

함침법을 이용한 금속염의 연소 억제 효과

송영호[†] · 강민호 · 정국삼

충북대학교 안전공학과

(2003. 6. 12. 접수 / 2004. 1. 5. 채택)

Combustion Retardation Effects of Metal Salts Using Impregnation Method

Young-Ho Song[†] · Min-Ho Kang · Kook-Sam Chung

Department of Safety Engineering, Chungbuk National University

(Received June 12, 2003 / Accepted January 5, 2004)

Abstract : The purpose of this study was to examine effects of combustion retardation for paper filter impregnated metal salts by measurement of extinguishing concentration, CO concentration, and limiting oxygen index(LOI, ASTM D 2863). And thermal stability analysis using DSC was carried out. In case of extinguishing concentration, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ showed excellent effect of combustion retardation. The result of LOI measurement showed that metal salts possessed good effect of combustion retardation. And thermal analysis using DSC showed that these metal salts possessed thermal stability. In case of CO concentration, CO concentration was increasing because of imperfect combustion process due to combustion retardation effect of metal salts.

Key Words : combustion, retardation, metal salt, impregnation, LOI

1. 서 론

산업화에서의 초기소화는 물적 및 인적 피해를 감소시키는데 큰 역할을 하고 있으며, 초기소화의 여부에 따라 화재의 규모가 달라지기도 한다. 화재시 발생하는 연기와 유독물질들은 일반적으로 화재의 열보다도 생명에 있어서 훨씬 큰 위험을 가져오고 있으며, 소화활동에 중대하게 방해하는 역할을 한다¹⁾.

화재시 발생하는 유독물질들로는 크게 유기자극제(organic irritants), 무기자극제(inorganic irritants), 질식가스(asphyxiant gas)로 구분할 수 있다. 유기자극제 및 무기자극제는 화재시 발생하는 연기와 더불어 눈 및 호흡기 계통을 자극시켜 피난을 방해하는 역할을 하며, CO 및 HCN 등과 같은 질식가스는 대피자를 질식사시켜 사망에 이르게 한다²⁾.

그러므로 최근 화재시 발생하는 연기 및 유독물

질로 인한 인명 피해가 커지게 되면서 건물내 거주자의 대피나 질식과 관련된 연구가 활발히 진행되고 있다.

한편 cellulose를 비롯한 천연고분자 물질들에 대하여 연소 억제 효과를 갖는 물질에는 유기 및 무기계, 팽창계(intumescent)가 있다. 이들 중 가장 많이 사용되고 있는 물질이 무기계 중 인산염, 탄산수소염 등의 금속염이다³⁾. 현재 소화약제의 주성분으로 사용되고 있는 금속염들은 연소 억제 효과를 가지는 것으로 많이 알려져 있고, 난연화를 위한 약제로서도 이용되고 있다⁴⁾. 그러나, 이러한 물질의 연소 억제 효과를 보다 효율적으로 이용하기 위해서는 연소 억제 성능에 대한 정량적인 연구가 필요하다.

본 연구에서는 연소 억제 효과가 있는 것으로 알려져 있는 금속염 중 인산염과 탄산수소염 및 할로겐화염을 선정하여 이들 금속염의 연소 억제 효과를 살펴보기 위하여, 금속염을 봉상(棒狀)의 종이 필터에 수용액 상태로 함침시켜 건조시킨 후, 이를 일정한 분위기하의 풍동실험장치에서 착화시켜 금속염의 소염농도 및 limiting oxygen index(LOI), CO

[†]To whom correspondence should be addressed.
sshae5@chungbuk.ac.kr

가스의 발생량을 측정하였으며, DSC 분석을 이용하여 함침 금속염의 열적 안정성 해석을 행하였다. 또한, 풍속변화에 따른 연소효과도 검토하여 함침법에 의한 연소 억제 성능을 부여하는 실험조건을 규명하여 보고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용된 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 풍동은 배연을 용이하게 하기 위하여 연소실 내부에 설치하였고, 재질은 연소 상황을 잘 관찰할 수 있는 아크릴로 되어 있다. 금속염을 종이 필터에 함침시키기 위하여 금속염의 수용액을 흡수시킨 다음 분위기 온도 105[°C]인 연소로에서 5시간 이상을 건조시켜, 금속염이 함침된 봉상(棒狀)의 종이 필터를 풍동 내에서 토치를 사용하여 점화하였다.

풍속의 변화는 무풍의 경우(0[m/s])와 0.15~0.25 [m/s], 0.45~0.50[m/s] 경우 등 세 가지 경우로 변화시켰다. 또한, 필터 연소시 연소생성가스의 발생량을 측정하기 위하여 연소가 진행되고 있는 동안에 풍동 내에 발생하는 CO의 농도를 측정하여 금속염의 종류에 따른 CO가스의 발생량을 비교·분석하였다.

그리고, 함침 금속염의 몰농도를 변화시켜 각 금속염의 종이 필터에 대한 소염농도를 측정하였으며, DSC (model : DSC210, Seiko Instrument, Japan)를 이용하여 열분해시의 분해개시온도를 측정하였다. 시료의 무게는 10[mg]이었고, 승온속도는 20[°C/min]으로 하였다.

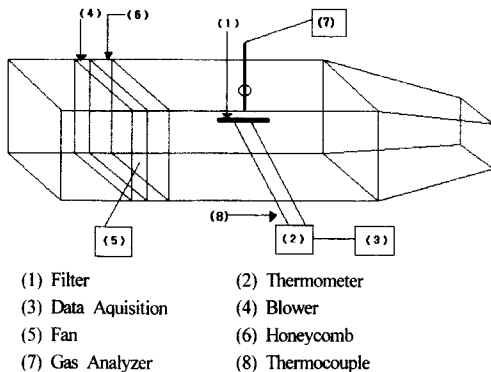


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

LOI 측정 실험은 금속염을 종이 필터에 함침 시킨 후 종이 필터를 장치 내 고정기구에 고정시킨 다음 점화시켜 연소시간이 3[min] 이상이거나 연소길이 5[cm] 이상이 되는데 필요한 최저의 산소 및 질소의 유량을 결정, 식(1)을 이용하여 LOI를 계산하였다.

$$LOI[\%] = \frac{O_2}{O_2 + N_2} \times 100 \quad (1)$$

실험장치는 ASTM D 2863 및 JIS K 7201의 기준에 적합한 산소지수시험기(Toyoseiki, Japan)를 이용하여 측정하였다.

실험에 사용된 종이 필터는 길이 12[cm], 지름 5.7 [mm], 중량 0.65~0.68[g]인 것을 사용하였고, 함침시킨 금속염으로는 염화칼륨(KCl), 황산칼륨(K₂SO₄), 인산칼륨(K₃PO₄), 인산제2수소암모늄(NH₄H₂PO₄), 인산제1수소칼륨(K₂HPO₄)을 사용해서 각 금속염이 가지는 연소특성을 비교·분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 소염농도

함침 금속염의 몰농도를 변화시켜 각 금속염의 소염농도를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 금속염 중 연소 억제 효과가 가장 높은 금속염은 인산제2수소암모늄(NH₄H₂PO₄)이었으며, 측정된 소염농도는 0.01[mol%]의 값을 나타내었고, 가장 연소 억제 효과가 낮은 것은 인산칼륨(K₃PO₄)이었으며, 측정된 소염농도는 0.60[mol%]의 값을 나타내었다.

한편 소염 판정 조건은 화염이 5초 이상 존재하지 않고 연기를 발생시키지 않는 경우로 정의하였고, 간헐적인 화염연소 및 발연(發煙)연소의 경우

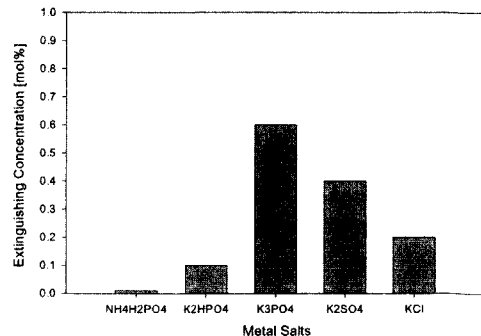


Fig. 2. Extinguishing concentrations of metal salts.

지속적인 연소과정으로 판정하여 앞에서 정의한 소염 판정 조건에서 제외하였다.

3.2. 분해개시온도

Table 1에 각각의 금속염을 함침 시킨 종이 필터의 분해개시온도를 비롯한 DSC 분석 결과를 나타내었고, 또한 금속염을 함침시키지 않은 종이 필터의 DSC 결과도 동시에 나타내었다. 그리고, Fig. 3~Fig. 5에 인산제2수소칼륨(K_2HPO_4), 인산칼륨(K_3PO_4), 황산칼륨(K_2SO_4)의 DSC curve를 나타내었다.

Table 1. Result of DSC analysis

Metal Salts	Thermal Degradation Temp. [K]	Endothermic Peak [K]	Endothermic Quantity [mW]
K_3PO_4	384.6	441.6	14.43
$NH_4H_2PO_4$	332.1	424.9	5.13
K_2HPO_4	352.9	545.5	23.31
KCl	352.1	408.4	1.05
K_2SO_4	514.7	686.9	6.34
Paper Filter	340.2	418.1	3.86

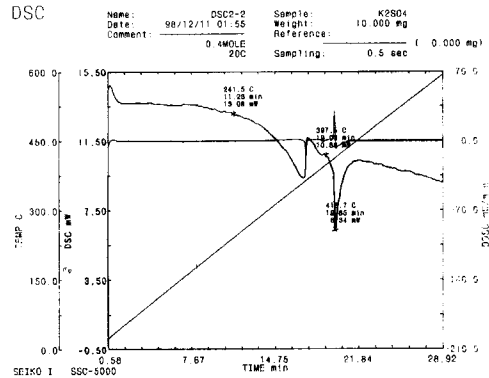


Fig. 5. DSC curve of potassium sulphate (K_2SO_4).

측정된 분해개시온도의 결과로서 열적 안정성을 고찰해 보면, 금속염을 함침시키지 않은 종이 필터의 분해개시온도는 340.2[K]로 측정되었고, 황산칼륨(K_2SO_4)의 분해개시온도가 514.7[K]로서 가장 높아 열적 안정성 측면에서 볼 때 연소 억제 효과가 가장 뛰어났으며, 인산제2수소암모늄($NH_4H_2PO_4$)의 경우, 분해개시온도가 오히려 저하되어 연소 억제 효과가 없는 것으로 나타났다.

3.3. CO 농도 분포

송풍기에서 공급되어지는 풍동 내의 풍속이 0 [m/s], 0.15~0.25[m/s], 0.45~0.50[m/s]의 경우로 변화하였을 때, 풍동 내에서 측정된 CO농도의 분포를 Fig. 6 및 Fig. 7에 나타내었다.

그 결과, 풍속이 높아짐에 따라 CO의 농도는 감소하였고, 함침시킨 금속염의 농도가 높아지면 CO 농도가 높아짐을 알 수 있는데 그 이유는 함침염의 연소 억제 효과로 인한 불완전연소의 과정 때문에 CO의 발생 농도가 증가한 것으로 사료된다.

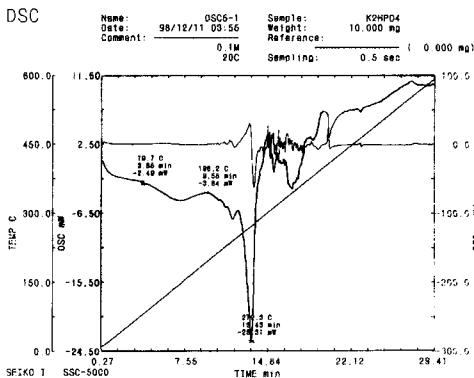


Fig. 3. DSC curve of potassium phosphate, dibasic (K_2HPO_4).

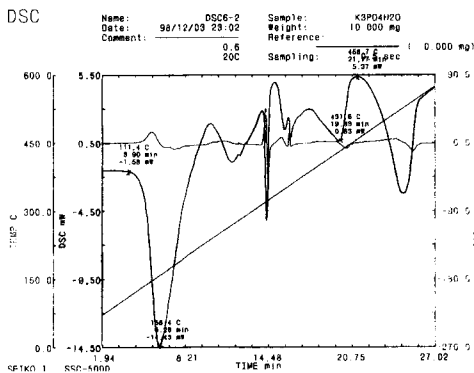


Fig. 4. DSC curve of potassium phosphate, tribasic (K_3PO_4).

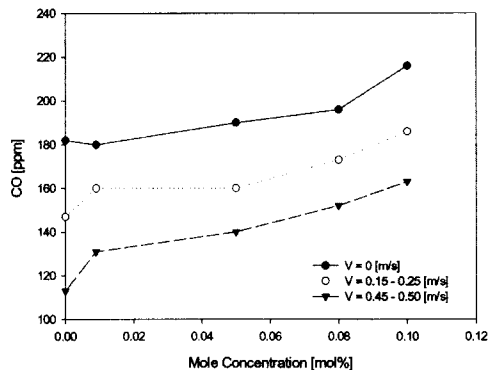


Fig. 6. Relationship between air velocity and CO concentration(K_2HPO_4).

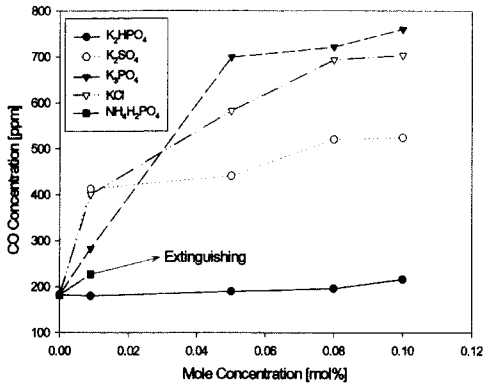


Fig. 7. Relationship between CO concentration and concentration of metal salt.

또, Fig. 7의 금속염별 연소에 따른 CO의 발생농도 경향을 살펴보면 상대적으로 연소 억제 효과가 높은 금속염 즉, 인산제2수소암모늄(NH₄H₂PO₄), 인산칼륨(K₃PO₄), 및 염화칼륨(KCl)과 같은 금속염의 경우는 금속염의 함량의 증가에 따른 연소 억제 효과와 더불어 불완전연소로 인하여 CO의 발생 농도가 급격하게 증가하고 있으며, 보다 낮은 연소 억제 효과를 나타낸 금속염인 인산제1수소칼륨(K₂HPO₄)의 경우는 CO의 발생 농도에 있어서 거의 변화가 없었다.

3.4. LOI 측정

금속염을 함침시킨 종이 필터를 O₂와 N₂의 혼합 상승기류 속에서 착화시켜 연소를 지속하는데 필요한 최저산소농도를 측정하여 금속염의 상대적인 연소 억제 효과를 평가하였고, 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

그 결과, 금속염을 함침하지 않은 종이 필터의 LOI는 23[%]로서 금속염을 함침시킨 후의 LOI와 비교할 때 3~8[%] 정도 증가하였다. 이는 금속염의 연소 억제 효과에 기인한 것으로 사료된다.

Table 2. Result of LOI measurement

Metal Salts	LOI _p ^a [%]	LOI _i ^b [%]
K ₃ PO ₄	23	30
NH ₄ H ₂ PO ₄	23	31
K ₂ HPO ₄	23	26
KCl	23	28
K ₂ SO ₄	23	26

^a LOI of paper filter

^b LOI after impregnating metal salts

4. 결론

본 연구는 연소 억제 효과가 있다고 알려진 금속염을 수용액 상태로 다공성물질인 종이 필터에 함침시킨 후 풍속 및 금속염의 몰농도를 변화에 따른 금속염의 연소 억제 효과를 살펴보았다. 연소 억제 효과를 평가하는 지표로서 소염농도, DSC 분석을 통한 열적 안정성 해석, CO 발생농도, LOI를 측정 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 소염농도를 측정한 결과, 금속염 중에서 인산제2수소암모늄(NH₄H₂PO₄)의 소염농도가 0.01[mol%]로서 가장 낮은 연소 억제 효과가 가장 뛰어났다.

2) DSC 분석을 통한 열적 안정성 해석을 한 결과, 황산칼륨(K₂SO₄)의 분해개시온도가 514.7[K]로서 금속염 중 가장 높았으며, 금속염을 함침하지 않은 종이 필터의 분해개시온도(340.2[K])와 비교할 때 타 금속염보다 열적 안정성이 뛰어난 것으로 나타났다.

3) 연소시 금속염에 의한 연소 억제 효과에 따른 불완전연소 과정에서 발생하는 CO의 농도로서 연소 억제 효과를 비교한 결과 연소 억제 효과가 상대적으로 뛰어난 금속염은 인산제2수소암모늄(NH₄H₂PO₄), 인산칼륨(K₃PO₄), 염화칼륨(KCl)이었으며, 가장 낮은 효과를 나타낸 금속염은 제1인산수소칼륨(K₂HPO₄)이었다.

4) 금속염을 함침하기 전과 후의 종이 필터의 LOI를 비교한 결과, 약 3~8[%]의 증가한 값을 나타내었는데, 이 결과로서 금속염의 연소 억제 효과를 확인할 수 있었다.

참고문헌

- 1) 平倉 岡, 大谷, 金屬塩の燃焼抑制效果に關する研究, 第29回安全工學研究發表會講演予告集, pp. 11~14, 1996.
- 2) A.R. Horrocks, D. Price, Fire Retardant Materials, CRC Press, pp. 71~76, 2001.
- 3) A.E. Cote, J.L. Linville, Fire Protection Handbook, NFPA, pp. 4-35~4-45, 1997.
- 4) T. Takagi, K. Yosida, "Thermal Effects Cellulose Pyrolysis Relationship to Char Formation Process", Industrial Engineering Chemical Research, pp. 653~662, 1996.