

연소열을 이용한 유기할로겐화탄화수소류의 폭발한계의 예측

하동명

세명대학교 보건안전공학과

Prediction of Explosion Limits of Organic Halogenated Hydrocarbons by Using Heat of Combustions

Dong-Myeong Ha

Dept. of Occupational Health and Safety Engineering., Semyung University

(Received June 20, 2012; Revised August 9, 2012; Accepted August 13, 2012)

요 약

폭발한계는 가연성물질의 폭발위험성을 결정하는데 중요한 특성치 가운데 하나이다. 본 연구에서는 연소열과 화학양론 계수를 이용하여 유기할로겐화탄화수소의 폭발하한계와 상한계를 예측하였다. 제시된 예측식에 의한 폭발한계 값은 문헌값과 적은 오차범위에서 일치하였다. 제시된 방법론을 사용하여 다른 가연성 유기할로겐화탄화수소류의 폭발한계 예측이 가능할 것으로 판단된다.

ABSTRACT

Explosion limit is one of the major combustion properties used to determine the fire and explosion hazards of the flammable substances. In this study, the lower explosion limit (LEL) and upper explosion limit (UEL) of organic halogenated hydrocarbons were predicted by using the heat of combustion and chemical stoichiometric coefficients. The calculated explosion limits by the proposed equations agreed with literature data within a few percent. From the given results, using the proposed methodology, it is possible to predict the explosion limits of the other organic halogenated hydrocarbons.

Keywords : Explosion limit, Heat of combustion, Organic halogenated hydrocarbons

1. 서 론

지난 6월 경기도 화성의 접착제 제조업체의 폭발사고로 4명의 사망과 8명의 부상자 발생하였다. 이는 취급물질의 위험성을 제대로 파악하지 못한 대표적인 인재라고 할 수 있다.

사업장에서 취급하고 있는 가연성 가스 혹은 증기는 공기 중에서 어느 한정된 범위의 농도가 되었을 때에만 연소가 일어난다. 즉 공기 중 가연성가스나 증기의 혼합비율이 너무 낮으면 폭발을 일으키지 않으며, 또한 너무 높아도 폭발을 일으키지 않는다. 이 농도의 범위를 폭발범위(연소범위)라 하고, 그 한계를 폭발한계라고 한다. 폭발한계는 폭발하한계(LEL, Lower Explosion Limit)와 폭발상한계(UEL, Upper Explosion Limit)로 나누어진다⁽¹⁾.

가연성물질의 연소특성치 가운데 폭발한계의 연구로 Britton⁽²⁾는 200 여년 동안 발표된 수 십편의 메탄의 폭발

한계 연구를 고찰하여 유용한 폭발한계값을 제시하였다. Ha⁽³⁾는 수소의 안전한 취급을 위해 폭발 특성치를 연구하였다. 또한 Suzuki⁽⁴⁾는 연소열을 이용한 유기화합물의 폭발하한계 예측식을 제시하였으며, Hanley⁽⁵⁾는 연소열에 의한 폭발한계의 예측식을 제시하였다. Hshieh⁽⁶⁾는 유기 실리콘 화합물에 대해 연소열과 끓는점을 이용한 폭발하한계의 예측식을 제시하였고, Ha⁽⁷⁾은 에테르류에 대해서 연소열과 화학양론계수를 이용하여 기존의 예측식보다 향상된 폭발한계 예측식을 제시하였다.

지금까지의 가연성물질의 폭발한계의 연구는 대부분의 탄화수소에 국한되어 있다. 그러나 산업현장에서 취급하는 유기용제는 다양하므로 공정의 안전을 위해서는 다른 가연성가스에 대한 자료와 연구가 필요하다.

유기할로겐화탄화수소는 금속세정제, 드라이 크리닝, 페인트 산업, 유기합성 등에 사용되고 있으며, 전자산업, 철도산업, 항공산업, 금속산업, 유탄류에 관련된 산업 등에

폭넓게 사용되고 있다. 특히 유기할로겐화탄화수소 가운데 염화탄화수소는 다른 물질에 비해 낮은 폭발한계, 낮은 증발잠열 등을 갖고 있으므로 안전을 더 고려해야 한다.

본 연구에서는 유기할로겐화탄화수소의 연소열과 화학양론계수를 이용하여 폭발한계의 관계를 규명하고, 이들에 의한 폭발한계를 예측할 수 있는 경험식(Empirical Equation)을 제시하고자 한다. 여기서 제시한 방법론을 이용하여 실험에서 찾고자하는 다른 유기할로겐화탄화수소의 폭발한계 연구에 도움을 주고자 한다.

2. 유기할로겐화탄화수소류의 연소위험성

메탄(CH₄), 에탄(C₂H₆), 프로판(C₃H₈) 그리고 벤젠 등의 탄화수소에 포함되는 수소 원자의 하나 또는 하나 이상이 염소(Cl), 불소(F), 브롬(Br), 요오드(I) 등의 할로겐 원소와 치환된 화합물을 유기할로겐화탄화수소라고 한다.

소방법 제 4류위험물의 제 1석유류인 이염화에틸렌은 염화비닐 및 PVC 원료이고, 수지, 페인트 등의 용제로 사용되고 있으며, 에틸렌과 염소를 반응시켜 만든다. 상온에서 인화 위험이 높고, 공기보다 무거우므로 착화원에 의해 쉽게 폭발할 수 있다. 그리고 산화성물질, 알루미늄, 마그네슘 등의 금속, 암모니아와 반응한다. 이염화프로필렌은 합성수지 원료, 유기용제 등에 사용되고 있으며, 연소 시 역화 위험이 있으며, 염화수소를 포함한 자극성 및 유독성가스를 발생한다. 염화비닐리덴은 합성섬유 제조 원료로서 인화점이 매우 낮으며, 증기는 공기보다 무거우므로 착화원에 의해 쉽게 폭발할 수 있다. 공기와의 접촉에 의해 장기간 방치 하면 유기과산화물과 같은 폭발성물질을 만든다.

소방법 제 4류위험물의 제 2석유류인 1,4-디클로로부탄은 유기합성원료로서 가열하면 쉽게 연소하고, 연소 시 자극성 및 유독성가스를 발생한다. 산화성물질과 알칼리류와 반응하여 위험성이 증대된다. 또한 제 4류위험물의 제 3석유류인 디클로로에틸렌은 용제로 사용되고 있으며, 상온에서의 위험성은 적으나 가열시 증기는 폭발위험을 갖고 있다.

3. 유기할로겐화탄화수소류의 연소특성 및 폭발한계의 예측식

3.1 유기할로겐화탄화수소류의 연소특성치

Table 1에서는 유기할로겐화탄화수소류의 연소열을 비롯하여 폭발한계(LEL)와 폭발상한계(UEL)^(8,9) 그리고 완전연소방정식에 의한 화학양론계수(C_{st})를 나타내었고, 또한 LEL/C_{st}과 UEL/C_{st}를 계산하였다.

일반적으로 연소열은 Perry Handbook⁽¹⁰⁾과 CRC Handbook⁽¹¹⁾에서 얻을 수 있다. 그러나 이들 문헌에서도 연소열 값을 얻지 못할 경우 예측식을 이용하여 얻을 수 있다.

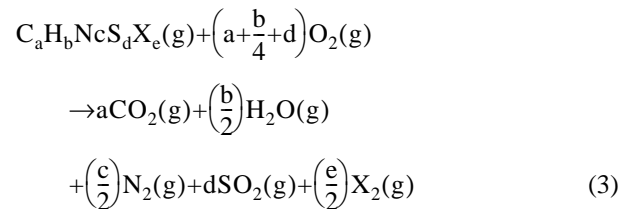
Cardozo⁽¹²⁾는 유기화합물에 널리 적용될 수 있는 추산식을 다음과 같이 제시하였다.

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

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

$$\Delta H_c(g) = -198.42 - 615.4N \quad (2)$$

Hanley⁽⁵⁾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 폭 넓게 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 C는 탄소, H는 수소, N은 질소, S는 황 그리고 X는 할로겐이다. 따라서 식(3)을 이용하여 연소열을 예측할 경우 예측하고자 하는 물질, CO₂, H₂O 그리고 SO₂ 등의 표준생성엔탈피 자료를 이용하면 연소열을 예측할 수 있다.

Ha⁽¹³⁾는 원자기여법(Atomic Contribution Method)을 이용하여 유기할로겐화물질의 연소열을 예측할 수 있는 새로운 추산식을 다음과 같이 제시하였다.

$$\begin{aligned} H_{cn}(kJ/mole) = & 427.2364 \times (C) + 89.4466 \times (H) \\ & - 195.8868 \times (O) - 181.5104 \times (F) \\ & - 40.8723 \times (Cl) + 6.2078 \times (Br) \end{aligned} \quad (5)$$

Table 1에서 (*)의 연소열은 Cardozo 방식을 이용한 예측값이다.

Table 1에서 LEL/C_{st}의 범위는 0.421~0.737, UEL/C_{st}의 범위는 2.224~10.588이다. 따라서 이를 회귀 분석한 결과 LEL과 C_{st}의 상관관계수(R)는 0.91이었고, UEL과 C_{st}의 상관관계수는 0.58로서 UEL과 C_{st}의 상관관계는 LEL과 C_{st}의 상관관계보다 적었다.

3.2 폭발한계의 예측 연구

3.2.1 연소열에 의한 폭발한계의 예측

일반적으로 화염에는 그 이하의 온도는 없다고 하는 최저온도가 있고, 그 값은 탄화수소화합물 등에서 약 1200 °C

Table 1. Several characteristics of Organic Halogenated Hydrocarbons

No.	Nomenclatures	Molecular fomular	Heats of combustion [kJ/mol]	LEL [Vol%]	UEL [Vol%]	C _{st}	LEL/C _{st}	UEL/C _{st}
1	Chloromethane	CH ₃ Cl	675.4	8.1	17.4	10.7	0.65	1.78
2	Trichloroethene	C ₂ HCl ₃	380	8.0	10.5	8.5	0.94	1.24
3	1,1-Dichloroethene	C ₂ H ₂ Cl ₂	1084.2	5.6	16.0	7.7	0.73	2.47
4	Vinylidene chloride	C ₂ H ₂ Cl ₂	1084.2	6.5	15.5	7.7	0.84	2.01
5	Vinyl chloride	C ₂ H ₃ Cl	1155	3.6	33.0	7.1	0.51	4.65
6	1,1-Dichloroethane	C ₂ H ₄ Cl ₂	1141.3	5.6	16.0	6.5	0.86	2.46
7	1,1-Dichloroethane	C ₂ H ₄ Cl ₂	1141.3	6.2	16.0	6.5	0.95	2.46
8	Chloroethane	C ₂ H ₅ Cl	1284.9	3.8	15.4	6.1	0.59	2.62
9	1-Chloropropene	C ₃ H ₅ Cl	1871.6	4.5	16.0	4.7	0.96	3.40
10	2-Chloropropene	C ₃ H ₅ Cl	1872.3*	4.5	16.0	4.7	0.96	3.40
11	3-Chloropropene	C ₃ H ₅ Cl	1872.3*	3.2	11.0	4.7	0.68	2.34
12	2,3-Dichloropropene	C ₃ H ₄ Cl ₂	1700*	2.6	7.8	5.0	0.52	1.56
13	Allyl chloride	C ₃ H ₅ Cl	1758	2.9	11.1	4.7	0.62	2.36
14	1,2,3-Trichloropropane	C ₃ H ₅ Cl ₃	1527.2*	3.2	12.6	4.7	0.68	2.68
15	1,1-Dichloropropane	C ₃ H ₆ Cl ₂	1720	3.1	-	4.5	0.69	-
16	1,2-Dichloropropane	C ₃ H ₆ Cl ₂	1707	3.4	14.5	4.5	0.76	3.22
17	1-Chloropropane	C ₃ H ₇ Cl	1867	2.6	11.1	4.2	0.62	2.64
18	2-Chloropropane	C ₃ H ₇ Cl	1863	2.8	10.7	4.2	0.67	2.55
19	2-Chloro-2-butene	C ₄ H ₇ Cl	2486.7	2.2	9.0	3.5	0.63	2.57
20	2-Chloro-2-methylpropene	C ₄ H ₉ Cl	2486.7	2.3	8.0	3.3	0.70	2.42
21	1-Chlorobutane	C ₄ H ₉ Cl	2508.7	1.8	10.0	3.3	0.55	3.03
22	2-Chlorobutane	C ₄ H ₉ Cl	2486.7	2.0	9.0	3.3	0.61	2.73
23	3-Chloro-2-methylpropene	C ₄ H ₉ Cl	2486.7	2.3	9.0	3.3	0.70	2.73
24	1-Chloropentane	C ₅ H ₁₁ Cl	3122.6	1.6	8.0	2.6	0.62	3.08
25	iso-Chloropentane	C ₅ H ₁₁ Cl	3101.9	1.5	8.0	2.6	0.58	3.08
26	tert-Chloropentane	C ₅ H ₁₁ Cl	3101.9	1.5	8.0	2.6	0.58	3.08
27	Chlorobenzene	C ₆ H ₅ Cl	2979	1.3	9.6	2.8	0.46	3.43
28	o-Dichlorobenzene	C ₆ H ₄ Cl ₂	2871	2.2	9.2	2.9	0.76	3.17
29	Vinylidene fluoride	C ₂ H ₂ F ₂	1109.2*	5.5	21.3	7.7	0.71	2.77
30	1,1-Difluoroethane	C ₂ H ₄ F ₂	1109.2*	3.7	18.0	6.5	0.57	2.77
31	Bromoethane	C ₂ H ₅ Br	705.4*	6.0	12.0	6.1	0.98	1.97
32	3-Bromopropene	C ₃ H ₅ Br	1860*	4.4	7.3	4.7	0.94	1.55
33	Propargyl bromide	C ₃ H ₃ Br	1628	3.0	-	5.3	0.57	-
34	Bromobutane	C ₄ H ₉ Br	2475*	2.6	6.6	3.3	0.79	2.00
35	Bromobenzene	C ₆ H ₅ Br	3019.2	1.5	5.4	2.8	0.54	1.93
36	1-Chloro-1,1-difluoroethane	C ₂ H ₃ F ₂ Cl	936.9*	6.2	17.9	7.1	0.87	2.52
37	Chlorotrifluoroethene	C ₂ F ₃ Cl	776.9*	8.3	16.0	9.5	0.87	1.68

가 된다. 이와 같은 단열화염온도(Adiabatic Flame Temperature)의 한계가 생기는 것은 탄화수소의 폭발하한계와 연소열의 관계를 이용한 Burgess-Wheeler 법칙으로 설명이 가능하다⁽¹⁾. 이 법칙은 즉 두 값(폭발하한계와 연소열)

의 곱은 일정하고 폭발하한계의 단위를 Vol.%, 연소열의 단위를 kJ/mol로 표시하면, 그 값은 약 4390 kJ/mol이 된다. 따라서 Burgess-Wheeler 법칙에 의한 연소열과 폭발한계의 관계는 다음과 같다.

$$(\Delta H_c) \times (\text{LEL}) = 4390 \quad (6)$$

Suzuki⁽⁴⁾는 Burgess-Wheeler 법칙을 근거로 유기화합물에 적용할 수 있는 다음과 같은 관계식을 제시하였다.

$$\text{LEL} = 1.80 - 3.42 \left(\frac{1}{\Delta H_c} \right) + 0.569 \Delta H_c + 0.0538 \Delta H_c^2 \quad (7)$$

Hanley⁽⁵⁾는 폭발한계와 폭굉한계의 관계를 연구하기 위해 폭발한계의 예측을 다음과 같은 제시하였다. 특히 식 (9)는 연소열에 의한 폭발상한계를 예측할 수 있는 유일한 식이다.

$$\text{LEL} = 4686 (\Delta H_c)^{-1} \quad (8)$$

$$\text{UEL} = 22694 (\Delta H_c)^{-1} \quad (9)$$

Hshieh⁽⁶⁾는 유기화합물 및 실리콘화합물에 대해 연소열에 의한 폭발하한계의 추산식을 다음과 같이 제시하였다.

$$\text{LEL} = -0.3822 + 1145.2246 (-\Delta H_c)^{-0.7972} \quad (10)$$

Ha⁽⁷⁾는 연소열에 의한 에테르류의 폭발하한계의 예측식은 다음과 같다.

$$\text{LEL} = 7.483 - 4.280 \times 10^{-3} \Delta H_c - 1.008 \times 10^{-6} \Delta H_c^2 + 7.993 \times 10^{-11} \Delta H_c^3 \quad (11)$$

3.2.2 양론계수를 이용한 폭발한계 예측

화학양론 계수(C_{st})를 이용한 폭발하한계의 추산식들을 살펴보면, Jones⁽¹⁴⁾는 탄화수소류에 대해 다음과 같은 추산하는 식을 제시하였다.

$$\text{LEL} = 0.55 C_{st} \quad (12)$$

여기서 C_{st} 는 다음과 같이 계산된다.

$$C_{st} = \frac{\text{연료몰수}}{\text{연료몰수} + \text{연료몰수}} \times 100 \quad (13)$$

Hilado⁽¹⁵⁾는 할로젠을 포함하는 탄화수소의 폭발하한계의 예측식을 다음과 같이 제시하였다.

$$\text{LEL} = A C_{st} \quad (14)$$

여기서 A 상수값에 대해 Chloride는 0.609, Dichloride는 0.716 그리고 Bromide는 1.1471이다.

또한 Jones⁽¹⁶⁾는 C, H, O로 구성된 화합물에 대한 폭발하한계와 상한계의 예측식을 다음과 같이 제시하였다.

$$\text{LEL} = 0.5 C_{st} \quad (15)$$

$$\text{UEL} = 3.5 C_{st} \quad (16)$$

Mullin 등⁽¹⁷⁾은 다음과 같은 관계식을 제시하였고,

$$\text{UEL} = 3.3 C_{st} \quad (17)$$

Pintar⁽¹⁸⁾는 기존의 폭발상한계의 예측식 보다 보정계수가 약간 큰 값을 제시하였다.

$$\text{UEL} = 3.8 C_{st} \quad (18)$$

Ha⁽⁷⁾는 에테르류의 화학양론계수에 의한 폭발상한계의 예측식을 다음과 같이 제시하였다.

$$\text{UEL} = -12.944 + 13.572 C_{st} - 1.109 C_{st}^2 \quad (19)$$

4. 연소열과 화학양론 계수에 의한 폭발한계의 예측 모델

4.1 다중회귀분석

변수와 응답의 관계를 보다 정량적으로 표시하기 위해서 사용된 방법으로 수학과 통계학적인 방식에 의거해서 종속변수와 독립변수의 관계식을 구하는 방법을 다중회귀(Multiple Regression)이라 하며, 이 방법론은 그 동안 최적조건(Optimum Condition)을 구하는 방식 또는 최적화(Optimization)에 널리 이용되어 왔다. 변수들에 의한 화재 위험성 평가를 위한 상관관계를 나타낼 수 있는 추산 모델들 가운데 최적화된 예측 모델을 찾기 위해 다중회귀분석(Multiple Regression Analysis)을 이용하였다^(19,20).

제시한 모델을 다항식의 일반적인 형태로 표시하면 다음과 같다.

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

여기서 각 매개변수 a, b, c, d, e, ...을 추산하기 위해 최소화 방법을 이용하였다. 이 방법은 S.S.D.(Sum of Square of Deviation)을 구하기 위해 각 매개변수를 편미분하여 이를 영(Zero)으로 두어서 얻어지는 정규식(Normal Equation)의 해를 구하면 된다.

4.2 연소열과 화학양론계수에 의한 폭발한계 예측 모델

유기할로젠탄화수소류의 연소열 및 화학양론계수와 폭발한계의 문헌 자료를 분석한 결과 이들이 서로 상관관계가 있음을 알 수 있었다. 따라서 연소열 및 화학양론계수에 의한 폭발하한계(LEL)와 상한계(UEL)의 예측이 가능할 것으로 판단되어 다음과 같은 관계식들을 이용 최적화된 예측 모델을 찾고자 한다.

$$\text{LEL (or UEL)} = a C_{st} \quad (21)$$

$$\text{LEL (or UEL)} = a + b C_{st} \quad (22)$$

$$\text{LEL (or UEL)} = a + b C_{st} + c C_{st}^2 \quad (23)$$

$$\text{LEL (or UEL)} = a \left(\frac{1}{\Delta H_c} \right) \quad (24)$$

$$\text{LEL (or UEL)} = a + b \left(\frac{1}{\Delta H_c} \right) \quad (25)$$

$$\text{LEL(or UEL)}=a+b\left(\frac{1}{\Delta H_c}\right)+c\left(\frac{1}{\Delta H_c}\right)^2 \quad (26)$$

$$\text{LEL(or UEL)}=a+b\Delta H_c+c\Delta H_c^2+d\Delta H_c^3 \quad (28)$$

$$\text{LEL(or UEL)}=a+b\left(\frac{1}{\Delta H_c}\right)+c\left(\frac{1}{\Delta H_c}\right)^2+d\left(\frac{1}{\Delta H_c}\right)^3 \quad (27)$$

4.3 문헌값과 추산값의 비교 방법

추산값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 A.A.D.

Table 2. Comparison between Reported and Predicted LEL by Means of Heat of Combustion for Organic Halogenated Hydrocarbons

No.	Nomenclatures	LEL [Vol%]	Susuzi	Hanley	Hshieh	Hilado	This study
1	Chloromethane	8.1	6.48	7.38	6.19	6.52	7.57
2	Trichloroethene	8.0	10.58	13.12	9.67	-	8.03
3	1,1-Dichloroethene	5.6	4.40	4.60	3.98	5.51	5.38
4	Vinylidene chloride	6.5	4.40	4.60	3.98	5.51	5.38
5	Vinyl chloride	3.6	4.18	4.32	3.76	4.32	5.09
6	1,1-Dichloroethane	5.6	4.22	4.37	3.80	4.65	5.14
7	1,1-Dichloroethane	6.2	4.22	4.37	3.80	4.65	5.14
8	Chloroethane	3.8	3.82	3.88	3.42	3.71	4.61
9	1-Chloropropene	4.5	2.75	2.66	2.44	2.86	3.10
10	2-Chloropropene	4.5	2.75	2.66	2.44	2.86	3.10
11	3-Chloropropene	3.2	2.75	2.66	2.44	2.86	3.10
12	2,3-Dichloropropene	2.6	3.11	2.93	2.67	3.58	3.46
13	Allyl chloride	2.9	2.91	2.84	2.58	2.86	3.33
14	1,2,3-Trichloropropane	3.2	3.30	3.26	2.93	-	3.89
15	1,1-Dichloropropane	3.1	2.97	2.90	2.63	3.22	3.41
16	1,2-Dichloropropane	3.4	2.99	2.92	2.65	3.22	3.44
17	1-Chloropropane	2.6	2.76	2.67	2.44	2.56	3.11
18	2-Chloropropane	2.8	2.79	2.68	2.45	2.56	3.12
19	2-Chloro-2-butene	2.2	2.09	2.01	1.87	2.13	2.18
20	2-Chloro-2-methylpropene	2.3	2.09	2.01	1.87	2.01	2.18
21	1-Chlorobutane	1.8	2.08	1.99	1.85	2.01	2.16
22	2-Chlorobutane	2.0	2.09	2.01	1.87	2.01	2.18
23	3-Chloro-2-methylpropene	2.3	2.09	2.01	1.87	2.01	2.18
24	1-Chloropentane	1.6	1.64	1.60	1.49	1.58	1.58
25	iso-Chloropentane	1.5	1.65	1.61	1.50	1.58	1.60
26	tert-Chloropentane	1.5	1.65	1.61	1.50	1.58	1.60
27	Chlorobenzene	1.3	1.73	1.67	1.56	1.71	1.70
28	o-Dichlorobenzene	2.2	1.80	1.74	1.62	2.08	1.79
29	Vinylidene fluoride	5.5	4.32	4.50	3.90	-	5.27
30	1,1-Difluoroethane	3.7	4.32	4.50	3.90	-	5.27
31	Bromoethane	6.0	6.27	7.07	5.76	7.00	7.39
32	3-Bromopropene	4.4	2.77	2.68	2.45	5.39	3.12
33	Propargyl bromide	3.0	3.12	3.06	2.77	6.08	3.62
34	Bromobutane	2.6	2.10	2.01	1.87	3.79	2.20
35	Bromobenzene	1.5	1.71	1.65	1.54	3.21	1.66
36	1-Chloro-1,1-difluoroethane	6.2	4.96	5.32	4.51	-	6.07
37	Chlorotrifluoroethene	8.3	5.79	6.42	5.30	-	6.96
	A.A.D.	-	0.73	0.77	0.86	0.65	0.56

(Average Absolute Deviation)을 사용하였다^(20,21).

$$A.A.D.=\sum\frac{|EL_{ext.}-EL_{exp.}|}{N} \quad (29)$$

여기서 $EL_{est.}$ 는 추산식에 의해 계산된 폭발하한계 및 상한계 값, $EL_{exp.}$ 는 문헌에 의한 폭발하한계 및 상한계 값, 그리고 N 은 자료수이다.

5. 결과 및 고찰

5.1 연소열에 의한 폭발하한계의 예측

유기할로겐화탄화수소류에 대해 연소열 및 화학양론계수와 폭발하한계의 관계를 규명하기 위해 앞서 제시한 식(21)에서 식(28)를 이용하여 수학적 및 통계적인 방법으로 Fitting한 결과 다음과 같은 최적화된 모델을 얻었다.

$$LEL=-1.048+8866.547\left(\frac{1}{\Delta H_c}\right)-2057874\left(\frac{1}{\Delta H_c}\right)^2 \quad (30)$$

식(30)에 의해 예측된 폭발하한계 값, Suzuki 식, Hanley 식, Hshieh 식 그리고 Hilado 식에 의한 예측값을 각 각 문헌값과 비교하여 Table 2에 나타내었다. 본 연구에서 제시한 예측식에 의한 예측값과 문헌값의 상관계수(R)는 0.93이고, A.A.D.는 0.56 Vol.%로서, Suzuki 식의 0.73 Vol.%, Hanley 식의 0.77 Vol.%, Hshieh 식의 0.65 Vol.%보다 문헌값과 일치함을 보여주고 있다. 따라서 본 연구에서 제시한 방법론과 예측식을 활용하여 다른 유기할로겐화탄화수소류의 폭발하한계의 예측이 가능할 것으로 판단된다.

5.2 연소열에 의한 폭발상한계의 예측

유기할로겐화탄화수소류의 폭발상한계를 예측하기 위해 식(21)에서 식(28)를 이용하여 수학적 및 통계적인 방법으로 Fitting한 결과 다음과 같은 최적화된 모델을 얻었다.

$$UEL=0.821+24924.16\left(\frac{1}{\Delta H_c}\right)-8312920\left(\frac{1}{\Delta H_c}\right)^2 \quad (31)$$

식(31)에 의해 예측된 폭발상한계값과 Hanley 식에 의한 예측값을 각 각 문헌값과 비교하여 Table 3에 나타내었다. 식(31)에 의한 계산값과 문헌값의 상관계수(R)는 0.70 그리고 A.A.D.는 2.17 Vol.%로서 근사성이 크지 않으나, 기존의 추산식인 Hanley 식에 의한 7.32 Vol.%보다는 문헌값과 일치함을 보여주고 있다.

5. 결 론

유기할로겐화탄화수소류에 대해 연소열과 화학양론계수

Table 3. Comparison between Reported and Predicted UEL by Means of Heats of Combustion using Several Correlation for Organic Halogenated Hydrocarbons

No.	Nomenclatures	UEL [Vol%]	Hanley	This study
1	Chloromethane	17.4	33.60	19.50
2	Trichloroethene	10.5	59.72	8.42
3	1,1-Dichloroethene	16.0	20.93	16.74
4	Vinylidene chloride	15.5	20.93	16.74
5	Vinyl chloride	33.0	19.65	16.17
6	1,1-Dichloroethane	16.0	19.88	16.28
7	1,1-Dichloroethane	16.0	19.88	16.28
8	Chloroethane	15.4	17.66	15.18
9	1-Chloropropene	16.0	12.13	11.76
10	2-Chloropropene	16.0	12.12	11.76
11	3-Chloropropene	11.0	12.12	11.76
12	2,3-Dichloropropene	7.8	13.35	12.61
13	Allyl chloride	11.1	12.91	12.31
14	1,2,3-Trichloropropane	12.6	14.86	13.58
15	1,1-Dichloropropane	-	-	-
16	1,2-Dichloropropane	14.5	13.29	12.57
17	1-Chloropropane	11.1	12.16	11.79
18	2-Chloropropane	10.7	12.18	11.80
19	2-Chloro-2-butene	9.0	9.13	9.50
20	2-Chloro-2-methylpropene	8.0	9.13	9.50
21	1-Chlorobutane	10.0	9.05	9.44
22	2-Chlorobutane	9.0	9.13	9.50
23	3-Chloro-2-methylpropene	9.0	9.13	9.50
24	1-Chloropentane	8.0	7.27	7.95
25	iso-Chloropentane	8.0	7.32	7.99
26	tert-Chloropentane	8.0	7.32	7.99
27	Chlorobenzene	9.6	7.62	8.25
28	o-Dichlorobenzene	9.2	7.90	8.49
29	Vinylidene fluoride	21.3	20.46	16.53
30	1,1-Difluoroethane	18.0	20.46	16.53
31	Bromoethane	12.0	32.17	19.45
32	3-Bromopropene	7.3	12.20	11.82
33	Propargyl bromide	-	-	-
34	Bromobutane	6.6	9.17	9.53
35	Bromobenzene	5.4	7.52	8.16
36	1-Chloro-1,1-difluoroethane	17.9	24.22	17.95
37	Chlorotrifluoroethene	16.0	29.21	19.13
A.A.D.		-	7.32	2.17

를 이용하여 폭발한계의 관계를 규명하고, 수학적 및 통계적인 방법으로 연소열에 의한 폭발하한계와 상한계를 예

측할 수 있는 최적화된 예측식을 제시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 유기할로겐화탄화수소류의 폭발한계는 연소열과 상관관계가 있었다.

2) 연소열을 이용한 유기할로겐화탄화수소류의 폭발한계와 상한계의 예측식은 다음과 같다.

$$LEL = -1.048115 + 8866.547 \left(\frac{1}{\Delta H_c} \right) - 2057874 \left(\frac{1}{\Delta H_c} \right)^2$$

$$UEL = 0.821 + 24924.16 \left(\frac{1}{\Delta H_c} \right) - 8312920 \left(\frac{1}{\Delta H_c} \right)^2$$

3) 본 연구에서 제시한 예측식에 의한 폭발한계의 예측값은 문헌값과 평균오차는 0.56 Vol.%, 폭발상한계의 예측값과 문헌값의 평균오차는 2.17 Vol.%로서, 기존의 예측식 보다 문헌값에 대한 근사성을 보였다. 따라서 본 연구에서 제시한 방법론을 이용하여 다른 유기할로겐화탄화수소류의 폭발한계 예측이 가능할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. V. Babrauskas, "Ignition Handbook", Fire Science Publishers, SFPE (2003).
2. L. G. Britton, "Two Hundred Years of Flammable Limits", Process Safety Progress, Vol. 12, No. 1, pp. 1-11 (2002).
3. D. M. Ha, "Investigation of Combustion Properties for Using Safe Hydrogen", Journal of the Korean Institute of Gas, Vol. 12, No. 2, pp. 1-6 (2008).
4. T. Suzuki, "Empirical Relationship Between Lower Flammability Limits and Standard Enthalpies of Combustion of Organic Compounds", Fire and Materials, Vol. 18, pp. 333-336 (1994).
5. B. F. Hanley, "A Model for the Calculation and the Verification of Closed Flash Points Multicomponent Mixtures", Process Safety Progress, Vol. 17, No. 2, pp. 86-97 (1998).
6. F.-Y. Hshieh, "Predicting Heats of Combustion and Lower Flammability Limits of Organosilicon Compounds", Fire and Materials, Vol. 23, pp. 79-89 (1999).
7. D. M. Ha, "Prediction of Explosion Limits of Ethers by Using Heats of Combustion and Stoichiometric Coefficients", Journal of the Korean Institute of Gas, Vol. 15, No. 4, pp. 44-50 (2011).
8. NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA (1991).
9. R. E. Lenga and K. L. Votoupal, "The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Volume ~", Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc. (1993).
10. R. H. Perry and G. W. Green, "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 7th ed., McGraw-Hill, New York (1997).
11. D. R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics", 76th ed., CRC Press, Boca Raton (1995).
12. R. D. Cardozo, "Prediction of the Enthalpy of Combustion of Organic Compounds", AIChE Journal, Vol. 32, No. 5, pp. 844-847 (1986).
13. D. M. Ha and S. Lee, "Prediction of the Net Heats of Combustion of Organic Halogenated Compounds based on the Atomic Contribution Method", Journal of Korean Institute of Fire Science & Engineering, Vol. 17, No. 4, pp. 7-13 (2003).
14. G. W. Jones, "Inflammation Limits and Their Practical Application in Hazardous Industrial Operation", Chemical Review, Vol. 22, No. 1, pp. 1-26 (1938).
15. C. J. Hilado, "A Method for Estimating Limits of Flammability", Journal of Fire and Flammability, Vol. 6, pp. 130-139 (1975).
16. J. C. Jones, "Reid Vapour Pressure as a Route to Calculating the Flash Points of Petroleum Fractions", Journal of Fire Sciences, Vol. 16, No. 3, pp. 222-227 (1998).
17. B. P. Mullins, "Bubble-points, Flammability-limits and Flash-points of Petroleum Products, Combustion Researches and Reviews", Butterworths, London (1957).
18. A. J. Pintar, "Predicting Lower and Upper Flammability Limits", Proceeding International Conference. on Fire Safety, Vol. 28, Product Safety Corp., Sissonville WV (1999).
19. G. E. P. Box and N. R. Draper, "Empirical Model-Building and Response Surface", John Wiley and Sons, Inc. (1987).
20. D. M. Ha, "Estimation of the Lower Explosion Limits Using the Normal Boiling Points and the Flash Points for the Ester Compounds", Journal of the Korean Society of Safety, Vol. 22, No. 5, pp. 84-89 (2007).
21. D. M. Ha and S. Lee, "The Prediction and Measurement of the Lower Flash Points for the Flammable Binary Solutions by Using Setaflash Closed Cup Tester", The Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 28, No. 5, pp. 1161-1165 (2011).