

湖肥羅州工場の 腐蝕問題와 措置

丁 炳 璿*

1. 序 論

當工場은 1962 年 12 月 建設工事が 完了되었으며 尿素 250 T/D 의 施設容量이었다. 工程은 가스化工場을 비롯하여 脫硫, 가스轉化, 가스精製, 가스分離, 암모니아合成, 尿素合成, 空氣分離 등 8 個로 大別할 수 있으며 發電所 (20MW)가 여기에 附設되어 있다.

가스化工場의 水性가스製造用 原料는 石炭으로 其 規格이 複雜하여 磷接 和 順炭은 單獨運轉이 어려웠으며 江原道長省炭단이 單獨運轉이 可能하였다. 試運轉 初 부터 規格炭의 購得難과 長距離輸送, 固體操作等에 의한 가스化工場의 차진 事故等 어려운 條件下에서 運轉되어 오던중 1969 年 8 月에는 가스化用 原料인 石炭을 油類로 바꾸었으며 同時に 施設容量도 尿素 375 T/D 로 擴張하였다.

發電所 boiler 의 燃料 亦是 昨年과 今年에 油類代替에 成功하여 石炭은 그 자취를 감추게 되었다.

當工場은 主產物인 尿素 以外에 68 年 10 月에는 日產 Methanol 50 屯, 窒酸 10 屯 規模의 工場을 建設하였으며 Argon Gas, Dry Ice, Single Crystal(Ruby 등), 不凍液 등의 副產物을 生産하는 綜合化學工場이다.

其間 약 7 年동안의 稼動中 여러가지 事故가 發生하였으나 여기서는 主로 配管系統의 腐蝕과 其 措置에 對하여 紹介코져 한다.

2. Raw gas line, T-part

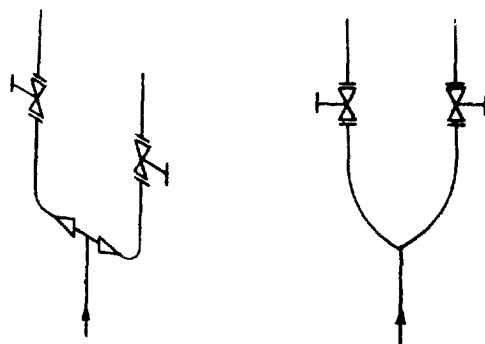
Raw gas line 의 材質은 St 35.29 (STPG 38)인 Carbon steel 이며, 外徑은 216mm, 두께는 6mm, 운전온도는 93°C, 운전압력은 20 atm., Raw gas 의 成分은 CO_2 —3.04% CO —38.5%, H_2 —56.25%, CH_4 —0.80%, $\text{N}_2 \cdot \text{Ar}$ —0.84%, H_2S —<1ppm 이다.

Raw gas line 은 一般的으로 CO_2 와 H_2S 에 의한 Acid corrosion 으로 全面腐蝕을 받고 있으나 특히

Elbow part 나 T-part 는 심한 Pitting 과 Erosion 에 依한 腐蝕이 이어나고 있다. 이의 主原因은 Raw gas 가 흐름에 따라 飽和溫度以下에서 생기는 물방울에 CO_2 가 용해되어 Carbonic acid 에 의한 것이며 특히 Elbow part 에서는 이들 물방울의 Attack 을 받아 Erosion 이 並發되고 있다. 當工場에서는 X-Ray 와 Audi gauge 등



Fig. 1. Corroded Raw Gas line T-part by X-Ray.



CO_2 :3.04% CO :38.57 H_2 :56.75
 CH_4 :0.80 N_2Ar :0.84 S:1ppm
 St35.29 (STPG 38 ϕ 216×6 93°C 20 atm.

Fig. 2 Raw gas line T-and Y-part

*湖南肥料 羅州工場

을 사용하여 腐蝕面을 測定하고 있다.

Raw gas line의 Elbow part는 65年 5월에 Original material size로 交替했으며 67年 9월에 X-Ray로 다시 check한바 두께가 4mm까지 減어졌음이 確認되어 同一材質 두께 8mm로 交替하였다. 특히 T-part는 Raw gas의 흐름과 直角으로 부딪치게 되므로 甚한 腐蝕이 發生하여 66年 6월에 同一材質로 交替하였고 67年 4월에 다시 check한바 同一現象이 發見되어 T-part를 두께 8mm의 Y-part로 改造하여 flow를 緩慢하게 措置하였다. Fig. 1은 T-part의 pitting을 X-Ray로 撮影한 것이며 Fig. 2는 T-part와 Y-part를 比較한 그림이다. 이후 Y-part는 계속 운전되었으며 69年 4월에 PM-schedule에 依據 交替하여 현재에 이르고 있다 Fig. 3은 Y-part의 實物사진이다.

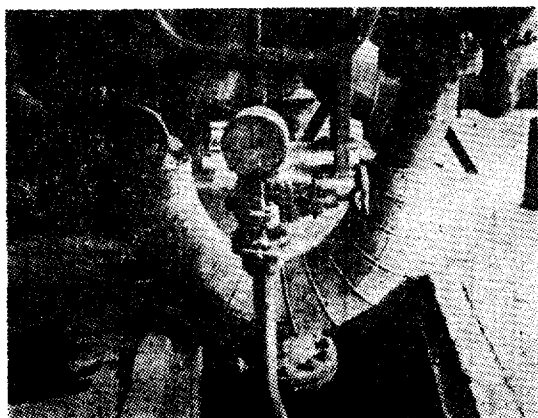


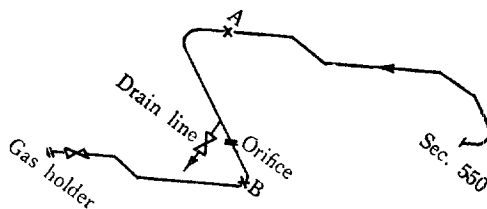
Fig. 3. Actual view of Y-part.

3. CO₂ gas line

CO₂ gas line의 材質은 St 37.21 (SGP) Carbon steel이며 外徑은 520mm, 두께는 5mm, 운전온도는 40°C, 운전압력은 0.06 atmg.,이며 CO₂의 純度는 99.7%이다. CO₂ main line은 운전압력이 낮기 때문에 설사 腐蝕이 심하여 Pinhole이 생기는 경우라도 工場操業에 큰 支障이 없다.

試運轉以來 계속 稼動되어 오던중 67年 9월에 Orifice 밑 部分에 Pinhole이 처음으로 發見되었으며 주위의 두께는 0.1~0.3mm로 減어져 있었음 pinhole을 中心으로 약 5mm을 Steel plate를 Rolling하여 交替하였으며 70年 1월에 Fig. 4의 A地點의 Elbow part에 2개의 pinhole이 생겨 약 40cm의 Batching을 하였다. 70年 4月 大整備時 全 line을 Check한바 Elbow part가 pitting이 심하여 이를 交替하였으며 Fig. 4의 A부터 B까지의 pipe line은 밑 部分이 2.1~3.0 mm 두께로 甚腐蝕되었음이(Fig. 5 참조) 發

見되어 A와 B地點을 절단하여 180° 돌려서 再配管하였다. CO₂ Gas line은 大部分 pipe의 밑 部分에 腐蝕이 심하나 이의 原因은 流速이 적은 CO₂ 가스가 pipe를 흐르는 동안 飽和溫度以下에서 생긴 물방울이 Orifice를 前後해서 pipe 밑 바닥에 모이게 되고 여기에 CO₂ Gas가 溶解되어 Acid corrosion 現象이다. 이에



St 37.21(SGP) $\phi 520 \times 5\text{mm}$, 40°C, 0.06 atmg.

Fig. 4. CO₂ gas main line.

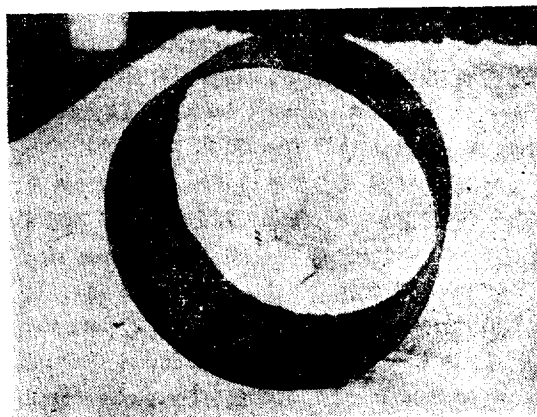


Fig. 5. Section of corroded CO₂ gas pipe.



Fig. 6. Actual view of CO₂ gas main line.

對한 特殊한 措置는 中和劑의 使用 및 耐蝕材質로는 交替方法 등이 있으나 경제성이 없으므로 當工場에서는 pipe의 밑부분에 모이는 酸性凝縮水를 除去키 위하여 drain을 新設措置하여 異常없이 運轉中에 있다.

4. Raw gas line (Saturator Outlet)

工程을 簡略하게 說明하면 Raw gas는(Fig. 7 참조) Saturator 밑으로 드리와 Hot water로 飽和된 다음 약 170°C로 나오며 1차로 High pressure steam(370°C, 27atmg.) Injection으로 220°C가 된다음 Heat exchanger를 거치면 약 330°C의 Raw gas가 Reactor로 드러가게 되며 나오는 가스와 熱交換하게 된다. 2차 HP Steam은 Raw gas의 溫度가 330°C에 未達인 경우에 만 使用토록 되어 있다.

1963年 試運轉當時 Saturator outlet line의 材質은 St 35.8 (STB 35)인 Carbon steel이며 外徑은 267mm 두께는, 6.5 mm, 운전온도는 170°C, 운전압력은 20 atm가이다.

試運轉後 操業時間이 2,071時間이 되던 1963年 9月 29日 10時 three-way control valve 다음 A地點(30~40cm) 即 擴大部分 NW 200/250과 直角曲管의 中間에 있는 壓力計와의 熔接部分 pipe가 破裂되므로써 全工場이 緊急停止되었다. (Fig. 7 左圖참조) 이 事故의 原因은 다음 세가지를 들 수 있었다. 1) Carbon steel이 Raw gas중에 含有되어 있는 CO₂와 H₂S 등에 의한 Acid corrosion으로 Pipe가 蝕어졌다. 2) Saturator에서 나오는 Raw gas중에는 Catalyst dust가 들어있었으며 더우기 Saturator 바로 뒤에 있는 Three-way control Valve는 機能上 通常 大部分의 Raw gas를 Main line과 第一熱交換器를 通過하여 Reactor에 이르게 하고 溫度條件에 따라 少量만을 Bypass line으로 迂廻시키고 있으므로 Raw gas中の Catalyst dust가 事故地點 밑에 蓄積되었으며 이곳에서는 Raw gas가 Throttling된 狀態이므로 Gas의 流速이 急激히 增大하여 破裂部分에 심한 Erosion을 이르게했다. (Fig. 7 左下圖 A-Detail 참조), 3) 壓力計와 pipe의 熔接部分에 欠陥이 Stress corrosion의 原因이 될 수 있으며 더우기 1차 HP Steam injection 다음 이라는 點으로 보아 Thermal shocking도 考慮될 수 있었음. 상기와 같은 事故原因을 除去키 위하여(Fig. 7 右圖 참조)

1) acid corrosion이나 catalyst dust에 의한 Erosion을 防止키 위하여 Carbon steel을 V₂A(SUS 29) stainless steel로 交替하였음. 2) Catalyst의 粉化를 防止키 위하여 Hardness가 낮은 새 촉매로 交替하였음. 3) Thermal stress를 防止키 위하여 1차 HP Steam injection

地點을 1.8m에서 8.8m 上部로 옮겼으며 Reactor top의 2차 HP Steam injection도 three-way control valve 바로 뒤로 옮겼음. 以上과 같이 措置하여 異常없이 運轉中 4,391時間이 되던 1964年 10月 15日 23時 맹렬한 爆音과 함께 두번째의 破裂事故가 發生하였다. 破裂部分은 1차 HP Steam injection 下部 1.5m地點이었다(Fig. 7 右圖참조). 처음엔 事故의 原因을 가스의 爆發이나 Chrom steel의 Chrom carbide 形成으로 推定했으나 爆發을 誘發할 可能性이나 證據가 전혀 없었으며 X-Ray diffraction으로 調査한바 Chrom Carbide의 흔적은 전혀 없었으며 Ti로 Stabilize한 V₂A Extra라는 材質로 보아 首肯이 되었다. HP steam injection 下部 1.5m의 事故地點을 考慮하면 이번 경우도 Thermal Shocking은 배놓을 수 없는 原因中の 하나였었다. 破裂試片을 西獨 Lurgi Metall Gesellschaft에 보내어 調査한바 Cl⁻나 SO₄⁼에 의한 Austenitic Stainless steel의 Spannungsriß Korrosion임이 確認되었다. 이것은 文獻에도 紹介되어 있는 Cl⁻에 의한 18

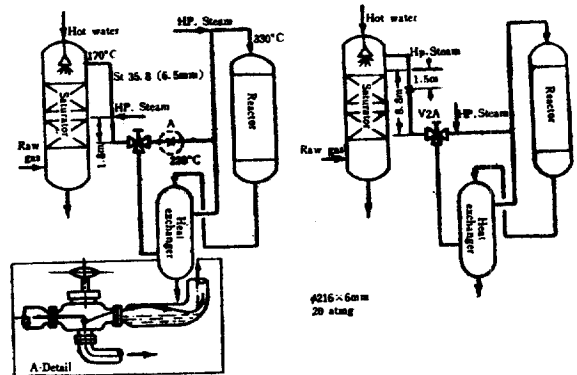


Fig. 7. saturator outlet line of pre and after accident I.



Fig. 8. Section through V₂A stainless steel showing transcrystalline stress corrosion cracking.

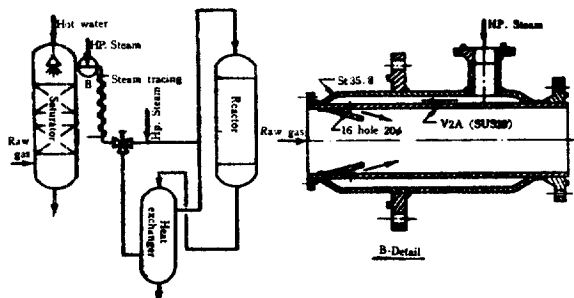


Fig. 9. Modified saturator outlet line of after accident II.

—8 Stainless steel에서 흔히 있는 Transcrystalline Stress Corrosion cracking(粒耐龟裂)임이 判明되었다. (Fig. 8 참조)

Cl⁻는 HP steam 및 Raw gas(coal, gahet steam)에서 따라올 수 있으며 SO₄⁼는 脫硫工程을 거쳐나온 硫黃化合物의 酸化에 基因한 것으로 判斷된다. 위와같은 事故原因을 감안하여 다음과 같은 措置를 取하였던바 현재까지 異常없이 運轉中에 있음.

1) 가스中の 미량의 Cl⁻u SO₄⁼ 完全除去는 不可能하므로 pipe 材質을 Transcrys talline stress corrosion에 鈍感한 St 35.8 Carbon steel로 바꾸었음. 2) 管材質이 Carbon steel이므로 CO₂에 依한 Acid Corrosion을 防止키 위하여 管全體를 蛇管으로 steam tracing하여 溫度變化를 없게 하였음(Fig. 9 右圖 참조).

3) 1차 HP Steam injection地點을 saturator outlet에 密着시키는 한편 HP Steam flow가 pipe內壁에 直接 부딪치지 않게 하기 위하여 二重管으로 하였으며 그 상세한 그림은 Fig. 9 右圖 B-Detail에 나타냈다. 그리고 Raw gas가 saturator에서 Hot water로 飽和된 때 Hot water의 carry over를 防止키 위하여 Saturator 내에 Demister 6개를 設置하였다.

5. Boiler tube corrosion (Caustic embrittlement)

當工場에는 Steam 75 T/h Boiler가 2臺 있으며 20 MW 出力의 발전소가 부설되어 있다. Boiler는 石炭 90%, Oil 10%의 混燒用으로 63年度부터 稼動되었으나 其間 石炭燃焼에 依한 많은 事故가 發生하였다. 이 事故를 除去키 위하여 69年度에 No. 1 Boiler, 今年上半期에는 No. 2 Boiler를 各各 石炭에서 油類全燒用으로 成功裡에 改造하였다.

지금까지의 運轉期間中에는 여러가지 形態의 事故가 있었으나 여기서는 Boiler Riser tube의 Rupture 가운데 Caustic Embrittlement의 경우를 紹介한다.

Fig. 10은 Boiler Riser tube의 단면으로써 材質은 St 35.8(STB 35)인 Carbon Steel이며 운전압력은 67 ating이며 Welding Seam의 内部에 Cu와 Fe₃O₄를 主成分으로 하는 Scale이 堆積한 그림이다.

Boiler는 給水系統의 腐蝕에 依해서 溶出한 銅이나 鐵의 酸化물이 Boiler에 드리가서 管材와 接觸하면 다음과 같은 反應이 일어난다.

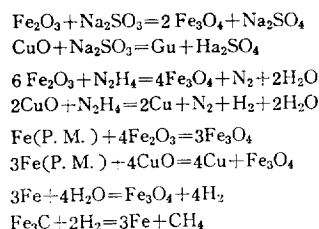
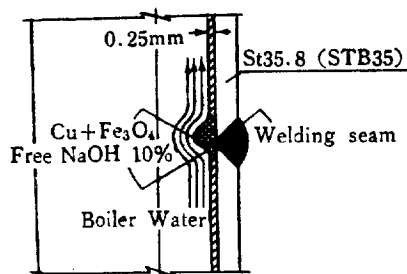
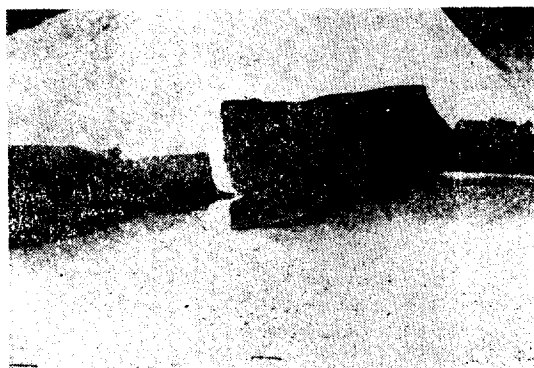
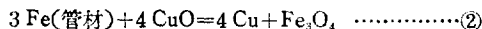
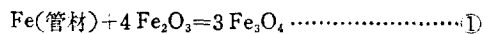


Fig. 10. Mechanism of Caustic Embrittlement.



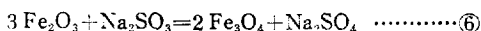
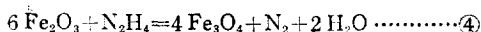
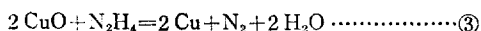
Power plant No. 2 Boiler

Fig. 11. View of Boiler Riser Tube rupture.

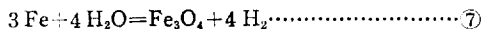


即 鐵의 酸化物은 管面에 magnetite 로 되어 密着되고 銅의 酸化物은 Magnetite 를 管面에 남김과 同時에 金屬銅이 析出된다.

그리고 Boiler Water 에 過剩의 脫酸素劑가 存在하면 다음과 같은 反應이 起한다.



앞의 反應式에서 생긴 Cu 나 Magnetite 등은 Boiler tube 의 內面에 생긴 痕(Welding Seam, Crevice 등)에 堆積하게 된다. 一般의 管의 內面에는 0.25 mm 의 均一한 Magnetite thin film formation 이 防蝕과 熱傳導面에서 가장 理想的이다. Fig. 10 에서 알 수 있는 바와 같이 어떤 痕에서 局部的으로 scale 이 成長되면 이 地點은 熱傳導率이 低下되어 管의 表面은 局部的으로 過熱된다. 이 순간에 堆積에 内部 scale 의 바로 밑에는 Boiler Water 가 농축되어 Free Alkali 가 역시 농축되며 다음과 같은 反應이 일어난다.



反應式⑦은 水素가 發生되며 反應式⑧은 이 水素가 Cementite 와 反應하여 CH_4 이 發生하면서 Tube 는 破

裂된다. 그러므로 Boiler tube 가 Caustic attack 을 받지 않게 하기 위해서는 1) 材質에 Stress 가 없어야 하며 2) scale 이 附着할 수 있는 痕(Welding Seam, Crevice)이 가급적 없어야 하며, 3) Boiler Water 에 Free alkali 의 含量이 적어야 하고, 4) 給水의 水質이 좋아야 한다.

當工場에서는 Tube 交替時 등 人爲的 Stress 를 可及的 없애는 方向으로 作業管理를 하고 있으며, Boiler 의 緊急停止나 始動時 其時間을 가급적 短게하여 Boiler tube 內壁의 Magnetite thin film 이 thermal Shocking 을 받아 痕이 생기지 않도록 조치하고 있으며 三磷酸 소—다를 使用하여 Free Alkali 를 control 하고 있다. 給水 亦是 陽 및 陰이온 交換樹脂에 依해서 濾過한 처리를 하여 좋은 結果를 보이고 있다.

참 고 문 헌

- 1) Uhlig; Corrosion Hand book.
- 2) G. W. Cunningham; Corrosion 12, 389 (1966)
- 3) 18th Biennial Report; Chem. Eng. 15, No. 12 137 (1958)
- 4) L. A. Exley, A. E. Tambrino, A. J. Ohcal; power, 110, No. 4. 69 (1966)
- 5) W. F. Hardow; P. I. M. E. 160, 389 (1949)
- 6) W. Nelson; J. Lust of Fuel, 38. No. 291 179(1995.)