

지역난방 배열 회수 보일러의 유동 가속 부식 원인 고찰

홍민기¹ · 채호병¹ · 김영수¹ · 송민지¹ · 조정민¹ · 김우철² · 하태백² · 이수열^{1†}

¹충남대학교 신소재공학과, ²한국지역난방공사 미래개발원

Flow-Accelerated Corrosion Analysis for Heat Recovery Steam Generator in District Heating System

Minki Hong¹, Hobyung Chae¹, Youngsu Kim¹, Min Ji Song¹, Jeongmin Cho¹,
Woo Cheol Kim², Tae Baek Ha² and Soo Yeol Lee^{1†}

¹Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University,
Daejeon 34134, Republic of Korea

²Frontier Research & Training Institute, Korea District Heating Corporation, Yongin 17099, Republic of Korea

(Received September 21, 2018 : Revised October 27, 2018 : Accepted October 27, 2018)

Abstract Severe wall thinning is found on the tube of a low-pressure evaporator(LPEVA) module that is used for a heat recovery steam generator(HRSG) of a district heating system. Since wall thinning can lead to sudden failure or accidents that lead to shutdown of the operation, it is very important to investigate the main mechanism of the wall thinning. In this study, corrosion analysis associated with a typical flow-accelerated corrosion(FAC) is performed using the corroded tube connected to an upper header of the LPEVA. To investigate factors triggering the FAC, the morphology, composition, and phase of the corroded product of the tube are examined using optical microscopy, scanning electron microscopy combined with energy dispersive spectroscopy, and x-ray diffraction. The results show that the thinnest part of the tube is in the region where gas directly contacts, revealing the typical orange peel type of morphology frequently found in the FAC. The discovery of oxide scales containing phosphate indicates that phosphate corrosion is the main mechanism that weakens the stability of the protective magnetite film and the FAC accelerates the corrosion by generating the orange peel type of morphology.

Key words flow-accelerated corrosion, phosphate corrosion, district heating system, heat recovery steam generator.

1. 서 론

지역난방이란 사람들이 이용하는 건물에 열생산시설을 따로 설치하지 않고, 열 병합 발전소, 배열 회수 보일러, 침두 부하 보일러와 같은 친환경적이고 경제적인 대규모 열생산시설을 이용하여 전기를 생산하고 일괄적으로 온수를 공급하는 시스템을 말한다. 단위 지역에서 사용될 에너지를 생산하기 위하여 가동되는 지역난방 시스템 시설은 화력발전과 유사한 구조를 가지고 있지만 운영에 있어서 큰 차이를 보인다. 에너지 수요가 많은 겨울에는 운전 가동시간이 매우 길고 일정한 것에 반해, 여름에는 가동 시간과 횟수가 일정하지 않고, 가동 시작 및 중지가 빈번한 일일기동정지(daily start and stop, DSS) 운전을 실시하게 된다. 따라서 지역난방 시스템은 가동과 휴지기가 일정하지 않아 재료의 수명을 평가하기 어려워 이를 고려한 좀 더 심도 깊은 연구가 요구된다.

보일러 수의 운반 및 열교환을 담당하는 보일러 튜브를 취약하게 만드는 주요 원인으로 유동 가속 부식(flow accelerated corrosion, FAC)이 보고되고 있다.¹⁻³⁾ 유동 가속 부식은 유체의 영향으로 소재 표면이 국부적인 두께 감소를 나타내며 감속 부위에 응력 집중으로 인하여 재료가 파손된다. 유동 가속 부식의 가장 근본적인 원인

를 위해서는 가동 시간과 횟수가 일정하지 않고, 가동 시작 및 중지가 빈번한 일일기동정지(daily start and stop, DSS) 운전을 실시하게 된다. 따라서 지역난방 시스템은 가동과 휴지기가 일정하지 않아 재료의 수명을 평가하기 어려워 이를 고려한 좀 더 심도 깊은 연구가 요구된다.

[†]Corresponding author

E-Mail : sylee2012@cnu.ac.kr (S. Y. Lee, Chungnam Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

은 표면에 생성되어 있는 부동태 피막의 용해이다. 보일러 튜브 소재로 사용되는 탄소강은 알칼리 분위기에서 부동태 피막을 형성하기 위하여 인산 나트륨(NaPO_4) 처리를 한 보일러 수를 사용하여 보일러 내부 환경을 알칼리 분위기로 만든다. 인산 나트륨 처리는 인산 나트륨과 물이 반응하여 수산화 나트륨을 생성하고 pH를 조절하는 수처리 방법이다. 이 과정에서 탄소강은 자발적으로 부동태 피막을 만들며, 주로 마그네타이트(magnetite)가 형성된다. 하지만 수처리 시 인산염 및 나트륨의 비율이 적절히 조절되지 않으면, 마그네타이트가 불안정하게 형성되어 인산염 부식(phosphate corrosion) 또는 염기성 부식(caustic corrosion)이 발생한다고 보고되고 있다.^{4,5)}

본 연구에서는 지역난방 시스템 내 배열 회수 보일러 저압 증발기(low pressure evaporator, LPEVA) 상부 곡관부에서 국부적으로 상당한 감육이 발생한 고품을 선정하고 분석하였다. 배열 회수 보일러는 열 병합 발전소의 가스터빈에서 전력을 생산한 후 배출되는 고온의 배기가스를 회수하여 한번 더 열 교환에 이용하는 시설이다. 보일러 특성상 축열조에 저장된 배열을 이용하여 발전을 하게 되는데, 수요에 따라 DSS운전을 하게 되므로 열 피로에 의한 취약한 환경이 조성된다. 본 연구에서는 주로 탄소강으로 이루어져있는 LPEVA 튜브의 고품 분석을 통해 low pressure(LP) 모듈이 조성하는 부식 환경을 조사하고 이 환경으로부터 발생하는 부식 거동을 이해하는 기초 연구를 수행하였다.

2. 연구 방법

배열 회수 보일러의 LPEVA 모듈 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에서 조사된 배열 회수 보일러는 5년동안 사용된 설비이다. 고압 증발기(high pressure evaporator, HPEVA)로부터 LPEVA로 유입되는 가스는 지면에 평행한 방향으로 첫번째 행(row 1)에서부터 열한번째 행으로 흐르고, 약 22m길이의 튜브는 하부 헤더(bottom header)로부터 상부 헤더(upper header)로 보일러 수를 운반하며 열 교환하도록 지면에 수직하게 설치되어 있다. 가스와 튜브의 열 교환 시 효율을 향상시키기 위하여 header로부터 약 20cm 구간을 제외하고 튜브에는 톱니모양의 fin이 감겨 있다. LPEVA에는 각 4행 2열의 헤더로 상부 및 하부 각 8개로 이루어져있다. 각 헤더 중 첫번째 행 2개의 헤더(header #1)는 각

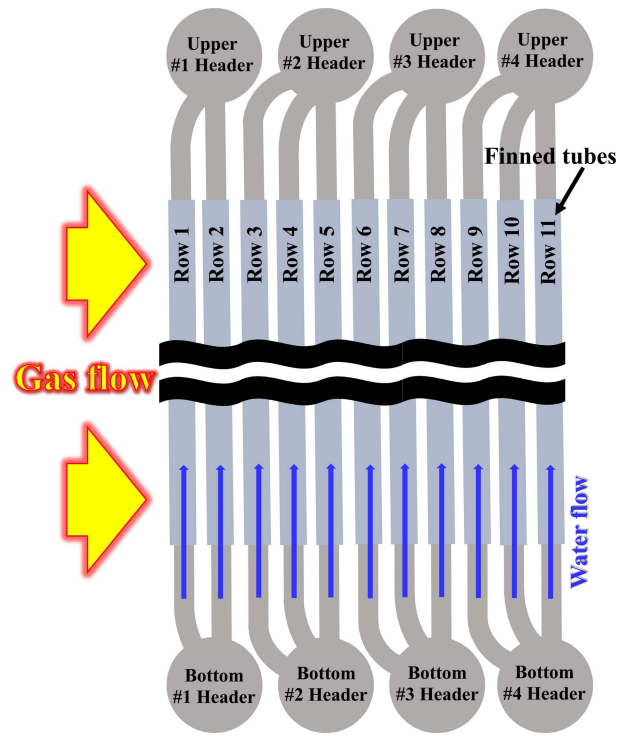


Fig. 1. Schematics of low pressure evaporator in heat recovery steam generator.

2행 34열의 튜브로 이루어져 있고, 나머지 6개의 헤더(header #2~4)는 각 3행 34열의 튜브와 연결되어 있어 총 748개의 튜브가 16개의 헤더와 연결되어 있다. 튜브들은 연결된 헤더 내 행에 따라서 곡관 및 직관으로 연결되어 있다. LPEVA의 튜브들은 강종 SA178-A로 제작되었으며 certified material test report(CMTR)에 명시된 조성 및 heat number(heat No.)와 American society for testing and materials(ASM)에 명시된 조성이 Table 1에 나타나 있다. LPEVA는 첫번째 행 튜브 내의 보일러 수가 180°C의 온도 및 11.2 kgf/cm²의 압력을 갖도록 운전되고 있으며, 마지막 행(row 11)에서의 보일러 수는 162°C의 온도와 7.6 kgf/cm²의 압력을 갖고 있다.

배열회수보일러 LPEVA의 상부 헤더 부근 9행의 곡관 튜브 내면에서 심각한 두께 감육이 발견되었으나, 같은 곡관인 3행의 튜브에서는 감육이 발견되지 않았다. 따라서 9행의 곡관 튜브 내면에서 발생한 부식 거동을 이해하기 위하여 3행의 튜브가 대조군으로 사용되었다. 부식 거동의 분석은 부식 경향 분석, 부식 생성물 분석,

Table 1. Chemical composition of SA178-A(wt%).

	Heat No.	Fe	C	Mn	S	P	Si
CMTR	SQ16470	Bal.	0.08	0.48	0.002	0.014	0.07
ASTM	-	Bal.	0.06-0.18	0.24-0.63	≤ 0.035	≤ 0.035	-

미세조직 분석 3단계로 수행되었으며, 표면에 발생한 산화물은 X-ray diffraction(XRD, Rigaku D/MAX-2500)와 energy dispersive spectroscopy(EDS)를 사용하여 분석되었다. XRD는 산란각도(2θ) 10°~90°에서 분석하였으며, 시편 표면의 산화막이 매우 얇기 때문에 표면을 긁어내어 분말을 분석하였다. 표면 형태 및 미세조직 차이는 optical microscopy(OM, Olympus BX51M)과 scanning electron microscopy(SEM, LYRA3 XMU)이 활용되었다.

3. 결과 및 토론

3.1 부식 경향 분석

3행 튜브의 내면 사진과 9행 튜브의 내면 사진을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1에서 나타낸 가스의 방향과 동일하게 Fig. 2에 튜브가 받고 있는 가스의 방향을 표시하였다. 또한 가스가 유입되는 방향을 12시로 하여 90° 간격으로 3시, 6시, 9시 위치의 감육 두께를 측정하였다. 3행 튜브의 내면에는 전체적으로 검은색과 적갈색 표면으로 나타나는 균일한 산화가 발생하였으며, 12시 방향의 두께는 약 2.46 mm, 나머지 방향의 두께는 약 2.7 mm 이상으로 측정되었다. 반면에 9행 튜브의 내면에는 밝은 노란색으로 보이는 산화물이 부분적으로 발견되었으며, orange peel 모양의 두께 감소가 국부적으로 관찰

되었다. 방향에 따른 두께에서는 12시 방향에서 약 2 mm의 두께를 보이며 심한 감육이 발생함을 확인하였고, 9행의 평균 두께는 3행의 평균 두께의 83% 수준을 보였다. 다른 위치에 비해 12시 방향에서 보여지는 상대적으로 얇은 두께는 곡관 튜브 제작 과정인 굽힘 단계에서 발생하는 정상적인 현상이지만, 9행 튜브의 12시 방향의 두께는 설계상 명시한 부식 임계 두께인 2 mm까지 감육이 발생해 매우 심각한 상황을 보여준다. 이는 3행과 9행이 놓여있는 위치에서의 가스 흐름 분포의 차이에 의한 위치별 온도 구배의 영향으로 부식 거동이 다르게 측정된 것으로 생각된다.

Fig. 2(b)에 적색 점선으로 표시한 9행 튜브의 orange peel이 발생한 표면을 광학현미경으로 관찰하였을 때 [Fig. 2(c)], 육안과는 달리 전체적으로 어두운 녹색을 띠고 있었고, 심각한 감육이 발생한 부분 A와 상대적으로 감육이 덜 발생한 부분 B로 구분되었다. 이와 같은 부식 형태는 배열 회수 보일러에서 주로 발견되는 유동 가속 부식으로 잘 알려져 있다.^{1,3,6)} 일반적인 탄소강에서 유동 가속 부식은 유속 환경, 150~170 °C의 온도 구간에서 발생하는 것으로 제시되고 있는데,⁶⁾ 3행 튜브는 이보다 고온에 노출되면서 유동 가속 부식 조건에 부합하지 않게 되어 균일 부식만 발생한 것으로 보이며, 9행 튜브의 경우는 정확한 내부 튜브 물의 온도를 특정하기 어렵지만,

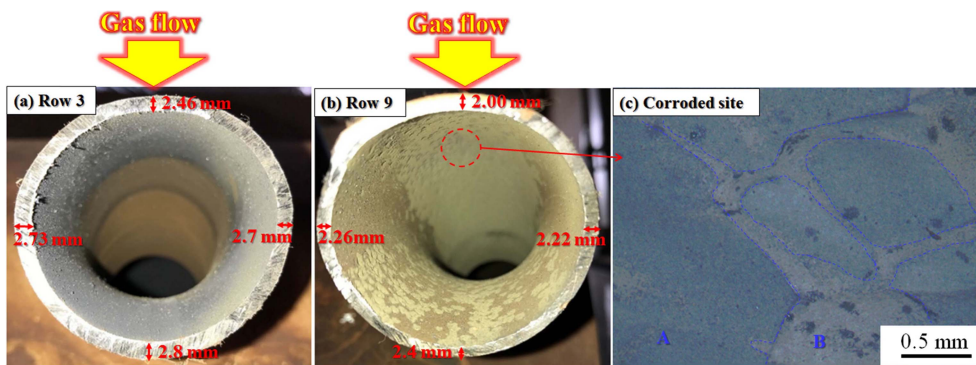


Fig. 2. Inner surface for the tube at (a) 3rd row, (b) 9th row, and (c) morphology magnified from the area with red mark shown in (b).

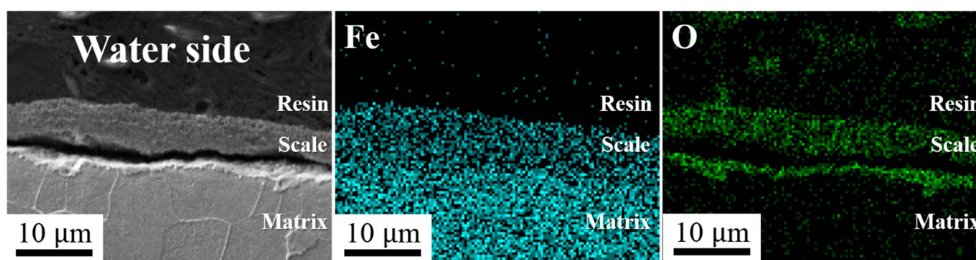


Fig. 3. SEM image of the cross section along the thickness direction in 3rd row tube and its EDS mapping.

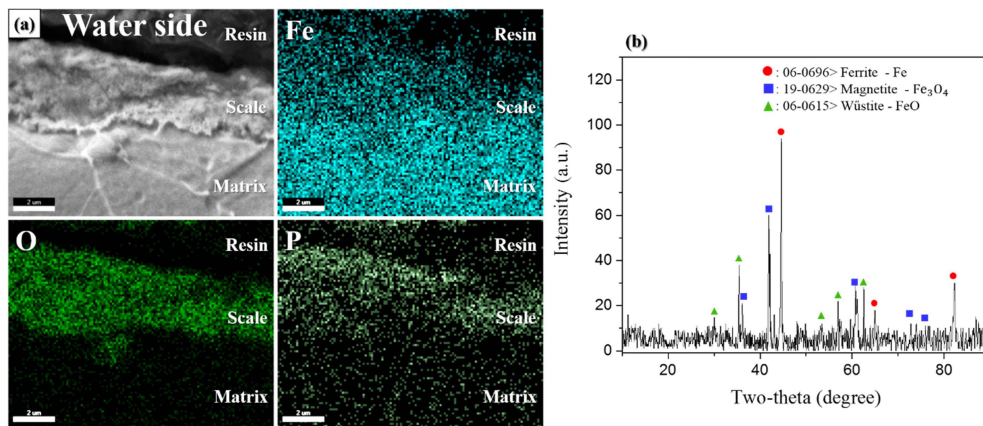


Fig. 4. (a) SEM image of cross section along the thickness direction in 9th row tube and its EDS mapping, and (b) X-ray diffraction on the surface of the water side.

11행 튜브의 온도를 토대로 유동 가속 부식 온도 구간에 포함되는 것으로 추측할 수 있다. 따라서 9행 튜브는 유동 가속 부식 환경에 노출되면서 전형적인 유동 가속 부식 패턴을 보이면서 감육된 것으로 판단된다.

3.2 부식 생성물 분석

유동 가속 부식은 보일러 수에 의해 형성된 마그네타이트가 전기화학적 반응에 의해 용해되고, 요철이 생긴 마그네타이트에서 국부적으로 형성된 난류에 의해 손상이 발생하기 때문에,⁶⁾ 내부 표면의 관찰을 통해 부식 메커니즘을 확인할 수 있다. Fig. 3과 Fig. 4는 Fig. 2에서 보여진 3행 및 9행 튜브 내부(보일러 수 방향)의 단면 SEM 사진 및 EDS, XRD 분석 결과이다. 3행 튜브의 내부 표면에는 약 10 μm의 얇은 철 산화물이 균일하게 형성되어 있다. 3행 튜브와 다르게 9행 튜브의 표면 부식 생성물은 약 2 μm의 철과 인으로 이루어져 있다. 이러한 철과 인 산화물은 주로 인산염 부식에 의해 형성되는 것으로 보고되고 있으며, 수처리를 위해 인산 나트륨을 사용하는 보일러 시설에서 주로 발생한다.⁴⁾ 9행 튜브의 산화막 XRD 분석 결과[Fig. 4(b)], 철 산화물인 마그네타이트와 우스타이트(wüstite)로 확인되었다.⁷⁾ 비록 철과 인 산화물이 XRD에서는 검출되지 않았지만 이는 매우 미량이기 때문으로 생각되며, 심각한 두께 감소가 발생한 부분에서만 인이 포함된 부식 생성물이 관찰되는 것으로 보아 현저한 감육의 원인이 인산염 부식으로 생각된다. 이러한 결과를 토대로 유동 가속 부식의 원인이 되는 철 산화물의 용해는 인산염 부식에 의해 유발되었으며, 이로 인해 3행 튜브의 산화막 보다 9행 튜브의 산화막이 현저하게 얇게 측정되었다. 또한 유동 가속 부식이 온도 범위를 벗어나는 3행에서보다 온도 구간 내에 노출된 9행에서 심각하게 발생한 것으로 보인다.

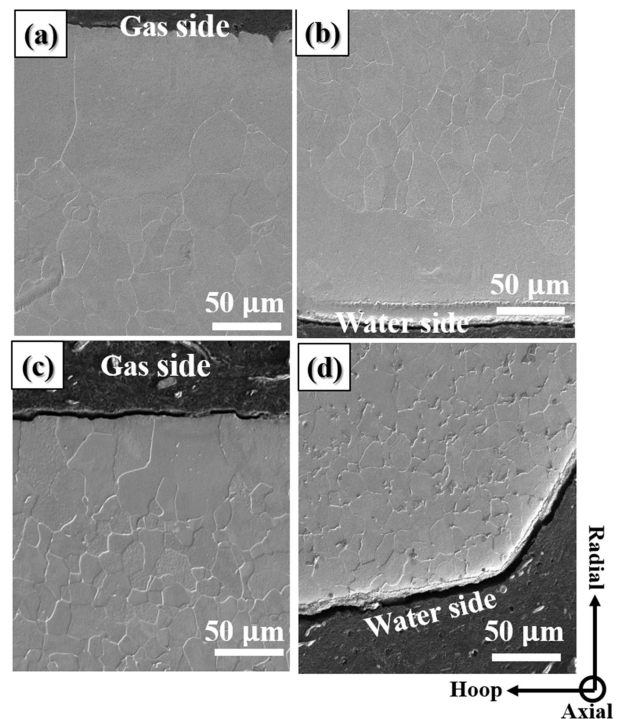


Fig. 5. SEM image of cross-sectional microstructure in the vicinity of (a) outside, (b) inside in 3rd row tube, and (c) outside, (d) inside in 9th row tube.

3.3 단면 미세조직 분석

내면에서 진행된 부식이 표면 미세구조에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 단면의 미세구조를 관찰하였다. Fig. 5(a)와 Fig. 5(b)는 3행 튜브의 외부 및 내부의 단면 미세조직 사진이고, Fig. 5(c)와 Fig. 5(d)는 9행 튜브의 외부 및 내부의 단면 미세구조를 보여준다. 결정립 크기는 직경측정법으로 계산하였다. 3행 튜브의 외부(가스 쪽)와 내부(보일러 수 쪽)에 접하는 곳에서의 표면의 결정립 크

기는 100 μm 이상으로 튜브의 원주 방향으로 길게 늘어진 것에 반해 튜브 안쪽 내부는 $20.06 \pm 3.63 \mu\text{m}$ 의 결정립을 갖는 것이 확인되었다. 이러한 결정립크기의 성장은 튜브가 과열되면서 발생한다고 보고되고 있다.⁸⁾ 반면에 두께가 감소한 9행 튜브의 경우 외부 가스쪽에 접한 표면 미세 구조는 과열에 의해 $44 \pm 4.90 \mu\text{m}$ 의 결정립 크기를 보이며 성장된 것을 알 수 있었지만, 내부 물과 접한 표면에서는 결정립 조대화를 관측할 수 없었다. 또한 Fig. 5(b)의 3행 튜브 표면에 생성된 산화막은 균일하게 생성되어 있는 것에 반해 Fig. 5(d)의 9행 튜브 표면에는 불안정한 산화막이 생성되어 있음을 확인하였다. 이는 부식 경향 분석에서 확인된 유동 가속 부식이 부동태 피막을 불안정하게 만들었기 때문이다. 향후 튜브 위치 별 유동 가속 부식 조건을 정확히 확인하기 위하여 배열 회수 보일러 LPEVA 내 가스 흐름과 보일러수의 흐름 및 유속에 대한 시뮬레이션을 수행할 예정이다.

4. 결 론

본 연구에서는 지역난방 시스템 내 배열 회수 보일러 LPEVA 모듈에서 유동 가속 부식으로 인해 심각한 감육이 발생한 튜브의 원인을 찾고자 튜브 내부를 관찰하였고, 이를 감육이 발생하지 않은 튜브 내부와 비교 분석하였다. 튜브는 유입되는 가스와 직접 접촉하는 방향에서 가장 많은 감육이 발생하였으며, 부식의 형태는 Orange peel 형태의 부식 표면을 갖는 전형적인 유동 가속 부식 패턴을 보였다. 이러한 부식은 튜브의 내면에

서 인산염 부식으로 인해 탄소강의 부동태 피막인 마그네타이트가 취약해지고 이로 인해 유동 가속 부식이 두께 감육을 촉진한 것으로 생각된다.

Acknowledgement

This research was supported by Korea District Heating Corporation.

References

1. S. Tsubakizaki, T. Wada, T. Iwato, T. Nakahara, M. Nakamoto and Y. Noguchi, *Mitsubishi Heavy Industries Tech. Rev.*, **54**, 63 (2017).
2. L. Faustino, M. Freitas and F. C. Albuquerque, *All Volatile Treatment*, 10th Article, Copel, Companhia Paranaense de Energia, Araucária-PR, Brazil (2014).
3. S. Tsubakizaki, A. Yoshida, K. Tagami, S. Sato, M. Nakamoto and K. Ohkubo, *Mitsubishi Heavy Industries Tech. Rev.*, **52**, 105 (2015).
4. M.R. Khajavi, A.R. Abdolmaleki, N. Adibi and S. Mirfendereski, *Eng. Fail. Anal.*, **14**, 731 (2007).
5. F. D. Fatah, A. Mostafaei, R. H. Taghani and F. Nasirpouri, *Eng. Fail. Anal.*, **28**, 69 (2013).
6. V. Kain, *Procedia Eng.*, **86**, 576 (2014).
7. S. Srikanth, K. Gopalakrishna, S. K. Das and B. Ravikumar, *Eng. Fail. Anal.*, **10**, 491 (2003).
8. J. J. Perdomo and T. D. Spry, *J Fail. Anal. and Preven.*, **5**, 25 (2005).