

〈現場事例〉

HYDROTREATER PROCESS의 FIN-FAN COOLER 부식관리

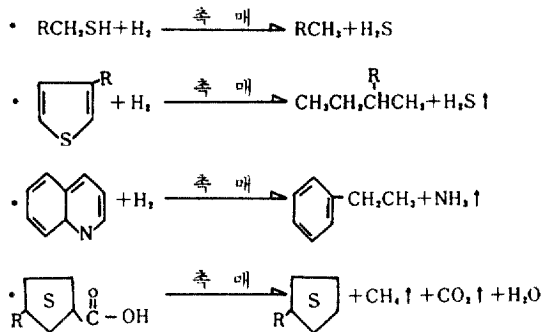
신 우 철

쌍용정유 (주) 온산공장

차 례	
1. 개 요	4. MANIFOLD 운전 및 검사결과
2. 공정 소개	4-1. 운전 내역
3. FIN-FAN COOLER 운전 및 부식현황	4-2. 구조 및 THINNING 현상
3-1. 운전 현황	5. 원인분석 및 조치사항
3-2. 검사 결과	5-1. 원인 분석
3-3. 구조 및 SCHEME	5-2. 조치 사항
	6. 맺 는 말

1. 개 요

- 윤활기유를 생산하는 Hydrotreater 공정은 원료유 및 수소를 고압(210kg/cm²)으로 Pumping/압축하여, 가열로에서 420℃ 온도로 상승시켜 반응탑에 유입된다.
- 반응탑은 5단의 촉매(특허공정/촉매)층을 지나면서 고온(420℃), 고압(210kg/cm²)하에서 반응을 하여 여러가지 형태의 반응 즉 Hydrogenation, Hydrocracking, Hydroisomerization 등을 일으켜 품질향상을 시킨다.
- 품질향상을 위한 운전상호 연관 변수는 제품수율, 품질, 점도와 촉매수명에 영향을 미치는 변수는 촉매층 온도, 공간속도, 원료유 조성 및 수소농도와 순환속도가 있음.
- 또한 불순물 즉 Sulfur, Nitrogen 및 Oxygen 등을 제거하는 Purification 반응이 일어남 :



- Purification 반응에서 생성되는 H₂S 및 NH₃ 가 Ammonium Bisulfide 를 생성하고, 저온 냉각기 (FIN-FAN COOLER)에서의 응축과 주입되는 세척수에 의한 Fouling, Scale 생성 및 부식이 심하게 유발 됨.

2. 공정 소개

2 - 1. FLOW DIAGRAM

- (1) 원료유는 대략 3종류로 주입이 되어 고압 (210 kg/cm²)으로 Pumping되며, 순환수소와 함께 가열로에서 반응에 필요한 온도(420°C)로 가열되고,
 - (2) 반응기에서 촉매층을 지나면서 Hydrogenation, Hydrocracking 및 Hydroisomerization 반응을 일으켜 제품의 질, VI를 향상시키고, 아울러 유화수소(H₂S)와 암모니아(NH₃) 등의 Corrosive Material 과 Light H.C 이 상당량 생산된다.
 - (3) Reactor Effluent 는 EX를 지나면서 1차로 냉각(열회수)되고 그 다음 공기 냉각기에서 2차로 냉각된다.
2차에 걸쳐 냉각된 두 성상은 분리조에서 액체와 가스로 분리된다.
여기서 149°C 이상을 유지시킨다.
- * 이는 Ammonium Bisulfide(NH₄SH) 가 세척수를 첨가하기 전에 저온 열 교환기 표면이나 배관 내부에 응고 부착되는 것을 방지하기 위함.
- (4) 탈기된 응축수(Deaerated Condensate or BFW)를 분리가스에 첨가하여 순환가스 냉각기(저온 냉각기)에 들어갈때 수용액 성상(Ammonium Bisulfide 수용액)을 형성한다.
 - (5) 세척수가 포함된 분리가스는 순환가스 냉각기에서 약 55°C로 냉각되어 고압, 저온 분리조에서 Gas 및 액체탄화수소, Sour Water 로 각기 분리된다.
 - (6) Gas 는 MEA 수용액과 접촉하여 유화수소가 모두 제거되고 순환가스 압축기에 보내어져 압축 재순환 사용된다.
 - (7) H₂S를 흡수한 MEA(즉 Rich-MEA)는 Amine 재생시설로 보내어져 H₂S를 분리하고, H₂S는 다시 Sulfur 공정에서 반응하여 유황을 부산물로 생산하며, MEA(즉 Lean-MEA)는 재순환 사용한다.

(8) 고압, 고온, 및 저온 분리조에서 분리된 Liquid 즉 Hydrocarbon 은 증류 Section으로 보내어져 분리 증류되어 반제품으로서 다음공정에 투입된다.

(9) 참조로 Flow Section 별로 조성을 보면,

A) Feed Oil

- Medium Distillate
- Heavy Distillate
- Deasphalted Oil 이며, Impurity 인
 - Sulfur 함량 = 2.4 - 2.8 wt%
 - Nitrogen 함량 = 1200 - 2000 ppm

B) Wash Water	Design	Actual
-주입량 (GPM)	6	8-10
	Condensate	B. F. W*
--Oxygen (PTB)	6	0.06
--Cl ₂ (ppm) Max	30	TRC
--PH	7.0-8.5	7.5-8.5

note: BFW는 Condensate 에 이물질이 따라오므로 운전개선을 위하여 교체함.

C) GAS/LIQ. STREAM ANALYSIS

- H₂S = 3.5 wt%
- NH₃ = 0.2
- CH₄ = 0.1
- C₂H₆ = 0.2
- H.C Liq = 101.4

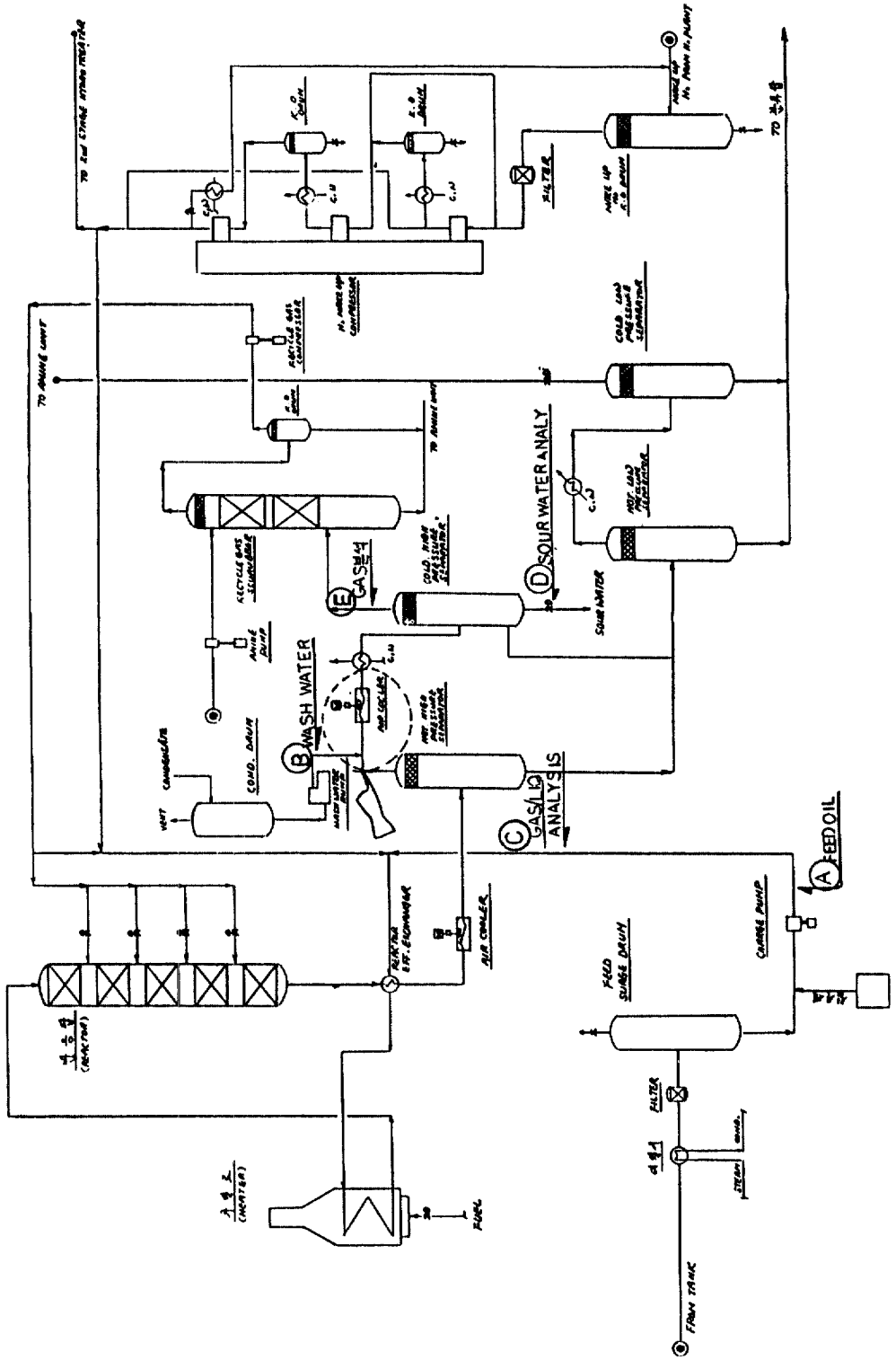
D) SOUR WATER ANALYSIS

- PH = 8.9
- H₂S = 6.0 - 8.0 wt%
- NH₃ = 3.0 - 5.0 wt%
- F⁻ = 60 - 80 ppm
- Fe = 2 - 4 ppm
- P.M = 10 - 20 ppm

E) 고압, 저온 분리조의 Gas 분석

- H₂S = 82.5 Vol%
- CH₄ = 14.8 Vol%
- C₂H₆-C₄H₁₀ = 1.8 Vol%
- H₂S = 0.9 Vol%
- NH₃ = 0.05 Vol%

2-1 FLOW DIAGRAM



3. FIN-FAN COOLER 운전 및 부식현황

3-1. 운 전 현 황

사 용 기 간	내	용
(1) 1980. 10	↑ 9개월	- INITIAL START UP : 2 PASS 4 ROW (BY CHIYODA) CARBON STEEL
(2) 1981. 6		- EX-TUBE RUPTURE, FIRE ACCIDENT
(3) 1981. 9	↑ 7개월	- 1 차 교체 : RETUBING BUNDLE 설치 (BY HUDSON) • CORR. RATE=2.7 mm PY • TUBE MIN THK=3.15 mm • TUBE PLUGGING 상태=53%(주로 B-BUNDLE)
(4) 1982. 4		- 2 차 교체 : NEW-BUNDLE 제작설치 (BY HUDSON) (동일재질, 동일 TYPE) • CORR RATE =3.6 mmPY • TUBE MIN THK=2.54 MM • TUBE PLUGGING 상태=6.4%(주로 B-BUNDLE)
(5) 1982. 10	↑ 4개월	- 3 차 교체 : OLD-BUNDLE 재설치 • CORR RATE =0.8 mmPY • TUBE THINNING=전반적으로 발생 • TUBE PLUGGING 상태=12.5%
(6) 1983. 4		- 4 차 교체 : NEW BUNDLE 제작설치 * TYPE 변경 : 2 PASS 4 ROW → 4 PASS 4 ROW (FLOW VELOCITY 증가) * 재질 개선 : CARBON STEEL-INCOLOY 800 • THINING 현상 없이 양호함.
(7) 1984. 7	↑ 15개월	- S/D 검사결과 → 양호함
(8) 1985. 10		" "
(9) 1986. 10	↑ 12개월	" "

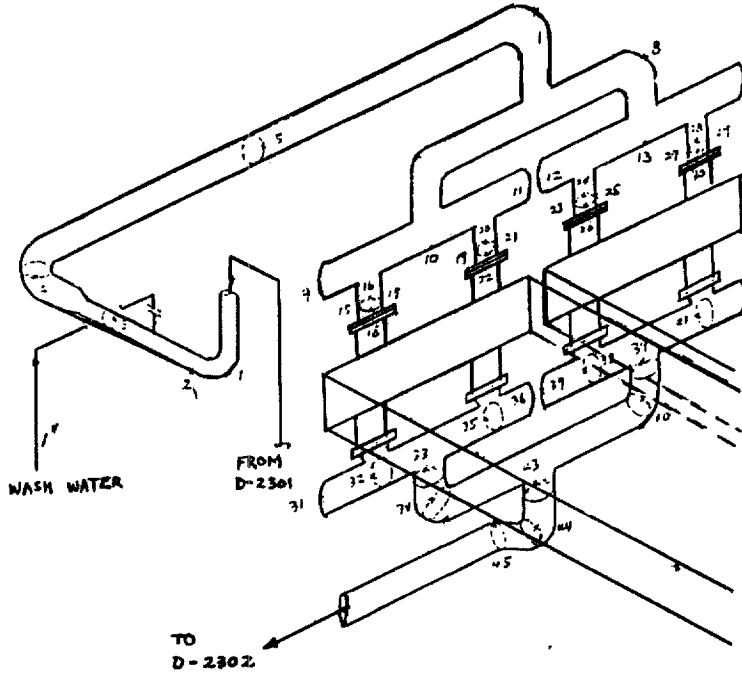
NOTE-1. EX. TUBE ONT=4.5 MM
MAT=2.75 MM (240kg/cm²140°C)

NOTE-2. 3차 교체시 A-BUNDLE=계속사용
B-BUNDLE=1 차 교체한 A-BUNDLE을 재설치사용
(B-BUNDLE이 비교적 PLUGGING 및 부식이 심하였음)

3 - 2. FIN-FAN COOLER 검사결과

DATE BUNDLE ITEM	1 차 교 체		2 차 교 체		3 차 교 체		4 차 교 체
	A	B	A	B	A	B	INCO 800 신 규 제 작
	HUDSON RETUBING	HUDSON RETUBING	HUDSON BUNDLE	HUDSON BUNDLE	HUDSON BUNDLE A	HUDSON RETUBING A	
OPERATION PERIOD	185 DAYS (6개월)		200 DAYS (7개월)		126 DAYS (4개월)		1230 Days (41개월) 운전중 ↓ 상 태 양 호 함
TUBE PLUGGING (%)	53%		6.4%		12.5%		
설치시 TUBE 평균 TH'K9MMO	4.50	4.50	4.592	4.635	4.470	4.361	
운전후 TUBE 평균 TH'K(mm)	4.33	3.85	4.494	3.796	4.286	4.262	
평균 부식속도 (mmpy)	0.335	1.282	0.179	1.531	0.533	0.287	
최소 tube 두께에 대한 부식속도 (mmpy)	1.231	2.664	0.504	3.577	0.811	0.695	
운전후 최소 두께 (mm)	3.15 mm		2.54 mm		3.74 mm		
* 검사결과	-운전기간이 길어질수록 운전후반에 부식의 가속화 현상이 뚜렷함. -B-BUNDLE의 제 1열 TUBE에서 국부적인 THINNING 현상이 심함 -THINNING 현상은 주로 FERRULE에서 7CM 지점에서 생성됨. -일부 THK가 얇아진 B-BUNDLE 4EA TUBE는 METAL PLUGGING 시행함.				-B-BUNDLE의 3열 및 4열에 다량의 PLUGGING이 발생 -THINNING 현상은 A/B-BUNDLE 전반적으로 일어남.		

3 - 3. FIN-FAN COOLER 및 MANIFOLD 구조

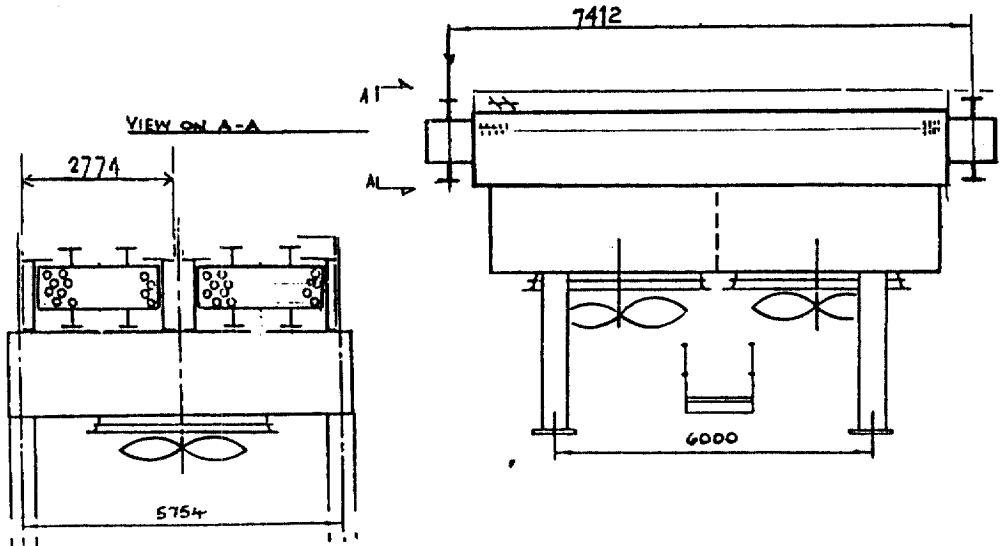


- PIPING MATERIAL : A 106 Gr. B

- SIZE & ONT : (1) 4" - XXS - 17.1 MM

(2) 6" - XXS - 22.0 MM

(3) 8" - Sch. 160 - 23.01 MM



4. MANIFOLD 운전 및 검사결과

4 - 1. 운전내역

사 용 기 간	내 용	WASH WATER 주 입 량
(1) 1980. 10	—INITIAL START-UP (CARBON-STEEL)	6 GPM
23개월		8 GPM
(2) 1982. 10	—MANIFOLD 개조작업 * INLET MANIFOLD 구조도 참조 * FLOW EVEN DISTRIBUTION 타 회사 구조 참조 • CORR. RATE = 4.3 mmPy	10GPM
18개월		주입량조정 TEST : 6 - 12 GPM (THK 및 변화율 조사)
(3) 1984. 7	—MANIFOLD 부분적 교체 : 8" PIPE 일부 및 ELBOW • CORR. RATE = 4.6 mmpy • PIPE MIN THK = 17.3 mm	
15개월		
(4) 1985. 10	—MANIFOLD 재질 개선 : CARBON STEEL → INCOLOY 800 8" PIPE 12M와 ELBOW	
12개월		
(5) 1986. 10	—상태양호	

5. 원인분석 및 조치사항

5-1. 원인분석

상기 S/D 시점별 검사결과와 같이 국부적인 THINNING 현상, FOULING 현상 및 부식현상을 방지할 수 있었던 것은,

- (1) INLET의 MANIFOLD 개선으로 WASH WATER의 EVEN DISTRIBUTION을 형성시켜 줌으로서 가장 위험한 국부적인 부식을 배제시킬 수 있었음.
- (2) WASH WATER량을 증가 주입시킴으로서 충분한 WASHING 효과를 나타낸 것으로 사료됨.
(그러나, MANIFOLD 부식을 증가가 나타남—추후 MANIFOLD 재질 변경)
- (3) FLOW VELOCITY가 낮으므로해서 FOULING 및 DEPOSIT ACCUMULATION이 증가되었음.
- (4) 운전의 가속도 (즉 CHARGE RATE 및 HIGH IMPURITY)가 심하면 부식율에 많은 영향을 줌.
- (5) CARBON STEEL은 금속조직의 특성상 FOULING 및 UNDER DEPOSIT CORROSION이 심함.

5-2. 조치사항

- (1) WHAH WATER를 CONDENSATE에서 BFW로 바꿔 QUALITY를 향상시킴.
(CONDENSATE에 미량의 SCALE 및 철분이 함유)
- (2) WASH WATER 주입량을 증가시킴으로서 형성되는 FOULING 및 SCALE의 WASHING 효과를 증대시킴.
- (3) WASH WATER 주입 NOZZLE 방향을 COUNTER-CURRENT에서 COCURRENT 방향으로 변경시킴과 아울러 매 S/D시마다 SPRAY NOZZLE을 신규교체 함으로서 SPRAY 효과를 증대시킴.
- (4) MANIFOLD MODIFICATION을 시행함으로서

EX-TUBE에 EVEN-DISTRIBUTION을 시켜주므로서 국부적으로 THINNING이 심화되는 현상을 방지하고 전반적으로 THINNING이 생성되도록 유도함.

- (5) EX-TYPE을 변경함으로서 (2PASS 4 ROW—4 PASS 4 ROW) TUBE 내부 VELOCITY를 증가(1.7배)시켜 FOULING 및 DEWPOSIT ACCUMULATION 억제시켜 UNDER DEPOSIT CORR. (PITTING CORR)을 방지 했으며,
- (6) SOUR GAS 및 WATER에 부식 저항성이 좋은 INCOLOY 800 재질로 개선교체하므로서 FOULING/SCALE생성 및 부식을 원천적으로 해결함.

※ NOTE : 문제해결을 위해 상기 조치사항 이외에도 고려되었던 사항

- (1) WASH WATER 주입지점의 BRANCH화 : 현재 1 POINT→2 POINT·4 POINT
- (2) WASH WATER 주입 NOZZLE TYPE의 변경 :
FULL ZET • FOG TYPE
(FULL CONE) • WIRHL ZET
• UNI-ZET
• WIDE ANGLE
• HOLLOW CONE
- (3) WASH WATER 주입의 FLUCTNATION
- (4) EX 온도상승 : FAN의 ON-OFF OPERATION (149℃ 이상) 으로 누적된 SOLID 성분인 NH₄SH를 녹여냄.
- (5) INHIBITOR 주입고려 (AMMONIUM POLY SULFIDE 등)
- (6) FIN-FAN COOLER에서 C.W COOLER로 변경
- (7) EX-TUBE 입구에 FERRULE 설치

6. 맺는 말

고온, 고압 공정에서 부식발생은 공장 안정가동에 큰 장애 요소일 뿐만 아니라, 작은 부분에서의 LEAKAGE 일지라도 폭발 및 화재를 동반한 대형 사고를 유발하게 되며, 특히 HYDROCARBON 및

수소가 흐르는 장치 및 배관에서는 상상할 수 없는 참화를 당하게 됨.

운전 및 생산을 담당하고, 장치를 관리하는 측면에서는 기기장치의 완변성이 요구됨으로 심오한 연구와 여러가지 측면에서 검토, 고려되어야 하며, 당 공장에서도 모든 수단 및 방법, 고려할 수 있는 IDEA를 총 동원하여 약 6년간의 장기적인 기간동안 해결한 현장 성공사례라 할 수 있겠음.

해결의 주요 FACTOR 는

- (1) WASH WATER의 QUALITY를 향상시켜 FOULING 및 SCALING 생성속진을 막았으며,
- (2) MANIFOLD 개조로 FLOW EVEN DISTRIBUTION 을 유도함으로써 국부부식을 배제하였으며,

(3) EX-TYPE을 변경시켜 VELOCITY 증가 등으로 FOULING 물을 감소시켜 부식을 방지하였고,

(4) CORROSIVE MATERIAL 에 저항성이 좋은 재질을 선정, 채택하여 영구적인 해결을 하였음. 그외 작은 요소들로서는 WASH WATER 주입량 증가, NOZZLE 방향전환 및 신규교체등이 있었으며, 문제해결을 위하여 여러가지 사항들이 제기되었으나 경제성 및 효과등으로 해서 실행하지는 않았지만 항목마다 연구와 평가를 하는데도 많은 노력이 소모 되었음.

특히 장기간에 걸쳐 진행되는 문제 해결은 인내와 성의 및 열의가 절실히 요구되었고 또한 응집된 결과라 하겠음.