



카본블랙 제조 부생가스의 폭발 특성연구

†오규형 · 이성은*

호서대학교 소방방재학과, *호서대학교 대학원

(2006년 6월 20일 접수, 2006년 9월 22일 채택)

A Study on the Explosion Characteristics of by Product Gas of Carbon Black Manufacturing Process

†Kyu-hyung Oh · Sung-Eun Lee*

Dept. of Fire and Disaster Protection Eng. Hoseo University

*Graduate School of Hoseo University

(Received 20 June 2006, Accepted 22 September 2006)

요 약

카본블랙 제조공정에서 발생되는 부생가스의 폭발한계와 폭발특성을 연구하였다. 부생 가스의 75% 가량은 수분과 질소였으며 가연성 성분으로는 수소를 비롯한 메탄, 아세틸렌, 일산화탄소 등을 포함하고 있어 연료로 활용하고 있다. 부생 가스중의 가연성 가스 성분들에 의해 공정상에 폭발 및 연소의 위험이 있다. 실험결과 얻어진 폭발한계범위는 17.1%에서 70.7%였으며 르샤틀리에 법칙을 이용하여 예측한 값과는 상당한 차이가 있었다. 또한 폭발특성 실험 결과 폭발압력은 최대 5.4 kg/cm^2 이었고 평균 폭발압력 상승속도는 $39.2 \text{ kg/cm}^2/\text{s}$ 였다. 이러한 결과들은 부생 가스의 취급 및 이용에 따른 폭발이나 화재 사고시 공정과 시설 등에 치명적인 손상을 입힐 수 있으므로 가스폭발 방지 및 방호조치가 필요하다.

Abstract – Explosion range and explosion characteristics of by product gas from carbon black manufacturing process were studied. About 75% of the by product gas were composed with water vapour and nitrogen. And the combustible component in the gas were hydrogen, methane, acetylene and carbon mono-oxide. Because of the combustible components in the by product gas there are explosion hazards in the gas handling process. Explosion range of the gas by experiment was from 17.1% to 70.7% and the value has considerable difference with the calculated value from Lechatelier law. Explosion pressure of the gas was 5.4 kg/cm^2 and the average explosion pressure rise rate was $39.2 \text{ kg/cm}^2/\text{s}$. Based on the experimental result, we can expect that a explosion or fire accident during the handling the gas can make a severe loss, therefore there should be a explosion prevention or protection measures in the gas handling process.

Key words : Carbon black, Gas explosion, Explosion pressure, Pressure rise rate

I. 서 론

카본블랙은 천연가스, 타르, 중유 등을 불완전 연소시켜 생성된 그을음을 모으거나 열분해 등의 공정을 통해서 생산되는 공업화학의 중요한 원료이다. 카본블랙은 약 11% 정도가 인쇄잉크를 비롯한 흑색 안료로 사용되고 약 85% 정도는 고무공업의 첨가제로 사용된다. 이와 같이 카본블랙의 주된 용도는 고무공업에서

사용되며 이들 중에는 특수한 용도로 정전기 대전 방지를 위한 첨가제로도 사용된다[1-3].

카본블랙의 제조 공정에서 예측할 수 있는 것처럼 열분해 후 생성되는 부생가스에는 가연성가스 성분들이 잔존하고 있으며, 실제로 제조 공장들에서 이러한 부생가스들을 연료로 사용하고 있어 이를 부생 가스를 취급하는 공정 및 설비들에 사용되는 전기기기의 방폭화 문제 및 폭발방지 조치에 대한 특별한 관심이 요구되고 있다[4]. 따라서 본 연구는 이러한 부생가스들을 취급하는 과정에서의 폭발위험성 및 공정 안정성 등을 평

*주저자:kohh@office.hoseo.ac.kr

가하기 위한 기초 자료를 도출하기 위하여 폭발한계의 측정값과 폭발한계의 예측을 위해 Lechatelier 법칙을[5] 적용한 한국산업안전공단의 KOSHA Code P-37-2004[8]로 계산한 결과를 비교 분석하고 폭발특성을 측정하여 폭발 위험성을 확인하였다.

II. 카본블랙 제조 공정 개요 및 부생가스 성상

카본블랙의 제조공정을 간략히 요약하면 다음과 같다. 즉 FCC(Fluid Catalytic Cracking) oil을 반응기에서 열분해하여 생성된 카본블랙 부생가스는 반응기를 벗어난 후 열교환기를 통과하여 Bag filter에 공급된다. Bag filter에서 카본블랙과 가스로 분리되어 카본블랙은 포집설비에서 포집되고, 부생가스는 카본 건조 및 열병합 공정으로 보내 보일러에서 연소시켜 스팀을 발생시키고 이 스팀으로 발전기의 충기터빈을 기동시켜 전기를 생산한다, 카본블랙은 Bag filter에서 포집 후 pellet type 및 powder type의 제품으로 생산된다.

이러한 공정도를 간략하게 나타내면 Fig. 1과 같으며, 부생가스의 성분은 Table 1과 같다.

Table 1에서 보여주는 것 같이 발생되는 가스 속에는 수소와 일산화탄소 등 가연성기체가 혼합되어 있으며 공정에 따른 혼합비의 변화는 $\pm 0.1\%$ 이내이다. 이러한 부생 가스가 연소기로 수송되는 배관 중에서 냉각되어 수증기가 응축되는 경우에는 가연성가스의 구성비는 더욱 높아지게 될 것이며, 공기 중에 혼합될 경우 폭발위험성이 있다.

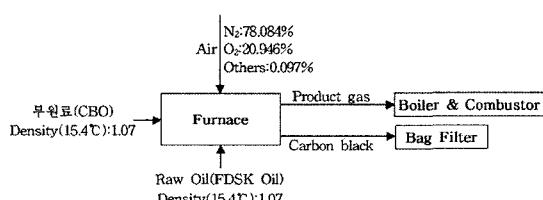


Fig. 1. Schematic diagram of carbon black and by product gas manufacturing.

Table 1. Component of by product gas of carbon black manufacturing.

가스 종류	CO ₂	C ₂ H ₂	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	H ₂ O
구성비 (%)	2.04	0.29	9.47	0.68	36.55	0.35	11.04	39.58

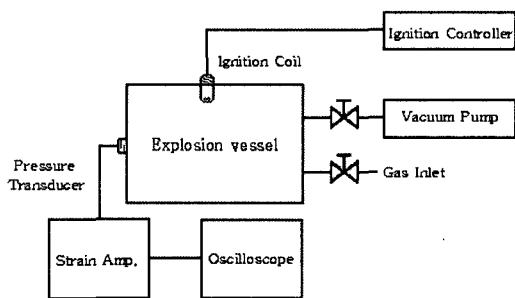


Fig. 2. Schematic diagram of explosion experiment.

III. 부생가스의 폭발 실험

3.1. 실험장치

카본블랙 제조공정에서 발생되는 가스의 폭발 특성을 실험하기 위한 실험장치의 개략도는 Fig. 2와 같다[6]. 폭발용기는 폭발 화염 거동을 관찰할 수 있는 관측창이 있는 20.5 l의 용기를 사용하였다. 점화원은 고전압 방전 불꽃을 이용하기 위한 점화용 변압기와 폭발 압력 측정 시 신호의 잡음을 제거하기 위해 발파용 점화기를 사용하였다. 폭발 범위의 상한계와 하한계를 측정할 때는 투명한 관측창으로 육안과 비디오카메라를 이용하여 확인하였으며, 폭발 특성 측정시에는 관측창 부분을 철판으로 교체하여 폭발 압력에 견딜 수 있게 하였다[7]. 폭발 특성은 폭발 압력과 압력상승속도를 strain형 압력센서와 디지털 오실로스코프를 이용하여 측정하였으며 이 오실로스그래프에서 점화지연시간을 측정하였다.

3.2. 시료가스

실험에 사용한 공정 부생가스는 K사의 카본블랙 제조 공정에서 고무튜브를 이용하여 채취하였다. 카본블랙 제조공정에서 발생되는 부생가스의 조성은 Table 1과 같았으나, 본 실험에 사용된 시료가스는 채취하는 과정에서 스트레이너를 거쳐 상당량의 수분이 제거되었으나 완전 건조가스는 아니다. 수증기분을 제외한 시료가스의 조성비는 Table 2와 같다.

Table 2. Composition of sample gas for explosion experiment.

가스 종류	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₂
구성비 (%)	13.39	0.9	60.7	0.53	19.67	4.35	0.46

3.3. 실험방법

카본블랙 제조 공정 부생가스의 폭발 특성 실험을 위해 공정 내 가스 배관 중 한곳에 밸브를 부착하여 가스를 by-pass되도록 하였으며, 시료를 채취하는 중 냉각에 의해 수증기가 응축되어 중간에 응축수 제거장치를 통하여 일부의 증기가 제거된 상태로 채취하였다. 시료는 대형 고무튜브를 이용하여 채취하였다. 용기 내 가스의 주입은 용기를 진공으로 만든 후 농도에 따라 일정량의 가스를 실린더로 정량하여 주입시키고 후에 공기가 흡입되어 혼합되도록 하였다[6,7].

농도는 약 5% 단위로 간격을 두고 실험하면서 폭발이 잘되지 않는 한계농도부근에서는 10회 이상씩 실험하여 폭발화염이 생성되지 않는 농도를 폭발상한계와 폭발하한계로 하였다[9]. 폭발 특성 측정은 각 5% 단위마다 2~3회씩 실험을 하여 측정하였다.

IV. 결과 및 고찰

4.1. 폭발 특성

폭발 압력 측정을 위한 strain형 센서는 최대 20 kg/cm²까지 측정할 수 있는 것을 사용하였으며, 가스의 폭발 특성 측정 농도 범위는 오실로스코프로 폭발압력과 압력상승속도가 측정 가능한 25~69% 범위까지만 측정하였다. 5% 단위로 측정한 결과 Fig. 3과 같으며 부생가스의 부피로 50 vol%에서 최대폭발압력 5.43 kg/cm²를 나타내었다.

이러한 압력은 탄화수소 중 프로판이나 부탄의 폭발 압력과 비교하면 낮은 압력이지만 콘크리트 건물이 약 0.6~0.8 kg/cm²의 압력에 의해 파괴되는 것과[10] 비교해 보면 안전적인측면에서 폭발 방지 및 방호대책이 반

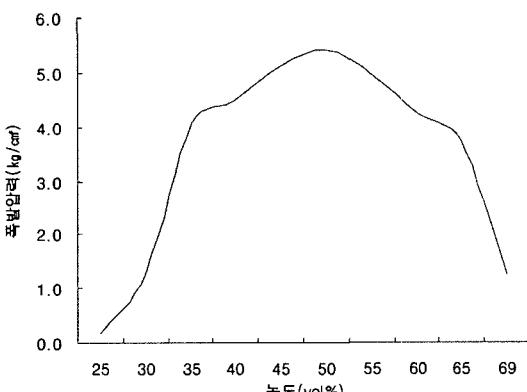


Fig. 3. Explosion pressure of by-product gas on carbon black manufacturing.

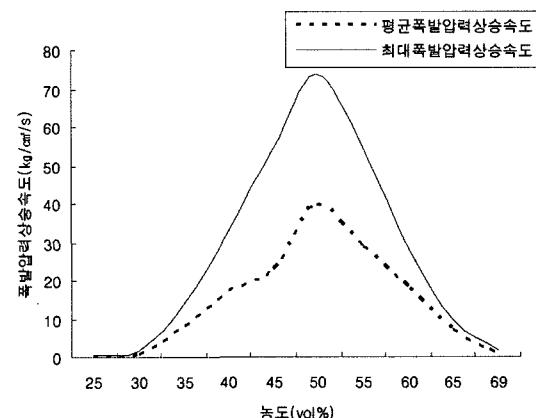


Fig. 4. Explosion pressure rise rate of by-product gas on carbon black manufacturing.

드시 필요한 가스임을 알 수 있다.

폭발압력 상승속도 역시 50 vol% 농도에서 최대값을 나타내었으며 최대폭발압력상승속도는 평균폭발압력상승속도의 약 2배로서 일반적인 탄화수소의 실험결과와 유사한 경향을 나타내었다.

폭발압력이 연료용 탄화수소가스 폭발압력에 비하여 절반정도인 것과 같이 압력상승속도 역시 탄화수소가스 폭발압력 상승속도의 약 1/2 정도였다.

4.2. 폭발한계 및 폭발화염의 거동

실험방법에서 설명한 것처럼 농도를 높이거나 낮추면서 폭발이 일어나지 않는 농도를 추적하였다. 카본블랙 제조 공정 부생가스는 혼합가스 화염으로서 프로판이나 부탄의 폭발화염에서 보이는 황적색 보다는 청백색에 가까운 화염을 보였는데 이는 가스성분 중 수소와 일산화탄소의 성분이 많기 때문인 것으로 생각된다.

폭발한계의 예측을 위해 Lechatelier 법칙을 적용한 한국산업안전공단의 KOSHA Code P-37-2004로 계산한 결과의 연소범위는 23.7 vol%~91.7 vol%였으나, 실험으로 측정한 결과는 연소 하한계 농도는 17.1%, 연소 상한계 농도는 70.7%로서 계산에 의한 예측값과는 큰 차이를 보였다. 또한 위험지수를 계산하였을 때 르샤틀리에 법칙을 적용시는 2.86이고 실험결과는 3.03으로 폭발위험성도 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 르샤틀리에법칙은 파라핀계 탄화수소 혼합물에 잘 적용되고 혼합가스의 수가 4개 이내일 때 잘 부합되기 때문에 수소, 일산화탄소, 아세틸렌등 특성이 서로 다른 혼합 가스들로 구성된 카본블랙 제조 공정 부생가스에는 르샤틀리에의 법칙을 적용한 KOSHA Code에 의한 예측이 부적합함을 보여주었고 실험을 통해 측정하는

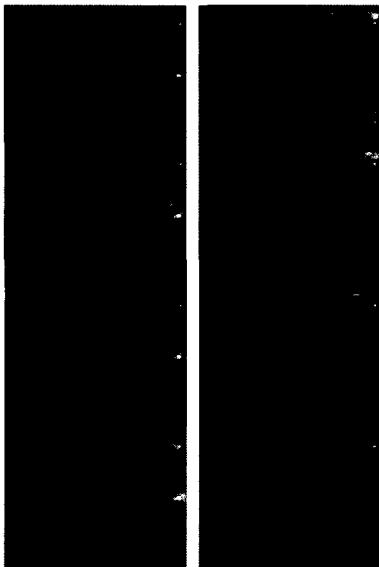


Fig. 5. Explosion flame of by-product gas on carbon black manufacturing (15 fps, 20 vol%).

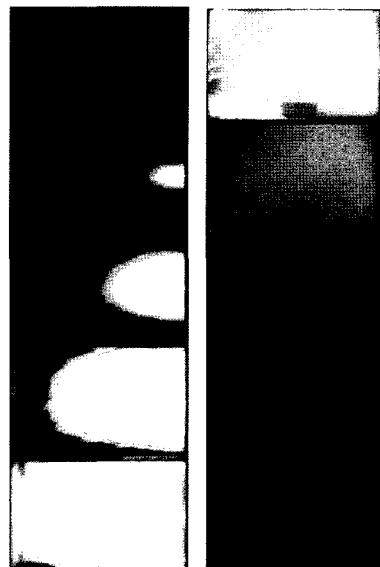


Fig. 7. Explosion flame of by-product gas on carbon black manufacturing (15 fps, 40 vol%).

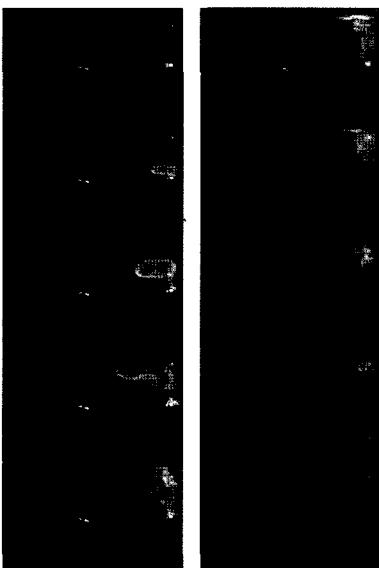


Fig. 6. Explosion flame of by-product gas on carbon black manufacturing (15 fps, 25 vol%).

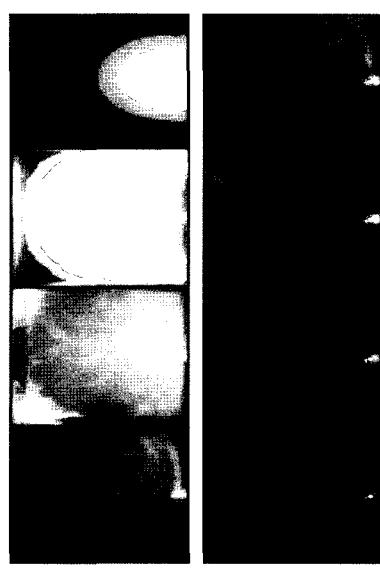


Fig. 8. Explosion flame of by-product gas on carbon black manufacturing (15 fps, 60 vol%).

것이 바람직함을 보여주고 있다.

Fig. 5에서 Fig. 9는 폭발화염전파 거동을 촬영한 사진으로 각장사이의 시간 간격은 약 67 ms로 폭발 초기화염의 색이 연료용 탄화수소에 비해 밝은 청백색을 보여주고 있다. 이는 시료 가스 중에 있는 수소와 일산화탄소의 영향인 것으로 보인다. Fig. 5는 폭발 하한계 부

근의 농도인 20 vol%에서의 사진으로 폭발화염의 전파 속도가 느리고 용기전체로 확대되지 못하는 것을 볼 수 있다. Fig. 6은 25 vol%에서의 폭발화염 사진으로 화염 성장이 잘 이루어지지 못하는 것을 볼 수 있다. Fig. 7 과 Fig. 8은 최대폭발압력을 나타내는 50 vol% 보다 10%씩 높고 낮은 농도에서의 폭발화염으로 시료가스

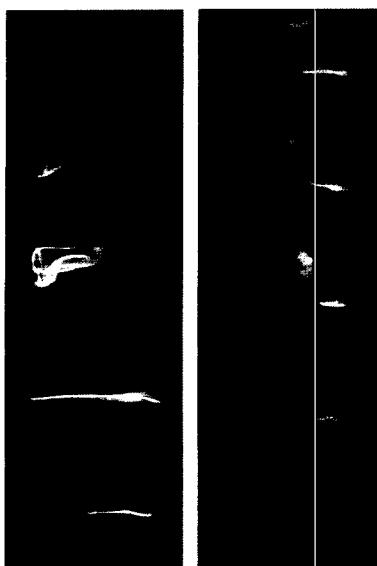


Fig. 9. Explosion flame of by-product gas on carbon black manufacturing (15 fps, 70 vol%).

와 공기의 혼합비가 연소하기 충분한 범위가 되어 통상적인 탄화수소가스의 폭발화염과 유사한 경향을 보여주고 있다. Fig. 9는 폭발상한계 부근인 70 vol%에서의 폭발화염거동으로 폭발하한계 부근에서의 폭발화염과 비슷한 현상으로 화염전파가 매우 느리게 전파되는 것을 보여주고 있다.

4.3. 점화지연시간

점화지연시간은 혼합가스에 착화에너지를 주었을 때 연소반응이 일어나 지속적인 연소가 될 때까지의 시간으로 이는 가스의 성질과 조성 및 농도 등에 따라 영

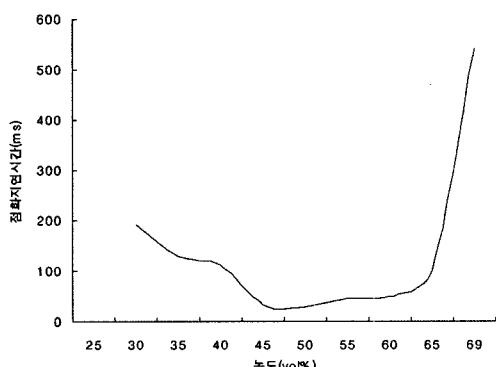


Fig. 10. Ignition delay time of by-product gas on carbon black manufacturing.

향을 받게 된다.

본 실험에서는 공정 부생가스의 농도에 따른 점화지연시간을 측정하였으며 폭발압력과 압력상승속도가 큰 50 vol% 농도에서 최소점화지연시간은 최소값을 나타내고 농도가 증가하거나 낮아질수록 점화지연시간은 증가하였다. 농도에 따른 점화지연시간은 Fig. 10과 같다.

V. 결 론

카본블랙 제조 공정에서 발생되는 부생가스의 폭발특성 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 카본블랙 제조 공정 등 석유화학산업 공정에서 발생되는 가연성가스들의 조성과 폭발특성 측정이 필요하며 측정된 폭발특성을 근거로 한 폭발방지 및 방호대책이 필요하다.

2. 르샤틀리에법칙에 의한 폭발위험지수 2.86에 비해 실험에 의한 것은 3.03으로 위험성이 증가하였다. 이 결과 르샤틀리에법칙 적용 시 한계 범위 내에서 사용되어야 하며 실험적 결과가 필요함을 알 수 있었다.

3. 공정에서 생성되는 부생가스라도 폭발압력 및 압력상승속도의 측정결과 각각 5 kg/cm^2 및 $70 \text{ kg/cm}^2/\text{s}$ 이상으로 공정시설에 치명적인 손상을 입힐 수 있으므로 가스폭발에 대비한 방호 조치 및 폭발 방지 대책이 필요하다.

참고문헌

- [1] <http://www.korcb.co.kr>
- [2] <http://www.shinwoochem.com>
- [3] <http://blog.naver.com>
- [4] 석유화학공장 전기설비방폭지침, 한국화재보험협회, (1995)
- [5] 김 흥, 신창섭, 김영수, 추병길, 인세진, 방폭공학, 동화기술, (2001)
- [6] 오규형, “가연성 가스의 혼합비에 따른 연소 및 폭발 특성에 관한 연구”, 한국가스학회지 9(4), 50-56, (2005)
- [7] 오규형, “불균일 농도 LPG의 폭발특성에 관한 연구”, 한국화재소방학회지, 17(4), 111-117, (2003)
- [8] 한국산업안전공단, “KOSHA Code P-37”, (2004)
- [9] Coward, H.F. and G.W. Jones, “Limits of Flammability Limits of Gases and Vapors”, U.S. Bureau of Mines Bulletin No. 503 (1952)
- [10] Dag Bjerketvedt, Jan Roar Bakke, Kees van Wingerden, “Gas Explosion Handbook”, Elsvier Science, (1997)