

불활성 기체에 대한 열역학적 실험식 Empirical Equations for Thermodynamic Physical Properties of Inert Gas

김재덕[†] · 여미순* · 이윤우** · 노경호***

Jae-Duck Kim[†] · Mi-Soon Yeo* · Youn-Woo Lee** · Kyung-Ho Row***

한국과학기술연구원, *국가지정 초임계유체연구실,
조정밀분리기술센터, *인하대학교, 화학공학과
(2003. 1. 16. 접수/2003. 2. 17. 채택)

요 약

Halon 대체 소화제로 쓰이는 불활성 기체 중 Ar, N₂, CO₂의 단일 성분일 때의 물성(포화압력, 밀도, 점도)에 관한 실험식을 구하였다. 문헌에서 얻은 실험값을 이용하여 다항식 등의 회귀분석에 의해서 실험식을 얻었다. 포화압력은 온도에 대하여 각각 2차와 3차의 실험식으로 표시하였다. 밀도는 Ar, N₂는 온도에 대한 1차 함수로 표시하였고, CO₂는 온도에 대하여 각각 2차와 3차의 실험식으로 표시하였다. 점도는 온도에 대한 지수함수로 표시하였다. 이들 실험식을 이용하여 단일 성분일 때의 상태를 알 수 있다.

ABSTRACT

Inert gases, Ar, N₂, CO₂, as a Halon alternative, the empirical equations were correlated in terms of saturated pressure, density and viscosity. They were obtained by regression analysis from the experimental data in the literature. The empirical equations of saturated pressure were expressed as the second and third order function of temperature. The empirical equation for Ar and N₂ of density were expressed as the first order function of temperature. And CO₂ was expressed as the second and third order function of temperature. The empirical equation of viscosity was formulated as a power function with temperature. This empirical equations would allow us to predict pure component state.

Keywords : Inert gas, Saturated pressure, Density, Viscosity

1. 서 론

할론 화합물은 우수한 물성으로 인해 소화약제로 널리 이용되었다.¹⁾ 할론계 소화제의 주요 장점은 탁월한 소화능력과 전기적으로 부도체이고 잔류물이 남지 않는 것이다.²⁾ 그러나 할론을 비롯한 CFC계 화합물이 대기 중의 오존층 파괴와 기상이변, 피부암 등의 원인을 알게 되어 1987년 몬트리올 의정서³⁾에서 협의한 결과, 1989년부터 CFCs 생산 및 소비량을 단계적으로 감축하여 2000년 이후부터는 생산 및 사용을 금지하는 것으로 되어있다. 오존층 파괴가 계속 가속화되고 새로운 오존층 파괴물질이 추가로 발견됨에 따라 1990

년 영국 런던에서 의정서를 1차 개정한 이후, 1992년 11월 덴마크 코펜하겐에서 개최된 제4차 당사국 총회에서 규제일정을 대폭 단축하고 규제물질을 새로 추가하는 제2차 개정서를 채택하였으며, 제7차, 제9차 당사국 총회에서 규제대상물질에 대한 감축일정을 강화하였다. 몬트리올 의정서에서 규제대상물질로 규제되는 물질은 CFC, 사염화탄소, 메틸클로로포름과 Halon 및 브롬을 함유한 소화물질이다. 따라서 국내에서도 몬트리올 협약에 의해 할론의 생산과 사용이 중단될 예정이므로 할론을 대체할 소화약제를 찾는 연구 개발이 지속적으로 추진 중이다.

대체 소화제는 불소계 소화제와 불활성 가스계 소화제로 크게 구별할 수 있다.⁴⁾ 불소계 소화제는 불소화합물(탄소, 수소, 불소 등의 화합물)로서, 소화원리는

[†]E-mail: jdkim@kist.re.kr

종래의 할론과 마찬가지로 주로 연소의 화학적 반응을 억제하는 것이다.²⁾ 그러나 독성이 있으므로 사용시 관리가 매우 중요하다.

불활성 가스계 소화제는 질소, 아르곤, 이산화탄소의 단일 또는 화합물로서, 소화원리는 종래의 이산화탄소와 마찬가지로 공기를 불활성 가스로 희석하는 질식작용과 불활성 가스의 불꽃으로부터의 흡열작용 등 2가지의 작용에 의한다. 불활성 가스계 소화제의 주된 소화원리는, 공기 중의 산소농도를 연소한계 이하로 하는 질식소화이다.¹⁾ 불활성 가스계 소화제는 독성이 적으므로 사람이 상주하는 곳에서도 독성에 대한 우려없이 사용할 수 있다. 하지만 사용시 인명, 가축 등에 질식 피해가 예상되며, 고압가스로서 용기·배관 및 관부속이 고압용을 사용해야 하고, 냉해가 있어 정밀 기기의 손상우려가 있다.

본 연구의 목적은 대체 소화제로 사용되고 있는 Ar, N₂, CO₂가 단일물질인 경우에서 물성에 관한 실험식을 구하는 것이다. 소화제의 연구에서 소화 방출 시간을 예상하는데 필수 불가결하게 고려해야 할 물성인 포화압력, 밀도, 점도에 대해서 온도에 관한 다항식 또는 지수함수로서의 상관도(r²)를 기준으로 Ar, N₂, CO₂의 물성에 관한 실험식을 제안하고자 한다.

2. 이론적 배경

2.1 포화압력

온도와 압력에 대한 상관관계를 알기 위해서 기체 상태 방정식⁵⁾을 이용하였다. 기체상태방정식은 다음과 같다.

$$PV = nRT \quad (1)$$

식 (1)에서 P = f(T)이다. 그래서 식 (1)을 온도에 대한 선형적인 관계로서 다음과 같이 표현하겠다.

$$P = \sum_{i=0} A_i T^i \quad (2)$$

A_i는 온도에 관한 매개변수이다.

2.2 밀도

기체의 밀도는 포화 상태를 기준으로 한다. 밀도를 계산할 때 가장 대표적으로 많이 사용되는 식은 기체 상태방정식이며 다음과 같다.⁵⁾

$$\rho = MP/RT \quad (3)$$

식 (3)에서 밀도는 온도에 대한 함수임을 알 수 있

었고 $\rho = f(T)$ 이다. 그래서 식 (3)을 온도에 대한 선형적인 관계로서 다음과 같이 다시 표현하겠다.

$$\rho = \sum_{i=0} B_i T^i \quad (4)$$

B_i는 온도에 관한 매개변수이다.

Ar과 N₂는 압축기체이기 때문에 기체 상태의 밀도만 필요하다. 하지만 CO₂는 액화기체이므로 기체상태와 액체 상태에서의 밀도를 모두 고려해야 한다. 액체 상태에서의 밀도를 식 (4)와 같이 나타내겠다.

2.3 점도

흐름방향에 직각인 방향에서 유속의 변화가 있을 때, 유속은 흐름방향에 평행인 면에 유체의 속도기울기에 비례하여 작용한다. 이 때의 비례상수는 점도, μ 이다.

점도를 계산할 때 가장 일반적으로 많이 사용되는 식은 다음과 같다.⁶⁾

$$(\mu_T/\mu_{273}) = (T/273)^n \quad (5)$$

식 (5)에서와 같이 점도는 일반적으로 온도에 대한 함수로 표기된다. 온도와 각각의 물질에 대한 고유 n 값을 알게 되면, 구하고자 하는 온도에서 점도를 계산할 수 있다.

2.4 데이터 분석

본 논문에서는 문헌의 실험값과 비교하기 위해 선형과 비선형을 이용한 회귀분석법으로 실험식을 제안하였다. 이를 Pentium PC(1.6 GHz/256 RAM)로 ExcelTM을 이용하여 문헌에 대한 수치를 다항식과 지수관계 등의 상관관계를 이용하여 분석하고, 이를 문헌의 실험식과 r²(상관계수, correlation coefficient)를 이용하여 실험식의 타당성을 검토하였다. r²는 회귀분석으로 구해진 곡선이 얼마나 잘 들어맞는지를 나타내는 척도이며 이것은 0에서부터 1사이의 값으로 주워진다. 보통 0.9를 넘어야만 상관도가 있다는 결론을 내릴 수 있고 1이 되면 완벽하게 상관관계가 있음을 나타낼 수 있다. r²는 다음 식에 의해서 계산된다.

$$r^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - y_{est})^2}{\sum (y_i - \langle y_i \rangle)^2}, \quad \langle y_i \rangle = \frac{\sum y_i}{N} \quad (6)$$

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 소화제의 방출시간을 예측하는데 가

장 중요한 물성인 포화압력, 밀도, 점도에 관한 실험식을 온도에 관한 함수로서 표시하였다.

3.1 포화압력

3.1.1 Ar

식 (2)에서는 온도와 압력과의 관계를 선형적인 다항식관계로 표현하였고, 다음의 식으로 포화압력과 온도의 관계를 나타내겠다.

$$P_{sat} = \sum_{i=0} A_i T^i \quad (7)$$

온도에 대한 압력에 대한 식으로 제안하기 위해 Excel™을 사용하여 식 (7)의 형태로 Table 1에 나타

내었다. Fig. 1에서 보는 것처럼 Ar은 주어진 조건에서 온도에 대한 1차의 관계에서는 r^2 가 0.9007로서 문헌^{7,8)}의 실험값과 오차를 가지게 된다. 2차와 3차 관계식에서는 r^2 가 0.9981와 0.9999로서 충분히 문헌값에 근접하였고 더 나은 실험식으로 제안하기 위해 3차 관계식을 채택하였다. Ar의 포화압력에 대한 온도에 대한 3차식은 다음과 같다.

$$P_{sat, Ar} = 4.5307(10^{-3})T^3 - 2.9444T^2 + 6.4791(10^2)T - 4.7878(10^2) \quad (8)$$

3.1.2 N₂

N₂도 Ar과 같은 방법으로 실험식을 제안하면 Fig. 2에서 보는 것처럼 1차일 경우는 r^2 가 0.8668로 문헌^{7,9)}

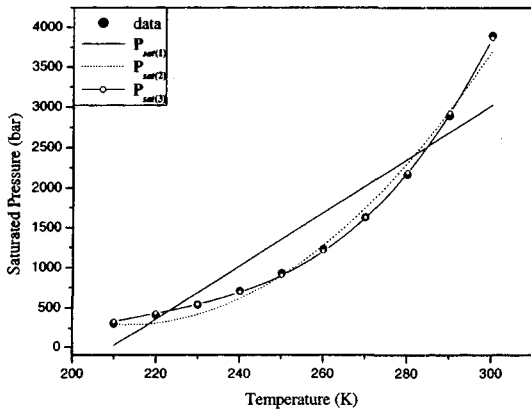


Fig. 1. Comparison of experimental and calculated saturated pressures with temperatures for Ar.

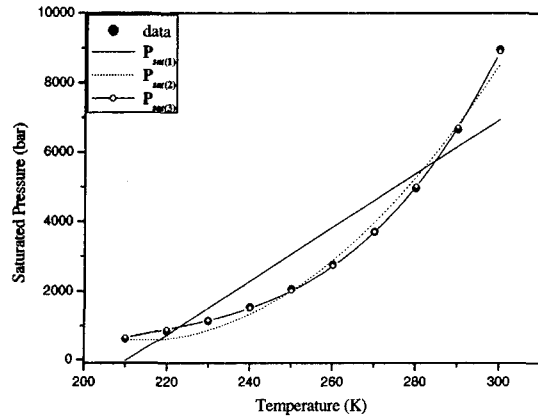


Fig. 2. Comparison of experimental and calculated saturated pressures with temperatures for N₂.

Table 1. Comparison of experimental and calculated saturated pressures, densities and viscosities, with temperatures for Ar, N₂ and CO₂

Material	Property	Equation	r^2
Ar	$P_{sat, Ar}$	$4.5307(10^{-3})T^3 - 2.9444T^2 + 6.479094(10^2)T - 478.7764$	0.9999
	ρ_{Ar}	$2.1166T$	0.9996
	μ_{Ar}	$0.2101\{(T/273)^{0.74527} - 0.0364\}$	0.9999
N ₂	P_{sat, N_2}	$1.0130(10^{-2})T^3 - 6.5383T^2 + 1.4292(10^3)T - 1.0496(10^5)$	0.9999
	ρ_{N_2}	$2.1390(10^3)T$	0.9946
	μ_{N_2}	$165.9223\{(T/273)^{0.6983} - 0.0139\}$	0.9992
CO ₂	P_{sat, CO_2}	$3.8564(10^{-6})T^3 - 2.2325(10^{-2})T^2 + 4.4901T - 3.1206(10^2)$	0.9999
	$\rho_{CO_2, liq}$	$-7.6242(10^{-4})T^3 + 5.4531(10^{-1})T^2 - 1.3377(10^2)T + 1.2320(10^4)$	0.9986
	$\rho_{CO_2, gas}$	$2.4782(10^{-4})T^3 - 1.6868(10^{-1})T^2 + 3.8126(10^1)T - 2.8509(10^3)$	0.9749
	$\mu_{CO_2, liq}$	$0.0155\{(T/273)^{-4.1007} - 0.0965\}$	0.9984
	$\mu_{CO_2, gas}$	$0.0155\{(T/273)^{2.0572} - 0.0165\}$	0.9562

Ar, N₂, CO₂ : 220K < T < 300K.

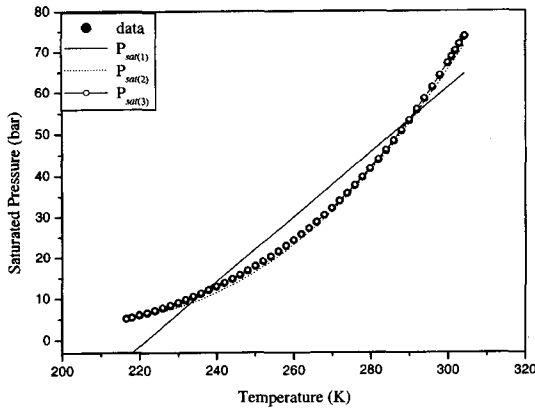


Fig. 3. Comparison of experimental and calculated saturated pressures with temperatures for CO₂.

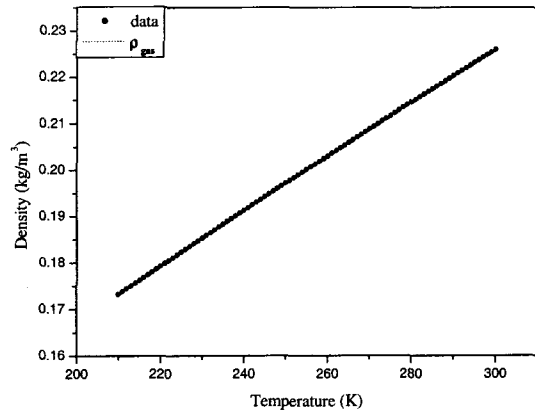


Fig. 4. Comparison of experimental and calculated gas densities with temperatures for Ar.

의 실험값에 오차를 갖는다. 하지만 2차와 3차의 관계식에서는 r^2 가 0.9961과 0.9999로 3차 관계식이 문헌의 실험값에 더 근접한다. 따라서 N₂의 포화압력에 대한 실험식은 다음과 같고 온도에 대한 3차식으로 표현 하겠다.

$$P_{sat, N_2} = 1.0130(10^{-2})T^3 - 6.5383T^2 + 1.4292(10^3)T - 1.0496(10^5) \quad (9)$$

3.1.3 CO₂

CO₂도 Ar과 같은 방법으로 실험식을 제안하면 1차일 경우는 r^2 가 0.9464로 주어진 온도영역에서는 문헌^{7,10}의 실험값과 오차를 갖게 된다. 하지만 2차와 3차의 관계식에서는 r^2 가 0.9940과 0.9999로 문헌의 실험값에 근접하게 된다. 온도에 따른 포화압력에 대한 실험식은 다음과 같이 3차식으로 표현 하겠다.

$$P_{sat, CO_2} = 3.8564(10^{-6})T^3 - 2.2325(10^{-2})T^2 + 4.4901T - 3.1206(10^2) \quad (10)$$

3.2 밀도

3.2.1 Ar

식 (3)과 (4)에 의해서 밀도는 독립변수인 온도에 대한 함수임을 알 수 있다. 따라서 온도에 대한 다항식 형태의 다음과 같은 실험식을 제안할 수 있다.

$$\rho_{(i)} = \sum_{i=0} B_i T \quad (11)$$

본 연구에서는 식 (11)를 이용해 선형화하여 식 (12)와 같은 실험식을 제안하였다. 그 결과 r^2 가 0.9996으로 문헌값^{7,8}에 근접함을 알 수 있다. 얻은 결과를

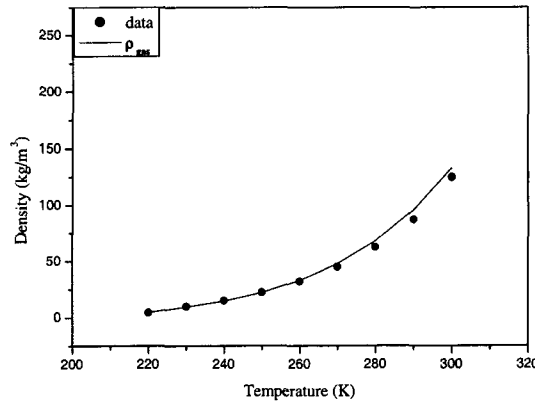


Fig. 5. Comparison of experimental and calculated gas densities with temperatures for N₂.

Fig. 4에 표시하였다. 최종적으로 얻어진 Ar의 밀도에 대한 실험식은 다음과 같다.

$$\rho_{Ar} = 2.1166T \quad (12)$$

3.2.2 N₂

N₂ 역시 Ar과 같은 방법으로 선형화를 하여 실험식을 제안하였다. 계산된 r^2 가 0.9946으로 문헌값^{7,9}에 근접하였다. 선형적인 N₂의 밀도에 대한 실험식은 다음과 같다.

$$\rho_{N_2} = 2.1390(10^3)T \quad (13)$$

3.2.3 CO₂

CO₂는 액화기체이기 때문에 액체상태와 기체상태에서의 온도에 대한 밀도의 실험식을 구해야 한다. 이 경

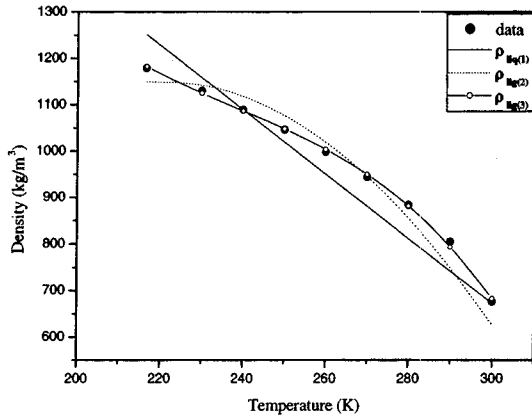


Fig. 6. Comparison of experimental and calculated liquid densities with temperatures for CO₂.

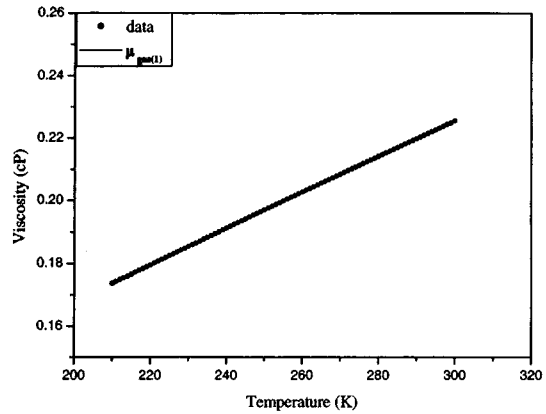


Fig. 8. Comparison of experimental and calculated gas viscosities with temperatures for Ar.

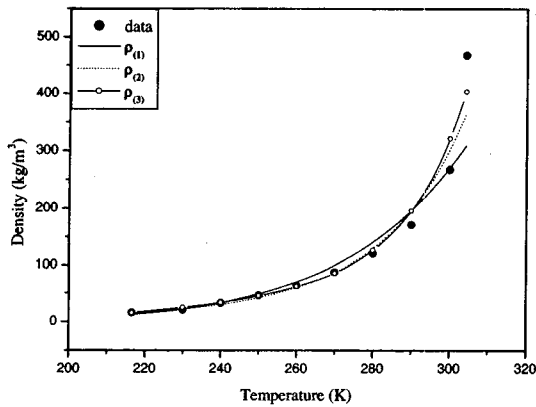


Fig. 7. Comparison of experimental and calculated gas densities with temperatures for CO₂.

우 위에서 제안한 Ar과 N₂의 1차의 관계식은 잘 들어 맞지 않는 것으로 나타났다.

액체상태에서 온도에 대한 밀도의 실험식은 식 (11)에 의하여 구한 밀도의 실험식과 문헌^{7,10)}의 실험값을 비교하였다. Fig. 6에서 1차와 2차로 표시된 실험식은 문헌의 실험값과는 차이가 있었고, 온도에 대한 2차, 3차 관계식에서는 r²가 0.9750, 0.9986으로 3차 관계식이 문헌값에 근접하였다. 다음과 같이 3차 관계식으로 표현하겠다.

$$\rho_{CO_2,liq} = -7.6242(10^{-4})T^3 + 5.4531(10^{-1})T^2 - 1.3377(10^2)T + 1.2320(10^4) \quad (14)$$

기체상태에서는 3차 관계식의 r²가 0.9749로 문헌값⁹⁾에 근사하였다. 최종적인 기체밀도에 대한 실험식은 온

도에 대한 3차의 관계로서 다음과 같이 표시하였다.

$$\rho_{CO_2,gas} = 2.4782(10^{-4})T^3 - 1.6868(10^{-1})T^2 + 3.8126(10^1)T - 2.8509(10^3) \quad (15)$$

3.3 점도

3.3.1 Ar

일반적으로 가장 많이 사용하는 점도에 관한 실험식 (3)을 이용하여 n값을 구하였다. Ar에서 문헌의 실험값을 이용하여 n=0.7452과 μ₂₇₃=0.2101을 구할 수 있었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 계산된 점도는 충분히 문헌^{7,8)}에 근접하였다.

본 연구에서는 다음과 같은 형태의 실험식의 타당성을 검토하였다.

$$(\mu/\mu_{273}) = (T/273)^n + X \quad (\text{단, } X \text{는 상수}) \quad (16)$$

식 (16)에서 보정인자 X를 추가하였고 양변에 로그를 취하여 선형화하였다. 계산된 결과는 n=0.7452, 보정인자 X=-0.0364를 얻었고 Fig. 8에 표시하였다. r²는 0.9999이고 결과적으로 보정된 Ar의 점도에 대한 관계는 다음과 같다.

$$\mu_{Ar} = 0.2101\{(T/273)^{0.74527} - 0.0364\} \quad (17)$$

3.3.2 N₂

N₂ 역시 Ar과 마찬가지로 실험식 (16)을 이용하여 실험식을 제시하였다. N₂의 문헌의 실험값을 이용하여 n=0.6983과 μ₂₇₃=165.92를 구할 수 있었다. Fig. 9에서 나타낸 것을 보면 이 실험식을 이용해 계산된 점도는 문헌^{7,9)}에 근접함을 알 수 있다. 이 때 r²는 0.9992이다.

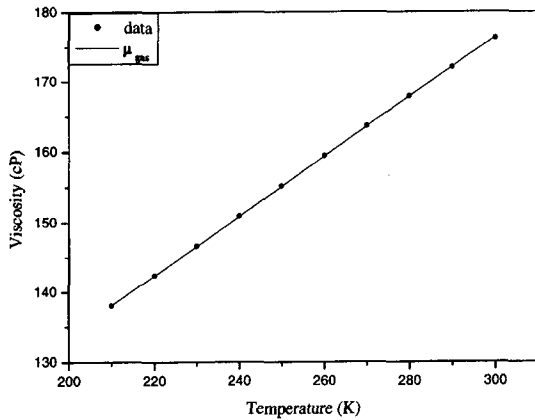


Fig. 9. Comparison of experimental and calculated gas viscosities with temperatures for N₂.

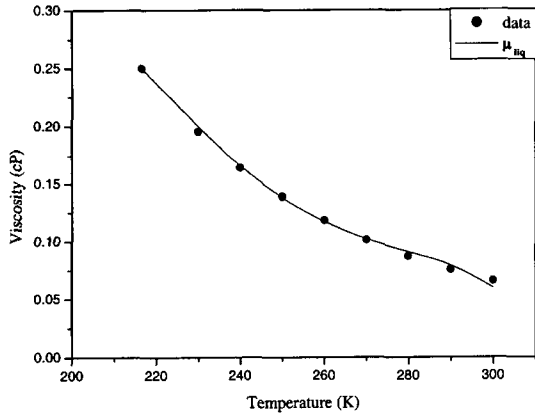


Fig. 10. Comparison of experimental and calculated liquid viscosities with temperatures for CO₂.

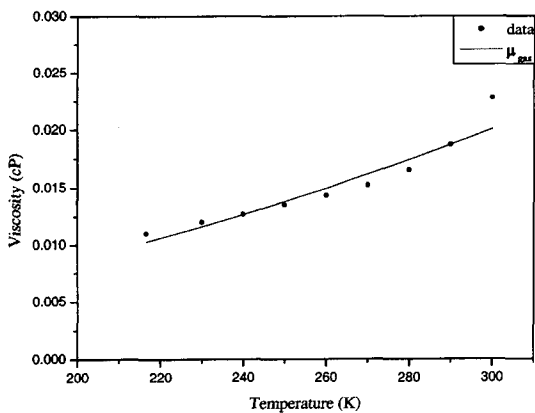


Fig. 11. Comparison of experimental and calculated gas viscosities with temperatures for CO₂.

$$\mu_{N_2} = 165.92\{(T/273)^{0.6983} - 0.0139\} \quad (18)$$

3.3.3 CO₂

CO₂는 액화기체이기 때문에 액체상태와 기체상태에서의 온도에 대한 점도를 구해야 한다. 먼저 액체상태에서 실험식 (16)을 이용하는데 알려진 문헌^{7,10)}의 CO₂의 $\mu_{273}=0.0155$ 를 이용하여 다음과 같은 실험식을 제안하겠다. 보정인자 n을 구하면 $n=-4.1007$ 이 되고 보정인자 $X=0.0965$ 이다. 이 때 r^2 가 0.9984로 충분히 문헌값에 근접하였다.

$$\mu_{CO_2,liq} = 0.0155\{(T/273)^{-4.1007} - 0.0965\} \quad (19)$$

기체상태에서 역시 실험식 (16)을 이용하여 다음과 같은 실험식을 제안하였다. 결과로는 $n=2.0572$ 이 되고 보정인자 $X=0.0165$ 이다. 이를 Fig. 11에 나타내었다. r^2 는 0.9562로 문헌값에 근접하였다.

$$\mu_{CO_2,gas} = 0.0155\{(T/273)^{2.0572} - 0.0165\} \quad (20)$$

4. 결 론

Halon 대체 소화제로 쓰이는 불활성 기체중 대표적인 것은 Ar, N₂와 CO₂이다. 우리는 그 중 소화제 방출 시간 예측에 가장 중요한 물성인 포화압력, 밀도, 점도에 관한 실험식을 구하는 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다. 이 때 온도 범위는 220 K 이상 300 K 이하의 온도범위이다.

1. 포화압력은 온도에 대해서 변하는 고유한 물성이다. 온도에 대한 포화압력의 실험식은 3차식에서 문헌의 실험값과 일치하였다. Ar, N₂와 CO₂의 포화압력에 대한 실험식을 단일변수 온도에 대해서 3차 다항식의 실험식으로 나타내었다. 이 실험식을 사용하여 각각의 단일물질일 때 포화압력을 계산할 수 있다.

2. 밀도는 온도와 압력에 대해서 변하는 고유한 물성이다. 여기서는 온도 변화에 따른 밀도의 실험식을 선형 형태의 함수로 나타내었다. Ar, N₂는 온도에 대한 1차 실험식을 제안하였고 CO₂의 경우 액체상태와 기체상태가 동시에 존재하기 때문에 각각의 상태에 대한 3차 실험식을 제안하였다. 이 실험식을 이용하면 각각의 단일 성분일 때의 밀도를 계산할 수 있다.

3. 점도는 온도에 대한 지수함수로 상관식을 만들었고, 220 K 이상 300 K 이하의 온도범위에 적용되는 실험식을 얻었다. CO₂는 밀도와 마찬가지로 액체상태와 기체상태에 대한 실험식을 제안하였다.

위와 같이 얻은 결론으로 불활성 가스 소화제가 220 K 이상 300 K 이하의 온도범위에서 단일 성분일 때 포

화압력, 밀도, 온도들을 실험식으로 계산하여 방출시간 등을 예측할 수 있을 것이다.

기호설명

ρ	: density[kg/m ³]
ρ_{liq}	: liquid density[kg/m ³]
ρ_{gas}	: gas density[kg/m ³]
μ_{liq}	: liquid viscosity at T K[cP]
μ_{gas}	: gas viscosity at T K[cP]
μ_{273}	: viscosity at 273 K[cP]
A_i	: nth order coefficient of temperature
B_i	: nth order coefficient of temperature
M	: mass of gases[kg]
N	: number of data
n	: constant of the viscosity[-]
P	: pressure[bar]
P_{sat}	: saturated pressure[bar]
r^2	: correlation coefficient[-]
T	: temperature[K]
V	: volume[L]
y_{est}	: calculated data from the empirical equation
y_i	: experimental data from the literature
$\langle y_i \rangle$: average experimental data from the literature

참고문헌

1. Y. Zou, N. Vahdat and M. Collins, "Fire extinguishing ability of 1-bromo-1-propane and 1-methoxynonafluorbutane evaluated by Cup burner Method", *Journal of Fluorine Chemistry*, 111, pp.33-40(2001).
2. N. Saito, Y. Ogawa, Y. Saso, C. Liao and R. Sakei, "Flame-extinguishing Concentrations and Peak Concentrations of N₂, Ar, CO₂ and their Mixtures for Hydrocarbon Fuels", *Fire Safety Journal*, 27, pp.185-200(1996).
3. United Nation Environmental Program (UNEP). "Montreal Protocol on Substances That Deplete The Ozone Layer"(1987).
4. K.H. Row, M.S. Song, S.G. Han, J.D. Kim and Y.W. Lee, "Empirical Equations For Physical Properties of Halon-1301 and CO₂", *T. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng.* Vol. 16, No. 2(2002).
5. J.M. Smith, H.C. Van Nes and M.M. Abbott, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 5th(1997).
6. W.L. McCabe, J.C. Smith and P. Harriott, "Operations of Chemical Engineering", 5th(1993).
7. C.L. Yaws, "Chemical Properties Handbook : Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety, and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals", McGraw-Hill(1999).
8. S. Angus and B. Armstrong, "International Thermodynamic Tables of the Fluid State, Argon", London UK(1971).
9. S. Angus, K.M. de Reuck and B. Armstrong, "International Thermodynamic Tables of the Fluid State-6 Nitrogen", London UK(1977).
10. C.F. Beaton and G.F. Hewit, "Physical Property data for the Design Engineer", Hemisphere Publishing Corporation(1989).
11. J.D. Kim, Y.W. Lee, M.S. Song and K.H. Row, "Empirical Equations for Thermodynamic Physical Properties of Freon-23 and HFC-227ea", *T. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng.* Vol. 16, No. 3(2002).