

우리 학회지에서는 이번 호부터 “Case Study”란을 신설하였습니다. 이 란은 사용환경에서 부식이 발생한 사례나 방지기술을 적용하여 부식문제를 해결한 사례 등을 소개하는 란입니다. 현장에서 발생하는 다양한 사례들을 소개하여 정보교류는 물론 활발한 대화의 장이 될 수 있도록 하고자 합니다. 회원 여러분의 적극적인 참여를 바랍니다.

## 난방 Heater용 동관의 부식파손

고 영 태 · 김 영 근

한국가스공사/연구개발원

### Corrosion Failure of Copper Tubes of Space Heater

Y. T. Kho, Y. K. Kim

277-1, Il-dong Ansan, Gyunggi-do 425-150, Korea

Korea Gas Corporation, R & D Center

#### 1. 분석의 배경

이번에 소개하는 사례는 A회사에서 공장의 난방용으로 사용되는 heater의 열교환기 동관이 부식에 의해 파손된 경우이다. 이 heater는 1994년에 설치된 후 약 1년 후인 1995년 부터 부식에 의한 파손이 있어 왔다. 파손된 heater는 boiler에서 생산된 증기가 공급되어 열교환에 의해 열을 방출하고 응축되는 간단한 fan heater 방식의 열교환기였다. 이 때 boiler에 공급되는 물은 상수도이며 응축된 물은 boiler로 재순환되지 않고 그대로 폐기되는 완전 개방형이다. 또한 동관 인입부의 증기 온도와 출구측의 응축수 온도는 약 135℃와 120℃ 정도이며 압력은 2kg/cm<sup>2</sup> 정도이다. 한편, 부식된 동관은 순동재질이며 boiler 연료로서는 bunker-C유가 사용된 것으로 파악되었다.

부식원인 분석을 위해 파손된 동관(외경 10mm)과 현장에서 채취된 응축수 및 8일 동안의 보일러 운전일지가 검토되었다.

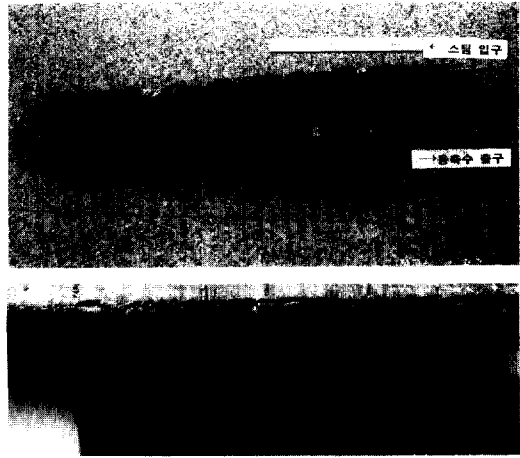
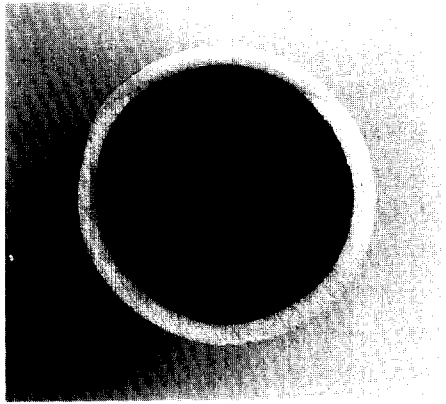


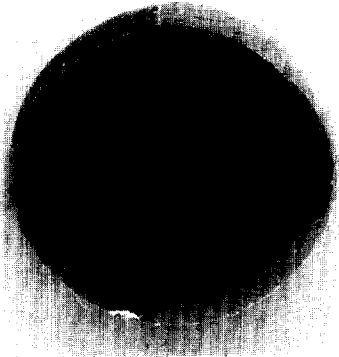
사진. 1. 파손된 동관의 외관 및 파손 부위.

#### 2. 부식현상 및 부식원인

파손된 열교환 튜브의 외형과 손상부위를 사진 1에 나타내었다. 3개의 튜브가 제공되었는데, 모든 튜브에서 부식부위는 응축수가 형성되는 return line(수평으로 설치된 U자형 튜브의 아랫부분)의 응축수 출구 쪽에서만 관찰되었다. 더



(a)



(b)

사진. 2. 동관의 단면 형상. (a) 파손되지 않는 부위, (b) 파손된 부위.

육이 부식은 튜브의 중간 부위(단면의 적도 부위)에만 집중되어 있으며 거의 일직선으로 발달되어 있음을 관찰할 수 있다.

제공된 시편에서 파손 부위(응축수 출구측)와 비파손 부위(증기 인입구측)를 절단하여 관찰 단면의 형상을 사진 2에 나타내었다. 사진에서 볼 수 있듯이 파손 부위의 튜브에서는 적도 부위의 wall thickness가 상당히 감소되어 있었으며 부식이 튜브의 내면에서 시작되고 있음을 알 수 있다. 이처럼 부식에 의한 두께 감소가 적도 부위에 집중되어 있음은 부식 원인이 “water line”의 형성에 기인하는 것임을 암시하는 것이다. 이것은 열교환 튜브의 return line에서 형성

되는 응축수에 의해 튜브의 절반 정도(하부)는 액상(液狀)에 잠기게 되고 나머지(상부)는 기상(汽狀)에 노출되게 되는데, 두 상의 계면(water line)에서 산소 농도 등의 차이에 의해 부식이 집중되는 현상이다. 이러한 현상을 “water line corrosion”이라고 한다.

열교환기의 return line에서 자주 관찰되는 부식 유형에는 침식부식과 water line corrosion 등이 있는데, 이 경우에는 후자임이 확실하다 하겠다. 이것은 침식부식의 경우, 부식이 응축수가 형성되는 return line 뿐 아니라 증기가 흐르는 feed line에서도 발생할 뿐 아니라, 어느 곳에서도 특정한 부분이 아닌 튜브의 전면에 걸쳐서 발생하기 때문이다. 분석 대상인 동관의 경우, 부식이 튜브 단면의 적도 부위에서만 집중적으로 발생한 점(사진 2), 부식의 원인이 water line 형성에 의한 것임을 증거하는 것이다.

이상에서 설명한 바와 같이 return line 형성에 의한 부식이 동관의 파손 원인이라 하더라도, 튜브의 파손이 단시간에 발생할 만큼 부식 속도가 큰 것은 다른 관점에서 설명되어야 한다. 이 같은 이유를 밝히기 위해 “보일러 운전일지”와 운전 중에 feed water에 첨가되고 있는 청관제의 사양을 검토해 보았다. 검토 결과 특기하여야 할 중요한 사항을 요약하면 다음과 같다 :

1) boiler에 공급되는 물은 연수 처리하여 사용하고 있다 : 운전일지의 소모자재 항목 중 천일염이 있는데 이것은 연수기의 재생을 위해 사용된 것이 확실하다. 이 연수기는 zeolite 연수기였던 것으로 생각되는데 이것은 공급되는 물속에 용해된  $Ca^{++}$ 나  $Mg^{++}$  이온들을 zeolite에 흡착시켜 제거하여 boiler의 scale 방지를 목적으로 사용된다. 천일염은 zeolite의 재생을 위해  $Na^+$  이온을 공급하기 위해 사용되었을 것이다. 운전일지에 의하면 관수의 2ppm 정도로서 연수기는 적절히 운영되었던 것으로 생각되며, 천일염 사용량은 150-300kg/day였다.

2) boiler에 공급되는 물에는 주기적으로 청관제와 부식억제제가 첨가되었다: 8일 동안의 운전일지를 분석한 결과 청관제는 7회에 걸쳐 290kg이 사용되었으며, 부식억제제는 사용실적이 없으나 재고량이 확보되어 있는 것으로 보아 간헐적으로 참가되었을 것으로 추정된다. 제공된 카다로그에 나타나 있는 청관제의 주성분을 그대로 명기하면 Bayhibit AM, Tripoly, EDTA, Phosphate, Hydrazine 및 기타 이온반응 촉진제 등이다. 이것은 scale 생성을 억제하기 위해 PBTC(phosphono butyl tricarboxylic acid: 카다로그에 Bayhibit AM으로 표시됨)와 polyphosphate가 사용되고 용존 산소의 제거를 위해 hydrazine이 사용되었음을 의미한다.

위와 같은 검토 결과로 부터 급속한 부식의 원인이 부적절한 수처리 프로그램에 있음을 알 수 있다. 이하에서는 수처리 프로그램의 부적합성을 몇가지 지적해 보고자 한다.

첫번째로 청관제의 주성분으로서 EDTA가 포함된 점이다. EDTA(ethylene diamine tetra-acetic acid)는 매우 강력한 chelating agent로서 NTA(nitrilotriacetic acid)와 함께 boiler의 수처리 프로그램에 널리 사용된다. 이것들이 첨가되면 물속에 용해되어 있는  $Ca^{++}$ 나  $Mg^{++}$  이온들과 가용성의 착이온을 형성하여 경도를 크게 떨어뜨리는 작용을 하게되므로 효과적으로 scale 형성을 억제할 수 있다. 그러나 물속에 이들과 반응할 수 있는 만큼의 충분한  $Ca^{++}$ 나  $Mg^{++}$ 이온이 존재하지 않을 경우에는 철이나 구리 등의 금속과 착이온을 형성하게 된다. 이러한 경우에는 매우 부식성이 강한 분위기를 조성하게 되므로 첨가되는 EDTA의 양이 적정량을 초과하지 않고, 또한 boiler 운전 중에 이것이 농축되는 일이 없도록 각별히 주의하여야 한다. 본 검토대상인 boiler의 경우에는 공급수가 이미 연수처리되어  $Ca^{++}$ 나  $Mg^{++}$  이온이 거의 제거된 상태인 바 EDTA 첨가는 적절치 못한 것으로 판단된다. 그러나 EDTA는 증발성이 없

는 물질로서 steam phase에는 포함되지 않으므로, 이것이 steam이 공급되는 열교환 튜브(동관)의 부식원인이라고 할 수는 없다.

두 번째의 문제점으로는 탄산염에 대처하기 위한 프로그램이 없었다는 점이다. 물에 용해된 탄산염의 농도는 M-alkalinity로 표시되는데, 우리나라의 경우 낙동강 수계는 20~50ppm( $CaCO_3$ ) 심진강 수계는 10~30ppm( $CaCO_3$ ) 정도이다. 탄산염은 boiler 조건에서 탄산가스로 분해되어 응축수에 포함되게 되는데, 응축수 중에는 공급수 M-alkalinity의 약 0.85~0.90배의 탄산가스가 포함된다. 다시 말해서 boiler 공급수의 M-alkalinity를 20ppm으로 가정할 경우(운전일지의 분석결과는 없으나 이 정도의 값일 것으로 추정됨), 응축수는 17~28ppm의 탄산가스를 함유하게 되며 pH 역시 5.5 정도로 떨어지게 된다. 이와 같이 응축수에 탄산가스가 상당량 존재할 경우에는 "CO<sub>2</sub> corrosion"으로 알려진 부식이 발생하게 된다. 이와 같은 부식을 방지하기 위해서는 hydrazine( $N_2H_2$ )을 과량으로 첨가하여 이것의 분해 물질인 암모니아( $NH_3$ )에 의한 pH 완충이 이루어지게 하거나, 중화력이 있는 amine류를 첨가하여 pH를 8.3 이상으로 유지하여야 한다. 그러나 hydrazine은 응축수 계통이 동관일 경우에는 암모니아에 의한 부식이 심각하여 사용할 수 없으므로 적절한 아민류를 첨가하여 pH를 조절함으로써 응축수에 포함된 탄산가스를 중화하여야 할 것으로 판단된다. 특히, CO<sub>2</sub> corrosion은 산소가 존재할 경우에는 synergy 효과에 의해 매우 빠르게 진행되는 특성이 있다.

마지막으로 탄산소재로서 첨가되고 있는 hydrazine의 효용성에 관한 문제이다. Hydrazine은 산소와 무게비로 1:1로 반응하여 질소와 물을 생성시키게 되어 용존산소를 효과적으로 제거하는 물질임은 확실하다. 그러나 hydrazine과 산소의 반응 속도는 저온에서는 매우 낮아서 활성탄이나 금속의 산화물과 같은 촉매가 없을

경우에는 탈산소 효과가 의심스럽게 된다. 문헌에 의하여 150℃에서 60초 동안 처리하여도 약 80 $\mu\text{g}/\text{l}$ 의 산소가 존재하게 됨을 알 수 있다. 이 boiler의 운전 온도인 120~140℃는 매우 낮은 온도로서 효과적인 탈산소가 이루어지지 못했을 것으로 생각된다.

이상에서 설명한 동관의 부식 형태와 수처리 상태를 종합해 볼 때 동관은 water line에서의 CO<sub>2</sub> 부식에 의해 파손된 것으로 판단된다.

### 3. 부식방지를 위한 방안

이하에서는 boiler와 열교환기의 부식을 방지하기 위한 방안을 제시하고자 한다. Boiler 시스템의 부식방지를 위해서는 수처리 체계를 전면적으로 재검토해 볼 것을 권고한다. 반드시 점검되어야 할 항목을 나열하면 다음과 같다.

1) 산소제거를 위한 deaeration 또는 deactiva-

tion 방법의 적합성 : 용존산소를 제거하는 것은 부식의 관점에서 매우 중요한 사항으로서, 기계적으로 산소를 제거하는 탈기법(deaeration)과 화학반응에 의해 제거하는 탈산소법(deactivation)이 있다. 일반적으로 탈기 후 탈산처리 하는 것이 경제적으로 유리한 방법이다. 탈산의 경우에도 위에서 설명하였듯이 hydrazine을 사용하는 것은 부적절한 바 다른 탈산소재를 사용할 것을 권고함.

2) Scal inhibitor의 적합성 : 전반적인 재검토가 반드시 필요하다고 판단됨. 특히 현재 사용 중인 EDTA는 boiler 자체를 부식시킬 위험이 있음.

3) CO<sub>2</sub> 제거를 위한 방안 마련 : Neutralizing amine을 사용하여 CO<sub>2</sub>를 제거할 필요가 있음.

4) 기타 : 종합적인 수처리 체계의 점검 및 합리적인 처리 방안을 수립하기 위해서는 수처리 관련 전문가의 도움을 받을 것을 권고함.