

## COG정제용 흡수유 열화판정 시스템 개발

이 현

포항산업과학연구원 광양연구소

Development of System for Degradation Criteria of Absorption Oil in Refining  
Coke Oven Gas

Hyun Lee

Kwangyang Lab.

Reaserch Institute of Industrial Science and Technology(RIST)

**1. 서론**

COG정제 과정을 거치면서 흡수유는 열화되어 흡수능력이 저하되는 현상을 나타내는데, 흡수유가 중합에 의해서 분자량이 증가되어 다른 화합물을 형성하게 된다. 고분자 형태의 슬러지는 배관폐쇄 및 열교환기의 효율저하의 원인이 되기도 하며, 이로 인하여 경유설비의 가동을 어렵게 한다.

본 연구에서는 흡수유의 화학성분 분석을 통하여 흡수성분량을 정량하여 비교하고자였으며, 실험실적으로 흡수유의 물리적 특성 즉 점도와 비중을 측정하여 흡수유의 열화상태를 화학성분과 함께 비교 고찰하였다.

또한 흡수유 열화판정을 위한 점도 및 비중 측정을 현장에서 직접 파이프라인에서 측정하는 흡수유 열화 판정 시스템을 개발하였다.

**2. 실험방법****2.1 흡수유 물리적 특성 시험**

흡수유의 물리적 시험은 점도와 비중을 중심으로 실시하였으며, 점도와 비중은 온도의 상관 함수로 이에 관련된 data를 확보하여 현장설치를 위한 열화 판정 시스템에 활용하고자 하였다.

본 연구에서 흡수유의 열화상태를 파악하기 위한 시험으로 화성공장 1기, 2기의 흡수유 시료를 채취하여 각각의 경우에 대해서 BROOKFIELD DV-II + 모델의 viscometer를 사용하여 온도와 점도를 측정하였다.

점도는 온도의 함수이므로 온도와의 상관성을 파악하기 위해서 온도를 변화시키면서 점도를 측정할 수 있도록 BROOKFIELD MODEL 75 의 temperature controller와 THERMOSEL 을 이용하여 온도를 변화시키면서 상온에서부터 80℃까지의 흡수유의 점도를 측정하였다. 상온에서 측정시에는 점도계의 회전수를 100rpm에서 spindle S61을 사용하였다. 또한 온도에 따른 점도변화 특성을 파악하기 위해서 승온하면서 점도와 온도를 동시에 측정을 하였고, 여기서 사용되는 Spindle 은 SC-4를 사용하였다.

본 연구에서 비중 측정은 비중부액계를 사용하였고, 전체적인 비중의 범위는 1.060~1.024이며, 각각의 조건별로 확인 한 후 사용하였다.

**2.2 흡수유 화학성분 분석**

본 연구의 흡수유 중에는 여러 종류의 화학성분이 함유된 혼합물로 구성되어 있으며, 이에 대한 분석을 실시하기 위해서 가스크로마토그래피를 사용하였다. 흡수유는 농도가 진한 상태이므로 acetone를 이용하여 흡수유의 농도를 조절하였고, 이 농도는 아세톤 50ml에 분석하고자 하는 시료를 2ml첨가하여 희석하여 분석용 시료를 제조하였다. 또한 23종의 99.9% 시약을 조합하여 표준시료를 제조하고, 흡수유중의 화학성분의 정량분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 온도에 따른 흡수유의 비중 변화

온도에 따른 흡수유의 비중의 예측하기 위해서는 on-line상에서 측정된 비중은 특정 온도에서 얼마인지가 필요하며, 현장에서 기준을 삼고 있는 40℃에서 Engler 점도를 구하기 위해서는 40℃에서의 비중을 알아야 만 계산을 할 수가 있다.

온도에 따른 흡수유의 비중을 각각에 대해서 측정하고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

상기 그래프에서 일관성을 지닌 경향을 나타낸다. 온도와 비중과의 관계의 그래프의 기울기 값

$A_j) A = \frac{\sum A_j}{N}$  로 A값을 이용이 가능하다. 이 방법이외도 온도와 비중의 관계 대한 유사성이 있는 것을 볼 수 있고, 따라서 초기 값으로 나눌 경우에 하나의 직선상으로 일치할 것이며, 이에 대한 분산된 데이터의 종합적인 기울기 이 계산을 하여 A값을 구하게 되며, A의 평균값을 취하여 계산이 가능하다.

그 방법은 물론 같은 방법으로 Normal S.G.를 구하기 위해서는 온도를 알면 계산이 가능하다. 따라서 전체적인 데이터를 종합하여 Fig.2에 나타내었다.

상기 그래프에서 종합 데이터를 최소자승법으로 기울기와 절편을 구하였다. 그 결과식을 다음에 나타내었다

$$Normal\ S.G. = Temp. \times (-0.000745) + 1.15$$

상기식을 통하여 점도의 예측이 가능하지만 일단은 기울기값은 활용하고 절편값은 측정된 온도의 값을 이용하면 더욱 정확한 예측이 가능하다.

3.2 온도에 따른 흡수유의 점도 변화

온도에 따른 흡수유의 점도의 예측이 필요하며, on-line상에서 측정된 점도는 특정온도에서의 값이 필요하게 되는데 현장에서 기준을 삼고 있는 40℃에서 Engler 점도를 구하기 위해서는 40℃에서의 점도를 알아야 만 계산을 할 수가 있다.

온도에 따른 흡수유의 점도를 각각에 대해서 측정하고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 점도관계의 예측은 다음과 같은 방법을 사용한다.

Fig. 3에서 나온 결과를 통하여 점도가 높을 때와 신흡수유의 경우에 대해서 2차함수로 각각에 대해서 함수의 수식을 구한다. 구해진 F1(T)와 F2(T)에 대해서 on-line 상에서 온도 T에서 점도가 구해지면 그때의 점도값이 두함수값의 차이를 계산하고, R1과 R2값을 계산하게 된다. 이것을 특정온도(40℃)에서 두함수값의 차이를 계산하고 이전에 측정하여 계산한 R1과 R2를 이용하여 점도값을 예측하게 된다. 이에 관련된 내용을 Fig. 4에 나타내었다.

Polynomial Regression을 하여 함수를 구하였다  $V = A + B1*T + B2*T^2$ 로 나타낼 수 있다.

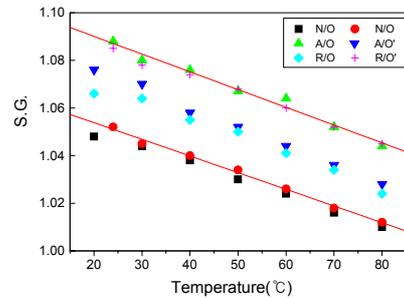


Fig. 1 온도별 흡수유의 비중 그래프

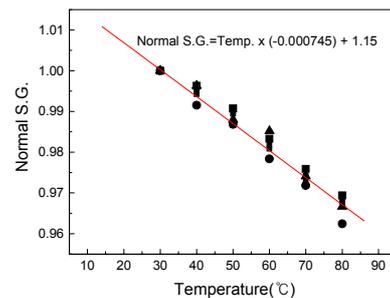


Fig. 2 기준 비중을 구하기 위한 종합 데이터

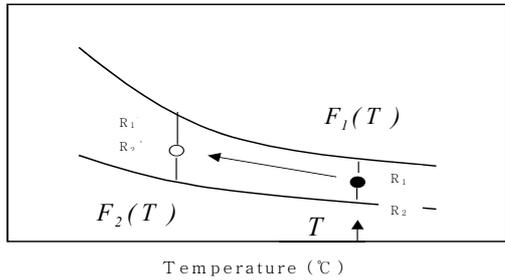


Fig. 4 온도에 따른 점도 예측을 위한 그래프

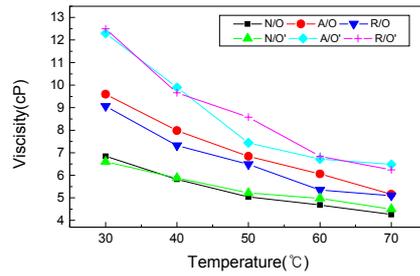


Fig. 3 온도에 따른 흡수유의 점도 변화 그래프

### 3.3 흡수유 중의 화학성분 정량화

상기의 분석결과를 통하여 흡수유의 흡수능의 비교를 위하여 기존 발표된 내용의 흡수능을 근거로 고찰하였다.

흡수능은 직접 영향을 미치는 것은 1,2 methylnaphthalence 으로 가장 중요한 성분으로 볼수 있다. 여기에서 흡수능을 전체적으로 판단하는 것은 계산에 불과하기 때문에 Quinoline에서부터 1,2 methylnaphthalence를 포함하여 Biphenyl까지의 성분의 합이 백분율이 흡수능과 직접 관련되어 있으며, 같은 개념으로 볼 수 있다.

따라서 점도와 흡수능과의 관계를 살펴보기 위해서 점도, X 축에 흡수주요성분(%)으로 나타낸 값을 기준하여 20°C에서 측정된 점도 cP값을 가지고 계산한 것으로 Fig.5에 나타내었다.

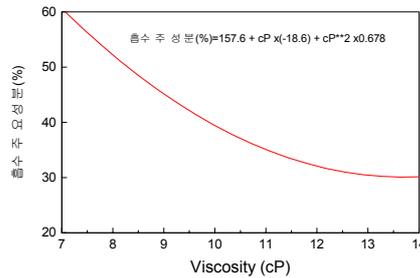


Fig. 5 흡수유 주요성분(%)과 점도관계 그래프

Fig. 5에서 흡수유 주성분은 점도가 증가하면서 화학성분이 고분화되면 흡수능이 저하되는 것으로 볼 수 있다. 관련된 식으로는 어느정도 예측이 가능하며 흡수성분이 가장 작은 것은 20°C에서 점도가 13.7 cP로 Engler degree로는 2.094이었다.

### 3.4 흡수유 열화 판정

공정내에서 점도 및 비중이 상승하는 경향을 보이는데 현장에 설치된 on-line 열화측정 시스템을 통하여 점도 및 비중을 측정이 가능하므로 온도에 따른 효과를 분석하고 계산함에 의해서 열화상태를 파악할 수 있다.

점도의 상한선을 본 연구에서 F1(T)에 해당하는 수식에 의해서 결정이 가능하며, 점도의 하한선을 신흡수유이므로 특별한 제한이 필요하지 않다. 그러나 신흡수유는 화학성분을 분석하여 흡수능 주요화학성분의 합을 계산하여 흡수유의 상태 즉 흡수능의 파악이 가능하다. 얻어진 결과를 통하여 흡수유 열화를 F1(T)에서 점도와 비중 예측값으로 Engler점도를 환산하여 그 온도에서의 100%의 열화상태로 판정하고, 그 이하의 경우는 백분율로 나타내도록 구성하였다.

#### 4. 결론

- 1) 흡수유의 화학성분 분석을 위해서 가스크로마토그래피를 통하여 주요성분으로 파악된 23종의 화학성분에 대한 표준시료를 제조하고 정량분석을 실시하였으며, 흡수능이 우수한 퀴놀린에서 비이페닐까지의 성분이 열화되어 감소하는 것으로 확인되었다.
- 2) 흡수유의 점도 및 비중의 예측을 위한 실험식을 도출하였고, 이에 따라 특정 온도에서 점도 및 비중을 환산하여 계산하는 방법을 개발하여 열화 판정에 활용이 가능하였다.
- 3) 현장에서 on-line real-time으로 측정된 온도, 점도 및 비중을 이용하여 흡수유의 상태를 점검하고, 점도 및 비중의 변동에 따른 화학성분 변동을 예측하여 흡수유의 열화 판정에 활용이 가능하였다.

#### 참고문헌

- [1] Koks I Khimiya, No. 10, pp.31-34, 1981, An Investigation of The Absorption and Polymerization Capacity of Coal Wash Oil.[1] L.A.Duval : Conference in San Francisco 1994, Extraction and processing for the treatment and minimization of wastes.
- [2] H.H Lowry, Chemistry of Coal Utilization Supplementary Volumn, John Wiley & Sons, INC. New york, 1963