

할론대체 소화약제의 요건

김재덕, 이운용

(한국과학기술연구원 CFC대체기술센터)

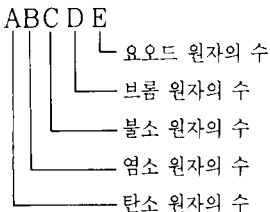
1. 할론소화제

가. 명명법

할론(Halon)이란 할로겐화 탄화수소(Halogenated Hydrocarbon)의 약칭으로 탄소 또는 탄화수소에 불소, 염소, 브롬, 요오드 등이 함께 포함되어 있는 물질을 통칭하는 말이다. 이 할론은 부르기 편하도록 각 물질을 숫자로 표시하고 있는데, 일정한 약속이 있다.

첫번째 숫자가 탄소 원자수, 두번째 숫자가 불소 원자수, 세번째 숫자가 염소 원자수, 네번째 숫자가 브롬원자수, 다섯번째 숫자가 요오드 원자수를 나타내며 마지막이 0으로 끝나는 것은 0을 생략한다.

Halon -

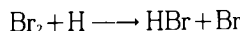
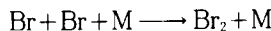
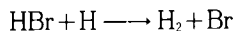
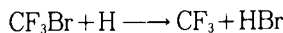


나. 소화 매커니즘

할론이 소화제로서 우수한 성능을 발휘하는 이유는 크게 물리적 효과와 화학적 효과로 나눌 수 있다. 물리적 효과로서는 기체 또는 액체 할론의 열흡수, 액체할론이

기화할 때와 할론이 분해할 때 주위에서 열을 빼앗는 냉각효과 그리고, 공기중 산소농도를 묽게해주는 희석효과 등이 있다.

할론의 화학적 효과에 의한 소화 매커니즘은 연소과정에서 연쇄 반응으로 발생하는 자유 radical이 할론과 접촉하여, 할론이 함유하고 있는 브롬과 반응이 이루어져 소멸되어 소화되는 것이다. 할론 소화제의 소화성능은 약 90% 정도가 화학적 소화성능에 의한 것이다. 소화시 할론 1301의 주요 화학반응 매커니즘은 다음과 같다.



다. 특징

할론은 불소가 함유되어 있어 높은 안전성과 낮은 독성을 띠며 브롬을 함유하고 있어 높은 소화성능을 갖고 있다. 할론소화제의 특성을 보면 다음과 같다.

- 청정소화제(잔사가 남지 않는다.)
- 비전도성 소화제(전기적 화재에도 사용 가능)
- 낮은 소화농도(5 vol% 이내에서 대부분 소화)
- 빠른 불꽃의 진화

- 침투성이 우수

- 낮은 독성

- 높은 안정성

라. 용도 및 수요

할론 1301은 증기압이 높고 인체에 미치는 독성이 특히 낮기 때문에 건물의 총괄소방시스템에 주로 사용되고 있으며 할론 1211과 할론 2401은 증기압이 상대적으로 낮아 휴대용 소형 소화기에 주로 이용되고 있다. 할론이 많이 사용되는 구체적인 용도는 <표1>에 표시하였다.

전세계에서 할론소화제를 생산하고 있는 국가 및 회사는 <표2>에 나타났듯이 선진국의 유명회사들로 제한되어 있으며, 한국에서도 자체 기술에 의해 할론 1301과 할론 1211을 개발하여 생산하고 있다.

이 회사들의 할론 생산량은 1986년 기준으로 할론 1211이 13,000톤/년, 할론 1301이 12,000톤/년, 할론 2402가 4,000톤/년으로 총 29,000톤/년이다. 특히, 할론은 1972년 이래 매년 평균 20% 이상으로 생산량이 증가하여 수요가 꾸준히 신장하고 있다. 이 중 미국, 캐나다 등 북미에서 약 1/3, 서유럽에서 약 1/3, 그리고 나머지 국가들이 약 1/3 정도 할론을 사용하였다. 그러나

〈표 1〉 할론소화제의 주요 사용처

통신기기실	입체 주차장
방송설비실	주차장
관제실	자동차 수리/정비
전산실/데이터 관리실	위험물 취급저장소
미술관/보관실	반도체 공장
도서관/서고	엔진 테스트실
발전기실	선박(기관실)
변전실(상업전력)	군 격납고
도장 부-스/도료실	원자력 발전소/폐기소
주유소	실험실, 시험실, 연구소
전기실/케이블실	창고
인쇄기실	항공기
탱크	원유생산 시설

〈표 2〉 주요 할론 생산회사

국가	생산 회사	1301	1211	2402
미국	E.I. du Pont de Nemours & Co.	0		
	Great Lakes Chem. Co.	0	0	
	ICI America		0	
일본	Daikin Industries Co.	0		0
	Asahi Glass Co. Ltd.	0		
	Japan Halon	0	0	
영국	Imperial Chemicals Industries	0	0	
	ISC Chemicals	0		
	Air Product	0		
프랑스	Atochem S.A.	0	0	
독일	Kall chemie	0	0	
	Hoechst	0	0	
	이탈리아	Montefluos SPA		
스페인	Atochem Espana	0	0	
호주	Pacific Chem.	0	0	
한국	Hanju Chemicals	0	0	
	Chemiewerk			0

〈표 3〉 한국에서의 할론 사용 현황(실사용량 기준)

품목	사용량(톤)						
	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992
할론 1211	42	81	68	36	110	245	84
할론 1301	281	307	341	286	414	681	722
계	323	388	409	322	524	926	806

할론이 실제 화재의 소화에 사용된 양은 약 10%도 되지않으며 대부분은 화재시를 대비하여 저장고나 소화기내에 저장되어 있다.

우리나라에서 할론의 수요 현황을 보면 (〈표3〉참조) 1992년에 할론 1211이 연간 84톤, 건물의

총괄소방시스템에 사용되는 할론 1301은 722톤 사용하였다.

2. 대체소화제의 요건

가. 소화성능

할론소화제의 소화성능을 측정하는 방법은 크게 두가지가 있다.

하나는 소화제나 소화시스템이 특정 화재를 진압할 수 있는지의 여부를 나타내는 절대적 소화성능과 다른 하나는 기준이 되는 소화제나 소화시스템에 비해 상대적인 소화효율을 측정하는 상대적 소화성능 등 두가지이다. 절대적 소화성능은 측정시 많은 비용과 시간이 소요되기 때문에 주로 개발의 마지막 단계에서만 이루어지며, 할론 대체소화제를 개발하기 위해서도 주로 상대적 소화성능이 사용되고 있다.

상대적 소화성능의 실험실적 측정법도 두가지 방법이 있는데 하나는 공기와 연료가 섞여있는 가연성 혼합물을 불연성 혼합물로 만드는데 필요한 소화제의 양을 측정하는 불활성화법(Inerting Test)이고, 또 다른 하나는 불꽃에 소화제가 확산되어 불을 끄는데 필요한 소화제의 농도를 측정하는 불꽃소화법(Flame Extinguishment Test)이다. 이중 불활성화법에 의해 얻은 농도는 할론이 폭발 방지제로 사용될 때의 기준농도가 되며, NFPA 2001의 규정에 의하면 설계농도는 측정농도의 1.1배가 된다. 또한, 불꽃소화법에 의해 얻은 농도는 할론이 화재진압용으로 사용될 때의 기준농도이며 설계 농도는 측정치의 1.2배이다.

N-Heptane을 연료로 사용한 불꽃소화법으로 측정한 할론의 최소소화농도가 할론 1301이 3.5%, 할론 1211이 3.8%, 할론 2402가 2.1%이다. 이 농도값은 총괄소방시스템을 설계하는데 귀중한 자료로 이용된다.

나. ODP

우수한 소화제였던 할론이 사용 금지되는 이유가 오존층을 보호하기 위한 것이기 때문에 새로 개발되는 대체소화제도 필히 오존층을 전혀 파괴하지 않든가, 파괴정도가 미미하지 않으면 안된다. 따라서 어떤 물질의 오존파괴 능력을 상대적으로 나타내는 지표가 정의되었는데 이를 ODP(Ozone Depletion Potential, 오존파괴지수)라 한다. 이 ODP는 기준물질로 CFC11(CFC₁₁)의 ODP를 1로 정하고, 상대적으로 어떤 물질의 대기권에서의 수명, 물질의 단위질량당 염소나 브롬질량의 비, 활성염소와 브롬의 오존파괴 능력 등을 고려하여 그 물질의 ODP가 정해지는데 그 계산식은 다음과 같다.

ODP =

$\frac{\text{어떤 물질 1kg이 파괴하는 오존량}}{\text{CFC11 1kg이 파괴하는 오존량}}$

실제 오존층의 감소는 각 물질의 ODP와 방출량에 따라 결정된다. 할론 1301의 ODP는 14.1, 할론 1211은 2.4, 할론 2402는 6.6으로 CFC11에 비해 훨씬 높은 값을 갖고 있어, 더 많은 성층권의 오존을 파괴시킨다. 미국의 대기청정법(Clean Air Act)에서는 ODP가 0.2 이상인 물질은 추가 규제키로 명문화되어 있으며 미 공군에서는 대체소화제의 ODP기준을 0.05 이하로 정하고 있는 만큼 이 규정에 부합하는 물질을 선정하는 것이 바람직하다.

다. GWP

할론은 분자내 C-Cl, C-F, C-Br 결합에 의해 파장 8~13 μ m 부근의 적외선을 강력히 흡수하기 때문에 대기중에서 온실효과를 내

는 물질이며 이밖에도 이산화탄소, 수증기, 오존, 메탄, 이산화탄소, CCl₄ 등 50여 종 이상이 온실효과 물질로 알려져 있다.

일정 무게의 이산화탄소가 대기 중에 방출되어 지구온난화에 기여하는 정도를 1로 정하였을 때 같은 무게의 어떤 물질이 기여하는 정도를 GWP(Global Warming Potential, 지구온난화지수)로 나타내며, 때에 따라서는 CFC11을 기준으로한 HGWP(Halocarbon Global Warming Potential)도 사용된다. GWP와 HGWP는 다음식으로 정의된다.

GWP =

$\frac{\text{물질 1kg이 기여하는 온난화 정도}}{\text{CO}_2 \text{ 1kg이 기여하는 온난화 정도}}$

HGWP =

$\frac{\text{물질 1kg이 기여하는 온난화 정도}}{\text{CFC11 1kg이 기여하는 온난화 정도}}$

이 GWP는 물질의 대기중 수명과 밀접한 관계가 있어서 대기중 수명이 클수록 GWP는 증가한다. 아직 전세계적으로 온실효과 물질을 규제하는 규정이 제정되지는 않았지만 여러 환경단체로부터 규제압력을 받고 있는 만큼 가능한 GWP가 적은 할론대체소화제를 개발하는 것이 바람직하다.

라. 독성

할론소화제가 사용되기 직전까지 잔사가 없는 소화제로 이용되고 있던 CCl₄, CH₃Br, CHClBr이 할론소화제로 대체된 이유는 이 물질들이 독성이 크기 때문이다. 할론 1301은 지금 사용되고 있는 할론소화제중 가장 독성이 작은 물질로 15분간 노출시킬 경우의 치사농도가 83.2%이다. 이에 비해 할론 1211은 32.4%, 할

론 2402는 12.5%, CCl₄는 2.8%로 독성이 있다.

일반적으로 건물의 총괄소방시스템용 할론 1301의 대체소화제는 밀폐된 실내에서 사용해야하므로 독성이 낮아야 하며, 휴대용 소화제인 할론 1211의 대체소화제는 개방된 대기중에서 사용되므로 상대적으로 독성이 약간 높아도 무방하다. 질소와 같은 불활성기체는 단지 공기중 산소농도를 감소시키는 것에 의해서 독성을 띤다.

예를 들어, 공기에 질소를 50% 더 첨가하면 혼수상태에 빠지게 된다. 계속해서 산소농도가 6%로 감소하면 죽음에 이르게 된다(질소를 70% 첨가). 이에 반해 CCl₄ 등은 아주 낮은 농도에서도 간이나 콩팥 등을 손상시키며, 어떤 물질은 폐, 심장 및 중앙신경계 등에 나쁜 영향을 미친다.

일반적으로 물질의 독성을 테스트할 때 사용되는 용어는 다음과 같은 것이 주로 사용된다.

- LC₀ : 동물이 한마리도 사망하지 않는 최대 농도
- LC₅₀ : 동물의 반정도 사망하는 농도
- LC₁₀₀ : 모든 동물이 사망하는 최소농도
- ALC : Approximate Lethal Concentration 사망에 이르게 할 수 있는 최소농도
- NOAEL : No Obserbale Adverse Effect Level 농도를 증가시킬 때 아무런 악영향도 감지할 수 없는 최대농도
- LOAEL : Lowest Obserbale Adverse Effect Level 농도를 감소시킬 때 악영향

을 감지할 수 있는 최소농도

특히, 할론 대체소화제의 경우 NOAEL과 LOAEL이 주로 사용되어 대체소화제의 독성을 표시한다. 사람이 존재하는 총괄소방시스템의 경우 소화약제의 소화농도가 NOAEL보다 낮아야만 안전하게 소화에 사용할 수 있다. 참고로 Halon 1301의 소화농도는 3.5%로 NOAEL인 5%보다 낮아 그동안 총괄소방시스템의 소화약제로 사용되어 왔다.

마. 소화분해물

할론 소화제가 방출되어 불꽃에 접근하면 열분해되거나 다른 물질과 결합하여 HF, HCl, HBr, Cl₂, Br₂, F₂, COF₂, COCl₂, COBr₂ 등의 독성물질을 형성한다. 이 물질들이 생성되는 양은 불꽃의 크기, 임계소화농도에 도달하는 시간(분사시간) 및 소화제의 열분해 온도 등에 영향을 받는다.

이 분해물질은 인체에 매우 유해하므로 대체물질의 선택시 그 양이 적을수록 유리하다. 또한 산성인 이 분해물질들은 대개 수분이 존재하면 주위의 금속에 영향을 미치기도 한다.

바. 저장안정성 및 부식성

화학소화제는 대부분 장기간 금속 용기내에 저장되어 있는데 이 기간중 소화제가 불안정하여 분해할 경우 원하지 않는 물질이 생성되어 소화제의 성능이 낮아진다. 또 저장용기인 금속을 부식시킬 경우 일정기간 경과후 용기를 교체해야 하는 것은 물론, 소화기가 작동하지 않을 우려도 있다. 따라서 대체소화제는 안정하여 저장시 분해하지 않을 뿐만 아니라 금속

을 부식시키지 않아야 한다.

사. 상용성(Compatibility)

할론소화제는 PVC, 테프론, 나이론, 스티렌수지 등 대부분의 플라스틱과 네오펜, Buna-N, 천연고무 등 대부분의 탄성고무에 거의 영향을 미치지 않는다. 따라서, 이 물질을 직접 소화기 제조에 사용할 수 있을 뿐만 아니라 이 물질들이 사용된 전기제품과 기기 등에 할론소화제를 분사하여도 거의 손상을 입지 않는 장점도 있다.

아. 물성

할론 대체소화제의 중요한 물성으로 낮은 전기 전도도, 높은 비열, 적당한 증기압 및 잔사가 없을 것 등이다. 구체적으로 설명하면 소화제의 전기전도성이 낮아야만 전기가 가동되고 있는 경우에도 감전사고 및 기기손상의 위험

이 없이 소화제를 안전하게 분사할 수 있다. 소화제가 20°C 이하에서도 기체인 물질-주로 총괄소방시스템에 사용되는 물질-은 전기 전도도가 중요하지 않지만, 액체인 물질-주로 소형 소화기용 물질-은 전기 전도도가 10⁻¹¹ Ω⁻¹이하가 바람직하다.

또, 소화제는 화재 진압시 가능한 열을 많이 흡수하는 것이 바람직하므로 액체 및 기체의 비열이 높을수록 좋으며, 다른 분사추진제의 도움없이 적절히 방사될 수 있도록 적당한 증기압을 지녀야 한다.

이밖에도 대체소화제는 청정소화제로서 잔사가 없어야 하고 가격이 낮아야 한다. 주요 할론 대체물질로서 요구되는 특성은 다음 <표4>에 나타내었다. (●)

<표 4> 할론 대체물질로서의 요구 물성

요구 항목	요구치	최적치
- 소화 성능		
소화 농도(Cup Burner Method)	< 10%	<5%
- 오존파괴지수(ODP)	< 0.05	0
- 독성, TLV	> 3%	>5%
- 지구온난화지수(GWP)		nearly zero
- 저장안정성 및 부식성		
- 상용성(Compatibility)		
- 물성		
1. 끓는점	-60 ~60°C	-30 ~20°C
2. 증기압, 25°C	5 ~150 psia	30 ~40 psia
3. 액체밀도		
4. 열팽창률		
5. 질소의 용해도		
6. 비열, 25°C	>0.09 cal/g°C	>0.09 cal/g°C
7. 증발잠열	>25 cal/g	>30cal.g
8. 임계온도		
9. 삼중점		
10. 점도		
11. Two phase flow		
12. 전기 전도도		11 ⁻¹¹ Ω ⁻¹
- 전사		
- 가격	< \$10/lb	< \$5/lb