

인화점과 활동도계수 모델 간의 상관관계 고찰

이성진
 세명대학교 임상병리학과
 (pappi68@hanmail.net)

A Study on the Correlation Between the Flash Point and the Activity Coefficient Model

Sungjin Lee
 Department of Clinical Laboratory Science, Semyung University
 (pappi68@hanmail.net)

1. 서론

인화점은 가연성 액체 용액의 표면 위에서 인화에 필요한 증기가 발생할 때, 액체의 가장 낮은 온도이다. 인화점은 하부인화점과 상부인화점으로 나눌 수 있으며[1,2], 일반적으로 하부인화점을 인화점이라 한다.

인화점은 가연성 액체 용액의 화재와 폭발 위험성을 분석하기 위해 활용되는 가장 중요한 물성치 중 하나이다. 따라서 가연성 액체의 안전한 저장과 운반을 위해서는 그 물질의 인화점에 대한 정보를 파악하는 것이 매우 중요하다.

여러 연구자들이 인화점을 효과적으로 예측하기 위해 노력해 왔다. Walsam[3]은 개방계 장치에 의해 측정된 인화점을 효과적으로 예측하는 모델을 제시하였다. Affens과 McLaren[4]은 라울의 법칙을 사용하여 이성분계 탄화수소 혼합물의 인화점을 예측하는 방법을 개발하였다. Gmehling과 Rassmussen[5]은 가연성 액체 혼합물에 대해 UNIFAC 모델을 이용하여 인화점을 계산하는 방법을 제시하였다. Liaw 등[6]은 가연성 이성분계 액체 용액에 대해 활동도계수 모델을 이용하여 인화점을 예측하는 방법을 제안하였다.

본 연구에서는 가연성 이성분계 액체 혼합물인 n-propanol+acetic acid 계를 선택하였으며, n-propanol+acetic acid 계의 인화점은 기존의 문헌값[7]을 그대로 사용하였다. 이 문헌값과 활동도계수 모델인 Wilson 식[8] 간의 상관관계가 고찰되었다. SIMPLEX 방법[9]을 활용하여 Wilson 식의 이성분계 상호작용 매개변수를 변화시킴으로써 문헌값에 가장 근접한 인화점 계산치를 얻을 수 있었다. 이것과 라울에 법칙에 기초한 인화점 계산치를 비교해 보았다.

2. 본론2.1 인화점과 활동도계수 모델 간의 상관관계

다성분계 가연성 증기-공기 혼합물에 대해, 다음과 같은 르샤틀리에 법칙[10]이 적용된다.

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

여기서 i 는 혼합물 속의 성분 i 를 의미하며, y 는 액상과 기-액 평형 상태에 있는 기상 물분율을 의미한다. 그리고 LFL(lower flammability limit)는 하부인화한계를 의미한다.

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

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

여기서 P 는 기-액 평형 상태에서의 전체압력이며, x 는 기상과 평형 상태에 있는 액상 물분율을 의미하며, γ 는 활동도계수이다.

그리고 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 아래와 같다.

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

순수 성분의 증기압은 아래와 같은 Antoine 식[8]으로부터 계산할 수 있다.

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

여기서 A , B 및 C 는 Antoine 상수이며 문헌[11]으로부터 얻을 수 있다. 그리고 t 의 단위는 섭씨온도($^{\circ}\text{C}$)이다.

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

$$F = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \text{ABS}(T_{j,exp}^f - T_{j,ext}^f) \quad (6)$$

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

기존의 문헌에서 가져온 인화점을 Wilson 식과 상관시키기 위해, Wilson 식의 이성분계 파라미터, A_{12} , A_{21} 의 초기값을 설정하였고, 최적화 기법인 SIMPLEX 방법으로 일정한 증분 씩 초기 파라미터에 더하거나 감해서 그때 마다 식 (4)을 만족하는 하부 인화점을 계산하여 식 (6)의 목적함수(F)를 최소화시키는 이성분계 파라미터 값을 결정하였다.

2.2 라울의 법칙에 기초한 인화점 계산

혼합물이 라울의 법칙을 따른다고 가정하면 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$y_i P = x_i P_i^s \quad (7)$$

식 (7)을 식(4)에 넣고 정리하면 다음과 같다.

$$\sum_{i=A}^B \frac{x_i P_i^s}{P_{i,T_i}^s} = 1 \quad (8)$$

식 (8)을 만족하는 인화점을 계산하였다. 그러나 이 방법은 이상용액이라는 가정이 수반되었기 때문에, 실제 용액에 적용하는 것에는 한계가 있는 방법이다.

3. 결론

이미 발표된[7] n-propanol+acetic acid 계의 측정된 인화점과, 2.1절과 2.2절에서 제시한 방법으로 계산된 인화점을 비교하였다. 그 결과는 다음의 Fig. 1 과 같다.

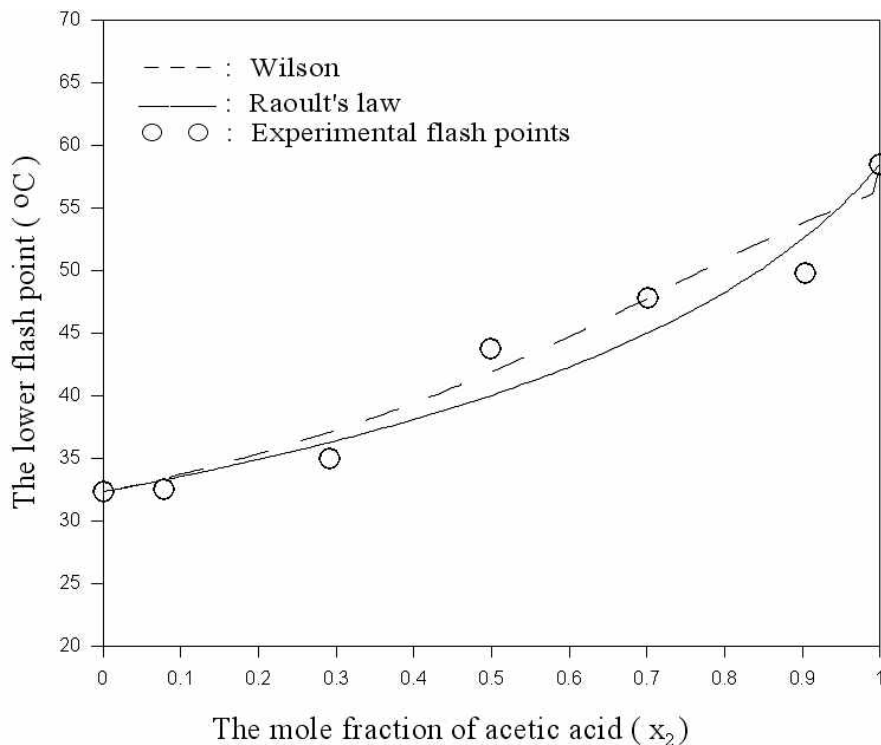


Fig. 1. The experimental data(from Ha and Lee[7]) and the calculated values for the system, n-propanol(x_1)+acetic acid(x_2)

그림에서 알 수 있듯이, Raoult의 법칙에 기초한 계산값은 실험값과 상당한 오차가 있었다. 실험값과 계산값의 평균적 차이를 의미하는 AAE(Absolute average error)가 2.29°C 이었다. 이는 이상용액이란 가정을 적용하기 힘든 이성분계 혼합물의 인화점 예측에는, Raoult의 법칙을 적용하는데 한계가 있음을 말해 준다. 한편, 활동도 계수 모델식인 Wilson 식을 실험값과 상관시켜 계산된 인화점은 Raoult의 법칙에 의한 것보다 실험값에 상당히 근접하였다. 계산된 AAE는 1.78°C 이었다. 이로써 2.1 절에 제시된 인화점 계산 방법이, Raoult의 법칙에 근거한 계산 방법 보다 효율적임을 확인할 수 있었다.

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] 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).
- [4] Affens, W.A. and McLaren, G.W., "Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air", J. of Chem. Eng. Data, **17**(4), 482-488(1972).
- [5] Gmehling, J. and Rassmussen, P., "Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNIFAC", Ind. Eng. Chem. Fundam., **21**(2), 86-188(1982).
- [6] Liaw H.J., Chen C.T., Cheng C.C. and Yang Y.T., "A mathematical model for predicting the flash point of binary solution", J. of Loss Prevention in the Process Industries, **15**, 429-438(2002)
- [7] D.M. Ha and S.J. Lee, "The Measurement and Estimation of Lower Flash Points for n-Propanol+Acetic acid and n-Propanol+n-Propionic acid Systems", Journal of the KOSOS, **22**(4), 37-42, (2007)
- [8] Reid, C.R., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E., "The Properties of Gases and Liquids", 4th Edition., McGraw-Hill, New York, 102, (1998)
- [9] J.L. Kuester and J.H. Mize, " Optimization Techniques with Fortran ", McGraw-Hill, New York(1973).
- [10] Le Chatelier, "Estimation of Firedamp by Flammability limits", Ann. Minmes, **19**, 388-392, (1891)
- [11] Gmehling J., Onken U. and Arlt W., (1980), *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, 1, Part1-Part7, DECHEMA