

할로겐화 탄화수소의 첨가에 의한 폭발한계의 변화

The Change of Flammability Limit by the Addition of Halogenated Hydrocarbons

한 우 섭* · 신 창 섭** · 정 국 삼**

Woo-Sub Han · Chang-Sub Shin · Kook-Sam Chung

ABSTRACT

The change of flammability limit of n-heptane by the addition of halogenated hydrocarbon was studied.

Experimental results showed that halogenated hydrocarbon has a combustion suppression effect and the heat capacity was a important factor on the flammability limit. The combustion suppression effect of halogenated hydrocarbon was lower than halon, but higher than nitrogen, and the order of effect was $C_3Cl_3F_3 > C_2HCl_2F_3 > C_2H_2F_4$.

1. 서 론

중화학공업의 발달과 함께 여러가지의 화학물질이 사용되고 있으며 그 중에서도 프레온, 할론 등 할로겐화 탄화수소는 그 사용분야가 매우 넓고 일상생활의 모든 방면에서 사용되고 있다. 예를 들면 세정, 냉매, 에어졸, 발포제 분야 및 염화비닐, 염화비닐리딘, 트리클로르에틸렌, 테트라클로르에틸렌 등이다.

그러나 프레온, 할론 등의 할로겐화 탄화수소는

지구의 오존층을 파괴시켜 그의 사용이 국제적으로 제한되고 있으며 2000년에는 이의 사용이 금지되게 된다. 지금까지 연소억제제로 사용되고 있는 할론 1301(CBrF₃), 할론 2402(C₂Br₂F₄) 등도 사용할 수 없게 되어 이를 대체할 수 있는 새로운 연소억제제의 개발이 필요하며, 이에 따라 이를 대체할 할로겐화 탄화수소의 연소성 파악이 중요하게 되었다.

본 연구는 프레온 대체의 할로겐화 탄화수소의 연소성을 파악하고 정량적 자료를 얻는 것을 목적으로 하고 있다. 할로겐화 탄화수소에는 가연성의

* 일본 요코하마국립대학 물질공학과

** 충북대학교 공과대학 산업안전공학과

것과 불연성의 것이 있으므로, 본 연구에서는 동일 조건하에서 비교하기 위하여 헵탄을 첨가하여 헵탄/할로겐화 탄화수소/공기 3성분계의 폭발한계를 측정하고 계산치와 비교·검토를 행하여 봄에 따라 연소성 및 연소억제 효과를 평가하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 장치는 Fig. 1과 같다. 폭발용기는 내경 62mm, 두께 5mm, 길이 160mm의 위쪽을 개방한 유리원통을 사용하고 베크라이트의 덮개로 위를 막았다. 용기 밑에는 직경 0.9mm의 착화용 백금전극을 설치하고 전극간격을 3mm로 하였다. 착화는 15KV의 neon transducer를 사용하였으며 착화시간은 약 1초로 하였다. 실험은 폭발용기를 진공으로 만든 후 헵탄, 할로겐화 탄화수소, 공기 순으로 주입하고 각 성분의 분압을 마노메타에 의해 측정하였다. 농도는 GC로 분석하였으며, 폭발 유무는 상부 덮개의 비산 여부로 판단하고, 동일조건 실험을 3회 실시하여 2회 이상 폭발한 경우에 폭발로 간주하였다.

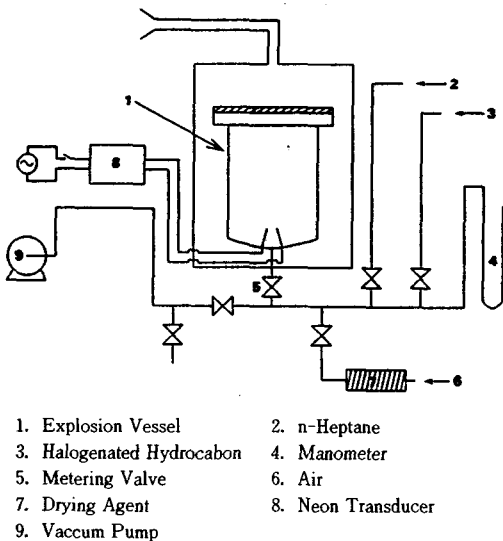


Fig. 1 Schematic of cylindrical type explosion vessel system

3. 실험결과 및 고찰

대기압, 상온에서 각 연소억제제/헵탄/공기 혼합기체의 폭발범위의 측정 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었으며, Fig. 4는 실험결과와 문헌치를 비교한 것이다. 헵탄의 경우 상온에서의 증기압이 낮기 때문에 4vol. % 이상의 측정은 할 수 없었다. Fig. 2의 질소/헵탄/공기 혼합기체의 폭발범위는 특유의 삼각형에 가까운 형태이고, 그 최고 농도는 화학양론을 표시한 선보다 약간 높았다. $C_2H_2F_4$ 의 폭발범위는 질소의 경우보다 좁게 나타났고, 헵탄의 농도가 낮은 곳에서는 폭발범위가 다소 폭이 불룩한 특징이 있다. $C_2Cl_3F_3$ 의 폭발범위는 헵탄 농도가 높은 곳에서 다소 좁게 나타나고 있다. Fig. 3과 같이 C_2H_5Br 은 가연성으로 자신의 폭발범위를 가지고 있으며 그 폭발범위는 헵탄의 공기 중에서의 폭발범위와 C_2H_5Br 의 폭발범위에 의해 결정된다고 생각할 수 있다. 이 두개의 영역을 결정하는 한계는 직선이며, 질소의 경우와 비교하여 상한계 영역이 좁게 나타난다는 것을 알 수 있다. Doolittle¹⁾에 의하면 측정 조건은 불명확하지만 이 경우의 최고 농도는 6.1vol. %라 하였으며, 본 실험에서의 C_2H_5Br 의 공기 중에서 폭발범위는 6.3~11.9% 이었다. C_2H_5Br 은 큰 에너지에 의하여 착화되지 않으면 공기 중에서 폭발하지 않으며, 본 실험에서 사용한 착화에너지는 문헌치 보다 약간 큰 것이었다. 또한 $C_2H_3Cl_2F$ 도 공기 중에서 가연성이므로 비슷한 모양의 그림으로 나타나며 헵탄 농도가 0.

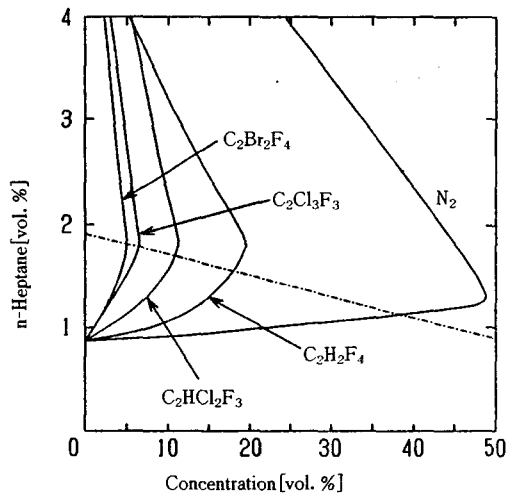


Fig. 2 Effect on the flammability limit of n-heptane/air by the addition of halogenated hydrocarbons

5vol. % 이상의 상한계를 연결하는 선상부터 C₂H₃Cl₂F의 폭발범위가 고농도 측으로 부풀어져 있는 것을 알 수 있다. 그리고 C₂H₄Cl₂는 5.8~16.5vol. %의 폭발범위를 갖고 있다. 문헌치와 실험치를 비교한 Fig. 4에서 C₂Br₂F₄의 폭발범위의 최고치는 1.8vol. %의 헵탄농도 부근으로, 문헌값과 실험치가 유사하게 나타나고 있다.

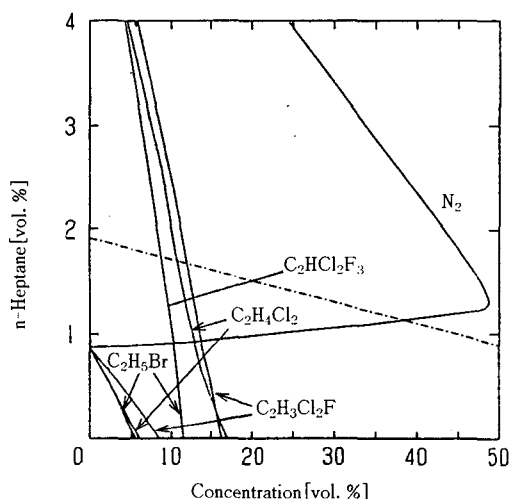


Fig. 3 Effect on the flammability limit of n-heptane/air by the addition of halogenated hydrocarbons and N₂

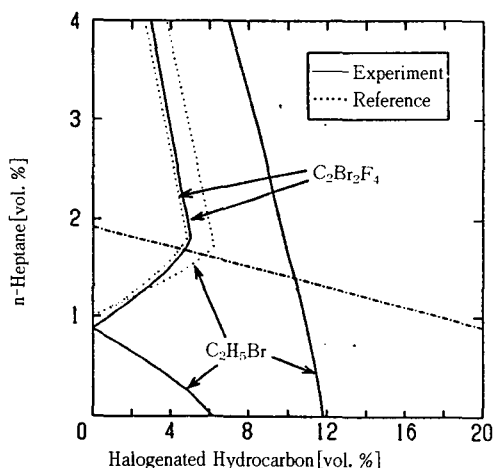


Fig. 4 Comparison of the experimental data with reference data on the flammability limit of n-heptane/halogenated hydrocarbon/air

4. 폭발한계의 추정

4.1 열용량의 계산

할로겐화 탄화수소 중에는 열용량 등의 열역학적 특성이 아직 명확하지 않은 것도 있기에 열용량의 데이터가 없는 경우, 추산식을 사용할 수 있다.

일반적으로 이상기체의 열용량은 압력의 함수는 아니지만, 실제기체의 경우 압력(P)이 0에 가까워지면 이상기체의 법칙을 따른다. 또한 상압 이하의 저압에서는 상온 이상의 온도 범위에서 모든 기체를 이상기체와 비슷하다고 할 수 있다. 이러한 조건에서 측정된 기체의 정압 몰열용량은 식 (1)로 표현할 수 있다.

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 [J/K \cdot mol] \dots\dots\dots (1)$$

여기서 a, b, c는 정수, T는 열역학온도[K]이다.

또한 이상기체와 비슷하다고 할 수 있는 저압기체의 정압 몰열용량은 식 (2)의 Rihani-Doraiswamy의 추산방법으로 계산할 수 있다.

$$C_{p,m} = \sum n_i a_i + \sum n_i b_i T + \sum n_i c_i T^2 + \sum n_i d_i T^3 [J/K \cdot mol] \dots\dots\dots (2)$$

여기서 T는 열역학온도[K], n_i는 i 원자단의 수, 변수 a_i, b_i, c_i, d_i의 값은 물질에 따라 다르다. 이 추산방법에 의한 열용량의 계산오차는 약 2~3%으로 알려져 있다.

4.2 폭발하한계의 계산

폭발하한계 부근에서의 가연성가스의 연소반응은 산소량의 과잉에 의하여 완전연소가 되므로 연소반응 후 연료가 전혀 잔류하지 않는다. 질소 등의 물질을 첨가한 3성분계의 경우 몰수(ρ) 및 열용량(C_p)이 변화하므로, 이를 고려하면 3성분계에도 적용할 수 있다. 첨가물질이 달라도 연소가스의 비열이 변하지 않으면 폭발하한은 거의 일정하다고 생각할 수 있다.

그러므로 3성분계는 식 (3)이 된다.

$$\rho C_p' (T_f - T_{25}) = \Delta H \cdot L \dots\dots\dots (3)$$

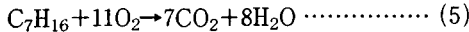
$$\rho C_p' \{ T_{25} + (\Delta H \cdot L_{25} / \rho C_p) - T_{25} \} = \Delta H \cdot L$$

$$(\Delta H \cdot L_{25} \cdot \rho C_p') / \rho C_p = \text{즉, } \Delta \Delta H \cdot L$$

3성분계에서의 폭발하한계와 열용량의 관계는 식 (4)로 표현할 수 있다.

$$L = (C_p' / C_p) L_{25} \dots\dots\dots (4)$$

불활성가스를 첨가한 경우, 공기에 비하여 비열이 큰 가스를 첨가하면 하한계농도는 상승하고 비열이 작은 가스를 첨가하면 낮아진다. 헵탄(C_7H_{16})의 완전연소반응은 식 (5)와 같이 되어,



몰비는 12 : 15로, 연소에 의해 생성된 기체의 몰수는, 반응한 헵탄의 몰수보다 3몰 증가하였고, 혼합기체에 있어서 정압 몰열용량(C_p)은 식 (6)으로 구할 수 있다.

$$C_p = \sum Y_i C_{pi} \dots\dots\dots (6)$$

여기서 Y_i 와 C_{pi} 는 각각 물질성분 i 의 몰분율과 열용량이다.

$$C_p = \sum Y_i C_{pi} = (78.29C_{p,N_2} + 10.91C_{p,O_2} + 6.3C_{p,CO_2} + 7.2C_{p,H_2O}) / \{100 + (0.9 \cdot 3)\} \dots\dots\dots (7)$$

식 (7)로 부터 헵탄/공기혼합기체의 C_p 는 32.93이 된다. 또한 여기서 질소를 함유한 불연성가스를 X vol. % 첨가하면 식 (8)이 된다.

$$C_p' = \sum Y_i C_{pi} = \{1 / (100 + L \cdot 3)\} \{[(100 - X - L) \cdot 0.79 + X] C_{p,N_2} + [(100 - X - L) \cdot 0.21 - 11 \cdot L] C_{p,O_2} + 7L \cdot C_{p,CO_2} + 8L \cdot C_{p,H_2O}\} \dots\dots\dots (8)$$

여기서 C_p 와 C_p' 를 식 (4)에 대입하여 각각의 비열을 사용하면, 폭발하한계 (L)과 첨가물질량 (X)와의 관계를 구할 수 있다. 또한 마찬가지로 첨가물질로 할로젠화 탄화수소를 첨가할 경우 C_p' 는 식 (9)로 표현할 수 있다.

$$C_p' = \sum Y_i C_{pi} = \{1 / (100 + L \cdot 3)\} \{[(100 - H - L) \cdot 0.79] C_{p,N_2} + H C_{p,H} + [(100 - H - L) \cdot 0.21 - 11 \cdot L] C_{p,O_2} + 7 \cdot L C_{p,CO_2} + 8 \cdot L C_{p,H_2O}\} \dots\dots\dots (9)$$

식 (9)에서 헵탄/공기 혼합기체에 할로젠화 탄화수소를 첨가할 때, 질소첨가의 경우와는 다르게 할로젠화 탄화수소는 연소에 관여하여 혼합기의 열용량(C_p)을 변화시킨 것으로 생각할 수 있다.

이와같은 방법으로 폭발하한계와 첨가물질과의 관계를 계산하면, 폭발하한계(L)와 첨가물질의 양(H)과의 관계는 식 (10)과 같이 된다.

$$L^2 + 28.68L - a \cdot H = 26.62 \dots\dots\dots (10)$$

여기에서, a 는 할로젠화 탄화수소의 첨가량(vol. %)이다. 질소 및 각 할로젠화 탄화수소에 대한 폭발하한계와 첨가물질의 양과의 관계를 추정한 식을 Table 1에 나타내었다. 또한 헵탄/공기 혼합기체에 질소 및 할로젠화 탄화수소를 첨가할 때에

폭발범위의 실험값과 계산치를 Fig. 5부터 Fig. 9

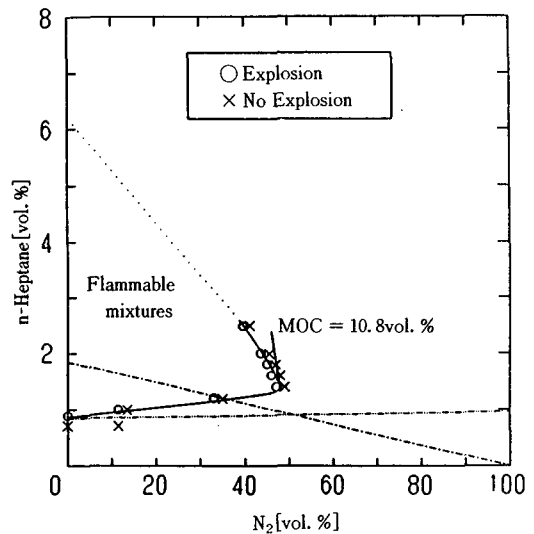


Fig. 5 The flammability limit of n-heptane/ N_2 /air mixture

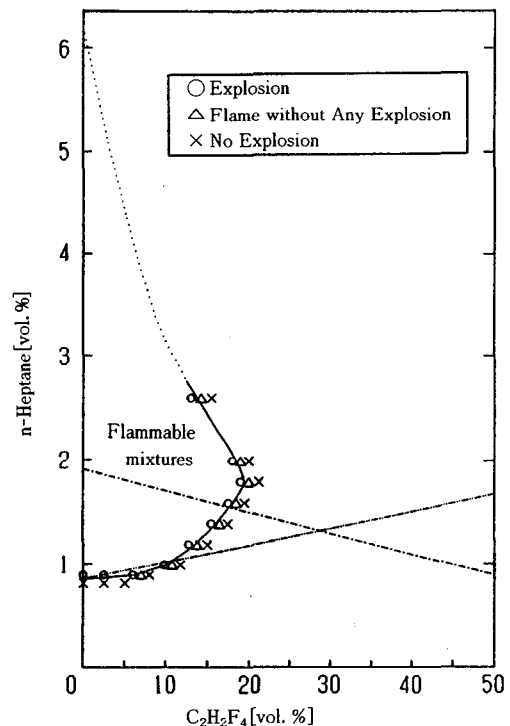


Fig. 6 The flammability limit of n-heptane/ $C_2H_2F_4$ /air mixture

약 0.8 vol. %의 오차 범위를 가지고 있었다.

Table 1 Equation of the lower flammability limit of heptane with additives

Additive	Equation of L and X, H
N ₂	$L^2 + 944.44L - 0.017X = 876.8$
C ₂ H ₂ F ₄	$L^2 + 28.68L - 0.515H = 26.62$
C ₂ HCl ₂ F ₃	$L^2 + 28.68L - 0.599H = 26.62$
C ₂ Br ₂ F ₄	$L^2 + 28.68L - 0.694H = 26.62$
C ₂ Cl ₃ F ₃	$L^2 + 28.68L - 0.802H = 26.62$

L, X, H : [vol. %]

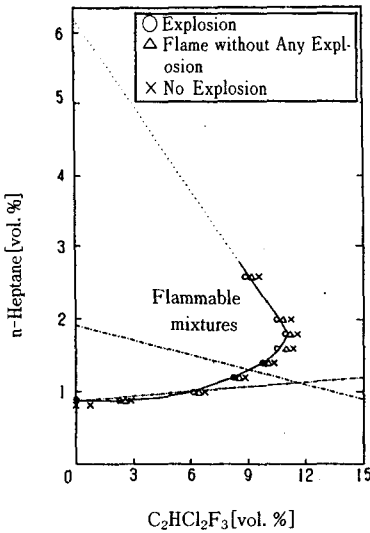


Fig. 7 The flammability limit of n-heptane/C₂HCl₂F₃/air mixture

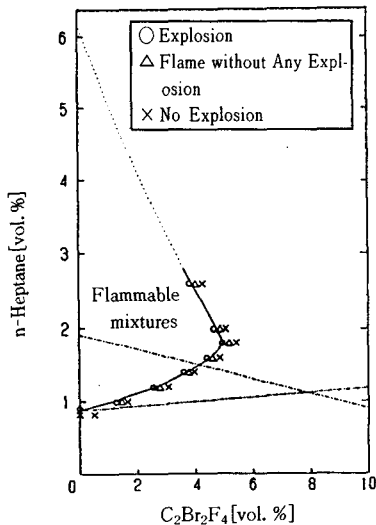


Fig. 8 The flammability limit of n-heptane/C₂Br₂F₄/air mixture

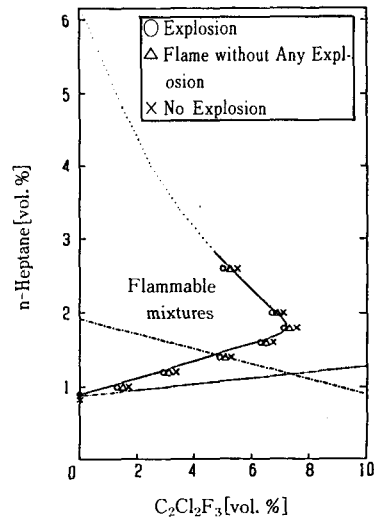


Fig. 9 The flammability limit of n-heptane/C₂Cl₂F₃/air mixture

5. 결 론

이상과 같이 할로겐화 탄화수소의 첨가에 의한 폭발범위의 변화를 측정하고 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 불연성의 할로겐화 탄화수소를 첨가할 때 삼각 형태의 폭발범위를 나타내었으며 질소보다 큰 연소억제 효과를 보였고, 가연성 할로겐화 탄화수소는 0.9vol. % 이하의 헵탄 농도에서 연소억제효과를 나타내지 못하였다.
- 2) 불연성의 할로겐화 탄화수소 첨가에 의한 폭발한계의 변화는 열용량을 고려하여 계산한 결과,

에 나타내었다. 공기에 비하여 열용량이 큰 물질을 첨가할 때 실험값과 계산값의 폭발하한계는 모두 상승하는 것을 볼 수 있으며, 첨가물질의 열용량이 크면 상승폭도 다소 크게 된다. 이와 같이 열용량을 고려하여 폭발하한계를 계산한 결과 실험값과

- 실험값과 계산값이 유사하게 나타나 폭발한계에 열용량이 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다.
- 3) 본 실험에서 사용한 할로겐화 탄화수소의 연소 억제 효과는 할론 2402($C_2Br_2F_4$) 보다는 작고 N_2 보다는 크게 나타났으며, 그 순서는 $C_3Cl_3F_3 > C_2HCl_2F_3 > C_2H_2F_4$ 이었다.

참 고 문 헌

- 1) A. K. Doolittle, The Technology of Solvents and Plasticizers, Wiley 1954.
- 2) Reid, R. C., J. M. Prausnitz and T. K. Sherwood, The Properties of Gases and Liquids, 3rd Edition, McGraw-Hill 1977.
- 3) Zabetakis, M. G., Flammability Characteristics of Combustion Gases and Vapors, U. S. Bur. Mines Bull. 627, USNTIS AD-701 576 1968.
- 4) Zabetakis, M. G., Flammability Characteristics of Combustion Gases and Vapors, Bur. of Mines 1965.