

L.P.G용 압력조정기의 경년변화에 따른 성능특성 변화와 고무부품의 안전성에 관한 연구

정기창 · 김 홍 · 강영구 · 오규형
호서대학교 안전공학부

A Study on the ageing characteristic of LPG pressure regulator and the stability of interior rubber part

Ki-chang Jung, Hong Kim, Young-koo Kang, Kyu-hyuong Oh
Dept. of Safety Eng., Hoseo University

1. 서 론

압력 조정기관 저장탱크와 용기로부터 연소기에 공급되는 가스압력을 연소기의 압력에 맞게 조절하여 정상연소가 되도록 하는 것이며, 용기 및 저장탱크내의 압력변화에 대응하여 공급압력을 일정하게 유지하는 장치이다. 아울러, 가스의 조성, 온도, 소비량, 소비시간, 잔류가스량 등의 변화에 따라 감압작용과 정압작용을 동시에 하는 것을 말한다. 특히 LPG용 압력 조정기는 일반 가정용이나 업소에서 주로 사용되고 용량은 4kg/hr부터 집단공급용인 수백 kg/hr까지 다양하다. 1996년도의 LP 가스의 소비량은 3,846천톤으로 연평균 증가율은 10.1%의 증가율을 보이며 매년 계속적으로 소비량이 증가하고 있는 추세이다. 가스소비량의 증가에 따라 가스관련 사고건수도 비례적으로 증가하는 경향이 있으며, 1996년도의 LP가스 관련 사고건수는 369건으로 전년에 비해 28%나 증가하였다. 이중 조정기 불량으로 인한 사고 건수는 1991년도에 24건으로 전년대비 380%증가의 기현상을 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 이러한 LPG 사고를 미연에 방지하기 위하여 사용중인 LPG조정기의 경년변화에 따른 성능특성을 평가하고, 용기내 잔류물질에 대한 조정기의 고무부품의 안전성을 평가하여 LPG조정기의 폭발위험성을 평가하고자 하였다.

2. 시료수거 및 성능특성 시험

2.1. 시료수거

현재 시중에서 사용중인 용량규격 4kg/hr의 가정용 1단 감압식 저압조정기를 수거대상품목으로

결정하였고, 다양한 시료를 확보하기 위해서 대도시보다는 중소도시를 대상으로 하였다. 또한 부식의 영향이 큰 지역을 대상으로 고려한 결과, 바다와 인접해 있는 보령시에 위치한 한전사원아파트를 대상으로 하여 조정기 수거를 하였다. 표1에 수거조정기의 연도별 분포도를 각 회사별로 나타내었다. 조정기의 수거는 1981년에서 1996년까지의 연도별 시료 54개와 제조년월일의 확인이 불가능한 조정기를 18개 수거하였으며, 1981년도 제품도 1개 수거하였다.

Table 1. Annual distribution of collected regulators

| year Maker | Unknown | 81 | 82 | 83 | 84 | 85 | 86 | 87 | 88 | 89 | 90 | 91 | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 | Total |
|---------------|---------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-------|
| A | 6 | | | | | 1 | | | | 1 | | | 1 | 1 | 1 | 4 | 1 | 16 |
| B | 5 | 1 | | | | 3 | 2 | 3 | | | 1 | 3 | 1 | | | | | 19 |
| C | 4 | | | | | | 1 | 1 | 4 | 1 | | 3 | 3 | 4 | 5 | 1 | 4 | 31 |
| D | 2 | | | | | 1 | | | | 2 | 1 | | | | | | | 6 |
| E | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 |
| Total | 18 | 1 | | | | 5 | 3 | 4 | 4 | 4 | 2 | 6 | 5 | 5 | 6 | 5 | 5 | 73 |

2.2. 시료의 상태검사

2.2.1. 외부상태

수거된 시료에 대해 외부상태검사를 실시한 결과 가장 큰 문제점으로 나타난 것은 볼트부식으로 나타났으며, 이는 전체 불량율에서 47.9%를 차지하였다. 또한 볼트부식은 불량지적사항 중 연도별로 끌고루 분포하는 특징을 나타내었다. 볼트가 부식되는 경우는 4년이상 사용된 제품에서 많이 관찰되었으며, 그밖에 외부상태의 불량으로 지적된 사항은 조정기의 부분부식이나 전체부식, 혹은 도장상태불량 등으로 나타났다

2.2.2. 내부상태

수거된 조정기의 내부상태는 시료를 분해하여 조사하였다. 내부불량은 전체 수거된 조정기 73개 중 25개에서 나타났으며 불량율은 34.25%로 조사되었다. 내부 결함의 분포를 보면 다이어프램의 결함이 전체 불량율 중 36.4%으로 나타나, 불량율중 가장 큰 비중을 차지하였으며, 다이어프램 결함 다음으로 큰 비중을 차지하고 있는 것으로 나타난 것은 이물질이 걸러주는 스트레이너의 결함으로 25%로 나타났다. 그 밖에 조정기 내부의 결함은 조정스프링이나 수압판과 같은 부속품의 부식이나 변형에서 기인하는 것으로 나타났다. 그러한 내부상태의 결함은 조정기의 성능과 안전성에 중요한 변수로 작용하는 것으로 조사되었다. 조정기 내부에서 부속품의 결함으로 조정기의 성능이 정상작동하지 못할 경우에는 조정기에 직압이 걸려 중간 밸브와 호스의 연결 부위에서 가스가 누설되거나, 호스가 가스레인지에서 이탈되는 경우도 있고, 가스레인지 점화시 가스압력이 너무 높아 점화되지 않고 가스가 누설되는 경우가 있으며, 누설된 가스가 전기스위치등의 조작으로 인해 전기스파크가 발생되면 인화되어 화재나 폭발사고가 발생하는 예가 많다.

2.3. 조정기의 성능시험

수거조정기의 성능시험은 조정압력, 안전장치, 내압시험 및 기밀시험을 수행하였으며 시험방법은 KS B 6213의 LPG 압력조정기의 검사기준 및 검사 방법에 따랐다. 조정압력시험을 해본 결과 불합격은 47.8%로 수거제품의 절반정도가 조정압력이 부적합한 것으로 나타났다. 연도별로 보면 93년~96년 사이에 불합격 갯수가 없으나 사용년한이 5년 이상인 경우 60%이상의 불합격을 나타내었다.

2.3.1. 조정압력시험

조정압력시험은 $0.7\text{kg/cm}^2 \sim 15.6\text{kg/cm}^2$ 의 압력으로 시험하여 조사하였다. 조정압력의 불합격분포를 보면 입구압력이 0.7kg/cm^2 인 경우에 불량률이 가장 많이 나타났으며 이는 조정기의 내부결합 원인 중 용수철 스프링 부식, 다이어프램 팽윤, 수분함유, 수압판부식, 휘어짐의 원인에 의한 것으로 내부결합의 연도별 분포와 거의 유사한 결과를 나타내었다. 특히, 93년에서 96년 사이에 내부결합이 없는 것은 조정압력시험에서도 불량률이 없는 것으로 나타났다. 표2는 조정압력시험의 결과를 나타낸것이다.

Table 2. The Result of Regulate pressure test

| | Unknown | 81 | 85 | 86 | 87 | 88 | 89 | 90 | 91 | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 | total |
|-----------------|---------|----|----|------|----|----|----|----|------|----|----|----|----|----|-------|
| Success | 5 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 4 | 5 | 6 | 5 | 5 | 43 |
| Failure | 13 | - | 4 | 1 | 2 | 2 | 2 | - | 5 | 1 | - | - | - | - | 30 |
| Failure rate(%) | 72.2 | 0 | 80 | 33.3 | 50 | 50 | 50 | 0 | 83.3 | 20 | 0 | 0 | 0 | 0 | - |

2.3.2. 안전장치시험

수거조정기의 작동표준압력을 $700\text{mmH}_2\text{O}$ 로 하고 작동개시압력을 $560 \sim 840\text{mmH}_2\text{O}$, 작동정지압력을 $504 \sim 840\text{mmH}_2\text{O}$ 로 했을 때 전체 73개 조정기 중 10개(13.7%)가 불합격되었다. 대부분 6년이상 사용한 조정기에서 불합격이 나타났으나 96년의 경우도 1개가 나타났다. 작동정지의 불합격분포가 작동때 보다 많은 분포를 나타내었다. 안전장치가 정상적으로 작동하지 않을 경우 직압이 걸려 중간밸브와 호스연결부위에 가스가 누설되거나 호스가 이탈되어 가스가 누설되는 경우가 있어 2차적인 화재폭발이 발생할 확률이 높다. 특히 안전장치가 작동된후 압력이 하락했을 때 작동이 정지되지 않을 경우에는 가스가 계속해서 방출되어 밀폐공간에서 폭발이 발생되어 건물 등이 파손될 가능성이 매우크다.

2.3.3. 기밀시험

조정기의 기밀시험은 입구측에 15.6kg/cm^2 를 가하고 출구측에 $550\text{mmH}_2\text{O}$ 의 압력에서 실시하였

으며 그 결과를 표3에 나타내었다. 출구측의 기밀시험에서는 모두 합격하였으나 입구측 기밀시험에서는 3개가 불합격하였다.

Table 3. The Result of Leakage and strength of Mechanism test

| | unknown | 85' | total | failure rate(%) |
|----------------------|---------|-----|-------|-----------------|
| Failure in inlet(n) | 2 | 1 | 3 | 4.1 |
| Failure in outlet(n) | 0 | 0 | 0 | 0 |

2.3.4. 내압시험

조정기의 입구측 시험압력을 30kg/cm², 출구측의 시험압력을 3kg/cm²에서 내압시험을 실시한 결과 73개의 조정기 모두 적합한 결과를 나타내었다.

2.3.5. 사용기간 6년을 기준으로 한 제품성능시험결과

조정기의 성능시험결과를 사용권장기간 6년을 기준으로 나타낸 결과를 표4에 나타내었다.

Table 4. Failure rate by Used period

| | under 5year (%) | over 6year (%) |
|--|-----------------|----------------|
| Outside condition | 20.3 | 42.4 |
| Inside condition | 13.7 | 70.5 |
| Regulate pressure | 3.8 | 55.2 |
| Safety device | 2.9 | 15.5 |
| Leakage and strength of Mechanism test | 0 | 4.1 |

LPG 조정기의 성능에 비교적 적은 영향을 나타내는 외부상태의 결함을 제외하고, 내부상태, 조정압력, 안전장치, 기밀시험의 불합격율은 6년이상 경과된 제품에서 높은 비율을 나타내었다. 따라서 조정기의 내구년한을 5년으로 설정하여 조정기에 대한 폭발위험성을 줄이도록 조정할 필요가 있다고 판단된다.

3. LPG 용기의 잔류물질과 조정기 고무 부품의 안전성

LP가스는 사용중에 용기 및 조정기의 내부에 유상물질이 부착되고 체류하게 되며, 이로 인해서 조정기의 다이어프램이나 밸브고무가 팽윤, 연화, 변형되는 원인이 된다. 잔류물질에 의한 문제점

은 표5에 나타난 것과 같으며, 잔류물질은 조정기의 핵심부품인 다이어프램과 밸브고무에 치명적인 영향을 미치는 것으로 나타났다.

Table 5. The Issue of regulator by remained materials

| Component | Issue | Cause |
|--------------|------------------------------------|--|
| Diaphragm | Swelling, Softening, Metamorphosis | <ul style="list-style-type: none"> · Lack of capacity · Breakage of Diaphragm · A bad smell originated from odorant |
| Valve rubber | Swelling, Softening, Metamorphosis | <ul style="list-style-type: none"> · Impossible pressure regulation cause of rubber transformation |

용기내 잔류물질은 색깔이 다갈색 투명에서부터 흑색 불투명한 색깔을 나타내며, 조정기내 잔류물질은 황색 투명에서부터 흑색불투명, 다갈색투명에서 부터 흑색 불투명한 색깔을 나타낸다. 잔류물질이 흑색 불투명한 색깔을 나타내는 원인은 유화철, 산화철의 미분말이 포함되어 있기 때문이며 투명한 액체는 고형성분이 적게 함유 된것이다.

잔류물질은 탄화수소가 주성분인 물질로서 가스제인 디부틸프탈산(DBP)이 다량 포함되어 있고 소량의 유기유황 화합물이 포함되어 있다. 잔류물질 중의 가스제(DBP)는 고압고무호스에서 LP 가스에 의해 추출된 것으로서 이러한 성분의 가스제는 조정기의 밸브고무, 다이어프램고무로부터 추출되는 경우도 있다. 가스제는 고무의 제조공정을 용이하게 하기 위하여 배합하는 것으로 고무 폼파운드를 연화시켜 배합제를 잘 분산시켜 압출, 성형을 용이하게 하여 동시에 내한성과 같은 기계적 물성을 부여하는 데 사용한다. LP가스 설비에 많이 사용되는 고무(NBR)는 내유성을 갖도록 하기 위해 보통 배합유와 혼합하여 에스테르계 가스제를 사용한다.

3.2. 용기내 잔류물질

용기내 잔류물질은 LP가스중의 고비점 탄화수소가 주성분이고 소량의 유황화합물, 불포화 결합 물질을 함유한 화합물이 혼합되어 있다. 또한 DBP와 같은 가스제도 포함되어 있다.

8개의 용기에서 채취한 용기내 잔류물질의 성분을 분석하여 나타냈으며, 표6에 원소분석을 한 결과를 나타내었다.

Table 6. Ultimate Analysis of Remained materials in Vessel

| | Carbon | Hydrogen | Oxygen | Nitrogen | Sulfur |
|------------------|--------|----------|--------|----------|--------|
| Content rate (%) | 77.0 | 13.2 | 1.0 | 0 | 3.0 |

용기내 잔류물질은 고비점 성분이 주성분이고, 다량의 DBP 성분과 3%이상의 유황화합물을 함유하고 있다는 결과를 나타내었다. 또한 황화합물이 들어있는 용기내 잔류물질의 산도를 측정된 결과 0.37mgKOH/g의 약한 산도를 나타내어 용기 부식에 큰 영향이 없으리라 판단된다.

3.3. 조정기내 잔류물질

조정기내부의 잔류물질을 조사하기 위해 침전물을 제거시킨 액체의 조성을 검사해본 결과 약 50%정도의 가스제를 함유하고 고비점 성분을 많이 함유하고 있으며 이들은 주로 고무약품인 노화방지제, 계면활성제, 스테라린산 등이 포함된 것으로 추정된다. 이들 액체의 90%정도가 고무에서 추출된 것으로 짐작된다. 가스제, 고무약품은 주로 고압고무호스의 배합물이며 프로판에 의해 추출된 것이다. 특히 에스테르계 가스제인 DBP는 고무(NBR, CR, 프로로프렌고무)를 팽윤시키는 물질이다. 잔류물질에 의한 동판 부식성은 ASTM D 1838 방법으로 38℃에서 60분간의 조건으로 시험하여 변색정도를 측정된 결과 부식성에는 큰 문제가 없을 것으로 판단된다.

4. 결 론

현재 사용중인 조정기를 수거하여 실시한 시료검사 및 성능검사 등의 결과에서 다이어프램의 결함이 가장 많은 것으로 나타났고 다이어프램의 불량은 조정압력 이상의 조정압력과압 혹은 직압 발생등으로 가스를 누설시켜 화재, 폭발에 직접 원인이 되는 것으로 나타났다.

조정기의 성능시험결과를 사용권장기간 5년을 기준으로 조정압력, 안전장치, 기밀시험을 나타내었을 때 6년 이상 제품에 불합격 건수가 편중되게 나타났으며 조정기의 내구 년한을 5년으로 설정하여 조정기에 대한 폭발위험성을 줄일 수 있도록 조정해야할 필요성이 있다고 판단된다.

다이어프램이나 밸브고무에 이상을 가져오게 하는 직접적인 원인은 LPG용기와 조정기 내부에서 발생되는 잔류물질이 직접적인 원인을 제공한다는 사실을 밝혀냈으며 조정기용 다이어프램의 잔류물질에 대한 시험평가를 실시한 결과 1개사의 시료에서 10%이상의 부피변화를 나타내었다.

참고문헌

1. 한국가스안전공사, 가스사고 연감, 1977-1996
2. KS B 6213 압력 가스용 압력조정기
3. 일본가스보안협회, 액화석유가스 연구소 연구성과집, 설립 20주년기념
4. ASTM D 1838 "Test Method for Copper Strip Corrosion by Liquefied Petroleum (LP) Gases"