

C-07

HFP를 이용한 수소/공기 혼합기의 점화억제

이의주, 오창보
부경대학교 안전공학부

Ignition Suppression in Hydrogen/Air Mixtures Inhibited by Heptafluoropropane

Eui Ju Lee, Chang Bo Oh
Div. Safety Engineering, Pukyong National University

1. 서론

최근 산업의 발달과 함께 에너지의 사용이 증가되고 있으나 기존의 탄화수소계 연료의 사용은 여러 가지 환경문제를 유발하고 있어 대체 청정에너지로서 수소가 부각되고 있다. 수소연료는 현재 많이 개발되고 있는 연료전지나 로켓 등의 연료로서 사용되고 있고, 향후 자동차 등의 엔진용으로도 상용화될 예정이다. 그러나 일반적으로 수소는 제조, 수송, 저장, 그리고 사용 등의 모든 단계에 있어 반응성과 폭발성이 뛰어나므로 매우 위험한 물질로 분류될 수 있으므로, 누출 등에 의한 수소/공기 혼합기의 안전 문제가 향후 거대한 수소 경제사회에 대비하기 위한 가장 중요한 이슈 중의 하나이다. 수소 연소현상에 대한 정확한 이해를 위해서는 자세한 화학반응기구의 정립이 필수적이다. 수소/공기의 혼합기의 자세한 반응기구는 오랫동안 많은 연구를 통해 알려져 왔고, 최근에는 넓은 압력 범위 등에서의 정확도를 높이기 위한 반응기구 연구와 보다 간단한 축소반응기구(reduced chemical kinetics)의 설정에 많은 노력을 기울이고 있다.¹⁾ 이러한 수소/공기 또는 수소/산소 반응기구는 수소연소의 자체적 이용에도 사용될 수 있지만, 다른 일반적인 탄화수소계 연료의 가장 기본적인 반응기구이므로 기본적인 연구 측면에서도 매우 중요한 의미를 가지고 있다.

인화성이 높은 수소의 화재 또는 폭발 방지를 위한 방법 중 하나로 기존의 화학적 소화작용이 뛰어난 할로겐 화합물을 사용할 수 있다. 통상 할론(Halon)으로 지칭되는 할로겐화합물 소화약제는 물리·화학적으로 안전되어 있고 우수한 소화성능을 가지고 있어 인화성 기체의 폭발 방지용으로 널리 사용되어 왔다.²⁾ 그러나 할론이 지구 성층권의 오존층 파괴물질이라는 것이 알려지면서 몬트리올 의정서에 의해 현재 생산이 중단되었고, 따라서 여러 가지 대체물질인 청정 소화약제가 개발되어 사용되고 있다. 그 중에서 Heptafluoropropane (일반적으로 HFP 또는 HFC-227ea로 불리우고, 상품명으로는 FM-200으로 사용되며, 분자식은 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$ 임)는 이미 개발된 소화약제 중 소화효과나 인체에 대한 독성측면에서 우수하여 널리 사용되고 있는 소화약제이다. HFP의 주요 소화기구인 할로젠원소의 작용은 이미 많은 실험적 사실로부터 알려져 있지만,¹⁾ 자세한 반응기구는 상대적으로 최근에 연구되고 있다.³⁾⁻⁵⁾

수소/공기 혼합기가 충분히 높은 온도에서는 특별한 점화원 없이 자연적으로 점화된다. 초기온도 분위기에서 매우 빠른 열방출을 얻는데 요구되는 시간인 자연점화시간(autoignition time or induction time)은 온도와 압력 그리고 농도 등에 의존한다.^(6,7) 본 연구에서는 수소의 연소과정 중 하나인 자연점화(autoignition)에 대해 HFP를 첨가하였을 때 점화 지연(ignition delay)을 수치해석을 통해 고찰하였다. 이러한 연구는 수소시스템에서의 연료누출에 의해 주변 공기와 잘 섞여있고 분위기 온도가 주어졌을 때, HFP를 이용하여 연소를 방지할 수 있는 수소안전 분야에 기초적인 자료를 제공할 것으로 기대된다.

2. 자연점화 문제의 수치해석

과도(transient) 상태인 자연점화 문제를 1기압에서 계산하였다. 일반적으로 폭발 등의 실험에서는 정적용기에서 사용되므로 정적상태를 만드는 것이 유리하지만 본 연구에서는 대기압 공간 안에 수소누출이 온도에 의한 자연점화와 HFP의 지연효과를 보는 것이 목적이므로 정압상태로 놓는것이 보다 타당한 모델링이다. 지배방정식은 정압비열을 고려한 단열(adiabatic) 밀폐시스템의 에너지가 혼합기의 반응에 의한 엔탈피에 의해 시간에 따라 변하는 간단한 에너지 방정식을 이용하였고, CHEMKIN⁽⁸⁾ 코드를 사용하여 해석하였다. 이때 사용한 수소/공기/HFP를 포함한 자세한 화학반응기구에서는 93개의 화학종과 817개의 화학반응식을 고려하였다.⁽³⁾

3. 결과 및 해석

먼저 HFP를 사용하지 않은 순수한 수소/공기 혼합기에서의 자연점화에 대해서 계산하였다. 혼합기의 당량비는 1($\phi=1$), 혼합기의 온도는 1000K 그리고 1 atm에서 계산된 시간에 따른 온도의 변화와 주요 화학종(H_2 , O_2 , H_2O) 농도를 그림 1과 2에 도시하였다.

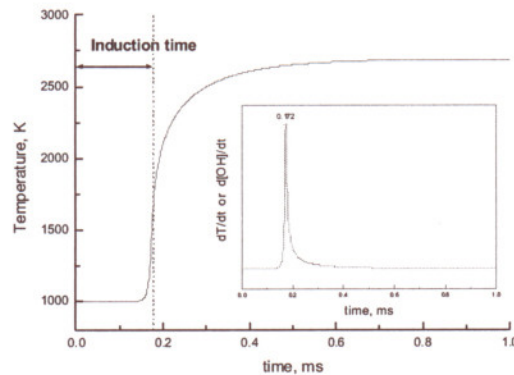


그림 1. 수소/공기 혼합기의 자연점화에서 온도변화 및 온도와 OH radical 농도의 미분; $\phi=1$, Temperature=1000K, P=1 atm.

초기에는 각 반응식(element reaction kinetics)의 반응율이 미미하므로 온도나 농도의 변화가 미미하다가 OH, O, H 등의 산화에 관련된 반응기(radical)들의 농도가 순간적으로 활발해지어 급격한 반응을 보이고 이후에는 연료나 산화제의 농도가 크게 감소

하여 반응기들의 농도가 급격히 감소하여 반응이 매우 천천히 진행됨을 알 수 있다. 이때 자연점화시간을 정의하는 방법은 여러 가지가 존재하는데 실험에서는 발열광(light emission), 압력, 또는 OH 농도의 변곡점(inflexion point) 등을 이용하고 있지만⁶⁾ 실제 서로간의 큰 차이는 없다고 알려져 있다. 수치적으로 그림 1의 조건에서 보면 온도와 [OH]의 변곡점은 0.172 ms에서 일치하고 있고, 그림에는 표지되어 있지 않지만 다른 활성화 반응기(O, H) 농도와 산소, 수소의 소모율에 관한 변곡점 또한 일치함을 볼 수 있다. 그러므로, 연료와 산화제만 존재하는 혼합기에서는 가 잘 타는 조건에서의 자연점화시간을 결정하는 판별방법은 그리 중요하지 않음을 알 수 있다. 본 연구에서 HFP를 혼합하지 않은 경우에는 [OH]의 변곡점으로서 점화시간을 결정하였다.

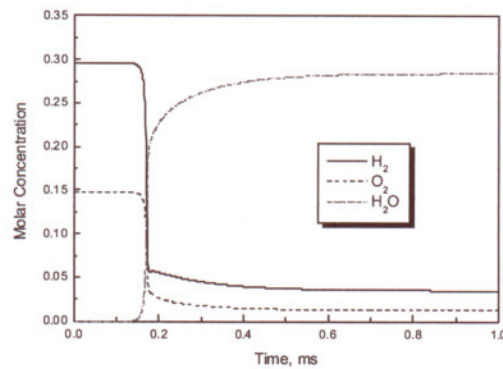


그림 2. 수소/공기 혼합기의 자연점화 전후의 주요 화학종(H_2 , O_2 , H_2O) 농도변화; $\phi=1$, Temperature=1000K, P=1 atm.

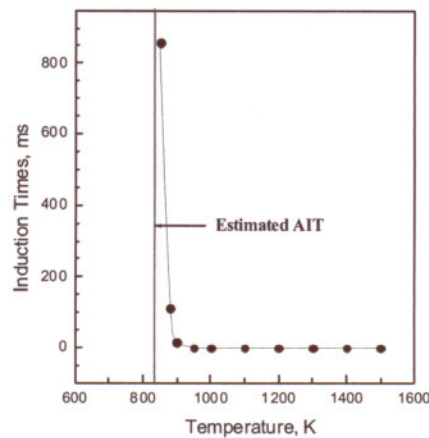


그림 3. 온도 변화에 따른 점화지연시간 및 예상되는 자연점화시간; $\phi=1$, P=1 atm.

온도 변화에 따른 점화지연시간(ignition delay)을 그림 3에 나타내었다. 전체적으로 온도가 감소하면서 보다 큰 점화시간을 보이지만 온도가 900K이하에서는 급격히 점화지연시간이 증가함을 알 수 있다. 특정 온도 이하로 낮추게 되면 점화시간은 무한대로 접근하게 되고, 이때의 온도를 자연점화온도(autoignition temperature, AIT)로서 정의할 수 있다. 위 조건에서 수소/공기의 AIT는 845K로 알려져 있는데⁹⁾ 본 결과와 비교

하면 잘 일치함을 알 수 있다. 또한 이 결과는 본 연구에서 사용된 자세한 화학반응식을 검증하는 하나의 방법으로 사용될 수 있다.

HFP의 수소반응 억제 효과를 조사하기 위하여 이론 당량비(stoichiometry)의 수소/산소 혼합기에 HFP를 첨가하여 자연점화시간을 조사하였다. HFP를 첨가한 경우에는 농도가 증가함에 따라 앞의 그림 1과 같은 하나의 극값만 존재하는 OH 농도변화에서 그림 4와 같이 OH의 극값이 여러 개로 변하게 된다. 이는 반응이 급격히 진행되는 초반에 생성된 활성화 반응기를 HFP가 소모하는 율이 일정하지 않아서 발생하는 결과로 판단되고, 보다 정확한 원인은 각 반응식의 반응율 해석(sensitivity analysis)를 통해 향후 조사될 예정이다.

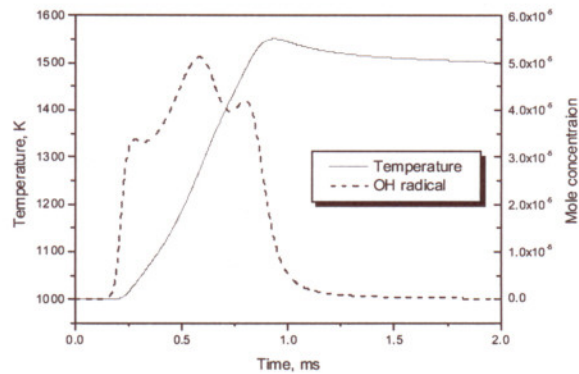


그림 4. HFP 첨가 경우에 온도 및 OH 농도 변화; Temp.=1000K, $X_{HFP}=20\%$, P=1 atm.

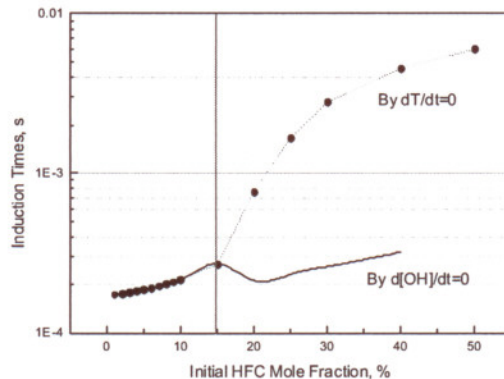


그림 5. 온도와 OH 농도 변곡점을 이용한 HFP 농도에 따른 자연점화시간;
Temp.=1000K, P=1 atm.

그림 5는 수소/공기 이론당량비 혼합기에 HFP를 첨가하였을 때 첨가조성에 따른 점화시간을 보여주고 있다. HFP를 첨가한 경우에는 그림 4와 같이 OH 농도의 변곡점이 다양한 시각에 나타나므로 온도의 변곡점으로 점화시간을 판단하는 것이 보다 타당하다. 초기 HFP의 농도를 변화시킬 때 0-10% 범위에서는 점화시간의 변화가 미미하지만 그 이상의 농도에서는 매우 큰 점화지연효과를 볼 수 있다. HFP의 독성에 대해서는 NOAEL(no observable adverse effect)과 LOAEL(lowest observable adverse effect)이 각각 9.0%, 10.5%이므로²⁾ 사람이 거주하는 곳에서 이론 당량비로 혼합되어있

는 수소/공기 혼합기의 경우에는 뚜렷한 점화시간지연을 기대하기 힘들 것으로 판단된다. 하지만, 연료희박상태로 가면 HFC의 억제효과가 좀 더 커질 것으로 기대된다. 그림 5에서 OH 농도 변곡점으로 표현한 점화시간은 첫 번째 변곡점을 이용한 데이터이다.

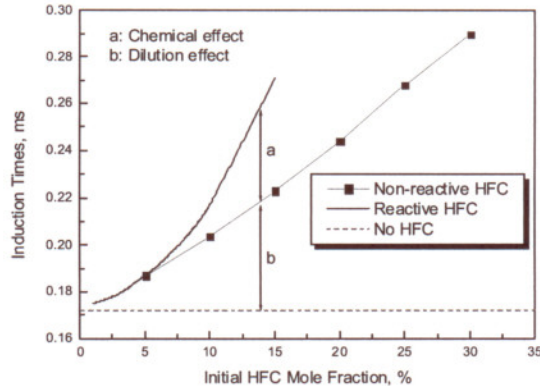


그림 6. HFC 첨가에 따른 화학적, 물리적 자연점화 지연효과; Temp.=1000K, P=1 atm.

그림 6에는 HFC가 자연점화 지연에 주는 영향을 화학적 효과와 물리적 효과로 구분하여 도시하였다. HFC가 첨가되지 않은 혼합기에서는 그림 1과 같이 0.172 ms의 점화시간을 얻었다. HFC의 화학적 효과를 배제하기 위해서 열역학적 물성치는 HFC와 같지만 화학반응에는 참여하지 않는 제 3의 새로운 화학종을 도입하였으므로, 본 순수한 물리적 효과는 희석효과(dilution effect)로서 해석할 수 있다. 그림 6에서 보듯이 HFC의 농도가 커지면서 물리, 화학적 효과가 모두 증가하지만, 화학적 증가율이 보다 큼을 알 수 있다. 그러므로 HFC 농도가 증가할수록 화학적 효과가 점화시간 지연에 보다 크게 기여함을 알 수 있다.

4. 결론

수소의 연소과정 중 하나인 자연점화에 대해 HFC를 첨가하였을 때 점화 지연을 수치 해석을 하였다. 수치해석은 단일 밀폐시스템에서 대기압 하에서의 비정상 상태로 93개의 화학종과 817개의 화학반응식을 고려하였고, 얻어진 결과는 다음과 같다.

1. 이론 당량비의 수소/공기 화염에 대한 결과로부터 연료와 산화제만 존재하는 혼합기에서는 자연점화시간을 결정하는 판별방법의 선택은 그리 중요하지 않고, 대부분의 판별방법이 잘 일치한다. 또한 수소/공기의 AIT는 845K로 알려져 있는데 본 결과와 비교하면 잘 일치함을 알 수 있다.
2. HFC를 수소/공기 혼합기에 섞었을 경우에는 각 순간적 화학적 반응에 의해 OH 농도의 변곡점이 다양한 시각에 나타나므로 온도의 변곡점으로 점화시간을 판단하는 것이 보다 타당하다.
3. 이론 당량비 수소/공기 혼합기에 초기 HFC의 농도를 변화시키는 경우, 0-10% 범위에서는 점화시간의 변화가 미미하지만 그 이상의 농도에서는 매우 큰 점화지연효과를 볼 수 있다.
4. HFC의 농도가 커지면서 물리, 화학적 효과가 모두 증가하지만, 화학적 증가율이 보

다 큼을 알 수 있고, HFC 농도가 증가할수록 화학적 효과가 점화시간 지연에 보다 크게 기여함을 알 수 있다.

참고문헌

1. C. K. Law, "Combustion Physics", Cambridge Univ. Press, New York (2006).
2. 박외철, 최신소화설비, 신광문화사(2007).
3. B. A. Williams, D. M. L'Espérance, and J. W. Fleming, "Intermediate species profiles in low-pressure methane/oxygen flames inhibited by 2-H heptafluoropropane: Comparison of experimental data with kinetic modeling," *Combustion and Flame*, Vol. 120, pp.160-172 (2000).
4. E. J. P. Zegers, B. A. Williams, E. M. Fisher, J. W. Fleming and R. S. Sheinson, "Suppression of nonpremixed flames by fluorinated ethanes and propanes," *Combustion and Flame*, Vol. 121, pp.471-487 (2000).
5. R. G. Hynes, J. C. Mackie and A. R. Masri, "Inhibition of premixed hydrogen-air flames by 2-H heptafluoropropane", *Combustion and Flame*, Vol. 113, pp.554-565 (2000).
6. G. Del Alamo, F. A. Williams, A. L. Sanchez, "Hydrogen-oxygen induction times above crossover temperatures", *Combustion Science and Technology*, Vol. 176, pp.1599-1626 (2004).
7. F. A. Williams, "Detailed and reduced chemistry for hydrogen autoignition", *J. Loss Prevention in the Process Industries*, in press (2007).
8. R. J. Kee, F. M. Rupley, and J. A. Miller, "Chemkin II: A Fortran Chemical kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics", Sandia National Laboratories Report No. SAND89-8009 (1989).
9. I. Glassman, *Combustion*, Academic Press, San Diego, California (1996).