



표면열처리용 변성가스의 위험성에 관한 연구

†최재욱 · 민철웅* · 임우섭* · 이병철** · 김동규***

부경대학교 안전공학부, *부경대학교 안전공학과, **(주)현대자동차, ***삼척대학교
(2005년 7월 22일 접수, 2005년 8월 24일 채택)

A Study on the Hazard of Converted Gas for Surface Heating Treatment

†Jae-Wook Choi · Wong-Chul Min* · Woo-Sub Lim* ·

Byoung-Chul Lee** · Dong-Kyu Kim***

*Dept. of Safety Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

**Dept. 2 of Maintenance, Hyundai Motor Company 700, Yangchung-Dong, Buk-Gu,
Ulsan Metropolitan City, 683-791, Korea

***Dept. of Account, Samcheok National University, Gangweon 245-711, Korea

(Received 22 July 2005, Accepted 24 August 2005)

요 약

변성가스의 폭발특성을 평가하기 위하여, 산소농도 변화와 수소의 첨가에 따른 변성가스 조성을 변화시켜 폭발거동에 대한 실험을 행하였다. 이러한 실험을 행한 결과 산소농도 21%에서 변성가스와 수소의 농도가 증가할수록 폭발하한계는 낮아졌으며, 산소농도 6%에서 폭발한계산소농도를 구하였다. 변성가스의 최대폭발압력은 4.61 kg/cm²의 최저값을 얻었고, 이때 최대폭발압력상승속도는 변성가스 농도 40%에서 130.75 kg/cm²/s를 구하였다. 또한 폭발에 필요한 최소점화에너지는 변성가스 농도 50%에서 0.13 mJ를 구하였다.

Abstract - To estimate the explosion characteristics of converted gas, the study was examined into effects of altering oxygen concentration and adding hydrogen. From the result of the experiment, as the concentration of converted gas and hydrogen were increased at 21% oxygen concentration, the lower explosion limit was low. Minimum explosion oxygen concentration was 6%. Maximum explosion pressure of converted gas was 4.61 kg/cm², now Maximum explosion pressure rising velocity was 130.75 kg/cm²/s at converted gas concentration 40%. Also, minimum ignition energy was 0.13 mJ at converted gas concentration 50%.

Key words : Converted gas, Explosion limit, Minimum ignition energy, Minimum oxygen concentration, Maximum explosion pressure

I. 서 론

최근에 화학공업분야 및 금속·철강 분야 등에서는 다양한 금속표면처리방법이 사용되고 있으며, 그중 하나인 표면경화(Surface hardening)는 일산화탄소 등으로 표면의 물리적 성질을 향상시키는 방법으로 사용되고 있다. 그러나 일산화탄소만으로는 침탄성이 약하기 때문에, 메탄, 프로판, 부탄 등에 적당한 비율의 공기를 첨가시킨 변성가스로 열처리를 하게 된다. 이러한 이유

로 탄화수소계 가스 등의 사용이 매년 증가하는 추세를 나타내고 있다[1].

특히 변성가스의 경우 1150°C에 가까운 상태에서 열분해를 행하고 있으며, 제조설비 등에서 발생할 수 있는 여러 가지 점화원에 쉽게 착화할 수 있음으로 이에 대한 위험성 연구가 절실하지만 지금까지는 관련분야에 대한 연구가 거의 없는 상태이다. 그러나 가스사고의 경우 한번 발생시에 엄청난 인명피해와 함께 많은 재산 손실을 초래한다는 점에서 그 연구의 필요성이 절실하다[2].

가스폭발의 연구사례로는 Kakutkina 등[3]이 행한 밀

†주저자:jwchoi@pknu.ac.kr

폐용기내의 가스폭발에 관한 연구평가와 Haneda 등[4]의 고전압 영역에 대한 메탄의 점화한계에 관한 연구 등이 있다. 그리고 국내에서는 최 등[5]에 의한 도시가스의 폭발특성에 관한 연구결과가 있지만 가스폭발에 대한 연구가 지속적으로 이루어져야 될 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 주요 표면처리 기술중에 한가지인 표면경화공업에 사용된 원료인 변성가스에 대한 폭발특성치를 구하고 폭발시 압력에 대한 위험성인 폭발압력 및 폭발압력상승속도, 최소착화에너지 등을 평가하여 가스누출에 의한 화재·폭발사고를 미연에 방지하기 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

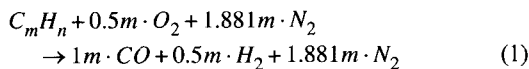
II. 이론적 배경

2.1. 변성가스의 침탄반응

금속의 후처리에 있어서 주로 CO, N₂, H₂ 등을 포함하는 원료가스가 일반적으로 사용된다. LPG와 일정량의 Air를 촉매중에서 연소시켜, 이때 반응온도에 따른 효과 및 값이 싸고 활성도가 큰 Nickel 촉매를 통해 약 1080°C의 온도에서 실시한다. 원료가스를 적당한 비율의 공기를 첨가시켜 열분해 또는 산화분해시키는데, 이는 반응가스가 열분해시 그을음이 생겨 철강의 가공재료에 부착되어서 침탄성을 해친다. 침탄은 표면부의 높은 경도와 내부의 인성이 요구되는 경우에 행하는 열처리방법으로써 탄소함량이 낮은 재질(0.15%~0.22%)를 탄소농도 0.9%~1.0%로 만들기 위해 변성가스의 열처리를 통해 금속 이외의 탄소, 질소를 강재료의 표면에 깊이 0.4~1.0 mm로 탄소를 침투시킨 후 급냉시켜서 강의 재질을 개선하는 방법이다[6].

2.2. 변성반응

탄화수소가스는 부분연소에 필요한 공기가 혼합되어 고온의 니켈촉매 중에서 흡열형 변성가스가 된다.



식 (1)에서 탄화수소의 단위체적에 대하여 공기는 2.38/m를 경계로 다음과 같은 변성반응이 일어난다.

1) 공기혼합비 > 2.381×m일 때

위 식의 우변에 주 조성외에 CO₂와 H₂O가 증가한다. 실제의 변성가스에 대한 공기 혼합비는 이 조건아래에서 이론 공기 혼합비(2.381×m)에 가까운 값을 정한다.

2) 공기혼합비 < 2.381×m일 때

위 식의 우변 주성분외에 잔류 메탄이 증가하고 니켈 촉매에는 그을음이 부착되어 변성가스 조성은 급속히 불안정하게 되어 변성로 조업을 계속할 수 없다.

III. 실험장치 및 실험방법

3.1. 실험시료

본 실험에서 사용된 변성가스는 (주)OO에서 제조한 변성가스로서 (주)OO자동차의 부품을 열처리하는데 사용되는 가스를 채취하여 사용하였으며, 주요 변성가스 조성은 Table 1과 같다.

Table 1. The composition of converted gas.

원료 가스	반응 가스	변성 가스
Methane(CH ₄)	CH ₄ +½(O ₂ +4N ₂)	CO+2H ₂ +2N ₂
Propane(C ₃ H ₈)	C ₃ H ₈ +(O ₂ +4N ₂)	3CO+4H ₂ +6N ₂
Butane(C ₄ H ₁₀)	C ₄ H ₁₀ +2(O ₂ +4N ₂)	4CO+5H ₂ +8N ₂

3.2. 실험장치

본 실험에서 변성가스의 폭발한계를 측정하기 위한 장치로써 원통형의 용기내에 혼합가스를 넣고 일정한 에너지로 점화시켜 화염이 전파되어 전체로 확산되는 전파법을 사용하였다[7].

본 연구에 사용된 실험장치는 Photo 1과 같으며 주요 구성부로는 폭발통부, 진공부, 에너지 공급부, 폭발압력 측정 및 저장부로 구성되어 있으며 Fig. 1에 개략도를 나타내었다.

원통형 폭발통의 규격은 외경 148 mm, 지름 105.4 mm, 용기체적 1.1 l이며 점화인가시에 폭발상태 및 유

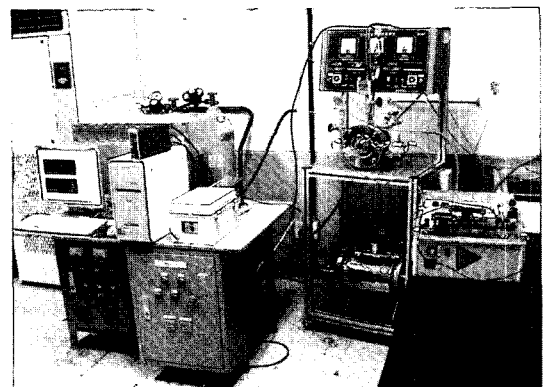


Photo 1. The picture of experimental apparatus.

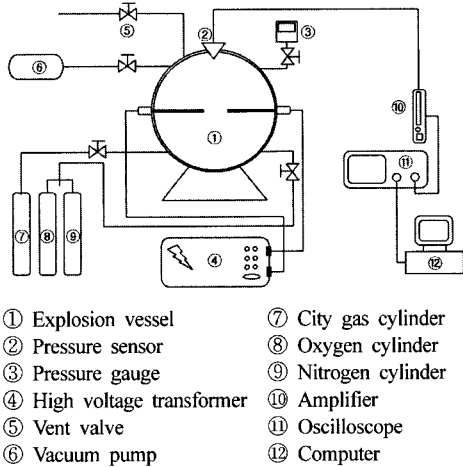


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

무를 확인하기 위해 전면부에 강화유리를 부착하였으며, 외부의 두께는 21.3 mm의 스테인리스 스틸로 제작되었다. 가스의 투입량을 조절하기 위해 디지털 압력계 (PG-200-102G, Copal Electronics CO., LTD)를 장착하고 폭발시에 발생하는 압력을 측정하기 위해 압력센서 (PE-30KF, Ky-owa Electronics Co., LTD)를 부착하였다.

착화에너지를 가하기 위해 용기의 양끝에 점화전극을 연결하고, 가스흡입구 및 가스배기구를 통해 시료가 가스투입 및 연소가스 배출을 할 수 있도록 하였다. 특히 점화에너지를 공급하기 위한 부분은 용량방전형 콘덴서, 가스봉입형 고전압스위치, 방전제한저항 및 무유도저항 등으로 구성하였다. 용량방전형 콘덴서의 경우 설정전압을 일정한 양만큼 충전하는 기능을 하게 되고 가스봉입형 고전압스위치는 고압이 충전된 용량방전형 콘덴서와 연결하는 기능을 한다. 착화를 지연하기 위한 방전제한저항은 그 크기에 따라 방전전극을 통해 방전지연시간을 달리하게 된다. 2차측 방전전극에는 고주파진동을 제어하기 위한 무유도저항과 전류를 검출하기 위한 무유도저항을 사용하였다. 또한 실험결과에 대한 폭발시 발생하는 압력을 실시간으로 모니터링하고 수치화시킬 수 있도록 (주)엘렉인스트루먼트에서 주문 제작된 프로그램 TPMeas를 이용하였으며, 여기서 측정된 데이터를 가지고 최대폭발압력과 폭발압력상승속도를 계산하기 위해 프로그램 Excel(MS)을 사용하였다. 또한 최소착화에너지는 오실로스코프(TDS 220, Tektronix)를 이용하여 그 값을 측정하였다.

3. 실험방법

폭발실험의 경우에는 주변의 조건에 영향을 받기 때

문에 이를 최소화시키기 위해 온도와 습도를 일정하게 유지할 필요성이 있다. 따라서 본 실험에서는 정밀도를 높이기 위해 온도 $25 \pm 2^\circ\text{C}$, 습도 $50 \pm 5\%$ 의 항온항습실에서 실험을 행하였다.

폭발한계산소농도를 측정하기 위하여 순도가 높은 산소와 질소를 미리 혼합한 21%~100% 사이에서 각각 10% 간격으로 하였으며, 혼합가스는 (주)유니온가스에서 제조된 순도 99.8% 가스를 사용하여 시험물질에 대한 폭발범위를 측정하였으며, 그 실험순서는 다음과 같다.

- (1) 진공펌프를 이용하여 용기에 부착되어 있는 압력계의 수치가 $-1.000 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 가 될 때까지 진공을 실시한다.
- (2) 돌턴의 분압법칙을 이용하여 계산된 압력의 수치만큼 변성가스를 폭발통에 주입한다.
- (3) 산소를 해당 주입구로 통해 폭발통 내부에 주입한다.
- (4) 질소를 주입구를 통해 투입해야 할 양만큼 폭발통 내부로 주입한다.
- (5) 점화플러그에 전원선을 연결한다.
- (6) 전원을 인가하여 폭발통의 전면부에 있는 강화유리를 통해 폭발유무를 확인한다.
- (7) 폭발시 TPMeas상에 압력변화의 데이터를 컴퓨터에 저장한 후 이를 Excel을 통해 분석한다.

변성가스의 폭발범위를 결정하기 위해 농도를 변화시키면서 실험을 하였으며, 폭발하한과 상한의 부근에서는 1% 범위의 농도내에서 3회 이상 실험을 행하여 1회라도 폭발했을 경우에 폭발로 판정하고 그 최소농도를 폭발하한계로 결정하였으며, 최대농도는 폭발상한계로 하였다.

IV. 결과 및 고찰

4.1. 산소농도 변화에 따른 폭발한계

가스폭발은 점화원이 가해진다고 해서 항상 폭발이 일어나지는 않으나, 가연성 가스와 지연성 가스가 폭발이 가능한 농도범위 내에 있을 경우에는 폭발이 일어난다. 일반적으로 이 때의 범위를 폭발범위라 하며, 폭발범위의 측정은 가스폭발 연구에 있어서 가장 기본적인 중요한 사항이다[8].

Fig. 2는 변성가스와 변성가스에 수소를 10%, 20% 첨가함에 있어서 산소농도의 변화에 따른 폭발 특성치를 나타낸 것으로 동일한 산소농도에서 수소의 농도가 증가할수록 하한계는 낮아지고 상한계는 거의 변화가 없었다.

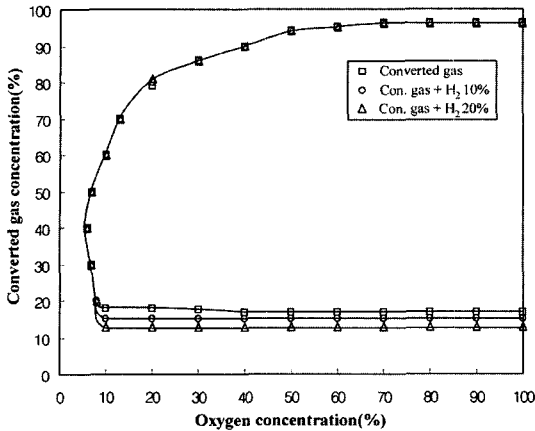


Fig. 2. Explosion behavior between converted gas and oxygen concentration variation.

또한 각각의 가스조성에 따라 실험한 결과 산소농도 21%에서 변성가스와 변성가스에 수소를 첨가했을 경우 폭발하한계는 각각 17%, 15%, 13%를 나타내었고, 수소농도가 증가함에 따라 낮아지는 것을 알 수 있다. 폭발상한계에 있어서는 수소농도 변화에 따른 변화는 거의 없었으며, 산소농도 50% 이하에서는 급격하게 감소하였다.

따라서 상한계와 하한계 피크 값인 6%에서 한계산소농도(MOC)를 구하였다.

4.2. 변성가스의 농도변화에 따른 폭발 압력

Fig. 3은 산소농도 21%에서의 변성가스의 폭발위험성을 평가하기 위하여 폭발시 폭발압력을 구하였다. 변성가스의 농도변화와 변성가스에 수소를 첨가했을 때

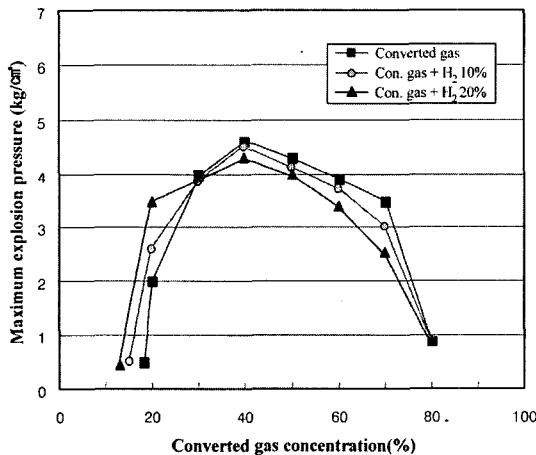


Fig. 3. The Maximum explosion pressure of converted gas at oxygen concentration 21%.

최대폭발압력을 나타낸 것으로서 하한계에서부터 변성가스의 농도가 증가할수록 폭발압력이 가파르게 상승하다가 변성가스농도 40% 부근에서 최대폭발압력을 구하였다. 이때 변성가스 및 수소 10%, 20%를 첨가하였을 때, 각각 최대폭발압력의 값은 4.61 kg_r/cm², 4.53 kg_r/cm² 및 4.31 kg_r/cm²를 얻었다.

4.3. 변성가스의 농도변화에 따른 폭발 압력상승속도

Fig. 4는 변성가스의 농도별 폭발압력변화에 따른 폭발압력상승속도를 구하기 위하여 산소농도 21%에서 변성가스의 각 농도별로 최대폭발압력을 구한 후, 각각의 농도에서 시간에 대한 폭발압력변화인 최대폭발압력상승속도를 구하였다. 폭발압력상승속도는 변성가스의 하한계 18%에서 최저값을 나타내다가 가스농도가 증가할수록 최대폭발압력상승속도가 증가하였으며 변성가스의 농도가 40% 이상에서는 다시 감소하였다. 따라서 변성가스농도 40%에서 최대값 130.75 kg_r/cm²/s를 구하였다. 이는 변성가스의 하한계와 상한계 범위에서는 연소 및 폭발이 용이한 상태의 조성이 되지 못하고 변성가스의 농도가 40%에서 최적의 농도조성이 되기 때문인 것으로 사료된다.

4.4. 하한계에서의 압력거동

가연성가스와 공기가 혼합하여 착화에 의해 폭발을 일으키는 최저농도인 폭발하한계는 가스폭발 연구에 있어서 매우 중요한 인자이다. 그러므로 변성가스와 수소를 10%, 20% 첨가했을 때 폭발에 따른 압력거동의 변화를 나타내었다.

산소농도 21%에서의 변성가스의 폭발압력거동은

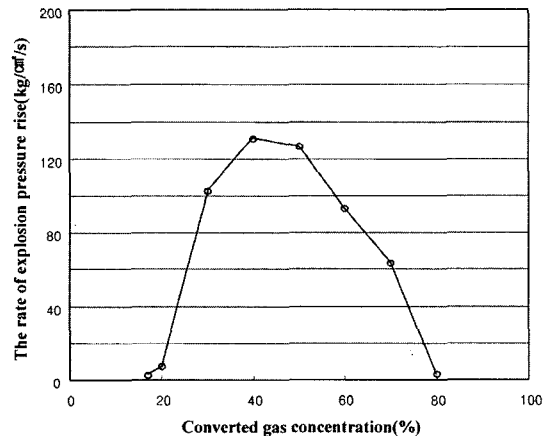


Fig. 4. Relation between explosion pressure rising velocity and converted gas concentration at oxygen concentration 21%.

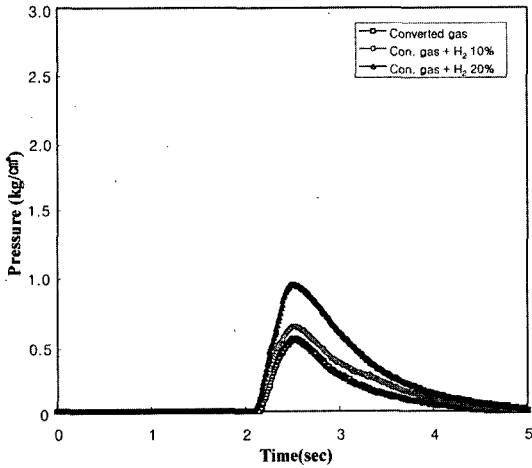


Fig. 5. Curve an behavior of pressure increasing for time at oxygen concentration 21%.

Fig. 5와 같으며, 최대폭발압력은 $0.53 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ 를 구하였으며, 수소를 10%, 20% 첨가함에 따라 $0.62 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$, $0.94 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ 로 하여 동일한 산소분위기에서는 수소농도가 증가할수록 폭발압력이 증가하였다. 이는 수소의 농도가 증가할수록 연소 및 폭발이 용이한 상태의 조성으로 되기 때문에 폭발압력이 증가하는 것으로 사료된다[9].

4.5. 하한계에서의 압력상승속도

가연성물질이 폭발할 경우 위험성 판단으로 폭발압력상승속도는 대단히 중요한 인자이다. 따라서 변성가

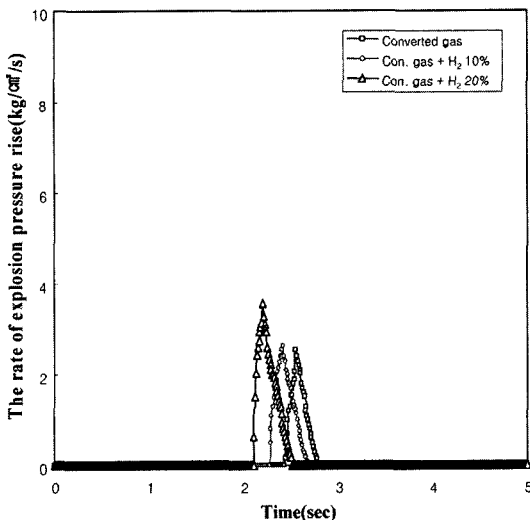


Fig. 6. The rate of explosion pressure rise for time at oxygen concentration 21%.

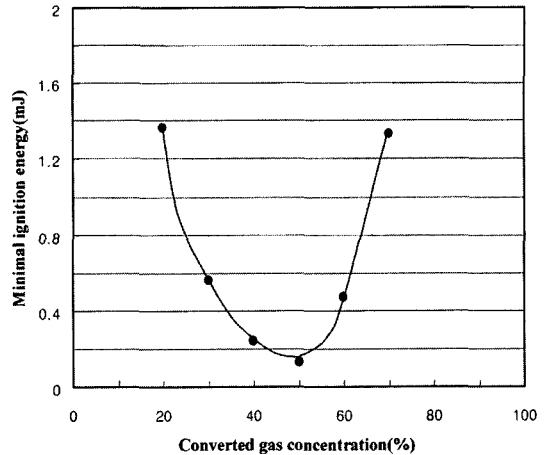


Fig. 7. Minimal ignition energy of converted gas at oxygen concentration 21%.

스와 변성가스에 수소를 10%, 20% 첨가하였을 경우 압력거동을 구하고, 이것을 시간의 변화에 대한 압력변화를 Fig. 6에 나타내었다.

최대폭발압력상승속도는 산소농도 21%에서 변성가스는 $2.54 \text{ kg}_f/\text{cm}^2/\text{s}$ 를 구하였고, 수소를 10%, 20%를 첨가함에 따라 각각 $2.64 \text{ kg}_f/\text{cm}^2/\text{s}$, $3.56 \text{ kg}_f/\text{cm}^2/\text{s}$ 를 구하였다.

여기서 최대폭발압력과 동일하게 수소농도가 증가할수록 최대폭발압력상승속도는 증가하였다.

4.6. 변성가스농도 변화에 따른 최소착화 에너지

Fig. 7은 산소농도 21%에서 변성가스의 최소착화에너지를 구하기 위하여 변성가스의 농도를 변화시키면서 에너지를 측정하였다. 변성가스의 농도 20%에서는 높은 점화에너지를 인가했을 때 폭발이 발생되었으나, 가스의 농도가 증가할수록 점화에너지가 급격하게 감소되어 50%의 농도에서는 0.13 mJ 에서도 폭발이 발생되었다. 또한 50% 이상의 가스농도에서는 다시 에너지가 증가하였으며, 변성가스의 최소점화에너지는 50%에서 0.13 mJ 을 구할 수 있었다.

따라서 본 연구에서 사용된 변성가스는 착화 가능한 0.13 mJ 이상의 에너지 발생에 주의를 하여야 할 것으로 사료된다.

V. 결 론

변성가스의 폭발특성을 고찰하기 위하여 변성가스의 농도 변화와 수소의 첨가에 따른 폭발거동에 대한 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 산소농도 21%에서의 변성가스, 변성가스에 수소 10% 및 20%를 첨가했을 경우 각각 폭발하한계는 17%, 15%, 13%가 됨을 확인하였다.

2) 산소농도와 변성가스의 농도변화에 따른 폭발한계를 측정된 결과, 산소농도 6%에서 한계산소농도는 최적의 조건으로 확인되었다.

3) 산소농도 21%에서의 변성가스 및 수소첨가에 따른 최대폭발압력은 각각 $4.61 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$, $4.53 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$, $4.31 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ 이 됨을 확인하였다.

4) 변성가스의 농도변화에 따른 최대폭발압력상승속도를 구한 결과 시료농도 40%에서 $130.75 \text{ kg}_f/\text{cm}^2/\text{s}$ 를 구하였다.

5) 변성가스의 최소착화에너지는 시료농도 50%에서 0.13 mJ이 됨을 확인하였다.

참고문헌

[1] 小林清志, 荒木信辛, 牧野敦, 燃焼工學, 理工學社, 1-24, (1988)
 [2] 김봉진, 강경식, “가스산업실태 및 안전사고사례 비

교분석을 통한 안전성 향상 방안”, 안전경영과학회 춘계학술대회, 275-307, (2000)

- [3] N.A. Kakutkina, A.A. Korzhavin, V.S. Babkin, V.V. Zamashchikov and A.A. Pleslov, “Scale Modeling of Gas Explosions in Closed Vessels, Combustion, Explosion and Shock Waves”, **32(6)**, (1996)
- [4] 羽田博憲, 高橋保盛, 木山保, 皿田滋, 鍋谷弘, “高電壓領域におけるメタンの點火 限界”, *安全工學*, **28(3)**, (1989)
- [5] 최재욱, 목연수, 박승호, “도시가스의 폭발 특성에 관한 연구”, *한국산업안전학회지*, **16(4)**, 109-114, (2001)
- [6] 염희택, 여운관, “최신 금속표면처리”, *동명사*, 337-338, (1981)
- [7] 安全工學協會, 防爆工學, 海文堂, 39-40, (1983)
- [8] 近藤重雄, 浦野洋吉, 岩阪雅二, 堀口貞茲, 德僑和明, AHn水素化合物ガスの爆發下 限界溫度と結合解離エネルギー, *安全工學*, **25(5)**, 258-264, (1986)
- [9] 최재욱, 이인식, 박성태, “산소농도와 압력변화에 따른 도시가스의 폭발특성”, *한국가스학회*, **9(1)**, 38-43, (2005)