

불활성 기체들의 물성에 관한 실험식의 검증과 교정 Verification and Revision of Empirical Equation for Physical Properties of Inert Gases

김재덕* · 김은철 · 한순구 · 노경호†

Jae-Duck Kim* · Yinzhe Jin · Soon Koo Han · Kyung Ho Row†

*한국과학기술연구원, 국가지정 초임계유체연구실
청정기반기술연구소, 인하대학교, 화학공학과
(2004. 5. 20. 접수/2004. 8. 4. 채택)

요 약

불활성기체 중 할론의 대체소화제로 쓰이는 Ar, N₂, CO₂의 물성값을 실험식을 통하여 계산값을 구하였다. 문헌에서 얻은 실험값을 실험식에 대입하여 얻은 계산값과 비교하여 상관계수를 구하였다. 회귀분석을 통하여 실험식에 의한 계산값과 실험값과의 일치성과 정확성을 검증하였으며 일치성이 낮은 실험식에 대하여서는 새로운 실험식을 제안하였다. 1대기압일 때, Ar, N₂, CO₂의 점도, 밀도, 열용량, 표면장력에 대한 실험값을 통하여 실험식을 검증하였으며 새로 제안된 실험식에서는 이상의 물성을 온도에 의한 함수로 표시하고 비교하였다. Ar, N₂, CO₂의 포화압력도 온도에 의한 함수로 표시하고 기존에 제안된 실험식과 비교하였다. 본 연구에서 제안된 실험식의 상관계수는 0.99이상이었다.

ABSTRACT

The values of physical properties of the inert gases of Ar, N₂, CO₂ were calculated by the empirical equations. The regression coefficients were obtained by the experimental data and the resulting calculated values. For the empirical equation with a lower regression coefficient, a new correlation was suggested. At an atmosphere pressure, the empirical equation was confirmed by the experimental values for the viscosity, density, saturated pressure, and surface tension of Ar, N₂, CO₂. The correlation coefficients of the empirical equations proposed in this work was higher than 0.99.

Keywords : Physical properties, Inert gases, Empirical equation, Revision

1. 서 론

19세기 산업혁명 이후 지난 100여 년간의 급속한 산업 발전은 인간문명에 편리함과 다양한 이득을 주었지만, 이에 부수적으로 환경 파괴 역시 급속하게 진행되었다. 이에 따라 최근 전 세계적으로 환경문제를 최우선 과제로 다루어지고 있고, 그 중에서 지구온난화현상과 오존층 파괴의 가속화는 각종 국제회의에서 중요한 요인이 되고 있다. 이로 인해 기상이변과 생태계의 심각한 변화를 유발시킬 수 있는데 이러한 대기오염 문제는 미래 산업발전과 새로운 성장 모델에 가장 중

요한 요소가 될 것이다. 이 중 오존층 파괴로 인한 지구환경의 변화는 인간의 삶과 동·식물에 커다란 영향을 미치리라 예상된다. 지표면 오존은 인간의 건강에 해로운 물질이나, 성층권으로 올라가게 되면 오존층을 형성하게 된다. 이렇게 형성된 막을 오존층이라 하며, 태양으로부터 방출되는 자외선을 흡수하는 차단막 역할을 수행하여 지상에 존재하는 생명체를 유해한 자외선의 피해로부터 보호해 준다. 따라서 오존층은 생물학적 측면에서 중요한 역할을 하고 있다.

최근 오존층의 파괴 주범으로 알려진 할론 및 CFCs계 화합물은 세정제 및 소화제등의 다양한 용도로 사용되었다. 할론은 브롬을 함유한 플루오르화 탄화수소에 대한 일반명칭으로서 대표적인 것은 할론 1301

† E-mail: rowkho@inha.ac.kr

(CF₂Br)과 할론 1211(CF₂ClBr)이며 소화제로 쓰인다. 할론의 소화제로서 특징은 저 농도로 소화가 가능하고, 전기화재에 매우 효과적이고 독성이나 부식성이 낮으며, 소화 후 잔류물이 없으며, 물질의 내부까지 침투가 가능하다는 것이다.¹⁾ 따라서, 컴퓨터실 및 위험저장고, 전차나 잠수함 등 무기의 소화제, 미사일의 마찰방지제로 사용된다. 1985년 비엔나에서 UNEP회의를 통해 오존층 보호를 위한 비엔나 협약을 채택하였다. 그 후 캐나다 몬트리올에서 오존층 파괴물질에 대한 1987년 몬트리올 의정서²⁾ 협약, 1992년 덴마크 코펜하겐에서 개최된 제4차 총회에서 규제일정을 대폭 단축하였다. 그 중에서 우수한 물성 때문에 소화약제로 널리 이용되는 할론 화합물은 1994년 1월 1일부터 100% 전폐기로 합의하였으며, 2000년까지는 전 세계적으로 생산과 사용이 중단되었다. 따라서 할론 대체물질의 연구 개발 방안이 매우 필요하게 되었다.

대체소화제는 크게 불소계 소화제와 불활성 가스계 소화제로 구별할 수 있으며, 불소계 소화제는 연소의 화학적 반응을 억제하는 소화원리로 사용되지만 독성이 있으므로 사용 시 관리가 매우 중요하다. 따라서, 물리적, 화학적으로 안정하며 독성이 적고, 보다 높은 안전성이 필요한 우수한 대체 소화약제의 보급과 대응이 필요하게 되었다. 불활성 가스계는 화학적 반응을 일으키지 않으며 독성이 적으므로 사용 시 불소계 소화제보다 안전하다.

불활성 가스계에 속하는 Ar, N₂ 및 CO₂는 사용가능한 청정소화약제로서 공기를 불활성 가스로 희석하는 질식작용과 불활성가스의 불꽃으로부터의 흡열작용 등 소화원리로 인하여 많은 관심을 모으고 있다. 본 연구에서는 문헌에서 얻은 실험값을 실험식을 통해 얻은 계산값과 비교하였고 다른 연구자들이 제출한 실험식에서 상대적으로 상관계수가 작은 실험식에 대하여서는 새로운 실험식을 제안하려는데 그 목적을 두고 있다.

2. 이론적 배경

2.1 점도

흐름방향 x축에 직각인 y축 방향에서 유속의 변화가 있을 때, 유속은 x축에 평행인 면에 유체의 속도기울기에 비례하여 작용한다. 이 때의 비례상수는 점도(μ)이다. 점도를 계산할 때 가장 일반적으로 많이 사용되는 식은 다음과 같다.

$$(\mu_T/\mu_{273}) = (T/273)^n \quad (1)$$

식 (1)에서와 같이 점도는 일반적으로 온도에 대한

함수로 표기된다. 온도와 각각의 물질에 대한 고유 n 값을 알게 되면, 구하고자 하는 온도에서 점도를 계산할 수 있다.

2.2 밀도

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

$$\rho = MP/zRT \quad (2)$$

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

$$\begin{aligned} z &= 1 + BP + CP^2 + \dots \\ &= 1 + B' / V + C' / V^2 + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

식 (3)에서 B와 C는 압력, B'와 C'는 온도에 관한 함수에서의 상관계수이다. z는 일반적으로 온도의 함수로 주어진다. 실제 기체에서 온도에 대한 밀도는 압축인자와 식 (2)에 의하여 알 수 있다.

2.3 포화압력

온도와 압력에 대한 상관관계를 알기 위해서 기체상태 방정식을 이용하였다. 기체상태 방정식은 다음과 같다.

$$PV = nRT \quad (4)$$

식 (4)에서 $P = f(T)$ 이다. 그래서 식 (4)을 온도에 대한 선형적인 관계로서 다음과 같이 다시 표시하겠다.

$$P = \sum_{i=0} A_i T^i \quad (5)$$

A_i는 온도에 관한 매개변수이다.

2.4 열용량

엔탈피는 열 함량을 나타내고, 주어진 체계의 상태를 나타내고, 주어진 체계의 상태를 나타내는 열역학적 양의 하나로서 H로 표현되고, 열 함수라 한다. 물질계의 내부에너지가 U, 압력이 P, 부피가 V일 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 엔

탈피는 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 수식($H = f(T)$)으로 나타낼 수 있다.

식 (7)에서 일정압력의 공정의 경우에서 다음 식을 사용할 수 있다.

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

여기서 $\langle Cp \rangle_H$ 는 온도변화에 따른 엔탈피 계산을 위한 평균 열용량이다. 본 연구에서는 엔탈피 대신에 열용량을 사용하여 엔탈피의 변화를 나타냈으며 제안한 실험식도 열용량으로 표시하였다. 열용량은 물체의 온도를 단위온도만큼 올리는데 필요한 열량을 말하는데 이 과정을 정압하에서 하면 정압열용량(heat capacity at constant pressure, C_p)라 하고 정적하에서 하면 정적열용량(heat capacity at constant volume, C_v)라 하여 이 두 가지를 구별한다. 열용량 자체는 시강성이지만 질량을 한정하며 시강성의 양이 된다. 본 논문에서는 1대기압일 때의 불활성기체의 물성에 대한 연구이므로 엔탈피를 정압열용량으로 대체하였으며 온도의 함수로 표시하였다.

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 액체속의 분자보다 위치에너지가 크고, 이 때문에 액체가 전체로서 표면적에 비례한 에너지(표면 에너지를 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(γ)과 온도와의 관계는 직선적인 관계가 있고, 그 식은 다음과 같다.

$$\gamma = a + bT \quad (9)$$

2.6 데이터분석

본 논문에서 데이터 분석방법을 사용하여 Excel을

이용하여 문헌에 대한 수치를 다항식과 지수관계, 역수관계 등의 상관관계를 이용하여 데이터를 분석하고, 이 문헌의 실험식과 상관계수(r^2)를 이용하여 실험식의 타당성을 검토하였다. 상관계수(r^2)는 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

본 연구에서는 소화제의 성능을 측정할 수 있는 물질 중, 점도, 밀도, 포화압력, 열용량, 표면장력에 대하여 일정한 압력하에서 온도에 따른 실험값을 문헌^{3,7)}을 통해 얻었다. 불활성 기체의 물성은 포화압력을 제외하고 모두 1 atm으로 고정되었을 때의 물성값이다. 기존에 발표되었던 실험식을 통해 얻은 계산값과 비교하여 실험식을 검증하였고, 이를 Figure를 통해 나타내었다. 또한 실험으로 측정된 물성값을 통해 상관계수가 높은 새로운 실험식을 제안하고 기존에 제안되었던 실험식과 비교하였다. 모든 실험식은 온도에 관한 함수로 표시하였다.

3.1 점도

점도는 소화제의 방출에서 중요한 역할을 한다. 점도가 높은 유체인 경우, 유체를 이동시키기 위해서 많은 기계적 에너지가 소모하게 된다. 따라서, 소화제를 방출하는데 소모되는 기계적 에너지를 줄이기 위해서는 낮은 점도의 유체를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 이유로, 소화제로서의 불활성가스의 점도는 될 수록 작아야 한다. 점도를 계산함에 있어서 기존의 제안된 실험식 (1), (11)을 검증하였고 온도에 의한 함수로 표시한 새로운 (12), (13)와 같은 형태의 실험식을 제안하였다. 다음에서 실험식 (12)은 기존에 제안된 실험식 (1)에 보정인자 m 를 사용하였다.

$$\mu_T = \mu_0 \sqrt{\frac{T}{T_0}} \times \frac{1 + \frac{C}{T_0}}{1 + \frac{C}{T}} \quad (11)$$

$$\mu_T = A + BT + CT^2 + \dots \quad (12)$$

$$\mu_T = \mu_0 (T/273)^n + m \quad (13)$$

3.1.1 Ar

일반적으로 가장 많이 사용되는 점도에 관한 식 (1)을 이용하여 제출한 실험식⁷⁾을 통하여 계산값을 얻었다. 문헌⁷⁾을 통해 $n = 0.72$ 과 $\mu_{273} = 0.0216$ cP임을 알 수 있었고 식 (14)과 같다.

$$\mu_{Ar} = 0.0216 \times (T/273)^{0.72} \quad (53-1273 \text{ K}) \quad (14)$$

실험식이 잘 일치하는 정도를 나타내는 상관계수는 0.9983이므로 잘 일치하고 있다는 것을 알 수 있다.

식 (12)으로 Ar의 점도를 계산함에 있어서 293-1100 K일 때 C의 값은 142이고 $\mu_0 = 0.02085$ cP이다. 여기

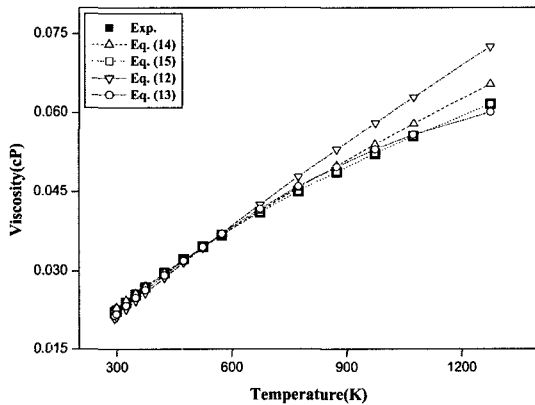


Fig. 1. Comparison of experimental data and calculated values gas viscosities with temperatures for Ar.

서 C는 상수로서 온도에 의한 점도의 특성을 나타낸다. 식 (12)에 μ_0 와 C의 값을 대입하여 식 (15)으로 나타낼 수 있다.

$$\mu_{Ar} = 0.02085 \sqrt{\frac{T}{273}} \times \frac{1 + \frac{142}{273}}{1 + \frac{142}{T}} \quad (293-1100 \text{ K}) \quad (15)$$

식 (15)에서는 실험값과 계산값의 상관계수가 0.9999로서 잘 일치하였다. Fig. 1에서 보는 것과 같이 600 K이하의 낮은 온도에서는 모든 실험식이 실험값과 비교적 높은 상관관계를 가졌지만, 몇 개의 실험식은 온도가 600 K이상 증가할수록 잘 일치하지 않았다.

3.1.2 N₂

N₂ 역시 Ar과 마찬가지로 식 (12), (13)의 형태와 같이 제안한 실험식과 상관계수를 Table 1에 표시하였다. 식 (1)과 식 (11)의 형태로 표시된 실험식은 상수를 대입하면 식 (16), (17)과 같이 각각 표시할 수 있다.

$$\mu_{N_2} = 0.017 \times (T/273)^{0.68} \quad (93-1273 \text{ K}) \quad (16)$$

$$\mu_{N_2} = 0.01665 \sqrt{\frac{T}{273}} \times \frac{1 + \frac{103.9}{273}}{1 + \frac{103.9}{T}} \quad (293-1273 \text{ K}) \quad (17)$$

식 (16), (17)의 상관계수 값은 각각 0.9972, 0.9913이다. 질소의 점도에 대한 실험값과 실험식의 관계는

Table 1. The empirical equation of viscosity and density of the inert gases

물성	성분	실험식	온도범위(K)	상관계수(r ²)
점도	Ar	$\mu_{Ar} = 0.02085 \{(T/273)^{0.819906} - 0.054\}$	53-1273	0.9956
		$\mu_{Ar} = 0.001481 + 7.53 \times 10^{-5}T - 2.3 \times 10^{-8}T^2$		0.9994
	N ₂	$\mu_{N_2} = 0.01665 \{(T/273)^{0.751} - 0.04689\}$	93-1273	0.9966
		$\mu_{N_2} = 0.00319 + 4.95 \times 10^{-5}T - 1.1 \times 10^{-8}T^2$		0.9957
	CO ₂	$\mu_{CO_2} = 0.01367 \{(T/273)^{0.8299} + 0.0032965\}$	173-1273	0.9978
		$\mu_{CO_2} = 0.000269 + 5.29 \times 10^{-5}T - 1.3 \times 10^{-8}T^2$		0.9998
밀도	Ar	$\rho_{Ar} = 9.384 - 0.004835T - 7.51 \times 10^{-5}T^2$	84-294.11	0.9999
		$\rho_{Ar} = 493.005/T - 0.01628$		0.9999
	N ₂	$\rho_{N_2} = 6.677 - 0.04156T + 8.24 \times 10^{-5}T^2$	90-180	0.9946
		$\rho_{N_2} = 316.3233/T + 0.1924$		0.9415
	CO ₂	$\rho_{CO_2} = 3.8954 - 0.0079T + 4.54 \times 10^{-6}T^2$	194.685-1100	0.9825
		$\rho_{CO_2} = 5.0808 - 0.01583T + 1.95 \times 10^{-5}T - 8.2 \times 10^{-9}T^3$		0.9963
		$\rho_{CO_2} = 548.6299/T - 0.02215$		0.9991

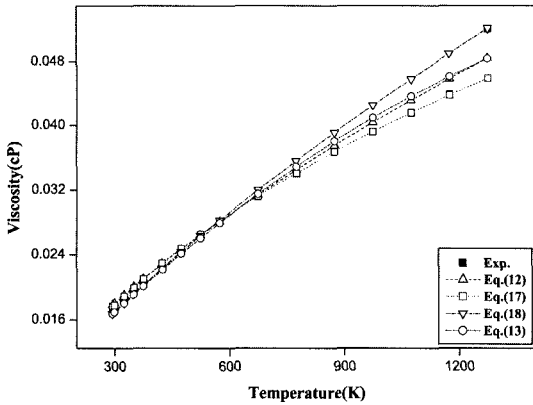


Fig. 2. Comparison of experimental data and calculated values gas viscosities with temperatures for N₂.

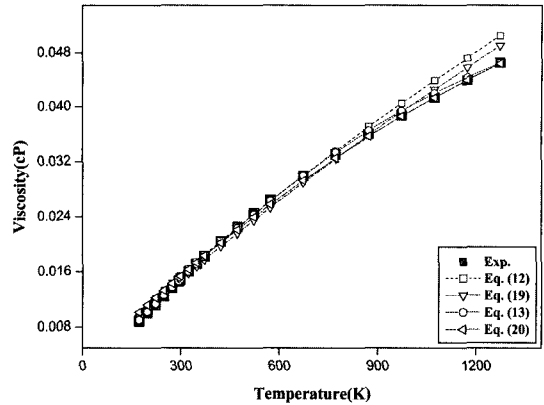


Fig. 3. Comparison of experimental data and calculated values gas viscosities with temperatures for CO₂.

Fig. 2로 나타냈다. Fig. 2에서 보다시피 기존의 실험식과 제안한 실험식은 모두 실험값에 잘 일치하였으나 Ar와 마찬가지로 700 K 이상의 온도에서는 실험값에서 크게 벗어나는 실험식들이 있음을 나타내고 있다. 그 중에서 실험식 (16)의 값이 제일 잘 일치하며 보정인자를 사용한 식 (12)의 경우에는 273 K에서 찾은 μ_0 의 값이 다르기 때문에 일어난 오차이다.

3.1.3 CO₂

CO₂ 역시 N₂ 역시 Ar와 마찬가지로 식 (12), (13) 형태의 실험식으로 제안한 실험식과 상관계수를 Table 1에 표시하였다. 식 (1)과 식 (11)의 형태로 표시된 실험식은 상수를 대입하면 다음과 같은 식 (18)과 (19)로 각각 나타낼 수 있다.

$$\mu_{CO_2} = 0.0143 \times (T/273)^{0.82} \quad (173-1273 \text{ K}) \quad (18)$$

$$\mu_{CO_2} = 0.01367 \sqrt{\frac{T}{273}} \times \frac{1 + \frac{254}{273}}{1 + \frac{254}{T}} \quad (293-573 \text{ K}) \quad (19-1)$$

$$\mu_{CO_2} = 0.01367 \sqrt{\frac{T}{273}} \times \frac{1 + \frac{213}{273}}{1 + \frac{213}{T}} \quad (573-1000 \text{ K}) \quad (19-2)$$

위의 식 (18)를 이용하여 얻은 계산값과 실험값의 상관계수 값은 0.9978이다. 온도범위가 293-1000 K일 때의 실험식은 온도범위에 따라 식 (19-1), (19-2)으로 나타낼 수 있으며 상관계수는 0.9997이다. CO₂의 점도를 구함에 있어서 계산값과 실험값사이의 관계를 Fig. 3으로 나타냈고 Ar, N₂와 동일하게 600 K이상의 온도에서 잘 일치하지 않는 실험식들이 있음을 알 수 있다.

3.2 밀도

밀도는 물질의 무게특성을 나타내는 물성으로서 밀도가 높을수록 물질의 무게가 크기 때문에 소화성능이 뛰어나다. 식 (2)와 (3)에 의해서 밀도는 독립변수인 온도에 대한 함수임을 알 수 있다. 따라서 온도에 대한 다항식형태의 다음과 같은 실험식들을 제안할 수 있다.

$$\rho_{(i)} = \sum_{i=0} B_i T \quad (20)$$

$$\rho = a/T + b \quad (21)$$

점도를 계산함에 있어서 제안한 실험식들은 Table 1에 표시하였다.

3.2.1 Ar

Ar의 밀도를 구함에 있어서 Table 1에 실험식을 제안하였으며 또 Fig. 4로 나타냈다. 실험을 통해 얻은

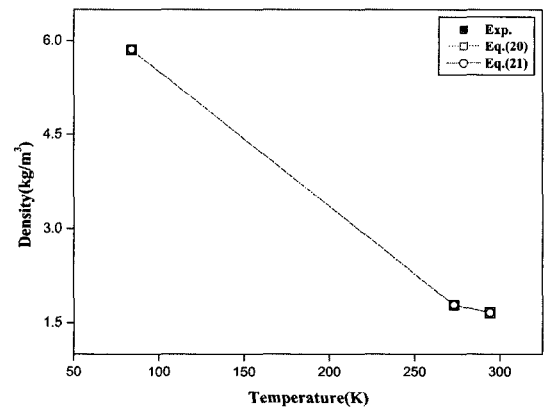


Fig. 4. Comparison of experimental and calculated data of densities with temperatures for Ar.

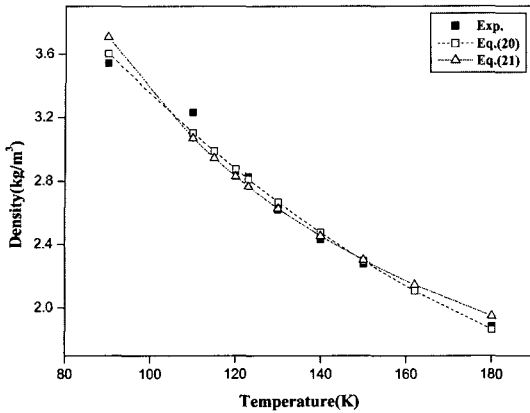


Fig. 5. Comparison of experimental and calculated data of densities with temperatures for N₂.

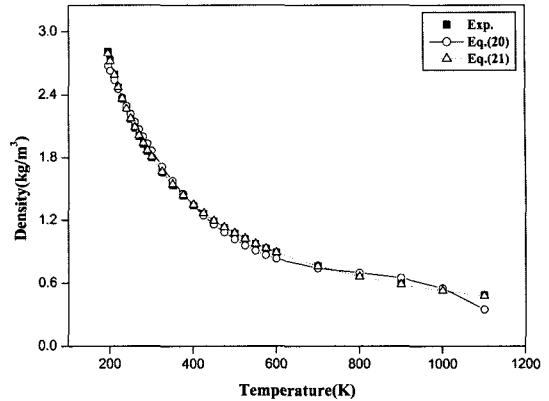


Fig. 6. Comparison of experimental and calculated data of densities with temperatures for CO₂.

Ar의 밀도 값에 대해 자료가 적었지만 실험값과 계산값이 매우 일치하다는 것을 알 수 있다. 수식의 간결성으로 볼 때 식 (21) 형태의 실험식이 더 적합하다고 볼 수 있다.

3.2.2 N₂

N₂도 마찬가지로 실험식을 Table 1에 표시하였으며 Fig. 5로 나타냈다. 식 (20)과 식 (21)의 형태로 나타난 실험식 중에서 식 (21)는 비록 수식이 간결하지만 상관계수 값이 낮고 식 (20)보다 실험값과의 오차가 컸다. 따라서, 다항식 형태의 식 (21)이 실험식으로 더 적합한 것을 알 수 있었다.

3.2.3 CO₂

CO₂와 N₂와 Ar와 마찬가지로 Table 1에 실험식을 표시하였고 Fig. 6으로 실험값과 계산값 사이의 관계를 나타냈다. 다만 N₂와 Ar는 2차 다항식으로 표시하였지만 CO₂는 2, 3차 다항식으로 표시하였다. 2차 다항식으로 표시한 CO₂의 밀도에 대한 실험식은 문헌에서 얻은 값과의 상관계수가 0.99이하이므로 3차 다항식으로 나타내었으며 Figure에서도 3차 다항식으로 계산한 계산값을 적용하였다. CO₂의 밀도에 대한 실험식을 3차 다항식으로 표시하였지만 수식의 간결성으로 볼 때 식 (21)의 형태가 간결하며 상관계수 값도

Table 2. The empirical equation of saturated pressure, heat capacity and surface tension of the inert gases

물성	성분	실험식	온도범위(K)	상관계수(r ²)
포화압력	Ar	$P_{Ar} = 10.5083 - 0.2298T + 0.001271T^2$	84-149.6	0.9992
		$\ln P_{Ar} = -3.238676 \times \ln(T) - 1.024471 \times 10^3/T + 3.047255 + 4.649743 \times 10^{-5}T^2$	81.15-149.664	0.9999
	N ₂	$P_{N_2} = 5.1458 - 0.1413T + 0.000797T^2$	70-110	0.9992
		$\ln P_{N_2} = -4.504804 \times \ln(T) - 9.760456 \times 10^2/T + 36.32287 + 8.363507 \times 10^{-5}T^2$	54.15-125.72	0.9999
	CO ₂	$P_{CO_2} = 37.0964 - 0.3419T + 0.0008.2T^2$	218-304.21	0.9997
		$\ln P_{CO_2} = -24.03761 \times \ln(T) - 7.062404 \times 10^3/T + 166.3861 + 3.368548 \times 10^{-5}T^2$	154-304.15	0.9983
열용량	N ₂	$C_p = 0.05952 + 1.33 \times 10^{-5}T - 2.072 \times 10^{-9}T^2$	110-3500	0.9926
	CO ₂	$C_p = 0.063078 + 6.66 \times 10^{-5}T^2 - 1.5 \times 10^{-8}T^2$	110-3000	0.9847
		$C_p = 0.052414 + 1.09 \times 10^{-4}T - 5.1 \times 10T^{-8} + 8.1 \times 10^{-12}T^3$		0.9984
표면장력	Ar	$\gamma_{Ar} = 0.0315 - 0.000218T$	84-140.12	0.9995
	N ₂	$\gamma_{N_2} = 0.024755 - 0.0002T$	70-110	0.9997
	CO ₂	$\gamma_{CO_2} = 0.047714 - 0.000159T$	259.7-298	0.9979

크게 차이가 나지 않았다.

3.3 포화압력

불활성 기체의 온도에 따른 포화압력에 대한 실험식을 (22), (23)와 같은 형태로 제안하여 Table 2에 표시하였다.

$$P = A + BT + CT^{2+} + \dots \quad (22)$$

$$\ln P = a \times \ln(T) + b/T + c + dT^2 \quad (23)$$

3.3.1 Ar

Ar의 포화압력에 대한 실험값과 계산값 사이의 관계를 Fig. 7에 나타냈다. Fig. 7에서 보는 것과 같이 두 실험식이 실험값과 비교적 잘 일치하였지만 식 (23) 형

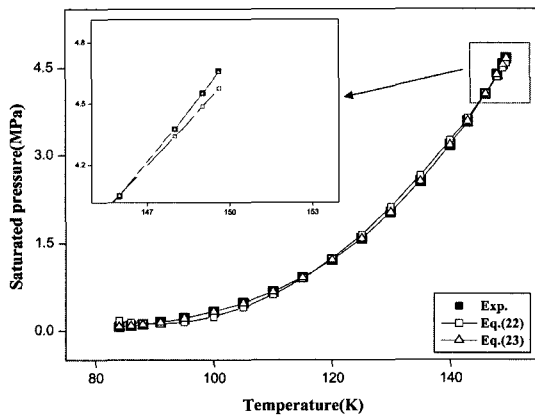


Fig. 7. Comparison of experimental and calculated data of saturated pressure with temperatures for Ar.

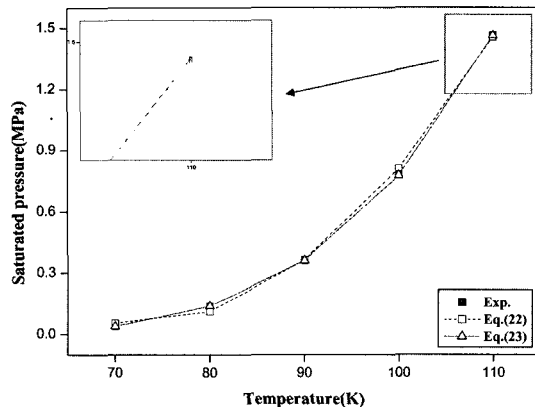


Fig. 8. Comparison of experimental and calculated data of saturated pressure with temperatures for N₂.

태의 실험식이 실험값과 높은 상관계수를 가지고 있음을 알 수 있었다.

3.3.2 N₂

N₂의 포화압력에 대한 실험값과 계산값 사이의 관계는 Fig. 8에 나타냈다. 실험식 (22)과 (23)의 형태가 모두 실험값에 잘 접근하는 것을 알 수 있었지만 Ar과 마찬가지로 식 (23)이 더 잘 일치하였다.

3.3.3 CO₂

CO₂의 포화압력에 대한 실험식과 계산값의 관계는 Fig. 9로 나타냈다. Fig. 9에서 보는 것과 같이 Ar, N₂와는 다르게 식 (22)형태의 실험식이 실험값과 잘 일치되었음을 알 수 있다.

3.4 열용량

엔탈피 변화라는 것은 화학반응에서 생성물이 가진 엔탈피에서 반응물이 가진 엔탈피를 뺀 값이기 때문에 흡열반응에서 엔탈피의 변화가 양의 값을 가지게 된다. 따라서 엔탈피의 값이 클수록 흡수할 수 있는 열용량이 많아지기 때문에 소화성능이 좋아진다. 일반적으로, 압력이 일정할 때 물질의 엔탈피 변화는 평균 열용량과 온도 차의 곱으로 나타낼 수 있다. 따라서, 본 논문에서는 열용량으로 엔탈피를 대신하였으며 열용량을 온도의 함수로 표시하였다. 열용량의 실험값^{8,9)}을 제안한 식 (24)에 대입하여 계산값을 얻었으며 실험값과 비교하였다. 제안한 식들은 Table 2에 표시하였다.

$$C_p = A + BT + CT^2 + \dots \quad (24)$$

N₂의 열용량에 대한 실험식은 온도에 관한 실험식 (24)의 형태로 표시하였으며 실험값과 계산값 사이의

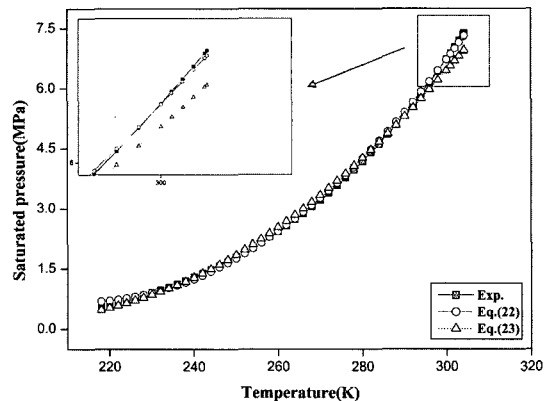


Fig. 9. Comparison of experimental and calculated data of saturated pressure with temperatures for CO₂.

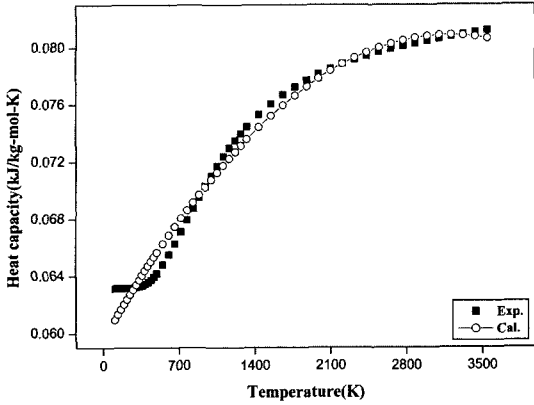


Fig. 10. Comparison of experimental and calculated data of heat capacity with temperatures for N₂.

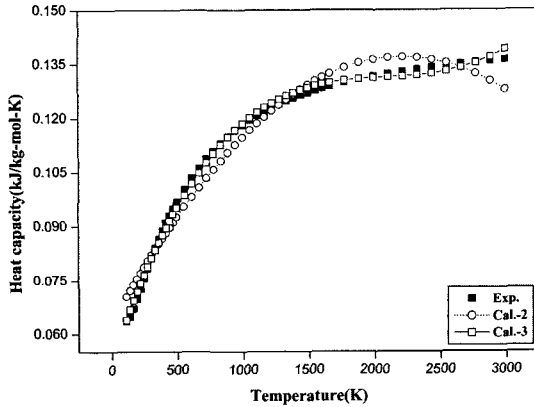


Fig. 11. Comparison of experimental and calculated data of heat capacity with temperatures for CO₂.

관계는 Fig. 10에 나타났다. 온도가 300 K이하일 때는 실험값과 계산값의 오차가 컸지만 온도가 그 이상이면 상대적으로 오차가 작다는 것을 알 수 있다.

CO₂도 N₂와 마찬가지로 엔탈피 대신에 열용량으로 표시하였으며 실험식 (24)의 형태로 표시하였으며 문헌에서 얻은 실험값과의 관계는 Fig. 11에 나타났다. 2차 다항식으로 표시한 온도에 의한 실험식의 상관계수는 0.9847로서 0.99이하이므로 여기서는 3차 다항식도 제시하였다. Fig. 11에서 보듯이 2차 다항식으로 계산한 계산값은 실험값에 잘 일치하지 않았지만 3차 다항식으로 계산한 계산값은 비교적 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

3.5 표면장력

표면장력은 온도에 대해서 선형적인 관계가 있다. 표

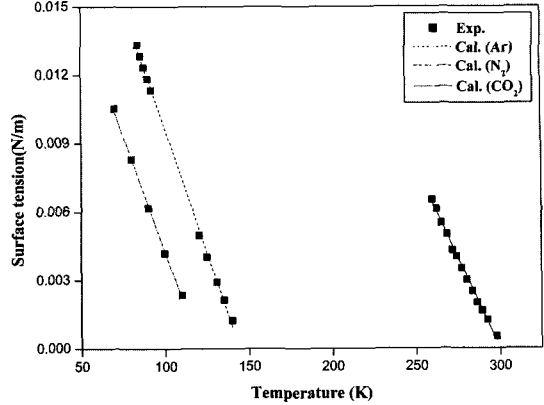


Fig. 12. Comparison of experimental and calculated data of surface tension with temperatures for inert gases.

면장력의 실험값⁽¹⁰⁻¹⁴⁾을 식 (9)의 형태로 하여 계산한 실험식을 Table 2에 표시하고 불활성기체의 표면장력에 관한 실험값과 계산값과의 관계는 Fig. 12로 나타났다. Ar, N₂, CO₂의 표면장력에 관한 실험값과 계산값과의 상관계수 값은 각각 0.9984, 0.9997, 0.9979이며 Fig. 12에서 보듯이 실험값과 계산값이 잘 일치하였다.

4. 결 론

대체 소화제로 많이 사용되는 Ar, N₂, CO₂의 물성값에 관한 실험식을 제안하고 검증하였다. 문헌에서 얻은 점도, 밀도, 포화압력, 열용량, 표면장력 등 물성에 대한 실험값을 대입하여 온도에 의한 실험식을 제안하였으며 계산한 값과 실험한 값과의 상관계수는 모두 0.99이상이었다. 온도의 함수로서 점도에 관한 실험식 중에서 식 (11)이 가장 잘 일치하였다. 밀도에 대해서는 기존의 실험식과 더불어 새로운 실험식을 제안하여 밀도의 상관계수는 0.99이상이며 Ar의 밀도를 표시한 실험식의 경우에는 상관계수가 0.9999에 도달하였다. 포화압력을 표시한 실험식의 상관계수는 0.9990이상이었다. 열용량과 표면장력에 관하여서도 온도에 관한 새로운 실험식을 제안하였으며 상관계수 역시 0.99이상이었다. 불활성기체의 물성에 관한 실험식을 검증하고 제안함으로써 청정소화제의 연구에 도움이 될 것이다.

감사의 글

인하대학교 청정기반기술연구소의 연구비 지원에 감사드립니다.

기호설명

μ_T	: viscosity at T K [cP]
μ_{273}	: viscosity at 273 K [cP]
ρ	: density [kg/m ³]
γ	: surface tension [N/m]
A_i	: nth order coefficient of pressure
B_i	: nth order coefficient of compressibility factor
z_i	: nth order of compressibility factor
C_p	: Heat capacity at constant pressure [kJ/kg mol K]
$\langle C_p \rangle_H$: mean heat capacity [kJ/kg mol K]
i	: number of order [-]
M	: mass of gases [kg]
N	: number of data
n	: constant of the viscosity [-]
P	: saturated pressure [MPa]
r^2	: correlation coefficient [-]
T	: temperature [k or F]
V	: volume [L]
H	: enthalpy [Btu/lb]
U	: internal energy [Btu/lb]
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
m	: correction factor of viscosity

참고문헌

1. S. Y. Lee and D. M. Ha, "Study of Chemical Safety", (1977).
2. United Nation Environmental Program (UNEP). : "Montreal Protocol on Substances That Deplete The Ozone Layer", (1987).
3. Golubev, I. F. and V. A. Petrov.-Trudy GIAP, No. 1, 7. (1953).

4. Frost, A. V. Fiziko-khimicheskieskie svoistva individual'nykh uglevodorodov "The Physicochemical Properties of Individual Hydrocarbons", No. 2.-GNTI neftyanoi i gorno-toplivnoi literatury.; Landolt-Bornstein, 1947. Physikalisch-chemische Tabellen, Vol. I. 1927; Vol. II. 1931; Vol. III(1935).
5. Brawne, H. and R. Linke. -Z. Phys. Chem. 17, 148, 195. 1930. Brawne, H. R. Bach, and W. Wentzel.-Z. Phys. Chem. A137, 176, 447(1928).
6. Teplofizicheskie svoistya veshchestv (spravochnik), "Thermophysical Properties of Substances. Reference Book", edited by N. B. Vargaftik. -Gosenergoizdat. 1956. Khlopkina, A. V. -Dissertation. MEI. (1954).
7. Golubev, I. F. -Dissertation. MEI. (1946).
8. J. L. Riverra1, J. Aleandre13, S. K. Nath4 and J. J. DE Pablo23, "Thermodynamic and transport properties of Nitrogen and Butane Mixtures", Molecular physics, Vol. 98, No. 1, pp.4-55(2000).
9. Joseph H. Keenan, Joseph Kaye, (Gas Tables), 1956.
10. D. D. Do., E. Ustinov1, H. D. Do, "Phase Equilibria and Surface Tension of Pure Fluids Using a Molecular Layer Structure Theory (MLST) Model", Fluid Phase Equilibria, Vol. 204, pp.309-326(2003).
11. J. Jasper, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 1, pp.841-1009 (1972).
12. K. Nadler, J. Zollweg, W. Streett, I. McLure, J. Colloid Interface Sci., 122, pp.530-536(1988).
13. H. L. Gielen, O. B. Verbeke, J. Thoen, J. Chem. Phys., Vol. 81, pp.6154-6165(1984).
14. C. Miqueua, D. Broseta, J. Satherley, B. Mendi-boure, J. Lachaise, A. Graciaa, "An Extended Scaled Equation for the Temperature Dependence of the Surface Tension of Pure Compounds Inferred from an Analysis of Experimental Data", Fluid Phase Equilibria, Vol. 172, pp.169-182(2000).