

수소의 화재 및 폭발 특성치에 관한 연구

하동명, 이성진*

세명대학교 보건안전공학과 · 세명대학교 임상병리학과*

A Study on Fire and Explosion Characteristics of Hydrogen

Dong-Myeong Ha · Sungjin Lee*

Dept. of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University

*Dept. of Clinical Laboratory Science, Semyung University

1. 서 론

화재 및 폭발 예방의 중요성을 인식하면, 완전하지 않은 예측식을 사용하기보다는 실험에 의해 확인하는 것이 바람직하나, 부득이 하게 실험하기 어려운 가연성물질인 경우 예측식을 사용하여 안전을 확보할 수밖에 없다[1]. 그러므로 경우에 따라서 이론을 이용한 예측식으로 가연성물질의 위험성 예측은 타당성이 있다. 실제와 가까운 경험식을 사용하는 것은 실험에 소요되는 시간, 노력 및 경비를 줄일 수 있으며, 또한 중요한 것은 상황에 따라 제한된 실험을 할 수밖에 없는 경우 실험에서 얻어진 측정 결과의 신뢰성 고찰을 뒷받침해 준다[2].

최근 화석연료를 대체할 에너지원 가운데 수소는 에너지원 보다는 에너지를 전달하는 매체로 가장 매력적인 것으로 여겨지고 있다. 현존하는 가스 가운데 가장 가벼운 수소는 상온에서 무색, 무취, 무미한 가연성 가스이고, 무독성가스로서 폭발범위가 매우 넓은 물질이다. 수소는 석유화학이나, 석유정제 분야에 주로 사용되고 있으며, 고압가스 안전 관리법령에 따라 고압가스로 규제 받고 있다. 또한 수소 충전 차량용기의 압력은 최고 700기압(70Mpa)의 초고압이므로 밀폐공간에 가스 누출 시 중대 사고의 개연성이 높다. 따라서 수소를 생산, 수송, 저장하기 위한 제품의 개발과 더불어 안전 기술개발은 무엇보다 중요하므로 수소의 안전성 평가가 선행되어야 한다고 본다.

본 연구에서는 여러 산업분야에서 다양하게 사용되고 있는 수소가스의 안전한 취급, 처리, 수송 및 저장을 위해 화재 및 폭발 특성치를 고찰하고자 한다. 또한 본 연구에서 제시한 방법론이 산업현장에서 사용되는 다른 가연성가스의 위험성평가 방법론으로 이용하는데 도움을 주고자 한다.

2. 수소 연소특성을 기준으로 한 기존 연료의 위험성 비교

최근 문헌에는 수소, 가솔린 그리고 메탄의 연소특성을 비교하여 수소를 기준으로 상대적 안전도를 제시하였는데, 본 연구에서는 수소를 기준으로 LNG의 주성분인 메탄, LPG의 하나인 프로판 및 가솔린의 연소 특성을 구체적으로 구분하여 위험도를 비교하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Comparison of hazard of fuels

Fuel properties	Gasoline	Propane	Methane	Hydrogen
Ignition limit	1	2	3	4
Flash point	1	3	2	4
Autoignition temperature	4	3	2	1
Minimum ignition energy	3	2	1	4
Heat of combustion	4	3	2	1
Density	4	3	2	1
Toxicity of fuel	4	3	2	1
Toxicity of combustion	4	3	2	1
Specific heat	4	3	2	1
Detonation limit	1	2	3	4
Flame temperature	4(2470K)	2(2198K)	1(2148K)	3(2348K)
Lower limit flame temperature	3	2	4	1
Burning velocity	1	2	3	4
Diffusion coefficient	4	3	2	1
Adiabatic maximum pressure	4	3	2	1

Safety 1>2>3>4

3 수소의 화재 및 폭발 안전 특성치 고찰

3.1 화염전파 방향에 따른 폭발한계

폭발한계는 실험에 있어 점화원의 위치에 따라 폭발한계 값이 달라지는데, 일반적으로 폭발 범위는 점화 시 화염이 위쪽으로 올라가는 상향전파에서는 폭발하한계가 낮고, 상한계가 높다. 그러나 화염이 아래쪽으로 내려가는 하향전파에서 하한계가 높고, 상한계가 낮으며, 수평 전파에서는 중간값을 나타낸다[3-5].

Table 1. Explosive limits by means of the vessel state and the direction of flame propagation for hydrogen

Vessel state	Direction of propagation	Tube[cm or L]		Explosive limits[vol%]	
		Diameter	Length	LEL	UEL
Confined tube	Upwards	7.5	150	4.15	75.0
		2.5	150	4.25	73.0
	Horizontal	7.5	150	65.0	-
		2.5	150	7.15	-
	Downwards	7.5	150	8.8	74.5
		2.5	150	9.4	71.5
Unconfined tube	Upwards	10.2	150	4.0	75.0
		2.5	150	4.2	-
	Horizontal	2.5	150	6.2	-
		0.9	150	6.7	65.7
	Downwards	21.0	31	9.3	-
		2.5	150	9.7	-
Sphere	Upwards	8L	-	5.0±05	76.8±0.2
		20L	-	5.0±05	-
		120L	-	5.0±05	-
		1L	-	8.7	75.5
		0.81L	-	5.0	73.5
		0.35L	-	4.6	70.3

폭발한계의 자료를 검토한 결과 실험장치의 크기나 모양 그리고 화염점파방향에 따라 달

라진다는 사실은 Table 1에서 알 수 있었다. 그 동안 안전을 위해 폭발하한계의 자료를 사용하는데 있어 하한계는 4.0vol%를, 상한계는 약 74.0vol%를 많이 인용하였다. 그러나 최근 문헌을 검토한 결과 8L~120L 구형 장치로 측정된 결과 폭발하한계는 5.0±0.5vol%로 나타났으며, 폭발상한계의 경우 8L 구형 장치로 측정된 결과 76.8±0.2vol%로 나타났다. 따라서 공 정 안전의 목적을 위해서는 하한계는 4.0vol%, 상한계는 77.0vol%를 사용하는 것이 바람직 하다.

3.2 가연성가스의 폭발한계의 온도의존성

본 연구에서는 문헌을 이용하여 폭발하한계와 상한계의 온도의존식으로 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25}[1 - 8.56 \times 10^{-4}(t - 25)]$$

$$U_i(t) = U_{25}[1 + 3.62 \times 10^{-4}(t - 25)]$$

본 연구에서 제시한 이론식에 의한 예측값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 역시 통계학에서 많이 사용하는 A.A.P.E.(average absolute percent error)와 A.A.D.(average absolute deviation)을 사용하였다[6].

$$A.A.P.E. = \sum \frac{\left| \frac{L_{est.} - L_{exp.}}{L_{exp.}} \right|}{N} \times 100 \quad (4)$$

$$A.A.D. = \sum \frac{|L_{est.} - L_{exp.}|}{N} \quad (5)$$

Table 2. Comparison of A.A.D. and A.A.P.E of the LEL with temperature variation using several correlation for hydrogen

No.	T(°C)	LEL	Eqn.()
1	20	4.5	4.51
2	150	4.0	4.01
3	300	3.5	3.43
4	400	3.0	3.05
A.A.P.E.	-	-	0.99
A.A.D.	-	-	0.03

Table 3. Comparison of A.A.D. and A.A.P.E of the UEL with temperature variation using several correlation for hydrogen

No.	T(°C)	LEL	Eqn.()
1	20	75.0	75.39
2	150	79.5	78.92
3	300	83.0	82.99
4	400	85.5	85.71
A.A.P.E.	-	-	0.38
A.A.D.	-	-	0.30

3.3 수소의 최소자연발화온도

자연발화온도는 다른 곳에 아무런 화원을 주지 않고 공기 속의 상온에서 주위로부터 발생하는 열로부터 가연물이 자발적으로 점화되는 온도를 말한다. 자연발화온도로서, 구조, 개시온도, 화학양론비, 용기의 크기, 촉매, 유속, 가연속도, 가열원의 종류 그리고 지연시간 등에 의존한다. 그 동안 제시된 수소의 자연발화점을 정리하여 Table 2에 나타내었다.[7-11]

Table 2. The autoignition temperature of several reported data for hydrogen

Compound	T _b [°C]		AIT [°C]				
	NFPA	NFPA	SFPE	Welzel	Scott	Kuchita	
H ₂	-252	500	400	560	572	635*	640**

* Hot surface, ** Air jet gas

수소의 자연발화점은 여러 문헌을 고찰한 결과 SFPE에서는 400°C를 나타내었고, 다른 문헌들에서는 500~572°C의 온도분포로 약 70°C의 차이를 나타내었다. 발화원이 고온표면(hot surface)인 경우는 약 635°C 그리고 고온가스인 경우도 약 640°C를 나타내고 있다.

4. 결 론

1) 최근 문헌을 고찰한 결과 안전을 위해서는 수소의 폭발하한계는 4.0vol%, 상한계는 77.0vol% 를 사용하는 것이 바람직하다.

2) 수소의 폭발하한계와 상한계 온도의존에 대한 새로운 추산식을 제시한다.

$$L_i(t) = L_{25} [1 - 8.56 \times 10^{-4} (t - 25)]$$

$$U_i(t) = U_{25} [1 + 3.62 \times 10^{-4} (t - 25)]$$

3) 수소의 자연발화점은 일반적으로 400°C 이하 조건을 기준으로 하는 것이 바람직하며, 고온 표면을 발화원으로 이용되는 경우 640°C 자료를 사용하여도 된다.

참 고 문 헌

- [1] 하동명, “화재 및 폭발 특성치의 이해”, 한국가스학회, 춘계학술발표회는문집, 133-142(2004).
- [2] Kline, A.A., et al., Fluid Phase Equilibria, Vol 150-151, 421(1998).
- [3] 柳生昭三, “蒸氣の爆發限界”, 安全工學協會(1979).
- [4] 하동명, 한국산업안전학회지, Vol. 15, No. 3, 71(2000).
- [5] Cashdollar, K.L, J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 13, No. 3-5, 183(2000).
- [6] 하동명 한국안전학회지, Vol. 17, No. 4, 126(2002).
- [7] NFPA, “Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile solids”, NFPA 325M, NFPA(1991).
- [8] Kanury, A.M., “ SFPE Handbook of Fire Protection Engineering ; Ignition of Liquid Fuels”, 2nd ed., SFPE(1995).
- [9] Welzel, M.M., Schenk, S., Hau, M., Cammenga, H.K, Bothe, H., Journal of Hazardous Materials , Vol. A72, 1(2000).
- [10] Scott, G.S., Jones, G.W. and Scott, F.E., Analytical Chemistry, Vol. 20, 3(1948).
- [11] Kuchita, J.M., Cato, R.J., Zabetakis, M.G., Combustion and Flame, Vol. 8, 348(1962).