

파라핀족과 올레핀족 탄화수소 화합물의 폭발상한계의 추산

Estimation of Upper Explosive Limits of Paraffinic and Olefinic Hydrocarbon Compounds

하 동 명*
Ha, Dong-Myeong
이 수 경**
Lee, Soo-Kyung

Abstract

An estimation methodology, based on statistics and numerical method, has been developed for estimating the upper explosive limits(UEL) of paraffinic and olefinic hydrocarbon compounds. With proposed method, the UEL has been calculated for 24 paraffinic and 10 olefinic hydrocarbon compounds.

The estimated the UEL agree with the experimental values within a few percent. A comparisons with four other methods available in the literature are also presented. It is hoped eventually that this method will permit estimation of the UEL with improved accuracy and broader application for other compounds.

Key word : estimation, explosive limits, hydrocarbon

13

I. 서 론

화공안전의 중요한 목적 가운데 하나는 방화, 방폭에 있다. 이 방화, 방폭에 관련되는 물성치로는 인화점, 최소발화온도, 연소점, 폭발(연소)한계, 최소발화에너지, 증기밀도, 액체와 기체의 비중, 끓는점, 녹는점, 점성, 연소열, 전기전도도 등이 있는데, 이 가운데 폭발한계는 화재·폭발을 예방하기 위한 가장 기초적인 자료인데도 불구하

고 실험자료의 부족과 부정확성 때문에 그다지 연구가 되지않고 있는 실정이다.

지금까지 폭발한계 특성에 관한 연구로는 Spakowski¹⁾에 의한 화염전파와 압력에 관한 연구, Zabetakis²⁾의 연소한계특성에 관한 연구, 北川徹三³⁾의 연소한계추산, High와 Danner⁴⁾가 제시한 그룹기여법(group contribution method)에 의한 연소상한계 예측 그리고 하⁵⁾에 의해 수치방법을 이용한 연소상한계 예측 등이 있다.

물리적, 화학적으로 비슷한 물질들의 폭발상한계와 하한계가 상관관계가 있을 것임에 따라, 먼저 파라핀족 탄화수소에 대하여 폭발하한계에

* 세명대학교 산업안전공학과 교수
** 서울산업대학교 안전공학과 교수

의한 상한계 예측을 시도하여 폭발하한계에 의해 상한계를 직접 추산하는 식인 Zabetakis식과 Spakowski식과 비교 검토하였으나⁵⁾, 본 연구에서는 Zabetakis식과 Spakowski식 외에 北川徹三식, 그룹기여법에 의한 추산결과를 함께 비교하였으며, 또한 파라핀족탄화수소와 함께 올레핀족탄화수소의 폭발하한계에 의한 상한계를 추산하는 새로운 추산식을 제시하여 이 방법론의 일반화를 시도하는데 목적이 있다.

II. 폭발상한계에 대한 기존의 추산식과 새로운 추산식

물질이 연소하는데는 가연성물질, 산소공급원, 발화원(점화에너지) 등의 3요소가 필요하다. 발화원이 존재할 때 가연성가스와 공기가 혼합하여 일정 농도범위 내에서만 연소가 이루어지는데, 이 범위를 폭발한계(연소한계) 또는 연소범위라 한다.

이 폭발한계는 폭발상한계와 하한계로 나누어지며 이들은 온도, 압력, 산소의 농도, 불활성가스의 영향을 받는다. 일반적으로 폭발한계의 자료로는 1기압, 298K에서 가연성물질의 부피퍼센트(volume percent)와 부피비(volume fraction)로서 제시되고 있는데, 본 연구에서는 이 자료를 이용하였다^{6,7)}. 지금까지 나온 실험자료를 근거로 폭발하한계를 이용하여 상한계를 추산하는 여러 추산식이 제시되고 있는데, Spakowski¹⁾는 상압, 25℃에서 파라핀족탄화수소의 공기중의 연소상한계 X_2 (vol %)는 하한계 X_1 (vol %)과 다음과 같은 관계가 있다고 하였다.

$$X_2 = 7.1X_1^{0.56} \quad (1)$$

Zabetakis²⁾는 상한계 부근에서 냉염을 수반하지 않는 경우는 다음 식에 의해 연소하한계를 이용하여 상한계를 추산할 수 있다고 하였다.

$$X_2 = 6.5X_1^{0.5} \quad (2)$$

北川徹三³⁾은 실험자료를 이용하여 연소상한계에서 어떤 가연성 탄화수소가스 1분자의 연소에 필요한 산소원자수와 가연성가스 1분자중의 탄소

수와의 사이에 다음과 같은 관계식이 성립한다고 하였다.

$$2n = a\alpha + b \quad (3)$$

여기서 $2n$ 은 연소상한계에 있어서 가연성 탄화수소 1분자의 연소에 필요한 산소원자수이고, α 는 가연성 탄화수소가스 1분자중의 탄소원자수 그리고 a 와 b 는 상수이다.

식 (3)에서 연소에 필요한 산소분자수 n 이 계산되지만 연소한계의 상한에 있어서 가연성가스의 농도(X_2)는 다음 식에 의해 구하여진다.

$$X_2 = \frac{1}{1+n/0.209} \times 100 \quad (4)$$

여기서 n 의 값을 결정하기 위해서 상수 a , b 의 값을 파라핀족, 올레핀족, 지방족고리, 방향족탄화수소, 아민, 유기산, 에스테르, 알코올 등으로 나누었다.

High 등⁴⁾은 그룹기여법(group contribution method)를 이용하여 연소상한계를 예측하는 추산식을 발표하였는데 이 추산식은 다음과 같다.

$$\Phi^* = \exp(3.817 - 0.2617N_c + 0.0102N_c^2 + \sum_{i=1}^{24} h_i \Phi_i) \quad (5)$$

$$\Phi_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{24} n_i} \quad (6)$$

여기서 Φ^* 는 연소상한계이고, h_i 는 그룹기여값(group contribution values)이며, N_c 는 탄소원자의 수 그리고 n_i 는 그룹형태 i 의 수(number of group type i)이다.

본 연구는 폭발하한계를 이용하여 상한계를 추산하기 위해 화학장치 산업에서 많이 사용하는 물질인 파라핀족과 올레핀족 탄화수소들을 선정하여 추산을 시도하였다. 파라핀족 탄화수소의 폭발하한계에 의한 상한계 추산을 시도하여 제시한 추산식과 기존의 추산식인 Spakowski식과 Zabetakis식을 비교 검토하였으나⁵⁾, 본 연구에서는 이 두 식외에 北川徹三식과 그룹기여법에 의한 추산식을 비교하고, 또한 올레핀족 탄화수소의 폭발상

한계를 추산하는 새로운 추산식을 제시하고자 한다.

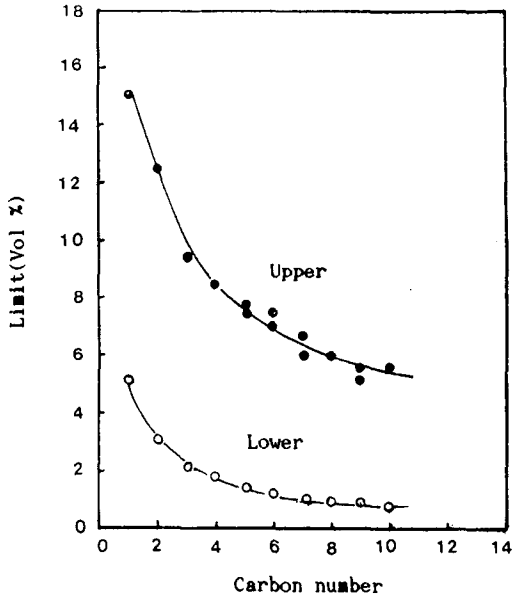


Fig. 1. Variation of the lower(○) and upper(●) explosive limits with carbon number for the paraffinic hydrocarbons.

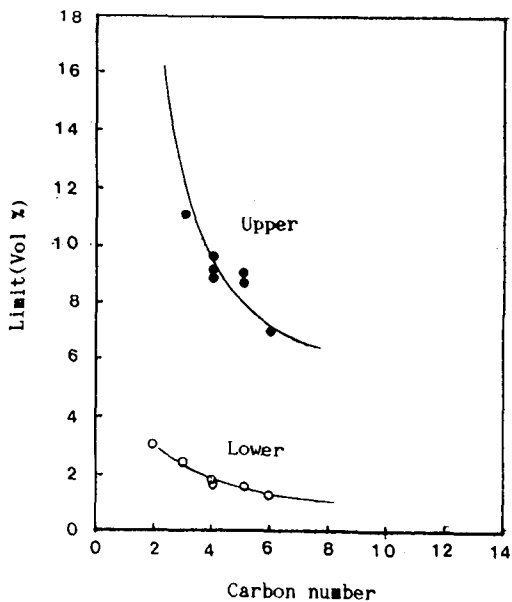


Fig. 2. Variation of the lower(○) and upper(●) explosive limits with carbon number for the olefinic hydrocarbons.

추산식을 제시하기 위해 파라핀족탄화수소 24개, 올레핀족탄화수소 10개의 폭발하한계와 상한계의 실험자료^{6,7)}를 분석하여 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 1과 Fig. 2에 나타난 결과로 파라핀족과 올레핀족탄화수소에 대한 폭발하한계(X_1)를 이용하여 상한계(X_2)를 추산하는 모델들을 다음과 같이 제시한다.

파라핀족탄화수소

$$\text{Model 1 : } X_2 = a + bX_1 \quad (7)$$

$$\text{Model 2 : } X_2 = a + bX_1 + cX_1^2 \quad (8)$$

$$\text{Model 3 : } X_2 = a + bX_1 + c/X_1 \quad (9)$$

$$\text{Model 4 : } X_2 = a + bX_1 + c/X_1^2 \quad (10)$$

$$\text{Model 5 : } X_2 = a + bX_1 + cX_1^2 + dX_1^3 \quad (11)$$

$$\text{Model 6 : } X_2 = a + bX_1 + cX_1 + dX_1^2 \quad (12)$$

올레핀족탄화수소

$$\text{Model 1 : } X_2 = a + bX_1 \quad (13)$$

$$\text{Model 2 : } X_2 = a + bX_1 + cX_1^2 \quad (14)$$

$$\text{Model 3 : } X_2 = a + bX_1 + c/X_1 \quad (15)$$

$$\text{Model 4 : } X_2 = a + bX_1 + c/X_1^2 \quad (16)$$

$$\text{Model 5 : } X_2 = a + bX_1 + cX_1^2 + dX_1^3 \quad (17)$$

$$\text{Model 6 : } X_2 = a + bX_1 + cX_1 + dX_1^2 \quad (18)$$

$$\text{Model 7 : } X_2 = a + bX_1 + cX_2 + dX_1^3 + eX_1^4 \quad (19)$$

제시한 모델들을 통계학적분석 및 수학적 방법에 의해 비교 검토하여 최적화된 모델을 찾고자 한다.

Ⅲ. 폭발하한계에 의한 폭발상한계 추산 모델의 최적화

앞 장의 실험자료 분석에 의해 제시한 모델들 가운데 최적화된 모델을 찾기 위해 다중회귀분석

(multiple regression analysis)을 이용하였다.^{5,8,9,10)}

다중회귀분석이란 독립변수와 종속변수 간의 관련성을 수학적 모형(모델)을 이용하여 측정된 변수들의 자료로부터 추정하고 분석하는 통계적인 방법을 말하는데, 일반적으로 이 추정된 모델을 사용하여 필요한 예측을 하거나 관심있는 통계적 추정과 검정을 실시한다.

제시한 모델을 다항식의 일반적인 형태로 표시하면 다음과 같은데,

$$Y = a + bx + cx^2 + dx^3 + ex^4 + \dots + px^p + \dots \quad (20)$$

여기서 각 매개변수 a, b, c, d, e, \dots 를 추산하기 위한 방법으로 최소화(minimization) 방법을 이용하였다. 이 방법은 sum of square of deviation(S.S.D.)을 구하기 위해 각 매개변수를 편미분하여 이를 영(zero)으로 두어서 얻어지는 정규식(normal equation)의 해를 구하면 된다.

폭발하한계를 이용하여 상한계를 예측하기 위해 제시한 여러가지 모델들 가운데 최적화된 모델을 선정하여야 한다. 최적화된 모델을 선정하기 위해서 통계학에서 많이 이용하는 A.P.E.(aver-

age percent error)와 A.A.D.(average absolute deviation)를 사용하였는데 구하는 식은 다음과 같다.^{5,9,10)}

$$A.P.E. = \frac{\sum | \frac{X_{est.} - X_{exp.}}{X_{exp.}} |}{N} \times 100 \quad (21)$$

$$A.A.D. = \frac{\sum | X_{est.} - X_{exp.} |}{N} \quad (22)$$

여기서 $X_{est.}$ 는 추산식에 의해 추산된 폭발상한계이고, $X_{exp.}$ 는 실험값이며, N 은 자료(data) 수이다.

제시된 방법론에 의해 파라핀족과 올레핀족 탄화수소들의 폭발하한계에 이용하여 상한계를 추산하기 위해 앞서 제시한 각 모델에 대한 매개변수 값과 통계학적 고찰에서 얻어진 A.P.E.와 A.A.D.를 Table 1과 2에 나타내었다.

Table 1에 나타나듯이 파라핀족 탄화수소에 대한 폭발하한계를 이용하여 상한계를 추산한 각 모델에서 얻어진 추산값과 문헌값의 평균 vol% 차이는 0.20~0.35 정도이고, 또한 A.P.E.는 2.96~4.76 정도로 나타났으며, Table 2의 올레핀족 탄화수소는 평균 vol% 차이는 0.19~11.03 정도이고, A.P.E.는 2.08~96.65 정도로 나타났다. 특

Table 1. Summary of A.P.E. and A.A.D. of estimating the upper explosive limits(UEL) by models for the paraffinic hydrocarbons.

Parameters	a	b	c	d	A.P.E.	A.A.D.
Model 1	3.9654	2.4165			4.7618	0.3541
Model 2	2.3191	4.2338	-0.3365		2.9552	0.2090
Model 3	6.8166	1.8034	-2.3408		2.9592	0.2218
Model 4	5.3520	2.0338	-1.0655		3.0791	0.2333
Model 5	3.0169	3.0715	0.1997	-0.0668	2.9966	0.2042
Model 6	2.1409	4.3228	0.1003	-0.3481	2.9653	0.2093

Table 2. Summary of A.P.E. and A.A.D. of estimating the upper explosive limits(UEL) by models for the olefinic hydrocarbons.

Parameters	a	b	c	d	e	A.P.E.	A.A.D.
Model 1	-11.5687	12.9043				25.8695	2.8977
Model 2	39.4539	-39.4890	12.3625			15.6831	1.5511
Model 3	-85.2319	30.9146	69.5596			12.1200	2.0073
Model 4	-44.5581	23.5406	37.3787			19.9226	2.1257
Model 5	-79.9492	152.0234	-85.5117	15.8292		2.0753	0.1932
Model 6	385.8438	-220.7422	-210.5547	42.2686		5.1581	0.4760
Model 7	-45.5000	78.0000	-25.5000	-3.6250	2.4688	96.6458	11.0354

히 올레핀족탄화수소의 각 모델들의 평균 vol%와 A.P.E. 차이가 크게 나타나는 것은 Fig. 2에서 보여주고 있듯이 폭발하한계에 의한 상한계의 분포가 넓게 나타나고 있기 때문이다.

파라핀족과 올레핀족탄화수소에 대한 폭발하한계를 이용하여 상한계를 추산하는 여러 모델들 가운데 가장 최적화된 모델은 A.P.E.가 가장 작은 모델로서 다음과 같다.

파라핀족탄화수소 :

$$X_2 = 2.3191 + 4.2338X_1 - 0.3365X_1^2 \quad (23)$$

올레핀족탄화수소 :

$$X_2 = -79.9492 + 152.0234X_1 - 85.5117X_1^2 + 15.8292X_1^3 \quad (24)$$

이들 모델을 이용하여 파라핀족과 올레핀족탄화수소의 폭발하한계에 의한 상한계의 추산과 동시에 기존의 추산식과 비교하고자 한다.

IV. 결과 및 고찰

제시한 방법론에 의해 파라핀족과 올레핀족탄화수소의 폭발하한계를 이용하여 상한계를 추산하는 최적화된 추산식과 기존의 추산식인 Spakowski식, Zabetakis식, 北川식 그리고 그룹기여법(이하 G.C.M.이라 함.)에 의한 추산식을 비교 고찰하였다. 이 식들을 비교 검토하기 위해 역시 P.E.와 A.A.D.를 이용하였다.

파라핀족탄화수소 24개의 실험자료를 이용하여 본 연구에서 제시한 추산식에 의한 추산값과 기존의 추산식에 의한 추산값을 문헌값과 비교하여 Table 3에 나타내었으며, 올레핀족탄화수소 10개의 실험자료를 이용하여 역시 본 연구에서 제시한 추산식에 의한 추산값과 기존의 추산식에 의한 추산값을 문헌값과 비교하여 Table 4에 나타내었다. 또한 파라핀족과 올레핀족탄화수소의 새로운 추산식에 의한 추산값과 문헌값의 편차정도를 알기 위해 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다.

Table 3에서 나타나고 있듯이 파라핀족탄화수소의 폭발상한계에 대해 본 연구에서 제시한 추산식에 의한 추산값과 문헌값의 평균 vol% 차이가

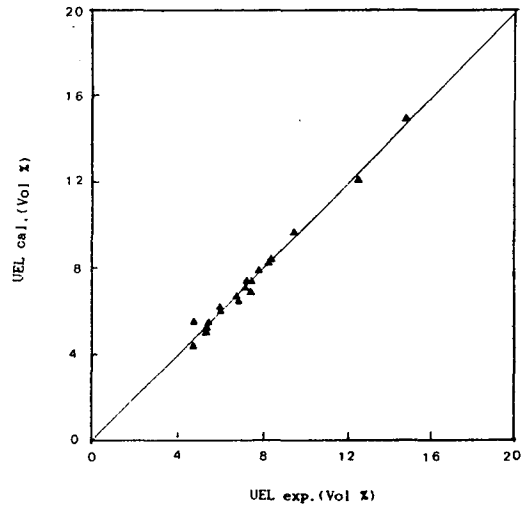


Fig. 3. Calculated versus experimental upper explosive limits(vol %) for the paraffinic hydrocarbons.

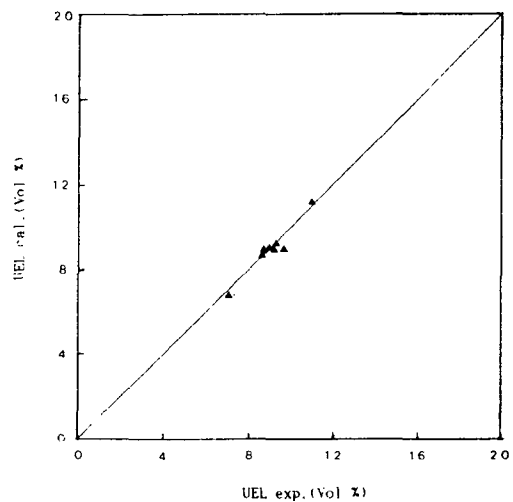


Fig. 4. Calculated versus experimental upper explosive limits(vol %) for the olefinic hydrocarbons.

Table 3. Comparison of experimental and estimated upper explosive limits using several correlations for the paraffinic hydrocarbons.

No	Compounds	X ₁	X ₂	Spakowski	Zabetakis	Kitagawa	G.C.M.	This study
1	methane	5.0	15.0	17.49	14.53	14.3	15.22	15.08
2	ethane	3.0	12.5	13.14	11.26	12.2	11.08	11.99
3	propane	2.1	9.5	10.76	9.42	9.5	10.24	9.73
4	n-butane	1.8	8.5	9.87	8.72	8.5	9.05	8.85
5	iso-butane	1.8	8.4	9.87	8.72	8.5	9.31	8.85
6	n-pentane	1.51	7.8	8.94	7.99	7.7	7.95	7.94
7	2-methyl butane	1.4	7.6	8.57	7.69	7.7	7.89	7.59
8	2,2-dimethyl propane	1.4	7.5	8.57	7.69	7.7	7.49	7.59
9	n-hexane	1.2	7.5	7.86	7.12	7.1	7.03	6.92
10	2-methyl pentane	1.2	7.0	7.86	7.12	7.1	7.18	6.92
11	3-methyl pentane	1.2	7.0	7.86	7.12	7.1	7.18	6.92
12	2,2-dimethyl butane	1.2	7.0	7.86	7.12	7.1	6.70	6.92
13	2,3-dimethyl butane	1.2	7.0	7.86	7.12	7.1	7.30	6.92
14	n-heptane	1.05	6.7	7.30	6.66	6.5	6.29	6.39
15	2-methyl hexane	1.0	6.0	7.10	6.50	6.5	6.39	6.22
16	3-methyl hexane	1.0	6.0	7.10	6.50	6.5	6.39	6.22
17	2,2-dimethyl pentane	1.05	6.7	7.30	6.66	6.5	6.03	6.39
18	2,3-dimethyl pentane	1.1	6.7	7.49	6.82	6.5	6.50	6.60
19	n-octane	0.95	6.0	6.90	6.34	6.1	5.72	6.04
20	2-methyl heptane	0.95	6.0	6.90	6.34	6.1	5.80	6.04
21	n-nonane	0.85	5.6	6.48	5.99	5.6	5.29	5.67
22	3,3-diethyl pentane	0.85	5.7	6.48	5.99	5.6	5.12	5.67
23	2,2,3,3-tetramethyl pentane	0.80	4.9	6.27	5.81	5.6	4.95	5.49
24	n-decane	0.75	5.6	6.04	5.63	5.3	4.98	5.31
A.P.E.				13.58	4.19	3.12	5.49	2.96
A.A.D.				0.99	0.30	0.22	0.41	0.21

Table 4. Comparison of experimental and estimated upper explosive limits using several correlations for the olefinic hydrocarbons.

No	Compounds	X ₁	X ₂	Spakowski	Zabetakis	Kitagawa	G.C.M.	This study
1	ethylene	3.0	34.0	13.14	11.25	14.3	16.61	33.90
2	propene	2.4	11.1	11.59	10.07	10.70	13.96	11.18
3	1-butene	1.6	9.3	9.24	8.22	9.5	11.42	9.21
4	cis-2-butene	1.7	9.0	9.55	8.47	9.5	9.05	9.13
5	trans-2-butene	1.8	9.7	9.87	8.72	9.5	9.05	8.95
6	2-methyl propene	1.8	8.8	9.87	8.72	9.5	10.31	8.95
7	3-methyl-1-butene	1.5	9.1	8.91	7.96	8.5	9.79	9.11
8	1-pentene	1.5	8.7	8.91	7.96	8.5	9.57	9.11
9	2-pentene	1.4	8.7	8.57	7.69	8.5	9.79	8.72
10	1-hexene	1.2	6.9	7.86	7.12	7.7	8.20	6.69
A.P.E.				10.64	14.04	10.21	17.31	2.08
A.A.D.				2.47	2.30	2.35	2.85	0.19

0.21이고, 기존의 추산식인 Spakowski식은 0.99, Zabetakis식은 0.30, 北川식은 0.22 그리고 G.C.M.은 0.41이었다. 본 연구에서 제시한 추산식에 의한 추산값은 기존의 추산식 가운데 가장 실험값과 근접한 北川식 보다 약간 향상된 결과를 나타내었다.

Table 4에서는 올레핀족탄화수소의 폭발상한계에 대한 본 연구에서 제시한 추산식에 의한 추산값과 문헌값의 평균 vol% 차이가 0.19이고, 기존의 추산식인 Spakowski식은 2.99, Zabetakis식은 2.30, 北川식은 2.35 그리고 G.C.M.은 2.85로 나타났다. 추산값과 문헌값의 비교에서 올레핀족탄화수소의 추산식은 기존의 추산식들 보다 월등히 향상된 결과를 나타내었다. 또한 Fig. 3과 Fig. 4에서 보듯이 본 연구에서 제시한 추산값과 문헌값은 거의 일치함을 보여주고 있다.

지금까지의 연구에서 비록 파라핀족과 올레핀족탄화수소에 대한 결과를 나타내었지만 기존의 추산식 보다는 향상된 결과를 보여주고 있으므로 따라서 여기서 제시한 방법론의 일반화가 이루어지기를 기대한다. 앞으로 이 방법론의 일반화를 위해서 파라핀족과 올레핀족탄화수소 화합물 외에 화학설비 산업에서 많이 사용하는 다른 화합물에 대한 연구도 이루어져야 하며 가연성가스와 공기의 혼합물에 다른 화합물 혼합되었을 때에 대한 폭발상한계 연구도 병행되어야 할 것이다.

본 연구는 폭발상한계를 이용하여 상한계를 추산하는 방식이므로 폭발상한계에 대한 정확한 자료가 제시된다면 상한계 추산의 정확도를 높일 수 있으며, 지금까지 나와있는 폭발상한계의 실험자료를 이용하여 G.C.M. 같이 실험자료를 직접 이용하지 않고 하한계를 추산할 수 있는 식이 나온다면 여기서 제시한 방법론은 사용면에 있어서 보다 확장할 수 있다고 본다.

V. 결 론

파라핀족탄화수소와 올레핀족탄화수소에 대해 폭발상한계를 이용하여 폭발상한계를 추산하는

새로운 추산식의 제시로 다음과 같은 결론을 얻었다.

파라핀족과 올레핀족탄화수소에 대한 폭발상한계(X_1 , vol%)에 의한 폭발상한계(X_2 , vol%)의 추산식은 다음과 같다.

파라핀족탄화수소 :

$$X_2 = 2.31909 + 4.23380X_1 - 0.33645X_1^2$$

올레핀족탄화수소 :

$$X_2 = -79.9492 + 152.0234X_1 - 85.5117X_1^2 + 15.8292X_1^3$$

이 추산식들에 의해 파라핀족탄화수소는 추산값과 문헌값의 평균편차는 0.21 vol% 정도였으며, 올레핀족탄화수소는 0.19 vol% 정도였다. 본 연구에서 제시한 새로운 추산식은 기존의 추산식인 Spakowski식, Zabetakis식, 北川徹三식 그리고 그룹기여법(group contribution method) 보다 향상된 값을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. Spakowski, A.E., Natl. Advis. Comm. Aeronaut. Res. Mem., E52H15(1952).
2. Zabetakis, M.G., U.S. Bur. Mines bull., 627 (1965).
3. 北川徹三, "化學安全工學", 日刊工業新聞社(1971).
4. High, M.S. and Danner, R.P., I & E C Res., 26, 1395(1987).
5. 하동명, 한국산업안전학회지, Vol. 8, No. 3, 50 (1993).
6. Bretherck, L., "Handbook of Reactive Chemical Hazard", Butterworths(1979).
7. 安全工學協會編, "安全工學講座 2, 爆發", 海文堂(1983).
8. 박성현, "회귀분석", 민영사(1991).
9. 하동명, 박종철, 화학공학, 한국화학공학회, Vol. 29, No. 3, 284(1991).
10. 하동명, 김문갑, 이수경, 화학공학의 이론과 응용, 한국화학공학회, Vol. 2, No. 1, 545(1996).