

## 위험기반검사에서 고온 H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> 부식에 의한 사고발생 가능성 해석

- Analysis of Likelihood of Failure for the Corrosion of High  
Temperature H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> through Risk Based-Inspection -

이 현 창 \*

Lee Hern Chang

이 중 희 \*\*

Lee Joong Hee

김 태 옥\*\*\*

Kim Tae Ok

### Abstract

The likelihood of failure by the corrosion of high temperature H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>, 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 as temperature and H<sub>2</sub>S concentration were increased. Also, the technical module subfactor(TMSF) was increased as an used year increased, material thickness decreased, inspection number decreased, and inspection effectiveness increased. In these conditions, the maximum value of TMSF was not varied, but the TMSF was sensitively varied at low temperature for high concentration of H<sub>2</sub>S.

**Keywords :** Risk Based-Inspection, Corrosion, API-581, Technical Module Subfactor, Thinning

### 1. 서 론

오래되거나 낡은 압력설비들은 대형사고가 발생할 가능성이 크기 때문에 이들 설비들은 유지·보존 상태와 경제성 및 안전성에 따라 가장 효과적이고 적절한 시기에 검사하거나 보수해야 될 필요성이 있다[6,7]. 이를 해결하기 위해 최근 미국석유화학협회(API)에서 개발된 위험기반검사(risk based-inspection, RBI)는 위험에 기반하여 검사 우선순위를 결정하고, 검사에 소요되는 자원을 관리하기 위한 검사방법이다[8-10].

† 본 논문은 명지대학교 산학컨소시엄센터의 지원에 의하여 수행되었음.

\* 명지대학교 산업기술연구소 책임연구원

\*\* 바택안전 E&C 대표이사

\*\*\* 명지대학교 공과대학 화학공학과 교수

RBI에 대한 연구는 프로그램 개발을 중심으로 적용을 위한 도입단계에 있으나 알고리즘이나 설비의 위험도에 대한 정확한 분석은 현재까지 매우 미흡한 실정이다[11].

따라서 설비의 위험도에 영향을 주는 사고결과 크기와 사고발생 가능성의 분석이 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. 특히, 두께감소의 경우는 모든 설비에서 전형적으로 발생되고 있으며, 사용되는 물질에 따라서 부식 형태가 다르고, 부식률은 설비의 사고 가능성에 크게 영향을 미칠 뿐만 아니라 설비의 잔여수명을 예측하는데 사용된다.

두께감소모듈은 사용하는 유체의 종류에 따라 8가지, 즉 염산 부식, 고온 황화물/나프텐산 부식, 고온 H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> 부식, 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 부식, 불화수소산(HF) 부식, 산성수 부식, 아민 부식, 그리고 고온산화로 구분된다. 특히, 고온 H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> 부식은 400°F 이상의 온도에서 발생하는 전형적인 전면부식으로, 황 성분이 수소와의 촉매반응을 통해 황화수소로 변환되는 수소화처리설비 즉, 수소탈황설비(hydrodesulfurizer)나 수소분해설비(hydrocracker) 등에서 발생한다. 전형적으로 촉매가 없는 상황에서 고온에서도 수소 존재가 어느 정도 이상이 될 때까지는 황 성분이 H<sub>2</sub>S로 변환되지 않는다. 이때, 부식률은 공정온도, 공정유체의 종류, H<sub>2</sub>S 농도, 탄화수소 유형에 영향을 받는다[12,13].

본 연구에서는 설비의 위험 원인분석이 가능하고, 국내실정에 적합한 새로운 RBI 프로그램을 개발하기 위한 연구의 일환으로, RBI에서 정성적 프로그램 개발, 가연성 및 독성가스의 누출사고 결과분석, 그리고 외부부식 및 고온 황화물/나프텐산 부식에 의한 사고발생 가능성 해석 등의 연구에 이어, API에서 제시된 위험기반검사 절차인 API-581에 의해 고온H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> 부식의 두께감소로 인한 사고발생 가능성을 해석하였다[1-5]. 이를 위해 사고발생 가능성의 주요 인자인 기술중속계수(technical module subfactor, TMSF)를 산출하여 매개변수의 영향을 해석하였다.

## 2. 이 론

정량적 RBI는 장치에 대한 위험도를 산출하여 검사의 우선순위를 결정하는 방법으로, 설비의 사고발생 가능성(likelihood of failure, LOF)은 일반 고장발생 확률에 설비 변경계수(F<sub>E</sub>), 그리고 관리시스템평가계수(F<sub>M</sub>)를 곱하여 식 (1)과 같이 변형된 고장발생 확률로 나타낸다.

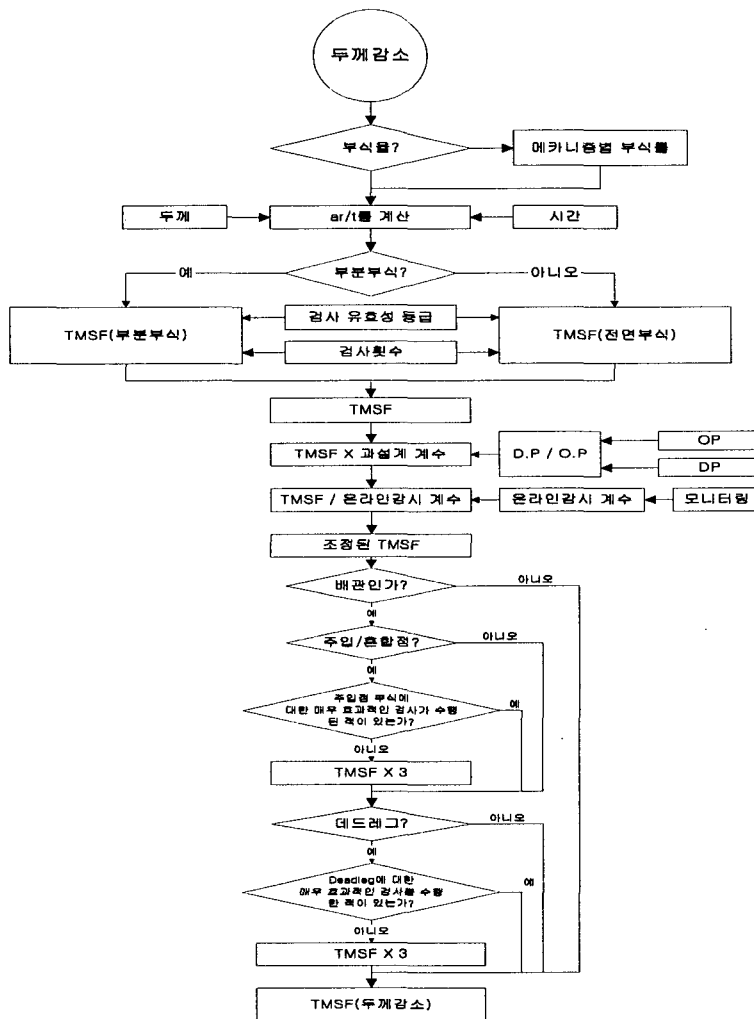
$$\text{Frequency}_{\text{adjusted}} = \text{Frequency}_{\text{generic}} \times F_E \times F_M \quad (1)$$

여기서 설비변경계수는 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 중속계수, 즉 기술중속계수, 보편적 중속계수, 기계적 중속계수, 공정중속계수가 장치의 고장발생 가능성에 영향을 미친다. 이 중에서 기술중속계수는 특정 메카니즘의 효과를 평가하기 위해 사용되는

방법으로, 정상 및 비정상 운전조건 하에서 손상메카니즘의 선별, 특정 환경 하에서 부식률, 검사프로그램의 유효성에 대한 정량화, 그리고 일반 고장발생 확률에 적용할 수 있는 변경계수 산출 등에 사용되는 중요한 인자이다.

따라서 기술모듈에서는 사용 중인 설비에 대해 발생 가능한 손상메카니즘을 정의하고, 기술중속계수를 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[14].

고온 H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> 부식에 의한 두께감소의 경우에 API-581 절차에 의해 작성한 TMSF 를 산출하는 순서는 <그림 1>과 같다.



<그림 1> 두께감소에 대한 TMSF 산출 알고리즘

### 3. 결과 및 고찰

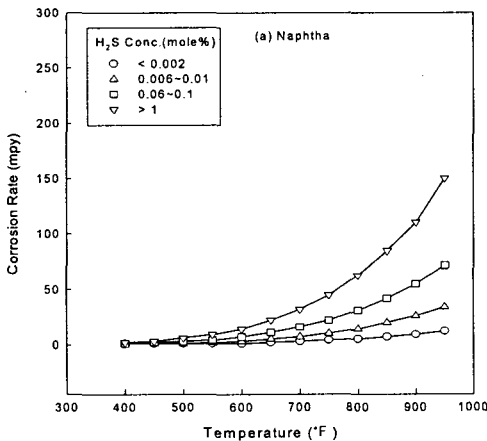
고온 H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> 부식에서 재질이 9Cr강이고, 과설계계수가 1.5 이상인 경우에 <표 1>과 같이 매개변수를 변화시키면서 API-581 BRD에서 제시된 자료와 <그림 1>의 알고리즘을 사용하여 TMSF를 산출하고 해석하였다[9].

<표 1> 고온 H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> 부식에서 TMSF 산출을 위한 매개변수의 변화범위

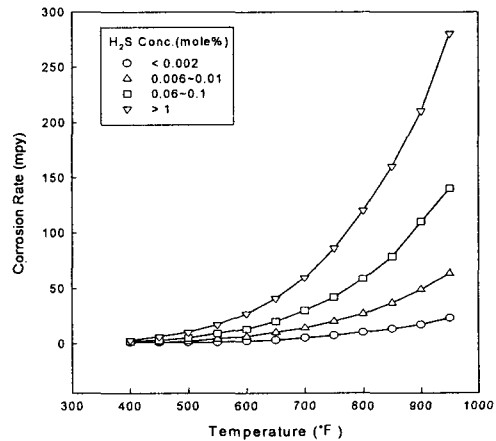
No	Hydrocarbon Type	Used Year	Inspection Number	Inspection Effectiveness
1	Naphtha	1	1	Highly
2	Gas Oil	2	2	Usually
3		3	3	Fairly
4		5	4	Poorly
5		10	5	
6		20	10	

※ 음영부분은 기준조건임.

<그림 2>는 탄화수소 유형별 온도와 H<sub>2</sub>S 농도에 따른 9Cr강의 부식률 변화를 나타낸 대표적인 그림으로, 부식률은 온도와 황화수소 농도가 증가할수록 증가하고, 황화수소 농도가 높을수록 급격하게 증가하였으며, 특히 탄화수소 유형이 가스오일인 경우가 나프타에 비해 약 2배 정도 부식이 심각하였다.



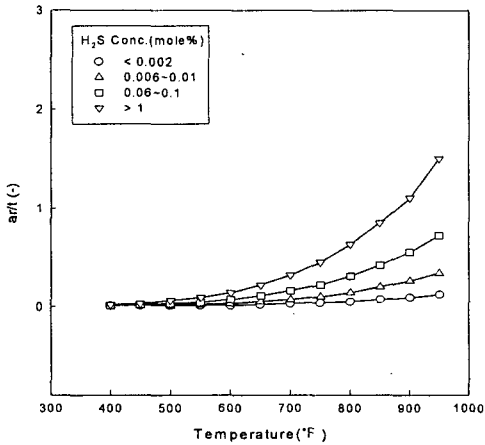
(a) Naphtha



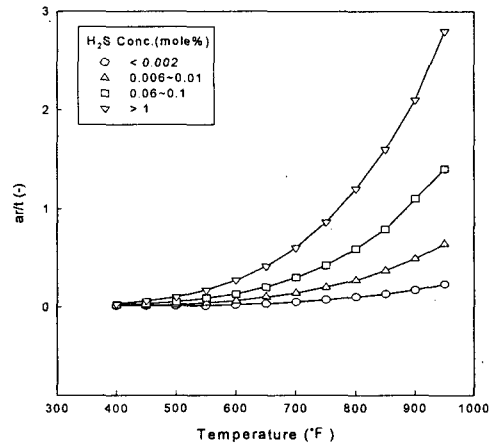
(b) Gas Oil

<그림 2> 기준조건에서 탄화수소 유형별 부식률에 미치는 온도와 H<sub>2</sub>S 농도의 영향

이와 같은 부식률 변화로 <그림 3>과 같이 ar/t도 <그림 2>의 부식률 변화와 유사한 경향을 나타내어 온도와 H<sub>2</sub>S 농도가 증가할수록 잔여수명이 감소하였다. 이때, a는 사용연수, r은 부식률, 그리고 t는 재질두께이다.



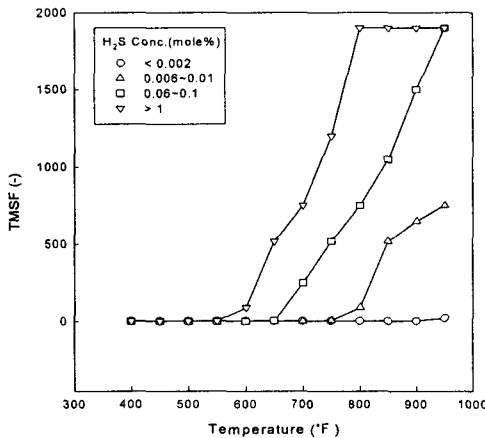
(a) Naphtha



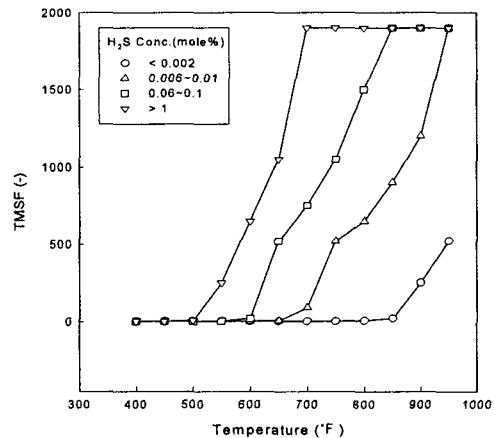
(b) Gas Oil

<그림 3> 기준조건에서 탄화수소 유형별 ar/t에 미치는 온도와 H<sub>2</sub>S 농도의 영향

탄화수소 유형별 온도와 H<sub>2</sub>S 농도 변화에 따른 9Cr강의 TMSF 변화는 <그림 4>와 같다. 나프타의 경우 TMSF는 황화수소 농도가 0.002 mol% 이하에서는 온도에 민감하지 않으나, 농도가 1 mol% 이상, 0.06~0.1 mol%, 0.006~0.01 mol%에서는 각각 약 600°F, 700°F, 800°F 이상에서 급격하게 증가하였다. 특히, 황화수소 농도가 1 mol% 이상에서는 약 800°F 이상에서 TMSF 값이 최대값을 나타내었다. 또한 가스오일의 경우는 나프타보다 TMSF가 민감하게 변화하는 온도가 낮아져서 황화수소 농도가 1 mol% 이상, 0.06~0.1 mol%, 0.006~0.01 mol%, 0.002 mol% 이하에서 각각 약 500°F, 600°F, 700°F, 850°F에서 급격하게 증가하였다.



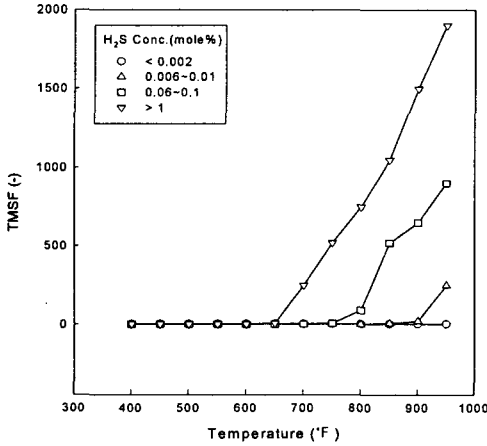
(a) Naphtha



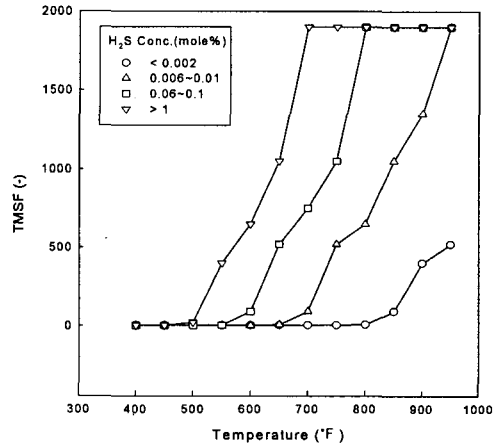
(b) Gas Oil

<그림 4> 기준조건에서 탄화수소 유형별 TMSF에 미치는 온도 및 H<sub>2</sub>S 농도의 영향

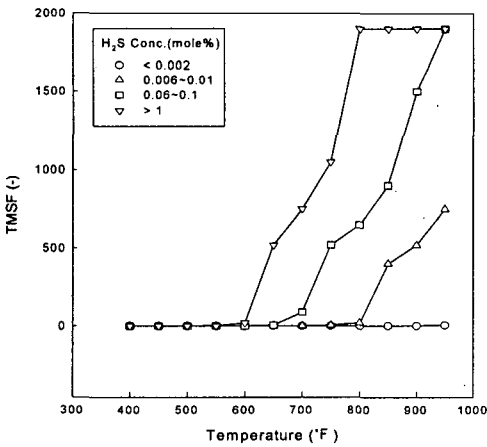
탄화수소 유형별 사용년수에 따른 TMSF는 <그림 5>에서와 같이 사용년수가 증가할수록 증가하고, 나프타인 경우가 가스오일보다 TMSF가 민감하게 변화하는 온도가 다소 증가하였다.



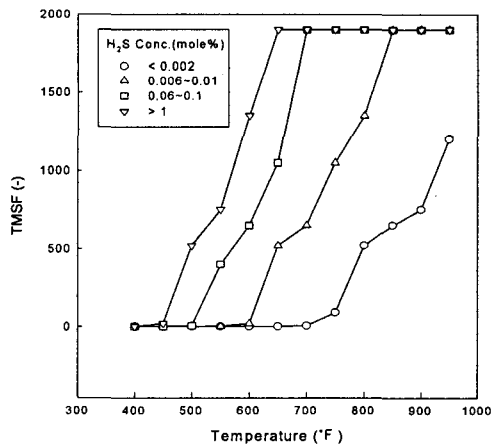
(a) 5 yr / Naphtha



(b) 20 yr / Naphtha



(c) 5 yr / Gas Oil

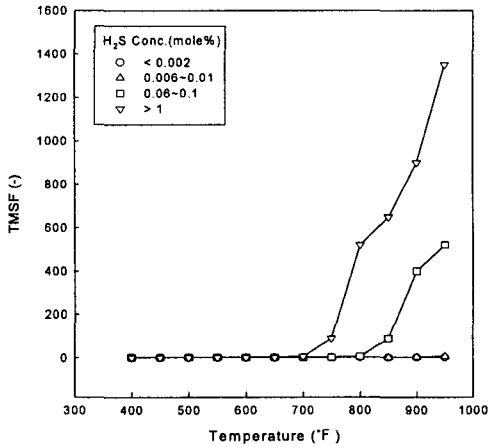


(d) 20 yr / Gas Oil

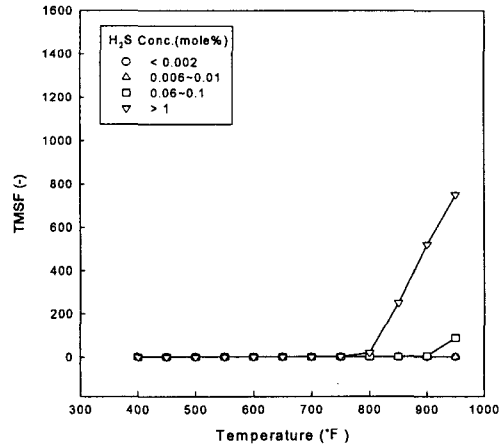
<그림 5> 사용년수와 탄화수소 유형별 TMSF에 미치는 온도와 H<sub>2</sub>S 농도의 영향

탄화수소 유형별 재질두께에 따른 TMSF의 변화는 <그림 6>과 같다. 그림에서 재질두께가 증가할수록 TMSF가 급격하게 증가하는 온도는 다소 높아졌으나, TMSF의 최대값은 감소하였다. 즉, 나프타에서 황화수소 농도가 1 mol% 이상인 경우 TMSF는 3인치 두께에서 약 750°F의 온도에서 민감하게 증가하고, 5인치 두께에서는 약 800°F에서 민감하게 증가하였으며, TMSF의 최대값은 3인치 두께에서 약 1400이고, 5인치 두께에서는 750을 나타내어 약 1/2이 감소하였다. 그리고 가스오일에서 황화수소 농도

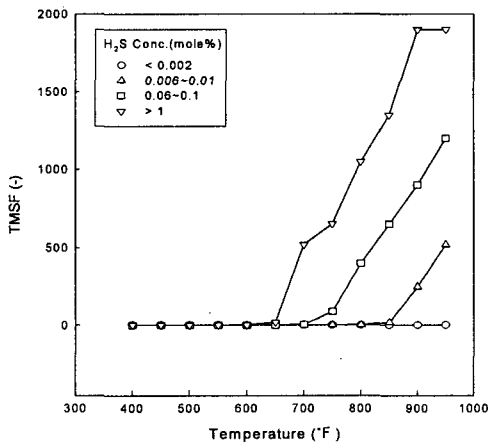
가 1 mol% 이상인 경우 TMSF는 3인치 두께에서 약 650°F에서 민감하게 증가하고, 최대값이 약 1900이었으며, 5인치 두께에서는 약 700°F에서 민감하게 증가하고, 최대값이 약 1500이었다. 즉, 탄화수소 형태가 나프타인 경우가 가스오일 보다 재질두께의 영향이 더 큼을 알 수 있었다.



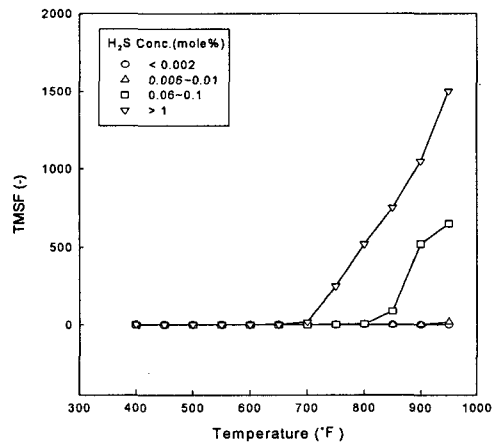
(a) 3 inch / Naphtha



(b) 5 inch / Naphtha



(c) 3 inch / Gas Oil

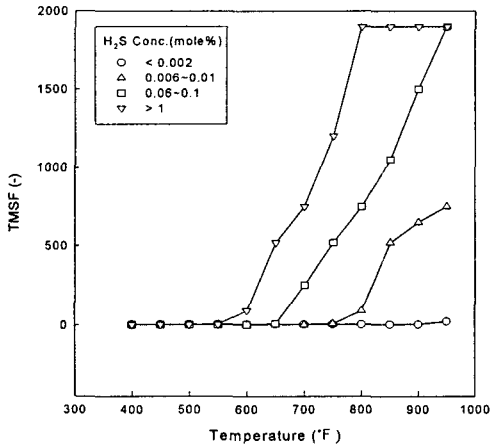


(d) 5 inch / Gas Oil

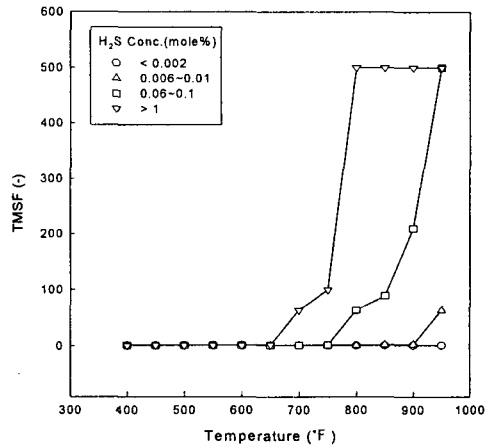
<그림 6> 재질두께와 탄화수소 유형별 TMSF에 미치는 온도와 H<sub>2</sub>S 농도의 영향

<그림 7>은 나프타와 가스오일에서 검사횟수에 따른 TMSF의 변화를 나타낸 것으로, 황화수소 농도가 1 mol% 이상인 나프타의 경우 1회 검사에서는 약 550°F에서 급격히 증가하였고, 5회 검사에서는 약 650°F에서 급격히 증가할 뿐만 아니라 TMSF의 최대값이 약 1/2로 감소하였다. 또한 가스오일에서는 나프타에서와 같이 검사횟수가 1회에서 5회로 증가할수록 TMSF의 최대값은 약 1/2이 감소하고, TMSF가 민감하게

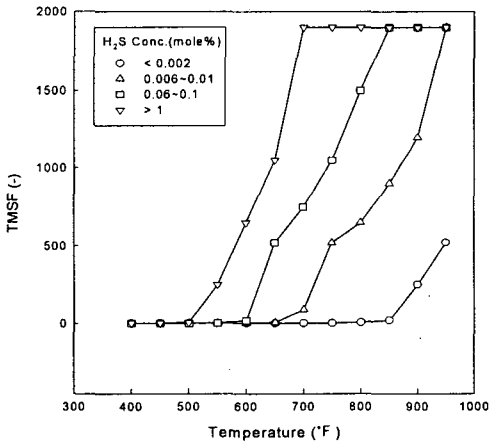
증가하는 온도도 증가하였다.



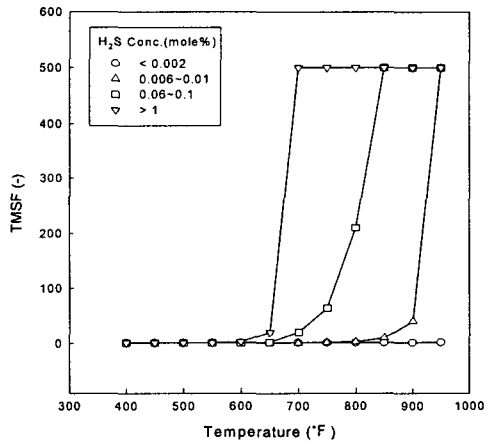
(a) Inspection No.=1 / Naphtha



(b) Inspection No.=5 / Naphtha



(c) Inspection No.=1 / Gas Oil

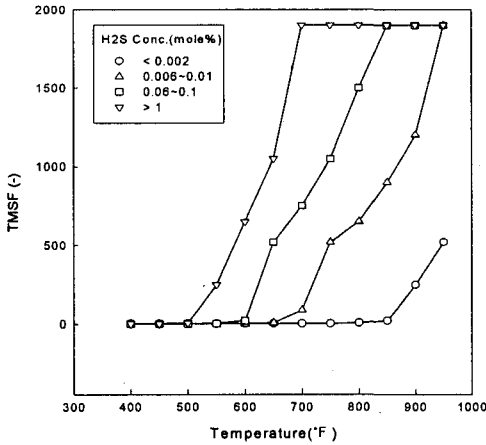


(d) Inspection No.=5 / Gas Oil

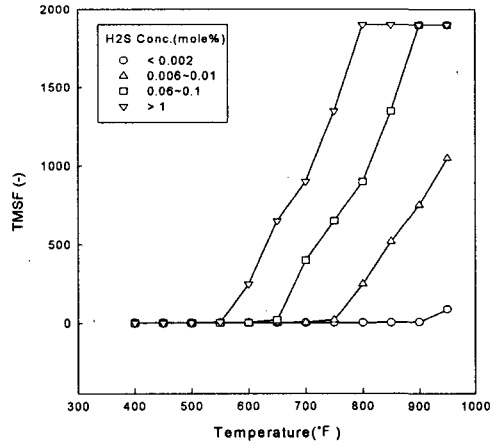
<그림 7> 검사횟수와 탄화수소 유형별 TMSF에 미치는 온도와 H<sub>2</sub>S 농도의 영향

<그림 8>은 검사 유효성에 따른 TMSF의 변화를 나타낸 것으로, 탄화수소 유형에 관계없이 검사 유효성이 매우 효과적(Highly)일 경우 보다 효과적(Poorly)인 경우에 TMSF가 급격하게 증가되는 온도가 다소 증가되었다. 즉, H<sub>2</sub>S 농도가 1 mol% 이상인 경우 검사 유효성이 매우 효과적일 때에는 TMSF가 약 500°F 이상에서 급격하게 증가되었으나, 효과적인 경우에는 약 550°F 이상에서 급격하게 증가하고 있다. 이것은 검사 유효성은 설비상태를 반영하기 때문이다. 즉, 설비상태가 좋지 않을 경우에는 매우 효과적인 방법을, 그리고 설비상태가 좋은 경우에는 효과적인 검사방법을 수행하기 때문이다.

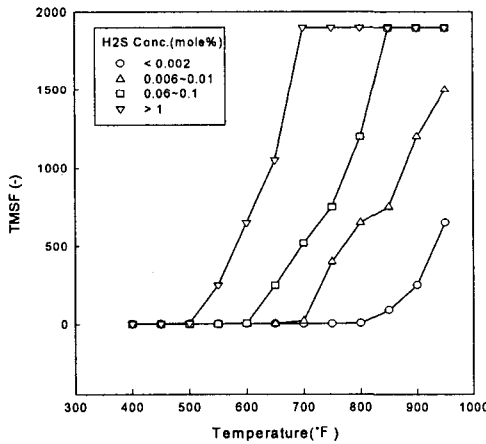




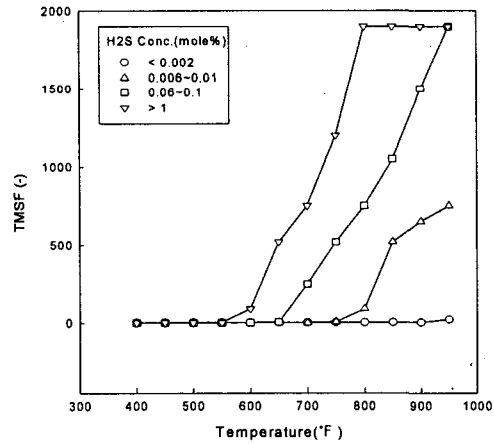
(a) Inspection Eff.=Highly / Naphtha



(b) Inspection Eff.=Poorly / Naphtha



(c) Inspection Eff.=Highly / Gas Oil



(d) Inspection Eff.=Poorly / Gas Oil

<그림 8> 검사 유효성과 탄화수소 유형별 TMSF에 미치는 온도와 H<sub>2</sub>S 농도의 영향

#### 4. 결론

설비의 위험 원인분석이 가능하고, 국내실정에 적합한 한국형 위험기반검사(RBI) 프로그램을 개발하기 위한 연구의 일환으로, API-581 절차를 사용하여 고온 H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> 부식에 의한 사고발생 가능성을 해석하였다. 이를 위해 사고발생 가능성의 주요 인자인 기술종속계수(TMSF)를 산출하여 매개변수의 영향을 해석하였다. 그 결과, 부식률은 온도와 H<sub>2</sub>S 농도가 증가할수록 증가하였으며, 탄화수소 유형이 가스오일인 경우가 나프타에 비해 약 2배 정도 큰 값을 나타내었다. 그리고 TMSF는 사용년수 증가, 재질 두께 감소, 검사횟수 감소, 검사 유효성 증가에 따라 증가하였으며, TMSF의 최대값은 변화가 없으나 H<sub>2</sub>S 농도가 높을수록, 그리고 나프타인 경우보다 가스오일인 경우에

TMSF가 낮은 온도영역에서 민감하게 증가하였다.

## 5. 참 고 문 헌

- [1] 이헌창, 유준, 김환주, 김태욱, "API-581에 의한 정성적 위험기반검사(RBI) 프로그램 개발", 안전경영과학회지, 6 (2004) : 49-60
- [2] 이헌창, 유준, 김환주, 장서일, 김태욱, "API-581에 의한 위험기반 검사에서 가연성 물질의 사고결과 분석", 한국안전학회지, 19 (2004) : 60-68
- [3] 이헌창, 김환주, 신동일, 김태욱, "API-581에 의한 위험기반검사에서의 독성가스의 누출사고 결과분석", 한국가스학회지, 8 (2004) : 8-14
- [4] 이헌창, 김환주, 장서일, 김태욱, "API-581에 의한 정량적 위험기반검사에서의 탄소강 및 저합금강의 외부부식에 의한 사고발생 가능성 해석", 안전경영과학회지, 6(2004) : 239-248
- [5] 이헌창, 이중희, 김태욱, "API-581에 의한 위험기반검사에서의 고온 황화물 및 나프텐산 부식의 두께감소에 의한 사고발생 가능성 해석", 안전경영과학회지, 7 (2005) : 101-110
- [6] Lees, F. P., "Loss Prevention in the Process Industries", Butter-worths, London, 1980
- [7] Kletz, T. A., "What Went Wrong", Gulf publishing Co., Houston, TX, 1986
- [8] API, "Based Resource Document of Risk Based Inspection : API-580", American Petroleum Institute(API), 2001
- [9] API, "RBI Basic Resource Document : API-581", American Petroleum Institute, 2000
- [10] ASME, "Risk-Based Inspection, Development of Guidelines", CRTD, 20(1), American Society of Mechanical Engineers, 1994
- [11] DNV, "User Manual for Process Hazard Analysis Software Tools (PHASt)", Ver 4.1, DNV Technical Manual, 1993
- [12] NACE, "Iso-Corrosion Rate Curves for High Temperature Hydrogen-Hydrogen Sulfide", National Association of Corrosion Engineers Technical Committee Report, Corrosion, Vol 15, March, 1959
- [13] NACE, "High Temperature Hydrogen Sulfide Corrosion of Stainless Steel", National Association of Corrosion Engineers Technical Committee Report, Corrosion, January, 1958
- [14] Ashbaugh, W, G., "Inspection of Vessels and Piping for Corrosion Under Insulation Corrosion : When, Where, and How To Do It", Materials Performance, 29 (1990) : 38-42

## 저 자 소 개

**이 헌 창** : 명지대학교 산업기술연구소 책임연구원(공학박사), 관심분야는 위험기반검사 및 공정 위험성 평가

**이 중 희** : 바텍안전 E&C 대표이사(화공안전기술사, 가스기술사), 관심분야는 가스설비 및 공정 위험성 평가

**김 태 욱** : 명지대학교 공과대학 화학공학과 교수(공학박사), 명지대학교 산업대학원장, 사회교육원장, 보육교사교육원장, 시스템안전센터 소장, 관심분야는 가스안전 및 공정 위험성 평가