

한국부식학회지
Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 7, No. 1 April, 1978.

<現場의 腐蝕問題 시리즈 5>

탄산가스 再生塔의 CRACK 發生狀況과 防止對策*

李 在 益**

Crack Formation and its Prevention in CO₂ Regenerator

J. I. Lee

1. 序 論
2. 代表的인 炭酸 GAS 除去法
3. Giammarco-Vetrocoke法에 의한 Gas精製法
4. 當工場의 CO₂ 吸收 및 再生工程 概要
5. 炭酸가스 再生塔의 Crack發生狀況과 補修事項
6. 炭酸가스 再生塔의 Crack 發生霧圖氣와 運轉 條件에 따른 Crack 發生原因 檢討
7. Crack 防止對策
8. 結 言

1. 序 論

일반적으로 混合가스中에서 어느 特定한 目的 成分 gas만을 分離 除去시키는 方法으로서는 分離方法에 따라 여러가지 方法이 있으나 대체적으로,

i) 塔(tower) 또는 槽(vessel)內에서 혼합가스를 적당한 流體(溶劑)와 접촉시키므로서 目的 成分가스만을 分離除去시키는 吸收法,

ii) 적당한 吸着劑를 利用하여 分離除去시키는 吸着法,

iii) 가스의 물리적성질등을 充分히 利用하여 分離除去시키는 熱擴散法과 凝縮法,

iv) 觸媒를 利用하여 目的成分가스를 다른 性質의 가스로 轉化시키므로서 分離除去시키는 轉化法, 等等 여러가지 方法이 있으며, 이러한 方法으로 混合 가스中에서 分離除去되는 目的成分가스는 또한 필요에 따라 여러가지 方法으로 回收 또는 再生시키고 있다.

本文에서는 炭酸가스 再生塔의 crack 原因과 對策에 對하여 論하기 앞서 우선 吸收法에 依한 代表的인 炭酸가스 吸收液의 種類와 長短點, 炭酸가스 除去 및 再

生設備와 長短點, Giammarco-Vetrocoke法에 依한 가스 精製와 再生方法에 對하여 簡單히 서술한後 當 工場의 炭酸가스 吸收 및 再生工程和 諸般 腐蝕環境, 點檢結果를 綜合하여 炭酸가스 再生塔의 crack 原因과 發生 機構 및 對策에 對하여 檢討하여 보기로 한다.

2. 代表的인 炭酸가스 除去法과 長短點

가. 炭酸가스 吸收劑의 種類와 長短點

一般的으로 가스吸收劑와 吸收方法은 가스의 種類와 除去目的에 따라 數많은 吸收劑와 除去方法이 있으나, 모든 吸收劑는 除去方法에 구애됨이 없이

- i) 가스의 溶解도가 클것
- ii) 溶劑의 揮發性이 적을것
- iii) 腐蝕性이 弱하고 毒性이 없을것
- iv) 粘度가 낮고 引火性이 없을것
- v) 凝固點이 낮고 化學的으로 安定할것
- vi) 市場性이 풍부하고 價格이 저렴할것

等과 같은 條件을 具備하여야만 한다. 炭酸가스吸收劑로서는 一般的으로 물, amine系, alkali鹽類, ammonia 등이 大宗을 이루고 있으며 表 1에는 그 長短點을 요약하여 놓았다. 일반적인 CO₂ 제거방법으로는 表 2에 실린 바와 같이 여러가지가 많이 있으나 alkali 鹽類와 amine系 成分을 主成分으로 한 탄산가스 흡수법으로는 表 2에 나타낸 바와 같이 Colline法, Benfield法(一名 Hot Potassium Carbonate法) Giammarco-Vetrocoke法(G-V法), M. E. A. 法, Seaboard法, Lurgi法等이 代表的이라 할 수 있다.

나. 代表的인 炭酸가스 除去法

1) M. E. A. 法(Mono-Ethanol Amine Process)

本法은 Mono Ethanol Amine (C₂H₄OH·NH₂) 15~20% 溶液을 主成分으로한 吸收液으로서 炭酸가스의 吸收溫度와 再生溫度와의 差가 크기 때문에 蒸氣使用

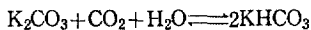
* 韓國腐蝕學會 1977년도 春季學術講演會(蔚山工大)에서 發表

** 韓國肥料工業株式會社

表 4 代表의 炭酸 Gas 吸收法의 條件과 長短點

吸 收 方 法		M. E. A法	H. P. C法	G. V法
吸 收 劑	種 類 濃 度(%)	M. E. A 15~20	熱, K ₂ CO ₃ 35~40	K ₂ CO ₃ , As ₂ O ₃ 25~30, 10~15
吸 收 條 件	壓 力(kg/cm ²) 溫 度(°C)	1~14 40~90	6이상 100~110	6이상 60~75
再 生 條 件	壓 力(kg/cm ²) 溫 度(°C)	0.7 115	0.35 100~115	0.35 110~115
回 收 炭 酸 Gas	純 度(%) 回 收 率(%)	99.5이상 98이상	99.5이상 98이상	99.5이상 98이상
精 製 Gas 중 CO ₂ (%)		0.05~0.03	1	0.06~0.15
長	點	· 濃 度 低 · 反 應 性 良 · 安 定 性 大 · 再 生 易	· 工 程 간 단 · 加 熱 量 少 · 建 設 費 低 · 反 應 速 度 大 · 許 用 濃 度 增	· 吸 收 速 度 大 · 再 生(放 散)易 · 放 出 速 度 大 · 操 作 費 低 · 防 蝕 性 有
短	點	· 蒸 氣 壓 高 · 蒸 氣 量 多 · 熱 損 失 大 · 再 生 能(不 純)低	· 腐 蝕 性 强 · 固 結 性 有 · 裝 置 費 高	· 蒸 氣 使 用 量 多 · 建 設 費(H. P. C)高 · 水 素 過 電 壓 上 昇 · 原 子 狀 水 素 增 加
備	考	D. E. A와 同一	Benfield法	As ₂ O ₃ 代身 Amine
其 他 方 法		1) Lurgi法 2) Seaboard法 3) 改良 Benfield法 4) Collin法		

근소하기 때문에 加熱量이 적고 工程이 比較的 簡單하며, 反應速度가 比較的 빠른 同時에 建設費가 낮은 長點이 있는 反面 腐蝕性이 强하고 固結性이 强한點이 短點이라 할수 있다. 吸收反應式은 다음과 같다.



3) Lurgi法

本法은 Hot Potassium Carbonate法의 改良法으로 Potassium Carbonate와 硼砂(Na₂B₄O₇·10H₂O)를 主成分으로 한 吸收劑로서 炭酸가스를 除去시키는 設備의 하나로 Hot Potassium Carbonate法보다 炭酸가스 吸收能力이 50% 程度 높고 K₂CO₃의 使用濃度는 低濃度로서 防蝕性이 탁월하며 毒性이 없으며 精製가스中 殘留炭酸가스 濃度가 0.1~0.05%의 低濃度이다. 뿐만아니라 本法은 無機硫黃成分(H₂S)이 100ppm 程度 含有되어 있더라도 吸收및 再生되어 炭酸가스와 같이 放出되므로 精製가스中 H₂S가 1~0.5ppm 정도 含有한다. 一般的으로 他法은 가스中 H₂S 濃度가 1ppm 程度含有되어 어도 炭酸가스 吸收및 再生에 영향을 미치나 本法은 CO₂와 H₂S를 同時에 吸收 및 再生하는 方法으로 흥미가 깊으며 特히 G-V法과 比較檢討할 必要가 있는 방

법이 라 할수 있다.

3. Giammarco-Vetrocoke法에 依한 가스 精製法

本法은 Italy의 Vetrocoke社에 근무하는 Giammarco 氏에 依해 確立된 一種의 가스精製工程으로 世界 各國에서 널리 使用하고 있다. Giammarco-Vetrocoke Process에는

- i) 硫化水素 除去工程
- ii) 炭酸가스 除去工程
- iii) Gum 및 NO 除去工程
- iv) 酸素를 含有한 不純 窒素가스 精製工程
- v) 二段 窒素洗滌工程
- vi) 一酸化炭素 除去工程

等 6種의 Vetrocoke 工程이 있는데 이中 當工場과 關聯된 炭酸가스除去 및 再生工程에 對하여 簡單히 서술하기로 한다.

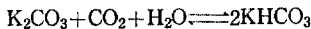
가. 炭酸가스 除去

가스中의 炭酸가스를 除去하기 위하여 Na₂CO₃나

表 4 代表的 炭酸 Gas 吸收法의 條件과 長短點

吸 收 方 法		M. E. A法	H. P. C法	G. V法
吸 收 劑	種 類 濃 度 (%)	M. E. A 15~20	熱, K ₂ CO ₃ 35~40	K ₂ CO ₃ , As ₂ O ₃ 25~30, 10~15
吸 收 條 件	壓 力 (kg/cm ²) 溫 度 (°C)	1~14 40~90	6이상 100~110	6이상 60~75
再 生 條 件	壓 力 (kg/cm ²) 溫 度 (°C)	0.7 115	0.35 100~115	0.35 110~115
回 收 炭 酸 Gas	純 度 (%) 回 收 率 (%)	99.5이상 98이상	99.5이상 98이상	99.5이상 98이상
精 製 Gas 中 CO ₂ (%)		0.05~0.03	1	0.06~0.15
長	點	· 濃 度 低 · 反 應 性 良 · 安 定 性 大 · 再 生 易	· 工 程 間 斷 · 加 熱 量 少 · 建 設 費 低 · 反 應 速 度 大 · 許 用 濃 度 增	· 吸 收 速 度 大 · 再 生 (放 散) 易 · 放 出 速 度 大 · 操 作 費 低 · 防 蝕 性 有
短	點	· 蒸 氣 壓 高 · 蒸 氣 量 多 · 熱 損 失 大 · 再 生 能 (不 純) 低	· 腐 蝕 性 強 · 固 結 性 有 · 裝 置 費 高	· 蒸 氣 使 用 量 多 · 建 設 費 (H. P. C) 高 · 水 素 過 電 壓 上 昇 · 原 子 狀 水 素 增 加
備	考	D. E. A와 同一	Benfield法	As ₂ O ₃ 代身 Amine
其 他 方 法		1) Lurgi法 2) Seaboard法 3) 改良 Benfield法 4) Collin法		

근소하기 때문에 加熱量이 적고 工程이 比較的 簡單하며, 反應速度가 比較的 빠른 同時에 建設費가 낮다는 長點이 있는 反面 腐蝕性이 強하고 固結性이 強한點이 短點이라 할수 있다. 吸收反應式은 다음과 같다.



3) Lurgi法

本法은 Hot Potassium Carbonate法의 改良法으로 Potassium Carbonate와 硼砂(Na₂B₄O₇·10H₂O)를 主成分으로 한 吸收劑로서 炭酸가스를 除去시키는 設備의 하나로 Hot Potassium Carbonate法보다 炭酸가스 吸收能力이 50% 程度 높고 K₂CO₃의 使用濃度는 低濃度로서 防蝕性이 탁월하며 毒性이 없으며 精製가스中 殘留炭酸가스 濃도가 0.1~0.05%의 低濃度이다. 뿐만 아니라 本法은 無機硫黃成分(H₂S)이 100ppm 程度 含有되어 있더라도 吸收 및 再生되어 炭酸가스와 같이 放出되므로 精製가스中 H₂S가 1~0.5ppm 정도 含有한다. 一般的으로 他法은 가스中 H₂S 濃도가 1ppm 程度含有되어도 炭酸가스 吸收 및 再生에 影響을 미치나 本法은 CO₂와 H₂S를 同時에 吸收 및 再生하는 方法으로 흥미가 깊으며 特히 G-V法과 比較檢討할 必要가 있는 방

법이라 할수 있다.

3. Giammarco-Vetrocoke法에 依한 가스 精製法

本法은 Italy의 Vetrocoke社에 근무하는 Giammarco氏에 依해 確立된 一種의 가스精製工程으로 世界 各國에서 널리 使用하고 있다. Giammarco-Vetrocoke Process에는

- i) 硫化水素 除去工程
- ii) 炭酸가스 除去工程
- iii) Gum 및 NO 除去工程
- iv) 酸素를 含有한 不純 窒素가스 精製工程
- v) 二段 窒素洗滌工程
- vi) 一酸化炭素 除去工程

等 6種의 Vetrocoke 工程이 있는데 이中 當工場과 關聯된 炭酸가스除去 및 再生工程에 對하여 簡單히 서술하기로 한다.

가. 炭酸가스 除去

가스中的 炭酸가스를 除去하기 위하여 Na₂CO₃나

K₂CO₃ 水溶液을 使用하는 方法이 옛날부터 널리 使用되었으나, Vetrocoke法에 依한 탄산가스 제거방법은 K₂CO₃나 NaCO₃에 有機 또는 無機 活性劑를 添加한 溶液을 吸收劑로 使用하는 方法으로서 活性劑의 觸媒作用으로 因하여 탄산가스의 吸收速度 및 放散速度가 增加된다.

一般的으로 Hot Potassium Carbonate法은 運轉溫度가 100~110°C인데 비해 本法은 60~65°C의 低溫에서 充分하므로 吸收溶液의 탄산가스 분압은 극히 적게되므로서 處理가스중 殘留 탄산가스의 濃度는 0.06~0.15%까지 떨어지게 된다.

本法에서 使用하는 活性劑로서는

- i) Amine酸
- ii) Cellen酸
- iii) 無水 亞砒酸

等 여러 種類의 活性劑가 있으나 그中 無水亞砒酸를 널리 使用하고 있고 吸收液에 添加하는 活性劑의 量은

- *處理가스의 壓力
- *탄산가스 濃度
- *再生方法

等에 따라 決定된다.

Giammarco-Vetrocoke法에서 흔히 使用하는 無水亞砒酸鹽은 水溶液中에서 K₃AsO₃ 또는 Na₃AsO₃ 形態로 存在한다. 탄산가스 再生時 空氣로 再生시킬경우 吸收液이 直接 空氣와 接觸하는바 溶液中의 砒素化合物은 空氣中の 酸素에 依해 5價의 砒素化合物로 酸化되므로 活性이 低下된다. 따라서 活性을 維持하기 위해서는 吸收液의 一部를 流出시키든가 적당한 方法으로 還元시켜야만 한다.

나. 炭酸가스 除去方法

1) 水蒸氣에 依한 間接加熱法

本 設備은 그림 1과 같이 吸收塔 再生塔, 再加熱器

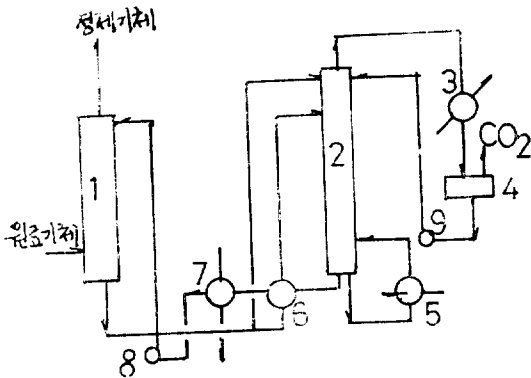
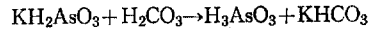
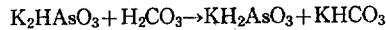
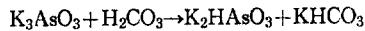
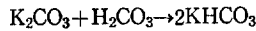
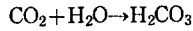


그림 1. 脫 탄산裝置 Flow Sheet(증기에 의한 간접가열 재생법)

溶液熱交換器, 溶液冷却器 및 循環 pump等으로 구성되어 있다.

磁性 Rashig ring으로 充填된 吸收塔 下部로 送入된 原料 Gas는 吸收塔 上部로 上昇되는 동안 塔 上部에서 流下되는 吸收液과 接觸하므로서 탄산가스 吸收反應이 進行된다.



탄산가스를 吸收한 흡수액의 大部分은 용액열교환기를 거쳐 再生塔 中段에 流入되고 一部分은 열교환기를 거치지 않고 再生塔 上部로 送入되어 再生塔 中段에서 上昇되는 탄산가스 및 수증기와 接觸하여 수증기 一部를 응축시켜 還流凝縮器의 負荷를 적게하므로서 용액 자신도 가열되어 발생되는 熱을 充分히 活用한다.

再生塔도 吸收塔과 같이 磁性 Rashig ring으로 充填된 塔으로서 탄산가스를 吸收한 吸收液은 再生塔 上部에 送入되어, 塔에 부속된 reboiler에서 發生되는 수증기와 接觸하고, 수증기의 응축잠열에 依해 반응에 필요한 열량을 공급받으므로서, 塔 下部로 流下되는 사이 탄산가스를 再生 放散한다.

이때 reboiler의 加熱은 一酸化炭素 轉化工程에서 生成된 水蒸氣를 含有한 가스廢熱을 回收하여 利用한다.

이와같은 工程으로 탄산가스를 放出하여 再生된 吸收液은 塔 低部에서 流出되어 溶液熱交換器, 溶液冷却器를 걸쳐 吸收에 최적인 60~65°C까지 냉각된後 다시 吸收塔으로 送入된다.

2) 水蒸氣 直接注入에 依한 再生法

工場에 따라서는 1kg/cm²G 以下の 低壓증기가 噴

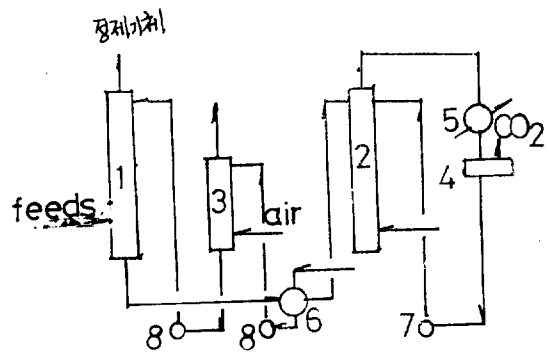


그림 2. 脫 탄산裝置 Flow Sheet(증기 직접 주입에 의한 재생법)

부하기 때문에 탄산가스 再生塔에 直接 低壓증기를 注入시키므로서 再生할 수 있다.

設備는 그림 2와 같이 水蒸氣에 依한 間接加熱法에서 再生시킬 경우의 溶液冷却器 代身 冷却塔를 設置하여야 한다. 다시말해서 吸收塔에서 流出된 吸收液은 再生塔에서 塔底部에서 直接 注入되는 低壓蒸氣에 依해 再生될 때 蒸氣의 一部分이 凝縮되므로 吸收液의 濃도가 稀釋되므로 再生된 吸收液을 溶液熱交換器를 통과시킨後 冷却塔에서 直接 常溫의 空氣와 접촉시켜 液의 一部를 증발시키므로서 目的한 濃度로 조절하는 同時에 吸收에 適當한 溫度까지 冷却시킨다.

3) 空氣에 依한 再生法

그림 3과 같이 탄산가스를 吸收한 吸收液을 溶液加熱器에서 加熱시킨後 Flash Drum에서 減壓시켜 탄산가스 一部를 發散시킨다음, 吸收液을 再生塔에 流入시키고 塔底部에서 水蒸氣을 飽和시킨 空氣와 接觸시키므로서 나머지 탄산가스를 放出시키는 方法이다.

再生塔에서 再生된 吸收液은 再生塔의 운전조건이 適當하기 때문에 별도로 냉각시킬 必要가 없이 吸收塔으로 送入한다. 또한 再生塔에서 送入된 飽和空氣는, 再生塔 上部에서 放出되는 水蒸氣가 多量 含有된 Gas를 利用한 飽和 冷却塔에서 얻을수 있기 때문에 蒸氣 消費量이 극히 적다.

다. Vetrocoke法의 使用限界

本法은 原料가스中의 탄산가스濃도가 2~3% 程度의 比較的 적은 濃度일 경우에도 充分히 使用할수 있으며, 炭류 탄산가스농도를 0.05%까지 줄일수 있다. M. E. A法이나 NH₃水에 依한 方法과 比較하던 炭류 탄산가스농도가 높은편이나 Alkali 鹽類의 所要量에 영향이 있기 때문에 경제적인 面에서 工程을 比較하여 採用하는 것이 理想的이다.

大體的으로 탄산가스를 除去하는데에 H. P. C. 法이나 M. E. A. 法이나 莫論하고 經濟性面에서 탄산가스농도

가 小작압력에 따르나, 一般적으로 5~10% 사이로 볼 때 탄산가스농도가 2~5% 정도가 가장 경제적인 限界 濃度라 할수 있다.

Vetrocoke法의 運轉壓力은, 吸收溫度가 比較的 낮기 때문에 低壓에서도 可能한 反面 6~8기압이상의 高壓에서도 使用할수 있다.

4. 當 工場의 炭酸가스 吸收및 再生工程 概要

當工場에서는 alkali鹽인 K₂CO₃와 As₂O₃를 活性劑로 한 吸收液으로 炭酸가스를 吸收除去시키며 廢熱을 最大로 活用한 水蒸氣에 依한 間接加熱 再生法으로 炭酸가스를 再生시키는 Giammarco-Vetrocoke法에 따른 炭酸가스 吸收및 再生工程을 採擇하고 있으며 當工場의 炭酸가스 吸收 및 除去 工程圖는 그림 4와 같다.

卽 炭酸가스를 含有한 工程가스는 190°C 程度로 quenching된後 工程가스 reboiler로 送入되고 이곳에서 炭酸가스吸收液인 G-V液에 熱(再生熱)을 供給하여 120°C로 冷却된 다음 No. 1 凝縮器에서 水分을 凝縮 分離된後, 溶液加熱器에서 再次 冷却된다.

이와같이 冷却, 凝縮된 동정가스는 炭酸가스吸收塔 底部로 流入되어, 塔上部에서 下流되는 G-V液과 塔内部에 充填된 Raschig ring층에서 接觸되므로서 工程가스로 炭酸가스가 吸收除去되고 炭酸가스가 除去된 工程가스는 冷却水에 依해 가스冷却器에서 冷却된後 다음 工程으로 流入되며 炭酸가스를 吸收한 G-V液은 溶液加熱器에서 再生熱을 供給받은後 再生塔 中上段으로 流入 下流되므로서 炭酸가스를 放散시키며, 炭酸가스를 放散시킨 G-V液은 溶液熱交換器에서 다시 再生熱을 供給받아 塔中段으로 流入 下流되므로서 炭酸가스를 放散시킨다. 이와같이 放散된 炭酸가스는 炭酸가스 冷却塔에서 冷却 세척된後 尿素工程으로 送入되고 炭酸가스吸收液인 G-V液은 冷却되어 炭酸가스吸收塔으로 送入된다.

一般的으로 炭酸가스吸收液인 G-V液이 炭酸가스를 吸收, 放出시키는데 影響을 미치는 因子로서는

- * 吸收液의 濃도와 循環量
- * 再生用 熱量과 炭酸가스負荷
- * 溫度와 壓力

等이나 一般적으로 炭酸가스의 吸收能力은 壓力이 높고 溫度는 낮을수록 增加되며 炭酸가스再生時에는 이와反對로 壓力이 낮고 溫度가 높을수록 效果의 이라하나 제한조건은 經濟성을 고려하여 가장 適當한 運轉條件과 諸條件으로 運轉하여야 한다.

當工場의 炭酸가스吸收 및 再生 運轉條件과 吸收液

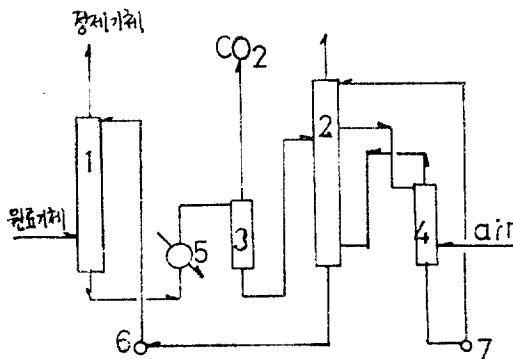


그림 3. 脫 탄산裝置 Flow Sheet(공기에 依한 再生법)

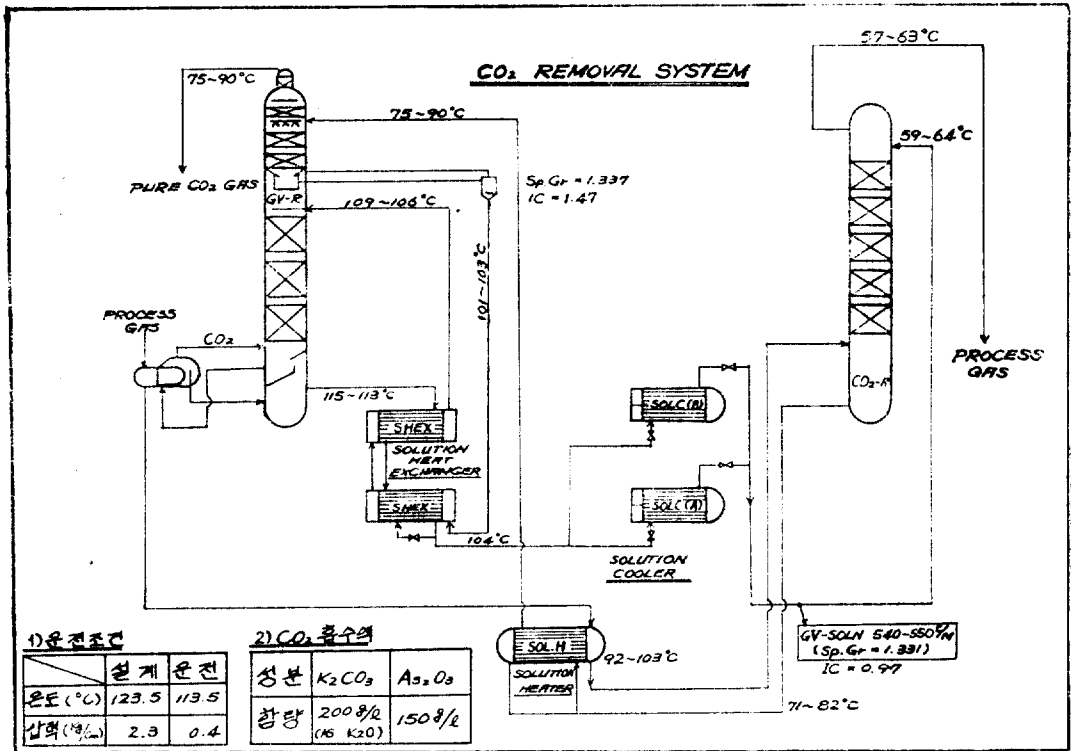


그림 4. 탄산가스 흡수 및 재생 공매圖

表 5. 재생탑의 運轉 現況과 吸收液의 組成

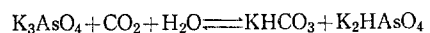
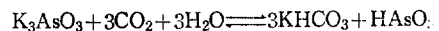
		入 口	出 口
運轉 現況	壓力 kg/cm ² G	0.3	1.6
	溫度 (°C)	75~90	113~115
吸 收 液 組 成	pH	9.3	10.4
	K ₂ O(g/l)	192.7	200.3
	As ⁺³ (g/l)	120.5	126.4
	As ⁺⁵ (g/l)	8.3	8.6
	Na ⁺ (ppm)	1,500	1,505
	Cl ⁻ (ppm)	18.4	19.9
	S ⁻² (ppm)	59.7	51.1
備 考	I. C	1.51	0.97
	T-Fe(ppm)		53.8
		CO ₂ 吸收液	CO ₂ 放出液

※ I. C; Index of Carbonation 炭酸 Gas 吸收 程度 指數.

의 組成은 表 5에서 보는바와 같으며 炭酸가스 再生 時 再生熱의 供給方法으로는 그림 4에서와 같이

- 1) 工程가스와의 熱交換
- 2) 再生塔 出口 吸收液과의 熱交換

3) 中壓 水蒸氣에 依한 蒸氣 reboiling의 方法인 一種의 水蒸氣에 依한 間接加熱再生法으로 正常 稼動時 1), 2)만으로서 再生熱을 供給하고 있다.



5. 炭酸가스 再生塔의 Crack 發生狀態와 補修事項

가. 再生塔의 檢査方法和 結果
一般的으로 機器裝置의 檢査方法으로서는 여러가지 方法이 있으나 當 工場에서 行하고 있는 檢査方法은

- 1) 肉眼 檢査(확대경 利用)
 - 2) 染色 浸透探傷法(Color Check)
 - 3) 磁粉 探傷法
 - 4) X-ray 檢査法
 - 5) 組織 檢査法
 - 6) Sump 試驗法
 - 7) 其他 硬度, 引張試驗法
- 等等의 檢査法으로 各種機器裝置를 檢査하고 있으며, 特別한 경우를 除外하고는 主로 肉眼檢査와 染色浸透探傷法으로만 行하고 있다. 肉眼檢査, 染色浸透探傷法

磁粉探傷法等으로 탄산가스 塔內部를 精密 檢査한 結果 다음과 같은 사실을 확인할 수 있었다.

- 1) 外觀的인 面에서의 腐蝕形態: Crack.
- 2) Crack 發生形態: 全般的으로 不均一
 - 가) 垂直型
 - 나) 直線型
 - 다) 階段型
- 3) Crack 發生部位와 分布狀態: 一般的으로 溶接部의 中央部位와 熱影響部에 Crack이 發生하였으며, 0도 方向에서 180도 方向이 극심한 現象이었다.
- 4) Crack 形狀
 - 가) 폭: 최저 0.1m/m~최고 0.8m/m
 - 나) 길이: 최저 1 m/m~최고 17m/m(貫통)
 - 다) 길이: 최저 0.5m/m이하~최고 1200m/m.
- 5) 皮膜形成部의 狀態: 全般的으로 黑色의 微弱한

光澤을 發揮하는 皮膜이 形成되었으며, 溶接部의 溶着金屬을 除去시킨 結果 黃色物質이 折出되었다.

- 6) Crack 發生部의 共通點
 - 一般的으로 crack發生部의 共通點은 주로
 - ① 應力 未除去部(SR未實施部)
 - ② 荷重이 크게 作用한 部位
 - ③ 溶接部位
 - ④ 再溶接部位

로서 部分的으로 胴體面에도 Crack이 發生하였다.

나. Crack 發生狀況

1973年 定期補修作業時 數個處에 輕微한 crack이 發生되었으나 1974년 2월 點檢時에는 胴體部를 貫通한 crack(길이: 540m/m)이 發見되었으며, 前年度에 比해 crack 發生部位가 增加되었다.

이러한 現象은 해를 거듭할수록 crack의 狀態가 進展되고 crack發生部도 增加된 實情이었다.

本節에서는 1975년 8월에 實施한 定期補修 作業時 再生塔을 點檢한 結果 發見된 crack狀況에 對하여 간단히 서술코저 한다(그림 5~8참조).

- 1) M-4 M/H: G. V. 溶液 入口 Nozzle部

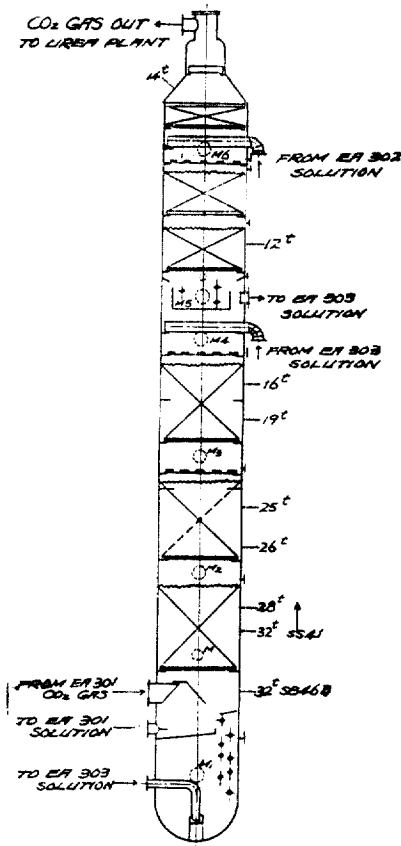


그림 5. 탄산가스 再生塔의 모형도

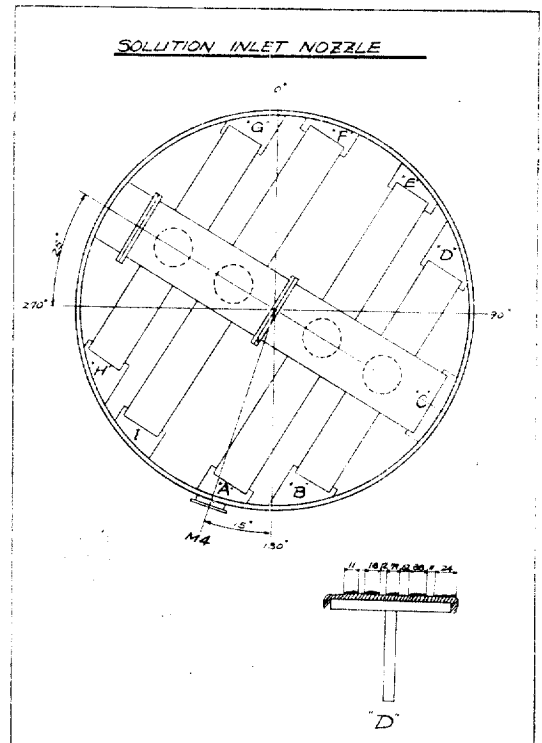


그림 6. Solution Inlet Nozzle



사진 1. 그림 6의 "A" 部 Shell과 Bracket plate와의 Welding 部 CRACK

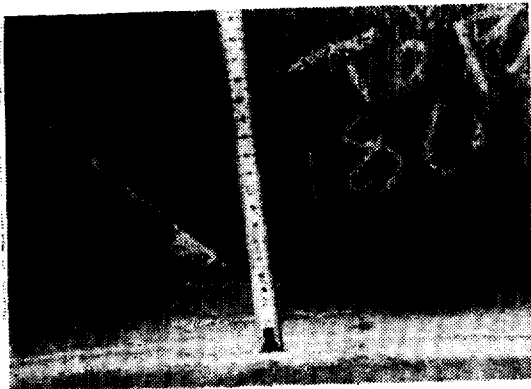


사진 2. 그림 6의 "B" 部 Nozzle Bracket plate와 Shell Welding部 CRACK



사진 3. 그림 6의 "I"-"F" 中央 Nozzle 연결 용접부 CRACK

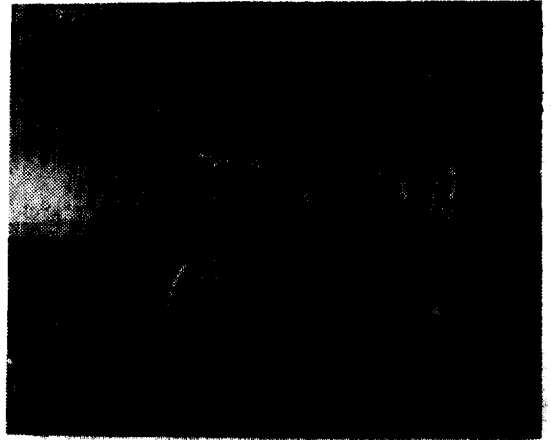


사진 4. 그림 6의 "F" 部 Shell과 Nozzle Bracket plate와의 용접부 CRACK

Nozzle plate 주위를 grinding하여 磁粉探傷法으로 點檢한 結果 그림 6에 보인 shell과 plate와의 溶接部에 다음과 같이 crack이 發生되었음을 發見하였다.

가) nozzle support "A", "B", "F"部 : 胴體外面으로 crack 貫通

나) "C", "D", "E", "G", "H", "I"部 : 깊이 6~8

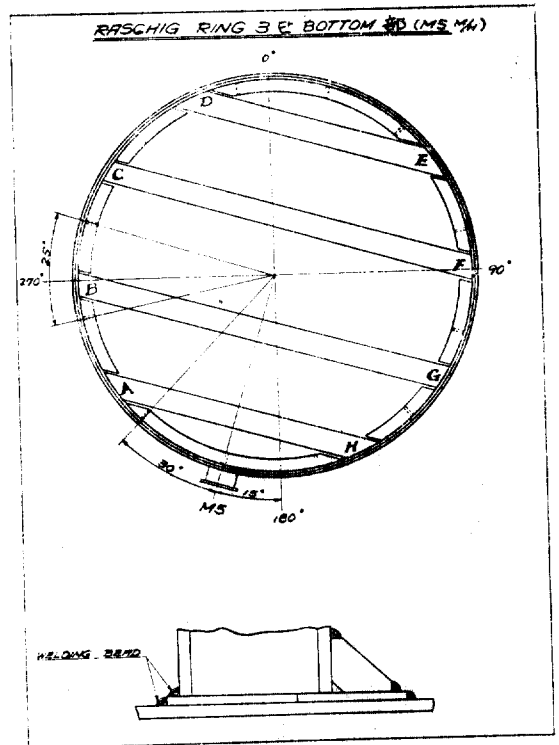


그림 7. Raschig Ring 3단 Bottom部(M-5M/H)

m/m의 crack 發生

다) N-2 入口配管 Reducing部 : 길이 100m/m crack 發生 胴體貫通

라) "E"와 "F"사이 : baffle plate에서 上部로 1200m/m 지점에 crack群 發生

溶接 bead 주위를 圓周方向으로 grinding하고 點檢한 結果 그림 7 에 보인 溶接部에 crack이 여러군데 發生하였다.

2) M-6M/H : Raschig ring 3 단 bottom部

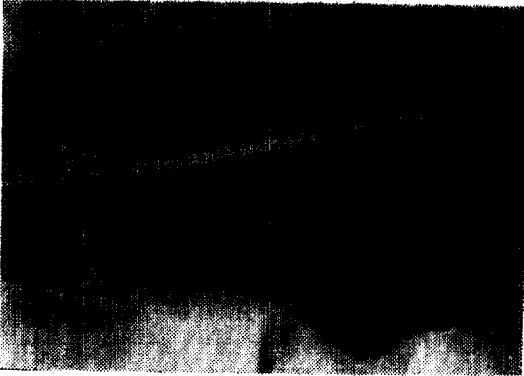


사진 5. 그림 7 "A"와 M/H간 용접부의 CRACK

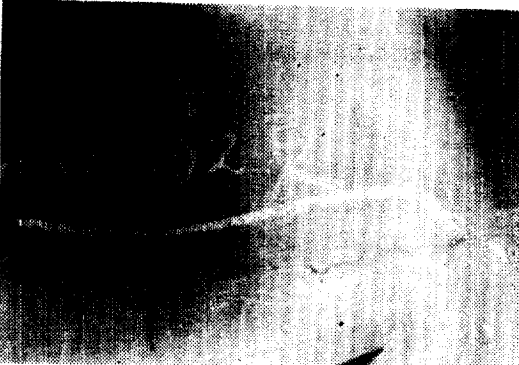


사진 6. 그림 7 "F" I Beam 용접부 CRACK



사진 7. 그림 7 "F"—"G" 간의 CRACK

가) I-Beam "F"와 H 사이 : 길이 1160m/m crack 發生 胴體貫通

나) "E" Support部 : 길이 20m/m crack. 胴體貫通

3) M-6M/H : Raschig ring 2 단 bottom部

그림 8 에 보인 "I"-Beam 補強板인 "B", "E", "F", "G"에 crack이 發生하였으며, crack이 I-Beam으로 進展되었다. 特히 연속된 큰 crack이 "F"와 "G" 사이에 發生하였다.

4) M-7M/H : Bottom Seal Plate部

그림 9 에서 보는바와 같이 炭酸가스 Protect plate 上部에 約 250m/m 程度로 腐蝕除去되었으며, Shell과 Seal plate와의 溶接部位에 최고 470m/m 程度の crack 이 發生하였다.

5) N-9 CO₂ Inlet Nozzle Elbow部

CO₂ inlet pipe line의 Elbow部에 그림 9 에서 보는 바와 같이 부식현상이 발견되었다.

다. 補修現況

1) M-4M/H部

가) Nozzle Support部 : 塔內部에서 crack이 完全 除去될때까지 grinding한後 관통된 crack 兩끝에서 10m/m 지점에 6φ Stop Hole을 뚫고 6φ 鋼鐵棒을 박은 뒤 內部와 外部에서 B-17 2φ 용접하고 peening 실시하였다. 용접前 60~70°C로 예열한後 Color Check 검사를 施行한다음 용접하였다.

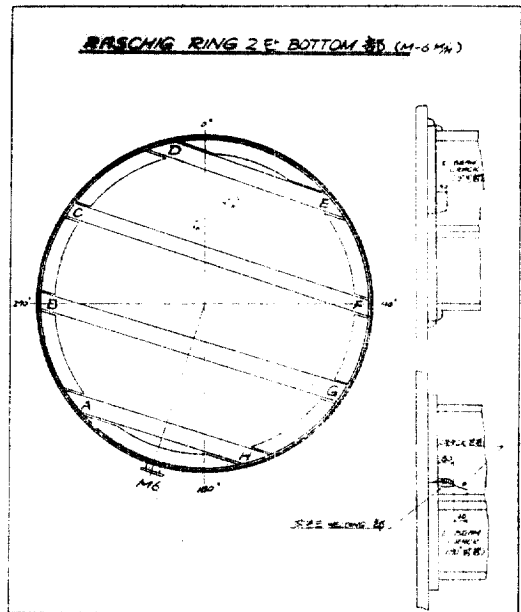


그림 8. Raschig Ring 2단 Bottom部(M-6M/H)

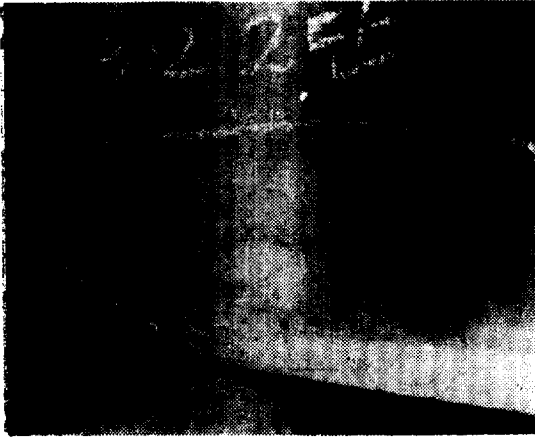


사진 9. 그림 8 "F"부 I Beam과 Shell과의 용접부 CRACK

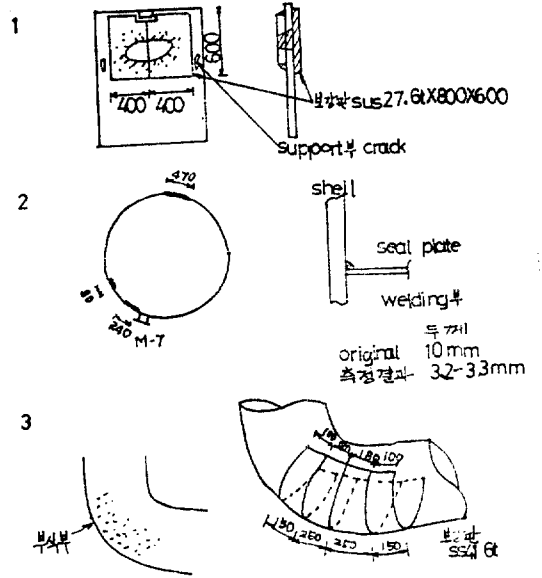


그림 9-2-1 PROTECT PLATE部

그림 9-2-2 SEAL PLATE 용접部

그림 9-2-3 N-9 NOZZLE ELBOW部

그림 9-2. Protect 부식部(M-7M/H)

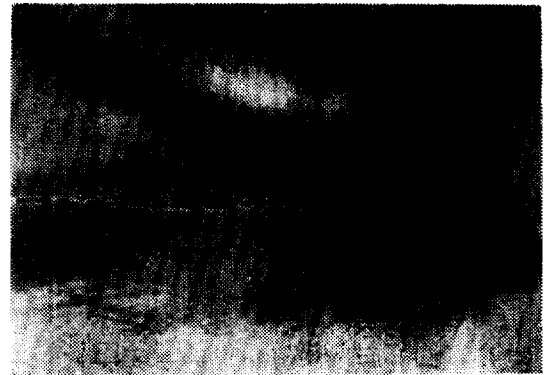
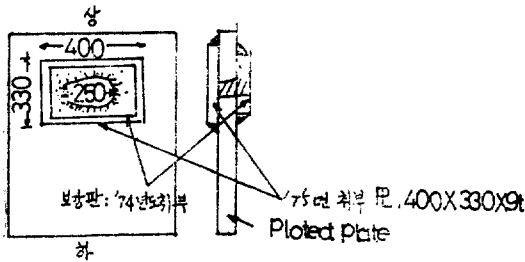
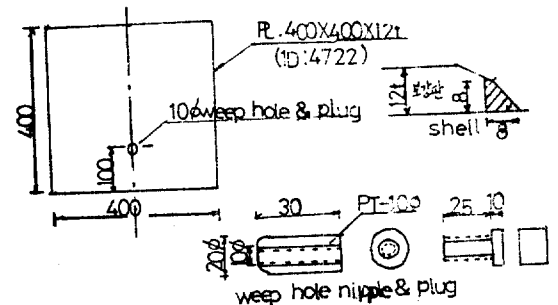
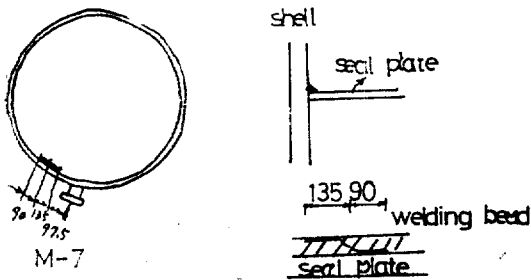


사진 8. 그림 7의 "F"—"G"간의 CRACK(확대)



윗그림: PROTECT PLATE 부식部(M-7M/H)

아랫그림: SEAL PLATE 부식部(M-7M/H)

그림 9-1. Plate 부식部(M-7M/H)

그림 10. "F" Nozzle Support部 外部 보강판

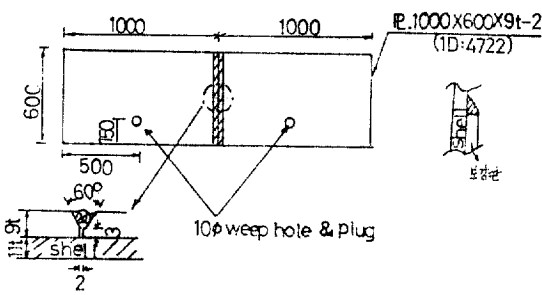


그림 11. "A" & "B" Nozzle Support部 外部 보강판

"F"部는 外部의 溶接餘盛을 grinding하고 그림 10과 같이 400×400規格의 補強板을 附着 B-14 3.2φ 용접봉으로 용접한後 peening을 施行하고 Weep Hole Plug을 設置하였으며, "A"와 "B"部는 그림 11과 같이 補強板(1000×600×9t)를 兩分하여 附着시킨後 B-14 3.2φ 용접봉으로 용접한다음 peening을 施行하고 Weep Hole Plug를 設置하였다.

나) "C", "D", "E", "G", "H", "I"部 : Crack을 grinding 除去하고 70°C 程度로 豫熱한後 B-17 2φ 용접봉으로 용접하여 peening을 施行하였다.

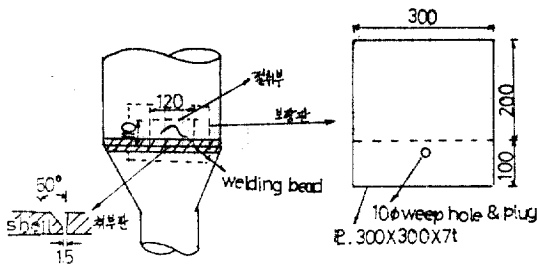


그림 12. N-2, G.V. Solution Inlet部

다) CO₂ 入口配管 Reducing部 : Crack部를 120×110으로 切取하고 45~50°로 改善한 다음 120×110×12t의 鐵板을 넣고 B-17, 2φ로 Welding→Peening→Color Check後 餘盛을 grinding 除去한다음 그림 12과 같이 300×300×7t 補強板을 附着. B-14, 3.2φ로 Welding—Peening—Color check後 Weep Hole을 設置하였다.

라) "E"와 "F"間의 Crack部 : 補修하지 않음.

2) M-5M/H部

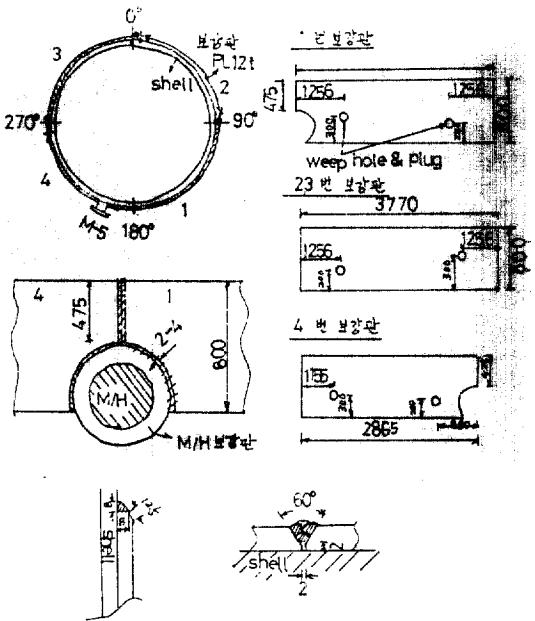


그림 13. 보강판(M-5M/H部)

그림 13과 같이 M/H에서 90° 방향으로 順次的으로 4個의 補強板을 分離 附着하고 B-14, 3.2φ로 Welding→Peening→Color Check 한後 Weep Hole Plug를 設置하였으며, 이때 補強板 溶接은 45°정도의 Fillet Welding을 行하고 兩補強板을 buttering하면서 welding 하였다.

3) M-6M/H部 : 補修하지 않았음.

4) M-7M/H部 : 400×330×9t의 鐵板을 Protect Plate 후면에 附着하고 B-14, 3.2φ로 溶接하였다.

5) 部其他補修事項

1975年 次期補修時 塔內의 crack部를 前述한바와 같이 補修하였으나 1976年 次期 補修時 點檢한 結果 前年度에 比해 crack 發生狀況가 極甚하였으며 crack이 더욱 進展되었으나 1976年 定期補修時에는 모든 溶接部를 grinding한後 solvent로 깨끗히 세척한 다음 Devcon-ST를 塗布 시키고 그위에 Epoxy 樹脂로 再塗裝 하므로서 環境遮斷을 시키는 同時 ICI 特許를 導入 環境處理를 並行하고 있다.

6. 炭酸가스再生塔의 Crack發生雰圍氣와 運轉條件에 따른 Crack發生原因檢討

最近 外國에서는 G.V. Plant에 있어서 再生塔이나, 溶液熱交換器 및 配管等에 crack이 發生되는 事例가 許多하므로 外國에서는 G.V. Plant에서의 crack發生原

因과 crack發生機構를 糾明하기 爲하여 여러가지 實驗을 行하고 있으나 아직까지 明確히 糾明하지 못하고 있는 實情이며 단지 crack防止對策으로서 몇가지 特許와 研究結果만 發表된 現實이다.

當工場의 경우 再生塔 入口 및 出口에서의 吸收液의 分析結果와 運轉現況은 表 5에서 보는바와 같이 K_2O 와 活性劑인 As^{+3} (防蝕劑)를 主成分으로한 알카리鹽類를 吸收液으로 使用하고 있으며, 이 溶液은 $75^{\circ}C \sim 115^{\circ}C$ 로 循環 使用하고 있다.

表 6 炭酸가스 再生塔의 材質成分

成分	材質	SS-41(軟鋼)
P		max 0.014~0.023 max 0.05%
S		max 0.026~0.023 max 0.05
Mn		max 0.064~0.51 "
Si		max 0.069~0.067 "
C		max 0.21~0.21 "
Sn		max 0.018~0.08 "
As		max 0.021~0.031 "
Cr		max 0.069~0.009 "
備 考		鐵鋼 JIS 分析 H. B JIS 規格

한편 再生塔의 材質은 一般構造用 壓延鋼(低炭素鋼)인 SS-41로서 S. R. (Stress Relief: 應力除去)는 M-7 上端(그림 5)部 卽 M-6 下端部만 施行하였으려 其他 다른 部分은 施行하지 않았다.

이러한 霧圍氣에서 運轉한 再生塔의 crack 發生原因에 對하여, crack部의 현미경 組織檢査와 被膜生成物의 成分등을 正確히 分析하지 않고, 曰可曰否한다는것은 여러가지로 不足되고 精確한 原因을 糾明하기 困難하나, 當工場의 諸般與件으로서는 細密히 檢査할수 없는 實情인바, 本節에서는 再生塔의 運轉條件와 諸般 環境霧圍氣 및 內部 點檢結果를 綜合檢討한後 合種 문헌을 引用하여 筆者나름대로 crack發生原因을 序述코저 한다. 一般으로 再生塔의 crack은 吸收液의 主成分인 K^+ 이 空隙部에 浸透濃縮된 狀態에서, 液相과 氣相이 交相되는 部位에서 激烈한 腐蝕環境이 組成되고 Rasching ring等에 依한 荷重과 熱處理 또는 熔接, 加工時 殘留應力等과 運轉時 歪曲等等으로 應力이 集中되므로서 S. C. C. (Stress Corrosion Cracking)의 一種인 Caustic Embrittlement로 起因된 crack인 경우와 鋼의 全面腐蝕(General Corrosion)에 對한 防蝕性이 良好한 活性劑인 As_2O_3 의 濃度와 기타 S^{-2} , $NaCl$, 等の 成分이 局部的으로 不均一하므로서, As^{+3} 및 S^{-2} 등으로 인하여 鋼表面의 原子狀水素濃度가 增加되는 同時에 水素過電壓같이 上昇되므로서 H. E. C. (Hydrogen Em-

brittlement Cracking)나 H. I. C. (Hydrogen Inductive Cracking)로 起因된 crack이라 生覺할수 있다.

S. C. C.의 一種인 Caustic Emrittlement로 起因된 crack이라 生覺하면 再生塔時 殘留應力, 荷重等에 依한 應力集中部位와 激烈한 腐蝕環境인 吸收液의 成分과 溫度와 密接한 關係가 있는바 塔內部 點檢結果등을 綜合 檢討하여 보면 一般으로 再生塔의 crack部는

- 1) 應力 未除去部(殘留應力存在)
- 2) 荷重等에 依한 應力集中部
- 3) 熔接部(熱影響部)
- 4) $100^{\circ}C$ 以上으로 液相(吸收液)과 氣相(炭酸가스)

이 交相되는 部位, 卽 炭酸가스 放出이 甚한 部位 等に 集中的으로 crack이 發生하였으며 應力未除去部 位로서 $100^{\circ}C$ 以下인 塔 上段(M-1~M-3)과 荷重을 가장 많이 받으며 應力을 除去한 M-7上段(M-6下部)에서는 crack이 發生하지 않았다는 點으로 보아 應力과 腐蝕環境作用으로 起因된 S. C. C.의 一種인 Caustic Cracking이라 思料되며,

한편 吸收液의 組成을 分析한 結果, 有害한 sulfide를 爲始하여, sulfide를 含有한 環境下에서 pH를 저하시키고 防蝕被膜의 一種인 Fe_7S_8 ($Fe_{x-1}S_x$: Pyrrhotite)나 FeS_2 (Pyrite)의 生成을 抑制시키는 同時에 有害한 Fe_9S_8 (Kansite)의 生成을 助長시키는 CO_2 가 多量 含有되어 있을 뿐만아니라 防蝕被膜을 破壞시키는 同時에 Fe_9S_8 成長을 促進시키는 鹽化物和 水素過電壓을 上昇시키는 sulfide나 As化合物을 含有하고 있다는 點으로 미루어 보아 이러한 有害한 成分들이 細隙部에 浸透濃縮되므로서 鐵表面에서 腐蝕反應으로 生成된 原子狀의 水素濃度가 增加되고 이로인한 金屬表面 水素濃度의 不均衡으로 因하여 金屬內部로 原子狀의 水素가 吸收擴散된後 void나 缺陷部에서 局部的으로 集中되어 內壓이 增加되므로서 crack이 發生되었다고 思料된다.

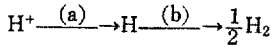
一般으로 腐蝕反應이나 外部에서 주어진 cathode 電流에 依해 金屬表面에서 水素가 發生할 경우 水素 ion은 放電에 依해 우선 原子狀水素(a)로 된다음 再結合되어 分子狀의 水素(b)로 되며

表 7. 연강의 부식에 대한 유화물 접촉영향(Treseder)

시 료	mpy
조제 FeS	3
조제 FeS_2	26
조제 $Fe_{x-1}S_x$	270
현장 부식장치 채취(유화물)	800
유리 유화물	1100

表 8 pH에 따른 유화물의 종류(J. B. Sardisco)

pH	유화물 종류
4.0-6.3 8.8-11.0	FeS ₂ , Fe ₃ S ₈
6.6-8.4	Fe ₉ S ₈



鐵表面에서의 水素過電壓은 水素發生으로 因하여 容易하게 上昇한다.

어떠한 電解質中에 硫化物(sulfide), As, Sb, P, 等과같은 V族 및 VI族의 化合物이 含有되었을 경우 (b) 反應이 阻害되어 鐵表面에 原子狀水素가 蓄積되며, 鐵表面에 吸着된 水素濃度の 不均衡으로 原子狀水素 一部가 金屬內로 溶解 浸透되어 金屬內의 void나 諸缺陷 部位에서 2H \rightleftharpoons H₂와 같은 反應으로 分子狀水素를 形成시키므로 金屬의 內部壓力이 增加되어 Blirt 또는 crack을 誘發시킨다.

이러한 現象은 腐蝕反應과 原子狀水素의 表面濃度, 水素의 吸收, 擴散 및 局部集中, crack 發生에 必要한 吸藏水素濃度等에 따라 變하며, 水素가 吸收蓄積된 鋼에 應力을 加할경우 吸藏水素量과 應力에 多少 差異는 있을지라도 어느 一定한 時間이 經過하면 crack을 誘發시킨다.

이러한 觀點과 再生塔의 諸般環境 및 發生된 crack분 布狀態와 形態를 綜合하여 볼때 當工場 再生塔의 crack은 caustic에 依한 Caustic Embrittlement(苛性脆化) 現象이 誘發된後 吸收液中 As, sulfide 및 기타 水素過電壓 上昇因子들의 作用으로 促進된 Hydrogen Inductive Cracking이라 推定된다.

7. Crack 防止對策

一般적으로 이러한 crack의 防止對策으로서는 環境에 적합한 材料選擇, 塗裝 또는 lining에 依한 腐蝕抑制, 環境處理設計 및 施工時 應力除去等 여러가지 方法이 있으나, 腐蝕 및 crack發生은 機器裝置內의 環境條件에 따라 左右되므로 環境條件를 充分히 檢討한後, 適當한 材料를 使用하여야 하며, 加工, 組立時 殘留應力를 除去하여야 할뿐만 아니라 As, sulfide等으로 因하여 發生하는 水素가 鋼內部로 侵入하는것을 防止하기 爲해서는 塗裝, lining, 溶射等의 方法을 必히 施行하여야 할 것이다.

특히 塗裝에 依한 crack發生 防止時에는 耐久性이라든가 耐熱性等 使用環境에 가장 적합한 塗料를 選擇 使用하여야 하며 一般적으로 crack防止用 塗料로서는

Polyurethane系, Epoxy系, Phenol系, 및 Phthale酸系와 같은 合成樹脂系 塗料가 있으나 이中 Polyurethane系 塗料가 가장 우수하며, Epoxy-Tar系 塗料도 效果의인 塗料라 하겠다.

이밖에 腐蝕抑制劑(inhibitor)를 添加하여 腐蝕을 抑制시키는 環境處理法과 電氣防蝕法도 crack 防止對策이라 할수 있다. 當工場 再生塔의 경우 crack 發生 및 傳播를 防止하기 爲하여 crack 貫通部에 Patch plate를 取付 補強하고 I. C. I. 特許를 導入 環境處理를 行하였으며 塔內熔接部에는 有機質 合成樹脂系 塗料인 Epoxy-Tar를 塗布, 環境을 遮斷시킨 結果 crack發生과 傳播를 防止시키는데 效果的인 成果를 거두었으며, 이러한 狀態에서는 10年 以上은 無難히 運轉할수 있다고 生覽된다.

8. 結 言

前述한바와 같이 再生塔의 crack은 S. C. C. (Stress Corrosion Cracking)의 一種인 Caustic Embrittlement(苛性脆化)와 As, 硫化物等 水素過電壓 上昇因子에 依하여 促進된 Hydrogen Inductive Cracking(水素誘起균열)이라 推定되나, crack에 對한 crack 發生機構와 發生原因이 아직까지 明確히 糾明되지 않은 實情이므로 產學協同으로 하루속히 crack 發生原因과 發生機構를 糾明할수 있도록 全力 노력하여야 할 것이다.

REFERENCES

1. J. B. Sardisco & R. E. Pitts: Corrosion, **21**, 350 (1965)
2. J. B. Sardisco, Wn. B. Wright & E. C. Greco: Corrosion, **19**, 345t(1963)
3. S. P. Ewing: Corrosion, **11**, 497t(1955)
4. F. H. meyer, O. L. Riggs., R. L. McGlasson & J. D. Sudbury: Corrosion, **14**, 109t(1968)
5. G. Okamoto, M. Nagayame & N. Sato: Proc. 8th CITCE (1956) 972
6. J. B. Sardisco & R. E. Pitts: Corrosion, **21**, 245 (1965)
7. F. de. Kazinczy: J. Iron Steel Inst. **177**, 85(1954)