



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

1-Butene의 폭발한계 측정과 폭발압력의 거동에 의한 위험성 평가



2022年 2月

釜慶大學校 産業大學院

消 防 工 學 科

朴 昶 禹

工學碩士 學位論文

1-Butene의 폭발한계 측정과 폭발압력의 거동에 의한 위험성 평가

指導教授：崔 載 旭

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



2022年 2月

釜慶大學校 産業大學院

消 防 工 學 科

朴 昶 禹

朴昶禹의 工學碩士 學位論文을 認准함

2022年 2月 25日



委員長 工學博士 具 玟 成 (印)



委 員 工學博士 崔 俊 鎬 (印)



委 員 工學博士 崔 載 旭 (印)



목 차

1. 서 론	1
2. 이론적 배경	4
2-1. 기체 혼합물의 상태 방정식	4
3. 실험장치 및 방법	8
3-1. 실험시료	8
3-2. 실험장치	9
3-2-1. 폭발한계 및 폭발압력	9
3-2-2. 에너지 공급 장치	13
3-3. 실험방법	14
3-3-1. 폭발한계 측정	14
3-3-2. 폭발압력 및 폭발압력 상승속도 측정	16
4. 결과 및 고찰	17
4-1. 1-butene의 폭발한계 측정	17
4-2. 1-butene의 수분농도 변화에 따른 폭발한계 측정	20
4-3. 산소농도 변화에 따른 폭발압력 측정	29
4-4. 산소농도 변화에 따른 폭발압력상승속도 측정	35
5. 1-butene의 폭발가능성 검토 및 의견	40
6. 결 론	43
Nomenclature & Greek Letters	45
참고 문헌	46
Abstract	48

List of Figures

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for explosion measurement	12
Fig. 2. Relation between mixture concentration oxygen concentration	19
Fig. 3. Relation between water vapor concentration and 1-butene concentration of oxygen concentration 15% at 350 °C, 1 bar	23
Fig. 4. Relation between water vapor concentration and 1-butene concentration of oxygen concentration 16% at 350 °C, 1 bar	24
Fig. 5. Relation between water vapor concentration and 1-butene concentration of oxygen concentration 17% at 350 °C, 1 bar	25
Fig. 6. Relation between water vapor concentration and 1-butene concentration of oxygen concentration 18% at 350 °C, 1 bar	26

Fig. 7. Relation between water vapor concentration and 1-butene concentration of oxygen concentration 21% at 350 °C, 1 bar	27
Fig. 8. Relation between oxygen concentration and 1-butene concentration of water vapor concentration at 350 °C, 1 bar	28
Fig. 9. Relation between time history and explosion pressure of 1-Butene-4%, O_2 -16%	31
Fig. 10. Relation between time history and explosion pressure of 1-Butene-4%, O_2 -17%	32
Fig. 11. Relation between time history and explosion pressure of 1-Butene-4%, O_2 -18%	33
Fig. 12. Relation between time history and explosion pressure of 1-Butene-4%, O_2 -21%	34
Fig. 13. Relation between time history and explosion pressure rising velocity, O_2 -16%	36
Fig. 14. Relation between time history and explosion pressure rising velocity, O_2 -17%	37

Fig. 15. Relation between time history and explosion pressure rising velocity, O_2 -18%	38
Fig. 16. Relation between time history and explosion pressure rising velocity, O_2 -21%	39
Fig. 17. Relation between methane concentration and addition material	42



List of Table

Table 1. Characteristic of 1-butene	8
---	---



List of Photos

Photo 1. The picture of experimental apparatus for vapor explosion tester	11
Photo 2. The picture of experimental apparatus for energy supply system	13



1. 서 론

에너지원료로 사용되는 연료는 여러 가지의 원리로 연소시켜서 발생하는 열에너지를 가정이나 산업 전반에 활용하고 있으며, 산업 혁명이 발생될 당시에는 사용된 화석연료가 연소 시에 질소산화물이나 황산화물 등이 많이 함유된 유독한 가스가 배출하여 대기오염은 가속화 되었다. 그 후 기술의 발전과 화학공업의 발달로 인하여 새로운 화학물질이 합성되고 개발되어 많은 종류의 물질을 만들게 됨으로서 자원의 사용량이 많아지게 되어, 많은 가연성 물질을 저장하거나 수송하는 기회가 많아짐에 따라 이들 물질에 의하여 화재사고나 폭발사고가 종종 발생하고 있다.

따라서 연료로 사용되는 가연성 액체에서 발생하는 유증기나 가연성 가스의 폭발의 경우에 폭발상태는 가연성 물질의 축적상태에 따라 압력에너지는 크게 달라진다. 예를 들면 건물의 내부 등 밀폐공간일 경우에 폭발이 발생될 경우에 압력이 크게 상승하고, 밀폐된 공간을 구성하는 공간과 벽면 등에 발생한 강력한 충격파로 인하여 큰 피해가 발생된다. 이것은 축적된 압력에너지가 압력

파로서 생성되어 외부로 방출됨으로써 사람이나 인접한 건물과 설비들에게 큰 피해가 발생된다. 그러나 개방된 공간에서 가연성 물질의 혼합기체가 형성되어 있거나 누설규모가 작을 경우에 착화되면 압력파가 대부분 생기지 않으며, 압력의 상승으로 인한 피해는 거의 없다. 따라서 밀폐영역에서 발생하는 폭발은 개방된 영역에서 발생하는 폭발의 압력에 비하여 파괴의 효과는 더욱 증가한다.

폭발에 대한 위험성을 판단하기 위한 주요 특성치는 폭발하한계(Lower explosive limit)와 폭발상한계(Upper explosive limit), 최소착화에너지(Minimum ignition energy), 폭발압력상승속도(Rate of explosion pressure rise), 최대폭발압력(Maximum explosion pressure) 등이 있다.

가스폭발에 대한 연구의 사례로는 고전압 영역에 있어서 메탄의 점화한계에 관한 연구를 Haneda 등이 하였으며, Kakutkina 등은 밀폐용기 내에서의 가스폭발로 인한 위험성 평가를 하였다.

따라서 본 연구에서는 1-Butene의 폭발 위험성을 평가하기 위하여 고온에서 1-Butene의 농도와 수분 및 산소의 농도변화에 대한 연소범위 및 최저한계산소농도를 측정함으로서 공정운전 중에 화

재·폭발 사고의 예방을 위한 자료를 구하고, 폭발을 방지할 수 있는 대책의 수립이 가능하다.



2. 이론적 배경

2-1. 기체 혼합물의 상태 방정식

기체 혼합물의 경우 두 가지 이상의 물질이 혼합되어 있는 각 물질의 혼합조성비는 부피나 압력에 의존하게 되고, 혼합된 물질의 기체 안에 들어있는 각 물질의 몰수의 합은 전체 혼합기체의 몰수가 된다. 각 성분의 몰수는 그 성분 기체의 량, 즉 농도를 나타낸다. 그러나 전체 혼합기체의 경우 일정한 압력에서 부피가 변화하거나 일정한 부피에서 각각의 압력이 변화하게 되면, 각 성분의 농도가 변화하게 되므로 물리화학적인 조성을 나타내는 것은 몰분율의 형태로 표시하는 것이 더 편리하게 사용될 수 있다.

따라서 몰 분율 x_i 는 존재하는 모든 물질의 몰수의 합과 같다.

즉 $n_t = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$ 에 각 몰수를 나눈 것으로서 식 (1)과 같으며, 혼합물질 속에 존재하는 모든 물질은 몰분율의 합으로서 식 (2)와 같다.

$$x_i = \frac{n_i}{n_t} \quad (1)$$

$$x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_i = 1 \quad (2)$$

식 (2)에서 한 물질의 몰분율을 알지 못할 경우에도, 나머지 물질들의 몰분율만 알고 있으면 그 혼합물질의 조성을 알 수 있다. 또한 몰 분율의 자체가 혼합기체의 부피와 온도 및 압력에 무관한 함수이기 때문에 일반적으로 몰분율로 표시할 수 있다.

그러므로 기체 혼합물에 대하여 각 성분을 이상기체로 가정할 경우, 이상기체의 법칙을 적용할 수 있으며, 혼합기체의 상태방정식은 식 (3)과 같이 된다.

$$PV = n_i RT \quad (3)$$

여기서, 온도 T에서 부피가 V인 용기 속에 몰수가 n_1, n_2, n_3 인 세 기체가 혼합되어 있다고 가정하면, $n_t = n_1 + n_2 + n_3$ 가 되고, 이 혼합기체의 압력은 식 (4)와 같이 구할 수 있다.

$$P = \frac{n_t PT}{V} \quad (4)$$

또한 각 성분에 대한 부분 압력을 구하게 되면, 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$P_1 = \frac{n_1 RT}{V}, \quad P_2 = \frac{n_2 RT}{V}, \quad P_3 = \frac{n_3 RT}{V} \quad (5)$$

여기서 식 (5)를 식 (4)에 적용시키면, 식 (6)이 된다.

$$P_1 + P_2 + P_3 = (n_1 + n_2 + n_3) \frac{RT}{V} = n_t \frac{RT}{V} = P \quad (6)$$

이것은 일정온도하에서 혼합기체가 나타내는 전체의 압력은 그 성분 기체들의 부분 압력의 합과 같다는 것을 나타내며, Dalton의 분압법칙이라고 한다.

Dalton의 분압법칙은 혼합물 속에 들어있는 그 기체들의 몰분율로서 관계를 가질수 있으며, 식 (5)의 첫째 항을 식 (4)로 나누어서 식 (1)에 적용시키면 식 (7)과 같이 된다.

$$\frac{P_1}{P} = \frac{n_1}{n_t} = x_1 \quad (7)$$

식 (7)은 일부의 기체 혼합물질에만 한정되지 않고, 모든 기체 혼합물 질에 대해서도 성립된다. 따라서, 전체의 압력과 몰분율만 알면 분압을 계산할 수 있으며, 필요로 하는 화학조성의 농도를 구할 수가 있다.



3. 실험장치 및 실험방법

3-1. 실험시료

실험에 사용된 물질의 주요 특성 값은 한국산업안전공단에서 제공하는 물질안전보건자료로서 Table 1과 같으며, 실제 실험한 물질의 물성 값과 다를 수 있다.

Table 1. Characteristic of 1-butene

Chemical name	1-butene
CAS NO.	106-98-9
Formular weight	56.11
Flash point	<-40 °C
Boiling point	-6 °C
Melting point	-185 °C
Specific gravity	0.577 at 25 °C (H ₂ O=1)
Vapor density	1.93 (air=1)
Vapor pressure	464 mmHg at 21 °C
Auto ignition temperature	385 °C
Explosion range	1.6/10%

3-2. 실험장치

3-2-1. 폭발한계 및 폭발압력

가연성 가스의 폭발한계를 측정하는 장치로서는 버너법과 전파법이 있으며, 이 중에서 버너법은 버너위에서 안정된 화염이 될 수 있는 혼합가스 조성의 한계값을 결정하는 방법이고, 전파법은 구형 또는 원통형의 용기 내에 혼합가스를 넣고 한쪽에서 점화원으로 점화하여 화염이 전체적으로 확산되는 한계의 조성을 결정하는 방법이다.

본 연구에 사용한 실험장치는 전파법을 개량한 장치로서, Photo 1에 나타내었으며, 그 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

폭발에 사용된 시험장치는 내부의 용적이 1.1 ℓ로서 용기내의 압력과 온도의 측정을 위하여 압력 측정용으로는 일본 Kyowa제 PGM 100KD 압력센서를 사용하였으며, 온도를 측정하기 위하여 사용되는 열전대 온도계는 Chromel-Alumel Thermocouple(O.D 1.0 mm)를 사용하였다. 폭발용기의 재질은 폭발이 발생되어 용기의 파열을 방지하기 위하여 SUS 304를 사용하였으며, 폭발용에 사용된 점화용 에너지는 자동차에 사용되는 점화플러그와 유사하게 특수 제작된 전극을 부착하여 용기내의 점화에너지로 공급하였다.

가연성 물질의 온도변화에 대한 온도보정을 위하여 폭발용기의 가열

로는 0~800 ℃까지 가열이 가능한 전기로를 제작하였다. 또한 폭발 및 연소된 유무의 결과를 판정하기 위하여 증폭기로부터 얻은 결과값을 오실로스코프에 나타나는 압력피크치의 변화를 통하여 연소 및 폭발의 유무를 결정하였다. 또한 다음 실험을 위하여 폭발용기 내에는 시험하고자하는 가스의 조성을 정확하게 하기 위하여, 폭발용기 내의 미연소가스 및 공기의 배출은 약 $-1.000 \sim 1.005 \text{ kg/cm}^2\text{.G}$ 까지 진공이 가능한 펌프를 사용하여 용기내부를 진공상태로 만들고, 필요한 농도의 조성만큼의 시료를 1차적으로 투입하였다. 산소의 조성은 질소, 산소가스 및 water를 계산식에 의해 산출된 양만큼 폭발용기의 내부에 투입하여 실험을 하였다.



Photo 1. The picture of experimental apparatus for vapor explosion tester.

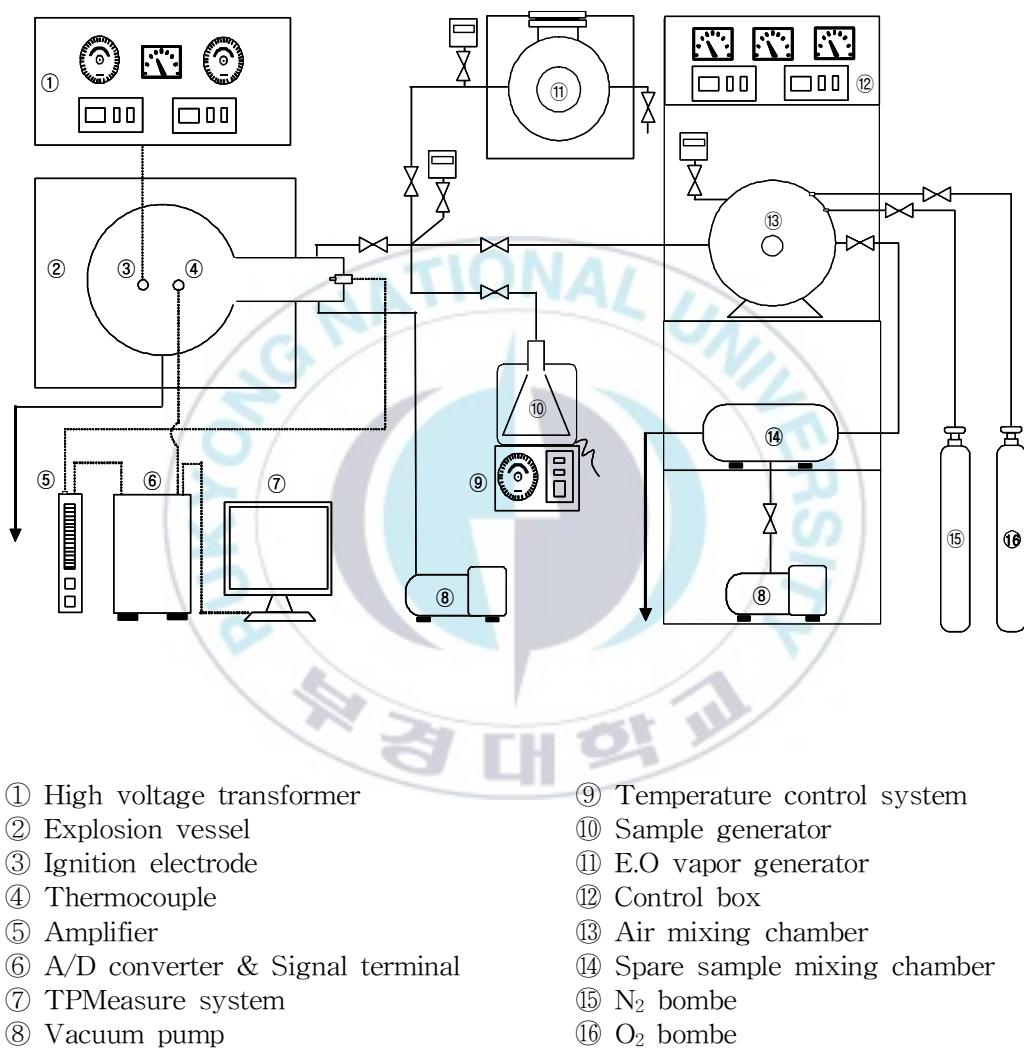


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for explosion measurement.

3-2-2. 에너지 공급 장치

본 연구에 사용된 가연성 가스의 점화용 에너지는 미세한 에너지에서도 가연성 물질이 폭발되는 지를 확인할 수 있는 장치로서 (주)Kikusui사에서 제작된 기기를 사용하였으며, 최대 30 Kv까지 승압이 가능한 구조로서 Photo 2에 나타내었다.

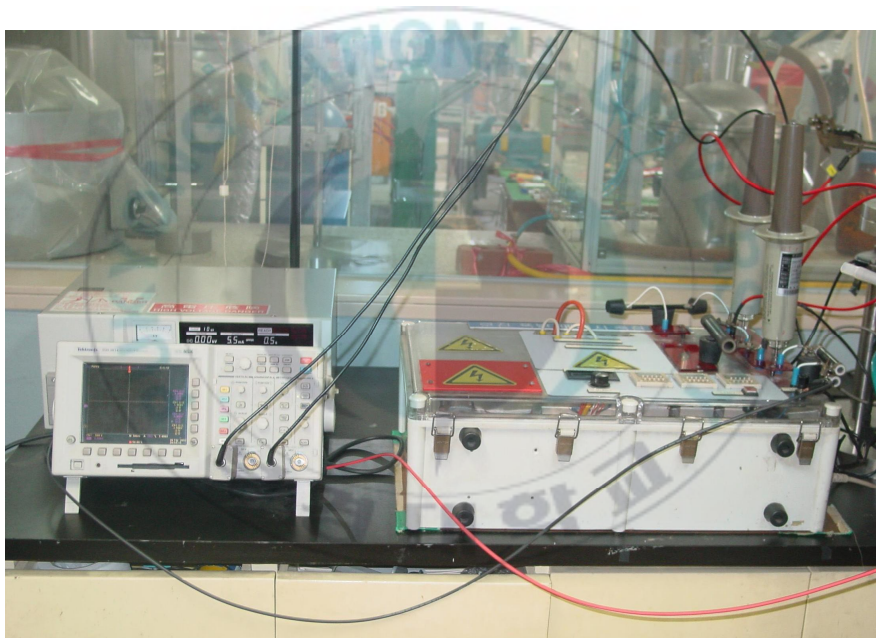


Photo 2. The picture of experimental apparatus for energy supply system.

3-3. 실험방법

3-3-1. 폭발한계 측정

가연성가스 농도의 변화에 따른 폭발실험을 하기 위하여 폭발용기 내에 주입되는 산소, 질소가스의 순도는 각각 99.99%의 것을 사용하였으며, 실험장치는 시료 공급부와 폭발부로 구분되고, 온도의 조절은 PID조절에 의하여 일정하게 유지하도록 한다. 실험 후 폭발용기 내부에 존재하는 잔류가스 또는 공기의 방출을 위하여 진공펌프를 사용하였으며, 폭발용기의 상부에 설치된 압력계의 눈금이 약 $-1.000 \sim -1.005 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 까지 진공으로 만든다.

1-Butene이 온도가 낮을 경우에 다시 액체로 되는 것을 방지하기 하거나 폭발용기 내부의 온도를 균일한 상태로 유지하기 위하여 배관내의 온도를 약 80°C 로 일정하게 밴드를 감은 히터로서 온도를 조정하였다. 시료 물질은 기체상태방정식으로 계산된 압력의 수치만큼 시료의량을 폭발용기의 주입구를 통해 용기 내에 주입한다. 수증기는 다른 용기에 증류수를 넣고 약 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 로 가열시켜 용기의 상부에 증기가 생성되도록 한다. 먼저 시료투입이 완료되면, 미리 조성해 놓은 수증기 및 산소와 질소를 정확하게 주

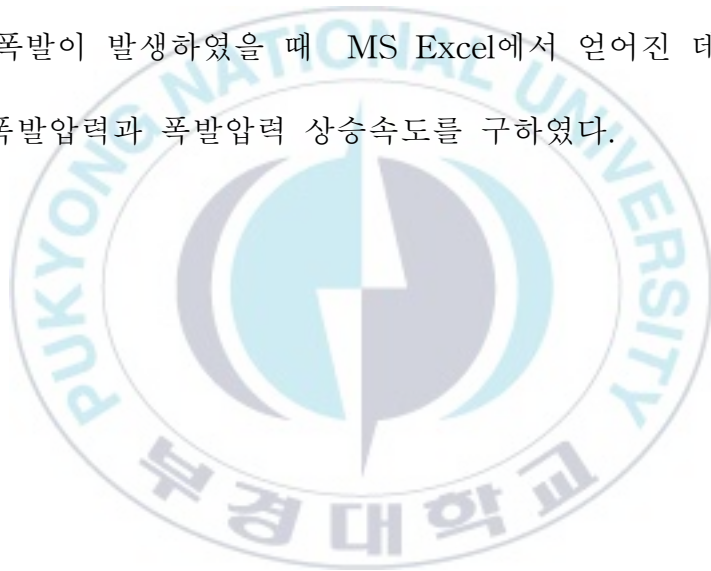
입하고 전원을 가한다.

이때 폭발유무의 판정은 TPMeas.에 나타난 온도 또는 압력 파형으로서 결정한다. 시험물질의 폭발은 동일한 농도에서 10회 이상 실험을 하여, 한번 이라도 폭발했을 때의 최저의 농도를 폭발 하한계로, 최대의 농도를 폭발상한계로 하였다. 폭발 용기 내에 전원을 인가 한 후 폭발되는 유무를 판단하고 특성을 분석하기 위해 주문 의뢰한 TPMeas.의 프로그램을 사용하였다.



3-3-2. 폭발압력 및 폭발압력 상승속도 측정

폭발유무의 판정은 TP Meas에 나타난 압력 파형에 의하여 결정할 수 있으며, 시험물질의 폭발은 같은 농도에서 10회 이상 실험하여 한 번이라도 폭발할 때의 최소의 농도를 폭발하한계로, 최대의 농도를 폭발상한계로 하였다. 폭발 용기 내에 전원을 인가 한 후 폭발의 유무를 판단하고 특성을 분석하기 위해 주문 의뢰한 TP Meas.의 프로그램을 사용하였다. 폭발이 발생하였을 때 MS Excel에서 얻어진 데이터를 이용하여 최대폭발압력과 폭발압력 상승속도를 구하였다.



4. 결과 및 고찰

4-1. 1-butene의 폭발한계 측정

가연성 액체에서 발생하는 유증기와 가스의 폭발은 건물의 내부 등 밀폐공간 내에서 폭발이 발생할 경우에 압력이 크게 상승하고, 밀폐공간을 구성하는 벽면 등에 강력한 충격파를 주어 큰 피해를 발생시킨다. 또한 폭발로 인하여 축적된 압력에너지가 압력파로서 외부로 방출됨으로써 사람이나 건물 및 설비에 큰 피해를 준다.

1-butene의 폭발 위험성을 평가하기 위하여 고온에서 1-Butene의 농도와 산소의 농도변화에 대한 연소범위 및 최저한계산소농도를 측정하는 것이 대단히 중요하다. 따라서 1-butene의 위험성 평가를 위한 폭발한계의 측정은 폭발통의 내부온도를 350 °C로 유지하고, 압력을 1.0 bar 일 경우에 있어서 산소농도의 변화에 따른 1-butene의 연소범위와 최소산소농도를 구하였다.

Fig. 2는 온도를 350 °C로 하고 압력을 1.0bar의 결과로서, 산소농도 21%에서 1-butene의 하한농도 2.3%를 구하였으며, 상한계 농도는 10.2%를 구하였다. 하한계의 농도 2.3%와 상한계의 농도 10.2%의 부근에서는 많은 실험을 행에서 폭발이 발생된 농도를 측정하여 구할 수 있었다.

또한 공정운전 중에 발생할 수 있는 위험성을 예방하기 위하여 최저 산소농도를 구하여 설비 내의 산소농도를 폭발한계 이하로 운전하는 것이 가능하다.

본 연구에서는 동일한 조건하에서 산소의 농도를 낮추어 가면서 실험을 하였으며, 산소농도 15.5%에서 하한계의 농도 3.0%와 상한계의 농도 4.0%를 구하였으며, 산소의 농도 15.2%에서는 1-butene의 시료를 정밀하게 조정하여 많은 실험을 실시하였으나 폭발이 발생되지 않았다. 그러나 산소농도 15.3%에서는 시료의 농도 3.4%와 3.5%에서 경미한 폭발이 발생하는 것을 확인하였다. 따라서 1-butene의 최소산소농도는 15.2%의 한계산소농도를 구하였다.

Mixture 농도 O ₂ 농도 [%]	LEL [%]	UEL [%]
21.0	48.0	65.0
19.0	50.0	54.0
18.5	51.0	52.0

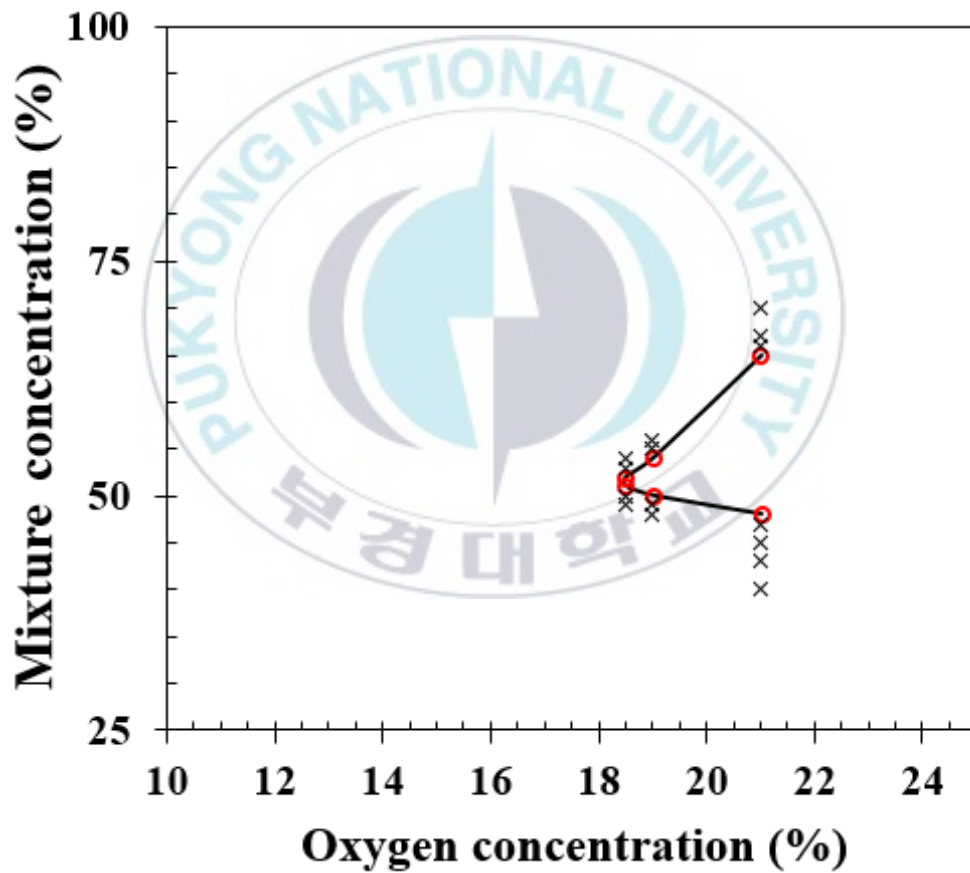


Fig. 2. Relation between mixture concentration oxygen concentration.

4-2. 1-buten의 수분농도 변화에 따른 폭발한계 측정

폭발통의 내부온도를 350 ℃로 하고 압력을 1.0bar일 경우에 있어서 수분농도 변화에 따른 1-butene의 폭발유무를 측정하였다.

Fig. 3은 산소의 농도 15%의 결과로서 수분의 농도 변화를 2.5%씩 증가시켜 최대 10%의 수증기하에서 1-butene의 농도를 변화시켜 폭발한계를 측정하였으나, 폭발은 발생되지 않았다.

Fig. 4는 동일한 온도, 압력 및 수증기의 변화에서 산소의 농도 16%에서는 수증기를 주입하지 않은 경우에서만 하한계 2.8%를 구하였으나, 수증기를 2.5%이상 주입하였을 경우에는 폭발이 발생되지 않았다.

Fig. 5는 산소의 농도 17%의 결과로서 수분의 농도 변화를 2.5%씩 증가시켜 최대 10%의 수증기하에서 1-butene의 농도를 변화시킨 결과 산소농도 16%일 경우보다 약 하한계가 0.2% 낮아지는 것을 확인하였으나, 수증기를 첨가하였을 경우에는 산소농도 16%일 경우와 동일하게 폭발이 일어나지 않았다.

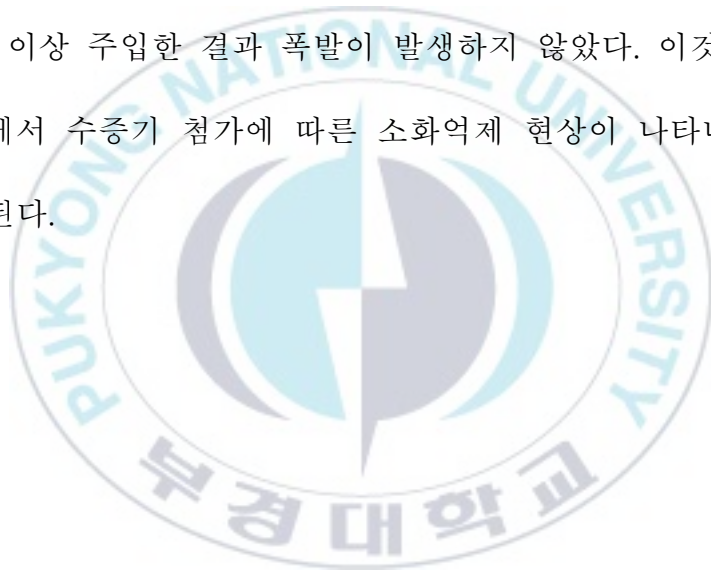
Fig. 6은 동일한 온도, 압력 및 수증기의 변화에서 산소의 농도 18%에서는 수증기를 주입하지 않은 경우에 하한계 2.5%를 구하였으며, 수증기를 2.5%를 주입한 결과 하한계 3.7%를 나타내었다. 수증기를 2.5% 주입하였을 경우 수증기를 주입하지 않았을 경우보다 하한계가 1.2%

증가하였다. 또한 수증기를 5% 주입하였을 경우에는 하한계 5.3%와 수증기를 7.5% 주입하였을 경우에는 하한계 6.7%로서 급격하게 하한계가 증가하는 경향을 나타내었으며, 수증기를 10% 주입하였을 경우에는 폭발이 발생하지 않았다. 이것은 수증기의 농도가 증가 할수록 폭발의 발생을 억제하는 소화효과가 발생되기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 7은 동일한 온도, 압력 및 수증기의 변화에 따른 산소의 농도를 공기 중에 존재하는 산소의 농도 21%에서 실험의 결과를 나타낸 것이다. 수증기를 주입하지 않은 경우에는 하한계 2.3%를 구하였으며, 수증기를 2.5%를 주입한 결과 하한계 3.3%를 나타내었다. 수증기를 2.5% 주입하였을 경우 수증기를 주입하지 않았을 경우보다 하한계가 1.0% 증가하였다. 또한 수증기를 5% 주입하였을 경우에는 하한계 4.9%와 수증기를 7.5% 주입하였을 경우에는 하한계 6.0%로서 산소농도 18%일 경우보다 동일한 수증기의 량을 주입하였을 경우 하한계가 약간 낮아지는 경향을 나타내었으며, 증가의 폭도 0.2~0.3% 낮아졌다. 이것은 산소의 농도가 증가 할수록 가연성 물질인 시료와 산소와의 결합이 용이하기 때문인 것으로 사료된다. 산소의 농도 21%에서도 수증기를 10% 주입하였을 경우에는 폭발이 발생하지 않았으며, 수증기의 농도 10% 이상에서는 동일하게 폭발의 발생을 억제하는 소화효과 현상이 나타나고

있다.

Fig. 8은 산소농도 변화에 대한 1-butene의 폭발특성을 나타낸 것으로서 수증기를 주입하지 않았을 경우에 산소의 농도가 낮아지면 1-butene의 하한계 농도는 증가하면서 폭발이 발생되었다. 그러나 수증기 농도를 2.5%, 5.0%, 7.0%로 증가하였을 경우 산소농도 18%와 21%에서는 동일하게 폭발이 발생하였으며, 산소농도 17%이하에서는 수증기를 2.5% 이상 주입한 결과 폭발이 발생하지 않았다. 이것은 산소농도 17% 이하에서 수증기 첨가에 따른 소화억제 현상이 나타나고 있는 것으로 사료된다.



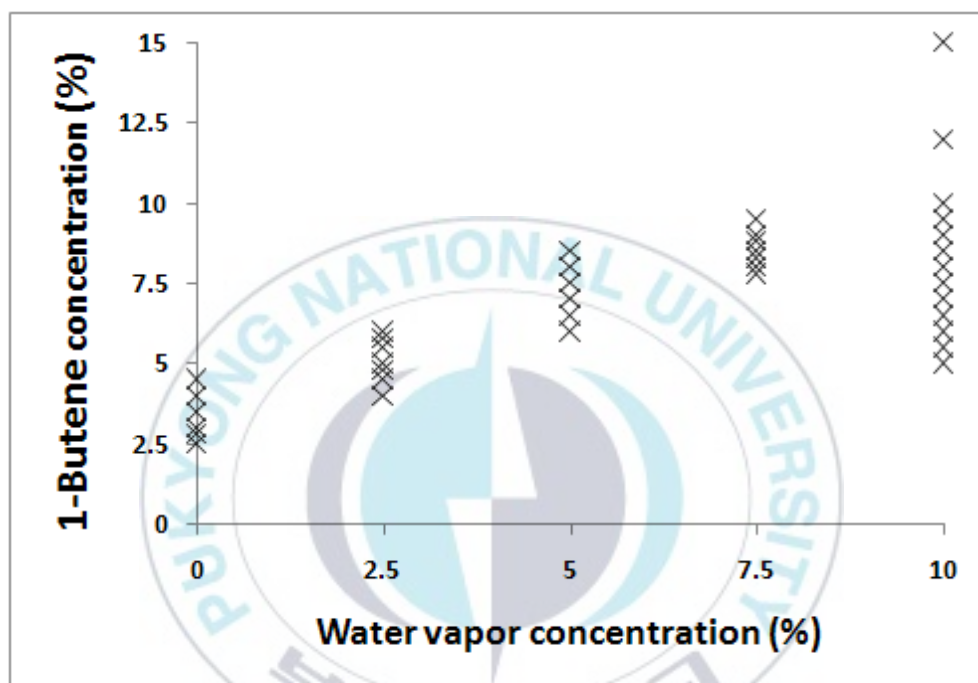


Fig. 3. Relation between water vapor concentration and 1-butene concentration of oxygen concentration 15% at 350 °C, 1 bar.

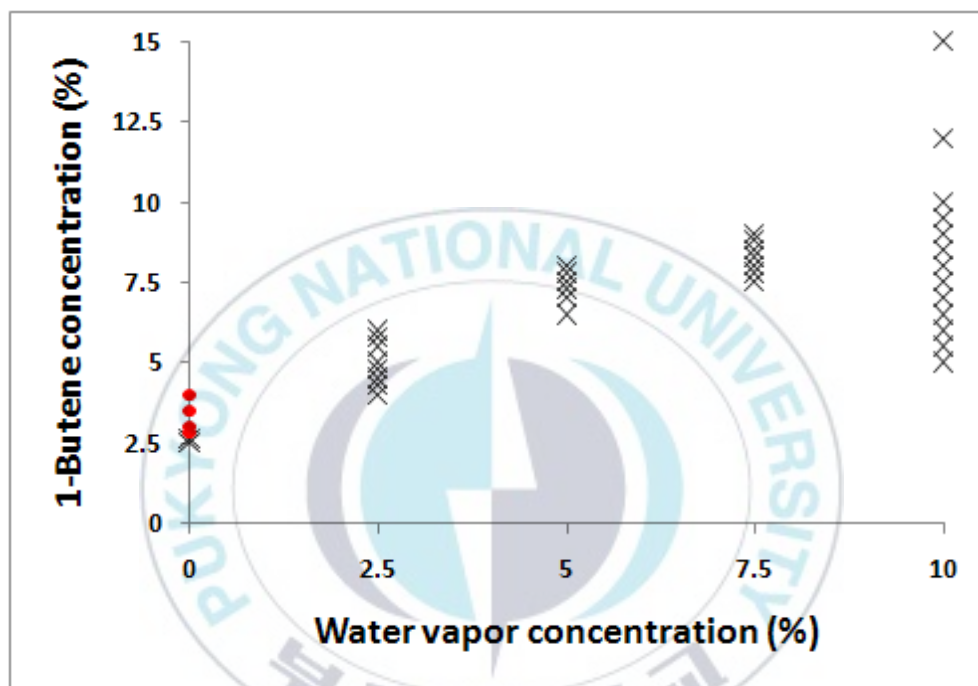


Fig. 4. Relation between water vapor concentration and 1-butene concentration of oxygen concentration 16% at 350 °C, 1 bar.

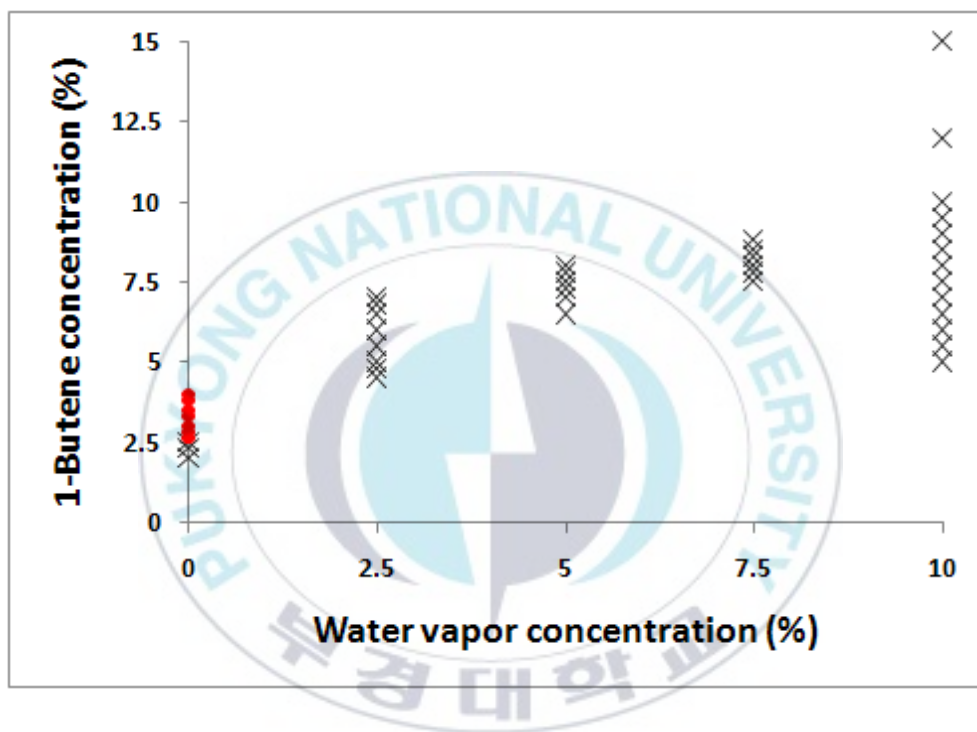


Fig. 5. Relation between water vapor concentration and 1-butene concentration of oxygen concentration 17% at 350 °C, 1 bar.

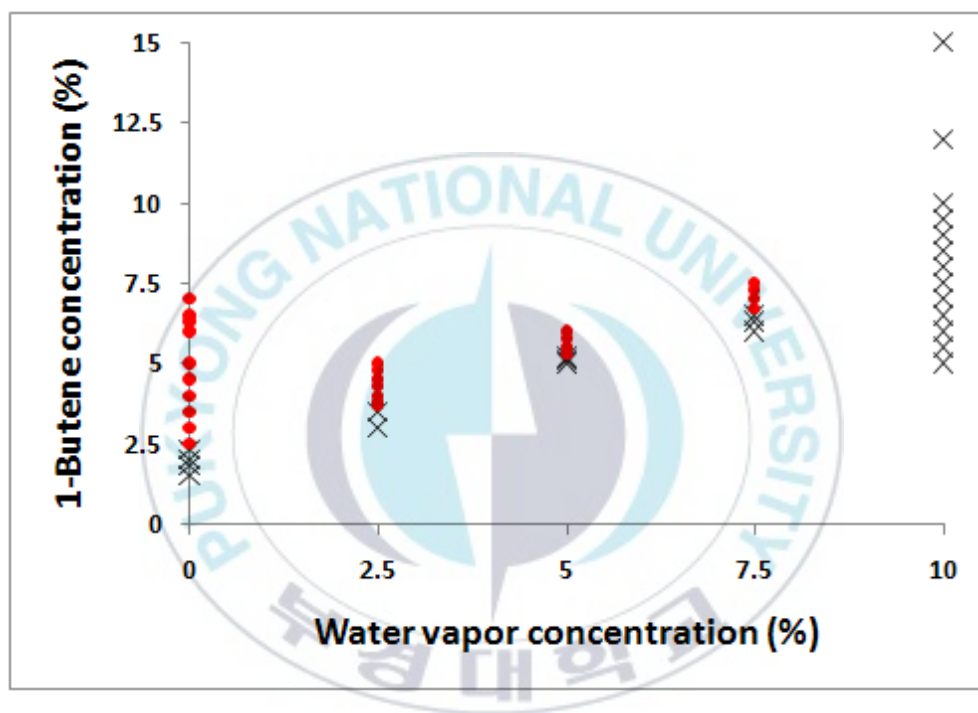


Fig. 6. Relation between water vapor concentration and 1-butene concentration of oxygen concentration 18% at 350 °C, 1 bar.

Water vapor	0%	2.5%	5%	7.5%	10%
LEL	2.3%	3.3%	4.9%	6.0%	–

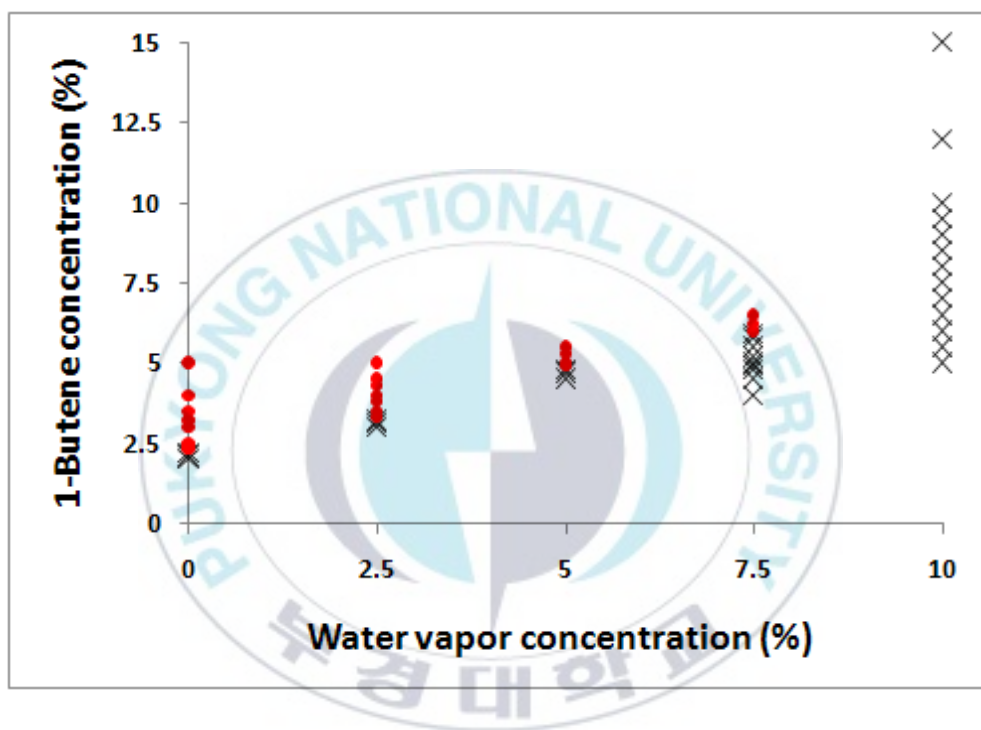


Fig. 7. Relation between water vapor concentration and 1-butene concentration of oxygen concentration 21% at 350 °C, 1 bar.

LEL (Low Explosion Limit)				
수증기농도 산소농도	0%	2.5%	5%	7.5%
21%	2.3%	3.3%	4.9%	6.0%
18%	2.5%	3.7%	5.3%	6.7%
17%	2.6%	–	–	–
16%	2.8%	–	–	–
15.5%	3.0%	–	–	–

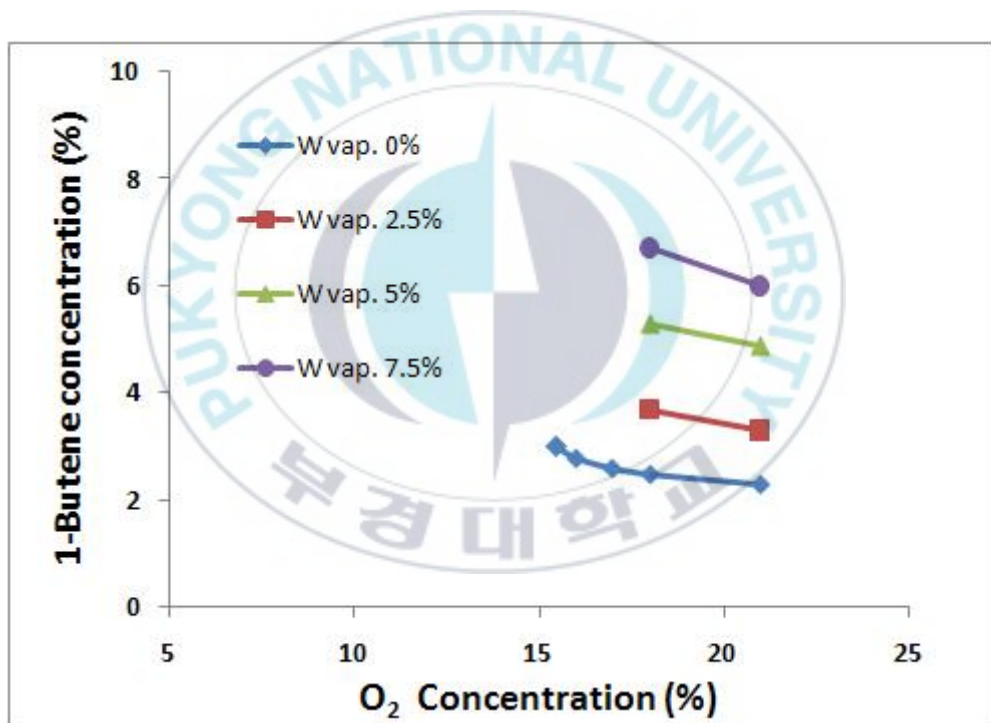


Fig. 8. Relation between oxygen concentration and 1-butene concentration of water vapor concentration at 350 °C, 1 bar.

4-3. 산소농도 변화에 따른 폭발압력 측정

폭발 위험성을 평가하기 위한 특성치인 최대폭발압력(Maximum explosion pressure)은 폭발 용기 내에 전원을 인가 한 후 폭발의 유무를 판단하고 특성을 분석하기 위해 주문 의뢰한 TP Meas.((주)엘텍인트루먼스)의 프로그램을 사용하였다. 폭발이 발생하였을 때 얻어진 데이터를 MS Excel를 이용하여 최대폭발압력을 구하였다.

최대폭발압력(Maximum explosion pressure)은 동일한 산소의 농도에서 가연성 물질의 농도에 따라서 폭발의 압력이 다르게 발생된다. 일반적으로 하한계와 상한계에서는 아주 낮은 폭발압력이 발생되고 가연성 물질의 농도가 하한계 보다 증가하거나 상한계 보다 감소할 경우 차츰 폭발의 강도가 높아지게 된다. 따라서 하한계와 상한계의 중간의 농도 부근에서 대부분 화학양론조성이 나타나게 된다.

본 연구에서는 산소의 농도변화에 따른 위험성을 평가하기 위하여 가연성 물질의 농도를 동일하게 4%인 경우에 있어서 평가하였다.

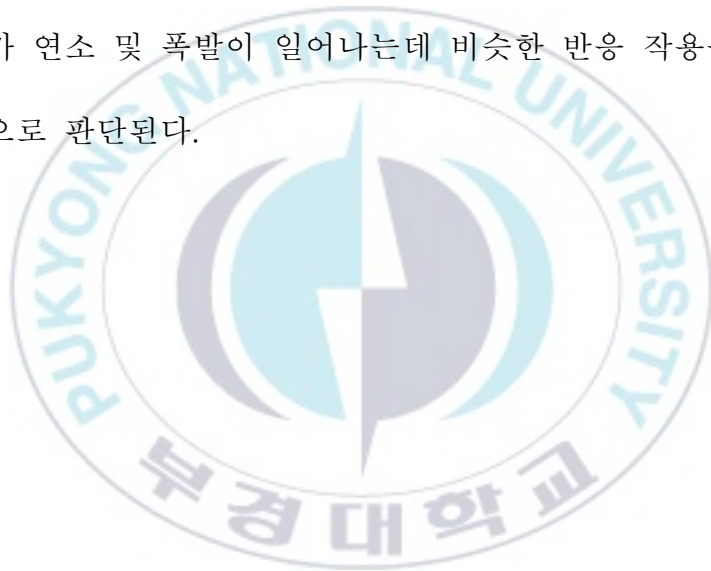
Fig. 9는 온도 350 °C, 압력 1.0 bar 및 1-butene 농도 4%일 경우, 산소농도 16%에서의 폭발압력을 나타낸 결과로서 최대폭발 압력은 1.93 kg/cm²를 나타내었다.

Fig. 10은 동일한 조건에서 산소농도 17%일 경우에 있어서 최대폭발

압력 1.92 kg/cm^2 를 나타내었다.

Fig. 11과 12는 산소의 농도를 18%와 21%로 하였을 경우에 있어서의 폭발압력을 나타낸 결과로서 최대폭발 압력은 각각 1.88 kg/cm^2 와 1.87 kg/cm^2 를 나타내었다.

Fig. 9~12를 살펴보면 산소의 농도가 증가하여도 최대폭발 압력의 변화는 거의 동일하였다. 이것은 가연성 물질인 1-butene과 지연성 가스인 산소가 연소 및 폭발이 일어나는데 비슷한 반응 작용을 하고 있기 때문인 것으로 판단된다.



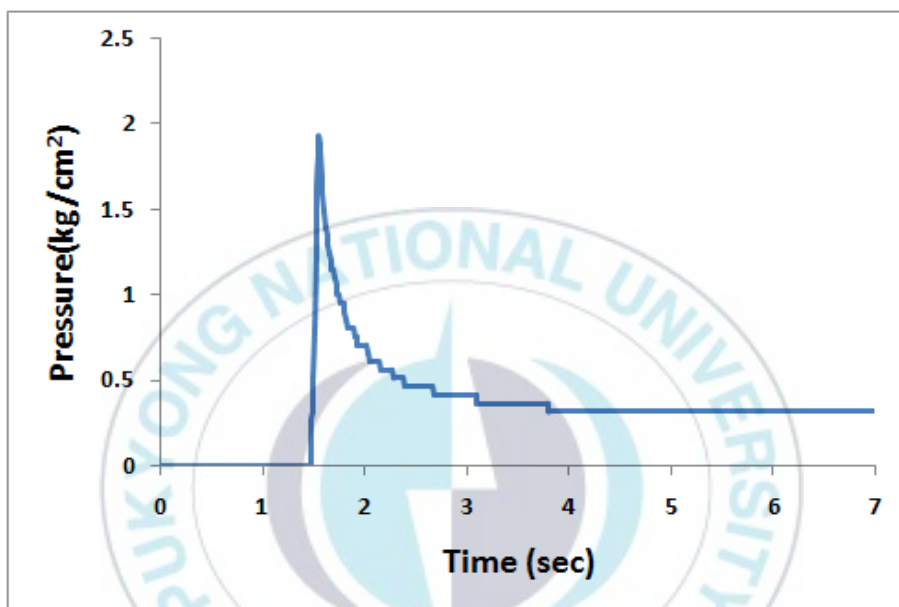


Fig. 9. Relation between time history and explosion pressure of 1-Butene-4%, O₂-16%.

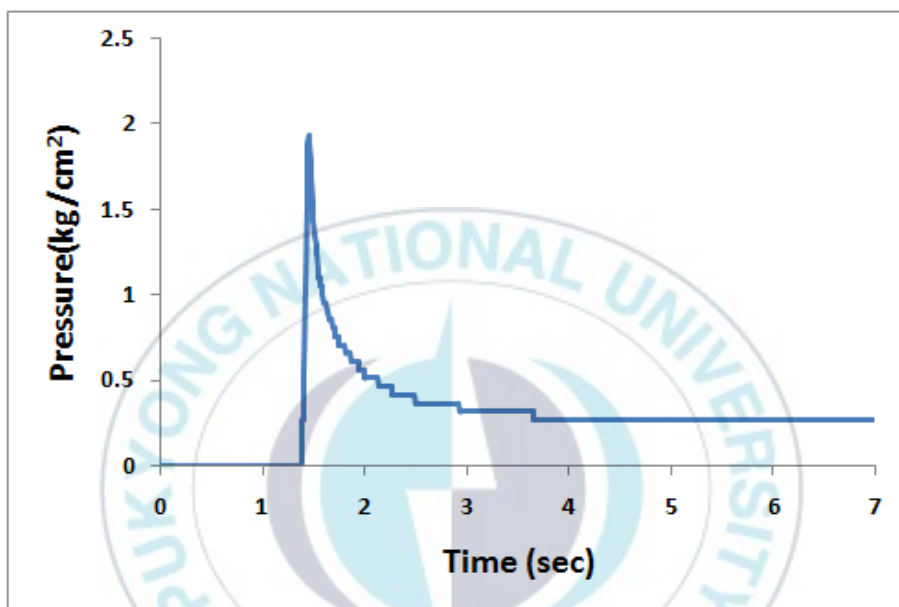


Fig. 10. Relation between time history and explosion pressure of 1-Butene-4%, O₂-17%.

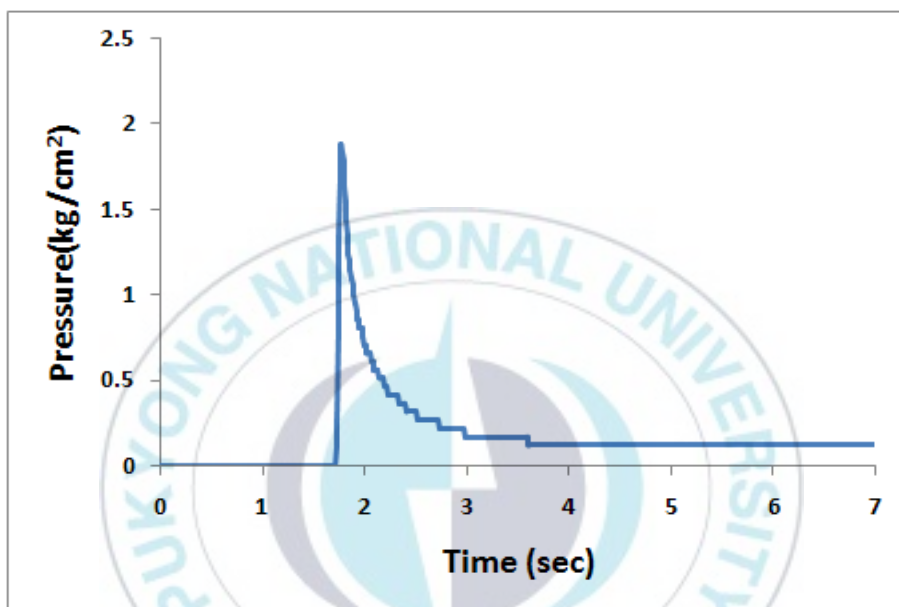


Fig. 11. Relation between time history and explosion pressure of 1-Butene-4%, O₂-18%.

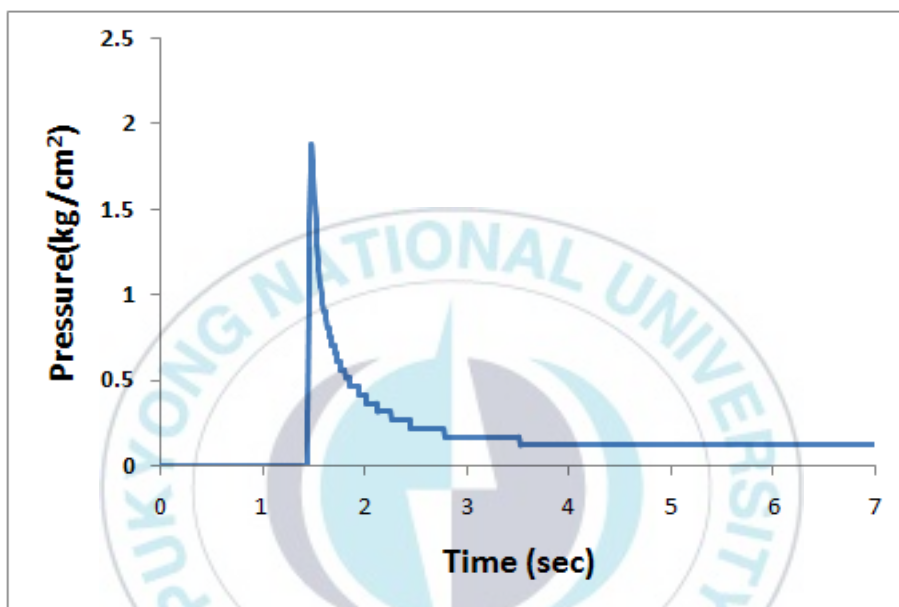


Fig. 12. Relation between time history and explosion pressure of 1-Butene-4%, O_2 -21%.

4-4. 산소농도 변화에 따른 폭발압력상승속도 측정

폭발압력상승속도(Rate of explosion pressure rise)는 폭발이 발생되었을 경우 압력에 대한 상승속도의 크기에 따라 위험성이 다르며, 반응기의 두께, 재질 등의 설계를 위한 기초자료가 된다.

폭발압력상승속도는 최대폭발 압력을 구한 Fig. 9~12에서 측정된 데이터를 이용하여 시간의 변화에 따른 증가하는 압력을 구하였다.

Fig. 13은 온도 350 ℃, 압력 1.0 bar 및 1-butene 농도 4%일 경우, 산소농도 16%에서의 폭발압력이 상승되는 결과를 나타낸 것으로서 최대폭발 압력상승속도 43.96 kg/cm²/s를 구하였다.

Fig. 14는 동일한 조건에서 산소농도 17%일 경우에 있어서 최대폭발 압력상승속도는 48.84 kg/cm²/s를 나타내었다.

Fig. 15와 16은 산소의 농도를 18%와 21%로 하였을 경우에 있어서의 폭발압력상승속도를 나타낸 것으로서 각각 53.72 kg/cm²/s와 63.49 kg/cm²/s를 구하였다.

Fig. 13~16을 살펴보면 산소의 농도가 증가할수록 최대폭발압력 상승속도가 급격하게 증가하였다. 이것은 산소의 농도가 증가 할수록 최대폭발 압력의 변화는 거의 동일하나, 산소농도가 증가 할수록 반응성이 증대하기 때문인 것으로 사료된다.

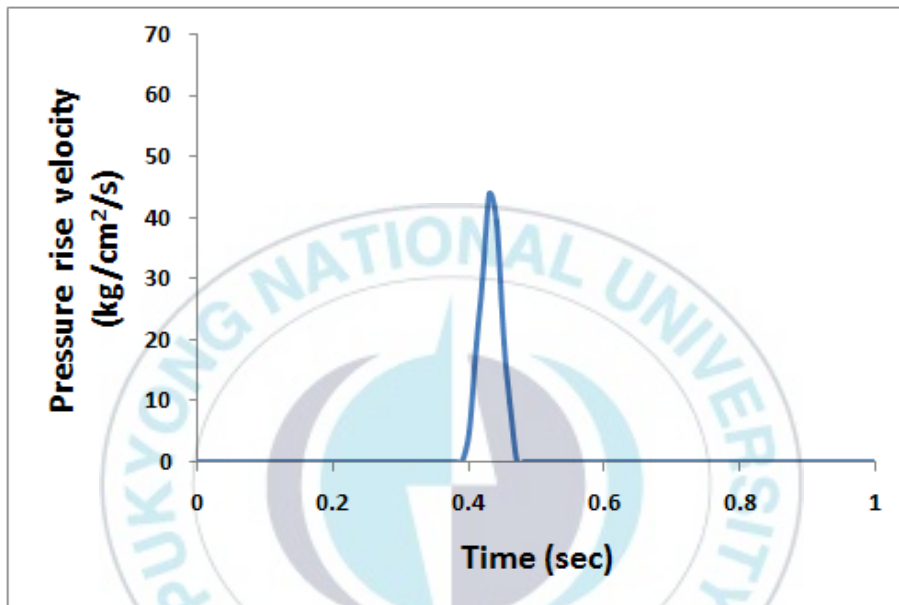


Fig. 13. Relation between time history and explosion pressure rising velocity, O_2 -16%.

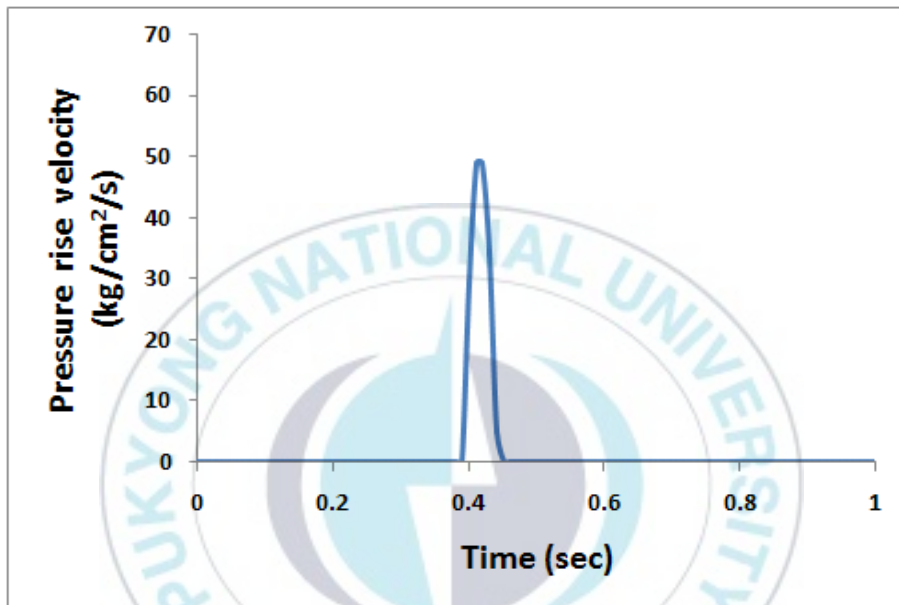


Fig. 14. Relation between time history and explosion pressure rising velocity, O_2 -17%.

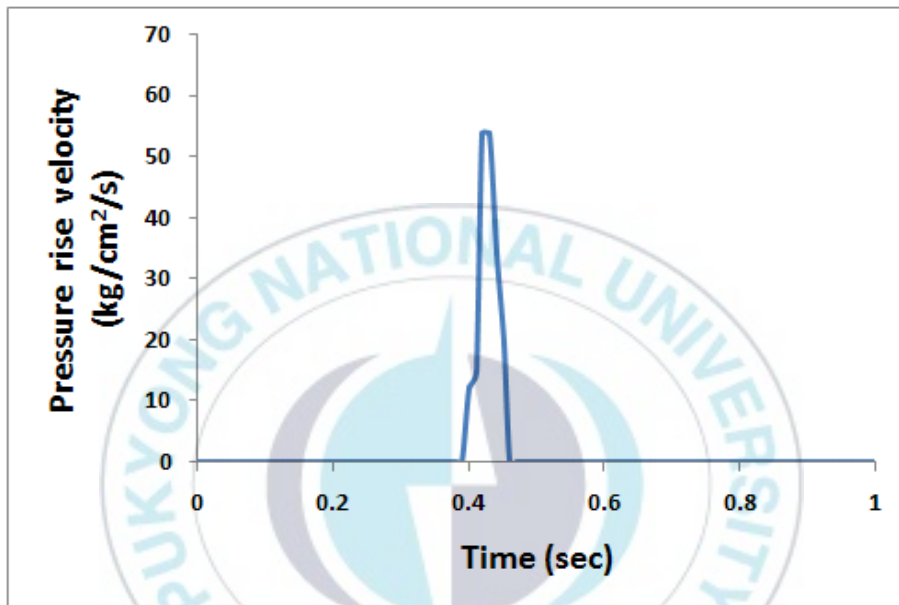


Fig. 15. Relation between time history and explosion pressure rising velocity, O_2 -18%.

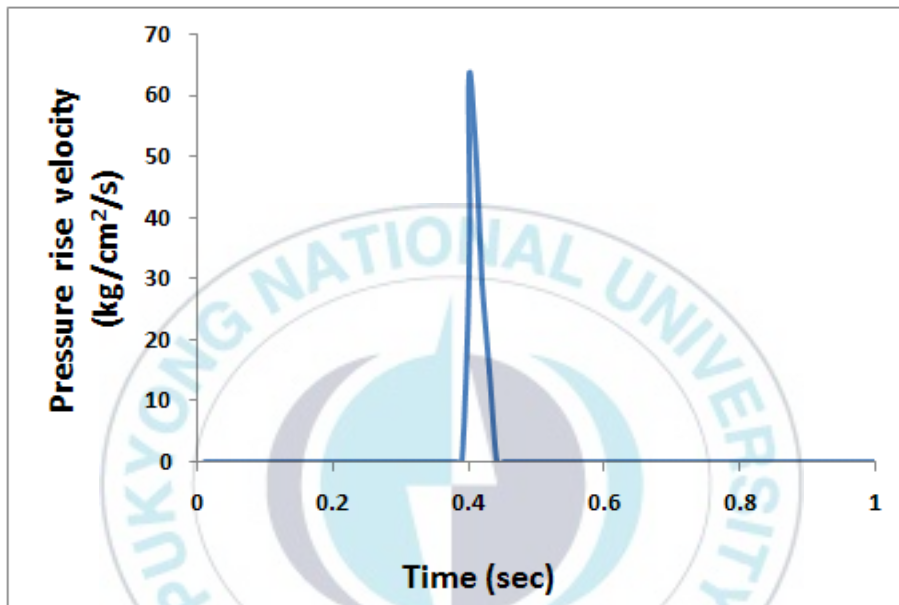


Fig. 16. Relation between time history and explosion pressure rising velocity, O_2 -21%.

5. 1-butene의 폭발가능성 검토 및 의견

1-butene의 농도 6%, 산소의 농도 3% 및 수분의 첨가량이 18%일 경우에 있어서의 폭발가능성을 검토한 결과는 다음과 같다.

폭발의 발생을 예방하는 방법 중 가연성 물질과 산화제의 조성을 변화시킬 수 있다. 즉, 가연성 물질과 산화제의 가연범위를 이용하여 폭발범위 밖으로 혼합조성을 유지하는 것으로서 가연성 물질의 비율을 하한계 이하로 하고 있으나, 역으로 혼합 조성을 상한계 이상으로 하는 경우가 있다. 또한 가연성 물질과 산화제의 혼합계에 제 3의 물질을 첨가하는 방법으로 Purge(불활성화)라고 하며, Fig. 17과 같이 여러 가지 첨가물질의 혼합기체의 연소한계를 나타내었다.

불활성가스를 혼입하는 물질로 이산화탄소, 수증기, 질소 등의 첨가제를 사용할 수 있으며, 연소반응에 특수한 억제제를 가지는 연소억제제를 혼입하는 방식으로 Halogen화탄화수소 등의 첨가가 대표적이다. 첨가하는 양은 어느 것이나 3성분계의 연소 상한계와 하한계가 일치하는 Peak치 이상으로 할 필요가 있다. 따라서 본 연구의 결과와 비교검토하면 1-butene의 폭발범위는 산소농도 21%에서 2.3%~10.2%이지만, 산소의 농도가 15.2%이하에서는 폭발이 발생되지 않는다. 따라서 산소의 농

도가 3%에서는 안전한 공정운전을 할 수 있다. 또한 수분의 첨가량이 18%로서 높기 때문에 폭발이 발생되지 않는다.



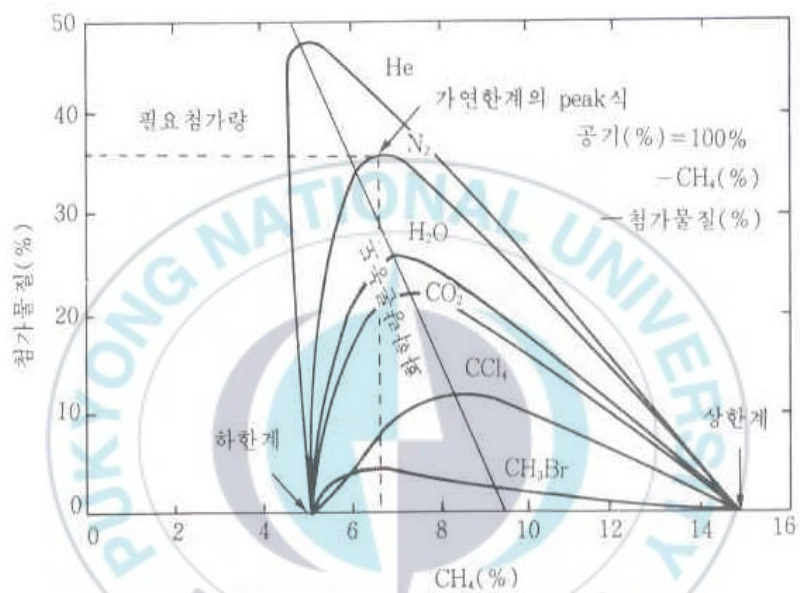


Fig. 17. Relation between methane concentration and addition material.

6. 결 론

1-butene의 폭발 및 발화위험성을 고찰하기 위하여 산소농도, 수증기 농도를 변화시켜 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 온도 350 ℃, 압력 1.0 bar의 결과로서, 산소농도 21%에서 1-butene의 하한계의 농도 2.3%와 상한계의 농도 10.2%를 구하였다.
- 2) 산소농도 15.3%에서는 시료의 농도 3.4%와 3.5%에서 경미한 폭발이 발생하였으며, 산소농도 15.2%에서 한계산소농도를 구하였다.
- 3) 산소의 농도 15%에서 수분의 농도 변화를 2.5%씩 증가시켜 최대 10%의 수증기하에서 1-butene의 농도를 변화시켜 폭발한계를 측정하였으나, 폭발은 발생되지 않았다.
- 4) 산소의 농도 16%에서는 수증기를 주입하지 않은 경우에서만 하한계 2.8%를 구하였으나, 수증기를 2.5%이상 주입하였을 경우에는 폭발이 발생되지 않았다.
- 5) 산소의 농도 17%일 경우 수분의 농도 변화를 2.5%씩 증가시켜 최대 10%의 수증기하에서 1-butene의 농도를 변화시킨 결과 산소농도

16%일 경우보다 약 하한계가 0.2% 낮아지는 것을 확인하였다.

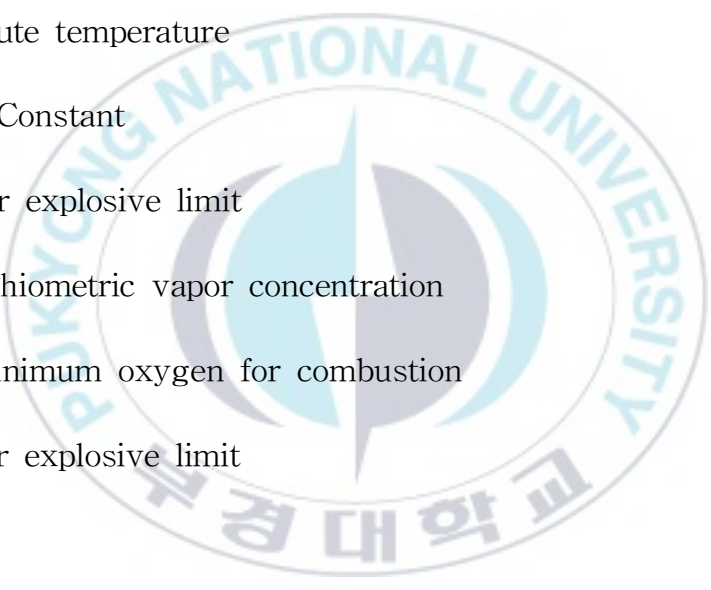
6) 산소의 농도 18%에서는 수증기를 주입하지 않은 경우에 하한계 2.5%를 구하였으며, 수증기를 2.5%를 주입한 결과 하한계 3.7%를 나타내었다.

7) 산소의 농도 21%일 경우 수증기를 주입하지 않은 경우에는 하한계 2.3%를 구하였으며, 수증기를 2.5%를 주입한 결과 하한계 3.3%를 나타내었으며, 수증기를 5% 주입하였을 경우에는 하한계 4.9%와 수증기를 7.5% 주입하였을 경우에는 하한계 6.0%로서 산소농도 18%일 경우보다 동일한 수증기의 량을 주입하였을 경우 하한계가 약간 낮아지는 경향을 나타내었다.

8) 시료의 최대폭발 압력을 측정한 결과 산소의 농도 16~21%에서 거의 동일한 압력을 나타내었다.

9) 시료의 최대폭발압력 상승속도를 구한 결과 산소의 농도 16~21%에서 각각 $43.96 \text{ kg/cm}^2/\text{s}$, $48.84 \text{ kg/cm}^2/\text{s}$, $53.72 \text{ kg/cm}^2/\text{s}$, $63.49 \text{ kg/cm}^2/\text{s}$ 를 구하였다.

Nomenclature & Greek Letters



n_i : Mole	[–]
x_i : Mole ratio	[%]
P : Pressure	[mmHg]
T : Absolute temperature	[K]
a, a', b : Constant	[–]
L_1 : Lower explosive limit	[%]
V_{st} : Stoichiometric vapor concentration	[vol%]
MOC : Minimum oxygen for combustion	[vol%]
U_1 : Upper explosive limit	[%]

참고 문헌

- 1) 小林清志, 荒木信幸, 牧野敦, 燃焼工学, 理工學社, pp. 1-24, 1988.
- 2) I. G. Choi, I. K. Cho, Y. S. Mok, D. H. Lee, J. W. Choi and D. H. Ha, “The Measurement of Minimum Ignition Energy and Explosion Limit for Pine Tree Dust”, J. of the Korean Institute of Gas, Vol. 2, No. 2, pp. 55-60, 1998.
- 3) 최재욱, 목연수, 박승호, “도시가스의 폭발 특성에 관한 연구”, 한국산업안전학회지, 제16권, 제4호, pp. 109-114, 2001.
- 4) W. S. Lim, Y. S. Mok and J. W. Choi, “Ignition Temperature of Hydroxy Propyl Methyl Cellulose Dust Cloud”, APSS, pp. 97-100, 2003.
- 5) 平野橋右, ガス爆發豫防技術, 海文堂, pp. 2-3, 1983.
- 6) N. A. Kakutkina, A. A. Korzhavin, V. S. Babkin, V. V. Zamashchikov, and A.A. Pleslov, “Scale Modeling of Gas Explosions in Closed Vessels, Combustion”, Explosion and Shock Waves, Vol. 32, No. 6, 1996.
- 7) 羽田博憲, 高橋保盛, 木山保, 皿田滋, 鍋谷弘, “高電壓領域におけるメタンの點火限界”, 安全工学, Vol. 28, No. 3, 1989.

- 8) 安全工学協會, 防爆工学, 海文堂, pp. 39-40, 1983.
- 9) 近藤重雄, 浦野洋吉, 岩阪雅二, 堀口貞茲, 徳僑和明, “ AH_n 水素化物ガスの爆発下限界温度と結合解離エネルギー”, 安全工学, Vol. 25, No. 5, pp. 258-264, 1986.
- 10) I. Wierzba and V. Kilchyic, “Flammability Limits of Hydrogen-carbon Monoxide Mixtures at Moderately Elevated Temperatures”, J. of Hydrogen Energy, No. 26, pp. 636-643, 2001.
- 11) C. M. Shu, P. J. Wen and R. H. Chang, “Investigations on Flammability Model and zones for o-xylene under Various Initial Pressure, Temperatures and Oxygen Concentration”, Elsevier Science B. V. All Right Reserved, pp. 271-287, 2002.
- 12) W. Jost, “Explosion and Combustion Process in Gases”, McGraw-Hill, NewYork, USA, p. 56, 1955.
- 13) M. Caron. et. al, J. Hazard, Mater A65, pp. 233-244, 1999.
- 14) M. G. Zabetakis, S. Lambiris and G. S. Scott, “Proceeding of the Seventh Symposium on Combustion”, p. 484, 1959.
- 15) G. W. Jones, Chem. Rev., pp. 1-26, 1938.

Risk Assessment by Behavior of Explosion Pressure and Measurement of Explosion Limit of 1-Butene

Chang-Woo Park

*Dept. of Fire Protection Engineering,
The Graduate School of Industry, Pukyong National University*

Abstract

In order to consider the risk of explosion and ignition of 1-butene, the following conclusions were obtained as a result of the experiment by changing the oxygen concentration and water vapor concentration.

- 1) As a result of a temperature of 350 °C and a pressure of 1.0 bar, the concentration of the lower limit of 1-butene and the concentration of the upper limit of 10.2% were calculated at an oxygen concentration of 21%.

- 2) At the oxygen concentration of 15.3%, minor explosions occurred at the sample concentration of 3.4% and 3.5%, and the marginal oxygen concentration was calculated at the oxygen concentration of 15.2%.
- 3) The explosion limit was measured by increasing the concentration change of moisture at the oxygen concentration of 15% by 2.5% to change the concentration of 1-butene under water vapor of up to 10%, but no explosion occurred.
- 4) At the oxygen concentration of 16%, the lower limit of 2.8% was calculated only when water vapor was not injected, but no explosion occurred when water vapor was injected more than 2.5%.
- 5) When the oxygen concentration was 17%, the change in moisture concentration was increased by 2.5%, and as a result of changing the concentration of 1-butene under water vapor of up to 10%, it was confirmed that the lower limit was about 0.2% lower than when the oxygen concentration was 16%.
- 6) At the oxygen concentration of 18%, the lower limit of 2.5% was

obtained when water vapor was not injected, and as a result of injecting 2.5% of water vapor, the lower limit of 3.7%.

- 7) When the oxygen concentration was 21%, the lower limit was 2.3%, when the water vapor was not injected, the lower limit was 3.3%, when the water vapor was injected 5%, the lower limit was 4.9%, and when the water vapor was injected 7.5%, the lower limit was slightly lowered.
- 8) As a result of measuring the maximum explosion pressure of the sample, almost the same pressure was exhibited at the oxygen concentration of 16 to 21%.
- 9) The maximum explosive pressure increase rate of specimen was calculated to be 43.96 kg/cm²/s, 48.84 kg/cm²/s, 53.72 kg/cm²/s, and 63.49 kg/cm²/s, respectively, at the oxygen concentration of 16 to 21%.