

산소 주입 수처리에 따른 보일러 튜브 내 산화피막의 특성에 관한 연구

권혁철, 김기주, 임한귀*, 최미화*, 송혜란*
전북대학교, 한전전력연구원*

The Study on the Bolier tube inner scale depending on oxygen treatment

Kwon Hyuk-Chul, Kim Ki-Ju, Lim Han-Gwi, Choi Mi-Wha, Song Hae-Ran
Chonbuk National University, Korea Electric Power Research Institute

서론

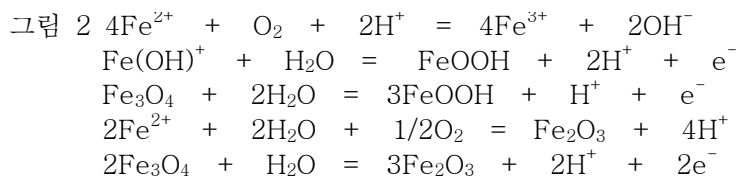
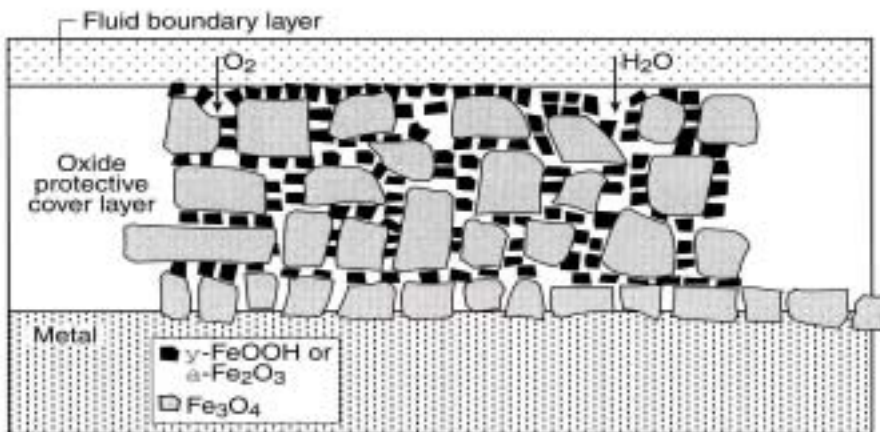
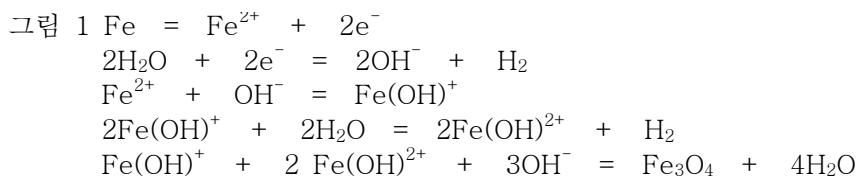
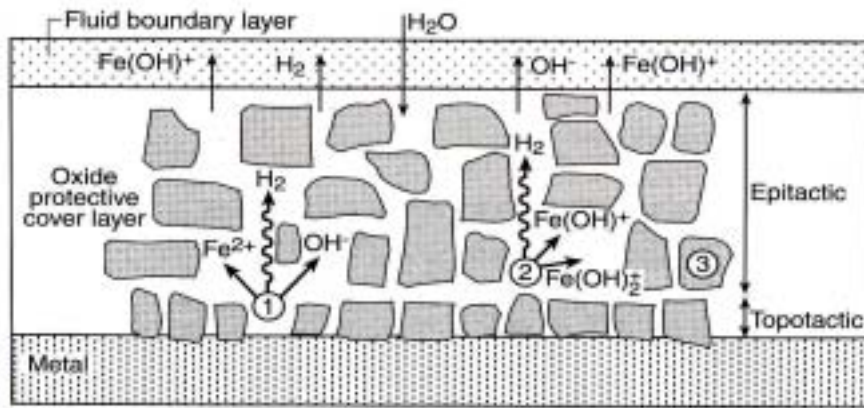
발전소의 보일러 튜브는 연료 연소에 의하여 발생하는 열에너지를 보일러 튜브 내 계통수에 전달하여 증기로 변환시키는 증발관이다. 이 증발관의 주성분인 철은 순수한 물에서도 열역학적으로 불안정하기 때문에 순수한 물과 접촉을 하면 철이온이 용출되어 부식이 발생한다. 따라서 각 발전소에서는 보일러 튜브의 부식을 최소화하기 위해 이온교환법 등으로 계통수내 부식의 원인이 되는 불순물을 제거하거나, 약품처리를 통하여 계통수의 용존산소농도를 낮추는 전회발성처리법(All-volatile Treatment)을 이용하여 부식으로 인한 스케일 방지를 하고 있다. 하지만, 이러한 수처리 기술도 보일러 튜브의 부식으로 인한 스케일 발생을 막기는 어렵다. 이렇게 생성된 스케일은 보일러 튜브 내에 축적되어 열전달효율저하를 가져오는 원인이 되어, 발전소에서는 일정시간에 이르면 화학세정 방법으로 스케일을 제거하고 있는 실정이다. 최근에는 보일러 튜브의 계통수에 산소를 주입하여 튜브표면에 치밀한 산화피막을 형성시켜 철이온의 용출을 억제시키는 산소주입법(Oxygen Treatment)을 사용하고 있다.

본 연구에서는 산소주입법을 이용해서 방식을 하고 있는 발전소 튜브를 절취해서 스케일의 형상 및 시간에 따른 스케일의 성장을 관찰하고, 실험실에서 압력용기를 제작하여 산소영향에 따른 초기단계 산화물 생성과정 및 생성된 산화피막의 특성에 관하여 연구하였다.

이론

발전소에서는 보일러튜브의 스케일을 최소화하기 위해 계통수에 수처리를 하여 사용한다. 그러나, 이러한 수처리 방법에도 불구하고 보일러튜브의 부식은 불가피하다. 이러한 수처리 기술로 이용되고 있는 방법으로는 스케일생성의 주원인인 산소를 약품으로 제거하는 전회발성처리법(All-volatile Treatment)과 튜브의 성분에서 용출되는 철이온과 인위적으로 산소 주입함으로써 생성된 스케일로 방식을 하는 산소주입법(Oxygen Treatment)이 있다. 전회발성처리법으로 생성된 스케일의 주성분은 마그네타이트(Fe_3O_4)이다. 이렇게 생성된 스케일의 구조는 치밀하지 않아 철이온의 용출이 지속적으로 발생한다. 따라서, 시간이 흐름에 따라 스케일은 성장하여 열전달효율에 커다란 영향을 준다. 이에 반해 산소

주입법(Oxygen Treatment)을 사용하는 생성된 스케일의 주성분은 헤마타이트(Fe_2O_3)와 마그네타이트로 구성되어 마그네타이트내 기공사이로 헤마타이트가 들어간 상태로 철이온의 용출속도를 둔화시켜 방식을 하는 방법이다. 마그네타이트와 헤마타이트의 구조와 생성 메카니즘은 다음과 같다.



실험

먼저, 시편으로 사용된 13CrMo44의 재질을 유도결합 플라즈마 원자방출 분광기(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES, Spectro-P)로 성분분석을 하여, 튜브의 철 함량을 측정하였다. 그런 다음 실제 화력발전소에서 사용되는 튜브를 가로 2.0cm, 세로 1.3cm, 높이 0.3cm의 크기로 제작하여, 사포(400번 - 2,000번)와 다이아몬드 현탁액(6 μ m)으로 연마한 다음, 여분의 불순물 제거를 위해 초음파로 세척하여 건조기에 보관하였다.

또한, 실험용기로 사용된 압력용기(Autoclave)는 높은 압력과 온도에서 견딜 수 있는 내식성이 우수한 SUS 316L의 재질로 압력용기를 제작하였고, 압력용기 내에 들어갈 시편을 걸 수 있게 같은 재질로 시편걸이를 제작하였다. 새로 제작한 압력용기는 시편을 넣지 않은 상태에서 증류수를 넣어 온도 350 $^{\circ}$ C에서 20시간동안 미리 고온 처리하여 용기의 표면에 보호 피막이 형성되도록 하여 용기자체에서 나오는 불순물의 영향을 최소화하였다. 압력용기의 용량은 240ml이며, 고온에서 압력의 증가로 인한 시약의 팽창을 고려하여 실제 실험에 사용된 용액의 부피를 109.7ml로 결정하였다.

실험에 이용된 시약은 순수(milli-Q 18.2M Ω -1)이상 증류수를 사용하였고 pH8.8로 조절하였다. 산화피막생성 초기에 충분한량의 산소공급을 위해 산소(99.999%)를 1ml/min의 유속으로 10분간 폭기 시켰다.

실제 발전소에서 산소주입법을 적용하고 있는 보일러에서 튜브를 발취하여 시편으로 사용하였다. 또한, 실험실적으로 제작한 시편을 가지고, 산화피막생성 초기의 산소 영향에 대한 정보를 얻기 위하여 산소를 폭기시킨 용액과 순수(Demineralized water)증류수와 하이드라진(N₂H₄)를 주입하여 산소를 제거한 용액으로 실험시간을 20hr, 100hr, 200hr으로 변화시켜 가면서 실험하였다.

이렇게 실험한 시편을 가지고 실제 산소주입법으로 방식을 하고 있는 화력발전소 보일러 튜브를 약10,000시간 주기로 발취하여 내면에 생성된 산화물 피막의 표면과 단면을 전자현미경으로 관찰하였다. 또한 성분을 X-선 회절분석기(X-Ray Diffractometer, XRD, Ultima+ 2200, Rigaku)로 결정구조를 분석하였다.

실험실적으로 적용시킨 시편도 같은 방법으로 관찰하였다.

결과 및 토론

시편으로 사용된 13CrMo44의 성분을 유도결합 플라즈마 원자방출 분광기(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES, Spectro-P)를 사용하여 분석한 결과 다음과 같다.

13CrMo44 성분분석

(unit:wt%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
0.12-0.18	0.10-0.35	0.40-0.70	0.035이하	0.035이하	0.70-1.10	0.45-0.65

산소주입법으로 이용되고 있는 발전소 보일러 튜브 내면은 시간이 지날수록 전반적으로 판상모양의 층으로 치밀하게 쌓이는 것을 확인할 수 있었고, 입자의 모양은 둥근모양임을 볼 수 있었다. 또한 스케일의 단면사진을 보면 전회발성처리법으로 방식을 하는 튜브의 스케일과 비교해서 현저하게 스케일 층이 적은 것을 확인할 수 있었다. 실험실으로

실험한 시편은 하이드라진, 순수증류수, 산소주입 순으로 입자의 크기가 작아짐을 볼 수 있었다. 또한 XRD로 스케일의 성분 분석한 결과 하이드라진이나 순수 증류수는 마그네타이트만 관찰되었지만, 산소를 주입한 시편은 마그네타이트와 헤마타이트가 동시에 있음을 확인 할 수 있었다. 하지만, 여기에서도 산소를 주입한 20hr은 헤마타이트가 관찰되지 않았다. 따라서, 헤마타이트가 생성이 되려면, 어느 정도 시간이 소요됨을 추정할 수 있다

참고문헌

1. Daniel C. Harris, "Quantitative Chemical analysis", 3rd, W.H Freeman and Company New York, p678, 1991.
2. Brown, Lemay, Bursten, "Chemistry The Central Science", 7th, Prentice-Hall International. Inc, p404, 1997.
3. Perry & Green, "Perry's Chemical Engineers Handbook", 6th, McGraw-Hill book Company, p3-237, 1984.
4. R. B. Dooley, A. F. Aschoff, "Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: All-Volatile Treatment", EPRI Research Project Technical Project 9003-02; 9003-07, Final Report TR-105041, April 1996.
5. Byong-Hun Jeon, Brian A. Dempsey, William D. Burgos, "Reactions of ferrous iron with hematite", Physicochem. Eng. Aspects 191 (2001)41-55.
6. E. C. Potter and G. M. W. Mann, "Oxidation of Mild Steel in High-temperature Aqueous Systems", proc 1st Int. Congress meet corr. butte RWORTH, London 1961 Vol NO. p 417-423.
7. Heitmann, Hans-Gunter., "Handbook of Power Plant Chemistry/Hans-guenter Heitmann", CRC Press, Inc., 1993.