ /hr
Bed Temperature	700~950℃
Bed Pressure	1 atm ± 25mmAg
Static Bed Height	60~80cm
Fluidizing Air Velocity	1.4~2.4m/sec
Excess Air Ratio	-20~40%

층 연소 보일러의 Inbed에 설치되어있는 열교환기의 전열관으로 부터 채취하였으며, 보일러 운전조건은 <Table 1>과 같다.

시료의 재질은 외경 34.0mm, 두께 3.4mm의 스테인레스 304강관으로 화학성분 및 기계적 성질은 <Table 2> 및 <Table 3>과 같다.

2. 인장시험

인장시험편은 KS B0801(금속재료 인장시험편)의 14B호 시험편 규격에 준하여 제작하였으며, 인장시험편의 형상 및 치수는 <Fig. 2>와 같다.

인장시험은 SCR식 속도제어, 자동기록기구, Strain Gauge Type Load Cell를 채용한 용량 10Ton의 Universal Tensile Testing Instruments (Toyo Baldwin Co, Model UTM 1-10000C)를 사용하였으며, Full Scale 5 Ton Load Cell과 Gauge Length 50mm의 Extensometer를 부착하여 Cross Head의 속도를 3 mm/min으로 실험하였다.

3. 경도시험 및 조직검사

경도시험은 시료를 단면방향으로 수지에 Mounting하여 Buff Finishing한 것을 Tukon Micro Hardness Tester (Wilson Co, Model-1140)를 사용하여 하중 1kg, 유지시간 20sec. 조건으로 관두께를 5등분하여 관내면에서 외면방향으로 측정하였다.

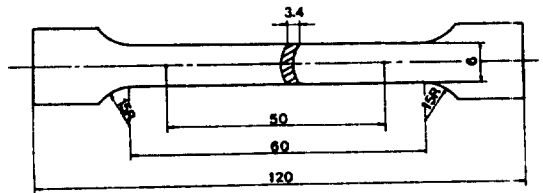


Fig. 2 Tensile Specimen

<Table 2> Chemical compositions

(wt %)

Material	composition	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
STS 304		0.06	0.52	1.78	0.029	0.018	8.7	18.55	Bal

<Table 3> Mechanical properties

Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	Hardness (H _B)
72	58	68	184

또한 시험편의 조직을 관찰하기 위하여 시험편 표면을 왕수로 부식시켜 광학현미경 및 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope) 관찰과 X선 회절분석을 행하였다.

Ⅲ. 실험결과 및 고찰

1. 인장시험결과 및 고찰

본 실험에서는 장시간 운전 (600여 시간) 이력을 가진 시료의 역학적 특성을 고찰하기 위하여 인장 시험을 실시하고, 그 결과를 <Fig. 3>에 도시하였다.

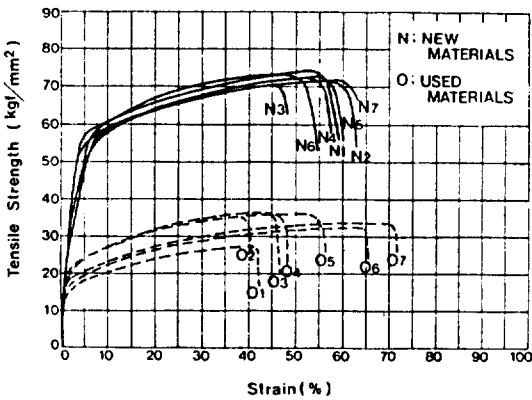


Fig. 3 Tensile Strength-Strain Curve

일반적으로 보일러 열교환기관재료는 부식성 연소가스와 연료 및 공급된 공기중에 함유되어 있는 미소량의 불순물 성분과 반응하여 고온부식을 일으킨다. 이러한 부식은 황화, 산화, 염화반응등이 복합되어 있으며 응력과 작용하여 강도를 현저하게 저하시켜 위험성을 증가시킨다. 특히 관재료는 온도가 높은 부위에서 손상받기 쉬울 뿐만 아니라 관표면상에 전면부식으로 인하여 산화물과 황화물의 스케일이 형성되고, 스케일착에 Cr 결핍층이 생김으로 인하여 하중을 부담할 수 있는 유효단면적이 감소, 즉 진응력이 증대하여 인장강도가 상당히 저하되었음을 알 수 있으며, 이로 인하여 관재료의 수명이 감소하게 된다.

또한 다결정금속에서는 내식성에 약한 상이나 영역 등이 입계에 편재하는 경향이 있으므로 고온부식환경중에서는 관표면과 접하고 있는 입계로부터

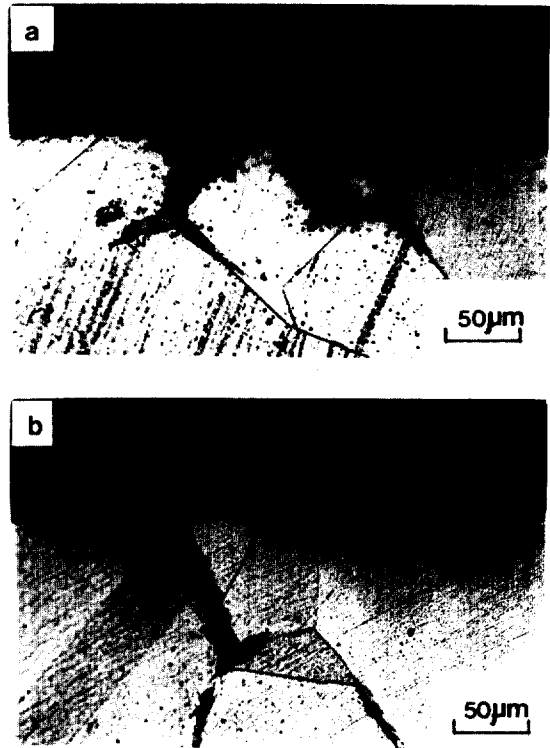


Fig. 4 Microphotographs of Corrosion Behaviour formed on Tube Surface,
a) Intergranular Oxide Penetration,
b) Initiation of Corrosion Fatigue Crack.

침투되어 부식(산화)은 <Fig. 4 (a)>에서 보는 바와 같이 상당히 빨라진다.

일반적으로 부식생성물은 취성이 크고 모재와의 접착력도 약하므로, 관표면의 입계가 우선적으로 부식하게 되면 산화막과 모재의 열팽창차이, 또는 부식 침탄부위와 그 직하의 비침탄부위와의 열팽창차이 등으로 인하여 소성변형이 축적되므로 입내에서 발생하는 피로균열은 <Fig. 4 (b)>에서와 같이 결정입계에서 조기에 발생하게 된다. 즉 피로손상이 아직 결정입내에 충분히 축적되지 않은 초기에, 황화물 등을 주체로 한 우선적인 입계침식이 보일러 관재료 등의 표면에 발생하여, 이것이 피로균열의 조기발생을 촉진시키게 되므로 보일러 열교환기 관재료의 수명을 상당히 감소시키는 주요 원인이 된다.

2. 경도시험결과 및 고찰

각 시험편의 두께방향에 대한 경도분포는 <Fig 5>와 같으며, 미사용재의 평균경도가 Hv 274 정도임에 대하여 장시간 사용한 관재료의 평균경도는 Hv 167 정도로써 경도가 상당히 감소하였고, 특히 부식이 심한 관표면측으로 갈수록 경도가 약간 저하되었음을 알 수 있다.

이러한 결과에서 알 수 있듯이, 장시간 사용한 열교환기의 관표면에 발생한 부식생성물은 일반적으로 취약하고 모재와의 접착력도 약하므로 표면입계가 우선적으로 부식되며, 또 입계는 S나 O 등의 우선적인 확산경로를 제공하게 되므로 기계적으로 약화된 입계파괴가 촉진되어 관표면의 결정입계가 약화되기 때문으로 보인다.

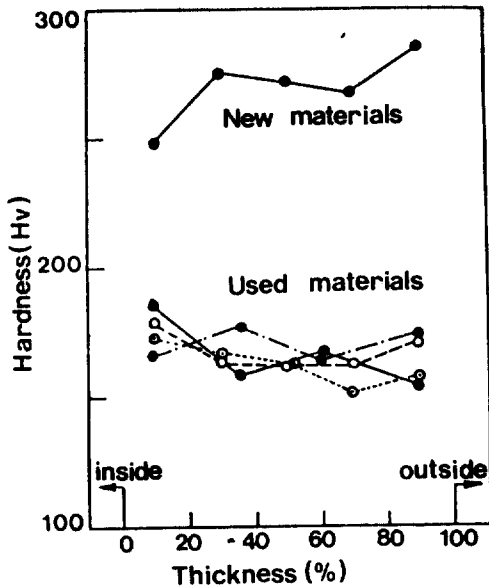


Fig. 5 Hardness of Tube

3. 조직관찰결과 및 고찰

<Fig. 6>은 장시간 사용한 열교환기 관재료의 단면에 대한 미세조직을 보여 주고 있다.

이 그림에서 알 수 있듯이 사용관의 단면이 고온 부식으로 인하여 크게 감소되었음을 알 수 있으며, 관벽두께 측정값의 최대감소두께는 0.6mm로 나타났

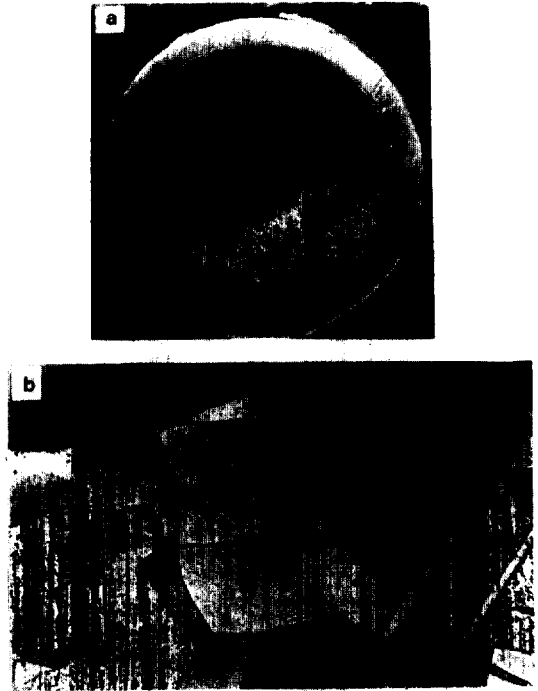


Fig. 6 Cross-section of Used Tube (a) and Typical Microstructure (b).

다. 또한 시험편 단면의 부식조직에서도 알 수 있듯이 고온부식 환경중에서는 표면입계가 우선적으로 부식되었음을 알 수 있다.

보일러 열교환기의 관표면에 생성한 부식생성물에 대한 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope) 분석결과를 <Fig. 7>~<Fig. 9>에 도시하였다.

<Fig. 7>은 열교환기의 관재료에 수직한 단면을 관찰한 것이며, <Fig. 8>은 분리된 부식층에 수평인 면을 관찰한 것이다. 이 그림에서 열교환기의 부식은 주로 Fe, Cr, Ni 등의 산화화합물과 소량의 황(Sulfur) 화합물로 구성되어 있음을 알 수 있으며, 이러한 결과는 FBC보일러의 열교환기에서의 고온부식은 주로 금속의 산화(Oxidation)와 황화(Sulfidation)에 의해 생성됨을 입증해 주고 있다.

<Fig. 9>는 열교환기 관표면의 부식생성물 전체 단면에 대한 SEM분석 결과를 도시한 것으로, 산화 스케일층이 성장하여 부식생성물의 두께는 0.1~0.6mm 정도에 이르며, 공동(Void)이 전체 층에 성장 또는 부분적으로 크게 성장하였음을 관찰할 수 있다. 이것은 열교환기 관재료의 표면온도가 높음

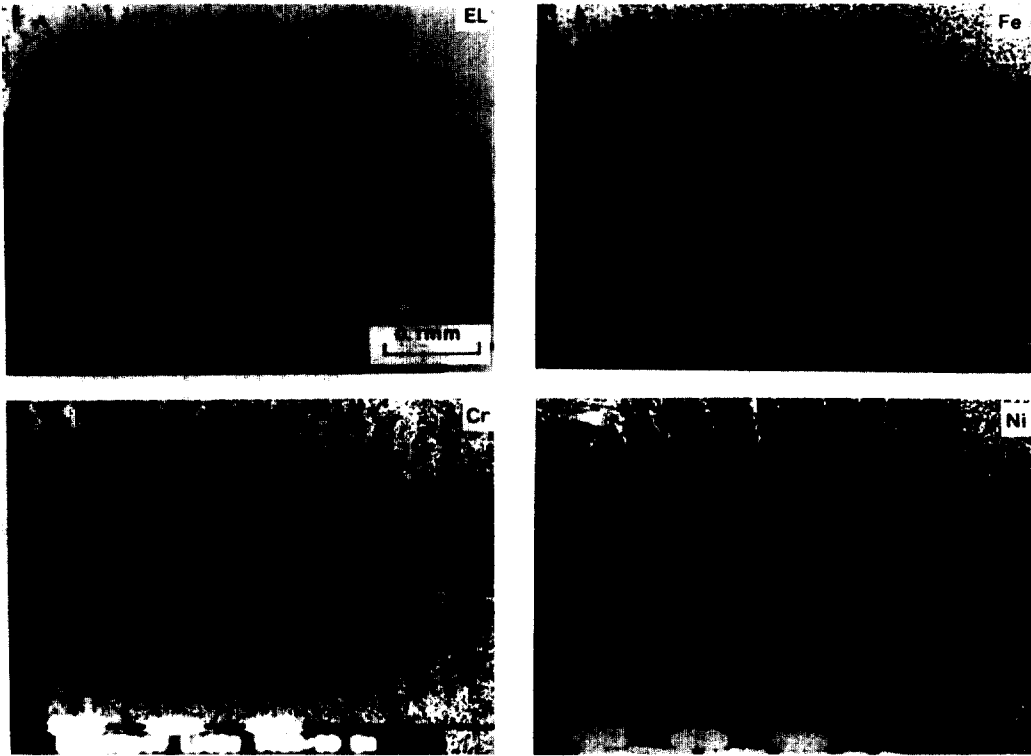


Fig. 7 Electron and X-ray Images of Cross-section of Corrosion Product Formed on Tubes.

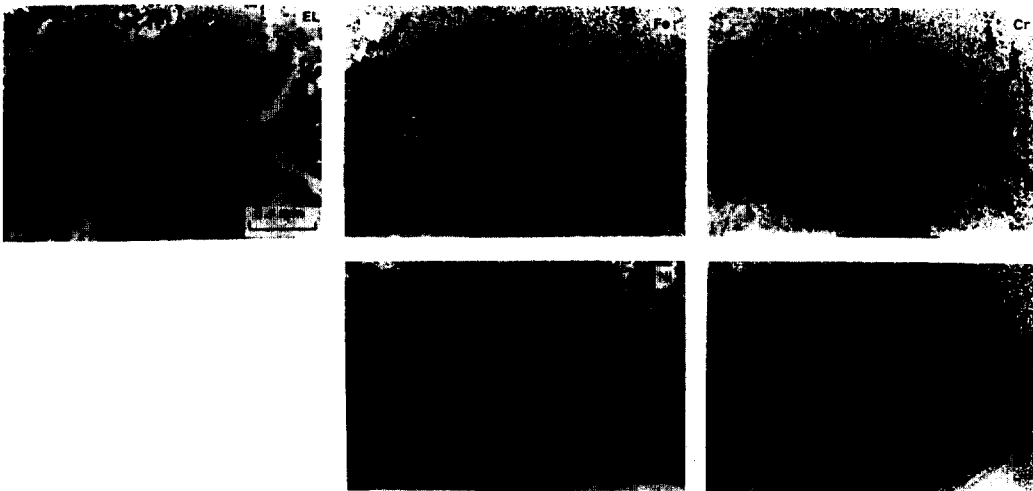


Fig. 8 Electron and X-ray Images of Corrosion Product Parallel to the Corrosion Layer Formed on Tubes



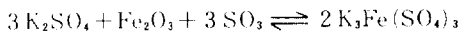
Fig. 9 Scanning Election Micrograph of Corrosion Product.

수록 스케일층이 증가하고 다공질화되기 때문으로 생각된다.

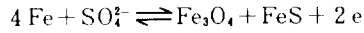
고온하에서의 스테인레스강의 산화스케일 성장과 정은, 모재중의 Fe이온이 외향 확산하게 되어 산소와 반응하여 Fe₃O₄가 외층을 이루게 되고, 또 산소가 그 층을 통과하여 내향 이동하므로 내층에 있는 Fe, Cr, Ni과 반응하여 Fe·Cr·Ni의 복합 Spinel형 산화물인 FeO·Cr₂O₃ 및 NiO·Cr₂O₃를 형성하게 된다.⁸⁾

또한 그림에서 산화스케일의 모재측 부근에 미세한 백색의 반점모양 물질이 다수 집합되어 있는 것은 FeS로써, 산화스케일층에 전체적으로 분산되어 있는 것을 관찰할 수 있으므로, 연료회(灰) 성분중의 Na₂SO₄나 SO_x성분에 기인하는 부식반응도 존재하고 있음을 알 수 있다.

이러한 황화반응은 스테인레스강관의 경우에는 Ni 황화물을 생성시키고 침탄현상을 유발하게 되므로 부식반응은 한층 더 촉진하게 된다. 이와 같이 산화스케일층의 황화물은 유동층 연소보일러의 연소가스중에 함유되어 있는 SO₂성분이 Fe₂O₃를 촉매로 하여 SO₃가 되며, 이것은 다시 연료회(灰)중에 함유되어 있는 K₂SO₄와 반응하여,



의 반응으로 부터 K₃Fe(SO₄)₃를 생성하게 된다.⁹⁾ 이 생성물은 600~700℃의 온도범위에서는 액상으로 되어 부식생성물 층을 통하여 금속표면에 도달된다. 여기서,



의 반응으로 부터 FeS와 Fe₃O₄가 생성된다.⁹⁾ 따라서 산화스케일층의 황화물은 FeS로 공존되어 있음을 알 수 있으며, FeS의 반응작용도 무시할 수 없음을 알 수 있다.

또한 <Table 4>에서와 같이 시료에 부착되어 있는 연료회(灰)를 화학 분석한 결과, 유동층을 형성하는 연료회(灰)중에는 Na₂O, K₂O 등의 성분이 약간 함유되어 있는 것으로 보아 알칼리용융염에 의해서도 부식이 다소 일어난 것으로 추정된다.

산화스케일 층을 관찰해 보면 (Fig. 10) 에서와 같이 산화스케일층 전체가 파괴된 형태를 나타내며, 이러한 산화스케일층은 균열부위에 대한 연료회(灰)의 침입에 의해서라기 보다는 열교화기 관재료의 주단이나 연마시에 발생된 것으로 판단된다. 그러나 이러한 현상은 보일러가 고온 고압 상태에서 운전되는 시간이 길어짐에 따라서 가동회수나 부하변동이 증



Fig.10. Cracked Oxide Scale Layer Formed on Tube

Table. 4 Analytical Results of Fuel Ash (%)

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Na ₂ O
Analytical Result	62.2	24.2	4.08	Tr%	1.27	6.51	0.11	0.04	0.28

가하여 건열관에 반복응력이 가해져 산화스케일 층이 파괴되고 부식반응 장벽으로써의 기능을 상실하므로 부식이 촉진될 수 있다는 것을 암시해 주고 있다.

4. X-ray 회절분석 및 고찰

(Fig. 11)은 열교환기 관표면의 부식생성물에 대한 X-ray 회절분석 결과를 나타낸 것으로, 이를 Search manual과 비교한 결과, M으로 표시된 Peak는 Magnetite (Fe₃O₄)로 밝혀 졌다. 그 이외의 Peak는 단일화합물로 표시되는 Inorganic compound는 찾을 수 없으나, Ni, Cr 등의 금속원소로 구성되어 있는 산화물인 것으로 추정된다.

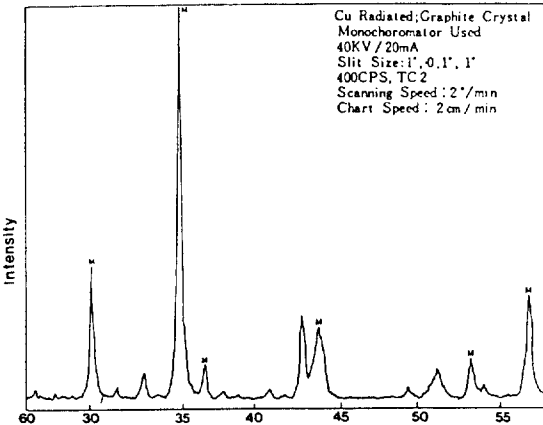


Fig. 11 X-ray Diffraction Analysis of Corrosion Product.

IV. 결 론

유동층 연소보일러 열교환기에서의 고온부식 특성을 연구하기 위하여 장시간 사용한 스테인레스 304강관에 대한 인장, 경도시험 및 열교환기 관표면에 생성된 산화스케일층의 조직관찰을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) FBC pilot plant 시험결과 발생된 부식은 Fe, Cr, Ni 등의 금속에 대한 Oxidation/Sulfidation에 의해 발생됨을 확인하였다.
- (2) 열교환기 관표면에 발생한 고온부식은 응력과 작용하여 재료의 강도를 현저하게 저하

시키고, 하중을 부담할 수 있는 유효단면적 감소, 즉 진응력 증가로 인하여 보일러 관 재료의 수명을 현저하게 저하시킨다.

- (3) 사용재의 경도분포는 관표면으로 갈수록 저하한다.
- (4) 열교환기의 관표면에 발생하는 산화스케일층 및 공동(Void)현상은 관표면온도가 높을수록 산화스케일층은 성장하고 다공질화됨을 확인하였다.
- (5) 산화스케일층에는 부식성분으로서 황화물이 존재하며, 부식촉진에 영향을 미친다.

〈참고문헌〉

1. 박원훈 “유동층의 연구와 응용” 화학공업과 기술 Vol. 4, No. 1, P 5 ~ 7, 1986
2. 이상규 “Application of Fluidized Bed Boiler in Korea” 화학공업과 기술 Vol. 4, No. 1, P50 ~57, 1986
3. Ishimatsu Nohara. “Recent Trend and Problems of Boilers” 보일러연구, 일본 보일러 협회 제195호, P11~13, 1982
4. 손재익 “유동층연소보일러 실용화 연구(II), 과학기술처 연구보고서, P 1, 1987
5. Godfrey, T.G. & Devan, J.H. “Corrosion of High Temperature Material in FBC Environments Part 2,” Oak Ridge Nat. Lab. Report ORNL/TM-7734, P 2, 1982
6. Stringer, J. & Minchener, J. “The Effect of Overall In-bed Oxygen Concentration on Corrosion in FBC”, Proceedings of the 7th Int. Conf. on FBC, P 1010~1019, 1982.
7. Ohmi Miyagawa & Masayuki Yoshiba “Degradation of Materials Strength in High Temperature Corrosive Environments” Boshoku Gijutsu, **35**, 1986
8. 김재철 “보일러관의 수명관리연구” 한국전력공사, P 53~56, 1987.
9. 荒木透 外, 鉄鋼腐食科学, 朝倉書店, P 192 ~ 195, 1972