

불활성 기체 혼합물의 물성에 관한 열역학적 실험식 Thermodynamic Empirical Equations for Physical Properties of Inert Gas Mixtures

김재덕[†] · 여미순* · 이윤우 · 노경호*

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

한국과학기술연구원, 국가지정 초임계유체연구실
*조정밀분리기술센터, 인하대학교, 화학공학과
(2003. 3. 14. 접수/2003. 5. 27. 채택)

요 약

대체 소화제로 사용되는 불활성 기체 중 Ar, N₂, CO₂에 대한 혼합물에서의 물성(포화압력, 밀도, 점도)에 관한 실험식을 구하였다. Mixing rule에 의해 계산한 값을 이용하여 다항식 등의 회귀분석에 의해서 실험식을 얻었다. 포화압력은 온도에 대하여 1차 실험식으로 표시하였다. 압축인자와 포화압력을 이용하여 온도에 대한 밀도에 관한 실험식을 제시하였다. 점도는 온도에 대한 지수함수로 표시하였다. Ar, N₂, CO₂ 혼합물의 조성이 40/50/10(mol. %)에서 열역학적 실험식을 구하였다.

ABSTRACT

For the inert gases of Ar, N₂ and CO₂, the empirical equations of the gas mixture were correlated in terms of saturated pressure, density and viscosity. They were obtained by regression analysis based on the mixing rule. The empirical equation of saturated pressure was assumed as the first order function of temperature. The empirical form of density was expressed as compressibility factor and saturated pressure while the empirical equation of viscosity was formulated as a power function of temperature. This empirical equations of the physical properties were obtained in the composition of Ar, N₂ and CO₂, 40/50/10 (mol. %).

Keywords : Inert gas mixtures, Saturated pressure, Density, Viscosity

1. 서 론

할론 화합물은 우수한 물성때문에 소화약제로 널리 이용되었고 이들의 주요 장점은 탁월한 소화능력과 전기적으로 부도체이고 잔류물이 남지 않는 것이다.¹⁾ 그러나 할론을 비롯한 CFC계 화합물이 대기 중의 오존층 파괴와 기상이변, 피부암 등의 원인임을 알게 되어 1987년 몬트리올 의정서²⁾에서 협의한 결과, 1989년부터 CFCs 생산 및 소비량을 단계적으로 감축하여 2000년 이후부터는 생산 및 사용을 금지하는 것으로 되어 있다. 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 구별할 수 있다.³⁾ 이들 중 CO₂의 경우 단일 성분이나 다른 불활성 가스를 혼합한 형태로 사용된다. 그 중 단일 성분, CO₂ 소화설비는 전기 절연성과 침투성이 높으며, 오손의 우려가 적어 전기실, 통신기기실, 보일러실, 위험물시설 등의 화재를 유효하게 방호할 수 있는 설비로서 보급이 확대되었고, 또한 실제 화재시 우수한 소화효과가 증명되었다. CO₂ 소화설비가 우수한 소화효과를 갖고 있는 반면, 오방출에 의한 인명피해 사고가 여러 차례 발생하여 방호구역은 물론 인접지역에까지 보다 높은 안전성의 확보가 필요하게 되었다. 이러한 변화에 따라 소화효과가 우수하고 보다 안전하게 사용할 수 있는 할론 대체 소화약제가 개발 보급되었다. 이들은 단일 성분으로도 사용이 가능하지만 대부분 혼합물 상태로 사용한다. 불소계 혼합

[†]E-mail: jdkim@kist.re.kr

소화제로 대표적인 것들은 HCFC Blend A, HCFC-Blend B, HCFC-Blend E 등이 있고, 불활성 가스계 혼합 소화제로는 Inergen, Argonite 등이 있다.

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.²⁾ 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 관 부속이 고압용을 사용해야 하고, 냉해가 있어 정밀 기기의 손상우려가 있다.

본 연구의 목적은 대체 소화제로 사용되고 있는 Ar, N₂, CO₂를 mixing rule에 의해 일정 비율로 혼합하여 사용할 때 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 혼합물의 비율에 따른 물성에 관한 실험식을 제안하고자 한다.

2. 이론적 배경

혼합물의 포화압력, 밀도, 점도를 구하기 위해 기본적인 물성값을 정의한다.⁵⁻⁷⁾

$$T_{cm} = \sum x_i T_{ci} \quad (1)$$

$$P_{cm} = RT_{cm} \frac{\sum x_i Z_{ci}}{\sum x_i V_{ci}} \quad (2)$$

$$M_{cm} = \sum x_i M_{ci} \quad (3)$$

$$T_{rm} = \frac{T}{T_{cm}} \quad (4)$$

2.1 포화압력

혼합물의 온도와 압력에 대한 상관관계를 알기 위해서 VLE에 사용되는 Peng-Robinson 식을 이용하였다. Peng-Robinson 식은 다음과 같다.⁵⁾

$$P = \frac{RT}{v - b_m} - \frac{a_m(T)}{v(v + b_m) + b_m(v - b_m)} \quad (5)$$

이 때 b는 virial 계수로서 혼합물에서 존재하는 이들 각각의 상호작용의 합을 나타낸다.

한국화학 · 소방학회, 제17권 제2호, 2003년

$$b_m = x_1^2 b_{11} + 2x_1 x_2 + x_2^2 b_{22} \quad (6)$$

α 는 온도와 이심인자에 대한 함수이다.

$$\alpha = [1 + \beta(1 - T_{rm}^{1/2})]^2 \quad (7)$$

$$\beta = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (8)$$

식 (5)에서 $P = f(T)$ 이다. 그래서 식 (5)를 온도에 대한 선형적인 관계로서 다음과 같이 표현하겠다.

$$P = \sum_{i=0} A_i T^i \quad (9)$$

A_i 는 온도에 관한 매개변수이다.

2.2 밀도

기체의 밀도는 포화 상태를 기준으로 한다. 밀도를 계산할 때 가장 대표적으로 많이 사용되는 식은 기체 상태방정식이며 다음과 같다.⁸⁾

$$\rho = MP/RT \quad (10)$$

혼합물의 경우 밀도에 관한 식은 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\rho_m = M_{cm} P_{cm} / RT_{cm} \quad (11)$$

Z는 압축인자를 나타내고 압축인자는 온도에 관한 식으로 구해진다. 그리고 Z는 압력(P)과 부피(V)에 관하여 다음과 같이 표시할 수 있다.⁷⁾

$$Z = 1 + (B^0 + \omega B^1)P_r/T_r \quad (12)$$

$$B^0 = 0.083 - 0.422/T_r^{1.6} \quad (13)$$

$$B^1 = 0.139 - 0.172/T_r^{4.2} \quad (14)$$

식 (12)에서 B⁰와 B¹는 혼합온도에 관한 함수에서의 상계수이다. Z는 일반적으로 온도의 함수로 주어진다. 실제 기체에서 온도에 대한 밀도는 압축인자와 식 (11)에 의하여 알 수 있다.

2.3 점도

흐름방향에 직각인 방향에서 유속의 변화가 있을 때, 유속은 흐름방향에 평행인 면에 유체의 속도기울기에 비례하여 작용한다. 이 때의 비례상수는 점도, η 이다.⁸⁾

혼합물의 점도를 계산하기 위해 Lucas method를 사용하여 혼합물의 물성을 정의하였다.⁹⁾

$$\mu_r = 52.46 \frac{\eta^2 P_c}{T_c^2} \quad (15)$$

식 (15)의 결과에 의해 F_p^o 가 결정된다. 이 때 F_p^o 는 극성에 대한 보정인자로서, 이 값은 μ_r 의 범위에 의해 결정된다.⁹⁾

$$F_p^o = 1 \quad 0 \leq \mu_r < 0.022 \quad (16)$$

$$F_p^o = 1 + 30.55(0.292 - Z_c)^{1.72} \quad 0.022 \leq \mu_r < 0.075 \quad (17)$$

$$F_p^o = 1 + 30.55(0.292 - Z_c)^{1.72} | 0.96 + 0.1(T_r - 0.7) | \quad 0.075 \leq \mu_r \quad (18)$$

$$F_{pm}^o = \sum_i y_i F_i^o \quad (19)$$

식 (20)에서 F_{Qm}^o 항은 물질이 H_e , H_2 , D_2 에만 적용되는 항이라서 계산할 때 생략하였다.

$$\eta_m \zeta_m = [0.807 T_{rm}^{0.618} - 0.357 \exp(-0.449 T_{rm}) + 0.340 \exp(-4.058 T_{rm}) + 0.018] F_{pm}^o F_{Qm}^o \quad (20)$$

$$\zeta_m = 0.176 \left(\frac{T_{cm}}{M_m^3 P_{cm}^4} \right)^{1/6} \quad (21)$$

$$(\eta_m / \eta_{273}) = (T_m / 273)^n \quad (22)$$

식 (19)에서와 같이 혼합물의 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 Excel을 이용하여 문헌에 대한 수치를 다항식과 지수관계 등의 상관관계를 이용하여 분석하고, 이를 문헌의 실험식과 r^2 (correlation coefficient, 상관계수)를 이용하여 실험식의 타당성을 검토하였다. r^2 는 회귀분석으로 구해진 실험식이 얼마나 실험값과 잘 일치하는지를 나타내는 실험값과 실험식의 척도로서 0에서부터 1사이의 값이다. 보통 0.9 이상에서 상관도가 있다고 가정하고 1에 가깝게 될수록 상관관계가 크게 된다.

Table 1. Properties of inert gas

Component	Chemical formula	M.W	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ /mol)	Z_c	ω
Argon	Ar	39.94	150.87	48.98	75	0.2928	0.0001
Nitrogen	N ₂	28.01	126.21	33.90	90	0.2907	0.0390
Carbon dioxide	CO ₂	44	304.14	73.75	94	0.2741	0.2390

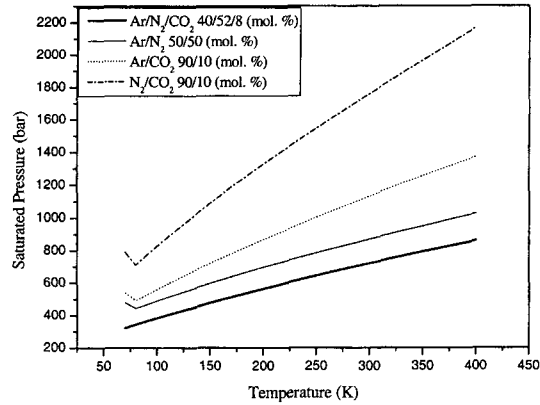


Fig. 1. Effect of temperature on saturated pressures with inert gas mixtures.

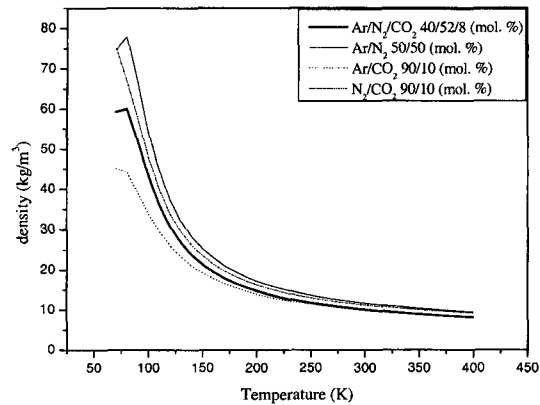


Fig. 2. Effect of temperature on densities with inert gas mixtures.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 소화제 혼합물의 비율을 조절하여 방출시간을 예측하는데 가장 중요한 물성인 포화압력, 밀도, 점도에 관한 실험식을 온도에 관한 함수로서 표시하였다. 소화제의 혼합물의 비율은 이성분계와 삼성분계로 여러 비율로 혼합하였다. 그 중 Ar/N₂/CO₂의 조성이 40/50/10(mol. %)인 혼합물의 물성에 대한 실험

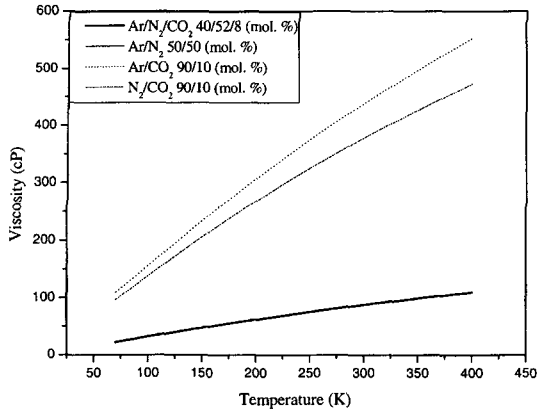


Fig. 3. Effect of temperature on viscosities with inert gas mixtures.

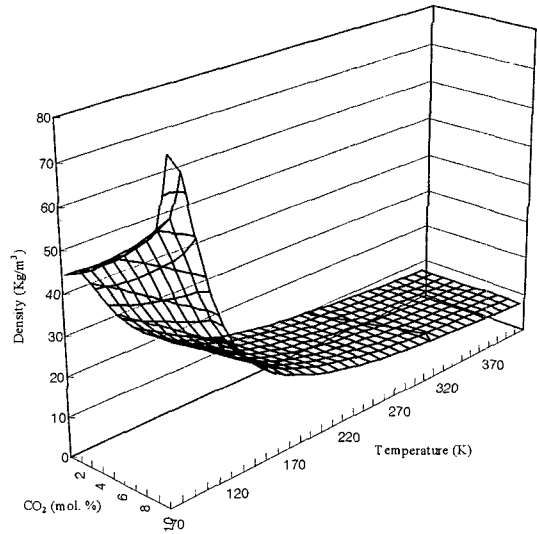


Fig. 5. Effect of temperature on CO₂ composition of density with inert gas mixtures.

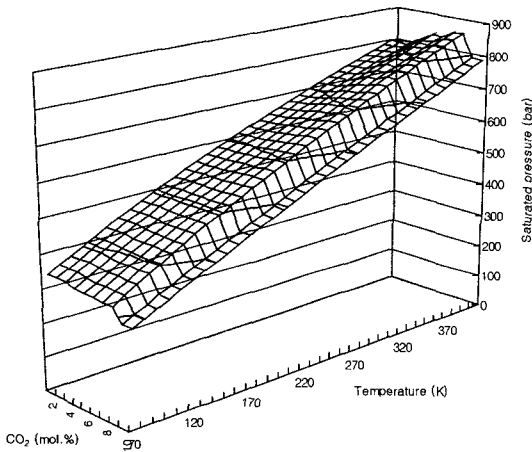


Fig. 4. Effect of temperature on CO₂ composition of saturated pressures with inert gas mixtures.

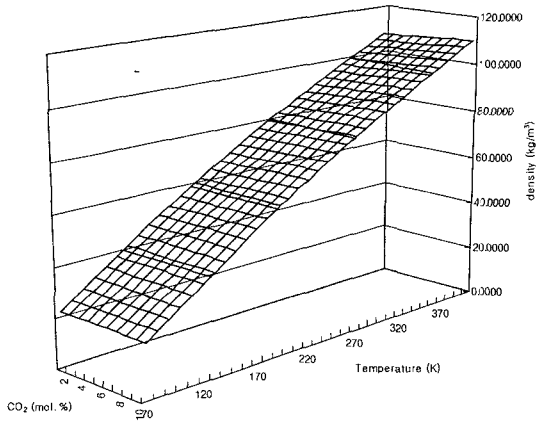


Fig. 6. Effect of temperature on CO₂ composition of viscosity with inert gas mixtures.

식을 제시하였다.

3.1 포화압력

식 (5)에서는 온도와 압력과의 관계를 선형적인 다

항식관계로 표현하였고, 다음의 식으로 포화압력과 온도의 관계를 나타내겠다.

Table 2. Empirical equation of a recommended inert gas mixture for saturated pressure, density and viscosity with temperatures

Inert gas mixtures	Property	Equation	r ²
Ar/N ₂ /CO ₂ 40/50/10 (mol. %)	P _{sat}	1.6243T ³ + 2.3072(10 ²)	0.9969
	Z ₍₃₎	2.039(10 ⁻⁸)T ³ - 2.3308(10 ⁻⁵)T ² + 9.4619(10 ⁻³)T - 0.3610	0.9970
	ρ	-7.6116(10 ⁻⁶)T ³ + 6.4788(10 ⁻³)T ² - 1.7958T + 172.606	0.9709
	μ	0.4699(T/273) ^{0.9167}	0.9980

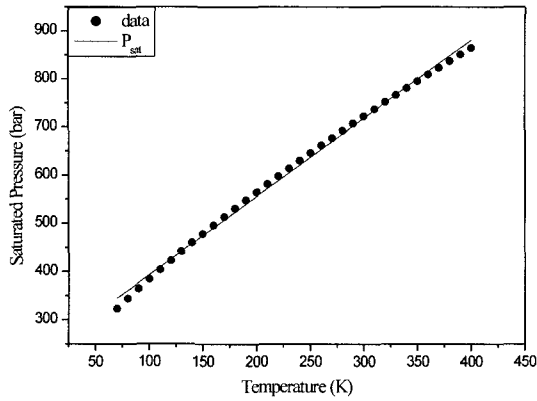


Fig. 7. Comparison of experimental data and calculated saturated pressures with temperatures.

$$P_{\text{sat}} = \sum_{i=0} A_i T^i \quad (23)$$

온도에 대한 압력에 대한 식으로 제안하기 위해 문헌값⁽¹¹⁾을 이용하여 ExcelTM로 계산하였다. 계산한 결과 식 (24)의 형태로 Table 2에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 것처럼 소화제 혼합물을 주어진 조건에서 온도에 대한 1차의 관계에서는 r^2 가 0.9969이었다.

$$P_{\text{sat}} = 1.6243T^3 + 2.3072(10^2) \quad (24)$$

3.2 밀도

독립변수인 온도, 압력과 종속변수인 밀도에 관한 상관관계를 우선 규명하였다. 밀도는 기체상태방정식, 식 (1)에서 압축인자(Z)에 의하여 영향을 받게 된다. 압축인자는 Virial식 (12)에서 온도의 함수로 B_i 로 다시 표기하였다.

$$Z_{(i)} \equiv \sum_{i=0} B_i V^i \quad (25)$$

식 (26)에서 V 는 온도에 대한 함수이다. 따라서 식 (23)은 온도에 대한 함수로 표현되어진다.

$$Z_{(i)} \equiv \sum_{i=0} B'_i T^i \quad (26)$$

Fig. 3에서는 식 (27)에 의하여 구한 압축인자의 실험식과 문헌값을 계산한 결과와 비교하였다. 1차로 표시된 압축인자에 관한 실험식(Table 2에서 식 $Z_{(1)}$)은 r^2 가 0.8846이었다. 온도에 대한 2차 관계식에서는 r^2 가 0.9928이었고 3차 관계식의 r^2 는 0.9970이었다. 제안되어지는 실험식은 온도에 대한 3차식으로 제안되어지고, 다음과 같이 표시하였다.

$$Z_{(3)} = 2.039(10^{-8})T^3 - 2.330765(10^{-5})T^2 + 9.4619(10^{-3})T - 0.3610 \quad (27)$$

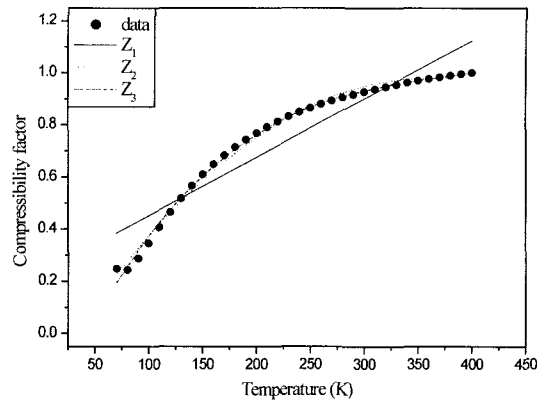


Fig. 8. Comparison of experimental data and calculated compressibility factors with temperatures.

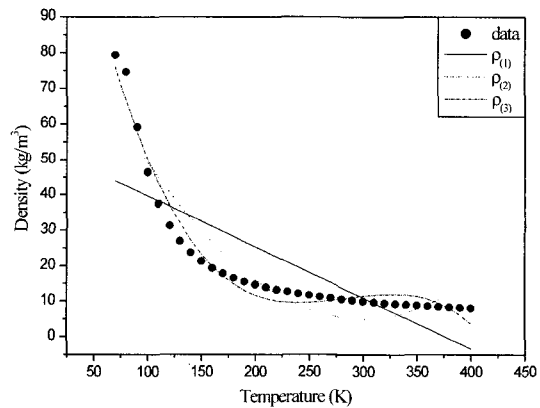


Fig. 9. Comparison of experimental data and calculated densities with temperatures.

기체상태방정식 (11)과 Virial식 (12)를 함께 적용하여 밀도를 압력과 온도를 독립변수로 하는 함수로 나타내면 다음과 같다.

$$\rho_{(i)} = \sum_{i=0} \frac{MP_{\text{sat}(i)}}{Z_{(i)}RT} \quad (28)$$

따라서 밀도 $\rho = f(T, Z, P_{\text{sat}})$ 로 표시된다. 식 (29)에 3.1에서 제시한 포화 압력에 대한 실험식 $P = P_{\text{sat}}$ 와 $Z = Z_{(i)}$ 를 대입하여 ρ 에 대한 실험식을 제안하였다. Fig. 8에서 보면, 실험식은 $Z_{(i)}$ 의 차수가 커질수록 문헌의 실험값과 일치하였다. 주어진 영역에서 가장 타당한 실험식은 $Z_{(i)} = Z_{(3)}$ 인 실험식이고, 그 식은 온도에 대한 단일 변수로 표현되어진다. 혼합물의 밀도의 1차 관계식에서 r^2 는 0.5992이었고, 2차 관계식에서는 r^2 가 0.8755이었다. 3차 관계식의 r^2 는 0.9709로 상관도

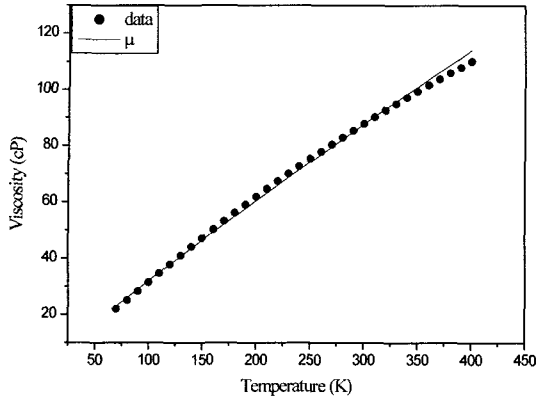


Fig. 10. Comparison of experimental data and calculated viscosities with temperatures.

가 있음을 알 수 있다. 제안되어지는 실험식은 온도에 대한 3차식으로, 다음과 같이 표시하였다.

$$\rho_{(3)} = -7.6116(10^{-6})T^3 + 6.4788(10^{-3})T^2 - 1.7958T + 172.606 \quad (29)$$

3.3 점도

일반적으로 가장 많이 사용하는 점도에 관한 실험식 (21)를 이용하여 n 값을 구하였다. 혼합물에서 문헌의 실험값을 이용하여 계산하였다. 양변에 로그를 취하여 선형화하여 계산된 결과는 $n=0.9167$ 을 얻었고 Fig. 10에 표시하였다. r^2 는 0.9980이고 결과적으로 보정된 혼합물의 점도에 대한 관계는 다음과 같다.

$$\mu = 0.4699(T/273)^{0.9167} \quad (30)$$

3.4 혼합물의 조성

3성분계 혼합물의 비율은 Ar/N₂/CO₂가 40/52/8(mol. %), 40/50/10(mol. %), 30/60/10(mol. %), 52/40/8(mol. %), 60/30/10(mol. %)로 정하였다. 이 중 40/52/8(mol. %)의 조성은 상용화되어 있는 Inergen의 조성이다. 상용화된 소화제를 보더라도 CO₂의 양이 10(mol. %)를 넘지 않는다. 그 이유로는 CO₂의 양이 많으면 부피를 많이 차지하기 때문에 본 연구에서는 10(mol. %) 이상은 제외하였다. 이를 기준으로 포화압력, 밀도, 점도를 비교하였다. 포화압력의 경우 위의 5개의 결과가 일치하여 그 중 40/52/8(mol. %)의 혼합물만 Fig. 1에 나타내었다. 밀도와 점도는 포화압력의 경우와 마찬가지로 3성분계에서는 거의 일치하였다. 2성분계 혼합물은 Argonite(Ar/N₂, 50/50 mol. %)과 Ar/CO₂(90/10, (mol. %), N₂/CO₂(90/10, (mol. %))를 비교하였다. 포화

압력은 Argonite를 기준으로 Ar/CO₂(90/10, (mol. %)에서는 상대적으로 포화압력이 높아서 바람직하지 않았다. N₂/CO₂(90/10, (mol. %)에서 포화압력이 Argonite와 일치하였다. 밀도와 점도는 Argonite에 비해 다른 혼합물이 더 높게 나타났다. 3성분계와 2성분계 혼합물을 비교하면 3성분계 혼합물의 물성이 소화제에 적합함을 알 수 있었다. 즉, 포화압력이 낮고, 밀도가 높으며, 점도가 낮은 3성분계 혼합물이 소화제로서 유리하였다. 3성분계 혼합물 중 40/50/10(mol. %)의 조성인 혼합물이 가장 우수하게 나왔다. 이 혼합물에 대한 포화압력, 압축인자, 밀도, 점도에 대한 열역학적 실험식을 제시하였다.

4. 결 론

대체 소화제로 쓰이는 불활성 기체중 대표적인 것은 Ar, N₂, CO₂이고, 이들 물질의 혼합비율에 따라 열역학적 물성을 조절할 수 있다. 상용화된 Inergen(Ar/N₂/CO₂, 40/52/8, (mol. %), Argonite(Ar/N₂, 50/50, (mol. %)의 물성과 임의의 혼합물의 물성을 비교하였다. 3성분계 혼합물들은 대부분 비슷한 물성을 나타내고, 2성분계 혼합물들은 3성분계 혼합물과 비교하여보면 소화제로 사용하기에 좋지 않은 물성을 나타내었다.

본 연구에서는 3성분계 혼합물 중 가장 우수하게 나온 Ar, N₂, CO₂의 비율이 40/52/10(mol. %)인 혼합물에서 포화압력, 밀도, 점도에 관한 실험식을 구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

온도에 대한 포화압력의 실험식을 단일변수 온도에 대해서 1차 다항식의 실험식으로 나타내었다. 이 실험식을 이용하여 위의 조성일 때 포화압력을 계산할 수 있다. 실제 기체는 압축인자에 따라서 밀도가 이상상태와 다른 값을 가지게 되며 압축인자를 이용하여 온도, 압력에 따른 밀도에 관한 실험식을 얻었다. 혼합물에 대한 실험식을 온도에 대한 단일변수로서 표현하는 3차 실험식을 제안하였다. 마지막으로 점도는 온도에 대한 지수함수로 상관식을 제안하였다.

참고문헌

1. 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, 185-200(1996).
2. United Nation Environmental Program (UNEP). "Montreal Protocol on Substances That Deplete

The Ozone Layer. (1987)

3. K. H. Row, M. S. Song, S. G. Han, J. D. Kim, and Y. W. Lee, "Empirical Equations For Physical Properties of Halon-1305 and CO₂", *T. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng.*, Vol. 16, No. 2, pp.51-58(2002).
4. 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, 33-40(2001).
5. J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler and E. G. de Azevedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria", 2nd Ed., Prentice-Hall PTR, Inc. (1986).
6. J. M. Smith, H. C. Van Nes and M. M. Abbott, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 5th Ed., McGraw-Hill(1997).
7. C. T. Lira and J. R. Elliott, "Introductory Chemical Engineering Thermodynamics", 1st Ed., Prentice-Hall PTR, Inc.(1999).
8. W. L. McCabe, J. C. Smith and P. Harriott, "Operations of Chemical Engineering", 5th Ed., McGraw-Hill(1993).
9. B. E. Poling, J. M. Prausnitz and J. P. O'Connell, "The Properties of Gases and Liquids", 5th Ed., McGraw-Hill(2000).
10. K. H. Row, "Excel for Chemical Engineering", A-Jin press(2001).
11. M. Huber, J. Gallagher, M. O. McLinden and G.

Morrison, Thermodynamic Properties of Refrigerants and Refrigerant Mixtures Database, REFPROP V. 6.01, National Institute of Standards and Technology, Boulder, CO(1996).

기호설명

α	: temperature and acentric factor constant
β	: acentric factor constant[cP]
η	: viscosity
η_r	: reduced viscosity
ζ	: inverse viscosity
ρ	: density[kg/m ³]
ω	: acentric factor
A_i	: nth order coefficient of temperature
B_i	: nth order coefficient of temperature
F_p°	: polar correction factor
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
Z	: compressibility factor