

# 연소열과 부분압을 이용한 가연성혼합물의 폭발한계 예측

하 동 명

세명대학교 안전공학과

## 1. 서 론

가연성물질의 폭발 특성치 예측은 다양한 변수에 의해 영향을 받기 때문에, 실험의 조건에 따라 다른 결과가 나오므로 완전한 이론은 있을 수 없다. 따라서 이론을 근거로 실험 자료를 이용하여 경험적 변수를 보강한 후 어느 정도 예측이 가능한 경험식 (Empirical Equation)을 사용하고 있다.

안전의 관점에서는 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 수밖에 없는 경우 실험에서 얻어진 측정 결과의 신뢰성 고찰을 뒷받침해 준다.

본 연구에서는 가연성혼합기체의 폭발한계에 대해 혼합물질을 구성하는 각 순수물질의 연소열과 혼합가스를 구성하는 각 조성을 이용하여 폭발한계를 예측할 수 있는 식을 제시하고자 한다. 본 연구를 통해 혼합가스를 취급하는 산화, 발화, 연소의 공정에 기초적인 자료로 사용되도록 하고, 실험에서 얻고자 하는 다른 혼합가스의 폭발한계 연구에 도움을 주고자 하는데 목적이 있다.

## 2. 연소열을 이용한 혼합기체의 연소한계 예측 이론

Burgess-Wheeler법칙은 폭발한계[vol%]과 연소열[kcal/mol]의 곱은 1050으로 일정하다는 관계를 설명한 것으로써 폭발한계를 % 값으로 나타내지 않으면 다음과 같은 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$(LEL)(\Delta H_c) = 10.5 \quad (1)$$

그러나 최근 Hanley는 폭굉범위(detonation limit)를 연구하기 위해 폭발한계와 연소열의 관계를 다음과 같이 제시하였다.<sup>1)</sup>

$$(LEL)(\Delta H_c) = 11.2 \quad (2)$$

본 연구에서는 혼합기체의 폭발하한계를 보다 정량적으로 평가하기 위해서 최근 문헌에 제시된 폭발하한계와 연소열의 자료를 이용하여 최소자승법에 의해 계산한 결과 다음과 같은 관계식을 얻었다.

$$(LEL)(\Delta H_c) = 10.9 \quad (3)$$

혼합기체의 폭발하한계를 예측하기 위해 Le Chatelier법칙<sup>2),3)</sup>과 식 (2) 그리고 식 (3)을 변환하면 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$LEL_M = \frac{11.2}{\sum_{j=1}^n \frac{p_j \Delta H'_c}{\sum_{i=1}^n p_i}} \quad (4)$$

$$LEL_M = \frac{10.9}{\sum_{j=1}^n \frac{p_j \Delta H'_c}{\sum_{i=1}^n p_i}} \quad (5)$$

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

따라서 식 (4)와 (5)를 전개하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} LEL_M &= \frac{11.2}{\frac{p_1 \Delta H_{C1}}{P_t} + \frac{p_2 \Delta H_{C2}}{P_t} + \frac{p_3 \Delta H_{C3}}{P_t} + \dots} \quad (6) \\ &= \frac{11.2}{\frac{y_1 \Delta H_{C1}}{P_t} + \frac{y_2 \Delta H_{C2}}{P_t} + \frac{y_3 \Delta H_{C3}}{P_t} + \dots} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} LEL_M &= \frac{10.9}{\frac{p_1 \Delta H_{C1}}{P_t} + \frac{p_2 \Delta H_{C2}}{P_t} + \frac{p_3 \Delta H_{C3}}{P_t} + \dots} \quad (7) \\ &= \frac{10.9}{\frac{y_1 \Delta H_{C1}}{P_t} + \frac{y_2 \Delta H_{C2}}{P_t} + \frac{y_3 \Delta H_{C3}}{P_t} + \dots} \end{aligned}$$

여기서  $\Delta H_{C1}, \Delta H_{C2}, \Delta H_{C3}$  등은 순수물질의 연소열이며,  $y_i$ 는 혼합물을 구성하는 I 성분의 기체조성이다.

기존에 사용하여 온 Le Chatelier법칙은 순수물질의 폭발하한계를 이용한 반면, 식 (6)

과 식 (7)은 순수물질의 연소열과 조성을 이용하여 폭발한계를 예측할 수 있는 새로운 방법이다. 특히 순수물질의 폭발하한계보다 연소열이 여러 문헌에 많이 제시되어 있음으로 사용의 폭이 넓다고 할 수 있겠다.

### 3. 결과 및 고찰

추산값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 역시 A.A.D.(average absolute deviation)을 사용하였다<sup>4),5)</sup>.

$$A.A.D. = \sum \frac{|L_{est.} - L_{exp.}|}{N} \quad (8)$$

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

Table 1. Comparison of experimental and estimated lower explosive limits by using several correlations for methane( $X_1$ )+n-pentane( $X_2$ ) system

Mole fraction		LEL(vol%)			
$X_1$	$X_2$	Exp.	Le Chatelier	(LEL)( $\Delta H_C$ ) =11.2	(LEL)( $\Delta H_C$ ) =10.9
1.00	0.00	5.40	-	-	-
0.75	0.25	3.15	3.19	3.30	3.21
0.50	0.50	2.23	2.26	2.30	2.24
0.25	0.75	1.75	1.75	1.77	1.72
0.00	1.00	1.43	-	-	-
A.A.D.		-	0.023	0.076	0.033

Table 2. 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	(LEL)( $\Delta H_C$ ) =11.2	(LEL)( $\Delta H_C$ ) =10.9
1.00	0.000	3.85	-	-	-
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	-	-	-
A.A.D.		-	0.185	0.172	0.212

Table 3. Comparison of experimental and estimated lower explosive limits by using several correlations for ethanol( $X_1$ )+diethylether( $X_2$ ) system

Mole fraction		LEL(vol%)			
$X_1$	$X_2$	Exp.	Le Chatelier	(LEL)( $\Delta H_C$ ) =11.2	(LEL)( $\Delta H_C$ ) =10.9
1.00	0.00	3.69	-	-	-
0.75	0.25	2.96	2.95	2.95	2.87
0.50	0.50	2.48	2.45	2.46	2.40
0.40	0.60	2.30	2.30	2.31	2.25
0.25	0.75	2.10	2.10	2.11	2.06
0.00	1.00	1.84	-	-	-
A.A.D.		-	0.013	0.017	0.086

Table 4. Comparison of experimental and estimated lower explosive limits by using several correlations for benzene( $X_1$ )+toluene( $X_2$ )+o-xylene( $X_3$ ) system

Mole fraction			LEL(vol%)			
$X_1$	$X_2$	$X_3$	Exp.	Le Chatelier	(LEL)( $\Delta H_C$ ) =11.2	(LEL)( $\Delta H_C$ ) =10.9
1.00	0.00	0.00	-	-	-	-
0.00	1.00	0.00	-	-	-	-
0.00	0.00	1.00	-	-	-	-
0.60	0.20	0.20	1.39	1.44	1.33	1.29
0.40	0.40	0.20	1.14	1.32	1.28	1.25
0.40	0.20	0.40	1.67	1.31	1.24	1.21
0.20	0.60	0.20	1.17	1.23	1.24	1.21
0.20	0.40	0.40	0.95	1.22	1.20	1.17
0.20	0.20	0.60	0.83	1.21	1.17	1.14
A.A.D.			-	0.185	0.157	0.138

Table 5. Comparison of experimental and estimated lower explosive limits by using several correlations for MEK( $X_1$ )+toluene( $X_2$ )+o-xylene( $X_3$ ) system

Mole fraction			LEL(vol%)			
$X_1$	$X_2$	$X_3$	Exp.	Le Chatelier	(LEL)( $\Delta H_c$ ) =11.2	(LEL)( $\Delta H_c$ ) =10.9
1.00	0.00	0.00	-	-	-	-
0.00	1.00	0.00	-	-	-	-
0.00	0.00	1.00	-	-	-	-
0.60	0.20	0.20	1.42	1.59	1.57	1.51
0.40	0.40	0.20	1.24	1.41	1.42	1.38
0.40	0.20	0.40	1.01	1.39	1.36	1.33
0.20	0.60	0.20	1.18	1.26	1.30	1.27
0.20	0.40	0.40	1.03	1.25	1.26	1.23
0.20	0.20	0.60	0.83	1.24	1.22	1.19
A.A.D.			-	0.238	0.243	0.200

Table 1에서 5의 결과에서 볼 수 있듯이 문헌값과 추산값의 차이에서 기존에 널리 사용하고 있는 Le Chatelier식이나, 본 연구에서 제시한 새로운 추산식에 의한 예측 결과는 비슷하게 나왔다. 그러나 두개의 계(system)로 새로운 방법을 평가하기는 어려운 점이 있다고 사료된다.

또한 Modified Burgess-Wheeler법칙에 대한 많은 연구가 같이 이루어져야할 것으로 보며, 본 연구에서 제시한 방법론에 의해 가연성 혼합용액의 폭발하한계 예측의 가능성을 보여 주었다.

## 6. 결론

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

- 1) Le Chatelier식과 새로 제시한 식에 의한 예측은 비슷한 결과를 얻었다.
- 2) Modified Burgess-Wheeler법칙에 대한 많은 연구가 필요하다.
- 3) 연소열을 이용한 의해 가연성 혼합용액의 폭발하한계 예측의 가능성을 보여 주었다.

4) 본 연구에서 탄화수소의 폭발하한계와 연소열의 관계는 다음과 같다.

$$(LEL)(\Delta H_c) = 10.9$$

## 참고문헌

- 1) 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.
- 2) D. M. Ha, "A Study on Explosive Limits of Flammable Materials - Explosive Limits of Flammable Binary Liquid Mixture by Liquid Phase Compositions ", J. of the Korean Institute for Industrial Safety, Vol. 16, No. 4, pp. 103-108, 2001.2.
- 3) H. Le Chatelier, "Estimation of Fire Damp by Flammability limits", Ann. Mines, Vol. 19, No. 8, pp. 388-392, 1891.
- 4) D. M. Ha, "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.
- 5) D. M. Ha, "'Interrelationship of Fire and Explosion Properties for Chlorinated Hydrocarbons", J. of the Korean Institute for Industrial Safety, Vol. 17, No. 4, pp. 126-132, 2002