

폭발 예방을 위한 최소산소농도(MOC)에 관한 연구

하동명, 최용찬, 이성진*

세명대학교 안전공학과, 세명대학교 교양학부*

A Study on Minimum Oxygen Concentration(MOC) for Explosion Prevention

Dong-Myeong Ha, Yong-Chan Choi, Sungjin Lee*

Dept. of Safety Engineering, Semyung Univ., Jecheon 390-711, Korea

**Dept. of Liberal Arts and Science, Semyung Univ., Jecheon 390-711, Korea*

1. 서론

공정 산업에서 화재 및 폭발 사고의 예방은 취급 물질의 위험성을 인지하는 것을 근거로 하고 있다. 따라서 애기치 않은 화재 및 폭발을 피하기 위해서는 물질의 연소 특성의 이해서 먼저 이루어 져야 한다. 여러 연소 특성치 최소산소농도(MOC)는 폭발범위 안에서 심각한 위험이 있는 공정 산업에서 결정적으로 중요하다¹⁾.

MOC의 자료는 NFPA 69²⁾에 제시되었으며, 그 동안 MOC의 예측은 산소농도와 폭발 한계의 관계를 이용하였다. 연구로, Kuchta 등³⁾은 염화탄화수소에 대한 MOC 실험적 연구를 하였으며, Ha⁴⁾는 탄화수소의 MOC 예측을 연구한바 있으며, Shu 등⁵⁾은 o-Xylene의 MOC를 연구하였다. 최근 고분자 물질이 많이 취급됨에 따라 MOC(가연성고체를 대상으로 한 경우는 LOC로 나타냄.)에 대한 연구가 많이 진행되고 있으며, 또한 분진이 생성되는 공정에 있어서 안전을 확보하기 위해 MOC 연구가 최근 활발히 진행되고 있다⁶⁾. 그러나 가연성 가스나 증기에 대한 MOC 연구는 대부분 탄화수소에 국한된 연구가 이루어져 왔으며, 고분자나 분진의 MOC 연구에 비해 가연성 증기나 가스의 MOC 연구는 적은 편이다.

본 연구에서는 제시된 MOC 자료를 이용하여 MOC를 예측할 수 있는 새로운 추산식을 제시하고, 제시된 추산식을 이용하여 실험에서 찾고자 하는 자료에 도움을 주고자 한다. 또한 실험에서 얻기 어려운 자료에 대해 본 연구에서 제시한 방법을 이용함으로써 가연성 가스나 증기를 취급하는 공정에 안전을 확보하는데 목적이 있다.

2. MOC 기준 및 예측 이론

일반적으로 안전을 목적인 경우 MOC의 80% 혹은 산소농도 8%를 추천하고 있으나,

NFPA 69²⁾에 따르면 산소농도를 연속적으로 모니터 하는 곳에서 MOC가 5% 보다 작지 않는 한 최소 2% 낮은 농도에서 유지 되도록 하고, 연속적인 모니터가 아닌 경우는 MOC의 6% 이하에서 설계해야 한다. 단, MOC가 5% 이하이면 MOC의 40%인 2%이하에서 설계되어야 한다. 그 동안 MOC가 산업안전 측면에서 중요한데도 불구하고 다른 연소 특성치에 비해 자료가 많이 발표되지 않고 있다.

일반적으로 탄화수소화합물의 MOC에 대해서는 가연물과 산소의 완전연소 반응식에 서 산소의 양론계수(Stoichiometric Coefficient of Oxygen)와 폭발하한계(LEL)의 곱으로 예측하고 있으며, 예측식은 다음과 같다⁷⁾.

$$MOC = (LFL)(O_2 \text{ moles}) \quad (1)$$

지방족 탄화수소의 경우 MOC가 10~12 Vol%를 값을 가지므로 식 (1)을 이용하여 MOC예측이 가능하나 예측식에 의한 예측값과 문헌값과의 평균차이는 0.84 Vol%로서 차이가 조금은 크다. 또한 탄화수소 가운데 방향족 탄화수소의 MOC는 11.4Vol%~8.5Vol%를 나타내고 있으며, 할로젠화족화수소인 Methylchloride 는 19Vol%이며, 다른 할로젠탄화수소는 13Vol%~14Vol%를 나타내고 있으므로 식 (1)을 모든 가연성 물질에 적용하기는 어렵다.

따라서 최근 Ha⁴⁾는 탄화수소의 MOC를 보다 정확하게 예측할 수 있는 새로운 예측식을 다음과 같이 제시하였다.

$$MOC = 29.580 - 12.124(LEL) + 3.379(O_2 \text{ moles}) + 1.498(LEL)(O_2 \text{ moles}) + 1.377(LEL)^2 + 0.101(O_2 \text{ moles})^2$$

탄화수소 23의 자료의 MOC를 이용한 결과 기존의 추산식에 의한 추산값과 문헌값의 차이는 0.85vol% 였으며, 본 연구에서 제시한 추산식에 의한 추산값과 문헌값의 차이는 0.37vol%, 상관관계(coefficient of determination)는 0.816으로써 예측값과 문헌값은 거의 일치하였다.

3. MOC 예측 모델

가연성물질에 대해 연소하한계와 화학양론식에 의한 산소몰수를 이용하여 최소산소 농도를 예측하고자한다. 가연성물질의 최소산소농도에 대해 연소하한계와 화학양론식에 의한 산소 몰수 문헌 자료를 분석 고찰한 결과 서로 상관 관계가 있음을 알 수 있었다. 따라서 연소하한계와 화학양론식에 의한 산소 몰수의한 MOC 예측이 가능할 것으로 사료 되어 다음과 같은 관계식들을 이용하여 최적화 된 추산 모델을 제시하고자 한다.

본 연구에서 제시된 모델들은 다음과 같다.

$$Y = a + bX_1X_2 \quad (2)$$

$$Y = a + bX_1 + cX_2 + DX_1X_2 \quad (3)$$

$$Y = a + bX_1 + cX_2 + DX_1X_2 + eX_1^2 + fX_2^2 \quad (4)$$

$$Y = a + b\left(\frac{1}{X_1}\right) + cX_2 + DX_1X_2 + eX_1^2 + fX_2^2 \quad (5)$$

$$Y = a + bX_1 + c\left(\frac{1}{X_1}\right) + DX_1X_2 + eX_1^2 + fX_2^2 \quad (6)$$

여기서 Y는 MOC이고, X₁는 LFL이며, X₂는 완전연소에서 화학양론식에 의한 산소 몰수이다.

추산값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 역시 통계학에서 많이 사용하는 A.A.P.E. (Average Absolute Percent Error)와 A.A.D.(Average Absolute Deviation)을 사용하였다^{8,9)}. 또한 통계 분석을 위해 결정 값의 표준오차와 표본 결정계수를 사용하였다¹⁰⁾.

$$S = \sqrt{\frac{\sum(Y_i - y_i)^2}{n-1}} \quad (7)$$

$$r^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (8)$$

여기서 S는 결정값의 표준오차, r²는 표본 결정계수, SSR은 회귀에 의한 제곱합(Sum of Squares due to Regression), SST는 SSR과 잔차에 의한 제곱합(Sum of Squares due to Residual Error)의 합이다.

4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 탄화수소 그리고 할로젠화탄화수소와 탄화수소를 포함한 물질의 MOC 예측을 위해 앞서 제시된 여러 모델들을 수학적 및 통계적인 방법으로 다음과 같은 최적화된 예측 모델을 다음과 같이 얻었다.

할로젠화탄화수소와 탄화수소를 포함한 물질의 MOC 예측식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} MOC = & 11.590 - 9.040\left(\frac{1}{LEL}\right) + 1.164(O_2 \text{ moles}) - 8.750 \times 10^{-2}(LEL)(O_2 \text{ moles}) \\ & + 4.861 \times 10^{-2}(LEL)^2 - 2.759 \times 10^{-2}(O_2 \text{ moles})^2 \end{aligned} \quad (9)$$

이 관계 들식에 의해 예측된 MOC를 기존의 예측식에 의한 예측값과 문헌값을 각각 비교하여 탄화수소에 대해서는 Table 1에 나타내었다.

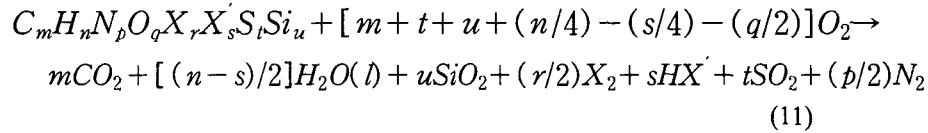
또한 가연성 물질 전체를 예측할 수 있는 예측식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} MOC = & 6.388 - 1.012(LEL) - 7.852 \times 10^{-2}(O_2 \text{ moles}) - 0.702(LEL)(O_2 \text{ moles}) \\ & + 5.955 \times 10^{-2}(LEL)^2 - 1.460 \times 10^{-2}(O_2 \text{ moles})^2 \end{aligned} \quad (10)$$

Table 1. Prediction of MOC of hydrocarbon and halogenated hydrocarbon

No.	Compound	분자식	MW	F · L		O ₂ moles	MOC Exp.	(LEL)* (O ₂)	This work
				LFL	UFL				
1	Methane	CH ₄	16	5.0	15.0	2	12	10	12.34
2	Ethane	C ₂ H ₆	30	3.0	12.5	3.5	11	10.5	11.83
3	Propane	C ₃ H ₈	44	2.1	9.5	5	11.5	10.5	11.71
4	n-Butane	C ₄ H ₁₀	58	1.9	8.5	6.5	12	12.35	12.33
5	Iso-Butane	C ₄ H ₁₀	58	1.8	8.4	6.5	12	11.7	12.10
6	n-Pentane	C ₅ H ₁₂	72	1.5	7.8	8	12	12	12.17
7	Iso-Pentane	C ₅ H ₁₂	72	1.4	7.6	8	12	12	11.79
8	n-Hexane	C ₆ H ₁₄	86	1.1	7.5	9.5	12	10.45	11.08
9	n-Heptane	C ₇ H ₁₆	100	1.05	6.7	11	11.5	11.55	11.49
10	Ethylene	C ₂ H ₄	28	2.7	36.0	3	10	8.1	11.13
11	Propylene	C ₃ H ₆	42	2.0	11.1	4.5	11.5	9	11.16
12	1-Butene	C ₄ H ₈	56	1.6	10.0	6	11.5	9.6	11.22
13	Iso-Butylene	C ₄ H ₈	56	1.8	9.6	6	12	10.8	11.77
14	Butadiene	C ₄ H ₆	54	2.0	12.0	5.5	10.5	11	11.87
15	3-Methyl-1-butene	C ₅ H ₁₀	70	1.5	9.1	7.5	11.5	11.25	11.87
16	Benzene	C ₆ H ₆	78	1.2	7.8	7.5	11.4	9	10.52
17	Toluene	C ₇ H ₈	92	1.1	7.1	9	9.5	9.9	10.81
18	Styrene	C ₈ H ₈	104	0.9	6.8	10	9.0	9	9.69
19	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	106	0.8	6.7	10.5	9.0	8.4	8.77
20	Vinyltoluene	C ₉ H ₁₀	118	0.8	11.0	11.5	9.0	9.2	9.25
21	Di-Vinylbenzene	C ₁₀ H ₁₀	130	0.7	6.2	12.5	8.5	8.75	8.17
22	Di-Ethylbenzene (Para)	C ₁₀ H ₁₄	134	0.7	6.0	13.5	8.5	9.45	8.55
23	Cyclopropane	C ₃ H ₆	42	2.4	10.4	4.5	11.5	10.8	11.84
24	n-Butyl Chloride	C ₄ H ₉ Cl	92.5	1.8	10.1	6.25	14	11.25	11.94
25	Methylene Chloride	CH ₂ Cl ₂	49.5	13	23	1.5	¹⁹ (30°C)	19.5	19.09
26	Ethylene Di-Chloride	C ₂ H ₄ Cl ₂	99	6.2	16	3	13	12.6	13.62
27	1,1,1-Trichloro Thane	C ₂ H ₃ Cl ₃	133.5	7.5	12.5	2.75	14	20.63	14.31
28	Vinyl chloride	C ₂ H ₃ Cl	62.5	3.6	33.0	2.75	13.4	9.9	11.83
29	Vinylidene chloride	CH ₂ Cl ₂	85	6.5	15.5	2.5	15	16.5	13.57
	A.A.D.							1.12	0.59

본 연구에서 할로젠화탄화수소의 완전연소에 의한 양론식은 Hshieh 식¹⁰⁾을 사용하여 산소 몰수를 얻었다.



여기서 X는 할로젠화합물이다.

할로젠화탄화수소와 탄화수소를 포함한 가연성물질의 29 자료의 MOC를 이용한 결과 기존의 추산식에 의한 추산값과 문헌값의 차이는 1.12vol% 였으며, 본 연구에서 제시한 추산식에 의한 추산값과 문헌값의 차이는 0.59vol%, 상관관계는 0.864로써 역시 예측값과 문헌값은 거의 일치하고 있다.

또한 탄화수소와 비탄화수소를 모든 포함한 가연물 전체의 경우 본 연구에서 제시한 추산식에 의한 추산값과 문헌값의 차이는 1.05vol%, 상관관계는 0.700으로써 예측값과 문헌값은 일치하고 있다.

따라서 기존의 추산식을 이용하여 MOC를 정확히 예측할 수 있는 범위는 탄화수소 가운데 일부가연성 물질에 국한되므로 안전을 확보하기 위해서는 기존의 추산식을 사용하기에는 무리가 있으므로 본 연구에서 제시한 식을 사용하는 것이 바람직하다고 본다.

본 연구에서 제시한 예측식을 이용하여 아직까지 밝혀지지 않은 다른 가연성물질의 MOC예측이 가능하다고 본다. 그러나 정확한 MOC 예측을 위해서는 폭발한계의 정확한 값의 사용이 필요하므로 이에 대한 연구도 필요하다고 사료된다.

5. 결 론

폭발 예방을 위해 최소산소 농도 예측식을 연구하여 다음과 같은 종합적인 결론을 얻었다.

1) 탄화수소만을 이용하여 새로운 예측식에 의한 예측값과 문헌값의 차이는 0.59vol% 로써 예측값과 문헌값은 거의 일치하고 있다.

2) 탄화수소의 MOC 예측식은 다음과 같다.

$$MOC = 29.580 - 12.124(LEL) + 3.379(O_2 \text{ moles}) + 1.498(LEL)(O_2 \text{ moles})$$

$$+ 1.377(LEL)^2 + 0.101(O_2 \text{ moles})^2$$

3) 가연성물질의 MOC 예측식은 다음과 같다.

$$MOC = 6.388 - 1.012(LEL) - 7.852 \times 10^{-2}(O_2 \text{ moles}) - 0.702(LEL)(O_2 \text{ moles})$$

$$+ 5.955 \times 10^{-2}(LEL)^2 - 1.460 \times 10^{-2}(O_2 \text{ moles})^2$$

4) 새로운 추산식에 의한 추산값은 문헌값과 거의 일치하였으므로, 제시한 추산식을 사용하여 공정 상에서 안전성 확보가 가능하다.

5) 본 연구에서 제시된 추산식을 이용하여 실험에서 찾고자 하는 자료에 도움을 줄 수 있는 계기를 마련하였다.

참 고 문 헌

1. Cashdollar, K.L., " Overview of Dust Explosibility Characteristics ", J. of Loss Prevention in the Process Industries, vol. 13, No. 3-5, pp.183-199(2000).
2. National Fire Protection Association, "Standard on Explosion Prevention Systems" NFPA 69, 1997 ed. (1997).
3. Kuchta, J.M. et al., "Effect of Pressure and Temperature on Flammability Limits of Chlorinated Hydrocarbons in Oxygen-Nitrogen and Nitrogen Tetroxide-Nitrogen Atmospheres", J. of Chemical and Engineering Data, Vol. 13, No.3, pp.421-428(1968).
4. Ha, D.M., "Prediction of MOC(Minimum Oxygen Concentration) of Hydrocarbon and Halogenated Hydrocarbon", Theories and Application of Chem. Eng., Vol. 8, No.1, pp.377-380(2002).
5. Shu, C.M., Wen, P.J. and Chang, R.H., "Investigation on Flammability Models and Zones for o-Xylene under Various Initial Pressures, Temperatures and Oxygen Concentration", Thermochemica Acta, Vol. 392-393, pp. 271-287(2002).
6. Siwek, R., "Determination of Technical Safety Indices and Factors Influencing Hazard Evaluation of Dusts", J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 9, No. 1, pp.21-31(1996).
7. Lee, S.K. and Ha, D.M., "Newest Chemical Engineering Safety Engineering", Donghwagisul Press, Seoul(1997).
8. 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).
9. Ha, D.M., "Prediction of Temperature Dependence of Lower Explosive Limits for Paraffinic Hydrocarbons" J. of the Korean Institute for Industrial Safety, Vol. 15, No. 3, pp.71~77(2000).
10. Box, G.E.P. and Draper, N.R., "Empirical Model-Building and Response Surface", John-Wiley & Sons, Inc.(1987).
11. Hshieh, F.Y. : "Predicting Heats of Combustion and Lower Flammability Limits of Organosilicon Compound", Fire and Materials, Vol. 23, pp.79-89(1999).