

천연가스 성분 가스의 정밀 측정을 위한 표준가스의 개발 연구

우진춘, 배현길, 허재영*, 이강진*
한국표준과학연구원, 한국가스공사*

A Study on the Development of LNG Standard Gas for the Accurate Determination of Component Gas Jin-Chun Woo, Hyn-Gil Bae, Jae-Young Her*, Kang-Jin Lee* KRISS, KOGAS*

1. 서론

액화 천연 가스(LNG)는 고 품질 에너지원으로서 현재 막대한 양을 수입에 의존해 사용하고 있다. 특히, LNG는 청정 연료로서, 대도시의 공해 문제를 줄일 수 있고, 사용하기 편리하기 때문에 도시 가스로의 사용량이 크게 증가하고 있는 실정이다.

일반적으로 LNG의 발열량, 밀도 등의 특성은 LNG 품질의 중요한 요소이고, 이들을 정확히 측정하는 것은 LNG를 수입하거나 거래하는 과정에서 필수적이다. 또한, LNG의 발열량을 정확히 결정하기 위해서는 각 성분 원소의 정확한 분석이 필수적이고, 이를 위해서는 조성이 비슷한 LNG CRM(Certified reference Material)의 개발과 적절한 화학 분석기를 사용하는 것이 필수적이다.

본 연구에서는 국내에서 사용하고 있는 LNG를 정확하게 분석하기 위한 LNG CRM를 개발하였고, 각 성분 가스의 농도와 인증 불확도를 결정하는 절차와 결과를 발표하고자 한다.

2. 이 론(실험 및 방법)

LNG 가스 CRM을 제조하기 위하여 순수한 메탄, 에탄, 프로판, iso-부탄, n-부탄, iso-펜탄, n-펜탄, 질소 및 이산화탄소 가스를 구입한 다음, 크로마토그래프-원자방출분광검출기(GC-AED), 수분분석기(Karl-Fisher 적정기), 크로마토그래프-불꽃이온화검출기(GC-FID), 크로마토그래프-전도도검출기(GC-TCD) 및 가스 질량분석기(Gas-Mass)를 각각 이용하여 가능한 종류의 미량 원소를 모두 분석하고 각 원료 가스의 순도를 결정하였다. 원료 가스를 각각 6L 및 10 L 알루미늄 실린더에 순차적으로 주입하고 고중량-고정도 천칭을 이용하여 각 가스 성분의 중량을 측정하고, 농도를 결정하였다.

각 성분 원소 농도의 불확도를 결정하기 위하여 탄화수소는 GC-FID로, 무기 가스는 GC-TCD를 이용하여 제조 재현성/흡착성 그리고 3년간의 안정성을 조사하였다. 이들 자료의 불확실성과 제조 불확도를 평가한 후 ISO-GUM에 따라서 LNG 가스 CRM의 인증 불확도를 95 % 신뢰 수준에서 결정하였다.

3. 실험(결과 및 고찰)

3.1 원료 가스의 불순물 검사

표준 가스를 중량법으로 혼합하기 전에 원료 가스 내에 포함되어 있는 탄화수소와 수분, 산소, 질소 등의 불순물 농도를 측정하였다. 전체에서 각 불순물 성분을 제외한 농도를 원료 가스의 순도로 결정하였고, 이것을 Table 1에 정리하였다.

Table 1. 표준가스 혼합용 원료 가스의 순도

원료가스	순도, %	%확장불확도 (신뢰수준, 95%, k=2)
메탄(CH ₄)	99.997	0.001
에탄(C ₂ H ₆)	99.97	0.01
프로판(C ₃ H ₈)	99.95	0.01
i-부탄(i-C ₄ H ₁₀)	99.95	0.01
n-부탄(n-C ₄ H ₁₀)	99.99	0.01
i-펜탄(i-C ₅ H ₁₂)	99.5	0.5
n-펜탄(n-C ₅ H ₁₂)	99.5	0.5
질소(N ₂)	99.9998	0.00007
이산화탄소(CO ₂)	99.994	0.0004

3.2 중량법에 의한 천연가스의 제조

제조에 사용하는 모든 가스 실린더는 가열 테이프를 이용하여 2 일 동안 60 °C로 가열하고 1.0×10⁻⁶ torr 수준의 진공 상태를 유지함으로써 내부 표면의 수분 등의 흡착물을 제거하도록 하였다. 전처리된 알루미늄 실린더에 원료 가스를 순차적으로 주입하고 고중량-고정도 천칭을 이용하여 각 가스 성분의 중량을 측정하고 실린더 내부 가스의 혼합을 위하여 가스 실린더를 회전시키며 혼합하였다. 표준가스를 제조하는 과정은 혼합과정의 목표 농도에 따라서 다르기 때문에 여기에서는 오만산 분석용 표준가스(Table 2의 농도 참조)에 대한 제조 과정을 예로서 Fig. 1에 도시하였다.

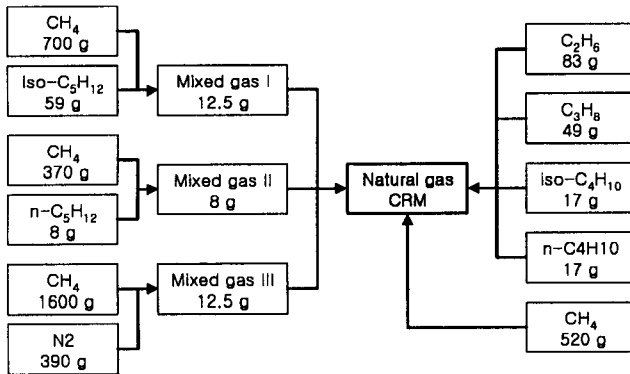


Fig. 1. 표준가스의 제조를 위한 질량측정 및 혼합과정(Table 2의 오만산 분석용 표준 가스 제조)

3.3 표준가스 인증 농도 및 불확도

천연 가스 성분 원소의 농도를 구하기 위하여 원료 가스의 순도와 성분 원소의 중량 자료를 이용하고, 다음 식 1을 이용하였다.

$$C_i = \frac{f_i \cdot m_i / M_i}{\sum_{j=0}^n f_j \cdot m_j / M_j} \quad \text{<식 1 >}$$

여기서, C_i 은 중량법으로 제조된 성분별(i) 농도, f 는 각 성분의 순도, m 는 각 성분의 질량, M 는 각 성분의 분자량이다. 이와 같이 제조할 수 있는 LNG 표준 가스의 인증 농도 범위를 Table 2에 각각 정리하였다.

Table 2. 천연가스 CRM의 인증 범위와 오만산 천연가스 분석용 표준가스의 예

성분명	인증값의 범위 (%mol/mol)	오만산 분석용 표준가스 인증값의 예
메탄(CH ₄)	85 - 95 %	88.2
에탄(C ₂ H ₆)	1 - 10 %	7.1
프로판(C ₃ H ₈)	1 - 10 %	2.8
i-부탄(i-C ₄ H ₁₀)	1 - 0.1 %	0.76
n-부탄(n-C ₄ H ₁₀)	1 - 0.1 %	0.76
i-펜탄(i-C ₅ H ₁₂)	1 - 0.1 %	0.04
n-펜탄(n-C ₅ H ₁₂)	1 - 0.1 %	0.006
질소(N ₂)	10 - 0.01 %	0.24

3.4 표준가스의 불확도 평가

제조 과정의 불확도 평가를 위하여 ISO-GUM에 따라서 불확도 요인을 검토하고 합성하였다. 각 원소 농도의 인증값에 대한 합성표준불확도는 다음 식 2와 같이, 제조 과정의 표준불확도, 제조의 일치성 확인을 위한 측정 표준불확도 그리고 안정성의 표준불확도를 고려하려 결정하였다.

$$u_c(C) = \sqrt{u_{gr}^2 + u_{stable}^2 + u_{rep}^2} \quad < \text{식 2} >$$

- $u_c(C)$ 는 개별 원소 농도의 합성표준불확도,
- u_{gr} 는 개별 원소 제조 과정의 표준불확도,
- u_{stable} 는 개별 원소 표준가스 2년 안정성에 대한 표준불확도,
- u_{rep} 는 개별 원소제조 일치성 확인을 위한 측정의 표준불확도이다.

3.4.1 표준가스의 제조 불확도 평가

성분별 가스의 중량 측정 과정에서 사용된 고중량-고정밀 천칭의 경우, 측정 정확성이 최대 10 mg 미만임을 확인하였고, 원료 가스의 순도, 분자량 및 가스 질량 측정의 불확도를 구한 다음, ISO-GUM에 따라서 합성표준불확도를 구하여 Table 3에 정리하였다. 성분 원소 별로 약간의 차이가 있지만 제조과정에 대한 % 상대 합성표준불확도는 약 0.2% 미만으로 확인할 수 있었다.