

입도에 따른 셀룰로오스 단열재의 연소특성에 관한 연구  
A Study on Combustion Property of Cellulose  
Insulation according to Particle Size

최정화\*                      김홍\*\*                      류경옥\*\*\*  
Choi, Jeong-hwa              Kim, Hong                      Yoo Kyong-Ok

\*한양대학교 환경대학원 산업안전전공  
\*\*호서대학교 안전공학부 부교수  
\*\*\*한양대학교 화공학과 교수

Abstract

The smouldering combustion of cellulose Insulation treated with boric acid - borax - aluminium sulfate as combustion retardants are examined by candle type combustibility tester. The flammability behavior of combustion process is LOI, Smouldering region, Smouldering, Flamming spread region and Flame spread region. In this experiment, Particle size of four examined LOI, L.point, H.point. at the biggest size show high LOI. The surface area is connected with thermal conduction. The phenomena of combustion transition are governed by quantity of combustible gas generation in heating zone of cellulose insulation.

I. 서론

단열재로 사용되고 있는 석면은 석면 분진 그 자체가 암을 유발시키는 발암물질로 판명되었다. 이에 석면 대체물질인 셀룰로오스를 개발하여 실용화하고 있다. 셀룰로오스 단열재는 단열 성능은 물론 흡음성, 방충성, 방료성이 우수하며, 인체에 무해하여 산업용에서 가정용에 이르기까지 다양하게 개발되어 사용되었다. 선진국에서는 석면 대체 물질로서 여러 종류의 난연제를 첨가한 방화 재료, 단열재 등을 개발 사용하고 있다.<sup>1-5)</sup>

국내의 셀룰로오스 단열재는 주로 폐신문지 등

을 원료로해서 붕산과 붕사 등의 난연제, 방충제등을 첨가시켜 미세한 섬유상으로 분쇄 가공된 형태로 사용되고 있다.

셀룰로오스 단열재에 대한 혼소연구는 국내에서 활발히 진행되고 있으며 단열재의 연소특성에 관한 연구로는 혼소의 개시<sup>6)7)8)</sup>, 혼소전파<sup>9)</sup>, 유효연소로의 전이<sup>10)11)</sup>, 연기발생<sup>12)</sup> 특성 등에 의해 연구 보고한 바 있으나 입자의 크기에 따른 연소 특성에 관한 보고는 찾아 볼 수 없었다. 따라서 본 연구에서는 혼소저항성, 화염저항성 등을 비교하여 단열특성 및 난연특성을 고찰하기로 하였다.

## II. 실험

### 2.1 시료

셀룰로오스 단열재는 (주)대동셀룰로오스에서 제조된 폐신문지를 sieve에 쳐서 2mm 이상, 500  $\mu\text{m}$ -2mm, 200  $\mu\text{m}$ -500  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$  이하의 입자의 크기별로 분류하여 건식하였다.

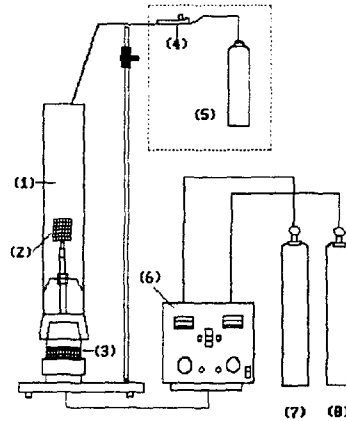
난연제는 현재 공업적으로 사용되고 있는 Boricacid,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  와 Borax(Sodium tetraborate decahydrate),  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 에 제3의 난연제인 AS(Aluminium sulfate,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ )를 2:1:2로 혼합하여 사용하였고 이때 난연제는 250  $\mu\text{m}$  이하로 분쇄하여 사용하였다. 단열재와 난연제의 혼합비율은 6,12,18,24 wt%로 하여 제조하였다.

### 2.2 밀도측정

밀도의 측정은 ASTM C 519에 따라 측정하였다.<sup>11)</sup> 먼저 가로 20 cm 높이 10 cm 두께 0.8mm인 Stainless Steel 용기에 시료를 채웠으며, 시료를 채우는 방법은 용기에 시료를 손으로 뿌려서 담고, 용기를 바닥에 서너번 내리쳐서 균일하게 채우는 방법인 Pouring Method를 사용하였다. 시료가 채워진 용기를 항온습습장치에 넣고 온도를 20 $^{\circ}\text{C}$ , 상대습도 65% 조절하여 24시간 방치시킨 후 밀도를 측정하였다.

### 2.3 실험방법

산소와 질소의 혼합비를 일정한 비율로 제어할수 있는 Oxygen Indexer(Toyo Seki Seisak Gas Flammability Tester)를 사용 하였다. cellulose 시료의 형상이 섬유상이기 때문에 직경 40mm인 스테인레스 스틸망으로 제작된 시료 용기를 사용하여 LOI(%)를 구하였다.



- |                      |                    |
|----------------------|--------------------|
| (1) 원주형유리관           | (5) Propane Gas    |
| (2) Stainless steel망 | (6) Oxygen Indexer |
| (3) Glass Beads      | (7) 산소             |
| (4) 검화봉              | (8) 질소             |

Fig.1 Schematic diagram of candle type flammability tester

실험방법은 시료의 온도를 20 $^{\circ}\text{C}$ , 상대습도 65%에서 24시간 이상방치한 시료를 일정한 밀도가 되도록 충전시켜, 유리칼럼안에 넣고 산소와 질소의 양이 일정하게 혼합된 기체를 10 l/min의 유속으로 흘러 보낸 뒤 불꽃 길이가 3-4cm인 프로판가스 토치를 이용하여 10초 동안 점화시켰다. 점화된 시료의 불꽃과 연기가 30초 이내에 없어지는 최소의 산소량 일때의 값을 LOI로 정하였다. 실제로 LOI보다 높은 산소농도에서는 혼소가 진행되며 산소의 농도를 계속 증가시키면 혼소가 되는 중에 화염이 발생되었다 사라지는 혼소와 유염이 같이 존재하는 영역이 생긴다. 이와 같이 변화될 때의 전이산소농도를 측정하여 기록하였으며 최종적으로 연소초기부터 소멸이 될 때까지 화염이 발생될 때의 산소 농도를 한계산소농도라 하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 3.1 난연제의 첨가에 따른 밀도 변화

모든 시료에 있어서 난연제의 첨가량이 증가함에 따라 밀도가 증가 하였다. 또한 같은 첨가량의 경우에는 시료의 입도가 작을수록 밀도가 증가하는 현상을 나타내었다.

### 3.2 입자의 크기에 따른 연소 전이 현상

시료는 입자의 크기가 클수록 LOI값이 크게 나타나 화염저항성이 크다는 것을 알 수 있다. 또한 난연제의 함량이 증가함에 따라 화염에 대한 연소 저항성이 향상된다는 것을 알 수 있다. 그러나 모든 시료는 LOI값을 갖는 산소농도에서는 연소가 계속되지 못하고 중간에 소멸이 된다. 따라서 혼소가 계속되는 산소농도는 이보다 1-2% 높은 경우이다. 이 영역을 혼소가 일어나는 Smouldering Region이라고 정의 내릴 수 있으며 Fig.2에 나타내었다.

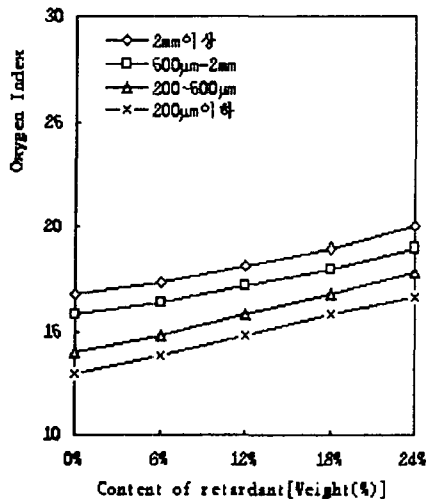


Fig. 2 Effect of treatment level on LOI of cellulose insulation treated with BA-B-AS system.

셀룰로오스 단열재가 혼소되고 있을 때 산소농도를 증가시키면 작은 화염이 발생되었다가 소멸되는 현상이 계속되면서 연소된다. 이 영역은 혼소와 유염연소가 공존하게 되므로 Two mode region이 나타나며 Fig3에서는 이 영역이 시작되는 하부전이점(전이산소농도)를 나타내었다.

Fig.4에서도  $2mm > 2mm-500\mu m > 200\mu m-500\mu m > 200\mu m$ 으로 입자의 크기가 클수록 산소농도가 크게 나타났다.

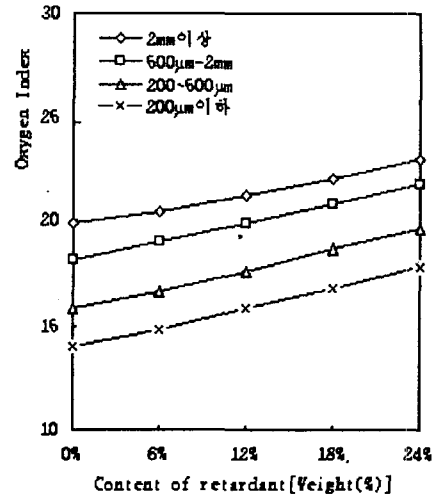


Fig.3 Effect of treatment level on L. Point of cellulose insulation treated with BA-B-AS system.

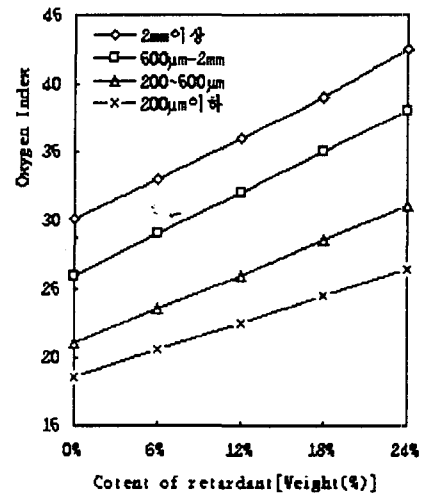


Fig.4 Effect of treatment level on H. Point of cellulose insulation treated with BA-B-AS system.

산소의 농도를 계속 증가시키면 시료의 표면에 화염이 계속 존재하면서 연소되는 유염연소가 발생된다. 시료의 연소상태가 유염과 무염연소

가 공존하는 상태에서 유염연소로 전이 할 때의 산소농도를 상부전이점(H.Point)이라 정의하였고 Fig.4에 나타내었다.

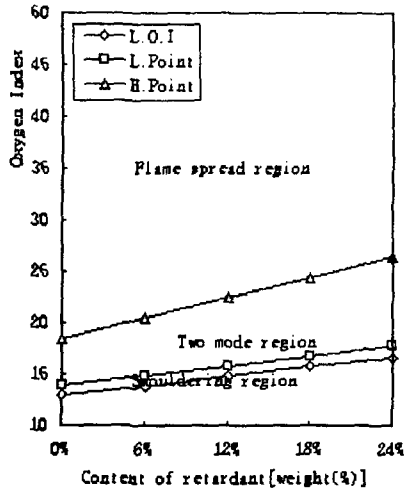


Fig.5 Effect of treatment level on combustion of cellulose insulation treated with BA-B-AS system less than 200µm

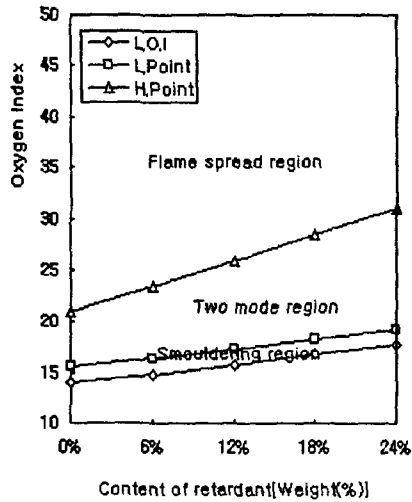


Fig.6 Effect of treatment level on combustion of cellulose insulation treated with BA-B-AS system 200µm~500µm

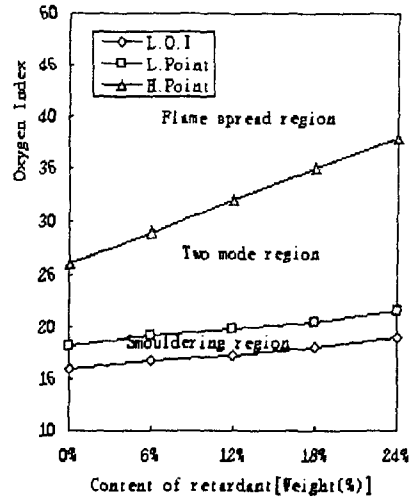


Fig.7 Effect of treatment level on combustion of cellulose insulation treated with BA-B-AS system 500µm~2mm

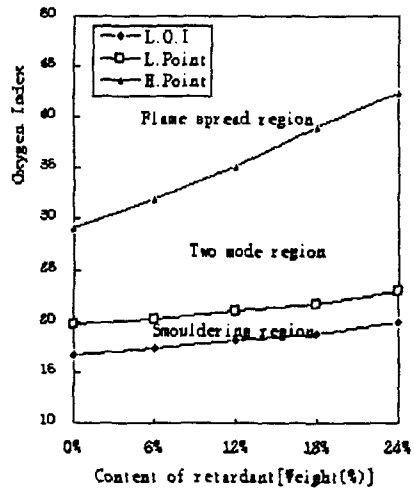


Fig.8 Effect of treatment level on combustion of cellulose insulation treated with BA-B-AS system more than 2mm

Fig.5 ~ Fig.8 에서는 셀룰로오스 단열재의 첨가농도 6-24%의 범위에서 연소특성을 고찰해보면 산소농도를 증가시켰을 때 산소 농도에 따

라 LOI → 혼소 → 무염·유염혼합영역(연소전이) → 유염연소의 단계적변화 특성을 나타내고 있다. 난연체의 첨가 농도에 따라 전이되는 산소 농도는 LOI 값과 더불어 높은 값을 나타내고 있다. 그리고 처리된 시료는 모두 혼소 경계 영역을 나타내는 L.Point의 수치가 입도의 크기가 클수록 높게 나타났다. 따라서 이들 물질들은 혼소저항성이 증가하는 경우 화염 저항성도 커진다는 것을 알 수 있었다. 또한 Fig.5 ~ Fig.8 에 입도의 크기에 따라 난연체 첨가농도에 따른 경계 영역을 보면 입도의 크기가 클수록 Smouldering region, Two mode region이 크게 나타났다. 따라서 입도의 크기가 클수록 혼소-유염 공존 영역이 넓어지고 한계 산소 농도가 증가되어 난연성이 향상된다는 것을 알 수 있었다.

이는 입도의 크기가 작을수록 표면적이 크기 때문에 열분해 속도가 빨라 가연성 기체의 발생이 활발하나 공극률이 작아 공기유입속도가 느려지게되므로 가연성 혼합기의 형성 속도가 늦어진다. 따라서 가연성 기체의 공기 중 확산속도에 의해 연소 속도가 지배된다. 한편, 입도의 크기가 큰 경우는 외부에서 전달된 에너지가 열분해 되는데 사용되지 않고 입자의 표면을 통해서 외부로 방열되기 때문에 열분해 속도가 늦어진다. 반면에 입자와 입자 사이의 공극이 크고 공기가 충분히 존재하고 있어 가연성 혼합기의 형성 속도가 상대적으로 빠르다. 따라서 연소 현상은 가연성 기체의 발생 속도에 의해 지배된다고 사료된다.

#### IV. 결 론

석면 대체용 셀룰로오스 단열재를 입자의 크기 별로 분류하여  $H_3BO_3$ 와 Borax(Sodium tetraborate decahydrate),  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 에 제3의 난연제인 AS(Aluminium sulfate,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ )를 혼합해서 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 입도의 크기가 큰 시료일수록 최소산소농도, 전이산소농도, 한계산소농도가 크게 나타났다.
2. 연소전이현상을 측정한 결과 입도의 크기가 클수록 혼소-유염 공존 영역이 넓어지고 한계산소농도가 증가되어 난연성이 향상된다는 것을 알 수 있었다.
3. 연소 현상은 입도의 크기가 작은 경우의 가연성 기체의 확산 속도에 의해 지배되고 큰 경우는 열분해에 의한 가연성 기체의 발생 속도에 의해 지배된다.

#### References

- (1) A. Yehaskel, Fire and flame Retardant Polymers Recent Developments, ndc, Nj USA, 1979.
- (2) J.green, Phosphorus-Bromine Flame Retardant Synergy in a Polycarbonate, J.Fire Sci., vol. 10, pp.470 ~ 487, 1992.
- (3) A.Tewarson and D.P. Macaione, Polymers and Composites-An Examination of Fire Spread Generation of Heat and Fire Products, J.Fire Sci., Vol.11, pp.421 ~ 441, 1993.
- (4) Suni L.N. Kitty and G.B. Nando, Studies on the Flammability of Short Kevlar Fiber Thermoplastic polyurethane Composite, J. Fire Sci , vol. 11, pp 66 ~ 79,1993.
- (5) J.green, J.Fire Sci. , Char Studies : Flame Retarded Polycarbonate/PET Blend, Vol. 12, pp. 551 ~ 581, 1994.
- (6) M. Day, T. Sprunchuk and D. M. Wiles, "the Use of the National Research Council of Canad's Carpet Flammability Apparatus for Measuring the Flammability of Losse Fiber Fill Cellulose Insulation,"J. Cons. Prd. flame. pp. 6, 165(1979).
- (7) T. Ohlemiller, Cellulosic Insulation Material III.

- Effects of Heat Flow Geometry on Smouldering Initiation, *Combustion Science Technology*, Vol.26. pp. 89, 1981.
- (8) H.Kim, J. Smouldering Combustibility of Cellulose Insulation Treated with Boric acid-Borax Alum. Formulation, *Korean Institute Industrial Safety*, Vol. 6, No. 1, pp.131, 1985.
  - (9) T.Ohlemiller and D. Lucca, Smouldering combustion hazards of Burning Zone Spread Along Cylindrical Cellulocic Material, *J.Fire Sci.*, Vol. 3, pp.26, 1985.
  - (10) K.Sato and S.sega, The Mode of Burning Zone Spread Along Cylindrical Cellulosic Material, *J. Fire Sci.*, Vol. 3, pp. 26, 1985.
  - (11) H.Kim, Smouldering Combustion of Cellulose Insulation and Its Transition to Flaming Combustion, *J.Korean Institute Industrial Safety*, Vol. 7, No.3, pp. 14 ~ 21, 1992.
  - (12) H.Kim and Y-G. Kang, Studies of the Smoke Emission from Cellulose Fiber Insulation, *J.Korean Institute Industrial Safety*, Vol. 9, pp.113 ~ 122, 1994.