

용액론에 의한 가연성혼합용액의 폭발한계 예측

하동명
세명대학교 산업안전공학과

Prediction of Explosive Limits for Flammable Mixture Solution by Means of Solution Theory

Dong-Myeong Ha
Dept. of Industrial Safety Eng., Semyung Univ., Jecheon 390-711, Korea

1. 서론

공정상에서 화재 및 폭발위험을 최소화하기 위해서는 공정의 안전과 최적화 조작이 이루어져야 하는데, 우선 작업 조건하에서 취급물질의 연소특성치 파악이 필요하다. 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 안전성평가에 관한 관심은 더 정확한 자료뿐만 아니라 더 많은 성분에 대한 자료의 필요성을 증대시키고 있다. 여러 화재·폭발 특성치 가운데 폭발한계(explosive limits)는 가연성물질(가스 및 증기)을 다루는 공정 설계시 고려해야 할 중요한 변수로써, 발화원이 존재할 때 가연성가스와 공기가 혼합하여 일정 농도 범위내에서만 연소가 이루어지는 혼합범위를 말한다¹⁾.

혼합기체의 경우 폭발한계에 대한 연구는 어느 정도 이루어지고 있으나, 혼합액체의 경우 증기상이 아니고 액체상에서 폭발한계에 대한 예측 연구는 그렇지 못하다. 따라서 본 연구에서는 용액열역학(solution thermodynamics)²⁾의 개념을 이용하여 혼합액체에서의 폭발한계 예측 방법을 연구하고자 한다. 또한 여기서 제시한 방법론에 의해 가연성물질의 산화, 발화, 연소의 공정에 기초적인 자료로 사용되도록 하고, 혼합용제의 화재, 폭발특성치를 예측하는 방법으로 이용하는데 그 목적이 있다.

2. 용액론에 의한 혼합용액의 폭발한계 예측

가연성혼합기체의 폭발한계는 일반적으로 Le Chatelier법칙에 의해 계산할 수 있으며, 혼합기체의 폭발하한계와 상한계는 다음 식에 의해 계산된다.

$$LEL_m = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{LEL_i}} \quad (1)$$

가연성혼합가스의 온도 증가에 따른 폭발하한계와 상한계의 변화를 계산하기 위한 식은 다음과 같이 표현된다.

$$LEL_m(t) = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{LEL_i(t)}} \quad (2)$$

가연성혼합물이 증기상인 경우 Le Chatelier식을 그대로 사용하여 혼합기체의 폭발하한계와 상한계를 예측할 수 있으며, 또한 혼합물이 액상 상태에서도 폭발

한계의 예측이 가능하다.

혼합용액의 폭발한계를 예측하기 위해 먼저 혼합기체에 적용한 Le Chatelier 식을 이용한다. Le Chatelier식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{1}{L_M} = \sum_{i=0}^n \frac{y_i}{L_i} \quad (3)$$

식 (3)에 Dalton과 Raoult의 법칙을 적용하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{L_M} = \sum_{i=1}^n \frac{\frac{x_i p_i^s}{\sum x_i p_i^s}}{L_i} = \frac{\sum \frac{x_i p_i^s}{L_i}}{\sum x_i p_i^s} \quad (4)$$

식 (4)를 폭발한계가 온도의 함수로 표현하면 다음과 같고,

$$L_M(t) = \frac{\sum x_i p_i^s}{\sum \frac{x_i p_i^s}{L_i(t)}} \quad (5)$$

식 (5)를 3성분계로 전개하면 다음과 같다.

$$L_M(t) = \frac{x_1 p_1^s + x_2 p_2^s + x_3 p_3^s}{\frac{x_1 p_1^s}{L_1(t)} + \frac{x_2 p_2^s}{L_2(t)} + \frac{x_3 p_3^s}{L_3(t)}} \quad (6)$$

위 식들은 이상용액(ideal solution)이라고 가정했을 경우 예측할 수 있는 식이나, 비이상용액(non-ideal solution)인 경우는 활동도계수(activity coefficients)를 적용한 식을 사용해야 한다.

본 연구에서는 사용된 ethanol-toluene-ethylacetate계³⁾에 대한 기액평형자료(vapor-liquid equilibrium)가 없으므로 이상용액으로 가정하여 Dalton과 Raoult 식을 이용하여 계산하였다. 혼합용액의 폭발한계 계산에 필요한 순수물질의 자료를 Table 1에 나타내었고, 계산 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Antoine constants and explosive limits for pure substances

Properties Components	A	B	C	LEL (vol%)	UEL (vol%)
Toluene	6.95087	1342.31	219.187	1	7
Ethanol	8.11220	1592.864	226.184	3.3	24.5
Ethylacetate	7.10179	1244.951	217.881	3.1	16

추산값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 역시 통계학에서 많이 사용하는 A.A.P.E.(average absolute percent error)와 A.A.D.(average absolute deviation)을 사용하였다^{4,5)}.

$$A.A.P.E. = \sum \frac{\left| \frac{L_{est.} - L_{exp.}}{L_{exp.}} \right|}{N} \times 100 \quad (7)$$

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

여기서 $L_{est.}$ 는 추산식에 의해 추산된 폭발한계값이고, $L_{exp.}$ 는 문헌에 의한 폭발한계값이며, 그리고 N 은 자료수이다.

Table 2. Comparison of experimental and estimated lower explosive limits by using several correlations for ethanol(X1)-toluene(X2)-ethylacetate(X3) system

Mole fraction			LEL(vol%)	
X1	X2	X3	Exp.	Le Chatelier
1.000	0.000	0.000	3.28	3.28
0.000	1.000	0.000	1.27	1.27
0.000	0.000	1.000	2.18	2.18
0.110	0.220	0.670	1.88	2.12
0.111	0.359	0.530	1.76	2.03
0.111	0.501	0.388	1.64	1.91
0.208	0.156	0.636	2.04	2.21
0.210	0.288	0.502	1.87	2.13
0.211	0.422	0.367	1.78	2.03
0.393	0.196	0.411	2.06	2.31
0.393	0.396	0.208	1.83	2.17
0.662	0.165	0.173	2.33	2.60
A.A.P.E.			-	10.207
A.A.D.			-	0.192

Table 2에서 들 수 있듯이 문헌값과 추산값의 차이가 평균 0.192vol% 보이고 있다. 하나의 계를 적용하여 얻은 결과로 제시한 방법의 타당성을 논하기는 어려우나 계산 결과가 큰 차이를 보이지 않으므로 제시한 방법에 의해 혼합용액의 폭발한계 예측의 가능성을 보여주었다.

3. MRSM과 RSM 모델에 의한 3성분계 폭발한계 추산

본 연구에서는 제시한 혼합용액의 특성인 끓는점 및 인화점을 추산하는 식⁴⁾인 RSM 모델과 MRSM-1 모델을 사용하여 가연성혼합물질의 폭발한계를 예측할 수 있는지를 시도하여 기존의 추산 방법과 비교 검토하고자 한다.

폭발한계를 예측하기 위한 MRSM-1 모델은 다음과 같다.

$$LEL_m = L_1x_1 + L_2x_2 + L_3x_3 + A_{12}x_1x_2 + A_{13}x_1x_3 + A_{23}x_2x_3 + B_{12}x_1x_2(x_1 - x_2) + B_{13}x_1x_3(x_1 - x_3) + B_{23}x_2x_3(x_2 - x_3) \quad (9)$$

여기서 LEL_m 은 가연성혼합물의 폭발한계이고, L_1 , L_2 , 및 L_3 는 각 순수물질의 폭발한계이다.

또한 Table 3에서는 RSM 모델과 MRSM-1 모델에 의해 추산된 추산값과 문헌값의 차이의 정도인 A.A.D.를 비교하여 나타내었다. 이 표에서 Case I과 Case II로 구분하였는데, Case I은 Lewis 등의 자료를 이용하여 추산한 결과이고, Case II는 Lewis 등의 자료 가운데 혼합조성의 자료를 이용하고 순수성분의 폭발한계는 Sigma-Aldrich자료⁶⁾를 이용하여 추산하였다.

Table 3. Summary of A.A.D. of estimating lower explosive limits by RSM and MRSM-1 models for ethanol-toluene-ethylacetate system

Cases	Models	RSM Models							MRSM-1 Model
		AAD							
		1	2	3	4	5	6	7	
Case I *	A.A.D.	0.024	0.022	0.011	0.011	0.008	0.006	0.008	0.011
Case II **	A.A.D.	0.034	0.024	0.012	0.010	0.008	0.005	0.007	0.010

RSM 모델들과 MRSMS-1 모델을 이용하여 ethanol-toluene- ethylacetate계의 폭발한계를 추산한 결과, MRSMS-1 모델에 의해 추산된 추산값과 문헌값의 차이나, RSM모델들에 의한 추산값과 문헌값의 차이 정도가 비슷한 결과를 보이므로 본 연구에서는 일반적으로 널리 사용되는 MRSMS-1모델에 의해 폭발한계 추산을 시도하였다.

MRSMS-1 모델의 폭발한계 추산식은 다음과 같다.

$$LEL_m = 3.281x_1 + 1.269x_2 + 2.179x_3 - 1.9592x_1x_2 - 0.782x_1x_3 - 0.523x_2x_3 - 1.740x_1x_2(x_1 - x_2) - 0.458x_1x_3(x_1 - x_3) + 0.795x_2x_3(x_2 - x_3) \quad (10)$$

추산식에 의한 추산값과 문헌값을 비교한 결과 이상용액의 개념인 Dalton과 Raoult의 법칙 그리고 Chatelier의 법칙을 이용한 폭발한계 추산값과 문헌값의 차이 정도인 A.A.D.가 0.192 vol%로서 어느 정도 차이가 있음을 알 수 있다. 그러나 본 연구에서 제시한 MRSMS-1모델에 의한 추산값을 문헌값과 비교한 결과 A.A.D.가 0.010 vol%로서 이 방법론에 의해 혼합용액의 특성치인 끓는점 및 인화점 이외에 폭발한계의 추산도 가능함을 제시하였다.

본 연구에서 제시한 Le Chatelier의 법칙, RSM 모델 그리고 MRSMS-1 모델에 의한 폭발한계 연구뿐만 아니라 이외의 다른 식에 대한 연구도 계속 이루어져야 할 것으로 본다.

4. 결론

가연성 혼합용액의 폭발한계 대해 용액열역학 이론의 개념과 수학적 및 통계적 분석을 통하여 예측하였다. 또한 MRSMS-1모델과 RSM 모델들을 의한 폭발한계 추산값을 문헌값과 비교 검토하였다. 제시된 추산식을 이용하여 computer plotting에 의해 등폭발한계선을 도시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 용액론에 의한 가연성액체혼합물의 조성만으로도 폭발한계의 예측이 가능하다.
- 2) 가연성혼합용액의 폭발한계 예측은 RSM모델 및 MRSMS-1 모델에 의해 추산이 가능함을 보여 주고 있으며, ethanol-toluene-ethylacetate계에 대한 폭발한계 추산 모델인 MRSMS-1 모델은 다음과 같다.

$$LEL_m = 3.281x_1 + 1.269x_2 + 2.179x_3 - 1.9592x_1x_2 - 0.782x_1x_3 - 0.523x_2x_3 - 1.740x_1x_2(x_1 - x_2) - 0.458x_1x_3(x_1 - x_3) + 0.795x_2x_3(x_2 - x_3)$$

- 3) 제시한 추산식을 사용하여 computer plotting에 의해 3성분계 등폭발한계선 분포를 나타낼 수 있으므로 이 분포에 의해 여러 다른 조성에서의 폭발한계들도 시각적으로 쉽게 예측할 수 있다.

참 고 문 헌

1. 이수경, 하동명 : "최신 화공안전공학", 동화기술, 1997.
2. Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N. and de Azevedo E.D. : "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 2nd ed., Prentice-Hall, 1986.
3. Lewis, B. and von Elbe, G. : "Combustion, Flame and Explosion of Gases", 2nd ed., Academic Press, 1961.
4. 하동명, 김문갑 : 한국산업안전학회지, Vol. 12, No 3, pp. 76~82, 1997.
5. 하동명 : 한국산업안전학회지, Vol. 14, No 1, pp.93~100, 1999.
6. Lenga, R.E. and Votoupal, K.L. : "The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Volume I ~ III", Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc., 1993.