

대체 소화제의 열역학적 물성 비교 Comparison of Thermodynamic Properties of Alternative Fire Extinguishing Agent

김재덕*[†] · 여미순 · 이광진 · 이윤우* · 장윤희 · 노경호

Jae-Duck Kim*[†] · Mi-Soon Yeo · Kwang-Jin Lee · Youn-Woo Lee* ·
Yoon -Ho Chang · Kyung-Ho Row

한국과학기술연구원, *인하대학교, 화학공학과
(2003. 10. 13. 접수/2004. 3. 5. 채택)

요 약

몬트리올 의정서에 의해서 규제받는 CFCs와 Halon의 대체 물질인 HFC-23, HFC-125, HFC-227ea, HFC-236fa와 불활성 화합물 Ar, N₂, CO₂의 열역학적 물성인 포화압력, 밀도, 엔탈피, 점도를 비교하였다. 본 연구에서는 소화제의 물성을 문헌값을 온도의 함수로서 표시하였다. HFC 화합물의 열역학적 물성은 Halon-1301과 비슷하게 나타내었다. 불활성 화합물은 주로 혼합물로 이용되지만, 불활성 화합물의 물성은 Halon-1301에 비하여 바람직하지 않았다.

ABSTRACT

For CFCs and Halons regulated by Montreal Protocol and their alternatives of HFC-23, HFC-125, HFC-227ea, HFC-236fa and the mixtures of inert gases of Ar, N₂ and CO₂, the thermodynamic properties of saturated pressure, density, enthalpy and viscosity were compared. In this study, the data from literature were expressed as a function of temperature. Thermodynamic properties of HFC compounds were similar to those of Halon-1301. Inert gas was mainly used as a mixture, but the physical properties of the inert gas does not have the favorable advantages over those of Halon-1301.

Keywords : Saturated pressure, Density, Enthalpy, Viscosity

1. 서 론

Halon 화합물은 1970년대부터 다른 소화약제들보다 많은 장점을 가지고 세상에 소개되었다. Halon의 소화제로서 특징은 저 농도로 소화가 가능하고, 전기화재에 매우 효과적이고 독성이나 부식성이 매우 낮으며, 소화 후 잔류물이 없으며, 물질의 내부까지 침투가 가능하다는 것이다.¹⁾ 따라서, 컴퓨터실 및 위험물 저장고, 전차나 잠수함 등 무기의 소화제, 미사일의 마찰방지제로 사용된다. 많은 경우에 있어 매우 낮은 농도로도 화재를 진압할 수 있으며, 이로 인해 사람이 상주하는 곳에서도 독성에 대한 우려없이 사용할 수 있다. 또한 적은 양이 필요하므로 약제를 보관하는 공간

이 적게 필요하였다.²⁾ 그러나 할론 혼합물의 생산과 사용을 단계적으로 중단한다는 내용의 1987년 '몬트리올 협약'³⁾을 하게 된다. 협약서에서 규제하는 물질들은 CFC, 사염화탄소, 메틸클로로포름과 Halon-1211, Halon-1301, Halon-2402 및 브롬을 함유한 소화물질이다. 할론 화합물이 몬트리올 의정서에 의해 규제물질로 지정된 이유는 할론 안에 포함된 브롬이 염소보다 오존파괴 능력이 크기 때문이다. 몬트리올 협약서에 의해 이미 많은 나라에서 할론 혼합물의 생산과 사용을 중단했으며, 협약에 가입한 나머지 나라들도 2010년까지 단계적으로 전면 사용 중단될 것이다. 이 협약 이후로 할론을 대체할 소화약제를 찾는 연구가 이루어지고 있다. 그러나 아직까지 확실하게 부각된 물질은 없고 불소계 및 불활성 가스계 등의 유력한 후보 물질이 선정되어 다양한 물성 및 성능 평가가 이루어

[†] E-mail: jdkim@kist.re.kr

지고 있는 중이다.⁴⁾

대체 소화제는 불소계 소화제와 불활성 가스계 소화제로 크게 구별할 수 있다.⁵⁾ 불소계 소화제는 불소화합물(탄소, 수소, 불소 등의 화합물)로서, 소화원리는 종래의 Halon과 마찬가지로 주로 연소의 화학적 반응을 억제하는 것이다.²⁾ 그러나 독성이 있으므로 사용시 관리가 매우 중요하다. 불소계 소화약제로는 HFC-23, HFC-125, HFC227ea, HFC-236fa가 있다. 불활성 가스계 소화제는 Ar, N₂, CO₂의 단일 또는 화합물로서, 소화원리는 종래의 이산화탄소와 마찬가지로 공기를 불활성 가스로 희석하는 질식작용과 불활성 가스의 불꽃으로부터의 흡열작용 등 2가지의 작용에 의한다. 불활성 기체의 특징은 화학적 반응을 일으키지 않는다는 것이다. 불활성 가스계 소화제의 주된 소화원리는, 공기 중의 산소농도를 연소한계 이하로 하는 질식소화이다.¹⁾ 불활성 가스계 소화제는 독성이 적으므로 사람이 상주하는 곳에서도 독성에 대한 우려없이 사용할 수 있다. 하지만 사용시 인명, 가축 등에 질식 피해가 예상되며, 고압가스로서 용기·배관 및 관 부속이 고압용을 사용해야 하고, 냉해가 있어 정밀 기기의 손상우려가 있다.⁵⁾

본 연구에서는 소화제의 연구에서 필수 불가결하게 고려해야 할 물성인 포화압력, 밀도, 엔탈피, 점도를 선정하여 대체 소화제인 HFC-23, HFC-125, HFC227ea, HFC-236fa, Ar, N₂, CO₂를 Halon-1301과 비교하였다.

2. 이론적 배경

2.1 포화압력

온도와 압력에 대한 상관관계를 알기 위해서 기체 상태 방정식⁶⁾을 이용하였다. 기체상태방정식은 다음과 같다.

$$PV = nRT \quad (1)$$

2.2 밀도

밀도는 물질의 단위 부피 당 질량, $\rho = M/V$ 이고, 물질의 무게 특성을 나타낸다. 기체의 밀도는 STP를 기준으로 한다.

밀도를 계산할 때 가장 대표적으로 많이 사용되는 식은 기체상태방정식이며 다음과 같다.⁶⁾

$$\rho = MP/zRT \quad (2)$$

z는 압축인자를 나타내고 압축인자는 온도에 관한 식으로 구해진다. 그리고 z는 압력(P)과 부피(V)에 관

하여 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\begin{aligned} z &\equiv 1 + BP + CP^2 + \dots \\ &= 1 + B'/V + C'/V^2 + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

식 (3)에서 B와 C는 압력, B'와 C'는 온도에 관한 함수에서의 상계수이다. z는 일반적으로 온도의 함수로 주어진다. 실제 기체에서 온도에 대한 밀도는 압축인자와 식 (2)에 의하여 알 수 있다.

2.3 엔탈피

엔탈피는 열함량을 나타내고, 주어진 체계의 상태를 나타내는 열역학적 양의 하나로서 H로 표현되고, 열함수라 한다.⁶⁾ 물질계의 내부에너지가 U, 압력이 P, 부피가 V일 때, 그 상태에서의 엔탈피는 다음과 같다.

$$H \equiv U + PV \quad (4)$$

$$\Delta H \equiv \Delta U + \Delta(PV) \quad (5)$$

내부에너지는 절대값을 얻기 힘든 양이므로 보통 엔탈피는 열적 변화에 따르는 증감만을 고려한다. 부피가 일정하면 물질계가 주고 받은 열량은 그대로 내부에너지의 증감과 같고, 압력이 일정하면 물질계에 이동하는 열량은 물질계의 엔탈피의 증감과 같게 된다.

엔탈피에서 내부에너지는 온도에 관한 함수로 정의되어 있다. 엔탈피에 대한 관계식은 온도를 독립변수로 하는 $H = f(T)$ 으로 나타낼 수 있다.

식 (7)에서 일정압력의 공정의 경우에서 다음 식을 사용할 수 있다.⁶⁾

$$\Delta H = \int \langle Cp \rangle_H dT \quad (6)$$

$\langle Cp \rangle_H$ 는 온도변화에 따른 엔탈피 계산을 위한 평균 열용량이다.⁶⁾

2.4 점도

흐름방향 x축에 직각인 y축 방향에서 유속의 변화가 있을 때, 유속은 x축에 평행인 면에 유체의 속도기울기에 비례하여 작용한다. 이 때의 비례상수는 점도, μ 이다.

점도를 계산할 때 가장 일반적으로 많이 사용되는 식은 다음과 같다.⁷⁾

$$(\mu_T/\mu_{273}) = (T/273)^n \quad (7)$$

식 (7)에서와 같이 점도는 일반적으로 온도에 관한 함수로 표기된다. 온도와 각각의 물질에 대한 고유 n 값을 알게 되면, 구하고자 하는 온도에서 점도를 계산할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 대기압(1기압)에서 온도에 따른 포화압력, 밀도, 엔탈피, 점도를 참고문헌을 이용하여 그래프로 나타내었다. 대체 소화제의 요건 중 중요한 물성들은 낮은 전기전도도, 높은 비열, 적당한 증기압 및 잔사가 없을 것 등으로 알려져 있다. 하지만 그 외에도 높은 밀도, 높은 엔탈피와 낮은 점도를 지니는 것도 중요하다. 우리가 대체 소화제로 사용하는 Halon계 화합물과 불활성계 물질들을 Halon-1301과 비교하였다.

3.1 포화압력

Halon계 화합물을 Halon-1301과 비교한 것을 Fig. 1에 나타내었다. 포화압력의 경우 대부분의 Halon계 화합물이 Halon-1301과 비슷한 물성을 지니고 있다. 그러나 HFC-23의 경우 포화압력이 너무 높기 때문에

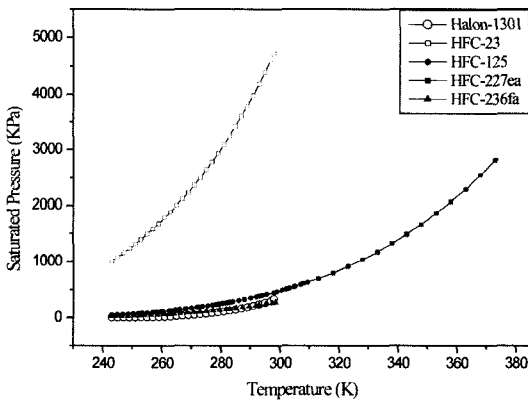


Fig. 1. Comparison of Halon-1301 and HFC compounds saturated pressures with temperatures.^{14,15)}

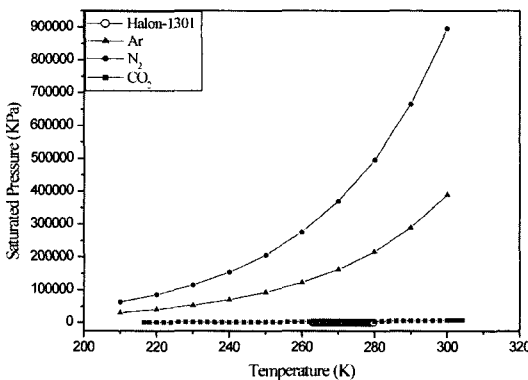


Fig. 2. Comparison of Halon-1301 and inert gas compounds saturated pressures with temperatures.^{12,15)}

Halon-1301의 대체물질로는 사용하기가 용이하지 않다.

불활성 가스계 화합물의 포화압력을 비교해보면 Ar과 N₂는 Halon-1301에 비해 아주 높은 값을 가지는 것을 Fig. 2에 나타내었다. 그러나 불활성 가스 혼합물인 Inergen의 경우 Halon-1301과 비슷한 포화압력을 지니는 것을 알 수 있었다.

3.2 밀도

Halon계 화합물들을 Halon-1301과 비교하여 보면 이중 HFC-227ea와 HFC-236fa는 온도에 따른 밀도의 변화가 없었다(Fig. 3). HFC-23과 HFC-125는 온도가 증가함에 따라 밀도가 증가하였다.

불활성 가스계 화합물의 밀도는 Halon-1301이나 HFC-23과 HFC-125에 비하면 적은 값을 나타내었다. 하지만 Inergen의 경우 Halon-1301에 비해 낮은 밀도를 나

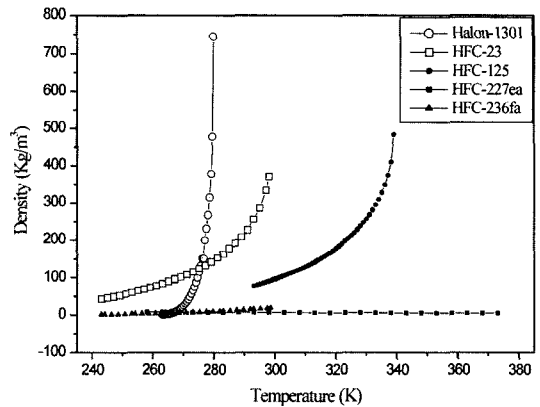


Fig. 3. Comparison of Halon-1301 and HFC compounds densities with temperatures.^{14,15)}

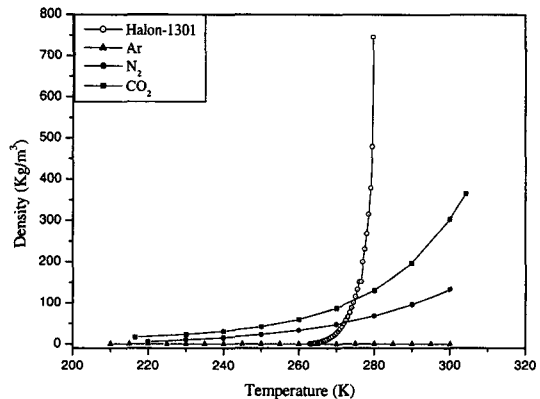


Fig. 4. Comparison of Halon-1301 and inert gas compounds densities with temperatures.^{12,15)}

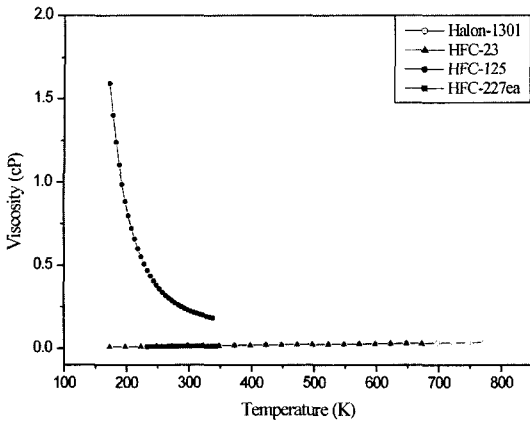


Fig. 5. Comparison of Halon-1301 and HFC compounds viscosities with temperatures.^{14,15)}

타내었다(Fig. 4). 대부분의 불활성 기체는 단일 성분으로 이루어져 있기 때문에 Halon 화합물에 비해 밀도가 낮다. 밀도는 높을수록 물질의 무게가 크기 때문에 소화성능이 뛰어나다.

3.3 엔탈피

엔탈피 변화라는 것은 화학반응에서 생성물이 가진 엔탈피에서 반응물이 가진 엔탈피를 뺀 값이기 때문에 흡열반응에서 엔탈피의 변화가 양의 값을 가지게 된다. 따라서 엔탈피의 값이 클수록 흡수할 수 있는 열용량이 많아지기 때문에 소화성능이 좋아진다. Halon 화합물의 온도에 따른 엔탈피의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. HFC-125의 엔탈피가 가장 크지만 증발잠열이 Halon-1301에 비해 훨씬 크므로 완전히 기화시켜 배출하는데 어려움이 있다. 따라서 소화성능이 Halon-1301에 비해 떨어진다.

3.4 점도

점도는 소화제의 방출에서 중요한 역할을 한다. 점

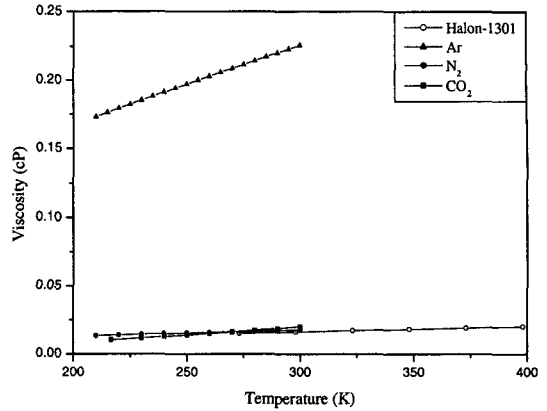


Fig. 6. Comparison of Halon-1301 and inert gas compounds viscosities with temperatures.¹²⁻¹⁵⁾

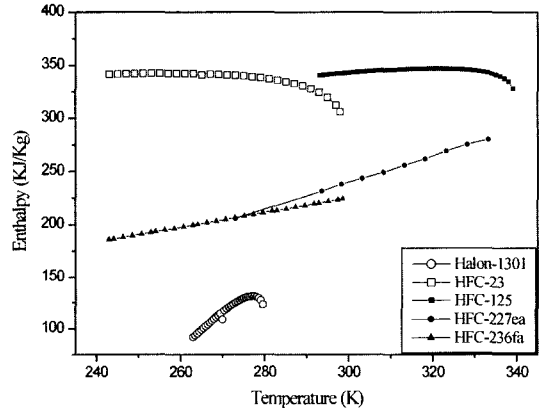


Fig. 7. Comparison of Halon-1301 and HFC compounds enthalpies with temperatures.^{14,15)}

도가 너무 크면 방출하는데 높은 압력이 필요하기 때문이다. Halon 화합물은 HFC-125의 점도만 크고 나머지는 Halon-1301과 비슷한 물성을 보였다.

불활성 가스계 화합물은 Halon 화합물과 비슷한 값

Table 1. Properties of HFC compounds

	Halon-1301	HFC-23	HFC-125	HFC-227ea	HFC-236fa
Formula	CF ₃ Br	CHF ₃	CF ₃ CHF ₂	CF ₃ CHFCF ₃	CF ₃ CH ₂ CH ₃
M.W	149	70	120	170	152.04
T _b (K)	215.2	191	224.5	257.4	271.8
T _f (K)	105	118	166	142.2	170.1
Density (kg/m ³)*	1536	667	1189.7	1386	1360
Viscosity (cP)*	0.15	0.054	0.141	0.244	0.306

*Room Temperature.

Table 2. Properties of inert gas compound

	Argon	Nitrogen	Carbon Dioxide
Formula	Ar	N ₂	CO ₂
M.W	399.9	28.44	44
T _b (K)	87.3	77.4	194.7
T _f (K)	83.8	63.6	216.6
Density (kg/m ³)*	1373	804	710
Viscosity (cP)*	0.228	0.182	0.019

*Room Temperature

을 나타내었고 Inergen은 Halon-1301 보다 더 큰 값을 보였다.

4. 결 론

대체 소화제로 사용되어지고 있는 7가지 Halon 화합물과 불활성 가스계 화합물의 포화압력, 밀도, 엔탈피, 점도 등의 열역학적 물성을 비교하였다. Halon 화합물은 Halon-1301과 거의 비슷한 물성들을 나타내었고, 이중 HFC-23의 경우 다른 Halon 화합물에 비해 밀도는 크지만 포화압력이 너무 크기 때문에 대체물질로 사용하기가 적합하지 않다. 그러나 CO₂와 비교하여 보면 포화압력은 비슷하고 밀도는 더 크기 때문에 CO₂의 대체물질로는 매우 유망하다. HFC-125의 밀도는 Halon-1301에 비해 낮기 때문에 용기에 대한 저장비율이 약간 떨어진다. HFC-125는 안정성이 뛰어나기 때문에 대부분의 금속과 고무 등에 상용성이 있다. 그러나 HFC-125는 기존의 Halon-1301에 비해 소화능력이 현저히 떨어지기 때문에 drop-in 대체물질로 사용되어 질 수 있다. HFC-236fa는 가장 Halon-1301과 비슷한 물성을 지니고 있어 대체 소화제로서 적절하다.

또한 불활성 가스계 혼합물은 혼합물로 사용되는 Inergen은 대체 소화제로 사용되기에 낮은 점도와 높은 밀도 등 여러 장점들을 지니고 있으나 사용시 압축기 체 형태로 이루어져 넓은 저장 공간이 필요하다.

감사의 글

인하대학교 청정기반기술연구소의 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. Y. Lee and D. M. HA, "Study of Chemical

Safety"(1977).

2. N. Saito, Y. Ogawa, Y. Saso, C. Liao, and R. Sakei, "Flame-extinguishing Concentrations and Peak Concentrations of N₂, Ar, CO₂ and their Mixtures for Hydrocarbon Fuels", Fire Safety Journal, Vol. 27, pp.185-200(1996).
3. United Nation Environmental Program (UNEP). "Montreal Protocol on Substances That Deplete The Ozone Layer"(1987).
4. N. Vahdat, Y. Zou, and M. Colloins, "Fire-extinguishing Effectiveness of New Binary Agents", Fire Safety Journal, In Press, Corrected Proof(2003).
5. Y. Zou, N. Vahdat, and M. Collins, "Fire Extinguishing Ability of 1-bromo-1-propane and 1-methoxynonafluorbutane Evaluated by Cup Burner Method", Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 111, pp.33-40(2001).
6. J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. G. de Azevedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria", 2nd Ed., Prentice-Hall PTR, Inc.(1986).
7. J. M. Smith, H. C. Van Nes, and M. M. Abbott, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 5th Ed., McGraw-Hill(1997).
8. J. C. Yang, I. Vazquez, and C. I. Boyer, "Measured and Predicted Thermodynamic Properties of Selected halon Alternative/Nitrogen Mixtures", Int. J. Refrig. Vol. 20, pp.96-105(1997).
9. A. McCulloch, "Future Consumption and Emissions of Hydrofluorocarbon (HFC) Alternatives to CFCs: Comparison of Estimates Using Top-down and Bottom-up Approaches", Environ. Int., Vol. 21, pp.353-362(1995).
10. E. T. Shimanskaya and E. G. Danilenko, "Coexistence Curve Scaling Equations of the Alternative Refrigerant HFC-125 and Refrigerant F-113 near the Critical Point", J. Mole. Liq., Vol. 93, pp.135-138(2001).
11. M. Huber, J. Gallagher, M. O. McLinden, and G. Morrison, Thermodynamic Properties of Refrigerants and Refrigerant Mixtures Database, REFPROP V. 6.01, National Institute of Standards and Technology, Boulder, CO, (1996).
12. J. D. Kim, M. S. Yeo, Y. W. Lee, and K. H. Row, "Empirical Equations for Thermodynamic Physical Properties of Inert Gas", T. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng., Vol. 17, No. 1(2003).
13. J. D. Kim, M. S. Yeo, Y. W. Lee, and K. H. Row, "Thermodynamic Empirical Equations for Physical Properties of Inert Gas Mixtures", T. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng., Vol. 17, No. 2(2003).
14. J. D. Kim, Y. W. Lee, M. S. Song, and K. H. Row, "Empirical Equations for Thermodynamic Physical

- Properties of Freon-23 and HFC-227ea”, T. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng., Vol. 16, No. 3 (2002).
15. K. H. Row, M. S. Song, S. G. Han, J. D. Kim, and Y. W. Lee, “Empirical Equations for Physical Properties of Halon-1305 and CO₂”, T. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng., Vol. 16, No. 2(2002).

기호설명

ρ : density [kg/m³]

μ_T : viscosity at T K [cP]
 μ_{273} : viscosity at 273 K [cP]
 M : mass of gases [kg]
 n : constant of the viscosity [-]
 P : pressure [KPa]
 T : temperature [K]
 V : volume [L]
 H : enthalpy [kJ/kg]
 U : internal energy [kJ/kg]