

## 케톤류의 폭발 특성 및 폭발한계의 온도의존성

하동명, 이수경\*

세명대학교 산업안전공학과, 서울산업대학교 안전공학과\*

### Temperature Dependence of Explosive Limits and Explosive Characteristics for Ketones

Dong-Myeong Ha and Su-Kyung Lee\*

Dept. of Industrial Safety Eng., Semyung Univ., Jecheon 390-711, Korea

Dept. of Safety Eng., Seoul National Univ. of Technology, Seoul 139-743, Korea\*

#### 1. 서론

연소특성은 인화성용제들(석유류 및 알코올류 등)의 취급, 저장, 수송에서 포함되어 있는 잠재 위험성을 평가할 때 고려된다. 여러 연소특성 가운데 폭발한계(explosive limits)는 가연성물질(가스 및 증기)을 다루는 공정 설계 시 고려해야 할 중요한 변수로써, 발화원이 존재할 때 가연성가스와 공기가 혼합하여 일정 농도범위 내에서만 연소가 이루어지는 혼합범위를 말한다<sup>1)</sup>.

산업현장의 건조기(ovens)와 같은 장치에서 공정을 마치고 가연성가스나 증기를 배출할 경우 폭발하한계 농도 이하로 희석하여 배출시킨다. 이때 안전 조작을 위해 폭발하한계의 온도의존성에 대한 정보가 필요하다. 또한 위험물을 충전하거나 제거할 때 발생할 수 있는 위험은 불활성가스가 없는 저장조에서 가연성 혼합기체의 증기상에서 폭굉 및 과압(over pressure)이 발생할 수 있고, 저장조의 밸브 등으로부터 가연성 증기 및 기체방출의 경우 개방계 폭굉 및 Jet-fire가 발생할 수 있으며, 저장조에 가연성 물질의 충전 혹은 제거 시 호스 혹은 파이프 파열로 인한 가연성 액체의 증발 및 방출의 경우 Pool-fire 및 가연성 증기운이 발생할 수 있다. 대부분 저장조에 가연성물질의 충전 혹은 제거는 대기압에서 행하여지고 있으나, 수송, 저장 때로는 조작할 때 대기압이 아닌 다른 조건에서 행하는 경우 폭발한계의 변화를 초래할 수 있으므로 이에 대한 자료 역시 필요하다.

폭발한계의 대한 대부분의 연구는 순수물질 가운데에서도 탄화수소에 국한된 연구가 많이 이루어지고 있다. 산업현장에서 취급하는 유기용제는 그 종류가 다양하며, 혼합물의 경우는 더욱 다양하여 특성치의 상관관계 연구는 너무 방대하다고 할 수 있다. 따라서 이에 대한 연구는 화재 및 폭발을 예방하기 위해서 반드시 필요로 하고 있다.

그 동안 문헌에 발표된 여러 이론과 문헌자료(실험자료)를 고찰하여 수학적 및 통계적 그리고 열역학적 방법론에 의해 알코올류의 폭발의 특성치 간의 상호관계 및 폭발한계의 온도의존성을 연구한 바 있다<sup>2)</sup>. 따라서 본 연구에서는 이를 근거로 케톤류에 대한 폭발특성치 및 화염온도 예측에 의한 폭발한계의 온도의존성을 연구하고자 한다. 여기서 제시한 방법론(methodology)을 이용하여 실험에서 찾고자하는 다른 케톤류의 폭발특성자료에 도움을 주고, 케톤류의 산화, 발

화, 연소의 공정에 기초적인 자료로 사용되도록 한다. 또한 이 방법론에 의해 그동안 실험자료가 제시되어 있지 않는 다른 작용기에 해당되는 물질의 화재, 폭발특성치를 예측하는 방법으로 사용할 수 있도록 하는데 목적이 있다.

## 2. 탄소수와 연소열의 관계

탄소수 변화에 따른 노말알킬케톤류의 연소특성의 규칙성을 살펴보고자 한다. 일반적으로 이들 관계를 살펴보기 위해서는 수학적 방법을 적용한다. 탄소수 변화에 따른 노말알킬케톤류의 연소열의 관계를 graphical method로 살펴보면 선형(linear) 형태임을 알 수 있다. 선형관계의 모델을 설정하여 최소자승법(least square method)에 의해 모델의 상수를 data로부터 계산한다<sup>3)</sup>. 계산을 통해 다음과 같은 최적화된 관계식을 얻었다.

$$\Delta H_c = 245.72 + 148.28n \quad (1)$$

여기서  $\Delta H_c$ 는 연소열이고,  $n$ 은 탄소수이다.

식 (1)에 의해 추산된 연소열 값과 문헌값<sup>4)</sup>을 비교하여 Table 1에 나타내었다. 추산식에 의해 추산된 연소열( $\Delta H_c$ )과 문헌값은 거의 일치함을 보여주고 있다. 이를 근거로 여러가지 폭발특성치 간의 상관관계를 살펴볼 수 있는 기초적인 자료 이용한다.

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

Compounds	Reported data [kcal/mol]	Predicted data [kcal/mol]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	395.5	394.0
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	542.1	542.3
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	688.2	690.6
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	834.1	838.8
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	991.9	987.1
A.A.P.E.	-	0.4114
A.A.D	-	2.9120

추산값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 역시 통계학에서 많이 사용하는 A.A.P.E.(average absolute percent error)와 A.A.D.(average absolute deviation)을 사용하였다<sup>6,7)</sup>.

$$A.A.P.E. = \sum \frac{|H_{Cest.} - H_{Cexp.}|}{H_{Cexp.}} \times 100 \quad (2)$$

$$A.A.D. = \sum \frac{|H_{Cest.} - H_{Cexp.}|}{N} \quad (3)$$

여기서  $H_{Cest.}$ 는 추산식에 의해 추산된 폭발한계값이고,  $H_{Cexp.}$ 는 문헌에 의한 폭발한계값이며, 그리고 N은 자료수이다.

여기서 2-헵타논( $C_7H_{14}O$ )은 연소열에 대한 값이 제시되어 있지 않아 Cardozo<sup>5)</sup>가 제시한 방법을 이용하여 예측된 값으로, 예측방법을 간략히 소개하면 다음과 같다.

$$N = N_c + \sum_i \Delta N_i \quad (4)$$

여기서  $N_c$ 는 화합물의 총 탄소수이고,  $\sum_i \Delta N_i$ 는 화합물 구조에 따른 보정값이다. 따라서 식 (4)의 N값을 계산되면 다음 식에 대입하여 연소열을 예측하게 된다.

$$\Delta H_c = -198.42 - 615.14N \quad (5)$$

식 (4)와 (5)를 이용하여 예측된 2-헵타논의 연소열 값은 991.9kcal/mol로서 이를 본 연구에 이용하고자한다.

### 3. 폭발하한계와 연소열

일반적으로 화염에는 그 이하의 온도는 없다고 하는 최저온도가 있고, 그 값은 탄화수소화합물 등에서 약 1200℃가 된다. 이와 같은 단열화염온도(Adiabatic Flame Temperature)의 한계가 생기는 이유는 탄화수소의 폭발하한계와 연소열에 관계를 이용한 Burgess-Wheeler법칙으로 설명이 가능하다. 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.

이 법칙은 폭발하한계에 있어서 발생하는 열량은 연료의 종류에 관계없이 동일하다. 따라서 그것에 관계되는 화염온도는 일정하고 동시에 최저가 되기 때문이다. Burgess-Wheeler법칙에 의하면 연소열과 폭발한계의 관계는 다음과 같다.

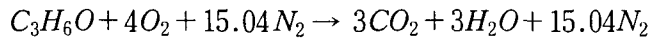
본 연구에서도 노말알킬케톤류의 연소특성의 규칙성을 살펴보기 위해 폭발하한계와 연소열의 관계를 식 (6)와 같이 나타낼 수 있었다. 이 식에 의한 연소열의 추산값은 문헌값과 비교한 결과 평균 3.38%의 차이로서 서로 상관관계가 있음을 알 수 있다.

$$(\Delta H_c) \times (LEL) = 1039 \quad (6)$$

### 4. 화염온도 추산

노말알킬케톤류의 폭발하한계의 온도의존성을 고찰하기 위해 우선 지금까지 발표된 여러 이론 및 실험자료를 이용하여 화염온도를 예측하고자 한다. 화염온도의 예측은 다음 식으로 예측할 수 있다. 노말알킬케톤류의 하나인 아세톤의 화염온도를 예측하면 다음과 같다.

아세톤의 공기와 연소반응식은



	Moles	C <sub>P</sub>	nC <sub>P</sub>
CO <sub>2</sub>	3	54.3	162.9
H <sub>2</sub> O	3	41.2	123.6
N <sub>2</sub>	15.04	32.7	491.8
		Σ nC <sub>P</sub> = 778.3	

$$T_f = \frac{\Delta H_c}{\Sigma nC_p} + 298 = \frac{1659000}{778.3} + 298 = 2430K \quad (7)$$

여기서  $T_f$  : 화염온도

$\Delta H_c$  : 아세톤류의 순 연소열(J/mol)

$C_p$  : 열용량(J/mol K)

이와 같은 계산 방법에 의해 아세톤에서 2-헵타논까지의 화염온도를 계산하였고, 이 화염온도를 이용하여 폭발하한계에서의 화염온도를 추산하고자 한다.

폭발하한계에서의 화염온도 예측식은 Buckmaster 등<sup>6)</sup>이 제시한 식을 이용하였는데 다음과 같다.

$$\frac{T_\infty}{T_\infty + C_{st, wt \%}} = \frac{298K}{T_f} \quad (8)$$

$$T_{lim} = \left( \frac{T_\infty + Y_\infty}{T_\infty + C_{st, wt \%}} \right) T_f \quad (9)$$

여기서  $T_\infty$  : 미연소 혼합물의 특성치

$Y_\infty$  : 폭발하한계에서의 양론계수

$C_{st, wt \%}$  : 알킬케톤류의 증기와 공기의 혼합물에서 양론중량백분율

$T_{lim}$  : 폭발하한계에서의 화염온도

노말알킬케톤에서 폭발하한계에서의 예측된 화염온도는 평균 1109°C(1382K)이다.

## 5. 폭발하한계의 온도의존성

폭발하한계에서의 온도의존성을 고찰하기 위해서는 연소열, 폭발하한계, 비열 그리고 폭발하한계에서의 화염온도를 이용하여 표현될 수 있다<sup>7)</sup>.

$$\frac{L_{25}}{100} \cdot \Delta H_c = C_p(t_{lim} - 25) \quad (10)$$

$$\frac{L_T}{100} \cdot \Delta H_c = C_p(t_{lim} - T) \quad (11)$$

이 두 식에 의해 온도의존성 식은 다음과 같이 표현된다.

$$L_T = L_{25} \left[ 1 - \frac{t-25}{t_{lim}-25} \right] \quad (12)$$

노말알킬케톤류의 폭발하한계에서의 화염평균온도는 1109°C이므로 이 온도를 식 (12)에 대입하면 다음과 같은 관계식이 된다.

$$L_T = L_{25} [1 - 9.23 \times 10^{-4}(t-25)] \quad (13)$$

그 동안 노말알킬케톤류에 대한 폭발하한계의 온도의존성에 관한 연구가 없었으므로 온도의존성을 고찰하기 위해 파라핀족탄화수소의 폭발하한계의 온도의존성 관계식인 Zabetakis 식<sup>8)</sup>을 적용하였으며, 다음과 같다.

$$L_i(t) = L_i(25) - 0.182(t-25)/\Delta H_c \quad (14)$$

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

Table 2에 아세톤의 폭발하한계의 온도의존성 문헌자료<sup>9)</sup>를 본 연구에서 제시한 식과 Zabetakis가 제시한 식을 비교하여 결과를 나타내었다.

**Table 2.** Comparison of literature and predicted values for temperature dependence of LEL of acetone

Temp.(°C)	LEL <sub>exp.</sub> (vol%)	Zabetakis	Ha
25	2.6	2.6	2.6
100	2.4	2.46	2.42
200	2.0	2.27	2.18
A.A.D.	-	0.110	0.067

아세톤의 경우 본 연구에서 제시한 추산식(Ha 식이라함.)에 의한 예측값이 실험값과 비교하여 Zabetakis가 제시한 식 보다 0.04 vol% 정도 줄어서 실험값과 일치함을 보여 주고 있다. 따라서 아세톤의 폭발하한계의 온도의존성에 대해 본 연구에서 제시한 추산식에 의한 추산값이 문헌값과 비교한 결과, Zabetakis가 제시한 식보다 작은 차이를 보이고 있다.

지금까지는 순수물질의 폭발하한계의 온도의존성 및 혼합용제의 인화점을 예측할 경우 일반적으로 Zabetakis 식을 적용해 왔다. 그러나 본 연구에서 제시한 방법론에 의해 폭발하한계의 온도의존성 결과를 보면, Zabetakis 식은 파라핀족탄화수소에 적용하는 식으로써 다른 화합물 및 혼합물에 적용하기는 약간의 무리가 있다고 본다. 따라서 파라핀족탄화수소 이외의 실험자료의 신뢰성을 평가하기에는 바람직하지 못하므로, 본 연구에서 제시한 식을 알킬케톤류에 적용하므

로서 실험자료의 신뢰성을 평가하는데 그 만큼 가치 있다고 사료되며, 본 연구를 기초로 하여 다른 화합물의 폭발 특성 연구에도 기대한다.

### 참고문헌

1. 이수경, 하동명 : “최신 화공안전공학”, 동화기술(1997).
2. 하동명 : “가연성물질의 폭발한계에 관한 연구 -알코올 화합물의 폭발특성치 및 폭발한계의 온도의존성 예측-”, 한국산업안전학회지, Vol. 14, No. 1, pp. 93~100(1999).
3. 하동명 : “파라핀족탄화수소의 폭발한계의 온도의존성 예측”, 한국산업안전학회지, Vol. 15, No. 3, pp. 71~77(2000).
4. R.H. Perry and D.W. Green : “Perry’s Chemical Engineers’ Handbook”, 7th ed., McGraw-Hill(1997).
5. R.D. Cardozo : “ Prediction of the Enthalpy of Combustion of Organic Compounds”, AIChE Journal, Vol. 32, No. 2, pp. 844~847(1986).
6. J. Buckmaster and D. Mikolatis : “A Flammability-Limit Model Upward Propagation through Lean Methane/Air in a Standard Flammability Tube”, Combustion and Flame, Vol. 45, pp. 109~119(1982).
7. D. Drysdale : “An Introduction to Fire Dynamics”, John Wiley and Sons(1985).
8. M.G. Zabetakis : “Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors”, US Bureau of Mines, Bulletin(1965).
9. P.E. Cote and J.L. Linville : “Fire Protection Handbook”, NFPA, Quincy, Massachusetts(1991).