

## Coke Oven Gas 배관 퇴적기구 규명 및 방지대책

김장균, 김경태, 김기홍\*

산업과학기술연구소 환경에너지연구본부, POSCO 기술연구소 환경에너지연구팀\*

### Mechanism of Deposition in Coke Oven Gas Pipeline and Its Prevention

Jang-Gyu Kim, Kyong-Tae Kim, Ki-Hong Kim\*

Environment & Energy Research Division, RIST

Environment & Energy Research Team, Technical Research Laboratories, POSCO\*

#### 서론

COG(Coke Oven Gas)는 석탄으로부터 야금용 coke를 제조하기 위하여 1000℃ 정도로 건류할 때 발생하는 가스로서 수소, 메탄, 일산화탄소 등이 주성분을 이루고 있으며 그 밖에 불순물로서 황화수소(H<sub>2</sub>S), 시안화수소(HCN), 암모니아(NH<sub>3</sub>) 등을 포함하고 있다. 이 혼합가스는 여러단계의 불순물 정제공정을 거친 후 연료가스로 주로 사용되고 있다. 그러나 정제후 미량 존재하는 불순물 성분들은 COG 공급배관을 흐르면서 각종 화학반응 및 부식반응을 일으켜 배관내에 퇴적물을 형성하게 되는데 이는 배관의 폐쇄, 가스 공급압력저하, 유량제어 불량 등 각종 문제를 유발시킨다. 표 1은 이와 같은 배관 퇴적물의 원인 성분 및 그 작용을 요약한 것이다.

본 연구에서는 제철소 COG 공급배관 내에서의 퇴적물 생성과정 규명과 그에 대한 대책을 제시하고자 하였다.

#### COG중 불순물 분석

COG중 황화수소, 시안화수소는 10%NaOH수용액에 흡수하여 황화수소는 Iodimetric method를 이용하여 분석하였고 시안화수소는 질산은에 의한 침전법을 이용해 분석하였다. 암모니아는 황산에 흡수시킨뒤에 중화적정법을 이용해 분석하였다. 나프탈렌류는 xylene에 흡수시킨 후 가스크로마토그래피를 이용해 분석하였다. 측정위치는 COG정제공정을 거치고 난 직후부터 말단 사용공장에 이르는 범위였다.

Fig.1 및 2는 COG정제공정 직후의 가스 스테이션으로부터 5km에 이르는 COG 배관의 위치별 황화수소, 시안화수소 및 암모니아의 농도변화 측정결과를 나타낸 것이다. 이때 COG의 관내 유속은 14m/s로 일정하였다. 세 성분의 농도는 초기

표 1 배관퇴적물의 생성 원인성분 및 작용

성분	합량	작용
산소	0.1 ~ 1.0 vol%	- 배관부식 원인물질 - 황화수소 및 시안화수소를 산화 퇴적시킴
수증기	포화	- 응축수를 형성하여 부식 및 퇴적반응을 촉진시킴
시안화수소	0.1 ~ 0.3 vol%	- 산화반응 후 배관을 부식시켜 퇴적물을 형성함
황화수소	0.3 ~ 3.0 vol%	- 산화반응 후 순수황으로 퇴적 - 산화반응 후 암모니아 및 수산화철과 착염 생성
나프탈렌 및 그 유도체	0.02 vol%	- 온도 하락시 결정화
산화질소	0.0001 vol%	- 산소 및 불포화탄화수소와 반응 점액질 생성

에는 급격하게 감소하다가 그 이후에는 서서히 감소하는 경향을 나타내는데, 이는 COG내에 함유되어 있는 수분이 초기에는 빠르게 응축되는 현상과 일치한다고 생각된다.

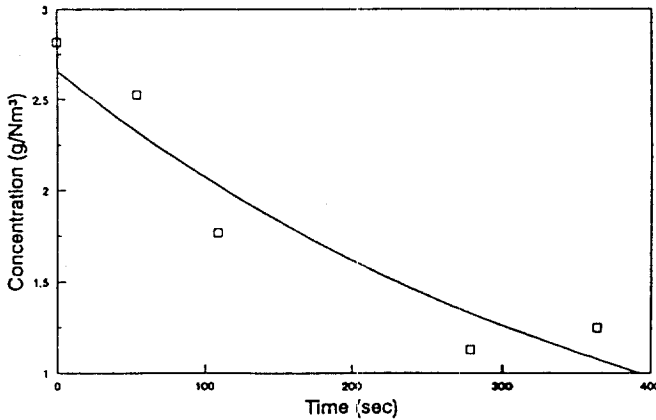


Fig.1 Variation of H<sub>2</sub>S conc. along COG pipe.

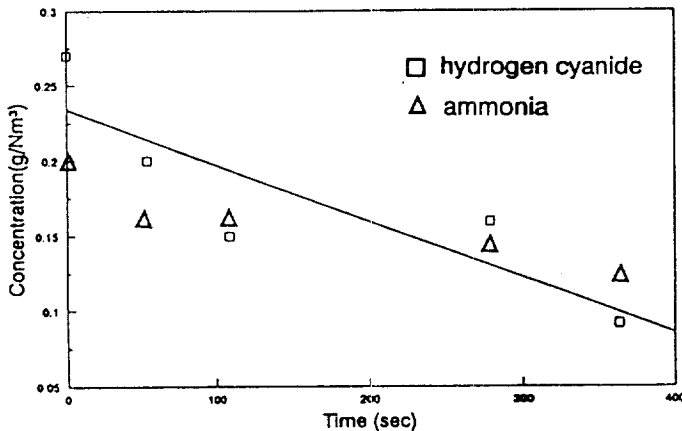


Fig.2 Variations of HCN and NH<sub>3</sub> conc. along COG pipe.

**배관 퇴적물 분석**

배관 퇴적물은 COG 정제공정 이후부터 말단 사용공장에 이르는 배관에서 위치 별로 채취하였으며 C, H, N, O, S 및 Fe 등의 원소 분석 및 X-ray powder diffraction, 가스 크로마토그래피에 의한 퇴적물의 구성성분 분석을 수행하였다.

Fig.3은 가스 스테이션으로부터 채취한 퇴적물에 대한 XRD 분석결과이다. 주요 구성성분은 S,  $Fe_4(Fe(CN)_6)_3$  및  $NH_4Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$  인데, 이들은 Fig.1,2에서 보았듯이  $H_2S$ , HCN 및  $NH_3$ 가 배관내에서 응축수에 용해된후 여러가지 반응경로를 거쳐 생성된 성분들이다.

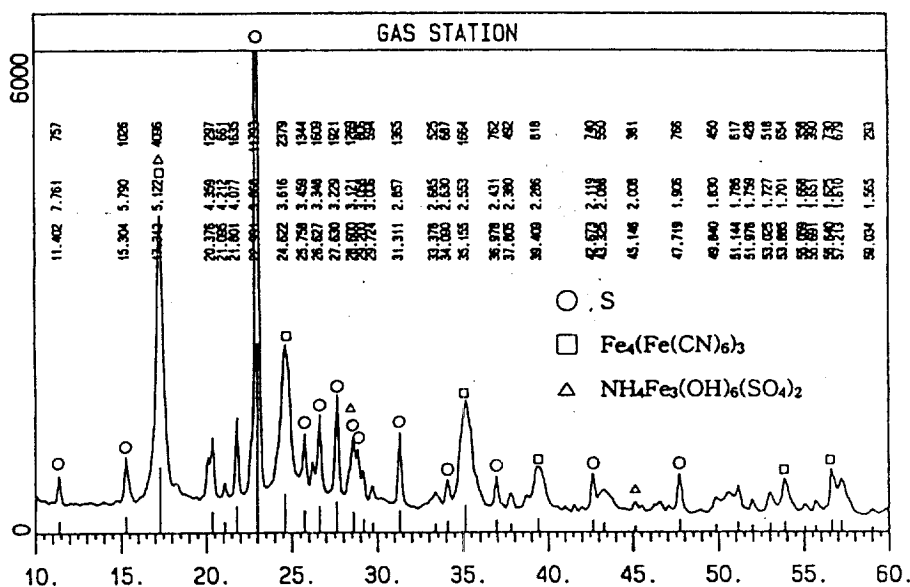


Fig.3 XRD of a deposit inside COG pipe sampled from gas station

**결론**

- 1) COG 공급배관의 주요 퇴적물은 S,  $Fe_4(Fe(CN)_6)_3$ ,  $NH_4Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$ , 나프탈렌류이다.
- 2) 시안화수소 및 암모니아의 퇴적이 황화수소의 퇴적보다 빨리 일어난다.

- 3) 나프탈렌류의 퇴적은 전 배관에 걸쳐 증발과 응축을 반복하면서 일어난다.
- 4) 배관퇴적물의 저장방법은 황화수소 및 시안화수소의 제거, 배관을 코팅하거나 재질을 바꾸는 것, 수분을 제거하는 것 등이다.

#### 참고문헌

- 1) Kohl, A. L. and F.C. Riesenfeld, Gas Purification 4th ed., Gulf Publishing Company (1985).
- 2) Gillies, W.V., Steel times 211, 400-403 (1983)
- 3) Massey, M.H., F.C. McMichael, and R.W. Dunlap, Chemical engineering, 109-113 (1976).