



## 이성분계 가스계소화약제 소화성능의 컵버너실험 및 이론적 고찰

†권경옥 · 원동빈\* · 최근주\*\* · 김종원\*\*\* · 신동일\*  
한국소방검정공사, \*명지대학교 화학공학과, \*\*포트텍(주), \*\*\*퓨텍  
(2007년 6월 18일 접수, 2007년 7월 23일 채택)

## Fire Extinguishing Ability of Binary Gaseous Extinguishing Agents Evaluated by Cup Burner and Numerical Studies

†Kyungok Kwon · Dongbin Won\* · Keun Joo Choi\*\* ·  
Jong Won Kim\*\*\* · Dongil Shin\*\*

Korea Fire Equipment Inspection Corporation, Yongin, Kyunggido 446-909, Korea  
\*Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin, Kyunggido 449-728, Korea  
\*\*Forttec, Co. Ltd.,  
\*\*\*Futec

(Received June 18 2007, Accepted July 23 2007)

### 요 약

할론 1301과 같은 바람직한 물성을 갖고 있는 새로운 소화약제를 찾고자 하는 노력은 아직까지 이렇다 할 성공을 거두지 못했다. 대체가스계소화약제 개발을 위한 하나의 접근방법으로 최근 주목을 받고 있는 이성분계 복합가스계소화약제를 연구하기 위해서는 불활성기체에 기존 가스계소화약제를 혼합하여 여러 조성에 대해 소화농도를 결정해야 하는데 이러한 과정은 많은 비용과 시간을 필요로 한다. 본 연구에서는 질소를 기본으로 HFC 125와 HFC 227ea를 각각 혼합하여 혼합물의 소화약제의 농도를 농도비를 달리하며 컵버너 방법을 이용하여 측정하였다. 복합소화약제의 각각의 소화농도는 HFC가스계소화약제의 농도가 증가함에 따라 모두 낮아지는(즉 소화력이 향상되는) 경향을 보였는데, 이론적으로 계산된 값과의 일치도도 높았으며, 소화효과 측면에서 질소와의 상승효과를 나타내었다. 본 연구에서 검증된, 이성분계 소화약제의 물리·화학적 소화효과의 모델링을 통해 소화농도를 추정하는 방식은 이성분계 복합가스계 소화약제의 전체 성능예측에 필요한 실험 횟수를 줄이는데 도움이 될 것이다.

**Abstract** – The search for a new fire-extinguishing agent with all the desirable properties of halon 1301 has not been successful. To study binary gaseous extinguishing agents instead, one has to determine the extinguishing concentrations for several compositions of a given chemical in an inert gas. This process is expensive and time consuming. The fire suppression efficiencies of gas mixtures of HFC 125 and HFC 227ea with nitrogen as total flooding agents were studied by cup burner method. It was shown that addition of small amounts of those extinguishants to nitrogen can enhance the suppression effectiveness of the inert gas. As expected, the degree of synergism was highest at low concentrations of the chemical. For each binary system, extinguishing concentrations of the pure compounds and one binary data were used to predict the extinguishing concentrations for the entire range of binary composition. The predicted values were very close to experimental data.

**Key words** : Cup burner, Binary gaseous extinguishing agents, HFC 125, HFC 227ea, Fire extinguishing concentration estimation, Halon replacement

### I. 서 론

환경친화적이며, 인체에 무해하고, 소화효과가 높은

소화약제를 개발하기 위한 노력이 전세계적으로 꾸준히 진행되고 있다. 이러한 노력은 신규 소화약제 개발과[1], 기존약제의 혼합에 의한 소화시스템개발의 두가지 방법이 주류를 이루고 있으며, 최근 3M사가 개발한 Novec-1230은 신규소화약제 개발의 좋은 예이다. 그러

†주저자:kofeick@kornet.net

나 복합소화약제 및 복합소화약제의 소화시스템 연구가 진행되어지고 있으며[2-8], 아직까지 효과적인 복합가스계소화시스템이 구체적으로 개발되어 적용된 사례가 없다.

할론은 지난 50년간 소화약제로 국내는 물론 전세계적으로 사용되어온 약제이다. 할론은 가스형태로 방호구역에 방사되어, 인체에 무해하고, 소화약제에 의한 2차 피해를 유발하지 않으며, 전기전도성이 없는 소화약제로 최고의 청정소화약제로 평가받아왔다. 그러나 할로겐화합물이 오존층을 파괴하며, 특히 할론의 경우 오존층파괴지수가 일반 CFC의 10배에 달하는 것으로 확인되면서, 몬트리올의정서 합의에 따라 선진국은 1995년, 개발도상국은 2010년까지만 생산, 소비가 가능하게 되었다.

따라서 세계 각국의 우수한 화학업체 및 소방업체는 할론을 대체할 신규소화약제를 개발하기 위한 노력을 경주해왔다. 그 개발방향은 크게 할로카본계소화약제와 불활성가스계소화약제로 양분되었다. 할로카본계는 할론과 유사한 물성에도 불구하고, 소화약제가 고가이며, 화재진압시 유독성 분해부산물 생성량이 높고, 특히 지구온난화를 유발하는 물질로, 교토의정서에 의해 규제물질로 분류되어있다. 불활성가스계소화약제는 환경에는 전혀 영향을 미치지 않으나, 소요저장용기 수가 할론에 비해 5배 이상 필요하고, 설비가 고가여서 시장 확대에 한계를 보이고 있다. 불활성가스는 산소의 농도가 10~14% 정도가 되도록 낮춤으로써 불을 끄는 역할을 하는데, 일반적으로 많은 양이 요구되며, 저장부피는 많게는 할론의 11-13배가 요구된다[8].

할론 및 할로카본계 소화약제를 효과적으로 대체하기 위해서는 할론과 유사한 성능에 ODP, GWP가 0이며, 가격경쟁력을 갖춘 가스계소화약제를 개발하거나, 소화성능이 우수하고, 소요용기수를 줄여 가격경쟁력을 갖춘 불활성가스계 복합소화약제를 개발하는 것이 최선의 방안으로 인식되고 있다. 오존층을 파괴하지 않으며, 지구온난화지수도 가지지 않는 할론 대체가스계소화약제로 현재 국내·외적으로 사용되고 있는 약제는 불활성가스계 소화약제와, Water Mist 소화약제가 있다. 그러나 환경적으로 완벽한 소화약제들의 경우 각각 치명적 약점을 보유하고 있어, 효과적인 할론대체가 이루어지지 않고 있다. 우선 불활성가스계 소화약제는 저장용기수가 늘어나고, 고압사용에 따른 배관 및 부속품 비용 및 설치비가 상승한다. 또한 불활성가스는 질식에 의한 소화에만 의존함에 따라, B급 유류화재에는 효과적인 소화성능을 발휘하나, A, C급 화재 및 그 심부화

재에 적용하는데 한계를 가지고 있다.

상기한 바와 같이 국제적인 신규 청정소화약제 시장은 새로운 약제 개발과 기존약제의 혼합기술로 요약될 수 있다. 그런데 가스계소화약제의 주요 개발동향을 보면 신규 소화약제보다는 혼합소화약제로 이동하고 있으며, 특히 최근 들어 이러한 현상이 두드러지고 있다. 특히 inert gas와 타 소화약제의 혼합기술은 최근 주목받기 시작한, 국내·외적으로 시스템개발 및 사용이 급증할 것으로 판단되는 기술이다. 본 연구에서는 기존 소화약제인 HFC 125[1]과 HFC 227ea[2]를 대상으로 불활성가스인 질소와 혼합하는 이성분계 소화약제 방식에 대해 컵버너 실험 및 시뮬레이션 연구를 실시하였다. 이를 통해 불꽃소화농도의 변화를 측정하고, 제안된 혼합소화약제의 소화능력 및 상승효과(synergy effect)[3]의 검증과 아울러 불활성가스계 소화약제가 갖는 문제점중의 하나인 저장용기 수를 감소시키기 위한 최적 방안을 제안하고자 한다.

## II. 컵버너 실험을 통한 불꽃소화농도의 측정

### 2.1. 실험 방법

제조된 혼합소화약제의 불꽃소화농도는 국내에서 제작된 Cup Burner 장치의 불꽃 주위로 공기와 질소 및 소화약제의 혼합기체를 흘려보내 불꽃이 소화될 때까지 소화약제의 농도를 서서히 증가시켜가며 측정하였다.

컵버너 실험 장치는 Fig. 1, 2와 3에 제시되어 있다. 간략히 말해, 연료 컵(외경 29 mm)을 중앙에 배치하고 유리 굴뚝(내경 85 mm)안에 축 방향으로 정렬되어 있다[4]. 연료 수위는 컵 가장자리로부터 1 mm 이내로 유지한다. 굴뚝 하단에 설치된 diffuser로 공기를 공급하는데, 본 실험에서는 공기의 유속이 40 l/min인 상태에서 시험을 수행하였다. 연료(heptane)를 점화하고 90초간 연소하도록 놓아둔다. 이후 질소와 HFC 125 또는 HFC 227ea의 혼합소화약제 가스를 공기 흐름에 가하고 단계적으로 소화약제의 유량을 증가시킨다. 이 때 각 단계 간에는 10~15초 정도의 적당한 시간을 배분하여 해당 공기-소화약제 조성이 화염에 도달해 효과를 발휘할 수 있도록 하였다. 소화 조건이 가까워짐에 따라(보통 화염이 컵 가장자리로부터 분리되어 떠오르는 현상으로 판단) 화염이 꺼져 소화 농도가 확정될 때까지 소화약제 가스 유량의 증가 단위를 해당 소화약제 유량 대비 ~1% 정도로 연속적으로 감소시켜 측정하였다.

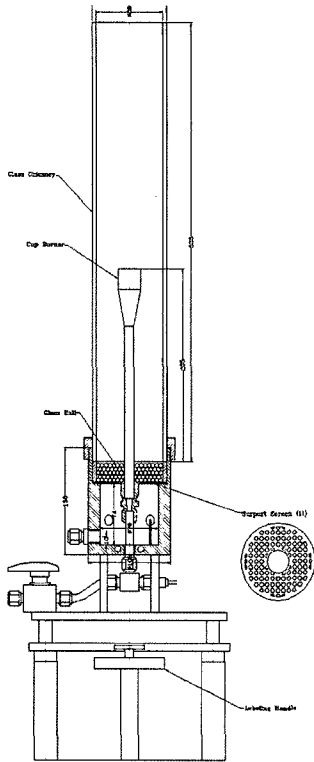


Fig. 1. Cupburner apparatus.

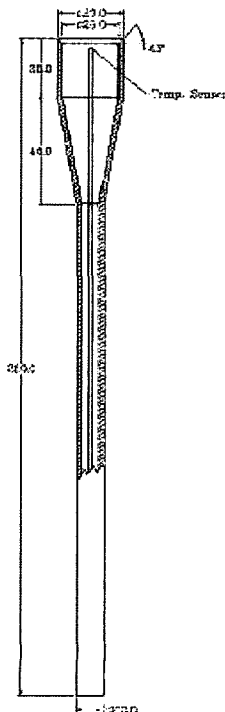


Fig. 2. Cup Burner(재료: 스테인레스스틸, 단위:mm).

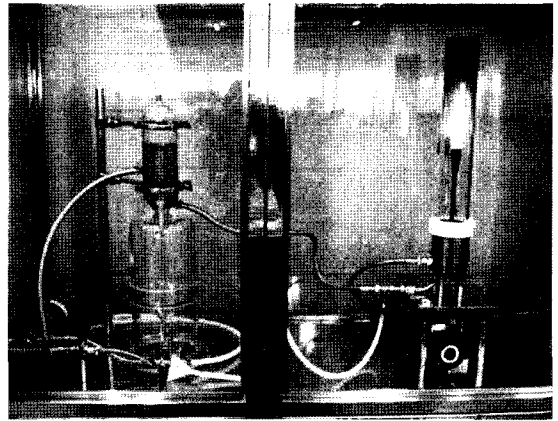


Fig. 3. Experimental apparatus for measuring extinguishing concentration.

## 2.2 실험에서 측정된 약제별 불꽃소화농도

기존 소화약제인 HFC 125와 HFC 227ea를 대상으로 불활성가스인 질소와 혼합하는 이성분계 소화약제 방식에 대해 각각의 물분율을 달리하며 실험한 결과 얻어진 혼합소화약제 각각의 불꽃소화농도 변화는 Table 1 및 2와 같다. 참고로 순수한 N<sub>2</sub>, HFC 125, HFC 227ea만을 소화약제로 사용하였을 때 문헌상에 나타나 있는 불꽃소화농도의 컵버너 값은 각각 33.6, 9.3, 6.4 vol%인데[6,1,2], 본 실험에서 측정된 값은 약간만의 차이를 보였다. 아울러 동일 조건에선 HFC 227ea 혼합 약제의 소화농도가 HFC 125보다 낮은 값을 가짐을 볼 수 있다.

Table 1. Extinguishing concentration of HFC 125/nitrogen mixtures.

Air	N <sub>2</sub> (l/min)	HFC 125 (l/min)	Mole fractions of HFC 125 in the mixture with N <sub>2</sub>	Ext. conc. (vol%)
	0	4.382	1	9.8734
	11.7977	2.182	0.156083	25.8981
	12.88364	1.921	0.129757	27.0135
	13.96959	1.631	0.104547	28.0583
	15.05553	1.458	0.088291	29.2205
	16.14148	1.198	0.069091	30.24
	17.22742	0.966	0.053096	31.2637
	21.5712	0	0	35.0346

**Table 2.** Extinguishing concentration of HFC 227ea/nitrogen mixtures.

Air	N <sub>2</sub> (l/min)	HFC 227ea (l/min)	Mole fractions of HFC HFC 227ea in the mixture with N <sub>2</sub>	Ext. conc. (vol%)
40 l/min	0	2.78	1	6.4984
	11.7977	1.471	0.156083	24.909
	12.88364	1.332	0.129757	26.2206
	13.96959	1.153	0.104547	27.4345
	15.05553	0.973	0.088291	28.6078
	16.14148	0.754	0.069091	29.6956
	17.22742	0.609	0.053096	30.8394
	21.5712	0	0	35.0346

### III. 불꽃소화농도의 추정: 이론적 접근

화염의 소화는 다음 3가지 방법으로 이루어진다: (1) 연소가 중단되는 지점까지 산소 농도를 낮추는 방법(희석 효과), (2) 활성화된 원자나 자유 라디칼이 형성되지 않는 지점까지 화염 온도를 낮추는 방법(냉각 효과), 그리고 (3) 자유 라디칼 농도를 떨어뜨려 연소의 연쇄 반응을 일으키는 화염의 화학 작용을 중단시키는 방법(화학적 효과) 등[6,7]. 불활성 기체가 화재를 소화하는 과정은 주로 물리적 수단(희석 및 냉각 효과)을 통해 이루어지며, 이때 열용량은 화염 온도를 낮추는데 있어서 중요한 역할을 하게 된다. 할로겐 함유 화합물은 주로 화학적 수단을 통해 화재를 소화하므로 해당 화합물이 자유 라디칼을 제거하는 기능은 중요한 의미가 있다.

본 연구의 경우에서처럼, 할로겐 화합물 및 불활성 기체를 포함한 이성분계 복합가스계소화약제의 경우에는 물리적 효과뿐 아니라 화학적 효과가 중요한 역할을 한다. 해당 불활성 기체는 화염 온도를 떨어뜨리고 결과적으로 화재에서 발생하는 자유 라디칼의 개수를 감소시킨다. 자유 라디칼의 개수가 감소할 경우, 화재를 소화하는데 필요한 할로겐 함유 이성분계 복합가스계소화약제의 양이 줄어들게 된다. 즉, 요구되는 HFC 125 또는 HFC 227ea의 양은 화염의 온도에 의존하게 되는데, 이는 또한 제조된 이성분계 소화약제 내에 포함되어 있는 질소량의 함수가 된다. 이에 따라 화재를 소화하는데 필요한 이성분계 복합가스계소화약제에 포함된 할로겐 화합물 및 불활성 기체 양자간에 성립하는 관계를 유도해 낼 수 있게 된다[6,7].

불활성 기체가 화염 온도 T(단위: K)에 미치는 영향

은 단일 화염온도 계산(adiabatic flame temperature calculation)을 통해 아래와 같이 구할 수 있다[4,6-8]:

$$T = \frac{T_F(T_{Ex} - T_{in}) / (T_F - T_{Ex}) + (n_I/n_I^0)T_{in}}{n_I/n_I^0 + (T_{Ex} - T_{in}) / (T_F - T_{Ex})} \quad (1)$$

여기서  $n_I$ 는 공기 1몰당 포함되어 있는 불활성기체의 몰 수,  $n_I^0$ 는 공기 1몰당 소화에 필요한 불활성 기체의 몰 수이고,  $T_F$ 는 소화약제가 없는 상태의 화염 온도이다.  $T_F$ 의 값은 사용 연료의 종류 및 연료/산화제(oxidizer)의 비에 따라 달라진다. 본 연구의 경우처럼, 공기에 n-heptane을 섞은 화학양론적 혼합물의 화염 온도는 약 2290 K이다[6].  $T_m$ 은 입구 온도이며,  $T_{Ex}$ 는 소화 시점의 온도이다. 본 연구의 경우처럼, 확산형 화염(diffusion flame)의  $T_{Ex}$ 는 1600 K 정도인 것으로 보고 되어 있다[6].

위에서 논의된 바와 같이, 화재를 소화하는데 필요한 할로겐 화합물의 양은 화염 온도에 따라 달라진다. Lott 등[3]은 화학적 소화약제와 화염 온도 간에 다음의 지수함수적 관계를 제안하였다:

$$n_C = n_C^0 \exp \left[ -B \left( \frac{1}{T - T_{Ex}} - \frac{1}{T_F - T_{Ex}} \right) \right] \quad (2)$$

여기서  $n_C^0$ 는 소화에 필요한, 공기 1몰당 순수 할로겐 화합물의 몰 수를 의미하고,  $n_C$ 는 공기 1몰당 현 조건에서의 화학적 소화약제의 몰 수이고,  $B$ 는 상수이다.

$n_C^0$ 는 순수 할로겐 화합물의 소화 농도와 다음과 같은 관계식을 갖는다:

$$n_C^0 = \frac{C_C^0}{100 - C_C^0} \quad (3)$$

여기서  $C_C^0$ 는 할로겐 화합물의 소화 농도(vol%)이다. 아울러  $n_I$  및  $n_C$ 는 이성분계 복합가스계소화약제의 소화 농도와 다음과 같은 관계식이 성립한다:

$$n_I = \frac{C(1-X)}{100-C} \quad (4)$$

$$n_C = \frac{CX}{100-C} \quad (5)$$

여기서  $C$ 는 이성분계 복합가스계소화약제의 혼합물의 소화 농도이고,  $X$ 는 이성분계 복합가스계소화약제에 섞여 있는 화학적 소화약제의 몰분율이다.

위의 식 (1)-(5)를 이용해, 이성분계 복합가스계소화약제의 소화 농도를 할로겐 화합물의 몰분율에 대한 함수 형태로 추정할 수 있다. 각 계에 대해 먼저 상수  $B$ 는 하나의 실험데이터부터 구한다. 그러면 해당 식들을

이용해 이성분계 소화약제의 전체 범위의 조성에 대해 소화농도를 계산해 낼 수 있게 된다. 여기서 이성분계 화재억제제의 소화 농도(소화 시점의 농도)는 다음 공식을 통해 계산했다:

$$C = \frac{V_{agent}/V_{air}}{1 + V_{agent}/V_{air}} \quad (6)$$

본 연구에서는 위의 식들로 주어진 비선형연립방정식의 해석에 Matlab의 fminsearch 함수를 이용하였으며, HFC 125 및 HFC 227ea 시스템 각각에 대해 계산된 결과와 동일 조건에서의 실험값을 함께 그림으로 나타내면 Fig. 4, 5와 같다.

#### IV. 실험 및 시뮬레이션 결과의 검토

Fig. 4와 5는 이성분계 복합가스계소화약제의 소화성능에 미치는 HFC 125 및 HFC 227ea 농도의 영향을 나타낸다. 할로카본계 소화약제의 농도가 낮을 때는 약간의 농도증가도 전체 소화약제 사용량의 급격한 감소를 볼 수 있으나, 할로카본계 약제의 농도가 상대적으로 높은 경우엔 불분율의 변화에 전체 소화약제 사용량이 그리 민감하게 반응하지 않는 경향을 보인다.

Fig. 4 및 Table 1에서 보듯이 질소에 적은 양의 HFC 125를 투여하더라도 그 소화력은 상당히 증가한다. 5.31%(부피비) HFC 125와 질소 혼합물의 불꽃소화농도는 31.26%로 순수 질소의 35.03%에 비해 10.76%의 감소율을 보였다. 이 감소폭은 꾸준히 유지되는 경향을 보이나 HFC 125의 분율이 0.7을 넘어서게 되면, 추가로 투여하더라도 질소혼합물의 소화효과는 조금만 증

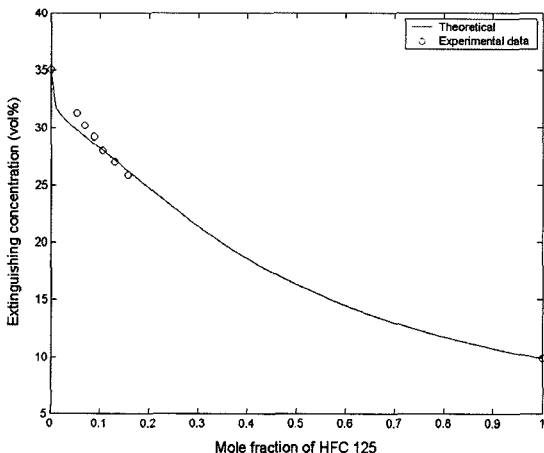


Fig. 4. Extinguishing concentration of HFC 125/nitrogen mixtures.

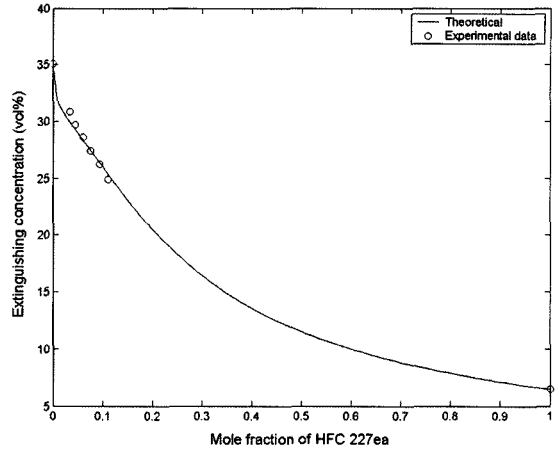


Fig. 5. Extinguishing concentration of HFC 227ea/nitrogen mixtures.

가함에 그치고 있음을 볼 수 있다.

Fig. 5 및 Table 2에서 보듯이 HFC 227ea와 질소혼합물의 소화력도 HFC 227ea의 농도가 증가함에 따라 향상되는데, HFC 125보다 소화농도의 감소경향이 강함을 볼 수 있다. 예를 들어 5.31% HFC 227ea와 질소혼합물의 소화농도는 30.84%로 이는 질소측면에서 보면 11.96% 향상에 해당하며 동일 조건의 HFC 125 경우보다 나은 성능을 나타냄을 볼 수 있다. 이 감소폭은 꾸준히 유지되는 경향을 보이나, HFC 227ea의 분율이 0.6을 넘어서게 되면, 추가로 투여하더라도 질소혼합물의 소화효과는 조금만 증가함에 그치고, 따라서 HFC 125보다 빨리 수렴하는 경향을 나타내고 있다.

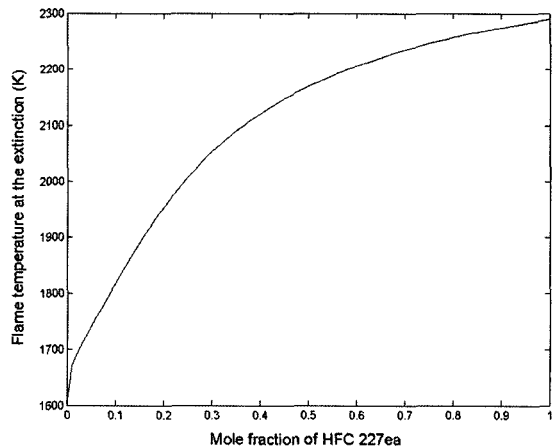


Fig. 6. Change of the flame temperature at the extinction as a function of the mole fraction of HFC 227ea at the binary agent.

이로써 HFC 125 또는 HFC 227ea와 질소의 이성분 계가스계 소화약제의 효능 및 두 물질의 작용에서 오는 소화력에서의 상승효과 존재를 확인할 수 있으며, 순수물질의 물성값 2개 점과 실험에서 얻어진 한 점의 값으로부터 다른 모든 조성에서의 소화농도 예측이 또한 가능함을 확인할 수 있다. 본 실험에서 화염의 온도를 직접 측정하지는 않았지만, 계산을 통해 얻어진 소화시 화염의 온도는 Fig. 6과 같이 할로카본계 약제의 분율이 증가(즉 이성분계 복합가스계소화약제 내 질소의 분율은 감소)함에 따라 높은 온도에서 소화가 일어나는 경향을 보이는데 이는 질소의 냉각효과 및 할로카본 약제의 화학적 소화효과에 대한 우리의 이해와 일치한다.

## V. 결 론

질소와 HFC 125, HFC 227ea의 이성분계 복합가스계소화약제의 각각의 소화력을 불소화탄소화합물의 농도비를 달리하며 컵버너 방법을 이용하여 측정하였다. 두 혼합물 각각의 소화농도는 불소화탄소화합물의 농도가 증가함에 따라 모두 낮아지는(즉 소화력이 향상되는) 경향을 보였는데, 물리화학적 소화효과의 모델링을 통해 이론적으로 계산된 값과의 일치도도 높았으며, 둘 모두 소화효과 측면에서 질소와의 상승효과를 나타내었다. 오존층을 파괴하지 않으며, 지구온난화지수도 가지지 않는 할론대체 가스계소화약제로 현재 국내외적으로 사용되고 있는 소화약제는 불활성가스계 소화약제와 Water Mist 소화약제가 있다. 그러나 환경적으로 완벽한 소화약제들의 경우 각각 치명적 약점을 보유하고 있어, 효과적인 할론대체가 이루어지지 않고 있다. 본 논문의 주요 대상으로 연구한 불활성가스와 소화첨가제를 혼합하는 방식은 추후 타 소화첨가제 및 신규 개발소화약제로의 확대가 가능하며, 그 사용범위에 있

어서도 육상용 소화설비 뿐만 아니라, 해상용소화설비로 범위를 확대할 수 있는 기회를 가질 수 있을 것으로 판단된다.

## 참고문헌

- [1] Tapscott, R.E., R.S. Sheinson, V. Babushok, M.R. Nyden and R.G. Gann, *Alternative Fire Suppressant Chemicals: A Research Review with Recommendations*, NIST Technical Note 1443, (2001)
- [2] International Organization for Standardization, *Gaseous Fire-extinguishing Systems—Physical Properties and System Design—Part 8: HCFC 125 Extinguishant*, Draft International Standard ISO/DIS 14520-8, (2004)
- [3] International Organization for Standardization, *Gaseous Fire-extinguishing Systems—Physical Properties and System Design—Part 9: HFC 227ea extinguishant*, Draft International Standard ISO/DIS 14520-9, (2004)
- [4] Lott, J.L., S.D. Christian, C.M. Sliepecevic and E.E. Tucker, "Synergism between Chemical and Physical Fire-suppressant Agents", *Fire Technology*, 3rd Quarter, 260-271, (1996)
- [5] J.A. Senecal, "Flame Extinguishing in the Cup-burner by Inert Gases", *Fire Safety J.*, **40**, 579-591, (2005)
- [6] Vahdat, N., Y. Zou and M. Collins, "Fire-extinguishing Effectiveness of New Binary Agents", *Fire Safety J.*, **38**, 553-567, (2003)
- [7] Zhou, X., Y. Zhang and G. Liao, "Binary Fire-extinguishing Agent Composed of Halocarbons and Inert Gases", *Progress in Natural Science*, **16**(3), 292-296, (2006)
- [8] Zou, Y., N. Vahdat and M. Collins, "Fire Extinguishing Ability of 1-bromo-1-propane and 1-methoxynonafluorobutane Evaluated by Cup Burner Method", *J. of Fluorine Chemistry*, **111**, 33-40, (2001)