DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 30, No. 4, 1986
Printed in the Republic of Korea

액화석유 가스(L. P. G)와 산소 혼합물의 폭발특성 및 점화조건에 관한 연구

崔星洛† · 沈揆善* · 金恩植 · 金 熊** · 尹錫丞***
부산대학교 자연대학 화학과
*한국화학연구소
**연세대학교 이과대학 물리학과
***충남대학교 이과대학 화학과
(1985. 5. 23 접수)

Detonation Characteristics of L. P. G. /O_2 Gas Mixture and the Self-Ignition Condition for the Formation of Detonative Wave

Sung-Nak Choi†, Kyu-Sun Shim*, Un-Sik Kim, Ung Kim, and Sock-Sung Yun*****
Department of Chemistry, Pusan National University, Pusan 607, Korea
**Korean Institute of Chemical Research, Dae Jeon 300-32, Korea*
***Department of Physics, Yonsei University, Seoul 120, Korea*
****Department of Chemistry, Choong Nam National University, Dae Jeon 300-31, Korea*
(Received May 28, 1985)

요 약. 충격관을 사용하여 L.P.G/O_2 혼합기체의 폭발반응에 대해 L.P.G. 농도 3~45 부피 % 범위에 걸쳐 조사하였다. 본실험조건하에서 폭발가능한 하한농도조건은 L.P.G. 농도 3.4%, 상한 농도조건은 40.0%로 측정되었다. L.P.G. 농도가 증가함에 따라 폭발파속도는 증가하였으나 당량비조건(ϕ=1, L.P.G 농도 17.2%)에서 변곡점을 나타내었으며 최대속도는 당량비보다 1.57배큰 농도조건(ϕ=1.57)에서 2.65km/sec를 나타낸후 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 당량비근처에서 변곡점이 나타난 것은 L.P.G. 농도가 당량비보다 적은 조건과 당량비보다 큰 조건하에서 폭발반응 메카니즘이 다른데에 기인하는 것으로 믿어진다. 또한 충격가열 방식을 사용하여 L.P.G./O_2 조성비에 따른 자동점화 온도를 측정하였다. 폭발파를 형성시킬 수 있는 자동점화온도는 당량비조건에서 742±3°K의 최저값을 나타냈으며 당량비로 부터 벗어남에 따라 급격히 증가하는 경향을 나타냈다.

ABSTRACT. Detonation reaction in L.P.G./O_2 mixture gas has been investigated over the L.P.G. concentration range of 3~45 volume %. The variation of detonation velocity with mixture ratio is very interesting as it shows an inflection point near at the stoichiometric ratio. This might be ascribed to the fact that the detonation reactions at fuel-rich condition and fuel-lean condition proceed via different mechanisms. The maximum detonation velocity of 2.65km/sec occurs not at stoichiometric ratio(ϕ=1) but at fuel-rich condition (ϕ=1.57). Assuming that a stable detonation wave must propagates with the constant velocity, The upper and lower limit of detonation were determined and found to be 40.0 and 3.40 L.P.G. volume % respectively. The shock-heating technique was also utilized for the measurement of self-ignition temperature onsetting a stable

detonation wave at various mixture ratios. The self-ignition temperature at stoichiometric *ratio* is 742±3°K and the self-ignition temperature increases as the mixture ratio deviates from the stoichio metric condition.

1. 서 론

충격관을 사용한 탄화수소의 산화반응과[1~7] L.P.G.와 같은 탄화수소연료와 산화제(산소 또는 공기)로 구성되는 폭발성 혼합기체로 부터 발생하는 폭발파(detonation wave)의 특성에 관해서 많은 연구가 이루어져 왔다.[8~11] 폭발파의 형성과정과의 안정성(wave stability), 전파과정 및 폭발파의 파괴메카니즘(damage mechanism)에 관한 이해를 위해서는 폭발성 혼합기체의 점화온도(self-ignition temp erature), 폭발파상하한계(detonation upper and lower limit), 폭발속도(detonat velocity) 및 폭발압력 등을 측정하는 것이 필수적으로 요구된다. 산업혁명이후 탄광에서의 폭발사고, 석유화학공업의 발전에 따른 가연성 유기화합물의 폭발사고등에 대한 본질을 이해하고 안전기준(safety criteria)을 설정하기 위한 실질적인 목적이 이러한 연구에 내재되어 왔다.[12] 국내에서도 액화석유 가스(L.P.G) 및 액화천연가스 (L.N.G)의 수요가 급증함에 따라 주거지역에서의 폭발사고가 사회문제화 된지 오래나 이 분야에 대한 연구는 유감스럽게도 전무한 실정이다. 혼합기체연료의 폭발과 형성과정은 점화방법을 근거로 할때 두가지 다른 메카니즘에 의해 진행될 수 있다. 즉, (1) 아파트 및 주거지역에서 발생하는 폭발현상의 경우와 같이 낮은 점화에너지에 의해 일단 폭연파(deflagration wave)가 형성된 후 가속과정을 통해 폭발파로 전이되는 "deflagration to detonation transition mechanism"에 의한 방식과, (2) 고폭약이나 전기방전과 같은 고에너지 밀도를 갖는 점화원에 의해 가속과정이 없이 직접 폭발파가 형성되는 "direct detonation mechanism" 방식으로 진행되는 경우이다. 전자의 경우를 "underdriven" 조건하에서 후자의 경우를 "overdriven" 조건하에서 폭발파가 형성된다고 말한다. "deflagration to detonation transition mechanism"은 폭발성 기체의 일부가 자기점화온도에 충분히 빠른 시간내에 도달할 수 있는 압축과정에 의해서만 가능한 것으로 알려져 왔으며, 충격관 실험의 경우와 같이 단면적인 일정한 평면 충격파에 의한 가열방식을 사용할 경우 충분한 충격강도를 갖는 충격파는 극히 짧은 점화 지연 과정을 거쳐 폭발성기체 혼합물 내에서 폭발파를 형성시킬 수 있다. 기체상태폭발(gas phase detonation)과정에서 나타나는 특성중의 하나는 점화방식에 무관하게 일단 폭발파가 형성된 후로는 일정한 속도(Chapman-Jonguet 속도, 또는 C-J 속도라 부름)로 연료기체내에서 진행되다는 점이다. 따라서 본 실험에서는 충격파의 속도를 점진적으로 증가시켜 가면서 L.P.G./O_2 기체로부터 폭발파를 형성시키고 폭발파의 진행속도가 L.P.G./O_2 혼합기체의 조성비에 어떻게 영향을 받는가에 관하여 조사하였다. 또한 이러한 폭발파를 생성시킬 수 있는 점화조건을 실험적으로 결정하고 역시 이들과 L.P.G./O_2 혼합기체의 조성비와의 관계를 알아보고저 하였다.

2. 실 험

충격점화 방법은 충격관(shock tube)을 이용하여 평면충격파를 생성시킨 후 일정속도를 갖는 이 충격파를 L.P.G./O_2 혼합기체가 있는 시료구간(test section)을 통과시켜 순간적으로 (10^{-6}초 단위 이내) 가열된 L.P.G./O_2 혼합기체의 폭발을 유도하는 방식이다. 충격강도(shock strength, 고압구간대 시료구간의 압력비)를 점진적으로 증가시키면서 충격관의 시료구간내에서 L.P.G./O_2 혼합기체가 Chapman-Jouget 폭발파를 형성시키는 충격강도를 측정하여 이값을 자기점화온도, Tign 값과 상관시키는 이 실험방법은 다른 실험방법들에 비해 실험 횟수가 많아야 된다는 단점을 갖고 있으나 기술적으로 매우 단순하며 간섭계(interferometer) 및 Schlieren 등과 같은 고가의 장비가 필요치 않다는 점

에서 시도하였다.

본 실험에 사용된 충격관의 내경은 37.5mm이며, 구동기체(driver gas)가 들어있는 고압구간(이구간의 압력은 P_4로 표시함)과 시료 기체가 들어있는 시료구간(이 구간의 압력은 P_1으로 표시함)으로 구성되며 이 두 구간 사이는 기체들이 유통되지 않도록 thin mylar를 사용하여 분리하였다. 구동구간과 시료구간의 길이는 각각 100cm와 400cm이다. 충격파 및 폭발파의 마하수는 시료구간에 40.0cm 간격으로 설치된 세개의 piezotype pressure transducer(PCM 102M 24)를 사용하여 측정하였다. Transducer에 의해 탐지된 시그날은 증폭시켜(Sunstrand model 504 E 증폭기 사용) electronic counter(0-999 범위)에 연결하였다. 제 1 transducer는 trigger source로서 작용하며 제 2, 제 3 transducer에서 도달하는 압력파를 탐지하였다. 전형적인 oscillogram을 *Fig.* 2에 나타내었다. 충격파 및 폭발파의 속도는 세 transducer가 설치된 위치에서 탐지한 압력파의 도착시간차로 부터 계산하였다.

구동기체로서 헬륨과 질소(순도 99% 이상)를, 그리고 격막으로서 Lockwood사의 thin mylar)를 사용하였다. 이때 파열압력은 체크 밸브를 통해 충격관에 연결된 압력 게이지(Aiproduct # E-19-D-425D-10)를 사용하여 측정하였고 저압구간의 압력은 진공게이지(Matheson #63-5601)를 사용하여 측정하였다. 시험기체주입 및 저압구간의 압력조절은 1/4인치 고압동관 및 tygon 튜브로 연결된 진공펌프와 Dewar trap을 사용하여 실시하였다.

시료기체는 사용전 최소 24시간 이전에 혼합시킨 후 충격관 저압구간에 주입하였으며 L.P.G./O_2혼합기체의 조성비는 각 기체의 분압치로 부터 계산하였다. 시험에 사용한 L.P.G.는 시중 구매하여 사용하였으며 그 조성은 gaschromatography를 사용하여 결정하였다. 분석결과는 *Table* 1에 나타냈다.

본 실험에서 고압구간의 자체압력에 의해 격막이 파괴되기 때문에 P_4(고압구간의 압력)와 파괴되는 격막두께와의 관계를 조사하였다. 파열압력은 두께가 증가함에 따라 거의 선형적으로 증가하였다. 격막을 이용한 충격강도 조절시험을 실시한 후 일차적으로 헬륨과 질소를 구동기체로 사용하여 충격파를 발생시켜 공기중을 진행할 때의 속도를 측정하여 이론치와 비교하였다. (*Table* 3 참조)

질소를 구동기체로 사용하였을 경우에는 마하수 1.80이상 조건에서 실험치와 이론치가 급격히 접근하는 것을 볼수 있었다.

마하수 3.5 이하의 충격파의 경우 반사되는 회석파에 의해 동속 진행이 영향을 받기 시작한다고 판단하였다. 따라서 마하수 2.0~3.5 사이의 충격파를 생성시키기 위해서는 질소를 구동기체로, 그 이상의 마하수를 얻기 위해서는 헬륨을 구동기체로 사용하여 실험하였다.

충격파를 경험한(충격가열 되어진) 시료와 경험하지 않은 시료(초기상태에서의 시료의 온도)의 온도비는 이상기체를 가정, 잘 알려진 Rankine-Hugoniot식으로 부터 아래와 같이 유도된다.[13]

$$\frac{T_2}{T_1}=\frac{\left(\gamma M_1^2-\frac{\gamma-1}{2}\right)\left(\frac{\gamma_1-1}{2}\cdot M_1^2-1\right)}{\left(\frac{\gamma_1+1}{2}\right)^2\cdot M_1^2} \quad (1)$$

식(1)에서 γ는 상수비열비(C_p/C_v), 첨자 1은 충격파를 경험하지 않은 상태 그리고 첨자 2는 충격파를 경험한 시료의 상태를 각각 나타낸다. 여기서 M은 충격파의 마하수를 의미한다. 충격파의 마하수 M을 실험적으로 측정하고 시료의 초기온도와 시료의 값을 알면 식 (1)으로 부터

Table 1. The composition of commertial L.P.G.

Substance	Formular	Mole %	Molecular Weight	*Cp/Cv[b]	Heat of[a] combution KJ/gr
Methane	CH_4	0.23	16.04	1.31	50.19
Ethane	C_2H_6	13.12	30.07	1.21	47.49
Propane	C_3H_8	85.48	44.09	1.13	46.36
Iso-Butane	C_4H_{10}	0.85	58.12	1.096	45.74
n-Butane	C_4H_{10}	0.32	58.12	1.096	45.74
L.P.G		100.00	42.35[a]	1.142[b]	46.51

*[a]Calculated value from the composition of L.P.G.
[b]Lange's Handbook of Chemistry.

Table 2. A comparison of observed and calculated shock wave velocities in mach number

P_4/P_1	Mach No.		% Deviation	Remarks
	Exp.	Calc.		
5.35	1.36	1.45	6.2	Driver gas: N_2
5.56	1.38	1.48	6.8	Driven gas: air
6.31	1.39	1.49	6.7	
6.44	1.38	1.49	6.8	
7.12	1.41	1.50	6.0	
14.9	1.63	1.73	5.8	
18.8	1.79	1.81	1.1	
28.7	1.87	1.94	3.6	
32.2	1.93	1.99	3.0	
38.0	2.01	2.05	2.0	
45.2	2.05	2.11	1.9	
11.2	1.89	2.11	10.4	Deiver gas: He
13.9	2.06	2.24	8.0	Driven gas: air
23.3	2.33	2.61	10.7	
27.9	2.39	2.72	12.1	
86.5	3.38	3.58	5.8	
167.9	4.00	4.12	2.9	
170.5	4.02	4.13	2.7	
220.6	4.21	4.34	2.7	
497.2	4.84	5.01	3.4	
510.2	4.88	5.03	3.0	
1197	5.42	5.71	5.1	

Table 3. Detonation velocities of L.P.G./O_2 mixtures

L.P.G. mole %	Shock strength P_4/P_1	Detonation velocity D(km/sec)	Average Dav (km/sec)
3.4	92, 100, 107	1.31, 1.76, 1.71	1.76
3.8	91, 100, 102, 102	1.79, 1.79, 1.78, 1.79	1.79
6.2	85, 92, 95, 96, 97 1.92	1.92, 1.92, 1.92, 1.92,	1.92
7.0	106, 124, 137, 151, 173	1.98, 1.98, 1.98, 1.98, 1.97	1.97
9.0	77, 83, 88, 99, 104, 121	2.11, 2.09, 2.09, 2.08, 2.11	2.10
11.0	87, 101	2.11, 2.12	2.12
13.0	97, 99, 100	2.20, 2.16, 2.20	2.19
15.0	97, 97, 100, 114	2.23, 2.23, 2.22, 2.22	2.23
17.2	63.1, 63.6, 64.6, 89.4, 149.2	2.31, 2.31, 2.31, 2.31, 2.31	2.31
19.0	69.4, 77, 0.85.7, 95.7, 107, 107, 124	2.41, 2.42, 2.42, 2.41, 2.41, 2.41	2.41
21.0	85.3, 87.9, 107, 128	2.45, 2.45, 2.45, 2.43	2.45
23.0	199, 204, 240	2.56, 2.58, 2.58	2.57
25.0	199, 215, 236, 262	2.65, 2.65, 2.65, 2.67	2.65
26.0	138, 142, 146, 151	2.65, 2.63, 2.65, 2.65	2.65
*30.0	*Detonation was	2.52, 2.52, 2.52, 2.52	2.52
32.0	induced by H_2/O_2	2.45, 2.45, 2.45	2.45
35.0	detonation wave.	2.33, 2.35	2.34
37.0		2.27, 2.30, 2.30, 2.29	2.29
40.0		2.05, 2.12, 2.07, 2.08	2.08

충격파를 경험하는 시료기체의 상승온도 T_2값을 예측할 수 있다. 따라서 본 연구에서 충격파의 마하수를 점진적으로 증가시켜 줌으로서 시료 기체의 내부 에너지를 증가시킬 때 폭발파를 유발시키지 않는 최대 마하수와 폭발파를 유발시킬 수 있는 최소마하수를 실험적으로 각각 측정하여 자기점화온도 Tign값을 결정하였다. 그리고 이때 형성된 폭발파의 파속을 또한 측정하였다.

3. 실험결과 및 토의

L.P.G./O_2 혼합기체의 조성에 따른 폭발속도 (detonation velocity)의 변화. 충격관내에서 비반응충격파(nonreactive shock)가 L.P.G./O_2 혼합기체가 존재하는 시료구간으로 진행할때 시료는 단열적으로 가열되면서 폭발파(detonation wave) 또는 반응충격파(reactive shock wave)를 유발한다. *Fig.* 2에 나타낸 oscillogram은 폭발파의 압력과 방출광량이 시간에 따라 변화하는 모양을 보여준다.

본 실험조건하에서 폭발파가 형성될수 있는 상한조건은 L.P.G. 부피 %로 40%였으며 하한조건은 3.4%였다. 이 범위를 벗어나는 조건에서는 충격가열방식 뿐만 아니라 전기방전법을 사용하더라도 안정된 폭발파가 형성되지 않았다.

Chapman-Jouquet(C-J) 조건하에서 폭발파는 일정한 속도로 진행되며 일차원적 흐름에 대해 C-J 파를 전후로 한 불연속면에 대해 질량, 운동량 및 에너지 보존을 적용하고 폭발파의 압

Table 4. Shock wave to detonation wave transition of a L.P.G./O_2 mixture (17.2 mole % L.P.G.).

No.	Shock strength (P_4/P_1)	Shock velocity (km/sec)	Detonation velocity (km/sec)
1	42.6	0.816	
2	49.1	0.850	
3	50.1	0.864	
4	51.2	0.868	
5	56.9	0.910	
6	62.6	0.939	
7	63.1		2.31
8	64.6		2.31
9	63.6		2.31
10	89.4		2.31
11	149.2		2.31

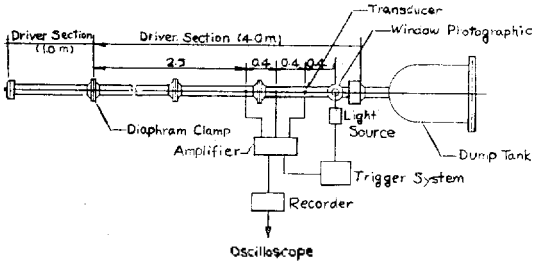

Fig. 1. Block diagram of the detonation/or shock tube.

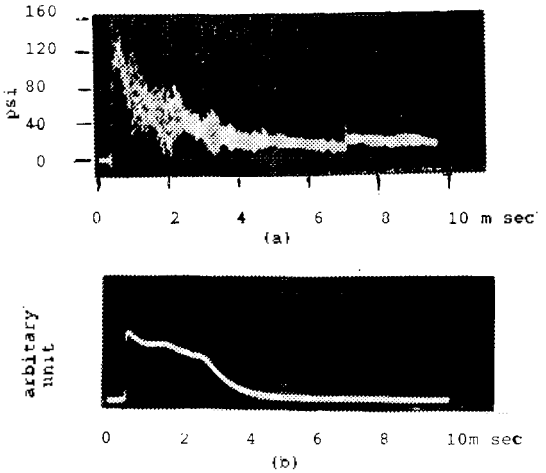

Fig. 2. (a) Pressure vs. time plot for a typical detonation wave. This oscillogram is for 21% L.P.G./79% O_2 mixture; (b) Light emission vs. time profile for the same experiment. Photocell position was 40.0cm apart from the transducer used to obtain the oscillogram (a).

력(P_2)에 비해 초기압력(P_1)을 무시할 수 있다면 폭발파의 속도 및 압력은 다음과 같이 주어진다.[14]

$$D^2=Q(2r^2-1) \quad (2)$$

$$P_2=D^2/(r+1) \quad (3)$$

여기서 Q는 반응열, D는 C-J 폭발파속도를 나타내며 아래 첨자 1은 반응물의 초기상태, 아래 첨자 2는 폭발반응 생성물의 상태를 각각 나타낸다.

Fig. 4는 L.P.G/O_2 혼합물의 조성에 따른 폭발파속도의 변화를 보변준다. *Fig*. 1에서와 같이 L.P.G.농도가 증가함에 따라 폭발속도는 증가하나 L.P.G.와 산소의 당량비 ϕ의 1.57배되는 조건(ϕ=1.57 부근에서 2.65km/sec)에서 최대치를 나타낸 후 감소하는 현상을 나타냈다. 폭발 반응에서 기체들이 이상적으로 행동하고 Chapman-Jouguet 가정을 만족시키는 경우 폭발파속도 D는 식(2)로 표시되며 여기서 반응열 Q는 혼합기체 단위 질량당 폭발열(heat of explosion)에 해당된다.

Q값은 폭발반응이 탄화수소와 산소사이에 이원자반응(bimolecular reaction)의 형태로만 진행된다고 가정할때 ϕ=1에서 최대값을 갖고 따라서 폭발파속도도 최대값을 가질것으로 예상할수 있으나 결과는 그렇지 않았다.

ϕ가 1보다 큰 조건에서 (fuel-rich mixture), 산소와 미반응된 탄화수소들이 활성화되어 단분자분해반응(unimolecular decomposition reaction)을 일으키고 이 과정에서 생성된 라디칼들이 chain mechanism을 구성할 수 있는 경우 이 mechanism에 의한 열량기여(thermal contribution)가 추가로 발생할 것이며 이때 ϕ>1조건에서 최대 D값을 나타내는 것으로 예측되나 본 실험결과만으로는 단정할 수 없었다.

단지 L.P.G./O_2 혼합기체 폭발반응에서의 에너지방출 반응경로는 두 개 이상 존재하며 이들의 기여도는 $\phi\leq1$과 $\phi>1$인 조건하에서 크게 다를 것으로 추정된다. 당량비 ϕ=1(L.P.G. 17.6mole%) 근처에서 변곡점(inflection point)이 나타난 것은 이 사실을 뒷받한다 (*Fig*. 3 참

조).

실제로 L.P.G.의 주성분인 프로판의 열분해 반응은 메칠 및 에칠라디칼을 형성하는 자기분해(self dissociation)과정으로부터 흡열적으로 개시되며 고온에서는 에칠라디칼의 추가적인 분해 반응이 일어난다. 1200°K 이상의 온도조건에서는 이들 라디칼들이 재결합반응이나 연쇄메카니즘을 구성하기에 충분한 농도로 생성된다고 보고되어 있다.[15]

$$C_3H_8 \cdots\cdots\cdots CH_3 + C_2H_5 \quad (4)$$

$$C_2H_5 \cdots\cdots\cdots C_2H_4 + H \quad (5)$$

또한 프로판과 산소의 산화반응에 대한 연구결과 고온에서 프로판분자는 산소와 반응하기 이전에 상당량이 열분해반응을 일으키며 이러한 경향은 특히 당량비보다 L.P.G. 농도가 큰 "fuel rich mlxture" 조건 ($\phi>1$)에서 크게 나타나는 것으로 알려져 있다.[16] 프로판의 열분해 반응에 대한 구체적인 메카니즘을 규명하기 위하여 많은 연구가 이루어져 왔으며[17] Gardiner *et. al.* 은 44개의 단계 반응을 설정하여 프로판의 열분해 과정에서 연쇄메카니즘이 형성된다고 주장하였다.[18]

$\phi \leq 1$ 조건에서 실험적으로 측정한 폭발속도의 제곱값 D^2을 L.P.G./O_2 혼합기체의 단위 질량당 연소열 Q(heat of combustion)값에 대해 plot 하였을 때 선형적 관계가 얻어졌으나 그 기울기로부터 계산된 γ 값은 1.10으로서 탄화수소폭발

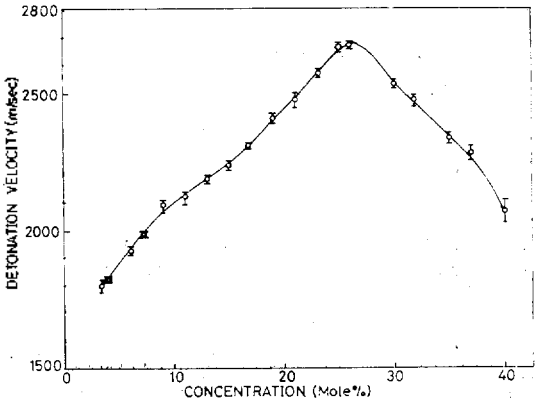

Fig. 3. The plot of detonation velocities vs. L.P.G. mole %.

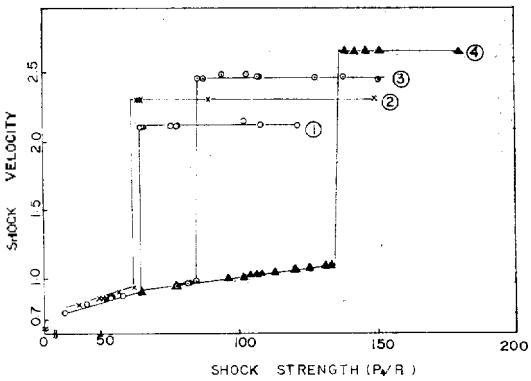

Fig. 4. "Shock wave to detonation wave" transition at different mixing condition; (1) 11% L.P.G./8% $O_2$9mixture. (2) 17.2% L.P.G./82.8% O_2. mixture. (3) 21% L.P.G./79% O_2 mixture. (4) 26% L.P.G./74% O_2 mixture.

Table 5. Self-ignition temperatures of L.P.G./O_2 mixture gas at various mixing conditions (calculation was based on thedata in Table 5-12)

No.	L.P.G. mole %[a]	MS(L/H)	Shock wave velocity(km/sec)	T_2 °K	Tign. °K
1	7.0%	3.22/3.16	1.040/1.020	851/830	840±10.0
2	9.0%	2.99/2.96	0.964/0.955	772/762	767±5.0
3	11.0%	2.88/2.75	0.920/0.880	725/685	705±20.0
4	13.0%	2.95/2.96	0.940/0.927	747/734	741±16.
5	17.2%	2.98/2.96	0.942/0.936	745/739	742±3
6	19.0%	3.05/2.96	0.958/0.927	755/727	742±15
7	21.0%	3.10/3.10	0.971/0.969	771/771	771±0
8	26.0%	3.60/3.37	1.110/1.040	908/830	869±37

[a]These MS(L/H) values represent the highest mach number which can not ignite gas mixture and the lowest mach number which can ignite it.

반응 생성물에 대해서 알려진 값 1.15~1.32 보다 적었다.[19] 이는 L.P.G./O_2 혼합기체의 단위 질량당 폭발열이 동일한 반응에 대한 연소열에 비해 훨씬 적은값을 갖는데 기인하는 것으로 믿어진다.

조성비에 따라 폭발파속도가 변화하는 기본적인 형태는 이미 보고되어 있는 순수한 프로판과 산소혼합물의 그것과 유사하였다.[20] 이는 기체상태 폭발 반응에 있어 폭발파속도가 기체혼합물의 단위 질량당 발열량(L.P.G.의 경우 46.51 KJ/gr, 그리고 프로판의 경우 46.36KJ/gr. *Table* 1 참조)과 r 값(L.P.G. 경우 1.14, 그리고 프로판의 경우 1.13. *Table* 1 참조)에 의해 주로 결정되기 때문인 것으로 믿어진다. *Table* 4 에 L.P.G./O_2 조성에 따른 각각의 폭발속도값을 나타내었다. 폭발속도값은 충격관에 설치된 세개의 transducer 에 의해 폭발파가 두 구간을 통과하는데 소요되는 시간 t_{12} 및 t_{23} 의 평균치를 취하였다.

본 실험조건하에서 폭발가능범위(폭발하한농도 및 폭발상한농도)는 3.4%와 40.0%로 각각 측정하였다. 이 농도범위내에서 형성된 폭발파들이 두 관측구간을 통과하는 시간 t_{12} 와 t_{23} 이 일치하는데 반하여 3.4% 미만 및 40.0% 보다 높은 농도조건하에서는 폭발파가 전혀 형성되지 않거나 t_{12} 값과 t_{23} 값이 일치하지 않았다.

폭발파 생성을 위해 점화원(iguition source)로 사용된 충격파의 충격강도, P_4/P_1 의 영향을 알아보기 위해 일정조성비의 L.P.G./O_2 혼합물에 대해 P_4/P_1 값을 달리하여 점화시켰으나 폭발속도 D 는 영향을 받지 않았다(*Table* 3 참조). 측정한 폭발속도 값으로부터 식 (5)을 사용하여 계산한 폭발파의 최고압력 P_2 는 당량비 $\phi=1$ 인 경우 134psi(γ 값을 1.25로 취함)으며 이값은 폭발파의 oscillogram 으로부터 계산한 값과 근사적으로 일치하였다.

L.P.G./O_2 혼합기체의 조성에 따른 자기점화온도의 변화. 본 실험에서는 "underdriven" 조건하에서, 충격파의 속도를 점진적으로 증가시켜 가면서 일정한 폭발속도를 갖는 폭발파를 유발시킬수 있는 최소충격강도 및 충격파속도를 측정하고자 하였다. *Table* 6 와 *Fig.* 6 에 실험결과를 요약하였다. 당량비 혼합기체의 경우 충격강도(P_4/P_1)를 42.6에서 62.6까지 서서히 증가시켰을때 L.P.G./O_2 혼합기체 내에서 폭연파 또는 폭발파의 생성이 이루어지지 않았다. Electronic counter 를 이용하여 측정한 파속은 가열에 사용한 충격파의 속도로서 충격강도 37.5에서 0.769km/sec, 충격강도 62.6에서 0.939km/sec 값을 나타내면서 완만하게 증가하였다. 그러나 충격강도 값을 62.6으로 부터 63.1로 약간 증가시켰을때 시료구간내에서 폭발파가 형성되면서 압력과 파속의 불연속적인 증가가 관찰되었다(*Fig.* 5 참조).

그러나 충격강도를 63.1로부터 149.2까지 증가시켜주더라도 이 파속치는 변화하지 않았다. 관찰된 속도치 2.31km/sec 값은 당량비 L.P.G./O_2 혼합기체의 Chapman-Jouquet 폭발속도에 해당하며 폭발파의 형성은 충격강도 62.6과 63.1 사이에서 일어남을 알 수 있었다. 충격강도 62.6인 조건에서 측정한 충격파의 속도는 0.936km/sec 였고, 당량비 L.P.G./O_2 혼합기체의 상수비열비값 1.36(*Table* 1 의 자료로부터 계산), 음속 값 316km/sec, 마하수 M_1 값(마하수=파속/음속=0.936km/sec/O. 316km/sec)을 사용하여 계산한 T_2 값은 739°K 이었다. 모든 실험은 초기온도 25°C 에서 실시하였다. 계산된 T_2 값은 실험조건하에서 L.P.G./O_2 혼합기체내에 폭발파를 생성시키지 못하는 최대온도로 취할 수 있으며 폭발파의 형성을 위한 자기 점화온도, Tign 은 739°K 보다 높은 온도이어야 한다. 폭발파는 충격강도 63.1 이상인 조건에서 발생하였다. 충격강도 63.1을 실험조건하에서 폭발파를 생성시킬 수 있는 최소 충격강도로 취하고 폭발파가 발생하지 않은 실험조건 (P_4/P_1=42.6−62.6 사이)에서 얻어진 P_4/P_1 과 마하수의 비례관계로부터 외삽하여 얻은 마하수 2.98 값을 사용하여 계산한 T_2 값은 745°K 이었다. 폭발파 형성을 위한 자기점화온도 T_{ign} 은 따라서 739°K 와 745°K 사이의 값을 갖는 것이 분명하며 T_{ign} 값은 742 ±3°K 로 추정된다. 본 실험을 수행하는데 있어 문제점의 하나는 충격강도의 조절이었다. 격막

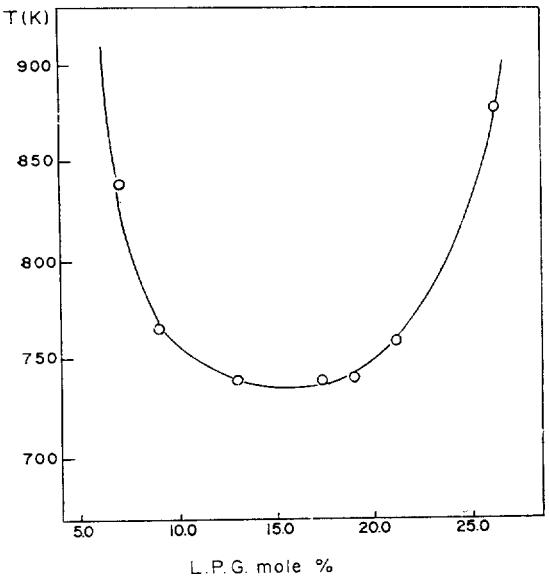

Fig. 5. The plot of fuel-oxidizer concentrations versus selfignition temperatures.

(thin mylar diapham)의 자연파열 조건을 실험적으로 구한 후 원하는 충격강도를 0.5 이내의 정확도를 갖고 조절할 수 없었다.

따라서 격막 자연파열방식을 사용할 경우 3°K 이상의 측정오차를 제거하기는 불가능하며 보다 정밀한 측정을 위해서는 기계적인 방법에 의해 격막을 제거하는 방식이 요구되는 것으로 판단되었다. 다른 하나는 폭발파를 형성하는 점화온도 및 에너지는 폭발성 혼합기체의 시료조건에 크게 영향을 받기 때문에[21] 본 실험에서 측정한 자동점화 온도는 일반적인 값으로 받아들여지기 어렵다는 점이다. 본 실험에서 시료(L.P.G./O_2 혼합기체)는 충격관 시료구간에 억류된 상태로 (confined state) 일차원적으로 점화되었다. 일반적으로 억류된 상태에서의 점화에너지는 비 억류된 상태에서의 점화에너지에 비해 적게 요구되며, 평면충격파에 의한 일차원적인 점화방식은 원통형파(cylindrical wave) 및 구형파(spherical wave)를 사용한 점화방식에 비해 낮은 점화에너지와 자동점화온도 값을 갖는다.[22] 따라서 본 실험방법은 여러가지 폭발성 기체혼합물에 대한 상대적인 자동점화온도를 측하는데 있어 유용한 방법이 될 수 있으나 절대적인 값으로 계시되기에는 미흡하다고 보여진다.

당량비 조건이외, L.P.G./O_2 조성비에 따른 점화온도의 변화를 관찰하기 위해서 7.0, 9.0, 11.0, 13.0, 19.0, 21.0 및 26.0 L.P.G. mole % 조건하에서 동일한 방법으로 시험을 실시하였다.

이들 실험결과는 *Table* 5와 *Fig.* 5에 요약하였다. *Table* 5에서와 같이 자기 점화온도는 당량비, $\phi=1$인 조건을 중심으로 하여 폭발상하한계 조건으로 L.P.G. 농도가 변함에 따라 증가함을 볼 수 있다. 자동점화온도 측정에 있어 본 실험방법에 의한 측정오차는 폭발상한계에 가까울 경우 매우 크게 나타났다. *Fig.* 5는 L.P.G./O_2 조성비에 따른 점화온도의 변화를 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서 충격가열 방식에 의해 시관되는 L.P.G.와 산소혼합물의 폭발특성을 조사하였다.

L.P.G./O_2 혼합기체 조성비에 따른 C-J 폭발속도, 폭발가능한 상하한 농도 및 자기점화온도 등을 실험적으로 측정하였다.

폭발파속의 조성비에 따른 변화 경향은 순수한 프로판의 그것과 유사하게 나타났다.[20]

본 실험조건하에서 폭발가능한 농도조건을 하한계 3.4% 그리고 상한계 40.0%로 측정되었으나 *Fig.* 6에서와 같이 L.P.G.농도 7% 이하 조건과 25% 이상 조건하에서 요구되는 전환에너지는 급격히 상승하였다.

본 실험에서 자동점화온도의 측정을 위해 사용한 실험방법은 몇가지 문제점을 갖고 있으나 연료조건(종류 또는 조성비등)에 따른 상대적인 점화조건을 비교하기 위해서는 매우 간편하고 적절한 실험방법이 될수 있다고 믿어진다.

본실험에서 얻어진 결과는 기초적이고 또한 실험조건이 제한되어 있어 산업지역 및 주거지역에서 발생하는 L.P.G. 및 도시가스 폭발사고의 본질과 파괴 메카니즘을 규명하는데 있어 직접적으로 활용되기에는 불충분하나 이러한 폭발현상을 이해하는데 기초자료가 될 것으로 믿어진다. 실제 사고에서 나타나는 폭발현상을 체계적

으로 분석하기 위해서는 추가적으로 점화원(ignitaion source) 및 기하학적인자(geometric factor)의 영향과 폭연-폭발전이과정(deflagration to detonation transition), 충격파와 폭발파들 사이의 상호작용과 반사현상들에 관한 보다 폭넓은 연구가 요구된다.

5. 감 사

본 연구는 산학협동재단의 연구비 지원에 의해 이루어졌읍니다.

인 용 문 헌

1. R.L. Belford and R.A. Strelow, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **20**, 247 (1969).
2. D.A. Learhard and J.H. Purnell, *Ann. Rev. phys. Chem.*, **21**, 197 (1970).
3. H.M. Frey and R. Walsh, *Chem. Rev.*, **69**, 103 (1969).
4. J. Troe, *Proc. Sym. (Int) Comb.*, **15**, 667 (1974).
5. E.V. Waage and B.S. Rabinovitch, *Int. J. Chem. Kin.*, **3**, 105 (1971).
6. A. Burcat, G.B. Skinner, R.W. Crossly and K. Schneller, *Int. J. Chem. Kin.*, **5**, 345 (1973).
7. A. Lifshitz and M. Frenklach, *J. phys. Chem.*, **79**, 686 (1975).
8. H. Gg. Wagner (Ed.), Max-planck Institat Bericht **23** (1979).
9. F.L. Dryer, D.W. Maegeli and I. Glassman, *Combut. Flame* **17**, 280 (1971).
10. M. Sichel, Acta Astronautica, **4** 409 (1977).
11. A. Oppenbeim and R. Soloukin, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **5**, 51 (1973).
12. R.A. Strehlow, *American Scientist* **68**, 420 (1980). and references there in.
13. A.G. Gaydon, Chapter 1 in "The shock Tube in High-temperature Chemical physics", Reinhold publishing Co. (1963).
14. Y. Zeldovich, Theory of Detonation", Academic press, N.Y. (1960).
15. A. Lifshitz, K. Scheller and A. Burcat, Proc. 9th Internat 1 shock Tube Symposium, pp. 690~698 (1973).
16. R.D. Hawthorne and A.C. Nixon, *AIAA, J.*, **4**, 513 (1966).
17. E.V. Waage and B. B Rabinobich, *Int. J. Chem. Kin.*, **3**, 105 (1971).
18. T. Kolke and W.C. Gardiner Jr, *J. phys. Chem.*, **84**, 2005 (1980).
19. J.A. Nicholls, M. Sichel, R.S. Fry, C. HuD. R. Glass, D. De Saro and K. Kearney, "Fundamental Aspects of Unconfined Explosions" AFATL-TR 73~125, June 1973.
20. M.J. Breton, *J. Amer. Off. nat. Combustibles Liquides*, **11**, 487, 1936; Thesis, Faculte des Sciences Universite de Nancy, 1936. B. Lewis and G. von Elbe, chapter VIII in "combustion, Flames and Explosions of Gases," 2nd Ed., Academic Press, New York (1961).
21. R. Atkinson, D.C. Bull and D.J. Shuff, *Combust. Flame.* **39**, 287 (1980).
22. V.P. Koro Deinikov, V.A. Levin, V.V. Markov and G.G. Chernyi, *Astronautica Avta*, **17**, 529 (1972). I. Glassman, chapter 5 in "Combustion, "Academic press, New York (1977).