

<학술논문>

DOI:10.3795/KSME-A.2011.35.2.143

ISSN 1226-4873

원유 증류 공정 탑 상부의 부식 예측 모델 개발[§]

김승남* · 김정환* · 문 일*[†]

* 연세대학교 화공생명공학과

Development of a Forecasting Model for Refinery Crude Column Overhead Corrosion Control

Seungnam Kim*, Junghwan Kim* and Il Moon*[†]

Dept. of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei Univ.

(Received May 13, 2010 ; Revised November 23, 2010 ; Accepted November 23, 2010)

Key Words: Corrosion(부식), Forecasting Model(예측 모델), Refinery(정유 공정), Crude Column Overhead(탑 상부), Corrosion Control(부식 조절)

초록: 정유·석유화학 플랜트에서 탑 상부의 부식은 현장에서 자주 발생하는 심각한 문제이다. 특히 정유 공정 탑 상부에는 황화수소, 염소 등의 부식 물질들로 인하여 그 피해 정도가 심각하다. 따라서 본 연구에서는 정유 공정 탑 상부의 부식 메커니즘을 분석하고, 부식률을 예측하는 모델을 개발하였다. 정유 공정 탑 상부의 부식 메커니즘을 분석한 결과, 부식에 가장 큰 영향을 미치는 네 가지 성분인 H₂S, CO₂, H⁺, Cl⁻을 고려하여 예측 모델을 개발하였다. 부식 메커니즘을 해석하는 데에 이동 현상 및 반응 공학의 관점으로 접근하여 모델을 개발 하였다. 또한 실제 정유공장에서 측정된 데이터들을 토대로 그 신뢰성을 검증하였다.

Abstract: Corrosion at the top of a distillation column is a common problem in refineries and chemical plants. In particular, severe damage has been inflicted in refineries by corrosive materials such as hydrogen sulfide and chlorine. Therefore, the mechanism of the corrosion occurring at the top of a distillation column has been analyzed, and a model for forecasting the corrosion rate has been developed. Four major materials were selected for modeling: H₂S, CO₂, H⁺ and Cl⁻. These were selected by taking into consideration their effect on the corrosion rate. Studies on the transport phenomenon and reaction engineering for this model were carried out, and the reliability of the model was verified on the basis of the data measured at a real refinery.

1. 서 론

정유 및 석유화학 플랜트에서 부식으로 인한 피해는 시간이 지나면서 점점 가시화되고 있다. 특히 부식을 일으키는 물질들을 많이 다루는 정유·화학공장에서는 그 피해가 극심해지고 있으며 그에 따라 경제적, 환경적인 손실이 따르고 있다. 미국 소방 기술자 협회(The Society of Fire Protection Engineers)에서 출간된 한 보고서에 따르면, 1998년에 발생한 미국의 부식비용(corrosion cost)은 276억 달러(약 27조

6000억원)에 이르고, 이것은 그 해 미국 GDP의 3.1%에 달하는 금액이다.^(1,2)

국내에서는 2003년 10월 석유·화학 공정의 튜브에서 고온 황 부식으로 인한 사고가 발생하였다. 부식으로 인하여 두께가 얇아진 튜브가 내압에 의해 파열(길이방향 약 2,370mm)되어 튜브 내부의 증류된 중질유가 새어 나와 히터의 고열에 의해 화재가 발생하였다.⁽²⁾

정유화학공장의 시설이 대형화됨에 따라 세계적으로 위와 같은 부식으로 인한 사고의 발생 빈도가 증가하고 있다. 이러한 이유로 현재 부식에 관련한 많은 연구들이 기업 및 연구소에서 수행되고 있다.

특히 원유 증류탑 상부에서는 부식으로 인한

§ 이 논문은 2010년도 대한기계학회 재료 및 파괴부문 춘계학술대회(2010. 4. 22.-23., 라테나콘도) 발표논문임

† Corresponding Author, ilmoon@yonsei.ac.kr

© 2011 The Korean Society of Mechanical Engineers

피해가 빈번하게 발생하고 있다. 따라서 본 연구에서는 정유공정 탑 상부에 초점을 맞추어 부식 속도를 예측하는 모델을 개발하였다

황화수소 환경에서 황화수소, 이산화탄소, 염산, 수소이온에 의한 부식 메커니즘을 고려하였으며, 각각의 물질들의 부식 영향력을 판단하였다. 각 물질들은 서로 다른 반응으로 부식에 영향을 미치며, 실제 정유 공정에서는 본 연구에서 거론 될 네 가지 물질 외에도 많은 물질들이 부식에 참여하고 있다. 본 연구에서는 가장 주요한 원인이 되는 부식 물질 네 가지를 선정하여 예측 모델을 개발하였다.

부식 속도를 예측 하는 데에는 많은 변수와 상수가 필요하다. 변수의 경우는 정유 공정에서 수집한 현장 데이터를 사용하였고, 필요한 상수는 문헌들을 참고하였다.

2. 이론적 배경

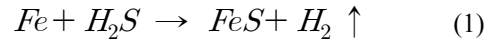
2.1 황화수소 환경에서의 부식 현상

철에 대한 산화반응과 황화반응의 속도를 비교했을 때 황화반응의 속도가 상대적으로 빠르다. 그 이유로는 산화물 내와 비교해 황화물 내에서의 높은 확산속도 그리고 황화물의 낮은 용점과 낮은 분해 부분압 등이 제시 되고 있다.⁽³⁾ 따라서 부식 속도는 황화철로 이루어진 mackinawite 막과 층이 존재함으로 인하여 화학적 물질 이동 속도에 의해 결정된다고 할 수 있다.

본 연구에서는 황화수소가 존재하는 탑 상부의 부식 현상을 다음과 같은 가정들을 통해 이동 현상 및 반응 공학의 관점에서 해석하였다.⁽⁴⁾

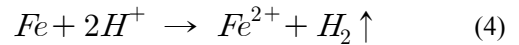
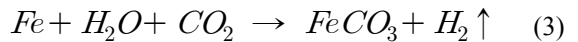
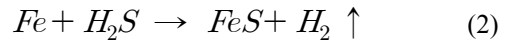
- 부식 과정은 철 표면에서 직접적인 여러 물질들의 고체 상태 반응으로 진행된다.
- 표면에는 얇지만($\ll 1\mu m$) 밀도가 큰 mackinawite 막이 항상 존재하며, 부식 반응을 통해 발생한 황화물들의 고체 상태 반응을 방해하는 역할을 한다.
- mackinawite 막은 성장, 균열 등의 과정을 거치며 외부로 다공성 mackinawite 층을 지속적으로 생성한다.
- 외부 층은 지속적으로 성장하며 확산 방해 층을 생성한다.
- 외부 층은 다공성이 매우 크고 표면에 대한 접착력이 약하기 때문에 시간이 지나면서 균열, 꺾임이 발생하고 잘 떨어져 나간다.

황화철의 생성 반응식은 다음과 같다.



위 반응은 초기에 매우 빠른 속도로 일어나며, pH, 황화수소의 분압, 시간의 변화에 따라 여러 가지 형태의 황화철로 변형이 가능하다.⁽⁴⁾ 생성된 황화철 층은 부식 속도를 결정하는 것에 매우 중요한 영향을 미친다.

철 표면에는 황화철로 이루어진 내부 mackinawite 막이 얇게 형성되며 그 위로 매우 큰 다공성을 갖는 외부 mackinawite 층이 형성된다. 따라서 원유 상에 포함되어 있는 부식 형성 물질은 원유에서 외부 mackinawite 층에 도달한 후 다공성의 외부 mackinawite 층을 확산하여 통과하고, 마지막으로 내부 mackinawite 막을 통과하여 철 표면에 도달한 후 다음과 같은 반응들을 통해 부식층을 형성한다.



황 이온은 내부 mackinawite 막을 통과한 후 철 내부에서의 황화철 반응(2)에 의해 형성되며, 반응 전의 철과 반응 후의 황화철 모두 고체 상태이기 때문에 이 반응은 고체 상태 부식 반응(solid-state corrosion reaction)이라 불리 운다.⁽⁵⁾

2.2 황화수소 환경에서의 염소 이온에 의한 부식 현상

현재까지 황화수소 환경에서의 염소 이온에 의한 부식을 이동 현상의 관점에서 해석한 연구는

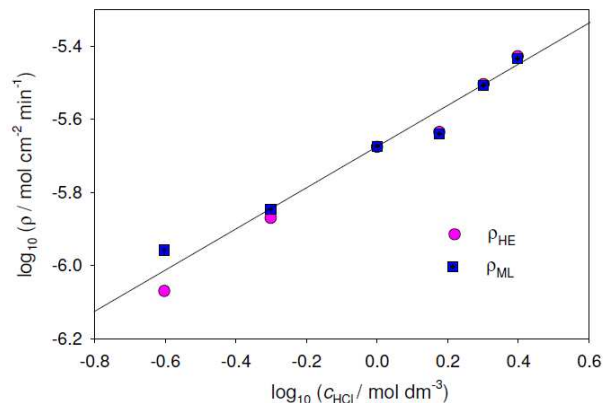


Fig. 1 Plot of $\log(p / \text{mol cm}^2 \text{min}^{-1})$ vs $\log(c_{HCl} / \text{mol dm}^{-3})$ ⁽⁶⁾

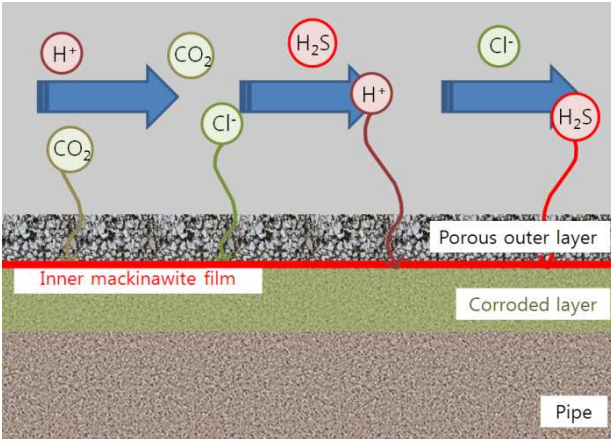


Fig. 2 Schematic of corrosion mechanism

없었다. 하지만 산업현장에서는 염소 이온의 농도와 부식 속도 간에 영향이 있다는 것을 주장하였고, Fig. 1에서도 볼 수 있듯이 황화수소가 존재하지 않는 환경에서 전기화학적 관점으로 염산의 농도와 부식 속도의 관계를 설명한 연구도 이미 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는 위에서 언급한 부식 요인들뿐만 아니라 염소 이온의 영향을 포함하여 부식 현상을 해석하였고 예측 모델을 개발하였다.

염소 이온에 의한 부식은 다음과 같은 반응식으로 진행된다.



또한 정유 공정에서의 염소 이온에 의한 부식 현상을 설명하기 위하여 다음과 같은 가정을 하였다.

- 수용액에 포함되어 있는 모든 부식 발생 물질은 확산 속도에 있어 서로 독립적이다.
- 식 (5)반응의 반응 속도는 Cl⁻의 확산속도에 지배를 받는다.
- 염산은 수용액 상태에서 모두 H⁺ 이온과 Cl⁻ 이온의 상태로 존재한다.
- 수용액은 매우 빠른 속도로 흐르기 때문에 수용액 속의 물질들의 농도는 일정하다.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 수용액은 여러 가지 물질들을 포함하고 있다. 하지만 각각의 성분들은 농도가 매우 작기 때문에 서로 영향을 미치지 않고 독립적으로 수용액으로부터 파이프 내부까지 확산한다. 또한 본 논문 2.1 절에서 언급한 바와 같이 고체 상태 부식 반응은 확산 속도가 매우

느리기 때문에 염소 이온에 의한 부식 역시 식 (5)반응의 속도가 아닌 확산 속도에 의해 결정된다.

염산 이온이 수용액으로부터 철 내부까지 확산하는 과정은 다음 세 가지 항목으로 나타낼 수 있다.

- 수용액으로부터 외부 mackinawite 층 표면까지의 대류 확산.

$$Flux_{Cl^-} = k_{m,Cl^-}(c_{Cl^-} - c_{o,Cl^-}) \quad (6)$$

- 외부 mackinawite 층 표면에서 mackinawite 막까지의 물 확산.

$$Flux_{H_2O} = \frac{D_{H_2O} - \varepsilon\psi}{\delta_{OS}}(c_{o,H_2O} - c_{i,H_2O}) \quad (7)$$

- 내부 mackinawite 막을 통과하여 철 내부로 들어가는 고체 확산.

$$Flux_{Cl^-} = A_{m,Cl^-} \ln\left(\frac{c_{i,Cl^-}}{c_{s,Cl^-}}\right) \quad (8)$$

- Flux_{Cl⁻} : Cl⁻ 플럭스 (mol/(m²s))
- K_{m,Cl⁻} : 동역학 경계에서 Cl⁻의 물질 이동 상수
- c_{Cl⁻} : 수용액에서의 Cl⁻의 농도(mol/m³)
- c_{o,Cl⁻} : 수용액과 외부 mackinawite 층 사이의 동역학적 경계에서의 Cl⁻의 농도(mol/m³)
- D_{Cl⁻} : 수용액에서의 Cl⁻의 확산 계수
- ε : 외부 mackinawite 층의 다공성 상수
- ψ : 외부 mackinawite 층의 비틀림 상수
- δ_{OS} : 외부 mackinawite 층의 두께(m)
- c_{i,Cl⁻} : 내부 mackinawite 막과 철 표면의 경계에서 Cl⁻의 농도(mol/m³)
- A_{Cl⁻} : Cl⁻의 고체 상태 확산 계수
- c_{s,Cl⁻} : 철 표면에서의 Cl⁻ 농도(mol/m³)

위 세 가지 식을 통해 염소 이온이 수용액에서부터 철 표면까지 확산되는 속도와 부식이 발생하는 철의 물리적 상수들을 이용하여 부식 속도를 계산할 수 있다.

2.3 수학적 모델

(6), (7), (8) 세 가지 플럭스 식을 통해서 염소

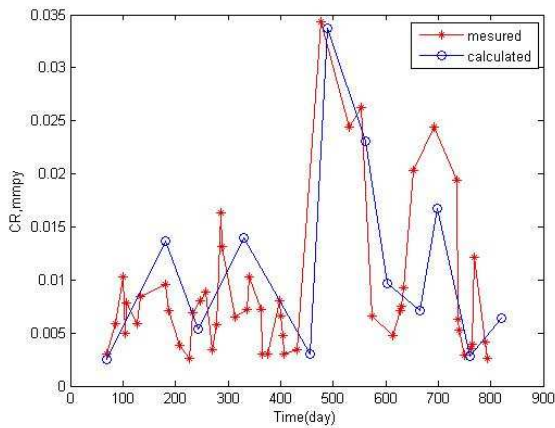


Fig. 3 Measured corrosion rate vs calculated corrosion rate

이온의 확산을 결정하였다. 정상 상태에서 위 세 가지 플럭스는 서로 그 값이 같기 때문에 그 값을 알지 못하는 수용액과 외부 mackinawite 층 사이의 동역학적 경계에서의 CI의 농도($c_{o,Cl}$)와 내부 mackinawite 막과 철 표면의 경계에서 CI의 농도($c_{i,Cl}$)를 제거하여 다음과 같은 식을 유도하였다

$$\frac{Flux_{Cl^-}}{A_{Cl^-}} = \ln \left(\frac{c_{Cl^-} - Flux_{Cl^-} \left(\frac{\delta_{OS}}{D_n \epsilon \psi} + \frac{1}{k_m, Cl^-} \right)}{c_{s, Cl^-}} \right) \quad (9)$$

(9) 플럭스 식은 대수적인 비선형 방정식으로, 명백한 해를 구할 수 없다. 따라서 bi-section method⁽⁷⁾를 사용하여 그 해를 구하였다. 또한 식에 포함되어 있는 외부 mackinawite 층의 두께는 황화수소에 의한 부식을 동시에 계산하며 반복계산을 통해 매 계산마다 적용을 시켰다.

3. 부식 예측 모델 검증

정유 공장에서 측정된 부식 속도 측정값과 본 연구에서 개발한 탑 상부의 부식 예측 모델을 비교, 검증하였다. 모델의 입력 값은 실제 탑 상부에서 측정된 데이터들을 기준으로 하였다.

온도와 압력은 일정하다고 가정하였고, 유속은 매우 빠른 속도이며 그 변화가 작기 때문에 평균값으로 일정하다고 가정하였다.

비교 결과 부식 속도 측정값과 예측 모델을 통하여 계산된 부식 속도는 서로 비슷한 경향을 나타

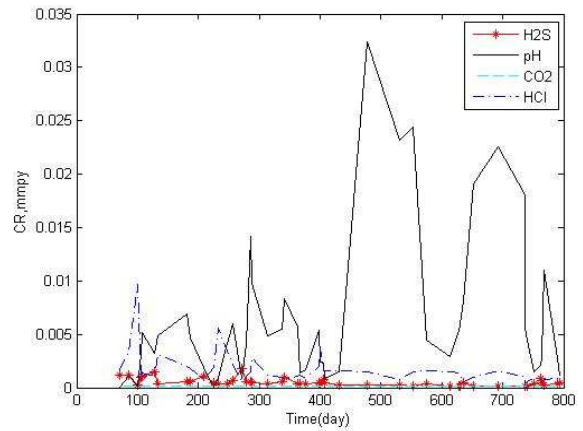


Fig. 4 Corrosion rate caused by each material

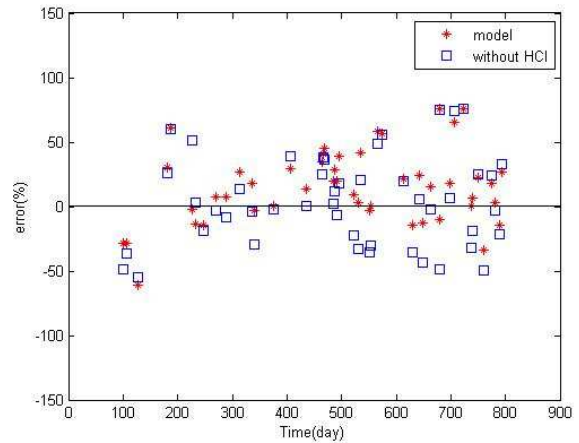


Fig. 5 Error rate plot, including HCl vs without HCl

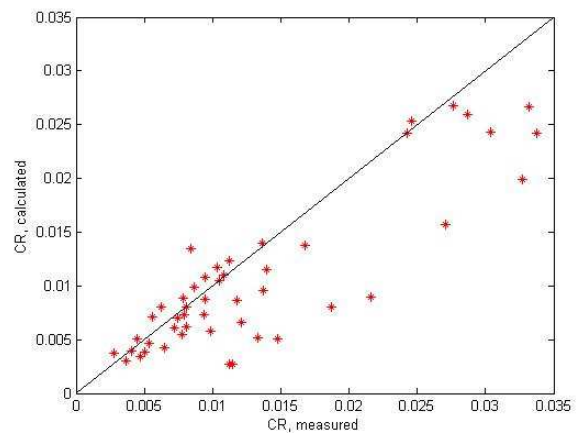


Fig. 6 Measured vs calculated corrosion rates

내었다. Fig. 3에서 나타난 결과들은 두 데이터를 비교한 결과 경향성은 같지만 실제 값에 약간의 오차가 있다는 것을 보여주며, 실제 플랜트에서

사용되고 있는 중화제와 저해제가 그 원인인 것으로 분석하였다.

Fig. 4의 결과들은 각각 네 가지 물질들에 의하여 발생하는 부식 속도들을 나타낸 것이다. Fig. 3과 Fig. 4를 비교하였을 때, pH가 부식 속도 결정에 가장 주요한 영향을 미치는 것을 알 수 있으며, 염산에 의해 발생하는 부식은 상대적으로 pH의 영향도가 약할 때 영향력이 커지는 것을 알 수 있다.

Fig. 5에서는 염소 이온이 존재 할 때와 존재 하지 않을 때 부식속도 영향의 차이를 나타낸 것이다. 각각의 모델에서 나온 결과 값과 플랜트에서 측정된 실제 부식 속도 데이터와의 오차를 나타내었다. 염산에 의한 부식이 포함되지 않은 모델의 경우 부식 속도가 측정값보다 작게 도출되었으며 본 연구에서 개발한 모델보다 오차가 크게 도출되었다.

Fig. 6는 측정된 부식속도와 모델을 통하여 계산된 부식속도를 비교한 그래프이다. 비교적 일치하는 경향을 나타내고 있다. 하지만 부식 속도가 상대적으로 증가하면서 예측 값보다 부식 속도가 더 크게 측정되는 현상이 종종 발생하였는데, 이는 부식 메커니즘에서 아직 고려되지 않은 항목들의 존재와 현장데이터 측정 오류 등이 원인으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 정유 공정 탑 상부의 부식 속도를 예측 할 수 있는 모델을 개발하였다. 황화수소 환경에서 부식 발생 물질인 황화수소, 이산화탄소, 염소, 수소 이온의 부식 메커니즘을 해석하여 모델을 개발하였으며, 각각의 메커니즘은 이동 현상 및 반응 공학의 관점에서 접근하였다.

개발된 모델을 정유 공장에서 측정한 탑 상부의 부식 속도와, 탑 상부를 흐르는 원유의 성분들을 통해 결과를 비교, 검증하였다.

본 연구의 중요 내용은 다음과 같다.

(1) 본 연구에서 개발한 모델을 통해 실제 부식 속도와 모델을 통해 예측한 부식 속도 사이의 경향성의 일치를 확인하였다.

(2) 부식 속도 결정에는 pH가 가장 큰 영향력을 가지고 있다.(pH에 의한 부식률은 전체 부식률의 약 80%정도를 차지하고 있다.)

(3) 염소 이온의 부식 속도 결정에 대한 영향성을 확인하였다.(염소 이온에 의한 부식률은 전체 부식률의 약 5% 가량을 차지하고 있다.)

본 연구에서 개발한 부식 예측 모델은 정유·석유 화학 플랜트 현장에서 부식률 예측을 가능하게 하여 부식으로 인한 문제를 최소화 할 수 있을 것이다. 또한 본 연구에서 개발된 모델을 기초로 하여 정유 공정 탑 상부에만 국한 되지 않고, 공정 별로 일반화된 모델을 개발한다면, 정유 및 석유화학 산업 전반의 안전성을 높이고, 높은 신뢰도를 확보할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 에너지자원기술개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이 논문은 “차세대 에너지안전연구단”의 연구결과물입니다.(과제번호 : 2007-M-CC23-P-08-1-000)

참고문헌

- (1) Koch, G. H., Brongers, M. P. H., Thompson, N. G., Virmani, Y. P. and Payer, J. H., 2003, “Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States,” *FSP & SFPE*.
- (2) Kim, J. H., Kim, J. Y., Lee, Y. H., Park, S. R., Seo, S. K., Lee, Y. H. and Moon, I., 2008, “Development of CCD(Corrosion Control Document) in Refinery Process,” *Journal of the KOSOS*, Vol. 24, No. 1, pp. 31~36.
- (3) Kim, D. S., Yang, K. M. and Kim, G. M., 2000, “High Temperature Sulfidation Behavior of IN738 and IN738LC for Gas Turbine Materials in 5% SO₂ Atmosphere,” *J. Corros. Sci. Soc. of Korea*, Vol. 29, No. 336.
- (4) Lee, H., Jung, J. and Kim, E., 2009, “High Temperature Corrosion Properties of Heat Resistant Chrome Steels in SO₂ Atmosphere,” *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, Vol. 47, No. 2, pp. 99~106.
- (5) Sun, W. and Nescic, S., 2009, “A Mechanistic Model of Uniform Hydrogen Sulfide/Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel,” *Corrosion*, Vol. 65, No. 5, pp. 291~307.
- (6) Noor, E. A. and Al-Moubaraki, A. H., 2008,

- "Corrosion Behavior of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solutions," *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 3, pp. 806~808.
- (7) Eiger, A., Sikorski, K. and Stenger, F., 1984, "A Bisection Method for Systems of Nonlinear Equations," *ACM Transactions on Mathematical software*, Vol. 10, No. 4, pp. 367~377
- (8) Cypriano, D. L. N., Ponciano, J. A. C. and Jambo, H. C. M., 2009, "Crude Unit Overhead Corrosion – pH Profile and Corrosion Rate of Carbon Steel Under Controlled Condensation," *Materials and Corrosion*, Vol. 60, No. 9999, pp. 1~6.
- (9) Hoffmeister, H., 2006, "Modeling of Hydrogen Sulfide Corrosion by Coupling of Phase and Polarization Behavior," *Corrosion*, Vol. 62, No. 12, pp. 1092~1099.
- (10) Song, F. M., 2010, "A Comprehensive Model for Predicting CO₂ Corrosion Rate in Oil and Gas Production and Transportation Systems," *Electrochimica Acta*, Vol. 55, pp. 689~700.