

# 프로판가스의 자연발화온도 및 폭발한계 예측에 관한 연구

하동명 · 이수경\*

세명대학교 안전공학과 · 서울산업대학교 안전공학과\*

## 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. 연소특성들로는 폭발한계, 인화점, 최소자연발화점, 최소산소농도, 최소발화에너지, 연소열 등을 들 수 있다<sup>1)</sup>.

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.

본 연구에서는 기존의 연구들을 근거로 가연성가스 가운데 산업현장 및 화학공정에서 많이 취급하고 있는 프로판의 화재 및 폭발 안전 특성치를 고찰하여, 공정 상에서 방화 및 방폭 자료를 제공하는데 목적이 있다.

## 2. 가스폭발

일반적으로 가스폭발은 가연성 가스나 증기가 공기와의 혼합한 기상부분의 용적이 크고, 밀폐 공간 상태에 있을 때 착화원이 존재한 경우 발생하므로 화학공정(Chemical Process)의 설비, 파이프, 빌딩 등에서 발생할 수 있다. 대기압 하에서 가연성가스나 증발액체의 대표적인 방출 사고의 결과를 사상트리(Event Tree)로 Fig. 1에 나타내었다.

Fig.1 에서 만일 가연성가스나 증발액체가 대기 중에 방출하는 사고 경우 무엇이 발생할 수 있는가를 보여주고 있다. 만일 방출로부터 형성된 것이 가스운(gas cloud)이 폭발범위 안에 존재하지 않거나, 발화원(ignition sources)이 부족하다면,

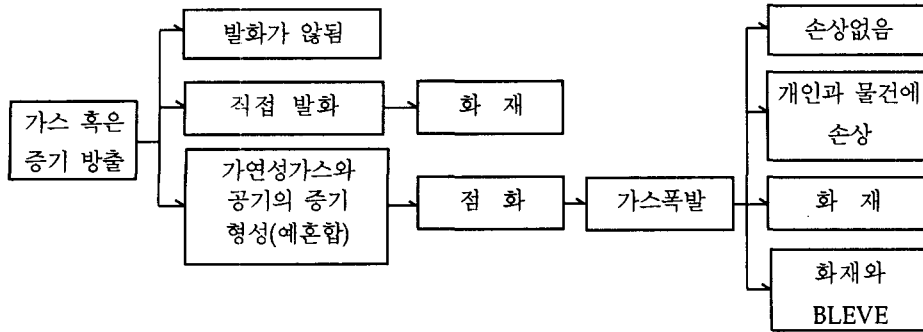


Fig.1. An event tree showing typical consequences of accident release of flammable gas or vapor into the atmosphere.

가스운 회석되거나 사라질 것이다. 예를 들어 공기와 산화제가 혼합되기 전에 발생된 직접적인 점화의 경우 화재가 발생할 것이다. 가장 위험한 상황은 아주 큰 가연성연료가 공기와 예혼합 형성하여 점화할 경우 발생할 것이다. 방출시작으로부터 점화까지의 시간은 수초에서 수 십분의 범위 안에 있으며, 연료의 양은 수 kg에서 수 ton까지 이른다.

### 3. 프로판의 화재 및 폭발 안전 특성치

#### 3-1. 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<sup>2,3)</sup>.

Table 1. Explosive limits by means of the direction of flame propagation for propane[

Vessel state	Direction of propagation	Tube[cm or L]		Explosive limits[vol%]	
		Diameter	Length	LEL	UEL
Confined tube	Upwards	4.0	80	2.4	9.5
		-	-	2.1	9.5
	Horizontal	4.5	120	2.0	8.8
	Downwards	2.0	40	2.4	6.69
1.0		-	2.3	7.0	
Unconfined tube	Horizontal	2.5	1400	2.2	7.8
Sphere	Upwards	2L	-	2.3	7.3
		120L	-	2.05 ± 0.05	9.8 ± 0.2

### 3-2. 프로판의 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. Gmehling은 인화점 예측을 위해 폭발한계의 온도의존식을 사용한 바가 있다. Hustad는 파라핀족탄화수소화합물의 폭발한계의 온도의존식을 다음과 같이 제시하였다.

Ha는 이들 식을 평균하여 다음과 같은 식을 제시하였다<sup>2)</sup>.

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

최근 Cashdollar은 다음과 같은 Burgess-Wheeler식을 수정하여 고온에서의 폭발한계를 예측하는 식을 제시하였다<sup>3)</sup>.

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

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.

### 3-3. 탄화수소화합물의 폭발한계의 압력의존성

Bodurtha는 압력범위 0.1~20.7Mpa에서 포화탄화수소의 폭발상한계의 압력의존식을 다음과 같이 제시하였다<sup>4)</sup>.

$$U_p = U_0 + 20.6(\log P + 1) \quad (3)$$

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

Vanderstraeten 등은 메탄과 공기 혼합물에서 압력을 5500Kpa까지 올려 폭발상한계의 압력의존성을 고찰하여 다음과 같이 제시하였다<sup>5)</sup>.

$$U(p_1) = U(p_0) [1 + 0.0466 \left( \frac{p_1}{p_0} - 1 \right) - 0.000269 \left( \frac{p_1}{p_0} - 1 \right)^2] \quad (4)$$

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

### 3-4. 프로판의 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 정리하여 Table 2에 나타내었다. 최근 메탄에 대해 압력변화에 의한 자연발화점 예측 식을 Caron 등이 제시하였는데 다음과 같다<sup>6)</sup>.

$$\ln(p_1) = \frac{13880}{T} - 13.92 \quad (5)$$

문헌값 가운데 NFPA, SIGMA, Hilado, SFPE, Jackson 등의 자연발화온도는 가연물에 전면가열을 설치하여 얻은 자료이며, Scott 및 Kong의 문헌값은 봄베통에 의한 실험값이다. 또한 최근 Smyth는 고온금속표면을 국부적으로 가열하여 얻은 실험값이다.

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

Compound	T <sub>b</sub> [°C]	AIT[°C]							
	NFPA	NFPA	Sigma	Hilado	Jackson	SFPE	Scott	Kong	Smyth
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-42	450	467.8	493	504.4	450	493	500	960

#### 4. 프로판의 화재 및 폭발 특성치 고찰

##### 4-1. 프로판의 폭발한계

폭발한계의 자료를 검토한 결과 실험장치의 크기나 모양 그리고 화염점과방향에 따라 달라진다는 사실은 Table 1에서 알 수 있었다. 그 동안 안전를 위해 폭발하한계의 자료를 사용하는데 있어 하한계는 2.1 vol%를, 상한계는 약 9.5vol%를 많이 인용하였다. 그러나 최근 문헌을 검토한 결과 안전 목적을 위해서는 하한계는 2.0vol%, 상한계는 10vol%를 사용하는 것이 바람직하다.

##### 4-2. 프로판의 폭발한계 온도의존식

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

$$L_i(t) = L_{25} [0.964 - 8.831 \times 10^{-4}(t-25)] \quad (5)$$

$$L_i(t) = L_{25} [1.029 - 1.501 \times 10^{-3}(t-25) + 1.284 \times 10^{-6}(t-25)^2] \quad (6)$$

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

No.	Temp.	LEL	Eqn.(1)	Eqn.(5)	Eqn.(6)
1	148	1.82	1.90	1.80	1.81
2	180	1.72	1.85	1.74	1.74
3	218	1.65	1.79	1.67	1.65
4	285	1.53	1.58	1.53	1.52
5	380	1.38	1.53	1.37	1.38
A.A.D.	-	-	0.130	0.015	0.005

#### 4-3. 폭발하한계 압력의존성의 새로운 추산식

기존의 추산식에 의한 추산값과 문헌값의 비교에서 큰 차이를 보여 주고 있으므로 본 연구에서는 새로운 추산식을 제시하고자 한다. 지금까지 제시된 폭발하한계와 압력의 관계식은 제시된 바가 없어 본 연구에서 문헌자료를 분석<sup>7)</sup>하여 새로운 추산식을 제시하였다. Table 4에 각 추산식들에 의한 추산값과 문헌값을 비교하여 나타내었다.

$$LEL(P) = LEL(P_0)[0.971 - 1.279 \times 10^{-2}(P-1)] \quad (7)$$

$$LEL(P) = LEL(P_0)[1.000 - 3.836 \times 10^{-2}(P-1) + 1.881 \times 10^{-3}(P-1)^2] \quad (8)$$

Table 4. Comparison of A.A.D. and A.A.P.E of the LEL with pressure variation using several correlation for propane

No.	P(atm)	LEL	Eqn.(7)	Eqn.(8)
1	1.00	2.30	2.23	2.30
2	7.80	1.90	2.03	1.90
3	14.60	1.90	1.83	1.90
A.A.P.E.	-	-	4.475	0.000
A.A.D.	-	-	0.089	0.000

#### 4-3. 폭발상한계 압력의존성의 새로운 추산식

프로판의 폭발상한계의 압력의존성에 대해 새로운 추산식을 다음과 같이 제시한다.

$$UEL(P) = 9.263 + 18.775 \log P \quad (9)$$

$$UEL(P) = 9.500 + 11.272 \log P + 6.840 \log P^2 \quad (10)$$

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 propane

No.	P(atm)	UEL	Bodurtha	Eqn.(9)	Eqn.(10)
1	1.00	9.50	9.50	9.26	9.50
2	7.80	25.00	27.88	26.01	25.00
3	14.60	31.90	33.49	31.12	31.90
A.A.P.E.	-	-	5.501	2.990	0.000
A.A.D.	-	-	1.490	0.675	0.000

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.

$$LEL(P) = LEL(P_0)[1.000 - 3.836 \times 10^{-2}(P-1) + 1.881 \times 10^{-3}(P-1)^2] \quad (8)$$

$$UEL(P) = 9.500 - 11.272 \log P + 6.840 \log P^2 \quad (10)$$

#### 4.4. 프로판의 자연발화점 고찰

프로판의 자연발화점은 여러 문헌을 고찰한 결과 안전 목적을 위해서는 540℃를 사용하며, 가스 공정 상에서 용접 및 용단 시 고온 표면인 경우 약 1000℃의 자료를 이용하는 것이 바람직하다.

## 5. 결 론

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

- 1) 최근 문헌을 고찰한 결과 안전을 위해서는 프로탄의 폭발하한계는 2vol%, 상한계는 10vol%를 사용해야 한다.
- 2) 프로판의 새로운 폭발한계 온도의존식은 다음과 같다.

$$L_i(t) = L_{25} [1.029 - 1.501 \times 10^{-3}(t-25) + 1.284 \times 10^{-6}(t-25)^2]$$

- 3) 프로판의 폭발하한계와 상한계의 압력의존성을 기존의 문헌으로 검토한 결과 실험값과 차이를 보이므로 본 연구에서는 다음과 같은 새로운 추산식을 제시한다.

$$LEL(P) = LEL(P_0) [1.000 - 3.836 \times 10^{-2}(P-1) + 1.881 \times 10^{-3}(P-1)^2]$$

$$UEL(P) = 9.500 + 11.272 \log P + 6.840 \log P^2$$

- 4) 프로탄의 자연발화점은 일반적으로 450℃를 사용하며, 고온 표면을 발화원으로 이용되는 경우 960℃(약 1000℃)의 자료를 사용하여도 된다.

## 참 고 문 헌

1. 이수경, 하동명 : "최신 화공안전공학", 동화기술, 1997.
2. 하동명 : 한국산업안전학회지, Vol. 15, No. 3, pp.71~77, 2000.
3. Cashdollar, K.L. : J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 13, No. 3-5, pp. 183~199, 2000.
4. Bodurtha, F.T. : "Industrial Explosion Prevention and Protection", McGraw-Hill, 1980.
5. Vanderstraeten, B. et al. : J. of Hazardous Materials, Vol. 56, pp.237~246, 1997.
6. Canon, M et al. : J. of Hazardous Materials, Vol. A65, pp.233~244, 1999.
7. 하동명 : 한국산업안전학회지, Vol. 14, No. 1, pp.93~100, 1999.