

# 수소/공기/HFP 혼합기의 화학반응 및 점화 지연 특성

이의주<sup>†</sup> · 오창보

부경대학교 안전공학부

(2009. 11. 7. 접수 / 2010. 1. 14. 채택)

## Characteristics of Chemical Reaction and Ignition Delay of H<sub>2</sub>/Air/HFP Mixtures

Euiju Lee<sup>†</sup> · Changbo Oh

Division of Safety Engineering, Pukyong National University

(Received November 7, 2009 / Accepted January 14, 2010)

**Abstract** : The chemistry and ignition delay of hydrogen/air/HFP premixed mixtures was investigated numerically with unsteady perfectly stirred reactor(PSR). The detailed chemistry of 93 species and 817 reaction mechanism was introduced for hydrogen/air/HFP mixtures. The results shows the temporal concentration variations of major reactants such as hydrogen and oxygen during autoignition were similar to the spatial distribution of premixed flame while water vapor produced at the ignition temperature was decomposed later, which can be clarified with the relate species production rates that the re-growth (or shoulder) of OH concentration is a result of F radicals attacking H<sub>2</sub>O forming OH and HF. For the stoichiometric H<sub>2</sub>/air mixture inhibited by 20% HFP, HFP thermal decomposition reaction prevails over the radical attack such as H at initial stage. Even though relatively large HFP addition contributes to delay the ignition, chemical effect on the ignition delay is not effective because of late thermal decomposition of HFP. The most small ignition delay was observed at a slightly fuel lean condition ( $\phi = 0.9$ ), and temperature dependency of ignition delay was clearly shown near 900 K.

**Key Words** : auto-ignition, induction time, Heptafluoropropane(HFP), ignition delay

### 1. 서론

최근 화석연료의 연소로부터 공해물질 유발이 큰 사회적 이슈가 되어왔고, 교토의정서에 의한 이산화탄소 배출제한 등이 현실로 다가옴에 따라 청정연료에 대한 관심이 증가하고 있다. 수소는 대표적인 청정에너지로서 지구온난화를 유발하는 온실 효과가 없을 뿐 아니라 분자 자체에 탄소를 함유하고 있지 않아 매연 등의 공해물질의 생성을 원천적으로 불가능하게 하는 향후 대체에너지로서 가장 중요한 연료로서 인식되고 있다. 이미 발전기로서 연료전지 등에는 이미 상용화되고 있고, 자동차 등의 운송기관의 동력원으로서도 많은 연구가 진행되고 있다. 하지만 수소는 누출이나 확산이 다른 연료에 비해 매우 쉽고, 넓은 가연한계범위와 빠른 연소속도 그리고 작은 최소점화에너지 등의

문제가 있어 폭발과 같은 안전측면에서 매우 취약한 것으로 알려져 있다. 수소의 산화반응 기구는 화학적으로 가장 간단할 뿐 아니라 모든 반응의 기초가 되므로 오래전부터 많은 연구가 수행되었고<sup>1)</sup>, 최근에는 자연점화 등의 현상에 관한 반응의 해석적 접근과 축소반응기구(reduced reaction mechanism) 등에 대해서 활발히 연구가 진행되고 있다<sup>2,3)</sup>.

한편, 화재 또는 폭발 방지를 위한 소화약제 중 할로젠 화합물은 물리·화학적으로 안정되어 있고 우수한 소화성능을 가지고 있지만 오존층 파괴물질이라는 것이 알려지면서 몬트리올 의정서에 의해 현재 생산이 중단되었다. 따라서 1990년대에 들어서 기존의 할로젠 화합물을 대체할 수 있는 대체 청정 소화약제 개발을 위한 노력을 기울여왔다. 일반적으로는 탄화수소화합물에서 수소대신 플루오르를 대체하여 제작되었다. 그 중 CF<sub>3</sub>CHF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>의 분자식을 가지고 있는 헵타플루오르프로판(heptafluoropropane)은 일반적으로 HFP 또는 HFC-227ea로 불

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
ejlee@pknu.ac.kr

리우고, 상품명으로는 FM-200으로 사용된다. HFP는 이미 개발된 소화약제 중 소화효과나 인체에 대한 독성측면에서 우수하여 널리 사용되고 있는 소화약제이다. HFP의 자세한 반응기구는 NIST를 주축으로 연구되었고<sup>4,6)</sup>, 그 자세한 반응기구는 실험결과와 비교하여 잘 일치함이 알려졌다<sup>7)</sup>. 그러나, 인화성이 높은 수소연료에 대해서는 HFP의 점화지연에 관한 효과를 화학적효과 및 희석효과로 구분하여 고찰한 연구 등의 매우 제한된 연구만이 수행되었으며<sup>8)</sup>, 대체소화약제의 수소혼합물 사용에 관한 적절성 및 효과에 대한 평가가 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 현재 사용하고 있는 청정소화약제 중 가장 일반적으로 사용되고 있는 HFP를 이용하여 수소/공기/HFP 혼합기의 자연점화(autoignition) 시에 화학반응과 당량비와 혼합비(equivalence ratio)에 대한 점화지연 효과를 고찰하였다.

### 2. 연구방법

HFP를 첨가한 수소/공기 혼합기의 자연점화를 1기압상태의 정압조건에서 계산하였다. 지배방정식은 정압비열을 고려한 단열(adiabatic) 밀폐시스템의 에너지가 혼합기의 반응에 의한 비정상 에너지 방정식 (1)과 화학종 방정식 (2)로 구성할 수 있고, CHEMKIN의 PSR 프로그램을 수정하여 사용하였다<sup>9)</sup>.

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\rho c_p} \sum_{k=1}^K h_k \dot{\omega}_k W_k \quad (1)$$

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

여기서 T는 온도,  $Y_k$ 는 K 화학종의 질량분율,  $t$ 는 독립변수인 시간을 의미한다. 또한,  $\rho$ 는 밀도,  $\bar{c}_p$ 는 평균 정압비열,  $h_k$ 는 화학종의 단위질량당 엔탈피 (specific enthalpy),  $\dot{\omega}_k$ 는 화학종의 몰생성율 (molar production rate) 그리고,  $W_k$ 는 화학종의 분자량을 각각 의미한다. 또한, K 화학종의 생성율(production rate)을 구하기 위해서는 식 (3)과 같이 화학종이 포함되어있는 모든  $i$  반응을 고려한 후 진행변수율(rate of progressive variable),  $q_i$ 를 이용하면 식 (5)로서 계산할 수 있다.

$$\sum_{k=1}^K \nu'_{ki} \chi_k \Leftrightarrow \sum_{k=1}^K \nu''_{ki} \chi_k \quad (i=1, \dots, J) \quad (3)$$

$$\dot{\omega}_k = \sum_{i=1}^J (\nu''_{ki} - \nu'_{ki}) q_i \quad (k=1, \dots, K) \quad (4)$$

$$q_i = k_{fi} \prod_{k=1}^K [X_k]^{\nu'_{ki}} - k_{ri} \prod_{k=1}^K [X_k]^{\nu''_{ki}} \quad (5)$$

본 연구에서 사용한 수소/공기/HFP를 포함한 자세한 화학반응기구에서는 93개의 화학종과 817개의 화학반응식을 고려하였다<sup>6)</sup>.

### 3. 결과 및 고찰

계산결과를 해석하기위해 기존의 메탄/산소 화염에서의 HFP 반응경로<sup>6)</sup>를 이용하여 본 연구결과의 해석과 비교하였다. 먼저 Fig. 1은 자연점화과정 중 온도변화 및 반응물의 농도변화를 도시하였다. 20vol%의 HFP를 첨가한 당량비 1인 수소/공기 혼합기를 1100K로 유지하였을 때 온도의 변곡점 (inflection point)을 기준으로 점화시간(ignition delay)은 0.11ms이었고, 점화시간 이후에 수소, 산소, HFP 모두 급격히 감소함을 일 수 있다. 하지만 HFP의 소모시점은 다른 기체와 달리 지연됨을 볼 수 있는데 이는 점화중의 온도가 그리 높지 않음을 생각하면 HFP의 열분해 보다는 충분한 수소 라디칼의 생성이 있는 후 반응에 의해 분해된다고 할 수 있다. 또한, 수소연료의 주요 연소생성물중 하나인 수증기는 약 0.25ms에서 피크값을 가진 후 감소하는데 이는 수증기가 반응에 참여하여 분해되기 때문이다.

이러한 현상은 Fig. 2의 산화반응에 관여하는 주요 반응기(radical)의 농도변화에서 보다 확실히 볼 수 있다. 0.2~0.3ms 시간에서 H, O, OH 반응기의

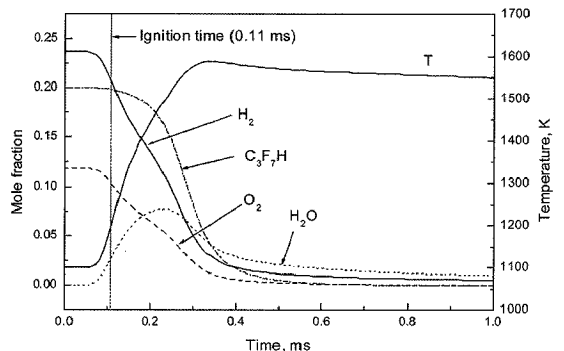


Fig. 1. Temperature and the concentrations of major species during autoignition of stoichiometric H<sub>2</sub>/air added by 20% HFP at 1100K.

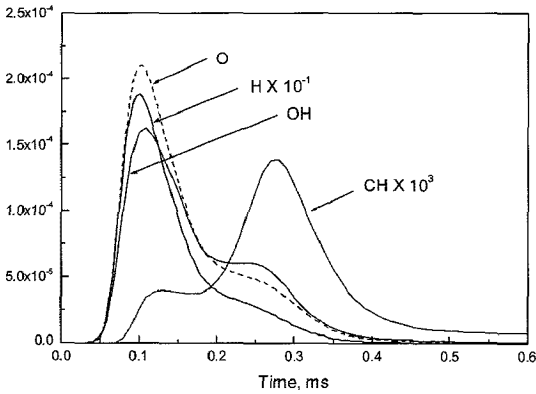


Fig. 2. Concentrations of key species for oxidation during autoignition of stoichiometric  $H_2$ /air added by 20% HFP at 1100K.

농도감소가 둔화되는 현상을 볼 수 있는데 수증기의 농도가 최고점에서 감소하는 시간과 정확하게 일치함을 볼 수 있다. 하지만 다른 반응기와는 달리 CH 라디칼은 약 0.1ms와 0.3ms 부근의 두 부분에서 극값을 보이고 있다. 수소 및 산화제 자체에는 탄소가 포함되어있지 않은 것을 생각하면 CH 반응기의 농도는 전적으로 첨가물인 HFP의 열분해 또는 반응에 기인한다고 할 수 있다.

Fig. 3에는 HFP가 자연점화를 통해 분해되는 물질의 농도를 나타내었다. 수소 및 산화제에는 플루오르의 성분이 없으므로 Fig. 3의 화학종은 모두 HFP에서 반응에 의해서 생성된 물질이라고 할 수 있다. 점화 후에 F 원소는 상대적으로 가장 안정한 물질인 HF로 30% 이상 존재하였고, 나머지는 C-F 화합물로 존재한다. 탄소화합물의 경우에는 CO가 가장 많이 바뀌었는데, 기존의 메탄/산소 화염에서의 HFP 반응경로<sup>6)</sup>에서 보듯이 CO가 약 10% 정도

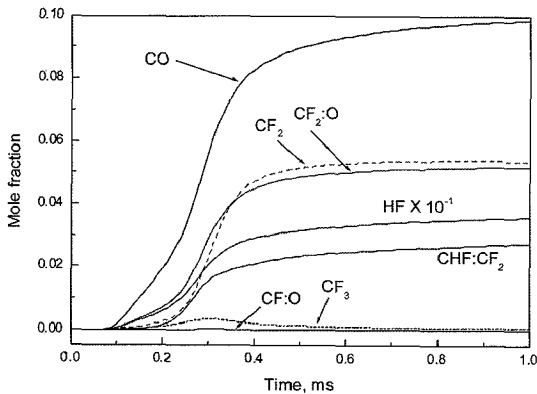


Fig. 3. Concentrations of fluorine compounds during autoignition of stoichiometric  $H_2$ /air added by 20% HFP at 1100K.

로 주요 탄소 생성물임을 알 수 있다. Fig. 3에는 표시되어있지 않지만  $CO_2$ 의 경우에는 0.1% 이하의 물분율을 보이고 있다.  $CF_2$ 와 상대적으로 안정한 물질인  $CF_2O$ 의 물분도가 크게 예측되었다. 또한 Fig. 1의 온도로부터 구한 점화시간과 활성화 반응기의 농도를 비교해보면 서로 잘 일치됨을 알 수 있어, 일반적으로 HFP의 농도가 높지 않는 혼합기에서는 어떠한 점화시간 정의를 사용하더라도 일치되는 결과를 얻을 수 있다는 것을 확인할 수 있다<sup>8)</sup>.

위의 해석은 오직 자연점화 중 반응에 참여한 대표적인 화학종의 시간적 변화만을 가지고 한 해석이고, 보다 정확히는 각 반응에 대한 온도나 반응기에 대한 민감도분석(sensitive analysis) 또는 화학종 생성율(production rate) 등의 정보를 통해 고찰하여야 한다.

각 화학종의 전체 생성율은 모든 화학반응식(elementary reaction)에서 진행변수율을 합하여 계산할 수 있고, Fig. 4에 자연점화 중 주요화학종의 전체 생성율을 나타내었다. HFP의 소모는 2가지의 단계에서 발생함을 알 수 있다. 첫 번째로는 점화시간과 유사한 시간에서 약간 소모가 극대가 되는데 이는 점화 중 H 라디칼 등의 반응기 풀에 의해서 분해됨을 의미한다. 대부분의 HFP는 약 0.3ms 후에 분해되는데 이는 분위기 온도 상승에 의한 열적인 분해에 기인하는데,  $CF_3CHF_2 \rightarrow CF_3CH + CF_2$ 와  $CF_3CHF_2 \rightarrow CF_3CF + HF$ 의 두 HFP 열분해 반응기구가 주된 작용을 한다고 판단할 수 있다.

Fig. 5에는 자연점화 과정중 초기에 생성된 수증기 분해에 관한 화학종의 생성율을 나타내었다. 앞의 Fig. 1과 2에서 예측할 수 있듯이 점화 중 생성된 수증기가 다시 소모되는 현상을 볼 수 있었는

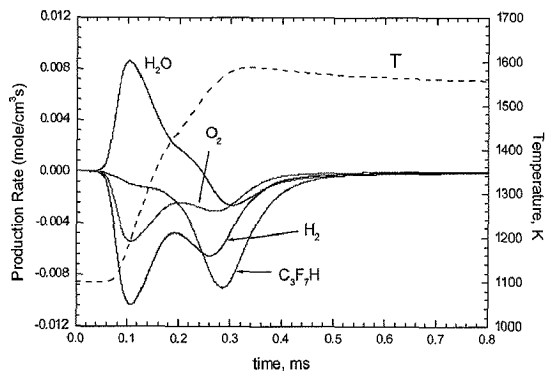


Fig. 4. Production rates of major species during autoignition of stoichiometric  $H_2$ /air added by 20% HFP at 1100K.

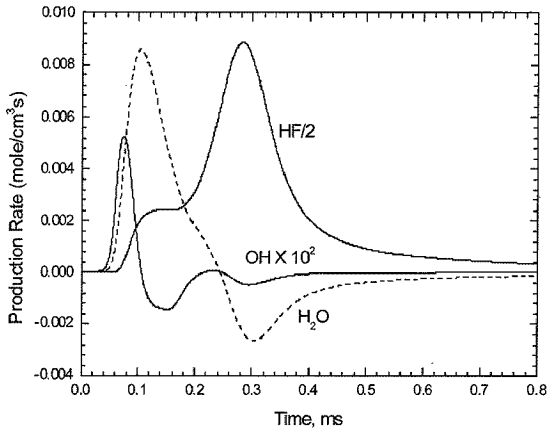


Fig. 5. Production rates of the species relate to the water vapor decomposition during autoignition of stoichiometric H<sub>2</sub>/air added by 20% HFP at 1100K.

네, Fig. 5의 HF 및 OH 라디칼의 생성율로부터 HFP가 분해되는 시점에서 다량의 F 반응기가 생성되고,  $H_2O + F \rightarrow HF + OH$  반응에 의해 수증기가 HF와 OH로 분해되어 반응에 다시 참여하는 것을 볼 수 있다.

이상의 연구에서는 주로 자연점화 중 화학종의 농도 및 생성율을 고찰하였고, 자연점화현상에서 가장 중요한 파라미터인 지연시간에 대해서 수소/공기의 혼합율과 분위기 온도에 대한 영향을 조사하였다. Fig. 6에는 HFP의 농도를 바꾸었을 때 당량비에 따른 점화지연 시간을 도시하였다. HFP의 첨가율과는 무관하게  $\phi = 0.9$ 인 약간 연료부족(fuel lean)조건에서 최소지연시간을 얻을 수 있다. 또한 5%의 HFP 첨가의 경우와 순수한 수소/공기에서의 점화지연시간을 비교해보면 모든 당량비 조건에서 오히려 5% 첨가한 경우에 점화지연 효과가 작음을 볼 수 있다. 이러한 반대의 경향은 소량의 HFP

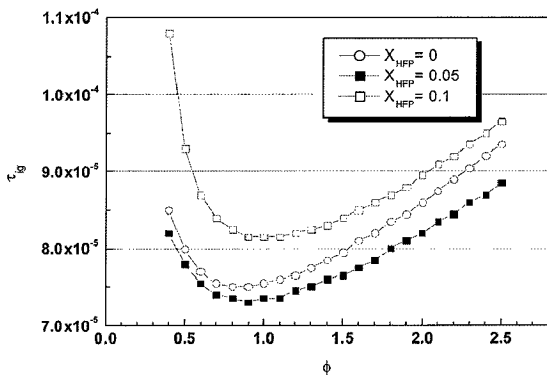


Fig. 6. Ignition delays according to the equivalence ratios of H<sub>2</sub>/air/HFP mixtures at 1100K.

인 경우에는 화학적인 작용보다는 초기에 오히려 더 많은 H 등의 활성화 라디칼을 생성하기 때문으로 판단된다.

온도에 따른 자연점화 지연시간을 고찰하기 위해 연료과잉( $\phi = 2.0$ )과 산화제과잉조건( $\phi = 0.5$ )에서 각각 계산하였고, 그 결과를 Fig. 7과 8에 각각 도시하였다. 모든 경우에 분위기 온도가 증가할수록 점화지연시간이 급격히 감소함을 볼 수 있고, 고온에서 첨가된 HFP 분율을 증가하였을 때 연료과잉인 조건보다는 연료부족인 경우에 점화지연효과가 보다 뛰어남을 볼 수 있다. 이는 Fig. 7과 같이 당량비가 1보다 작은 혼합기에서는 HFP의 열분해에 보다 많은 에너지가 소비됨으로 설명할 수 있다. 또한, 당량비에 상관없이 약 900K 미만의 온도에서는 HFP의 증가가 오히려 짧은 점화지연시간

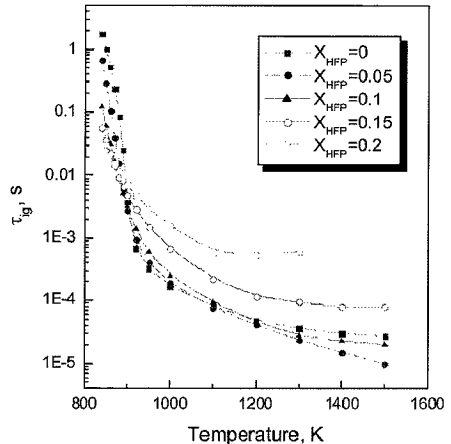


Fig. 7. Temperature effects on ignition delay in the H<sub>2</sub>/air/HFP mixtures at  $\phi=0.5$  and 1100K.

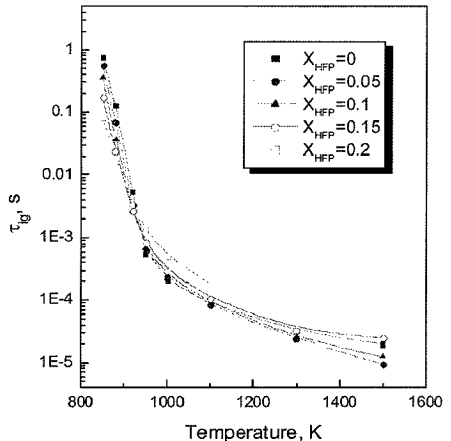


Fig. 8. Temperature effects on ignition delay in the H<sub>2</sub>/air/HFP mixtures at  $\phi=2.0$  and 1100K.

을 보이므로 점화를 촉진하는 결과를 나타내고 있다. 이러한 결과는 상대적으로 저온인 900K 미만에서는 혼합기에서의 HFP가 연료로서 작용되어 전체적인 라디칼 풀을 일찍 증가시키기 때문에 판단할 수 있다. 당량비가 1인 이론당량비(stoichiometry) 혼합기의 특성은 전체적으로 연료과잉인 경우와 유사하다.

#### 4. 결론

수소/공기/HFP 혼합기의 자연점화에서 각 화학종의 농도변화 및 생성율로부터 점화반응을 고찰하였고 그 결과는 다음과 같다.

1) 자연점화시간에서의 온도를 고려하였을 때 HFP의 분해는 열분해보다는 H 라디칼에 의한 반응에 의한 것이 보다 두드러진 것으로 판단된다. 그리고, HFP의 점화 후 최종적으로 CO와 HF로 바뀌지만 중간생성물인  $CF_2$ ,  $CF_2O$  등도 상대적으로 높은 농도를 보이고 있다.

2) 수소의 산화반응 중 생성된 수증기는 점화시간이후에 다시 반응에 참여하여 산화반응을 위한 라디칼의 농도를 높이는데 기여한다.

3) 혼합기의 당량비에 따른 점화지연효과는 HFP의 첨가율과는 무관하게  $\phi = 0.9$ 인 약간 연료부족 조건에서 최소지연시간을 얻을 수 있다. 또한 5%의 HFP 첨가의 경우와 순수한 수소/공기에서의 점화지연시간을 비교해보면 모든 당량비 조건에서 오히려 5% 첨가한 경우에 점화지연 효과가 작음을 볼 수 있다.

4) 고온 분위기에서 HFP 분율을 증가하였을 때 연료과잉인 조건보다는 연료부족인 경우에 점화지연효과가 보다 뛰어난 것을 볼 수 있다. 또한, 900K 미만의 저온에서는 HFP의 증가가 오히려 짧은 점화지연시간을 보이므로 점화를 촉진하는 결과를 나타낸다.

**감사의 글 :** 이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2009-0067043).

#### 참고문헌

- 1) C. K. Law, "Combustion Physics", Cambridge Univ. Press, New York, 2006.
- 2) G. Del Alamo, F. A. Williams, A. L. Sanchez, "Hydrogen-oxygen induction times above crossover temperatures", *Combust. Sci. Technol.*, Vol. 176, pp. 1599~1626, 2004.
- 3) F. A. Williams, "Detailed and reduced chemistry for hydrogen autoignition", *J. Loss Prevention in the Process Industries*, Vol. 21, pp. 131~135, 2008.
- 4) D. R. Burgess, Jr., M. R. Zachariah, W. Tsang and P. R. Westmoreland, "Thermochemical and chemical kinetic data for fluorinated hydrocarbons", *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 21, pp. 453~529, 1996.
- 5) R. G. Hynes, J. C. Mackie and A. R. Masri, "Inhibition of premixed hydrogen-air flames by 2-H heptafluoropropane", *Combust. Flame*, Vol. 113, pp. 554~565, 1998.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) 이의주, 오창보, "HFP를 첨가한 수소/공기 혼합기의 발화억제", *한국화재소방학회 논문지*, 제22권, 제3호, pp. 234~238, 2008.
- 9) 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.