

화재 및 폭발 예방을 위한 NFPA 69 고찰

하동명

세명대학교 안전공학과

Investigation of NFPA 69 for Prevention of Fire and Explosion

Dong-Myeong Ha

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

1. 서론

공정에서 취급하는 가연성가스, 증기, 미스트, 분진 또는 혼합물의 인화성 가스를 포함하는 봉입장치의 폭발방지설비를 설치하는데 필요한 최소한의 기준을 NFPA 69에 제시하고 있다. NFPA 69의 기준으로는 산화제와 가연성의 농도, 폭연억제, 폭발압력억제, 스파크진화설비, 폭연차단설비 등이 있다.

사업현장에서 화재 및 폭발을 예방하기 위한 대표적인 연소 특성치로는 폭발한계와 최소산소농도((MOC, minimum oxygen concentration)를 들 수 있다.

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 말한다¹⁾. 그 동안 순수성분 및 혼합성분의 이용한 폭발한계의 이론적 및 실험적 연구는 최근에도 활발히 진행되고 있고 있으나, 실험의 어려움과 자료의 정확성 관계로 아직 많은 연구를 필요로 하고 있다. 또한 폭발범위 안에서 공정을 운전하는 조건에서 사고를 본질적으로 예방하기 위해서는 MOC는 결정적으로 중요하다²⁾. MOC는 다른 표현으로 최소산소농도(LOC), 혹은 최대 안전산소농도(MSOC)라고도 한다. 가연성 가스나 증기에 대한 MOC 연구는 대부분 탄화수소에 국한된 연구가 이루어져왔으며, 고분자나 분진의 MOC 연구에 비해 가연성 증기나 가스의 MOC 연구는 적은 편이다.

본 연구에서는 폭발방지 설계에 이용하는 NFPA 69³⁾에 제시된 폭발한계와 MOC 자료의 자료를 살펴보고, 또한 최근에 제시된 이론과 예측 방법을 고찰하여 공정에서 화재 및 폭발을 예방할 수 있는 보다 구체적인 접근 방법을 제시하여 공정에 안전을 확보하는데 목적이 있다.

2. 화재 및 폭발 방지기술

폭발 방지의 기초적인 방법으로는 산화제의 농도 저하와 가연성가스의 농도 저하를 들 수 있다., 손실 예방 및 제한에 대한 방법으로는 제한된 공간에서의 연소를 초기 단계에 감지, 저지함으로써 폭발의 결과를 가져올 수 있는 압력 발달을 예방하는 폭발억제기술, 용기 내부에서 일어난 폭연으로 발생하는 압력에 견디도록 용기와 그 부속장치를 설계하는 폭연압력억제기술 그리고 폭발의 발화원으로 작용하는 스파크의 진화설비 등을 들 수 있다. 또한 설비설계는 예방 방법의 유효성, 설비의 신뢰성 그리고 인명에 대한 위험성 등의 요소를 고려해야 한다.

3. 폭발한계

3.1 혼합물의 폭발한계

공정상에서 화재 및 폭발을 예방하기 위해 순수물질의 폭발한계의 자료도 중요하지만, 산업 현장에서는 대부분 혼합물을 취급하므로 혼합용제의 폭발한계 자료 역시 필요로 하고 있다. 일반적으로 혼합물의 폭발한계는 Le Chatelier식을 사용하여 계산하게 된다.

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

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

그러나 최근에 Liekhus 등⁴⁾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.

$$LFL_M = \frac{1}{\sum f_i GCF_i} \quad (2)$$

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.

$$GCF_i = \sum n_j GF_j \quad (3)$$

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

3.2 용액론에 의한 혼합용액의 폭발한계 예측

일반적으로 가연성혼합기체의 폭발한계는 일반적으로 Le Chatelier법칙에 의해 계산할 수 있으며, 폭발한계는 다음 식에 의해 계산된다.

$$LFL_M = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{LFL_i}} \quad (4)$$

폭발한계는 적당한 온도 범위에서는 그리 중요하지 않으나, 폭넓은 온도범위로부터의 자료를 비교할 때와 공정의 안전을 위해서는 온도 변화에 의한 폭발한계의 변화를 고려해야 한다. 따라서 식 (4)을 온도의존성을 고려하여 폭발한계를 예측할 수 있는 식을 표현하면 다음과 같다.

$$LFL_M(t) = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{LFL_i(t)}} \quad (5)$$

가연성혼합물이 증기상의 조성을 이용하는 경우 Le Chatelier식을 그대로 사용하여 혼합기체의 폭발한계를 예측할 수 있으며, 또한 혼합물이 액상의 조성(composition)을 이용하여도 폭발한계의 예측이 가능하다⁵⁾.

이상용액(ideal solution)이라고 가정했을 경우 식 (5)에 Dalton과 Raoult의 법칙을 적용하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{LFL_M}(t) = \sum_{i=1}^n \frac{x_i p_i^s}{\sum_{i=1}^n x_i p_i^s} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{x_i p_i^s}{LFL_i(t)}}{\sum_{i=1}^n x_i p_i^s} \quad (6)$$

식 (6)를 다시 정리하면,

$$LFL_M(t) = \frac{\sum_{i=1}^n x_i p_i^s}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i p_i^s}{LFL_i(t)}} \quad (7)$$

비이상용액(non-ideal solution)인 경우는 활동도계수(activity coefficients)를 적용한 식을 사용해야 한다.

$$LFL_M(t) = \frac{\sum_{i=1}^n \gamma_i x_i p_i^s}{\sum_{i=1}^n \frac{\gamma_i x_i p_i^s}{LFL_i(t)}} \quad (8)$$

3.3 연소열을 이용한 혼합기체의 폭발한계 예측

일반적으로 가연성혼합기체의 폭발한계는 Le Chatelier법칙에 의해 계산할 수 있으며, 폭발한계 예측 식은 다음 식에 의해 계산된다.

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

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

Burgess-Wheeler법칙은 파라핀족탄화수소의 폭발하한계과 연소열을 다음과 같이 제시하였다.

$$(LFL)(\Delta H_c) = 10.5 \quad (9)$$

그러나 최근 Hanley⁶⁾는 다음과 같은 식을 제시하였고,

$$(LFL)(\Delta H_c) = 11.2 \quad (10)$$

본 연구에서 새로운 예측식을 제시하기 위해 폭발하한계와 연소열의 관계를 연구한 결과를 다음과 같은 결과를 얻었다⁷⁾.

$$(LFL)(\Delta H_c) = 10.9 \quad (11)$$

혼합기체의 폭발하한계를 예측하기 위한 식으로 변환하면 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$LFL_M = \frac{11.2(\text{or } 10.9)}{\sum_{i=1}^n \frac{p_i \Delta H_c^i}{\sum_{i=1}^n p_i}} \quad (12)$$

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

따라서 식 (12)를 전개하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} LFL_M &= \frac{11.2(\text{or } 10.9)}{\frac{p_1 \Delta H_{c1}}{P_t} + \frac{p_2 \Delta H_{c2}}{P_t} + \frac{p_3 \Delta H_{c3}}{P_t} + \dots} \\ &= \frac{11.2(\text{or } 10.9)}{\frac{y_1 \Delta H_{c1}}{P_t} + \frac{y_2 \Delta H_{c2}}{P_t} + \frac{y_3 \Delta H_{c3}}{P_t} + \dots} \end{aligned} \quad (13)$$

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 폭발하한계를 이용한 반면, 식 (13)은 순수물질의 연소열과 조성을 이용하여 폭발하한계를 예측할 수 있는 새로운 방법이다. 특히 순수물질의 폭발하한계보다 연소열이 여러 문헌에 많이 제시되어 있으므로 사용의 폭이 넓다고 할 수 있겠다.

4. 최소산소농도(MOC)

가연성 혼합기체에서 산소농도를 충분히 감소시킨다면, 화염은 전파되지 않는다. 가연성 기체는 적당한 공기 범위 안에서 연소한다. 따라서 가연성 기체와 공기가 혼합된 혼합기체에서 산소농도를 충분히 감소시키면 화염은 전파 될 수 없다. 폭발하한계는 공기나 산소 중의 연료량을 기준으로 한다. 그러나 폭발에 있어서 산소 농도는 중요한 요소가 된다. 화염이 전파되기 위해서는 최소한의 산소 농도가 요구된다. 즉, 가연성혼합물의 산소 농도가 감소하면 화염이 전파되지 않는다. 따라서 폭발의 예방은 가연물의 농도가 얼마든지 간에 산소량의 적절한 조절로 가능하다. 따라서 폭발을 예방하기 위해서는 최소 산소농도는 아주 유용한 자료가 된다.

그 동안 MOC의 예측은 산소농도와 폭발한계의 관계를 이용하였다. 연구로, Kuchta 등⁸⁾은 염화탄화수소에 대한 MOC 실험적 연구를 하였으며, Ha⁹⁾는 탄화수소의 MOC 예측을 연구한바 있으며, Shu 등¹⁰⁾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 있다¹¹⁾. 그러나 가연성 가스나 증기에 관한 예측 연구는 적은 편이다.

4.1 MOC 예측에 관련된 경험식

공정상에서 가연성 가스나 증기를 포함하는 용기에서, 발화위험은 질소, 이산화탄소, 아르곤 혹은 헬륨 같은 불활성 가스를 첨가함에 의해 MOC이하의 산소농도를 줄임으로서 최소화 할 수 있다. 질소는 가장 일반적인 불활성 가스로 사용되고 있다. 산소농도를 안전한 농도로 낮추기 위하여 불활성가스를 용기에 처음 주입하면 공정은 불활성화가 된다. 일반적으로 안전을 목적인 경우 MOC의 80% 혹은 산소농도 8%를 추천하고 있다.

$$MOC \times 0.8 = R \text{ MOC} \quad (14)$$

여기서 RMOC(recommended MOC)는 공정 안전을 위해 추천하는 MOC이다.

NFPA 69³⁾에서는 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 공정안전 측면에서 중요한데도 불구하고 다른 연소 특성치에 비해 자료가 거의 없는 실정이다.

탄화수소에 대해서는 일반적으로 가연물과 산소의 완전연소반응식에서 산소의 양론계수(stoichiometric coefficient of oxygen)와 폭발하한계(LEL, lower explosive limit)의 곱으로 예측되는데, 예측식은 다음과 같다.

$$MOC = (LEL)(O_2 \text{ moles}) \quad (15)$$

여기서 LEL은 폭발하한계이고, O_2 moles는 완전연소시의 산소몰수이다.

탄화수소 가운데 지방족탄화수소(aliphatic hydrocarbon)의 MOC는 10~12 vol%이므로 식 (15)에 의해 MOC예측이 어느 정도 가능하다고 볼 수 있다. 그러나 탄화수소 가운데 방향족탄화수소(aromatic hydrocarbon)의 MOC는 11.4vol%~8.5vol%를 나타내고 있고, 할로젠화탄화수소인 경우 Methylchloride는 19%이며, 다른 할로젠화탄화수소는 13vol~14vol%를 나타내고 있다. 따라서 식 (15)를 이용하여 모든 가연성물질의 MOC를 예측하기는 어렵다.

최근 MOC연구로 폭발하한계가 연소열과 상관관계가 있으므로 이를 이용하여 다음과 같은 식을 제시하고 있다¹²⁾.

$$MOC = Constant / (\Delta H_C / O_2 \text{ moles}) \quad (16)$$

5. 결과 및 고찰

5.1 폭발한계 예측

가연성혼합용제의 폭발한계 예측을 위해 Raoult의 법칙, Dalton의 법칙, Le Chatelier 법칙 그리고 액체혼합열역학 이론을 근거로 수학적 및 통계적 분석을 통해 기체 상의 조성이 아니고 액체 상의 조성을 이용하여 혼합용제의 폭발한계를 쉽게 예측할 수 있는 식을 제시하였다. 제시한 예측식에 의한 예측값을 실험값과 비교한 결과 다음과 같다. 가연성 액체혼합용액에 있어 액상 조성으로도 폭발하한계의 예측이 가능하다. 예측 식에 의한 예측값 계산에 있어서 25℃의 폭발하한계값에 크게 영향을 받으므로 정확한 폭발하한계값의 사용이 필요하다. 가연성물질의 화재 및 폭발 위험성평가는 이론만으로 완전한 예측을 하기는 불가능하므로, 실험을 병행해야만 보다 정량적 예측이 가능하나, 실험이 불가능한 경우 이론을 근거로 한 경험식에 의해서도 예측이 가능하다.

5.2 MOC 예측

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.

탄화수소의 MOC 예측식은 다음과 같고,

$$MOC = 29.580 - 12.124(LEL) + 3.379(O_2 \text{ moles}) + 1.498(LEL)(O_2 \text{ moles}) + 1.377(LEL)^2 + 0.101(O_2 \text{ moles})^2 \quad (17)$$

또한 할로젠화탄화수소와 탄화수소를 포함한 물질의 MOC 예측식은 다음과 같다.

$$MOC = 11.590 - 9.040\left(\frac{1}{LEL}\right) + 1.164(O_2 \text{ moles}) - 8.750 \times 10^{-2}(LEL)(O_2 \text{ moles}) + 4.861 \times 10^{-2}(LEL)^2 - 2.759 \times 10^{-2}(O_2 \text{ moles})^2 \quad (18)$$

참고문헌

1. 이수경, 하동명, “최신화공안전공학”, 동화기술(1997).
2. K.L. Cashdollar, “ Overview of Dust Explosibility Characteristics ”, J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 13, No. 3-5, pp.183-199(2000).
3. National Fire Protection Association, "Standard on Explosion Prevention Systems" NFPA 69, 1997 ed. (1997).
4. K.L. Liekhus, et al., “Flammability Gas Mixture Containing Volatile Organic Compounds and Hydrogen” J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 13, pp.377-384(2000).
5. 하동명, “가연성물질의 폭발한계에 관한 연구”, 한국산업안전학회지, Vol. 16, No. 4, pp.103-108(2001).
6. 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).
7. 하동명, “연소열과 조성을 이용한 가연성혼합물의 폭발한계”, 한국가스학회, 추계학술발표회논문집, pp.97-102(2004).
8. J.M. Kuchta, 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).
9. 하동명, “탄화수소와 할로젠화탄화수소의 최소산소농도 예측”, 한국화학공학회, 화학공학의 이론과 응용, Vol. 8, No.1, pp.377-380(2002).
10. C.M. Shu, P.J. Wen and R.H. Chang, "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).
11. R. Siwek, "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).
12. L.G. Britton, "Using heats of Oxidation to Evaluate Flammability Hazards", Process Safety Progress, Vol. 12, No. 1, pp.31-54(2002).