

최적화 기법을 활용한 인화점 예측

이성진*
세명대학교
(pappi68@hanmail.net*)

The Estimation of Flash Point Using Optimization Method

Sungjin Lee*
Semyung University
(pappi68@hanmail.net*)

1. 서론

인화점은 가연성 액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로써, 가연성 액체의 액면 가까이서 인화할 때 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의한다. 인화점은 하부인화점과 상부인화점으로 나뉘어 지며, 일반적으로 하부인화점을 인화점이라 한다 [1,2].

현재까지 발표된 혼합물질에 대한 대표적인 인화점 연구를 살펴보면, Affens과 McLaren[3]은 순수 탄화수소와 다성분계 혼합물의 인화점 예측에 관한 연구를 하였고, Gmehling과 Rassmussen[4]은 가연성 3성분계에 대해 UNIFAC 모델식을 이용하여 인화점을 계산하였고, Walsham[5]은 Tag식 개방계 장치에 적용되는 인화점 예측 방법을 제시하였다.

최근에 Ha와 Kim[6]은 RSM(response surface methodology)을 이용하여 가연성 3성분계에 대한 인화점 추산 모델을 전개 하였으며, Hanley[7]는 다성분계 밀폐계 인화점 계산을 위한 모델식을 제시하였다. Ha 등[8]은 2성분계 가연성 액체 혼합물의 하부 및 상부 인화점을 측정 및 추산하였다

본 연구에서는 이성분계 가연성 혼합물인 n-propanol+n-butyric acid 계의 인화점을 클리브랜드 장치를 이용하여 측정하였고, 최적화 기법을 활용하여 인화점을 예측하였다. 실험값과 계산값의 A.A.D.(Absolute Average Deviation)를 목적함수로 설정하였고, 이 목적함수값을 최소화 시키는 Wilson 식과 NRTL 식의 이성분계 파라미터를 최적화 기법을 통해 찾았다. 이 과정에서 얻어진 인화점 예측값은 라울의 법칙을 이용한 계산치와 비교되었다.

2. 실험

n-Propanol과 n-butyric acid는 순도 99.0%인 Acros 사 제품을 사용했으며, 별도의 정제과정을 거치지 않았다. 또한, 실험장치는 클리브랜드 개방식 장치를 사용했다. 실험은 다음과 같은 순서로 진행되었으며, 실험 결과는 다음의 [표 3.1] 에 제시하였다.

- 1) 시료 컵의 표시 선까지 적당한 물비로 혼합된 시약을 채우고 시약 표면의 기포를 제거했다.
- 2) 시험불꽃을 점화하고 화염의 크기를 직경 4mm가 되도록 조정했다.

- 3) 시약의 온도가 60초간 14°C의 비율로 상승하도록 가열하고, 시험불꽃을 시료컵의 중심을 횡단하여 통과시켰다.
- 4) 제 3)번의 방법에 의하여 인화되지 않는 경우에는, 시약의 온도가 0.5°C 상승할 때 마다 시험불꽃을 시료컵의 중심을 횡단하여 일직선으로 1초간 통과시키는 조작을 인화할 때까지 반복하였다.
- 5) 제 4)번의 방법에 의하여 인화한 온도를 인화점으로 하였다.

3. 인화점 예측

3.1 최적화 기법을 활용한 인화점 예측

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

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

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

기상과 액상이 기-액 상평형 상태에 있다고 가정했으며 실험 시스템의 압력 조건이 상압 상태이므로, 다음과 같은 수정된 라울의 법칙이 적용될 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, γ 는 활동도계수이다.

또한, LFL은 다음과 같이 표현될 수 있다.

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

여기서, P_{i,T_f}^s 는 i 성분의 인화점에서의 i 성분의 포화 압력이다.

식 (2)와 식 (3)을 식 (1)에 넣고 정리하면 다음과 같다.

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

여기서, x 는 실험으로부터 구해진다. 그리고, 순수 성분의 압력은 다음과 같은 Antoine 식[9]으로부터 계산할 수 있다.

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

여기서 A, B 및 C 는 Antonine 상수이며 문헌[9]으로부터 얻을 수 있다. 그리고 t 의 단위는 섭씨온도(°C)이다.

또한 본 연구에서는 활동도계수(γ)를 계산하기 위해서 Wilson 식[10]과 NRTL 식 [10]을 활용하였다.

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

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

여기서, N은 실험 데이터 갯수를 의미하며, ABS 는 절대값을 나타낸다. 또한, $T_{j,exp}^f$ 는 측정된 인화점이며, $T_{j,est}^f$ 는 예측된 인화점이다.

목적함수(F)를 최소화시키기 위해서 Wilson 식 및 NRTL 식의 이성분계 파라미터를 SIMPLEX 방법에 의해 최적화시켰다. 이와같은 과정에서 얻어진 인화점 예측값을 [표 3.1]에 제시하였다.

표 3.1 n-Propanol+n-butyric acid 계의 인화점 측정 및 예측 결과표

몰비 (n-propanol:n-butyric acid)	측정값	Raoult's Law	Wilson 식	NRTL 식
1.000 : 0.000	32.3	-	-	-
0.902 : 0.098	35.0	33.87	33.98	33.96
0.702 : 0.298	38.0	37.69	38.38	38.29
0.498 : 0.502	44.0	42.86	44.53	44.42
0.296 : 0.704	53.0	50.31	53.00	53.00
0.102 : 0.898	68.0	62.49	64.97	65.12
0.000 : 1.000	74.0	-	-	-
A.A.D.	-	2.156	0.992	0.926

3.2 라울의 법칙을 이용한 인화점 예측

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.

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

식 (8)을 만족하는 인화점을 계산하여 [표 3.1]에 제시하였다.

3.3 인화점 측정 및 예측 결과

앞에 있는 [표 3.1]에서 알 수 있듯이, 실험값과 계산값의 A.A.D.(Absolute Average Deviation)를 비교해 보면, 라울의 법칙을 이용한 인화점 예측값에 비해 최적화 기법을 활용한 인화점 예측값이 보다 실험값에 가까움을 알 수 있다. 또한, Wilson 식을 활용한 것에 비해 NRTL 식을 활용한 예측값이 보다 실험값에 근사함을 알 수 있다.

4. 결론

이성분계 가연성 혼합물인 n-propanol+n-butyric acid 계의 인화점을 클리브랜드 장치를 이용해 측정하였고, 최적화 기법을 활용하여 인화점을 예측하였다. 그 결과 라울의 법칙을 이용하여 인화점을 예측하기 보다는 최적화 기법을 활용한 예측방법이 실험값의 모사를 위해서는 더욱 우수함을 확인하였다.

참 고 문 헌

- [1] E Meyer, "Chemistry of Hazardous Materials", 2nd ed., Prentice-Hall(1990).
- [2] Lee, S.K. and Ha, D.M., "Newest Chemical Engineering Safety Engineering", Donghwagisul Publisher, Seoul(1997).
- [3] Affens, W.A. and McLaren, G.W., "Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air", J. of Chem. Eng. Data, **17**(4), 482-488(1972).
- [4] Gmehling, J. and Rassmussen, P., "Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNIFAC", Ind. Eng. Chem. Fundam., **21**(2), 86-188(1982).
- [5] 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).
- [6] Ha, D.M. and Kim, M.G., "Prediction of Flash Point for the Flammable Ternary System", J. of the Korean Institute for Industrial Safety, **12**(1), 76-82(1997).
- [7] Hanley, B.F., "A Model for the Calculation and the Verification of Closed Flash Points Multicomponent Mixtures", Process Safety Progress, **17**(2), 86-97(1998).
- [8] Ha, D.M., Lee, S.J., Choi, Y.C., and Oh, H.J., "Measurement of Flash Points of Binary Systems by Using Closed Cup Tester", HWAHAK KONGHAK, **41**(2), 186-191(2003).
- [9] J. M. Smith and H. C. Van Ness. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. New York: McGraw-Hill, 1987
- [10] C. R. Reid, J. M. Prausnitz and B. E. Poling. The Properties of Gases and Liquids. New York: McGraw-Hill, 1988