

할론(Halon) 소화제



이 윤 용

〈한국과학기술원
축매·분리공정연구실장〉

산업이 고도로 발전함에 따라 화재의 위험이 늘어나고 있으며 그 피해도 대형화되고 있어서 화재를 예방하고 피해를 극소화할 수 있는 고도의 소화시스템과 고성능 소화제의 필요성이 커지고 있다.

Halon소화제는 고도산업사회에 적합한 가장 이상적인 소화제로 알려져 있는 것이다. 우리나라에서도 최근 Halon소화제와 소화시스템이 보급되기 시작하여 관심이 높아지고 있는 것은 매우 다행한 일이라 할 수 있다.

1. Halon의 개발약사

할로겐 화합물

할로겐 화합물이 소화능력을 갖고 있다는 사실은 일찍부터 알려져 왔다. 사염화탄소(CCl_4)는 1800년대부터 쓰이기 시작하였으며 1900년대에는 소금물의 전해법이 개발되어 여기서 얻은 염소(Cl_2)를 이용하여 사염화탄소를 대량으로 생산할 수 있게 되면서 더욱 널리 보급되어 1960년대 중반까지 사용되었다. 1920년대에 메틸브로마이드(Methylbromide)의 소화능력이 입증되어 쓰이기 시작하였다. 그러나 독성이 커서 2차대전중 이 소화제를 항공기와 함정에 사용했던 독일에서는 이 메틸브로마이드의 독성으로 많은 희생자를 냈다는 기록도 있다. 독일에서는 이 메틸브로마이드보다 독성이 적은 클로로브로모메탄(CH_2ClBr)를 개발하여 공군과 해군에 사용한 바있다. 이것은 1939-1941년에 미국에서도 시험하여 공군에 사용하기도 하였다.

Halon소화제

조직적인 소화제의 개발은 2차세계대전이 끝난후 1948년에 미국에서 시작되었다. 미 육군에서는 메틸브로마이드 및 클로로브로모메탄과 같은 소화능력이 있으면서 동시에 독성이 적은 새로운 소화제 개발에 착수하여 60여종의 소화제를 시험하였다. 이때 시험한 대부분의 약제가 할로겐화 탄화수소(Halogenated Hydrocarbon)이었으므로 이들을 약자로 Halon이라고 부르기 시작하였다.

Halon의 명명법

Halon소화제는 Halon 다음에 할로겐화 탄화수소의 탄소(C)·불소(F)·염소(Cl)·취소(Br) 및 요오드(I)의 원자수를 순서대로 표기하여 그 종류를 나타낸다. 단 0이 마지막에 나타나면 이 0은 표기하지 않는다.

즉 할로겐화 탄화수소 Halon명칭
 $C_A F_B Cl_C Br_D I_E$ Halon $ABCDE$

(표 1) 할로겐화합물과 Halon 명칭

화 학 명	분 자 식	Halon 명 칭
Methylbromide	CH ₃ Br	Halon 1001
Methyliodide	CH ₃ I	Halon 10001
Bromochloromethane	CH ₂ ClBr	Halon 1011
Dibromodifluoromethane	CF ₂ Br ₂	Halon 1202
Bromochlorodifluoromethane	CF ₂ ClBr	Halon 1211
Bromotrifluoromethane	CF ₂ Br	Halon 1301
Dibromotetrafluoroethane	CF ₂ BrCF ₂ Br	Halon 2402

2. Halon 1301과 Halon 1211

많은 시험을 거쳐 성능이 우수하고 동시에 독성이 가장 적은 Halon계 소화제로서 Halon 1301이 발탁되었고 1954년에 미국에서는 육군과 해군에서 공식 소화제로 채택하였다. 민간항공기(CAA, Civil Aeronautics Administration)에서도 채택하여 민간항공기에 설치함으로써 산업계에 널리 보급되기 시작하여 1970년에 Halon 1301에 대한 NFPA Standard 12A가 제정되었다. Halon 1211은 먼저 유럽에서 소형소화기에 사용하여 보급되기 시작하였다. 미국에서는 1973년 이후부터 보급되었으며 1973년에 Halon 1211에 대한 NFPA Standard 12B가 제정되었다.

물 성

Halon 1301과 Halon 1211의 대표적인 물성을 표 2에 나타내었다. Halon 1301은 무색, 무취의 기체이다. 상압하에서 비점은 -57.75℃이고 20℃에서

(표 2) Halon 소화제물성

분 자 식	Halon 1301	Halon 1211
분 자 량	CF ₂ Br	CF ₂ ClBr
임 계 온도(℃)	148.9	165.4
비 점(℃)	67	153.8
증 기 압(20℃), bar	-57.8	-4
액 체 밀도(20℃), kg/l	14.35	2.36
증 기 밀도(20℃), kg/m ³	1.60	1.83
융 기 점(℃)	6.6	6.9
진 기 특성	-168	-160.5
열 분해 온도(℃)	부전도	부전도
	500	450

14.6기압 이상으로 가압하면 액화된다. Halon 1211은 비점이 -3.4℃인 무색의 기체이며 약간 달콤한 냄새가 난다. 20℃에서 2.3기압이상으로 가압하면

액화된다.

소화제 특성

Halon 1301과 Halon 1211은 신속하고 강력한 소화성능을 갖고 있으며 동시에 독성이 매우 적다는 장점을 갖고 있다. 더우기 이 소화제는 기체이므로 물이나 분말소화제가 침투하기 어려운 구석까지 침투하여 소화하고 소화후 찌꺼기를 남기지 않아서 매우 청결하다. 따라서 소화후에 원형의 유지, 보수가 용이하다는 특징을 갖고 있다. 전기와 유류화재에 탁월한 소화능력을 갖고 있으며 전기 전도성이 없고 부식성이 없어서 정밀전자 기계소화제로서 적합하다. 대부분의 경우 Halon 1301과 Halon 1211이 공기 중에 5~7% 정도 있으면 소화된다. (표 3)

(표 3) Halon 1301과 Halon 1211의 소화성능 비교

연 료	소화에 필요한 소화제농도(공기중 부피%)	
	Halon 1301	Halon 1211
Methane	5	5
Propane	5	5
n-Heptane	5	6
Ethylene	6	7
Benzene	5	5
Dimethylether	5	6
Methanol	10	11
Ethanol	6	6
Acetone	5	5
Ethyl Acetate	5	5

탄산가스(CO₂) 소화제의 경우 소화에 필요한 공기 중 농도가 40%정도인 것과 비교하면 매우 작은 양이라는 것을 알 수 있다. 공기중 탄산가스의 농도가 40%가 되면 공기중의 산소농도가 12%정도로 감소하게 되므로 사람이 있으면 질식사한다. 그러나 공기 중 Halon의 농도가 5%인 경우 산소농도는 21%정서 20%정도로 약간 감소하므로 질식의 위험은 없다. 또한 Halon 소화제는 분사시 시계를 방해하지 않는 장점도 있다.

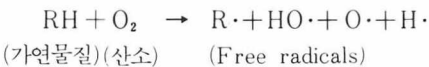
Halon 1301과 Halon 1211은 물성차이에 의해서 사용상에 차이가 있게 된다. 예를 들면 Halon 1211은 Halon 1301에 비해서 비점이 높고 증기압이 낮다. 따라서 낮은 압력하에서 액체로 저장할 수 있으므로 소형소화기에 많이 사용된다. 한편 Halon 1301은 비점이 낮고 증기압이 높으므로 액체로 저장하는데 높은 압력이 필요하다. 그러나 단시간에 대량의 양을 분사할 수 있으므로 중앙집중식 소화시스템(Total flooding system)에 적합하다.

Halon 1301과 Halon 1211은 매우 안정한 화합물

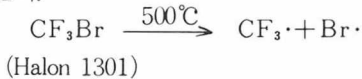
이다. 따라서 장기간 보존하여도 변질되거나 분해되지 않는다. 그러나 화염이나 500°C 이상되는 뜨거운 물체에 닿으면 분해하여 유독기체인 HBr과 HF를 생성한다. 공기중 Halon 1301의 농도가 10%라면 사람이 1분정도 노출되어도 지장이 없는 것으로 알려져 있다. 그러나 Halon 1211은 Halon 1301 보다는 독성이 크다. Halon 1211의 경우 1분동안 노출되어도 안전한 농도는 4% 정도이다. 따라서 Halon 1301을 중앙집중식 소화시스템에 사용할 때는 분사후 Halon 1301 농도가 10% 이상이 되지 않도록 해야하며 Halon 1211의 경우는 보다 세밀한 주의가 필요하다. 앞에서도 기술한 바와 같이 소화에 필요한 공기중 Halon 농도는 5-7%에 지나지 않는다. 이때 Halon이 분해하여 생기는 HBr과 HF의 생성량은 극히 미미하여 사람에게 유해한 영향을 끼칠 정도는 안 된다.

3. Halon 소화제의 소화이론

Halon 소화제의 소화반응기구는 아직도 정확하게 규명되어 있지는 않지만 다음과 같은 기구에 의해서 소화가 된다고 설명되고 있다. 즉 어떤 가연성물질이 공기중의 산소와 결합하여 연소가 되면 최종으로는 탄산가스(CO₂)와 물(H₂O)로 변환되는데 이 과정에서 Free radicals가 참여하는 다음과 같은 중간단계가 일어나게 된다.



한편 Halon 소화제가 열을 받으면 다음과 같이 분해한다.



여기서 생긴 Br·이 가연물질과 반응을 하면 HBr이 생성된다.



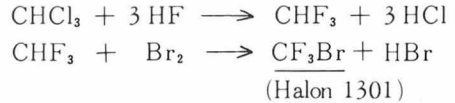
이 HBr은 연소시에 불을 전파시키는 인자인 HO·와 반응을 하여 물과 Br·을 생성하게 된다.



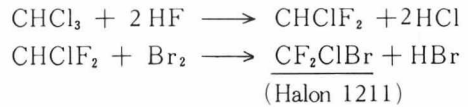
이렇게 해서 다시 생성된 Br·이 다시 연료와 반응하여 HBr을 생성하고 이 HBr이 계속 활성 HO·와 반응하는 연쇄반응을 일으킴으로써 HO·를 감소시켜 소화하게 된다.

4. Halon 1301 과 Halon 1211 의 제조

Halon 1301은 불화수소(HF)와 클로로포름(CH₃Cl)을 반응시켜 얻은 삼불화메탄(CHF₃)과 취소(Br₂)를 반응시켜 제조한다.



Halon 1211은 불화수소(HF)와 클로로포름(CH₃Cl)을 반응시켜 이불화클로로메탄(CHClF₂)을 합성하고 이를 취소(Br₂)와 반응시켜 제조한다.



5. Halon 소화제의 수요

Halon 소화제는 정밀 전자전기기기, 컴퓨터시설, 테이프보관실, 전자통신시설, 방송시설, 미술관, 박물관, 정유시설, 원유채유시설, 선박의 엔진실, 지하 주차장 등 매우 광범위하게 사용처가 늘어남에 따라 1970년 이후부터 급격히 그 수요가 늘어났다.

1980년 현재 미국에서 Halon 1301의 수요는 3,000톤 정도로 알려져 있으나 그 수요는 연 20%씩 증가하고 있고, Halon 1211의 수요는 연 25~30%씩 증가하고 있다는 정보가 있으며, 이러한 Halon 소화제의 수요증가는 전세계적으로도 파급되고 있다. 대표적인 Halon 제조업체로는 미국의 Dupont 사 및 GLC 사, 영국의 ICI, 불란서의 Ugine Kuhlmann 사, 일본의 다이깁공업과 일본하론사가 있으며 국내에서도 Halon 제조공장이 건설 중에 있다.

참고문헌

1. Halogenated Extinguishing Agent Systems Halon 1301, 1973 National Fire Protection Association, U. S. A.
2. Halogenated Extinguishing Agent Systems Halon 1211, 1977 National Fire Protection Association, U. S. A.
3. Fire Protection Handbook, 4th edition, 1976 National Fire Protection Association, U. S. A.
4. [Fluorocarbon find new fire to fight], Chemical Week, Mar. 12, 1980
5. [Comparison of Halon 1301, Halon 1211 and Carbon Dioxide], Technical Bulletin 497, 4, 79E, PCUK, France
6. [Determination of a standard extinguishing Agent for airborne fixed Systems], WADD Technical Report 60-552, Ralph L. Hough, Wright Air Development Division, U. S. A.