



메탄의 화재 및 폭발 위험성 평가

†하 동 명

세명대학교 안전공학과

(2005년 3월 9일 접수, 2005년 4월 14일 채택)

Risk Assessment of Fire and Explosion of Methane

†Dong-Myeong Ha

Department of Safety Engineering, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

(Received 9 March 2005, Accepted 14 April 2005)

요 약

가연성 물질의 안전한 취급, 저장, 수송, 조작 및 공정설계에 필요한 열화학적 파라미터로는 폭발한계, 인화점, 최소자연발화온도, 최소산소농도, 연소열 등을 들 수 있다. 특히 폭발한계와 최소자연발화온도는 가연성 물질의 화재 및 폭발 위험성을 결정하는데 중요한 특성으로 이용된다. LNG공정 안전을 위해 메탄의 폭발한계와 최소자연발화온도를 고찰하였다. 메탄의 폭발하한계와 상한계는 공기 중에서 각각 4.8 vol%와 16 vol%를 추천하며, 최소자연발화온도는 전면 가열인 경우는 540°C, 국소 고온표면인 경우는 약 1000°C를 추천한다. 또한 메탄의 폭발한계 온도 및 압력의존성에 대한 새로운 예측식을 제시하였으며, 제시된 식에 의한 예측값은 문헌값과 일치하였다.

Abstract – The thermochemical parameters for safe handling, storage, transport, operation and process design of flammable substances are explosive limit, flash point, autoignition temperature, minimum oxygen concentration, heat of combustion etc.. Explosive limit and autoignition temperature are the major physical properties used to determine the fire and explosion hazards of the flammable substances. Explosive limit and autoignition temperature of methane for LNG process safety were investigated. By using the literatures data, the lower and upper explosive limits of methane recommended 4.8 vol% and 16 vol%, respectively. Also autoignition temperatures of methane with ignition sources recommended 540°C at the electrically heated crucible furnace (the whole surface heating) and recommended about 1000°C in the local hot surface. The new equations for predicting the temperature dependence and the pressure dependence of the lower explosive limits for methane are proposed. The values calculated by the proposed equations were a good agreement with the literature data.

Key words : LNG, Methane, Explosive limit, Autoignition temperature, Process safety

I. 서 론

사업장에서 사용하는 물질들 가운데 가연성가스가 많이 이용되고 있다. 가스 산업이 발전함에 따라 이 분야에 대한 연구 및 기술 개발이 최근 활발히 이루어지고 있으며, 기술 인력의 수요도 급증하고 있지만 기술 개발에 따른 기초적인 연구는 선진 외국 비해 부족한 실정이다.

가스 공정에서 취급하는 가연성물질의 연소 특성 파악은 공정의 안전 확보에 가장 중요한 문제이다. 가연

성물질들의 취급 부주의로 인해 누출되면 주위의 공기와 혼합하여 화재 및 폭발이 발생할 수 있는 위험성을 가지고 있다. 따라서 취급 물질들의 잠재적 위험성을 평가하기 위해서는 취급 물질의 연소 특성 평가가 반드시 이루어져야 한다.

가연성물질의 연소 특성들 가운데 폭발한계는 온도, 압력, 산소농도, 불활성가스, 화염전파방향 등에 따라 영향을 받으며, 최소자연발화온도는 발화원의 종류, 온도, 압력, 농도 등에 영향을 받는다. 또한 최소산소농도는 불활성가스첨가량과 종류에 따라 영향을 받고 있다[1].

가연성물질의 화재 및 폭발 위험성의 정량적 평가는 이론만으로 완전한 예측을 하는 것은 그리 쉽지 않다.

†주최자:hadm@semyung.ac.kr(www.chollian.net/~hadm)

따라서 실험과 병행해야 지만 보다 확실한 정량적 평가가 가능하다. 그러나 실험이 불가능할 경우 이론에 의해서도 어느 정도 가능하다고 본다. 부득이 하게 실험하기 어려운 가연성물질인 경우 예측식을 사용하여 안전을 확보할 수밖에 없다. 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[2,3]. 최근 여러 문헌들을 종합해 보면 실험에 따른 경비, 유해성, 환경문제 등의 어려움으로 이론적 연구에 많은 비중을 두고 있는 것을 볼 수 있다.

LNG를 취급하는 공정에서 사고로 액상의 LNG가 누출되면 주위의 열을 흡수하여 급격히 증발하게 된다. 초기에는 가스가 공기보다 무거우거나, 점차 열을 흡수하여 주위 온도와 비슷하게 되면 공기보다 가벼워진다. 가벼워진 가스운의 가장자리에 점화원이 존재하면 화재 및 폭발이 발생하거나, 기화되고 있는 LNG로 역화되어 공장이나 주위 시설들에 심각한 손상을 줄 수 있다.

본 연구에서는 산업현장, 화학공장, 건물 및 가정에서 널리 사용되고 있는 LNG의 안전한 취급, 처리, 수송 및 저장을 위해 LNG의 연소 특성을 고찰하고자 한다. 그러나 LNG는 메탄을 83~99%를 함유한 물질로서 메탄의 연소 특성 연구를 통해 LNG 위험성 평가에 도움을 주고자 하며, LNG 공정 안전을 확보하는 기초 연구를 제공하고자 한다. 또한 본 연구에서 제시한 방법론이 산업현장에서 사용되는 다른 가연성가스물질의 취급, 처리, 수송에 따른 위험성 평가 방법에 도움을 주는데 목적이 있다.

II. 가스폭발 및 폭발에 영향을 주는 인자

가스폭발은 대부분의 여러 플랜트 가운데 화학공장 등에서 많이 발생하는 폭발형태로써 폭발재해의 대부분을 차지하고 한다. 가스폭발은 LNG, LPG(프로판, 부탄 등), 수소, 메탄, 아세틸렌 등의 가연성가스와 가솔린, 알코올 등의 인화성액체의 증기가 공기 중의 산소와 산화반응에 의해서 발생된다.

일반적으로 가스폭발은 가연성 가스나 증기가 공기와 혼합하여 기상부분의 용적이 크고, 밀폐 공간 상태에 있을 때 착화원이 존재한 경우 발생하는 폭발 형태로서, 공정의 설비, 파이프 그리고 빌딩 등에서 발생할 수 있다.

대기압 하에서 가연성가스나 증발 액체의 대표적인

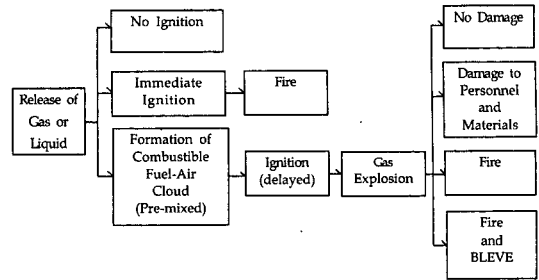


Fig. 1. An event tree showing typical consequence of accident release of combustible gas or liquid.

방출 사고의 결과를 사상트리(event tree)로 Fig. 1에 나타내었다[4].

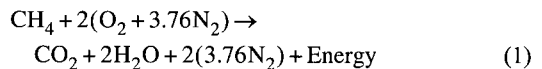
Fig. 1은 만일 가연성가스나 증발 액체가 대기 중에 방출하였을 때 사고에 따른 결과로 무엇이 발생할 수 있는가를 보여주고 있다. 누출로부터 형성된 것이 가스운(gas cloud)이 폭발범위 안에 존재하지 않거나, 발화원(ignition sources)이 부족하다면, 가스 운은 희석되거나 대기 중으로 사라질 것이다.

예를 들어 공기와 산화제가 혼합되기 전에 발생된 직접적인 점화의 경우 화재가 발생할 것이고, 가장 위험한 상황은 아주 큰 가연성연료가 공기와 예혼합(pre-mixed) 형성하여 점화할 경우 발생할 것이다. 방출시작으로부터 점화까지의 시간은 수초에서 수십 분의 범위 안에 있으며, 연료의 양은 수 kg에서 수 ton까지 이른다.

가스폭발 결과에 따른 영향은 여러 변수에 따라 달라진다. 주요 변수는 연료와 산화제의 형태, 증기운의 연료 농도와 크기, 점화원의 세기와 위치, 폭발방출 면적의 크기, 위치 및 형태, 구조요소와 설비의 위치와 크기, 착화지연시간, 밀폐계 및 개방계 등에 의한 주위의 기하학적 조건 등을 들 수 있다. 가스폭발은 이들 인자에 대해 대단히 민감하므로 폭발 특성을 예측하기란 쉬운 일이 아니다.

III. 메탄의 연소

가연성물질은 열과 빛을 수반하는 산화반응이다. 공기 중의 메탄의 완전 연소반응은 다음과 같다.



탄화수소는 공기와의 완전연소로부터의 화학적 생성물인 이산화탄소와 수증기가 발생한다. 공기중의 가스

연료의 연소는 두개의 다른 형태로 발생될 수 있다. 하나는 연료와 산소가 연소 공정 중에서 혼합된 곳에서 화재가 발생하는 것이고, 다른 하나는 연료와 공기(다른 산화제)가 예혼합되어 폭발범위 안에 있을 때 착화원에 의해 빠른 연소(폭발)가 발생할 수 있다.

IV. 메탄의 폭발 안전 특성치 고찰

가연성혼합가스의 폭발한계는 초기온도, 초기압력, 산소농도, 연소열, 분자량, 발화원의 특성, 불활성가스의 비, 측정용기의 크기, 혼합기체의 물리적 상태, 화염전파방향 등에 영향을 받는다. 본 연구에서는 화염전파 방향, 용기크기 및 형태에 따른 폭발한계값을 고찰하였으며, 폭발한계의 온도 및 압력의존성을 고찰하여 새로운 예측식을 제시하였다. 또한 최소자연발화점(autoignition temperature) 역시 발화원의 종류에 따라 달라지기 때문에 여러 문헌들을 고찰하여 공정의 안전을 확보를 위한 자료로 제공하고자 한다.

4.1. 폭발용기 및 화염전파 방향에 의한 메탄의 폭발한계 고찰

폭발한계는 실험에 있어 점화원의 위치에 따라 폭발한계 값이 달라지는데, 일반적으로 폭발범위는 점화시 화염이 위쪽으로 올라가는 상향전파에서 폭발하한계(LEL, lower explosive limit)는 낮고, 폭발상한계(UEL,

upper explosive limit)는 높다. 그러나 화염이 아래쪽으로 내려가는 하향전파에서 하한계가 높고, 상한계가 낮으며, 수평전파에서는 중간값을 나타낸다.

메탄의 폭발하한계와 상한계에 대해 화염전파방향에 의한 폭발한계의 여러 값들과 구형폭발장치를 이용한 측정값들을 Table 1에 나타내었다[5-7].

폭발한계의 여러 자료를 검토한 결과 실험 장치의 크기나 모양 그리고 화염전파방향에 따라 달라진다는 사실은 Table 1에서 알 수 있다. 그 동안 공정의 안전 목적으로 폭발하한계는 5 vol% 혹은 5.0 vol%(혹은 5.3 vol%)를, 폭발상한계는 15 vol%를 많이 사용하였다. 그러나 수 십년 전부터 최근까지 발표된 문헌들[5-7]을 검토한 결과 폭발하한계는 4.8 vol%, 폭발상한계는 16 vol%를 사용하는 것이 보다 안전을 확보할 수 있다고 본다.

4.2. 메탄의 폭발하한계의 새로운 온도의존식

일반적으로 폭발한계의 온도의존성을 살펴보면 계의 온도가 증가할 경우 폭발하한계는 작아지고, 폭발상한계는 커져서 폭발범위가 넓어진다. 이는 온도가 증가함에 따라 분자간의 운동이 활발하여 폭발이 용이하기 때문이다.

Zabetakis 등[8]은 Burgess-Wheeler 법칙을 이용하여 탄화수소의 폭발한계 온도의존식을 다음과 같이 제시하였다.

Table 1. Explosive limits by means of the directions of flame propagation and vessel states for methane.

Vessel states	Directions of propagation	Tube [cm or L]		Explosive limits [vol%]	
		Diameter	Length	LEL	UEL
Confined tube	Upwards	7.5	150	5.35	14.85
		6.0	200	5.40	14.80
		4.0	100	5.50	14.10
	Horizontals	7.5	150	5.40	13.95
		6.0	200	5.40	14.30
		4.0	100	5.60	13.90
	Downwards	7.5	150	5.95	13.35
		6.0	200	6.0	13.40
		4.0	100	6.1	13.30
Sphere	Upwards	8 L		5.0±0.1	-
		20 L		5.0±0.1	15.9±0.1
		120 L		5.0±0.1	15.7±0.2
		25 m ³ [7]		4.8~4.9	n/a*

*n/a : not available.

$$L_i(t) = L_i(25)[1 - 7.21 \times 10^{-4}(t-25)] \quad (2)$$

여기서 $L_i(t)$ 는 폭발한계의 온도의식이고, $L_i(25)$ 는 25°C 일 때의 폭발하한계 값이다.

또한 Zabetakis[9]는 폭발하한계에서의 온도의존성을 고찰하기 위해 연소열, 폭발한계, 비열 그리고 폭발하한계에서의 화염온도가 1300°C라고 가정하여 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$L_i(t) = L_i(25)[1 - 7.8 \times 10^{-4}(t-25)] \quad (3)$$

Gmehling 등[10]은 인화점 예측을 위해 다음과 같은 폭발한계의 온도의존식을 적용한 바 있다.

$$L_i(t) = L_i(25)[1 - 7.25 \times 10^{-4}(t-25)] \quad (4)$$

Hustad 등[11]은 파라핀족탄화수소화합물의 폭발한계의 온도의존식을 다음과 같이 제시하였다.

$$L_i(t) = L_i(25)[1 - 8.5 \times 10^{-4}(t-25)] \quad (5)$$

Ha[12]는 기존의 폭발하한계의 온도의존식 4개의 식을 평균하여 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$L_i(t) = L_i(25)[1 - 7.69 \times 10^{-4}(t-25)] \quad (6)$$

또한 Cashdollar[7]은 다음과 같은 Burgess-Wheeler식을 수정하여 고온에서의 폭발한계를 예측하는 식을 제시하였다.

$$C_T = C_{T_0} \left(\frac{273 + T_0}{273 + T} \right) [1 - 0.000072(T - T_0)] \quad (7)$$

여기서 C_T 는 온도 T 에서 질량농도 [g/m^3]에 의한 한계, C_{T_0} 는 온도 T_0 에서 한계, 온도는 °C이다.

Table 2에서 알 수 있듯이 Zabetakis 문헌의 자료를 이용하여 기존의 추산식을 이용하여 검토한 결과 문헌 값과 추산값은 약 0.675 vol% 차이를 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 다음과 같은 새로운 추산식을 제시한다.

$$L_i(t) = L_i(25)[1.099 - 1.552 \times 10^{-3}(t-25)] \quad (8)$$

제시한 모델들 가운데 추산식에 의해 추산된 추산값과 실험값의 차이 정도를 알고 위해 통계학에서 많이 이용하는 A.A.P.E.(average absolute percent error)와 A.A.D.(average absolute deviation)를 사용하였으며 다음과 같다[12].

$$A.A.P.E. = \frac{\sum \left| \frac{L_{est.} - L_{exp.}}{L_{exp.}} \right|}{N} \times 100 \quad (9)$$

$$A.A.D. = \frac{\sum |L_{est.} - L_{exp.}|}{N} \quad (10)$$

여기서 $L_{est.}$ 는 추산식에 의해 예측된 특성치, $L_{exp.}$ 는 실험값, N 은 자료(data)수이다.

기존의 추산식에 의한 추산값과 문헌값은 0.650 vol%~0.693 vol%의 차이를 보인 반면, 본 연구에서 제시한 식에 의한 추산값은 문헌값과 평균 0.007 vol.%로서 거의 일치하였다. 따라서 제시한 새로운 추산식을 이용함으로써 공정에서 안전을 보다 확보할 수 있다고 본다.

4.3. 탄화수소화합물의 폭발한계의 압력의존성

폭발한계와 압력의 관계는 폭발한계의 온도와 마찬가지로 압력이 증가하면 폭발하한계는 감소하고, 상한계는 증가한다. 이는 분자간의 거리가 가까워져서 화염 전파가 용이하기 때문이다. 일반적으로 압력변화에 따

Table 2. Comparison of A.A.D. of the LEL with temperature variation using several correlation for methane.

No.	Temp. [°C]	LEL	Eqn. (2)	Eqn. (3)	Eqn. (4)	Eqn. (5)	Eqn. (8)
1	-123.15	6.64	5.53	5.57	5.53	5.63	6.64
2	-86.15	6.37	5.40	5.43	5.40	5.47	6.36
3	-55.15	6.11	5.29	5.31	5.31	5.34	6.12
4	-27.15	5.89	5.19	5.20	5.20	5.22	5.90
5	9.85	5.61	5.05	5.06	5.05	5.06	5.61
6	25	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
A.A.D.	-	-	0.693	0.675	0.693	0.650	0.007

큰 폭발하한계의 변화는 온도 변화에 따른 폭발하한계의 변화 보다 그 변화 폭이 크지 않으므로 압력 변화에 의한 폭발하한계가 거의 변하지 않는다고 한다. 그러나 정확한 공정 설계와 안전성 확보를 위한 방폭구조 설비에서는 폭발하한계에서 압력 변화에 의한 폭발 범위의 변화에 대한 자료가 필요하다.

Bodurtha는[13] 압력범위 0.1~20.7 MPa에서 포화탄화수소의 폭발상한계의 압력의존식을 다음과 같이 제시하였다.

$$U_p = U_0 + 20.6(\log P + 1) \quad (11)$$

여기서 U_0 는 1 atm, 298 K에서의 폭발상한계이고, P 는 절대압력으로 MPa이다.

Vanderstraeten 등[14]은 메탄과 공기 혼합물에서 압력을 5500 kPa까지 올려 폭발상한계의 압력의존성을 고찰하여 다음과 같이 제시하였다.

$$U(p_1) = U(p_0) \left[1 + 0.0466 \left(\frac{p_1}{p_0} - 1 \right) - 0.000269 \left(\frac{p_1}{p_0} - 1 \right)^2 \right] \quad (12)$$

여기서 $U(p_0)$ 는 1 atm, 298 K에서의 폭발상한계, p_1 는 절대압력으로 kPa이다.

4.3.1 메탄의 폭발하한계 압력의존성의 새로운 추산식
지금까지 메탄의 폭발하한계와 압력의 관계식은 제시된 바가 없어 본 연구에서 문헌자료를 분석하여 새로운 추산식을 제시하였다. 다중회귀분석[15,16]을 통하여 메탄의 폭발하한계와 압력의 관계를 예측할 수 있는 다음과 같은 추산식들을 얻었다.

$$L_i(p) = L_i(p_0) [1.027 - 1.587 \times 10^{-4} (p - 1)] \quad (13)$$

$$L_i(p) = L_i(p_0) [1.0344 - 8.853 \times 10^{-4} (p - 1) + 5.802 \times 10^{-6} (p - 1)^2] \quad (14)$$

$$L_i(p) = L_i(p_0) [0.999 + 8.627 \times 10^{-3} (p - 1) - 2.722 \times 10^{-4} (p - 1)^2 + 1.643 \times 10^{-6} (p - 1)^3] \quad (15)$$

Table 3에는 각 추산식들에 의한 추산값들과 문헌값[17]을 비교하여 그 결과를 나타내었다. 식 (13)과 (14)에 의한 추산값과 문헌값의 차이는 약 0.165 vol%로서 비슷하였으나, 식 (15)에 의한 추산값과 문헌값은 평균 0.035 vol%로 거의 일치하고 있다.

Table 3. Comparison of A.A.D. and A.A.P.E. of the LEL with pressure variation using several correlation for methane.

No.	P [atm]	LEL	Eqn. (13)	Eqn. (14)	Eqn. (15)
1	1	5.60	5.75	5.79	5.60
2	5	5.70	5.74	5.77	5.76
3	10	6.00	5.74	5.75	5.91
4	30	5.90	5.72	5.78	5.94
5	50	5.40	5.70	5.63	5.39
6	125	5.70	5.64	5.68	5.70
A.A.P.E.	-	-	2.917	2.881	0.606
A.A.D.	-	-	0.166	0.165	0.035

4.3.2 메탄의 폭발상한계 압력의존성의 새로운 추산식
기존의 추산식인 Bodurtha식에 의한 추산값과 문헌값은 약 14vol%로서 큰 차이를 보여 주고 있으므로 본 연구에서는 새로운 추산식을 제시하고자 한다.

제시한 추산 모델 가운데 폭발상한계와 압력의 관계를 예측할 수 있는 모델들을 다중회귀분석[15,16] 결과 다음과 같은 추산식들을 얻었다.

$$U_i(p) = 9.092 + 13.346 \log p \quad (16)$$

$$U_i(p) = 15.816 - 9.983 \log p + 11.165 \log p^2 \quad (17)$$

$$U_i(p) = 15.011 + 3.835 \log p - 7.128 \log p^2 + 5.826 \log p^3 \quad (18)$$

Table 4에는 각 추산식들에 의한 추산값과 문헌값[17]을 비교하여 나타내었다. 식 (16)과 식 (17)에 의한 추산값과 문헌값의 차이를 보인 반면, 식 (18)에 의한 추산값과 문헌값은 0.325 vol%로서 일치하고 있다. 메탄의 경우 폭발하한계의 압력의존성에 대해 제시된 식이 없으므로 본 연구 결과에서 얻은 최적화된 식을 제시한다.

Table 4에서 알 수 있듯이 본 연구에서 제시한 식과 Bodurtha 식을 비교한 결과, 기존의 식인 Bodurtha 식은 문헌값과 예측값이 약 14 vol%의 차이를 보이고 있으며, 본 연구에서 제시한 새로운 추산식인 식 (18)에 의한 결과는 0.325 vol%로서 문헌값과 예측값은 일치하고 있다. 따라서 Bodurtha 식에 의한 폭발상한계의 압력의존성을 예측하기에는 무리가 있으므로 본 연구에서 제시한 추산식인 식 (18)을 사용하는 것이 바람직하다.

Table 4. Comparison of A.A.D. and A.A.P.E of the UEL with pressure variation using several correlation for methane.

No.	P (atm)	UEL	Bodurtha	Eqn. (16)	Eqn. (17)	Eqn. (18)
1	1	15.00	15.00	9.09	15.82	15.01
2	5	16.40	29.40	18.42	14.29	16.19
3	10	17.10	35.60	22.44	17.00	17.54
4	30	24.60	45.43	28.80	25.43	23.90
5	50	29.00	48.00	31.77	31.08	29.52
6	125	45.50	58.20	37.08	43.98	45.42
A.A.P.E.	-	-	60.927	21.345	5.466	1.451
A.A.D.	-	-	14.005	4.777	1.244	0.325

4.4. 메탄의 최소자연발화점

발화점이란 다른 곳에서 착화원을 부여하지 않고 가연성물질이 공기 또는 산소 중에서 발화 혹은 폭발을 일으키는 최저온도를 말한다. 발화온도는 압력, 농도, 부피, 촉매의 종류 등의 함수로서 물질의 물리적 특성이 아니다. 일반적으로 발화점을 측정하는데 있어서 가연성물질과 지연성물질의 혼합물의 온도가 상승되는 시간부터 화재 및 폭발이 발생할 때까지 경과되는 시간을 발화 전에 지체(time lag) 혹은 발화에 걸리는 시간이라 한다. 이 시간이 어느 정도 길어지면 발화온도와 일정하게 되는데 이 때의 온도를 자연발화온도(AIT: autoignition temperature) 혹은 최소자연발화온도(SIT: minimum spontaneous ignition temperature)이라 한다[2].

AIT는 가연성혼합물질의 혼합 조성에 영향을 받는데, 즉 혼합물 중 일반적으로 양론적 조성비를 기준으로 가연성물질의 농도에 따라 AIT가 커지거나 작아진다. 부피가 큰 계일수록 AIT는 낮아지며, 압력이 높아지면 AIT 역시 낮아지는데 이는 분자간의 거리가 가까워져서 분자의 이탈 현상을 막기 때문이다. 또한 산소의 농도가 높아지면 AIT는 감소하며, 유속이 빠르면 감소한다. 따라서 이와 같은 여러 조건에 의해 크게 영향을 받고 있으므로 AIT의 자료를 이용할 경우에는 충분한 검토를 하는 것이 중요하다. 그러나 방향 및 방폭을 위해 사용된 AIT 값은 일반적으로 가장 낮은 값을 사용하는 것이 바람직하다.

AIT 값은 공정상에서 발생할 수 있는 화재 및 폭발 위험성에 대해서는 공정 조작에 있어 과잉 온도, 고온 표면에 연소물질의 누출, 저장 및 수송에서 과잉 온도 등 3가지 형태에서 공정 상에서 도움을 줄 수 있다.

특히 자연발화점 측정은 여러 인자에 의해 실험값이 달라짐에 따라 문헌에 제시된 자료가 다양하다. 따라서 본 연구에서 여러 문헌[18-20]에 제시된 메탄의 자연발화점을 정리하여 Table 5에 나타내었다.

Table 5에서 알 수 있듯이 ASTM의 실험장치를 사용한 경우 메탄의 자연발화점은 540°C 정도 얻었으며, 최근 Kong[21]은 봄베통에 의한 실험에서 640°C 정도의 값을 제시하고 있으며, Zabetakis[9]는 고온가스(hot gas)를 발화원으로 실험한 경우는 1040°C의 자연발화점을 얻었으며, 최근의 Smyth[22]는 고온금속표면(hot metal surface)을 발화원으로 사용한 경우는 1040°C를 제시하고 있다. 메탄의 자연발화온도는 발화원에 따라 540°C~1040°C의 범위를 가지고 있다. 여러 문헌을 고찰한 결과 일반 공정에서 안전 목적을 위해서는 540°C를 사용해야하며, 가스 흐름이 존재하는 공정에서 국부 가열 형태인 용접 및 용단 시에는 약 1000°C의 자료를 이용하는 것이 바람직하다.

V. 결 론

본 연구에서 LNG 취급하는 공정에서 안전을 확보하

Table 5. The autoignition temperature of several reported data for methane.

Compound	T _b [°C]		AIT [°C]					
	NFPA	CRC	NFPA	Sigma	SFPE	Kong	Smyth*	Zabetakis**
CH ₄	-162	-162	537	536.7	540	640	1040	1040

*Hot metal surface.

**Hot gas.

기 위하여 LNG 성분과 비슷한 메탄의 화재 및 폭발 특성치를 여러 문헌을 통해 고찰하였으며, 폭발한계의 온도 및 압력 의존성에 대한 새로운 예측식을 제시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 사업장의 안전 목적 위해 메탄의 폭발하한계는 4.8 vol%, 폭발상한계는 16 vol%를 사용해야 한다.
- 2) 메탄의 폭발하한계의 새로운 온도의존식은 다음과 같다.

$$L_i(t) = L_i(25)[1.099 - 1.552 \times 10^{-3}(t-25)]$$

- 3) 메탄의 폭발하한계와 상한계의 새로운 압력의존식은 다음과 같다.

$$L_i(p) = L_i(p_0)[0.999 + 8.627 \times 10^{-3}(p-1) - 2.722 \times 10^{-4}(p-1)^2 + 1.643 \times 10^{-6}(p-1)^3]$$

$$U_i(p) = 15.011 + 3.835 \log p - 7.128 \log p^2 + 5.826 \log p^3$$

- 4) 메탄의 자연발화온도는 안전 목적을 위해서는 540°C를 사용하며, 고온 표면인 경우 약 1000°C의 자료를 사용함으로써 안전이 확보될 것으로 본다. 따라서 메탄을 근거로 할 경우 LNG 설비 공정에서도 용접 및 용단 시 발생되는 고온표면에서는 약 1000°C까지 사용이 가능하다.

참고문헌

- [1] 이수경, 하동명, 최신 화공안전공학, 동화기술, (1997)
- [2] 하동명, “화재 및 폭발 특성치의 이해”, 한국가스학회, 춘계학술발표회논문집, 133-142, (2004)
- [3] 하동명, “가연성물질의 폭발한계에 관한 연구 -액상 조성에 의한 가연성 2성분계 액체혼합물의 폭발한계-”, *한국산업안전학회지*, 16(4), 103-108, (2001)
- [4] Bjerketvedt, D., J.R. Bakke and K. van Wingerden, “Gas Explosion Handbook”, *J. of Hazardous Materials*, 52, 1-150, (1997)
- [5] 柳生昭三, “蒸氣の爆發限界”, *安全工學協會*, (1979)
- [6] Cashdollar, K.L. et al., “Flammability of Methane, Propane, and Hydrogen Gases”, *J. of Loss Prevention in the Process Industries*, 13(3-5), 327-340, (2000)
- [7] Britton, L.G., “Two Hundred Years of Flammable Limits”, *Process Safety Progress*, 21(1), 1-11, (2002)
- [8] Zabetakis, G.M., S. Lambiris and G.S. Scott, “Flame Temperature of Limit Mixture”, 7th Symposium (International) on Combustion, Butterworths Scientific Publication, London, 434-487, (1959)
- [9] Zabetakis, G.M., “Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors”, US Bureau of Mines, Bulletin, (1965)
- [10] Gmehling, J. and P. Rassmussen, “Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNIFAC”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 21(2), 186-188, (1982)
- [11] Hustad, J.E. and O.K. Sonju, “Experimental Studies of Lower Flammability Limits of Gases and Mixtures of Gases at Elevated Temperature”, *Combustion and Flame*, 71, 283-294, (1988)
- [12] 하동명, “파라핀족탄화수소의 폭발한계의 온도의존성 예측”, *한국산업안전학회지*, 15(3), 71-77, (2000)
- [13] Bodurtha, F.T., Industrial Explosion Prevention and Protection, McGraw-Hill, (1980)
- [14] Vanderstraeten, B. et al., “Experimental Study of the Pressure and Temperature Dependence on the Upper Flammability Limit of Methane/Air Mixtures”, *J. of Hazardous Materials*, 56, 237-246, (1997).
- [15] Kleinbaum, D.G., L.L. Kupper and K.E. Muller, Applied Regression Analysis and Other Multivariable Methods, 2nd ed., PWS-KENT Publishing Company, Boston, (1988)
- [16] 하동명, “가연성물질의 폭발한계에 관한 연구 -알코올화합물의 폭발특성치 및 폭발한계의 온도의존성 예측-”, *한국산업안전학회지*, 14(1), 93-100, (1999)
- [17] 神谷佳男, 燃料과 燃燒의 化學, 大日本化學會編, (1986)
- [18] NFPA, Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids, NFPA 325M, NFPA, (1991)
- [19] Kanury, A.M., SFPE Handbook of Fire Protection Engineering ; Ignition of Liquid Fuels, 2nd ed., SFPE, (1995)
- [20] Lenga, R.E. and K.L. Votoupal, “The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Volume I-III”, Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc., (1993)
- [21] Kong, D., R.K. Eckhoff and F. Alfert, “Auto-ignition of CH4/air, C3H8/air, CH4/C3H8/air and CH4/CO2/air Using a 11 Ignition Bomb”, *J. of Hazardous Materials*, 40, 69-84, (1995)
- [22] Smyth, K.C. and N.P. Bryner, “Short-Duration Autoignition Temperature Measurement for Hydrocarbon Fuels Near Heated Metal Surfaces”, *Combustion Sci. and Tech.*, 126, 225-253, (1997)