

# 연소열에 의한 폭굉하한계 예측

하동명 · 최용찬\*

세명대학교 안전공학과 · \*세명대학교 대학원 환경안전시스템공학과

## 1. 서 론

일반적으로 탄화수소를 비롯해 가연성물질은 쉽게 연소하거나 폭발한다. 특히 가스는 공정에서 가연성물질을 취급에 있어 밸브의 조작실수, 배관접합부파손 등으로 인해 누출된 물질이 주위에 공기와 혼합하여 착화원에 의해 화재 및 폭발이 발생할 수도 있으며, 또한 유해물질 상태로 유출되어 인명에 피해를 주는 경우도 있다.

산업현장에서 화재 및 폭발의 위험을 최소화하기 위해서는 공정의 안전과 최적화 조작이 이루어 져야 하는데, 이를 위해 우선 작업 조건하에서 취급물질의 연소 특성치 파악이 필요하다<sup>1)</sup>.

가연성가스나 미세한 방울이 폭발범위 안에서 공기와 함께 혼합될 때 연소나 폭발을 하게 된다. 폭발범위 안에서도 일정한 범위에서는 폭굉으로 전이된다. 탄화수소의 폭굉에 관한 자료는 가치 있는 안전 정보를 제공한다. 특히 증기운 폭발인 경우 폭굉에 대한 지식은 더욱 필요하다.

본 연구에서는 산업현장에서 용제 및 냉매로 사용되고 있는 가연성물질에 대해 연소열과 폭굉하한계(LDL : Lower Detonation Limits)의 관계를 규명하고, 연소열에 의한 폭굉하한계를 예측할 수 있는 새로운 예측식을 제시하고자 한다. 여기서 제시한 방법론을 이용하여 실험에서 찾고자하는 다른 가연성 가스나 증기의 폭굉하한계 자료에 도움을 주고, 또한 다른 가연성가스 나 증기의 화재 및 폭발 특성치를 예측하는 방법으로 이용하는데 목적이 있다.

## 2. 연소열과 폭굉하한계

연소열은 일반적으로 총연소열(Gross Heat of Combustion)과 순연소열(Net Heat of Combustion)로 나타낼 수 있다. 총연소열과 순연소열의 차이는 물의 응축열이다. 화재 및 폭발 안전의 관점에서는 순 연소열이 총 연소열 보다 중요하다. 이는 화재에서 형성된 물이 수증기 상태이기 때문이다.

일반적으로 연소열은 문헌<sup>2,3)</sup>에서 얻을 수 있으나, 이들 문헌에서도 연소열 값을 얻지 못할 경우 추산식을 이용하여 얻을 수 있다. 모든 유기화합물에 널리 적용될 수 있는 추산식으로 Cardozo 방식<sup>4)</sup>이 있다.

또한 최근에는 Hanley<sup>5)</sup>에 의해 여러 유기화합물의 연소열을 예측할 수 있는 식이 제시되었다

그 동안 연소열을 이용하여 폭발 특성치가 활발이 진행되고 있다. 그 가운데 연소열에 의한 폭발한계 예측, 폭발하한계의 온도의존성 예측 등이 연구되고 있다. 최근에는 연소열에 의한 폭발하한계의 관계를 고찰한 문헌도 제시되고 있는데 이 가운데 Suzuki<sup>6)</sup>는 유기화합물에 대해 다음과 같은 관계식을 제시하였다.

$$LEL(\text{vol}\%) = 1.80 - 3.42 \left( \frac{1}{\Delta H_c} \right) + 0.569 \Delta H_c + 0.0538 \Delta H_c^2 \quad (1)$$

Hshieh는 유기실리콘화합물에 대해 연소열에 의한 폭발하한계 추산식을 다음과 같이 제시한 바 있다<sup>7)</sup>.

$$LEL(\text{vol}\%) = -0.3822 + 11456.2246(-\Delta H_c)^{-0.7972} \quad (2)$$

그러나 폭굉하한계에 대한 실험 자료와 연구 문헌은 그리 많지 않은 편이다. Nettleton은 가연성 몇몇 가연성 가스에 대해 밀폐계와 개방계에 대한 폭굉한계자료를 제시하였으며, 또한 완전 연소시 산소의 양론 계수를 이용한 폭굉한계 예측식을 제시하였다<sup>8)</sup>.

$$\log \Phi_l = 1.08 \log \Phi_{st} - 0.84 \quad (3)$$

$$\log \Phi_u = 1.06 \log \Phi_{st} + 0.64 \quad (4)$$

여기서  $\Phi_l$ 은 폭굉하한계이고,  $\Phi_u$ 는 폭굉상한계이다.

최근에 Hanley는 연소열과 폭굉한계의 관계를 다음과 같이 제시하였다<sup>5)</sup>.

$$LDL = 12.9 \Delta H_c^{-1} \quad (5)$$

여기서 LDL은 폭굉하한계,  $\Delta H_c$ 는 연소열(kca/mol)이다.

### 3. 연소열에 의한 폭굉하한계 예측

#### 3.1. 폭굉하한계 예측모델

가연성물질의 연소열과 폭굉하한계의 문헌 자료를 분석 고찰한 결과 연소열과 폭굉하한계가 서로 상관 관계가 있음을 알 수 있었다. 따라서 연소열에 의한 폭발하한계 예측이 가능할 것으로 사료되어 다음과 같은 관계식들을 이용하여 최적화 된 추

산 모델을 제시하고자 한다. 본 연구에서 제시된 모델들은 다음과 같다.

$$LDL = a + b \frac{1}{\Delta H_c} \quad (6)$$

$$LDL = a + b \frac{1}{\Delta H_c} + c \frac{1}{\Delta H_c^2} \quad (7)$$

$$LDL = a + b \frac{1}{\Delta H_c} + c \Delta H_c \quad (8)$$

$$LDL = a + b \frac{1}{\Delta H_c} + c \Delta H_c + d \Delta H_c^2 \quad (9)$$

### 3.2. 예측값과 문헌값의 비교 방법

추산값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 A.A.P.E.(Average Absolute Percent Error)와 A.A.D.(Average Absolute Deviation)을 사용하였다<sup>9,10)</sup>.

또한 통계 분석을 위해 결정 값의 표준오차와 표본 결정계수를 사용하였다<sup>11)</sup>.

$$S = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-1}} \quad (10)$$

$$r^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (11)$$

여기서 S는 결정값의 표준오차,  $r^2$ 는 표본 결정계수, SSR은 회귀에 의한 제곱합 (Sum of Squares due to Regression), SST는 SSR과 잔차에 의한 제곱합 (Sum of Squares due to Residual Error)의 합이다.

## 4. 예측식에 의한 결과 및 고찰

가연성물질의 연소열과 폭굉하한계의 관계를 규명하기 위해 Graphical 방법에 의해 여러 모델을 이용하여 수학적 및 통계적인 방법으로 다음과 같은 최적화된 모델을 얻었으며, 모델은 다음과 같다.

$$LDL = 2.039 + 3973.865 \frac{1}{\Delta H_c} - 7.496 \times 10^{-4} (\Delta H_c) + 9.021 \times 10^{-8} (\Delta H_c)^2 \quad (12)$$

Table 1. Fire and explosion properties for flammable substances

| No | Compounds | Formula                          | LFL (vol%) | LDL (vol%) | Flash point(°C) | $\Delta H_c$ (kJ/mol) | (O <sub>2</sub> moles) Cst | LDL <sub>T</sub> (°C) |
|----|-----------|----------------------------------|------------|------------|-----------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|
| 1  | Ethane    | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>    | 3.0        | 2.87       | Gas             | 1560.7                | (3.5)<br>0.0566            | -135.79               |
|    |           |                                  | 3.0        |            | -135            | 1428.6                |                            |                       |
|    |           |                                  | 3.0        |            | -135.15         | 1416.0                |                            |                       |
| 2  | Propane   | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>    | 2.1        | 2.57       | Gas             | 2219.2                | (5)<br>0.0403              | -101.19               |
|    |           |                                  | 2.1        |            | -104            | 2019.2                |                            |                       |
|    |           |                                  | 2.2        |            | -104.15         | 2041.6                |                            |                       |
| 3  | Butane    | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>   | 1.8        | 1.98       | -60             | 2877.6                | (6.5)<br>0.0313            | -72.55                |
|    |           |                                  | 1.8        |            | -60             | 2657.3                |                            |                       |
|    |           |                                  | 1.9        |            | -60.15          | 2662.2                |                            |                       |
| 4  | n-Octane  | n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> | 0.95       | 1.45       | 13              | 5512.0                | (12.5)<br>0.0165           | 20.92                 |
|    |           |                                  | -          |            | -               | 5074.2                |                            |                       |
|    |           |                                  | 0.8        |            | 12.85           | 5118.6                |                            |                       |
| 5  | Ethene    | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>    | 2.7        | 3.32       | Gas             | 1411.2                | (3)<br>0.0654              | -144.79               |
|    |           |                                  | 2.7        |            | -121            | 1323.0                |                            |                       |
|    |           |                                  | 2.7        |            | -121.15         | 1371.7                |                            |                       |
| 6  | Propene   | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>    | 2.4        | 3.55       | Gas             | 2058.0                | (4.5)<br>0.0446            | -101.35               |
|    |           |                                  | 2.4        |            | -108            | 1925.7                |                            |                       |
|    |           |                                  | 2.1        |            | -108.15         | 1927.8                |                            |                       |
| 7  | Acetylene | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>    | 2.5        | 4.20       | Gas             | 1301.1                | (2.5)<br>0.0775            | -119.48               |
|    |           |                                  | 2.5        |            | -               | 1257.0                |                            |                       |
|    |           |                                  | -          |            | -               | -                     |                            |                       |
| 8  | Benzene   | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>    | 1.3        | 1.60       | -11             | 3301.2                | (7.5)<br>0.0272            | -9.09                 |
|    |           |                                  | 1.4        |            | -11             | -                     |                            |                       |
|    |           |                                  | 1.2        |            | -11.15          | 3174.6                |                            |                       |
| 9  | Ethanol   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 3.3        | 5.1        | 13              | 1366.8                | (3)<br>0.0654              | 17.67                 |
|    |           |                                  | -          |            | -               | 1235.0                |                            |                       |
|    |           |                                  | 3.3        |            | 12.85           | 1278.8                |                            |                       |
| 10 | Hydrogen  | H <sub>2</sub>                   | 4.0        | 18.3       | Gas             | 8.468                 | (0.5)<br>0.2958            | -257.58               |
|    |           |                                  | -          |            | -               | 241.8                 |                            |                       |
|    |           |                                  | -          |            | -               | -                     |                            |                       |

본 연구에서 사용된 가연성물질의 화재 및 폭발 특성치인 연소열, 폭발하한계, 완

전연소시 산소몰수, 인화점, 폭발하한계에서의 인화점을 계산하여 Table 1에 나타내었다.

예측식에 의한 예측값과 문헌값은 A.A.P.E.가 10.6 %, A.A.D.가 0.35 vol%, 표준편차가 2.62 Vol% 그리고 결정계수는(r)은 0.988로서 문헌값과 일치하고 있음을 보여주고 있다. 따라서 본 연구에서 제시한 식을 이용하여 폭발하한계의 예측이 가능하다. 또한 실험에서조차 찾기 어려운 다른 가연성물질의 폭발하한계 예측이 할 수 있는 기초적인 자료로 이용할 수 있다.

그러나 가연성물질의 폭발한계를 보다 정확히 예측하기 위해서는 폭발한계의 많은 실험자료와 정확한 연소열의 사용이 필요하고 사료된다.

## 5. 결 론

가연성물질에 대해 연소열과 폭발하한계의 관계를 규명하고, 연소열에 의한 폭발하한계를 예측할 수 있는 새로운 추산식을 제시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 연소열에 의한 폭발하한계 예측식은 다음과 같다.

$$LDL = 2.039 + 3973.865 \frac{1}{\Delta H_c} - 7.496 \times 10^{-4} (\Delta H_c) + 9.021 \times 10^{-8} (\Delta H_c)^2$$

2) 본 연구에서 제시한 예측식에 의한 폭발하한계의 문헌값과 예측값의 차이가 평균 0.35 Vol%로서 기존의 예측식 보다 향상된 결과를 나타냈으며, 결정계수 값은 0.99로서 예측값은 문헌값과 일치하였다.

3) 제시한 예측식을 사용하여 공정상에서 안전성 확보가 가능하다.

4) 제시한 예측식을 사용하여 실험에서조차 찾기 어려운 다른 가연성물질의 폭발하한계 예측이 가능하다.

## 참고문헌

1. 이수경, 하동명, "최신 화공안전공학", 동화기술, 1997.
2. R.H. Perry and G.W. Green., "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 7th ed., McGraw-Hill, New York, 1997.
3. D.R. Lide, " Handbook of Chemistry and Physics", 76th Edition, CRC Press, Boca Raton, 1995.
4. R.D. Cardozo, AICHE Journal, Vol. 32, No. 2, pp. 844~847, 1986.
5. B. Hanley, Process Safety Progress, Vol. 17, No. 2, pp.86~97, 1998.
6. T. Suzuki, Fire and Materials, Vol. 18, pp.333~336, 1994.

7. F.Y. Hshieh, *Fire and Materials*, Vol. 23, pp.79~89, 1999.
8. F.P. Lees, "Loss Prevention in the Process Industries", 2nd ed., Butterworth-Heinemann, 1996.
9. D.M. Ha., *Journal of Korean Institute of Industrial Safety*, Vol. 14, No. 1, pp.93~100, 1999.
10. D.M. Ha, *Journal of Korean Institute of Industrial Safety*, Vol. 16, No. 4, pp.103~108, 2001.
11. D.G. Kleinbaum, L.L Kupper and K.E. Muller, "Applied Regression Analysis and Other Multivariable Methods", 2nd ed., PWS-KENT Publishing Company, Boston, 1988.