

K₂CO₃가 흡착된 합성제올라이트 구조체의 소화농도에 관한 연구

김승일 · 신창섭*†

한국소방안전협회, *충북대학교 안전공학과

A Study on Extinguishing Concentration of K₂CO₃-Zeolite Composites

Seung-Il Kim · Chang-Sub Shin*†

Korea Fire Safety Association

*Department of Safety Engineering, Chungbuk National University

(Received May 22, 2012; Revised July 4, 2012; Accepted August 13, 2012)

요 약

본 연구에서는 입자크기 및 밀도가 비교적 작고 소화효과에 있어서 부촉매효과를 나타내는 다공성 흡착제인 합성제올라이트에 K₂CO₃를 중량비에 따라 흡착시킨 구조체의 소화농도를 측정하였다. 그리고 구조적 특성을 파악하고자 주사전자 현미경(SEM)의 측정 및 X-Ray 회절분석, 열분석 등을 실시하였다. 흡착구조체의 소화농도실험에서 중량비에 관계없이 순수 K₂CO₃의 소화농도보다 모두 낮게 나타났다. 그리고, 특히 K₂CO₃와 합성제올라이트의 중량비가 7 : 3인 경우는 소화농도가 5.72배 낮게 측정되었고 ABC분말소화약제보다 약 1.1배 낮게 나타났다. SEM 사진 및 XRD 회절패턴분석을 통해 K₂CO₃가 합성제올라이트에 흡착되었다는 것을 알 수 있었고, 열분석을 통해 흡착구조체가 순수 K₂CO₃보다 소화에 긍정적인 영향을 미쳤을 것이라 추정할 수 있었다.

ABSTRACT

In the study, fire extinguishing concentration of K₂CO₃-Zeolite composite was measured. Zeolite composite is a porous adsorbent which has small particle size, low density and anti-catalytic effect. Scanning Electron Microscopy, X-Ray diffraction and thermal analysis were also conducted to investigate the structural properties of composite. The result showed that despite of weight ratio, the extinguishing concentration of the composite was lower than pure K₂CO₃. The extinguishing concentration of K₂CO₃-Zeolite composite which has weight ratio of 7 : 3 was 5.72 times lower than that of pure K₂CO₃ and 1.1 times lower than that of ABC powder. The SEM and XRD patterns showed that K₂CO₃ was adsorbed on the Zeolite properly, and through the thermal analysis, it was founded that the composite is more effective extinguishing agent than pure K₂CO₃.

Keywords : K₂CO₃, Zeolite, Extinguishing concentration

1. 서 론

분말소화약제는 최초 NaHCO₃를 주성분으로 하는 제1종 소화분말을 거쳐 소화성능이 더 우수한 KHCO₃를 주성분으로 하는 제2종 소화분말이 개발되었고, 일반가연물에 적응성이 없었던 1, 2종 소화분말의 단점을 보완하기 위하여 NH₄H₂PO₄를 주성분으로 하는 제3종 소화분말을 개발하여 현재 주로 사용하고 있다. 또한 KHCO₃와 (NH₂)₂CO의 화합물을 주성분으로 하는 제4종 소화분말은 소화성능은 우수하지만 경제성과 적응성의 문제로 국내에서는 사용되고 있지 않다. 분말소화약제는 화염에 의한 열분해로 생성되는 물질과 흡열반응 등으로 인한 질식 및 냉각

효과 등으로 소화작용을 하지만 화재 시 발생하는 활성라디칼과의 반응으로 연소의 연쇄반응을 억제하여 소화하는 부촉매 효과도 크게 작용한다. 일반적으로 알칼리금속 원소의 경우는 원자량이 커지면 결합력이 약해져 반응성이 좋아진다. 이는 활성라디칼과의 반응성이 향상되어 소화능력이 증대된다는 의미이다. Fleming 등은 염류산화염의 소화실험에서 KHCO₃이 NaHCO₃보다 약 2.5배의 소화효과가 있으며, 입자크기가 작아지면 소화효과가 커지만 한계직경이 존재한다고 밝히고 있다⁽¹⁾. KHCO₃은 NaHCO₃보다 결합력이 약해 열분해가 쉬워지므로 분해온도가 낮아져 활성라디칼과의 반응을 더 쉽게 할 수 있게 된다. K염은 소화효과가 우수하여 K₂CO₃의 경우 강화액

† Corresponding Author, E-Mail: csshin@changbuk.ac.kr
TEL: +82-43-261-2461, FAX: +82-43-265-2457

ISSN: 1738-7167
DOI: http://dx.doi.org/10.7731/KIFSE.2012.26.4.042

소화약제의 주성분으로 사용되고 있으며 최근 주목받고 있는 고체에어로졸 소화장치의 주소화약제로도 활용되고 있다⁽²⁾. Ohtani 등이 행한 연구결과에 의하면 염화망간과 철화합물의 소화농도 비교실험에서 기체 및 액체상태의 K₂CO₃의 소화농도가 Na염보다 적었고 대상 물질 중 가장 소화효과가 우수한 실험결과를 도출하였다⁽³⁾. K₂CO₃의 우수한 소화효과에도 불구하고 분말형태의 소화약제로 연구 및 활용된 예는 없다. 다만 NaHCO₃ 분말의 입자크기를 줄여 소화효과를 더욱 높이는 방법을 강구하였는데, Ni 등은 흡착제로 많이 사용하는 Zeolite 13X에 미세 NaHCO₃를 흡착시켜 기존 소화분말의 소화능력에 Zeolite 13X의 낮은 밀도로 인한 화염체류시간의 증대 및 연소억제반응 등으로 한층 더 나은 소화효과를 나타낸다고 보고하였다⁽⁴⁾. 그러나 K₂CO₃는 입자크기가 20~60 μm로 비교적 크고 밀도도 높은 관계로 이를 보완하기 위해 본 연구에서는 K₂CO₃를 합성 Zeolite(이하 Zeolite)에 흡착시켜 소화농도를 개선하고자 하였으며 또한 K₂CO₃의 흡착량에 따른 소화농도와 기존의 ABC 소화약제의 소화농도와의 비교를 통해 추후 K₂CO₃의 분말약제로서의 활용 데이터로 삼고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료

본 실험에서는 소화분말시료로 K₂CO₃, Zeolite(jst-ms100), K₂CO₃를 Zeolite에 흡착시킨 시료와 단순하게 혼합된 형태의 시료, 비교대상 시료인 ABC 분말소화약제를 사용하였다.

순수 K₂CO₃ 및 Zeolite는 수분의 영향을 최소화하고자 각각 150 °C에서 15시간씩 건조 후 실험하였으며 흡착구조체의 제조방법은 K₂CO₃와 Zeolite를 전체중량 24 g으로 하여 각각 3 : 7, 5 : 5, 7 : 3의 중량비율로 제조하였는데 물 50 ml에 K₂CO₃를 중량비에 맞춰 수용액을 만든 다음 Zeolite 역시 중량비에 맞춰 수용액에 첨가한 후 2시간 동안 교반·흡착시켜 dry oven에 150 °C의 온도로 15시간 건조, 흡착된 고체 분말을 분리하였으며 ABC 분말소화약제는 건조없이 사용하였다.

2.2 실험방법 및 장치

분말소화약제의 소화농도를 측정하기 위해 가스계 소화

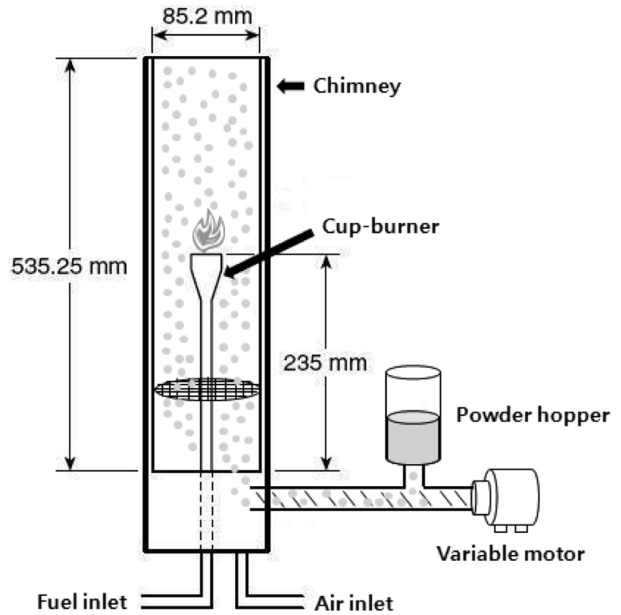


Figure 1. Schematic diagram of experimental equipment for measurement of fire extinguishing concentration.

농도 측정장치인 Cup-Burner⁽⁵⁾를 변형시켜 만든 장치를 Figure 1에 나타내었다.

가연물로는 노말헵탄을 사용하였다. 먼저 1분당 분사량을 측정하기 위해 400 rpm의 속도로 스크류를 동작시킨 후 호퍼속에 시료를 넣고 1분간의 공급량을 측정한다. 화염의 활성화를 위해 노말헵탄에 착화시키고 1분간 자유연소 후 공기유량 30 l로 시료 공급을 시작한다. 시료공급 후 화염이 완전히 꺼질 때까지의 시간을 소화시간으로 하되 오차를 줄이기 위해 실험을 반복하여 평균소화시간을 측정한다. 소화농도는 화염을 소화시키기 위해 필요한 소화약제의 양(g/l)으로 1분당 분사량 및 평균소화시간, 공급된 공기유량 등으로 산출하였다.

시료들의 비교분석을 위해 여러 가지 분석방법을 사용하였는데 먼저 시료들의 형태와 크기, 흡착상태 등을 파악하기 위해 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Hitachi, S-2500C)을 사용하였으며, 온도상승에 따른 중량감소를 및 상변화를 확인하기 위해서 K₂CO₃, Zeolite, K₂CO₃-Zeolite의 흡착구조체, ABC 분말약제에 대해 열분석(Thermal Analysis, Instruments, SDT2960)을 실시하였다. 또한, 흡착구조체의 흡착상태를 분석하기 위하여 X-선 회절(X-Ray Diffraction, SCINTAG, XDS 2000) 분석을 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 소화농도측정에 의한 소화효과

소화 농도 측정은 본 연구에서 K₂CO₃를 Zeolite에 흡착시킨 시료와 순수 K₂CO₃ 및 Zeolite, 이들 두 시료의 단순

Table 1. Materials

Materials	Weight ratio	Particle size
K ₂ CO ₃	-	20~70 μm
Zeolite	-	3~5 μm
ABC powder	-	10~75 μm
K ₂ CO ₃ , Zeolite mixing	3 : 7, 5 : 5, 7 : 3	3~70 μm
K ₂ CO ₃ -Zeolite composite	3 : 7, 5 : 5, 7 : 3	3~5 μm

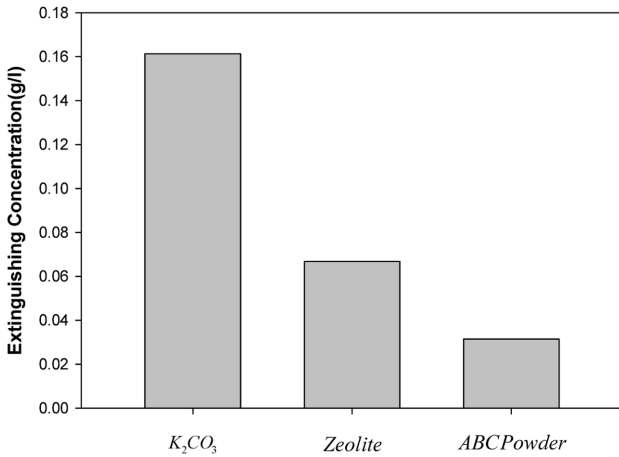


Figure 2. Extinguishing concentration of K_2CO_3 , Zeolite and ABC powder.

혼합물, ABC 분말소화약제 등 총 5가지 형태의 시료에 대해 실시하였다. 먼저 K_2CO_3 및 Zeolite의 순수 시료와 ABC 분말소화약제의 소화농도를 비교한 그래프를 Figure 2에 나타내었다. 그래프에서 나타낸 것처럼 ABC 분말소화약제의 소화농도가 가장 낮았고 Zeolite, K_2CO_3 순이었다. K_2CO_3 가 Zeolite보다 소화농도가 높은 이유는 밀도의 차이로 K_2CO_3 가 Zeolite보다 밀도가 커서 화염 높이까지 약제가 확산되지 못해 소화효과를 충분히 발휘할 수 없었으며 이것이 소화농도에 영향을 미쳤을 것으로 추정된다. 이를 증명해 주는 것이 Figure 3의 단순혼합에 대한 소화농도 그래프이다.

단순혼합은 K_2CO_3 와 Zeolite가 단순히 섞여있는 상태로 K_2CO_3 가 많이 섞여있을수록 밀도가 큰 K_2CO_3 가 소화에 관여할 수 없게되고 오히려 Zeolite가 많이 섞여있었던 비율이 소화농도가 낮게 측정되었다.

따라서 K_2CO_3 의 상대적으로 높은 밀도와 큰 입자로 인

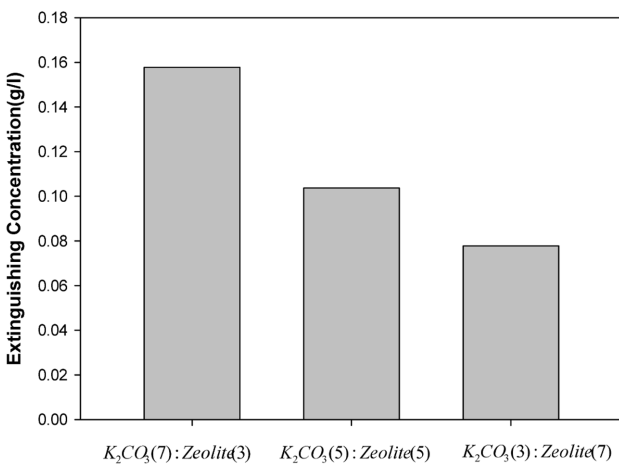


Figure 3. Extinguishing concentration of K_2CO_3 , Zeolite mixing by weight ratio.

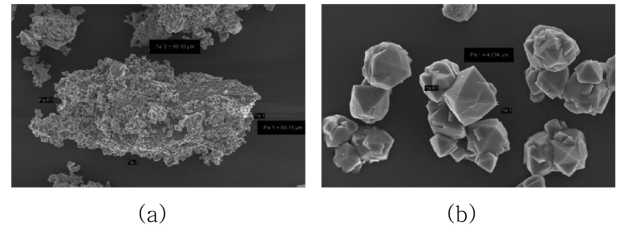


Figure 4. SEM photos of K_2CO_3 (a: Mag=1.00KX) and Zeolite (b: Mag=5.00KX).

한 높은 소화농도의 개선을 위해 K_2CO_3 를 Zeolite에 흡착하여 사용하였다.

Zeolite는 다공성물질로 입자크기가 상대적으로 작으며 또한 상변화 온도가 높아⁽⁶⁾ 화염속에서 오래 살아남을 수 있어 자체적인 부촉매효과로 소화효과를 나타내는 물질이다⁽⁴⁾. K_2CO_3 와 Zeolite의 주사전자현미경(SEM) 사진을 Figure 4에 나타내었다.

K_2CO_3 는 입자크기가 약 20~70 μm 으로 불규칙한 형상이었으며 Zeolite는 각진 형태로 입자크기가 약 3~5 μm 로 상대적으로 작은 편이었다. K_2CO_3 를 다공성의 Zeolite에 중량비에 따라 흡착시켜 소화농도를 측정, 비교한 그래프를 Figure 5에 나타내었다.

그래프에서 보여지는 바와 같이 K_2CO_3 의 중량비가 많아질수록 소화농도가 더 낮아지는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 단순혼합된 상태에서는 K_2CO_3 의 밀도가 커서 화염 높이까지 약제가 충분히 확산되지 못해 K_2CO_3 의 양이 많아질수록 소화효과를 발휘할 수 없었지만 흡착구조체의 경우 밀도가 낮은 제올라이트에 K_2CO_3 가 흡착되어 화염주위에 부유하는 양도 많아지면서 연소억제반응을 효과적으로 나타낼 수 있어 소화농도가 낮은 결과를 보였다고 판단된다. 중량비에 따른 소화효과를 보면, K_2CO_3 와 Zeolite의 중량비가 7 : 3인 경우의 소화농도는 5 : 5일 때보

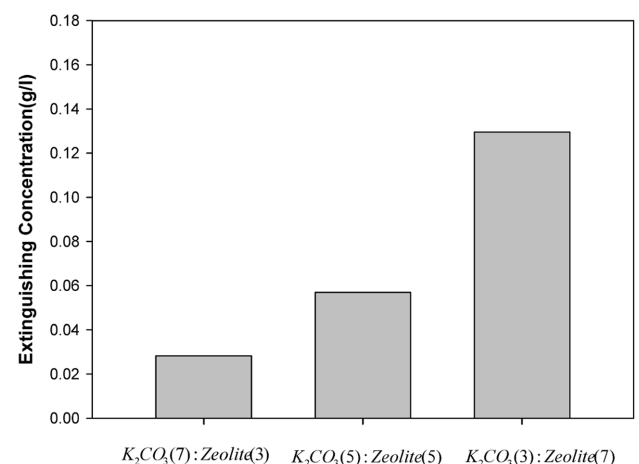


Figure 5. Extinguishing concentration of K_2CO_3 -Zeolite composite by weight ratio.

다 2.02배, 3 : 7일 때보다 약 4.6배 더 낮게 측정되었다. 순수 K₂CO₃와는 중량비에 관계없이 소화농도가 모두 낮게 나타났는데 K₂CO₃와 Zeolite의 중량비가 3 : 7인 경우는 K₂CO₃보다 약 1.24배, 5 : 5인 경우는 2.83배, 7 : 3인 경우는 5.72배 낮게 측정되었다. 따라서 가장 우수한 소화효과를 나타내는 중량비는 7 : 3이라는 것을 알 수 있다. 특히 Figure 6에 보여지는 것처럼 중량비가 7 : 3인 경우는 ABC 분말소화약제보다 소화농도가 약 1.1배 더 낮게 측정되었다.

흡착구조체의 주사전자현미경(SEM) 사진을 Figure 7에 나타내었다. 사진에서 볼 수 있듯이 Zeolite처럼 각진 모양이 아니라 K₂CO₃처럼 불규칙한 모양이지만 입자크기가

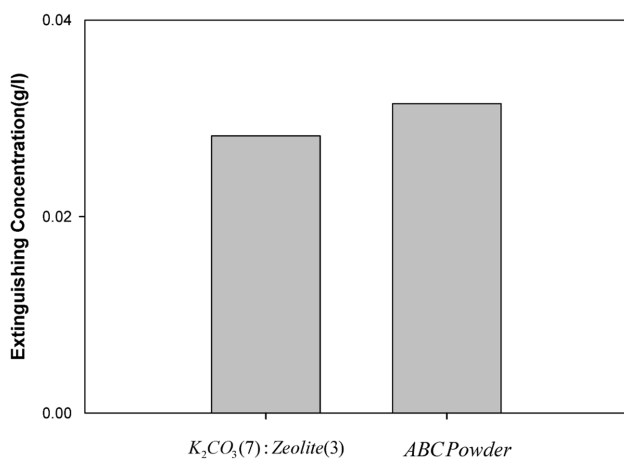


Figure 6. Comparison of extinguishing concentration of K₂CO₃-Zeolite (weight ratio=7 : 3) composite and ABC powder.

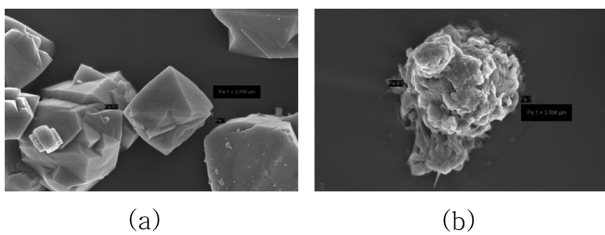


Figure 7. Comparison of SEM photos of Zeolite (a: Mag=12.00KX) and K₂CO₃-Zeolite composite (weight ratio=7 : 3) (b: Mag=10.00KX).

Zeolite와 같이 3~5 μm로 비슷한 크기를 나타내고 있어 Zeolite 표면에 K₂CO₃가 흡착되어 있다는 것을 알 수 있다.

3.2 K₂CO₃-Zeolite 구조체의 구조적 특성

3.2.1 X-Ray Diffraction patterns

순수 K₂CO₃ 및 Zeolite, K₂CO₃-Zeolite 구조체의 X선 회절 패턴을 Figure 8에 나타내었다.

X선 회절이란 X선을 결정에 부딪히게 하면 그 중 일부는 회절을 일으키는데 그 회절각과 강도는 물질 구조상 고유한 것이므로 시료에 함유된 결정성 물질의 종류와 양에 관계되는 정보를 알 수 있다. 따라서 이러한 특징을 이용하여 흡착구조체와 혼합물질, 순수물질과의 회절패턴을 비교하여 구조체에 대한 흡착여부를 알아보고자 하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 K₂CO₃는 흡착구조체와 비교하여 완전히 다른 패턴을 형성하고 있으며 K₂CO₃와 Zeolite가 단 순혼합되어 있는 물질도 흡착구조체와는 다른 모양의 피크를 나타내고 있다. 그러나 Zeolite와 K₂CO₃-Zeolite 구조체는 동일한 위치에서 비슷한 피크의 회절패턴을 보여 주고 있다.

이는 core인 Zeolite 표면에 K₂CO₃가 흡착되어 있어 핵심구조체인 Zeolite 구조의 회절패턴과 비슷한 양상을 보이는 것이라 추정된다. Zeolite와 K₂CO₃-Zeolite 구조체가

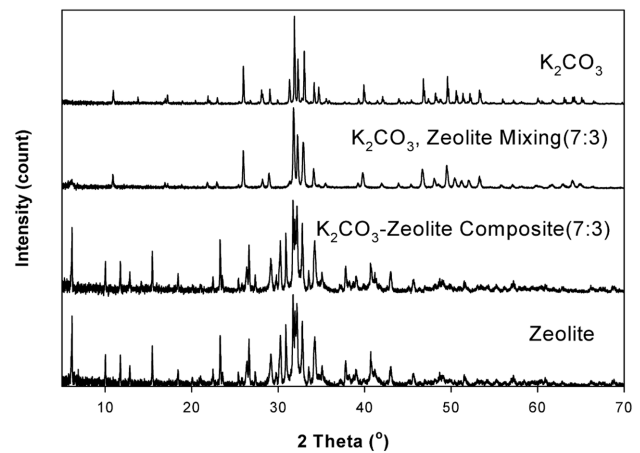


Figure 8. Comparison of X-ray diffraction patterns of K₂CO₃-Zeolite composite, K₂CO₃, Zeolite Mixing and pure agents.

Table 2. Comparison of XRD Intensity of Zeolite and K₂CO₃ and K₂CO₃-Zeolite Composite

Zeolite		K ₂ CO ₃ -Zeolite composite		K ₂ CO ₃	
Caption	Intensity	Caption	Intensity	Caption	Intensity
2θ=34.4042	203	2θ=34.4042	198	2θ=34.4042	54
2θ=34.4226	162	2θ=34.4226	165	2θ=34.4226	28
2θ=40.8028	254	2θ=40.8028	245	2θ=40.8028	-1
2θ=40.8946	153	2θ=40.8946	148	2θ=40.8946	28
2θ=45.6041	110	2θ=45.6041	107	2θ=45.6041	25
2θ=45.7051	100	2θ=45.7051	102	2θ=45.7051	41

동일한 회절각에서 거의 비슷한 강도의 결과 값을 나타낸다는 것을 Table 2에서 확인할 수 있다.

3.2.2 열분석(Thermal Analysis)

열분석은 열중량분석(Thermal Gravity Analysis) 및 시차열분석(Differential Thermal Analysis)을 실시하였으며 K₂CO₃의 열분석을 Figure 9에 나타내었다. K₂CO₃는 약 53 °C에서 중량감소가 시작되어 약 80 °C까지 급격히 진행되다 약 144 °C까지 완만한 중량감소를 지속하였다. K₂CO₃는 중량감소가 이루어지는 동안 수분 등이 증발되어 약 8 %의 중량감소율을 보였으며 흡열반응도 2회에 걸쳐 진행되었다.

Figure 10은 Zeolite의 열분석 그래프이다. Zeolite는 약 37 °C에서 중량감소가 시작되어 열분석이 진행 되는 동안 중량감소율이 약 23 %로 K₂CO₃보다 더 많은 감소율을 보였다. 다공성 물질인 제올라이트는 공동 내에 많은 양의 물을 함유하고 있어 일정 온도로 가열하게 되면 탈수하게 되므로⁽⁷⁾ 중량감소율의 대부분이 물이라는 것을 알 수 있다. 또한 그래프를 통해 약 110 °C 부근에서 흡열반응이

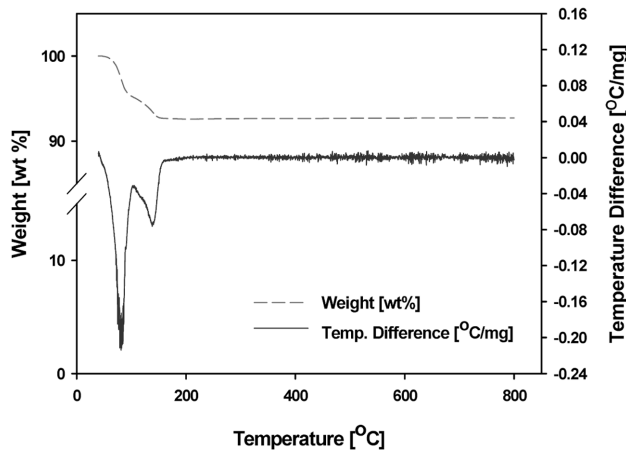


Figure 9. Thermal analysis of K₂CO₃.

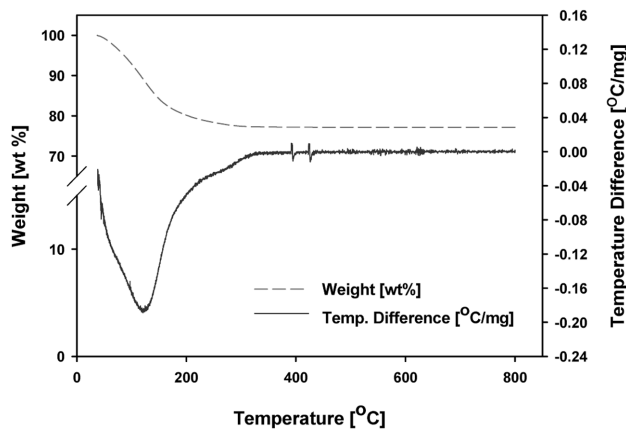


Figure 10. Thermal analysis of Zeolite.

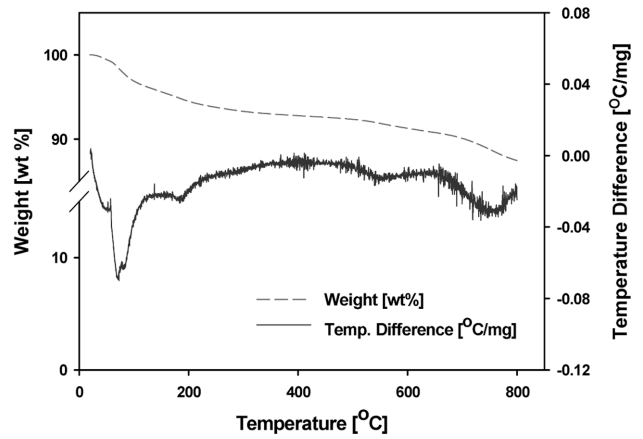
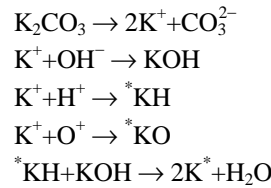


Figure 11. Thermal analysis of K₂CO₃-Zeolite composite (weight ratio=7 : 3).

최고치임을 나타내고 있다. K₂CO₃-Zeolite 흡착구조체의 열분석을 Figure 11에 나타내었다. 이 경우 열분해로 인한 중량감소가 지속적으로 이루어졌으며 약 13 %의 중량감소율을 보였다. 이는 Zeolite보다는 낮은 수치이나 순수 K₂CO₃의 8 %보다 5 % 높은 감소율이다. K₂CO₃는 화염속에서 다음과 같은 소화반응을 나타낸다고 한다⁽²⁾.



K₂CO₃가 Zeolite 표면에 흡착되어 순수물질보다 더 많은 열분해를 통해 K⁺을 생성하였으며 이것이 활성라디칼과의 결합으로 소화에 긍정적인 영향을 미칠 수 있었을 것이라 판단된다. 열분해 과정에서의 흡열반응 또한 순수 물질보다 더 많이 발생되어 소화에 영향을 줄 수 있을 것이라 추정된다.

4. 결 론

본 연구에서는 밀도가 크고 입자크기가 비교적 큰 분말 K₂CO₃의 소화성능을 개선하고자 다공성물질인 Zeolite에 분말 K₂CO₃를 흡착시켜 소화농도를 측정하였으며 구조적 특성을 살펴보고자 SEM, XRD 회절패턴 및 열분석 등을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 순수한 분말 K₂CO₃의 소화농도는 Zeolite 및 ABC 분말약제보다 높았으나 K₂CO₃-Zeolite 흡착구조체는 K₂CO₃의 중량비가 높을수록 소화농도가 낮아졌으며 특히 K₂CO₃ 및 Zeolite의 중량비가 7 : 3인 경우는 순수 K₂CO₃의 소화농도보다 약 5.72배 낮게 측정되었으며 ABC 분말약제의 소화농도보다 약 1.1배 더 낮게 나타났다.
2. SEM 사진분석결과 K₂CO₃는 불규칙한 형상이었으며

Zeolite는 각진 형태로 입자크기가 약 3~5 μm로 상대적으로 작은 편이었지만 흡착구조체의 형상은 K₂CO₃처럼 불규칙했으며 입자크기는 Zeolite처럼 작았다. 또한 XRD 회절패턴 분석결과 흡착구조체와 Zeolite의 회절패턴이 비슷한 피크를 보이고 있어 이를 통해 K₂CO₃가 Zeolite에 흡착되었음을 알 수 있었다.

3. 열분석 결과 K₂CO₃의 중량감소율은 약 8%, Zeolite는 약 23%, K₂CO₃-Zeolite 흡착 구조체는 약 13%의 중량감소율을 보였다. 흡착구조체의 중량감소율이 순수 K₂CO₃보다 5% 더 많은 중량감소율을 보인 것으로 보아 더 많은 열분해를 통해 K⁺을 생성하였으며 이것이 활성라디칼과의 결합으로 소화에 긍정적인 영향을 주었을 것이라고 추정된다.

참고문헌

1. James W. Fleming, Mark D. Reed, Eric J. P. Zegers, Bradley A. Williams and Round S. Sheinson, "Extinction Studies of Propane/Air Counterflow Diffusion Flames: The Effectiveness of Aerosols", Halon Option Technical Working Conference, 12-14 May, pp. 403-414 (1998).
2. B. O. Choi, "Characteristic of Automatic Fire Extinguishing Device by Solid Aerosols", Journal of Korean Institute of Fire Science & Engineering, Vol. 4, No. 4, pp. 51-56 (2008).
3. Hideo Ohtani, Yuichi Ueno and Yusuke Koshiba, "Experimental Study on Fire Extinguishing Ability of Iron Compounds and Manganese Chloride", Asia Pacific Symposium on Safety, pp. 81-84 (2011).
4. Xiaomin Ni, Kaiqian Kuang, Donglei Yang, Xiang Jin and Guangxuan Liao, "A New Type of Fire Suppressant Powder of NaHCO₃/Zeolite Nanocomposites with Core-shell Structure", Fire Safety Journal, 44, pp. 968-975 (2009).
5. NFPA 2001, "Standard for Clean Agent Fire Extinguishing Systems", National Fire Protection Association, Quincy, MA (2004).
6. H. J. Lee, Y. M. Kim, O. S. Kweon and I. J. Kim, "Structural and Morphological Transformation of NaX Zeolite Crystals at High Temperature", Journal of the European Ceramic Society, 27, pp. 561-564 (2007).
7. S. C. Kil and J. S. Kang, "Technical Trends of Adsorbent Materials", Korea Institute of Science and Technology Information (2002).