

Ethylene 공정 안전을 위한 Ethylene Gas의 안전특성치 고찰

하동명 · 이수경*

세명대학교 안전공학과 · *서울산업대학교 안전공학과

1. 서 론

화학과 석유화학 산업의 많은 공정에서는 가연성가스가 공정 가스로 사용되거나 발생할 수도 있다. 최근 석유화학단지에서 화재 및 폭발이 빈번하게 발생되고 있으므로 이에 대한 재해를 예방하기 위해서는 공정 조건에서의 이들 가연성가스의 연소특성을 알 필요가 있다. 연소특성들로는 폭발한계, 인화점, 최소자연발화점, 최소산소농도, 최소발화에너지, 연소열 등을 들 수 있다¹⁾.

에틸렌(ethylene)은 상온·상압하에서 무색인 가연성가스로서, 탄화수소 특유의 냄새를 가지면서 끓는점이 극히 낮은 물질이다. 에틸렌은 그 분자내에 존재하는 이중결합 때문에 반응성이 풍부하여 여러 가지 반응을 일으키는데 공업적으로 중요한 반응인 중합반응에 의하여 HDPE, LDPE 및 LLDPE 등 폴리에틸렌이 제조되며, 벤젠과의 알킬화, 산소, 물 그리고 할로젠 등과의 부가반응에 의해 기타 많은 유도 제품 제조가 가능하다.

본 연구에서는 에틸렌의 화재 및 폭발 특성치에 관한 기존의 연구들을 고찰하여 새로운 예측식을 제시하므로써 산업 현장의 안전을 위한 기초 자료로 제공하고자 한다.

2. 에틸렌의 화재 및 폭발 특성치

연소 특성들로는 폭발한계, 자연발화점, 최소산소농도 등이 있으며, 폭발한계는 여러 인자에 의해 영향을 받으므로 이에 관한 연구가 필요하며, 또한 최소자연발화점 역시 발화원의 종류에 따라 발화점이 달라지기 때문에 이에 대한 고찰도 필요하므로 이에 대한 기존의 연구 결과를 제시하고자 한다.

2-1. 화염전파 방향에 따른 폭발한계

폭발한계는 실험에 있어 점화원의 위치에 따라 폭발한계 값이 달라지는데, 일반적으로 폭발범위는 점화시 화염이 위쪽으로 올라가는 상향전파에서는 폭발하한계가 낮고, 상한계가 높다. 그러나 화염이 아래쪽으로 내려가는 하향전파에서 하한계가 높고, 상한계가 낮으며, 수평전파에서는 중간값을 나타낸다^{2, 4)}.

Table 1. Explosive limits by means of the direction of flame propagation for ethylene in air

Vessel state	Direction of propagation	Tube[cm or L]		Explosive Limits [vol%]	
		Diameter	Length	LEL	UEL
Vertical Confined tube	Upwards	10.2	96	2.75	24.0
		7.5	150	3.02	34.0
		6.3	150	2.80	36.35
		5.0	150	3.13	33.3
		2.5	150	3.15	27.6
	Horizontal	7.5	150	3.20	23.7
		5.0	150	3.25	22.4
		2.5	150	3.30	14.0
	Downwards	7.5	150	3.33	15.5
1.9		40	3.9	14.1	
1.6		30	3.1	14.1	
Sphere	Upwards	20L		2.7	36.0
	Downwards			3.0	15.5
Sphere [BAM]	Upwards	5.34L		2.6	32.2
Vertical tube	Upwards	6	30	2.1~2.4	31.5~32.7
Vertical tube [prEN 1315]	Upwards	6	30	2.5±0.1	-

Table 2. Explosive limits by means of the direction of flame propagation for ethylene in oxygen

Vessel state	Direction of propagation	Tube[cm of L]		Explosive Limits [vol%]	
		Diameter	Length	LEL	UEL
Confined tube	Upwards	10.2	96	2.90	24.0
	Downwards	4	16	5	70
		2	-	3.4	63
		1.4	-	3.41	77.5
		-	-	4.1	60.2
Unconfined tube	Upwards	5	150~180	3.10	77.9
Vertical tube [Bur. of Mine]	Upwards		150	3.0	
Sphere [BAM]	Upwards	5.34L		2.69	-

2-2. 에틸렌 및 탄화수소의 폭발한계 온도의존성

Zabetakis 등은 Burgess-Wheeler 법칙을 이용하여 탄화수소의 폭발한계 온도의존식을 다음과 같이 제시하였다⁵⁾.

$$L_i(t) = L_{25} [1 - 7.21 \times 10^{-4} (t - 25)] \quad (1)$$

또한 에틸렌에 대해서는 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25} - 0.0024 (t - 25) \quad (2)$$

Zabetakis는 연소열, 폭발한계, 비열 그리고 폭발하한계에서의 화염온도 1300℃라는 가정 등을 사용하여 다음과 같은 온도의존식을 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25}[1 - 7.8 \times 10^{-4}(t - 25)] \quad (3)$$

Hustad 등⁶⁾은 파라핀족탄화수소화합물의 폭발하한계 온도의존식을 다음과 같이 제시하였다⁷⁾.

$$L_i(t) = L_{25}[1 - 0.00085(t - 25)] \quad (4)$$

Ha는 기존의 식들을 평균하여 다음과 같은 식을 제시하였다⁸⁾.

$$L_i(t) = L_{25}[1 - 7.69 \times 10^{-4}(t - 25)] \quad (5)$$

또한 Cashdollar⁷⁾은 다음과 같은 Burgess-Wheeler식을 수정하여 고온에서의 폭발한계를 예측하는 식을 제시하였다⁹⁾.

$$C_T = C_{T_0} \left(\frac{273 + T_0}{273 + T} \right) [1 - 0.000072(T - T_0)] \quad (7)$$

여기서 C_T 는 온도 T 에서 질량농도[g/m³]의 폭발하한계, C_{T_0} 는 온도 T_0 에서 폭발하한계, 온도는 ℃이다.

2-3. 에틸렌 및 탄화수소화합물의 폭발한계 압력의존성

Scott 등은 에틸렌에 대해 압력과 발화에너지에 의한 폭발상한계 예측식을 다음과 같이 제시하였다⁸⁾.

$$U_i = 12.2 \log E + 0.312P + 40.9 \quad (8)$$

여기서 압력(P)은 18~70 atm이고, 발화에너지(E)는 10.7~2140kcal이다.

Bodurtha는 압력범위 0.1~20.7Mpa에서 포화탄화수소의 폭발상한계의 압력의존식을 다음과 같이 제시하였다⁹⁾.

$$U_p = U_0 + 20.6(\log P + 1) \quad (9)$$

여기서 U_0 는 1atm, 298K에서의 폭발상한계이고, P 는 절대압력으로 MPa이다.

최근 Holtappels 등은 에틸렌의 폭발하한계와 상한계의 압력의존을 예측할 수 있는 다음과 같은 새로운 경험식을 제시하였다¹⁰⁾.

$$L_p = 2.6 - 0.21(\log P_0/P^*) \quad (10)$$

$$U_p = 32.2 + 23.2(\log P_0/P^*) \quad (11)$$

여기서 P^* 는 기준압력[bar], P_0 는 초기압력[bar]이다.

2-4. 에틸렌의 자연발화점

자연발화온도는 점화원이 존재하지 않을 시에도, 공기 속의 상온에서 주위로부터 발생되는 열로부터 가연물이 자발적으로 점화되는 물질의 최저온도를 말한다. 자연발화온도는 많은 인자, 즉 연료의 구조, 개시온도, 화학양론비, 용기의 크기, 촉매, 유속, 가연속도, 가

열원의 종류 그리고 지연시간 등에 의존한다. 문헌값 가운데 NFPA, SIGMA, Hilado, SFPE, Welsel, Scott 등의 자연발화온도는 가연물에 모든 열면을 설치하여 얻은 자료이며, Wolfhard는 발화원을 고온가스로 이용한 실험값이다. 또한 최근 Symth는 고온금속표면들을 국부적으로 가열하여 얻은 실험값이다.

Table 3. The autoignition temperature of several reported data for ethylene

Compound	AIT[°C]							
	NFPA	Sigma	SFPE	Hilado	Welzel	Scott	Smyth	Wolfhard
C ₂ H ₄	450	450	490	490	425	490	715 ± 20 ~ 803 ± 24	875

3. 에틸렌의 화재 및 폭발 특성치 고찰

3-1. 에틸렌의 폭발한계

폭발한계의 자료를 검토한 결과 실험장치의 크기나 모양 그리고 화염전파방향에 따라 달라진다는 사실은 Table 1에서 알 수 있었다. 그 동안 공정의 안전을 위해 에틸렌의 경우, 폭발하한계는 2.7vol%, 상한계는 36vol%를 많이 이용하였다. 그러나 최근 문헌을 검토한 결과 안전 목적을 위해서는 하한계는 2.4vol%(2.1 vol%), 상한계는 36vol%를 사용하는 것이 바람직하고 사료된다.

3-2. 에틸렌의 폭발한계 온도의존식

그 동안 제시된 문헌들의 실험 자료를 이용하여 기존의 추산식인 Zabetakis 식에 의한 추산값을 문헌값과 비교한 결과, 문헌값과 추산값이 일치하고 있으나, 폭발상한계의 예측식은 제시되지 않고 있다. 따라서 새로운 예측식을 제시하고자 한다.

$$L_i(t) = L_{25} - 0.0023(t - 25) \quad (12)$$

$$U_i(t) = U_{25} + 0.0532(t - 25) \quad (13)$$

Table 4. Comparison of A.A.D. of the LEL with temperature variation using several correlation for ethylene

No.	Temp.(°C)	LEL	Eqn.(2)	Eqn.(3)	Eqn.(12)
1	21	2.4	2.4	2.4	2.4
2	150	2.1	2.1	1.91	2.1
A.A.D.	-	-			

Table 5. Comparison of A.A.D. of the UEL with temperature variation using several correlation for ethylene

No.	Temp.(°C)	UEL	Eqn.(13)
1	20	35	35
2	300	50	50
A.A.D.	-	-	

3-3. 폭발하한계 압력의존성의 새로운 추산식

지금까지 제시된 폭발하한계와 압력의 관계식은 제시된 바가 없어 본 연구에서 문헌자료를 다중회귀 분석¹³⁾하여 새로운 추산식을 제시하여 문헌값과 비교하여 Table 6에 나타내었다.

$$L_p = 3.5 + 8.34 \times 10^{-2}(P-1) - 2.34 \times 10^{-4}(P-1)^2 \quad (14)$$

Table 6. Comparison of the LEL with pressure variation using several correlation for ethylene (Downwards propagation)

No.	Pressure(atm)	LEL	Eqn.(13)
1	1	3.5	3.5
2	20	5.0	5.0
3	380	1.5	1.5
A.A.D.	-	-	0

3-4. 폭발상한계 압력의존성의 새로운 추산식

폭발상한계와 압력의 관계를 예측할 수 있는 모델들을 다중회귀분석한 결과 다음과 같은 추산식들을 얻었다. Table 7에 각 추산식들에 의한 추산값과 문헌값을 비교하여 나타내었다.

$$U_p = 17.54 + 9.8079 \log P \quad (15)$$

$$U_p = 16 + 18.7325 \log P - 1.5948(\log P)^2 \quad (16)$$

Table 7. Comparison of A.A.D. of the UEL with pressure variation using several correlation for ethylene (Downwards propagation)

No.	Pressure(atm)	UEL	Eqn.(15)	Eqn.(16)
1	1	16	17.54	16
2	90	68	61.67	18
3	380	71	75.80	17
A.A.D.	-	-	4.22	0

3-5. 에틸렌의 자연발화점 고찰

에틸렌의 자연발화점은 여러 문헌을 고찰한 결과 안전목적을 위해서는 420℃를 사용하며, 가스 공정 상에서 용접 및 용단 시 고온 표면인 경우 약 800℃의 자료를 이용하는 것이 바람직하다.

4. 결 론

에틸렌의 화재 및 폭발 특성치를 여러 문헌을 통해 고찰하고, 자연발화점 및 폭발하한계의 온도 및 압력의존성의 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 폭발한계의 문헌을 고찰한 결과 안전 위해서는 에틸렌의 하한계는 2.4vol%, 상한계는 36vol%를 사용해야 한다.

2) 에틸렌의 새로운 폭발하한계와 상한계의 온도의존식은 다음과 같다.

$$L_i(t) = L_{25} - 0.0023(t - 25)$$

$$U_i(t) = U_{25} + 0.0532(t - 25)$$

3) 에틸렌의 하향전과의 폭발하한계와 상한계의 압력의존식은 다음과 같다.

$$L_p = 3.5 + 8.34 \times 10^{-2}(P - 1) - 2.34 \times 10^{-4}(P - 1)^2$$

$$U_p = 16 + 18.7325 \log P - 1.5948(\log P)^2$$

4) 화재 및 폭발 예방을 위해 에틸렌를 취급하는 공정에서 자연발화점은 420℃를 사용하는 것이 바람직할 것으로 보며, 발화원이 고온 표면인 이용되는 경우 약 800℃의 자료를 사용하여도 될 것으로 본다.

참고문헌

1. 하동명, "가연성물질의 폭발안전특성치 고찰", 한국산업안전학회, 한국산업안전기술지, Vol. 1, No. 1, pp. 40-48, 2001.
2. 柳生昭 三, "蒸氣の爆發限界", 安全工學協會, 1979.
3. K.L. Cashdollar et al., "Flammability of Methane, propane, and Hydrogen Gases", J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 13, No. 3-5, pp. 327-340, 2000.
4. L.G. Britton, "Two Hundred Years of Flammable Limits", Process Safety Progress, Vol. 12, No.1, pp. 1-11, 2002.
5. G.M. Zabetakis, "Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors", US Bureau of Mines, Bulletin, 1965.
6. J.E. Hustad and O.K. Sonju, "Experimental Studies of Lower Flammability Limits of Gases and Mixtures of Gases at Elevated Temperature", Combustion and Flame, Vol. 71, pp. 283-294, 1988.
7. K.L. Cashdollar, "Overview of Dust Explosibility Characteristics", J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 13, No. 3-5, pp. 183-199, 2000.
8. G.M. Zabetakis, "Safety with Cryogenic Fluids", plenum Press, 1967.
9. F.T. Bodurtha, "Industrial Explosion Prevention and Protection", McGraw-Hill, 1980.
10. K. Holtappels. et al., "Measurement and Prediction of the Inert Gas Influence on Explosion Limits for Ethylene/Nitrogen/Air and Ethylene/Carbon-Dioxide/Air Mixtures at Elevated Pressure", Chem. Eng. Technol., Vol. 24, No. 12, pp.1263-1267, 2001.