

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C23F 15/00
F23D 1/00

(45) 공고일자 1988년08월 10일
(11) 공고번호 88-001456

(21) 출원번호	특1982-0003925	(65) 공개번호	특1984-0001314
(22) 출원일자	1982년08월31일	(43) 공개일자	1984년04월30일
(30) 우선권주장	164283 1981년10월16일 일본(JP)		
(71) 출원인	도요 엔지니어링 가부시끼 가이샤 마쓰다 다까시 일본국 도오교 지오다꾸 가스미가세끼 3쵸메 2-5니뵙 제은 가부시끼 가 이샤 오오니시 사부로오 일본국 도오교 지오다꾸 마루노우찌 2쵸메 6-1		

(72) 발명자 호가리 히로시
일본국 가나가와켄 가마꾸라시 다마나와 1쵸메 1방 4고
이미이즈미 히로오
일본국 가나가와켄 요코하마시 도쓰까꾸 가미고오쵸 2248-17

(74) 대리인 이준구, 백락신

심사관 : 홍성철 (책자공보 제1430호)

(54) 유동 소각로 부대 설비의 방지법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

유동 소각로 부대 설비의 방지법

[도면의 간단한 설명]

본 발명의 일실시예를 나타낸 도이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 유동 소각로의 부대 설비의 고온 부분, 예를 들면 소각로 본체에 접촉하여 형성된 사이클론 집진기, 공기 예열기, 폐열 보일러 및 이들의 배관 등 고온 연소가스에 폭로되는 금속 부분의 부식 방지법에 관한 것이다.

유동 소각로는 단위 면적당의 처리량이 크며 완전 연소되는 등의 이점이 있으므로 도시 진개 및 산업 폐기물 등의 소각로로서 많이 사용되게 되었다. 이들 도시 진개 및 산업 폐기물 중에는 염소 화합물이 함유되어 연소시 염산(HCl) 가스 등이 발생 하여 로 및 부대 설비를 부식하므로 구조재로서 내열 내식 강재의 사용 및 또는 산성가스를 중화하기 위하여 알칼리성 화합물을 피소각물과 혼합하거나 또는 별개의 연소중의 유동층내에 공급하여 전술의 산성가스와 반응시켜 중성 염을 생성시켜서 HCl 가스에 의한 부식을 방지하기 위한 여러가지의 제안이 있다.

그러나 상술한 바와 같이 산성가스를 중화하여 연소가스 중의 산성가스 농도를 충분히 저하 시켜도 금속 표면 온도가 450℃ 이상에서는 부식이 일어나며, 특히 재가 퇴적한 부분의 부식이 현저하게 진행됨을 알 수 있다. 그러므로 통상의 강재 표면 온도를 450℃ 이하로 유지하도록 설계 되어 있다. 즉 물분무, 내공기 취입에 의한 온도 저하 또는 열교환기에 있어의 피가열 물질의 유속을 높이는 등에 의하여 표면 온도를 낮추고 있다. 그러나 이들 조치는 연소가스로 부터의 에너지 회수를 기할 때 제약이 되는 것으로서 예를 들면 스팀터빈에 의한 전력 회수에 있어는 표면 온도를 낮춤으로써 발생 스팀의 압력이 낮아지며, 또 스팀 발생량도 적어져서 열회수 효율을 저하 시키고 있다.

본 발명 방법은 부대 설비의 금속재에 특수한 방식 시공을 함이 없이 확실 용이하게 전기 고온 부분의 방지법을 제안 하는 것이다.

소각로의 고온 부식에 있어는 이제까지 여러가지 조사, 연구가 있었으며, 연소가스 중의 HCl이 있으면 촉진하며 어느 온도에 있어 부식이 심하게 일어남이 알려져 있다. 부식의 과정에 대하여는 Fe와 HCl의 반응에 의하여 $FeCl_3$ 및 Fe_2Cl_6 이 생성하며, 이들 염화철이 분해하여 산화철이 되며, 이때 동시에 HCl이 재생된다. 또 HCl은 가스 중으로 부터의 공급이외에 소각재중의 NaCl, KCl, $CaCl_2$ 등의 염화물로 부터도 분해에 의하여 생성한다.

금속의 연소가스 중의 HCl에 의한 고온 부식에 대한 대책으로서 (1) 소모품으로서 부대 설비의 부식 부분을 정기적으로 교환한다. (2) 표면에 특수한 보호재료를 피복한다. (3) 고급 내식 재료를 사용한다. 등이 고려되는데 (1)은 그때 그때 장치를 정지 하거나 아니면 예비로 준비 해야 할 필요가 있는점, (2)는 Al_2O_3 또는 이와 유사한 내화물질이 보호 피복제로서 사용된다면, 특단의 효과가 나타나지 않는다는 보고가 있으며, 또 (3)에 대하여는 고크롬 강의 내식 효과가 보고되어 있으나 고가 인점 등 기계적 물성에 난점이 있으므로 실제적인 것이 못된다. 따라서 전술과 같이 고온 가스가 닿는 금속 표면의 온도를 낮추는 등의 방법에 의하여 고온 부식 영역을 회피하고 있는 실정이다.

본 발명의 목적은 염소 함유 화합물을 포함하는 폐 물질에 대해서 유동 소각로 부대 설비의 하나 이상의 금속 표면 부식을 저가로 방지하기 위한 방법을 제공해 주는 것으로서 이와 같은 금속은 이의 표면에서 고온의 연소가스에 노출된다.

본 발명자들은 이와 같은 부대 설비의 강재의 부식은 소각제가 퇴적한 고온 강제면에서 일어나는 점에 주목하여 본 발명자들은 이와 같은 부식을 방지 시키기 위한 효과적인 방법을 모색하는 여러가지 연구를 수행한 결과 하기와 같은 방법에 의해 부식을 방지할 수 있음을 성공하였다.

본 발명의 요지는 유동 소각로를 사용하여 염소 화합물을 포함하는 폐기물을 연소함에 있어 유동 소각로 부대 설비내에 있어의 재중의 전 염소량에 대하여 0.3~5당량의 알카리 금속 탄산염 또는 알카리 토류 금속 탄산염을 전기재중에 함유시킴을 특징으로 하는 450℃ 이상의 고온에 있어의 유동 소각로 부대 설비 금속재의 부식 방지법에 있다.

본 발명에 따른 방법을 수행함에 있어 유용한 알카리 금속 및 알카리 토금속 탄산염의 예로서는 각각 탄산나트륨, 탄산칼륨 등 ; 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등을 들 수 있다. 수산화나트륨, 수산화칼슘 등을 또한 사용할 수 있지만 이것은 상기 언급한 탄산염의 사용에 비해 효과가 크지 않다. 이와 같은 탄산염은 0.5mm이하의 입자가 최소한 50중량% 이상 포함하는 분말 형태로 사용하는 것이 바람직하다. 이렇게 분말 탄산염을 사용하는 이유는 본 발명의 효과를 최대로 하기 위함이다. 즉 이와같은 탄산염의 분말을 유동층 내에 첨가 할때 발생하는 산성가스와 일부는 반응하여 염으로 되며, 미반응의 소량의 탄산염은 연소에 의하여 생성한 재와 함께 비산 하여 재와 혼합하여 부대 설비의 금속면에 퇴적하여 부식을 방지한다. 탄산나트륨은 이들 중에서 소각재의 고온 부식을 억제하는 효과, HCl 등의 산성 가스의 제거 효과가 모두 양호하여 특히 적합하다.

상기와 같이 퇴적재중에 균일하게 함유되어 부식을 방지하기 위하여는 상기 탄산염의 첨가량이 중요하다. 첨가량은 여러가지 연구한 결과 소각로로 부터 연소가스에 동반비산하는 재중의 전염소량(임에 함유되는 염소를 포함한다)을 기준으로 하여 결정할 수가 있다. 즉 첨가량은 소각에 의하여 발생하는 염소 화합물을 중화하는 량과 재중의 전 염소량의 화학 당량에 대하여 0.3~5배로 되게 한다. 0.3배 당량 이하에서는 부식 방지 작용이 충분하지 못하며, 또 5배 당량 이상으로는 경제적이 못된다.

탄산염 첨가의 일반적 방법으로는 예로서 유동층 내의 분체를 공기와 함께 송입하는 방법, 또는 스크류 피더(scwew feeder)에 의하여 탄산염 분말을 유동층으로 공급하는 방법이 통상적이다. 본 발명

의 효과는 탄산염 분말을 유동층의 직경의 $\frac{1}{3}$ 또는 그 이하의 직경과 상응하는 거리에서 유동층의 $\frac{3}{5}$ 높이 또는 유동층 높이의 $\frac{3}{5}$ 높이와 상응하는 거리에서 유동층 하부와의 위치에서 바람직하게는 수평방향으로 개방시켜 분사 노즐을 통해 유동층 내의 유동 매질 유출 속도의 30~300배의 속도로 분사 시킬 때 최대가 된다.

본 발명 방법에 따르면 하기의 조건을 운전되는 유동소각로의 부대 설비 고온 금속부에 생기는 부식을 퇴적한 재중에 알카리 금속 또는 알카리 토류 금속 탄산염을 함유 시킴으로서 부식의 억제 방지를 할 수가 있으며, 방지에 요하는 원가도 저렴하여 금속 부분의 장기 사용이 실현된다.

유동 소각로의 운전 조건

(1) 로 상부하율

도시진개 350~600kg/m²

(발열량 800~2500kcal/kg)

산업폐기물 50~300kg/m²

(발열량 7000kcal/kg)

(2) 연소실 부하율 150,000kcal/m² 이하

(3) 유동매체중 온도 400~850℃

(4) 열교환기 입구 가스온도 750~950℃

(5) 유동상내가스유속 0.5~4m/sec.

(6) 연소가스 조성

O₂ 5~15 vol. %

CO₂ 5~15 vol. %

H₂O 10~30 vol. %

본 발명에 따른 방법은 유동 소각로 부대 설비 특히 보일러관의 고온 부식을 방지할 수 있기 때문에 폐열보일러로부터 고온 및 고압스팀을 생성할 수 있다. 이 결과 고온 및 고압 스팀을 발전용으로 이용하므로서 선행 방법과 비교하여 발전효율을 상당히 증가시킬 수 있다.

이하 본 발명을 실시예에 의하여 더 구체적으로 설명한다.

[실시예 1]

600℃로 승온한 로내경 54mm 의 전기로에 30mm×50mm ,두께 4mm 의 판상의 SUS 321의 시험편을 자체 보드에 놓고 삽입하였다. 시험편의 상면은 NaCl 또는 NaCl 와 Na₂CO₃ 의 혼합물로서 두께 3mm 가 되도록 덮고 로내에는 30vol.%의 수분을 함유하는 150℃로 예열한 공기 7 l/min을 흘렸다. 로내의 온도는 전기 히터에 의하여 600℃로 유지 하였다.

24시간, 72시간, 120시간 이 상태로 유지한 후 시험편을 꺼내어 표면의 재를 털고 다음에 표면에 생성한 스케일을 알칼리성 산화제(NaOH 15% + KMnO₄ 3%) 수용액 및 10% 구연산 암모늄 수용액을 사용하여 제거하고 가열 전후의 중량감을 구하였다. 그리고 NaCl , Na₂CO₃은 모두 시약(특급)을 사용하였다. 시험결과를 제 1 표에 나타낸다.

Na₂CO₃의 첨가량이 증가와 함께 부식에 의한 감량이 경감되어 있음을 하기표로 부터 알 수 있다.

시험편 표면물질			중량손실 (mg)		
NaCl 와 Na ₂ CO ₃ 의 혼합비율(몰비)			24 시간	72 시간	120 시간
시험편수	NaCl	Na ₂ CO ₃			
1	1	0	183	415	621
2	1	0.1	167	411	602
3	1	0.3	88	178	284
4	1	1	32	78	102
5	1	2	30	80	95

[실시예 2]

실시예 1의 전기로를 사용하여 시험편의 상면을 덮는 물질을 CaCl₂ 또는 CaCl₂ 와 CaCO₃ 의 혼합물에서 로내 온도를 450℃로 바꾸고 기타는 실시예 1과 같이 하여 24시간 유지하여 시험편의 가열 전후의 중량 변화를 구하였다. CaCl₂ , CaCO₃은 시약(특급)을 사용 하였다. 결과를 제 2 표에 나타낸다. 제 2 표로부터 CaCO₃을 첨가한 경우에도 같이 부식감량이 경감되어 있음을 알 수 있다.

시험번호	시험편 표면물질		중량손실 (mg) 24 시간
	CaCl 와 CaCO ₃ 의 혼합비율(몰비)		
	CaCl	CaCO ₃	
1	1	0	254
2	1	0.4	183
3	1	3	74

[실시예 3]

실시예 1 과 같은 전기로 시험편(SUS 321), 유지온도 600℃, 유지시간(24 시간, 72 시간, 120시간)으로 하고 시험편을 덮는 물질을 도시 진개 유동 소각로의 사이클론 집진기로부터 채취한 재(전염소량 : 2.1%) 또는 이 소각재와 Na₂CO₃ 또는 K₂CO₃의 혼합물을 바꾸고 실시예 1 과 같이 하여 시험을 행하였다. 결과를 제 3 표에 나타낸다.

하기표3으로 부터 알 수 있듯이 Na₂CO₃ 또는 K₂CO₃가 재에 혼입되어 있을때, 유동 소각재의 부식에 대하여 억제효과가 큼을 알 수 있다.

시험번호	시험편 표면 물질	중량 손실 (mg)		
		24 시간	72 시간	120 시간
1	재	104	173	241
2	재 + Na ₂ CO ₃ (재중의 전염소량에 대하여 0.15몰)	96	151	214
3	재 + Na ₂ CO ₃ (재중의 전염소량에 대하여 0.5몰)	61	88	134
4	재 + Na ₂ CO ₃ (재중의 전염소량에 대하여 1몰)	38	68	77
5	재 + K ₂ CO ₃ (재중의 전염소량에 대하여 1몰)	55	71	92

[실시에 4]

실시에 1 과 같은 전기로를 사용하여 시험편을 SUS 410에 또는 시험편을 덮는 물질을 도시진개 유동 소각로의 전기집진기로 부터 채취한 재(전 염소량 : 14.3%) 또는, 이 소각재를 Na₂CO₃의 혼합물로 바꾸고 기타는 실시에 1 과 같이 하여 24시간 유지 하였다. 가열 전후의 시험편의 중량 변화를 제 4 표에 나타낸다. 염소 함유량이 많은 재에 대하여 부식 경감 효과가 큼을 알 수가 있다.

시험번호	시험편 표면 물질	중량 손실
		24시간
1	재	537
2	재 + Na ₂ CO ₃ (재중의 전염소량에 대하여 0.5몰)	227
3	재 + Na ₂ CO ₃ (재중의 전염소량에 대하여 1.5몰)	113

[실시에 5]

600℃로 가열시킨 내경이 83mm인 전기로에 자기 정반속의 길이 30mm×폭 50mm이며, 두께가 4mm인 판 같은 SUS 321 시험편을 넣고 시험편의 상부 표면을 사이클론 집진기로 부터 채취한 재(이제는 실시에 3과 동일함) 또는 두께가 3mm인 Na₂CO₃ 분말과 재의 혼합물로 덮는다. 30부피%의 H₂O, 10부피%의 CO₂, 1500ppm의 HCl 및 나머지가 공기인 가스성 혼합물을 예열 시킨 다음 10ℓ/분의 속도로 로에 충전 시킨다. 이어서 로의 내부를 600℃로 유지 시킨 다음 시험편을 24시간 후, 72시간 후 및 120시간 후에 하나씩 로로 부터 꺼낸다. 실시에 1과 유사하게 가열 후의 각시점 편이 중량 손실을 측정하였다. 이의 결과는 표 5 에 표시하였다.

가스 분위기 중에 HCl이 포함되었다 하더라도 부식감량은 재속의 Na₂CO₃의 포함에 의해 경감되어 있음을 알 수 있다.

시험횟수	시험편 표면물질	중량 손실		
		24시간	72시간	120시간
1	재	412	847	1176
2	재 + Na ₂ CO ₃ (재중의 전염소량에 대해 1몰)	63	94	128
3	재 + Na ₂ CO ₃ (재중의 전염소량에 대해 3몰)	52	80	91

[실시에 6]

도면1의 계를 사용하여 연속 소각 장치를 11일간 수행한다. 도시폐수로 부터 분리시키 플라스틱 폐수를 절단기로 분쇄시켜 약 300kg/hr의 속도로 호퍼(3)으로 부터 라인(11)을 통해 직경 2.5m를 가진 원통형 유동 소각로에 충전 시킨다. 한편으로는 공기를 약 6500Nm³/hr의 속도로 이의 각각의 라인 (12a), (12b)를 통해 공기블러워(2a), (2b)로 공급시켜 플라스틱 폐기물을 소각 시키도록 한다. 800~850℃의 연소가스를 소각기 상부에서 빼어내 굴뚝(6)으로 뽑아내는데 연소가스는 라인(13)으로

부터의 물과 함께 분사된다. 이 결과 연소가스의 온도는 스팀 가열기(7)의 내부에서 약 700℃ 이다. 0.5mm이하의 크기를 갖는 90중량% 이상의 입자의 탄산나트륨 분말을 유동층에 위치한 분사 노즐(5)를 통해서 라인(14)를 통해 공급 시킨 공기를 사용해 흡퍼(4)로 부터 유동층 속도로 75kg/hr의 속도로 공급 시킨다. 상기의 탄산나트륨량은 플라스틱 중에 존재하는 염소를 기준으로 약 2.6몰에 상응한다. 스팀과 열기(8)로 사용되는 내경이 18mm인 U-형 SUS 321 도관속에 약 150℃의 5kg/cm²G의 스팀을 도입 시킨다. 실험기간동안 연소가스 중의 염화수소를 0-71ppm의 범위까지 제거 시킨다.

스팀의 유출속도를 스팀 과열기(8)이 표면 온도가 스팀의 외부에서 약 600℃가 되도록 조정한다. 실험 종료에 스팀 과열기(8)의 표면을 관찰한다. 부착된 재료 덮힌 곳에는 어떤 부식도 관찰되지 않았다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

염소 함유 화합물을 포함하는 폐기물을 연소시켜 재료 만드는데 적합한 유동 소각로 부대 설비의 하나 이상의 금속성물질(이의 금속성물질은 가스에 노출되어 이의 표면이 450℃ 이상의 온도까지 가열됨)의 부식방지법에 있어서, 유동 소각로 부대 설비내에 있어서의 재중의 전 염소량에 대하여 0.3 내지 5 당량의 알카리 금속 탄산염 또는 알카리 토금속 탄산염을 전기 재중에 함유 시킴을 특징으로 하는 상기유동 소각로 부대 설비의 부식 방지법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 알카리 금속 또는 알칼리 토금속 탄산염을 유동 소각로의 유동 매질에 첨가하는 상기 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 알카리 금속 또는 알카리 토금속 탄산염이 0.5mm 이하 크기 입자를 50중량% 이상 포함하는 분말형인 상기 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 알카리 금속 탄산염이 탄산나트륨인 상기 방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서, 알카리 금속 또는 알카리 토금속 탄산염을 분말 형태로 유동층 직경의 $\frac{1}{3}$ 또는 그 이하의 직경과 상응하는 거리에서 유동층의 외부원주 또는 유동층 높이의 $\frac{3}{5}$ 높이와 상응하는 거리에서 유동층 하부와의 위치에 마련된 분사노즐을 통해 유동층 속에 분사 시킴을 특징으로 하는 상기 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 알카리 금속 또는 알카리 토금속 탄산염을 수평 방향으로 유동층에 분사 시킴을 특징으로 하는 상기 방법.

청구항 7

제 6 항에 이어서, 알카리 금속 또는 알카리 토금속 탄산염을 유동층내의 유동매질의 흐름속의 30 내지 300 배로 노즐을 통해 분사 시킴을 특징으로 하는 상기 방법.

도면

도면1

