



# 활동도계수 모델을 이용한 가연성 혼합물의 인화점 예측

이명호, 박상훈\*, 이성진\*\*, 하동명\*

세명대학교 대학원 소방방재공학과, 세명대학교 보건안전공학과\*, 세명대학교  
임상병리학과\*\*

## Estimation of Flash Points for Flammable Binary Mixture using Activity Coefficient Model

Myung-Ho Lee · Sang Hoon Park\* · Sungjin Lee\*\* · Dong-Myeong Ha\*

### 1. 서론

인화점은 가연성 액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로서, 가연성 액체의 액면 가까이서 인화할 때 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의한다<sup>1)</sup>.

현재까지 발표된 혼합물질에 대한 대표적인 인화점 연구를 살펴보면, Affens과 McLaren<sup>2)</sup>은 순수 탄화수소와 다성분계 혼합물의 인화점 예측에 관한 연구를 하였고, Gmehling과 Rassmussen<sup>3)</sup>은 가연성 3성분계에 대해 UNIFAC 모델식을 이용하여 인화점을 계산하였고, Walsham<sup>4)</sup>은 Tag식 개방계 장치에 적용되는 인화점 예측 방법을 제시하였다.

본 연구에서는 이성분계 가연성 혼합물인 n-propanol+acetic acid 계의 인화점을 Tag 개방식 장치를 이용하여 측정하였다.

n-Propanol+acetic acid 계의 인화점을 예측하기 위해 활동도 계수 모델식인 Wilson 식<sup>5)</sup>을 활용하였다. 예측 방법은 두가지 방법을 사용하였다. 하나는 기존 이성분계 파라미터를 이용하여 인화점을 예측하였고, 다른 하나는 최적화 기법을 이용하여 인화점을 계산하였다. 최적화 기법에서는 측정값과 예측값의 평균 차이인 A.A.D.(Absolute Average Deviation)를 목적함수로 설정하였고, 이 목적함수 값을 최소화 시키는 Wilson 식의 이성분계 파라미터를 계산하였다. 이 두가지 방법으로 계산된 예측값은 서로 비교·검토하였다.

### 2. 이론

#### 2.1 활동도 계수 모델식을 이용한 인화점 계산

우선 이성분계 가연성 혼합물이 기-액 상평형 상태에 놓여 있다고 가정한다. 그리고, 다음과 같은 르샤틀리에 법칙을 적용한다.

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

여기서,  $i$  는 혼합물 속의 단일성분  $i$  를 의미하며,  $y$  는 기상 몰분율을 의미한다. 또한, LFL는 하부인화한계를 의미한다.

기상과 액상이 기-액 상평형 상태에 있다고 가정하고 시스템의 압력 조건이 상압상태이면, 다음과 같은 수정된 라울의 법칙을 적용시킬 수 있다.

$$y_i P = x_i P_i^s \gamma_i \quad (2)$$

여기서,  $P$ 는 기-액 평형 상태에서의 전체압력이며,  $x$  는 액상 몰분율을 의미하며,  $\gamma$  는 활동도계수이다.

또한, LFL은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$LFL_i = \frac{P_{i,T_i}^s}{P} \quad (3)$$

여기서,  $P_{i,T_i}^s$ 는  $i$  성분의 인화점에서의  $i$  성분의 포화 증기압이다.

식 (2)와 식 (3)을 식 (1)에 넣고 정리하면 다음과 같다.

$$\sum_{i=A}^B \frac{x_i P_i^s \gamma_i}{P_{i,T_i}^s} = 1 \quad (4)$$

여기서,  $x$  는 실험값으로부터 구해진다. 그리고, 순수 성분의 압력은 다음과 같은 Antoine 식<sup>6)</sup>으로부터 계산할 수 있다.

$$\log P_i^s = A + \frac{B}{C+t} \quad (5)$$

여기서  $A$ ,  $B$  및  $C$  는 Antoine 상수이며 문헌<sup>6)</sup>으로부터 얻을 수 있다. 그리고  $t$  의 단위는 섭씨온도(°C)이다.

또한, 본 연구에서는 활동도계수( $\gamma$ )를 계산하기 위해서 Wilson 식을 활용하였으며, 다음의 식 (6)에 제시한다.

Wilson equation :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -\ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21}x_1 + x_1} \right) \\ \ln \gamma_2 &= -\ln(x_2 + A_{21}x_1) + x_1 \left( \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21}x_1 + x_2} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

여기서  $\Lambda$  는 다음과 같다.

$$A_{ij} = \frac{v_j}{v_i} e^{-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{RT}} \quad (7)$$

Wilson 식의 이성분계 파라미터는 문헌<sup>6)</sup>으로부터 구할 수 있다.

이상과 같이 식 (4)을 만족하는 온도를 계산함으로써 활동도계수 모델식을 활용한 가연성 이성분계 혼합물의 인화점을 예측할 수 있다.

## 2.2 최적화 기법을 활용한 인화점 계산

식 (4)를 만족하는 혼합물의 인화점을 예측하기 위해서 다음과 같은 목적함수를 설정하였다.

$$F = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N ABS(T_{j,exp}^f - T_{j,cal}^f) \quad (8)$$

여기서, N은 실험 데이터 갯수를 의미하며, ABS 는 절대값을 나타낸다. 또한,  $T_{j,exp}^f$  는 측정된 인화점이며,  $T_{j,cal}^f$  은 계산된 인화점이다. 또한, 식 (4)의 각 성분의 활동도 계수는 Wilson 식으로부터 구했다.

Wilson 식의 이성분계 파라미터,  $A_{12}$ ,  $A_{21}$ 의 초기값을 설정하였고, 최적화 기법인 SIMPLEX 방법<sup>7)</sup>으로 일정한 증분 씩 초기 파라미터에 더하거나 감해서 그때 마다 식 (4)을 만족하는 하부 인화점을 계산하여 식 (8)의 목적함수( $F$ )를 최소화시키는 이성분계 파라미터 값을 결정하였다. 그 결과를 다음의 "Table 1" 에 제시하였다.

Table 1. The optimized binary parameters of Wilson equation

Parameters System	Wilson equation	
	$A_{12}$	$A_{21}$
n-Propanol+acetic acid	1.9018	0.0466

## 3. 결과

최적화 기법을 활용하여 계산된 하부 인화점은 "Table 2"에 제시하였다. 또한, 문헌값과 계산값의 차이는 A.A.D.( Absolute Average Deviation )를 활용하였다.

n-Propanol+acetic acid 계에서 기존 이성분계 파라미터를 이용한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 0.71°C(A.A.D.)이었고, 최적화 기법을 활용한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 0.68°C(A.A.D.)이었다. 이 두가지 방법 모두 실험값에 대한 모사성이 뛰어난을 확인할 수 있었다. A.A.D.에서 알 수 있듯이, 최적화 기법을 활용한 계산값이 실험값을 보다 잘 모사하였다.

Table 2. The experimental data and the calculated values for the system,

n-propanol( $x_1$ )+acetic acid( $x_2$ )

Mole fraction		Flash point (C)		
$x_1$	$x_2$	Exp.	Wilson	Opt. Method
1.000	0.000	28.5	-	-

0.900	0.100	29.0	29.55	29.57
0.702	0.298	32.0	31.94	32.02
0.497	0.503	36.0	34.98	35.13
0.298	0.702	38.0	38.71	38.91
0.096	0.904	45.0	43.80	43.94
0.000	1.000	47.0	-	-
A.A.D.	-	-	0.71	0.68

#### 4. 결 론

이성분계 가연성 혼합물인 n-propanol+acetic acid 계의 인화점을 계산하기 위해 활동도 계수 모델식인 Wilson 식을 활용하였다. 그 결과 최적화 기법을 활용한 계산값이 실험값을 보다 잘 모사함을 확인하였다.

#### 참 고 문 헌

- 1) E Meyer, "Chemistry of Hazardous Materials", 2nd ed., Prentice-Hall(1990).
- 2) Affens, W.A. and McLaren, G.W., "Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air", J. of Chem. Eng. Data, Vol. 17, No. 4, pp.482-488(1972).
- 3) Gmehling, J. and Rassmussen, P., "Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNIFAC", Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 21, No. 2, PP.86-188(1982).
- 4) Walsham, J.G., "Prediction of Flash Points for Solvent Mixtures", Advan. Chem. Ser. Publ. 73 Ser. 124, American Chemical Society, Washington, DC, 56-59(1973).
- 5) C. R. Reid, J. M. Prausnitz and B. E. Poling., "The Properties of Gases and Liquids.", New York: McGraw-Hill(1988).
- 6) J. Gmehing, U. Onken and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", 1, Part1-Part7, DECHEMA(1980).
- 7) J.L. Kuester and J.H. Mize, " Optimization Techniques with Fortran ", McGraw-Hill, New York(1973).