

에칠아세테이트-에탄올 계의 폭발하한계

최용찬, 하동명, 이수경*
 세명대학교 안전공학과, 서울산업대학교 안전공학과*

Lower Explosive Limits of Ethylacetate-Ethanol System

Yong-Chan Choi, Dong-Myeong Ha, Su-Kyung Lee*
 Dept. of Safety Eng., Semyung Univ., Jecheon 390-711, Korea
 Dept. of Safety Eng., Seoul National Univ. of Technology, Seoul 139-743, Korea*

1. 서론

가연성액체나 가스등은 화학공업에서 연료, 용제, 원료, 중간제품, 완제품으로서 광범위하게 사용되고 있을 뿐만 아니라 가정에서도 폭 넓게 사용되고 있다. 가연성물질을 수송, 저장, 처리할 때 안전한 취급 조건은 산업안전 및 손실예방을 위해서 연구자들에게는 큰 관심사이다.

화학공정에서 화재 및 폭발위험을 최소화, 즉 손실을 최소화하기 위해서는 공정의 안전과 최적화 조치가 이루어져야 한다. 공장을 건설하기 전에 안전성평가가 시행을 의무화하고 있다. 따라서 정확한 안전성평가를 위해서는 정확한 자료뿐만 아니라 더 많은 성분(순수물질 및 혼합물질)에 대한 자료의 필요성을 증대되고 있는 실정이다. 여러 연소 특성치가운데 폭발한계(explosive limits)는 가연성물질(가스 및 증기)을 다루는 공정 설계 시 고려해야 할 중요한 안전 특성치(safety property)로써, 발화원이 존재할 때 가연성가스(혹은 증기)가 공기와 혼합하여 일정 농도 범위 내에서만 연소가 이루어지는 혼합범위를 말한다[1].

순수성분 및 혼합성분의 기체 조성을 이용한 폭발한계의 이론적 및 실험적 연구는 최근에도 활발히 진행되고 되고 있으나[2], 혼합액체의 경우 증기 상(phase)이 아니고 액체 상에서 폭발한계에 대한 이론적 및 경험적 연구는 그렇지 못하다. 최근 Ha는 액상조성을 이용한 2성분계 폭발한계를 연구한 바가 있다[3]. 본 연구에서도 액체혼합열역학(liquid mixture thermodynamics)의 개념[4]을 이용하여 에칠아세테이트와 에탄올 혼합용액의 폭발하한계를 예측할 수 있는 방법을 제시하고자 한다.

여기서 제시한 방법론에 의해 가연성혼합용액을 취급하는 산화, 발화, 연소의 공정에 기초적인 자료로 사용되도록 하고, 실험에서 얻고자 하는 다른 혼합용액의 폭발하한계 자료 도움을 주고자 하는데 목적이 있다.

2. 용액론에 의한 혼합용액의 폭발하한계 예측

일반적으로 가연성혼합기체의 폭발한계는 Le Chatelier법칙에 의해 계산할 수 있으며, 폭발하한계 예측 식은 다음 식에 의해 계산된다[5].

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

적당한 온도 범위에서 공정을 운전할 경우에는 폭발한계의 온도의존성은 그리 중요하지

않다 이는 폭발범위의 변화가 적기 때문이다. 그러나 폭넓은 온도범위에서 공정이 운전될 경우에는 공정의 안전을 위해서는 온도 변화에 의한 폭발하한계의 변화를 고려해야 한다. 따라서 식 (1)을 온도의존성을 고려한 폭발하한계 예측 식으로 표현하면 다음과 같다.

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

가연성혼합물이 증기상의 조성을 이용하는 경우 Le Chatelier식을 그대로 사용하여 혼합기체의 폭발하한계를 예측할 수 있으며, 또한 혼합물이 액상의 조성(composition)을 이용하여도 폭발하한계의 예측이 가능하다.

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

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

이상용액(ideal solution)이라고 가정했을 경우 식 (3)에 기상의 조성을 액상의 조성으로 전환하기 위해 Dalton과 Raoult의 법칙을 적용하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

식 (4)를 다시 정리하면,

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

식 (5)를 2성분계로 전개하면 다음과 같다.

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

비이상용액(non-ideal solution)인 경우는 식 (5)에 활동도계수(activity coefficients)를 포함한 식을 사용해야 한다.

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

식 (7)를 2성분계로 전개하면 다음과 같다.

$$L_M(t) = \frac{\gamma_1 x_1 p_1^s + \gamma_2 x_2 p_2^s}{\frac{\gamma_1 x_1 p_1^s}{L_1(t)} + \frac{\gamma_2 x_2 p_2^s}{L_2(t)}} \quad (8)$$

3. 폭발하한계 이론값과 실험값의 비교

본 연구에서는 사용된 문헌 자료인 ethylacetate-ethanol계[6]에 대해 이상용액으로 가정하여 Dalton과 Raoult식을 이용하여 폭발하한계를 계산하였고, 비이상용액의 개념을 도입하는 경우 기액평형자료(vapor-liquid equilibrium)의 활동도계수를 사용하여 폭발하한계를 예측하였다. 먼저 폭발하한계를 예측하기 위해 증기압 계산은 Antoine식[7]을 사용하였으

며,

$$\log P^s = A - \frac{B}{t + C} \quad (9)$$

여기서 압력은 mmHg이고, 온도는 °C이며, A, B 그리고 C는 상수이다.

비이상용액인 경우 활동도계수는 van Laar식[7]을 사용하였으며, 다음과 같다.

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2 \quad (10)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2 \quad (11)$$

혼합용액의 폭발하한계 계산에 필요한 순수물질의 폭발하한계 자료[8]와 증기압 계산에 필요한 상수를 Table 1에 나타내었다.

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

Properties Components	A	B	C	LEL (vol%)
Ethylacetate	7.10179	1244.951	217.881	2.18
Ethanol	8.11220	1592.864	226.184	3.28

추산값과 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[9].

$$A.A.P.E. = \sum \frac{\left| \frac{L_{est.} - L_{exp.}}{L_{exp.}} \right|}{N} \times 100 \quad (12)$$

$$A.A.D. = \sum \frac{|L_{est.} - L_{exp.}|}{N} \quad (13)$$

여기서 $L_{est.}$ 는 추산식에 의해 추산된 폭발하한계값이고, $L_{exp.}$ 는 문헌에 의한 폭발하한계값이며, 그리고 N은 자료수이다. Ethylacetate-ethanol 계에 대해 예측식을 이용하여 계산한 값과 문헌값을 비교하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Comparison of experimental and estimated lower explosive limits by using several correlations for ethylacetate(X_1)-ethanol(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
0.926	0.074	2.22	2.22	2.25
0.793	0.207	2.31	2.29	2.35
0.611	0.389	2.45	2.41	2.45
0.343	0.657	2.80	2.67	2.60
0.1343	0.852	3.10	2.96	2.81
0.000	1.000	3.28	3.28	3.28
A.A.P.E.		-	1.718	2.820
A.A.D.		-	0.048	0.081

Table 2에서 볼 수 있듯이 문헌값과 추산값의 차이에서 이상용액에 적용하였을 경우 평균 0.048vol% 보이고 있으며, 비이상용액에 적용한 경우는 0.081vol%로서 모두 문헌값과 거의 일치하였다. 이론값 계산에 있어서 각 순수물질의 폭발하한계(L_i)의 영향이 큰 것으로 사료되므로 정확한 폭발하한계의 자료 적용이 필요하다. 제시한 방법론에 의해 가연성 혼합용액의 폭발하한계 예측의 가능성을 보여 주었다.

4. 결론

액체혼합물 열역학 이론, 수학적 및 통계적 방법론을 이용하여 가연성 혼합액체의 폭발하한계를 예측한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 가연성 액체혼합물의 액상 조성을 이용하여 폭발하한계의 예측이 가능하다.
- 2) 문헌값과 추산값의 차이에서 이상용액에 적용하였을 경우 평균 0.048vol% 였으며, 비이상용액에 적용한 경우는 0.081vol%로서 모두 문헌값과 거의 일치하였다.
- 3) 혼합물의 폭발하한계 예측에 있어 혼합물을 구성하는 순수물질의 25°C의 폭발하한계 값에 크게 영향을 받으므로 정확한 폭발하한계값의 사용이 필요하다.
- 4) 다른 가연성혼합물의 폭발하한계 예측이 가능해 졌다.

참 고 문 헌

1. Drysdale, D. : "An Introduction to Fire Dynamics", 2nd ed., John Wiley and Sons Ltd., England(1998).
2. Liekhus, K.L. et al. : J. of Loss Prevention in the Process Industries, **13**(3), 377(2000).
3. Ha, D.M. : J. of the Korean Institute for Industrial Safety, **16**(4), 130(2001).
4. Prausnitz J.M., Lichtenthaler, R.N. and de Azevedo, E.D. : "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 2nd ed., Prentice-Hall(1986).
5. Lee S.K. and Ha D.M. : "Newest Chemical Engineering Safety Engineering", Donghwagisul Press, Seoul(1997).
6. Lewis, B. and von Elbe, G. : "Combustion, Flame and Explosion of Gases", 3rd ed., Academic Press Inc.(1987).
7. Gmehling, J., Onken, U. and Arlt, W. : "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Vol. 1, Part 1~Part 7", Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen (DECHEMA)(1980).
8. Lenga, R.E. and Votoupal, K.L. : "The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Volume I ~ III", Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc.(1993).
9. Ha, D.M. : J. of the Korean Institute for Industrial Safety, **15**(3), 71(2000).