

HFP를 첨가한 수소/공기 혼합기의 발화억제 Ignition Suppression in Hydrogen/Air Mixtures Inhibited by Heptafluoropropane

이의주[†] · 오창보

Eui-Ju Lee[†] · Chang-Bo Oh

부경대학교 안전공학부
(2007. 11. 26. 접수/2008. 9. 11. 채택)

요 약

수소의 연소과정 중 하나인 자연발화에 대해 HFP를 첨가하였을 때 발화 지연을 수치해석을 통하여 조사하였다. 단열 밀폐시스템에서 대기압 하에서의 비정상 상태를 가정하였으며, 수소/공기/헵타플루오르헵탄(HFP)의 반응기구는 93개의 화학종과 817개의 화학반응식을 고려하였다. 먼저 이론당량비의 순수한 수소/공기 혼합기 계산결과로부터 연료와 산화제만 존재하는 혼합기에서는 자연발화시간을 결정하는 판별방법의 선택은 그리 중요하지 않고, 대부분의 판별방법이 잘 일치하는 결과를 얻을 수 있었다. 또한 수소/공기의 자연발화시간은 기존문헌의 실험결과와 잘 일치함을 알 수 있어 사용된 수소반응기구를 검증할 수 있었다. HFP를 수소/공기 혼합기에 섞었을 경우에는 각 순간적 화학적 반응에 의해 OH 농도의 변곡점이 다양한 시각에 나타나므로 온도의 변곡점으로 발화시간을 판단하는 것이 보다 타당하다는 결과를 얻었다. 그리고 HFP의 농도가 10% 이상인 경우 큰 발화지연효과를 볼 수 있는데, 이 때, HFP 농도가 증가할수록 희석효과에 비해 화학적 효과가 발화시간 지연에 보다 크게 기여함을 알 수 있다.

ABSTRACT

Autoignition suppression of hydrogen/air premixed mixtures by $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$ (HFP) was investigated computationally. Numerical simulation was performed in isobaric and homogeneous system to evaluate the induction times. The detailed chemistry of 93 species and 817 reaction mechanism was introduced for hydrogen/air/HFP mixtures. The result of pure hydrogen/air mixture show that the resulting value of induction time depends relatively weakly on the definition used even though there are various criteria for defining the induction time such as the inflection of temperature, OH and O_2 concentrations generally. Also, the autoignition temperature of H_2 /air mixture is estimated to about 850K, which is corresponds to the literature value. In the case of HFP addition in H_2 /air mixture, the results shows that there are several inflection points of radical concentration, and hence it might be to use the temperature for defining ignition delay. When HFP is added to stoichiometric H_2 /air mixture, the effect of ignition delay is outstanding above 10% HFP concentration. As HFP concentration increases, both dilution and chemical effects contribute to delay the ignition. Also, the chemical effect on the ignition delay is more considerable with the higher HFP concentration.

Keywords : Autoignition, Induction time, Heptafluoropropane(HFP), Hydrogen safety

1. 서 론

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 뛰어나

[†]E-mail: ejlee@pknu.ac.kr

므로 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.

폭발성이 높은 수소의 화재 방지를 위한 방법 중 하나로 기존의 화학적 소화작용이 뛰어난 할로겐 화합물을 사용할 수 있다. 통상 할론(Halon)으로 지칭되는 할로겐화합물 소화약제는 물리·화학적으로 안정하고 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 CF₃CHF₂CF₃ 임)는 이미 개발된 소화약제 중 소화효과나 인체에 대한 독성측면에서 우수하여 널리 사용되고 있는 소화약제이다. HFP의 주요 소화기구인 할로겐원소의 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 발화된다. 초기온도 분위기에서 매우 빠른 열방출율을 얻는데 요구되는 시간인 자연발화시간(autoignition time or induction time)은 온도와 압력 그리고 농도 등에 의존한다.^{6,7)} 발화에 관한 기초적인 이론은 완전 1차반응(overall one-step reaction)을 고려하여 해석적인 해를 구한 Semenov⁸⁾와 Frank-kamenetski⁹⁾에 의해 정립되었다. Semenov⁸⁾는 혼합기의 분위기 온도에서 발열과 외부로의 열 방출의 관계로 혼합기의 온도상승을 모사하였고, Frank-kamenetski⁹⁾는 기존의 이론을 좀 더 확장하여 공간상의 비정상 열전도 방정식을 도입하여 공간상의 온도분포를 첨가하여, 온도분포가 시간 뿐 아니라 공간의 함수로서 표현되어있다. 이러한 해석은 일반적으로 수치적으로 두 변

수 모두에서 가능하지만, 보다 근본적인 발화의 이해를 위해서 두개의 극단적인 상황인 공간분포만을 고려한 경우(stationary case)와 시간적인 변화만을 고려한 경우(nonstationary case)에 대해서 해석해를 얻었다. 하지만 실제의 화학반응은 여러 반응기구가 동시 또는 순차적으로 일어나므로 자세한 반응기구가 알려져 있는 비교적 간단한 구조의 연료는 수치적으로 해석을 하고, 복잡한 구조의 연료는 실험을 통해 발화현상 또는 발화지연시간을 구한다.^{10,11)}

본 연구에서는 수소의 연소과정 중 하나인 자연발화(autoignition)에 대해 HFP를 첨가하였을 때 발화 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. 수치해석 방법

과도(transient) 상태인 자연발화 문제를 1기압상태의 정압조건에서 계산하였다. 일반적으로 폭발 등의 실험에서는 정적용기에서 사용되므로 정적상태를 만들어 해석하지만 본 연구에서는 대기압 공간 안에 수소누출이 주변의 공기와 잘 혼합되었을 때 분위기 온도에 의한 자연발화와 HFP를 첨가한 경우의 발화지연효과를 조사하는 것이 목적이므로 정압상태로 놓는 것이 보다 타당한 모델링이다. 지배방정식은 정압비열을 고려한 단열(adiabatic) 밀폐시스템의 에너지가 혼합기의 반응에 의한 엔탈피에 의해 시간에 따라 변하는 간단한 에너지 방정식을 이용하였고, CHEMKIN¹²⁾ 코드를 사용하여 해석한 식 (1)과 (2)와 같다.

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\rho \bar{c}_{p,k=1}} \sum_k h_k \dot{\omega}_k W_k \quad (1)$$

$$\frac{dY_k}{dt} = \frac{\dot{\omega}_k W_k}{\rho}, \quad k = 1, \dots, K \quad (2)$$

여기서 T는 온도, Y_k는 K 화학종의 질량분율, t는 독립변수인 시간을 의미한다. 또한, ρ는 밀도, \bar{c}_p 는 평균 정압비열, h_k는 화학종의 단위질량당 엔탈피(specific enthalpy), $\dot{\omega}_k$ 는 화학종의 몰생성율(molar production rate) 그리고, W_k는 화학종의 분자량을 각각 의미한다. 이때 사용한 수소/공기/HFP를 포함한 자세한 화학반응기구에서는 93개의 화학종과 817개의 화학반응식을 고려하였다.³⁾

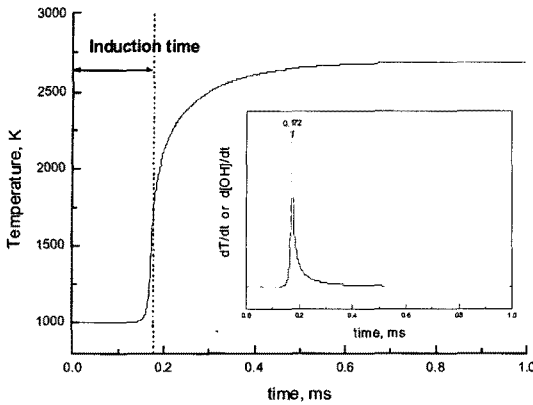


Figure 1. Temperature and the derivative of OH radical concentration during the spontaneous ignition of stoichiometric H_2 /air mixture at 1000 K and 1 atm.

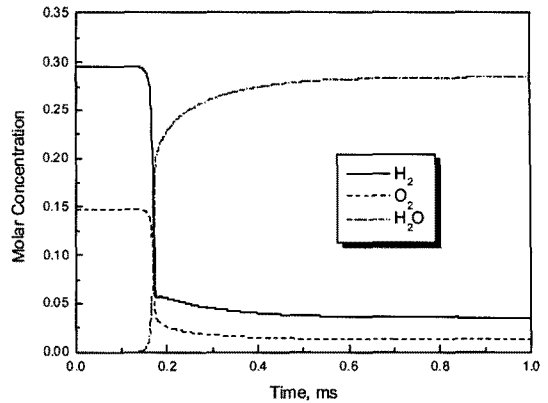


Figure 2. Major species (H_2 , O_2 , H_2O) concentrations before and after autoignition of stoichiometric H_2 /air mixture at 1000 K and 1 atm.

3. 결과 및 해석

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

초기에는 각 반응식(element reaction kinetics)의 반응율이 미미하므로 온도나 농도의 변화가 미미하다가 OH, O, H 등의 산화에 관련된 반응기(radical)들의 농도가 순간적으로 활발해져 급격한 반응을 보이고 이후에는 연료나 산화제의 농도가 크게 감소하여 반응기들의 농도가 급격히 감소하여 반응이 매우 천천히 진행됨을 알 수 있다. 이 때 자연발화시간을 정의하는 방법은 여러 가지가 존재하는데 실험에서는 발열광(light emission), 압력, 또는 OH 농도의 변곡점(inflection point) 등을 이용하고 있지만⁶⁾ 실제 서로간의 큰 차이는 없다고 알려져 있다. 수치적으로 Figure 1의 조건에서 보면 온도와 [OH]의 변곡점은 모두 0.172 ms에서 일치하고 있고, 그림에는 표시되어 있지 않지만 다른 중요 활성화 반응기인 O, H 농도와 산소·수소의 소모율에 관한 변곡점 또한 일치함을 볼 수 있다. 그러므로, 연료와 산화제만 존재하는 혼합기에서 자연발화시간을 결정하는 판별방법은 그리 중요하지 않음을 알 수 있다. 본 연구에서 HFP를 혼합하지 않은 경우에는 [OH]의 변곡점을 이용하여 발화시간을 결정하였다.

Figure 2에는 자연발화 전후의 주요화학종의 농도변화를 도시하였다. 발화이후에는 반응 화학종인 수소와 산소는 급격히 감소하고 수증기의 생성이 두드러짐을

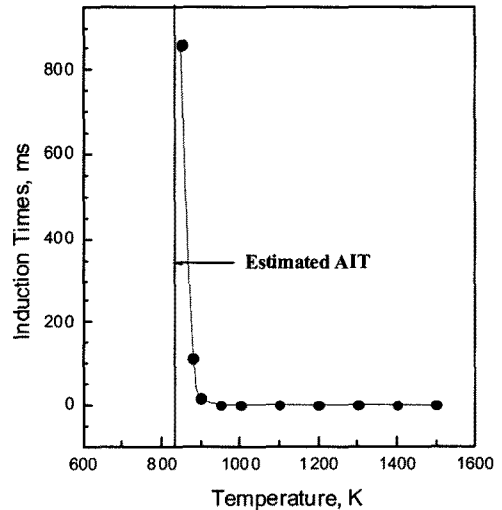


Figure 3. Time delay before ignition of stoichiometric H_2 /air mixture at 1 atm as a function of temperature.

볼 수 있다. 모든 화학종은 Figure 1의 온도의 변화와 같이 발화 후 0.5 ms 이후에 거의 변화가 없는 정상상태에 도달함을 알 수 있고, 이러한 형태는 1차원 예혼합화염의 시간축을 확장된 공간좌표로 취한 형태와 매우 유사함을 알 수 있다.

온도 변화에 따른 발화지연시간(ignition delay)을 Figure 3에 나타내었다. 전체적으로 온도가 감소하면서 보다 큰 발화시간을 보이지만 온도가 900 K 이하에서는 급격히 발화지연시간이 증가함을 알 수 있는데, 이러한 경향은 잘 알려진 log를 취한 지연시간이 온도의 역수에 비례한다는 사실을 잘 보여주고 있다. 이 때, 특정 온도 이하로 낮추게 되면 발화시간은 무한대로

점근하게 되고, 이때의 온도를 자연발화온도(autoignition temperature, AIT)로서 정의할 수 있다. 위 조건에서 수소/공기의 AIT는 실험조건에 따라 변화는 있지만 850 K 근처로 알려져 있는데^{13,14)} 본 결과와 비교하면 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 이론당량비(stoichiometry)의 수소/산소 혼합기에 HFP를 첨가하여 자연발화시간을 조사하였다. HFP를 첨가한 경우에는 농도가 증가함에 따라 앞의 Figure 1과 같은 하나의 극값만 존재하는 OH 농도변화에서 Figure 4와 같이 OH의 극값이 여러 개로 변하게 된다. 이는 반응이 급격히 진행되는 초반에 생성된 활성화 반응기를 HFP가 소모하는 일이 일정하지 않아서 발생하는 결과로 판단되고, 보다 정확한 원인은 각 반응식의 반응열 해

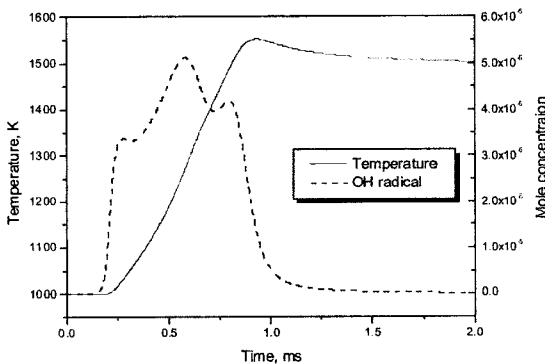


Figure 4. Temperature and OH radical concentration during autoignition in the case of 20% HFP added to H₂/air mixtures at 1000 K and 1 atm.

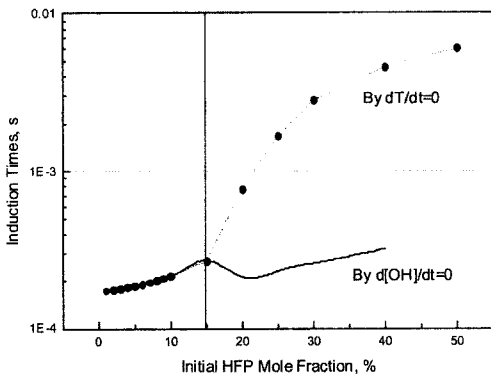


Figure 5. Influence of HFP concentration on the ignition delay of H₂/air mixtures at 1000 K and 1 atm decided by the inflection points of temperature and OH radical concentration.

석(sensitivity analysis)을 통해 향후 조사될 필요가 있다.

Figure 5는 수소/공기 이론당량비 혼합기에 HFP를 첨가하였을 때 첨가조성에 따른 발화시간을 보여주고 있다. 본 연구조건에서는 Figure 4와 같이 여러개의 OH 농도 변곡점이 존재하여 가장 처음의 변곡점을 기준으로 도시하였다. 온도변곡점으로 지연시간을 정의한 경우와 비교해보면, 15%의 HFP 농도 이상에서는 온도 변곡점과의 차이가 매우 큼을 알 수 있다. 그러므로, HFP 등의 화학적 억제 작용이 있는 물질을 혼합한 경우에는 발화 중에 반응기의 농도가 변동이 있을 수 있으므로 온도의 변곡점으로 발화시간을 판단하는 것이 보다 일관성 있고 타당할 것으로 판단된다. 초기 HFP의 농도를 변화시킬 때 0-10% 범위에서는 발화시간의 변화가 미미하지만 그 이상의 농도에서는 매우 큰 발화지연효과를 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 이론당량비로 혼합되어있는 수소/공기 혼합기의 경우에는 뚜렷한 발화시간지연을 기대하기 힘들 것으로 판단된다. 하지만, 연료희박상태로 가면 HFP의 억제효과가 좀 더 커질 것으로 기대된다.

Figure 6에는 HFP가 자연발화 지연에 주는 영향을 화학적 효과와 물리적 효과로 구분하여 도시하였다. HFP가 첨가되지 않은 혼합기에서는 Figure 1과 같이 0.172 ms의 발화시간을 얻었다. HFP의 화학적 효과를 배제하기 위해서 열역학적 물성치는 HFP와 같지만 화학반응에는 참여하지 않는 제 3의 새로운 화학종을 도입하였고, 이 물리적 효과는 희석효과(dilution effect)로

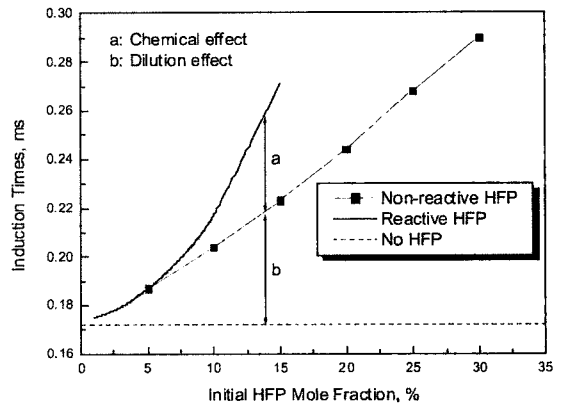


Figure 6. Chemical and dilution effects on ignition delay according to the initial HFP mole fractions added to H₂/air mixtures at 1000 K and 1 atm.

서 해석할 수 있다. 일반적으로 소화약제로서의 HFP는 다른 물질에 비해 큰 비열을 가지고 있으므로 우수한 희석효과를 가지고 있음이 알려져 있다. 이러한 효과를 자연발화 억제제의 측면에서 살펴보면 Figure 6에서 보듯이 HFP의 농도가 커지면서 물리, 화학적 효과가 모두 증가하지만, 화학적 효과의 증가율이 보다 큼을 알 수 있다. 그러므로 HFP 농도가 증가할수록 화학적 효과가 발화시간 지연에 보다 크게 기여함을 알 수 있다.

4. 결 론

수소의 연소과정 중 하나인 자연발화에 대해 청정소 소화약제인 HFP를 첨가하였을 때 발화 지연에 대한 효과를 수치해석을 통하여 고찰하였다. 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 자연발화시간을 결정하는 판별방법의 선택은 그리 중요하지 않고, 대부분의 판별방법이 잘 일치한다. 또한 수소/공기의 AIT는 845 K로 알려져 있는데 본 결과와 비교하면 잘 일치함을 알 수 있다.

2. HFP를 수소/공기 혼합기에 섞었을 경우에는 각 순간적 화학적 반응에 의해 OH 농도의 변곡점이 다양한 시기에 나타나므로 온도의 변곡점으로 발화시간을 판단하는 것이 보다 일관성 있고 타당한 판별방법이다.

3. 이론 당량비 수소/공기 혼합기에 소화약제인 HFP를 혼합한 경우에는 HFP의 농도가 0-10% 범위에서는 발화시간의 변화가 미미하지만 그 이상의 농도에서는 매우 큰 발화지연효과를 볼 수 있다.

4. 5% 미만의 HFP의 농도에서는 발화지연에 대하여 대부분 물리적인 희석효과로 나타나지만, HFP 농도가 증가할수록 화학적 효과가 발화시간 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. N.N. Semenov, "Chemical Kinetics and Chain Reactions", Oxford Univ. Press, London(1935).
9. D. Frank-Kamenetskii, "Diffusion and Heat Exchange in Chemical kinetics", Princeton Univ. Press, Princeton, New Jersey(1955).
10. 최재욱, 목연수, 최일근, 전세호, 임우섭, 민철웅, "Gasoline과 연료첨가제(Cenox)의 자연발화에 관한 연구", 한국화재소방학회지, Vol.20, No.1, pp. 1-5(2006)
11. 하동명, 이성진, "Ethylbenzene+n-hexanol 계와 ethylbenzene+n-propionic acid 계의 최소자연발화온도측정", 한국화재소방학회지, Vol.21, No.3, pp. 33-40(2007)
12. 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).
13. I. Glassman, "Combustion", Academic Press, San Diego, California(1996).
14. R.D. McCarty, J. Hord and H.M.Roder, "Selected Properties of Hydrogen", NBS Monograph 168, National Bureau of Standards, Boulder, CO(1981).