

# ◀Symposium▶

## 요소공정의 $\text{NH}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ 계에서의 18-8 Stainless-steel의 부식

민 원 규\*

### 1. 序 論

본고에서는 편의상 요소공정을 urea system과  $\text{NH}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$  system으로 나누어 생각하기로 한다(그림1). 전자는 carbamate decomposer, evaporator 등 요소,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  등의 용액을 처리하는 계통으로서 지금까지 별로 부식장해가 없던 부분이다. 후자는 요소합성탑과 디만응가스인  $\text{NH}_3$ 와  $\text{CO}_2$ 를 회수하는 계통이며 stainless-steel의 부식이 빈번한 부분이다. 요소공정의 18-8계 stainless steel의 내식성은 조건에 따라 확이하다. 본고에서는 총주비로 요소공정의 정형을 분석하여 주로 후자의  $\text{NH}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ 계에서 stainless가 부식되는 몇가지 조건을 간추려 본 것이다.

### 2. 防蝕의 원리

Stainless의 부식은 passive film의 파괴에 기인하므로 passive film을 유지시킬 수 있는 환경을 조성하기 위하여 요소공정에서는 passivator로서 산소( $\text{O}_2$ )를 공급하는 방법이 채택되고 있다(그림 1). 그러나 부식성이 특히 강한 요소합성탑은 특수한 18-8계 stainless로 만들어졌고  $\text{O}_2$ 공급이외에  $\text{NH}_3$ 의 과잉공급  $\text{CO}_2$ 중의 불순물인  $\text{H}_2\text{S}$ 의 철저한 제거등의 방식관리가 병행되고 있다.

### 3. 부식장해의 예

표 1은  $\text{NH}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ 계의 부식성을 나열한 것이다. 이 표에서 위로 갈수록  $\text{O}_2$ 가 존재하지 않을때 부식성이 증가하며 아래로 갈수록 약하게 된다. 다음에 몇가지 부식의 예를 기술한다.

#### a. 요소합성탑의 냉각관(표 1, 표 2)

합성탑의 shell와 냉각관(cooling tube bundle)은 18

-8-Mo계 stabilized stainless(Vulcan alloy)이며 passivator로서  $\text{O}_2$ 가  $\text{CO}_2$ 에 혼합되어 공급되고 있다.  $\text{NH}_3$ 와  $\text{CO}_2$ 의 탑의 下部에서 공급되고 생성된  $\text{NH}_3\text{--carbamate}$ 는 上部에서 배출된다.

1961년 6월에 합성탑에  $\text{O}_2$ 공급을 2시간 중단한채 운전하였더니 탑내의  $\text{O}_2$ 농도가 저하됨에 따라 요소제품이 철분으로 직각색으로 착색되었으므로 부식방지를 위하여  $\text{O}_2$ 와  $\text{NH}_3$ 를 과잉으로 유지하여 passivate시키려하였으나 실패하여 9일후에 운전중단하게 되었다. 그 원인은 탑내의 냉각관이 2종류의 금속으로 제작되어 설계제철일 Vulcan alloy를 cathode로 하는 galvanic 부식이라고 밝혀졌다. 이 당시 anode : cathode 면적비는 1 : 4 정도로 추정되며 anode 재질의 부식속도는 3~4 IPY(inches penetration per year)이었다. 부식성이 악센 환경에서 galvanic 부식이 얼마나 심각한가를 알 수 있다. 결국 anode 부분의 금속을 절단하여 부식요인을 제거한 것이다.

1965년 1월의 냉각관측정에 의하면 Vulcan alloy의 부식은 0.001~0.002 IPY로서 내식성이 높지 평가된다. 두번째의 냉각관사고는 1968년 6월에 신설한 stainless 316L(SUS 33) 냉각관이 1969년 7월에 냉각수의  $\text{NH}_3$  함량이 24%에 달한 정도로 부식되어 버린 것이다. 냉각관의 tube sheet와 냉각관이 부식되어 탑내의 반응물이 냉각수중에 새어들어간 것이다. 냉각관의 부식은 0.01~0.1 IPY 범위이었다. 이 경우에도 Vulcan alloy(shell 부분)를 cathode로 하는 galvanic 부식이라 분류 있으며 anode(316L tube) : cathode 면적비는 약 2 : 1로서 anode가 cathode의 2배이므로 부식속도가 훨씬 하지 않았다고 생각된다.

#### b. Stripper

요소공정의 모든  $\text{NH}_3\text{--CO}_2$  수용액으로부터  $\text{NH}_3\text{--}$

\* 총주비로부식회사

CO<sub>2</sub> 혼합증기를 회수하여 탑上部로부터 배출하는 증류탑으로서 탑上部만이 심하게 부식되던 탑이다. 6개월간의 시운전기간 중에 stainless 304 로된 上段 tray 를 stainless 316L 로 바꿨으나 그 수명은 22개월이었고 316L 을 사용하였을 때는 67 일이란 단수명일 때도 있었다. 이 당시의 평균부식속도는 304 : 0.06~0.4 IPY, 316L : 0.02 IPY, 316L : 0.2 IPY 로 추정 되었다. 당초 설계로는 합성탑에 공급되는 O<sub>2</sub> 는 Stripper 에 미치지 못하였으므로 1963년 3월에 O<sub>2</sub> 를 공급하였더니 차츰 내식성을 갖게 되어 부식은 0.01 IPY 수준으로 억제되었다.

#### c. NH<sub>3</sub> Scrubber(18.5 kg/cm<sup>2</sup>)

합성탑의 미반응가스의 대부분이 NH<sub>3</sub> scrubber 에서 처리되며 NH<sub>3</sub> 는 탑上部로 배출되고 NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> 수용액은 탑底部에서 stripper 로 이송된다. 1968년에 신설된 이 NH<sub>3</sub> scrubber 는 stainless 304L 로된 bubble cap tray 를 장치한 탑인데 탑 上部는 적 갈색 산화철이 석출되고 있으며 내식성을 유지하고 있으나 底部의 liquid phase 와 下段의 tray 는 부식이 극히 심하다. 底部의 liquid phase 는 110°C 의 NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> 용액으로서 O<sub>2</sub> 는 존재 않으며 3mm 두께의 304L lining 이 2년만에 못쓰게 되고(0.06 IPY 정도) 下段의 tray 에서는 bubble cap 가 떨어져 나가기도 하였다. 부식상태는 전술한 stripper 의 O<sub>2</sub> 공급이전과 비슷하므로 O<sub>2</sub> 로써 방식이 기대되나 용액에는 O<sub>2</sub> 가 용해되지 않으니 문제가 된다. 우선 底部의 lining 을 316L 로 바꾸었으며 방식대책은 강구중이다.

### 4. 고 찰

위와같은 요소공정의 NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 계의 방식관리에 있어서의 문제점을 간주리하면 다음과 같다.

#### a. 부식환경

NH<sub>4</sub>-carbamate, NH<sub>4</sub>CNO<sup>(2)</sup>, H<sub>2</sub>S 등은 합성탑의 주요 부식요인이라 알려있으나 전반적으로 NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 계의 부식이 carbamate 때문이라고 단정하기는 어렵다. 요소공정의 각종 NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 용액이 운전조건에서 NH<sub>4</sub>-carbamate 나 NH<sub>4</sub>CNO 를 생성하는지 확실치 않기 때문이다. 표 1의 용액조성과 운전조건을 검토하면 :

i) O<sub>2</sub> 가 존재할 때 NH<sub>3</sub> 가 CO<sub>2</sub> 보다 많을수록(Wt %로 2배 이상) 또 온도는 높을수록 부식성이 크다. (예 : stripper top, NH<sub>3</sub> scrubber-18.5kg/cm<sup>2</sup>) 반대로 CO<sub>2</sub> 가 많을 때는 CO<sub>2</sub> scrubber 의 경우와같이 부식성은 약해진다.

ii) 온도가 대략 100°C 이상이면 부식이 심하다. 합

성탑, stripper, NH<sub>3</sub> scrubber(18.5kg/cm<sup>2</sup>)은 대표적인 예가 된다. 부식이 심하지 않은 desorber condenser, CO<sub>2</sub> scrubber, NH<sub>3</sub> scrubber (0.1 kg/cm<sup>2</sup>) 등의 온도는 100°C 이하인 것은 주목할만하다.

iii) O<sub>2</sub> 가 없는 곳이 심하게 침식된다. 지금까지 요소공정에서 부식사고의 대부분이 O<sub>2</sub> 가 없거나 부족한 탓이라 볼 수 있으며 O<sub>2</sub> 가 존재하고 온도가 비교적 낮은 부분은 별로 침식되지 않았다.

#### b. 부식되기 쉬운 곳

i) NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> 수용액에 노출된 곳은 전면부식이 진행된다. 18.5 kg/cm<sup>2</sup> NH<sub>3</sub> scrubber 底部, tray 표면 및 bubble cap 등이 좋은 예이다. O<sub>2</sub> 가 존재하여도 용액 중의 O<sub>2</sub> 농도는 극미량이어서 stainless 는 passivate 되지 않을 것이다. NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 증기에 노출된 곳은 용액에서처럼 침식되지 않으나 condensate 가 흘러내리는 곳이 국부부식된다. stripper 의 shell, head cover 등에서 이런 현상을 겪고 있다. tray 裏面은 수평이기 때문에 condensate 때문에 전면부식된다. 이런 종류의 부식은 stripper 에서는 O<sub>2</sub> 공급으로 상당히 억제되었으나 NH<sub>3</sub> scrubber 에서는 아직 효과를 거두지 못하고있다. 용액조성과 온도에 관계있는 것이라 생각된다.

ii) 異質금속의 접촉(galvanic couple)된 곳은 일단 galvanic 부식이 진행되면 합성탑의 경우와 같이 방지할 수 없을 때도 있다.

iii) 용접부분의 heat affected zone 은 선택적으로 부식된다. 용접으로 인한 잔류응력과 Cr-carbide 석출 때문에 stainless 의 내식성이 약화되기 때문이다. 현장에서는 용접후 stress relief 를 할 수 없으므로 HNO<sub>3</sub>-HF 용액으로 표면을 passivate 시키고 있으나 역센 NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 계에서는 침식을 면치 못한다. 합성탑, stripper, NH<sub>3</sub> scrubber 등은 stabilized stainless 나 extra low carbon stainless 가 사용되고 있으나 용접부분이 심하게 부식되는 것은 잔류응력 때문이라 생각된다.

iv) 좁고 깊은 틈(crevice)이 있는 곳은 그 내부에서 부식이 진행된다. tube sheet, bubble cap의 nut, stripper 의 tray support bolt 에서 현저하였다.

#### c. 내식성 재료

i) 합성탑내에서는 O<sub>2</sub> 존재하에서 특수 stainless 가 사용되고 있는데 18-8 또는 18-8-Mo 계 stainless 에 Cu, Ti, Nb 등이 첨가된 것이 효과적인 것 같다(표 2)

ii) NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 계에서는 O<sub>2</sub> 유무에 관계없이 18-8 stainless 는 효과적으로 사용되고 있으나 용액조성이나 온도 등에 따라 내식성이 달라지는 것은 전술한 바와 같다. 120°C 의 NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 계(stripper top)에서는 Ta, Ti, Zr, Ag, Glass, Teflon 등은 O<sub>2</sub> 유무에

관계없이 내식성이 우수하나 Al Monel Hastelloy B., Hastelloy C, Hastelloy F, Lead, organic coating, rubber 등은 부적당한 재질이였다<sup>9)</sup>.

NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> 수용액의 부식성이 강한 곳에서는 stainless 304 보다는 18-8-Mo 인 316L 이나 319L (18-8-Mo-Cu) 등의 내식성이 우수하다.

#### d. 재료의 내식성 검사

같은 규격의 재질이라하면 보통 기계적성질과 화학적조성이 정해놓은 규격범위 내에서 맞다는 것이지만 그 재질들의 내식성이 같다고 생각해서는 안된다. 실제로 같은 규격재질이라도 제조회사가 다르거나 lot 가 다르면 내식성이 현저하게 다르다는 것을 경험하고 있다. CO<sub>2</sub> scrubber의 건설당시의 tray는 10년간이나 사용할 수 있었으나 다른 회사의 같은 규격의 재료로 제작된 tray는 반년도 넘기지 못했으며 stripper에서는 stainless 316L 이 304 보다 내식성이 우수한 것은 이미 판명된 사실이지만 각종 시험편을 시험하였을때 같은 규격의 재질이라도 부식속도의 차이가 현저하였고 316L 이 304 보다 더 많이 부식된 예도 있었다. 따라서 내식성 재질이 요구되는 환경에서는 재질의 규격만 믿고 사용하지 말고 간단한 내식성시험을 해보고 확인해

두는 것이 중요할 것 같다. 운전중인 현장조건에서의 시험은 어려운 것이므로 간단하게 비교시험을 할 수 있는 방법을 고안해 두는 것이 필요하다. 예를 들면 NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> 수용액의 내식성 시험은 현장에서 내식성이 확인된 재료에 대해서 oxalic acid etch test 나 CuSO<sub>4</sub> test 등 간단한 시험을 적용하여 얻은 결과를 합격기준으로 정해두고 비교할 수 있을 것이다.

### 인 용 문 헌

1. Chemical Abstracts, Vol. 54, 14053a
2. Ibid, Vol. 38, 944-1
3. I. Wilenit, Materials of Construction For Urea Plant, Petroleum Refinery, Vol. 38, No. 10. Oct. (1959)  
(최성용, "충비" 11 호, 1965 년 8 월에 번역소개되었음)
4. Chemical Abstracts, Vol. 54, 2542i
5. Ibid, Vol. 32, 3316-3
6. 민원규, 비료공업에 있어서의 부식, 화학공학, Vol. 4, No.1, Apr. (1966)

표 1. NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 계부식 환경

Urea Reactor (210—215 Kg/cm <sup>2</sup> )				(1) O <sub>2</sub> 공급으로 Vulcan Alloy 내식성 양호함 (0.001—0.002 IPY)
Shell: Vulcan Alloy Lining	%Wt			
Cooling tube: Vulcan Alloy	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	(2) O <sub>2</sub> 존재하에서도 용접 부분의 Sensitized Zon 부식침함.
Bottom Feed Liq. 185°C—190°	57	43		
Stripper (7.6—7.7 kg/cm <sup>2</sup> )				(1) O <sub>2</sub> 공급으로 316L 내식성 양호함 (0.01 IPY)
Shell: 316L/304 Clad				(2) 탑 상부에서 Condensate Corrosion 침함
Float Valve Tray: 316L.				
Top Feed Solution, 120°C	25	13	52	
Top Out Vapor, 120°C	47	24	29	
NH <sub>3</sub> Scrubber (18.5 kg/cm <sup>2</sup> )				(1) O <sub>2</sub> 공급되고 있으나 탑 하부 LIQ. Phase의 부식 침함(0.06 IPY)
Shell: 304L Clad				
Bubble Cap Tray: 304L				
Bottom Feed Vapor, 125—130°C	84	11	5	
Bottom Out Solution, 110°C	36	19	45	
Desorber Condenser (0.4kg/cm <sup>2</sup> )				(1) O <sub>2</sub> 공급없으며 Vapor Inlet 쪽의 Tube 부 식침함.
Tube: 304				
Vapor, 60—100°C	74	5	21	
CO <sub>2</sub> Scrubber(7.6—7.7 kg/cm <sup>2</sup> )				(1) O <sub>2</sub> 존재하에 내식성 양호함 (0.003 IPY)
Shell: 304 Clad				
Sieve Tray: 304				
Bottom Feed Vapor, 95—100°C	8	80	12	

Bottom Out Solution, 90°C	15	20	65
<hr/>			
NH <sub>3</sub> Scrubber (0.1kg/cm <sup>2</sup> )	(1) O <sub>2</sub> 없음 내식성 양호함		
Shell: 304 Clad			
Bubble Cap/Sieve Tray: 304			
Bottom Feed Vapour, 60°C	70	7	23
Bottom Out Sol'n, 50°C	25	9	66
<hr/>			

표 2 요소 합성탑 및 냉각관 재질

중비합성탑													
Shell	냉각관		Sus 33	316L 규격	304 규격	Inventa Alloy <sup>3)</sup>					REF <sup>1)</sup>	REF <sup>4)</sup>	REF <sup>5)</sup>
	Vulcan Alloy	부식된부분											
C (Vulcan Alloy와 같은 규격임.)	0.02—0.03	0.05-0.07	0.019	0.03Max.	0.08Max.	0.1	0.1	0.1	0.13	0.014	0.09	C	
Mn	1.27-1.77	1.40-1.48	1.42	2.00Max.	2.00Max.	—	—	—	—	0.5	0.83	Mn	
P	0.028-0.030	0.034-0.036	0.019	0.045Max.	0.045Max.	—	—	—	—	0.05(P+S)	—	P	
S	0.011-0.013	0.019-0.022	0.009	0.030Max.	0.030Max.	—	—	—	—	—	—	S	
Si	0.42-0.44	0.25-0.28	0.54	1.00Max.	1.00Max.	—	—	—	—	0.8	0.87	Si	
Cr	17.8-18.2	18.7-18.8	17.0	16.0-18.0	18.0-20.0	16-19	17-20	16-22	17.62	18.2	17.1	Cr	
Ni	12.1-12.4	8.1-8.2	14.1	10.0-14.0	8.0-12.0	14	12-14	7-13	9.20	9.2	8.2	Ni	
Mo	2.26-2.46	0.30-0.32	2.28	2.0-3.0	—	2-3	3-4	—	—	—	3.82	Mo	
Ti	0.02	Trace	—	—	—	—	—	—	0.76	0.5	0.75	Ti	
Bb	Trace	Trace	—	—	—	—	—	10°C	—	—	—	Cb	
Cu	0.01-0.02	0.03-0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	4.10	Cu	
부식속도IPY	0.001-0.002		0.016-0.130	—	—	0.00123	0.0009	0.00071				부식속도IPY	

그림 1 총비 요소공정

