

연소/배기가스 계통의 부식과 그 대책

- 유, 무기 하이브리드 세라믹 코팅에 의한 대책 -

유병인 · 설동하*

<옥인유화>

1. 서 론

시멘트 제조원가중 연료비 비중의 급격한 증가에 따라 대다수의 업체들에서는 고유연탄 혹은 고유황유, 페타이어, 페트-코크, 폐용제 및 화학물질 등의 대체연료를 적극적으로 사용하고 있다.

대체연료의 연소가스에 다량 포함된 황, 염소 등의 산화물들은 원료들에서도 생성될 수 있어 연소배기가스 배출계통의 온도환경에 따라 황산, 염산 등과 같은 강부식성 물질로 응축될 수 있으며 이로 인한 산성부식의 피해가 증가할 것으로 예상된다.

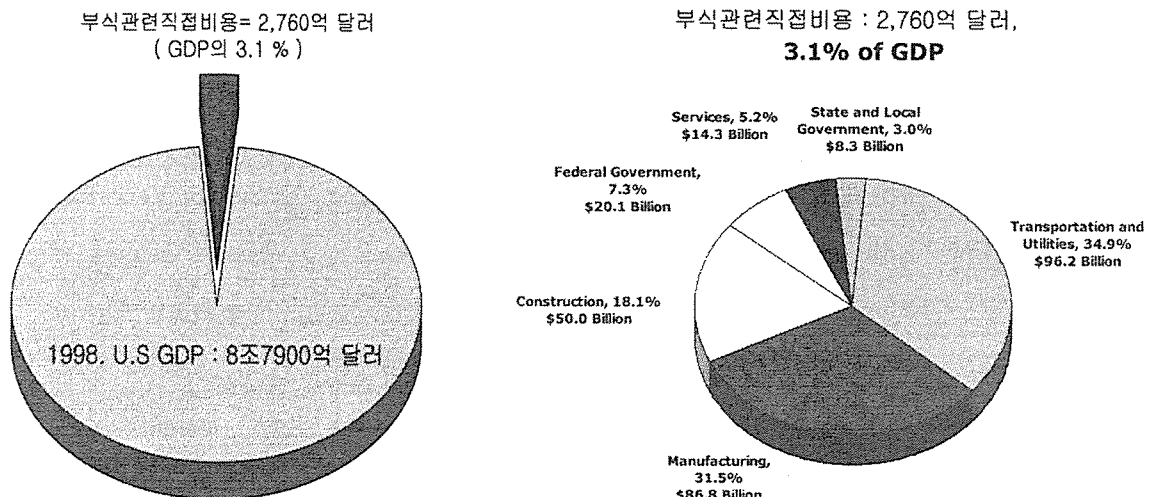
아직까지 국내 시멘트 업계에서는 이러한 산성부식의 심각한 피해사례를 확인할 수 없었으나

향후 변할 수 있는 운전조건과 대체연료의 사용량 등에 따른 부식피해의 최소화를 위해 해외 시멘트 회사들에서 부식피해로 인해 짧아진 수명의 백 하우스의 방식대책으로 확대 적용되고 있는 유.무기 하이브리드 세라믹 코팅을 소개하고자 한다.

2. 부식의 경제적 영향

국내총생산액(GDP)의 3.1%

미국 연방고속도로관리청(FHWA)과 부식학회(NACE)가 공동으로 1999년부터 2002년에 걸쳐 26개 분야에 대해 조사한 보고서(Corrosion Costs and Preventive Strategies in United States)는



<그림 1> 미국에서의 부식의 경제적 영향

<표 1> 탄소강 소재와 부식산화제에 따른 부식반응의 종류

산화제	산성화합물	부식	
CO ₂	H ₂ CO ₃ (탄산)	FeO(산화철)	대기중에서 발생하는 부식의 형태 가스 배출계통에서 발생하는 부식의 종류
SO ₂	H ₂ SO ₃ (아황산)	FeSO ₃ (아황산철)	
SO ₃	H ₂ SO ₄ (황산)	FeSO ₄ (황산철)	
CaCl ₂	HCl(염산)	FeCl ₂ (염화철)	
Cl ₂	HCl(염산)	FeCl ₂ (염화철)	

인건비 혹은 관련 장치 등에 대한 간접비를 제외한 직접비에 대해서 아래와 같이 매년 막대한 비용이 부식피해와 방지를 위해 소요되고 있음을 보고하고 있다.

한국의 부식비용도 300억 달러

아직 우리나라에서는 부식의 피해와 방지를 위한 경제적 규모에 대한 조사 자료가 없으며 다만 국내총생산액(GDP)의 3~4% 범위내 약 300억 달러 정도로 추정될 뿐이다.
(2005년도 GDP : 7,875억 달러)

월간 전력비의 8%

미국 전력연구원(Electric Power Research Institute)에서는 전력생산설비 및 유틸리티에 대한 부식관련비용으로 연간 170억 달러가 지출되며 이는 월간 전력비의 8%에 이른다고 한다.

미국 시멘트산업계 연간 2천만~1억 달러의 부식비용 부담

미국 시멘트산업 평가원은 미국내에 소재하는 200여개의 킬른 시스템의 연소/배기가스 계통에 대한 부식관련비용으로 설비당 연간 10만~50만 달러, 총 2천만~1억 달러/년 가 소요되는 것으로 평가하고 있다.

3. 부식의 원인

시멘트 소성공정에서는 200°C 부근에서 운전되

는 연소/배기가스 배출설비인 전기집진기, 가스 스크러버, 백하우스, 덕트, 연돌 등의 내벽에 산성 화합물의 응축에 의해 발생하는 저온부식이 가장 대표적인 부식형태 이다.

연소/배기가스 배출계통의 구조재인 탄소강과 산성 화합물의 화학반응에 의한 부식반응의 종류는 대표적으로 <표 1>과 같다.

<표 1>에서 기체상(氣體相)인 부식 산화제만으로는 탄소강과 반응을 일으키지 않으며 반응 필수 요인으로 액상인 H₂O가 있어야 만 산성화합물이 생성되고 탄소강과 부식반응이 일어날 수 있다.

부식반응 필수요인

1) 산화제, 2) 응축, 3) 보호피막이 없는 탄소강 표면

상기 부식반응 필수요인 3가지 중 1가지만 완벽하게 배제할 수 있다면 부식방지 대책으로 충분할 것이므로 각 요인들에 대한 분석이 요구된다.

1) 산화제

- 고유황 석탄에 함유된 황철광의 황
- 각종 연료에 함유된 황
- 원료에 첨가된 염화칼슘이 함유한 염소
- 연료에 함유된 염소

고유황 석탄에 함유된 황철광의 황은 400~600°C의 온도영역에서 SO₂를 생성하며 각종 연료들에 함유된 황도 연소과정에서 SO₂를 생성하는 데 두 경우 모두 SO₂의 생성량은 킬른의

시스템과 효율 그리고 배기가스 배출시스템에 따라 결정된다.

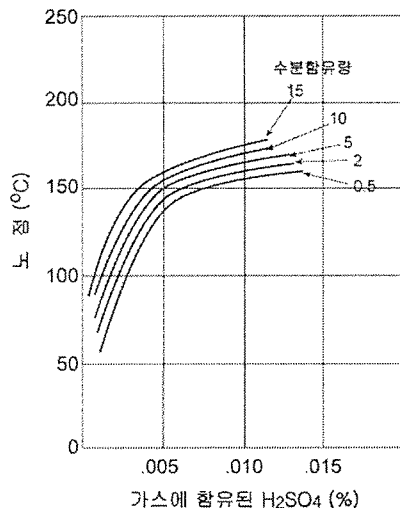
염소화합물들은 킬른의 연소구역과 프리히터/프리칼신너의 하위 스테이지와 같은 고온 구역에서만 분해될 수 있으며 가스상의 염소는 킬른 전체 시스템에 걸쳐 순환한다.

2) 응축

산화제가 산으로 작용하여 부식을 일으키기 위해서는 수용성으로 바뀌어야 하며 시멘트 제조 공정에서는 여러 가지 형태로 물이 공급될 수 있다. 킬른 시스템 내부의 모든 가스들은 연료의 연소와 투입된 원료에 포함된 수분으로부터 물을 공급받을 수 있으며 때로는 물의 분사에 의해 첨가되기도 한다. 원료의 건조를 위해 직선배열된 원료밀에 킬른가스를 바이패스하도록 된 시스템에서는 백하우스에서 수증기의 양이 크게 증가할 수 있다.

물의 노점(Dew Point)은 50~60°C로 낮기 때문에 연소/배기가스 배출계통 어디에서도 응축될 수 없지만, 황산이 혼입되면 노점이 <그림 2>에서와 같이 150~170°C로 확연히 상승하게 된다.

그러므로, 유동 가스내에 수증기 함량이 충분하고 가스온도가 200°C 부근이라면 항상, 물과



<그림 2> 황산혼입에 따른 노점변화

산화제가 국부적으로 응축될 수 있는 가능성을 내포하고 있는 것이다.

(연소/배기가스 계통의 응축원인)

- 산의 노점온도 이하 또는 부근에서 운전될 경우
- 집진기에 적절한 단열이 이뤄지지 않을 경우
- 부적절한 물의 분사
- 고온의 킬른가스가 찬 공기와 균일하게 혼합되지 않는 경우나 구역
- 집진기 내부에서 가스의 분포가 불균일한 경우
- 잦은 가동/정지 또는 점검구 개폐로 내부의 온도가 산의 노점온도를 오르내릴 때
- 부적절한 시운전으로 내벽에 망상구조의 코팅이 발생했을 때

3) 탄소강

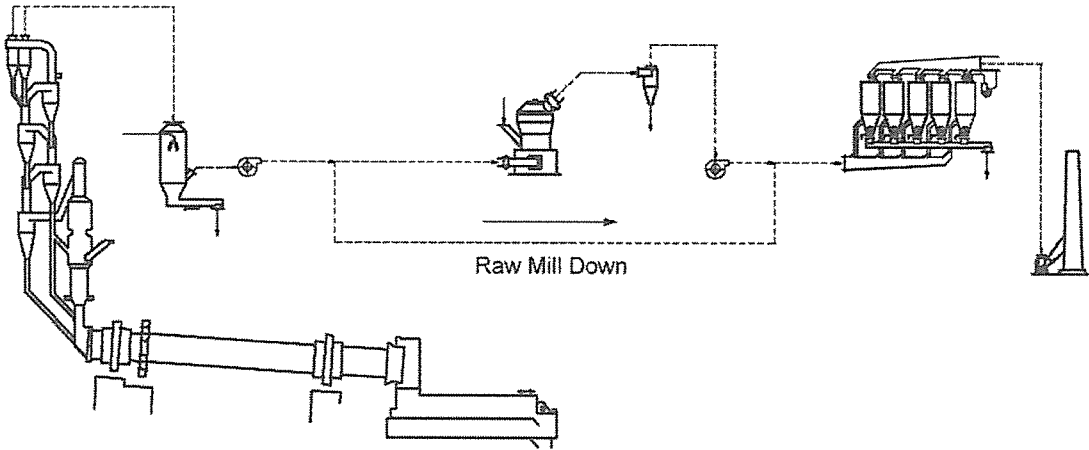
보호피막이 없는 탄소강의 표면은 대기(大氣) 중에서도 공기중의 CO₂와 수분의 반응으로 생성된 약산성인 H₂CO₃와 Fe의 반응으로 부식이 서서히 발생한다. 이 같이 반응속도가 느린 부식에도 설비의 내구수명은 그 만큼 짧아 질 것이며 계획보다 빠른 관리유지작업이 필요될 것이다. 건물 내부에 위치한 탄소강 소재의 설비의 경우에는 낮은 습도 유지만으로도 훌륭한 부식 대책이 될 것이다.

그러므로, 연소/배기가스의 배출계통 내부에 산화제가 존재할 지라도 고온건조상태로 유지한다면 탄소강 소재의 수명을 길게 연장할 수 있을 것이다.

산성 화합물의 발생을 방지할 수 있는 온도를 제어할 수 없는 조건의 공정에서는 탄소강 소재에 대해 다음과 같은 부식대책을 취해야 할 것이다.

- 스텐리스 강 혹은 복합폴리머 소재로 탄소강을 대체
- 탄소강 표면에 대한 전면 방식코팅

하지만, 대부분의 시멘트 킬른 운전에서 있어 이 같은 극단적인 대책 없이도 몇 가지의 운전환경 개선만으로도 확연한 부식저감 효과를 이룰 수 있다.



<그림 3> 모든 킬른가스를 원료 밀로 우회 배출시키는 킬른 시스템

4. 백 하우스의 부식

연소/배기가스 배출계통에서 심각한 부식사례가 풍부한 백 하우스의 경우를 중점적으로 소개코자 한다.

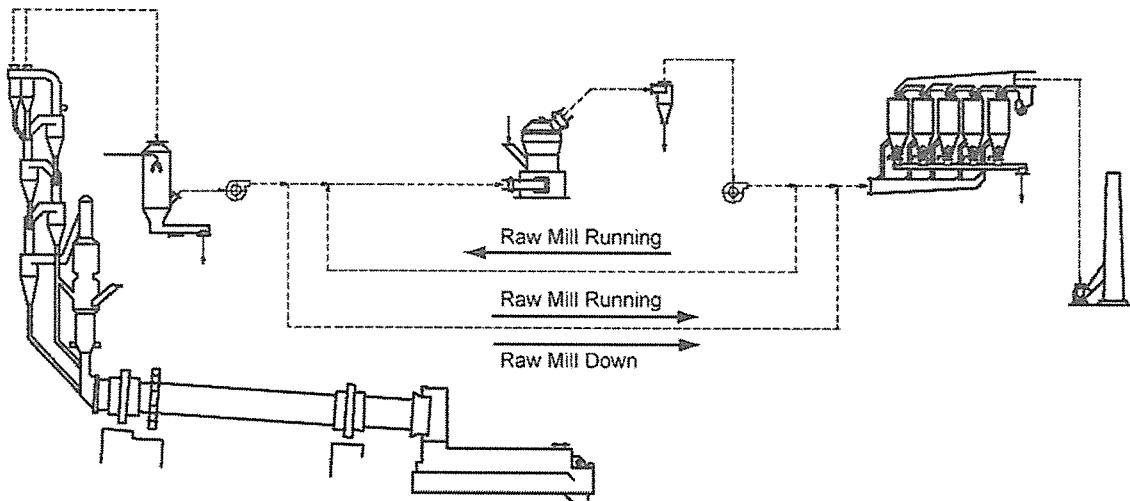
킬른 시스템에 따른 부식 환경

습식과 장대건식 킬른 시스템의 모든 배기가스는 통상적으로 백 하우스로 직접 배출되나 <그림 3>와 같은 전형적인 프리히터/프리칼사이너 킬른 시스템은 원료 밀이 정지되었을 때를

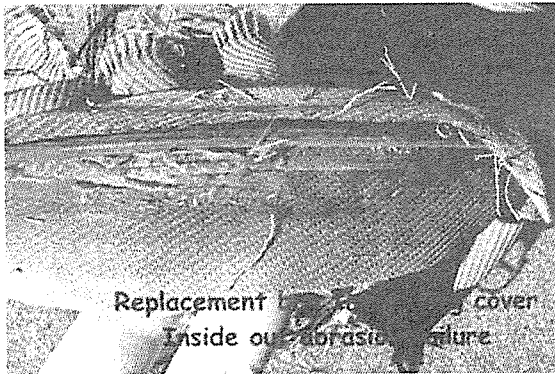
제외하고 모든 킬른 가스를 원료의 건조를 위해 원료 밀을 통해서 백 하우스로 배출한다.

이 경우, 킬른 가스에 포함되어 있던 산화제들이 원료에 상당량이 흡착되어 백 하우스가 80~100°C의 저온으로 운전되어도 산화제의 부족으로 심한 부식은 발생치 않는다.

일부 킬른 가스만 원료 밀로 우회배출시키는 <그림 4>의 킬른 시스템에서는 원료 밀에서 산화제가 세정되지 않은 일부 킬른 가스와 원료 밀에서 냉각되어 배출되는 일부 가스가 덕트 혹은 백 하우스에서 혼합될 때 산성 화합물의 응축이 발생할 수 있으며 항상 심한 부식가능성을 가지고 있다.



<그림 4> 킬른가스의 일부만 원료 밀로 우회배출하는 킬른 시스템



<그림 5> Bag Ring Corrosion



<그림 6> Tube Sheet Corrosion

백 하우스 내부부식의 영향

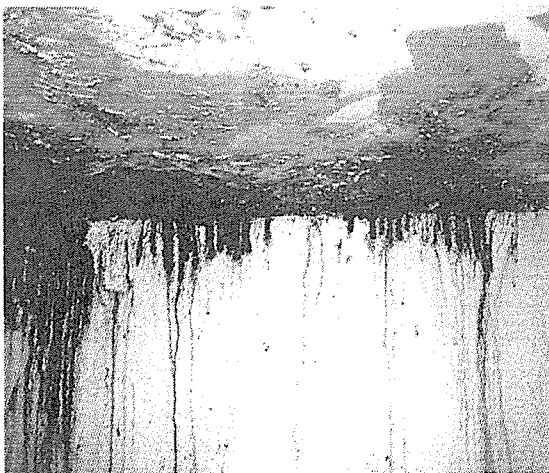
- 공기 역류방식의 백 하우스 -
(Reverse Air Collectors)

- 백의 수축방지 링의 부식이 백 내부의 마모를 촉진한다. <그림 5>
- 튜브시트, 칼라와 장력장치들의 부식이 백의 장력을 부적절케 하여 백의 마모를 촉진한다. <그림 6>
- 유리섬유 사이에 끼어 있는 산성 화합물의 결정들이 유리섬유 표면을 긁고 마모를 일으켜 백의 마모를 촉진한다.

- 제트 펄스 방식의 백 하우스 -
(Jet Pulse Collectors)

- 케이지의 부식이 백 내부 곳곳에 마모를 일으킨다.
- 튜브시트 홀의 부식이 백으로 부터의 더스트 누출을 야기하며 튜브시트 상의 더스트가 백의 내부로 빨려 들어감으로써 백의 마모가 촉진된다.
- 유리섬유 사이에 끼어 있는 산성 화합물의 결정들이 백의 마모를 촉진한다.

부식으로 인해 백에 구멍이 발생함에 따라 더스트의 배출이 증가하고 백 격실의 잦은 막힘과 점검문의 잦은 개방이 부식과 마모를 더욱 촉진하게 된다. 백의 교환과 튜브시트의 청소가 제때에 이뤄지지 않으면 튜브시트 상부의 더스트가 백 내부로 빨려 들어와 마모를 확산 시킬 수 있다.



<그림 7, 8> 심한 부식이 발생한 백 하우스 내부

통상 4~6년의 수명을 갖은 백이 이러한 부식에 의한 마모로 4~6개월 만의 수명으로 짧아질 수 있으며 이로 인해 다양한 형태로 심각한 문제점들을 야기할 수도 있다.

5. 백 하우스의 방식대책

1) 산성 화합물의 노점이상의 온도 유지

가스의 유동중 수증기의 함량이 낮다 하더라도 장시간 운전으로 백 하우스 내부에서는 많은 양의 물이 생성될 수 있다. 순수한 물의 노점이 50~60°C로 낮을 지라도 <그림 2>에서와 같이 황산이 혼입되면 150°C 이상으로 확연한 노점상승을 일으키며 유동가스중의 수분함량에 따라서도 추가적인 노점상승이 일어난다.

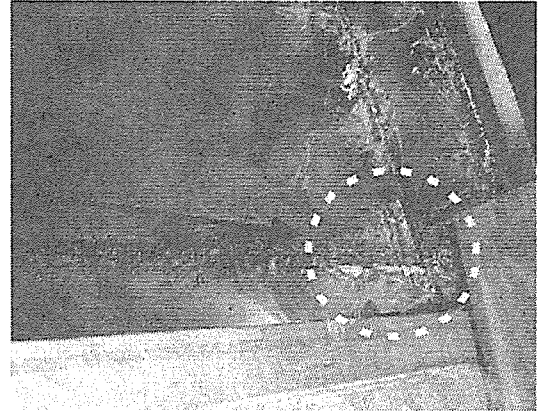
다이옥신과 후란의 배출억제를 위해 가스의 APCD 인입온도를 최고 205°C로 제한하는 일부 환경규제에 따라 가능한 백 하우스 내부의 온도를 산성화합물의 노점이상인 205°C 부근으로 유지하는 것이 방식대책의 기본이 될 것이다.

하지만, 백 하우스 내부의 온도분포가 고르지 않다면 그 이상의 온도로 가동될 지라도 국부적인 부식을 방지할 수 없으므로 다음과 같은 조치들이 수반되어야 한다.

- 적절한 단열(점검구의 이중단열)
- 누출 방지(점검구의 이중밀봉 및 최소화)
- 적절한 온도제어 시스템
- 고온 유지에 필요한 설비 수정 (팬 사이즈, 대용량 필터)
- 적절한 시동과 정지과정

2) 원인물질 제거(산화제 제거)

- 가동중인 원료 밀은 훌륭한 가스 스크러버의 기능을 하므로 가능한 모든 킬른가스를 원료 밀로 우회 배출토록 한다.
- 석회석 분말의 분사로 산화제인 SO₂를 저감할 수 있다.
- 알칼리 성분의 제거를 위해 원료에 CaCl₂를



<그림 9> 스테인레스강의 ESP에 발생한 SCC

혼합 첨가한다면 킬른의 연소구역으로 분사하는 방법으로 변경하여 백 하우스로 염소화합물이 전달되는 것을 최소화 해야 한다.

3) 내식성 소재로 대체 적용

위의 두 가지 대책으로도 충분하게 부식을 방지할 수 없다면 다음과 같이 백필터의 소재를 대체해야 하며

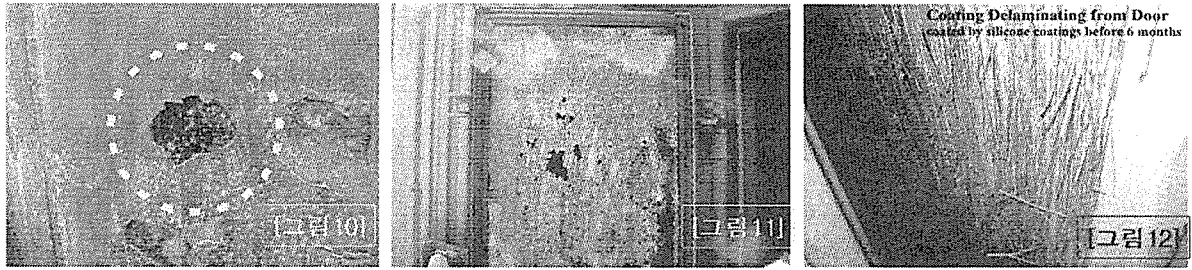
- 내산성이 우수한 재질의 백필터로 교체
- 백필터의 약제사리를 특수합금강으로 교체 (Anti-Collapse Rings, Cages etc.)

내벽 구조재는 부식요인과 경제성을 고려하여 다음의 방법으로 대체 적용되어야 한다.

- 내벽 또는 라이닝재로 오스테나이트계 저탄소 스테인레스강인 STS 316L으로 대체
- 기존 탄소강 소재에 내열/내산성 코팅

스테인레스강은 부식속도를 억제할 뿐 방지할 수 있는 재료는 아니므로 부식환경을 충분히 고려하여 선택되어야 한다. 그리고 황산화물에 대한 부식억제 능력은 우수하나 염소산화물에 대해서는 용접부에서 응력균열부식(Stress Cracking Corrosion)이 쉽게 발생할 수 있으므로 가능한 용접구조를 최소화 해야 한다.

탄소강에 비해 10배에 가까운 제작비가 투자되는 STS 316L 소재를 대체하기 위해 적용되었



<그림 10, 11, 12> 코팅의 한계

던 시중의 페놀계, 실리콘계 수지의 코팅제품들은 온도 혹은 산성화합물의 응축량에 따라 상당한 수명의 차이를 나타내고 있으므로 신중한 선택이 요구된다.

- 시공 6개월 후의 고급에폭시계 코팅
 - 기포발생후 박리현상 발생 <그림 9>
- 시공후 12개월 후의 고온 페놀릭계 코팅
 - 심각한 부식 발생 <그림 10>
- 시공 6개월 후의 고온 실리콘계 코팅
 - 시공 전면에 걸쳐 스파게팅상 박리<그림 11>

6. 유.무기 하이브리드 세라믹 코팅에 의한 방식 대책

1) 유.무기 하이브리드 재료 ?

엔지니어링 플라스틱 분야에서는 요구되는 특성을 보강하기 위해 유기물인 수지에 무기물인 유리섬유, 그래파이트, 세라믹 등을 혼합한 복합재료들이 폭 넓게 사용되고 있다. 혼합되는 무기물의 입자크기가 나노사이즈로 작고 균일하게 혼합되면 물리적 혼합에 따른 일부 성능의 개선 범위를 넘어선 성능특성을 나타내게 된다.

나노사이즈의 세라믹 제조공정인 졸-겔공정에서 유기물인 각종 수지와 함께 용액상태로 제조될 수 있는 유.무기 하이브리드 재료는 무기물인 세라믹들이 갖는 경도, 내열성, 화학적 안정성과 유기물인 수지류가 갖는 경량, 연성, 탄성 등의 상반된 성상들이 상호보완되어 혼합복합재료와는 전혀 달리 나타나는 성능특성을 용도에 맞게 설계한 재료를 유무기 하이브리드 세라믹 코팅제 이다.

2) 유.무기 하이브리드 세라믹 코팅제의 성능 특성

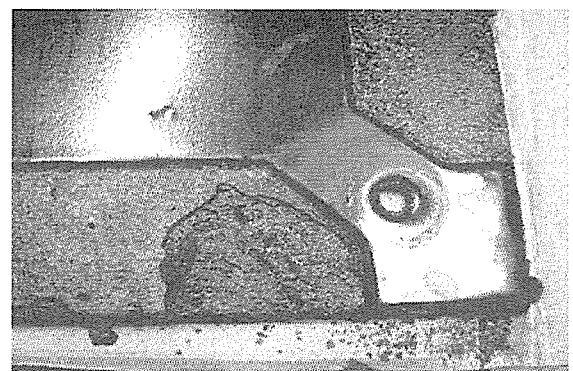
각종 내열성 혹은 내산성 폴리머들과 단순 혼합된 세라믹 코팅제들이 각각 고유하게 나타내는 성상들이 다음과 같은 복합된 성능을 나타내고 있다.

내열성, 내산성, 내마모성, 충전제(무기 세라믹)결합력, 모재와의 결합력, 내산화성(장수명)

3) 유.무기 하이브리드 세라믹 코팅제의 필드 테스트

테스트 1 : Cementos Chihuahua Plant,
Mexico, April, 2002

시험방법: 사막 고원지대에 위치한 이 공장은 황함유량 평균 3%의 연료를 사용하고 있으며 운전온도범위 110 ~ 190°C로 평균 160°C로 운전되는 백하우스에 코팅된 시편을 5개월간 방치.



<그림 13> 5개월간 백하우스에 방치한 시편

<표 17> 시편의 도포면에 대한 시험 결과값

시험항목	시험 결과값	기준사양	시험방법
경도(Shore D)	83	>80	ASTM D-2240
접착력(kg/cm ²)	154.7	>140	ASTM D-4541
도막 내충격도(in-lbf)	>56	>56	ASTM G-14

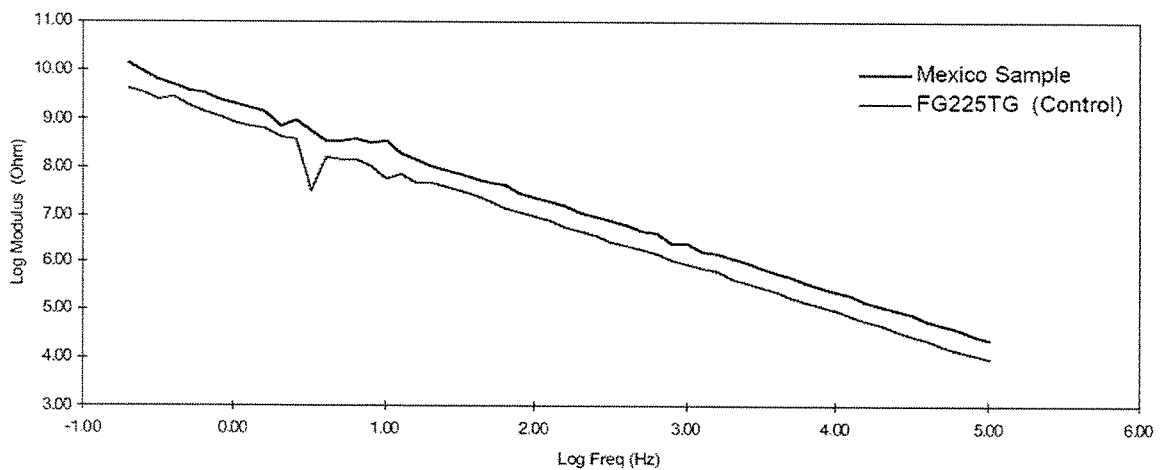
시편분석

5개월간 백하우스에 방치한 시편 <그림 13>은 강판위에 해당 코팅제를 부분도포한 것으로 비도포면과 확연한 차이를 보이고 있다.

- 비도포면의 두께변화 -

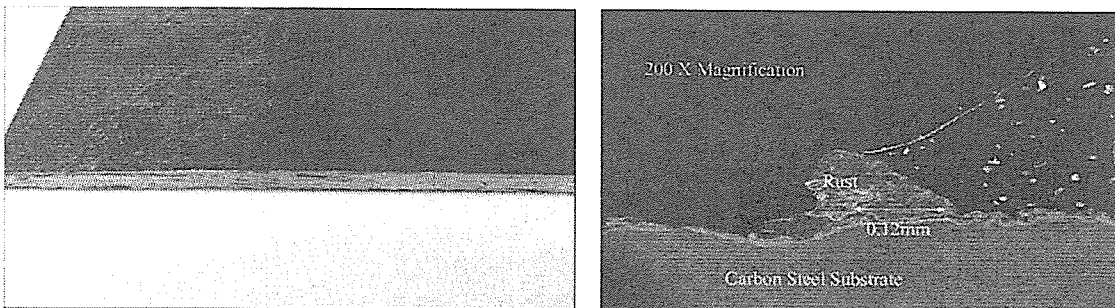
- 본래 두께 : 3.175mm
- 5개월 후의 두께 : 2.667mm
- 5개월간의 두께손실 : 0.5mm
- 연간 두께 손실을 : 1.2mm/year

전기화학 임피던스 분광기(EIS)의 시험결과는 매우 인상적이었으며 코팅의 성능열화는 측정할 수 없었다. 이 계측기는 매우 넓은 영역의 주파수를 함수로 하여 코팅의 임피던스를 측정하며 완벽한 코팅의 경우, 그 반응은 매우 높은 초기값들의 직선으로 나타난다. [그림14]는 시험방치 후의 시편과 시험전 시편의 코팅면에 대한 결과가 실제적으로 동일하다는 결과를 보여주고 있다.

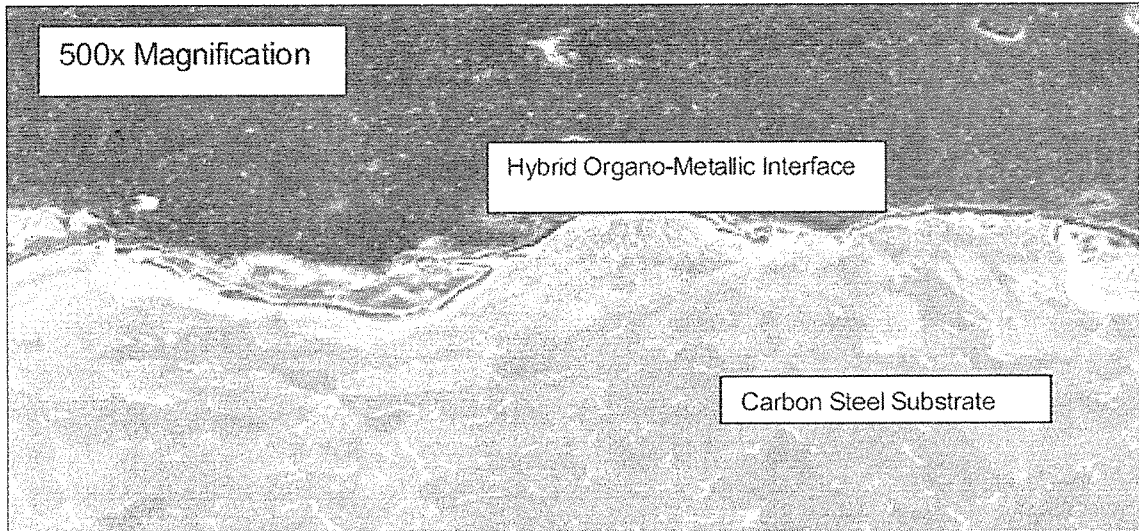


<그림 14> 시편 도포면에 대한 전기 임피던스 분광시험 결과

- 부식의 언더-컷 현상 확인 -



<그림 15, 16> 시편을 절단한 전단면과 점선부분을 전자현미경으로 200배 확대한 전단면



<그림 17> 전자현미경으로 500배 확대한 시편 전단면

코팅제가 도포된 도막 하부로 부식이 진행되는 “ 언더-컷(Under Cut) ”현상의 발생 여부를 확인하기 위하여 [그림15]와 같이 시편을 절단하여 전단면을 확인하였으나 언더-컷현상을 확인할 수 없었으며 이의 확증을 위해 전자현미경으로 200배 확대한 단면에서 탄소강 표면에서 진행되던 부식이 코팅제 하부에서는 0.12mm 까지 진행하다가 정지된 것을 확인할 수 있었다.

언더-컷이 억제된 이유를 확인하기 위해 500배로 확대한 시편의 전단면에서는 [그림17]에서와 같이 모재인 탄소강과 코팅제사이에 제3의 물질인 유기물과 금속의 복합물질의 층이 생성되어 있었다.

유.무기 하이브리드 세라믹 코팅제와 탄소강 표면간의 화학반응으로 생성된 이 복합물질층의 강력한 결합력이 도막 하부로 진행되던 부식을 억제한 것으로 판단 된다.

테스트 2 : 오레곤주, Ashgrove Durkee Plant, Aug. 2002, Kiln Bag-house, 6개월 방치.

테스트 3 : 텍사스주, Holcim Midlothian Plant, Oct. 2002, Scrubber Duct, 5개월 방치.

상기 2 시험에서도 테스트 1과 거의 동일한 결과를 확인하였으며 이 시험들을 수행한 미국 실리콘밸리에 소재한 3 L&T사에서 개발. 공급하고 있는 유.무기 하이브리드 세라믹 코팅제가 북.중미 및 유럽의 시멘트 공장들뿐 아니라 소각장, 화학공장, 배터리공장, 비철금속 제련소 등의 연소/배기가스계통의 방식대책 으로 폭 넓게 각광을 받고 있다.