

# 에칠아세테이트와 톨루엔 가연성액체 혼합용액의 폭발하한계

하동명 · 이수경\*

세명대학교 산업안전공학과 · \*서울산업대학교 안전공학과

## 1. 서론

가연성가스나 액체는 화학공업의 원료, 중간제품 그리고 완제품으로 화학공정의 광범위한 분야에서 사용되고 있을 뿐만 아니라, 가정에서도 널리 사용되고 있다. 이들 물질의 취급함에 있어 밸브의 조작실수, 배관접합부파손, 저장 및 수송의 부주의로 인해 주위에 공기와 혼합되면 화재 및 폭발이 발생할 수도 있고 유해물질이 유출되는 경우도 있다.

산업현장에서 화재 및 폭발위험을 최소화하기 위해서는 공정의 안전과 최적화 조치가 이루어져야 하는데, 우선 작업 조건하에서 취급물질의 연소특성치 파악이 필요하다. 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 말한다<sup>1)</sup>.

화재 및 폭발 위험의 견지에서 볼 때 가연성액체나 연료의 취급, 저장, 수송에 있어서 순수성분보다 액체혼합물의 연소 특성에 많은 연구가 필요하다. 순수성분 및 혼합성분의 기체 조성에 대한 폭발한계의 이론적 및 실험적 연구는 어느 정도 이루어지고 있으나, 혼합액체의 경우 증기상(vapor phase)이 아니고 액체상(liquid phase)에서 폭발한계에 대한 예측 연구는 그렇지 못하다. 따라서 본 연구에서는 액체혼합열역학(liquid mixture thermodynamics)<sup>2)</sup>의 개념을 이용하여 가연성혼합용액에서의 폭발하한계를 정량적으로 예측할 수 있는 방법을 제시하고자 한다.

## 2. 액체 혼합열역학에 의한 폭발한계

액체연료의 폭발한계는 주어진 온도에서 액체의 평형인 그때의 증기의 폭발한계를

근거로 이해하여야 한다. 일반적으로 가연성혼합기체의 폭발한계는 기상의 조성과 순수 물질의 폭발한계를 이용한 Le Chatelier법칙<sup>3)</sup>에 의해 계산할 수 있으며, 폭발하한계는 다음 식에 의해 계산된다.

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

화학공정에 있어 한정된 온도 범위에서 공정을 운전할 경우 폭발하한계의 온도의존성은 그다지 변화가 적으므로 그리 중요하지 않을 수 있으나, 고온의 공정 운전에 있어서는 안전을 위해 온도 변화에 따른 폭발하한계의 변화를 고려해야 한다. 따라서 식 (1)에 대해 온도의존성을 고려하면 폭발하한계 식은 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 폭발하한계를 예측할 수 있으나, 가연성혼합용액에서의 기상의 조성을 얻기 위해서는 기액평형(vapor-liquid equilibrium) 이론에 의해 액상의 조성을 이용하여야 하는 번거로움이 있다. 그러나 Dalton과 Raoult의 법칙을 조합하면 혼합물 액상의 조성(composition)을 이용하여도 폭발한계의 예측이 가능하다.

혼합용액의 기상 조성을 이용하여 폭발한계를 예측하는 경우에는 식 (2)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

가연성혼합용액이 이상용액(ideal solution)이라고 가정하였을 경우 식 (3)의 기상의 조성에 Dalton과 Raoult의 법칙을 적용하여 액상의 조성으로 전개하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

식 (4)를 다시 정리하면 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 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 하며, 폭발한계의 예측식은 다음과 같다.

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

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. 2성분계 혼합용액의 폭발한계의 예측값과 문헌값의 비교 고찰

본 연구에서는 가연성 2성분계인 ethylacetate-toluene계<sup>4)</sup>에 대해 이상용액으로 가정하여 Dalton과 Raoult식을 이용하여 폭발하한계를 계산하였고, 비이상용액의 개념을 도입하는 경우 기액평형자료(vapor-liquid equilibrium data)의 활동도계수를 사용하여 폭발하한계를 예측하였다. 먼저 폭발하한계를 예측하기 이용된 증기압은 Antoine식<sup>5)</sup>을

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 Laar식<sup>5)</sup>을 사용하였으며, 다음과 같다.

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

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

가연성 혼합용액의 폭발하한계 계산에 필요한 순수물질의 자료<sup>5,6)</sup>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<sup>7,8)</sup>.

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

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

여기서  $L_{est.}$ 는 추산식에 의해 추산된 폭발한계 값이고,  $L_{exp.}$ 는 문헌에 의한 폭발한계 값이며, 그리고  $N$ 은 자료 수이다.

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 문헌 값과 거의 일치하였다. 이론값 계산에 있어서 순수성분의 25°C에서의 폭발한계 값의 영향이 큰 것으로 사료된다. 제시한 방법에 의해 혼합용액의 폭발한계 예측의 가능성을 보여주었다.

앞으로 비이상용액의 개념을 이용하여 폭발한계를 예측하는 경우 다양한 활동도계수 식을 이용해야 할 것이다.

#### 4. 결론

2성분계 가연성혼합액체인 에칠아세테이트와 톨루엔의 폭발한계에 대해 액체혼합열역

학 이론의 도입, 수학적 및 통계적 분석을 통하여 예측한 예측값과 문헌값을 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 액체혼합열역학 이론에 의한 가연성액체혼합물의 액상의 조성을 이용하여 가연성혼합물의 폭발하한계의 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 약간 더 일치하므로 여러 혼합용액에 따라 이상용액의 개념과 비이상용액의 개념을 같이 사용할 수 있다고 본다.

3) 이론에 의해 예측된 혼합용제의 폭발하한계 값은 혼합물을 구성하는 순수물질의 25℃ 일 때 폭발하한계 값에 크게 영향을 받으므로 정확한 폭발하한계값의 사용이 필요하다.

## 참고문헌

1. E. Meyer, "Chemistry of Hazardous Materials", 2nd ed., Prentice-Hall, 1990.
2. J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler and E.D. de Azevedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 2nd ed., Prentice-Hall, 1986.
- 3 M.G. Zabetakis, G.S. Scott and G.W. Jones, "Limits of Flammability of Paraffin Hydrocarbons in Air", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 43, No. 9, pp. 2120~2124, 1951.
4. B. Lewis and G. von Elbe, "Combustion, Flame and Explosion of Gases", 2nd ed., Academic Press, 1961.
5. 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.
6. 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.
7. 하동명, 김문갑, "가연성 3성분계에 대한 인화점 예측", 한국산업안전학회지, Vol. 12, No. 3, pp. 76~82, 1997.
8. 하동명, "가연성물질의 폭발한계에 관한 연구 -알코올화합물의 폭발특성치 및 폭발한계의 온도의존성 예측-", 한국산업안전학회지, Vol. 14, No. 1, pp. 93~100, 1999.