

**A-04**

## 소화제의 열역학적 물성에 대한 실험식

송명석, 한순구, 김재택\*, 이윤우\*, 노경호  
초정밀분리기술센터, 인하대학교, 화학공학과  
\*한국과학기술연구원, 국가지정 초임계유체연구실

### Empirical Equations of Thermodynamic Physical Properties for Extinguished Agents

Myong-Seok Song, Soon-Koo Han, Jae-Duck Kim\*, Youn-Woo Lee\*, Kyung Ho Row  
Center for Advanced Bioseparation Technology, Dept. of Chem. Eng., Inha Univ.  
\*National Research Lab. for Supercritical Fluid, KIST

#### 1. 서론

소화제로 주로 상용되는 Halon-1301계 화합물은 무색·무취의 가스로 불연성·비폭발성이며 화학적으로 안정되어 있어 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 되어있다. 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, 제 7차 당사국 총회, 제 9차 당사국 총회에서 규제대상물질에 대한 감축일정을 강화하였다. 이제 Halon계 화합물의 사용은 불가하므로, 이를 대체할 대체 물질이 필요하다. 대체 물질로는 HFC-23, HFC-227ea, CO<sub>2</sub>, CFC-22, CFC-134a, CFC-123, 그리고 CFC-141b가 있다.

규제물질인 Halon-1301과 대체 물질인 HFC-23과 HFC-227ea에 대한 열역학적인 물성을 고려하였다. Halon-1301의 구조식은 CBrF<sub>3</sub>(분자량은 148.9), 어는 점은 -168°C, 끓는 점은 -57.78°C, 임계온도는 67°C이고, 임계압력은 39.1atm이다.<sup>3)</sup> 대체 물질인 Freon-23(CHF<sub>3</sub>)의 분자량은 70.02g/mol, 어는 점이 -160°C, 끓는 점이 -84°C, 임계온도가 26°C, 임계압력은 47atm이다.<sup>4)</sup> HFC-227ea (1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane)는 주로 소화제로 사용되는 HCFC이다. HFC-227ea는 분자량은 170.03g/mol 끓는점은 255.85K, 임계온도는 375.05K이고, 임계압력은 592Kg/m<sup>3</sup>이다.<sup>5)</sup>

본 연구의 목적은 Halon-1301과 대체물질인 HFC-23과 HFC-227ea의 물성에 관한 실험식

을 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 각각의 물질에 대한 실험식을 도출할 예정이다.

## 2. 이론

### 2.1 포화압력

온도와 압력에 대한 상관관계를 알기 위해서 기체상태 방정식<sup>6)</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>6)</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 표시 할 수 있다.

$$z \equiv 1+BP+CP^2+\dots \quad (4)$$

$$= 1+B'/V+C'/V^2+\dots$$

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 압축인자와 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>7)</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 n값을 알게 되면, 구하고자 하는 온도에서 점도를 계산 할 수 있다.

## 2.4 엔탈피

엔탈피는 열함량을 나타내고, 주어진 체계의 상태를 나타내는 열역학적 양의 하나로서 H로 표현되고, 열함수라 한다.<sup>6)</sup> 물질계의 내부에너지가 U, 압력이 P, 부피가 V일 때, 그 상태에서의 엔탈피는 다음과 같다.

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

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

내부에너지는 절대값을 얻기 힘든 양이므로 보통 엔탈피는 열적 변화에 따르는 증감만을 고려한다. 부피가 일정하면 물질계가 주고 받은 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  $H = f(T)$ 으로 나타낼 수 있다.

식 (7)에서 일정압력의 공정의 경우에서 다음 식을 사용 할 수 있다.<sup>6)</sup>

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

$\langle C_p \rangle_H$ 는 온도변화에 따른 엔탈피 계산을 위한 평균 열용량이다.<sup>6)</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>8)</sup>

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

## 2.6 데이터 분석

본 논문에서 데이터 분석방법은 Pentium PC (1.6Ghz/256 RAM)를 사용하여 Excel을 이

용하여 문헌에 대한 수치를 다항식과 지수관계, 역수관계등의 상관관계를 이용하여 데이터를 분석하고, 이를 문헌의 실험식과 상관도( $r^2$ )를 이용하여 실험식의 타당성을 검토하였다. 상관도( $r^2$ )은 다음과 같다.

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

### 3. 결과 및 토론

포화압력은 기체 상태방정식에서 온도에 대해서 변하는 고유한 물성이다. 온도에 대한 포화압력의 실험식은 2차식이상에서 각각의 Halon-1301<sup>3)</sup>, HFC-23<sup>9)</sup>과 HFC-227ea<sup>10)</sup>의 문헌의 값과 일치함을 알았다. 하지만, HFC-23은 주어진 온도 범위에서 물성에 대한 일반적인 개념을 적용하기 위해서 3차의 실험식으로 나타내었고, HFC-227ea는 2차온도에 관한 실험식으로 나타내었다.

밀도는 온도와 압력에 대해서 변하는 고유한 물성이다. 실제 기체는 압축인자에 따라서 밀도가 이상상태와 다른 값을 가지게 되며 압축인자를 이용하여 온도, 압력에 따른 밀도에 관한 실험식을 얻었다. 각각의 Halon-1301<sup>3)</sup>, HFC-23<sup>4)</sup>과 HFC-227ea<sup>10)</sup>에 대한 실험식을 온도에 대한 단일변수로서 표현하는 실험식을 제안하였다.

점도는 온도에 대한 지수함수로 상관식을 도출하였고, 또한 보정인자를 사용한 실험식을 제안하여 각각의 Halon-1301<sup>3)</sup>, HFC-23<sup>4)</sup>과 HFC-227ea<sup>10)</sup>의 문헌의 값에 근사하도록 표현하였다.

Halon-1301<sup>3)</sup>, HFC-23<sup>4)</sup>과 HFC-227ea<sup>11)</sup>의 온도에 관한 함수로서 엔탈피는 2차 다항식으로 잘 표시되었고, 열용량도 마찬가지로 2차 다항식에 의해서  $r^2$ 가 거의 1에 근접하였다.

표면장력은 온도에 대한 선형적인 관계를 토대로 하여 문헌에서 제시된 실험식을 확인하여 각각의 Halon-1301<sup>3)</sup>, HFC-23<sup>2)</sup>과 HFC-227ea<sup>10)</sup>의 문헌값에 대해서 온도에 대해서 1차 표면장력의 실험식을 제안하였다.

### 참고문헌

1. S. Y. Lee, 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. E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilimington, Delaware (1989)
4. Luft-Kaltetechnik vol. 9, No.3, 125-7 (1973)
5. J. Klomfar, J. Hruby and O. Sifner "Measurement of the (T,p, $\rho$ ) behaviour of HFC-227ea in the liquid phase", J. Chem. Thermodynamic 26, 965-970 (1994)
6. J. M. Smith, H. C. Van Nes and M. M. Abbott, "Introduction to Chemical Engineering

Thermodynamics”, 5th, McGraw-Hill (1997)

7. W. L. McCabe, J. C. Smith and P. Harriott, “Unit Operations of Chemical Engineering”, 5th, McGraw-Hill (1993)
8. R. C. Reid, J.M. Prausnitz and B.E. Poling, “The Properties of Gases & Liquids”, 4th, McGraw-Hill (1988)
9. R. B. Stewart, R. T. Jacobson, and S. G. Penoncello, “Thermodynamic Property of refrigerants”, ASHRAE Handbook, 193 (1993)
10. L. Shi, Y. Y. Duan, M. S. Zhu, L. Z. Han, and X. Lei, "Vapor pressure of 1,1,1,2,3,3,3,-heptafluoropropane", Fluid Phase Equilibria, 163, 109-117 (1990)
11. 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, 73-85 (2001)
12. M. L. Robin, "Thermodynamical Properties of HFC-227ea", Great Lakes Chemical Corporation, Int. CFC. Halon. Alt. Conf., Washington (1994)

**Table 1.** Empirical equations of saturated pressures with temperatures for Halon-1301, HFC-23 and HFC-227ea

| Materials  | Psat    | Equations  | r <sup>2</sup> |
|------------|---------|--|----------------|
| Halon-1301 | Psat(1) | $0.310T-74.953$                                      | 0.9328         |
|            | Psat(2) | $2.892(10^{-3})T^2-1.331T+156.045$                   | 0.9991         |
| Freon-23   | Psat(3) | $0.284T-52.713$                                      | 0.8162         |
|            | Psat(4) | $3.465(10^{-3})T^2-1.2837T+118.353$                  | 0.9902         |
|            | Psat(5) | $2.192(10^{-3})T^3-1.140(10^{-2})T^2+2.007T-118.988$ | 0.9997         |
| HFC-227ea  | Psat(6) | $1.673(10^{-1})T-43.372$                             | 0.8371         |
|            | Psat(7) | $1.818(10^{-3})T^2-0.9221T+117.949$                  | 0.9961         |

Halon-1301 : 227.59K<T<338.71K

HFC-23 : 160.15K<T<298.15K

HFC-227ea : 243.029K<T<373.15K

**Table 2.** Empirical equations of compressibility factors and densities with temperatures for Halon-1301, HFC-23 and HFC-227ea

| Materials  | Properties                                 | z, ρ             | Equations  | r <sup>2</sup> |
|------------|--|------------------|--|----------------|
| Halon-1301 | Compressibility factor<br>z <sub>(i)</sub> | z <sub>(1)</sub> | -4.332(10 <sup>-3</sup> )T+1.993   | 0.9451         |
|            |  | z <sub>(2)</sub> | -3.480(10 <sup>-3</sup> )T <sup>2</sup> +1.538(10 <sup>-4</sup> )T-0.7608  | 0.9956         |
|            | density<br>ρ <sub>(i)</sub>                | ρ <sub>(1)</sub> | {5.179T <sup>2</sup> -2384T+279453} / {-4.332(10 <sup>-3</sup> )T <sup>2</sup> +1.993T}  | 0.9746         |
|            |  | ρ <sub>(2)</sub> | {5.179T <sup>2</sup> -2384T+279453} / {-3.480(10 <sup>-3</sup> )T <sup>3</sup> +1.538(10 <sup>-2</sup> )T <sup>2</sup> -0.7608T}   | 0.9944         |
| HFC-23     | Compressibility factor<br>z <sub>(i)</sub> | z <sub>(3)</sub> | -3.634(10 <sup>-3</sup> )T+1.642   | 0.8914         |
|            |  | z <sub>(4)</sub> | -3.294(10 <sup>-3</sup> )T <sup>2</sup> +1.127(10 <sup>-4</sup> )T+0.016   | 0.9888         |
|            | density<br>ρ <sub>(i)</sub>                | ρ <sub>(3)</sub> | {1.846(10 <sup>-3</sup> )T <sup>3</sup> -9.601(10 <sup>-4</sup> )T <sup>2</sup> +1.690T-100.207} / {-3.634 (10 <sup>-3</sup> )T <sup>2</sup> +1.642T}  | 0.9458         |
|            |  | ρ <sub>(4)</sub> | {1.846(10 <sup>-3</sup> )T <sup>3</sup> -9.601(10 <sup>-2</sup> )T <sup>2</sup> +1.690T-100.207} / {-3.294(10 <sup>-3</sup> )T <sup>3</sup> +1.127(10 <sup>-2</sup> )T <sup>2</sup> +0.016T} | 0.9889         |
| HFC-227ea  | Compressibility factor<br>z <sub>(i)</sub> | z <sub>(5)</sub> | -5.951(10 <sup>-3</sup> )T+2.6915  | 0.9801         |
|            |  | z <sub>(6)</sub> | -3.188(10 <sup>-3</sup> )T <sup>2</sup> +1.529(10 <sup>-4</sup> )T-0.8253  | 0.9954         |
|            | density<br>ρ <sub>(i)</sub>                | ρ <sub>(5)</sub> | {2.187(10 <sup>-3</sup> )T <sup>2</sup> -1.109(10 <sup>-4</sup> )T+1.489} / {-5.951(10 <sup>-3</sup> )T <sup>2</sup> +2.6915T}   | 0.9697         |
|            |  | ρ <sub>(6)</sub> | {2.187(10 <sup>-3</sup> )T <sup>2</sup> -1.109(10 <sup>-4</sup> )T+1.489} / {-3.188(10 <sup>-3</sup> )T <sup>3</sup> +1.529(10 <sup>-3</sup> )T <sup>2</sup> -0.8253T}                       | 0.9889         |

Halon-1301 : 227.59K<T<338.71K

HFC-23 : 153.15K<T<298.15K

HFC-227ea : 293.15K<T<373.15K

**Table 3.** Empirical equations of viscosities with temperatures for Halon-1301, HFC-23 and HFC-227ea

| Materials  | μ                | Equations   | r <sup>2</sup> |
|------------|------------------|---|----------------|
| Halon-1301 | μ <sub>(1)</sub> | μ <sub>273</sub> (T/273.15) <sup>0.8142</sup>             | 0.9983         |
|            | μ <sub>(2)</sub> | μ <sub>273</sub> {(T/273.15) <sup>0.8524</sup> -0.01371}  | 0.9987         |
| HFC-23     | μ <sub>(3)</sub> | μ <sub>273</sub> (T/273.15) <sup>0.9119</sup>             | 0.9979         |
|            | μ <sub>(4)</sub> | μ <sub>273</sub> {(T/273.15) <sup>0.9211</sup> -0.07878}  | 0.9972         |
| HFC-227ea  | μ <sub>(5)</sub> | μ <sub>273</sub> (T/273.15) <sup>0.9134</sup>             | 0.9989         |
|            | μ <sub>(6)</sub> | μ <sub>273</sub> {(T/273.15) <sup>0.9151</sup> -0.001025} | 0.9999         |

Halon-1301 : μ<sub>273</sub> = 0.0150, 273.15K<T<773.15K

HFC-23 : μ<sub>273</sub> = 0.0132, 173.15K<T<673.15K

HFC-227ea : μ<sub>273</sub> = 0.0117, 233.15K<T<344.26K

**Table 4.** Empirical equations of enthalpies and heat capacities with temperatures for Halon-1301, HFC-23 and HFC-227ea

| Materials  | Properties       | H, Cp             | Equations  | r <sup>2</sup> |
|------------|------------------|-------------------|--|----------------|
| Halon-1301 | Enthalpy (H)     | H <sub>(1)</sub>  | 0.2221T+63.193   | 0.9705         |
|            |                  | H <sub>(2)</sub>  | -1.986(10 <sup>-3</sup> )T <sup>2</sup> +1.327T-89.529(10)                   | 0.9990         |
|            | Heat capacity Cp | Cp <sub>(1)</sub> | 1.806(10 <sup>-3</sup> )T+8.206(10 <sup>-4</sup> )                           | 0.9985         |
|            |                  | Cp <sub>(1)</sub> | 5.301(10 <sup>-7</sup> )T <sup>2</sup> +1.490(10 <sup>-3</sup> )T+0.1276     | 0.9998         |
| HFC-23     | Enthalpy (H)     | H <sub>(3)</sub>  | -0.7454T+5.414(10 <sup>-4</sup> )  | 0.7339         |
|            |                  | H <sub>(4)</sub>  | -3.876(10 <sup>-4</sup> )T <sup>2</sup> +2.082(10)T-2.451(10 <sup>-3</sup> ) | 0.9245         |
|            | Heat capacity Cp | Cp <sub>(1)</sub> | 4.859(10 <sup>-4</sup> )T+0.2960   | 0.9404         |
|            |                  | Cp <sub>(1)</sub> | -4.517(10 <sup>-7</sup> )T <sup>2</sup> +1.094(10-3)T+0.1327                 | 0.9996         |
| HFC-227ea  | Heat capacity Cp | Cp <sub>(1)</sub> | 1.484(10 <sup>-3</sup> )T+0.3513   | 0.9899         |
|            |                  | Cp <sub>(1)</sub> | -5.371(10 <sup>-6</sup> )T <sup>2</sup> +4.754(10 <sup>-3</sup> )T-0.1447    | 0.9949         |

Halon-1301 : Enthalpy 243.15K<T<313.150K  
 Heat capacity 213.15K<T<383.150K  
 HFC-23 : Enthalpy 257.15K<T<298.150K  
 Heat capacity 173.15K<T<1173.15K  
 HFC-227ea : Heat capacity 273.15K<T<333.215K

**Table 5.** Empirical equations of calculated surface tensions with temperatures for Halon-1301, HFC-23 and HFC-227ea

| Materials  | γ                | Equations   | r <sup>2</sup> |
|------------|------------------|---|----------------|
| Halon-1301 | γ <sub>(1)</sub> | -1.273(10 <sup>-3</sup> )T+4.209(10 <sup>-4</sup> )   | 0.9972         |
|            | γ <sub>(2)</sub> | 3.061(10 <sup>-7</sup> )T <sup>2</sup> -3.0075.036(10 <sup>-4</sup> )T+6.645(10 <sup>-4</sup> ) | 0.9999         |
| HFC-23     | γ <sub>(3)</sub> | -2.029(10 <sup>-4</sup> )T+5.678(10 <sup>-4</sup> )   | 0.9989         |
|            | γ <sub>(4)</sub> | 6.476(10 <sup>-7</sup> )T <sup>2</sup> -5.036(10 <sup>-4</sup> )T+9.163(10 <sup>-4</sup> )      | 0.9999         |
| HFC-227ea  | γ <sub>(5)</sub> | -1.136(10 <sup>-4</sup> )T+4.103(10 <sup>-4</sup> )   | 0.9982         |
|            | γ <sub>(6)</sub> | 1.554(10 <sup>-7</sup> )T <sup>2</sup> -2.033(10 <sup>-4</sup> )T+5.381(10 <sup>-4</sup> )      | 0.9999         |

Halon-1301 : 243.15K<T<323.15K  
 HFC-23 : 213.15K<T<251.15K  
 HFC-227ea : 233.15K<T<344.26K