

# 인화성액체의 폭발위험장소 설정을 위한 증발을 추정 모델 연구

정용재 · 이창준<sup>†</sup>

부경대학교 안전공학과  
(2018. 7. 5. 접수 / 2018. 8. 6. 채택)

## A Study on the Estimation Model of Liquid Evaporation Rate for Classification of Flammable Liquid Explosion Hazardous Area

Yong Jae Jung · Chang Jun Lee<sup>†</sup>

Department of Safety Engineering, Pukyong National University

(Received July 5, 2018 / Accepted August 6, 2018)

**Abstract :** In many companies handling flammable liquids, explosion-proof electrical equipment have been installed according to the Korean Industrial Standards (KS C IEC 60079-10-1). In these standards, hazardous area for explosive gas atmospheres has to be classified by the evaluation of the evaporation rate of flammable liquid leakage. The evaporation rate is an important factor to determine the zones classification and hazardous area distance. However, there is no systematic method or rule for the estimation of evaporation rate in these standards and the first principle equations of a evaporation rate are very difficult. Thus, it is really hard for industrial workplaces to employ these equations. Thus, this problem can trigger inaccurate results for evaluating evaporation range. In this study, empirical models for estimating an evaporation rate of flammable liquid have been developed to tackle this problem. Throughout the sensitivity analysis of the first principle equations, it can be found that main factors for the evaporation rate are wind speed and temperature and empirical models have to be nonlinear. Polynomial regression is employed to build empirical models. Methanol, benzene, para-xylene and toluene are selected as case studies to verify the accuracy of empirical models.

**Key Words :** area classification for explosive gas atmospheres, KS C IEC 60079-10-1, sensitivity analysis, non-linear regression analysis

### 1. 서론

인화성액체 등 위험물을 대량으로 취급하는 화학공장에서 화재·폭발과 같은 대형사고가 발생할 수 있는 가능성은 매우 높은 편이다. 그리고 화학공장 외의 제조업 사업장에서도 위험물 취급으로 인한 잠재적인 화학사고 위험성이 늘 존재한다.

화재가 발생하기 위해서는 산소, 가연물, 점화원의 3요소가 모두 충족되어야 하고 일단 가연물이 누출되면 주변 공기(산소)와 함께 화재 또는 폭발사고로 이어지는 경우가 많으므로 위험물을 취급하는 사업장에서는 사고 예방을 위해 점화원 관리에 많은 노력을 기울여야 한다. 점화원은 기계적, 화학적, 전기적 점화원으로 분류할 수 있으며 기계적, 화학적 점화원에는 마찰, 충격, 반응열 등이 있다. 전기적 점화원에는 정전기와 전

기스파크가 있는데 2010년부터 2016년까지 발생한 화재·폭발사고 68건 중 정전기에 의한 점화가 26건으로 38%, 전기스파크에 의한 점화가 13건으로 19%를 차지하고 있다<sup>1)</sup>. 또한 같은 기간 동안 발생한 화학사고 100건 중 48건이 인화성액체에 기인한 사고이며, 이러한 결과는 사업장에서 인화성액체를 빈번하게 사용하는 것도 있지만 누출 후 유증기가 쉽게 희석되지 않아 폭발성 분위기 형성 가능성이 높다는 점도 주요한 이유로 볼 수 있다<sup>1)</sup>.

이에 대해 인화성액체를 취급하는 사업장에서 전기설비의 스파크로 인한 화재 및 폭발을 방지하기 위해 폭발위험장소를 구분하여 관리하고 있다. 이와 관련하여 산업안전보건법에서는 한국산업표준(KS C IEC 60079-10-1)에 따라 폭발위험장소를 구분하여 위험장소 내에 적합한 방폭 전기 기계·기구를 설치하도록

<sup>†</sup> Corresponding Author : Chang Jun Lee, Tel : +82-51-629-6465, E-mail : changjunlee@pknu.ac.kr  
Department of Safety Engineering, Pukyong National University, 45 Yongso-ro, Nam-gu, Busan 48513, Korea

규정하고 있다.

폭발위험장소의 범위는 인화성물질과 공기 혼합물이 누출원에서 폭발하한값(LFL: Lower Flammability Limit) 이하로 희석된 지점까지의 안전율을 고려한 거리이다<sup>2)</sup>. 이를 위해 한국산업표준에서는 폭발위험장소에 영향을 주는 누출등급, 누출량과 누출특성, 희석등급과 환기유효성을 결정한 후 폭발위험장소를 설정하여 그 위험범위를 산정하도록 하고 있다<sup>2)</sup>. 한국산업표준에서 제시한 폭발위험장소 설정절차는 아래와 같다<sup>3)</sup>.

- 1) 누출원 평가 및 누출등급 결정
- 2) 누출량 계산
- 3) 환기 평가 : 희석등급, 환기유효성 결정
- 4) 폭발위험장소(0/1/2종, 비위험장소) 설정
- 5) 누출원에서의 위험범위 산정

여기서, 0종 장소(Zone 0)란 폭발성 가스분위기가 연속적으로, 장기간 또는 빈번하게 존재하는 장소이며, 용기내부, 장치 및 배관의 내부 등의 장소를 0종으로 설정한다<sup>3)</sup>. 1종 장소(Zone 1)란 정상작동 중 폭발성 가스분위기가 간헐적으로 생성되기 쉬운 장소로서, 통기관 말단, 피트, 트렌치 등을 1종으로 설정한다<sup>3)</sup>. 그리고 2종 장소(Zone 2) 정상작동 중 폭발성 가스분위기가 조성되지 않거나, 조성된다고 하더라도 짧은 기간만 지속되는 장소이며, 통상적으로 장치 또는 배관의 연결부나 기밀부 등을 2종으로 설정한다<sup>3)</sup>. 희석등급은 고희석, 중희석, 저희석으로 구분하며 먼저 누출특성과 환기속도를 구하여야 한다<sup>3)</sup>. 누출특성은 누출량을 가스밀도와 폭발하한값으로 나누어 구하며, 환기속도는 옥외 풍속 또는 옥내 환기량에서 구한다<sup>3)</sup>.

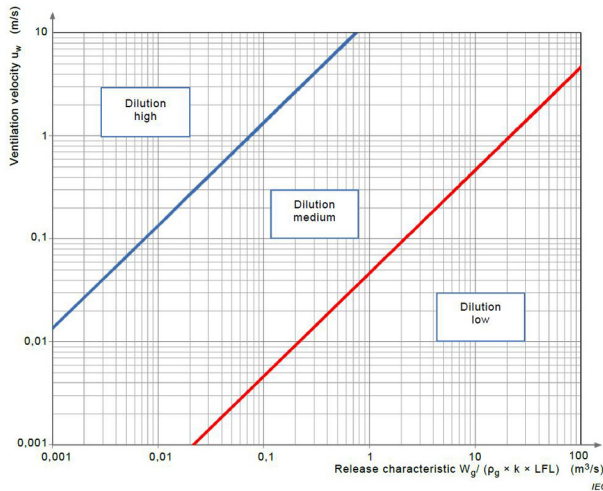


Fig. 1. Chart for assessing the degree of dilution taken from KS standards<sup>3)</sup>.

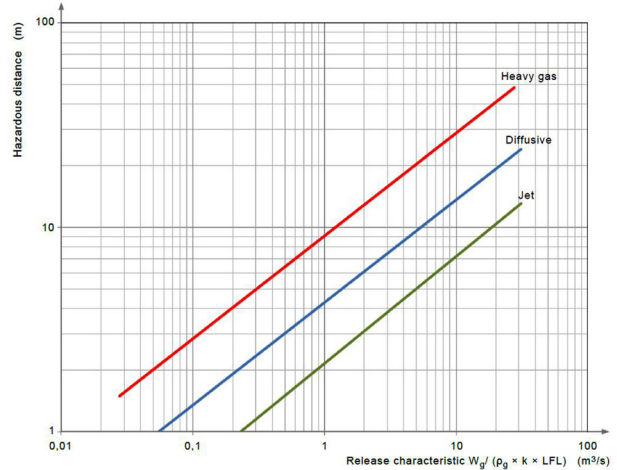


Fig. 2. Chart for estimating hazardous area distances taken from KS standards<sup>3)</sup>.

Table 1. The way to estimate the zone types. This is taken from KS standards<sup>3)</sup>

Grade of release	Effectiveness of ventilation						
	High dilution			Medium dilution			Low dilution
	Availability of ventilation						
	Good	Fair	Poor	Good	Fair	Poor	Good, fair or poor
Continuous	Non-hazardous	Zone 2	Zone 1	Zone 0	Zone 0 + Zone 2	Zone 0 + Zone 1	Zone 0
Primary	Non-hazardous	Zone 2	Zone 2	Zone 1	Zone 1 + Zone 2	Zone 1 + Zone 2	Zone 1 or Zone 0
Secondary	Non-hazardous	Non-hazardous	Zone 2	Zone 2	Zone 2	Zone 2	Zone 1 and Zone 0

그리고 한국산업표준에서 제시하는 Fig. 1에서 수평 및 수직 축에 표시되는 각각의 값에 대한 교차점을 찾아서 교차점이 각 희석등급 영역 중 어느 영역에 속하는지 확인하여 고희석, 중희석, 저희석 여부를 판단한다<sup>3)</sup>. 환기 유효성은 우수(Good), 양호(Fair), 미흡(Poor)으로 구분하며 희석등급과 함께 폭발위험장소를 설정하는 주요 인자이다. 희석등급과 환기 유효성 평가결과를 반영하여 Table 1에 따라 폭발위험장소를 0종, 1종, 2종 및 비위험장소(NE)로 설정한다<sup>3)</sup>.

마지막으로 폭발위험장소로 설정된 경우 위험범위는 앞서 계산한 누출특성과 Fig. 2의 그래프로부터 산출할 수 있다<sup>3)</sup>.

폭발위험장소 설정 절차에서 누출량 계산은 소량으로 누출된 물질의 증발량을 의미한다. 누출량 계산을 통해, 폭발위험장소를 설정하고 위험범위를 계산할 수 있다. 누출되는 물질의 상에 따라 누출량은 다르게 계

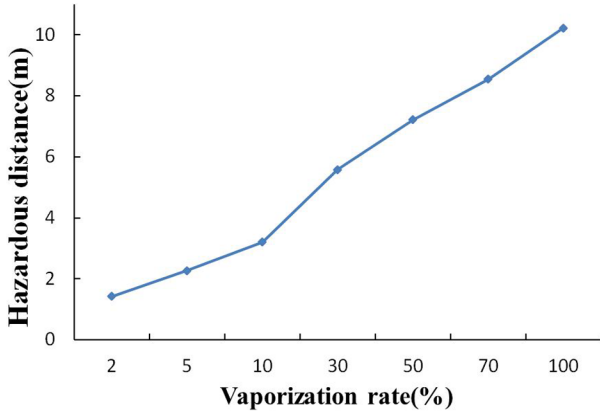


Fig. 3. Hazardous distances for explosive gas atmospheres according to various benzene vaporization rates (at 0.3 MPa, 2.5 mm<sup>2</sup>).

산되어야 하는데, 기상 누출에서는 누출량이 전부 증발량으로 추정할 수 있지만, 액상 누출의 경우는 누출된 액체 중 기상으로 증발하는 비율을 정확히 산정해야 한다. 그러나 증발량 산정방법에 대해서 한국산업표준에서 “사용자의 적절하고 보수적인 접근을 통한 모델 선택”이 제시되어 있지만, 액상 누출의 경우 기상으로 증발하는 비율에 대한 체계적인 산정절차가 없는 상황이다<sup>3-7)</sup>.

Fig. 3은 폭발위험장소가 2중 장소로 설정된 경우, 운전압력 0.3 MPa과 누출구멍 크기 2.5 mm<sup>2</sup>의 동일한 누출조건에서 벤젠의 증발을 변화에 따른 폭발위험범위를 계산한 결과이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 증발율에 따라 폭발위험범위가 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다.

선행연구에서 Joe 등은 시너 (Thinner) 12종에 대한 증발실험을 수행하여 ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists)의 혼합물 노출 허용 기준을 평가하였고<sup>4)</sup>, Ann 등은 실험을 통해 가연성 혼합액체의 증발속도에 온도와 풍속이 미치는 영향을 분석하였다<sup>5)</sup>. Yim 등은 톨루엔, 도시가스, LPG에 대한 사례연구를 통한 폭발위험범위 설정방법을 연구하였고<sup>6)</sup>, Jung과 Lee는 최신 IEC 기술표준을 적용한 폭발위험범위 데이터 분석결과 인화성액체 누출량의 증발을 산정에 관한 추가적인 연구가 필요함을 언급하였다.<sup>7)</sup> 기존의 연구에서는 제한된 조건하에 수행된 실험 데이터를 분석하여 산업위생 측면에서 독성농도를 예측하거나 환경공학 측면에서 유해물질 배출량을 평가하는 데 초점을 두고 있었다<sup>4-5)</sup>. 또한, 폭발위험장소와 관련한 연구에서는 인화성액체 증발량 산정에 관한 추가적인 연구 필요성을 제시하였으나 구체적인 산정방안을 제시하지는 못했다<sup>6-7)</sup>.

본 연구에서는 인화성액체의 폭발위험장소 설정을 위해 효과적이며 간단한 증발율 산출식을 개발하고자 한다. 먼저 탱크에서 소량의 물질이 누출되는 경우 누출 시나리오 분석으로 증발메커니즘을 확인하는 한편 문헌연구를 통해 이론식을 분석하였다. 본 연구에서도 출한 이론식은 실제 산업현장에서 사용하기에 너무 복잡하다는 문제가 있다. 따라서, 실제 산업현장에서 쉽게 이용하도록 본 연구에서는 다음과 같이 추정 모델을 개발하였다. 먼저, 이론식과 민감도 분석을 이용하여 증발율에 영향을 미치는 주요 변수를 분석한 후, 변수의 변화에 따른 증발율 데이터를 산출하였다. 산출한 데이터를 이용해 비선형회귀분석을 이용하여 간단한 증발율 추정모델을 제시하였다.

## 2. 연구내용

### 2.1 연구조건

Fig. 4에서 보는 바와 같이 인화성액체가 저장탱크 외벽에 매우 작은 구멍(Pinhole)이 발생하여 소량의 액체가 대기로 누출되는 경우, 기체로 증발하는 과정은 크게 2단계로 나눌 수 있다. 1단계는 액체가 작은 구멍을 통해 대기로 나오면서 지면에 낙하하기 전까지 증발하는 단계, 2단계는 누출이 되어 액체 풀(Pool)을 형성하고 형성된 풀에서 증발하는 단계이다. 정확한 증발율을 산정하기 위해서는 1단계와 2단계에서의 증발량을 합산해야 한다.

저장탱크의 운전조건은 상압으로 가정하여, 누출되는 경우 발생하는 순간증발 (Flash vaporization)은 본 연구에서 고려하지 않았다. 저장탱크의 액위와 누출구의 높이 차이로 인하여 발생하는 수두압은 3 bar로 적용하였다. 이는 물의 경우는 30 m 정도의 높이 차이이며, 본 연구에서는 보수적인 누출량 산정을 위해 매우 큰 수두압을 적용하였다. 또한, 누출구멍 크기는 한국

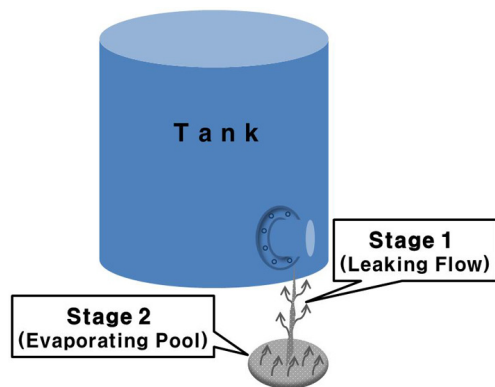


Fig. 4. The scheme of a leakage accident.

Table 1. Physical properties of research fluids

Properties	Methanol	Benzene	Toluene	p-xylene
molecular formula	$CH_3OH$	$C_6H_6$	$C_7H_8$	$C_8H_{10}$
molar mass (g/mol)	78.11	32.04	92.14	106.16
density (kg/m <sup>3</sup> )	878	790	867	864
boiling point (°C)	80.1	64.7	110.6	138.4
flash point (°C)	-11.63	11.0	6.0	30.0

산업표준에서 제시하는 배관 연결부의 구멍 단면적 중 가장 큰 값인 1 mm<sup>2</sup>을 적용하여 누출량이 최대가 되도록 보수적으로 설정하였다<sup>3)</sup>. 작은 구멍에서의 액체 누설은 탱크 저장량 및 수두압에 거의 영향을 주지 않으므로 시간에 따른 누출량과 누출속도는 일정하다고 간주하며, 이는 최대 누출속도를 보이는 초기 누출조건을 일괄적으로 적용하는 것이므로 안전성을 고려하는 폭발위험범위 산정에 있어 매우 보수적인 접근법이라 볼 수 있다. 또한, KOSHA Guide 「최악 및 대안의 누출 시나리오 선정에 관한 기술지침」에 따라 폴 두께를 1 cm로, 누출시간을 10분으로 적용하였다<sup>8)</sup>.

연구대상 물질은 2014년 환경부 주관 화학물질 통계 조사 결과, 수입량 및 유통량이 가장 많은 유기용제인 메탄올, 벤젠, 톨루엔, 파라자일렌을 선정하였으며 주요 물리적 특성은 Table 1과 같다<sup>9)</sup>.

본 연구에서 선정된 물질의 비점이 상압에서 대기 온도보다 높아서, 액체 풀이 형성되는 경우 증발은 물질전달에 의존한다고 볼 수 있다. 또한, 액체 풀이 형성되는 경우 풀의 표면온도는 급격하게 외부온도에 영향을 받는다. 따라서, 풀의 표면온도와 외부온도는 동일하다고 간주할 수 있기 때문에 풀의 표면온도와 외부온도의 차이에 의한 열전달은 일어나지 않는다고 가정하였다.

## 2.2 증발을 이론식 전개

탱크 플랜지 접속부의 틈새와 같이 작은 구멍에서의 액체 누출량(단위: kg/s)은 아래의 식으로 나타낼 수 있으며 누출 플럭스도 식(1)을 누출구멍 단면적으로 나누어 식(2)와 같이 구할 수 있다<sup>3)</sup>.

$$m_{total} = C_d A \sqrt{2\rho\Delta P} \quad (1)$$

$$m_{flux} = \frac{m_{total}}{A} \quad (2)$$

여기서  $C_d$ 는 방출계수로서 본 연구에서는 0.75를 적용하며  $A$ 는 누출구멍 단면적,  $\rho$ 는 액체의 밀도,  $\Delta P$ 는 누출 시 내·외부 압력차이다<sup>3)</sup>.

1단계 증발은 액체가 구멍을 통해 누출되어 지면까지 낙하할 때까지의 과정이다. 누출 당시 압력과 누출 후 중력 작용으로 액체 하강속도가 매우 빠르므로 정체된 대기상태를 가정하여도 액체 표면에서의 공기 상대속도가 매우 빠르다고 볼 수 있다. 이 때 공기의 상대속도는 액체 하강속도와 동일하며, 식(1)로부터 아래와 같이 속도를 구할 수 있다.

$$V = \frac{m_{total}}{\rho A} = C_d \sqrt{\frac{2\Delta P}{\rho}} \quad (3)$$

$D_{AB}$ 는 액체 표면에서 주위 공기로의 확산계수이며, Fuller 등은 아래와 같이 실험식을 제시하였다<sup>10)</sup>.

$$D_{AB} = \frac{0.001 T^{1.75} \sqrt{\left(\frac{1}{M_A}\right) + \left(\frac{1}{M_B}\right)}}{P \left[ \Sigma \sqrt{V_A} + \Sigma \sqrt{V_B} \right]^2} \quad (4)$$

여기서  $M_A$ 는 누출된 액체의 분자량,  $M_B$ 는 공기의 분자량이며,  $V_A$ 는 액체의 원자 확산부피,  $V_B$ 는 공기의 원자 확산부피이다. 또한  $T$ 는 대기온도,  $P$ 는 대기압이다.

$Sc$ 는 슈미트수(Schmidt number)이며 운동점성도와 물질 확산계수의 비를 나타내는 무차원수이다.

$$Sc = \frac{\nu}{D_{AB}} \quad (\nu : \text{공기의 동점도}) \quad (5)$$

$Re_t$ 는 난류 전이지점에서의 레이놀드수(Reynolds number)이며,  $Re_L$ 은 액체 낙하지점에서의 레이놀드수로서  $V$ 는 식(3)의 결과값으로, 특성길이( $L$ )를 1 m로 반영하여 구한다.

$$Re_t = 2 \times 10^5, \quad Re_L = \frac{VL}{\nu} \quad (L : \text{특성길이}) \quad (6)$$

1단계 증발은 액체 표면에서 생성된 난류경계층을 통해 주위 공기로의 대류물질전달에 의해 발생하며, Welty 등은 평균 물질전달계수( $\bar{k}_c$ )를 아래와 같이 유도하였다<sup>11)</sup>.

$$\bar{k}_c = \frac{0.664 D_{AB} (Re_t)^{\frac{1}{2}} (Sc)^{\frac{1}{3}} + 0.0365 D_{AB} (Sc)^{\frac{1}{3}} \left[ (Re_t)^{\frac{4}{5}} - (Re_t)^{\frac{1}{5}} \right]}{L} \quad (7)$$

평균 물질전달계수( $\bar{k}_c$ )로부터 1단계 증발 플럭스를 다음과 같이 구할 수 있다<sup>11)</sup>.

$$m_{1flux} = \bar{k}_c(c_A - c_\infty) \quad (8)$$

여기서  $c_A$ 는 액표면에서의 농도이며, 해당온도의 증기압으로부터  $c_A = P^{sat}/RT$ 로 구한다.  $c_\infty$ 는 공기 중 액체농도로서 0으로 가정한다<sup>11)</sup>.

위의 전개과정에서 확산계수( $D_{AB}$ )와 슈미트수( $Sc$ )를 구하여 평균 물질전달계수를 계산하였고 이를 반영하여 1단계 증발율을 산정하였다. 확산계수와 슈미트수는 온도의 함수이며 온도와 비례관계로부터 1단계 증발율은 온도의 1.2제곱에 비례함을 알 수 있다.

2단계 증발은 누출 후 풀(Pool)표면에서 발생하는 증발 구간이다. Mackay와 Matsuga는 탄화수소 액체 풀에서의 증발속도에 대해 다음과 같은 경험식을 제시하였다<sup>12)</sup>.

$$m_2 = \frac{Mk_gAP^{sat}}{R_gT_L} \quad (9)$$

여기서  $M$ 은 분자량,  $A$ 는 풀의 표면적,  $T_L$ 은 액체온도이며 이번 연구에서는 대기온도와 동일하다고 본다.

또한  $k_g$ 는  $k_g = 0.00482Sc^{-0.67}u^{0.78}d_p^{-0.11}$ 로 계산할 수 있으며 풀 표면에서의 물질전달계수이다.  $u$ 는 풍속,  $d_p$ 는 풀의 직경이다.  $P^{sat}$ 는 증기압(단위: mmHg)으로서 아래의 Antoine equation으로 계산할 수 있다<sup>13)</sup>.

$$\log P^{sat} = A - \frac{B}{C+t} \quad (10)$$

여기서  $t(^{\circ}C)$ 는 섭씨온도이고 상수 A, B, C는 Table 2에 제시하였다.

Table 2. Antoine equation parameters of fluids in this study<sup>13)</sup>

Parameter	Methanol	Benzene	Toluene	p-xylene
A	8.08097	6.87987	6.95087	6.99053
B	1582.271	1196.76	1342.31	1453.43
C	239.726	219.161	219.187	215.31

Nielsen 등은 작업장에서의 휘발성 유기화합물(VOC) 농도평가를 위한 증발 실험을 수행하여 기존의 이론식들과 실험데이터와의 비교연구를 실시하였다<sup>14)</sup>. 연구결과에서 식(9)로부터 산출한 예측치가 가장 높은 증발속도를 보여주었으며, 이를 통해 Mackay와 Matsuga가 제시한 경험식이 보수적인 증발율 산정결과를 보여줄 수 있음을 알 수 있다<sup>14)</sup>. 또한 식(9)의 표면 물질전달계수( $k_g$ )와 액체온도( $T_L$ )에서의 비례관계를 통해 2단계

증발율은 온도의 0.1725제곱과 풍속의 0.78제곱에 각각 비례함을 알 수 있다.

위의 내용을 통해 식(8)의 결과값을 식(2)의 결과값으로 나누어 1단계 증발율을 구하고 식(9)의 결과값을 식(1)의 결과값으로 나누어 2단계 증발율을 구한 다음, 이를 합산하여 아래와 같이 총 증발율을 산정한다.

$$\text{Evaporation ratio}(\%) = \left( \frac{m_{1flux}}{m_{flux}} + \frac{m_2}{m_{total}} \right) \times 100 \quad (11)$$

### 3. 연구결과

#### 3.1 증발율 산정

2.2절에서 전개한 바와 같이 1단계 증발에서 증발율은 온도의 1.2제곱에, 2단계 증발에서 증발율은 온도의 0.1725제곱과 풍속의 0.78제곱에 각각 비례함을 알 수 있었다. 또한 온도는 1단계 증발에서 확산계수, 2단계 증발에서 증기압 계산의 중요 변수이고 풍속은 2단계 증발에서 물질전달계수 계산의 중요 변수이기 때문에 온도와 풍속 변동에 따라 증발율에 미치는 가장 중요한 변수임을 확인할 수 있다. 그리고 온도와 풍속 외의 변수들은 물질의 고유한 물성치거나 시나리오 설정과정에서 고정된 변수로서 상수로 작용하기 때문에 증발율

Table 3. Evaporation ratios(%) of methanol

Temp. Wind	-20	-10	0	10	20	30	40
0.5	0.34	0.67	1.25	2.21	3.74	6.08	9.52
1	0.58	1.15	2.15	3.80	6.43	10.44	16.35
1.5	0.80	1.58	2.95	5.22	8.82	14.32	22.44
2	1.00	1.98	3.69	6.53	11.04	17.92	28.08
2.5	1.19	2.36	4.39	7.77	13.13	21.33	33.42
3	1.38	2.72	5.06	8.95	15.14	24.59	38.53
3.5	1.55	3.06	5.71	10.10	17.07	27.73	43.45
4	1.72	3.40	6.33	11.21	18.95	30.77	48.22

※ Unit : m/s (Wind speed),  $^{\circ}C$  (Temperature)

Table 4. Evaporation ratios(%) of benzene

Temp. Wind	-20	-10	0	10	20	30	40
0.5	0.46	0.85	1.49	2.48	3.95	6.06	8.98
1	0.78	1.46	2.56	4.26	6.79	10.41	15.42
1.5	1.08	2.00	3.51	5.84	9.32	14.28	21.16
2	1.35	2.50	4.39	7.32	11.66	17.88	26.48
2.5	1.60	2.98	5.22	8.71	13.88	21.28	31.52
3	1.85	3.43	6.02	10.04	16.00	24.53	36.33
3.5	2.08	3.87	6.79	11.32	18.04	27.66	40.97
4	2.31	4.30	7.54	12.56	20.02	30.70	45.47

Table 5. Evaporation ratios(%) of toluene

Temp. Wind	-20	-10	0	10	20	30	40
0.5	0.11	0.23	0.43	0.76	1.29	2.09	3.26
1	0.19	0.39	0.73	1.31	2.21	3.59	5.59
1.5	0.26	0.53	1.01	1.79	3.03	4.92	7.68
2	0.33	0.67	1.26	2.24	3.80	6.16	9.61
2.5	0.39	0.79	1.50	2.67	4.52	7.33	11.43
3	0.45	0.92	1.73	3.08	5.21	8.45	13.18
3.5	0.51	1.03	1.95	3.47	5.88	9.53	14.86
4	0.57	1.15	2.16	3.85	6.52	10.57	16.50

Table 6. Evaporation ratios(%) of p-xylene

Temp. Wind	-20	-10	0	10	20	30	40
0.5	0.03	0.06	0.12	0.23	0.42	0.73	1.20
1	0.05	0.10	0.21	0.40	0.72	1.25	2.06
1.5	0.06	0.14	0.29	0.55	0.99	1.71	2.82
2	0.08	0.17	0.36	0.69	1.24	2.14	3.53
2.5	0.09	0.21	0.43	0.82	1.48	2.55	4.21
3	0.11	0.24	0.49	0.94	1.70	2.94	4.85
3.5	0.12	0.27	0.55	1.06	1.92	3.31	5.47
4	0.14	0.30	0.61	1.18	2.13	3.68	6.07

변화에 유의미한 영향을 끼치지 못한다. 따라서 본 연구에서는 풍속과 온도를 변수로 설정하여 2개 변수의 변동에 따라 증발율을 산정하였다. 기상청에서 제공하는 국내기후자료<sup>15)</sup>를 토대로 온도 적용범위를 -20 ~40℃, 풍속 적용범위를 0.5 ~4.0 m/s로 설정하여 증발율을 산정하고, 그 결과를 Table 3~6으로 정리하였다.

### 3.2 민감도 분석

증발율 데이터를 바탕으로 민감도 분석(Sensitivity analysis)을 수행하여 온도와 풍속이 증발율에 어느 정도 영향을 미치는지 평가하였다. 온도와 풍속의 단위가 서로 다르기 때문에 과거 일일 기후자료<sup>15)</sup>로부터 평균 및 표준편차를 이용하여 아래와 같이 온도와 풍속에 대한 표준정규값을 구하여 표준화를 실시하였다.

Table 7. Results of sensitivity analysis

Fluid	Decision variables			
	Evaporation ratio according to the change of wind speed at the normal temperature		Evaporation ratio according to the change of temperature at the normal wind speed	
	Average slope	Rank	Average slope	Rank
Methanol	1.52	4	2.89	1
Benzene	1.65	3	2.74	2
p-xylene	0.17	8	0.36	7
Toluene	0.52	6	0.99	5

$$Z = \frac{X - \mu}{\sigma} \tag{12}$$

where,

X : Data,  $\mu$  : Mean,  $\sigma$  : Standard deviation

분석결과는 Fig. 5, Fig. 6 및 Table 7과 같다. 민감도 분석결과 평균온도에서 풍속 변동에 따른 증발율 기울기보다 평균풍속에서 온도 변동에 따른 기울기가 약 2배 정도 크게 나타나는 경향을 알 수 있다. 그러나 증발율에 미치는 온도의 영향이 풍속보다 상대적으로 더욱 크다고 할 수 있으나 풍속 영향도의 절대적 크기를 보면 풍속이 증발량에 분명한 영향을 끼치는 것도 알 수 있다. 따라서

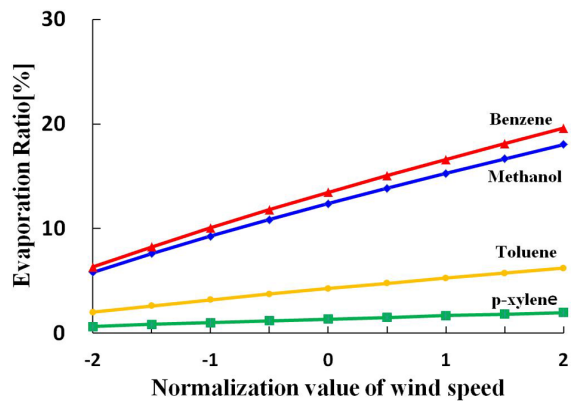


Fig. 5. Results of sensitivity analysis (1).

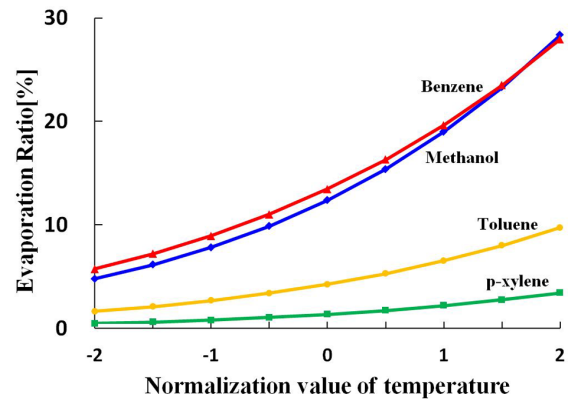


Fig. 6. Results of sensitivity analysis (2).

본 연구에서는 온도와 풍속을 설명변수로 증발률 추정모델을 계산하고자 회귀분석을 실시한다.

### 3.3 비선형 회귀분석

3.2절의 민감도 분석에서는 증발률에 대한 풍속 변동 그래프가 선형임을 보여주었고, 온도 변동 그래프는 2차 이상의 다항식임을 보여주었다. 정확도가 높은 모델을 예측하기 위해 민감도 분석결과로부터 1차 선형 모델과 2차 곡선 모델을 적용하며, 앞에서 언급한 바와 같이 1단계 증발량은 온도의 1.2제곱에, 2단계 증발량은 온도의 0.1725제곱과 풍속의 0.78제곱에 각각 비례함을 알 수 있었다. 증발률에 대한 온도와 풍속의 비례관계를 반영한 다항식 모델도 적용하여 메탄올 증발률 데이터로 회귀분석을 실시한다.

$$E_1 = a_1 T + b_1 W + e_1 \quad (\text{Linear})$$

$$E_2 = a_2 T^2 + b_2 T + c_2 W + e_2 \quad (\text{Quadratic})$$

$$E_3 = a_3 T^{1.2} + b_3 T^{0.1725} + c_3 W^{0.78} + d_3 (T^{0.1725} \times W^{0.78}) + e_3 \quad (\text{Polynomial})$$

온도와 풍속의 단위와 크기 척도가 달라 회귀분석을 수행한 결과 추정 모델의 회귀계수 사이에 과다한 편차가 생기거나 결정계수 저하로 모델의 정확도가 낮아질 수 있다. 이를 방지하기 위해 과거 일일 기후자료<sup>15)</sup>를 바탕으로 온도와 풍속에 대한 표준정규값을 식(12)와 같이 산출하여 회귀분석에 반영한다.

모델의 정확도를 평가하기 위해 결정계수( $R^2$ )를 평가하며 다중 회귀분석을 수행할 때 설명변수의 개수를 늘릴수록 결정계수의 증가로 인한 과적합 모형(Overfitting)이 생성될 수 있다. 이에 따라 본 연구에서는 설명변수 증가로 인한 모델의 정확도를 보정하기 위해 조정된 결정계수( $R_{adj}^2$ ) 기준으로 정확도를 평가한다.

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (0 \leq R^2 \leq 1)$$

where,

SSR : Regression sum of squares

SST : Total sum of squares

$$R_{adj}^2 = 1 - \frac{n-1}{n-p-1} (1 - R^2)$$

where,

$p$  : The total number of explanatory variables

$n$  : Sample size

Table 8. Results of regression for methanol

Regression model	p-values of Parameters		$R_{adj}^2$
Linear	$a_1$	1.46E-17	0.779
	$b_1$	1.08E-07	
	$e_1$	1.06E-23	
Quadratic	$a_2$	4.92E-07	0.862
	$b_2$	2.85E-06	
	$c_2$	2.89E-10	
	$e_2$	6.86E-21	
Polynomial	$a_3$	2.27E-20	0.977
	$b_3$	2.61E-20	
	$c_3$	1.44E-21	
	$d_3$	7.69E-22	
	$e_3$	2.27E-18	

또한 신뢰구간 95%에서의 P값(p-value)으로 회귀계수 검정을 통해 모델의 유의성을 평가하며 P값이 0.05보다 작은 경우 증발률 추정모델의 유의성이 있는 것으로 판단한다. 회귀분석 결과 3개 모델 회귀계수의 P값이 모두 0.05 미만으로 유의수준 5%에서 유효하므로 모델의 유의성이 있다고 할 수 있다. 그리고 조정된 결정계수가 1차 선형 모델은 0.779, 2차 곡선 모델은 0.862 그리고 다항식 추정모델은 0.977로 나타나, 다항식 추정모델이 가장 높은 정확도를 보여주었다.

Table 9. Results of polynomial regression analysis

Fluid	Parameters	p-value	$R_{adj}^2$
Methanol	$a$	47.4047	2.27E-20
	$b$	-46.5414	2.61E-20
	$c$	-5.3972	1.44E-21
	$d$	237.4689	7.69E-22
	$e$	-72.4329	2.27E-18
Benzene	$a$	39.3639	4.38E-21
	$b$	-38.6479	5.03E-21
	$c$	-5.0826	1.05E-24
	$d$	223.8903	5.18E-25
	$e$	-66.7733	6.15E-21
p-xylene	$a$	6.5940	7.75E-20
	$b$	-6.4742	8.88E-20
	$c$	-0.6805	2.99E-19
	$d$	29.9118	1.72E-19
	$e$	-9.3029	1.61E-16
Toluene	$a$	16.1238	1.78E-20
	$b$	-15.8297	2.05E-20
	$c$	-1.8523	7.60E-22
	$d$	81.4971	4.07E-22
	$e$	-24.8582	1.25E-18

그러므로 본 연구에서는 다항식 추정모델을 적용하여 비선형 회귀분석을 실시하였으며 메탄올, 벤젠, 파라자일렌, 톨루엔의 증발을 추정 모델식 산출결과를 Table 9에 정리하였다.

Table 9에서 보는 바와 같이 산출된 변수들의 P값이 모두 0.05 미만으로 유의수준 5%에서 유효함을 알 수 있다. 또한 조정된 결정계수가 0.971~0.984를 나타내고 있어 산출된 모델식으로 증발율 변동의 97% 이상을 설명할 수 있으며 모델의 정확도가 높음을 나타냈다. Table 9의 계수를 반영하여 증발율 추정 모델식을 다음과 같이 정리하였다.

$$E_{Methanol} = 47.4 T^{1.2} - 46.54 T^{0.1725} - 5.40 W^{0.78} + 237.47 (T^{0.1725} \times W^{0.78}) - 72.43$$

$$E_{Benzene} = 39.36 T^{1.2} - 38.65 T^{0.1725} - 5.08 W^{0.78} + 223.89 (T^{0.1725} \times W^{0.78}) - 66.77$$

$$E_{p-xylene} = 6.59 T^{1.2} - 6.47 T^{0.1725} - 0.68 W^{0.78} + 29.91 (T^{0.1725} \times W^{0.78}) - 9.3$$

$$E_{Toluene} = 16.12 T^{1.2} - 15.83 T^{0.1725} - 1.85 W^{0.78} + 81.49 (T^{0.1725} \times W^{0.78}) - 24.86$$

### 3.4 증발율 추정 모델 검증

Table 9의 모델식을 검증하기 위해 임의의 풍속과 온도를 30set를 단순임의 추출법으로 생성하였다. 일반적으로 회귀분석 관련 연구에서는 데이터를 Test set과 Training set으로 나누기 때문에, 3.1절에서 제시한 데이터를 Training set이라 한다면, 새로 생성한 30set는 Test set에 해당된다. 이 중 3.1절에서 제시한 온도와 풍속의 적용범위를 벗어나는 13set를 제외한 총 17set를 이용하여 증발율 계산값과 모델식에 의한 추정값을 산출하였고 계산값과 추정값의 차이를 비교하기 위해 Absolute Percentage Error(APE)를 사용하였다.

$$APE = \left| \frac{(Calculated - Estimated)}{Calculated} \right| \times 100 \text{ [%]}$$

Table 10. Average absolute percentage errors between calculated and estimated values

Fluid	Average absolute percentage error(%)		
	Linear	Quadratic	Polynomial
Methanol	49.72	18.33	6.73
Benzene	36.23	16.05	5.01
p-xylene	66.74	17.95	8.90
Toluene	49.44	16.30	6.73

검증결과 Table 10에서 보는 바와 같이 APE가 선형 모델의 경우 36.23~66.74%, 2차 모델은 16.05~18.33%, 그리고 다항식 추정모델은 5.01~8.90%로 나타났으며 4개 물질 모두 다항식 추정모델에 대한 APE가 가장 낮게 나타났다.

따라서 본 연구를 통해 Table 9에서 제시한 4개의 모델식으로 증발율을 비교적 정확하게 추정할 수 있을 것으로 판단된다.

## 4. 결론

본 연구에서는 인화성액체의 폭발위험장소 설정에 필요한 증발율 추정모델을 연구하였다. 이를 위해 액체누출 시나리오를 전개하여 증발과정을 2단계로 나누어 분석하는 한편, 각 단계별 증발속도 산정을 위한 이론식을 제시하였다. 이론식과 민감도분석을 통해 증발율의 중요 변수가 온도와 풍속임을 확인하였다. 그리고 온도와 풍속이 전체 증발율에 미치는 상관관계를 분석하였다. 온도와 풍속을 변수로 메탄올, 벤젠, 파라자일렌, 톨루엔의 증발율 데이터를 산출하였으며 비선형 회귀분석을 이용하여 증발율 추정 모델식을 계산하였다.

이번 연구를 통해 제시된 4개의 모델식의 조정된 결정계수가 97% 이상임을 확인하였고, 이는 본 연구에서 추정된 회귀분석 모델이 상당히 정확함을 증명한다. 이론식과 회귀분석 모델값의 차이를 보여주는 APE를 통해, 단순 회귀분석보다는 본 연구에서 논리적으로 제안한 추정모델이 훨씬 정확한 증발율 추정 결과를 보여주고 있음을 확인할 수 있었다. 실제 산업현장에서는 복잡한 이론식을 사용하는데 많은 제약과 어려움이 있으므로 본 연구에서 제시된 추정모델 산정법을 통해 증발율을 추정한다면 인화성액체를 취급하는 사업장에서 폭발위험장소를 간단하게 설정하여, 위험범위를 손쉽게 산정하는 데 큰 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다.

**Acknowledgements:** This research was supported by the Young Researcher Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Science and ICT (Grant NRF- 2015R1C1A1A02036567).

## References

- 1) H. S. Lee and J. P. Yim, "A Study on Prevention Measure Establishment through Cause Analysis of Chemical-Accidents", J. Korean Soc. Saf., Vol. 32, No. 3, pp. 21-27,



- 2017.
- 2) D. W. Lee, "Study on the Prediction of Explosion Risk on the Low Pressure Natural Gas Equipments through the Validation of Effectiveness Ventilation" Master of Science in Chemical Engineering, Pusan National University, 2015.
  - 3) KS C IEC 60079-10-1 : "Explosive atmospheres Part 10-1 : Classification of Areas - Explosive Gas Atmospheres", Korean Industrial Standards, 2015.
  - 4) K. Y. Joe and N. W. Baek, "A Study on Composition of Solvent Thinners and Evaporation in the Air", Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene, Vol, 7, No. 2, pp. 245-263, 1997.
  - 5) H. H. Ann, "A Study on Evaporation Rate of a Volatile Liquid on Temperature and Air Velocity", Journal of the Korean Institute for Gas, Vol. 18, No. 6, pp. 82-83, 2014.
  - 6) J. P. Yim and C. B. Chung, "Validity Review on Classification of Explosion Hazardous Area using Hypothetic Volume", J. Korean Soc. Saf., Vol. 29, No. 6, pp. 68-75, 2014.
  - 7) Y. J. Jung and C. J. Lee, "A Study on Gas Explosion Hazardous Ranges for International Electrotechnical Commission Technical Standards", J. Korean Soc. Saf., Vol. 33, No. 3, pp. 39-45, 2018.
  - 8) KOSHA Guide P-107-2016 : "Technical Guidance on Selecting the Worst and Alternative Leaking Scenarios", Korea Occupational Safety & Health Agency, 2016.
  - 9) Ministry of Environment, Chemical Statistics Survey, 2014.
  - 10) E. N. Fuller, K. Ensley and J. C. Giddings, "Diffusion of Halogenated Hydrocarbons in Helium" The Effect of Structure on Collision Cross Sections, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 73, No. 11, pp. 3679-3685, 1969.
  - 11) J. R. Welty, C. E. Wicks, R. E. Wilson and G. L. Rorrer "Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer", 5th Edition, 2008.
  - 12) D. Mackay and R. S. Matsugu, "Evaporation Rates of Liquid Hydrocarbon Spills on Land and Water" The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 51, pp. 434-439, 1973.
  - 13) J. Gmehing, U. Onken and W. Arlt "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", 1, part1-7, DECHEMA, 1980.
  - 14) F. Nielsen, E. Olsen and A. Fredenslund, "Prediction of Isothermal Evaporation Rates of Pure Volatile Organic Compounds in Occupational Environments - A Theoretical Approach based on Laminar Boundary Layer Theory" The Annals of Occupational Hygiene, Vol. 39, No. 4, pp. 497-511, 1995.
  - 15) Korea Meteorological Administration, Weather Information (<http://www.kma.go.kr/weather/climate/>), 2018.