

에스테르류의 연소열에 의한 폭발상한계 추산**최용찬, 하동명*, 이수경****

세명대학교 대학원 환경안전시스템공학과, *세명대학교 안전공학과

**서울산업대학교 안전공학과

Estimation of Upper Explosive Limits by Means of Heats of Combustion for Esters**Yong-Chan Choi, Dong-Myeong Ha*, Su-Kyung Lee*****Dept. of Environmental Safety System Eng., Graduate School, Semyung Univ., 390-711 Jecheon, Korea***Dept. of Safety Eng., Semyung Univ., Jecheon 390-711, Korea****Dept. of Safety Eng., Seoul National Univ. of Technology, Seoul 139-743, Korea***1. 서론**

가연성물질의 저장, 취급, 수송 등의 처리에 있어 배관접합부파손, 밸브의 조작실수, 장치의 보수 및 점검의 실수로 인해 누출된 물질이 주위에 공기와 혼합하여 착화원에 의해 화재 및 폭발이 발생할 수도 있으며, 또한 유해물질 상태로 유출되어 인명에 피해를 주는 경우도 있다.

산업현장에서 화재 및 폭발의 위험을 최소화하기 위해서는 공정의 안전과 최적화 조치가 이루어져야 한다. 이를 위해서는 우선 작업 조건하에서 취급물질의 화재 및 폭발 특성치 파악이 필요하다¹⁾.

방화 및 방폭에 관련되는 특성치로는 폭발한계, 인화점, 최소발화온도, 연소열, 최소발화에너지, 화염온도, 연소점 등을 들 수 있다²⁾. 자료들은 폭발 및 화재를 예방하기 위해 반드시 알아야 할 중요한 자료인데도 불구하고 이론적 접근의 어려움과 실험의 여러 제약성 때문에 한정된 연구가 이루어지고 있다.

본 연구에서는 산업현장에서 용제 및 냉매뿐만 아니라 다양한 분야에 사용되고 있는 에스테르류에 대해 연소열과 폭발상한계의 상관 관계를 규명하여, 연소열에 의해 폭발상한계를 예측할 수 있는 새로운 경험식(Empirical Equation)을 제시하고자 한다. 여기서 제시한 방법론을 이용하여 실험에서 찾고자 하는 다른 에스테르류의 폭발특성자료에 도움을 주고, 실험에서조차 찾기 어려운 에스테르류의 화재 및 폭발 특성치를 예측하는 방법으로 이용하는 데 목적이 있다.

2. 연소열과 폭발한계

반응성 화학물질의 안전한 취급을 위해 필요한 파라미터들 가운데 연소열 역시 중요하다. 연소열은 가연성물질이 발화하거나 연소할 때 취급물질의 화재 및 폭발의 잠재적 위험성을 평가하는데 사용되기 때문이다. 가연성물질의 연소열은 물질 1몰이 산소와의 반응하여 완전 연소할 때 표준 산화 생성물로 전환할 때 포함되는 열이다.

일반적으로 연소열은 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 순연소열이 총연소열보다 중요하다. 이는 화재에서 형성된 물이 수증기 상태이기 때문이다. 연소열의 자료는 여러 문헌에 제시되고 있으나, 다음과 같은 문헌에 만은 물질의 연소열이 제시되고 있다.

- 1) R. H. Perry and G. W. Green : "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 7th Edition, McGraw-Hill, New York, 19973).
- 2) D. R. Lide : "Handbook of Chemistry and Physics", 76th Edition, CRC Press, Boca Raton, 19954).

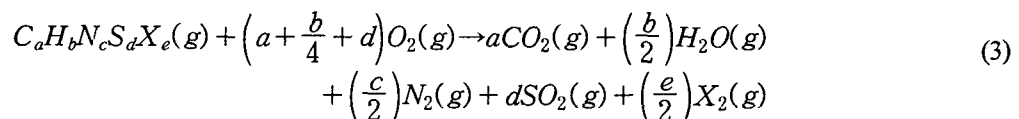
그러나 이들 문헌에서도 연소열 값을 얻지 못할 경우 예측식을 이용하여 얻을 수 있다. 모든 유기화합물에 널리 적용될 수 있는 추산 식으로 Cardozo 방식³⁾이 있는데, 이를 간략히 소개하면 다음과 같다.

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

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 최근 Hanley⁶⁾는 여러 유기화합물의 연소열을 예측할 수 있는 식이 제시하였다. 이 식은 예측하고자 하는 물질의 표준생성열을 알아야만 하고, 산소를 포함하는 물질에 대해 연소열을 예측할 수 없는 단점은 지니고 있으나, 여러 물질에 대해 폭넓게 사용될 수 있는 장점도 있다.



$$\Delta H_c = a H_{f, CO_2} + \left(\frac{b}{2}\right) H_{f, H_2O} + d H_{f, SO_2} - H_{f, C_a H_b N_c S_d X_e} \quad (4)$$

여기서, C 는 탄소, H 는 수소, N 은 질소, S 는 황 그리고 X 는 할로젠이다. 따라서 식(3)을

이용하여 연소열을 예측할 경우 예측하고자 하는 물질, CO_2 , H_2O 그리고 SO_2 등의 표준생성엔탈피 자료를 이용하면 연소열을 예측할 수 있다. 이식은 예측하고자 하는 물질의 표준생성열을 알아야만 하는 단점은 지니고 있으나, 폭 넓게 사용될 수 있는 장점이 있다.

또한 최근에는 연소열과 폭발하한계의 관계를 고찰한 문헌도 제시되고 있는데 이 가운데 Suzuki는 유기화합물에 대해 다음과 같은 관계식을 제시하였다⁷⁾.

$$LEL(vol\%) = 1.80 - 3.42 \left(\frac{1}{\Delta H_c} \right) + 0.569 \Delta H_c + 0.0538 \Delta H_c^2 \quad (5)$$

Hsieh는 유기실리콘화합물에 대해 연소열에 의한 폭발하한계 추산식을 다음과 같이 제시한 바 있다⁸⁾.

$$LEL(vol\%) = -0.3822 + 11456.2246(-\Delta H_c)^{-0.7972} \quad (6)$$

최근 하 등은 에스테르류에 대해 연소열에 의한 폭발하한계 예측식을 다음과 같이 제시한 바 있다⁹⁾.

$$LEL(vol\%) = 0.0532 + 2248.969 \frac{1}{\Delta H_c} - 1092.34 \Delta H_c + 1.4724 \times 10^{-7} \Delta H_c^2 - 6.7557 \times 10^{-12} \Delta H_c^3 \quad (7)$$

그러나 연소열에 의한 폭발하한계에 관한 연구는 일부 있으나, 연소열에 의한 폭발상한계의 연구는 그렇지 못하다. 최근 Hanley⁹⁾는 여러 유기화합물에 대해 연소열에 의한 폭발상한계를 다음과 같이 제시하였다.

$$UEL(vol\%) = 54.2 \left(\frac{1}{\Delta H_c} \right) \quad (8)$$

그러나 폭발상한계의 연구는 하한계의 연구에 비해 훨씬 적은 편이다.

3. 연소열에 의한 폭발상한계 예측 모델

3.1 추산모델

에스테르류의 연소열과 폭발상한계의 문헌 자료를 분석 고찰한 결과 연소열과 폭발상한계가 서로 상관 관계가 있음을 알 수 있었다. 따라서 연소열에 의한 폭발상한계 예측이 가능할 것으로 사료되어 다음과 같은 관계식들을 이용하여 최적화 된 추산 모델을 찾고자 한다^{10,11)}.

본 연구에서 제시된 모델들은 다음과 같다.

$$UEL = a + b \frac{1}{\Delta H_c} \quad (9)$$

$$UEL = a + b \frac{1}{\Delta H_c} + c \Delta H_c \quad (10)$$

$$UEL = a + b \frac{1}{\Delta H_c} + c \frac{1}{\Delta H_c^2} \quad (11)$$

$$UEL = a + b \frac{1}{\Delta H_c} + c \Delta H_c + d \Delta H_c^2 \quad (12)$$

$$UEL = a + b \Delta H_c + c \Delta H_c^2 + d \Delta H_c^3 \quad (13)$$

3.2 문헌값과 추산값의 비교 방법

추산값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 A.A.P.E.(Average Absolute Percent Error)와 A.A.D.(Average Absolute Deviation)을 사용하였다^{10,11}.

$$A.A.P.E. = \Sigma \frac{\left| \frac{UEL_{est.} - UEL_{exp.}}{UEL_{exp.}} \right|}{N} \times 100 \quad (14)$$

$$A.A.D. = \Sigma \frac{|UEL_{est.} - UEL_{exp.}|}{N} \quad (15)$$

여기서 UEL_{est.}는 추산식에 의해 추산된 폭발상한계 값이고, UEL_{exp.}는 문헌에 의한 폭발상한계 값이며, 그리고 N은 자료수이다.

또한 통계 분석을 위해 결정 값의 표준오차와 표본 결정계수를 사용하였다¹².

$$S = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 1}} \quad (16)$$

$$r^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (17)$$

여기서, S는 결정값의 표준오차, r^2 는 표본 결정계수, SSR은 회귀에 의한 제곱합(Sum of Squares due to Regression), SST는 SSR과 잔차에 의한 제곱합(Sum of Squares due to Residual Error)의 합이다.

4. 연소열에 의한 폭발상한계 예측

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

$$UEL = 50.672 - 13204 \frac{1}{\Delta H_c} - 2.060 \times 10^{-2} \Delta H_c + 2.680 \times 10^{-6} \Delta H_c^2 \quad (18)$$

이 관계식에 의해 예측된 연소열 값의 예측된 폭발상한계를 문헌값을 비교하여 Table 1에 나타내었고, 제시된 관계식에 의해 추산된 폭발상한계는 Hanley식에 의해 예측된 값 보다 문헌값과 거의 일치함을 보여주고 있다. 따라서 본 연구에서 제시한 식을 이용하여 폭발상한계의 예측이 가능하다. 또한 실험에서조차 찾기 어려운 다른 에스테르류의 폭발상한계를 예측할 수 있는 기초적인 자료로 이용할 수 있다.

Table 1. Comparison between reported and predicted UEL by means of heats of combustion using several correlation for ester

No.	Nomenclatures	Molecular Formulas	Heats of Combustion [kJ/mol]	UELrep. [Vol%]	UEL [Hanley]	UEL [This work]
1	Methyl acetate	C ₃ H ₆ O ₂	1592.2	16	14.24	16.37
2	Methylacrylate	C ₄ H ₆ O ₂	2069.3	14.5	10.96	13.13
3	Vinyl acetate	C ₄ H ₆ O ₂	2151.4	13.4	10.54	12.61
4	Ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	2238.1	11.5	10.13	12.08
5	Isopropyl acetate	C ₅ H ₁₀ O ₂	2877.8	8	7.88	8.99
6	Butyl formate	HCOOHC ₄ H ₉	2721	8.2	8.33	9.60
7	Propyl acetate	C ₅ H ₁₀ O ₂	2721	8	8.33	9.60
8	Butyl acetate	CH ₃ COOC ₄ H ₉	3286	7.6	6.9	7.89
9	Isobutyl acetate	C ₆ H ₁₂ O ₂	3294	10.5	6.88	7.87
10	Amyl acetate	CH ₃ COOC ₅ H ₁₁	4060	7.5	5.59	7.94
11	Methyl propionate	CH ₃ COOCH ₃	2068	13	10.97	13.14
12	Ethyl propionate	C ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅	2700	11	8.4	9.69
Average Absolute Percent Error (A.A.P.E.)					15.5	9.98
Average Absolute Deviation (A.A.D)					1.75	0.99

5. 결론

에스테르류의 연소열과 폭발상한계의 관계를 규명하고, 연소열에 의한 폭발상한계를 예측할 수 있는 기존의 예측 식과 본 연구에서 제시한 새로운 추산식을 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 연소열에 의한 폭발상한계 예측식은 다음과 같다.

$$UEL = 50.672 - 13204 \frac{1}{\Delta H_c} - 2.060 \times 10^{-2} \Delta H_c + 2.680 \times 10^{-6} \Delta H_c^2$$

2) 본 연구에서 제시한 예측식에 의한 폭발상한계의 문헌값과 예측값의 차이가 평균 0.99 Vol%, 결정계수가 0.82로서 하한계의 예측식 결과보다는 만족할 수 없으나, 제시한 예측식을 사용하여 공정상에서 안전성 확보가 가능하다.

3) 제시한 예측식을 사용하여 실험에서조차 찾기 어려운 다른 에스테르류의 폭발상한계 예측이 가능하다.

참고문헌

1. 이수경, 하동명 : “최신 화공안전공학”, 동화기술(1997).
2. Meyer, E. : “Chemistry of Hazardous Materials,” 2nd ed., Prentice-Hall(1990).
3. Perry, R. H. and Green, G. W. : “Perry's Chemical Engineers' Handbook,” 7th ed., McGraw-Hill, New York(1997).
4. Lide, D. R. : “Handbook of Chemistry and Physics,” 76th Edition, CRC Press, Boca Raton (1995).
5. Cardozo, R. D. : AICHE Journal, Vol. 32, No. 2, 844(1986).
6. Hanley, B. : Process Safety Progress, Vol. 17, No. 2, 86(1998).
7. Suzuki, T. : Fire and Materials, Vol. 18, 133(1994).
8. Hshieh, F.Y. : Fire and Materials, Vol. 21, 277(1997).
9. Ha, D.M. et. al : Theories and Application of Chemical Engineering, Vol. 7, No. 1, 689 (2001).
10. Ha, D. M. : Journal of Korean Institute of Industrial Safety, Vol. 14, No. 1, 93(1999).
11. Ha, D. M. and Lee, S. K. : Transaction of Korean Institute of Fire Science and Engineering, Vol. 15, No. 3, 14(2001).
12. Kleinbaum, D. G., Kupper, L. L and Muller, K. E. : “Applied Regression Analysis and Other Multivariable Methods”, 2nd ed., PWS-KENT Publishing Company, Boston(1988).