

천연가스용 배관에서 부취제의 흡착 특성에 관한 연구

김영근, 전창진, 박교식, 송택용*, 이승호*, 백영순*
한국가스안전공사, *한국가스공사

A study on the characteristics for adsorption of the odorants in natural gas pipe line

Younggu Kim, Changjin Jun, Kyo-shik Park,
Taek Yong Song*, Seung Ho Lee*, Young Soon Baek*
Korea Gas Safety Co., Korea Gas Co.*

1. 서론

가스산업은 19세기 초에 시작되었으며 당시에는 광산의 석탄가스를 중심으로 조명용으로 사용되었다. 석탄가스와 달리 천연가스는 소비지와 생산지 사이로부터 먼 거리를 수송할 수 있는 기술이 발달하지 못하여 유용하게 쓰이지 못하였다. 오히려 폭발 등의 위험성으로 인하여 골칫거리가 되곤 하였다. 그러나 철관, 옥시아세틸렌 및 전기용접 기술의 발달로 원거리까지 천연가스를 운반하는 기술이 발달하면서 천연가스의 소비량은 급격히 증가하였다.

국내에서는 1986년 평택화력발전소에 천연가스를 공급한 이후 연평균 18.7%의 비율로 사용량이 꾸준히 성장하여 1999년에는 1,265 만톤을 천연가스를 소비하였다. 가스의 안전한 사용을 위하여 가스 발생시 누출을 즉시 인지할 수 있도록 ppm 단위의 부취제를 미량 첨가한다. 가스의 종류에 따라 첨가하는 부취제의 종류는 다르다. 국내의 정유사/가스수입사 혹은 도시가스제조사는 Figure 1.에 나타낸 물질을 단일 혹은 혼합물로 천연가스나 액화석유가스에 첨가하고 있다.

천연가스는 액화석유가스와는 달리 공기보다 가벼워서 가스누출시 쉽게 날아가며 발화온도도 높아 폭발의 위험성이 적어 상대적으로 안전하나, 밀폐된

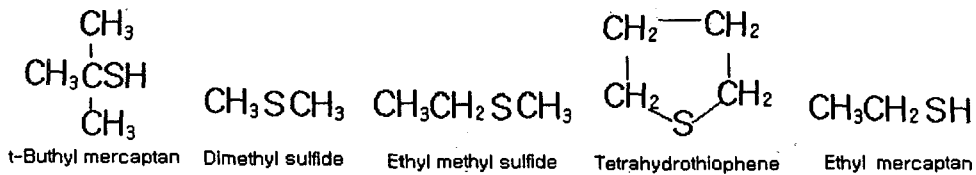


Figure 1. Chemicals used as gas odorants

공간에서는 가스 누출시 여전히 폭발의 위험성이 존재하므로 가스 누출감지를 위하여 냄새나는 물질을 천연가스에 미량 혼합한다. 가스공사에서는 1994년 이후로 혼합부취제로서 THT/TBM(70/30)을 12~20mg/Nm³의 비율로 혼합하여 천연가스를 공급하고 있다. THT를 단독으로 천연가스에 혼합할 때보다 혼합부취제로 혼합할 때, 약 10배정도의 취기상승효과가 있지만, 혼합부취제의 성분중 TBM은 THT에 비하여 상대적으로, 배관에서 높은 흡착성을 띠는 것으로 알려져 이에 대한 정밀한 연구가 요청되었다.

2. 실험

(1) 시료의 준비

THT(97 %이상)와 TBM(97 % 이상)은 일본의 (주)화광약품에서 구입하였다. 표준가스는 자체적으로 Mass Flow Controller를 사용하여 테들러백에 질소가스(순도 99.9 % 이상)를 일정량(약 5리터) 채운 후 가스채취용 미세주사기를 사용하여 황화합물을 넣어 제조하거나, 한국표준과학연구원에서 구입하였다.

(2) 분석 방법

분석장비는 초미량황검출기가 장착된 가스 분석기 (HP6890 series II / SCD)이며, 분석조건은 다음과 같다. 분리관은 HP-1(Supleco 2-4158 SPB, SulfurTM : 30m 길이, 내경은 0.32mm, 필름의 두께는 4.00µm)을 사용하였다. 운반기체(carrier gas)는 질소를 사용하였고 공기·수소 등을 사용하였다. 시료주입은 0.5ml 용량의 가스 주입용 주사기를 사용하여 수행하였으며 시료주입구의 온도는 100 °C로 하였다. 검출기의 온도는 800 °C이었으며, 오븐의 온도조건은 다음과 같다. 40 °C에서 1분간 머무르게 하였으며, 130 °C까지 분당 15 °C씩 온도 증가시키고, 130 °C에서 5분간 유지하며 분할 조건(20:1)으로 시료를 분석하였다.

초미량황검출기는 크로마토그램의 면적과 농도 사이의 상관관계는 직선성을

따는 것으로 알려졌으며 실제 우리의 표준 가스 분석에 의하여도 $r^2 > 0.996$ 의 값을 보여 주었다.

우리의 가스 시료 주입 조건을 0.5cc로 하였을 때 다음의 값으로 회귀하였다.

TBM의 경우

$$C(\text{ppm}) = 3.92 \times 10^{-3} + 2.81 \times 10^{-5} \quad r^2 = 0.996 \quad (1)$$

THT의 경우

$$C(\text{ppm}) = 7.646 \times 10^{-2} + 3.086 \times 10^{-5} \quad r^2 = 0.999 \quad (2)$$

위의 두 식의 검광선을 통하여 각 지역별로 부취제 농도를 조사하였다.

3. 결론

부취제의 흡착특성이 성향 파악을 위하여 가스배관의 길이에 따라 도시가스 시료를 분석한 결과를 Fig. 2, Fig. 3에 나타내었다.

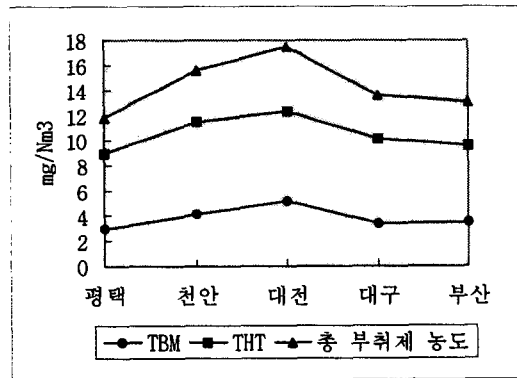


Fig 2. The Distributions of concentrations for Odorants

가스공사 인수기지 근처에 있는 평택지역의 부취제농도는 다른 지역보다 오히려 작게 나타남을 알 수 있었다. 천안과 대전 지역의 부취제농도에서 가장 높은 값을 보여 주고 있으며 대구 지역 이후로는 부취제 농도의 감소 현상이 나타났다. 가장 높은 부취제 농도 값을 보여 주고 있는 대전지역은 LNG 인수기지에서 평균적으로 첨가하는 $15\text{mg}/\text{Nm}^3$ 의 값보다 16.6% 정도 증가된 $17.5\text{mg}/\text{Nm}^3$ 의

부취제 농도가 검출되었으며 평택지역은 TBM의 경우 약 35 %정도, THT의 경우 15% 정도의 부취제 농도 감소, 대구 및 부산지역으로 갈수록 TBM은 약 24 % 정도, THT의 경우는 약 6%의 부취제가 흡착되었다. 그러나 배관의 사용 연도가 길어짐에 따라 가스공사에서 관리하는 농도인 12~20mg/Nm³에 대하여 모두 적합하였다. 인수기지의 THT/TBM의 농도비율이 2.32 인 것과 비교하여 볼때 전 지역에서 부취제 농도 비율은 이보다 큰 값을 보여 주고 있으며 특히 평택 지역에서 가장 그 비율이 컸다. 농도비율이 가장 작은 대전지역을 제외하면 그 값이 2.8~3.0에 해당되어 TBM의 흡착비율이 THT에 비하여 상대적으로 높음을 알 수 있었다.

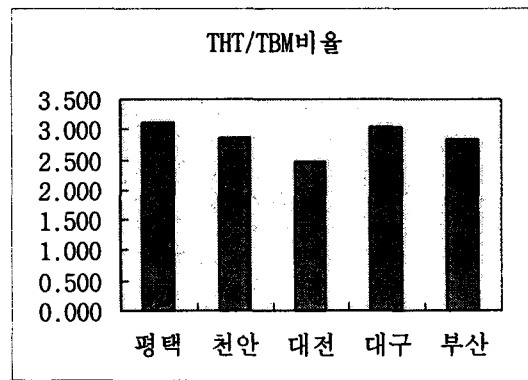


Fig 3. The ratios of odorant mixtures

부취제의 흡착이 가장 높은 평택의 경우 THT에 비하여 상대적으로 TBM은 20 % 정도 흡착이 높게 일어나기 때문에 현재 혼합부취제 THT:TBM 비율(7:3)에서 TBM의 비율을 소량 높여 부취제를 첨가하는 것이 필요하다고 사료된다.(그 외 지역에서도 평균적으로 TBM의 흡착율이 약 20%정도 크다.)

4. 참고문헌

1. Robertson, Seth T. "History and purpose of Gas Odorization", Institute of Gas Technology, July 12-15,(1976)
2. Robertson, Seth T. "History and purpose of Gas Odorization", Institute of Gas Technology, August 18-21(1980)
3. 연료가스내 부취제 적정 농도 관리개선방안에 관한 연구, 한국가스안전공사 (1997)