

## Freon-23과 HFC-227ea의 열역학적 물성에 관한 실험식 Empirical Equations for Thermodynamic Physical Properties of Freon-23 and HFC-227ea

김재덕<sup>†</sup> · 이윤우 · 송명석\* · 노경호\*

Jae-Duck Kim<sup>†</sup> · Youn-Woo Lee · Myong-Seok Song\* · Kyung-Ho Row\*

한국과학기술연구원, 국가지정 초임계유체연구실

\*초정밀분리기술센터, 인하대학교, 화학공학과

(2002. 8. 2. 접수/2002. 8. 27. 채택)

### 요약

소화제인 Freon-23과 몬트리올 의정서에 의해서 규제받는 CFC의 대체 물질인 HFC-227ea의 물성(포화압력, 밀도, 점도, 엔탈피, 표면장력)에 관한 실험식을 구하였다. 문헌에서 얻은 실험값을 이용하여 다행식등의 회귀분석에 의해서 실험식을 얻었다. 포화압력은 온도에 대하여 각각 3차와 2차의 실험식으로 표시하였다. 압축인자와 포화압력을 이용하여 온도에 대한 밀도에 관한 실험식을 제시하였다. 점도는 온도에 대한 지수함수로 표시하였고, 엔탈피는 열용량과 마찬가지로 온도에 대한 2차 함수로 정의하여 나타내었다. 표면장력에 대해서는 간단한 1차 온도에 대한 선형적인 관계가 있었다.

### ABSTRACT

For Freon-23, a conventional extinguished agent regulated by Montreal Protocol and HFC-227ea, its alternative, the empirical equations were correlated in terms of saturated pressure, density, viscosity, enthalpy and surface tension. 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 of density was expressed as compressibility factor and saturated pressure by a function of temperature. The empirical equation of viscosity was formulated as a power function. Heat capacities as well as enthalpies were well fitted by empirical form of the second-order temperature. Finally, surface tension simply has linear function form in terms of temperature.

**Keywords :** Extinguished agents, Freon-23, HFC-227ea, Physical property, Empirical equation

### 1. 서 론

Freon은 염화불화탄소를 표현하고, 무색·무취의 가스로 불연성·비폭발성이며 화학적으로 안정하여 금속을 부식하지 않으므로 냉매, 에어졸 분무제, 소화제 등에 주로 쓰인다.<sup>1)</sup> 하지만, Freon가스는 대기 중의 오존층을 파괴함으로써 기상이변을 초래하고 피부암을 일으키게 된다. 따라서, 1987년 몬트리올의정서<sup>2)</sup>에서 협의한 결과, 1989년부터 CFCs 생산 및 소비량을

1986년 수준으로 동결한 후 단계적으로 감축하여 2000년 이후부터는 생산 및 사용을 금지하는 것으로 되어 있다. 그러나, 오존층 파괴가 가속화되고 새로운 오존층 파괴물질이 추가로 발견됨에 따라 1990년 영국 런던에서 의정서를 1차 개정한 이후, 1992년 11월 덴마크 코펜하겐에서 개최된 제4차 당사국 총회에서 규제일정을 대폭 단축하고 규제물질을 새로 추가하는 제2차 개정서를 채택하였으며, 제7차 당사국 총회, 제9차 당사국 총회에서 규제대상물질에 대한 감축일정을 강화하였다. 이제 Freon의 사용은 불가하므로, 이를 대체할 대체 물질이 필요하다. 대체 Freon으로는 Freon-23, HFC, CO<sub>2</sub>, CFC-22, CFC-134a, CFC-123, 그리

이윤용 박사 정년퇴임 기념논문

<sup>\*</sup>E-mail: jdkim@kist.re.kr

고 CFC-141b가 있다.

본 연구에서는 규제물질인 Freon-23과 대체 물질인 HCFC인 HFC-227ea에 대한 열역학적인 물성을 고려하였다. Freon-23( $\text{CHF}_3$ )은 분자량이 70.02 g/mol, 어는 점이 113.15 K, 끓는 점이 189.13 K, 임계온도가 299.15 K, 임계압력은 47.6 bar이다.<sup>3)</sup> HFC-227ea(1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane)는 주로 소화제로 사용되는 HCFC이다. HFC-227ea는 분자량은 170.03 g/mol 끓는점은 255.85 K, 임계온도는 375.05 K이고, 임계압력은 30.0 bar이다.<sup>4)</sup>

본 연구의 목적은 Freon-23과 HFC-227ea의 물성에 관한 실험식을 구하는 것이다. 소화제의 연구에서 필수 불가결하게 고려해야 할 물성인 포화압력, 밀도, 점도, 엔탈피, 및 표면장력을 선정하고, 온도에 관한 다항식 또는 지수함수로서의 상관도( $r^2$ )를 비교하여 Freon-23과 HFC-227ea의 실험식을 도출할 예정이다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 포화압력

온도와 압력에 대한 상관관계를 알기 위해서 기체상태 방정식<sup>5)</sup>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 다시 표현하겠다.

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

$A_i$ 는 온도에 관한 매개변수이다.

### 2.2 밀도

밀도는 물질의 단위 부피 당 질량,  $\rho = M/V$ 이고, 물질의 무게 특성을 나타낸다. 기체의 밀도는 STP(25°C, 1atm)를 기준으로 한다. 밀도를 계산할 때 가장 대표적으로 많이 사용되는 식은 기체상태방정식이며 다음과 같다.<sup>5)</sup>

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

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

$$z = 1 + BP + CP^2 + \dots \\ = 1 + B'/V + C'/V^2 + \dots \quad (4)$$

식 (4)에서  $B$ 와  $C$ 는 압력,  $B'$ 와  $C'$ 는 온도에 관한

함수에서의 상계수이다.  $z$ 는 일반적으로 온도의 함수로 주어진다. 실제 기체에서 온도에 대한 밀도는 압축 인자와 식 (3)에 의하여 알 수 있다.

### 2.3 점도

흐름방향  $x$ 축에 직각인  $y$ 축 방향에서 유속의 변화가 있을 때, 유속은  $x$ 축에 평행인 면에 유체의 속도기울기에 비례하여 작용한다. 이 때의 비례상수는 점도( $\mu$ )이다.

점도를 계산할 때 가장 일반적으로 많이 사용되는 식은 다음과 같다.<sup>6)</sup>

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

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 엔탈피

엔탈피는 열함량을 나타내고, 주어진 체계의 상태를 나타내는 열역학적 양의 하나로서  $H$ 로 표현되고, 열함수라 한다.<sup>5)</sup> 물질계의 내부에너지가  $U$ , 압력이  $P$ , 부피가  $V$ 일 때, 그 상태에서의 엔탈피는 다음과 같다.

$$H = U + PV \quad (6)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad (7)$$

내부에너지는 절대값을 얻기 힘든 양이므로 보통 엔탈피는 열적 변화에 따르는 증감만을 고려한다. 부피가 일정하면 물질계가 주고받은 열량은 그대로 내부에너지의 증감과 같고, 압력이 일정하면 물질계에 이동하는 열량은 물질계의 엔탈피의 증감과 같게 된다.

엔탈피에서 내부에너지는 온도에 관한 함수로 정의되어 있다. 엔탈피에 대한 관계식은 온도를 독립변수로 하는  $H = f(T)$ 로 나타낼 수 있다.

식 (7)에서 일정압력의 공정의 경우에서 다음 식을 사용 할 수 있다.<sup>5)</sup>

$$\Delta H = \int \langle Cp \rangle_H dT \quad (8)$$

여기서  $\langle Cp \rangle_H$ 는 온도변화에 따른 엔탈피 계산을 위한 평균 열용량이다.<sup>5)</sup>

### 2.5 표면장력

표면장력은 액체의 자유표면에서 표면을 작게 하려고 작용하는 장력을 말한다. 표면장력이 생기는 것은 액체의 분자간 인력의 균형이 액면 부근에서 깨지고, 액면 부근의 분자가 액체 속의 분자보다 위치에너지가

크고, 이 때문에 액체가 전체로서 표면적에 비례한 에너지(표면 에너지)를 가지기 때문이며, 이것을 될 수 있는 대로 작게 하려고 하는 작용이 표면장력으로 나타난다. 표면장력의 세기는 액면에 가정한 단위길이의 선의 양쪽에 작용하는 장력에 의해 표시된다. 그 값은 액체의 종류에 따라 결정되는 상수이지만, 온도에 따라서도 변한다. 그리고 표면장력은 계면장력이라고도 한다.

표면장력( $\gamma$ )과 온도와의 관계는 직선적인 관계가 있고, 그 식은 다음과 같다.<sup>7)</sup>

$$\gamma = a + b T \quad (9)$$

## 2.6 데이터 분석

본 논문에서 데이터 분석방법은 사용하여 Excel을 이용하여 문헌에 대한 수치를 다항식과 지수관계, 역수관계 등의 상관관계를 이용하여 데이터를 분석하고, 이를 문헌의 실험식과 상관도( $r^2$ )를 이용하여 실험식의 타당성을 검토하였다. 상관도( $r^2$ )은 다음과 같다.

$$r^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - y_{est})^2}{\sum (y_i - \langle y_i \rangle)^2}, \quad \langle y_i \rangle = \frac{\sum y_i}{N} \quad (10)$$

여기서,  $y_i$ ,  $y_{est}$ ,  $\langle y_i \rangle$ 는 각각 문헌의 실험값, 실험식으로 계산되어지는 계산값, 그리고 문헌에서 실험값의 평균치이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 포화압력

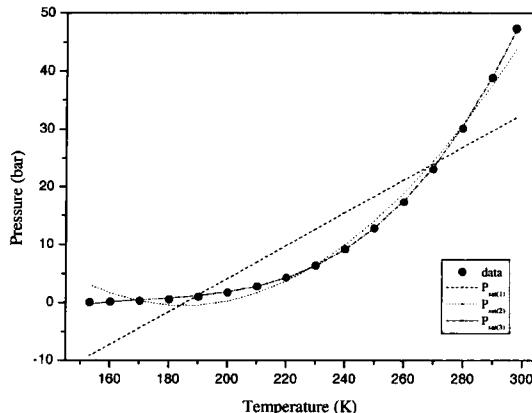
#### 3.1.1 Freon-23

식 (2)에서 온도와 압력과의 관계를 선형적인 다항식관계로 표현하였고, 다시 다음의 식으로 포화압력과

**Table 1.** Comparison of experimental and calculated saturated pressures with temperatures for Freon-23 and HFC-227ea

Materials	$P_{sat}$	Equations	$r^2$
Freon -23	$P_{sat(1)}$	0.284T - 52.713	0.8162
	$P_{sat(2)}$	$3.465(10^{-3})T^2 - 1.2837T + 118.353$	0.9902
	$P_{sat(3)}$	$2.192(10^{-5})T^3 - 1.140(10^{-2})T^2 + 2.007T - 118.988$	0.9997
HFC -227ea	$P_{sat(4)}$	$1.673(10^{-1})T - 43.372$	0.8371
	$P_{sat(5)}$	$1.818(10^{-3})T^2 - 0.9221T + 117.949$	0.9961

Freon-23 :  $160.15K < T < 298.15K$   
HFC-227ea :  $243.029K < T < 373.15K$



**Fig. 1.** Comparison of experimental and calculated saturated pressures with temperatures for Freon-23.

온도의 관계를 나타내겠다.

$$P_{sat} = \sum_{i=0} A_i T^i \quad (11)$$

Freon-23에 대해 온도에 대한 압력에 대한 식을 제안하기 위하여 Excel™을 이용하였으며, 식 (11)에 적용한 결과를 Table 1에 나타내었다. 나타내었다. Fig. 1에서 보는 것처럼 Freon-23은 주어진 조건에서 온도에 대한 1차의 관계에서는  $r^2$ 는 0.8162로서 문헌<sup>8)</sup>의 실험값과는 많은 오차를 가지게 됨으로 실험식으로 제안하기는 다소 무리가 있었다. 그러나 2차와 3차의 관계식에서  $r^2$ 가 0.9902와 0.9997로서 충분히 실험식으로 제안 할 수 있었지만, 2차의 관계식에서는 173.15 K에서 197.15 K에서 포화압력이 음(−)의 값을 가지게 되어, 물성을 나타내는 실험식으로 적용할 수 없었다. 따라서 Freon-23에 대한 실험식은 다음 식과 같은 온도에 대한 3차식으로 표현하였다.

$$P_{sat(3)} = 2.192(10^{-5})T^3 - 1.140(10^{-2})T^2 + 2.007T - 118.988 \quad (160.15K < T < 298.15K) \quad (12)$$

#### 3.1.2 HFC-227ea

HFC-227ea도 Freon-23과 같은 방법으로 실험식을 제안하면 Fig. 2에서 보는 것처럼 1차일 경우는  $r^2$ 가 0.8371로 주어진 온도영역에서 저온과 고온일 경우에 문헌<sup>9,10)</sup>의 실험값과 오차를 갖게 된다. 하지만 2차의 관계식에서는  $r^2$ 가 0.99이상으로 문헌의 실험값과 근접하게 된다. 따라서 HFC-227ea의 포화압력에 대한 실험식은 다음과 같이 온도에 대한 2차식으로 표현할 수 있다.

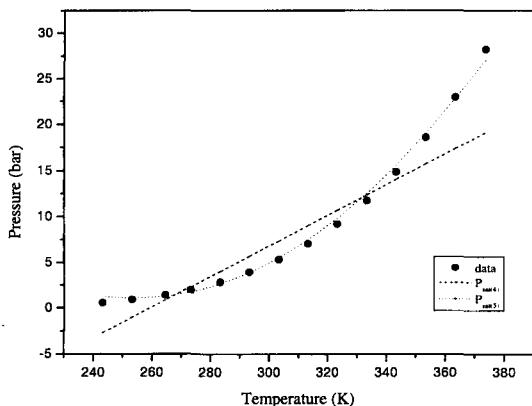


Fig. 2. Comparison of experimental and calculated saturated pressures with temperatures for HFC-227ea.

$$P_{\text{sat}(5)} = 1.818(10^{-3})T^2 - 0.9221T + 117.949 \quad (243.029 \text{ K} < T < 373.15 \text{ K}) \quad (13)$$

### 3.2 밀도

#### 3.2.1 Freon-23

독립변수인 온도, 압력과 종속변수인 밀도에 관한 상관관계를 우선 규명하였다. Freon-23에 대한 밀도는 기체상태방정식, 식 (1)에서 압축인자( $z$ )에 의하여 영향을 받게 된다. 압축인자는 Virial식 (4)에서 온도의 함수로  $B_i$ 로 다시 표기하였다.

$$z_{(i)} \equiv \sum_{i=0} B_i V^i \quad (14)$$

식 (14)에서  $V$ 는 온도에 대한 함수이다. 따라서 식

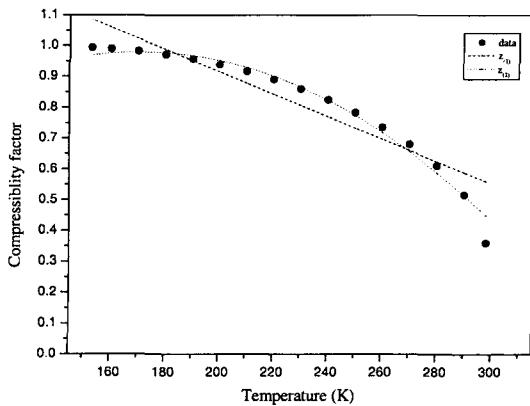


Fig. 3. Comparison of experimental and calculated compressibility factors with temperatures for Freon-23.

(14)은 온도에 대한 함수로 표현되어진다.

$$z_{(i)} = \sum_{i=0} B'_i T^i \quad (15)$$

Fig. 3에서는 식 (15)에 의하여 구한 압축인자의 실험식과 문헌<sup>3)</sup>의 실험값을 비교하였다. 1차로 표시된 압축인자에 관한 실험식(Table 2에서 식  $z_{(1)}$ )은  $r^2$ 는 0.8914로서 문헌의 실험값과는 차이가 있었고, 온도에 대한 2차 관계식에서는  $r^2$ 가 0.99이상으로 문헌과 일치하였다. 제안된 실험식은 온도에 대한 2차식으로 다음과 같이 표시하였다.

$$z_{(2)} = -3.294(10^{-5})T^2 + 1.127(10^{-2})T + 0.016 \quad (160.15 \text{ K} < T < 298.15 \text{ K}) \quad (16)$$

기체상태방정식 (1)과 Virial식 (4)을 함께 적용하여

Table 2. Comparison of experimental and calculated compressibility factors and density with temperatures for Freon-23 and HFC-227ea

Materials	Properties	$z, \rho$	Equations	$r^2$
Freon-23	Compressibility factors $z_{(i)}$	$z_{(1)}$	$-3.634(10^{-3})T + 1.642$	0.8914
		$z_{(2)}$	$-3.294(10^{-5})T^2 + 1.127(10^{-2})T + 0.016$	0.9888
	densities $\rho_{(i)}$	$\rho_{(1)}$	$\{1.846(10^{-5})T^3 - 9.601(10^{-2})T^2 + 1.690T - 100.207\} / \{-3.634(10^{-3})T^2 + 1.642T\}$	0.9458
		$\rho_{(2)}$	$\{1.846(10^{-5})T^3 - 9.601(10^{-2})T^2 + 1.690T - 100.207\} / \{-3.294(10^{-5})T^3 + 1.127(10^{-2})T^2 + 0.016T\}$	0.9889
HFC-227ea	Compressibility factors $z_{(i)}$	$z_{(3)}$	$-5.951(10^{-3})T + 2.6915$	0.9801
		$z_{(4)}$	$-3.188(10^{-5})T^2 + 1.529(10^{-2})T - 0.8253$	0.9954
	densities $\rho_{(i)}$	$\rho_{(3)}$	$\{2.187(10^{-5})T^2 - 1.109(10^{-2})T + 1.489\} / \{-5.951(10^{-3})T^2 + 2.6915T\}$	0.9697
		$\rho_{(4)}$	$\{2.187(10^{-5})T^2 - 1.109(10^{-2})T + 1.489\} / \{-3.188(10^{-5})T^3 + 1.529(10^{-2})T^2 - 0.8253T\}$	0.9889

Freon-23 :  $153.15 \text{ K} < T < 298.15 \text{ K}$   
HFC-227ea :  $293.15 \text{ K} < T < 373.15 \text{ K}$

밀도를 압력과 온도를 독립변수로 하는 함수로 나타내면 다음과 같다.

$$\rho_{(i)} = \sum_{i=0}^M \frac{P_{\text{sat}(i)}}{z_{(i)} RT} \quad (17)$$

따라서 밀도  $\rho = f(T, z, P_{\text{sat}})$ 로 표시된다. 식 (17)에서 3.1.1에서 제시한 포화 압력에 대한 실험식  $P = P_{\text{sat}(3)}$ 과  $z = z_{(i)}$ 를 대입하여  $\rho$ 에 대한 실험식을 제안하였다. 밀도에 대한 실험식은 온도범위에서 고온일 경우에 문헌의 실험값과 오차가 있음을 알 수 있다. Fig. 4에서 보면, 실험식은  $z_{(i)}$ 의 차수가 커질수록 문헌의 실험값과 일치한다. 주어진 영역에서 가장 타당한 실험식은  $z = z_{(2)}$ 인 실험식이고, 그 식은 온도에 대한 단일 변수로 다음과 같이 표현되어진다.

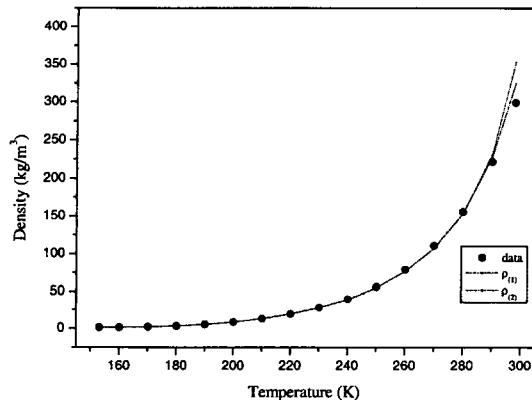


Fig. 4. Comparison of experimental and calculated vapor densities with temperatures for Freon-23.

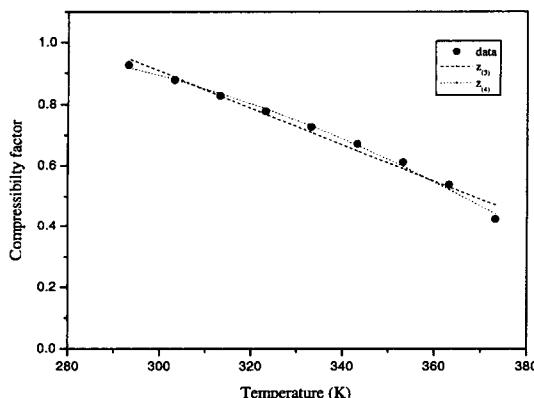


Fig. 5. Comparison of experimental and calculated compressibility factors with temperatures for HFC-227ea.

$$\rho_{(2)} = \frac{1.846(10^{-5})T^3 - 9.601(10^{-2})T^2 + 1.690T - 100.207}{-3.294(10^{-5})T^3 + 1.127(10^{-2})T^2 + 0.016T} \quad (18)$$

식 (18)은 160.15 K이상 298.15 K이하의 온도 범위에서 적용된다.

### 3.2.2 HFC-227ea

Freon-23과 같은 방법으로 Fig. 5에서 보는 것과 같이 압축인자는 1차로 표시된 실험식(Table 2에서 식  $z_{(3)}$ )은 문헌과 다소 오차를 가지고 있어 실험식으로 적용하기는 무리가 있고, 2차로 표시된 실험식은 문헌의 실험값과  $r^2$ 은 0.9954로서 실험식으로 제안할 수 있었다. 따라서 HFC-227ea의 압축인자에 대한 실험식은 온도에 대한 2차의 관계로서 다음과 같이 표시하였다.

$$z_{(4)} = -3.188(10^{-5})T^2 + 1.529(10^{-2})T - 0.825 \quad (293.15K < T < 373.15K) \quad (19)$$

Freon-23과 같은 방법으로 밀도를 구하면 다음과 같다.

$$\rho_{(4)} = \frac{2.187(10^{-5})T^2 - 1.109(10^{-2})T + 1.489}{-3.188(10^{-5})T^3 + 1.529(10^{-2})T^2 - 0.825T} \quad (20)$$

식 (20)에서 온도 범위는 압축인자에 대한 실험식 (19)의 온도 범위와 같다.

## 3.3 절도

### 3.3.1 Freon-23

일반적으로 가장 많이 사용하는 절도에 관한 실험식 (5)을 이용하여  $n$ 값을 구하였다. Freon-23에서 문헌<sup>3)</sup>의 21개의 실험값을 이용하여  $n = 0.9119$ 과  $\mu_{273} = 0.0132$

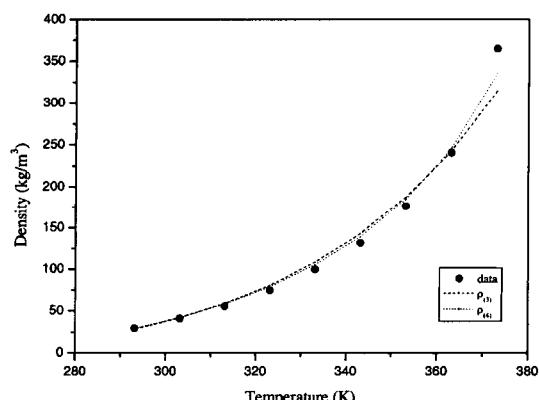


Fig. 6. Comparison of experimental and calculated vapor densities with temperatures for HFC-227ea.

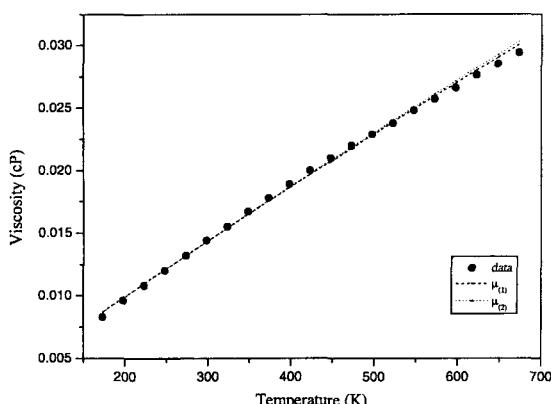


Fig. 7. Comparison of experimental and calculated vapor viscosities with temperatures for Freon-23.

을 구할 수 있었다. Fig. 7에서의  $\mu_{T(1)}$ 에서 보는 바와 같이 계산된 점도는 충분히 문헌에 근접하였다.

$$\mu_{(1)} = 0.0132(T/273.15)^{0.9119} \quad (173.15 \text{ K} < T < 673.15 \text{ K}) \quad (21)$$

본 연구에서는 다음과 같은 다른 형태의 실험식의 타당성을 검토하였다.

$$(\mu/\mu_{273}) = (T/273)^n + X \quad (\text{단, } X\text{는 상수}) \quad (22)$$

식 (22)에서 보정인자  $X$ 를 추가하였고 양변에 로그를 취하여 선형화하였다. 계산된 결과는  $n = 0.9211$ , 보정인자  $X = -0.07878$ 를 얻었고 Fig. 7에 표시하였다. 결과적으로 보정된 Freon-23의 점도에 대한 관계는 다음과 같다.

$$\mu_{(2)} = 0.0132 \{(T/273)^{0.9211} - 0.07878\} \quad (173.15 \text{ K} < T < 673.15 \text{ K}) \quad (23)$$

### 3.2.2 HFC-227ea

HFC-227ea의 점도에 관한 실험식도 Freon-23과 같

Table 3. Comparison of experimental and calculated viscosities with temperatures for Freon-23 and HFC-227ea

Materials	$\mu$	Equations	$r^2$
Freon -23	$\mu_{(1)}$	$\mu_{273}(T/273.15)^{0.9119}$	0.9979
	$\mu_{(2)}$	$\mu_{273}\{(T/273.15)^{0.9211} - 0.07878\}$	0.9972
HFC -227ea	$\mu_{(3)}$	$\mu_{273}(T/273.15)^{0.9734}$	0.9989
	$\mu_{(4)}$	$\mu_{273}\{(T/273.15)^{0.9751} - 0.001025\}$	0.9999

Freon-23 :  $\mu_{273}=0.0132$ ,  $173.15 \text{ K} < T < 673.15 \text{ K}$   
HFC-227ea :  $\mu_{273}=0.0117$ ,  $233.15 \text{ K} < T < 344.26 \text{ K}$

은 방법으로 문헌<sup>10</sup>의 21개의 실험값을 이용하여 식 (5)를 이용하여  $n$ 을 구하였다. 결과는  $n = 0.9734$ 과  $\mu_{273} = 0.0117$ 이고,  $r^2$ 는 0.99이상으로 문헌값과 일치하였다.

$$\mu_{(3)} = 0.0117(T/273.15)^{0.9734} \quad (233.15 \text{ K} < T < 344.26 \text{ K}) \quad (24)$$

보정인자를 가지는 식 (22)을 이용하여  $n$ 을 구하면  $n = 0.9751$ 이 되고, 보정인자  $X = -0.001025$ 이었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 실험식(Table 3에서 식  $\mu_{(4)}$ )의  $r^2$ 는 0.999이상으로 실험값에 근접하였다. 그 식은 다음과 같다.

$$\mu_{(4)} = 0.0117\{(T/273.15)^{0.9751} - 0.001025\} \quad (233.15 \text{ K} < T < 344.26 \text{ K}) \quad (25)$$

### 3.4 엔탈피

#### 3.4.1 Freon-23

엔탈피는 정의에 의해서 내부에너지와 압력과 부피의 곱의 합으로 표시된다. 내부에너지는 온도에 관한 함수이고 식 (6)에서 압력과 부피의 곱으로 표현되어지는 항은 기체상태 방정식 (1)에 의해서  $PV = RT$ 로 된다. 그러므로 식 (6)은 온도에 관한 함수, 형태  $H = f(T)$ 로 표시된다. 엔탈피에 관한 식을 다음과 같이 다항식의 형태로 표시하였다.

$$H_{(i)} = \sum_{i=0}^{\infty} C_i T^i \quad (26)$$

온도가 153.15 K이상 298.15 K이하의 전체영역에서 4차식으로 표현되어지는 실험식(Table 4에서 식  $H_{(4)}$ )

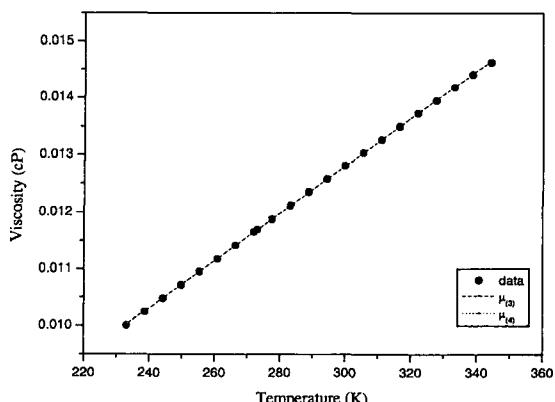


Fig. 8. Comparison of experimental and calculated vapor viscosities with temperatures for HFC-227ea.

Table 4. Comparison of experimental and calculated enthalpies and heat capacities with temperatures for Freon-23 and HFC-227ea

Materials	Properties	$H, C_p$	Equations	$r^2$
Freon-23	Enthalpies (H)	$H_{I(1)}$	$1.296(10^{-1})T + 301.969$	0.2738
		$H_{I(2)}$	$-4.813(10^{-3})T^2 + 2.307T + 64.406$	0.8149
		$H_{I(3)}$	$-5.438(10^{-5})T^3 + 3.208(10^{-2})T^2 - 5.858T + 653.337$	0.9108
		$H_{I(4)}$	$-9.246(10^{-7})T^4 + 7.818(10^{-4})T^3 - 2.472(10^{-1})T^2 + 3.494(10)T - 1545.995$	0.9455
		$H_{II(1)}$	$3.233(10^{-1})T + 2.640(10^2)$	0.9644
		$H_{II(2)}$	$-2.269(10^{-3})T^2 + 1.254T + 1.705(10^2)$	0.9995
		$H_{III(1)}$	$-0.7454T + 5.414(10^2)$	0.7339
		$H_{III(2)}$	$-3.876(10^{-2})T^2 + 2.082(10)T - 2.451(10^3)$	0.9245
	Heat capacities	$C_{p(1)}$	$4.859(10^{-4})T + 0.2960$	0.9404
		$C_p$	$-4.517(10^{-7})T^2 + 1.094(10^{-3})T + 0.1327$	0.9996
HFC-227e	Heat capacities	$C_{p(3)}$	$1.484(10^{-3})T + 0.3513$	0.9899
		$C_p$	$-5.371(10^{-6})T^2 + 4.754(10^{-3})T - 0.1447$	0.9949

Freon-23 : Enthalpy  $153.15K < T_1 < 257.15K$

$153.15K < T_{II} < 257.15K$

$257.15K < T_{III} < 298.15K$

Heat capacity  $173.15K < T < 1173.15K$

HFC-227ea : Heat capacity  $273.15K < T < 333.215K$

의  $r^2$ 는 0.9455이었다. 하지만, 온도에 대한 전체영역에 대해서는 다음과 같이 4차식으로 표현되어지는 실험식을 제안할 수 있다.

$$H_{I(4)} = -9.246(10^{-7})T^4 + 7.818(10^{-4})T^3 - 2.472(10^{-1})T^2 + 3.494(10)T - 1545.995 \quad (27)$$

Fig. 9에서 문헌<sup>3)</sup>의 엔탈피 값은 153.15 K이상 257.15 K이하에서는 실험값이 증가하지만, 257.15 K이

상 298.15 K이하에서는 그 값이 급격히 감소함을 알 수 있었다. 그래서 257.15 K를 기준으로 2개의 영역으로 분리하여 실험식을 제안하였다. Table 4에서 보면 2개의 영역에서 모두 온도에 대해서 2차식으로 제안되어 지는 실험식들이  $r^2$ 가 0.999와 0.9245로서 가장 높은 값에 근사하였다. Freon-23에서 온도에 대한 엔탈피의 실험식은 다음과 같다.

$$H_{II(2)} = -2.269(10^{-3})T^2 + 1.254T + 1.705(10^2) \quad (153.15K < T_{II} < 257.15K) \quad (28)$$

$$H_{III(2)} = -3.876(10^{-2})T^2 + 20.820T - 2.451(10^3) \quad (257.15K < T_{III} < 298.15K) \quad (29)$$

엔탈피 변화량은 온도 변화에 따른  $\langle C_p \rangle_H$ 을 구함으로서 식 (8)을 이용하여 계산할 수 있다.<sup>5)</sup> 열용량은 온도를 독립변수로 하는 함수로서 다음과 같은  $C_p = f(T)$ 이다. 온도의 함수로서 열용량의 식을 식 (26)과 마찬가지로 다항식의 형태로 표시할 수 있다.

$$C_{p(i)} = \sum_{i=0}^{\infty} D_i T^i \quad (30)$$

Fig. 10에서 열용량과 온도에 다항식으로 표시된 실험식에서  $r^2$ 를 비교하면 1차로 제안되는 실험식(Table 4에서 식  $C_{p(1)}$ )의  $r^2$ 는 0.9404이었고, 온도에 대한 2차

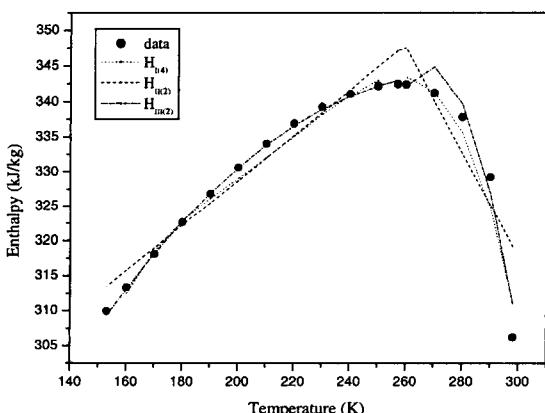


Fig. 9. Comparison of experimental and calculated vapor enthalpies with temperatures for Freon-23.

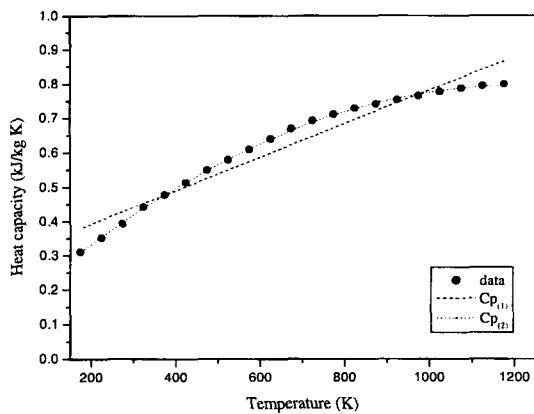


Fig. 10. Comparison of experimental and calculated vapor heat capacities with temperatures for Freon-23.

의 관계로 다음과 같이 표시하면  $r^2$ 는 0.9996로서 문헌<sup>3)</sup>의 실험값에 일치하였다. 따라서 Freon-23의 열용량은 다음과 같이 온도에 대한 2차의 실험식으로 제안할 수 있다.

$$C_{p(2)} = -4.517(10^{-7})T^2 + 1.094(10^{-3})T + 0.133 \quad (213.15 \text{ K} < T < 1173.15 \text{ K}) \quad (31)$$

#### 3.4.2 HFC-227ea

HFC-227ea에서 열용량에 관한 식 (30)은 Fig. 11에서 온도에 관한 2차 실험식(Table 4에서 식  $C_{p(4)}$ )에서 충분히 문헌<sup>11)</sup>의 실험값에 근접하였고, HFC-227ea의 열용량은 온도에 대해서 다음과 같이 표시하였다.

$$C_{p(4)} = -5.371(10^{-6})T^2 + 4.754(10^{-3})T - 0.1447 \quad (273.15 \text{ K} < T < 333.215 \text{ K}) \quad (32)$$

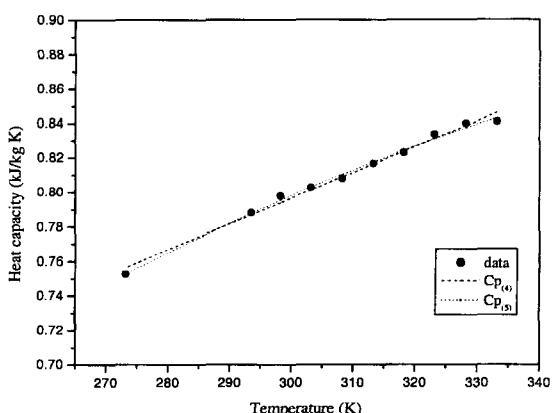


Fig. 11. Comparison of experimental and calculated heat capacities with temperatures for HFC-227ea.

Table 5. Comparison of experimental and calculated surface tensions with temperatures for Freon-23 and HFC-227ea

Material	$\gamma$	Equation	$r^2$
Freon-23	$\gamma_{(1)}$	$-2.029(10^{-4})T + 5.678(10^{-2})$	0.9989
	$\gamma_{(2)}$	$6.476(10^{-7})T^2 - 5.036(10^{-4})T + 9.163(10^{-2})$	0.9999
HFC-227ea	$\gamma_{(3)}$	$-1.136(10^{-4})T + 4.103(10^{-2})$	0.9982
	$\gamma_{(4)}$	$1.554(10^{-7})T^2 - 2.033(10^{-4})T + 5.381(10^{-2})$	0.9999

Freon-23 :  $213.15 \text{ K} < T < 251.15 \text{ K}$

HFC-227ea :  $233.15 \text{ K} < T < 344.26 \text{ K}$

### 3.5 표면장력

#### 3.5.1 Freon-23

식 (9)에서 표면장력은 온도에 대해서 선형적인 관계가 있음을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 문헌<sup>12)</sup>의 실험값을 통하여 식 (9)의 a와 b를 구함으로서 온도에 대한 표면장력의 관계를 살펴 보고자 한다. Fig. 12을 보면 Freon-23은 온도에 대한 1차와 2차에서 모두 문헌의 실험값과의  $r^2$ 가 0.999이상이었다. 따라서 앞에서 제시한 식 (9)가 온도에 대한 표면장력의 가장 좋은 실험식임을 알 수 있었다. Freon-23에 대한 각 매개변수는  $a = -2.029(10^{-4})$ 와  $b = 5.678(10^{-2})$ 로서, 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\gamma_{(1)} = -2.029(10^{-4})T + 5.678(10^{-2}) \quad (213.15 \text{ K} < T < 251.15 \text{ K}) \quad (33)$$

#### 3.5.2 HFC-227ea

Freon-23과 같은 방법으로 HFC-227ea에 대해서 실

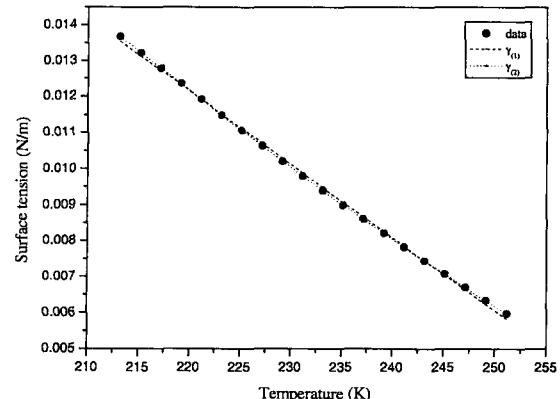


Fig. 12. Comparison of experimental and calculated surface tensions with temperatures for Freon-23.

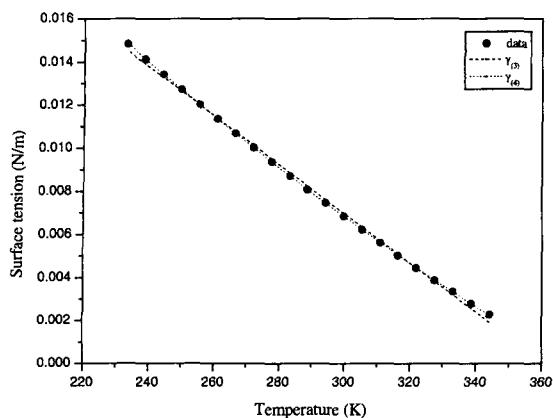


Fig. 13. Comparison of experimental and calculated surface tensions with temperatures for HFC-227ea.

험식을 세우면, Fig. 13에서 보는 것처럼 Freon-227ea도 1차식에서 문헌<sup>10)</sup>의 실험값과의  $r^2$ 는 0.999이상으로 식 (9)가 가장 좋은 실험식임을 알 수 있었다. 결과는  $a = -1.136(10^{-4})$ 이고  $b = 4.103(10^{-2})$ 이다. 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\gamma_{(3)} = -1.136(10^{-4})T + 4.103(10^{-2}) \quad (233.15 \text{ K} < T < 344.26 \text{ K}) \quad (34)$$

#### 4. 결 론

소화제인 Freon-23과 HFC-227ea의 물성에 관한 실험식을 구하는 본 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 포화압력은 기체 상태방정식에서 온도에 대해서 변하는 고유한 물성이다. 온도에 대한 포화압력의 실험식은 2차식 이상에서 문헌의 값과 일치함을 알았다. 하지만, Freon-23은 주어진 온도 범위에서 물성에 대한 일반적인 개념을 적용하기 위해서 3차의 실험식으로 나타내었고, HFC-227ea는 온도에 관한 2차 실험식으로 나타내었다.

2. 밀도는 온도와 압력에 대해서 변하는 고유한 물성이다. 실제 기체는 압축인자에 따라서 밀도가 이상 상태와 다른 값을 가지게 되며 압축인자를 이용하여 온도, 압력에 따른 밀도에 관한 실험식을 얻었으며, Freon-23과 HFC-227ea에 대한 실험식은 온도에 대한 단일변수로서 표현하는 실험식을 제안하였다.

3. 점도는 온도에 대한 지수함수로 상관식을 도출하였고, 또한 보정인자를 사용한 실험식을 제안하였다.

4. 엔탈피는 온도에 관한 함수로서 2차 다항식으로 잘 표시되었고, 열용량도 마찬가지로 2차 다항식에 의

해서  $r^2$ 는 거의 1에 근접하였다.

5. 표면장력은 온도에 대한 선형적인 관계를 토대로 하여 문헌에 제시된 실험식을 확인하여 Freon-23과 Freon-227ea을 온도에 대한 1차 실험식을 제안하였다.

#### 참고문헌

- S.Y. Lee, and D.M. HA, "Newest Chemical Engineering safety Engineering", Donghwagisul press, Seoul(1977).
- United Nation Environmental Program (UNEP). "Montreal Protocol on Substances That Deplete The Ozone Layer(1987).
- Luft-Kaltetecknik, Vol. 9, No. 3, 125-7(1973).
- J. Klomfar, J. Hruba, and O. Sifner, "Measurement of the (T, p, ρ) behaviour of HFC-227ea in the liquid phase", J. Chem. Thermodynamic, 26, pp.965-970(1994).
- J.M. Smith, H.C. van Ness, and M.M. Abbott, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 5th ed.(1997).
- W.L. McCabe, J.C. Smith, and P. HarriottUnit, "Operations of Chemical Engineering", 5th ed. (1993).
- R.C. Reid, J.M. Prausnitz, and B.E. Poling, "The Properties of Gases & Liquids", 4th ed.(1988).
- R.B. Stewert, R.T. Jacobson, and S.G. Penoncello, "Thermodynamic Property of refrigerants", ASHRAE.
- L. Shi, Y.Y. Duan, M.S. Zhu, L.Z. Han, and X. Lei, "Vapor pressure of 1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane", Fluid phase Equilibria, 163, pp.109-117 (1990).
- V.A. Gruzdez, R.A. Khairulin, S.G. Komarov, and S.V. Stankus, "Thermodynamic Properties of HFC-227ea", International Journal of Thermophysics, Vol. 23, No. 3(2002).
- C. Zhang, Y.Y. Duan, L. Shi, M.S. Zhu, and L.Z. Han, "Speed of Sound, Ideal-gas Heat capacity at Constant Pressure, and Second Virial Coefficients of HFC-227ea", Fluid Phase Equilibria, Vol. 178, 1-2, pp.73-85(2001).
- M.L. Robin, "Thermodynamical Properties of HFC-227ea", Great Lakes Chemical Corporation.
- Y.C. Hou, and J.J. Marin, "Physical and Thermodynamic Property Trifluoromethane", AIChE, Journal 5th, 125-129(1959).
- 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 CO<sub>2</sub>", T. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng. Vol. 16, No. 2(2002)

### 기호설명

$\rho$	: density [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	N	: number of data
$\gamma$	: surface tension [ $\text{N}/\text{m}$ ]	n	: constant of the viscosity [-]
$\mu_T$	: viscosity at T K [cP]	P	: pressure [bar]
$\mu_{273}$	: viscosity at 273 K [cP]	$P_{\text{sat}}$	: saturated pressure [bar]
$A_i$	: nth order coefficient of pressure	R	: gas constant [ $\text{L atm}/\text{kg K}$ ]
$B_i$	: nth order coefficient of compressibility factor	$r^2$	: correlation coefficient [-]
$C_i$	: nth order coefficient of enthalpy	T	: temperature [K]
$D_i$	: nth order coefficient of heat capacity	V	: volume [L]
$z_i$	: nth order of compressibility factor	H	: enthalpy [ $\text{kJ}/\text{kg}$ ]
$C_p$	: heat capacity [ $\text{kJ}/\text{kg K}$ ]	U	: internal energy [ $\text{kJ}/\text{kg}$ ]
$\langle C_p \rangle_H$	: mean heat capacity [ $\text{kJ}/\text{kg K}$ ]	$y_{\text{est}}$	: calculated data from the empirical equation
i	: number of order [-]	$y_i$	: experimental data from the literature
M	: mass of gases [kg]	$\langle y_i \rangle$	: average experimental data from the literature
		z	: compressibility factor of gases [-]