

메탄의 화재 및 폭발 안전 특성치에 관한 고찰

하동명, 최용찬*

세명대학교 안전공학과, 세명대학교 대학원 환경안전시스템공학과*

Investigation on Safety Properties of Fire and Explosion for Methane

Dong-Myeong Ha and Yong-Chan Choi*

Department of Safety Engineering, Semyung University

*Dept. of Environmental Safety System Eng., Graduate School, Semyung Univ.

1. 서 론

가스산업이 발전함에 따라 이 분야에 대한 연구 및 기술개발이 최근 활발히 이루어지고 있으며, 기술인력의 수요도 급증하고 있지만 외국에 비해 기술개발에 따른 기초적인 연구는 부족한 실정이다. 가스 공정에서 취급하는 가연성물질의 연소 특성 파악은 공정의 안전 확보에 가장 중요한 문제이다. 따라서 연소특성들은 가연성물질이 공정의 취급상 부주의로 인해 누출되어 주위에 공기와 혼합되면 화재 및 폭발이 발생할 수 있는 잠재적 위험성을 평가할 수 있다. 연소특성들로는 폭발한계, 인화점, 최소자연발화점, 최소산소농도, 최소발화에너지, 연소열 등을 들 수 있다[1].

특히 폭발범위는 주위의 조건들인 온도, 압력, 불활성가스 등에 따라 영향을 받고 있으며, 최소자연발화점은 발화원의 종류, 압력, 농도 등에 영향을 받고있다. 또한 최소산소농도도 불활성가스첨가량과 종류에 따라 영향을 받고 있다.

본 연구에서는 기존의 연구들을 근거로 가연성물질 가운데 산업현장 및 화학공정에서 많이 취급하고 있는 메탄의 폭발 안전 특성치를 고찰하고자 한다. 이와같은 메탄 폭발 특성 연구를 통하여 메탄을 90퍼센트 이상 함유한 LNG의 연소 특성 연구에 도움을 주고자 하는데 목적이 있다.

2. 메탄의 폭발 안전 특성치

연소특성들로는 폭발한계, 인화점, 최소자연발화점, 최소산소농도, 최소발화에너지,

연소열 등을 들 수 있으며, 특히 가연성혼합가스의 폭발한계는 다음과 같은 인자들 초기온도, 초기압력, 산소농도, 연소열, 분자량, 발화원의 특성, 불활성가스의 비, 측정 용기의 크기, 혼합기체의 물리적 상태, 화염전파방향 등에 영향을 받는다. 이 가운데 온도 및 압력 영향에 의한 폭발 특성 연구는 매우 중요하며, 실험시 화염의 전파 방향 및 인자에 의한 연구가 필요하다. 또한 최소자연발화점 역시 발화원의 종류에 따라 발화점이 달라지기 때문에 이에 대한 고찰도 필요하므로 이에 대한 기존의 연구 결과를 검토하고자 한다.

2-1. 화염전파 방향에 따른 폭발한계

폭발한계는 실험에 있어 점화원의 위치에 따라 폭발한계 값이 달라지는데, 일반적으로 폭발범위는 점화시 화염이 위쪽으로 올라가는 상향전파에서는 폭발하한계가 낮고, 상한계가 높다. 그러나 화염이 아래쪽으로 내려가는 하향전파에서 하한계가 높고, 상한계가 낮으며, 수평전파에서는 중간값을 나타낸다.

Table 1. Explosive limits by means of the direction of flame propagation for methane[2, 3]

Vessel state	Direction 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
	Horizontal	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	8L		5.0±0.1	-
		20L		5.0±0.1	15.9±0.1
		120L		5.0±0.1	15.7±0.2

2-2. 메탄의 폭발한계의 온도의존성

Zabetakis 등[4]은 Burgess-Wheeler 법칙을 이용하여 탄화수소의 폭발한계 온도의 존식을 다음과 같이 제시하였다.

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

또한 Zabetakis[5]는 폭발하한계에서의 온도의존성을 고찰하기 위해 연소열, 폭발한계, 비열 그리고 폭발하한계에서의 화염온도 1300°C라는 가정하여 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25} [1 - 7.8 \times 10^{-4} (t - 25)] \quad (2)$$

Gmehling 등[6]의 문헌에서는 다음과 같은 관계식을 사용하였다.

$$L_i(t) = L_{25}[1 - 7.25 \times 10^{-4}(t - 25)] \quad (3)$$

Hustad 등[7]은 파라핀족탄화수소화합물의 폭발한계의 온도의존식을 다음과 같이 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25}[1 - 0.00085(t - 25)] \quad (4)$$

Ha[8]는 4개의 식을 평균하여 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25}[1 - 7.69 \times 10^{-4}(t - 25)] \quad (5)$$

또한 Cashdollar[9]은 다음과 같은 Burgess-Wheeler식을 수정하여 고온에서의 폭발한계를 예측하는 식을 제시하였다.

$$C_T = C_{T_0} \left(\frac{273 + T_0}{273 + T} \right) [1 - 0.000072(T - T_0)] \quad (6)$$

여기서 C_T 는 온도 T 에서 질량농도[g/m³]에 의한 한계, C_{T_0} 는 온도 T_0 에서 한계, 온도는 °C이다.

2-3. 탄화수소화합물의 폭발한계의 압력의존성

Bodurtha[10]는 압력범위 0.1~20.7Mpa에서 포화탄화수소의 폭발상한계의 압력의존식을 다음과 같이 제시하였다[3].

$$U_p = U_0 + 20.6(\log P + 1) \quad (7)$$

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

Vanderstraeten 등[11]은 메탄과 공기 혼합물에서 압력을 5500Kpa까지 올려 폭발상한계의 압력의존성을 고찰하여 다음과 같이 제시하였다[4].

$$U(p_1) = U(p_0) [1 + 0.0466 \left(\frac{p_1}{p_0} - 1 \right) - 0.000269 \left(\frac{p_1}{p_0} - 1 \right)^2] \quad (8)$$

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

2-4. 메탄의 자연발화점

자연발화온도는 다른 곳에 아무런 화원을 주지 않고 공기 속의 상온에서 주위로부터 발생되는 열로부터 가연물이 자발적으로 점화되는 온도를 말한다. 자연발화온도라고 하는 것은 발화가 일어나는 가장 낮은 온도로서, 많은 인자에 즉 연료의 구조, 개시온도, 화학양론비, 용기의 크기, 촉매, 유속, 가연속도, 가열원의 종류 그리고 지연시간 등에 의존한다. 그 동안 제시된 메탄의 자연발화점을 정리하면 다음과 같다.

Table 2. The autoignition temperature of several reported data for methane

Compound	T _b [°C]		AIT[°C]							
	NFPA	CRC	NFPA	Sigma	Hilado	SFPE	Scott	Kong	Smyth*	Zabetakis**
CH ₄	-162	-162	537	536.7	537	540	632	640	1040	1040

* Hot metal surface

** Hot gas

Caron 등[12]은 자연발화점의 온도의존식으로 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$\ln(p_1) = \frac{13880}{T} - 13.92 \quad (9)$$

3. 메탄의 화재 및 폭발 특성치 고찰

3-1. 메탄의 폭발한계

폭발한계의 자료를 검토한 결과 실험장치의 크기나 모양 그리고 화염점과방향에 따라 달라진다는 사실은 Table 1에서 알 수 있었다. 그 동안 연구를 위해 폭발한계의 자료를 인용하는데 있어 하한계는 5vol% 혹은 5.3 vol%를, 상한계는 15vol%를 많이 인용하였다. 그러나 최근 문헌을 검토한 결과 안전 목적을 위해서는 하한계는 5vol%, 상한계는 15.9vol%(약 16vol%)를 사용하는 것이 바람직하다.

3-2. 메탄의 폭발한계 온도의존식

본 연구에서는 Zabetakis 문헌의 자료를 이용하여 기존의 추산식을 검토한 결과 문헌값은 추산값과 큰 차이를 보이므로 다음과 같은 새로운 추산식을 제시한다.

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

식 (10) 그리고 기존의 추산식을 평균한 식 (5)을 비교하여 Table 3에 나타내었다. 본 연구에서 제시한 식이 기존에 제시한 식보다 문헌값과 훨씬 일치함을 보여주고 있다.

Table 3. Comparison of A.A.D. of the LEL with temperature variation using several correlation for methane

No.	Temp.	LEL	Eqn.(5)	Eqn.(10)
1	-123.15	6.64	5.57	6.64
2	-86.15	6.37	5.43	6.36
3	-55.15	6.11	5.31	6.12
4	-27.15	5.89	5.20	5.90
5	9.85	5.61	5.06	5.61
6	25	5.00	5.00	5.00
A.A.D.	-	-	0.675	0.007

3-3. 폭발한계 압력의존성의 새로운 추산식

기존의 추산식에 의한 추산값과 문헌값의 비교에서 큰 차이를 보여 주고 있으므로 본 연구에서는 새로운 추산식을 제시하고자 한다. 지금까지 제시된 폭발한계와 압력의 관계식은 제시된 바가 없어 본 연구에서 문헌자료를 분석하여 새로운 추산식을 제시하였다. 또한 제시한 추산 모델 가운데 폭발상한계와 압력의 관계를 예측할 수 있는 모델들을 다중회귀분석한 결과 다음과 같은 추산식들을 얻었다.

Table 4에 각 추산식들에 의한 추산값과 문헌값을 비교하여 나타내었다. 식 (11)과

식 (12)에 의한 추산값과 문헌값의 큰 차이를 보이나, 식 (13)에 의한 추산값은 문헌값과 보다 일치하고 있다.

$$UEL(P) = 9.092 + 13.346 \log P \quad (11)$$

$$UEL(P) = 15.816 - 9.983 \log P + 11.165 \log P^2 \quad (12)$$

$$UEL(P) = 15.011 + 3.835 \log P - 7.128 \log P^2 + 5.826 \log P^3 \quad (13)$$

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	Eqn.(11)	Eqn.(12)	Eqn.(13)
1	1	15.00	9.09	15.82	15.01
2	5	16.40	18.42	14.29	16.19
3	10	17.10	22.44	17.00	17.54
4	30	24.60	28.80	25.43	23.90
5	50	29.00	31.77	31.08	29.52
6	125	45.50	37.08	43.98	45.42
A.A.P.E.	-	-	21.345	5.466	1.451
A.A.D.	-	-	4.777	1.244	0.325

메탄의 경우 폭발하한계의 압력의존성에 대해 제시된 식이 없으므로 본 연구 결과에서 얻은 최적화된 식을 제시한다. 그러나 폭발상한계의 압력의존성에 대해서는 Bodurtha가 제시한 식이 있으므로 본 연구에서 제시한 추산식에 의한 추산값과 Bodurtha식에 의해 계산된 추산값을 문헌값과 비교하여 Table 5에 나타내었다.

Table 5. 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.(13)
1	1	15.00	15.00	15.01
2	5	16.40	29.40	16.19
3	10	17.10	35.60	17.54
4	30	24.60	45.43	23.90
5	50	29.00	48.00	29.52
6	125	45.50	58.20	45.42
A.A.P.E.	-	-	60.927	1.451
A.A.D.	-	-	14.005	0.325

폭발상한계의 경우 본 연구에서 제시한 식과 Bodurtha식을 비교한 결과 기존의 식인 Bodurtha식으로 폭발상한계의 압력의존성을 예측하기에는 무리가 있으므로 본 연구에서 제시한 새로운 추산식을 사용하는 것이 바람직하다.

$$LEL(P) = LEL(P_0)[0.999 + 8.627 \times 10^{-3}(P-1) - 2.722 \times 10^{-6}(P-1)^2 + 1.643 \times 10^{-6}(P-1)^3] \quad (14)$$

$$UEL(P) = 15.011 + 3.835 \log P - 7.128 \log P^2 + 5.826 \log P^3 \quad (13)$$

3-4. 메탄의 자연발화점 고찰

메탄의 자연발화점은 여러 문헌을 고찰한 결과 안전목적을 위해서는 540°C를 사용하며, 가스 공정 상에서 용접 및 용단 시 고온 표면인 경우 약 1000°C의 자료를 이용하는 것이 바람직하다.

4. 결 론

1) 안전 목적 위해서는 메탄의 폭발하한계는 5vol%, 상한계는 15.9vol% (약 16vol%)를 사용해야 한다.

2) 메탄의 새로운 폭발한계 온도의존식은 다음과 같다.

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

3) 메탄의 폭발하한계와 상한계의 압력의존식은 다음과 같다.

$$LEL(P) = LEL(P_0) [0.999 + 8.627 \times 10^{-3}(P - 1) - 2.722 \times 10^{-6}(P - 1)^2 + 1.643 \times 10^{-6}(P - 1)^3]$$

$$UEL(P) = 15.011 + 3.835 \log P - 7.128 \log P^2 + 5.826 \log P^3$$

4) 메탄의 자연발화점은 안전목적을 위해서는 540°C를 사용하며, 고온 표면인 경우 약 1000°C의 자료를 사용해야 한다.

참 고 문 헌

1. 이수경, 하동명 : "최신 화공안전공학", 동화기술(1997).
2. 柳生昭三 : "蒸氣の爆發限界", 安全工學協會(1979).
3. Cashdollar, K.L et al. : J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 13, No. 3-5, 327(2000).
4. Zabetakis, G.M. : 17th International Symposium on Combustion, 484(1959).
5. Zabetakis, G.M. : US Bureau of Mines, Bulletin, 627(1965).
6. Gmehling, J. and Rassmussen, P. : I & E C Fundam., Vol. 21, No.2, 186(1982).
7. Hustad, J.E. and Sonju, O.K. : Combustion and Flame, Vol. 71, 283(1988).
8. 하동명 : 한국산업안전학회지, Vol. 15, No. 3, 72(2000).
9. Cashdollar, K.L : J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 13, No. 3-5, 183(2000).
10. Bodurtha, F.T. : "Industrial Explosion Prevention and Protection", McGraw-Hill(1980).
11. Vanderstraeten, B. et al. : J. of Hazardous Materials, Vol. 56, 246(1997).
12. Canon, M et al. : J. of Hazardous Materials, Vol. A65, 233(1999).