

액상 조성을 이용한 가연성 2성분 액체혼합물의 폭발한계

하동명, 이수경*

세명대학교 산업안전공학과, 서울산업대학교 안전공학과*

Explosive Limits of Flammable Binary Liquid Mixture by Using Liquid Phase Compositions

Dong-Myeong Ha and Su-Kyung Lee*

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

Dept. of Safety Eng., Seoul National Univ. of Technology, Seoul 139-743, Korea*

1. 서론

가연성물질은 연료, 용제, 원료, 중간제품, 완제품으로서 산업분야뿐만 아니라 가정에서도 반듯이 필요하다. 가연성물질을 수송, 저장, 처리할 때 안전한 취급 조건은 산업안전과 손실예방을 위해서 연구자들에게 큰 관심사이다.

화학공정 상에서 화재 및 폭발위험을 최소화, 즉 손실을 최소화하기 위해 공정의 안전과 최적화 조치가 이루어져야 한다. 따라서 공장을 건설하기 전에 안전성평가가 시행되고 있는데 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 설계 시 고려해야 할 중요한 변수로써, 발화원이 존재할 때 가연성가스(혹은 증기)와 공기가 혼합하여 일정 농도 범위 내에서만 연소가 이루어지는 혼합범위를 말한다¹⁾.

순수성분 및 혼합성분의 기체 조성에 대한 폭발한계의 이론적 및 실험적 연구는 어느 정도 이루어지고 있으나, 혼합액체의 경우 증기 상(phase)이 아니고 액체 상에서 폭발한계에 대한 예측 연구는 그렇지 못하다. 따라서 본 연구에서는 용액론(solution theory)²⁾의 개념을 이용하여 혼합용액에서의 폭발한계를 예측할 수 있는 방법을 제시하고자 한다.

여기서 제시한 방법론에 의해 가연성물질의 산화, 발화, 연소의 공정에 기초적인 자료로 사용되도록 하고, 혼합용제의 화재 및 폭발특성치를 예측하는 방법으로 사용하는데 목적이 있다.

2. 용액론에 의한 혼합용액의 폭발한계 예측

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

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

폭발한계는 적당한 온도 범위에서는 그리 중요하지 않으나, 폭넓은 온도범위로

부터의 자료를 비교할 때와 공정의 안전을 위해서는 온도 변화에 의한 폭발한계의 변화를 고려해야 한다. 따라서 식 (1)을 온도의존성을 고려하여 폭발한계를 예측할 수 있는 식을 표현하면 다음과 같다.

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

가연성혼합물이 증기상의 조성을 이용하는 경우 Le Chatelier식을 그대로 사용하여 혼합기체의 폭발한계를 예측할 수 있으며, 또한 혼합물이 액상의 조성(composition)을 이용하여도 폭발한계의 예측이 가능하다.

혼합용액의 조성을 이용하여 폭발한계를 예측하기 위해 식 (2)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

이상용액(ideal solution)이라고 가정했을 경우 식 (3)에 Dalton과 Raoult의 법칙을 적용하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

식 (4)를 다시 정리하면,

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

식 (5)를 2성분계로 전개하면 다음과 같다.

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

비이상용액(non-ideal solution)인 경우는 활동도계수(activity coefficients)를 적용한 식을 사용해야 한다.

$$L_M(t) = \frac{\sum \gamma x_i p_i^s}{\sum \frac{\gamma x_i p_i^s}{L_i(t)}} \quad (7)$$

식 (7)를 2성분계로 전개하면 다음과 같다.

$$L_M(t) = \frac{\gamma_1 x_1 p_1^s + \gamma_2 x_2 p_2^s}{\frac{\gamma_1 x_1 p_1^s}{L_1(t)} + \frac{\gamma_2 x_2 p_2^s}{L_2(t)}} \quad (8)$$

3. 폭발한계 이론값과 실험값의 비교

본 연구에서는 사용된 ethylacetate-toluene계³⁾에 대한 이상용액으로 가정하여 Dalton과 Raoult식을 이용하여 폭발한계를 계산하였고, 비이상용액의 개념을 도입하는 경우 기액평형자료(vapor-liquid equilibrium)의 활동도계수를 사용하여 폭발한계를 예측하였다. 먼저 폭발한계를 예측하기 위해 증기압은 Antoine식을 사용하였으며,

$$\log P^s = A - \frac{B}{t+C} \quad (9)$$

여기서 압력은 mmHg이고, 온도는 °C이며, A, B 그리고 C는 상수이다. 비이상용액인 경우 활동도계수는 van Laar식⁴⁾을 사용하였으며, 다음과 같다.

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(\frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \quad (10)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{A_{12} x_1}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \quad (11)$$

혼합용액의 폭발한계 계산에 필요한 순수물질의 자료^{4,5)}를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Antoine constants and explosive limits for pure substances

Properties Components	A	B	C	LEL (vol%)	UEL (vol%)
Ethylacetate	7.10179	1244.951	217.881	3.1	16
Toluene	6.95087	1342.31	219.187	1	7

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^{6,7)}.

$$A.A.P.E. = \sum \frac{|L_{est.} - L_{exp.}|}{L_{exp.}} \times 100 \quad (12)$$

$$A.A.D. = \sum \frac{|L_{est.} - L_{exp.}|}{N} \quad (13)$$

여기서 $L_{est.}$ 는 추산식에 의해 추산된 폭발한계값이고, $L_{exp.}$ 는 문헌에 의한 폭발한계값이며, 그리고 N은 자료수이다. Ethylacetate-toluene 계에 대해 예측식을 이용하여 계산한 값과 문헌값을 비교하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Comparison of experimental and estimated lower explosive limits by using several correlations for ethylacetate(X_1)-toluene(X_2) system

Mole fraction		LEL(vol%)		
X_1	X_2	Exp.	Ideal	Van Laar
1.000	0.000	2.18	2.18	2.18
0.856	0.144	1.90	2.11	2.10
0.709	0.291	1.81	2.02	2.02
0.561	0.439	1.66	1.92	1.92
0.411	0.589	1.54	1.79	1.80
0.207	0.793	1.34	1.58	1.59
0.000	1.000	1.27	1.27	1.27
A.A.P.E.		-	10.311	10.517
A.A.D.		-	0.167	0.169

Table 2에서 볼 수 있듯이 문헌값과 추산값의 차이에서 이상용액에 적용하였을 경우 평균 0.167vol% 보이고 있으며, 비이상용액에 적용한 경우는 0.169vol%로서 모두 문헌값과 거의 일치하였다. 이론값 계산에 있어서 L_i 의 영향이 큰 것으로 사료된다. 제시한 방법에 의해 혼합용액의 폭발한계 예측의 가능성을 보여주었다.

4. 결론

가연성 혼합액체에서 폭발한계 대해 용액열역학 이론의 도입, 수학적 및 통계적 분석을 통하여 예측하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 용액론에 의한 가연성액체혼합물의 조성만으로도 폭발한계의 예측이 가능하다.
- 2) 인화성용액의 특성을 예측하기 위해서 비이상용액 적용에 의한 이론값이 문헌값과 일치하는 경우가 많으나, 본 연구에서 적용한 인화성 용액은 이상용액의 적용에서 이론값이 문헌값과 보다 일치하고 있다.
- 3) 이론값 계산에 있어서 25°C의 폭발한계값에 크게 영향을 받으므로 정확한 폭발한계값의 사용이 필요하다.

참고문헌

1. 이수경, 하동명, "최신 화공안전공학", 동화기술(1997).
2. J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler and E. D. de Azevedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 2nd ed., Prentice-Hall (1986).
3. B. Lewis and G. von Elbe, "Combustion, Flame and Explosion of Gases", 2nd ed., Academic Press (1961).
4. J. Gmehling, U. Onken and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Vol. 1, Part 1~Part 7", Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen (DECHEMA) (1980).
5. 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).
6. 하동명, 이수경, 한국화재·소방학회지, Vol. 10, No. 3, 13(1996).
7. 하동명, 한국산업안전학회지, Vol. 14, No. 1, 93(1999).