

# LPG와 알코올화합물의 폭발한계의 온도의존성

하동명

세명대학교 산업안전공학과

## Temperature Dependence of Explosive Limits for LPG and n-Alcohols

Dong-Myeong Ha

*Dept. of Industrial Safety Engineering, Semyung University,  
Jecheon 390-711, Korea*

### 1. 서 론

가연성액체나 가스는 화학공업의 원료, 중간제품 그리고 완제품으로 화학공정의 광범위한 분야에서 사용되고 있다. 이들 물질의 취급함에 있어 밸브조작실수, 배관접합부파손, 저장 및 수송의 부주의로 주위에 공기와 혼합되면 화재 및 폭발이 발생할 수 있다. 화재, 폭발위험을 최소화하기 위해서는 공정의 안전과 최적화 조치가 이루어져야 한다. 그러기 위해서는 우선 작업 조건하에서 취급물질의 연소특성 파악이 선행되어야 한다. 여러 특성 가운데 폭발(연소)한계(explosive (flammable) limits)는 가연성물질을 포함하는 화학공정 설계시 고려해야할 가장 중요한 변수로써, 발화원이 존재할때 가연성가스와 공기가 혼합하여 일정 농도 범위내에서만 연소가 이루어지는 혼합범위를 말한다[1].

폭발한계의 연구로 Jones[2]는 양론적계수를 이용한 폭발하한계와 상한계 예측을 하였으며, Zabetakis 등[3]의 파라핀족탄화수소에 대한 연소한계를 연구한 증기중에서 파라핀탄화수소의 연소한계의 연구가 있다. 최근에는 Hustad 등[4]에 의한 메탄, 부탄, 수소, 일산화탄소의 순수기체 및 혼합기체에 대한 폭발한계의 온도의존성의 연구가 있으며, Ha 등[5]에 의해 연소상한계와 하한계의 상관관계를 표현한 파라핀족과 올레핀족 탄화수소 화합물의 폭발상한계 추산에 관한 연구가 있고, Vanderstraeten 등[6]에 의한 메탄과 공기 혼합물에서 폭발상한계의 온도 및 압력의존성에 대한 연구 등이 있다.

지금까지는 수많은 물질 가운데 파라핀족화합물에 국한되어 많은 연구가 이루어 졌으므로 다른 가연성물질에 대한 연구가 필요하다. 따라서 본연구에서는 우선 산업현장 및 화학공정에서 많이 취급하고 있는 LPG와 알코올류에 대해 폭발특성치들 간의 상관관계와 폭발한계의 온도의존성에 대한 기초적인 연구를 하고자 한다.

## 2. 폭발한계의 영향을 주는 인자

가연성 기체혼합물은 화염이 전파될 수 있는 혼합기체를 말한다. 가연성혼합가스의 폭발한계는 혼합물과 그 주위에 관련 되는 인자들 초기온도, 초기압력, 산소농도, 연소열, 분자량, 발화원의 특성, 불활성가스의 비, 측정용기의 크기, 혼합기체의 물리적 상태, 화염전파방향 등에 영향을 받는다. 이들 조건을 기준으로 화재, 폭발의 예방 기준으로 정한다. 이 가운데 온도 영향에 의한 특성 변화 연구는 매우 중요하다. 온도가 높아지면 기체분자의 운동이 증가하므로써 반응성이 활발해진다. 일반적으로 화학반응은 온도가 10℃ 상승하면 반응속도가 2~3배 증가되고 폭발범위 역시 온도 상승에 따라 넓어지는 경향이 있다. 즉 폭발하한계값은 작아지고 폭발상한계값은 커진다.

## 3. LPG의 폭발한계의 온도의존성

일반적으로 화염에는 그 이하의 온도는 없다고 하는 최저온도가 있고, 그값은 탄화수소 등에서 약 1200℃가 된다. 이와같은 단열화염온도(adiabatic flame temperature)의 한계가 생기는 이유는 탄화수소의 폭발하한계와 연소열에 관계를 이용한 Burgess-Wheeler 법칙이다[7]. 이 법칙은 즉 두 값(폭발하한계와 연소열)의 곱은 일정하고 폭발하한계의 단위를 vol%, 연소열의 단위를 kcal/mol로 표시하면, 그 값은 약 1050이 된다고 고려하면 쉽게 이해할 수 있다.

$$\Delta H_c \cdot (L_{25}) = 1050 \quad (1)$$

이 식을 이용하여 Zabetakis[2]는 다음과 같은 폭발한계의 온도의존식을 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25} - 0.75(t-25)/\Delta H_{ca} \quad (2)$$

식 (1)을 식 (2)에 대입하면

$$L_i(t) = L_{25} [1 - 7.21 \times 10^{-4}(t-25)] \quad (3)$$

또한 Zabetaki[2]는 폭발하한계에서의 온도의존성을 고찰하기 위해서는 연소열, 폭발한계, 비열 그리고 폭발하한계에서의 화염온도를 이용하여 온도의존성 식을 다음과 같이 표현된다.

$$L_i(t) = L_{25} \left[ 1 - \frac{t-25}{t_{lim}-25} \right] \quad (4)$$

폭발하한계에서의 화염온도( $t_{lim}$ )를 1300℃라는 가정하에 다음과 같이 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25}[1 - 7.8 \times 10^{-4}(t - 25)] \quad (5)$$

Gmehling 등[8]의 문헌에서는 다음과 같은 관계식을 사용하였다.

$$L_i(t) = L_{25}[1 - 7.25 \times 10^{-4}(t - 25)] \quad (6)$$

Hustad 등[4]은 파라핀족탄화수소화합물의 폭발한계의 온도의존성 관계식을 다음과 같이 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25}[1 - 0.00085(t - 25)] \quad (7)$$

본 연구에서는 이들 4개의 식을 평균하여 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25}[1 - 7.69 \times 10^{-4}(t - 25)] \quad (8)$$

따라서 앞에 제시한 4개의 온도의존식과 기존에 제시한 식들을 평균하여 얻어진 식 (8)에 대해  $C_3H_8$ 의 폭발하한계의 온도 의존 결과를 문헌값과 추산값을 비교하여 Table 1에 나타내었다. 문헌값과 추산값 차이의 정도를 알기위해서 A.A.D.(average absolute deviation)을 사용하였다.

Table 1. Comparison of experimental and estimated the LEL with temperature variation using several correlation for propane

No.	Temp.	LEL <sub>exp.</sub>	Eqn.(3)	Eqn.(5)	Eqn.(6)	Eqn.(7)	Eqn.(8)
1	148	1.82	1.91	1.90	1.91	1.88	1.90
2	180	1.72	1.87	1.85	1.87	1.82	1.85
3	218	1.65	1.81	1.78	1.81	1.76	1.79
4	285	1.53	1.71	1.67	1.70	1.64	1.68
5	380	1.38	1.56	1.52	1.56	1.47	1.53
A.A.D.	-	-	0.096	0.078	0.095	0.059	0.082

기존의 추산식에 의한 결과는 0.059vol%~0.096vol%이고, 이들 식을 평균하여 제시한 새로운 식에 의한 결과는 0.082vol%로써 문헌값과의 차이 정도를 알 수 없으므로 다음과 같은 새로운 추산식을 제시한다.

$$L_i(t) = L_{25}[0.964 - 8.831 \times 10^{-4}(t - 25)] \quad (9)$$

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

식 (9)와 식 (10) 그리고 기존의 추산식을 평균한 식 (8)을 비교하여 Table 2에 나타내었다. 본 연구에서 제시한 식이 기존에 제시한 식보다 문헌값과 훨씬 일치함을 보여주고 있다. 특히 식 (10)은 문헌값과 추산값이 거의 일치함을 보여 주고 있다. 본 연구에서 제시한 식을 사용함으로써 화재, 폭발에 대한 안전성을 확보할 수 있다.

Table 2. Comparison of A.A.D. of the LEL with temperature variation using several correlation for propane

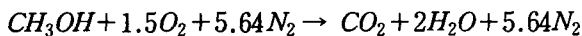
No.	Temp.	LEL <sub>exp.</sub>	Eqn.(8)	Eqn.(9)	Eqn.(10)
1	148	1.82	1.90	1.80	1.81
2	180	1.72	1.85	1.74	1.74
3	218	1.65	1.79	1.67	1.65
4	285	1.53	1.58	1.53	1.52
5	380	1.38	1.53	1.37	1.38
A.A.D.	-	-	0.082	0.015	0.005

#### 4. 알코올화합물의 폭발하한계의 화염온도 및 온도의존성

##### 4-1. 알코올화합물의 폭발하한계에서의 화염온도

알코올화합물의 폭발하한계의 온도의존성을 고찰하기 위해 먼저 화염온도를 예측하고자 한다. 화염온도의 예측은 다음 식에 의해 예측할 수 있다. 한 예로서 메탄올의 화염 계산하면 다음과 같다.

메탄올의 공기와 연소반응식은



	Moles	C <sub>p</sub>	nC <sub>p</sub>
CO <sub>2</sub>	1	54.3	54.3
H <sub>2</sub> O	2	41.2	82.4
N <sub>2</sub>	5.64	32.7	184.4
		Σ nC <sub>p</sub>	= 321.1

$$T_f = \frac{\Delta H_c}{\Sigma nC_p} + 25 = \frac{638200}{321.1} + 25 = 2286K \quad (11)$$

여기서  $T_f$ 는 화염온도이고,  $\Delta H_c$ 는 알코올류의 순연소열(J/mol) 그리고  $C_p$ 는 열용량(J/mol K)이다.

이와 같은 계산 방법에 의해 메탄올에서 헥산올까지 계산하였고, 이 화염온도를 이용하여 폭발하한계에서의 화염온도를 추산하고자 한다. 폭발하한계에서의 화염온도 예측식은 Buckmaster 등[9]이 제시한 식을 이용하였으며 다음과 같다.

$$\frac{T_\infty}{T_\infty + C_{st, wt \%}} = \frac{298K}{T_f} \quad (12)$$

$$T_{lim} = \left( \frac{T_\infty + Y_\infty}{T_\infty + C_{st, wt \%}} \right) T_f \quad (13)$$

여기서  $T_\infty$ 는 미연소 혼합물의 특성치,  $Y_\infty$ 는 폭발하한계에서의 양론계수,  $C_{st, wt\%}$ 는 알코올 증기와 공기의 혼합물에서 양론중량백분율 그리고  $T_{lim}$ 는 폭발하한계에서의 화염온도이다. 노말알코올에서 폭발하한계에서의 예측된 화염온도는 평균 1078℃(1351K) 됨을 알 수 있다.

#### 4-2. 폭발하한계의 온도의존성에 관한 고찰

폭발하한계에서의 온도의존성을 고찰하기 위해서는 연소열, 폭발한계, 비열 그리고 폭발하한계에서의 화염온도를 이용하여 표현될 수 있다.

$$\frac{L_{25}}{100} \cdot \Delta H_c = C_p(t_{lim} - 25) \quad (14)$$

$$\frac{L_T}{100} \cdot \Delta H_c = C_p(t_{lim} - T) \quad (15)$$

이 두 식에 의해 온도의존성 식은 다음과 같이 표현된다.

$$L_t = L_{25} \left[ 1 - \frac{t-25}{t_{lim}-25} \right] \quad (4)$$

노말 알코올의 폭발하한계에서의 화염평균온도는 1078℃이므로 이 온도를 식에 대입하면 다음과 같은 관계식이 된다.

$$L_t = L_{25} [1 - 9.50 \times 10^{-4} (t - 25)] \quad (16)$$

그동안 알코올류에 대한 연구가 없었으므로 알코올에 대한 폭발하한계의 온도의존성을

고찰하기 위해 Zabetakis[10]가 제시한 파라핀에 적용되는 관계식을 이용하여 비교 고찰하였다.

$$L_i(t) = L_i(25) - 0.182(t - 25)/\Delta H_c \quad (17)$$

이 식은 1기압, 25°C에서 제시한 폭발하한계와 대상물질의 연소열(kJ)를 알면 가연성 물질의 온도의존성을 살펴볼 수 있다. 문헌에 제시된 실험자료를 근거로 본 연구에서 제시한 식과 Zabetakis가 제시한 식을 비교 검토하였다. 메탄올, 에탄올, 부탄올에 대한 폭발하한계의 온도의존성의 문헌값과 예측값을 비교하였다.

메탄올의 폭발하한계의 온도의존성에 대해 본 연구에서 제시한 추산식(Ha 식)에 의한 추산값이 문헌값과 비교하면 결과 A.A.D.가 0.47 vol%이고, Zabetakis식은 A.A.D.가 0.68vol%로서 Ha 식이 문헌값과 더 일치함을 보여주고 있다. 에탄올의 경우에는 역시 Ha 식에 의한 결과가 0.220 vol%이고, Zabetakis식은 0.332 vo,%로써 Ha 식이 향상된 결과 보여주고 있다. 또한 부탄올의 경우는 Ha 식은 0.083 vol%이고, Zabetakis식은 0.115 vol%로서 두식 모두 문헌값과 큰 차이를 보이고 있지 않으나, 본 연구에서 제시한 Ha 식이 추산값과 문헌값의 차이에서 작은 값을 보여 주고 있다. 부탄올이 문헌값과 추산값의 차이가 메탄올이나 에탄올 보다 작게 나타나는 이유는 폭발한계값이 작기 때문이다.

파라핀족화합물 이외의 인화점 및 폭발한계 등에 대해 실험에서 얻은 실험값의 타당성을 검증하기 위해 폭발한계의 온도의존성의 관련식이 필요하다. 지금까지는 Zabetakis의 폭발한계의 온도의존식을 파라핀족화합물뿐만 아니라 다른화합물(방향족, 케톤류, 에스테르류, 에시드류 등)에도 적용하였다. 따라서 파라핀족화합물 이외의 다른화합물에 대한 실험자료의 신뢰성을 평가하기에는 바람직하지 못하므로, 본 연구에서 제시한 식을 알코올류에 적용하므로써 실험자료의 신뢰성을 평가하는데 그만큼 가치 있다고 본다.

## 참 고 문 헌

1. 이수경, 하동명: "최신 화공안전공학", 동화기술(1997).
2. Jones, G.W.: Chem. Rev., *Vol. 22, No. 1*, 1(1938).
3. Zabetakis, M.G., Scott, G.S. and Jones. G.W.: Industrial and Engineering Chemistry, *Vol. 43, No. 9*, 2120(1951).
4. Hustad, J.E. and Sonju, O.K.: Combustion and Flame, *Vol. 71*, 283(1988).
5. Ha, D.M. and Lee, S.K. : J. of Korean Inst. of Fire Science and Engineering, *Vol. 10, No. 2*, 13(1996).
6. Vanderstraenten, B. et al.: J. of Hazardous Materials, *Vol. 56*, 237(1997).
7. 安全工學協會編: "安全工學講座 1, 火災", 海文堂, 日本(1983).
8. Gmehling, J. and Rassmussen, P. : Ind. & Eng. Chem. Fundam., *Vol. 21, No. 2*, 186(1982).
9. Buckmaster, J. and Mikolatis, D.: Combustion and Flame, *Vol. 45*, 109(1982).
10. Zabetakis, G.M.: US Bureau of Mines, Bulletin, 627(1965).