

반응성 화학물질의 위험성 예측에 관한 연구

1993. 12. 31



한국산업안전공단
KOREA INDUSTRIAL SAFETY CORPORATION
산업안전연구원
INDUSTRIAL SAFETY RESEARCH INSTITUTE

제 출 문

한국산업안전공단 이사장 귀하

본보고서를 “산업안전연구개발” 사업의 일환으로 수행한
“반응성 화학물질의 위험성 예측에 관한 연구”의 최종보고서
로 제출합니다.

1993년 12월 31일

주관연구부서 : 산 업 안 전 연 구 원
 화 학 연 구 실
연 구 자 : 실 장 정 동 인

머 리 말

지구상에 170여개국에서 제조된 약 850 ~ 900만 여종의 각종 화학물질이 존재하고 있으며 이들중 수십만여종이 실제 연구 및 공업에 활용되고 있다. 이들 화학물질중에는, 환경문제를 야기시키는 것도 있고 건강에 유해한 것도 있으며, 화재, 폭발등을 야기시키는 위험성물질도 있다. 이들 화학물질은 「위험물」로서 법으로 규제되고 있다. 위험성물질 중에는 반응성 물질이라 부르는 군의 화학물질이 있다.

- 이들 물질은 자기분해성이 있는 것도 있고 타물질과 화학반응을 일으키는 물질도 있다.
- 이들 물질의 반응성은 종종 발열반응(Exothermic Reaction)이나 흡열반응(Endothermic Reaction)을 일으키며 가연성 가스를 발생하기도 하고 폭발성물질을 생성하기도 하여 사고의 원인이 되고 있다.

따라서 본 연구는 반응성 화학물질의 화재·폭발위험성을 예측·평가하는 방법을 제공하고져 한다. 또한 소개된 시험법을 직접 사용할 수 없는 작업자는 내용을 파악하여 필요한 시험이 무엇인가를 인식하여 꼭 필요한 시험을 타 전문시험업자에게 의뢰할 수도 있다. 이에 따라 위험도가 높은 반응성 화학물질의 사용이 줄어들고 보다 안전한 상태에서 반응성 화학물질의 사용 보급이 기대된다. 이미 선진국(미국, 일본등)에서는 이러한 위험성 화학물질의 위험도를 평가하여 예측하는 기법이 개발되어 활용되고 있으므로 이들을 국내 관련 사업장에 보급하여 위험물의 사고를 사전에 예방하고 또한 각 지방기술지도원 및 관련 사업장에서 교육용자료로서 적극 활용하는 것이 절실히 요망되고 있다.

따라서 본 연구결과 보고서를 읽고 관련지식과 병행하여 위험물 사고를 예측할 수 있는 충분한 지식을 이해하기를 기대하는 바이다.

산업안전연구원장

목 차

제 1 장	반응성 화학약품의 개요	7
1.	정 의	7
2.	종 류	8
3.	에너지 위험성의 추정 및 평가	9
가.	추 정	9
나.	평 가	11
4.	위험성물질 데이터 스위트(MSDS)	15
가.	다우화학사의 예	15
나.	계우화학사의 예	15
다.	Pilot plant용 데이터 스위트	16
라.	미국화학약품안전협회 데이터 스위트	16
마.	미국 General Electric 사의 예	16
바.	외국 소방기관의 예	16
사.	산화제의 데이터 스위트	17
아.	수송기관의 데이터 스위트	18
제 2 장	화학구조와 약품의 위험성 예측이론	19
1.	폭발성물질에 특유 원자단	19
2.	과산화물 구조	19
3.	혼합 위험물질	20
4.	사고에 연계되기 쉬운 화학반응	21
가.	과산화물	21
나.	중 합	22

다. 산 화	22
라. 열매체	22
마. 계장용 유체	23
바. 방치재료	24
사. 원료를 잘못사용	24
아. 누설물과 단열재	25
5. 위험반응 조작	25
가. 중 류	26
나. 여 과	26
다. 증 발	26
라. 세 분	27
마. 추 출	27
바. 결정화	27
사. 재순환	27
아. 정 치	28
자. 환 류	28
차. 교 반	29
카. 침 냉	30
타. 승 온	30
파. 폐 기	30
하. 누설과 유출	31
 제 3 장 계산에 의한 단일물질의 위험성 예측 (CHETAH)	 32
1. 개 요	32
2. 폭발열, 연소열 및 반응열의 추정	33

3. 반응생성물의 추정	36
가. 간단한 추정	36
나. 최대 분해열	37
다. 평형계산에 의한 생성물예측	37
라. 생성열 실측치	37
마. 위험성예측(CHETAH)	40
바. CHETAH, 계산치와 실험치의 비교	44
사. CHETAH의 특징 및 문제점	48
4. 위험성 예측한계	52
5. 폭발 및 분해 생성물 추정	53
6. 생성열의 추정	59
7. 분해열 및 연소열의 추정과 위험성 예측	64
8. 시험결과	68
 제 4 장 혼합물질의 위험성 예측 (REITP ₂)	72
1. 개 요	72
2. 원리(REITP ₂)	73
3. 방법과 기능(REITP ₂)	76
가. 기 능	77
나. 계산원리	77
4. 계산결과와 실제와의 관계	78
5. 적용예	82
6. 문제점	84
7. 고 찰	85
8. 혼합위험의 예측과 평가	86

가. 혼축 발화실험	87
나. 개량철 접시시험	88
다. 산화제 - 가연물, 혼합물의 계산치와 DSC 데이터	90
라. 혼합물의 계산치와 연속 및 폭발위력	91
9. 분자궤도법에 의한 엔탈피(ΔH°_f)의 추정	92
 제 5 장 반응성 화학약품의 사고사례	94
1. 사고예와 취급상주의	94
2. 위험성을 모르고 일으킨 사고예	96
3. 잘못 이용하여 일으킨 사고예	99
4. 취급 부주의에 의한 사고예	100
5. 위험물을 인식하고도 일어난 사고예	100
6. 학교에서의 사고	101
7. 위험성 약품 사고사례	102
 제 6 장 화학반응위험 예방대책	105
1. 안전교육의 필요성	105
2. 총합평가와 안전대책	105
3. 위험성물질 예방대책	107
4. 혼합위험 및 에너지 방출	108
가. 요약	109
나. 예측방법	110
5. 생성물의 추정	111
6. 최고 단열 반응	112
7. 계산기 프로그램 EITP	112

가. 필요한 데이터	113
나. 원소기호, 원자량과 비열	114
다. 중요생성물	114
8. 타당성	115
가. 시차주사열량계의 비교	115
나. 폭발열비교	116
9. 시차주사 열량계 (DSC) 및 폭발열에 관한 고찰	119
가. 산소 평형의 영향	119
나. 분해 조건의 영향	120
다. 혼합비의 타당성	120
10. 試算과 考察	121
가. 산화제와 유기물과의 관계	121
나. 할로젠 화수소, 암모니아와 산화제의 반응	122
다. 사염화 탄소와 금속과의 반응	122
라. 혼합물의 위험 사례	123
○ 결 론	126
○ 부 록	127
○ 참고문헌	137

여 백

제 1 장 반응성 화학약품의 개요⁽¹⁾

1. 정 의

化學藥品은 現代文明社會에 없어서는 안되는 物質이다. 그러나 화학약품에는 여러가지 성질이 있고 그 中에는 위험한 물성을 가진것도 있다. 특히 위험도가 큰 물질은 위험물(Dangerous Substances, Hazardous Materials)이라 부르고, 몇가지 법률에 따라서 그 취급법을 규제하고 있다. 이들 화학품은 그 위험성을 알아두고 주의하여 취급할 필요가 있다.

化學藥品의 위험성중에는 火災, 폭발과 같은 위험성과 사람의 건강을 해칠 위험성 및 물질을 부식시키는 위험성등이 있다. 여기서 취급코져하는 것은 化學藥品의 위험성은 反應性 化學藥品(Reactive chemicals)이라 부르는 化學藥品의 화재, 폭발위험성이다. 공기의 존재로 연소되는 引火性物質, 可燃性物質등의 위험성에 대해서는 여기서 취급치 않는다.

反應性 化學藥品의 火災·爆發危險性은 그 약품이 가지고 있는 熱 에너지에 기인하므로 에너지 위험성(Energy hazard)이라고도 부른다.

또한 에너지 위험성을 갖는 물질의 대부분은 不安定한 結合을 가지고 있으므로 그다지 높이 않은 溫度에서 發熱分解를 일으키는 경우가 많다.

고로, 이들 物質은 不安定物質(Unstable substances)이라고 부른다.

불안정물질은 단일 化學物의 경우도 있는데 두가지 이상의 물질이 혼합된때에는 보다 큰 에너지 위험성을 가지는 組合이 있다.

이들 조합을 混合危險(Incompatible Combination)이라 부르고, 혼합된때에 즉시 發火하는 現象은 混觸發火(Hypergolic Ignition)라고 부른다.

2. 종 류

◦ 不安定物質로서는 化學, 爆藥, 有機過酸化物, 發泡劑, Nitrocellulose 製品, 과산화수소(H_2O_2), 질산암모니움 (Ammonium Nitrate) 酸化劑와 可燃物의 混合物, 特定官能基(special functional Groups)

즉($-NO_2$, $-NO$, $=NO_2-$, $=NO-$, $-ONO_2-$, $-ONO-$, $=N_2$, $-N_2-$, $-N_3-$, $=N_3-$, $-O_2-$, $-N_2^+X^-$, $\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ >C - C< \end{array}$, $\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ >C - C< \end{array} - C \equiv C-$, $-O-X$, $=N-X$, $-NF_2$, $-NS=$, 기타등의 化合物이 알려져 있다.

이미 不安定한 物質로서 알려져 있는 物質과 重大 事故를 경험한 물질은 주의 하여 취급하고 있으나, 그렇지 않은 경우에는 폭발성이 있는데 그것을 모르고 취급하여 사고를 낸 경우가 적지않다. 混合危險의 組合으로서는 산화제와 가연물의 조합이 가장 알기 쉬운데 혼합되면 바로 發火하는 것과 그렇지 않은 것이 있다. 바로 發火에 이르지 않는 組合은 화약, 폭약, 煙火(花火), 火工品등의 有用한 목적에 사용되고 있다. 산화제와 不安定한 物質에 산과 알칼리등의 反應性이 높은 약품을 作用시키면 混觸發火를 일으키는 것도있다. 또한 불안정한 물질에 특유한 原子團을 合成하기 위해 사용되는 약품의 조합도 혼합위험성이 높은 조합이다.

◦ 自然發火(spontaneous Ignition)를 일으키는 물질이 알려져 있다.

不安定한 物質에는 常溫 또는 그것보다 조금높은 온도에서 대량으로 저장하면 자연발화를 일으키는 수가 있다. 그러나 不安定한 物質이더라도 空氣와 습기와 反應性이 높은 물질

예를들면, 황인, 알칼리금속, 유기금속 化合物, 금속수소화물등은 공기중에서 용이하게 자연발화를 일으킨다.

赤린, 硫化鐵, 反應性金屬物, 石炭, 木炭, 牧草, 無水硫化 나트륨, 도료찌꺼기 등은 누적되어 있으면 자연발화를 일으키는 수가 있다.

現在까지 공기중에서의 자연발화성물질에 대하여는 대부분 경험이 부족하여 본 연구에서는 不安定한 物質의 자연발화만을 취급하고자 한다.

물과 접촉하면 발화하거나 發熱하거나, 可燃性가스를 발생하거나 하는 물질이 알려져 있다.

이들은 安全의 立場에서 禁水性物質이라 부른다. 나트륨(Na), 칼륨(K), 리튬(Li)등의 알칼리금속은 자연발화성과 동시에 禁水性物質이다. 염화유황, 무수 염화주석(SuCl₄), 염화인(PCl₃, PCl₅ 등), 과산화나트륨(Na₂O₂), Chlorostrontium(SbCl₅), 5산화인(P₂O₅), 수소화리튬(LiH), 탄화칼슘(CaC₂) 발연유산, 마그네슘분말, 산화칼슘등은 금수성물질이다.

금속나트륨은 금수성물질의 전형적인 예인데, 0.2~0.3g의 이 물질에 약 5ml의 물을 加하면, $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NaOH} + \frac{1}{2}\text{H}_2\uparrow$ 의 反應으로 수소가스를 발생시키고, 잠시지나면, 反應열로 착화한다. 연소는 상당히 심하고 동시에 有害한 가성소다의 미스트를 發生한다.

3. 에너지위험성의 추정 및 평가

가. 추 정

화학약품의 폭발, 화재의 위험성을 알기 위하여 가장 신뢰성이 있는 방법은 적절한 시험법을 조합시켜 실시하는 것이다. 大量으로 매일 취급하는 약품 위험성의 의심이 나는 물건에 대하여는 충분한 위험성 평가를 실험하여 올바른 위험성을 인식할 필요가 있다.

그렇지만 全약품에 대하여는 표준적인 시험법을 적용하는 일은 사실상 不可能하여, 간단한 방법으로 安全에 대한 것을 이해하여 소량의 비용과 위험성에 관해 표준적인 시험법을 적용하는 일은 의미가 없다.

에너지 위험성의 가능성이 있는지 없는지를 실험이나 계산을 하지 않고 알수있

는 방법이 있다. 그것은 문헌이랑 化學상식을 활용하는 방법이다. 문헌에 의한 방법은 그 약품이 대중적인 것이라면 위험성 Data-Sheet와 위험물 안전지침등이 기재되어 있는 경우도 있다.

만일 그것의 Data-Sheet에 完全한 위험성평가 Data가 기재되어 있으면, 위험성에 관한 조사는 완료되어 그 총합평가와 안전대책을 행할수 있다.

만일, 이것으로부터 취급되는 약품이 과거에 사고를 일으켰을 경우, 그것이 보고되어 잘정리되어 있는 경우에는 그 사고보고서가 크게 기여할 것이다. 많은 사고예가 일으킨 어떤 물질을 이해하면 상당이 주의하여 똑같은 사고를 일으키지 않게된다.

化學구조와 化學結合에 관하여 化學的 지식으로부터 化合物의 폭발성과 불안정성을 추정할 수 있다. 폭발성 화합물에 含有되어 있는 原子團을 알고 있다. 化合物中에 이러한 原子團이 存在하는 경우에는, 그 化合物은 주의하여 사용하게 된다. 폭발이랑 발화가 일어나는 化合物 또는 혼합물이 분해 또는 반응하였을 때에는 폭발, 연소, 발열분해를 계속일으켜서 충분한 에너지를 방출하기 때문이다. 化合物이 이러한 에너지를 가지고 있는 것은 전에 언급한 폭발성 原子團이 있는지 어떤지 하는 것이다. 混合物의 경우에는 산화제와 환원제의 조합된 에너지 방출이 큰것이 化學 상식으로 판단된다. 산과 알카리에서도 열을 放出하는 것을 알 수 있다. 전에 예를 든것이 일반적인 것은 아니지만 경험적으로 알려진 위험한 조합이 있다. 폭발이랑 발화가 일어나기 용이한 격한 방출에너지가 큰지 아닌지에도 의존되지만 또한 反應速度에도 의존한다. 같은 量의 에너지를 가진 化合物이라면, 反應性이 높은쪽이 발화가 일어나기 쉽고, 또한 연소도 격하다고 볼수 있다. 예로서 연소산염계의 산화제와 가연물의 조합에서는 과염소산염(MCLO₄), 염소산염(MCLO₃), 아염소산염(MCLO₂), 및 次亞염소산염(MCLO)등의 순으로 단위중량당 放出 에너지는 적어지지만, 反應性은 그 역순으로되고, 發火의 용이성은 反應性이 높은쪽이 크다고 여겨진다. 연소의 격함성도 예로서, 염소산염과 아

염소산염의 가연 혼합물로서는 후자쪽이 크다.

산과 알카리는 부식성물질이고 그 방면의 위험성을 고려하지 않으면 안되지만, 한편으로는 反應性物質로서도 주의하지 않으면 안된다. 높은 放出에너지를 가지고 있는 化合物과 混合物에 산과 알카리가 작용하면 폭발이나 발화가 일어나는 수가 많다.

나. 평 가

○ 개 요

化學物質의 위험성 中에는 火災, 폭발과 같은 Energy 위험, 人間을 포함한 動物·植物의 健康에 영향을 미치는 건강위험 및 기물(器物)을 부식손상하는 부식위험등이 있다. 여기에서는 최초로 언급한 에너지 위험을 제한하여, 그 事例와 評價등에 관하여 설명코져 한다.

○ 에너지 위험을 가지고 있는 化學物質은 일반적으로 반응성이 크다. 이러한 물질은 反應性物質(Reactive chemicals)이라고 부르며, 이것과 관련된 위험반응과 위험성은 위험화학반응(Hazardous Chemical Reactions)과 반응성위험물질(Reactive Chemical Hazards)이라고 부른다. 반응성 물질의 에너지 위험을 다음과 같이 분류할 수 있다.

(1) 여러물질이 혼합 또는 접촉하여 직접 Energy를 放出하여 발화하거나 폭발하는 물질, 이러한 혼합위험반응을 위험화학반응이라고 부른다.

(2) 여러 물질이 혼합 또는 반응하여 보다 큰 에너지를 함유한 不安定한 혼합물 또는 化合物을 만드는 물질. 이러한 물질을 不安定 혼합물, 즉 에너지를 함유한 혼합물 또는 보다 광의로 혼합위험물이라고 부른다.

(3) 여러 물질이 반응하여 폭발성 또는 연소성의 기체를 발생하는 물질

(4) 물질 단독으로 충분한 에너지를 가지고, 불안정하여, 열, 타격, 마찰,

폭발충격, 광, 방사선, 촉매등의 作用으로 급속한 분해, 발화 또는 폭발을 일으키는 物質, 에너지를 함유한 물질은 불안정한 물질이라고 한다.

○ 폭발성물질, 反應性物質

위에서 분류한 에너지 위험의 예로서는 다음과 같은 물질이 알려져 있다.

(반응예)

(1) 500g의 아염소산 나트륨(NaClO_2)을 담은 시약병을 500g의 황산을 담은 시약병과 나란히 놓고 이것을 원격 조정하여 파괴시키면, 곧바로 발화하여 연소하기 시작한다. 그러나 그 불꽃은 심한 정도가 아니다. 그러나 다음에 500g의 Toluene 시약병을 나란히 세워놓고 위와같이 원격조정하여 파손시키면 대단히 큰 화염이 발생하여 그후에 흑연이 대량 생성된다.

즉 2가지의 약품을 혼합하면 단순한 착화원으로만 되는 정도이지만 第3의 물질(Toluene)과 함께하면 大量의 가연물이 존재하여 큰 불이 현저하게 증대하는 것을 알수 있다.

차아염소산 칼시움[$\text{Ca}(\text{ClO})_2$] 100g과 에틸렌 글리콜 100g을 위와 같은 方法으로 혼합하여도 곧 발화하지 않는다. 여름철 실험에서 약 5분후에 발화하였다. 이와같이 시간이 걸려서 발화하거나 폭발하는 경우에는 매우 큰 재해를 일으킬 가능성이 있고 엄청난 혼합위험성이 있다.

(2) 그리세린(Glycerin)과 톨우엔을 혼산(황산 + 질산)에서 Nitro化하여 Nitroglycerin과 Trinitro toluene(TNT)를 合成하는 반응은 이 분류에 속하는 반응이다. 특정한 조건내에서 혼합시키면 Nitroglycerin과 TNT가 生成하지만, 反應조건이 부적당 하면 바람이 일기도하고 폭발하기도 한다.

고체 산화제와 고체 가연물과의 혼합물도 이러한 범위에 들어 있다.

(3) 카바이드(Carbaride)와 금속나트륨에 물이 혼합하면 Acetylene gas와 수소와 같은 가연성 기체가 發生한다. 이러한 gas가 공기와 섞여서 거기에 착화원이 있으면 심하게 폭발을 일으킨다. 나트륨의 경우에는 물과의 反應열로서 自然發火한다.

Magnesium과 Alumminum등의 경금속의 덩어리도 화재시 고온하에서는 물과 反應하여 수소를 발생하여 소화 活動을 방해한다. 어떤 종류의 금속은 산과 알칼리와 反應하여 수소를 發生한다.

(4) 이러한 분류에 속하는 물질로서는 특정한 관능기를 가진 化合物이 있다. Nitro 化合物, 초산 Ester, 과산화물, Diazo 化合物, Halogen 산염, 초산 Ammonium등이 비교적 잘 알려진 物質이지만, 그것 外에도 다수있다.

특히 주의를 요하는 2~3가지 물질이 있다. 첫째는 가열하면 거의 확실히 폭발을 일으키는 물질이 있다. 기폭약이라 불리우는 물질은 이러한 성질을 이용한 物質이다. 보통 合成조작으로 인한 물질의 生成, 분리의 가능성이 없이 당연히 주의할 필요가 있다.

마찰에 대하여 특별히 민감한 폭발성물질이 있다. 이러한 물질중에 어떤 것은 소총뢰관과 X-Mas용의 기폭약으로서 사용된다. 또한 어떤 종류의 不安定한 物質은 전기불꽃에 의해 매우 착화하기 쉽다.

어떤 化合物은 그러한 성질을 가지고 있는가를 분별하기란 일반적으로 어려운 일이다.

염소와 수소와의 혼합물은 光조사에 의하여 폭발한다. Nitrocellulose 제품은 光에 쬘이면 곧 발화하지는 않지만, 자연발화를 일으키기 쉽게된다. 보통의 가연물과 不安定物質이 球面反射와 렌스를 통해 투명물체를 투과한 太陽光線에 의해 發火한 예도 알려지고 있다.

산화제와 가연물과의 혼합물의 대다수는 가열하거나, 충격을 주거나 하지 않으

면 발화하지 않는다. 그러나 황산과 같은 산을 가하면 發火하기도 하고 분해촉진 물질을 加하면 安定性이 현저하게 감소한다.

반응성 물질의 위험성 평가는 전문가의 수가적을 뿐만아니라 또한 관심도 적어 아직 전문지식이 확립되 있지 않다. 따라서 여기에서 서술한 방법도 일반논 이고, 개선의 문제에 적용하여 성공하는가 어떤가는 보증되지 않는다. 실제 評價에 있어서, 자신의 노력에 따르고, 그 놓여진 상황에 적당한 방법을 채용할 필요가 있다. 한편 채택하고자 하는 方法이 타당한 것인가를 전문가에게 상담하여 확인할 필요가 있다. 만약, 부적당한 사전평가법을 채택할 경우에는 위험한 물질을 안전하게 판정하여 장래에 큰 사고의 原因이 될지도 모르기 때문이다.

연관된 반응성 화학약품을 안전하게 취급하기 위하여 위험성 평가를 행하는 것 만으로는 위험성에 대하여 결론을 내릴수도 없다. 총합평가를 행하고, 또한 安全 대책에 대해 생각하고 결론을 낼 필요가 있다. 첫째는 평가의 목적에 따라서 판정기준을 定하고 그 全部가 合格된 경우에 安全하다고 판단하는 방법이 있다. 어느 정도 위험성이 있다고 판단된 것은 제조를 정지하고 수송금지등의 조치를 취해야한다. 두째는 시험법의 흐름도를 만들고, 위험성정도에 따라 구분하고 등급을 설정하여 포장단위의 제한등에 依하여 재해의 發生을 막는 방법이 있다. 화약류와 有機過酸化物等の 品目に 對하여는 이러한 방법이 제안되고 있다.

이상을 주로하여 개선의 反應性 化學藥品의 對하여 총합평가를 하지만, 反應性 化學物質을 포함한 工程全體에 對하여 위험성의 총합평가는 별다른 立場에서 行해지고 있다.

위험성이 총합적으로 評價된 경우에는 그 지식을 活用하여 위험성을 감소시키는 安全對策이 必要하다. 그 中에는 위험성을 감소시키는 여러종류의 시책의 실행과, 일어 날수 있는 사고를 상정한 安全對策, 취급하는 物質 위험성의 Data Sheet 化, 취급자의 安全教育, 組織外에 取扱者에 對한 必要事項의 전달등을 들 수있다. 이들 시책이 효과적으로 원활하게 行해지는 조건으로서는 조직의 책임자

가 安全에 對해서 充分한 이해를 갖고 있는 것과 담당 기술자가 안전시책에 대한 충분한 지식을 갖고 있는 것이다. 본서의 目的은, 反應性 物質 혹은 不安定한 物質의 에너지 위험성을 아는 방법을 해설하는 것이다.

이상으로 간단한 일반론을 서술하였고 각개의 物質과 그들 조합에 대해서 구체적인 위험성에 對해 알아보고져 한다.

4. 위험성물질 데이터 쉬이트(Data Sheet)

가. 다우 화학사의 예⁽²⁾

Dow Chemical 社는 社內用의 反應性 化學藥品의 위험성을 사전평가하기 위하여 자료를 작성하고 있다. 이 자료는 反應性 化學藥品 委員會가 관리하여, 社外 비밀로 취급하지만, 社內의 기술자는 문제가 일어날때는 구해 볼수가 있다. 이 sheet에 기재되지 않은 경우에는 시험이 행해진 Data를 추가해야 한다.

나. 住友化學社의 例⁽³⁾

계우화학(주)회사는 日本에서 安全문제를 열심히 취급하는 회사중에 하나이다. 化學安全을 위해서 위험성 Data-Sheet를 作成하여 活用하고 있지만, 그 일부를 公表하고 있다.

기입된 Dats Sheet는 제품의 구조식, 조성, 첨가물등이 기재되어 있지만 社外 비밀로 취급하여, 개개의 물성치는 가능한 한 社外 관계에 우선하여 제공하고 安全을 확보하도록 노력하고 있다. 내용을 보면 꽤 많은수의 항목이 개개 물질에 대하여 전부 필요하지는 않다. 필요성이 큰데다가 측정 가능한 것으로 부터 Data를 채우는 쪽을 택하고 있다.

독일과 불란서에서도 물질위험성의 평가법을 발표하여 물질위험성 Data Sheet가 작성되고 있다.

다. Pilot plant-용 데이터 스위트

Pilot plant는 기초연구와 공업적 조업과의 사이를 연결하는 중요한 단계이다. 여러가지의 미지의 사항을 포함하지만, 대규모로서 운전이 행해진다. 이러한 운전시 사고를 야기시키지 않기 위해서 미국화학기술 협회에서는 Pilot Plant 安全 지침을 사용하여 그 중에서 사용되는 化學物質에 對하여 化學위험성 Data-Sheet 를 사용하고 있다.

라. 미국 화학약품안전 협회 데이터 스위트

약 380여종의 위험물에 대하여 상세한 Data-Sheet가 作成되고 있다. 내용은 物質에 의한 이상한 물질성질에 대응하는 것을 기술하고 있다.

마. 미국 General Electric 사의 예⁽⁴⁾

G. E. 社에서는 1975년부터 Data를 수집하여 物質安全 Data Sheet를 작성하여, 현재 약 1200종의 물질에 대하여 Data Sheet를 편집하여 판매하고 있다. 不安定한 物質과 反應性物質에 對하여는 Data가 적지 않지만 유사한 업종의 근로자들의 안전담당자들에게는 참고가 된다.

바. 미국 消防機關의 데이터 스위트⁽⁵⁾

化學약품이 화재권 영역에 들어올때는 온도변화에 따라 폭발하기도 하고 有毒가스를 發生하기도 하여 消化活動을 저해한다. 그러한 것을 위해서 소방기관에서는 독자의 위험성 Data Sheet를 가지고 있다.

(1) 全美防火協會⁽⁶⁾(National Fire Protection Association)

전미방화협회(NFPA)는 소방에 관한 폭넓은 活動을 알고 있고 전 16권으로 되

있는 全美소방규칙(Nation Fire Code)중에 NFPA 49권에 위험화학약품 Data를 수록하고 있다.

(2) 東京 消防廳의 消火活動자료에는 위험물 Data Sheet가 우리나라에서도 근대적인 공업국가가 되서 化學火災가 증가하고 있다. 이것에 대응하기 위해서 化學火災消火에 관해 소방원의 피해를 최소로 하기위해 Data Sheet가 편집되었다.

(3) 日本도시의 지진화재에는 化學약품의 「혼촉발화」가 原因이 되는 경우가 많다.

混觸발화는 2가지 이상의 약품이 조합되어 일어나게 되므로 그러한 조합의 수가 상당히 많다. 전체를 실험적으로 확인하는 것은 不可能하므로 계산에 의한 一次예측의 수법이 개발되었다.

이 方法에 의하면 計算結果를 수록한 것이 있는 「混觸發火 Hand book」⁽⁷⁾이다.

이 책에 의하면 最大反應은 혼촉위험성의 尺度가 되고 있지만 누설되어 발화되는 것은 실험에 의하지 않고는 이해할 수 없다.

사. 酸化劑의 데이터 스위트

미국의 운수성은 산화제의 위험성평가방법을 General Electric Co.에 의뢰하여 작성하였다. 산화제와 木粉과의 혼합물의 연소성과 열안정성으로부터 위험성을 예측하는 방법이 있다.

현재까지의 어떤 산화제의 위험성의 표준적 총합평가법과 그 판정기준은 아직 정해져 있지 않다.

아. 수송기관의 데이터 쉬이트⁽⁶⁾

(1) 미국 해안 경비대(US Coast Guard)의 간단한 화학위험성 Data Sheet는 화학약품을 水上운송하는 경우에는 그의 화재, 폭발위험성, 건강위험성 및 수질 오염 위험성이 문제시 되고 있다. 그러한 위험성에 대하여 간단한 Data Sheet를 사용하고 있다.

(2) 美國運送省(US DOT)의 위험성 물질 응급조치지침

미국에서 유통되고 있는 約 2000종의 위험성물질이 도로나 철도에서 수송중에 사고가 일어날때의 응급조치방법을 알기쉽게 수록한 것이다. 물질은 달라도 위험성은 유사한 경우가 많다. 유사성질의 물건을 일괄해서 번호가 11번부터 66까지 56종으로 되어 있다. 이를 위해 수록된 물질의 수가 많아도 소책자를 제작해서 관계자들이 항시휴대에 편리하도록 되어있다.

이러한 지침서는 消防, 경찰, 구급, 구조 및 市民 방위대의 긴급 서비스 차량에 준비되고 있고, 응급시에 직원들이 사용하도록 되어있다.

본 연구실(산업안전연구원, 화학연구실)에서도 국내에서 취급사용되고 있는 위험물 뿐만아니라 전 화학약품에 대해서 화학약품 안전 데이터 쉬이트(Chemical Safety Data Sheet)를 작성중에 있으며 닙아오는 '96년도에 이를 확대 보급하기 위하여 관련단체는 물론 주관 노동부와 환경처 및 관련 부처와 여러차례 협의를 거쳐 곧 시행할 계획을 수립하고 있다.

제 2 장 화학구조와 약품의 위험성 예측이론⁽⁹⁾

1. 폭발성물질에 특유원자단

어느특정한 原子團을 가진 化合物은 폭발하기 쉽다고 오래전부터 알려져 왔지만, Pletz는 이러한 原子團을 Explosphores라고 명명 하였다. Bretherick는 이러한 原子團을 정리하였다. 다만 여기에 수록된 물질이 전부는 아니라는 것을 알아야 할 것이다.

化學物質로부터 폭발이나 화재가 발생하는 것은 물질이 化學反應을 일으켜서 一定量이상의 열을 방출할때, 속도가 크므로 일어난다.

폭발하기 쉬운 原子團은 에너지방출이 큰 원자단이다. 게다가 많은 것은 비교적 약한 結合을 가지고 있다. 이러한 原子團을 가진 化合物은 비교적 낮은 온도에서 反應을 개시하여, 反應이 개시되면 큰 量의 에너지를 방출하여 온도가 상승하여, 발화나 폭발이 일어날 가능성을 가지고 있다.

그렇지만 일반적으로 이러한 原子團은 分子中에 一部를 차지하고 있어 이 原子團을 가진 化合物이 전부 폭발성을 가졌다고는 한계 지을 수 없다. 그러한 경우의 폭발성의 판단 사례는, Data-Sheet, 계산, 적당한 시험등이 사용되고 있다.

2. 과산화물구조

어떤 종류의 물질은 공기중에서 방치하면 공기중의 산소와 반응하여 不安定한 또는 폭발성의 유기 과산화물을 만든다. 과산화물을 만들기 쉬운 구조는 경험적으로 알려져 있지만, Jackson에 의하면 약한 탄소-수소 결합과 附加重合을 일으키기 쉬운 二重結合이 특징으로 되 있다고 한다. 전자의 예는 Diisopropyl Ether이지만, 후자의 예는 Batadiene이다. Butadiene의 경우는 폭발성의 과산화 Polymer가 생성한다.

3. 혼합위험물질

化合物에는 없고, 混合物에는 위험성이 높은 것이 있다. 또한 어떤 종류의 물질과 접촉하면 발화하기도하고 위험성이 높은 Gas가 발생되기도 하는 물질이 있다. 이러한 물질을 혼합위험물질이라고 한다.

混合위험은, 혼합위험물질의 조합이 이루어지지 않고 혼합배율 및 혼합조건에 의해 위험성이 변화하기 어려운 문제가 있다. 그러나 한편으로는 폭발, 화재의 위험성이 있는 물질로 적당한 물질과 혼합하거나 표면을 피복하여 安全化가 가능한데, 이러한 혼합에 의한 安全化의 지식은 매우 필요하다.

혼합위험의 조합은 많은 반응위험 지침서와 Data Sheet를 통하여 유형을 알아둘 필요가 있다. 또한 혼합위험의 성분으로서 특히 反應性이 높은 물질이 있다.

4. 事故에 연계되기 쉬운 化學反應⁽¹⁰⁾

위험하다고 생각되는 化學약품과 化學反應은 어느정도 신중하게 취급되어야 한다. 그러므로 취급시에 방심하지 않으면 사고는 그다지 일어나지 않는다.

많은 사고는 보통 예비적 검토로서 눈으로 보는 장소에서 일어난다.

Dow Chemical 社は「反應性物質의 安全指針」을 사용하여 작업자의 약품에 의한 사고를 방지하기 위해서 교육을 실시하고 있다. 그 지침中에는 일반적으로 예측하기 힘든 化學反應에 의한 사고의 原因 可能性을 다음과 같이 표시하고 있다.

가. 과산화물

나. 重 合

다. 산 화

라. 열매체

마. 計裝用 流體

바. 장치 재료

사. 원료를 잘못 사용

아. 누설물과 단열재

가. 과산화물

과산화물의 생성은 다음과 같은 경우에 경험되고 있다.

탄화수소(H. C)와 다른 유기 化合物을 공기산화하는 경우에 中間體 또는 副生成物로서 生成한다. 조건에 따라서는 특별히 不安定한 혼합물이 생겨서 바람이 일어나기도 하고, 폭발하기도 하는 일도 있다. 反應 혼합물의 安定性을 어떠한 방법과 수단으로 조사할 필요가 있다.

Diisopropyl Ether, Divinyl Acetylene, Vinylidene Chloride, Sodium Amide, Potassium Amide 등은 저장中에 공기와 산화되기 쉬운 물질이다. 이들 물질은 폭발성 과산화물을 생성할 수 있다고 알려져있다. 이러한 과산화물을 생성하기 쉬운 물질의 저장, 취급 및 폐기시에는 충분한 주의가 필요하다.

에테르(Ether)등으로 부터 生成한 유기과산화물은 증기압이 낮아서 증발하기 어렵다. 에테르가 증발하여 농축되기는 쉽다. 이렇게 농축된 과산화물은 마찰이나 충격에 의해 發火하기도 하고 폭발하기도 한다.

이와같은 경우에는 근처에 引火性 에테르가 공존하면, 과산화물이 발화되어 大事故가 날 가능성이 있다.

나. 중 합

單量體가 重合할때에는 重合熱이 發生한다.

한정된 조건하에서 重合시키면 有用한 重合物이 얻어지지만, 예측했을 때에도 重合이 시작되면 系の 온도가 올라간다. 조건이 나쁘면 용기를 파괴시키기도하고 바람이 불어 닦치기도 한다. 어떤 單量體를 진한 황산중에 처리하여, 反應 混合

물을 생성한 예도 알려져 있다. 無水 Amine化 수소는 重合禁止劑의 存在下에서 常溫에서는 安定하지만 重合금지제가 존재하지 않으면 發熱重合을 일으켜서 온도가 180℃ 정도가 되면 폭발적으로 중합이 진행된다.

다. 산 화

酸化的 副反應이 事故에 연계된 예도 많다. 예를들어 잘교반되고 있는 황산, 질산 초산을 실온이하로 냉각함과 동시에 서서히 Alcohol을 적하하면 대응하는 초산 Ester가 生成한다. 여기에서 발생한 열을 Nitro化 反應열과 反應하여 生成된 물(H₂O)에 의한 혼산의 희석열이 있기도 하지만, 그다지 큰 열은 아니다.

그러나 똑같은 황산, 질산, 혼산중에 Alcohol을 원격조정하여 한번에 투입하면, Alcohol의 종류와 量에는 좀다르지만, 폭발적으로 반응이 일어나서 비등점에 도착하기도 한다. 그래서 이것도 교반의 有, 無에 따라 비율이 다르지만, 초산 Ester외에 다른 Aldehyde등의 산화성 물질과 그들의 重축합물이라고 생각되는 타르(Tar)상 물질이 얻어진다. 산화적 부반응이 일어나면 당초 예정한 반응보다 큰 반응열을 생성하여, 에너지 위험이 증대된다. 위에 예시한 산화적 부반응은 反應 혼합물중에 자동촉매물질이 生成하였을때와 온도가 상승하였을 때에 일어난다.

Alcohol의 Nitro化에서는, 정해진 온도하에서도 알콜의 적하가 시행되고, 亞초산이 생성하고, 不充分한 교반 때문에 Alcohol이 축적되는 경우에는, 부반응이 진행되는 속도가 빨라져서 온도가 상승하여 불이오르기도 하는 경우가 있다.

라. 열매체⁽¹¹⁾

열교환용의 열매체로서는 물(H₂O), 植物油, 실리콘유, 용융염, 용융금속등이 사용되고 있다. 이러한 열매체를 사용한 배관에 구멍이 나면, 反應混合物과 열매

체가 혼합한다. 일반적으로 이러한 확율은 많지 않지만, 주의하지 않는 일이 많다. 그러나, 한번 이 原因으로 사고를 일으키면 큰손실로 연결되는 일도 있다.

食料品中에의 有毒열매체의 혼입, 산中에서의 물에 혼입에 의한 장치부식의 증대등도, 에너지 위험 이외에 식품위험을 일으키는 일도 알려지고 있다.

초산염(KNO_3)과 아초산염(NaNO_2)의 혼합물은 편리한 열매체이다. 그러나 이 화합물은 강력한 산화제 이기도하고 比較的 高溫에서 사용되지만, 환원성물질과 가연물이 혼합하면 격렬하게 反應한다. 이러한 물질의 사고예로서는 수증기폭발, 마그네슘과의 폭발적반응, 有機物과 시안 化合物과의 폭발적 반응이 알려지고 있다.

열매체와 반응혼합물이 혼합하여 무언가의 위험성이 예상되는 경우에는 아래와 같은 배려가 필요하다.

(1) 가능한한 혼합위험이 일어나지 않도록 열매체를 사용한다.

(2) 使用中에 배관에 구멍이 나지 않도록 예방조치를 한다. 예를들어, 배관의 시료 일부를 反應혼합물 中이나 또는 열매체 中에 침투하여, 定期的인 부식, 열화의 정도를 조사한다. 定期的인 공기압 시험에 의하여 배관에 구멍이 없는것을 확인한다.

(3) 예로서, 배관에 구멍이 있어도 위험한 혼합이 되지 않도록 배관 내·외의 壓力에 차이를 부착하여 놓는다. 또한 구멍이 나기 쉬우면 즉시 이해할 수 있는 검지방법을 설정하는 것도 매우 유용하다.

마. 계장용 유체

計裝用 流體와 계내에 존재하는 反應性물질이 반응하여 사고가 난 예도 알려지고 있다. 산소와 염소등의 강력한 산화제는 계장기계내에서 사용되고 있는 流體

와 反應하여, 流體의 性能을 劣化시키기도 하고 film 폭발을 일으키기도 한다.

따라서 高反應性 物質을 취급하는 배관과 계측기기에 사용되는 유체에 대하여는 그 성질을 알아서, 反應性물질과 共存性이 좋은것을 이용할 필요가 있다.

바. 장치재료

장치재료가 취급되는 화학약품과 반응하여 위험물을 생성하는 일도 있다. 피크린산은 그러한 자체폭발성물질이지만, 보통 취급이 되지 않는 정도의 고감도는 없다. 그러나 피크린산의 중금속염은 충격과 마찰에 대하여 매우 민감하다. 따라서 피크린산은 연(Pb) 용기에서 취급되면 안되고, Acetylene 銅도 열과 기계적 자극에 대하여 민감한 폭발물이다. 따라서 Acetylene도 銅용기에서 취급하면 안된다.

아지(Azi)化 나트륨은 加열하면 발열분해 하지만, 그 分解는 그다지 심한것은 아니다. 아지화 연(Pb)으로 되면 代表的인 기폭약이 되기도하고, 가열과 충격만으로 폭발한다. 그러나 주의하여 合成하면 안전하게 취급되지만, 여러 나라에서는 뇌관의 기폭약으로서 사용되고 있다. 한편, 아지화동이 되면 민감하여 안전 취급이 비교적 안전한 물질도 銅제품과 鉛제품과의 접촉은 피하지 않으면 안된다.

사. 원료를 잘못 사용

화학약품의 취급시 사고중에 약품을 잘못 사용하여 사고를 일으킨 예가 많다. 용융염은 초산 나트륨, 초산칼륨 및 亞초산 나트륨을 혼합하여 만든다. 이러한 原料를 시약병에서 꺼내어 사용하는 경우에는 실수가 적지 않다. 그러나 공장등에서 실험하는 경우에는 현장에서 사용하고 있는 약품을 받아와서 사용하는 일도 있지만, 그러한 경우에는 실수가 일어나기 쉽다. 한 종류에도 有機系의 약품이 혼합되면 加熱조작 中에 發熱反應이 일어나서 大폭발을 일으킬 수도 있다.

일반적으로 취급하는 물질 中에 산화제와 같은 위험물이 含有되 있을 때에는 특별히 하나씩 物質이 옳바른지 어떤지를 吟味하는 수단으로 되어 한다. 연구실에서도 品名 label에 不明료한 경우에는 위험물질을 잘못 사용할 두려움이 있다. 폭발성물질, 不安定物質, 산화제, 有毒物, 부식성물질등은 분명한 label을 견고하게 붙여서, 위치를 지정하여 실수가 일어나지 않도록 할 필요가 있다. 내용이 不明한 물질, 사용빈도가 적은 위험물은 신속하게 폐기처리할 필요가 있다.

산화제등을 대신하여 사용하는 일도 매우 위험하다. 重크롬산 카리움 代身, 과망간산카리움을 사용하는 것은 위험하다.

후자의 경우 훨씬 더 에너지 위험을 일으키기 쉽다. 초산카리움 대신에 염소산 카리움을 잘못 사용하면 매우 위험한 물질을 만들어서 남용되기 쉽다.

아. 누설물과 단열재

누설된 반응성물질이 단열재와 접촉 반응하여 사고가 일어나는 일도 있다. 단열재는 단열성을 좋게 하기 위하여, 내부에서 發熱反應이 일어나면, 반응열이 내부에 축적되어서 온도를 상승시켜, 열폭발과 자연발화를 일으키기 쉽다. 有機系의 단열재에 액체 산소와 기타의 산화제가 침투하면 매우 위험하다. 무기계의 不연성 단열재에 있어서도, 不安定물질이 침투되면 自然발화가 조장된다.

액체 질소와 액체 수소등에 사용되는 단열재에 대하여도 단열재 중에 산소와 오존등의 산화성 물질과 탄화수소등의 가연물이 동시에 吸收, 응축되는일이 없도록 배려할 필요가 있다.

5. 위험 反應 造作⁽¹²⁾

다음과 같은 조작은 반응성 물질의 에너지를 농축하여 위험성을 증가할 가능성이 있으므로 주의 해야한다.

가. 증 류	아. 靜 置
나. 여 과	자. 환 류
다. 증 발	차. 교 반
라. 篩 分	카. 침 냉
마. 抽 出	타. 승 온
바. 結晶化	파. 폐 기
사. 再循環	하. 누설과 유출

가. 증 류

증류조작에서는 폭발·화재등의 사고가 공장 및 실험실에서 일어나고 있다. 증류잔사중에는 폭발성물질과 不安定한 물질등이 농축되는 경우가 있다. 폭발성물질과 不安定한 물질이 부산물로 생성되는 경우는 반응성 生成物의 증류에서는 증류잔사를 고온에서 농축하는 일이 없도록 신중히 취급하는 것이 절대적이다. 불안정한 물질의 감압증류에서는 액 온도가 어느정도를 넘으면 분해한다. 그러한 분해가 일어나는 경우를 대비해서 방호조치가 필요하다.

나. 여 과

불안정한 물질이 분리되어 위험한 상태가 되는 일이 있다.

특히 마찰과 타격에 대하여 민감한 물질의 여과수단으로는 유리 필터와 같은 마찰열을 주기 쉬운 기구를 사용하면 안된다.

다. 증 발

많은 위험물은 不活性 용매에서 희석하면 보다 安全한 상태로 된다. 그러한 상태가 보통 유지되면 安全하다. 표백제와 살균제로서 사용되고 있는 차아염소산

나트륨은 수용액으로 하여 유통하고 있다. 이러한 상태에서는 安全하다. 그러나 이러한 액체가 형겅위에 쏘다지면 물이 증발하여 건조하면, 이러한 형겅은 매우 타기 쉽게되어 위험하다.

라. 篩分(또는 細分)

분말을 미세하게 분쇄할 때에는 정전기가 發生하기 쉽다.

건조한 不安定한 물질의 잘게 분쇄할때는 세심한 주의가 필요하다. 세분조작에서는 미분말이 비산한다.

이것이 장기간 추적(쌓이는것) 하기도 하고, 난방장치 위에 쌓이기도 하고 자연발화하는 예가 알려지고 있다.

마. 추출(抽出)

추출조작에 의한 위험물만이 추출되면, 추출액을 농축하여 고농도의 위험물이 존재하는 상태가 되는 일도 있다.

바. 결정화(結晶化)

결정조작에는 不安定한 물질이 거의 순수한 상태로 얻어진다. 그런 정도가 아니면, 결정조건에 의한 마찰과 충격에 대하여, 매우 민감한 결정이 얻어지는 일이 있다. 아지화 연(鉛)으로 지복하여 방해가 된 정도로 발화하는 경우에는 결정도 조건에 따라서 生成하게 된다.

사. 재순환(再循環)

反應액의 재순환은 원료의 원 單位를 떨어뜨리고, 또한 환경오염을 일으키지 않는 폐쇄계 process로서 有用한 방법이 있다. 그러나 反應폐액의 재순환에 관하

여는 그 방법을 사용하기전에 검토할 방법이 있다. 재순화중에 不安定한 물질이 축적하여, 농축될 可能性이 있기 때문이다.

매번 폐액을 버리는 경우에는 完全하게 安全한 방법일지라도 재순환법으로는 폭발성 물질이 축적하여 위험이 증대하는 일도 있다.

아. 정치(靜置)

반응액의 정치도 부분적 Energy 농축에 의해 사고를 일으킬 가능성을 가지고 있다. 정치에 의한 不安定한 물질을 주로 한 相(Phase)이 상층 또는 하층에 분리되는 일도 있다. Nitrogrecceline을 제조할때에 分離된 폐액은 정치하면 nitrogrecceline이 상층에 분리된다. 여기에 물(水)을 적가하면 발열하여 열폭발에 도달할 수 있다. Nitrogrecceline의 폐액에는 이러한 위험한 분리가 일어나지 않도록, 조심하여 물로서 용해도를 증가하면 분리된다.

유기 과산화물등의 不安定한 물질을 함유한 반응혼합물을 교반하여, 거기에서 교반을 중지하여 정치하면 不安정한 물질을 함유한 용액이 벽에 부착하여 남아있다. 용매만이 증발하면 不安定한 물질이 농축되어, 자연발화하여 착화원이 되고 있다.

자. 환류(Reflux)

실험실에서의 환류조작에는 다음과 같은 위험성이 있다. 환언하면 환류조작중의 갑자기 끓거나 또는 과잉열에 의하여 가연성액체가 밖으로 유출하여 인화하는 일이 있다. 일반적으로 착화원이 없으면 인화하지 않지만, 가연성용매를 사용한 환류조작과 저 인화점 용매를 증류할때에는 부근에 불꽃이나 착화원이 되는 물질을 방치하지 않는 것이 매우 중요하다.

큰장치에서의 반응으로 환류조작이 함유되어 있을 때에는 다음 예와 같은 일이

발생하지 않는가를 검토할 필요가 있다. 위험물이 환류조작하여 농축될 우려가 있다. 예를들어 초산 산화반응등에서 生成한 이산화질소(NO_2)는 냉매를 사용한 환류냉각기에서 반응계로 되돌리는 것이 가능하다.

그러나 환류냉각기 중에서 농축된 이산화질소가 반응기 덮개에 부착한 유기물에 大量 혼합하면 폭발적으로 반응한다. 최악의 경우 환류액의 성질을 마음속에 담아둘 필요가 있다.

○ 응축(Concensation)

응축으로 인한 사고도 알려져 있다. 위험물이 응축하여, 이것이 배관중의 U字 부분에 체류하여, 여기에서 폭발이 일어난 예도 있다.

차. 교반(Stirring)

교반도 不安定한 物質의 合成反應시 安全측면에서는 중요한 인자이다. 回分式으로 취급하는 反應조작에서는 화학반응속도는 充分히 빠르고, 장치의 냉각능력에 일치되어 일방적으로 원료가 투입되는 경우가 많다. 이러한 경우에는 反應은 확산속도가 되기도하고, 교반이 약해지면 반응이 지연되기도 한다. 원료사입이 과잉으로 되면, 그 부분만큼 미반응 원료가 계中에 축적된다. 재 교반을 강하게 하면 축적된 원료가 한번에 반응하여, 系의 온도를 상승시켜 反應이 폭주하는 일도 있다. 교반을 中止하였을 때에는 사입도 中止해야하며, 일반적인 조치를 취해야 한다.

magnetic stirrer를 사용하는 경우에 원료사입을 계속하면 系内の 점도가 상승하여 교반자의 회전속도가 떨어지는 일도 있다. 그것을 알지 못하고 온도가 一定히 유지될때까지 사입을 계속하면 사입 후반에서 온도가 상승하게 된다.

카. 침냉(沈冷)

침냉조작을 취급하는 경우도 주의사항이 있다.

低溫에서는 反應性 氣體가 응축하는 경우도 있다. Ozone, 질소산화물 및 탄화수소등이 저온에서 응축하여 응축물 자체가 폭발하기도 하고, 不安定한 主成物을 만들면 폭발하기도 한다. 액체질소에 방사선을 조사하면 그 가운데에 용해된 산소로부터 Ozone을 生成하여 이것이 농축되어 폭발한 예도 있다.

加壓下에서의 기체의 침냉분리에서는, 가스 中の 질소산화물과 불포화 탄화수소가 共存하면 不安定한 폭발성 물질이 生成한다.

타. 昇溫(승온)

Energy를 含有한 化合物과 混合物 온도를 상승시키면 열폭발을 일으키기도 하고, 폭주반응을 일으키기도 한다.

발열반응을 하면 두 액체와 저온에서 혼합되어, 昇溫에 의하여 反應을 일으키기도 하고 한편으로는 위험하기도 한다. 차라리 충분한 속도로 반응이 일어날 것 같은 온도에서는 한가지 액체를 유지하여 교반하여, 다른 쪽의 액체를 가하면 곧 반응하는 조건으로 사입하는 방법이 더 좋다.

파. 폐 기

필요없는 위험물의 폐기 作業中の 사고는 많은수가 알려지고 있다. 이러한 것에 관해서는 몇개의 필연적 理由가 있다.

(1) 일반적으로 폐기물은 버리는 사람들마다 不要品이기도 하고, 이 폐기물에 대하여 알려고 하는 의욕도 없다.

(2) 폐기물 중에는 正體不明의 물건도 있다.

(3) 폐기물 놓인 장소와 위치는 불특정 다수인이 사용하여, 먼저 사용 한것이 무엇인지도 알지 못한다. 실험실내에서는 폐액이 남아있으면 자기의 폐용매를 버리는 장소에서 불이 난 예도 있다.

구멍을 뚫어 만든 폐기장소에 폐기물을 넣는 중에 연기가 올라오는 예도 있다. 火藥類를 폐기하는 도중에 폭발한 예도 알려지고 있다.

금속 Sodium을 사용하여, 폐액중의 Sodium을 제거하여 구별하지 않고 폐액을 물속에 버리면, 불이 일어난 예가 꽤 많은 사람들이 체험한 것이다. 금속수소화물등도 사용한후 잔사를 처분할 때에 화재가 나는 수도 있다. 이러한 종류의 위험물에 대하여는 폐기의 올바른 방법을 기재한 설명서를 제조자가 주의하여 物質에 첨부하여 놓는 것이 바람직하다. 폐기 할때에는 에너지 위험 뿐만아니라 기타의 위험도 동반한다. 그러한 경우도 고려하여 위험한 약품은 필요한 量만큼 소량 구입하여 사용하는 것이 절대적으로 바람직하다.

하. 누설과 유출

위험한 약품이 누출되기도하고, 유출되기도하며, 쌓이기도한 경우의 처리는 미리 고려해 놓을 필요가 있다. 이러한 사태의 回復이 오래되어 위험물이 있다는 것을 잊어버리면, 이차 재해가 되는 일이 많다. 타격에 민감한 물질이 쌓이므로 철봉으로 밀쳐 부딪히기도 하고, 누출된 반응액으로부터 발생한 가스가 有毒하여 어떤 일을 잊어버리고 作業하고 있는中 중독되기도 한 예가 알려져 있다.

제 3 장 계산에 의한 단일물질의 위험성(CHETAH)

1. 개 요

物質위험성을 실제로 評價하는 경우에 몇가지의 問題點이 있다. 그 첫째로는 實驗的인 評價法은 어느정도의 설비와 상당한 노력을 필요로 하고, 동시에 많은 물질의 평가를 할수 없다.

새롭게 개발된 물질과 혼합물은 많은수에 달하지만, 그러한 예비적 위험성의 평가를 행하기 위해서는 계산에 의한 方法이 개발되고 있다.

현재까지의 경우, 계산에 의한 물질 위험성의 일차예측은 폭발성과 발화의 물질 위험성의 일차예측은 폭발성과 발화의 可能性에만 국한되어 왔다. 여기에는 單一物質의 폭발성을 예측하는 "CHETAH"라고 부르는 방법과 혼합물의 발화 위험성을 예측하는 REITP라고 불리는 方法이 있다.

이중에서 단일물질의 위험성을 예측하는 CHETAH 방법을 소개하고자 한다.

物質이 單獨으로 또는 他 物質과 混合하여 發火하기도 하고 폭발하기도 하는 그러한 물질과 혼합물이 反應에 의하여 放出할 수 있는 充分한 에너지를 가지고 있기 때문이다.

이러한 反應熱 大, 小에 의하여 그 물질의 폭발 또는 발화의 위험성을 어느 정도 예측할 수가 있다. 반응열은 여러 종류의 열량계를 사용하여 측정할 수 있다. 그러나 실제로는 그렇게 간단치는 않다.

그러한 反應熱을 계산으로 예측하여, 그것을 사용하여 폭발과 발화의 가능성을 평가하는 방법은 CHETAH의 方法이다.

2. 爆發熱, 연소열 및 反應熱의 추정

反應熱을 추정하기 가장 쉬운 것은 완전연소를 시키기에 充分한 산소를 어느 물질중에 높은 온도에서 연소하는 경우이다. 예로서는 C, H, N, O 등으로 부터 할 수 있는 물질이 그러한 조건에서 연소된 때에, 生成物은 탄산가스(CO₂), 수증기(H₂O) 및 질소(N₂) 등이다.

질소산화물(NO_x)도 가능하지만 무시해도 연소열계산으로는 그다지 문제가 되지 않는다.

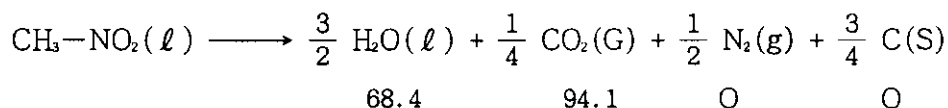
반응열은 反應前의 물질의 生成열 (물질이 그것을 구성하는 원소로 부터 生成될 때에는 필요한 열량)과 反應后에 生成한 물질의 生成熱과의 차이이다.

1g의 원계로부터 얼마큼의 生成物이 가능한가를 이해한다면 간단한 산술계산으로 반응열을 구할 수 있다. 완전연소 생성물만을 내준 화합물과 혼합물의 발열량의 계산치는 실측치와 잘 일치한다.

일반적으로 化合物로서 폭발성을 가지고 있는 물질의 많은 것은 산소평형이 0 (Zero) 부근의 물건이 많다. 보통 폭발열 계산으로는 탄소는 원소탄소와 탄산 가스등으로 계산된다. 그러나, 실제에는 일산화탄소도 가능하다. 그러한 폭발열의 계산치는 실제치보다 높게 나타난다. ([그림 3-1])

그런데 폭발열은 산소 평형으로 보정하면 정확히 계산으로 예측할 수가 있다.

Nitromethane의 폭발열

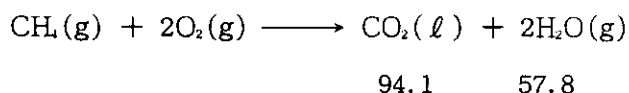


$-\Delta H^{\circ}f(\text{kcal/mole})$ 27.0

$$\therefore \text{폭발열} = \frac{3}{2} \times 68.4 + \frac{1}{4} \times 94.1 - 27.0 = 99.1 \text{ kcal/mole}$$

$$\text{CH}_3\text{NO}_2 \quad \text{M} \cdot \text{Wt} \approx 61 \quad \therefore 99.1/61 = 1.62 \text{ kcal/gram}$$

Methane의 연소열



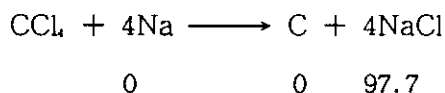
$-\Delta H^\circ_f(\text{kcal/mole})$ 17.9

$$\therefore \text{燃燒熱} = 94.1 + 2 \times 57.8 - 17.9 = 191.8 \text{ kcal/mole}$$

$$191.8 \text{ kcal/16g of CH}_4$$

$$12.0 \text{ kcal/g of CH}_4$$

4염화탄소와 Sodium과의 反應熱



$-\Delta H^\circ_f(\text{kcal/mole})$ 33.0

$$\therefore \text{反應熱} = 4 \times 97.7 - 33.0 = 357.8 \text{ kcal/mole CCl}_4$$

$$(\text{CCl}_4 + 4\text{Na})$$

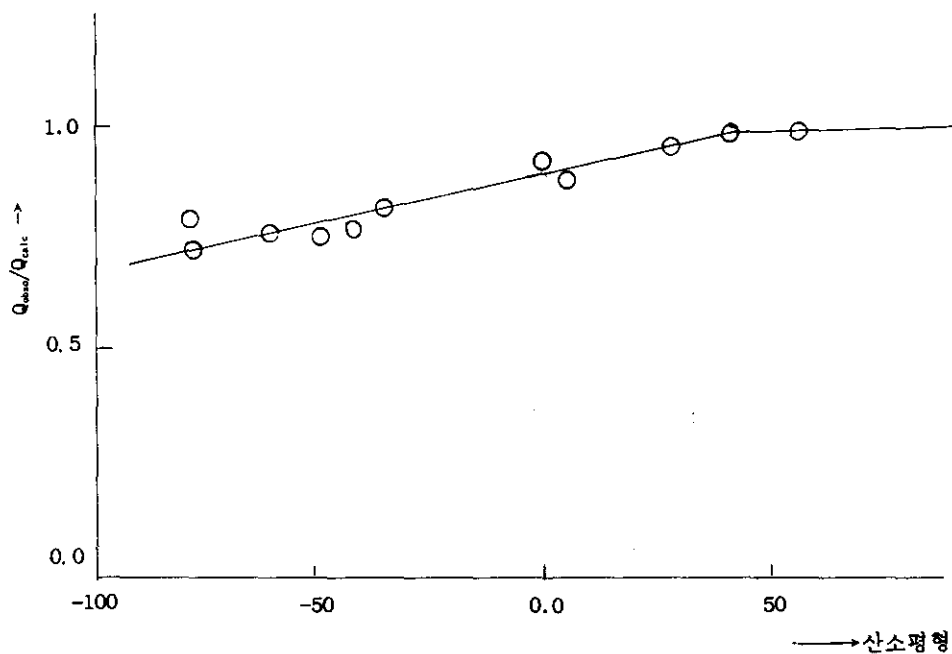
$$357.8 / (153.8 + 23 \times 4)$$

$$= 1.45 \text{ kcal/g}$$

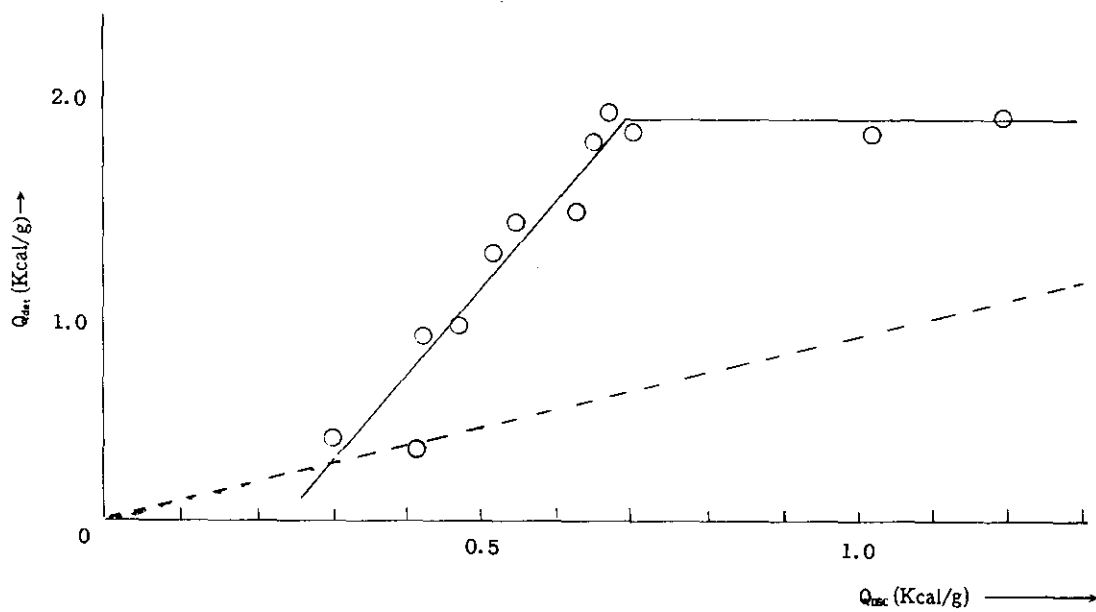
연소와 폭발에 의한 高溫反應과 100~400°C의 저온 열분해에서는 反應열이 상이한 경우가 많다. 고온반응에서는 生成물은 CO₂, CO, N₂, H₂O, O₂ 등의 비교적 간단한 安定한 물질에 반해 비교적 저온에서의 열분해에서는 分解生成物은 Aldehyde, Ketone, Carboxylic Acid, 重축합물의 의한 비교적 에너지가 높은 中間的인 生成物에 머무는 일이 많기 때문이다.

따라서 상기에서 언급한 방법은 고온반응의 반응열의 예측에 적합하지만, 저온 분해의 반응열의 추정에는 그다지 적합하지 않는 방법이다.

저온열분해에서의 分解열은 밀봉 Seal을 사용한 示差走査熱量計(SC-DSC)를 사용하여 측정할 수 있다.



[그림 3-1] 산소평형에 대한 폭발열의 계산치 (Q_{calc}) 와 실측치 (Q_{obs}) 의 비교표



[그림 3-2] 化合物藥類의 Q_{obs} 와 Q_{obs1} 와의 관계

시차주사열량계로부터 얻은 分解熱과 폭발열의 계산치를 비교한 [그림 3-2]에 의한 관계도가 얻어졌다.

그러한 경우에는 계산치는 실제의 分解열의 1~2.5배가 된다. 따라서 분해열을 예상하기 위해서는 현재까지 한 계산은 알맞는 정도를 갖지 못한다. 그러나 그 주변 일을 이해할 경우에 사용하면, 계산에 의한 일차예측도 꽤 유효하다. 계산으로 강한 발열성이 나오는 물건은 실제 열분해에서도 꽤 발열이 있다고 생각된다.

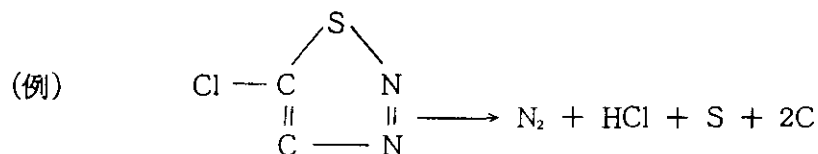
보정된 폭발열 계산치가 0.3kcal/g 이상의 물질은 폭발하지 않고 연소할 수 있는 여러 가지의 사례와 대비해서 표시되고 있다. 반응성이 높은 化合物과 혼합물의 경우에는 0.1kcal/g 의 폭발열로도 연소가 계속될 수가 있는것을 알 수 있다.

3. 反應生成物の 推定

反應熱의 추정을 위해서는 반응생성물의 추정이 필요하다. 反應生成物の 추정 은 여러가지 방법이 사용되고 있다. 위험성 예측의 경우에는 정밀한 방법보다는 오히려 현실적인 방법이 많이 사용되고 있다.

가. 反應生成物の 推定

反應生成物を 가정하여 다음 그 生成순서를 가정하는 방법이 있다. 예를들어 C, H, N, O. 化合物에 경우에는 生成物은 N_2 , H_2O , CO_2 의 순서로 生成하여 남아 있는것은 C, H_2 또는 O_2 로서 잔류하고 있다. 이러한 방법은 REITP₂에 사용되고 있다.



나. 最大分解熱

뒤에 언급한 CHETAH에서는 먼저 몇개의 生成物을 가정하여 놓고, 그것을 조합시켜 분해열이 最大가 되도록 한 生成物의 조합을 선택한다.

다. 平衡 計算에 의한 生成物예측⁽¹³⁾

폭발, 연소에 의한 비교적 고온에서의 반응은 正反應, 逆反應의 속도가 充分히 빨라서 化學평형이 성립한다. 이러한 경우에는 平衡계산에 의한 도달온도(斷열 반응온도), 正형生成物조성, 평형壓力등을 계산할 수 있다. 그런데 反應온도가 낮아서 平衡의 성립이 깨지면(붕괴) 또한 生成物도 복잡하여 가정할 수 없게 되어 이러한 방법은 有效性을 상실하게 된다. 따라서 현재의 이러한 化學약품의 실용적인 위험성 예측에는 사용되지 못하고 있다.

이方法은 로켓트 추진등의 연소와 자동차 엔진 内の 연소에 의한 方面에서 威力를 발휘하고 있다.

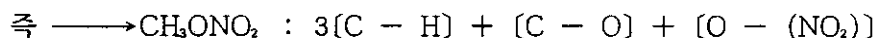
라. 生成熱의 實測置

反應熱의 예측에는 원계 및 生成계의 生成열이 필요하다. 이러한 生成열의 실측치는 몇개의 文獻에 잘 정리되어 있다. 그런데 전부 生成熱이 측정된 것은 아니다. 특히 不安定 物質의 生成열은 오히려 실측지가 아닌것이 많다. 위험성을 예측하기 위하여 어떠한 방법으로 연관한 化合物의 生成열의 추정이 필요하다. 여기에서는 Benson에 의한 生成열의 추정법에 관하여 소개하고자 한다.

(1) 氣體相 生成熱의 추정⁽¹⁴⁾

Benson은 化合物의 기상에서의 生成熱은 結合 또는 Group에 대하여 꽤 잘 加熱性이 成立되는 것을 표시 하였다.

예를들어 25℃에 경우 기체상 1기압의 질산 Methyl의 生成熱(ΔH°_f)은 다음과 같이 요구된다. 질산메틸($\text{CH}_3\text{-ONO}_2$)은 다음 결합의 합과 같이 표시된다.



各結合에 對하여는 다음과 같은 ΔH°_f (Entrope)치가 분할되어 할당되고 있다.

結合	ΔH°_f kcal/결합
C - H	-3.83
C - O	-2.0
O - (NO ₂)	-3.0

따라서

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}_f(\text{CH}_3\text{ONO}_2) &= 3 \times (-3.83) + (-2.0) + (-3.0) \\ &= -16.49\text{kcal/mole}\end{aligned}$$

실측치는 -29.11kcal/mole서 관찰한 그러한 알맞은 수치는 아니다. 그러나 CH_3ONO_2 의 分子量은 77로서 1g당 마다의 추정 오차는 0.18kcal이다. 폭발성의 물질 위험성 예측에 사용되지 않는 수치는 없다.

똑같은 물질은 Group 加 성性則(2차가성성측)을 사용하여 다음과 같은 生成열이 예측된다.

Group	ΔH°_f kcal/결합
C - O(H) ₃	-10.08
C - (C)(NO ₂)	-19.4
$\Delta H^{\circ}_f(\text{CH}_3\text{ONO}_2)$	$= [\text{C} - (\text{O})(\text{H}_3) + [\text{O} - (\text{C})(\text{NO}_2)]]$ $= -10.08 + (-19.4) = -29.48$

2차 加 성性側으로는 질산 Methyl의 生成熱은 정확히 잘 예측할 수 있다. 그러나 주어진 Group치는 종래에 알려진 실측치를 정리하여 얻어진 경험적 수치이다.

따라서 종래 생성열의 측정을 행하지 않은 Group를 가진 化合物은 이러한 方法으로는 生成열을 예측할 수 없다.

많은 不安定한 Group를 가진 化合物의 生成熱은 측정되지 않는 것도 많다. 따라서 그러한 不安定한 Group의 Group 生成熱도 알려지지 않은것도 많다. 그러한 값을 정하는 일도 장차 문제시 되고 있다.

(2) 액체 및 고체의 生成熱 推定⁽¹⁵⁾

Benson의 加性性側으로 예측되는 生成열은 氣體의 값이다. 일반적으로 反應性 化合物은 기체로도 존재하지만 액체와 고체의 물체가 많다. 위험성 예측의 경우에는 사용하는 生成熱의 값의 정밀도는 그리 엄밀한 값이 되지는 않지만 보통은 기체의 값을 사용해도 별 문제가 되지 않는다. 그러나 예측정도를 높이고 싶을 경우에는 액체와 고체의 生成열을 정확하게 예측할 필요가 있다. 氣體의 生成熱로부터 액체와 고체의 生成열을 求하기 위해서는 증발열, 용해열, 전이열, 비열 등이 필요하다.

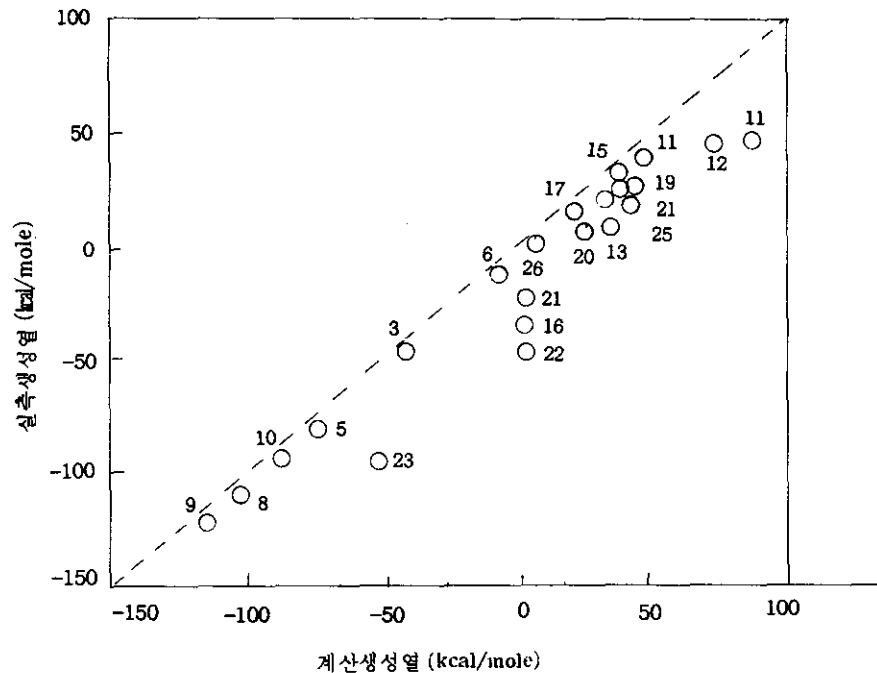
融解熱, 轉移熱 및 比熱은 「示差走査熱量計(D. S. C)를 使用하여 쉽게 측정할 수 있다.

不安定한 物質의 측정은 측정조건하에서 물질이 분해하여 끝나기 때문에 일반적으로 곤란하다. 종래시험하였던 증발열 및 승화열의 측정법은 Cox 및 Pilcher에 의해 소개되고 있다.

원래는 감압하에서 火藥류의 시차열분석기(DTA)로부터 온도 - 증기압 관계를 구하여 화약류의 증발열을 구하였다. 不安定한 物質을 이와같은 方法으로 적용할 수 있도록 구분되 있지 않지만, 어느정도 이상의 증기압을 가진 不安定物質에 대하여 얻은 실용적 방법이라고 말할 수 있다.

CHETAH에 따라서 계산된 生成熱은 氣體相에서의 生成열을 예측한 값이다. 이것을 固體 또는 액체의 火藥류의 生成열의 실측치에 對하여 표시하면 [그림 3-3]에 의한 관계 線을 얻게된다.

CHETAH로 계산된 生成열 쪽이 실측치보다 평균하여 크다. 이차이는 증발열과 승화열에 따라서 설명할 수 있다. 이 관계를 사용하여 기체상의 生成열로부터 액체 또는 고체의 生成열을 경험적으로 추정할 수도 있다.



〔그림 3-3〕 火藥류의 實驗生成熱의 CHETAH 計算生成열에 대한 표

마. 危險性豫測(CHETAH)

(1) 개 요

방대한수의 신물질이 해마다 개발되어 나오고 있다. 이러한 신物質 安全性的 보장문제는 매우 중요하다.

그러나, 全體의 새로운 물질을 실험적으로 시험한다는 것은 현실적으로 어렵다. 특히 폭발가능성에 대하여 실험에 의하지 않고, 熱化學的인 1차 예측을 행하려고 한것이 미국시험재료협회(ASTM)의 化學열역학과 에너지 放出 評價 Program CHETAH에 있다. 이것은 ASTM 내에도 받아들여진 위험물 평가법을 검토한 E-27 위원회에서 개발된 것들이다.

이 program은 현재로서는 CHETAH I 이라고 불리어지며, 가까운 장래에, 혼합위험과 무기물을 대상으로한 CHETAH II의 개발이 고려되고 있다.

CHETAH는 두가지의 기능을 가지고 있다.

하나는 有機化合物의 氣相, 1기압에 따른 熱力學量(生成熱, Entrope)를 추산하는 기능을 가지기도 하고 다른 하나는 그것을 사용하여 폭발성관정용의 몇개의 Parameter를 계산하는 기능이 있다.

物質의 폭발위험성을 계산으로부터 추정하는 경우에는 많이 채택되는 Parameter는 「反應熱」이다. 反應熱은 原物質과 生成物의 生成熱로부터 계산된다.

폭발생성열은 일반적으로 간단하여 그다지 많은 종류가 있지는 않다. 그러나 검토를 접수한 물질의 종류는 많다. 오히려 그러한 生成熱이 측정되지 않는 경우가 많다.

그것을 위하여 CHETAH에는 生成熱을 추정하는 기능이 含有되어 있다.

(2) CHETAH의 方法

(가) 生成熱의 추정

Benson의 2차 加成性側(Group 加成性側)을 사용하여 有機化合物의 生成熱, Entrope free Energy(自由에너지) 등을 계산한다.

구성 Group에는 번호가 붙어 있기도 하고 그 번호의 조합을 입력하는 것에 의해, 후에는 계산기가 자동적으로 처리하여 준다.

Entrope를 계산하기 위해서는 약간 어려운 점도 있긴 하지만, 위험성평가만이 사용되는 경우에는 무시해도 지장은 없다.

(나) 最大分解熱($-\Delta H_{max}$)의 산출

예를들어, C. H. O. N. 化合物이 分解하면, 탄산가스(CO_2), 수증기(H_2O), 질소(N_2), 메탄(CH_4), 탄소(C), 과산화수(H_2O_2)가 생성한다고 가정한다. 그리고 이러한 생성물의 조합을 잘 맞추어서 최대의 분해열을 부여하는 수법을 사용하여 계산한다.

(다) 연소열($-\Delta H_c$)의 계산

예를들어, C.H.O.N. 化合物이 산소中에서 완전 연소 하였을 때를 가정하여, CO_2 , H_2O , N_2 만을 부여한 연소열을 계산한다.

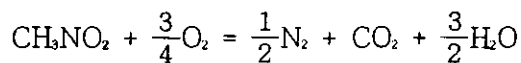
(라) 酸素平衡(Oxygen balance : OB)의 계산

산소평형은, 100g의 물질이 폭발하였을 때에 완전 반응생성물을 얻기위해 몇 그램의 산소의 과부족이 있는가를 표시하는 지표이다. 폭약의 경우에는 산소평형이 영(Zero)에 가까운 것이 강력히 있을 수 있지만 경험적으로 알려지고 있다. 산소평형에 의한 판정기준은 [그림 3-5]에 의해 표시된다. $C_xH_yNuO_z$ 되는 조성의 산소평형은

$$\text{산소평형 (OB)} = \frac{-1600(2X + \frac{Y}{2} - Z)}{\text{분 子 量}} \text{ 으로 표시된다.}$$

산소평형의 간단한 계산예를 다음에 표시하였다.

산소가 필요한 경우는 $\ominus$ 부호를 붙인다.



$$61 \quad 24$$

$$OB = - \frac{100g}{61} \times 24 = -39g/100g$$

(3) CHETAH에 의한 위험성의 판정

CHETAH에 의한 폭발위험성의 추정을 위해서는 4가지의 판정기준이 사용되고 있다.

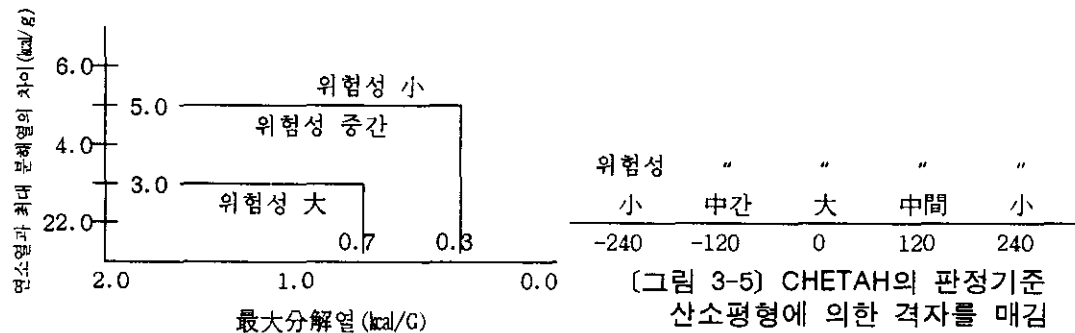
첫째 판정기준으로는 最大分解熱의 계산치($-\Delta H_{max}$) $0.7kcal/g$ 이상일 때는 위험성이 크고, $0.3kcal/g$ 이하일 때는 위험성은 적고 中間 즉 $0.7 \leq x \leq 0.3$ 일때는 위험성은 中間이다.

계산에 의한 분해열은 分解生成物이 完全反應生成物(N_2 , H_2O , CO_2 등)이 될때 실제로 가까운 값을 취하게 된다. 산소가 부족하여 있는 계에서는 完全反應生成物이 生成하지 않기 위해서는 일반적으로 실측치는 계산치보다 적게 된다. 이러한 사정이 있으므로 ΔH_{max} 만으로는 폭발위험성은 양호한 지표가 되지 않는다.

제2의 판정기준으로는 연소열($-\Delta H_c$)과 最大分解熱($-\Delta H_{max}$)의 차이가 사용된다.

이 차이가 3.0kcal/g이하에 있으면 위험성이 크고, 3.0~5.0kcal/g에 있으면 위험성은 中間, 5.0kcal/g이상에 있으면 위험성은 적다고 판정된다. 이상의 2가지의 판정 기준이 잘못된 [그림 3-4] 및 [3-5]에 표시되 있다.

제3의 판정기준에는 산소평형이 사용되고 있다. 산소평형의 CHETAH에 놓인 판정기준을 [그림 3-6]에 표시하였다.



[그림 3-4] CHETAH에 의한 폭발위험성 판정기준 1과 2의 조합이 잘못된

제4의 판정기준은 그다지 사용되지 않으므로 설명을 생략한다.

以上の 判定기준 1, 2, 3을 잘 조합하여 물질의 폭발위험성(충격감도시험결과)과 CHETAH에 의한 판정과는 잘 상관이 있다고 알려져 있다.

이 판정기준을 만들기 위한 실험은 3종의 충격감도시험에 따라 행하였다.

제1시험법은 떨어지는 감도시험법으로 액체의 경우는 120kg-cm이하에서 폭발하

는 물질, 고체에 경우는 500kg-cm이하에서 폭발하는 물건이 판정되었다. 이 시험
법으로 218개의 化合物이 시험되었다.

제2시험은 전관에 의한 기폭시험이다.

이 시험은 200개의 化合物에 대하여 시행하였다.

제3의 시험은 50g의 시료를 사용한 강력기폭시험이다. 이 시험은 110개의 化合
物에 對하여 수행하였다

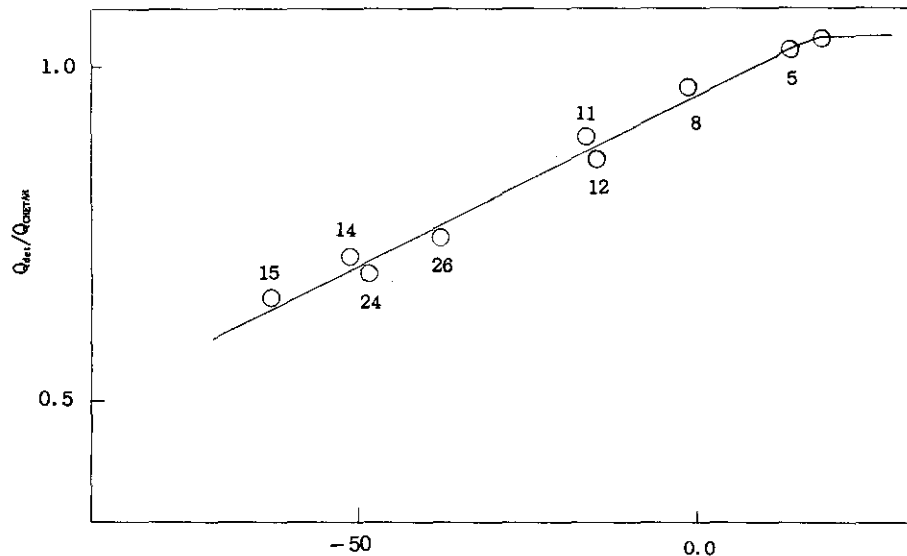
이러한 시험법은 위의 순서보다 엄격하게 충격을 주는 시험이 되고 있다.

바. CHETAH, 계산치와 실험치의 비교

CHETAH의 성능을 평가하는 목적으로 CHETAH 계산치와 여러종의 위험성평
가 실험치와의 비교가 수행 되었다. 그 결과를 아래에 소개한다.

(1) 實測爆發熱과 Q_{CHETAH} 와의 相關관계

비교적 신뢰성이 높다고 생각되는 폭발열의 실측치와 Q_{CHETAH} 와의 比(Q_{det}/Q_{CHETAH})
를 산소 Balance 대하여 plot한 것이 [그림 3-6]에 있다.



[그림 3-6] 火藥류에 관한 실측폭발열과 최대 분해열 (CHETAH) 과의 比와
산소평형과의 상관관계

REITP₂에 의한 계산치의 경우 [그림 3-13]과 같은 경향을 보이고 있다.

산소 Balance가 옳바른 경우에는 계산치와 실측치와는 비교적 잘 一致하고 있다. 산소 Balance가 負(-)의 경우에는 계산에 의한 生成物이 실제의 生成物과 일치하지 않지만 [그림 3-6]에서 보여지는 경향이 있다. 사용한 Data 범위의 실측치의 폭평균열(Q_{det})은 다음식과 같다.

$$Q_{det} = Q_{CHETAH} (OB > 0) \dots\dots\dots (1)$$

$$Q_{det} = (0.44 \times OB + 0.96) Q_{CHETAH} (OB \leq 0) \dots\dots\dots (2)$$

(1) 및 (2)식에서 보정된 치를 Q_{CHETAH}^{CORR} 라고 한다.

(2) 化合火藥類 연이라고 하는 확대치와 Q_{CHETAH} 와의 상관관계

Meyer 氏가 수집한 化合火藥類 연이라고 하는 시험결과와 Q_{CHETAH} 와의 상관을 [그림 3-7]에 표시하였다.

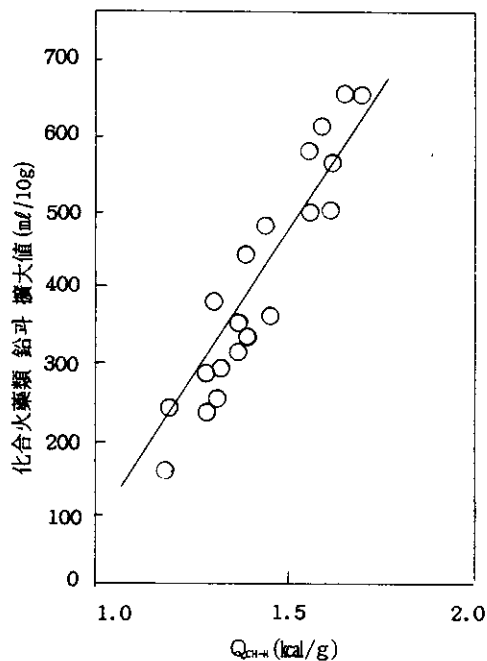
폭발열 및 化合火藥類 연이라고 하는 확대치는 각기 산소 Balance와 상관이 있다고 알려져있다.

따라서 연과의 확대치와 Q_{CHETAH} 와의 상관이 기대된다. 그래서 [그림 3.7]에 보여지는 것에 따라서 어느 정도의 상관이 얻어졌다. Q_{CHETAH} 의 代身에 Q_{CHETAH}^{CORR} 을 사용하면 관계는 특별히 개선되었다. 化合火藥류의 「연」이라고 하는 확대치에 한정시키면 Q_{CHETAH} 보다 산소 Balance 쪽에 더 상관이 있다.

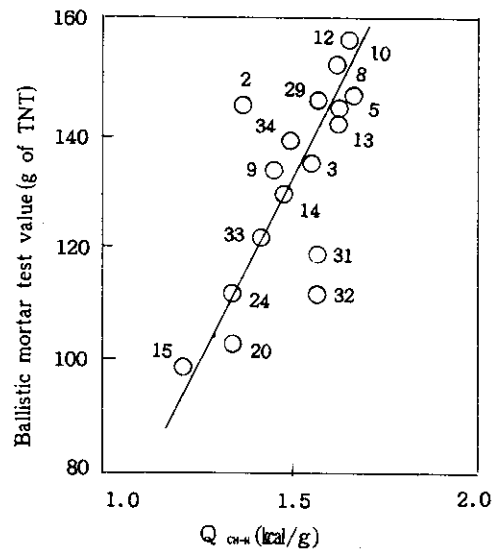
연과 확대치는 폭발力의 척도로서 사용되고 있지만 연속폭발, 폭발 Gas 및 폭발온도등의 영향을 받는것도 고려해야된다. Q_{CHETAH} 는 폭발 온도 및 폭발속도와는 어느 정도 관계가 있다고 생각되지만은 Gas 發生量과는 直接관계가 없다. Gas 발생량에 의한 보정도 장래의 과제이다.

(3) 彈動臼砲値와 Q_{CHETAH} 와의 상관 관계

火藥류의 정적위력을 표현한 탄동臼砲値와 Q_{CH-H} 와의 상관을 [그림 3-8]에 표시하였다. 점 2, 3의 特異値를 일부 보이지만 좋은 관계가 얻어지고 있다.



(그림 3-7) 化合物藥類연과 확대치와 Q_{CH-H} 와의 관계

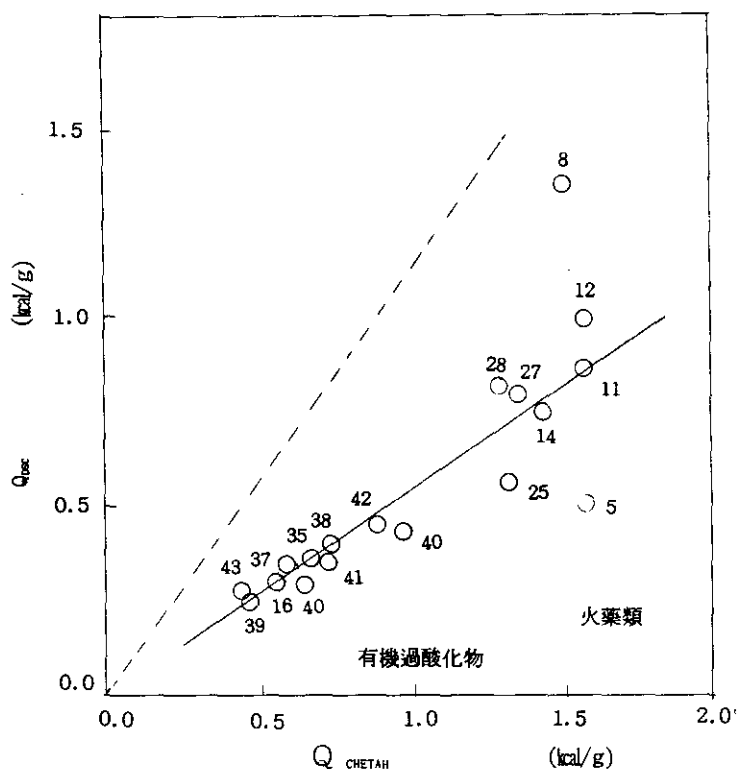


(그림 3-8) 彈動臼砲値와 Q_{CH-H} 와의 관계

(4) 시차주사열량계(DSC)와 分解熱과의 관계⁽¹⁶⁾

DSC, 分解熱(Q_{DSC})과 Q_{CH-H} 와의 관계는 火藥류만에 對하여 보면 不良하다. [그림 3-9]에 표시하였다. 그러나 有機과산화물에 대하여 Data를 추가하면, 全體로서는 ぴ 관련되어 있다. DSC분해열은 100~400°C 정도 높지 않은 온도에서의 분해되어 발생하는 열량이 있다. 이 비교적 저온에서의 분해 생성열은 폭발할때의 분해생성열에 비하여 에너지함량이 크다. [그림 3-9]로부터, DSC분해열의 평균치는 Q_{CH-H} 의 약 50% 정도이다.

(5) 낙하하는 감도시험에 의한 50% 폭점과 Q_{CHETAH} 와의 상관관계

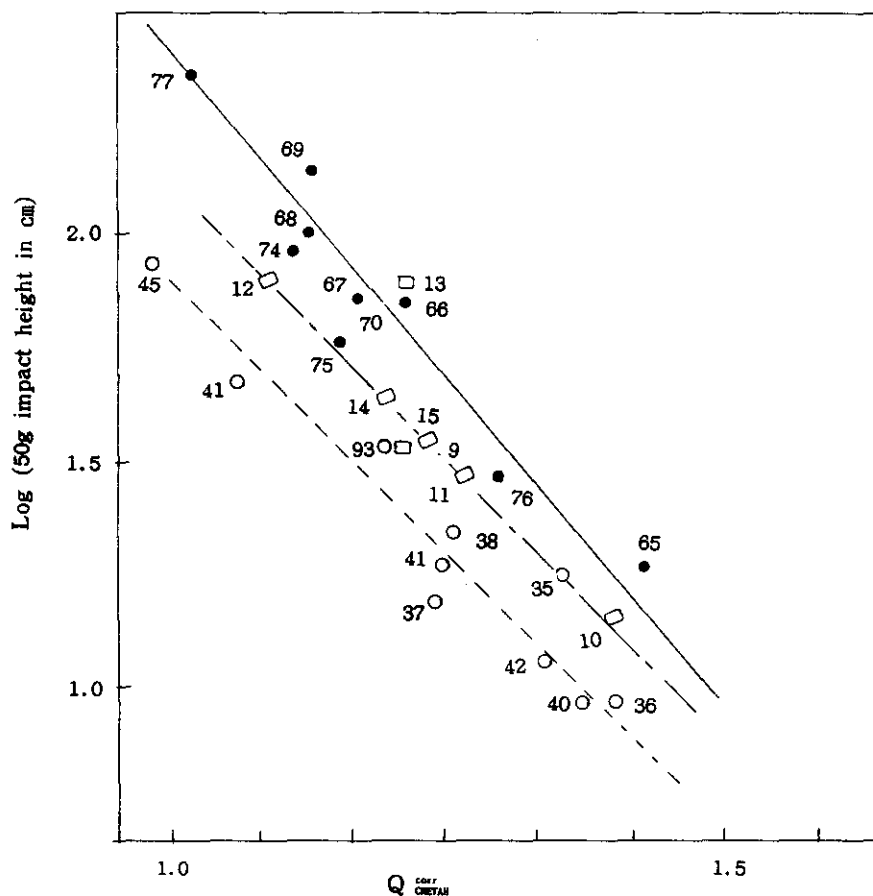


(그림 3-9) 유기과산화물과 화약류의 Q_{DSC} 와 Q_{CHETAH} 와의 관계

Kamlet씨는 1950년대에 미국에서 합성된多數의 固體 Polynitro 化合物 2.5kg 낙하 감도시험기에 의한 50% 폭점과 H_2O-CO 형, 산소 Balance와의 사이에 양호한 相關關係가 있다는 것을 인식하였다. [그림 3-10]은 Kamlet씨에 의하여 사용된 50% 폭점의 대수를 Q_{CHETAH}^{COFF} 에 대하여 plot하면 Q_{CH-H} 의 75 값이 크게 되면 타격감도는 예민하게 되어 일반적 경향은 보이지만 그 상관관계는 꽤 좋지 않다.

그러나, Nitro 化合物을 구조상 분류하여, Nitramine(A), Nitramine+Gem-DiNitro 化合物(B) Nitramine+초산 Ester(D), Nitramide(E), gem-di-Nitro(H).

gem-Di Nitro+Trinitro methyl(G)등에 총별로 하면, 유사구조의 化合物의 범위내에서는 50% 폭점과 Q_{CH-H}^{COFF} 의 사이에는 무언가의 구조인자와 접하면 잘맞는 타격감도를 예측할 수 있다. 다만, Nitromethyl 化合物에 對하여는 특별한 관련이 없다.



(그림 3-10) 화합화약류의 50%와 Q_{CH-H}^{COFF} 와의 관계

사. CHETAH의 특징 및, 문제점

(1) 특 징

CHETAH는 化合物의 구조식을 알면 실험을 행하지 않고 위험성 평가를 할 수

있다고 하는 점에서 우수한 방법이다. 더구나 계산기를 이용 할 수 있어 단기간에 많은 물질의 위험성을 평가할 수 있는 특징을 가지고 있다.

이미 검토한 바에 의하면 위험성 평가의 시험과 잘 상관을 가지고 있고, 어느 정도의 신뢰성을 높이는 방법을 볼 수도 있다. ASTM으로 부터 對價를 지불하여 직접구입 할 수도 있다. 入力도 그 정도 어려운 일은 아니지만, 꼭 연구를 하면 특별하게 入力 할 수도 있다. 우리나라의 몇개 회사에서는 열성적 화학회사에서는 이미 도입하여 실용화 하고 있다.

(2) 問題點

CHETAH의 최대의 문제점은 重要な全體 Group에 대하여 Entropy ΔH°_f 의 Group치가 맞지 않고 있다. 不安定한 Group를 포함한 化合物은 일반적으로 不安定하여 生成熱의 실측이 어렵다.

따라서 不安定物質의 CHETAH 평가에 필요한 값이 부족한 것이 현실이다. 현재 CHETAH를 사용하고 있는데에서는 여러가지 이러한 문제점을 극복하고자 노력하고 있다. 노력을 하면 그만한 가치가 있다. 生成熱의 Group 가성성에 의한 예측은 또다른 하나의 문제점이 있다.

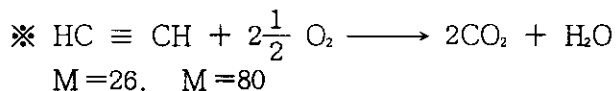
立體장해로 인한 환(Ring)의 일그러짐과 Chelate 生成에 의하여 야기되는 不明確성도 있다. 대표적인 Ortho효과와 환의 일그러짐을 고려 할 수 있도록 되어 있지만, 새로운 化合物에 대한 예측을 위해서 아직 充分하지는 않다.

CHETAH는 分해열 추정 프로그램이라고 생각해도 좋다. 이 분해열의 크기로 부터 위험성의 有·無와 大·小를 판단하는 Program이라고 고려된다. 이러한 성능의 범위에서는 매우 유용하다.

그러나 그 分解反應이 어떠한 조건에서 일어나는가는 현재로서는 전혀 예측 할 수 없다. 안타깝지만 현재로서는 反應이 일어나는 조건은 실험적인 방법으로만 의존된다.

CHETAH는 4가지의 판정기준이 있다는 것은 이미 서술하였다. 그래서 그중의 제4의 판정기준은 사실상 그다지 사용되고 있지 않다. 그런데 제2와 제3의 기준은 유사한 성질을 가지고 있는 것을 알았다. 수많은 化合物에 대하여 CHETAH로서 계산된 제2의 파라미터(Parameter) ($|\Delta H_c - \Delta H_{max}|$)을 산소평형(OB)에 대하여 표시하면 그림[3-11]이 얻어진다. 매우 관련성이 있고, 제2 또는 제3의 Parameter中の 첫번째를 사용 하면 좋다. 이미, 언급했듯이 化合物의 실측 폭발열과 Q_{CHETAH} 와의 사이에는 OB를 개입시킨 결과 관련이 있으므로 적어도 化合物류에 대하여는 CHETAH는 첫번째의 Parameter로서 판정하는 것이 가능하다. 단 판정기준에 대하여는 재 검토할 필요가 있다. 저자들은 이것을 제5의 Parameter라고 하여 실시하여 채택하고 있다. 저자들은 따라서 사용하고 있는 出力을 [그림 3-12]에 표시하였다.

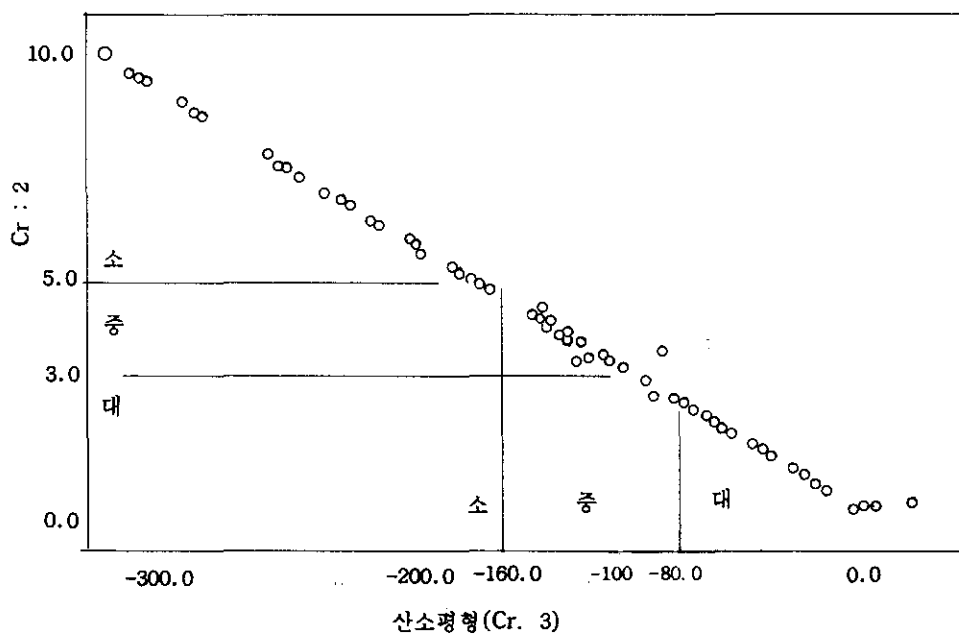
산소평형의 유용성에 대하여도 문제가 있다는 것을 알아둘 필요가 있다. 아세틸렌은 매우 위험한 물질이라고 생각된다. 그러나 산소평형치는 아래의 연소식으로 부터 되고,



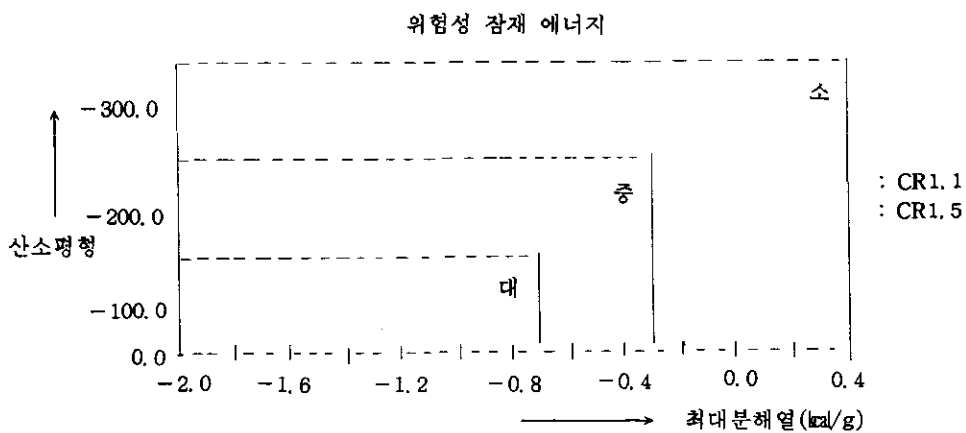
$$(\text{산소평형}) \text{OB} = \frac{100}{26} \times 80 = -308\text{g}/100\text{g}(\text{A.C. 사용량 } 100\text{g})$$

CHETAH의 判定으로는 위험성이 적다. 과산화 Benzoyl 100% 제품은 CHETAH로서는 위험성은 중간이라고 판단되지만, 실제로는 꽤 위험한 폭발성을 가지고 있다.

이러한 잘못된 판단을 범하지 않기 위하여는 올바른 참고자료를 活用해야 한다. 판단하고자 하는 化合物의 구조 중에 폭발성물질에 특유한 原子團이 존재하는 경우에는 CHETAH의 결과의 有·無에 관계 없이 적당한 시험을 行해야 한다.



[그림 3-11] CHETAH에 관한 제2의 특성과 제3의 특성차와의 관계



[그림 3-12] 고성능폭약 Tetryl CHETAH에 관한 계산

(3) 장래의 발전^(17~20)

CHETAH의 有用性을 더욱 확대하고자 노력하고 있다. 無機化合物에의 적용,

Group치를 증가하는 노력 및 혼합 위험에의 확장등이다.

4. 위험성 예측 한계

反應性 化學物質의 위험성을 실험적으로 평가 할때 다음과 같은 문제점이 있다.

- 실험적인 평가법은 어느정도의 설비와 상당한 노력이 필요하다.
- 동시에 다수의 물질 평가가 불가능하다

예로서, 약품 혼합 위험성(혼합시에 발화 또는 독성 gas를 방출하거나 하는 위험성)을 평가하는 경우, 매우 많은 조합을 고려해야 한다. 이것들을 모두 실험하는 것은 현실적이 아니다.

- 잠재적인 성질을 한 종류의 실험만으로 평가 할 수는 없다.
- 위험성이 지나치게 커서 물성을 측정할 수 없는 物質이 있다.

計算에 依한 위험성의 평가는 이들의 문제점에 대해 답을 부여 할 수 있다.

現在 不安定物質의 評價에 이용되는 계산수법은 分解열, 폭발열등, 반응을 열적 즉, Energy의으로 평가하는 것이고, 反應速度, 反應條件등을 예측하는 방법은 확립되 있지 않다.

그러나 물질의 위험성을 1차적으로 예측하는 데는 충분한 사례가 많고, 때로는 실험적으로 얻을수 없는 정보를 얻을 수가 있는 경우도 있다.

物質이 단독 혹은 他物質과 혼합하여 發火하거나 하는 것은 그 물질과 혼합물의 반응에 따라서 방출되는 充分한 Energy를 가지고 있기 때문이다.

이들의 反應熱(연소열, 분해열, 폭발열)의 大·小에 따라서 그 물질의 폭발 또는 발화의 위험성은 어느정도 예상할 수 있다.

反應熱은 여러가지 열량계를 사용하여 측정 할수 있는데 실제의 不安定 물질에

적용하는데는 각종의 난 문제가 있다. 이 反應열을 계산에 의하여 예측하고, 그것을 사용하여 폭발과 발화의 可能性을 평가하고자 하는 것이 여기에서 소개하고자 하는 方法이다.

이 방법을 돕기 위한 유의사항은 아래와 같다.

- 계산에 의한 위험성 예측은 절대적인 것은 아니고, 일차예측에 지나지 않는다. 자세한 정보는 각종 시험에 의해야 한다.

- 계산결과, 위험성이 크다고 평가되는 경우에 각종 위험성 Data-Sheet, 사고사례등을 조사하여 취급할때 充分히 유의해야 한다.

- 새로운 化合物을 대량으로 合成하거나 제품화 할 경우에는 먼저 계산에 의한 위험성 평가를 行하고, 위험성이 있다고 예상되는 경우에는 合成物, 몇번의 표준시험을 行해야 한다.

5. 폭발 및 분해생성물 추정

폭발열과 분해열등 反應열을 예측하는 데는, 먼저 반응생성물을 추정하지 않으면 안된다.

계산에 의한 폭발 혹은 분해 생성물의 예측법으로서는 평형계산법과 비평형계산법이 있다.

○ 평형계산법

化學평형을 고려한 것이고, NASA(미항공우주국)에서 개발된 프로그램이 알려져 있다. 그러나 충분한 온도에서 反應速度가 빠른 경우에는 有效 하지만, 低湯에서 反應이 完全히 進行되지 않는 中間 生成物이 생기는 경우와 反應이 느린 경우에는 사용치 않고, 現在 化學약품의 위험성 예측에는 이용되고 있지 않다.

○ 비평형계산법

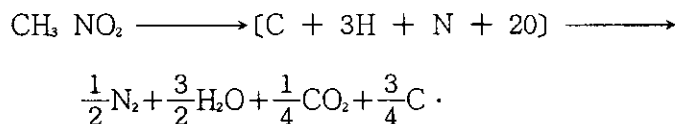
反應이 完全하게, 最后까지 진행된다고 가정하는 것이고, 평형계산법에 비해 현저하게 간편하고 실용적이므로 CHETAH와 REITP 2라는 위험성 예측프로그램에 이용되고 있다.

여기에서는 非平衡計算法에 준한 反應性 生成物 추정법에 대하여 서술하고자 한다.

먼저, 대상으로 하고 있는 物質에 대해서, 경험에 의해 정해진 優先生成順位, 결국 물질을 구성하고 있는 元素가 原子상태가 될때, 어느 生成物이 먼저 生成하는가 하는 順位에 對하여 生成物이 주어진다. 거기에서 잉여의 原子는 단체 혹은 分子 狀態로서 남겨 진다.

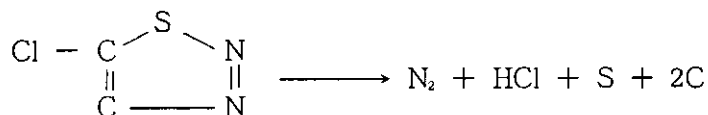
우선순위는 표에 표시되었다. 이것에 의하면, 예를들어, C, H, N, O.를 含有한 有機化合物의 경우 生成物은 질소(N₂), 물(H₂O), 탄산가스(CO₂)의 순으로 生成하고 나머지는 수소(H₂), 산소(O₂)로 된다.

例 - 1 (Nitromethane의 폭발)



例 - 2

5-CT(5-chloro-1,2,3-Thiadiazole)의 分解

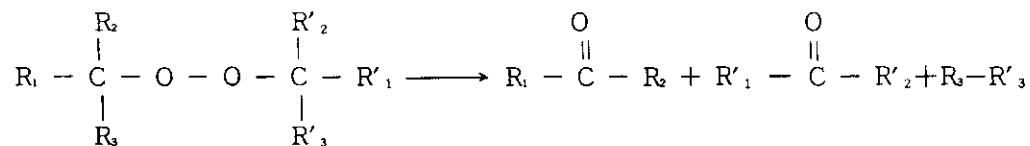


이 추정법은 高溫에서 산소 Balance(이것은 물질이 폭발 혹은 연소하는 경우에 필요한 산소가 얼마나 부족한가 또는 남아 있는가를 나타내는 量)가 즉, 산소과

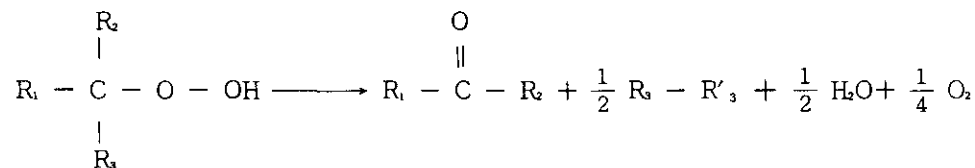
잉의 물질에서는 실험결과와 잘 일치하지만, 산소 Balance가 부(-)의 경우와 저온에서의 반응이 最后까지 진행되지 않는 경우에는 그다지 잘 맞지 않는다.

산소 Balance가 부(-)의 경우에는, 후에 서술하는 산소 Balance를 사용하는 보정식(補正式)을 이용하여 실험측정에 맞도록 보정하는 것이 가능하다. 低湯에서 反應이 最后까지 진행되지 않는 경우는, 예를들어, 有機과산화물에서 볼 수 있다. 이러한 경우 다음과 같이 中間의 分解 生成物을 化學的인 판단에서 어느 정도 가정 하면 좋다.

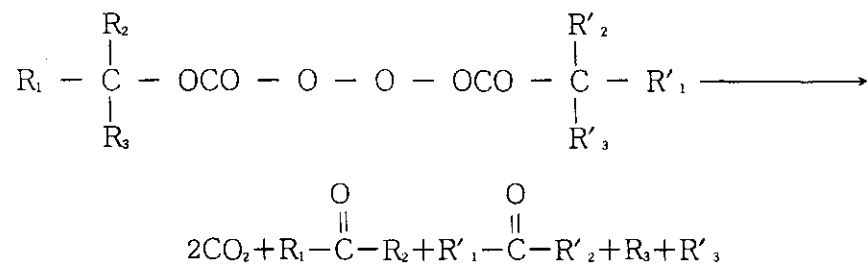
◦ Dialkylperoxide



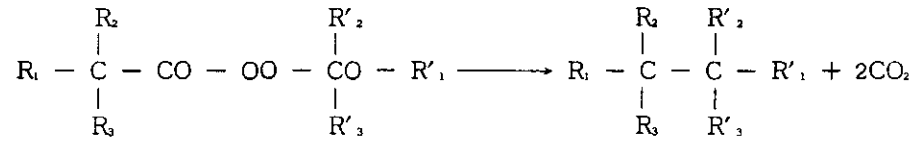
◦ Hydroperoxide



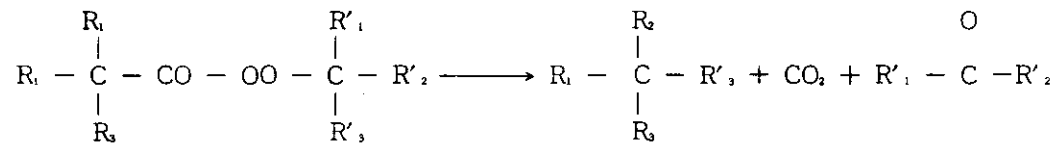
◦ Peroxydicarbonate



◦ Diacylperoxide



◦ Peroxy Ester



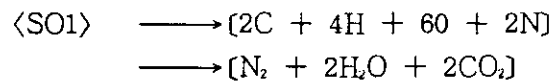
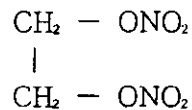
다음에 연소 생성물을 추정할 수 있지만, 이러한 경우에는 완전연소에 充分한 산소가 있는 가운데에 물질이 고온에서 연소된 때의 生成物을 생각한다. 生成物의 우선순위는 부록에 준한다.

예로서 C, H, N, O로부터 生成되는 물질의 경우 生成物을 N₂, H₂O, CO₂의 순으로 生成한다. NO_x등도 가능한데 무시해도 연소열 계산에서는 그다지 문제가 되지 않는다.

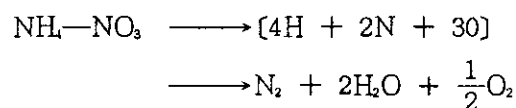
例題 1

다음의 물질의 분해 생성물 또는 폭발 생성물을 예상해 보시오.

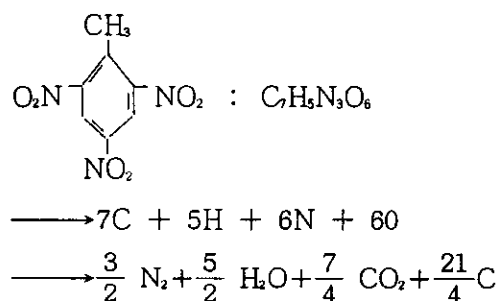
a) Nitroglycol(니트로글라이콜)



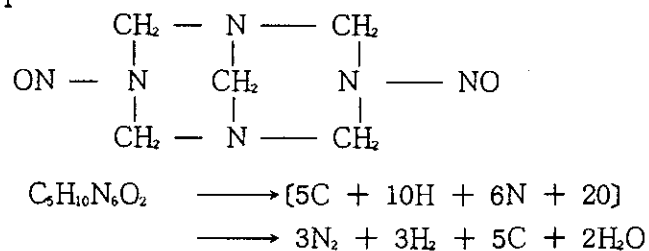
b) 질산 암모니움



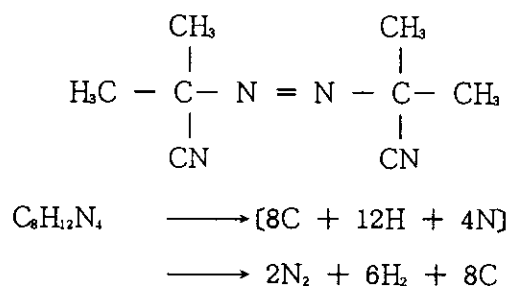
c) TNT(Trinitrotoluene) (트리니트로톨루엔)



d) DPT



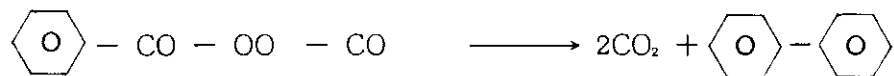
e) Azobisisobutyronitrile(AIBN)



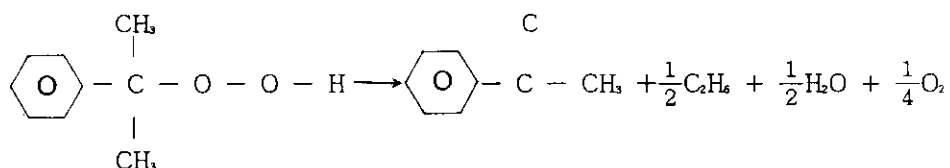
例題 2

다음 有機過酸化物的의 구조식을 쓰고, 그 中間生成物을 예상해 보시오.

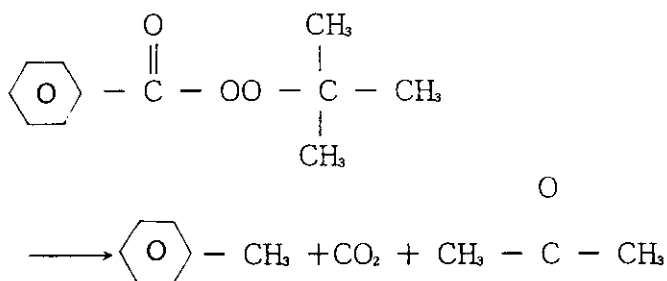
a) 과산화 벤조일



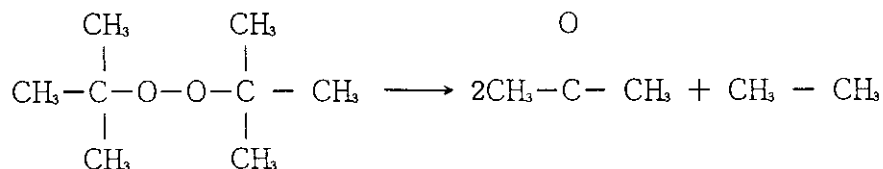
b) Cumenhydro Peroxide(큐멘히드로 퍼옥사이드)



c) 過安息香酸 t-butyl(과안식향산 터-샤리부틸)



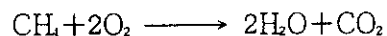
d) Di-t-butyl peroxide(디터샤리 부틸 퍼옥사이드)



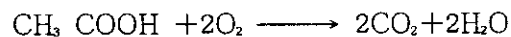
例題 3

다음 有機化合物의 연소반응식을 쓰시오

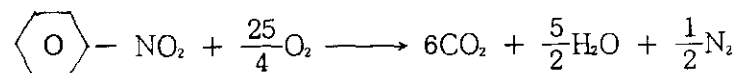
a) Methane(CH_4)



b) 초산, (CH_3COOH)



c) Nitrobenzene(니트로벤젠)



6. 생성열의 추정

反應熱計算에는 評價하는 物質(原素)의 生成熱이 필요하다. 생성열은 여러가지 열량을 이용하여 측정하는것이 가능한데, 不安定物質의 경우 용이치 않고 측정되어 있는 데이터에도 신뢰성이 낮은 것이 있다.

反應열을 추정하는 方法은, 그 구조에서 구해지는 것이 많고, 현재 일반적으로 사용되고 있는 것에 加 성性則을 이용하는 方法과 分子軌道를 이용하는 것이 있다.

加 성性則을 이용하는 方法으로 代表的인 것은 Benson이 제안한 2차 加 성性則과 東海大의 米田씨가 연구하고 있는 CHEMOGRAM이 있다. 양자 모두 有機化合物의 生成熱에 구조적인 加 성性이 成立 한다라고 가정하는 것이다. 특징으로서는 Benson의 加 성性則은 간단한 手計算으로 기체상으로 生成열이 추정되고, 액상, 고상에 대해서는 저자들이 데이터를 부가하고 있다.

精度는 위험성 예측에 필요한 정도(즉 오차 100cal/g이내)를 充分히 만족하는 것이다. CHEMOGRAM은 Benson의 方法에 비해, 간단한 化合物에 대해서는 精度가 좋지만 복잡한 化合物이 되면, 精度가 나빠게 되는 것과 계산이 복잡하므로, Computer를 이용하여 처리하고 있는 것이 특징인데, 不安定物質을 추정하는 데는 데이터가 적고 또한 固相의 生成열을 추정하는 方法은 확립되어 있지 않다. 그러나 Chomogram에는 측정 Data를 검색 할수 있는 기능이 있고 有機化合物을 조사하는데는 매우 편리한 기초자료가 되고 있다.

加 성性則의 장점은 간단한 계산으로 精度를 좋게 生成熱을 추정 할 수 있는 점이고, 단점으로는 原子團 기여치가 얻어지지 않는 것에 대해서는 계산되지 않는 것을 들 수 있다.

※ C₄ : 2중결합

C₁ : 3중결합

C₈ : 방향족 탄소

C_{8f} : 다환계 탄소

(注 : l, s, g는 각각, 액체, 고체 및 기체를 의미함)

탄화수소

[예 - 1] n-octane(쇄상포화탄화수소)

시성식 : CH₃(CH₂)₆CH₃(l)

표준생성열

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}f &= 2[C - (H)_3(C)] + 6[C - (H)_2(C)_2] \\ &= 2 \times (-11.58) + 6 \times (-6.11) \\ &= -59.82 \text{ kcal/mole (계산치) (실측치 -59.78)}\end{aligned}$$

[예 - 2] cyclohexane(환상 탄화수소)

示性式 : (CH₂)₆ (l)

표준생성열

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}f &= 6[C - (H)_2(C)_2] + \text{환(cyclohexane)} \\ &= 6 \times (-6.11) + (-0.73) \\ &= -37.39 \text{ kcal/mole (실측치} = -37.39)\end{aligned}$$

[예 - 3] Isoprene

示性式 : CH₂ = C(CH₃) - CH = CH₂(l)

표준생성열

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}f &= [C_4 - (H)_2] + [(C_4 - C)(C_4)] + [C_4 - (H)_2] + \\ &\quad [C_4 - (H)(C_4)] + [C - (H)_3(C_4)] \\ &= 4.94 + 7.56 + 4.94 + 5.48 + (-11.26) \\ &= 11.34 \text{ kcal/mole (실측치} = 11.66)\end{aligned}$$

[예 - 4] Vinyl Acetylene(acetylene 탄화수소)

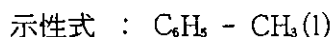
구조식 : CH ≡ C - CH = CH₂ (l)

표준생성열

$$\Delta H^{\circ}f = [C_1 - (H)] + [(C_1 - C_4) + [C_4 - (C_1)(H)] +$$

$$\begin{aligned}
& [C_a - (H)_2] \\
& = 26.48 + 25.00 + 7.28 + 4.94 \\
& = 63.7 \text{ kcal/mole}
\end{aligned}$$

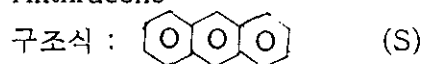
[예 - 5] Toluene



표준생성열

$$\begin{aligned}
\Delta H^{\circ}f &= 5[C_a - (H)] + [(C_a - C)] + [C - (H)_3 (C_a)] \\
&= 5 \times 1.95 + 3.14 + (-10.00) \\
&= 2.89 \text{ kcal/mole (실측치} = 2.91)
\end{aligned}$$

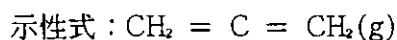
[예 - 6] Anthracene



표준생성열

$$\begin{aligned}
\Delta H^{\circ}f &= 10[C_a - (H)] + 4[(C_{BF} - (C_a)_2(C_{BF}))] \\
&= 10 \times 1.56 + 4 \times 3.1 \\
&= 28.00 \text{ kcal/mole (실측치} = 30.88)
\end{aligned}$$

[예 - 7] Allene



표준생성열

$$\begin{aligned}
\Delta H^{\circ}f &= 2 \times [C_a - (H)_2] + [C(\text{allene})] \\
&= 2 \times 4.94 + 32.54 \\
&= 42.42 \text{ kcal/mole (실측치} = 45.63)
\end{aligned}$$

[예 - 8] R-OH 化合物

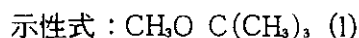
Ethanol (l)



표준생성열

$$\begin{aligned}
\Delta H^{\circ}f &= [C - (H)_3 (C)] + [C - (H)_2 (C)(O)] + [O - (H)(C)] \\
&= -11.58 + (-24.84) + (-30.0) \\
&= 66.42 \text{ kcal/mole (측정치} = 66.42)
\end{aligned}$$

[예 - 9] Methyl -T-butyl Ether



표준생성열

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}f &= [C - (H)_3(O)] + [O - (C)_2] + [C - (C)_3(O)] + 3[C - (H)_3(C)] \\ &= -27.01 + 6.09 + (-21.12) + 3 \times (-11.58) \\ &= -76.78 \text{ kcal/mole (실측치} = -77.2)\end{aligned}$$

[예 -10] Acetaldehyde

示性式 : CH_3CHO

표준생성열

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}f &= [C - (H)_3(CO)] + [CO - (C)(H)] \\ &= -10.00 + (-35.88) \\ &= -45.88 \text{ kcal/mole (실측치} = -45.88)\end{aligned}$$

[예 -11] Acrolein

示性式 : $CH_2 = CH - CHO(l)$

표준생성열

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}f &= [C_2 - (H)_2(C_2 - (H)(CO))] + [CO - (C_2)(H)] \\ &= 4.94 + (-10.87) + (-18.0) \\ &= -23.93 \text{ kcal/mole}\end{aligned}$$

[예 -12] Methyl Ethyl Ketone(Ketone)

示性式 : $CH_3 - CO - CH_2 - CH_3(l)$

표준생성열

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}f &= [C - (H)_3(CO)] + [CO - (C)_2] + [C - (H)_2(CO)(C)] + \\ &\quad [C - (H)_3(C)] \\ &= -10.00 + (-39.24) + (-5.48) + (-11.58) \\ &= -66.3 \text{ kcal/mole (실측치} : -65.36)\end{aligned}$$

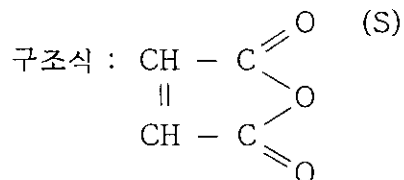
[예 -13] Azipine산(脂肪酸)

示性式 : $HOOC(CH_2)_4COOH(S)$

표준생성열

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}f &= 2[O - (H)(CO)] + 2[CO - (O)(C)] + 2[C - (H)_2(CO)(C)] \\ &\quad + 2[C - (H)_2(C)_2] \\ &= 2 \times (-51.6) + 2 \times (-54.15) + 2 \times (-5.48) + 2 \times (-6.11) \\ &= -234.68 \text{ kcal/mole (실측치} : -237.65)\end{aligned}$$

[예-14] 無水 Malein산(산 무수물)



표준생성열

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}f &= 2[\text{C}_s - (\text{CO})(\text{H})] + 2[\text{CO} - (\text{C}_s)(\text{O})] + [\text{O} - (\text{CO})_2] \\ &= 2 \times (-10.87) + 2 \times (-33.0) + (-20.07) \\ &= 107.8 \text{kcal/mole} (\text{실측치} : -112.08) [\text{C, H, N, O.}] \text{化合物} \end{aligned}$$

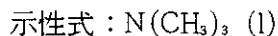
[예-15] Ethylene diamine



표준생성열

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}f &= 2[\text{N} - (\text{H})_2(\text{C})] + 2[\text{C} - (\text{H})_2(\text{C})](\text{N}) \\ &= 2 \times (-1.03) + 2 \times (-5.1) \\ &= -12.26 \text{kcal/mole} \end{aligned}$$

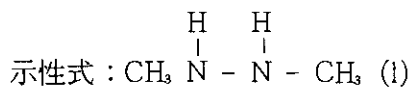
[예-16] Trimethylamine



표준생성열

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}f &= [\text{N} - (\text{C})_3] + 3[\text{C} - (\text{H})_3(\text{N})] \\ &= +19.07 + 3 \times (-10.27) \\ &= -11.74 \text{kcal/mole} (\text{실측치} : -10.93) \end{aligned}$$

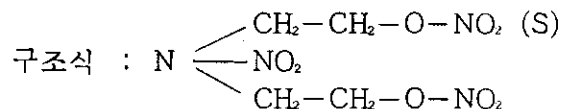
[예-17] 1,2-dimethyl hydrazine



표준생성열

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}f &= 2[\text{C} - (\text{H})_3(\text{N})] + 2[\text{N} - (\text{N})(\text{H})(\text{C})] \\ &= 2 \times (-10.27) + 2 \times 16.57 \\ &= 12.6 \text{kcal/mole} (\text{실측치} : 11.67) \end{aligned}$$

[예-18] Dioxy ethyl nitramine dinitrate



표준생성열

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_f &= [\text{N} - (\text{C})_2(\text{NO}_2)] + 2 \times [\text{C} - (\text{H})_2(\text{C})(\text{N})] + \\ &\quad 2 \times [\text{C} - (\text{H})_2(\text{O})(\text{C})] + 2 \times [\text{O} - (\text{C})(\text{NO}_2)] \\ &= 7.94 + 2 \times (-5.10) + 2 \times (-24.84) + 2 \times (-9.08) \\ &= -70.10 \text{ kcal/mole (실측치 : -75.39)} \end{aligned}$$

7. 分解熱 및 연소열의 추정과 위험성 예측⁽²¹⁾

가. 개 요

연소 및 폭발은 어느정도 이상의 반응열을 갖는 경우에 얻을 수 있다. 計算에 의하여 반응열의 추정이 가능하므로, 화재·폭발의 일차 예측이 가능하다. 그러나 反應이 일어나기 쉬운것은 현상상태에서는 간단한 계산으로 예측 할 수 없으므로, 어떠한 조건으로 연소, 폭발이 일어나는가는 실험에 의하여, 확인할 필요가 있다.

여기에서는 CHETAH의 방법에 REITP 2의 방법을 加味하여, 손으로 계산하여 폭발위험성의 예측을 行하는 방법을 소개한다.

나. 순 서

(1) 不安定物質의 기체상의 ΔH°_f (표준생성열)를 Benson의 법칙을 이용하여 추정한다. 부록 <표 1-5> 및 <표 1-7>에 값을 이용하였다.

$$\Delta H^{\circ}_f(\text{化合物}) = \Sigma (\text{化合物中の Group의 } \Delta H^{\circ}_f) (298^{\circ} \text{ K})$$

(2) 分解反應式을 쓴다. 分解生成物은 一定순서에 따라서 生成한다고 한다. 生成순서와 Group의 ΔH°_f 는 각각 부록 <표 1-1> 및 <표 1-2>에 값을 이용하였다.

질소는 N_2 로서 生成하고 물은 기상(H_2O gas)으로 生成한다고 한다. 남은 原子는 元素상 生成物로 한다.

(3) 分解熱 Q_d 을 구한다.

$$Q_d = \Sigma (\text{生成系의 生成熱}) - \Sigma (\text{原系의 生成熱})$$

(4) 1g當의 最大分解 Enthalpy ($-\Delta H_{\max}$)을 구한다. $\Delta H_{\max} = -Q_d/M$ (여기서 M 은 原系의 分子量)

(5) 完全연소식을 쓴다.

(6) 연소열 Q_c 를 구한다.

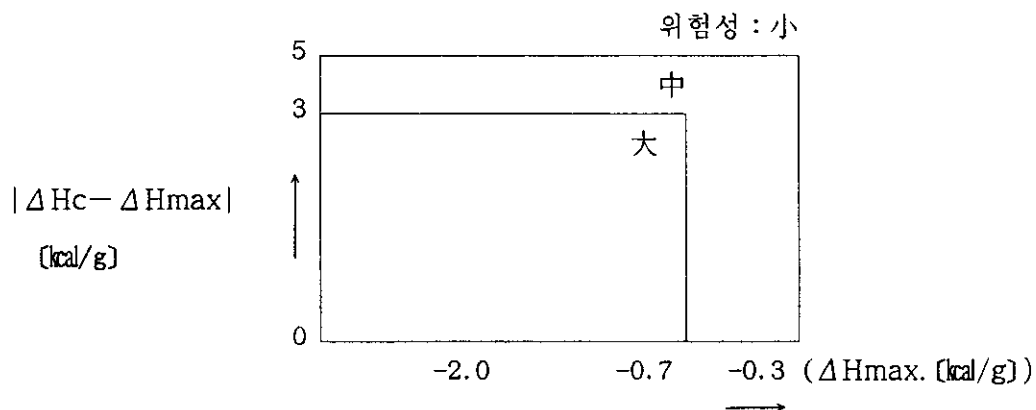
$$Q_c = \Sigma (\text{完全연소 生成物의 生成熱}) - \Sigma (\text{原系의 生成熱})$$

(7) 1g當의 연소열 ΔH_c 를 구한다.

$\Delta H_c = -Q_c/M$ (여기서 M 은 原系의 分子量, 단 完全연소를 시키기 위해 加한 산소의 分子量은 제외)

(8) $|\Delta H_c - \Delta H_{\max}|$ 을 구한다.

(9) 아래 그림에서 plot하여 폭발위험성의 大·中·小를 判定한다.

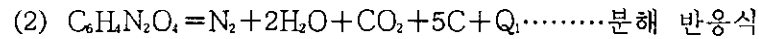


〔例-1〕 m-Nitrobenzene, $[C_6H_4N_2O_4]$

순서

$$(1) \Delta H^{\circ}f = 4[C_6-(H)] + 2[C_6-(NO_2)]$$

$$= 4 \times 3.30 + 2 \times (-1.19) = 10.82 \text{ kcal/mole}$$

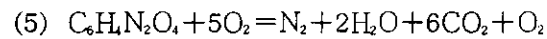


$$0 \quad 2 \times 57.8 \quad 94.1 \quad 0$$

$$\text{생성열} = -10.82 \quad M(\text{분자량}) = 168$$

$$(3) Q_1 = (2 \times 57.8 + 94.1) - (-10.82) = 220.52 \text{ kcal}$$

$$(4) \Delta H_{\max} = -Q_1/M = -220.52/168 = -1.31 \text{ kcal/g}$$

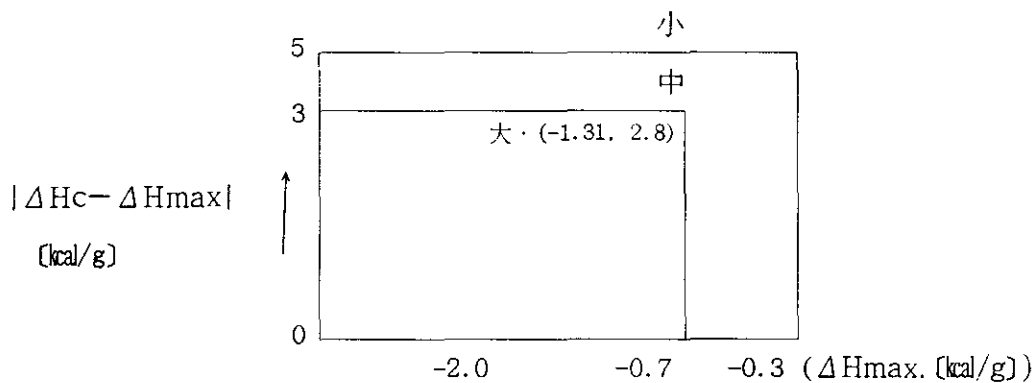


$$(6) Q_2 = (2 \times 57.8 + 6 \times 94.1) - (-10.82) = 691.02 \text{ kcal}$$

$$(7) \Delta H_c = -Q_2/M = -691.02/168 = -4.11 \text{ kcal/g}$$

$$(8) |\Delta H_c - \Delta H_{\max}| = |-4.11 - (-1.31)| = 2.80 \text{ kcal/g}$$

(9) 판정 : 폭발위험성 : 大



※ m-Nitrobenzene은 강력한 기폭성이 있어 잘못 사용되면 폭발 할 수 있는 물질로 알려져 있음.

[例-2] Acrylic Acid(아크릴산), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$

$$(1) \Delta H^{\circ}f : [C_a-(H)_2] + [C_a-(H)(CO)] + [CO-(C_a)(O)] + [(O-(CO)(H))] \\ = 6.25 + 5.0 + (-32.0) + (-58.1) = -78.84 \text{ kcal/mole}$$

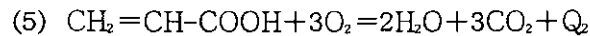


$$\text{생성열 } \Delta H^{\circ}f \quad 78.84, \quad 2 \times 57.8, \quad 0$$

$$\text{分子量(M)} \quad 72.$$

$$(3) Q_1 = 2 \times 57.8 - 78.84 = 36.7 \text{ kcal}$$

$$(4) \Delta H_{\text{max}} = -Q_1/M = -36.7/72 = -0.51 \text{ kcal/g}$$



$$(6) Q_2 = 2 \times 57.8 + 3 \times 94.1 - 78.84 = 319.06 \text{ kcal}$$

$$(7) \Delta H_c = -Q_2/M = -319.06/72 = -4.43 \text{ kcal/g}$$

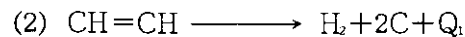
$$(8) |\Delta H_c - \Delta H_{\text{max}}| = |-4.43 - (-0.51)| = 3.92 \text{ kcal/g}$$

(9) 判定 : 폭발위험성 : 中

아크릴산은 자체가 폭발을 일으키는 적은 없지만 밀폐용기 중에서 가열 되면 폭주 중합에 의하여 용기를 파열시키는 수가 있을수 있다.

[例-3] Acetylene $\text{CH}\equiv\text{CH}$

$$(1) \Delta H^{\circ}f : 2[C_a-(H)] = 2 \times 26.93 = 53.86 \text{ kcal/mole}$$

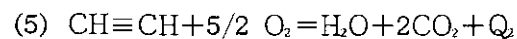


$$\text{생성열} \quad -53.86 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{分子量} \quad 26$$

$$(3) Q_1 = (0 + 0) - (-53.86) = 53.86 \text{ kcal}$$

$$(4) \Delta H_{\text{max}} = -Q_1/M = -53.86/26 = -2.07 \text{ kcal/g}$$



$$(6) Q_2 = 57.8 + 2 \times 94.1 - (-53.86) = 299.86 \text{ kcal}$$

$$(7) \Delta H_c = -Q_2/M = -299.86/26 = -11.53 \text{ kcal/g}$$

$$(8) |\Delta H_c - \Delta H_{\text{max}}| = |-11.53 - (-2.09)| = 9.46 \text{ kcal/g}$$

(9) 判定 : 5보다 크다 $\therefore$ 폭발위험성 : 小

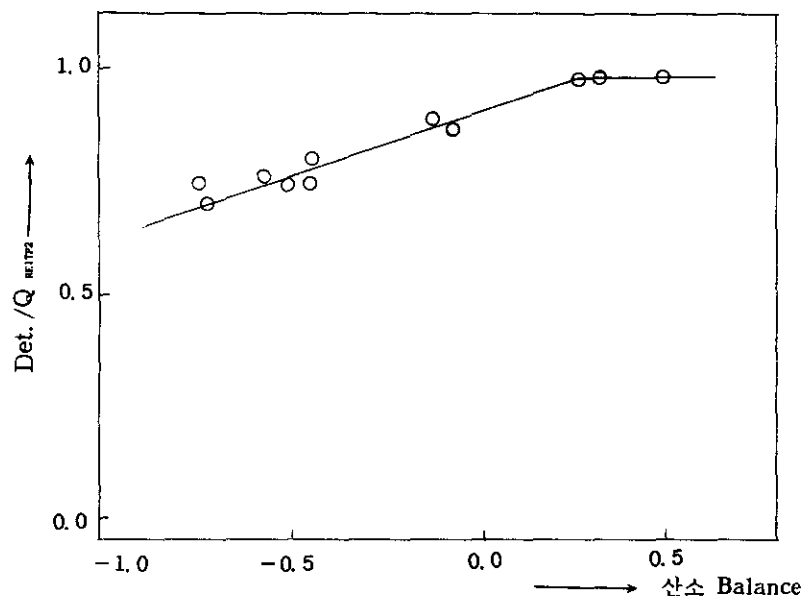
실제 Acetylene은 상압에서는 단독으로 연소하지 않지만 加壓下에서는 연소 또는 폭발한다. 폭발위험성이 小라고 하는 판정은 바르지 않다.

CHETAH의 방법에 따르면 옳지 않은 예이다. CHETAH의 판정에는 최대분해 Enthalpy($-\Delta H_{\max}$)이외에 $|\Delta H_c - \Delta H_{\max}|$ 이 사용되고 있는데, 이것은 $\Delta H_{\max}$ 의 추정에 오차를 보정하기 위한 것이다. Acetylene의 경우는 이것이 과잉보정이 있기 때문에 착오가 생긴 것이라고 판단한다.

8. 시험결과

○ 요 약

REITP 2에서는 폭발열의 추정 정도를 올리기 위해, 不安定物質의 生成열 값으로서는 실측치를 이용한다. 실측치가 없는 경우에는 不安정 물질의 상태에 따라서 기체 상태 또는 액체 응축상태의 기능원자단성질에 의한 추정치를 利用한다.



[그림 3-13] 화합화약류의 $Q_{\text{Det.}}/Q_{\text{REITP2}}$ 와 산소평형의 상관관계도

가. 화약류의 폭발열

화약류의 폭발 또는 폭발적 연소는, 생성물로서 REITP2에서 예상하는 것과 유사한것이 부여된 것이라고 생각된다. 따라서 REITP2에 의한 반응성(폭발열) 계산치(Q_{REITP2})는, 실측치와 잘 일치한다. [그림 3-13] 에는 Dobratz들이 bomb calimeter를 이용하여 측정한 Data와 Q_{REITP2} 와의 비교치를 나타냈다. 이에 따르면, 산소 Balance가 옳바른 물질은 거의 일치한다.

그러나, 산소 Balance가 부의 경우에는 실측치는 일반적으로 계산치보다 적다는 것을 알수 있다.

이것은, 反應生成物이 中間의 단계에서 그치고, 예상한 생성물에 까지 분해되지 않는 것이 주요한 原因으로 간주된다. 그리고 不完全 폭발의 정도는 산소 Balance의 절대치와 더불어 크게 되는 경향이 보인다. [그림 3-13]에서 Q_{REITP2} 와 폭발열 실측치 사이에는 유사하게 다음과 같은 관계식이 얻어졌다.

이 式을 利用하면 火藥류의 폭발열이 산소 Balance(O.B)를 Parameter로서 예측 가능하다고 생각된다.

$$Q_{DET} = Q_{REITP2} (0.96 + 0.0033 \times O.B) \quad (O.B < 0)$$

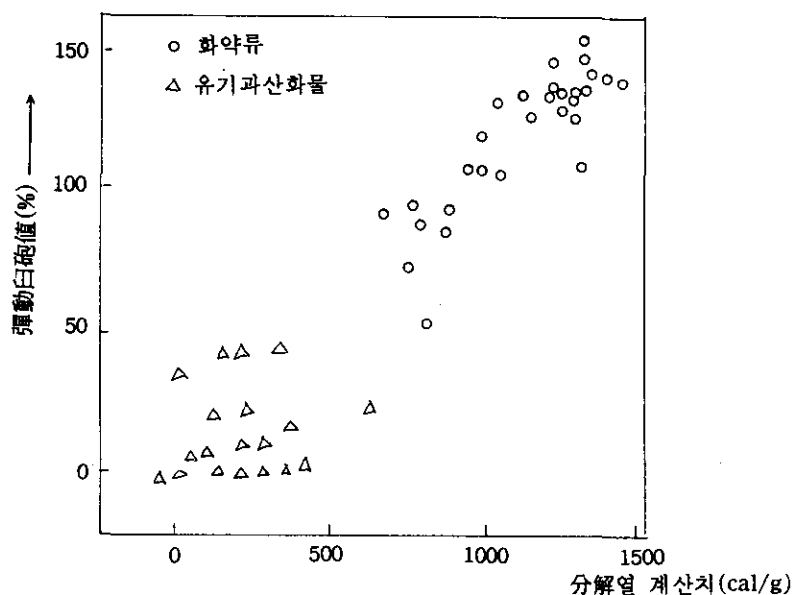
$$= Q_{REITP2} \quad (O.B \geq 0)$$

거기에서 이 式을 프로그램에 짜 넣고 Q_{REITP2} 를 보정한 값(Q_{REITP2}^{COFF})를 火藥類의 에너지 評價를 할때에 이용할 수 있다.

나. 彈動臼砲試驗은 不安定物質이 폭발한 때의 靜的歲力を 측정하는 시험이고, 그 결과는 Trinitrobenzene(TNT)과의 비교 표로 나타낸다.

화약류와 그 관련 화합물 및 有機 과산화물에 대해서 이 彈動臼砲値와 추정한 生成열을 이용하여 REITP2에 의하여 구한 最大分解熱과의 상관 관계를 [그림 3-14]에 그렸다. 彈動臼砲値는 分解열 이외의 因子에도 영향을 미치게 되는데 良好

한 상관을 얻고 있다.

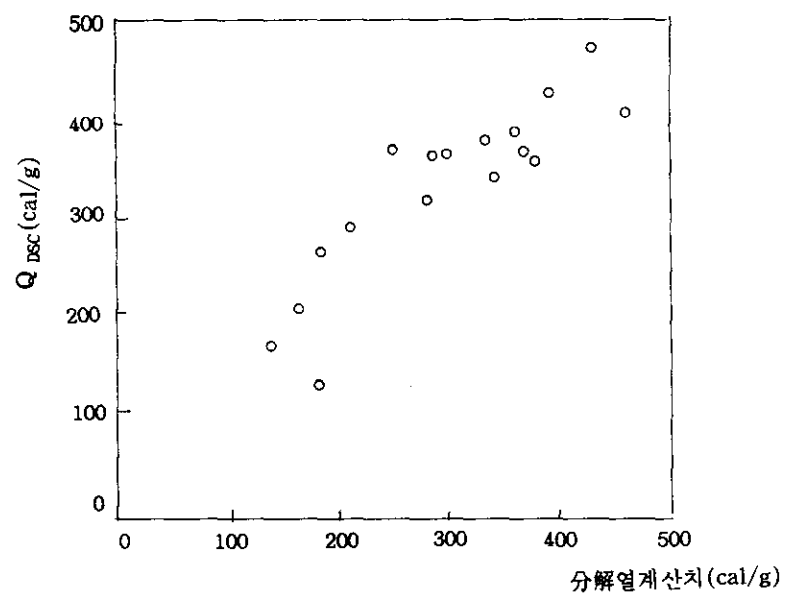


〔그림 3-14〕 不安定物質의 분해열 계산치에 대한 彈動臼砲値의 plot

다. 分解熱 計算値와 밀봉 Cell DSC와의 相關

밀봉 Cell DSC는 물질의 安定性 및 分解열을 조사하는 시험이고, 비교적 저온에서의 熱分解熱을 측정한다. 따라서 CHETAH와 REITP2에서 행해지고 있는 完全 연소 生成物(N_2 , H_2O , CO_2 등)을 가정하면, 分解열을 크게 見積해 버리는 경향이 있다.

거기에서, 유기 과산화물에 대해서 中間的 分解反應을 예상하여 그 분해열을 추정했다. 그 결과를 [그림 3-15]에 나타냈다. 전체적으로 좋은 관계에 있으며 이것은 예상한 중간적 분해 反應이 밀봉 Cell 內에서 일어나고 있는 반응과 유사하게 나타나고 있다.



(그림 3-15) 有機과산화물에 대한 中間生成物を 고려한
분해열 계산치에 대한 Q_{DSC} 의 구성도

제 4 장 혼합물질의 위험성예측(REITP₂)

1. 개 요

혼합위험과는 2종 또는 그 이상의 物質의 혼합·혼축에 관하여 보다 위험한 상태가 될수도 있다.

영어로 말을 표현하자면 :

- Hazardous Chemical Reactions(危險化學反應)
- Reactive Chemical Hazards(反應性 物質危險)
- Chemical Reactivity Hazards(化學反應性 危險)
- Hypergolic Ignition(自然性發火)
- Incompatibility(非共有性)등이 같은 의미로 표현되고 있다.

物質 混合에 따른 위험한 상태를 분류하면 다음과 같다.

가. 곧 발화나 폭발이 일어난다.

나. 引火性·폭발성의 물질을 放出하여, 그것에 의한 발화, 폭발이 일어난다.

다. 급속히 Gas를 放出하여, 그 Gas 壓力에 의해 피해를 입게 된다.

라. 有毒, 有害 또는 부식성 물질을 生成한다.

마. 순간 발화 또는 폭발이 일어난다.

바. 보다 不安定한 化合物 또는 혼합물을 生成한다.

發熱反應이 일어나는 계에서는, 예기치 못할때에는 급속한 반응이 일어나고, 폭발이나 화재에 도달할 가능성이 있다.

2. 原 理(REITP2)⁽²²⁾

REITP2는 어떤 약품이 혼합됐을 경우, 그들의 혼합물로부터 몇개의 生成物이 生成하는가를 예상하여 그 때의 反應熱을 구하는 일 보다는 잠재적 혼촉발화 위험성을 1차 예측하여 사용하는 일이다. 반응열을 추정하기 위해서는 사전에 반응 생성물을 추정하여 원계와 생성계의 생성열의 차이로 부터 反應熱을 구한다. 계산에 의한 연소 또는 폭발반응 생성물의 예측법으로는 평형계산법과 비평형계산법이 있다.

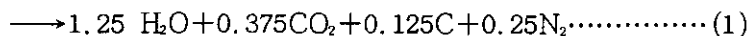
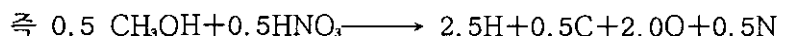
평형계산법은 化學평형을 고려한 방법이다. 이들은 어떤 종류의 계산에만 신뢰성이 높은 결과를 가져온다. 그러나 이러한 방법중에서 예상한 생성물 이외에 生成物이 실제에 중요한 역할을 다하는 경우와 反應速度가 느려서 平衡狀態에 도달하지 못하는 경우에는 그 위력을 발휘하지 못한다.

발화가 일어나는가 일어나지 않는가의 관심있는 물질에 대하여는 혼합물의 연소에는 아마도 평형계산은 옳바른 답을 부여할수 없다고 간주된다. 그래서 REITP2의 개발을 할 수 있는 미국 ASTM의 CHETAH등과 같은 모양으로 非평형계산법을 채용하였다. 이 방법은 반응이 최후까지 완전히 진행되어 분산된 것으로 가정한 물질로서 다음과 같이 설명된다.

物質 A와 물질 B의 혼촉에 의한 반응이 일어나서 생성물을 만든다. 전에 A와 B는 그 구성원소로서 분해된다. 다음에는 그러한 원소의 조합으로 사전에 미리 定해진 우선순위에 따라서 生成物이 얻어지고, 최후에 그 이상조합의 상대가 없는 원소는 원소 상태대로 남아 있게 된다.

0.5Mole의 Methanol과 0.5Mole의 질산이 반응하는 경우에 例를 式(I)에 표시하였다.

그 예로서는 물(水), 이산화탄소의 순으로 化合物 生成物이 생성되고, 남아있는 원소는 탄소 및 질소 단체의 원소 생성물로서 남아 있게 된다.

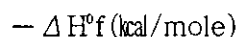
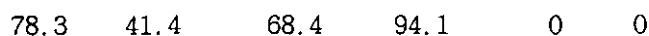
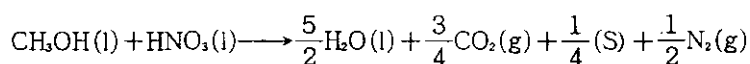
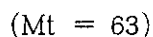
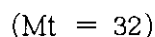


REITP2에 대하여는 약품의 혼합물로부터 발단이 되어 얻어지는 최대의 반응열을 예측하여 사용한다.

실제 약품이 혼촉된 경우 최종안정생성물이 얻어지면 거기까지 반응이 진행된 것이지만 중간단계에서 반응이 정지하는 경우도 있다. 이러한 경우에 대하여는 REITP2로는 올바른 예측을 행하는 것이 不可能하다. 그러나 혼촉으로 인한 반응이 어느정도까지 진행하는가는 반응조건에 따라 크게 조건이 다르다. 혼촉발화위험성을 평가하여, 예방대책을 고려하는 경우, 예비평가단계에서는 반응조건에 따라 야기되어 얻어지는 최대의 반응열을 예측하는 것을 당연히 고려해야 한다.

그것을 위하여 REITP2에 대하여는 각 혼합비에 있어서는 반응열 계산치의 내부로부터 최대의 반응열($Q_{REITP2}^{\max}$)을 찾아내는 방법을 채택하였다.

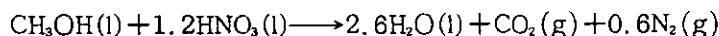
이러한 위험성은 發熱量을 추정하므로 어느 정도 예측이 가능하다. 특정물질이 있는 혼합물의 分解열 또는 反應열을 추정하기 위해서는 여러가지 方法을 사용할 수 있다. 혼합위험의 가능성은 우선 혼합물의 반응열로부터 예측할 수 있다. 예를 들어 1Mole의 Methanol과 1Mole의 100%질산이 혼합되었다고 하자. 폭발열의 계산과 똑같은 가정을 기초로하여 처리하면 다음과 같은 生成物이 얻어진다.



$$\text{반응열} = \frac{5}{2} \times 68.4 + \frac{3}{4} \times 94.1 - (41.4 + 78.3) = 121.9 \text{kcal} / (32 + 63)$$

$$=1.28\text{kcal/혼합물 } 1\text{g}$$

그러나 이 혼합비가 최대의 반응열을 주도록 분배 되는 것은 아니다. 최대의 반응열은 다음과 같이 분배되어 반응 하였을 때 얻어진다.



$$\begin{array}{ccccccc} 78.3 & 41.4 & & 68.4 & 94.1 & & 0 \end{array}$$

$$\text{최대반응열} = 2.6 \times 68.4 + 94.1 - (41.4 + 78.3) = 152.1\text{kcal}/(32 + 63 \times 1.2 = 107.6)$$

$$=1.41\text{kcal/혼합물 } 1\text{g}$$

이와같이 하여 混合物의 最大 發熱量을 계산에 의해 구할 수 있다. 二成分계 혼합물의 最大反應열과 그것을 부여하는 조성을 손으로 계산하여 구할수 있다는 것은 1종의 조합에 의해서 뿐 행동하는 경우에는 큰 변화있는 사건은 아니다.

그러나 다수의 조합에 대하여 계산하는 것은 꽤 시간과 노력을 필요로 한다. 많은수의 물질 또는 물질의 조합에 관해서는 에너지 방출을 추정하기 위해서는 계산기를 이용하는 것이 현실적이다.

여기에서는 저자들의 연구실에서 개발된 혼합위험의 예측 Program EITP (Evaluation of Incompatibility from Thermochemical Properties) 및 그 개량 Program인 REITP2에 관하여 소개한다.

EITP는 1975년에 東京소방청에서의 연구위탁에 의해 개발이 시작되었다.

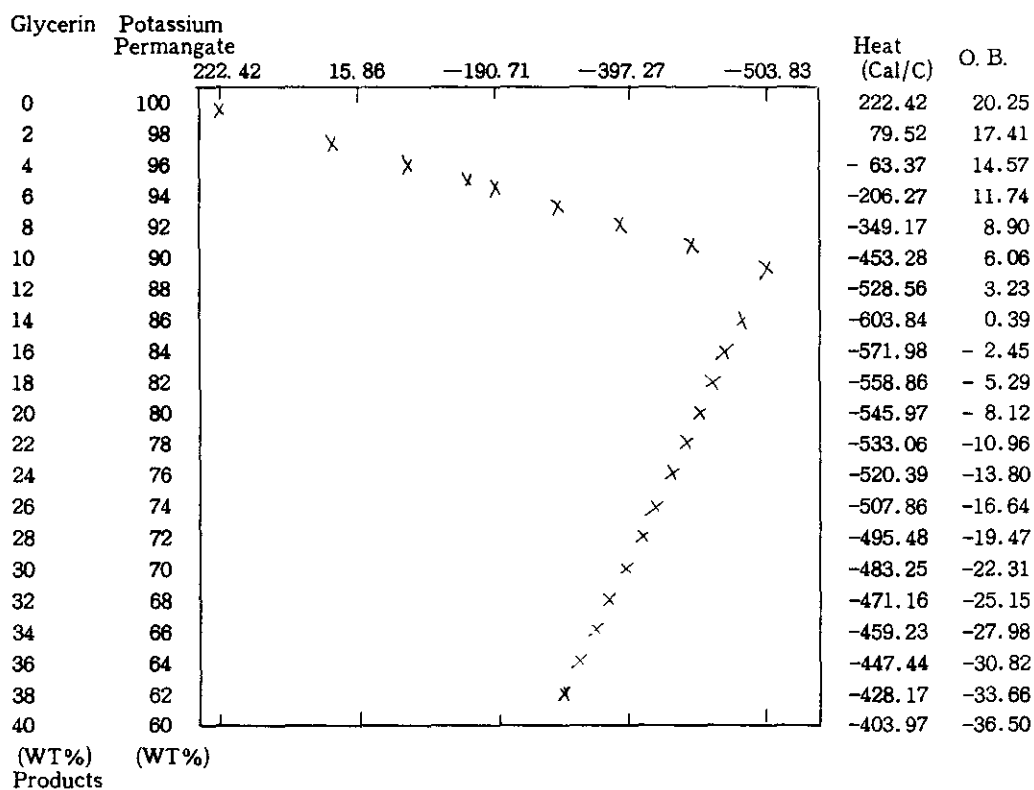
지진이 일어날때 약품으로 부터의 불꽃이 나오는 경우가 많고, 그 中에서 혼촉발화라고 여겨지는 경우가 많이 알려지고 있었다. 都内に 存在하는 다수의 化學약품의 위험성 평가를 하는 방법을 개발하는 것이 수탁연구의 목적이었다.

실험적인 방법으로 다수의 약품조합의 위험성 평가를 하는 것은, 당시는 현실적으로 어려웠으므로 계산기를 사용한 1차 예측방법을 개발하는 일이었다. 당시, 미국의 ASTM의 E-27 위원회에 대하여는 새로운 化合物의 폭발성 예측 수법으로서 CHETAH가 채용되고 있었다. CHETAH로부터 얻은 귀중한 정보는, 物質 1g당 分解熱이 0.3kcal 또는 0.7kcal를 넘으면 폭발성의 유·무를 分類할수 있는 것이라고 하였다.

3. 方法과 기능(REITP2)

EITP 및 REITP2의 계산 原理는 다음과 같다. 우선 지정한 반응물은, 그것을 구성하는 원소로 분해하여 각각의 몰수를 계산한다.

다음, 사전에 定해진 우선순위에 따라서 예상 생성물을 결정하여, 이들의 수도 계산한다. 최후에 남아있는 원소는 단체로서 생성한다고 한다. 그래서 반응물과 생성물 각각의 生成열의 合計를 구하여, 그 차이를 그계의 반응열로 한다.



[그림 4-1] 혼합비율과 반응열 및 O. B. (산소바란스) 치와의 관계

Name of Products	Amount(mol)	Heat of formation(kcal/mole)
H ₂ O(g)	0.8734	- 57.80
MN ₂ O ₃	0.3908	-232.10
K ₂ CO ₃	0.3908	-275.10
CO ₂	0.2642	- 94.10

가. 기 능

제작된 프로그램 REITP2를 사용함에 있어서, 전술한 것과 같이 두종류의 물질 반응에 대하여 最大反應熱을 예측계산 할수가 있다. 이러한 경우, 혼합한 두 물질의 명칭, 조성, 생성열, INDEX 번호, 分子量, 산소 Balance치, 등을 나열하고 Q REITP2와 그것을 부여한 혼합비율(重量分率, Mole 比, Mole 百分率) 生成物의 조성등 외에 혼합비에 대한 반응열을 표시한 graph가 제공되었다. (그림[4-1]은 표시한 예이다.)

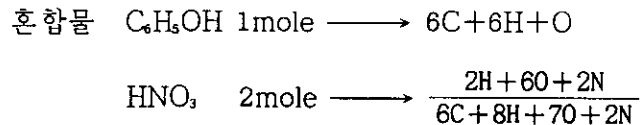
이 graph에서는, 종축에 혼합비율을 횡축에는 각 혼합비율에 관한 반응열을 plot하고 있다. 란 外에는 반응열, O.B 계산치를 표시하고 있다. 혼합비율은 重量百分率과 Mole 百分率을 선택할 수 있고 또한 plot의 범위 및 간격을 지정할 수 있다.

또한 REITP2를 사용함에 있어서 단일 화합물의 分해열(폭발열) 및 혼합비율을 지정한 2종이상의 혼합물 반응열에 대하여도 구할 수 있다.

또한, 3종 물질의 대하여도 最大반응열과 그것을 부여한 혼합비율을 구하는 것도 가능 하였다.

나. 계산원리

이 계산 原理에 따라서 REITP2에 依한 生成物을 부여하는 반응예를 표시하면 다음식과 같다.



예상생성물 :



生成物을 표시한 반응식

원리는 아래와 같다.

- (1) 1成分계의 分解熱(폭발열)을 구한다.
- (2) 2成分계의 最大反應熱 및 그것을 주는 혼합비를 구한다.(最適化計算)
- (3) 2成分 이상의 계에 對하여, 지정한 혼합비로서의 反應열을 구한다.
- (4) 反應物 및 生成物 全體의 산소평형치를 구한다.
- (5) 3成分의 반응열 및 산소평형을 삼각도상에 표시한다.

4. 계산결과와 실제와의 관계

가. 2종 또는 그 이상의 약품이 혼합하여 발화한 사례가 몇개의 문헌에 소개되고 있다.

[그림 4-2]에는 1960년부터 15년간에 동경소방청 관내에서 일어난 발화사례의 빈도분포를 표시하였다. 횡축은 REITP2에서 계산된 관계한 2종약품의 혼합물 1g당 마다의 최대반응열이다.

대부분의 경우, 발화는 0.3kcal/g 이상의 반응열이 있는 경우에 일어났다고 할 수 있다.

나. 가연성 가스의 폭발하한계농도와 REITP 계산결과와의 關係

폭발하한농도 부근의 가연성 가스가 공기중에서 연소하면 물(H₂O), 탄산가스(CO₂)등의 완전 연소 생성물 만을 얻을 수 있으나, 과잉의 산소(O₂), 질소(N₂)를 남긴다고 예상된다. 이러한 생성물은 REITP2에서 계산된 생성물과 똑 같다.

따라서, 계산결과와 실제의 값이 근사하다고 기대 된다.

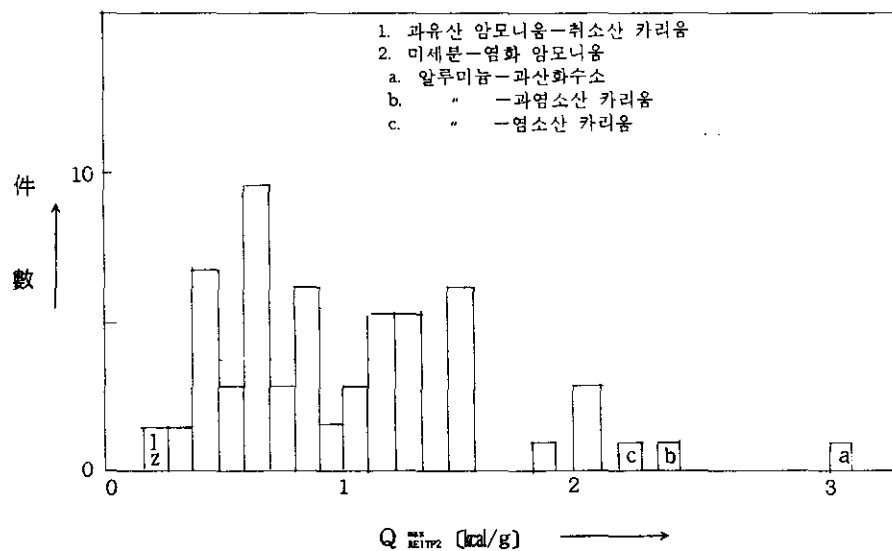
여러가지 가연성물질에 대하여 폭발하한계 조성 혼합물의 反應열을 REITP2에서 계산하여, 10cal/g마다 구분하여 빈도 분포를 표시한 것이 [그림 4-3]에 있다. 대부분의 가연물의 폭발하한계에 관하여 반응열은 0.3~0.4kcal/g이다.

공기중에서 보통의 가연물의 연소를 계속하는 것에 필요한 한계 에너지가 약 0.3kcal/g이라고 여겨진다. 그러나 유황, 수소 및 2류화탄소(XS_2)와 같은 가연물은, 매우 낮은 에너지에서 반응이 계속 된다고 표시되 있다.

아마도 이러한 물질은 반응성이 높고, 한번 반응이 개시되면 적은 에너지로서도 연소반응을 계속 할수 있다고 생각된다. 이러한 물질은 반응성이 높은 물질로서 주의할 필요가 있다.

다, 混合위험에 연관된 REITP2 및 기타의 성능 C.H.O.N 化合物을 예를 들면, EITP와 REITP2는, 生成物로서 N_2 , H_2O , CO_2 의 순서로 생성되며, 나머지는 원소로서 남아 있다.

산소평형치가 옳바른 化合物의 EITP 계산결과는 폭발열의 실측치와 잘 일치한



[그림 4-2] 위험화학반응사례의 빈도분포

다. 그러나 산소 Balance가 음의 값을 가지면 일치 되지 않는다. 산소평형치가 부(음)의 값을 가지면 일산화탄소 암모니아가스등이 생성하고, 탄산가스(CO_2), 수증기(H_2O), 수소(H_2) 및 탄소(C)등이 생성되는 경우에는 비교적 실제의 분해열이 적어진다.

라. 火藥類의 폭발열과의 關係

그림[4-1]의 相關이 얻어지면, 다음식이 얻어진다.

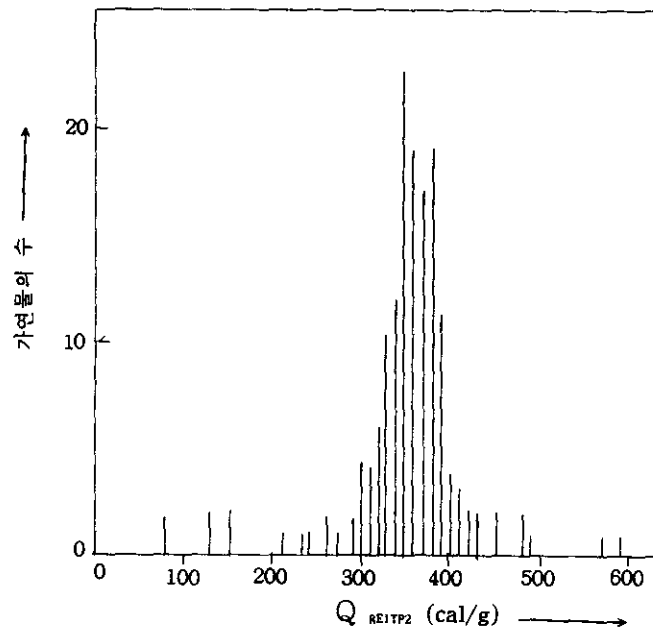
$$Q_{\text{det.}} = Q_{\text{EITP}} (0.95 + 0.0032 \text{ OB}) \quad (\text{OB} < 0)$$

$$Q_{\text{det.}} = Q_{\text{EITP}} \quad (\text{OB} \geq 0)$$

이러한 관계식이 2成分계 최적화 시의 보정식으로서 混用될 수 있다.

마. 各種폭약의 초산연 확대치와의 關係

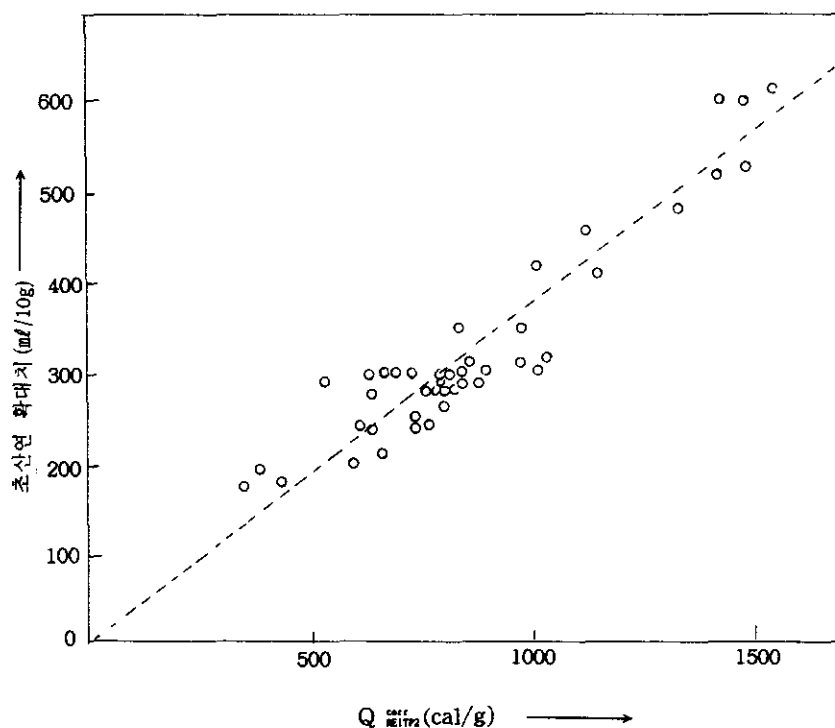
[그림 4-4] 표시된 것과 같이 매우잘 관계가 얻어지고 있다.



(그림 4-3) 가연물의 폭발 하한계 농도에 관한 반응열 계산치

바. DSC 分解熱과의 비교

〔그림 4-5〕 및 〔그림 4-6〕에 化合物藥류 및 有機과산화물의 SC-DSC 分解熱과 REITP2 分解열과의 관계를 표시 하였다. 폭발열과의 관계는 비교가 잘 되지 않지만, 어느 정도의 상관은 인정된다. 유기 과산화물에 관하여는 REITP2에 의한 분해열이 적은 경우에는 Q_{DSC} 와 Q_{REITP2} 는 근사치를 보인다. Q_{REITP2} 가 큰 경우에는 Q_{DSC} 와 Q_{REITP2} 로부터 예상되는 정도로 크게 되지는 않는다는 것에 주목할 필요가 있다.

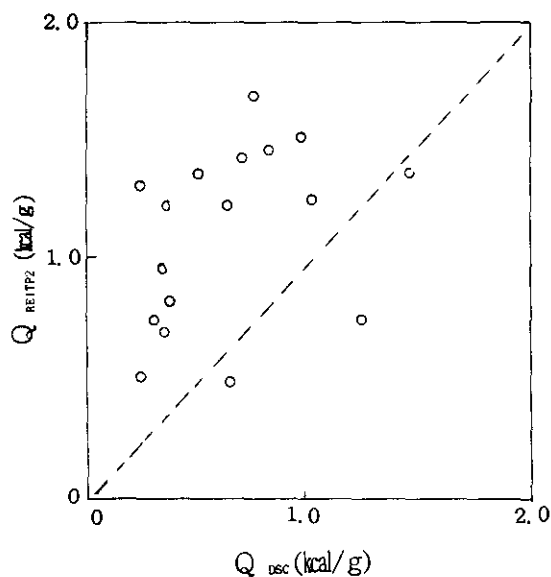


〔그림 4-4〕 각종 화약류의 폭발열 계산치와 초산연 확대치의 관계

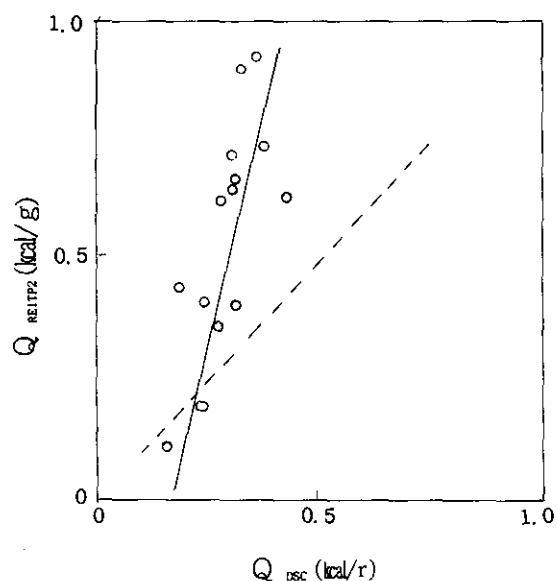
5. 적용예

가. REITP2에 의한 Data Sheet.

東京消防廳은 代表的인 化學약품의 組合에 關해서 REITP2에 의한 計算을 행하지 않고, Data Sheet를 作成하여 『化學약품의 恠火危險 hand book』를 발행하였다. 本서는 化學藥품을 管理 또는 供給하는 사람이 自己가 供給하고 있는 藥品이 어느것과 혼합하면 危險하지 않는가를 알도록 되어 있다.



[그림 4-5] 有機化合物의 Q_{REITP2} 와 Q_{DSC} 와의 관계



와 Q_{DSC} 와의 관계

나. 東京消防廳에 의한 化學藥品の 出火危險度 評價

東京消防廳은 危險物供給대책의 일환으로서 化學藥品에 關한 火災 危險度평가와 그 性質에 關하여 研究을 하였다. 이것을 轉錄한 바와 같이, 地震시에 發生하는 火災 原因의 內容이 큰 비율을 차지하는 것은 化學藥品으로 부터 火災가 發生한다는 事實을 중시하기 위함이다.

지진시에 화학약품의 화재 위험은 몇몇 화학약품이 어떠한 장소에서, 어떠한 상태로 사용되고 있는가가 중요한 요소이다. 거기에서 『化學약품의 보관 또는 취급장소등의 실태조사』가 1979. 9月 8일부터 동년 10. 31까지 실시 되었다.

實態調査 대상은, 都内에서 化學약품을 취급하는 全事業所, 研究所, 大學等 또는 初・中・高等 학교와 병원, 보건소등의 一部로 되었고, 全部로서는 468개소에 달하였다. 조사항목은 건물의 구조와 부속가옥, 약품진열대수, 책상의 종류, 재질, 전도, 방지 조치 상황, 화기사용 설비 기구의 종류 및 숫자등외에, 보유하고 있는 전 약품의 명칭과 化學식, 그들의 용기재질과 용량, 및 보관장소등이다.

다음에 이러한 實態調査 結果로부터 出火위험도 평가 되었다. 그것은 먼저, 조사대상을 業體別로 分類하여 각각의 어떠한 역할이 있나를 작업체로부터 업체별 잠재출화 위험도를 계산하였다. 안쪽의 건물 진동이랑 선반의 전도, 용기의 낙하 및 파손 등을 예측하여 그것을 앞의 잠재출화위험도에 승하여 업체별의 出火위험도로 하였다.

다음에 업체 分布상황으로 부터, 지역별 총합 출화위험도를 평가하면 말하는 순서는 다음과 같다.

이 일차평가의 化學약품에 依한 잠재 出火위험도는 引火性 物質과 나화에 의한 出火위험도, 自然發火性 物質과 腐蝕性 物質이라고 말한 단일 물질의 出火위험도, 그리하여 혼촉에 의한 出火위험도의 여러가지를 수량화하여, 그들의 총합과 각 선반등의 총수로 나누어서 결정하였다.

즉, 환인하면

$$\text{잠재출화위험도} = \frac{\text{인화성 물질의 평점} + \text{단일물질의 평점} + \text{혼촉평점}}{\text{약품선반의 총수}}$$

이러한 가운데, 혼촉위험도의 산정방법은 다음과 같다. 먼저, 약품선반의 단위의 전 약품을 소방법 및 소방법 시행령등의 제2의 종으로 분류하였다.

이것에 해당하지 않는 化學약품에 대하여는 그 물질특성에 대응하여, 전에 분

류한 어느 것인가의 종류별 지정을 하였다. 또한 有機化合物에 관하여는, 약품의 종류가 많고 크기 때문에, 관능기(functional Group) 및 물질특성에 대응하여 몇 개의 군(Group)으로 分類하여 각각의 代表物質을 지정하였다.

〈표 4-1〉 Q_{REITP2}의 Rank와 持點

순 위	最大反應熱(cal/g)	混 融 發 火 의 可 能 性	持 點
A	$700 \leq Q $	심하게 발화될 가능성	12
B	$300 \leq Q < 100$	발화가 일어날 가능성	5
C	$100 \leq Q < 300$	반응성이 높은 경우 발화가능성	2
D	$ Q < 100$	발화가 일어나기 어렵다.	0.6

다음에 이상한 종류에 속한 物質間의 조합을 전부 REITP2에 의하여 계산하였다. (실제에는 化學약품의 혼촉위험 hand book을 제작 하기 위하여 행한 계산결과도 이용 하였다.) 그래서 그 계산 결과에 관하여 〈표 4-1〉과 같은 순위(Rank) 부호를 붙이지는 않고 각각의 『持點』의 총화를 구하였다. 이 持點은 『전술의 ...hand book』에 수록된 조합의 각각의 순위 어느곳에 最大의 반응열(cal/g)의 평균치를 100으로 제한 값이다.

6. 문제점^(23, 24)

당초 REITP가 제작되면, 그후 개선하여 REITP1, REITP2에도 발전하여 왔다. 그래서, REITP2를 사용하여 제작된 Data-sheet는 시판되고 있다. 그러나 전과 다름없이 문제점은 남아 있다. 主要사항을 아래에 기재한다.

가. 反應열은 計算되지만, 反應速度는 예측 할 수 없다. 따라서 두개의 물질이 혼합됐을 때에는 곧 發火 되는 지는 판단 할 수 없다.

나. 生成열을 알 수 없는 물질은 계산할 수 없다. 不安定物質 중에는, 生成熱

이 알려져 있지 않은 물질이 많다. 이러한 生成열 Data를 정비 하는 것은 今後の 과제이다.

다. 폭발이나 연소와 같은 고온에서 반응하는 물질의 生成열은, 예상 생성물과 흡사하지만 즉 폭발이 심하다고 예측하는 물질은 잘 맞지만, 100~400°C 쯤의 비교적 저온의 분해열과 반응열의 예측정도는 그다지 맞지 않는다.

7. 고찰

○ REITP2의 의미는 다음과 같은 점이 강조된다.

가. 반응열 만을 예측 할 수 있으나, 반응속도, 반응조건등의 예측은 不可能하다.

나. 폭발 또는 고온반응의 생성물 및 반응열은 비교적 잘 예측 할 수 있지만, 저온에서의 예측 정도는 나쁘고, 常溫부근에서의 예측도 무리이다.

다. 생성열을 이해 할 수 없는 물질은 계산 할 수 없다. 그 밖에, 水和反應과 회석열의 예측을 할 수 없는 것과 생성물로서 예상되는 물질이 전체적으로 표현 할 수 없는 것도 기재되고 있다.

따라서 REITP2에 의한 계산 결과만을 사용하여 個個의 물질 조합 또는 단일 물질의 에너지 放出 위험 평가를 行하는 것은 현실적으로는 不可하다. 필자들은 혼합위험을 인식할때는 에너지 방출 위험평가는 다음과 같은 단계적 평가가 바람직하다고 생각된다. 환언하면

(1) 事例調査

(2) 化學的 구조로 부터의 측정

(3) 계산에 의한 예측

(4) 실험에 의한 평가

(5) 종합적 평가

이들 中에 REITP2는 (3)항의 단계 수단으로서 有用하다고 생각된다. 또한 (4)의 실험에 의한 평가로서는 결국, 단계적인 각종 시험법이 고려된다.

REITP2의 특징은 무엇보다도

첫째, 계산시간이 짧고, 大量 계산처리에 적합하다.

둘째, 入力이 용이해서, 비교적 숙련을 요하지 않는다.

REITP2를 『化學약품의 혼촉위험 hand book』 제작, 또는 化學약품의 出火위험도 평가로 이용할때 이들은 큰 힘이 되고 있다.

또한 SC-DSC와 연소속도 시험등은 不安定物質의 연소·폭발 위험성이 우수한 Screening Test법으로 되 있지만, 이들의 검사 시험으로 安全하다고 판단되는 온도를 올릴때 격렬하게 연소하기도 하고, 강한 충격을 주면 폭발 하기도 한다. 이와같은 물질을 보이지 않기 위해서도 REITP2는 有效하게 사용되어야 할 것이다.

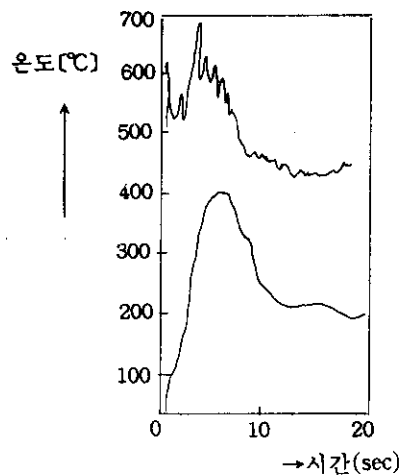
8. 혼합위험의 예측과 평가⁽²⁵⁾

化學藥品의 혼합에 의한 火災, 폭발의 위험성의 예측과 평가에 대하여 논하고져 한다. 먼저 계산에 의한 혼합위험의 예측법으로서 계산이 Program REITP에 대하여, 그 原理와 事例, 실험결과 등의 關係및 問題點을 이미 기술하였다. 다음으로 실험적 평가법으로서 혼합에 수반된 온도 보다 위험성을 평가하는 Flynn등의 方法, 또한 필자등이 개발된 500g Scale의 혼촉 발화 실험의 방법과 실험결과 같은 개량철접시 시험방법에 관하여 논하고져 한다.

가. 혼촉 발화 실험

두 종류의 약품이 혼합됐을때 일어나는 혼촉발화는, 약품의 量, 溫度, 습도, 제3의 물질 존재등의 영향을 받는다.

약품의 量이 많으면 발화하지만, 적으면 발화하지 않는 경우가 많다. 지진이 일어날때 혼촉발화 되는 것을 상상해 보면, 容量 500g의 유리병이 파손하여 혼합 되는 경우가 많다. 거기에서 용량 500g병의 약품이 혼촉에 의한 발화를 하는가 또는 안하는가를, 발화한 후에 어느정도 심하게 연소하는가를 조사하는 장치를 試作 하였다. 지금까지 행한 실험결과를 <표 4-2>에 종합 하였다. [그림 4-7]은 非접촉적외선 온도계 및 열전대에 의한 온도기록예이다.



(그림 4-7) 혼촉발화 실험온도 측정기록 (CrO_3 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ = 250 : 500)
: 上 : 비접촉 적외선 온도계)

이 500g scale의 혼촉발화 실험은, 혼촉만으로 발화하는가 어떤가는 가연물의 종류에 따라 어느정도 심하거나 이상한가를 알수 있고 경험 없는 사람이 보아서 약품화재의 두려움을 이해 시킬 수도 있어 매우 유효한 방법이다.

단, 이 방법은 未知의 物質에 적용하면 폭발과 폭발적인 연소에 따라 실험자와 점검자가 크게 공포를 느끼게 된다.

따라서, 이 실험을 기계에 가동하기 전에, 예비적인 조사, 실험 및 고찰에 의해 全體的인 것을 확인할 필요가 있다. 그러한 目的을 위해서 다음과 같은 것이 개발 되었다.

나. 改良鐵접시 시험

장치는 BAM(서독연방 재료시험소)에 따라 철접시 시험(the Glowing steel Dish Test)장치를 개량하여 원격조작을 가능하게 한 것이다.

이것에 의한 실험자는 10m 부근에 격리하여 약품의 혼촉과 加열, 온도측정등을 행할 수 있다.

현재 이 장치를 혼합위험성 평가에 적용하는 경우 다음과 같은 방법을 검토 해야 한다.

(1) 시료 A(2.5g)과 시료 B(2.5g)을 원격조작에 의하여 강철 접시위에서 혼촉시켜, 발화 및 발열의 유·무를 본다. 발화가 없는 경우는 가열, 소각하여, 다른곳에 이동시킨다.

(2) 시료 A(2.5g)과 시료 B(2.5g)을, 100℃ 모래중탕 위에서 강판접시 위에 혼촉시켜, 발화 및 발열의 유·무를 본다. 발화가 없는 경우는 가열, 소각하여, 다른곳에 이동시킨다.

(3) A와 B의 혼합시료를 REITP2의 계산에 의한 최적혼합비율로 10g을 준비한다. 이것을 섭씨 700도 가열한 강판 접시 위에 떨어뜨려서, 발화 및 발열의 유무를 본다.

(4) (3)과 같은 혼합시료 10g과 강산 5g을 강판 접시 위에서 혼촉하여, 발화

〈표 4-2〉 混融 發火 實驗結果

實驗試料 (各500g) (oxyhalogen산염-산 가연물계)	發火 狀 況	불 꽃 높 이	發煙狀況
NaClO ₂ -H ₂ SO ₄	혼합과 동시 발화	0.2m	白 煙
NaClO ₂ -H ₂ SO ₄ -설탕	매우 격렬히 연소	0.4m	多量の 白煙
NaClO ₂ -H ₂ SO ₄ -Toluene	혼합과 동시에 발화, 화염	>3m	" 黑煙
NaClO ₂ -H ₂ SO ₄ -Gasoline	" "	>3m	" "
NaClO ₂ -H ₂ SO ₄ - Ethyl Ether(100g)	" "	>3m	白 煙
NaClO ₂ -H ₂ SO ₄ -Toluene	혼합과 동시에 발화, 대화염	>3m	多量の 黑煙
NaClO ₂ (98%)-HNO ₃ -Toluene	" "	>3m	" "
NaClO ₂ (60%)-HNO ₃ - "	혼합 2초후에 발화, "	2.5m	" "
NaClO ₂ (36%)-HCl- "	매우 격렬히 연소	1m	" "
NaClO ₂ (85%)-H ₃ PO ₄ - "	혼합 5초후에 발화	1m	" "
NaClO ₂ -H ₂ SO ₄ -Toluene	발화 무	—	—
NaClO ₂ -H ₂ SO ₄ - "	혼합후-순간 반응후 발화	1m	多量の 黑煙
NaClO ₂ -H ₂ SO ₄ - "	혼합과 동시 발화, 대화염	>3m	" "
NaClO-H ₂ SO ₄ - "	발화 없음	—	白 煙
NaClO ₃ -H ₂ SO ₄ - "	혼합후-순간 반응후 발화	1m	多量の 黑煙
KClO ₃ -H ₂ SO ₄ - "	혼합후-순간 후 발화	1m	多量の 흑연
KB ₂ O ₃ -H ₂ SO ₄ - "	혼합 2초후 발화	1m	흑연, 갈색연
표백한 무명가루- Ethyleneglycol	혼합5초후 발연, 28초후 발화	0.5m	白 煙
" - HNO ₃ -Toluene	혼합과 동시에 발화	2m	多量の 黑煙
CrO ₃ -에 탄놀	혼합과 동시 발화, 1초후 대화염.	>3m	白 煙
KMnO ₄ -Ethyleneglycol	혼합 5초후 발연 7초후 발화	1m	" "
NaNO ₃ -H ₂ SO ₄ -Toluene	발화없음	—	—
NaNO ₂ -H ₂ SO ₄ -Toluene	혼합 10초후에 가스만 발생	—	NO ₂ 가스
Na ₂ O ₂ -H ₂ SO ₄ -Toluene (질산-가연물계)	연기가나와 예브게 연소	1m	—
HNO ₃ -Ethanol	발연 만됨	—	적갈색연
HNO ₃ -Acetone	"	—	백연 다갈색연
HNO ₃ -Toluene	"	—	白 煙
HNO ₃ -Aniline	큰음과 백연을 生成后에 발화.	0.5m	多量の 白煙

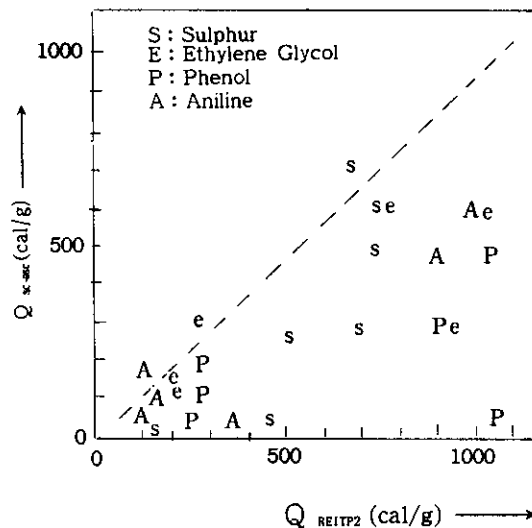
및 발열의 유무를 관찰한다.

어느 경우에 있어서도, 最高溫度, 연소시간, 연소상황, 연소할때의 착화온도등을 기록한다.

이 실험은, 간편해서 비교적 안전상의 문제에 관하여, 혼촉 발화가 어떠한 조건에서 일어나는가를 알 수 있다.

다. 산화제-가연물, 혼합물의 계산치와 DSC 데이터

[그림 4-8]은 각종의 산화제(과염소산카리움, 염소산카리움, 중크롬산 카리움, 과망간산카리움, 질산카리움, 질산 암모니움등)와 가연물(유황, 에틸렌그리콜, Phenol, Aniline)의 각각의 중합에 대해서 SC-DSC 발열량(Q_{SC-DSC})과 REITP 2에서 계산된 최대 反應열 (Q_{REITP2}^{max})의 관계를 polt 하였다.

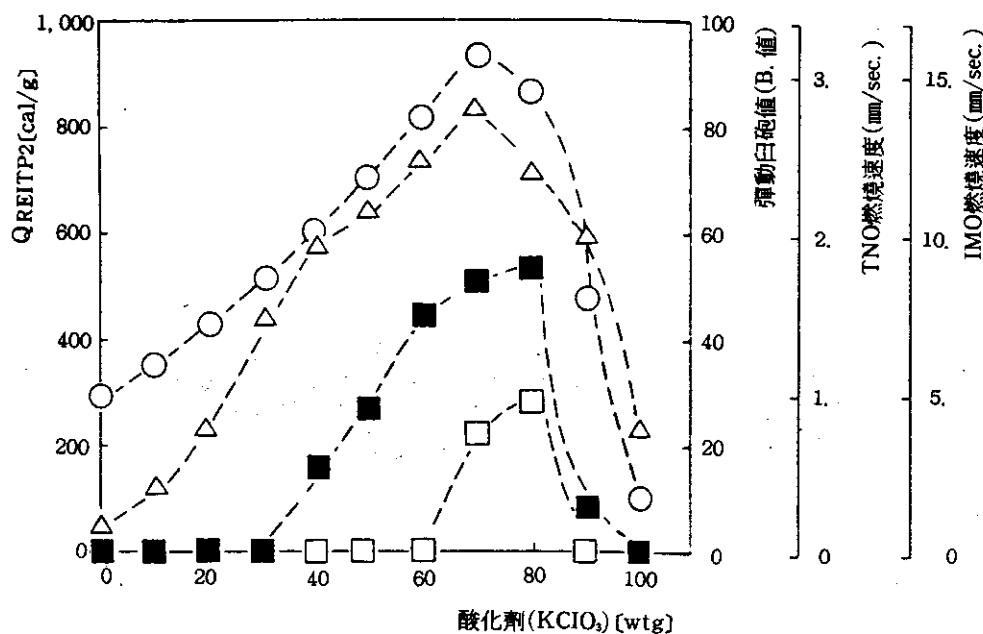


[그림 4-8] 各種 산화제-가연물 혼합물의 SC-DSC 발열량(Q_{SC-DSC})와 Q_{REITP2}^{max} 와의 關係

Q_{SC-DSC} 와 Q_{REITP2}^{max} 과의 사이에는 좋은 상관관계가 없지만, 대개 경우에 Q_{REITP2}^{max} 의 쪽이 크게 되는 것을 알 수 있다. 이것은 SC-DSC에서는 상온에서 450℃까지의

온도 상승간의 발열량을 측정하고 있으므로 그것보다 高온에서 예상되고 있는 발열반응에 의한 발열량이 Q_{sc-dsc} 에 포함되고 있지 않은것 등이 이유로서 생각된다. 따라서 Q_{REITP2} 은 SC-DSC에서 발생할 수 있는 최대의 발열량의 예측이 가능하다는 점에서 의미가 있다.

라. 분말, 혼합물의 계산치와 연속 및 폭발 위력 실험치 산화제와 가연물과의 혼합물은 폭발 또는 연소할 가능성이 있다. 폭발위력은 MK Ⅲ彈動臼砲이고, 폭연의 속도는 연소속도시험에 의한 연소시험과 폭연시험에서 측정된다. 염소산카리움 Cellulose 분말 혼합물에 의해서 상기 시험의 결과와 REITP2계산 效果를 [그림 4-9]에 나타냈다.



[그림 4-9] □ IMO 연소속도시험에 대한 연소속도
 ■ TNO 폭연시험에 의한 연소속도
 ○ REITP2에 의한 계산결과

[그림 4-9]에서 몇가지 사실을 알 수 있다.

- 最大 폭발 위력과 최대 연소는 Q REITP2가 최대의 위치 부근에서 일어난다.

- 연소가 일어나지 않는 곳에서도 폭발이 일어난다.

- IMO, TNO, MKIII의 순으로 반응을 일으키는 조성범위가 넓게 지고 있다. IMO 시험은 간단한 시험법인데 연소를 일으키고 있는 조성범위를 빠뜨릴 우려가 있다. 그러나 REITP2 계산을 병용하면 폭발위험성이 있는 것을 빠뜨리지 않고 끝낸다.

9. 分子軌道法에 의한 엔탈피 ($\Delta H^{\circ}f$)의 추정

생성열 ($\Delta H^{\circ}f$)을 理論적으로 구하는 方法으로서 分子軌道法이 있다. Computer의 高性能化에 반해, 복잡한 分子에 대해서는 分子軌道法을 적용하는 것이 可能하게 되었다. 그러나 現在 계산결과와 신뢰성이 가장 높다고 하는 『非 경험적 분자 궤도법』은 구성 原子수가 많은 화약약품류에 적용하는데는 계산시간이 지나치게 걸린다는 문제가 있다. 적은 계산시간으로 化合物의 $\Delta H^{\circ}f$ (Enthalpy)를 예측하는 方法으로서 MINDO法이 M. J. Dewar에 의해 개발되었다. 이 方法은 더욱 개량되어 MNDO法, AMI法으로 발전하여 왔다. 이 AMI法은 MNDO法에서 과대평가되는 原子間 反發을 조정하기 위하여 코아 反發關수를 修正하는 것이다. 저자들의 一部는 앞에 MINDO/3法을 화약류의 열화학계산에 적용하고, 이것을 어느정도 화약류의 폭발성능 예측에 有效한 것을 나타냈다. 또한 Davis등은 MINDO/3, MNDO 및 AMI法을 化合物藥류에 적용하였다.

여기에서는 AMI法을 自己反應性 化合物인 Nitro 化合物 초산 Ester에 적용하고, 경험적인 보정을 加하는 것에 의해 높은 정도로 생성열 ($\Delta H^{\circ}f$)을 추정하는 方法의 例를 나타냈다.

分子軌道法 計算에는 MOPAC 計算機 프로그램을 이용하는 것이 가능하다. 여기에 나타난 예에서는 최초의 기하학구조는 米田에 의한 chemogram의 표준구조를 入力하였다. 그리고 MOPAC에 포함하는 최적화 수법에 의해 얻어진 최적화 구조에 대해서 생성열을 계산 하였다. 이용한 계산기는 東京大學大型計算機 Center의 HITACH M-680H이다.

MNDO法 및 AMI法에 의해서 각각 米田의 표준 구조와 최적화된 구조의 2종의 계 4종의 계산으로 행해졌는데, 최적화된 구조로 AMI를 이용한 것이 가장 실측치에 가까운 값을 얻었다. 그러나 計算時間은 최적화를 계산하는데 약 10배의 시간이 필요하다.

最適化를 利用한 AMI計算은 검토한 4가지의 方法中에서 가장 좋은 결과를 주는데 그것에서도 상당히 큰 실측치와의 차이가 보이는 화합물이 있다. 이 때문에 경험적인 보정이 行해 졌다.

질산 Ester의 AMI에 의한 계산치는 그대로 실측치 생성열($\Delta H^{\circ}f$)과 잘 일치하지만, Nitro 化合物의 그것은 실측치에서의 차이가 보인다.

이러한 차이에 대해서 아래식을 이용하여 보정을 하였다.

$$\Delta H^{\circ}f(\text{corr}) = \Delta H^{\circ}f(\text{AMI}(\text{opt})) - 9.5n$$

여기에, $\Delta H^{\circ}f(\text{corr})$ 는 경험적으로 보정된 기체상의 표준생성 Enthalpy, n은 1 분자에 대한 Nitro기의 수이다. 이와같이 하여 계산된 생성열보정치 [$\Delta H^{\circ}f(\text{corr})$]와 생성열($\Delta H^{\circ}f$)을 표시 하였다.

제 5 장 반응성 화학약품의 사고 사례⁽²⁶⁾

1. 事故例와 取扱上の 注意

화학약품 취급자에게는 반응성 화학약품에 의한, 화재, 폭발의 위험성을 항상 유의해야 할 사항이다.

그러나 反應性 화학약품에 의한 사고는 그렇게 빈번하지 않으므로 일반적으로 등한시 하게 된다.

그러나 한번 사고가 난것을 알면, 자신이 있는 곳에서도 유사한 사고가 일어날 가능성이 있다는 것을 생각하여, 사고 방지에 염려를 해야 한다. 고로, 事故例는 이와같이 큰 教育的 效果를 갖는다.

새로운 약품과 工程을 취급할때에는 사고사례집을 민도록 권하고저 한다.

사고예가 있는 경우는 그 약품취급을 신중하게 하고 그 위험성을 잘 조사하여 安定性を 確保하게 된다. 이와같이 사고사례는 많은 사람에게 귀중한 안전상의 교훈과 지식을 준다.

그러나 사고를 당한 사람들에게는 자신들의 不運, 過失, 不注意가 후에까지 전해 지므로 마음이 무거운 것이다.

事故例를 報告하거나, 利用하거나 하는 경우에는 그러나 사정을 充分히 고려하고 사고를 일으킨 사람 및 그것을 조사한 사람은 옳바른 사고해석결과의 보고를 하고 공표하는것이 바람직 하다.

한편, 이것을 利用하는 사람들은 사고예의 바른 기록에 대하여 감사의 마음을 갖고 이용해 주길 바란다.

反應性 物質에 의한 内·외의 사고 예를 조사 하였다. 즉, 日本에서 일어난 관련 사고예 162건을 정리하여 다음과 같은 귀중한 정보를 제공하고저 한다.

全體的인 評:

1948년~1981년 까지 일본국내에서 일어난 反應性 物質의 事故를 工程別로 보면 :

反應中 27%,	혼합분쇄중 7%
放置中 18%,	이동중 7%
取扱中 12%,	기타 17%이었다.
중류中 12%	

즉 反應性 物質을 이용한 反應工程中的의 사고가 가장 많은데, 기타의 공정에서도 무시 할 수 없는 정도로 일어나고 있는 것을 알 필요가 있다.

이들 事故中 主로 物質의 不安定性에 관련 되 있는 것이 약 50%이다. 그 내역을 보면 과산화물 31%, 모노마 24% $-N\equiv N-$, $-N=N-S$, $-NO$ 결합 함유물 18%, poly Nitro 化合物($-NO_2$ 2개 이상) 8%, 무기 불안정물질 8%,

상기외에 不安定 物質이 11%이었다.

여기에서 알수 있는 것은 어떠한 물질이 특별히 위험하다고 말할수는 없지만, 上記物質을 취급하는 사람에게는 사고를 교훈 삼아 安全한 취급을 하도록 하는 것이 추진되고 있다. 분출, 파열, 발화등의 原因은 :

반응열 등 41%,	자연발화 7%
과 열 14%,	나화(裸火) 2%
충격·마찰 13%,	不明 11%이다.
혼합위험 12%	

이들의 原因은 모두가 정확하게 알려져 있는지는 알수 없지만, 귀중한 자료이다.

○ 事故를 再發시키지 않기 위한 관리적인 측면에서 본 경우의 통계가 다음과 같이 표시되었다.

위험성을 모르고 일어난 사고 12%

주의해도 일어난 사고 15%

주의 不철저로 일어난 사고 51%

잘못된 약품 및 농도로 일어난 사고 3%

기타 不明 19%이었다.

2. 위험성을 모르고 일으킨 사고에

실제는 폭발성이 있는데 그 폭발성이 있는 것을 모르고 일으킨 사고는 매우 두려운 것이다.

안전하다고 생각하여 취급하고 있으므로 폭발한 경우의 손해를 적게 하자 라는 의식이 되어 있지 않다 고로 같은 폭발에서도 사고가 크게 난다.

가. 사고예⁽²⁷⁾

1921. 9. 21 午前 7시 29分과 31分 2회에 걸쳐 독일, BASF 공장에서 大폭발이 일어났다.

사망 509名, 行方不明 160名, 부상 1,952명의 대 참사가 났다.

그 工場부근의 약1000호의 가옥中 70%가 파괴되었다. 공장에서 약 22km 떨어진 하이델베르크에서는 처음 2회의 폭발에 의한 지진이 느껴지고, 이어서 82초 지나서 폭풍이 지난 것처럼 창문을 부수고 Gas Tank 石油 Tank와 물에 뜬 배도 파손 되었다. 또한 폭음과 진동은 230km 떨어진 곳에도 도달 되었다.

原因은 固化된 약 4500Ton의 질산混性 肥料(硫酸 Ammonium과 질산 Ammonium의 1:2 복염)을 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 NH_4NO_3 다이ना마이트로 폭파하여 부수는 작업을 했기 때문이다. 이 폭파 作業은 전부터 감시하에 行해지고 있고, 폭발재해가 일어날때까지 약 35회가 사고 없이 행해졌다. 그후 실험에서도 이 복염을 폭발시키는 것은 매우 곤란한 것으로 나타났다. 이 例는 보통 폭발 시험법에서는 폭발되지 않는다고 판단되는 물질이 매우 大量의 경우에는 대규모폭발에 의하여 폭발한

다는 것도 보였으며 위험물 평가에 관하여 다시 생각하게 된다.

나. 사고예⁽²⁸⁾

1976年 6月 27日 17시 10분에 Dow chemical의 킴스·린 공장에서 건조기중의 Zoalene(3,5-dinitro-ortho-Triamide)이 폭발하여 1명 사망하고 工場과 건물에 피해를 주었다. 그 原因은 건조기중에서 120—130℃로 열처리된 Zoalene이 自己加速分解를 일으키고, 폭발하게 되었다. Dow chemical社가 前에 行했던 시험으로 示差熱分析器(DTA)로서는 이 化合物은 274~284℃에서 發熱 Peak를 갖고 있다는 것을 알았고, 比較的 열안전성은 좋은 것으로 평가되었다. 영국 병기 연구소 실험에서는 140℃에서 28시간, 150℃에서 26시간의 加열시험에서는 색상만 검게 될뿐 특히 不安定한 징조는 보이질 않았다고 보고 하였다.

그러나 사고후에 行해진 시험결과에서는 이 化合物을 斷熱狀態에 둔 경우는 120-125℃에서 또한 이 物質은 기계적인 타격과 마찰에는 둔감 하지만, 폭약을 이용하여 기폭하면 picline산의 60%의 Energy를 放出하여 폭발되는 것으로 나타났다.

이 사고예는 현재 이용되고 있는 표준적인 시험법을 이용하면 폭발성을 예측할 수 있지만, 不 充分한 方法으로는 폭발성을 예측할 수 없었던 예라고 볼 수 있다.

다. 사고예

1980. 5. 14日 午後 6시 5분경, 日本 모 약품제조공장에서 폭발 사고가 일어나 2명사망과 13名の 부상자를 냈다. 그리고 인접공장도 파손 되었다는 보도가 있었다.

原因은 의약품 중간체인 5-CT(5-Chloro-1,2,3 Thiadiazole) 수백 kg가 무엇인가에 이유에서 폭발 했기 때문이라고 생각된다.

또한 서독 化學工場에서도 1978, 1월에 같은 化學物質에 의한 폭발사고가 일어났고 3인 사망 및 4인이 부상 하였다. 의약품과 같은 화학약품은 일반적으로 특

수한 물질을 빼고는 폭발과는 무관한 물질로 생각된다. 따라서 이 물질도 두려운 폭발성 물질이라고는 생각치 않고 폭발성에 대하여 걱정없이 취급 되었다고 생각 된다.

그러나 사고후에 검토 결과로는 이물질이 위험한 폭발성질을 갖는다는 것을 알았다. 그러한 이유에서 이번 사고는 日本의 化學工業界에 충격을 주었고, 이러한 不安定한 물질의 에너지 위험 평가에 관심을 갖게 하는 계기가 되었다.

라. 사고예

중크롬산카리움($K_2Cr_2O_7$)과 과망강산카리움($KMnO_4$)은 일반적인 산화제로서 알려져 있는데 그 反應性 物質로서의 위험성은 그다지 알려져 있지 않다. 예를들면 2.5g의 이들 산화제를 2.5g의 Ethyleneglycol과 상온에서 혼합하면 과망강산카리움에서는 10초 후에 發火하는데, 중크롬산카리움에서는 발화도 발열도 볼 수 없다. 그러나 100℃에서 혼합하면 중크롬산카리움과 Ethyleneglycol의 혼합물은 발열하여 170℃까지 온도가 상승한다.

중크롬산 카리움과 농유산과의 혼합물은 크롬산혼액으로서 유리기구의 세정에 잘 사용되 왔다. 최근 크롬 독성에 대한 인식이 높아져서 그다지 사용되고 있지 않다.

크롬산 혼액의 중크롬산 카리움 대신에 과망강산카리움을 사용하여 황산과 혼합하면, 그것이 原因으로 폭발사고가 일어나고 있다.

과망강산카리움과 황산에서 산소를 취하는 실험도 행하진 것이 있지만 위험하므로 다른 安全한 방법을 사용하는편이 좋다.

마. 사고예

反應性 物質과 暴發性 物質은 일반적으로 물계 사용하면 위험성을 적게 하는

것이 가능하다. 그러나 그 中에는 例外的인 경우도 있다. 묽은 과산화수소(H_2O_2)는 일반적으로 安全한 물질로 간주된다. 그러나 묽은 과산화수소의 사고예가 몇 가지 알려져 있다. 회석된 과산화수소로 폐수처리를 하고 있을때 일어난 폭발사고 이다. 이유는 과산화수소와 아민 기타의 물질에서 폭발성 물질이 생성하고 또한 그 폭발물이 분리농축되어 폭발한 것으로 추정된다.

이상의 예도폭발이 일어난 것을 예상치 않고 폭발한 예인데, 反應性 化學약품을 취급하는 경우는 묽은 액이더라도 일단 농축될 可能性이 있는지 없는지를 고려해야 하는 것을 제시하고 있다.

3. 잘못 이용하여 일으킨 사고예

잘못된 약품을 이용하여 일어나는 사고도 대개의 경우 無防備에서 일어나므로 공포의 결과를 낳을 수 있다.

가. 사고예

질산나트륨($NaNO_3$), 질산칼륨(KNO_3) 및 아질산 나트륨($NaNO_2$)을 혼합하여 만든 용액은 장기간 안정하게 사용되는 편리한 「열매체」이다.

이 열매체를 공장내에서 원료 염류를 반응 혼합하여 조정하였다. 약 1m³의 反應기에서 이 혼합물을 넣고, 넣은 Heater에 의하여 加熱을 시작하였다. 넣은 Heater의 가열부분 근처에서 갈색의 이산화질소(NO_2) 가스가 서서히 發生하기 시작하였다. 바로 가열 전원을 차단하고 피난하여 상태를 관찰하였다. 약 30분 후에 발열하여 불이 나게 되었으므로 물로 이상반응을 중지시켰다.

原因은 구두로 약품명을 말하며 산화제를 조달하였으므로, 잘못하여 무엇인가 유기산 나트륨염을 加했기 때문으로 생각된다. 이러한 사고에는 잘못된 약품을 사용하여 큰 사고가 일어나기 일보직전에서 멈춘 다행한 예 이었다. 반응성 화학

약품의 조달에 있어서는 구두로가 아니고 서면으로 주문하고 약품을 확인하고 받아야 하는 것을 교훈으로 하고 있다.

나. 사고예

아미노알콜(Amino alcohol)의 취화수소염과 인(P)을 혼합하여 반응시키고 있던 중 돌연 폭발하였다. 사용한 약품을 全部 점검한 결과, 아미노 알콜의 中和에 사용한 취화수소산이 사실은 과염소산을 포함한 금속의 폐액인 것을 알았다.

反應性 化學약품을 含有한 폐약을 곧바로 처분하여 폐기하는 것이 좋다. 여하간 보관할 경우에는 내용물을 확실하게 알도록 라벨을 하여 써두어야 한다.

4. 취급부주의에 대한 사고예

취급하고 있는 약품이 위험성을 가지고 있는 것을 알고 있어도 그 지식이 一部 기술자들에게 한정되어 있고 실제 취급자에게 철저히 전해지지 않으므로 일어난 사고라고 생각되는 事故는 적지 않다.

특히 위험물의 취급을 外部에 위탁하는 경우에는 이러한 우려가 필요하다. 재해사상 유명한 사고 발단의 몇 가지는 위험물 수송中에 作業者가 화기를 취급하여 일으키고 있다.

5. 위험물을 인식하고도 일어난 사고예

화약, 폭약, 유기과산화물 등은 그것들이 조건에 따라서는 발화하거나 폭발하는 것이 인식되고 있어 그와같이 조심하여 다루어지고 있다. 따라서 그것들의 물질을 제조하는 공장의 사고 발생 빈도는 다른 업종의 그것에 비해 오히려 적다. 이들은 위험성을 바르게 인식하여 대응하면 위험물이더라도 사고는 줄일 수 있다는 것을 나타내고 있다.

그래도 때로는 위험물의 사고가 일어난 것이 보고 된다. 이들의 물질을 취급하는 사람들이 오랜 경험에 의해서 사고는 적지만 아직 경험이 미치지 않는 미지의原因이 남아있다. 이상의 위험물질들은 항상 신중하게 취급해야 하고, 그 위험성에 관한 研究는 계속해야 한다.

6. 學校에서의 事故

가. 大學에서의 事故예⁽²⁹⁾

大學에 事故例의 통계는 그다지 발견되지 않지만 1969~1974년까지 (약 6년간)의 東京大學에서의 事故예가 난파교수에 의해 정리되었다.

사고표는 <표 5-1>과 같다. (즉 東京大學에서 6년간 사고통계)

事 故	件 數
폭발, 파열	21
引火, 火傷	33
中毒, 藥傷	37
凍 傷	6
눈의 약상, 부상	50
감 전	3
유리 부상	146
기계 부상	45
물체 충돌	21
운동 부상	52
전도, 추락	19
기 타	9
計	441건

이 <표 5-1>을 보고 몇가지를 느낄수 있다.

사고를 빈도면에서 보는 견해와 중대성에서 보는 견해가 유리에 의한 부상과 운동에서 부상은 숫자는 많지만 치명적인 사고는 아니다. 오히려 그러한 가벼운 부상사고가 좋은 경험과 교훈이 되고 미래의 큰 사고 예방에 기여할 가능성이 있다.

그것에 반해 폭발, 파열, 중독, 안구의 약상, 감전, 기계의 부상등의 사고는, 치명적이거나 후유증으로서 남고, 오랜뒤에 까지 고통이 남게 된다.

따라서 이들의 치명적인 중대사고는 여하튼 막아야 한다.

나. 國民學教・中・高等學校에서의 化學試驗事故例⁽³⁰⁾

1964년 日本 文部省에 의뢰하여 日本化學會 化學教育 위원회가 앙케이트를 하여 정리한 통계에 따르면 ;

藥品의 종류와 취급 方法에는 변화가 보이므로 <표 5-2>와 같다.

사 고 주 제	건 수
인화성 및 가연성 물질	223
폭발성 물질	106
산화성 "	115
發火성 "	39
부식성 "	140
有毒성 및 유해성	61
기 타	143
합 계	890건

7. 危險性 약품事故事例

가. 危險性 事例集

自己가 취급하는 약품, 특히 反應性 物質의 위험성에 관하여 조사 할때마다 事例集을 조사하는 것은 有效한 方法이다. 현재 잘 정리된 사례집은 全美放火協會(NFPA)의 「危險化學 反應指針」이다. 이것은 미국 광산국의 G.W. Jones 氏에 의한 위험화학반응 사례집이다. 그 후에 NFPA의 업무로서 수집하여 유지시키고

있다. 수년에 걸쳐 사례가 추가 개정되어 지고 있지만 文獻에 의한 것은 문헌도 함께 기재되고 있다. 사례를 경험한 사람은 그 보고가 필요하다는 것을 알고 있다. 장래의 安全에 관한 자료를 모으기 위해서 적극적인 보고를 하는 것이 필요하다. 英國石油社の L.B.氏는 個人적으로 위험물의 문헌조사를 한 내용은 일반적인 위험물의 Groups과 課題가 되어 분류된 항목 설정 및 個別化合物의 위험성의 설명등을 기재하고 있다.

나. 事故事例集⁽³¹⁾

같은사고를 재발시키지 않기 爲해서는 과학적인 原因조사를 행하지 않고, 判明된 原因으로부터 사고재발방지의 안전대책을 구실로하여 그러한 것을 여과한 方法으로 공표할 필요가 있다.

事故事例를 교훈삼아 정리된 사례집에는 두가지 종류가 있다. 하나는 사고의 상세한 보고서이다. 일본에서는 그다지 공표된 것이 없지만, 外口에서는 공표된 것이 여러가지 면에서 재해방지에 도움이 되고 있다. 그러한 報告書로 부터 실제 물품을 취급하는 어떠한 조건의 위험성으로 어떠한 조건이 안전한가가 이해된다.

또한 사고가 일어난 경우의 피해 규모가 이해되기도 하고 安全 취급 판단에도 도움이 된다.

사고가 일어나면, 경찰, 소방대등의 직원들이 제각기 자기 입장에서 조사를 요구하지 않고, 原因 추정등을 행한다. 그러한 제각각의 입장에서는 목적이 있다. 그 목적外에 조사는 적극적으로 행하지 않지만 보통으로 행한다. 가능하면 장래 유사한 사고를 일으키지 않기 위해서 과학적인 原因규명과 그 결과의 내용을 공표해야 한다.

事故의 原因을 취급한 귀중한 논문도 발표되고 있다.

이러한 논문에는 종래의 상식적으로 일어날 수 있는 예측된 사고에 관하여 실

험이나 해석을 하여 후세대에 큰 교훈을 남기게 된다.

전술한 사고에 관하여는, 사고후에 英口 조병창에서 행한 시험과 토론의 내용이 「Transaction of Faraday Society」誌에 발표되었다.

영국에서 폭발한 복염 $[(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3]$ 은 그곳에서 행했던 기폭시험으로 는 폭발하지 않았지만, 신중한 시험의 결과로 판명되었다. 다량의 不安定한 물질의 성질은 소량의 표준시험으로는 추측 할 수 없다는 것을 나타낸 귀중한 자료가 되고 있다. 그러나 현재의 BAM 50/60 철관기폭시험으로서는 폭발한다고 되어 있다.

4-클로로-2-메틸아닐린(4-Chloro-2-Methylaniline)과 3-4-디클로르 아닐린(3,4-dichloro Aniline)은 그것이 단독으로는 폭발성을 가진 물질은 아니다. 그러나 이것을 증류할때는 과열사고가 일어날 수 있다. 어떠한 이유에서 사고가 났지만 이해할 수 없는 실질적인 대책이 없는 형편이다.

以上은 폭발을 예상하기 어려운 사고예의 原因 조사이지만 아래의 예는 현재의 지식으로 본 폭발성을 가지고 있는 물질의 폭발사고에 관한 연구가 있다.

1964. 7. 14 밤 21시 56분. 동경도 품천구 승도정에 있는 창고에서 화재가 폭음과 함께 일어나서 火災는 창고 한대에 확산되었다. 이 화재에 消火作業中 새로운 폭발이 일어나서 消防士 및 소방대원 계 19名이 즉사 하였고 중·경상 48명이 발생한 대참사가 일어났다. 이 화재, 폭발의 原因은 「Nitrocellulose」의 자연발화와 화재 권역내 들어 있는 大量의 有機過酸化物 메틸에틸케톤퍼옥사이드(Methyl Ethylketone peroxide)의 폭발로 결론 지었다.

제 6 장 화학반응 위험의 예방대책

1. 안전교육의 필요성

化學藥品의 사고중에 폭발, 중독등은 치명적인 人體사고가 될 우려가 있고, 확실하게 예방해야 한다. 또한 화재와 폭발사고에서는 주위시설에 큰 손실을 줄 가능성이 있다.

그러한 사고를 완전하게 없애는 것은 말로서는 가능하지만 실제로는 어렵다는 것을 사고예를 보고 알수 있다. 그러나 치명적인 사고나 또한 重大사고의 확율을 줄이는 것은 可能하다.

그 중에서 安全教育의 效果는 매우 크다. 어떠한 약품이 어떠한 위험성을 가지고 있는가를 아는 것에 따라서 그 물질 취급에 대한 태도가 바뀌기 때문이다. 여하간 알기쉽고 흥미를 갖게 하여 알게 하는것이 과제이다. 그중에는 化學약품의 위험성과 그것을 줄이는 방법에 대해서 가능한한 올바른 지식 체계를 만드는 것이 중요하다. 본 내용의 첫째 목적은 그러한 점에 있는 것이다.

2. 총합평가와 안전대책

○ 반응성 물질의 위험성 평가는 전문가의 수가 적고 일반적으로 관심이 적고 아직 전문지식이 확립되었지 않다. 따라서 여기에서 서술한 방법도 일반논이고, 각개 문제에 적용하여 성공하는가 어떤가는 보증되지 않는다. 실제 評價에 있어서, 자신의 노력에 따르고, 그 놓여진 상황에 적당한 방법을 채용할 필요가 있다. 한편 채택하고자 하는 方法이 타당한 것인가를 전문가에게 상담하여 확인할 필요가 있다. 만약 不적당한 사전평가법을 채택할 경우에는 위험한 물질을 안전하게 판정하여 장래에 큰 사고의 原因이 될지도 모르기 때문이다. 저자의 私견으로는 不安定한 물질의 사전평가는 <표 6-1>에 나타난 5가지의 단계로 平行한 2가지 검

토를 하는것이 적당하다고 사료된다.

〈표 6-1〉 反應性 化學藥品의 위험성 평가와 安全對策

事 例 研 究	
위험성 data sheet 조사 化學的 지식의 活用 계산에 의한 예측 시험에 의한 평가	총 합 評 價 安 全 對 策

연관된 반응성 화학 약품을 안전하게 취급하기 위하여 위험성 평가를 행하는 것만으로는 위험성에 대하여 결론을 내릴수는 없다.

총합평가를 행하고, 또한 安全대책에 대해 생각하고 결론을 낼 필요가 있다.

첫째는 평가의 목적에 따라서 판정기준을 定하고 그 全部가 合格된 경우에 安全하다고 판단하는 방법이 있다. 어느정도 위험성이 있다고 판단된 것은 제조를 정지하고 수송금지등의 조치를 취해야 한다. 두째는 시험법의 흐름도를 만들고, 위험성 정도에 따라 구분하고 등급을 설정하여 포장단위의 제한등에 依하여 재해의 發生을 막는 방법이 있다.

화약류와 有機過酸化物等の 品目에 對하여는 이러한 방법이 제안되고 있다.

이상을 주도하여 개개의 反應性 化學藥品의 對하여 총합평가를 하지만, 反應性 化學物質을 포함한 工程全體에 對하여 위험성의 총합평가는 별다른 立場에서 行해 지고 있다.

위험성이 총합적으로 評價된 경우에는 그 지식을 活用하여 위험성을 감소시키는 安全對策이 必要하다. 其中에는 위험성을 감소 시키는 여러종류의 시책의 실행과 일어 날수 있는 사고를 상정한 安全對策, 취급하는 物質 위험성의 Data Sheet 化, 취급자의 安全教育, 組織外에 取扱者에 對한 必要事項의 전달 등을 들 수 있다. 이들 시책이 효과적으로 원활하게 行해지는 조건으로서는 조직의 책임

자가 安全에 對해서 充分한 이해를 갖고 있는 것과 담당 기술자가 안전시책에 대한 충분한 지식을 갖고 있는 것이다. 본장의 目的은 反應性 物質 혹은 不安定한 物質의 에너지 위험성에 기인하는 大事故를 일으키지 않기위해 그들의 위험성을 아는 방법을 해설하는 것이다.

이상으로 간단한 일반론을 서술하였고 개개의 物質과 그들의 조합에 대해서 구체적인 위험성에 對해서 그다지 알고 있지 않은것이 많다. 최근에 취급하는 물질에 대해서 그 위험성을 조사하는 방법을 간단한 方法에서 표준적인 방법까지를 다음 항목에서 안전대책과 관련 분야를 구분하여 정리하고자 한다.

3. 위험성물질 예방대책⁽³²⁾

위험 예방대책은 일종의 보험이다. 사고를 일으키기 전에 무엇인가에 투자를 하여 사고를 미연에 방지할 수 있다. 여기에서는 우선 反應性 物質을 취급하는 경우에 몇가지의 原則이 있다.

가. 위험물을 취급할 때에는 우선 소량으로부터 시작한다. 소량으로 취급하면 폭발과 발화가 일어나도 피해가 거의 없다.

나. 희석하여 사용하는 것은 적은 상태로 취급하여 위험성을 감소 시킨다. 폭발물도 어느정도 희석되면 폭발하지 않게 된다.

다. 異種의 위험물은 可能한 限 격리, 저장한다.
만일, 한편이 發火한 경우에는 부근에 위험물이 있으면 피해가 확대된다.

라. 可能한 限 소분하여 취급한다. 같은量의 위험물에서도 소분하여 두면, 발화한 경우에도 전체로서의 연소, 폭발의 정도가 훨씬 덜하다.

마. 약품의 label을 분명하게 붙인다.

不明確한 약품은 사용하지 않는다.

바. 여분의 약품은 방치하지 않는다.

사. 安全에 관하여 늘 유의하여 安全을 위한 정보집을 수집하면 올바른 化學상식을 活用할 수 있다.

아. 보호구, 방호설비, 원격조작등을 活用한다.

관리자 편에서는, 관리되고 있는 직장에서 化學 화재, 폭발 등의 사고가 일어나지 않도록 有效한 安全조치, 교육, 훈련등을 행한다. 또한 정보수집, 예측, 평가법의 정비, 전문가의 육성, 방호설비 등의 유의할 필요가 있다.

4. 혼합위험 및 에너지 방출⁽³³⁾

두 물질의 혼합위험의 가능성을 예측하는 계산기 program, EITP(Evaluation of the incompatibility potential)을 개발하였다.

혼합위험의 판정기준의 parameter로서는 Q/C의 最大置(Tmax)을 시험적으로 선택하였다.

Q : 反應熱의 계산치(열용량) ⇒(반응물의 열용량)

C : 25℃에서의 生成物의 열용량

이 方法의 有效性은 공기중의 연소하한계에 대한 反應 및 火藥類의 爆轟熱(폭굉열) 및 分解熱을 사용하여 검토하였다. 산화제와 유기화합물, 금속과 4염화탄소의 혼합물 및 문헌에 나와 있는 몇가지의 혼합위험 사례에 관하여 계산결과를 표시하였다.

가. 요 약

물질이 혼합하여 발화하기도 하고, 또는 새로운 위험물질을 生成하기도 하는 일은 일반적으로 잘 알려져 있다.

특히 대지진시에 용기가 전도 파손하여 유출한 약품의 혼합 접촉에 의해 일어나는 발화의 위험성은 사전에 고려되어야 할 중요한 문제이다. 혼합위험은 약품의 운반과 취급중에 일어난다. 그러한 것을 爲하여 위험한 물질의 조합된 사례가 수집되거나 혹은 혼합 위험을 예측하는 실험이 行해지고 있다.

혼합위험의 문제점은 그 위험성이 이종이상의 물질 혼합에 따라서 발생하는 일도 있다. 따라서 개개의 물질로부터 혼합위험의 정도를 예측하는 것은 곤란한 경우가 있다.

이종이상의 물질이 혼합될때는 매우 많은 작용을 하게 되므로 실험만으로 혼합 위험을 예측하는 것은 실제상 不可能하다. 물질의 化學反應에 따라서 Energy가 放出되고, 그것이 재해에 연결되는 경우를 분류해보면 3가지 요소를 생각할 수 있다. 즉 反應熱, 反應速度 및 주위의 열이동 등이다.

反應熱의 척도는 표준상태에서의 反應열과 어느 가정 下에서의 斷熱反應 온도 등으로 표현 할 수가 있다. 이러한 척도는 경험적인 Data를 사용하여 계산이 可能하기도 하고 전자계산기를 사용하여 많은 조합을 검토하는 것도 가능하다. 그러나 이와같이 구한 지표는 몇개의 가정하에서 계산된 것들이고, 또한 速度와 열이동을 고려하지 않고는 1차적 예측을 할 수 없다. 구체적인 물질의 혼합위험 검토에는 실험을 수반한 2차적인 검토가 필요하다.

◦ 單獨 化合物의 에너지 위험예측 시스템에는 미국재료 시험 (ASTM)의 CHETAH가 있다. 이 방법은 化合物의 生成열 등의 계산과 그것을 사용한 위험성 지표의 계산이 成立되고 있다. 지표의 선택을 위하여 落木進 感應試驗, 충격 감도시험 및 뇌관기폭 시험결과를 비교 하였다.

CHETAH 中에는 大量의 데이터를 염가로 처리하여, 성능도 위험 잠재성 예측이라고 하는 목적에 관하여 나쁘지 않을 理由로서 非平衡法이 채용되고 있다. 필자들은 혼합위험의 1차 예측에 적합한 방법을 개발하였으나, 일단의 결과가 얻어지지 않았으므로 보고 하였다.

이방법은, 새로운 화약류 조성물의 1차 검색을 위한 방법으로 사용 할 可能性이 있다.

나. 豫測方法

混合危險의 指針

(1) 혼합위험의 지표로서는, 다음과 같은 가상적인 단열반응온도(Tar)를 시험적으로 채용하였다.

$$\text{Tar} = \frac{Q}{C} + 25.0$$

여기에서, Q는 표준상태에서의 反應熱

C는 반응생성물의 (25℃에서의), 「熱容量」이다.

단, 방응생성물은 <표 6-2>의 순서로 生成한다고 가정하였다. 이 가정은 일시적인 물질로 되기도 하고 장래 변경될 가능성이 있다.

자연물 공기의 폭발하한계 부근에 의한 연소에는, 生成 Gas는 完全연소 생성물, 환언하면 물(H₂O), 탄산가스(CO₂), 질소(N₂) 등을 주로하여 얻어지는 것도 고려된다. 여기에서 사용한 방법으로는, 예를들어 탄화수소(H. C)와 산소(O₂)와의 반응으로는 탄산가스, 물, 탄소, 산소를 생성물로 하여 얻어지는 것들이다. 폭발하한계 부근에서는 산소과잉을 위한 계산으로도 탄산가스, 물, 산소, 질소를 얻는다. 따라서 生成物에 관하여는 여기에서 사용한 방법은 폭발하한계 부근의 반응을 잘 묘사 하는것도 고려해야 한다.

폭발하한계의 조성물의 연소에 의한 (1) 式에 의한 Tar는 1500°C 부근으로 된다. 따라서 이 계산법에 의한 반응온도 1500°C는 공기와의 혼합위험이 하나씩의 판정의 척도로 고려된다. Tar = 1500°C를 사용하여, (1)의 관계로부터 역산하여 가연물의 폭발하한계를 구하면 꽤 정도(精度)로서 실측지에 부근에 값이 얻어진다.

이 方法으로 얻어진 가상적 단열반응 온도 Tar는 실제의 연소온도보다 꽤 높다. 이것은 (1) 채용한 열 용량치가 25°C의 것으로 되기도 하고 실제 값은 좀더 크다는 사실.

(2) 系 밖에 이동하는 열을 고려치 않는 것.

(3) 反應生成物을 高溫에서의 判斷 生成物等を 고려하지 않는일

(4) 生成物의 용해열, 기화열을 고려하지 않는 것 등을 목적으로 하고져 한다.

5. 生成物의 推定

계산에 의한 연소 또는 폭발반응의 生成物의 예측법으로서는 평형계산법과 비평형계산법이 알려져 있다. 어떤 종류의 계산에는 신뢰성이 높은 결과를 준다. 그러나 이들의 정밀한 方法도 이들 方法中에서 예상한 生成物 이외의 生成物이 실제로 중요한 역할을 완수하는 경우와 반응속도가 느려서 平衡상태에 도달하지 못하는 경우에는 그 위력을 발휘하지 못한다. 여기에서는 CHETHA와 똑같은 非平衡計算法을 채용 하였다.

여기에서 方法은 다음과 같은 方法이 있다. 물질 A와 물질 B의 혼합에 따라서 반응이 일어나기도 하고, 生成物을 만들기도 한다.

앞의 것 A와 B와는 그 구성 元素에서 분리된다. 그 다음에 그들의 원소의 조합의 순서에 따라 生成物이 얻어진다.

최후에, 그 이상 조합의 상태가 없는 원소를 그대로 원소상태로 남아 생성물이 된다. 예를들어, 산소와의 반응에서는, 탄소를 가진 화합물중의 탄소로부터 탄산 가스(CO_2) 및 탄소(C) 만이 생성하고, 함유황 化合物中の 유황으로 부터는 아황산 가스(SO_2) 및 元素 유황(S) 만이 생성되도록 구조가 되어 있다.

有機物の 分解로 中間 生成物이 많아 分子상 물질들이 생성 가능한 경우에는 당연히 精度가 떨어진다고 예상된다. 또한 진한 황산의 회석열을 예측할 수 없다. 이러한 경우에 대하여는 별도의 프로그램을 사용할 필요가 있다.

6. 最古斷熱反應

혼합 위험 추정에 적용되는 첫째 문제는 혼합비에 따라서 單位重量當의 Energy 放出量 또는 斷熱反射溫度가 변화하는 것에 있다. 여기에서는 最高의 Tar를 부여한 混合比를 발견하는 방법을 채택하였다.

이것에 따라서 反應生成物은 完全연소조성에 해당하는 것을 부여하여, 예측정도가 向上하고 있다는 것도 고려해야 한다.

실제 계산으로는 한창인데, A, B의 2성분비가 1:1(Mole 비), 의 경우와 1:0.99의 경우의 Tar를 계산한다.

혼합비 1:0.99의 경우 쪽이 높은 Tar를 줄때에는 혼합비가 1:1~1:0의 범위에서 최고의 Tar를 부여하는 혼합비를 찾는다. 반대의 경우는 A와 B를 넣어서 똑같은 최고의 Tar를 내는 혼합비를 찾는다. 이와같이 하여 얻은 最古斷熱反應溫度를 혼합위험의 비교를 위한 척도로 삼았다.

7. 계산기 프로그램 EITP

상기에 표시한 방법에 의한 혼합위험의 1차 예측을 위한 계산기 program EITP (Evaluation of Incompatibility from thermochemical properties)를 作成하였다.

가. 필요한 Data

사용 방법으로는, 그 혼합위험을 조사하는 물질의 生成열과 元素 조성이 필요하다.

지금까지의 단계에는 生成열은 문헌에 기재된 실험치를 사용하였다. 실험치를 발견하지 못하는 것에 대해서는 Group 加 성性 原理로 부터 계산된 값을 사용할 수가 있다. 이러한 종류의 계산에는 CHETAH, 방법을 사용할 수 있다. 이상의 경험적인 통계법에 의한 生成열은 기체상의 값이다. 실제로 취급하는 물질은 고체와 액체의 경우가 많다. 엄밀하게는 기화열의 보정이 필요하지만 혼합위험의 일차추정을 위해서는 문제로 삼지 않아도 지장이 없다고 제시한 parameter를 사용하여 액체상의 生成열을 계산으로 구할 수도 있다.

에너지 위험에 관련하여 중요한 물질에 니트로소(Nitroso) 니트로소아민(Nitrosoamine), 아초산 에스테르 등이 있다. 이러한 물질의 生成열의 실험치는 발견하거나 또는 Parameter가 없는 것은 경험적인 계산도 불가능하다. 이러한 값을 구하는 것도 금후 과제이다.

실제로 혼합 위험을 조사하는 경우에, 그때마다 生成열 Data를 발견하기도 하고 계산하기도 하는 단점도 있다. 따라서 가능한 한 많은 데이터를 프로그램 내에 주입하여 두는 일이 바람직하다. 그렇게 하기 爲해서 東京소방청에서 作成한 「위험물 code표」를 기재한 물질로 부터 선택한 Data bank를 作成하였다.

위험물에 분류되지 않은 것도 혼합위험성을 나타내는 물질도 있으므로, 그러한 것은 별도로 Data bank에 추가하였다.

火藥류는 이 방법의 有效性을 확인하는 것에 유용한 물질 등으로 Data bank에 추가하였다.

물질 카드 한장에 物質名, 原子組成, 生成熱, 색인번호를 삽입하였다. 수백종의 물질이 이러한 카드로 Data Bank 化하여 入力되고 있다.

두 종류의 물질을 표시한 색인번호를 입력하는 것에 따라서 계산은 자동적으로 진행되고 두물질의 명칭, 조성, 생성열, 색인번호, 산소 Balance, Tmax을 부여한 두물질의 몰(mole)비, 생성물조성등이 出力되고 있다.

나. 元素記號, 原子量과 比熱

分子量을 계산하기도 하고, 生成物의 열용량을 계산하기도 하기 위한 원소의 原子量과 比熱이 필요하다.

이러한 편람류에 기재된 값을 적용 하였다. 원자량이 不明한 것은 계산이 中止 될 것 같았다. 또한 비열이 不明한 것은 $25 \text{ Joule mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ 의 값으로 계산 될 것 같다. 탄소(흑연)의 비열은 $8.6 \text{ Joule mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ 이지만, 이것은 실제 맞나지 못한 것이므로 無定形 탄소의 값인 $21.0 \text{ Joule mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ 를 사용하였다.

다. 重要 生成物

混合위험 예측 中에는 생성물의 예측이 가장 문제가 많다. CHETAH에서는 위험가능성이 높은 生成物을 주의하여 선형계획법을 써서, 최대 분해열을 주는 生成物의 조합을 구하고 있다. EITP 에서도 위험可能性이 높은 생성물을 주의하여 生成 용이한 것은 고정시키고 있다. 중요 생성물 및 그 순서는 <표 6-2>에 표시하였다.

최초의 시도로서는 할로젠化 金屬, 산화물, 할로젠化 수소의 순서로 生成한다고 하였다. 불소를 포함한 물질의 반응으로는 <표 6-2>의 순서로는 올바른 예측이 될 수 없다. 실제로는 불산(HF)의 생성순서를 물 (H_2O)의 전에 놓는 것이 좋다고 하였다.

重金屬의 重要生成物의 순서를 이동하는 가하는 것은 금후의 남아있는 중요한 문제이다. 크롬(Cr)과 망간(Mn)은 혼합위험에 관하여 중요한 금속으로 현재의

EITP 中에 고려하고 있다.

8. 타당성

EIPT에 따라서 계산된 Tmax은 몇가지의 가정 하에서 계산된 물질들이다. 이 방법이 有效한가 어떤가의 판정으로는 실험 Data와의 對比가 필요하다.

가. 시차주사열량계와 비교

Tmax를 부여한 혼합물에 대하여 밀봉 셀(cell)을 사용한 DSC에 의해 측정하였다. 사용한 系는 나프타린-질산카리움, 알루미늄-중크롬산카리움 및 알루미늄-과망강산카리움 등이다. 검토한 범위에서는, 혼합물은 소량으로 완만하게 온도가 올라가고 있는 경우에는 2성분중의 어느 한 쪽이 먼저 분해를 시작한다. DSC에서 혼합물의 「반응열」을 구하는 것은 곤란하다.

한편, 어떤종류의 化合物藥류는 DSC에 따라 再現性이 있는 分解熱을 준다. 이러한 화약류의 DSC中에서의 熱分解熱의 측정치와 EITP에 依한 단독물질의 熱分解熱과 比較하였다.

竹山 등에 依하여 측정된 TNT, picrin 산, 및 DNT 등의 DSC에 의한 分解熱을 EITP에 의한 分解熱로 나누어준 값을 그러한 물질이 산소 Balance에 대하여 plot하면 [그림 6-1] A(●)와 같이 되었다.

DSC 실측치와 EITP 계산치는 <표 6-3>에 표시하였다. 계산치(EITP)는 실측치보다 큰 값이다.

그러나 실측치와 계산치의 比는 아래와 같이 산소 Balance와 相關이 있다.

$$Q_{DSC} = Q_{EITP} (0.88 + 0.0058 \text{ O.B.}) \quad \text{OB} \leq 20 \quad \text{①}$$

$$Q_{DSC} = Q_{EITP} \quad \text{OB} \geq 20 \quad \text{②}$$

$$Q_{DSC} = Q_{EITP} \quad \text{OB} \geq 20 \quad \text{③}$$

여기에서, Q_{DSC} , Q_{EITP} 는 각각 DSC에 의한 分解熱 測定値 및 EITP에 의한 分解열 계산치이다. OB는 산소 Balance이다.

나. 폭발열 비교

측정된 폭발열을 비중, 크기, 용기의 밀폐도, 폭발열량의 형태에 따라 변화된다. Dobratz에 의해 수집된 폭발열 Data는 비교적 최근에 측정된 것들이고, 측정조건도 분명하다.

Dobratz는 반응열로부터 계산된 최대 폭발열을 같이 기록하고 있지만, 이 값과 EITP에 의한 계산치는 일치하고 있다. <표 6-4>

DSC Data에 관하여 행한 것과 동일하게 plot를 Dobratz의 폭발열에 관하여 행하면, [그림 6-1] B(0)의 그래프가 얻어진다.

Dobratz의 실측 폭발열(Q_{DSC})은 다음의 관계식과 같이 근사적으로 표시된다.

$$Q_{DSC} = Q_{EITP} (0.96 + 0.0033 \cdot OB) \quad OB \leq 10 \quad \text{④}$$

$$Q_{DSC} = Q_{EITP} \quad OB \geq 10 \quad \text{⑤}$$

약간 오래된 폭발열 Data는 「工業火藥 Hand book」에 기재 되었지만, 이것들을 [그림 6-1]의 점(•)으로 표시 하였다.

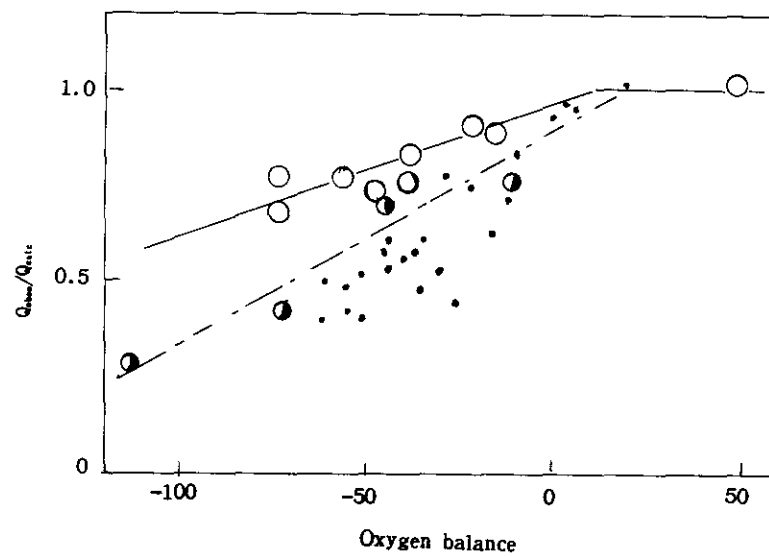
이것들은 Dobratz의 값보다 적고 측정조건이 잘못 된것을 암시하고 있다.

〈표 6-2〉 EITP의 중요생성물

No	Halide	C_p , cal mol ⁻¹ deg ⁻¹	$-\Delta H_f$, kcal mol ⁻¹
1	LiF	19.7	144.7
2	LiCl	12.1	98.7
3	LiBr	12.3	87.1
4	NaF	11.2	136.6
5	NaCl	11.9	97.5
6	NaBr	12.4	85.5
7	KF	11.6	134.5
8	KCl	12.0	105.6
9	KBr	12.5	95.3
10	CaF ₂	15.7	289.4
11	CaCl ₂	19.9	191.0
12	CaBr ₂	2.10	162.2
13	SrF ₂	18.0	289.3
14	SrCl ₂	18.9	197.7
15	SrBr ₂	19.0	171.1
16	BaF ₂	17.0	286.2
17	BaCl ₂	17.9	205.0
18	BaBr ₂	18.0	180.4
19	BeF ₂	18.0	227.0
20	BeCl ₂	18.0	112.0
21	BeBr ₂	18.0	88.4
22	MgF ₂	18.0	264.3
23	MgCl ₂	18.3	151.0
24	MgBr ₂	19.0	121.0
25	ZnF ₂	15.7	172.7
26	ZnCl ₂	18.3	98.4
27	ZnBr ₂	18.0	78.2
28	BF ₃	12.0	265.4
29	BCl ₃	15.0	100.0
30	BBr ₃	16.2	52.8
31	AlF ₃	19.3	331.5
32	AlCl ₃	21.3	167.9
33	AlBr ₃	19.4	121.9
34	AgF	12.0	46.7
35	AgCl	12.4	30.1
36	AgBr	12.7	23.7

No	Oxide	C_p , cal mol ⁻¹ deg ⁻¹	$-\Delta H_f$, kcal mol ⁻¹
1	Li ₂ O	12.9	142.8
2	Na ₂ O	17.1	100.7
3	K ₂ O	18.0	86.8
4	CaO	11.4	152.1
5	SrO	10.6	142.2
6	BaO	11.9	133.4
7	BeO	6.1	146.0
8	MgO	7.5	145.8
9	ZnO	9.8	83.8
10	B ₂ O ₃	14.8	282.1
11	Al ₂ O ₃	19.2	380.8
12	SiO ₂	10.2	205.6
13	SO ₂	10.0	70.7
14	H ₂ O	8.0	68.3
15	P ₂ O ₅	18.0	370.0
16	Cr ₂ O ₃	25.0	269.7
17	MnO	10.7	92.0
18	CO ₂	8.9	94.4

No	HX	C_p , cal mol ⁻¹ deg ⁻¹	$-H_f$, kcal mol ⁻¹
1	HF	7.0	64.2
2	HCl	7.0	22.1
3	HBr	7.0	8.7



- : 폭발열^(B)
 ● : 폭발열^(B)
 ◐ : DSC 셀속에서의 분해열^(A)

[그림 6-1] 산소평형치와 폭발분해열 이론치와 측정치와의 관계

<표 6-3> DSC와 EITP에 의한 폭발 분해열 (kcal/g)

Explosive	Q(DSC)	Q(EITP)	Q(DSC)/Q(EITP)	Oxygen balane
TNT	0.60	1.41	0.43	- 74.0
Picric acid	0.94	1.33	0.71	- 45.4
PETN	1.25	1.67	0.75	- 10.1
DNT	0.50	1.29	0.39	- 114.2

〈표 6-4〉 폭발열의 이론치 및 계산치 (kcal/g)

Explosive	$Q_{\text{obs}}^{\text{Dob}}$	$Q_{\text{calc}}^{\text{Dob}}$	$Q_{\text{calc}}^{\text{EITP}}$	$Q_{\text{obs}}/Q_{\text{calc}}$	oxygen balance
Nitromethane	1.23	1.61	1.62	0.76	- 39.3
TNT	1.09	1.41	1.41	0.77	- 74.0
RDX	1.51	1.62	1.65	0.91	- 21.6
Tetryl	1.14	1.51	1.53	0.74	- 47.4
DATB	0.98	1.26	1.26	0.78	- 55.9
FEFO	1.28	1.45	1.45	0.88	- 15.0
HMX	1.48	1.62	1.62	0.91	- 21.6
TACOT	0.98	1.41	1.41	0.70	- 74.2
TNM	0.55	0.55	0.54	1.01	49.0
BTF	1.41	1.69	1.70	0.83	- 38.1

DATB : 1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzene

FEFO : bis (2-fluoro-2,2-dinitroethyl)-formal

TNM : tetranitromethane

TACOT : tetranitro-1,2,5,6-tetrazadibenzocyclooctatetraene

BTF : Benzotris(1,2,5)-oxadiazole-(4,4,7)-trioxide

9. 시차 주사열량계 (DSC) 및 폭발열에 관한 고찰

가. 산소평형의 영향

DSC Data 및 폭발열 Data와 산소 Balance와의 관계로 부터 다음과 같은 사항을 고려해야 한다.

(1) 산소 Balance가 올바른 물질은 Dobratz에 의해 수집된 범위에서는 그 분해열의 계산치와 폭발열의 측정치가 거의 일치 한다. 이것은 예상한 반응생성물과 실제의 반응생성물이 유사함을 표시하고 있다.

(2) 혼합물의 DSC cell 中에서의 분해에 의한 成分의 일부가 먼저 분해하는 경우에는 산소 Balance가 올바르게 되어 있어도야만 실험치와 계산치가 일치한다.

(3) 산소 Balance가 부(-)의 경우에는 실측치는 일반적으로 계산치보다 그 값이 적다. 이것은 반응생성물이 중간단계에서 중지되어, 예상한 생성물까지 분해가 진행되지 않는다는 것을 알 수 있다.

나. 分解條件의 영향

分解條件의 차이에 따라 실측분해열과 계산치와의 차이가 다르다. 여기에서 비교한 3종류의 실측치로부터 다음과 같은 추측이 可能하다.

산소 Balance의 부의 절대치가 크게 되면 (실측분해열/계산분해열) 分解조건 (2종류의 폭발열, DSC에 의한 분해열)에 의한 차이가 크게 된다. 폭발열 Data의 차이는 完全폭발의 차이가 산소 Balance의 부의 절대치가 증가하면 또한 확대될 수 있다고 간주한다.

산소 Balance가 부에 값이 될수록 폭발위력이 일반적으로 감소하여, 不完全한 기폭에 의한 不完全한 폭발 정도가 보다 커지게 된다.

DSC Data와 폭발열 Data와의 차이는 低溫反應(DSC)과 高溫反應(폭발)에서의 生成物의 성질이 다른 것에 기인한다.

다. 混合比의 타당성

Tmax.을 준 혼합비의 타당성은 현재까지의 경우 실험결과와의 대비에 따라서는 검토되고 있지 않다. DSC에 의한 검토를 수행하였지만 전술한 바와같이 혼합물은 일반적으로 DSC 中에서 完全한 반응을 수행하였으나 시도는 성공하지 못하였다.

pump calorimeter등에 의한 연소열 측정이 첫째 방법이다.

여기에서 사용한 계산법으로 거의 산소 Balance가 영의 값이다. 이것은 먼저 연소열 계산치와의 비교로 부터 표시된 것과 같이 이 방법에서 실측치에 근사한 반응열을 계산하여 얻은 것을 암시하고 있다.

10. 試算과 고찰

가. 산화제와 有機物과의 관계

산화제로서 산소, 이산화질소, 염소산칼리움, 질산(HNO_3) 과망간산 암모니움, 무수 크롬산 칼리움과 및 과망간산 칼리움 등에 공기를 뽑고, 有機化合物로서 代表的인 Paraffin 탄화수소, Amino 化合物, Alcohol류, 방향족 화합물, carbonyl 化合物, Halagen 化合物을 선택하여 그 혼합기점의 정도를 EITP로 예측하였다. 결과는 <표 6-5>에 표시 하였다.

검토한 산화제와 有機化合物과의 편성 범위로는 다음과 같다.

(1) 有機의 성질과 다른것에 기인한 Tmax의 변동은 비교적 적지 않다.

(2) 산화제의 성질과 다른것에 기인한 Tmax의 변동은 크다.

有機化合物과 산화제와의 편성은 산소가 최고의 Tmax를 주었다. 이것은 어쩌면 단위혼합물 중량당 발열량이 큰 것에 대응한 것이다.

Tmax의 큰 산소와 이산화질소가 액체 Rocket用의 우수한 산화제로서 사용되고 있다. 이런것들의 뒤이어서 염소산 칼리움 및 질산이 큰 Tmax를 표시한다.

염소산 칼리움은 에너지가 높은 잠재성을 갖지만 그 감도가 민감하기 때문에 火藥류로서는 실용화하기 어렵다.

질산은 그 부식성 및 高反應性으로부터 그 사용이 제한되어 있다. 과염소산 암모니움 및 질산 암모니움은 비교적 감도가 예민하여, 생성물의 가스 발생량이 많기 때문에 工業폭약의 주요한 成分으로서 사용되고 있다.

중크롬산 칼륨과 과망강산 칼륨의 산화제의 잠재력은 산화제 보다 낮다. 그러나 有機 할로젠 화물과의 反應으로는 Halogen化 칼륨 生成에 의한 반응열 증대에 따른 잠재성이 증대한다.

여기에서 검토한 산화제를 유기화합물과의 편성은 그의 Tmax이 1500℃ 보다 높고, 언제나 발화의 위험성이 있다고 표시하고 있다.

이러한 편성에 관하여는 일단 위험의 가능성이 표시되지만, 구체적인 편성이 사용된 경우에는 「편성의 비율, 구성물질의 반응성, 혼합물의 반응성, 혼합물의 설치된 환경조건등의 2차적인 검토가 필요하다.

나. 할로젠 화수소 및 암모니아와 산화제의 反應

암모니아는 공기중에서 연소범위는 협소하지만 공기중에 연소하는 것이 알려져 있다. EITP에 의한 Tmax은 산소 5935℃, 공기 2546℃, 질산 4390℃, 과망강산 칼륨 2077℃, 질산암모니움 3342℃, 과염소산 암모니움 4326℃, 중크롬산 칼륨 2849℃, 염소산칼륨 4565℃로서 상기 산화제와 충분히 격렬하게 反應할 수 있는것이 예상된다. 염화수소는 공기中에서 연소하지 않는다. EITP에 의한 Tmax은 산소 1544℃, 공기 840℃, 질산 1155℃, 과망강산칼륨 1170℃, 중크롬산 칼륨 1915℃, 염소산 칼륨 1443℃, 질산 암모니움 1915℃, 과염소산 암모니움 (NH₄ ClO₄) 2218℃, 이산화질소(NO₂) 1624℃, 무수크롬산 671℃로서 많은 산화제와 심하게 반응을 일으킨다는 것을 알 수 있다.

다. 사염화 탄소와 금속과의 반응

사염화 탄소는 일반적으로 安定하여 他 物質과의 反應성이 적다고 생각된다. 그러나 輕金屬, 환원제, 염기성물질과는 발열반응을 할 가능성이 있다. 경금속과 사염화 탄소와의 조합에서는 <표 6-6>과 같은 결과를 얻었다.

라. 혼합물 위험사례

수많은 혼합위험 예가 문헌에 열거 되고 있다. 그러한 것 중에서 EIPT에서 예측가능한 것에 관하여 시험계산 하였다. 결과는 <표 6-7>에 표시 하였다. 시산한 사례 중에서는 Tmax은 1.21×10^3 °C가 최저이고 반응열은 0.29kcal/g이 최저이고, 그 이상의 값의 경우는 혼합위험 값을 구하여 표시하였다.

B/A = 0의 편성에는 A 자신이 발열 분해성이고, B물질은 촉매적으로 움직이는 것을 가지고 있는 것을 표시하고 있다.

강한 환원제에 대하여는 황산 나트륨과 같은 안정하다고 생각되는 물질도 산화제의 활동을 하는것이 표시되었다. 한편, 황산암모니움은 질산나트륨에 대하여는 환원제로서 작용하는 것을 알수 있었다.

맺음말

비평형계산 program EITP에 의한 혼합물의 1차예측이 효율적으로 수행되어 소득을 보았다. 그러나 이 방법은 현시점에서는 어느정도의 화학 상식을 가지고 사용하지 않으면 올바른 결론에 도달하지 못할 가능성도 있다. 취급한 물질의 범위를 증가시키고 취급하는 반응의 종류를 증가하면, 이 방법이 올다는 것을 표시하는 실험적 사실을 증명하는 일이 금후의 문제이다.

〈丑 6-5〉 Tmax by Eitp for the mixture o oxidant and organic compound ($^{\circ}\text{C} \times 10^{-3}$)

Oxidant	Saturated hydrocarbons	Amines	Alcohols	Carbonyl compounds	Aromatic compounds
Oxygen	9.20-8.62	8.86-8.04	9.52-7.01	9.82-8.48	10.23-7.42
Nitrogen dioxide	7.62-7.13	7.45-6.94	7.82-6.21	8.01-7.23	8.25-6.21
Potassium chlorate	5.87-5.74	5.83-5.54	6.00-4.91	5.90-5.67	6.21-4.74
Nitric acid	5.71-5.52	5.73-5.41	5.86-4.91	5.97-5.53	6.13-4.52
Ammonium perchlorate	4.99-4.82	4.98-4.76	4.99-4.59	5.06-4.87	5.12-4.33
Ammonium nitrate	3.63-3.57	3.60-3.51	3.62-3.46	3.63-3.50	3.66-3.19
Chromic anhydride	3.16-3.10	2.27-2.97	3.19-2.98	3.23-3.10	3.28-2.24
Potassium bichromate	3.16-3.04	3.17-2.98	3.32-2.97	3.15-3.05	3.60-3.09
Air	3.71-2.70	2.78-2.62	2.79-2.63	2.80-2.64	2.79-2.13
Potassium permanganate	2.31-2.14	2.33-2.03	2.51-2.09	2.32-2.14	2.93-2.17

〈丑 6-6〉 Tmax for the mixture of some chemical elements (A) and carbon tetrachloride (B)

A	Tmax ($^{\circ}\text{C} \times 10^{-3}$)	B/A (mol/mol)	Reaction heat (kcal/g. of mixture)
Calcium	7.96	0.50	1.28
Kalium	7.50	0.25	1.28
Sodium	6.95	0.25	1.48
Lithium	6.92	0.25	2.03
Magnesium	6.65	0.50	1.14
Aluminium	5.94	0.75	1.04
Beryllium	4.85	0.50	0.97
Boron	4.30	0.75	0.63
Hydrogen	1.91	0.50	0.33

〈表 6-7〉 Tmax and the reaction heat by EITP for the accidental cases of incompatibility

Comound A	compound B	B/A	Tmax×10 ⁻³	Heat of reaction
chromic ahydride	aceton	0.20	3.12	0.35
Ammonium nitrate	sodium cyanide	0.40	3.16	0.89
Zinc	ammonium nitrate	1.0.	4.09	0.85
Hydroxyl amine	zinc	0.00	3.09	1.39
Oxalic acid	sodium hypochlorate	1.00	1.98	0.42
Bleaching powder	methanol	0.33	2.52	0.51
Bleaching powder	sulphur	0.50	1.94	0.29
Trichloroethylene	sodium hydroxide	1.12	1.54	0.64
Sodium	dichloroethylene	0.50	4.66	1.11
Sodium	chloroform	0.33	5.94	1.38
Sodium	carbon dioxide	0.25	2.76	0.79
Methanol	silver nitrate	0.00	4.77	0.76
Aluminium	sodium suplhate	0.50	3.62	0.65
Potassium nitrate	ammonium sulphate	1.12	1.21	0.31
Hydroxyl amine	potassium bichromate	0.17	3.75	1.02
Nitrogen dioxide	propylene	0.22	8.01	2.12
Nitrogen dioxide	acetic anhydride	0.25	6.53	1.67
Trinitromethane	isopropyl alchhol	0.40	6.63	1.57
Magnesium	zinc oxide	1.00	4.66	0.55
Magnesium	chloroform	0.67	5.44	1.24
Sodium hypochlorite	urea	0.33	2.93	0.69
Tetryl	hydrazine	0.00	5.32	1.53

○ 결 론

본 연구 내용은 반응성 화학물질의 화재 폭발위험성을 예측 평가하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 하였다. 그러나 실제 위험성을 알기 위한 가장 신뢰성이 있는 방법은 적절한 실험법을 통하여 알아내는 방법인데 실제 전약품에 표준적인 시험법을 적용한다는 것은 사실상 불가능한 일이다. 그렇다고 간단한 위험성에 관해 표준적인 시험법을 적용할 수도 없다. 따라서 이들 모두를 극복하기 위한 방법으로서 에너지위험성의 가능성이 있는지 없는지를 알수 있는 방법으로 계산에 의한 위험성 화학약품의 예측이다. 즉 실험에 의하지 않고 계산기도 사용치 않으며 단지 손으로만 계산하여 폭발위험성을 예측하는 방법과 생성열을 추정하는 방법을 소개하였다. 따라서 화학약품을 취급하는 모든 사람들이 본 연구내용을 잘 파악하여 꼭 필요한 장이 무엇인가를 이해하여 활용할 수 있고 이해가 난이한 부분을 전문가에게 의뢰할 수도 있다.

위험성 화학약품은 단일물질로서 분해되어 가연성 가스를 발생하는 것도 있고 타물질과 화학반응을 일으켜 발열하거나 흡열하는 물질도 있다. 그러나 이들 모두가 위험한 것만은 아니고, 이들을 공업에 잘 이용하면 우리 인류에게 큰 덕을 주는 경우도 있다. 이들 화학 물질의 성질을 이용하여 만들어진 물품으로서 열, 가스, 광이나 연기등을 발생하여 로켓트, 에어마스크, 구명신호, 신호용불꽃등을 만들어 유용하게 사용하기도 한다. 그러나 대체적으로 화학약품은 위험성이 있다고 판단되어 외국의 사고사례를 수록하였으므로 이들을 참고하길 바라며 이미 선진국(미국·일본 및 구라파등)에서는 이러한 위험성 화학물질의 위험도를 평가 후 예측하는 기법이 개발되어 활용되고 있으므로 이들을 국내 관련 사업장에 신속히 보급하므로 위험물의 사고를 사전에 예방하고 또한 교육용 기술자료로서 적극적으로 활용하기를 기대 하는 바이다.

부 록

〈표 1-1〉 REITP₂의 예상생성물과 생성순위

生成 順序	生 成 物	生成熱 (-ΔH°f) [kcal/g] [kcal/mol]		生成 順序	生 成 物	生成熱 (-ΔH°f) [kcal/g] [kcal/mol]	
1	BeO	5.837	146.0	42	MgCrO ₄	2.289	321.1
2	LiF	.649	146.3	43	CaCrO ₄	.184	340.9
3	BeO ₂ H ₂	.032	216.5	44			
4	BeF ₂	4.830	227.0	45	MnF ₃	.127	238.0
5	Li ₂ O	.769	142.5	46	ZrO ₂	.096	258.2
6	Be ₂ SiO ₄	.665	513.7	47	V ₂ O ₄	.075	344.0
7	Al ₆ Si ₂ O ₃	.467	1903	48	Na ₂ CrO ₄	1.981	320.8
8	B ₂ O ₃	.339	302.0	49	SF ₆	.979	289
9	MgF ₂	.230	263.5	50	K ₂ SO ₄	.972	343.69
10	BF ₃	3.914	265.4	51	BeMoO ₄	.941	328
11	AlO ₃ H ₃	.910	305.0	52	SrSO ₄	.891	347.3
12	H ₂ O(l)	.794	68.3	53	Y ₂ O ₃	.882	425.0
13	MgO ₂ H ₂	.788	220.97	54	CF ₄	.847	162.5
14	Al ₂ O ₃	.773	384.8	55	CaMoO ₄	.842	368.4
15	CaF ₂	.717	290.3	56	MgMoO ₄	.817	334.81
16	AlF ₃	.702	311.0	57	FeF ₂	.791	168.0
17	Mg ₂ SiO ₄	.693	519.6	58	Cr ₂ O ₃	.774	269.7
18	MgO	.568	143.8	59	AsF ₃	.719	226.8
19	SiF ₄	.554	370.0	60	CaCl ₂	.710	190.0
20	BeCO ₃	.550	245	61	CaCO ₃	2.883	288.5
21	B ₃ O ₃ H ₃	.463	289	62	Na ₂ MoO ₄	1.704	350.89
22	SiO ₂	.418	205.4	63	MnSO ₄	.686	254.60
23	NaF	.283	136.0	64	NaCl	.679	98.2
24	H ₂ O(g)	.211	57.8	65	Na ₂ MnO ₄	.643	271
25	HF	.210	64.2	66	Na ₂ CO ₃	2.551	270.4
26	Sc ₂ O ₃	2.971	410.0	67	BaF ₂	1.637	286.9
27				68	NiF ₂	.634	158.0
28	BeSO ₄	.741	288.05	69	MgCl ₂	.610	153.4
29	TiO ₂	.728	218.0	70	Na ₂ O	.603	99.4
30	CaO	.708	151.9	71	CaS	.598	115.3
31	ZrF ₄	.661	445.0	72	ThF ₄	.549	477.0
32	P ₂ O ₅	.606	370.0	73	Fe ₂ S ₃ O ₁₂	.543	617.0
33	MgSO ₄	.551	307.1	74	CeO ₂	.511	260.0
34				75	BaSO ₄	.509	352.1
35	CaSO ₄	.518	342.76	76	K ₂ MoO ₄	.504	358.2
36	CrF ₃	.440	266.0	77	SrMoO ₄	.495	370
37	Al ₂ S ₃ O ₁₂	.404	822.38	78	Mn ₂ O ₃	.471	232.1
38	Na ₂ SO ₄	.334	331.52	79	MgS	.467	82.7
39	KF	.315	134.5	80	UF ₃	.465	488.0
40	SrF ₂	.311	227.0	81	ZnSO ₄	.455	234.9
41	LiCl	.304	97.7	82	ScCl ₃	.419	215.0

〈표 1-2〉 계산에 의한 반응성 화학물질의 위험성 예측

生成 順序	生成物	生成熱(-ΔH [°] f)		生成 順序	生成物	生成熱(-ΔH [°] f)	
		[kcal/g]	[kcal/mol]			[kcal/g]	[kcal/mol]
83	KCl	1.395	104.1	125	ReF ₆	0.909	273.0
84	K ₂ CO ₃	.993	275.1	126	SrS	.905	108.3
85	SO ₃	.380	110.5	127	SiCl ₄	.899	153.0
86	Ga ₂ O ₃	.374	277.5	128	BaO ₂	.889	150.5
87	BeS	.363	56.0	129	VCl ₂	.886	108.0
88	SrO	.362	141.1	130	DyCl ₃	.884	237.8
89	CO ₂	2.136	94.1	131	WO ₃	.862	200.0
90	TeF ₆	1.304	315.0	132	BCl ₃	.853	100.0
91	SeF ₆	.275	246.0	133	RbCl	.850	102.9
92	HfO ₂	.264	266.0	134	CrCl ₃	.849	134.6
93	RbF	.256	131.3	135	ErCl ₃	.847	231.8
94	SrCl ₂	.248	198.0	136	NaBr	.836	86.0
95	AlCl ₃	.245	166.2	137	CsF	.835	126.9
96	BaMoO ₄	.245	370	138	LuCl ₃	.810	227.9
97	MoO ₃	.238	178.2	139	CaBr ₂	.807	161.3
98	GeO ₂	.233	129.0	140	In ₂ O ₃	.798	221.5
99	Fe ₃ O ₄	.231	196.5	141	BiF ₃	.797	212.0
100	SbF ₃	.215	217.2	142	KBr	.787	93.7
101	YCl ₃	.191	232.7	143	RbF ₄	.785	222.3
102	Na ₂ S	.157	90.3	144	NiO	.782	58.4
103	Al ₂ S ₃	.152	173	145	HfCl ₄	.780	250.0
104	Ta ₂ O ₅	.132	499.9	146	CoO	.764	57.2
105	TiCl ₃	.101	170.0	147	ThCl ₄	.761	284.5
106	CaF ₂	.096	164.9	148	ZnCl ₂	.729	99.4
107	LaCl ₃	.074	263.6	149	CuF	.727	60.0
108	UO ₃	.056	302.0	150	GaCl ₃	.709	125.0
109	CeCl ₃	.056	260.3	151	SrBr ₂	.692	171.0
110	PrCl ₃	.042	257.8	152	Sb ₂ O ₃	.664	215.0
111	ZnO	.022	83.2	153	UCl ₄	.661	251.2
112	K ₂ S	.022	112.7	154	BaS	.649	110
113	NdCl ₃	.014	254.3	155	FeCl ₂	.643	81.5
114	ZrCl ₃	.012	200.0	156	CsC ₇	.615	103.5
115	BaCl ₂	0.987	205.6	157	Re ₂ O ₇	.614	297.5
116	SmCl ₃	.972	249.8	158	BaBr ₂	.607	180.4
117	LiBr	.964	83.7	159	GeCl ₄	.606	130.0
118	EuCl ₃	.956	247.1	160	HCl	.605	22.1
119	K ₂ O	.919	86.4	161	CoCl ₂	.599	77.8
120	As ₂ O ₃	.951	218.6	162	InCl	.599	90.0
121	GdCl ₃	.931	245.5	163	ScBr ₃	.597	170.0
122	SnO ₂	.921	138.8	164	BeCl ₂	.574	112.0
123	MnCl ₂	.916	115.3	165	AgF ₂	.569	83.0
124	TbCl ₃	.910	241.6	166	RbBr	.562	93.0

〈표 1-3〉 계산에 의한 반응성 화학물질의 위험성 예측

生成 順序	生成物	生成熱(-ΔH°f) [kcal/g] [kcal/mol]		生成 順序	生成物	生成熱(-ΔH°f) [kcal/g] [kcal/mol]	
167	Rb ₂ O ₄	0.537	126.2	209	LaI ₃	0.322	167.4
168	SiS ₂	.537	49.5	210	CeI ₃	.316	164.4
169	ZrBr ₃	.526	174.0	211	In ₂ S ₃	.313	102.0
170	BeBr ₂	.524	88.4	212	PrI ₃	.311	162.0
171	CdCl ₂	.507	93.0	213	CsI	.310	80.5
172	ZnS	.505	49.23	214	PbCl ₂	.309	85.9
173	SnCl ₄	.500	130.3	215	YI ₃	.305	143.2
174	B ₂ S ₃	.488	57.5	216	NdI ₃	.303	158.9
175	TeO ₂	.487	77.7	217	GaBr ₃	.299	92.4
176	LiI	.484	64.8	218	Bi ₂ O ₃	.296	137.9
177	CdO	.474	60.9	219	SmI ₃	.289	153.4
178	AlBr ₃	.472	125.8	220	BiCl ₃	.287	90.6
179	KI	.472	78.3	221	TeCl ₄	.286	77.2
180	CuO	.469	37.1	222	RuS ₂	.285	47
181	NaI	.458	68.8	223	PbO ₂	.276	66.1
182	PCl ₃	.458	95.4	224	CdBr ₂	.276	75.2
183	TiBr ₂	.453	94.0	225	SiBr ₄	.274	95.1
184	CsBr	.443	94.3	226	GdI ₃	.273	147.6
185	AsCl ₃	.442	80.2	227	InBr ₃	.272	96.5
186	CaI ₂	.435	127.8	228	ThCl ₃	.270	83.9
187	HgF	.433	95.0	229	Rh ₂ O ₃	.269	68.3
188	MnS	.430	51.2	230	CdS	.268	38.7
189	LO ₃	.427	45.0	231	RhCl ₃	.267	56.0
190	Rb ₂ S	.425	86.2	232	DyI ₃	.266	144.5
191	MnBr ₂	.419	90.0	233	PdCl ₂	.256	45.4
192	ThBr ₄	.412	227.0	234	ErI ₃	.255	140.0
193	ClF ₃	.400	37.0	235	CoBr ₂	.254	55.5
194	SbCl ₃	.400	91.3	236	S ₂ Cl ₂	.254	58.7
195	SrI ₂	.397	135.5	237	NiBr ₂	.248	54.2
196	RuO ₂	.394	52.5	238	WCl ₆	.244	97.0
197	NF ₃	.383	27.2	239	LuI ₃	.240	133.2
198	RbI	.370	78.5	240	SnBr ₂	.228	63.6
199	BaI ₂	.368	144.0	241	RuCl ₃	.222	46.0
200	OsO ₄	.367	93.4	242	Ni ₇ S ₈	.221	133.5
201	CuCl ₂	.366	49.2	243	CoS	.218	19.8
202	UBr ₃	.356	170.1	244	ZrI ₄	.217	130.0
203	FeS ₂	.355	42.6	245	CCl ₄	.216	33.3
204	MoS ₂	.351	56.2	246	AgCl	.212	30.4
205	ZnBr ₂	.347	78.2	247	BBr ₃	.211	52.8
206	MoCl ₅	.332	90.8	248	SeCl ₄	.204	45.0
207	GeS ₂	.331	45.3	249	HgCl ₂	.203	55.0
208	FeBr ₃	.324	95.7	250	TiI ₂	.202	61.0

〈표 1-4〉 계산에 의한 반응성 화학물질의 위험성 예측

生成 順序	生 成 物	生成熱(- $\Delta H^{\circ}f$) [kcal/g] [kcal/mol]	生成 順序	生 成 物	生成熱(- $\Delta H^{\circ}f$) [kcal/g] [kcal/mol]
251	WS ₂	0.202 50.0	278	BeI ₂	0.121 50.6
252	GeBr ₄	.201 79.0	279	HgBr ₂	.112 40.5
253	ThI ₄	.197 146.0	280	TeBr ₄	.111 49.8
254	MnI ₂	.188 58.0	281	HBr	.107 8.66
255	PtCl ₄	.187 62.9	282	HgO	.100 21.7
256	UI ₅	.185 114.7	283	PbS	.100 24.0
257	Tl ₂ O ₃	.185 84.5	284	PtS ₂	.100 26.0
258	PbBr ₂	.180 66.2	285	PbI ₂	.099 41.9
259	Re ₂ S ₇	.179 107	286	AuCl ₃	.093 28.3
260	CuBr	.175 25.1	287	ICl ₃	.090 21.1
261	SbBr ₃	.172 62.1	288	TiI	.090 29.7
262	IrCl ₃	.167 50.0	289	CuI	.085 16.2
263	PdO	.167 20.4	290	CoI ₂	.078 24.4
264	As ₂ S ₃	.164 40.0	291	IrBr ₂	.077 27.0
265	SnS	.159 24	292	Bi ₂ S ₃	.067 34.2
266	ZrI ₂	.157 50.0	293	AgI	.063 14.9
267	PBr ₃	.153 66.0	294	HgS	.060 13.9
268	AsBr ₃	.148 46.6	295	HgI ₂	.055 25.2
269	TlBr	.145 41.2	296	GeI ₂	.053 31.0
270	OsS ₂	.137 34.9	297	Tl ₂ S ₃	.053 23.2
271	CuS ₂	.133 12.7	298	IrI ₂	.045 20.0
272	BiBr ₃	.131 59.0	299	BiI ₃	.041 24.0
273	CdI ₂	.131 48.0	300	Ag ₂ O	.031 7.3
274	PdS	.130 48.0	301	Ag ₂ S	.031 7.79
275	IrS ₂	.129 33.0	302	AsI ₃	.030 13.7
276	AgBr	.127 23.8	303	AuBr ₃	.030 13.0
277	CrI ₂	.124 37.8	304	S ₂ Br ₂	.013 3

〈표 1-5〉 C, H를 포함한 Group치 [$\Delta H^{\circ}f$ (298)]

원 자 단	氣體	液體	固體	원 자 단	氣體	液體	固體
C-(H) ₃ (C)	-10.20	-11.58	-11.92	C-(C ₄)(C) ₂ (H)	-1.48	-1.09	
C-(H) ₂ (C) ₂	- 4.93	- 6.11	- 6.33	C-(C ₁)(C) ₂ (H)	-1.72		
C-(H)(C) ₂	- 1.90	- 2.28		C-(C ₆)(C) ₂ (H)	-0.98		
C-(C) ₄	0.50	- 1.33					
				C-(C ₄)(C) ₃	1.68	1.91	
C ₄ -(H) ₂	6.26	4.94		C-(C ₆)(C) ₃	2.81	4.93	
C ₄ -(H)(C)	8.59	7.00					
C ₄ -(C) ₂	10.34	8.40		C ₄ -(H)	26.93	26.48	
C ₄ -(C ₄)(H)	6.78	5.48		C ₄ -(C)	27.55	20.01	
C ₄ -(C ₄)(C)	8.88	7.56		C ₄ -(C ₄)	29.20	25.00	
C ₄ -(C ₄)(H)	6.78	6.09		C ₄ -(C ₆)	29.20	25.00	
C ₄ -(C ₄)(C)	8.64	13.39					
C ₄ -(C ₄)(H)	6.78	7.28		C ₆ -(H)	3.30	1.95	1.56
C ₄ -(C ₄) ₂	8.0	8.77		C ₆ -(C)	5.51	3.14	
C ₄ -(C ₄) ₂	4.6			C ₆ -(C ₄)	5.68	4.00	
				C ₆ -(C ₁)	5.68	6.45	
C-(C ₆)(H) ₃	- 9.98	-10.00		C ₆ -(C ₆)	4.96	2.24	
C-(C ₄)(H) ₃	- 9.97	-11.26					
C-(C ₁)(H) ₃	-10.09	- 5.84		C (allene)	34.20	32.54	
C-(C ₄)(C)(H) ₂	- 4.76	- 5.48					
C-(C ₄)(H) ₂	- 4.29			C _{ar} -(C ₄) ₂ (C _{ar})	4.8		3.1
C-(C ₄)(C ₆)(H) ₂	- 4.29			C _{ar} -(C ₆) ₂ (C _{ar})	3.7		2.99
C-(C ₁)(C)(H) ₂	- 4.73	- 1.00		C _{ar} -(C ₆) _{F3}	1.5		-0.28
C-(C ₆)(C)(H) ₂	- 4.86	- 4.28					

主) C₄ : 二重結合 (double bond)을 가진 炭素
C₁ : 二重結合 (triple bond)을 가진 炭素
C₆ : 芳香族炭素
C_{ar} : 多環系炭素

〈표 1-6〉 환상화합물에 대한 보정치

化 合 物	氣體	液體	化 合 物	氣體	液體
Cyclopropane	27.6	30.67	Cyclooctatriene-1,3,5	8.9	
Cyclopropene	53.7		Cyclooctatetraene	17.1	16.99
Cyclobutane	26.2	25.33	Cyclononane	12.8	
Cyclobutene	29.8		cis-Cyclononane	9.9	
Cyclopentane	6.3	5.26	trans-Cyclononane	12.8	
Cyclopentene	5.9	4.59	Cyclodecane	12.6	
Cyclopentadiene	6.0		Cyclododecane	4.4	
Cyclohexane	0	-0.73	Spiropentane	63.5	63.44
Cyclohexene	1.4	-4.49	Bicycloheptadiene	31.6	
Cyclohexadiene-1,3	4.8		Biphenylene	58.8	
Cyclohexadiene-1,4	0.5		Bicycloheptane(2,2,1)	16.2	
Cycloheptane	6.4	-5.35	Bicyclo-(1,1,0)-butane	67.0	
Cycloheptene	5.4		Bicyclo-(2,1,0)-pentane	55.3	
Cycloheptadiene-1,3	6.6		Bicyclo-(3,1,0)-hexane	32.7	30.24
Cycloheptatriene-1,3,5	4.7		Bicyclo-(4,1,0)-heptane	28.9	26.31
Cyclooctane	9.9		Bicyclo-(5,1,0)-octane	29.6	
cis-Cyclooctene	6.0		Bicyclo-(6,1,0)-nonane	31.1	
trans-Cyclooctene	15.3		Methylene cyclopropane	41	

〈표 1-7〉 C, H, O를 함유한 원자단 값 ($\Delta H^{\circ}f(298)$)

원 자 단	氣體	液體	固體	원 자 단	氣體	液體	固體
O—(H) ₂	-57.8			CO—(O) ₂	-29.9	-87.50	
O—(H)(C)	-37.9	-30.0		CO—(O)(CO)	-29.3	-47.6	
O—(H)(C _a)	-37.9	-29.20		C—(H) ₃ (O)	-10.08	-27.01	
O—(H)(O)	-16.3	-11.48		C—(H) ₂ (O)(C)	- 8.1	-24.84	
O—(H)(CO)	-58.1	-51.60		C—(H) ₂ (O)(C _a)	- 6.5	-40.90	
				C—(H) ₂ (O)(C _a)	- 8.1	-18.16	
O—(C) ₂	-23.2	6.09		C—(H) ₂ (O)(C _i)	- 6.5		
O—(C)(C _a)	-30.5	- 3.56		C—(H) ₂ (O)(CO)			
O—(C)(C _a)	-23.0	18.56		C—(H) ₂ (O) ₂	-16.1	-24.78	
O—(C)(O)	- 4.5	10.04		C—(H)(O)(C) ₂	- 7.2	-22.86	
O—(C)(CO)	-43.1	-14.17		C—(H)(O) ₂ (C)	-16.3	-58.0	
				C—(H)(C _a)(C)(O)			-15.51
O—(C _a) ₂	-33.0	- 9.53		C—(O)(C) ₃	- 6.6	-21.12	
O—(C _a) ₂	-21.1	16.90		C—(O) ₂ (C) ₂	-18.6	-31.74	
O—(C _a)(CO)	-45.2			C—(H) ₃ (CO)	-10.08	-10.00	
O—(C _a)(CO)	-36.7	-25.64		C—(H) ₂ (CO)(C)	- 5.2	- 5.48	
O—(O)(CO)	-19.0	- 4.19		C—(H) ₂ (CO)(C _a)	- 3.8		
O—(CO) ₂	-46.5	-20.70		C—(H) ₂ (CO)(C _a)	- 5.4	0.05	
O—(O) ₂	19.0			C—(H) ₂ (CO)(C _i)	- 5.4	- 8.54	
				C—(H) ₂ (CO) ₂	- 7.6	2.81	
CO—(H) ₂	-26.0			C—(H)(CO)(C ₂)	- 1.7	- 0.75	
CO—(H)(C)	-29.1	-35.88					
CO—(H)(C _a)	-29.1	-10.00		C—(CO)(C) ₃	1.4	5.45	
CO—(H)(C _a)	-29.1	-18.00		C _a —(O)(H)	8.6	- 4.94	
CO—(H)(C _i)	-29.1			C _a —(O)(C)	10.3		
CO—(H)(CO)	-25.3			C _a —(O)(C _a)	8.9		
CO—(H)(O)	-32.1	-50.00		C _a —(O)(CO)	11.6		
CO—(C) ₂	-31.4	-39.24		C _a —(H)(CO)	5.0	-10.87	
CO—(C)(C _a)	-30.9	-13.47		C _a —(CO)(C)	7.5		
CO—(C _a) ₂	-25.8	-12.97		C _a —(O)	- 0.9	-20.00	
CO—(C)(O)	-35.1	-54.15		C _a —(CO)	3.7	-20.35	
CO—(C)(CO)	-29.2	-38.73		C _a —(OH)			-47.25
CO—(C _a)(O)	-32.0	-33.0					
CO—(C _a)(O)	-36.6	-29.79					
CO—(C _a)(CO)	-26.8						

〈표 1-8〉 C, H, O를 함유한 원자단 값 [ΔH°_f (298)]

원 자 단	氣體	液體	固體	원 자 단	氣體	液體	固體
C-(N)(H) ₃	-10.08	-10.27		N-(CO) ₂ (C ₆)	- 0.5		
C-(N)(C)(H) ₂	- 6.6	- 5.10		N-(CO)(C)(C ₆)			1.13
C-(N)(C) ₂ (H)	- 5.2	- 2.64		N-(C ₆) ₂ (NO)			36.80
C-(N)(C) ₃	- 3.2	- 0.23		N-(C ₆) ₂ (CO)			12.90
				N-(C ₆)(N)(CO)			5.49
C-(C ₆)(N)(H) ₂		7.93		N-(H) ₂ (CN)			14.05
N-(C)(H) ₂	4.8	- 1.03		N-(H)(C)(NO ₂)			- 7.75
N-(C) ₂ (H)	15.4	9.27		N-(C) ₂ (NO ₂)		7.97	
N-(C) ₃	24.4	19.07		N-(C)(CO)(NO ₂)			10.23
N-(N)(H) ₂	11.4	6.65		N-(C)(C ₆)(NO ₂)			25.00
N-(N)(C)(H)	20.9	16.57					
N-(N)(C) ₂	29.2	25.56		C-(N ₄)(C)(H) ₂	- 6.0		
N-(N)(C ₆)(H)	22.1	26.43		C-(N ₄)(C) ₂ (H)	- 3.4	- 2.50	
N ₂ -(H)	16.3	26.23		C-(N ₄)(C) ₃	- 3.0		
N ₂ -(C)	21.3			C-(CN)(C)(H) ₂	22.5	16.31	
N ₂ -(C ₆)	16.7			C-(CN)(C) ₂ (H)	25.8	20.25	
N ₂ -(H)	25.1			C-(CN)(C) ₂	29.0		
N ₂ -(C)	27	30.96		C-(CN) ₂ (C) ₂			
N ₂ -(C ₆)			32.99	C-(NCO)	-10.2		
				C-(NO ₂)(C)(H) ₂	-15.1	-28.99	
N-(C ₆)(C)(H)	15.4			C-(NO ₂)(C) ₂ (H)	-15.8	-17.18	
N-(C ₆)(C)(N)	30			C-(NO ₂)(C) ₃			-20.02
N-(N ₂)(C)(H)	21			C-(NO ₂) ₂ (C)(H)	-14.9		
N-(C ₆)(H) ₂	4.8			C-(C) ₂ (N)(CN)			20.89
N-(C ₆)(C) ₂	24.4			C-(C) ₂ (N ₄)(CN)			19.55
N-(C ₆)(H)(N)	21.5			C-(H) ₂ (CN) ₂		44.56	
N-(C ₆)(H) ₂	4.8	- 1.27		C-(C) ₂ (CN) ₃		95.48	
N-(C ₆)(C)(H)	14.9	8.93		C-(C) ₂ (N) ₃ (H)		59.58	
N-(C ₆)(C) ₂	26.2			C-(CO)(C)(N)(H)			-14.43
N-(C ₆) ₂ (H)	16.3		6.8	C-(CO)(H) ₂ (NO ₂)	-15.58		
N-(C ₆) ₂ (C)		21.57					
N-(C) ₂ (C ₆)		27.49		C ₆ -(CN)(H)	37.4	31.16	
N ₄ -(N)	23.0			C ₆ -(CN) ₂	34.1		74.55
C ₆ -(N)	- 0.5	- 1.00		C ₆ -(NO ₂)(H)			
CO-(N)(H)	-29.6	-40.02		C ₁ -(N)(=C ₇ -(C))		20.01	
CO-(N)(C)	-32.8		-41.42	C ₁ -(CN)	63.8	59.80	
CO-(N)(O)		-39.26					
CO-(N)(CO)			-41.60	C ₆ -(CN)	35.8	29.25	
CO-(N) ₂	-28.9	-39.73		C ₆ -(NO ₂)	- 1.19	- 5.95	- 6.77
CO-(CN) ₂	59.1	50.05		C ₆ -(N ₄)(=C ₆ -(N))	- 1.10		
N-(CO)(H) ₂	-14.9	-20.00					
N-(CO)(C)(H)	- 4.4	- 1.61		O-(NO)(C)	- 5.9		
N-(CO)(C) ₂		- 6.85		O-(NO ₂)(C)	-19.4	- 9.08	
N-(CO)(C ₆)(H)	0.4		-24.92	O-(C)(CN)	2.0		
N-(CO) ₂ (H)	-18.5			O-(C ₆)(CN)	7.5		
N-(CO) ₂ (C)	- 5.9			O(C ₆)(CN)	7.0		
				O-(C ₆)(NH ₄)			-66.40

〈표 1-9〉 C. H. N. O. S를 함유한 원자단 값

원 자 단	氣體	液體	固體	원 자 단	氣體	液體	固體
C-(H) ₃ (S)	-10.08	-27.01		C-(H) ₂ (C ₄)(SO ₂)	- 7.14	- 6.38	
C-(H) ₂ (C)(S)	- 5.65	-21.87		C-(H) ₂ (C ₆)(SO ₂)	- 5.54		- 4.03
C-(H)(C) ₂ (S)	- 2.64	-17.98		C-(H) ₂ (C ₄)(SO ₂)			9.64
C-(C) ₃ (S)	- 0.55	-14.69		C-(H)(C) ₂ (SO ₂)	- 2.62	0.23	
C-(H) ₂ (C ₆)(S)	- 4.73	-18.24		C-(C) ₃ (SO ₂)	- 0.61	- 0.56	
C-(H) ₂ (C ₄)(S)	- 6.45	-22.05		C-(C) ₂ (SO ₂) ₂			4.70
C-(H) ₂ (C) ₂	- 6.0			C ₄ -(H)(SO ₂)	12.5	-10.87	
C ₆ -(S)	- 1.8	-20.00		C ₄ -(C)(SO ₂)	14.5		- 8.57
C ₄ -(H)(S)	8.56	- 4.94		C ₆ -(SO ₂)	2.3	-20.35	
C ₄ -(C)(S)	10.93			SO ₂ -(H)(C ₄)		-84.22	
S-(H)(C)	4.62	15.92		SO ₂ -(C ₄)(C ₆)	-68.6	-33.84	
S-(H)(C ₆)	11.96	25.55		SO ₂ -(C ₄) ₂	-73.6	-37.62	
S-(C) ₂	11.51	38.47		SO ₂ -(C) ₂	-69.74		-87.51
S-(C)(C ₄)	9.97			SO ₂ -(C)(C ₆)	-72.29		-61.89
S-(C ₄) ₂	- 4.54			SO ₂ -(C ₆) ₂	-68.58		-32.51
S-(C)(C ₆)	19.16	48.76		SO ₂ -(C ₆)(SO ₂)	-76.25		-66.20
S-(C ₆) ₂	25.90	19.62		SO ₂ -(O) ₂		-92.87	
S-(C)(S)	7.05	19.60		SO ₂ -(N) ₂	-31.56		
S-(C ₆)(S)	14.5		10.03	CO-(C)(S)	-31.56	-54.15	
S-(S) ₂	3.01			S-(H)(CO)	- 1.41	12.09	
C-(H) ₃ (SO)	-10.08	-10.00		S-(C)(CO)		33.59	
C-(H) ₂ (C)(SO)	- 7.72	- 6.04		S-(C ₆)(CO)		45.24	
C-(H) ₂ (C ₄)(SO)	- 7.35	- 7.42		S-(N)(S)	- 4.90	10.04	
C-(C) ₃ (SO)	- 3.05			CS-(N) ₂	-31.56		-39.73
C ₆ -(SO)	2.3		-20.35	N-(H) ₂ (CS)	12.78		8.79
SO-(C) ₂	-14.41	-28.73		N-(C) ₂ (SO)	16.0	8.77	
SO-(C ₄) ₂	-12.0		27.50	N-(C) ₂ (S)	29.9		
SO-(O) ₂		-42.71		N-(C) ₂ (SO ₂)	-20.4		
SO-(N) ₂	-31.56			N-(H)(CS)(N)			30.79
C-(H) ₃ (SO ₂)	-10.08	-10.00		O-(C)(SO)		-14.17	
C-(H) ₂ (C)(SO ₂)	- 7.68		- 7.08	N-(C)(SO ₂)		-14.17	
				O-(H)(SO ₂)		-61.24	

〈표 1-10〉 C, H, N, O, X를 포함한 원자단 값 ($\Delta H^{\circ}f$ (298))

원 자 단	氣體	液體	固體	원 자 단	氣體	液體	固體
C-(H) ₂ (C)(F)	-58.40			C-(C) ₂ (Cl)	-13.10	-15.84	
C-(H) ₂ (C)(Cl)	-15.35	-19.60	-20.7	C-(C) ₂ (Br)	- 1.28	- 4.56	
C-(H) ₂ (C ₆)(Cl)	-17.51	-20.69		C-(C) ₂ (I)	13.20	8.84	
C-(H) ₂ (C)(Br)	- 4.53	- 9.46		C ₄ -(H)(F)	-38.35		
C-(H) ₂ (C ₄)(Br)	- 3.95	- 8.94		C ₄ -(H)(Br)	12.45		
C-(H) ₂ (C ₆)(Br)	- 5.11	- 7.29		C ₄ -(F) ₂	-78.95		
C-(H) ₂ (C)(I)	7.75	1.98	- 0.10	C ₄ -(F)(Cl)	-46.05		
C-(H) ₂ (C ₄)(I)	7.95	1.96		C ₄ -(Cl) ₂	- 1.35	- 6.10	
C-(H) ₂ (C ₆)(I)	3.09	0.91		C ₆ -(F)	-44.26	-45.78	
C-(H)(C)(F) ₂	-108.60			C ₆ (Cl)	- 4.29	- 7.17	
C-(H)(C)(Cl) ₂	-20.45	-26.42		C ₆ (Br)	8.70	4.75	
C-(H)(C)(Cl)(Br)	- 4.40			C ₆ -(I)	22.60	17.95	
C-(C)(F) ₃	-160.65			C-(H) ₂ (Cl)(CO)			-16.35
C-(C ₆)(F) ₃	-163.80	-163.67		C-(H)(C)(CO)(Cl)		- 7.67	
C-(C)(F) ₂ (Cl)	-157.60	-110.40		C-(CO)(F) ₃		-149.65	
C-(C)(F)(Cl) ₂	-16.40	-70.60		C-(CO)(Cl) ₃	- 8.28	-10.80	-14.65
C-(C)(F)(Cl)(Br)				CO(C)(F)	-96.32	-102.40	
C-(C)(F) ₂ (Br)				CO-(C)(Cl)	-48.32	-55.60	
C-(C)(F)(Br) ₂	-94.50			CO-(C ₆)(Cl)	-46.30	-28.57	
C-(C)(Cl) ₃	-16.85	-20.70	-24.8	CO-(C)(Br)	-35.52	-43.50	
C-(H)(C) ₂ (F)	-49.00			CO-(C ₆)(Br)	-31.80	-14.98	
C-(H)(C) ₂ (Cl)	-13.10	-15.97		CO-(C)(I)	-20.02	-29.30	
C-(H)(C) ₂ (Br)	- 2.27	- 7.54		CO-(C ₆)(I)	-17.70	- 1.71	
C-(H)(C) ₂ (I)	10.95	5.26					
C-(C) ₂ (F) ₂	-105.70						
C-(C) ₂ (Cl) ₂	-21.00	-26.04					
C-(C) ₂ (O)(Cl)	-12.15	-30.02					

참 고 문 헌

- (1) 吉田忠雄 권1 화학약품의 안전, 반응성 화학약품의 화재, 폭발 위험성의 평가와 대책 P1(1982)
- (2) The Dow Chemical Company, Reactive Chemicals program Hazard Evaluation Guide 1976 : 吉田忠雄, 반응성물질의 안전지침, 고압가스, 16, 21. 193(1976)
- (3) 芳質武志, 화학공장에 대한 방재 Data의 작성, 81, 산업안전기술회의 7-1 (1981)
- (4) J.M.Nielsen, Material Safety Data Sheets, Technology Marketing Operator, General Electric Company(1980)
- (5) 동경소방청 소방과학연구소 감수, 위험물등의 소방활동수인, 동경법령출판 (1979)
- (6) NFPA, Hazardous Chemicals Data, NFPA No 49-1975, National Fire code 13(1976)
- (7) 동경소방청편, 길전충응감수, 혼촉발화 Hand book, 일간공업신문사(1980)
- (8) U.S. Coast Guard, Chemical Hazards Response Information System Manual : A Condensed Guide to Chemical Hazards CG-446-1(1974) : AD/A-002390(1974)
- (9) W. C. Lothrop and G-R. Hardrick, The Relationship between performance and Constitution of pure orgauiic Explosive compounds ; chem Revs, 44, 419(1949)
- (10) 田村昌三 등 반응성물질 에너지 위험과 그 평가, 유기합성협회지, 37, 478 (1979)

- (11) L. Silver, Screening for Chemical process Hazards, Chem. Eng. Progress, 63(8), 43(1967)
- (12) U.S Dept., of Transportation, Hazards Matericals, 1980 Emergency Response Guidebook(1980), 위험성물질응급조치지침, 대판출판사(1982)
- (13) S. Gorden and B.J. Mcpride, Computer program for calculation of complex Chemical Equilibrium Compositions, NASA SP-273(1971)
- (14) 竹山象三, 吉田忠雄, DSC와 화약류의 열분해, 공업화학협회지, 36, 238 (1975)
- (15) 新井充, 等, CHETAH Program에 의한 최대분해열과 화약성능과의 상관, 공업화학협회지, 41, 293(1980)
- (16) 中村正隆, 等, 밀봉 Cell DSC를 이용한 화약의 분해열, 공업화학협회지, 38, 17(1977)
- (17) D. N. Treweek et al., Estimation of chemical Incompatibility by Computer, Ohio J. Sci., 80(4), 160(1980)
- (18) W.N. Pardue, et al., ibid., 78(5), 245(1978)
- (19) C.A. Alexander, et al., The Estimation of Explosive Hazard by Computer, Proceedings of the International Symposium on Combustion Process, Czestochowa, Poland(1975)
- (20) 新井充, 不安定物質의 위험성 예측과 평가, 東京大學工業系 反應化學專門課程博士論文(1982)
- (21) 吉田忠雄, 田村昌三, 反應性化學物質과 火工品の 安全, 大成출판사, P71~81(1988)
- (22) 吉田忠雄, 安全工學, Vol 22, 12(1983)
- (23) 竹山象三, 等, 혼합 Energy 방출의 일차예측, 공업화학협회지, 37, 135 (1976)

- (24) 宇田川玲子, 혼합위험 예측과 평가에 관한연구, 東京大學工學部應用化學科
卒業論文(1978)
- (25) 吉田忠雄, 等, 安全工學 Vol 19, 398(1980)
- (26) A King and Baner, A Review of Accidents With Ammonium nitrate,
Prepared for the Canadian Fertilizer Institute and Contributing Bodies,
Dept. Mining Engineering, Queen's Univ., (1977)
- (27) C. Commentz, The Explosion of the Nitrate plant at oppau, Chem.
Metallur. Engng., 25, 818(1921)
- (28) Health and Safety Executive, The Explosion at the Dow Chemical Factory,
King's Lynn, 27th June 1976.
- (29) 難波桂芳, 大學에서의 화학실험의 안전교육, 화학교육, 19, 25(1971)
- (30) 竹林保次 등, 학교에서의 화학실험사고와 그 대책, 화학교육, 13, 373(1965)
- (31) T. Kotoyori, et al., Explosion during Distillation of 4-chloro-2-Methyl-
aniline, J. Hazardous Materials, 1, 253(1975/6)
- (32) Tadao Yoshida, et al., Energy Hazards of Reactive Chemicals and their
Evaluation, Vol 37, 478(1979)
- (33) 吉田忠雄等, 日本工業火藥協會誌, Vol 37(No3), 135(1976)

반응성 화학물질의 위험성 예측에 관한 연구
연구보고서 (화학 93-1-20)

발행일 : 1993. 12

발행인 : 원 장 서 상 학

연구자 : 화학연구실장 정 동 인

발행처 : 한국산업안전공단

산업안전연구원

화 학 연 구 실

주 소 : 인천직할시 북구 구산동 34-4

전 화 : (032) 518-6484/6, 502-0031
