



고무 씰링 재료에 대한 CO₂ 침지 영향에 관한 고찰

서두현 · †장갑만 · 이진한 · 이광원*

한국가스안전공사 가스안전연구실, *호서대학교 안전보건학과
(2014년 8월 4일 접수, 2014년 10월 16일 수정, 2014년 10월 16일 채택)

A Study on the Impact of CO₂ Immersion Test for Rubber Sealing Materials

Doo-Hyoun Seo · †Kap-Man Jang · Jin-Han Lee · Kwang-Won Rhie*

Institute of Gas Safety R&D, Korea Gas Safety Corporation

**Department of Safety & Health Engineering, Hoseo University*

(Received July 25, 2014; Revised October 15, 2014; Accepted October 16, 2014)

요 약

CCS(Carbon Capture and Storage)는 제철, 철강, 발전소 등에서 발생하는 CO₂를 포집 및 저장하는 기술로서, 지구 온난화의 주범인 CO₂를 감축시키는 효과적인 기술이다. CCS 포집 기술과 저장 기술은 집중적인 개발을 도모하고 있으며, 현재 실증단계에 있다. 그러나 상용화 단계에 이르기 위해서는 포집, 저장 기술을 비롯하여 수송 기술까지도 구성 요소에 대한 안전성 확보가 필요하다. 특히, 수송 기술은 CCS 특성상 파이프라인을 이용한 수송 기술이 적합하지만, CO₂ 파이프라인 운용 사례가 부족하여, 파이프라인 또는 구성 요소(밸브 등)에 대한 적합한 재질을 선택해야 한다.

본 연구에서는 CO₂ 파이프라인에 사용 가능한 고무재질을 알아보고자 여러 분야에서 사용되는 고무 재질을 CO₂에 침지하여 압력-온도 변화에 따른 부피변화를 비교 분석 하였다.

Abstract - CCS(Carbon Capture and Storage) which is technic to capture and storage the carbon-dioxide is the method that reduces the carbon-dioxide from the industries to prevent earth from the global warming. In order to apply to the practical site, it is inevitable to investigate the possibility of damage in the pipe or components by carbon-dioxide. In this paper, the immersion test is performed to estimate the suitability of the rubber which is used to seal or connect the pipelines because the rubber has not been validated. Also, the immersion test is carried out in a certain condition(pre- and supercritical state).

Key words : CCS, rubber, swelling, blistering, immersion test

1. 서 론

고농도의 CO₂를 포집·압축·수송하여 암반층에 안전하게 저장하는 CCS(Carbon Capture and Storage)기술은 지구온난화의 주범인 CO₂를 직접적으로 감축하는 방법이다. 전 세계적으로 온실가스 저감을 위한 기술적 대안으로 각광받고 있으며, 신재

생에너지 뿐만 아니라 대규모 탄소 포집 및 처리(CCS) 기술에 대한 중요성이 대두되고 있다. 더불어 CCS기술을 통해 배출전망치의 19%가 감축가능 할 뿐만 아니라, CCS 플랜트기술의 세계시장 진출을 통해 국가 녹색성장을 주도할 핵심 기술로 인식되고 있다.

이에 정부에서는 지식경제부의 CCS기반조성사업을 실시하고, 국제기구 참여 및 국제공동 연구(R&D)를 추진하여 대규모의 CCS가 실증화 단계에 다다르고 있다.

†Corresponding author:Kapman1006@kgs.or.kr

Copyright © 2014 by The Korean Institute of Gas

CCS기술은 크게 3단계(포집(Capturing), 운송(Transporting), 저장(Storing))로 구분되며, 제철, 철강, 발전소 등에서 발생하는 대량의 CO₂를 각종 포집제를 통해 포집한다. 운송단계에서는 압축·액화된 고농도의 CO₂가 파이프라인, 탱크로리 등을 통하여 운송되고 지하암반층에 저장된다. 저장은 지하 암반층에 영구 또는 반영구 적으로 격리시키는 기술이다[1-2].

CCS의 경우, 현장 경험을 가진 기업이나 전문 인력이 적고, 관련 위험 요소에 대한 연구도 진행된 경우도 거의 없다. CO₂ 파이프라인의 경우, 미국을 비롯한 일부 국가에서 EOR(Enhanced Oil Recovery: 석유증진법)을 이용하는데 필요한 CO₂를 수송하는 파이프라인의 경험 정도만 갖고 있는 실정이다. 그러나 CCS공정을 통해 포집된 CO₂는 포집 과정에 따라 불순물(H₂O, H₂S, CO, O₂, CH₄, N₂, Ar, H₂ 등의 불순물과 SO_x와 NO_x 등 산화물)이 포함되기 때문에 CCS공정 CO₂ 파이프라인의 운용에 대한 경험이 부족한 실정이다[3].

이에 따라 포집된 CO₂가스가 배관 및 부속품에 미치는 영향에 대한 연구를 통해 안정성을 확보하고, 검증된 상용화가 이루어져야 할 것이다.

본 연구에서는 CO₂ 파이프라인에 사용 가능한 고무재질을 알아보고자 한다. 현재 CO₂ 파이프라인에서 사용하기 적합한 고무 재질이 검증되지 않아, 여러 분야에서 사용되는 고무재질을 활용하여 고압·고온의 CO₂에 침지하여 물리적 변화 및 사용 적합성을 알아보고자 한다.

II. 실험 방법

CO₂ 파이프라인에 사용하기 적합한 재질에 대한 검증은 하기 위해서 본 연구에서는 고무 씰링 재질에 대한 영향을 확인하고자 한다. 이에 고무 재질에 대한 테스트는 KS M 6518(가황고무 물리시험 방법)

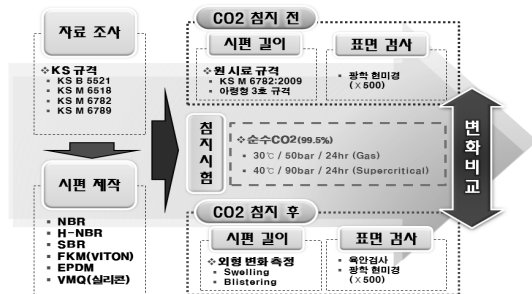


Fig. 1. The experimental procedure of the study.

을 근거로 자료를 수집하였다.

실험에 사용되는 고무는 국내에서 가장 널리 이용되는 고무재질 6종류를 선정하였고, KS 규격의 시험 방법에 맞는 규격으로 제작하였다. 이렇게 제작된 시편을 자체 제작한 침지 시험 장비를 활용하여 CO₂에 침지하였고, 각 시편의 침지 전·후의 변화에 대하여 부피 측정, 표면 검사를 통해 분석하였다.

2.1. 침지 시험 장비 제작

시험장비는 인장시편의 침지 영향을 테스트하기 위한 시스템으로 가스를 Autoclave에 고압 측, 100 ~ 150bar까지 공급하여 Autoclave 내에 거치된 시편의 상태변화를 측정하기 위한 장비이다. 가스는 혼합가스 또는 순수가스, 포집가스 등을 모두 공급 가능하도록 설계하였으며, 내부에는 시편을 고정시킬 수 있는 거치대를 설치하였다. 또한, Autoclave 내의 온도 압력 조절이 가능한 Circulator를 구성하여, 제작된 프로그램(LabView)에서는 압력, 온도를 제어하고 데이터를 표시하고 저장 할 수 있도록 하였다.

장비의 컨트롤은 LabView 자동제어 및 LOCAL PANEL 수동제어 가능한 시스템으로 구성되며 자동제어 및 수동제어가 병행할 수 있도록 하였고, 운전시 발생할 수 있는 위험요소를 감소시킬 수 있는 안전장치 시스템을 구성하였다.

실험 가스 및 퍼지 가스는 대기 방출이 가능하도록 vent라인을 설치하였으며, 퍼지는 질소가스로 퍼지 할 수 있다.

2.2. 고무 시편 제작

현재 LNG 배관에서 사용되어지는 고무 재질은 NBR(Nitrile Butadiene Rubber)을 주로 사용하고

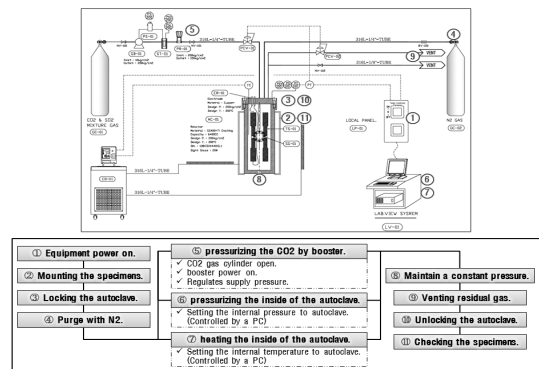


Fig. 2. Schematic diagram of immersion test for CCS.

아령 3호형

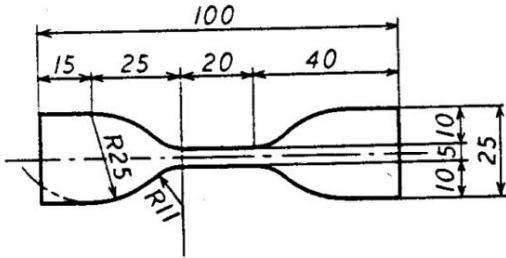


Fig. 3. Standard dumbbell NO.3 : KS M 6782:2009.



Fig. 4. Rubber Specimens of dumbbell No.3.

있으며, NBR의 경우 내구성 및 내유성이 강하여 여러 분야에 널리 사용되고 있다. 일반적으로 벌크로리 및 소형저장탱크에서는 NBR, FKM(불소수지 고무 : VITON) 등을 사용하고 있으며, 밸브나 파이프의 연결부에 개스킷 용도로는 내수성이 뛰어난 EPDM (ethylene propylene diene M-class rubber)을 주로 사용하고 있다[4].

현재 CO₂ 파이프라인에서 사용하기 적합한 고무 재질이 검증되지 않아, 여러분야에서 사용되는 고무 재질을 고압·고온의 CO₂에 침지하여 물리적 변화 및 사용 적합성을 알아보려고 한다.

실험에 사용된 고무 시료는 총 6종류(NBR, HNBR, SBR, FKM(VITON), EPDM, VMQ(실리콘))이며, KS M 6782:2009의 아령형 3호 규격으로 제작하였다.

Fig. 3과 Table 1은 아령형 3호의 규격을 보여주며, Fig. 4는 제작된 고무 시편의 모습이다.

시편으로 선정된 고무 재질의 각 특성은 Table 2와 같으며, 사용 환경에 따라 적합한 재질을 사용하고 있다.

Table 1. Dimensions of standard dumbbell NO.3 : KS M 6782:2009

주요치수 명칭	치수[단위 : mm]
평행부분의 나비	5±0.1
평행부분의 길이	20
평행부분의 두께	2.0±0.2
눈금사이의 거리	20

Table 2. Characteristic of rubber types

Type	Characteristic
NBR (Nitrile Butadiene Rubber)	<ul style="list-style-type: none"> 내유, 내마모, 내노화성 양호. 오일실, 개스킷 내유호스, 컨베이어벨트, 인쇄롤, 방직용 top roll 등 내유제품.
H-NBR (Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber)	<ul style="list-style-type: none"> 오존 및 환경노화 고온 공기 및 고온 산업용 윤활유(황을 포함한 윤활유 포함)에 의한 노화 고온수 및 스팀(150℃까지) 아민계 부식 방지제와 산화 가스(sour gas) 높은 방사선 에너지
SBR (Styrene Butadiene Rubber)	<ul style="list-style-type: none"> 천연고무보다 내마모성, 내노화성이 양호함, 값이 저렴함. 자동차 타이어, 자동차부품, 신발, 고무방수포, 운동용품, 벨트 등 공업용품 및 일반 고무제품.
FKM (Fluoro Elastomers)	<ul style="list-style-type: none"> 최고의 내열, 내약품성. 내열, 내유 내화학 약품을 필요로 하는 미사일, 로켓트 등의 패키징, 화학공장의 내식패키징, 다이어프램 등.
EPDM (Ethylene Propylene Terpolymers)	<ul style="list-style-type: none"> 내노화, 내오존, 극성액체에 대한 저항성, 전기적 성질 양호. 전선피복, 자동차의 워터스트립 증기호스, 컨베이어벨트 등.
VMQ (Silicone Elastomers)	<ul style="list-style-type: none"> 고도의 내열성과 내한성, 무독성 이황성, 내후성, 전기특성. 패키징, 가스켓, 오일실 등, 내열 내한용 Sealant, 의료용, 전기 절연용 제품.

2.3. 침지 실험

CO₂의 기본 물리적 특성을 살펴보면, 임계점이 305K(≈31.85℃), 72.9atm(≈73.9bar)으로, 임계점 이하일 경우 기체상태, 임계점 이상일 경우 초임계상태가 된다[5]. 이에, 본 실험에서는 임계점 이하(기체



Fig. 5. Immersion test of the rubber specimens.

상태)와 임계점 이상(초임계상태)의 경우의 시나리오를 선정하였다. 각 case에 대한 조건은 다음과 같다.

- Case 1) 30℃, 50bar, 24hr (Gas)
- Case 2) 40℃, 90bar, 24hr (Supercritical)

실험은 침지 실험을 위해 제작된 Autoclave 내에 고순도(99.9985%) CO₂에 침지시킴으로써, CO₂가 고무에 미치는 영향을 살펴보았다. 시편은 실험의 신뢰성을 높이기 위해, 각 고무 재질 6종에 대하여 5개의 샘플을 Autoclave 내에 고정 후 침지하였다. CO₂ 충전 전에는 Autoclave내에 남아있을 공기 중 불순물의 제거를 위해 질소로 퍼지 한 후 CO₂를 압축·충전하였다.

III. 침지 시험 결과

3.1. CO₂ 침지에 따른 외형 변화(Swelling)

우선, Case1에 따라 고순도(99.998%) CO₂에 30℃, 50bar, 24hr 조건으로 침지 시험을 수행한 결과, 침지후의 변화는 육안으로 확인 될 정도의 변화를 보였다.

일반적으로 고압의 가스환경에서 가스는 고무의 내부에 용해되어 조직을 변화시킨다. 이렇게 용해된 가스에 의하여 고무의 부피가 팽창하는 것을 swelling이라고 하며, 이 현상은 고무의 조직과 성질에 영향을 미칠 수 있다[4].

이러한 현상은 고무의 탄성 및 강도를 변화시킬 수 있으며, 외형 변형 및 파괴를 일으킬 수 있다.

고순도 CO₂ 환경에서 30℃, 50bar로 24시간동안 고무시편들을 침지시킨 실험 결과, 몇 개의 시료에서는 swelling 현상이 발견되었다. NBR, H-NBR,

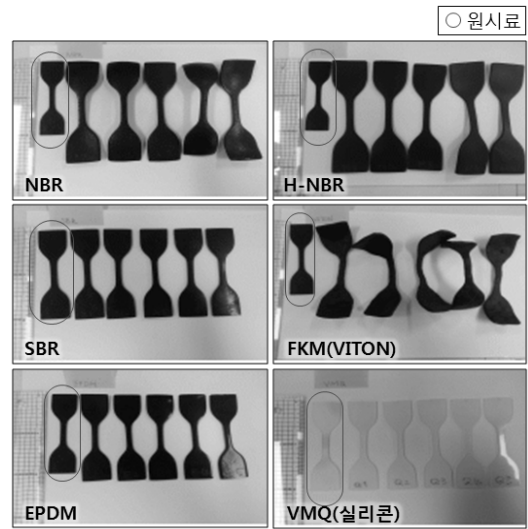


Fig. 6. Change after immersion test : 30℃, 50bar, 24hr.



Fig. 7. Blistering after immersion test : FKM : 30℃, 50bar, 24hr.

FKM(VITON)의 경우에는 육안으로도 변화를 확인할 수 있었으며, SBR, EPDM, VMQ(실리콘)의 경우 육안으로의 변화는 크게 없었다. NBR은 평균적으로 약 30% 팽창하여 육안으로도 크기의 변화가 나타났으며, 표면에 울퉁불퉁한 형태로 변화하고 뒤틀린 형태로 변화하였다. H-NBR은 평균 약 55.8%로 가장 많은 부피 팽창 형태를 나타내었지만, 뒤틀림은 없었다. 각 시편의 swelling 변화량은 Table 3과 Fig. 8과 같다.

FKM(VITON)의 경우 Fig. 7과 같이 심각한 변화를 나타내었다. FKM에 나타난 swelling은 평균적인

Table 3. Change after immersion test : 30°C, 50bar, 24hr (Gas)

Rubber Type	Length	Rate	Full Width	Rate	Width	Rate	Thickness	Rate
	mm	(%)	mm	(%)	mm	(%)	mm	(%)
Primary	100.00	-	25.00	-	5.00	-	2.00	-
NBR	130.60	30.60	33.80	35.20	6.41	28.20	2.74	37.00
H-NBR	155.80	55.80	39.00	56.00	7.59	51.80	3.03	51.50
SBR	101.12	1.12	25.20	0.80	5.00	0.00	2.08	4.00
FKM	128.00	28.00	31.80	27.20	6.58	31.60	3.18	44.55
EPDM	102.81	2.81	25.72	2.88	5.09	1.80	2.05	2.50
VMQ	100.63	0.63	25.10	0.40	4.94	5.11	2.01	3.08

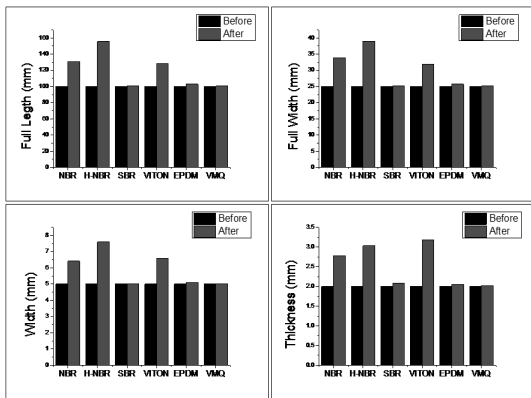


Fig. 8. Change after immersion test : 30°C, 50bar, 24hr(gas).

로 약 28%이지만, 용해된 가스가 표면에 기포를 형성하여 파열을 일으켜 조직을 파괴한 모습을 볼 수 있었다. 또한, 뒤틀림이 심각하게 나타나 길이 측정에 어려움이 있었으며, 표면이 울퉁불퉁하고, 지속적으로 표면 기포에서 잔류 용해 가스가 파열을 일으키고 있었다. 이러한 기포는 Blistering 현상으로 예상된다.

EPDM의 경우 변화량이 2.81%로 미소한 변화를 보였고, SBR과 VMQ(실리콘)는 각 1.12%, 0.63%의 변화로 육안으로 변화량을 확인하기 어려울 정도로 미비하였다.

육안으로 확인 할 수 없는 표면에 대해서는 Fig. 9과 같이 광학현미경을 활용하여 살펴보았다. 광학

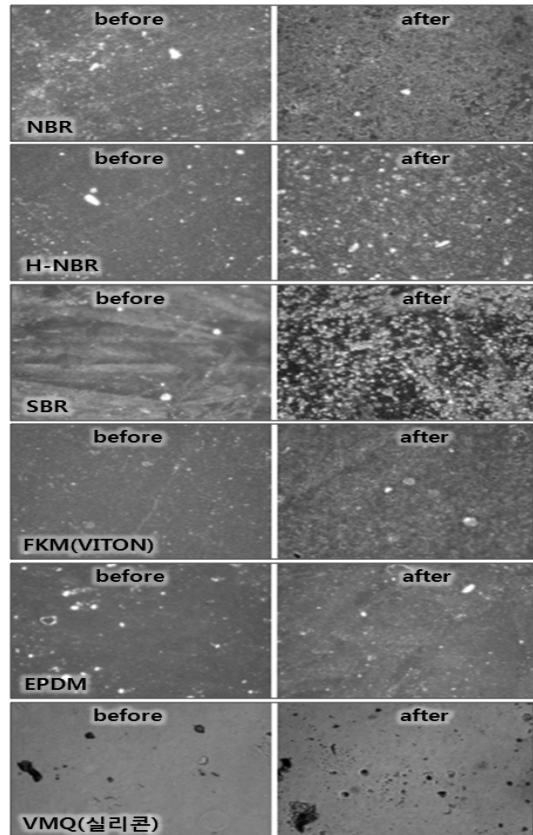


Fig. 9. Surface inspection by microscope scale(×500) : 30°C, 50bar, 24hr (Gas).

Table 4. Change after immersion test : 40°C, 90bar, 24hr (Supercritical)

Rubber Type	Length	Rate	Full Width	Rate	Width	Rate	Thickness	Rate
	mm	(%)	mm	(%)	mm	(%)	mm	(%)
Primary	100.00	-	25.00	-	5.00	-	2.00	-
NBR	142.56	42.56	35.58	42.32	6.58	31.60	2.78	39.00
H-NBR	175.41	75.41	44.08	76.32	8.63	72.60	3.48	74.00
SBR	101.90	1.90	25.68	2.72	5.19	3.80	2.10	5.00
FKM	131.00	31.00	32.10	28.40	6.76	35.20	3.48	58.18
EPDM	104.80	4.80	26.20	4.80	5.12	2.40	2.16	8.00
VMQ	102.17	2.17	25.34	1.36	5.02	6.81	2.02	3.59

현미경을 이용하여 표면의 변화를 살펴본 결과, 시료마다 변화의 정도는 다르지만 약간의 변화가 관찰되었다. NBR의 경우 매끄럽던 표면에 미세한 hole이 관찰되었으며, 가장 크기의 변화가 심했던 H-NBR의 경우, 시편들 중 가장 큰 hole이 관찰되었다. SBR의 경우에는 swelling 변화량이 가장 적었지만, NBR과 마찬가지로 매끄러웠던 표면에 수많은 미세 hole이 관찰되었고 표면의 광택이 사라진 것을 관찰할 수 있었다. 오히려 표면에 blistering 현상이 관찰되었던 FKM(VITON)의 경우 표면에는 미세한 crack만 발견되고 표면의 거칠기는 크게 변화하지 않았다. EPDM과 VMQ(실리콘)의 경우 표면의 변화가 크게 발견되지 않았다.

3.2. CO₂ 상태 변화에 따른 침지 영향

Case1은 기체상태의 CO₂에 침지한 변화를 살펴 보았으며, Case2는 초임계상태의 CO₂에 침지한 변화를 살펴보았다. CCS 공정 특성상 파이프라인 수송시 운반되는 CO₂는 초임계상태로 운송하는 것이 가장 효율적이며, 이에 따라 초임계상태의 CO₂에 대한 영향 분석이 필요하다. 또한, 기존에 알려진 바와 같이 초임계상태의 CO₂는 많은 공정에 활용되고 있으며, 특정 재료의 성분을 추출하는 성질을 갖는다.

Case2의 경우 온도와 압력을 임계점 이상으로 유지하였으며, 그 외 다른 조건은 Case1과 동일하게 실험하였다. Case2의 실험 결과, Case1과 유사한 변화가 나타났다. Case1에서 부피 변화가 심했던 NBR, H-NBR, FKM(VITON)에 동일한 변화가 나타났으며, Case1보다는 조금 더 큰 변화를 보였다. Swelling 변화가 작은 SBR, EPDM, VMQ의 경우 Case1과 거의 유사한 수치를 나타냈다.

Case2에 대한 결과는 Table 4와 같다.

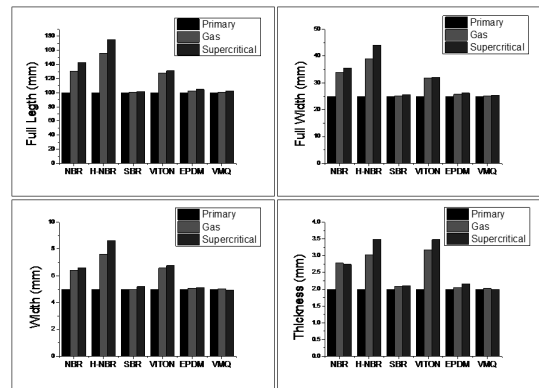


Fig. 10. Change after immersion test : gas & supercritical.

CO₂의 상태 변화에 따라 Gas 상태일 때보다 초임계 상태일 때가 변화의 폭이 더 넓은 것을 확인할 수 있었지만, SBR과 EPDM, VMQ의 경우는 오차범위 내 거의 근사한 값을 나타냈다. 이에 대한 차이는 Fig. 10과 같다.

3.3. 질소 환경에 따른 침지 영향

선정된 고무 시편들이 CO₂에서 부피 변화 하는 것을 확인하고, 타 가스에서도 동일한 현상이 발생하는 것인지 검증하고자, N₂ 환경을 조성하여 실험하였다. N₂ 침지의 환경은 30°C, 50bar, 60hr으로 압력과 온도는 동일한 조건이며, 시간을 확대하여 수행하였다.

그 결과, 선정된 시편 6종류에 대해 N₂에 의한 Swelling 현상은 발생되지 않았으며, 외형적 변화는 나타나지 않았다.

IV. 결 론

본 실험에서는 CO₂ 파이프라인에서 사용될 수 있는 고무시편들에 대한 성능 변화를 살펴보고자 CO₂ 환경에 대한 침지 시험을 수행하였다. 실험은 일반적으로 널리 사용되는 경도 70의 NBR, H-NBR, SBR, FKM(VITON), EPDM, VMQ(실리콘) 6종류의 고무를 사용하였으며, KS M 6782:2009의 아령형 3호 규격으로 제작하였다.

실험 시나리오는 고무 시편을 침지시킬 CO₂가 기체상태일 때와 초임계상태일 때를 각각 실험하였으며, 육안 swelling변화 및 광학현미경을 활용한 표면 검사를 실시하였다. 시편은 침지전 상태의 것을 측정하고, CO₂ 환경에 침지한 후의 시료를 측정하여 서로 비교 분석하였다. 본 실험 단계에서는 순수 CO₂ 환경에서 Case1 : 30℃, 50bar, 24hr(gas), Case2 : 40℃, 90bar, 24hr(Supercritical) 침지를 수행하였다.

침지시험결과 Case1과 Case2의 경우 모두 표면의 부피 변화(Swelling)가 나타났다. 특히 NBR, H-NBR, FKM(VITON)의 경우 부피변화가 크게 나타났으며, SBR, EPDM, VMQ(실리콘)은 변화가 작게 나타났다.

변화량을 살펴보면, NBR 30.6% ~ 42.5%, H-NBR 55.8% ~ 75.4%, FKM(VITON) 28% ~ 31%가 증가하였고, SBR 1.12% ~ 1.90%, EPDM 2.81% ~ 4.80%, VMQ(실리콘) 0.63% ~ 2.17%가 증가하여 미소한 변화를 나타냈다. 이중 FKM(VITON)은 blistering 현상으로 예상되는 기포형성이 관찰되어, 표면의 파손이 발견되었다.

본 연구에서는 침지실험은 순수 CO₂ 환경에서 고무 재질의 변화를 살펴보았으며, 기체 상태에서의 침지와 초임계 상태에서의 침지에 대해 비교해 보았다. 차후, 더욱 다양한 시나리오를 수행하여, 온도 변화(30℃, 40℃, 50℃)와 압력 변화(50bar, 72bar, 100bar), 그리고, 침지시간에 따른 변화도 검증해 보

아야 할 것이다. 또한, CCS 상용화를 위해서는 순수 CO₂ 이외 불순물이 포함된 실제 포집된 CO₂를 이용한 실험도 필요하다고 사료된다. 또한, 이러한 자료가 CCS 안전성 확보에 기초자료로 활용되어 CCS 상용화에 만전을 기하기를 바란다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 에너지기술개발사업(20122 010200071)의 연구비 지원을 받아 수행하였습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] C. Huh, S. G. Kang, M. I. Cho, "CO₂ Transport for CCS Application in Republic of Korea", Jour. of Korean Society for MEE, Vol. 13, No. 1, pp.18-29, (2010)
- [2] S. G. Kang, C. Huh, "R&D Status on Offshore CCS Technology and its Deployment Plan in Korea", Proc. of KOSMEE conf., pp.177-177, (2011)
- [3] S. G. Lee, J. K. Kim, H. A. Nguyen, J. H. Nam, "Local Zooming analysis of LNGC CCS under Sloshing Impact Loading", KOSMEE, Vol. 5, pp.672-681, (2012)
- [4] Aidan Towers, "Advances in Polymer Seal Materials Set to Improve the Efficiency of Enhanced Oil Recovery Operations", Precision Polymer Engineering, Jan 09, (2012)
- [5] Barbara G. Kutchko, Angela L. Goodman, Eilis Rosenbaum, Sittichai Natesakhawat, Keith Wagner, "Characterization of coal before and after supercritical CO₂ exposure via feature relocation using field-emission scanning electron microscopy", Renewable Energy Global Innovations, Volume 107, pp. 777-786, (2013)