

가스계 혼합소화약제의 불꽃소화농도 Flame Extinguishing Concentrations of Mixed Gaseous Agents

김재덕[†] · 임종성 · 이윤우 · 이윤용

Jae-Duck Kim[†] · Jong-Sung Lim · Youn-Woo Lee · Youn-Yong Lee

한국과학기술연구원 환경복원연구센터
(2000. 12. 26 접수/2001. 01. 26 채택)

요 약

가스계 혼합소화약제의 소화성능을 검토하기 위하여 Cup-burner test장치를 설치하고 이성분계 및 삼성분계 혼합물의 불꽃소화농도를 측정하였다. 시험대상 이성분계 혼합물은 이산화탄소/HFC-23, 이산화탄소/HFC-22, 이산화탄소/HFC-227ea, 이산화탄소/HFC-125, 이산화탄소/FIC-131I, Hexafluoropropylene/HFC-23이고 삼성분계 혼합물은 이산화탄소/HFC-23/HFC-134a, 이산화탄소/HFC-23/HFC-227ea, 이산화탄소/HFC-23/HFC-125이다. Cup-burner test장치에서 측정된 가스계 혼합물의 소화농도는 단일성분의 소화농도와 혼합물의 구성비로 이루어진 모델에 의해 잘 예측됨을 알 수 있었다. 특히 이 모델은 혼합물의 구성성분이 물리적 소화성능을 지닐 때 잘 적용되며 화학적 소화성능의 영향이 강해질수록 측정값과의 오차가 커진다.

ABSTRACT

Fire extinguishing efficiency of mixed gaseous agents were investigated by the cup-burner test and predicting by the model of flame extinguishing concentration. The binary mixed agents that tested were carbon dioxide/HFC-23, carbon dioxide/HFC-22, carbon dioxide/HFC-227ea, carbon dioxide/HFC-125, carbon dioxide/FIC-131I, Hexafluoropropylene/HFC-23 and ternary mixed agents were carbon dioxide/HFC-23/HFC-134a, carbon dioxide/HFC-23/HFC-227ea, carbon dioxide/HFC-23/HFC-125. A model which contains the flame extinguishing concentration and composition of pure components predicted the flame extinguishing concentration of mixture well. This model was superior when each component of the mixture exhibit physical fire extinguishing performance.

Keywords : Extinguishing concentration, Cup-burner, Halon, Gaseous fire extinguishing agent, Mixed fire extinguishing agent

1. 서 론

가스계 청정소화약제인 할론은 오존층파괴물질에 관한 몬트리얼의정서¹⁾에 의해 미국, 유럽, 일본 등 선진국에서는 1994년부터 생산이 중단되었고 이 의정서에 개발도상국 조항으로 가입한 우리나라는 1991년에 제정된 “오존층보호를위한특정물질의제조규제등에관한법률”에 의해 해마다 생산량을 제한하고 있으며 2010년에는 완전히 생산을 중단할 예정으로 있다.

따라서 할론을 대체하기 위하여 HFC-23, HFC-

227ea, HFC-236fa, IG-541, IG-55, IG-01, HCFC-Blend A 등과 같은 새로운 가스계 소화약제와 이 소화약제를 이용한 시스템이 개발되어 사용되고 있다. 할론대체 가스계 소화약제는 우수한 소화성능은 물론 오존파괴지수(ODP, Ozone depletion potential)와 지구온난화지수(Global warming potential)와 같이 환경에 미치는 악영향이 적으며, 인체에 미치는 급성 및 만성독성이 낮아야 하고, 약제의 자체압력으로 방사될 수 있도록 증기압이 일정수준이상 되어야하는 등 많은 조건을 충족해야 한다. 그러나 아직까지 이 조건에 완벽하게 적합한 가스계 소화약제는 아직 개발되지 않고 있으며 앞으로 개발될 전망도 밝지 않은 실정이다. 특히

[†]E-mail: jdkim@kist.re.kr

단일물질로 구성된 소화약제로는 위의 조건을 충족시키기가 사실상 불가능에 가깝기 때문에 이 조건을 가능한 맞추어주기 위하여 혼합소화약제의 사용이 합리적일 수 있다. 즉 혼합소화약제를 사용할 경우 다음과 같은 장점이 있다.

- 혼합소화제는 순수성분에 비해 배합비, 배합성분의 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 재발화를 억제하는 성분을 적절히 배합할 수 있다.

혼합소화제는 많은 조합이 있을 수 있으나 주로 HCFC, HFC, 불활성가스계 물질을 기초로 한 혼합물이 개발되어 있으며, 앞으로도 아무 제한없이 많은 연구가 진행될 것으로 판단된다.

가스계 소화약제의 불꽃소화농도는 cup-burner test 장치에 의해 측정된다. Cup-burner test 장치는 1961년 Creitz가 발표한 NBS장치,²⁾ Hirst와 Booth가 발표한 ICI장치,³⁾ Moore 등이 발표한 NMERI장치⁴⁾ 등이 있다. 그러나 이 장치들에 의해 같은 연료와 같은 소화약제를 사용하여 측정된 불꽃소화농도는 연료의 종류나 액위 흔들림, 연료나 주위환경의 온도, 주입되는 공기와 소화약제의 혼합정도 등에 큰 영향을 받기 때문에 발표자에 따라 큰 차이가 있었다. 이 문제를 극복하기 위하여 International Standard Organization(ISO)에서는 가스계 소화약제의 국제표준안에 불꽃소화농도 측정법을 포함시켜 제정 중에 있다.⁵⁾

본 연구에서는 n-Heptane을 연료로 한 cup-burner test 장치를 설치하고 이산화탄소 또는 할로겐화물 소화약제의 이성분계 및 삼성분계 혼합물의 불꽃소화농도를 측정하여 혼합물의 소화농도와 단일성분의 소화농도사이의 상관관계를 검토하였다.

2. 이 론

가스계 혼합소화약제의 소화농도식을 이론적으로 유도하기 위하여 연료의 불꽃 소화과정을 다음과 같이 가정하였다.

- (1) 기화된 연료는 대기압 및 25°C에서 일정한 온도를 유지하며 불꽃을 형성한다.
- (2) 소화약제는 불꽃의 연소열을 제거하는 역할만을 수행한다.
- (3) 소화약제가 연료의 불꽃이 유지되지 못하는 특정온도(T_c) 이하로 불꽃온도를 낮추었을 때 불꽃을 소

화한다.

위의 가정에 따라 소화약제가 불꽃을 소화시키기 위해서 제거해 주어야 하는 연소열은 일정하며 다음 식으로 표시될 수 있다.

$$y_1 Q_1 = y_2 Q_2 = y_3 Q_3 \dots = y_i Q_i = y_M Q_M = \text{constant} \quad (1)$$

식 (1)에서 y 는 일정량의 연료의 소화에 필요한 순수한 가스계 소화약제 1, 2, 3, ... i 와 혼합물 M의 몰수이고, Q 는 소화약제 1, 2, 3, ... i 와 혼합물 M의 1몰이 제거할 수 있는 연소열을 나타낸다.

$$Q = \int_{298}^{T_c} (C_p) dT \quad (2)$$

혼합 소화약제의 열용량 $(C_p)_M$ 은 순수 소화약제의 열용량의 몰분율(X_i)의 합으로 나타낼 수 있으므로 식 (3)으로 나타낼 수 있다.

$$(C_p)_M = \sum_{j=1}^n X_j (C_p)_j \quad (3)$$

식 (3)을 298 K에서부터 T_c 까지 적분하여 식 (2)에 넣어 정리하여 식 (4)를 얻는다.

$$Q_M = \int_{298}^{T_c} (C_p)_M dT = \sum_{j=1}^n X_j (C_p)_j dT = \sum_{j=1}^n X_j Q_j \quad (4)$$

식 (4)에서 X_j 는 혼합물에서 순수성분 j 의 몰분율이다. 식 (1)과 식 (4)에서 Q_j 를 소거하면 식 (5)를 얻을 수 있다.

$$1/y_M = \sum_{j=1}^n (X_j/y_j) \quad (5)$$

식 (5)에서 y 와 공기중 불꽃소화농도 C 와는 식 (6)으로 표시할 수 있다.

$$C = 100y/(x+y) \quad (6)$$

여기서 x 는 일정량의 연료의 소화시 주입되는 공기의 몰수이다. 식 (6)을 식 (5)에 대입하면 최종적으로 식 (7)을 얻는다.

$$1/C_M = \sum_{j=1}^n X_j/y_j C_j \quad (7)$$

결론적으로 이 모델식에 의하면 가스계 혼합소화약제로 확산불꽃을 소화할 때의 소화농도는 각 구성성분의 소화농도와 구성비만으로도 예측할 수 있다.

3. 실험

3.1 측정장치

본 연구에서 사용한 소화농도 측정장치는 Hirst³⁾가 발표한 장치를 일부 수정하였으며 그 개요도를 Fig. 1에 나타내었다.

공기와 소화제는 고압가스용기에서 Two-stage pressure regulator에 의해 대기압으로 감압된 후 Mass flow transducer(공기 Matheson model 8272-0453, 소화제 Matheson model 8272-0413)를 통해 신호를 받는 Mass flow controller(Matheson model 8274)에

의해 유량이 조절되어 Gas Mixer에서 혼합된 후 Cup-burner의 하부로 공급된다. 이 때 공급되는 가스유량의 측정오차범위는 $\pm 1\%$ 이다.

Cup은 상부의 내경이 28 mm, 하부의 내경이 10 mm인 방사형으로 Pyrex Glass로 제작하였으며 내부에 연료로 사용되는 n-Heptane이 채워져 있다. Cup-burner의 하부는 스텐레스스틸-316으로 제작하였으며 상부 Chimney는 Pyrex Glass로 제작하였으며 내경이 84 mm이고 높이가 450 mm이다. Chimney하부에는 직경 3 mm인 Glass bead를 80 mm 높이로 충전하고 그 위에 Wire mesh screen을 설치하였다. Cup-burner의

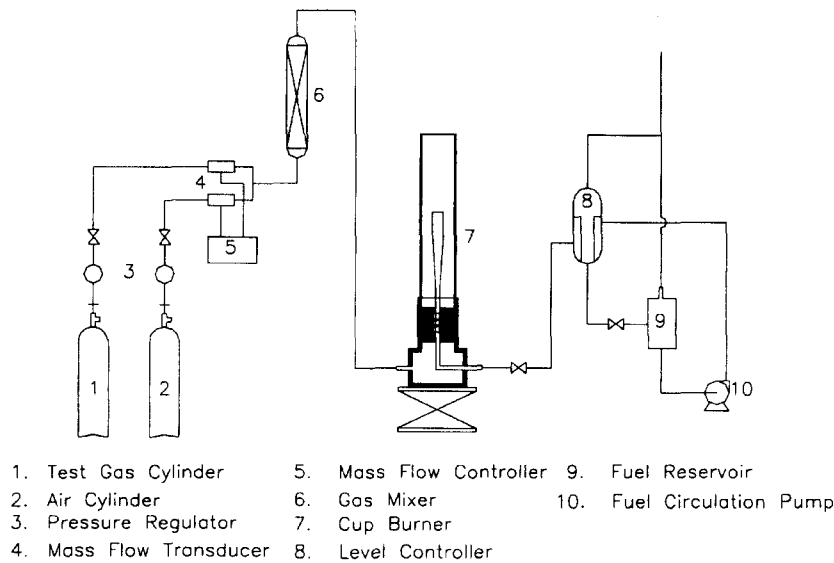


Fig. 1. Cup-burner test apparatus for the measurement of flame extinguishing concentration of gaseous agent mixture.

Table 1. Manufacturer and purity of fire extinguishing agent and air

Common name	Chemical formula	Manufacturer	Purity (vol. %)
Halon-1301	CF ₃ Br	한주케미칼(주)	99.9
Carbon dioxide	CO ₂	신양산소(주)	99.5
HCFC-22	CHF ₂ Cl	울산화학(주)	99.9
HFC-23	CHF ₃	울산화학(주)	99.9
HFC-125	CF ₃ CF ₂ H	Du Pont	99.8
HFC-134a	CF ₃ CF ₂ H	Du Pont	99.9
HFC-227ea	CF ₃ CHFCF ₃	Great Lakes Corp.	99.9
FIC-131I	CF ₃ I	Pacific Sci. Co.	99.5
Haxafluoropropylene	CF ₃ CF=CF ₂	Daikin Co.	99.9
Air	N ₂ +O ₂	신양산소(주)	

연료로 사용되는 n-Heptane은 Fuel reservoir에 저장되었다가 Fuel circulation pump에 의해 Level controller에 보내진 후 일부는 Cup-burner로 보내지고 나머지는 Fuel reservoir로 재순환되도록 설치하였다.

소화시험은 Hood안에서 실시하여 소화시 발생하는 HF, HCl 등 유독한 분해물질을 계외로 배출시켰다.

3.2 측정방법

본 시험에 사용된 공기와 소화약제들의 종류, 제조 회사 및 순도를 Table 1에 나타내었다.

측정순서는 먼저 연료로 Fuel circulation pump를 가동하여 연료로 사용되는 n-Heptane을 Cup에 공급하고 Level controller의 높이를 조절하여 Cup의 액위를 원하는 높이에 고정시킨다. 다음에 공기를 일정유량(본 시험에서는 79.1 cm³/sec)으로 통과시키고 연료를 점화하여 연소반응이 정상상태에 유지될 수 있도록 3분간 불꽃을 유지시킨 후 소화약제를 일정한 유량으로 공급하였다. 눈으로 불꽃의 소화여부를 관찰하여 5분 이내에 불꽃이 꺼지면 소화농도로, 불꽃이 소화되지 않으면 소화되지 않는 농도로 간주하였다. 실험 후 Cup-burner 시험장비는 다시 실온으로 냉각한 후 소화약제의 유량을 바꾸어주면서 불꽃소화여부를 관찰하였다. 소화약제의 불꽃소화농도는 식 (6)에 의하여 구하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 장치의 건전성 시험

제작한 불꽃소화농도 측정장치의 건전성을 확인하기

위하여 이 장치로 측정된 순수성분의 소화농도를 다른 문헌치와 비교하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에 나타난 것과 같이 Cup-burner에 의해 측정된 불꽃소화농도는 측정된 기관에 따라 일정수준의 차이가 있으며 같은 기관에서 발표한 것이라 하더라도 발표 시점에 따라서도 오차가 존재한다. 예를 들어 미국 NRL(Naval Research Lab.)에서 1996년에 발표한 HFC-125의 소화농도는 9.4%이지만⁶⁾ 2000년에는 8.8%로 수정하여 발표하였다.⁸⁾ 이와 같은 현상은 측정기관에 따라 Cup-burner 측정장치의 모양과 크기가 다를 뿐만 아니라 온도, 연료의 액위, 약제의 혼합정도 등과 같은 측정조건이 다르고 또한 측정자에 따라 측정기준이 상이할 수 있기 때문이다. 이 오차를 줄이기 위해 국제표준화기구인 ISO에서 국제표준을 제정하고 있지만⁵⁾ 아직은 오차범위가 크게 줄어들지 않고 있는 실정이다.

이와 같은 조건을 감안할 때 본 시험 결과 얻은 순수한 성분의 소화농도는 이 오차범위 내에 포함되어 장치의 건전성을 확인하였다.

4.2 이성분계 혼합물의 소화농도

Cup-burner에서 이산화탄소/HFC-23, 이산화탄소/HCFC-22, 이산화탄소/HFC-227ea, 이산화탄소/HFC-125, 이산화탄소/FIC-131I, Hexafluoropropylene/HFC-23 등 이성분계 혼합소화약제의 조성에 따른 n-Heptane의 불꽃소화농도를 Fig. 2에서부터 Fig. 7에 나타내었다. 이 그림들에서 점은 측정값을 나타내고 선은 식

Table 2. Flame extinguishing concentration of pure agents (4, 6, 7, 8)

Agents	Flame extinguishing concentration (Vol.%)					
	This test	NRL	NMERI	NIST	FRI	Fenwal
Halon-1301	3.1	3.1	2.9	3.1	3.4	3.0
Carbon dioxide	19.6	21.0	24.0	23.0	22.0	
HCFC-22	10.4		11.0			
HFC-23	11.8	12.0	12.6	12.0		12.0
HFC-125	8.4	8.8	9.4	8.7		8.1
HFC-134a	10.2	10.0				
HFC-227ea	6.1	6.6	6.3	6.2		5.8
FIC-131I	2.9	3.2	3.0			

NRL : US Naval Research Lab.
 NMERI : US New mexico Engineering Research Institute.
 NIST : US National Institute of Standard and Technology.
 FRI : Japan Fire Research Institute.
 Fenwal : Investigator Fenwal.

(7)에 의해 순수성분의 소화농도를 이용하여 예측한 값을 나타낸다. 거의 모든 혼합물에 대해 소화농도 측정값과 예측값사이의 오차가 측정오차 범위 내에 들어올 정도로 잘 예측됨을 알 수 있다.

식 (7)을 유도할 때 순수 소화약제가 소화성능을 발휘할 때 불꽃의 온도를 낮추어주는 물리적인 소화성능만 있다고 가정하고 유도하였으나 실제로는 FIC-1311은 물론 HCFC계와 HFC계 물질은 모두 불꽃이 형성될 때 발생하는 연쇄반응Radical들을 일부 제거해주는 화학적인 소화성능도 가지고 있어 식 (7)의 적용시 오차가 커질 수 있다. 예를 들어 화학적 소화성능이 상대적으로 크지 않은 HFC와 HCFC에 비해(Fig. 2~5) 화학적 소화성능이 큰 FIC-1311이 이산화탄소와 혼합된 경우(Fig. 6)에 식 (7)에 의한 예측값이 실측값과의 오차가 커진다. 특히 혼합물중 이산화탄소의 조성분율이 높고 FIC-1311의 조성분율이 낮아 혼합약제의 화학적 소화성능이 높은 경우에 오차가 더욱 커진다. 이와 같은 결과로부터 물리적 소화성능만 있는 약제와 화학

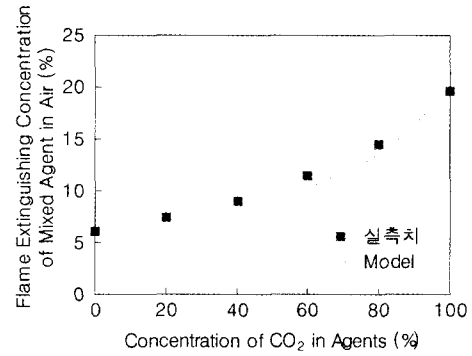


Fig. 4. Flame extinguishing concentration of carbon Dioxide/HFC-227ea mixture.

적 소화성능이 뛰어난 약제를 혼합하였을 때 같은 불꽃소화성능을 내기 위해서는 화학적 소화성능을 지닌 약제가 식 (7)에 의해 예측한 양보다 적게 혼합할 수 있음을 나타낸다. 이와 같은 현상은 Halon-1301과

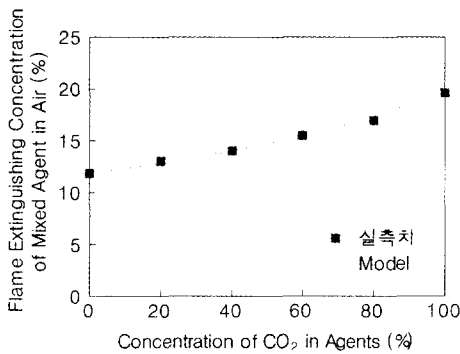


Fig. 2. Flame extinguishing concentration of carbon Dioxide/HFC-23 mixture.

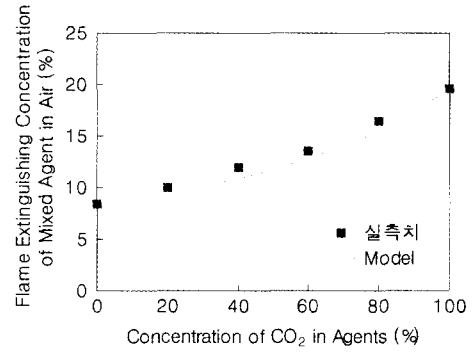


Fig. 5. Flame extinguishing concentration of carbon Dioxide/HFC-125 mixture.

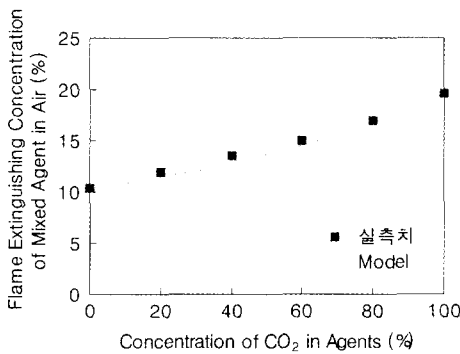


Fig. 3. Flame extinguishing concentration of carbon Dioxide/HCFC-22 mixture.

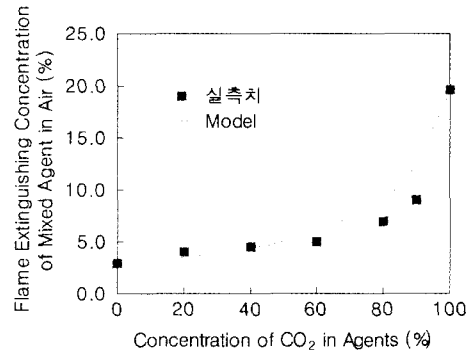


Fig. 6. Flame extinguishing concentration of carbon Dioxide/FIC-1311 mixture.

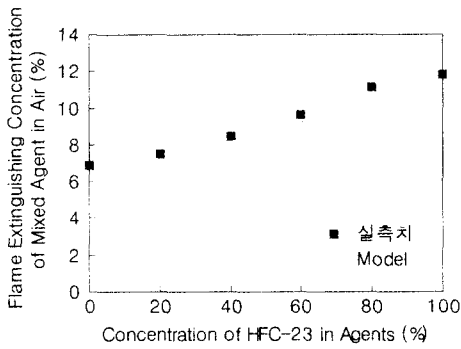


Fig. 7. Flame extinguishing concentration of Hexafluoropropylene/HFC-23 mixture.

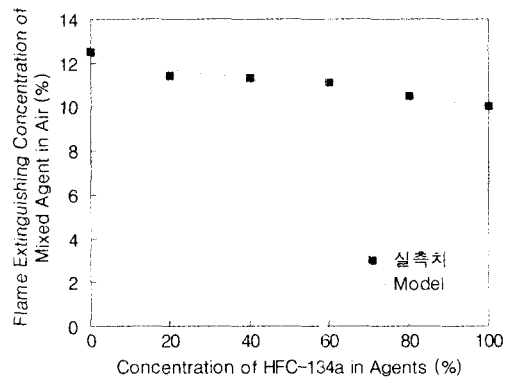


Fig. 8. Flame extinguishing concentration of carbon Dioxide/HFC-23/HFC-134a mixture.

Halon-1211을 질소나 이산화탄소와 혼합한 Lott 등¹⁰⁾의 결과와 일치한다.

소화농도를 측정된 혼합약제중 이산화탄소/FIC-131I 혼합물이 가장 낮은 불꽃소화농도를 보여주고 있지만 모든 혼합범위에서 소화농도가 NOAEL(Low Observed Adverse Effect Level) 보다 높아 전역방출방식의 소화약제로는 적합하지 않다. 그러나 이산화탄소/HFC-23 이나 이산화탄소/HFC-227ea 혼합물 등은 두 성분의 배합비를 적절하게 맞추면 혼합물의 소화농도를 NOAEL 보다 낮게 조절할 수 있으므로 전역방출방식의 소화시스템에 사용할 수 있다. 또한 Halon-1301과 다른 물질과의 혼합물을 현재 Halon-1301 소화시스템에 적용하면 Halon-1301 사용량을 절감할 수 있다.

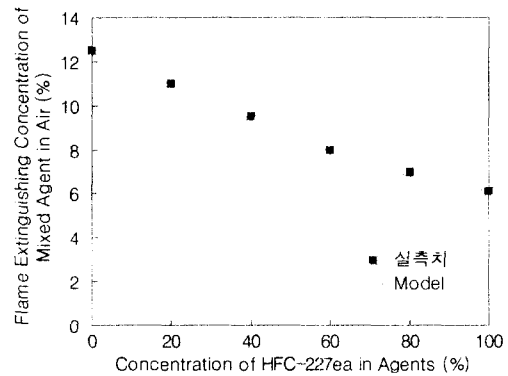


Fig. 9. Flame extinguishing concentration of carbon Dioxide/HFC-23/HFC-227ea mixture.

4.3 삼성분계 혼합물의 소화농도

Cup-burner에서 이산화탄소/HFC-23/HFC-134a, 이산화탄소/HFC-23/HFC-227ea, 이산화탄소/HFC-23/HFC-125의 삼성분계 혼합약제의 조성에 따른 n-Heptane의 불꽃소화농도를 Fig. 8~10에 나타내었다. 이 그림들에서 점은 측정값을 나타내고 선은 식 (7)에 의해 순수성분의 소화농도를 이용하여 예측한 값을 나타낸다. 또한 이 그림에서 x축의 HFC-134a, HFC-227ea, HFC-125의 조성은 이산화탄소와 HFC-23의 구성비를 1:9로 일정하게 유지시켰을 때의 값이다. 예를 들어 Fig. 8의 x축에서 HFC-134a의 조성이 20%라면 이산화탄소와 HFC-23의 조성은 각각 8%, 72%를 나타낸다. 이성분계에 있어서와 마찬가지로 삼성분계에 있어서도 혼합물들의 소화농도 측정값과 예측값사이의 오차가 측정 오차 범위 내에 들어올 정도로 잘 예측됨을 알 수 있었다.

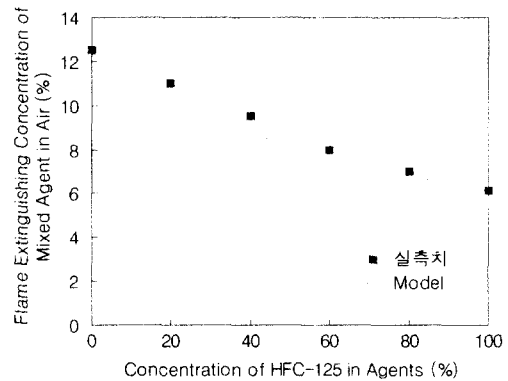


Fig. 10. Flame extinguishing concentration of carbon Dioxide/HFC-23/HFC-125 mixture.

따라서 가스계 혼합소화약제의 소화농도는 구성성분의 수에 상관없이 식 (7)에 의해 잘 예측되며 특히 혼

합물을 구성하는 순수성분이 모두 물리적 소화현상을 지배적으로 나타낼 경우 보다 적은 오차의 범위에서

잘 예측할 수 있음을 나타낸다. 만약 혼합물의 구성성분 중 한 성분이라도 화학적 소화성능의 영향이 강하면 강할수록 식 (7)에 의한 소화농도 예측오차가 커지게 될 것이다. 이 경우에는 식 (7) 이외에 화학적 소화성능을 나타내는 항을 도입한 모델을 적용하여야 한다.

5. 결 론

1. 이성분계 혼합가스 소화약제의 소화농도 모델과 실험결과가 잘 일치하였으며, 소화약제 성분비에 의해 소화농도의 예측이 가능하였다.

2. 물리적 소화성능만 있는 약제와 화학적 소화성능이 뛰어난 약제를 혼합할 경우 이론적 값보다 적은 양의 화학적 소화제의 혼합으로도 불꽃소화가 가능하다.

3. Cup-burner test장치에서 측정된 이성분계 및 삼 성분계 혼합물의 소화농도는 가스계 소화약제인 단일 성분의 소화농도와 혼합물의 구성비만에 의한 혼합소화약제의 소화농도 예측모델에 의해 잘 예측됨을 알 수 있었다. 특히 이 예측은 혼합물의 구성성분이 물리적 소화성능을 지닐 때 잘 적용되며 화학적 소화성능의 영향이 강해질수록 측정값과의 오차가 커진다.

참고문헌

1. United Nation Environmental Program (UNEP), "Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer"(1987).
2. Creitz, E.C., "Inhibition of Diffusion Flames by Methyl Bromide and Trifluoromethyl Bromide Applied to the Fuel and Oxygen Sides of the Reaction Zones", J. of Res. NBS(US), 65A(4), 389 (1961).
3. Hirst, R. and Booth, K., "Measurement of Flame-Extinguishing Concentrations", Fire Tech. 13(4), 296(1977).
4. Moore, J.P., Moore, T.A., Salgado, D. and Tapscott, R.E., "Halon Alternatives Extinguishment Testing", Proc. of Int. Conf. of CFC & Halon Alternatives, 207, Washington D. C., Oct. pp.10-11(1991).
5. ISO, "Gaseous Fire-Extinguishing Systems - Physical Properties and System Design", Final Draft of ISO/FDIS 14520(2000).
6. NFPA, "Clean Fire Extinguishing Systems", NFPA Standard Code 2001, 65(1996).
7. Saito, N., Saso, Y., Ogawa, Y., Otsu, Y. and Kikui, H., "Fire Extinguishing Effect of Mixed Agents of Halon 1301 and Inert Gases", Proc. of 5th Int. Symp. on Fire Safety Sci., 901(1996).
8. Zegers, E.J.P., Williams, B.A., Fisher, E.M., Fleming, J.W. and Sheinson, R.S., "Suppression of Nonpremixed Flames by Fluorinated Ethanes and propanes", Comb. and Flame, 121, 471(2000).
9. Saito N., Ogawa, Y., Saso, Y., Liao, C. and Sakei, R., "Flame Extinguishing Concentration and Peak Concentration of N₂, Ar, CO₂ and their Mixtures for Hydrocarbon Fuels", Fire Safety J., 27 185 (1996).
10. Lott, J.L., Christian, S.D., Sliepcevich, C.M. and Tucker, E.E., "Synergism Between Chemical and Physical Fire Suppressant Agents", Fire Tech., 32(3), 260(1996).