한국화재소방학회 논문지, 제22권 제4호, 2008년
[논 문]

J. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng.
Vol. 22, No. 4, 2008

이성분계 파라미터 최적화 기법을 활용한 n-Propanol+Formic acid 계의 인화점 추산

Estimation of the Flash Points for n-Propanol+Formic acid System Using the Binary Parameters Optimization Method

하동명† · 이성진*

Dong-Myeong Ha† · Sung-Jin Lee*

세명대학교 보건안전공학과, *세명대학교 임상병리학과
(2008. 7. 28. 접수/2008. 11. 6. 채택)

요 약

인화점의 정보를 확보하는 것은 화재 및 폭발의 예방을 위해 대단히 중요하다. 본 연구에서는 n-propanol+formic acid 계의 하부 인화점을 Penskey-Martens 밀폐식 장치를 이용하여 측정하였다. 이성분계 혼합물은 최소 인화점 현상(MFPB)을 보였다. 실험값은 Raoult의 법칙과 최적화 기법에 의해 추산된 값과 비교하였다. 그 결과, 최접화 기법에 의한 추산값이 Raoult의 법칙에 의한 추산값 보다 실험값에 더욱 근접하였다.

ABSTRACT

An accurate knowledge of the flash point is important in developing appropriate preventive and control measures in industrial fire protection. The lower flash points for the n-propanol+formic acid system were measured by Pensky-Martens closed cup apparatus. This binary mixture exhibited MFPB (minimum flash point behavior), which leads to the minimum on the flash point vs composition curve. The Raoult's law and optimization method using Wilson equation were used to predict the lower flash points and were compared with experimental data. The calculated values based on the optimization method were found to be better than those based on the Raoult's law.

Keywords : Flash point, Pensky-Martens closed cup apparatus, n-Propanol+formic acid system, Wilson equation, Optimization method, MFPB(Minimum Flash Point Behavior)

1. 서 론

인화점은 ASTM(American Society for Testing Materials)에 의한 정의에 따르면 "101.3 [kPa](1013 [mbar])의 압력에서 보정된 샘플의 증기 상부가 발화원을 통하여 발화되는 가장 낮은 온도"이다[1].

인화점은 가연성 액체의 화재 위험성을 나타내는 중요 지표이다. 가연성 물질의 안전한 취급을 위해서 인화점에 대한 정보가 반드시 필요하다. 순수 물질의 인화점은 여러 문헌에서 구할 수 있으나, 다성분계 혼합물의 인화점은 실험적 연구가 부족하기에 구하기 어렵다. 특히 우리나라에서는 이에 대한 연구가 매우 부족한 상태이다.

인화점 측정 장치는 개방식과 밀폐식 장치로 나눌 수 있다. 개방식 장치로는 Tag 및 Cleveland 개방식 장치 등이 있으며, 밀폐식 장치로는 Tag, Setaflash, Small Scale 및 Pensky-Martens 밀폐식 장치 등이 있다[2]. 본 연구에서는 Pensky-Martens 밀폐식 장치를 선택하였다.

인화점 측정 장치는 개방식과 밀폐식 장치로 나눌 수 있다. 개방식 장치로는 Tag 및 Cleveland 개방식 장치 등이 있으며, 밀폐식 장치로는 Tag, Setaflash, Small Scale 및 Pensky-Martens 밀폐식 장치 등이 있다[2]. 본 연구에서는 Pensky-Martens 밀폐식 장치를 선택하였다.

Affens 등[3]은 이성분계 탄화수소 혼합물의 인화점을 Raoult의 법칙을 이용하여 예측하였다. 그러나 그들의 예측 방법은 비이상성 용액의 인화점을 계산하기 힘들

† E-mail: hadm@semyung.ac.kr

다는 단점이 있다. Gmehling 등[4]은 삼성분계 가연성 혼합물의 인화점을 UNIFAC 모델식을 이용하여 예측하였다. 그러나 이 예측 방법은 정확한 인화점을 예측하는 방법으로 활용하기 힘든 한계를 갖고 있다.

Liaw 등[5,6]은 활동도 계수 모델식을 이용하여 비이상성을 보이는 다성분계 혼합물의 인화점을 비교적 정확하게 예측하였다. 그들의 예측 방법은, 활동도 계수 모델식의 이성분계 파라미터를 문헌에서 구할 수 없을 때는 인화점을 예측할 수 없다는 한계를 갖고 있다.

본 연구에서는 최적화 기법을 도입하여 기존 인화점 예측 방법의 한계를 극복하고자 했다. 이를 위해 산업현장에서 널리 사용되는 가연성 혼합물인 n-propanol+formic acid 계의 하부 인화점을 Penskey-Martens 밀폐식 장치를 이용하여 측정하였다. 이를 Raoult의 법칙을 활용한 계산값과 비교하였다. 또한, 실험값을 토대로 최적화 기법을 활용하여 인화점을 추산하였다. 이를 Raoult의 법칙과 비교·검토하였다. 또한, 본 연구에서 제시된 가연성 혼합물에 대한 인화점 예측 방법이, 기-액 상평형(vapor-liquid equilibrium) 실험 자료가 없는 혼합물의 인화점을 예측하는 방법으로 활용되기를 기대한다.

2. Raoult의 법칙에 의한 인화점 예측 방법

우선 이성분계 가연성 혼합물이 기-액 상평형 상태에 놓여 있다고 가정한다. 그러면, 다음과 같은 르샤틀리에 법칙[7]이 적용된다.

$$\sum_{i=1}^{N}\frac{y_i}{LFL_i}=1 \tag{1}$$

여기서, i는 혼합물 속의 단일성분 i를 의미하며, y는 기상 몰분율을 의미한다. 또한, LFL는 하부인화한계를 의미한다. 또한, LFL_i 인화점에서의 포화증기압인 $P^{sat}_{i,fp'}$와 기-액 상평형 상태에서의 전체압력인 P에 의해 다음과 같이 표현된다.

$$LFL_i=\frac{P^{sat}_{i,fp}}{P} \tag{2}$$

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

$$y_i\Phi_i P = x_i\gamma_i f_i \quad (i=1, 2, ..., N) \tag{3}$$

여기서, Φ는 퓨가서티 계수, x는 액상 몰분율, γ는 활동도 계수, f는 퓨가서티를 의미한다.

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

$$\Phi_i = 1 \tag{4}$$

또한, 액상상태의 순수성분 i의 퓨가서티는 다음과 같이 표현된다.

$$f_i \cong P_i^{sat} \tag{5}$$

여기서, P_i^{sat}는 온도 T에서의 증기압이다. 따라서 식 (3)에 식 (4)와 식 (5)를 삽입하여 정리하면 다음과 같다.

$$y_i P = x_i\gamma_i P_i^{sat} \tag{6}$$

혹은

$$y_i = \frac{x_i\gamma_i P_i^{sat}}{P} \tag{7}$$

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

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

여기서, x는 실험으로부터 얻어진다. 그리고 순수 성분의 압력은 다음과 같은 Antoine 식[12]으로부터 계산할 수 있다.

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

여기서 A, B 및 C는 Antoine 상수이며 T의 단위는 섭씨온도(°C)이다. 또한, Antoine 상수인 A, B 및 C는 문헌[8]으로부터 얻을 수 있으며, Table 1에 정리해 제시하였다. 그리고 T의 단위는 섭씨온도(°C)이다.

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

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

Table 1. The Antoine coefficients of the components

Components \ Coefficients	A	B	C
n-Propanol	8.3789	1788.02	227.438
Formic acid	6.9446	1295.25	218.000

이상과 같이 식 (10)을 만족하는 온도를 계산함으로써 Raoult의 법칙을 활용한 이성분계 가연성 혼합물의 인화점을 예측할 수 있다[9].

3. 이성분계 파라미터 최적화법을 활용한 인화점 추산

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

$$F = \sum_{j=1}^{N} ABS(T^f_{j,exp} - T^f_{j,cal}) \quad (11)$$

여기서, N은 실험값의 개수이며, ABS는 절대값을 나타낸다. 또한, $T^f_{j,exp}$ 는 측정된 하부 인화점이며, $T^f_{j,cal}$ 는 추산된 하부 인화점이다.

$T^f_{j,cal}$ 은 식 (8)을 만족시키는 온도를 계산함으로써 얻어지며, 식 (8)의 각 성분의 활동도 계수는 다음과 같은 Wilson 식[8]으로부터 구해진다. Wilson 식은 다음과 같다.

Wilson 식 :

$$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_1}\right)$$
$$\ln\gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}\right) \quad (12)$$

여기서, Λ는 다음과 같다.

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} e^{-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}} \quad (13)$$

또한 A_{12}, A_{21}은 아래와 같이 정의한다.

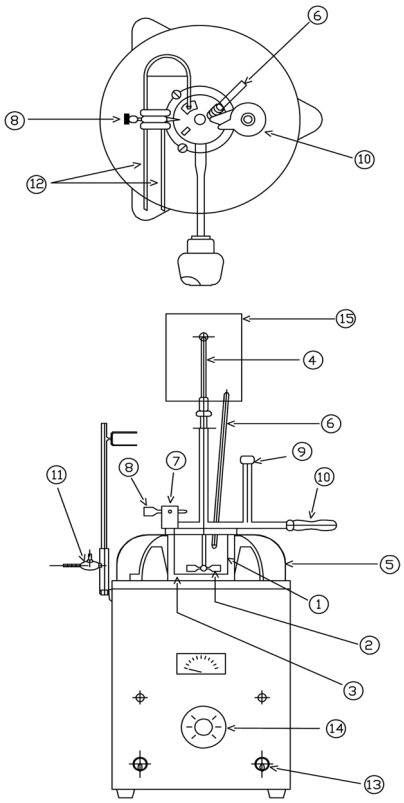
$$A_{12} = \lambda_{12} - \lambda_{11}, \quad A_{21} = \lambda_{21} - \lambda_{22} \quad (cal/mol) \quad (14)$$

Wilson 식에서 두개의 이성분계 파라미터, A_{12}, A_{21} 의 초기값을 설정하였고, 최적화 기법인 SIMPLEX 방법[10]으로 일정한 증분만큼 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.

4. 실 험

4.1. 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치는 ASTM-D93으로서 Figure 1과 같다.



① 시료컵(test cup) ② 교반기
③ 굴곡축 ④ 가열공기조
⑤ 투구판 ⑥ 온도계
⑦ 화염접근장치(flame exposure device)
⑧ 화염조절기 ⑨ 개폐 손잡이
⑩ 시료컵 손잡이(test cup handle)
⑪ 가스 안전 밸브 ⑫ 가스관
⑬ 전원 개폐기 ⑭ 전열 조절기
⑮ 전동기

Figure 1. Experimental apparatus.

Table 2. The optimized binary parameters for n-propanol+formic acid system

Systems \ Parameters	Wilson parameters			
	A_{12}	A_{21}	v_1^*	v_2^*
n-Propanol(1)+formic acid(2)	559.71324	1743.50832	75.14	37.91

*v_1, v_2는 문헌[8]에서 얻은 자료임.

4.2. 실험재료

본 실험에서는 산업 현장에서 널리 사용되고 있는 n-propanol과 formic acid을 대상으로 실험하였다. n-Propanol (99.0%)은 일본의 Junsei 회사 제품을 사용하였고, formic acid(99.0%)는 미국 Acros 회사의 시약을 사용하였다. 이들 시약을 각각 다른 몰비(mole fraction)로 혼합하여 실험하였으며, 별도의 정제과정은 거치지 않았다.

4.3. 실험방법

본 연구에서의 실험 방법은 ASTM-D93[11] 규정에 맞추어 실험하였다.

1) 시약을 각각 실험하고자 하는 몰비(mole fraction)로 혼합하였다.
2) 시료컵(test cup)에 시료(혼합용제)를 65 ml 넣고, 시료컵 상부를 닫은 후 온도계와 교반기를 삽입한 후 냉매를 이용하여 시료의 온도를 내렸다.
3) 시료컵을 가열공조기 안에 넣고 고정 시킨 후 교반기를 굴곡축과 연결하였다.
4) 시료를 140~150 회/min으로 교반하였고, 5~6°C/min로 가열하였다.
5) 시료의 온도가 상승할 때 마다 개폐기 손잡이를 이용하여 시료컵 안에 발화원을 접근시켰다. 불꽃이 발생하는 온도를 인화점으로 하였으며, 동일한 실험을 반복하였을 때 인화점 판정에 있어서의 재현성은 좋은 결과를 나타내었다.

5. 결과 및 고찰

본 연구에서는 n-propanol+formic acid 계의 하부 인화점을 Pensky-Martens 밀폐식 장치를 이용해 측정하였으며, Raoult의 법칙과 최적화 기법을 활용하여 하부 인화점을 추산하였다. 그 결과를 Table 3에 제시하였다.

Table 3에서는 실험값과 추산값을 비교하여 나타내었고, 실험값과 추산값의 차이는 A.A.D.(average absolute deviation)[12]를 이용해 나타내었다.

$$\text{A.A.D.} = \sum_{i=1}^{N} \frac{T_i^{exp} - T_i^{cat}}{N} \quad (15)$$

여기서, T_i^{exp} 는 실험을 통해 측정된 하부 인화점이고, T_i^{cat} 는 추산된 하부 인화점이다. 그리고 N은 실험값의 개수이다.

또한, 실험값과 추산값을 비교한 결과를 보다 쉽게 볼 수 있도록 Figure 2에 나타내었다.

Table 3에서 살펴본 것과 같이, n-propanol+formic acid 계에서 Raoult의 법칙에 의한 추산값과 실험값의 평균온도 차이는 13.86°C(A.A.D.)이었고, 최적화 기법을 활용한 추산값과 실험값의 평균온도 차이는 1.45°C (A.A.D.)이었다.

A.A.D.에서 알 수 있듯이, 최적화 기법의 추산값에 비해 Raoult의 법칙에 의한 추산값은 실험값과 상당한 차이가 있었다. 이는 혼합물의 액상을 이상용액으로 가정한 Raoult의 법칙이 본 실험 시스템에 적용할 수 없음을 말해 준다.

최적화 기법을 활용한 추산값은 실험값과 평균 온도

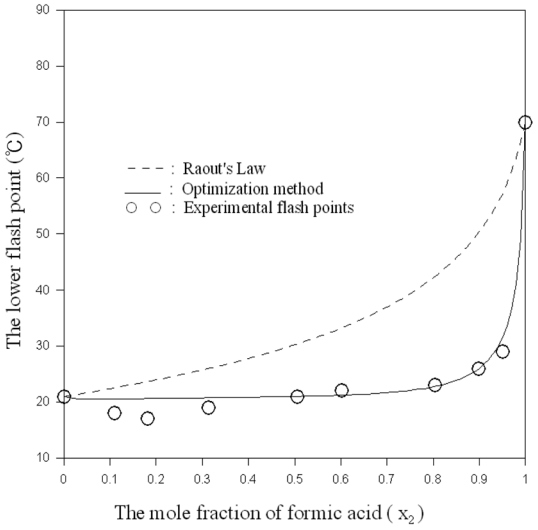


Figure 2. The comparison of the lower flash point prediction curves with the experimental data for the n-propanol(1)+formic acid(2) system.

Table 3. Experimental and predictive flash points of n-propanol+formic acid system

Mole fractions (n-propanol:formic acid)	Exp. [°C]	Raoult's law	Optimization Method
1.000 : 0.000	21.0	-	-
0.891 : 0.109	18.0	22.53	20.52
0.819 : 0.181	17.0	23.64	20.61
0.687 : 0.313	19.0	25.98	20.75
0.494 : 0.506	21.0	30.38	21.00
0.398 : 0.602	22.0	33.26	21.22
0.197 : 0.803	23.0	42.38	22.76
0.101 : 0.899	26.0	50.29	25.97
0.049 : 0.951	29.0	57.41	31.69
0.000 : 1.000	70.0	-	-
A.A.D.	-	13.86	1.45

차이가 1.45°C이므로, 라울의 법칙에 비해 최적화 기법에 의한 추산값이 실험값에 더욱 근사하였다. 특히, n-propanol+formic 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 통해 기-액 상평형 실험 자료가 없는 여러 가연성 혼합 용제의 하부 인화점 예측이 가능해 졌다. 이와 같은 예측 방법론이 산업현장의 안전 확보 자료로 활용되기를 기대한다.

Table 3에서 알 수 있듯이, n-propanol+formic acid 계는 혼합물의 인화점이 순수 성분의 인화점 보다 낮은 최소 인화점 현상(MFPB, minimun flash point behavior)[13]을 보인다. n-Propanol과 formic acid의 혼합물의 인화점이, n-propanol의 인화점 보다 낮은 영역이 넓기 때문에 화재 발생의 위험성이 그 만큼 커지는 것이다.

Figure 2에서 알 수 있듯이, formic acid 의 몰분율이 대략 0.95 이하에서 급격하게 이성분계 혼합물의 인화점이 낮아진다. 이는 formic acid에 n-propanol이 소량 섞이면 화재 발생 가능성이 상당히 커진다는 것을 의미한다. 따라서 n-propanol과 formic acid을 취급하는 산업 현장에서는 세심한 주의가 필요하다.

5. 결 론

n-Propanol+formic acid 계에 대해 Pensky-Martens 밀폐식 장치를 이용하여 하부 인화점을 측정하고, Raoult의 법칙과 최적화 기법을 활용한 추산값을 확보하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) n-Propanol+formic acid 계에서 Raoult의 법칙에 의한 추산값과 실험값의 평균온도 차이는 13.86°C(A.A.D.)이었고, 최적화 기법을 활용한 추산값과 실험값의 평균온도 차이는 1.45°C(A.A.D.)이었다. Raoult의 법칙에 의한 추산값 보다 최적화 기법을 활용한 추산값이 실험값에 상당히 근사하였다.

(2) 본 연구에서 제시한 최적화 기법을 활용한 예측방법을 통해서 기-액 상평형 실험 자료가 없는 여러 가연성 혼합물의 하부 인화점 예측이 가능해 졌다.

(3) n-Propanol+formic acid 계는 최소 인화점 현상(MFPB, minimum flash point behavior)을 보였으며, formic acid의 몰분율이 0.95 이하에서 급격하게 인화점이 감소되는 현상을 보였다. 따라서 산업 현장에서 n-propanol+formic acid 계를 취급할 때는 세심한 주의가 필요하다.

참고문헌

1. American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standards(1999).
2. R.C. Lance, A.J. Barnard, J.E. Hooymanm, "Measurement of Flash Points : Apparatus, Methodology, Applications", J. of Hazardous Materials, Vol. 3, pp. 107-119(1979).
3. W.A. Affens and G.W. Mclaren, "Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air", J. of Chem. Ind. Eng. Chem. & Eng. Data, Vol. 17, No. 4, pp. 482-488(1972).
4. J. Gmehling and P. Rassmussen, "Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNIFAC", Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 21, No. 2, pp. 186-188 (1982).
5. H.J. Liaw, C.L. Tang and J.S. Lai, "A Model for Predicting the Flash Point of Ternary Flammable Solution of Liquid", Combustion and Flame, Vol. 138, pp. 308-319(2004).
6. H.J. Liaw and Y.Y. Chiu, "A General Model for Predicting the Flash Point of Miscible Mixtures", J. of Hazardous Material, Vol. 137, pp. 38-46(2006).
7. Le. H. Chatelier, "Esimation of Firedamp by Flammability limits", *Ann. Minmes*, **19**, 388(1891).
8. C.R. Reid, J.M. Prausnitz and B.E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids", 4th Edition., *McGraw-Hill*, New York, 102(1998).
9. H.J. Liaw, Y.H. Lee, C.L. Tang, H.H. Liu and J.H. Liu, "A Mathematical Model for Predicting the Flash Point of Binary Solutions", J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 15, pp. 429-438(2002).
10. J.L. Kuester and J.H. Mize, "Optimization Techniques with Fortran", McGraw-Hill, New York(1973).
11. D.M. Ha and S.J. Lee, "The Measurement and Estimation of Lower Flash Points for the n-Propanol+Acetic acid and n-Propanol+n-Propionic acid Systems", J. of KOSOS, Vol. 22, No. 4, pp. 37-42(2007).
12. 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).
13. M. Vidal, W.J. Rogers and M.S. Mannan, "Prediction of Minimum Flash Point Behaviour for Binary Mixtures", Process Safety and Environmental Protection, Vol. 84, pp. 1-9(2006).