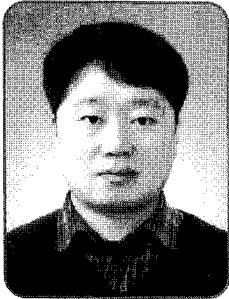


폐기물 연소 보일러의 튜브 손상 메카니즘



한전전력연구원
수화력발전연구소
기계설비진단팀
선임연구원 백세현
Tel : (042)865-5426

최근 국내에 MSW(Municipal Solid Waste), RDF(Refuse-Derived Fuel) 또는 석탄과 폐기물을 혼합 연소하는 Waste-To-Energy 보일러 대한 관심이 증대되고 있는바, EPRI(Electric Power Research Institute)의 연구자료를 인용하여 상기 보일러에 대한 튜브 손상 메카니즘에 대하여 설명하고자 한다.

1. 폐기물 연소 보일러의 손상 개요

폐기물을 연소하는 보일러는 아래와같이 분류할 수 있다.

- 폐기물 연료의 크기 선별 외에 전처리를 하지 않는 형식
설비용량 50~1,000 Tons/Day(평균 약500 Tons/Day)에서 많이 사용하는 형식으로서, 연료는 화격자 위에서 위치하며 연소로를 통하여 이동하고, 연소용 공기는 화격자 상부 및 하부에서 일정량의 과잉공기 Stoichiometric Mix 에 따라 공급된다.
- 연료전처리를 하지 않는 Modular 연소로 형식
설비용량은 약5~100 Tons/Day이고 1차(Sub Stoichiometric) 및 2차(Excess Air)의 다단연소 방식이며 점차로 소형화되는 추세이다.
- 화격자가 내화물로 라이닝된 회전체로 대체된 형태
설비용량은 약250 - 400 Tons/Day이고, 연료의 충분한 혼합과 체류시간을 통하여 완전연소

를 기하기 위한 목적을 가지고 있다.

- RDF시스템은 전처리된 폐기물을 연소하며, 화격자연소 및 유동층 연소에 적용가능하고 200 - 600 Tons/Day 의 용량이다.

주중기 온도는 설계 형식에 따라 다르나, 일반적으로 454°C 이하이며, 결과적으로 수냉벽 및 과열기 튜브의 메탈온도가 낮게유지된다.

연료의 화학조성은 보일러 튜브 손상에 영향을 미치는 주요한 요소가 된다

가장 심각한 요소는 높은 함량의 Chlorine이며, 심각한 부식을 일으키는 저융점 물질을 형성하는 PVC 등 Plastics, NaCl 및 기타 Alkalis, Sulfur, Pb, Zn, 및 Sn 등으로부터 부식이 초래된다

일반적으로 석탄의 0.5~4.5 Wt% 황 및 0.1~0.35% Wt% Chlorine 함량과 비교시 MSW의 황 함량은 0.1~0.4 Wt%,로 상대적으로 적으나, Chlorine의 함량은 0.3~ 2.0 Wt%,로 상당히 높은 수치이며, Chlorine, Sulfur, 및 Alkali의 농축정도

[표 1] MSW/RDF연소 보일러에 대한 일반적 문제점 (조건에 따라 다소변동됨)

□ Water-Touched Tubes

- 기계적 마모 및 부식에 의한 수냉벽의 두께감소
- 화염의 직접접촉에 따른 수냉벽의 손상
- 저융점 Chloride 및 Sulfates 에 의한 화염측 튜브부식
- 연소가스에 의한 화염측 부식
- 국부적으로 높은 가스 유속 및 입자상 연소물질에 의한 마모

□ Steam-Touched Tubes

- 저융점 Chloride 및 Sulfates 에 의한 화염측 튜브부식
- 연소가스에 의한 화염측 튜브부식
- 과열기에 심한 Slagging 에 기인한 과도한 Soot Blowing 으로 마모발생
- 파울링에 의한 가스유동의 Channeling, 국부적으로 높은 유속에 의한 심한 마모
- 짧은 화로영역의 보일러인 경우에 화염접촉
- 정지기간 중의 Pitting

는 보일러 위치에 따라 변화를 보인다.

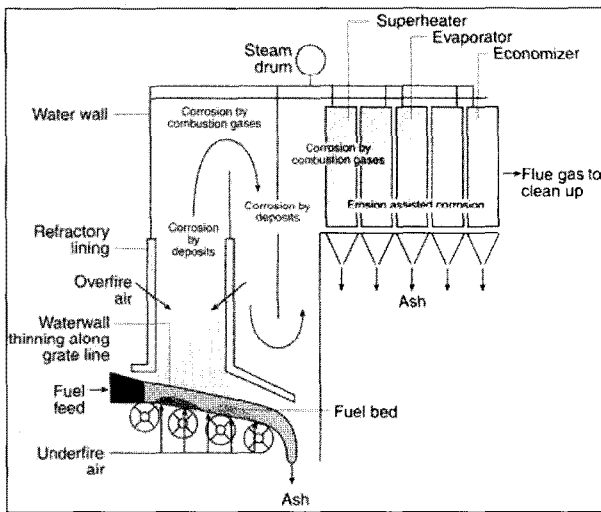
또 다른 문제점은 다양한 연료 조건에 기인한 최적화 되지 못한 연소 조건의 발생이며, 이는 보일러 튜브의 화염측 부식 같은 악영향을 미치게 된다.

또한 보일러 튜브의 화염측부식, 슬래깅, 파울링 및 미연분의 증가, 연소가스통로의 막힘에 의한 국부적인 가스속도 증가에 따른 튜브 마모, 부식 문제점 발생된다.

[표 1]은 MSW/RDF 연소 보일러에 대한 문제점을 나타낸다.

2. 손상 메카니즘

다음의 설명할 내용은 ① 수냉벽 두께감소 ② 저융점 Chlorides 및 Sulfates을 함유하는 Deposits에 의한 부식 ③ 연소가스에 의한 부식 ④ 마모/부식 등이다.



[그림 1] Waste-To-Energy 보일러 개략도

가. 수냉벽 두께감소

1) 손상형태

고온 부식과 기계적 손상이 복합된 형태이다.

2) 주요발생위치

손상은 Grate 최상단에서 Bed의 최대높이까지의 각 Sidewall의 영역에서 발생됨

3) 손상 메카니즘

기계적으로 Oxide 보호피막이 제거됨에 따른 부식에 의한 튜브의 Wastage이며, 운전조건이 HCl, H₂S, 용융염등에 의하여 상당히 부식성인 환경이기 때문에 보호피막의 파괴는 고온부식을 가속시킴. 아울러 여러 가지 다른 성분의 연료를 사용함에 따라 국부적으로 심

한 악영향의 연소 조건이 형성된다.

4) 근본원인

연료중의 크고, 단단한 물질이 Grate의 움직임에 따라 기계적 손상을 초래하며, 연소 생성물 또한 튜브의 Wastage를 가속시키는 역할을 하기 때문이다.

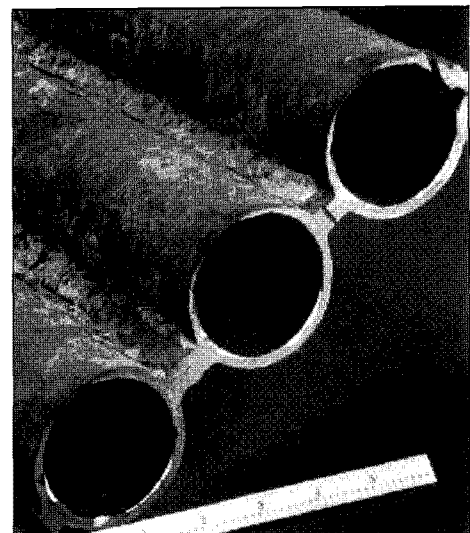
5) 대책

- 수냉벽을 Refractory로 라이닝
연료가 Grate에서 이동하는 경우 미끄럼 접촉을 완전히 피할 수는 없지만, 수냉벽을 마모에 강한 SiC 타일등으로 라이닝하면 이런 현상을 상당히 감소시킬수 있다
- 연료중 크고 단단한 고형 물질을 사전 제거하는 방법도 가능하나 경제적 평가가 필요하다.
- 연료공급 시스템 개선
연료가 수냉벽 하부와 계속 접촉되는 현상을 방지 할수 있는 설계로 개선한다.

나. 저융점의 Chlorides 및 Sulfates을 함유한 Deposits에 의한 부식

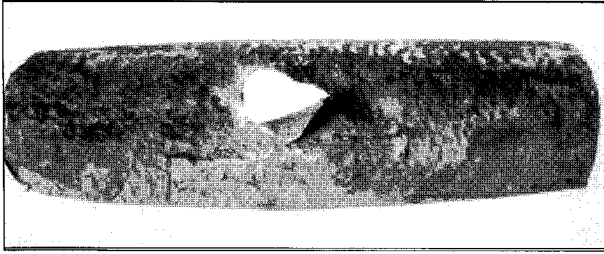
1) 손상형태

- 화염측의 튜브 감육은 메탈온도가 가장 높은 튜브의 화염측 Crown 부분에서 가장 심하게 발생된다. [그림 2]는 수냉벽 튜브에 두께 감육이 발생된 형상이고, [그림 3]은 전형적인 Fish Mouth 형태의 연성 파괴가 발생한 튜브의 사진이다.

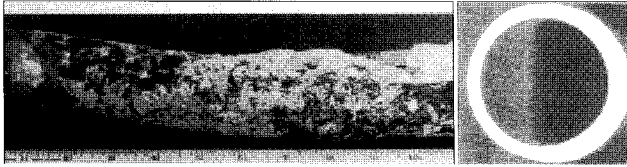


[그림 2] 화염측 부식에 의한 두께감소

- 최종 파단은 얇은 파면 또는 Fish-Mouth 형태 파면의 연성파괴 양상을 나타낸다.



[그림 3] RDF를 연소하는 수냉벽의 화염측 부식에 의한 손상



[그림 4] RDF 를 연소하는 Boiler의 T22 재질의 과열기 튜브 (Deposits성분은 Cl, Pb, Zn, Na, And K)

- 보통 미세조직상 과열의 징후는 발견되지 않는다.
- 튜브 외부에 Deposits 형성
 - 외부층은 부드럽고 연질이며 Carbon, Sulfates 및 Chlorides을 함유 하고 있다. 내부층은 어두고 검은색이고 특히 금속 Scale/Deposit 접촉면에서 보다 높은 함량의 Carbon, Chlorides 및 Na, K, Zn, And Pb 를 포함하고 있다. 예를들면 [그림 4]의 Deposits은 10~30% Chloride, 33~47% Pb, 3~13% Zn, 3~14% Na 및 2~11% K의 성분이다.
 - Chloride은 Bulk Deposit 내에서 함량이 1% 미만인 경우에도 부식의 주요한 요소가 된다.

2) 주요발생위치

손상은 하부, 상부 수냉벽 및 때때로 과열기 튜브의 Leading측에 발생되며, 일반적으로 부식손상은 부식성 물질의 융점 이상으로 튜브 메탈온도가 상승되는 부분에서 발생된다

3) 손상 메카니즘

적은 함량의 Sulfur 및 높은 Chlorine(0.5 ~ 1.0%) 함량의 연료를 연소하는 폐기물 소각로 및 바이오매스 연료 보일러는, Deposit 에 높은 열부하가 가해지면 용융되는 Alkali Chlorides 가 부식발생 메카니즘이 되고, 공격적인 종류의 물질의 유동이 보호 스케일층을 제거함으로써 발생된다. 튜브는 Chloride 과 Zn, Pb, Na, And K 의 Mixtures 및 [표 2]에 명시한 기타 물질에 의하여 손상을 입게 된다

PVC, 표백된 종이 및 NaCl 의 연소 과정에서 발생되

[표 2] Compositions With Low Melting Points

Eutectic Mixture, Mole%	Melting Point °C	Melting Point, °F
25 Nacl - 75 Fecl3	156	313
37 Pbcl2 - 63 Fecl3	175	347
60 Sncl2 - 40 Kcl	176	349
70 Sncl2 - 30 Nacl	183	361
70 Zncl2 - 30 Fecl3	200	392
20 Zncl2 - 80 Sncl2	204	400
55 Zncl2 - 45 Kcl	230	446
70 Zncl2 - 30 Nacl	262	504
60 Kcl - 40 Fecl2	355	671
58 Nacl - 42 Fecl2	370	698
70 Pbcl2 - 30 Nacl	410	770
52 Pbcl2 - 48 Kcl	411	772
72 Pbcl2 - 28 Fecl2	421	790
90 Pbcl2 - 10 Mgcl2	460	860
80 Pbcl2 - 20 Cacl2	475	887
49 Nacl - 51 Cacl2	500	932

는 이러한 합성물은 휘발하여 튜브의 Oxides 와 반응하게 되고, 응축 또는 충돌에 의하여 튜브와 직접 접촉하게 된다.

[표 2]에 명시한 바와같이, 많은 폐기물 소각로의 연소에서 발생된 합성 성분들이 정상운전 온도조건에서 용융염을 생성하기에 충분히 낮은 융점조건을 가지고 있다. 예를들면 SnCl₂ And ZnCl₂ 은 수냉벽 온도에서 용융된다. PbCl₂ 는 과열기 온도에서 용융된다.

수냉벽 튜브 내면에 형성되는 Deposits 은 튜브 메탈온도를 상승시켜서 [표 2]에서 높은 융점을 나타내는 성분들도 용융시킬 수 있는 가능성을 높이게 된다.

Alkali Chlorides는 튜브의 보호성 피막인 Fe₃O₄ Scales과 반응하여 Alkali Iron Oxides 및 Cl₂를 형성한다.

Chlorine은 튜브 메탈과 반응하여 FeCl₂ 부식층을 형성한다. 높은 온도에서 Fecl₂는 Fe₃O₄ 및 Cl₂를 생성하고 심각한 부식 사이클이 진행된다. 소각로의 부식성은 높은 Sulfur 함량의 석탄을 첨가하는 경우 줄일 수 있다. 이는 연소 가스내에 충분한 SO₂가 포함될 경우 Alkalis가 Chloride 보다 Sulfates 생성을 하는 경향이 크기 때문이며, Deposit 내의 부식성 Chlorides가 비교적 덜 부식성인 Sulfates로 대체되어 부식율이 감소하게 된다.

석탄과 바이오매스 연료 혼소의 경우에는 S/Cl 비율이 5~8 보다 적을 경우 Chlorides 의 Precipitation 이 발생되고, S/Cl 비율이 높은 경우 Sulfate가 안정화 된다.

4) 근본원인

근본원인은 연소되는 연료의 성분이 튜브 외면의 보호피막을 용해시키는 저융점의 성분을 포함하기 때문이며, 그 결과로 튜브의 감속 현상을 가속시킨다. 이는 이 종성분 연료를 사용하는 특성 때문에 기존의 Conventional 보일러 보다 심각한 문제점을 가지고 있다

5) 대책

○ 온도저감

폐기물연소 보일러는 화염측 부식을 최소화하기 위하여 기존의 연료를 사용하는 보일러 보다 온도를 저감하여야 한다. 일반적인 최종 증기조건은 454° 또는 그 이하이며, 일부의 경우 부식 문제점을 피하기 위하여 242° 까지 낮추는 경우도 있다.

○ 수냉벽 취약개소에 대한 재질 개선

수냉벽 하부층에 Ca-Bonded Sic 등 Refractory 에 의한 보호 코팅을 시공하는 방법이 사용되고 있으며, 시공 품질에 따라 예상 수명이 달라진다.

Refractories 에 의한 Heat Flux 감소가 문제되는 경우에는 Alloy 625 등 고니켈, 고크롬 합금에 의한 Weld Overlay를 시공한다.

합금 재질로의 교체는 수명연장 측면뿐만이 아니고, 경제성 측면에서도 검토하여야 하며, 스프레이 메탈 코팅 방법이 사용되기도한다.

○ 과열기의 경우 저합금 재질을 Alloy 825로 교체하는 것이 효과적인 것으로 알려져 있고, 어떤 조건에서는 보다 저렴한 Alloy 800H, Sanicro 28, Stainless 304 및 310 도 적합하다

○ 과열기 튜브에 과도한 Deposits 형성을 방지위한 방법으로 기계적인 Rapping 시스템을 채택하는 것이 Soot Blowing 보다 적합한데, 이유는 과도한 Soot Blowing은 부식을 가속시키기 때문이다.

○ 연료의 선별

높은 Chlorine 함량을 갖는 Pvc의 제거 방안이

있지만, 다른 Chlorine, Pb, Zn 및 Sn 의 공급원이 여전히 남기 때문에 효과가 적다

○ 혼 소

또한 위에서 언급한바와 같이 Sulfur가 Alkali Metal Chlorides의 비 부식성 Deposits을 형성하는 Sulfates로의 변환을 촉진하기 때문에, Sulfur의 첨가는 부식율을 낮추는 역할을 한다. 높은 Sulfur(예를 들면 4%S) 함량의 석탄을 S:Cl 비율에 적합하게 혼소하는 것은 부식방지에 도움이 된다

다. 연소가스에 의한 부식

이 손상기구는 석탄연소 보일러와 유사하나 Chlorine/Sulfur 비율이 높다는점이 다르고, 이는 연소 가스내에 높은 함량의 HCl이 존재 한다는 것을 의미한다.

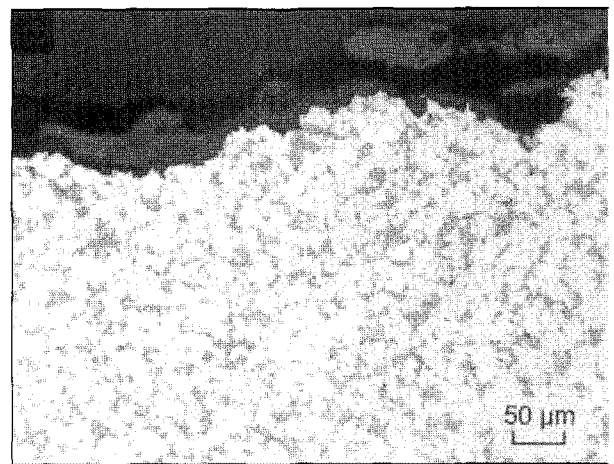
1) 손상형태

○ 튜브 두께 감소.

○ 외면 스케일은 다공성, 적층형태이고 견고하지 않게 부착되며, 적은 비율의 부식성 물질이 튜브면 위에 남는다.

○ 수냉벽은 금속/스케일 접합부에 FeCl₂을 함유하나, Alkali Metals, Pb, Zn, Sn 등은 남지 않는다.

○ 과열기는 금속/스케일 접합부에 FeCl₂ 및 Alkali Sulfates를 함유하고, 전형적인 미세조직 구조는 [그림 5]와 같다.



[그림 5] 연소가스의 HCl에 의해 손상된 과열기 튜브조직 (감속율: 6.86mm/Yr)

2) 손상메카니즘

주요 손상 메카니즘은 가스상의 손상작용이며, Metal-Oxide 계면을 관통하는 HCl이 약 400°C에서 FeCl₃를 형성하고 이후 증발하여 표면을 떠남으로써 HCl에 의한 손상을 지속적으로 발생시킨다.

Sulfide Scales 은 Oxide Scale보다 다공성이므로 비교적 보호 효과가 적다. 환원성 조건은 이들의 형성을 촉진하고, Cl은 Scale을 통과하여 Iron Chlorides를 생성한다. HCl에 기인한 가스 상의 부식 한계점은 232°C 이며 수냉벽 튜브의 메탈온도는 260~315°C 이므로 환원성 환경에서는 어떤위치에서도 부식작용이 가능하다. 손상은 과열기의 높은 온도조건에서 튜브의 Deposit 이 Alkali Metal을 함유시 더욱 심해진다.

3) 근본원인

수냉벽에서 Sub-Stoichiometric 조건과 복합적으로 작용되는 연료중의 Chlorine 및 과열기영역에서의 높은 가스온도가 주 원인이다

4) 대책

- 공기 배분 수정을 통하여 Sub-Stoichiometric 조건을 최소화 한다
- 과열기 메탈 및 연소가스 온도를 낮춘다.
 - ① 슬래깅 Refractory 라이닝물량을 줄여서 Furnace 의 열흡수량을 높임
 - ② 과열기 전단에 1~2개소의 대류 전열면 또는 Water-Cooled Screen Tube 등 전열면적을 설치.
- 평행류 흐름 디자인으로 과열기 온도 상승을 줄인다.
- 수냉벽 또는 과열기 튜브를 내부식 재질로 격상한다.

라. 마모 부식

1) 손상형태

전형적인 튜브의 침식형태를 나타내고, 매끈하게 윤회하는 표면, 튜브에 편평한 지점이 생김. 또한 Water-Washing 후에 녹이 발생됨

2) 주요위치

Ducting Walls 주변의 과열기 및 증발기 튜브,

Rear Pass의 Rear Wall, 가스경로 Opening주변, SootBlower 주변

3) 손상메카니즘

유동경로의 일부 막힘에 따른 과다한 가스속도에 노출된 과열기에 심한 마모가 발생되며, 이는 석탄화력 보일러의 Fly Ash 마모와 유사하다.

그러나 점착성의 물질 및 미연분 제거를 위해 광범위하게 필수적으로 운전되어야하는 SootBlower의 영향으로 더욱 악영향이 가속된다.

4) Root Cause

Deposit의 형성은 유동저항으로 작용하여 국부적으로 과다한 가스속도를 유발한다. WTE 설비에서 Deposits 형성의 주 원인은 ① 연료의 습분함량이 지나치게 높고 연소가 지연될때 ② 광범위하게 사용된 Refractory 나 Furnace Walls 의 슬래깅 발생 ③ Furnace 볼륨이 완전연소 조건에 비해 적은 경우 ④ 완전연소를 위한 Overfire Air가 부족할 때 등이다.

WTE 설비에서 SootBlower의 주요 문제점은 과다한 파울링 때문에 광범한 범위에 필수적으로 운전되어야 하는 SootBlower의 운전조건 때문이다.

5) 대책

- 309 Stainless Steel 로 튜브 프로텍터를 제작하여 취약부위에 부착한다.
- Deposits 제거에 SootBlower 대신 기계적인 Rapping 시스템을 사용한다. 이는 튜브의 보호 피막을 손상시키지 않는 추가적인 장점이 있다
- 석탄화력 보일러에서 Fly Ash 마모에 영역에 사용하는 유동 조정용 Screens(다공판 Baffle Plate등)은 Wte Boiler 에서는 심각한 Fouling 문제를 발생시킬 수 있기 때문에 일반적으로 사용되지 않는다.

<참고문헌>

- Boiler And Heat Recovery Steam Generator Tube Failures : EPRI 2007