

# 탄화수소화합물의 폭발한계의 압력의존성에 관한 연구

하동명, 이수경\*

세명대학교 산업안전공학과, 서울산업대학교 안전공학과\*

## A Study on Pressure Dependence of Explosive Limits of Hydrocarbon Compounds

Dong-Myeong Ha and Su-Kyung Lee\*

*Dept. of Industrial Safety Eng., Semyung Univ., Jecheon 390-711, Korea*

*Dept. of Safety Eng., Seoul National Polytech. Univ., Seoul 139-743, Korea\**

### 1. 서론

화학공정에서 설계의 요지는 공정모사 프로그램이다. 최근에는 공정모사 프로그램에 응용하기 위해 열역학적 물성치 데이터베이스에 화재·폭발 특성치 연구가 활발히 진행되고 있다. 이는 공장을 건설하기 전에 안전성평가가 이루어져야 하기 때문이다. 이러한 안전성평가에 관한 관심은 더 정확한 자료뿐만 아니라 더 많은 성분에 대한 자료의 필요성을 증대시키고 있다. 여러 화재·폭발 특성치 가운데 폭발한계(explosive limits)는 가연성가스(혹은 증기)를 다루는 공정 설계시 고려해야 할 중요한 변수로써, 발화원이 존재할 때 가연성가스와 공기가 혼합하여 일정 농도 범위내에서만 연소가 이루어지는 혼합범위를 말한다[1].

가연성혼합가스의 폭발한계는 초기온도, 초기압력, 산소농도, 연소열, 분자량, 발화원의 특성, 불활성가스의 비, 측정용기의 크기, 화염전파방향, 혼합물의 물리적 상태 등의 인자들에 의해 영향을 받는다. 이 가운데 압력에 의한 폭발한계의 변화에 관한 연구로 Jones 등[2]은 LNG에 대한 폭발한계의 압력의존성을 예측하는 식을 제시하였고, Bodurtha[3]는 여러 포화탄화수소에 대해 폭발한계와 압력의 관계를 연구를 하였다. 최근에는 Vanderstraeten 등[4]에 의한 메탄과 공기 혼합물에서 폭발상한계의 온도 및 압력의존성에 대한 연구 등이 있다.

본 연구에서는 기존의 연구들을 근거로 가연성물질 가운데 산업현장에서 많이 취급하고 있는 탄화수소화합물(가연성혼합가스)의 폭발한계의 압력의존성에 대한 연구를 하였다. 또한 폭발한계의 압력의존성 연구를 통해 가연성혼합기체의 폭발한계의 타당성 검토에도 이용되기를 기대한다. 이와같은 화재·폭발 특성 연구를 통하여 보다 많은 물질에 대한 위험성평가에 도움을 주고자 하는 데 목적이 있다.

## 2. 탄화수소화합물의 폭발한계의 압력의존성

폭발한계와 압력의 관계에서 압력이 증가하면 폭발하한계는 감소하고, 상한계는 증가하므로 폭발범위는 넓어진다. 이는 분자간의 거리가 가까워져서 화염전파가 용이하기 때문이다. 일반적으로 압력변화에 따른 폭발하한계의 변화는 온도 변화에 따른 폭발하한계의 변화 보다 그 변화 폭이 크지 않으므로 압력 변화에 의한 폭발하한계가 거의 변하지 않는다고 한다. 그러나 공정상에서 안전성 확보를 위한 방폭구조 설비에서는 폭발상한계와 압력 관계뿐만 아니라, 폭발하한계에서 압력 변화에 의한 폭발범위의 변화에 대한 연구도 필요하다.

Jones는 LNG에 경우 폭발하한계 및 상한계와 압력의 관계를 다음과 같은 관계식으로 제시하였다[2].

$$L(\text{vol}\%) = 4.5 - 0.71 \log P \quad (1)$$

$$U(\text{vol}\%) = 14.2 + 20.4 \log P \quad (2)$$

여기서  $L$ 는 폭발하한계,  $U$ 는 폭발상한계 그리고  $P$ 는 압력(atm)이다.

Bodurtha는 압력범위 0.1~20.7Mpa에서 포화탄화수소의 폭발상한계의 압력의존식을 다음과 같이 제시하였다[3].

$$U_p = U_0 + 20.6(\log P + 1) \quad (3)$$

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

Vanderstraeten 등은 메탄과 공기 혼합물에서 압력을 5500Kpa까지 올려 폭발상한계의 압력의존성을 고찰하여 다음과 같이 제시하였다[4].

$$U(p_1) = U(p_0) \left[ 1 + 0.0466 \left( \frac{p_1}{p_0} - 1 \right) - 0.000269 \left( \frac{p_1}{p_0} - 1 \right)^2 \right] \quad (4)$$

여기서  $U(p_0)$ 는 1atm, 298K에서의 폭발상한계,  $p_1$ 는 절대압력으로 Kpa이다.

본 연구에서는 기존의 연구를 근거로 하여 사업장 및 가정에서 많이 사용하는 물질인 LNG[5]를 비롯하여  $\text{CH}_4$ [6],  $\text{C}_2\text{H}_6$ [7],  $\text{C}_3\text{H}_8$ (LPG)[7]에 대하여 압력 변화에 따른 폭발한계의 관계를 고찰하고자 한다.

## 3. 폭발한계 압력의존성의 새로운 추산식

기존의 추산식에 의한 추산값과 문헌값의 비교에서 큰 차이를 보여 주고 있으므로 본 연구에서는 새로운 추산식을 제시하고자 한다. 지금까지 제시된 폭발한계와 압력의 관계식을 살펴보면 log를 취하여 선형의 관계를 나타내었으나, 제시된 예측식의 타당성을 구체적으로 살펴보기 위해 실험자료를 분석하였다. 분석 결과 폭발한계와 압력의 관계는 다음과 같은 모델들로서 표현이 가능함을 보여 주고 있다. 우선 압력 변화에 의한 폭발하한계를 예측할 수 있는 모델들은 다음과 같고,

$$LEL(P) = LEL(P_0)[a + b(P-1)] \quad (5)$$

$$LEL(P) = LEL(P_0)[a + b(P-1) + c(P-1)^2] \quad (6)$$

$$LEL(P) = LEL(P_0)[a + b(P-1) + c(P-1)^2 + d(P-1)^3] \quad (7)$$

$$LEL(P) = a + blogP \quad (8)$$

$$LEL(P) = a + blogP + clogP^2 \quad (9)$$

$$LEL(P) = a + blogP + clogP^2 + dlogP^3 \quad (10)$$

또한 압력 변화에 의한 폭발상한계를 예측할 수 있는 모델들은 다음과 같다.

$$UEL(P) = UEL(P_0)[a + b(P-1)] \quad (11)$$

$$UEL(P) = UEL(P_0)[a + b(P-1) + c(P-1)^2] \quad (12)$$

$$UEL(P) = UEL(P_0)[a + b(P-1) + c(P-1)^2 + d(P-1)^3] \quad (13)$$

$$UEL(P) = a + blogP \quad (14)$$

$$UEL(P) = a + blogP + clogP^2 \quad (15)$$

$$UEL(P) = a + blogP + clogP^2 + dlogP^3 \quad (16)$$

### 3-1. LNG의 폭발한계와 압력

앞에서 선정한 4가지 물질 LNG, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 그리고 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>(LPG)에 대하여 앞서 제시한 추산 모델들에 대해 다중회기분석[8]을 통하여 압력 변화에 따른 폭발한계를 예측할 수 있는 추산식들을 얻었으며, 그 가운데 LNG에 대해 결과를 살펴본다. Table 1에 각 추산모델에 의한 추산값과 문헌값을 비교하여 그 결과를 나타내었다. 식 (17)와 (18)에 의한 추산값과 문헌값의 차이 결과는 비슷하나, 식 (19)에 의한 추산값은 문헌값과 정확하게 일치하고 있다.

$$LEL(P) = LEL(P_0)[1.013 - 1.577 \times 10^{-3}(P-1)] \quad (17)$$

$$LEL(P) = LEL(P_0)[1.010 - 1.393 \times 10^{-3}(P-1) - 1.308 \times 10^{-6}(P-1)^2] \quad (18)$$

$$LEL(P) = LEL(P_0)[1 + 1.906 \times 10^{-3}(P-1) - 7.926 \times 10^{-5}(P-1)^2 + 4.001 \times 10^{-7}(P-1)^3] \quad (19)$$

Table 1. Comparison of A.A.D. and A.A.P.E. of the LEL with pressure variation using several correlation for LNG

No.	P(atm)	LEL	Eqn.(17)	Eqn.(18)	Eqn.(19)
1	1.00	4.50	4.56	4.55	4.50
2	35.01	4.45	4.32	4.33	4.45
3	69.02	4.00	4.08	4.09	4.00
4	137.05	3.60	3.59	3.58	3.60
A.A.P.E.	-	-	1.594	1.639	0.002
A.A.D.	-	-	0.069	0.070	0.000

폭발하한계와 압력의 관계에서 압력의 항이 log형태로 된 추산식의 결과로서 Table 2에 각 추산식들에 의한 추산값과 문헌값을 비교하여 나타내었다. 식 (20)에 의한 추산값은 문헌값과 약간의 차이를 보였으며, 식 (21)은 식 (20)보다 많이

개선되었고, 식 (22)에 의한 추산값은 문헌값과 거의 일치하고 있다. 그러나 앞서 제시한 추산식 가운데 가장 최적화된 식 (19)에 비해서는 일치성이 약간 떨어져 있다.

$$LEL(P) = 4.605 - 3.338 \log P \quad (20)$$

$$LEL(P) = 4.501 + 0.931 \log P - 0.638 \log P^2 \quad (21)$$

$$LEL(P) = 4.500 + 2.713 \log P - 2.588 \log P^2 + 0.525 \log P^3 \quad (22)$$

Table 2. Comparison of A.A.D. and A.A.P.E. of the LEL with pressure variation using several correlation for LNG

No.	P(atm)	LEL	Eqn.(20)	Eqn.(21)	Eqn.(22)
1	1.00	4.50	4.60	4.50	4.50
2	35.01	4.45	4.08	4.42	4.45
3	69.02	4.00	3.98	4.06	4.00
4	137.05	3.60	3.88	3.58	3.60
A.A.P.E.	-	-	4.714	0.700	0.003
A.A.D.	-	-	0.193	0.028	0.001

또한 제시한 추산 모델 가운데 폭발상한계와 압력의 관계를 예측할 수 있는 모델을 다중회귀분석 결과 다음과 같은 추산식들을 얻었다. Table 3에 각 추산 모델에 의한 추산값과 문헌값을 비교하여 나타내었다. 식 (23)와 (24)에 의한 추산값은 문헌값이 어느 정도 차이를 보이고 있으나, 식 (25)에 의한 추산값은 문헌값과 정확하게 일치하고 있다.

$$UEL(P) = UEL(P_0)[1.759 - 2.082 \times 10^{-2}(P-1)] \quad (23)$$

$$UEL(P) = UEL(P_0)[1.101 + 6.090 \times 10^{-2}(P-1) - 2.8454 \times 10^{-4}(P-1)^2] \quad (24)$$

$$UEL(P) = UEL(P_0)[1 + 9.325 \times 10^{-2}(P-1) - 1.049 \times 10^{-3}(P-1)^2 + 3.923 \times 10^{-6}(P-1)^3] \quad (25)$$

Table 3. Comparison of A.A.D. and A.A.P.E. of the UEL with pressure variation using several correlation for LNG

No.	P(atm)	UEL	Eqn.(23)	Eqn.(24)	Eqn.(25)
1	1.00	14.20	24.98	15.63	14.20
2	35.01	44.20	35.03	40.37	44.20
3	69.02	52.90	45.09	55.77	52.90
4	137.05	59.00	65.20	58.52	59.00
A.A.P.E.	-	-	30.483	6.248	0.001
A.A.D.	-	-	8.489	2.152	0.001

폭발상한계와 압력의 관계에서 압력의 항이 log형태로 된 추산식들은 다음과

같다. Table 4에 각 추산모델에 의한 추산값과 문헌값을 비교하여 나타내었다. 식 (26)와 (27)에 의한 추산값은 문헌값과의 차이 결과는 비슷하나, 식 (28)에 의한 추산값은 문헌값과 거의 일치하고 있다. 그러나 앞서 제시한 추산식 가운데 가장 최적화된 식 (25)에 비해서는 일치성이 떨어지고 있다.

$$UEL(P) = 13.807 + 20.846 \log P \quad (26)$$

$$UEL(P) = 14.173 + 16.342 \log P + 2.265 \log P^2 \quad (27)$$

$$UEL(P) = 14.200 - 16.578 \log P + 38.313 \log P^2 - 9.703 \log P^3 \quad (28)$$

Table 4. Comparison of A.A.D. and A.A.P.E. of the UEL with pressure variation using several correlation for LNG

No.	P(atm)	UEL	Eqn.(26)	Eqn.(27)	Eqn.(28)
1	1.00	14.20	13.81	14.17	14.20
2	35.01	44.20	46.00	44.81	44.23
3	69.02	52.90	52.14	51.88	52.94
4	137.05	59.00	58.35	59.44	59.04
A.A.P.E.	-	-	2.341	1.056	0.051
A.A.D.	-	-	0.899	0.521	0.026

본 연구에서 압력 변화에 따른 폭발하한계와 상한계를 예측을 위해 제시한 최적화된 추산식에 의한 추산값과 Jones에 의해 제시된 식에 의한 추산값을 문헌값과 비교하여 각각 Table 5와 6에 나타내었다.

Table 5. Comparison of A.A.D. and A.A.P.E. of the LEL with pressure variation using several correlation for LNG

No.	P(atm)	LEL	Jones	Eqn.(22)	Eqn.(19)
1	1.00	4.50	4.50	4.50	4.50
2	35.01	4.45	3.40	4.45	4.45
3	69.02	4.00	3.19	4.00	4.00
4	137.05	3.60	2.98	3.60	3.60
A.A.P.E.	-	-	15.256	0.003	0.002
A.A.D.	-	-	0.620	0.001	0.000

Table 6. Comparison of A.A.D. and A.A.P.E. of the UEL with pressure variation using several correlation for LNG

No.	P(atm)	UEL	Jones	Eqn.(28)	Eqn.(25)
1	1.00	14.20	14.20	14.20	14.20
2	35.01	44.20	45.70	44.23	44.20
3	69.02	52.90	51.72	52.94	52.90
4	137.05	59.00	57.79	59.04	59.00
A.A.P.E.	-	-	1.919	0.051	0.001
A.A.D.	-	-	0.973	0.026	0.001

기준에 제시된 Jones식에 의한 폭발하한계의 경우 문헌값과 추산값의 비교에

서 A.A.P.E.와 A.A.D.가 각각 15.256과 0.620으로 큰차이를 보이고 있으며, 폭발상한계 역시 A.A.P.E.와 A.A.D.가 각각 1.919와 0.973으로 차이를 보이고 있다. 따라서 Jones식에 의한 폭발한계의 압력의존성을 예측하기에는 무리가 있으므로 본 연구에서 제시한 새로운 추산식을 사용하는 것이 바람직하다.

$$LEL(P) = LEL(P_0)[1.013 - 1.577 \times 10^{-3}(P-1)] \quad (17)$$

$$LEL(P) = LEL(P_0)[1 + 1.906 \times 10^{-3}(P-1) - 7.926 \times 10^{-5}(P-1)^2 + 4.001 \times 10^{-7}(P-1)^3] \quad (22)$$

$$UEL(P) = UEL(P_0)[1 + 9.325 \times 10^{-2}(P-1) - 1.049 \times 10^{-3}(P-1)^2 + 3.923 \times 10^{-6}(P-1)^3] \quad (28)$$

#### 4. 결 론

폭발한계의 압력의존성에 대한 기존의 이론 및 추산식의 고찰을 통하여 탄화수소화합물의 폭발한계 압력의존성에 대한 새로운 추산식을 제시하였다.

- 1) 기존의 추산식에 의한 추산값과 문헌값은 큰차이를 나타내었다.
- 2) 새로운 추산식에 의한 추산값은 문헌값과 거의 일치하였으므로, 제시한 추산식을 사용하므로써 공정상에서 안전성을 더 확보할 수 있다.
- 3) LNG의 경우 압력 변화에 따른 폭발하한계를 예측할 수 있는 추산식은 다음과 같고,

$$LEL(P) = LEL(P_0)[1.013 - 1.577 \times 10^{-3}(P-1)]$$

$$LEL(P) = LEL(P_0)[1 + 1.906 \times 10^{-3}(P-1) - 7.926 \times 10^{-5}(P-1)^2 + 4.001 \times 10^{-7}(P-1)^3]$$

폭발상한계를 예측할 수 있는 추산식은 다음과 같다.

$$UEL(P) = UEL(P_0)[1 + 9.325 \times 10^{-2}(P-1) - 1.049 \times 10^{-3}(P-1)^2 + 3.923 \times 10^{-6}(P-1)^3]$$

#### 참 고 문 헌

1. 이수경, 하동명 : "최신 화공안전공학", 동화기술(1997).
2. Zabetakis, G.M. : US Bureau of Mines, Bulletin, 627(1965).
3. Bodurtha, F.T. : "Industrial Explosion Prevention and Protection", McGraw-Hill(1980).
4. Vanderstraeten, B., et al. : J. of Hazardous Materials, Vol. 56, 246(1997).
5. Lewis, B. and von Elbe, G. : "Combustion, Flame and Explosion of Gases", 2nd ed., Academic Press(1961).
6. 神谷佳男 : "燃料と燃焼の化學", 日本化學會編, 大日本圖書(1988).
7. 柳生昭三 : "蒸氣の爆發限界", 安全工學協會(1979).
8. 하동명 : 한국산업안전학회지, Vol. 14, No 1, 93(1999).