

# H<sub>2</sub>의 연소 특성 고찰

하동명<sup>†</sup>, 한중근<sup>\*</sup>

세명대학교 안전공학과, 세명대학교 대학원 환경안전시스템공학과<sup>\*</sup>

## Investigation of Combustion Characteristics of Hydrogen

Dong-Myeong Ha and Jong-Guen Han<sup>\*</sup>

<sup>†</sup> Dept. of Safety Engineering, Semyung University

Dept. of Environmental Safety Eng., Graduate School, Semyung University<sup>\*</sup>

### 1. 서 론

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. 연소특성 들로는 폭발한계, 인화점, 최소자연발화점, 최소산소농도, 최소발화에너지, 연소열 등을 들 수 있다[1,2].

방화 및 방폭에 관련되는 특성치로 MSDS[3]의 5번째 항목인 폭발화재시대처방법 (Fire-fighting Measures)에서는 폭발(연소)한계(Explosive Limit 혹은 Flammability Limit), 인화점(Flash Point), 최소발화온도(AIT: Auto-ignition Temperature)가 제시되고 있으며, 세계적으로 잘 알려진 테이테베이스인 미국화학공학회 DIPPR(Design Institute for Physical Property Data)[3]의 환경, 안전, 보건 특성치(Properties in the Environmental, Safety and Health Database)에서 화재 및 폭발파라미터(Fire and Explosion Parameters)로 공기 중에서의 폭발하한계와 상한계, 인화점, 최소발화온도, 연소열의 자료가 제시되고 있다. 이들 자료들은 폭발 및 화재를 예방을 위해 반드시 알아야 할 가장 중요한 자료인데도 불구하고 이론적 접근의 어려움과 실험의 여러 제약성 때문에 그다지 연구가 되지 않고 있다[3].

화재 및 폭발 예방의 중요성을 인식하면, 완전하지 않은 예측식을 사용하기보다는 실험에 의해 확인하는 것이 바람직하나, 부득이 하게 실험하기 어려운 가연성물질인 경우 예측식을 사용하여 안전을 확보할 수밖에 없다. 그러므로 경우에 따라서 이론을 이용한 예측식으로 가연성물질의 위험성 예측은 타당성이 있다. 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.

현존하는 가스 가운데 가장 가벼운 수소는 상온에서 무색, 무취, 무미한 가연성 가스이고, 무독성가스로서 석유화학이나, 석유정제 분야에 주로 사용되고 있으며, 고압가스 안전 관리 법령에 따라 고압가스로 규제 받고 있다.

본 연구에서는 기존의 연구들을 근거로 수소의 화재 및 폭발 안전 특성치를 고찰하여, 공정 상에서 방화 및 방폭 자료를 제공하는데 목적이 있다.

### 2 수소의 화재 및 폭발 안전 특성치

#### 2.1 화염전파 방향에 따른 폭발한계

폭발한계는 실험에 있어 점화원의 위치에 따라 폭발한계 값이 달라지는데, 일반적으로 폭발 범위는 점화 시 화염이 위쪽으로 올라가는 상향전파에서는 폭발하한계가 낮고, 상한계가 높다. 그러나 화염이 아래쪽으로 내려가는 하향전파에서 하한계가 높고, 상한계가 낮으며, 수평전파에서는 중간값을 나타낸다[4].

Table 1. Explosive limits by means of the vessel state and the direction of flame propagation for hydrogen

Vessel state	Direction of propagation	Tube[cm or L]		Explosive limits[vol%]	
		Diameter	Length	LEL	UEL
Confined tube	Upwards	7.5	150	4.15	75.0
		2.5	150	4.25	73.0
	Horizontal	7.5	150	65	-
		2.5	150	7.15	-
	Downwards	7.5	150	8.8	74.5
		2.5	150	9.4	71.5
Unconfined tube	Upwards	10.2	150	4.0	75.0
		2.5	150	4.2	-
	Horizontal	2.5	150	6.2	-
		0.9	150	6.7	65.7
	Downwards	21.0	31	9.3	-
		2.5	150	9.7	-
Sphere	Upwards	1,000ml	-	8.7	75.5
		810ml	-	5.0	73.5
		350ml	-	4.6	70.3

### 2.2 가연성가스의 폭발한계의 온도의존성

Zabetakis는 Burgess-Wheeler 법칙을 이용하여 탄화수소의 폭발한계 온도의존식을 다음과 같이 제시하였다. 또한 Zabetakis는 폭발한계에서의 온도의존성을 고찰하기 위해 연소열, 폭발한계, 비열 그리고 폭발한계에서의 화염온도 1300℃라는 가정하여 다음과 같은 식을 제시하였다.

Ha는 이들 식을 평균하여 다음과 같은 식을 제시하였다[5].

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

최근 Cashdollar은 다음과 같은 Burgess-Wheeler식을 수정하여 고온에서의 폭발한계를 예측하는 식을 제시하였다[6]

$$C_T = C_{T_0} \left( \frac{273 + T_0}{273 + T} \right) [1 - 0.000072 (T - T_0)] \quad (2)$$

여기서  $C_T$ 는 온도  $T$ 에서 질량농도[g/m<sup>3</sup>]에 의한 한계,  $C_{T_0}$ 는 온도  $T_0$ 에서 한계, 온도는 ℃이다.

### 2.3 수소의 최소자연발화온도

자연발화온도는 다른 곳에 아무런 화원을 주지 않고 공기 속의 상온에서 주위로부터 발생되는 열로부터 가연물이 자발적으로 점화되는 온도를 말한다. 자연발화온도로서, 구조, 개시 온도, 화학양론비, 용기의 크기, 촉매, 유속, 가연속도, 가열원의 종류 그리고 지연시간 등에 의존한다. 그 동안 제시된 수소의 자연발화점을 정리하여 Table 2에 나타내었다.[7-11]

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

Compound	T <sub>b</sub> [℃]	AIT[℃]				
	NFPA	NFPA	SFPE	Welzel	Scott	Kuchita
H <sub>2</sub>	-252	500	400	560	572	635* 640**

\* Hot surface

\*\* Air jet gas

### 3. 수소의 화재 및 폭발 특성치 고찰

#### 3.1 수소의 폭발한계

폭발한계의 자료를 검토한 결과 실험장치의 크기나 모양 그리고 화염점파방향에 따라 달라진다는 사실은 Table 1에서 알 수 있었다. 그 동안 안전을 위해 폭발하한계의 자료를 사용하는데 있어 하한계는 4.0vol%를, 상한계는 약 74.0vol%를 많이 인용하였다. 그러나 최근 문헌을 검토한 결과 안전 목적을 위해서는 하한계는 4.0vol%, 상한계는 76.0vol%를 사용하는 것이 바람직하다.

#### 3.2 수소의 폭발한계 온도의존식

본 연구에서는 여러 문헌을 검토한 결과 폭발한계의 온도의존식으로 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$LFL_m = 7.79 - 0.132966(T - 25) \quad (3)$$

본 연구에서 제시한 이론식에 의한 예측값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 역시 통계학에서 많이 사용하는 A.A.P.E.(average absolute percent error)와 A.A.D.(average absolute deviation)을 사용하였다[12,13].

$$A.A.P.E. = \sum \frac{\left| \frac{L_{est.} - L_{exp.}}{L_{exp.}} \right|}{N} \times 100 \quad (4)$$

$$A.A.D. = \sum \frac{|L_{est.} - L_{exp.}|}{N} \quad (5)$$

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

No.	T(K)	LEL	Eqn.(3)
1	143	6.21	6.23
2	186	5.66	5.66
3	218	5.24	5.23
4	246	4.88	4.86
5	273	4.52	4.50
6	298	4.13	4.17
A.A.P.E.	-	-	0.39
A.A.D.	-	-	0.02

#### 3.3 수소의 자연발화점 고찰

수소의 자연발화점은 여러 문헌을 고찰한 결과 SFPE에서는 400℃를 나타내었고, 다른 문헌들에서는 500~572℃의 온도분포로 약 70℃의 차이를 나타내었다. 발화원이 고온표면(hot

surface)인 경우는 약 635℃ 그리고 고온가스인 경우도 약 640℃를 나타내고 있다. 안전 목적을 위해서는 일반적으로 약 400℃ 이하를 기준으로 하는 것이 바람직하며, 가스 공정 상에서 용접 및 용단 시 고온 표면인 경우 약 640℃ 자료를 이용하는 것이 바람직하다.

#### 4. 결 론

수소의 화재 및 폭발 특성치를 여러 문헌을 통해 고찰하고, 자연발화점 및 폭발한계의 온도 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 최근 문헌을 고찰한 결과 안전을 위해서는 수소의 폭발하한계는 4.0vol%, 상한계는 76.0vol%를 사용하는 것이 바람직하다.
- 2) 수소의 폭발하한계의 온도의존에 대한 새로운 추산식을 제시한다.

$$LFL_m = 7.79 - 0.132966(T - 25)$$

- 3) 수소의 자연발화점은 일반적으로 400℃ 이하 조건을 기준으로 하는 것이 바람직하며, 고온 표면을 발화원으로 이용되는 경우 640℃ 자료를 사용하여도 된다.

#### 참 고 문 헌

1. 이수경, 하동명 “최신 화공안전공학”, 동화기술(1997).
2. 하동명, “화재 및 폭발 특성치의 이해”, 한국가스학회, 춘계학술발표회는문집, 133-142(2004).
3. Kline, A.A. et al., Fluid Phase Equilibria, Vol 150-151, 421(1998).
4. 柳生昭三, “蒸氣の爆發限界”, 安全工學協會(1979).
5. 하동명 한국산업안전학회지, Vol. 15, No. 3, 71(2000).
6. Cashdollar, K.L, J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 13, No. 3-5, 183(2000).
7. NFPA, “Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile solids”, NFPA 325M, NFPA(1991).
8. Kanury, A.M., “ SFPE Handbook of Fire Protection Engineering ; Ignition of Liquid Fuels”, 2nd ed., SFPE(1995).
9. Welzel, M.M., Schenk, S., Hau, M., Cammenga, H.K, Bothe, H., Journal of Hazardous Materials , Vol. A72, 1(2000).
10. Scott, G.S., Jones, G.W. and Scott, F.E., Analytical Chemistry, Vol. 20, 3(1948).
11. Kuchita, J.M., Cato, R.J., Zabetakis, M.G., Combustion and Flame, Vol. 8, 348(1962).
12. 하동명 한국안전학회지, Vol. 14, No. 1, 93(1999).
13. 하동명 한국안전학회지, Vol. 17, No. 4, 126(2002).