

SO_x 露點 測定에 關한 研究

(煉炭 溫水보일러의 腐蝕問題에 關하여)

蔡 載 宇*, 龍 洪 重**

A Study on the Measurement of SO_x-Dew Point
(About the Corrosion of Briquet-Burning Hot Water Boiler)

Jae-Ou Chae, Gee-Joong Yong

ABSTRACT

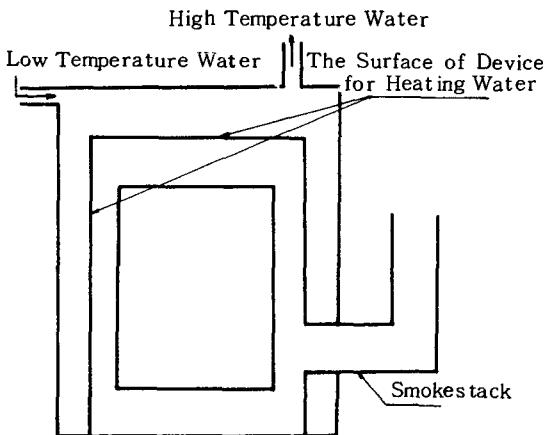
In the briquet-burning hot water boiler the SO_x-dew point is calculated and found to be between 130 ℃ and 154 ℃. The corrosion rate depends on the surface temperature and the concentration of the condensate on the surface. The concentration of the condensate is decided according to the difference between SO_x-dew point and the surface temperature. When the surface temperature is 80 ℃, the concentration of the condensate is also high (0.15 N). Therefore the high concentration and high temperature promote the high corrosion rate of $14 \times 10^{-3} \text{ g} / 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{hr}$ on the SS 41 material. On the other hand, when the surface temperatures are 60 ℃ and 40 ℃, the concentrations and the corrosion rates are reduced dramatically to 0.11 N, $8.6 \times 10^{-3} \text{ g} / 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{hr}$ and $5 \times 10^{-4} \text{ g} / 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{hr}$ respectively.

* 仁荷大學校 工大 副教授

** 仁荷大學校 大學院

I. 序 論

石炭중에 含有되어 있는 硫黃成分이 低溫腐蝕의 主要原因이 되고 있음을 오래전부터 널리 알려진 사실이다. 國內 無煙炭은 대략 1% (重量比率)미만의 상당히 적은 硫黃成分을 갖고 있으나, 연탄난로의 煙筒이 한 겨울철 난방용으로 밖에 넘기지 못하는 것을 보면 이 적은 硫黃含量的 低溫腐蝕 效果를 감히看過할 수 없다. 煉炭 溫水보일러에서는 燃燒筒內에서 煉炭의 燃燒가스로부터 燃燒筒 주위에 설치된 溫水加熱裝置로 熱傳達이 일어나며, 이렇게 加熱된 溫水의 溫度는 보통 60℃ 정도를 維持하게 된다. 따라서 燃燒가스가 燃燒筒 內部 자체에서 이미 주위의 溫水加熱裝置로 熱을 빼앗김으로, 이 裝置의 表面에서 溫水 자체의 溫度와 거의 같은 溫度로 冷却되게 되어 溫水加熱裝置의 燃燒가스와 접촉하는 表面에서 우선적으로 低溫腐蝕이 發生한다. 더 나아가 燃燒가스가 冷却되어 감에 따라 煙筒에서도 低溫腐蝕이 일어나게 된다. (Fig.1)은 煉炭 溫水보일러의 低溫腐蝕이 發生하는 部位를 포함한 概略圖이다.



(Fig. 1) Portion of Low Temperature Corrosion of Briquet-Burning Hot Water Boiler

최근에 와서 煉炭 溫水보일러의 補給 增加에 따라 低溫腐蝕과 壽命問題는 各界로부터 상당히 실제적인 관심을 불러 일으키고 있다.

따라서 煉炭 溫水보일러에서의 低溫腐蝕 Mechanism을 糾明하는 것은 무엇보다 먼저 先決되어야 할 興味있는 研究이다.

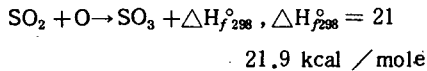
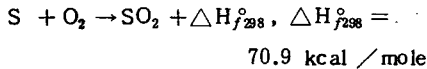
煉炭에 含有되어 있는 硫黃成分은 燃燒時에 SO_2 로 酸化되고, 이 二酸化硫黃가스의 一部가 여러 變數의 影響아래 SO_3 로 酸化된다. SO_2 는 燃燒가스와 함께 대부분 煙筒을 통해 대기중으로 방출되는 한편, SO_3 는 燃燒가스에 있는 水蒸氣와 反應하여 黃酸蒸氣가 發生하고, 이 黃酸蒸氣는 溫度가 낮은 表面에서 凝縮되어 低溫腐蝕의 原因이 된다. 따라서 燃燒가스에 포함된 黃酸蒸氣의 濃度 및 水蒸氣의 濃度を 測定하고 이 燃燒가스가 이들 濃도에 따라 어느 溫度에서 凝縮이 일어나는지를 찾아내야 한다.

上記의 凝縮이 일어나기 시작하는 溫度를 SO_x -露點이라고 칭하는데, 실제의 低溫腐蝕이 發生하는 表面의 溫度는 SO_x -露點보다 상당히 낮은 것이 보통이다. 그런데 燃燒가스가 갖는 SO_x -露點과 실제 低溫腐蝕이 일어나는 表面溫度의 差異에 따라 凝縮液의 黃酸濃도가 다르므로, 結論적으로 煉炭 溫水보일러의 腐蝕은 煉炭의 燃燒가스 자체가 갖는 SO_x -露點과 실제 低溫腐蝕이 發生하는 部位의 表面溫度에서의 凝縮液의 黃酸濃度を 測定함으로써 그 糾明이 可能할 것이다. 따라서 本 研究에서는 煉炭 溫水보일러에서 燃燒가스가 갖는 SO_x -露點 및 表面溫度에 따른 凝縮液의 黃酸濃度を 測定하고, 이 보일러에서 使用되는 여러가지 材質들의 腐蝕速度를 언급하고자 한다.

II. 低温腐蝕

II-1. 低温腐蝕의 Mechanism

모든 燃料은 多少間의 硫黃成分을 含有하고 있으며, 煉炭의 主原料가 되는 國內 無煙炭의 硫黃成分은 約 0.75 wt. %로서 比較的 낮은 편이다. 이 硫黃成分의 一部가 煉炭이 燃燒할 때 다음과 같은 化學反應式에 의하여 硫黃酸化物이 生成된다.



여기서 $\Delta H_{f_{298}}^{\circ}$ 는 化合物 1 mole이 그 構成元素들로부터 760 mmHg, 298 K인 狀態에서 生成될 때 放出(-)하거나 吸收(+하는) 熱량을 나타내는 標準生成엔탈피이다.

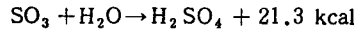
低温腐蝕과 직접적인 연관이 있는 SO_3 의 生成(低温腐蝕의 主要原因인 H_2SO_4 는 SO_3 와 水蒸氣의 化學反應으로 生成)은 다음과 같은 因子들의 影響을 받게 된다.

- (a) 煉炭에 含有되어 있는 硫黃成分量
- (b) 燃燒空氣量
- (c) 燃燒溫度
- (d) 燃燒가스의 燃燒筒內에서의 滯留時間
- (e) 煉炭內에 포함되어 있어서 觸媒 役割을 하는 金屬酸化物

따라서 SO_3 生成量은 우선 煉炭의 硫黃成分 含有量에 比例하여 發生하며, 油類燃燒裝置에서는 通常의인 過剩空氣比 ($\lambda = 1.05 \sim 1.2$)에서 硫黃成分의 大略 2~5% 정도가 SO_3 로 급격히 變換되며, 이 보다 큰 過剩空氣比에서의 SO_3 生成은 평형을 이루고 있는데, 이는 燃燒空氣가 增加함에 따라 燃燒溫度가 내려가서 SO_3 生成에 必要한 O_2 의 熱分野가 줄어들기 때문이다.^d 따라서 보통의 경우 過剩空氣比는 $\lambda = 1.2$ 이상 (특히 煉炭 燃燒時)이므로 실제로 있어서 過剩空氣比의

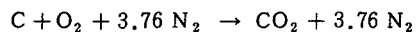
增加가 SO_3 生成에 미치는 影響은 거의 없다고 볼 수 있다. 또한 SO_2 가 SO_3 로 酸化하여 熱力學的 平衡濃도에 도달 하려면 상당한 反應時間(6秒 以上)이 必要하므로, 보통 燃燒筒 內部的 煉炭 燃燒區域을 지나가는 燃燒가스의 滯留時間으로는 SO_2 와 SO_3 가 결코 熱力學的 平衡에 도달할 수 없다.

煉炭의 燃燒가스는 궁극적으로, 硫黃成分의 酸化物인 大部分 SO_2 와 앞서 언급한 여러가지 因子에 따라 微量의 SO_3 를 포함하게 된다. 이 SO_3 가스는 燃燒가스중에 항상 存在하는 水蒸氣와의 강한 親和力 때문에 다음과 같은 反應으로 黃酸蒸氣가 生成된다.



이렇게 형성된 黃酸蒸氣는 煙筒주위의 溫水加熱裝置의 表面이나 煙筒表面의 溫度가 낮아짐에 따라서 凝縮하기 시작하며, 凝縮된 液의 主成分은 黃酸과 水分이므로 SO_x -露點은 燃燒가스중의 水蒸氣와 黃酸蒸氣의 分壓만의 합수로서 결정되어질 수 있다. 물론 黃酸蒸氣나 水蒸氣 以外에 燃燒가스의 成分들 중에 水溶性이 있는 成分들(주로 N_2 , CO_2 , CO , SO_2)은 SO_x -露點에 影響을 줄 수 있으나, 그들의 燃燒가스 중의 分壓이 작을 때에는 水溶性 또한 작으며 따라서 그 影響도 거의 無視할 수 있다.²⁾

한 例를 들어 SO_2 가 물에 溶解되는 量을 計算해 보기로 한다. 煉炭 1장의 重量은 約 3,200 g (以下 煉炭 1장을 燃燒시킬때를 基準으로 計算한다)이며 煉炭중에 含有되어 있는 炭素C의 量을 50%로 보면 C의 量은 1,600 g이다.

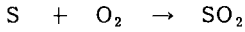


$$12 \text{ g (1mole)} \quad 22.4 \ell + 3.76 \times 22.4 \ell = 4.76 \times 22.4 \ell$$

過剩空氣比 $\lambda = 1$ 일때 煉炭의 燃燒가스의 體積은 標準狀態에서

$$\frac{4.76 \times 22.4 \times 1,600}{12} = 14,216.53 \ell \text{ 이다.}$$

煉炭중의 硫黃 S의 含有量은 定量分析에 의해서 0.758 %이고 S가 SO₂로 100 % 酸化 된다고 假定하더라도



$$32 g (1 \text{ mole}) \quad 22.4 \ell$$

煉炭 燃燒時 發生하는 SO₂의 體積은 標準狀 態에서

$$\frac{0.00758 \times 3200 \times 22.4}{32} = 16.98 \ell \text{ 이 된다.}$$

따라서 燃燒가스중의 SO₂ 濃度 C_{so2}는

$$C_{so2} = \frac{16.98}{14,216.53 + 16.98} \times 10^6 =$$

1,193 ppm

이 SO₂의 分壓 P_{so2}는, 燃燒가스의 總壓을 P = 760 mmHg로 볼때

$$P_{so2} = 1,193 \times 10^{-6} \times 760 \text{ mmHg} =$$

0.907 mmHg 이 된다.

SO₂의 水溶性은 分壓과 溫度에 따라

(Table 1)에 주어져 있다.³⁾ 이 Table에 의해서 溫度 20 ℃, 分壓 0.907 mmHg일 때 물 1000 g에 溶解되는 SO₂의 量을 計算하면

$$0.2 + \frac{0.907 - 0.5}{0.2 - 0.5} (0.5 - 0.2) =$$

0.374 g 이다.

따라서 물의 量이 5 g (本 研究에서 第 2 凝縮器에서의 凝縮된 물의 量은 보통이 보다 적다) 이라고 하면 이 물에 溶解되는 SO₂의 量은

$$0.374 \times \frac{5}{1000} = 1.87 \times 10^{-3} g$$

이것의 體積은

$$\frac{1.87 \times 10^3 \times 22.4}{64} = 6.545 \times 10^{-4} \ell$$

가 된다.

以上の 計算은 λ = 1인 경우인데, 실제로는 過剩空氣比가 이 보다 훨씬 크므로 SO₂가

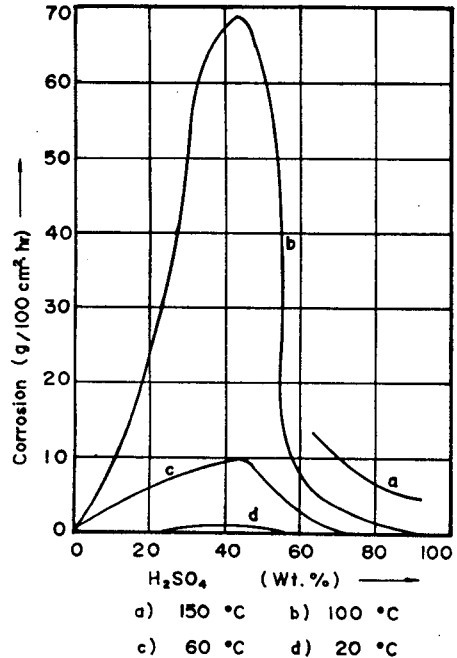
차지하는 分壓은 더 작아진다. 따라서 低温腐蝕이 일어나는 表面에 凝結되는 凝縮液중에 溶解되는 SO₂의 量은 더욱 작아지므로 그 量은 無視할 수 있다.

(Table. 1) Solubility of SO₂

Gms. SO ₂ Per 1000 gms H ₂ O	Partial pressure of SO ₂ in mmHg at								
	0°	7°	10°	15°	20°	30°	40°	50°	60°
0.2	0.25	0.3	0.3	0.3	0.5	0.6	0.8	1.3	
0.5	0.6	0.7	0.75	0.8	1.2	1.7	2.8	4.3	
1.0	1.2	1.5	1.75	2.2	3.2	4.7	7.5	12.0	
1.5	1.9	2.6	3.1	3.8	5.8	8.1	12.9	20.0	
2.0	2.8	3.7	4.6	5.7	8.5	11.8	13.3	31.0	
3.0	5.1	6.9	7.9	10.0	14.1	19.7	37.0	82.0	
5.0	9.9	13.5	15.6	19.3	26.0	36.0	67.0	116.0	
7.0	15.2	20.6	23.6	28.0	39.0	52.0	121.0	172.0	
10.0	23.3	31.0	37.0	44.0	59.0	79.0	186.0	266.0	
15.0	36.0	51.0	59.0	71.0	92.0	125.0	322.0	459.0	
25.0	69.0	92.0	105.0	127.0	161.0	216.0	665.0		
50.0	149.0	198.0	226.0	270.0	336.0	452.0			
75.0	228.0	307.0	349.0	419.0	517.0	688.0			
100.0	308.0	417.0	474.0	567.0	698.0				
150.0	474.0	637.0	726.0						
200.0	646.0	857.0							

II - 2. 低温腐蝕 速度

表面溫度가 낮아짐에 따라 凝結되는 液의 黃酸濃度와 低温腐蝕이 일어나는 表面溫度는 腐蝕의 速度를 결정하는 主要한 因子들이다. 그런데 表面에 凝結되는 凝縮液의 黃酸濃度는



(Fig. 2) Corrosion of Iron to the Concentration of H₂SO₄ and Temperature

表面溫度(凝縮溫度)가 몇 度인가에 따라서 결정된다. 즉, 凝縮이 시작되는 SOx-露點보다 表面溫度가 점차로 낮아질수록 凝縮되는 黃酸에 比하여 水蒸氣의 量이 더 많아지므로 黃酸濃度는 차차로 떨어지게 된다. 그런데 실제의 最大腐蝕은 黃酸濃도가 100%인 狀態에서 일어나지 않고, 대략 材質에 따라 30~43%의 點에서 일어난다.(Fig. 2)는 黃酸濃도에 따른 鐵의 腐蝕速度를 나타내고 있는데 이 경우는 濃도가 40%정도에서 最大의 腐蝕이 일어난다. 또한 같은 濃도라도 表面의 溫度에 따라 腐蝕의 정도에 매우 큰 差異가 있는데, 이는 腐蝕을 일으키는 黃酸과 鐵의 化學反應이 溫度에 상당히 민감한것을 나타낸다.

III. SOx-露點

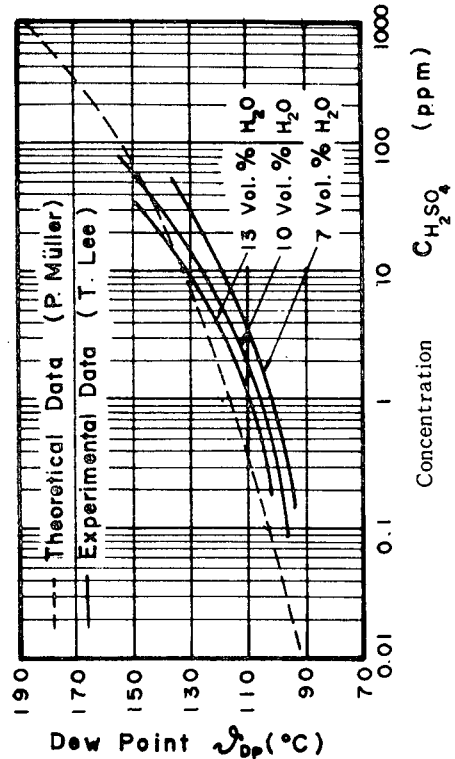
低溫腐蝕을 糾明하기 위해서는 우선적으로 燃燒가스 자체가 갖고 있는 SOx-露點을 알아야 한다. Haase와 Borgmann⁴⁾은 SOx 露點과 黃酸蒸氣 및 水蒸氣 分壓 사이의 函數關係를 다음과 같은 式으로 나타내고 있다.

$$\begin{aligned} \theta(^{\circ}\text{C}) &= 122.4 + 27.6 \log P_{\text{H}_2\text{O}} (\text{mmHg}) + \\ & 18.7 \log P_{\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{mmHg}) \\ &= 255.0 + 27.6 \log P_{\text{H}_2\text{O}} (\text{at}) + \\ & 18.7 \log P_{\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{at}) \end{aligned}$$

단, 이 式은

$$\begin{aligned} 7 \times 10^{-2} \text{ at} &< P_{\text{H}_2\text{O}} < 1 \text{ at} \\ 1 \times 10^{-6} \text{ at} &< P_{\text{H}_2\text{SO}_4} < 2 \times 10^{-4} \text{ at} \end{aligned}$$

의 범위에서 有效하다. (Fig. 3)은 理論的인 SOx-露點 計算과 실제의 測定結果를 보여 주고 있는데, 燃燒가스중의 黃酸蒸氣 및 水蒸氣 濃度の 領域內에서 거의 일치하는 값들을 나타내고 있다. 따라서 本 研究에서는 燃燒가스중의 黃酸蒸氣 및 水蒸氣 濃度を 測定한 후 Haase-Borgmann 式에 의하여 SOx 露點을 구하였다.



(Fig. 3) Variation of SOx Dew Point to Concentration of H₂SO₄ and H₂O

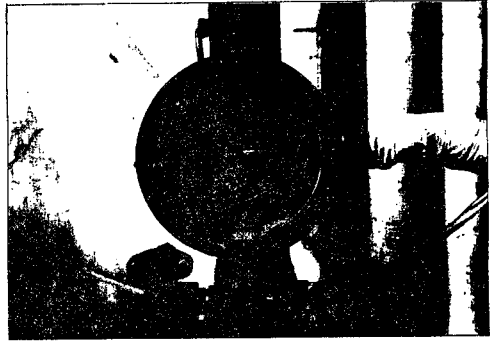
IV. 實驗裝置 및 實驗方法

IV-1. 實驗裝置

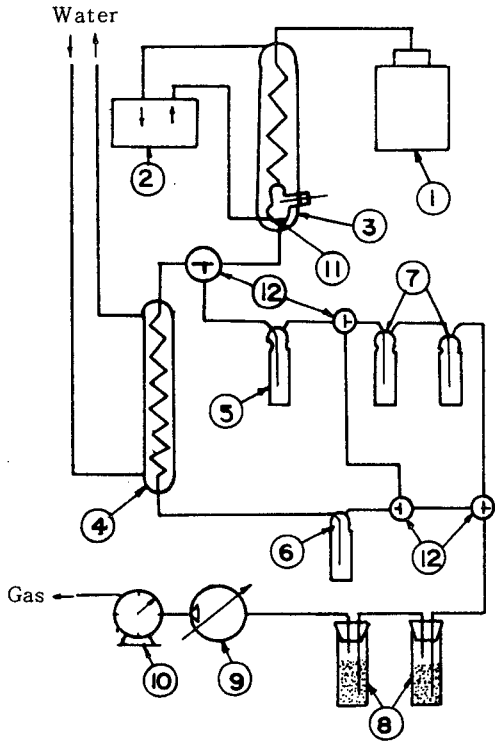
本 研究에서 SOx-露點을 구하기 위한 實驗裝置의 概略圖는 (Fig. 4)와 같으며, 이 裝置는 크게 煉炭 溫水보일러와 煉炭의 燃燒가스를 採取하여 燃燒가스중의 黃酸蒸氣 및 水蒸氣의 濃度を 測定할 수 있는 裝置로 構成되어 있다. 煉炭 溫水보일러 1은 1口3炭 보일러를 使用하였으며, 燃燒가스를 最大한 燃燒直後 狀態로 採取하기 위하여 (Fig. 5)와 같이 보일러 뚜껑의 안쪽부분을 절단하여 煉炭의 頂부분에 採取管의 入口를 設置하였다. 보일러에서 第1凝縮器와 第2凝縮器까지의 連結部分은 採取된 燃燒가스와 化學的 反應이

最大한 일어나지 않도록 유리관과 Stainless 管 및 Silicone Tube 를 使用하였으며, 第2 凝縮器 入口까지의 모든 管内에서 溫度 降下에 의한 凝縮을 防止하기 위하여 Glass wool 로 保溫시켰다. 그리고 燃燒가스가 第1 凝縮器를 通過할 때 黃酸蒸氣가 凝結되어 안개모양의 液滴이 되는데 이것이 이곳을 그대로 通過한다면 凝縮液의 黃酸濃度를 測定하는데 큰 誤差를 갖게 되므로 이 液滴들을 잡아낼 수 있는 微細한 細孔의 Filter 를 (Fig. 6) 과 같이 第1 凝縮器의 下部에 삽입시켰으며, 새로운 實驗을 할 때마다 乾燥시킨 Filter 로 交

換하였다. 또한 Thermostat 가 부착된 恒溫槽에 의하여 調節된 第1 凝縮器의 溫度를 正確히 測定하기 위하여 (Fig. 6) 에서와 같이 熱電對를 設置하여 計測하였다.

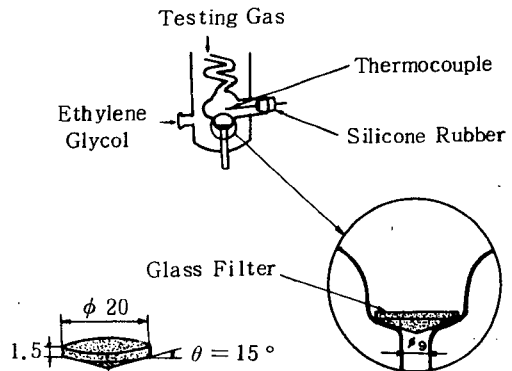


(Fig. 5) The Extracting Portion of Combustion Gas



- 1. Briquet - Burning Boiler
- 2. Thermostat
- 3. Condenser 1
- 4. Condenser 2
- 5. Liquid Receiver
- 6. Liquid Receiver
- 7. Water Trap
- 8. Drying Bottle
- 9. Vacuum Pump
- 10. Gas Meter
- 11. Filter
- 12. Three Way Cock

(Fig. 4) Schematic Diagram of Experimental Apparatus



(Fig. 6) The First Condenser with Fitted Filter

한편 凝縮液의 黃酸濃度를 測定한 후 보일러의 材質의 腐蝕速度를 測定하기 위하여 3 개의 恒溫槽를 使用하였으며, 그들의 溫度 調節범위는 실제 腐蝕이 일어나는 表面溫度인 100 ℃未滿의 것들로 충분하였다.

IV - 2. 實驗方法

우선 燃燒가스중의 黃酸蒸氣 및 水蒸氣의 濃度測定 實驗에서는, 實驗을 시작하기 前에 第1, 2 凝縮器를 蒸溜水로 洗滌하여 乾燥시

킨 後, Silica Gel 을 0.1 mg 까지 測定 可能 한 寸칭으로 計量하여 乾燥瓶 8에 넣고 모든 3方 Cock 를 가스 採取狀態로 調節한다. 그런데 煉炭 溫水보일러의 使用者側에서 煉炭 1 장을 燃燒시키는데 보통 8時間을 택하므로, 本 實驗에서도 燃燒時間이 이 정도가 되도록 가스排出機와 보일러 空氣구멍의 開度を 調節하여 煉炭을 着火시킨 後, 採取가스의 流量이 12ℓ / min 가 되도록 眞空펌프를 作動시킨다. 그러면 恒溫槽에 의해서 Etylene Glycol 로 溫度調節(常溫~180℃)을 할 수 있는 第1凝縮器를 通過하여 나온 가스는 常溫의 물을 순환시키는 第2凝縮器를 通過하면서 완전히 冷却된 後, 7의 Water Trap 과 8의 乾燥瓶을 거쳐 10의 Gas Meter 를 통해서 排出되게 된다. 이때 第1凝縮器에서의 凝縮液은 收集瓶 5에 모이고, 第2凝縮器에서의 凝縮液은 收集瓶 6에 모이게 된다. 各各의 收集瓶과 凝縮器內에 있는 凝縮液은 小量이기 때문에 精確한 計量을 할 수가 없으므로, 第1凝縮器와 第2凝縮器 各各에 對해서 다음과 같은 稀釋方法을 使用하여 化學的인 滴定에 의해 濃度を 測定한 後, 이들 값에 의하여 黃酸蒸氣와 水蒸氣의 濃度を 計算하였다. 단, 다음에서 添字 i 가 1일 때는 第1凝縮器, 2일 때는 第2凝縮器에 대한 것을 뜻한다.

V_{1i} : 凝縮液을 稀釋시키기 위한 第1蒸溜 水의 量 (ml)

V_{2i} : 凝縮液을 稀釋시키기 위한 第2蒸溜 水의 量 (ml)

x_i : V_{1i} 에 의한 稀釋液의 濃度を 測定하기 위해서 取한 量 (ml)

N_{1i} : V_{1i} 에 의한 稀釋液의 黃酸濃度 (Normal 濃度)

N_{2i} : V_{1i} 에 의한 稀釋液에서 x_i 만큼 제 의한 量과 V_{2i} 를 합하여 凝縮器를 다시 稀釋시킨 液의 黃酸濃度 (Normal 濃度)

P_i : N_{1i} / N_{2i}

第1, 2凝縮器에서 凝縮된 液의 總合 V_c 를 위의 記號를 使用하여 나타내면

$$V_c = \sum_{i=1}^2 V_{ci} = \sum_{i=1}^2 \left[x_i + \frac{V_{1i} + V_{2i}}{P_i - 1} - \frac{V_{1i}}{1 - (1/P_i)} \right] (ml)$$

이 된다. 또한 凝縮液의 黃酸濃度 N_{ci} 는

$$N_{ci} = N_{1i}(V_{1i} + V_{ci}) / V_{ci}$$

이 된다. 따라서 第1, 2凝縮器의 凝縮液中에 含有되어 있는 黃酸量의 總合 M_s 는

$$M_s = \sum_{i=1}^2 \left[\frac{N_{ci} \times V_{ci} \times 49.04}{1000} \right] (g)$$

이다. 黃酸 1mole (98.08 g)은 標準狀態 (273 k, 760 mmHg)에서 22.4 ℓ의 體積을 차지하므로, M_s 가 차지하는 體積 V_s 는

$$V_s = \frac{22.4 M_s}{98.08} (\ell)$$

가 된다. 黃酸 生成 $H_2O + SO_3 \rightarrow H_2SO_4$ 에서 水分의 體積(液體)은 V_c 로 表示할 수 있으며, 凝縮液의 密度를 1 g/cm³ (실제는 이 보다 크지만 誤差는 0.5%未滿이기 때문에 黃酸에 의한 密度의 增加量은 無視⁵⁾)라 보면 이것이 차지하는 量은 V_c g으로 나타낼 수가 있다. 또한 Silica Gel 에서의 吸水量은 M_g g으로 하면 물이 水蒸氣 狀態로서 차지하는 體積 V_w 는 標準狀態에서

$$V_w = \frac{22.4 (V_c + M_g)}{18} (\ell)$$

이 된다. 採取가스의 體積은 Gas Meter 에 의해서 計量된 排出가스의 體積 (V_E')에 水蒸氣와 黃酸蒸氣의 體積을 합한 것이 된다. 그런데 排出가스의 體積을 標準狀態로 換算하면 (V_E)

$$V_E = k \frac{273.15 V_E'}{173.15 + t}$$

단, k : 排出가스 壓力 (mmHg) / 760 mmHg

t : 排出가스 溫度 (°C)
가 된다. 따라서 標準狀態에서 採取가스의 體積 V 는

$$V = V_E + V_s + V_w \quad (\ell)$$

이다. 이들 式으로부터 水蒸氣와 黃酸蒸氣의 濃도는 各各

$$C_{H_2O} = V_w / V$$

$$C_{H_2SO_4} = V_s / V$$

이 되며, 이들 濃度로부터 各各의 分壓은

$$P_{H_2O} = C_{H_2O} \times P$$

$$P_{H_2SO_4} = C_{H_2SO_4} \times P$$

단, P : 採取가스 壓力 (\approx 大氣壓) 이 된다.

한편 보일러 材質의 腐蝕濃度를 測定하기 위하여 本 研究에서는 全面腐蝕 方法을 採擇 하였으며, 重量變化에 의한 測定 즉 重量式 測定에 의하여 腐蝕速度를 測定하였다. 試片은 加工을 쉽게하고 表面積을 크게 하기 위하여 板材를 使用하였는데, 특히 試片 SS 41은 實驗前에 酸化皮膜이나 흙 등을 除去하고 均一한 表面狀態를 附與하기 위하여 研磨에 의한 表面다듬질을 하였다. 또한 腐蝕에 影響을 미치게 할 油脂皮膜을 除去하기 위하여 알코올로 洗淨하였다.

SOx- 露點 測定 實驗으로부터 第1凝縮器의 溫度에 따라 黃酸濃度는 變한다. 따라서 이곳에서의 溫度가 40°C ~ 80°C 범위일때 最大濃度, 中間濃度 및 最小濃度인 0.15 N (0.735 wt. %), 0.08 N (0.392 wt. %) 및 0.01 N (0.049 wt. %)의 세 값을 擇하여, 이와 같은 濃度の 黃酸溶液을 만들어 보일러의 뚜껑과 燃燒가스 出口部分의 材質인 SS 41과 煙筒의 材料로 使用하고 있는 합석 및 PVC의 3種類 試片을 위에서와 같이 준비한 後 溫度가 40°C, 60°C, 80°C로 유지되는 恒溫槽에 各各 넣었다.

腐蝕이 된 後에는 나일론 부러쉬로 조심스럽게 문질러 表面의 附着物을 완전히 除去하였으며, 重量을 測定하기 위하여 0.1 mg까지

計量할 수 있는 天秤을 使用함으로써 精密을 기하였다.

V. 實驗結果 및 考察

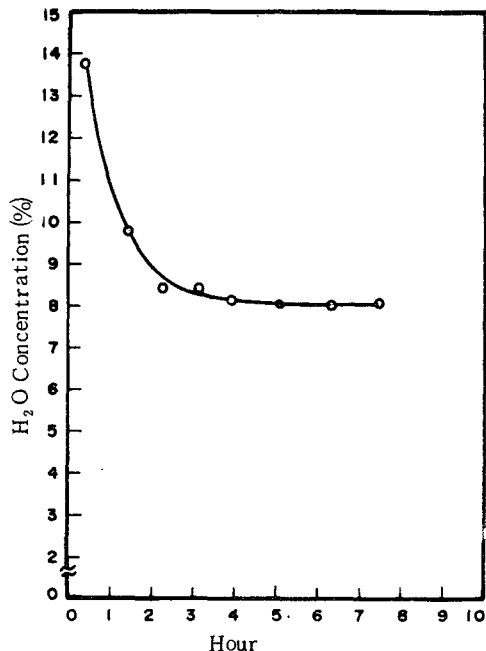
V-1. 燃燒가스의 SOx- 露點

前節에 언급된 裝置와 計算에 의하여 얻은 煉炭의 燃燒가스중의 黃酸蒸氣 및 水蒸氣 濃度는 (Fig. 7)과 (Fig. 8)에서와 같다.

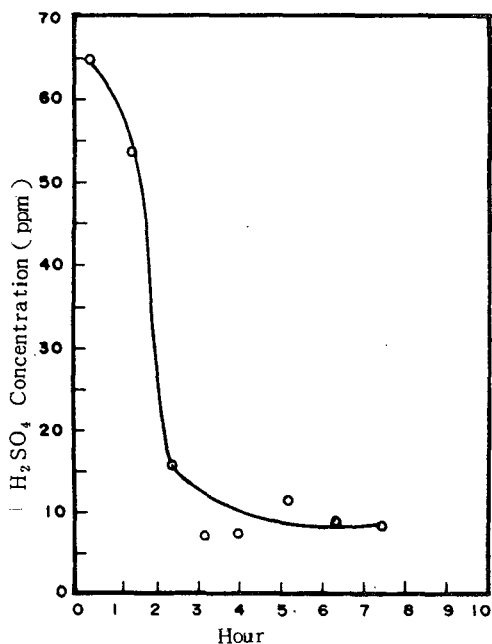
(Fig. 7)에서 보면 水蒸氣의 濃度는 燃燒時間에 따라 減少하는데, 着火後 2時間 정도까지는 濃도가 급격히 減少하다가 그 以後에는 거의 一定한 濃度를 나타내고 있다. 다시 말하면 燃燒初期 2時間동안 煉炭에 含有되어 있는 水分이 燃燒가스 溫度에 의해 일단 除去되며, 그 以後에는 燃燒가 되고 있는 煉炭部位의 高溫에 의한 蒸發 水分과 燃燒空氣中에 含有되어 있는 小量의 水分에 의하여 水蒸氣의 濃도가 거의 一定하게 유지되게 된다. 이에 따라서 水蒸氣의 濃度は 初期 13.5%에서 2時間 以後에는 8%정도로 一定하게 됨을 알 수 있다.

黃酸蒸氣의 濃도도 (Fig. 8)에서 보듯이 着火後 25분이 지난 뒤에 이미 約 64 ppm의 높은 濃度를 보이거나 時間이 경과함에 따라 급격히 減少하여 約 2時間 以後에는 最初狀態 (着火後 25分)濃度の 1/6정도로 거의 一定한 값을 보이고 있다. 이것은 水蒸氣의 濃도와 비슷한 경향을 나타내고 있으므로, 黃酸蒸氣의 生成反應은 水蒸氣의 濃도에 比例함을 알 수 있다. 다시 말하면 燃燒初期에 黃酸蒸氣의 濃도가 높은 것은 SO₃와 反應하여 黃酸蒸氣를 生成하는 水蒸氣의 濃도가 높고, 또한 生成反應에 충분한 初期의 燃燒溫度가 存在할 수 있기 때문이다. 이 濃度の 범위는 7 ppm에서 64 ppm 사이에 있으며, 높은 黃酸蒸氣의 濃도가 着火後 2時間 정도내에서 生

成된다는 事實을 확인할 수 있다.

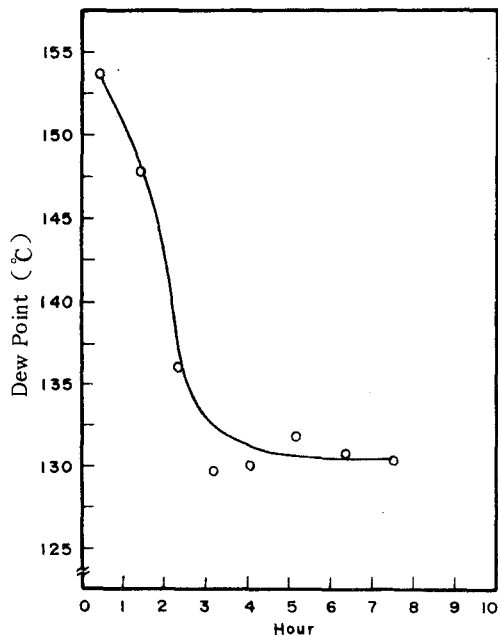


(Fig. 7) Variation of the Concentration of H₂O with the Passage of Time after the Ignition of Briquet



(Fig. 8) Variation of the Concentration of H₂SO₄ with the Passage of Time after the Ignition of Briquet

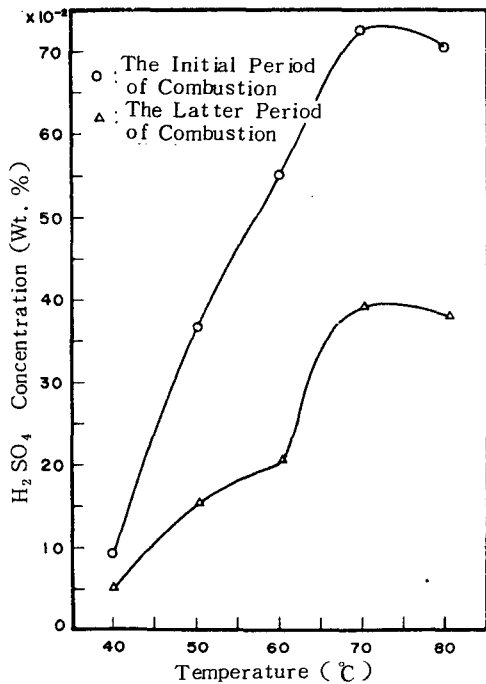
(Fig. 7)과 (Fig. 8)로부터 水蒸氣와 黃酸蒸氣의 分壓을 구하여 Ⅲ節의 Haase-Bor-mann의 式을 使用하여 얻은 燃燒가스의 SOx-露點은 時間에 따라 (Fig. 9)에서 처럼 變한다. 燃燒初期에는 黃酸蒸氣 및 水蒸氣의 濃度가 높으므로 SOx-露點은 約 154 ℃로 매우 높은 편으로 이는 煉炭의 燃燒가스가 初期狀態에서는 比較的 높은 溫度 (154 ℃)에서 이미 凝縮이 일어나 低溫腐蝕을 惹起시킬 수 있음을 의미한다. 따라서 煉炭을 어느정도 乾燥시킨 後 水分이 되도록 적게 된 狀態에서 使用함이 바람직하다. 그리고 着火後 約 2時間 以上이 경과한 後에는 燃燒가스중에 黃酸蒸氣 및 水蒸氣의 濃度가 燃燒 初期보다 훨씬 낮아진 一定한 값을 갖게 되므로 이에 따라 SOx-露點도 約 130 ℃정도로 一定하게 유지된다. 그러므로 煉炭 溫水보일러에서의 低溫腐蝕은 燃燒 初期를 除外한 大部分의 경우에 大略 130 ℃정도에서 이미 表面에서의 黃



(Fig. 9) Variation of SOx Dew Point with the Passage of Time after the Ignition of Briquet

酸을 함유하는 凝縮液에 의해 시작된다고 볼 수 있다. 그런데 실제 溫水加熱裝置나 煙筒 表面에서의 溫度는 이보다 훨씬 낮으므로 이에 따른 凝縮液의 濃度나 量이 變하게 된다.

(Fig. 10)은 SO_x 露點보다 낮은 表面 溫度와 凝縮液중의 黃酸濃度를 나타내고 있다. 그런데 이미 언급한 바와 같이 燃燒初期와 燃燒後期는 燃燒가스内の 黃酸蒸氣 및 水蒸氣 濃度에 큰 差異가 있으므로 이에 따라 凝縮液 中の 黃酸濃度도 큰 差異가 있다. 따라서 이 濃度を 燃燒 初期狀態(着火後 2時間 以內)와 燃燒 後期狀態(着火後 4時間 以後)로 分離하여 나타내었다. 여기에서 보듯이 表面 溫度가 燃燒가스의 SO_x 露點보다 낮으면 두 경우 모두 처음에는 黃酸蒸氣的 凝縮 시작 溫度가 水蒸氣的 경우보다 높으므로 凝縮液중의 黃酸濃도가 높다가, 表面溫度가 낮아질수록 차차 水蒸氣的 凝縮이 黃酸蒸氣的 凝縮보다 相對的으로 많아지므로 黃酸濃度は 낮아진다. 한



(Fig. 10) The Relation of Surface Temperature and Concentration of H_2SO_4

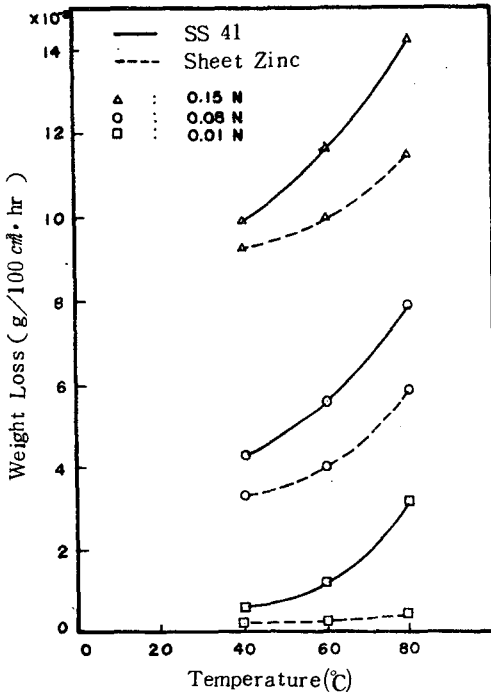
편 燃燒初期가 燃燒後期보다 凝縮液중의 黃酸 濃도가 거의 2배에 가깝도록 높은 것을 알 수가 있다.

一般的으로 凝縮液중의 黃酸濃度は (Fig. 10)에서 보듯이 상당히 낮은 편으로 表面 溫度가 增加함에 따라 거의 直線的으로 增加함으로 低温腐蝕이 일어나는 表面의 溫度가 낮을수록 低温腐蝕의 觀點에서 보면 有利하다. 그런데 이 黃酸濃도가 溫度에 따라 增加하여 70 °C에서 最大가 된 後 80 °C에서는 약간 떨어지는데, 그 이유는 燃燒가스가 第1凝縮器를 通過할 때 갑자기 冷却되면서 생긴 안개狀態의 液滴이 Filter와 管사이의 틈새로 眞空펌프의 吸引內에 의하여 빠져 나가기 때문에 精確한 黃酸濃度を 測定하지 못한 것으로 추정된다.

V - 2 . 腐蝕速度

黃酸의 濃도와 低温腐蝕이 일어나는 表面 溫度 變化에 따른 SS41 과 합석의 重量 減少量을 나타내는 것이 (Fig. 11)이다. 이것으로부터 表面溫度가 높아질수록 SS41 과 合석 모두 重量 減少量이 커지며, SS41 의 경우가 合석의 경우보다 그 減少量은 더 크다 이는 表面溫度가 높을수록 燃燒가스의 SO_x 露點과 의 溫度差異는 작아지므로 凝縮液중의 黃酸濃度は 높아지며, 나아가 凝縮된 黃酸을 含有한 凝縮液이 表面材質과 化學反應을 하는 速度가 增加하기 때문이다. 또한 黃酸腐蝕은 凝縮液 中の 黃酸濃도가 40 %에서 最大로 일어난다. (Fig. 2 參照). 本 實驗에서는 이 濃도보다 훨씬 낮은 黃酸濃도가 測定되었는데(0.74~0.05 wt. %), 이 범위에서도 低温腐蝕은 黃酸濃도에 따라 현저히 增加하여 그 增加幅은 濃度 增加에 따라 점점 더 커진다. (Fig. 11) 즉 黃酸濃도가 0.15 N, 表面溫度 80°C에서의 SS41 과 合석의 腐蝕速度는 各各 約 $14 \times 10^{-3} g / 100 cm^2 \cdot hr$, $11.5 \times 10^{-3} g / 100 cm^2 \cdot hr$

며, 0.08 N, 60 ℃에서는 $5.6 \times 10^{-3} \text{ g} / 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{hr}$, $4 \times 10^{-3} \text{ g} / 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{hr}$ 으로써 黃酸濃度가 0.01 N, 40 ℃일 때 SS41의 腐蝕速度는 $5 \times 10^{-4} \text{ g} / 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{hr}$ 인 것으로부터 이들 腐蝕速度는 表面速度의 增加에 따라 상당히 커서 重量減少量이 현저히 增加하지만, 상당히 묽은 黃酸濃度인 0.01 N에서는 합석 材質의 경우 減少量이 거의 無視할 만하다.



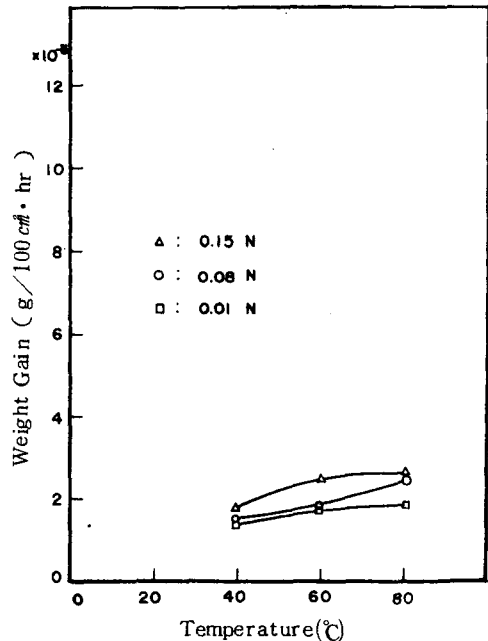
(Fig. 11) Weight Loss vs. Temperature with Various Concentration of H₂SO₄

특히 합석의 모든 溫度에서 表面에 點腐蝕이 심하게 일어났으며, 0.15 N에서는 합석에 0.1 ~ 1 mm 크기의 구멍이 20 여개 / 50cm²가 發生할 정도이다.(Fig. 12). 이는 상당히 묽은 黃酸溶液일지라도 材質이 不均質하여 黃酸에 약한 不純物이 材質에 含有되어 있는 경우에는 그곳이 集中的으로 腐蝕되어 결국은 全體가 廢品이 될 수 있음을 暗示한다. 따라서 表面溫度를 될 수 있는 한 낮게 유지하고 黃酸濃度가 낮으면 低温腐蝕速度가 낮아지므로 腐蝕의 觀點에서 有利하게 된다.



(Fig. 12) Surface of Corroded Sheet Zinc

(Fig. 13)은 表面溫度와 黃酸濃度에 따른 PVC의 重量變化量을 나타내는데 이 경우 重量이 增加하는 이유는 PVC에 微細한 氣空이 있어 그 사이에 黃酸溶液이 附着되어 重量이 增加하는 것으로 생각된다. 따라서 PVC의 경우 黃酸에 의한 腐蝕은 거의 없다고 볼 수 있다. 그러나 0.15 N의 80 ℃경우 PVC는 全表面을 통해 균열이 생긴 것을 알 수 있었다. 이는 PVC 材料는 溫度가 上升하고 濃度가 커지면 균열에 의하여 壽命이 짧아진다는 것을 뜻한다.



(Fig. 13) Weight Gain of PVC vs. Temperature with Various Concentration of H₂SO₄

IV. 結 論

煉炭 溫水보일러의 壽命에 直結되는 低溫腐蝕에 關한 問題를 SO_x-露點과 表面溫度에 따른 凝縮液의 黃酸濃度 및 腐蝕速度 測定에 의하여 얻어진 結論은 다음과 같다.

(1) 煉炭 1장을 8時間 燃燒시킬 때, 水蒸氣와 黃酸蒸氣의 濃度は 着火後 2時間 정도까지는 급격히 減少하다가 그 以後에는 거의 一定하며 그 범위는 各各 13.5~8%, 64~7 ppm이다.

(2) SO_x-露點은 水蒸氣濃도와 黃酸蒸氣의 濃도가 높은 燃燒初期(着火後 2時間 以內)에서는 最高 154℃로 매우 높으나, 그 以後에는 130℃로 거의 一定하게 유지된다. 따라서 燃燒初期에는 比較의 高溫에서도 黃酸蒸氣의 凝縮에 의한 腐蝕이 일어날 수 있으므로 乾燥시킨 煉炭을 使用하면 煉炭의 熱效率面은 물론이고 보일러 壽命을 延長시킬 수 있다.

(3) 보일러 內에서 燃燒가스와 접촉하는 表面溫度가 낮을수록 凝縮液중의 黃酸濃度は 점차 낮아지므로, 腐蝕의 觀點에서 볼 때 表面溫度를 낮게 煉炭 溫水보일러를 稼動시키는 것이 좋다.

(4) 表面溫度가 낮을수록 凝縮液중의 黃酸濃도가 낮아지며 低溫腐蝕의 化學反應 速度가 느려져, 溫水溫度(≒ 表面溫度)를 40℃ 정도의 比較의 낮은 溫度로 使用하면 60℃以上の 높은 溫度로 使用하는 것보다 煉炭 溫水보일러의 壽命을 10倍 以上 延長시킬 수 있다.

參 考 文 獻

- [1] R.E. Barrett : Trans. ASME. J. Eng. Power, 88,2, 1966
- [2] W.E. Francis : The Measurement of the Dew Point & H₂SO₄ Vapor Content of Combustion Products, Gas Research Board, 1952.
- [3] Linke, William F. : Solubilities of Inorganic & Metal Organic Compounds, Vol. 2, 4/e, 1965.
- [4] R.Haase und H.W. Borgmann : Präzisionsmessungen zur Ermittlung von Sauretaupunkten, Mitt. VGB, Heft 76, 1962.
- [5] Robert C. Weast : Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc., 1974~1975.
- [6] J.O. Chae : Einfluss der Verschmutzung des Messkopfes auf die Taupunktmessung, Diplom Arbeit, Univ. Stuttgart, 1974.
- [7] P.H. Crumley : J. Inst. Fuel, 1956, 29.
- [8] H.Wolf : Tieftemperatur Korrosionen Jahrbuch der Dampferzeugungstechnik, 1972, 2.
- [9] Uhlig : Corrosion Handbook, 5/e, John Wiley & Sons, 1955.
- [10] 金屬防蝕技術便覽, 기전연구사, 1980.