

인-질소 첨가제로 처리된 시험편의 연소 시에 발생하는 일산화탄소와 이산화탄소 생성

정영진^{*,**}

*강원대학교 소방방재공학과, **강원대학교 소방방재연구센터
(2015년 8월 11일 접수, 2015년 8월 22일 심사, 2015년 8월 24일 채택)

Emission of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide Gases during Fire Tests of Specimens Treated with Phosphorus-Nitrogen Additives

Yeong-Jin Chung^{*,**}

^{*}Dept. of Fire Protection Engineering, Kangwon National University, Gangwon-do 25949, Korea
^{**}Fire & Disaster Prevention Research Center, Kangwon National University, Gangwon-do 25913, Korea
(Received August 11, 2015; Revised August 22, 2015; Accepted August 24, 2015)

초 록

이 연구에서는 피로인산/4암모늄이온, 메틸렌피페라지노메틸-비스-포스폰산, 메틸렌피페라지노메틸-비스-포스폰산/4암모늄이온의 화학 첨가제로 처리된 리기다 소나무의 연소독성가스의 생성을 고찰하였다. 15 wt%의 화학 첨가제 수용액으로 각각 리기다 소나무에 3회 붓칠하여 실온에서 건조시킨 후, 콘칼로리미터(ISO 5660-1)를 이용하여 연소독성가스의 생성을 시험하였다. 그 결과, 화학 첨가제로 처리한 시험편의 1차-최대질량감소율도달시간(1st-TMLR_{peak})은 무처리 시험편에 비교하여 (66.7~250.0)%의 지체된 시간을 나타내었다. 반면에 첨가제로 처리한 시험편에 대한 최대 일산화탄소 생성(CO_{peak}), (0.0136~0.0178)% 및 최대이산화탄소 생성(CO_{2 peak}), (0.04432~0.3648)%은 공시험편보다 높게 나타났다. 특별히 O₂의 생성농도는 사람에게 치명적일 수 있는 수준인 15%보다는 훨씬 높으므로 그로 인한 위험성은 배제할 수 있었다. 그러나 화학 첨가제로 처리한 시험편은 처리하지 않은 시험편과 비교하여 연소-유독성을 부분적으로 증가시켰다.

Abstract

This study was to investigate the production of combustion toxic gases of *pinus rigida* specimens treated with pyrophosphoric acid (PP)/4ammonium ion (4NH₄⁺), methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP) and PIPEABP/4NH₄⁺. Each *pinus rigida* plates was painted in three times with 15 wt% in the aqueous solution followed by drying the species at room temperature. Emission of combustion toxic gases was examined by the cone calorimeter (ISO 5660-1). First-time to peak mass loss rate (1st-TMLR_{peak}) treated with chemicals was delayed upto 66.7~250.0% compared to those of untreated specimens. For test pieces treated with the chemicals, the emission of peak carbon monoxide (CO_{peak}) values of 0.0136~0.0178% and peak carbon dioxide (CO_{2 peak}) value of 0.04432~0.3648% were obtained, which were higher than those for the virgin plate. In particular, oxygen emission is much higher than the level of 15% which can be fatal to humans. Therefore, the resulting risk could be eliminated. However it is supposed that the combustion-toxicities were partially increased compared to those of virgin plate.

Keywords: Pyrophosphoric acid/4ammonium ion, methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid, carbon monoxide, carbon dioxide

1. 서 론

화재 시 발생하는 비열적 위험을 주는 화학 물질들은 주로 연기, 독성, 부식, 냄새 등이다. 이로 인해 비열적 위험요소들의 화학적 성질과 생성속도의 평가는 상대적으로 공기흐름 속도에 비해 생명과 재산의

보호에 매우 중요하다. 화재로 인한 희생자 중에서 약 75%~80%는 직접적인 화염노출에 의한 것이 아니라 연기, 유독가스 등의 흡입과, 혹은 산소 고갈에 의한 것이다[1]. 화재 시 발생하는 유독가스에 대한 연구는 그 대상 물질에 따라 매우 다양하게 이루어져 왔으며, 특히 일산화탄소는 서서히 퍼지는 유독한 가스로 인체 내의 헤모글로빈과의 강한 결합성으로 적은 양으로도 매우 치명적이다[1].

일산화탄소(CO)는 화재발생 시에는 항상 존재하며 사람에게 노출 시 정신상태의 혼란을 일으키고 의식을 잃게 만드는 치명적인 가스이다. Ernst와 Zibrak[2]는 CO가 Carboxyhemoglobin (COHb)을 형성함으로써 Hypoxia (저산소증)를 일으키고 Oxyhemoglobin의 해리를 일으킨다고 하였다. 또한, Thom[3]은 CO의 Hemoglobin에 대한 친화도

Author: Kangwon National University,
Dept. of Fire Protection Engineering, Gangwon-do 25949, Korea
Tel: +82-33-540-3121 e-mail: yjchung@kangwon.ac.kr

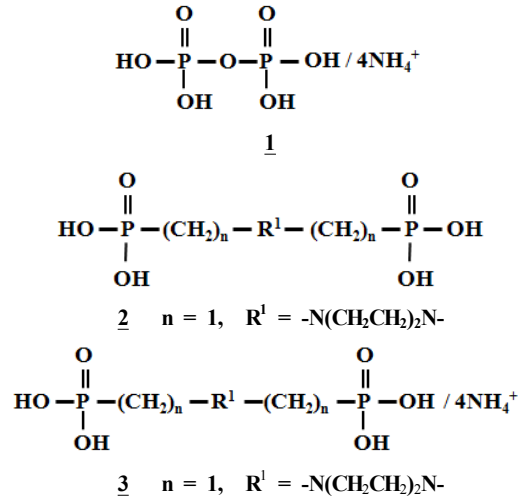
가 Oxygen (O₂)의 친화도에 비해서 200배 이상 더 높다고 제시하였다. 또한, SFPE Handbook[4]에 의하면 “Hemoglobin의 CO에 대한 친화도는 매우 커서, COHb의 형태로 존재하는 Hemoglobin의 비율이 CO가 흡입됨에 따라서 점진적으로 계속 증가한다.”고 한다. 또한, Toxicology Update[5]에 의하면 1단계의 10%~30% COHb 혈중 농도를 일으키는 CO에 대한 노출은 고동치는 일시적 두통, 숨 가쁨 현상 및 현기증 등의 증상을 일으킨다. 2단계 중간정도의 30%~50% COHb 혈중 농도는 심각한 두통, 나약함, 현기증, 메스꺼움, 구토, 실신, 심박 급속증 등의 증상을 야기한다. 마지막으로 심각한 3단계의 50%~80% COHb 농도는 실신, 발작, 혼수상태, 심혈관 중독, 호흡실패 및 사망 등의 더욱 심각한 증상을 발생시킨다.

이산화탄소(CO₂)는 CO처럼 화재 시 발생하며, Purser[6]는 5% 이하의 CO₂가 CO만큼 유독하지는 아닐지라도 호흡을 자극해 호흡량을 증가시킨다고 하였다. 따라서 3% 정도의 CO₂는 분당 공기흡입량(respiration minute volume, RMV) 값을 두 배 정도로 상승시키고, 5% 정도의 CO₂는 RMV 값이 세배가 된다. 즉 CO₂는 과호흡(hyperventilation)을 일으켜서 다른 유독한 CO 같은 생성물의 흡수를 촉진시키는 역할을 하는 것이다. 한편, King의 연구[7]에 따르면, 대략 3%~6%의 CO₂는 호흡장어의 정도가 점점 증가하고, 대략 5%~6%의 CO₂는 호흡장어의 정도가 심각해지면서 두통과 구토를 수반하며 호흡실패 및 증상불편감 증세가 나타나고, 6% 정도의 CO₂에서 사람들은 20 min 이상 견디기 힘들게 된다. 7%~10%의 CO₂는 현기증, 졸림, 의식상실의 심각한 호흡상태에서 복합적으로 나타난다. 또한 CO₂ 농도가 10% 이상이 되면 의식상실이 더욱 급속하게 나타나며 사람들은 대략 2 min 이내에 의식을 잃게 된다.

화재발생 시 산소(O₂)농도 저하에 노출된 사람들의 경우 저산소증을 일으키게 되는데, Luft[8]의 사람을 대상으로 한 실험에 의하면 노출정도에 따라서 총 4가지의 단계로 나뉜다. 첫 번째 단계(indifferent phase)는 O₂농도 14.4%~20.9% 사이에 존재하며, 15%의 농도에 근접하면 운동부하(exercise tolerance)의 초기단계의 증상이 나타나는 등의 경미한 영향이 발생한다. 두 번째 단계(compensated phase)는 O₂농도 11.8%~14.4%로 심장박동의 약간의 증가, 정신운동에 영향, 단기기억상실증, 이성적 판단에 대한 영향 등의 다양한 증상을 수반한다. 세 번째 단계(manifest hypoxia phase)는 O₂농도 9.6%~11.8%로 감각이 점점 무뎠지면서 좀 더 고차원의 프로세스의 정신단계 및 신경근 통제의 저하, 매우 중요한 판단능력 및 자유의지의 상실 등의 증상을 수반한다. 마지막으로 네 번째 단계(critical hypoxia phase)는 O₂농도 7.8%~9.6%로 판단 및 이해능력의 붕괴로 인하여 의식불명의 상태로 진입하게 되며, 이어서 호흡이 중단되고 최종적으로 사망에 이르게 된다.

따라서 화재시험을 통해 발생하는 유독가스에 대한 정량적 연구가 필요하다. 가연물의 안정성은 화재조건에 노출되었을 때의 착화성, 열방출률, 화재의 전파 및 연소가스의 유해성 등으로 평가할 수 있다. 이들 중 열방출률은 화재 시에 대상 물질의 잠재 위험성을 나타내기 때문에 중요하다. 열방출률을 측정하기 위하여 많은 기술이 발전되어 왔는데 그중의 하나가 콘칼로리미터(cone calorimeter)이다[9]. 콘칼로리미터에 의한 열방출률 측정은 대부분의 유기재료가 연소 중에 산소 1 kg이 소비되면 약 13.1 MJ의 열이 방출되는 산소 소비 원리를 바탕으로 하고 있다[10].

본 연구에서는 목적의 효과적인 활용에 대한 화재 위험성을 개선하기 위하여 인을 포함하는 첨가제를 택하였다. 인화합물은 연소 시 열분해되어 H₃PO₄를 생성하여 탈수탄화 작용에 의하여 고체 숯을 생성한다. 이 숯은 산소와 열의 확산을 차단하고, 화염전단으로부터 또는 화염전단에 연소성 분해생성물의 확산을 차단한다[11]. 또한 H₃PO₄은



Scheme 1. The Structure of Phosphorus (P) - nitrogen (N) additives.

열분해되어 PO 라디칼을 생성하며 연소 중 연쇄반응을 일으키는 H라디칼 또는 OH라디칼을 안정화시킨다[12].

따라서 인-질소(P-N)의 조합으로된 화합물(Scheme 1)을 택하여 첨가하는 방법을 택하였고, cone calorimeter (ISO 5660-1)를 이용하여 연소-유독성 관련 값을 측정 비교하여 난연제 설계의 기초적인 정보를 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에 사용된 시험편은 리기다 소나무로서 시중에서 일반 건자 재용을 구입하였다. 이 시험편은 제재 작업 전 1 yr 동안 자연건조되었다. 화학 첨가제로서 methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP) 2는 저자가 기 합성한 것[13]을 사용하였고, pyrophosphoric acid (PP, 93%) 및 기타 시약은 Samchun Pure Chemical Co., LTD에서 특급시약을 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다. pyrophosphoric acid (PP, 93%) 및 기타 시약은 Junsei 제품의 특급시약을 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.1.1. PP/4NH₄⁺ 1 제조

Pyrophosphoric acid 21.40 g (0.120 mol)과 염화암모늄 25.7 g (0.480 mol)을 증류수 300 mL에 녹인 후 2 h 동안 상온에서 반응시켜 진공 증발 장치를 이용하여 용액을 농축시켰다.

2.1.2. PIPEABP/4NH₄⁺ 3 제조

PIPEABP 16.5 g (0.06 mol)과 염화암모늄 12.84 g (0.24 mol)을 에탄올 50 mL와 증류수 250 mL에 녹인 후 2 h 동안 상온에서 반응시켜 생긴 침전을 걸렀다.

2.2. 인-질소 첨가제의 처리 방법

15 wt% 화학 첨가제 수용액으로 시험편의 한 면에 붓칠하고 난 뒤 24 h 동안 상온에서 자연 건조시킨 후, 다시 같은 방법으로 2회 더 실시하였다. 이를 오븐에서 55 °C, 23 h 동안 건조시켜 측정 시험편으로 하였다. 화학 첨가제의 농도는 모든 시험편에 대하여 15 wt%로 일정하게 조절하였다. 공시험편은 같은 목재를 증류수로 붓칠한 후 위와 같은 방법으로 건조시켜 비교 데이터로 이용하였다.

Table 1. Specification of *Pinus Rigida* Specimens Painted with 15 wt% Phosphorus-Nitrogen Additives in the Aqueous Solution

Samples (<i>Pinus rigida</i>)			Mass (g)
Untreated specimen			31.54
Pyrophosphoric acid/ammonium ion	(PP/4NH ₄ ⁺),	<u>1</u>	38.40
Methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid	(PIPEABP),	<u>2</u>	46.26
Methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid/ammonium ion	(PIPEABP)/4NH ₄ ⁺ ,	<u>3</u>	48.40

Table 2. Combustive Properties of *Pinus Rigida* Specimens Painted with 15 wt% Phosphorus-Nitrogen Additives in the Aqueous Solution at 25 kW/m² External Heat Flux

Samples	TMLR ^a _{peak} 1st (s) / 2nd (s)	O ₂ peak Consump. ^b (g/s) / s	CO peak (%) / s	CO peak (ppm) / s
Untreated	60 / 285	0.0098 / 285	0.0128 / 622	128 / 622
PP/NH ₄ ⁺	<u>1</u> 100 / 315	0.0111 / 355	0.0211 / 669	211 / 669
PIPEABP	<u>2</u> 210 / 420	0.0124 / 430	0.0186 / 747	186 / 747
PIPEABP/NH ₄ ⁺	<u>3</u> 130 / 360	0.0138 / 375	0.0138 / 724	138 / 724

Samples	CO ₂ peak (%) / s	CO ₂ peak (ppm) / s	CO/CO ₂	O ₂ peak Production (%) / s
Untreated	0.3802 / 381	3802 / 381	0.033	20.5634 / 397
PP/NH ₄ ⁺	<u>1</u> 0.4276 / 411	4276 / 411	0.049	20.5009 / 415
PIPEABP	<u>2</u> 0.4730 / 505	4730 / 505	0.039	20.4335 / 515
PIPEABP/NH ₄ ⁺	<u>3</u> 0.4886 / 460	4886 / 460	0.028	20.5217 / 405

^aTime to peak mass loss rate; ^bO₂ peak consumption rate

2.3. 콘칼로리미터 시험

연소특성 시험은 ISO 5660-1의 방법[14]에 의해 dual cone calorimeter (Fire Testing Technology)를 이용하여 열 유속(heat flux) 25 kW/m² 조건에서 수행하였다. 사용한 시험편의 두께는 10 mm로서 크기는 100 mm × 100 mm (±0.5)의 규격으로 제작하였으며, 시험조건은 온도 23 ± 2 °C, 상대습도 50 ± 5%에서 함량이 될 때까지 유지한 다음 알루미늄 호일로 비노출면을 감싼다. 시험에 앞서 콘히터의 열량이 설정값 ± 2% 이내, 산소분석기의 산소농도가 20.95 ± 0.01%가 되도록 교정하고 배출유량을 0.024 ± 0.002 m³/s로 설정하였다.

시험편은 단열체인 저밀도 유리섬유를 이용하여 높이를 조절하였으며, 시험 홀더로의 열손실을 감소시키기 위하여 전도도가 낮은 고밀도 세라믹판 재료로 절연시켰다. 시험홀더는 수평방향으로 위치시켰다. 시험편의 체적밀도는 시험하기 전에 부피와 무게를 측정하여 계산하였다. 연소시험은 지속적인 불꽃 연소가 시작될 때부터 30 min 경과 후에 종료하였으며, 추가로 2 min간의 데이터 수집시간을 부여하였다.

본 연구에서 선정된 시험편은 콘칼로리미터에 수평으로 설치하고 외부 점화장치를 부착한 상태로 25 kW/m² 외부 열 유속에 수집 분 동안 노출시켜 착화되는 시간과 착화된 시료로부터 열방출률 및 연기 관련 지수를 구하였다.

2.4. 함수율 측정

함수율은 일정량의 시료를 105 °C의 건조기에서 장시간 건조시키면서 시료의 중량을 4 h 간격으로 더 이상 중량변화가 없을 때까지 측정하고 다음 식을 이용하여 계산하였다[15].

$$MC (\%) = \frac{W_m - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

W_m : 함수율을 구하고자하는 시험편의 중량

W_d : 건조시킨 후의 절대건조 중량

자연 건조된 리기다 소나무의 함수율은 10.6 wt%이었으며, 시험편의 질량은 Pyrophosphoric acid (PP/4NH₄⁺, 1 Methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP), 2 Methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP)/4NH₄⁺, 3에 대하여 각각 37.6, 42.8, 46.7 g으로 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 콘칼로리미터 시험

질량감소율(mass loss rate, MLR)은 화재거동에 대하여 추가적인 정보를 준다[16-18]. Table 2 및 Figure 1에 나타난 리기다 소나무에 화학 첨가제로 처리한 시험편에 대하여 MLR은 미미하게 높았다. 그러나 1차-최대질량감소율 도달시간(1st-time to peak mass loss rate, 1st-TMLR_{peak})에 대하여 (100~210) s로서 무처리 시험편(60 s)에 비하여 (66.66~250.00)%의 지체된 시간을 나타내었다. 또 2차-최대질량 감소율 도달시간(2nd-TMLR_{peak})에 대하여 (315~420) s로서 무처리 시험편(285 s)에 비하여 (10.52~47.36)%의 지체된 시간을 나타내었다. 이것은 인을 포함하는 첨가제는 연소 시 열분해되어 H₃PO₄를 생성하여 탈수탄화 작용에 의하여 고체 숯을 생성한다. 이 숯은 산소와 열의 확산을 차단하고, 화염전단으로부터 또는 화염전단에 연소성 분해생성물의 확산을 차단하기 때문으로 이해된다[11]. 또한 H₃PO₄은 열분해되어 PO라디칼을 생성하며 연소 중 연쇄반응을 일으키는 H라디칼 또는 OH라디칼을 안정화시키는 것[12]으로 설명된다. 그러나 각 첨가제로 처리한 시험편의 MLR_{peak}가 무처리 시험편보다 미미하게 높았다. 이것은 많은 숯의 생성으로 인한 열축적 후 후면효과[19]로서 2차 연소확대로 이어지면서 HRR커브가 최대로 높아진 것으로 이해된다. 또 자체의 휘발성에 의한 영향도 미친 것으로 설명될 수 있다[20].

이에 대하여 MLR (\dot{m})은 다음과 같은 식 (3)으로 주어진다[21].

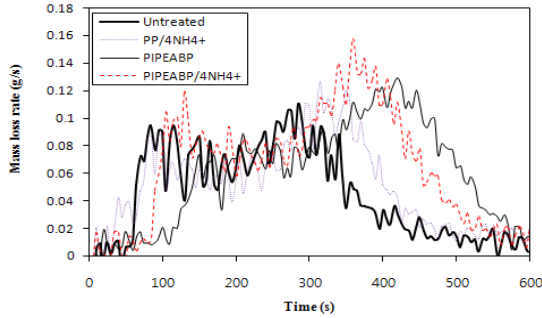


Figure 1. Mass loss rate curves of *pinus rigida* specimens painted with 15 wt% phosphorus-nitrogen additives in the aqueous solution at 25 kW/m² external heat flux.

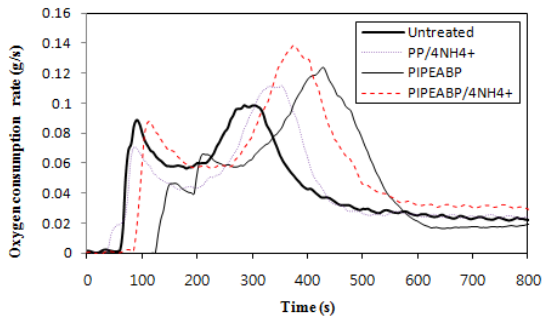


Figure 2. Oxygen (O₂) consumption rate curves of *pinus rigida* specimens painted with 15 wt% phosphorus-nitrogen additives in the aqueous solution at 25 kW/m² external heat flux.

$$\dot{Q} (HRR) = \dot{m} \cdot \Delta h_c \text{ 또는 } \dot{m} = \dot{Q} (HRR) / \Delta h_c \quad (2)$$

여기서, $\dot{Q} (kW) = HRR$, $\dot{m} (kg/s) = MLR$, $\Delta h_c (kJ/kg) = EHC$ 로 표시되며, MLR은 HRR을 유효연소열(effective heat of combustion, EHC)로 나눈 것을 의미한다.

산소소모율(oxygen consumption rate, O₂ consumption rate)에 대하여 대부분의 가연성 재료들은 연소 시 소비되는 산소에 의해 열량을 방출한다[10]. Table 2 및 Figure 2에 보여준 바와 같이 리기다 소나무에 첨가제로 처리한 시험편의 최대 산소소모율은 (0.0111~0.0138) g/s로서 무처리 시험편의 0.0098 g/s보다 (13.26~40.81)% 증가했다. 이것은 연소의 3요소인 산소가 작용하여 질량감소가 이루어지는 것으로서, 연소가 불리한 조건일 때는 산소가 더 많이 소모되는 것을 의미한다.

가연성 물질들은 화재 시 불이 꺼질 때까지 다양한 연소유독가스들을 발생시킨다. 발생하는 다양한 유독가스들 중에서 이 연구에서는 CO, CO₂, O₂을 중심으로 살펴보았다.

Kimmerle의 연구[22]에 따르면 15% 미만의 O₂ 농도는 사람에게 치명적인 영향을 미칠 수 있기 때문이며, 또 매우 높은 농도의 CO₂와 낮은 농도 CO일지라도 사람을 질식사(asphyxiant effect)시킬 수 있기 때문이다.

CO는 화염과 목재사이에서 휘발성물질의 불완전연소의 반응생성물이다. 그러므로 휘발성 물질의 분해속도의 한 측정법인 열방출률이 증가하는 것은 CO 가스 수율의 증가가 동반된다[23]. Table 2에 나타난 바와 같이 리기다 소나무에 첨가제를 처리한 시험편에서 CO_{peak} 수율은 (0.0138~0.0211)%로서 무처리 시험편의 CO_{peak} 수율(0.0128%)에 비교하여 (7.81~64.84)% 높게 나타났다. 이것은 시험편의 첨가제 함

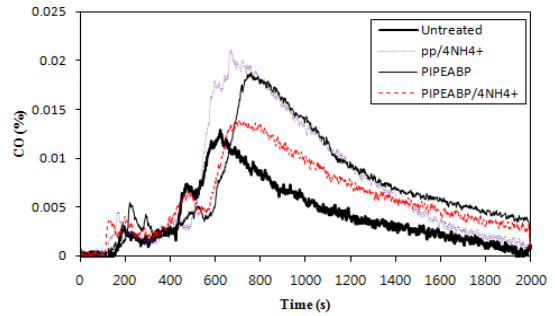


Figure 3. CO emission (%) curves of *pinus rigida* specimens painted with 15 wt% phosphorus-nitrogen additives in the aqueous solution at 25 kW/m² external heat flux.

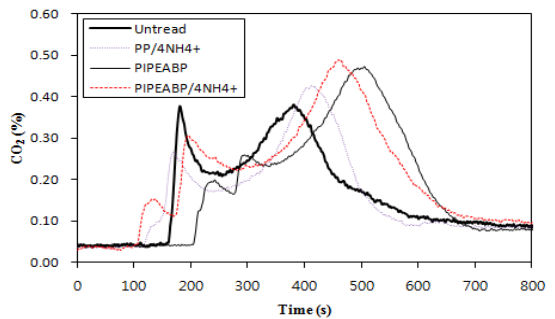


Figure 4. CO₂ emission (%) curves of *pinus rigida* specimens painted with 15 wt% phosphorus-nitrogen additives in the aqueous solution at 25 kW/m² external heat flux.

량에 의한 불완전 연소효과로 인해 연기발생이 증가되는 것으로 이해된다. 이것은 Table 2에 138 ppm~210 ppm으로 나타내었다. 즉, OSHA의 허용기준(PEL)[24] 50 ppm의 2.76배~4.22배의 치명적인 독성을 발생하는 것으로 계산되었다.

CO_{2 peak} 수율은 Table 2 및 Figure 4에 화학첨가제를 처리한 시험편에 대하여 0.4276%~0.4886% at 411 s~505 s로서 무처리 시험편의 CO_{2 peak} 수율(0.3802% at 381 s)에 비교하여 (4.74~28.51)% 높게 나타났다. CO₂ 발생커브는 2개의 피크를 갖는다. 첫 번째 피크는 목재의 가열로부터 착화기간 동안에 일어난다. 그리고 두 번째 피크는 시험편의 모든 표면에 열파(thermal wave)가 시험편의 뒤쪽에서 반사되므로써 시험편의 연소율이 증가하는 후면효과[19]에 의하여 발생한다. 두 피크 사이의 CO₂ 발생율은 탄화과정 동안에 걸쳐서 낮아진다. 목재가 연소하는 동안에 가열온도가 상승되면 증가하는 질량감소속도에 따라 CO₂ 발생률도 증가한다.

이것은 셀룰로오스로 구성된 목재 조직 자체의 산소에 의하여 초기에 CO_{2 peak} 발생률(0.3768% at 181 s)이 높았으나, 시간이 경과함에 따라 시험편의 질량이 감소하므로 CO_{2 peak} 발생률은 낮아진다.

Table 2에 4276 ppm~4886 ppm으로 나타내었다. 이것은 OSHA의 허용기준(PEL)[25] 5000 ppm에는 미치지 못하였다. 그러나 CO₂ 자체의 유독성 보다는 호흡을 자극하여 과호흡을 일으킬 소지가 있다. MSHA[26]에 의하면, 이산화탄소는 잠재적 흡입 독성 물질과 단순한 질식을 가져다준다. 그것은 폐를 통해 대기로부터 인체에 들어가서 혈액에 분배 한 다음에 산-염기 불균형 또는 산성 혈액증을 일으킬 수 있다. 산성 혈액증은 이산화탄소의 과잉에 의해 발생, 과량의 CO₂가 더 생성 쪽으로 평형을 이동하며, 수소 이온은 이와 같이 산성 환경을 조성하며 호흡 시 산성 혈액증은 혈액의 pH는 7.35 미만이 된다.

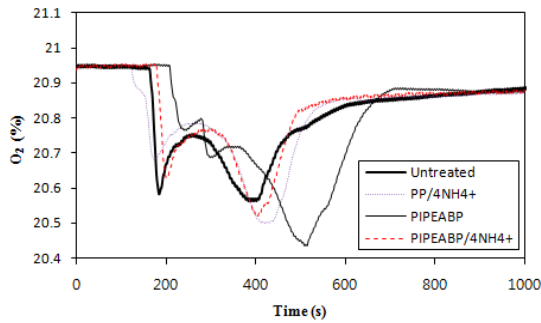


Figure 5. O₂ emission (%) curves of *pinus rigida* specimens painted with 15 wt% phosphorus-nitrogen additives in the aqueous solution at 25 kW/m² external heat flux.

정상적인 생리학적 환경 하에서, CO₂의 높은 농도가 폐보다는 혈액 내로 확산하여, CO₂ 농도 구배의 형성에서 식 (3)와 같이 이산화탄소와 물의 반응에 의한 탄산(H₂CO₃)을 형성하고 그 다음 수소 이온(H⁺)과 탄산수소 이온(HCO₃⁻)으로 해리된다.

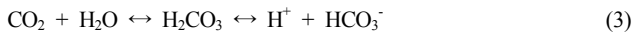


Table 2에 CO/CO₂ 비를 나타내었다. 각 시험편의 특성에 따라 특별한 차별성은 없으나, PP/4NH₄⁺로 처리한 시험편은 적은 값(0.049)을 가지므로 상대적으로 독성이 높은 것으로 예상된다.

Table 2 및 Figure 5에 의하여 나타낸 바와 같이 화학 첨가제로 처리한 시험편의 최대 산소 생성 수율은 (20.4335~20.5217%)으로 무처리한 시험편의 최대 산소생 수율 20.5634%에 비교하여 낮은 수치를 나타내었다. 이것은 특별한 차별성이 없는 것으로서, O₂의 농도는 사람에게 치명적일 수 있는 수준인 15%[8]보다는 훨씬 높으므로 그로 인한 위험성은 배제될 수 있었다. 따라서 화학첨가제로 처리한 시험편은 처리하지 않은 시험편과 비교하여 연소-유독성을 부분적으로 감소시켰다.

4. 결 론

pyrophosphoric acid (PP)/4NH₄⁺, methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP), PIPEABP/4NH₄⁺의 첨가제로 처리한 리기다 소나무 시험편의 연소독성가스 생성에 관한 실험을 ISO 5660-1 표준에 의한 콘칼로리미터를 이용하여 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 1차-최대질량감소율 도달시간(1st-TMLR_{peak})에 대하여 (100~210) s로서 무처리 시험편(60 s)에 비하여 (66.7~250.0)%의 지체된 시간을 나타내었다. 또 2차-최대질량감소율 도달시간(2nd-TMLR_{peak})에 대하여 (315~420) s로서 무처리 시험편(285 s)에 비하여 (10.52~47.36)%의 지체된 시간을 나타내었다.

2. 첨가제로 처리한 시험편의 CO_{peak} 수율이 0.0138%~0.0211% (at 669 s~747 s)으로서 공시험편의 CO_{peak} 수율(0.0128% at 622 s)에 비교하여 (7.81~64.84)% 높게 나타났다.

3. CO_{2 peak} 수율은 화학 첨가제로 처리한 시험편에 대하여 (0.4276~0.4886%) at (411~505) s로서 공시험편의 CO_{2 peak} 수율(0.3802% at 381 s)에 비교하여 (4.74~28.51)% 높게 나타났다.

4. O₂의 최대생성농도는 첨가제로 처리한 시험편에 대하여 (20.4335%~20.5009% at 405 s~515 s)으로서 사람에게 치명적일 수 있는 수준인

15%보다는 훨씬 높으므로 그로 인한 위험성은 배제되었다.

5. 그러나 화학 첨가제로 처리한 시험편은 처리하지 않은 시험편과 비교하여 연소-유독성이 부분적으로 증대되었다.

6. 이것은 화학 첨가제의 연소 시 숲의 생성에 의하여 산소와 열의 확산을 차단하고, 화염전단으로부터 또는 화염전단에 연소성 분해생성물의 확산을 차단하기 때문으로 이해된다.

References

1. R. H. White and M. A. Diemberger, Wood Handbook: Wood as an Engineering Material, Ch.17: Fire Safety (1999).
2. A. Ernst and J. D. Zibrak, Carbon Monoxide Poisoning, *N. Engl. J. Med.*, **339**(22), 1603-1608 (1998).
3. S. R. Thom, Carbon Monoxide Pathophysiology and Treatment, Physiology and Medicine of Hyperbaric Oxygen Therapy, 321-347, Philadelphia: Saunders Elsevier (2008).
4. C. L. Beyler, SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, Section 2, 114-115. Quincy Massachusetts: National Fire Protection Association (2008).
5. Toxicology Update, *J. Appl. Toxicol.*, **19**(5), 379-386. John Wiley&Sons, Ltd. (1999).
6. D. A. Purser, A Bioassay Model Fortesting the Incapacitating Effects of Exposure to Combustion Product Atmospheres Using Cynomolgus Monkeys, *J. Fire. Sci.*, **2**(1), 20-26 (1984).
7. B. G. King, High Concentration-short Time Exposures and Toxicity, *J. Ind. Hyg. Toxicol.*, **31**(6), 365-375 (1949).
8. U. C. Luft, Aviation Physiology: the Effects of Altitude in Handbook of Physiology, American Physiology Society, 1099-1145, Washington, DC (1965).
9. V. Babrauskas, New Technology to Reduce Fire Losses and Costs, Eds. S. J. Grayson and D. A. Smith, Elsevier Applied Science Publisher, London, UK (1986).
10. M. M. Hirschler, Thermal Decomposition and Chemical Composition, 239, ACS Symposium Series 797 (2001).
11. O. Grexa, E. Horvathova, O. Besinova, and P. Lehocky, Flame Retarded Treated Plywood, *Polym. Degrad. Stab.*, **64**, 529-533 (1999).
12. Cischem Com, Flame Retardants, Chischem. Com. CO., Ltd. (2009).
13. Y. J. Chung and E. Jin, Synthesis of Alkylenediaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acid Derivatives, *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **30**(1), 1-8 (2013).
14. ISO 5660-1, Reaction-to-Fire Tests - Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate-Part 1: Heat Release Rate (Cone Calorimeter Method), Geneva (2002).
15. W. T. Simps, Drying and Control of Moisture Content and Dimensional Changes, Chap. 12, Wood Handbook-Wood as an Engineering Material, 1-21, Forest Product Laboratory U.S.D.A., Forest Service Madison, Wisconsin, U.S.A. (1987).
16. V. Babrauskas, The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, Fourth Ed., National Fire Protection Association, Massachusetts, U.S.A. (2008).
17. E. Jin and Y. J. Chung, Combustion Characteristics of *Pinus Rigida* Plates Painted with Alkylenediaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acid (M²⁺), *Fire Sci. Eng.*, **27**(6), 70-76 (2013).
18. Y. J. Chung, Combustive Properties of Specimens Treated with Methylenepiperazinomethyl-Bis-Phosphonic Acid (M²⁺)s, *Appl. Chem. Eng.*, **26**(4), 505-510 (2015).

19. M. J. Spearpoint and G. J. Quintiere, Predicting the Burning of Wood Using an Integral Model, *Combust. Flame*, **123**, 308-325 (2000).
20. M. Risholm-Sundman, M. Lundgren, E. Vestin, and P. Herder, Emissions of Acetic Acid and Other Volatile Organic Compounds From Different Species of Solid Wood, *Holzals Roh-und Werkstoff*, **56**, 125-129 (1998).
21. J. G. Quintire, Principles of Fire Behavior, Chap. 5, Cengage Learning, Delmar, U.S.A. (1998).
22. G. Kimmerle, Aspects and Methodology for the Evaluation of Toxicological Parameters During Fire Exposure, *J. Combust. Toxicol.*, **1**, 4-51 (1974).
23. A. P. Mourituz, Z. Mathys, and A. G. Gibson, Heat Release of Polymer Composites in Fire, *Compos. Part A*, **38**(7), 1040-1054 (2005).
24. OSHA, Carbon Monoxide, OSHA Fact Sheet, United States National Institute for Occupational Safety and Health (2009).
25. OSHA, Carbon Dioxide, Toxicological Review of Selected Chemicals, Final Rule on Air Comments Project, OSHA's Comments (1989).
26. MSHA, Carbon Monoxide, MSHA's Occupational Illness and Injury Prevention Program Topic, U.S. Department of Labor (2015).