

고압가스계 소화약제(HFCs계열)와 질소의 상호용해도 측정 Measurement of Mutual Solubility of High-pressure Gaseous Fire Extinguishing Agents(HFCs) and Nitrogen

임종성[†] · 박지영 · 이병권 · 김재덕 · 이윤용

Jong-Sung Lim[†] · Ji-Young Park · Byung-Gwon Lee · Jae-Duck Kim · Youn-Yong Lee

한국과학기술연구원 환경공정연구부 CFC 대체연구센터
(2002. 8. 5. 접수/2002. 9. 3. 채택)

요약

Bromotrifluoromethane(halon-1301)과 bromochlorodifluoromethane(halon-1211)은 우수한 열역학적 성질에 의해 소화제로 널리 사용되어 오고 있다. 그러나 halon-1301과 halon-1211의 사용과 생산은 국제 환경조약인 Montreal protocol에 의해 점차 사용이 중지되고 있으며, 본격적인 규제에 대한 대책 마련이 요구되는 시점에 있다. 그리하여, 할론 사용규제와 더불어 각국은 할론 소화제 대신 HFCs를 사용하는 방안이 제시되었으며, 이미 선진국에서는 다양한 종류의 소화제 개발을 발표하고 있다. 본 연구에서는 대체 소화제로서, 소화제의 배출시간을 단축시켜주는 가압가스 nitrogen과 halon 대체 물질인 HFCs 계열 물질 중 chlorodifluoromethane(HFC-22), pentafluoroethane(HFC-125), 1,1,1,2-tetrafluoroethane(HFC-134a)을 선정하여 이들간의 이성분계 혼합물에 대한 상호용해력을 알아보기 위해 상평형을 측정하였다. 상평형은 기·액 순환이 동시에 이루어지는 circulation type 장치에서 측정되었으며, 실험온도는 실제 소화제 저장탱크의 온도범위인 283.15-303.15K로 선정하였고, 압력범위는 이 온도범위에서 탱크에 걸릴 수 있는 최저 압력과 최고압력보다 충분히 여유를 두어 3.0-10.0 MPa조건에서 실험하였다. 실험데이터는 Peng-Robinson 상태방정식 및 Wong-Sandler mixing rules을 사용하여 혼합물의 거동을 예측하였고, 이를 실험 결과와 비교 검토하였다.

ABSTRACT

Bromotrifluoromethane(halon-1301) and bromochlorodifluoromethane(halon-1211) have been widely used as a clean fire extinguishing agents due to their outstanding properties. However, production and use of halon are currently being phased out under an international agreements Montreal Protocol because of global environmental concerns and HFCs have been considered as promising alternatives for the replacement of halon since their ozone depletion potentials are low. The vapor-liquid equilibrium data are required as important basic information in evaluating the solubility of clean fire extinguishing agents and determining their optimal compositions. In this work, we chose HFCs such as HFC-22, HFC-125, and HFC-134a for gaseous fire extinguishing agents and nitrogen as a pressurization gas for a proper jet velocity of these agents. Phase equilibria for binary mixtures of nitrogen/HFC-22, nitrogen/HFC-125, and nitrogen/HFC-134a were measured in the temperature range from 283.15K to 303.15K. For equilibrium measurement, we used a circulation type apparatus in which both vapor and liquid phases were continuously recirculated. The experimental data were relatively well correlated with the Peng-Robinson equation of state with Wong-Sandler mixing rules.

Keywords : Fire Extinguishing Agents, HFC-22, HFC-125, HFC-134a, Nitrogen, Solubility

1. 서 론

Bromotrifluoromethane(할론-1301)과 bromochlorodi-

이윤용 박사 정년퇴임 기념논문
[†]E-mail: limjs@kist.re.kr

fluoromethane(할론-1211)는 인체에 대한 독성이 없고, 비가연성이며, 열역학적으로 물성이 우수하여 오랫동안 소화제로서 사용되어 왔다. 그러나 할론이 성충권의 오존을 파괴하는 주된 요인으로 밝혀짐에 따라 지구환경의 보존을 위해 할론의 생산과 사용규제에 관한 범세계적인 국제협약인 몬트리올 규약이 채택되기에

이르렀다. 1989년 1월부터 발효되기 시작한 몬트리올 규약은 그동안 수차례에 걸친 가입국 회의를 통해 규제일정을 점차 강화시켜 오고 있으며, 선진국에서는 이미 1996년 1월 1일부터 그 사용이 전면 금지된 상태에 있다. 우리나라는 개도국으로 분류되어 할론 사용의 전면금지가 2005년까지 유예되어 있으나, 본격적인 규제에 대비 분야별로 대책마련이 요구되는 시점에 있다. 할론 사용규제와 더불어 각국은 할론 소화제 대신 HFCs를 사용하는 방안이 제시되었으며, 이미 세계 각국에서는 다양한 종류의 소화제 개발을 발표하고 있다.

따라서 본 연구에서는 할론 대체 HFC계 소화제의 개발을 위한 예비단계로서, 소화제의 배출시간을 단축시켜주는 가압 가스인 질소와 유망한 소화제 대체 물질과의 혼합물에 대한 용해도를 알아보기 위해 상평형 실험을 실시하였다. 용기를 가압하기 위해서 필요한 질소와 대체 소화제의 용해도 데이터는 질소의 양이 소화제 용기의 최종압력을 결정짓는데 매우 중요하므로 혼합물의 용해도 데이터는 필수적으로 요구된다. 즉, 소화제 내에서의 가압 물질로 사용되는 질소와 실험대상 후보물질로 HFC 계열 중 chlorodifluoromethane (HFC-22), pentafluoroethane(HFC-125), 1,1,1,2-tetrafluoroethane(HFC-134a)을 선정하여 이들의 2성분계 조합인 nitrogen/HCFC-22, nitrogen/HFC-125, 그리고 nitrogen/HFC-134a 등 3가지 경우에 대해 온도 범위 283.15~303.15K와 압력 범위 3.0~10.0MPa에서 상평형 실험을 실시하였다. 아울러 실험데이터는 Peng-Robinson 상태방정식 및 Wong-Sandler 혼합규칙을 사용하여 혼합물의 거동을 예측하였고, 이를 실험 결과와 비교 검토했다.

2. 실험

2.1 실험물질

실험에 사용된 대체 소화제 물질은 미국의 Du Pont 사로부터 구입하였고, 순도는 chlorodifluoromethane (HCFC-22) 99.8 wt%, pentafluoroethane(HFC-125) 99.8 wt%, 1,1,1,2-tetrafluoroethane(HFC-134a) 99.9 wt%로 정제없이 사용하였다.

2.2 실험장치

고압 상평형 측정 장치는 1) 평형장치, 2) 온도·압력 측정장치, 3) 시료 주입장치, 4) 분석장치 등 4가지 부분으로 구성되어 있다. 각 장치에 대한 자세한 설명은 다음과 같다.^{1,2)}

2.2.1 평형장치

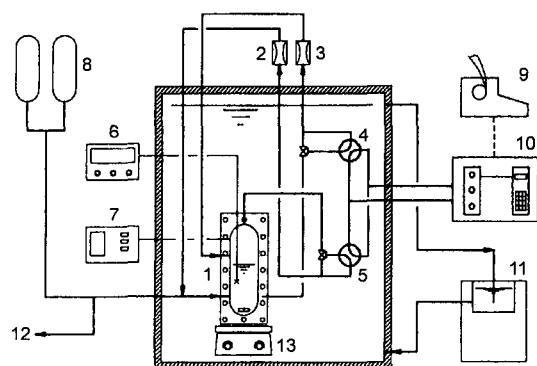
평형장치는 고압평형셀과 항온조로 구성되어 있다. 고압평형셀은 HCFC-22(또는 HFC-134a나 HFC-125)와 질소의 평형이 이루어지는 곳으로 기상과 액상의 순환 라인이 고압순환펌프에 연결되어 있어서 주어진 온도에 대해 상평형에 쉽게 도달할 수 있도록 한다. 고압평형셀은 스테인레스강 316(SUS 316)을 사용하여 35.0 MPa까지 견딜 수 있도록 제작되었고, 내부 체적은 85 cm³이다. 셀은 전면부, 중앙부, 후면부 사이에 각각 투시창과 테프론 실링재를 삽입하였고, 볼트와 너트로 조립하였다. 투시창은 상평형 현상을 육안으로 관찰하기 위한 것으로, 강화유리를 사용하였다. 상평형 측정에서 상평형은 온도에 민감한 영향을 받으므로, 일정한 온도를 유지시켜 등온상태를 지속시켜 주는 것이 매우 중요하다. 항온조의 온도는 항온조 내부의 작동유체(물 또는 메탄올 용액)에 의해 유지된다.

2.2.2 온도·압력측정 장치

반응셀 내부 하단에 위치한 온도측정장치는 백금저항 온도센서를 정밀 디지털 온도 계측기(model F250MkII, Automatic Systems Laboratories Ltd., U.K)에 연결하였고, 오차는 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 이다. 반응셀과 연결된 압력측정장치는 $\pm 0.005 \text{ MPa}$ 이며 측정된 압력은 디지털 압력 지시계(Model XPM60, Beamax, Finland.)에 전달되어 표시된다.

2.2.3 시료주입장치

시료주입장치는 소화제와 질소가 주입되는 부분으



- | | |
|--------------|----------------|
| 1. 평형셀 | 2. 기상순환펌프 |
| 3. 액상순환펌프 | 4. 액상 샘플링밸브 |
| 5. 기상 샘플링밸브 | 6. 온도 지시계 |
| 7. 압력 지시계 | 8. 시료 |
| 9. 분석기록계 | 10. 가스 크로마토그래피 |
| 11. 항온순환조 | 11. 진공펌프 |
| 12. 마그네틱 교반기 | 13. 마그네틱 교반기 |

그림 1. 상평형 장치 대략도.

로, 고압평형셀 측면에 주입부와 연결된 고압펌프를 사용하여 원하는 압력까지 주입한다.

2.2.4 분석장치

기·액 순환라인에 연결된 자동 샘플링밸브를 가스크로마토그래피(Gow-Mac Model 550P, TCD, Porapak Q column)와 연결하여 데이터를 분석한다.

소화제 용해도 측정 장치의 개략도는 그림 1에 나타내었다.

2.3 실험방법

용해도 측정을 위한 실험방법은 다음과 같다.

1) 평형장치 전체가 평형온도에 도달할 수 있도록 항온조를 작동시킨다.

2) 평형셀 내를 진공상태로 한 다음 진공장치와 연결된 모든 밸브를 잠그고 시료(HCFC-22, HFC-125, 또는 HFC-134a)를 주입한다.

3) 항온조와 평형장치가 원하는 평형온도가 되었으면 평형셀 내의 압력을 측정하기 위하여 설치한 압력계의 영점을 조절한 후 그 온도에서 소화제의 순수한 증기압을 측정한다.

4) 마그네틱 펌프를 작동시켜 평형셀 내에서 소화제의 온도가 주위 온도와 같아지고 압력이 안정될 때까지 소화제를 순환시킨다.

5) 소화제의 온도가 안정되면 이번에는 증기압이 높은 질소를 공급한다. 이 과정에서 응축액체가 평형셀 내에 적어도 3분의 1 이상 유지되도록 한다.

6) 평형셀 내의 소화제와 질소 혼합물이 1시간가량 완전 혼합되어 평형상태에 이르러 안정되면 마그네틱 교반기를 일시 정지시키고 실험하고자 하는 등온상태에서 혼합물의 압력을 측정한다. 압력을 측정한 후 다시 마그네틱 교반기를 계속 작동시키고, 기·액 시료를 시료분석장치에 보낸다.

7) 시료분석장치에 보내어진 시료는 가스크로마토그래피를 이용하여 분석한다. 기상시료와 액상시료의 주입은 각각 개별적으로 이루어지며, 액상과 기상의 시료 분석은 위와 동일한 방법으로 한다.

8) 한 조성에서의 평형실험이 끝나면 질소를 좀더 주입한 후 새로 얻어진 혼합물에 대한 평형조성과 압력은 위와 같은 방법으로 반복실험을 한다. 최종적으로 한 온도에서의 실험이 끝나면 다른 온도에서 평형실험을 진행한다.

9) 이때 평형셀 내의 시료를 모두 제거하고 평형셀 내를 진공으로 만든 후 처음의 방식대로 험하고자 하는 소화제를 주입하고 원하는 온도에 맞추어 평형온도에 이르게 한다. 그 후의 모든 실험방법은 모두 동일하다.

3. 열역학적 모델

3.1 상태방정식

측정된 3가지 혼합물에 대한 용해도 데이터는 Peng-Robinson 상태방정식⁴⁾에 의해 계산된다. 상태방정식은 다음과 같이 표현된다.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (1)$$

$$a(T) = (0.457232R^2T_c/P_c) \quad (2)$$

$$b = 0.077795R^2T_c/P_c \quad (3)$$

$$\alpha(T) = [1 + \kappa(1 - T_r^{0.5})] \quad (4)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (5)$$

파라미터 a 는 온도의 함수, b 는 상수, κ 는 각 물질의 특성치, ω 는 acentric factor, P 는 압력, P_c 는 임계압력, T 는 절대온도, T_c 는 임계온도, T_r 는 대응온도, v 는 몰분율이다. 이 연구에서는 순수한 물질의 혼합물로부터 Wong-Sandler 혼합규칙⁵⁾을 사용하였다. Wong-Sandler는 무한대의 압력 상태에서 상태방정식으로부터 얻은 과잉 Helmholtz 자유 에너지와 활동도 계수 모델로부터 얻은 과잉 Helmholtz 자유 에너지를 동일하다고 하였다. 이러한 방법으로 얻어진 혼합규칙은 2성분계의 2차 비리얼 계수를 만족시키는 혼합규칙을 얻을 뿐만 아니라 고밀도에서의 활동도 계수 모델을 잘 만족하고 있다. 3차 체적 상태방정식을 만족하는 혼합규칙은 다음과 같이 나타낸다.

$$b_m = \frac{\sum x_i x_j (b - a/RT)_{ij}}{(1 - A_\infty^E / CRT - \sum x_i a_i / RT b_i)} \quad (6)$$

$$(b - a/RT)_{ij} = 1/2[(b - a/RT)_i + (b - a/RT)_j](1 - k_{ij}) \quad (7)$$

$$\frac{a_m}{b_m} = \sum x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{A_\infty^E}{C} \quad (8)$$

$$\frac{A_\infty^E}{RT} = \sum x_i \frac{\sum x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum x_k G_{ki}} \quad (9)$$

C 는 Peng-Robinson 상태방정식에 적합한 수치로 $\ln(\sqrt{2-1})\sqrt{2}$ 이다. A_∞^E 는 무한대의 압력에서의 과잉 Helmholtz 자유 에너지이며, 이는 저압에서의 과잉 Gibbs 자유에너지 모델(Wong et al. 1992)과 같아질 수 있다. 본 연구에서는 활동도 계수 모델로서 NRTL 모델(Renon and Prausnitz, 1968)을 사용하였다.

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) = A_{ij}/(RT) \quad (10)$$

G_{ij} 는 NRTL 모델에 적합한 국부조성 인자이며 ij 는 NRTL 모델의 2성분계 상호작용 파라미터이며, $A_{ij} = (g_{ij} - g_j)$ 와 g_{ij} 는 $i-j$ 조성의 에너지 파라미터 특성치이고, a 는 NRTL 모델 파라미터이다. 여기서 2성분계 혼합물에 대하여는 $\alpha_{ij} = 0.3$ 으로 놓는다. 다음과 같은 목적함수의 매개변수를 얻기 위해 Marquardt⁶⁾ 알고리즘을 사용하였다. 혼합법칙의 상호작용계수는 상평형 데이터를 이용하여 다음의 목적함수를 최소화 하도록 한다.

$$\text{obj} = \sum \left(\frac{P_{j,\text{exp}} - P_{j,\text{cal}}}{P_{j,\text{exp}}} \right)^2 \times 100 \quad (11)$$

4. 연구 결과

Nitrogen/HFC-22, nitrogen/HFC-125, nitrogen/HFC-134a 등 2성분계 혼합물에 대해서 온도 283.15K, 293.15K, 303.15K, 압력범위 3.0-10.0 MPa에서 실험을 실시하였고 이 결과를 그림 2~4에 나타내었다. 3가지 혼합물은 Peng-Robinson상태방정식에 의해 계산되었

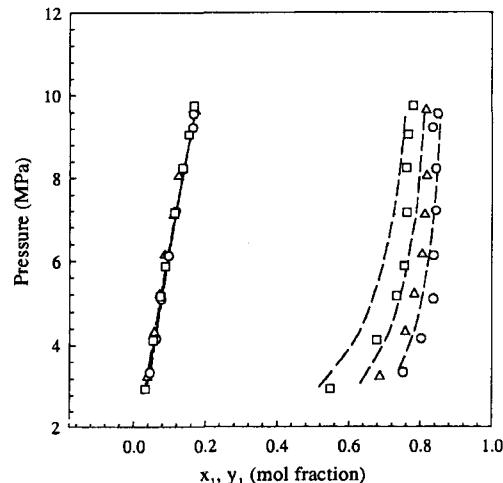


그림 2. $\text{N}_2/\text{HFC}-22$ 혼합물의 상도; (○) 283.15K, (△) 293.15K, (□) 303.15K.

으며, 계산에 필요한 질소, HFC-22, HFC-125, HFC-134a 등의 순수물질에 대한 열역학적 물성치(T_c , P_c , V_c ,

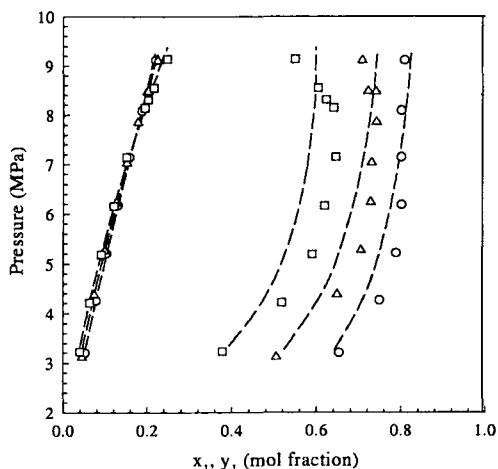


그림 3. $\text{N}_2/\text{HFC}-125$ 혼합물의 상도; (○) 283.15K, (△) 293.15K, (□) 303.15K.

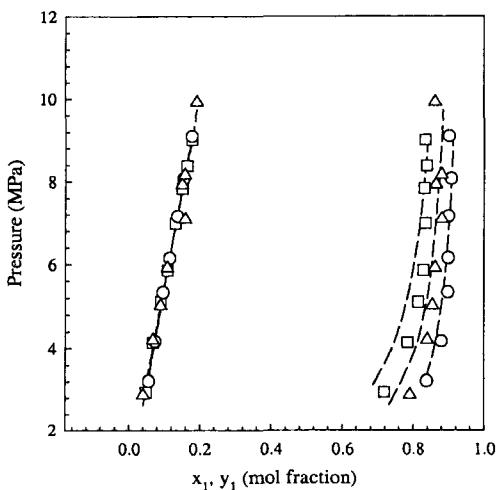


그림 4. $\text{N}_2/\text{HFC}-134a$ 혼합물의 상도; (○) 283.15K, (△) 293.15K, (□) 303.15K.

표 1. 순수물질의 특성치(데이터 자료 : REFPROP 6.01[3])

Component	Chemical formula	M.W.	T _c /K	P _c /MPa	V _c (cm ³ /mol)	Z _c	ω
Nitrogen	N_2	28.01	126.21	3.390	0.900	0.290	0.0390
HFC-22	CHClF_2	86.47	369.30	4.990	169.000	0.274	0.2208
HFC-125	C_2HF_5	120.03	339.33	3.629	210.099	0.270	0.3035
HFC-134a	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	102.03	374.21	4.059	199.316	0.260	0.3268

표 2. 상태방정식에 의한 상호작용파라메터 및 NRTL 파라메터와 오차

T/K	Interaction parameter	NRTL parameters		Deviation	
		τ_{12}^a	τ_{21}^b	δP^c	δy^d
$N_2(1)+HFC-22(2)$					
283.15				0.0140	0.0147
293.15	0.6905	1.9487	-1.0125	0.0506	0.0379
303.15				0.0164	0.0417
$N_2(1)+HFC-125(2)$					
283.15				0.0090	0.0213
293.15	0.8760	2.6733	-1.3255	0.0111	0.0271
303.15				0.0125	0.0385
$N_2(1)+HFC-134a(2)$					
283.15				0.0075	0.0073
293.15	0.7948	1.8335	-1.0674	0.0487	0.0222
303.15				0.0108	0.0193

^{a, b} τ_{12}, τ_{21} : dimensionless

$$^c\delta P = \frac{1}{N} \sum (|P_{exp} - P_{cal}|) / P_{cal} \quad \text{and} \quad ^d\delta y = \frac{1}{N} \sum |y_{exp} - y_{cal}|$$

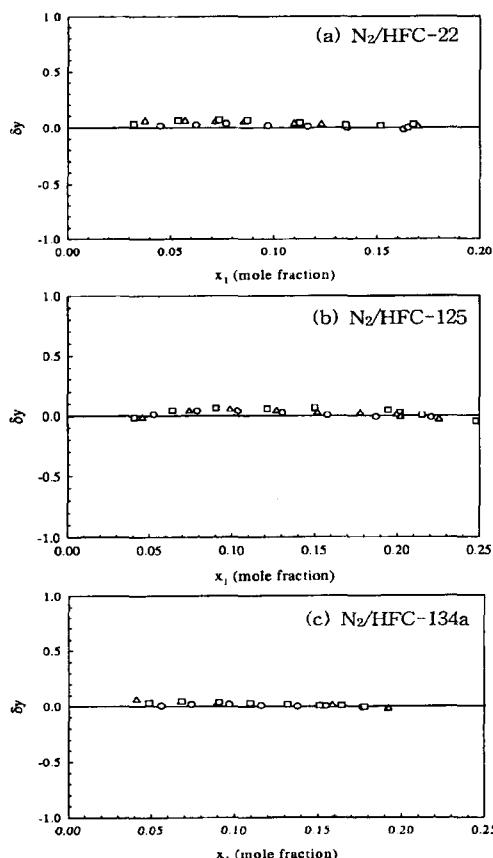


그림 5. 기상조성의 실험값과 계산 결과의 편차; (○) 283.15K, (△) 293.15K, (□) 303.15K.

Z_c, ω 를 표 1에 나타내었다. Peng-Robinson 상태방정식 및 Wong-Sandler 혼합규칙에 의해 계산된 상호작용 파라메터, NRTL 파라메터를 구하였으며, 모든 혼합물은 283.15K에서 얻어진 파라메터를 사용하여 모두 동일하게 적용시켰다. 계산된 압력, 기상 값과 실험데이터와의 오차를 표 2 및 그림 5(a)-(c)에 나타내었다. 이 혼합물 중 nitrogen/HFC-125에 대한 계산 결과가 nitrogen/HFC-22, nitrogen/HFC-134a 등 다른 혼합물에 비해 오차가 큰 편이였다.

5. 결 론

본 연구에서는 할론 대체소화제로 거론되고 있는 HFCs계열 물질과 이 소화제의 분사추진제로 사용되는 질소와의 이성분계 혼합물인 nitrogen/HFC-22, nitrogen/HFC-125, nitrogen/HFC-134a 등 3가지 혼합물에 대한 상평형 측정 실험을 수행하였다. 그리고, Wong-Sandler 혼합규칙과 결합된 Peng-Robinson 상태방정식에 의해 실험결과를 correlation하여 실험결과와 비교 검토하였다. 그 결과 nitrogen/HFC-22 혼합물계와 nitrogen/HFC-134a 혼합물계는 계산결과가 실험결과와 비교적 잘 일치하였으나 nitrogen/HFC-125 혼합물계에 대한 계산 결과는 다른 혼합물에 비해 오차가 큰 편이였다. 본 연구에서 구한 고압 HFCs가스계 소화제와 질소간의 상호 용해도 data는 실제 소화시스템을 설계하는 프로그램을 제작하는데 있어서 중요한 자료가 될 것으로 사료된다.

Nomenclature

$a(T)$: temperature-dependent EOS constant
b	: EOS constant
P, P_c	: pressure, critical pressure(MPa)
R	: gas constant, $8.3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
T, T_c, T_r	: absolute temperature, critical temperature, reduced temperature (K)

Greek

τ_{12}, τ_{21}	: NRTL parameters, dimensionless
$\alpha(T)$: temperature-dependent EOS parameter
ω	: acentric factor

Subscripts

c	: critical property
cal	: calculated
exp	: experimental
i, j	: ith, jth component of the mixture

참고문헌

1. Lim, J. S., Park, J. Y., Lee, B. G., Lee, Y. W. and Kim, J. D., *J. Chem. Eng. Data*, 45, 734(2000).
2. Lim, J. S., Park, J. Y., Lee, B. G., Lee, Y. W. and Kim, J. *Chem. Eng. Data*, 45, 760(2000).
3. Huber, M., Gallagher, J., McLinden, M. O. and Morrison, G., *Thermodynamic Properties of Refrigerants and Refrigerant Mixtures Database, REFPROP V6.01(NIST, 1996)*.
4. Peng, D. Y. and Robinson, D. B., "A New Two-Constant Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59-64(1976).
5. Wong, D. S. H. and Sandler, S. I., "A Theoretically Correct Mixing Rule Cubic Equatio of State", *AICHE J.*, 38, 671-680(1992).
6. Kuester, J. L. and Mize, J. H., *Optimization Techniques with Fortran* McGraw-Hill: New York (1973).