

양론계수와 연소열을 이용한 Ether류의 폭발하한계 예측

하동명 · 최용찬 · 이성진* · 이수경**

세명대학교 안전공학과 · 세명대학교 교양학부 · *서울산업대학교 안전공학과

1. 서 론

화재 및 폭발 특성치로 인화점, 최소발화온도, 폭발한계, 최소발화에너지, 연소열 등을 들 수 있다. 연소특성은 인화성용제들(석유류 및 알코올류 등)의 취급, 저장, 수송에서 포함되어 있는 잠재 위험성을 평가할 때 고려된다. 여러 연소특성 가운데 폭발한계(explosive limits)는 가연성물질(가스 및 증기)을 다루는 공정 설계 시 고려해야 할 중요한 변수로써, 발화원이 존재할 때 가연성가스와 공기가 혼합하여 일정 농도범위 내에서만 연소가 이루어지는 혼합범위를 말한다¹⁾.

지금까지의 폭발한계에 관한 연구는 대부분의 순수물질 가운데에서도 탄화수소에 국한된 연구가 많이 이루어지고 있다. 그러나 산업현장에서 취급하는 유기 용제는 다양하므로 공정의 안전성 확보를 위해 반듯이 많은 자료와 연구가 필요하다.

본 연구에서는 산업현장 및 화학공정에 널리 사용되고 있는 에테르류에 대해 양론계수 및 연소열을 이용하여 폭발하한계를 예측할 수 있는 방법을 제시하고자 하며, 제시된 방법론을 이용하여 아직 까지 밝혀지지 않은 다른 에테르류 화합물에 대한 화재 및 폭발 특성치 연구에 도움을 주고자 한다. 또한 실험의 제약성을 가지고 있는 가연성물질의 폭발하한계 예측을 이용하고자 하는 데 목적이 있다.

2. 에테르류의 폭발 특성

에테르는 묽은 산, 묽은 염기와 반응하지 않으며, 일반적인 산화제나 환원제와도 반응하지 않는다. 또한 금속나트륨과 반응하지 않아 알코올과 구별되는 성질의 하나이다. 또한 일반적으로 다른 류의 유기화합물과 반응하지 않고, 대부분의 유기화합물이 에테르에 녹기 때문에 유기 반응을 수행하는 우수한 용매로 사용되고 있다.

탄소수가 작은 에테르는 끓는점이 낮기 때문에 증류에 의해 쉽게 분리할 수 있으며, 또한 이 크고, 화재 및 폭발 위험성을 지니고 있다. 에테르 가운데 널리 사용되고 있는 디에틸에테르(Diethyether)는 공기보다 무겁고 폭발범위가 넓으며, 휘발성이 강하고 인화점이 낮아 위험성이 크다. 공기와 접촉 시 과산화물이 생성되고, 생성된 과산화물과 에테르가 혼합되었을 때 가열, 충격에 의해 폭발되는 경우도 있다.

Table 1에 에테르에 대해 연소열을 비롯하여 화재 및 폭발 특성치 그리고 양론계수와 폭발하한계의 관계를 나타내었다^{2,3,4)}.

Table 1. Several characteristics of organic ethers

Substances	Data Source	LFL	UFL	Falsh Point (°F)	C _{st}	ΔHc (kJ.mol)	LFL/C _{st}
dimethyl ether C ₂ H ₆ O	Fu-yu 문헌				0.065	1460.4	
	NFPA	3.4	27	gas		1328.4	0.523
	Hand book	3.4	27				0.523
ethyl methyl ether C ₃ H ₈ O	Fu-yu 문헌				0.045	2107.5	
	NFPA	2.0	10.1	-35			0.444
	Hand book						
divinyl ether C ₄ H ₆ O	Fu-yu 문헌	1.7			0.04	2391.7	0.425
	NFPA	1.7	27	< -22		2290	0.425
	Hand book						
ethyl vinyl ether C ₄ H ₈ O	Fu-yu 문헌				0.037	2550	
	NFPA	1.7	28	< -50			0.459
	Hand book	1.4	28	-50			0.378
diethyl ether C ₄ H ₁₀ O	Fu-yu 문헌				0.034	2723.9	
	NFPA	1.9	36	-49		2503.9	0.559
	Hand book						
tert butyl Methyl ether C ₅ H ₁₂ O	Fu-yu 문헌				0.027	3368.9	
	NFPA						
	Hand book	1.6	15.1	14			0.593
ethyl propyl ether C ₅ H ₁₂ O	Fu-yu 문헌	1.7			0.027	3378.9	0.63
	NFPA	1.7	9	< -4		3120	0.63
	Hand book					3139	
dibutyl ether (C ₄ H ₉) ₂ O	Fu-yu 문헌	1.5			0.017	5342.7	0.882
	NFPA	1.5	7.6	77		4993	0.882
	Hand book	0.9	8.5	77			0.53
diphenyl ether C ₁₂ H ₁₀ O	Fu-yu 문헌				0.015	6203.3	
	NFPA	0.7	6	239		5893.9	0.467
	Hand book						
methyl ethyl ether C ₃ H ₈ O	Fu-yu 문헌	2.0			0.045		0.444
	NFPA	2.0	10.1	-35		1931.4	0.444
	Hand book					1934	
methyl ether C ₂ H ₆ O	Fu-yu 문헌	3.4			0.065	1328.4	0.523
	NFPA	3.4	27	gas		1323	0.523
	Hand book	3.4	27	gas			0.523
ethyl ether C ₄ H ₁₀ O	Fu-yu 문헌	1.9			0.034	2532	0.559
	NFPA	1.8	48	-40			0.529
	Hand book	1.9	36	-49			0.559
iso propyl ether C ₃ H ₁₄ O	Fu-yu 문헌	1.4			0.019	4010.4	0.737
	NFPA	1	21	9		3738	0.526
	Hand book	1.4	7.9	-18			0.737
amyl ether (C ₅ H ₁₁) ₂ O	Fu-yu 문헌	0.7			0.014		0.5
	NFPA					6523	
	Hand book						
methyl vinyl ether C ₃ H ₆ O	Fu-yu 문헌	2.6			0.05		0.52
	NFPA					1720	
	Hand book	2.6	39				0.52
propyl ether (C ₃ H ₇) ₂ O	Fu-yu 문헌				0.023	4033.1	
	NFPA	1.3	7.0	70			0.565
	Hand book						
tert - butyl methyl ether	Fu-yu 문헌					3104.9	
	NFPA						
	Hand book	1.6	15.1	14			
2-methoxyethyl ether C ₆ H ₁₄ O ₃	Fu-yu 문헌				0.026		
	NFPA						
	Hand book	1.5	17.4	158			0.577

3. 폭발하한계 예측

3-1. 양론계수를 이용한 폭발한계

지금까지 발표된 폭발한계 추산식들을 구체적으로 살펴보면, Jones⁵⁾는 탄화수소화합물에 대해 연료몰수와 완전연소에 필요한 공기몰수를 이용하여 화학양론적계수(C_{st})를 계산한 후 이를 이용하여 폭발하한계와 상한계를 추산하는 식을 제시하였다.

$$LEL = 0.55C_{st} \quad (1)$$

$$UEL = 3.50C_{st} \quad (2)$$

여기서 C_{st} 는 다음과 같이 계산된다.

$$C_{st} = \frac{\text{연료몰수}}{\text{연료몰수} + \text{공기몰수}} \times 100 \quad (3)$$

그러나 최근의 문헌⁶⁾을 보면, 폭발하한계 예측에 필요한 보정계수 0.55 대신에 0.5를 많이 사용하고 있다.

$$LEL = 0.5C_{st} \quad (4)$$

3-2. 연소열과 폭발하한계

최근 화재 및 폭발의 위험성 평가를 하기 위해 연소열을 사용하는 경우가 많다. 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 순 연소열이 총 연소열 보다 중요하다. 이는 화재에서 형성된 물이 수증기 상태이기 때문이다.

그러나 이들 문헌^{7,8)}에서도 연소열 값을 얻지 못할 경우 추산식을 이용하여 얻을 수 있다. 모든 유기화합물에 널리 적용될 수 있는 추산식으로 Cardozo 방식⁹⁾이 있다. 이를 간략히 소개하면 다음과 같다.

$$N = N_c + \sum_i \Delta N_i \quad (5)$$

여기서 N_c 는 화합물의 총 탄소수이고, $\sum \Delta N$ 는 화합물 구조에 따른 보정값이다. 따라서 식 (5)에 의해 N 값이 계산되면 식 (6)에 대입하여 연소열을 예측하게 된다.

$$\Delta H_c(g) = -198.42 - 615.14N \quad (6)$$

또한 최근에는 Hanley¹⁰⁾에 의해 여러 유기화합물의 연소열을 예측할 수 있는 식이 제시되었다. 이식은 예측하고자 하는 물질의 표준생성열을 알아야만 하는 단점은 지니고 있으나, 폭 넓게 사용될 수 있는 장점이 있다.

4. 양론계수 및 연소열을 이용한 폭발하한계 예측 모델

에테르류의 연소열에 의한 폭발하한계를 위해서 최적화된 모델을 찾기 위해 다중회귀 분석(multiple regression analysis)을 이용하였다^{11,12,13)}. 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.

에테르류의 연소열과 폭발하한계의 문헌 자료를 분석 고찰한 결과 연소열과 폭발하한계가 서로 상관 관계가 있음을 알 수 있었다. 따라서 연소열에 의한 폭발하한계 예측이 가능할 것으로 사료되어 다음과 같은 관계식들을 이용하여 최적화 된 추산 모델을 제시하고자 한다. 본 연구에서 제시된 모델들은 다음과 같다.

$$LEL = a C_{st} \quad (7)$$

$$LEL = a + b C_{st} \quad (8)$$

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

$$LEL = a + b \Delta H_c \quad (10)$$

$$LEL = a + b C_{st} + c \Delta H_c + d C_{st} \Delta H_c \quad (11)$$

5. 결과 및 고찰

에테르류의 11개의 연소열과 폭발하한계의 관계를 규명하기 위해 Graphical 방법에 의해 여러 모델을 이용하여 수학적 및 통계적인 방법으로 다음과 같은 최적화된 모델을 얻었으며, 모델은 다음과 같다.

$$LEL = 0.3143 + 4090.488 \left(\frac{1}{\Delta H_c} \right) \quad (12)$$

이 관계식에 의해 예측된 연소열 값의 예측된 폭발하한계를 문헌값을 비교한 결과 AAPE는 13.29, AAD는 0.200, Standard deviation는 0.244 그리고 결정계수(R^2)는 0.861로서 문헌값과 예측값은 일치하고 있다.

Jones 모델인 LFL과 양론계수의 관계인 식 (7)을 이용하였을 경우 다음과 같은 관계식을 얻었다.

$$LEL = 0.52 C_{st} \quad (13)$$

이 식에 의한 결과는 AAPE는 16.33, AAD는 0.255, Standard deviation는 0.319 그리고 결정계수(R^2)는 0.764로서 우리가 제시한 모델과는 문헌값이 실험값과 더 차이를 보이고 있다.

앞으로 그 동안 사용된 Jones 식에 대한 보다 많은 고찰이 필요하다고 보며, 본 연구에서 제시한 방법론을 이용하여 에테르의 다른 폭발한계 연구에 도움이 되기를 기대한다.

6. 결론

Ether 류에 대해 연소열과 양론계수를 이용하여 폭발하한계의 관계를 규명하고, 여러 예측 모델을 이용하여 수학적 및 통계적인 방법으로 폭발하한계 예측할 수 최적화된 추산식을 제시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Ether 류에 대해 연소열과 폭발하한계의 관계를 고찰한 결과 상관 관계가 있다.
- 2) 양론 계수와 폭발하한계의 관계는 다음과 같다.

$$LEL = 0.52 C_{st}$$

- 3) 연소열에 의한 폭발하한계 예측식은 다음과 같다.

$$LEL = 0.3143 + 4090.488 \left(\frac{1}{\Delta H_c} \right)$$

- 4) 에테르류의 연소열과 폭발하한계가 상관관계가 있으므로 다른 에테르류의 폭발하한계 예측은 보다 쉽게 접근할 수 있다.

참고문헌

1. E. Meyer, "Chemistry of Hazardous Materials", 2nd ed., Prentice-Hall, 1990.
2. F-Y. Hshieh, "Predicting Heats of Combustion and Lower Flammability Limits of Organosilicon Compounds", Fire and Materials, Vol. 23, pp.79~89, 1999.
3. 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.
4. NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases and Volatile Solids", NFPA 325M, National Fire Protection Association, 1991
5. D. Drysdale, "An Introduction to Fire Dynamics", John Wiley and Sons, 1985
6. J.C. Jones, "Reid Vapour Pressure as a Route to Calculating the Flash Points of Petroleum Fractions", J. of Fire Sciences, Vol. 16, No. 3, pp.222~227, 1998.
7. R.H. Perry and G.W. Green : "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 7th Edition, McGraw-Hill, New York, 1997.
8. D.R. Lide : "Handbook of Chemistry and Physics", 76th Edition, CRC Press, Boca Raton, 1995.
9. R.D. Cardozo, " Prediction of the Enthalpy of Combustion of Organic Compounds", AIChE Journal, Vol. 32, No. 2, pp.844~847, 1986.
10. B. Hanley, "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.
11. G.E.P. Box and N.R. Draper, "Empirical Model-Building and Response Surface", John-Wiley & Sons, Inc., 1987.
12. J.C. Park, D.M. Ha and M.G. Kim, "Modified Response Surface Methodology (MRSM) for Phase Equilibrium. - Theoretical Background", Korean J. of Chemical Engineering, Vol. 13, No. 2, pp. 115~122, 1996.
13. D.M. Ha, "Prediction of Temperature Dependence of Lower Explosive Limits for Paraffinic Hydrocarbons", Journal of Korean Institute of Industrial Safety, Vol. 15, No. 3, pp.71~77, 2000.