

가연성물질의 폭발한계에 관한 연구

- 용액열역학 및 MRSM 모델에 의한 3성분계 폭발한계 -

하 동 명

세명대학교 안전공학과
(2005. 3. 14. 접수 / 2005. 9. 5. 채택)

A Study on Explosive Limits of Flammable Materials

- Explosive Limits of Ternary System by Means of Solution Thermodynamics and MRSM Model -

Dong-Myeong Ha

Department of Safety Engineering, Semyung University
(Received March 14, 2005 / Accepted September 5, 2005)

Abstract : The research on the explosive limits is one of fundamental fields of combustion process, and information on the explosive limits of mixture of fuel and oxidant, with or without additives, is very important for the prevention in industrial fire and explosion accidents. 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 MRSM(modified response surface methodology) model. In this study, the reference values of lower explosive limits(LEL) of the ethanol + toluene + ethylacetate system were compared with the calculated values by using the solution thermodynamics and the MRSM model, respectively. The values calculated by the proposed equations were a good agreement with literature data within a few percent. By means of this methodology, it is possible to evaluate reliability of experimental data of the lower explosive limits of the flammable mixtures. Also, from given results, it is possible to predict explosive limits of the other flammable liquid mixtures used in the chemical process by the use of the proposed equations.

Key Words : explosive limit, liquid mixture thermodynamics, flammable mixtures, ethanol+toluene+ethylacetate system, Le Chatelier

1. 서 론

화학산업의 공정설계에서는 온도, 압력, 농도 등에 대한 운전 범위와 반응물, 중간생성물, 생성물 및 부산물에 대한 물리적 및 화학적 특성, 화재 및 폭발 특성 그리고 독성 등을 파악하는 것이 무엇보다 중요하다.

방화 및 방폭에 관련되는 특성치로 세계적으로 잘 알려진 데이터베이스인 미국화학공학회 DIPPR(Design Institute for Physical Property Data)¹⁾의 환경, 안전, 보건 특성치(Properties in the Environmental, Safety and Health Database)에서 화재 및 폭발파라미터(Fire

and Explosion Parameters)로 공기 중에서의 폭발한계와 상한계, 인화점, 최소발화온도, 연소열 등의 자료가 제시되고 있다. 이 가운데 폭발한계는 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. 특히 폭발한계는 초기 온도, 초기 압력, 불활성가스의 농도, 화염전파 방향, 장치의 표준상태, 물리적 상태, 실험자의 숙련도 등에 따라 다른 값을 가지므로 문헌 자료 역시 다양하게 제시되고 있다.

가연성물질의 화재 안전특성치 예측은 여러 변수에 의해 영향을 받기 때문에 완전한 이론이란 있을 수 없다. 손실예방과 안전의 중요성을 인식한다면,

¹⁾ To whom correspondence should be addressed.
hadm@semyung.ac.kr

안전하지 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 있다^{2,3)}.

지금까지 가연성혼합물의 폭발한계는 기상 조성(vapor phase composition)을 이용한 이론적 예측 방법 및 실험 연구가 많이 진행되고 있다. 그러나 혼합액체의 경우 기상 조성이 아니고 액상 조성(liquid phase composition)을 이용한 폭발한계에 대한 연구는 그렇지 못하다. 최근 Ha⁴⁾는 액상 조성에 의한 가연성 2성분계 혼합물의 폭발한계 예측을 연구한 바 있다.

본 연구에서는 용액열역학 개념^{6,7)}을 근거로 기상 조성 계산의 번거러움을 덜고 액상 조성을 바로 사용하여 가연성 3성분계의 폭발하한계(LEL, lower explosive limit)를 예측하는 방법을 제시하였으며, 예측식에서 얻어진 예측값을 실험값⁵⁾과 비교하였다. 그리고 가연성 혼합용액의 물리적 특성인 끓는점과 연소특성인 인화점 예측 식으로 사용된 RSM(response surface methodology) 모델과 MRSM(modified RSM) 모델^{8,9)}을 이용하여 3성분계 혼합물의 폭발한계를 추산하여 기존의 추산식에 의한 결과와 비교 검토하였다. 또한 MRSM 모델과 수치해석 방법에 의해 3성분계 등폭발하한계선(IsoLEL line)을 plotting하여 3성분계를 구성하는 여러 액상 조성에서 폭발하한계 값들을 시각적으로 나타내었다. 제시된 방법론은 공정에서 사용하는 다양한 가연성혼합용제의 폭발한계 연구에 도움을 주고, 실험에서 얻은 자료들의 신뢰성 평가에 이용하며, 그리고 실험에서조차 얻기 어려운 가연성 혼합물의 폭발한계 예측 방법으로 사용하는데 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 가능하다⁴⁾.

혼합용액의 액상 조성을 이용하여 폭발한계를 예측하기 위해서는 우선 Le Chatelier식^{10,11)}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.

폭발하한계는 적당한 온도 범위에서는 변화 폭이 그다지 크지 않으므로 그리 중요하지 않으나, 화학 공정에서는 고온에서 공정이 이루어지는 경우가 많으므로 공정의 안전과 경제적인 조사를 위해서는 온도 변화에 의한 폭발하한계의 변화를 고려해야 한다. 따라서 식 (1)을 온도의존식을 도입하여 다시 정리하면 다음과 같다.

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

여기서 $L_M(t)$ 는 온도 t 에서 혼합물의 폭발하한계, $L_i(t)$ 는 온도 t 에서 순수물질의 폭발하한계이다.

식 (2)에서의 폭발한계의 온도의존식은 여러 식 가운데 가장 널리 사용되고 있는 Zabetakis식을 이용할 수 있다¹²⁾.

$$L_i(t) = L_i(25)[1 - 7.21 \times 10^{-4}(t - 25)] \quad (3)$$

여기서 $L_i(25)$ 는 온도 25°C에서 순수물질의 폭발하한계이다.

액상 조성을 이용하여 폭발한계를 예측하기 위해서 Dalton과 Raoult의 법칙에 적용하여 기상 조성을 액상 조성으로 변경할 수 있으며, 이를 기상의 조성으로 전개하면 다음과 같다.

$$y_i = \frac{p_i}{P_t} = \frac{x_i P_i^s}{\sum x_i P_i^s} \quad (4)$$

식 (4)를 식 (2)의 기상 조성에 대입하면, 기상 조성은 액상 조성 형태로 다음과 같이 정리된다.

$$\frac{1}{L_M(t)} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i p_i^s}{\sum x_i p_i^s} = \frac{\sum \frac{x_i p_i^s}{L_i(t)}}{\sum x_i p_i^s} \quad (5)$$

식 (5)를 3성분계(ternary system) 폭발한계 계산 식으로 전개하면 다음과 같다.

$$L_M(t) = \frac{x_1 p_1^s + x_2 p_2^s + x_3 p_3^s}{\frac{x_1 p_1^s}{L_1(t)} + \frac{x_2 p_2^s}{L_2(t)} + \frac{x_3 p_3^s}{L_3(t)}} \quad (6)$$

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 + ethylacetate⁵⁾의 폭발한계를 예측하기 위해 Dalton과 Raoult식을 사용하였고, 또한 폭발한계 예측에 필요한 증기압은 Antoine식¹³⁾을 사용하였다.

$$\log P^s = A - \frac{B}{t+C} \quad (7)$$

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

혼합용액의 폭발한계 계산에 필요한 순수물질의 Antoine 상수¹³⁾와 폭발한계¹⁴⁾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 통계학에서 많이 사용하는 A.A.P.E.(average absolute percent error)와 A.A.D.(average absolute deviation)을 사용하였다.^{15,16)}

$$A.A.P.E. = \sum \frac{|L_{est.} - L_{exp.}|}{L_{exp.}} \times 100 \quad (8)$$

$$A.A.D. = \sum \frac{|L_{est.} - L_{exp.}|}{N} \quad (9)$$

여기서 $L_{est.}$ 는 추산식에 의해 계산된 폭발한계값이고, $L_{exp.}$ 는 문헌값, 그리고 N은 자료수이다.

Table 2에서 볼 수 있듯이 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°C의 순수물질의 폭발한계 값에 크게 의존하고 있다. 따라서 순수물질의 폭발한계 값의 정확한 선정이 필요하다.

또한 증기압 계산식인 Antoine식의 사용에 있어서 적용온도 범위를 벗어난 범위에서 얻어진 실험 자료인 경우 역시 계산 결과에 큰 영향은 없지만 약간의 영향이 있는 것으로 사료된다. 따라서 예측 이론에 적용하기 위해서는 계산하고자 하는 온도 범위와 일치하는 증기압식을 사용하는 것이 바람직하다.

Table 2. Comparison of experimental and estimated lower explosive limits by using reduced model for ethanol (X₁)+toluene(X₂)+ethylacetate(X₃) system

Mole fraction			LEL(vol %)	
X ₁	X ₂	X ₃	Exp.	Reduced model
1.000	0.000	0.000	3.28	3.28
0.000	1.000	0.000	1.27	1.27
0.000	0.000	1.000	2.18	2.18
0.110	0.220	0.670	1.88	2.12
0.111	0.359	0.530	1.76	2.03
0.111	0.501	0.388	1.64	1.91
0.208	0.156	0.636	2.04	2.21
0.210	0.288	0.502	1.87	2.13
0.211	0.422	0.367	1.78	2.03
0.393	0.196	0.411	2.06	2.31
0.393	0.396	0.208	1.83	2.17
0.662	0.165	0.173	2.33	2.60
A.A.P.E			-	10.21
A.A.D			-	0.192

우리는 지난 연구⁴⁾에서 액상의 조성을 이용한 2성분계 혼합용액의 폭발하한계를 예측한 결과 문헌값과 실험값의 차이가 0.17vol% 차이로 예측의 가능성을 찾은 바 있었다. 이를 바탕으로 본 연구에서 3성분계에 대한 예측을 연구하였다. 예측 결과로 역시 문헌값과 실험값이 적은 오차 범위에서 일치함으로써 본 연구에서 제시한 예측 방법론으로 타당하다고 사료된다. 따라서 제시된 방법론으로 실험기서 얻은 자료의 신뢰성 평가에 이용할 수 있으며, 또한 산업 현장에서 많이 사용되고 있는 다른 다성분계 (multicomponent system) 혼합용액의 위험성 평가에 사용이 가능해졌다.

4. MRSM 모델과 Plotting에 의한 3성분계 폭발하한계

4.1. MRSM과 RSM 모델에 의한 추산

본 연구에서는 그동안 혼합용액의 특성인 끓는점과 연소 특성인 인화점 추산에 이용하였던 RSM 모델^{8,9,17,18)}, 그리고 MRSM 모델을 사용하여 가연성혼합물질의 액상조성을 사용하여 폭발하한계를 예측이 가능한지를 시도하였으며, 기존의 추산 방법에 의한 결과와 비교 검토하고자 한다.

액체혼합물의 폭발하한계를 추산하기 위해 제시한 RSM 모델 그리고 MRSM 모델은 다음과 같다.

• RSM model

$$Model\ 1 : LEL_m = a + bx_1 + cx_2 + dx_1^2 + ex_2^2 \quad (10)$$

$$Model\ 2 : LEL_m = a + bx_1 + cx_2 + dx_1^2 + ex_2^2 + fx_1x_2 \quad (11)$$

$$Model\ 3 : LEL_m = a + bx_1 + cx_2 + dx_1^2 + ex_2^2 + fx_1x_2 + gx_1^2x_2 \quad (12)$$

$$Model\ 4 : LEL_m = a + bx_1 + cx_2 + dx_1^2 + ex_2^2 + fx_1x_2 + gx_1^2x_2 + hx_1x_2^2 \quad (13)$$

$$Model\ 5 : LEL_m = a + bx_1 + cx_2 + dx_1^2 + ex_2^2 + fx_1x_2 + gx_1^2x_2 + hx_1x_2^2 + kx_1^2x_2^2 \quad (14)$$

$$Model\ 6 : LEL_m = a + bx_1 + cx_2 + dx_1^2 + ex_2^2 + fx_1x_2 + gx_1^2x_2 + hx_1x_2^2 + kx_1^2x_2^2 + lx_1^3 \quad (15)$$

$$Model\ 7 : LEL_m = a + bx_1 + cx_2 + dx_1^2 + ex_2^2 + fx_1x_2 + gx_1^2x_2 + hx_1x_2^2 + kx_1^2x_2^2 + lx_1^3 + mx_2^3 \quad (16)$$

여기서 LEL_m 은 가연성혼합물의 폭발하한계, x_1, x_2 는 각 성분의 몰조성, a, b, c, d, \dots 등은 매개변수 (parameter)로 다중회귀분석을 이용하여 계산한다.

• MRSM model

$$LEL_m = L_1x_1 + L_2x_2 + L_3x_3 + A_{12}x_1x_2 + A_{13}x_1x_3 + A_{23}x_2x_3 + B_{12}x_1x_2(x_1 - x_2) + B_{13}x_1x_3(x_1 - x_3) + B_{23}x_2x_3(x_2 - x_3) \quad (17)$$

여기서 L_1, L_2, L_3 는 각 순수물질의 폭발하한계, x_1, x_2, x_3 는 각 성분의 몰조성, $A_{12}, A_{13}, A_{23}, B_{12}, B_{13}, B_{23}$ 은 매개변수이다.

본 연구에서는 앞서 사용한 ethanol + toluene + ethylacetate계의 자료를 사용하여 RSM 모델 및 MRSM 모델들에 의한 폭발하한계의 추산값을 문헌값과 비교하고자 한다.

Table 3에서는 ethanol + toluene + ethylacetate계에 대해 RSM 모델들 및 MRSM 모델에 의한 폭발하한계 추산식의 매개변수와 이들 추산식에 의한 추산값과 문헌값을 차이인 A.A.P.E와 A.A.D.를 나타내었다.

Table 3. Comparison between reported and estimated low explosive limits for ethanol-toluene-ethylacetate system by RSM and MRSM models

Parameters	RSM models							MRSM model	
	Model 1	Model 2	Model 3	Model 4	Model 5	Model 6	Model 7	Parameters	Model
a	2.188	2.174	2.176	2.176	2.181	2.179	2.180	L1	3.28
b	-0.398	-0.204	0.007	-0.050	0.266	0.813	0.922	L2	1.269
c	-1.146	-1.080	-1.571	-1.582	-1.768	-1.997	-2.182	L3	2.179
d	1.470	1.294	1.100	1.157	0.835	-2.020	-2.559	A12	-1.959
e	0.230	0.181	0.666	0.667	0.856	1.088	1.785	A13	-0.782
f		-0.461	1.612	2.037	0.020	0.199	0.863	A23	-0.532
g			-3.869	-4.182	-1.351	3.023	3.013	B12	-1.740
h				-0.516	5.151	5.539	3.328	B13	-0.458
k					-10.491	-17.875	-15.766	B23	0.795
l						2.297	2.470		
m							-0.496		
A.A.P.E.	1.216	1.112	0.568	0.575	0.411	0.328	0.489	A.A.P.E.	0.582
A.A.D.	0.024	0.022	0.011	0.011	0.008	0.006	0.008	A.A.D.	0.010

Table 4. 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) system

Mole fractions			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

RSM 모델과 MRSM 모델을 이용하여 ethanol + toluene + ethylacetate계의 폭발한계를 추산한 결과, MRSM모델에 의해 추산된 추산값이 RSM모델들보다 문헌값과 비교해서 차이가 적으므로, 본 연구에서는 MRSM모델에 의해 폭발한계 추산을 시도하였다.

MRSM 모델의 폭발한계 추산식은 다음과 같다.

$$LEL_m = 3.280x_1 + 1.269x_2 + 2.179x_3 - 1.959x_1x_2 - 0.782x_1x_3 - 0.532x_2x_3 - 1.740x_1x_2(x_1 - x_2) - 0.458x_1x_3(x_1 - x_3) + 0.795x_2x_3(x_2 - x_3) \quad (18)$$

Table 4에서는 용액열역학 개념을 이용한 추산값과 MRSM모델에 의한 추산값을 문헌값과 비교하여 나타내었다.

Table 4에서 추산식에 의한 추산값과 문헌값을 비교한 결과, 용액열역학 개념을 이용한 폭발한계 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 가연성 혼합용액의 특성치인 끓는점 및 인화점 예측뿐만 아니라, 다른 조성의 폭발한계의 추산도 가능해졌다.

4.2. Plotting에 의한 3성분계 폭발한계 표현
가연성액체 혼합물의 폭발한계 추산식인 MRSM

모델을 이용하여 액상 조성 변화에 따른 등폭발한계선(IsoLEL line)을 도시하였다. 등폭발한계선을 도시하기 위해서는 각 조성 변화에 따른 등폭발한계 선을 계산하는 과정과 그 결과를 이용하여 도시하는 과정으로 나누어진다. MRSM 모델에 의한 3성분계 등폭발한계선의 계산 알고리즘은 Newton-Raphson법을 이용하였다^{8,9,19}.

$$x_{n+1} = x_n - \frac{LEL(x_i)}{LEL'(x_i)} \quad (19)$$

$$LEL(x_i) = \sum L_i x_i + \sum \sum A_{ij} x_i x_j + \frac{\sum \sum B_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) - LEL = 0}{\quad} \quad (20)$$

여기서 LEL(x_i)는 3성분계 MRSM 모델에서 표현하고자 하는 임의의 폭발한계 LEL과의 차이이며, LEL(x_i)는 LEL(x_i)를 조성에 대하여 편미분했을 때의 값이다. LEL(x_i)를 표현하는 식은 $\sum x_i = 1$ 을 이용하여 $x_i = 1 - x_j - x_k$ (i, j 및 k 는 1, 2 및 3)로 놓고 MRSM 모델에 대입하여 두 성분(x_i, x_k)만으로 된 식과 3성분(x_i, x_j 및 x_k)의 모든 성분을 고려한 식을 생각할 수 있다. 위 두 가지 방법은 동일하며, 본 연구에서는 RSM 모델의 경우는 전자를, MRSM 모델의 경우는 후자의 방법으로 계산하였다.

계산과정을 간단히 소개하면 다음과 같다. 식 (20)을 만족 시키는 조성과 온도의 계산은 임의에 의한 조성을 일정한 간격(여기서는 0.01)으로 변환시키면서 식 (19)를 Newton-Raphson법에 의해 LEL(x_i)의 절대값이 설정한 허용오차(여기서는 0.00001) 범위 내에 있을 때 그 때 조성이 폭발한계를 만족하는 조성이 된다. 위와 같은 방법을 3성분계를 구성하는 각 조성에 대해 모두 적용하여, 등폭발한계선의 형태에 따라 임의의 조성에서 발산이나 진동에 의한 계산상의 문제점을 보완하였다.

가연성 3성분계 액체 혼합물의 조성과 폭발한계 범위 내에서 계산된 폭발한계와 조성값을 plotting하여 혼합물의 등폭발한계 선을 도시하였다.

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

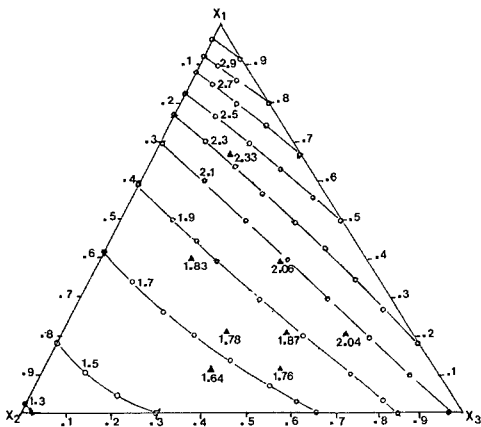


Fig. 1. IsoLEL line of ethanol(X₁)+toluene(X₂)+ethylacetate(X₃) system by using MRSM model(▲: experimental data).

5. 결론

가연성혼합용제인 ethanol + toluene + ethylacetate 계에 대해 Raoult의 법칙, Dalton의 법칙, Le Chatelier 법칙 그리고 용액열역학 이론을 근거로 기체상의 조성이 아니고 액체상의 조성을 이용하여 폭발한계를 예측하였다. 또한 RSM모델과 MRSM 모델들을 이용하여 폭발한계를 예측하였고, plotting에 의해 등폭발하한계(IsoLEL)를 도시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 용액열역학이론에 의해 액상 조성을 이용하여 폭발하한계를 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) 가연성혼합용액의 폭발하한계는 RSM 모델 및 MRSM 모델에 의해 추산이 가능함을 보여 주고 있으며, ethanol(x₁)+toluene(x₂)+ethylacetate(x₃)계에 대한 MRSM 모델은 다음과 같다.

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

5) 제시한 MRSM 모델에 의해 3성분계 등폭발하한계선을 plotting하여 3성분계를 구성하는 여러

조성에서 폭발하한계 값들을 시각적으로 쉽게 나타내었다.

참고문헌

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) F.- Y. Hshieh, "Predicting Heats of Combustion and Lower Flammability Limits of Organosilicon Compounds", Fire and Materials, Vol. 23, pp. 79 ~ 89, 1999.
- 4) D.M. Ha, "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, Vol. 16, No. 4, pp. 103 ~ 108, 2001.
- 5) B.Lewis and G. von Elbe, "Combustion, Flame and Explosion of Gases", 3rd ed., Academic Press, 1987.
- 6) J.M. Smith and H.C. Van Ness, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 4th ed., McGraw-Hill, 1987.
- 7) J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler and E.D. de Azevedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 2nd ed., Prentice-Hall, 1986.
- 8) J.C. Park, D.M. Ha and M.G. Kim, "Modified Response Surface Methodology(MRSM) for Phase Equilibrium. - Theoretical Background-", Korean J. of Chemical Engineering, Vol. 13, No. 2, pp. 115 ~ 122, 1996.
- 9) 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.
- 10) H. Le Chatelier, "Estimation of Fire Damp by Flammability limits", Ann. Mines, Vol. 19, No. 8, pp. 388 ~ 392, 1891.
- 11) S.K. Lee and D.M. Ha, "Newest Chemical Engineering Safety Engineering", Donghwagisul Press,

- Seoul, 1997.
- 12) G.M. Zabetakis, "Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors", US Bureau of Mines, Bulletin 627, 1965.
 - 13) 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.
 - 14) NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile solids", NFPA 325M, NFPA, 1991.
 - 15) 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.
 - 16) D.M. Ha, "Interrelationship of Fire and Explosion Properties for Chlorinated Hydrocarbons", J. of the Korean Institute for Industrial Safety, Vol. 17, No. 4, pp. 126~132, 2002.
 - 17) G.E.P. Box and N. R. Draper, "Empirical Model-Building and Response Surface", John-Wiley & Sons, Inc., 1987.
 - 18) D.G. Kleinbaum, L. L Kupper and K. E. Muller, "Applied Regression Analysis and Other Multivariable Methods", 2nd ed., PWS-KENT Publishing Company, Boston, 1988.
 - 19) 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.