

가스 혼합물의 폭발압력과 연소열의 상관관계 연구

오규형 · 김 홍 · 유주현 · 김태진*

호서대학교 안전공학부

* 쌍용양회 중앙연구소

(1997년 10월 21일 접수, 1997년 11월 17일 채택)

A Study on the Relationship of Explosion Characteristics and Combustion Heat of Gas Mixtures

Khy-hyung Oh, Hong Kim, Joo-hyun Yoo and Tae-Jin Kim*

Dept. of Safety Eng., Hoseo University

(Received 21 October 1997; accepted 17 November 1997)

요 약

폭발압력은 가연성 혼합가스의 폭발시 발생하는 에너지의 변환형태로 가스폭발 사고시 구조물의 파괴와 피해는 주로 폭발압력과 열에 의해 발생한다. 본 연구에서는 몇 종류의 탄화수소와 산소의 혼합물에 대하여 폭발특성과 폭발연소시 발생하는 에너지와의 관계를 규명하고자 하였다. 폭발실험 용기는 L/D가 1이고 부피가 5916cm³인 원주형 용기를 사용하였으며 폭발압력은 strain형 압력센서를 사용하여 오실로스코프로 측정하였다. 실험에 사용된 탄화수소는 메탄, 에틸렌, 프로판, 부탄이었으며 실험의 변수로는 산화제인 산소와의 혼합기의 농도 변화이었다. 실험결과 폭발압력은 연소열에 강한 의존성을 갖고 있음을 알 수 있었으며 이 관계를 이용하여 연소특성으로부터 폭발압력의 예측이 가능할 것으로 생각된다.

Abstract - Destruction phenomena of structure by gas explosion is due to the explosion pressure and heat. Explosion pressure is a kind of energy converted from the gas mixture explosion. In this paper, we tried to find the relationship between explosion characteristics and combustion heat of the hydrocarbon-oxygen mixtures. Experiment were carried out with the volume of 5916cm³ cylindrical explosion vessel. Hydrocarbon gases which used in this study were methane, ethylene, propane, and butane. Experimental parameter was the concentration of the gas mixtures. Explosion characteristics were measured with strain type pressure transducer through the digital storage oscilloscope. From the experimental result, it was found that explosion pressure depend upon the combustion heat.

Key words : gas explosion, explosion pressure, explosion characteristics, gas mixture explosion

1. 서 론

석유화학 공업의 발달과 사용의 편리성 등에 따라 가연성가스와 증기들의 사용이 급격히 증가하고 있으며 이와 함께 이들의 사용과 취급 중에 부주의로 발생하는 폭발과 화재 사고도 증가하고 있을뿐만 아니라 사고의 규모도 대형화 되어가고 있다.¹⁾

또한 가스폭발의 경우 개방된 공간에서 보다 밀폐된 공간에서 발생할 경우 폭발압력에 의한 파괴효과는 더욱 증가하게 된다.²⁾ 그 동안 많은 연구자들에 의해 이러한 가연성가스 및 증기들에 대한 공기혼합물 및 다른 산화제들과의 혼합가스 폭발특성들이 연구되어 왔으며 이와 관련된 자료들을 어렵지 않게 접할 수 있게 되었다.^{3),4)}

그러나 지금까지 연구된 결과들은 대부분의 단일가스와 산화제와의 혼합가스에 대한 폭발특성들을 연구하여 왔으며, 가연성 가스의 농도와 초기 압력의 변화에 대한 것들이었다.^{5),6)} 본 연구는 혼합가스의 연소범위를 예측하는 방법으로 널리 알려진 르 샤틀리에(Le Chatelier) 법칙과, 알칸계 탄화수소계열에 적용되는 버지스-휠러(Burgess- Wheeler) 법칙의 "연소한계에서 가연성 혼합가스의 단위체적당 발생열이 거의 일정하다"는 것을 배경으로 하여 폭발압력과 연소열의 상관관계를 도출하고자 하였으며, 이 결과를 바탕으로 기존의 농도나 초기 압력을 변수로 하는 대신에 밀폐용기 내에서의 폭발반응시 발생하는 열에너지를 변수로 하여 폭발특성의 변화를 고찰하므로써 밀폐공간내의 연소나 폭발시 발생할 수 있는 폭발특성들을 추정할 수 있도록 하였다.⁷⁾

연구방법은 산업현장과 가정에서 연료로 많이 사용하는 가연성 가스들을 중심으로 그들의 폭발특성을 측정하였고 각 실험조건에서의 발열량을 계산하여, 폭발압력과 연소반응열 사이의 상관관계를 도출하였다. 단일성분의 가스들에 대한 결과를 기초로 다성분계 가연성가스에 대한 연소열과 폭발압력 관계를 예측하므로써

현재 뿐 아니라 추후에도 대량으로 사용되는 도시가스들의 폭발위험성 평가의 기초자료로 삼고자 하였다.

2. 실 험

2.1. 시료가스

가연성가스 시료로는 메탄, 에틸렌, 프로판과 부탄을 사용하였으며 산화제로는 산소를 사용하였고, 모두 99.9%이상의 비교적 고순도 가스를 사용하였으며, 특성은 다음 Table 1과 같다.

가연성 가스가 연소하면 열을 발생하게 되는데 단위량의 연료를 완전 연소시켰을 때 연소열량을 그 연료의 발열량(calorific value)이라고 부르고 있다. 발열량에는 고발열량과 저발열량 두가지가 있는데 발열량은 연료의 분석시험 결과를 화학반응식에 의하여 구하거나, 혹은 열량계로써 실제로 측정하여 구한다. 그런데 수소를 포함하고 있는 연료는 연소결과로 발생하게 되는 H₂O가 액상인가 또는 증기인가에 따라서 발열량이 달라지게 되는데 H₂O가 액상일 때의 발열량을 고발열량(higher calorific value) H_h라고 부르고 H₂O가 증기일 때의 발열량은 저발열량(lower calorific value) H_l라고 부른다.

발열량은 연료 1kg당, 또는 1 kmol당으로 표시되는 일이 많고 기체연료는 연료 1Nm³당의 발열량이 사용된다. 본 실험에서는 저발열량을 사용하였고, 아래의 Table 1.에는 저발열량만 나타내었다. 각 가스의 당량농도는 완전연소 조성에서의 혼합가스에 대한 가연성가스의 농도비로서 산소 분위기에서는 Table 1에서 보는 바와 같다.

2.2. 실험장치

실험장치의 기본적인 구성도는 다음 Fig. 1과 같다. 실험에 사용된 폭발실험 용기는 원주형으로 직경과 높이의 비가 같으며 부피는 약 5916cm³이다. 폭발압력 측정용 센사는 스트레인(strain)식으로 최대 50kg/cm²까지 측정할 수 있다

Table 1. Properties of sample gas

| 가스명 | 분자식 | 저발열량 (Kcal/mol) | 폭발범위 | 당량농도(%) (산소중) | 최소점화 에너지(mJ) | 발화온도 (C) |
|-----|--------------------------------|--------------------|-----------|------------------|-----------------|---------------|
| 메 탄 | CH ₄ | 191.750 | 5.0 - 15 | 33.33 | 0.29 | 540 |
| 에틸렌 | C ₂ H ₄ | 316.197 | 2.7 - 36 | 25 | 0.07 | 490 |
| 프로판 | C ₃ H ₈ | 488.277 | 2.2 - 9.5 | 16.67 | 0.26 | 450 |
| 부 탄 | C ₄ H ₁₀ | 635.023 | 1.6 - 8.4 | 13.33 | 0.25 | 410 |
| 산 소 | O ₂ | | | | | |

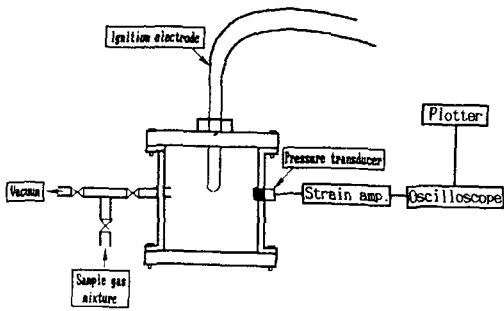


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus

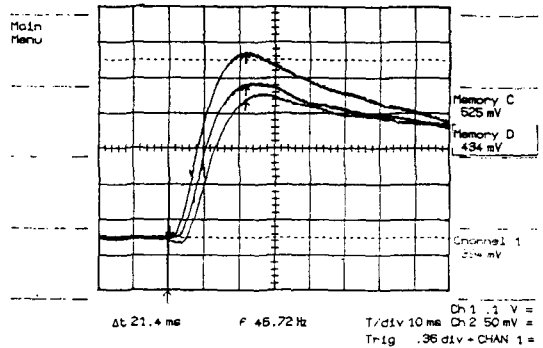
점화원으로는 용량방전에 의한 전기불꽃으로 점화시키는 점화에너지 측정장치를 사용하였다. 점화원은 원통형 폭발용기의 중앙에 위치하였으며, 전극의 재질은 텅스텐을 사용하였고, 전극의 간극은 2mm이다. 압력 센사는 예비 실험을 한 결과 압력센사의 위치는 점화면과의 방향과 거리에 거의 무관하여 실험용기의 측면 중앙부분에 부착하였고, 시료가스를 넣는 부분은 압력센사의 맞은편에 위치하였다. 폭발압력은 스트레인 증폭기를 통하여 오실로스코프(oscilloscope)로 계측하였고, 플로타(plotter)를 이용하여 기록하였다.

2.3. 실험방법

실험을 위해 가연성 가스와 산소를 미리 필요한 일정농도로 혼합한 다음 폭발용기 내부를 진공으로 만든 후 용기내부에 주입하였다. 혼합가스를 주입하고 내부 혼합기 유동이 안정된 약 1분 후에 점화장치의 스위치를 눌러 전기가 스파크에 의해 점화되도록 하였다. 점화전극의 스파크 위치는 실험용기의 중앙에 오도록 설치하여 화염이 거의 구형으로 전파되도록 하였다. 연소반응은 이론적인 완전연소가 일어난다고 가정하였다. 아래 반응식들은 완전연소반응식을 타나낸 것이다. 이때 발생된 엔탈피는 용기로의 열전달과 이론혼합비 이외의 농도에서 반응에 참여하지 않는 과잉의 가연성가스 및 산소로의 열전달에 의한 열손실도 없는 것으로 가정하였다.

Fig. 2.는 에틸렌-산소혼합기의 폭발실험 결과를 측정된 예로 당량비를 $\phi=1, \phi=0.68, \phi=0.5$ 바꾸어가며 실험한 것이다. 메모리 C로 나타내어진 값은 $\phi=1$ 일때의 압력으로 11.4kg/cm^2 이며, 메모리 D로 나타내어진 값은 $\phi=0.68$ 에서의 압력으로 9.4kg/cm^2 이고, 채널 1에서의 값은 $\phi=0.5$ 일 때의 압력으로 8.6kg/cm^2

였다. 그래프의 가장 높은 점을 나타 내는 곳이 최대폭발압력으로 Fig. 2.에서 볼 수 있듯이 당량비가 1 일 때 가장 크고, 당량비에 가까울수록 폭발압력이 커졌으며 당량비가 작아질수록 폭발압력도 작아지고 있음을 알 수 있다. 폭발압력을 그림의 하단에 나타난 시간(Δt)으로 나눈 값이 바로 폭발압력상승속도이다. 또한 점선의 기울기가 최대가 되는 점을 찾아서 최대 폭발압력 상승속도를 구할 수 있었다.



- a - Memory C : $\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- b - Memory D : $\text{C}_2\text{H}_4 + 5\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2$
- c - Channel 1 : $\text{C}_2\text{H}_4 + 7\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{O}_2$

Fig. 2. Experimental result of explosion pressure (ethylene)

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응열 계산

폭발실험용기에 가연성가스와 산소의 혼합기를 주입한 후 내부의 압력은 대기압 상태에서 용기내부의 가연성가스와 산소의 연소에 의한 연소열을 계산하였다. 연소반응은 이론적 연소반응이 일어난다고 가정하였으며 용기로의 열전달과 완전연소반응 농도 이외의 농도에서 반응에 참여하지 않는 과잉의 가연성가스 및 산소로의 열전달에 의한 열손실은 없는 것으로 가정하였다.

연소반응열을 계산하는 방법은 다음과 같다.

1) 당량농도일 경우

$$\text{반응열} = (\text{용기의 부피} \times \text{가스농도} \times \text{1몰 연소열}) / \text{1몰부피}$$

(1) 메탄 (CH_4)

$$5916 \times 1/3 \times 1/22400 \times 191.750\text{Kcal} = 16.88\text{Kcal}$$

(2) 에틸렌 (C_2H_4)

$$5916 \times 1/4 \times 1/22400 \times 316.197\text{Kcal} = 20.88\text{Kcal}$$

(3) 프로판 (C₃H₈)

$$5916 \times 1/6 \times 1/22400 \times 488.277\text{Kcal} = 21.49\text{Kcal}$$

(4) 부탄 (C₄H₁₀)

$$5916 \times 1/7.5 \times 1/22400 \times 635.023\text{Kcal} = 22.36\text{Kcal}$$

2) 당량농도보다 낮은 경우

당량농도보다 낮은 경우는 연소반응은 가연성가스의 양에 지배를 받기 때문에 가연성가스의 양을 계산하고 몰수로 환산하여 완전 연소하였다고 가정하고 이때의 발열량을 구하는 방법으로 하였다.

· 가연성가스의 부피계산 → 몰수계산 → 반응열 계산

3) 당량농도보다 높은 경우

가연성 가스의 농도가 당량농도보다 높을 경우는 산화제인 산소의 양에 연소반응이 지배를 받으므로 실험용기내의 산소의 양을 구하고 이에 반응하는 가연성 가스의 몰수를 계산하여 열량을 구하도록 하였다.

· 산소부피 계산 → 산소와 반응하는 가연성가스의 부피계산 → 가연성가스의 몰수 및 반응열 계산

3.2. 반응열과 폭발압력과의 관계

다음 Fig. 3은 메탄의 밀폐된 폭발실험용기 내에서의 반응열에 대한 폭발압력의 관계를 나타낸 것으로 반응열의 증가에 따라 폭발압력이 상승하는 것을 알 수 있다. 그림의 각 점들은 각각의 농도에서 3~5회 실험한 수치를 평균한 값이다. Fig. 3의 메탄의 실험결과 연소 반응열이 증가할수록 폭발압력이 증가하는 경향을 보여주고 있으며 Fig. 4의 에틸렌도 역시 같은 경향으로 연소열이 높아질수록 폭발압력이 증가하고 있음을 보여준다. Fig. 5에서의 프로판과 Fig. 6의 부탄에 대하여도 같은 경향을 보여주는 것을 알 수 있다. 최소자승법으로 구한 실험결과와 기울기 값들은 0.62에서 0.95까지 약간씩 다르게 나타나고 있는데 이는 각 가스들의 고유한 특성과 당량농도 이외에서의 혼합비에 따른 열손실의 차이 때문으로 생각된다.

Fig. 7은 시료가스에 대한 반응열과 폭발압력의 상관관계를 나타낸 것으로 그 기울기를 보면 각각의 가스에 대한 실험결과와 유사한 경향으로 연소반응 온도에 대한 압력의존성을 볼 수 있다. 실험결과에 대한 편차는 실제 실험에서는 폭발용기로의 열전달과 반응에 참여하지 않는 반응물로의 열손실, 연소속도 등에 의한 것으로 생각된다.

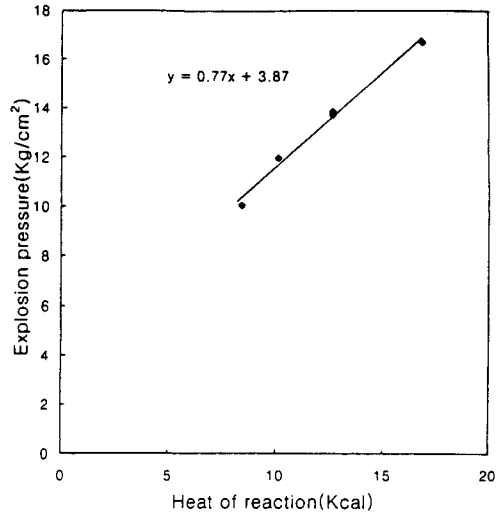


Fig. 3. The relationship of explosion pressure and combustion heat of methane-oxygen mixture

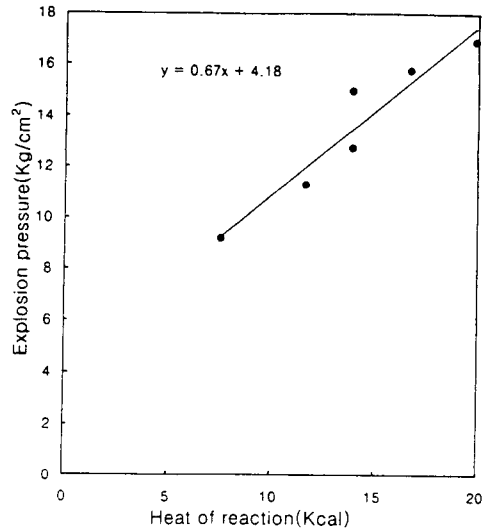


Fig. 4. The relationship of explosion pressure and combustion heat of ethylene-oxygen mixture

각 그림에서 알 수 있는 것 같이 각 가스의 종류에 따라 연소반응열과 폭발압력에 대한 직선의 기울기와 절편이 약간씩 다르기는 하지만 Fig. 7에서의 전체적인 실험결과를 보면 가연성가스의 종류에 상관없이 연소반응열에 대한 폭발압력의 의존성은 폭발압력을 P_E, 연소반응

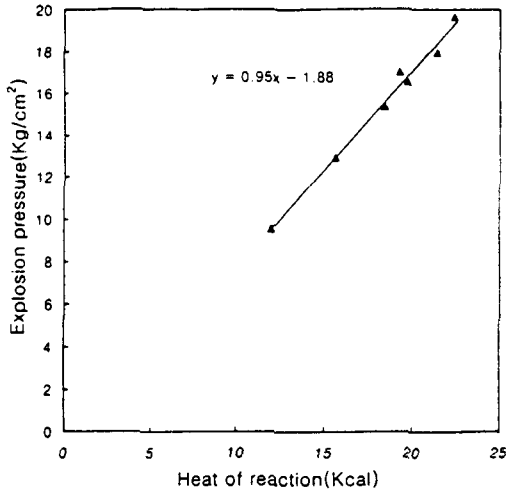


Fig. 5. The relationship of explosion pressure and combustion heat of butane-oxygen mixture

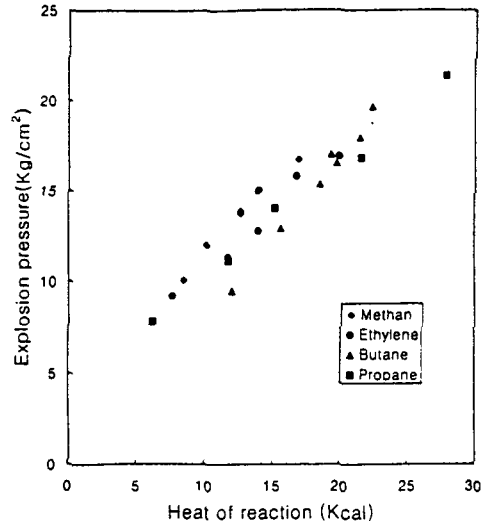


Fig. 7. The relationship of explosion pressure and combustion heat of gas mixtures

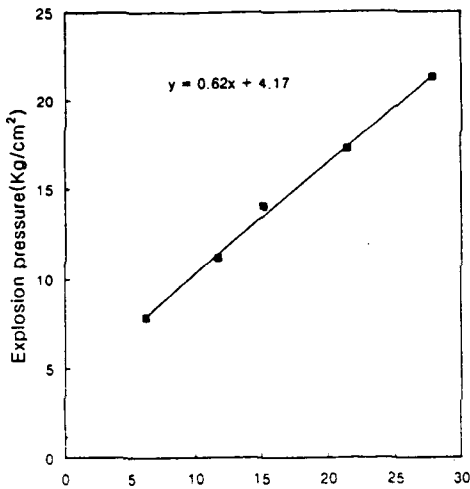
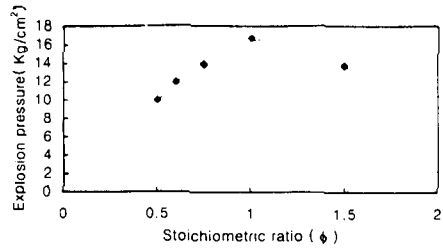


Fig. 6. The relationship of explosion pressure and combustion heat of propane-oxygen mixture

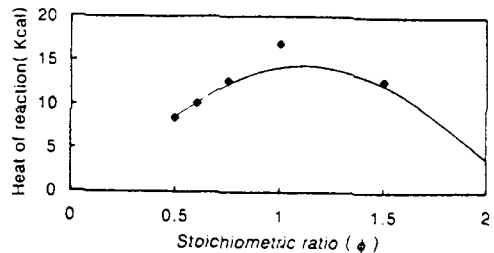
열을 Q라고 할 때 다음 식과 같이 표현할 수 있다.

$$P_E = kQ + C$$

이러한 결과들로부터 밀폐된 용기 내에 있는



a)



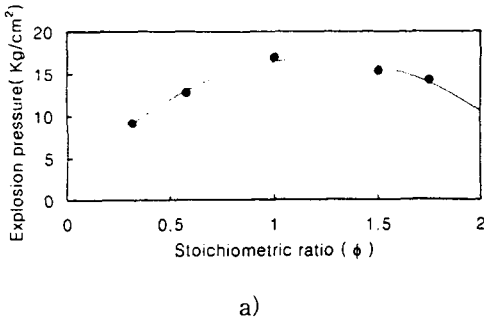
b)

Fig. 8. Comparison of explosion pressure a) and combustion heat b) according to the variation of methane concentration

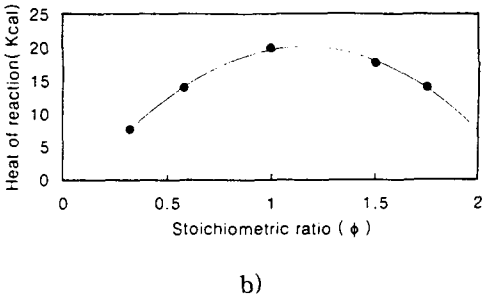
가연성가스의 농도를 알 경우 내부에서의 폭발에 의한 폭발압력의 크기를 개략적으로 추정할 수 있을 것으로 생각된다.

절편값 C의 경우 점화에너지가 적으면 절편의 값이 커지고, 발화온도가 낮으면 절편값이 작아지는 경향을 보여주고 있다. Fig. 8의 a)는 메탄의 경우를 당량비에 따른 폭발압력을 나타낸 것이고 b)는 당량비에 따른 발열량에 대한 것이다. 이는 당량농도의 약 1.1배에서 최대의 폭발압력을 갖는 일반적인 경향과 일치함을 보이고 있어 폭발압력과 연소열의 상호의존성을 다시 확인할 수 있다.

Fig. 10은 에틸렌의 당량비에 따른 폭발압력과 반응열에 관한 실험치를 나타내고 있으며, Fig. 11은 부탄의 폭발압력과 반응열을 나타낸 결과이며, Fig. 12는 프로판에 대한 것을 나타내고 있다.

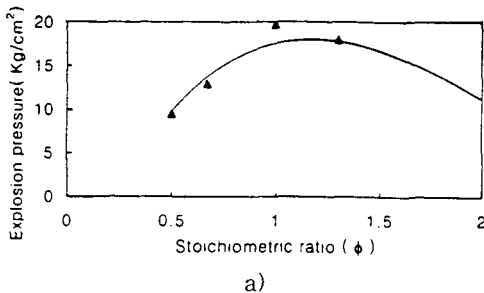


a)

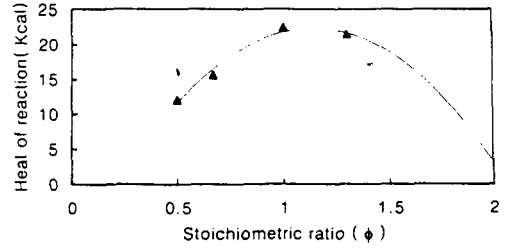


b)

Fig. 9. Comparison of explosion pressure a) and combustion heat b) according to the variation of ethylene concentration

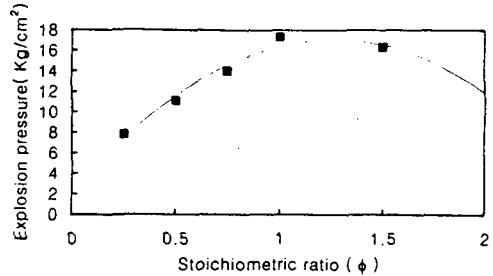


a)

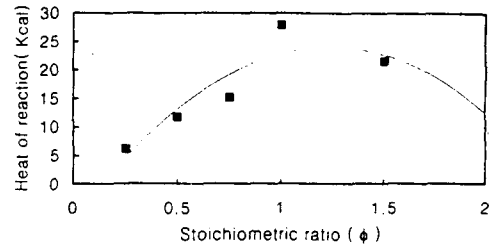


b)

Fig. 10. Comparison of explosion pressure a) and combustion heat b) according to the variation of buthane concentration



a)



b)

Fig. 11. Comparison of explosion pressure a) and combustion heat b) according to the variation of propane concentration

4. 결 론

밀폐용기 내에서의 가연성가스의 산소와의 혼합가스에 대한 폭발특성의 측정과 각 실험조건에서의 연소반응열과의 관계로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 가연성 혼합가스의 폭발압력은 연소반응에 의해 발생하는 반응에너지에 비례하여 증가하는 의존성이 있으며 동일 밀폐공간에서 다음과 같은 관계가 있다.

$$P_E = kQ + C$$

(2) 밀폐공간 내 다성분계 가연성 혼합가스의 폭발특성에 대해서도 위 식을 이용하여 추정할 수 있을 것으로 생각되며 이 결과를 이용해 다성분 가연성 혼합가스의 위험성 평가도 가능할 것으로 판단된다.

한편 본 실험에서 고려하지 않은 연소속도 및 점화에너지의 차이에 의한 영향들은 추후 연구에 의해 다시 해석 되어야 할 것이다.

참고문헌

1. 한국가스안전공사, 가스사고연감, KGS 97-087, 1996
2. 平野敏右, 가스爆發豫防技術, 海文堂, 1983
3. 橋口, 가연성 가스 및 증기의 폭발위험성, pp 11-12, 고압가스보안협회, 1971
4. 林年廣, 田中, 프로판 에틸렌 및 수소의 폭발 특성비교, 산업안전연구소 연구보고서 RIIS-RR- 85-1, 1986
5. 오규형 외, 가연성 가스의 폭발특성에 관한 연구, 한국산업안전학회지, Vol.7, No.3, 1992
6. Nagy J., Explosion Development in Closed Vessels, US Bureau of Mine Report, 7507, 1971
7. 安全工學協會, “爆發”, 海文堂, 1983