

KAERI/AR-624/2002

소듐화재용 소화제 특허 분석

Analysis of Patents on Extinguishing Agent  
for Sodium Fires

KAERI  
2002. 2

한국원자력연구소

# 제 출 문

한국원자력연구소장 귀하

본 보고서를 "소듐 안전 특성 연구"에 대한 기술현황 분석보고서로 제출합니다.

2002년 2월

주 저 자 : 정 지 영

공 저 자 : 정 경 채

김 병 호

김 태 준

최 종 현

## 요약문

본 보고서는 특별히 액체상태로 연소되는 소듐화재의 소화제에 관한 것으로, 1969년부터 1997년 사이에 미국, 프랑스, 일본으로부터 출원되어 특허등록된 총 14건의 특허를 분석하고 요약해서 정리하였다.

소듐 화재에 대한 소화제를 선정하고자 하는 관계자들에게 좋은 지침이 되었으면 한다.

## SUMMARY

This report relates to the extinction of sodium fires, particularly where the burning sodium is in liquid form. The total of 14 patents on extinguishing agents for sodium fires patented from 1969 to 1997 are analyzed and summarized. All of the patents analyzed were issued from USA, France and Japan.

It is hoped that this report will provide related people with sufficient guidelines to select extinguishing agents for sodium fires.

## 목 차

1. 서론 .....	1
2. 소듐화재 특성 및 선정기준 .....	3
2.1 소듐화재 특성 .....	3
2.2 소화작용의 4대 원리 .....	8
2.3 소화제 선정기준 .....	8
3. 특허분류 .....	11
3.1 국가 및 기관별 분류 .....	11
3.2 등록 연도별 분류 .....	11
3.3 소화제 주 성분물질 분석 .....	12
4. 특허요약 정리 .....	15
참고문헌 .....	38

## 그림 목차

그림 1. 소듐 연소 과정에 대한 화학적 기구 .....	6
그림 2. 소듐 분사액적의 연소모델 .....	10
그림 3. 국가별 특허등록 건수 .....	11

## 표 목차

표 1. 산소농도에 따른 풀형화재의 발화온도 .....	4
표 2. 특허등록된 소듐용 소화제 .....	13

## 1. 서론

일반적으로 어떤 물질이 연소되어 많은 양의 열을 발생시켜 이 열이 전도, 대류 및 복사 등의 방법으로 진행을 계속함으로써 인해 연소가 확대되는 현상을 화재라 한다. 소듐화재 역시 이 법칙에 대해 예외는 아니다.

소듐이 대기 중에 노출되면 실온에서 열의 방출과 함께 자연스럽게 산화된다. 하지만 이것은 산화율이 극히 낮고 열 또한 매우 적게 방출되기 때문에 이를 화재라고 말할 수는 없다. 그러나 소듐 온도가 증가되어 산화율이 높아지고, 낮은 화염과 함께 백열광 spot이 일어나면 이때에야 비로소 화재라 말할 수 있다.

소듐화재는 일반적으로 다음과 같은 요인들이 복합적으로 작용하여 발생된다.

- 소듐의 온도 및 순도
- 대기 중 산소와 수분의 양
- 공기의 속도
- 소듐 pool의 표면적 및 깊이

소듐화재는 연소되는 양이 적고 물이나 소듐과 반응을 일으키는 다른 물질들과의 연쇄반응만 없다면 그다지 위험한 것은 아니나, 연소물의 양이 많고 부수적인 반응이 뒤따르게 되면 매우 위험한 상황을 초래할 수 있으므로 화재 발생시 초기단계에 적절한 소화방법을 강구하여 재빨리 대처해야 된다.

소듐화재의 방지 및 소화기법은 원칙적으로 일반화재를 소화시키는 기법과 크게 다를바 없이 화재지역의 산소를 배제시켜 질식시키든지 연소물의 열을 흡수, 방출시켜 냉각시킴으로 인해 소화시킨다. 하지만 한 번 타기 시작한 소듐을 일반 화재 소화제에 적용되는 방법으로 소화시키는 것은 매우 어렵다. 이는 타는 금속(약 1650℃까지의 고온)에 의해 생성된 강한 열과 공기 중 수분과의 반응에 의한 폭발성 때문이다. 따라서 이러한 소듐화재를 소화시키기 위해서는 특별한 소화제가 필요하다.

소듐화재용 소화제는 '60년대부터 개발을 시작하여 현재 여러 가지 물질의 소화제가 상용화되어 사용되고 있으나, 보다 효율적이고 완전한 소화제를 개발하기 위한 노력은 지금도 세계 각국에서 계속되고 있다.

한편 소듐을 원자로 냉각재로 사용하는 신형 액체금속로 KALIMER(Korea Advanced LIquid MEtal Reactor)를 연구개발 중인 우리나라 역시 아직은 소듐화재용 소화제 및 소화기법 개발에 적극적인 투자를 하고 있지는 않지만 빠른 시일내에 이에 대한 투자와 노력이 절실히 요구될 것이다.

이러한 관점에서 본 보고서에서는 소듐화재용 소화제 개발의 선진 기술국인 미국과 일본, 프랑스의 기술개발 내용을 특허를 중심으로 분석하여 요약정리 하였다. 본 보고서의 내용들은 소듐을 냉각재로 선정한 KALIMER 기술개발분야 뿐만

아니라 금속화재에 대한 소화 및 소방관련 자료가 빈약한 우리나라 소방 관계자들에게 있어서도 꼭 필요한 자료가 될 것으로 사료된다.

## 2. 소듐화재 특성 및 소화제 선정기준

### 2.1 소듐화재 특성

소듐을 취급하는 시설에서 소듐이 누출되어 화재가 발생하게 되면 그 현상에 따라 크게 풀형화재(pool fire), 분무형화재(spray fire) 및 조합형화재(combined mixed fire)의 3가지로 구분할 수 있다. 이러한 구분은 누출부분의 기하학적 구조, 누출부위의 모양과 크기 및 위치, 소듐온도, 누출속도 및 양 등에 따라 결정된다.

풀형화재는 많은 양의 소듐이 누출되어 절연부를 즉시 손상시키고 분산되지 않은 상태로 빨리 흘러 용기 하부에 풀을 형성하여 화재를 일으키며, 분무형화재는 가압하의 소듐이 누출부위에서 분사되어 퍼지면서 공기중에서 연소되어 화재를 일으킨다. 조합형화재는 풀형화재와 분무형화재가 조합된 형태로 이들 화재가 동시에 일어나거나 분무형화재 후 풀형화재가 일어나는 형태의 화재를 말하는데 화재거동은 주로 누출부위에서 풀 표면으로의 소듐 분사특성에 의해 결정된다.

이들 3가지 종류 외에 소듐이 누출될 때 분사되지 않고 원주형태로 떨어져 바닥에 풀을 형성하고 이 풀 표면에서 액적이 튀어 화재가 발생하는 것을 원주형화재(columnar fire)라 한다.

#### 2.1.1 풀형화재

용융된 소듐이 공기중에서 연소되면 작은 불꽃을 형성하면서 타고 연소생성물인 소듐산화물에 의해 진하고 하얀 연기를 발생시킨다. 저온에서 소듐을 연소시키기 위해서는 열공급이 필요하지만 일단 연소가 시작되면 연소반응을 유지시키기에 충분한 반응열이 생성되어 점차적으로 소듐의 온도를 증가시킨다. 온도증가에 따라 연소되는 소듐표면 전반에 오렌지색의 산화소듐 피막이 형성된다. 온도가 650~700°C에 달하게 되면 이 피막은 사라지고(이는 과산화 소듐이 660°C에서 녹기때문임) 소듐풀 표면에 작고 가느다란 불그스레한 불꽃들이 많이 나타난다.

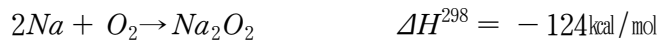
소듐이 발화되는 온도는 소듐순도, 주변 대기 중 산소농도 및 습도, 압력, 용기의 크기, 주위온도 등 여러 가지 인자들에 의해 좌우된다. Newman[1]등은 실험을 통해 소듐이 탄산가스가 존재하는 습한공기중에 방치되어 그 표면이 산화물, 수화물 및 탄화물 피막으로 덮여있을 경우 발화점이 300~320°C임을 입증했다. 이는 소듐 피막의 주 성분이 NaOH이고 이의 용융점이 318°C이기 때문에 이러한 현상을 보인 것으로 사료된다. 또한 이들은 소듐이 건조하고 탄산가스가 없는 분위기에서는 발화온도가 약 200°C까지 낮아지며, 동일한 조건에서 소듐풀을 전자적으로 교반시키면 120~150°C 범위에서도 소듐이 발화됨을 실험적으로 증명하였다.

한편 발화온도는 또한 산소농도에 따라 크게 달라지는데 건조한 분위기에서의 산소농도에 따른 소듐 발화온도의 변화값을 표 1에 나타내었다.

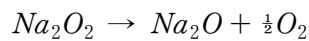
표 1 산소농도에 따른 폴형화재의 발화온도[2]

산소농도(mol%)	0.050	0.075	0.100	0.150	0.21
발화온도(°C)	344	255	228	220	205

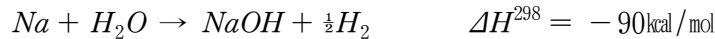
폴형화재에서는 일차적으로 과량의 소듐이 산소와 반응하여 산화소듐을 생성시킨다. 이 때 연소가 지속되기에 충분한 양의 산소가 존재할 경우 과산화소듐이 발생된다.



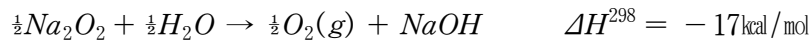
과산화소듐은 융점(650°C) 이상의 온도에서 분해되어 산화소듐과 산소를 생성시킨다.



그리고 연소가스 중에 수분이 존재할 경우 소듐과 급격한 반응을 일으켜 NaOH와 수소가스를 발생시킨다.



또한 수분은 과산화소듐과 반응하여 NaOH와 산소를 발생시킨다.



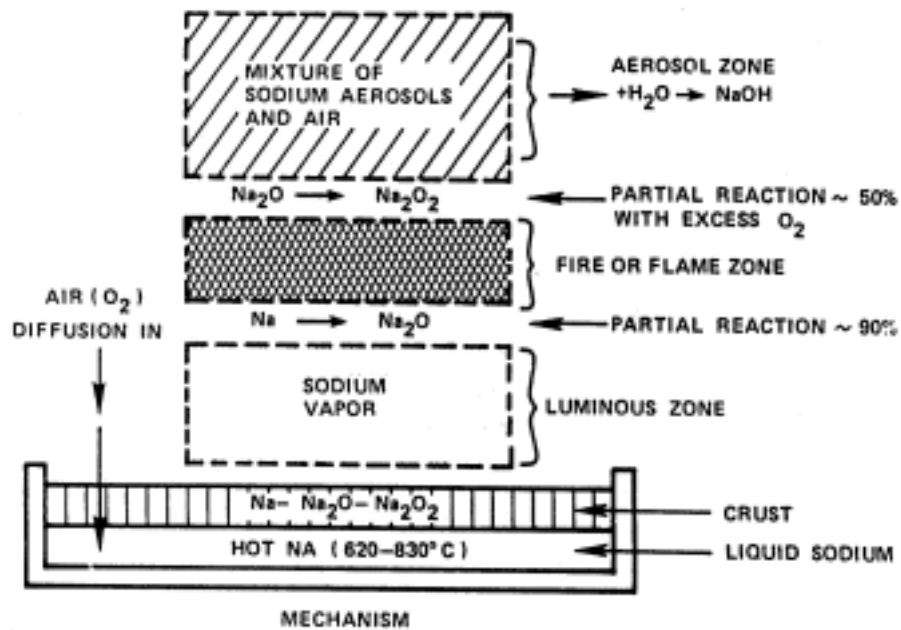
폴형화재가 일어날 때의 연소과정에 대한 화학적 모델을 그림 1에[3] 보였다. 소듐의 총 연소량 중 ⅔ 이상이 기화하여 화염영역에서 연소되며, 나머지는 폴표면에서 연소되어 소듐산화물을 생성시킨다. 이 때 발생하는 에어로졸의 대부분은  $Na_2O_2$ 이고 수분이 많은 연소가스 분위기에서는  $Na_2O_2$ 와  $NaOH$ 의 혼합물임이 밝혀졌다.

폴형화재의 연소속도는 연구자들에 따라 차이가 있지만 일반적으로 온도가 증가함에 따라 평균연소속도가 서서히 증가하며, 연소 표면적이 증가할수록 연소속도가 감소된다. Malet[2], Newman[1] 등의 연구에 의하면 소듐 연소속도는 대략 20~40kg/m<sup>2</sup>/hr로 알려져 있다.

폴형화재시 발생하는 에어로졸의 크기는 화재가 진행됨에 따라 그 크기가 달라진다. Cherdron 등[4-6]은 Anderson impactor를 사용하여 에어로졸의 크기를 측정했는데 화재발생 직후 0.5 $\mu$ m 크기에서 10~30초 사이에는 0.9 $\mu$ m로, 그리고 5분 후에는 약 2.35 $\mu$ m까지 증가했다가 수 시간이 지난 후 다시 0.5 $\mu$ m로 감소하였다. 이 때 에어로졸 질량농도는 화재 후 급격히 증가하여 수분후에 15gNa/m<sup>3</sup>이 되었다가 기



하급수적으로 감소하여 10시간 후에는  $0.1\text{mgNa}/\text{m}^3$ 이 되었다.



$O_2$  SETS DOWN ON SITE ( $Na_2O$  CRUST)  
 DIFFUSION IN  
 FORMATION OF  $Na_2O$

그림 1 소듐 연소과정에 대한 화학적 기구

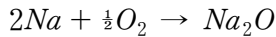
### 2.1.2 분무형화재

분무형화재는 고속증식로 소듐계통에서 가압하에 흐르고 있는 용융소듐이 배관부의 균열 등으로 인해 누출, 분사됨으로써 발생할 수 있다. 이 화재는 연소속도가 풀형화재에 비해 훨씬 빠르고 분산된 소듐 액적들이 연소되어 많은 에너지를 방출시키고 압력과 온도를 상승시키기 때문에 가장 위험하다.

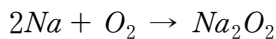
분무형화재는 소듐 누출량 및 누출속도 및 압력, 누출된 소듐의 초기온도, 용기내의 산소농도, 누출이 발생한 용기의 크기 및 누출부위의 높이 등에 따라 그 특성이 달라진다.

분무형화재의 발화온도는 풀형화재에 비해 낮는데 약 3~4기압의 압력으로 0.2~0.5mm의 작은 노즐을 통해 공기중에 분사되면 공기 중 수분의 양에 관계없이 120℃에서 발화된다.

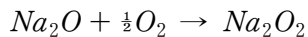
분무형화재의 주요 연소생성물은 풀형화재와 같이 산화소듐과 과산화소듐이다. 그림 2에 분무형화재시 소듐 액적의 연소모형을 보였다. 미세액적으로 용기에 분산된 소듐의 외각부분은 주위의 충분한 산소와 반응하여 과산화소듐을 즉시 형성하고 내부는 산소부족으로 인해 산화소듐이 생성되는 것으로 알려져 있다. 그러나 산소가 충분히 존재할 경우 산화소듐은 다시 산소와 반응하여 과산화소듐이 된다. Cherdron 등[6]은 소듐 분무형화재 실험을 통해 주요 반응생성물이 과산화소듐임을 밝혀냈다. 즉, 분무형화재시 소듐이 많은 경우



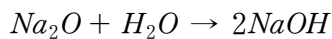
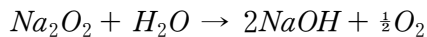
의 반응이 일어나 산화소듐이 생성되고 산소가 충분할 경우엔



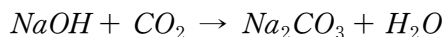
와 같이 과산화소듐이 생성된다. 또한 고온의 산화소듐이 산소와 접촉할 경우에도 과산화소듐이 생성된다.



그리고 용기내에 수분이 함유되어있을 경우 소듐산화물은 수분과 반응하여 수산화소듐의 액적을 형성한다.



또한 탄산가스가 존재할 경우엔 수산화소듐 에어로졸이 다시 탄산가스와 반응하여 탄산소듐을 즉시 생성시킨다.



그러나 간혹 수산화소듐이 에어로졸 속에 지속적으로 존재할 수 있는 것은 반응된 고체의 탄산소듐이 수산화소듐의 표피를 형성하여 상기 반응을 방해하기 때문인 것으로 사료된다.

분무형화재에 있어서 에어로졸의 평균직경은 약  $4\mu\text{m}$ 가 되지만 소뿔의 주입량에 따라 차이가 있음이 밝혀졌다. Cherdron 등[5,6]은 소뿔 20kg 주입시 에어로졸 크기는 주입 2분 후  $1.7\mu\text{m}$ 에서 20분 후  $2.2\mu\text{m}$ 가 되나 40kg 주입시에는 2분 후에  $4.8\mu\text{m}$ 까지 커짐을 밝혔다. 이 때 에어로졸 질량농도는 처음 1분 동안  $200\text{g}/\text{m}^3$ 까지 증가했다가 30분후에는 약 1/1000로 감소된다.

## 2.2 소화작용의 4대 원리

화재를 소화시키기 위해서는 가연물의 제거, 냉각, 질식 및 억제효과 등을 단독으로 또는 조합하여 사용한다.

- 제거 : 가연성물질을 화재지역으로부터 멀리 격리시킴으로써 연소를 중지시키는 방법
- 냉각 : 연소열을 흡수, 방열시킴으로써 연소물질의 온도를 발화점 이하로 낮추어 소화시키는 방법
- 질식 : 연소에 필요한 산소의 공급을 차단하여 연소를 멈추게 하는 방법
- 억제 : 연소물의 연쇄반응을 화학적으로 차단하는 방법

## 2.3 소화제 선정기준

소뿔화재는 연소되는 양이 적고 물이나 소뿔과 반응을 일으키는 다른 물질들과의 연쇄반응만 없다면 그다지 위험한 것은 아니나, 연소물의 양이 많고 부수적인 반응이 뒤따르게 되면 매우 위험한 상황을 초래할 수 있으므로 화재 발생시 초기단계에 적절한 소화방법을 강구하여 재빨리 대처해야 된다.

소뿔화재의 방지 및 소화기법은 원칙적으로 일반화재를 소화시키는 기법과 크게 다를바 없이 화재지역의 산소를 배제시켜 질식시키든지 연소물의 열을 흡수, 방출시켜 냉각시킴으로 인해 소화시킨다. 하지만 한 번 타기 시작한 소뿔을 일반적인 방법으로 소화시키는 것은 매우 어렵다. 이는 타는 금속(약  $1650^\circ\text{C}$ 까지의 고온)에 의해 생성된 강한 열과 공기 중 수분과의 반응에 의한 폭발성 때문이다. 따라서 이러한 소뿔화재를 소화시키기 위해서는 특별한 소화제가 필요하다.

소뿔화재용 소화제는 '60년대부터 개발을 시작하여 현재 여러 가지 물질의 소화제가 상용화되어 소뿔화재에 사용되어오고 있으나, 보다 효율적이고 완전한 소화제를 개발하기 위한 노력은 지금도 세계 각국에서 지속되고 있다.

소뿔화재에 적합한 소화제를 선정하기 위해서는 다음과 같은 기준들에 적합한지 우선 평가해 보아야 된다.

- 연소되는 소뿔 양에 대한 소모된 소화분말 양의 비

- 소화재료의 가격
- 냉각 및 질식시키는 속도
- 활용성 및 사용방법의 용이함
- 화재 진화 후 세정 및 처분의 용이함
- 소화제 보관 및 기밀저장의 용이함
- 주변기기에 대한 손상(부식 등)으로부터의 안전성

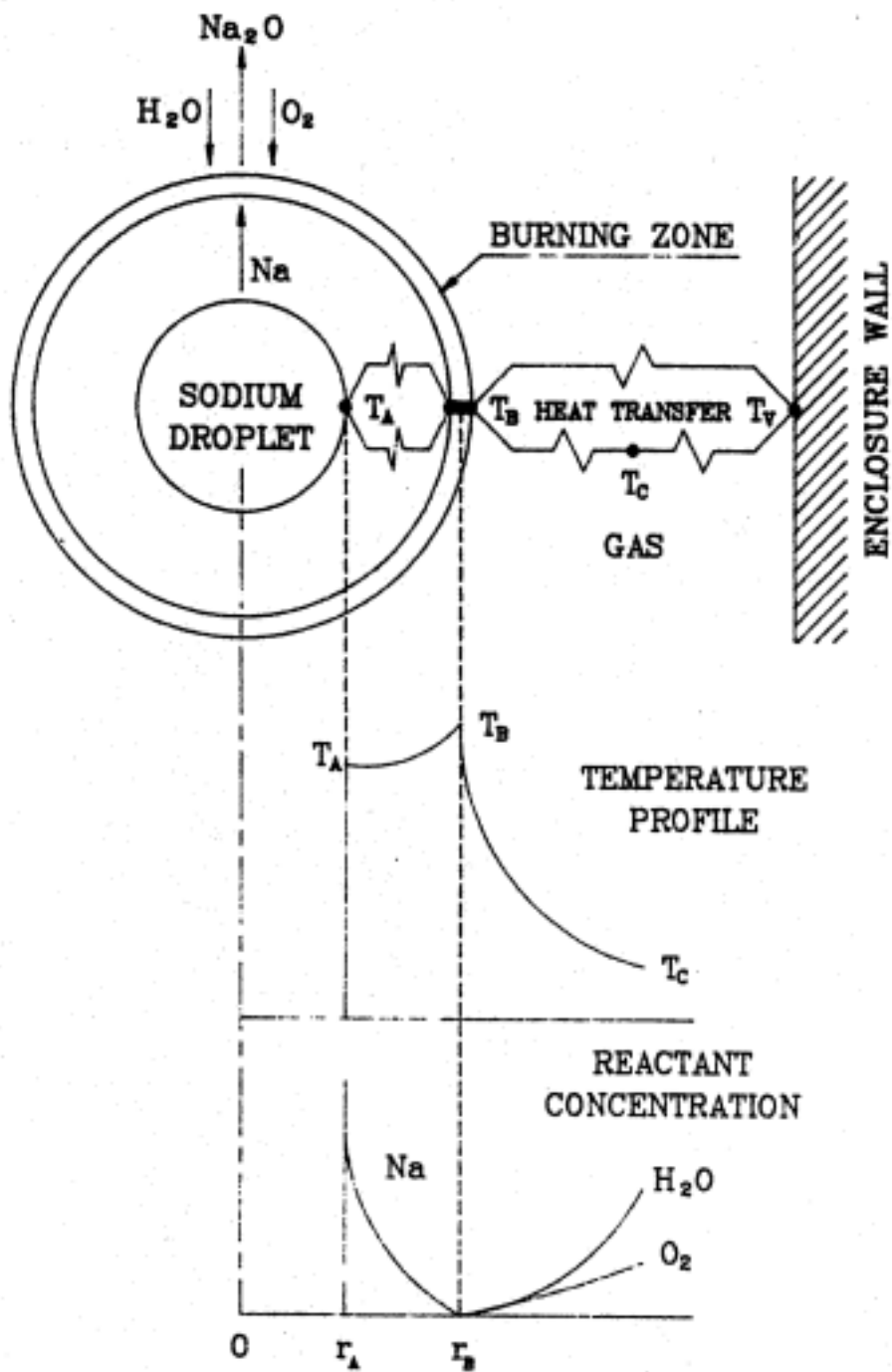


그림 2 소듐 분사액적의 연소모델

### 3. 특허 분류

#### 3.1 국가 및 기관별 분류

‘액체금속 화재용 소화제’ 및 ‘소듐 화재용 소화제’란 검색어를 이용해서 검색한 결과 미국, 일본, 프랑스에서 개발하여 특허등록한 상기 목적용 소화제는 총 51건이었으나, 이를 정밀분석한 결과 소듐화재에 적용할 수 있는 실질적인 소화제 등록 건수는 그림 3에서 보는바와 같이 총 14건(표 2 참조)이었다. 국가별로는 일본이 7건, 미국 4건, 프랑스가 3건이었으며, 각 국가별로 소화제를 개발하여 등록한 기관들은 표 2에서 보는바와 특정기관에 집중되어 있지 않고 매우 다양하게 분포되어 있었다. 특별히 원자력관련 정보를 상당부분 공유하고 있고 액체금속로 개발의 선두주자인 미국이나 프랑스보다 후발 참여국가이자 독립적으로 연구를 수행하고 있는 일본에서 보다 많은 소화제를 개발하여 특허로 등록한 부분이 관심을 끄는데, 액체금속로 개발과제를 수행하면서도 소듐화재용 소화제에 대한 개발경험이 전혀 없는 우리나라로서는 향후 이에 대한 관심을 많이 가져야 될 것으로 생각된다.

한편 분석되지 않은 국가들 중 중국이 ‘90년대 이후 금속화재용 소화제 개발에 상당히 활발한 활동을 하고 있음을 알 수 있었다.

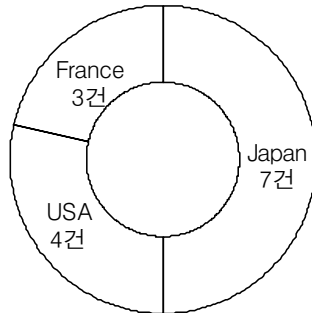


그림 3 국가별 특허등록 건수

#### 3.2 등록 연도별 분포

소듐화재용 소화제는 표 2에서 볼 수 있는바와 같이 1969년부터 1997년까지 고른 분포를 가지고 개발, 등록되어 왔음을 알 수 있다. 프랑스의 경우 ‘80년대 중

반 이후 개발 등록된 소화제가 없었으며, 일본이 '70년대 초반부터 최근까지 여러종류의 소듐화재용 소화제 개발을 다양한 기관에서 활발하게 추진해오고 있음을 알 수 있다. 한편 2000년도 이후 자료는 검색, 정리하지 못했다.

### 3.3 소화제 주성분물질 분석

'80년대까지는  $Na_2CO_3$ ,  $NaCl$ , graphite 등이 주 원료로 사용되어 왔으나, '90년대에 들어  $SiO_2$ 가 주 원료인 소화제 개발이 일본으로부터 진행되어 왔음을 알 수 있다. 이는 실리카 분말의 밀도가 소듐보다 낮아 연소되는 소듐속으로 가라앉지 않고 또한 연소되는 소듐 표면에 유동성 좋은  $Na_2SiO_3$  층을 형성시켜 화재부위를 쉽게 덮어 질식시키는 효과가 크기 때문에 주요 연구개발 목표 물질이 된 것으로 판단된다.



표 2 특허등록된 소듐용 소화제

개발 연도	개발 국가	발명자 (발명 회사)	소화제 명 or 대표 물질	대표적 조성	비고
1997	일본	Ishikawa, Kazuo (有限會社 共榮工業所)	SiO <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• SiO<sub>2</sub></li> <li>• SiO<sub>2</sub>+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1:1or2:1</li> <li>• SiO<sub>2</sub>+(Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ZnCO<sub>3</sub>, PbCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> 중 1~2개 이상을 ~40% 혼합)</li> </ul>	특히 Na화재에 사용
1992	일본	Yamaguchi, Hisayoshi (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.)	SiO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• SiO<sub>2</sub>(80wt%)+Na(or K)Cl+Organosilane or Organopolysiloxane 화합물</li> </ul>	Alkalimetal peroxide, Alkali aluminum compounds, Diketene, Calcium carbide, Calcium phosphide 화재에 사용
1990	미국	Greene Jay S (Environmental Security, Inco.)		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Detergent mixture (39~67wt%)+ Vitamin B-6(1wt%)+ NaCl(37wt%)+NaHCO<sub>3</sub>(8wt%)+색소 및 방향제 (필요시 사용, ~4wt%) +최소량의 물</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Combustible metal 화재에 사용</li> <li>• 액상 소화제</li> </ul>
1989	일본	Yamaguchi, Hisayoshi (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(90wt%)+ 물(&lt;0.5wt%)+ Inert 무기분말+ Silicon oil</li> </ul>	모든 금속화재에 사용
1985	프랑스	Mosse, Michel ; Rousseau, Ginetle (Commissariat a L'Energie Atomique)	Graphex CK-23	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 무기화합물 과립자 (80~76wt%)+Hydraulic 결합제(14~13wt%)+ Water(4.5~4wt%)+ graphite(1.5~6.5wt%)</li> </ul>	특히 Na화재에 사용
1985	일본	Ueno Hideaki (Nippon Dry Chemical Co., Ltd.)	NaCl, CaCl	<ul style="list-style-type: none"> <li>• NaCl and anhydrous CaCl(그 어느쪽이 30~70mol%)+Addition</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Addition Polysiloxane, Silane, Metal stearate, Fine silica, Talc, Alumina, Graphite 등을 1종 이상 첨가</li> <li>• Na, Mg, Al, Li 화재에 사용</li> </ul>
1983	일본	上原陽一, 朝倉祝治, 原田恵文 (Ashai Asbestos Co., Ltd.)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(~100wt%)+ SiO<sub>2</sub>(0~30wt%)+ Metal stearate(0~5wt%)</li> </ul>	Metal화재(특히 Na)에 사용
1978	프랑스	Broihanre, Geoges ; Laurent, Jean Francois (Messir, France)		<ul style="list-style-type: none"> <li>• 할로겐 화합물(50%)+ anhydrous silica sand (50%)</li> </ul>	Liquid metal 및 이의 합금(특히 Mg)
1977	일본	Morikawa Tokio (Fire Defence Agency)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(90wt%)+ Polyacrylonitrile(6wt%)+ Polyethylene(4wt%)</li> </ul>	Alkali metal 화재에 사용
1976	미국	Riley, Robert A ; Stauffer Edgar Eugene (Energy Research and Development Admini.)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(90wt%)+ Metal stearate(2wt%)+ Attapulugus clay(3wt%)+ Polyamide resin(5wt%)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Na, K, NaK 화재에 사용</li> <li>• Polyamide resin은 nylon-6,6을 사용</li> </ul>

개발 연도	개발 국가	발명자 (발명 회사)	소화제 명 or 대표 물질	대표적 조성	비고
1974	미국	Charles R, Schmitt (US-AEC)	Carbon or Graphite Microspheres		Na, Mg, Li 화재에 사용
1973	일본	Furukawa, Kazuo ; Yamada, Eikichi et.al.	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(98wt%)+ Metal Powder(0.5wt%)+ Metal stearate(1.4wt%)+ 유기 안료(0.1wt%)</li> </ul>	Metal 화재에 사용 (특히 Na)
1972	프랑스	Chahvekilian, Edgar et.al. (Pierrefitte-Auby)		<ul style="list-style-type: none"> <li>• 인조 Thermoplastic resin + Ammonium mineral acid (or) Alkali metal phosphate</li> </ul>	Metal(특히 alkali metal) 화재에 사용
1969	미국	Leeper, Leray J. ; Dierssen, Gunter H. (Minnesota Mining& Manufacturing Co.)	Inorganic bubbles	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inorganic bubbles (95~99vol%)+ Metallophile(1~5vol%)+ Dense carbon(0~5vol%)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Metal 화재에 사용</li> <li>• Inorganic bubbles는 glass or ceramic bubbles를 사용</li> </ul>

## 4. 특허 요약정리<sup>[7-20]</sup>

### 4.1 JP 09276440 A2 971028

1) 발명자 : Ishikawa, Kazuo (Japan, Kyoei Kogyosho Y.K)

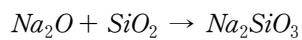
2) 소화제 성분 및 작용

- Silica( $SiO_2$ ) 단독으로 사용
- $SiO_2$  :  $Na_2CO_3$ 를 1:1이나 2:1로 잘 혼합하여 사용
- $SiO_2$ 에  $Ag_2CO_3$ ,  $ZnCO_3$ ,  $PbCO_3$ ,  $MgCO_3$  중의 1가지 또는 2가지 이상 복수로 수%~40% 정도 첨가시켜 잘 혼합하여 사용한다.
- 이들 탄산염들은 에어로졸의 안정 화합물인  $Na_2CO_3$ 를 생성시켜 이들 에어로졸을 포집함으로써 환경오염을 방지하기 위하여 사용된다.

3) 소화원리

소듐보다 밀도가 낮아 타는 소듐 속으로 가라앉지 않는 150~200mesh 크기의 silica분말을 연소되고 있는 소듐 표면에 뿌려줌으로써 표면에 규소산 소듐( $Na_2SiO_3$ )층을 생성시켜 화재부위를 잘 덮어 질식시킴으로써 소화시킴

- 소화제에 함유된 silica가 sodium oxide와 반응하여 sodium silicate를 형성한다.



- 이는 융점이 낮아 연소물 위에서 쉽게 녹아 유리성질 형태로 바뀌어 소듐의 연소표면을 완전히 덮어 질식효과를 높여준다.

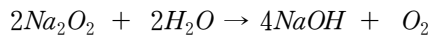
## 4.2 US 5082575 A 920121

1) 발명자 : Yamaguchi, Hisayoshi (Japan, Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.)

2) Sodium peroxide( $Na_2O_2$ )와 sodium 화재의 특성

○  $Na_2O_2$

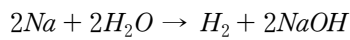
- 물과 격렬하게 반응하여 많은 양의 반응열과 산소를 생성시키며, 폭발성을 갖게 됨으로 소화를 위해 물을 사용하는 것은 엄격히 규제된다.



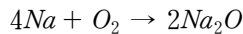
- 이는 유기물과 접촉해도 연소가 촉진된다.
- 재래식 소화제인 ammonium phosphate powder, carbon dioxide gas, Halons 등을 사용해서는 안된다. 다만 건조한 모래만이 화재지역을 완전히 덮을 수 있는 경우에만 드물게 사용되나 다량의 모래를 건조한 상태로 보관하여 저장하기엔 어려움이 따른다.

○ 금속 소듐

- 물과 격렬히 반응하여 많은 양의 열과 수소가스를 생성하며,



화재가 발생하면 공기중에서 지속적으로 연소가 진행된다.



- 소화제로 물을 사용해서는 안되며, 이산화탄소 가스 역시 반응성 때문에 사용해서는 안된다. 또한 sodium chloride나 sodium carbonate이 함유된 소화제 역시 효과가 없다.

2) 소화제 성분 및 특성

○ Silica-based 분말

- source : 천연 amorphous siliceous sand
- 특성 : 산과 알칼리에 불용성이며
  - true density(진밀도) ;  $2.3g/cm^3$
  - apparent density(겉보기밀도) ;  $0.55g/cm^3$
  - 다공성 ; 70%
  - 주성분 ;  $SiO_2$  89.1wt%

○ Silica alumina-based 분말

- 특성 : 산과 알칼리에 불용성이며
  - true density(진밀도) ;  $2.5g/cm^3$

- apparent density(겉보기밀도) ;  $0.45\text{g}/\text{cm}^3$
- 다공성 ; 80%
- 주성분 ;  $\text{SiO}_2$  68wt% +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  23wt% (전체적으로 91wt%)

### 3) 소화방법 및 첨가제

#### ○ 소화방법

$0.2 \sim 0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 의 겉보기밀도,  $0.1 \sim 100\mu\text{m}$ 의 세공직경,  $5\mu\text{m} \sim 5\text{mm}$ 의 입자직경을 갖는 다공성 입자의 silica- 또는 silica alumina-based 분말( $\text{SiO}_2$ 는 최소 80%,  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  총량이 최소한 90wt%가 되어야 함)을 화재지역에 살포하여 소화 시킴

- 소화제는 완전히 건조시킨 후 수분이 침투되지 않도록 밀봉하여 저장해야 한다.

#### ○ 첨가제

알칼리금속 화재일 경우엔 상기 분말에 alkali metal chloride(즉,  $\text{NaCl}$ ) 분말을 혼합하여 사용하며, 이 혼합물은 organosilane 화합물이나 organopolysiloxane 화합물로 처리하여 입자표면을 소수성(疏水性)화 시켜줌으로써 수분의 흡수가 적게되고 분말로서의 자유유동 특성이 개선된다.

- Silica-based 분말입자가 유독히 가는 경우엔 일시적으로 알칼리금속 화재의 표면 불꽃을 격렬히 증가시키나, 알칼리금속 chloride를 혼합시키면 이러한 현상이 보완된다.
- $\text{NaCl}$ 이 고온에서 화염에 노출되면 분해되어 소듐이온( $\text{Na}^+$ )을 형성하여 이것이 알칼리금속이 타는 것을 저지하는 부촉매로 작용함으로써 화염을 효과적으로 억제시킨다.
- $\text{NaCl}$ 을 혼합시킬때에는 최소한 99% 이상의 순도와  $1 \sim 200\mu\text{m}$ 의 입자직경을 갖어야 하며, 이 분말 역시 건조된 것이어야 된다.
- Silica-based 분말과  $\text{NaCl}$  분말의 혼합비율은 90:10~60:40wt%로 한다

### 4) 실험 사례

#### ○ 사례 1

- 실험 조건 ;  $5\text{ml}$ 의 캐로신으로 적신 옷을 stainless 강판(직경 30cm) 위에 펼쳐 놓고 그 위에 50g의  $\text{Na}_2\text{O}_2$ 를 놓은 후 옷가지에 불을 붙여 가열하면서 3가지 종류의 소화재로 소화실험을 하였다.

①  $5 \sim 500\mu\text{m}$ 의 입자직경,  $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ 의 세공직경을 갖는 silica-based 다공성 분말

②  $50 \sim 5000\mu\text{m}$ 의 입자직경,  $0.2 \sim 100\mu\text{m}$ 의 세공직경을 갖는 silica.alumina-based

다공성 분말

③ 건조모래

• 실험 결과

소화제	분말 사용량 (g)	소화에 소요된 시간 (sec)
①	150	10
②	180	12
③	780	30

○ 사례 2

- 실험 조건 ; 금속 소듐막대 50g을 직경 20cm의 stainless 강 frying pan에 넣고 하부에서 가스버너로 가열, 소듐이 타서 550℃에 도달했을 때 10~200 $\mu$ m의 입자 직경을 가진 silica-based 분말에 NaCl을 혼합하여 살포함으로써 소화시킴.

• 실험 결과

평가항목 중 A=매우 효과적, B=좋은 효과, C=나쁘지 않은 효과,  
D=좋지 못한 효과를 나타낸 것임

SiO <sub>2</sub> : NaCl 혼합비	소화제 사용량 (g)	불꽃 상승	비고	평가
10:0	80	강함		C
9:1	96	약간		B
8:2	95	매우 약간	소화 후 단단한 겉껍질이 형성됨	A
7:3	90	없음	"	A
6:4	100	없음		B
5:5	100	없음	소음이 들림	C

\*\* 비교를 위해 건조모래를 이용해서 소화실험을 한 결과, 상당한 양의 모래를 끼얹었음에도 불구하고 소화는 안되고 오히려 불꽃상승과 더불어 파열음이 나고 불티가 날리는 현상을 보였다.

### 4.3 US 4923621 A 900508

1) 발명자 : Greene Jay S (USA, Environmental Security, Inco.)

2) 주요성분 및 작용

- Detergent mixture (전체 소화제 양의 39~67wt%)
  - 약 41~45 vol% : liner alkylbenzene sulfonate(LAS)
  - 약 8~12 vol% : isooctylphenyl polyethoxyethanol(IP)
  - 약 0~4 vol% : polyoxyethylene sorbitan monooleate (PSM)
  - 약 8~12 vol% : lauric diethanolamide (LD)
  - 약 0.5~1 vol% : monoethanolamide superamide (MS)
  - 약 26~30 vol% : water
- Vitamin B-6 (Detergent mix.의 약 1~3wt%, 최적값=1wt%)
  - 세제 혼합물의 밀도를 높이고, 열 흡수능력을 증가시키는 작용을 함
- Sodium chloride (Detergent mix.의 약 25~41wt%, 최적값=37wt%)
  - 세제의 밀도를 높이며, D급 화재에 적용시 성분분리 및 폭발을 막음
- Bicarbonate of soda (Detergent mix.의 약 3~18wt%, 최적값=8wt%)
  - 세제를 교반시켜 보다 빨리 소화시키며, 안정제로 작용하고 화재의 진행을 막음
- 색소 및 방향제 (Detergent mix.의 약 0~4wt%, 필요시 사용)
  - 비독성, 낮은 화염성의 물질사용(가장 적절한 색소 ; 표준 야채색, 가장 좋은 방향제 ; 유칼리 기름)
- 물 (여러 성분들이 효율적으로 섞일 수 있을 정도의 양. 세제혼합물을 섞기 전에 사용)
  - 소화제 효율을 오히려 저하시키거나, 폭발의 위험이 있으니 주의해야 한다

3) 소화제 혼합방법

- 위에 기술된 vitamin B-6부터 물까지를 주어진 혼합 비율대로 섞음
- 덩어리가 생기지 않도록 균일하게 만든 후 세제혼합물과 섞음

4) 소화제 특성 및 적용

- 특성
  - 최초의 'D'급 화재용 액상 소화제
  - 열 흡수량 : 7.7million BTUs/Ib (cf, water=1,142 BTUs/Ib)
- 적용

- 모든 가연성 금속화재에 사용 가능(방사성 물질에까지도)
- 압력 50 lb/ in<sup>2</sup> 이하에 사용함이 바람직 (50~200 lb/ in<sup>2</sup> 에도 적용 가능)
- 표준 이동성 및 고정형 소화기에 넣어 사용 가능
- wide angle fog nozzle이나 spinkler를 이용하여 분사
  - straight stream nozzle을 사용할 경우 뜨거운 금속조각이 여러 방향으로  
 튈 수 있기 때문에 사용해서는 안된다.

5) 유사내용의 특허

- US 4897207 / 90
- US 4904398 / 90



#### 4.4 EP 323350 A1 890705

1) 발명자 : Yamaguchi, Hisayoshi (Japan, Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.)

2) 소화제 조성

$B_2O_3$  (90wt%) +  $H_2O$  (<0.5wt%) + 불활성 무기분말 + Silicon oil

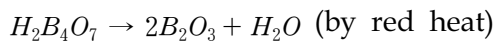
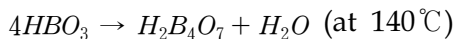
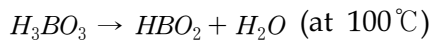
○  $B_2O_3$

• 최소한 90wt%는 되어야 한다

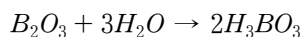
○  $H_2O$

• 최대 2wt%를 넘지 않아야 된다. 0.5wt%를 넘지 않으면 더 좋다.

- 160℃에서 2시간동안 열처리하면 0.5wt% 이하로 내려감



- 대기중 수분과 반응하면



따라서, 완전한 무수 boric oxide로 저장하거나 유지가 힘들다.

○ 불활성 무기분말

• talc, clay, mica flakes, feldspar powder, calcium orthophosphate 및 graphite 분말로 이루어진 그룹으로부터 선정된 적은 양의 불활성 무기분말 물질과 혼합함으로써 인하여 boron oxide의 경화됨을 피할 수 있고 유동성을 향상시킬 수 있으며, 겔보기 밀도를 감소시켜 화재물을 보다 완전하게 덮을 수 있음

○ Silicon oil

• 분말의 표면처리용, magnesium stearate와는 혼합해서는 안됨

3) Boron oxide의 특성

○ 물리적 성질

• softening point ; 320℃

• melting point ; 450℃ (여타 무기 열 저항물질 보다 현저히 낮음)

• specific resistivity ;  $2.6 \times 10^{16}$  ohm.cm (at 25℃)

○ 이 분말이 녹을 땐 boron oxide 입자가 유착(합체)되고 나서 유리화 같은 투명층으로 변화된다. 이때 점도가 상대적으로 높아져 1100℃ 이상까지 이 투명층이 유지되어 질식 효과를 높여준다.

- 비등점은 2250°C로 기화에 의한 용융된 boron oxide의 손실은 무시할 수 있다.
- 용해열은 75.7cal/g으로 이는 얼음의 79.7cal/g과 비교될 수 있으며, 이로 인하여 냉각 효과를 매우 높여준다.
- 비중은 1.84(일반 분말산화제는 2.0 이상)로 알칼리 금속 화재에 사용시 금속 표면으로 빠져 들어가는 양이 상대적으로 낮다.
- \* Mg 화재를 소화시킬 때 거의 소음을 내지 않고 쉽게 소화됨

#### 4) 첨가제

boron oxide 분말을 다음과 같은 여러 등급의 첨가제들과 혼합하여 사용하면 보다 상승된 소화효과를 가져올 수 있다.

- first class; sodium chloride, potassium chloride, anhydrous sodium carbonate, magnesium carbonate, anhydrous sodium tetraborate 등과 같이 상대적으로 낮은 용점을 지님으로 boron oxide와 저온에서 용융됨으로 boron oxide의 질식 및 냉각효과를 높이는 것
  - 상대적으로 큰 용해열(melting point 700-900°C)을 갖고있어 타는 물질의 용해열을 빼앗아 냉각효과를 보임
  - 1, 2, 4그룹 화재에 적용
- second class; silica sand, 분쇄된 silica stone, quartz분말(각기 주 성분이 SiO<sub>2</sub>), calcium fluoride 등과 같이 상당히 높은 용점을 갖고 저온에서 용융됨으로 boron oxide의 공기 차단막을 강화시킴으로 소화효율을 향상시키는 것
  - 밀집된 물질은 boron oxide와 연합하여 heat-resistant glassy 물질의 starting 물질로 사용됨. 이 물질이 boron oxide와 혼합되어 고온에서 타는 물질과 접촉하면 silica의 용점인 1680°C 보다 훨씬 아래의 온도에서 혼합물의 용해가 쉽게 이루어짐으로 강한 공기저항성 유리층을 형성하여 소화효율을 높임. boron oxide가 calcium fluoride와 혼합되면 용융점이 낮아질 수 있다.
  - 금속 분말이나 bulky form의 magnesium을 포함한 화재에 효율적
- third class; porous silica 분말, porous silica-alumina 분말, kaolin, calcium carbonate, perlite 등과 같이 상당히 높은 용점을 가지며, 용융 또는 액체상태로 타는 물질에 대해 흡인력을 가짐으로 removing효과를 보이는 것
  - 열 저항성 porous나 극히 미세하게 분리된 분말.
  - removing, 질식, 냉각효과를 지님. 물을 흡수할 수 있는 인화성 액체나 저용융점의 가연성 고체에 효율적.
  - 3, 4, 5그룹 화재에 효율적

## 5) 첨가제의 requirement

- silica based porous powder
  - 최소한 80wt%의  $SiO_2$  함유(세공 직경; 0.1~100 $\mu m$ , bulk 밀도; 0.2~0.5g/cm<sup>3</sup>, 입자 직경; 5~1000 $\mu m$ )
- silica-alumina based porous powder
  - 최소한 전체적으로 90wt%의  $SiO_2$  및  $Al_2O_3$ (세공 직경; 0.1~100 $\mu m$ , bulk 밀도; 0.3~0.7g/cm<sup>3</sup>, 입자 직경; 5~1000 $\mu m$ )
- silica-sand
  - 90wt%의  $SiO_2$ (true 밀도; 2.5~2.7g/cm<sup>3</sup>, 입자 직경; 1~500 $\mu m$ )
- pulverized silica stone
  - 93wt%의  $SiO_2$ (true 밀도; 2.5~2.65g/cm<sup>3</sup>, 입자 직경; 1~500 $\mu m$ )
- Kaolin
  - 강한 내화성으로 다루기 힘들(true 밀도; 2.55~2.65g/cm<sup>3</sup>, 평균 입자 직경; 0.3~0.5 $\mu m$ )
- sodium chloride
  - 융점 801°C, 최소한  $NaCl$  순도가 98wt% 일 것. Mg염 불순물의 양을 최소화 해서 흡습성을 줄임(입자 직경; 5~500 $\mu m$ 가 적절)
- potassium chloride
  - 융점 776°C,  $KCl$ 의 순도가 98wt% 일 것. 나머지는 sodium chloride와 동일
- sodium carbonate
  - 수분이 없고  $Na_2CO_3$ 가 최소한 98wt% (입자 직경; 5~500 $\mu m$ 가 적합)
- calcium carbonate
  - 98wt%의  $CaCO_3$  (입자 직경; 1~200 $\mu m$ 가 적합)
- magnesium carbonate
  - 97wt%의  $MgCO_3$  (입자 직경; 1~200 $\mu m$ 가 적합)
- calcium fluoride
  - 98wt%의  $CaF_2$  (입자 직경; 1~500 $\mu m$ , 융점 1360°C, 매우 안정)
- sodium tetraborate
  - 무수염, 99wt%의  $Na_2B_4O_7$  (입자 직경; 5~1000 $\mu m$ , 융점 741°C, true 밀도; 2.36g/cm<sup>3</sup>)

## 4.5 JP 60188180 A2 850925

1) 발명자 : Ueno, Hideaki (Japan, Nippon Dry Chemical Co., Ltd.)

2) 소화제 조성 및 작용

○ 염화 나트륨 및 무수 염화칼슘(그 어느 한 쪽이 30-70mol%)

+ 표면처리제(수 wt% 이하)

• 염화 나트륨과 무수 염화칼슘을 앞서 말한 함량으로 할 경우 이 물질의 융점이 500℃로 낮아져, 이 소화제를 연소되고 있는 금속 표면에 살포하게 되면 연소되고 있는 금속의 열로 인해 소화제가 쉽게 녹아 금속표면을 고르게 덮음으로써 연소물을 공기와 차단시켜 소화시킨다.

• 표면처리제 : polysiloxane류, silane류, 금속 stearene, 미세한 silica, alumina, talc, 황화 몰리브덴, 흑연 등을 적당히 1종류 이상 첨가하여 사용하면 소화제가 쉽게 굳지 않고 점성 및 유동성이 향상됨. 사용량은 전체 소화제 양의 수 wt% 이하가 적당하다.

3) 적용화재

○ Na를 비롯한 Mg, Al 및 Li 등의 화재에 적용

## 4.6 FR 2553084 A1 850412

- 1) 발명자 : Mosse, Michel ; Rousseau, Ginette (France, Commissariat a L'Energie Atomique)
- 2) 소화제 조성
  - 무기화합물 과립자(80~76wt%)
    - 화산재로부터 얻는다.
  - Hydraulic 결합제(14~13wt%)
    - portoland 시멘트, 백색 시멘트, 알루미늄 성분의 시멘트 중에서 선택하여 사용한다.
  - Water(4.5~4wt%)
  - Graphite 삼입화합물(1.5~6.5wt%)
    - graphite에 황산(8wt%)을 섞어 사용한다.
    - 일명 Graphex CK-23이라 함
- 3) 소화원리
  - 이들 소화물질이 최소한 180℃까지 가열되면 graphite 삼입화합물이 거품 형태로 흘러나와 소든표면 위에 반응성이 없고 팽창성을 띤 거품막을 형성시켜 공기와의 접촉을 차단함으로써 화재를 소화시킴.
  - 황산용액과 열이 graphite의 탄소층을 팽창시키는 작용을 한다.
    - 3.4Å → 8Å(황산과 작용) → 11Å(열을 가함)
  - 분말, 작은 pellet 및 block 등의 형태로 사용
- 4) 실험결과 및 특성
  - 영국 UKAEA Dounreay에서 수행
  - 일반적으로 4~5kg/m<sup>2</sup>의 소듐이나 NaK의 풀형화재에 매우 효과적이다.
    - 초기의 살포량이 충분하지 못하면 완전히 소화되지 않고 연소가 지속되어 다시 살포해야 된다. 살포된 소화재 표면 위로 용융된 소듐이 솟아오르는 경향이 있는데 이때 재살포해야 된다.
    - 액체소듐 격납건물내에 포장백으로 설치하여 수동적인 소화기능 형태로 사용할 수 있다.
    - 배관이 파열되어 발생한 소듐화재에 대해서는 효과적이지 못하다.
    - 소듐 에어로졸을 즉시 차단하는 효과가 뛰어나다.
    - 사용 후 세정은 용이하나 폐기물 처리문제가 남아있다.

- 가격이 비싸지만 소화시 사용되는 소모량이 적고 분말의 수명이 길어 이를 보상할 수 있다.

## 4.7 JP 58069584 A2 830425

1) 발명자 : 上原陽一, 朝倉祝治, 原田惠文 (Japan, Ashai Asbestos Co., Ltd.)

### 2) 소화제 조성

- $Al_2O_3$ (~100wt%) +  $SiO_2$ (0~30wt%) + 금속 stearate(0~5wt%)
  - $Al_2O_3$  :  $\alpha$ -alumina 분말, 평균 입자직경 ; 2~5 $\mu m$ , 크기 ; 100mesh
  - $SiO_2$  : 100mesh 이상의 분말
  - $Al_2O_3$  및  $SiO_2$ 는 각각 건조시켜 균일하게 혼합한다.

### 3) 소화원리 및 특성

- 소화제 성분 중의  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ 가 연소되고 있는 소듐의  $Na_2O$ 와 반응하여  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 의 공융물(일종의 유리)를 형성하여 연소물 표면에 부착되어 소화시킴.
- 연소되고 있는 소듐에  $Al_2O_3$ 만을 사용해도 소화효과가 있기는 하나 소화시간이 보다 오래 걸린다.
- 이 소화제에 금속 stearate를 첨가시키면 소화물의 유동성을 향상시킴
  - 이는 이 소화제를 소화기를 이용하여 분사시킬 때 윤활역할을 한다
- 이 소화제가 갖는 특별한 장점은 질식형 소화제의 최대 결점인 수직면(垂直面)과 천정면(天井面)의 화재에 대해서도 만족할만한 소화효과를 발휘할 수 있다는 것이다.

### 4) 적용화재

- 소듐, 칼륨, Na-K 합금화재에 적용하여 사용할 수 있다. 특히 소듐화재에 효과적이다.

#### 4.8 FR 2371940 (780623)

1) 발명자 : Broihanre, Geoges ; Laurent, Jean Francois (France, Messir)

2) 소화물 조성

○ 할로젠 화합물(50%) + 무수 silica sand(50%)

3) 적용화재

○ 액체금속 및 이의 합금



#### 4.9 JP 52008698 A 770122

1) 발명자 : Morikawa Tokio (Japan, Fire Defence Agency)

2) 소화제 조성 및 작용

○  $Na_2CO_3$ (90wt%) + Polyacrylonitrile(6wt%) + Polyethylene(4wt%)

• Polyacrylonitrile(  $CH_2=CHCN$  ) : 열분해시 탄화물을 많이 생성시키는 고분자 물질

• Polyethylene : 소화물의 유동성 및 점성을 증가시킴.

Polypropylene, Polystyrene, Mg-stearate 등도 사용할 수 있다.

3) 소화제 특성

○ 소듐 등 용융금속 화재에 대해 그 표면에 만들어진 소화제 피막을 오랜시간 동안 지속시킴으로 인해 소화효율을 극대화시킨 소화제임

#### 4.10 US 3985658 (761012)

1) 발명자 : Riley John F ; Stauffer Edgar Eugene

(USA, Energy Research and Development Administration)

2) 소화제 조성 및 작용

○ Sodium carbonate( $Na_2CO_3$ ) : 75~94wt%

- 일반적으로 soda ash로 알려진 무수 탄산소듐이 바람직하다.
- 이는 흡습성이 있어 저장 및 보관을 위해서는 표면을 방수제로 처리해 주어야 된다.
- 최적 사용량 = 90wt%

○ Metal stearate : 1~5wt%

- 방수역할을 한다.
- sodium stearate, lithium stearate, magnesium stearate이 유용하다.
- 단순히 mixing에 의해 첨가시킴.
- 최적사용량 = 2wt%

○ Attapulugus clay : 2~10wt%

- 소화제의 유동성을 향상시킴.
- 너무 많은 양을 사용하면 오히려 소화제 성질을 저하시킨다.
- Attapulugus clay는 325mesh screen을 최소한 85% 통과하는 미세물로부터 200mesh screen을 최대 40%까지 통과하는 것이 적합하다.
- mica, talc, tricalcium phosphate, fuller's earth 등도 사용
- 최적사용량 = 3wt%

○ Polyamide resin : 3~15wt%

- 표면 경화제
- 1200°F에서 소듐의 밀도는  $0.7g/cm^3$ 이고, sodium carbonate의 밀도는  $2.5g/cm^3$ 이므로 carbonate가 소듐속으로 빠지지 않게 각질이나 matrix를 형성시켜 줌.
- sodium carbonate와 함께 사용하기에는 'nylon'이 특히 적합하다.
  - nylon-11 / nylon-6,6 / nylon-6이 가장 널리 사용된다.
- 최적사용량 = nylon-6,6 5wt%

3) 발명의 목적 및 소화원리

- 소듐이 공기중에서 탈 때엔 sodium peroxide와 적은 양의 sodium oxide를 생성시킨다. 연소반응의  $\frac{2}{3}$ 는 vapor phase에서, 나머지  $\frac{1}{3}$ 은 금속표면에서 일어나는 것으로 생각된다. 또한 반응속도는 소듐의 기화속도와 연소지역으로의 산

소 확산속도에 의해 제어된다. 따라서 spill (or) in-depth 화재에 대한 반응속도는 보다 큰 비표면적과 이에 따른 보다 높은 기화속도 때문에 소뿔의 spray에 비해 상대적으로 느리다.

- 이러한 요인들에 착안하여 소뿔화재용 소화제는 산소를 금속 표면으로부터 분리시키는 것과 금속표면의 온도를 낮춤으로써 기화속도를 낮추는 효과를 가져야 된다.
- Chloride를 함유한 소화제의 경우 austenitic stainless강을 부식시키는 성질이 있어 이의 사용량을 가장 적게 제어함이 바람직하며, 이것이 본 발명의 목적이다.

#### 4) 적용화재 및 특성

- 소뿔, 칼륨 및 이의 합금화재에 효과가 있으며, 유동성이 뛰어나고 부식성이 적은 소화제임

#### 4.11 US 3840075 (741008)

1) 발명자 : Charles R, Schmitt (USA, Atomic Energy Commission)

2) 발명의 목적

- 소듐을 포함한 자연발화성 금속에 의한 화재 위험이 원자력 분야를 포함한 여러 산업분야에 많이 상존하고 있음.
- 기존의 소화제들 중
  - Graphite가 주 성분인 소화제는 금속화재에 효과적이긴 하나, 화재에 분사시 검은 먼지구름을 생성시켜 폐쇄된 장소에서 사용하기 위해서는 특수한 장비를 갖추어야 하는 부수적인 문제를 야기하며,
  - Sodium chloride 역시 금속화재에 유용하게 쓰이고 있기는 하나, 이는 극히 부식성이 강해 화재지역내 장비를 손상시킬 위험이 상존하고,
  - Phosphate 역시 많은 연기와 더불어 먼지를 동반한다.
- 또한 이들 고체를 소화제로 사용할 경우 재래식 소화기의 호스가 막히고, 노즐 assembly에 빈번한 문제를 일으키는데, 이는 특히 흡습성 재료를 사용할 경우 더욱 심하다.
- 따라서 본 발명의 목적은 이러한 문제점들을 해결하고, 고체 소화물이 액체와 같이 분사되며 금속화재에 대해 불활성인 소화제를 개발함에 있는데 이는 carbon microspheres로 성취될 수 있다.

3) 주성분 : Carbon or Graphite microspheres

- Microspheres는 반경 50~250 $\mu$ m 범위(최적범위 = 75~100 $\mu$ m)의 것을 사용하며 거의 구형에 가까운 것이 좋고, 10% 이하의 organic양을 가져야 한다.
- Organic 양이 10% 이상이 되면 물을 흡수할 수 있고, 입자들을 고착시킨다.

4) 특성

- Microspheres가 액체와 같은 유동성을 지니고 있으며, 소화기 안에서도 굳어 지거나 막히는 문제가 없기 때문에 재래식 분말 소화기를 이용하여 액체 소화재와 같은 유동성으로 분사가 가능하다.
- 대기중으로 분사될 때 먼지를 일으키지 않아 폐쇄된 장소에서도 사용이 가능하다.
- Carbon의 밀도가 매우 낮아 대부분 연소되는 금속의 표면 위에 점착된다.
- 불활성 물질로 타는 금속과 접촉해도 부수적인 연기를 생성시키지 않는다.
- 사용 후 세정이 용이하다.

5) 적용

- Cartridge-type의 소화기를 이용하여 분사시키는 것이 좋다.
- 소듐 화재뿐만 아니라 Li, Mg화재에 적용 가능하다.

## 4.12 JP 48023400 B4 730713

1) 발명자 : Furukawa, Kazuo ; Yamada, Eikichi ; Tsukahara, Yasutake ;  
Anazawa, Fujihito (Japan, Nippon Dry Chemical Co., Ltd.)

### 2) 소화제 조성 및 작용

- $Na_2CO_3$  (98wt%)
  - 경질의 무수물 사용
- Metal powder (0.5wt%)
  - 방열 효과로 인해 연소물의 온도를 발화온도 이하로 떨어뜨림
- Metal stearate (1.4wt%)
  - Mg-stearate와 Ca-stearate가 사용된다.
  - 이는 소화제의 주성분인 무수 탄산소듐의 겔보기 비중을 낮추어 주고 소화제의 유동성을 향상시켜주는 작용을 한다.
- 유기 안료 (0.1wt%)
  - 황색 계열의 것이 사용하기에 적합하다.
  - 살포된 소화재의 양이 적어 재 발화될 가능성이 높을 때 그 부분의 소화제가 열에 의해 변색됨으로 인해 식별이 용이하도록 하여, 그 부분에 소화제를 추가로 살포해 줌으로써 연소물이 완전히 소화될 수 있도록 한다.

### 3) 기타 특성

- Metal stearate는 100~200℃의 온도 범위에서도 소화제 층에 잘 침투되기 때문에 저온에서도 연소표면 위에 피막을 형성시켜 질식효과를 높여준다.
- 본 소화제는 800℃ 이상에서도  $Na_2CO_3$ 와 유기안료의 상호작용으로 인해 다시 한 번 강력한 용착층을 형성함으로 보다 완전한 소화효과를 제공한다.
- 분말들은 입자직경이 300 $\mu$ m 이하의 것들을 사용한다.

### 4) 적용 화재

- 모든 금속화재에 사용이 가능하며, 특히 소듐화재에 유용하다.

#### 4.13 FR 2102424 (720512)

1) 발명자 : Chahvekilian, Edgar ; Peteri, Robert ; Hennequart, Andre  
(France, Pierrefitte-Auby)

2) 소화제 성분

○ 인조 thermoplastic resin + Ammonium mineral acid (or) Alkali metal phosphate

3) 적용

○ 특히 알칼리 금속화재에 유용하다

#### 4.14 US 3475332 (691028)

1) 발명자 : Leeper, LeRoy J. ; Dierssen, Gunther H. (USA, Minnesota Mining and Manufacturing Co.)

#### 2) 소화제 성분

○ Inorganic bubbles (95~99vol%)

- 연소되는 금속보다 비중이 낮고 이들 금속들과 격렬하게 반응하지 않는, 평균 입자크기가 25~100 $\mu$ m인 glass (or) ceramic bubbles를 사용
- metallophile 보다는 큰 평균 입자크기를 가져야 됨

○ Metallophile (1~5vol%)

- 평균 입자크기 ; 100 microns 이하
- inorganic carbide (or) boride
  - 주기율표 GroupIV에서 선정
  - 입자크기 50 microns 이하의 silicon carbide
  - zirconium boride

○ Dense carbon (0~5vol%)

- 평균입자 크기가 100 $\mu$ m 이하인 dense carbon을 사용
- graphite flakes 형태

#### 3) 적용 화재

○ 알칼리 금속 화재에 효과적임

#### 4) 소화실험 사례

○ 사례 1 : 100g의 NaK 합금을 propane torch로 점화시킨 후 3분간 태운(화염 온도가 950 $^{\circ}$ C에 이름) 후 125g의 소화제(75wt%의 25~35 $\mu$ m soda-lime boro-silicate glass bubble + 25wt%의 0.1~0.5 $\mu$ m silicon carbide 입자)를 살포한 결과,

- 30초 이내에 소화제가 화재표면을 덮었으며
- 3분 30초 내에 clinker 형의 각질이 형성되고
- 5분 후 완전히 소화되어, 10cc의 물을 끼얹었을 때 조차 재 발화되지 않았다.

○ 사례 2 : 동일한 형태의 화재에 50g의 소화제(75wt%의 40 $\mu$ m glass bubble + 25wt%의 10~200 $\mu$ m dense carbon powder)를 살포한 결과,

- 초기에 약간의 번쩍임이 있었으나 30초 후 제어되었다.



- 3~5분 이내에 각질이 형성되었으며
  - 25분 후 연소시킨 용기를 손으로 잡을 수 있을 만큼 충분히 식었다.
- 사례 3 : 1lb의 소듬을 10in steel frying pan에서 용융시킨 후 점화하여 6분 동안 연소시킨 후 0.5lb의 소화제(80wt% 40 $\mu$ m glass bubble + 20wt% 0.1~0.5 $\mu$ m silicon carbide)를 살포한 결과,
- 35초 이내에 대부분의 화재표면을 덮었고
  - 1분 이내에 매우 단단한 각질을 형성하였으며
  - 20분 이내에 연소시킨 용기가 장갑을 낀 손으로 만져 따뜻하게 느껴질 정도가 되었으며, 화재는 거의 소화되었다.

## 참고문헌

1. R.N.Newman and J.F.B.Payne, "Fundamental studies of the Mechanism of Sodium Combustion", International Conference on Liquid Metal Technology in Energy Production, CONF-760502-92, p.667 (1976)
2. J.C.Malet, "Ignition and Combustion of Sodium Fires", Safety Problems Related to Sodium Handling in LMFBR and Large Test Facilities, edited by H.M.Kottowski, Harwood Academic Publishers, pp.142-175 (1981)
3. J.L.Ballif, "Liquid Metals Fire Control Engineering Handbook", HEDL-TME-79-17, p.23 (1979)
4. W.Cherdron et al., "Properties of sodium Fire Aerosols and Recalculation of Their behaviour in Closed Containments", KfK-3800, pp.395-406 (1984)
5. W.Cherdron et al., "Physical and Chemical Characterization of Sodium Fire Aerosols", Proceedings of the LMFBR Safety Topical Meeting, pp.III-71-79, Lyon, France (1982)
6. W.Cherdron et al., "Thermodynamic Consequences of Sodium Spray Fires in Closed Containers, Part 1-Experiments", KfK-3829 (1985)
7. Ishikawa, Kazuo, "Fire-extinguishing liquid for fire extinguisher", Patent JP 09276440 A2 971028
8. Yamaguchi, Hisayoshi, "Extinguishing of hardly extinguishable burning materials", Patent US 5082575 A 920121
9. Greene Jay S, "Extinguishing combustible metal fires", Patent US 4923621 A 900508
10. Yamaguchi, Hisayoshi, "Method for fire extinguishment of hardly extinguishable dangerous material", Patent EP 323350 A1 890705

11. Ueno, Hideaki, "Powdery fire extinguisher for metal fire", Patent JP 60188180 A2 850925
12. Mosse, Michel et al., "Fire-extinguishing materials, used mainly as coating mortar, for extinguishing sodium fires", Patent FR 2553084 A1 850412
13. 上原陽一 등, "Fire extinguishers for metal fires", Patent JP 58069584 A2 830425
14. Broihanne, Geogees et al., "Flux and device for extinguishing liquid metal or alloy fires, particularly of magnesium", Patent FR 2371940 (780623)
15. Morikawa Tokio, "Fire extinguishing agent for alkali metal fire", Patent JP 52008698 A 770122
16. Riley John F et al., "Extinguishing agent for combustible metal fires", Patent US 3985658 (761012)
17. Schmitt, Charles R., "Extinguishant for metal fire", Patent US 3840075 (741008)
18. Furukawa Kazuo et al., "Fire extinguishing agent useful for a metal fire", Patent JP 48023400 B4 730713
19. Chahvekilian, Edgar et al., "Powdered extinguishing composition for metallic fires", Patent FR 2102424 (720512)
20. Leeper, LeRoy J. et al., "Extinguishing liquid metal fires", Patent US 3475332 (691028)

## 서 지 정 보 양 식

<b>수행기관보고서번호</b>	위탁기관보고서번호	표준보고서번호	INIS 주제코드		
KAERI/AR-624/2002					
<b>제목 / 부제</b>	소듐화재용 소화제 특허 분석				
<b>연구책임자 및 부서명 (AR,TR 등의 경우 주저자)</b>	정 지 영				
<b>연구자 및 부서명</b>	정경채, 김병호, 김태준, 최종현 (칼리머 기술개발 팀)				
<b>출판지</b>	대전	<b>발행기관</b>	한국원자력연구소	<b>발행년</b>	2002. 2
<b>페이지</b>	41p.	<b>도표</b>	있음( O ), 없음( )	<b>크기</b>	A4
<b>참고사항</b>					
<b>비밀여부</b>	공개( O ), 대외비( ), — 급비밀	<b>보고서종류</b>	기술현황분석보고서		
<b>연구위탁기관</b>		<b>계약번호</b>			
<b>초록 (15-20줄내외)</b>	<p>본 보고서는 특별히 액체상태로 연소되는 소듐화재의 소화제에 관한 것으로, 1969년부터 1997년 사이에 미국, 프랑스, 일본으로부터 출원되어 특허등록된 총 14건의 특허를 분석하고 요약해서 정리하였다.</p>				
<b>주제명키워드 (10단어내외)</b>	소듐, 화재, 소화제, 특허, 분석, 성분				

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET

Performing Org. Report No.	Sponsoring Org. Report No.	Standard Report No.	INIS Subject Code
KAERI/AR-624/2002			
Title / Subtitle			
Analysis of Patents on Extinguishing Agent for Sodium Fires			
Project Manager and Department (or Main Author)		Ji-Young Jeong	
Researcher and Department		Jeong,K.C., Kim,B.H., Kim,T.J., Choi,J.H.  (KALIMER Technology Development Team)	
Publication Place	Taejon	Publisher	KAERI
			Publication Date
			2002.2
Page	41p.	Ill. & Tab.	Yes( O ), No ( )
			Size
			A4
Note			
Classified	Open( O ), Restricted( ), ___ Class Document	Report Type	A State-of-the Art Report
Sponsoring Org.		Contract No.	
Abstract (15-20 Lines)			
<p>This report relates to the extinction of sodium fires, particularly where the burning sodium is in liquid form.</p> <p>The total of 14 patents on extinguishing agents for sodium fires patented from 1969 to 1997 are analyzed and summarized.</p> <p>All of the patents analyzed were issued from USA, France and Japan.</p>			
Subject Keywords (About 10 words)		Sodium, Fire, Extinguishing Agent, Patent, Analysis,  Component	