

붕소 화합물로 처리된 편백목재의 연소시험에 의한 연기발생

정영진[†] · 진 의*

강원대학교 소방방재공학과, *강원대학교 소방방재연구소
(2018년 7월 26일 접수, 2018년 7월 31일 심사, 2018년 8월 8일 채택)

Smoke Generation by Burning Test of Cypress Plates Treated with Boron Compounds

Yeong-Jin Chung[†] and Eui Jin*

Department of Fire Protection Engineering, Kangwon National University, Gangwon-do 25949, Korea

*Fire Prevention Research Center, Kangwon National University, Gangwon-do 24913, Korea

(Received July 26, 2018; Revised July 31, 2018; Accepted August 8, 2018)

초 록

붕산, 5붕산암모늄, 붕산/5붕산암모늄 첨가제로 처리한 편백목재 시험편의 연소가스 발생에 관한 시험을 하였다. 15 wt%의 붕소 화합물 수용액으로 각각 편백목재 시험편에 붓으로 3회 칠하였다. 실온에서 건조시킨 후, 콘칼로리미터 (ISO 5660-1)를 이용하여 연소가스를 분석하였다. 그 결과, 붕소화합물로 처리한 시험편의 연기성능지수(SPI)는 공시험편 보다 1.37~2.68배 증가하였고, 연기성장지수(SGI)는 29.4~52.9% 감소하였다. 그리고 붕소화합물로 처리된 시험편의 연기강도(SI)는 공시험편보다 1.16~3.92배 감소되어 연기 및 화재 위험성이 낮아지는 것으로 예상된다. 또한 붕소 화합물로 처리한 시험편의 최대일산화탄소(CO_{peak}) 농도는 공시험편보다 12.7~30.9% 감소되었다. 그러나 미국직업안전 위생관리국(OSHA) 허용기준(PEL)보다 1.52~1.92배 높은 치명적인 독성을 발생하는 것으로 측정되었다. 붕소화합물은 일산화탄소를 감소시키는 역할을 하였으나 편백목재 자체의 일산화탄소의 생성 농도가 높기 때문에 감소효과에 대한 기대에 미치지 못하였다.

Abstract

Experiments on combustion gases generation of untreated cypress specimens or treated with boric acid, ammonium pentaborate, and boric acid/ammonium pentaborate additive were carried out. Test specimens were painted three times with 15 wt% boron compound aqueous solutions. After drying, the generation of combustion gas was analyzed using a cone calorimeter (ISO 5660-1). As a result, comparing to untreated specimen, the smoke performance index (SPI) of the specimens treated with the boron compound increased by 1.37 to 2.68 times and the smoke growth index (SGI) decreased by 29.4 to 52.9%. The smoke intensity (SI) of the specimens treated with boron compounds is expected to be 1.16 to 3.92 times lower than that of untreated specimens, resulting in lower smoke and fire hazards. Also, the maximum carbon monoxide (CO_{peak}) concentration of specimens treated with boron compounds was 12.7 to 30.9% lower than that of untreated specimens. However, it was measured to produce fatal toxicities from 1.52 to 1.92 times higher than that of permissible exposure limits (PEL) by Occupational Safety and Health Administration (OSHA). The boron compounds played a role in reducing carbon monoxide, but it did not meet the expectation of reduction effect because of the high concentration of carbon monoxide in cypress itself.

Keywords: Boron compounds, Smoke performance index (SPI), Smoke growth index (SGI), Smoke intensity (SI), Carbon monoxide

1. 서 론

사람들이 사용하는 건축 자재 중 나무는 열팽창이 낮고 밀도가 낮으며 기계적 강도가 충분히 높은 매력적인 특성 때문에 특별한 위치에 있다[1]. 유기 물질로서 목재는 화염에 매우 민감하기 때문에, 화재 안전성 측면에서 높은 위험성을 가지고 있다. 난연성의 개선은 목재

제품의 안전 요건을 준수하기 위해 점점 더 중요해지고 있으며 목재의 물리적, 기계적, 생물학적 그리고 화재 성질을 개선하기 위하여 나무에 화학약품을 처리하는 것이 급속히 증가되고 있다. 목재의 난연 처리는 인화합물계, 질소화합물계, 붕소화합물계, 실리코화합물계 등을 단독 또는 혼합하여 사용하는 방법들이 연구되어 왔다[2-5]. 최근 난연체에 대한 관심은 단순히 난연 효과뿐만 아니라 저유해성, 저발연성, 저부식성, 그리고 내열성을 모두 만족시키는 쪽으로 관심이 모아지고 있다. 그러나 효과적인 난연체 중 독성이 많은 것도 있다는 것이 알려져 할로겐계 화합물을 환경규제 물질로 규정하여 사용금지의 적용범위를 확대하고 있다. 화재 시 화학 물질의 비열적 위험은 대부분 연기, 독성, 부식, 냄새 등으로 인한 것이다. 비열적 위험 요인에

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

대한 화재 피해는 피해자의 약 75~80%가 화염에 직접 노출되기보다는 연기와 독성 가스 등의 흡입과 산소 결핍에 의한 것으로 보고되었다[6]. 유의한 독성 물질은 CO, HCN 및 자극성 또는 산성 가스이다. 이러한 독성 가스의 정량적 방출은 재료 자체의 열분해뿐만 아니라 화재 조건에도 영향을 받는다[7].

목재 및 셀룰로오스 재료의 열분해로 인한 독성은 발생하는 목재의 연기에 따라 복잡해진다. 개별 구성 성분의 특정 조성 및 농도는 화염 노출, 산소 및 물의 존재, 목재의 종류, 목재에 화학약품의 처리 및 기타 고려 사항과 같은 요소에 따라 달라질 수 있다. 또한 플래쉬오버에 도달하는 대부분의 화재는 화상의 유무에 상관없이 위험한 수준의 일산화탄소를 생성한다.

일산화탄소는 서서히 퍼지는 유독한 가스로서 인체 내의 헤모글로빈과의 강한 결합으로 적은 양으로도 매우 치명적인 것으로 보고되었다[6]. CO는 carboxyhemoglobin (COHb)을 형성함으로써 저산소증(hypoxia)을 일으키고 oxyhemoglobin의 해리를 일으키는 것으로 알려져 있다[8]. CO에 대한 노출은 초기 단계인 10~30% COHb의 혈중 농도에서 일시적 두통, 숨 가쁨 현상 및 현기증 등의 증상을 일으키며, 2단계 중간 정도의 30~50% COHb 혈중 농도는 심각한 두통, 나약함, 현기증, 메스꺼움, 구토, 실신, 심박 급속증 등의 증상을 야기한다. 마지막 단계인 50~80% COHb 농도에서는 실신, 발작, 혼수상태, 심혈관 중독, 호흡실폐 및 사망 등의 더욱 심각한 증상을 발생시킨다고 하였다[9].

이산화탄소(CO₂)는 CO처럼 화재 시 발생하며, CO₂의 농도가 5% 이하인 경우 CO만큼 유독하지는 않지만 호흡을 자극하여 호흡량을 증가시킨다. 3% 정도의 CO₂는 분당호흡량 값을 두 배 정도로 상승시키고, 5% 정도의 CO₂는 세 배로 상승시킨다. 이것은 과호흡(hyperventilation)을 일으켜서 다른 유독한 CO 같은 독성가스의 흡수를 촉진 시키는 역할을 하게 된다[10]. 혈액에 CO₂가 존재하면 호흡을 자극하고 호흡수를 증가시키며 화재가스의 치명적인 치사 성분으로 인체에 대한 위험성을 증가시킨다. 이산화탄소는 저산소증에 의한 질식을 유발할 뿐만 아니라 독성 물질로 작용한다. 고농도에서는 1 min 이내에 거의 순간적으로 의식을 잃고 호흡 정지를 일으키는 것으로 나타났다[11]. 고농축(> 5%)에서는 탄산과잉증(hypercapnia)과 호흡성 산증(respiratory acidosis)이 발생한다. 심한 산증은 아세틸콜린에스테라아제에 의한 아세틸콜린의 가수 분해를 방해하여 호흡과 순환을 저해하는 부교감 신경 활동의 효과를 증가시킨다.

화재발생 시 산소(O₂) 농도 저하에 노출된 사람들의 경우 저산소증을 일으키게 되는데, 사람을 대상으로 한 실험에 의하여 노출 정도의 4단계에 의하면[12], 첫 번째 단계(indifferent phase)는 O₂ 농도 약 14.4~20.9% 사이에 존재하며, 15%의 농도에 근접하면 운동부하(exercise tolerance)의 초기단계의 증상이 나타나는 등의 경미한 영향이 발생한다. 그러나 마지막 단계(critical hypoxia phase)는 O₂ 농도 약 7.8~9.6%로 이혜 및 판단력의 붕괴로 인하여 의식불명의 상태로 진입하게 되며, 이어서 호흡이 중단되고 최종적으로 사망에 이르게 된다고 하였다.

따라서 화재시험을 통해 발생하는 유독가스에 대한 정량적 연구가 필요하며 이것으로 화재위험성을 어느 정도 감지할 수 있다. 가연물의 화재위험성은 화재조건에 노출되었을 때 연소 성능을 효과적으로 평가할 수 있는 핵심요소로 착화성, 열방출률, 화재의 전파 및 연소가스의 유해성 등으로 평가할 수 있다. 이들 중 건자재의 중요한 화재성질은 연소하는 동안에 발생하는 열방출률(heat release rate)을 측정하는 것이다. 열방출률은 화재 시에 대상 물질의 잠재 위험성을 나타내

기 때문에 중요하다. 열방출률을 측정하기 위하여 많은 기술들이 발전되어 왔는데 그중의 하나가 콘칼로리미터(cone calorimeter)이다[13]. 이것은 실 화재 현상에 대한 가장 근접하게 모사한 방법으로써 대부분의 유기재료가 연소 중에 산소 1 kg이 소비되면 약 13.1 MJ의 열이 방출되는 산소 소비 원리를 바탕으로 하고 있다[14].

난연제로서 일부 유기인계 구조를 갖는 화합물은 열안정성이나 내구성 면에서 아직 개선의 여지가 많으며 환경적 문제도 여전히 남아 있다[15]. 이러한 문제점을 개선하기 위하여, 내열성 및 소재와의 친화성이 뛰어나며 목재에 침투가 용이한 환경 친화적 물질인 수용성의 붕소계 화합물을 사용하였다. 붕소 화합물은 목재 보존을 위한 살균제 및 살충제로 오랫동안 사용되어 왔으며 특히 흰개미에 효과적이다. 난연성을 부여하는 것 이외에 목재 방부제로서 몇 가지 장점을 가지며, 목재를 파괴하는 유기체에 대해 충분히 보호 가능하며, 낮은 포유류 독성 및 낮은 휘발성을 갖는 소재이다.

본 연구에서는 붕산 및 5붕산암모늄 수용액을 건축물의 내장재로 주로 사용되고 있는 편백목재에 도포처리 후 cone calorimeter를 이용하여 외부 복사열원에 의한 연소특성으로 유해가스 및 연기관련 지수 등을 측정하고, 연기성능지수(smoke performance index, SPI), 연기성장지수(smoke growth index, SGI), 연기강도(smoke intensity, SI) 등의 새로운 평가지표를 개발하여 난연 목재로서의 초기 화재 시 화재 위험성을 예측하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에 사용된 목재는 편백나무로서 시중에서 일반 건자재용으로 구입한 후 2년 동안 자연 건조하였다. 화학적 첨가제로서 붕산(순도 99.5%)은 Kanto Chemical사에서, 5붕산암모늄(순도 99%)은 Sigma Aldrich사에서 구입하여 사용하였다. 모든 시약은 특급시약을 구입하였고 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 목재시험편의 제조

붕산과 5붕산암모늄을 각각 증류수에 녹여 15 wt% 수용액(BA15, APB15)을 만들었다. 각각의 15 wt% 용액을 1 : 1 비율로 섞어 혼합용액(BA15/APB15)을 제조하였다. 수용액으로 시험편의 한 면에 붓칠하고 난 뒤 6 h 동안 상온에서 자연 건조시킨 후, 다시 같은 방법으로 2회 더 실시하였다. 모든 용액은 가열하여 녹인 후 사용하였다. 공시편은 같은 목재를 증류수로 붓칠한 후 위와 같은 방법으로 건조시켜 비교 데이터로 이용하였다[16].

2.3. 콘칼로리미터 시험

연소특성 시험은 ISO 5660-1의 방법에 의해 dual cone calorimeter (Fire Testing Technology)를 이용하여 열 유속(heat flux) 50 kW/m² 조건에서 수행하였다[17]. 사용한 시험편의 두께는 10 mm로서 크기는 100 mm × 100 mm (± 0.2)의 규격으로 제작하였으며, 시험조건은 온도 23 ± 2°C, 상대습도 50 ± 5%에서 항량이 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 단열재인 저밀도 유리섬유를 이용하여 높이를 조절하였으며, 시편 홀더로의 열손실을 감소시키기 위하여 전도도가 낮은 고밀도 세라믹판 재료로 절연시켰다. 시편홀더는 수평방향으로 위치시켰다. 배출량 중 분석

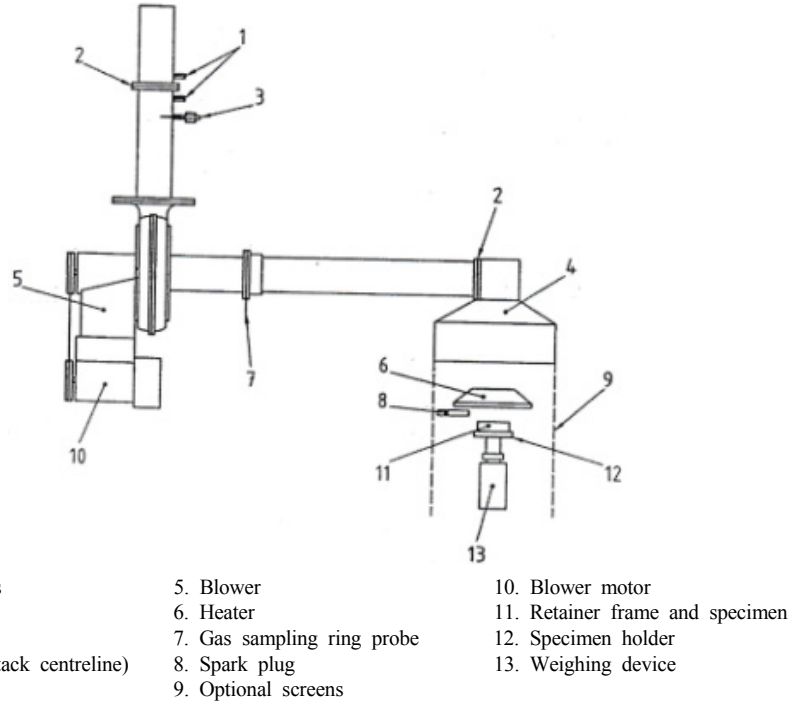


Figure 1. Schematic diagram of cone calorimeter equipment[17].

기로 들어가는 공기 유속을 3.5 L/min이 되도록 일정하게 유지시켰으며 시험편은 충분히 연소가 될 수 있도록 공기 중에 그대로 노출시켰다. 시편의 체적밀도는 시험하기 전에 부피와 무게를 측정하여 계산하였다. 연소시험은 지속적인 불꽃 연소가 시작된 때부터 30 min 경과 후에 종료하였으며, 추가로 2 min 간의 데이터 수집시간을 부여하였다. 3회 실험값을 평균하여 데이터로 이용하였다. 연소 시킨 후 화재 해석에 필요한 인자인 연기 및 유해가스 관련 지수를 구하였다. Figure 1에 콘칼로리미터 장비의 개략도를 나타내었다.

2.4. 함수율(moisture content, MC) 측정

함수율(moisture content, MC)은 일정량의 시료를 105 °C의 건조기에서 장시간 건조시키면서 시료의 중량을 4 h 간격으로 더 이상 중량 변화가 없을 때까지 측정하고 다음 식을 이용하여 계산하였다[18].

$$MC (\%) = \frac{Wm - Wd}{Wd} \times 100 \tag{1}$$

Wm: 함수율을 구하고자 하는 시험편의 중량
 Wd: 건조시킨 후의 절대건조 중량

자연 건조된 편백나무의 함수율은 7.3 wt%이었다. 화학첨가제로 처리된 편백나무 시험편의 초기무게는 Table 1에 나타난 바와 같이 BA15, 1, APB15, 2, 15 wt% 용액으로 혼합된 용액(BA15/APB15), 3에 대하여 각각 39.61, 39.05, 40.15 g으로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 콘칼로리미터 시험

대부분의 가연성 재료들은 연소 시 소비되는 산소에 의해 열량을

Table 1. Specification of Cypress Specimens Painted with 15 wt% Boron Compounds Solutions

Samples (Cypress)	Initial mass (g)
Uncoated specimen	38.83
15 wt% Boric acid (BA15), 1	39.61
15 wt% Ammonium pentaborate (APB15), 2	39.05
15 wt% Boric acid : 15 wt% Ammonium pentaborate (BA15/APB15), 3	40.15

방출한다[14]. Figure 2는 시간에 따른 산소소모율(O₂ consumption rate)을 나타내었다.

이에 대하여 $\dot{Q} (kW)$ 은 다음과 같은 식 (2)로 주어진다[19].

$$\dot{Q} (HRR) = \dot{m} \cdot \Delta h_c \tag{2}$$

여기서, $\dot{Q} (kW) = HRR$, $\dot{m} (kg/s) = MLR$, $\Delta h_c (kJ/kg) = EHC$ 로 표시되며, heat release rate (HRR)은 열방출률, mass loss rate (MLR)은 질량감소율, effective heat of combustion (EHC)는 유효연소열을 나타낸다.

Table 2 및 Figure 2에 보여준 바와 같이 붕소 화합물로 처리한 시험편의 두 번째 최대산소소모율은 0.1016~0.1227 g/s로서 공시험편보다 6.8~22.8% 감소했다. 이것은 산소가 붕소 화합물에 작용하여 질량 감소가 이루어지는 것으로서, 연소가 불리한 조건일 때는 산소소모가 적어지는 것을 의미한다.

붕산과 5붕산암모늄은 열분해 시 탈수화 후 유리 상태의 산화붕소(B₂O₃)를 남긴다. 이 유리상은 산소와 열의 확산을 차단하며 화염전단으로부터 또는 화염전단에 연소성 분해생성물의 확산을 차단하기 때문에 산소소모율이 감소되는 것으로 이해된다[20].

Table 2. Combustion Properties of Cypress Specimens Painted with 15 wt% Solutions of Boron Compounds During Cone Calorimeter Test

Samples	^a O ₂ 2nd-peak Consump. (g/s) at time (s)	^b SPR 1st-peak (m ² /s) at time (s)	SPR 2nd-peak (m ² /s) at time (s)	^c SEA (m ² /kg)
Untreated	0.1316 at 275	0.0257 at 15	0.0206 at 290	100.561
BA15	0.1169 at 265	0.0208 at 20	0.0165 at 300	52.506
APB15	0.1016 at 305	0.0249 at 20	0.0165 at 310	29.019
BA15/APB15	0.1257 at 280	0.0208 at 25	0.0190 at 300	94.471
Samples	CO _{peak} (ppm) at time (s)	CO ₂ 2nd-peak (ppm) at time (s)	CO/CO ₂	O _{2peak} Depletion (%) at time (s)
Untreated	111 at 418	4553 at 294	0.024	20.472 at 33
BA15	96 at 500	4302 at 271	0.022	20.394 at 31
APB15	93 at 530	3762 at 305	0.022	20.384 at 33
BA15/APB15	76 at 418	4758 at 276	0.015	20.371 at 36

^aO₂ 2nd peak consumption rate; ^bSmoke Production Rate; ^cSpecific Extinction Area.

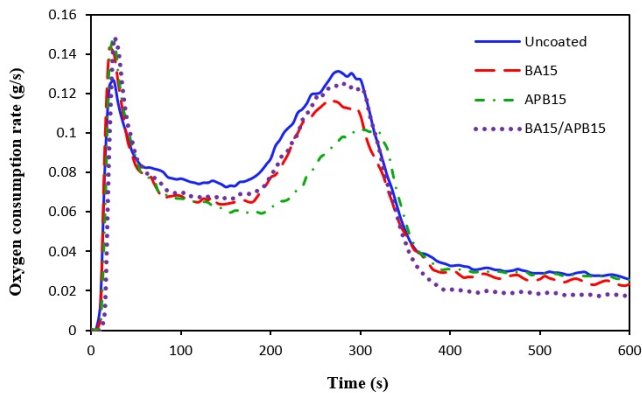


Figure 2. Oxygen (O₂) consumption rate curves of cypress specimens painted with 15 wt% solutions of boron compounds during cone calorimeter test.

3.1.1. 연기발생(smoke production)

붕소 화합물로 처리된 시험편이나 처리되지 않은 공시험편의 연기발생속도(smoke production rate, SPR)는 연소 시간과 함께 증가한다. Figure 3에 나타낸 바와 같이 첫 번째 피크는 초기에 날카롭게 도달한다. 이 시간에 연기는 에어로졸과 분해된 헤미셀룰로오스에서 나오는 가스, 수증기 및 휘발성 목재 추출물로 구성된다. 두 번째 피크는 불꽃기간에 숲의 재연소에 의해 도달된다. 2차 SPR은 첨가제로 처리된 목재 시험편이 공시험편보다 19.9~27.7% 감소되었다. 이것은 연소억제 작용으로 두 번째 피크가 발생하는 것으로 예상된다[21,22]. 두 피크 사이에서는 연기발생 속도 및 연기농도가 감소되는데 이것은 목재의 탄화과정이 일어나기 때문으로 판단된다. Hagen은 목재가 연소하는 동안에 가열온도가 상승되면 증가하는 질량감소속도에 따라 연기발생 및 연기농도가 증가한다고 보고하였다[23]. 그러므로 탄화과정 동안 질량 감소 속도가 낮아져 연기 발생 및 연기농도가 감소되는 것으로 이해할 수 있다.

Table 2에 나타낸 바와 같이 열유속 50 kW/m²에서 공시험편은 6 s 후에 착화했다. 붕소 화합물로 처리된 시험편의 착화시간(time to ignition, TTI)은 공시험편보다 2~7 s 정도 지연되었고 BA15/APB15의 착화시간은 13 s로 공시험편보다 116.7% 더 긴 착화시간을 나타내었다. 사용된 데이터인 착화시간 및 열방출률의 초기 피크의 최대값은 물질의 화재위험성을 특성화한다[14]. 또한 연기위험성도 맥을 같이 하는 것

으로 예상된다. 따라서 본 연구에서는 붕소 화합물의 연기안전성을 예측하기 위하여 연기성능지수(smoke performance index, SPI)를 개발하였다. SPI는 TTI를 SPR_{peak}로 나눈 값으로 정의된다.

이는 목재의 화재성능지수(fire performance index, FPI)와 플래시오버의 시간과 상관성이 있으므로[24], FPI 값이 증가할수록 화재안정성이 증가하는 것과 같이[25] 연기안전성 또한 증가하는 것으로 이해된다. SPI를 구하는 식은 다음과 같다.

$$SPI = \frac{TTI (s)}{SPR_{peak} (m^2/s)} \tag{3}$$

이 연구에서 공시험편의 SPI는 Table 2에 나타낸 바와 같이 가장 낮은 SPI 값이었고, 반면에 붕소 화합물의 SPI는 공시험편 보다 1.37~2.68배 증가하였다. 이것은 붕소 화합물로 처리한 목재의 연기위험성이 낮아질 수 있을 것으로 이해된다.

이어서 연기위험성을 예측할 수 있는 연기성장지수(smoke growth index, SGI)를 개발하였다. SGI는 SPR_{peak} 값을 SPR_{peak}에 도달하는 시간으로 나눈 값으로 정의된다. SGI 값이 클수록 SPR_{peak}에 도달하는 시간이 짧아지며, 그 재료의 연기위험성이 커지는 것으로 예측된다. 이는 화재위험성이 커지는 것과 맥을 같이한다[26].

SGI를 구하는 식은 다음과 같다.

$$SGI = \frac{SPR_{peak} (m^2/s)}{Time\ to\ SPR_{peak} (s)} \tag{4}$$

50 kW/m²의 열유속에서는 Figure 3과 Table 4에 나타낸 바와 같이 붕소 화합물의 처리는 공시험편보다 29.4~52.9% 감소하였다. 이것은 붕소 화합물로 처리한 목재의 연기위험성이 낮아질 수 있을 것으로 이해된다.

따라서 편백목재의 SGI의 값이 클수록 화재위험성은 높아지고, 화재안정성은 낮아지는 것을 알 수 있었다. SPI와 SGI는 측정된 데이터를 이용해 계산하여 얻어지는 값으로, 콘칼로리미터 실험에서 재료의 연기안전성을 파악하는데 종합적인 평가로 볼 수 있다.

비감쇠면적(specific extinction area, SEA)은 연기생성률(smoke production rate, SPR)을 질량감소율(MLR)로 나눈 것으로 연기관련 지수로 많이 연구되고 있다. Table 2에 나타낸 바와 같이 붕소 화합물로

Table 3. Smoke Performance Index of Cypress Specimens Painted with 15 wt% Boron Compounds Solutions During Cone Calorimeter Test

Materials	TTI (s)	SPR _{peak} (m ² /s)	SPI (s ² /m ²)
Uncoated	6	0.0257	233.4
BA15	8	0.0208	384.6
APB15	8	0.0249	321.2
BA15/APB15	13	0.0208	625.0

Table 4. Smoke Growth Index at 50 kW/m² External Heat Flux

Samples	SPR _{peak} (m ² /s)	Time to SPR _{peak} (s)	SIGI (m ² /s ²)
Uncoated	0.0257	15	0.0017
BA15	0.0208	20	0.0010
APB15	0.0249	20	0.0012
BA15/APB15	0.0208	25	0.0008

Table 5. Smoke Intensity at 50 kW/m² External Heat Flux

Samples	MARHE _{peak} (kW/m ²)	SEA (m ² /kg)	SI (MW/kg)
Uncoated	141.6	100.561	14.239
BA15	133.4	52.506	7.004
APB15	125.1	29.019	3.630
BA15/APB15	129.3	94.472	12.215

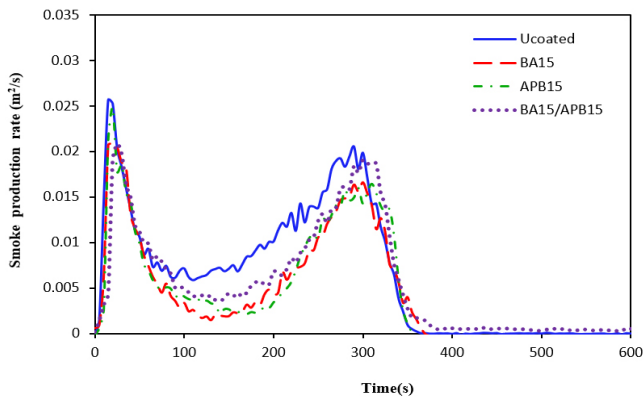


Figure 3. The smoke production rate (m²/s) curves of cypress specimens painted with 15 wt% solutions of boron compounds during cone calorimeter test.

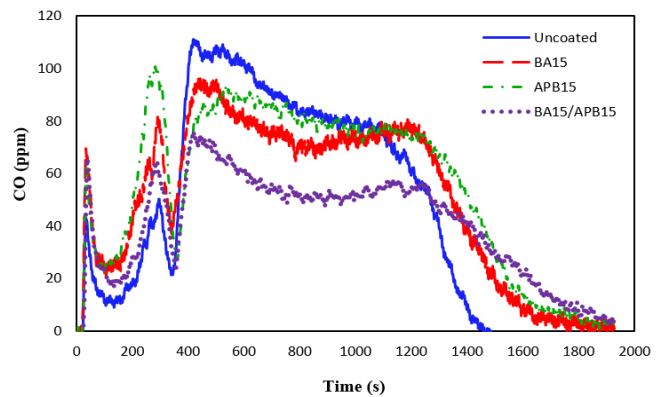


Figure 4. CO concentration (ppm) curves of cypress specimens painted with 15 wt% solutions of boron compounds during cone calorimeter test.

처리한 경우는 공시험편 보다 6.0~47.7% 감소하였다. 이것은 저발연 작용을 하는 것으로 판단된다.

또 연기/화재의 위험성을 예측하기 위한 지수로 연기강도(smoke intensity, SI)를 제안하였다. SI는 전체 규모의 화재 조건에서 발생될 수 있는 연기의 잠재적 양을 추정하는 데 사용될 수 있다. SI는 연소 초기 ISO 5660-1의 열방출 특성 시험에서 얻어진 최대평균열방사율(maximum average rate of heat emission, MARHE)과 비감쇠면적(specific extinction are, SEA)의 곱으로 계산된 요소로서, 실물화재 시험에서 발생될 수 있는 연기의 성향을 예측할 수 있는 데이터이다. SI를 구하는 식은 다음과 같다.

$$SI = MARHE (kW/m^2) \cdot SEA (m^2/kg) \tag{5}$$

평균열방사율(average rate of heat emission, ARHE)은 총열방출률을 시간으로 나눈 값으로 정의되고 최대값인 MARHE는 실제 상황에서 화재 발생 경향을 보여주는 좋은 척도로 간주되고 있다.

Table 5에 나타난 MARHE과 SEA을 곱하여 구한 SI는 공시험편이 14.239 MW/kg으로 가장 높게 나타나 실물 화재 시험에서 연기위험성이 가장 높을 것으로 예측되며, 이와 반대로 붕소화합물로 처리된 시험편은 공시험편보다 1.16~3.92배 감소되어 연기 및 화재 위험성이 낮아지는 것으로 예상된다.

3.1.2. 일산화탄소, 이산화탄소, 산소농도(carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen concentration)

CO는 화염과 목재사이에서 휘발성물질의 불완전연소 생성물이다.

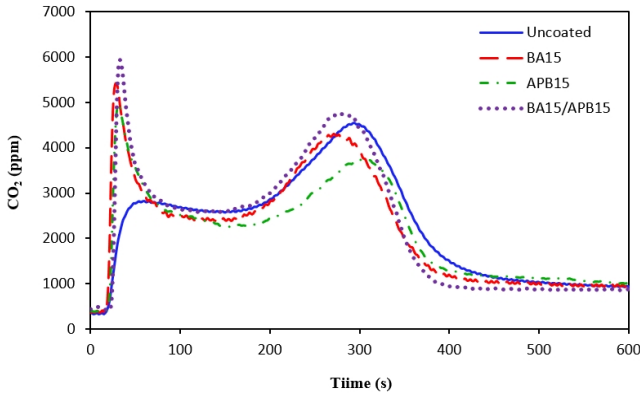


Figure 5. Emission concentration (ppm) curves of CO₂ from cypress specimens painted with 15 wt% solutions of boron compounds during cone calorimeter test.

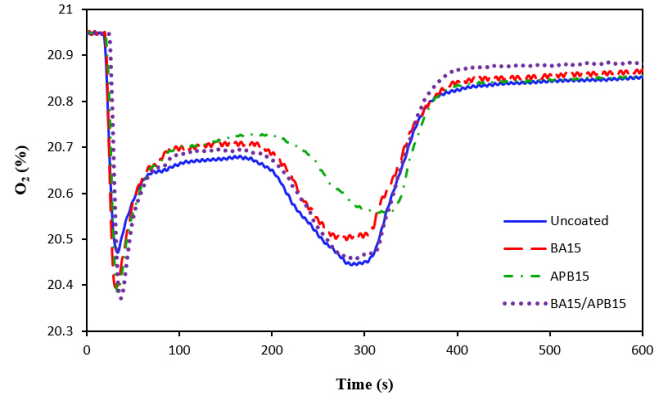


Figure 6. O₂ depletion (%) curves of cypress specimens painted with 15 wt% solutions of boron compounds during cone calorimeter test.

따라서 휘발성 물질의 분해속도의 한 측정법인 열방출속도가 증가하는 것은 동반된 CO가스 발생이 증가하는 것으로 설명된다[27]. Table 2 및 Figure 4에 나타낸 바와 같이 붕소 화합물 첨가제를 처리한 시험편의 CO_{peak} 농도는 76~96 ppm으로 공시험편의 CO_{peak} 농도인 110 ppm과 비교하여 12.7~30.9% 낮게 나타났다.

이것은 미국직업안전위생관리국(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)의 허용기준(permissible exposure limits, PEL)인[28] 50 ppm과 비교하면 1.52~1.92배의 치명적인 독성을 발생하는 것으로 계산되었다. 허용농도인 50 ppm 이하의 농도로 감소시키진 못하였지만 편백나무 자체보다 CO 농도가 감소되었으므로 붕소화합물로 인한 연소 억제성은 향상된 것으로 판단된다.

두 번째 CO_{2peak} 농도는 Table 2 및 Figure 5에 제시한 바와 같이 붕소 화합물 첨가제를 처리한 시험편에 대하여 3,762~4,758 ppm이었다. BA15와 APB15 시험편은 공시험편의 두 번째 CO_{2peak} 농도인 4,553 ppm과 비교하여 5.5~17.4% 낮게 나타났다. 그러나 BA15/APB15는 4.5% 증가함으로써 완전연소가 더 잘 일어나는 것으로 판단된다.

이것은 미국직업안전위생관리국(OSHA)의 허용기준(PEL)[29] 5,000 ppm 보다 낮게 나타났다. 그러나 CO₂ 자체의 유독성 보다는 호흡을 자극하여 과호흡을 일으킬 소지가 있다. 광산안전보건청(Mine Safety and Health Administration, MSHA)[30]에 의하면, 이산화탄소는 잠재적 흡입 독성 물질과 단순한 질식을 가져다준다.

CO₂ 농도 커브는 2개의 피크를 보이며 첫 번째 피크는 목재의 가열로부터 착화기간 동안에 일어난다. 그리고 두 번째 피크는 시험편의 모든 표면에 열파(thermal wave)가 시험편의 뒤쪽으로부터 반사됨으로써 시험편의 연소율이 증가하는 후면효과[31]에 의하여 발생한다. 두 피크 사이의 CO₂ 농도는 탄화과정 동안에 걸쳐서 낮아진다. 목재가 연소하는 동안 가열온도가 상승되면 증가하는 질량감소속도에 따라 CO₂ 농도도 증가한다. 이것은 셀룰로오스로 구성된 목재 조직 자체의 산소에 의하여 초기에 CO_{2peak} 농도가 높았으나, 시간이 경과함에 따라 시험편의 질량이 감소하므로 CO_{2peak} 농도가 낮아지는 것으로 판단된다.

Table 2에 CO/CO₂ 비를 나타내었다. 각 시험편의 특성에 따라 특별한 차별성은 없으나, 붕소화합물로 처리한 시험편은 공시험편에 비해 0.015~0.022의 낮은 값을 가지므로 상대적으로 독성이 낮아지는 것으로 예상된다.

시험편의 최대산소결핍농도는 Table 2 및 Figure 6에 나타내었다.

여기에서 붕소 화합물 첨가제로 처리한 시험편의 최대산소결핍농도는 20.371~20.394%으로 비교적 높은 수치를 나타내었다. 이것은 무처리한 시험편과 비교하여 0.40~0.49% 감소되어 특별한 차별성이 없는 것으로 나타났다. 그러나 CO_{peak}와 비교하면 붕소 화합물로 처리 시 산소는 CO 발생량을 감소시킴으로써 CO 독성도를 감소시키는 역할을 하는 것임을 알 수 있다. 또한, 최대산소결핍 농도가 사람에게 치명적일 수 있는 수준인 15%[13]보다는 훨씬 높게 측정되었으므로 그로 인한 위험성은 매우 낮았다. 결과적으로 붕소화합물로 처리한 목재는 부분적으로 연소성이 억제되었다.

4. 결 론

붕소 화합물, BA15, APB15, BA15/APB15으로 처리한 편백목재의 연소가스 발생에 관한 실험을 ISO 5660-1 표준에 의한 콘칼로리미터를 이용하여 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 붕소 화합물로 처리한 시험편의 두 번째 최대산소소모율은 0.1016~0.1227 g/s로서 공시험편보다 6.8~22.8% 감소했다. 이것은 유리상의 산화붕소가 목재에 피막을 형성하여 산소소모율이 감소되는 것으로 이해된다.
- 2) 붕소 화합물의 SPI는 공시험편보다 1.37~2.68배 증가하였다. 이것은 붕소 화합물로 처리한 목재의 연기안전성이 높아지는 것으로 이해된다.
- 3) 붕소 화합물로 처리한 시험편의 SGI는 공시험편보다 29.4~52.9% 감소하였다. 이것은 붕소 화합물로 처리한 목재의 연기위험성이 낮아지는 것으로 이해된다.
- 4) 공시험편의 SI는 14.239 MW/kg으로 가장 높게 나타나 실물 화재 시험에서 연기위험성이 가장 높을 것으로 예측되며, 이와 반대로 붕소 화합물로 처리된 시험편은 공시험편보다 1.16~3.92배 감소되어 연기 및 화재위험성이 낮아지는 것으로 예상된다.
- 5) 붕소 화합물로 처리한 시험편의 CO_{peak} 농도는 12.7~30.9% 감소되었고, 미국직업안전위생관리국(OSHA) 허용기준(PEL)보다 1.52~1.92배 높은 치명적인 독성을 발생하는 것으로 측정되었다.
- 6) 붕소 화합물로 처리한 시험편의 최대산소결핍농도는 20.371~20.394%으로서 비교적 높은 수치를 나타내었다. 이것은 사람에게 치명적일 수 있는 수준인 15%보다 훨씬 높게 측정되었으므로 그로 인한 위험성은 매우 낮았다.

따라서 붕소 화합물은 편백나무의 연기안전성을 37.6~143.1% 증가

시켰고, 최대일산화탄소 발생에 대하여 12.7~30.9% 억제하였다. 그러나 일산화탄소는 편백목재 자체의 생성 농도가 높기 때문에 감소효과에 대한 기대에 미치지 못하였다.

감 사

이 논문은 2016년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(No. NRF-2016R1D1A3B03933993) 및 2018년도 강원대학교 대학회계 학술연구조성비로 연구하였음(No. 620180015).

References

1. P. Bektha and P. Neimz, Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood, *Holzforschung*, **57**, 539-546 (2003).
2. P. Zhao, C. Guo, and L. Li, Exploring the effect of melamine pyrophosphate and aluminum hypophosphite on flame retardant wood flour/polypropylene composites, *Constr. Build. Mater.*, **170**, 193-199 (2018).
3. J. Jiang, J. Z. Li, J. Hu, and D. Fan, Effect of nitrogen phosphorus flame retardants on thermal degradation of wood, *Constr. Build. Mater.*, **24**, 2633-2637 (2010).
4. T. Jiang, X. Feng, Q. Wang, Z. Xiao, F. Wang, and Y. Xie, Fire performance of oak modified with N-methylol resin and methylolated guanylurea phosphate/boric acid-based fire retardant, *Constr. Build. Mater.*, **72**, 1-6 (2014).
5. A. M. Pereyra and C. A. Giudic, Flame-retardant impregnants for woods based on alkaline silicates, *Fire Saf. J.*, **44**, 497-503 (2009).
6. R. H. White and M. A. Diitenberger, Fire safety of wood construction. In: R. J. Ross (ed.), *Wood Handbook: Wood as an Engineering Material*, Ch. 18, USDA Forest Service, WI, USA (2010).
7. D. A. Purser, Toxic assessment of combustion products, in: P. J. DiNenno et al. (Eds.), *The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering* (3rd ed.), pp. 83-171, National Fire Protection Association, MA, USA (2002).
8. A. Ernst and J. D. Zibrak, Carbon monoxide poisoning, *N. Engl. J. Med.*, **339**, 1603-1608 (1998).
9. R. Von Burg, Toxicology update, *J. Appl. Toxicol.*, **19**, 379-386. USA (1999).
10. U. C. Luft, *Aviation Physiology: the Effects of Altitude in Handbook of Physiology*, 1099-1145, American Physiology Society, Washington DC, USA (1965).
11. N. Ikeda, H. Takahashi, K. Umetsu, and T. Suzuki, The course of respiration and circulation in death by carbon dioxide poisoning, *Forensic Sci. Int.*, **41**, 93-99 (1989).
12. D. A. Purser, A bioassay model for testing the incapacitating effects of exposure to combustion product atmospheres using cynomolgus monkeys, *J. Fire Sci.*, **2**, 20-26 (1984).
13. V. Babrauskas, Development of the cone calorimeter - a bench-scale heat release rate apparatus based on oxygen consumption. In: S. J. Grayson and D. A. Smith (eds.) *New Technology to Reduce Fire Losses and Costs*, pp. 78-87, Elsevier Applied Science Publisher, London, UK (1986).
14. M. M. Hirschler, Fire performance of organic polymers, thermal decomposition and chemical composition, *ACS Symp. Ser.*, **797**, 293-306 (2001).
15. C. H. Lee, C. W. Lee, J. W. Kim, C. K. Suh, and K. M. Kim, Organic phosphorus-nitrogen compounds, manufacturing method and compositions of flame retardants containing organic phosphorus-nitrogen compounds, *Korean Patent* 2011-0034978 (2011).
16. E. Jin and Y. J. Chung, Fire risk of wood treated with boron compounds by combustion test, *Fire Sci. Eng.*, **32**(3), 19-26 (2018).
17. ISO 5660-1, Reaction-to-fire tests-heat release, smoke production and mass loss rate-Part 1: Heat release rate(cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement), Geneva, Switzerland (2015).
18. R. Bergman, Drying and control of moisture content and dimensional changes, In: R. J. Ross (ed.), *Wood Handbook-Wood as an Engineering Material*, Ch. 13, USDA Forest Service, WI, USA (2010).
19. V. Babrauskas, *The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, Fourth Ed., National Fire Protection Association, MA, USA (2008).
20. T. Balakrishnan, G. Bhagannaryana, and K. Ramamurthi, Growth, structural, optical, thermal and mechanical properties of ammonium pentaborate single crystal, *Spectrochim. Acta A*, **71**, 578-583 (2008).
21. O. Grexa, E. Horvathova, O. Besinova, and P. Lehocky, Flame retardant treated plywood, *Polym. Degrad. Stab.*, **64**, 529-533 (1999).
22. Q. Wang, J. Li, and J. E. Winady, Chemical mechanism of fire retardance of boric acid on wood, *Wood Sci. Technol.*, **38**, 375-389 (2004).
23. M. Hagen, J. Hereid, M. A. Delichtsios, J. Zhang, and D. Bakirtzis, Flammability assesment of fire-retarded nordic spruce wood using thermogravimetric analyses and cone calorimetry, *Fire Saf. J.*, **44**, 1053-1069 (2009).
24. B. Wang, Q. Tang, N. Hong, L. Song, L. Wang, Y. Shi, and Y. Hu, Effect of cellulose acetate butyrate microencapsulated ammonium polyphosphate on the flame retardancy, mechanical, electrical, and thermal properties of intumescent flame-retardant ethylene-vinyl acetate copolymer/microencapsulated ammonium polyphosphate/polyamide-6 blends, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 3754-3761 (2011).
25. C. Jiao, X. Chen, and J. Zhang, Synergistic effects of Fe₂O₃ with layered double hydroxides in EVA/LDH composites, *J. Fire Sci.*, **27**, 465-479 (2009).
26. L. Liu, J. Hu, J. Zhuo, C. Jiao, X. Chen, and S. Li, Synergistic flame retardant effects between hollow glass microspheres and magnesium hydroxide in ethylene-vinyl acetate composites, *Polym. Degrad. Stab.*, **104**, 87-94 (2014).
27. A. P. Mourituz, Z. Mathys, and A. G. Gibson, Heat release of polymer composites in fire, *Composites A*, **38**, 1040-1054 (2005).
28. OSHA, *Carbon Monoxide*, OSHA fact sheet, United States National Institute for Occupational Safety and Health, September 14, USA (2009).
29. OSHA, *Carbon Dioxide*, Toxicological review of selected chemicals, final rule on air comments project, OSHA's Comments, January 19, USA (1989).
30. MSHA, *Carbon Monoxide*, MSHA's occupational illness and injury prevention program topic, U.S. Department of Labor, USA (2015).
31. M. J. Spearpoint and G. J. Quintiere, Predicting the burning of wood using an integral model, *Combust. Flame*, **123**, 308-325 (2000).