

DME가 포함된 냉매의 폭발한계 측정

권오성, 김재덕

한국과학기술연구원, 청정기술연구센터

Explosion Limit Measurement of Refrigerant with DME

O-Sung Kwon, Jae-Duck Kim

Clean Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology
e-mail : jdkim@kist.re.kr

1. 서론

지구 오존층보호를 위한 몬트리얼의정서에 의해 냉매로 널리 사용되던 CFC가 사용 금지됨에 따라 HFC-134a, HFC-410C, HFC-407C 등 HFC계 물질이 개발되어 사용되고 있다. 그러나 HFC는 지구 온난화물질 규제를 위한 교토협약에 따라 규제될 예정으로 있어 각국에서는 환경친화 물질을 개발하고 있다. 현재 개발 중인 냉매는 이산화탄소, 암모니아, 탄화수소(프로판, 이소부탄) 등의 자연냉매이다. 그러나 이산화탄소는 압력이 높아 고압장치가 필요하며 암모니아는 독성이 높으며 프로판과 이소부탄은 가연성이 있는 단점이 있다. 한편 DME(Dimethylether)는 끓는점이 -25.1°C 로 냉매로 적합하며 냉동효율도 높은 장점이 있다. 그러나 DME는 탄화수소계 냉매와 마찬가지로 가연성이 있어 냉매로서의 사용에 커다란 장애가 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 DME가 가스계 소화약제인 R-22(Chlorodifluoromethane, CHF_2Cl)과 R-23(Trifluoromethane, CHF_3)과 혼합되면 폭발한계가 좁아지거나 폭발성이 없어지는 특성이 있으므로 DME와 R-22,와 DME와 R-23혼합물의 폭발한계를 실험적으로 측정하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 실험에 사용된 실험장치는 폭발한계 측정장치로 널리 사용되는 ASTM E681-98을 일부 수정하여 제작하였다. 우선 ASTM E681-98장치와 본 장치의 차이점은 가연성 가스와 공기, 비가연성 가스혼합 방법의 차이점과 폭발조의 구조 및 재질 그리고 폭발조 내부 온도 조절 방법 등이다.

ASTM E681-98의 폭발측정장치는 가스혼합을 부분압력을 이용하여 혼합할 시에는 폭발조 내부가 진공상태를 유지하여야 하는데 폭발조 상부가 고무로 된 안전판으로 가스가 주입되는 관이나 이음새 부분에서 혼합농도에 영향을 줄 수 있으며 공기를 이용한 폭발조 내부 온도 조절은 매우 오랜 시간을 요구하여 실험의 원활함에 장애 요소가 된다. 이러한 문제점을 보완하여 본 실험에서는 가스혼합을 Fig. 1에 나타낸 것과 같이

MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 일정한 농도의 가스를 공급하고 믹서를 통하여 폭발조 전에 미리 가스들을 혼합 하여 혼합가스의 농도를 조절하는 것과 폭발조를 금속재질로 된 원통형으로 제작하여 안전성을 높였다. 또한 폭발조 구조를 이중으로 하여 Circulator를 이용하여 폭발조 내부 온도 조절을 빠르고 원활하게 제작하였다. Table. 1는 ASTM E681-98법과 본 장치에서의 측정조건을 비교한 것으로 대기압, 습도, 점화에너지, 폭발조 부피를 변경하여 측정하였다.

Table 1. ASTM E681과 본 실험조건 비교

Methodology Parameter	ASTM E681-98	This Test
Temperature(℃)	23.0	25.0
Pressure(kPa)	101.3	atmosphere
Ignition Source	15kV, 30mV	16kV, 28V
Vessel & Volume	Round Flask, 5/12L	Cylinder, 8L
Mixture Gas Composition	Partial Pressure	Mass Flow Controller
Air	Atmospheric Air	Cylinder Air
Relative Humidity(%)	50(±5)	30(±5)

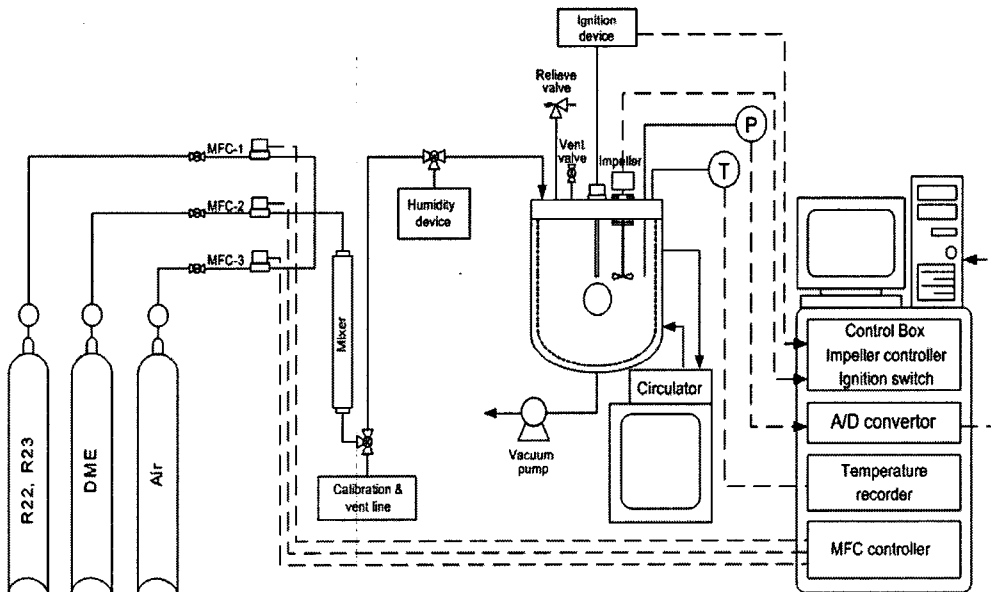


Fig. 1 Apparatus for measuring explosion limit

2.2 실험방법

측정에 사용된 혼합가스의 조성은 Hewlett Packard사의 G.C HP-5890와 충전물로 Porapak Q(3m×1/4")를 이용하여 분석하였고 분석조건은 오븐 온도 150℃, 시료 주입구 온도 200℃, 검출기 온도 200℃의 조건으로 TCD, FID 검출기를 이용하여 원료 가스의 순도를 분석하였다. 순도분석결과 공기는 99.9% 이상이었으며 DME, R22, R23은 모두 99.7%이상이었다. 혼합물 조성은 압축공기, DME, R22 또는 R23를 Mass Flow Controller(MFC)를 이용하여 각 성분의 유량으로 조정하였다.

측정순서는 먼저 Circulator를 폭발조의 온도를 일정하게 유지한 후 MFC로 혼합물의 조성을 정한다. 이와 동시에 폭발조를 진공을 유지한 다음 질소로 불순물, 기타 가스, 수분 등을 제외로 배출시킨다. 이 작업을 3회 반복한 후, 폭발조가 진공상태가 될 때까지 MFC를 통하여 나오는 혼합가스가 원하는 유량만큼 안정되게 흐르도록 가스를 calibration 라인으로 계속 흘려보내다가 폭발조의 진공상태와 온도가 적정상태가 되면 습도센서로 혼합가스를 보내어 혼합가스의 상대습도를 측정한다. 측정시 일정한 습도로 유지되는 것이 확인되면 혼합가스를 폭발조로 보내 혼합가스 부피당 유량을 계산하여 폭발조 부피의 3배가 넘는 양의 혼합가스를 흘려보낸 후 폭발조 내부의 온도 및 농도 균일성을 확보시키기 위하여 임펠러를 3분간 작동시키고 점화에너지를 주어 폭발여부를 측정하였다.

가스 혼합 농도 비율은 R22, R23을 5, 10, 15, 20(vol%)로 나누어 혼합농도의 기준을 잡았다. 예를 들어 R22, R23가 5(vol%)일 때의 DME의 폭발상·하한계의 농도를 구하였다. 대략적인 임의 최대 폭발불활성지점을 정해서 0.1(vol%) 농도씩 변화시키며 폭발상·하한계를 찾았다. 점화 전, 압력센서와 연결된 A/D 컨버터를 통하여 전달된 신호를 컴퓨터의 프로그램으로 0.01초 단위로 읽어 들여 폭발조 내부의 압력변화를 측정한다. 모든 밸브를 닫은 후 3초 동안 점화원을 3회 작동하지만 점화를 주어 발생하는 스파크는 0.5초를 넘지 않도록 한다. 폭발 유무를 폭발조에 있는 강화유리를 통하여 확인한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 폭발한계

순수 DME의 폭발한계에 대한 문헌값과 실험값을 비교해 보았다. 본 측정장치에서 측정한 순수 DME의 폭발한계는 3.2~18.8(vol%)로 Table.2에 나타난 것과 같이 LFL(Lower Flammable Limit)은 문헌치와 거의 같으며 UFL(Upper Flammable Limit)은 Air Liquide 등에서 사용하는 MSDS값과 유사하여 본 장치의 건전성을 확인하였다.

DME/R-22혼합물과 DME-R-23혼합물의 폭발한계 측정치를 Table. 3에 나타내었다. Fig. 2과 3은 R22와 R23의 농도를 일정량씩 증가 시키면서 DME의 폭발한계를 측정한 결과이다. Fig. 2과 3에서 보이듯이 매우 완만하게 폭발한계가 축소되고 있으며 R22와 R23이 혼합된 DME의 폭발한계는 큰 차이를 보이고 있지 않았다

DME/R22와 DME/R23의 폭발한계를 비교한 것을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 보이듯이 폭발범위가 크게 차이를 나타내고 있지는 않지만 DME/R23의 폭발한계가 DME/R22보다 약간 넓은 폭발범위를 가지고 있고 이는 소화능력 면에서 R22가 R23보다 우수한 소화능력을 가지고 있다고 말할 수 있다.

Table. 2 순수 DME 폭발한계 비교

폭발한계 측정 기관	폭발하한계 (vol% in Air)	폭발상한계 (vol% in Air)
NFPA, 1991	3.4	27.0
Shigeo Kondo, NAIST, 2006	3.3	26.2
D.R. Lide, 1995	3.4	27.0
Airgas Inc., 1996	3.4	27.0
AIR LIQUIDE Inc., 2002	3.0	18.6
SPRAY MAX, 2002	3.4	18.0
G.R Jones, Jr. 2001	3.4	17.0
Akzo Nobel Chemicals, 2003	3.0	18.6

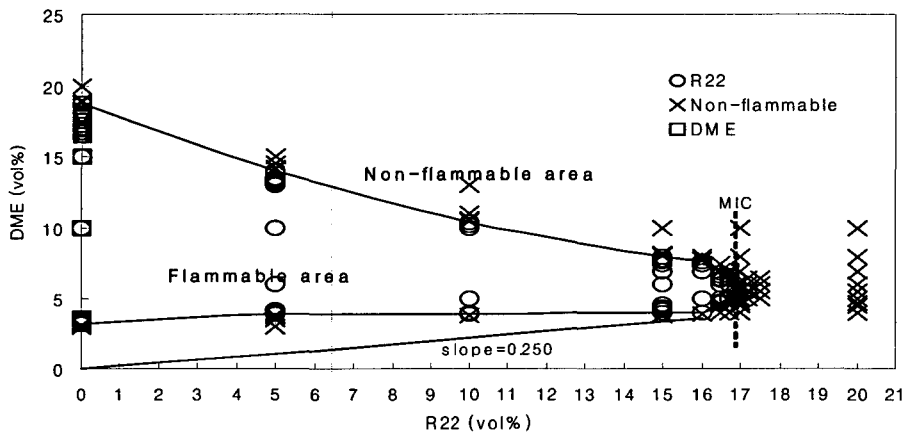


Fig. 2 Explosion limit and Minimum inerting concentration of DME/R22

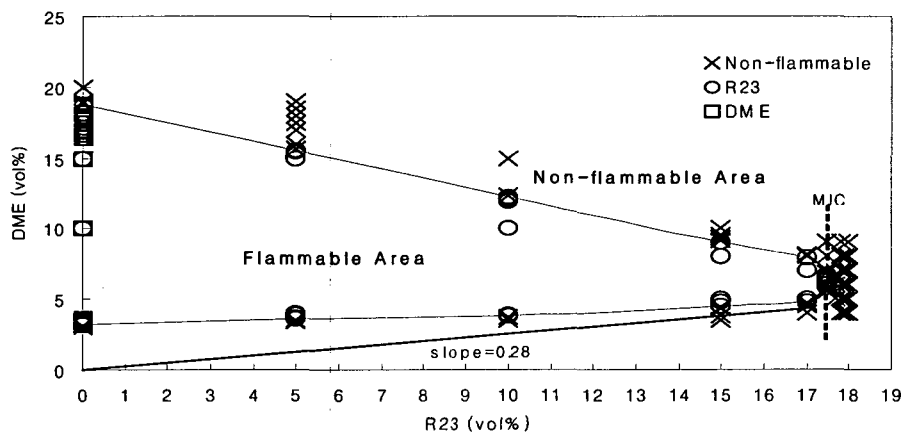


Fig. 3 Explosion limit and Minimum inerting concentration of DME/R23

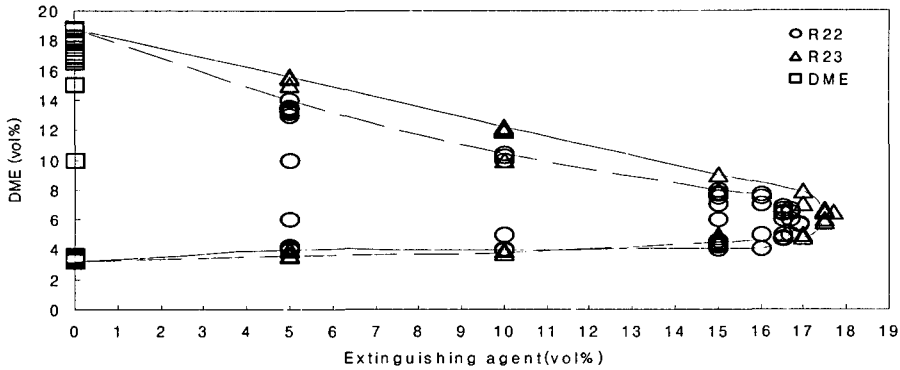


Fig. 4 Explosion limit of DME/R22 and DME/R23

3.2 DME/R22와 DME/R23 혼합물의 최대불활성농도

DME/R22와 DME/R23 혼합물의 각 농도별 폭발상·하한계 값을 Table. 3에 나타내었다.

Table. 3 DME/R22와 DME/R23의 혼합물의 폭발상·하한 실험값

Component	minimum inerting concentration(vol%)	maximum molar ratio of DME to suppressant	DME : R22 / R23 mole fraction ratio
R22	16.9	0.250	0.20 : 0.80
R23	17.7	0.282	0.22 : 0.78

최소불활성농도(MIC, Minimum Inerting Concentration, MIC)[5]는 가스계 소화약제인 R-22나 R-23이 이 농도 이상으로 존재하면 혼합물의 폭발성이 없어지는 것을 의미하며 R22는 16.9(vol%), R23은 17.7(vol%)이었다.

또한 Fig. 2나 Fig. 3에서는 R22나 R-23의 농도 변화에 따른 DME의 폭발영역과 폭발을 억제 시켜주는 최대 몰 비율을 구할 수 있다. Fig. 2와 Fig.3의 LFL기울기가 이에 해당하며 이 값은 DME가 이 비율이상으로 존재하면 폭발성이 있다는 것을 나타내며 MMR(Maximum Molar Ratio)라 한다. DME와R-22 혼합물의 기울기는 0.250로 DME와 R22의 혼합비율을 몰비로 나타내면 80 : 20이며 DME와 R23의 기울기는 0.282로 DME와 R23혼합물의 MMR이 된다. 이 비율을 몰비로 변환하면 78 : 22이다.

4. 참고문헌

- [1] American Society of Testing and Materials : E681-98, "Standard Test Method for Concentration Limits Flammability of Chemicals (Vapors and Gases)", Philadelphia (1994)
- [2] 이영재의 "새로운 대체연료-디메틸에테르", 화학공학기술정보지 나이스, vol. 20, pp 515 (2002)

- [3] K. L. Cashdollar, Isaac A. Zlochower, Gregory M. Green, richard A. Thomas, Martin Hertzberg "Flammability of methane, propane, and hydrogen gases", Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol. 13, pp 327-340, (2000)
- [4] Chad V. Mashuga, Daniel A. Crowl "Problems with identifying a standard procedure for determining KG values for flammable vapors", Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol. 13, pp 369-379, (2000)
- [5] B.Z. Dlugogorski, R.K. Hichens, E.M. Kennedy "Inert hydrocarbon-based refrigerants", Fire Safety Journal vol. 37, pp 53~65, (2002)