논 문

할론대체물질의 새로운 불꽃소화농도 측정장치에 관한 연구

A Study on the Measurement of Flame Extinguishing Concentration of Halon Alternatives by New Test Equipment

金 在 德* 林 琮 城** 李 潤 又*** 李 允 容****
Kim, Jae-Duck Lim, Jong-Sung Lee, Youn-Woo Lee, Youn-Yong

Abstract

A new test system was established to measure the flame extinguishing concentration of Halon alternatives. The main characteristic of this system is to use the solid paraffin with a wick instead of liquid fuel, such as n-Heptane. Our results showed that the extinguishing concentration of compounds was lower than that of other existing data, but the trend was consistent with others. The flame extinguishing concentration of all tested compounds were not almost effected by gas flow velocity. The system produces good reliable data with a minimum error for measuring the flame extinguishing concentration. Therefore our new system can be utilized as a standard equipment to evaluate Halon alternatives

Key Words : 할론대체물질(Halon alternatives)
불꽃소화농도(Flame extinguishing concentration)
컵버너(Cup-burner)
상대적 소화성능(Relative extinguishing performance)
오존층 보호(Ozone layer protection)

1. 서 론

할론은 인체에 미치는 독성이 적고 소화후에 잔사를 남기지 않으며 B급화재나 C급화재에 뛰어난 소화능력을 갖고 있는 소화제이나 오존층파괴물질에 관한 몬트리올의정서에 의해 선진국에서는 1994년 1월 1일부터는 할론의 생산을 전면 중단하였으며 우리나라를 포함한 개발도상국도 조만간 중단할 예정이다. 이에 따라 할론 대체소화제의 개발연구가 미국[1], 영국[2], 일본[3], 스웨덴[4], 소련[5] 등에서 경쟁적으로 이루어지고 있다.

할론 대체소화제의 개발시 가장 중요시 되는 문제중의 하나가 대체후보물질의 소화성능을 측정하는 것이다. 모든 후보물질의 절대적 소화성능을 얻기 위해서는 Full scale field test를 거쳐야 하

1994년 1월 28일 원고 접수, 3월 4일 수리
한국과학기술연구원, CFC대체기술센터

나 막대한 시간과 비용이 소요되므로 비교적 빠른 시간내에 측정이 가능한 cup-burner에 의한 불꽃 소화법(Flame Extinguishment Test)으로 상대적 소화성능을 얻는 방법이 1차적으로 먼저 사용된다.

가장 먼저 발표된 cup-burner test장치는 1961년 미국 NBS에서 근무하던 Creitz가 제작한 장치이다.[6] 이 장치는 내경이 5.4mm인 유리관끝에 탄화수소와 수소 등 기체연료로 불꽃을 만들고, 내경 50mm의 chimney로 불꽃을 둘러싼 후 공기와 소화제를 아래에서 위쪽으로 통과시켜 소화농도를 측정하였다. 그러나 이 장치는 기체를 연료로 사용하여 실제 화재상황과는 동떨어진 측정값을 나타낼 뿐만 아니라 측정장치의 미세한 차이에 의해서도 큰 오차가 발생하는 단점이 있다.

ICI의 Hirst와 Booth는[7] 액체연료를 사용한 cup-burner장치를 발표하였다. 이 장치는 직경이 28.5mm인 유선형의 cup-burner를 채용하였고 외부에 직경 85mm, 높이 53cm의 glass chimney를 설치하고 n-Heptane을 원료로 하여 불꽃소화농도를 측정하였다. 이 장치에서 얻어진 소화농도값은 Creitz의 장치에 비해 비교적 재현성이 있고 오차가 적어 현재까지 가장 많이 사용되고 있는 방법이다. 다만 이 장치의 단점은 액체를 연료로 사용할 때 발생하는 액위의 흔들림이나 측정방법의 차이에 의해 측정치가 달라지는 점이다. 한 예로, Hirst와 Booth[7]가 발표한 Halon-1301의 소화농도는 3.5%이나 Moore[8] 등은 4.41%라고 발표하였다.

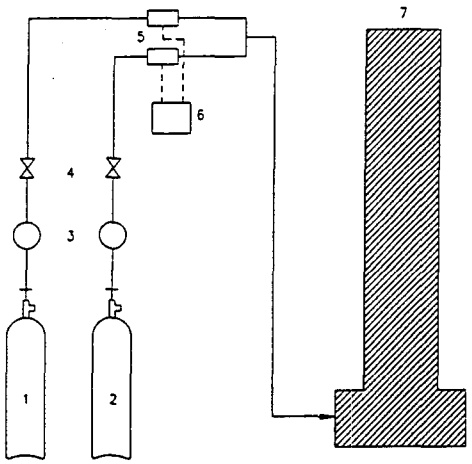
이 결점을 극복하기 위하여 NIST의 Gann[13] 등은 ASTM D2863(Limiting Oxygen Index Test)를 수정한 새로운 소화농도 측정방법을 제안하였다. 이 장치의 chimney는 Hirst와 Booth의 장치와 유사하게 직경 105mm, 높이 480mm의 Pyrex 유리로 제작하였으며 공기와 소화제의 혼합가스가 주입되는 바닥판은 Brass로 제작하였다. 이 혼합가스는 glass bead를 통과한 후 상부로 상승하여 cup-burner대신에 사용된 고체연료인 PMMA봉의 불꽃을 지나가면서 소화농도를 측정한다. 이 장치는 측정시 높은 재현성과 적은 오차를 나타내는 우수한 장치이지만 연료로 사용되는 PMMA봉의 연소시간이 1-3분으로 매우 짧기 때문에 장치를 통과하는 기체가 정상상태에 도달하기 전에 PMMA봉이 완전연소되어 소화농도 측정이 곤란한 현상이 자주 발생하는 단점을 발견하였다.

본 연구에서는 할론대체 후보물질의 불꽃소화농도 측정시 오차가 적고, 재현성이 있으며, 측정이 용이한 새로운 장치를 고안하여 시험을 수행하고 그 결과에 관해 기술하였다.

2. 측정장치 및 측정방법

2.1 측정장치

본 연구에서 사용한 소화농도 측정장치는 NIST[13]에서 발표한 장치를 일부 수정한 것으로 그 개요도를 Fig. 1에 나타내었으며 burner의 상세도는 Fig. 2에 도시하였다. 공기와 소화제는 고압가스 용기에서 two stage pressure regulator에 의해 1 bar로 감압된 후 Mass Flow Transducer (공기 : Matheson Model 8272-0453, 소화제 : Matheson Model 8272-0413)에 의해 신호를 받는 Mass Flow Controller(Matheson Model 8274)에 의해 유량이 조절되어 측정장치의 하부로 공급된다. 이 때 공급되는 가스유량의 측정오차범



1. Test Gas Cylinder
2. Air Cylinder
3. Pressure Regulator
4. Valve
5. Mass Flow Transducer
6. Mass Flow Controller
7. Cup Burner

Fig. 1 Test apparatus for the measurement of extinguishing concentration of Halon alternatives

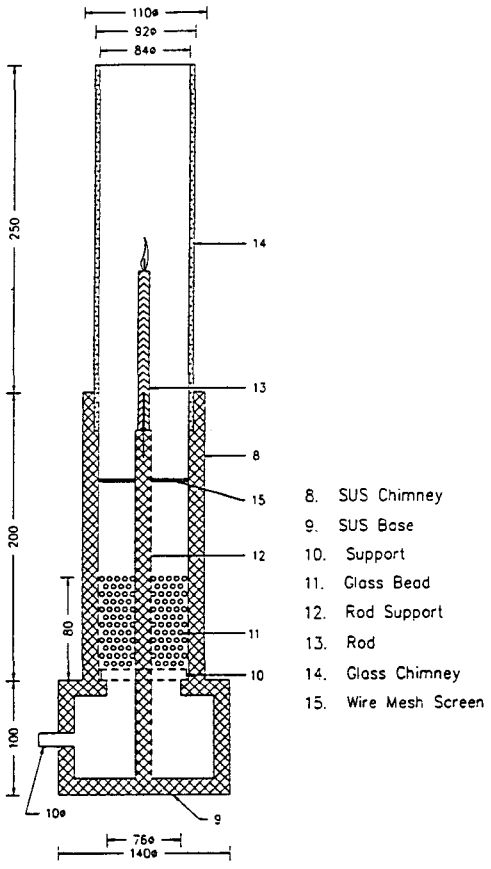


Fig. 2 Details of burner

위는 ±1%이다.

측정장치의 하부는 SS-316으로 제작하였으며, inlet chamber는 직경 140mm, 높이 10mm이다. 가스가 통과하는 chimney는 내경이 84mm이고, 높이는 450mm이다. 이번에 제작한 측정장치의 특징중 하나는 이 chimney를 스텐레스로 이루어진 하부와 Pyrex 유리로 된 상부의 두 부분으로 나누어 만들어, 상부는 측정시험시 연료의 보충이나 점화할 때 등 수시로 제거할 수 있도록 하여 시험수행의 편의성을 높였다. Chimney의 하부에는 직경 3mm의 glass bead를 80mm의 높이로 충진하고 그 위에 wire mesh screen을 설치하였다. Chimney의 중앙에 는 rod support를 설치하여 바로위에 연료가 되는 paraffin rod를 고정시켰다. 이 paraffin rod는 일정 길이의 심지가 있으며 직경은 18mm이다. 소화시험은 hood안에서 실시하여 소화제나 소화후 분해되어 발생하는 유해물질에 의한 독성문제를 원천적으로 봉쇄하였다.

2.2 측정방법

본 시험에 사용된 공기와 소화제의 종류 및 제조회사는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. 소화농도 측정시험에 사용된 공기와 소화제의 종류 및 제조회사

Common Name	Chemical Formula	제 조 회 사
Halon-1301	CF_3Br	Great Lakes Corp.
Halon-1211	CF_2ClBr	Great Lakes Corp.
이산화탄소	CO_2	신양상사(순도99.9%)
CFC-13	CF_3Cl	Alpha Gaz
FC-14	CF_4	Dakachio Kagaku
CFC-114	CF_2ClCF_2Cl	Alpha Gaz
CFC-115	CF_3CF_2Cl	Alpha Gaz
FC-116	CF_3CF_3	Alpha Gaz
CTFE	CF_2=$CFCl$	Du Pont
HCFC-22	CHF_2Cl	Daikin Kogyo
CFC-12	CF_2Cl_2	울산화학
HFC-134a	CH_2FCF_3	Du Pont
R-502	CHF_2Cl/CF_3CF_2Cl	Du Pont
공기	$N_2 + O_2$	신양상사

Fig. 1의 장치에서 대체후보소화제의 소화농도를 측정할 때 가스는 일정압력(2.0 bar)으로 유지시켜 보내고 가스유량은 mass flow controller를 bubble flow meter로 보정하여 사용하였다. 시료(paraffin)를 점화하였을 때 대류에 의해 chimney내의 가스는 중앙부분은 열에 의해 상층부로 대류가 발생하며 chimney의 반경방향으로 갈수록 그 공백을 메우기 위해 하층부로 대류가 발생하므로 외부공기의 유입을 막기 위해 불꽃의 최상층과 chimney꼭대기사이의 길이가 100mm 이상이 되도록 설치하였다. 시험은 먼저 공기를 원하는 유량으로 일정시간(3분) 공급하여 불꽃의 안정성을 확인한 후 소화제를 일정유량으로 공급하였다. 여기서 불꽃의 안정성은 주입되는 공기의 적절한 공급여부에 크게 영향을 받게 되는데, 한 예로서 안정한 불꽃이 생성되는데 필요한 최소공기의 양보다 공기를 적게 공급할 경우 불꽃이 불안정하게 되어 부정확한 소화농도를 얻게 된다. 본 실험에서는 푸른 빛을 나타내는 불꽃영역이 클 때

불꽃이 안정하게 되며 이 때 훨씬 정확한 결과를 얻을 수 있었다. 눈으로 불꽃의 소화여부를 관찰하여 만약 20분이내에 불이 꺼지면 소화농도로, 불이 꺼지지 않으면 소화되지 않는 농도로 간주하였다. Chimney는 수시로 깨끗이 청소하고 실온으로 냉각시켜 다시 사용하였다. 측정장치에 공급되는 소화제의 농도는 공기와 소화제의 주입유량비를 그대로 사용하였다.

3. 측정결과 및 고찰

3.1 측정장치의 건전성 시험

KIST에서 제작한 소화농도 측정장치의 건전성을 확인하기 위하여 초기 측정온도(15-22℃), 연료로 사용되는 paraffin rod의 길이(5-20cm), 소화제를 투입하지 않고 공기만을 주입하는 초기 점화시간(3-60분), 주입가스의 유속(0.5-2.0cm/sec), paraffin rod의 심지 길이 등을 변화시키면서 기준소화제로 사용한 할론-1301의 소화농도를 측정하였다. 측정된 Halon-1301의 소화농도는 1.54%이고 이 때의 표준편차는 0.081%이다. 이것으로부터 소화농도의 측정오차 범위가 약 ±0.1%임을 알 수 있으며 소수점 이하 한자리까지의 측정자료를 신뢰할 수 있음을 의미한다. 또한 본 장치의 건전성을 다른 측정장치와 상대적으로 비교 검토하기 위하여 Hirst와 Booth의[7] 장치와 동일하게 cup-burner 측정정치를 제작하여 소화농도를 측정하였다. n-heptane을 연료로 사용한 이 장치의 할론-1301의 소화농도는 3.2%이었으며 측정치의 표준편차는 0.33%이었다. Hirst와 Booth가 같은 조건에서 측정한 소화농도가 3.5%임을 감안하면 이 장치를 다른 곳에서 똑같이 만들려고 노력해도 장치의 미세한 차이나 측정방법이 약간 다를 수 밖에 없기 때문에 측정치도 조금씩 달라지며 이 결과는 Baldwin 등[9]의 지적과 일치한다. 또한 측정치의 표준편차를 비교해 보아도 KIST 소화농도 측정장치가 Hirst와 Booth의 장치보다 훨씬 더 적은 오차범위에서 측정치를 얻을 수 있었다. 만약 KIST측정장치에서 위의 분석조건을 변화시키지 않고 일정하게 유지할 경우 위의 오차범위를 훨씬 크게 줄일 수 있다. 따라서 KIST의 소화농도 측정장치가 측정치의 오차범위나 재현성에서 상대적으로 우수한 장치임을 확인하였다.

3.2 소화제의 영향

KIST에서 제작한 cup-burner에 의해서 측정한 대체 소화제후보의 평균 소화농도를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. 평균소화농도

소 화 제	소화농도(Vol%)
할론-1301	1.54
할론-1211	2.92
Carbon Dioxide	15.32
CFC-12	4.14
CFC-13	4.64
FC-14	10.54
HCFC-22	7.55
CFC-114	4.02
CFC-115	4.29
FC-116	6.15
CTFE	7.98
HFC-134a	8.13
R-502	5.74

할론-1301, 할론-1211 및 CFC계 물질은 다른 측정장치와 비교하기 위해 소화농도를 측정하였으며 HCFC, HFC 및 FC계 물질은 할론 대체물질 후보로서 측정하였다.

할론-1301과 할론-1211의 소화농도는 약 1.54%와 2.92%로 n-Heptane을 사용한 Hirst와 Booth[7]의 결과인 3.5%와 3.78%보다 더 낮은 농도에서 소화되었다. 이 현상은 연료로 사용한 paraffin이 n-Heptane보다 가연성이 적기 때문이다.

메탄계 물질이나 에탄계 물질의 평균소화농도도 모두 n-Heptane을 사용한 다른 문헌치[6, 8, 10]보다 절대치는 낮지만 물질사이의 경향은 문헌치와 거의 일치하고 있다. 예를 들어 불꽃소화농도에 관한 KIST의 측정data와 Hirst와 Booth[7]의 문헌치를 각각의 이산화탄소 소화농도를 기준으로 normalize한 결과를 나타낸 Fig. 3을 보면 각각의 실험결과가 기울기가 1인 직선에 근접하고 있어 이 사실을 뒷받침하고 있다. 또한 Fig. 3을 보면

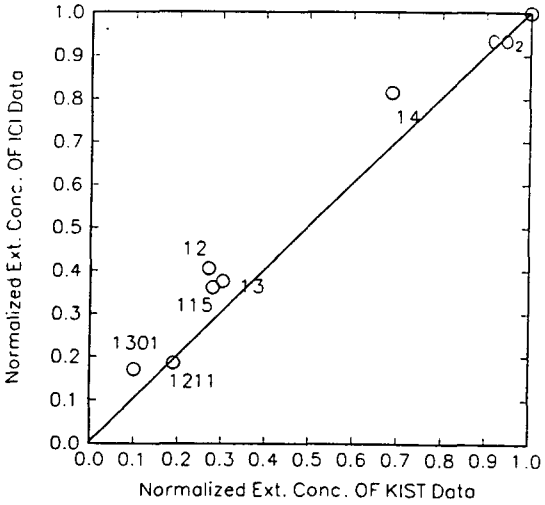


Fig. 3 Extinguishing Concentration Normalized by CO_2

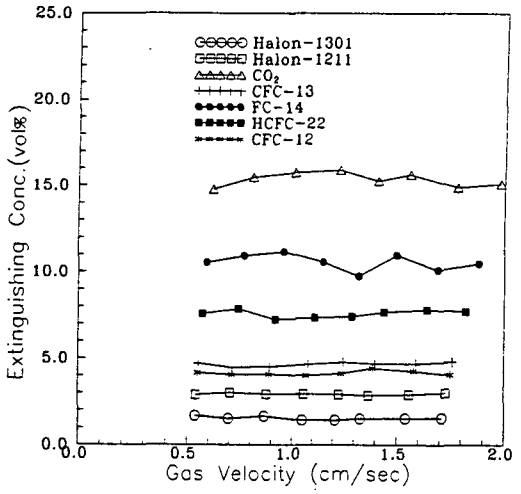


Fig. 4 Extinguishing Concentration of Halon Alternatives b KIST Cup-burner Test Equipment(Methane Series)

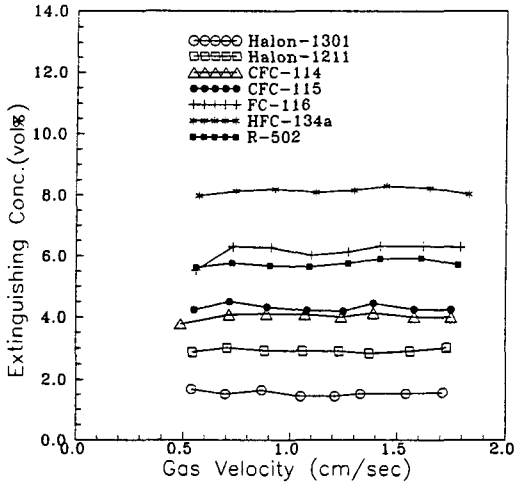


Fig. 5 Extinguishing Concentration of Halon Alternatives by KIST Cup-burner Test Equipment(Ethane Series)

normalize 소화농도는 브롬이 함유된 할론－1301과 할론－1211이 가장 낮고 염소가 함유된 CFC－12, CFC－13, CFC－115가 중간 그룹을 형성하고 있으며 불소만으로 이루어진 FC－14가 높은 값을 보였다. 또한 이산화탄소는 시험된 기체 중 가장 낮은 소화농도를 보였다. 이와 같은 측정결과와 test에 사용된 소화제의 분자구조를 비교하면 다음과 같은 경향이 있음을 알 수 있다.

－분자내 염소보다 브롬함유물질의 소화농도가 낮다.(할론－1211 < CFC-12)

－분자내 불소보다 염소함유물질의 소화농도가 낮다.(CFC-12 < CFC-13)

－분자내 수소보다 불소함유물질의 소화농도가 낮다.(CFC-13 < HCFC-22)

－분자내 이중결합이 존재할 경우 없을 때보다 소화농도가 높다.(CTFE > CFC-13)

3.3 유속의 영향

혼합가스의 유속을 변화시켜 소화농도를 측정한 결과중 메탄계는 Fig. 4에, 에탄계는 Fig. 5에 도시하였다. 본 연구의 유속범위 (0.5－2.0cm/sec)에서 소화농도는 소화제의 종류에 관계없이 모두 유속에 영향을 받지 않고 거의 일정함을 보였다. 이 경향은 Hirst와 Booth[7] 및 FMRC의 Bajpai[11, 12] 등 심지가 없이 단지 액체상태의 n-Hepane을 연료로 사용한 대부분의 측정결과와는 일치하지 않는다. 이들은 확산에 의한 불꽃소화농도 측정시 어느 지점까지는 유속이 증가하면 소화농도도 증가하다가 그 이후에는 공기유속이 증가해도 소화농도에 거의 영향을 미치지 않으며 더 유속이 증가하여 불꽃이 떨어져 나가기 시작하면 소화농도는 다시 감소한다고 발표하였다.

그러나 본 연구에서 채택한 paraffin 불꽃은 수직방향으로 서있는 심지에서 연료를 보다 효과적으로 공급받을 수 있기 때문에 심지가 없는 n-Heptane 불꽃에 비하여 불꽃의 크기가 유속에 의해서 변하지 않고 불꽃 stream과 혼합가스 stream의 경계면이 안정하게 된다. 따라서 심지를 사용하여 연료를 공급하는 시스템이 있는 경우가 불꽃의 안정성이 좋아져 소화농도 측정결과의 좋은 재현성을 보여 준다.

3.4 액위의 영향

n-Heptane과 같은 액체연료를 사용한 test시 발생하는 측정오차는 온도가 미세하게 변화해도 액체 밀도가 변하여 결과적으로 액위의 흔들림 때문에 발생하는 것과 불꽃의 불안정성에 의한 것이 가장 크다. KIST 불꽃소화농도 측정장치의 장점의 하나는 연료로서 심지가 있는 paraffin을 사용하여 액위의 변화가 거의 없도록 하여 액위의 흔들림에 의한 오차를 크게 줄였다.

4. 결 론

할론 대체후보물질의 상대적인 불꽃소화농도 측정장치를 제작하여 13종류의 불소화합물을 시험한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 연료로 액체인 n-Heptane을 사용할 때보다 심지가 있는 고체 paraffin을 사용할 때 측정오차가 적고 재현성이 우수하였다.

(2) 소화제에 함유된 원자별 소화성능은 브롬, 염소, 불소, 수소의 순서로 우수하다. 또한 포화화합물이 불포화 화합물보다 소화성능이 우수하였다.

(3) 본 실험범위에서 불꽃소화농도는 유속에 따라 거의 변화하지 않고 일정한 값을 가졌다.

따라서 KIST에서 제작한 소화농도 측정장치는 할론 대체후보 소화제의 상대적인 소화성능 측정에 유용하게 활용할 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. R. E. Tapscott and J. R. Floden, "Halon Replacements : What and When", Fire Systems, Nov. -Jan. , 4 (1989)
2. R. E. Tapscott, "Halon Fire Extinguishants", Proc. of The Global Business Outlook for CFC Alternatives, March, London, Falmouth Asso. (1991)
3. Jan Andersson, "Halotron : A Total Concept Halon Replacement", Abst. of Halon Alternatives Tech. Working Conf., 25pp, Albuquerque, May (1992)
4. 日本 化學工業日報, 1992. 7. 13
5. Vladimir Orkin, Proc. of The 1992 International CFC and Halon Alternatives Conf. (1992)
6. E. C. Creitz, "Inhibition of Diffusion Flames by Methyl Bromide and Trifluoromethyl Bromide Applied to the Fuel and Oxygen Sides of the Reaction Zones", J. Res. NBS(US), Vol. 65A, No. 4, 389 (1961)
7. R. Hirst, and K. Booth, "Measurement of Flame-Extinguishing Concentrations", Fire Tech., Vol. 13, No. 4, 296, Nov. (1977)
8. P. J. Moore, T. A. Moore, D. Salgado, and R. E. Tapscott, "Halon Alternatives Extinguishment Testing", Presented at Int. Conf. on CFC & Halon Alternatives (1991)
9. S. P. Baldwin, et al, " Halon Replacement Agent Testing : Procedures, Pitfalls, and Interpretation", Proc. of 1992 Halon Alternatives Tech. Working Conf. 207 (1992)
10. R. E. Tapscott, "Progress Report on Alternatives and Replacements for Halons", Proc. E&P Forum Halon Phase-out Forum, London(1991)
11. S. N. Bajpai, "An Investigation of Extinction of Diffusion Flames by Halons", J of Fire & Flamm. 5, 255 (1974)
12. S. N. Bajpai, "Extinction of Vapor fed Diffusion Flames by Halons-1301 and 1211-Part Ⅰ", Ser. No. 22430, FMRC, Norwood, MA (1973)
13. R. G. Gann, et al, "Preliminary Screening Procedures and Criteria for Replacements for Halon-1211 and 1301", NIST Tech. Note 1278, NIST (1990)