

# 연소열을 이용한 에탄올과 벤젠 혼합물의 폭발한계 예측

하동명

세명대학교 안전공학과

## 1. 서 론

화학공정에서 화재 및 폭발위험을 최소화, 즉 손실을 최소화하기 위해서는 공정의 안전과 최적화 조작이 이루어져야 한다. 공장을 건설하기 전에 안전성평가가 시행을 의무화하고 있다. 따라서 정확한 안전성평가를 위해서는 정확한 자료뿐만 아니라 더 많은 성분(순수물질 및 혼합물질)에 대한 자료의 필요성을 증대되고 있는 실정이다. 공정 안전에 필요한 대표적인 화재 및 폭발 특성치로는 폭발한계, 인화점, 자연발화점, 최소발화에너지, 연소열등을 들 수 있다. 이 가운데 폭발한계는 가연성물질(가스 및 증기)을 다루는 공정 설계 시 고려해야 할 중요한 안전 특성치(safety property)로써, 발화원이 존재할 때 가연성가스(혹은 증기)가 공기와 혼합하여 일정 농도 범위 내에서만 연소가 이루어지는 혼합범위를 말한다<sup>1)</sup>.

그 동안 순수성분 및 혼합성분의 이용한 폭발한계의 이론적 및 실험적 연구는 최근에도 활발히 진행되고 되고 있으나, 실험의 어려움과 자료의 정확성 관계로 아직 많은 연구를 필요로 하고 있다. 최근 Liekhus 등<sup>2)</sup>은 Le Chatelier 법칙을 수정하여 혼합물의 폭발한계를 연구하였으며, Ha<sup>3)</sup>는 용액열역학 개념을 도입하여 액상 조성만을 이용한 2 성분계 폭발한계를 예측할 수 있는 식을 연구한 바가 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. 실제와 가까운 경험식을 사용하는 것은 실험에 소요되는 시간, 노력 및 경비를 줄일 수 있으며, 또한 중요한 것은 상황에 따라 제한된 실험을 할 수 밖에 없는 경우 실험에서 얻어진 측정 결과의 신뢰성 고찰을 뒷받침해 준다.

본 연구에서도 가연성혼합기체의 폭발하한계를 순수물질의 연소열과 혼합가스를 구성하는 순수 성분의 각 조성을 이용하여 폭발한계를 예측할 수 있는 식을 제시하고자 한다.

여기서 제시한 방법론에 의해 가연성혼합용액을 취급하는 산화, 발화, 연소의 공정에 기초적인 자료로 사용되도록 하고, 실험에서 얻고자 하는 다른 혼합용액의 폭발하한계 자료 도움을 주고자 하는데 목적이 있다.

## 2. 연소열을 이용한 혼합기체의 폭발한계 예측

일반적으로 가연성혼합기체의 폭발한계는 Le Chatelier법칙에 의해 계산할 수 있으며, 폭발한계 예측 식은 다음 식에 의해 계산된다<sup>4)</sup>.

$$LFL_M = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{LFL_i}} \quad (1)$$

식 (1)를 근거로 기상의 조성파 연소열을 이용하여 폭발한계를 예측할 수 있는 식을 제시하고자 한다.

Burgess-Wheeler법칙은 파라핀족탄화수소의 폭발한계와 연소열을 다음과 같이 제시하였다.

$$(LFL)(\Delta H_c) = 10.5 \quad (2)$$

그러나 최근 Hanley<sup>5)</sup>는 다음과 같은 식을 제시하였고,

$$(LFL)(\Delta H_c) = 11.2 \quad (3)$$

본 연구에서 파라핀족 탄화수소의 폭발한계와 연소열의 관계를 문헌자료를 이용하여 회귀분석에 의한 연구 결과를 다음과 같은 관계식을 얻었다.

$$(LFL)(\Delta H_c) = 10.9 \quad (4)$$

가연성 혼합기체의 폭발한계를 예측하기 위한 식으로 변환하면 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$LFL_M = \frac{11.2}{\sum_{j=1}^n \frac{p_j \Delta H_c^j}{\sum_{i=1}^n p_i}} \quad (5)$$

$$LFL_M = \frac{10.9}{\sum_{j=1}^n \frac{p_j \Delta H_c^j}{\sum_{i=1}^n p_i}} \quad (6)$$

여기서  $\sum_{i=1}^n p_i$ 는 부분압의 합으로 전압으로 표현되며, 기상에서 부분압은 조성과 비례하므로  $p_j = y_j$ 로 나타낼 수 있다.

따라서 식 (5)와 (6)을 전개하면 다음과 같다.

$$LFL_M = \frac{11.2(\text{or } 10.9)}{\frac{p_1 \Delta H_{C1}}{P_t} + \frac{p_2 \Delta H_{C2}}{P_t} + \frac{p_3 \Delta H_{C3}}{P_t} + \dots} \quad (7)$$

$$= \frac{11.2(\text{or } 10.9)}{\frac{y_1 \Delta H_{C1}}{P_t} + \frac{y_2 \Delta H_{C2}}{P_t} + \frac{y_3 \Delta H_{C3}}{P_t} + \dots}$$

여기서  $\Delta H_{C1}, \Delta H_{C2}, \Delta H_{C3}$  등은 순수물질의 연소열이며,  $y_i$ 는 혼합물을 구성하는 순수물질의 몰조성이다. 기존에 사용하여 온 Le Chatelier법칙은 순수물질의 폭발한계를 이용한 반면, 식 (6)은 순수물질의 연소열과 조성을 이용하여 폭발한계를 예측할 수 있는 새로운 방법이다.

특히 순수물질의 폭발한계보다 연소열이 여러 문헌에 많이 제시되어 있으므로 사용의 폭이 넓다고 할 수 있겠다.

### 3. 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 표준산화 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

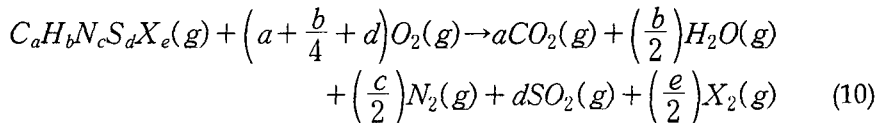
그러나 이들 문헌에서도 연소열 값을 얻지 못할 경우 추산식을 이용하여 얻을 수 있다. 모든 유기화합물에 널리 적용될 수 있는 추산식으로 Cardozo 방식<sup>6)</sup>을 소개하면 다음과 같다.

$$N = N_c + \sum_i \Delta N_i \quad (8)$$

여기서  $N_c$ 는 화합물의 총 탄소수이고,  $\sum_i \Delta N_i$ 는 화합물 구조에 따른 보정값이다. 따라서 식 (8)에 의해  $N$ 값이 계산되면 식(9)에 대입하여 연소열을 예측하게 된다.

$$\Delta H_c(g) = -198.42 - 615.14N \quad (9)$$

또한 최근에는 Hanley에 의해 여러 유기화합물의 연소열을 예측할 수 있는 식이 제시되었다 이식은 예측하고자 하는 물질의 표준생성열을 알아야만 하고, 산소를 포함하는 물질에 대해 예측할 수 없는 단점은 있지만, 폭 넓게 사용할 수 있는 장점이 있다.



$$\Delta H_c = a H_{f, CO_2} + \left(\frac{b}{2}\right) H_{f, H_2O} + d H_{f, SO_2} - H_{f, C_a H_b N_c S_d X_e} \quad (11)$$

여기서  $C$ 는 탄소,  $H$ 는 수소,  $N$ 은 질소,  $S$ 는 황 그리고  $X$ 는 할로겐이다. 따라서 식 (11)을 이용하여 연소열을 예측할 경우 예측하고자 하는 물질,  $CO_2$ ,  $H_2O$  그리고  $SO_2$  등의 표준생성엔탈피 자료를 이용하면 연소열을 예측할 수 있다.

#### 4. 결과 및 고찰

추산값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 역시 A.A.D.(average absolute deviation)을 사용하였다<sup>7)</sup>.

$$A.A.D. = \sum \frac{|L_{est.} - L_{exp.}|}{N} \quad (12)$$

여기서  $L_{est.}$ 는 추산식에 의해 추산된 폭발한계 값이고,  $L_{exp.}$ 는 문헌에 의한 폭발한계 값이며, 그리고  $N$ 은 자료수이다.

에탄올과 벤젠 계<sup>3)</sup>에 대해 예측식을 이용하여 계산한 값과 문헌값을 비교하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Comparison of experimental and estimated lower explosive limits by using several correlations for ethanol( $X_1$ )+benzene( $X_2$ ) system

Mole fraction		LEL(vol%)			
$X_1$	$X_2$	Exp.	Le Chatelier	(LFL)( $\Delta H_c$ ) =11.2	(LFL)( $\Delta H_c$ ) =10.9
1.00	0.000	3.85	-	3.67	3.57
0.836	0.164	3.30	3.06	2.89	2.82
0.775	0.225	2.99	2.84	2.75	2.68
0.629	0.371	2.30	2.44	2.37	2.30
0.361	0.639	1.72	1.94	1.88	1.83
0.000	0.001	1.53	-	1.47	1.44
A.A.D.		-	0.125(0.185)	0.172	0.212

Table 1에서 볼 수 있듯이 문헌값과 추산값의 차이에서 기존에 널리 사용하고 있는 Le Chatelier식이나, 본 연구에서 제시한 새로운 추산식에 의한 예측 결과는 비슷하게 나왔다. 그러나 하나의 계(system)로 새로운 방법을 평가하기는 어려운 점이 있다고 사료된다. 또한 Modified Burgess-Wheeler법칙에 대한 많은 연구가 같이 이루어져야 할 것이다. 그러나 제시한 방법론에 의해 가연성 혼합용액의 폭발하한계 예측의 가능성을 보여 주었다.

## 5. 결론

메탄과 노말펜탄 혼합기체에 대해 연소열과 가연성혼합기체를 구성하는 각 조성을 이용한 폭발하한계 예측을 시도하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Le Chatelier식과 새로 제시한 식에 의한 예측 결과는 A.A.D.가 각각 0.185와 0.172으로서 비슷한 결과를 얻었다.
- 2) Modified Burgess-Wheeler법칙에 대한 많은 연구가 필요하다.
- 3) 제시한 방법론에 의해 가연성 혼합용액의 폭발하한계 예측의 가능성을 보여 주었다

## 참고문헌

1. B. Lewis, B. and G. von Elbe, "Combustion, Flame and Explosion of Gases", 3rd ed., Academic Press Inc.(1987).
2. K. L. Liekhus, K.L. et al., " Flammability of Gas Mixtures Containing Volatile Organic Compounds and Hydrogen", *J. of Loss Prevention in the Process Industries*, Vol. 13, pp. 377-384, 2000.
3. D.M. Ha, " A Study on Explosion Limits of flammable materials - Explosive Limits of flammable Binary liquid Mixture by Liquid Phase Composition-", *J. of the Korean Institute for Industrial Safety*, Vol. 16, No. 4, pp. 103-108, 2001.
4. Lee, S.K. and Ha, D.M.: "Newest Chemical Engineering Safety Engineering", Donghwagisul Press, Seoul(1997).
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. Cardozo, R.D, "Prediction of the Enthalpy of Combustion of Organic Compounds", *AICHE Journal*, Vol. 32, No. 5, pp.844~847, 1986.
7. D.M. Ha, "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.
8. 柳生昭三, "蒸氣の爆發限界", 安全工學協會, 1979.