

알코올화합물의 폭발특성 및 화염온도 예측에 관한 연구

하 동 명
세명대학교 산업안전공학과

I. 서 론

가연성물질의 안전한 취급을 위해서는 이들 물질의 가장 기초적인 위험 특성 자료인 폭발한계(화재안전자료)에 대한 지식을 필요로 한다. 발화원이 존재할때 가연성가스와 공기가 혼합하여 일정 농도 범위내에서만 연소가 이루어지는데 이 혼합범위를 폭발(연소)한계(explosive(flammable) limits) 또는 연소범위라 한다¹⁾.

폭발한계의 연구로는 Zabetakis 등²⁾의 파라핀족탄화수소에 대한 연소한계를 연구한 증기중에서 파라핀 탄화수소의 연소한계, Affens 등³⁾의 탄화수소 연료의 연소관련 특성의 상호관계를 연구한 공기중에서 탄화수소 용액의 연소특성치의 연구, Ha⁴⁾에 의한 연구로는 연소상한계와 하한계의 상관관계를 표현한 파라핀 족과 올레핀족 탄화수소 화합물의 폭발상한계 추산에 관한 연구 등이 있다.

우리가 취급하는 유기용제는 수 없이 많고 더욱이 혼합물의 경우는 헤아릴 수가 없으므로 특성치의 상관관계 연구는 너무 방대하다고 할 수 있다. 지금까지는 수많은 물질 가운데 파라핀에 국한하여 많은 연구가 이루어 졌으나 이렇게 수많은 물질에 대한 연구를 방치할 수 없으므로 우선 산업현장 및 화학공정에서 많이 취급하고 있는 알코올류에 대해 폭발특성치들 간의 상관관계와 폭발한계의 온도의존성에 대해 기초적인 연구를 하고자 한다.

II. 폭발한계에 관련된 특성

폭발한계는 온도, 압력, 연소열, 분자량, 불활성가스, 산소농도, 최소발화에너지, 용기의 크기 등과 상관관계가 있음을 여러 문헌들을 통해서 알 수 있으나, 이런 연구가 파라핀에 국한되어 있으므로 보다 체계적이고 일반화되지 못하고 있다.

지금까지는 파라핀화합물에 대한 폭발특성치 간의 연구들을 살펴보면, 최근에는 Hustad 등⁵⁾에 의한 메탄, 부탄, 수소, 일산화탄소의 순수기체 및 혼합기체에 대한 폭발한계의 온도의존성의 연구와 Vanderstraeten 등⁶⁾은 메탄과 공기 혼합물에서 폭발상한계의 온도 및 압력의존성에 대한 연구 등을 들 수 있다. 본 연구에서는 이 연구들을 근거로 지금까지 나온 n-알코올의 실험자료들을 이용하여 폭발한계와 여러 특성의 상관관계를 규명하여 이에 관련된 식을 제시하고, 폭발한계의 온도의존성을 고찰하여 새로운 경험식을 제시하고자 한다.

III. 특성치 간의 상관관계

3-1. 연소열과 탄소수

알코올의 연소 특성치를 파악하기 위해 탄소수 증가에 의한 연소열의 관계를 살펴보면 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$\Delta H_n = 5.640 + 145.32n \quad (1)$$

이 관계식에 의해 예측된 연소열 값과 문헌값을 비교하여 Table 1에 나타내었고, 이 관계식에 의해 추산된 연소열(ΔH_n)은 문헌값과 거의 일치함을 보여주고 있다. 이 일치함을 근거를 여러가지 특성치 상관관계를 살펴볼 수 있는 기초적인 자료로 이용할 수 있다. 또한 SPSS⁷⁾에 의해 통계분석 결과 추산모델의 유용성을 찾을 수 있었다.

Table 1. Comparison between reported and predicted values of heat of combustion with carbon number for n-alcohol

Compounds	Reported data	Predicted data
CH ₃ OH	152.53	150.96
C ₂ H ₅ OH	295.17	296.28
n-C ₃ H ₇ OH	440.68	441.60
n-C ₄ H ₉ OH	587.00	586.93
n-C ₅ H ₁₁ OH	731.48	732.25
n-C ₆ H ₁₃ OH	878.73	877.57
A.A.P.E.*	-	0.3180
A.A.D.**	-	0.9348

$$* A.A.P.E. = \frac{\sum \left| \frac{X_{est.} - X_{exp.}}{X_{exp.}} \right|}{N} \times 100$$

$$** A.A.D. = \frac{\sum |X_{est.} - X_{exp.}|}{N}$$

3-2. 폭발한계와 탄소수

폭발한계와 탄소수의 상관관계에 대해 살펴보면 보면 다음식에 의해 최적화되고 있다.

$$\frac{1}{L} = 0.01019 + 0.14785n \quad (2)$$

또한 폭발상한계와 탄소수의 상관관계에 대해 살펴보면 탄소수에 의한 폭발상한계를 예측할 수 있는 추산식은 다음과 같다.

$$\frac{1}{U} = -0.00526 + 0.03529n - 0.00293n^2 \quad (3)$$

3-3. 폭발하한계와 상한계의 관계

탄소수와 폭발하한계의 관계를 나타내는 최적화된 식 (2)와 탄소수와 폭발상한계의 관계를 나타내는 최적화된 식 (3)로부터 폭발하한계와 상한계의 관계를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{U} = 0.0077 + 0.2414\left(\frac{1}{L}\right) - 0.1340\left(\frac{1}{L}\right)^2 \quad (4)$$

이 추산식에 의한 추산 결과를 문헌값과 비교하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Prediction of upper explosive limits with lower explosive limits for n-alcohol

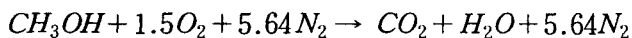
Compounds	LEL _{exp.}	UEL _{exp.}	UEL _{pred.}
CH ₃ OH	6.7	36	39.45
C ₂ H ₅ OH	3.5	19	19.70
n-C ₃ H ₇ OH	2.1	13.5	13.01
n-C ₄ H ₉ OH	1.7	11.3	11.38
n-C ₅ H ₁₁ OH	1.2	10	9.96
n-C ₆ H ₁₃ OH	1.2	10	9.96
A.A.P.E.	-	-	3.0617
A.A.D	-	-	0.80

IV. 화염온도 추산 및 폭발한계의 온도의존성

4-1. 화염온도 추산

본 연구에서는 지금까지 나와 있는 연구를 근거로 폭발한계의 온도의존성을 고찰하기 위해 알코올의 화염온도를 예측하고자 한다. 화염온도의 예측은 다음 식에 의해 예측할 수 있다. 한 예로서 메탄올의 화염 계산하면 다음과 같다.

메탄올의 공기와 연소반응식은



	Moles	C _P	nC _P
CO ₂	1	54.3	54.3
H ₂ O	2	41.2	82.4
N ₂	5.64	32.7	184.4
		Σ nC _P =	321.1

$$T_f = \frac{\Delta H_c}{\Sigma nC_p} + 25 = \frac{638200}{321.1} + 25 = 2286K \quad (5)$$

여기서 T_f : 화염온도

ΔH_c : 알코올류의 순 연소열(J/mol)

C_p : 열용량(J/mol. K)

이와 같은 계산 방법에 의해 메탄올에서 헥산올까지 계산하였고, 이 화염온도를 이용하여 폭발하한계에서의 화염온도를 추산하고자 한다.

폭발하한계에서의 화염온도 예측식은 Buckmaster 등⁸⁾이 제시한 식을 이용하였는데 다음과 같다.

$$\frac{T_\infty}{T_\infty + C_{st, wt \%}} = \frac{298K}{T_f} \quad (6)$$

$$T_{lim} = \left(\frac{T_\infty + Y_\infty}{T_\infty + C_{st, wt \%}} \right) T_f \quad (7)$$

여기서 T_∞ : 미연소 혼합물의 특성치

Y_∞ : 폭발하한계에서의 양론계수

$C_{st, wt \%}$: 알코올 증기와 공기의 혼합물에서 양론증량백분율

T_{lim} : 폭발하한계에서의 화염온도

노말알코올에서 폭발하한계에서의 예측된 화염온도는 평균 1078°C(1351K) 됨을 알 수 있다.

4-2. 폭발한계의 온도의존성

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

$$\frac{L_{25}}{100} \cdot \Delta H_c = C_p (T_{lim} - 25) \quad (8)$$

$$\frac{L_T}{100} \cdot \Delta H_c = C_p (T_{lim} - T) \quad (9)$$

이 두 식에 의해 온도의존성 식은 다음과 같이 표현된다.

$$L_T = L_{25} \left[1 - \frac{T-25}{T_{lim}-25} \right] \quad (10)$$

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

$$L_T = L_{25} [1 - 9.50 \times 10^{-4} (T - 25)] \quad (11)$$

그동안 알코올류에 대한 연구가 없었으므로 알코올에 대한 폭발하한계의 온도의 존성을 고찰하기 위해 Zabetakis⁹⁾가 제시한 파라핀에 적용되는 관계식을 이용하여 고찰하였으며, Zabetakis 식은 다음과 같다.

$$L_i(t) = L_i(25) - 0.182(t-25)/\Delta H_c \quad (12)$$

이 식은 1기압, 25℃에서 제시한 폭발하한계와 대상물질의 연소열(kJ)를 알면 가연성 물질의 온도의존성을 살펴볼 수 있다.

문헌에 제시된 실험자료를 근거로 본 연구에서 제시한 식과 Zabetakis가 제시한 식을 비교검토하여 메탄올, 에탄올, 부탄올에 대한 폭발하한계의 온도의존성의 문헌값과 예측값을 비교하여 그가운데 Table 3에 메탄올에 대한 결과를 나타내었다.

Table 3. Comparison of literature and predicted values for temperature dependence of LEL of methanol

Temp.(℃)	LEL _{exp.} (vol%)	Zabetakis	Ha
25	6.70	6.70	6.70
100	5.80	6.33	6.22
200	4.81	5.83	5.59
250	4.62	5.58	5.27
300	4.44	5.33	4.95
A.A.D.	-	0.680	0.472

메탄올의 폭발하한계의 온도의존성에 대해 본 연구에서 제시한 추산식에 의한 추산값이 문헌값과 비교하여 Zabetakis가 제시한 식보다 훨씬 작은 차이를 보이고 있다. 에탄올의 경우에는 제시한 추산식에 의한 추산값과 Zabetakis가 제시한 식에 의한 추산값이 평균 0.11vol% 정도 차이를 나타내었다. 부탄올의 경우는 추산식에 의한 추산값과 Zabetakis가 제시한 추산식에 의한 추산값이 문헌값과 큰 차이를 보이고 있지 않으나, 본 연구에서 제시한 추산식이 평균 0.083vol%로 작은 값을 보여 주고 있다. 부탄올이 문헌값과 추산값의 차이가 메탄올이나 에탄올 보다 작게 나타나는 이유는 폭발하한계값이 작기 때문이다.

파라핀화합물 이외의 인화점 등을 실험에서 얻은 실험값의 타당성을 검증하기 위해 폭발하한계의 온도의존성의 관련식이 필요한데 지금까지는 Zabetakis의

온도의존식을 파라핀뿐만 아니라 다른화합물에도 적용하였다. 따라서 파라핀 이외의 실험자료의 신뢰성을 평가하기에는 바람직 하지 못하므로, 본 연구에서 제시한 식을 알코올류에 적용하므로써 실험자료의 신뢰성을 평가하는데 그만큼 가치 있다고 사료되며, 이 연구를 기초로 하여 다른화합물의 특성연구에도 기대한다.

감사

본 연구는 1997년도 학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으므로, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 이수경, 하동명: “최신 화공안전공학”, 동화기술 (1997).
2. Zabetakis, M.G., Scott, G.S. and Jones. G.W.: “Limits of Flammability of Paraffin Hydrocarbons in Air”, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 43, No. 9, pp. 2120~2124(1951).
3. Affens, W.A. and McLaren, G.W.: “Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air”, J. Chem. Eng. Data, Vol. 17, No. 4, pp. 482~488(1972).
4. 하동명: “수치모사에 의한 파라핀족 탄화수소의 연소상한계의 예측”, 한국 산업안전학회지, Vol. 8, No. 3, pp. 50~55(1993).
5. Hustad, J.E. and Sonju, O.K.: “Experimental Studies of Lower Flammability Limits of Gases and Mixtures of Gases at Elevated Temperature”, Combustion and Flame, Vol. 71, pp. 283~294(1988).
6. Vanderstraenten, B. et al.: “Experimental Study of the Pressure and Temperature Dependence on the Upper Flammability Limit of Methane/Air Mixtures”, J. of Hazardous Materials, Vol. 56, pp. 237~246(1997).
7. 정충영, 최이규: “SPSS WIN을 이용한 통계분석”, 무역경영사(1997).
8. Buckmaster, J. and Mikolatis, D.: “A Flammability-Limit Model Upward Propagation through Lean Methane/Air in a Standard Flammability Tube”, Combustion and Flame, Vol. 45, pp. 109-119(1982).
9. Zabetakis, G.M.: “Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors”, US Bureau of Mines, Bulletin(1965).