

가연성물질의 폭발 안전 특성치 예측



하 동 명

세명대학교 안전공학과

1. 서론

화학 공정 설계의 요지 가운데 하나는 공정모사 프로그램이다. 최근에는 공정모사 프로그램에 적용하기 위해 화재·폭발 특성치 연구가 활발히 진행되고 있다. 이는 공장을 건설하기 전에 안전성평가가 먼저 이루어져야 하기 때문이다. 이러한 안전성평가에 관한 관심은 더 정확한 자료뿐만 아니라 더 많은 성분에 대한 자료의 필요성을 증대시키고 있다.

공정에서 가연성물질을 취급에 있어 밸브의 조작 실수, 배관접합부파손 등으로 인해 주위에 공기와 혼합되어 착화원에 의해 화재 및 폭발이 발생할 수도 있으며, 또한 유해물질이 유출되는 경우도 있다. 산업현장에서 화재 및 폭발의 위험을 최소화하기 위해서는 공정의 안전과 최적화 조치가 이루어져야 하는데, 이를 위해 우선 작업 조건하에서 취급물질의 연소 특성치 파악이 필요하다.

방화 및 방폭에 관련되는 특성치로 MSDS¹⁾의 5번째 항목인 폭발화재시대처방법(Fire-fighting Measures)에서는 폭발(연소)한계(Explosive Limit 혹은 Flammability Limit), 인화점(Flash Point), 최소발화온도(AIT: Auto-ignition Temperature)가 제시되고 있으며, 세계적으로 잘 알려진 테이테베이스인 미국화학공학회 DIPPR(Design Institute for Physical Property Data)²⁾의 환경, 안전, 보건 특성치(Properties in the Environ-

mental, Safety and Health Database)에서 화재 및 폭발 파라미터(Fire and Explosion Parameters)로 공기 중에서의 폭발하한계와 상한계, 인화점, 최소발화온도, 연소열의 자료가 제시되고 있다. 이들 자료들은 폭발 및 화재를 예방을 위해 반드시 알아야 할 가장 중요한 자료인데도 불구하고 이론적 접근의 어려움과 실험의 여러 제약성 때문에 그다지 연구가 되지 않고 있다.

가연성물질의 폭발 안전특성치 예측 다양한 변수에 의해 영향을 받기 때문에 완전한 이론이란 있을 수 없다. 따라서 실제로는 이론을 근거로 실험 자료를 이용하여 경험적 변수를 보강한 후 어느 정도 예측이 가능하도록 하고 있다.

손실예방과 산업안전의 중요성을 인식하면, 완전하지 않은 예측식을 사용하기보다는 실험에 의해 확인하는 것이 바람직하나, 부득이 하게 실험하기 어려운 가연성물질인 경우 예측식을 사용하여 안전을 확보할 수밖에 없다. 그러므로 경우에 따라서 이론을 이용한 예측식으로 가연성물질의 위험성 예측은 타당성이 있다. 실제와 가까운 경험식을 사용하는 것은 실험에 소요되는 시간, 노력 및 경비를 줄일 수 있으며, 또한 중요한 것은 상황에 따라 제한된 실험을 할 수밖에 없는 경우 실험에서 얻어진 측정 결과의 신뢰성 고찰을 뒷받침해 준다.

본고는 산업안전과 손실예방을 위해 공정에서 취급하는 가연성물질의 화재 및 폭발 안전 특성치인 폭발한계, 인화점, 자연발화점, 연소열의 이론과 예

hadm@venus.semyung.ac.kr(www.chollian.net/~hadm)

측 방법에 대해 관련된 중요한 문헌과 본인의 연구를 중심으로 소개하고자 한다.

2. 폭발한계

연소의 3요소로 가연성물질, 산소공급원, 발화원(점화에너지) 등이 필요하다. 폭발한계란 폭발이 일어나기 위하여 필요한 농도, 압력 등의 한계를 말한다. 공기 중에서 가연성기체가 연소하기에 필요한 농도의 하한값을 폭발하한계, 상한값을 폭발상한계라 하고, 보통 1기압 상온에서의 측정치를 나타낸다. 하한계와 상한계의 사이를 폭발범위 또는 연소범위라고 한다.

폭발한계는 초기온도, 초기압력, 불활성가스, 산소농도, 연소열, 분자량, 용기의 크기, 점화원의 종류, 화염전파 방향, 혼합물의 물리적 상태 등에 강하게 의존하고 있음을 여러 문헌들을 통해서 알 수 있다. 그러나 이에 관한 연구들은 대부분 탄화수소화합물에 국한되었으므로 체계적이고 일반화되지 못하고 있다.

2.1. 순수물질의 폭발한계 추산식

지금까지 발표된 폭발한계 추산식들을 구체적으로 살펴보면, Jones³⁾는 탄화수소화합물에 대해 연료몰수와 완전연소에 필요한 공기몰수를 이용하여 화학양론적계수(C_{st})를 계산한 후 이를 이용하여 폭발하한계와 상한계를 추산하는 식을 제시하였다.

$$LEL = 0.55C_{st} \quad (1)$$

$$UEL = 3.50C_{st} \quad (2)$$

여기서 C_{st} 는 다음과 같이 계산된다.

$$C_{st} = \frac{\text{연료몰수}}{\text{연료몰수} + \text{공기몰수}} \times 100 \quad (3)$$

그러나 최근의 문헌⁴⁾을 보면, 폭발하한계 예측에 필요한 보정계수 0.55 대신에 0.5를 많이 사용하고 있다.

$$LEL = 0.5C_{st} \quad (4)$$

Spakowski⁵⁾는 상압, 25°C에서 파라핀족탄화수소화

합물의 공기중의 폭발상한계와 하한계의 관계를 다음과 같이 제시하였다.

$$UFL = 7.1LFL^{0.56} \quad (5)$$

Affens⁶⁾는 탄화수소 연료에 대해 탄소수를 이용하여 폭발하한계, 폭발상한계, 화학적양론계수를 예측하는 식과 이를 근거로 폭발하한계에 의한 상한계를 예측하는 식을 제시하였다.

$$\frac{1}{LFL} = 0.1347n + 0.04353 \quad (6)$$

$$\frac{1}{UFL} = 0.01337n + 0.05151 \quad (7)$$

$$\frac{1}{UFL} = 0.0993 \frac{1}{LFL} + 0.0472 \quad (8)$$

여기서 n 은 탄화수소의 탄소수이다.

北川徹三⁷⁾은 실험자료를 근거로 폭발상한계는 다음 식에 의해 계산된다.

$$X_2 = \frac{1}{1 + n/0.209} \times 100 \quad (9)$$

$$2n = \alpha + b \quad (10)$$

여기서 n 의 값을 결정하기 위해서 상수 a , b 의 값은 파라핀족, 올레핀족, 지방족고리, 방향족탄화수소, 아민, 유기산, 에스테르, 알코올 등으로 나누어 제시되고 있다.

High 등⁸⁾은 그룹기여법(G.C.M.: Group Contribution Method)를 이용하여 여러 가연성물질의 폭발상한계를 예측할 수 있는 식을 제시하였다.

$$\phi^u = \exp(3.817 - 0.2617N_c + 0.0102N_c^2 + \sum_{i=1}^{24} h_i \phi_i) \quad (11)$$

여기서 ϕ^u 는 폭발상한계이고, h_i 는 그룹기여값(Group Contribution Values)이며, N_c 는 탄소원자의 수 그리고 n_i 는 그룹형태 i 의 수(Number of Group Type)이다.

Ha 등⁹⁾은 파라핀족과 올레핀족탄화수소에 대한 폭발하한계를 이용하여 상한계를 예측할 수 있는 새

로운 추산식을 제시하였다.

파라핀족탄화수소 :

$$UFL = 2.319 + 4.234LFL - 0.337LFL^2 \quad (12)$$

올레핀족탄화수소 :

$$UFL = -79.949 + 152.023LFL - 85.512LFL^2 + 15.829LFL^3 \quad (13)$$

2.2. 혼합물의 폭발한계 추산식

공정 상에서 화재 및 폭발을 예방하기 위해 순수 물질의 폭발한계의 자료도 중요하지만, 산업 현장에서는 대부분 혼합물을 취급하므로 혼합용액의 폭발한계 자료 역시 필요로 하고 있다. 일반적으로 혼합물의 폭발한계는 Le Chatelier식을 사용하여 계산하게 된다.

$$L_m = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{L_i}} \quad (14)$$

여기서 L_i 는 연료와 공기속에서 i 성분의 부피 %로, 성분 i 에 대한 폭발한계, y_i 는 가연성 물질을 기준으로 성분 i 의 몰분율, n 은 가연성물질의 수이다.

Le Chatelier식은 일반적으로 적용될 수 없는 실험적으로 유도한 식이다. 그렇기 때문에 이 식을 적용시키는 데는 한계가 있으나, 아직도 대부분 이 식을 이용하고 있다.

가연성혼합가스의 공정상에서 주위 온도 변화에 따른 폭발한계와 상한계가 변화하므로 온도의존성을 고려한 식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$L_m(t) = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{L_i(t)}} \quad (15)$$

그러나 최근에 Liekhus 등¹⁰⁾은 VOC(Volatile Organic Compound)를 포함하는 가스혼합물의 연소 특성 연구에서 Le Chatelier 식을 보정한 식을 제시하였는데, 이 관계식을 간략히 보면 다음과 같다.

가연성혼합가스의 연소한계는 다음 식으로 계산한다.

$$L_m = \frac{1}{\sum f_i GCF_i} \quad (16)$$

여기서 f_i 는 혼합가스에서 가스 i 성분의 몰분율 혹은 부피분율이고, GCF_i 는 성분 i 의 그룹기여인자(Group Contribution Factor)이다. 그룹기여인자는 다음 식으로 계산할 수 있다.

$$GCF_i = \sum n_j GF_j \quad (17)$$

여기서 n_j 는 i 성분의 그룹형태 j 의 수 이고, GF_j 는 그룹형태 j 의 그룹인자(Group Factor)이다.

가연성혼합물이 증기상의 조성을 이용하는 경우 Le Chatelier식을 그대로 사용하여 혼합기체의 폭발한계를 예측할 수 있으나, 가연성혼합용액에서의 기상의 조성을 얻기 위해서는 액체혼합열역학 이론에 의해 액상의 조성을 이용하여야 하는 번거로움이 있다. 그러나 Dalton과 Raoult의 법칙을 조합하면 혼합물 액상의 조성(composition)을 이용하여도 폭발한계의 예측이 가능하다.

혼합용액의 기상 조성을 이용하여 폭발한계를 예측하는 경우 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{L_m(t)} = \sum_{i=0}^n \frac{y_i}{L_i(t)} \quad (18)$$

가연성혼합용액이 이상용액(ideal solution)이라고 가정하였을 경우 식 (18)의 기상의 조성에 Dalton과 Raoult의 법칙을 적용하여 액상의 조성으로 전개하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{L_m(t)} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \phi_i^s}{L_i(t)} = \frac{\sum x_i \phi_i^s}{\sum x_i \phi_i^s} \quad (19)$$

식 (19)를 다시 정리하면 다음과 같고,

$$L_m(t) = \frac{\sum x_i \phi_i^s}{\sum \frac{x_i \phi_i^s}{L_i(t)}} \quad (20)$$

비이상용액(non-ideal solution)인 경우는 활동도계수(activity coefficients)를 적용한 식을 사용해야 하며, 폭발한계의 예측식은 다음과 같다.

$$L_m(t) = \frac{\sum \gamma x_i \phi_i^s}{\sum \frac{\gamma x_i \phi_i^s}{L_i(t)}} \quad (21)$$

2.3. 폭발한계의 온도의존성

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 폭발하한계와 연소열에 관계를 이용한 Burgess-Wheeler법칙으로 설명이 가능하다.

$$\Delta H_c \cdot (LEL) = 1050 \quad (22)$$

Zabetakis¹¹⁾는 이 법칙을 이용하여 경험식으로 연소열에 의한 폭발한계의 온도의존식을 제시하였다.

$$L_i(t) = L_i(25) - 0.75(t - 25) / \Delta H_{ci} \quad (23)$$

Burgess-Wheeler법칙을 이용하여 폭발하한계의 온도의존식을 25°C일 때의 폭발하한계값과 온도로 나타내었는데, 이는 식 (22)을 식 (23)에 대입하여 다음과 같이 제시하였다.

$$L_i(t) = L_i(25)[1 - 7.21 \times 10^{-4}(t - 25)] \quad (24)$$

또한 Zabetakis¹²⁾는 폭발하한계에서의 온도의존성을 고찰하기 위해서는 연소열, 폭발한계, 비열 그리고 폭발하한계에서의 화염온도를 이용하여 표현하였다.

$$\frac{L_{25}}{100} \cdot \Delta H_c = C_p(t_{lim} - 25) \quad (25)$$

$$\frac{L_t}{100} \cdot \Delta H_c = C_p(t_{lim} - t) \quad (26)$$

식 (25)과 (26)을 정리하면 폭발하한계의 온도의존식은 다음과 같이 된다.

$$L_i(t) = L_i(25) \left[1 - \frac{t - 25}{t_{lim} - 25} \right] \quad (27)$$

폭발하한계에서의 화염온도를 1300°C라는 가정하여 온도의존식을 다음과 같이 제시하였다.

$$L_i(t) = L_i(25)[1 - 7.8 \times 10^{-4}(t - 25)] \quad (28)$$

Affens⁶⁾는 폭발하한계의 온도의존성에 관해 다음

과 같은 식을 제시하였다.

$$L_i(t) = 1.02L_i(25)(1 - 7.75 \times 10^{-4}t) \quad (29)$$

Gmehling 등¹³⁾의 문헌에서는 인화점을 예측하기 위해 폭발한계의 온도의존식에 대해 다음과 같은 관계식을 사용하였다.

$$L_i(t) = L_i(25)[1 - 7.25 \times 10^{-4}(t - 25)] \quad (30)$$

Hustad 등¹⁴⁾은 과라핀족탄화수소화합물의 폭발한계의 온도의존성 관계식을 다음과 같이 제시하였다.

$$L_i(t) = L_i(25)[1 - 0.00085(t - 25)] \quad (31)$$

여기서도 역시 $L_i(25)$ 와 $U_i(25)$ 는 25°C일 때의 폭발하한계와 상한계이다.

Vanderstraeten 등¹⁵⁾은 메탄과 공기 혼합물에서 폭발상한계의 온도의존성에 대해 다음과 같이 제시하였다.

$$U_i(t) = U_i(25) \left[1 + 0.0854 \left(\frac{t - 25}{100} \right) \right] \quad (32)$$

여기서 T_0 는 기준 상태의 온도(25°C)이고, T_1 는 알고자 하는 폭발한계의 주위의 온도이다.

최근 Ha¹⁶⁾는 그 동안 탄화수소의 폭발한계의 온도의존성 연구를 벗어나 알코올화합물의 폭발한계의 온도의존성을 연구한 바 있다. 연구 결과로 알코올화합물의 폭발한계의 온도의존식을 다음과 같이 제시하였다.

$$L_i(t) = L_i(25)[1 - 9.50 \times 10^{-4}(t - 25)] \quad (33)$$

또한 Cashdollar 등¹⁷⁾은 다음과 같은 Burgess-Wheeler식을 수정하여 고온에서의 폭발한계를 예측하는 식을 제시하였다.

$$C_T = C_{T_0} \left(\frac{273 + T_0}{273 + T} \right) [1 - 0.000072(T - T_0)] \quad (34)$$

여기서 C_T 는 온도 T 에서 질량농도[g/m³]에 의한 한계, C_{T_0} 는 온도 T_0 에서 한계, 온도는 °C이다.

분진폭발에 있어서 폭발하한계의 온도의존성에 대해 Siwek¹⁸⁾은 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$L_f(t) = L_f(25)[1 - 0.0027(t - 25)] \quad (35)$$

2.4. 폭발한계의 압력의존성

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

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

$$L(\text{vol}\%) = 4.5 - 0.71 \log P \quad (36)$$

$$U(\text{vol}\%) = 14.2 + 20.4 \log P \quad (37)$$

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

Bodurtha²⁰⁾는 여러 가지 포화탄화수소의 폭발상한계의 압력의존식을 다음과 같이 제시하였다.

$$U_p = U_0 + 20.6(\log P + 1) \quad (38)$$

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 이루어지고 있는 반면, 이 식에서는 3개의 항으로 된 추산식을 제시하였다.

$$U(\rho_1) = U(\rho_0) \left[1 + 0.0466 \left(\frac{\rho_1}{\rho_0} - 1 \right) - 0.000269 \left(\frac{\rho_1}{\rho_0} - 1 \right)^2 \right] \quad (39)$$

여기서 ρ_0 는 기준 상태의 압력(1기압)이고, ρ_1 은 찾고자 하는 폭발상한계의 압력이다.

3. 인화점

3.1. 순수물질의 인화점 예측

화재, 폭발 위험성을 나타내는 기준이 되는 인화점은 공기중에 액체를 가열할 때 액체 표면에 증기가 발생하여 그 증기가 착화원에 접근할 경우 인화되는 액체의 최저온도를 말한다. 순수가연성분의 인화점은 증기압이 연소하한계에서 부분압과 같을 때 온도로서 추산할 수 있다.

인화점인 여러 특성과의 상관관계가 있음을 여러 보문에서 알 수 있다. 이들 상관관계를 표현하는 식들을 살펴보면 다음과 같다. 우선 정상 끓는점과 인화점은 관계를 표현한 식으로는 탄화수소화합물류의 경우 정상끓는점(normal boiling point)을 이용하여 그 물질의 인화점을 추산하는 근사식을 Table 1에 나타내었으며, 식들은 다음과 같다.

$$T_f(^\circ\text{C}) = a + bT_b(^\circ\text{C}) \quad (40)$$

여기서 T_f 는 인화점이고, T_b 는 정상끓는점이다.

또한 탄소수를 이용하여 탄화수소의 인화점을 예측하는 식으로 다음과 같다.

$$(T_f(^\circ\text{C}) + 277.3)^2 = 10,410n \quad (41)$$

Patil²³⁾는 여러 유기화합물에 대해 정상끓는점과 인화점의 관계를 다음과 같이 나타내었다.

$$T_f(K) = 4.656 + 0.844T_b(K) - 0.234 \times 10^{-3}T_b(K) \quad (42)$$

Hara 등²⁴⁾은 지방족 질산염에 대해 정상끓는점과 인화점의 관계식으로 다음과 같이 나타내었다.

$$T_f(^\circ\text{C}) = -34.36 + 0.6094T_b(^\circ\text{C}) \quad (43)$$

Table 1. Reported coefficients for equations

a	b	References
-72.7	0.73	AFMFI ²¹⁾
-71.7	0.68	Butler et al. ²²⁾
-73.7	0.69	Affens ⁹⁾
-72.7	0.70	Average

최근에는 Ha 등²⁵⁾은 알코올류에 대한 정상끓는점에 의한 인화점 추산 연구로 다음과 같은 추산식을 얻었다.

$$T_A(^\circ\text{C}) = -116.4 + 0.926 T_b(^\circ\text{C}) + 4284.8 \frac{1}{T_b} (^\circ\text{C}) \quad (44)$$

Hshieh²⁶⁾은 207개의 실리코화합물에 대해 끓는점과 인화점의 관계를 다음과 같이 나타내었다.

$$T_A(^\circ\text{C}) = -51.2385 + 0.4997 T_b(^\circ\text{C}) - 0.0004 T_b(^\circ\text{C}) \quad (45)$$

Hanley²⁷⁾는 탄화수소를 포함한 109개의 유기화합물에 대해 끓는점과 인화점의 관계를 다음과 같이 나타내었다.

$$T_A(^\circ\text{C}) = -63.7 + 0.714 T_b(^\circ\text{C}) \quad (47)$$

지금까지는 인화점 추산 관한 연구가 한정된 가연성물질(탄화수소류, 알코올류 등)에 대해 이루어졌으나, 앞으로는 여러 이론 연구와 예측 방법론들을 비교 검토함으로써 다른 물질에 대해서도 연구가 이루어져야 할 것이다.

3.2. 혼합용제의 인화점 예측

가연성혼합용제의 인화점을 예측할 경우 이상용액(ideal solution)이라고 가정하면 Raoult의 법칙을 이용하여 인화점을 예측할 수 있으나, 비이상성용액(non-ideal solution)인 경우 활동도계수(activity coefficient)를 계산한 후 이를 사용하여 예측이 가능하다.

본 장에서는 실험에서 얻어진 가연성 혼합용제의 인화점 예측을 위해 먼저 순수가연성물질에 대한 인화점 예측 이론이 필요하다. 순수물질의 인화점은 폭발한계와 증기압이 만나는 점에서 예측할 수 있다. 관계식은 다음과 같다²⁸⁾.

$$\frac{p_i^s}{L_i} = 1 \quad (48)$$

여기서 p_i^s 는 포화증기압, L_i 는 폭발하한계이다.

순수성분의 인화점 예측 이론을 근거로 하여 Le Chatelier 식은 2성분계 이상 다성분계의 인화점의 예측 경우 각 물질의 분압과 폭발하한계값의 관계로 다음과 같이 나타내었다.

$$\sum_{i=1}^n \frac{p_i}{L_i(t)} = 1 \quad (49)$$

여기서 p_i 는 부분압이다. 이상용액인 경우 Raoult의 법칙에 의해 부분압은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$p_i = x_i p_i^s \quad (50)$$

한편 비이상성용액의 개념을 도입한 경우 p_i 는 보정계수인 활동도계수(γ_i)를 이용한 식으로 다음과 같이 표현된다.

$$p_i = \gamma_i x_i p_i^s \quad (51)$$

또한 식 (50)과 (51)을 이용한 혼합용제의 인화점을 예측하기 위해서는 증기압 계산식이 필요한데, 증기압식은 일반적으로 널리 사용되는 Antoine식을 이용할 수 있다.

$$\log p_i^s = A - \frac{B}{t + C} \quad (52)$$

여기서 t 는 온도이고, A, B 그리고 C는 각 물질의 상수이다.

인화점 예측에는 증기압에 대한 자료뿐만 아니라 폭발한계에 대한 지식도 필요하다. 폭발한계는 압력이 일정할 경우 온도가 증가하면 폭발범위가 변하므로 이에 관한 실험식은 2.3절에 제시한 바 있으므로 이를 사용하면 가능하다.

비이상성용액인 개념을 이용하여 인화점을 예측할 경우 예측에 필요한 활동도계수 값은 van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC 등을 사용하면 된다. 따라서 가연성혼합용제는 Raoult의 법칙, Dalton의 법칙, Le Chatelier의 법칙 그리고 활동도계수 식²⁹⁾을 사용하여 인화점 예측이 가능하다.

또 다른 방식으로 가연성용액은 폭발하한계 이상에서 혼합액체의 증기와 공기가 혼합하여 발화원에 의해 액체 표면 위에 화염이 발생한다. 따라서 증기의 공급은 액체의 온도에 의존한다. 기액평형 식을 이용하면 혼합용액의 인화점 예측이 가능하다. 이를 소개하면 다음과 같다.

혼합용액이 기액평형이라고 가정하면, Clausius-Clapeyron식²⁹⁾을 2성분계에 대해 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$d\left(\ln \frac{p_i}{dT}\right) = \frac{\Delta H_i}{(RT^2)} \quad (53)$$

이를 다시 정리하면 다음과 같다.

$$\ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = \frac{\Delta H_i}{R} \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right] \quad (54)$$

여기서 p_i 는 Dalton과 Raoult의 법칙에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$p_i = \gamma x_i p_i^s = p_i^s \alpha_i \quad (55)$$

다시 혼합물의 관계식으로 정리하면,

$$\ln p_i = \ln(p_i^s \alpha_i) + \frac{\Delta H_i}{R} \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right] \quad (56)$$

이를 다시 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{1}{T^L} = \frac{1}{T_0^L} + \left(\frac{-R}{\Delta H_i} \right) (\ln \alpha_i) \quad (57)$$

여기서 L 은 하부인화점이며, T_0^L 은 순수연료의 하부인화점, ΔH_i 은 T_0^L 에서의 증발엔탈피이다

이와 같은 이론적 방법에 의해 인화점 예측이 가능하다.

4. 자연발화점(AIT)

발화점이란 다른 곳에서 착화원을 부여하지 않고 가연성물질을 공기 또는 산소 중에서 발화 혹은 폭발을 일으키는 최저온도를 말한다. 발화온도는 압력, 농도, 부피, 촉매의 종류 등의 함수로서 물질의 물리적 특성이 아니다.

일반적으로 발화점을 측정하는데 있어서 가연성 물질과 지연성물질의 혼합물의 온도가 상승되는 시간부터 화재 및 폭발이 발생할 때까지 경과되는 시간을 발화 전에 지체(time lag) 혹은 발화에 걸리는 시간이라 한다. 이 시간이 어느 정도 길어지면 발화 온도와 일정하게 되는데 이때의 온도를 자연발화온도(AIT: Auto-ignition Temperature) 혹은 최소자연발화온도(SIT: Minimum Spontaneous Ignition Temperature)라 한다³⁰⁾.

AIT는 조성에 영향을 받는데, 즉 혼합물 중 일반

적으로 양론적 조성비를 기준으로 가연성물질의 농도에 따라 AIT가 커지거나 작아진다. 부피가 큰 계일수록 AIT는 낮아지며, 압력이 높아지면 AIT 역시 낮아지는데 이는 분자간의 거리가 가까워져서 분자의 이탈 현상을 막기 때문이다. 또한 산소의 농도가 높아지면 AIT는 감소하며, 유속이 빠르면 감소한다. 따라서 이와 같은 여러 조건에 의해 크게 영향을 받고 있으므로 AIT의 자료를 이용할 경우에는 충분한 검토를 하는 것이 중요하다. 그러나 방화 및 방폭을 위해 사용된 AIT 값은 일반적으로 가장 낮은 값을 사용하는 것이 바람직하다. AIT 값은 공정 상에서 발생할 수 있는 화재 및 폭발 위험성에 대해 다음과 같은 3가지 형태에서 공정 상에서 도움을 줄 수 있다.

- ① 공정 조작에 있어 과잉 온도
- ② 고온 표면에 연소물질의 누출
- ③ 저장 및 수송에서 과잉 온도

대부분의 가연성물질에서 AIT와 발화지체시간 사이에서의 관계는 다음식에 의해 접근이 가능할 것이다.

$$\log t = (A/T) + B \quad (58)$$

여기서 t 는 발화지체시간, T 는 자연발화온도[K], 그리고 A 와 B 는 상수이다.

Semenov 이론에 의해 기체연료의 자연발화한계를 온도와 압력의 관계로 나타내면 다음과 같이 표현 될 수 있다³¹⁾.

$$\ln p_c = (A/T) + B \quad (59)$$

이 이론에서는 혼합 가스의 온도를 균일하다고 가정하였다. 그러나 열 전도에 의해 혼합 가스에 온도 분포가 생기는 경우에는 어느 곳이든지 한 점에서 착화하면 전파에 의해 혼합 가스 전체로 화염이 확대되어 나간다. 이 점을 고려한 것으로는 Frank-Kamenetskii의 이론이 있으나 결과의 정성적인 경향은 변하지 않는다. 또한 가스 중에서는 대류가 온도의 불균일을 완화시키므로 이들의 이론은 가스폭발에 부적합하다.

5. 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 다음과 같은 문헌에서 얻을 수 있다.

1) R. H. Perry and Green, G. W. : "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 7th Edition, McGraw-Hill, New York, 1997.

2) Lide, D. R. : "Handbook of Chemistry and Physics", 76th Edition, CRC Press, Boca Raton, 1995.

그러나 이들 문헌에서도 연소열 값을 얻지 못할 경우 추산식을 이용하여 얻을 수 있다. 모든 유기화합물에 널리 적용될 수 있는 추산식으로 Cardozo 방식³²⁾을 소개하면 다음과 같다.

$$N_c = N_c + \sum_i \Delta N_i \quad (60)$$

여기서 N_c 는 화합물의 총 탄소수이고, $\sum_i \Delta N_i$ 는 화합물 구조에 따른 보정값이다. 따라서 식 (60)에 의해 N_c 값이 계산되면 식(61)에 대입하여 연소열을 예측하게 된다.

$$\Delta H_c(g) = -198.42 - 615.14N \quad (61)$$

또한 최근에는 Hanley²⁷⁾에 의해 여러 유기화합물의 연소열을 예측할 수 있는 식이 제시되었다 이식은 예측하고자 하는 물질의 표준생성열을 알아야 하고, 산소를 포함하는 물질에 대해 연소열을 예측할 수 없는 단점은 지니고 있으나, 폭 넓게 사용될 수 있는 장점이 있다.

$$C_a H_b N_c S_d X_e(g) + \left(a + \frac{b}{4} + d\right) O_2(g) \rightarrow a CO_2(g) + \left(\frac{b}{2}\right) H_2O(g) + \left(\frac{c}{2}\right) N_2(g) + d SO_2(g) + \left(\frac{e}{2}\right) X_2(g) \quad (62)$$

$$\Delta H_c = aH_{f, CO_2} + \left(\frac{b}{2}\right) H_{f, H_2O} + dH_{f, SO_2} - H_{f, C_a H_b N_c S_d X_e} \quad (63)$$

여기서 C 는 탄소, H 는 수소, N 은 질소, S 는 황 그리고 X 는 할로젠이다. 따라서 식 (63)을 이용하여 연소열을 예측할 경우 예측하고자 하는 물질, CO_2 , H_2O 그리고 SO_2 등의 표준생성엔탈피 자료를 이용하면 연소열을 예측할 수 있다.

6. 결론

산업의 공정설비는 더욱 대형화, 복잡화되어 가고 있다. 그러나 산업 현장에서 각종 화재 및 폭발 사고는 산업에 종사하고 있는 사람들뿐만 아니라 주위 지역 주민에게도 큰 피해를 준다. 따라서 산업현장은 물론 사회적으로도 큰 문제로 대두되고 있으므로 화재 및 폭발 사고의 방지를 위해 여러 방면에서 노력이 계속되고 있다.

본 고에서는 가연성물질의 폭발 안전특성치 예측 방법들을 소개하였다. 이 분야는 산업안전 및 손실예방을 위한 기초적인 연구로서, 최근 선진 외국에서는 산업 재해의 예방을 목적으로 연구가 활발히 진행중이나, 우리 나라는 아직 선진국의 연구 수준에 못 미치고 있는 실정이다.

가연성물질의 화재 및 폭발 위험성평가는 이론만으로 완전한 예측을 하기는 불가능하므로, 실험들과 병행해야만 보다 정량적 예측이 가능하다. 그러나 실험이 불가능할 경우 이론에 의해서도 어느 정도 예측이 가능하다. 최근 여러 문헌들을 종합해 보면 실험의 여러 가지 제약, 즉 시간, 경비, 유해성, 환경문제 등으로 이론적 연구에 많은 비중을 두고 있는 것을 볼 수 있다. 따라서 산업안전 및 손실예방을 위해 가연성물질의 위험성평가에 관해 기존의 이론은 물론 새로운 이론 연구를 더욱 발전시켜 나가야 할 것이다.

가연성물질의 화재 및 폭발은 항상 필연적인 원인에 의해 발생하는 인재가 대부분이므로 과학적 사고와 공학적 지식을 활용하면 그 발생을 예방할 수 있다. 따라서 화재 및 폭발을 일으킬 수 있는 원인을 제거하고, 사고가 발생하지 않도록 산업 관련 종사자들에게 안전에 대한 인식이 이루어질 수 있도록 노력해야 한다.

본 고가 산업현장에서 취급하는 가연성물질의 위험성 고찰에 참고가 되고, 이에 관한 연구의 계기가 되기를 바란다.

참고문헌

- 1) E. Meyer, "Chemistry of Hazardous Materials", 2nd ed., Prentice-Hall (1990).
- 2) A. A. Kline et al., Fluid Phase Equilibria, Vol 150-151, 421 (1998).
- 3) G. W. Jones, Chem. Rev., Vol. 22, No. 1, 1 (1938).
- 4) J. C. Jones, J. of Fire Sciences, Vol. 16, No. 3, 222 (1998).
- 5) A. E. Spakowski, Natl. Advis. Comm. Aeronaut. Res. Mem. E52H15 (1952).
- 6) W. A. Affens, J. Chem. Eng. Data, Vol. 11, No. 2, 197 (1966).
- 7) 北川徹三, "化學安全工學", 日刊工業新聞社 (1971).
- 8) M. S. High and R. P. Danner, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 26, No. 7, 1395 (1987).
- 9) 하동명, 이수경, 한국화재·소방학회지, Vol. 10, No. 2, 13 (1996).
- 10) K. J. Liekhus et al., J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 13, No. 3, 377 (2000).
- 11) G. M. Zabetakis, US Bureau of Mines, Bulletin 627 (1965).
- 12) D. Drysdale, "An Introduction to Fire Dynamics", John Wiley and Sons (1985).
- 13) J. Gmehling et al., Ind. Eng. Chem. Fundam Vol. 21, No. 2, 186 (1982).
- 14) J. E. Hustad and O. K. Sonju, Combustion and Flame, Vol. 71, 283 (1988).
- 15) B. Vanderstraeten, et al., J. of Hazardous Materials, Vol. 56, 237 (1997).
- 16) 하동명, 한국산업안전학회지, Vol. 14, No. 1, 93 (1999).
- 17) K. L. Cashdollar, J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 13, No. 3, 183(2000).
- 18) R. Siwek, J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 9, No. 1, 21 (1996).
- 19) 安全工學協會編, "爆發", 海文堂 (1983).
- 20) F. T. Bodurtha, "Industrial Explosion Prevention and Protection", McGraw-Hill (1980).
- 21) AFMFI, Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 32, 880 (1940).
- 22) R. M. Butler et al., Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 48, No. 4, 808 (1956).
- 23) G. S. Patil. Fire and Materials, vol. 12, 127 (1988).
- 24) Y. Hara et al., J. of Japan Society for Safety Engineering, Vol. 30, No. 2, 84 (1991).
- 25) 하동명, 이수경, 김문갑, 한국산업안전학회지, Vol. 8, No. 2, 39 (1993).
- 26) F. Y. Hshieh. Fire and Materials, Vol. 21, 277 (1997).
- 27) B. Hanley, Process Safety Progress, Vol. 17, No. 2, 86 (1998).
- 28) 하동명, 목연수, 최재욱, 한국화학공학학회지, Vol. 37, No. 2, 146 (1999).
- 29) J. M. Smith and H.C. Van Ness, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 4th ed., McGraw-Hill (1987).
- 30) 이수경, 하동명, "최신 화공안전공학", 동화기술 (1997).
- 31) 하동명, 정진도, 장정국, "연소공학", 동화기술 (2000).
- 32) R. L. Cardozo, J. AIChE, Vol. 37, No. 5, 844 (1987).