

할로겐化合物 消火藥劑에 對하여

朴 弘 圭

〈釜山支部 次長〉

1. 序 論

四鹽化炭素(CCl_4)는 일찍부터 消火能力이 있음이 發見되어 電氣火災 等の 消火劑로서 많이 쓰여 왔다. 四鹽化炭素는 一般의 液體이나 그 沸點이 比較的 낮고(沸點 $76.6^{\circ}C$) 氣化熱이 적으므로(물의 氣化熱이 $539cal/gr$ 인데 比하여 四鹽化炭素는 氣化熱이 $46cal/gr$ 임) 火災時 消火劑로 使用하면 쉽게 氣化하여 그 蒸氣가 空氣中의 酸素濃度를 떨어뜨림으로서 燃燒를 阻止시킨다. 그러나 四鹽化炭素의 消化 效果가 單純한 空氣(酸素)의 逐出에 依한 것만은 아닌 것으로 알려져 있다. 즉 四鹽化炭素의 構成 元素인 鹽素가 燃燒機構(Combustion Mechanism)에 參與함으로써 큰 消化 效果를 나타낸다고 한다.

鹽素 以外的 其他 할로겐 元素의 消火 效果에 關한 研究 結果에 依하던 特히 臭素(Br)의 消化 效果가 큰 것으로 밝혀져 있다. 歐美 諸國의 關係機關에서는 오래 前부터 四鹽化炭素와 類似한 “炭化水素의 할로겐化合物”의 消火能力에 至大한 關心을 가지고 이의 消火劑로서 使用 可能性을 研究 檢討하였다. 그 結果 美國의 Du Pont Company, 獨逸의 Minimax社에서 消火能力이 優秀한 할로겐化合物 消火劑를 市販하기에 이르렀다.

그러나 이들 할로겐化合物 消火劑가 어떠한 機

構(Mechanism)에 依하여 消火效果를 나타내는 것인지에 關하여는 遺憾스럽게도 아직까지 完全하게 理論的 解明이 되어 있지 않다. 다만 極히 經驗的인 試行錯誤 方法이 主體가 되어 할로겐化合物 消火藥劑가 開發된 것이다 하여도 過言이 아니다.

上記와 같은 배경을 가지고 있는 할로겐化合物 消火藥劑에 對하여는 特히 下記의 文獻에서 仔細한 說明을 볼 수 있다.

① Downing, C.R., & Eiseman, B.J., Jr., “Halogenated Extinguishing Agents,” Quarterly of the NFPA, Vol. 45, No. 2, Oct. 1951, pp. 110~131.

② Hansbery, H.L., et al, “Halogenated Extinguishing Agents,” Quarterly of NFPA, Vol. 48, No. 2, Oct. 1954, pp. 143~165.

2. 概 要

할로겐 化合物이라 함은 分子內에 할로겐族의 元素, 즉 弗素(F), 鹽素(Cl), 臭素(Br), 沃素(I)原子를 包含하고 있는 것을 말한다. 메탄(CH_4) 혹은 에탄($CH_3 \cdot CH_3$)과 같은 炭素水素 分子內의 水素原子(H)가 할로겐元素의 原子로 置換되면 그 生成物(할로겐化 炭化水素)의 物理的, 化學的 特性은 顯著하게 달라진다.

Methane(CH_4)은 가벼운 可燃性 가스이며, 四

弗化炭素(CF₄)는 가스이지만 化學적으로 不活性이며 毒性이 낮다. 四鹽化炭素는 揮發性液體로 非可燃性일 뿐 아니라 비록 그 毒性은 좀 높지만 消火劑로 널리 쓰이여 왔다. 一般的으로 化合物의 分子內에 弗素原子(F)가 包含되면 不活性 및 安定性이 增加되고 其他의 鹵素元素, 特別히 臭素(Br)의 原子가 包含되면 消火能力이 增加된다. 이러한 傾向에 맞추어 分子內에 弗素 및 臭素를 同時에 包含하는 鹵素化合物을 開發하게 되었고 毒性이 낮은 消火劑로서 다음 네 가지가 많이 쓰이고 있다. 即 1-臭化-3-弗化메탄(CBrF₃), 2-臭-1-鹽化-2-弗化메탄(CBrClF₂) 그리고 2-臭化-4-弗化메탄(CBrF₂·CBrF₂)가 그것이다.

消火劑로서의 鹵素化合物은 常溫에서 液體이지만 쉽게 氣化する(瞬間적으로 氣化할 程度는 아님) 蒸發性 液體 타입과 常溫·常壓下에서는 氣體이지만 壓縮하여 凝縮熱을 除去하여 쉽게 液化할 수 있는 液化가스 타입의 두 가지 類型이 있다. 前者의 例로는 四鹽化炭素, 1-臭化-1-鹽化메탄(CH₂BrCl; 할론 1011), 2-臭化-4-弗化메탄(CBrF₂·CBrF₂; 할론 2402)이 있고 後者の 例로는 1-臭化-1-鹽化-2-弗化메탄(CBrClF₂; 할론 1211)을 들 수 있다.

3. 歷 史

四鹽化炭素는 鹵素化合物로서는 처음으로 消火劑로 認定되어 지난 50年 以上 使用되어 왔다. 그러나 四鹽化炭素는 그 特性上 毒性이 있고 火災時에 使用하면 有毒性 蒸氣를 發生한다. 더구나 그보다 消火性能이 優秀한 鹵素化合物이 開發됨으로서 四鹽化炭素를 消火劑로 使用하는 것은 점점 줄어들고 있다.

第二次 世界大戰中 獨逸에서 1-臭化-1-鹽化메탄(CH₂BrCl; 할론 1011)이 蒸發性 液體의 消火劑로서 開發되었는데 이는 四鹽化炭素에 比하여 그 性能이 높고 毒性이 弱하다. 그러나 以後 開

發된 鹵素化合物 消火劑에 比하면 그 性能 및 毒性에 있어서 劣等하므로 1968年의 NFPA. No. 10, “消火器 設置에 關한 基準”에서는 四鹽化炭素와 1-臭化-1-鹽化메탄을 消火劑로 使用하는 것을 認定하지 않게 되었다.

第2次 世界大戰 以後 美國의 各 機關에서 鹵素化合物 消火劑에 關한 研究에 拍車를 加하였다. 그 結果에 依하면 鹵素化合物 分子內의 構成原子 가운데 臭素가 가장 強力한 消火效果를 나타내고 炭素原子 1個마다 적어도 2個의 弗素原子가 結合된 狀態의 것이 安定性, 即 낮은 腐蝕性, 水分에 接觸했을 때의 높은 抵抗性을 나타낸다고 한다.

NFPA에서는 1968年 鹵素化合物 消火設備에 關한 暫定的 基準에서 할론 1301을 채택하였고 ABC級 火災에 對해 使用하는 것을 認定하였다. 또한 1973년에는 할론 1211도 消火劑로 認定한 바 있다.

4. 할론 넘버(Halon Number)

鹵素化合物 炭化水素를 表記하는 方法의 하나로 Halon Number System이 있다. 이 表記方式을 說明하면 할론넘버의 第1位 數字는 分子內의 炭素原子數를, 第2位, 第3位, 第4位, 第5位의 數字는 弗素, 鹽素, 臭素, 沃素의 原子數를 各各 나타낸다. 다만 끝자리의 숫자가 0인 境遇에는 “0”을 表記하지 않는다. 그 例를 들면 [表 1]과 같다.

[表 1] 할론 넘버의 例

| 化 學 名 | 分 子 式 | 할론넘버 |
|------------------|--------------------------------------|-------|
| 1-臭化메탄 | CH ₃ Br | 1001 |
| 1-沃化메탄 | CH ₃ I | 10001 |
| 1-臭化-1-鹽化메탄 | CH ₂ ClBr | 1011 |
| 2-臭化-2-弗化메탄 | CBr ₂ F ₂ | 1202 |
| 1-臭化-1-鹽化-2-弗化메탄 | CBrClF ₂ | 1211 |
| 1-臭化-3-弗化메탄 | CBrF ₃ | 1301 |
| 四鹽化炭素 | CCl ₄ | 104 |
| 2-臭化-4-弗化메탄 | CBrF ₂ ·CBrF ₂ | 2402 |

[表 2] 代表的인 할로겐화 消火劑의 物理的 特性

| 品名 | 分子式 | 할론 넘버 | 타이프 | 沸點 (°C) | 氷點 (°C) | 液體 比重 | 臨界 溫度 | 蒸氣壓(기압) | | | 發熱 潛熱 cal/gr |
|------------------|--------------------------------------|----------|-----|------------|------------|----------|----------|---------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|
| | | | | | | | | 54.4°C 에서의 게이지 壓 | 임계온도 에서의 게이지 壓 | 蒸發 潛熱 cal/gr | |
| 四鹽化炭素 | CCl ₄ | 104 | 液體 | 76.6 | -22.2 | 1.60 | — | — | — | — | 46 |
| 1-臭化메탄 | CH ₃ Br | 1001 | 液體 | 4.4 | -97.7 | 1.73 | — | — | — | — | 62 |
| 1-臭化-1-鹽化메탄 | CH ₂ BrCl | 1011 | 液體 | 66.1 | -86.6 | 1.93 | — | — | — | — | — |
| 2-臭化-2-弗化메탄 | CBr ₂ F ₂ | 1202 | 液體 | 24.4 | -141.6 | 2.28 | 198.3 | 1.56 | 39.79 | — | 29 |
| 1-臭化-1-鹽化-2-弗化메탄 | CBrClF ₂ | 1211 | 液體 | -3.8 | -160.5 | 1.83 | 153.8 | 5.10 | 39.45 | — | 32 |
| 2-臭化-4-弗化메탄 | CBrF ₂ ·CBrF ₂ | 2402 | 液體 | 47.2 | -110.5 | 2.17 | — | 0.25 | — | — | 25 |
| 1-臭化-3-弗化메탄 | CBrF ₃ | 1301 | 液體 | -57.7 | -167.7 | 1.57 | 67.2 | 29.59 | 38.09 | — | 28 |

* 減溫하면 液體로 저장 可能

[表 3] 할론의 致死濃度(15分 露出時)

| 品名 | 分子式 | 할론 넘버 | 致死濃度(ppm) | |
|------------------|--------------------------------------|----------|-----------|---------|
| | | | 液體 蒸氣 | 分解 가스 |
| 1-臭化-3-弗化메탄 | CBrF ₃ | 1301 | 832,000 | 14,000 |
| 1-臭化-1-鹽化-2-弗化메탄 | CBrClF ₂ | 1211 | 324,000 | 7,600 |
| 炭酸가스 | CO ₂ | — | 658,000 | 658,000 |
| 2-臭化-2-弗化메탄 | CBr ₂ ·F ₂ | 1202 | 54,000 | 1,850 |
| 1-臭化-1-鹽化메탄 | CH ₂ BrCl | 1011 | 65,000 | 4,000 |
| 2-臭化-4-弗化메탄 | CBrF ₂ ·CBrF ₂ | 2402 | 126,000 | 1,600 |
| 四鹽化炭素 | CCl ₄ | 104 | 28,000 | 300 |
| 1-臭化메탄 | CH ₃ Br | 1001 | 5,900 | 9,600 |

5. 할로겐화물 消火劑의 諸 特性

(1) 化學的 組成

概要에서 略述한 바와 같이 簡單한 炭化水素, 即 메탄 혹은 에탄(CH₃·CH₃)의 水素原子 代身에 할로젠元素의 原子를 置換시켜 消火性能이 있는 할로겐화물이 形成되며 여기에 쓰이는 할로젠元素로는 弗素, 鹽素 및 臭素가 있다. 物論 沃素도 할로젠元素에 屬하기는 하나 값이 비싸고 消火能力에 있어서 臭素를 능가하지는 못하므로 쓰이지 아니한다. 그래서 할로겐화물 消火藥劑의 構成 元素는 炭素와 水素, 弗素, 鹽素 및 臭素中의 몇 가지가 된다.

이들 할로겐화물의 結合 方式은 共有結合으로

되어 있어서 물의 存在下에 이온化하거나 電氣 傳導性을 가지지 아니하므로 電氣火災에도 使用 可能하다.

(2) 物理的 特性

흔히 쓰이는 할로겐화물 消火劑는 揮發性이 강한 液體이거나 쉽게 液化할 수 있는 氣體 狀態이다. 蒸發潛熱이 대체로 적어 쉽게 氣化한다. 자세한 特性은 [表 2]에 나타나 있다.

(3) 毒 性

[表 3]에 美國의 U.S. Army Chemical Center에서 調査發表한 할론의 致死濃度を 收錄하였다.

할로겐화물 消火劑의 毒性을 說明함에 있어 할론 1301을 例로 들자, 分解되지 않은 할론

[表 4] 相對的 毒性 比較

| 品 名 | 相 對 的 毒 性 | | 相 對 的 消 火 能 力 | 消 化 能 力 을 勘 案 한 相 對 的 毒 性 | |
|----------------------|-----------|---------|---------------|---------------------------|----------|
| | 液 體 蒸 氣 | 分 解 蒸 氣 | | 液 體 蒸 氣 | 分 解 蒸 氣 |
| 1-臭化-3-弗化메탄(할론 1301) | 1 | 1 | 1 | 1×1=1 | 1×1=1 |
| 1-臭化-1-鹽化메탄(할론 1011) | 12 | 3.5 | 1/4 | 12×4=48 | 3.5×4=14 |
| 四鹽化炭素(할론 104) | 29 | 47 | 1/5 | 29×5=145 | 47×5=235 |

1301은 濃度 約 10%에서도 짧은 時間(約 20分 까지) 동안 露出되어도 사람에게 安全하다(의식을 잃거나 근육의 움직임에 큰 지장이 없음을 뜻함). 動物에 있어서는 約 30%의 濃度에서 마취 效果를 나타내고 사람에게 對해서는 約 7.5%의 濃度에서 비슷한 效果를 나타낸다고 한다.

Halon 1301의 分解는 約 480°C에서 일어나고 水分의 存在下에서 弗化水素(HF), 臭素(Br₂), 할로젠화카보닐(COF₂와 COBr₂)을 發生한다. 할론 1301의 分解物의 致死濃度는 2,500 내지 25,000ppm으로 報告되고 있는데 普通 U.S. Army Chemical Center의 報告에서는 14,000ppm이 많이 引用된다.

消火劑의 毒性을 따지는데 있어서는 그 消火 效果와 聯關지워 생각하지 않으면 안된다. 即 消火 效果가 크면 그만큼 藥劑의 量이 적게 所要되고 또한 分解物質도 적어지기 때문이다. [表 4]에 各 消火劑의 相對的 毒性價를 表示하였다.

(4) 腐 蝕 性

많은 할로젠化合物은 金屬에 對하여 심한 腐蝕性을 가진다. 그러나 弗素가 包含된 할로젠化合物은 他에 比해서 腐蝕性이 적음이 斷明되었다. 할론 1301은 常溫에서 거의 모든 金屬에 對하여 그 腐蝕性이 거의 無視할만하다.

6. 適 用

할로젠化合物 消火劑는 電氣가 通하지 않는 藥劑가 要求되거나 少量의 消火劑로 強力한 消火

效果가 要求될 境遇와 같이 特殊한 火災 혹은 裝置의 消火에 適合하다.

할로젠化合物 消火劑가 適當한 劑災類型은

- ① 可燃性 液體 및 固體의 表面 火災
- ② 可燃性 蒸氣와 空氣의 混合物 火災
- ③ 容器內에 들어 있는 A級 物質의 火災같은 움푹한 場所 혹은 쉽게 接近할 수 없는 火災 등 을 들 수 있다.

適用方法에 있어서는 어느 境遇에 있어서는 充分한 量의 藥劑를 一時에 使用하여야 하기도 하며 또 어떤 境遇에는 一定期間 동안 適當量의 藥劑를 계속 投入하여 再引火되지 않도록 하여야 하기도 한다.

또한 할론 消火藥劑를 써서 可燃性 液體의 作業탱크, 變壓機, 蒸氣의 通氣孔 等に 局所式 消火設備를 設置할 수도 있다.

할론 1301 같은 液化가스 消火劑는 그 分散이나 擴散이 迅速하나 放出裝置로부터 到達距離가 적은 것이 弱點이다. 反面에 할론 2402 같은 蒸發性 液體 消火劑는 棒狀의 液體줄기에 依하여 火災로부터 먼거리에 있는 放出裝置에서 投入할 수 있지만 分散·擴散이 신속하지 못하다. 할론 1211은 그 中間 程度의 것으로 放出距離 및 擴散面에서 장차 매우 有利한 消火劑로서의 可能性을 보여준다. 할론 1211은 低溫에서는 液體로 저장할 수 있고 약간의 溫度를 높여줌으로써 쉽게 氣體가 될 수 있기 때문이다.

7. 結 語

(1) 四鹽化炭素

四鹽化炭素는 小形消火器의 消火藥劑로서 오랫동안 使用되어 왔다. 四鹽化炭素는 電氣火災에 제일 먼저 쓰인 消火藥劑이나 이제는 使用이 점점 줄어들고 있으며 NFPA에서 認定하는 消火劑에서 除外되었다. 四鹽化炭素가 消火用으로 使用되고 市販되었으나 關係試驗所에서 能力認定試驗을 받은 例는 없다. 一般적으로 四鹽化炭素 消火劑의 商標를 붙인 것은 實際로는 四鹽化炭素 89%에 10%의 3-鹽化에틸렌 및 約 1%의 2-硫化炭素를 添加하여 그 氷點을 높이고 金屬에 對한 腐蝕性을 줄인 것이다.

(2) 1-臭化-1-鹽化메탄
(CH_2BrCl ; 할론 1011)

BCM, CMB, CB로 알려져 있고 第二次世界大戰時 獨逸에서 航空機用의 消火劑로 開發하였다. 常溫에서 液體이므로 펌프에 의한 加壓 혹은 蓄壓式으로 使用한다. 效果는 四鹽化炭素를 上廻하고 毒性은 약간 낮다. 1968年 NFPA가 認定하는 消火藥劑에서 除外되었다.

(3) 臭化메탄(CH_3Br ; 할론 1001)

英國에서 生産되는 航空機用 消火劑로 使用되었다. 臭化메탄은 그 蒸氣가 四鹽化炭素보다 毒性이 크고 分子內에 炭素가 남아 있어 高溫에서는 可燃性의 것이 된다.

(4) 2-臭化-2-弗化메탄
(CBr_2F_2 ; 할론 1202)

Freon 12B₂라고도 한다. 常溫에서 液體(沸點 24.4°C)이고 加壓 혹은 蓄壓式에 의하여 放出된다. 臭化메탄보다 效果가 좋고 消炎能力은 四

鹽化炭素의 2倍 程度이다. 毒性이 크고 價格이 비싸다.

(5) 1-臭化-3-弗化메탄
(CBrF_2 ; 할론 1301)

Freon FE 1301이라고도 한다. 美國에서 開發되었다. 效果가 좋고 毒性이 낮다. 液化가스 타이프로 別途의 放出用 氣가 必要없이 自體 壓力으로 放出된다(21°C에서 蒸氣壓이 199psig 임). 그러나 溫度가 떨어지면 壓力이 急降下하므로 窒素가스를 添加한다. 長點으로는 낮은 蒸氣壓 때문에 消火器를 CO_2 보다 가볍게 만들 수 있는 點이 있다. 값이 비싼 것이 흠이다.

(6) 1-臭化-1-鹽化-2-弗化에탄
(CBrClF_2 ; 할론 1211)

Freon 12B₁이라고도 한다. 效果가 좋으며 毒性은 적은 편에 屬한다. 常溫에서 氣이고 沸點이 할론 1301보다 높다. 放出時에는 一部는 噴霧狀으로 一部는 氣狀으로 放出된다. 使用時 迅速한 放出을 爲하여 窒素로 蓄壓한다. 消火效果는 할론 1301에 比하여 약간 뒤지나 放出時의 樣狀에 있어서 有利하다.

(7) 2-臭化-4-弗化에탄
($\text{CF}_2\text{Br}\cdot\text{CF}_2\text{Br}$; 할론 2402)

Freon 14BZ 혹은 Fluobrene이라고도 한다. 沸點 47.2°C의 無色 液體이고 25.6°C에서 比重 2.16이다. 放出되어 消化 效果가 크다. 毒性에 있어서는 人命에 被害가 없다고 한다(製造者의 主張임). <끝>