

차아염소산나트륨을 이용한 천연가스 부취냄새 효과적 탈취방법 연구

임형덕
인제대학교 보건안전공학과

A Study on Effective Removal Method of Odorant Smell in Natural Gas using Sodium Hypochlorite

Hyung-Duk Lim

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Inje University

요 약 도시가스 회사는 설비의 유지보수 및 점검을 수행할 경우에 가스를 방산하는 경우가 있는데, 가스누출 오인으로 신고 및 주민불안이 발생하게 됨에 따라 활성물질을 통한 천연가스의 부취냄새를 효과적으로 탈취하는 방법을 연구하는데 그 목적을 두었다. 본 연구에서는 천연가스 부취냄새 탈취를 위해 활성물질인 차아염소산나트륨을 이용한 산화반응을 통해 천연가스 부취제와 활성물질간 효율적 혼합방법을 위해 간이 탈취방산장치를 제작하여 현장에서 실험을 통해 부취농도를 확인하였다. 탈취실험장치의 기본원리는 방산되는 가스(0.8~1.0MPa)의 에너지를 이용하여 활성물질용액이 첨가되도록 하여 가스 내 부취제와 혼합과정을 거친 후 방출구를 통해 대기로 방산된다. 도시가스 부취제의 활성물질인 차아염소산나트륨을 이용하여 산화반응을 통해 벤치리와 혼합용기의 직렬연결방식을 적용하여 제작한 장치를 통해 현장에서 효과적으로 부취냄새를 제거할 수 있었다. 하지만, 실질적인 효과를 거두기 위해서는 도시가스의 다량과 고압에서 방산되는 조건에서의 적용하는 문제해결 과제가 남아 있다.

Abstract Intentional releases occur frequently during maintenance in gas supplying companies, which may result in unpleasant odors, and the possible mistaken belief of a gas accident. Therefore, this study developed a chemical process for effective odorant removal in natural gas using an active chemical that is released intentionally during maintenance and inspection. To develop an effective treatment process for removing the odorant from released natural gas, the effluent concentrations of the odorant in the released gas were measured after a chemical oxidation reaction with a sodium hypochlorite solution in a compact gas scrubbing equipment newly devised in this study. The device was based on a mixed gas vent after the solution inject odorant in the gas through the energy of the venting gas. The cascade combination of a venturi pipe and mixing chamber was developed to remove the odorant effectively from the purposely-released natural gas using an oxidative reaction between the mercaptan compounds (odorant) and the sodium hypochlorite solution. On the other hand, the developed method could be applied limitedly to a relatively small gas release from a low-pressure source. Further studies will be needed to apply the developed process to a large-scale gas release from a high-pressure source.

Keywords : Odorant, Active chemical, Venturi, Oxidative reaction, Sodium Hypochlorite

본 연구에 아낌없이 도움주신 설비보전팀과 기계팀 회사동료분들께 진심으로 감사드립니다.

*Corresponding Author : Hyung-Duk Lim(Inje Univ.)

Tel: +82-10-4015-1299 email:neo-crash@naver.com

Received April 5, 2018

Accepted June 1, 2018

Revised (1st April 30, 2018, 2nd May 14, 2018)

Published June 30, 2018

1. 서론

부취제(Odorant)는 일종의 첨가제로써 위험물질, 가연성 가스등에 첨가하여 이의 누출시 수반될 가능성이 있는 발화 또는 안전사고를 방지하는 목적으로 사용된다. 따라서 청정연료인 무색, 무취의 천연가스의 사용상 안전성을 증대시키기 위하여 천연가스에 부취제를 일정량 첨가시켜, 누출시 사용자가 이를 후각으로 인지하여 안전한 동작을 취함으로써 불의의 사고를 미연에 방지시키는 일종의 경고취 첨가제로 이용되고 있다. 보통 도시가스 또는 액화석유가스(LPG)에는 가스 누설시 경고성 물질로 유기 황화합물을 사용하고 있다[1].

Table 1. Current situation of using domestic and foreign odorants

Company(Nation)	Sort of Odorant	Injection concentration
KOGAS	THT 70% + TBM 30%	12~20mg/m ³
TGC(JAPAN)	DMS 50% + TBM 50%	10mg/m ³
OGC(JAPAN)	DMS 50% +TBM 50%	14mg/m ³
EU	THT 100%	25mg/m ³
USA/CANADA	TBM + Mercaptan	5~16mg/m ³

현재 국내외에서 사용하는 부취제 사용현황은 Table 1과 같으며, 가스사업자에 따라 다른 부취제를 첨가하고 있다. 주입기준량은 업체에서 자율적으로 정하여 관리하고 있으며, 우리나라의 부취제 주성분은 THT[C₄H₇HS]와 TBM[(CH₃)₃CSH]을 사용하고 있다[2].

일반적으로 도시가스 공급관리소에서는 비상사태 또는 가스공급설비의 정비, 배관이설공사 등 계획된 작업을 수행할 경우 가스배관 및 설비내에 있는 가스를 대기중으로 안전하게 방출하기 위한 목적으로 방산탑(방출구 등)을 설치하여 운영하고 있다. 하지만, 천연가스 방산으로 인한 부취제 냄새는 가스냄새로 일반인들이 인식하고 있으며, 가스 방산시 주위 인가 등에서 도시가스 누출 오인으로 신고 및 주민불안이 발생하는 문제점을 초래하게 되어 가스설비 운영에 상당한 어려움이 지속적으로 발생되고 있다.

이에 부취제에 대한 활성물질의 기술적 가능성을 검토하여 천연가스의 부취냄새를 효과적으로 탈취하는 방법을 찾고자 하였고, 본 연구에서 사용된 산화법은 물이나 중화제로 제거하기 어려운 악취물질을 산화제로 분해

처리하여 제거하는 방법으로 차아염소산나트륨, 염소, 오존 등이 주로 사용되고 있다. 산화법의 경우 악취물질 가운데 암모니아, 황화수소, 메르캅탄, 아민류 등이 주 대상 가스이다. 산화제로는 기상산화제와 액상산화제 및 고상산화제가 있는데 대표적인 기상산화제로는 오존(O₃)이 있고 액상산화제로는 차아염소산나트륨(NaOCl), 차염소산(ClO₂) 및 과산화수소수(H₂O₂)등이 있으며 고상산화제로는 산화망간(MnO₂)가 있다. 일반적으로 산화제의 산화속도는 반응계의 온도 및 가스의 농도에 관계되는데, 일반적으로 기상산화제가 액상산화제보다 훨씬 빠른 산화속도를 갖는다[3,4].

일반적으로 악취는 각 성분들이 저농도 영역에서 조합되어 나타나는 경우가 많기 때문에 탈취장치는 여러 가지 방식의 조합으로 구성되어져야 한다[4].

2. 연구방법

본 연구에서는 활성물질을 이용한 산화법을 통해 천연가스 부취냄새를 제거하기 위해 활성물질로 차아염소산나트륨을 사용하였는데, 천연가스 부취제와 활성물질 간 효율적 혼합방법(분사, 주입 등)과 이에 수반된 원활한 실험을 위해 유사연구사례의 흡착장치와 탈착장치도를 참고하여 간이 탈취방산장치를 제작하여 현장에서 THT+TBM 가스전용 이소부탄(i-C₄H₁₀) 정밀가스검지기(COSMOS XP-3160, 0~5,000ppm)를 통해 부취농도를 확인하였다[5].

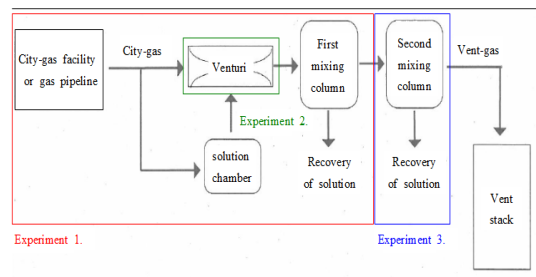


Fig. 1. Whole concept diagram of device

탈취장치의 기본 작동원리는 방산되는 가스(0.8~1.0MPa)의 에너지를 이용하여 진공을 형성하여 차아염소산나트륨 용액용기의 압력을 하강시켜 용액이 첨가되도록 하여 가스 내 용액을 혼합시키며 용액과 혼합된 가

스는 화학반응($R-SH + 4Na_2ClO \rightarrow Na_2SO_4 + 4NaCl$, R은 탄화수소계, SH는 머캡탄계 [6])을 통해 혼합기(Mix Column)내 노즐을 통과하면서 재 혼합과정을 거친 후 산화분해(C,H)시켜 제거 후 방출호스를 통해 천연가스가 대기로 방산되는 구조이며, 실험조건에 따른 결과를 토대로 장치를 Figure 1과 같이 보완하면서 활성물질과 혼합의 최적 방안을 도출하였다.

3. 연구결과

가스공급설비 정비작업에 방산시설을 통한 천연가스 방출이 수반되는 회수는 연평균 30회로 가스회수장치를 사용하지 않을 경우 정압기와 관련된 보수는 PV밸브와 방출호스를 연결하여 배관내 잔류 방산가스량은 $50Nm^3$, 기타밸브는 $20Nm^3$ 정도이며, 가스회수장치를 사용할 경우 방산가스량은 절반정도로 줄어든다. 일반적인 보수작업의 경우, 안전한 작업을 위해 천연가스를 방출하는 시간은 질소가스 치환 전까지 평균 10분내 종료되며, 방산되는 가스의 압력은 0.8~1.0MPa에서 이루어진다.

천연가스 부취제와 활성물질간 효율적 혼합방법(분사, 주입 등)을 도출하기 위해 간이 탈취방산장치를 제작하여 실험조건에 따른 결과를 토대로 장치를 보완하면서 실험을 진행하였고 그 결과는 아래와 같다. 또한, 차아염소산나트륨의 산화작용에 대한 장치의 부식이 우려되어 304SUS 재질을 사용하여 제작하였다.

3.1 일반 배관과 혼합기 1개로 구성(실험1)

활성물질 탈취액과 도시가스를 일반 원통배관을 통해 혼합기(Mix Column)에 혼합하였을 경우, 노즐을 설치하였으나 압력에 의한 빠른 이송속도로 혼합이 잘되지

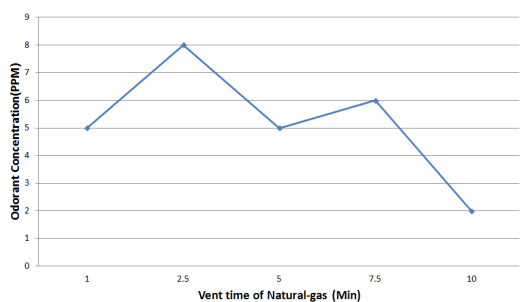


Fig. 2. Odorant concentration of vent time(Test 1)

않아 방산되는 작업시간동안(평균 10분)의 부취농도가 Figure 2와 같이 2~8ppm이 측정되어, 일반적으로 도시가스 배관에 첨가된 부취농도 수준이었다. 이 과정은 2회 실시했으나 동일한 결과를 나타내어 실험장치의 개선이 즉시 요구되었다.

3.2 벤츄리관과 혼합기 1개로 구성(실험2)

실험1에서 발생한 혼합문제를 해결하기 위해 일반배관을 벤츄리관으로 변경하여 방산되는 가스(0.8~1.0MPa)의 에너지를 이용하여 벤츄리관에서 진공을 형성하여 차아염소산나트륨 용액용기의 압력을 하강시켜 벤츄리에서 용액이 첨가되도록 하여 가스 내 용액을 혼합시키며 용액과 혼합된 가스는 혼합기(Mix Column)내 노즐을 통과하면서 과잉혼합 용액은 응축되고 동시에 재 혼합과정을 거친 후 방출호스를 통해 대기로 방산되도록 했다.

벤츄리(Venturi)관이란 배관의 굵기가 서서히 축소되었다가 확대되는 관을 말한다. 배관내의 넓은 통로에서의 압력과 좁아진 통로에서 낮아진 압력과의 압력차이로 인해 유체가 좁은 통로 쪽으로 빨리 올라가서 생기는 현상으로 이를 벤츄리 효과라고 하고 이를 수리학적으로 해석한 것을 베르누이 정리라고 한다(Figure 3).

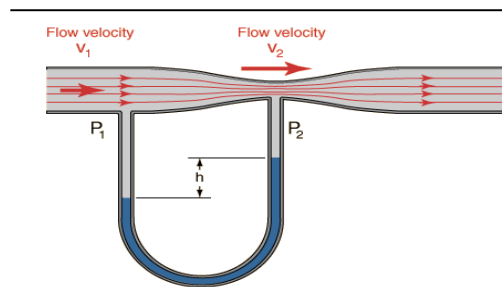


Fig. 3. Venturi effect with Bernoulli's equation

따라서, 좁아지는 벤츄리관에서는 공기의 흡입속도가 증가하고 압력이 확 낮아진다. 낮은 압력 때문에 활성물질 탈취액이 좁은 배관으로 흡입되면서 미립화 될 수 있는데, 우리가 흔히 볼 수 있는 분무기의 원리도 이와 같으며, 도시가스 부취제와 효과적으로 혼합이 가능하였다.

이 과정에서 활성물질인 차아염소산나트륨을 활용하여 부취냄새는 많이 제거되었으나, 활성물질의 염소향이 발생하여 안정제품인 향락스(유효염소 12% 수용액)를

사용하여 2(물):1비율로 혼합하여 사용하여 염소성분 냄새를 줄였다.

하지만, 가스방산시 활성물질용액의 과잉혼합으로 혼합액이 분출되는 경우가 있어 4차례의 실험을 진행하였고, 가장 높은 수치를 나타내는 실험결과는 Figure 4와 같고, 부취농도가 1ppm이상 측정되는 경우가 일부 발생하였다.

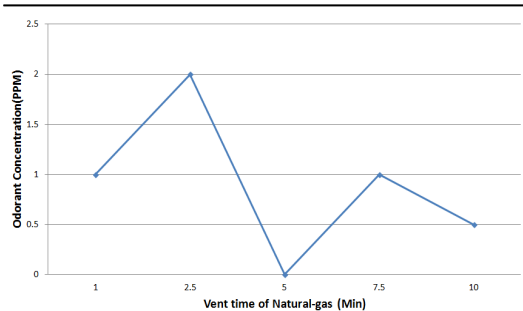


Fig. 4. Odorant concentration of vent time(Test 2)

3.3 벤츨리관과 혼합기 2개로 구성(실험3)

실험2에서 과잉혼합의 문제점 해결을 위해 기존 노즐을 통해 혼합된 가스를 대기 방산하는 방식에서 2차 혼합기를 추가 제작하여 액체는 하부로 드레인(배출)되고 기체만 상부로 토출되는 형식으로 개선하였다.

또한, 원활한 활성물질 주입을 위해 도시가스 압력이 활성물질 탈취액 용기를 지나갈 수 있도록 Tube pipe를 연결하여 중간에 조절밸브를 설치하여 혼합량을 조절할 수 있도록 하였다. 이를 통해 실험한 결과 Figure 5와 같이 도시가스 부취냄새를 완전히 제거(0ppm)할 수 있었고, 제거 확인을 위해 4차례 실험을 하였고 그 결과 동일하게 나왔다.

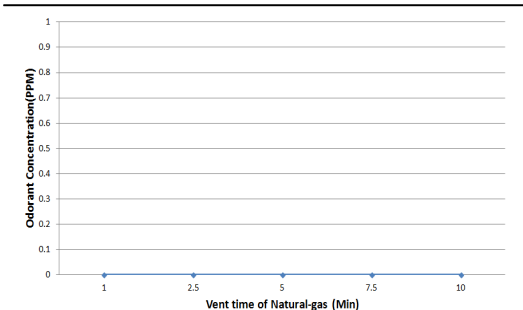


Fig. 5. Odorant concentration of vent time(Test 3)

위의 실험결과를 토대로 최종적으로 완성된 간이 부취탈취장치는 Figure 6과 같이 구성되었다.

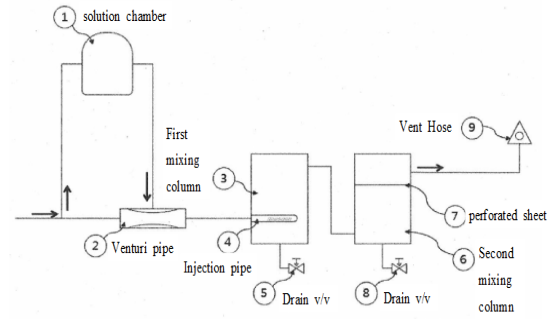


Fig. 6. Actual process diagram of device

효과적인 부취냄새 탈취를 위하여 도시가스 방산가스의 흐름속도를 변화시키는 벤츨리관②을 이용하여 도시가스에 주입된 용액은 1차 혼합기③에서 분사관④을 통과하면서 도시가스의 용액이 분사되어 효과적으로 부취제와 활성물질용액①이 혼합이 이루어지며, 혼합되지 못한 용액은 혼합기 하부로 모여지고 모여진 용액은 회수관⑤⑧을 통해 용액을 회수하도록 하였다. 2차 혼합기⑥내에 다공관⑦을 통해 가스의 흐름의 왜류로 혼합이 더욱 효과적으로 이루어지도록 하였다. 부취제가 탈취되어진 도시가스는 방출구⑨를 통해 방산하게 된다.

Figure 7은 간이 부취탈취장치를 이용하여 실제 가스 설비 보수작업 현장에서 부취냄새 제거실험과 최종 완성된 장치이다.



Fig. 7. Compact gas scrubbing equipment

3.4 고압(1.0~3.0MPa) 조건(실험4)

방산되는 가스가 고압(1.0~3.0MPa)일 경우에는 2차

례의 실험을 하였으나 속도압이 높아 실험을 위해 제작된 장치로 활성물질과 혼합이 불가하여 일반적인 배관내 부취농도(8ppm) 값이 측정되었다.

4. 고찰 및 제언

일반적으로 도시가스 공급관리소에는 설비 또는 배관 내 가스를 긴급 방산하여 유지보수 및 점검을 수행해야 할 경우에 가스를 대기중으로 안전하게 방출하기 위해 방산탑(Vent stack)이 설치, 운영되고 있다. 도시가스는 무색 무취기체로 일반적으로 누설 판별을 위해 부취제를 일정비율로 혼합하는 것을 법적으로 규제하고 있다.

천연가스 방산으로 인한 부취제 냄새는 가스 냄새로 일반인들이 인식하고 있으며, 도시가스 누출 오인으로 가스 누출신고 및 주민불안이 지속적으로 발생하는 문제점이 있어 이를 해결하고자 활성물질을 통한 부취제 냄새를 탈취하고자 하였다.

도시가스 부취제의 활성물질인 차아염소산나트륨(NaOCl)을 사용한 부취냄새 탈취과정은 방산가스(0.8~1.0MPa)의 속도 에너지를 이용하여 벤츨리관에 부압이 형성되어, 벤츨리 효과에 의해 차아염소산나트륨 용액용기의 용액과 방산가스가 혼합되고, 용액과 혼합된 가스는 다공노즐을 통해 혼합기(Mix Column)에서 재혼합 후에 재혼합 과정에서 액체 잔여용액은 드레인되고, 혼합되어 부취냄새가 완전히 제거된 가스는 방산호스를 통해 대기로 방산되는데, 방산호스 지점에서 이소부탄($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) 정밀가스검지기(COSMOS XP-3160)를 통해 농도를 측정한 결과 부취성분이 완전히 제거(0ppm)됨을 확인 할 수 있었다. 활성물질과 부취제성분과의 화학반응($\text{R-SH} + 4\text{Na}_2\text{ClO} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{NaCl}$, R은 탄화수소계, SH는 머캡탄계)후 생성되는 미량의 Na_2SO_4 (황산나트륨)과 NaCl(염화나트륨)은 농도의 희석을 위해 첨가된 H_2O (물)에 의해 10수화물 상태인 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Mirabilite)형태로 0~32.384℃에서 전량 용해되며, NaCl(염화나트륨)은 소금으로 물에 쉽게 용해된다 [7]. 안정적인 배출 처리를 위해 드레인된 물질을 방류처리시 물을 더 추가하였다.

본 연구는 도시가스 부취냄새 제거를 위해 기존 활성탄을 이용한 흡착법이나 Flare stack을 통한 연소법이 아닌 활성물질인 차아염소산나트륨을 이용한 산화법으로

시도하였다는 점에 의의가 있다고 사료된다. 하지만, 가스설비 운영상 비상상황 발생 시나 공사계획에 따른 지역별 차단밸브간의 장거리 배관 내 가스 방출을 위해 실질적인 적용효과를 거두기 위해서는 다량의 도시가스와 고압에서 방산되는 조건에서의 부취냄새를 제거해야 하는 과제가 남아 있다.

아울러, 본 연구를 진행하면서 활성물질로 일상생활에서 흔히 사용하는 락스(유효염소 4~12%의 정제 차아염소산나트륨)를 사용하였는데, 희석제와 안정제가 첨가 가능하여 안전성이 있어 액체염소에 비해 많이 사용되고 있으나, 독성으로 인해 눈, 호흡기, 피부질환 발생 사례가 있어 활성물질의 대체물질에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

5. 결론

본 연구는 부취제의 주성분인 THT[$\text{C}_4\text{H}_7\text{HS}$]와 TBM[$(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$]에 대한 활성물질의 기술적 가능성을 검토하여 천연가스의 부취냄새를 효과적으로 탈취하는 방법을 찾고자 하였고, 활용된 산화법은 물이나 중화제로 제거하기 어려운 악취물질을 산화제로 분해 처리하여 제거하는 방법으로 활성물질로 차아염소산나트륨(NaOCl)을 이용하여 방산가스(0.8~1.0MPa)의 속도 에너지, 벤츨리효과와 혼합용기(Mix Column)의 Cascade 방식을 적용하여 제작한 간이 탈취장치를 통해 현장에서 방출되는 도시가스의 부취냄새를 효과적으로 제거(0ppm)됨을 실험으로 확인할 수 있었다. 하지만, 고압과 다량의 가스에 대한 처리부분은 해결해야 할 과제이며, 차아염소산나트륨은 노출시 독성이 있어 보다 안전한 활성물질 발굴을 위한 추가적인 연구가 요구된다.

References

- [1] G. H. Choi, S. S. Shin, B. H. Kim, "A Study of Odorization in Natural Gas", January 1997.
- [2] Y. G. Kim, W. H. Kim, B. H. Kim, "A Study on the Improvement of Subsidiary concentration in Fuel Gas" 1997.
- [3] S. W. Seo, "The Method of Deodorization in physical, chemical, biological and Technical Development Trends" April. 2008.
- [4] M. H. Kim, "A study on the Influence of odor on

Human Body and the Recent Deconstruction Technology Trends" June. 2005.

- [5] G. S. Jung, S. H. Lee, J. G. Chon, J. W. Choi, H. C. Woo, "Adsorptive Removal of TBM and THT Using Ion-exchanged NaY Zeolites" February 2009.
- [6] Lin Li, Richmond, Zunqing He, San Rafael, Zhen Zhou, Emeryville, King T. Ng, Layayette, Paul E. Hajdu, Benicia "Method for reducing Mercaptans in Hydrocarbons" May 3, 2012.
- [7] <http://www.doopedia.co.kr> "Na₂SO₄, NaCl"

임 형 덕(Hyung-Duk Lim)

[준회원]



- 2016년 3월 ~ 현재 : 인제대학교
보건안전공학과 석사
- 2003년 7월 ~ 현재 : 한국가스공사

<관심분야>

안전공학, 인간공학, 화학공학