

활동도계수 모델식의 파라미터 최적화를 통한 Water+ 2-Propanol 계의 인화점 계산

이성진*

세명대학교 임상병리학과
(pappi68@hanmail.net*)

The Flash Point Calculation of Water+2-Propanol System Using Optimization Method of the Activity Coefficient Model's Parameters

Lee, Sungjin*

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

1. 서론

인화점은 물질의 화재 위험성을 나타내는 지표로서, 인화점이 낮을수록 화재 발생 가능성이 그 만큼 높아진다. 따라서 물질의 안전한 취급을 위해서는 인화점에 대한 정보가 필수적이다.

인화점은 기체 또는 휘발성 액체에서 발생하는 증기가 공기와 섞여서 가연성 혼합기체를 형성하고, 여기에 불꽃을 가까이 댔을 때 순간적으로 섬광을 내면서 인화되는 최저 온도로 정의된다[1].

현재까지 이성분계 혼합물의 인화점을 예측하는 방법은 Walsham[2], Hanley[3], Liaw[4] 등에 의해 제시되었다. 이들의 인화점 예측 방법의 한계는 기-액 상평형 데이터에 의해 얻어진 이성분계 파라미터가 없을 때, 활동도계수 모델식을 활용한 인화점 예측이 불가능하다는 점이다.

본 연구에서는 난연성 성분이 포함된 이성분계 혼합물인 water+2-propanol 계의 인화점을 계산하였다. 인화점 실험값은 이미 발표된 문헌값[5]을 활용하였다. 실험값을 활동도계수 모델식인 van Laar식[6]의 이성분계 파라미터와 연관시켰으며, 실험값에 가장 근사한 파라미터를 계산함으로써 인화점을 계산하였다. 이와 같은 방법으로 계산된 인화점과 이미 발표된 Raoult의 법칙에 의해 계산된 인화점[5]을 비교하였다.

2. 난연성 성분이 포함된 이성분계 혼합물의 인화점 예측 방법

이성분계 혼합물이 기-액 상평형 상태 하에 있고, 부분압은 수정된 Raoult의 법칙이 적용된다고 가정하면 다음과 같은 식이 성립한다.

$$p_i = p_i^0 \alpha_i = p_i^0 \gamma_i x_i \quad (1)$$

여기서, p_i 는 i 성분의 부분압[mmHg]이고, p_i^0 는 i 성분의 포화증기압[mmHg], γ_i 는 i 성분의 활동도계수, x_i 는 i 성분의 몰분율[mole fraction], α_i 는 i 성분의 활동도이다.

또한, Clausius-Clapeyron 식을 이성분계 혼합물에 적용하면 다음과 같이 표현된다.

$$d \left(\frac{\ln p_i}{dT} \right) = \frac{\Delta H_i}{(RT^2)} \quad (2)$$

식 (2)를 적분하면 다음과 같다.

$$\ln \left(\frac{p_i}{p_{i0}} \right) = \left[\frac{\Delta H_i}{R} \right] \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right] \quad (3)$$

이를 다음과 같이 전개할 수 있다.

$$\ln p_i = \ln(p_{i0}) + \left[\frac{\Delta H_i}{R} \right] \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right] \quad (4)$$

식 (1)를 식 (4)에 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$\ln p_i = \ln(p_{i0}^0 \alpha_i) + \left[\frac{\Delta H_i}{R} \right] \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right] \quad (5)$$

여기서, R 은 기체상수, p_{i0}^0 는 i 성분의 기준 포화증기압, ΔH_i 는 혼합물의 인화점에서 예측된 증발엔탈피[kJ/mol], T_0 는 순수 가연성물질의 인화점[K], T 는 혼합물의 인화점[K]이 된다.

액상이 주변 열에 의해 증기가 발생될 때 첨가제가 없는 상태에서 불꽃(flash)이 폭발하한계에서 발생하였다면, 부분압과 순수물질의 기준 증기압은 다음과 같이 가정할 수 있다.

$$p_i = p_{i0}^0 \quad (6)$$

따라서, 식 (6)을 식 (5)에 대입하여 다시 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \left(\frac{R}{\Delta H_i} \right) (\ln \alpha_i) \quad (7)$$

식 (7)의 활동도를 활동도계수와 액상 몰분율로 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{1}{T^L} = \frac{1}{T_0^L} + \left(\frac{R}{\Delta H_i} \right) (\ln \gamma_i x_i) \quad (8)$$

여기서, T^L 은 혼합물의 인화점, T_0^L 은 순수 가연성 물질의 인화점이다.

또한, 이성분계 혼합물의 인화점을 예측을 위해서는 혼합물의 증발엔탈피(ΔH_i)를 필요로 한다. 증발엔탈피는 온도의 함수로서 다음과 같은 Watson식[6]을 이용하여 계산하였다.

$$\Delta H_{vf} = \Delta H_{vb} \left(\frac{1 - \frac{T_f}{T_c}}{1 - \frac{T_b}{T_c}} \right)^n \quad (9)$$

여기서 ΔH_{vf} 은 인화점 온도에서의 증발엔탈피[KJ/mol]이고, ΔH_{vb} 는 정상끓는점에서의 증발엔탈피[KJ/mol]이고, T_b 는 정상끓는점[K]이고, T_c 는 임계 온도[K]이고, T_f 는 인화점[K]이고, n 은 0.375 를 적용했다.

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

$$F = \sum_{j=1}^N ABS(T_{j,\text{exp}}^f - T_{j,\text{cal}}^f) \quad (10)$$

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

$T_{j,\text{exp}}^f$ 는 기존 문헌데이터[5]를 사용하였고, $T_{j,\text{cal}}^f$ 은 식 (8)을 만족시키는 온도(T^L)를 계산함으로써 얻어진다. 식 (8)의 각 성분의 활동도 계수는 van Laar 식으로부터 구했다.

van Laar 식의 이성분계 파라미터, A_{12} , A_{21} 의 초기값을 설정하였고, 최적화 기법인 SIMPLEX 방법[7]으로 일정한 증분 씩 초기 파라미터에 더하거나 감해서 그때 마다 식 (8)을 만족하는 하부 인화점을 계산하여 식 (10)의 목적함수(F)를 최소화시키는 이성분계 파라미터 값을 결정하였다. 그 결과를 다음의 "table 1" 에 제시하였다.

Table 1. The optimized binary parameters of the van Laar equation

Parameters System	Van Laar	
	A_{12}	A_{21}
Water+ 2-Propanol	1.8526	1.0694

3. 하부 인화점 예측 결과

최적화 기법을 활용하여 계산된 인화점과 이미 발표된 라울의 법칙에 의해 계산된 인화점을 "table 2"에 제시하였다. 또한, 문헌값과 예측값의 차이는 A.A.D.(Absolute Average Deviation)를 활용하였다. A.A.D. 를 비교해 보면, 파라미터 최적화를 통한 예측값이 실험값에 보다 근접함을 확인하였다.

Table 2. The experimental data(from Ha and Lee[5]) and the calculated values for the system, water(x_1)+2-propanol(x_2)

Mole fraction		Flash point (C)		
x_1	x_2	Exp.	Raoult's law	van Laar
0.948	0.052	41.0	78.89	41.00
0.900	0.100	31.0	60.72	33.17
0.700	0.300	27.0	36.97	26.05
0.499	0.501	23.0	27.71	23.55
0.303	0.697	21.0	22.19	20.99
0.109	0.891	18.5	18.28	18.16
0.000	1.000	16.5	-	-
A.A.D.	-	-	13.95	0.67

4. 결론

난연성 성분이 포함된 이성분계 혼합물의 하부 인화점을 계산하기 위해 최적화 기법을 활용하였다. 본 연구에서 개발된 예측 방법은 문헌값을 잘 모사하였다. 이로써 이성분계 파라미터를 문헌을 통해 확보할 수 없는 난연성-가연성 이성분계 혼합물의 하부인화점에 대한 계산이 가능해졌다.

참고 문헌

- [1] E Meyer, "Chemistry of Hazardous Materials", 2nd ed., Prentice-Hall(1990).
- [2] 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).
- [3] 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).
- [4] H.J. Liaw and Y.Y. Chiu, "The Prediction of the Flash Point for Binary Aqueous-Organic Solution", J. of Hazardous Material, Vol. A101, pp. 83~106(2003).
- [5] Ha, D.M. and Lee, S.J., "The Measurement and Prediction of the Flash Points for the Water+2-Propanol System Using Open-Cup Apparatus", J. of Korean Institute of Fire Sci., 21(2), 48-53(2007).
- [6] C. R. Reid, J. M. Prausnitz and B. E. Poling. The Properties of Gases and Liquids. New York: McGraw-Hill(1988).
- [7] J.L. Kuester and J.H. Mize, " Optimization Techniques with Fortran ", McGraw-Hill, New York(1973).