

할로젠系 消火藥劑

最近 들어 할로젠系 化合物이 消火藥劑로서 상당히 重要한 位置를 차지하게 되었다. 할로젠 化合物이 冷媒로서 뿐만 아니라 消火劑로서 脚光을 받게 된 것은 이의 特性이 다른 消火劑에 비하여 滿足할만한 여러 가지 條件들을 갖고 있음이 지금까지 試驗 研究된 많은 結果에서 立證되었기 때문이다.

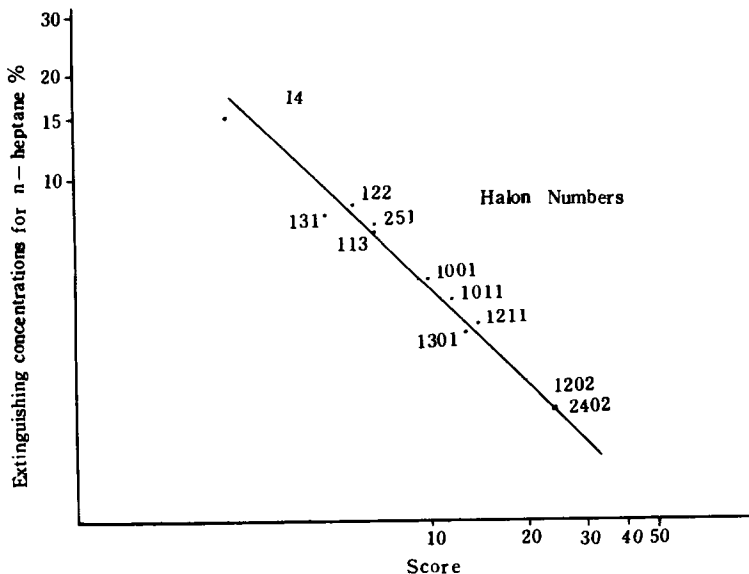
防火情報 第19號에서 밝힌 바와 같이 우리 나라에서도 昨年에 “할론 1301” 消火藥劑가 開發되어 國內業體인 安田化學에서 今年 5月中 生産 稼動에 들어갈 豫定이라고 한다. 이러한 狀況으로 볼 때 앞으로 國內 建築物에도 할론 消火設備의 設置需要가 增加될 것이 豫見되며, 따라서 安全點檢時 이 設備을 點檢할 機會도 많아질 것 같다.

다음은 우리나라 消防法에 정해져있는 「할론 1301, 1211 및 2402 消火設備」의 藥劑를 中心으로 할로젠系 消火藥劑의 特性和 泡消火藥劑에 대한 添加劑로서의 弗素界面活性劑의 役割에 대해서 그 概要를 紹介한 것이다.

1. 할론系 消火藥劑

一名 “蒸發性液體”로도 우리에게 익숙해져 있는 “할론”은 一般적으로 炭化水素의 할로젠 置換體를 말하지만 消火藥劑에 있어서는 分子式中の 炭素, 弗素, 塩素, 臭素 및 沃素 原子數를 이 順序로 늘어 놓은 數置, 所謂 “할론넘버”로써 그 物質名을 부르고 있다. 예컨대 CF_3Br 은 “할론 1301”이 된다.

할론類는 많은 적든 消火能力이 있는 것으로 알려져 있다. 分子構造와 消火力의 關係에 대해서는 많은 研究結果가 있는데 예를 들어 <그림 1>에 나타난 것과 같은 關係가 나와 있다.



<그림 1> Extinguishing concentrations of various Halons for n-heptane flames against Halon score.

이 그림의 縱軸에는 代表的 燃料로서 n-Heptane 을 使用하여 이의 燃燒時의 炎을 消火하는 데 必要한 周圍의 各種 할론 蒸氣의 濃度(容量%)를 취하고, 橫軸은 할론의 分子構造에 의한 消火能力의 크기를 나타내는 點數를 表示하고 있다. 이 點數는 分子中の 各 할로젠 原子 1個 當 弗素 1點, 塩素 2點, 臭素 10點(沃素 16點)의 比率로 붙인 點數의 合計로 되어 있다. 兩軸 다 對數눈금을 採用함으로써 各種 할론의 消火力을 거의 直線關係로 나타낼 수 있다. 이처럼 消火力의 強度는 할로젠의 種類別로 $F < Cl < Br < I$ 의 順으로 되지만 沃素化合物은 毒性이 지나치게 강한데다가 高價이기 때문에 實用的이 못된다. 消火劑로서의 要件은 두 가지, 즉 消火力이 강한 것과 毒性이 적은 것으로 말할 수 있다.

歴史的으로 가장 오래 實用되었던 할론은 四塩化炭素(CCl_4 , 할론 104)인데 消火器用 藥劑로서 널리 쓰여졌지만 毒性으로 인한 死亡事故가 계속 發生, 各國에서 使用이 禁止되기에 이르렀다. 그 後 一部 國家에서 Methylbromide (CH_3Br , 할론 1001)가 使用되었는데 이는 臭素化合物인 까닭에 四塩化炭素보다 消火力은 뛰어나지만 毒性은 더 강한 것이 흠이었다. 또 第2次大戰中 獨逸에서 Chlorobromomethane (CH_2ClBr , 할론 1011)이 軍用 消火劑로서 使用되기 始作했으나 이의 毒性도 역시 前 2者보다 약간 덜한 程度였다. 戰後에 이르러서는 弗素化學에 關한 研究가 活潑히 進行되어 많은 進展을 보았는데 그 結果 弗素와 炭素間에는 강한 結合력이 있어 安定된 化合物을 만든다는 事實이 밝혀졌고 이러한 特性을 利用하여 炭素에 適當한 比率의 弗素 및 其他 할로젠 元素를 結合시켜 毒性도 적고 강한 消火力을 갖는 할론類 消火劑를 開發, 이것이 오늘날의 할론系 消火藥劑의 根幹을 이루게 되었다.

現在 世界에서 가장 널리 使用되고 있는 할론系 消火藥劑는 Bromotrifluoromethane (할론 1301)과 Bromochlorodifluoromethane (할론 1211)이고 그 다음이 Dibromotetrafluoroethane (할론 2402)이다. 이들의 主要한 性質은 <表 1>과 같다.

(表 1) Characteristics of important halogenated agents.

	Agent		
	Bromotrifluoro-methane	Bromochloro-difluoromethane	Dibromo-tetrafluoroethane
Chemical formula	CF_3Br	CF_2ClBr	$C_2F_4Br_2$
Halon no.	1301	1211	2402
Type of agent	Liquid gas	Liquid gas	Liquid
Boiling point ($^{\circ}C$, 1atm)	- 58.0	-4.0	47
Density (kg/l , 液)	1.54	1.82	2.16
Approximate extinguishing concentration (vol %)	6	5	3.5
소화능력 (CO_2 를 1로 할 때)	3	1.4	1.7
Lethal concentration (ppm) vapor	832,000	324,000	125,000
Fire decomp. vapor	14,000	7,650	1,600

할론類에 의한 消火는 그 蒸氣의 熱分解에 의해서 生成되는 活性化한 할로젠 原子가 炎燃燒의 連鎖反應의 한 부분을 맡고 있는 活性物質과 反應하여 이를 安定化함으로써 燃燒의 繼續을 阻止하는 것이 重要的 機構로 되어 있다. 어쨌든 각 할론 가스에 固有한 消火濃度가 있어 燃燒零圍氣中の 할론의 濃度가 이 濃度 以上으로 되면 燃燒가 繼續되지 않고 순간적으로 消火된다. 역시 이 濃度는 燃料의 種類에 따라서 多少 變한다.

할론 가스는 炎燃燒의 消火速度는 빠르지만 固體의 表面燃燒, 즉 “잉겔불(熾)” 狀態의 燃燒를 消火하는 데에는 이들 固體의 種類, 形狀, 集積狀況에 의해서 상당히 높은 濃度의 가스 중 에 長時間 靜置해 두지 않으면 完全히 消火할 수 없으므로 注意해야 한다.

그런데 할론 1301 과 할론 1211은 <表 1>에서 볼 수 있듯이 消火力 및 毒性 모두 1301 쪽이 좀 낮지만 큰 差異는 없다. 우리 나라나 日本에서는 주로 할론 1301 이 使用되고 있다. 需要分野는 從來 炭酸가스가 使用되던 分野, 즉 變電室 其他 電氣機器室, 컴퓨우터室, 美術館 등 消火에 의한 汚染을 피해야 하는 室內의 消火가 主體이다. 炭酸가스는 사람이 窒息 死할 危險성이 큰 데 비해 이들 할론 가스는 毒性이 매우 적어 需要量이 점점 늘고 있다.

日本의 경우 할론 1301의 生産에 대해서 明確한 統計는 없지만 年間 需要는 이미 800 톤 以上에 달하고 있는 것으로 알려져 있다.

할론 2402는 前 兩者에 비하면 좀 毒性은 있지만 常溫에서 液體이므로 取扱이 쉽고 또 蒸氣의 比重이 커서 室外에서도 돌려 쌓여진 담이 있으면 放出後 밑으로 가라앉아 담 밖으로 새어 나가기 어려운 등의 利點을 利用하여 日本에서는 石油類의 Floating Roof 탱크의 消火設備 用등 플랜트 關係를 主로한 特殊分野에 쓰여지고 있다.

2. 泡消火劑의 添加劑로서의 弗素系 界面活性劑

할로젠 含有化合物의 消火藥劑用途로서 備을 수 없는 것에 “Perfluoro 基”를 갖는 界面活性劑가 있다.

石油類를 비롯한 液體危險物火災의 消火方法으로서 가장 重要的 方法이 泡에 의한 消火다. 이 消火方法은 燃燒中の 液面 위를 泡로 덮어 液面을 冷却함과 동시에 空氣를 遮斷하여 窒息 消火하는 것이다. 이 泡을 發生시키는 데에는 泡原液이라고 하는 消火劑 藥을 所定量의 물에 調合한 후 이를 發泡器를 통하여 空氣와 混合, 泡로 만드는 方法이 一般的으로 취해지고 있다.

泡消火의 觀點에서 液體危險物을 分類하면 石油類와 水溶性 可燃液體의 두 가지로 大別되고 또한 그 火災의 樣態에 따라서 “탱크 火災”와 “流出液 火災”로 나눌 수 있다. (表2 參照)

<表 2> Foam agents containing fluorinated surfactants and its main applications .

Main applications		Foam agents	
Petroleum	Tank fire	Fluoroprotein foam agents	
	Spill fire	Aqueous film forming foam agents (AFFF)	
Water soluble or “polar solvents” fire	Polar solvent type foam agents	Modified protein foam	
		Modified AFFF	

石油類 탱크 消火에 가장 一般的으로 使用되는 泡藥劑는 蛋白泡 原液으로서 이는 加水分解 蛋白質의 濃厚溶液으로 되어 있다. 蛋白泡가 消火에 本格的으로 使用된 것은 第2次大戰中 美軍에서였지만 이 泡는 油類나 熱에 쇠도 容易하게 消泡되지 않는 강한 泡를 生成한다는 점 에서 요즈음에도 탱크 火災와 같은 까다로운 條件下의 油類火災의 消火劑로서 빼놓을 수 없는 特徵을 갖고 있다.

그런데 從來 石油 탱크의 消火裝置로서는 탱크 壁 頂部 附近에 發泡器와 泡放出口를 設置, 泡를 탱크內 油面보다 높은 곳에서 放出하여 泡를 油面 위에 展開하는 方法이 취해져 왔다. 그 반면 歐美에서는 油面보다 높은 位置에서의 放出方式은 火災나 地震 등에 의해서 탱크 上部가 破損되면 消火裝置도 損傷할 危險이 크게 된다는 點 때문에 탱크 底部의 油面 밑으로 부터 泡를 밀어 넣어 油層中을 泡가 上昇하게 하여 油面에 닿하게 하는 方式, 所謂 “底部發泡方式”이 꽤 以前부터 檢討되어 왔다. 그러나 普通蛋白藥劑는 泡가 底部로 부터 油層中을 上昇하는 사이에 기름으로 汚染되어 消火性能이 顯著히 낮아진다는 問題點이 있었다. 여기서 이 問題點을 解決하는 것으로서 蛋白原液에다 撥油性이 강한 Perfluoro 系 界面活性劑를 添加한 泡藥劑 “弗化蛋白泡原液(Fluoro Protein)”이 開發되었다. 이 藥劑로 만든 泡는 기름에 汚染되어 消火性能이 底下되는 일이 없으므로 歐美에서 底部發泡方式이 普及됨에 따라 從來의 普通蛋白과 交替되고 있다.

다음으로 “流出液 火災”인데 특히 航空機나 自動車事故 등에 따른 油類火災時는 人命救助의 立場에서 어느 것을 設置하더라도 消火의 速度가 빠른 것이 要求된다. 이 緊急時의 速消火性 泡消火劑로서 美軍에 의하여 開發 採用된 것에 “水性膜泡 消火劑(Aqueous Film Forming Foam, AFFF)가 있는데 여기서도 Perfluoro 系의 界面活性劑가 主役을 맡고 있다. 이 消火藥劑가 水性膜泡 藥劑로 불려지는 緣由는 이 泡를 使用하면 油面上에 水性의 얇은 皮膜이 생기는 데 있다. 이 膜이 消火效果에 어느만큼 寄與하고 있는지에 대해서는 現在 論議中에 있지만 어쨌든 이 泡藥劑가 油類火災의 抑制에 이르는 速度가 대단히 빠른 것이 큰 特徵이다 (表3 參照). 泡의 強度나 油面上에서 熱을 받아 消泡되는 性質은 蛋白泡의 性能에 미치지 못한다고 말할 수 있는데 이 점은 탱크 火災의 경우와 달라 流出液 火災의 경우 이렇다할 缺點은 되지 않는다. 그러한 까닭에 美國에서는 軍用은 이미 100% 이 藥劑가 採用되고 있고 其他 空港을 包含한 消防關係에서 큰 需要가 되고 있다. 日本은 아직 價格이 높기 때문에 駐車場用을 除外하고는 普及도가 낮은 편이라고 한다.

끝으로 水溶性 可燃性液體(極性溶媒라고도 함)에 대한 泡消火劑에 대해서 論하면, 이 범주에 속하는 液體로서는 Methanol, Acetone 을 비롯해서 그 種類는 대단히 많다. 이들 液體는 물과 親和力이 강해서 普通 石油類에서 利用되고 있는 泡에 대해서는 消泡力이 강하다. 그래서 消泡力을 抑制하는 한 方便으로는 蛋白泡 原液中에 물과 接觸하면 金屬비누를 折出하는 物質을 添加한 類型의 것이 利用되어 왔다. 그런데 이 藥劑는 泡를 液面上에 展開했을 때에 泡表面에 折出된 金屬비누에 의해서 泡와 水溶性液體의 直接 接觸을 緩和하려는 것이었지만 그 性能은 實用上 滿足할만한 것이 못되었다. 最近 이 問題의 解決策으로서 두 가지 研究가 행해지고 있는데 그 한 가지는 蛋白泡 原液에 溶劑를 안받는 性質을 갖는 界面活性劑를 添加하는 方法으로서 여기서도 Perfluoro 系 界面 活性劑가 有效하게 쓰여지고 있다. 다른 한 가지 方法은 水性膜系의 泡原液에 泡와 原液間의 遮斷效果가 있는 水溶性 高分子物質을 添加하는 方法으로서

주로 美國에서 開發되고 있다. 이 경우 基材인 水性膜 藥劑에 Perfluoro 系 界面活性劑가 使用 되고 있는 것은 前述한 바와 같다.

〈表 3〉 Control and extinguishment times for large area fires

Fire size area (㎡)	Agents	Application rate (ℓ/min/㎡)	Fuel	Control time (sec)	Exting. time (sec)	Amount of agent	
						Control (ℓ/㎡)	Exting. (ℓ/㎡)
65	AFFF	14.7	Avgas	9	11	2.16	22.65
	Protein	14.7	Avgas	12	22	2.89	9.78
	AFFF	14.7	JP-5	6	9	1.43	1.91
	Protein	14.7	JP-5	9	14	2.16	3.38
130	Protein	7.21	JP-5	12	(1)	1.43	(1)
	AFFF	7.21	JP-5	8	(1)	0.98	(1)
	AFFF	7.21	JP-5	9	15	1.10	1.79
	Protein	7.21	JP-5	10	15	1.18	1.79
	Protein	7.21	Avgas	22	46	2.64	5.50
	AFFF	7.21	Avgas	14	20	1.67	2.40
409	AFFF	2.32	JP-5	18	29	0.69	1.06
	Protein	2.32	JP-5	25	55	0.98	2.12
	AFFF	2.32	Avgas	19	37	1.10	1.43
	Protein	2.32	Avgas	57	90	1.18	3.46
	AFFF	1.75 (2)	JP-5	44	65	2.65	1.79
	AFFF	1.67 (3)	Avgas	38	65	1.67	1.79
836	AFFF	1.14	JP-5	37	75	0.69	1.43
	Protein	1.14	JP-5	42	90	0.81	1.75
	AFFF	1.86 (2)	JP-5	48	91	0.65	1.26

Notes : (1) Unorthodox technique for extinguishing did not produce comparable results.
 (2),(3) Different nozzle

※ 參考資料 : 有機合成化學, Vol 40, No 3 (일본), Fire Protection Handbook (미국)

