

## 불소수지 코팅 열교환기 개발

이상국, 홍기석, 배강, 한인섭, 이기성, 서두원, \*노세운  
한국에너지기술연구소, \*대영화학

### The Development of Corrosion Resistant Heat Exchanger Covered by Fluoropolymer Resin

Sang Kuk Woo, Kee Seog Hong, Kang Bae, In Sub Han,  
Kee Sung Lee, Doo Won Seo, \*Sei Youn Noo  
Korea Institute of Energy Research, \*Dae Young Chemical Co.,Ltd

#### 1. 서론

현재 산업용 보일러, 화력발전용 보일러 및 요·로에 사용되는 연료로는 석탄 및 중유가 많이 사용되고 있으며 이들은 연소후 미연탄소분과 각종 이물질질을 발생하여 보일러 열교환기 전열관 표면에 부착(Fouling)되어 열효율을 저하시킨다. 또한 연료중의 유황분(B/C유)의 경우 약 2~4% 정도는 연소할 때 SO<sub>2</sub>를 발생하고 이는 잔존산소와 작용하여 SO<sub>3</sub>로 되어 露點(dew point) 보다 낮은 온도의 금속면에 접하면 부식성이 강한 산성수용액을 형성한다. 이러한 물질은 연소시 발생하는 H<sub>2</sub>O, 미연탄소분과 결합하여 심한 부식을 일으켜 열교환기의 수명을 단축시킨다.

폐열회수를 위한 각종 열교환기의 경우 로점 이상의 stack gas에서 사용될 때는 별 문제점이 없으나 그 이하에서는 저온부식 및 Fouling으로 인하여 효과적인 폐열회수가 곤란하며 재료의 내구성에 치명적인 손상을 일으켜 그 수명을 2~3년으로 단축시킴과 아울러 보일러에도 손상을 일으킨다. 이러한 이유로 인하여 현재 많은 보일러들이 보통 220℃ 이상의 배기가스를 배출하는 비정상적인 운전을 하고 있는 실정이다. 따라서 300℃ 이하의 저온폐열 회수를 위한 여러 가지 연구가 수행되고 있으며 그 중에서 불소수지 코팅 열교환기에 대한 연구도 활발히 수행되고 있다.

불소수지란 불소원자를 함유한 프라스틱을 말하는 것으로 이것이 최초로 소개된 것은 1934년 독일의 IG사의 F. Schloffer 등에 따른 3불화염화(三弗化鹽化) 에틸렌수지(PCTFE)로서 이때의 PCTFE는 重合度가 낮기 때문에 실용적이 되지 못하였으나, 1938년 미국의 DU PONT사에서 PTFE가 발명되어 Teflon이라는 상품명을 쓴 이래 여러가지가 개발되어 불소수지라는 이름보다는 Teflon이라는 이름으로 더욱더 알려져 있다. 특히 이들의 코팅기술이 향상되면서 작은 배아링에서 부터 대형선박의 프로펠라, 콘베어벨트나 우주항공산업의 부품, 건축부품 등 그 사용범위가 점점 확대되고 있는 실정이며, 이러한 사용분야의 확대는 비점착성, 내열성, 내화학성, 비유성, 저온도내구력 우수한 전기적특성과 내후성에 기인한다.

열교환기용으로 많이 사용되는 불소수지는 코팅재와 금속소지와와의 접착력이 커야하며 내화학성, 내산성, 내열성 및 내열충격성이 우수해야하고 또한 경제성이 우수해야 한다. 이러한 조건을 갖춘 불소수지로는 PTFE, PFA, FEP 불소수지가 있으나 PTFE 불소수지의 경우 가격이 고가인 관계로 선진 각국에서 PFA, FEP 불소수지의 개발에 중점을 두어 연구를 수행하고 있다.

따라서 본 연구에서는 먼저 내화학적, 내식성이 우수한 불소수지 도료를 개발하여 외국 제품과 열적특성을 비교 분석한 후 개발된 불소수지 도료를 전열관의 코팅재료 및 방법에 따라 금속제 강관에 코팅을 한 후 물리적 특성 등을 측정하였다. 개발된 전열관을 이용하여 열교환기 설계·제작한 후 시멘트제품 양생용 5 ton/h 보일러에 설치하여 성능실험을 행하였다.

## 2. 실험 및 실험결과

개발된 열교환기용 국산 불소수지의 특성을 알아보기 위하여 DSC(Differential Scanning Calorimeter)와 TGA(Thermal Gravimetric Analysis)를 사용하여 온도에 따른 도료분체의 변화여부를 확인하였으며, 각분체의 미세구조를 조사하고자 SEM(scanning electron microscope: 주사전자현미경)을 이용하였으며, 국산개발 불소수지의 제품의 정도를 알아보기 위하여 미국의 DUPONT사와 일본의 DAIKIN사의 제품과 비교 분석을 행하였다.

이외에 코팅 전열관의 핀홀실험, 도막강도실험, 내마모성, 내식성실험 등을 통하여 열교환기 전열관의 코팅특성에 대하여 알아보았다.

### 가. 열교환기용 불소수지 도료의 특성실험

#### 1). 열적특성

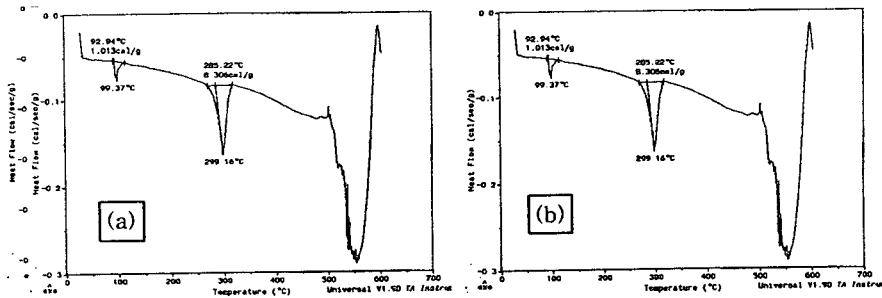
DUPONT사와 본 연구에서 개발된 PFA 불소수지의 DSC 측정에 의한 열에 대한 변형 여부를 알아본 결과 [그림 2]와 같이 나타났다. 이러한 결과를 분석하여 보면 DUPONT사의 PFA 불소수지의 경우 232℃ 부근에서 약간의 흡열반응을 일으키고, 303℃ 부근에서 큰 흡열반응이 일었고, 국산개발품 PFA는 92℃에서 약한 흡열반응을 일으키고, 285℃ 부근에서 큰 흡열반응을 일으켰다. 따라서 듀퐁도료의 경우 303℃ 부근에서 재료가 취약하여 지고, 국산개발품의 경우 이보다 낮은 285℃에서 재료가 취약하여지는 것을 예상되어 듀퐁의 원료가 국산개발 원료보다 온도에 대하여 강한 면이 있음을 알 수 있다.

그러나 PFA 불소수지의 사용온도가 260℃ 임을 감안할 때 크게 문제점이 없을 것으로 생각되며, 원료와 함께 첨가제의 차에 따라 이온도가 변하므로 크게 문제는 안될 것으로 생각된다. 이와 아울러 측정된 TGA 측정결과는 듀퐁도료의 경우 400℃부터 열에 의한 무게 감량이 일어나기 시작하여 747℃ 부근에서 97.6% 정도가 소멸되고, 2.6% 정도가 잔류되어, 순수한 PFA 불소수지 외에 다른 첨가물이 들어 있는 것으로 생각된다. 국산개발 도료의 경우 472℃부터 온도에 의한 무게 감량을 시작하여 605℃에서 거의 소멸되어, 듀퐁의 경우와 같이 첨가제가 들어있지 않은 것을 알 수 있다.

FEP 불소수지는 DAIKIN사와 국산개발 도료에 대하여 DSC 및 TGA 열적특성을 비교 검토하였으며, 측정결과를 분석하여 본 결과 [그림 3]과 같이 다이킨사의 FEP의 경우 99℃ 정도에서 약한 흡열반응을 일으키고, 261℃에서 큰 흡열반응이 일어났다. 그러나 국산개발 FEP 불소수지의 경우 그림에서 보는 바와 같이, 다이킨사와 거의 동일한 온도에서 약한 흡열반응과 큰 흡열반응을 일으켜 일본의 다이킨사에서 제조된 FEP 불소수지나, 국산개발 제품이나 별차이가 없는 것을 알 수 있다.

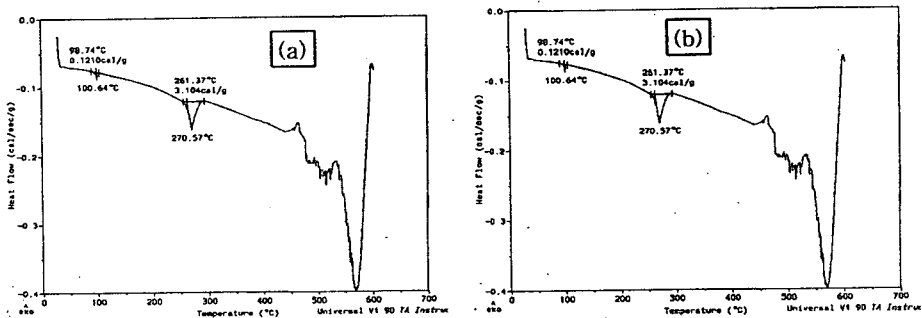
TGA 측정결과는 DAIKIN사 도료의 경우 342℃부터 열에 의한 무게 감량이 일어나기 시작하여, 458℃ 부근에서 급격히 감소, 574℃에서 무게감량이 정지 하였으며, 이때 총 무게감량은 36.8%로서 63.2%가 잔량으로 남는 것이 발견되었다.

이것은 DAIKIN사의 FEP 경우 순수한 FEP보다 첨가제의 량이 많은 것을 의미하는 것으로서, 가격의 경쟁성을 높이기 위하여 많은 첨가제를 혼합한 것으로 생각된다.



[그림 2] PFA 불소수지의 DSC 특성  
 (a) DUPONT사 제품 (b) 국산 개발품

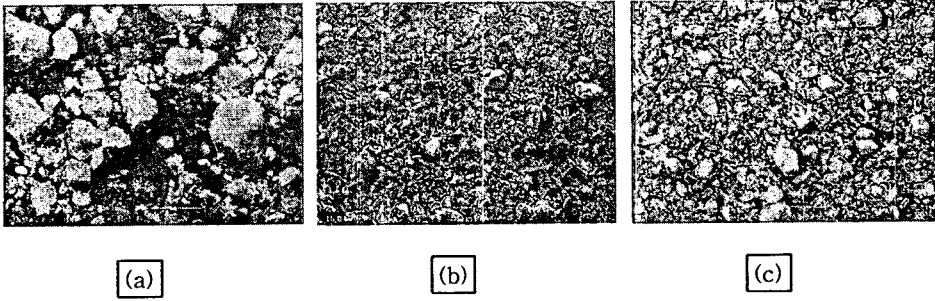
국산개발 FEP 불소수지 도료의 경우 431°C 부터 온도에 의한 무게 감량을 시작하여 498°C 부근에서 부터 급격한 무게감량 현상이 일어났으며, 586°C 에서 무게감량이 정지하였다. 이때 총 무게감량은 63.9%로서 36.1% 가 잔량으로 남는 것이 발견되었는데 이것은 DAIKIN사에서와 같이 첨가제를 혼합한데 따른 것으로 생각된다. 하지만 국산개발품의 무게감량 온도시점이 DAIKIN사의 무게감량 온도시점보다, 늦으므로 국산개발 FEP 불소수지 도료가 더욱 열적으로 안정될수 있다는 것을 알수있다.



[그림 3] FEP 불소수지의 DSC 열적특성  
 (a) DAIKIN사 제품 (b) 국산개발품

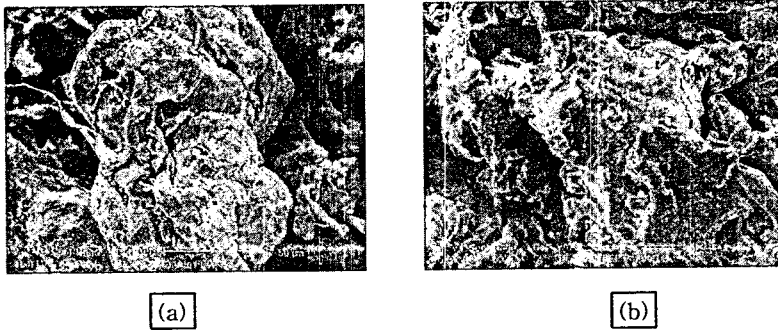
## 2) 미세구조

SEM(scanning electron microscope: 주사전자현미경: Phillips, XL-30, Netherlands)을 이용하여 일본의 다이킨, 미국의 듀퐁, 국내에서 제조된 PFA 불소수지 도료분말의 미세구조를 살펴본 결과 [그림 4]에서 보는 바와 같이 듀퐁에서 제조된 PFA 불소수지의 입경이 가장 큰 것으로 나타났고, 다이킨과 신현기업의 PFA 불소수지의 경우 거의 유사한 입경을 나타내고 있었다.



[그림 4] PFA 불소수지의 입자 모양 및 입자크기(×200)  
 (a) DUPONT사 제품 (b) DAIKIN사 제품 (c) 국산개발품

이와 아울러 측정된 다이킨사의 FEP 불소수지와 신현기업의 FEP 불소수지의 미세구조는 [그림 5]에서 보듯이 분말의 모양이 거의같은 모양을 나타내고 있었고, 분말의 입자크기도 거의 유사한 것으로 나타났다.

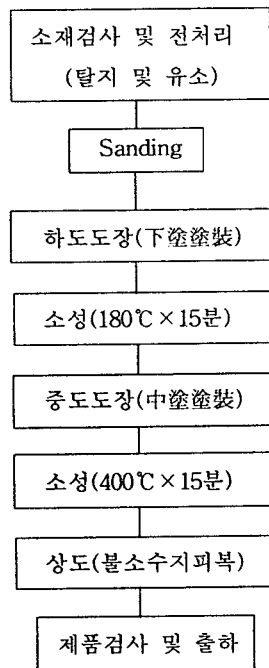


[그림 5] FEP 불소수지의 입자 모양 및 입자의 크기(×50)  
 (a) DAIKIN사 제품 (b) 국산개발품

#### 나. 불소수지 코팅 전열관의 코팅특성

열교환기용 코팅전열관의 제작은 코팅도료로 선정된 PFA와 FEP의 코팅제를 강관에 코팅하기 위하여 강관의 먼지, 기름기 등을 제거하기 위한 전처리방법으로서 sand blast 혹은 shot blast 처리를 하였다. 1차 소성에서는 하도도장을 180℃에서 15분간 소성한후 표면검사를 거쳐 2차 소성을 하게되며 이때는 중도도장을 한후 400℃에서 15분간 소성한다. 이의 표면검사를 한후 3차 소성을 하게되는데 이때 상도로서 PFA, FEP 계열의 강력한 내산성을 갖는 상도를 코팅하며 이때의 소성온도는 380~400℃로 하였다.

그 공정을 [그림 6]에 나타내었다. 3차 소성까지 마친 코팅전열관은 핀홀, 내마모, 도막강도, 밀착성 등의 물리적 특성과 내산성실험 내열충격성 등 여러 가지 특성을 측정하였다. 불소수지의 도막 측정은 영국의 ELCOMETER INSTRUMENTS LIMITED사에서 제작된 ELCOMETER를 사용였으며, Pinhole test는 pinhole의 량에 따른 불꽃 량의 증감을 이용한 PIN HOLE & HOLIDAY DETECTOR(제작회사: 일본 san kou)를 사용하였다. 내산성 실험은 불소수지가 코팅된 100×100mm의 시편을 이용하여 25%의 묽는 황산에서 10시간 동안 침적시켜 부식정도를 1시간별로 조사하여 내황산성 정도를 파악하였다. 또한 내열충격성 실험은 200℃에서부터 10℃ 간격으로 온도를 상승시켜 코팅면의 변형 및 이상유무를 관찰하였다.



[그림 6] 불소수지 코팅의 제조공정

#### 가. 불소수지 코팅 전열관의 핀홀실험

불소수지 코팅 전열관에 있어서의 핀홀의 여부는 핀홀이 존재하는 부위로 집중적인 부식 현상이 일어나 전열관을 파손시키므로 가장 중요한 특성중의 하나이다. 핀홀의 발생여부는 코팅회수와 코팅두께가 두꺼울수록 발생율이 낮지만 너무 두꺼울 경우 경제성에 문제가 있다. 따라서 이를 실험하기 위하여 100 $\mu$ m, 200 $\mu$ m, 300 $\mu$ m, 400 $\mu$ m, 500 $\mu$ m의 코팅층을 형성하여 실험하여 본 결과 < 표 1 >에서 보는바와 같이 300 $\mu$ m의 코팅두께가 핀홀의 발생이 없고 경제성이 가장 우수한 것으로 나타났으며 이러한 결과는 미국의 DUPONT사와 일본의 DAIKEN사 모두 같다. 측정장비는 PIN HOLE & HOLIDAY DETECTOR(제작회사: 일본 san kou)를 사용하였으며 이때의 발생전압은 5000Kv 이다.

< 표 1 > 코팅두께와 편흔과의 상관관계

코팅두께	100 $\mu$ m	200 $\mu$ m	300 $\mu$ m	400 $\mu$ m	500 $\mu$ m
편흔여부	많음	약간있음	거의없음	거의 없음	거의없음

- ※ 많음 : 10×10cm 크기의 코팅평면위에 편흔이 빈수없이 많은 상태
- ※ 약간있음 : 10×10cm 크기의 코팅평면위에 편흔이 5개 미만
- ※ 거의없음 : 10×10cm 크기의 코팅평면위에 편흔이 1~2개 미만

**나. 도막강도 및 내마모성**

도막강도 시험을 하기위하여 시편의 도막면 위에서 연필을 45° 되게 잡고 실험장소를 바꿔 5회씩 누르면서 도막강도 시험을 하였다. 도막의 손상을 확인한 결과 < 표 2 >과 같이 외국제품과 개발시편 모두 도막강도가 우수한 것으로 나타났으며, 내마모성을 실험하기 위하여 시편의 평활한 면위에 형석기루를 뿌린후 무게 1kg의 금속봉으로 마찰한 결과 모든 시편의 표면에 아무런 흠이나 결함을 보이지 않았다. 이것을 통하여 볼 때 개발시편의 내마모특성이 외국제품과 같이 우수한 것으로 나타났다.

< 표 2 > 불소수지 조성의 변화에 따른 도막강도 실험결과

샘플	DUPONT	국산개발
도막강도		
연필의 경도기호	3 H	3 H

**다. 밀착성실험**

불소수지 코팅전열관의 밀착성은 코팅표면위에 강력접착제로 dolly를 부착시킨후 스프링의 힘으로 당겨서 코팅층이 금속강판과 분리되는 시점의 인장력을 나타내는 것으로서 ASTM D-4591 의 평가기준에 따르면 25MPa 이상의 밀착력을 나타내어야 하는 것으로 되어 있다. 측정결과 < 표 3 >과 같이 외국제품, 국산개발품, 카본스틸과 스테인레스스틸 코팅에서 모두 25MPa 이상으로 나타났다.

< 표 3 > 밀착성 실험결과

코팅시편	DUPONT	국산개발
코팅소재		
carbon steel	25MPa이상	25MPa이상
stanless steel	25MPa이상	25MPa이상

**라. 내산성(내황산성)실험**

열교환기의 전열관은 연료중에 함유된 S분에 연소시 SO<sub>2</sub>를 발생하고 이는 잔존산소와 작용하여 SO<sub>3</sub> 로 되어 로점보다 낮은 온도의 금속면에 접하면 강한 산성수용액을 만들어 금속을 부식시킨다. 따라서 열교환기용 전열관은 강한 내산성을 유지하는 것이 바람직하다. 이의 측정방법은 ISO 2743, DIN 5117, JIS R 4201 등에 의하여 실험할수 있으며, 시편을 시험장비에 장착하고 황산을 96시간 끓여 액상과 기상에서의 무게감소 g/m<sup>2</sup>·day 로 표시하게 되어있다. 측정결과 < 표 4 >에서 보는바와 같이 외국제품과 국산개발품 모두 규정치 이하로 나타나 내산성에 문제가 없는 것으로 나타났다.

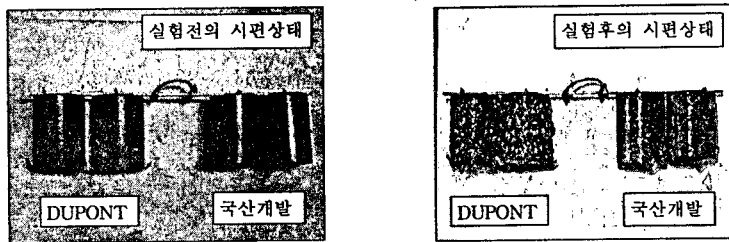
< 표 4 > 25% $H_2SO_4$  (6hr, Boiling)에서의 내산성실험결과

코팅샘플		25% $H_2SO_4$ (6hr, Boiling)		비 고
		기상(vapor)	액상(liquid)	
		단위( $g/m^2 \cdot 2hr$ )	단위( $g/m^2 \cdot 2hr$ )	
DUPONT	카본스틸	- 0.179	- 0.068	성능기준 $5g/m^2 \cdot 2hr$ 이하
	S U S	- 0.610	- 0.480	
국산개발품	카본스틸	- 0.005	- 0.340	
	S U S	- 0.280	- 0.150	

마. 코팅전열관의 내열충격성

외국도료를 사용하여 코팅한 전열관과 국산도료를 이용한 코팅전열관의 내열충격성을 알아보기 위하여 200℃부터 10℃ 간격으로 로내에서 20분간 유지한 후 시편을 꺼내어 물속에 수냉시키는 방법을 채택하여 실험하여 본 결과 PFA를 사용한 전열관의 경우 320℃ 까지 아무런 이상이 없었으나 330℃에서부터 코팅면이 용융되기 시작하였으나 수냉후 원상태로 복구하는 것이 발견되었고, 그 이상의 온도에서 코팅면이 묻어나오는 것이 발견되었다.

FEP 코팅전열관의 경우 280℃ 부근에서 코팅면이 연화되어 수냉후 원상태로 돌아오는 것이 발견되었고 300℃ 부근에서 코팅면이 용융되는 현상이 일어났다. 이러한 현상은 외국도료를 사용한 것과 국산개발도료를 사용것 모두 동일하였다. [그림 7]은 실험후의 상태를 나타낸 것이다.



[그림 7] 코팅전열관의 내열충격성 실험결과

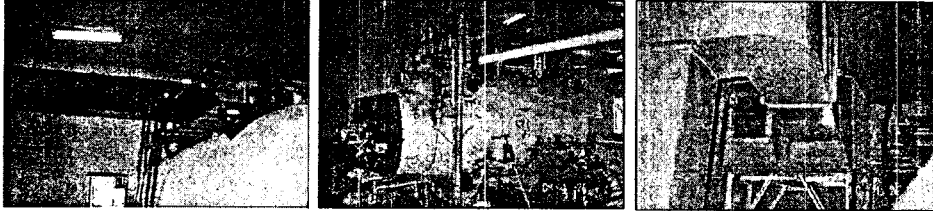
다. 열교환기 설계제작 및 실험결과

불소수지 코팅열교환기의 경우 일반 금속제 열교환기와는 다르게 전열관을 조립식으로 체결하는 방식으로 전열관의 양단에 나사를 주어 조립이 간편하고, 만약의 전열관 파손시 전열관의 교환이 쉽게 설계하였다.

이러한 설계제작 방법에 의하여 제작된 [그림 8]와 같은 불소수지 코팅 열교환기를 시멘트제품 양생용 5 ton/h 보일러에 설치하여 성능실험을 행하였다. 이 때 연료는 중유를 사용하였으며, 설계사양과 전열관의 수와 전열면적은 다음과 같다.

- 열교환방식: 대류전열방식
- 전열관의 배열: 3각 배열
- 공기패스방식: 2패스
- 배기가스패스방식: 1패스
- 전열관의 크기: 1m(길이)×외경(42mm)×두께(약 3mm),
- 전열관의 수량 및 전열면적: 210개, 약 26m<sup>2</sup>

불소수지 코팅열교환기의 열성능실험은 온도(배기가스입·출구 및 공기입·출구) 및 가스성분(배기가스입·출구)등을 측정하여 KSB 6312(공기예열기의 성능시험방법)에 의하여 공기예열에 따른 회수열량을 계산하였으며, 이들을 계산하기 위한 요소인 온도측정의 경우 T-TYPE thermocouple을 DATA LOGGER(YOKOGAWA HR 1300)에 연결하여 5분 간격으로 자동측정하였고, 공기누설율과 공기비 산출을 위한 O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 측정은 BACHRCH 가스분석기로서 0.1% 까지 측정하였다.



[그림 8] 불소수지 코팅열교환기의 제작 및 설치

실험결과 열교환기 설치에 따라 버어너로 투입되는 예열공기온도는 대략 100~110℃ 이었으며, 이에 따른 폐열회수량은 < 표 4 >에서 보는바와 같이 부하율에 따라서 차이가 있으나 부하율 30%~37% 사이에서 40800~48500 kcal/h 의 폐열회수량을 나타내어 약 4%의 에너지 절약효과를 있었다. 따라서 부하율이 높아질 경우 폐열회수량이 더욱 높아질 것으로 생각된다.

< 표 4 > 불소수지 코팅열교환기 설치에 따른 폐열회수 효과

배기가스온도		공기온도		예열공기 (Δt)	연료사용량 (kg/h)	배기가스 성분		폐열회수량		기타
입구	출구	입구	출구			CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	폐열회수량 (kcal/h)	폐열회수율 (%)	
220.7	154.6	28.4	105.6	77.2	108.8	10	6.5	41812.6	3.9	공기비:1.48 부하율:34%
219.1	152.4	28.5	108.7	80.2	107.1	10.3	6.05	40819.5	3.9	공기비:1.41 부하율:30%
220.4	154.1	27.6	102.7	75.1	120.53	9.8	7.8	48544.8	4.1	공기비:1.59 부하율:37%

#### 4. 결 론

내화학성 및 내산성이 강한 불소수지 도료개발 및 산업용 혹은 발전용 열교환기의 전열관에 코팅한 불소수지코팅 열교환기를 개발하여 이를 사용할 경우, 산성수용액에 의한 저온부식문제를 해결함으로써 열교환기 자체의 수명을 일반금속재 열교환기를 사용하는 경우보다 2배 이상 연장함과 아울러, 민수용 보일러 및 산업용보일러에서 배출되는 210~240℃ 배가스로부터 100~120℃의 예열공기를 연소용공기로 재사용함으로써 4~5%의 에너지절약이 가능하다.

1997년 에너지관리공단에서 조사된 우리나라의 보일러부문 총에너지 사용량은 5700만 TOE/년 이므로 불소수지 코팅 열교환기를 사용하여 보일러부문의 저온폐열을 회수할 경우 연간 5360억원~6700억원의 에너지절약이 가능함과 아울러 각종 산업기기의 폐열회수 장치에서 저온부식 때문에 폐열온도를 낮출수 없는 분야에 응용이 가능하여 그 수요처의 증대가 예상된다.