

노말알킬케톤류의 화염온도 예측 및 폭발한계의 온도의존성

하 동 명, 이 수 경*

세명대학교 산업안전공학과, 서울산업대학교 안전공학과*

I. 서 론

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 말한다¹⁾.

산업현장의 건조기(ovens)와 같은 장치에서 공정을 마치고 가연성가스나 증기를 배출할 경우 폭발하한계 농도 이하로 희석하여 배출시킨다. 이때 안전 조장을 위해 폭발하한계의 온도의존성에 대한 정보가 필요하다. 또한 위험물을 충전하거나 제거할 때 발생할 수 있는 위험으로 불활성가스가 없는 저장조에서는 가연성혼합기체의 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.

산업현장에서 취급하는 유기용제는 수 없이 많고 더욱이 혼합물의 경우는 헤아릴 수가 없다. 지금까지는 수많은 물질 가운데 대부분 탄화수소에 국한되어 화재폭발 특성 연구가 이루어졌다. 본 연구에서 탄화수소 이외에 산업현장 및 화학공정에서 많이 취급하고 있는 노말알킬케톤류에 대해 화염온도를 예측하여 폭발한계의 온도의존성을 연구하고자 한다.

II. 폭발한계에 관련된 특성

폭발한계는 온도뿐만 아니라 압력, 연소열, 분자량, 불활성가스, 산소농도, 최소발화에너지, 용기의 크기 등과 영향을 받고 있음을 여러 문헌²⁾들을 통해서 알

수 있으나, 이런 연구가 파라핀에 국한되어 있으므로 보다 체계적이고 일반화되지 못하고 있다.

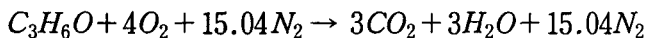
폭발한계에 영향을 주는 인자에 관한 연구를 살펴보면, Zabetakis 등³⁾은 일부 파라핀족탄화수소에 대해 연소한계의 온도의존성에 관한 실험적 연구를 하였고, Gmehling 등⁴⁾은 3성분계혼합물의 인화점 예측을 위해 Zabetakis의 폭발하한계의 온도의존식을 적용한 바 있다. Hustad 등⁵⁾은 메탄, 수소, 일산화탄소 등과 공기와의 혼합기체에 대한 폭발하한계의 온도의존성에 관한 연구를 하였고, Vanderstraeten 등⁶⁾은 메탄과 공기 혼합물에서 폭발상한계의 온도 및 압력의존성에 대한 연구를 하였다. 최근에 하⁷⁾는 알코올화합물의 폭발한계 온도의존성에 관한 새로운 이론과 관계식을 제시한 바 있다.

본 연구에서는 노말알킬케톤류에 대해 연소특성 및 열역학적 자료를 이용하여 폭발하한계에서 양론적계수와 화염온도를 계산하여, 폭발하한계의 온도의존성을 예측할 수 있는 새로운 경험식을 제시하고자 한다.

III. 화염온도 추산

노말알킬케톤류의 폭발하한계의 온도의존성을 고찰하기 위해 우선 지금까지 발표된 여러 이론 및 실험자료를 이용하여 화염온도를 예측하고자 한다. 화염온도는 다음과 같은 식으로 예측할 수 있으며, 노말알킬케톤류의 하나인 아세톤의 화염 계산하면 다음과 같다.

아세톤의 공기와 연소반응식은



	Moles	C _p	nC _p
CO ₂	3	54.3	162.9
H ₂ O	3	41.2	123.6
N ₂	15.04	32.7	491.8
		Σ nC _p = 778.3	

$$T_f = \frac{\Delta H_c}{\Sigma nC_p} + 298 = \frac{1659000}{778.3} + 298 = 2430K \quad (1)$$

여기서 T_f : 화염온도

ΔH_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 등⁸⁾이 제시한 식을 이용하였으며, 다음과 같다.

$$\frac{T_{\infty}}{T_{\infty} + C_{st, wt \%}} = \frac{298K}{T_f} \quad (2)$$

$$T_{lim} = \left(\frac{T_{\infty} + Y_{\infty}}{T_{\infty} + C_{st, wt \%}} \right) T_f \quad (3)$$

여기서 T_{∞} : 미연소 혼합물의 특성치

Y_{∞} : 폭발하한계에서의 양론계수

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

T_{lim} : 폭발하한계에서의 화염온도

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

IV. 폭발하한계의 온도의존성

폭발하한계에서의 온도의존성을 고찰하기 위해서는 연소열⁹⁾, 폭발하한계, 비열 그리고 폭발하한계에서의 화염온도를 이용하여 표현될 수 있다.

$$\frac{L_{25}}{100} \cdot \Delta H_c = C_p(t_{lim} - 25) \quad (4)$$

$$\frac{L_t}{100} \cdot \Delta H_c = C_p(t_{lim} - t) \quad (5)$$

이 두 식에 의해 온도의존성 식은 다음과 같이 표현된다.

$$L_t = L_{25} \left[1 - \frac{t - 25}{t_{lim} - 25} \right] \quad (6)$$

노말알킬케톤류의 폭발하한계에서의 화염평균온도는 1109℃를 식 (6)에 대입하면 다음과 같은 관계식이 된다.

$$L_t = L_{25} [1 - 9.23 \times 10^{-4} (t - 25)] \quad (7)$$

그 동안 노말알킬케톤류에 대한 폭발하한계의 온도의존성에 관한 연구가 없었으므로 온도의존성을 고찰하기 위해 파라핀족탄화수소의 폭발하한계의 온도의존성 관계식인 Zabetakis 식을 적용하였으며, Zabetakis 식은 다음과 같다.

$$L_i(t) = L_i(25) - 0.182(t - 25) / \Delta H_c \quad (8)$$

식 (8)은 1기압, 25℃에서 제시한 폭발하한계와 대상물질의 연소열(kJ)를 알면 가연성 물질의 온도의존성을 살펴볼 수 있다.

아세톤의 폭발하한계 온도의존성의 문헌자료를 본 연구에서 제시한 식과 Zabetakis가 제시한 식에 의한 예측값들과 비교한 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Comparison of literature and predicted values for temperature dependence of LEL of acetone

Temp.(°C)	LEL _{exp.} (vol%)	Zabetakis	Ha
25	2.6	2.60	2.60
100	2.4	2.46	2.42
200	2.0	2.27	2.18
A.A.D.	-	0.110	0.067

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 인화성혼합용제의 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 적용함으로써 실험자료의 신뢰성을 평가하는데 그만큼 가치 있다고 사료되며, 이 연구를 기초로 하여 다른 화합물의 특성연구에도 기대한다.

참 고 문 헌

1. 이수경, 하동명: "최신 화공안전공학", 동화기술(1999).
2. Drysdale, D.: "An Introduction to Fire Dynamics", John Wiley and Sons(1985)
3. Zabetakis, M.G., Scott, G.S., Jones. G.W.: I & EC, Vol. 43(9), 2120(1951).
4. Gmehling, J., Rassmussen, P.: I & EC Fundam., Vol. 21(2), 186(1982).
5. Hustad, J.E., Sonju, O.K.: Combustion and Flame, Vol. 71, 283(1988).
6. Vanderstraeten, B. et al.: J. of Hazardous Materials, Vol. 56, 237(1997).
7. 하동명 : 한국산업안전학회지, Vol. 14(1), 93(1999).
8. Buckmaster, J., Mikolatis, D.: Combustion and Flame, Vol. 45, 109(1982).
9. Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E.: "The Properties of Gases and Liquids", 3rd ed., McGraw-Hill(1988).