

수소 제조 장치의 부식 문제점

全 載 珏*

1. 머 리 말

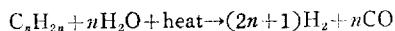
근래 우리나라에도 공업발달의 속도가 빨라짐에 따라, 직접 또는 간접으로 사용되는 원료의 양(量)도 급진적으로 늘어나고 있다. 수소는 현재 중화학공업에 많이 이용되고 있으며, 수첨(水添)이 요구되는 제반 반응에 사용되고 있다. 이 수소를 공기중에 존재하는 분량만으로는 모자라 다른 물질로부터 추출해 낸 것은 오래전 부터이며, 그 발달 과정은 다음과 같다.

- ① 물의 전기분해에 의한 방법
- ② 수성 Gas 발생에 의한 방법
- ③ 탄화수소의 산화에 의한 방법
- ④ 탄화수소의 개질(改質)에 의한 방법

등으로서 ④번의 방법은 현재 널리 유행하고 있고, 고온 고압의 장치가 요구되긴 하지만 원단위는 가장 저렴하다고 한다. 한비(韓肥)의 예를 들면, 요소 비료의 원료로서 탄산가스 및 암모니아가 사용되며 암모니아는 납사(Naphtha)개질법에 의하여 제조되는데, 반응관, 배관, vessel 등, 촉매, 내열재료, 장치구조 등으로부터 많은 부식물체가 발생하고 있다. 각종 부식환경에 대처하는 내식(耐蝕) 금속재료에 대하여 현장에서 경험하였던 예를 중심으로 검토하고자 한다.

2. 수소제조 장치 (한비의 예)

본 장치는 I. C. I(Imperial Chemical Industries Ltd.)가 개발한 납사-수증기 개질법에 의한 수소제조 장치인데 Process는 고온(900°C 정도) 고압(30 기압정도)의 납사를 수증기와 함께 촉매에서 흡열반응 시켜서 원료납사중의 수소를 뽑아내는 방법으로 주된 반응은



로 된다.

원료 납사는 예비탈유(脫硫)를 시행했음에도 불구하고 20~30 ppm 정도의 유황을 함유하고 있으며, 이것은 개질 촉매를 못쓰게 하므로 ZnO-Cr₂O₃-ZnO 등의 촉매에 수첨탈유를 시켜 0.5ppm 까지 유황량을 줄인다.

1차개질로(爐)를 나온 공정가스(Process Gas)는 2차 개질로(2nd Reformer)로 들어가서 예열된 공기와 반응하여 메탄을 약 0.13% 까지 분해시키고, 이때 도입된 질소는 암모니아 합성 원료로서 사용된다. 개질로를 나온 Gas는 일산화탄소가 약 10.5% 전후 포함되어 있으므로, 고온 및 저온 두개의 전화기(轉化器)에서 CO를 H₂O와 반응시켜 H₂와 CO₂로 전화시킨다. CO 이때 CO는 약 0.3~0.4% 까지 감소된다. CO 전화기를 나온 공정가스는 탈탄산 Gas 공정(脫炭酸 Gas 工程)에서 CO₂가 약 0.13% 까지 감소한다. 다음에 탈탄산 Gas 공정 및 CO 전화공정에서 남은 CO₂ 및 CO 잔여분은 메탄화 (Methanation) 공정에서 수첨(水添)에 의하여 모두 CH₄ 및 H₂O로 변하고 CO-CO₂ 잔량은 약 15ppm 이하로 된다. 이때의 가스 조성은 대략 다음과 같다.

성 분	%	성 분	%
CH ₄	0.92	N ₂	24.6
CO ₂	0.31	Ar	0.31
CO	0.26	H ₂ O	0.26
H ₂	74		

3. 부식 문제

a) 탈유공정

부식의 주 원인은 원료납사 중의 유황으로 보이나 실제로는 문제되지 않고 있다. 배관(配管)은 저온부는 탄소강을 사용하나 고온부로 됨에 따라 Cr-Mo강 및 stainless 강을 사용하고 있다.

b) 반응관(Reformer Tube)

* 한국비료 공업주식회사

그림 1 수소 제조 장치 Flow Diagram

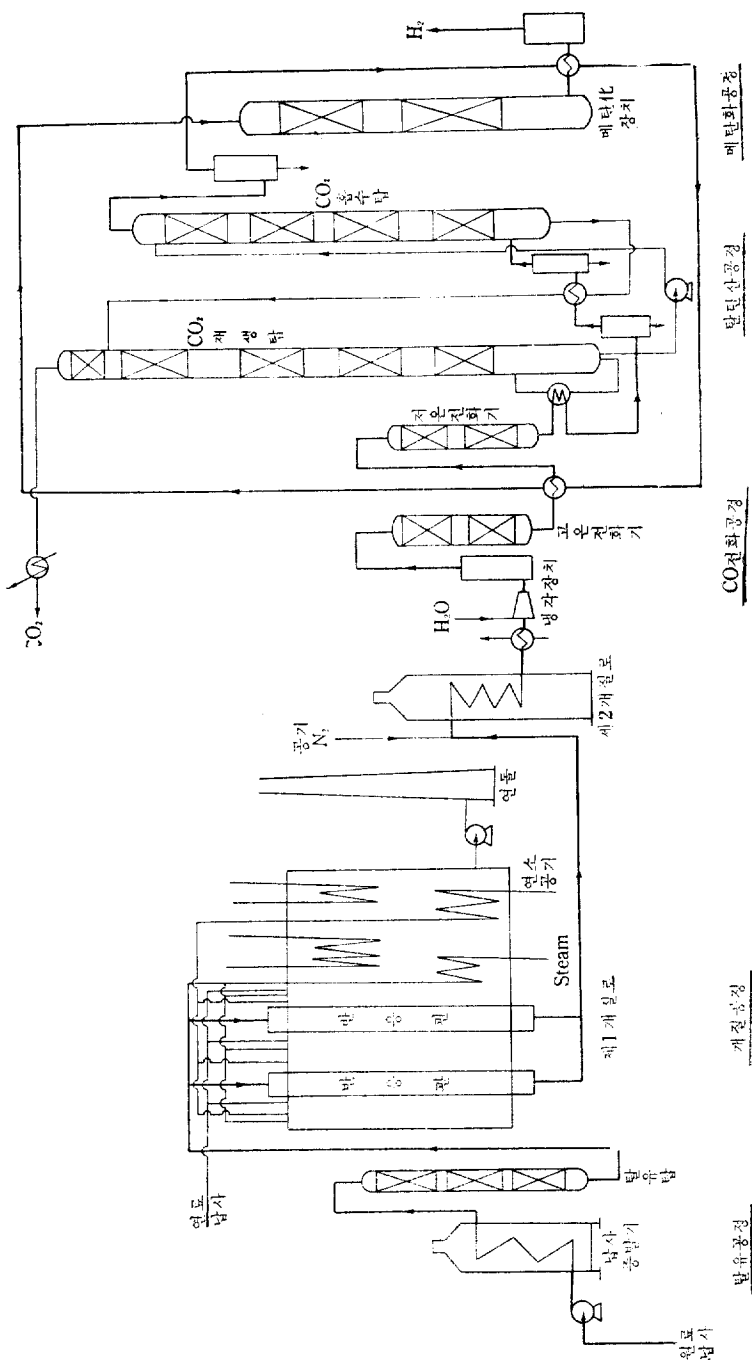


표 1 반응관의 성분
Chemical Composition (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
0.38	1.06	0.49	0.015	0.017	0.05	20.86	25.68

표 2 시효에 따른 탄화물의 구조
Results of X-ray Identification of Extracts

Heat Treatment	Type of Carbide
As Cast	M_7C_3
30hr at 900°C	$M_{23}C_6 + M_7C_3$
100hr at 900°C	$M_{23}C_6 + M_7C_3$
300hr at 900°C	$M_{23}C_6 + M_7C_3$
1000hr at 900°C	$M_{23}C_6 + M_7C_3$
3000hr at 900°C	$M_{23}C_6 + \text{trace } M_7C_3$

<주> KOBE STEEL 의 전배수용 관사의 X-Ray 회절 분석 결과임

ACI HK-40 상당품을 사용하고 있으며, 부식문제로는 온도, Ni 함량, Cr 함량, gas 중의 S 량, 산화성 분위기 등을 없애는 것 catastrophic oxidation 이 일어나지 않게 하는 것 등이 일반적인 요소(要素)가 된다. 한편 수증기 접촉 개질법(Steam-Reforming)은 고온 고압에서 운전 되기 때문에, 고온강도 특히 creep 파단강도(破斷強度)가 클 것과 내식성, 내열피로성 등이 중요시된다.

성분 및 조성(組成)량은 여러가지 관점에서 논의되나, 주로 σ -상의 형성범위, 고온 충격치, 탄화물로 인한 취화, 용접성 등력과 파단강도 등의 관점에서 검토하면

C→0.25~0.35%

Si→1% 이하, Mn→1% 이하

Cr→24% 이하, Ni→1.9% 이상

의 범위가 좋다고 한다.

Creep-rupture 강도는 관 설계에 관여하는 중요 자료인데, Estruchs 와 Lyth 는 HK-40 파단강도 시험 자료 170점에 대한 보고를 하였는데(1964년) 현재까지 가장 실험성 있는 자료로 알려져 있다 즉,

$$\log \sigma = 4.9039 + 0.03773P - 0.004447 P^2$$

여기서 P 는 Larson-Miller Parameter 로서

$$P = 10^{-3} T(C + \log t) \text{ 이다.}$$

C=15, t = 시간(hrs)

T=온도(°K)

반응관은 원심주조 관으로서, 제조기술상 용접이 불가의 한데, 보통 TIG 법으로 용접하고, 용접시(時)에 생기기 쉬운 결함으로는 ① 응고 할때 Crack 이 발생하는 점 ② 용착(熔着)금속에 micro crack 이 생기는 점 ③ 모재의 hot tearing ④ 용접후 annealing 할때

의 crack 발생 ⑤ 모재(母材)의 취화 ⑥ 용착부의 creep 강도저하 ⑦ root 부의 산화 등이다.

三菱化工(日本)에서 조사한 바에 의하면(1968년) 반응관(Reformer tube) 및 pig tail 의 주(主) 사고 내용은 전적으로 Incoloy alloy 800 에 침탄부식, 입간부식 및 보온재로부터의 용융 Al 에 의한 것이고, 습식으로는 dead leg 의 0.5% Mo 강과 HK-40의 용접부 사이에서 노점역(露點域) crack 의 집중적으로 나타났다고 한다 한비에서도 초기에 dead leg type 관을 사용하였으나, 노점역 crack 을 사전에 방지하기 위하여 공정 gas 출구부분을 Incoloy alloy 800으로 교체한 hot bottom type 관으로 교체 하였다.

주조상태의 반응관은 입계(粒界)에 약간의 탄화물로 망상을 형성하고 있으며, 시효(時効)에 따라 입계 또는 입내에 탄화물 량이 증가한다. X-Ray 회절 분석법에 의하면 탄화물의 종류는 다음과 같이 변한다(표 2 참조)

HK-40의 고온강도에 영향을 미치는 인자로 생각되는 것은 M_7C_3 탄화물의 분포(연속 또는 불연속), 형상, 가열중에 석출하는 탄화물에 의한 강도변화 등이다. HK-40을 시효하면 강도가 상승하고 elongation 및 충격치가 급격히 저하하는데 이는 $M_{23}C_6$ 의 석출(析出)에 의한다고 생각되고 있다. 특히 $M_{23}C_6$ 가 방형상은 가열 때 강화작용이 크다. 한편 $M_{23}C_6$ 의 석출에다

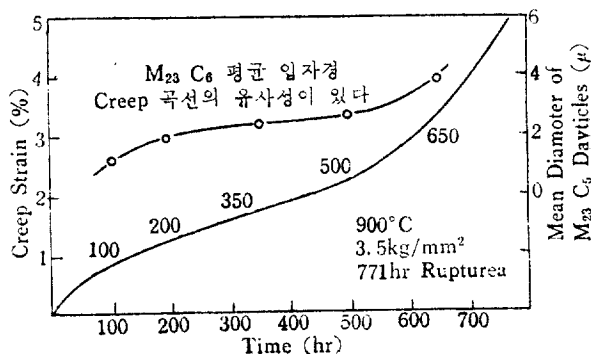


그림 2 Creep Strain 과 입자의 시효에 따른 변화

라 정도도 증가 하는데, 200~300 hr 시효가 지나면 다시 저하하기 시작한다. 이는 초기에 세립(細粒)이었던 $M_{23}C_6$ 가 조대(粗大)한 때문이라고 생각된다. 또한 정상 Creep 범위내에서는 $M_{23}C_6$ 탄화물 입자경(徑)의 변화가 거의 없다(그림 2 참조) Creep 변형 제 3기에서 Void 가 생기며 강도가 급격히 저하한다. HK-40의 시효중의 인장강도 내력(耐力), 연신율, 충격치, 경도 등의 변화는 다음과 같다.

H. Keller 는 반응관 용접부에 vanadium pentoxide (V_2O_5) scale 에 의한 소위 catastrophic oxidation 에

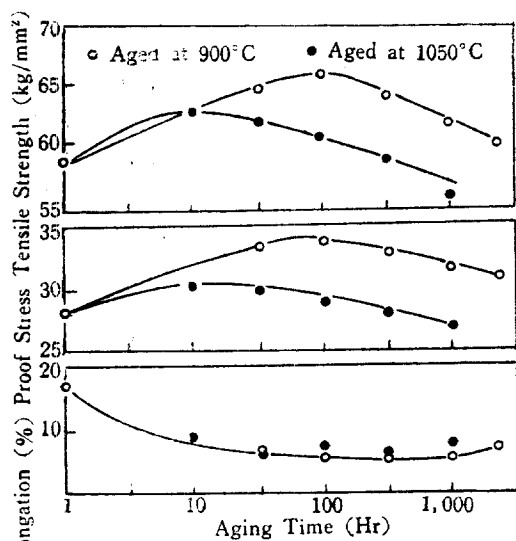


그림 3 시효에 따른 기계강도의 변화

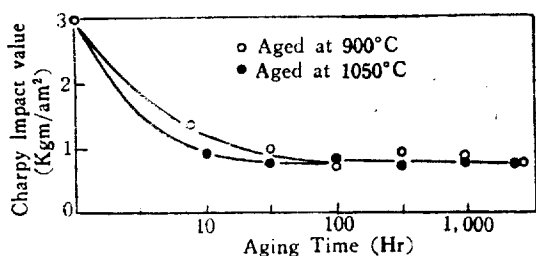


그림 4 시효에 따른 충격치의 변화

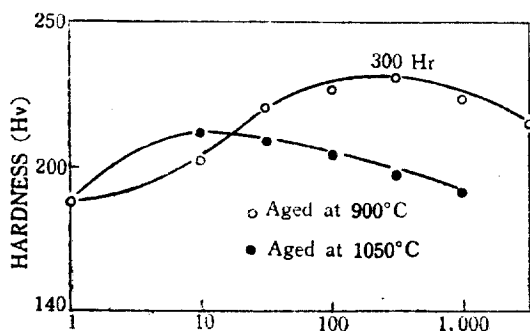


그림 5 시효에 따른 경도 변화

의한 보고를 하고 있는데 이는 Mg를 Oil에 녹는 형태로 첨가하여 6년 이상의 효과를 볼 수 있었다고 한다. 한비에서는 약 1년간 사용한 반응관의 scale 분석을 KIST에 의뢰 했더니 그 결과는 아래와 같다.

항 목	내 용
모 재 성 분	Ni: 21.3% Cr:16.0%
Scale 성 분	NiFe ₂ O ₄ (소량의 Fe ₃ O ₄ 와 Cr ₂ O ₃)
Scale 피 막	Fe ₃ O ₄ 와 Cr ₂ O ₃
침 탄 질 합 탄 기	분석 불능 탄화물과 σ-상이 보인다

c) 개질공정

초기에는 입구 pig tail 및 header와 연결하는 flexible hose를 stainless steel로 사용 할 때는 탈유 납사나 수증기 중의 미량의 Cl⁻에 의하여 응력부식 crack이 발생하곤 했는데 재질을 Cr-Mo강으로 교환함으로써 해결을 보고있다. 적은 예이기는 하나 연도(煙導) gas 말단부에 노점(露點)이 생기기 쉬운 배관이나 stock 등에 SO₂에 의한 부식이 생기기도 한다. 고온 고압의 수증기는 내열물질로 부터 silica를 추출하는 작용을 하여 열교환기의 효율을 저하시키기도 한다. 응축수를 조사한 보고서에 의하면 silica 부착은 boiler 판, 내화 콘크리트, gasketing 물질, 2차 개질로의 촉매, 촉매지지기구 등에서 발견되었다고 한다.

A. B. Densham, L. S. Cooper, M. W. Tanner 등의 보고에 의하면, 개질로 출구에서 nickel carbonyl이 형성된다고 한다. 현장 조건보다 더 고온 고압에서 장시간 후에 EN 58B, 25Cr-20Ni강 Incoloy alloy 800 등의 재질에서 nickel carbonyl Ni(CO)₄의 형성을 볼 수 있었다고 한다. Stainless 강에서는 H₂S나 NH₃가 carbonyl 형성은 증진시키고 있으며, 환원된 nickel 촉매는 20~100°C에서 carbonyl 형성에서 대단히 활성이 크다고 한다. 한비의 부식 예는 다음과 같다. 먼저 burner atomizing tip에 고온산화에 의한 부식이 자주 일어나고 출구 pig tail은 약 18개월 사용후 232분중 6개소가 확대(擴管)((약 3%) 되어 gas 누출이 있었고, 30개월 사용후에 다시 1개소에 crack이 발생 하였다. 2차 개질로에서는 로내(爐內) castable이 온도변화에 따른 팽창 수축에 못 견디어 crack이 발생하였고, 공기 입구의 air nozzle (Incoloy alloy 800)이 고온산화에 의하여 crack과 erosion이 발생 하곤 한다.

개질 gas 폐열 boiler에는 2차 개질로의 촉매분말(NiO) 및 castable 분말이 쌓여 관안에 scale이 형성되어 열전도율이 나빠져서 quench drum 사고의 주 원인이 되어왔다. 3개월에 1제정도 mechanical cleaning을 해 오다가 ① 보조 boiler의 설치, ② 폐열 Boiler 앞 부분에 있는 배관이나 vessel의 castable안에 다시 Incoloy alloy 800으로 증복 liner를 설치하므로써 cleaning 기간을 약 6개월로 연장하였다.

d) CO 전화공정

일반적으로 H_2 -attack의 우려가 있는 분위기이므로 저(低) Cr—Mo steel을 사용 하던가, 또는 연와(煉瓦)나 lining 시공을 하여 사용한다. 응축수 중의 Cl^- , 유황 및 카리 화합물, 질소 화합물 등이 18—8 Mo stainless 강이나 구리합금에 응력부식을 일으키는 예도 있다. 한비의 경우 quench drum은 CO 전화공정 입구에 있는 vessel로서 응축수로 공정 gas를 quenching 시키었는데 가동 약 6개월후 내부의 mild steel liner, liner 용접부 및 Cr—Mo 강 본체(本體)에 까지 hot spot가 발생했으며, stainless 강으로 liner를 보강하고, 본체는 육성용접등을 시도했으나, 별효력이 없었다. 약 1년 가동후에는 spray용 물의 입구 nozzle (stainless steel)에 crack이 발생하였다. 사고의 원인을 thermal shock로 보고, Q. drum 입구 castable 배관에 ventri 형 water spray nozzle를 설치하였다.

배관재질은 고온전화부는 Cr—Mo 강을 사용하고, 저온전화부는 탄소강을 사용하였다.

e) 탈 탄산가스 공정

Vetro coke 법에 의한 장치의 탄소강제(製) 기기나 배관의 용접부에 특이한 crack이 생기는 수가 있는데, 이는 카리에 의한 취화현상에 유의해야 하며, 용접부에 응력제거 소둔을 하고, 용접 할때 잔류응력의 집중이 적도록 해야한다. Pump 루에서 cavitation erosion이 일어나기 쉬운 부위는 stellite로 입히기도 한다. 배관재는 거의 stainless 강을 사용하고 있다.

f) 메탄화 공정

일반적으로 H_2 -attack의 우려가 있으나 저온이므로 별로 문제가 되지 않고 있다. Methanator 입구 및 출구 부분에 배관은 Cr—Mo 강으로 하고, 나머지는 전부 탄소강을 사용하고 있다.

g) 대기(大氣)부식문제

대기의 부식은 지역이나 환경의 변화에 큰 영향을 받고 있으며, 한비의 경우 다음과 같은 점이 문제가 되고 있다.

i) 물에 의한 부식

빗물, 수증기, 지하수 등

ii) 해염(海鹽) 입자에 의한 부식

공장에서 부두까지 2km 미만이며, 공업지구에서 배되는 오염수의 영향을 무시할 수 없다.

iii) 대기 오염 물질에 의한 부식

(a) 공기중의 아황산 가스

(b) 질소 화합물(비료, N_2O , NO, NO_2 , NO_3 등)

(c) 불화물(弗化物)

4. 결 론

수소 발생 장치에 대한 부식 문제에 대하여 주로 금속재료적인 면을 중심으로 검토해 보았으나, 부식사고는 위의 각 요인(要因)이 조합되고, 집적되어 생기기 때문에 같은 형식과 같은 용량의 장치에서도 사고발생 형태는 여러가지이다. 위의 내용을 종합하면

a) 재질상의 문제점

주로 고온에 견디는 재질의 개발이 요구 될뿐 아니라, 사용상의 적부(適不)문제는 현장에서의 연구 과제가 되겠다.

b) 설계상의 문제점

(i) 사용재료의 선정

(ii) 가공이 특히 내식성에 영향을 미치는지를 검토 할 것

(iii) 고온에서의 재질의 성질 검토

(iv) Vessel 이나 열교환기 또는 배관 등에 대하여 용량이 부족되지 않게 할 것

c) 입지 선정 문제점

(i) 해풍 지역에서 멀리 지을 것

(ii) 주위에 유해한 대기 오염 gas를 배출 하는 공장이 없을 것.

d) 운전상의 문제점

(i) Start-up 이나 shut down 할 때에 무리한 온도역(域)이나 또는 무리한 유량(流量)이 흐르는 부분이 생기기 쉬우므로 가능한 한 정상 운전의 시간을 길게 할 것.

(ii) 첨가제 사용량을 주의 할 것

e) 기 타

(i) 시공할때나 또는 정비할때 반드시 작업표준에 따라 작업할 것

(ii) 문제 해결에 의욕적인 투자와 노력을 경주 할 것

주요 참고 자료

1. "Materials Technology in Steam Reforming Process" Edited by C. Edeleanu, 1964
2. 金屬材料 Vol. 9 No. 3 Mar. 1969
3. 정비기록일지(한비)