

염화탄화수소의 화재 및 폭발 위험성 평가

하동명 · 이수경

세명대학교 안전공학과 · 서울산업대학교 안전공학과

1. 서론

화재 및 폭발 특성치로 인화점, 최소발화온도, 폭발한계, 최소발화에너지, 연소열 등을 들 수 있다. 이 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⁾. 특히 폭발범위는 온도, 압력, 불활성가스의 농도, 화염전파 방향, 용기의 크기, 무리리적 상태 등에 의해 변한다²⁾.

지금까지의 폭발한계에 관한 연구는 대부분의 순수물질 가운데에서도 탄화수소에 국한된 연구가 많이 이루어지고 있다. 그러나 산업현장에서 취급하는 유기 용제는 다양하므로 공정의 안전성 확보를 위해 반듯이 많은 자료와 연구가 필요하다.

유기용제 가운데 염화탄화수소는 금속세정제, 트라이 크리링, 페인트 산업, 유기합성, 전자산업, 철도생산 등을 포함하는 금속 산업뿐만 아니라, 윤활류에 관련된 산업 등 폭넓게 사용되고 있다.

염화탄화수소는 낮은 폭발한계, 빠른 증발열, 폭넓은 용매로서, 다른 물질보다 안전을 더 고려해야한다. 왜냐하면 그들은 상온, 상압에서 가연성 증기-공기 혼합물을 형성하지 않기 때문이다.

본 연구에서는 산업현장 및 화학공정에 널리 사용되고 있는 염화탄화수소류에 대해 폭발특성치들 간의 상관관계와 폭발한계의 압력의존성에 대한 연구를 통해 공정의 안전을 확보 자료로 사용 이용되고, 아직 까지 밝혀지지 않은 다른 염화탄화수소 화합물에 대한 화재 및 폭발 특성치 연구에 도움을 주는데 목적이 있다.

2. 염화탄화수소의 폭발 특성

염화탄화수소 계열의 물질들은 가운데 Degreasing뿐만 아니라, 합성수지원료, 유기용제, 살충제, 이온교환수지 등으로 다양한 분야에 사용되고 있는 1-Chlorobutane과 1,1,1-Trichloroethane에 대한 물리적 및 화재, 폭발 특성을 Table 1에 나타내었다. 노말염화탄화수소의 특성치간의 상관관계를 고찰하기 위해 화재 및 폭발 특성^{2,3,4)}을 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Physical properties of chlorinated hydrocarbons

Properties	1-Chlorobutane	1,1,1-Trichloroethane
Chemical formular	C ₄ H ₉ Cl	C ₂ H ₃ Cl ₃
Molecular weight	92.57	133.41
Boiling point(°C)	78.0	74.1
Melting point(°C)	-123.1	-32.5
Specific gravity	0.9	1.325
Density(20°C)	0.8864	1.3376
Solubility(g/100g)		
water in solvent	0.11	0.13
Flash point(°C)	6	≤25
Explosive limit(Vol %)	1.8-10	7.5-15
Auto-ignition temperature(°C)	240	458

Table 2. Fire and explosion parameters for n-chlorinated hydrocarbons

Compounds	LEL _{exp.}	UEL _{exp.}	Flash Points [°C]	Heats of Comb. [kJ]	AIT [°C]	Cst
CH ₃ Cl	7.1	19	-45	675.4	632	0.17
C ₂ H ₅ Cl	3.6	16	-50	1284.9	519	0.061
n-C ₃ H ₇ Cl	2.1	11	< -18	1867.0	520	0.042
n-C ₄ H ₉ Cl	1.8	10	-9	2508.7	240	0.035
n-C ₅ H ₁₁ Cl	1.4	9	13	3122.6	260	0.026

3. 화재 및 폭발 특성치 간의 상관관계

3.1 연소열과 탄소수

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

$$\Delta H_c = 57.044 + 611.828n \quad (1)$$

식 (1)에 의해 추산된 연소열 값과 문헌값²⁾을 비교한 결과 통계적 방법^{6,7)}인 AAPE는 0.56, AAD는 8.6, 표준편차는 12.09 그리고 결정계수는 0.99로서 예측값과 문헌값은 거의 일치함을 보여주고 있다.

3.2 폭발한계와 탄소수

지금까지 파라핀에 대한 연구 결과에서 폭발한계가 탄소수와 상관관계가 있음을 여

러 문헌들에서 알 수 있으므로 이를 근거로 염화탄화화수소류 역시 폭발한계와 탄소수가 상관관계가 있는지를 살펴보고자 한다. 먼저 문헌자료³⁾를 통하여 폭발한계와 탄소수의 상관관계를 분석한 결과 식 (2)와 같다.

$$\frac{1}{L} = 0.00553 + 0.14247n \quad (2)$$

식 (2)에 의해 추산된 폭발한계 값과 문헌값⁵⁾을 비교한 결과 AAPE는 4.63, AAD는 0.156, 표준편차는 0.028 그리고 결정계수는 0.99로서 예측값과 문헌값은 거의 일치함을 보여주고 있다.

3.3 폭발한계와 연소열

일반적으로 화염에는 그 이하의 온도는 없다고 하는 최저온도가 있고, 그 값은 탄화수소화합물 등에서 약 1200°C가 된다. 이와 같은 단열화염온도(Adiabatic Flame Temperature)의 한계가 생기는 이유는 탄화수소의 폭발한계와 연소열에 관계를 이용한 Burgess-Wheeler법칙으로 설명이 가능하다. 이 법칙은 즉 두 값(폭발한계와 연소열)의 곱은 일정하고 폭발한계의 단위를 Vol%, 연소열의 단위를 kcal/mol로 표시하면, 그 값은 약 1050이 된다고 고려하면 쉽게 이해할 수 있다.

이 법칙은 폭발한계에 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 염화탄화수소의 연소특성의 규칙성을 살펴보기 위해 폭발한계와 연소열의 관계를 식 (3)와 같이 나타낼 수 있었다.

$$(\Delta H_c) \times (LEL) = 4663.37 \quad (3)$$

식 (3)이용 연소열에 의한 폭발한계의 예측값을 Table 3에 나타내었다. 여기서 표준편차는 0.229, 결정계수는 0.99로서 예측값과 문헌값은 일치함을 보여 주고 있다.

Table 3. Prediction of lower explosive limits with carbon numbers for n-chlorinated hydrocarbons

Compounds	LEL _{exp.}	Heat of Com.[kJ]	Eqn. (3)
CH ₃ Cl	7.1	675.4	6.90
C ₂ H ₅ Cl	3.6	1284.9	3.63
n-C ₃ H ₇ Cl	2.1	1867	2.50
n-C ₄ H ₉ Cl	1.8	2508.7	1.86
n-C ₅ H ₁₁ Cl	1.4	3122.64	1.49
A.A.P.E.	-	-	6.4906
A.A.D	-	-	0.1550

3.4 양론계수와 폭발한계

지금까지 탄화수소화합물에 대해 완전연소 시 양론계수와 폭발한계의 관계에 대해 많은 연구가 이루어 왔으나, 다른 화합물에 대한 연구는 그렇지 못한 실정이다. 따라서 본연구에서는 염화탄화수소와 폭발한계의 관계를 규명하고자 한다.

$$LEL = 0.44C_{st} \quad (4)$$

$$LEL = -0.7238 + 81.203C_{st} - 206.756C_{st}^2 \quad (5)$$

식 (5)이용 연소열에 의한 폭발하한계의 예측값을 Table 4에 나타내었다. 여기서 표준편차는 0.155, 결정계수는 0.996 예측값과 문헌값은 일치함을 보여 주고 있다.

Table 4. Prediction of lower explosive limits with stoichiometric coefficients for n-chlorinated hydrocarbons

Compounds	LEL _{exp.}	Eqn. (5)
CH ₃ Cl	7.1	7.11
C ₂ H ₅ Cl	3.6	3.46
n-C ₃ H ₇ Cl	2.1	2.32
n-C ₄ H ₉ Cl	1.8	1.87
n-C ₅ H ₁₁ Cl	1.4	1.24
A.A.P.E.	-	5.80
A.A.D	-	0.1169

4. 폭발한계의 압력의존성

폭발한계와 압력의 관계는 폭발한계의 온도와 마찬가지로 압력이 증가하면 폭발한계는 감소하고, 상한계는 증가한다. 이는 분자간의 거리가 가까워져서 화염전파를 용이하기 때문이다. 일반적으로 압력변화에 따른 폭발하한계의 변화는 온도 변화에 따른 폭발하한계의 변화 보다 그 변화 폭이 크지 않으므로 압력 변화에 의한 폭발하한계가 거의 변하지 않는다고 한다. 그러나 정확한 공정 설계와 안전성 확보를 위한 방폭구조 설비에서는 폭발하한계에서 압력 변화에 의한 폭발범위의 변화에 대한 연구가 필요하다.

지금까지 폭발한계와 압력의 관계를 표현한 관련식으로 Jones¹⁹⁾는 LNG의 경우 다음과 같은 관계식을 제시하였다.

$$L(vol\%) = 4.5 - 0.71 \log P \quad (6)$$

$$U(vol\%) = 14.2 + 20.4 \log P \quad (7)$$

여기서 L 는 폭발하한계, U 는 폭발상한계 그리고 P 는 압력[atm]이다.

Bodurtha²⁰⁾는 여러가지 포화탄화수소의 폭발상한계의 압력의존식을 다음과 같이 제

시하였다.

$$U_p = U_0 + 20.6(\log P + 1) \quad (8)$$

여기서 U_0 는 1atm, 298K에서의 폭발상한계이고, P 는 절대압력[Mpa]이다.

Vanderstraeten 등¹⁵⁾은 메탄과 공기 혼합물에서 폭발상한계의 압력의존성에 대해 다음과 같이 제시하였다. 특히 압력의존성에 관해 기존의 추산식들이 2개의 항으로 이루어져 있고 있는 반면, 이 식에서는 3개의 항으로 된 추산식을 제시하였다.

$$U_i(p_1) = U_i(p_0) \left[1 + 0.0466 \left(\frac{p_1}{p_0} - 1 \right) - 0.000269 \left(\frac{p_1}{p_0} - 1 \right)^2 \right] \quad (9)$$

여기서 p_0 는 기준 상태의 압력(1기압)이고, p_1 은 찾고자하는 폭발상한계의 압력이다.

본 연구에서 제시한 1-Chlorobutane의 폭발한계의 압력의존의 자료를 이용하여 다음과 같이 압력존식을 제시한다.

$$LEL(vol\%) = 8.5622 + 2.4319(P - 1) \quad (10)$$

식 (10)이용 연소열에 의한 폭발하한계의 예측값을 Table 5에 나타내었다. 여기서 표준 편차는 0.08, 결정계수는 0.996 예측값과 문헌값은 일치함을 보여 주고 있다.

Table 5. Comparison of literature and predicted values for pressure dependence of LEL of 1-Chlorobutane

Pressure(atm)	LEL _{exp.} (vol%) ⁸⁾	This work
1.066	8.8	8.72
1.132	8.8	8.88
2.000	11	10.99
A.A.P.E.	-	0.6258
A.A.D.		0.0555

지금까지는 순수물질의 폭발한계의 압력의존성 일부 탄화수소에 극한되어 연구되었으며, 한한계보다는 상한계에 관한 연구가 많은 편이었다. 따라서 본 연구에서 제시한 방법론을 이용하여 폭발하한계의 압력의존성 연구에 기초적인 자료로 사용되기를 바라고, 앞으로 폭넓은 자료를 이용하여 보다 정확한 정량적인 연구를 해야 할 것으로 본다.

또한 본 연구를 근거로 하여 다른 할로젠 탄화수소의 화재 및 폭발 특성 연구에도 기대한다.

5. 결 론

염화탄화수소류의 화재 및 폭발 특성치들의 상관관계와 폭발하한계의 압력의존성 고

찰을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 연소열과 탄소수의 관계는 잘 일치하였다.
- 2) 폭발한계는 탄소수와 상관관계를 보여주고 있다.
- 3) 폭발하한계와 연소열은 서로 상관관계가 있다.
- 4) 폭발하한계와 양론계수 식은 Jones 식과 다른 관계를 보여주고 있다.

$$LEL = 0.44C_{st}$$

- 5) 1-Chlorobutane에 대한 폭발하한계의 압력의존식은 다음과 같다..

$$LEL(vol\%) = 8.5622 + 2.4319(P-1)$$

참고문헌

1. 이수경, 하동명, "최신 화공안전공학", 동화기술, 1997.
4. D.M. Ha, Journal of Korean Institute of Industrial Safety, Vol. 14, No. 1, pp.93~100, 1999.
3. R.H. Perry and D.W. Green, "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 7th ed., McGraw-Hill, 1997.
4. J.A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 4th ed., McGraw-Hill Inc., 1992.
5. R.E. Lenga and K.L. Votoupal, "The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Volume I ~ III", Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc., 1993.
6. D.M Ha, Journal of Korean Institute of Industrial Safety, Vol. 16, No. 4, pp103~108, 2001.
7. D.G. Kleinbaum, L.L Kupper, L.L and K.E. Muller, "Applied Regression Analysis and Other Multivariable Methods", 2nd ed., PWS-KENT Publishing Company, Boston, 1988.
8. J.M. Kuchta, et. al, "Effect of Pressure and Temperature on Flammability Limits of Chlorinated Hydrocarbons in Oxygen-Nitrogen and Nitro Tetroxide-Nitrogen Atmospheres", J. of Chemical and Engineering Data, Vol. 13, No. 3, pp. 421~428, 1968.