

## 유기할로겐화합물의 연소열 추산에 관한 연구

하동명 · 최용찬\*

세명대학교 안전공학과, \*세명대학교 대학원 환경안전시스템공학과

### A Study on Estimation of Heats of Combustion for Organic Halogenated Compounds

Dong-Myeong Ha and Yong-Chan Choi\*

Department of Safety Engineering, Semyung University, \*Dept. of Environmental Safety System Eng., Graduate School, Semyung Univ.

#### 1. 서론

산업 현장에서 취급하는 가연성물질의 화재 및 폭발 특성치는 공정설계에 있어서 산업안전 및 손실예방을 위해 가장 중요하면서도 기초적인 자료이다. 최근에는 화재소발 특성치들 가운데 연소열을 이용하여 폭발 및 화재 특성을 예측하는데 널리 이용되고 있다. 가연성물질의 위험 특성치는 재해를 예방하기 위해 반드시 알아야 할 가장 중요한 자료인데도 불구하고 이론적 접근의 어려움과 실험의 여러 제약성 때문에 그다지 연구가 되지 않고 있다.

방화 및 방폭의 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 예측식으로서 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.

산업현장에서 유기할로겐화합물은 금속의 Degreasing으로 항공기, 화학설비, 전자산업, 철도생산 등을 포함하는 금속 산업뿐만 아니라, 유통에 관련된 산업, 용제, 그리고 소화제 등으로 폭넓게 사용되고 있다.

본 연구에서는 그 동안 제시된 유기할로겐화합물의 연소열을 이용하여 원자기여법(Atomic Contribution Method)에 의해 연소열 예측식을 제시하고자 한다. 제시된 방법론(Methodology)을 이용하여 실험에서 찾고자 하는 혹은 실험하기 어려움이 있는 다른 유기 할로겐화합물의 연소열 자료를 얻는데 도움을 주고, 유기할로겐화합물의 산화, 발화, 연소의 공정에 기초적인 자료로 사용되도록 한다. 또한 본 연구에서 얻은 연소열을 이용하여 폭발한계 등을 예측하는데 사용하여 화재 및 폭발을 예방하는 기초적인 자료로

이용할 수 있도록 하는데 목적이 있다.

## 2. 기존의 연소열 예측식

반응성 화학물질의 안전한 취급에 필요한 파라미터로 연소열 역시 중요하다. 연소열은 가연성물질이 발화하거나 연소할 때 취급물질의 화재 및 폭발의 잠재적 위험성을 평가하는데 사용되기 때문이다.

가연성물질의 연소열은 물질이 산소와의 반응에서 표준 산화 생성물로 전환할 때 포함되는 열이다. 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 순연소열이 총연소열 보다 중요하다. 이는 화재에서 형성된 물이 수증기 상태이기 때문이다<sup>2)</sup>.

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 할 경우 예측식을 이용하여 얻을 수 있다. 모든 유기화합물에 널리 적용될 수 있는 추산으로 Cardozo 방식<sup>3)</sup>이 있는데 이를 간략히 소개하면 다음과 같다.

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

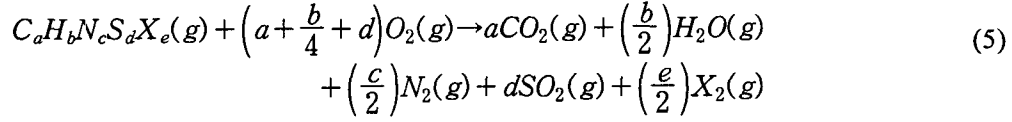
여기서  $N_c$ 는 화합물의 총 탄소수이고,  $\sum_i \Delta N_i$ 는 화합물 구조에 따른 보정값이다. 따라서 식 (1)에 의해  $N$ 값이 계산되면 식 (2)에 대입하여 연소열을 예측하게 된다.

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

$$\Delta H_c(l) = -196.98 - 610.13N \quad (3)$$

$$\Delta H_c(s) = -206.21 - 606.56N \quad (4)$$

또한 최근 Hanley<sup>4)</sup>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.



$$\Delta H_c = aH_{f,CO_2} + \left(\frac{b}{2}\right)H_{f,H_2O} + dH_{f,SO_2} - H_{f,C_aH_bN_cS_dX_e} \quad (6)$$

여기서  $C$ 는 탄소,  $H$ 는 수소,  $N$ 은 질소,  $S$ 는 황 그리고  $X$ 는 할로젠이다. 따라서 식 (5)을 이용하여 연소열을 예측할 경우 예측하고자 하는 물질,  $CO_2$ ,  $H_2O$  그리고  $SO_2$  등의 표준생성엔탈피 자료를 이용하면 연소열을 예측할 수 있다.

이와 같이 여러 문헌이나, 실험자료를 이용하여 화재 및 폭발을 예방하기 위해 연소열 자료를 얻을 수 있으나, 이들로써 모든 유기화합물의 연소열을 얻을 수가 없는 경우가 상당히 많다. 따라서 본 연구에서는 유기할로젠화합물에 대한 연소열을 예측하는 방법론을 제시하고자 한다.

### 3. 원자기여법에 의한 연소열 예측

본 연구에서는 유기할로젠화합물의 연소열을 예측할 수 있는 새로운 추산식을 제시하고자 한다. 그 동안 제시된 유기할로젠화합물의 연소열 자료를 분석한 결과 탄소( $C$ ), 수소( $H$ ), 산소( $O$ ), 불소( $F$ ), 염소( $Cl$ ), 브롬( $Br$ ) 등의 6개 원소로 이루어졌음을 알 수 있었다.

유기할로젠화합물을 구성하는 구성원소에 의한 연소열을 예측하기 위한 최적화된 모델을 찾기 위해 다중회귀분석(multiple regression analysis)을 이용하였다<sup>5,6)</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.

$$Y = aX_1 + bX_2 + cX_3 + dX_4 + eX_5 + fX_6 \quad (7)$$

추산값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 역시 통계학에서 많이 사용하여 A.A.D.(Average Absolute Deviation)을 사용하였다.<sup>6,7)</sup>

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

여기서  $H_{est.}$ 는 추산식에 의해 예측된 연소열이고,  $H_{exp.}$ 는 문헌에 의한 연소열이며, 그리고  $N$ 은 자료 수이다.

#### 4. 결과 및 고찰

그 동안 여러 문헌에서 제시된 28개의 유기할로겐화합물에 대한 연소열을 이용하여 원자기여법(atomic contribution method)에 의해 순 연소열을 예측할 수 있는 가장 최적화된 경험식(best-fit empirical equation)을 얻었다.

원자기여법에 의한 유기할로겐화합물의 연소열 예측식은 다음과 같다.

$$H_{cn}(kJ/mole) = 427.2364 \times (C) + 89.4466 \times (H) - 195.8868 \times (O) - 181.5104 \times (F) - 40.8723 \times (Cl) + 6.2078 \times (Br) \quad (9)$$

**Table 1.** Reported net heats of combustion and predicted net heats of combustion by atomic contribution method for organic halogenated compounds

No.	Nomenclatures	Molecular Formula	$\Delta H_r$	$\Delta H_f$	Hanley	Cardozo	This work
1	Fluoromethane	CH <sub>3</sub> F	521.9	-237.8	518.4	653.62	514.07
2	Chloromethane	CH <sub>3</sub> Cl	675.4	-81.9	674.34	641.32	654.70
3	Trichloromethane	CHCl <sub>3</sub>	380	-103.6	410.8	296.84	394.07
4	Tetrachloromethane	CCl <sub>4</sub>	265.3	-95.8	297.7	124.6	263.75
5	Bromomethane	CH <sub>3</sub> Br	705.4	-35.5	718.56	629.01	695.58
6	Fluoroethane	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F	1127	-263.2	1128.3	1268.76	1120.19
7	Chloroethane	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	1284.9	-112.1	1279.43	1256.46	1260.83
8	Bromoethane	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	1285	-90.1(l)	1327.08	1244.16	1307.91
9	1-Chloropropane	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl	1867	-131.9	1893.8	1871.6	1866.96
10	2-Chloropropane	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl	1863	-144.9	1881.9	1871.6	1866.96
11	1,1-Dichloropropane	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	1720	-95.6	1810.3	1699.36	1736.64
12	1,2-Dichloropropane	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	1707	-162.8	1740.42	1699.36	1736.64
13	Vinyl chloride	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	1155	37.3	1185.33	1140.20	1081.94
14	Chlorobenzene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	2976	11.0(l)	2976.5	2999.15	2969.78
15	Fluorobenzene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	2814.5	-116.0	2799.5	3011.46	2829.14
16	Bromobenzene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	3019.2	60.9(l)	3070.60	2986.85	3016.86
17	1,1-Dichloroethane	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	1084	-127.7	1141.27	1084.22	1130.52
18	Allyl chloride	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Cl	1758	-0.63	1784.48	1871.6	1688.07
19	n-Chlorobutane	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	2486	-154.6	2508.27	2486.74	2473.10
20	iso-Butylchloride	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	2474	-161.2	2500.9	2486.74	2473.10
21	Chloropentane	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Cl	3097	-175.0	3122.64	3101.88	3079.22
22	tert-Chloropentane	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Cl	3089	-	N · F	3101.88	3079.22
23	n-Butyl bromide	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	2469	-107.1	2555	2474.44	2520.17
24	Propargyl bromide	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Br	1628	-	N F	1666.14	1556.26
25	Benzyl chloride	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl	3503	-32.6	3568.2	3595.22	3575.91
26	o-Dichlorobenzene	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	2871	30.2	2874.8	2823.22	2839.46
27	Acetyl chloride	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> OCl	879	-	N · F	902.14	886.05
28	Ethylene chlorohydrin	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ClO	1072	-	N · F	1105.14	1064.94
Average Absolute Deviation (A.A.D.)					31.83	47.47	23.34

\* N · F : Not Found

제시된 예측식에 의한 연소열 예측 값을 기존에 널리 사용되고 있는 Hanley와 Cardozo 방법에 의한 예측값과 비교하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 알 수 있듯이 예측된 연소열의 값과 문헌값을 비교한 결과 Hanley 식에 의한 예측값과 문헌값은 평균 31.83kJ/mol의 차이를 보이고 있으며, 또한 Cardozo 식에 의한 결과는 47.47kJ/mol의 차이를 보인 반면, 본 연구에서 제시한 추산식에 의한 추산값이 문헌값과 평균 23.34kJ/mol 차이로 예측값이 문헌값과 가장 일치하였다.

따라서 본 연구에서 제시한 추산식을 사용함으로써 실험에서 찾고자하는 혹은 실험하기 어려움이 있는 다른 유기할로젠화합물의 연소열 자료를 얻는데 도움을 줄 수 있다고 사료된다.

또한 유기할로젠화합물의 예측된 연소열을 이용하여 아직까지 제시되고 있지 않은 폭발한계의 예측이 가능하다고 본며, 유기할로젠화합물의 산화, 발화, 연소의 공정에 안전을 확보 할 수 있는 기초적인 자료가 마련되었다고 본다.

## 5. 결론

유기할로젠화합물에 대해 통계적 및 수학적 방법을 사용하여 원자기여법(atomic contribution method)을 이용하여 연소열을 예측할 수 있는 새로운 추산식을 제시하였으며, 새로운 예측식에 의한 예측값을 기존의 추산식에 예측값과 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 원자기여법(Atomic Contribution Method) 의한 연소열 예측식은 위 식(9)와 같다.
- 2) Hanley 식에 의한 예측값과 문헌값은 평균 31.83kJ/mol의 차이를 보이고 있으며, Cardozo 식에 의한 결과는 47.47kJ/mol의 차이를 보였다. 본 연구에서 제시한 추산식에 의한 추산값이 문헌값과 평균 23.34kJ/mol 차이로 예측값이 문헌값과 가장 일치하였다.
- 3) 제시된 예측식을 이용하여 그 동안 얻을 수 없었던 다른 유기할로젠 화합물에 대한 자료도 예측이 가능해 졌다.
- 4) 유기할로젠화합물의 예측된 연소열을 이용하여 아직까지 제시되고 있지 않은 폭발한계의 예측이 가능하다고 본다.

## 참고문헌

1. Kline A. A. et al., "An Overview of Compiling, Critically Evaluating, and Delivering Reliable Physical Property Data from AIChE DIPPR Project 911 and 912", Fluid Phase Equilibria, Vol. 150-151, pp. 421~428, (1998)
2. Hshieh, F. Y., "Predicting Heats of Combustion and Lower Flammability Limits of Organosilicon Compounds", Fire and Materials, Vol. 23, pp.79~89, (1999)
3. Cardozo, R. D., "Prediction of the Enthalpy of Combustion of Organic Compounds", AIChE Journal, Vol. 32, No. 5, 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. Box, G. E. P. and Draper, N. R., "Empirical Model-Building and Response Surface", John-Wiley & Sons, Inc., (1987)
  6. 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)
  7. Ha, D. M., "A study on Explosive Limits of Flammable Materials", Journal of Korean Institute of Industrial Safety, Vol. 14, No. 1, pp. 93~100, (1999)