

API-581에 의한 위험기반검사에서 고온 황화물 및 나프텐산 부식의 두께감소에 의한 사고발생 가능성 해석

- Analysis of Likelihood of Failure for the Thinning of High Temperature Sulfide and Naphthenic Acid Corrosion through Risk Based Inspection using API-581 -

이 헌 창 *

Lee Hern Chang

이 중 회 **

Lee Joong Hee

김 태 옥 ***

Kim Tae Ok

Abstract

The likelihood of failure for the thinning of high temperature sulfide and naphthenic acid corrosion, which affect to a risk of facilities, was analyzed through the risk based inspection using API-581 BRD. We found that the corrosion rate was increased with increasing temperature and total acid number(TAN). And maximum value of the technical module subfactor(TMSF) was not varied with operating condition, but the TMSF was sensitively changed at the range of low temperature, low flow rate, and high TAN. Also, the TMSF was increased as an used year and inspection effectiveness increased, but it was increased as thickness, inspection number, and over design decreased.

Keyword : Risk Based Inspection, API-581, Likelihood of Failure, Technical Module Subfactor, Corrosion, Thinning, Sulfide, Naphthenic Acid

† 본 논문은 명지대학교 산학컨소시엄센터의 지원에 의하여 수행되었음.

* 명지대학교 산업기술연구소

** 바텍안전 E&C

*** 명지대학교 공과대학 화학공학과

1. 서 론

석유화학, 정유, 가스, 전력 등 에너지 산업분야의 기술이 급속하게 발전함에 따라 각종 설비들은 복잡·다양화되고 있으며, 더욱이 생산효율을 증가시키기 위해 압력설비와 같은 고온·고압의 조건 하에서 운전되는 시설이나 설비의 사용이 급증하고 있다[1]. 이와 같은 설비들은 설치 후 시간이 지남에 따라 점차 노후화되기 때문에 보수, 대체 또는 폐기하고 있으나 경제적 또는 환경적 요인으로 인하여 이들을 보수하거나 대체하기가 매우 어렵기 때문에 이로 인한 대형사고의 가능성은 그 어느 때보다도 높아지고 있다[2].

따라서 노후된 장치들은 유지·보존 상태와 경제성 및 안전성에 따라 가장 효과적이고 적절한 시기에 검사하거나 보수해야 될 필요성이 있으며, 이를 해결하기 위해 최근 미국석유화학협회(API)에서 개발된 위험기반검사(risk based inspection, RBI)는 위험에 기반하여 검사의 우선순위를 결정하고, 검사에 소요되는 자원을 관리하는 방법이다[3-5].

위험기반검사에 대한 연구는 현재 프로그램 개발[6]을 중심으로 적용단계에 있으나 알고리즘에 대한 분석은 거의 수행되지 못한 실정이기 때문에 위험도에 영향을 주는 사고결과 크기와 사고발생 가능성에 대한 해석이 선행되어야 할 필요성이 있다. 이때, 사고발생 가능성의 크기는 8가지 손상메카니즘(damage mechanism), 즉 두께감소, 응력부식균열, 고온 수소침식, 노관침식, 기계적 피로, 취성파괴, 설비 라이닝 및 외부손상에 의해 크게 영향을 받는다. 또한 두께감소의 경우는 모든 설비에서 전형적으로 발생되고 있으며, 사용되는 물질에 따라 부식의 형태가 다르기 때문에 본 연구에서는 API에서 제시된 위험기반검사 절차인 API-581[4]에 의해 고온 황화물 및 나프텐산 부식에 의한 두께감소로 발생하는 사고발생 가능성에 대하여 해석하였다. 이를 위해 사고발생 가능성의 주요 인자인 기술중속계수(technical module subfactor, TMSF)를 API-581에서 제시한 알고리즘에 의해 다양한 조건에서 산출하고, TMSF에 미치는 주요 매개변수의 영향을 해석하였다.

2. 이 론

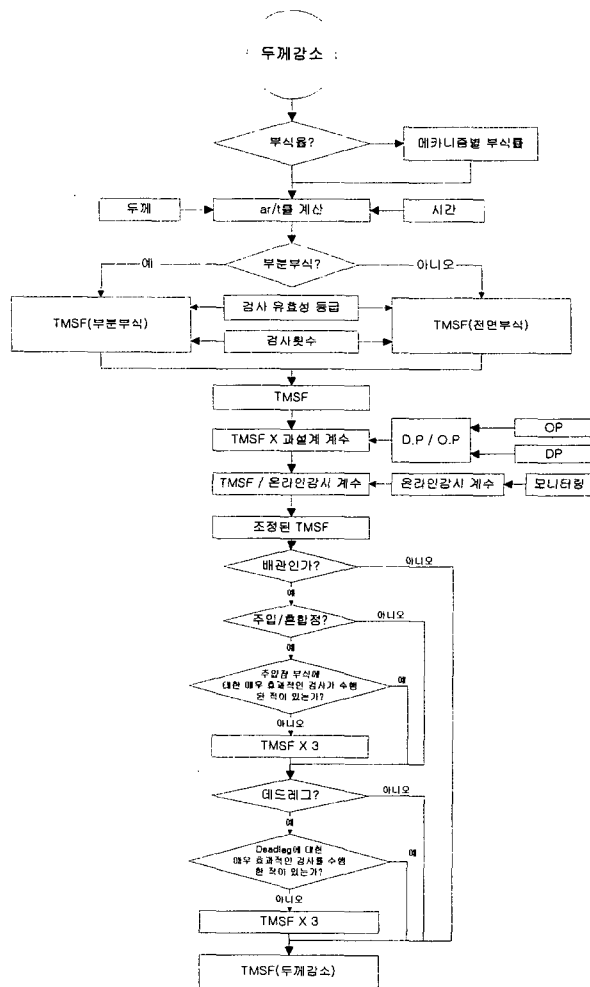
정량적 RBI는 장치에 대한 위험도를 산출하여 검사의 우선순위를 결정하는 방법으로, 누출 시나리오(s)별 위험도(risk)는 사고결과 크기(consequence of failure, COF)와 사고발생 가능성(likelihood of failure, LOF)의 곱으로 식 (1)과 같이 나타낸다[4,5].

$$(\text{Risk})_s = (\text{COF})_s \times (\text{LOF})_s \quad (1)$$

여기서 COF는 피해면적 또는 피해 손실액으로 나타내고, LOF는 설비의 파손확률이나 파손횟수를 나타낸다. 특히, LOF는 일반 고장발생 확률에 설비변경계수(F_E)와 관리시스템평가계수(F_M)를 곱하여 식 (2)와 같이 조정된 고장발생 확률로 나타낸다.

$$(\text{Frequency})_{\text{adjusted}} = (\text{Frequency})_{\text{generic}} \times F_E \times F_M \quad (2)$$

여기서 F_E 는 단위공정들과 단위공정 내 설비 구성요소들 간의 차이를 반영하는 것으로, 설비의 해당부분에만 적용되기 때문에 각 설비와 그 설비가 운전되는 환경에 따라 영향을 받는다. 즉, 설비변경계수에 대한 각각의 종속계수(기술종속계수, 보편적 종속계수, 기계적 종속계수, 공정 종속계수)가 장치의 고장발생 가능성에 영향을 미친다. 이 중에서 기술종속계수는 특정 메카니즘의 효과를 평가하기 위해 사용되는 방법으로 정상 및 비정상 운전조건 하에서 손상메카니즘의 선별, 특정 환경 하에서 부식률, 검사 프로그램의 유효성에 대한 정량화, 그리고 일반 고장발생 확률에 적용할 수 있는 변경계수 산출 등에 사용되는 중요한 인자이다.



< 그림 1 > 고온 황화물 및 나프텐산 부식의 두께감소에 대한 TMSF 산출 알고리즘

따라서 기술모델에서는 사용 중인 설비에 대해 발생 가능한 손상메카니즘을 정의하고, 이들 기술종속계수를 이용하여 검사효율과 검사주기를 결정할 수 있도록 한다. 특히, 모든 설비에서 발생하는 두께감소와 같은 손상메카니즘은 설비의 잔여수명과 직접적으로 관련되어 설비의 사고발생 가능성을 증가시키는 원인으로 작용하고 있다[7].

두께감소의 경우 API-581 절차에 의해 작성한 TMSF 산출 알고리즘은 < 그림 1 > 과 같다. 이때, 두께감소 모듈은 사용하는 유체종류에 따라 8가지, 즉 염산 부식, 고온 황화물/나프텐산 부식, 고온 H₂S/H₂ 부식, 황산(H₂SO₄) 부식, 불화수소(HF)산 부식, 산성수 부식, 아민 부식, 그리고 고온산화로 구분된다.

3. 결과 및 고찰

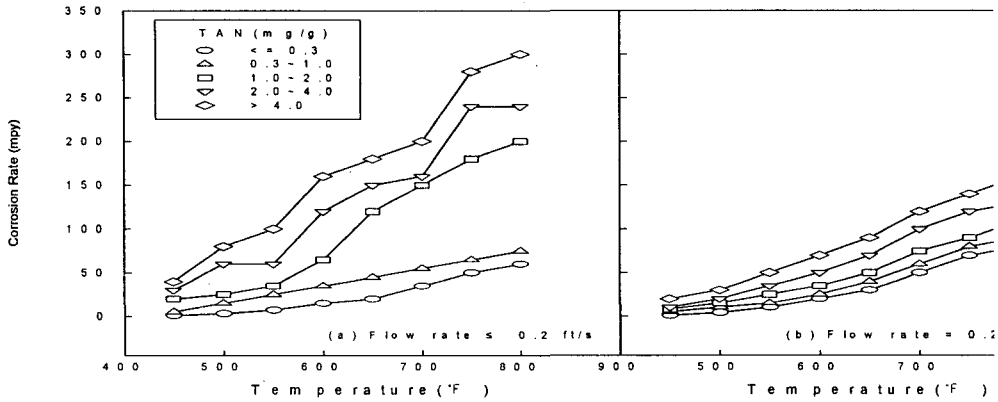
고온 황화물 부식은 대체로 약 400°F 이상에서 발생하며, 이것은 유류에 의존하는 나프텐산 부식과 더불어 발생한다. 황 화합물류는 대부분의 원유에서 자연적으로 발생 하지만, 농도는 원유에 따라 다르다[8-11]. 그리고 고온 황화물에 의한 부식은 탄소강 이나 저합금강과 같은 재질에서 종종 발생하는데, < 표 1 >은 부식에 영향을 미치는 주요 매개변수들의 변화범위를 나타낸 것이다.

< 표 1 > 고온 황화물 및 나프텐산 부식의 두께감소에 대한 TMSF 산출 매개변수 변화범위

No.	Flow Rate(ft/s)	TAN (-)	Material	Used Year	Thickness (inch)	Inspection No.	Inspection Efficiency	Over Design
1	<0.2	<0.3	CS	1	1	0	Highly	1.0~1.5
2	0.21~0.6	0.31~1.0	5Cr	2	2	1	Usually	>1.5
3	0.61~1.0	1.1~2.0	12Cr	3	3	2	Farly	
4	1.1~2.0	2.1~4.0		5	5	3	Poorly	
5	2.1~3.0	>4.0		10		4		
6	>3.0			20		5		

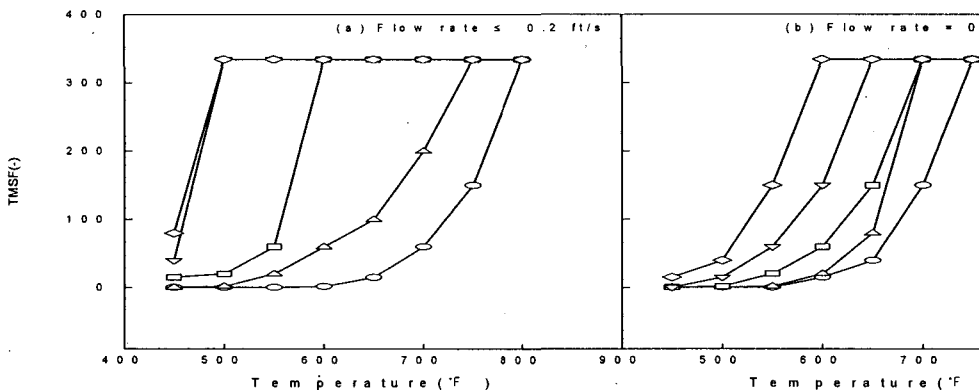
* Shaded areas represent standard conditions.
 * TAN : total acid number

< 그림 2 >는 탄소강의 경우 표준조건과 다양한 황화물 유속에서 부식률에 미치는 온도와 산가(TAN)의 영향을 나타낸 것이다. 부식률은 유속이 낮은 범위(≤0.2 ft/s)에서는 운전온도의 증가에 따라 증가하는 경향을, 그리고 산가의 증가에 따라 1.0 mg/g 이상에서 상당히 증가하였다. 또한 0.2 ft/s 이하의 유속에서는 부식이 심각하지만, 0.2~0.6 ft/s에서는 부식률이 감소하고, 그 이후의 속도에서는 유속증가에 따라 부식률이 다소 증가하였다. 이와 같이 탄소강은 황화물 농도가 낮거나 또는 높은 경우에 부식이 잘 일어남을 알 수 있다[12,13]. 또한 잔여수명에 영향을 미치는 ar/t는 < 그림 2 >의 부식률 변화에서와 경향이 동일하여 부식률이 가장 큰 낮은 유속에서 가장 크고, 그 이후에서는 유속증가에 따라 증가하였다.



< 그림 2 > 탄소강의 경우 다양한 유속에서 부식률에 미치는 온도와 산가의 영향.

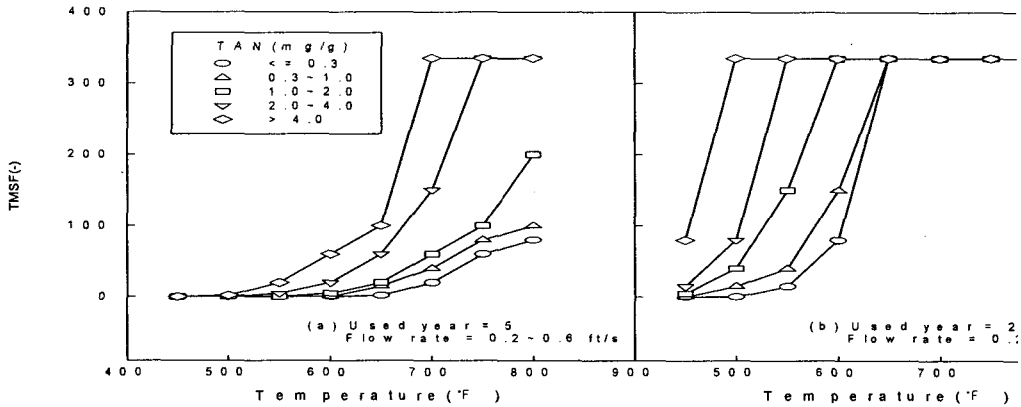
이와 같은 결과로 < 그림 3 >에서와 같이 기술중속계수는 낮은 유속의 경우(< 그림 3a > 참조) 산가가 낮을 때에는 약 600~700°F 범위에서 급격하게 증가하였으며, 특히 산가가 증가할수록 온도가 낮은 범위에서도 급격하게 증가하였다. 또한 산가가 2.0 이상에서는 약 450°F에서 민감하게 증가하여 위험도에 크게 영향을 크게 미치는 것으로 나타났다. 그리고 황화물 속도가 0.2~0.6 ft/s에서는 TMSF가 산가의 증가에 따라 약 500~700°F 범위에서 민감하게 증가하였다(< 그림 3b > 참조). 그리고 황화물 유속의 증가에 따라 TMSF의 최고값은 변화가 없었으나 민감하게 반응할 수 있는 온도범위가 점차 확대되어 낮은 온도영역에서도 높은 산가에 민감하여 TMSF가 증가되는 것을 알 수 있었다.



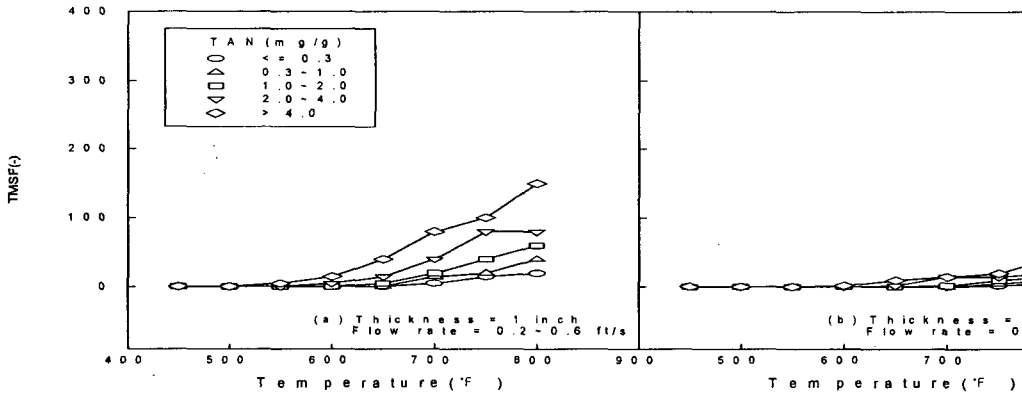
< 그림 3 > 탄소강의 경우 다양한 유속에서 TMSF에 미치는 온도와 산가의 영향.

< 그림 4 >는 사용년수가 5년 또는 20년이고, 황화물 유속이 0.2~0.6 ft/s 또는 3.0 ft/s인 경우에 기술중속계수의 변화를 나타낸 대표적인 그림으로, 사용년수가 증가함에 따라 TMSF에 미치는 온도, 산가 및 유속의 영향이 증가됨을 알 수 있다. 또한 < 그림 5 >에서와 같이 재질두께가 증가할수록 TMSF는 급격히 감소하여 온도가 낮고,

황화물 속도가 낮을수록 약 1/4 이하의 값을 나타내었다.

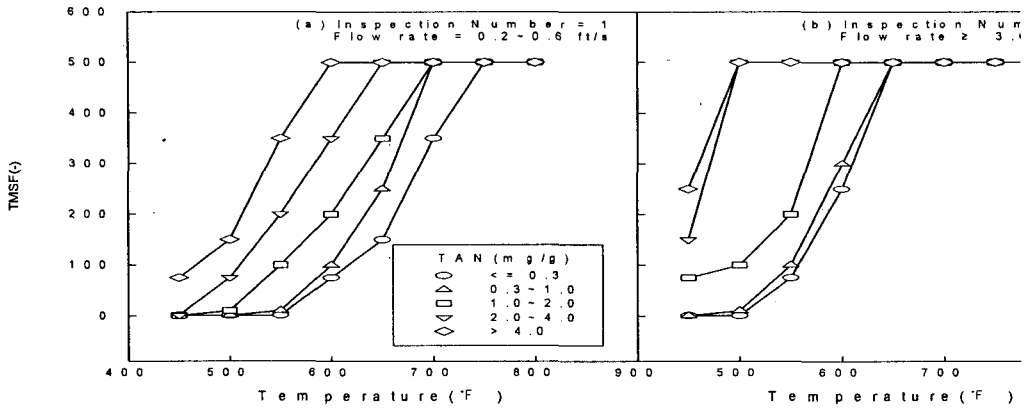


< 그림 4 > 탄소강의 경우 다양한 유속과 사용년수에서 TMSF에 미치는 온도와 산가의 영향.



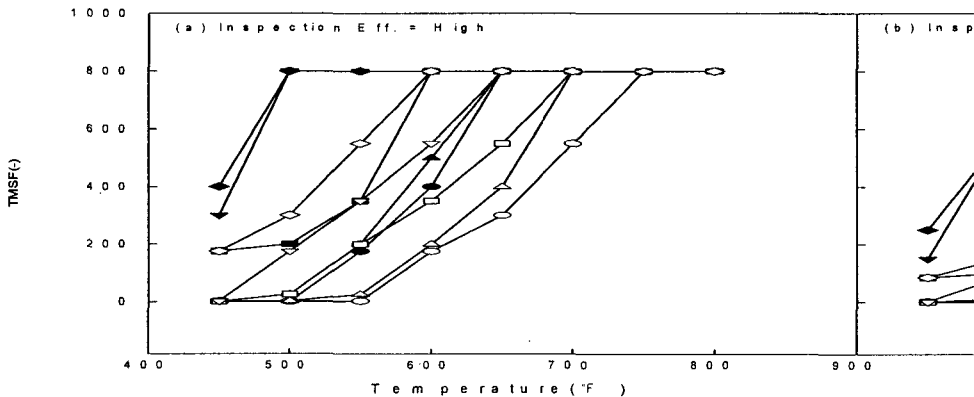
< 그림 5 > 탄소강의 경우 다양한 유속과 재질두께에서 TMSF에 미치는 온도와 산가의 영향.

< 그림 6 > 은 검사횟수가 1회 또는 5회이고, 황화물 유속이 0.2~0.6 ft/s 또는 3.0 ft/s인 경우에 기술종속계수에 미치는 온도와 산가의 영향을 나타낸 것이다. 검사횟수가 1회이고, 유속이 낮은 경우(< 그림 6a > 참조)에는 700°F 이하의 온도범위에서 산가 증가에 따라 기술종속계수가 급격히 증가하였으며, 산가가 높은 경우에는 약 600°F에서 기술종속계수가 최고값에 도달하였다. 그리고 황화물 유속이 높은 경우(< 그림 6b > 참조)에는 최고값에 도달되는 온도가 낮아질 뿐만 아니라 온도영향이 증가하였다. 또한 검사횟수가 5회인 경우에는 기술종속계수가 1회 검사인 경우 보다 약 1/2로 감소하였다.



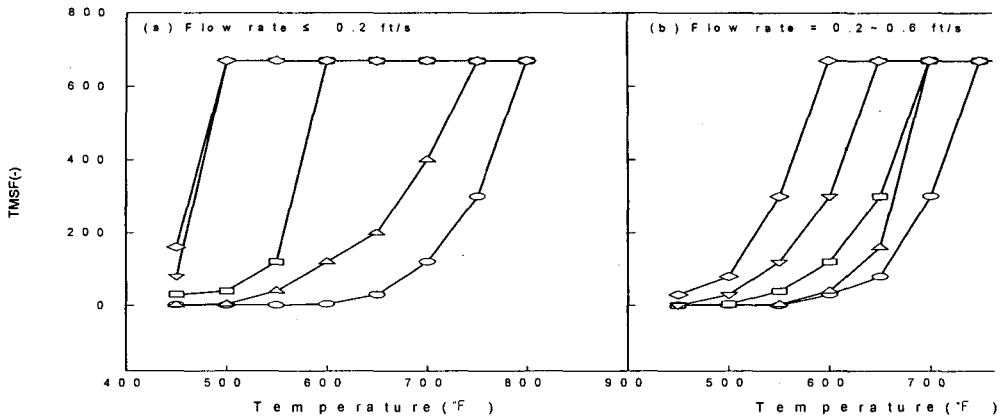
< 그림 6 > 탄소강의 경우 다양한 유속과 검사횟수에서 TMSF에 미치는 온도와 산가의 영향.

검사 유효성 등급과 황화물 유속에 따른 기술종속계수의 변화는 < 그림 7 >과 같이 검사 유효성 등급이 매우 효과적이고, 황화물 유속이 낮은 경우는 700°F 이하의 온도 범위에서 모든 산가에 대해 TMSF가 급격히 증가하였으며, 유속이 높은 경우는 약 600°F 이하의 온도범위에서도 TMSF가 크게 증가하였다(< 그림 7a > 참조). 그리고 검사 유효성 등급이 다소 효과적인 경우(< 그림 7b > 참조)는 매우 효과적인 경우에 비해 TMSF 값이 적은 값을 가졌으며, 효과적인 경우(< 그림 7c > 참조)에는 최고값이 약 270을 나타내었다.



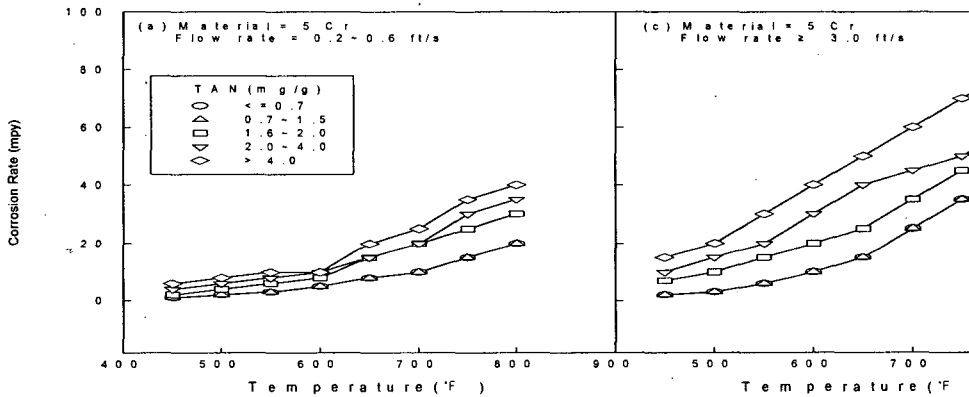
< 그림 7 > 탄소강의 경우 다양한 유속과 검사 유효성 등급에서 TMSF에 미치는 온도와 산가의 영향.

기술종속계수에 미치는 과설계계수(over design)의 영향은 < 그림 8 >에서와 같이 과설계계수가 1.5 미만인 경우에는 TMSF의 최고값이 약 700을 나타내고 있으나 과설계계수가 1.5 이상인 경우(< 그림 3 > 참조)에는 약 350의 값을 나타내어 과설계계수가 증가할수록 TMSF 값이 약 1/2로 감소하였다.



< 그림 8 > 파설계계수가 1.5 미만인 탄소강의 경우 다양한 유속에서 TMSF에 미치는 온도와 산가의 영향.

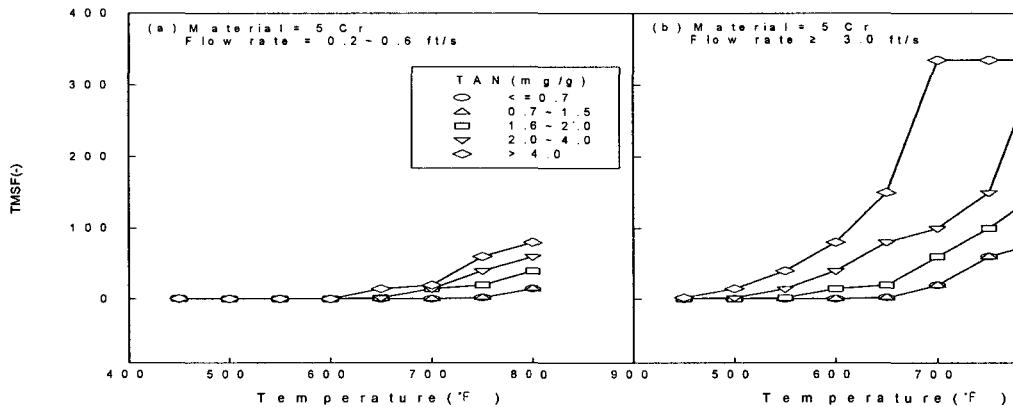
< 그림 9 >는 크롬강인 경우 표준조건에서 황화물 유속에 대한 부식률의 변화를 나타낸 것이다. 5Cr강의 경우(< 그림 9a,b > 참조)에는 온도와 산가의 증가에 따라 부식률은 증가하였으며, 유속이 0.2~0.6 ft/s에서 3.0 ft/s이상으로 증가할 때 부식률은 약 2배가 증가하였다. 또한 크롬농도가 증가한 경우, 즉 12Cr강의 경우(< 그림 9c,d > 참조)는 부식률이 5Cr강에 비해 약 1/2로 감소하였으나 산가가 높은 경우에는 산가가 낮은 경우보다 온도의 영향이 증가하였다.



< 그림 9 > 표준조건의 다양한 유속과 재질에서 부식률에 미치는 온도와 산가의 영향.

크롬강인 경우 황화물 유속에 대한 TMSF의 변화는 < 그림 10 >과 같이 5Cr강에서 유속이 낮은 경우(< 그림 10a > 참조) 약 600°F 이하의 범위에서는 TMSF가 거의 변화가 없었으나, 그 이후의 온도범위에서는 급격히 증가하였다. 유속이 큰 경우에 TMSF는 약 600°F 이하의 범위에서 서서히 증가하고, 그 이후의 온도범위에서는 급속히 증가하여 최대 4배 이상 증가하였다(< 그림 10b > 참조). 또한 12Cr강의 경우 낮은 유속이고, 산가가 4.0 이상인 경우에는 약 750°F 이상에서 TMSF가 급격히 증가하

였으나, 산가가 4.0 이하에서는 거의 영향을 받지 않았다. 그리고 유속이 높고, 산가가 2.0 이상의 550°F 이상에서는 TMSF가 급격히 증가하였으며, 산가가 2.0 이하에서는 거의 변화가 없었다.



< 그림 10 > 다양한 유속과 크롬강에서 TMSF에 미치는 온도와 산가의 영향.

4. 결 론

API-581에 의한 위험기반검사에서 고온 황화물 및 나프텐산 부식의 두께감소에 의한 사고발생 가능성을 해석하였다. 그 결과, 부식률은 온도와 산가가 증가할수록 증가하였으며, API-581 절차에 의해 산출한 기술중속계수(TMSF)의 최고값은 조업조건에 무관하게 일정하였으나 낮은 온도, 느린 유량과 높은 산가에서 TMSF가 민감하게 변화하였다. 또한 TMSF는 사용년수와 검사 유효성이 증가할수록, 그리고 재질두께와 검사횟수 및 과설계계수가 감소할수록 증가하였다. 따라서 설비상태를 고려한 검사 유효성과 검사횟수를 결정·수행함으로써 설비의 사고발생 가능성을 낮출 수 있을 것으로 생각한다.

5. 참 고 문 헌

- [1] Lees, F. P., "Loss Prevention in the Process Industries", Butterworths, London, 1980.
- [2] Kletz, T. A., "What Went Wrong", Gulf publishing Co., Houston, TX, 1986.
- [3] API, "Based Resource Document of Risk Based Inspection : API-580", American Petroleum Institute(API), 2001.
- [4] API, "RBI Basic Resource Document : API-581", American Petroleum Institute, 2000.
- [5] ASME, "Risk-Based Inspection, Development of Guidelines", CRTD, 20(1), American Society of Mechanical Engineers(ASME), 1994.

- [6] DNV, "User Manual for Process Hazard Analysis Software Tools (PHASt)", Ver 4.1, DNV Technical Manual, 1993.
- [7] Ashbaugh, W, G., "Inspection of Vessels and Piping for Corrosion Under Insulation Corrosion : When, Where, and How To Do It", *Materials Performance*, 29(6), 38-42, 1990.
- [8] Blanco, K. and Hopkinson, B., "Experience with Naphthenic Acid Corrosion in Refinery Distillation Process Units", National Association of Corrosion Engineers Paper No. 99, Corrosion, 1993.
- [9] Derungs, A., "Naphthenic Acid Corrosion-An Oil Enemy of the Petroleum Industry", *Corrosion*, 12(12), 41, 1972.
- [10] Gutzeit, J., "Naphthenic Acid Corrosion", National Association of Corrosion Engineers Paper No. 156, Corrosion, 1976.
- [11] Piehl, R., "Naphthenic Acid Corrosion in Crude Distillation Units", *Materials Performance*, January, 1988.
- [12] Brubaker, S. K., "Materials of Construction for Sulfuric Acid, Process Industries Corrosion-The Theory and Practice", NACE, Houston TX, 243-258, 1987.
- [13] Sheldon, W. D. and Grab, G. D., "Corrosion of Carbon Steel by Concentrated Sulfuric Acid", National Association of Corrosion Engineers Paper No. 147, Corrosion, 1984.

저 자 소 개

이 현 창 : 명지대학교 산업기술연구소 책임연구원(공학박사), 관심분야는 위험기반검사, 공정 위험성 평가 및 전문가 시스템 개발

이 중 희 : 바텍안전 E&C 대표이사(화공안전기술사, 가스기술사), 관심분야는 화공안전 및 가스설비

김 태 욱 : 명지대학교 화학공학과 교수(공학박사), 현재 명지대학교 산업대학원장/사회교육원장/가스안전센터 소장, 관심분야는 가스안전 및 공정 위험성 평가