

메탄 및 LNG 폭발 특성에 관한 연구

하동명

세명대학교 산업안전공학과

1. 서 론

여러가지 연소특성들은 가연성물질의 취급함에 있어 밸브조작실수, 배관접합부 파손, 저장 및 수송의 부주의로 주위에 공기와 혼합되면 화재 및 폭발이 발생할 수 있는 잠재적 위험성을 평가할 수 있다. 여러 연소특성 가운데 폭발(연소)한계 (explosive (flammable) limits)는 가연성물질(가스 및 증기)을 다루는 화학공정에 있어서 설계시 고려해야 할 가장 중요한 변수로써, 발화원이 존재할 때 가연성가스와 공기가 혼합하여 일정 농도 범위내에서만 연소가 이루어지는 혼합범위를 말한다¹⁾.

특히 폭발범위는 주위의 조건들에 따라 영향을 받고 있으며, 이 가운데 온도 및 압력의 영향에 의한 폭발한계의 변화에 관한 연구로 을 이용한 Zabetakis 등²⁾은 Burgess-wheeler 법칙³⁾을 이용하여 파라핀족탄화수소에 대한 연소한계의 온도의존성 연구를 하였고, Gmehling 등⁴⁾에 의한 인화점 연구를 위한 폭발한계의 온도의존성 연구가 있다. 최근에는 Hustad 등⁵⁾에 의한 메탄, 부탄, 수소, 일산화탄소 등과 공기와의 혼합기체에 대한 폭발한계의 온도의존성의 연구가 있으며, Vanderstraeten 등⁶⁾에 의한 메탄과 공기 혼합물에서 폭발상한계의 온도 및 압력의존성에 대한 연구, 그리고 Ha⁷⁾에 LPG와 알코올화합물의 폭발한계의 온도의존성에 관한 연구 등이 있다.

본 연구에서는 기존의 연구들을 근거로 가연성물질 가운데 산업현장 및 화학 공정에서 많이 취급하고 있는 메탄 및 LNG의 폭발한계의 온도 및 압력 의존성에 대한 연구를 하고자 한다. 이와같은 폭발 특성 연구를 통하여 보다 많은 물질에 대한 위험성 평가에 도움을 주고자 하는데 목적이 있다.

2. 폭발한계의 영향을 주는 인자

가연성 기체혼합물은 화염이 전파될 수 있는 혼합기체를 말한다. 가연성혼합가스의 폭발한계는 다음과 같은 인자들 초기온도, 초기압력, 산소농도, 연소열, 분자량, 발화원의 특성, 불활성가스의 비, 측정용기의 크기, 혼합기체의 물리적 상

태, 화염전파방향 등에 영향을 받는다. 이들 조건을 기준으로 화재, 폭발의 예방 기준으로 정한다. 이 가운데 온도 및 압력 영향에 의한 폭발 특성 연구는 매우 중요하다. 온도가 높아지면 기체분자의 운동이 증가하므로써 반응성이 활발해진다. 일반적으로 화학반응은 온도가 10℃ 상승하면 반응속도가 2~3배 증가되고 폭발범위 역시 온도 상승에 따라 넓어지는 경향이 있다. 즉 폭발하한계값은 작아지고 폭발상한계값은 커진다. 또한 압력이 증가하면 분자간의 거리가 가까워져 화염전파가 용이하므로 폭발범위 역시 넓어진다.

3. 메탄의 폭발한계의 온도의존성

일반적으로 화염에는 그 이하의 온도는 없다고 하는 최저온도가 있고, 그 값은 탄화수소 등에서 약 1200℃가 된다. 이와같은 단열화염온도(adiabatic flame temperature)의 한계가 생기는 이유는 탄화수소의 폭발하한계와 연소열에 관계를 이용한 Burgess-Wheeler 법칙³⁾, 즉 두 값(폭발하한계와 연소열)의 곱은 일정하고 폭발하한계의 단위를 vol%, 연소열의 단위를 kcal/mol로 표시하면, 그 값은 약 1050으로 다음과 같다.

$$\Delta H_c \cdot (L_{25}) = 1050 \quad (1)$$

이 식을 이용하여 Zabetakis²⁾는 다음과 같은 폭발한계의 온도의존식을 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25} - 0.75(t-25)/\Delta H_{ci} \quad (2)$$

식 (1)을 식 (2)에 대입하면

$$L_i(t) = L_{25} [1 - 7.21 \times 10^{-4}(t-25)] \quad (3)$$

또한 Zabetakis⁸⁾는 폭발하한계에서의 온도의존성을 고찰하기 위해 연소열, 폭발한계, 비열 그리고 폭발하한계에서의 화염온도를 이용하여 온도의존식을 다음과 같이 표현하였다.

$$L_i(t) = L_{25} \left[1 - \frac{t-25}{t_{lim}-25} \right] \quad (4)$$

폭발하한계에서의 화염온도(t_{lim})를 1300℃라는 가정하에서 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25} [1 - 7.8 \times 10^{-4}(t-25)] \quad (5)$$

Gmehling 등⁴⁾의 문헌에서는 다음과 같은 관계식을 사용하였다.

$$L_i(t) = L_{25} [1 - 7.25 \times 10^{-4}(t-25)] \quad (6)$$

Hustad 등⁵⁾은 파라핀족탄화수소화합물의 폭발한계의 온도의존식을 다음과 같이 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25}[1 - 0.00085(t - 25)] \quad (7)$$

본 연구에서는 이들 4개의 식을 평균하여 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25}[1 - 7.69 \times 10^{-4}(t - 25)] \quad (8)$$

따라서 메탄(CH₄)에 대해 앞에 제시한 폭발한계의 온도의존성 관계를 표현한 기존의 4개식과 기존에 제시한 식들을 평균하여 얻어진 식 (8)에 의한 각각의 추산값을 문헌값과 비교하여 Table 1에 나타내었다. 문헌값과 추산값 차이의 정도를 A.A.D.(average absolute deviation)로 나타내었다.

Table 1. Comparison of experimental and estimated the LEL with temperature variation using several correlation for methane

No.	Temp.	LEL	Eqn.(3)	Eqn.(5)	Eqn.(6)	Eqn.(7)	Eqn.(8)
1	-123.15	6.64	5.53	5.58	5.54	5.63	5.57
2	-86.15	6.37	5.40	5.43	5.40	5.47	5.43
3	-55.15	6.11	5.29	5.31	5.29	5.34	5.31
4	-27.15	5.89	5.19	5.20	5.20	5.22	5.20
5	9.85	5.61	5.05	5.09	5.05	5.06	5.06
6	25	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
A.A.D.	-	-	0.693	0.668	0.690	0.650	0.675

기존의 추산식에 의한 추산값과 문헌값의 A.A.D.는 0.650vol%~0.693vol%이고, 이들 식을 평균하여 제시한 새로운 식에 의한 결과는 0.675vol%로써 기존의 식들이나 평균한 식의 추산값과 문헌값과의 차이 정도 비슷하며, 기존의 식들을 사용하기에는 추산값과 문헌값의 차이가 크다. 따라서 본 연구에서는 다음과 같은 새로운 추산식을 제시한다.

$$L_i(t) = L_{25}[1.099 - 1.552 \times 10^{-3}(t - 25)] \quad (9)$$

$$L_i(t) = L_{25}[1.099 - 1.530 \times 10^{-3}(t - 25) + 1.540 \times 10^{-7}(t - 25)^2] \quad (10)$$

식 (9)와 식 (10) 그리고 기존의 추산식을 평균한 식 (8)을 비교하여 Table 2에 나타내었다. 본 연구에서 제시한 식이 기존에 제시한 식보다 문헌값과 훨씬 일치함을 보여주고 있고, 특히 식 (10)은 문헌값과 추산값이 거의 일치함을 보여주고 있다. 본 연구에서 제시한 식을 사용함으로써 화재, 폭발에 예방에 대한 안전성을 확보할 수 있다.

Table 2. Comparison of A.A.D. of the LEL with temperature variation using several correlation for methane

No.	Temp.	LEL	Eqn.(8)	Eqn.(9)	Eqn.(10)
1	-123.15	6.64	5.57	6.64	6.65
2	-86.15	6.37	5.43	6.36	6.36
3	-55.15	6.11	5.31	6.12	6.11
4	-27.15	5.89	5.20	5.90	5.90
5	9.85	5.61	5.06	5.61	5.61
6	25	5.00	5.00	5.00	5.00
A.A.D.	-	-	0.675	0.007	0.006

4. LNG의 폭발한계의 압력의존성

폭발한계와 압력의 관계는 폭발한계의 온도와 마찬가지로 압력이 증가하면 폭발하한계는 감소하고, 상한계는 증가한다. 이는 분자간의 거리가 가까워져서 화염전파를 용이하게 하기 때문이다. 압력변화에 따른 폭발하한계 변화는 온도 변화에 따른 폭발하한계의 변화 보다 그 변화가 크지 않으므로 압력 변화에 의한 폭발하한계가 거의 변하지 않는다고 한다. 그러나 정확한 공정 설계와 안전성 확보를 위한 방폭구조설비에서는 폭발하한계에서 압력 변화에 의한 폭발범위의 변화에 대한 연구가 필요하다.

지금까지 폭발한계와 압력의 관계를 표현한 관련식으로 Jones는 LNG의 경우 다음과 같은 관계식을 제시하였다⁹⁾.

$$L(\text{vol}\%) = 4.5 - 0.71 \log F \quad (11)$$

$$U(\text{vol}\%) = 14.2 + 20.4 \log F \quad (12)$$

여기서 L 는 폭발하한계, U 는 폭발상한계 그리고 F 는 압력(atm)이다.

Bodurtha⁹⁾는 여러가지 포화탄화수소의 폭발상한계의 압력의존식을 다음과 같이 제시하였다.

$$U_p = U_0 + 20.6(\log P + 1) \quad (13)$$

여기서 U_0 는 1atm, 298K에서의 폭발상한계이고, F 는 절대압력으로 MPa이다.

지금까지 제시된 폭발한계와 압력의 관계식을 살펴보면 \log 를 취하여 선형의 관계를 나타내었으나, 제시된 추산식의 타당성을 구체적으로 살펴보기 위해 실험 자료를 분석하였다.

실험자료 분석 결과 폭발하한계와 압력의 관계를 예측할 수 있는 폭발하한계

의 압력의존식을 다음과 같이 제시하였다.

$$LEL(P) = LEL(P_0)[1.013 - 1.577 \times 10^{-3}(P-1)] \quad (14)$$

$$LEL(P) = LEL(P_0)[1 + 1.906 \times 10^{-3}(P-1) - 7.926 \times 10^{-5}(P-1)^2 + 4.001 \times 10^{-7}(P-1)^3] \quad (15)$$

그리고 폭발상한계의 압력의존식은 다음과 같다.

$$UEL(P) = UEL(P_0)[1 + 9.325 \times 10^{-2}(P-1) - 1.049 \times 10^{-3}(P-1)^2 + 3.923 \times 10^{-6}(P-1)^3] \quad (16)$$

Table 3. Comparison of A.A.D. and A.A.P.E of the LEL with pressure variation using several correlation for LNG

No.	P(atm)	LEL	Jones	Eqn.(14)	Eqn.(15)
1	1.00	4.50	4.50	4.55	4.50
2	35.01	4.45	3.40	4.33	4.45
3	69.02	4.00	3.19	4.09	4.00
4	137.05	3.60	2.98	3.58	3.60
A.A.P.E.	-	-	15.256	1.594	0.002
A.A.D.	-	-	0.620	0.069	0.000

Table 4. Comparison of A.A.D. and A.A.P.E of the UEL with pressure variation using several correlation for LNG

No.	P(atm)	UEL	Jones	Bodurtha	Eqn.(16)
1	1.00	14.20	14.20	14.20	14.20
2	35.01	44.20	45.70	46.26	44.20
3	69.02	52.90	51.72	52.21	52.90
4	137.05	59.00	57.79	58.28	59.00
A.A.P.E.	-	-	1.919	1.492	0.001
A.A.D.	-	-	0.973	0.868	0.000

Table 3과 4에서 알 수 있듯이 기존에 제시된 식인 Jones식에 의한 폭발한계의 경우 문헌값과 추산값의 비교에서 A.A.P.E.와 A.A.D.가 각각 15.256 vol%와 0.620 vol%로서 큰 차이를 보이고 있으며, 또한 폭발상한계 역시 Jones식과 Bodurtha식에 의한 추산값과 문헌값이 차이를 보이고 있다. 따라서 Jones식과 Bodurtha식에 의한 폭발한계의 압력의존성을 예측하기에는 무리가 있으므로 본 연구에서 제시한 추산식을 사용하는 것이 안전성 확보에 바람직 하다고 하겠다.

5. 결 론

폭발한계의 온도 및 압력의존성에 대한 기존의 이론 및 추산식의 고찰을 통하여 메탄의 폭발한계 온도의존성과 LNG의 폭발한계 압력의존성에 대한 새로운 추산식을 제시하였다.

- 1) 메탄의 폭발하한계의 온도의존성에 대한 추산식은 다음과 같다.

$$L_i(t) = L_{25} [1.099 - 1.552 \times 10^{-3}(t - 25)]$$

- 2) LNG의 폭발하한계의 압력의존성에 대한 추산식은 다음과 같고,

$$LEL(P) = LEL(P_0) [1.013 - 1.577 \times 10^{-3}(P - 1)]$$

폭발상한계의 압력의존성에 대한 추산식은 다음과 같다.

$$UEL(P) = UEL(P_0) [1 + 9.325 \times 10^{-2}(P - 1) - 1.049 \times 10^{-3}(P - 1)^2 + 3.923 \times 10^{-6}(P - 1)^3]$$

참 고 문 헌

1. 이수경, 하동명 : “최신 화공안전공학”, 동화기술, 1997.
2. M.G. Zabetakis, G.S. Scott and G.W. Jones : “Limits of Flammability of Paraffin Hydrocarbons in Air”, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 43, No. 9, pp. 2120~2124, 1951.
3. 安全工學協會編 : “安全工學講座 1, 火災”, 海文堂, 日本(1983).
4. J. Gmehling and P. Rasmussen : “Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNIFAC”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 21, No. 2, pp. 186~188, 1982.
5. J.E. Hustad and O.K. Sonju : “Experimental Studies of Lower Flammability limits of Gases and Mixtures of Gases at Elevated Temperature”, *Combustion and Flame*, Vol. 71, pp. 283~294, 1988.
6. B. Vanderstraenten et al. : “Experimental Study of the Pressure and Temperature Dependence on the Upper Flammability Limit of Methane/Air Mixtures”, *J. of Hazardous Materials*, Vol. 56, pp. 237~246, 1997.
7. 하동명 : “LPG와 알코올화합물의 폭발한계의 온도 의존성” 한국가스학회, '98추계학술발표논문집, pp. 145~150, 1998.
8. G.M. Zabetakis : “Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors”, US Bureau of Mines, Bulletin, 1965.
9. F.T. Bodurtha : “Industrial Explosion Prevention and Protection”, McGraw-Hill, 1980.