

액체혼합열역학 및 Modified Response Surface Methodology를 이용한 폭발한계 예측

하 동 명

세명대학교 안전공학과

1. 서 론

가연성물질의 화재 안전특성치 예측은 여러 변수에 의해 영향을 받기 때문에 완전한 이론이란 있을 수 없다. 손실예방과 안전의 중요성을 인식하다면, 완전하지 않은 예측식을 사용하기보다는 실험에 의해 확인하는 것이 바람직하다. 만일 취급하고자 하는 물질이 큰 위험성이나 유해성을 지니고 있어 부득이 하게 실험하기 어려운 가연성물질인 경우 기존의 연구들을 바탕으로 예측식을 사용하여 안전을 확보하는 경우도 많다. 실제와 가까운 경험식을 사용하는 것은 실험에 소요되는 시간, 노력 및 경비를 줄일 수 있으며, 또한 중요한 것은 상황에 따라 제한된 실험을 할 수 밖에 없는 경우 실험에서 얻어진 측정 결과의 신뢰성 고찰을 뒷받침해 준다. 따라서 최근에는 이론 및 모델 계산(model calculation)을 이용하여 가연성물질의 위험성 예측이 활발히 진행되고 있다¹⁾.

본 연구에서는 용액열역학 개념²⁾을 근거로 액상 조성을 이용하여 가연성 3성분계인 ethanol+toluene+ethylacetate계의 폭발한계(LEL, lower explosive limit)를 예측하여 예측값을 실험값³⁾과 비교하였으며, 혼합용액의 물리적 특성인 끓는점을 추산하는 식인 RSM(response surface methodology)과 MRSM(modified RSM) 모델⁴⁾을 이용하여 3성분계 혼합물의 폭발한계를 추산하여 기존의 추산식에 의한 결과와 비교 검토하였다. 또한 MRSM 모델과 수치해석 방법에 의해 3성분계 등폭발한계선(IsoLEL line)을 plotting하여 3성분계를 구성하는 여러 액상 조성에서 폭발한계 값들을 시각적으로 나타내었다. 제시된 방법론은 여러 가연성혼합용제의 얻고자 하는 실험 자료에 도움을 주고, 실험에서 얻은 자료들의 신뢰성 평가에 이용하며, 그리고 실험에서조차 얻기 어려운 가연성 혼합물의 폭발한계 예측 방법으로 사용 하는데 그 목적이 있다.

2. 용액열역학 개념에 의한 폭발한계 예측 이론

일반적으로 혼합물의 증기 조성을 직접 이용하는 경우 Le Chatelier식을 사용하여 혼합기체의 폭발한계를 예측할 수 있으나, 혼합용액의 기상 조성을 얻기 위해서는 용액열역학 이론에 의해 액상 조성을 이용하여야 하는 번거로움이 있다. 그러나 Dalton과 Raoult의 법칙을 조합하면 혼합물의 액상 조성을 사용하여 폭발한계의 예측이 가능하다.

혼합용액의 액상 조성을 이용하여 폭발한계의 예측하기 위해서는 우선 Le Chatelier 식⁵⁾을 적용해야 한다.

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

여기서 L_M 는 혼합물의 폭발하한계, L_i 는 순수물질의 폭발하한계, y_i 는 i 성분의 기상 조성이다.

액상 조성을 이용하여 폭발한계를 예측하기 위해서 식 (2)를 다시 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{1}{L_M(t)} = \sum_{i=0}^n \frac{y_i}{L_i(t)} \quad (2)$$

용액열역학 개념에 의해 식 (4)를 Dalton과 Raoult의 법칙에 적용하여 기상 조성을 액상 조성으로 변경할 수 있다. 이론 전개를 위해서 Dalton의 법칙과, Raoult의 법칙을 이용하면 기상 조성은 다음과 같이 된다.

$$y_i = \frac{p_i}{P_t} = \frac{x_i p_i^s}{\sum x_i p_i^s} \quad (3)$$

식 (3)을 식 (2)의 기상 조성에 대입하면, 기상 조성은 액상 조성 형태로 다음과 같이 정리된다. 따라서 식 (4)은 액상 조성을 이용하여 폭발한계 예측할 수 있는 식으로 전개된다.

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

식 (4)를 다시 정리하면 다음과 같고,

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

이와 같이 용액열역학 이론을 도입하면 혼합물의 액상 조성을 그대로 사용하여 폭발한계를 예측할 수 있는 식으로 전개될 수 있다. 따라서 Le Chatelier, Dalton 및 Raoult의 법칙과 액상의 조성 그리고 폭발한계의 온도의존식을 이용하여 폭발한계를 예측할 수 있다.

3. 용액열역학 이론에 의한 폭발한계 예측

본 연구에서 사용된 가연성 3성분계인 ethanol+toluene+ethylacetate계⁵⁾의 폭발한계를 예측하기 위해 Dalton과 Raoult식을 사용하였고, 또한 폭발하한계를 예측에 필요한 증기압은 Antoine식⁶⁾을 사용하였다.

$$\log P^s = A - \frac{B}{t + C} \quad (6)$$

여기서 P^s 는 순수물질의 증기압[mmHg]이고, 온도는 t 는 온도[$^{\circ}\text{C}$]이며, A, B 그리고 C는 상수이다.

혼합용액의 폭발하한계 계산에 필요한 순수물질의 Antoine 상수⁶⁾와 폭발한계⁷⁾를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Antoine constants and explosive limits for pure substances

Properties Components	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	1244.951	217.881	2.18	16

본 연구에서 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 사용하였다⁸⁾.

이상용액에 적용하였을 경우 문헌값과 추산값은 평균 0.192vol% 차이로서 어느 정도 일치하였다. 가연성혼합용액의 폭발한계 예측을 위해 도입한 예측식에 의한 계산은 $L_i(t)$ 의 계산에 이용된 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 순수물질의 폭발한계 값에 크게 의존하고 있다. 따라서 순수물질의 폭발한계 값의 정확한 선정이 필요하다.

4 MRSM 모델과 Plotting에 의한 3성분계 폭발하한계

4.1 MRSM에 의한 추산

본 연구에서는 제시한 혼합용액의 특성인 끓는점 및 인화점을 추산하는 식인 RSM 모델⁹⁾, 그리고 MRSM 모델을 이용하여 가연성혼합물질의 폭발한계를 예측할 수 있는지를 시도하여 기존의 추산 방법과 비교 검토하고자 한다. 특히 MRSM 모델은 혼합용액의 특성을 실험값없이 추산하는 방법이다.

MRSM 모델의 폭발한계 추산식은 다음과 같다.

$$LEL_m = 3.280x_1 + 1.269x_2 + 2.179x_3 - 1.959x_1x_2 - 0.782x_1x_3 - 0.532x_2x_3 - 1.740x_1x_2(x_1 - x_2) - 0.458x_1x_3(x_1 - x_3) + 0.795x_2x_3(x_2 - x_3) \quad (7)$$

Table 2에서는 용액역학 개념을 이용한 추산값과 MRSM모델에 의한 추산값을 문헌값과 비교하여 나타내었다.

Table 2. Comparison of experimental and estimated lower explosive limits by using the reduced model and MRSM model for ethanol(X_1)+toluene(X_2)+ethylacetate(X_3) systeme

Mole fraction			LEL(vol %)		
X_1	X_2	X_3	Exp.	Reduced model	MRSM model
1.000	0.000	0.000	3.28	3.28	3.28
0.000	1.000	0.000	1.27	1.27	1.27
0.000	0.000	1.000	2.18	2.18	2.18
0.110	0.220	0.670	1.88	2.12	1.89
0.111	0.359	0.530	1.76	2.03	1.75
0.111	0.501	0.388	1.64	1.91	1.66
0.208	0.156	0.636	2.04	2.21	2.03
0.210	0.288	0.502	1.87	2.13	1.87
0.211	0.422	0.367	1.78	2.03	1.77
0.393	0.196	0.411	2.06	2.31	2.07
0.393	0.396	0.208	1.83	2.17	1.83
0.662	0.165	0.173	2.33	2.60	2.32
A.A.P.E			-	10.21	0.582
A.A.D.			-	0.192	0.010

Table 2에서 추산식에 의한 추산값과 문헌값을 비교한 결과, 용액열역학 개념을 이용한 폭발하한계 추산은 A.A.D.가 0.192vol %로서 문헌값과 약간의 차이가 있음을 알 수 있으나, 본 연구에서 제시한 MRSM모델에 의한 추산값을 문헌값과 비교한 결과 A.A.D.는 0.010vol%로서 제시한 방법론에 의해 혼합용액의 특성치인 끓는점 및 인화점에 예측뿐만 아니라 폭발하한계의 추산도 가능함을 제시하였다.

4.2 Plotting에 의한 3성분계 폭발하한계 표현

가연성액체 혼합물의 폭발하한계 추산식인 MRSM 모델을 이용하여 액상 조성 변화에 따른 등폭발하한계선(IsoLEL line)을 도시하였다. 등폭발하한계선을 도시하기 위해서는 각 조성 변화에 따른 등폭발하한계 선을 계산하는 과정과 그 결과를 이용하여 도시하는 과정으로 나누어진다. MRSM 모델에 의한 3성분계 등폭발하한계선의 계산 알고리즘은 Newton-Raphson법을 이용하였다.¹⁰⁾

$$x_{n+1} = x_n - \frac{LEL(x_i)}{LEL'(x_i)} \quad (8)$$

$$LEL(x_i) = \sum L_i x_i + \sum \sum A_{ij} x_i x_j + \sum \sum B_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) - LEL = 0 \quad (9)$$

Fig. 1에서는 ethanol+toluene+ethylacetate계에 대해 MRSM 모델을 이용하여 등폭발하한계선을 나타내었다. MRSM모델의 그림에서도 볼 수 있듯이 plotting에 의한 등폭발하한계선 분포 역시 문헌값과 거의 일치함을 알 수 있으므로 다른 혼합 조성에서도 시각적으로 쉽게 폭발한계를 예측할 수 있다.

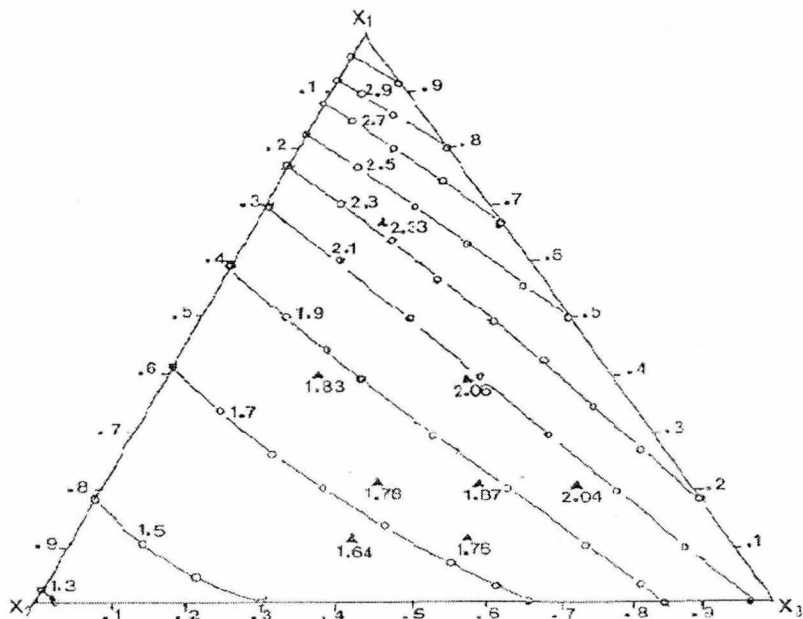


Fig. 1. IsoLEL line of ethanol(X_1)+toluene(X_2)+ethylacetate(X_3) system by using MRSM model(▲: experimental data).

5. 결론

- 1) 용액열역학이론에 의해 액상 조성을 이용하여 폭발하한계 예측한 결과 실험값과 예측값은 0.197vol%의 차이를 보였다.
- 2) 가연성 3성분계 혼합용액의 액상 조성으로도 폭발하한계의 예측이 가능하다
- 3) 용액열역학 개념을 이용한 예측값은 25°C의 폭발하한계값에 크게 영향을 받으므로 정확한 폭발하한계값의 사용이 필요하다.
- 4) 제시한 MRSM 모델에 의해 3성분계 등폭발하한계선을 plotting하여 3성분계를 구성하는 여러 조성에서 폭발하한계 값들을 시각적으로 쉽게 나타내었다.

참고문헌

- 1) T. Suzuki, "Empirical Relationship Between Lower Flammability Limits and Standard Enthalpies of Combustion of Organic Compounds", *Fire and Material*, Vol. 18, pp. 333-336, 1994.
- 2) J.M. Smith. and H.C. Van Ness, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 4th ed., McGraw-Hill, 1987.
- 3) B.Lewis and G. von Elbe, "Combustion, Flame and Explosion of Gases", 3rd ed., Academic Press, 1987.
- 4) 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.
- 5) H. Le Chatelier, "Estimation of Fire Damp by Flammability limits", *Ann. Mines*, Vol. 19, No. 8, pp. 388-392, 1891.
- 6) 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.
- 7) NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile solids", NFPA 325M, NFPA, 1991.
- 8) 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.
- 9) G.E.P. Box and N. R. Draper, "Empirical Model-Building and Response Surface", John-Wiley & Sons, Inc., 1987.
- 10) D.M. Ha and S.K Lee, "A Study on of Flash Points of a Flammable Substances - Focused on Prediction of Flash Points in Ternary System by Solution Theory-", *J. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng.*, Vol. 15, No. 3, pp. 14-20, 2001.