

할론 대체물질 개발현황

김 재 덕*

1. 서론

할론은 인체에 미치는 독성이 적고 소화후에 잔사를 남기지 않으며 B급화재나 C급화재에 뛰어난 소화능력을 갖고 있는 강력소화제이다. 그러나 오존층보호를 위한 몬트리올의 정서에 의해 1994년부터는 전세계적으로 이의 생산과 사용이 중단될 예정이다. 따라서 지금까지 건물, 항공기, 선박, 박물관, 전자계산시설, 반도체공장 등에서 귀중한 인명은 물론 소중한 문화재, 정보자료 등을 화재의 위협으로부터 보호하는데 큰 역할을 담당해 왔던 할론소화제를 사용할 수 없게 되어 이에 대한 대응방안이 필요하게 되었다. 그 대응방법으로서는 단기적으로 할론의 누출방지책의 강화, 불요불급한 곳에서 할론의 사용억제 및 물, 이산화탄소, 분말소화제, 포소화제 등 기존소화제의 사용권장, 할론의 회수, 새로운 할론의 저장 및 관리체계 확립 등이 검토되고 있으나 궁극적으로 기존의 할론을 대체할 수 있는 대체소화제가 개발되어야만 한다.

이와같은 배경하에 본 고에서는 소화제로서 할론의 특징, 수요와 용도, 할론 대체소화제의 요건 및 현재 연구되고 있는 대체소화제의 종류 및 장단점에 관해 기술하였다.

2. 할론소화제

1) 명명법

할론(Halon)이란 할로젠화 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 있으며 첫번째 숫자가 탄소원자수, 두번째 숫자가 불소원자수, 세번째 숫자가 염소원자수, 네번째숫자가 브롬원자수, 다섯번째 숫자가 요오드 원자수를 나타내며 마지막이 0으로 끝나는 것은 0을 생략한다. 표1에 대표적인 할론소화제를, 표2에 주요물성을 나타내었다.

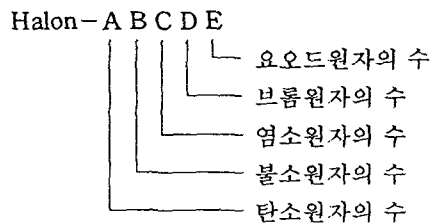


표1 대표적인 할론소화제

Chemical Name	Formula	Halon No.
Methyl bromide	CH ₃ Br	1001
Methyl iodide	CH ₃ I	1000I
Bromochloromethane	CH ₂ BrCl	1011
Dibromodifluoromethne	CF ₂ Br ₂	1202
Bromochlorodifluoromethane	CF ₂ BrCl	1211
Bromotrifluoromethane	CF ₃ Br	1301
Carbon tetrachloride	CCl ₄	104
Dibromotetrafluoroethane	CF ₂ BrCF ₂ Br	2402

* 한국과학기술연구원 CFC대체기술센터

표2 할론소화제의 주요물성

종류	할론-1301 (CF ₃ Br)	할론-1211 (CF ₂ ClBr)	할론-2402 (C ₂ F ₄ Br ₂)
분자량	148.9	165.4	259.8
끓는점(°C)	-57.8	-3.4	47.3
어는점(°C)	-168.0	-160.5	-110.1
임계온도(°C)	67.0	153.8	214.6
임계압력(atm)	39.1	38.7	33.5
임계밀도(g/cm ³)	0.745	0.713	0.762
대기중 수명(년)	100	20	

2) 역사

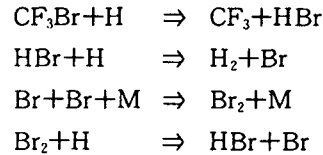
할론-1301(CF₃Br)을 1940년 미국 du pont사에서 처음으로 합성에 성공하였으나 마땅한 용도를 찾지 못하고 있다가 1948년 미국 육군에서 종래에 소화제로 사용하던 CCl₄, CH₃ClBr보다 성능이 우수하고 독성이 없는 소화제로 밝혀져 탱크, 전투기 등에 사용되었다. 그 후 할론-1211(CF₂ClBr)과 할론-2402(CF₂ClBr)도 우수한 소화제로 판명되어서 현재 할론-1301이 건물의 총괄소방시스템(Total flooding system)에 주로 사용되고 있는 할론-1211은 서방세계의 소형소화기로, 할론-2402는 일부 유럽 및 동구권의 소형소화기로 사용되고 있다.

3) 소화 메카니즘

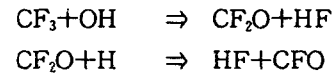
할론이 소화제로서 우수한 성능을 발휘하는 이유는 크게 물리적 효과와 화학적효과로 나누어진 다. 물리적 효과로서는 기체 및 액상 할론의 열흡수, 액체할론이 기화할 때와 할론이 분해할 때 주위에서 열을 뺏는 냉각효과 그리고 공기중 산소농도를 낮게 해 주는 희석효과등이 있다.

할론의 화학적 효과에 의한 소화 메카니즘은 지금까지 여러 학설이 제기되었고 계속 새로운 학설이 발표되고 있을 정도로 아직 정확히 알려져 있지 는 않지만 현재 정설로 여겨지고 있는 메카니즘은 다음과 같다. 연소과정은 자유 radical이 계속 이어지면서 발생하는 연쇄반응으로 이루어지는데 이 과정에 할론이 접촉하면 할론이 함유하고 있는 브롬이 고온에서 radical형태로 분해되어 연소시 연쇄반응의 원인물질인 활성 자유 radical과 반응하여 연쇄반응의 고리를 끊어주기 때문이다. 소화

시 할론-1301의 화학 반응 메카니즘은 다음과 같다.



또한 할론-1301의 경우 CF₃기도 브롬원자에 비해 상대적으로 소화력이 떨어지기는 하지만 무시할 수 없을 정도로 다음 메카니즘에 의해 소화에 참여한다.



4) 특징

할론은 불소가 함유되어 있어 높은 안정성과 낮은 독성을 띄며 또한 브롬을 함유하고 있어 높은 소화성능을 갖고 있다. 할론소화제의 다른 특성을 보면 다음과 같다.

- 청결(잔사가 남지 않는다)
- 비전도성
- 낮은 소화농도(5 vol%이내에서 대부분 소화)
- 빠른 불꽃의 진화
- 침투성이 우수
- 낮은 독성
- 높은 안정성

5) 용도 및 수요

할론-1301은 증기압이 높고 인체에 미치는 독성이 특히 낮기 때문에 건물의 총괄소방시스템에 주로 사용되고 있으며 하론-1211과 할론-2402는 증기압이 상대적으로 낮아 휴대용 소형소화기에 주로 이용되고 있다. 할론이 많이 사용되는 구체적인 용도는 표 3에 표시하였다.

전세계에서 할론소화제를 생산하고 있는 국가 및 회사는 표 4에 나타났듯이 선진국의 유명회사들로 제한되어 있으며 극히 이례적으로 한국에서도 자체기술에 의해 할론-1301과 할론-1211을 개발하여 생산하고 있다.

표3 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 부스/도료실	원자력 발전소/폐기소
주유소	실험실, 시험실, 연구소
전기실/케이블실	창고
인쇄기실	항공기
탱크	원유생산 시설

표4 주요 할론 생산회사

국 가	생 산 회 사	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	Kali-Chemie	0	0	
	Hoechst	0	0	
이탈리아	Montefluos SPA			0
스페인	Atochem Espana	0	0	
호주	Pacific Chem	0	0	
한국	Hanju Chemicals	0	0	
	Chemiewerk			0

이 회사들의 할론생산량은 1986년 기준으로 연간 할론-1211이 13,000톤, 할론-1301이 12,000톤, 할론-2402가 4,000톤으로 총 29,000톤이다. 특히 할론은 1972년 이래 매년 평균 20%이상으로 생산량이 증가하여 수요가 꾸준히 신장하고 있음을 보여주고 있다. 이 중 미국, 캐나다 등 북미에서 약 1/3, 서유럽에서 약 1/3, 그리고 나머지 국가들이 약 1/3정도 할론을 사용하였다. 그러나 할론이 실제 화재의 소화에 사용된 양은 약 10%도 되지 않으며 대부분은 화재시를 대비하여 저장고나 소화기내에 저장되어 있다.

우리나라에서 할론의 수요현황을 보면(표 5: 조) 1991년에 할론-1211이 연간 245톤, 건물의 소화설비에 사용 할론-1301이 681톤을 사용하였다.

표5 한국에서 할론의 사용현황(실사용량 기준)

품 목	사 용 량 (톤)					
	1986	1987	1988	1989	1990	1991
할론-1211	42	81	68	36	110	245
할론-1301	281	307	341	286	414	681
계	323	388	409	322	524	926

3. 대체소화제의 요건

1) 소화성능

할론소화제의 소화성능을 실험실에서 측정하는 표준화된 방법은 아직 없다. 소화성능이란 말은 절대적 소화성능과 상대적 소화성능 등 크게 두가지로 나뉘어진다. 절대적 소화성능이란 어떤 소화제나 소화시스템이 한 특정화재를 진압할 수 있는지의 여부를 뜻하는 것이고 상대적 소화성능이란 기준이 되는 소화제나 소화시스템에 비해 상대적으로 소화효율이 높은지 또는 낮은지를 나타내는 말이다. 절대적 소화성능을 측정하는 것은 실질적으로 매우 어렵기 때문에 어떤 소화제의 소화성능을 측정하는 실험실적 방법으로는 두가지 방법이 있는데 하나는 공기와 연료가 섞여있는 가연성혼합물을 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 현재 가장 많이 사용되는 소화성능측정법은 시험장치가 간단하고 조작이 간편하며 소화제 사용량이 적은 불꽃소화법으로 할론의 최소소화농도가 작을수록 우수한 소화성능을 갖고 있다. n-Heptane을 연료로 사용한 불꽃소화법으로 할론의 최소소화농도가 할론-1301이 3.5%, 할론-1211이 3.8%, 할론-2402가 2.1%이다. 따라서 할론 대체소화제의 소화성능도 이와 유사한 낮은 값을 갖어야 인간의 질식위험이 없이 소화에 사용될 수 있다.

2) ODP

우수한 소화제였던 할론이 사용금지되는 이유가 오존층을 보호하기 위한 것이기 때문에 새로 개발되는 대체소화제도 필히 오존층을 전혀 파괴하지 않거나 파괴정도가 미미하지 않으면 안된다. 따라서 어떤물질의 오존파괴능력을 상대적으로 나타내는 지표가 정의되었는데 이를 ODP(Ozone Depletion Potential, 오존파괴지수)라 한다. 이 ODP는 기준물질로 CF-11(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.

$$ODP = \frac{\text{어떤 물질 1kg이 파괴하는 오존량}}{\text{CFC-11 1kg이 파괴하는 오존량}}$$

ODP는 염소나 브롬을 함유하지 않은 물질도 오존을 파괴할 경우 앞의 기준으로 일정한 값을 갖는데 예를 들어 N₂O의 ODP는 0.05이다. 결국 실제 오존감소는 각 물질의 ODP와 방출량에 따라 결정된다. 할론-1301의 ODP는 14.1 할론-1211은 2.4, 할론-2402는 6.6으로 CFC-11에 비해 훨씬 높은 값을 갖고 있어 더 많은 성층권의 오존을 파괴시킨다. 미국의 대기청정법(Clean Air Act)에서는 ODP가 0.2이상인 물질은 추가 규제키로 명문화되어 있으며 미 공군에서는 대체소화제의 ODP가 0.2이상인 물질은 추가 규제키로 명문화되어 있으며 미 공군에서는 대체소화제의 ODP기준을 0.05이하로 정하고 있는만큼 이 규정에 부합하는 물질은 선정하는 것이 바람직하다.

3) 독성

할론소화제가 사용되기 직전까지 잔사가 없는 소화제로 이용되고 있던 CC₁₄, CH₃Br, CH₂ClBr가 할론소화제로 대체된 이유는 이 물질들이 독성이 있었기 때문이다. 할론-1301은 지금 사용되고 있는 할론소화제중 가장 독성이 작은 물질로 15분간 노출시킬 경우의 치사농도가 83.2%이다. 이에 비해 할론-1211은 32.4%, 할론-2402는 12.5% CC₁₄는 2.8%로 독성이 크다. 일반적으로 건물의

총괄소방시스템용 할론-1301의 대체소화제는 밀폐된 실내에서 사용해야 하므로 독성이 낮아야 하며 휴대용 소화제인 할론-1211의 대체소화제는 개방된 대기중에서 사용되므로 상대적으로 독성이 약간 높아도 무방하다.

화재진압시 사용된 할론 대체소화제의 일부가 분해되어 발생한 물질의 독성도 검사하는 것이 당연한 것처럼 보인다. 그러나 화재시 발생하는 많은 양의 연기도 실제 유독하여 소화제에 의해 유독기체의 양이 크게 증가할 것으로 보이지 않는다. 또 현재 사용되고 있는 할론도 분해시 HF, HCl, HBr등의 유독물질을 발생하는 점을 감안할 때 대체소화제가 분해해도 이보다 더 독성이 있는 화합물이 발생할 것 같지는 않다고 보기때문에 이 검사는 생략해도 무방하다.

독성시험에는 급성독성, 만성독성, 반복투여독성, 유전적독성 등이 있으며 어느 물질의 독성을 완전하게 검사하는 데는 약 5-6년의 시간과 수백 만불의 비용이 소요될 정도이다. 따라서 처음에는 모든 대체후보소화제를 완전히 검사할 필요없이 단지 간단한 급성노출시험만 수행하고 소화성능, ODP등 다른 모든 기준을 통과한 유력한 후보물질에 대해서만 완전한 독성검사를 수행하는 것이 유리하다.

4) GWP

할론은 분자내 C-Cl, C-F, C-Br결합에 의해 파장 8-13μm부근의 적외선을 강력히 흡수하기때문에 대기중에서 온실효과를 내는 물질이며 이밖에도 이산화탄소, 수증기, 오존, 메탄, 이산화질소, CC₁₄ 등 50여종 이상이 온실효과물질로 알려져 있다.

일정무게의 CFC-11이 대기중에 방출되어 지구 온난화에 기여하는 정도를 1로 정하였을 때 같은 무게의 어떤 물질이 기여하는 정도를 GWP(Global Warming Potential, 지구온난화지수)로 나타내며 다음식으로 정의된다.

$$GWP = \frac{\text{물질 1kg이 기여하는 온난화 정도}}{\text{CFC-11 1kg이 기여하는 온난화 정도}}$$

아직 전세계적으로 온실효과물질을 규제하는

김재덕

규정이 제정되지는 않았지만 여러 환경단체로부터 규제압력을 받고 있는 만큼 가능한한 GWP가 적은 할론대체소화제를 개발하는 것이 바람직하다.

5) 저장안정성 및 부식성

화소소화제는 대부분 장기간 금속용기내에 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 금속을 부식시키지 않아야 한다.

6) 상용성(Compatibility)

할론소화제는 PVC, 테프론, 나이론, 스티렌수지 등 두부의 플라스틱과 네오프렌, 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 장점이 있다.

7) 물성

위에 열거한 항목이외에도 할론 대체소화제로 중요한 물성으로 낮은 전기전도도, 높은 비열, 적당한 증기압 및 잔사가 없을 것 등이다. 구체적으로 설명하면 소화제의 전기전도성이 낮아야만 전기가 가동되고 있는 경우에도 감전사고 및 기기손상의 위험이 없이 소화제를 안전하게 분사할 수 있다. 소화제가 -20°C 이하에서도 기체인 물질-주로 총괄소방시스템에 사용되는 물질-은 전기전도도가 중요하지 않지만, 액체인 물질-주로 소형소화기용 물질-은 전기전도도가 $10^{-11}\Omega^{-1}$ 이하가 바람직하다.

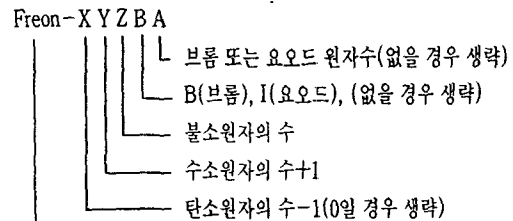
또 소화제는 화재진압시 가능한한 열을 많이 흡수하는 것이 바람직하므로 액체 및 기체의 비열이 높을수록 좋으며, 다른 분사추진제의 도움없이 적절히 방사될 수 있도록 적당한 증기압을 지녀야 한다.

이밖에도 현재 할론소화제가 많이 사용되고는 가장 큰 이유중의 하나가 사용후에도 깨끗하는 점이므로 대체소화제는 잔사가 없어야 한다.

4. 대체후보 소화제

몬트리올의정서에 의해 할론의 규제가 시작 1987년부터 본격적으로 할론 대체소화제의 개발 연구가 시작되었으나 아직까지 확실하게 부각된 물질은 없고 다만 여러물질군의 유력한 후보물이 선정되어 성능평가가 활발히 이루어지고 있다. 이 할론 대체물질로는 제1세대 대체물질과 제2세대 대체물질 등 크게 두가지로 구분되어 개발되고 있다. 제1세대 할론대체물질은 기존 할론보다 오존파괴능력이 작지만 약간은 파괴능력이 있는 물질이거나 소화성능이 크게 떨어지는 물질들로 HBFC-22b1, FC-3-1-10, HCFC-123, HFC-124, HFC-227ea 등이 이에 해당된다. 제2세대 할론 대체물질은 소화성능이 기존 할론처럼 우수하고 독성과 오존파괴지수도 없는 이상적인 대체물질로서 아직 뚜렷하게 부각된 물질은 없지만 현재까지의 연구상황으로 보아 조만간 개발될 가능성이 크다.

이 후보물질들의 소화성능, 독성, ODP 등 주요 물성을 표 6에 나타내었다. 이 후보물질들은 대부분 불소가 함유되어 있는 프레온종류이며 그 명명법은 다음과 같다.



- CFC(ChloroFluoroCarbons, 염화불화탄소)
- HCFC(HydroChloroFluoroCarbons, 염화불화탄화수소)
- HFC(HydroFluoroCarbons, 불화탄화수소)
- HBFC(HydroBromoFluoroCarbons, 브롬화불화탄화수소)
- FC(FluoroCarbons, 불화탄소)
- IFC(IodoFluoroCarbons, 요오드화불화탄소)

표 6. 할론대체 후보소화제의 주요 물성

Freon No.	화 학 식	분자량	끓는점 (°C)	소화농도 (부피%)	ODP	LC ₅₀ (%)	회사
Halon-1301	CF ₃ Br	149	-58	3.5	14.1	> 80	
Halon-1211	CF ₂ ClBr	165	-4	3.8	2.4	> 10.8	
Halon-2402	CF ₂ BrCF ₂ Br	260	47	2.1	6.6		
HBFC-22B1	CHF ₂ CHCl ₂	131	-15	4.0	1.1	10.8	GLCC
HBFC-124B1	CF ₃ CHBrF	181	-5	3.6	0.4		ICI
HBFC-21B2	CHFBr ₂	192	65	1.8	0.1		
HBFC-123aB2	CF ₃ CHBr ₂	242	73	1.9	0.1		
HCFC-123	CF ₂ CHCl ₂	153	28	6	0.02	3.2 -	DuPont
HCFC-124	CF ₂ CHClF	136	-12	8	0.02	21	
HFC-125	CF ₃ CHF ₂	120	-48	10.1	0	>>10	DuPont
HFC-23	CHF ₃	70	-82	14.0	0	65	DuPont
HFC-227ea	CF ₃ CHFCF ₃	170	17	5.9	0	> 80	GLCC
HFC-134a	CF ₂ CH ₂ F	102	-27	10	0	50	
FC-218	C ₃ F ₈	188	-36	6	0	> 80	
FC-3-1-10	C ₃ F ₁₀	238	-2	6	0	> 80	
FC-4-1-12	C ₄ F ₁₂	288	28	5	0	> 80	
FC-5-1-14	C ₅ F ₁₄	338	57	4.4	0	> 30	
FC-318	(CF ₂) ₄	200	-6	7.2	0	low tox	
FIC-1311	CF ₃ I	196	-23	3.0			
FIC-11511	CF ₂ CF ₂ I	246	12	2.1			
FIC-21711	CF ₂ CFICF ₃	296	40	3.2			
Fluoro	CH ₂ =CHCF ₂ Br	157	42				
	CH ₂ =CHCF ₂ CF ₂ Br	207	55	3.5			
Alkene	CH ₂ =CHCCFICF ₂ Br	223	99	4.5			

LC₅₀: 4시간 동안에 쥐의 50%가 사망하는 농도

1) HBFC(HydroBromoFluoroCarbons, 브롬 화불화탄화수소)

기존의 할론소화제가 성층권의 오존을 파괴하는 이유는 안정한 화합물인 할론이 분해되지 않고 쉽게 성층권에 도달하여 할론에 함유된 브롬원자가 오존과 반응하기 때문이다. 따라서 기존의 할론소화제에 수소를 첨가하여 대기권에서 이 분자가 쉽게 분해되어 성층권에 도달하지 못하게 하는 의도로 시험되고 있는 물질이다. 이러한 후보물질로는 영국 ICI사가 개발한 HBFC-124B1과 미국 Great Lakes Chem. Co.(GLCC)가 개발한 HBFC-22B1이 있다. 이 물질들의 소화능은 기존의 할론과 유사하나 오존파괴지수(ODP)는 0.4와 1.1로 크게 낮다. 그러나 여전히 이 ODP 값은 미국 대기청정법의 제한규정치인 0.2이하보다는 높기 때문에 단기적인 drop-in대체소화제이다.

① HBFC-124B1(CF₃CHBrF)

이 물질은 ODP가 0.4로 할론-1211에 비해 훨씬 적지만 불꽃의 소화농도는 3.6%로 할론-1211와 거의 유사하다. 이밖에도 독성과 소화후 분해된 생성물의 양도 비슷하다. 따라서 HBFC-124B1은 매우 이상적인 할론-1211의 drop-in대체물질이다. 이 물질은 휴대용 소화제로서 뿐만 아니라 총괄소방시스템에도 일부 사용이 가능하지만 사람이 있는 곳에서는 사용하기 어렵다. 재질과의 사용성시험은 아직 완전히 이루어져 있지 않지만 지금까지의 결과로 볼때 큰 문제는 없는 것으로 보인다. 다만 국제적으로 ODP의 규제기준이 확실히 정해지지 않았기 때문에 ICI도 연구개발에 대한 더 이상의 투자를 중단하고 있다.

② HBFC-22B1(CHF₂Br)

HBFC-22B1는 끓는점이 -15.1°C 와 할론-1211과 할론-1301 모두의 대체소화제로 개발되고 있는 물질이다. 개발회사인 GLCC에서 수행한 소화성능시험결과 총괄소방시스템은 물론 소형소화기용으로도 우수한 소화능력을 갖고 있다. 또한 수소를 함유하고 있어 대기중 수명이 7-8년으로 짧지만 ODP가 1.1로 대체물질로서는 비교적 높은 값을 갖고 있다. 그러나 이 물질의 개발회사인 GLCC는 우수한 소화성능을 내기위해서는 분자내에 브롬이 꼭 필요하며, 기존 할론에 비해 성층권의 오존감소량을 훨씬 줄일 수 있다고 주장하고 있다.

이 물질의 LC_{50} (4시간동안 쥐 50%의 치사능)은 10.8%이며 다른 독성검사는 계속 수행중에 있다. 그러나 GLCC는 미국 EPA로부터 이미 사람이 존재하지 않는 곳에서는 HBFC-22B1의 사용허가를 받았으며 현재 단기적인 drop-in 대체물질로서의 상업적 생산이 이루어지고 있다. 이 물질은 사람이 있는 공간에서도 소형소화기에 의해 이용될 수 있지만 GLCC는 최대 2%를 초과하지 않을 것을 추천하고 있다.

③ Dibromide

이 물질군의 다른 유력한 후보로서 HBFC-21B2(CHFBr_2)와 HBFC-123(CF_3CHBr_2)가 있다. 이 물질들은 할론-1202(CF_3Br_2)의 ODP가 0.3으로 할론-1211이나 할론-1301보다 크게 낮다는데 착안하여 여기에 수소원자가 있는 $-\text{CHBr}_2$ 기가 함유된 물질이다. 이 기가 함유된 물질의 ODP는 약 0.1정도로 추정하고 있으며 소화성능은 기존의 할론소화제보다도 우수하다. 다만 이 물질들은 끓는점이 $65-73^{\circ}\text{C}$ 로 높아 휴대용 소화제인 할론-1211의 대체물질로만 개발되고 있으며 실용화 여부는 독성여부에 달려있는 만큼 그 결과가 주목된다.

2) HCFC(HydrochloroFluoroCarbon, 염화불화탄화수소)

이 물질군은 브롬을 함유하지 않은 염화불화탄화수소이다. 이 물질은 현재 오존층 파괴의 주범으로 여겨지고 있는 CFC에 수소를 더 첨가하여

대기권으로 방출되면 쉽게 분해되도록 하여 오존 파괴능력을 낮추려는 관점에서 연구되고 있다.

이 물질군중에 가장 유력한 할론대체소화제로는 du pont사에서 FE-232의 상품명으로 개발된 HCFC-123(CF_3CFCl_2)이다. 이 물질은 끓는점이 27.9°C 로 비교적 높아 후대형 소화기용이며 또 액체상태로 분사에 의한 냉각효과가 있어 A급화재에도 사용될 수 있다. 그러나 이 물질의 소화성능은 기존할론에 비해 많이 떨어지는 단점이 있다.

HCFC-1231의 LC_{50} 은 32%로 비교적 낮은 값을 갖고 있지만 PAFT에 의한 중간독성시험결과 약간의 독성이 나타나서 du pont은 허용노출농도를 낮추었다.

HCFC-123의 상용성을 보면 대부분의 일반적인 금속에는 함께 사용할 수 있지만 강한 용해력을 갖고 있어 일부 탄성체는 과도하게 swelling시킨다. 이 물질을 생산할 수 있는 공장은 이미 완공되었으나 독성시험이 완료되지 않아 아직은 시판되지 않고 있으며 가격은 Halon-1211과 유사할 것으로 보인다.

3) HFC(HydroFluoroCarbon, 불화탄화수소)

HFC는 오존을 파괴하는 직접적인 원인물질인 염소나 브롬을 함유하고 있지 않기때문에 대기중에 방출되어 성층권에 도달하여도 오존을 전혀 파괴하지 않는다. 이 물질군에 속하는 대체후보물질로는 미국 Du Pont사가 선정한 HFC-125($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$)와 HFC-23(CHF_3), GLCC사가 선정한 HFC-227ea($\text{CF}_3\text{CHFCF}_3\text{H}$) 등이 있다. 이 후보물질군들의 단점은 HCFC와 브롬이 함유되지 않아 화학적 소화성능은 없고 물리적 소화성능만 발휘하기 때문에 소화성능이 기존의 할론에 미치지 못하는 점이다.

① HFC-23(CHF_3)

미국의 du Pont사계 FE-13이라는 상품명으로 개발한 총괄소방시스템용의 할론대체소화제이다. 이 물질의 LC_{50} 은 65%이상으로 독성이 거의 없지만 불꽃소화농도는 14-15%로 할론-1301 소화농도의 4배로 소화성능이 크게 떨어진다.

HFC-23은 증기압이 높고 밀도가 낮기때문에

존 할론-1301시스템을 사용할 수 없고, 다만 FC-23의 증기압이 이산화탄소와 비슷하고 밀도가 더 크기때문에 이산화탄소의 drop-in 대체물질은 매우 유망하다. 따라서 이산화탄소에 비해 높은 소화농도, 낮은 독성 및 기존의 장치를 이용할 수 있다는 점이 매우 매력적인 장점이다.

HFC-23의 금속, 고무 및 플라스틱에 대한 상용성 결과는 아직 완전히 끝나지 않았지만 이 물질은 높은 안정성을 감안할 때 큰 문제는 없을 것으로 예상하고 있다. 이 물질의 가격은 할론-1301과 비슷하거나 약간 쌀 것으로 예상된다.

② HFC-125(CF₃CF₂H)

이 물질도 미국의 du Pont사가 FE-25라는 상품명으로 개발한 총괄소방시스템용의 할론대체소화제이다. HFC-125는 할론-1301과 아주 유사한 물질을 지니고 있다. 다만 밀도는 1.25g/ml로 할론-301의 1.54g/ml보다 낮고 임계온도도 비교적 낮기때문에 용기에 대한 소화제의 저장비율이 약간 떨어진다. 불꽃의 소화농도는 10.1%로 할론-301에 비해 높으며 증발잠열은 27.1cal/g으로 할론-1301의 19.7cal/g에 비해 훨씬 크므로 완전히 기화시켜 배출하는데 어려움이 있다.

LC₅₀은 70%이상으로 독성이 적으나 계속 AFT III에서 독성시험을 수행중에 있다. FC-125는 안정성이 뛰어나기때문에 대부분의 금속과 고무 등에 상용성이 있다. 이 물질은 현재 상용적인 생산이 이루어지지 않고 있으나 독성과 상용연구 시험결과가 나온후에야 생산이 이루어질 것으로 예상된다. 이 물질은 현재 할론-1301 가격의 2-3배 정도이다. HFC-125도 기존의 할론에 비해 소화성능이 현저히 떨어지기때문에 drop-in 대체물질이며 기존의 총괄소방시스템 시설을 약간 보완만 하면 그대로 사용할 수 있는 장점이 있다.

③ HFC-227ea(CF₃CHFCF₃)

1991년 8월 미국의 Great Lakes chemical사가 M-200이라는 상품명으로 개발한 소화제로 ODP가 0이며 끓는점이 -16.4°C로 총괄소방시스템에 적합하다. 이 소화제의 불꽃 소화농도는 6.0%

이며 field 소화 test결과 설계소화농도는 6-8%로 이 물질자체의 흡입독성이 거의 없다면 사람이 있는 곳에서도 사용이 가능하다.

4) PFC(PerFluoroCarbon, 불화탄소)

PFC는 탄소원자에 접한 모든 물질이 불소인 물질을 총칭하는 것으로 이중 FC-3-1-8과 FC-5-1-14는 미국 3M사가 소화제로 개발하여 발표하였다. 이 소화제들은 모두 깨끗하고, 안정하고, 불활성이며, 비전도성이다. 즉 소화후 잔사가 남지않고 전기적 화재에도 사용이 가능하다. 또한 ODP가 0이고 LC₅₀이 80%이다. FC-3-1-10(C₆F₁₀)은 끓는점이 -2.2°C로 낮기때문에 총괄소방시스템에 사용되며 FC-5-1-14(C₆F₁₄)는 56°C로 높기때문에 주로 휴대용 소화기에 사용된다. PFC의 소화성능을 비교한 결과 탄소수가 많을수록 소화성능이 좋아졌으나 독성도 증가하였다. 또한 탄소수가 같더라도 구조식이 틀리면 소화성능은 다르다. 예를 들면 FC-318(CF₂)₄의 소화농도는 7.2%, FC-3-1-10은 5.7%(CF₃)₃CF는 4.9%로 cycle화합물이 가장 소화농도가 높고 iso-alkane이 가장 소화농도가 낮다. 이것은 가운데 CF₂기 끝의 CF₃기가 소화에 더욱 효과적인 것을 의미한다.

5) 불포화 할로겐화물

분자내 탄소-탄소사이의 결합중 하나가 이중결합으로 되어 있으며 대부분 불소가 함유된 물질군이다. 이 물질들이 대기중으로 방출되면 상온에서도 이중결합이 대기의 OH기와 쉽게 반응하여 Hydroxyl-Alkyl기를 형성한다. 이 radical은 대류권에서 산소와 반응하여 분해된다. 이 불포화물의 대기중에서 수명은 단지 수주일 정도이기 때문에 분해되지 않고 성층권까지 도달하는 양은 거의 무시할 수 있다. 따라서 이 알켄이 브롬을 함유하고 있다고 하더라도 ODP는 0.10이하로 추정하고 있다.

불포화 화합물은 일반적으로 포화 화합물에 비해 대기중에서 더 잘 분해되는 반면 독성이 강한 단점이 있다. 분자내 CF₂Cl기가 함유되면 독성이 강해지므로 가능한 이를 피하고, 브롬은 가능한 불소부근에 위치하도 하며, 이중결합에 관여한 탄

김재덕

소에 할로젠 원자대신에 수소가 함유되어 있으면 독성은 크게 줄어든다.

이 분자설계에 의한 물질군중 유력한 후보물질로는 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{Br}$, $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$, $\text{CH}_2=\text{CHCCLFCF}_2\text{Br}$ 등이 있다. 소화성능 test 결과를 보면 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 가 3.5% $\text{CH}_2=\text{CHCCLFCF}_2\text{Br}$ 가 4.5%의 불꽃소화농도를 보였다.

6) 요오드화물

할로젠원자의 소화성능을 숫자로 나타내면 약 $F=1$, $Cl=2$, $Br=10$, $I=16$ 으로 요오드의 소화성능이 가장 크다. 실제로 Halon-13001(CF_3I)의 불꽃 소화농도는 3.0%, Halon-25001($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$)은 2.1%, Halon-37001($\text{CF}_3\text{CFICF}_3$)는 3.2%로 할론-1301보다 소화성능이 약간 우수하였다. 일반적으로 요오드원자를 함유한 물질은 분자량이 더 작은 할로젠을 함유한 물질에 비해 더 반응성이 크고 긴 파장의 빛에 의해 쉽게 분해되므로 ODP도 기존 할론에 비해 훨씬 더 낮을 것으로 예측되고 있다.

다만 요오드화물은 브롬화합물에 비해 반응성이 커 높은 독성이 우려되긴 하지만 주위전자를 강하게 당기는 힘이 있는 불소원자가 존재할 경우 요오드원자를 끌어 당겨 독성은 많이 낮아질 것이다.

7) 기타

위에 열거한 화합물 이외에도 SF_5Br 등의 불화황, $\text{CF}_2\text{HOFCF}_2\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{HOFCF}_2\text{Br}$, CF_3OCF_3 등 불화에테르 및 불화에스테르 등이 할론 대체소화제로 연구되고 있다.

8) 혼합소화제

순수한 물질만으로 대체소화제의 모든 요건을 맞추는 것이 사실상 매우 어렵기 때문에 두가지 이상의 물질을 함께 사용하는 혼합물을 이용하는 방안도 검토되고 있다. 혼합물을 소화제로 사용할 경우 다음과 같은 장점이 있다.

- 혼합소화제는 순수성분에 비해 배합비, 배합성

분의 조정에 의해 물성, ODP, GWP, 독성, 소화성능, 방사성능 등을 임의로 조절할 수 있다.

- 혼합소화제는 서로 다른 성분들의 상승효과에 의해 예측치보다 높은 소화성능을 낼 수 있다.

- 혼합소화제는 빠른 소화성능을 가진 성분과 개발화를 억제하는 성분을 적절히 배합할 수 있다.

혼합소화제는 많은 조합이 있을 수 있으나 처음으로 개발된 것은 CFC를 기초로 한 혼합물이고 현재는 주로 HCFC, HFC 및 FC를 기초로 한 혼합물이 연구개발단계에 있으며, 앞으로 아무 제약 없이 많은 연구가 진행될 것으로 판단된다.

현재 혼합소화제로서 개발되어 발표된 것으로는 미국 North American Guardian Technology사에서 개발한 NAF-Q, NAF-S-II, NAF-S NAF-S-III와 스웨덴 AB Bejaro Product사의 Halotron, 미국 Ansul Fire Protection사의 Inergen 등이 있다.

5. 결론

할론 대체후보물질 하나의 소화성능, 독성 ODP 등 앞에서 열거한 대체소화제의 요건을 1차적으로 간단히 측정하는데 전문가와 시험장비기 완비되어 있더라도 약 4몰의 시료, 8일간의 기기간 및 약 \$15,000의 비용이 소요된다. 더구나 1차성능심사에서 통과한 후보물질이 완전히 대체물질로 확정되기 위해서는 실제 소화시험 및 5-6년간의 독성검사기간이 필요하다. 지금까지의 연구결과를 보면 제 1세대 할론대체물질은 개발완료단계에 있으며 제 2세대 할론 대체물질은 조만간 개발될 가능성이 높다.

우리나라는 최근 산업이 고도화되고 규모도 커져 할론의 수요가 증가추세에 있으며 개발도상국 중 유일하게 할론을 자체기술로 생산하고 있는 만큼 선진국의 대체소화제의 개발상황을 지속적으로 검토 분석하고 이에 대처해야 할 것이다.

참 고 문 헌

- UNEP Reprot. Ozl.Pro.3/5(1991)
- 상공부, 오존층보호를 위한 특정물질규제에 대한 국제동향과 우리의 대응방안(1990)
- 한국정밀화학공업진흥회, CFC 및 할론의 국내 수요(1991)
- Proc. of Int. Conf. on CFC & Halon Alternatives(1990)
- Proc. of Int. Conf. on CFC & Halon Alternatives(1991)
- KIST, CFC대체기술 개발을 위한 사전조사 연구(1991)
- Porc. of Halon Alternatives Technical Working Conf.(1992)
- Porc. of Halon Alternatives Technical Working Conf.(1993)