

## 가연성증기의 폭발한계 및 폭발특성에 관한 연구

### A Study on the Explosion Limit and Explosion Characteristics of Flammable Vapor

김 영 수\* · 이 민 세\*\* · 신 창 섭\*  
Y.S. Kim · M.S. Lee · C.S. Shin  
(1998년 2월 24일 접수, 1998년 5월 2일 채택)

#### ABSTRACT

Various flammable vapors as energy source and raw material have been stored, transported in the industries, and accidental leakage of these vapors occurs occasionally. Without an appropriate protection system, flammable vapors can be ignited and serious damage results from them. To reduce the risk caused by explosion, we should know the explosion limit and explosion characteristics. In this study, the maximum explosion pressure, the maximum explosion pressure rise, the effect of temperature and mixing with other vapor were measured in a cylindrical vessel.

Experimental results showed that maximum explosion pressure of flammable vapor was about  $3.1\sim 4.2\text{ kg/cm}^2$  and it was reached 3.4 times faster than that at explosion limit. The lower explosion limit was coincided well with Le Chateilier's equation, however, upper explosion limit was not.

#### 1. 서 론

산업현장은 물론 일상 생활주변에서 수많은 가연성물질이 제조, 저장, 취급되고 있으며 많은 경우 고온·고압 조건에서 사용되고 있다. 이러

한 과정에서 이들 가연성물질의 폭발시 공업단지 및 주변 등 우리사회에 주는 피해는 막대하며, 인명 및 재산손실을 초래하게 됨은 물론 중대한 사회문제가 야기될 수 있으므로 이에 대한 근본적인 안전대책이 강구되어야 한다.

\* 충북대학교 안전공학과

\*\* 한국소방안전협회

가연성물질로 인한 화재 및 폭발 등의 재해를 예방하기 위해서는 각각의 공정에서 사용, 생산, 저장, 취급되는 물질의 특성과 위험성을 먼저 파악하고, 물질의 폭발한계, 최소발화에너지, 발화온도, 최대폭발압력 등과 이에 영향을 미치는 온도, 농도, 압력 등의 영향이 파악되어야 한다<sup>2,3)</sup>. 이와 더불어 재해 발생 후 생성된 물질의 화학적 조성, 연소열, 유독가스발생 여부 등의 현상을 파악하는 것도 중요하다.

따라서 본 연구에서는 공업적으로 널리 사용되고 있는 소방법상 제4류 위험물 중 제1석유류에 속하는 벤젠, 톨루엔, 휘발류 및 알코올류에 대한 폭발한계를 측정하고, 이들 물질의 폭발압력 및 폭발압력상승속도 등 폭발특성을 측정하고, 온도변화에 따른 폭발한계의 변화 및 알코올류에 대하여 혼합물질의 조성 변화에 따른 폭발한계를 측정하여 Le Chateilier식<sup>1)</sup>의 적용 가능성을 분석하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

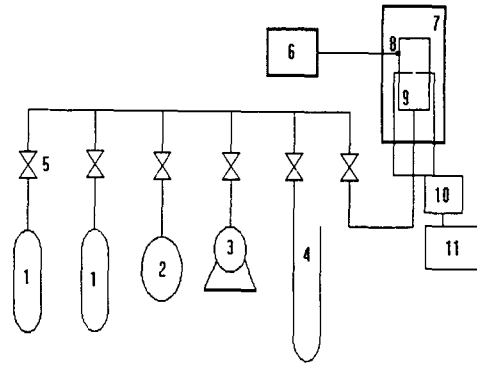
### 2.1 실험장치

본 실험에서 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같으며 폭발압력등을 측정하기 위하여 폭발용기의 크기와 재질은 내경 10 cm, 길이 10 cm, 20 cm, 두께 1 cm의 강철재 원통관 두 종류와 내경 13.5 cm, 길이 11 cm, 두께 1 cm의 아크릴제 원통관 등 세 종류의 폭발통을 제작하여 사용하였다. 배관은 1/4 inch 스테인레스관을 사용하였으며, 폭발용기에 주입되는 시료의 양을 측정하기 위하여 수은주 마노메타를 사용하였다. 시료 주입량의 미세조절을 위하여 metering valve를 이용하였고, 배관내의 압력을 측정하기 위하여 1~1000 mmHg 눈금의 압력계를 설치하였으며 폭발시 폭발압력 및 압력상승속도를 측정하기 위하여 digital storage oscilloscope를 사용하였다.

점화원으로는 1차측 220V, 2차측 20000V 전압의 용량을 가진 neon tranducer를 사용하였으며, 방전시간을 조절하기 위하여 timer를 사용하여 방전시간은 0.3초로 하였고 방전전극의 전극간의 거리는 0.1 mm로 하였다.

폭발용기내의 관로의 온도 측정을 위하여 CA

열전대를 사용하였으며 폭발용기의 가온을 위하여 항온조내에 폭발용기를 설치하였고, 관로의 가온을 위하여 ribbon heater를 사용하였다.



- |                     |                     |
|---------------------|---------------------|
| 1. Fuel gas chamber | 7. Drying oven      |
| 2. Pressure gage    | 8. Pressure sensor  |
| 3. Vacuum pump      | 9. Explosion bomb   |
| 4. Manometer        | 10. Timer           |
| 5. Metering valve   | 11. Neon transducer |
| 6. Oscilloscope     |                     |

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

### 2.2 실험방법

실험은 예비실험과 본실험으로 나누어 하였으며, 예비실험은 상온상태에서 아크릴과 강철재의 폭발용기를 사용하였으며 본실험에서는 상온 및 가온상태로 강철관 폭발용기를 사용하였다.

실험은 진공펌프를 이용하여 관로 및 폭발용기를 진공상태로 만든 다음 일정량의 시료를 주입하고 지연성가스인 공기를 주입하였고, 폭발용기내의 혼합가스의 완전혼합을 위하여 2분이 경과한 후 점화하였으며, 방전시간은 0.3초로 하였다.

폭발한계에 대한 실험에서는 최대폭발압력과 압력상승속도를 측정하기 위하여 각 시료의 폭발하한값에서 1%씩 농도를 상승시켜가며 폭발상한값까지 측정하였다. 폭발한계에 대한 실험은 상온에서 실시하였으며 알코올류의 폭발상한에 대해서만 60℃ 가온상태에서 실시하였다.

폭발한계의 온도 영향에 대한 실험은 먼저

폭발관의 온도를 50℃까지 상승시킨 후 시료와 공기를 주입하고 폭발용기내의 온도를 50℃, 100℃, 150℃, 200℃로 상승시키면서 실험을 하였다. 또한 혼합에 따른 폭발한계의 영향을 파악하기 위하여 알코올류에 대하여 메탄올의 농도를 25, 50, 75 vol.%로 변화시키면서 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 폭발한계

각 시료의 폭발하한값은 상온·상압상태에서 측정하였으며, 알코올류의 폭발상한값은 가온·상압상태에서 측정하였다. 이는 알코올류의 증기압이 낮아 상온상태에서는 증기농도가 폭발상한값에 도달하지 않기 때문이다.

폭발한계의 측정 결과를 Table 1에 나타내었으며 본 실험의 실험값이 문헌값<sup>1,6)</sup>의 폭발상·하한값 모두에서 약간 높게 나타났다. 이러한 결과는 실험장치 및 실험조건에 따라 다소 차이가 나타날 수 있기 때문이라고 추정할 수 있다.

Table 1 Comparison of explosion limits of material

Material	Experiment		Reference		Stoichiometric concentration $C_{st}$ (vol.%)
	Lower limit (vol.%)	Upper limit (vol.%)	Lower limit (vol.%)	Upper limit (vol.%)	
Methanol	6.7	27.5	6.4	30.5	12.3
Ethanol	4.5	19.5	4.3	18.0	6.5
Propanol	2.5	9.5	2.5		4.5
Butanol	1.5	7.5	1.45		3.4
Pentanol	1.2	8.0	1.2		2.7
Hexanol	1.2	5.8	1.2		2.3
Benzene	1.9	9.8	1.3	7.1	2.7
Toluene	0.9	9.0	1.2	7.1	2.3
Gasoline	2.0	10.0	1.2	7.8	-

\* The experimental temperature is 60°C.

#### 3.2 폭발압력

Fig. 2는 폭발범위내에서 폭발압력을 측정된 결과로 화학양론비( $C_{st}$ ) 부근에서는 급격히 압력

이 상승하여  $C_{st}$ 를 넘어서 폭발압력이 가장 큰 것을 알 수 있다. 이론적으로는  $C_{st}$ 에서 폭발압력이 최대가 되어야 하나 본 실험에서는  $C_{st}$ 의 약 1.5배에서 가장 컸으며 이때의 최대폭발압력은 3.1~4.2 kg/cm<sup>2</sup>를 나타내었다.

Fig. 3은 폭발압력상승속도를 측정된 예로 밀폐된 공간에서의 가연성증기의 최대폭발 압력상승속도는 폭발하한값에는 36.0~63.0 kg/cm<sup>2</sup>·sec 이고, 상한값에서는 45~54 kg/cm<sup>2</sup>·sec로 나타났다. 최대폭발 압력상승속도는 압력곡선의 기울기가 최대가 되는 지점이므로 최대폭발압력이 되는 농도가 압력상승속도가 최대가 되지 않는다.

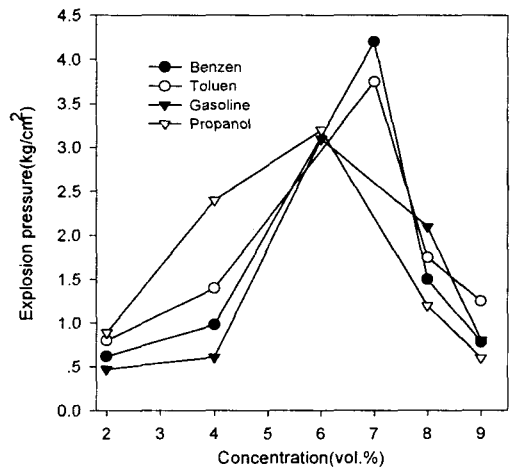


Fig. 2 Variation of explosion pressure with concentration

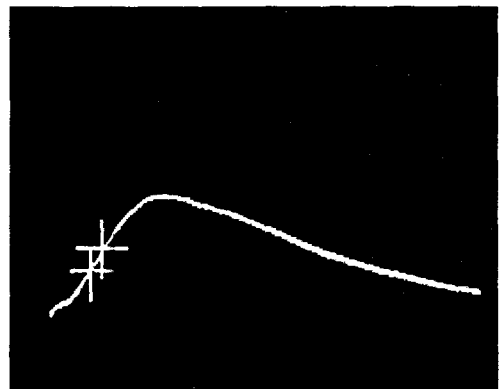


Fig. 3 Explosion pressure curve on the digital storage oscilloscope

본 실험에서의 최대압력상승속도는 172~274 kg/cm<sup>2</sup>·sec로 나타나 폭발상·하한값의 압력상승속도보다 약 4.5배 크게 나타나 농도변화에 따라 폭발피해는 크게 다를 수 있었다.

3.2 폭발한계와 온도와 관계

Fig. 4, 5는 폭발상·하한에 대한 온도의 영향을 나타낸 그림이고, Table 2는 온도를 50℃에서

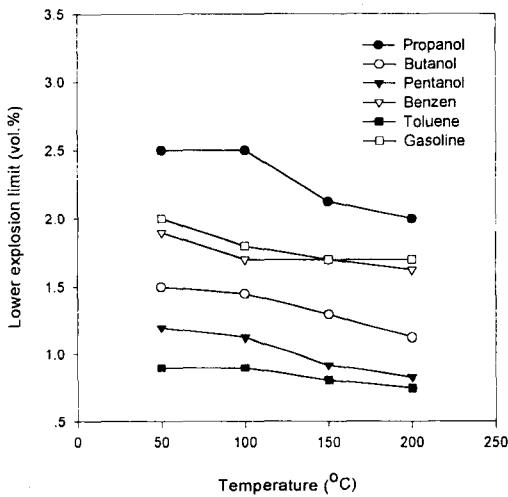


Fig. 4 Variation of the lower explosion limit with temperature

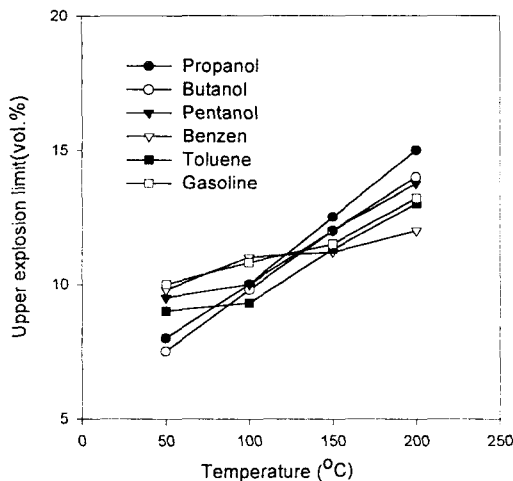


Fig. 5 Variation of the upper explosion limit with temperature

200℃로 상승시킬 경우 폭발상·하한값을 비교한 것이다. Table 2에서 나타난 것과 같이 Propanol의 폭발하한값은 25% 낮아졌고, 폭발상한은 87% 높아졌으며, Butanol은 32% 낮아졌고, 87% 높아졌다. 또한 Gasoline은 17% 낮아졌고, 32% 높아져 폭발한계에 대한 온도의 영향은 폭발하한 보다 상한이 2배 이상 크게 영향을 받을 수 있었다. 따라서 가연성 액체의 증기가 파손 및 누설 등의 원인으로 대기중으로 방출할 경우 가연성증기가 체류하는 장소의 온도가 큰 영향을 줄 수 있다.

Table 2 Comparison of explosion limits with temperature

Material	Lower explosion limit (vol.%)		Upper explosion limit (vol.%)	
	50℃	200℃	50℃	200℃
Propanol	2.5	2.0	8.0	15.0
Benzen	1.9	1.63	9.8	12.0
Butanol	1.5	1.13	7.5	14.0
Pentanol	1.2	0.83	9.5	13.75
Toluen	0.9	0.75	9.0	13.0
Gasolin	2.0	1.7	10.0	13.2

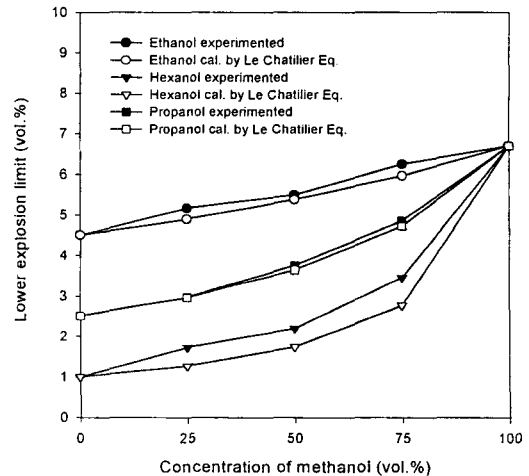


Fig. 6 Comparison of the experimental lower explosion limit with calculated data

3.3 혼합물질의 폭발한계

Fig. 6, 7은 Methanol을 각 시료에 혼합하여

25, 50, 75 vol.%로 만든 경우 폭발상·하한값의 변화 및 Le Chatelier의 식에 의한 폭발한계를 비교한 그림이다. 폭발하한계에서의 이론값과 실험값의 차이가 평균 0.29 vol.%로 나타났으며, 특히 Hexanol은 차이가 0.54 vol.% 크게 나타나 분자량이 큰 경우는 정확한 값을 얻기 위하여 실험에 의해 폭발한계를 측정하여야 한다. 그리고 폭발상한계는 이론값과 실험값의 차이가 평균 1.48 vol.%로 나타났으며, 하한계와 같이 Hexanol의 차이가 1.97 vol.%로 나타났다. 즉, 이론식으로 계산한 결과와 실험값이 상한계가 하한계보다 약 5배 이상의 차이가 나타나므로 특히 상한계에 대해서는 Le Chatelier의 식을 적용하기 어려움을 알 수 있었다.

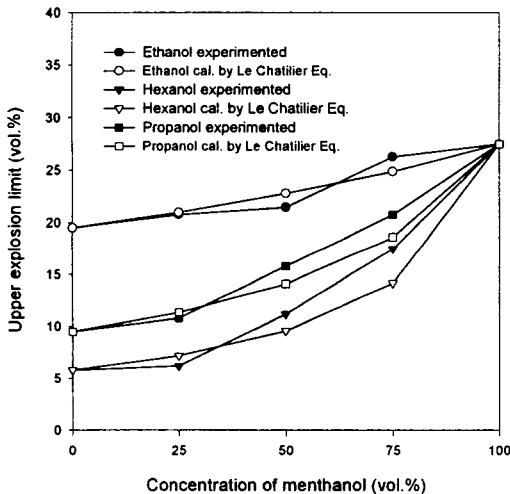


Fig. 7 Comparison of the experimental upper explosion limit with calculated data

#### 4. 결 론

이상과 같이 소방법상 제4류 위험물 중 제1류에 속하는 벤젠, 톨루엔, 휘발류 및 알코류 등의 폭발한계 및 폭발특성에 대한 실험 및 고찰을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 밀폐된 공간에서 가연성증기가 폭발할 경우 최대폭발압력은 화학양론비의 1.5배에서 나타났으며, 이때의 최대폭발압력은 3.1~4.2 kg/cm<sup>2</sup>로 나타났다.

- 2) 최대폭발 압력상승속도는 172~274 kg/cm<sup>2</sup>·sec로 나타났으며 폭발상·하한계에서의 폭발 압력상승속도 보다 약 4.5배 크게 나타나 농도변화에 따른 폭발피해는 크게 다름을 알 수 있었다.
- 3) 온도를 50℃에서 200℃로 상승할 경우 Propanol의 폭발하한값은 25% 낮아지고, 폭발상한은 87% 높아지는 등 폭발한계에 대한 온도의 영향은 폭발하한 보다 상한이 2배 이상 크게 영향을 받았다.
- 4) 혼합물질에 대한 폭발하한계는 Le Chatelier의 식에 의한 이론값과 실험값의 차이가 평균 0.29 vol.%로 나타났으며, 폭발상한계는 평균 1.48 vol.%로 나타나, 폭발상한계는 폭발하한계보다 약 5배 이상의 차이가 나타나므로 Le Chatelier의 식을 적용하기 어려움을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Coward, H. F., Jones, G. W., "Limits of Flammability of gases and vapors", U. S. Bur. Mines Bull., 503(USNTIS AD 701 575), 1952.
- 2) Frank., T. B., "Industrial Explosion Prevention and Protection", U. S., Mcgraw-Hill., 1980.
- 3) Toshisuke, H., "Gas explosion processes in Plant/Operation enclosures", Vol. 3, No. 4, 1984.
- 4) Zabetakis, M. G., "Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors", U. S., Bur. Mines Bull., pp. 20~42, 1965.
- 5) 平野敏右外 2人., "濃度こう配のある可燃性混合氣の爆發壓力", 安全工學, Vol. 18, No. 1, pp. 28~33, 1979.
- 6) 柳生昭三 "가스および蒸氣の爆發限界", 安全工學協會, pp. 63~70, 1979.
- 7) 德橋和明外 4人., "AHn 水素化合物 가스의爆發下限界溫度と結合解離エネルギー", 安全工學, Vol. 25, No. 5, pp. 258~264, 1986.

- 8) 平野敏右外 2人, “濃度こう配のある可燃性混合氣の爆發壓力”, 安全工學, Vol. 18, No. 1, 1979.
- 9) 김영수, 신창섭, “폭발관에서의 금속망 소염소자의 소염성능에 관한 연구”, 산업안전학회지, Vol. 12, No. 3 pp. 83~89, 1997.
- 10) 김영수의 3명, “농도 불균일 LPG-공기 혼합기체의 폭발특성”, 산업안전학회지, Vol. 8, No. 4, pp. 114~119, 1993.
-