

# 가연성물질의 폭발한계에 관한 연구 - 액상 조성에 의한 가연성 2성분 액체혼합물의 폭발한계 -

하 동 명

세명대학교 안전공학과

(2001. 7. 14. 접수 / 2001. 11. 20. 채택)

## A Study on Explosive Limits of Flammable Materials - Explosive Limits of Flammable Binary Liquid Mixture by Liquid Phase Compositions -

Dong-Myeong Ha

Dept. of Safety Engineering., Semyung University

(Received July 14, 2001 / Accepted November 20, 2001)

**Abstract :** Explosive limit is one of the major physical properties used to determine the fire and explosion hazards of the flammable substances. Explosive limits are used to classify flammable liquids according to their relative flammability. Such a classification is important for the safe handling of flammable liquids which constitute the solvent mixtures. Explosive limits of all compounds and solvent mixtures can be calculated with the appropriate use of the fundamental laws of Raoult, Dalton, Le Chatelier and activity coefficient models. In this paper, Raoult's law and van Laar equation(activity coefficient model) are shown to be applicable for the prediction of the explosive limits in the flammable ethylacetate-toluene system. The values calculated by the proposed equations were a good agreement with literature data within a few percent. From a given results, by the use of the proposed equations, it is possible to predict explosive limits of the other flammable mixtures. It is hoped eventually that this method will permit the estimation of the explosive properties of flammable mixtures with improved accuracy and the broader application for other flammable substances.

**Key Words :** explosive limit, flammable mixtures, fire and explosion hazards, ethylacetate-toluene system, Le Chatelier rule

### 1. 서 론

가연성물질은 연료, 용제, 원료, 중간제품, 완제품으로서 산업 분야뿐만 아니라 가정에서도 반드시 필요하다. 그러므로 가연성물질을 수송, 저장, 처리에 있어 안전한 취급 조건은 산업안전과 손실예방을 위해서 연구자들에게 큰 관심사이다.

공정 상에서 취급하는 가연성물질을 충전하거나 제거에 있어 밸브의 조작 실수, 배관접합부파손 등으로 인해 누출되어 주위에 공기와 혼합하여 가연성 혼합기체를 형성한 후 착화원에 의해 화재 및 폭

발이 발생할 수도 있으며, 또한 BLEVE, UVCE 등에 의해 유해물질이 유출되어 인명 손실이 발생할 수도 있다. 따라서 산업현장에서 화재 및 폭발의 위험을 최소화하기 위해서는 공정의 최적화 조치가 이루어져야 하며, 이를 위해 우선 작업 조건하에서 취급물질의 연소 특성치 파악이 필요하다.<sup>1)</sup>

방화 및 방폭에 관련되는 특성치로 MSDS(Material Safety Data Sheets)<sup>2)</sup>의 5번째 항목인 폭발한계(Explosion Limit), 인화점(Flash Point), 최소발화온도(Auto-ignition Temperature)가 있으며, 세계적으로 잘 알려진 물성치 데이터베이스인 미국화학공학회 DIPPR (Design Institute for Physical Property Data)<sup>3)</sup>의 환경,

hadm@venus.semyung.ac.kr(www.chollian.net/~hadm)

안전, 보건 특성치(Properties in the Environmental, Safety and Health Database)에서 화재 및 폭발과라미터(Fire and Explosion Parameters)로 공기 중에서의 폭발하한계와 상한계, 인화점, 최소발화온도, 연소열의 자료가 제시되고 있다. 특성치 가운데 폭발한계는 폭발 및 화재를 예방을 위해 반드시 알아야 할 가장 중요한 자료인데도 불구하고 이론적 접근의 어려움과 실험의 여러 제약성 때문에 그다지 연구가 되지 않고 있다.

가연성물질의 폭발 특성치 예측은 다양한 변수에 의해 영향을 받기 때문에, 즉 실험 조건에 따라 다른 결과가 나오므로 완전한 이론은 있을 수 없다. 따라서 이론을 근거로 실험 자료를 이용하여 경험적 변수를 보강한 후 어느 정도 예측이 가능한 경험식(Empirical Equation)을 사용하고 있다.

산업안전의 관점에서는 완전하지 않은 예측식을 사용하기보다는 실험에 의해 확인하는 것이 바람직하나, 부득이 하게 실험하기 어려운 가연성물질인 경우 예측식을 사용하여 안전을 확보할 수밖에 없다. 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 주는 것이다.

지금까지 가연성 순수성분 및 혼합성분의 기체 조성에 대한 폭발한계의 이론적 및 실험적 연구는 어느 정도 이루어지고 있으나, 혼합액체의 경우 증기 상이 아니고 액체 상에서 폭발한계에 대한 예측 연구는 그렇지 못하다. 따라서 본 연구에서는 액체혼합열역학(Liquid Mixture Thermodynamics)<sup>4)</sup>의 개념을 이용하여 가연성혼합용액에서의 액상 조성을 간단하게 이용하여 폭발한계를 예측할 수 있는 방법을 제시하고자 한다. 여기서 제시한 방법론은 가연성혼합용액의 산화, 발화, 연소의 공정에서의 안전 확보와 실험을 통해 얻고자 하는 다른 가연성 혼합물의 폭발 특성 연구에 도움을 주고자 하는데 목적이 있다.

## 2. 액체 혼합물의 폭발한계 및 혼합물의 MSDS

### 2.1. 액체 혼합물의 폭발한계

방향 및 방폭의 관점으로부터 가연성액체의 저장 및 취급 공정에서 다성분(Multicomponent) 액체 혼

합물의 연소 특성에 관한 관심은 더욱 필요로 하고 있다. 연소 특성치를 살펴보면, 폭발한계, 연소열, 양론농도(Stoichiometric Concentration), 인화점, 연소점, 최소자연발화점, 최소점화에너지, 최소산소농도 등을 들 수 있다. 여러 폭발 특성치 가운데 폭발한계의 연구는 재해 예방을 위해 무엇보다 중요한데도 불구하고, 실험의 여러 제약성 및 여러 변수의 영향으로 정확 결과를 얻기가 어려우며, 특히 순수 물질에 비해 혼합물질의 연구는 더욱 그러하다.

최근 실험에서조차 얻기 어려운 가연성 순수물질 및 혼합물의 폭발 특성 자료는 이론을 근거로 모델계산(Model Calculation)을 통해 얻고 있으며, 여기서 얻어진 자료를 이용하여 화재 및 폭발 예방에 적용하고 있다.

가연성 액체혼합기체의 폭발한계를 예측은 최근 Le Chatelier 법칙을 변형한 식이 제시되고 있으나, 일반적으로 Le Chatelier 법칙<sup>5)</sup>을 적용한다. 이 법칙을 적용하기 위해서는 혼합액체 위의 기상 조성을 알아야 혼합물의 폭발한계를 예측할 수 있다. 따라서 기상 조성을 알기 위해서 기액평형(Vapor-Liquid Equilibrium)<sup>4)</sup> 상태에서 용액열역학 개념인 Dalton과 Raoult의 법칙 그리고 활동도 계수(Activity Coefficients) 모델을 이용하여 기상 조성을 계산한 후 이 조성을 Le Chatelier법칙을 적용하여 폭발한계를 계산한다. 그러나 이런 방식에 의한 폭발한계 예측은 계산 상 복잡성을 지니고 있으므로, 혼합용액의 액상 조성을 사용하여 예측할 수 있는 방식을 제시하고자 한다.

### 2.2. 혼합물의 MSDS

화학산업 현장에서는 순수물질로 사용되는 경우보다 혼합물질을 사용하는 경우가 대부분이다. MSDS 제도는 화학물질을 안전하게 취급함으로써 사고를 예방에 목적이 있다. 이러한 목적을 달성하기 위해서 MSDS는 혼합물 자체의 위험성 실험을 거쳐 평가되고 이를 바탕으로 작성하는 것이 원칙이다. 그러나 현실적으로 취급하는 물질의 유해성, 안전성 등의 제약 때문에 종합적 실험을 거쳐 정확하게 평가 된 경우는 전세계적으로도 그리 많지 않으며, 우리나라도 이에 대한 연구 역시 마찬가지이다. 따라서 수많은 혼합용제를 사용하고 있는 화학산업 현장에서는 이들 각각의 인화성 혼합용제의 위험성을 판정하여 사고를 예방하기는 쉬운 일이 아니다.

따라서 실험에서 얻기 어려운 혼합물의 연소 특성 자료에 대해 성분 혼합물을 구성하는 각 순수물질의 자료를 이용하여 혼합물의 화재 및 폭발 위험성을 예측 평가하는 것은 MSDS를 작성하는 것도 하나의 방법이다.

혼합물의 MSDS 작성방법은 다음과 같다.

- 1) 혼합물 자체의 유해성 평가자료를 이용하는 방법
- 2) 성분물질 자료를 이용하여 혼합물의 특성을 작성하는 방법
- 3) 1)과 2)를 혼용하여 작성하는 방법
- 4) 유사한 혼합물을 하나의 MSDS로 작성하는 방법
  - ① 혼합물질로 된 제품의 구성성분이 같을 때
  - ② 각 성분의 함량 변화가 10% 이내일 것
  - ③ 비슷한 유해성을 가질 것

### 3. 용액론에 의한 혼합용액의 폭발한계 예측

가연성혼합물이 증기상의 조성을 이용하는 경우 Le Chatelier식을 그대로 사용하여 혼합기체의 폭발한계를 예측할 수 있으나, 가연성혼합용액에서의 기상 조성은 얻기 위해서는 액체혼합열역학 이론에 의해 액상의 조성을 이용하여야 하는 번거로움이 있다. 그러나 Dalton과 Raoult의 법칙을 조합하면 혼합물 액상의 조성을 이용하여도 폭발한계의 예측이 가능하다.

혼합용액의 액상 조성을 이용하여도 폭발한계의 예측을 위해 우선 Le Chatelier식을 이용해야 하는데, 식은 다음과 같다.

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

여기서,  $L_i$ 는 순수물질의 폭발한계이며,  $y_i$ 는  $i$ 성분의 조성이다.

폭발한계는 적당한 온도 범위에서는 변화 폭이 그다지 크지 않으므로 그리 중요하지 않으나, 화학 공정에서는 고온에서 공정이 이루어지는 경우가 많으므로 공정의 안전을 위해서는 온도 변화에 의한 폭발한계의 변화를 고려해야 한다.<sup>6)</sup> 따라서 식(1)에 대해 온도의존성을 고려하여 폭발한계를 예측할 수 있는 식을 표현하면 다음과 같다.

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

여기서,  $L_i(t)$ 는 온도  $t$ 에서 폭발한계이다.

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

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

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

이상용액이라고 가정했을 경우 식(3)에 Dalton과 Raoult의 법칙을 적용하여 기상의 조성을 나타내기 위하여 각 법칙을 부분압으로 정리하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$p_i = y_i P_t \quad (4)$$

$$p_i = x_i p_i^s \quad (5)$$

여기서,  $p_i$ 는  $i$ 성분의 부분압,  $P_t$ 는 전압,  $p_i^s$ 는  $i$ 성분의 증기압 그리고  $x_i$ 는  $i$ 성분의 액상조성이다.

식(4)와 식(5)을 조합하면 기체 상의 조성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$y_i = \frac{p_i}{P_t} = \frac{x_i p_i^s}{\sum x_i p_i^s} \quad (6)$$

식(6)을 식(3)의 기상 조성에 대입하면 다음과 같이 정리된다.

$$\frac{1}{L_M(t)} = \sum_{i=1}^n \frac{\frac{x_i p_i^s}{\sum x_i p_i^s}}{L_i(t)} = \frac{\sum x_i p_i^s}{\sum x_i p_i^s L_i(t)} \quad (7)$$

식(7)를 다시 정리하면,

$$L_M(t) = \frac{\sum x_i p_i^s}{\sum \frac{x_i p_i^s}{L_i(t)}} \quad (8)$$

식(8)를 2성분계로 전개하면 다음과 같다.

$$L_M(t) = \frac{x_1 p_1^s + x_2 p_2^s}{\frac{x_1 p_1^s}{L_1(t)} + \frac{x_2 p_2^s}{L_2(t)}} \quad (9)$$

이상과 같이 액체혼합열역학 이론을 도입하면 혼합물의 액상 조성을 그대로 사용하여 폭발한계를 예측할 수 있는 식으로 전개될 수 있다. 위 식들은 이상용액이라고 가정했을 경우 액상의 조성, 폭발한계의 온도의존식 그리고 증기압을 이용하여 폭발한계를 예측할 수 있으며, 비이상용액(Non-ideal Solution)인 경우는 활동도계수를 사용하여야 한다.

활동도계수( $\gamma_i$ )를 사용하는 경우 식(8)은 다음과 같이 수정된다.

$$L_M(t) = \frac{\sum \gamma_i x_i p_i^s}{\sum \frac{\gamma_i x_i p_i^s}{L_i(t)}} \quad (10)$$

식(10)을 역시 2성분계로 전개하면 다음과 같다.

$$L_M(t) = \frac{\gamma_1 x_1 p_1^s + \gamma_2 x_2 p_2^s}{\frac{\gamma_1 x_1 p_1^s}{L_1(t)} + \frac{\gamma_2 x_2 p_2^s}{L_2(t)}} \quad (11)$$

이 식에서 활동도계수는 van Laar, Wilson, NRTL, ASGO, UNIQUAC, UNIFAC 등에 의해서 계산할 수 있다.<sup>7)</sup>

본 연구에서 사용된 실험 자료인 Ethylacetate-toluene계<sup>8)</sup>는 기액평형자료가 있으므로 비이상용액으로 가정하여 활동도계수 계산식인 van Laar식을 사용하여 혼합용액의 폭발한계를 예측하였다.

#### 4. 폭발한계 이론값과 실험값의 비교

본 연구에서 사용된 Ethylacetate-toluene계에 대하여 이상용액으로 가정한 경우 Dalton과 Raoult식을 이용하여 폭발한계를 계산하였고, 비이상용액의 개념을 도입하는 경우 기액평형자료의 활동도계수를 사용하여 폭발한계를 예측하였다. 또한 폭발한계를 예측에 필요한 증기압은 Antoine식<sup>4)</sup>을 사용하였으며,

$$\log P^s = A - \frac{B}{t+C} \quad (12)$$

여기서,  $P^s$ 는 순수물질의 증기압[mmHg]이고, 온도

Table 1. Antoine constants and explosive limits for pure substances

Components \ Properties	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

는  $t$ 는 온도[°C]이며, A, B 그리고 C는 상수이다.

비이상용액인 경우 활동도계수는 van Laar식을 사용하였으며, 다음과 같다.

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left( \frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \quad (13)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left( \frac{A_{12} x_1}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \quad (14)$$

여기서,  $\gamma_1$ 과  $\gamma_2$ 는 각 성분의 활동도계수이며,  $A_{12}$ 와  $A_{21}$ 는 van Laar상수이다.

혼합용액의 폭발한계 계산에 필요한 순수물질의 Antoine 상수<sup>9)</sup>와 폭발한계<sup>10)</sup>를 Table 1에 나타내었다.

활동도계수를 계산하기 위한 기액평형자료에서 van Laar 상수<sup>9)</sup>  $A_{12}=0.148$ ,  $A_{21}=0.3369$ 를 사용하였다.

본연구에서 제시한 이론식에 의한 예측값과 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>11,12)</sup>

$$A.A.P.E. = \sum \frac{\left| \frac{L_{est.} - L_{exp.}}{L_{exp.}} \right|}{N} \times 100 \quad (15)$$

$$A.A.D. = \sum \frac{|L_{est.} - L_{exp.}|}{N} \quad (16)$$

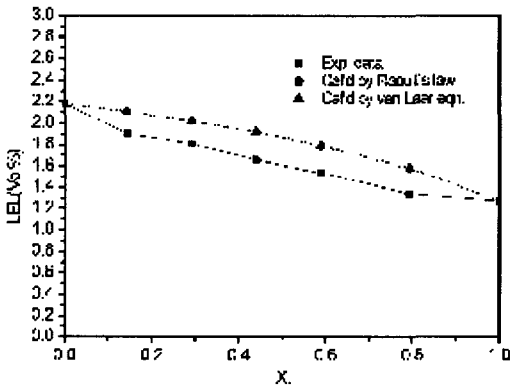
여기서  $L_{est}$ 는 추산식에 의해 추산된 폭발한계값이고,  $L_{exp}$ 는 문헌에 의한 폭발한계값이며, 그리고 N은 자료수이다.

Ethylacetate-toluene 계에 대해 본 연구에서 제시한 예측식에 의한 예측값과 문헌값을 비교하여 Table 2과 나타내었으며, 예측값 들과 문헌값의 차이 정도를 쉽게 고찰하기 위해 Fig. 1에 나타내었다.

Table 2와 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 문헌값과 추산값의 차이에서 이상용액에 적용하였을 경우 평균

**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



**Fig. 1.** Comparison of lower explosion limits of experimental and predicted of toluene( $X_1$ )-ethylacetate( $X_2$ ) system

0.167vol% 보이고 있으며, 비이상용액에 적용한 경우는 0.169vol%로서 모두 문헌값과 거의 일치하였다. 가연성혼합용액의 폭발한계 예측을 위해 도입한 예측식에 의한 계산 결과는  $L_i(t)$ 의 계산에 이용된 25°C의 순수물질의 폭발한계 값에 강하게 의존한다. 따라서 순수물질의 폭발한계 값의 정확한 선정이 필요하다. 또한 증기압 계산식인 Antoine식의 사용에 있어서 적용온도 범위를 벗어난 범위에서 얻어진 실험 자료인 경우 역시 계산 결과에 약간의 영향이 있는 것으로 사료된다.

본 연구에서 하나의 2성분계 인화성혼합용액의 폭발한계 실험 자료를 이용하여 얻은 결과로 혼합용액의 폭발한계 예측의 타당성을 충분히 검증될 수 없다고 판단되나, 본 연구의 결과로 보아 실험자료의 신뢰성 평가가 가능해 집에 따라 산업 현장에

서 많이 사용되고 있는 다른 혼합용제의 위험성 평가가 가능해졌다.

가연성물질의 화재 및 폭발 위험성평가는 이론만으로 완전한 예측을 하기는 불가능하므로, 실험을 병행해야만 보다 정량적 예측이 가능하나, 실험이 불가능할 경우 이론을 근거로 한 경험식에 의해서도 어느 정도 예측이 가능하고 할 수 있다. 최근 여러 문헌들을 종합해 보면 실험의 여러 가지 제약, 즉 시간, 경비, 유해성, 환경문제 등으로 이론적 연구에 많은 비중을 두고 있는 것을 볼 수 있다. 따라서 산업안전 및 손실예방을 위해 가연성물질의 위험성평가에 관해 기존의 이론은 물론 새로운 이론 연구를 더욱 발전시켜 나가야 할 것이다.

## 5. 결론

가연성혼합용제의 폭발한계 예측을 위해 Raoult의 법칙, Dalton의 법칙, Le Chatelier 법칙 그리고 액체혼합열역학 이론을 근거로 수학적 및 통계적 분석을 통해 기체 상의 조성이 아니고 액체 상의 조성을 이용하여 혼합용제의 폭발한계를 쉽게 예측할 수 있는 식을 제시하였다. 제시한 예측식에 의한 예측값을 실험값과 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 가연성 액체혼합물을 이상용액의 개념을 도입하여 폭발한계를 추산한 결과 실험값과 추산값의 차이는 0.167Vol%이며, 비이상용액의 개념을 도입한 경우는 실험값과 추산값의 차이는 0.169Vol%이다.
- 2) 인화성용액의 특성을 예측에 있어 비이상용액 개념을 적용한 예측값이 문헌값과 일치하는 경우가 많으나, 본 연구에서 사용된 Ethylacetate-toluene계 경우 큰 차이는 없지만 이 상용액 개념에 의한 예측값이 문헌값과 약간 일치하였다.
- 3) 가연성액체혼합용액에 있어 액상 조성으로도 폭발한계의 예측이 가능하다.
- 4) 예측 식에 의한 예측값 계산에 있어서 25°C의 폭발한계값에 크게 영향을 받으므로 정확한 폭발한계값의 사용이 필요하다.
- 5) 가연성물질의 화재 및 폭발 위험성평가는 이론만으로 완전한 예측을 하기는 불가능하므로, 실험을 병행해야만 보다 정량적 예측이 가능하나, 실험이 불가능한 경우 이론을 근거로 한 경험식에 의해서도 예측이 가능해졌다.

참고문헌

- 1) S. K. Lee and D. M. Ha, "Newest Chemical Engineering Safety Engineering," Donghwagisul Press, Seoul, 1997.
- 2) E. Meyer, "Chemistry of Hazardous Materials," 2nd ed., Prentice-Hall, 1990.
- 3) A. A. Kline, 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.
- 4) J. M. Smith. and H. C. Van Ness, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics," 4th ed., McGraw-Hill, 1987.
- 5) D. Drysdale, "An Introduction to Fire Dynamics," John Wiley and Sons, 1985.
- 6) D. M. Ha, "Prediction of Temperature Dependence of Lower Explosive Limits for Paraffinic Hydrocarbons," J. of the Korean Institute for Industrial Safety, Vol. 15, No. 3, pp. 71~77, 2000.
- 7) J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler and E. D. de Azevedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria" 2nd ed., Prentice-Hall, 1986.
- 8) B. Lewis and G. von Elbe, "Combustion, Flame and Explosion of Gases," 2nd ed., Academic Press, 1961.
- 9) 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.
- 10) 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.
- 11) D. M. Ha and M. G. Kim, "Prediction of Flash Points for the Flammable Ternary System," J. of the Korean Institute for Industrial Safety, Vol. 12, No. 3, pp. 76~82, 1997.
- 12) D. M. Ha, "A Study on Explosive Limits of Flammable Materials - Prediction of Explosive Properties and Temperature Dependence of Explosive Limits for n-Alcohols-," J. of the Korean Institute for Industrial Safety Vol. 14, No. 1, pp. 93~100, 1999.