

가스계 소화약제



김 동 일
(위험관리정보센터 차장, 기술사)

1. 머리말

고정 소화설비는 소화제로서 주로 물을 사용하는 수계 소화설비와 주로 가스상의 약제를 사용하는 가스계 소화설비로 구분하고 있다.

가스계 소화설비는 물을 사용할 수 없거나 물에 의해서는 소화 효과가 적은 방호 대상물에 설치하는 것으로써 소방법에 규정된 이산화탄소 소화설비, 할론 소화설비, 분말 소화설비를 이른다.

여기에서 가스계 소화약제라 함은 이산화탄소 또는 할로겐화 탄화수소 등과 같이 기체(가스상) 소화약제이거나, 분말 약제

와 같이 약제의 수송에 기체의 물성을 이용하는 소화약제를 총칭한다.

본고에서는 가스계 소화약제의 소화원리와 이에 관련된 기술상의 문제들을 소개하고자 한다.

2. 가스계 소화약제

가. 이산화탄소 소화약제

이산화탄소 소화약제는 고압의 bombe(저장용기)에 액화탄산 상태로 충전되어 있으며, 노즐을 통하여 방사하면 액화탄산이 기화하여 가스 상태로 방출되는데, 이때 기화열에 의하여 그 일부는 드라이 아이스의 분말이 되어 가스와 함께 방출된다.

방출된 드라이 아이스는 불꽃에 닿으면 탄산가스가 되며, 함께 방출된 탄산가스와 합하여져서 화재를 질식 소화한다. 동시에 드라이아이스의 기화열에 의하여 주위를 냉각시킴으로써 냉각효과도 갖는다. 방출시의 온도가 영하 80°C 정도가 되므로 이동식의 이산화탄소 소화설비를 사용할 때에는 냉각에 의한 동상에 특히 조심하여야 한다.

할론의 사용 규제에 따라 이웃 일본의 경우에는 이산화탄소

소화설비의 보급이 확산되고 있다. 인명안전에 주의한다면 사용의 범위가 넓지만, 방출시 온도가 현저하게 내려가기 때문에 컴퓨터실에는 사용의 제한이 따른다.

나. 할론 소화약제

할로겐화 탄화수소는 당초 증발성 액체 소화약제라고 명명하였으나 지금은 할로겐화합물 소화약제로 바꿔 부르고 있다.

할론이 소화제로서 우수한 성능을 발휘하는 이유는 크게 물리적 효과와 화학적 효과로 나눈다.

물리적 효과로서는 기체 및 액상 할론의 열흡수, 액체 할론이 기화할 때와 할론이 분해할 때 주위에서 열을 뺏는 냉각효과에 의한 소화 매커니즘은 지금까지 여러 학설이 제기되었고 계속 새로운 학설이 발표되고 있을 정도로 정확히는 알려지지 않았지만 현재 정설로 알려지고 있는 매커니즘은 다음과 같다.

연소과정은 자유 Radical이 계속 이어지면서 발생하는 연쇄 반응으로 이루어지는데, 이 과정에 할론이 접촉하면 할론이 함유하고 있는 브롬이 고온에서 래디컬 형태로 분해되어 연소시

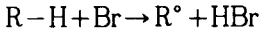
연쇄반응의 원인물질인 활성 자유 래디컬과 반응, 연쇄반응의 고리를 끊어준다.

소화시 할론 1301의 주된 화학반응 매커니즘은 다음과 같다.

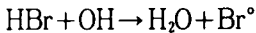
① Br이 소화효과를 나타내는 경우는 열에 의해서 Br의 자유 래디컬 Br°로 유리된다.



② 위 반응에서 발생된 활성화된 Br°은 가연물질(R-H)과 반응하여 HBr이 된다.



③ 위 반응에서 발생된 활성화된 수산화기(OH°)와 반응하여 수증기를 생성한 후 Br°이 된다.



④ 활성화된 Br의 자유 반응기 Br°은 가연물질의 활성화된 H°, OH° 및 산소와 반응하여 H₂O와 HBr을 생성한다.

위의 주된 소화효과 외에도, CH₃기의 보조 소화효과와 냉각·희석 등 물리적 효과가 있다.

다. 분말 소화약제

분말 소화약제의 대표적 소화효과로 연쇄반응의 억제라고 할 수 있으며, 그 개요는 다음과 같다.

연소의 연쇄반응에서 자유 래디컬은 연료와 공기중에 있는 산소와 서로 작용하여 전형적인 연쇄 형태로 불꽃의 반응이 계속되기 때문에 자유 래디컬의 공급이 중단되려면 어떤 활성물질에 흡착되거나 또는 상호작용으로 인하여 둔화되거나 포착되지 않는 한 자기 스스로 증식된다. 그런데 불꽃 속에 투입되는

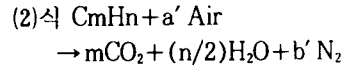
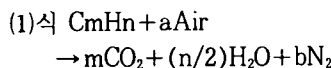
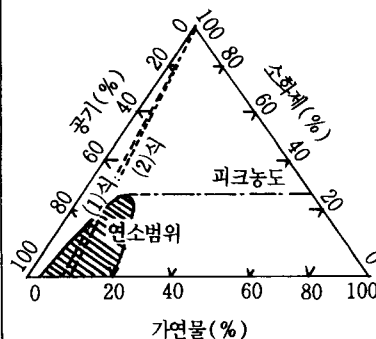
분말소화약제는 그 입자에 의해 자유 래디컬이 충분히 흡착되어 연쇄반응이 차단되므로 순간적으로 불꽃이 진압된다.

분말 소화약제의 소화 특성 가운데 Knock Down 효과는 이 때문으로서 약제 방사 후 10~20초 이내에 소화가 되어야만 하는 것이다.

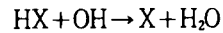
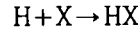
3. 할론의 소화효과

가스계 소화약제의 소화효과를 평가하는데는 일반적으로 폭발한계의 피크 농도를 이용한다. 그렇지만 폭발한계를 측정하는 데에는 기체상태로 공기, 가연물, 소화약제를 혼합하여야 하기 때문에 가연물의 증기압이 낮으면 혼합기가 생성되지 않는다. 온도를 올리면 상온의 값이 되지 않는다. 피크 농도는 통상 화학 양론비보다 높게 나타난다고 한다. 이는 가연물이 연소하여 이산화탄소와 물이 되는 반응을 두고 말하는 것 같다. 그러나 일산화탄소와 물이 되는 반응식의 양론비를 채용한다는 주장도 있다.

【그림】 피크농도의 최대치와 화학 양론비와의 관계



할론의 소화기구는 억제작용이라고 알려져 있다. 이는 다음의 식으로 나타낼 수 있는 반응으로서 HX가 불꽃 가운데의 H와 OH를 연쇄 반응적으로 소모하여 불꽃을 억제하여 가기 위한 것이라고 생각된다. 특히, 연쇄반응에서 어떤 점이 억제작용이라고 말할 수 있는 연유이다.

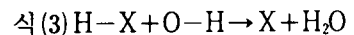
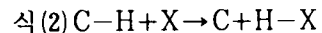
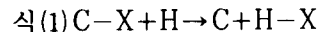


식 중의 X는 할로젠 원자로서 F, Cl, Br, I 등이 되는데 이들이 윗 식과 같이 반응할 때 결합 또는 해리 에너지가 다르기 때문에 Br과 I가 가장 좋고 Cl이 그 다음, F는 최저이다. F는 H와는 잘 결합하지만 발생된 HF는 F를 재생하기 어렵다. 이러한 주변의 사정은 C나 H와 할로젠 원자와의 결합 에너지를 계산하면 밝혀진다.

〈표〉 종합 에너지로 계산된

반응 에너지의 값(kcal/mol)

X	F	Cl	Br
식 (1)	40.5	36.2	33.3
식 (2)	60.2	25.4	0.0
식 (3)	-37.3	7.5	25.4

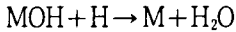
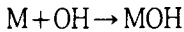


4. 소화분말의 소화기구

소화분말의 소화기구도 억제작용으로 알려져 있다. 옛날에는 불꽃의 열복사 차단이라든가 이산화탄소의 질식효과 등이라고 하였으나 최근 들어 억제작용이라고 하는데 의견이 모아지는 것 같다. 그렇지만 할론의 억제작용과는 상당히 다른 것이

다.

분말 소화약제의 소화기구를 간략하게 식으로 나타내면 다음과 같다.



여기에서 기호 M은 Na이나 K의 이온을 나타낸다. OH와 H를 연쇄반응적으로 소모하는 것은 할론과 같다. 그러나 H와 OH의 반응순서가 반대이다. 금속염을 베이스로 한 분말은 모두 그렇지만 탄화수소염 또는 염화물로 있고, 소화분말의 표면에 나란히 있는 이온이 이 역할을 맡고 있다. 이것은 후술하는 바와 같이 음이온의 종류를 가리지 않는 것에서도 알 수 있다.

그렇지만 소위 ABC 분말이라고 하는 인산수소암모늄의 경우는 이것과 다른 것으로서, 오히려 인산이온이 할로젠과 같은 방식으로 작용한다고 생각하는 쪽이 좋다는 주장이 있다. 그것은 소화시 불꽃이 박막이 될 때 할로젠화물과 같은데도 알카리염의 경우는 불꽃이 밝게 되는 점에서 크게 다르기 때문이다. 피크 농도도 상한계에 치우치고, 또 폭발한계 곡선이 소화약제가 없는 경우의 상한계를 상회하는 현상도 관측되었다.

ABC 분말에 대하여 또 한가지는 왜 A급 화재 가운데 목재에만 효과가 있는가에 부딪친다. 인산암모늄의 소화분말은 연소하고 있는 목재 표면에 부착하여 그의 열분해로 인산을 생성하고, 이것이 셀룰로스의 열분해를 억제하여 각기 다른

방향으로 가는 소위 방염효과이다. 따라서 방염작용이 있는 물질을 분체로 가공하면 A급 화재용의 소화약제가 개발될 것이다.

또, 인산수소암모늄의 열분해는 정인산, 피로인산, 메타인산으로는 되지만 무수인산까지는 가지 않는다.

5. 소화분말의 소화능력

각종 화학약품을 분말로 하여 직경 수 센티미터의 작은 접시에서 소화효력을 측정하였다. 주지하는 바와 같이 알카리 금속의 염류가 성능이 좋았다. 대응하는 음이온은 할로젠화물을 너무 제거하여 그 차이가 나타나지 않았다. 이것은 양이온인 알카리 이온이 억제작용을 맡고 있는 것이라고 생각된다. 음이온은 오히려 장애요소에 지나지 않을 것이다.

접시의 직경을 2배, 4배로 하여도 한계 공급률(소화할 수 없게 되는 최소한의 흐름률)이 약 3배, 5배로 되어 접시의 면적에 비례하지 않았다. 이 문제에 대하여서는 정밀히 검토한 결과 아무래도 연료의 연소량에 비례할 것임을 알 수 있었다. 당시의 액체연료 연소속도 이론의 결과 이것은 후일의 각종 연소물의 연소량과 소화약제의 한계 공급률과의 관계 연구에 의해 최종적으로 확인하였으나 여기에 이르기까지의 고찰에 큰 역할을 하였다.

다른 방법으로 직경 수십센티미터의 접시에서 각종의 소화분말과 각종 가연성 액체를 조합

시켜 소화능력을 비교하였다. 액체의 종류에 따라 상당한 차가 있음을 알 수 있었다.

6. 소화분말의 방염능력

ABC 소화분말이 목재화재에 효과가 있는 것은 방염효과에 의한다고 설명하였다. 먼저 목재에 연탄모양의 구멍을 뚫고 분말을 뿌렸다. 다음으로 목분과 혼합하여 분석기에 넣고 잔류 탄소분을 조사하였다. 인산염이 가장 좋았고 황산염이나 설과민산염이 다음으로 좋았다.

그런데 소화약제는 방염약제와 달리 전처리를 할 수 없기 때문에 그 경우 용해하여 침투하지 않아서는 안된다는 것을 알았다. 따라서 인산염, 황산염은 효과가 있으나 방염 방진 효과가 있다고 하는 붕산염은 효과가 없었다. 요소가 거의 효과가 없는 점은 뜻밖이었으나 요소는 열을 받으면 열분해하여 용융 산성으로 변화하므로 오히려 당연한 것인지도 모른다.

그런데 이 현상은 목재의 표면하 수 센티미터까지의 점에서 반응에 대한 것이다. 면과 같이 장시간 혼소하는 형태 하에서의 열분해하는 것은 효과가 없다. 이 점에 대한 이해부족으로 ABC 소화분말로 소화에 실패한 예를 볼 수 있다.

7. 피크 농도와 소염농도

공기중의 소화약제 농도를 피크농도 이상으로 하면 그 경우의 염은 소화된다고 생각하기 쉽다. 그런데 30m³의 상자에서

가솔린의 소화실험을 해보면 피크농도의 1/3 정도의 농도에서 소화된다.

피크농도는 공기와 가연성 가스 또는 증기의 혼합물에 소화약제를 균일하게 혼합하여 화염전과가 발생하지 않을 때의 소화약제의 최대농도이다. 이것은 적당한 화학 양론비에 가까운 혼합비(가연성 가스 또는 증기가 산화하는데 필요한 산소)일 때 소화약제를 혼합하여 화염전과가 발생하지 않는 농도로써, 이 혼합된 공기중의 산소농도는 어디에서도 21%이고 대단히 이상에 가까운 조건이다.

한 방향의 확산불꽃에서는 어떻게 될까. 이와같은 이상적 조건은 얻을 수 없으나 확산하여 오는 공기중의 산소농도가 21%에 가까울 때에는 가연성 가스 농도가 낮기 때문에 소화약제 농도는 낮아도 좋다. 혼합비가 이상에 가깝고 소화약제 농도를 높게 요구할 때에는 확산하여 온 공기중의 산소농도가 거의 낮기 때문에(불꽃의 반응층이 아무리 얇다고 하여도 확산중에 반응에 의하여 소모한다) 역시 소화약제 농도는 산소

21%일 때의 피크 농도보다 낮게 된다. 결국 소화약제 농도는 낮아져서 약 2/3 정도의 값이 된다.

최근들어 소염 농도도 알려지기 시작하였다. ISO에서도 그 측정방법이 정해졌다. 그렇지만 피크 농도와 같은 혼합의 조건이 일정하지 않기 때문에 확산 혼합이라고 하는 조건의 기준이 되는 측정치이다. 따라서 소화약제 농도가 최대일 때 공기중의 산소농도가 얼마일가를 정할 수 없다(반복하지만 21%는 아니다). 측정장치와 측정조건을 규정하여 대략의 값이 나오는 대치값이다. 데이터를 사용할 때에는 충분히 주의할 필요가 있을 것이다.

8. 가연물과 소화약제와의 조합

질소에서부터 새로이 개발된 제4종 소화분말까지의 소화약제와 수십 종류의 기체 또는 액체 가연물과의 조합에 따른 소염농도를 측정하였다(〈표〉 참조). 그 값을 평균하면 가연물의 소화 곤란성과 소화약제의 능력을 한 눈에 알 수 있다.

이 〈표〉의 수치는 수십 종류의 가연성 기체와 액체에서 얻은 값의 평균치로써, 이를 기준으로 정한 설계의 기준치를 동시에 나타내었으므로 어느 정도의 안전율이 감안되었는가 하는 것도 알 수 있다. 이 값은 현재 소화약제의 능력비를 잘 나타내는 것이라고 생각된다.

또, 가연물에 따른 소화의 난이도도 알 수 있게 된다. 〈표〉의 값은 평균치이기 때문에 그것을 상회하는 것은 보다 소화가 어렵다고 말할 수 있다. 이들의 화학적 특성을 조사하여 보면 대개 다음과 같은 점이 나타나게 된다.

- ① 산화시의 발생 에너지가 크다.
- ② 인화점이 낮다.
- ③ 상대적으로 수소의 함유량이 많다.
- ④ 2중, 3중 결합을 갖고 있다.
- ⑤ 화학 구조적 왜곡을 갖고 있다.
- ⑥ 에틸형의 산소결합이다.
- ⑦ 상대적으로 산소 함유량이 많다.

이와 같은 표현은 혹시 중복될 수도 있지만 당연한 것으로써 각종 물질 특히, 새로운 것을 취급하여야 할 때에는 참고하여야 할 것이다.

같은 방법으로 고체 가연물에 대하여 농도를 측정하여 보았으나 잘 진행되지 않았다. 고체의 경우는 가운데 쪽의 온도가 큰 변수로써, 그 크기가 중요한 요소가 된다. ☹

〈표〉 소염농도와 설계농도, 전역 방출방식의 설계량

소화약제	소염농도	설계농도	전역 방출방식의 설계량
질소	29.1%	-%	-
이산화탄소	21.5%	34.0%	0.75kg/m ³
합론 1301	3.5%	5.0%	0.32kg/m ³
합론 1211	3.8%	5.0%	0.36kg/m ³
합론 2402	2.3%	3.8%	0.40kg/m ³
제1종 소화분말	0.23kg/m ³	0.40kg/m ³	0.60kg/m ³
제2종 소화분말	0.14kg/m ³	0.24kg/m ³	0.36kg/m ³
제3종 소화분말	0.14kg/m ³	0.24kg/m ³	0.36kg/m ³
제4종 소화분말	0.11kg/m ³	0.16kg/m ³	0.24kg/m ³

* 전역 방출방식의 설계량은 소방기술기준에 의함.