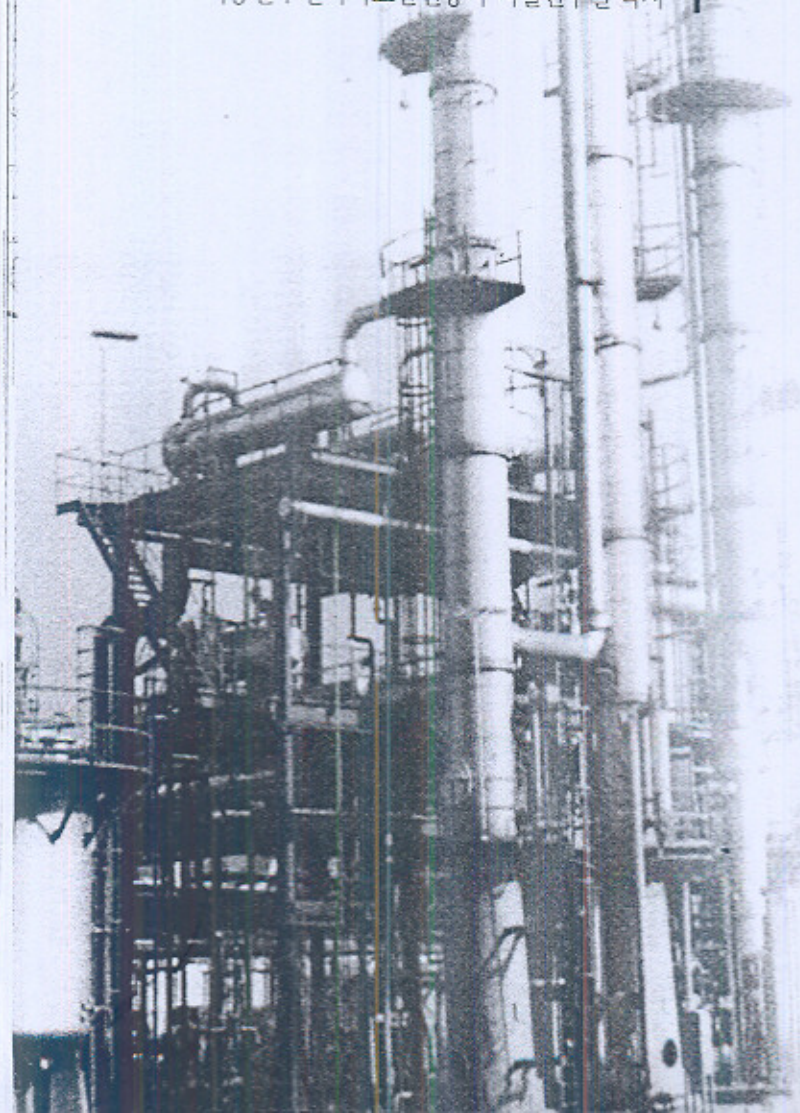
노후의 주범, 부식을 잡아라

정유 및 석유화학 플랜트의 부식현상과 그 대책

정유 및 석유화학 플랜트에 있어서 부식은 치명적인 손실을 가져다 준다. 따라서 이러한 부식현상에 대한 정확한 진단과 사전 예방에 많은 노력을 기울이고 있다. 이장에서는 이번호를 끝으로 총 3회에 걸쳐 정유 및 석유화학 플랜트의 부식현상과 그 대책에 대해 알아보았다.
〈편집자주〉

최송천 | 한국가스안전공사 시설연구실 박사



① 수소취성 (Hydrogen Embrittlement)

수소취성은 변형율의 감소와 함께 연성을 감소시키는 특징이 있다.

이것은 대부분의 다른 여러 형태의 금속에 나타나는 취성거동과는 반대이다.

예를 들면, 수소로 Charge되었을 때, 탄소강의 연성은 42%에서 7%로 떨어진다고 보고되었다.

이 연성특성의 저하현상은 Charpy V- Notch Test 같은 충격 시험이 아니라, 느린 변형속도 시험과 보통의 인장 시험을 하는 동안에 관찰된다.

수소로 채워진 강에 하중이 가해진 후에 얼마 있지 않아 파괴가 일어난다.

이 현상은 정적 피로(Static Fatigue)라고 알려져 있으며 파괴가 일어나는 최소 하중을 정적피로한도(Static Fatigue Limit)라고 한다. 수소취성은 순간적으로 일어나며, 가열하여 수소를 방출함으로 취환될 수 있으며, 회복속도는 시간과 온도에 따른다.

25mm(1인치) 두께당 시료를 1시간 동안 230℃(450°F)로 가열하면 용접 후에 크랙을 방지하는데 효과적이다는 것이 알려졌다.

연성을 완전히 회복시키기 위해 650℃(1200°F)에서 2시간 또는 105℃(225°F)에서 하루 동안 가열 처리하는 방법이 이용되어 왔으며 Wet H_2S에 노출됨으로 해서 취약해졌던 냉간 인발(Drawing)된 고탄소강 Wire의 연성을 회복시키기 위해서는 여름에 태양열로도 충분하다.

그러나 일반적으로 315℃(600°F)이상 가열하는 것은 고온 수소침투의 가능성이 있으므로 피해야 한다. 티타늄이 또한 부식으로 인해 흡수된 수소 또는 건조 수소가스에 노출될 때 취약해질 수 있다.

철 오염물(Iron Smears)을 포함하여, 표면에 존재하는 오염물에 의해 수소 흡수가 촉진될 수 있으며, 주로 70℃(160°F) 이상에서 일어난다. Iron Smears 같은 오염물을 제거하기 위하여 티타늄 부품에 다음과 같은 산세 처리를 한다.

1~3 Vol% Hydrofluoric Acid(HF)를 포함하는 10~30 Vol% 질산으로 49~50℃(120~125°F)에서 1~5분 동안 산세 처리를 한다. 산세처리는 또한 Shutdown

기간 동안 검사와 보수를 한 후에 티타늄 부품을 세척할 필요가 있다. 특히, 어떤 석유화학 플랜트의 운전 중에 농축된 Acetic Acid에 노출된 부품을 위해서 요구된다.

산세처리 하는 동안 수소 Pick-Up을 최소화하도록 질산과 불산(HF Acid)의 비가 거의 10이어야 한다.

아주 공격적인 공정의 운전환경에서는, 티타늄 부품은 티타늄 표면에 수소 발생으로 Hydride가 형성되지 못하도록, 알루미늄 같은 양극의 부품으로부터 전기적으로 절연 되어야만 한다.

그렇지 않으면 양극 금속인 알루미늄의 부식이 촉진된다(갈바닉 부식). 상당한 양의 수소를 포함하는(예, Hydrotreating Units의 Reactor Effluent) 공정에서는 티타늄은 단지 175℃(350°F) 이하에서 사용되어야 한다.

② 수소 공격(Hydrogen Attack)

수소공격(또는 High-Temperature Hydrogen Attack)은 고온, 고압하의 수소가스가 존재하는 분위기에서 강의 기계적인 성질이 나빠지는 것과 관계가 있다.

비록, 일반적인 부식 현상은 아니지만, 수소 Service와 정유장치의 설계와 운전에 대해 아주 심각한 문제를 야기시킬 수 있다.

Hydrotreating, Reforming, Hydrocraking Units에서 약 260℃(500°F) 이상, 689 Kpa(100 Psia)이상의 수소분압 상태에서 아주 특별히 관련되어 있다.

이들 조건에서는 분자상의 수소(H_2)가 강의표면에서 수소 원자로 해리하여 이것이 강 내에 쉽게 확산된다. 결정입계(Grain Boundaries), 전위(Dislocations), 개재물(Inclusions), Lamination과 그 밖의 다른 내부 빈자리(Internal Voids)에서 수소 원자가 용해된 탄소과, 금속 Carbides와 반응해서 메탄e을 형성한다. 큰 분자를 이룬 메탄e는 밖으로 확산되지 못한다.

그 결과 내부의 메탄e 압력은 강을 부풀리거나 입계균열(Intergranular Fissuring)을 일으킬 만큼 높은 압력이 된다. 온도가 충분히 높으면, 용해된 탄소가 강 표면으로 확산하며 수소 원자와 결합하여 메탄을 발생한다.

수소공격은 Blistering이나 Cracking보다는 전면에 걸쳐 탈탄(Decarburization)의 형태를 취한다. 수소공격의 전반적인 영향은 퍼얼라이트(Pearlite)내의 탄소의 고갈(탈탄)과 금속내의 균열(Fissures)을 형성한다.

수소침투가 진전됨에 따라 이들 영향이 두드러져서 여러 결정입자 내에서 탄소의 부분적인 고갈이 뚜렷해지고 그 밖의 다른 입자들은 완전히 탈탄된다. 수소공격은 인장강도와 연성의 감소를 수반하며 결과적으로 사전에 경고표시 없이 예기치 않는 설비파손을 가져온다.

③ 수소공격의 형태(Forms of Hydrogen Attack)

수소공격은 응력, 금속 조직 내에서 수소공격의 정도, 강 내의 비금속 개재물 등에 따라 여러 형태를 가질 수 있다.

일반적으로 표면 침투는 설비가 응력 상태에 있지 않고 고온, 고압의 수소에 노출되었을 때 일어난다. 일반적으로 탈탄은 강의 표면이나 두께를 통해 균일하게 나타나지 않으며, 조직내의 여러 위치에서 발생한다.

균열(Fissures)은 금속 표면에 평행하게 형성되며 균열 자체는 작으며, 더 심각한 단계에 이를 만큼 서로서로 연결되지는 않는다.

수소공격은 종종 강 내에 높은 응력이나 응력이 집중된 곳에서 시작된다. 왜냐하면 이들 지역으로 수소가 우선적으로 확산하기 때문이다.

Fissures는 표면보다는 오히려 용접부의 가장자리에 평행하게 생기며 이 방향은 아마도 용접부(Weldment) 근방의 잔류응력의 결과일 것이다.

국부 수소공격을 야기하기 위해 필요한 응력은 용접물에 한정되지는 않는다.

수소 공격은 Fillet Weld의 끝에서 시작하여 용접의 HAZ을 따라 진전되는 피로 균열의 끝에서 집중한다는 것이 발견되었다.

이 경우를 보면 수소를 포함하는 공정이 피로 균열 내로 들어가서 크랙 끝 주의에 Fissuring을 야기시킬 경우, 심한 수소공격의 결과 Blisters와 Laminations이 생기게 할 수 있다.

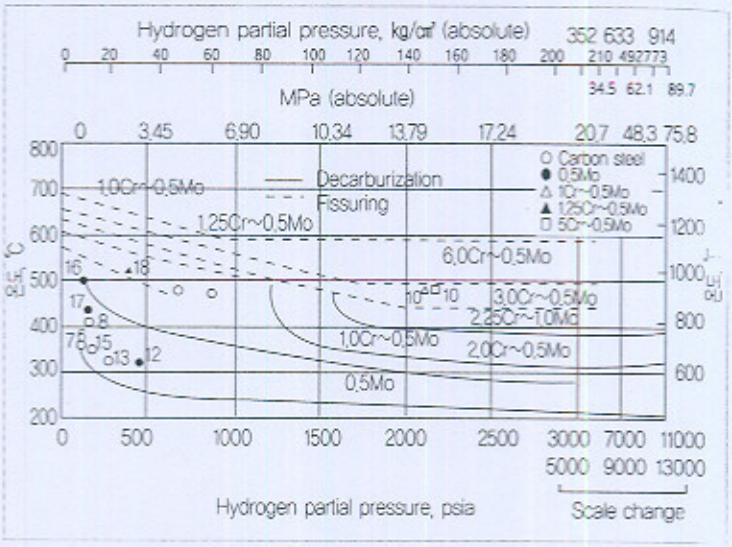
이것은 수소공격의 발전된 단계이며 강의 횡단면 전체에 걸쳐서 완전한 탈탄을 수반한다.

④ 수소공격의 방지책(Prevention of Hydrogen Attack)

수소공격을 방지하기 위한 유일한 방법은 플랜트 경험을 근거로 이러한 분위기에서 견디는 강종을 사용하는 것이다. 다음은 수소공격에 일반적으로 적용할 수 있는 대책이다.

- 크로뮴과 몰리브덴(Molybdenum) 같은 Carbide 형성 합금 원소는 강의 수소공격에 대한 저항성을 증가시킨다. 증가된 탄소 함량은 강의 수소 공격에 대한 저항을 감소시킨다.
- 열영향부(HAZ : Heat-Affected Zones)은 모재금속이나 용접금속보다 수소 공격이 더 일어나기 쉽다. 대부분의 정유 및 석유화학 공장에서는 수소 공격을 방지하기 위해 Chromium과 Molybdenum을 포함하는 저합금강이 사용된다. 그러나, 최근에 C-0.5Mo 강이 장기간 수소에 노출되었을 때 균열이 발생했으므로 새로운 엔지니어링 설계를 위해서는 이 합금 보다 우수한 저합금강을 사용하도록 권한다.
- 고온 수소 Service에 사용되는 여러 강에 대한 Limitation이 API 941(Nelson Curve)에 나타내었다. [그림 1]의 Nelson Curves는 실험실에서의 연구결과이기 보다는 오히려 장기간에 걸친 정유 산업에서의 오랜 경험을 근거로 한 것이다. 이들 수소 분위기에서 사용하는 재료를 선정할 때는 가장 최근의 API 941 Code를 사용해야만 한다.
- 수소 공격이외에, 탄소강과 저합금강 용접부재가 약 260℃(500℉)이상의 수소 Service에서 수소 Stress Cracking이 일어날 수 있다. Cracking은 결정입계를 따라 형성된다. 12%이상의 Chromium을 포함하는 스테인리스강은 특히 오스트나이트 스테인리스 스틸은 수소 공격에 강하다.

[그림 1] Nelson Curve Defining Safe Upper Limits for Steels in Hydrogen Service.



3) 기자재의 Life Time과 부식 여유

정유 및 석유화학 Process의 일반적인 기자재의 Life Time은 다음과 같다.

① 기자재별 Life Time

i) Piping, H/Ex Tube Bundle, Heater & Boiler Tube, Minor Vessel & Tank, Minor H/Ex Casing, Pump : 10 Yr

ii) Column, Major Vessel & Tank, Major H/Ex Casing, Compressor, Heater & Boiler Body : 20 Yr

② Minimum Corrosion Allowance(최소 부식 여유)

i) Tubes

- Tube for Shell & Tube Type H/Ex by TEMA : Nil
- Tube for Boiler by JIS B8201 (육용강재보일러) : 1㎜ 이상
- Tube for Fired Heater by API 560 (Refinery 용) :
  - 3㎜ 이상 (C.S & C-1/2Mo)
  - 2.5㎜ 이상 (1/2Cr-1/2Mo~5Cr-1/2Mo)
  - 1.3㎜ 이상 (7Cr-1/2Mo~300계열 스테인리스강)

ii) Body (Casing) for Shell & Tube Type H/Ex by TEMA PJ