

## 비료공업에 있어서의 부식

— 총비 요소제조 공정의 부식 문제에 관하여 —

민 원 규

부식은 기계의 수명 단축과 이에 수반하는 피해 즉 생산감축 및 제품 오염에 의한 운전경비 증가, 감가상각 증가, 방식 및 정비 비용의 증가 그리고 이들에 따르는 제 경비를 증가시키기 때문에 그 피해는 막대한 것이어서 공장 경영자와 Engineer 들의 커다란 관심사의 하나인 것이다. 미국의 부식 및 방식 경비는 연간 80억 \$이며<sup>(1)</sup> 영국 공업계의 연간 방식 비용은 15억 \$이다<sup>(2)</sup> 소련의 집계에 의하면 금속재료 생산량의 10—12%는 부식손실이며 강철재의 손실은 연간 800 만톤이다<sup>(3)</sup>. 총비의 경우 공장운전이 정지하게 되면 정비, 시간, 인건비 등의 손실은 물론 일당 600 만원 상당의 생산을 중단하게 되니 그 손해는 짐작할 수 있을 것이다. 따라서 부식 손실을 최소한으로 억제하기 위한 방식 관리는 불가피하게 요구되는 것이며, 국내 각 공장에서 이 문제에 대한 관심이 높아져가고 있는 이유도 여기에 있을 것이다.

여기에 총비의 부식 문제의 일단을 소개하여 학제와 현장의 여러분의 아낌없는 지도와 충고를 바라고자 한다.

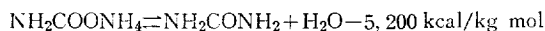
## 1. 요소공장에서의 부식

$\text{NH}_3$ 와  $\text{CO}_2$ 를 원료로하는 요소는  $160\text{--}200^\circ\text{C}$  170—300 atm에서 공업적으로 합성되는데 그 반응기구는 다음 두 단계로 생각되고 있다.

$\text{NH}_4\text{—Carbamate}$  생성 (Reactor에서)



$\text{NH}_4\text{—Carbamate}$ 의 탈수 (Decomposer에서)



Decomposer에서의 탈수에 의한 요소의 생성은 50—60% 정도이므로 요소와 수분 이외의 미반응 개스 즉

\* 이 원고는 1965년 8월에 열린 본학회 주최 “부식 및 방식” 심포지움에서 강연한 것이다.

\*\* 총주비료 주식회사 총주공장

$\text{CO}_2$   $\text{NH}_3$  등은 재순환시켜 요소합성에 사용하거나 또는 다른 용도에 쓰인다.

Inventa process인 총비의 요소합성법은  $180^\circ\text{C}$ , 210 atm의 요소합성탑(요소 260 MT/D 기준으로  $\text{NH}_3$  340 MT/D,  $\text{CO}_2$  400 MT/D)에서 carbamate를 생성하여 2대의 decomposer에서 탈수하여 요소를 생산하고 이때의 모든 미반응 가스( $\text{NH}_3$  190 MT/D,  $\text{CO}_2$  210 MT/D)는 5대의 탑으로 구성된 재순환계통에서  $\text{NH}_3$  및  $\text{CO}_2$ 로 분리회수 하여 재순환시키는 방법이다.

이 공장에서는 liq  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  및 utility 계통은 carbon steel이며 요소합성 및 재순환 계통은 austenite계 stainless steel이 사용되고 있다.

요소공장에서의 부식은 요소합성탑 liner, 합성탑의 냉각관, 재순환 계통의 stripper,  $\text{CO}_2$  압축기의 발브 및  $\text{CO}_2$  pipe line 등에서 일어나고 있으며 urea melt, liq  $\text{NH}_3$  등에 의한 부식은 일어나지 않았고 decomposer 등은 지난 5년간 양호한 상태에서 운전되어 왔다.

특수합금으로 된 carbamate의 let-down 발브(210 atm→8 atm)의 수명은 보통 6—12개월 인데 기계적인 요인이 부식을 더욱 촉진하는 것이라 생각되고 있다 (Fig. 1)

가  $\text{NH}_4\text{—Carbamate}$ 에 의한 부식

요소합성탑은 내경 90cm 높이 21m의 탑이며 bottom에서  $\text{CO}_2$  및 liq  $\text{NH}_3$ 를 공급받아 carbamate로 합성되어 top으로 부터 배출되어 let-down 발브를 지나서 8 atm으로 감압되어 decomposer에서 요소를 생성한다.

합성탑의 반응은 발열반응이므로 내부에는 외경 1" 길이 20 m의 U-tube cooling bundle이 있어서 반응 온도를  $180^\circ\text{C}$ 로 유지하고 있다. (Fig. 2).

지금까지 합성탑 lining 재료로서 알려진 것은  $\text{O}_2$  없는 환경에서 Pb, Ag, Al-bronze 등,  $\text{O}_2$  공급하에서 Au, Pt, Ta, Ti, stainless steel 등인데 Fauser-

Montecatini, Stamicarbon, Inventa process 등에서는 부식억제제로서 0.2—1%V의  $O_2$ ( $CO_2$ 에 대해서)를 공급하고 stainless steel lining을 하고있다.

충비 요소합성탑은 vulcan alloy VA(일종의 18—8—Mo 계 stainless steel)로 lining 되어 있고 cooling tube bundle도 같은 재료를 사용하고  $O_2$ 를 공급하고 있다. Decomposer, evaporator 및 재순환 계통은 18—8 계 stainless steel를 사용하고 있다.

합성탑 환경에서는  $O_2$  공급으로서 부식이 억제되고 있으나 stainless는 완전히 passivate 되는 것은 아니며 대개 운전초기에는 일시적으로 urea melt의 Fe 함량이 증가하며 정상운전시에도 미량이 검출되고 있다. 일단 passivate된 stainless는  $O_2$  공급없이도 내식성을 유지한다는 보고도 있으나 합성탑 환경에서는 긍정하기 어

려운 문제이다. 부식원인은 요소의 이성체인  $NH_4CNO$ 와  $CO_2$ 의 불순물인  $H_2S$  등에 의한 depassivation에 기인한다고 알려져있다.  $CNO^-$ 는  $Cl^-$ 과 동등한 정도의 보호피막 파괴력을 갖는다고하니 <sup>4)</sup> 180°C에서의 침식력은 꽤 강력할 것이다.

#### Case 1

1961년 6월  $O_2$  공급을 2시간 중단한 일이 있었는데 이 사고를 계기로하여 부식은 가속되어 2시간 후에는 Fe로 오염된 적갈색의 요소가 생산되었다.  $O_2$ 와  $NH_3$ 를 평시보다 과량공급하여 부식 억제에 노력하였으나 일주일후에 운전정지하고 검사한 결과 일부 cooling tube가 현저하게 galvanic corrosion되어있었으며 tube 직경은 0.13"나 감소(침식)되어 있었다. (Fig. 3)

Tube bundle은 straight tube와 U-bend를 용접하여

Table 1. Analysis of Cooling Tube of Urea Reactor

Sample	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Ti	Cb	Cu
Corroded	0.05	1.40	0.033	0.019	0.25	18.7	8.1	0.30	Trace	Trace	0.03
U-bend	0.06	1.48	0.036	0.022	0.28	18.8	8.2	0.32			0.06
Straight	0.02	1.44	0.028	0.011	0.42	18.1	12.1	2.26	0.02	Trace	0.02
Tube	0.03	1.77	0.030	0.013	0.44	18.2	12.4	2.46			0.03

Note 1. The results show ranges of four analysis for each sample.

2. Two samples are different in Ni and Mo Contents.

만들어진 약 70개의 긴 U-tube로 구성된 것인데 여러 개의 U-bend만 부식되었던 것이다. 재질분석결과 조성이 현저하게 다르다는 것을 확인하였으며 제작 당시의 잘못이라 생각되고 있다. (Table 1)

이 사고에 대한 사후 대책으로서 부식된 U-bend는 모두 절단하고 그 단면은 stainless 316 L로 막고 용접하는 한편  $O_2$  공급량의 증가,  $NH_3/CO_2$  공급비를 70/30 이상 유지,  $CO_2$  중의  $H_2S$  제거 등의 관리를 강화하게 되었다.

#### Case 2

일반적으로 용접부분의 부식이 심하다. 이러한 예는 합성탑의 liner, tube bundle, evaporator 등의 용접된 곳에서 볼 수 있다. (Fig. 4, 5, 6, 7)

용접하면 heat affected zone이 국부부식되거나 stress corrosion cracking 되기 쉽다. 이것은 부식환경의 화학조성에도 큰 영향이 있으나 stress relief의 불충분, 또는 용접의 결함에 기인하는 것이다. 이러한 종류의 부식때문에 tube bundle의 냉각수(=steam condensate)는  $NH_4$ -Carbamate에 의해서 오염되어 그 conductivity는 5,000 micro ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>를 초과하기도하여  $NH_3$ ,  $CO_2$ 의 손실은 물론 condensate는 버리게 된다. 이 뿐 아니라 leak point의 검출이 매우 어려우며 15 atm의

수압시험 또는 freon leak detector로서도 효과를 거두지 못하고 있어 정비 작업상의 큰 애로가 되고 있다.

현장에서는 용접부분은  $HNO_3$ 로 passivate하고 free Fe를 제거하고 있을 뿐 다른 처리는 못하고 있다.

#### 나. $CO_2$ 에 의한 부식

$CO_2$ ( $CO_2$  98%,  $O_2$  0.1—1%,  $H_2S < 10$ ppm) 공급계통은 carbon steel(intercooler는 stainless)이나 가스상태에서 부식성은 크지 않으며 부식시편의 부식은 0.0001—0.0005 IPY 이었다. 그러나 dew point(노점) 이하에서는 수용액이 되어 acid corrosion(산부식)을 일으키게 된다.

#### Case 3 (Fig. 8)

$CO_2$  압축계통의 pipe line과 separator(응축수제거)가 부식되어 여러번 수리 또는 교환되었다. Separator가 부식되어 응축수의 제거를 불완전하게 하여 다음 단계의 pipe line과 압축기의 부식을 초래하였다. 압축기의 밸브와 시린더등에 심한 pitting을 일으키고 있으며 대개 흡입밸브 부분이 현저하다. 시린더 내부는 윤활유 피막이 있으니 전면 부식은 없으며 언제나 국부부식을 일으키는 것이 특색이다. 흡입밸브 부분이 피해가 큰것은 수분이 포화상태이고 separator로 부터 수분이 carry over되기 때문에 부식이 심하나 배기발

브 부분은 노점 이상의 고온인 탓으로 부식이 덜 하는 것이라 생각된다. 좋은 예로서 recycle CO<sub>2</sub> 압축기의 흡입발브 부식이 가장 심했던 것인데 separator를 설치한 후로는 억제된 사실이 있는 것이다.

압축기의 부식은 CO<sub>2</sub>에 의한 산부식 외에 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 등이 영향을 미치는 것은 무시할 수 없을 것이다.

다. NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 계의 부식(재순환계통의 stripper 부식)

재순환 계통에서는 요소합성시의 미반응가스가 NH<sub>3</sub>와 CO<sub>2</sub>로 분리되고 정제된다. 이 가스들의 scrubbing water(세척수)는 NH<sub>3</sub>와 CO<sub>2</sub>를 함유하며 stripper에서 회수되고 있다.

Stripper는 직경 120 cm인 sieve tray 14개를 갖는 탑으로서 top tray에 공급되는 세척수(NH<sub>3</sub> 20-25%, CO<sub>2</sub> 10-15% wt)에서 회수한 NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> 증기(NH<sub>3</sub> 55-65%, CO<sub>2</sub> 30-35%, H<sub>2</sub>O 5-10% wt)는 overhead에서 배출하고 bottom으로 부딪는 H<sub>2</sub>O를 배출한다(Fig. 9)

재순환 계통의 모든 탑과 pipe line의 재료는 stainless 304이며 환경은 NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O계이다. Stripper는 7.9 atm 하에서 온도분포는 overhead 130°C, 중간 165°C bottom 176°C이며 부식이 가장 심했던 부분은 온도가 낮은 overhead와 top tray이었다. 이 부분의 부식이 극심한 것은 가스의 화학조성에 기인한 것이라 생각되고 있으나 부식기구는 해명되지 않고 있다.

#### Case 4 (Fig. 10, 11)

Stripper는 건설당시 shell은 stainless 304 clad된 것이며 tray는 두께 1/16"인 stainless 304 plate이었다. 처음 6개월간의 운전으로 overhead cover, shell의 상부, top tray 등이 침식되었으며 그중 top tray는 금속 박 처럼 열계되어 있었으며 shell의 stainless clad는 두께 7/16"이던 것이 1/4"이었다. stainless 304는 부각당함을 알고 overhead cover, shell의 부식된 부분, 부식된 tray 등은 stainless 319 L을 lining 하거나 대체하였다. 22개월후에 stainless 319 L tray는 다시 stainless 316 L로 교환되었으나 이것은 불과 67일만에 그 수명을 다하고 말았다(당시 stainless 319 L을 구할 수 없었다) 이들의 service life에서 부식속도를 추산하면

stainless 304 0.06—0.4 IPY

319 L 0.02 IPY

316 L 0.2 IPY

이었다.

부식은 tray의 수명단축 뿐만아니라 부식 생성물인 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 sieve hole을 막아 버리기 때문에 이것을 제

거하기 위한 소제작업을 하여야 하였다.

그 동안의 부식시편에 의한 시험 결과에 의하면 Ag, Ti, Ta, Zr 등의 귀금속, 희금속과 유리, Teflon 등의 비금속이 내식재료임을 확인하였을 뿐이었다.(Table 3)

전기화학적 방식의 하나인 cathodic protection을 시

Table 2. Corrosion Rate of Galvanically Coupled Specimen in Stripper (in absence of oxygen)

Couples	Corrosion rate, IPY
In Liq.	
SS 304	0.0000—0.0063
Aluminum 2S	0.04 —0.07
In Vapor.	
SS 304	0.002 —0.077
Aluminum 2S	0.003 —0.014

험하기 위하여 Al을 sacrificial anode로 하는 Al-stainless 304 galvanic couple(표면적 1:1)을 vapor phase와 liquid phase에 노출시켜 liquid phase에서는 방식됨을 확인하였다(Table 2).

그러나 여러가지 면에서 검토할때 결코 실용적인 해결 방안이 되지는 않았다.

결국 stripper의 방식은 1963년 3월 O<sub>2</sub>를 공급하여 stainless를 passivate 시키므로써 해결되었다. Pure O<sub>2</sub>를 공급하는 것은 H<sub>2</sub>와의 폭발 위험성이 있기 때문에(stripper에 H<sub>2</sub>가 혼입될 가능성이 있다) 재순환 계통에서 회수되는 재순환 CO<sub>2</sub>(O<sub>2</sub> 함량 1%V)를 stripper의 중간에 공급하여 overhead 배출가스의 O<sub>2</sub> 농도를 300—500 ppm로 조절하였다<sup>5)</sup>. 0.01—0.3 IPY이던 부식은 O<sub>2</sub>공급이후 0.00—0.01 IPY까지 억제되었으며 stripper 부식에 의한 운전정지 회수는 매년 20회 이던 것이 근년에 이르러 전혀 없게됐다(Table 4).

## 2. 암모니아 공장에서의 부식

NH<sub>3</sub>는 Harber process에 의해서 NH<sub>3</sub> 합성촉매(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe O 주제) 존재하에 450—500°C, 230—240 atm에서 합성되고 있다(NH<sub>3</sub>, 160 MT/D). N<sub>2</sub>는 공기 분리해서 공급되며 H<sub>2</sub>는 Texaco process인 증류의 부분산화에 의해서 원료가스(H<sub>2</sub> 45%, CO 45%V)를 수성가스 전환촉매(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 주제) 존재하에 수증기를 공급받으며 450°C, 27 atm에서 얻어진 전환가스(H<sub>2</sub> 65%, CO<sub>2</sub> 30%)에서 분리공급되고 있다.

이 공정에서 부식의 주원인이되고 있는 것은 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S이며 NH<sub>3</sub>가스, liq NH<sub>3</sub>, 공기분리 부분등에서는 부식피해는 아직 없는 것 같다.

Table 3. Average Corrosion rate in Stripper (Corrosion rate in IPY)

Material	Location*	In absence of O <sub>2</sub> (Before Feb. 7. 1963)	45 days Without O <sub>2</sub> and 23 days with O <sub>2</sub> (Feb 7 to Apr. 16. '63)	In the Presence of O <sub>2</sub> (After May. 26. 1963)
** SS 304	Liq Vapor	0.16 —0.41 0.001—0.08		Wt. Gain <0.0001
SS 316 L	L V	0.02 —0.09 0.03 —0.11	0.038 0.060	<0.0014 <0.0004
SS 317	L V	0.010—0.016 0.006—0.016		
SS 319 L	L V		0.040 0.055	Wt. gain Wt. gain
SS 321	L V			<0.0001 <0.0001
SS 347	L V			<0.002 <0.0000
SS 410	L V			>0.16 >0.16
Carpenter 20	L V	0.067 0.063	0.003 0.049	
Aluminum 2S	L V	0.02 —0.06 0.006—0.01		
Monel	L V		0.15 0.02	
Hastelloy B	L V	0.13 0.07		
Hastelloy C	L V	0.04 —0.05 0.04 —0.05		
Hastelloy F	L V	0.04 0.02 —0.03		
Lead (Chem. Pure)	L V	0.003—0.06 0.014—0.017		
Silver (Chem pure)	L V	0.0024 0.0005	0.020 0.0002	0.0003—0.001 0.0003—0.003
Tantalum	L V	0.0001	0.0001	0.0001
Titanium-55 (Comm. pure)	L V	0.002—0.006 0.0005	0.0006—0.0024 Wt gain	Wt gain "
Zircalloy-2 (Zirconium)	L V	Wt gain "	Wt gain "	Wt gain "
Epoxy resin coating	V		Blistered	
Glass reinforced bis phenol polyester plate	V		Blistered & cracked	
Teflon	L. V	Excellent	Excellent	Excellent
Polyethylene	L. V	Brittled & discolored to gray		
Ebonite	L. V	Swelled		
Glass	L. V	Excellent	Excellent	Excellent

\* Location of corrosion coupon (Fig. 9)

Liq ; down-corer of top tray

Vapor; over head cover

\*\* SS ; stainless steel

Table 4. Frequency of Stripper Shut-down

Year	1960	1961	1962	1963	1964	Total
Frequency	3	6	9	12	0	30
Day	12.8	23.1	22.0	23.9	0	81.8

Remarks 1. Shut-down cause; Corrosion and plugging of sieve holes by corrosion product  
2. Start-up January of 1960  
3. Oxygen feed March of 1963

#### 가. 원료가스에 의한 부식

원료가스는 400°C로 예열된 증유—수증기를 O<sub>2</sub>를 공급하던 35 atm 1, 400°C의 가스발생로에서 부분산화하여 생성되는 가스로서 주성분인 H<sub>2</sub>, CO 이외에 7—8%의 (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S)를 함유한다. 이 가스는 water quench되어 free carbon(유리탄소)을 분리하고 다시 2대의 scrubber에서 세척되어 C, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> 등이 제거되고 마지막 경제과정인 diethanolamine(DEA) 세척을 거쳐 수성가스 전환탑에 공급된다.

이 부분은 O<sub>2</sub> 및 원료가스 pipe line stainless 347, 증유—수증기 예열관에 stainless 316, DEA pipe line은 carbon steel, 탑의 tray는 stainless 410 등의 재료를 사용하고 있으며 부식을 겪고있는 부분은 가스발생로의 burner tip(Fig. 12), scrubber의 충전제인 steel ring, waste carbon disposal line 등이다.

#### Case 5

Scrubber는 2대 있으며 200°C의 가스는 첫째 scrubber를 거쳐 다시 40°C로 냉각되어 둘째 것에 공급된다.

둘째 scrubber에는 두께 1/16"인 steel ring이 충전되어 있는데 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S에 의해서 부식되어 매년 교환되고 있으며 부식속도는 0.06 IPY로 추산되고 있다. 첫째 scrubber의 충전제는 ceramic인데 파손과 마모가 심하였다. 이 조건에서 부식시험 결과 stainless, Al 등이 내식성이었으므로 Al-ring을 충전하여 시험중이다.

#### Case 6

원료가스에서 분리된 유리탄소는 물과 함께 약 300m 떨어진 곳의 탄소회수공장에 배출되고 있는데 steel pipe line이 부식되어 구멍이 뚫어지고 있으며 탄소회

Table 5. Corrosivity of Waste Carbon Suspended Drain Water

Materials	Corrosion rate, IPY
Cast Iron	0.0477
Carbon Steel	0.1142
Stainless 304	Wt. gain
Aluminum 2S	0.0111

수공장의 시설도 부식피해가 크다고 듣고있다. 탄소회액은 온도 80°C 이상이며

pH : 7.0

CO<sub>2</sub> : 50 ppm

H<sub>2</sub>S : 160 ppm

C : 0.24%

로서 H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>의 부식과 탄소입자의 erosion의 탓이

라고 보고있다. 시험결과 steel pipe 보다는 주철관을 사용하는 것이 내식성이라는 결론을 얻었다(Table 5)

#### 나. 전환가스에 의한 부식

28 atm, 450°C의 수성가스 전환탑을 통과한 전환가스는 수증기로 포화되어 있으며 주성분 H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 이외에 H<sub>2</sub>S(200—300 ppm) N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> 등 3—4%를 함유하고 있으며 상온까지 냉각되어 H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>를 분리하기 위하여 CO<sub>2</sub> 흡수탑에 공급된다. 전환가스가 냉각될때 생기는 응축수는 separator에서 분리되어 전환탑의 quench water로 이용되고 있다(Fig. 13).

가스전환 계통의 재질은 200—450°C 부분은 1/2 Mo steel, 100—200°C 부분은 stainless 347, 상온부분은 carbon steel 등이 쓰이고 있으며 열교환기는 stainless tube, separator는 stainless clad이며 전환가스 응축수의 pipe line 및 pump는 steel이었다.

이 계통의 모든 부식은 pH 4, CO<sub>2</sub> 0.5%, H<sub>2</sub> 0.01% wt인 응축수에 기인한 것이며 steel pipe와 pump가 회생되었다.

#### Case 7

전환가스 pipe line의 저온부의 steel pipe는 응축수의 부식으로 매년 점검수리되고 있으며 이미 두번의 파열사고를 겪었다. 전환탑의 quench water pump는 원래 cast iron impeller이었고 pipe line은 steel이었다. Pump는 9개월 운전후에 이미 심하게 침식되었었고 20개월후에는 carpenter 20 stainless pump와 대체되었다. Quench water pipe line도 2년후에 stainless 304로 교환되어서 부식문제는 해결되었다. 전환탑 내부의 stainless 316 quench water ring도 2년후에 교환되었다(Fig. 13).

전환가스 응축수(40°C)의 부식은 carbon steel 0.063, stainless 0.000 IPY이었으며 carbon steel은 sacrificial Al anode로 cathodic protection 하였을때 0.037 IPY로 억제됨을 확인하였다.

#### 다. MEA 계통의 부식

CO<sub>2</sub> 흡수탑에 공급되는 상온의 전환가스는 20% Monoethanolamine(MEA) 수용액과 접촉되어 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 등의 acid gas가 제거되어 overhead에서 H<sub>2</sub>만 분리된다. 이들 acid gas와 결합한 MEA는 MEA—carbonate, —sulfide로 되어 100—130°C의 재생탑에서 요소합성을 CO<sub>2</sub>를 유리하고 재생되어 재순환 한다(Fig. 13).

MEA 계통은 reboiler를 제외한 열교환기와 pipe line은 carbon steel이며 탑의 tray는 stainless 410으로 되어 있다. Pump, pipe line과 열교환기의 모든 부분에서

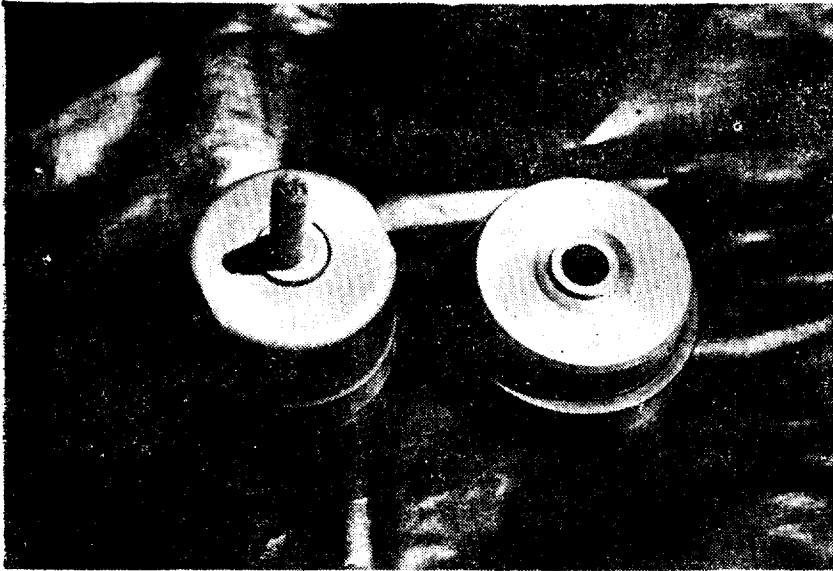


Fig. 1. Let-down valve showing erosion-corrosion after six to twelve months operation.

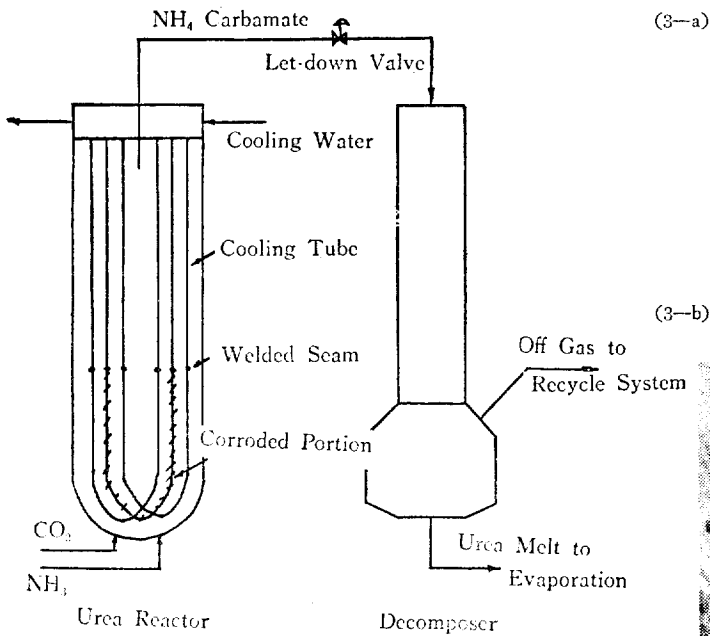


Fig. 2. Urea synthesis section

(3-a)



(3-b)



Fig. 3. Stainless cooling tube in urea reactor, showing galvanic corrosion caused by oxygen deficiency

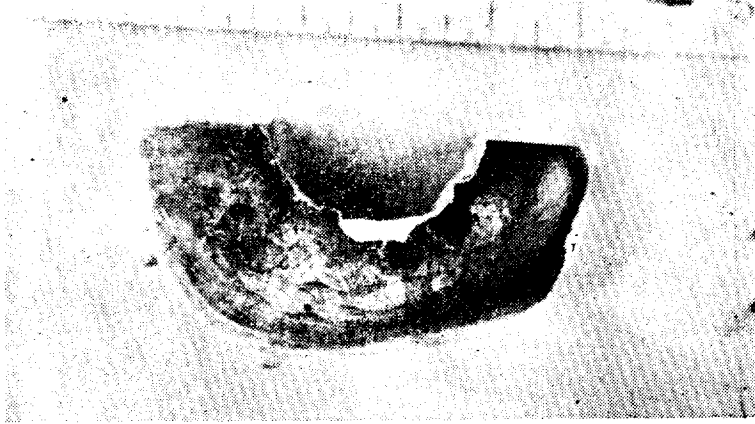
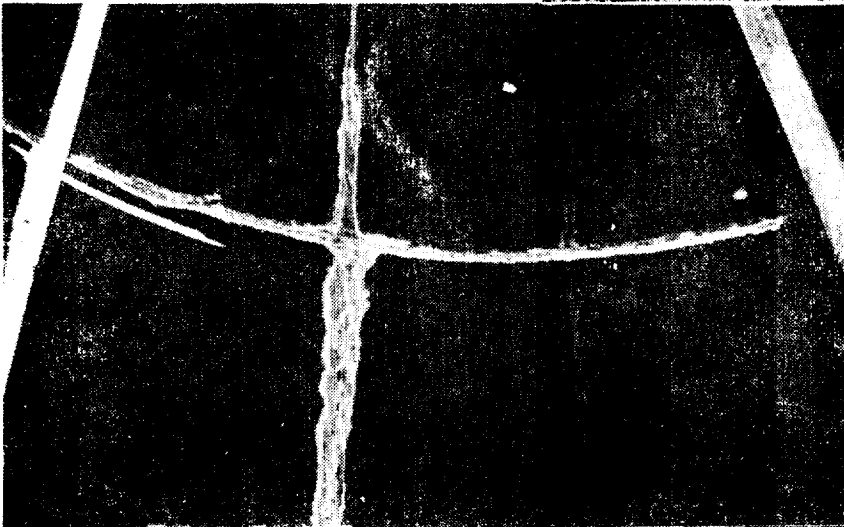


Fig. 4. Cross section of welded seam of reactor cooling tube, showing cracking.



Fig. 5. Microphotograph of crack in fig. 4.

Fig. 6. Welded seam of reactor liner, showing corrosion attack.



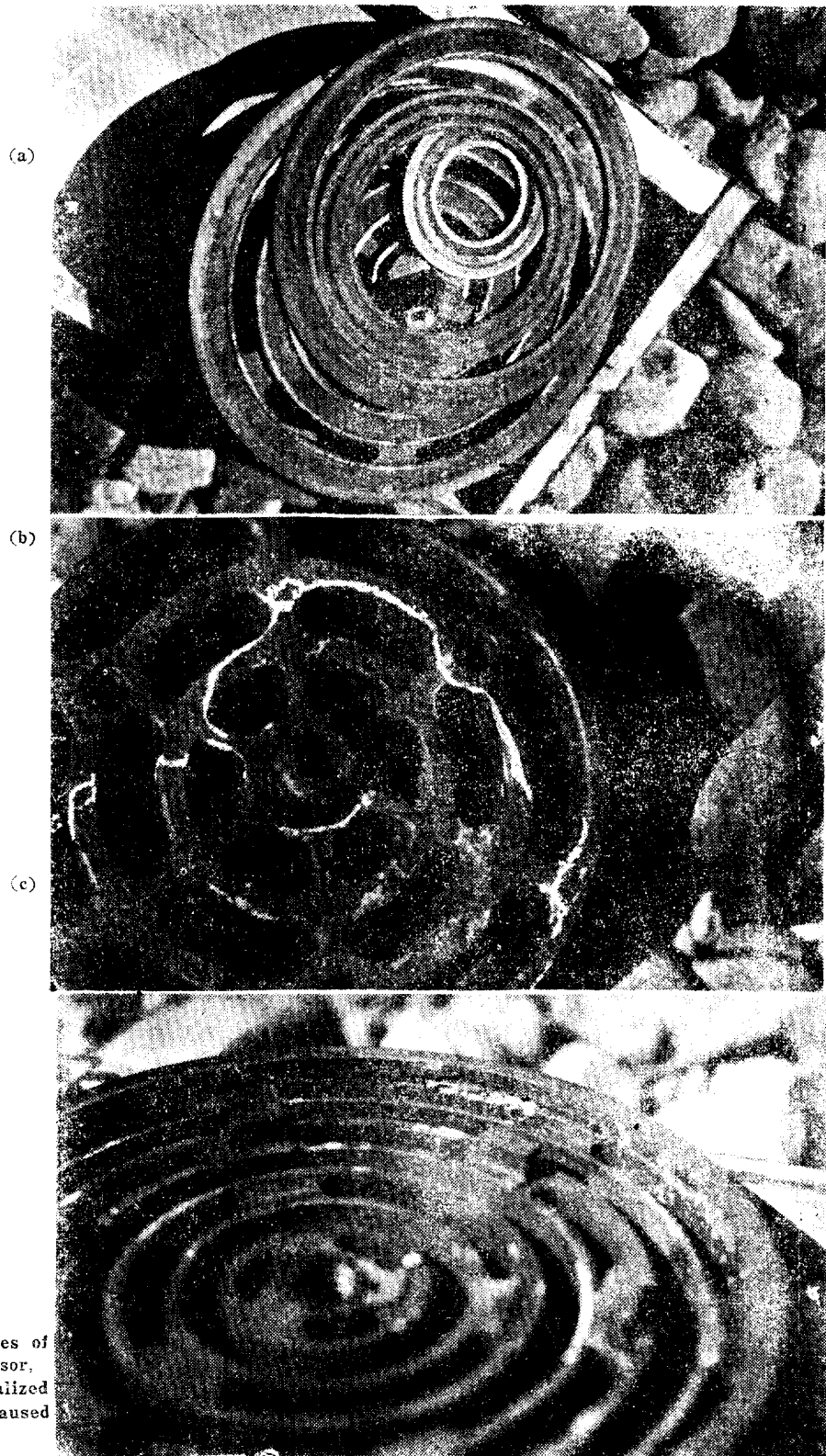


Fig. 8. Suction valves of  $\text{CO}_2$  compressor, showing localized corrosion caused by wet  $\text{CO}_2$ .



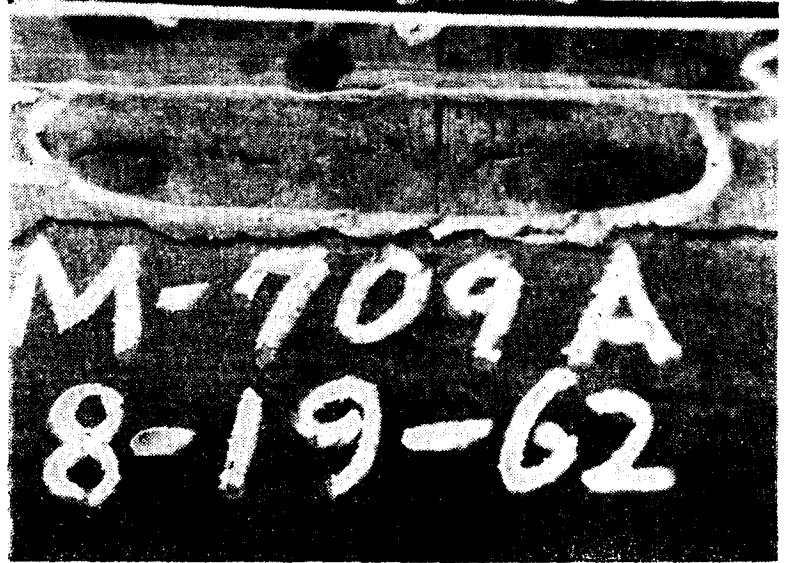


Fig. 7. Inside of flange of evaporator, showing cracks.

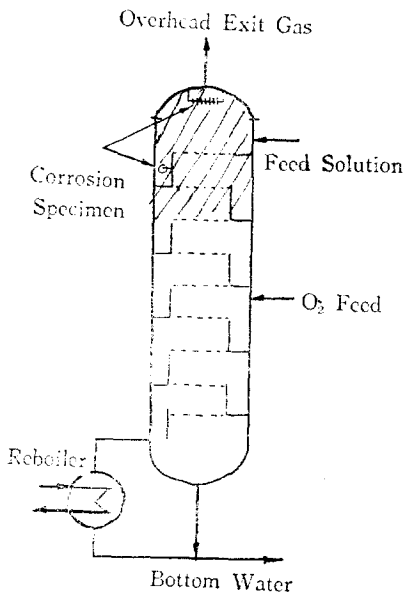


Fig. 9. Stripper

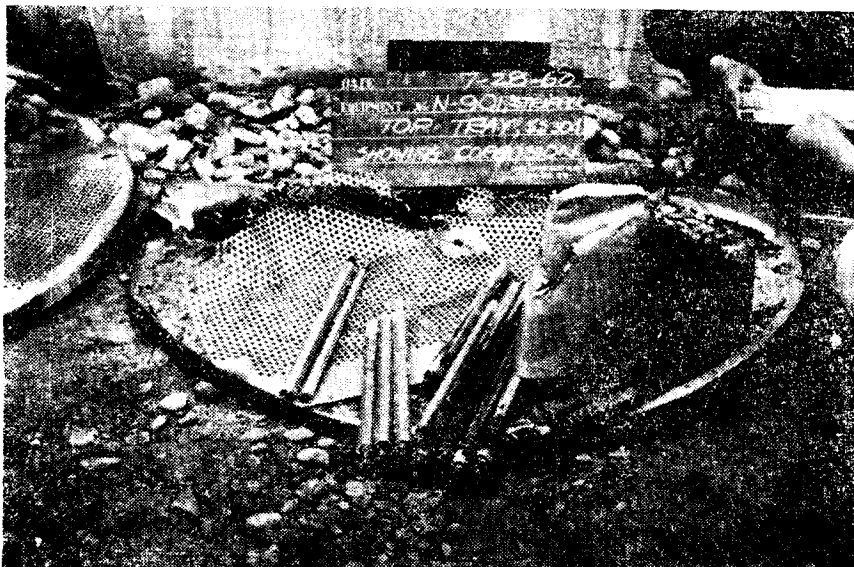


Fig 10. Stainless steel traps, and support, bolt in stripper, showing severe corrosion damages after first six months operation

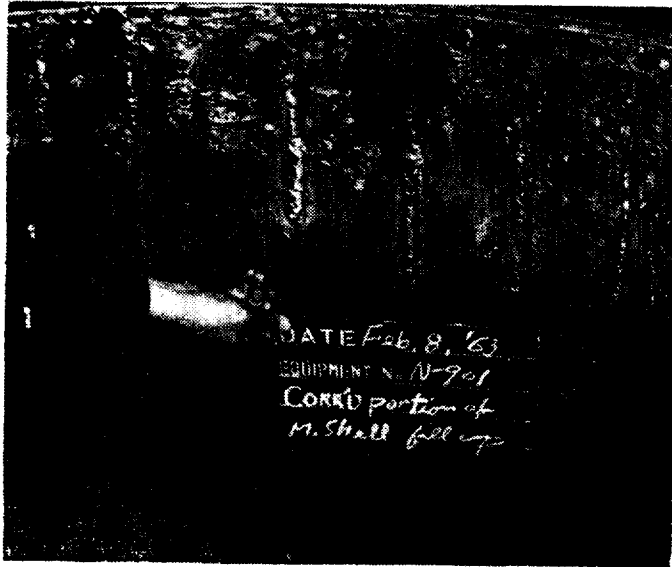


Fig. 12. Burner tip, incolal alloy, showing dry corrosion attack caused by oxygen.

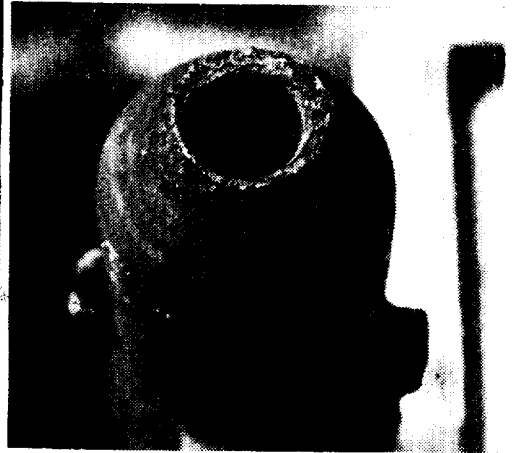


Fig. 11. Stripper liner, showing corrosion attack and weld repair

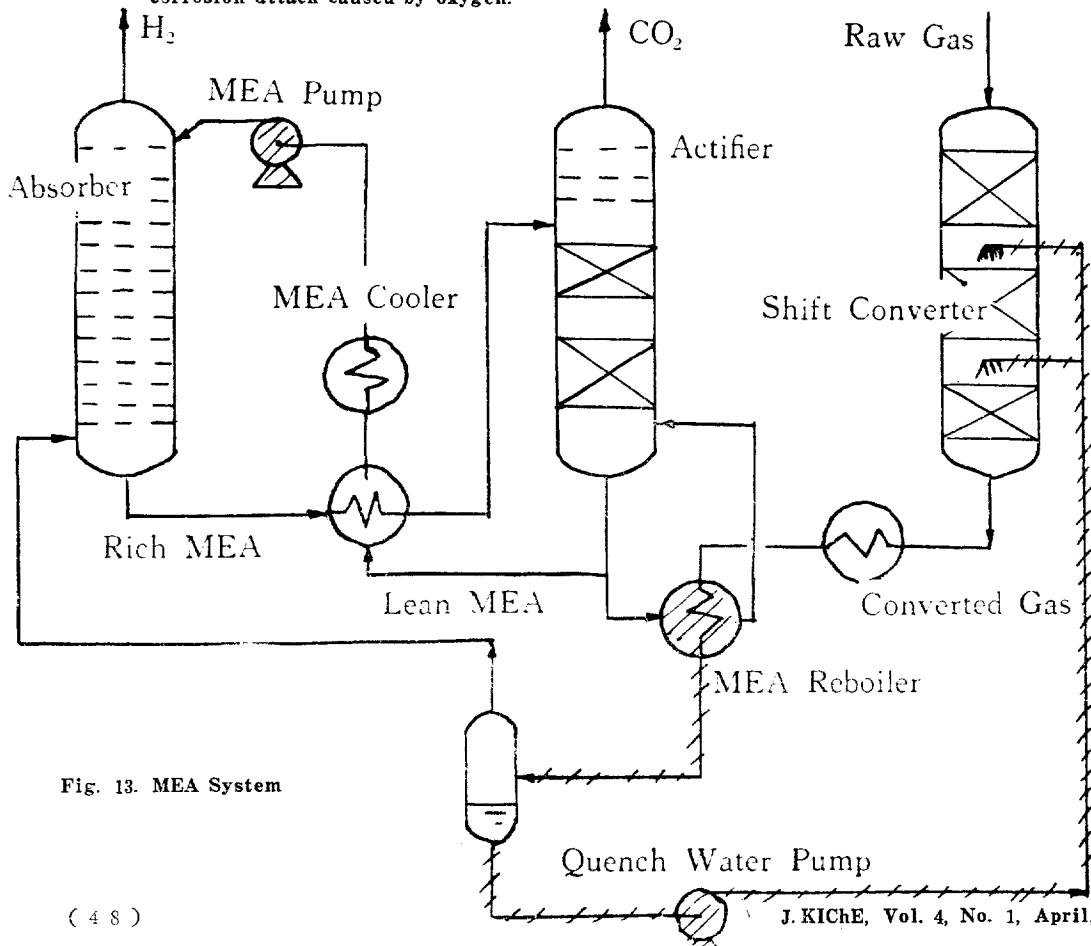


Fig. 13. MEA System



Fig. 14. Impeller of MEA recirculating pump, showing cavitation corrosion

Fig. 15. Stainless tube bundle of MEA reboiler, showing severe local attack and scale.

Fig. 16. Boiler tube, showing explosion caused by erosion





Fig. 17. Underground steel pipes, showing dilute acid solution from cation exchanger after three years service (power plant)

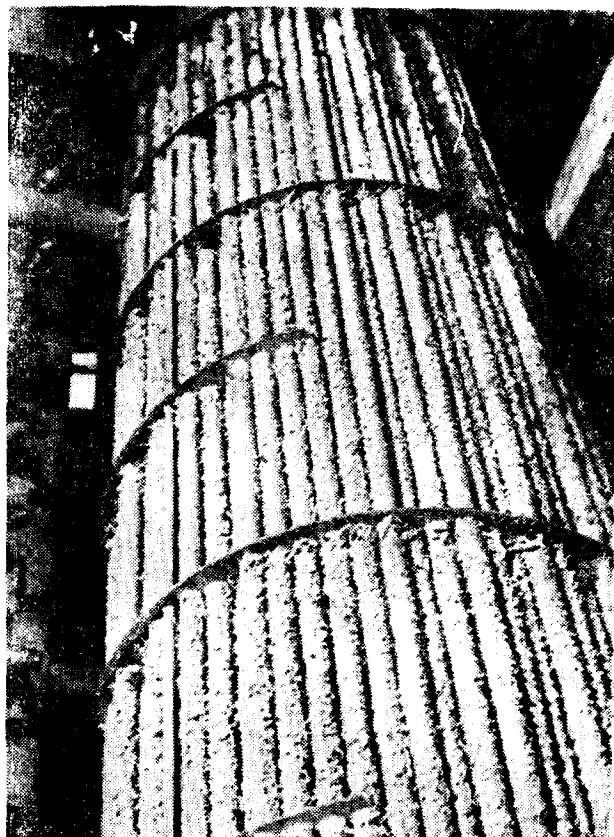


Fig. 18. Tube bundle of  $\text{NH}_3$  compressor intercooler, showing deposition of water scale caused by cooling water contamination with  $\text{NH}_3$  (urea plant)

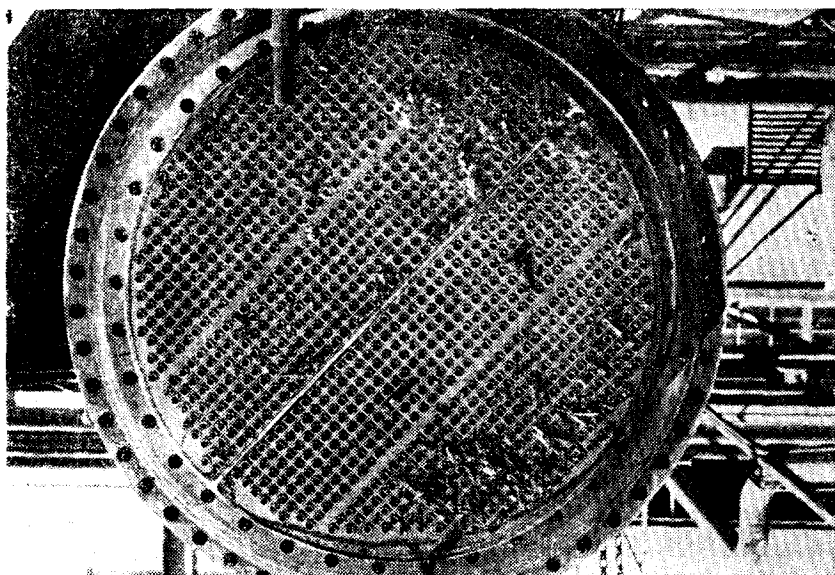
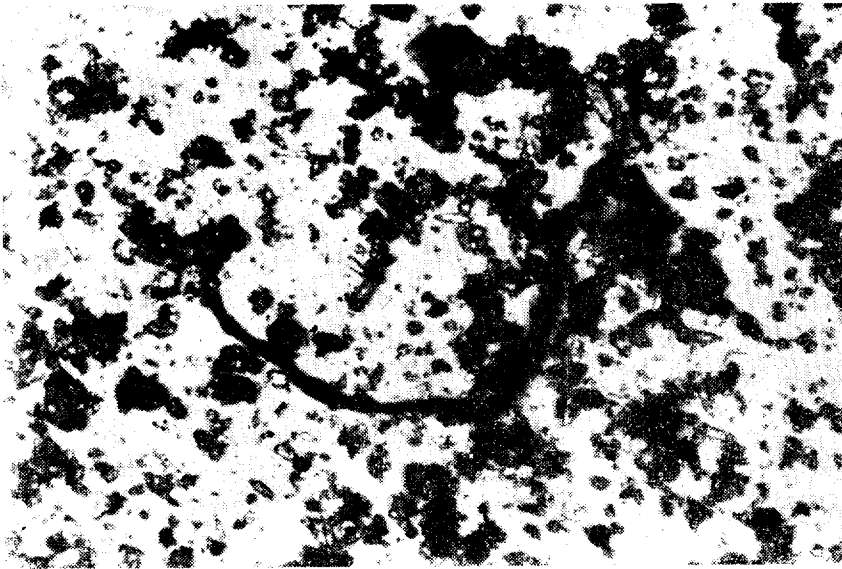


Fig. 19. Tube sheet, showing deposition of scale caused by  $\text{NH}_3$  leak to water side ( $\text{NH}_3$  plant)



(a)

Fig. 20. Microorganisms  
found in cooling  
water (MEA  
cooler)

a; Algae and iron bacteria  
b, c; iron bacteria



(b)



(c)

서 부식을 겪고있으나 그중에서도 stainless reboiler 가 가장 심각한 방식의 대상이 되고있다(Fig. 14, 15).

#### Case 8

Reboiler 는 재생탑의 온도를 유지하여 Lean MEA (재생된 MEA 용액)의 acid gas 를 stripping 하기 위한 열교환기로서 stainless 316 tube bundle 의 내부를 180°C 의 전환가스가 지나면서 shell side 의 Lean MEA 를 110°C 로 유지하며 acid gas(주로 CO<sub>2</sub>)를 strip 한다. 이 tube 는 acid gas 를 유리시키는 MEA 쪽에서 부식되는데 구멍이 뚫리던 급격히 CO<sub>2</sub> 제품의 순도를 저하시키고 운전정지의 빈번한 원인이 되어 있다.

CO<sub>2</sub> 흡수탑의 rich MEA(acid gas bearing MEA 용액)와 MEA 재생탑의 Lean MEA 의 부식은 carbon steel 0.0002, stainless 0.0000 IPY 이었으나 reboiler 의 stainless tube(두께 1/16'')는 6—12 개월 간에 심한

국부부식과 pitting 때문에 구멍이 났으며(0.06--0.12 IPY) 매년 수백개의 tube 를 교환하고 있다(Fig. 15).

대개 부식되는 부분은 180°C 의 가스가 들어오는 고온의 부분뿐이고 다른 부분은 거의 침식되지 않고 있다. Lean MEA 중의 MEA-salt 는 저온부분에서 보다는 고온부분의 tube 표면에서 주로 CO<sub>2</sub> 가스를 맹렬히 유리할 것이므로 hot tube 가 더욱 부식된다. 또 이 부분에는 용액중의 sludge 와 scale 이 석출하여 무수한 국부전지를 구성하고 전기화학적 요인이 상승작용하여 부식을 촉진한 것이라 생각하고 있다.

MEA reboiler 의 방지대책으로서 (1) tube 가 과열되지 않도록 할것(2) rich MEA 의 acid gas loading 을 0.3 mol acid gas/mol MEA 이하로 유지 할 것 (3) Lean MEA 에 대해서는 0.1 mol acid gas/mol MEA 이하로 유지할 것 (4) sludge, suspended matter 를 제거할 것 등등을 고려하여 방식에 노력하고 있다.

Table 6. Chemical Compositions of Alloys

Stainless Steels(ASTMA-240)	C max	Mn max	P max	S max	Si max	Cr	Ni	Other
304	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	18-20	8-12	
316 L	0.03	2.00	0.045	0.030	1.00	16-18	10-14	Mo 2-3
317	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	18-20	11-15	Mo 3-4
319 L(1)	0.025	1.72	0.014	0.010	0.83	17-21	13.04	Mo 2.50, Cu 0.08
321	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	17-19	9-12	Ti 5xC min. 0.70 max
347	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	17-19	9-13	Cb+Ta 10xC min, 1.10 max.
410	0.15	1.00	0.040	0.030	1.00	11.50-13.50	0.75	
Carpenter 20 Cb (2)	0.07	2.00			1.00	19-21	30.36	Mo 2-3, Cu 3-4, Cb+Ta 8xC min, 1.00 max.
Urea Reactor Tube (3)	0.02 -0.03	1.44 -1.77	0.028 -0.030	0.011 -0.014	0.42 -0.44	18.1-18.2	12.1 -12.4	Mo 2.26-2.46 Ti 0.02 Cu 0.02-0.03, Cb trace

Nickel Alloys (from Japanese Corrosion Hand Book)

	Ni	Cu	Fe	Cr	Mo	Si	Mn	C	S	Other
Monel	67	30	1.4			0.1	1	0.15	0.01	
Inconel	76	0.2	7.5	15.5		0.25	0.25	0.08	0.007	
Hastelloy B	60		3		32	1	1			
Hastelloy C	51		6	17	19	1	1			W 5
Hastelloy F	44-47	0.15	Bal	21-23	5.5-7.5	1	1.2	0.08	0.03	Co 2.5, W 1, Ta 0.5 Cb 1.75-2.5

Copper Alloys (From Japanese Corrosion H.B.)

Admiralty Brass Cu 70, Sn 1, Zn 29.

Remarks: (1) A typical analysis by maker, Phoenix steel corp.

(2) A typical analysis by maker, The Carpenter Steel Co.

(3) Analysis by City Testing & Research Lab, Inc.

### 3. Utility 부문의 부식

Utility 부문은 증기, 전력, 용수 및 압축 공기를 공급하는바 그 규모는 전력 15,000 KWH, 증기 4,000 MT/D(2,500 MT는 발전용), 냉각수 240,000 MT/D, Boiler 용수 1,300 MT/D 등이다. 연료로는 무연탄 500 MT/D(회분 25%, S 0.5%) 중유 20 MT/D(S 3.5%)를 소비하고 있다.

증기생산 및 발전시설에서 특기할 만한 부식은 감식되지 않았으며 steam turbine, boiler tube(Fig. 16) ash disposal line, stack gas I.D. fan 등의 erosion은 상대적으로 생각되고 있으며 air preheater의 acid attack, oil burning boiler tube의 fuel oil ash corrosion 등에 의한 피해는 없었다.

Boiler 용수는 양이온 교환기(H cycle)에서 연화하여 deaeration,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  첨가로서  $\text{O}_2$ 를 제거하고 NaOH—phosphate 처리로서 pH를 조절하고 있다. Boiler 수의 부식성은 크지 않으며 140—145°C에서 carbon steel의 부식은 0.0008 IPY 이었다.

증기 및 용수에 의한 부식은 아직 확인되지 않았으나 큰 발생은 없었다.

Utility 부문에서는 용수처리용 약품인  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  용액의 부식, 양이온 교환기의 하수관의 부식(Fig. 17) 등이 있었으나 가장 문제거리는 냉각수에 의한 냉각기의 부식이었다.

냉각수(pH 7—8, 경도 100 ppm, conductivity 150 micro ohm<sup>-1</sup>, cm<sup>-1</sup>)는 약 80 대의 냉각기에 공급되고 있는데 냉각기의 tube는 거의 전부가 admiralty brass이며 나머지는 stainless 또는 carbon steel이다.

Carbon steel tube의 경우는 내부에 rust tubercle이 성장하여 침식이 심하면 구멍이 나서 냉각수가 오염되어 Ca—scale을 석출하고 plugging 된다.

Stainless tube에서는 아직 사고는 없었으며 admiralty tube에 있어서는 tube 자체는 내식성이나 tube sheet의 crevice corrosion 때문에 위에서와 같은 장애를 초래한다.

냉각수의 부식은 carbon steel에 대해서 20—30°C (cooling water inlet)에서 0.005 IPY 25—35°C(cooling water return)에서 0.008 IPY이며 수중의 dissolved  $\text{O}_2$ 는 냉각기를 지나는 동안에 그 1/2이 소비됨을 확인하였다. 이러한 냉각수의 부식은 polyphosphate, chromate, 또는 amine 계의 부식억제제를 공급하여 억제할 수 있으나 불과 몇대의 냉각기를 위해서 전 냉각수를 처리하는 것은 극히 곤란한 문제일 것이다.

### Case 9

$\text{NH}_3$  압축기 intercooler(original design은 carbon steel tube side에 liq.  $\text{NH}_3$ , shell side에 냉각수)가 2년후에 부식되어 냉각수가 오염되어 Ca—scale이 shell side에 석출되었다. Tube bundle은 inhibited acid cleaning하고 수리하여 거듭 사용하였으나 드디어는 carbon steel tube를 admiralty—carbon steel duplex tube(이중관)를 사용하고 냉각수는 tube side에 통과도록 설계변경되었다(Fig. 18).

### Case 10

MEA냉각기의 tube는 admiralty—carbon steel duplex이며 냉각수는 admiralty(tube side) 내부를 통과한다 한때 MEA 소비량이 너무 많아서 원인을 조사한 결과 평시 100 micro ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>이던 냉각수의 conductivity는 4,000 까지 상승하였음을 확인하여 냉각기를 점검하였더니 tube sheet의 crevice corrosion 때문에 MEA가 새나갔으며 tube 내부에는 Ca—scale와 청취의 Cu comp'd가 석출되어 있었다. 이것은 tube가 뚫어진 것이 아니었기 때문에 tube를 plug하여도 큰 효과는 없었다. 이와 똑 같은 현상은  $\text{NH}_3$  condenser에서도 경험하고 있다(Fig. 19).

냉각수의 또 하나의 부식과 관련된 장애는 suspended solid, sludge, 미생물등이 냉각 내부에 퇴적 또는 서식하여 aeration cell을 형성하여 부식을 유발하는 것인데 충비에서는 아직 큰 장애의 원인이 되고 있지는 않았으나 냉각수계통이 recirculating system이던 당시는 액체연소와 황산구리를 공급하여 미생물의 서식을 방지하였었다. 냉각기 중에는 허다한 Algae와 Iron bacteria 등이 발견되고 있다(Fig. 20).

이상은 충비의 경현이었으나 이런 종류의 부식은 진행속도가 느리고 육안이나 운전조건의 이상으로 감별되어 정비할 수 있는 경우가 많다. 그러나 지금까지의 경험은 실제의 부식피해에 비하면 “빙산의 일각”에 불과할런지도 모를 일이다. Stress corrosion cracking, 등 쉽게 발견되지는 않으나 급격히 부식이 진행되어 예고없는 큰 사고를 초래하는 종류의 부식에 대한 조사와 그 예방 대책에 대해서도 끊임없는 관심을 가져야 할 것이라 믿는다.

### 인용 문헌

- (1) "Corrosion-A Short Course", NACE, Feb. 1952
- (2) Corrosion, Vol. 15, No. 11, p 91(1959)
- (3) Materials Protection, Vol. 3, No. 5, p41 (1964)
- (4) A.A. Eremin, et al, Chemical Abstract, Vol. 54, 14053-a A.T. Krasil'shchikov, C.A. Vol. 33, 944-1
- (5) 홍도정(충비) E.R. Johuson(Allied Chem. CO.) U.S. Patent 출원중