

수소의 폭발위험성에 대한 고찰

오규형* 이광원** 이성은*** 김태훈***

*호서대학교 소방학과, **안전시스템공학과, ***호서대학교 대학원

An investigation of explosion hazardous of hydrogen

Kyu-hyung Oh*, Kwangwon Rhie**, Sung-eun Lee***, Tae-hoon Kim***

*Dept. of Fire and Disaster Protection Eng., Hoseo Univ.

**Dept. of System Safety Eng., Hoseo Univ.

***Graduate School of Hoseo Univ.

1 서론

수소는 가볍고 연소하기 쉬운 기체로서 공기 또는 산소와는 매우 넓은 범위에서 가연성 혼합가스를 만들며 산소 이외의 지연성 가스는 염소나 질산화물 등이 있으며 이들과도 가연성 혼합가스를 형성한다. 수소는 탄화수소류 보다는 발화온도가 비교적 높지만 발화에너지가 매우 적기 때문에 정전기 불꽃 등에 의해서도 쉽게 점화된다. 수소가 갖고 있는 위험성들은 수소의 누출, 연소성 및 폭발성, 반응성, 수소침식, 질식, 저온위험 등이지만 재해사고 예를 분석한 자료를 보면 사고의 원인으로서는 가스의 누설이 가장 많은 것을 보여주고 있다. 누출된 수소는 이어서 폭발 및 화재의 위험성이 있으며 다음 표에서 보여주는 연소와 관련한 특성들은 상온에서의 측정값들이며 압력, 온도 등의 초기 조건에 따라 연소속도, 연소범위 등이 크게 달라지며 혼합가스 내의 수분의 함량에 따라서도 크게 달라진다. 연소의 특성에 영향을 미치는 또 다른 특성은 부력속도, 확산속도인데 수소는 다른 기체에 비해 이 값들이 매우 커서 쉽게 주변에 확산되어 가연성 분위기를 만들게 되고, 또 다른 기체에 비해 연소 범위가 훨씬 크기 때문에 연소나 폭발의 위험성도 높다. 수소가 용기나 배관 내에 존재할 때는 산소와 점화원을 그 속에 넣지 않는 한 위험성은 없으나 공기 중에 누출되면 공기 중의 산소와 폭발성 혼합가스를 형성하고 점화원이 존재하면 폭발·화재를 일으켜 주변에 대규모의 피해를 수반하게 될 수도 있다.

안전에 관련된 수소의 특성과 그 특성들이 위험성에 어떠한 영향을 주는지 이해하는 것은 수소를 이용하는 시설의 운영이나 취급에 있어 안전한 설계를 하기 위한 필수적인 요소이다. 본 연구에서는 수소의 물리적, 화학적 특성을 간략히 소개하고 수소의 취급에 있어서 발생 가능한 화재 및 폭발 위험성을 기존의 자료와 연구결과들을 토대로 하여 고찰하였다.

2. 수소의 물리화학적 성질 및 연소 특성

그동안의 연구결과로 잘 알고 있는 수소의 물리 화학적 성질과 연소특성을 표1과 표2에 정리하였다. 화재나 폭발의 전 단계로 누출은 수소가 저장, 이동, 반응 용기, 배관 등에서 내적, 외적 요인에 의하여 파손, 균열, 노화 등에 의해서 유출되어 일어난다. 수소의 누출은 기체의 경우와 액체의 경우가 있으며 일반적인 경우 소비자들은 가스 상태의 수소를 사용하는 경우가 많아 저장용기 및 주변기기들로부터의 누설에 대하여 주의를 하여야 한다. 가스의 누설이 일어날 수 있는 곳은 용기와 밸브의 연결부분, 안전밸브, 조정기 및 조정기 연결부, 가스 호스 및 연결부분 등이며 수소는 분자량이 적기 때문에 다른 가스에 비해 적은 구멍으로도 누설될 수 있다. 즉 공기가 통하지 않는 밀폐용기일지라도 수소가 통과하지 않는 밀폐용기라고 판단할 수 없다. 또한 누출된 액체 수소는 공기 또는 공기 중의 수분을 응축 또는 응고시켜 하얀 안개를 일으킨다. 이 안개는 확산된 수소의 퍼짐 정도를 표시하지만 실제로 점화에 의한 위험 범위는 이보다 더 넓다. 수소의 확산 성질은 유체 역학적 특성, 기체의 밀도 및 주변의 상황 등에 따라 크게 다르며 주된 확산 방법은 분자확산, 대류확산, 분류확산 및 대기확산 등이 있으며 실제의 경우는 이러한 확산 기구들이 복합적으로 일어나 공기와 혼합하게 된다.

3. 수소의 폭발 위험성 실험 및 결과

1) 수소의 폭발 위험성

표1. PHYSICAL PROPERTIES OF HYDROGEN

PROPERTY	HYDROGEN
Molecular weight	2.02
Normal boiling point (NBP), °C	-253
Critical temperature, °C	-240
Critical pressure, kPa	1300
Density of liquid at NBP, kg m ⁻³	70.8
Specific gravity of liquid (Water = 1.0)	0.07
Density of vapour at NBP, kg m ⁻³	1.34
Specific gravity of vapour (Air at 16°C = 1.0)	1.1
Density of gas, kg m ⁻³	0.0826
Specific gravity of gas (Air = 1.0)	0.068
Diffusion velocity in air, m sec ⁻¹	0.02
Buoyant velocity in air, m sec ⁻¹	1.2to9.1
Heat of vaporization at NBP, kJ kg ⁻¹	446
Toxicity	Simple asphyxiant

표 2. COMBUSTION-RELATED PROPERTIES OF HYDROGEN

PROPERTY	HYDROGEN
1. Gross heat of combustion (Higher heating value), kJ kg ⁻¹	141.800
2. Net heat of combustion (Lower heating value), kJ kg ⁻¹	119.900
3. Flammability limits, vol. % in air	4.0 to 75.0
4. Detonability limits, vol. % in air	18.3 to 59.0
5. Limiting oxygen index, vol. %	5.0
6. Minimum ignition energy, mJ	0.02
7. Hot-air ignition temperature, °C	671
8. Flame temperature in air, °C	2000
9. Radiative heat transfer from flame, %	17 to 25
10. Maximum safe gap, mm	0.28
11. Burning velocity in air, m/s	2.7 to 3.4
12. Detonation velocity in air, m/s	1480 to 2150
13. Energy of explosion, kg TNT/GJ	160
14. Run up distance, m, 100mm	7.5

수소는 Safe gap이 다른 가연성 가스들에 비하여 매우 적고 연소속도가 빠르기 때문에 수소의 연소화염을 억제하기 위한 Flame arrester의 설계나 제작도 복잡하고 어려우며 screen형은 부적당하다. 또 연소속도가 크기 때문에 탄화수소 등의 가연성 가스에서 폭연(deflagration)에서 폭굉(detonation)으로 전이되는 길이 대 직경비가(L/D)100 이상인 것에 비해 수소의 경우는 이보다 훨씬 적은 값에서도 폭굉으로 전이될 수 있다. 수소의 공기 중에서의 폭발압력은 탄화수소계열의 가스폭발과 비슷한 5~8kg/cm² 이 된다. 수소 폭발 화염의 지속시간은 동일 누출량의 탄화수소에 비해 1/5~1/10이지만 탄화수소보다 뜨거워 복사열도 메탄의 1.7정도로 화재에 의한 손상 위험이 높다. 수소의 폭발과 관련한 주요 특성을 살펴보면 다음과 같다.

- 폭발농도 범위에 의한 위험 지수가 18.5로 천연가스 2.62, 프로판 3.3, 일산화탄소 6.0에 비해 가장 넓으며 산소 중에 23.5로 암모니아 5.3 보다 크고
- 폭굉 범위에 따른 위험 지수도 산소 중에서 6, 공기 중에서 3.3으로 암모니아의 3.0에 비해 위험지수가 높고
- 점화에너지는 0.02mJ로 이황화탄소보다는 약간 크나 10⁻⁵J급으로 프로판의 20배, 톨루엔의 100배 정도로 가장 낮은 그룹에 속하며
- 폭약에 의하여 점화시키는 경우에도 메탄의 1/20,000, 프로판의 1/5~60 정도만으로도 쉽게 기폭되며
- Safe gap은 0.29 mm로 메탄의 5분의 1, 프로판의 3분의 1정도로 매우 적은 허용틈새를 갖고 있고
- 소염거리는 에틸렌과는 비슷하나 0.19mm로 일반가스에 비해 훨씬 작다

2) 실험 장치 및 방법

그림 1은 가스 폭발실험에 자주 사용한 실험장치로 폭발압력 및 압력 상승 속도 등을 측정할 수 있으며 폭발용기는 직경대 높이의 비가 1인 원통용기를 5 종류 사용하였다. 실험 방법을 간단히 설명하면 수소와 공기의 혼합가스를 미리 만들어 놓고 용기를 진공으로 만든 후 혼합가스를 넣고 전기 스파크를 이용하여 점화시킨다. 폭발의 결과를 오실로스코프를 이용하여 계측하여 필요한 자료를 얻는다.

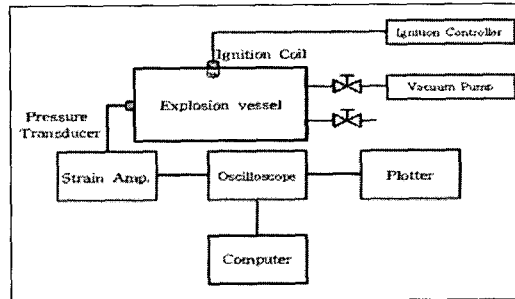
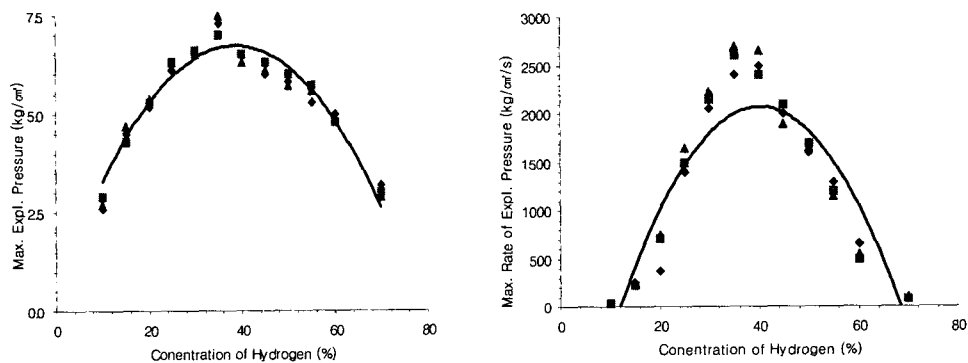


그림 1. Schematic diagram of experimental equipment

3) 실험 결과 및 고찰

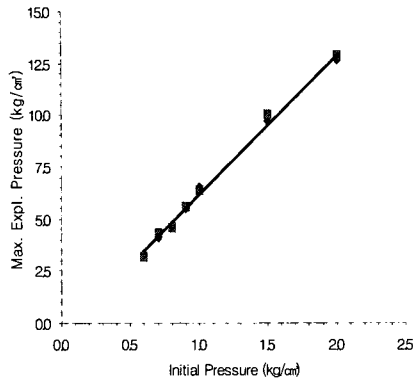
다음 그림 2는 수소-공기 혼합 가스의 폭발 특성에 대한 실험 결과로 완전 연소농도보다 약간 높은 약 35% 부근에서 폭발압력 및 압력 상승속도가 최대 값을 나타냈으며 농도가 하한계와 상한계 부분에서 낮은 값을 나타내지만 폭발 압력이 약 2Kg/cm^2 정도로 보통 건물의 파괴 압력인 0.8Kg/cm^2 이상으로 여전히 위험성이 있음을 알 수 있었다.



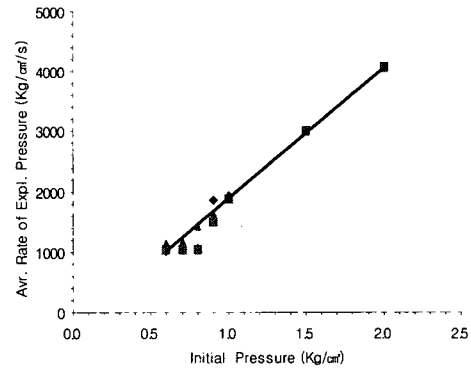
a) Explosion pressure

b) Explosion pressure rise rate

그림 2 Explosion characteristics of hydrogen-air mixtures



a) Explosion pressure

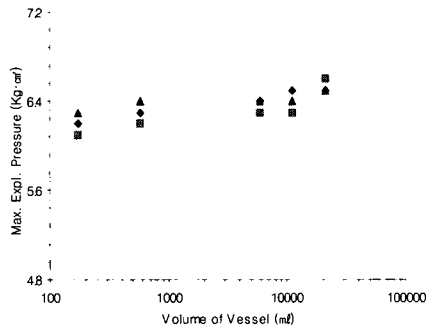


b) Explosion pressure rise rate

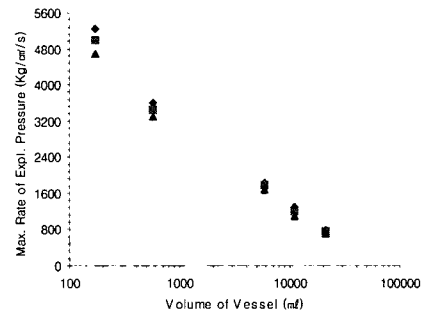
그림 3. Explosion characteristics of hydrogen-air mixtures according to initial pressure

그림 3은 초기 압력변화에 따른 최대특성을 나타낸 실험결과로 초기압력에 대하여 폭발압력 및 압력 상승 속도가 거의 직선적으로 증가하는 현상을 보여주고 있다. 즉 특정 압력 상태에서의 폭발압력을 P_e , 폭발 전 용기 내 초기압력을 P_i 라고 하면 $P_e = K P_i$ 같은 실험식을 얻을 수 있게 된다. 여기서 K 는 비례상수이고 이 비례상수는 대기압 상태에서의 폭발압력이 된다.

그림 4의 용기의 체적변화에 따른 폭발특성의 관계를 나타낸 것으로 실험에 사용된 용기는 부피가 572 cm^3 에서 2000 cm^3 인 5개의 원통형용기로 L/D 가 1이며 수소의 농도는 폭발압력이 최대가 되는 31%에서 실험하였다. 실험결과 폭발압력은 약간의 편차는 있으나 용기의 크기가 클수록 폭발압력이 약간 상승하는 경향을 볼 수 있고 압력 상승속도는 전체 연소시간이 증가하여 감소하였다.



a) Explosion pressure



b) Explosion pressure rise rate

그림 4. Explosion characteristics of hydrogen-air mixtures according to vessel volume

4. 결 론

본 연구는 수소의 사용 및 취급 시 일어날 수 있는 수소의 폭발 위험성에 대한 기초 연구로 통상적인 대기압 상태에서의 폭발 특성과 초기 압력의 변화에 따른 폭발특성 및 용기의 크기변화에 따른 폭발 특성들을 실험을 통해 살펴보았으며 그 결과 다음과 같은 결론들을 얻을 수 있었다.

수소와 공기의 혼합 가스는 폭발 한계 부근에서도 탄화수소 가스들에 비하여 쉽게 폭발되며 폭발 시 폭발 압력과 압력 상승 속도가 크기 때문에 폭발압력에 의한 피해가 클 수 있으며 초기 압력이 증가하는 경우 폭발 압력은 대기압 상태 폭발압력에 초기압력의 비례로 증가하여 초기 압력이 높은 공정에서의 수소 취급 시는 이에 대비한 안전 대책이 필요할 것으로 판단되며 이 경우 폭발압력 상승 속도가 매우 빠르기 때문에 폭발화염을 차단하는 것은 곤란하며 압력을 방출하므로써 압력을 완화시키는 대책이 유용할 것으로 보인다. 또한 용기가 커질수록 폭발압력 상승 속도는 감소하지만 폭발압력은 약간 증가하는 경향이 있어 저장용기의 경우 용기가 커질수록 폭발압력에 대한 대응이 필요할 것으로 생각된다.

참고문헌

1. J. Hord, "Is hydrogen a safe fuel?", Int. J. of Hydrogen Energy, Vol. 3, Issue 2, pp 157-176, 1978
2. T. Hayashi, "수소 폭발위험성에관한 연구 " RIIS-RR-18-1 일본 산업안전연구소, 1969
3. T. Hayashi, "압력용기의 내용적과 폭발압력에 관한 연구 " RIIS-RR-18-3 일본 산업안전연구소, 1969
4. S. B. Dorofeev 외, "Evaluation of the hydrogen explosion hazard", Nuclear Engineering and Design, vol. 148, pp 305-316, 1994
5. Vladimir Molkov 외, "Venting of deflagrations: Hydrocarbon-air and Hydrogen-air systems", J. of Loss Prevention in the Process Industry, Vol 13 pp 397-409, 2000
6. Kenneth L. Cashdollar 외, "Flammability of methane, propane and hydrogen gases", J. of Loss Prevention in the Process Industry, Vol 13, pp 397-409, 2000
7. 문정기, 오규형 외, "수소가스의 폭발 재해 방지기술 개발(I)", 한국기계연구소 연구보고서 UCN206-133.D, 1990.
8. U. Maas, J Warnatz, "Ignition process in hydrogen-oxygen mixtures", Combustion and Flame Vol 74, pp 53-69