



용액열역학에 의한 2성분계 혼합물의 폭발하한계 예측

†하동명 · 이성진

†세명대학교 보건안전공학과 · 세명대학교 임상병리학과
(2009년 7월 24일 접수, 2009년 10월 27일 수정, 2009년 10월 30일 채택)

Prediction of Lower Explosion Limits of Binary Liquid Mixtures by Means of Solution Thermodynamics

†Dong Myeong Ha · Sung Jin Lee

†Dept. of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University
Department of Clinical Laboratory Science, Semyung University
(Received 24. July. 2009, Revised 27. October. 2009, Accepted 30. October. 2009)

요 약

혼합물의 폭발하한계는 Raoult의 법칙, Dalton의 법칙, Le Chatelier 법칙 그리고 활동도계수 모델식을 이용하여 예측될 수 있다. 본 연구에서는 ethylacetate-ethanol 계와 ethanol+toluene 계의 폭발하한계를 예측하기 위해 Raoult의 법칙 그리고 활동도계수 모델식인 van Laar 식과 Wilson 식을 이용하였다. 계산값과 문헌값을 비교한 결과, Raoult의 법칙에 의한 계산값이 활동도 모델식에 의한 계산값 보다 모사성이 뛰어난 것을 확인하였다.

Abstract - Low explosion limits of flammable liquid 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, van Laar equation and Wilson equation are shown to be applicable for the prediction of the lower explosion limits for ethylacetate+ethanol and ethanol+toluene systems. The calculated values based on Raoult's law were found to be better than those based on van Laar and Wilson equations.

Key words : lower explosion limit, ethylacetate+ethanol system, ethanol+toluene system, le chatelier rule, activity coefficient model

1. 서 론

방화 및 방폭과 관련된 특성치를 살펴보면, MSDS (Material Safety Data Sheets)[1]의 5번째 항목인 폭발 화제시대처방법(Fire-fighting Measures)에서 제시된 폭발하한계(Explosion Limit), 인화점(Flash Point), 최소발화온도(Auto-ignition Temperature)가 있으며, 세계적으로 잘 알려진 물성치 데이터베이스인 미국 화학공학회 DIPPR(Design Institute for Physical Property Data)[2]의 환경, 안전, 보건 특성치(Properties in

the Environmental, Safety and Health Database)에서 제시된 폭발하한계, 폭발상한계, 인화점, 최소발화 온도, 연소열 등이 있다. 그러나 MSDS와 DIPPR에서 제시한 자료는 순수물질에 대한 자료로서 혼합 물질을 취급하는 공정에서는 한계를 지니고 있다. 최근 혼합물에 대한 위험성을 인식하여 이에 대한 이론 및 실험적 연구가 진행 되고 있으나, 이론적 해석의 어려움과 실험에 따른 환경 및 독성 등의 제약성 때문에 연구가 활성화되지 않고 있다.

가연성혼합물질의 폭발 한계 연구로는 Le Chatelier[3]가 처음 예측식을 제시하였으며, Liekhus 등[4]은 Le Chatelier 법칙을 수정하여 혼합물의 폭발하한계를 연구하였으며, Ha[5]는 용액열역학 이론을 도입하여

†주저자:hadm@semyung.ac.kr

van Laar식을 사용하여 2성분계 폭발하한계를 연구한 바가 있다. 최근 Vidal 등[6]은 단일화염온도를 계산하여 폭발하한계의 예측식을 제시하였고, Ha[7]는 가연성혼합기체의 폭발하한계에 대해 혼합물질을 구성하는 각 순수물질의 연소열과 혼합가스를 구성하는 각 조성을 이용하여 폭발하한계 예측식을 제시하였다.

산업안전의 관점에서는 완전하지 않은 예측식을 사용하기보다는 실험에 의해 확인하는 것이 바람직하나, 실험하기 어려운 가연성물질인 경우 예측식을 사용하여 특성치를 확보할 수밖에 없다. 따라서 경험식을 사용하는 것은, 실험에 소요되는 시간, 노력 및 경비를 줄일 수 있으며, 또한 상황에 따라 제한된 실험을 할 수밖에 없을 때 실험에서 얻어진 측정값의 신뢰성 평가에 도움을 준다.

지금까지 혼합물질의 폭발하한계 연구는 액체 조성을 용액열역학 개념을 도입하여 기체 조성을 계산한 이론적 연구가 진행되고 있으나, 액체상의 조성을 이용한 폭발하한계에 대한 예측 연구와 실험 자료는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 액체혼합열역학(Solution Thermodynamics)[8]의 개념을 이용하여 ethylacetate+ethanol 계와 ethanol+toluene 계에 대해 액상 조성을 이용하여 폭발하한계를 예측하였으며, 가연성혼합물의 폭발하한계 자료가 없는 혼합물에 대해 본 연구에서 제시한 방법론을 이용하여 폭발하한계 예측에 도움을 주고자 한다.

II. 용액론에 의한 혼합용액의 폭발하한계 예측 이론

가연성 혼합물의 증기 조성을 이용하는 경우 Le Chatelier식을 그대로 사용하여 혼합 기체의 폭발하한계를 예측할 수 있으나, 가연성 혼합용액에서의 기상 조성을 얻기 위해서는 액체혼합열역학 이론에 의해 액상의 조성을 이용해야 하는 어려움이 있다. 그러나 Dalton과 Raoult의 법칙[8,9]을 조합하면 혼합물 액상의 조성을 이용해도 폭발하한계의 예측이 가능하다.

혼합용액의 액상 조성을 이용할 때 폭발하한계의 예측을 위해 우선 Le Chatelier식을 이용하며, 그 식은 다음과 같다.

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

여기서 L_i 는 순수물질의 폭발하한계이며, y_i 는 i 성분의 조성이다.

폭발하한계는 낮은 온도 범위에서는 변화 폭이 크지 않으므로 그렇게 중요하지 않으나, 화학공정은 고온에서 조작이 이루어지는 경우가 많으므로 공정 안전을 위해서 온도 변화에 따른 폭발하한계의 변화를 고려해야 한다. 따라서 식 (1)에 대해 온도의존성을 고려하여 폭발하한계를 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 폭발하한계이다.

가연성혼합물이 증기상의 조성을 이용하는 경우 Le Chatelier식을 그대로 사용하여 혼합기체의 폭발하한계를 예측할 수 있으며, 또한 혼합물이 액상의 조성을 이용해도 폭발하한계의 예측이 가능하다.

혼합용액의 조성을 이용하여 폭발하한계를 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 Dalton과 Raoult의 법칙을 적용하면 부분압은 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 기체상의 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.

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

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)을 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[10].

활동도계수(γ_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 식과 Wilson 식에 의해 계산될 수 있다[10].

본 연구에서 ethylacetate+ethanol 계와 ethanol+toluene 계[11]는 기액평형자료가 있으므로 비이상용액으로 가정하여 활동도계수 모델식인 van Laar 식과 Wilson 식을 사용하여 혼합용액의 폭발한계를 예측하였다.

III. 폭발한계 이론값과 실험값의 비교

본 연구에서 사용된 ethylacetate+ethanol계와 ethanol+toluene 계[12]에 대하여 이상용액으로 가정할 경우 Dalton과 Raoult의 법칙을 이용하여 폭발한계를 계산하였고, 비이상용액의 개념을 도입하는 경우 기액평형자료의 활동도계수를 사용하여 폭발한계를 예측하였다. 또한 폭발한계 예측에 필요한 증기압은 다음과 같은 Antoine식[11]을 사용하였다.

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

여기서 P^s 는 순수물질의 증기압[mmHg]이고, 온도는 t 는 온도[°C]이며, A, B 그리고 C는 상수이다.

비이상용액인 경우 활동도계수는 van Laar식과 Wilson식을 사용하였으며, 다음과 같다.

van Laar equation :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= A_{12} \left(\frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \\ \ln \gamma_2 &= A_{21} \left(\frac{A_{12} x_1}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \end{aligned} \quad (13)$$

여기서 γ_1 과 γ_2 는 각 성분의 활동도계수이며, A_{12} 와 A_{21} 는 van Laar 상수이다.

Wilson equation :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -\ln(x_1 + A_{12} x_2) + x_2 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21} x_1 + x_2} \right) \\ \ln \gamma_2 &= -\ln(x_2 + A_{21} x_1) + x_1 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21} x_1 + x_2} \right) \end{aligned} \quad (14)$$

여기서, Λ 는 다음과 같다.

$$A_{ij} = \frac{v_j}{v_i} e^{-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}} \quad (15)$$

또한 A_{12} , A_{21} 은 아래와 같이 정의한다.

$$A_{12} = \lambda_{12} - \lambda_{11}, \quad A_{21} = \lambda_{21} - \lambda_{22} \quad (\text{cal/mol}) \quad (16)$$

Table 1. Antoine constants and explosive limits for pure substances.

| Components | Properties | A | B | C | LEL(vol%) | UEL(vol%) |
|--------------|------------|---------|----------|---------|-----------|-----------|
| Ethanol | | 8.11220 | 1244.951 | 226.184 | 3.28 | 19 |
| Toluene | | 6.95087 | 1342.310 | 219.187 | 1.27 | 7 |
| Ethylacetate | | 7.10179 | 1592.864 | 217.881 | 2.18 | 16 |

Table 2. Parameters of the van Laar equation for the binary systems.

| Systems | Properties | A ₁₂ | A ₂₁ |
|----------------------|------------|-----------------|-----------------|
| Ethylacetate+ethanol | | 0.8544 | 0.8512 |
| Ethanol+toluene | | 2.0355 | 1.5564 |

Table 3. Parameters of the Wilson equation for the binary systems.

| Systems | Properties | A ₁₂ | A ₂₁ |
|----------------------|------------|-----------------|-----------------|
| Ethylacetate+ethanol | | -15.6075 | 680.0955 |
| Ethanol+toluene | | 1772.9967 | 132.4691 |

Table 4. Comparison of reference and estimated lower explosion limits by using several correlations for ethylacetate(X₁)+ethanol(X₂) system.

| Mole fraction | | LEL(vol%) | | | |
|----------------|----------------|-----------|--------|----------|--------|
| X ₁ | X ₂ | Exp. | Raoult | van Laar | Wilson |
| 1.000 | 0.000 | 2.18 | - | - | - |
| 0.926 | 0.074 | 2.22 | 2.22 | 2.25 | 2.26 |
| 0.793 | 0.207 | 2.31 | 2.29 | 2.35 | 2.36 |
| 0.611 | 0.389 | 2.45 | 2.41 | 2.45 | 2.45 |
| 0.343 | 0.657 | 2.80 | 2.67 | 2.60 | 2.59 |
| 0.148 | 0.852 | 3.10 | 2.96 | 2.80 | 2.78 |
| 0.000 | 1.000 | 3.28 | - | - | - |
| A.A.D. | | - | 0.07 | 0.11 | 0.12 |

혼합용액의 폭발하한계 계산에 필요한 순수물질의 Antoine 상수[11]와 폭발하한계[13]를 Table 1에 나타내었다.

활동도계수를 계산하기 위한 van Laar 상수 및 Wilson 상수[11]는 Table 2와 3에 나타내었다.

본 연구에서 제시한 이론식에 의한 예측값과 문헌값의 차이 정도를 알기 위해 통계학에서 많이 사용하는 A.A.D.(average absolute deviation)을 사용하였다[14.15].

$$A.A.D. = \sum \frac{|L_{est.} - L_{exp.}|}{N} \quad (17)$$

여기서 L_{est.}는 추산식에 폭발하한계, L_{exp.}는 문헌에 의한 폭발하한계, 그리고 N은 자료수이다.

Ethylacetate+ethanol 계에 대해 예측식을 이용하여 계산한 값과 문헌값[10]을 비교하여 Table 4와 Fig. 1에 나타내었다.

Table 4에서 문헌값과 계산값의 차이(A.A.D.)를 보면, Raoult의 법칙을 적용한 경우 평균 0.07 vol%, van laar 식을 이용한 경우 0.11 vol%, Wilson 식을 적용한 경우 0.12 vol% 로서 모두 문헌값과 거의 일치하였다. 이론값 계산에 있어서 각 순수물질의 폭발하한계 값의 영향을 받으므로 정확한 폭발하한계 자료의 적용이 필요할 것으로 판단된다.

Ethanol+toluene 계에 대해 본 연구에서 제시한 예측식에 의한 계산값과 문헌값을 비교하여 Table 5에 제시하였으며, 예측값과 문헌값의 차이 정도를 쉽게 고찰하기 위해 Fig. 2에 나타내었다.

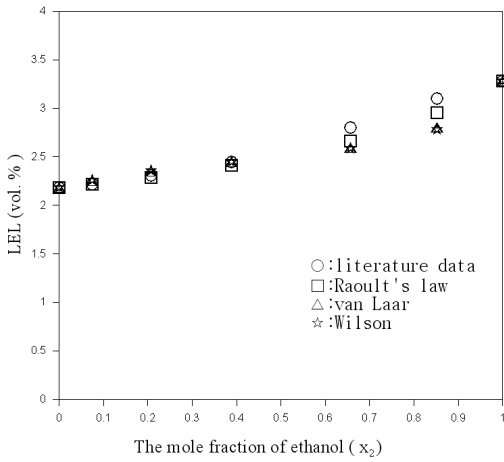


Fig. 1. Comparison of reference and estimated lower explosion limits of ethylacetate (X₁)+ethanol(X₂) system.

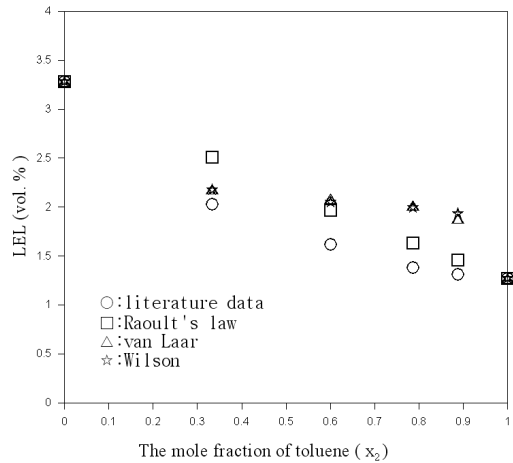


Fig. 2. Comparison of reference and estimated lower explosion limits of ethanol (X₁)+toluene(X₂) system.

Table 5. Comparison of reference and estimated lower explosion limits by using several correlations for ethanol(X₁)+toluene(X₂) system

| Mole fraction | | LEL(vol%) | | | |
|----------------|----------------|-----------|--------|----------|--------|
| X ₁ | X ₂ | Exp. | Raoult | van Laar | Wilson |
| 1.000 | 0.000 | 3.28 | - | - | - |
| 0.667 | 0.333 | 2.03 | 2.51 | 2.18 | 2.17 |
| 0.400 | 0.600 | 1.62 | 1.97 | 2.09 | 2.04 |
| 0.214 | 0.786 | 1.38 | 1.63 | 2.02 | 1.99 |
| 0.113 | 0.887 | 1.31 | 1.46 | 1.88 | 1.94 |
| 0.000 | 1.000 | 1.27 | - | - | - |
| A.A.D. | | - | 0.31 | 0.46 | 0.45 |

Table 5에서 알 수 있듯이 Raoult의 법칙을 적용했을 경우 평균 0.31 vol% 보이고 있으며, van laar 식을 이용한 경우 0.46 vol%, Wilson 식을 적용한 경우 0.45 vol% 로서 모두 문헌값에 근사하였다. 그러나 가연성혼합용액의 폭발하한계 예측을 위해 도입한 예측식에 의한 계산 결과는 $L_L(t)$ 의 계산에 이용된 25°C의 순수물질의 폭발하한계 값에도 의존하므로 이에 대한 연구가 필요하다

과거 연구[5]에서는 하나의 2성분계에 대해 Raoult의 법칙과 van Laar식을 이용하여 폭발하한계를 예측하여 타당성을 입증하였으며, 본 연구에서는 두 개의 2성분계에 대해 Raoult의 법칙과 van Laar식 및 Wilson식을 사용하여 폭발하한계를 예측한 결과, 그 타당성이 입증되었다. 따라서 혼합물의 폭발하한계에

대한 실험 자료의 신뢰성 평가는 가능해졌으며, 산업 현장에서 많이 사용되고 있는 다른 혼합용제의 위험성 평가도 가능하다.

최근 여러 문헌[4,6,7]들을 종합해 보면 실험의 여러 가지 제약, 즉 시간, 경비, 유해성, 환경문제 등으로 이론적 연구에 많은 비중을 두고 있는 것을 볼 수 있다. 그러므로 본 연구에서 제시한 방법론을 이용하여 가연성물질의 위험성 평가에 대한 새로운 이론 연구에 기반이 될 수 있다.

IV. 결론

본 연구에서는 가연성 혼합용제의 폭발하한계 예측을 위해 액체혼합열역학 이론을 근거로 기체상

조성이 아닌 액체상 조성을 이용하여 폭발하한계를 예측할 수 있는 방법론을 제시하였으며, 제시한 방법론에 의한 예측값을 문헌값과 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Ethylacetate+ethanol 계는 Raoult의 법칙을 적용한 경우 평균 0.07 vol%, van Laar 식을 적용한 경우 0.11 vol%, Wilson 식을 적용한 경우 0.12 vol%로서 모두 문헌값과 거의 일치하였다.
- 2) Ethanol+toluene 계는 Raoult의 법칙을 적용한 경우 평균 0.31 vol%, van Laar 식을 적용한 경우 0.46 vol%, Wilson 식을 적용한 경우 0.45 vol%로서 모두 문헌값에 근사하였다.
- 3) 가연성 액체혼합용액에 있어서 액상 조성을 이용한 폭발하한계 예측이 가능하며, 예측식에 의한 계산에 있어서 25℃의 폭발하한계 값에 영향을 받고 있다.
- 4) 액상 조성을 이용하여 폭발하한계의 예측이 가능하고, 다른 혼합물의 폭발하한계 예측에 도움을 줄 수 있다.

참고문헌

- [1] Meyer, E. , "Chemistry of Hazardous Materials", 2nd ed., Prentice-Hall, 1990.
- [2] Kline, A.A. et al., "An Overview of Compiling, Critically Evaluating, and Delivering Reliable Physical Property Data from AIChE DIPPR Project 911 and 912", Fluid Phase Equilibria, 150-151, 421-428, (1998)
- [3] Le Chatelier, H, " Estimation of Firedamp by Flammability Limits"; Ann. Mines, 19, Ser. 8, 3888-395, (1891)
- [4] Liekhus, K.L. et al., "Flammability Gas Mixture Containing Volatile Organic Compounds and Hydrogen" J. of Loss Prevention in the Process Industries, 13, 377-384, (2000)
- [5] Ha, D.M., "A Study on Explosive Limits of Flammable Materials - Explosive Limits of Flammable Binary Liquid Mixture by Liquid Phase Compositions-", J. of the Korean Institute for Industrial Safety, 16(4), 103-108, (2001)
- [6] Vidal, M., W. Wong. W.J. Rogers and M.S. Mannan, " Evaluation of Flammability Limit of Fuel-air-diluent mixtures using Calculation Flame Temperatures", J. of Hazardous Materials, 130, 21-27, (2006)
- [7] Ha, D.M., "Prediction of Explosion Limit of Flammable Mixture by Using the Heat of Combustion", J. of the Korean Institute of Gas, 10(1), 19-25, (2006)
- [8] Smith. J.M. and H.C. Van Ness, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 4th ed., McGraw-Hill, (1987)
- [9] Drysdale, D., "An Introduction to Fire Dynamics", John Wiley and Sons, (1985)
- [10] Prausnitz, J.M., R.N. Lichtenthaler and E.D. de Azevedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 2nd ed., Prentice-Hall, (1986)
- [11] Gmehling, J., U. Onken and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Vol. 1, Part 1-Part 7", Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen(DECHEMA), (1980)
- [12] Lewis B. and G. von Elbe, "Combustion, Flame and Explosion of Gases", 2nd ed., Academic Press, (1961)
- [13] NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile solids", NFPA 325M, (1991).
- [14] Ha, D.M., "Prediction of Explosion Limits Using Normal Boiling Points and Flash Points of Alcohols Based on a Solution Theory", J. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng., 19(4), 26-31, (2005)
- [15] Ha, D.M., "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 of Gas, 10(1), 19-25, (2006)