

프로판과 프로필렌 혼합가스의 폭발한계에 관한 연구

이인식 · 최재욱 · 목연수 · 정두균 · 임우석 · 전세호

부경대학교 안전공학과 · 한국소방안전협회 연구실

1. 서 론

에너지원으로 가스를 사용함으로서 산업의 급속한 발달과 생활의 풍요로움이 날로 증가되고 있으며, 화석연료에 비해 환경오염의 영향과 사용의 편리함 그리고 단위질량 당의 발열량이 크고 경제적인 이유로 사용량이 급속히 증가되었을 뿐만 아니라 새로운 물질을 생성하기 위한 반응공정에서도 반응성이 좋은 기체상의 물질을 공급하므로써 보다 질 좋은 제품을 생산하는 방법으로도 많이 사용되고 있다.^{1),2)} 그러나 고체연료나 액체연료 보다 취급시 각별한 주의를 기울려야 하는 기체연료는 사용량의 증가와 함께 사고율 또한 증가하고 있으며, 1999년 원인별 사고현황을 분석하여 보면 취급의 부주의로 인한 사고가 전체 가스사고의 47.2%, 시설미비가 17.6%, 고의사고가 17.6%를 차지하고 있다. 이 중 가스의 취급미비로 인한 사고로서 부산 사상구 감전동 00(주) 폭발사고, 서울 중구 신당동 찜질방 폭발사고, 대전 중구 목동 연립주택 화재 사고 등을 들 수 있으며, 이들 사고는 인명피해와 함께 많은 재산 손실을 초래하였다.³⁾

가스폭발의 경우 폭발상태는 압력에너지의 축적상태에 따라 크게 달라진다. 예를 들면 개방공간에서 자연성 혼합기체가 형성되어 있을 때 착화되면 누설규모가 작을 때는 압력파는 거의 생기지 않으며, 압력상승에 기인하는 피해는 거의 없다. 그러나 건물의 내부 등 밀폐공간내에서의 폭발은 압력이 크게 상승하고, 밀폐공간을 구성하는 벽면 등에 강력한 충격파를 주어 큰 피해를 발생시키며, 축적된 압력에너지가 압력파로서 외부로 방출됨으로써 인접한 건물, 설비 및 사람들에게 큰 피해를 준다. 개방영역에서 보다 밀폐된 영역에서 폭발이 발생할 경우 폭발압력에 의한 파괴효과는 더욱 증가한다.⁴⁾

폭발 위험성을 평가하기 위한 주요 특성으로서는 폭발하한계(lower explosive limit), 최대폭발압력(maximum explosion pressure), 폭발압력상승속도(rate of explosion pressure rise), 최소착화에너지(minimum ignition energy) 등이 있으며, 이러한 가스폭발의 연구사례로는 Kakutkina 등⁵⁾의 밀폐용기의 가스폭발에 관한 평가방법과 Haneda 등⁶⁾의 고전압 영역에 대한 메탄의 점화한계에 관한 연구가 있다.

따라서, 본 연구에서는 00화학에서 제품생산을 위해서 사용되는 프로필렌 가스와 작업장 주변에서 용접 및 버너의 연료용으로 혼히 사용되는 프로판가스의 폭발특성을 파악하고, 프로필렌가스의 생산공정 중에서 프로판가스가 혼재되어 있을 때 발생할 수 있는 위험성을 조사하기 위하여 혼합조성 농도의 변화에 따른 폭발범위 및 폭발한계산소농도를 측정하였으며, 이들로부터 화재 · 폭발 사고의 예방을 위한 기초 자료를 제공하

고자 한다.

2. 이론적 배경

2-1. 기체 혼합물의 상태 방정식

두가지 이상 혼합되어 있는 기체 혼합물의 경우 각 물질의 혼합조성비는 압력이나 부피에 의존하게 되며, 혼합 기체속에 들어있는 각 물질의 몰수의 합은 전체 혼합기체의 몰수가 되며, 각각의 몰수는 각 성분 기체의 농도, 즉 량을 나타낸다. 그러나 전체 혼합기체의 경우 일정압력에서 부피의 변화나 일정부피에서 각각의 압력이 변화하게 되면, 각 성분의 농도가 변화하게 되므로 물리화학적 조성을 나타내는 것은 몰분율의 형태로 표시하는 것이 더 편리하게 사용된다.

몰 분율 x_i 는 존재하는 모든 물질의 몰수의 합, $n_t = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$ 에 각 몰수를 나눈 것으로 식 (1)과 같으며, 혼합물 속에 존재한 모든 물질의 몰분율의 합은 1로서 식(2)와 같다.

$$x_i = \frac{n_i}{n_t} \quad (1)$$

$$x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_t = 1 \quad (2)$$

식 (2)에 의해 한 물질의 몰분율을 모르더라도, 나머지 물질들의 몰분율만 알면 그 혼합물질의 조성을 알 수 있고, 몰 분율 자체가 혼합기체의 부피, 압력 및 온도에 무관한 함수이기 때문에 보통 몰분율로 표시한다.

기체 혼합물에 대하여 각 성분을 이상기체로 가정하면, 이상기체의 법칙이 적용되며, 혼합기체의 상태방정식은 식 (3)과 같이 표현된다.

$$PV = n_t RT \quad (3)$$

여기서 온도 T에서 부피가 V인 용기 속에 몰수가 n_1, n_2, n_3 인 세 기체가 혼합되어 있다고 가정하면, $n_t = n_1 + n_2 + n_3$ 가 되고, 이 혼합기체의 압력은 식 (4)와 같이 구할 수 있으며,

$$P = \frac{n_t PT}{V} \quad (4)$$

각 성분에 대한 부분 압력을 구한다면 식 (5)와 같이 나타낼수 있다.

$$P_1 = \frac{n_1 RT}{V}, \quad P_2 = \frac{n_2 RT}{V}, \quad P_3 = \frac{n_3 RT}{V} \quad (5)$$

여기서 식 (5)를 식 (4)에 적용시키면,

$$P_1 + P_2 + P_3 = (n_1 + n_2 + n_3) \frac{RT}{V} = n_t \frac{RT}{V} = P \quad (6)$$

이것은 일정온도에서 혼합기체가 나타내는 전체 압력은 그 성분 기체들의 부분 압력

의 합과 같다는 것은 나타내며, Dalton의 분압법칙이라 한다.

분압 법칙은 혼합물 속에 들어있는 그 기체의 몰분율과 간단한 관계를 가지는데 식(5)의 첫째항을 식(4)로 나누어서 식(1)에 적용시키면 식(7)과 같이 된다.

$$\frac{P_1}{P} = \frac{n_1}{n_t} = x_1 \quad (7)$$

식(7)은 일부의 기체 혼합물에만 국한되지 않고 모든 기체 혼합물에 대해서도 성립되며, 전체 압력과 몰분율만 알면 분압을 계산할 수 있고, 필요로 하는 화학조성의 농도를 만들 수가 있다.

3. 실험장치 및 방법

3-1. 실험시료

본 실험에서 사용된 프로필렌은 (미)KOTTE & ZELLER CO.에서 생산된 순도 99% 이상의 가스를 한국 WORLD GAS TECH에서 수입한 시료를 사용하였으며, 프로판은 국내 일반 시판용을 사용하였다.

3-2. 실험장치

가스폭발한계를 측정하는 장치로서는 전파법과 버너법이 있으며, 이중에서 전파법은 원통형 또는 구형의 용기내에 혼합가스를 넣고 한쪽에서 점화하여 화염이 전체에 확산되는 한계조성을 결정하는 방법이고, 버너법은 버너위에 안정된 화염이 가능한 혼합가스 조성의 한계치를 결정하는 방법이다.⁷⁾

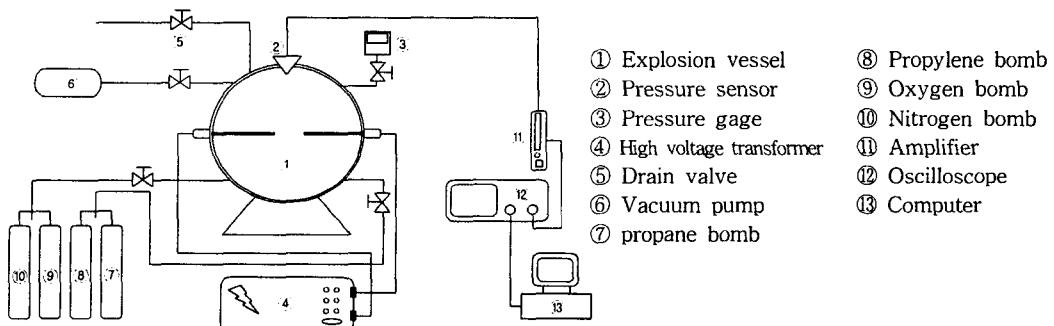


그림 1. 가스 폭발 실험 장치

본 연구에 사용한 실험장치는 전파법을 개량한 장치로써 그림 1과 같다. 주요 구성도는 가스혼합탱크, 폭발통부, 에너지 공급부, 폭발압력 측정장치 및 진공펌프 등으로 구성되어 있다.

3-3. 실험방법

가스 폭발의 경우 온도와 습도에 따라서 폭발의 상태가 다르므로⁸⁾ 실험의 재현성을 좋게 하기 위하여 온도 $20\pm 2^{\circ}\text{C}$, 습도 $50\pm 5\%$ 의 항온항습실에서 실험을 행하였다. 가스의 농도 변화에 대한 실험을 행하기 위한 가스혼합조에 주입하는 산소, 질소는 순도 99%의 것을 사용하였으며, 실험은 다음의 순서에 의해 진행하였다.

- (1) 가스혼합탱크 내부를 진공펌프를 사용하여 압력계의 눈금이 -1.000 kg/cm^2 까지 진공으로 만든다.
- (2) 기체 혼합물의 상태방정식으로 계산된 압력의 수치만큼 가스를 주입한다.
- (3) 점화플러그에 전원을 연결한다.
- (4) 점화스위치를 ON시켜 폭발유무를 관찰한다.
- (5) 폭발시 오실로스코프상에 나타난 압력파형과 전류치를 기록한다.

프로필렌 폭발하한과 상한은 같은 농도에서 3회이상 실험하여 1회라도 폭발할때의 최소·최대농도를 폭발하한계와 상한계로 하였으며, 그림 2에는 폭발용기내에 공급되는 전압과 전류치를 나타내었다.

또한, 그림 3에는 폭발후의 압력값을 계산하기 위한 오실로스코프의 파형을 나타내었다.

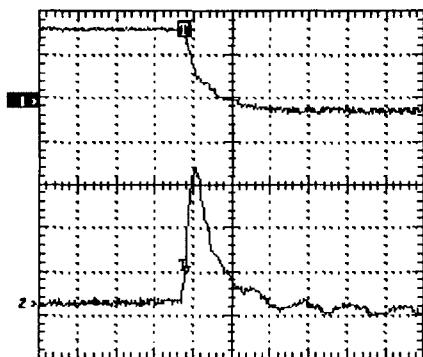


그림 2. 오실로스코프에 나타난 전압·전류의 파형

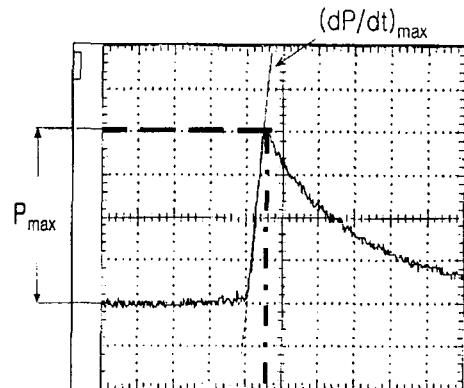


그림 3. 압력의 영향 평가를 위한 파형

4. 결과 및 고찰

4-1. 산소농도 변화에 따른 폭발한계측정

그림4는 프로필렌의 폭발한계 특성치를 나타낸 것으로서 산소농도 21%에서의 폭발하한계 2.4%를 구하였으며, 폭발상한계는 12.2%를 구하였다. 또한, 폭발하한계는 산소농도가 감소할수록 서서히 증가하였으나 폭발상한계는 산소농도가 감소할수록 급격하게 감소하여 산소농도 11.3%에서 2.6%의 한계산소농도를 구하였다.

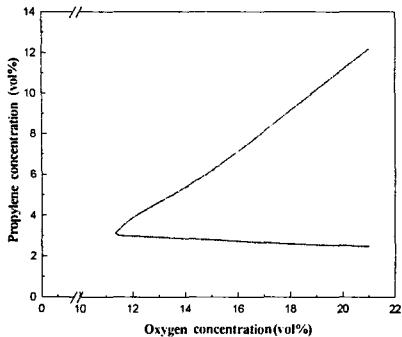


그림 4. 산소농도변화에 따른 폭발한계

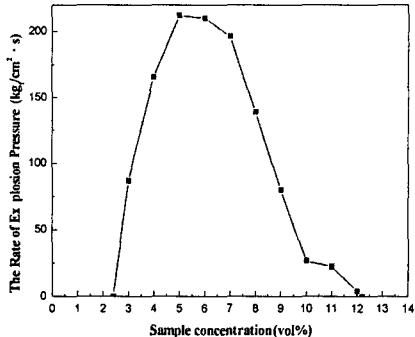


그림 5. 폭발압력상승속도와의 관계

4-2. 프로필렌의 농도변화에 따른 폭발압력상승속도

그림 5는 프로필렌 가스의 폭발압력상승속도를 나타낸 것으로서 프로필렌의 농도가 5%일 경우, $212.3 \text{ kg}_f/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 의 최대폭발압력상승속도를 구하였으며, 프로필렌의 농도가 하한계와 상한계 부근으로 접근할수록 폭발압력상승속도가 감소하였다.

5. 결 론

프로판과 프로필렌의 폭발특성과 혼합가스의 폭발특성을 고찰하기 위하여 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 프로판과 프로필렌가스의 폭발한계농도는 산소농도 21%에서 폭발범위는 각각 2.4~9.25, 2.4~12.2%를 구하였다.
- 2) 프로판의 최대폭발압력상승속도는 가연성가스 농도 4.5%에서 $197.7 \text{ kg}_f/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 를 구하였다.
- 3) 프로필렌의 최대폭발압력상승속도는 5%에서 $212.3 \text{ kg}_f/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 를 구하였으며, 화학양론농도부근에서 최대의 폭발압력이 일어나는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) 이수경 외 5명 공저, 가스안전공학, 東和技術, pp.15-16, 1999.
- 2) 小林清志, 荒木信辛, 牧野敦, 燃燒工學, 理工學社, pp.1-24, 1988.
- 3) 한국가스안전공사, 99년가스사고연감, 광명기획, pp.15-169, 2000.
- 4) 平野橋右, ガス爆發豫防技術, 海文堂, pp.2-3, 1983.

- 5) N. A. Kakutkina, A. A. Korzhavin, V. S. Babkin, V. V. Zamashchikov, and A.A. Pleslov, "Scale Modeling of Gas Explosions in Closed Vessels, Combustion", Explosion and Shock Waves, Vol.32, No.6, 1996.
- 6) 羽田博憲, 高橋保盛, 木山保, 皿田滋, 鍋谷弘, "高電圧領域におけるメタンの點火限界", 安全工學, Vol.28, No.3, 1989.
- 7) 安全工學協會, 防爆工學, 海文堂, pp.39-40, 1983.
- 8) F. T .Bodurha, Industrial Explosion Prevention and Protection, McGraw-Hill, pp.19-22, 1980.