

할로젠系 소화약제

자료/협회발간 「방화정보」 중에서

최근 들어 할로젠계 화합물이 소화약제로서 상당히 중요한 위치를 차지하게 되었다. 할로젠 화합물이 냉매로서 뿐만 아니라 소화제로서 각광을 받게 된 것은 이의 특성이 다른 소화제에 비하여 만족할만한 여러 가지 조건들을 갖고 있음이 지금까지 시험 연구된 많은 결과에서 입증되었기 때문이다.

우리 나라에서도 “할론 1301” 소화약제가 개발되어 생산 능력을 갖추므로써 앞으로 국내 건축물에도 할론 소화설비의 설치 수요가 증가될 것이 예견되므로 우리나라 소방법에 정해져 있는 「할론 1301, 1211 및 2402 소화설비」의 약제를 중심으로 할로젠계 소화약제의 특성과 포소화 약제에 대한 첨가제로서의 불소계면활성제의 역할에 대해서 그 개요를 소개한다.

1. 할론계 소화약제

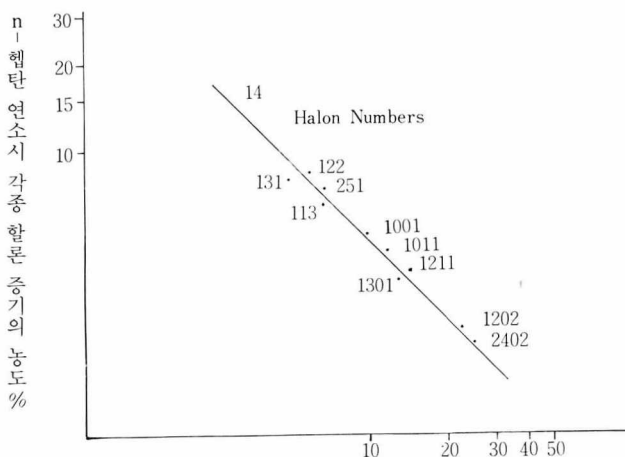
일명 “蒸發性液體”로도 우리에게 익숙해져 있는 “할론”은 일반적으로 탄화수소의 할로젠 치환체를 말하지만 소화약제에

있어서는 분자식중의 炭素, 弗素, 鹽素, 臭素 및 沃素 원자수를 이 순서로 늘어 놓은 수치, 소위 “할론넘버”로서 그 물질명을 부르고 있다. 예컨대 CF_3Br 은 “할론 1301”이 된다.

할론류는 많은 적든 소화능력이 있는 것으로 알려져 있다. 분자구조와 소화력의 관계에 대해서는 많은 연구결과가 있는데 예를 들어 <그림1>에 나타난 것과 같은 관계가 나와 있다.

이 그림의 세로에는 대표적

연료로서 n-Heptane을 사용하여 이의 연소시의 炎을 소화하는데 필요한 주위의 각종 할론 증기의 농도(용량%)를 취하고, 가로축은 할론의 분자구조에 의한 소화능력의 크기를 나타내는 점수를 표시하고 있다. 이 점수는 분자중의 각 할로젠 원자 1개 당 불소 1점, 염소 2점, 취소 10점(옥소 16점)의 비율로 붙인 점수의 합계로 되어 있다. 양축 대수눈금을 채용함으로써 각종 할론의 소화력을 거의 직선관계



할론의 분자구조에 의한 소화능력의 크기
 [그림 1] n-헵탄 연소시 각종 할론증기 농도와 소화능력 크기의 관계

로 나타낼 수 있다. 이처럼 소화력의 강도는 할로겐의 종류별로 $F < Cl < Br < I$ 의 순으로 되지만 옥소화합물은 독성이 지나치게 강한데다가 고가이기 때문에 실용적이 못된다. 소화제로서의 요건은 두 가지, 즉 소화력이 강한 것과 독성이 적은 것으로 말할 수 있다.

역사적으로 가장 오래 실용되었던 할론은 四鹽化炭素(CCl_4 , 할론 104)인데 소화기용 약제로서 널리 쓰여졌지만 독성으로 인한 사망사고가 계속 발생, 각국에서 사용이 금지되기에 이르렀다. 그 후 일부 국가에서 Methylbromide(CH_3Br , 할론 1001)가 사용되었는데 이는 臭素化合物인 까닭에 四鹽化炭素보다 소화력은 뛰어나지만 독성은 더 강한 것이 흠이었다. 또 제 2차 대전중 독일에서 Chlorobromomethane(CH_2ClBr , 할론 1011)이 군용 소화제로서 사용되기 시작했으나 이의 독성도 역시 할론 104, 할론 1001보다 약간 덜한 정도였다. 전후에 이르러서는 弗素化學에 관한 연구가 활발히 진행되어 많은 진전

을 보았는데 그 결과 불소와 탄소간에는 강한 결합력이 있어 안정된 화합물을 만든다는 사실이 밝혀졌고 이러한 특성을 이용하여 탄소에 적당한 비율의 불소 및 기타 할로겐 원소를 결합시켜 독성도 적고 강한 소화력을 갖는 할론류 소화제를 개발, 이것이 오늘날의 할론계 소화약제의 근간을 이루게 되었다.

현재 세계에서 가장 널리 사용되고 있는 할론계 소화약제는 Bromotrifluoromethane(할론 1301)과 Bromochlorodifluoromethane(할론 1211)이고 그 다음이 Dibromotetrafluoroethane(할론 2402)이다.

할론류에 의한 소화는 그 증기의 열분해에 의해서 생성되는 활성화한 할로겐 원자가 炎燃燒의 연쇄반응의 한 부분을 맡고 있는 活性物質과 반응하여 이를 안정화함으로써 연소의 계속을 저지하는 것이 중요한 기구로 되어 있다. 어쨌든 각 할론 가스에 고유한 消火濃度가 있어 燃燒霧圍氣中の 할론의 농도가 이 농도 이상으로 되면 연소가 계속되지 않고 순간적으로 소화된

다. 역시 이 농도는 연료의 종류에 따라서 다소 변한다.

할론 가스는 炎燃燒의 소화속도는 빠르지만 고체의 표면연소, 즉 “잉겔불(熾)”상태의 연소를 소화하는 데에는 이들 고체의 종류, 상태, 집적상황에 의해서 상당히 높은 농도의 가스 중에 장기간 靜置해 두지 않으면 완전히 소화할 수 없으므로 주의해야 한다.

그런데 할론 1301과 할론 1211은 소화력 및 독성 모두 1301 쪽이 좀 낮지만 큰 차이는 없다. 우리나라 일본에서는 주로 할론 1301이 사용되고 있다. 수오분야는 종래 탄산가스가 사용되던 분야, 즉 변전실 기타 전기기기실, 컴퓨터실, 미술관 등 소화에 의한 오염을 피해야 하는 실내의 소화가 주체이다. 탄산가스는 사람이 질식사할 위험성이 큰데 비해 이들 할론 가스는 독성이 매우 적어 수요량이 점점 늘고 있다.

일본의 경우 할론 1301의 생산에 대해서 명확한 통계는 없지만 연간 수요는 이미 800톤 이상에 달하고 있는 것으로 알

(표 1) 대표적인 할로겐화 소화제의 물리적 특성

품 명	분 자 식	할론 넘버	타이프	비점 (°C)	빙점 (°C)	액체 비중	임계 온도	증기압(기압)		증발 잠열 cal/gr
								54.4°C에 서의 게이 지압	임계 온도 에서의 게이 지압	
四鹽化炭素	CCl_4	104	액체	76.6	-22.2	1.60	-	-	-	46
1-臭化메탄	CH_3Br	1001	액체	4.4	-97.7	1.73	-	-	-	62
1-臭化-1-鹽化메탄	CH_2BrCl	1011	액체	66.1	-86.6	1.93	-	-	-	-
2-臭化-2-弗化메탄	CB_2F_2	1202	액화가스	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	액화가스*	-3.8	-160.5	1.83	153.8	5.10	39.45	32
2-臭化-4-弗化에탄	$CBr_2F_2 \cdot CBrF_2$	2402	액체	47.2	-110.5	2.17	-	0.25	-	25
1-臭化-3-弗化메탄	$CBrF_3$	1301	액화가스	-57.7	-167.7	1.57	67.2	29.59	38.09	28

*감온하면 액체로 저장 가능

려져 있다.

할론 2402는 전술한 양자에 비하면 좀 독성은 있지만 상온에서 액체이므로 취급이 쉽고 또 증기의 비중이 커서 실외에서도 둘러 쌓여진 담이 있으면 방출 후 밑으로 가라앉아 담 밖으로 새어 나가기 어려운 등의 이점을 사용하여 일본에서는 석유류의 floating roof 탱크의 소화설비용등 플랜트 관계를 주로 한 특수분야에 쓰여지고 있다.

2. 포소화제의 첨가제로서의 불소계 계면활성제

할로젠 함유화합물의 소화약제용도로써 빼놓을 수 없는 것에 “perfluoro기”를 갖는 계면활성제가 있다.

석유류를 비롯한 액체위험물 화재의 소화방법으로서 가장 중요한 방법이 泡에 의한 소화다. 이 소화방법은 연소중의 액면위를 泡로 덮어 액면을 냉각함과 동시에 공기를 차단하여 질식소화하는 것이다. 이 泡를 발생시키는 데에는 泡원액이라고 하는 소화제 약을 소정량의 물에 조합한 후 이를 발포기를 통하여 공기와 혼합, 포로 만드는 방법이 일반적으로 취해지고 있다.

포소화의 관점에서 액체위험물을 분류하면 석유류와 수용성 가연액체의 두 가지로 대별되고 또한 그 화재의 양태에 따라서 “탱크 화재”와 “流出液 火災”로 나눌 수 있다.

가. 탱크 화재

석유류 탱크 소화에 가장 일반적으로 사용되는 포약제는 단

백포 원액으로서 이는 加水分解 단백질의 濃厚溶液으로 되어 있다. 단백질이 소화에 본격적으로 사용된 것은 제2차대전중 미군에서였지만 이 포는 유류나 열에 썩어도 용이하게도 消泡되지 않는 강한 포를 생성한다는 점에서 요즘에도 탱크 화재와 같은 까다로운 조건하의 유류화재의 소화제로서 빼놓을 수 없는 특징을 갖고 있다.

그런데 종래 석유 탱크의 소화장치로서는 탱크 벽 頂部 부근에 발포기와 포방출구를 설치, 포를 탱크내 유면보다 높은 곳에서 방출하여 포를 油面 위에 전개하는 방법이 취해져 왔다. 그 반면 구미에서는 유면보다 높은 위치에서의 방출방식은 화재나 지진 등에 의해서 탱크 상부가 파손되면 소화장치도 손상할 위험이 크게 된다는 점 때문에 탱크 저부의 유면 밑으로부터 포를 밀어 넣어 油層中을 포가 상승하게 하여 유면에 달하게 하는 방식, 소위 “底部發泡方式”이 꽤 이전부터 검토되어 왔다. 그러나 普通蛋白質藥劑는 포가 저부로부터 油層中을 상승하는 사이에 기름으로 오염되어 소화성능이 현저히 낮아진다는 문제점이 있었다. 여기서 이 문제점을 해결하는 것으로서 단백질에다 발유성이 강한 perfluoro계 계면활성제를 첨가한 포약제 “弗化蛋白泡原液(fluoro protein)”이 개발되었다. 이 약제로 만든 포는 기름에 오염되어 소화성능이 저하되는 일이 없으므로 구미에서 底部發泡方式이 보급됨에 따라 종래의 普通蛋白과

교체되고 있다.

나. 유출액 화재

특히 항공기나 자동차사고 등에 따른 유류화재시는 인명구조의 입장에서 어느 것을 설치하더라도 소화의 속도가 빠른 것이 요구된다. 이 긴급시의 速消火性 泡消火劑로서 미군에 의하여 개발 채용된 것에 “水性膜泡消火劑(Aqueous Film Forming Foam, AFFF)”가 있는데 여기서도 perfluoro 계의 계면활성제가 주역을 맡고 있다. 이 소화약제가 수성막포 약제로 불려지는 연유는 이 포를 사용하면 유면상에 수성의 얇은 피막이 생기는 데 있다. 이 막이 소화효과에 어느만큼 기여하고 있는지에 대해서는 현재 논의중에 있지만 어쨌든 이 포약제가 유류 화재의 억제에 이르는 속도가 대단히 빠른 것이 큰 특징이다. 포의 강도나 유면상에서 열을 받아 소포되는 성질은 단백질의 성능에 미치지 못한다고 말할 수 있는데 이 점은 탱크 화재의 경우와 달라 유출액 화재의 경우 이렇다할 결점은 되지 않는다. 그러한 까닭에 미국에서는 군용은 이미 100% 이 약제가 채용되고 있고 기타 공항을 포함한 소방관계에서 큰 수요가 되고 있다. 일본은 아직 가격이 높기 때문에 주차장용을 제외하고는 보급도가 낮은 편이라고 한다.

끝으로 水溶液 可燃性液體(極性溶媒라고도 함)에 대한 포소화제에 대해서 논하면, 이 범주에 속하는 액체로서는 Methanol, Acetone을 비롯해서 그

종류는 대단히 많다. 이들 액체는 물과 친화력이 강해서 보통 석유류에서 이용되고 있는 포에 대해서는 消泡力이 강하다. 그래서 消泡力을 억제하는 한 방편으로는 단백포 원액중에 물과 접촉하면 금속비누를 석출하는 물질을 첨가한 유형의 것이 이용되어 왔다. 그런데 이 약제는 포를 액면상에 전개했을 때

포표면에 절출된 금속비누에 의해서 포와 수용성액체의 직접 접촉을 완화하려는 것이었지만 그 성능은 실용상 만족할만한 것이 못되었다. 최근 이 문제의 해결책으로서 두 가지 연구가 행해지고 있는데 그 한 가지는 단백포 원액에 용제를 안반는 성질을 갖는 界面活性劑를 첨가하는 방법으로서 여기서도 per-

fluoro 계 계면 활성제가 유효하게 쓰여지고 있다. 다른 한 가지 방법은 수성막계의 포원액에 포와 원액간의 차단효과가 있는 수용성 고분자물질을 첨가하는 방법으로서 주로 미국에서 개발되고 있다. 이 경우 기재인 수성막 약제에 perfluoro 계 계면활성제가 사용되고 있는 것은 전술한 바와 같다. ㉞

[표 2] 할론의 치사농도 (15분 노출시)

품 명	분 자 식	할론번호	치사농도 (ppm)	
			액체증기	분해가스
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

[표 3] 상대적 독성 비교

품 명	상대적 독성		상대적 소화능력	소화능력을 감안한 상대적 독성	
	액체증기	분해증기		액체증기	분해증기
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

[표 4] 할론 1301의 농도와 인체에 대한 영향

할론 1301의 농도	인체에 대한 영향도
7% 이하	5분 정도라면, 중추신경계통에의 영향은 거의 없고 만약 있어도 극히 미소한 정도이다.
7% 초과, 10% 이하	수분간에서 현기증, 평형감각의 장애, 사고력 감퇴 등의 현상이 나타나지만 1분 이하의 단시간에서는 견딜 수 있다.
10% 초과, 15% 이하	약 30초간이라면 거의 영향이 나타나지 않는다. 그것을 초과하면 견디기 어렵게 된다.
15% 초과, 20% 이하	시간이 길면 실신의 위험이 있으며 사망할 우려가 있다.