

천연가스 정압기에서의 이물질 분석에 관한 연구

이승호, 백영순, 조원일
한국가스공사 연구개발원 LNG기술연구센터

Analysis of the Unknown Materials in the Regulator of the Governor Station

Seung-Ho Lee, Young-Soon Baek, Wonihl Cho
LNG Technology Research Center, R&D Division, Korea Gas Corporation

1. 서론

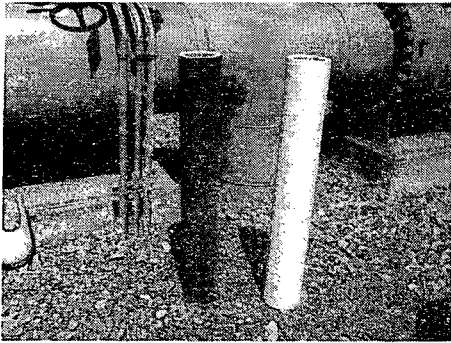
천연가스 설비중 가스필터, 정압기, 오리피스 플레이트 등에서 이물질이 발견되고 있다(Fig 1). 이러한 이물질들은 가스 필터의 교체 주기를 짧게 하며, 정압기의 압력 조절을 불가능하게 하고, 설비에 부식과 손상을 주며, 계량설비의 오차를 발생시키고 있다. 따라서 이들을 원천적으로 방지하기 위해서는 이물질 분석, 발생 원인 규명 및 억제 방안을 강구해야 할 것으로 사료된다.

가스 필터는 공급관리소의 가스 인입지점에 설치되어 있으며, 가스 필터 내부에는 가스 공급량에 따라 4~20개의 엘리먼트가 장착되어 있다. 가스 필터의 엘리먼트는 10 μ m 이상의 입자를 여과할 수 있도록 설계되어있다.

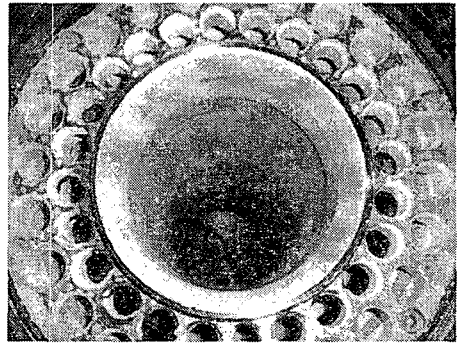
정압기에서 발견되는 이물질은 가스 필터를 통과한 물질이므로 10 μ m 이하의 크기를 지닌 것으로 볼 수 있다. 정압기는 70~40bar에서 30~8bar로 압력을 낮추는 역할을 하는 설비로서 가스 압력의 하강으로 인하여 가스 온도가 낮아지는 지점이다. 정압기 내부에 이물질이 발생되면 압력을 조절해주는 pilot regulator 등이 오동작을 하게 되고 압력조절이 되지 않아 가동이 중단된다. 또한 결빙이 발생하는 문제를 야기하게 되고, 잦은 분해점검을 요하게 된다. 현재는 압력 조절에 문제가 발생하게 되면 분해하여 이물질을 닦아 내고 운전하거나 일부 부품을 교체하고 있다.

오리피스 플레이트(또는 계량라인)에서의 발생된 이물질은 외견상으로 검정색을 띠고 있으며, 분석 데이터에 의하면 탄소와 철 성분이 많이 포함되어 있다. 가스 필터를 지나 정압기를 통과한 이물질이 오리피스 플레이트나 터빈 유량계의 전단 스트레이너(strainer)에 걸린 경우가 종종 발견되어 청소 후 사용한다.

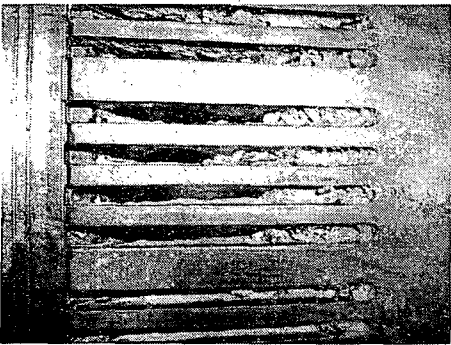
본 연구에서는 정압기를 비롯한 천연가스 설비에서 발견되고 있는 이물질의 분석을 수행하고, 이물질의 발생 원인과 대체 방안을 제시하고자 하였다.



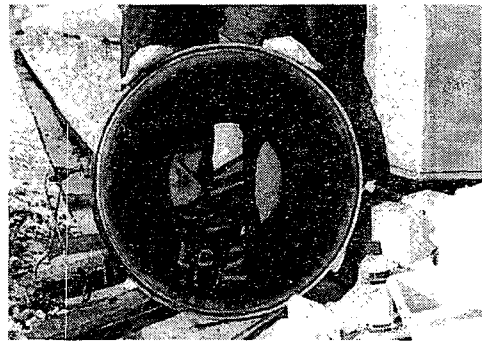
(A)



(B)



(C)



(D)

Figure 1. 가스 필터(A), 정압기(B,C) 및 오리피스 플레이트(D)에 부착된 이물질

2. 이론 및 배경

2.1. 해외 발생사례

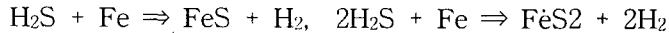
현재까지 해외의 천연가스 배관 및 설비에서 발견되는 이물질에 대한 조사 결과 크게 두 가지 종류로 구분할 수 있다. 한 가지는 Black powder로 불리는 황화철이며, 다른 하나는 Yellow powder로 알려진 황성분이다.

2.1.1. 검은색 입자 (Black Powder)^{1,2)}

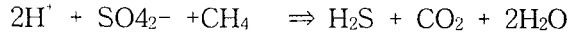
1998년 GMRC의 Baldwin이 발표한 자료에 의하면 천연가스 배관과 설비에서 가장 많은 오염 문제를 발생시키는 물질이지만 정확한 원인 규명이 이루어지지 않아 이를 "Black Powder" (오염물과 혼합된 황화철의 여러 가지 형태)라고 정의했다. 흔히 황화철은 배관 내에서 화학적 원인과 미생물 요인에 의하여 발생하는 것으로 보고되고 있으며, 황화철은 천연가스의 유동으로부터 쉽게 걸러지지 않고, 일정 조건에서는 발화할 수는 물질이다.

황화철은 Pyrrhotite($Fe_{1-x}S$, $0 < x < 0.2$), troilite (FeS) 등 다양한 형태로 존재하며, 잘 부서지기 때문에 마이크로 이하의 크기로 존재할 수 있다. 황화철은 황화

수소(H₂S)가 배관 내에서 철과 쉽게 반응하여 형성된다. 특히 수 퍼센트의 수분(약 3에서 9%)이 존재하면 반응이 잘 일어나서 pyrite (FeS₂)로 형성된다.



미생물 유도 부식(MIC)도 배관 내에서 발생하는 심각한 부식의 형태로 검은색 입자 또는 황화철을 발생시킨다.



그러나 FeS (또는 FeS₂)의 존재가 MIC의 존재를 반드시 의미하는 것은 아니다. 저분자량의 mercaptan도 황화철을 형성할 수 있다고 알려져 있다. 천연가스 설비관련 회사에서 black powder의 발생이 다수가 보고되고 있다.

2.1.2. 노란색 입자 (Yellow Powder)³⁾

가스배관 및 설비에서 발견되는 이물질로 보고 되는 것 중의 하나는 노란색 이물질로 황에 대한 것이다. 황은 다른 이물질들이 설비에 미칠 수 있는 영향과 더불어 산성비와 같이 대기오염을 일으키는 환경 문제도 포함하고 있다. 황 원소 중 S₈에 대한 보고서가 있으나 정확한 발생 메카니즘은 규명되어 있지 않다. 터빈 유량계에 S₈의 침착은 2% 이상의 계량 오차를 발생한다는 보고도 있다. 천연가스 공급 시스템내의 황 원소의 침착은 승화 과정의 결과로 보고 되고 있다. Chesnoy 등은 황의 형성을 막기 위하여 가스의 냉각 속도를 조절해야 한다고 언급하고 있다.

2.2. 한국공사의 이물질 관련 연구

조용범 등은 '천연가스 공급기지내 가스필터 성능 개선에 관한 연구'에서 공급관리소에 설치되어 있는 가스 필터에서 제거되지 않고 계량기나 밸브 등에 도달된 이물질의 입자 크기가 필터 mesh 크기보다 미세한 것으로 보고하였다⁴⁾. 이에 따라 필터 엘리먼트의 크기에 따른 포집효율과 차압발생을 분석하였다. 이 보고서에서는 5 μ m의 필터 엘리먼트가 가장 적절한 것으로 보고한 바 있다. 발견된 이물질의 성분 분석이나 발생원인 규명보다는 입자 크기와 필터 성능의 관계에 대하여 집중적으로 조사되었다.

이승준 등은 오염물과 맥동압력에 의한 계량오차 분석 및 대책 연구에서 사내 오염물 발생현황 조사 및 발생원 추적과 오염물이 오리피스 플레이트에 부착시 계량오차에 미치는 영향에 대하여 보고한 바 있다.⁵⁾ 현재까지 시도되었던 분석 결과를 살펴보면 계량라인에서는 탄소 계열의 유기성분이 무기 성분보다 많았고, 필터에서 수거된 이물질에는 철과 실리콘 계열의 무기성분의 함량이 더 많은 것으로 나타났다.

3. 결과 및 토론

3.1. 분석기기 및 방법

정압기 본체, 파이롯 레귤레이터 및 정압기 후단 배관에서 수거한 이물질은 아세톤에 용해하여 GC/MS(Varian, Star 3600/Saturn 2000)로 분석하였다. 시료의 열분석은 TGA(TA instrument)로 수행하였다. CHNOS 원소분석은 한국화학시험연구원에 의뢰하여 분석하였다.

3.2. 가스필터의 이물질

이전 조사에 의하면 가스필터에서 발견된 이물질의 대부분이 무기물로서 토사 성분으로 사료되며, 극히 일부 유기화합물이 포함된 것으로 보인다. 배관 시공시나 이설시 유입되는 토사와 배관 내부에 도장된 타르 에폭시 성분 일부가 접착력 약화로 유출된(bleeding) 입자(particle) 및 기체는 배관을 따라 이동하다가 입자상태의 물질은 모래, 녹 등 배관 내의 다른 이물질과 함께 공급관리소 가스필터에 여과된 것으로 추정된다. 나머지 기체 성분은 가스필터를 지나 정압기와 오리피스 플레이트까지 이동한 것으로 판단된다. 따라서 가스필터에 걸러진 이물질은 대부분 무기물이며, 일부 유기 화합물은 무기 화합물의 표면에 응축되어 검출되는 것으로 사료된다.

3.3. 정압기에서의 이물질

정압기 코어 후단, 정압기 후단 배관 및 pilot regulator에서 발생된 이물질은 외관상으로 노란색 입자이며, 부취제와 유사한 냄새로 인하여 황화합물로 추정되어 왔다. 그러나 정압기에서 수거한 이물질은 대부분 아세톤에 녹는 유기 화합물이었으나 일부 정압기에서 수거한 이물질은 약 3% 정도 용해되지 않는 물질이 포함되어 있다. (Table 1참조)

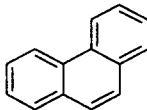
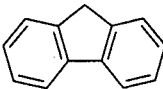
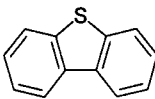
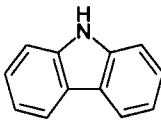
GC/MS 분석 결과를 보면 검출된 수십 종의 성분이 Phenanthrene와 같은 방향족 유기화합물인 것으로 나타났다. 본 실험에서 검출된 주요 성분은 Table 2에 실었으며, 이 성분들은 콜타르 (coal tar)에서 흔히 발견되는 성분들이다.

또한 이물질을 열분석기에 의해 얻은 데이터로부터 열분해 온도 300℃에서 90% 달하는 무게 감량이 이루어졌음을 알 수 있었으며, GC/MS에서 분석된 방향족 유기화합물의 끓는 점이 300℃ 부근임을 감안할 때 타르 중 방향족 유기화합물일 것으로 사료된다.

Table 1. CHNOS 원소분석기에 의한 성분표

원소	C	H	N	O	S	회분	계
wt%	88.4	5.93	0.00	2.30	0.28	3.01	99.92

Table 1. GC/MS에 의한 주성분표 및 물성

Name	Phenanthrene	Fluorene	Dibenzothiophene	Carbazole
Formula	C ₁₄ H ₁₀	C ₁₃ H ₁₀	C ₁₂ H ₈ S	C ₁₂ H ₉ N
Molecular Weight	178.23	166.22	184.26	167.21
m.p. ^{a)}	100	114-116	97-100	243-246
b.p. ^{a)}	340	298	332-333	355
Chemical Structure				

a) Aldrich Handbook

분석 결과를 보면 이물질의 주성분은 대부분 타르에서 흔히 발견되는 방향족 화합물임이 판명되었다. 이러한 이물질은 앞서 설명하였듯이 배관 내부의 타르 에폭시 성분 일부가 접착력 약화로 유출된(bleeding) 타르 성분의 입자(particle)는 가스필터에 걸려져서 제거되고 휘발성이 강한 타르 성분의 이물질들은 비교적 높은 온도에서 운전되는 가스필터를 통과하여 기체 상태로 정압기 내부까지 도달하게 된다.⁶⁾ 이러한 이물질은 가스히터를 거치면서 고압, 고온 상태에서 정압기에 의한 압력 강하로 말미암아 기체상태의 이물질 온도가 낮아지면서 기체가 고체상태로 승화하여 정압기 부근 설비에서 반고체 형태로 축적된다. 이와 같이 정압기 부근 장비에 흡착된 이물질이 계속 누적되면서 고체물질 형태로 변형되는 것으로 판단된다. 이러한 현상들은 신규 배관 설치 후 특히 많이 발생되는데, 이는 신규 배관 내 타르 에폭시계 성분내 휘발성이 강한 방향족 화합물이 초기에는 다량 함유되어 있다가 점점 적어지기 때문에 배관이 설치된 초기, 배관 이설 등의 작업시 새로 설치된 배관으로부터 많이 발생된다.

다른 하나의 원인으로는 배관의 피킹 작업으로 인하여 많은 이물질이 발생된 것으로 사료된다. 흔히 정압기에 약간의 노란색 이물질이 발견되었지만 일부 지점에서는 이물질의 발생량이 단시간에 급격히 증가한 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 피킹 작업의 시기와 일치하여 다량의 이물질 발생이 피킹 작업과 밀접한 관계가 있는 것으로 추정할 수 있다. 피킹 작업으로 타르 에폭시계 성분으로 코팅된 배관 표면을 세척함으로써 타르 에폭시계의 휘발성 성분이 표면으로 노출되어 신규배관에서 발생하는 현상과 유사한 결과를 일으킨다.

또 다른 원인으로는 공급관리소 전단 압력상승으로 인한 큰 차압 발생은 정압기 전·후단 온도를 급격히 낮추는 결과를 초래하므로 기체 상태의 이물질을 더 많이 승화시키는 원인으로 보인다. 특히 경남지역의 경우 관말 공급관리소 전단의 압력이 상대적으로 낮았으나 통영생산기지의 운전이 개시됨에 따라 전단

압력이 70bar로 증가하였으며, 생산기지에서 직접 공급받는 관리소의 경우도 전단압력의 증가로 이물질이 급격하게 발생될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

정압기 등에서 발견되는 노란색 입자는 Phenanthrene과 같은 방향족 화합물이었으며, 이것은 배관 내부에 코팅된 타르 에폭시 도료로부터 유출된 것으로 판단된다. 이물질 발생을 최소화하기 위해서는 활성탄 흡착제를 가스 필터에 적용하여 이물질을 제거하는 방법과 피깅 등을 통하여 배관 내부를 세척하는 방법이 있다. 또한 가스 필터에 역배수(backflushing) 또는 자동 세척 시스템을 도입하는 것도 이물질 발생량을 줄일 수 있다.

5. 참고문헌

1. Richard M. Baldwin, "Black Powder" in the gas industry - source, characteristics and treatment, GMRC, May (1998)
2. Richard M. Baldwin, Here are procedures for handling persistent black-powder contamination, *Oil & Gas Journal*, Oct. 26. (1998)
3. Andre-Bernard Chesnoy, David J. Pack, S8 threatens natural gas operation, environment, *Oil & Gas Journal*, Apr. 28. (1997)
4. 조용범, 전경수, 허재영, 유경훈, 천연가스 공급기지내 가스필터 성능개선에 관한 연구, *KIGAS*, 2(1), 47-52, (1998)
5. 이승준, 오염물과 맥동압력에 의한 계량오차 분석 및 대책 연구 (Part II : 오염물에 의한 계량오차 분석 및 대책연구), 한국가스공사, 보고서
6. Lloyd M. Smith, *Generic Coating Types - chapter 6 Coal tars and asphaltics*, technology publishing company, (1996)