

# 파라핀족탄화수소의 폭발하한계의 온도의존성 예측

하 동 명

세명대학교 산업안전공학과  
(2000. 2. 8. 접수 / 2000. 7. 24. 채택)

## Prediction of Temperature Dependence of Lower Explosive Limits for Paraffinic Hydrocarbons

Dong-Myeong Ha

Department of Industrial Safety Engineering, Semyung University  
(Received February 8, 2000 / Accepted July 24, 2000)

**Abstract :** The aim of this study is to investigate the temperature dependence of the lower explosive limit(LEL) at elevated temperature. The temperature dependence of the lower explosive limit is one of the significant indices of flammability and combustibility. By using the literature data, the new equations for predicting the temperature dependence of the lower explosive limits for paraffinic hydrocarbons are proposed. The values calculated by the proposed equations were a good agreement with the literature data. It is hoped eventually that this proposed equations will support the use of the prediction for the lower explosive limit and the flash points of the flammable mixtures.

**Key Words :** lower explosive limit, flammable mixtures, temperature dependence, hydrocarbon

### 1. 서 론

화학공정에 있어서 설계의 요지는 공정모사 프로그램이다. 최근에는 공정모사 프로그램에 응용하기 위해 열역학적 물성치 데이터베이스 연구에 화재·폭발 특성치 연구가 활발히 진행되고 있다. 이는 공장을 건설하기 전에 안전성평가가 이루어져야 하기 때문이다. 이러한 안전성 평가에 관한 관심은 더 정확한 자료뿐만 아니라 더 많은 성분에 대한 자료의 필요성을 증대시키고 있다. 물질안전보건자료(MSDS, Material Safety Data Sheets) 제도가 의도하는 것은 화학물질을 안전하게 취급함으로써 사고를 예방하는 것이다. 이러한 목적을 달성하기 위해서 MSDS는 가연성물질 자체의 위험성 실험을 거쳐 평가되고 이를 바탕으로 작성하는 것이 원칙이다. 그러나 현실적으로 유해 위험성, 안전성 등의 제약 때문에 장기적이고 종합적 실험을 거쳐 정확하게 평

가된 경우는 전세계적으로도 그리 많지 않으며, 우리나라에서도 이에 관한 연구는 마찬가지이다.

여러 화재·폭발 특성치 가운데 폭발한계(explorative limits)는 가연성물질(가스 및 증기)을 다루는 공정 설계시 고려해야 할 중요한 변수로써, 발화원이 존재할 때 가연성가스와 공기가 혼합하여 일정 농도 범위 내에서만 연소가 이루어지는 혼합범위를 말한다<sup>1)</sup>. 폭발한계는 초기온도, 초기압력, 산소농도, 연소열, 분자량, 발화원의 특성, 불활성가스의 비, 측정용기의 크기, 혼합기체의 물리적 상태, 화염전파방향 등의 여러 인자들에 의해 영향을 받는다.

산업현장의 건조기(ovens)와 같은 장치에서 공정을 마치고 가연성가스나 증기를 배출할 경우 폭발하한계 농도 이하로 희석하여 배출시킨다. 이때 안전 조작을 위해 폭발하한계 온도의존성에 대한 정보가 필요하다. 이에 관한 연구로 Zabetakis 등<sup>2)</sup>은 연소열을 이용하여 파라핀족탄화수소 일부에 대해 연소한계의 온도의존성에 관한 실험적 연구를 하였고, Affens 등<sup>3)</sup>은 노말

hadm@venus.semyung.ac.kr(www.chollian.net/~hadm)

알칸에 대해 폭발한계와 온도의 관계를 정량적으로 연구한 바 있다. Gmehling 등<sup>4)</sup>은 인화점 예측을 위해 폭발한계의 온도의존식을 이용하였으며, Hustad 등<sup>5)</sup>은 의한 메탄, 수소, 일산화탄소 등과 공기와의 혼합기체에 대한 폭발한계의 온도의존성에 관한 연구를 하였다. 최근 Vanderstraeten 등<sup>6)</sup>에 의한 메탄과 공기 혼합물에서 폭발상한계의 온도 및 압력의존성에 대한 연구, 그리고 하<sup>7)</sup>는 알코올화합물의 폭발한계 온도의존성에 관한 새로운 이론과 관계식을 제시한 바 있다.

본 연구에서는 기존의 연구들을 근거로 가연성물질들 가운데 산업현장에서 많이 취급하고 있는 파라핀족탄화수소의 폭발한계의 온도의존성에 대해 새로운 추산 이론을 제시하고자 한다. 또한 폭발하한계의 온도의존성 연구를 통해 가연성혼합용액의 인화점 및 가연성혼합기체의 폭발하한계 실험자료의 정량적 평가에도 이용되기를 기대한다. 이와 같은 화재·폭발 특성 연구를 통하여 보다 많은 물질에 대한 위험성평가에 도움을 주고자 하는데 목적이 있다.

## 2. 파라핀족탄화수소의 폭발한계의 온도의존성 고찰

일반적으로 폭발한계의 온도의존성을 살펴보면 계의 온도가 증가할 경우 폭발하한계는 작아지고, 폭발상한계는 커져서 폭발범위가 넓어진다. 이는 온도가 증가함에 따라 분자간의 운동이 활발하여 폭발을 용이하기 때문이다.

그 동안 발표된 폭발하한계의 온도의존성에 관한 연구를 살펴보면 Zabetakis<sup>8)</sup>는 연소열과 폭발한계의 관계는 다음과 같이 나타내었으며,

$$L_i(t) = L_{25} - 0.75(t-25)/\Delta H_{ci} \quad (1)$$

여기서  $L_i(t)$ 는 온도  $t$ 에서의 폭발하한계이며,  $\Delta H_{ci}$ 는 연소열이다.

Burgess-Wheeler 법칙을 근거로 하여 연소열과 폭발하한계의 관계에서,  $\Delta H_c \cdot (L_{25}) = 1040$ 을 식 (1)에 적용하여 폭발하한계의 온도의존식을 다음과 같이 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25}[1 - 7.21 \times 10^{-4}(t-25)] \quad (2)$$

또한 Zabetakis는 폭발하한계의 온도의존성 고찰 위해 연소열, 폭발한계, 비열 그리고 폭발하한계에서의 화염온도를 이용하여 다음과 같은 온도의존식을 나타냈으며,

$$L_i(t) = L_{25} \left[ 1 - \frac{t-25}{t_{lim}-25} \right] \quad (3)$$

식 (3)에서 폭발하한계에서의 화염온도( $t_{lim}$ )를 1300℃라는 가정 하에서 다음과 같은 식을 제시하였으며, 이 식에서는 연소열과 비열의 온도의존성을 고려하지 않고 있다.

$$L_i(t) = L_{25}[1 - 7.8 \times 10^{-4}(t-25)] \quad (4)$$

Gmehling 등<sup>4)</sup>은 가연성 3성분계혼합물에 대해 그룹기여법(group contribution method)인 UNIFAC 법에 의해 활동도계수를 계산하고, 이를 사용하여 인화점을 예측하였으며, 예측값을 문헌값과 비교한 논문으로, 이때 인화점 예측에 적용된 폭발하한계의 온도의존식은 다음과 같다.

$$L_i(t) = L_{25}[1 - 7.25 \times 10^{-4}(t-25)] \quad (5)$$

Hustad 등<sup>5)</sup>은 대기압, 450℃까지의 온도에서 메탄과 노말부탄의 폭발하한계의 온도의존식을 다음과 같이 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25}[1 - 0.00085(t-25)] \quad (6)$$

본 연구에서는 파라핀족탄화수소의 폭발하한계의 온도의존성을 고찰하기 위해서 앞서 제시한 기존의 4개 식을 평균하여 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25}[1 - 7.69 \times 10^{-4}(t-25)] \quad (7)$$

폭발하한계의 온도의존성에 관한 기존의 연구 결과들을 고찰하기 위해 그 동안 여러 문헌에 제시된 파라핀족탄화수소인  $CH_4$ <sup>9)</sup>,  $C_3H_8$ <sup>10)</sup>,  $n-C_6H_{14}$ <sup>2)</sup>,

n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub><sup>2)</sup>, n-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub><sup>2)</sup>, n-C<sub>9</sub>H<sub>20</sub><sup>2)</sup>, n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub><sup>2)</sup> 등의 폭발하한계 온도의존성 자료를 이용하였다. 각 물질들에 대해 앞에 제시한 기존의 4개 식과 기존에 제시한 식들을 평균하여 얻어진 식 (7)을 이용하여 폭발하한계의 추산값을 문헌값과 비교하여 Table 1에서 7에 나타내었다. 이들 계산에 필요한 25℃에서 각 순수물질의 폭발하한계값은 Sigma-Aldrich 문헌<sup>1)</sup>을 사용하였다. 또한 이들 각 물질에 대한 추산값과 문헌값의 비교한 결과를 종합하여 Table 8에 나타내었다. 문헌값과 추산값 차이의 정도는 A.A.D.(average absolute deviation)를 사용하였으며 다음과 같다<sup>12)</sup>.

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

여기서  $L_{est.}$ 는 추산식에 의해 추산된 특성값이고,  $L_{exp.}$ 는 문헌값이며, N은 자료(data)수이다.

**Table 1.** Comparison of experimental and estimated the LEL with temperature variation using several correlation for methane

No.	Temp.	LEL	Eqn.(2)	Eqn.(4)	Eqn.(5)	Eqn.(6)	Eqn.(7)
1	-123.15	6.64	5.53	5.58	5.54	5.63	5.57
2	-86.15	6.37	5.40	5.43	5.40	5.47	5.43
3	-55.15	6.11	5.29	5.31	5.29	5.34	5.31
4	-27.15	5.89	5.19	5.20	5.19	5.22	5.20
5	9.85	5.61	5.05	5.06	5.05	5.06	5.06
6	25	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
A.A.D.	-	-	0.693	0.673	0.692	0.650	0.675

**Table 2.** Comparison of experimental and estimated the LEL with temperature variation using several correlation for propane

No.	Temp.	LEL	Eqn.(2)	Eqn.(4)	Eqn.(5)	Eqn.(6)	Eqn.(7)
1	148	1.82	1.91	1.90	1.91	1.88	1.90
2	180	1.72	1.87	1.85	1.87	1.82	1.85
3	218	1.65	1.81	1.78	1.81	1.76	1.79
4	285	1.53	1.71	1.67	1.70	1.64	1.68
5	380	1.38	1.56	1.52	1.56	1.47	1.53
A.A.D.	-	-	0.152	0.124	0.150	0.094	0.130

**Table 3.** Comparison of experimental and estimated the LEL with temperature variation using several correlation for n-hexane

No.	Temp.	LEL	Eqn.(2)	Eqn.(4)	Eqn.(5)	Eqn.(6)	Eqn.(7)
1	26	1.26	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
2	100	1.22	1.14	1.13	1.13	1.12	1.13
3	150	1.18	1.09	1.08	1.09	1.07	1.08
4	200	1.14	1.05	1.04	1.05	1.02	1.04
A.A.D.	-	-	0.080	0.088	0.083	0.098	0.088

**Table 4.** Comparison of experimental and estimated the LEL with temperature variation using several correlation for n-heptane

No.	Temp.	LEL	Eqn.(2)	Eqn.(4)	Eqn.(5)	Eqn.(6)	Eqn.(7)
1	26	1.05	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
2	100	1.02	1.04	1.04	1.04	1.03	1.04
3	150	0.99	1.00	0.99	1.00	0.98	0.99
4	200	0.95	0.96	0.95	0.96	0.94	0.95
A.A.D.	-	-	0.023	0.018	0.023	0.020	0.018

**Table 5.** Comparison of experimental and estimated the LEL with temperature variation using several correlation for n-octane

No.	Temp.	LEL	Eqn.(2)	Eqn.(4)	Eqn.(5)	Eqn.(6)	Eqn.(7)
1	26	0.96	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
2	100	0.93	0.93	0.92	0.93	0.92	0.92
3	150	0.90	0.89	0.88	0.89	0.88	0.89
4	200	0.86	0.86	0.85	0.86	0.83	0.85
A.A.D.	-	-	0.008	0.015	0.008	0.020	0.015

**Table 6.** Comparison of experimental and estimated the LEL with temperature variation using several correlation for n-nonane

No.	Temp.	LEL	Eqn.(2)	Eqn.(4)	Eqn.(5)	Eqn.(6)	Eqn.(7)
1	26	0.85	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87
2	100	0.81	0.82	0.82	0.82	0.81	0.82
3	150	0.76	0.79	0.79	0.79	0.78	0.79
4	200	0.71	0.76	0.75	0.76	0.74	0.75
A.A.D.	-	-	0.028	0.025	0.028	0.018	0.025

**Table 7.** Comparison of experimental and estimated the LEL with temperature variation using several correlation for n-decane

No.	Temp.	LEL	Eqn.(2)	Eqn.(4)	Eqn.(5)	Eqn.(6)	Eqn.(7)
1	26	0.75	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
2	100	0.70	0.76	0.75	0.76	0.75	0.75
3	150	0.66	0.73	0.72	0.73	0.72	0.72
4	200	0.64	0.70	0.69	0.70	0.68	0.69
A.A.D.	-	-	0.060	0.053	0.060	0.050	0.053

**Table 8.** Comparison of A.A.D. of estimating the temperature dependence the of LEL using several correlation for the saturated hydrocarbons

Components	Eqn. (2)	Eqn. (4)	Eqn. (5)	Eqn. (6)	Eqn. (7)
Methane	0.693	0.673	0.692	0.650	0.672
Propane	0.152	0.124	0.150	0.094	0.130
n-Hexane	0.080	0.088	0.083	0.098	0.088
n-Heptane	0.023	0.018	0.023	0.020	0.018
n-Octane	0.008	0.015	0.008	0.020	0.015
n-Nonane	0.028	0.025	0.028	0.018	0.025
n-Decane	0.060	0.053	0.060	0.050	0.053

Table 8에서 나타내고 있듯이 각 물질들에 대해 기존의 추산식 가운데 가장 최적화된 추산식에 의한 추산값과 문헌값의 A.A.D.와 기존의 추산식들을 평균한 식에 의한 추산값과 문헌값의 A.A.D.의 차이를 비교해 보면, 메탄은 0.022vol%, 프로판은 0.036vol%, 노말헥산은 0.005vol%, 노말헵탄은 차이가 없고, 노말옥탄은 0.007vol%, 노말노난은 0.007vol%, 그리고 노말데칸은 0.003 vol%로 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

또한 기존의 추산식들이나, 기존의 추산식을 평균한 추산식에 의한 추산값과 문헌값은 비교적 차이를 보이고 있으므로 이들 식을 사용하여 공정상 안전을 확보하기에는 무리가 있다고 본다. 따라서 본 연구에서는 새로운 추산식을 제시하고자 한다. Table 8에서 탄소수가 증가함에 따라 A.A.D.가 작게 나타나고 있는 것은 탄소수가 증가함에 따라 폭발하한계값이 작기 때문이다.

### 3. 폭발하한계 온도의존식의 최적화 방법

폭발하한계의 온도의존성을 예측할 수 있는 최적화된 모델을 찾기 위해 다중회귀분석(multiple regression analysis)을 이용하였다. 다중회귀분석

이란 독립변수와 종속변수간의 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 문헌<sup>13,14)</sup>을 통하여 소개 하였으므로 여기서는 간략히 나타내기로 한다.

제시한 모델을 다항식의 일반적인 형태로 표시하면 다음과 같은데,

$$Y = a + bx + cx^2 + dx^3 + ex^4 + \dots + px^p + \dots \quad (9)$$

여기서 각 매개변수  $a, b, c, d, e, \dots, p \dots$ 을 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.

폭발하한계의 온도의존성을 예측하기 위해 제시한 여러 모델들 가운데 최적화된 모델을 선정하여야 한다. 최적화된 모델을 선정하기 위해서 A.A.P.E.(average absolute percent error)와 A.A.D를 사용하였으며, A.A.P.E.는 다음과 같다.

$$A.A.P.E. = \frac{\sum \left| \frac{L_{est.} - L_{exp.}}{L_{exp.}} \right|}{N} \times 100 \quad (10)$$

### 4. 새로운 추산식에 의한 폭발하한계의 온도의존성 예측

2장에서도 언급하였지만 기존의 추산식들이나, 기존의 식들을 평균한 추산식에 의한 추산값을 문헌값과 비교하였을 때 큰 차이를 보였다. 따라서 본 연구에서는 새로운 추산식을 제시하고자 한다. 여러 문헌자료들을 분석한 결과 다음과 같은 새로운 추산식의 모델들을 제시할 수 있다.

$$L_i(t) = L_{25}[a + b(t-25)] \quad (11)$$

$$L_i(t) = L_{25}[a + b(t-25) + c(t-25)^2] \quad (12)$$

식 (11)을 이용하여 각 물질들에 대해 폭발하

**Table 9.** Comparison of A.A.P.E. and A.A.D. of estimating the temperature dependence of the LEL by means of Eqn. (11) for the saturated hydrocarbons

Components	L <sub>25</sub>	a	b	A.A.P.E.	A.A.D.
Methane	5.0	1.099	-1.552 × 10 <sup>-3</sup>	0.108	0.007
Propane	2.1	0.964	-8.831 × 10 <sup>-4</sup>	0.907	0.015
n-Hexane	1.2	1.054	-5.767 × 10 <sup>-4</sup>	0.344	0.004
n-Heptane	1.1	0.960	-5.164 × 10 <sup>-4</sup>	0.591	0.006
n-Octane	0.98	0.986	-5.796 × 10 <sup>-4</sup>	0.650	0.006
n-Nonane	0.87	1.001	-1.034 × 10 <sup>-3</sup>	0.514	0.004
n-Decane	0.80	0.954	-9.396 × 10 <sup>-4</sup>	1.181	0.008
Mean	-	-	-	0.614	0.007

**Table 10.** Comparison of A.A.P.E. and A.A.D. of estimating the temperature dependence of the LEL by means of Eqn. (12) for the saturated hydrocarbons

Components	L <sub>25</sub>	a	b	c	A.A.P.E.	A.A.D.
Methane	5.0	1.099	-1.530 × 10 <sup>-3</sup>	1.540 × 10 <sup>-7</sup>	0.101	0.006
Propane	2.1	1.029	-1.501 × 10 <sup>-3</sup>	1.284 × 10 <sup>-6</sup>	0.293	0.005
n-Hexane	1.2	1.051	-3.929 × 10 <sup>-4</sup>	-1.063 × 10 <sup>-6</sup>	0.100	0.001
n-Heptane	1.1	0.954	-2.433 × 10 <sup>-4</sup>	-1.580 × 10 <sup>-6</sup>	0.025	0.0002
n-Octane	0.98	0.980	-2.731 × 10 <sup>-4</sup>	-1.773 × 10 <sup>-6</sup>	0.027	0.0002
n-Nonane	0.87	0.991	-7.024 × 10 <sup>-4</sup>	-1.725 × 10 <sup>-6</sup>	0.188	0.001
n-Decane	0.80	0.985	-1.799 × 10 <sup>-3</sup>	4.230 × 10 <sup>-6</sup>	0.091	0.0006
Mean	-	-	-	-	0.118	0.002

한계의 온도의존성의 최적화를 시도하여 얻은 추산식의 *a*와 *b* 상수값 그리고 추산식에 의한 추산값과 문헌값의 차이 결과를 Table 9에 나타내었다. 또한 식 (12)을 이용하여 각 물질에 대해 최적화를 시도하여 얻은 추산식의 *a*, *b*와 *c* 상수값 그리고 각 물질들에 대한 추산식에 의한 추산값과 문헌값의 차이 결과를 Table 10에 나타내었다.

CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, n-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, n-C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>, n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> 각각에 대해 앞서 제시한 기존의 폭발하한계의 온도의존식들을 평균한 추산식과 본 연구에서 제시한 새로운 추산식들에 의한 각각의 추산값을 문헌값과 비교하여 Table 11에서 17에 나타내었다.

**Table 11.** Comparison of A.A.D. of the LEL with temperature variation using several correlation for methane

No.	Temp.	LEL	Eqn.(7)	Eqn.(11)	Eqn.(12)
1	-123.15	6.64	5.57	6.64	6.65
2	-86.15	6.37	5.43	6.36	6.36
3	-55.15	6.11	5.31	6.12	6.11
4	-27.15	5.89	5.20	5.90	5.90
5	9.85	5.61	5.06	5.61	5.61
6	25	5.00	5.00	5.00	5.00
A.A.D.	-	-	0.675	0.007	0.006

**Table 12.** Comparison of A.A.D. of the LEL with temperature variation using several correlation for propane

No.	Temp.	LEL	Eqn.(7)	Eqn.(11)	Eqn.(12)
1	148	1.82	1.90	1.80	1.81
2	180	1.72	1.85	1.74	1.74
3	218	1.65	1.79	1.67	1.65
4	285	1.53	1.58	1.53	1.52
5	380	1.38	1.53	1.37	1.38
A.A.D.	-	-	0.130	0.015	0.005

**Table 13.** Comparison of A.A.D. of the LEL with temperature variation using several correlation for n-hexane

No.	Temp.	LEL	Eqn.(7)	Eqn.(11)	Eqn.(12)
1	26	1.26	1.20	1.26	1.26
2	100	1.22	1.13	1.21	1.22
3	150	1.18	1.08	1.18	1.18
4	200	1.14	1.04	1.14	1.14
A.A.D.	-	-	0.088	0.004	0.001

**Table 14.** Comparison of A.A.D. of the LEL with temperature variation using several correlation for n-heptane

No.	Temp.	LEL	Eqn.(7)	Eqn.(11)	Eqn.(12)
1	26	1.05	1.10	1.05	1.05
2	100	1.02	1.04	1.01	1.02
3	150	0.99	0.99	0.98	0.99
4	200	0.95	0.95	0.96	0.95
A.A.D.	-	-	0.018	0.006	0.0002

**Table 15.** Comparison of A.A.D. of the LEL with temperature variation using several correlation for n-octane

No.	Temp.	LEL	Eqn.(7)	Eqn.(11)	Eqn.(12)
1	26	0.96	0.98	0.96	0.96
2	100	0.93	0.92	0.92	0.93
3	150	0.90	0.89	0.89	0.89
4	200	0.86	0.85	0.87	0.86
A.A.D.	-	-	0.015	0.006	0.0002

**Table 16.** Comparison of A.A.D. of the LEL with temperature variation using several correlation for n-nonane

No.	Temp.	LEL	Eqn.(7)	Eqn.(11)	Eqn.(12)
1	26	0.85	0.87	0.85	0.85
2	100	0.81	0.82	0.80	0.81
3	150	0.76	0.79	0.76	0.76
4	200	0.71	0.75	0.71	0.71
A.A.D.	-	-	0.025	0.004	0.001

**Table 17.** Comparison of A.A.D. of the LEL with temperature variation using several correlation for n-decane

No.	Temp.	LEL	Eqn.(7)	Eqn.(11)	Eqn.(12)
1	26	0.75	0.80	0.74	0.75
2	100	0.70	0.75	0.71	0.70
3	150	0.66	0.72	0.67	0.66
4	200	0.64	0.69	0.63	0.64
A.A.D.	-	-	0.053	0.008	0.0006

기준에 제시된 폭발하한계의 온도의존식과 본 연구에서 제시한 새로운 추산식에 의한 추산값을 각각 문헌값과 비교한 결과, 기존 추산식에 의한 추산값과 문헌값의 차이에서 메탄은 0.675 vol%, 프로판은 0.130vol%, 노말핵산은 0.088vol%, 노말헵탄은 0.018vol%, 노말옥탄은 0.015vol%, 노말노난은 0.025vol% 그리고 노말데칸은 0.053 vol%의 차이를 보였다.

그러나 각 물질들에 대해 본 연구에서 제시한 새로운 추산식들 가운데 기존의 추산식과 같은 형태인 매개변수(parameter)가 2개인 추산식에 의한 추산값과 문헌값의 차이를 평균한 값이 0.007vol%였으며, 매개변수가 3개인 추산식에서 약 0.002vol%로서 문헌값과 거의 일치하고 있다.

따라서 본 연구에서 제시한 새로운 추산식들을 사용하여 폭발하한계의 온도의존성을 예측하는 것이 바람직하다.

폭발하한계의 온도의존식은 가연성혼합기체의 폭발하한계 온도의존성 및 가연성혼합용제의 인화점 예측에 이용될 수 있는데, 먼저 가연성혼합기체의 폭발하한계는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$L_m(t) = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{L_i(t)}} \quad (13)$$

식 (13)에 본 연구에서 제시한 수순한 물질의 정확한 폭발하한계의 온도의존식을 사용하므로서 보다 더 정확하게 혼합기체의 폭발하한계를 예측할 수 있다고 본다.

또한 가연성혼합용제의 인화점은 각 물질의 부분압과 폭발하한계 값을 이용하여 예측할 수 있으며, 예측식은 다음과 같다.

$$\sum_{i=1}^n \frac{P_i}{L_i(t)} = 1 \quad (14)$$

식 (14)에서도 본 연구에서 제시한 폭발하한계 온도의존식을 사용함으로써 실험자료를 보다 정확하게 정량적으로 평가할 수 있다고 사료된다.

## 5. 결 론

파라핀족탄화수소의 폭발하한계의 온도의존성에 대해 기존의 이론 및 문헌값(실험자료)들의 고찰을 통하여 새로운 온도의존식을 제시하였다.

1) 기존의 추산식들에 의한 추산값과 문헌값의 차이나, 기존의 식들을 평균한 추산식에 의한 추산값과 문헌값과의 차이는 비슷한 결과를 나타내었다.

2) 본 연구에서 제시한 새로운 추산식에 의한 추산값은 문헌값과 거의 일치하였으므로, 제시한 추산식을 사용하여 공정상에서 안전성을 더 확보할 수 있다.

3) 제시된 폭발하한계의 온도의존식 이용하여 가연성혼합용제의 인화점 및 가연성혼합기체의

폭발한계 실험자료에 대해 보다 정확한 정량적 평가가 이루어질 수 있게 되었다.

### 참고문헌

- 1) 이수경, 하동명, “최신 화공안전공학”, 동화기술, 1997.
- 2) M. G. Zabetakis, G. S. Scott and G. W. Jones, “Limits of Flammability of Paraffin Hydrocarbons in Air”, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 43, No. 9, pp. 2120~2124, 1951.
- 3) W. A. Affens and G. W. McLaren, “Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air”, J. Chem. Eng. Data, Vol. 17, No. 4, pp. 482~488, 1972.
- 4) J. Gmehling and P. Rassmussen, “Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNIFAC”, Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 21, No. 2, pp. 186~188, 1982.
- 5) J. E. Hustad and O. K. Sonju, “Experimental Studies of Lower Flammability Limits of Gases and Mixtures of Gases at Elevated Temperature”, Combustion and Flame, Vol. 71, pp. 283~294, 1988.
- 6) B. Vanderstraeten, et al., “Experimental Study of the Pressure and Temperature Dependence on the Upper Flammability Limit of Methane/Air Mixtures”, J. of Hazardous Materials, Vol. 56, pp. 237~246, 1997.
- 7) 하동명, “가연성물질의 폭발한계에 관한 연구 -알코올화합물의 폭발특성치 및 폭발한계의 온도의존성 예측-”, 한국산업안전학회지, Vol. 14, No. 1, pp. 93~100, 1999.
- 8) G. M. Zabetakis, “Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors”, US Bureau of Mines, Bulletin 627, 1965.
- 9) G. A. Karim, I. Wierzba and S. Boon, “The Lean Flammability Limits in Air of Methane, Hydrogen and Carbon Monoxide at Low Temperature”, Cryogenics, Vol. 24, pp. 305~308, 1984.
- 10) 柳生昭三, “가스および 蒸氣の 爆發限界”, 安全工學協會, 1979.
- 11) R. E. Lenga and K. L. Votoupal, “The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Volume I~III”, Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc., 1993.
- 12) 하동명, 김문갑, “가연성 3성분계에 대한 인화점 예측”, 한국산업안전학회지, Vol. 12, No. 3, pp. 76~82, 1997.
- 13) G. E. P. Box and N. R. Draper, “Empirical Model-Building and Response Surface”, John-Wiley & Sons, Inc., 1987.
- 14) M. G. Kim, D. M. Ha and J. C. Park, “Modified Response Surface Methodology (MRSM) for Phase Equilibrium - Application”, Korean J. of Chemical Engineering, Vol. 12, No. 1, pp. 39~47, 1995.