

Halon 소화약제의 독성에 관한 고찰

李 炯 燮 / 인증업무실

1. Halon 소화약제

“Halon”이라 함은 할로겐화물(Halogenated hydrocarbon)의 준말로써, 메탄(CH₄), 에탄(C₂H₆) 등의 탄화수소의 수소(H) 일부 또는 전부를 염소(Cl), 브롬(Br), 불소(F), 요오드(I)등의 할로겐(Halogen) 원소로 치환된 화합물을 말하며 소화약제로 쓰이는 Halon의 물성치는 [표 1]과 같다.

Halon의 일반 성질은 분자량이 커지면 커질수록 융점, 비점은 상승하고, 밀도도 커지는 것이 보통이다. 소화약제로 사용되는 것은 증발성 액체가 많으며, 큰 분자량을 갖지 않는다. 화학적으로 C-F 결합은 아주 강력하여 안정성이 높고, 저독성이며, Br, I의 결합체보다 소화효과도 좋아 불소치환체가 소화약제로 가장 많이 사용되고 있다.

[표 1] Halon 소화약제의 물성치

區 分	단 位	104	1011	2402	1301	1211
化 學 式		CCl ₄	CH ₂ BrCl	C ₂ F ₄ Br ₂	CF ₃ Br	CF ₂ ClBr
分 子 量		153.84	129.40	259.85	148.91	165.4
沸 点	(1atm) °C	76.75	4.5	47.26	-57.75	-4
凝 固 点	°C	-22.75	-93.6	-110.5	-168.	-160.5
臨 界 温 度	°C	283.1	191.9	214.5	67.	153.8
臨 界 壓 力	(atm)	45.6	-	34.4	39.1	38.7
臨 界 密 度	(g/cc)	0.558	0.610	0.790	0.745	0.713
液 密 度	(25°C) (g/cc)	0.589	1.732	2.163	1.538	1.83
가 스 密 度	(1atm, 沸点) g/l				8.71	6.9
	(1atm, 25°C) g/l				6.09	
가 스 比 容 積	(1atm, 沸点) l/kg				115.	
	(1atm, 25°C) l/kg				164.	
蒸 發 潛 熱	(沸点) cal/g				28.4	32.0
	(25°C) cal/g				19.06	
粘 度	液 -(25°C) (centipoise)		0.32		0.16	0.34
	가스-(1atm) (centipoise)				0.016	0.013
熱 安 定 性 上 限	°C				550	500
가 스 壓 力	kg/cm ²				14.5	2.5

Halon 소화약제에 대하여 요약하여 보면, Halon 104 (CCl₄)는 가장 먼저 사용된 소화약제로서, 공기보다 수배(5배 이상) 무겁기 때문에 화염의 주위에 공기의 공급을 차단하여, 소화효과를 지닌다. 그러나 Halon 104 자체가 독성을 가지고 있으며, 열분해될 때 독성이 강한 포스겐(COCl₂)를 발생하여 현재는 사용을 금지하고 있다.

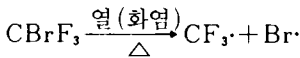
Halon 1011(CH₂BrCl)는 소화효과가 CCl₄보다(1:1.2) 좋아 2차세계대전 중에 영국의 항공기 화재용으로 사용되었다. 그러나 화학적으로 안정성이 낮고, 분해성이 강해 빛과 수분에 약하여 저장에 어려움이 현재 사용이 중지되었다.

Halon 2402(C₂Br₂F₄) 불소가 포함된 소화약제로서 유일한 에탄(C₂H₆) 유도체이며, 독성이 비교적 적은 편이며, 분해성이 적고, 화학적 안정성이 있는 액체로서, 현재 옥외탱크 저장소 등 옥외의 유류화재에 사용되고 있다.

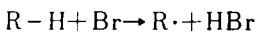
Halon 1211(CBrClF₂)는 Halon 소화약제중 안정성이 가장 높고 독성이 적은 편이며, 소화효과도 좋은 것으로 나타났으며, A급, B급, C급 화재에 작용한다. 취소를 포함한 연소화 불소화합물은 통상 프롬(fluoro)이라 칭하여 냉매로도 사용되고 있다.

Halon 1301(CBrF₃)는 상온에서 기체이지만 액화가스로 하여 고압가스용기에 충전하여 사용되며 소화기구는 부촉매인 화학소화 효과에 의해서 연속적인 연소반응이 차단되거나, 방해 또는 억제되며, 부촉매 효과를 나타내는 화학반응기구를 다음과 같이 표현할 수 있다.

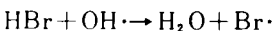
첫째, Br가 소화효과를 나타내는 경우는 열에 의해서 Br의 자유반응기(free radical) Br·로 유리된다.



위 반응에서 발생된 활성화된 Br·은 가연물질(R-H)과 반응하여 HBr가 된다.



위 반응에서 발생된 HBr는 활성화된 수산화기(OH·)와 반응하여 수증기를 생성한 후 Br·가 된다.



활성화된 Br의 자유반응기 Br·는 가연물질의 활성화된 H·, OH· 및 산소와 반응하여 H₂O와 HBr를 생성한다.

둘째, Br 및 F가 소화효과를 나타내는 경우는 열에 의하여 열분해되어 가연물질의 활성화된 H·, OH· 및 O₂와 반응하여 H₂O, HBr, HF, Br₂와 미량의 COBr, COF₂를 발생하며, 연소의 연쇄반응을 방해 또는 억제한다.

각 소화약제의 소화성능을 비교를 실험한 결과 [표 2]와 같다.

[표 2] 약제별 소화성능 비교(NFPA 실험에 의한)

약 제 명	화 학 식	소화능력
Halon 1301	CBrF ₃	100
Halon 1202	CBr ₂ F ₂	67
Halon 1211	CBrClF ₂	46
Halon 1011	CH ₂ ClBr	45
Halon 104	CCl ₄	34
이산화탄소	CO ₂	33

2. Halon 소화약제의 독성

가. 소화약제 자체의 독성

Halon 소화약제의 독성을 동물과 인간에 대하여 여러 방면으로 연구한 결과 이에 대한 안전한 사용방법이 도출되었다.

1950년대 미국 육군화학센터(ACC: Army Chemical Center)는 흰쥐를 이용한 15분간 노출시 치사농도(ALC: Approximate Lethal Concentration)를 측정한 결과 [표 3]과 같이 Halon 1301, Halon 1211 및 Halon 2402의 ALC는 83

[표 3] 독성의 비교(ALC: 쥐의 반수가 15분에서 사망하는 허용농도 (단위: ppm))

종별	항목	화 학 식	순 성 분	800 ℃ 분해가스
	이산화탄소	CO ₂	656,000	690,000
하 론	1301	CBrF ₃	834,000	14,000
하 론	1211	CBrClF ₂	326,000	8,000
하 론	1011	CH ₂ BrCl	64,000	4,200
하 론	2402	C ₂ Br ₂ F ₄	132,000	1,700
사염화탄소		CCl ₄	29,000	300

V%, 32V% 및 13V% 등으로 나타났으며, 1960년 대에는 Du Pont은 농도에 따른 인체에 미치는 영향을 시험한 결과 [표 4], [표 5]와 같이 나타나, NFPA는 Halon 1301의 소화설비 설계할 때 허용 농도는 10V% 이하, Halon 1211는 4~5V% 이하, Halon 2402는 옥외저장소 등 옥외에서만 사용토록 권고하였다. 1970년대 이후에는 임신한 흰쥐를 이용하여 유전인자(DNA) 변경(Ames Test) 의한

[표 4] Halon 농도의 인체에 미치는 영향

Halon 1301	Halon 1211	폭로 시간	영 향
7V%이하	2~3V%	3분	가벼운 지각 이상, 현기증
7~9V%	3~4V%	3분	불쾌한 현기증, 맥박수 증가, 심전도는 변화없음
10V%	-	1분	가벼운 현기증과 지각 이상, 심전도는 연이어 혈압이 내려간다. 연이어 계속 폭로에 견딜 수 있음을 느낀다. 변화없음.
12~15V%	5V%	1분	심한 현기증과 지각 이상, 심전도 파고가 낮아진다. 1분이상은 폭로에 견딜수 없다. 폭로 중지 후 1~5분 동안에 회복된다.

[표 5] Halon 농도별 인체의 마비를 일으키는 시간(분)

농도 (P.P.M)	Halon 1301	Halon 1211
122,000	-	8
200,000	-	3
320,000	15	1
500,000	11	
610,000	5	
700,000	2	

돌연변이현상 및 기형현상을 연구하고 있다. Halon 1301의 경우, 40V%까 지는 돌연변이 현상이 나타나지 않았으며, 5V%에서는 기형 흰쥐가 태어나지 않았다.

나. 열분해 생성물의 독성

Halon 1301 및 Halon 1211 자체가 저독성 일지라도 화염에 노출 또는 500°C 이상의 열에 노출되면, 열분해하여, Halon 1301은 HF, HBr, Br₂ 및

미량의 COF₂, COBr 등이 발생하고, Halon 1211는 HCl, HF, HBr, Cl₂, Br₂ 및 미량의 COF₂, COCl₂, COBr₂ 등이 발생한다. 이들 생성물은 [표 6]과 같이 독성이 강한 물질임을 알 수 있으며, 열분해 전후의 ALC가 [표 3]과 같이 현격한 차이를 보임을 알 수 있다. Halon 1301를 사용하여 체적이 238m²인 실에서 23m²의 화재표면을 갖는 가솔린 소화시험에서 0.5초 동안에 생성되는 HF의

[표 6] Halon 열분해 생성물의 독성

화합 물	ALC (15분노출) (ppm)	위험농도 (ppm)
HBr	4750	-
HCl	4750	1000~2000
HF	2500	50~250
Br ₂	550	50
Cl ₂	350	50
F ₂	375	
COBr ₂	100~150	
COCl ₂	100~150	
COF ₂	1500	

농도는 12ppm, 10초 동안에 생성되는 농도는 250ppm으로 측정되었다.

Halon 1211를 사용하여 체적이 71m³인 실에서 2.3m²의 화재표면을 갖는 가솔린 소화시험에서 1초 동안에 생성되는 HF의 농도는 0.5ppm, HCl+HBr₂의 농도는 2ppm, HCl+HBr의 농도는 50ppm으로 측정되었다. 위의 시험결과로서, 방사후 10초내에 위험농도에 다다름을 알 수 있으며, 소화를 빠르게 하면 할수록 인체에 해를 덜 주는 것으로 나타났다.

3. 불소화합물의 사용규제

1987년 캐나다 몬트리올에서 개최된 UN 환경기구 불소를 포함한 화합물(CFC: Chloro-fluorocarbon)이 오존층^(*)을 파괴하여 상층 대기권의 오존(O₃)이 감소하고 있어 대기권 변화로 인한 기후의 변화, 자외선 흡수량 감소로 인한 피부의 노출시 피부

* (주) : 오존층(Ozone layer) : 대기중에 오존량이 비교적 많은 영역으로 두께가 약 20km 이고, 최대 밀도는 25km 정도이다. 오존전량은 0°C, 1atm에서 약 2mm의 두께에 상당하며, 태양광의 자외선과 지표로부터의 적외선을 흡수하여 그 부분의 대기온도를 높게 유지케 한다.

암발생 등이 늘고 있어, 1993년까지 1986년을 기준으로 하여 불소화합물의 사용을 50% 줄이기로 결정하였다. Halon 1301은 Halon 1211에 비하여 10:3의 비율로 오존 파괴율(ODP : Ozone depleting potential)이 높은 것으로 밝혀져, 미국 NFPA, 영국 FRS 등 선진국의 화재연구기관에서는 Halon 1301의 소비량 증가를 억제하고, 이에 대체시킬 수 있는 소화약제 개발에 노력하고 있다. *

〈 참고문헌 〉

1. Fire Prevention 209. | 1988 May, page 34~36,

: How hazardous is Halon 1301?

2. NFPA Code 12A. : Halon 1301 Fire Extinguishing Systems.
3. NFPA Code 12B. : Halon 1211 Fire Extinguishing Systems.
4. 일본. 화재편람, 신판 II, page 986~992.
: 하로겐화물 소화약제.
5. Fire Protection Handbook. 16th Edition.
: Halogenated Agents and Systems.

● 미니정보

연소가스의 독성

화재로 인한 사망의 원인에 관한 통계는 정확하게 나와 있는 것이 없지만 뜨거운 가스나, 공기를 호흡하여 치명상을 입는 경우가 기타 원인에 의하여 치명상을 입는 경우보다 더 많다는 것은 일반적인 이야기이다. 대규모의 인명피해를 낸 화재를 검토해 보면 어느 경우에도 인명 피해 원인이 주로 가열된 독성가스 혹은 산소가 부족한 공기를 들이마시게 되는데 있다. 주요 독성가스의 발생원, 작용 등은 다음표와 같다.

〈 독성가스의 발생원 및 작용 〉

독 성 성 분	발 생 원	작 용	10분 노출에서의 치사농도추정 (ppm)
CO	모든 연소성 물질	질식독에 의한 즉사	> 1,000
HCN	요소, 멜라민, 아니린, 이소시아네이트 등의 질소함유물, PAN, 폴리우레탄	질식독에 의한 즉사	350
NO ₂	셀룰로오즈, 니트레이트, 무기질소염이 포함된 화합물	호흡계에의 자극, 미립농도에 따라 사망, 또는 후유증	> 200
HCl	PVC 등의 염소함유 플라스틱	호흡계에의 자극	> 500
NH ₃	질소함유물, 나무, 실크, 아크릴, 페놀수지, 멜라민 수지	눈, 코에의 자극	> 1,000
기타 할로젠산 가스 (HF, HBr)	불소수지, 필름, 취소함유방염화재료	호흡에의 자극	HF~400 HBr>500
SO ₂ , H ₂ S	S 함유물, 모, 고무, 실리콘, 실란		> 500(SO ₂)
아크롤레인 (CH ₂ =CHCHO)	석유제품, 유지, 면, 물, 종이	호흡계에의 강한 자극	10~30
포스젠 (COCl ₂)	PVC, 염소가 첨가된 용제	호흡계에의 강한 자극	