

연소열과 양론계수를 이용한 가연성물질의 폭굉한계 예측

하동명

세명대학교 보건안전공학과

Prediction of the Detonation Limit of the Flammable Substances Using the Heat of Combustion and the Stoichiometric Coefficient

Dong-Myeong Ha

Dept. of Occupational Health and Safety Engineering., Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

1. 서론

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. 기상에서의 폭발은 가연성 가스와 불연성 가스의 일정 혼합 조성 범위에서만 일어난다. 가연성 가스가 낮거나 높아도 폭발은 일어나지 않는다. 이 한계를 폭발한계라고 하고, 폭발하는 최고상한치를 폭발 상한계 그리고 최저 하한치를 폭발 하한계라 말한다[1].

기화한 연료와 공기와의 혼합물에 열을 가했을 때 연소에 의해 압력파를 만들고 과격한 소를 폭발이라 한다. 이 경우 화재 전파속도는 음속보다 빠르다. 보통 연소와 폭발과의 구별은 명확하지 않은 경우도 있다. 이 한계 중 폭굉을 일으키는 조성 범위를 폭굉한계라고 부르며, 폭굉한계 역시 폭굉하한계(LDL : Lower Detonation Limits)와 폭굉상한계(UDL : Upper Detonation Limits)로 나눌 수 있다. 그동안 가연성 가스 및 증기의 폭발한계에 관한 연구는 많이 있으며, 현재에도 새로운 장치에 의한 실험과 예측 방법 연구가 진행되고 있다. 그러나 폭굉한계의 대한 문헌 및 실험적 연구는 거의 없는 실정이다. 그러나 일부 연구로는 화학양론계수를 폭굉한계 예측 연구가 있고, 또한 연소열을 이용한 폭굉한계 예측 연구가 있다.

본 연구에서는 폭굉한계에 관한 기존의 문헌들을 검토하여 폭굉한계를 예측할 수 있는 방법론을 제시하고자 한다. 여기서 제시한 방법론을 이용하여 실험에서 찾고자하는 다른 가연성 가스나 증기의 폭굉한계 자료에 도움을 주고, 또한 다른 가연성가스 나 증기의 폭굉한계를 예측하는 방법으로 이용하는데 목적이 있다.

2. 폭굉현상

가스나 증기운이 점화될 때 화염은 가스운 혹은 증기운의 가연 부분을 통하여 2개의 다른 형태로 전파할 수 있다. 이 형태 중 하나는 폭연(deflagration)이 되고, 다른 하나는 폭굉(detonation)이 된다.

반면 폭굉은 음속을 기준으로 할 때 음속이상 연소파를 말하는데, 폭발 반응면과 충격파면이 거의 하나가 되어서 전파하는 현상이다. 즉 충격파의 에너지가 폭발반응을 야기 시켜, 그 충격파는 폭발반응열로부터 에너지를 얻어, 감쇠하지 않고 유지하는 현상이다. 그러므로 폭굉속도는 폭연속도보다 매우 크고, 가스폭굉속도는 2000~3000 m/s이고, 액체 및 고체의 폭굉속도는 3000~8000m/s 정도이다. 따라서 폭굉은 폭연보다 압력이 크고, 파괴력이 매우 크다. 예를 들면 탄화수소-공기의 혼합기체에서 폭굉압력은 일반적으로 최고압력은 15-20배 정도이지만, 밀폐된 내에서의 폭연은 크다고 해도 초기압의 8배 정도이다.

3. 연소열 및 화학양론과 폭굉한계의 관계

일반적으로 폭굉한계는 폭발한계 범위안에서 존재한다고 판단되므로, 본 연구에서는 폭굉한계의 예측 방법론을 찾기 위해 우선 폭발한계에 관련되는 인자를 검토하고자 한다. 지금까지 여러 연구들을 검토한 결과 폭발한계는 연소열과 화학양론 계수와 상관관계가 있음을 알 수 있다.

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[2,3]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[4]이 있다. 또한 최근에는 Hanley[5]에 의해 여러 유기화합물의 연소열을 예측할 수 있는 식이 제시되었다

폭굉하한계에 대한 실험 자료와 연구 문헌은 그리 많지 않은 편이다. 그 가운데 Nettleton은 가연성 몇몇 가연성 가스에 대해 밀폐계와 개방계에 대한 폭굉한계자료를 제시하였으며, 또한 완전 연소시 산소의 양론 계수를 이용한 폭굉한계 예측식을 제시하였다[6].

$$\log \Phi_l = 1.08 \log \Phi_{st} - 0.84 \quad (1)$$

$$\log \Phi_u = 1.06 \log \Phi_{st} + 0.64 \quad (2)$$

여기서 Φ_l 은 폭굉하한계이고, Φ_u 는 폭굉상한계이다.

최근에 Hanley는 연소열과 폭발한계의 관계를 다음과 같이 제시하였다[5].

$$LDL=12.9\Delta H_c^{-1} \quad (3)$$

$$UDL=39\Delta H_c^{-1} \quad (4)$$

여기서 LDL은 폭발하한계, UDL은 폭발상한계, ΔH_c 는 연소열(kca/mol)이다.

4. 폭발한계 예측 모델

가연성물질의 연소열과 폭발하한계의 문헌 자료를 분석 고찰한 결과 연소열과 폭발하한계가 서로 상관 관계가 있음을 알 수 있었다. 따라서 연소열에 의한 폭발하한계 예측이 가능할 것으로 사료되어 다음과 같은 관계식들을 이용하여 최적화 된 추산 모델을 제시하고자 한다. 본 연구에서 제시된 모델들은 다음과 같다.

$$LDL=a+b\frac{1}{\Delta H_c} \quad (5)$$

$$LDL=a+b\frac{1}{\Delta H_c}+c\frac{1}{\Delta H_c^2} \quad (6)$$

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

$$LDL=a+b\frac{1}{\Delta H_c}+c\Delta H_c+d\Delta H_c^2 \quad (8)$$

$$LDL=a+b\frac{1}{Cst} \quad (9)$$

$$LDL=a+b\frac{1}{Cst}+c\frac{1}{Cst^2} \quad (10)$$

$$LDL=a+b\frac{1}{Cst}+cCst \quad (11)$$

$$LDL=a+b\frac{1}{Cst}+cCst+dCst^2 \quad (12)$$

4.2 문헌값과 예측값의 비교 방법

제시한 모델들 가운데 추산식에 의해 추산된 추산값과 실험값의 차이 정도를 알고 가장 정확한 추산식을 찾기 위해 통계학에서 많이 이용하는 A.A.P.E.(average absolute percent error)와 A.A.D.(average absolute deviation)를 사용하였으며 구

하는 식은 다음과 같다[7,8].

또한 측정값과 예측값의 통계 분석을 위해 표준편차, 표본 결정계수 그리고 상관계수를 사용하였다[9].

$$S = \sqrt{\frac{\sum(Y_i - y_i)^2}{n-1}} \quad (13)$$

$$r = \pm \sqrt{\frac{SSR}{SST}} \quad (14)$$

여기서 S는 결정값의 표준오차, r은 상관계수, SSR은 회귀에 의한 제곱합(sum of squares due to regression), SST는 총 제곱합(total sum of squares)이다.

5. 예측식에 의한 결과 및 고찰

본 연구에서는 폭발한계를 예측하기 하기 위해 여러 문헌을 검토한 결과 폭발한계의 자료는 두개의 문헌[6,10]에서 찾았으며, 찾은 물질에 대한 폭발한계 자료뿐만 아니라, 폭발한계 예측에 필요한 연소열, 화학양론계수를 나타내었다. 또한 폭발한계와 폭발한계의 관계를 살펴보기 위해 폭발한계의 자료도 제시하였으며, 그 외 인화점 및 폭발한계에서의 인화온도도 제시하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Fire and explosion properties for flammable substances

No.	Compound	Formula	Flammable Limits(%)		Detonation Limits(%)		Flash points. p(°C)	ΔHc (kJ/mol)	O ₂ moles	Cst
			LFL	UFL	LDL	UDL				
1	Ethane	C ₂ H ₆	3.0	12.4	2.87	12.20	-135	1428.6	3.5	0.0566
2	n-Propane	n-C ₃ H ₈	2.1	9.5	2.57	7.37	-104	2019.2	5	0.0403
3	n-Butane	n-C ₄ H ₁₀	1.8	8.4	1.98	6.18	-60	2657.3	6.5	0.0313
4	n-Octane	n-C ₈ H ₁₈	0.8	3.2	1.45	2.85	13	5074.2	12.5	0.0165
5	Ethene	C ₂ H ₄	2.7	36.0	3.32	14.70	-121	1323.07	3	0.0654
6	Propene	C ₃ H ₆	2.4	11.0	3.55	10.40	-108	1925.7	4.5	0.0446
7	Acetylene	C ₂ H ₂	2.5	80.0	4.20	50.0	-	1257.0	2.5	0.0775
8	Benzene	C ₆ H ₆	1.4	8.0	1.60	5.55	-11	3174.6	7.5	0.0272
9	Ethanol	C ₂ H ₅ OH	3.3	19.0	5.1	9.8	13	1235.0	3	0.0654
10	Hydrogen	H ₂	4.0	75.0	18.3	58.9	-	241.8	0.5	0.2958
11	n-Hexane	n-C ₆ H ₁₄	1.1	7.5	1.60	5.60	-22	1257.0	9.5	0.0216
12	n-Butanol	n-C ₄ H ₉ OH	2.4	8.0	2.80	4.50	34	2450.0	5	0.0403

안전에서는 취급하는 가연성가스나 증기의 위험정도를 알기위해 다음과 같은 식을 사용하고 있다.

$$FH = \frac{LFL - UFL}{LFL} \quad (15)$$

여기서 FH는 가연성가스 폭발한계를 이용한 위험도이다.

본 연구에서는 폭굉의 위험 정도도 이를 응용하여 다음과 같은 관계식을 제시하고자 한다.

$$DH = \frac{LDL - UDL}{LDL} \quad (16)$$

여기서 DH는 가연성가스 폭굉한계를 이용한 위험도이다.

Table 2. Fire and explosion properties for flammable substances

No.	Compound	Formula	Flammable Limits(%)		Detonation limits(%)		FH	DH	LDL (Pred.)	UDL (Pred.)
			LFL	UFL	LDL	UDL				
1	Ethane	C ₂ H ₆	3.0	12.4	2.87	12.20	3.13	3.25	3.29	9.88
2	n-Propane	n-C ₃ H ₈	2.1	9.5	2.57	7.37	3.52	1.87	2.59	7.39
3	n-Butane	n-C ₄ H ₁₀	1.8	8.4	1.98	6.18	3.67	2.12	2.19	5.96
4	n-Octane	n-C ₈ H ₁₈	0.8	3.2	1.45	2.85	3.00	0.97	1.59	3.85
5	Ethene	C ₂ H ₄	2.7	36.0	3.32	14.70	12.33	3.43	3.49	10.56
6	Propene	C ₃ H ₆	2.4	11.0	3.55	10.40	3.58	1.93	2.67	7.68
7	Acetylene	C ₂ H ₂	2.5	80.0	4.20	50.0	31.00	10.90	3.63	-
8	Benzene	C ₆ H ₆	1.4	8.0	1.60	5.55	4.71	2.47	1.98	5.23
9	Ethanol	C ₂ H ₅ OH	3.3	19.0	5.1	9.8	4.76	0.92	3.68	11.23
10	Hydrogen	H ₂	4.0	75.0	18.3	58.9	17.75	2.22	18.30	58.87
11	n-Hexane	n-C ₆ H ₁₄	1.1	7.5	1.60	5.60	5.82	2.50	3.63	11.06
12	n-Butanol	n-C ₄ H ₉ OH	2.4	8.0	2.80	4.50	2.33	0.61	2.29	6.34
	A.A.P.E								23.00	24.61
	A.A.D.								0.26	1.77

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

$$LDL = 0.962 + 3157.13 \frac{1}{\Delta H_c} + 250092 \frac{1}{\Delta H_c^2} \quad (17)$$

$$UDL = 1.564 + 11471.69 \frac{1}{\Delta H_c} + 576912 \frac{1}{\Delta H_c^2} \quad (18)$$

폭굉하한계의 예측식에 의한 예측값과 문헌값은 A.A.P.E.가 23.0 %, A.A.D.가 0.26 vol%, 표준편차가 2.62 Vol% 그리고 상관계수(r)은 0.983로서 문헌값과 일치하고 있음을 보여주고 있다. 폭굉상한계의 예측식에 의한 예측값과 문헌값은 A.A.P.E.가 24.61 %, A.A.D.가 1.77 vol%, 그리고 상관계수는 0.983로서 폭굉하한계 예측에 비해 차이는 있으나, 대체적으로 문헌값과 일치하고 있음을 보여주고 있다.

따라서 본 연구에서 제시한 식을 이용하여 폭발한계의 예측이 가능하다. 또한 실험에서조차 찾기 어려운 다른 가연성물질의 폭발한계 예측이 할 수 있는 기초적인 자료로 이용할 수 있다. 그러나 가연성물질의 폭발한계를 보다 정확히 예측하기 위해서는 폭발한계의 많은 실험 자료와 정확한 연소열의 사용이 필요하고 사료된다.

참 고 문 헌

1. Kline, A.A. et al., "An Overview of Compiling, Critically Evaluating, and Delivering Reliable Physical Property Data from AIChE DIPPR Project 911 and 912", Fluid Phase Equilibria, Vol. 150-151, pp.421-428, (1998)
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. Cardozo, R.D., "Prediction of the Enthalpy of Combustion of Organic Compounds", AIChE Journal, Vol. 32, No. 5, pp.844-847, (1986).
5. Hanley, B., "A Model for the Calculation and the Verification of Closed Cup Flash Points for Multicomponent Mixtures", Process Safety Progress, Vol.17, No. 2, pp.86-97, (1998).
6. F.P. Lees, "Loss Prevention in the Process Industries", 2nd ed., Butterworth-Heinemann, (1996).
7. Ha, D.M., "A Study on Explosive Limits of Flammable Materials - Prediction of Explosive Properties and Temperature Dependence of Explosive Limits for n-Alcohols -", J. of the Korean Institute for Industrial Safety, Vol. 14, No. 1, pp. 93-100, (1999)
8. Ha, D.M., "Interrelationship of Fire and Explosion Properties for Chlorinated Hydrocarbons", J. of the Korean Institute for Industrial Safety, Vol. 17, No. 4, pp. 126-132, (2002).
9. 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)..
10. V. Babrauskas, "Ignition Handbook", Fire Science Publishers, (2003)