

폭발한계 산소농도 제어에 의한 폭발예방

權 熙 國 / 위험관리부 기자

1. 서 론

가연성가스나 증기가 공기 중에 노출되어 산소와 일정한 농도의 혼합기체 상태로 있을때 쉽게 폭발 사고를 일으킨다. 그러나 산소가 혼합되지 않은 밀폐상태로 보호되어 있는 가연성기체는 쉽게 폭발하지 않는다는 것은 상식적으로 아는 일이다. 이와같이 공기에 노출되어 산소와 혼합상태로 있는 혼합기체중에 산소를 임의 추출하여 어느 한계치 이하로 유지하면 폭발사고를 예방할 수 있는데 이 한계의 산소농도를 폭발한계 산소농도라고 부른다. 이러한 원리를 이용하여 가연성가스나 증기에 의한 폭발사고 예방대책으로서 비활성기체를 주입하여 산소농도를 낮추는 방법이 널리 이용되고 있다.

이미 아는 바와 같이 질소를 비활성기체로 하여 이를 첨가했을 때의 폭발한계 산소농도가 수소, 아세틸렌 등 극히 일부의 물질에서는 5% 정도이고 기타 많은 종류의 유기화합물에 있어서는 약 10% 정도이다. 그러므로 폭발방지를 위해서는 혼합기체중의 산소농도를 이 한계농도의 절반 정도만 유지하여도 충분히 안전하다고 할 수 있다. 그러나 여기서 폭발한계 산소농도에 대한 지식은 일반적인 상식으로는 곤란하다. 보다 확실한 자료와 체계적인 계획이 필요하기 때문에 이를 위해 여기서는 정확한 데이터와 여러가지 도해를 활용하여 설명해 충실을 기하고자 하였다.

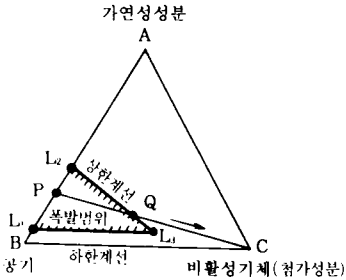
2. 폭발한계산소농도 제어에 의한 폭발예방

일반적으로 기체의 폭발예방 대책에는 기체 조성을 폭발범위에서 벗어나게 하거나 발화원을 주지 않는 아주 기본적인 2가지 방법이 있지만 발화원을 제거하는 것은 완전한 실행을 기대하기 어렵기 때문에 통상은 기체 조성의 관리가 우선된다. 이 기체조성관리 방법도 상황에 따라 여러가지 방법이 있다.

예를들면 가연성 성분(가스, 증기) 과 지연성성분(통상은 공기)이 혼합되어 있는 2성분계의 경우에는 가연성 성분 농도를 이 혼합기체계의 폭발한계 이하로 하는 방법의 2가지가 있다. 폭발한계라고 하는 것은 연소(화염의 질과)를 계속할 수 있는 가연성 성분의 최저농도를 말하며 폭발상한계는 연소를 계속할 수 있는 산소의 최저농도를 의미하고 있다. 따라서 상한계의 조성을 산소농도로 나타내면 혼합기체중의 산소농도를 이 값 이하로 유지함에 따라 폭발 예방의 목적을 달성할 수 있다. 이 상한계에 있어서의 산소농도를 본래, 폭발한계 산소농도라고 부르고 있다.

위의 2성분계의 경우 조성변동을 비교적 자유로이 할 수 있으면 조성을 폭발범위에서 벗어나게 하는 것은 간단하지만 실제로는 조성이 폭발범위 내에 고정되어 있어서 변동할 수 없는 경우가 많다.

또 가연성 성분 농도의 분석이나 폭발한계의 설정 등을 생각하게 되었다. 이러한 경우에 비활성기체를 첨가하는 방법이 큰 효력을 발휘한다. 그런데 가연성 성분과 공기의 2성분계에 제 3성분 으로서의 비활성기체를 첨가한 경우의 조성변화를 나타내려면 <그림 1>에서 보는 바와 같이 삼각도를 이용하면 좋다.



<그림 1> 비활성 기체 첨가에 의한 조성변화 비폭발화

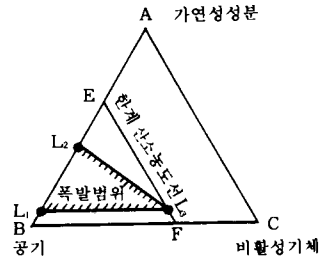
이 그림에서 처음의 혼합기체 P에 비활성기체를 첨가해 가면 조성은 직선 PQC 상을 C정점을 향해 이동한다. 따라서 Q를 초과한 조성으로 될때까지 비활성기체를 첨가하면 3성분 혼합기체는 비폭발성이 되어 폭발을 예방할 수가 있다.

3. 폭발한계산소농도와 표시법

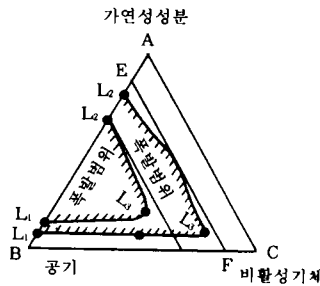
<그림 1>에 있어서 P 조성의 폭발한계산소농도는 Q로 정해지지만 만약 P의 위치가 폭발범위 L_1 , L_2 내로 변동하면 폭발한계산소농도는 폭발 한계선 L_1, L_2 상에서 그때마다 변화하게 된다. 여기서 기체의 조성관리상 <그림 2>에서처럼 AC변에 평행하게 폭발상한계선 L_1, L_2 에 접하는 직선 EF를 긋고 세 성분중의 산소농도를 이 EF선상의 농도(일정값) 이하로 유지하는 방법을 취하는 것이 편리하다. 이 방법에 의하면 가연성 성분의 증감에 관계없이 기체조성을 확실하게 비폭발성의 영역 AEF로 유지할 수가 있으며 이것이 비활성기체 첨가에 의한 가스폭발예방의 원리이다. EF선상의 이 산소농도는 바로게는 최소폭발한계산소농도라고 해야 하겠으나 일반적으로는 이것을 폭발한계산소농도라고 부르고 있다. 이 값을 삼각도 상에서 구하려면 EF선상의 1점(예를들면 L_2 점)의 공기 농도가

$$\text{공기}[\%] = 100\% - (\text{가연성성분}[\%] + \text{비활성기체}[\%])$$

로 나타내기 때문에 이것에 0.209를 곱하면 산소농도가 된다. 역시 EF선과 같이 AC변에 평행하는 직선은 그 직선상의 산소농도가 일정하기 때문에 이것을 등 산소농도선이라고 한다.



<그림 2> 폭발한계 산소농도의 결정방법



<그림 3> 폭발한계 산소농도선이 임계점위에 없는 두가지 경우의 예

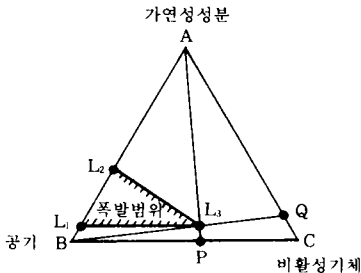
다음으로 <그림 2>중의 L_1 은 하한계선 L_1, L_2 과 상한계선 L_1, L_2 이 일치하는 점으로 이것을 폭발임계점이라고 부르고 이 위치에서 산소농도를 폭발임계 산소농도라고 한다. EF선은 <그림 2>에서 보는 바와 같이 여러 경우로 폭발한계선과 L_1 점에서 접하기 때문에 이 경우는 폭발한계산소농도와 폭발 임계산소농도가 같은 값이다. 따라서 폭발한계산소농도를 폭발임계산소농도라고 부르는 것도 있다.

그러나 상한계 L_2 의 값이 아주 높은 경우 혹은 다할로젠화탄화수소와 같은 연소 억제작용이 강한 비활성기체를 사용하는 경우 등에는 EF선이 L_2 의 위치에서 폭발한계선과 접하게 된다. 조금 드문 경우는 있지만 상한계선이 중간에서 외측으로 만곡하여 있기 때문에 EF선이 이 부분에서 접하는 경우도 있다. 이러한 EF선이 폭발임계점에서 접하지

않은 예를 <그림 3>으로 나타냈다. 따라서 이들의 경우에서 EF선의 설정에는 상한계선의 변화의 동향을 충분히 주시한 뒤에 신중히 할 필요가 있다.

지금까지는 산소농도로 표현하는 방법을 설명하였으며 이 표현법을 사용하면 가연성성분과 비활성기체의 농도를 알 필요없이 분석이 비교적 용이한 혼합기체 중의 산소농도만을 체크하면 되는 것으로 실용상 편리하다. 그러나 세 성분에서 폭발성의 소실을 나타낸 한계농도의 표시법은 다른 것도 있기 때문에 다음은 이들을 소개한다.

<그림 4>에서 폭발임계점 L_3 을 지나는 직선 AL_3 , P를 그으면 BC변 위에 있는 P점은 공기-비활성기체의 두 성분계에 있어서 폭발성을 잃어버리는 한계조성을 나타내고 있다. 즉 PC간에 조성된 혼합기체중에 임의의 가연성 성분을 첨가해도 폭발성의 혼합기체를 형성하는 것은 아니다. P점의 조성이 나타내는 것은 두 성분 중의 비활성기체 농도를 활용하는 경우와 산소농도를 활용하는 경우의 두가지가 있다. 산소농도를 활용하는 경우는 이것도 일종의 폭발한계산소농도이기 때문에 앞장에 세 성분 중의 폭발한계산소농도와 명확히 구별할 필요가 있다.



<그림 4> 세 성분계에서의 한계농도의 다른 표시법

다음으로 임계점 L_3 을 지나는 직선 BL_3Q 를 그으면 AC변 상에 있는 Q점은 가연성성분-비활성기체의 두 성분계에 있어서 폭발성을 상실하는 한계조성을 나타내고 있다. 다시말하면 QC간의 조성되어 있는 혼합기체 중에 임의의 공기를 첨가해도 폭발성의 혼합기체를 형성하는 것은 아니다. Q점의 조성을 나타내기 위해서는 두 성분중의 비활

성기체 농도를 사용하는 경우가 많다.

이상의 P점과 Q점의 위치표시는 세 성분 중 폭발한계산소농도와 함께 폭발예방대책에 이용된다. 예를들면 P점은 공기로 충전되어 있는 용기중에 가연성 가스를 도입한 경우(운전개시 때 등)에, 또는 Q점은 역으로 가연성가스로 충전되어 있는 용기중에 공기를 도입하는 경우(운전정지 때 등)에 실시되는 비활성기체 치환법을 사용한다. 좀 오래된 데이터이지만 각 가연성가스 증기와 공기 또는 산소와의 혼합기체에 여러종류의 비활성기체를 첨가한 경우의 P와 Q의 비활성기체농도는 이미 일람표로 발표되어 있다.

4. 비활성기체의 종류와 폭발범위의 차이

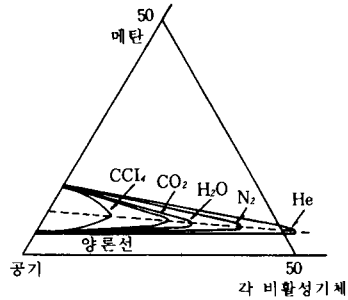
지연성 성분인 공기에 비활성기체를 첨가하면 지연성은 결국에는 억제된다. 이때에 가연성 성분의 폭발범위는 점차 줄어 드디어는 두 한계가 합쳐진다. 결국은 비활성기체를 많이 함유한 이 조성기체는 화염전파가 불가능하게 된다. 폭발범위를 좁게 하는 이와 같은 효과의 크기를 정량적으로 나타내기 위해서는 가연성 성분을 가연성에서 불연성으로 변화시킨 한계의 조성기체(<그림 4>의 P점) 중의 비활성기체 농도를 이용한다. 그리고 이 농도가 작을수록 비활성기체의 첨가량이 적어도 좋기 때문에 희석효과가 강하다고 말한다.

이러한 효과는 비활성기체의 종류에 따라서 현저하게 다르다. 그러나 가연성 성분에도 종류에 차이가 있으면 불활성기체의 희석효과도 변화는 있지만 그 값은 많은 유기화합물에 있어서는 일반적으로 그다지 큰 변동은 없다.

대표적인 비활성기체로서 헬륨, 질소, 수증기, 탄산가스 및 4염화탄소증기의 효과를 비교하여 보면 효과의 크기는 나열된 순서대로 이다. 그리고 이 경향은 어느 가연계에서도 같다. 메탄에 대한 측정예는 <그림 5>와 같다. 비활성기체의 종류에 따라 희석효과에 이러한 차이가 생기는 것은 주로 비활성기체의 비열이 다르기 때문이다. 즉 비열이 큰 비활성기체 일수록 열량의 흡수가 크기 때문에 폭발한계선상에서는 거의 일정한 최저 화염온도를 유

지하기 위해 많은 발열량을 주는 조성이 필요하므로 그 때문에 폭발범위는 줄어든다. 가스의 비열의 크기는 분자중 원자수에 의해서 대체로 구분할 수 있기 때문에 1원자인 분자의 희가스(ArHe), 2원자인 분자(N₂, HCl 등) 3원자인 분자(CO₂, H₂O, SO₂ 등)라는 순서로 희석효과가 증대한다.

또 다할로겐화탄화수소류는 일반적으로 희석효과가 매우 강하며 이들은 질소나 탄산가스가 갖는 희석효과에 덧붙여 연소반응에 대한 부족매작용이 더 있기 때문이다. 따라서 소량만을 첨가해서 가연성을 불연성으로 할 수 있기 때문에 이 효과를 소화제에 이용한다. 탄화수소류를 불연성으로한 공기의 비활성기체의 첨가량은 탄산가스가 30%내외, 4염화탄소가 10% 내외이지만 브롬(Br₂), 염소(Cl₂), 프루오드(F₂)에 의한 메탄, 에탄의 다치환체 중에서는 5% 전후인 것이 많다.



<그림 5> 비활성 가스의 종류에 의한 폭발범위의 변화

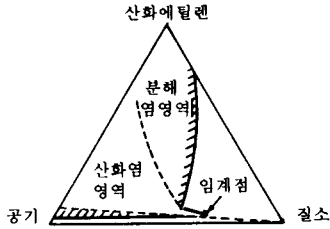
5. 폭발한계산소농도의 측정

비활성기체로서 질소, 탄산가스 및 수증기를 사용해 측정된 3성분계의 폭발범위도에서 구한 폭발한계 산소농도의 값은 <표 1>과 같다. 측정조건은 압력은 전부 대기압이고 온도는 수증기를 첨가한 특별한 경우를 제외하고 모두 실온이다.

<표 1> 폭발한계 산소농도의 실측치(상온·상압)

물 질	A자료		B자료중 폭발범위도에서의 값			기타자료		물 질	A자료		B자료중 폭발범위도에서의 값			기타자료	
	N ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂	CO ₂		N ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂	CO ₂
수 소	5.0	5.9	5.0	[5.2]		5.0		디 메 틸 에 테 르			10.3	12.9			
일 산 화 탄 소	5.6	5.9	5.5	[5.5]				디 에 틸 에 테 르			10.2	13.0			
암 모 니 아						13.2		tetra-하이드로푸란						11.5 (60°C)	
황 화 수 소				[11.6]				산 화 에 틸 렌						0.1 ¹⁾	
이 황 화 탄			5.2	7.5	(7.9 (100°C))	약0.2 ¹⁾		개 미 산 이 소 프 로 필			10.0	12.4			
실 란 탄	12.1	14.6	11.9	14.6	13.8 (가온)			초 산 메 틸			12.2	14.8			
에 탄	11.0	13.4	11.1	13.5				아 세 트 알 데 히 드			10.9	13.6		[8.0]	
프 로 판	11.4	14.3	11.5	14.3				아 세	13.5	15.6	11.5	14.2			
iso 부 탄	12.1	14.5	12.1	14.5				메 틸 에 틸 케 톤			11.0	13.4			
n 펜 탄	12.1	14.4	11.6	14.4				에 틸 메 르 카 부 탄					10.5	13.1	
n 헥 산	11.9	14.5	11.9	14.4				염 화 메 틸						14.7	
n 헵 탄					13.5 (100°C)			염 화 비 닐						10.1	12.5
에 틸 렌	10.0	11.7	9.9	11.7		(9.7 (9.5))		1, 2-디클로로에탄						15.0 (100°C)	
프 로 필 렌	11.5	14.1	11.5	14.3		10.5		에 틸 디 클 로 로 실 란					[2.9]		
이 소 부 틸 렌				12.0	14.8			메 틸 트리 클 로 로 실 란						12.9	
1 부 틸 렌	11.6	14.0	11.1	13.7				디 메 틸 디 클 로 로 실 란						11.5	
3 메 틸 1 부 틸 렌			11.1	14.0				트리 메 틸 클 로 로 실 란						10.3	
1, 3 부 타 디 엔	10.4	13.1	10.5	13.1				천 연 가 스	12.0	14.4				6.8~7.8	
아 세 틸 렌			[4.2]	[4.2]		5.7	[5.8]	도 시 가 스						7.8	
모노비닐아세틸렌						8.7	11.2	코 크 스 로 가 스						4.4	
벤젠	11.2	13.9	11.5	14.4				발 생 기 로 가 스	11.6	14.4					
시 크 로 프로 판	11.7	13.9	11.6	13.9				휘 발 유			11.9	14.4			
메 틸 알 콴	10.3	13.5	9.6	11.9	(9.7 (100°C))			향 풍 유							
에 틸 알 콴			10.5	13.1	12.3 (100°C)			J P - 4			11.5	14.3			
tert 부 틸 알 콴					13.8 (150°C)			플로엔 초산에틸, MEK						10.5	
2 에 틸 부 타 놀			(9.3)					이 소 프 로 파 놀 의 혼 합 용 제 료							
			(150°C)					산 화 프 로 필 렌						13.2	
														11.1	

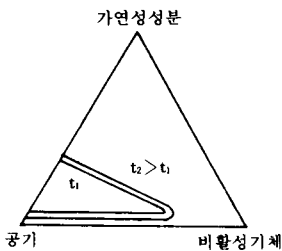
()안은 폭발한계 산소농도를 나타낸 위치가 임계점위에 없는 것.



<그림 6> 산화에틸렌-공기-질소계의 폭발범위 (상온·상압)

이 표에서 보는 바와 같이 폭발한계산소 농도가 낮은 물질은 수소, 일산화탄소, 이황산탄소, 아세틸렌, 실란 등이 있고 또 산화에틸렌처럼 분해 폭발성이 있는 물질은 폭발범위가 일반적으로 <그림6>과 같아 산소가 존재하지 않는 상태에서도 폭발영역을 갖기 때문에 폭발한계 산소농도가 "0"이다.

한편 폭발한계산소농도는 온도와 압력에 따라 변화한다. <그림 7>에서 보는 바와 같이 일반적으로 온도상승에 의해 하한계는 저하하고 상한계는 상승하여 폭발범위가 확대되기 때문에 임계점의 위치는 오른쪽으로 이동한다. 따라서 폭발한계 산소농도의



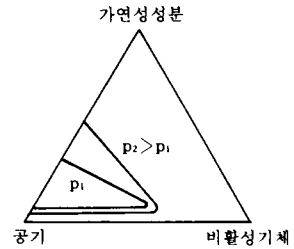
<그림 7> 세 성분계의 폭발한계에 미치는 온도의 영향

<표2> 폭발한계 산소농도에 미치는 온도의 영향(상압)

물 질	N ₂	CO ₂	H ₂ O
메 탄	{ 12.2(28°) 13.3(- 130°)		
벤젠	{ 11.5(25°) 10.2(150°)	{ 11.4(25°) 13.0(150°)	
n-헵탄			{ 13.5(100°) 12.8(200°)
메틸알콜			{ 9.7(100°) 8.9(200°) 8.0(400°)

값은 작게 된다. 반대로 온도가 저하하면 폭발범위는 축소해서 임계점은 왼쪽으로 이동하기 때문에 한계산소 농도의 값은 커진다. 이들 몇종의 측정 예는 <표2>와 같다.

압력에 대한 영향에 관해서는 온도의 영향력보다도 더 복잡하다. 그 이유는 압력변동에 의한 폭발한계의 움직임이 매우 복잡하기 때문이다. 그러나 <그림 8>에서 나타난 것처럼 일반적으로 압력 상승



<그림 8> 세 성분계의 폭발한계에 미치는 압력의 영향

<표3> 폭발한계 산소농도에 미치는 압력상승의 영향(상온)

물 질	N ₂	CO ₂
수 소	{ 5.0(상압) [5.7](20 kg / cm ² G) [5.2](50 ")	
에 탄	{ 11.0(상압) 9.3(18 kg / cm ² G) 8.9(35 ") 8.8(66 ")	{ 13.4(상압) 10.7(18 kg / cm ² G) 10.4(35 ") 9.9(66 ")
프로판	{ 11.5(상압) 11.0(7 kg / cm ² G) 9.8(14 ")	{ 14.2(상압) 12.5(7 kg / cm ² G) 11.6(14 ")
에틸렌	{ 7.3(18 kg / cm ² G) 9.5(상압) 9.5(9 kg / cm ² G) 7 (29 ") 6 (49 ")	{ 7.9(18 kg / cm ² G) 6.7(35 ") 3.7(70 ")
프로필렌	{ 10.5(상압) 10.5(4 kg / cm ² G) 10.5(9 ")	
메틸메르카부탄	{ 10.5(상압) 10.5(1 kg / cm ² G) 8.6(3 ")	
천연가스	{ 12.0(상압) 9.5(35 kg / cm ² G) 9.0(70 ") 8.5(141 ")	

[]안은 폭발한계 산소농도를 나타낸 위치가 임계점 위에 없는 것.

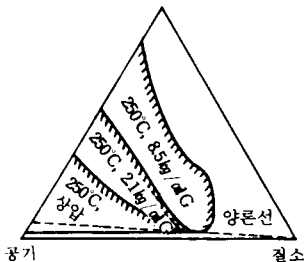
〈표4〉 폭발한계 산소농도에 미치는 압력저하의 영향(상온)

물 질	N ₂
메 탄	{ 11.7 (400 mm Hg ads) 11.6 (100 ") }
에 탄	{ 10.5 (400 mm Hg ads) 11.0 (100 ") }
프로 판	{ 11.2 (400 mm Hg ads) 11.4 (100 ") }
n 부 탄	{ 11.3 (400 mm Hg ads) 11.5 (100 ") }
이소부탄	{ 11.9 (400 mm Hg ads) 12.0 (100 ") }

으로 인해서 폭발범위가 확대되기 때문에 폭발한계 산소농도의 값은 적게 된다고 생각할 수 있다. 이 경우 어느 압력범위에서 폭발범위가 일시적으로 축소하는 수가 있는데 이 조건에서는 폭발한계 산소농도도 일시적으로 크게 된다. 수소 등에서는 이러한 경향이 현저하게 나타난다. 〈표3〉은 압력 상승시의 측정 예이다.

또 압력상승에서는 하한계보다 상한계가 커다란 영향을 받기 때문에 상한계가 상당히 올라가면 폭발한계산소 농도가 폭발임계점에서의 산소 농도가 아니고(그림3)에서처럼 상한계 선상의 값을 채용하지 않으면 안 될 경우가 있기 때문에 주의를 요한다.

다음으로 압력저하의 영향에 대해서는 상압에서부터 100 mmHg 정도까지의 감압하에서는 일반적으로 폭발범위의 변동이 적기 때문에 폭발 한계산소농도도 별로 변화하지 않는다고 생각해도 좋다. 〈표4〉는 압력저하시의 측정 예이다. 더욱이 온도와 압력의 동시 영향에 있어서는 실측되어 있는 것은



〈그림 9〉 에틸렌-공기-질소계의 폭발범위 (고온·고압)

〈표5〉 폭발한계 산소농도에 미치는 온도와 압력의 동시 영향

물 질	N ₂
에 틸 렌	{ 9.7 (상온, 상압) 8.9 (" , 2.1kg/cm² G) [8.2] (" , 8.5 ") 7.7 (250°C, 상압) 6.9 (" , 2.1kg/cm² G) [2.8] (" , 8.5 ") }
	{ 8.8 (상온, 상압) 7.0 (200°C, 상압) [6.8] (" , 5kg/cm² G) [4.8] (" , 10 ") }

극히 적지만 예를들면 〈그림 9〉에서 나타난 것 처럼 온도와 압력의 동시 상승이 어느 범위에 달하면 폭발범위는 특히 상한계측에서 급격히 확대하는 경향이 있다. 그 결과 폭발한계산소농도가 급격히 저해하기 때문에 주의가 필요하다. 〈표5〉에 에틸렌에 대한 온도와 압력의 동시상승시의 측정 예를 나타냈다.

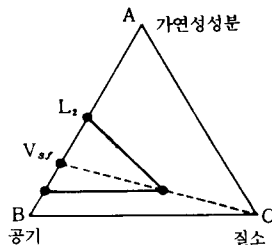
6. 폭발한계산소농도의 추산

가. 폭발범위에 관한 경험치

비활성기체로서 가장 광범위하게 이용되는 것은 질소이므로 질소 첨가시의 폭발범위의 움직임을 숙지하는 것은 매우 중요하다. 따라서 이 장소에서 비활성 기체를 질소로 국한하여 생각해 본다.

이제까지 실측으로 얻어진 약50개의 가연성 성분-공기-질소 3 성분계의 폭발범위는 가연성 물질 전체에서 보면 한정된 수 이지만 이들의 모든 면에서 공통된 비교적 단순한 계임을 알 수 있다. 이들을 정리해 보면,

1) 〈그림10〉에 나타난 폭발범위도에 있어서 폭

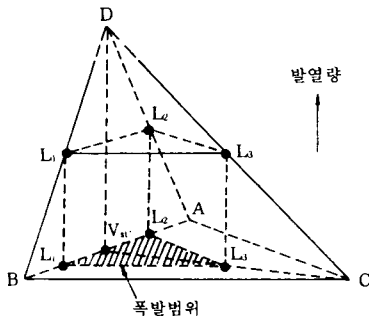


〈그림10〉 가연성 성분-공기-질소 세 성분계의 폭발 범위도

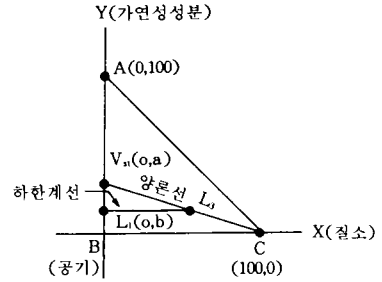
발범위의 형상은 거의 3각형이다. 따라서 3개의 정점 즉 공기중의 하한계 L_1 , 공기중의 상한계 L_2 및 임계점 L_3 가 결정되면 폭발범위는 결정된다.

2) 하한계선 L_1L_2 은 BC변에 거의 평행한 직선이다. 이는 산소와 질소의 비열열전도 등 열적성질이 유사하여 연소로 소비되지 않은 여분의 산소를 질소로 치환해도 가연성 성분의 농도가 일정하면 한계화염온도도 일정하게 유지된다는 것을 의미하고 있다.

3) 임계점 L_3 은 거의 화학양론조성선 $V_{st}C$ 상에 존재한다. <그림11>의 발열량을 표시한 입체도형에서 발열량은 밑면 AB상의 양론조성 V_{st} 에서의 최대치를 정점 D로 해서 발열량이 "0"인 A, B, C, 각 정점쪽으로 저하한다. 즉 양론조성선 DC는 발열량을 나타내는 산의 능선과 같이 DBC면과 DCA면을 형성하고 있다. 막상 폭발을 일으키지 위해서는 어느 한계치 이상의 발열량을 갖는 조성을 필요로 하지만 하한계 L_1 의 높이에 있는 저면과 평행한 평면 $L'_1L'_2L'_3$ 내의 조성 범위가 여기에 해당한다. 이때 L'_3 은 DC선상에 위치하는 것이 확실하다. 따라서 저면 ABC상에 있어서의 L'_3 의 투영점이 L_3 으로 양론조성선 $V_{st}C$ 선상에 존재하는 것이다. 더우기 양론 조성선 보다 가연성 성분 농도의 낮은 조성범위에서는 언제나 완전 연소하기 때문에 DBC면은 평면으로 간주한다. 여기서 화학양론 조성 V_{st} 는 가연성기체가 공기중에서 완전연소 할 경우에 그 화학식 반응의 원계중에 있어서의 가연성기체의 농도를 말한다. 가연성기체의 분자식



<그림 11> 가연성성분-공기-질소 3성분계의 발열량과 폭발범위의 관계



<그림 12> 3성분계 폭발범위의 직교좌표에 의한 표시

을 Ca Hb Oc Nd Se Ff (F는 할로젠원소)로 표시하면 그 물질의 V_{st} 는 다음식에서 얻어진다.

$$V_{st}[\%] = \frac{100}{1 + 4.773 \left(a + e + \frac{b - 2c - f}{4} \right)}$$

4) 임계점 L_3 은 하한계선과 화학양론 조성선의 두선상에 존재하기 때문에 이 2 직선의 교점이다.

5) 상한계 L_2L_3 은 등산소농도선 보다도 언제나 경사각이 작다.

AB 2성분계의 발열량 변화를 생각하면 이해할 수 있다.

6) 5)의 결과에서 폭발한계산소농도는 일반적으로 폭발임계 산소농도와 같다. 따라서 임계점 L_3 의 위치 결정이 폭발한계산소농도의 결정이다.

7) 임계점 L_3 은 거의 모든 유기화합물에서는 BC간의 중앙 정도에 위치한다(수소, 일산화탄소, 아세틸렌 등 일부는 제외). 일반적으로 유기화합물에서는 $L_1/V_{st} \approx 0.5$ 의 관계식이 성립한다.

나. 추산법

앞절에서 설명한 것 중 이 추산방법의 기초가 되는 사항은

- 1) 하한계선은 BC변에 평행한 직선이라고 간주
 - 2) 임계점은 양론조성선상에 존재한다고 간주
 - 3) 임계점에서의 산소농도를 한계산소 농도로 간주.
- 의 3가지 조건을 도입한다.

따라서 폭발한계산소농도를 구하기 위해 임계점의 위치를 결정하고 임계점은 하한계선과 양론 조

성선의 교점에서 구하면 된다. 그러기 위해 삼각도를 사용하면 좋지만 실용상 직교좌표에 의한 계산법이 편리하다. 더우기 이 직교좌표는 원점을 공기 성분으로 한 직각 삼각도를 나타내고 있다.

〈그림 12〉에 나타낸 XY좌표에 있어서 하한계선은 $L_1(0, b)$ 를 지나는 X축에 평행한 직선이고 양론조성선은 $Vst(0, a)$ 와 $C(100, 0)$ 의 2점을 지나는 직선이기 때문에 이들의 방정식은 각각 다음과 같이 된다.

$$\begin{cases} y=b & (1) \\ y=-\frac{a}{100}x+a & (2) \end{cases}$$

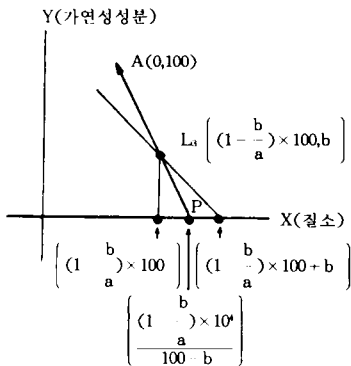
2 직선의 교점의 좌표는 방정식 (1), (2)에 의해 $x = (1-b/a) \times 100$

즉 임계점 L_3 의 좌표는 $\{(1-b/a) \times 100, b\}$ 가 된다. 이와같이 L_3 의 x좌표는 b/a 의 값으로 결정됨을 알 수 있다. 그런데 이미 앞에서 말한 바와같이 일반적으로 유기화합물에서는 $b/a \approx 0.5$ 임을 경험적으로 알고 있고 이 경우에 임계점의 좌표는 (50.6)이 된다. 삼각도중의 임계점이 BC간의 중앙부근에 위치하는 것은 여기에서 알 수가 있다.

다음에 L_3 에 있어서의 3 성분 중의 산소농도를 공기[%] = 100% - (가연성 성분[%] + 질소[%])에서

$\{100 - \{b + (1-b/a)\}\} \times 0.209 = 3$ 성분 중의 산소[%] (3)이 된다.

다음에 폭발한계 산소농도를 공기, 질소 2 성분 중의 농도로 나타내기 위해서는 그림 13에 있어서의 $A(0, 100)$ 와 $L_3\{(1-b/a) \times 100, b\}$ 의 2점을



〈그림 13〉 2개의 폭발한계 산소농도의 관계

지나는 직선과 X축의 교점인 P점의 좌표를 구하면 좋다.

그래서

$$y = \frac{-(100-b)}{(1-b/a) \times 100} x + 100 \quad (4)$$

$$y = 0 \quad (5)$$

(4)(5)식에서

$$x = \frac{(1-b/a) \times 10^4}{100-b}$$

따라서 P점의 산소농도는

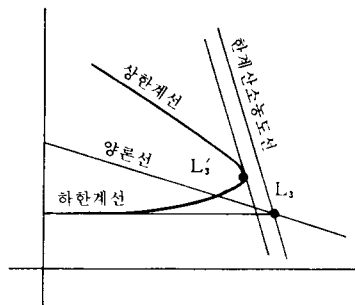
$$\left\{ 100 - \frac{(1-b/a) \times 10^4}{100-b} \right\} \times 0.209 = 2 \text{ 성분 중}$$

의 산소[%] (6)이 된다.

(3)식과 (6)식의 계산치를 비교하면 하한계 b의 값이 높을수록 양자의 차이가 크지만 하한계 값이 비교적 작은 유기화합물에서는 보통 무시할 수 있는 정도의 차이이다.

다. 추산법에 의한 계산치가 오차를 일으키는 원인

앞에서 말한 추산법에 의한 폭발한계 산소농도의 계산치가 실측치와 오차가 생기면 그것은 다음과 같은 이유 때문이다. 〈그림 14〉는 실측된 하한계선을 확대한 눈금의 증축을 사용한 직각 삼각도로 나타낸 것이다. 이와 같이 일반적으로 실제의 하한계선은 반드시 X축에 평행한 직선은 아니고 질소 첨가율의 증가에 대해서 약간 상승하고 임계점에서는 둥그스런 곡선이 되어 한계선에 접속한다. 더우기 실제의 임계점 L_3 는 양론조성선상에는 없고, 예외



〈그림 14〉 실측과 추산에 있어서의 임계점의 위치 차이

없이 높은 위치에 있다. 한편 추산법에 의한 임계 점은 L_3 이다. 따라서 이 L_3 와 L'_3 의 위치가 다른 것이 오차가 생기는 원인이다.

〈표6〉 질소첨가시의 폭발한계 산소농도의 계산치와 실측치의 비교(상온·상압)

물 질	화학량론조성 a [%]	폭발한계 b [%]	b/a	한계(임계) 산소농도 [%]		
				계산치	실측치	오차
수소	29.53	4.0	0.135	2.0	5.0	+3.0
일산화탄소	29.53	12.5	0.420	6.2	5.5	-0.7
암모니아	21.83	15.3	0.701	11.5	13.2	+1.7
이황화탄소	6.53	1.3	0.199	3.9	5.2	+1.3
메탄	9.48	5.3	0.559	10.6	12.0	+1.4
에탄	5.65	3.1	0.549	10.8	11.1	-0.3
프로판	4.02	2.2	0.547	11.0	11.5	-0.5
n부탄	3.12	1.8	0.577	11.7	12.1	-0.4
이소부탄	3.12	1.8	0.577	11.7	12.0	-0.3
n펜탄	2.55	1.4	0.549	11.2	11.6	-0.4
n헥산	2.16	1.2	0.556	11.4	11.9	-0.5
에틸렌	6.53	3.1	0.475	9.3	9.9	-0.6
프로필렌	4.45	2.4	0.539	10.8	11.5	-0.7
이소부틸렌	3.37	1.8	0.534	10.8	12.0	-1.2
1-부텐	3.37	1.7	0.504	10.2	11.1	-0.9
3-메틸 1-부텐	2.72	1.5	0.551	11.2	11.1	0.1
1,3-부타디엔	3.67	2.0	0.545	11.0	10.5	-0.5
아세틸렌	7.73	2.3	0.298	5.7	5.7	0
아노비닐아세틸렌	4.02	1.8	0.448	9.0	8.7	-0.3
벤젠	2.72	1.4	0.515	10.5	11.5	+1.0
시클로프로판	4.45	2.4	0.539	10.8	11.6	-0.8
메틸알콜	12.25	6.5	0.531	9.7	9.6	-0.1
에틸알콜	6.53	3.3	0.505	9.9	10.5	-0.6
디메틸에테르	6.53	3.4	0.521	10.2	10.3	-0.1
디에틸에테르	3.37	1.9	0.564	11.4	10.2	-1.2
개미산메틸	9.48	5.9	0.622	11.8	10.0	-1.8
개미산이소부틸	3.12	2.0	0.641	13.0	12.2	-0.8
초산메틸	5.65	3.0	0.531	10.5	10.9	+0.4
아세트론	4.97	2.6	0.523	10.4	11.5	+1.1
메틸에틸케톤	3.67	2.0	0.545	11.0	11.0	0
메틸메르카부탄	6.53	4.2	0.643	12.6	10.5	-2.1
염화메틸	12.25	8.5	0.694	12.7	14.7	+2.0
염화비닐	7.73	3.6	0.466	9.0	10.1	+1.1
메틸트리클로로실란	7.73	3.4	0.440	8.5	2.9	-5.6
디메틸디클로로실란	9.48	7.6	0.802	15.2	12.9	-2.3
트리메틸클로로실란	4.97	3.4	0.684	13.6	11.5	-2.1
트리메틸클로로실란	3.37	2.0	0.593	12.0	10.3	-1.7

그러면서 L_3 과 L'_3 에 있어서 각각의 폭발한계산소농도를 구한 경우에 탄화수소류에서는 그림에서와 같이 L_3 점쪽이 다소 우측에 붙여서 낮은 산소농도를 주는 경향이 있다.

라. 계산치와 실측치의 비교

각 물질의 수소 첨가시의 산소농도에 대해서 상기의 추산법에 의한 계산치와 앞의 〈표 1〉에서 나

타난 실측치를 비교한 결과가 〈표 6〉이다. 계산에 사용한 값은 한계산소농도의 실측치를 구하기 위해 사용한 폭발범위도에서 알았기 때문에 그렇지 않으면 〈표 6〉에 나타난 비교의 의미가 적어진다. 하한계는 동일물질에 대해서 다른 여러가지 수치가 얻어지기 때문에 채용하는 값에 따라 계산치도 다소 변동한다.

〈표 6〉에 보는 바와 같이 계산치와 실측치는 전체적으로 비교적 좋은 일치율을 보이고 있기 때문에 폭발예상의 실제면에서 실측치가 없는 물질에 대해서도 계산치가 이용될 수 있다고 생각된다. 단, 이 추산법이 적합한가 아닌가를 물질마다 어느정도 분별할 필요가 있지만 일반적으로 탄소, 수소, 산소로 구성된 대다수의 유기화합물은 거의 적합하다고 보여진다. 적합하지 못한 물질로서는 무기화합물, 기타 유황, 규소, 할로젠, 금속 등을 함유하고 또 b/a의 값이 0.5부근에서 크게 벗어나는 유기화합물 등이 있다. 또 분해폭발성을 잠재하기도 하고 냉염을 일으키는 물질 등에서는 상한계가 이상하게 높게 되고 그 결과로 폭발한계 산소농도를 나타내는 위치가 임계점위에서 없어진다면 추산법의 적용이 불가능하게 되기 때문에 주의를 요한다.

다음으로 온도 및 압력의 영향에 의해서 변화한 경우의 폭발한계산소농도의 계산치와 실측치의 비교를 〈표 7〉과 〈표 8〉에 나타냈다. 온도나 압력이 변동하면 당연히 하한계가 변화하고 그 정도 만큼 폭발한계산소농도도 변화해 된다. 이들의 표에서 보는 바와 같이 온도와 압력의 변동에 대하여도 하한계의 변화를 파악하는 것에 따라 가능하다는 것을 알 수 있다. 또 高沸點 액체의 증기의 한계산소는

〈표 7〉 폭발한계 산소농도에 미치는 온도변화의 영향에 대한 계산치와 실측치의 비교(상압)

(온도 상승의 예)

물질	온도 [C]	화학량론조성 a [%]	폭발한계 b [%]	b/a	한계 산소농도 [%]	
					계산치	실측치
벤젠	25	2.72	1.5	0.551	11.2	11.5
	150	"	(1.3)	0.478	9.7	10.2

(온도 하강의 예)

메탄	28	9.48	5.0	0.527	10.0	12.2
	-130	"	5.6	0.591	11.2	13.3

〈표8〉 폭발한계 산소농도에 미치는 온도변화의 영향에 대한 계산치와 실측치의 비교(상온)

(압력 상승의 예)

물 질	압 력 [kg. a/G]	화합물 원조성 a [%]	폭발하 한 계 b [%]	b/a	한계산소농도 [%]	
					계산치	실측치
에 탄	0	5.65	2.85	0.506	10.0	11.0
	18	"	2.7	0.478	9.4	9.3
	35	"	2.55	0.451	8.9	8.9
	66	"	2.4	0.425	8.4	8.8
프로판	0	4.02	2.3	0.572	11.5	11.5
	7	"	1.9	0.473	9.5	11.0
	14	"	1.9	0.473	9.5	9.8
프로필렌	0	4.45	2.05	0.461	9.2	10.5
	4	"	2.3	0.517	10.3	10.5
	9	"	2.25	0.506	10.1	10.5
천연가스 (에탄85% 에난15%)	0	8.61*	4.5	0.523	10.0	12.0
	35	"	4.45	0.517	9.9	9.5
	70	"	4.0	0.465	8.9	9.0
	141	"	3.6	0.418	8.0	8.5

(압력 하강의 예)

예 탄	400 mm Hg	5.65	2.18	0.496	9.8	10.5
	100 "	"	3.1	0.549	10.8	11.0
n 부탄	400 mm Hg	3.12	1.65	0.529	10.7	11.3
	100 "	"	1.9	0.609	12.3	11.5

고온 유지라고 하는 측정 기술상의 곤란 때문에 모든 실측치가 없지만 이 경우에는 b/a의 값이 0.4 부근으로 저하된다는 것이 예상되지만 그정도만큼 폭발한계산소농도도 작게 된다고 생각된다.

마. 다성분혼합계에의 추산법의 적용

공업적으로 취급되고 있는 혼합가스에는 가연성 물질이 다성분의 경우, 또 비활성가스도 질소와 탄산가스의 양쪽을 함유한 경우 등이 많다. 이와같은 다성분혼합가스의 한계 산소농도를 구하는 것도 상기의 추산법의 응용으로서 가능하다. 연소 반응의 입장에서 보면 모든 가스 및 증기는 가연성 성분 지연성 성분 및 비활성 성분의 3종의 어느 것인가를 분류할 수 있다. 여기에는 다성분혼합가스의 각 성분을 이 3그룹으로 나누고 각각을 1 성분으로 보아서 삼각도에 의해 폭발범위가 표시된다. 예를들면 가연성 성분이 $[CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8]$, 지연성 성분이 공기, 비활성 성분이 $[N_2 + CO_2]$ 의 경우의 폭발범위를 작성한다. 이 경우 혼합가연성 성분의 공기중의 하한계 b는 루샤트리에의 식에서 산출한다.

루샤트리에의 식은 다음식으로 표시된다.

$$L = \frac{100}{\frac{v_1}{L_1} + \frac{v_2}{L_2} + \frac{v_3}{L_3} + \dots}$$

여기에서

L : 혼합물의 폭발한계

L_1, L_2, L_3, \dots : 혼합물을 형성하는 각 단독성분의 폭발한계

v_1, v_2, v_3, \dots : 혼합물 중의 각 단독성분의 비율 [%]

즉, $v_1 + v_2 + v_3 + \dots = 100$

또 양론조성 a도 루샤트리에의 식과 아주 같은 모양의 식으로 산출할 수 있다. 이와 같이해서 a와 b가 구해지면 비활성가스는 전량 질소로 간주하는 것 보다 폭발임계점 위치를 하한계선과 양론선의 교점으로서 삼각도 위에서 혹은 계산에서 구할 수 있다. 앞서의 〈표 8〉 중의 천연가스의 계산 예는 이와같이 하여 구한 것이다. 또 혼합가스 중에 탄산가스를 함유한 경우 이것을 질소로 간주하기 때문에 구해진 한계 산소농도는 실제보다 다소 적은 값이 되는 경향이 있다.

이상의 계산법에서 단독성분의 한계산소 농도가 10% 부근이면 이것을 다수 혼합해도 10% 부근인 것을 안다. 앞서의 〈표 1〉 중의 휘발유이나 혼합용제의 증기에 대한서의 실측치가 이 사실을 보이고 있다.

다시말하면 수소 등과 같이 단독계에서 추산방법이 적용하지 않는 물질을 함유하는 경우에는 혼합계에도 꼭 알맞는다고는 기대할 수 없기 때문에 주의가 필요하다.

7. 폭발한계산소농도에 의한 위험성 구분

앞에서 언급한 바와같이 추산법에 의한 계산치와 실측치를 근거로 질소첨가시 가연성 물질의 폭발한계산소농도에 의한 위험성을 구분하면 〈표 9〉와 같다. 이 표에 있어서 b/a ≃ 0.5의 관계가 성립하는 대다수의 유기 화합물은 구분 4에 속한다고 생각된다. 이 경우에 증기의 폭발한계산소농도의 값은 저비점액체에서는 10%정도이지만 고비점액체에서는 폭발조성의 증기농도를 얻는데는 고온을 필요로 하므로 b/a = 0.5 ~ 0.4로 되어 10 ~ 8% 저하가

예상된다.

〈표10〉에는 b/a의 값과 폭발한계산소농도의 사이에 일반적인 관계를 나타낸다.

〈표9〉 가연성 물질의 위험성 구분

구분	한계산소 농도[%] (N ₂ 첨가, 상압)	산소관리 농도(기 준)[%]	물 질
1	0	0	분해폭발성물질(산화에틸렌등 실란)
2	0~4	<1	Si-H결합 지지 실란
3	4~8	<2.5	H ₂ , CO, CS ₂ , H ₂ S, C ₂ H ₂ , H ₂ , CO를 다량 함유한 혼합기체
4	8~12	<5	소수의 예외를 제외하고 대다수의 유기화합물, 유기성 분진
5	12	<8	NH ₃ 일부의 할로젠화 유기화합물

표10> 유기화합물의 b/a값과 폭발한계 산소농도의 관계

b/a	임계점에 있어서의 N ₂ 농도 [%]	한계산소농도 [%]
0.6	40	12 정도
0.55	45	11 "
0.5	50	10 "
0.45	55	9 "
0.4	60	8 "

최근에 반도체 공업에서 많이 사용되고 있는 디오산, 포스핀, 알신, 게르만 등의 무기수소화합물의 폭발한계산소농도는 실란과 같이 극히 낮은 가연성이다. 또 실란의 유도체에 대해서 Si-H 결합이 잔존하고 있는것, 예를들면 SiHCl₃, SiH₂(CH₃)₂ 등은 앞의 〈표 1〉 중에서도 일부 나타나 있는 것처럼 폭발한계산소농도가 낮은 값을 나타낼 것이 거의 확실하기 때문에 구분 2로 한다.

다만 실란 및 메틸실란류는 다할로젠화메탄류(예를들면 소화제로 사용되는 CF₃, Br 등)와 폭발성 혼합기체를 형성하는 수가 있다. 일반 가연물에 대해서는 강력한 연소억제제인 할로젠화물이 실란류에 대해서는 지연성 성분이 되기 때문에 특히 주의 를 요한다.

8. 결 론

지금까지 폭발한계산소농도에 관하여 얻을 수 있는 지식체계를 설명하였다. 즉 비활성기체를 첨가

해서 폭발을 예방할 수 있는 원리부터 한계산소농도의 정의와 이를 구하는 방법, 지금까지의 실측치, 온도와 압력의 영향, 특히 실용상 중요한 질소첨가시의 한계산소농도의 추산방법, 추산치와 실측치의 비교 등을 설명했다. 그리고 마지막으로 다성분 혼합계에 대한 추산법 적용과 한계산소농도에서 본 물질의 위험성 구분을 설명함으로써 해설의 목적은 일단 완수한 것으로 생각된다.

비활성기체 첨가에 의한 폭발예방의 실제에서는 검토해야 할 사항에 산소의 관리농도를 어느 변에 설정하면 좋은가, 산소의 분석법과 분석빈도, 연속 산소분석계와 비활성기체 주입 밸브의 연계에 의한 자동관리의 문제 등이 있다. 또 특히 대형의 장치에서는 비활성기체의 주입 위치의 선정, 비활성기체의 주입 위치의 선정, 비활성기체의 필요량, 치환진행상태의 체크방법 등 치환법 자체에 대한 문제도 있다. 따라서 그 조건에 대응한 한계산소농도의 수치를 신중히 음미한 후에 상기의 모든 문제점도 충분히 검토하여 적절한 비활성기체 첨가법이 활용되기를 바란다. *



“
본 마크는 방재시험소가 방화·안전관련 제품에 대해 엄격한 시험검사를 실시하여, 기준을 만족하는 우수제품에 부여하는 품질 인증마크입니다.
”

방 재 시 험 소
FIRE INSURERS LABORATORIES OF KOREA