

LPG용 고압고무호스에서 가소제 추출특성에 관한 연구

김영구, 박상은, 노오선, 조지환

한국가스안전공사 가스안전시험연구원

A study on the extraction properties in LPG high pressure rubber hose

Young-Gu Kim · Sang-Eun Park · Ou-Sun Noh · Jee-Hwan Cho.

Institute of Gas Safety technology Korea Gas Safety Corporation

서론

액화석유가스(LPG)는 10 kg/cm^2 이내의 낮은 압력에서 쉽게 액화되는 물성에 의하여 저장 운송 및 취급이 용이하여 산간 도서 벽지, 농촌 등과 같이 도시가스 공급이 원활하지 못한 곳의 연료와 스프레이 등의 공업용으로 많이 사용되고 있다. 또한 단위 체적당 높은 발열량에 의하여 요식업소에 아직도 많이 사용하고 있다. 그러나 LPG는 사용시설에서 $255 \sim 330 \text{ mmH}_2\text{O}$ 의 저압으로 공급되기 위하여 용기와 사용시설 중간에 압력조정기를 설치하여야 한다. 또한 압력조정기는 고압 고무호스에 의하여 용기에 연결되어 있다. 고압고무호스는 값이 저렴하고 취급하기 편한 장점이 있으나 LPG 성분에 의하여 압력조정기 다이어프램에 고무에 나쁜 영향을 줄 수 있는 에스테르 계통의 가소제 성분이 추출될 수 있다. 특별히 자동절체식 압력조정기에 부착된 고압고무호스는 길이가 약 1m정도이므로 고압고무호스로부터 추출되어 다이어프램에 나쁜 영향을 줄 수 있다.

2002년 영남지역에서 자동절체식 압력조정기 다이어프램 후단에 유분이 다량 발생하였으며 최근 LPG 사고 중에 압력조정기 불량으로 말미암는 사고도 <표 1>에 보여주는 바와 같이 2002년에 4건, 2003년 9월 현재 5건으로 증가 추세에 있다

<표 1> LPG용 압력조정기 사고 현황

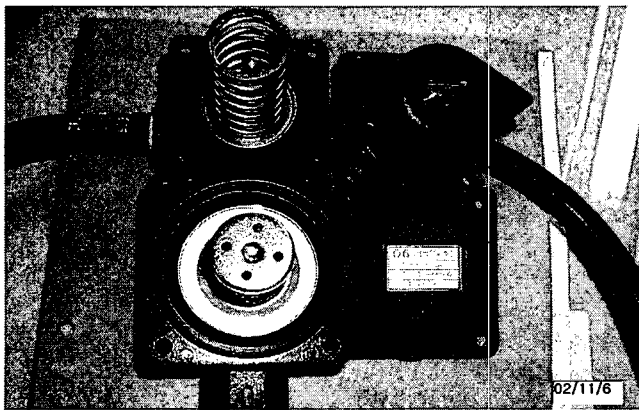
연도	사고건 수
2002년	4
2003년 9월15일 현재	5

고압고무호스에서 추출되는 가소제의 양은 고압고무호스의 NBR함량, 가소제 종류 및 함량, 온도, 사용된 가스의 성분 등에 의하여 달라질 수 있다. 그리하여 본 연구에서는 시중에 유통되고 있는 LPG 성분, 고무의 성분에 따라 추출되는 가소제 양과 상관 관계를 연구하여 가스기기의 안전성을 향상시키고자 한다.

LPG 및 고무제품 조성

LPG미량성분의 함량을 파악하기 위하여 시중에 유통되고 있는 프로판 주성분이 1호에는 Ethane, Propylene, cis-butylene, t-butylene, i-butylene, 1-pentane, n-pentane, i-pentane, 에틸머캡탄 등이 소량 존재한다. 또한 고무에는 고무제품에 사용하는 목적 및 그 제품에 요구되는 성능을 얻기 위하여 고무에 Polymer, 가류제, 가류촉진제, 노화방지제, 가공조제(가소제, 연화제, 점착부여제), 보강충진제, 착색제, 발포제, 난연제, 대전방지제, 윤활제, 연마제, 방향제, 곰팡이 방지제 등을 혼합한다.

LPG용 자동절체식 압력조정기 다이어그램



<그림 1 > LPG용 자동절체식 압력 조정기를 분해한 사진

자동절체식 조정기는 체적거래에 있어서 필수적인 것으로 예비측과 사용측 사용시 사용측에 가스가 떨어지면 자동적으로 예비측에서 공급되도록 하는 방식의 조정기로 일체형과 분리형이 있다. 자동절체식 일체형은 1단감압식 저압과 같은 기능을 하는 것이며 출구압은 255~330 mmH₂O이다. 자동절체식 분리형은 배관의 길이가 긴 경우 사용하며 출구압력은 0.32~0.83kg/cm²이며 2단 감압식 1차조정기와 같은 역할을 한다.

고무호스

LPG용 고무호스의 최고 사용 압력은 고압고무호스의 경우 2.12Mpa(21.6kgf/cm²) 저압고무호스 0.20Mpa(2kgf/cm²)이며 사용온도범위는 고압호스의 플랜트용, 일반설비용 및 저압호스에 대하여 -25~+40℃, 고압고무호스의 자동차용에 대하여는 -30~+60℃이다.

LPG용 고무호스에는 사용하는 압력에 따라 두 가지 종류가 있다. 자동절체식 압력조정기를 사용하는 경우에는 LPG용기에서 고압고무호스를 사용하여 용기와 조정기를 연결해준다. 이 경우에 가스압력은 더운 여름에 10kg/cm²까지 도달할 수 있다.

<표 2> LPG용 고무호스의 종류

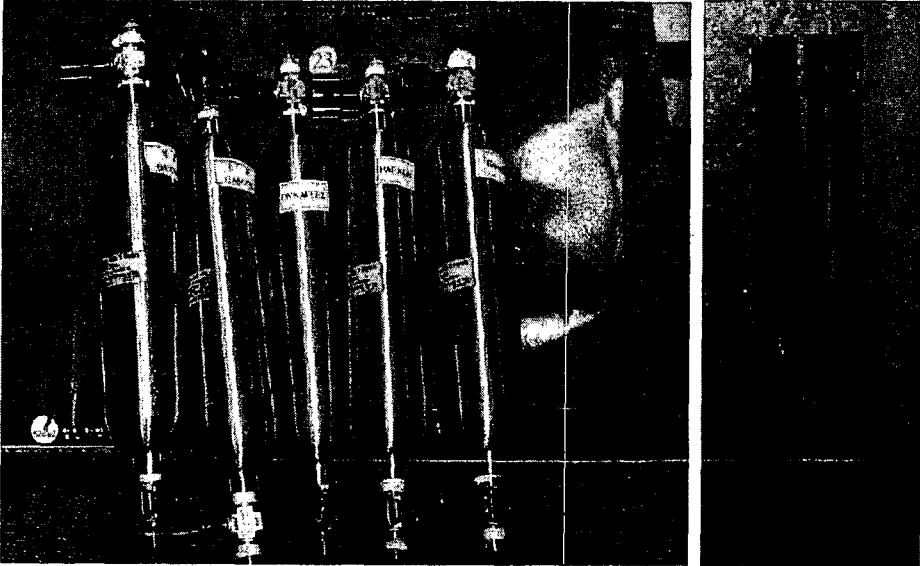
종류		약호	용도
고 압 호 스	플랜트용	P	LPG플랜트내의 고압가스설비, 탱크로리, 스탠드 및 기타 공업용
	자동차용	A	자동차의 충전구와 LPG용기 사이 및 LPG용기와조정기 사이의 고압배관부용
	일반설비용	H	일반가정용 등의 LPG용기와 압력조정기 사이에 사용되는 고압배관용
저압호스		HL	일반가정용 압력조정기와 옥외배관사이에 사용되는 저압용

반면에 압력조정기를 통과하여 255~330 mmH₂O압력으로 가스사용시설에 전달해주는 저압고무호스가 있다. 이전에는 주로 염화비닐 호스를 많이 사용하였으나 최근에는 저압고무호스를 사용하기도 한다. 저압고무호스와 달리 고압고무호스는 고압을 견디어야 하기 때문에 내가스성과 가스투과성이 우수한 안층 고무 재료를 사용하며 외층고무는 내오존성 및 내한성 등의 외부환경에 잘 견디는 고무 재료를 사용한다.

실험

시험용 고압고무호스의 준비

국내에서 유통되고 있는 D사 고압고무호스를 구입하였다.



<그림 2> 고압실린더에서 고압고무호스 가소제 추출 장치 및 안층 고무사진

D사의 고압고무호스 안층의 성분분석은 TGA, Py-GC, FT-IR 및 GC/FID로 분석하였으며 그 결과는 다음과 같다.

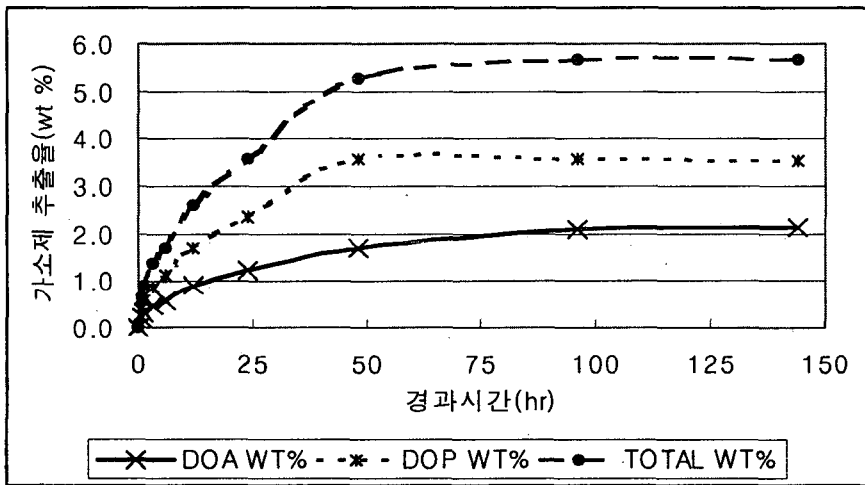
<표 3> D사 고무호스 안층 분석

폴리머	가소제		충진제 (카본블랙)	회분
	DOA	DOP		
NBR 45.51%	3.34%	6.69%	41.96 %	2.42%

가소제 추출 적정 시간 설정

가소제 DOA와 DOP가 무게비율로 1:2로 구성되어 있는 해외D사 자동절체식

압력조정기용 측도관의 안층 고무 약 2g을 고압투명용기에 넣고, 액화노말부탄을 20g 넣어 40℃에서 항온조건으로 10분, 1시간, 3시간, 6시간, 12시간, 24시간, 48시간, 96시간, 144시간 경과후 액화부탄을 1.0g/min의 속도로 천천히 기화시킨 후에 헵탄 3cc를 넣고 1분간 흔들어주어 추출된 가소제를 용해시킨다. 그 후 시료를 1.5cc 바이알 용기에 옮긴다. 이 시료를 가스크로마토그래피/FID에 10 μ l용 주사기로 1 μ l를 뽑아 GC에 주입한다. 그 결과를 <그림 3>에 나타내었다. 이 결과에 따르면 2일(48시간)이 경과하면 92.7%의 가소제가 추출됨을 알 수 있었다. 그리하여 프로판부터 헵탄까지의 용매로 추출조건을 잡을 때 헵탄까지도 충분히 추출될 수 있는 시간을 5일로 정하여 실험하였다.



<그림 3> 침지 시간경과에 따른 고무 속의 가소제 추출량 분석

분석장비 및 분석 조건

장비 : HP6890GC/FID,

분석조건 : 오븐 온도 : 300 ℃, 주입구 온도 : 280 ℃, 검출기의 온도 : 330 ℃
 등은 조건, 분리관 : SPB-1 Supleco Sulfur™, 컬럼 길이 30m, 컬럼 ID=0.32mm, 필름두께 4.0 μ m

마이크로시린지로 1.0 μ l 시료를 취하여 GC에 주입하였다.

결과 및 고찰

추출 용매의 종류에 따라 고무 속에 있는 가소제 추출량을 분석한 결과를 <표 4>와 <그림 4>에 나타내었다. 이 결과에 의하면 탄화수소의 사슬 길이가 커지면 가소제 추출 정도가 작았으며, 불포화탄화수소의 조성이 높으면 가소제 추출 또한 증가한다. 부취제로 사용되고 있는 머캡탄의 함량을 300~400ppm을 넣어 분석한 결과 CP-630의 경우를 제외하곤 순수프로판 침지시험한 것보다 8.9%~15.5%정도 많이 추출됨을 알 수 있었다.

이러한 용매의 불포화도 황함량 및 탄화수소의 사슬길이에 따른 가소제 추출 경향을 SAS를 사용하여 다변량 회귀분석을 하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있었다.

<표 4> 추출 용매 조성에 따른 안층고무 가소제 추출량 분석

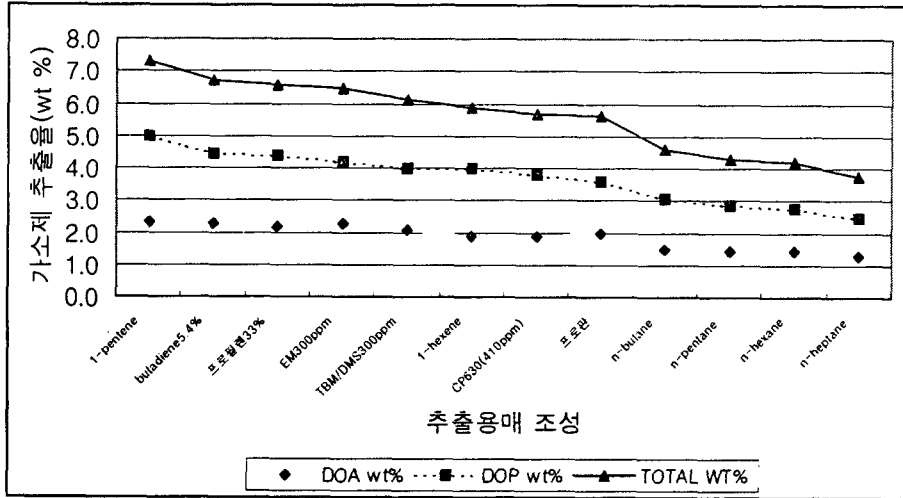
추출용매의 조성	DOA함량 (wt %)	DOP함량 (wt %)	가소제 전체 함량(wt %)	가소제비율 (DOA/DOP)
1-pentene 99.9%	2.31	5.01	7.32	2.17
프로판 94.6% 부타디엔 5.4%	2.26	4.44	6.71	1.96
프로판 67% 프로필렌33%	2.17	4.38	6.56	2.02
프로판 95% 부탄 5% (에틸머캡탄 300ppm)	2.27	4.20	6.48	1.85
프로판 95% 부탄 5% (TBM/DMS: 300ppm)	2.09	4.02	6.11	1.92
1-hexene 99.9%	1.88	3.98	5.86	2.11
프로판 95% 부탄 5% (CP630: 410ppm)	1.88	3.79	5.67	2.01
프로판 95% 부탄 5%	1.98	3.63	5.61	1.83
n-부탄	1.49	3.08	4.57	2.06
n-펜탄	1.43	2.86	4.28	2.00
n-헥산	1.42	2.79	4.21	1.96
n-헵탄	1.29	2.45	3.74	1.90

$$PE(\text{wt}\%) = 7.2506(\pm 0.1366) - 0.53182(\pm 0.0292)\text{Carbon}\# + 2.8022(\pm 0.1287)\text{DB} \\ + 4479.182(\pm 758.6)\text{Total-sulfur}, \quad F=27.324, N=11, R_{\text{adj}}^2=0.888$$

※ PE : 단위 고무 무게당 추출되는 가소제 추출율
Carbon# : LPG중의 평균 탄소수

DB: 추출용매중 평균 이중결합수

Total-sulfur : LPG 중의 황함량



<그림 4> 추출 용매 조성에 따른 안층고무 가스제 추출량 분석

본 연구 결과를 요약하면 다음과 같다. 고무 속에 가스제가 첨가되어 있으면 호스 내면에 코팅 처리 등을 하지 않는 한 가스제 추출 현상은 일어날 수 있으며 프로필렌이나 부타디엔 등의 불포화 탄화수소의 함량이 높아질수록 추출되는 가스제는 크게 증가한다. 또한 부취제로 사용하고 있는 황화합물 중 1차 머캡탄의 함량이 높으면 가스제의 추출량이 황화물보다 많았다. 포화탄화수소의 사슬길이가 증가할수록 가스제 추출량은 감소하는 경향을 보여주고 있다.

인용문헌

- [1] 한국가스안전공사, LPG잔류물질의 성분 및 생성원인에 관한 연구, 2001
- [2] 한국가스안전공사, LPG잔류물질이 가스제품에 미치는 영향 연구, 2002
- [3] 한국가스안전공사, 일본 LPG 시설사고 예방 연구집, 1998
- [4] 한국산업규격 KSM 6629-1999, 액화석유가스용 고무호스
- [5] www.rubber.co.kr