

정유공정의 CCD(Corrosion Control Document) 개발

김정환 · 김지용 · 이영희 · 박상록* · 서순규* · 이윤화* · 문 일†

연세대학교 화공생명공학과 · *GS칼텍스(주)

(2008. 7. 11. 접수 / 2009. 1. 8. 채택)

Development of CCD(Corrosion Control Document) in Refinery Process

Junghwan Kim · Jyong Kim · Younghee Lee

Sang-Rok Park* · Sun-Kyu Suh* · Yoon-Hwa Lee* · Il Moon†

Department of Chemical and Biomolecular Engineering at Yonsei University

*GS Caltex Corporation

(Received July 11, 2008 / Accepted January 8, 2009)

Abstract : This paper focuses on techniques of improving refinery reliability, availability, and profitability. Our team developed a corrosion control document(CCD) for processing of the crude distillation unit(CDU). Recent study shows the loss due to corrosion in US is around \$276 billion. It's a big concern for both managers and engineers of refinery industry. The CCD consists of numerous parts namely damage mechanism(DM), design data, critical reliability variable (CRV), guidelines, etc. The first step in the development of CCD is to build material selection diagram(MSD). Damage mechanisms affecting equipments and process need to be chosen carefully based on API 571. The selected nine DM from API 571 are (1) creep/stress rupture, (2) fuel ash corrosion, (3) oxidation, (4) high temperature sulfidation, (5) naphthenic acid corrosion, (6) hydrochloric acid(HCL) corrosion, (7) ammonium chloride(salt) corrosion, (8) wet H₂S corrosion, and (9) ammonia stress corrosion cracking. Each DM related to corrosion of CDU process was selected by design data, P&ID, PFD, corrosion loop, flow of process, equipment's history, and experience. Operating variables affecting severity of DM are selected in initial stage of CRV. We propose the guidelines for reliability of equipments based on CRV. The CCD has been developed on the basis of the corrosion control in refinery industry. It also improves the safety of refinery process and reduces the cost of corrosion greatly.

Key Words : corrosion control document(CCD), refinery process, damage mechanism(DM), critical reliability variables(CRV)

1. 서론

최근 정유공장 설비의 대형화, 직접화에 따라 부식에 의한 사고가 대형사고로 확대될 가능성이 높아지고 있다. 실제로 정유공장의 사고는 국내·외에서 지속적으로 발생되고 있다. 부식에 의한 사고는 막대한 인적 및 경제적 손실을 가져온다. 미국의 한 보고서에 따르면, 1998년 한 해 동안의 부식 비용(corrosion cost)은 276억 달러(약 27조 6000억 원)에 이르고, 이것은 그 해 미국 GDP의 3.1%에 달하는 큰 금액이다^{1,2)}.

정유공장의 부식에 의한 주요 사고사례는 2001년 7월 17일 미국 델라웨어시의 한 정유공장에서

일어난 저장탱크의 폭발사고로, 저장탱크로 연결된 파이프의 부식으로 인해 고압가스가 유출되어 저장탱크가 폭발한 것이다. 이 사고로 인해 보수공사 하청업체 소속의 보일러 제작공 1명이 사망하고, 8명의 부상자가 발생하였다.

국내의 경우에는 2003년 10월 경 타사 공정의 튜브에서 고온 황 부식으로 인한 사고가 있다. 부식으로 두께가 얇아진 튜브가 내압에 의해 파열(길이방향 약 2,370mm)되어 튜브 내부의 증류된 증질유가 새어나와 히터의 고열에 의해 화재가 발생하였다.

이와 같이 부식에 의한 사고는 세계적으로 빈번하게 일어나고 있으며, 그로 인한 경제적 및 인적 피해는 매우 심각한 상황이다. 따라서 부식으로 인한 사고를 줄이고, 부식비용을 최소화하기 위한 체

† To whom correspondence should be addressed.
ilmoon@yonsei.ac.kr

계적인 시스템이 필요하며, 체계적인 시스템 개발을 위해서는 우선 장치 성능저하에 대한 포괄적인 문서인 CCD(corrosion control document)의 개발이 필요하다. 그러나 국내 대부분의 정유회사에서는 인력 및 시간부족 등의 이유로 CCD의 개발이 미흡한 상황이다.

본 연구에서는 정유공정의 CCD를 개발하고, 개발단계를 체계화 하고자 하였다. 이를 통하여 정유 공정 장치 및 부식 환경에 대하여 신뢰도를 향상시키고, 나아가 CCD DB에서 얻어낸 자료를 토대로 현재 사용되어지고 있는 위험기반검사(RBI, risk based inspection) 기법을 함께 시행하여 현장에 적용시킨다면 경제적 효과를 얻을 수 있을 것이다.

2. CCD 개발

2.1. 개발배경

현재 정유 및 석유화학 플랜트 설비에서 부식에 의한 사고에 대한 검사 및 제어에 관한 기록이 대략적으로 기술되어 있거나 아예 기술되어 있지 않은 경우가 많다. 그리고 부식이 발생할 것으로 예측되는 공정 및 설비의 위치에 대한 정보가 잘 관리되지 않고 있다. 부식에 의한 손실이 매우 적거나 무시할 만하더라도 정확히 설명되고 관리되어야 할 필요성이 있으며, 부식에 의한 손실 기록으로부터 어떤 점이 보호되어야 하고, 무엇이 예방되어야 하는지 결정되어야 한다. 따라서 우선 정유 및 석유화학 공정에 대한 CCD를 개발할 필요성이 있다.

본 연구에서는 정유공장의 CDU 공정을 중심으로 CCD를 개발하였다. 일반적으로 CCD는 다음과 같은 내용을 포함한다.

- 장치 성능저하에 대한 포괄적인 문서
- 단위공정과 공정상태에 대한 설명
- 정상상태 작동뿐만 아니라 부식과 그로 인한 성능저하에 따른 조업정지(shutdown), 조업개시(startup) 상태 설명
- PFD(process flow diagram), materials, corrosion diagram
- Corrosion control loops(전체 시스템, 슬러리 시스템, 리플렉스 시스템)의 설명
- 단위공정과 문제가 발생했던 지점에서의 잠재적 성능저하 유형
- 정량적이고 예측 가능한 부식에 의한 성능저

하 메카니즘

- 부식 컨트롤 절차, 주입, 방식제 검사, 부식 모니터링, 공정 변화, 물질 교체에 대한 권고
- IOW(integrity operation windows)

CCD는 장치에 관한 기초 디자인 데이터부터 부식원인, 부식 메카니즘, 과거 이력, 부식 예방 가이드라인 등의 정보까지 담고 있는 포괄적인 문서이다. 따라서 정유 및 석유화학 플랜트 설비에서 CCD 개발은 필수적이며, 장치에 대한 신뢰도를 향상시키고 부식에 의한 손실을 최소화하기 위한 기초적인 문서이다.

2.2. 개발과정

CCD 개발은 다음의 Fig. 1과 같이 4단계로 이루어졌다.

첫 번째 단계에서는 관련 공정의 PFD에 장치별 재질을 구분하여 표시한다. 재질의 구분이 완료된 후, 각 공정 별 장치에 영향을 주는 DM(damage mechanism)을 기술하고, 그것을 토대로 검사주기 (inspection interval) 및 장치상태(equipment integrity)에 영향을 주는 주요 변수(CRV, critical reliability variables)를 선정한다. 마지막으로 선정된 주요 변수의 적정 운전범위를 제시한 가이드라인을 작성한다.

선정된 CRV와 그에 따른 가이드라인을 온라인 또는 오프라인 모니터링을 통하여 관련 팀에 그 결과를 피드백 하고, 보고서를 작성해주는 시스템 구축이 필요하다. 이를 IOW(integrity operating window) 시스템이라 한다. IOW 시스템의 개념은 측정 가능한 운전변수의 운전 가이드라인 이내의 어떤 한계를 나타내는 것이다(Fig. 2). IOW 시스템을 통한 공정변화 감지는 장치 상태변화를 인식하기 이전에 피드백 및 보고서를 받아 장치 신뢰도(equipment reliability)를 확보할 수 있다.

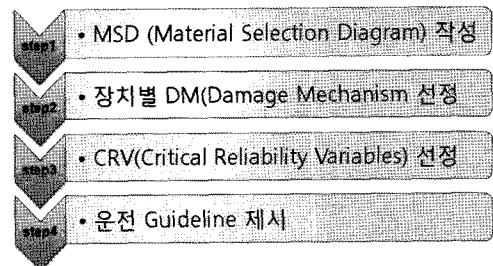


Fig. 1. Steps of development of CCD.

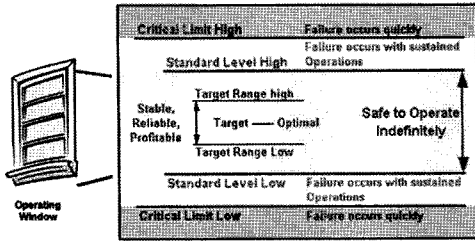


Fig. 2. Concept of IOW system (Establishing Integrity Operating Windows, John Reynolds).

다음과 같은 4단계로 CCD를 개발하였다. 개발 단계별 주요 내용은 다음과 같다.

(1) Step 1: MSD(material selection diagram) 작성

정유 및 석유화학 플랜트 공정의 각 장치는 부식물질, 경제성 등을 고려하여 다른 재질로 되어있다. 예를 들어, 정유 공장을 구성하는 주요 플랜트인 CDU의 A-컬럼(A-column)의 경우, 기본 탄소강 재질의 셸(shell)에 상부는 모넬(Monel) 또는 하스텔로이(Hastelloy) 라이닝(lining)을 가지고, 하부는 SUS 405로 라이닝(lining)되어 있다. 위와 같이 A-컬럼이 각기 상이한 재질로 이루어지는 이유는, 상기 컬럼의 상단 부분에서는 HCl corrosion 및 salt corrosion 등의 wet corrosion이 발생할 가능성이 높고, 하부에서는 황화 부식(sulfidation) 및 Naphthenic acid corrosion 등의 High temperature corrosion이 발생할 가능성이 높기 때문이며, 이에 따라 상기와 같이 각각의 부식에 저항성이 높은 소재를 사용하고 있다.

이 단계에서는 우선 공정별 PFD를 작성한다. 일반적으로 하나의 단위공정의 PFD에는 다음과 같은 정보를 포함한다³⁾.

- Process piping
- Major equipment items
- Control valves and other major valves
- Connections with other systems
- Major bypass and recirculation streams
- Operational data(temperature, pressure, mass flow rate, density, etc.), often by stream references to a mass balance.
- Process stream names

완성된 PFD에 과거 물질 사용 이력을 모두 반영하여 MSD를 작성한다. 해당 공정의 디자인데이터, 과거 이력 등을 토대로 하여 Cr, duplex, 400SS,

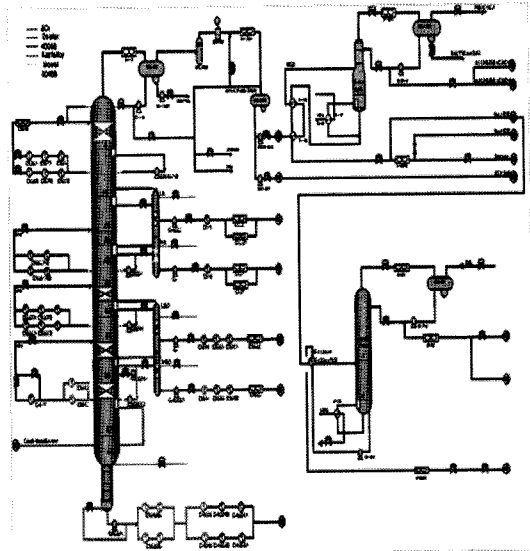


Fig. 3. MSD of CDU process.

hastelloy, 300SS 등의 재질을 PFD에 표시한다. 그리고 MSD 작성시에 기존 probe가 설치된 곳과 새로 probe의 설치가 필요한 곳도 표시를 한다.

CDU 공정 A-column 전단의 MSD를 나타내는 그림은 Fig. 3과 같다.

(2) Step 2: 장치별 DM 작성

MSD 작성이 완료되면 장치별 부식 메커니즘을 알아내는 것이 필요하다. 이 단계에서는 해당공정 장치의 부식 물질과 메커니즘을 찾는다. 우선 디자인 및 운전 데이터를 수집하고, 수집된 데이터에서 온도, 압력, 열처리 여부 등을 확인하여야 한다. 데이터 수집이 끝나면 각 스텝별 부식성 물질 데이터를 수집한다. 이 때 수집되는 할 부식성 물질의 예에는 황(Sulfur), 나프텐산(Naphthenic Acid), 폴리티온산(Polythionic Acid), 염화물(Chlorides), 이산화탄소(Carbon Dioxide), 암모니아(Ammonia), 시아나이드(Cyanides), 염화수소(Hydrogen Chloride), 황화수소(Hydrogen Sulfide), 불산(Hydrofluoric Acid), 황산(Sulfuric Acid), 수소, 페놀류(Phenols), 산소(Oxygen) 및 탄소(Carbon) 등이 포함된다.

장치별 해당 데이터 수집 완료 후에 각 장치별 또는 장치의 부위별로 DM을 선정한다. API(American Petroleum Institute) 571⁴⁾을 참고하여 DM을 선정한다.

API 571에 명기된 19가지의 DM 중 현 공정에서 발생 가능한 9개의 DM을 선정하였다. 선정된 9개의 DM은 creep/stress rupture, fuel ash corrosion,

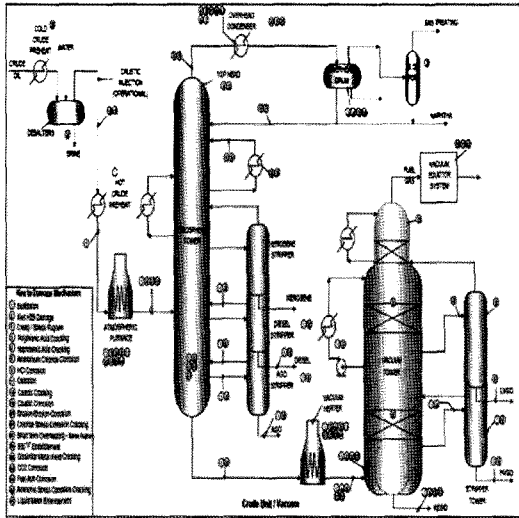


Fig. 4. DM of equipment (API 571).

oxidation, high temperature sulfidation, naphthenic acid corrosion, hydrochloric acid (HCL) corrosion, ammonium chloride (Salt) corrosion, wet H₂S corrosion, ammonia stress corrosion cracking이다.

API 571 문서에는 선정된 9개의 DM 각각에 대한 설명, 영향을 받는 물질, 주요인자, 방지 및 완화 방법, 검사 및 모니터링 방법 등이 제시되어져 있다.

Fig. 4는 장치별 DM을 나타낸 PFD이다.

장치별, 더 자세히는 부위별로 DM을 기술한다. 예를 들면 A-column 장치의 상단부분은 HCL corrosion, salt corrosion, 중간부분은 salt corrosion, 그리고 하단부분은 naphthenic acid corrosion, high temperature sulfidation의 각각 다른 DM을 갖는다.

(3) Step 3: CRV 선정

각 장치 및 부위 별로 DM 선정이 끝나면, 선정된 DM의 severity에 영향을 주는 주요 변수(key parameter)들을 CRV로 선정한다. 주요 변수에는 PH, Cl⁻, Fe, H₂S, NH₃, TAN 등이 포함된다. 주요 변수가 선정 되었으면 각 변수별 측정 주기를 선정한다. 선정할 때에는 API 571, API 580 & 581 등을 참고하여 선정한다. A-column 장치의 상단부분은 HCL corrosion과 salt corrosion의 두 가지 DM이 있다. HCL corrosion에 영향을 주는 CRV는 water PH, water Cl⁻, water Fe, water H₂S, water NH₃, 온도 등이 있다. 온도는 실시간으로 측정하여야 하고, 나머지 CRV들은 주마다 3회 주기로 측정하여야 한다.

Equipment	Location	DM	Key Parameters	Measurement Frequency	Inspection Method	Notes
HCO Strayer	Shell / Internal	Naphthenic Acid Corrosion	PH, Chloride, TAN	1 Year	Visual	Check for rust, scale
		High Temperature Sulfidation	Temperature, Sulfur	1 Year	Visual	Check for soot, deposits
Crude Column Distillation	Shell / Head	Wet H ₂ S Corrosion	Water, H ₂ S, Sulfide	1 Year	Visual	Check for corrosion, leaks
		Salt Corrosion	Water, Chloride	1 Year	Visual	Check for white crystalline deposits

Fig. 5. CCD.

(4) Step 4: 운전 가이드라인 제시

장치 신뢰도에 영향을 주지 않는 CRV 운전 가이드라인을 제시한다(참고자료: API 571, API 580 & 581, Chemical Vendor Guideline). 최종 개발된 CCD는 Fig. 5와 같다. 각 장치별로 영향을 주는 주요 변수의 범위를 설정하여 장치의 신뢰도를 떨어뜨리지 않는 상태로 운전이 될 수 있게 한다. 앞에서 예를 들었던 A-column 상단부분의 HCL corrosion의 CRV에서 PH는 6~7, Cl⁻은 30ppm 미만, Fe는 1ppm 미만으로 가이드라인이 제시되어졌다. 이것은 IOW 시스템의 기초자료가 된다. IOW 시스템에서는 장치별로 정해진 변수의 상·하한 값을 넘을 때를 기록하여 보고서를 작성하여 준다. 운전 가이드라인을 정해진 회수 이상 넘는 장치에 대해서는 집중 관리하여 장치의 신뢰도를 유지할 수 있게 해준다.

3. 결과 및 활용방안

3.1. RBI와 연동

CCD 개발이 끝나면 그것을 기초로 하여 CCD DB를 구축한다. 그리고 구축된 CCD DB로부터 부식으로 발생할 수 있는 설비의 고장 및 그로 인한 사고의 정량화를 통해 설비의 위험도를 산정 하여 설비 검사의 우선순위, 방법, 주기 및 일정계획 등과 같은 위험기반검사(RBI, risk based inspection)의 근거를 마련할 수 있다⁵⁻⁷⁾.

RBI 기법을 이용하기 위해서는 부식인자에 대한 충분한 자료 수집이 있어야 하므로, CCD DB와의 연동은 필수적이라 할 수 있다. Fig. 6은 CCD, RBI, 그리고 IOW의 연관성을 나타내고 있다. CCD의 자료를 기초로 하여 만들어진 가이드라인은 IOW 시스템의 상·하한 값을 지정해주고, 이것이 RBI 시스템과 연동되어질 수 있다. RBI 시스템에서의 내용은 다시 CCD 데이터로 들어가 새로운 정보가 된다.

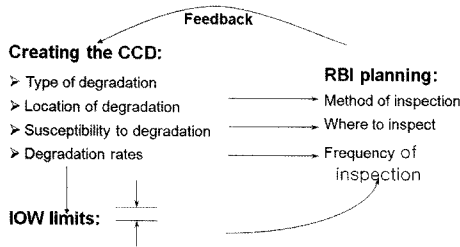


Fig. 6. Relationship among CCD, IOW, RBI.

본 연구에서 개발된 CCD와 이를 통한 기존의 RBI 기법과의 연동을 통하여 부식으로 인한 설비의 정량적 위험도를 산출할 수 있다. 나아가 이를 기반으로 설비의 검사 및 정비를 최소한의 노력과 비용으로 위험설비의 위험도를 줄일 수 있는 최적 검사와 정비 방안을 구축하여 플랜트를 보유하고 있는 기업의 이윤을 향상시킬 수 있다.

또한 RBI 시스템에 구축한 CCD DB와 연동하여 설비의 위험도 우선순위에 따라 설비검사의 주기와 검사방법을 다르게 적용한다. 위험도가 높은 설비의 검사주기를 짧게 하고 검사방법 역시 정밀 검사를 수행할 수 있게 하는 RBI 시스템 구축한다. 이 시스템을 기반으로 한 의사결정 지침(decision-making guideline) 개발하여 공장설비의 안전성을 높이고, 효율적인 정비기준을 마련하여 비용을 줄일 수 있다.

3.2. Risk Monitoring과 공정모사

플랜트의 펌프, 밸브, 발전기, 송풍기, 열교환기 등과 같은 주요 설비 또는 부품에 지속적 열화를 일으키게 하는 성능저하 유발 요소를 규명함으로써 플랜트 주요 장치에 대한 리스크 모니터링과 분석 알고리즘이 개발되어 적기에 정비를 수행할 수 있다면 설비의 고장으로 인한 인명피해와 재산피해가 예상되는 대형 사고를 줄일 수 있다.

또한 공정모사에 의한 위험성 예측 및 최적 운전 조건을 제시하여 보다 효율적인 설비 관리가 가능하다. 예를 들어, 플랜트의 주요 설비에 대한 정성적인 부식 시나리오를 개발하고, 각 시나리오에 대하여 시뮬레이션을 수행함으로써 정량적으로 위험 크기를 산정하여 기존 설비 사고의 발생 확률과 연관시켜 위험도를 예측할 수 있다. 또한 설비 고장 및 성능저하의 근본 원인인 성능저하 유발 요소를 통제하고, 설비의 건전성을 예측함으로써 설비 고장 및 플랜트의 불시 정지를 크게 줄일 수 있다. 이와 같은 위험성 예측 및 그를 통한 최적 운전

조건을 제시함으로써 예기치 않은 공정중단(shut-down) 횟수 감소, 정지시간(downtime)의 감소, 근무자의 위험성 제한, 생산량 증대, 부품의 질 향상, 설비의 정비 최적화를 실현, 설비의 안전관리 및 정비 체계에 혁신 등과 같은 이점을 가져올 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 정유 플랜트 공정의 장치 신뢰도를 높이고, 부식환경에서 자유로운 운영을 위해 CCD 개발을 하였다. CCD는 1) MSD 작성 2) 장치별 DM 선정 3) CRV 선정 4) 운전 가이드라인 제시의 과정을 거쳐 개발되었다.

개발된 CCD로 DB를 구축하고, IOW 시스템과 연동시키면 현재의 정유 및 석유화학 산업 현장에서 효과적으로 쓰일 수 있을 것이다. 또한 시스템 구축으로 회사 내 관계부서 간의 정보공유를 통하여 더욱더 효과적으로 공정 신뢰도를 높일 수 있을 것이다. 나아가 IOW 시스템은 RBI 시스템과 연동이 될 수 있을 것이다. RBI 시스템 이외에 공정모사와 리스크 모니터링을 통하여 많은 위험성을 예측하고, 설비의 신뢰도를 높일 수 있다.

특히, CCD의 개발은 정유공정 설비의 신뢰도와 공장 안전을 위한 첫 단계 연구로 아주 중요하다. 그리고 IOW, RBI 시스템, risk monitoring 시스템 등의 후행 연구에서 필수 기초자료가 된다.

마지막으로 본 연구에서 진행된 CCD 개발은 CDU 공정을 기초로 하여 진행되었으므로 FCC(fluid cracking catalysis), HOU(heavy oil upgrade), LPG, 방향족(aromatics) 공정 등으로 확장하여 정유·석유화학 산업 전반의 안전 신뢰도를 높일 수 있을 것이다.

감사의 글 : 본 연구는 지식경제부의 에너지기술 혁신 프로그램으로 지원되었으며 이 논문은 “차세대에너지안전연구단”의 연구 결과입니다(세부과제 번호 : 2007-M-CC23-P-08-1-000).

참고문헌

- 1) G.H. Koch, M.P.H. Brongers, N.G. Thompson, Y.P. Virmani, J.H. Payer, “Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States”, FSP & SFPE, 2003.
- 2) 최송천, “국내 산업설비의 부식·방식 표준화 사업에 대하여”, The Gas Safety Journal, Vol. 33, No. 12, pp. 22~29, 2007.

- 3) M.S. Ray, M.G. Sneesby, "Chemical Engineering Design Project: A Case Study Approach", 2nd Edition, Gordon and Breach Science Publishers, ISBN 9056991361, 1998.
- 4) API(American Petroleum Institute), "API RP 571 Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry", 2003.
- 5) 최송천, "세계 정유·석유화학 산업의 화두RBI (Risk-Based Inspection) 기술개발 현황", The Gas Safety Journal, Vol. 33, No. 3, pp. 22~29, 2007.
- 6) J. T. Reynolds, "Risk-Based Inspection - Where are we today?", CORROSION 2000, NACE International, Paper No. 00690, 2000.
- 7) J. T. Reynolds, "The Application of Risk-Based Inspection Methodology in the Petroleum and Petrochemical Industry", ASME, PVP-Vol. 336, p. 125, 1996.