

폐열회수에 따른 저온부식과 노점온도의 측정기술

蔡 載 宇

<仁荷大 工大 機械工學科・工博>

1. 서 언

1973 년과 1979 년의 2 차례에 걸친 에너지 파동으로 대부분의 기업들은 아직 고온상태로 대기중에 방출되는 배기가스로 부터의 폐열회수를 행함으로써 원가절감에 최대한의 노력을 경주하고 있다. 그런데 폐열회수의 결과로 배기가스의 온도가 낮아지면 그중에 증기상태로 있던 황산이 응축되기 시작하여 집탄기나 공기예열기등 폐열회수장치나 연료에 심각한 저온부식을 야기시킨다.

연료의 연소시에 연료중에 함유되어 있는 유황성분(약 1~3%)은 그 일부분이 SO_3 로 산화되며, 이중 일부분이 연소구역내에서 고온에 의해 열분해로 생성된 결합력이 강한 산소원자와 화학반응을 하여 SO_3 로 계속 산화된다.

그림 1은 연소온도가 1227°C인 유류보일러에서 과잉공기의 변화에 따른 배기가스의 이론적인 조성을 나타내고 있다.

이 그림에서 보듯이 SO_3 생성량은 연소조건,

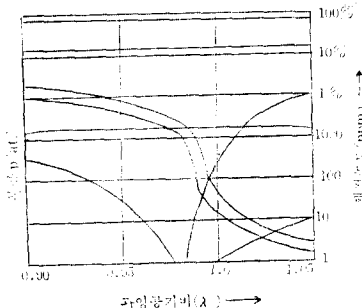


그림 1 과잉공기비에 따른 배기가스 조성(SO_3 포함)

즉 과잉공기비와 연소시의 연료와 공기가 얼마나 잘 혼합되느냐에 따라 크게 좌우되는 한편 원칙적으로 사용된 연료의 유황성분비에도 비례함은 자명하다.

이렇게 생성된 SO_3 는 약 400°C에서 연료가스중의 수증기와 결합하여 증기상태의 황산가스로 반응한다.

배기가스로부터 폐열회수는 연소효율을 증가시키며, 이는 에너지절감에 직결하므로(그림 2 참조)에너지가 생산가의 중요한 비중을 차지하는 산업체에서는(특히 에너지 다소비업종이 아직 많은 국내에서는)많은 관심과 노력을 하고 있다. 그런데 배기 가스로 부터의 폐열회수는 그 정도가 지나쳐서 배기가스가 너무 낮아지면 배기가스중의 황산증기가 응축하기 시작하여 폐열회수장치에 심각한 부식을 야기시킨다. 따라서 이 저온부식이 시작되는 온도를 (SO_x -노점

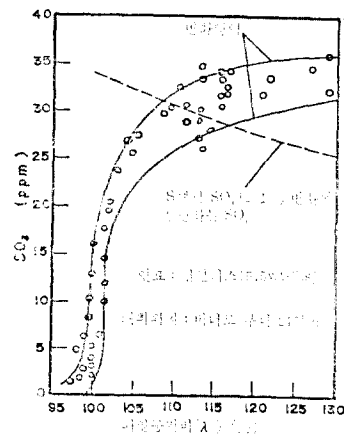
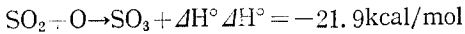
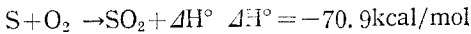


그림 2 배기가스 온도에 따른 연소효율

온도(dew point)라고 칭한다.) 측정할 수 있는 기술개발이 우선적으로 필요하게 되었다.

2. 저온부식의 메카니즘

모든 연료는 다소간의 유황성분을 함유하고 있으며(약 1~3%)이 유황성분은 그 일부가 연소공기중의 산소와 반응하여 다음 방정식에서와 같이 SO₂가 되며, 이 SO₂는 고온으로 열 분해된 산소원자와 반응하여 그 일부가 SO₃가 된다.



여기서 ΔH° 는 화합물 1 mol이 표준상태(25°C 760 mmHg)에서 생성될때 방출되는 (-) 혹은 흡수되는 (+) 열량을 뜻한다. 그러므로 위 SO₂ 및 SO₃ 생성반응식들은 발열반응이다.

배기가스중의 황산증기 농도(이는 SO_x 노점온도의 중요인자의 하나다)에 직접적인 원인이 되는 SO₃의 생성은 다음과 같은 인자들의 영향을 받는다.

- 연료중의 유황성분량
- 연소 공기량
- 연소 온도
- 연소장치내에서 연소가스의 체류시간.
- 의촉매작용을 하는 금속산화물의 양 및 분포
- 연료나 공기중의 첨가제의 양

보통의 유류사용 연소장치에서는 5~20%의 과잉공기비에서 연료중의 유황 함유량의 대략

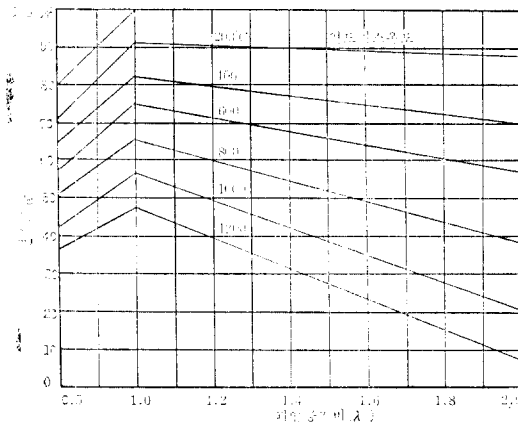


그림 3 과잉공기비에 따른 SO₃ 생성

2~5%가 SO₃로 산화된다.

한 연구보고서에 따르면, SO₃ 생성은 과잉공기비 (λ)가 $\lambda=1$ 보다 클 때 λ 에 비례하여 급격히 증가함을 보이고 있다.

그림 3은 5.5% 유황성분의 천연가스가 연소할 때 SO₃ 생성이 $\lambda=1.06$ 에서 급격히 증가하고 그 이후는 SO₃ 변환량이 서서히 증가함을 보이고 있다.

이 현상은 과잉공기비가 증가함에 따라 연소온도가 낮아져서 SO₃ 생성에 기여하는 산소원자(O)가 산소분자(O₂)로부터 열분해되는 양이 적기 때문이다.

SO₃ 생성반응온도는 400°C에서 1200°C 사이에 놓여 있으며, 증기 보일러에서 연소가스의 체류시간(4~6sec)은 SO₃의 열화학적 평형상태에 도달하기에는 상당히 짧기 때문에, SO₃ 생성에 문제가 되는 것은 촉매작용이다.

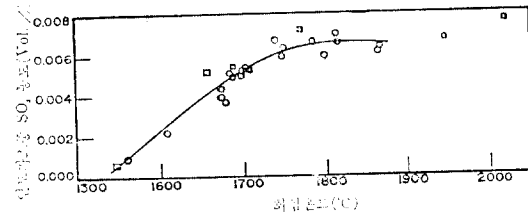


그림 4 화염온도에 따른 SO₃ 농도

Crumley와 Fletcher⁽²⁾에 따르면 화염온도의 증가는 그림 4에서 보듯이 어느정도까지는 SO₃ 농도의 증가를 초래하나 그 이후에는 일정한 값에 수렴한다. 이는 생성된 SO₃가 고온으로 SO₂와 O로 다시 열분해 되기 때문이다.

연료에는 회재(ash)를 형성하는 Fe, Ni, V 등이 포함되어 있으므로 이들은 연소시에 금속산화물(Fe₂O₃, NiO, V₂O₅)을 형성하여 SO₃ 생성에 촉매역할을 할 수 있다.

또한 그림 5에서와 같이 첨가제의 SO₃ 생성에 미치는 영향도 무시할 수 없는 정도이다. 특히 석탄의 유동층 연소에서 Dolomite나 Limestone 등의 첨가제에 대한 SO₃ 생성억제는 현재 상당한 연구가 진행되어 왔다.

연소가스는 이렇게하여 많은양의 SO₂에 비해 궁극적으로 소량의 SO₃를 함유하게 되며 그 농도는 대략 1000~6000 ppm 사이에 놓여있다.

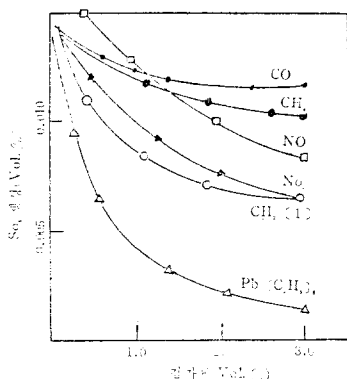
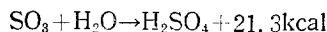


그림 5 SO₂생성에 대한 첨가제의 영향

SO₃는 연소가스중에 항상 대량으로 존재하는 수증기와 강한 진화력 때문에 다음식과 같은 반응이 일어나고



이에 따라 황산증기가 형성된다. 이 반응은 발열반응이므로 반응이 일어날 수 있는 낮은 온도에서 H₂SO₄ 생성방향으로 반응이 진행된다. 일반적으로 H₂SO₄ 증기는 480°C~580°C 사이에서 현저히 생성되기 시작하여 300°C~400°C에

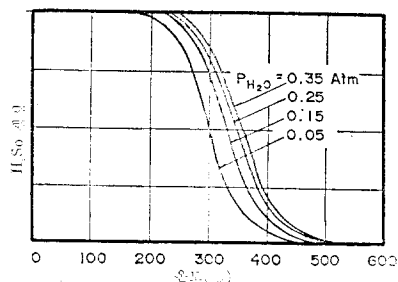


그림 6 온도에 따른 황산증기 생성

서 최대가 되며 150°C~250°C에서는 거의 반응이 종식된다. 그림 6은 수증기 분압을 변수로 하여 온도변화에 따른 황산증기 생성을 보여주고 있다⁽³⁾.

이렇게 형성된 황산증기는 폐열회수 장치나 연소장치의 어느 표면온도가 소위 SO_x노점온도이다. 이것은 주로 배기가스중의 황산 및 수증기분압에 의해 결정되며 그림 7이 온도와 두 종류의 분압들 사이의 관계식은 다음과 같이 주어진다.

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

$$7 \times 10^{-2} \text{at} < P_{\text{H}_2\text{O}} < 1 \text{at}$$

$$1 \times 10^{-6} \text{at} < P_{\text{H}_2\text{SO}_4} < 2 \times 10^{-4} \text{at}$$

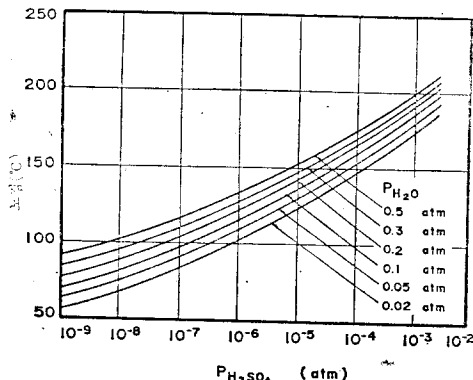
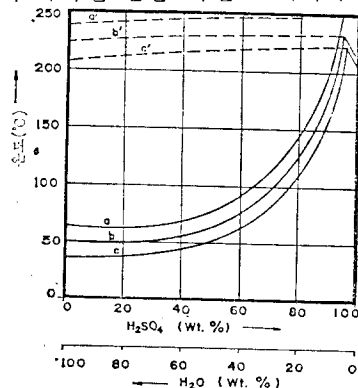


그림 7 황산 및 수증기 분압에 따른 SO_x 노점온도

그림 7에서 본 바와 같이 배기가스중의 황산과 수증기 분압이 결정되면 그 배기가스의 저온 부식이 일어나는 시작되는 온도(SO_x노점온도)는 일정하게 구해진다. 그런데 부식이 일어나는 일반적인 경우는 그 부식이 일어나는 표면의 온도가 그 SO_x노점온도보다 훨씬 낮으며 이 두 온도차에 의해 표면에 응축되는 응축액의 황산농도가 그림 8에서와 같이 결정된다⁽⁵⁾.

여기서 특이할 만한 사실은 배기가스중의 황



- a) 20Vol% 수증기(160Torr)
- b) 10.5 Vol% 수증기(80Torr)
- c) 5.2 Vol% 수증기(40 Torr)
- (a', b', c'는 그때의 노점곡선임)

그림 8 온도에 따른 황산농도

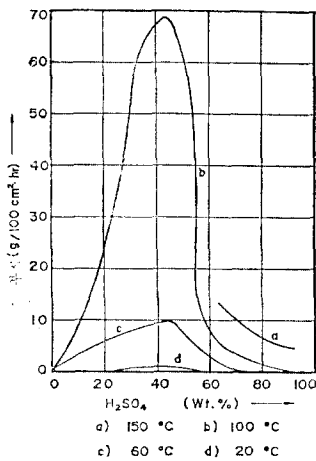


그림 9 황산농도에 따른 철의부식

산 증기와 수증기 농도는 10의 누승의 큰 차이를 보이고 있으나 표면에 응결된 응축액의 황산 및 물의 농도는 거의 같은 크기를 나타내고 있다.

폐열회수 장치의 표면온도와 그 배기가스가 갖고 있는 일정한 SO_x 노점온도의 온도차에 의해 결정되는 응축액이 부식을 일으키고 있는 표면온도가 저온부식속도를 좌우하는 주요인자가 된다.

그림 9에서 보는바와 같이, 같은 40%의 황산농도 용액일지라도 부식되는 표면의 온도가 $100^{\circ}C$ 일때(곡선 b)가 $60^{\circ}C$ 일때(곡선 c)의 부식속도의 약 7배가 되며, 한편 표면에 저온부식을 야기시키는 황산농도는 40%정도에서 그

속도가 최대가 되며 더 높은 황산농도에서는 오히려 크게 감소한다.

3. SO_x 노점온도의 측정

3.1. 화학적 방법

배기가스중의 황산 및 수증기농도에 따른 SO_x 노점온도의 정확한 측정은 다음에 서술하는 화학적 방법으로 가능하다.

그림 10은 SO_x 노점온도의 화학적 측정장치의 개략도를 나타내며 이 장치는 그 측정정확도 때문에 다른(전기적) SO_x 노점온도 측정기술의 교정에 사용될 수 있다.

배기가스는 진공펌프로 제 1 및, 제 2 응축기를 거쳐 흡입되며 2개의 응축기들의 냉각온도는 항온조에 의해 정확히 조절 유지될 수 있다. 그러면 배기가스의 SO_x 노점온도는 그 정의에 따라서 제 1 응축기에 최초의 황산증기의 응축이 일어나도록 결정되는 온도를 정확히 측정함으로써 구할 수 있다.

제 2 응축기에서의 온도는 약 $70^{\circ}C$ 로 낮게 유지하여 제 1 응축기를 거쳐 포화증기상태로 유입되는 배기가스중의 황산증기를 모두 응축시키면 제 1 및, 제 2 응축기에서의 황산농도의 총화는 배기가스의 황산증기 농도와 동일하므로 배기가스의 조성이 일정하면 이 총화는 항상 일정하다. 따라서 제 1 응축기에서의 온도를 단계적으로 변화시키면서 응축된 용액중의 황산 농도를

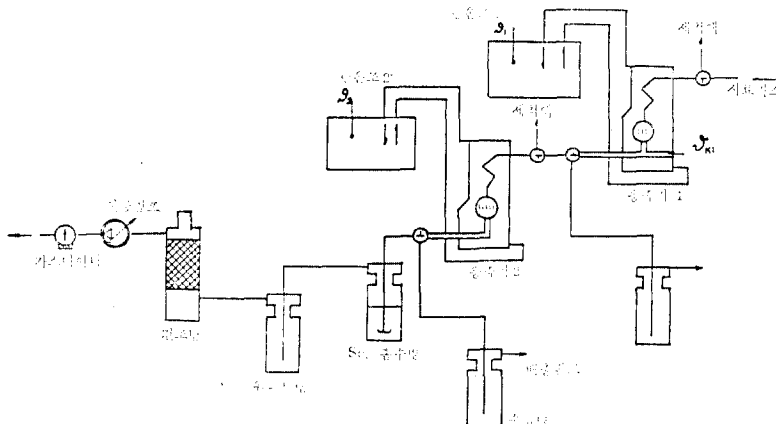
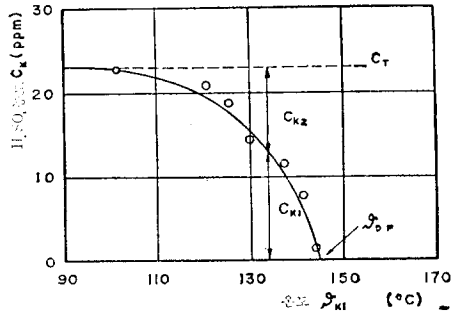


그림 10 화학적 노점온도 측정장치

화학적으로 측정하여 그림표로 그리면 그림 11 제 1 응축기에서의 황산농도(C_{K1})를 나타내는 곡선과 온도측과의 교점 ($C_{K1}=0$, 즉 응축이 시작되는 온도)이 바로 그 배기가스의 SO_x 노점온도가 된다.



C_T : 시료가스의 총 H_2SO_4 농도
 C_{K1} : 응축기 1에서의 H_2SO_4 농도
 C_{K2} : 응축기 2에서의 H_2SO_4 농도
 θ_{K1} : 응축기 1에서의 시료가스 온도
 [시료가스: 10Vol % 수증기]

그림 11 노점온도의 화학적 측정 예

3.2. 전기적 방법

SO_x 노점온도의 화학적 방법은 배기가스 조성이 시간에 따라 거의 변화하지 않을 때에만 가능하다. 그런데 대부분의 연소장치에서는 연소 조건이 수시로 변할 수 있으므로 이에 따라 배기가스의 조성이 변한다. 따라서 SO_x 노점온도 시간에 따라 다르다(그림 12).

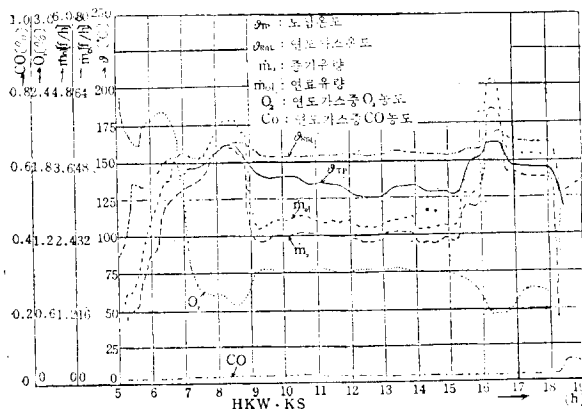


그림 12 화력발전소에서 노점온도의 변화

대부분의 실제경우가 시간에 따라 SO_x 노점온도가 변화하므로 이 경우는 신속히 노점온도를

측정할 수 있는 전기적인 방법이 강구되어야 할 것이다.

전기적인 SO_x 노점온도 측정은 배기가스가 지나가는 표면의 온도가 낮아져서 응축이 시작될 때 이 응축액중의 황산용액의 전기적 전도도를 이용하여 그때의 온도를 읽음으로써 가능하다.

그림 13은 전기적인 SO_x 노점온도측정 probe의 개략도이며 이 probe는 크게 다음의 3요소를 포함하고 있다.

- (a) 표면에 응축되는 황산용액의 전기 전도도를 측정하기 위한 전극.
- (b) 표면의 온도를 임의의 온도로 일정하게 냉각시킬 수 있는 냉각장치
- (c) 표면의 온도를 측정기 위한 열전대

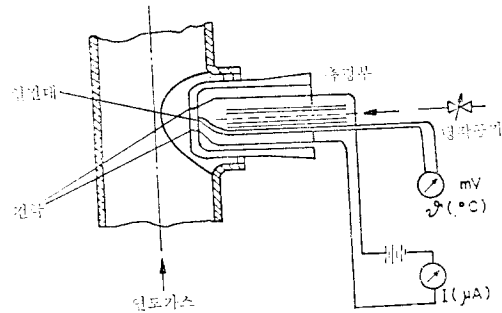


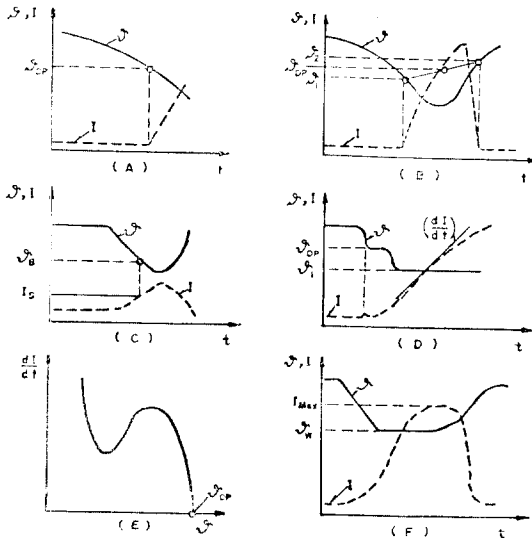
그림 13 전기적인 노점온도 측정 probe

3.3. 전기적 노점온도 측정방법의 교정

전기적인 측정방법은 신속하나 전기 전도도와 SO_x 노점온도 사이의 함수관계가 정확히 구해질 수 없기 때문에 그 응용에 있어서 화학적인 방법으로 교정이 필요하다. 문헌에 발표된 전기전도도와 노점온도의 해석에는 다음 그림에서 볼 수 있다.

그림 14에서 A 경우는 전기 전도도가 증가하기 시작하는 시각의 probe 표면온도를 노점온도로 해석하고 있고, B 경우는 probe 표면을 냉각 및 가열함에 따라 전기 전도도의 급격한 증가 및 감소때의 표면온도들의 평균치를 노점온도로 취하고 있다.

따라서 이러한 해석을 정확히 하기 위해서는 일정한 황산 및 수증기 농도를 유지할 수 있는 소위 "test flue gas" 합성장치가 필요하다(그림 15).



- (A) 최초의 급작한 전류증가시의 노점
(B) 측정부 표면의 냉각과 가열시의 노점
$$\vartheta_{D.P} = \frac{1}{2}(\vartheta_1 + \vartheta_2)$$

(C) 주어진 전류 I_s 에 있어서의 노점 ϑ_n
(D) $\vartheta_1 < \vartheta_{D.P}$ 일경우의 막형성 속도 $\frac{dI}{dt}$
(E) 막형성 속도 $\frac{dI}{dt}$ 곡선으로부터 $\vartheta_{D.P}$ 를 얻기위한 외삽법
(F) 주어진 표면온도에서의 최대전기 전도도

그림 14 전도도와 노점온도의 함수관계의 해석

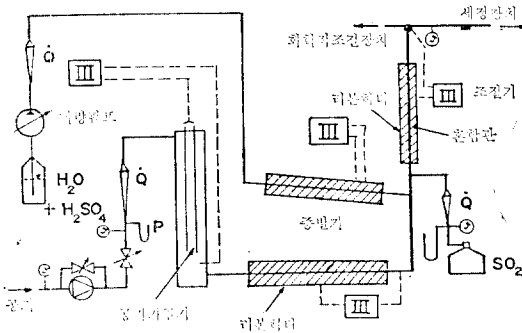


그림 15 "Test flue gas" 합성장치

이 합성장치에 화학적인 SO_x 노점온도 측정장치와 전기적 노점온도 측정을 probe를 연결하여 필요한 교정실험을 행할 수 있다.

4. 결 론

에너지 절감이 곧 원가절감으로 연결되는 현실점에서 배기가스로 부터의 폐열회수는 중요한 의미를 갖고 있다. 그런데 폐열회수에 따른 저온부식을 미리 예방하고 또한 배기가스로부터 최대한으로 폐열회수를 가능하게 하기 위해서 우선적으로 그 배기가스의 SO_x 노점온도의 측정이 선행되어야 한다. 그 방법으로는 화학적 및 전기적 방법이 있으며 전기적 방법은 화학적 방법으로 교정을 거친후 SO_x 노점온도 측정의 신장정확한 기술로 실용화 될 수 있다.

참 고 문 헌

1. R.E. Barrett, J.D. Hummel, W.T. Reid; Trans. ASME J. Eng. Power (1966)88. (2) p.165
2. P.H. Crumley, A.W. Fletcher; J. Inst. Fuel (1956) 29, p.322.
3. H. Wolf; Tieftemperaturkorrosionen, Jahrbuch der Dampferzeugungstechnik (1972) 2, pp.367—375.
4. R. Haase, H.W. Borgmann; Präzisionsmessungen zur Ermittlung von Säuretaupunkten, VGB (1962) 76, pp.16—19.
5. W. Hansen; Mapnahmen gegen Nidertemperaturkorrosionen an lgefeuerten Dampferzeugern, VGB (1969) 49, pp.440—448.