

# 연소열과 조성을 이용한 가연성 혼합물의 폭발한계

하동명  
세명대학교 안전공학과

## Explosion Limit of Flammable Mixture by Using the Heat of Combustion and the Composition

Dong-Myeong Ha  
Department of Safety Engineering, Semyung University

### 1. 서론

공정 상에서 취급하는 가연성물질을 충전하거나 제거에 있어 밸브의 조작 실수, 배관접합부파손 등으로 인해 누출되어 주위에 공기와 혼합하여 가연성 혼합기체를 형성한 후 착화원에 의해 화재 및 폭발이 발생할 수도 있으며, 또한 BLEVE, UVCE 등에 의해 유해물질이 유출되어 인명 손실이 발생할 수도 있다. 따라서 산업현장에서 화재 및 폭발의 위험을 최소화하기 위해서는 공정의 최적화 조치가 이루어져야 하며, 이를 위해 우선 작업 조건하에서 취급물질의 연소 특성치 파악이 필요하다. 공정 안전에 필요한 대표적인 화재 및 폭발 특성치는 폭발한계, 인화점, 자연발화점, 최소발화에너지, 연소열등을 들 수 있다.

가연성물질의 폭발 특성치 예측은 다양한 변수에 의해 영향을 받기 때문에, 즉 실험 조건에 따라 다른 결과가 나오므로 완전한 이론은 있을 수 없다. 따라서 이론을 근거로 실험 자료를 이용하여 경험적 변수를 보강한 후 어느 정도 예측이 가능한 경험식(Empirical Equation)을 사용하고 있다.

폭발한계는 가연성물질(가스 및 증기)을 다루는 공정 설계 시 고려해야 할 중요한 안전 특성치(safety property)로써, 발화원이 존재할 때 가연성가스(혹은 증기)가 공기와 혼합하여 일정 농도 범위 내에서만 연소가 이루어지는 혼합범위를 말한다[1].

그 동안 순수성분 및 혼합성분의 이용한 폭발한계의 이론적 및 실험적 연구는 최근에도 활발히 진행되고 되고 있으나, 실험의 어려움과 자료의 정확성 관계로 아직 많은 연구를 필요로 하고 있다. 최근 Liekhus 등[2]은 Le Chatelier 법칙을 수정하여 혼합물의 폭발한계를 연구하였으며, Ha[3]는 액상조성을 이용한 2성분계 폭발한계를 연구한 바가 있다.

본 연구에서도 가연성혼합기체의 폭발한계를 순수물질의 연소열과 혼합가스를 구성하는 순수 성분의 각 조성을 이용하여 폭발한계를 예측할 수 있는 식을 제시

하고자 한다. 혼합가스를 취급하는 산화, 발화, 연소의 공정에 기초적인 자료로 사용되도록 하고, 실험에서 얻고자 하는 다른 혼합용액의 폭발하한계 여구에 도움을 주고자 하는데 목적이 있다.

## 2. 연소열을 이용한 혼합기체의 폭발하한계 예측

일반적으로 가연성혼합기체의 폭발하한계는 Le Chatelier법칙에 의해 계산할 수 있으며, 폭발하한계 예측 식은 다음 식에 의해 계산된다[4].

$$LFL_M = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{LFL_i}} \quad (1)$$

식 (1)를 근거로 기상의 조성과 연소열을 이용하여 폭발하한계를 예측할 수 있는 식을 제시하고자 한다.

Burgess-Wheeler법칙은 파라핀족탄화수소의 폭발하한계와 연소열을 다음과 같이 제시하였다.

$$(LFL)(\Delta H_c) = 10.5 \quad (2)$$

그러나 최근 Hanley[5]는 다음과 같은 식을 제시하였고,

$$(LFL)(\Delta H_c) = 11.2 \quad (3)$$

본 연구에서 폭발하한계와 연소열의 관계를 연구한 결과를 다음과 같은 결과를 얻었다.

$$(LFL)(\Delta H_c) = 10.9 \quad (4)$$

혼합기체의 폭발하한계를 예측하기 위한 식으로 변환하면 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$LFL_M = \frac{11.2}{\sum_{j=1}^n \frac{p_j \Delta H_c^j}{\sum_{i=1}^n p_i}} \quad (5)$$

$$LFL_M = \frac{10.9}{\sum_{j=1}^n \frac{p_j \Delta H_c^j}{\sum_{i=1}^n p_i}} \quad (6)$$

여기서  $\sum_{i=1}^n p_i$ 는 부분압의 합으로 전압으로 표현되며, 기상에서 부분압은 조성과 비례하므로  $p_j = y_i$ 로 나타낼 수 있다.

따라서 식 (5)와 (6)을 전개하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} LFL_M &= \frac{11.2(\text{or } 10.9)}{\frac{p_1 \Delta H_{C1}}{P_t} + \frac{p_2 \Delta H_{C2}}{P_t} + \frac{p_3 \Delta H_{C3}}{P_t} + \dots} \\ &= \frac{11.2(\text{or } 10.9)}{\frac{y_1 \Delta H_{C1}}{P_t} + \frac{y_2 \Delta H_{C2}}{P_t} + \frac{y_3 \Delta H_{C3}}{P_t} + \dots} \end{aligned} \quad (7)$$

여기서  $\Delta H_{C1}, \Delta H_{C2}, \Delta H_{C3}$  등은 순수물질의 연소열이며,  $y_i$ 는 혼합물을 구성하는 순수물질의 몰조성이다.

기존에 사용하여 온 Le Chatelier법칙은 순수물질의 폭발한계를 이용한 반면, 식 (6)은 순수물질의 연소열과 조성을 이용하여 폭발한계를 예측할 수 있는 새로운 방법이다. 특히 순수물질의 폭발한계보다 연소열이 여러 문헌에 많이 제시되어 있으므로 사용의 폭이 넓다고 할 수 있겠다.

### 3. 연소열

반응성 화학물질의 안전한 취급에 필요한 파라미터로 연소열 역시 중요하다. 연소열은 가연성물질이 발화하거나 연소할 때 취급물질의 화재 및 폭발의 잠재적 위험성을 평가하는데 사용되기 때문이다. 가연성물질의 연소열은 물질이 산소와의 반응에서 표준 산화 생성물로 전환할 때 포함되는 열이다.

연소열은 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 연소열의 자료는 문헌에서 얻을 수 있다[6,7].

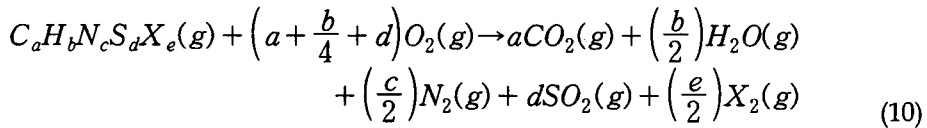
그러나 이들 문헌에서도 연소열 값을 얻지 못할 경우 추산식을 이용하여 얻을 수 있다. 모든 유기화합물에 널리 적용될 수 있는 추산식으로 Cardozo 방식[8]을 소개하면 다음과 같다.

$$N = N_c + \sum_i \Delta N_i \quad (8)$$

여기서  $N_c$ 는 화합물의 총 탄소수이고,  $\sum_i \Delta N_i$ 는 화합물 구조에 따른 보정값이다. 따라서 식 (8)에 의해  $N$ 값이 계산되면 식(9)에 대입하여 연소열을 예측하게 된다.

$$\Delta H_c(g) = -198.42 - 615.14N \quad (9)$$

또한 최근에는 Hanley에 의해 여러 유기화합물의 연소열을 예측할 수 있는 식이 제시되었다 이식은 예측하고자 하는 물질의 표준생성열을 알아야만 하고, 산소를 포함하는 물질에 대해 예측할 수없는 단점은 있지만, 폭 넓게 사용할 수 있는 장점이 있다.



$$\Delta H_c = a H_{f, CO_2} + \left(\frac{b}{2}\right) H_{f, H_2O} + d H_{f, SO_2} - H_{f, C_a H_b N_c S_d X_e} \quad (11)$$

여기서  $C$ 는 탄소,  $H$ 는 수소,  $N$ 은 질소,  $S$ 는 황 그리고  $X$ 는 할로젠이다. 따라서 식 (11)을 이용하여 연소열을 예측할 경우 예측하고자 하는 물질,  $CO_2$ ,  $H_2O$  그리고  $SO_2$  등의 표준생성엔탈피 자료를 이용하면 연소열을 예측할 수 있다.

#### 4. 결과 및 고찰

추산값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 역시 A.A.D.(average absolute deviation)을 사용하였다[9].

$$A.A.D. = \sum \frac{|L_{est.} - L_{exp.}|}{N} \quad (12)$$

여기서  $L_{est.}$ 는 추산식에 의해 추산된 폭발한계 값이고,  $L_{exp.}$ 는 문헌에 의한 폭발한계 값이며, 그리고  $N$ 은 자료수이다.

메탄과 노말펜탄 계[10]에 대해 예측식을 이용하여 계산한 값과 문헌값을 비교하여 Table 1에 나타내었고, 에탄올과 벤젠[10] 계에 대해 예측식을 이용하여 계산한 값과 문헌값을 비교하여 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Comparison of experimental and estimated lower explosive limits by using several correlations for methane( $X_1$ )+n-pentane( $X_2$ ) system

Mole fraction		LEL(vol%)			
$X_1$	$X_2$	Exp.	Le Chatelier	(LFL)( $\Delta H_c$ ) =11.2	(LFL)( $\Delta H_c$ ) =10.9
1.00	0.00	5.40	-	5.84	5.68
0.75	0.25	3.15	3.19	3.30	3.21
0.50	0.50	2.23	2.26	2.30	2.24
0.25	0.75	1.75	1.75	1.77	1.72
0.00	1.00	1.43	-	1.43	1.39
A.A.D.		-	0.02	0.08	0.03

Table 2. Comparison of experimental and estimated lower explosive limits by using several correlations for ethanol( $X_1$ )+benzene( $X_2$ ) system

Mole fraction		LEL(vol%)			
$X_1$	$X_2$	Exp.	Le Chatelier	(LFL)( $\Delta H_c$ ) =11.2	(LFL)( $\Delta H_c$ ) =10.9
1.00	0.000	3.85	-	3.67	3.57
0.836	0.164	3.30	3.06	2.89	2.82
0.775	0.225	2.99	2.84	2.75	2.68
0.629	0.371	2.30	2.44	2.37	2.30
0.361	0.639	1.72	1.94	1.88	1.83
0.000	0.001	1.53	-	1.47	1.44
A.A.D.		-	0.125 (0.185)	0.172	0.212

Table 1과 2에서 볼 수 있듯이 문헌값과 추산값의 차이에서 기존에 널리 사용하고 있는 Le Chatelier식이나, 본 연구에서 제시한 새로운 추산식에 의한 예측 결과는 비슷하게 나왔다. 그러나 두개의 계(system)로 새로운 방법을 평가하기는 어려운 점이 있다고 사료된다.

또한 Modified Burgess-Wheeler법칙에 대한 많은 연구가 같이 이루어져야 할 것으로 보며, 본 연구에서 제시한 방법론에 의해 가연성 혼합용액의 폭발하한계 예측의 가능성을 보여 주었다.

## 5. 결론

메탄과 노말펜탄 그리고 에탄올과 벤젠의 혼합기체에 대해 연소열과 가연성 혼합기체를 구성하는 각 조성을 이용한 폭발하한계 예측을 시도하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Le Chatelier식과 새로 제시한 식에 의한 예측 결과와 비슷한 결과를 얻었다.
- 2) Modified Burgess-Wheeler법칙에 대한 많은 연구가 필요하다.
- 3) 연소열을 이용한 의해 가연성 혼합용액의 폭발하한계 예측의 가능성을 보여 주었다.
- 4) 본 연구에서 탄화수소의 폭발하한계와 연소열의 관계는 다음과 같다.

$$(LFL)(\Delta H_c) = 10.9$$

## 참 고 문 헌

1. Lewis, B. and von Elbe, G. : "Combustion, Flame and Explosion of Gases", 3rd ed., Academic Press Inc.(1987).
2. Liekhus, K.L. et al. : J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 13, 377(2000).
3. Ha, D.M. : J. of the Korean Institute for Industrial Safety, Vol. 16, 130(2001).
4. Lee, S.K. and Ha, D.M.: "Newest Chemical Engineering Safety Engineering", Donghwagisul Press, Seoul(1997).
5. Hanley, B : Process Safety Progress, Vol. 17, 86(1998).
6. R.H. Perry and Green, G.W. : "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 7th Edition, MaGraw-Hill, New York(1997).
7. Lide, D.R. : " Handbook of Chemistry and Physics", 76th Edition, CRC Press, Boca Raton(1995).
8. Cardozo,R.L. : J. AIChE, Vol. 37, 844(1987).
9. Ha, D.M. : J. of the Korean Institute for Industrial Safety, Vol. 15, 71(2000).
10. 柳生昭三 : "蒸氣の爆發限界", 安全工學協會(1979).