

## B-11

## 가연성가스와 증기의 폭굉 한계 예측

## Prediction of the Detonation Limit of the Flammable Gas and Vapor

하동명\*, 유현식\*\*, 강석환\*\*, 박동진\*\*, 정진용\*\*, 이명호\*\*, 최원영\*\*, 한승희\*\*

D.M. Ha, H.S. Yoo, S.H. Kang, D.J. Park, J.Y. Jeong, M.H. Lee, W.Y. Choi, S.H. Han

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

## Abstract

In this study, the lower detonation limits(LDL) and the upper detonation limits(UDL) of the flammable substances predicted with the appropriate use of the heat of combustion and the stoichiometric coefficient. The values calculated by the proposed equations were a good agreement with literature data within a few percent. From a given results, It is to be hoped that this methodology will contribute to the estimation of the detonation limits of for other flammable substances.

Key words : Lower detonation limit, Upper detonation limit, Stoichiometric coefficient, Fire and explosion hazards

본 연구에서는 가연성혼합물의 구성하는 각 순수성분의 연소열과 기상 조성을 이용하여 폭발한계를 예측하였다. 제시된 방법론에 의한 계산값은 적은 오차범위에서 문헌값과 일치하였다. 따라서 제시된 결과로부터 제시된 방법론이 다른 가연성혼합물의 폭굉한계 예측에 폭넓게 적용되기를 기대한다.

## 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 최고 상한치를 폭발 상한계 그리고 최저 하한치를 폭발 하한계라 말한다<sup>2)</sup>.

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 현

\* 세명대학교 보건안전공학과 교수

\*\* 세명대학교 보건안전공학과 학부생

재에도 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. 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

폭굉하한계에 대한 실험 자료와 연구 문헌은 그리 많지 않은 편이다 그 가운데 Nettleton은 가연성 몇 몇 가연성 가스에 대해 밀폐계와 개방계에 대한 폭굉한계자료를 제시하였으며 또한 완전 연소시 산소의 양론 계수를 이용한 폭굉한계 예측식을 제시하였다<sup>1)</sup>.

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

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

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

최근에 Hanley는 연소열과 폭굉한계의 관계를 다음과 같이 제시하였다<sup>2)</sup>.

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

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

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

## 3. 폭굉한계 예측 모델

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 추산 모델을 제시하고자 한다<sup>3)6)</sup>. 본 연구에서 제시된 모델들은 다음과 같다.

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

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

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

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

$$LDL(\text{or } UDL) = a + b Cst \quad (9)$$

$$LDL(\text{or } UDL) = a + bCst + c Cst^2 \quad (10)$$

### 3. 예측식에 의한 결과 및 고찰

본 연구에서는 폭발한계를 예측하기 하기 위해 여러 문헌을 검토한 결과 폭발한계의 자료는 두개의 문헌<sup>7,8)</sup>에서 찾았으며, 안전에서는 취급하는 가연성가스나 증기의 위험정도를 알기위해 다음과 같은 식을 사용하여 위험도를 나타내고 있는데, 관계식은 다음과 같다.

$$FH = \frac{UEL - LEL}{LEL} \quad (11)$$

여기서 FH(Flammability hazard)는 가연성가스의 폭발한계를 이용한 위험도이다 일반적으로 FH 값이 크면 혼합기체의 위험성이 크다고 할 수 있다.

본 연구에서는 폭발의 위험 역시 이를 응용하여 다음과 같은 관계식을 제시하고자 한다

$$DH = \frac{UDL - LDL}{LDL} \quad (12)$$

여기서 DH(Detonation hazard)는 가연성가스의 폭발한계를 이용한 위험도이다 DH 역시 값이 클수록 혼합기체의 위험성이 크다고 할 수 있다.

Table 2. Comparison between reference and predicted of LDL(Lower Detonation Limits) and UDL(Upper Detonation Limits) for flammable substances

No	Compound	Formula	Flammable limits(%)		Detonation limits(%)		FH	DH	LDL (Pred.)	UDL (Pred.)
			LEL	UEL	LDL	UDL				
1	Methane	CH <sub>4</sub>	5.0	15.0	6.30	13.50	2.00	1.14	5.82	15.92
2	Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.0	12.4	2.87	12.20	3.13	3.25	3.58	9.70
3	n-Propane	n-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.1	9.5	2.57	7.37	3.52	1.87	2.65	7.26
4	n-Butane	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.8	8.4	1.98	6.18	3.67	2.12	2.13	5.95
5	n-Octane	n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0.8	3.2	1.45	2.85	3.00	0.97	1.29	3.89
6	Ethene	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.7	36.0	3.32	14.70	12.33	3.43	4.09	11.07
7	Propene	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2.4	11.0	3.55	10.40	3.58	1.93	2.89	7.89
8	Acetylene	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.5	80.0	4.20	50.0	31.00	10.90	4.80	-
9	Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1.4	8.0	1.60	5.55	4.71	2.47	1.90	5.37
10	Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	3.3	19.0	5.1	9.8	4.76	0.92	4.09	11.07
11	Hydrogen	H <sub>2</sub>	4.0	75.0	18.3	58.9	17.75	2.22	18.31	58.82
12	n-Butanol	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	1.1	7.5	1.60	5.60	5.82	2.50	1.58	4.59
13	n-Hexane	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	2.4	8.0	2.80	4.50	2.33	0.61	2.65	7.26
14	Ethylene oxide	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	3.0	10.0	2.80	4.50	2.33	0.61	2.65	7.26
	A.A.P.E								11.46	21.98
	A.A.D.								0.37	1.58

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

$$LDL = 0.369 + 55.880Cst + 16.131Cst^2 \quad (13)$$

$$UDL = 1.697 + 129.234Cst + 215.947Cst^2 \quad (14)$$

폭굉하한계의 예측식에 의한 예측값과 문헌값은 A.A.P.E.가 11.46Vol%, A.A.D.가 0.37 Vol%, 그리고 결정계수는 0.986로서 문헌값과 일치하고 있음을 보여주고 있다. 폭굉상한계의 예측식에 의한 A.A.P.E.가 21.98 Vol%, A.A.D.가 1.56Vol%, 그리고 결정계수는 0.980로서 폭굉하한계 예측에 비해 차이는 있으나 대체적으로 문헌값과 일치하고 있음을 보여주고 있다. 여기서 폭굉상한계의 예측에서 아세틸렌 자료를 제외한 것은 아세틸렌은 다른 자료들과 완전히 다른 경향성을 보이지 않으므로 제외하고 최적화를 시도하였다.

따라서 본 연구에서 제시한 식을 이용하여 폭굉한계의 예측이 가능하며 또한 실험에서조차 찾기 어려운 다른 가연성물질의 폭굉한계 예측이 할 수 있는 기초적인 자료로 이용할 수 있다

## 참 고 문 헌

1. D.A. Crowl. and J.F Louver, "Chemical Process Safety Fundamentals with Applications", Prentice-Hall(1990).
2. P.E. Cote. and J.L. Liniville, "Fire Protection Handbook", 18th ed, NFPA, Quincy, Massachusetts(2002).
3. M.A. Nettleton, "Gaseous detonation: their nature, Effects, and Control", Chapman and Hall, New York(1987)
4. B. Hanley, "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).
5. D.M. Ha, "Prediction of Explosion Limits Using Normal Boiling Points and Flash Points of Alcohols Based on a Solution Theory", T. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng., Vol. 19, No. 4, pp.26-31(2005).
6. D.M. Ha and S.J. Lee, "Prediction of the Net Heats of Combustion of Organic Compounds based on the Atomic Contribution Method", T. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng., Vol. 17, No. 4, pp.7-12(2003).
7. F.P. Lees, "Loss Prevention in the Process Industries Vol. 1", 2nd ed., Oxford Butterworth-Heinemann(1996).
8. V. Babrauskas, "Ignition Handbook", Fire Science Publishers(2003).