



수소가스 폭발의 물리화학적 특성 연구

†조영도

한국가스안전공사 가스안전연구원 시스템연구부
(2011년 10월 10일 투고, 2012년 2월 25일 수정, 2월 25일 채택)

A Study on Physicochemical Characteristics of Hydrogen Gas Explosion

†Young-Do Jo

Dept. of Gas Safety R&D Center, Korea Gas Safety Corporation
(Received October 10, 2011; Revised February 25, 2012; Accepted February 25, 2012)

요 약

수소는 온실가스 배출을 저감하기 위한 미래 에너지로 고려되고 있지만, 폭발위험에 대한 문제점을 지니고 있다. 따라서 수소가 미래 에너지로 사용되기 위해서는 폭발위험에 대한 연구가 충분히 이루어져야 한다. 폭발위험은 폭발충격에 대한 이해 즉, 폭발과정에서 압력 상승속도에 대한 분석과 밀접한 관계가 있다. 본 연구에서는 폭발에 영향을 미치는 변수, 즉 연소 전후의 비열비, 화학평형상태에서 최대폭발압력, 그리고 연소속도, 이들 변수가 압력 상승속도에 미치는 영향을 살펴보았다. 화학평형상태에서 최대폭발압력과 연소속도는 압력 상승곡선에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었고, 미연소 가스의 비열비는 초기압력 상승속도보다 최종압력 상승속도에 더욱 영향을 미치고, 연소가스의 비열비는 반대로 초기압력 상승속도에 더욱 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 연소속도는 실험 데이터로부터 구하였으며 밀폐공간에서 수소가스 폭발에서는 폭연에서 폭굉으로 전이가 일어나기에는 연소속도가 매우 느림을 알 수 있었다.

Abstract - Hydrogen is considered to be the most important future energy carrier in many applications reducing significantly greenhouse gas emissions, but the explosion safety issues associated with hydrogen applications need to be investigated and fully understood to be applicable as the carrier. The risk associated with a explosion depends on an understanding of the impacts of the explosion, particularly the pressure-time history during the explosion. This work provides the effects of explosion parameters, such as specific heat ratio of burned and unburned gas, equilibrium maximum explosion pressure, and burning velocity, on the pressure-time history with flame growth model. The pressure-time history is dominantly depending on the burning velocity and equilibrium maximum explosion pressure of hydrogen-air mixture. The pressure rise rate increase with the burning velocity and equilibrium maximum explosion pressure. The specific heat ratio of unburned gas has more effect on the final explosion pressure increase rate than initial explosion pressure increase rate. However, the specific heat ratio of burned gas has more influence on initial explosion pressure increase rate. The flame speeds are obtained by fitting the experimental data sets. The flame speeds for hydrogen in air based on our experimental data is very low, making a transition from deflagration to detonation in a confined space unlikely under these conditions.

Key words : hydrogen explosion, deflagration to detonation, flame speed, specific heat ratio, pressure rise rate

†주저자: ydjo@kgs.or.kr

I. 서론

에너지 매개체로서 수소에 대한 연구는 선진국을 비롯하여 우리나라에서는 지구환경문제와 화석연료의 고갈에 대비하고자 활발한 연구가 진행되고 있지만 아직 수소를 이용하기에는 여러 가지 문제점들이 있으며, 이러한 문제점 중의 하나가 수소를 이용할 때 발생하는 폭발 위험성이다. 아직 수소가스는 폭발 위험성이 매우 높은 물질로 인식되어 있는 실정이어서 휘발유나 천연가스처럼 대중연료로 이용할 수 있는 시대로 진입하기 위하여서는 수소가스에 대한 신뢰성 있는 안전제어 기술 확보가 필요하다.

수소는 물성적인 측면에서 타 연료 즉 천연가스 또는 휘발유에 비하여 폭발범위가 넓고, 점화에너지가 매우 낮기 때문에 상대적으로 위험한 물질로 볼 수 있다[1]. 그러나 시스템적인 측면에서는 수소가스의 특성인 가볍고, 확산속도가 빠른 점을 이용하여 위험을 잘 제어하는 경우에는 기존의 에너지 이용시스템 보다 경제적이고, 안전할 수 있을 것이다.

따라서 수소가스의 안전성을 살펴볼 때 수소물질에 의한 고유한 특성 뿐만 아니라 수소이용 시스템적인 측면에서 검토하여야 한다. 즉 시스템적인 측면에서 효율적으로 수소가스의 사고를 예방할 수 있도록 설계하는 것이 수소의 고유특성 보다 더욱 매우 중요하다. 액화수소가스에 있어서 일어날 수 있는 중대 사고는 폭발사고로 볼 수 있다. 이러한 폭발사고를 예방하고, 피해를 최소화하기 위해서는 폭발압력 상승속도 등 수소가스의 폭발특성을 살펴보는 것이 무엇보다 중요하다.

수소이용시설의 안전설계를 위하여 가장 중요한 폭발특성으로 폭연지수, 그리고 연소속도를 들 수 있다. 이들 변수를 이용하여 수소가스 이용 시스템을 보수적으로 설계할 수 있으며, 경우에 따라서는 연소속도는 매우 빠르기 때문에 폭연지수에 근거하여 폭발피해 완화를 위한 안전밸브 설계가 불가능할 수 있다. 지금까지 문헌에 보고되고 있는 수소가스의 폭연지수는 편차가 크므로 방출구 설계할 때 오류를 범할 수 있으므로 이에 대한 연구검토가 필요하다.

본 논문에서는 액화수소의 안전을 검토함에 있어서 누출된 액화가스가 증발하여 가스운을 형성하고, 가스운이 형성된 다음 반 밀폐공간에서 폭발위험성과 안전설계의 기초자료를 확보하기 위하여 수소와 공기의 혼합가스에 대한 폭발에 따른 압력 상승과정에 중점을 두었다. 따라서 이론적으로 밀폐공간에서 폭발압력 축적과정과 폭발특성을 결정지을 수 있는 열역학적 변수들을 살펴보고, 실험을 통하여 폭발해

석에서 중요한 특성인 화염속도를 살펴보고자 한다.

II. 실험

본 실험은 Fig. 1과 같은 20리터 구형 폭발 반응기에서 수소-공기 혼합가스의 폭발실험을 실시하였다. 모든 실험은 상온·상압에서 수행하였으며, 반응기 내부의 연소생성물을 제거하기 위하여 고순도 질소로 여러 번 진공·가압 퍼지 한 다음 고순도 산소 및 고 순도 수소 가스를 반응기에 주입하여 원하는 조성을 맞추었다. 폭발 반응기에 혼합가스의 농도는 주입 가스의 분압을 고정밀도를 갖는 압력측정기(정밀도 : 0.005 psia)를 이용한 피드백 제어를 통하여 혼합가스의 농도오차를 0.1% 이하로 제어할 수 있도록 하였고, 혼합가스의 조성을 미국 GTI에 분석을 의뢰하여 검정하였다. 폭발 반응기 중간에 위치하는 길이 10mm의 퓨즈와이어에 약 10J의 전기에너지를 순간적으로 공급하여 순간적으로 퓨즈를 승화시켜 가연성 혼합가스에 점화하였다. 점화 후 초당 1,000회에서 50,000회까지 속도로 압력변화를 실험조건에 따라서 변화시키며 측정하여 컴퓨터에 저

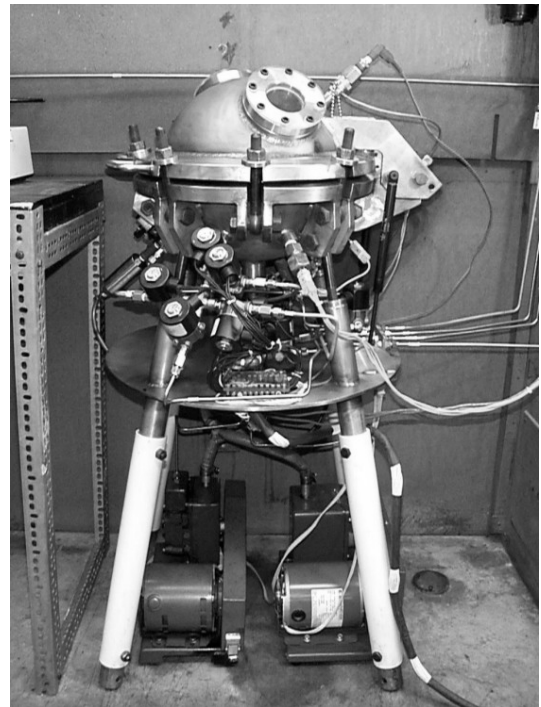


Fig. 1. Experimental equipment of explosion.

장하였고, 화염의 형상을 눈으로 관찰할 수 있도록 사이드 창을 만들었다. 수소가스 용기와 산소가스 용기로 상호 역류하는 것을 방지하기 위하여 역류방지 밸브를 각각 부착하였으며, 또한 폭발사고를 예방하기 위하여 폭발 반응기에 과열관과 안전변을 부착하였다. 폭발반응 실험 후에는 폭발반응기의 압력을 0.3 psia 이하로 진공을 만든 다음 일정한 시간 동안 반응기에서 누설 가능성을 점검한 후에 다음 실험을 실시하였다.

III. 폭발이론

3.1. 수소가스의 폭연지수

폭연지수는 식 (1)과 같이 폭발압력상승 최대값에 폭발반응기의 삼제곱 근을 곱한 값으로 폭발피해를 최소화하기 위한 벤트설계에 중요한 변수이다.

$$K_G = \left[\frac{\delta P}{\delta t} \right]_{\max} V^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

여기서 K_G 는 폭연지수이고, δP 는 압력변화, δt 는 시간변화, 그리고 V 는 폭발 반응기의 부피이다. 이론적으로 폭연지수는 폭발반응기의 크기와 관계없어야 하지만, 메탄-공기 혼합가스 실험결과에서 볼 수 있듯이 폭발반응기의 크기에 따라 폭연지수가 증가하는 것을 볼 수 있다[2]. 이것은 화염경계면이 폭발 반응기 표면에 도달할 때 전체적인 연소율과 관계된다. 즉, 실제 실험에서는 폭발반응기가 클수록 화염 경계면이 반응기 표면에 도달할 때 연소율이 높은 것을 알 수 있다.

이론적으로 최대 도달할 수 있는 폭연지수는 다음 식으로 구할 수 있다[3].

$$K_G = 3 \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \gamma_b S_u^o P_0 \bar{P}_E^{1+n} \left(\frac{1}{\bar{P}_E^{\gamma_b}} - 1 \right) \quad (2)$$

여기서 γ_b 와 γ_u 는 연소가스와 미연소가스의 비열비를 나타내고, S_u^o 는 폭발반응 초기의 연소속도, P_0 는 폭발반응 초기압력, n 은 폭발이 진행됨에 따라서 온도와 압력이 상승함에 따라서 연소속도를 보정하기 위한 상수로, 수소-공기 혼합가스의 경우 0.45이다 [3]. 그리고 \bar{P}_E 는 열역학적으로 산출한 화학평형상태에서 폭발최대 압력을 초기압력으로 나눈 값이다.

위 식에서 볼 수 있듯이 폭연지수는 연소가스 및 미연소가스의 비열비, 화학평형상태의 폭발압력, 초기압력, 그리고 혼합가스의 연소속도에 영향을 받게

된다. 일반적으로 혼합가스의 경우 가스의 종류에 따라 크게 변하는 변수는 연소속도이다. 따라서 폭연지수는 연소속도에 직접적으로 비례하는 것을 볼 수 있다. 그리고 대부분 폭연지수를 산출하기 위한 실험은 상압에서 이루어지지만, 만약 상압에 벗어난 압력에서 시험하는 경우 실험으로부터 구한 폭연지수는 일반 문헌에 나타나 있는 것보다 다른 결과를 도출할 수 있다. 그러므로 폭연지수를 나타낼 때 실험초기 조건이 중요하다.

3.2. 폭발압력 상승 해석모델

폭발과정에 폭발 반응기에 축적되는 압력을 살펴 보기 위해서는 다음 수식들을 계산하여야 한다.

$$1 = \xi \left(\frac{\bar{P}_E}{\bar{P}} \right)^{\frac{1}{\gamma_b}} + (1 - \xi) \left(\frac{1}{\bar{P}} \right)^{\frac{1}{\gamma_u}} \quad (3)$$

$$\bar{r}_b^3 = \xi \left(\frac{\bar{P}_E}{\bar{P}} \right)^{\frac{1}{\gamma_b}} \quad (4)$$

$$\delta \xi = \left(\bar{P} \right)^{\frac{1}{\gamma_u} + n} 3 \bar{r}_b^2 \delta \bar{r} \quad (5)$$

$$\bar{t} = \frac{t S_u^o}{r_a} \quad (6)$$

여기서 \bar{P} 는 초기압력으로 나눈 폭발반응기 내부의 무차원 압력, ξ 는 연소반응 진행정도, r_a 는 폭발 반응기의 반경, \bar{r}_b 는 폭발반응기로 나눈 무차원 화염반경, 그리고 ε_0 점화기에 의하여 점화될 때 무차원 화염반경으로 매우 작은 값이다.

초기조건 $t=0$ 일 때 다음과 같다.

$$\bar{P} = 1 \quad (7)$$

$$\xi = 0 \quad (8)$$

$$\bar{r}_b = \varepsilon_0 \quad (9)$$

시간에 따른 폭발반응기 내부 압력변화를 계산은 초기조건을 고려하여 식 (4), 식 (5), 그리고 식 (6)을 이용하여 수치해석적으로 구할 수 있다.

IV. 결과 및 토의

4.1. 열역학적 해석

시간에 따른 폭발반응기 내부압력을 예측하기 위하여 우선 열역학적인 변수들을 화학평형으로부터 계산하여야 한다. 수소-공기 혼합가스의 연소에 의한 화학평형 등 열역학적 해석결과는 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다[4]. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 비열비는 미연소가스의 경우 수소가스의 조성에 따라 크게 변하지 않지만, 연소가스의 경우 조성에 따라 크게 변하는 것을 볼 수 있다. 이것은 연소 후 연소가스의 온도가 수소의 조성에 민감하기 때문으로 알려져 있다[4].

Fig. 3에서 볼 수 있듯이 수소-공기 혼합가스의 일정한 부피 및 등 엔탈피 과정으로 연소 후 최종 도달 압력은 조성에 따라서 크게 변하고, 최대값은 화학당량비 근처에 있는 것을 볼 수 있다. 식 (2)에서 볼 수 있듯이 폭연지수는 열역학적으로 산출한 화학평형상태에서 폭발최대 압력에 거의 비례관계에 있으므로, 폭연지수의 최대값도 화학당량 근처에 있음을 알 수 있다.

4.2. 비열비가 압력 상승속도에 미치는 영향

연소가스의 비열비에 따른 압력상승을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 연소가스의 비열비가 클수록 폭발반응 초기압력 상승속도가 지연되는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 Fig. 3에서 볼 수

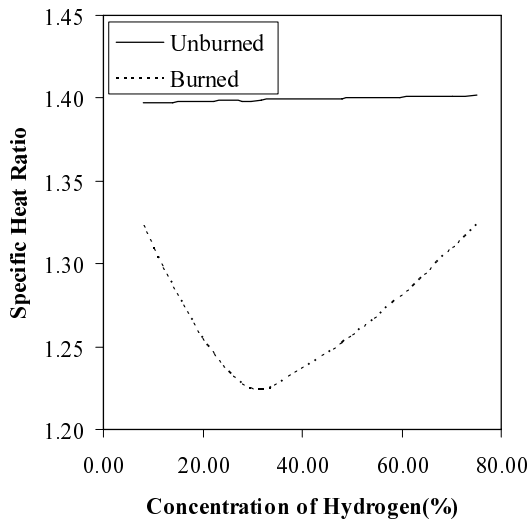


Fig. 2. Specific heat ratios of burned and unburned hydrogen-air mixture.

있듯이 연소가스의 비열비는 화학 당량비에서 최소값이 되고, 폭발한계농도 근처으로 갈수록 크게 된다.

미연소가스의 비열비에 따른 압력상승을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 미연소가스의 비열비에 의한 영향은 초기압력 상승속도보다는 최종압력 상승속도에 더욱 크게 미치는 것을 볼 수 있다.

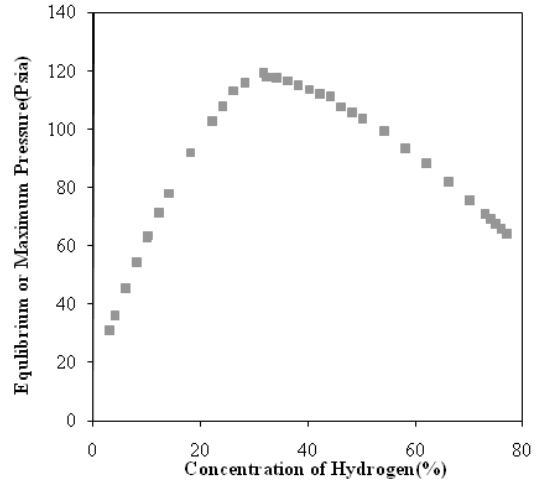


Fig. 3. Equilibrium explosion pressure with the concentration of hydrogen in air.

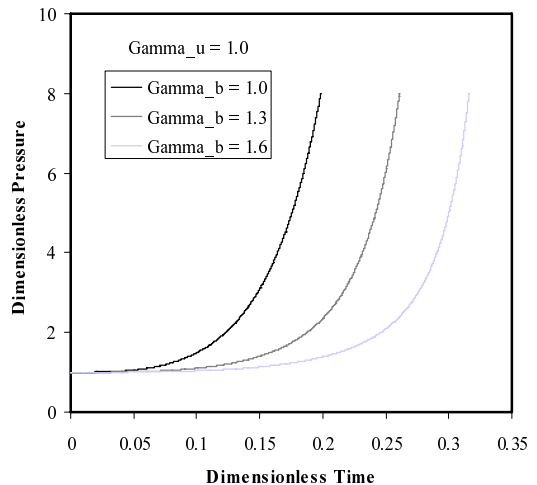


Fig. 4. Effect of specific heat ratio of burned gas on the pressure rise(n=0).

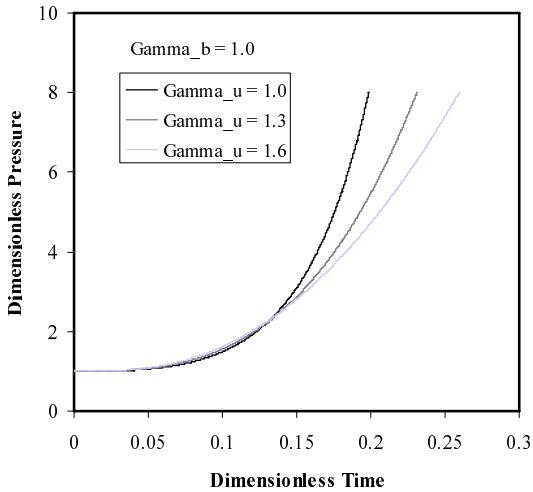


Fig. 5. Effect of specific heat ratio of unburned gas on the pressure rise(n=0).

초기압력 상승속도는 비열비 및 화학평형상태에서 폭발최대압력에 영향을 받지만, 연소가스의 비열비의 영향에 의하여 폭발압력 초기 상승속도는 당량비에서 가장 크고, 폭발한계농도로 갈수록 작게 된다. 또한 미연소가스의 비열비가 클수록 최종압력 상승속도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 그러므로 폭연지수는 압력 상승속도의 최대값이기 때문에 미연소가스의 비열비가 적을수록 폭연지수는 증가하게 된다. 이것은 식 (2)로부터 예측할 수 있는 결과와 일치함을 알 수 있다. 즉, 미연소가스의 비열비가 화학평형상태에서 폭발최대 압력의 지수에서 분모에 있기 때문에 증가할수록 폭연지수는 감소하게 된다.

4.3. 화학평형 최대압력이 압력 상승속도에 미치는 영향

화학평형 최대압력이 압력상승에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 화학평형 최대압력이 클수록 초기 폭발압력 상승속도와 최종압력 상승속도가 증가하는 것을 볼 수 있다. Fig. 4, Fig. 5, 그리고 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 열역학적 변수들 중에서 화학평형 최대압력이 폭발압력 상승속도에 가장 큰 영향을 주는 것을 볼 수 있다.

4.4. 연소속도 보정지수가 압력 상승 속도에 미치는 영향

연소속도는 폭발반응 초기속도에서 반응이 진행됨에 따라 압력과 온도변화에 의한 보정이 필요하다. 일반적으로 압력과 온도변화에 따라서 다음과

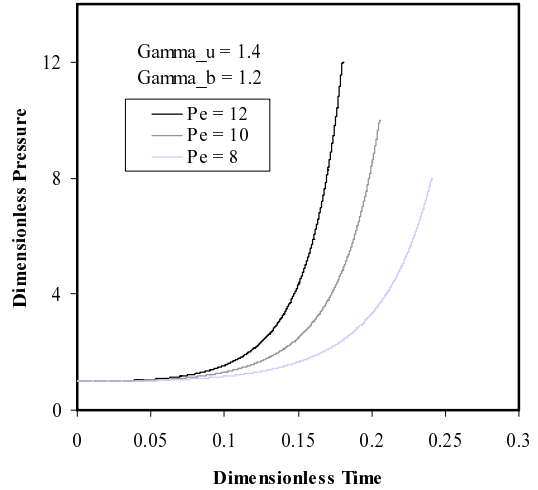


Fig. 6. Effect of maximum equilibrium pressure on the pressure rise(n=0).

같이 보정할 수 있다[5].

$$S_u = S_u^0 \left(\frac{P}{P_0} \right)^a \left(\frac{T}{T_0} \right)^b \quad (10)$$

여기서 지수 a와 b는 물질에 따라 결정되는 상수이다.

식 (10)에서 이상기체의 법칙을 적용하여 온도변수를 압력변수로 전환하게 되면 다음식과 같이 된다.

$$S_u = S_u^0 \left(\frac{P}{P_0} \right)^a \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\frac{b(\gamma-1)}{\gamma}} = S_u^0 \left(\frac{P}{P_0} \right)^n \quad (11)$$

폭발반응 진행에 따라서 연소속도는 초기 연소속도와 폭발 반응기내 무차원 압력에 n승한 값을 곱하여 구할 수 있다. 연소속도 보정지수(n)는 물질에 따라 다르며, 천연가스의 경우 약 0.1이고 수소의 경우 0.45이다[4].

연소속도 보정지수에 따른 폭발압력 변화를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 보정개수가 클수록 압력 상승속도는 증가하게 된다. 따라서 연소속도 보정개수가 클수록 폭연지수가 증가하게 되고, 이것은 식 (2)에서 암시하고 있는 것과 일치하게 된다.

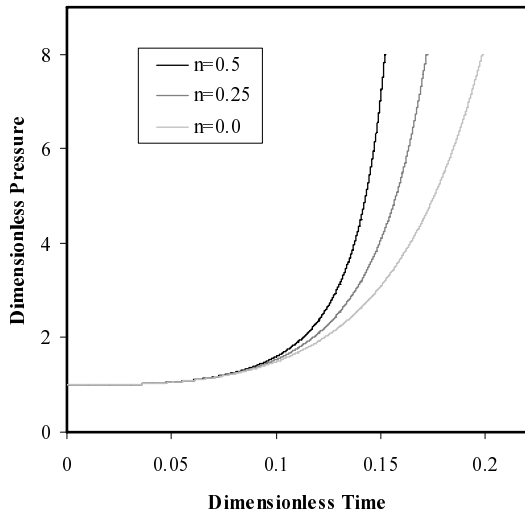


Fig. 7. Effect of burning speed on pressure rise.

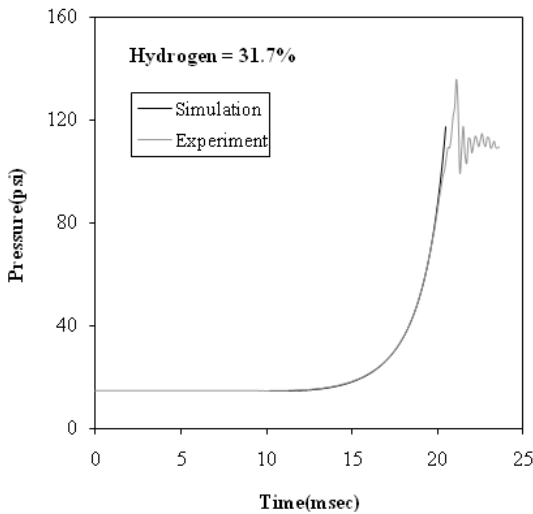


Fig. 8. Validation of the simulation result with experimental data.

4.5. 실험 및 수치해석결과 비교

폭발압력 상승속도와 시뮬레이션 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 2와 Fig. 3를 이용하여 열역학적인 변수를 구한 다음, 초기 연소속도를 344.47 cm/sec로 하여 식 (3), 식 (4), 식 (5), 그리고 식 (6)을 수치해석적으로 계산한 결과, 폭발실험을 통하여 얻은 압력 상승곡선과 아주 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 실험을 통하여 수소-공기 혼합가스의 초기 화염

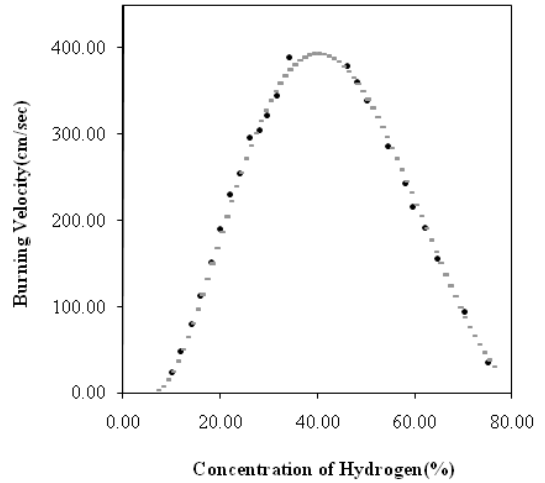


Fig. 9. Burning velocity of hydrogen-air mixture.

전파 속도를 구한 값을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 수소의 연소속도는 화학 당량비보다 높은 농도에서 최대값을 가지게 됨을 알 수 있다. 즉, 화염전파 속도는 당량비인 29.5%의 수소농도에서 최대값을 보이는 것이 아니라 당량비보다 높은 약 40%의 수소농도에서 400 cm/sec로 최대값을 가지게 된다. 이와 같은 화염 전파속도는 음속에 비하여 매우 낮은 값으로, 밀폐공간에서 폭연으로부터 폭발로 전이될 가능성은 매우 적은 것을 알 수 있다. 즉, 밀폐공간에서 장애물이나 개구부의 파열에 의하여 화염전파속도가 급속히 가속화되지 않는 이상 수소-공기 혼합가스의 폭발이 일어나지 않는다.

V. 결론

수소가스는 폭발범위가 넓고, 폭발 화염 전파속도가 매우 빠른 가연성 가스로, 제조, 수송, 저장시 누출, 확산, 점화 및 폭발 등의 위험성을 갖고 있으므로, 이를 에너지 매개체로 효율적으로 이용하고, 실용화하기 위해서는 수소가스의 물리화학적 폭발 특성을 이해하는 것은 무엇보다 중요하다. 본 연구에서는 폭발특성에 열역학적인 변수들이 어떻게 영향을 미치는지 살펴보았다. 폭발에 영향을 미치는 열역학 변수는 연소 전후의 비열비 그리고 화학평형 상태에서 최대폭발압력이고, 연소특성 변수로는 화염전파 속도가 있다.

화학평형상태에서 최대폭발압력과 연소속도는 폭발압력 상승곡선에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 미연소 가스의 비열비는 초기압력 상승속도

보다 최종압력 상승속도에 더욱 영향을 미치고, 연소가스의 비열비는 반대로 초기압력 상승속도에 더욱 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

화염전파 속도는 실험 데이터와 화염성장 모델로부터 구하였다. 화염전파 속도는 화학 당량비인 29.5%의 수소농도에서 최대값을 보이는 것이 아니라 당량비 보다 높은 약 40%의 수소농도에서 400 cm/sec의 최대값을 가지게 됨을 알 수 있었다. 따라서 밀폐공간에서 수소가스폭발에서는 폭연에서 폭발로 전이가 일어나기에는 연소속도가 매우 느림을 알 수 있었다. 수소 경제 및 우주개발 시대를 볼 때 액화수소 취급 및 증발 수소가스의 안전관리를 위하여 본 연구결과가 유용하게 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

- [1] Crowl, D. A., and Jo, Y-D., "The hazards and risk of hydrogen" *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **20**, 158-164, (2007)
- [2] Kenneth L., Cashdollar, I. A., Zlochower, G.M. Green, R.A. and Thomas, M.H., "Flammability of methane, propane, and hydrogen gases", *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **13**, 327-340, (2000)
- [3] Jo Y-D. and Crowl D.A., "Flame Growth Model for Confined Gas Explosion" *Process Safety Progress*, **28**, 141-146, (2009)
- [4] Jo Y-D. and Crowl D.A., "Explosion Characteristics of Hydrogen-Air Mixtures in a Spherical Vessel", *Process Safety Progress*, **29(3)**, 216-223, (2010)
- [5] Metghalchi, M. and Keck J. I., "Laminar burning velocity of propane-air mixtures at high temperature and pressure.", *Combustion and Flame*. **38**, 143-154, (1980)
- [1] Crowl, D. A., and Jo, Y-D., "The hazards and