

# 에테르류에 대한 연소열을 이용한 폭발하한계 추산

최용찬 · 하동명\*

세명대학교 대학원 환경안전시스템공학과 · 세명대학교 안전공학과\*

## 1. 서 론

공정에서 가연성물질을 취급함에 있어 밸브의 조작실수, 배관접합부파손 등으로 인해 주위에 공기와 혼합되면 화재 및 폭발이 발생할 수도 있으며, 또한 유해물질이 유출되는 경우도 있다. 산업현장에서 화재 및 폭발의 위험을 최소화하기 위해서는 공정의 안전과 최적화 조작이 이루어 져야 하는데, 이를 위해 우선 작업 조건하에서 취급 물질의 연소 특성치 파악이 필요하다<sup>1)</sup>.

방화 및 방폭에 관련되는 특성치로 MSDS<sup>2)</sup>의 5번째 항목인 폭발화재시대처방법(Fire-fighting Measures)에서는 폭발한계(Explosive Limit), 인화점(Flash Point), 최소 발화온도(AIT: Auto-ignition Temperature)가 제시되고 있다. 자료들은 폭발 및 화재를 예방을 위해 반드시 알아야 할 가장 중요한 자료인데도 불구하고 이론적 접근의 어려움과 실험의 여러 제약성 때문에 한정된 연구가 이루어지고 있다.

산업안전 및 손실예방의 중요성을 인식하면, 완전하지 않은 예측식을 사용하기보다는 실험에 의해 확인하는 것이 바람직하나, 부득이 하게 실험하기 어려운 가연성물질인 경우 예측식을 사용하여 안전을 확보할 수밖에 없다. 그러므로 경우에 따라서 이론을 이용한 예측식으로 가연성물질의 위험성 예측은 타당성이 있다. 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 산업 현장에서 용제, 냉매 및 여러 분야에 사용되고 있는 중간물질인 에테르류에 대해 연소열과 폭발하한계의 상관 관계를 규명하여, 연소열에 의한 폭발하한계를 예측할 수 있는 경험식(Empirical Equation)을 제시하고자 한다.

여기서 제시한 방법론을 이용하여 실험에서 찾고자 하는 다른 에테르류의 폭발특성 자료에 도움을 주고, 에테르류의 산화, 발화, 연소의 공정에 기초적인 자료로 사용되도록 한다. 또한 이 방법론에 의해 그 동안 실험자료가 제시되어 있지 않는 다른 물질의 화재 및 폭발특성치를 예측하는 방법으로 이용할 수 있도록 하는데 목적이 있다.

## 2. 연소열과 폭발하한계

최근 화재 및 폭발의 위험성 평가를 하기 위해 연소열을 사용하는 경우가 많다. 연소열은 일반적으로 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 G.W. Green : "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 7th Edition, McGraw-Hill, New York, 1997
- 2) D.R. Lide : "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>3)</sup>이 있다. 이를 간략히 소개하면 다음과 같다.

$$N = N_c + \sum_i \Delta N_i \quad (1)$$

여기서  $N_c$ 는 화합물의 총 탄소수이고,  $\sum_i \Delta N_i$ 는 화합물 구조에 따른 보정값이다. 따라서 식 (1)에 의해  $N$ 값이 계산되면 식 (2)에 대입하여 연소열을 예측하게 된다.

$$\Delta H_c(g) = -198.42 - 615.14N \quad (2)$$

또한 최근에는 Hanley<sup>4)</sup>에 의해 여러 유기화합물의 연소열을 예측할 수 있는 식이 제시되었다. 이식은 예측하고자 하는 물질의 표준생성열을 알아야 만하는 단점은 지니고 있으나, 폭 넓게 사용될 수 있는 장점이 있다.

폭발하한계는 여러문헌들 통하여 알 수 있으며, 최근의 문헌<sup>5)</sup>을 보면 Jones 식의 폭발하한계 예측식인  $LEL = 0.55C_{st}$ 에 필요한 보정계수 0.55 대신에 0.5인  $LEL = 0.55C_{st}$  식을 많이 사용하고 있다.

최근에는 연소열과 폭발하한계의 관계를 고찰한 문헌도 제시되고 있는데 이 가운데 Suzuki<sup>6)</sup>는 유기화합물에 대해 다음과 같은 관계식을 제시하였다.

$$LEL(vol\%) = 1.80 - 3.42 \left( \frac{1}{\Delta H_c} \right) + 0.569 \Delta H_c + 0.0538 \Delta H_c^2 \quad (3)$$

Hshieh<sup>7)</sup>는 유기실리콘화합물에 대해 연소열에 의한 폭발하한계 추산식을 다음과 같이 제시한 바 있다.

$$LEL(vol\%) = -0.3822 + 1145.2246 (-\Delta H_c)^{-0.7972} \quad (4)$$

### 3. 연소열에 의한 폭발하한계 예측 모델

에테르류의 연소열에 의한 폭발하한계를 위해서 최적화된 모델을 찾기 위해 다중회귀 분석(multiple regression analysis)을 이용하였다<sup>8,9)</sup>. 다중회귀분석이란 독립변수와 종속 변수 간의 관련성을 수학적 모형(모델)을 이용하여 측정된 변수들의 자료로부터 추정하고 분석하는 통계적인 방법으로 추정된 모델을 사용하여 필요한 예측을 하거나 관심있는 통계적 추정과 검정을 실시한다. 이 방법에 대해서는 이미 여러 문헌을 통하여 소개를 생략하고 연소열 예측 모델을 다음과 같이 나타내었다

에테르류의 연소열과 폭발하한계의 문헌 자료를 분석 고찰한 결과 연소열과 폭발하한계가 서로 상관 관계가 있음을 알 수 있었다. 따라서 연소열에 의한 폭발하한계 예측이 가능할 것으로 사료되어 다음과 같은 관계식들을 이용하여 최적화 된 추산 모델을 제시하고자 한다.

본 연구에서 제시된 모델들은 다음과 같다.

$$LEL = a \left( \frac{1}{\Delta H_c} \right) \quad (5)$$

$$LEL = a + b \left( \frac{1}{\Delta H_c} \right) \quad (6)$$

$$LEL = a + b \left( \frac{1}{\Delta H_c} \right) + c \left( \frac{1}{\Delta H_c} \right)^2 \quad (7)$$

$$LEL = a + b \left( \frac{1}{\Delta H_c} \right) + c \left( \frac{1}{\Delta H_c} \right)^2 + d \left( \frac{1}{\Delta H_c} \right)^3 \quad (8)$$

$$LEL = a + b \Delta H_c + c \Delta H_c^2 + d \Delta H_c^3 \quad (9)$$

#### 4. 연소열과 폭발하한계

에테르류의 연소열과 폭발하한계의 관계를 규명하기 위해 Graphical 방법에 의해 여러 모델을 이용하여 수학적 및 통계적인 방법으로 다음과 같은 최적화된 모델을 얻었으며, 모델은 다음과 같다.

$$LEL = -1.336 + 17587.5 \left( \frac{1}{\Delta H_c} \right) - 3.4335 \times 10^7 \left( \frac{1}{\Delta H_c} \right)^2 + 2.5710 \times 10^{10} \left( \frac{1}{\Delta H_c} \right)^3 \quad (10)$$

이 관계식에 의해 예측된 연소열 값의 예측된 폭발하한계를 문헌값을 비교하여 Table 1에 나타내었고, 이 관계식에 의해 추산된 폭발하한계는 문헌값과 거의 일치함을 보여주고 있다. 이 일치함을 근거를 여러가지 특성치 상관관계를 살펴볼 수 있는 기초적인 자료로 이용할 수 있다.

Table 1. Comparison between reported and predicted LEL by means of heats of combustion for ethers

No.	Nomenclatures	Molecular Fomular	Heat of Combustion	LELrep.	LEL (suzuki)	LEL (hshieh)	LEL (pred.)
1	ethyl methyl ether	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	2107.5	2	2.46	2.18	2.03
2	divinyl ether	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	2391.7	1.7	2.18	1.94	1.89
3	ethyl vinyl ether	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2550	1.7	2.04	1.82	1.83
4	diethyl ether	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	2723.9	1.9	1.9	1.71	1.76
5	tert-butyl Methyl	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	3368.9	1.6	1.51	1.39	1.53
6	ethyl propyl ether	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	3378.9	1.7	1.5	1.38	1.53
7	dibutyl ether	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> O	4993	0.9	0.99	0.91	1.02
8	diphenyl ether	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O	6203.3	0.7	0.89	0.7	0.71
9	methyl ethyl ether	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	1931.4	2	2.67	2.37	2.13
10	methyl ether	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	1323	3.4	3.73	3.34	3.44
11	ethyl ether	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	2532	1.8	2.05	1.83	1.84
12	iso propyl ethe	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	4010.4	1.4	1.24	1.15	1.31
13	amyl ether	(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> O	6253	0.7	0.89	0.7	0.7
14	methyl vinyl ether	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	1720	2.6	2.97	2.63	2.34
15	propyl ether	(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> O	4033.1	1.3	1.23	1.15	1.31
16	tert-butyl methyl ether		3104.9	1.6	1.65	1.5	1.63
Average Absolute Percent Error (A.A.P.E.)					15.25	8.31	5.36
Average Absolute Deviation (A.A.D)					0.25	0.14	0.09

추산값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 역시 통계학에서 많이 사용하는 A.A.P.E.(average absolute percent error)와 A.A.D.(average absolute deviation)을 사용하였다<sup>10,11</sup>).

$$A.A.P.E. = \sum \frac{\left| \frac{L_{est.} - L_{exp.}}{L_{exp.}} \right|}{N} \times 100 \quad (11)$$

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

여기서  $L_{est.}$ 는 추산식에 의해 추산된 폭발한계값이고,  $L_{exp.}$ 는 문헌에 의한 폭발한계값이며, 그리고  $N$ 은 자료수이다.

## 5. 결론

에테르류의 연소열과 폭발하한계의 관계를 규명하고, 여러 모델을 이용하여 수학적 및 통계적인 방법으로 연소열에 의한 폭발하한계 예측하는 최적화된 추산식을 통해 다음과 같다.

- 1) 에테르류에 대해 연소열과 폭발하한계의 관계를 고찰한 결과 상관관계가 있었다.
- 2) 연소열에 의한 폭발하한계 예측식은 다음과 같다.

$$LEL = -1.336 + 17587.5 \left( \frac{1}{\Delta H_c} \right) - 3.4335 \times 10^7 \left( \frac{1}{\Delta H_c} \right)^2 + 2.5710 \times 10^{10} \left( \frac{1}{\Delta H_c} \right)^3$$

- 3) 새로운 추산식에 의한 추산값은 문헌값과 거의 일치하였으므로, 제시한 추산식을 사용하여 공정상에서 안전성 확보가 가능하다.
- 4) 에테르류의 연소열과 폭발하한계가 상관관계가 있으므로 다른 에테르류의 폭발하한계 예측은 보다 쉽게 접근할 수 있다.

## 참고문헌

1. 이수경, 하동명, "최신 화공안전공학", 동화기술, 1997.
2. Meyer, E., "Chemistry of Hazardous Materials", 2nd ed., Prentice-Hall, 1990.
3. Cardozo, R.D., " Prediction of the Enthalpy of Combustion of Organic

- Compounds", *AICHE Journal*, Vol. 32, No. 2, pp.844~847, 1986.
4. 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.
  5. Jones, J.C., "Reid Vapour Pressure as a Route to Calculating the Flash Points of Petroleum Fractions", *J. of Fire Sciences*, Vol. 16, No. 3, pp.222~227, 1998.
  6. Suzuki, T., "Empirical Relationship Between Lower Flammability Limits and Standard Enthalpies of combustion of Organic Compounds", *Fire and Materials*, Vol. 18, pp.333~336, 1994.
  7. Hshieh, F.Y., "Predicting Heats of Combustion and Lower Flammability Limits of Organosilicon Compounds", *Fire and Materials*, Vol. 23, pp.79~89, 1999.
  8. Box, G.E.P. and Draper, N.R., "Empirical Model-Building and Response Surface", *John-Wiley & Sons, Inc.*, 1987.
  9. Park, J.C., Ha, D.M. and Kim, M.G., "Modified Response Surface Methodology (MRSM) for Phase Equilibrium. - Theoretical Background", *Korean J. of Chemical Engineering*, Vol. 13, No. 2, pp. 115~122, 1996.
  10. Ha, D.M. and Park, J.C., "The Representation of Ternary Systems by the Estimation of Group-Group and Interaction Parameters for MRSM-1 Model", *HWAHAK KONGHAK*, Vol. 29, No. 3, pp. 284~299, 1991.
  11. Ha, D.M., "Prediction of Temperature Dependence of Lower Explosive Limits for Paraffinic Hydrocarbons", *Journal of Korean Institute of Industrial Safety*, Vol. 15, No. 3, pp.71~77, 2000.