

석면 대체용 셀룰로오스 단열재의 연소전이에 관한 연구
**Smouldering Combustion of Cellulose Insulation and
 Its Transition to Flaming Combustion**

김 홍* 김 기 환*
 Hong Kim Ki-hwan Kim

ABSTRACT

The smouldering combustion of cellulose insulation treated with boric acid-borax-alum as combustion retardants are examined by Candle type combustibility tester. This sequence was examined quantitatively for longitudinal cylinder bed of cellulose insulation. Two configuration are possible, downward and upward smoulder spread; both were investigated experimentally. The smoulder spread velocity of cellulose insulation was 2.5cm/s-5.0cm/s in smoulder region. As results of critical oxygen content measurement, the effectiveness of alum as third combustion retardant are acceptable for flaming retardant effect. The phenomena of combustion transition are governed by quantity of combustible gas generation in heating zone of cellulose insulation. The critical oxygen content are decreased with the increase of gas flow rate.

I. 序論

석면 대체용 단열재로 사용되는 셀룰로오스 단열재는 단열성능은 물론 흡음성, 방충성, 방료성이 우수하고 인체에 무해한 특성뿐만 아니라 시공이 간편하여 주택, 빌딩의 단열재 뿐만 아니라 브레이크 패드의 충진제 등에 이용되므로 신소재로서 각광을 받고 있다.

셀룰로오스 단열재에 대한 혼소연구는 국내외에서 활발히 진행되고 있으며, 혼소 개시에 대하여 Day 등¹⁾과 Ohlemiller^{2), 3)} Kim⁴⁾ 등이 연구 보고한 바 있고, 혼소 전과에 대하여

Ohlemiller^{5), 6), 7)}가 고찰한 바 있다.

셀룰로오스계 고체물질의 연소방법에는 유염 연소와 불꽃을 수반하지 않는 혼소(smouldering)가 있고 조건에 따라서는 상호전이를 한다. 혼소는 초기 화재의 성상을 특징짓는 경우가 많고, 그로 인하여 발생하는 유독가스나 연기로 인하여 피해가 커지게 된다. 따라서, 혼소 발생, 전과속도 및 유염연소로서의 전이 등의 기구를 분명히 하는 것은 셀룰로오스 단열재의 실용성을 배가시키는 데 도움이 될 것이다. 이에 대한 연구로 Sato⁸⁾ 등은 공기중에 놓여진 셀룰로오스계 고체물질의 하강 전과 혼소에는 재료의 종류에 무관하게 공통적인 물리적 특성이 존재한다는 것에 착안하여 하드보지나 여과지

*正會員 : 호서대학교 산업안전공학과

등으로 만든 장방형 박판, 원주, 원관 형태 등의 시료에 대한 정상연소에 미치는 주위 온도나 컷수 등의 영향을 실험적으로 조사하여 이론적으로 설명하였다. Ohlemiller는⁹⁾ 셀룰로오스 단열재 수평층에서의 혼소에서 유연연소로 전이되는 현상을 단열재층을 통과하는 공기의 유량을 변화시켜 가면서 역방향과 정방향의 연소전이 현상을 고찰하였으나 전과방향이 장방하방인 경우와 산소의 농도에 대한 변화등에 대해서는 실험을 수행하지 않았으므로, 본 연구에는 셀룰로오스 단열재의 상하방 전과와 산소 농도에 및 난연제의 함량에 따른 연소전이 현상을 고찰하기로 하였다.

II. 실험

2.1 시료

난연제는 현재 산업적으로 사용되고 있는 Boric acid, H_3BO_3 와 Borax(Sodium tetraborate decahydrate), $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 에 제3의 난연제인 Alum(Aluminium Po-

tassium Sulfate)를 사용하였으며 난연제는 100mesh이하로 분쇄하고 원하는 함량으로 잘 혼합하여 제조하였다.

셀룰로오스 단열재는 (주)대룡셀룰로오스에서 제조된 밀도 $29kg/m^3$ 인 것을 사용하였고, 단열재와 난연제의 혼합비율을 6, 12, 18, 24wt%로 하여 건식방법으로 Table 1과 같은 셀룰로오스 단열재를 제조하였다.

2.2 실험방법

본 연구는 산소·질소 혼합기의 혼합비를 임의로 변화시킬 수 있는 연소성 시험기인 Candle type flammability tester를 사용하였다.

Fig.1에 실험장치의 개략도를 나타내었으며, 가스통으로부터 공급된 산소와 질소는 제어밸브에서 각각 유량이 조정된 후 혼합된다.

혼합된 기체는 수직으로 놓인 유리원관의 아래에서부터 윗쪽으로 흘러보낸다. 이때의 유량은 일정하게 10 l/min(평균유속 약 4cm/s)로 유지하였다.

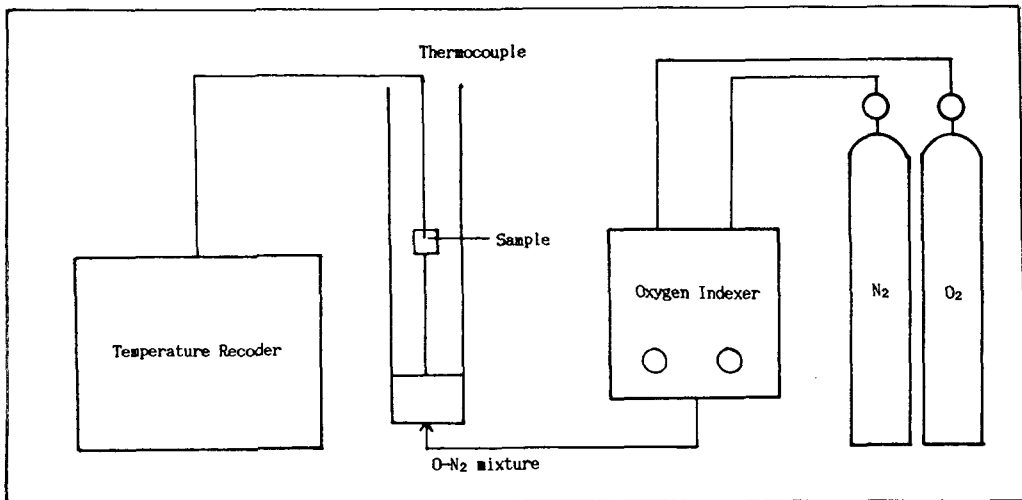


Fig. 1 Schematic diagram of candle type flammability tester

Table 1 Trated cellulose insulation investigated

Sample No.	Treatment	% Add On
A- 6	Boric acid	6
A-12	: Borax; 2 : 1	12
A-18		18
A-24		24
B- 6	Boric acid :	6
B-12	Borax : Alum;	12
B-18	6 : 3 : 1	18
B-24		24
C- 6	Boric acid :	6
C-12	borax : Alum; 2	12
C-18	: 1 : 1	18
C-24		24
D- 6	Boric acid :	6
D-12	Borax : Alum;	12
D-18	2 : 1 : 2	18
D-24		24

시료의 형상이 섬유상이므로 시료를 직경이 40mm이고 높이가 40mm인 스테인레스 스틸망으로 제작된 시료용기에 넣어서 측정하였다. 한편 모든 시료의 밀도는 0.49g/cm³하여 시료용기에 딱딱하게 채워서 시료 사이의 공간에 의한 오차를 최대한으로 줄일 수 있도록 하였다.

실험을 시험부 중앙에 흐름과 평행인 상태로 시료를 놓고 작은 화염을 사용하여 시료의 윗부분에 10초 동안 점화시켰다. 이 때 LOI는 점화된 시료의 불꽃과 연기가 30초 이내에 없어지는 최소의 산소량일 때의 값을 취하였으며, 실제로 LOI보다 높은 산소 농도에서는 혼소가 진행되며 산소의 농도를 계속 증가시키면 혼소가 되는 중에 화염이 발생되었다 사라지는 혼소와 유염이 같이 존재하는 영역이 생긴다. 이와 같이 변화될 때의 전이산소 농도를 측정하여 기록하였으며 최종적으로 연소초기부터 소염이 될 때까지 화염이 발생될 때의 산소농도를 한계산소농도라 하였다.

적열부의 표면온도는 시료의 중앙부 윗쪽으로부터 1cm지점인 곳에서 0.05mmCA형 열전대를 사용하였다. 또한 혼합기의 유속을 변화시켜 연소전이 영역을 고찰하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1 전파속도와 적열부의 온도

시료의 연소 형태는 주위의 산소농도를 공기 중의 값보다 증가해가면 적열부의 온도가 상승함에 따라서 전파속도는 단순하게 증가되는 현상을 Fig. 2에 나타내었으며 어떤 산소농도에서 유염연소로 전이하게 된다. 이 현상을 관찰해 보면 전이직전에 적열부가 더욱 밝게 빛이 나면서 수초후에 소리를 내면서 화염이 형성된다. 화염은 초기에 아주 짧은 시간내에 적열부 표면부근의 기상에서 주위전체에 걸쳐서 형성되며 그후 미연소부분인 아래쪽으로 확산되어 가는 형태를 나타내었다.

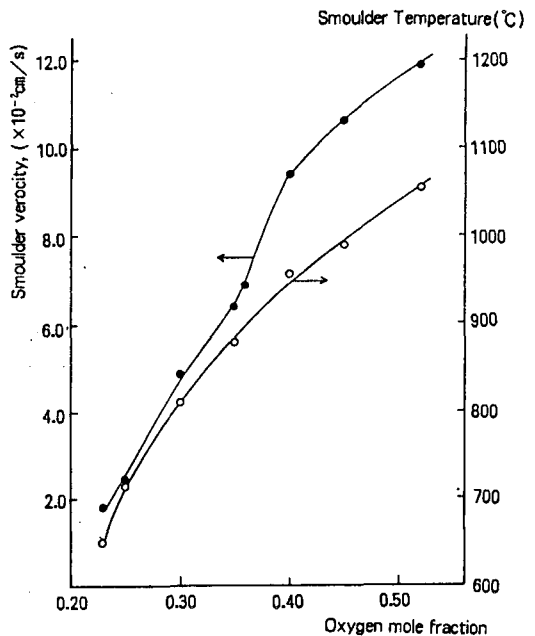


Fig. 2 Dependence of smoulder velocity and smoulder temperature on oxygen content in downward spread.

Fig. 3에는 훈소 방지제인 붕산과 화염 방지제인 붕사를 단열재에 혼합한 시료 A계에 대해서 하방으로 산소농도의 증가에 따른 훈소전파속도를 나타내었다. 모든 시료에서 산소의 농도가 증가할수록 훈소속도는 증가하였으며 난연제의 함량이 증가할수록 그 증가율이 낮고 훈소속도도 낮은 값을 나타내었다. 한편, 훈소에서 유염으로 전이될 때의 한계산소농도(Fig 7참고)에서의 훈소전파속도 5.0cm/s 이상이 되었을 때 나타났으며 이 결과는 Ohlemiller가⁹⁾ 수평상태에서 측정한 결과와 유사한 값을 나타내었다.

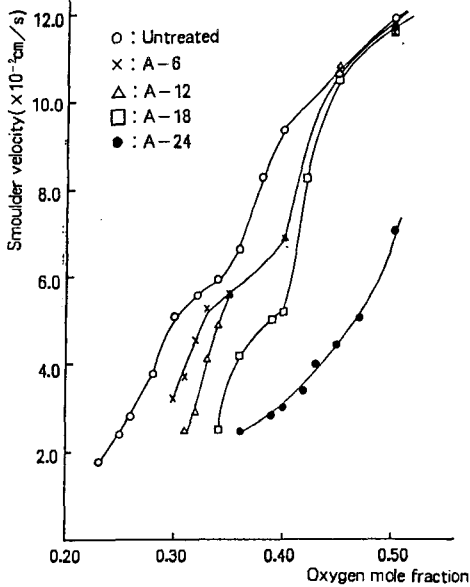


Fig. 3 Dependence of smoulder velocity on oxygen content in cellulose insulation treated with Boric acid-Borax system.

한편, 일정 산소 농도에서의 난연제의 함량에 따른 훈소전파속도의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 전보⁴⁾의 결과를 보면 A계 시료는 함량이 18% 이상 혼합된 셀룰로오스 단열재의 경우 훈소저항을 갖는다고 보고하였다. 산소의 농도가 0.30인 경우 함량이 18%인 경우에 훈소가 일어나지 않아 전보의 결과와 일치하였고, 산소의 농도가 증가함에 따라 같은 함량에서의

훈소속도는 큰 폭으로 증가하였다. 또한 같은 산소 농도에서의 함량의 증가에 따라 연소 속도가 급격히 감소하는 영역이 존재하는데 이는

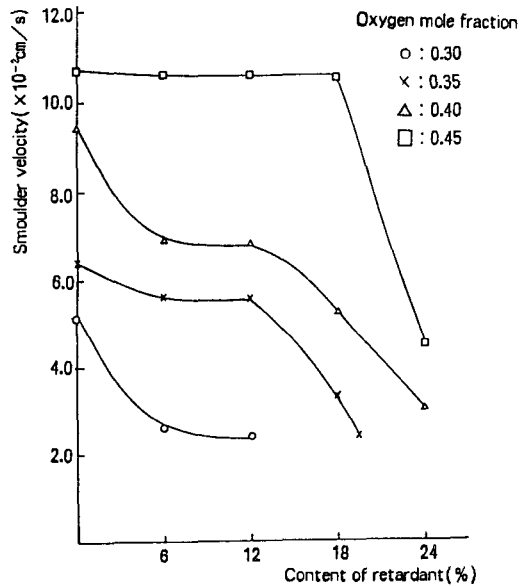


Fig. 4 Effect of treatment level on smoulder velocity of cellulose insulation treated with Boric acid-Borax system.

일정함량 이상의 난연제가 연소를 억제효과를 나타내기 시작하는 한계점으로 간주할 수 있다고 사료되어지며 나타난 결과를 보면 연소속도가 2.5cm/s 이하에서는 훈소가 발생되지 않았다. 결과적으로 Fig. 3과 Fig. 4의 결과로부터 난연제가 포함된 셀룰로오스 단열재에서 훈소가 발생하는 범위의 훈소전파속도는 2.5cm/s에서 5.0cm/s사이인 것으로 나타내었다.

3.2 연소전이현상과 난연제의 함량과의 관계

셀룰로오스 단열재에 작은 화염을 접촉시켰을 때, 난연제를 첨가하지 않은 시료에는 공기 중에서 연소한다. 그러나 난연제를 첨가한 경우에는 첨가량에 따라 산소농도를 높여야만 훈소가 발생하게 되며 이는 최소 산소 지수(LOI: Limits of Oxygen Index)를 측정하므로써 알

수 있다. Fig. 5에 모든 시료의 LOI값이 큰 값을 나타내어 화염저항성이 향상된다는 것을 알 수 있다. 또한 난연제 중에 Alum의 양이 증가함에 따라 (A→B→C→D) LOI값이 더 큰 값을 나타내어 화염에 대한 연소 저항성이 향상되었다는 것을 알 수 있다⁴⁾.

모든 시료의 경우 LOI값을 갖는 산소농도에서는 연소가 계속 되지 못하고 중간에 소멸이 된다. 따라서 실제로 혼소가 계속되는 산소농도는 이보다 1-2% 높은 경우이며 이 때의 혼소 전과속도는 약 2.5cm/s를 나타내었다.

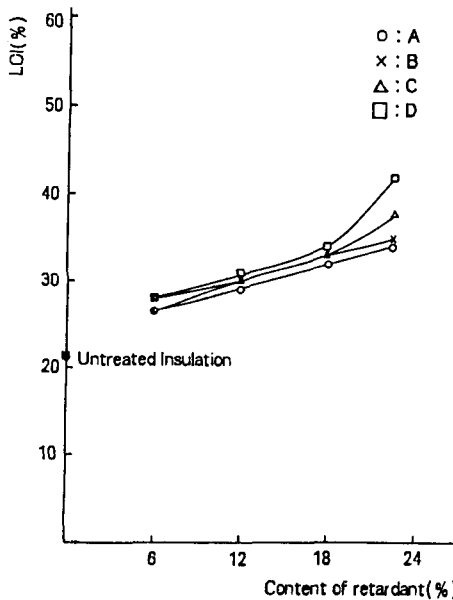


Fig. 5 Dependence of LOI on retardant content of cellulose insulation

셀룰로오스 단열재가 혼소 되고 있을 때 산소농도를 계속 증가시키면 간헐적으로 작은 화염이 발생되었다 소멸되는 현상이 계속되면서 연소된다. 이 영역은 혼소와 유염연소가 공존하게 되므로 Two mode region이라 하였고 Fig. 6에 이 영역이 시작되는 전이 산소 농도를 나타내었다. 이 결과는 LOI의 측정결과와 유사하게 나타났으며 난연제의 함량이 증가할수록 Two mode region이 나타나는 산소농도의 차

이가 크게 나타났다.

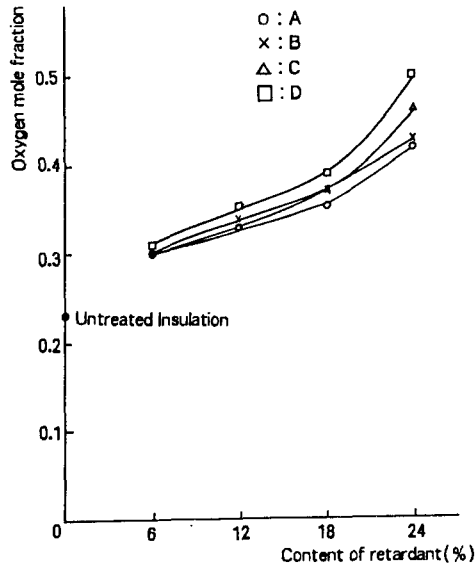


Fig. 6 Dependence of oxygen mole fraction of two mode region content of cellulose insulation.

이때, 산소의 농도를 계속 증가시키면 시료의 표면에 화염이 계속 존재하면서 연소되는 유염 연소가 발생되며 이때의 산소농도를 한계산소 농도라 하여 Fig. 7에 나타내었다.

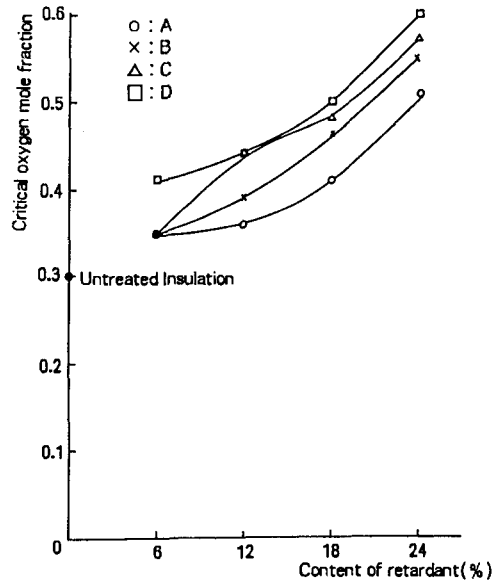


Fig. 7 Dependence of critical oxygen mole fraction on retardant content of cellulose insulation.

한계 산소 농도는 LOI, 및 혼소-유염 연소 전이 산소농도의 경우와 다른 양상을 나타내었다. 즉, 붕산-붕사계 시료(A)보다 붕산-붕사-Alum계 시료(B, C, D)의 한계 산소 농도값이 크게 향상되었으며, 난연제의 함량이 증가될수록 그 폭이 더 크게 나타났다. 이 결과를 고찰해 보면 Alum은 제3의 난연제로서의 효과가 있음은 다른 보고를 통하여 이미 입증⁴⁾되었고 그 효과가 유염연소억제(flaming retardant)에 있다는 사실을 새로이 알 수 있다. 따라서, 셀룰로오스의 단열재가 혼소에서 유염연소로 바뀌게 되면 연소 연소전과속도가 증가하게 되어 이로 인한 피해가 더 커지게 될 것이므로 제3의 난연제로 Alum을 첨가했을 때 이를 억제하여 피해를 줄일 수 있으리라 사료된다.

Fig. 8과 Fig. 9에 붕산-붕사계(A계)와 붕산-붕사-Alum계(D계)에 대한 연소영역을 난연제의 함량의 함수로 각각 나타내었다.

A계 시료의 연소특성은 혼소영역과 두가지

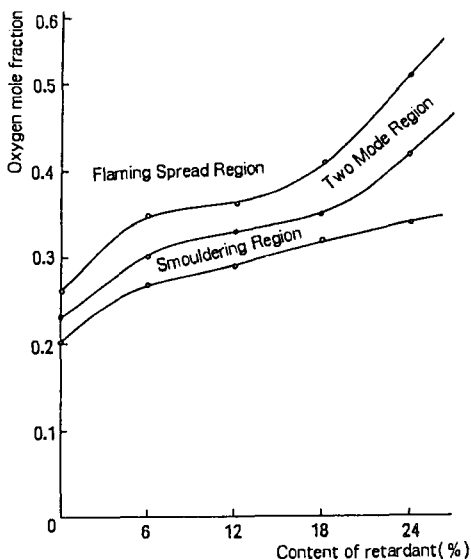


Fig. 8 Effect of treatment level on combustion transition region of cellulose insulation treated with Boric acid-Borax system.

혼합 연소영역의 크기가 비슷한 범위를 차지하고 있으며, 난연제의 함량이 18% 이상에서 혼소영역이 넓어지는 현상을 나타내었다.

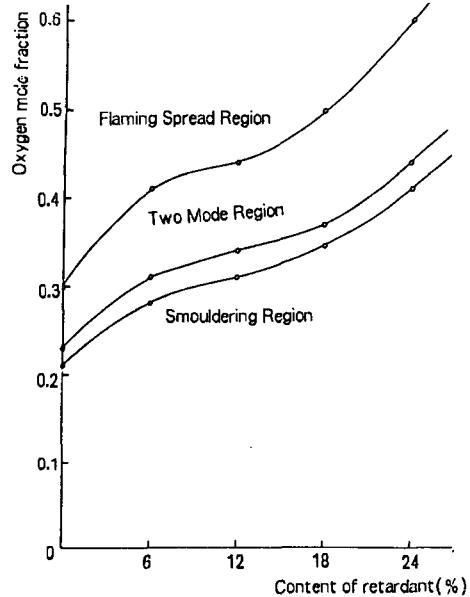


Fig. 9 Effect of treatment level on combustion transition region of cellulose insulation treated with Boric acid-Borax-Alum system.

A계에 Alum을 첨가하여 Alum의 함량을 증가시키면 (A->B->C->D) 따라 Two mode region이 넓어지고 연소가 전이되는 산소농도도 증가되어 (Fig. 9) 제3의 난연제로서 Alum을 첨가함으로써 셀룰로오스 단열재의 난연성이 향상된 것으로 나타났다.

3.3 연소전이현상에 대한 전과방향의 영향

셀룰로오스 단열재의 연소 전과 방향에 따른 연소 전이 현상을 Fig. 10에 나타냈다. 난연제가 첨가되지 않은 시료의 경우, 혼소가 발생되는 산소농도가 혼소-유염연소와 존재하는 전이 산소의 농도는 같은 값을 나타내었으나 한계산소농도는 상향인 경우에 작은 값을 나타내

었다. 이와 같이 하방의 경우가 상향전파의 경우보다 한계산소농도 값이 높게 나타난 이유는 발열부의 가연성 가스 농도의 차이라 할 수 있다. 먼저 정상적인 하향연소에서 연소가스는 부력의 영향을 받아 공급 혼합기의 흐름방향과 함께 위쪽을 향하기 때문에 발열부는 이들 상향의 혼합기류에 둘러 쌓여서 확산에 의해 공급되는 산소가 불충분하게 된다. 또한 상향의 흐름에 둘러 쌓여서 확산에 의해 공급되는 산소가 불충분하게 된다. 또한 상향의 흐름에 의한 미연소부로부터의 발열도 더해져서 발열부의 온도가 저하되고 가연성 가스의 발생량을 감소시키는 결과를 가져오게 되는 것으로 고찰할 수 있다.

한편 상향인 경우에는 공급 혼합기 및 연소 생성가스의 흐름방향이 같아 전자의 경우와 반대 효과가 발생하여 발열부로의 산소공급이 하방 전파보다 충분하게 되고 열분해 gas와 연소 영역을 통과한 혼합기가 미연소 부분을 통과하게 되므로서 예열된다. 그 결과 발열이 열

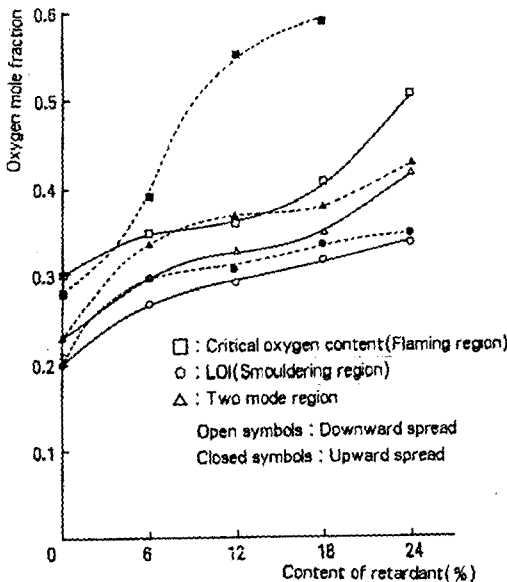


Fig. 10 Dependence of combustion transition region on flow direction in cellulose insulation treated with Boric acid-Borax system.

확산을 증가하여 발열부의 온도가 상승하고 반응이 활성화 되어 가연성 가스의 발생량이 증가하게 된다.

위의 결과와 반대로 난연제가 첨가된 시료의 경우의 연소전이 현상은 다른 결과를 나타내었다. 즉, 하향인 경우보다 상향전파인 경우 한계 산소농도가 더 큰 값을 나타내었다. 이는 난연제인 붕산과 붕사가 셀룰로오스의 산화 열분해 (oxidative pyrolysis)와 char oxidation process를 방해하고 산소공급을 차단시키는 효과⁹⁾를 나타내어 난연제를 첨가하지 않은 경우와 다른 양상을 나타내었기 때문이다. 상향인 경우에 열분해 gas가 연소하한계 이하나 그 부근에 발생되었을 때 상향하는 산소-질소 혼합기에 의하여 쉽게 희석되므로서 연소하한계를 상승시키는 효과를 가져오게 되어 연소가 계속되지 못하고 하향인 경우보다 쉽게 소멸되는 현

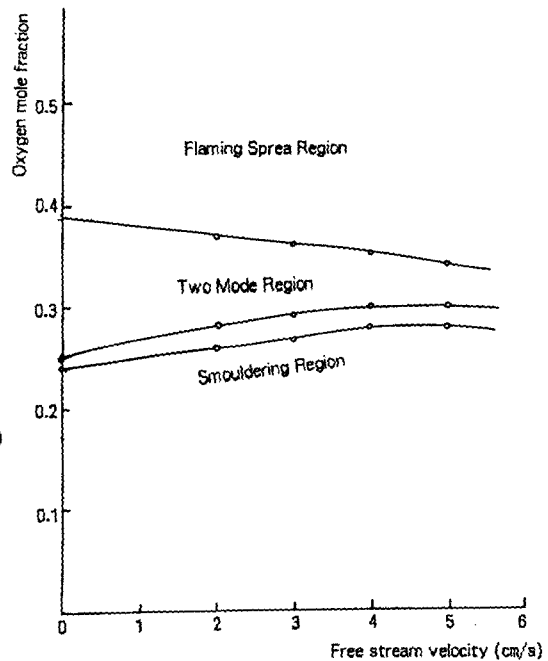


Fig. 11 Dependence of combustion transition region on free stream velocity in cellulose insulation treated with retardant A-6 system.

상을 관찰할 수 있었으며 연소 현상도 불규칙하게 나타내었다. 그러나 하향인 경우에는 연소칼럼의 직경이 7.5cm이고 시료의 직경이 4.0-4.5cm나 되어 연소칼럼과 시료를 통과한 산소-질소 혼합기가 시료 윗부분에서 와류를 형성하여 발생된 가연성 열분해 가스를 보다 오랫동안 정체시킬 수 있어서 연소하한계에 쉽게 도달할 수 있었으리라 판단된다.

위의 결과를 종합해 보면, 난연제를 첨가하지 않는 경우의 연소전이현상은 발열부의 가연성 가스의 발생량에 지배되며 난연제를 첨가한 경우는 발열부의 가연성 기체의 확산효과에 지배 받는다는 것을 알 수 있었다.

IV. 결론

석면 대체용 셀룰로오스 단열재의 연소전이 현상을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 난연제가 포함된 단열재의 혼소영역의 전파속도는 2.50cm/s-5.0cm/s 로 나타났다.
2. 한계산소농도를 측정된 결과 제3의 난연제인 Alum은 유염연소억제 효과를 나타낸다는 것을 알 수 있었다.
3. 연소전이현상을 측정된 결과 Alum의 양을 증가시킬수록 혼소-유염 공존 영역이 넓어지고 한계산소농도가 증가되어 난연성이 향상된다는 것을 알 수 있었다.
4. 연소전파방향에 따른 연소전이현상은 난연제를 첨가하지 않는 경우 발열부의 가연성 가스의 발생량에 지배되며, 난연제를 첨가한 경

우 발열부의 가연성 기체의 확산효과에 지배 받는 것을 알 수 있었다.

5. 기체의 유속이 증가함에 따라 시료의 한계산소농도는 감소하였으나 혼소개시 산소 농도 및 전이 산소 농도는 증가하였다.

후 기

이 논문은 1991년도 교육부 지원 한국 학술진흥재단의 지방대학 육성과제 학술 연구 조성에 의하여 연구되었음.

References

1. M. Day and M. Wiles, J. Con. Pro. Flam., pp. 6, 105(1979)
2. F. Rogers and T. Ohlemiller, Combust. Sci. Technol. pp. 24, 129(1980)
3. T. Ohlemiller, Combust. Sci, Technol., pp. 26, 89(1981)
4. H. Kim, J. Kor. Inst. Ind. Safe., 6. No1, pp. 14 (1991)
5. T. Ohemiller, Combust, Sci, Technol., pp. 26, 89 (1991)
6. T. Ohlemiller, Nation Bureau of Standards, NBSIR 81-2350, (1980)
7. T. Ohlemiller and D. Lucca, Combust. Flam pp. 54 131(1985)
8. K. Sato and S. Sega, J. Fire Sci. pp. 3, 26 (1985)
9. T. Ohlemiller, Comb, Flam. pp. 81, 354(1990)