

폭발한계 추정식

1. 개요(ASTM E 680-04, 폭발한계 시험규격)

- 폭발한계에 대한 추정식은 인화점에서의 증기압, 화학양론식, 분류에 따른 일반적인 값 등이 문헌상에 제시된다.
- 추정식에 의한 값은 단순히 추정식일 뿐 실제값 다르게 나올 수 있으므로 반드시 safety factor를 주어야 한다.
- 대부분 가연성 증기가 비이상거동을 하므로 폭발한계값은 추정식 보다 높을 수도, 낮을 수도 있다.

2. 단일물질에 대한 폭발하한(LFL) 추정식(ASTM E 680-04, 폭발하계 시험규격)

- 화학물질의 종류를 정확히 알고 있느냐에 따라 추정식의 신뢰성이 높아진다

○ 인화점을 이용한 추정

- LFL은 밀폐식으로 측정한 인화점(closed-cup flash point) 온도에서의 증기압으로 추정이 가능하다.

$$LFL_e = \frac{P_f}{P_o} \times 100$$

where:

LFL_e = estimated lower flammable limit, volume %,

P_f = vapor pressure of combustible at the closed-cup flash point, mm Hg,

P_o = standard atmospheric pressure = 760 mm Hg = 101.3 kPa.

- 인화점과 인화점에서의 증기압이 얼마나 정확하냐에 따라 폭발하한 추정값(LFL_e)이 유효하다.
- LFL_e은 폭발할 수 있는 가연성 증기를 포함하는 최저온도를 말하는 것이 아니기 때문에 safety factor를 반드시 적용해야 한다.

○ 화학양론식에 의한 LFL 추정(ASTM E 680-04, 폭발하계 시험규격)

- 적용 가능 물질
 - CO₂와 H₂O로 완전연소 되는 연소물
 - 할로젠이 HX 로 완전히 conversion 되는 물질

$$C_e = \frac{100}{1 + 4.773 \left(n + q + \frac{(m - k - 2p)}{4} \right)}$$

where:

Cs = stoichiometric composition of the combustible in air or mol %,

n = number of carbon atoms in the molecule,

m = number of hydrogen atoms in the molecule,

p = number of oxygen atoms in the molecule,

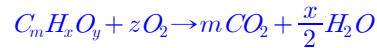
q = number of nitrogen atoms in the molecule, and

k = number of halogen atoms in the molecule.

- 탄소, 할로젠, 산소만을 포함하는 포화화합물에 한해 $LFL_e = 0.54C_s$ 가 성립된다.
- 다른 혼합물의 경우, LFLs는 0.54배 보다 작거나 크기 때문에 추정값은 주의해서 사용해야 한다.
- 양론계수를 이용한 LFL은 hydrogen은 약 0.14, 암모니아는 약 0.69 이다.

○ 화학양론식에 의한 LFL 추정(화학공정안전 동화기술)

- 화학공정안전(동화기술)에 의하면 C, H, O만으로 구성된 물질이 완전연소될 때 물질의 양론농도를 구하여 폭발한계를 추정할 수 있다.



$$z = m + \frac{x}{4} - \frac{y}{2}$$

$$\begin{aligned} C_e &= \frac{\text{moles fuel}}{\text{mole fuel} + \text{mole air}} \times 100 \\ &= \frac{100}{1 + \left(\frac{\text{mole air}}{\text{mole fuel}} \right)} \\ &= \frac{100}{1 + \left(\frac{1}{0.21} \right) \left(\frac{\text{mole } O_2}{\text{mole fuel}} \right)} \\ &= \frac{100}{1 + \left(\frac{z}{0.21} \right)} \end{aligned}$$

$$LFL_e = 0.55 C_s$$

$$UFL_e = 3.50 C_s$$

3. 혼합물질에 대한 폭발하한(LFL) 추정식(ASTM E 680-04, 폭발한계 시험규격)

- LFLs는 homologous한 성분으로 구성된 잘 알려진 LFLs의 관계식으로 추정할 수 있다.
- 알려진 혼합물의 LFLs는 Le Chatelier's Law로 계산한다.

○ Le Chatelier's Law에 의한 혼합물의 LFLs 추정식

$$LFL_{mix} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{Y_i}{LFL_i}}$$

where :

LFL_{mix} = 혼합증기의 폭발하한값

LFL_i = 성분 I의 폭발하한값

Y_i = 가연성 물질을 기준으로 한 성분 i의 물분율

n = 가연성 물질의 수

Assumption :

- 발생하는 열용량이 일정하다.
- 가스의 몰수가 일정하다.
- 순수한 물질의 연소역학은 기타 가연성 물질의 존재와 무관하며 불변한다.
- 폭발한계에서 단열온도 상승은 모든 화학종에 대해 동일하다.

4. 폭발상한(UFL) 추정식(ASTM E 680-04, 폭발한계 시험규격)

- UFL은 LFL만큼 정확하게 예측이 어렵다.
- 따라서, UFL을 추정할 때는 좀 더 safety factor를 크게 적용해야 한다.

○ 포화화합물(C, H, X, O)의 UFL_e

- 탄소, 수소, 할로젠, 산소로만 구성되어 있는 포화화합물의 경우 UFL은 일반적으로 양론계수의 약 3.5배보다 작다.

$$UFL_e = 3.5 C_s$$

where:

UFL_e = estimated upper flammable limit.

- 다른 불포화 화합물, 유기산화물, ethers, amines, 그 외 반응성 물질의 경우 3.5 배를 초과한다.

5. 주의사항(ASTM E 680-04, 폭발하계 시험규격)

- 이러한 추정값은 매우 조심스럽게 적용해야 한다. 왜냐하면 약간 특이한 폭발특성을 갖는 많은 화합물에 있어서 이러한 추정값이 실험값을 대체할 수 없기 때문이다.
- 추정식이나 폭발한계 측정시험법(ASTM E 681-04)에 의한 결과값의 적용범위
 - ASTM E 681-04 시험은 제어할 수 있는 조건(controlled laboratory) 하에서 열과 불꽃에 반응하는 물질(materials), 생산물(products) 등의 물성치를 측정하고 서술하는데 이용한다
 - 실제 화재 상태에서 물질의 화재위험 및 위험성을 기술하고 평가하는데 사용하지는 않는다.
- 특히, 혼합물의 폭발한계는 증기상에서 각 물질이 서로 영향을 주지 않아야 하는데, 실제로 각 조성, 온도, 압력에 따라 물질간의 인력과 반발력으로 인해 폭발한계값이 추정식과 다르게 나온다.

6. 일반적인 폭발하한값(LEL)(ASTM E 680-04, 폭발하계 시험규격)

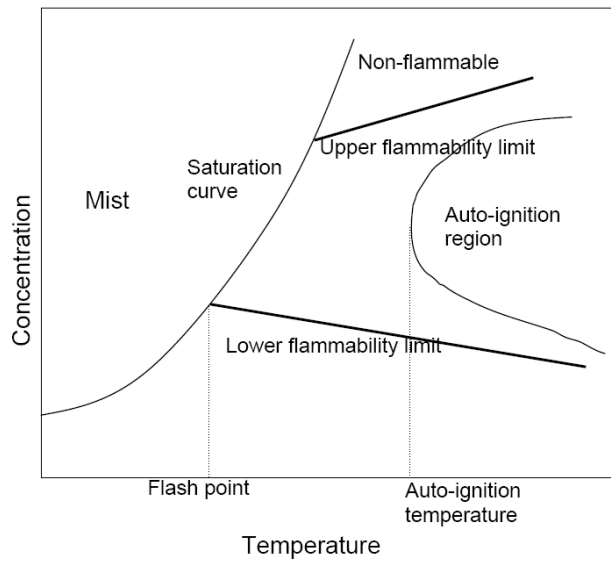
물질의 종류	LFL
일반적인 유기화합물(most organic chemicals)	40 ~ 60 mg/L
대부분의 물질(most materials)	35 mg/L
반응성 연료유(reactive fuels)	below 30 mg/L

* 일반적으로 폭발한계값은 단위는 volume %이나, 분자량을 모르는 경우 mg/L로 표기한다.

7. 폭발한계의 온도와 압력의 영향(화학공정안전 동화기술, 화학공학연구정보센터(웹사이트))

○ 온도의 영향

- LFL은 100 ℃ 온도 증가 시 8% 감소 : $LFL_T = LFL_{25^\circ\text{C}} - \frac{0.8(LFL_{25^\circ\text{C}})}{1000} \times (T - 25)$
- UFL은 100 ℃ 온도 증가 시 8% 증가 : $UFL_T = UFL_{25^\circ\text{C}} + \frac{0.8(LFL_{25^\circ\text{C}})}{1000} \times (T - 25)$



○ 압력의 영향

- LFL은 압력에 따라 큰 변화가 없다.
- UFL은 압력이 증가하면 크게 증가, 즉 가스들은 높은 압력에서 공기가 부족한 상태에서도 강한 점화원에 의해 폭발적으로 분해 될 수 있다.

$$UFL \approx UFL + 20.6 (\log P + 1)$$

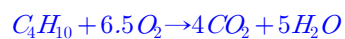
○ 불활성 가스(inert gas)에 의한 영향

- inert gas의 농도를 높이면 UFL은 크게 내려오며, LFL은 거의 일정하게 된다.

8. 최소산소농도(MOC 또는 LOC)(화학공정안전 동화기술)

- 최소산소농도 : 화염을 전파하기 위해서는 최소한의 산소농도가 요구되는데, 공기와 연료로 된 혼합기체에 대한 산소농도(%) 가 최소산소농도라고 한다.

○ 부탄(C₄H₁₀)에 대한 MOC 추정



$$LFL = 1.9\%$$

$$\begin{aligned}
 MOC &= \left(\frac{\text{moles fuel}}{\text{total moles}} \right) \left(\frac{\text{moles } O_2}{\text{moles fuel}} \right) \\
 &= (LFL) \left(\frac{\text{moles } O_2}{\text{moles fuel}} \right) \\
 &= \left(1.9 \frac{\text{moles fuel}}{\text{total moles}} \right) \left(\frac{6.5 \text{ moles } O_2}{1.0 \text{ moles fuel}} \right) \\
 &= 12.4 \text{ volume } \% O_2
 \end{aligned}$$

- 부탄의 연소는 산소농도가 12.4 % 이하가 될 때까지 질소, 이산화탄소 또는 수증기를 첨가하여 막을 수 있다. 그러나 수증기의 첨가는 수증기가 물로 응축될 수 있는 상태로 되면 산소농도가 다시 가연범위에 들어가게 할 수 있으므로 권장할 만한 것이 못된다.

* 상기 내용은 ASTM E 681-04(폭발한계 시험법)에 의해 작성하였으며, 화학공학연구정보센터(웹사이트), 화학공정안전 (동화출판), 화학공장방재과정 (방재시험연구원) 등 관련 서적을 참조하였음.