

B-12

최적화 기법을 이용한 가연성 2성분계의 인화점 예측

하동명, 방승준, 강석환, 박동진, 유현식, 김기영, 정진용, 이명호, 최원영, 이성진*
세명대학교 보건안전공학과, 세명대학교 임상병리학과*

Prediction of Flash Points of Flammable Binary Systems Using Optimization Method

D.M. Ha, S.J Bang, S.H. Kang, D.J. Park, H.S Yoo, K.Y Kim, J.Y Jeong, M.H. Lee, W.Y. Choi, S, J. Lee*

Department of Clinical Laboratory Science, Semyung University

*Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University

1. 서 론

인화점은 가연성 액체의 액면 근처에서 인화할 때 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의한다. 인화점은 하부인화점과 상부인화점으로 나누고 있으며, 일반적으로는 하부인화점을 인화점이라 한다^{1,2)}.

인화점을 측정 장치는 크게 두가지로 나뉜다. 하나는 밀폐식 장치이며, 다른 하나는 개방식 장치이다. 밀폐식 장치로는 Tag, Setaflash, Small Scale 및 Pensky-Martens 밀폐식 장치 등이 있다. 개방식 장치로는 Tag 및 Cleveland 개방식 장치 등이 있다³⁾.

Gmehling 등⁴⁾은 가연성 삼성분계 혼합물의 인화점을 그룹기여법인 UNIFAC 식을 이용하여 예측하였다. Ha 등⁵⁾은 RSM(response surface methodology)을 이용하여 가연성 삼성분계에 대한 인화점을 예측하였다. Liaw 등⁶⁾은 가연성 혼합물의 인화점 예측 모델을 개발하였다.

최근, Ha 등은⁷⁻⁹⁾ 비가연성 물질인 물이 포함된 이성분계 혼합물과 가연성 이성분계 혼합물의 인화점을 활동도 계수 모델을 활용하여 예측하였다.

기존 인화점 예측 연구의 한계는, 다성분계 혼합물인 경우 기-액 상평형 데이터가 없을 시 Raoult의 법칙 및 그룹기여법에 의존해 인화점을 계산하므로써 정확한 예측이 가능하지 않다는 점이다. 따라서, 이를 극복하기 위해서 본 연구에서는 최적화 기법을 도입하였다.

우선, 가연성 혼합물인 n-pentanol+n-propionic acid 및 n-pentanol+n-butyric acid 계에 대해 Pensky-Martens 밀폐식 장치를 이용하여 하부 인화점을 측정하였다. 이를 Raoult의 법칙을 활용한 계산값과 비교하였다. 또한, 실험값을 토대로 최적화 기법을 활용하여 인화점을 추산하였다. 이를 Raoult의 법칙과 비교 검토하였다.

본 연구에서 얻은 결과를 화재 및 폭발을 방지하는 기초 자료로 제공하고자 하며, 기-액 상평형(vapor-liquid equilibrium) 자료가 없는 가연성 혼합물의 인화점을 예측하는 방법론으로 활용되기를 기대한다.

2. 실험장치 및 재료

본 실험에 사용된 Pensky-Martens 밀폐식 장치는 몸체부, 시료컵(test cup) 장치부, 교반부, 화염 공급부 등으로 나눌 수 있다⁷⁾.

몸체부는 가열공기조, 전원 개폐기, 전열 조절기, 투구판 등으로 구성되어 있으며, 시료 컵 장치부의 시료컵은 용량이 100ml 정도이며, 재질은 열전도도가 높은 구리로 되어 있고, 시료컵 손잡이(test cup handle), 온도계 삽입구, 시료컵 상부 개폐기 손잡이로 구성되어 있다. 교반부는 교반기, 굴곡축, 140~150 회/min 의 속도로 교반하는 전동기로 구성되어 있다. 화염 공급부는 화염접근장치(flame exposure device), 연료통, 화염 조절기, 가스관, 가스 안전 밸브 등으로 구성 되어 있다. 본 실험에서는 산업 현장에서 널리 사용되고 있는 n-pentanol, n-propionic acid 그리고 n-butyric acid 등을 대상으로 실험하였다. n-Pentanol(99.0%), n-propionic acid(99.0%) 및 n-butyric acid(99.0%)는 Acros 회사 제품을 사용하였다. 이들 시약을 각각 다른 몰비(mole fraction)로 혼합하여 실험하였으며, 별도의 정제 과정은 거치지 않았다.

3. Raoult의 법칙과 활동도계수를 이용한 혼합물의 인화점 계산

우선 이성분계 가연성 혼합물이 기-액 상평형 상태에 놓여 있다고 가정한다. 그러면, 다음과 같은 Le Chatelier의 법칙¹⁰⁾이 적용된다.

$$\sum_{i=1}^N \frac{y_i}{LFL_i} = 1 \quad (1)$$

여기서, i 는 혼합물 속의 단일성분 i 를 의미하며, y 는 기상 몰분율을 의미한다. LFL 는 하부인화한계를 의미한다. 또한, LFL_i 는 인화점에서의 포화증기압인 $P_{i,fp}^{sat}$ 와 기-액 상평형 상태에서의 전체압력인 P 에 의해 다음과 같이 표현된다.

$$LFL_i = \frac{P_{i,fp}^{sat}}{P} \quad (2)$$

온도 T 및 압력 P 의 조건 하에서 혼합물 속의 성분 i 가 기-액 상평형 상태에 놓여 있다면, 다음과 같은 수식이 성립한다.

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i f_i \quad (3)$$

$$(i = 1, 2, \dots, N)$$

여기서, Φ 는 퓨가서티 계수, γ 는 활동도계수, f 는 퓨가서티이다.

한편, 낮은 압력 조건 하에서 기상은 이상기체에 가까운 행동을 보인다. 따라서, 퓨가서티 계수는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\Phi_i = 1 \quad (4)$$

또한, 액상상태의 순수성분 i 는 다음과 같이 표현된다.

$$f_i \cong P_i^{sat} \quad (5)$$

여기서, P_i^{sat} 는 온도 T 에서의 성분 i 의 증기압이다. 따라서, 식 (3)에 식 (4)와 (5)를 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (6)$$

혹은

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P} \quad (7)$$

식 (1)에 식 (2) 와 (7)을 대입하여 다시 정리하면 다음과 같은 수식이 성립한다.

$$\sum_{i=1}^N \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} = 1 \quad (8)$$

여기서, x_i 는 실험으로부터 얻어진다. 그리고, 순수 성분의 압력은 다음과 같은 Antoine 식¹¹⁾로부터 계산할 수 있다.

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (9)$$

여기서 A, B 및 C 는 Antoine 상수이며 T 의 단위는 섭씨온도(°C)이다. 또한, Antoine 상수인 A, B 및 C 는 문헌¹¹⁾로부터 얻을 수 있으며, Table 1에 정리해 제시한다.

Table 1. The Antoine coefficients of the components

Coefficient Components	A	B	C
n-Pentanol	7.3982	1435.57	179.798
n-Propionic Acid	7.9906	1929.30	236.430
n-Butyric Acid	7.7399	1764.68	199.892

인화점에서의 순수성분 i 의 증기압($P_{i,fp}^{sat}$)은 순수성분 i 의 인화점($T_{i,fp}$)을 식 (9)에 대입하므로써 구할 수 있다. 또한, Raoult의 법칙을 적용하면 활동도계수(γ) 값은 1이 되므로 식 (8)은 다음의 식 (10)으로 표현된다.

$$\sum_{i=1}^N \frac{x_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} = 1 \quad (10)$$

이상과 같이 식 (10)을 만족하는 온도를 계산하므로써 Raoult의 법칙을 활용한 이성분계 가연성 혼합물의 인화점을 예측할 수 있다.

4. 최적화 기법을 활용한 혼합물의 인화점 계산

이성분계 가연성 혼합물의 하부 인화점을, 최적화 기법을 활용하여 예측하기 위해서 다음과 같은 목적함수(F)를 설정하였다.

$$F = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N ABS(T_{j,exp}^f - T_{j,cal}^f) \quad (11)$$

여기서, N 은 실험 자료수이며, ABS 는 절대값을 나타낸다. 또한, $T_{j,exp}^f$ 는 측정된 하부 인화점이며, $T_{j,cal}^f$ 는 추산된 하부 인화점이다.

$T_{j,cal}^f$ 은 식 (8)을 만족시키는 온도를 계산하므로써 얻어지며, 식 (8)의 각 성분의 활동도 계수는 다음과 같은 van Laar 식¹¹⁾으로부터 구해진다. van Laar 식은 다음과 같다.

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

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

van Laar 식에서 두개의 이성분계 파라미터, A_{12} , A_{21} 의 초기값을 설정하였고, 최적화 기법인 SIMPLEX 방법¹²⁾으로 일정한 증분 만큼 씩 초기 파라미터에 더하거나 감해서 그때마다 식 (8)을 만족하는 하부 인화점을 계산하여 목적함수(F)를 최소화시키는 이성분계 파라미터 값을 결정하였다. 그 결과를 다음의 Table 2에 제시하였다.

Table 2. The optimized binary parameters of the van Laar equation for each binary system

Parameters Systems	van Laar	
	A_{12}	A_{21}
n-Pentanol(1) +n-propionic acid(2)	-0.28571	-31.0197
n-Pentanol(1)+ n-butyric acid(2)	-0.86574	-72.5051

4. 결과 및 고찰

그 결과를 Table 3 과 Table 4에 제시하였다. Table 3 과 Table 4 에서는 실험값과 추산값을 비교하여 나타내었고, 실험값과 추산값의 차이는 A.A.D.(average absolute deviation)¹³⁾를 이용해 나타내었다.

$$A.A.D. = \sum_{i=1}^N \frac{T_i^{exp} - T_i^{cat}}{N} \quad (13)$$

여기서, T_i^{exp} 는 실험을 통해 얻어진 인화점이고, T_i^{cat} 는 추산된 인화점이다. 그리고 N 은 실험 자료수이다.

Table 3에서 살펴본 것과 같이, n-pentanol+n-propionic acid 계에서 하부인화점의 경우에는 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 2.452°C(A.A.D.)이었고, 최적화 기법을 활용한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 1.185°C(A.A.D.)이었다. 또한, Table 4를 살펴보면, n-pentanol+n-butyric acid 계의 경우에는 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 10.464°C(A.A.D.)이었고, 최적화 기법을 활용한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 0.636°C(A.A.D.)이었다.

A.A.D.에서 알 수 있듯이 Raoult의 법칙에 의한 예측값은 실험값과 상당한 오차가 있었다. 이는 비이상 용액 성질을 가진 이성분계 혼합물의 인화점 예측에는 Raoult의 법칙을 적용할 수 없음을 제시해 준다.

한편, 최적화 기법을 활용한 예측값은 실험값에 상당히 근사하였다. 특히, 본 연구의 n-pentanol+n-propionic acid 및 n-pentanol+n-butyric acid 계는 기-액 상평형 실험 자료가 없으므로 이성분계 파라미터를 문헌을 통해 확보할 수 없다. 이는 본 연구에서 제시한 최적화 기법을 활용하지 않고서는 식 (8)을 만족시키는 하부 인화점을 계산할 수 없음을 의미한다.

따라서, 본 연구에서 제시한 최적화 기법을 활용한 예측방법을 통해서 기-액 상평형(vapor-liquid equilibrium) 실험 자료가 없는 여러 가연성 혼합 용제의 하부 인화점 예측이 가능해 졌다. 이와 같은 예측 방법론이 산업현장의 안전 확보 자료로 활용되기를 기

대한다.

Table 3. Experimental flash points and flash point predictions of n-pentanol(x_1)+n-propionic acid(x_2) systems

Mole Fraction ($x_1 : x_2$)	Exp.(°C)	Raoult's law	Optmization method
1.000 : 0.000	31.0	—	—
0.891 : 0.109	33.0	32.30	35.40
0.660 : 0.340	38.0	34.60	37.99
0.557 : 0.443	40.0	35.99	39.22
0.357 : 0.643	44.0	39.32	42.04
0.171 : 0.829	45.0	43.67	45.50
0.088 : 0.912	46.0	46.32	47.46
0.000 : 1.000	50.0	—	—
A.A.D.	—	2.452	1.185

Table 4. Experimental flash points and flash point predictions of n-pentanol(x_1)+n-butyric acid(x_2) systems

Mole Fraction ($x_1 : x_2$)	Exp.(°C)	Raoult's law	Optmization method
1.000 : 0.000	31.0	—	—
0.908 : 0.092	42.0	32.13	42.00
0.812 : 0.188	44.0	33.44	44.40
0.712 : 0.288	46.0	34.97	46.14
0.609 : 0.391	47.0	36.78	47.82
0.500 : 0.500	51.0	39.01	49.68
0.410 : 0.590	55.0	41.20	51.34
0.203 : 0.797	56.0	48.22	55.89
0.000 : 1.000	62.0	—	—
A.A.D.	—	10.464	0.636

5. 결 론

(1) n-Pentanol+n-propionic acid 계에서 하부인화점의 경우에는 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 2.452°C(A.A.D.)이었고, 최적화 기법을 활용한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 1.185°C(A.A.D.)이었다.

(2) n-Pentanol+n-butyric acid 계의 경우에는 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 10.464°C(A.A.D.)이었고, 최적화 기법을 활용한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 0.636°C(A.A.D.)이었다.

(3) A.A.D.를 비교해본 결과, Raoult의 법칙에 의한 예측값 보다 최적화 기법을 활용한 예측값이 실험값에 상당히 근사하였다.

참 고 문 헌

1. E. Meyer, "Chemistry of Hazardous Material", 2nd ed., Prentice-Hall(1990).
2. S.K. Lee, and D.M. Ha, "Newest Chemical Engineering Safety Engineering", Dong-hwagisul Press, Seoul(1997).
3. D.M. Ha, S.J. Lee and Y.H. Song, " Measurement of Fire Point and Flash Point for Alcohols Using Tag Open-Cup Apparatus", J. of the Korean Society of Safety, Vol. 19, No. 4, pp. 69-73(2004).
4. J. Gmehling and P. Rasmussen, "Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNIFAC", Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 21, No. 2, pp.186-188(1982).
5. D.M. Ha and M.G. Kim, "Prediction of Flash Point for the Flammable Ternary System", J. of the Korean Institute of Chemical Engineers, Vol. 12, No. 3, pp.76-82(1997).
6. H.J. Liaw et. al., "Binary Liquid Solutions Exhibiting Minimum Flash-Point Behavior", J. of Loss Prev. in the Proc. Ind., Vol. 16, pp.173-186(2003).
7. S.J. Lee and D.M. Ha, "The Lower Flash Points of Binary Systems Containing Non-Flammable Component", Korean J. Chem. Eng., Vol. 20, No. 5, pp.799-802 (2003).
8. D.M. Ha and S.J. Lee, "The Measurement and Prediction of the Flash Points for the Water+2-Propanol System Using Open-Cup Apparatus", J. of the Korean Institute of Fire Sci. & Eng., Vol. 21, No. 2, pp.48-53(2007).
9. D.M. Ha and S.J. Lee, "Measurement and Estimation of the Lower Flash Points for the Flammable Binary Systems Using a Tag Open-Cup Tester", Korean J. Chem. Eng., Vol. 24, No. 4, pp.551-555(2007).
10. H. Le Chatelier, "Estimation of Firedamp by Flammability limits", Ann. Minnes, Vol. 19, pp.388-392(1891).
11. C.R. Reid, J.M. Prausnitz, and B.E Poling, "The Properties of Gases and Liquids", 4th Edition., McGraw-Hill, New York(1998).
12. J.L. Kuester and J.H. Mize, " Optimization Techniques with Fortran ", McGraw-Hill, New York(1973).
13. D.M. Ha, "A Study on Explosive Limits of Flammable Materials", J. of the Korean Institute for Industrial Safety, Vol. 16, No. 4, pp.103-108(2001).