

反應性化學物質의 危險性 評價에 관한 研究

1994. 12. 31



한국산업안전공단
KOREA INDUSTRIAL SAFETY CORPORATION
산업안전연구원
INDUSTRIAL SAFETY RESEARCH INSTITUTE

제 출 문

한국산업안전공단 이사장 귀하

본 보고서를 “산업안전연구 개발” 사업의 일환으로 수행한
“반응성화학물질의 위험성평가에 관한 연구”의 최종 보고서로
제출합니다.

1994년 12월 31일

주관연구부서 : 산 업 안 전 연 구 원
화 학 연 구 실
연 구 자 : 책임연구원 정 판 석

目 次

第 1 章 序論	1
1. 研究 目的	1
2. 研究 期間	3
3. 研究 範圍 및 內容	3
第 2 章 反應性化學物質의 定義 및 分類	4
1. 反應性物質의 定義	4
가. 消防法	4
나. 産業安全保健法	6
2. 反應性物質의 分類	7
第 3 章 反應性化學物質의 危險性과 그 評價方法	14
1. 反應性化學物質의 危險性 分類	14
가. 危險現象의 可能性	14
나. 危險現象의 容易性	15
다. 危險現象의 激烈性	16
라. 危險現象의 크기	16
2. 反應性化學物質의 危險性 評價方法	17
가. 危險性 評價順序	17

나. 危險性 評價方法別 概要	20
다. 代表的인 評價시스템	37
第 4 章 反應性化學物質의 熱的危險性	41
1. 分解 및 反應熱	41
2. 反應速度	44
3. 酸素指數	46
第 5 章 熱分析 및 斷熱測定에 의한 熱安定性評價	48
1. 熱安定性 評價概要	48
2. 熱安定性 評價方法	49
3. 熱分析	50
가. 示差熱分析(DTA) 및 示差走査熱量測定(DSC)	51
나. 熱重量測定(TG)	56
다. 熱分析 理論	58
4. 斷熱測定	66
가. 加速速度熱量測定(ARC)	67
나. 斷熱測定 理論	70
第 6 章 소듐 하이드로슬파이트(Sodium Hydrosulfite)의 熱安定性 評價	76
1. 熱安定性評價 概要	76
2. 製造方法 및 用途	77
3. 實驗方法	78
4. 結果 및 考察	80

第 7 章 1-하이드록시 벤조트리아졸(1-Hydroxybenzotriazole)의 熱安定性評價	114
1. 熱安定性評價 概要	114
2. 製造方法 및 用途	115
3. 實驗方法	116
4. 結果 및 考察	118
第 8 章 結 論	143
參考 文獻	146
附 錄 1. 國內 反應性化學物質의 熱分解에 의한 爆發・火災事例	153
2. 反應性化學物質의 熱分析(DSC) 데이터시이트	155

第1章 序 論

1. 研究 目的

최근 精密化學工業의 발전과 더불어 국내에서는 각종 화학물질의 취급이 증가하고 있으며 또한 수입에 의존하던 화학물질을 독자적으로 합성하여 생산하거나 연구개발하고 있는 사업장이 현저하게 증가하고 있다. 아울러 폭발·화재의 위험성이 높은 引火性液體나 可燃性가스 그리고 發熱分解 또는 暴走反應을 야기할 수 있는 反應性化學物質의 종류와 그 취급량이 증가하고 있는 실정이다. 그러나 위험성이 평가되지 않은 新物質이나 과거에 공정내에 취급한 적이 없는 화학물질을 취급함에 있어서 그 위험성을 정확하게 평가하지 않고 공정에 도입 사용함으로 예기치 못한 폭발·화재로 인하여 중대재해의 발생이 증가되고 있다.

특히 精密化學工業의 경우는 외국에서 기술이 도입되거나 운전조건이 자동제어되는 石油化學工業과 달리 소량다품종을 생산하는 회분식 프로세스 (Batch Process)를 채택하는 경우가 많아 운전조건의 변경이 빈번하여 자동제어가 어렵고 공정관리가 복잡하여 폭발·화재 또는 暴走反應의 위험성이 아주 높다.

최근 국내에서는 이들 反應性化學物質의 熱分解나 暴走反應으로 인하여 폭발·화재에 의한 중대재해가 계속 발생되고 있어 이에 대한 대책을 마련하는 것이 시급한 실정이다. 그와 같은 폭발·화재의 대표적인 예가 '94년 7월에 발생한 “○○ 정밀(주)”에서의 폭발사례로서 이 사고로 인하여 사망자 6명, 중경상자 39명등 인명손실은 물론 공장내 건물이나 설비가 파괴되고

인근 사업장의 건물(10 여개소)과 차량 40 여대가 全燒 또는 부분 燒損되는 등 막대한 경제적 손실이 발생되었다.

상기 중대재해의 직접적인 원인은 HOB(1-Hydroxybenzotriazole)를 처음 공정에 도입함에도 불구하고 생산 및 품질관리 측면만을 검토하고 안전 측면을 고려하지 않고 작업을 수행하였기 때문이며 이들 물질에 대한 정확한 위험성평가가 병행되었다면 이와 같은 중대재해는 충분히 방지될 수 있었을 것으로 생각된다.

反應性化學物質 취급과 관련하여 일부는 消防法, 火藥類取扱法, 産業安全保健法 등에서 규정하고 있으나 완벽하게 모든 것을 규정할 수 없으며 사용자 스스로 적절한 대책을 세워서 사용하여야 할 것이다. 선진 외국의 경우도 反應性化學物質의 위험성을 평가하는 수법이 아직 완전하게 확립되어 있다고는 할 수 없지만 많은 연구결과를 토대로 평가방법이 체계화되어 있으며 실제 이를 활용하고 있고 이에 대한 연구 또한 활발하게 수행되고 있다. 그러나 국내의 경우는 이 분야에 대한 연구가 거의 전무한 실정으로서 신제품개발에 수반하여 이 분야의 연구가 병행되지 않는 한 폭발·화재로 인한 위험성을 배제할 수 없는 바 이에 대한 연구토대를 구축해 나가는 것이 시급한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 反應性化學物質의 위험성과 그 평가방법을 종합적으로 분석, 검토하고 이 평가방법 중 특히 일반적으로 사용되는 熱分析裝置(TGA, DTA 및 DSC)와 斷熱實驗裝置인 加速速度熱量計(ARC)를 이용한 평가방법을 연구함으로써 위험성 평가방법을 국내에 보급함은 물론 사고 위험성이 높은 물질 및 공정을 구체적으로 연구하여 대책을 제시함으로써 反應性化學物質로 인한 중대재해 방지에 기여하고자 한다.

2. 研究 期間

1994년 1월~1994년 12월

3. 研究 範圍 및 内容

反應性化學物質의 위험성은 크게 熱安定性, 着火燃燒性, 機械感度安定性등 3개 항목으로 검토할 수가 있으나 본 연구에서는 취급과정 중 가장 문제점이 되고 있는 열에대한 거동 즉, 反應性化學物質의 熱安定性을 중심으로 연구를 수행하고자 하였다. 熱安定性을 조사하는 방법에도 여러가지가 있지만 본 연구에서는 가장 일반적으로 활용되고 있는 熱分析裝置(TGA, DTA 및 DSC)와 최근 개발되어 사용되고 있는 斷熱測定裝置인 加速速度熱量計(Accelerating Rate Calorimeter)를 이용한 평가방법을 연구하고자 하였다.

따라서 외국의 기 연구된 각종 反應性化學物質의 熱安定性評價 실험결과를 수집, 제시함은 물론 이러한 평가방법의 타당성과 문제점등을 검토하고 그 이론적 배경을 제시하였으며, 또한 국내 사업장 중 사고 위험성이 높은 물질을 구체적으로 연구하여 대책을 제시하고자 하였다.

第 2 章 反應性化學物質의 定義 및 分類

1. 反應性化學物質의 定義

反應性化學物質(Reactive substances)은 자기자신 또는 다른 물질과 반응하여 화재나 폭발을 야기할 수 있는 물질로서 自己反應性物質(Self-reactive substances)과 타물질과의 反應性物質로 분류된다. 自己反應性物質은 공기중의 산소 없이도 發熱分解를 일으켜 급격하게 가스를 발생하거나 연소 폭발을 일으킬 위험이 있는 물질로서 自己反應性物質은 비교적 저온에서 열 분해를 일으키는 것이 많으며 흔히 不安定物質(Unstable substances)이라 불리어지고 있다. 국내에서도 안전과 관련하여 흔히 反應性物質이라는 말이 사용되고 있으며 현재 産業安全保健法上에는 명시되어 있지 않으나 消防法에서는 危險物 제 5류에 自己反應性物質을 규정하고 있다. 그러나 産業安全保健法에서는 反應性物質을 爆發性物質로서 규정하고 있으며 그 물질의 종류는 消防法의 自己反應性物質과 유사하다.

여기서 규정된 反應性物質은 구조에 의해 종류별로 단지 구분한 것으로서 실제 상당히 위험한 물질이 많이 배제되어 있거나 반면에 위험성이 적은 것이 강한 규제를 받고 있는 것도 있다. 이와 관련된 법규는 다음과 같다.

가. 消防法

消防法¹⁾에서는 消防法施行令 별표 3. 危險物(제 10조 제 1항 관련) 제 5류에 自己反應性物質을 규정하고 있으며 그 품명 및 품목과 지정수량은 다음과 같다.

(가) 유기과산화물류	10 킬로그램
(나) 질산에스테르류	10 킬로그램
(다) 셀룰로이드류	100 킬로그램
(라) 니트로화합물류	200 킬로그램
(마) 니트로소화합물류	200 킬로그램
(바) 아조화합물류	200 킬로그램
(사) 디아조화합물류	200 킬로그램
(아) 히드라진유도체류	200 킬로그램

여기서 “니트로화합물”이라 함은 니트로기가 2 이상인 것, “니트로소화합물”이라 함은 하나의 벤젠핵에 2 이상의 니트로소기가 결합된 것 그리고 “유기과산화물류”라 함은 다음 표의 품명으로서 이 표에서 정하는 함유율 이상의 것을 “지정유기과산화물”이라 한다.

품 명	함유율(중량퍼센트)
다이소프로필퍼옥시디카보네이트	60 이상
아세틸퍼옥사이드	25 이상
터셔리부틸퍼피바레이트	75 이상
터셔리부틸퍼옥사이소부틸레이트	75 이상
벤조일퍼옥사이드 수성의 것	80 이상
그밖의 것	55 이상
터셔리부틸퍼아세이트	75 이상
호박산퍼옥사이드	90 이상
메틸에틸케톤퍼옥사이드	60 이상
터셔리부틸하이드로퍼옥사이드	70 이상

품 명	함유율(중량퍼센트)
메틸이소부틸케톤퍼옥사이드	80 이상
시클로헥사논퍼옥사이드	85 이상
디터셔리부틸퍼옥시프타레이트	60 이상
프로피오닐퍼옥사이드	25 이상
파라클로로벤젠퍼옥사이드	50 이상
2-4디클로로벤젠퍼옥사이드	50 이상
2-5디메틸헥산	70 이상
2-5디하이드로퍼옥사이드	70 이상
비스하이드록시시클로헥실퍼옥사이드	90 이상

나. 産業安全保健法

産業安全保健法²⁾에서는 反應性化學物質이라는 용어를 사용하지 않고 있으며 이에 해당하는 것을 産業安全基準에 관한 規則 별표 1. 危險物質의 종류 (제 10조 및 제 254조 관련)에서 爆發性物質로서 규정하고 있다. 여기서 爆發性物質은 가열·마찰·충격 또는 다른 화학물질과의 접촉등으로 인하여 산소나 酸化劑의 공급이 없더라도 폭발등 격렬한 반응을 일으킬 수 있는 고체나 액체로서 다음 각목의 1에 해당하는 물질로 정의하고 있다.

- (가) 질산에스테르류
- (나) 니트로화합물
- (다) 니트로소화합물
- (라) 아조화합물
- (마) 디아조화합물

(바) 하이드라진 및 그 유도체

(사) 유기과산화물

(아) 기타 (가)목 내지 (사)목의 물질과 동등한 정도의 폭발의 위험이 있는 물질

(자) (가)목 내지 (아)목의 물질을 함유한 물질

또한 “특수화학설비의 범위에 관한 고시” 별표에서 危險物質의 종류 및 기준량 중 관련 爆發性物質은 다음과 같다.

危 險 物 質 의 종 류	기 준 량
니트로글리콜, 니트로글리세린, 니트로셀룰로오스, 기타 질산에스테르류	10 킬로그램
트리니트로벤젠, 트리니트로톨루엔, 피트린산, 기타 니트로화합물	200 킬로그램
과초산, 메틸에틸케톤과산화물, 과산화 벤조일, 기타 유기과산화물	50 킬로그램
니트로소화합물	200 킬로그램
아조화합물	200 킬로그램
디아조화합물	200 킬로그램
하이드라진 및 그 유도체	200 킬로그램

2. 反應性化學物質의 分類

취급되고 있는 화학물질이 반응성이 크고 격렬하게 분해하거나 폭발을 일으킬 가능성은 그 물질의 化學構造式으로 부터 어느 정도의 추정은 가능하다. 그러나 실제 취급되고 있는 물질은 순수한 것도 있지만 혼합물이거나

불순물질이 함유되어 있는 경우가 많으며, 또한 반응성이 큰 原子團을 갖는 것도 비교적 안정한 것이 있어 化學構造式 만으로 그 물질의 위험성을 평가하는 것은 곤란하다. 따라서 취급되는 화학물질에 대해서 최종적으로 熱分析이나 斷熱試驗等の 위험성평가를 위한 시험을 행하고 안전한 취급온도 및 압력등을 결정하는 것이 바람직하다. 爆發性化合物의 경우는 흔히 어떤 특정 原子團을 갖고 있는 경우가 많은 데 Platz³⁾는 이와 같은 原子團을 “Explosphores”라 명명하였으며 Bretherick⁴⁾은 이러한 原子團을 〈표 2-1〉과 같이 분류하여 나타내었다. 화학물질중 폭발이나 화재를 일으키는 물질은 화학반응을 일으켜 일정 이상의 열을 방출하며 특히 그 방출이 급격하게 야기된다. 〈표 2-1〉의 原子團을 가지고 있는 물질은 에너지의 방출이 클 뿐만 아니라 비교적 약한 결합을 갖고 있다. 따라서 이러한 原子團을 갖는 화합물은 비교적 저온에서 반응을 개시하고 반응이 개시되면 대량의 에너지를 방출함으로서 온도가 급격하게 상승하여 발화나 폭발을 야기할 수 있는 가능성을 갖고 있다. 그러나 앞에서 언급한 바와 같이 이러한 原子團을 함유하는 것도 비교적 안정한 것이 있으며, 또한 이러한 원자단을 함유한 물질은 觸媒, 溶媒 또는 중간생성물등과 반응할 경우 위험성이 있을 수 있는 바 유의하여야 한다.

〈표 2-1〉 爆發性化學物質이 갖고 있는 특유한 原子團⁴⁾

원 자 단	분 류
$-C\equiv C-$ $-C\equiv C-Metal$ $-C\equiv C-X$	아세틸렌화합물 금속 아세틸리드 할로겐화 아세틸렌유도체
$N=N$ $\begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{array}$	디아지린
$\begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{array} CN_2$ $\begin{array}{c} \diagup \\ C-N-O \\ \diagdown \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ C-NO_2 \\ \diagdown \end{array}$	디아조화합물 니트로소화합물 니트로알칸, C-니트로 또는 폴리니트로 알릴화합물
$\begin{array}{c} NO_2 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ NO_2 \end{array}$	폴리니트로 알킬화합물
$-C-O-N=O$ $-C-O-NO_2$	아질산아실 또는 알킬 질산아실 또는 알킬
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C \quad C \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$	1, 2-에폭시드
$\begin{array}{c} \diagup \\ C=N-O-Metal \\ \diagdown \end{array}$	아실니트로염
$\begin{array}{c} NO_2 \\ \\ -C-F \\ \\ NO_2 \end{array}$	플루오르화 디니트로메틸화합물
$\begin{array}{c} \diagup \\ N-Metal \\ \diagdown \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ N-N-O \\ \diagdown \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ N-NO_2 \\ \diagdown \end{array}$	N-금속유도체 N-니트로소화합물 N-니트로화합물
$\begin{array}{c} \diagup \\ C-N=N-C \leq \\ \diagdown \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ C-N=N-O-C \leq \\ \diagdown \end{array}$	아조화합물 알렌 디아조에이트

원 자 단	분 류
$\geq C-N=N-S-C\leq$	알렌 디아조설파이드
$\geq C-N=N-O-N=N-C\leq$	비스알렌 디아조 옥사이드
$\geq C-N=N-S-N=N-C\leq$	비스알렌 디아조 설파이드
$\geq C-N=N-N-C\leq$ $\begin{array}{c} \\ R(R=H, -CN, \\ -OH, -NO) \end{array}$	트리자엔
$-N=N-N=N-$	고질소함유화합물, 테트라졸
$\geq C-O-O-H$	알킬하이드로 퍼옥사이드, 퍼옥시산
$\geq C-O-O-C\leq$	퍼옥사이드, 퍼옥시 에스테르
$-O-O-Metal$	금속 퍼옥사이드, 퍼옥소산염
$-O-O-Non-metal$	퍼옥소산
$N-Cr-O_2$	아민크롬 과산화착체
$-N_3$	아자이드(아실, 할로젠, 비금속, 유기)
$\geq C-N_2^+ O^-$	알렌디아조늄 올레이트
$\geq C-N_2^+ S^-$	황화디아조늄 및 유도체
$\geq N^+-HZ^-$	히드라지니움염, 질소염기의 옥소염
$\geq N^+-OHZ^-$	히드록실 암모늄염
$\geq C-N_2^+ Z^-$	디아조늄 카르복시레이트 또는 염
$[N\rightarrow Metal]^+ Z^-$	아민 금속옥소염
$Ar-Metal-X$	할로아릴금속
$X-Ar-Metal$	할로아릴금속
$N-X$	할로젠아자이드, N-할로젠화합물 N-할로아미드
$-NF_2$	디플루오로 아미노화합물, N,N,N-트리플루오로 알킬아미딘
$-O-X$	알킬 과염소산염, 염소산염, 할로젠산화물

그리고 National Safety Council⁵⁾에 의하면 潛在危險性을 갖는 화학물질은 <표 2-2>와 같이 분류된다. 그룹 1A를 갖는 화학물질은 다른 원자단이나 유기물과 혼합될 경우 위험성이 큰것이 많다. 예를 들면 어느 분자가 1급 니트라민, 지방족 니트로기, 아민, 히드리진 등의 원자단 외에 질산염의 결합기를 함유하면 위험성이 크게 된다.

그룹 1B는 열이나 충격에 대해서 불안정한 분자이다. 예를 들면 아지화연, 페닐디아조슬파이드등을 들 수 있다. 니트로소기는 비교적 안정하지만 취급에 주의를 요한다. 또한 $-NH-NO_2$ 나 $-COOH$ 의 酸, $-NH_2$, $-CHO$ 의 鹽基, $-ClO_3$ 의 酸化劑, $-NO$ 의 還元劑는 반응성이 높고 불안정성이 크다. 그 밖에 에테르거나 카르보닐기가 존재하고 산소가 존재하면 過酸化물을 생성할 가능성이 있어 주의가 필요하다.

한편 그룹 2는 爆發性은 없지만 반응성이 높은 原子團으로서 부타디엔, 스티렌, 시안산, 비닐모노마 등은 상온에서 重合危險性이 있다. 그룹 3은 金屬粉과 일반적으로 연료로 분류되고 있는 물질이다. 그룹 4는 유기물질과 일반적으로 산화제로서 분류되는 물질이다. 이러한 그룹내의 물질이 혼합되면 마찰, 충격, 나화등에 의해서 반응성이 증가될 위험이 있다.

<표 2-2> National Safety Council에 의한 反應性化學物質의 분류⁵⁾

그룹	반	응	성	화	학	물	질
1(1A)	$-ONO_2$						질산염
	$-NH-NO_2$						제일급 니트라민
	$-N-NO_2$						제이급 니트라민
	$R-NO_2$						지방족 니트로화합물
	$Ar-NO_2$						방향족 니트로화합물

그룹	반응성 화학 물질
	염 질산염, 과염소산염, 염소산염 브롬산염, 요오드산염, --ONC --ONC --ONC
(1B)	--N₃ 아자이드 --NO 니트로소화합물 --N=N-- 디아조화합물 --N=N-S-N=N-- 디아조황화물 O 에폭시드 --C-C-- --O-O-- 과산화물 =N-X N-할로겐화합물 --C≡C-- 아세틸렌화합물 --O-O-O-- --OOOH 과산 --OOH 하이드로퍼옥사이드 --C-C-- NH 에틸렌이민
2	--CN 니트릴 =N-OH 옥심 --O-- 에테르 --C=C-X 할로겐화올레핀
3	실리코늄 티탄늄 마그네슘(300 메시 이하) 마그네슘-알루미늄합금(200 메시 이하) 칼슘-실리콘화합물 알루미늄(6 마이크론 이하) 실리코늄-니켈합금 분말철(150 메시 이하) 실리코늄과 티탄늄의 수소화물 실리콘분

그룹	반응성화합물질
4	염소산염 적인 유황 유화물 목탄 염소산칼슘 과염소산암모늄 질산암모늄 질산납 피크린산칼륨 은염 사삼산화연 과망간산염 과산화물 중금속과산화물

第 3 章 反應性化學物質의 危險性과 그 評價方法

1. 反應性化學物質의 危險性 分類

反應性化學物質의 위험성과 관련된 현상에는 爆燃(Deflagration), 衝擊波를 수반하는 爆轟(Detonation), 시스템내의 발열속도가 방열속도 보다 더 클때 自己加速發熱反應에 의한 熱爆發 그리고 混觸發火 또는 混觸發熱反應 등을 들 수 있다. 反應性化學物質의 위험성은 상기 현상들의 각각에 대한 발생의 가능성 여부, 발생의 용이성 및 위험성의 크기정도, 위험현상의 격렬성이 문제가 된다. 따라서 이를 결정하기 위한 각종 시험방법이 개발되어 있으며 이 관계를 적절하게 구분하면 <표 3-1>과 같다⁶⁾.

<표 3-1> 反應性化學物質의 典型的인 위험현상과 그 위험성의 종류⁶⁾

현 상	위험성의 종류			
	가 능 성	용 이 성	격 렬 성	크 기
爆 轟 爆 燃 熱 爆 發 混 觸 反 應				

가. 危險現象의 可能性

위험현상이 일어날 수 있는 가능성의 여부는 두가지 관점으로 부터 알 수 있다. 그 하나는 發熱反應이 일어나는 지의 여부를 아는 것이다. 이것은 비교적 간단한 것으로 構造式, 反應熱 計算 또는 熱分析등으로 부터 알 수 가

있다. 다른 하나는 어느 정도 發熱反應이 일어남을 알 수 있는 경우에 이 물질이 위험한 반응을 지속하는 지를 아는 것이다. 이것은 소규모 실험에서 증명하는 것이 어렵다. 예를 들면 爆轟에서 그 전파는 동일 물질에 있어서도 시료 입자직경의 크기, 밀폐도, 온도, 시료의 不均一性등에 따라 일어날 수 있는 용이성이 달라진다. 전폭이 일어나는 것을 나타내는 실험은 안전대책에 있어 중요하다. 또한 위험한 물질일 지라도 회석등의 대책에 의해 안전하게 사용할 수가 있다.

나. 危險現象의 容易性

위험현상이 일어날 수 있는 용이성은 각종 외부로 부터의 자극에 대해 일정하지 않으며 발생 용이성의 종류는 다음과 같이 분류된다.

- (1) 외부 着火源에 의한 着火 또는 發火 용이성
 - － 着火性, 分解開始性
- (2) 승온 가열에 의한 분해 또는 發火 용이성
- (3) 저장 및 취급 도중의 분해 또는 發火 용이성
 - － 自然發火, 自然發熱
- (4) 摩擦이나 打撃등의 기계적 자극에 의한 분해, 發火 또는 폭발 용이성
 - － 機械的感度
- (5) 衝擊波에 의한 폭발 용이성
 - － 衝擊起爆感度

상기에서 반응이 용이하게 일어나는 지의 실험은 發熱反應이 일어날 수 있는 지를 실험하고 爆轟이 용이하게 일어나는 지의 실험은 타격이나 마찰 등 기계적자극이나 충격파등의 爆轟衝擊에 의해 시험된다. 일반적으로 약한

충격은 기계적 타격에 의해서 주어지며 강한 충격은 爆轟衝擊이나 폭발을 이용한 高速飛翔體에 의해 주어진다. 약한 충격에서 폭발이 개시되는 것(高感度物質)은 小型落球試驗과 같은 選別試驗으로 가능하다. 爆燃에 대한 용이성은 着火性試驗으로 가능하다. 그 밖에 반응의 용이성을 조사하는 選別試驗으로서는 微量熱分析에 의한 分解開始溫度(熱爆發의 용이성)등이 있다.

다. 危險現象의 激烈性

위험현상의 격렬성은 연소 및 분해의 격렬함, 연소로 부터 爆轟으로의 전이 용이성, 自然發熱分解로 부터 폭발로의 이동 용이성, 기계적 자극으로 발생된 분해로 부터 연소 및 폭발로의 용이성, 폭발의 세기 그리고, 爆轟의 전파 용이성등에 따라 좌우된다.

또한 분해, 연소 또는 폭발의 빠르기, 火炎의 크기, 반응온도, 압력상승속도, 가스의 발생량, 발생가스의 압력, 반응열등이 반응의 격렬성을 규정할 수 있는 척도가 된다. 그러나 이들을 지배하는 것은 물질의 종류 뿐만 아니라 添加物, 停滯量, 貯藏方式, 包裝單位와 형태등에 의해서도 크게 달라질 수가 있다. 따라서 실제의 피해와 관계가 깊은 반응의 격렬함은 실제 취급되는 형태를 기준으로 평가되어야 한다.

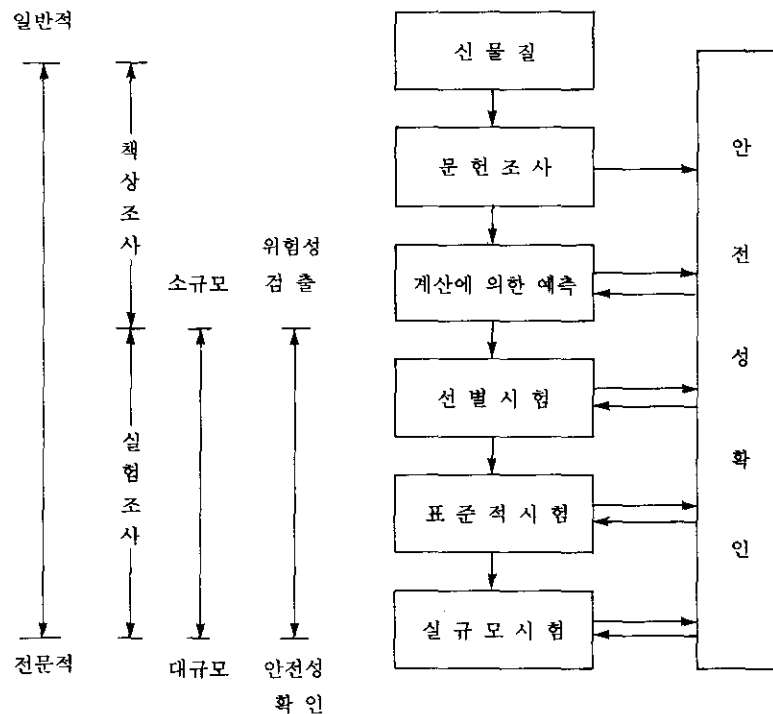
라. 危險現象의 크기

야기되는 위험에 있어서의 실제 피해크기는 爆風, 火焰 및 輻射熱등의 세기, 폭발·화재로 인한 건물이나 설비의 破壞 및 飛散程度, 煙氣 및 毒姓가스의 발생과 酸素缺乏 그리고 延燒등에 의해 결정될 수 있다. 즉 反應性物質로 인한 피해의 크기는 물질자신과 주위상황에 따라 좌우된다고 보아야 한다.

2. 反應性化學物質의 危險性 評價方法

가. 危險性 評價順序

反應性化學物質의 위험성 평가방법이 많이 진보되었다고는 하나 아직 완전하게 확립되었다고 하기에는 어려운 실정이다. 그러나 안전을 확보하기 위해서는 그 취급조건을 충분하게 감안하여 최선의 방법으로 대처하여야 한다. 특히 새로운 물질을 취급할 경우에는 [그림 3-1]과 같은 危險性評價 흐름도⁷⁾에 의해 안전성을 확인한 후에 사용하여야 한다.

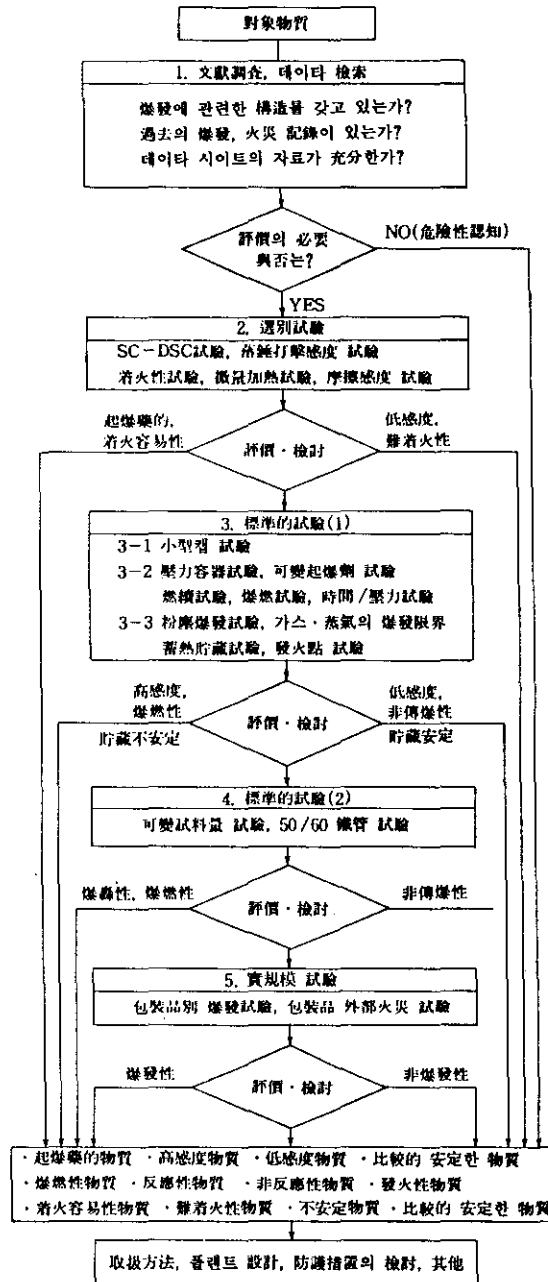


[그림 3-1] 反應性化學物質의 危險性評價 흐름도⁷⁾

새로 취급되는 물질의 경우 그 물질의 위험성유무는 먼저 文獻調査 부터 실시하여야 한다. 여기서 필요한 데이터가 모두 입수되면 이 데이터를 기초

로하여 운전조건 또는 취급조건을 규정하여 안전하게 취급하여야 한다. 그러나 여기서 그 위험성의 존재가 명확하지 않고 또한 그 정도가 파악되지 않을 경우에는 계산을 이용한 예측수법을 이용하는 것이 바람직하다. 그러나 계산을 할 수 없는 경우나 신뢰성이 불충분하여 계산에 의해서만 결론을 내릴 수가 없는 경우가 적지 않으므로 이 경우는 選別試驗(Screening test)을 수행하는 것이 바람직하다. 또한 취급하고자 하는 물질이 기업화의 대상이 되고 대량 사용의 가능성이 있는 경우에는 選別試驗만으로는 불충분하고 보다 규모가 큰 標準的試驗에 의해 안정성을 확인하고 위험성이 있을 경우에는 안전하게 사용할 수 있는 방법을 찾아내어야 한다.

참고로 일본 (주)가야텍크에서 각종 평가시험방법 중에서 일반적으로 타당하다고 생각되는 시험을 선택하여 체계화한 것을 [그림 3-2]에 나타내었다⁸⁾.



[그림 3-2] (주)가야텍크의 危險性評價 흐름도⁸⁾

나. 危險性 評價方法別 概要

(1) 文獻調査

文獻調査는 각종 위험물에 관한 핸드 북이나 研究論文을 이용하여 폭발·화재에 관련한 위험특성을 조사하고 또한 취급하고자 하는 물질로 인하여 과거에 사고가 발생된 사례가 있는지의 여부와 그 피해정도 등에 관하여 조사한다. 혹 물질에 관한 자료가 없는 경우에는 化學構造 또는 類似構造의 물질로서 위험성을 추정할 수도 있으며, 또한 原子團을 조사하여 그 위험성을 추정할 수도 있다. 反應性物質의 文獻調査에서 조사되어야 할 내용은 대략 다음과 같다.

(가) 事故 事例

(나) 위험성의 徵候를 나타내는 사례

(다) 自然發火性

(라) 물과의 위험한 반응성

(마) 저장중 爆發性物質의 생성(過酸化物的 생성등)

(바) 爆發性

(사) 自己燃燒의 격렬성

(아) 熱分解 격렬성

(자) 不安定性(DSC 分解開始溫度)

(차) 高感度性(타격이나 마찰에 대한 민감성)

(카) 着火 용이성(고체의 着火性)

(타) 引火性(액체의 인화성)

(파) 爆發範圍(공기혼합물의 폭발·화재 가능성)

(하) 靜電氣 발생 용이성

(가) 混觸危險性

(나) 기타

상기에서 사고사례의 경우는 과학적인 원인조사를 행하고 그 결과를 근거로하여 재발방지를 위한 안전대책을 수립하고 또한 그 결과를 어떤 방법으로든지 공표하여 차후에 교훈이되게 하여야 한다. 특히 화학물질로 인한 폭발·화재 사고는 실제 취급되고 있는 물질로 부터 사고가 발생한 배경, 어떠한 취급으로 사고가 발생했는 지의 여부, 사고원인 추정을 위하여 행해진 조사 및 실험방법 그리고 안전하게 취급할 수 있는 양의 정도, 폭발의 효과 및 被害範圍와 防護對策 그리고 취급시의 금지사항등에 관한 정보가 포함되어 있는 것이 바람직하다. 그러나 국내의 경우 화학물질로 인한 폭발·화재사고는 주로 일반적인 文獻調査 만을 토대로 하는 경우가 많은 바 가능한 選別 및 標準的試驗등과 같은 시험결과가 활용되어야 할 것이다.

그리고 사고조사 뿐만 아니라 위험성평가에 있어서 모든 데이터가 文獻으로 부터 조사되기는 거의 어려운 실정으로서 필요시는 계산이나 실험에 의해서 반드시 평가되어야 한다.

(2) 計算에 의한 反應性化學物質의 위험성예측

실험에 의해서 위험성을 평가하기 위해서는 어느 정도의 실험장비와 많은 노력이 필요하고 동시에 많은 수의 물질을 평가할 수 없으며, 또한 잠재적인 스케일 효과를 하나의 실험만으로 평가할 수 없다는 문제점이 있어 필요시는 계산에 의해서 예측하는 것이 아주 유용할 때가 많다.

현재 不安定物質의 위험성평가에서 이용되고 있는 계산방법은 熱分解 및 熱爆發등 반응을 열적에너지로 평가하는 것으로서 反應速度, 反應條件 등을 예측하는 방법은 확립되어 있지 않다. 그렇지만 물질의 위험성을 일차적으

로 예측하는 데는 충분한 경우가 많고 경우에 따라서는 실험에서 얻어지지 않는 정보를 얻는 경우도 있다.

물질이 단독 또는 타물질과 혼합될 경우 발화하거나 폭발하는 것은 그 물질이나 혼합물이 반응에 의해 방출될 수 있는 충분한 에너지를 갖고 있기 때문으로서 이 반응열 즉, 연소열이나 폭발열의 대소에 따라서 그 물질의 폭발 또는 발화의 위험성을 어느 정도 예측할 수 있다. 그러나 이 방법을 이용하기에 앞서 다음 유의사항을 고려해야 한다.

- ① 계산에 의한 위험성 예측은 절대적인 것이 아니며, 1차 예측에 지나지 않는다. 상세한 정보는 각종 시험에 의해야 한다.
- ② 계산결과 위험성이 큰 것으로 평가된 경우에는 각종 위험성 데이터 시이트, 사고사례 등을 조사하고 취급시 각별히 유의해야 한다.
- ③ 新物質을 대량 합성하거나 제품화하는 경우에는 먼저 계산에 의해 위험성이 있다고 예상되는 경우에 합성 후 몇가지의 標準的試驗을 행하여야 한다.

(3) 選別試驗(Screening Test)

화학물질의 위험성을 평가하는 실험적 방법은 소규모의 범용성이 있는 選別試驗에서 부터 標準的試驗 및 대규모시험이 있다. 反應性化學物質의 위험성을 바르게 평가하기 위해서는 그 물질을 취급하는 조건하에서 실험을 행하는 것이 가장 바람직하지만 현실적으로 가능하지 않은 경우가 많고 실험 또한 간단하지가 않다. 뿐만 아니라 실제 규모에서의 실험은 비용이 많이 소요되는 경우가 많다. 따라서 소규모의 안전한 실험으로 단시간에 위험성에 관한 정보를 얻을 수 있는 選別試驗이 흔히 수행되고 있다. 하지만 얻어진 정보의 질이 무엇보다도 높아야 할 것이다. 먼저 중요하게 이용되고 있

는 選別試驗의 명칭과 측정되는 데이터에 관하여 <표 3-2>⁹⁾에 요약 정리하고 그 중 일부를 대략적으로 기술하고자 한다. 그리고 凝縮系 危險物의 選別試驗을 3가지 성질로 대별하면 다음과 같다.

첫째, 외부로부터의 着火源에 의한 연소 용이성

둘째, 간접적으로 가열될 때 自然發火하는 온도

셋째, 연소시 그 연소의 격렬성 또는 분해의 격렬성

落球打撃感度試驗은 상기 범위에서 벗어나는 것처럼 보이지만 타격에 의해 발생하는 국부적인 열이 원인이 되어 착화 또는 폭발등 격렬한 현상을 야기할 수 있는 바 상기 범위에 관계되는 것으로 생각된다.

<표 3-2> 凝縮系 危險物質의 選別試驗法⁹⁾

명 칭	측 정 대 이 타
示差走査熱量計試驗(SC-DSC) 加速速度熱量計試驗(ARC)	分解開始溫度, 分解熱
BAM 着火試驗 UK Bichford 着火性試驗 US 可燃性固體 着火性試驗 燃燒性試驗 電氣火花 着火性試驗	着火性과 燃燒性
發火點試驗 堆積粉末의 發火點試驗 一開放容器中에서의 發熱分解試驗 動的試驗과 靜的試驗	自然發火溫度 分解의 激烈性
化學物質의 定溫安定性試驗	
落球式打撃感度試驗	打撃에 의한 發火, 爆發
Hartmann 粉塵爆發試驗	空氣中에서의 粉塵 發火, 爆發
引火點 測定	化學藥品의 引火點
液體化學物質의 自然發火溫度測定	化學藥品의 發火溫度

(가) 示差走査熱量測定(DSC)

DSC는 시료를 가열하여도 발열이나 흡열을 하지 않는 표준시료와 같이 온도를 일정속도로 상승시킴으로서 시료의 發熱이나 吸熱과 같은 열량변화를 직접 측정할 수 있는 시험으로서 수 mg의 시료를 사용하여 分解開始溫度(T_{DSC}) 및 分解熱量(Q_{DSC})등을 측정할 수 있다. 分解開始溫度로 부터 熱爆發이 일어날 수 있는 용이성, 分解熱量으로 부터 熱爆發이 일어날 가능성 그리고 $\log Q_{DSC} - \log(T_{DSC} - 25)$ 의 관계로 부터 熱爆發의 傳爆可能性을 추정할 수 있다. 본 연구에서는 이 시험을 수행하고자 하는 바 이에 대해서는 다음에 구체적으로 기술하고자 한다.

(나) 加速速度熱量測定(ARC)

ARC는 최초로 Dow Chemical社에서 개발한 장치로서 단일조건하에서의 自己發熱速度를 측정하는 방법이다. 이 방법은 주어진 온도조건하에서 몇시간 후에 熱的暴走가 일어나는지를 추정한다. 活性化에너지, 近似的 反應熱 및 反應次數가 보통 측정되는 파라메타이다. ARC시험중에 얻어지는 압력데이터는 용기의 개구부 설계를 위한 정보를 얻을 수가 있다. 본 연구에서는 이 시험도 수행하고자 하는 바 이에 대해서는 다음에 구체적으로 기술하고자 한다.

(다) BAM 着火性試驗

火藥類 및 기타 反應性化學物質의 외부로 부터의 着火源에 대한 發火性を 시험하는 방법으로서 鐵-셀륨火花, 導火線火花, 小가스炎 및 800 °C로 赤熱된 철봉으로 1~3 ml 정도의 시료를 시험하여 착화가 일어나는지 또는 착화한 후에 연소가 지속되는 지를 조사한다. 시료는 1 ml 정도에서 충분히 안전한 경우에는 3 ml 정도까지 사용하며 火藥類 기타 爆發性物質의 경우는 防護壁을 이용하여 실험한다. 着火性試驗 결과는 8종으로 분류하여 판단

한다. 다음에 着火源別 시험방법을 기술하면 다음과 같다.

1) 鐵－셀룸火花試驗：권총형 가스라이타의 철－셀룸 마찰불꽃을 5 mm 위치에서 내뿜어 착화하는 지를 시험한다.

2) 導火線試驗：5 cm 길이의 도화선말단으로 부터 내뿜어진 불꽃으로 5 mm 떨어진 곳의 시료가 착화하는 지를 시험한다.

3) 小가스炎試驗：분젠버너로 부터 길이 20 mm, 폭 5 mm의 도시가스 또는 프로판가스염의 선단을 최대 10초간 시료에 접하여 착화하는 지를 시험한다.

4) 赤熱鐵棒試驗：직경 5 mm의 철봉을 800 ℃ 정도로 적열하여 시료에 10초 이내 접촉시켜 착화 또는 폭발 여부를 시험한다.

(다) 燃燒性試驗

스위스 및 독일에서 일반적으로 사용되고 있는 選別試驗法 중의 하나이다. 이는 고체물질의 착화성과 연소성을 시험하는 것으로 분말시료를 쌓아 여기에 1,000 ℃로 가열된 白金線을 접촉시켜 착화 여부, 착화된 경우에 어떻게 연소하는지 등을 조사한다. 장치는 전기가열된 白金線, 도란스 및 두꺼운 5~10 mm 아스베스토스板 등을 이용한다.

시료를 아스베스토스板 위에 4 cm × 2 cm 로 쌓아, 그 용적을 약 15 ml로 하여 赤熱된 白金線을 퇴적시료 끝면에 5초간 접촉시킨다. 이때에 착화하지 않으면 赤熱 白金線을 시료중에 넣어 5초간 유지한다. 혹 시료가 가스를 방출하면서 분해되면 성냥으로 그 가스의 착화여부를 시험한다. 시료의 연소성은 6단계의 위험도등급으로 분류한다.

(라) 堆積粉末의 發火點試驗

공기중에서 熱面上에 놓여진 건조제품의 發火溫度를 측정한다. 원리는 일정온도 간격으로 조정된 열판상에 시료를 놓고 발화를 일으킨다. 시험방법

은 약 100 mg의 시료를 5개의 알루미늄블록 열판(각 블록의 온도는 240, 270, 300, 330 및 360 °C) 위에 놓고 5분간 관찰하여 시료가 5분 이내에 발화 또는 無煙自然分解되는 지를 시험한다.

(마) 開放容器中에서의 發熱性試驗

시료가 發熱分解를 일으키는 최저온도를 추정한다. 시험방법은 動的分解試驗과 等溫試驗이 있는 데 動的分解試驗은 알루미늄블록을 실온 부터 55 °C 까지 2.5 °C /min의 속도로 가열하여 승온시킴과 동시에 분해되어 발생된 가스는 연소성시험을 한다. 그리고 等溫試驗은 動的試驗 후에 행하고 動的試驗에서 發熱反應이 인지된 경우에는 動的試驗에서 발열이 일어난 온도보다 10 °C 씩 낮은 온도를 설정하여 각 온도에서 8시간 유지하면서 관측한다. 시료의 發熱反應은 표준물질을 사용하여 비교측정하게 되어 있다.

(바) 落球感度試驗

落球感度試驗은 폭발물의 감도를 조사하는 시험법으로서 일정 무게의 추를 일정 높이에서 가이드블록내의 시료위에 떨어뜨려 타격에 대한 감도를 시험한다. 이 시험방법에는 BAM 落球感度試驗과 美國鑛山局의 落球試驗등 여러 형태가 사용되고 있다. BAM의 경우는 고체, 액체 및 페이스트상 폭발물의 타격감도를 측정할 수 있으며 대형시험기에서는 1.5 및 10 kg의 落球를 그리고 소형기에서는 25 및 100 g의 落球를 사용할 수 있다.

(사) 粉塵爆發試驗

공기중의 粉塵爆發 危險성과 폭발의 격렬성을 정성적으로 조사하는 것으로 Hartmann법이 대표적으로 이용되고 있다. 이는 내용적 1.2 l의 원통형 유리관내에서 粉塵을 부유시키고 전기불꽃 점화장치를 이용 폭발될 때의 압력을 측정하고 위험도등급에 따라 분류한다.

(아) 摩擦感度試驗

시료의 마찰에 대한 감도를 시험하는 것으로서 단단한 마찰이 큰 고체에 시료를 넣어 가압하여 마찰시킴으로서 시험하는 방법이다. 이는 기계적감도 평가방법의 하나이다.

(4) 標準的試驗法

反應性化學物質의 위험성 평가방법중 계산에 의한 방법이나 選別試驗方法은 일반적으로 소규모로 안전하게 그리고 단시간에 위험성에 대한 정보를 얻을 수 있다. 그러나 이 실험방법 만으로는 완전하게 위험성을 평가하였다고 할 수 없다. 따라서 신뢰성있는 평가를 위해서는 標準的試驗을 병행 실시하는 것이 바람직하다. 그래서 얻어진 결과를 종합 판단함으로서 위험성의 정도를 평가할 수 있다. 특히 그 평가에 따라 안전대책을 수립함으로서 안전을 확보할 수 있을 것이다. 또한 標準的試驗法은 법률이나 법규에 의한 위험물 지정등 판정을 위해서도 사용된다. 따라서 標準的試驗法은 국제적으로 인정된 방법을 채용하는 것이 바람직하다.

反應性物質의 에너지위험에는 앞에서 지정한 바와 같이 여러가지 유형이 있으며 그것들에 대응하는 각종 시험법이 활용되고 있다. 選別試驗에 대한 그 종류와 개요는 앞에서 언급하였는 바 여기서 다시 한번 각종 시험법을 종합적으로 정리하고자 국제연합 위험물수송전문위원회에 제안된 방법 및 스위스, 서독등에서 사용되고 있는 방법을 <표 3-3>에 나타내었다⁹⁾. 따라서 이들 방법을 적절히 조화시켜 시험함으로서 그 위험성을 평가할 수 있을 것이다. 그리고 아울러 다음에 대표적인 標準的試驗法의 일부를 위험성별로 대략 기술하고자 한다.

〈표 3-3〉 反應性化學物質의 代表的 試驗法⁹⁾

危 險 性	試 驗 法
衝擊起爆에 의한 傳爆	BAM 50/60 鐵管起爆試驗 TNO 50/70 鐵管起爆試驗 1인치 鐵管起爆試驗 US 캡試驗 US 氣泡入캡試驗
燃燒로 부터 爆轟으로 轉移	US DDT 試驗(內部點火試驗)
I 密閉下	
II 開放下	BAM 鐵-셀름着火性試驗 UK Bickford 導火線着火試驗 BAM 導火線着火性試驗 BAM 小가스炎着火性試驗 BAM 赤熱鐵皿試驗 BAM 赤熱鐵棒試驗 US 可燃性固體着火試驗
自然發熱分解로 부터 爆轟으로 의 轉移	US SADT 試驗 BAM 蓄熱貯藏試驗
火災時の 爆轟	Bonfire 試驗 Cook-off 試驗
雷管起爆에 의한 爆發의 세기	EXTEST 彈動白砲試驗 UK 彈動白砲試驗 EXTEST 트라우즐鉛筒試驗 US 改良트라우즐鉛筒試驗

危 險 性	試 驗 法
點火에 의한 分解의 걱심함	UK 時間－壓力試驗
I 密閉下	US DDT 試驗(內部點火試驗)
	BAM 에프로벳트
II 開放下(燃速試驗)	US 酸化劑用燃速試驗
	TNO 有機過酸化物用燃速試驗
	US 有機過酸化物用燃速試驗
	OECD-CG 粉粒體 및 페스트의 燃速 試驗
	BAM 赤熱鐵皿試驗
自然發熱分解에 의한 分解의 걱심함	US SADT試驗
	BAM 蓄熱貯藏試驗
	TNO 均一熱爆發試驗
	加壓蓄熱試驗
	ARC試驗
	SIKAREX 試驗
急速加熱에 의한 分解의 걱심함	네덜란드 壓力容器試驗
	US 壓力容器試驗
	BAM 導火線着火試驗
	BAM Koenen試驗
	BAM 鐵箱試驗
火災時의 燃燒·分解의 걱심함	Bonfire 試驗
	Cook-off 試驗
打擊感度	落球感度試驗

危 險 性	試 驗 法
摩擦感度	摩擦感度試驗
着火性	BAM 鐵－셀름着火性試驗 UK Bickford導火線着火試驗 BAM 2 cm 가스炎着火試驗 BAM 赤熱鐵棒試驗 US 可燃性固體着火性試驗 電氣火花着火試驗
粉塵着火	Hartman 粉塵爆發試驗
粉塵爆發의 세기	Hartman 粉塵爆發試驗
引火性	引火點
斷熱壓縮感度	UK U字管試驗
貯藏安定性	Abel 耐熱試驗 眞空安定度試驗 DTA 試驗 SC-DSC 試驗 ARC 試驗 BAM 蓄熱貯藏試驗 TNO 斷熱貯藏試驗 TNO 等溫貯藏試驗 SIT
反應危險性	USCG 反應危險試驗 婚觸發火實驗 改良鐵皿試驗
프로세스安全	멧치스케일 熱流熱量計試驗

(가) 衝擊起爆에 의한 爆發性試驗

反應性化學物質의 열위험성 평가중에서 폭발이나 爆轟(Detonation)의 발생이 문제시되고 있다. 위험물수송의 국제적인 기준에 의하면 爆轟하는 물질은 爆發物(Explosives)로 취급되며 일반 위험물로 수송하는 것은 금지되고 있다. 爆發性試驗法에는 爆轟으로 전파하는지를 보는 傳爆(Detonation propagation)試驗과 爆發強度를 조사하는 爆發威力試驗이 있다.

爆轟은 각종 물리적조건에 따라 전파되거나 중단될 수 있다. 일반적으로 물질의 량이 많으면 爆轟으로 전파하기 쉽고 물질이 들어 있는 용기의 밀폐도가 크면 傳爆이 용이하다. 그리고 爆發物은 비중이 높아지면 폭속이 증가하는 데 爆發物에 따라서는 比重이 어느 정도 이상이 되면 전폭이 있게 된다. 이 현상을 사압(Dead pressure)이라 한다. 또한 起爆強度가 크면 전폭이 용이하다. 즉 작은 起爆에서는 폭발위력이 적지만 큰 起爆에서는 큰 폭발위력이 나타난다. 다음에 이에 대한 주요한 시험방법을 요약 기술한다.

1) BAM 50/60 鐵管起爆試驗

시료가 爆轟하는지를 보는 시험으로서 적당히 큰 밀폐도를 갖는 용기에 넣은 시료를 충분한 폭발위력이 있는 고성능폭약으로 起爆하여 爆轟으로 전파하는지의 여부를 鐵管의 파괴상황으로 부터 조사하는 시험법으로서 두께 5 mm, 내경 50 mm, 길이 500 mm의 無繼目鋼管(DIN 2441 St 0029)을 이용하여 여기에 910 ml의 시료를 넣고 저부를 용접한다. 상단은 展性이 있는 鑄鐵로 만들어진 덮개로 덮혀지고 이 덮개에 직경 7.5 mm 구멍이 있으며 여기에 電氣雷管을 삽입하고 그 아래에 爆轟衝擊波를 주기 위하여 전폭약과 시료를 넣어 시험한다.

2) 美國鑛山局(USBM) 氣泡入캡시험

액체시료의 爆轟을 시험하는 것으로 爆轟衝擊에 의한 액체시료의 起爆感

도를 조사한다. 액체폭발물은 기포가 들어있는 경우에 기폭이 용이하다. 기포를 넣은 액체시료에 고성능폭약의 爆轟에 의한 衝擊波를 직접 또는 캡을 통하여 간접으로 주어 爆轟이 전파하는지를 시험한다. 측정장치 또한 BAM 방식과는 차이가 있다.

3) 트라우즐鉛筒試驗

反應性化學物質의 폭발위력을 측정하는 시험으로서 외경 200 mm, 높이 200 mm의 원주형 납블록에 직경 25 mm, 깊이 125 mm의 구멍을 뚫고 여기에 폭발성물질을 장전하고 이를 雷管으로 起爆하여 연통의 확대치로 부터 시료의 폭발위력을 비교한다.

4) 彈動臼砲試驗

反應性化學物質의 폭발위력을 측정하는 시험으로서 시료를 臼砲에 장전하여 雷管으로 起爆해서 포탄을 발사한다. 발사시 반동으로 臼砲가 흔들리는데 그때의 최대 흔들림 값으로 부터 시료의 폭발위력을 판정한다.

(나) 着火性和 燃燒의 激烈性

反應性化學物質의 성질중에서 착화성도 중요한 성질중의 하나이다. 즉 외부 着火源에 의해 용이하게 착화를 일으키는 물질은 위험성이 높다. 着火源 으로서는 가스炎, 고온물체, 전기스파크등이 있으며, 비교적 저온의 着火源에서 장시간에 걸쳐 발화하는 경우와 비교적 고온의 着火源에서 순간적으로 착화되는 경우가 있다. 착화성의 정량적시험법으로서는 熱板發火試驗, 電橋加熱에 의한 화공약품의 着火性試驗, 酸化劑混合物의 가스炎着火試驗이 있다.

또한 反應性物質이 어떤 원인에 의해 분해 또는 연소될 경우 그 분해 또는 연소의 격렬성은 폭발의 발생은 물론 소화활동에도 중요한 요소가 될 수 있어 분해 및 연소의 격렬성시험은 아주 중요하다.

1) BAM 赤熱鐵皿試驗

적열된 철접시 위에 시료를 떨어뜨려 즉시 발화하는지의 여부와 발화할 경우 發火遲滯時間, 燃燒持續時間, 燃燒經過, 잔여분의 유무등을 기록한다. 철접시는 직경 120 mm, 두께 1 mm의 반구상형 철접시를 사용하고 버너로 약 700 °C로 적열한 후 시험한다.

2) IMCO 燃燒試驗

시험할 酸化劑를 가연물과 혼합한 후 이 혼합물에 점화한다. 이 때의 연소속도를 酸化劑에 대한 위험성의 척도로서 나타낸다. 가연물로서는 목분 또는 분말셀룰로오스를 사용하고 표준 酸化劑로서는 염소산나트륨, 질산나트륨, 무수중크롬산나트륨을 사용한다.

3) TNO 爆燃試驗

내경 28 mm, 길이 158 mm 이상의 파이렉스유리관 내에 있는 反應性物質을 상단에서 점화하여 火炎이 관내로 전파하는 속도를 측정하고 그 크기로 부터 연소의 격렬성을 평가한다.

4) DDT 試驗

DDT는 “Deflagration to Detonation Transition”을 의미하며 反應性物質이 연소도중에 爆轟으로 전이하는 지를 시험하는 것으로 시료를 鐵管中에 넣어 시험한다. 즉 고에너지물질이 연소되면 경우에 따라서 爆轟으로 야기될 수 있는 바 이와 같은 성질을 조사하는 시험법이다.

DDT는 물질 그 자체의 성질외에 물리적인 조건의 영향을 받아 일어날 수 있다. 또한 밀폐도가 높은 물질이 대량으로 있을때 일어나기가 용이한 것으로 알려져 있어 규모가 큰 시험이 요구되는바 일반적으로 용이하게 할 수 있는 실험은 아니다. 이 실험은 미국에서 주로 이용하고 있다. 美國鑛山局에서는 3인치 DDT 試驗裝置(밀폐형)나 노즐付 DDT 試驗裝置를 사용하

고 있다.

5) 時間－壓力試驗(일명, RARDE 時間壓力試驗)

英國王立兵器研究所(RARDE)에서 개발된 不安定物質의 연소의 격심함을 측정하는 시험으로서 내용적 50 ml의 압력용기 중에서 5 g의 불안정 물질을 점화 또는 가열한다. 분해에 의해 발생하는 압력이 7기압으로 부터 21기압으로 오르기 까지의 시간을 분해 격심함의 척도로 한다. 이 시험은 BAM에서도 채용되고 있다.

6) 에프로벳트(Eprouvette)

BAM에서 개발된 추진효과(정적폭발위력)측정장치로서 위를 향한 박격포내에서 10 g의 시료에 점화하여 발생가스압으로 10 kg의 탄구를 위쪽으로 쏘아올린 후 그때에 도달한 높이로 부터 연소의 격심함을 측정한다.

(다) 외부가열에 의한 分解 및 燃燒 激烈性

외부가열에 의한 분해격렬성은 탱크나 드럼에 들어있는 反應性物質이 저장 또는 수송중에 화재에 노출될 때 용기 외부로 부터 열을 받아 분해되는 바 이 때의 분해격렬성으로 폭발이나 파열에 의해 피해가 야기될 수 있다. 분해가 격렬하지 않은 경우에도 밀폐도가 높은 용기에 보관될 경우에는 폭발 및 파열될 수 있다.

이와같은 위험성을 판정하는 시험법에는 壓力容器試驗이나 Koenen 試驗이 있다.

1) Koenen 試驗

Koenen 試驗은 BAM의 Koenen에 의해 개발된 시험으로 노즐付鋼管試驗이라고도 한다. 내경 24 mm, 두께 0.5 mm, 길이 75 mm의 鋼管에 27 ml의 시료를 넣어 직경 1~20 mm의 오리피를 설치, 외측으로 부터 버너로 가열하여 발생하는 분해생성물의 압력으로 용기의 파열여부를 판정한다.

2) 오란다식 壓力容器試驗

反應性物質의 외부가열에 의한 분해격렬성을 조사하는 시험법이다. 10 g의 反應性物質試料를 오리피스와 파열판이 부착된 압력용기에 넣어 외부에서 가열승온시킬 경우 발생하는 분해가스는 오리피스를 통하여 방출되지만 분해가 급속하게 일어나면 압력용기의 내부압력이 상승, 破裂板이 파열하게 된다. 이때 破裂板이 파열하는 노즐직경의 한계에 의해 분해격렬성을 판정한다.

3) 美國式 壓力容器試驗

급속가열 조건에서의 有機過酸化物的 熱分解速度와 에너지를 조사한다. 압력용기중에서 과산화물이 분해될 때 破裂板이 파열되는 데, 이때 최대 오리피스직경이 분해속도와 격렬성을 나타내는 척도로서 이용된다.

(라) 貯藏中の 自然發熱分解와 그 激烈性

反應性化學物質은 저장중에 자연분해함으로서 발생된 열이 계내에 축적하여 自然發火를 일으킬 수가 있다. 이와 같은 현상은 언제 일어날지 알수가 없는 것으로 주의가 요망된다. <표 3-3>에 나타낸 바와 같이 여러 방법이 제안되어 있으나 대체로 장치의 가격이 고가이다.

1) 美國 SADT(Self-Acceleration Decomposition Temperature) 試驗

有機過酸化物的 판매용 포장품을 정온 공기중에서 最低 自己加速分解溫度를 조사하는 것으로 단열된 시험실에 넣어 정온하에서 1주일간 방치한다. 만일 自己加速分解가 일어나지 않으면 더 높은 온도에서 시험을 반복한다. 1주일간 시료가 自己加速分解하는 온도와 분해하지 않는 온도를 6 ℃ 이내의 범위에서 조사하고 분해가 일어난 온도를 SADT로 한다. 실제 포장품을 시험하는 바 아주 실제적이기는 하지만 격렬히 분해하는 물질의 경우는 위험이 수반된다.

2) BAM 蓄熱貯藏試驗

有機過酸化物 또는 기타 열적으로 不安定한 物質이 發熱分解하는 最低溫度를 측정하는 시험법으로서 시험대상물질을 듀와병에 넣고 이를 항온조중에 설치하여 1주일간 항온조의 공기온도를 일정유지한다. 만일 1주일내에 自己加速分解가 일어나지 않으면 온도를 상승하여 실험을 반복한다. 1주내 시료가 분해하지 않는 온도 및 自己加速分解하는 온도를 몇회 시험을 반복하여 측정한다. 2개의 온도차가 50 ℃ 이하의 경우는 5 ℃ 이내, 50 ℃ 이상의 경우는 10 ℃ 이내로 한다. 自己加速分解溫度는 自己加速分解가 일어나는 최저온도를 의미한다.

3) 自然發火測定(SIT)

反應性物質의 단열하에서의 自然發火溫度를 추정한다. 反應性物質 1~2 ml를 시료셀에 넣고 이 셀을 산소존재 또는 비존재하에서 단열상태하에 둔다. 이와 같은 조건하에서 측정된 自己加速發熱分解 까지의 시간과 初期設定溫度와의 사이에 관계로 부터 SADT를 추정한다.

(마) 混合危險試驗法

混合危險性은 계산에 의해 어느정도 예측이 가능하지만 실제 반응이 일어나기 쉬운것은 예측할 수가 없다. 현재까지 어떤 약품을 혼합할 때 실제 반응이 일어나는 지의 여부를 계산으로 예측하는 것은 곤란하다. 따라서 측정 물질을 혼합할 경우 發熱反應이 일어나는 지를 알기 위해서는 실험에 의해서 얻을 수 있다. 참고로 USCG 反應危險性試驗의 예로서 美國沿岸警備隊 (United States Coast Guard)는 화학약품의 해상수송시 혼합위험대책에 대한 상세한 가이드라인의 필요성으로 1970년 최초의 가이드 NVC 5-70을 발행하였으며 이는 각국의 항만 당국에서 채용되고 있다. 실험방법은 물질 X와 Y를 1 : 1로 전량 100 ml가 되게 하여 주사기로 부터 듀와병에 넣어

혼합하고 열전대에 의해 온도상승을 측정한다. 그리고 示差熱分析裝置 (DTA)를 이용하여 측정한 후 상시 실험을 조합시켜 ΔT_{max} 와 壓力上昇(ΔP)을 측정하여 평가분류한다.

(바) 野外 燃燒試驗

火藥類나 기타 폭발 가능성이 있는 위험물이 화재에 폭로될 경우 어느 정도의 위험이 수반되는 지를 시험하는 방법으로서 안전을 위해서 중요한 실험중의 하나이다. 이와 같은 燃燒試驗은 외국의 경우 Bonfire test, Bonfire cook-off test, Fast cook-off test, Fire test, Burning test 또는 Burning trial등으로 불리워지고 있다.

1) Bonfire 試驗

실제 포장품 주위에 목재를 쌓아올려 이것에 점화하고 화재와 비슷하게 가열함으로서 분해 및 연소의 격렬성을 관찰기록하여 실제 상품의 안전성을 확인한다. 위험을 수반할 가능성이 있으므로 많은 예비시험에 의해 안전성을 확인한 후에 수행하여야 한다. 비디오카메라등을 활용하는 것이 효과적이다.

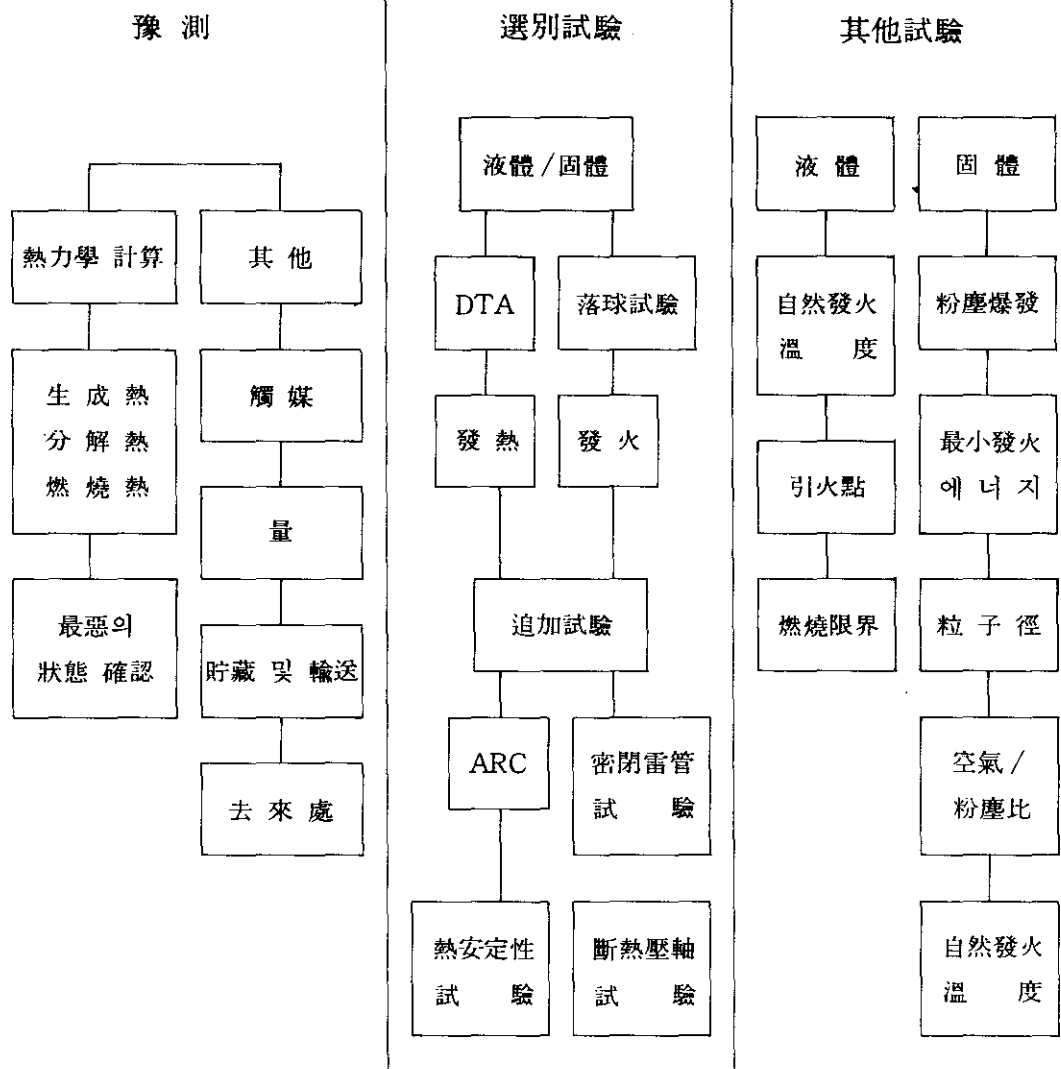
2) Cook-off 試驗

목재 대신에 기름을 사용해서 실제 포장품이나 컨테이너를 가열함으로서 화재시의 위험성을 조사하는 시험법이다.

다. 代表的인 評價시스템

(1) Dow Chemical 社

Dow Chemical 社는 反應性化學物質의 취급시 안전을 위하여 [그림 3-3]과 같은 反應性化學物質 평가시스템¹⁰⁾을 규정하여 이용하고 있다.



[그림 3-3] Dow Chemical 社の 反應性化學物質 평가시스템¹⁰⁾

(2) BAM 方法

西獨聯邦材料試驗所(BAM)는 화학물질의 에너지위험 평가분야에서 세계 권위있는 기관중의 하나로서 1960년대 부터 화약류나 불안정물질의 에너지위험을 종합적으로 평가하는 시스템을 규정하여 이용하고 있으며 국제연합으로부터 데이터의 제출을 요청받기도 한다. <표 3-4>는 BAM에서 국제연합에 제출된 위험성데이터의 시험항목¹¹⁾이다. 특히 BAM의 Treumann은 이들의 방법에서 얻어진 결과를 점수를 나타내어 평가하는 것을 시도하고 있다.

<표 3-4> UN의 專門委員會에 提出되는 BAM의 試驗데이터¹¹⁾

1. 一般 및 分析데이터	4. 燃燒速度
1.1 組 成	赤熱鐵皿中 5 cc의 試料
1.2 構造式	5. 熱感度
1.3 活性酸素量(有機過酸化物的 경우)	5.1 BAM 發火點試驗
1.4 條 件	5.2.1 노즐付鐵管加熱試驗(Koenen試驗)
1.5 比 重	5.2.2 鐵箱加熱試驗
1.6 融 點	6. 機械의 感度
2. 熱安定性	6.1 BAM 落球感度試驗
蓄熱自己加熱試驗(Wärmestau-lagerung)	6.2 BAM 摩擦感度試驗
에 의한 듀와-병의 형과 크기	7. 爆發力
물의 冷却半減期 $t^{1/2} =$	트라우즐鉛筒試驗
自己加速의 最低溫度	8. 傳 爆
分解의 型	8.1. 1 in 鐵管起爆試驗
安定溫度	8.2. 2 in 鐵管起爆試驗
3. 着火性	9. 特別試驗
3.1 鐵-셀륨火花	9.1 英國 時間壓力試驗(內部着火)
3.2 黑色火藥導火線火花	9.2 英國 時間壓力試驗(外部加熱)
3.3 2 cm가스炎	10. 判 定
3.4 赤熱鐵棒	

(3) TNO 方法

TNO는 네델란드 國立技術研究所로서 그 중 Prins Mauritz 研究所 (PML)에 폭발 및 화학안전을 다루는 기술연구부가 있으며, 이를 연구하기 위한 설비, 시설 및 기자재를 갖추고 있다. BAM은 법규제정에 사용할 수 있는 데이터를 연구하는 장치가 많은 데 비하여 TNO에서는 오히려 미래를 향한 연구적인 색채가 강한 장치를 많이 활용하고 있다. <표 3-5>는 TNO-PML의 危險性評價法을 나타낸 것이다¹²⁾.

<표 3-5> TNO의 産業爆發安全 評價法 ¹²⁾

I. 安定性和 自然發火	2. BAM 摩擦感度試驗
1. TNO 斷熱貯藏試驗	3. TNO 摩擦感度試驗
2. TNO 等溫貯藏試驗	4. 振動發火試驗
3. DTA-TG	IV. 熱發火試驗
4. DSC(常壓セル과 密封セル)	1. 熱스타프試驗
II. 熱爆發과 分解의 危険性	2. 電氣火花着火試驗
1. 均一熱爆發試驗	V. 粉塵 및 가스爆發試驗
2. 動的펄프칼로리메-타(壓力, 溫度 經過 및 熱量測定)	1. 1 m ϕ 粉塵爆發試驗
3. 네델란드式壓力容器試驗	2. 1 m ϕ 球形미스트爆發試驗
4. Koenen試驗	3. 1 cm ϕ ×40 cm 가스爆發節圍試驗
III. 機械的刺激試驗	VI. 衝擊起爆, 傳爆試驗
1. BAM 落球感度試驗	1. TNO 鐵管起爆試驗

第 4 章 反應性化學物質의 熱的危險性

일반적으로 화학프로세스나 저장설비에 있어서 反應性物質의 열적위험성 으로서는 熱分解爆發과 暴走反應을 들 수 있다. 이같은 위험성은 설비의 구조나 조작방법등에 따라 달라질 수가 있으며 취급하는 反應性物質의 화학적 및 물리적성질에 의해 크게 좌우된다고 할 수 있다. 이러한 성질을 크게 분류하면 反應熱, 分解熱, 斷熱溫度上昇等の 熱의特性和 活性化에너지, 反應次數, 壓力發生速度等の 反應速度因子 그리고 比熱, 熱傳導度, 傳熱係數等の 物理的因子와 같이 3종류로 분류할 수가 있다. 따라서 反應性物質을 취급할 경우에 이러한 성질을 잘 파악하지 않으면 熱分解爆發 또는 暴走反應으로 인한 재해의 위험성이 있을 수 있는 바 유의해야 한다. 다음에 이에 대한 예를 기술하고자 한다.

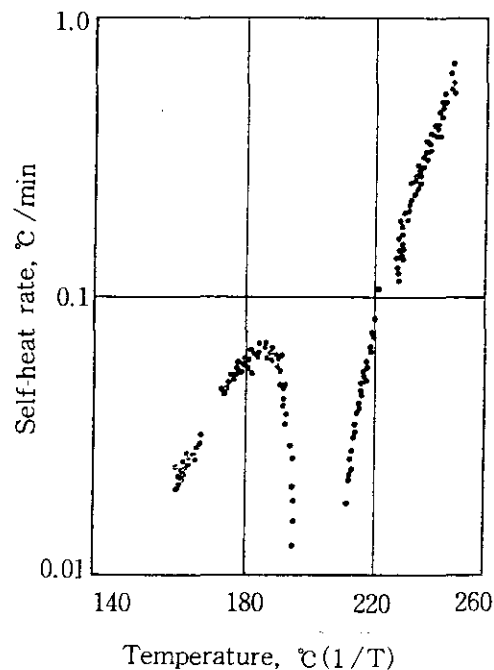
1. 分解 및 反應熱

많은 화학반응은 흔히 발열적이며 그 때의 分解熱이나 反應熱에 의해 물질이 가열될 경우 열의 냉각속도가 발생속도 보다 적으면 물질의 온도가 점차 상승하게 된다. 이 경우 반응이 계속 진행하여 온도가 指數關係的으로 상승함으로서 결국 반응이 폭주하여 아주 위험한 상태가 야기된다. 그 뿐만 아니라 暴走反應 과정에서는 상당한 온도상승과 압력상승이 야기되며, 특히 위험한 것은 생성된 물질이 發熱分解를 일으킬 때에 생성가스의 몰(Mole) 수가 급격하게 증가하여 압력이 비정상적으로 상승되는 경우이다.

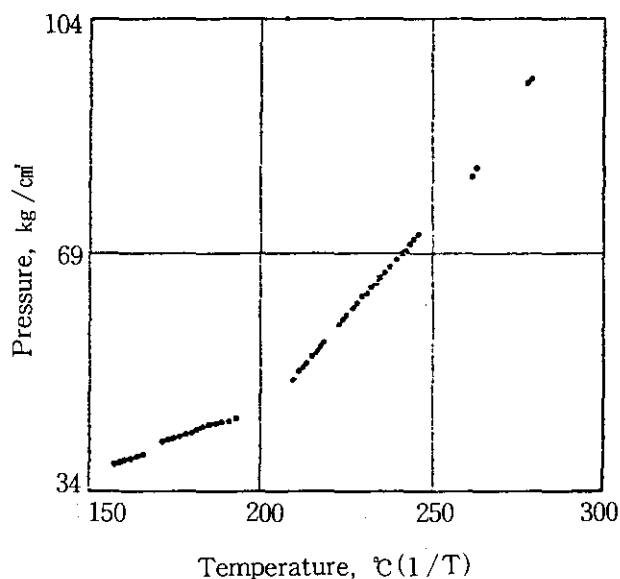
예를 들면 방향족화합물의 니트로화반응(Nitration)에 있어서 反應熱은

대략 36 Kcal/mol 정도로서 단열상태에서의 온도상승은 약 100 ℃이다¹³⁾. 따라서 반응액이 100 ℃ 정도로 상승하여도 생성물이 안정한 것이면 위험한 정도는 아니나 이와 같이 높은 온도에서는 생성된 니트로화합물이 發熱分解를 일으킬 수 있다. 니트로화합물의 反應熱은 72~96 Kcal/mol로 상당히 크고 또한 다량의 가스를 발생함으로서 큰 파괴력을 갖게 된다는 점을 고려하여야 한다.

아미노화반응(Amination)에 있어서도 같은 양상으로 p-클로로니트로벤젠 (p-Chloronitrobenzene)과 암모니아의 아미노화반응을 斷熱試驗裝置인 加速速度熱量計(ARC)에서 행할 때 發熱速度和 發生壓力은 [그림 4-1] 및 [그림 4-2]와 같다¹⁴⁾.



[그림 4-1] p-클로로니트로벤젠(PCNB)의 아미노화반응에 있어서 自己發熱速度 (시료량 : PCNB 0.98 g, 29 % NH₄OH 3.31 g)¹⁴⁾



[그림 4-2] p-클로로니트로벤젠(PCNB)의 아미노화반응에 있어서 發生壓力
(시료량 : PCNB 0.98 g, 29 % NH_4OH 3.31 g)¹⁴⁾

이 실험의 경우는 初壓을 질소 17 kg/cm²(게이지압, 이하 동일)로 하였을 때 160~190 °C의 온도영역에서 아미노화반응이 진행되는 것을 알 수 있으며, 이 때의 압력은 38~45 kg/cm² 정도이다. 그러나 반응액이 210 °C에 달하면 p-니트로아민(p-Nitroamine)이 發熱分解를 일으킴으로서 빠르게 온도가 상승하여 280 °C에서 약 97 kg/cm²라는 큰 압력으로 된다. 뿐만 아니라 壓力 發生速度도 아미노화반응의 경우 보다도 커서 상당히 위험한 상태가 된다.

이와 같이 화학물질의 분해이나 반응에 있어서는 分解熱이나 反應熱(엔탈피의 변화량)이 클수록 또한 반응 후의 발생 가스량이 많을 수록 위험성이 증가하게 된다. 어떤 물질이 서로 반응하거나 분해할 때의 發生熱量은 그때의 온도에 있어서 반응물질과 생성물질의 生成熱이 알려져 있으면 그 차로부터 계산에 의해서 구할 수가 있다.

또한 반응전후 물질의 몰(Mole)수 변화량이 중요한 데 생성물중 기체의 몰수가 클수록 발생압력도 크게 된다. 따라서 反應性物質의 분해위험이 알려져 있으면 생성물질의 종류와 몰수를 파악하는 것이 대단히 중요하다. 일반적으로 反應性物質이 분해할 때 分解生成物은 분해조건에 따라 다른 경우가 있다. 有機過酸化物等 일부를 제외하면 고정되어 있는 예는 적다.

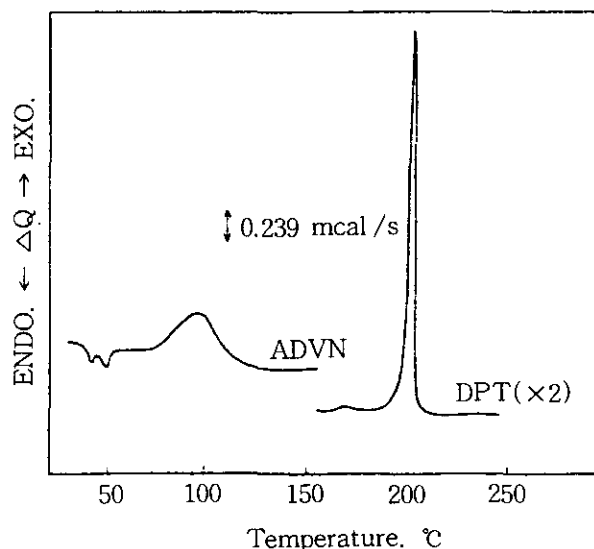
反應性物質이 분해하거나 반응하여 비교적 간단한 물질로 변화한다고 가정할 때 이러한 生成熱로 부터 最大反應熱이나 燃燒熱을 계산하는 방법을 美國의 試驗材料協會(ASTM)에서 제안하였는 바 이는 化學熱力學과 에너지방출 평가프로그램 CHETAH¹⁵⁾이라로 불리어지고 있다. 그러나 反應性物質의 구조에 의해서 生成熱을 알 수 없는 경우가 있어 모든 물질에 대하여 계산이 가능한 것은 아니다. 따라서 生成熱이 알려져 있지 않은 경우나 생성물이 명확하지 않은 경우에는 다음에 기술한 示差走査熱量計(DSC)등 열량계에 의해 실험치로서 구해지는 경우가 많다.

2. 反應速度

分解反應의 해석을 위해서 점차 活性化에너지등 反應速度因子가 구해지고 있다. 화학반응이 일어나기 위해서는 반응하는 물질이 열을 받아 반응계가 어느 일정 이상의 에너지를 가져야 가능하다. 이때 이 最低에너지를 活性化에너지라 부른다.

따라서 活性化에너지가 작은 반응계일수록 용이하게 생성계로의 이동이 쉽고 反應性物質에 있어서 보다 간단하게 분해등이 일어나게 된다. 그렇지만 活性化에너지의 대소만으로 反應性物質의 위험성을 논의하는 것은 사실상 곤란하며, 이는 사고사례에서도 알 수 있는 바와 같이 반대로 분해시 活

性化에너지가 큰 물질, 예를 들면 디니트로소 펜타메틸렌테트라민(DPT) 및 벤조일퍼옥사이드(BPO)등이 큰 재해를 일으킬 수 있는 데, 이는 분해과정에 있어서 단위시간 당 發熱量 및 發生壓力等の 인자도 크게 작용하고 있다고 생각된다. [그림 4-3]은 DPT와 2,2'-아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴(ADV N)이 질소 52.5 kg/cm² 하에서 분해될 때의 DSC곡선이다¹⁶⁾. DPT는 약 163 ℃에서 분해를 개시하여 200 ℃ 부근에서 상당히 격렬하게 발열하는 것으로 알려져 있으며 반면에 ADVN은 66 ℃의 낮은 온도에서 분해를 개시하여 느슨하게 열을 발생함으로 120~130 ℃에서 분해가 완료된다. 이때 나타나는 活性化에너지는 DPT가 64.7 Kcal/mol로서 ADVN 20.6 Kcal/mol의 약 3배로 크게 나타나나 反應熱이나 發熱速度는 DPT편이 훨씬 커서 일단 DPT가 분해하면 상당히 큰 에너지를 발생하는 것으로 추정된다.



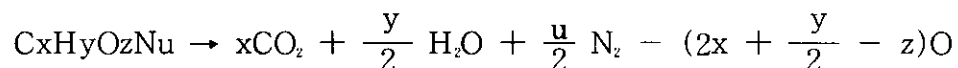
[그림 4-3] DPT 및 ADVN의 加壓下에서의 DSC 曲線
(시료량 : 0.5~0.6 mg, 가열속도 5 ℃/ min)¹⁶⁾

活性化에너지는 단일 素反應에 대해서는 명확한 개념이 주어지지만 복잡한 분해반응등에 있어서는 몇가지의 반응과정이 섞여있는 경우가 많아 活性化에너지를 계산하는 것은 곤란하다. 그러나 이 活性化에너지를 구하면 反應速度에 관한 여러 데이터를 계산에 의해 구할 수가 있다.

이상과 같이 열적 데이터나 반응속도에 관한 인자는 暴走反應이나 熱分解爆發이 일어날 가능성에 관해서 검토할 경우에 아주 필요한 것으로서 이러한 데이터는 다음장에서 제시되는 熱分析 및 斷熱測定으로 부터 구할 수가 있다.

3. 酸素指數

酸素指數도 反應性物質이 어느 정도의 분해위험성을 갖고 있는지를 판단하는 데 필요한 인자중의 하나이다. 酸素指數는 어느 물질성분이 통상의 연소생성물로 완전히 변화하는 데에 필요한 산소의 과부족량을 나타내는 것으로 통상 100 g의 물질에 대한 산소량을 g으로 나타낸다. 만일 反應性物質의 分子式을 $C_xH_yO_zN_u$ 라고 하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.



그리고 이때 酸素指數(O.B)는 다음 식과 같다.

$$O.B = \frac{-1600(2x + \frac{y}{2} - z)}{\text{분자량}}$$

일반적으로 酸素指數가 0에 근접할 수록 위험성이 크고 (+)측 또는 (-)측으로 수치가 크게 될수록 위험성이 적어지게 된다. National Safety Council 분류⁵⁾에 의하면 $O.B > +240$ 또는 $O.B < -160$ 의 경우 가장 위험성이 적고 $120 < O.B \leq 240$ 또는 $-160 \leq O.B < -80$ 의 경우는 위험이 중간이며 $-80 \leq O.B \leq +120$ 의 경우 위험성이 가장 크게 된다.

앞에서 기술한 CHETAH에 의하면 화학물질의 분해위험성은 反應熱의 크기외에 燃燒熱과 反應熱의 차에도 의존하는 것으로서 이 차가 작을수록 분해위험성이 크게 된다. 예를 들면 폴리에틸렌(P.E)의 燃燒熱은 10,000 cal/g 정도이나 反應熱은 상당히 작아 燃燒熱과 反應熱의 차가 크게 되어 폴리에틸렌의 분해위험성은 상당히 작다. 또한 이 차와 酸素指數와의 사이에도 일정한 관계가 있으며⁷⁾ 酸素指數가 작을 수록 이 차가 작아지게 된다. 酸素指數는 그 물질이 산소 또는 할로젠 같은 산화성원자를 함유하고 있는 경우에 한하여 의미가 있으며, 또한 酸素指數의 절대치가 큰 물질이 항상 안정하지 만은 않다. 이것은 화학반응이 일어나는 경우에 상대측물질의 酸素指數의 크기에 따라서도 달라지게 됨으로 주의할 필요가 있다.

第5章 熱分析 및 斷熱測定에 의한 熱安定性評價

1. 熱安定性 評價概要

反應性化學物質의 위험성을 평가하기 위해서는 앞의 제3장에서 구체적으로 기술한 바와 같이 각종 실험방법이 활용되고 있으며 앞으로 더욱 훌륭한 실험방법이 계속 개발되어 나가리라 생각된다. 그러나 국내의 경우 이와 같은 실험에 의한 평가방법이나 평가를 위한 연구가 거의 수행되고 있지 않은 실정으로서 외국의 실험 데이터를 대략 참고하고 있는 정도로서 실제 필요한 정확한 데이터를 실측하여 활용하고 있지는 않다.

특히 과거에 사용한 바가 없는 反應性化學物質을 工程에 도입하여 사용할 경우에는 물질에 대한 안전 데이터와 工程을 충분히 검토한 후에 사용하여야 한다. 국내 重大災害事例에서도 조사된 바와 같이 反應性化學物質이나 위험물질로 인한 폭발·화재는 대체로 처음 사용하는 工程에서 발생되거나 취급물질에 대한 안전성을 충분히 검토하지 않은 공정에서 발생되고 있으며 앞으로도 이와 같은 重大災害는 계속 발생할 것으로 우려되고 있다. 따라서 취급물질과 공정에 대한 危險性評價를 철저히 수행해 나가는 것이 재해방지를 위한 최선의 방법이라 할 수 있다. 그러나 불행하게도 일반적으로 공표된 소수의 물질을 제외하고 精密化學 특유의 다수물질에 관해서 그 위험성이 알려져 있는 예가 많지 않으며 안전한 작업조건을 설정하기 위해서는 무엇보다도 스스로 이러한 위험성에 관한 데이터를 구할 필요가 있다.

反應性化學物質의 위험성평가와 관련하여 앞에서 기술한 중요한 危險性評價方法을 대별하면 熱安定性, 着火燃燒性 및 機械感度安定性等으로 구분

할 수 있는바 가능한 이를 기본으로 하여 체계적으로 검토해 나가는 것이 바람직 할 것이다. 따라서 본 연구에서는 취급과정중에서 가장 문제가 되는 열에 대한 거동, 즉 反應性化學物質의 熱安定性에 관한 연구의 토대를 마련하는 데 기여하고자 한다. 앞에서 기술한 바와 같이 熱安定性을 조사하는 방법에도 여러가지가 있지만 본 연구에서는 일반적으로 활용되고 있는 熱分析과 최근 주목받고 있는 斷熱測定方法을 중심으로 그 범위를 한정하고자 하는 바 이러한 시험방법의 타당성과 문제점등을 검토함과 동시에 국내에서 발생된 예가 있는 물질을 선정하여 危險性評價를 실시하고자 한다.

2. 熱安定性 評價方法

反應性化學物質의 合成, 蒸溜 및 乾燥工程等に 있어서 취급온도를 결정하는 것이 안전성을 보장하는 데 있어서 아주 중요한 문제중의 하나가 되고 있다. 높은 온도에서 이들 작업을 행할 경우 작업효율이 증가하는 반면에 反應性化學物質 그 自體 또는 副生成物이나 蒸溜殘留物의 분해등으로 인하여 폭발·화재의 위험성이 증가될 수 있다. 따라서 각 농도 및 압력등의 조건하에서 反應性化學物質의 熱安定性을 검토하여야 하나 현장에서 취급하는 화학물질의량은 수백 kg 이상을 초과하는 경우가 많아 실험실에서 수 mg으로 부터 수 g정도의 시료를 사용한 熱安定性 실험데이터를 활용하기 위해서는 적용범위 및 적용조건에 관해서 충분한 주의가 주어져야 한다.

이와 같은 反應性化學物質 취급시의 熱安定性을 평가하기 위해서는 시료내의 온도구배 및 축열 등을 고려하여 비교적 큰 용량의 시료에 의해서 실험을 행하는 것이 바람직하지만 실험중의 위험성 및 취급의 어려움 등으로 실시하기가 곤란한 경우가 많다. 따라서 주로 소량의 시료를 사용하여 反應

性化學物質의 반응위험이나 분해위험에 관하여 실험을 행하고 온도, 압력, 시간등 실제 조작조건을 검토하는 것이 필요하다.

反應性化學物質이 어느 정도로 발열 또는 분해를 개시하느냐 하는 것은 그 상태하에서 열의 외부 방출정도에 따라서 다르다. 일반적으로 반응이나 분해에 있어 열이 외부로 방출되지 않는 斷熱狀態에 있어서는 非斷熱狀態에 비하여 상당히 낮은 온도에서 반응을 개시한다. 이 非斷熱狀態에서의 시험방법중 대표적인 것이 熱分析이며 그 외에 ASTM에서 규정한 標準試驗法¹⁷⁾, Prins Maurits Laboratory(TNO)에서 개발된 等溫貯藏試驗法¹⁸⁾등이 있다. 한편 斷熱狀態에서의 시험방법도 앞에서 언급한 각종 방법이 있다. 본 연구에서는 熱分析裝置(TGA, DTA 및 DSC) 및 Columbia Scientific Co. 에서 개발된 加速速度熱量測定裝置(ARC)¹⁹⁾를 사용하여 실험을 행하고자 하는 바 다음에 이들 분석원리등을 자세하게 기술하고자 한다.

3. 熱分析

國際熱分析聯合(ICTA)에서는 熱分析을 「어느 물질이 制御된 온도프로그램에 따를 때에 그 물질 또는 반응생성물의 물리적성질을 온도의 관계로서 측정하는 일련의 기술」이라고 정의하고 있다²⁰⁾. 즉 따라서 熱分析은 일정 昇溫速度 또는 降溫速度에 따른 시간적변화를 나타내는 動的分析手法이다. 이 정의에 의하면 定溫下나 斷熱下에 있어서 열적인 측정법은 일반적으로 熱分析이라고 불리어지지 않는다.

熱分析에는 많은 종류가 있으나 示差熱分析(Differential Thermal Analysis, DTA), 示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry, DSC) 및 熱重量測定(Thermogravimetry, TG)이 그 대표적인 것이며, 그

밖에 發生가스分析(EGA), 熱機械的分析(TMA), 熱電氣的分析(TEA) 등이 있다.

또한 상기방법을 상호연결한 TG-DTA, TG-DSC 등과 최근에는 熱分析時 발생하는 가스를 분석하기 위하여 質量分析計(MS)등을 연결한 TG-MS, DTA-MS, TG-GC-MS, TG-MS-FTIR등 고가의 熱分析裝置가 사용되고 있다.

가. 示差熱分析(DTA)및 示差走査熱量測定(DSC)

(1) 示差熱分析(DTA)

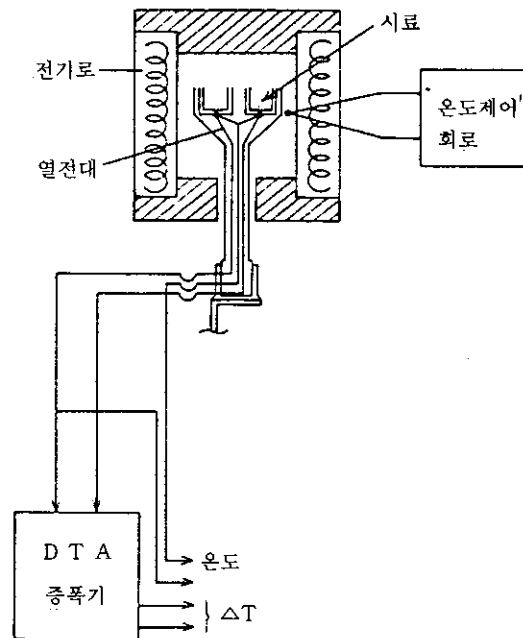
DTA는 DSC와 실험방법이나 얻어진 곡선에 있어서 서로 유사하나 원리적으로는 큰 차이가 있다. DTA는 열변화가 없는 基準物質과 측정하는 물질을 같은 조건하에서 동시에 승온 또는 강온시켜 양자의 온도차 ΔT 를 측정하는 방법으로서 [그림 5-1] 및 [그림 5-2]에 대표적인 DTA 원리의 개략도와 시차열곡선의 시간·온도 및 시간·시차열의 변화도를 각각 나타내었다.

[그림 5-2]에서 시료의 온도를 T_s , 基準物質의 온도를 T_r 그리고 電氣爐의 히타온도를 T_w 라 할 때 T_w 를 일정속도 ϕ 로 변화시키면 T_w 는 $T=0$ 에서는 $T_w=T_r$ 이지만 시간에 따라 다소의 지체를 보이다가 상승하여 조금지나면 ϕ 와 같은 속도로 상승하게 되고 T_s 도 처음에는 T_w 와 같지만 熱容量 C_s 가 C_w 와 다르기 때문에 T_w 와 다소의 차이를 보이다가 ϕ 의 속도로 상승한다. 여기서 $\Delta T=T_s-T_w$ 이기 때문에 베이스라인을 형성하게 된다. 다음에 만일 시료가 融解하게 된다면 融解熱이 필요하기 때문에 열을 흡수하고 한편 히타에서는 일정속도로 열이 들어오기 때문에 T_s 의 온도상승은 融點에서 지연되어 ΔT 는 음의 방향으로 커지게 되고 融解가 완료되면 다시 ΔT 는 베

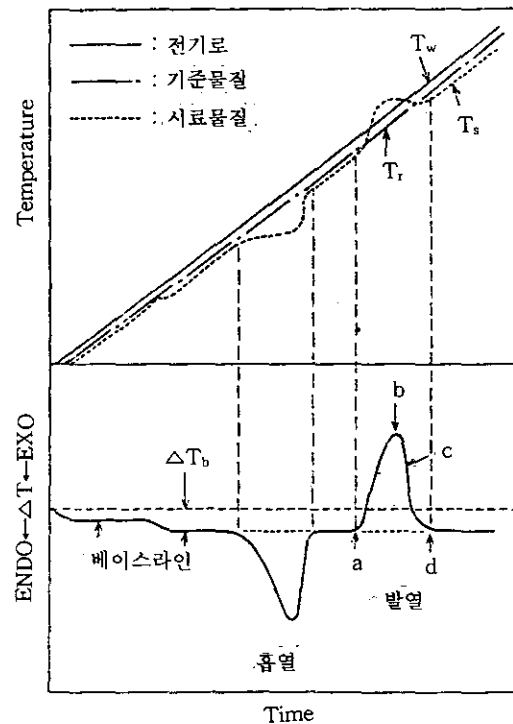
이스라인에 가까워지게 된다. 즉 融解時 ΔT 는 흡열 피이크를 형성하게 된다. 반면에 같은 원리로 시료가 결정화하는 경우는 시료는 열을 받하기 때문에 발열 피이크를 형성하게 된다.

일반적으로 DTA는 시료 및 基準物質의 열의 출입을 규제하는 것이 아니기 때문에 시료의 상변화온도를 관측할 수 있지만 轉移熱量과 比熱容量의 정량치를 측정하는데는 어려움이 있다.

또한 다음에 기술하는 데이타의 이론해석에 나타난 바와같이 DTA에 있어서는 ΔT 와 發熱(吸熱)速度와는 직접 대응하지 않고 [그림 5-2]에 나타난 DTA 곡선의 피크 b점도 일반적으로 반응의 최대속도와 대응하지 않는다. 또한 반응의 종료점도 곡선이 베이스라인에 되돌아 가는 d점이 아니고 c점이며 그 다음은 단지 온도차가 없어지는 과정이다.



[그림 5-1] 示差熱分析(DTA) 原理의 概略圖



[그림 5-2] 示差熱曲線의 時間·溫度 및 時間·示差熱의 變化圖

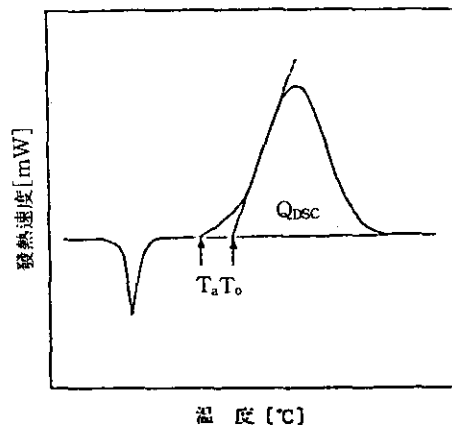
(2) 示差走査熱量測定(DSC)

DSC는 DTA와 달리 측정하는 물질과 基準物質의 온도를 조정된 프로그램에 따라 변화시키면서 그 물질과 基準物質에 대한 에너지입력의 차를 온도의 함수로 측정하는 방법으로서 대표적인 DSC원리의 개략도와 DSC에서 측정되는 곡선의 예를 [그림 5-3] 및 [그림 5-4]에 각각 나타내었다. DTA와 DSC의 큰 차이점은 일반적으로 DTA에서는 DTA곡선과 베이스라인과의 면적은 反應熱 등 열량에 관한 정량이 낮은데 반하여 DSC곡선의 경우는 그 면적이 시료의 용해나 반응에 있어서 전열량에 대응한다는 점이다.



그리고 DSC곡선의 대표적인 모양을 나타낸 [그림 5-5]에서 發熱開始溫度는 베이스라인과 피크 變曲點에 있어 接線과의 交點 T_0 와 발열이 시작되는 점 T_a 가 고려되나 일반적으로 이 外插한 開始溫度 T_0 를 反應開始溫度

(T_{DSC})로 한다. T_0 는 급격한 발열이 일어나는 점으로서 안전상 중요한 의미를 갖고 있지만 T_a 에 대해서도 고려할 필요가 있다. 그리고 反應熱(Q_{DSC})은 피크의 면적으로부터 구해진다. 이 결과로부터 T_{DSC} 는 반응이 일어날 용이성, Q_{DSC} 는 반응의 크기 그리고 發熱速度로부터 반응의 격렬성을 알 수 있는 것이다.



[그림 5-5] DSC曲線에서의 發熱開始溫度(T_0)

현재 DSC에는 두가지 방식, 즉 입력보상방식과 열류속방식이 사용되고 있는 바 이를 간단히 비교하면 다음과 같다.

(가) 입력보상방식

입력보상방식은 Δq , 즉 $\Delta T (=T_s - T_r)$ 에 대응하여 히타 전류를 가감해 ΔT 를 0으로 되게하고 이 히타에 투입된 전력을 계측하여 흡열 및 발열량을 구하는 방식이다. 이 방식은 급속승온이 비교적 용이한 장점이 있다.

(나) 열류속방식

열류속방식은 시료에 비하여 熱容量이 큰 Heat sink와의 熱交換에 의해 試料溫度를 일정하게 하고 여기에서 試料溫度를 T_s , 基準物質溫度를 T_r ,

Heat sink溫度를 T_b , 열흐름을 Δq 그리고 熱傳導體의 熱抵抗을 R 이라 하면 定常狀態(베이스라인 상태)에서는 $\Delta T = T_s - T_r = \text{Constant}$ 로서 $\Delta q = 1/R\Delta T(T_b - T_r = \text{constant})$ 에 근거하여 Δq 가 Heat sink에 흘러들어가게 한다. 시료의 轉移가 시작되면 ΔT 에 비례하여 Δq 도 증가 또는 감소하게 되고 따라서 ΔT 와 ΔT_s 를 관측함으로써 흡열 및 발열량을 구하는 방식이다. 이 방식은 베이스라인이 안정되어 있고 高感度라는 것이 장점이다.

(3) 示差熱分析(DTA)과 示差走査熱量測定(DSC)의 差異點

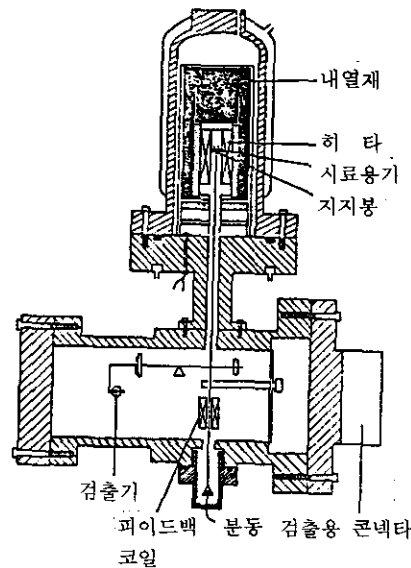
DTA와 DSC의 차이점은 앞서서도 일부 언급하였으나 DSC는 열의 출입을 직접 계측하기 때문에 DTA의 주측정 대상인 轉移溫도의 측정과 동시에 轉移熱量 및 比熱등을 정밀도 높게 측정할 수 있으며 DSC는 DTA와 달리 베이스라인 안정되어 있어 재현성이 좋은 데이터를 얻을 수 있다. 그러나 DSC는 온도범위가 저온(600 °C 정도)인데 비하여 DTA는 고온(1,500 °C 정도)까지 측정이 가능할 정도로 온도범위가 넓기 때문에 시료의 轉移溫度가 고온영역에 있는 것은 DTA가 더 유용하다.

나. 熱重量測定(TG)

TG는 물질의 온도를 조정된 프로그램에 따라 변화시키면서 그 물질의 질량변화를 온도의 함수로 측정하는 방법이다. 따라서 反應性化學物質等 시료를 가열할 때에 분해되는 반응에 있어서 중량이 감소하는 과정을 측정할 목적으로 사용된다. 이 경우 DTA 및 DSC의 측정치와 TG의 결과를 비교하여 검토하면 보다 정확한 정보를 얻을 수 있다. 최근 DTA-TG, DSC-TG 등 이들 데이터를 동시에 측정할 수 있는 장치가 사용되는 경우가 많다. 熱重量測定은 熱天秤(Thermobalance)이라 불리어지는 自動記錄天秤, 加熱爐,

溫度制御部, 記錄計等으로 구성되어 있다. 自動記錄天秤은 일반적으로 零位法이 이용되며 시료와 분동의 빔 기울기를 差動變壓이나 光電素子등으로 檢出하여 그 출력에 따른 전류를 시료봉에 있는 피드백코일에 흐르는 빔의 기울기로 되돌린다. 이때 전압변화를 온도 또는 시간의 변수로서 기록하면 시료의 감량이 추적될 수 있다. TG의 天秤에는 여러 종류가 있는 데 흔히 사용되고 있는 것은 현수형, 수직형 및 수평차동형등으로서 각기 장단점이 있다. 또한 압력하에서의 熱分析데이터가 필요한 경우 그림 [그림 5-6]과 같은 加壓天秤이 사용되기도 한다²²⁾.

TG에서는 이와 같은 天秤을 사용함으로써 온도상승에 의한 부유나 對流에 의한 영향이 있을 수 있으며 이에 대한 보정이 필요하다. 또한 시료로부터 발생한 가스가 시료용기 부근에서 滯留하거나 또는 분위기가스의 종류가 시료로부터 발생한 가스와 같을 경우 解離平衡壓力의 관계로 부터 分解反應等이 억제되어 측정온도가 고온측으로 치우칠 수가 있어 주의가 필요하다.



[그림 5-6] 加壓天秤의 概略圖

다. 熱分析 理論

(1) 示差熱分析(DTA) 曲線의 特性

여기서 DTA장치의 電氣爐壁面의 온도를 T_w , 基準物質의 온도를 T_r , 시료의 온도를 T_s 그리고 試料容器나 熱電對를 함유한 基準物質의 熱容量을 C_r , 시료의 熱容量을 C_s 로 한다. 電氣爐를 일정 昇溫速度 $\alpha = dT_w/dt$ 로 가열하고 다음에 $dT_w/dt = dT_r/dt = dT_s/dt = \alpha$ 가 되게하여 계전체를 가열시키면 이 경우 標準物質의 정속온도에 필요한 열량은 벽면으로 부터의 傳熱係數를 K 로 할 때 다음식이 성립된다.

$$C_r \cdot \frac{dT_r}{dt} = K(T_w - T_r) \dots\dots\dots (5-1)$$

$$C_s \cdot \frac{dT_s}{dt} = K(T_w - T_r) \dots\dots\dots (5-2)$$

따라서 기준부의 온도 T_r 은 항상 벽면보다 $\alpha C_r / K$ 만큼 온도가 낮아지게 된다. 앞의 [그림 5-2]에서 T_w 와 T_r 의 차이는 이 이유 때문이다. 식 (5-2)와 식(5-1)로 부터

$$T_s - T_r = \frac{C_r - C_s}{K} \cdot \alpha = \Delta T_b \dots\dots\dots (5-3)$$

이 구해지며 C_r , C_s 가 변화하지 않을 경우는 ΔT_b 가 베이스라인 밖으로 드러나게 된다. C_s 가 변화하면 베이스라인도 기준의 위치에서 벗어나게 된다.

다음에 시료가 발열이나 흡열을 일으키면 그 속도, dQ/dt 와 電氣爐로 부터의 熱流入速度에 수반하여 시료의 온도가 상승하게 된다. 그리고

$$C_s \cdot \frac{dT_s}{dt} = \frac{dQ}{dt} + K(T_w - T_s) \dots\dots\dots (5-4)$$

식(5-1)과 식(5-4)의 차와 $\Delta T = T_s - T_r$ 로 부터 다음식이 얻어진다.

$$\begin{aligned} C_s \cdot \frac{d\Delta T}{dt} &= \frac{dQ}{dt} - K(\Delta T - \frac{(C_r - C_s) \cdot \frac{dT_r}{dt}}{K}) \\ &= \frac{dQ}{dt} - K(\Delta T - \Delta T_b) \dots\dots\dots (5-5) \end{aligned}$$

양변을 [그림 5-2]의 DTA 曲線에서 變化의 시작점 a와 끝나는 점 d사이를 시간에 대하여 積分하면 식(5-5)의 좌변은 0로 된다. 全發熱量 Q_0 는

$$Q_0 = K \int_a^b (\Delta T - \Delta T_b) dt \dots\dots\dots (5-6)$$

으로 된다.

全發熱量은 베이스라인에서 둘러쌓인 면적에 비례하게 된다. 그러나 이것이 성립되기 위해서는 傳熱係數 K 가 일정하게 될 필요가 있으며 K 가 시료의 양이나 종류 등으로 변화하거나 또는 열의 방사등으로 대량으로 유출될 경우에는 K 가 일정하게 되는 않는 경우가 많다. 따라서 곡선으로 부터 열량을 구하는 것은 곤란하게 된다.

또한 식(5-6)에서 ΔT 와 dQ/dt 는 직접 대응하지 않고 앞의 [그림 5-2]의 피크 b점이 最大反應速度를 나타내지 않는다. 또한 발열이 종료하는 점도 점 d가 아니고 $d\Delta T/dt = -K(\Delta T - \Delta T_b)/C_s$ 의 식을 만족하는 점 c가 된다. 그 다음은 基準側과 試料側의 온도차가 해소되는 과정이다.

(2) TG등의 速度論的 解析

活性化에너지(E)나 頻度因子(A)와 같은 분해반응등의 反應速度에 관한 인자는 앞에서도 언급한 바와 같이 反應性物質등의 斷熱下에서의 분해에 있어서 最大反應速度에 도달하기 까지의 시간이나 열의 출입이 고려된 때에

급격한 自己發熱이 일어나는 限界溫度를 추정할 때에 필요한 것이다.

이러한 인자는 DTA나 TG와 같은 昇溫法에 의해서도 계산될 수 있지만 일반적으로 定溫法에 의해서 구하는 것이 바람직하다. 일정온도로 유지되기 까지 시료의 분해나 酸化등이 일어나 측정이 불가능한 경우에 한해서 昇溫法을 적용하는 것이 타당하다.

통상 昇溫法에 의해 해석을 행할 경우는 반응이 단일의 素過程으로 일어난다고 가정하는 것이 보통이다. 이 경우 化學反應速度는 일반적으로 다음과 같은 溫度關數인 反應速度定數 k 와 反應率(重量減少率)의 關數로 되어 온도에 의하지 않는 關數 $f(x)$ 의 積으로 된다.

$$\frac{dx}{dt} = kf(x) \dots\dots\dots (5-7)$$

$f(x)$ 는 반응이 n 차이면 $f(x)=(1-x)^n$ 로 된다.

또한 反應生成物이 反應速度에 영향을 미치는 自觸媒反應의 경우는 $f(x)=x(1-x)$ 로 된다. 여기서 $x=1-W/W_0$ 로 나타낼 수 있으며 이 경우 W_0 는 반응물질의 초기중량이며 W 는 어느 시간에서의 중량이다. 지금 昇溫速度를 $\alpha(=dT/dt)$ 로 하고 식(5-7)을 積分하면

$$F(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \frac{1}{\alpha} \int_{T_0}^T k dT \dots\dots\dots (5-8)$$

이 된다. 한편 아레니우스의 속도식은 다음 (5-9)식과 같다.

$$k = A \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \dots\dots\dots (5-9)$$

여기서 A : 頻度因子, E : 活性化에너지, k : 가스定數($1.987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$), T : 絕對溫度이다.

식(5-9)를 식(5-7)에 대입하면

$$\frac{dx}{dt} = \alpha \cdot \frac{dx}{dT} = A \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \cdot f(x) \dots\dots\dots (5-10)$$

식(5-10)을 積分하면

$$F(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \frac{A}{\alpha} \int_{T_0}^T \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] dT \dots\dots\dots (5-11)$$

$$= \frac{AE}{\alpha R} \left[-\frac{e^y}{y} + \int_{-\infty}^y \frac{e^y}{y} dy \right] \dots\dots\dots (5-12)$$

$$= \frac{AE}{\alpha R} p(y) \dots\dots\dots (5-13)$$

여기서 $y = -E/RT$ 이고, 특히 $T=0$ 로 부터 $T=T_0$ 까지의 승온시 반응에 의한 중량변화는 무시되는 것으로 한다.

또한 $p(y)$ 는 P 관수로서 여러 근사식이 제출되어 있다²³⁾. Doyle²⁴⁾에 의하면 $-20 \geq y \geq -60$ 범위에서는 다음 近似式이 성립된다.

$$\log p\left[-\frac{E}{RT}\right] \cong -2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \dots\dots\dots (5-14)$$

또한 $f(x)$ 를 $(1-x)^n$ 로 나타내면 (5-7)식은

$$\frac{dx}{dt} = \alpha \cdot \frac{dx}{dT} = A \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] (1-x)^n \dots\dots\dots (5-15)$$

로 된다. 식(5-15)를 식(5-14)를 이용하여 積分하면 다음과 같이 된다.

$$-\frac{(1-x)^{1-n}-1}{1-n} \cdot \frac{AE}{\alpha R} \cdot p\left[-\frac{E}{RT}\right], \quad n \neq 1 \text{의 경우} \dots\dots\dots (5-16)$$

$$-\ln(1-x) = \frac{AE}{\alpha R} \cdot p\left[-\frac{E}{RT}\right], \quad n = 1 \text{의 경우} \dots\dots\dots (5-17)$$

식(5-16) 및 식(5-17)을 보면 알 수 있는 바와 같이 각기 좌변은 昇溫

速度 α 에 의존되지 않는다. 따라서 일정 반응을 x 를 나타낸 점에 있어서 좌변은 정수로 된다. 이러한 것으로 부터 昇溫速度가 다른 몇개의 반응에 있어서 x 가 동일값에 달한 때에 昇溫速度 α_i 와 온도 $T_i(i=1, 2, 3, \dots)$ 과의 사이에는 다음 관계가 성립한다.

$$\frac{AE}{\alpha_1 R} \ln \left[-\frac{E}{RT_1} \right] = \frac{AE}{\alpha_2 R} \ln \left[-\frac{E}{RT_2} \right] = \frac{AE}{\alpha_3 R} \ln \left[-\frac{E}{RT_3} \right] = \dots \dots \dots (5-18)$$

상기 식에 대수를 취하여 Doyle의 近似式을 대입하면

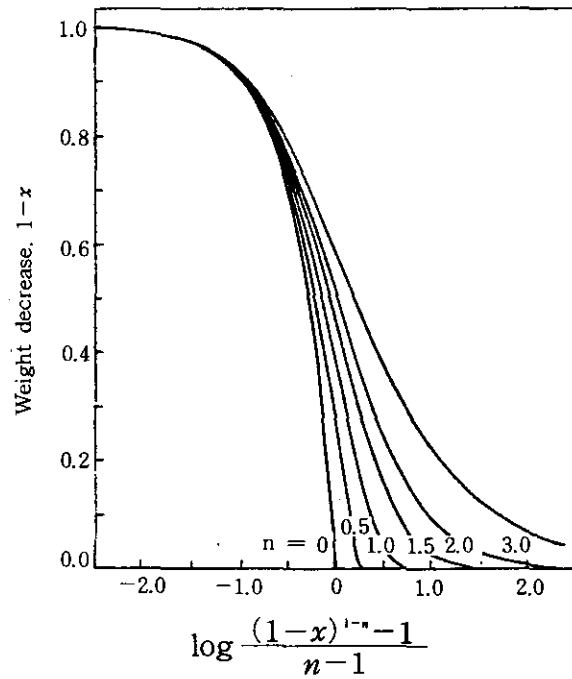
$$-\log \alpha_1 - 0.4567 \frac{E}{RT_1} = -\log \alpha_2 - 0.4567 \frac{E}{RT_2} = \dots \dots \dots (5-19)$$

이 성립된다. 결국 중량감소등의 측정치가 일정하게 달한 각 점에 있어서 昇溫速度의 대수를 絕對溫度의 逆數에 대하여 플롯하면 그 구배가 $-0.4567 \cdot E/R$ 로 되며 活性化에너지 E 가 구해진다.

여러 방식에 의해 活性化에너지 E 를 구하고 식(5-16)의 대수를 취함으로써 중량변화의 理論曲線을 그리는 것이 가능하다. 즉 식(5-16)으로 부터

$$\log \frac{(1-x)^{1-n}-1}{n-1} = \log A + \log \left[\frac{E}{\alpha R} \cdot p(y) \right] \dots \dots \dots (5-20)$$

가 된다. 다음 [그림 5-7]은 식(5-20)의 좌변을 가로축에 $(1-x)$ 를 세로축으로 하여 여러 n 값에 대하여 계산기에 의해 플롯한 때 n 차 分解反應의 理論曲線이다.



[그림 5-7] n차 分解反應의 理論曲線

기타 해석법으로서는 식(5-11)의 양변에 대수를 취하는 경우로 이때는

$$\ln\left[\frac{1}{f(x)} \cdot \frac{dx}{dT}\right] = \ln\left(\frac{A}{\alpha}\right) - \frac{E}{RT} \dots\dots\dots(5-21)$$

이 된다. Coats등²⁶⁾은 $f(x)=(1-x)^n$ 로 가정하여 다음 관계식을 도입하였다.

$$\left. \begin{array}{l} \log\left[\frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] \\ \quad (n \neq 1) \\ \log\left[\ln\frac{(1-x)}{T^2}\right] \\ \quad (n=1) \end{array} \right\} \cong \log\frac{AR}{\alpha E}\left[1 - \frac{2RT}{E}\right] - \frac{E}{2.3RT} \dots\dots\dots(5-22)$$

따라서 $n=0, 1, 2$ 등에 대하여 좌변의 값과 $1/T$ 을 플롯하여 만약 직선관계가 얻어지면, 그때의 n 값으로 반응차수를 그리고 직선의 기울기 부터 E 가 구해질 수가 있다. 또한 Freeman등²⁷⁾도 n 차식을 가정하여 다음식을 제안하고 있다.

$$\frac{\Delta \log \frac{dx}{dt}}{\Delta \log(1-x)} = n - \frac{E}{2.3} \cdot \frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log(1-x)} \dots\dots\dots (5-23)$$

즉 1개의 TG곡선에 대하여 많은 점으로 dx/dt , $(1-x)$ 및 $1/T$ 을 읽고 이것의 두조 사이에 차를 취하여 좌변값을 세로축에, $\Delta(1/T)/\Delta \log(1-x)$ 를 가로축에 플롯하여 직선이 얻어지면 그 기울기로 부터 E 를 그리고 절편으로 부터 n 가 구해진다. 그밖에도 $f(x)$ 에 여러가지 속도식을 대입하여 식(5-21)의 좌변값과 $1/T$ 과의 관계로 부터 速度論的인 해석을 행한 예도 있다.

이상의 결과로 부터 熱分析데이터에서 速度論的인 해석을 행하는 데는 여러가지 방법이 있다는 것을 알 수 있으며 일반적으로 $f(x)$ 에 대하여 1차 또는 2차등을 가정하여 E 나 A 를 구하면 잘못된 데이터가 나오는 경우가 있다.

昇溫法에 있어서는 昇溫速度를 달리한 실험을 행할 필요가 있다. 일반적으로 昇溫速度가 크게되면 DTA나 DSC의 발열곡선이 고온측에 나타나며, 만약 그 반응에 있어서 식(5-7)이 성립할 경우, 즉 분해등의 반응에 있어 단지 1개의 素過程으로 반응이 진행한다고 생각할 경우 곡선은 昇溫速度에 비례하여 고온측으로 대체로 평행이동한다.

따라서 평행이동하게 되거나 또는 昇溫速度의 대수 $\ln \alpha$ 와 일정 반응율에 달하는 때의 온도 $1/T$ 과의 관계가 직선으로 되거나 각 반응율에서 이 직선의 기울기가 다를 경우는 식(5-7)이 성립하지 않고 속도론적인 해석은

가능하지 않다.

ASTM에서 제안된 DTA 또는 DSC로부터 反應性物質의 분해시 反應速度定數를 구하는 標準試驗法에 있어서도 이 점에 제약이 있다. 반응이 1개의 素過程이 아니고 병렬반응이나 수차반응이 야기될 경우에는 적용되지 않는다. 또한 이 ASTM법은 反應性物質의 분해가 n차 반응이 된다고 가정하고 자촉매작용이 있는 경우에는 이 방법이 적용될 수 없다. 이 ASTM법에 의하면 시료량은 5 mg 이하이고 또한 定速昇溫速度는 1~20 °C/min로서 이 범위에 있어서 昇溫速度를 수회 변경하여 측정을 행함으로서 다음 식을 사용하여 E를 구하도록 되어 있다.

$$E \cong 2.19R[d \log \alpha / d(1/T)] \dots\dots\dots (5-24)$$

이 식은 식(5-19)와 같게 된다. 또한 이 E는 近似的인 것으로 보다 정확한 E를 구하는 방법이 ASTM에 규정되어 있다.

또한 $\ln(\alpha/T_m^2)$ 을 $1/T_m$ 에 대응하여 플롯트 하는 방법도 제안되고 있는 바 다음식을 사용하여 活性化에너지를 계산하는 것이 가능하다. 여기서 T_m 은 피크온도이다. 그러나 이 방법도 DSC와 같이 反應速度에 비례하는 량을 직접 기록하는 경우만이 적용된다.

$$E = \frac{Rd \ln(\alpha/T_m^2)}{d(1/T_m)} \dots\dots\dots (5-25)$$

頻度因子를 구하는 방법은 여러가지가 있으며 ASTM법에서는 다음 식이 제안되고 있다. 그러나 이 식은 반응이 1차식에 따라 진행되는 경우에만이 적용될 수 있다는 것에 유의하여야 한다.

$$A = \frac{\alpha E \exp\left[-\frac{E}{RT_m}\right]}{RT_m^2} \dots\dots\dots (5-26)$$

DSC의 경우는 베이스라인으로 부터 거리가 단위시간 당 반응량에 비례함으로 여기서 DSC곡선의 전면적을 Q, 베이스라인으로 부터의 높이를 q로 하면

$$\frac{dx}{dt} = \frac{q}{Q} = kf(x) = A \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] f(x) \dots\dots\dots (5-27)$$

이 된다. 식(5-27)의 f(x)는 같은 의 경우는 동일한 값을 갖게 됨으로 α 를 여러가지로 변화시켜 x(예를 들면 피크값)가 일정한 때의 $\ln(dx/dt)$, 즉 $\ln(q/Q)$ 와 $1/T$ 을 플롯하면 그 직선의 기울기가 $(-E/R)$ 로 되어 활성화에너지가 구해진다.

4. 斷熱測定

앞에서도 기술한 바와 같이 發熱反應이 수반되는 화학공정이나 反應性化學物質의 저장등에 있어서의 위험성은 반응이나 분해에 의한 열의 發生速度와 冷却이나 放熱에 의한 열의 除去速度의 불균형으로 야기된다. 따라서 열의 제거가 전혀 행하여 지지 않는 斷熱狀態의 경우는 발열에 의한 暴走反應이나 熱爆發의 위험성이 증가하게 된다.

지금까지 기술한 熱分析은 非斷熱狀態에서의 시험법으로서 이를 斷熱下에서 행하면 分解溫度등 分解特性에 상당히 큰 차가 야기될 것으로 예상된다. 실제 화학플랜트에 있어서 교반장치가 정지된 경우나 화학물질을 저장하는 경우는 계가 斷熱狀態에 있는 것으로 고려되어야 하는 바 非斷熱下에서의

데이터 외에 斷熱下에서의 데이터도 필요할 것이다. 예를 들면 화학물질의 분해나 반응에 있어서 분해열이나 반응열 외에 斷熱狀態에서의 온도상승, 발열속도, 발생압력, 壓力發生速度, 最大反應速度에 달하기까지의 시간등이 측정될 수 있으면 안전상의 한계조건이 예측될 수 있어 화학설비의 구조, 운전조건, 취급량등을 결정하는 데 큰 도움이 될 수 있을 것이다.

斷熱狀態에서의 반응을 측정하는 방법은 원리적으로는 시료의 온도상승과 동일한 열을 외부로 부터 가하여 시료로 부터 열이 외부로 방출되지 않도록 제어하는 것이다.

그러나 수 g 이상의 시료로 부터 發熱反應을 조사하는 경우는 시료내부에 온도구배가 있거나 발열속도가 크게되어 외부에서의 공급열량이 이에 미치지 못하게 되어 斷熱測定의 정밀도를 좋게하는 것은 그렇게 용이하지가 않다.

미국 Columbia Scientific Co. 에서 개발된 加速速度熱量計(Accelerating Rate Calorimeter, ARC), 일명 暴走反應測定裝置는 수 g 정도의 시료를 斷熱下에서 測定함으로서 自己發熱速度, 발생압력등을 정밀도가 높게 측정할 수 있으며, 따라서 각종 열적인 해석이 가능한 데이터를 얻을 수 있는 장치이다.

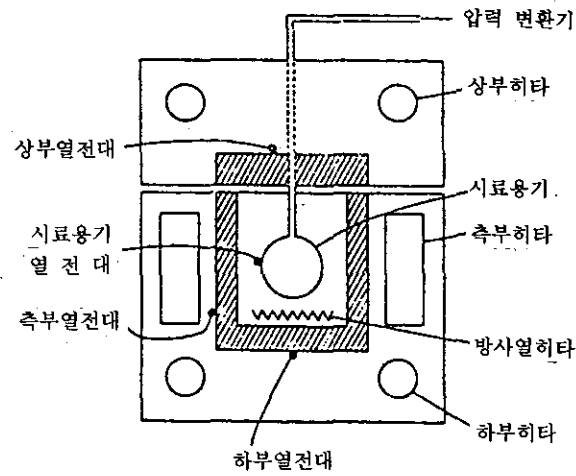
가. 加速速度熱量測定(ARC)

ARC의 주요한 구성은 斷熱을 유지하기 위한 온도제어부와 [그림 5-8]에 나타낸 것과 같은 시료를 수납하는 자켓부(외경 28 cm, 높이 29 cm)로 구성되어 있으며 자켓의 중심에 내용적 약 9 ml의 구형 시료용기를 설치하도록 되어있다. 시료로 부터의 발열은 시료용기 표면에 밀착되어 있는 熱電對(Nicrosil-Nisil)에 의해 검출되고 그 온도상승에 일치하는 열이 자켓내의

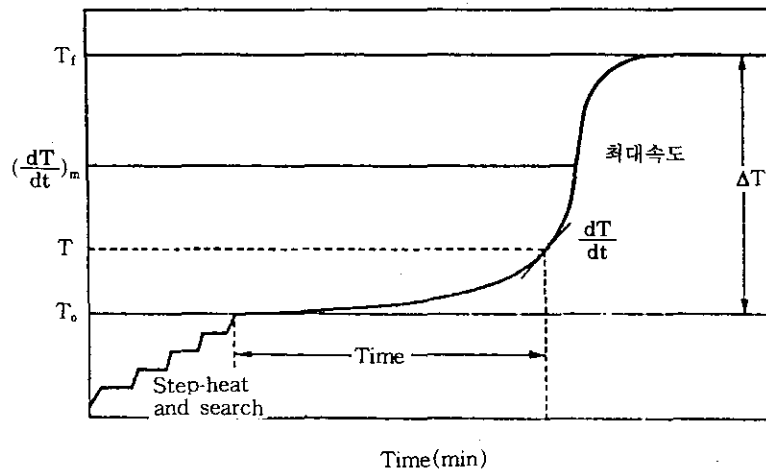
히타에 의해 시료를 가열하는 한편 자켓내의 온도구배를 가능한 작게 함으로서 계전체가 斷熱狀態를 유지하도록 제어한다.

斷熱下에서의 실험에서는 일반적으로 반응이 시작되기 까지 상당히 긴 시간이 소요되는 경우가 많지만 ARC에서는 시료용기의 하부에 설치되어 있는 放射熱히타에 의해 미리 정해진 초기설정온도까지 斷熱적으로 가열하고 그 다음에 일정한 대기시간과 발열유무를 조사하는 탐색과정을 거치게 되어 있다([그림 5-9] 참조). 이 探索期間 중에 일정 自己發熱速度 이상의 온도 상승이 검출되지 않을 때는 放射熱히타에 의해 試料溫度를 일정온도로 상승시켜 동일한 방법으로 斷熱下에서의 조작을 자동적으로 반복한다. 일정 발열속도를 초월하는 발열현상(T_0)이 확인되면 시료용기의 온도와 자켓의 온도차를 $0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이내로 제어하여 계전체의 온도를 斷熱적으로 상승하게 한다. 이와 같이 시료의 反應熱이 축적되게 되면 시료용기의 온도가 指數적으로 상승하게 되어 最大反應速度, $(dT/dt)_m$ 를 거쳐 斷熱적인 최대온도(T_f)에 달하게 된다. 이러한 열적데이터는 계산기내에 입력되는 한편 시료용기내의 발생압력도 壓力變換器에 의해 측정되어 진다.

사용되는 시료용기는 내용적 9 ml의 구형용기로서 재질은 Titanium 또는 Hastelloy-C로서 耐壓은 각각 $\sim 240\text{ kg/cm}^2$ 및 $\sim 450\text{ kg/cm}^2$ 이다. 특히 용기중량의 영향을 조사하기 위하여 실제무게 75 g의 耐壓力이 큰 Hastelloy-C용기($2,450\text{ kg/cm}^2$)를 사용하는 경우도 있다. ARC는 시료로부터 발열을 검출하는 감도가 $0.02\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 이상으로서 아주 고감도성의 장치이다. 즉 1 분간 $0.02\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도상승이 있는 발열현상이 있으면 계산기가 이를 인식하고 이에 따라 전력이 자켓에 주어짐으로서 斷熱狀態를 유지한다. 이 檢出感度は DTA나 DSC의 감도 $0.2\sim 1.5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 와 비교하여 보면 상당히 높은 것임을 알 수 있다.



[그림 5-8] 가속속도熱量裝置(ARC)의 概略圖



[그림 5-9] ARC의 斷熱下에서의 加熱-待機-探索 過程圖

나. 斷熱測定 理論

(1) 斷熱系에 있어서 自己發熱速度

완전한 斷熱系에 있는 배치시스템에 있어서 내부에서 발생한 열은 전부 시료의 온도상승에 기여함으로 다음식이 성립된다.

$$C_p \cdot \frac{dT}{dt} + Q \frac{dC}{dt} = 0 \dots\dots\dots (5-28)$$

여기서 C_p : 熱容量, T : 絕對溫度, t : 시간, Q : 反應熱, C : 시료의 농도 또는 중량이다.

또한 反應速度가 다음 아레니우스식에 따른다고 하면

$$\frac{dC}{dt} = -AC^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots (5-29)$$

가 되며 식(5-28)과 식(5-29)으로 부터 다음 식이 얻어진다.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{C_p} \cdot A \cdot C^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots (5-30)$$

여기서 C_p/Q 가 온도 및 성분에 의존하지 않는다고 하면

$$\frac{C_p}{Q} = \frac{C_o}{T_f - T_o} = \frac{C_o}{\Delta T} \dots\dots\dots (5-31)$$

이 성립된다. 여기서 T_f : 斷熱下에서의 도달속도, T_o : 초기온도, C_o : 초기농도 또는 초기중량이다. 한편 반응하고 있는 물질의 량이 온도에 관하여 다음과 같이 1차 관계에 있다고 가정하면, 즉 온도가

$$C = \frac{T_f - T}{\Delta T} C_o \dots\dots\dots (5-32)$$

斷熱溫度上昇分の 1/3이나 1/2에 달한 때에 시료도 1/3 또는 1/2 만큼 감소한다고 가정하면 식(5-31) 및 (5-32)으로 부터 식(5-30)은 다음과 같이 된다.

$$\frac{dT}{dt} = A \left(\frac{T_f - T}{\Delta T} \right)^n \cdot \Delta T \cdot C_0^{n-1} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots (5-33)$$

여기서 分解率 또는 反應率 x 로서 식(5-33)을 나타내면

$$\frac{dT}{dt} = A \cdot (1-x)^n \cdot \Delta T \cdot C_0^{n-1} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots (5-34)$$

이 된다.

한편 반응계가 非斷熱狀態에 있는 경우는 다음식이 성립한다.

$$C_p \cdot \frac{dT}{dt} = Q \cdot A \cdot C^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - hA(T - T_a) \dots\dots\dots (5-34)$$

여기서 h : 總括傳熱係數, A : 傳熱面積, T_a : 外氣溫度이다. 식(5-34)은 간단히 해석될 수 없으며 數値積分에 의해 구하는 경우가 많다.

(2) 斷熱系에 있어 最大反應速度에 달하기 까지의 시간

앞에서 기술한 바와 같이 最大反應速度에 달하기 까지의 시간 θ_m 은 시료가 最大反應速度에 달하는 시간 t_m 과 어느 점에서 발열하고 있는 시간 t 의 차가 됨으로 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\theta_m = t_m - t = \int_t^{t_m} dt \dots\dots\dots (5-35)$$

식(5-32)으로 부터 식(5-35)은

$$\theta_m = \int_T^{T_m} \frac{dT}{A \left(\frac{T_f - F}{\Delta T} \right)^n \cdot \Delta T \cdot C_o^{n-1} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)} \dots\dots\dots (5-36)$$

으로 된다. 여기서 T_m 은 最大反應速度에 있어서 온도이다. 이 식은 數値積分으로 계산하는 것이 가능하며, 어느 조건이 가정되면 식(5-36)은 해석될 수 있다. 즉, 아레니우스형의 反應速度定數는

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots (5-37)$$

이며 頻度因子 A 를 溫度關數로 보아 $A = \beta T^2$ 로 置換하면

$$k = \beta T^2 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots (5-38)$$

가 된다. 식(5-37)과 식(5-38)은 거의 차가 없다. 예를 들면 100 °C와 120 °C에 있어서 反應速度의 실험을 행하여 120 °C에서의 反應速度가 100 °C에서의 反應速度 보다 10배가 된다고 하면 아레니우스식은

$$10 = \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{373.15} - \frac{1}{393.15}\right)\right]$$

가 된다. 이 식으로 부터 E 와 A 를 구하면

$$E = 33.6 \text{ kcal/mol}$$

$$A = 4.5 \times 10^{19}$$

한편 식(5-38)을 사용하면

$$10 = \left(\frac{393.15}{373.15}\right)^2 \cdot \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{373.15} - \frac{1}{393.15}\right)\right]$$

로 부터 E와 A는 다음과 같이 되며, (5-37)식으로 부터 구한 活性化에
너지 값과 비교하여 수 %정도의 오차가 인정된다.

$$E = 33.2 \text{ kcal/mol}$$

$$A = 4.2 \times 10^{13}$$

식(5-36)에서 $n = 1$ 의 경우를 고려하면

$$\theta_m = \int_T^{T_m} \frac{dT}{A(T_f - T) \cdot \exp(-\frac{E}{RT})} \dots\dots\dots (5-39)$$

로 되고 식(5-38)을 이용하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\theta_m = \int_T^{T_m} \frac{dT}{(\beta_1 T_f - \beta_2) T^2 \cdot \exp(-\frac{E}{RT})} \dots\dots\dots (5-40)$$

식(5-40)을 積分하면

$$\begin{aligned} \theta_m &= \frac{-1}{\beta_1 T_f - \beta_2} \left[\frac{R}{E} \exp(\frac{E}{RT}) \right]_T^{T_m} \\ &= \frac{R}{E} \cdot \frac{\exp(\frac{E}{RT})}{\beta_1 T_f - \beta_2} - \frac{R}{E} \cdot \frac{\exp(\frac{E}{RT_m})}{\beta_1 T_f - \beta_2} \dots\dots\dots (5-41) \end{aligned}$$

$$\frac{dT}{dt} = A(T_f - T) \cdot \exp(-\frac{E}{RT}) = (\beta_1 T_f - \beta_2) T^2 \cdot \exp(-\frac{E}{RT})$$

를 m_T 로 놓으면 (5-41)식은

$$\theta_m = \frac{RT_f}{Em_T} - \frac{RT_m}{Em_m} \dots\dots\dots (5-42)$$

여기서 m_m 은 最大反應速度이다. 식(5-57)의 우변 제 2항은 제 1항보다 작아서 이를 무시하면 식(5-42)은 다음과 같다.

$$\theta_m \cong \frac{RT^2}{Em_\tau} \dots\dots\dots (5-43)$$

식(5-43)은 어느 斷熱溫度 T 에 있어 발열하고 있는 물질이 어느 정도의 시간에서 最大反應速度에 달하는 지를 나타내는 식이다. 즉, 斷熱狀態에서 반응하고 있는 물질의 活性化에너지와 그 온도에 있어서 발열속도가 구해지면 θ_m 를 계산하는 것이 가능하다. 뿐만 아니라 식(5-43)은 n 차 반응의 경우에도 같은 방법으로 구하는 것이 가능하다.

또한 $m_{o,s} = \phi_m \cdot m_o$ 이면 식(5-43)은

$$\theta_{m,s} \cong \frac{RT^2}{Em_{\tau,s}} = \frac{RT^2}{\phi Em_\tau} = \frac{\theta_m}{\phi} \dots\dots\dots (5-44)$$

가 된다. 여기서 $\theta_{m,s}$ 는 시료만의 경우 열보정계수이며 시료만의 경우 실측된 θ_m 보다 $1/\phi$ 만큼 작다. 즉 보다 짧은 시간에 最大反應速度에 달하게 된다.

앞에서 검토한 바와 같이 反應性物質의 熱安定性を 조사하는 방법에는 이론계산 외에 각종 시험방법이 있지만 이 연구에서는 熱分析和 斷熱測定에 의한 각종 反應性物質의 熱安定성에 관해서 검토하였다. 熱分析에 의한 非斷熱狀態에서의 시험과 ARC와 같은 斷熱狀態에서의 시험에서는 일반적으로 분해온도등 열안정성에 관한 데이터에 차가 인정된다. 즉, 斷熱試驗方法이 안전상 보다 정확한 데이터를 얻을 수 있다. 또한 ARC에서는 발열하는 압력이나 그 측정도 가능하다. 따라서 실제현장에 있어서는 斷熱測定이 보다 더 필요하다고 생각된다.

그러나 일반적으로 熱分析데이타를 熱安定性데이타로서 사용하는 경우가 많다. 그러나 熱分析데이타가 非斷熱狀態에서의 측정치인 것에 유의하여 反應性物質等を 실제 취급시에는 斷熱測定에 의한 안전성조사를 병행하는 것이 바람직하다고 생각된다. 뿐만 아니라 反應性物質의 反應, 蒸溜, 乾燥, 貯藏等の 공정에 있어서 위험성을 평가하기 위해서는 熱安定性만이 아니고 앞에서 기술한 각종 시험방법을 병행하여 평가하여야 한다.

第6章 소듐 하이드로설파이트(Sodium Hydro-sulfite)의 熱安定性評價

1. 熱安定性評價 概要

소듐 하이드로설파이트(Sodium Hydrosulfite, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)는 美國 DOT (Department of Transportation)에서는 可燃性固體(Flammable solid)로서 그리고 美防火協會(NFPA)에서는 수분에 의해 건조중 발화할 수 있는 물질로 규정하고 있으며 일반적으로는 상당히 안정한 화학물질로 알려져 있다. 그러나 최근 국내에서는 “○○화학(주)” 및 “(주)○○제련소”에서 소듐 하이드로설파이트를 건조하는 乾燥機에서 熱分解에 의한 爆發事故가 발생하여 사망자 2명, 중경상자 3명의 인명피해와 막대한 경제적손실이 야기되었다. 상기 2건의 重大災害는 소듐 하이드로설파이트를 제조하는 동일 공정에서 발생된 것으로서 그 원인을 정확하게 규명하여 설계변경이나 운전조건을 재검토하지 않고 작업할 경우 제2, 제3의 사고가 발생할 수도 있을 것이다.

일본의 경우도 “回分式 反應工程 安全性 檢討委員會”에서 조사한 事故事例에 의하면 소듐 하이드로설파이트로 인한 폭발·화재 사고사례가 있으며, 이 사고는 소듐 하이드로설파이트의 저장드럼 덮개가 불안전하여 빗물이 混入, 發熱에 의해 폭발한 것으로서 소듐 하이드로설파이트는 生産工程 뿐만 아니라 저장 및 취급시에도 특히 유의하여야 할 물질이다.

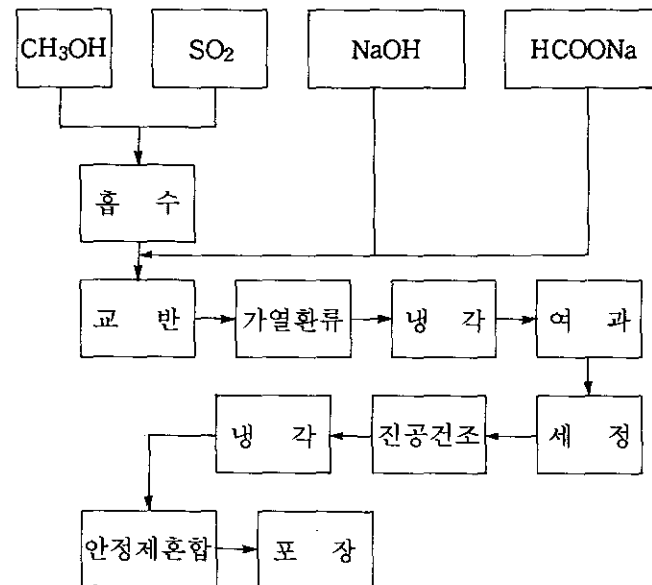
그러나 이 물질에 대하여 구체적으로 연구된 결과가 없는 바 熱分析裝置 및 加速速度熱量計등을 이용하여 공정에서의 취급 및 저장시의 안전대책 마련에 기여할 수 있도록 熱安全性評價를 실시하여 대책을 제시하고자 하였다.

아울러 熱分析裝置와 斷熱測定裝置를 사용한 熱安定性評價는 당 연구실에
서 처음으로 수행하는 연구로서 연구결과의 활용성을 증대해 나가고자 熱分
析 및 斷熱測定上의 여러 변수를 변경하여 실험함으로서 장치의 특성은 물론
측정결과의 해석방법등을 아울러 검토하고자 하였다.

2. 製造方法 및 用途

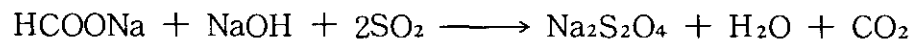
가. 製造方法

소디움 하이드로슬파이트($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)는 Sodium Dithionite, Sodium Hydro-
sulfite, Sodium Hyposulfate등으로 명명되고 있으며, 그 제조방법은 소디
움슬파이트(Sodium Sulphite)를 還元함으로서 제조하는 亞鉛法이 과거에
많이 사용되었으나 국내의 경우 모든 제조업체가 개미산나트륨법³³⁾을 이용



[그림 6-1] 소디움 하이드로슬파이트(Sodium Hydrosulfite) 製造工程圖³³⁾

하고 있다. 그 주요반응을 요약하면 다음과 같다.



제조공정은 제조업체 마다 약간의 차이가 있으나 대략 이를 요약하면 앞의 [그림 6-1]에 나타낸 바와 같이 이산화황(SO_2)을 용해시킨 메탄올(CH_3OH)용액에 수산화나트륨(NaOH) 및 개미산나트륨(HCOONa) 수용액을 혼합, 교반하여 가열하면서還元하여 하이드로슬파이트 無水物이 석출되면 이를 여과하여 메탄올로 세정한 후 건조하여 제품화한다.

나. 用 途

소듐 하이드로슬파이트(Sodium Hydrosulfite)는 주로 염료의還元劑, 견·모·합성섬유의 정련표백제, 식품의 탈색제, 화학반응의還元劑, 拔染劑, 의약품 원료, 유지·펄프의漂白劑등으로 많이 사용되고 있다.

3. 實驗方法

가. 試藥 및 機器

(1) 試 藥

소듐 하이드로슬파이트(Sodium Hydrosulfite)는 상품화된 제품을 사용하지 않고 영우화학(주)의 제조현장에서安定劑를 투입하기 직전의 순도 93 % 것을 직접 수집하여 사용하였으며, 순도 85 %의 것은 시판되는 완제품을 사용하였다.

소듐 티오슬페이트(Sodium Thiosulphate)는 Merck제 특급시약 그리

고 글리세린(Glycerin)과 에틸렌글리콜(Ethylene Glycol)은 昭和化學(株)의 1급시약을 정제하지 않고 사용하였으며 熱媒油는 Houghtont사의 Houghto Therm 32를 사용하였다.

(2) 機 器

示差走査熱量測定(DSC)은 Ta Instruments, Inc. 의 DSC 2910 Differential Scanning Calorimeter 그리고 熱重量分析(TGA)과 示差熱分析(DTA)은 동사의 SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA를 사용하였으며, 斷熱測定은 Columbia Scientific Industries Co.의 加速速度熱量計(Accelerating Rate Calorimeter)를 사용하였다.

나. 實 驗

(1) 熱分析測定

DSC와 SDT는 昇溫速度를 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 범위로 시료량은 $0.7\text{ mg} \sim 14.2\text{ mg}$ 범위로 하여 질소 또는 공기분위기하에서 측정하였으며 이들 분위기가스의 유량은 $50\text{ ml}/\text{min}$ 로 하였다. 또한 眞空下에서의 실험은 Vacuum pump를 사용하여 -750 mmHg 로 減壓하여 수행하였다. DSC의 시료는 알루미늄 재질의 Hermetic pan을 Encapsulating press기를 이용 밀봉하여 사용하였으며 분위기가스 및 減壓下에서의 실험에서는 밀봉하지 않은 상태로 측정하였다.

그리고 DSC에서의 熱量測定은 Indium metal(m.p $156.4\text{ }^{\circ}\text{C}$, 융해열 $781\text{ cal}/\text{mol}$)³⁴⁾을 이용하여 열량을 보정하여 사용하였다.

(2) 斷熱測定

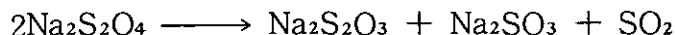
ARC는 시료량을 2.65 mg ~ 2.73 mg 정도로 하여 공기분위기하에서 Heating step 5.0 °C, Wait time 15분등의 조건으로 실험하였다. 그리고 시료용 Bomb는 Spherical titanium bombs(대략 무게 6.5 g, 부피 8 ml)를 사용하였다.

4. 結果 및 考察

가. 示差走査熱量測定(DSC)

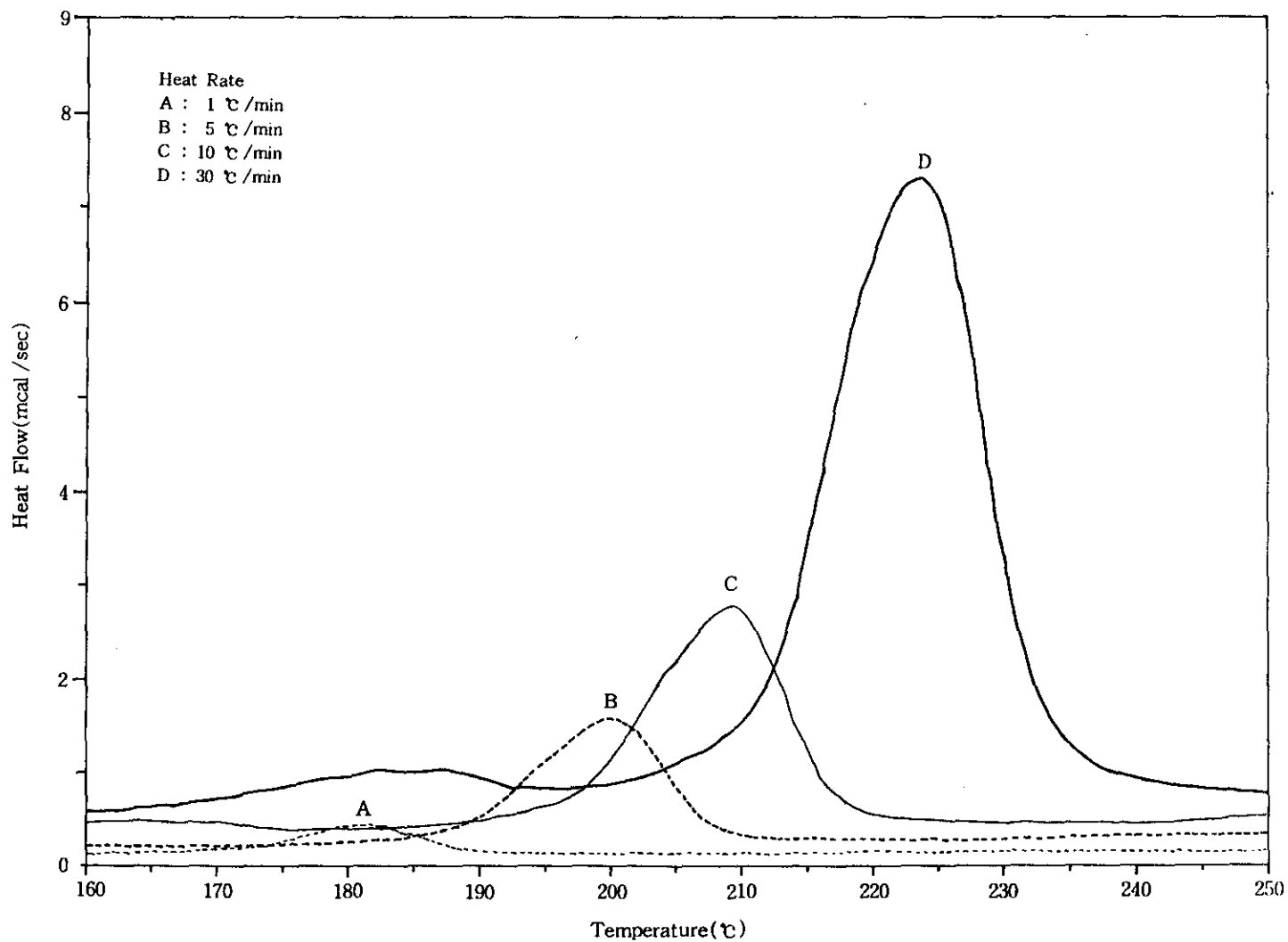
(1) 昇溫速度의 影響

소듐 하이드로슬파이트는 열원에 의해 다음과 같이 發熱分解하는 것으로 알려져 있다^{35) 36)}.



그러나 熱分解特性에 관한 구체적인 연구결과가 없어 본 연구에서는 이에 대한 열안정성을 검토하고자 한다. 먼저 소듐 하이드로슬파이트의 열분석에 있어서 승강온시키는 속도에 따라서 시료의 반응이나 열분해등 관계되는 물리적변화량이 어떤 영향을 받는지를 실험하는 것은 측정결과의 해석에 아주 중요한 사항으로서 이를 검토하고자 하였다.

소듐 하이드로슬파이트를 공기 1기압 분위기하에서 昇溫速度를 1 °C/min에서 30 °C/min 까지 변화시켰을 때의 發熱分解曲線을 [그림 6-2]에 나타내고 그 결과를 <표 6-1>에 요약하였다. 그 결과에 의하면 昇溫速度가 낮을 수록 DSC 곡선이 저온측에 나타난다. 즉 發熱開始溫度(T_0), 發



[그림 6-2] 소듐 하이드로슬파이트(Sodium Hydrosulfite)의 分解에 미치는 昇溫速度의 영향
 (시료량 2.38~2.74 mg, 분위기 Air 1 atm)

〈표 6-1〉 分解에 미치는 昇溫速度別 發熱溫度 및 分解熱量

昇溫速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	試料量 (mg)	發熱開始溫度 (T_s/T_o) $^{\circ}\text{C}$	發熱最大溫度 (T_m) $^{\circ}\text{C}$	發熱終了溫度 (T_f) $^{\circ}\text{C}$	分解熱量 (Q)cal/g
1	2.38	155.7 / 170.7	181.5	196.2	91.9
5	2.74	169.9 / 188.6	200.1	221.2	76.9
10	2.30	178.8 / 197.2	209.2	228.4	83.0
30	2.34	196.0 / 211.4	223.8	247.5	83.4

熱最大溫度(T_m) 및 發熱終了溫度(T_f)가 낮아지게 된다. 그리고 發熱開始溫度(T_o)는 昇溫速度가 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 변환됨에 따라 대략 171°C 에서 211°C 로 증가하게 된다. 이 결과는 K. Goodhead등³⁷⁾이 발표한 昇溫速度 $16^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서 發熱開始溫度 205°C 와 대략 일치하였다.

한편 베이스라인과 곡선의 둘레로 부터 구한 면적이 분해시의 發熱量으로서 이 때의 發熱量 또한 昇溫速度에 영향을 미치나 본 실험에서 昇溫速度 $5\sim 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 범위에서는 큰영향이 없는 것으로 나타났으며 昇溫速度가 아주 낮은 경우에는 發熱量이 높게 나타났다. 즉 發熱量은 昇溫速度를 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 범위로 변화시켰을 때 대략 $76.9\text{ cal/g}\sim 83.4\text{ cal/g}$ 인 것으로 나타났다.

그러나 이 결과에서 發熱開始溫度는 發熱終了溫度 보다 昇溫速度의 영향을 적게 받게되는 데 일반적으로 다른 분해반응에 있어서도 이와 같은 현상이 야기되는 경우가 많다. 따라서 反應性化學物質의 分解開始溫度를 DSC나 DTA에 의해 측정할 경우에는 가능한 昇溫速度를 느리게 하는 것이 바람직하다. 그러나 昇溫速度를 너무 지나치게 낮추면 [그림 6-2]와 같이 베이스라인으로 부터의 피크를 판정할 수 없는 어려움이 있다.

이에 대한 주요한 이유로서는 爐의 온도가 항상 시료온도보다 높고 또한

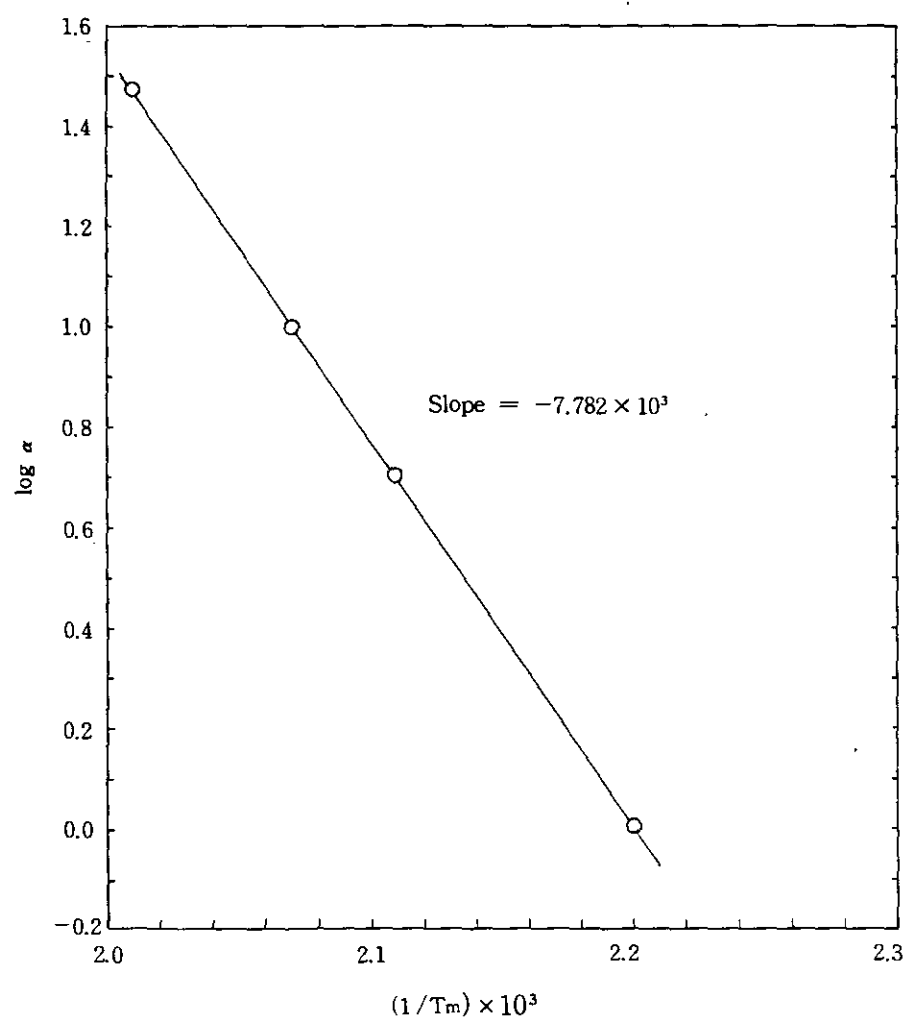
대부분 물질은 반응과정에 있어서 유도기를 갖게 되어 초기반응속도가 늦어지게 된다. 따라서 昇溫速度가 큰 경우는 DSC나 DTA에서 발열을 검출하기까지의 시간경과나 반응종료후 베이스라인으로 되돌아 가기까지의 시간경과 사이에 電氣爐의 온도가 다시 상승하게 되어 전반적으로 고온측에 나타난다고 생각할 수 있다. 이 昇溫速度의 변화에 의하면 반응이 어느 정해진 기구로서 진행되는 경우에는 규칙성을 갖게 되어 이것을 이용하면 반응속도의 해석이 가능하게 된다.

[그림 6-3]은 소듐 하이드로슬파이트를 공기 1 atm 분위기하에서 昇溫速度(α)를 1 °C/min에서 30 °C/min 까지 변화시킨 熱分解曲線에서 피크온도(T_m)의 역수와 昇溫速度 $\log \alpha$ 와의 관계를 나타낸 것으로서 이 조건 하에서는 소듐 하이드로슬파이트는 단일 素反應으로 분해가 진행된다고 추정된다. 따라서 活性化에너지를 앞장의 식(5-19)로 부터 구한 결과 35.6 Kcal/mol 이었다. 참고로 시간에 대한 昇溫速度別 분해곡선을 나타내면 [그림 6-4]와 같다.

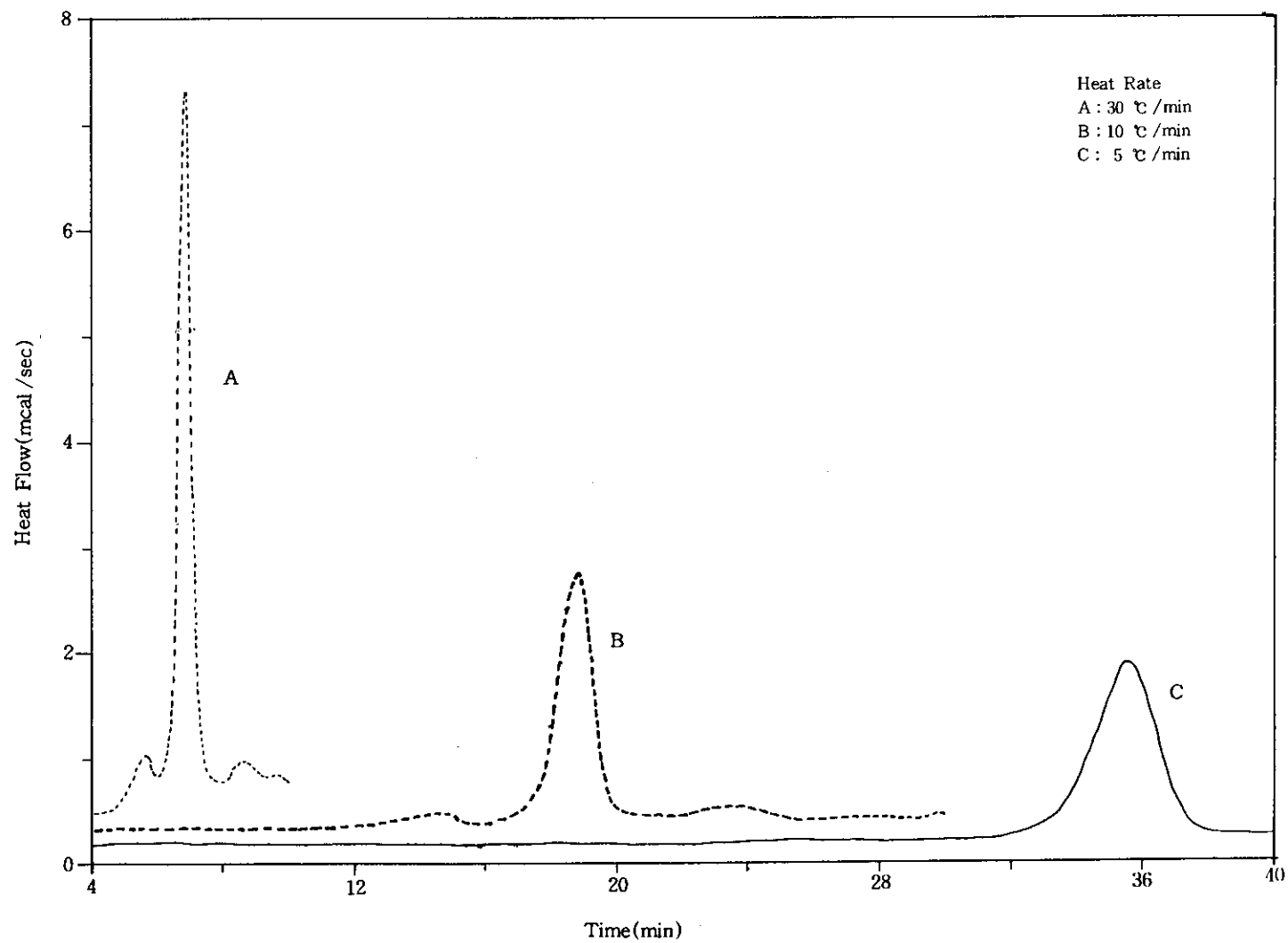
(2) 試料量の 影響

일반적으로 熱分析裝置는 시료량을 수 mg 부터 수십 mg을 넣어 실험을 할 수 있으며 시료량에 큰 영향이 없는 것으로 생각할 수 있으나 mg 정도에서도 시료량의 영향이 있는 경우가 많다. 소듐 하이드로슬파이트의 시료량 변화에 따른 發熱分解曲線을 [그림 6-5]에 나타내고 그 결과를 <표 6-2>에 요약하였다.

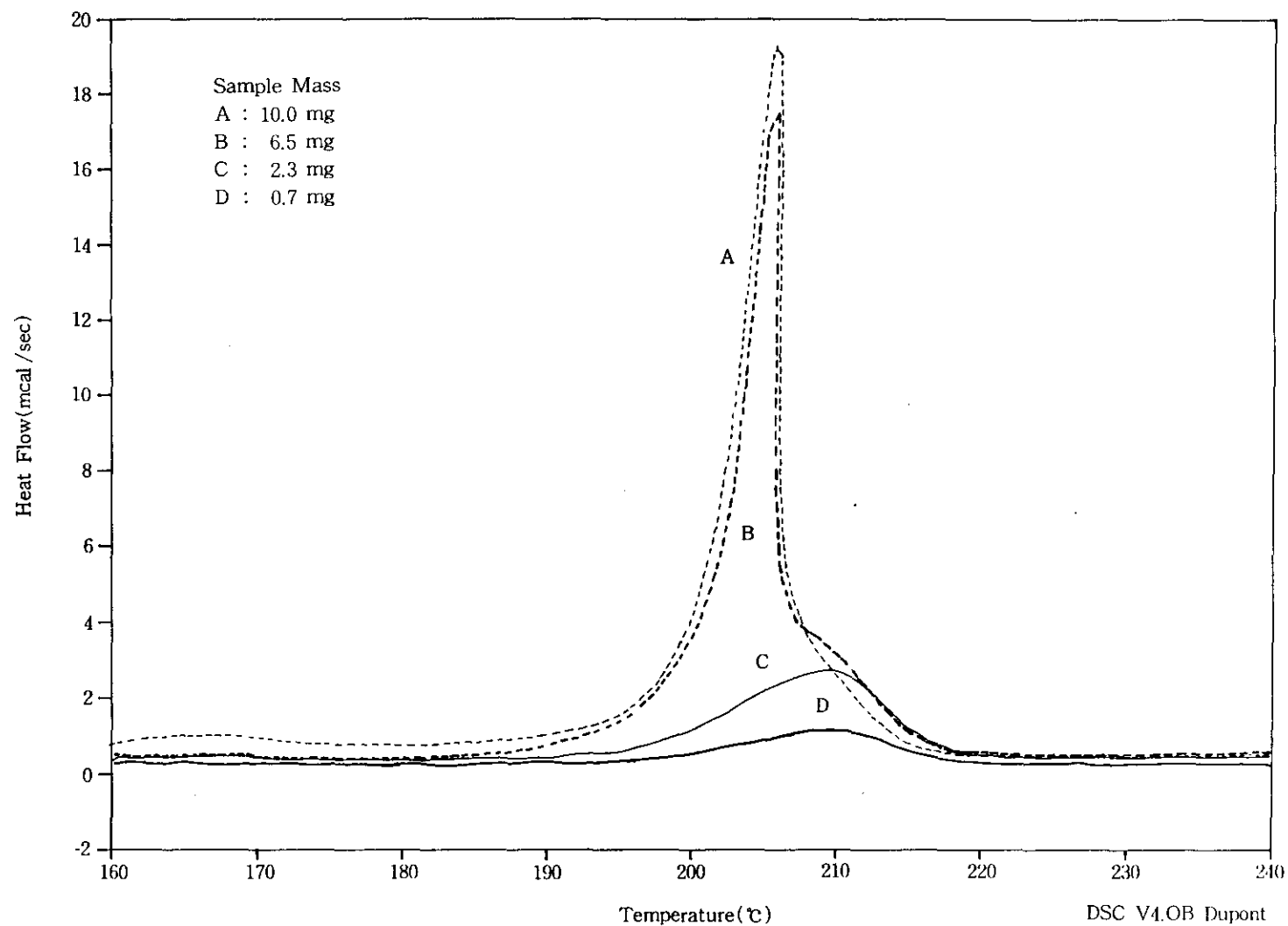
실험결과에 의하면 昇溫速度를 10 °C/min로 일정하게 하였을 때 시료량이 증가할수록 分解曲線의 피크는 급격하게 발열함으로서 예리해진다. 즉 시료량이 많을 수록 발열이 개시된 후 發熱最大溫度에 달하기까지의 시간



[그림 6-3] 소듐 하이드로슬파이트의 昇溫速度와 發熱最大溫度의 관계



[그림 6-4] 시간을 기준한 昇溫速度別 分解曲線



[그림 6-5] 소디움 하이드로슬파이트의 分解에 미치는 試料量의 영향
(昇溫速度 10 °C/min, 분위기 Air 1 atm)

〈표 6-2〉 分解에 미치는 試料量別 發熱溫度 및 分解熱量

昇溫速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	發熱開始溫度 (T_s/T_o) $^{\circ}\text{C}$	發熱最大溫度 (T_m) $^{\circ}\text{C}$	發熱終了溫度 (T_f) $^{\circ}\text{C}$	分解熱量 (Q) cal / g
0.7	175.1 / 196.8	209.5	238.9	115.71
2.3	178.8 / 197.2	209.2	228.4	83.01
6.5	181.0 / 201.1	205.9	219.6	81.45
10.0	183.7 / 200.6	205.7	217.2	70.48

이 짧고 發熱終了溫度가 낮아지며 發熱最大溫도와 發熱終了溫度가 저온측에서 나타난다.

이와 같이 일정 昇溫速度의 조건하에서 시료량을 증가시키면 시료로부터 열의 방산이 적어지게 되어 발열이 급격하게 야기되는 것으로 생각된다. 熱分析裝置를 이용하여 發火溫度를 측정하는 경우에도 같은 양상이라고 말할 수 있다. 最低 發熱開始溫度나 發火溫度를 논의할 경우에는 가능한 시료량을 많이하여 측정할 필요가 있지만 시료용기의 크기에도 한계가 있고 수 mg의 시료량에 있어서도 안전성을 충분히 고려하여 위험성평가를 행하는 것이 바람직하다.

發熱量은 시료를 미량으로 하면 시료량의 測定誤差, 시료용기내에서의 위치, 입자크기등에 따라서 측정치가 변할 수 있으며 또한 시료량에 의해서도 영향을 받을 수 있다. 시료량이 많으면 분해시 분해생성물이 용기 밖으로 누출되거나 발생된 열이 위쪽으로 방출되어 검출되지 않는 비율이 증가하기 때문이다. 따라서 단위질량 당의 발생열량이 작아지는 경향이 있다.

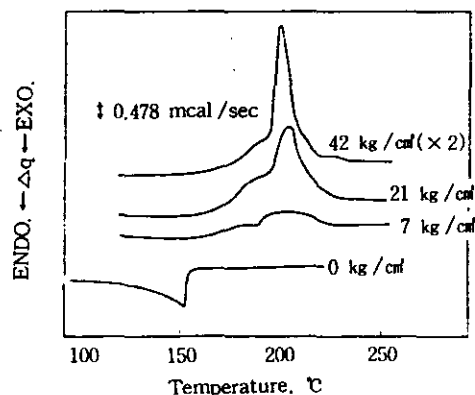
본 연구에서 소디움 하이드로슬파이트는 昇溫速度를 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하였을 때 시료량 2.3 mg~6.5 mg 범위에서 대략 70.5~83.0 cal / g의 분해열을 갖는 것으로 나타났다. 일반적으로 DSC에서 發熱量을 측정하는 경우는 5~

10 %의 오차는 방지할 수 없는 것으로 생각된다. 이러한 의미에서 DSC는 아주 정밀도가 좋은 열량계라고 말할 수 없다.

(3) 霧圍氣壓力의 影響

反應性化學物質 중에는 대기압하에서 가열하면 蒸發하거나 또는 昇華하여 발열적으로 분해가 일어나지 않는 것이 있으며 이와 같은 물질을 분해위험성이 없는 안전한 물질로서 취급하는 것은 잘못이다. 그 예로서 醫藥品中間體인 5-클로로-1,2,3-다이실아졸(CT)과 같이 분위기가스의 압력을 증가하여 증발을 억제하면 가열중에 發熱分解를 일으키는 물질이 알려져 있다.

S. Morisaki³⁸⁾에 의하면 [그림 6-6]에 나타낸 바와 같이 다양한 질소가스 압력하에서 실험한 CT의 DSC곡선에 의하면 CT는 대기압하에서는 100~150 °C에서 蒸發을 나타내는 흡열이 나타나며 위험성이 없는 것 같이 보여진다. 그러나 질소압력 또는 공기압력을 가하면 蒸發이 억제되어 150 °C 부근에서 부터 發熱分解가 일어나게 되고 질소에 의해 42 kg/cm² 정도로 加壓한 경우에는 약 190 °C 에서 폭발적인 분해가 일어난다. 따라서 밀폐된 용기에 CT를 넣어 가열하면 내압이 상승하여 發熱分解가 일어날 수 있는 위험성이 있다는 것을 추정할 수 있다.

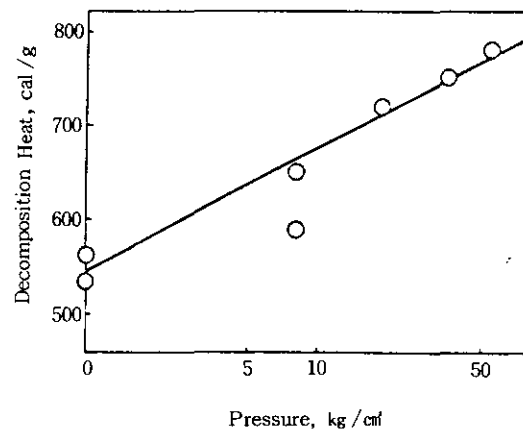


[그림 6-6] CT의 分解에 있어서 窒素壓力의 影響³⁸⁾

이와 같이 대기압하에서 가열하면 蒸發에 의한 吸熱이 야기되나 加壓하면 發熱分解를 하는 반응성물질은 그밖에도 아조디카르본아민(ADCA), 2-클로로-3,5-디니트로페리딘등 여러가지가 있다.

그러나 소듐 하이드로술파이트의 경우는 증발이나 승화하는 물질은 아니고 취급시 加壓하는 경우가 많지 않으며, 특히 건조공정에서는 重大災害事例에서도 나타난 바와 같이 減壓乾燥하고 있어 加壓하에서의 열분해는 큰 의미가 없는 것으로 생각되어 실험을 생략하였다. 그러나 고체상태로 열분해하는 반응성물질에서도 분위기가스의 압력에 의해 分解溫度나 발생열량이 달라지는 것이 있다. S. Morisaki등³⁹⁾에 의하면 [그림 6-7]에 나타낸 바와 같이 DPT의 질소 加壓下에서의 DSC곡선을 보면 압력의 상승에 따라서 分解溫度가 낮아지고 동시에 발생열량은 증가하는 물질이 알려져 있다.

본 연구에서는 증발이나 분해가스의 방출이 완전히 배제될 수 있고 발생 압력을 측정할 수 있는 加速速度熱量計(ARC)에 의한 단열측정을 병행하고자 하는 바 여기서는 오히려 減壓下에서의 열분해특성을 중심으로 실험을 수행하고자 하였으며 이를 위하여 시료를 밀봉하지 않은 상태에서의 실험을



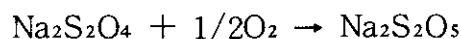
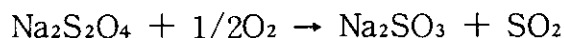
[그림 6-7] DPT의 熱分解에 미치는 窒素壓力의 影響³⁹⁾

실시하고 그 결과를 [그림 6-8]에 나타내었다.

[그림 6-8]에서 알 수 있는 바와 같이 減壓霧圍氣(-750 mmHg) 및 常壓霧圍氣(공기)에서의 분해특성에는 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 즉 常壓霧圍氣(공기)에서는 發熱開始溫度(T_0) 196.5 °C, 發熱最大溫度(T_m) 208.5 °C 그리고 發熱量은 83.2 cal/g 였으나 減壓霧圍氣에서는 發熱開始溫度(T_0) 198.5 °C, 發熱最大溫度(T_m) 209.2 °C 그리고 發熱量은 80.9 cal/g 이었다. 이로서 소듐 하이드로슬파이트의 發熱分解는 減壓下에서 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

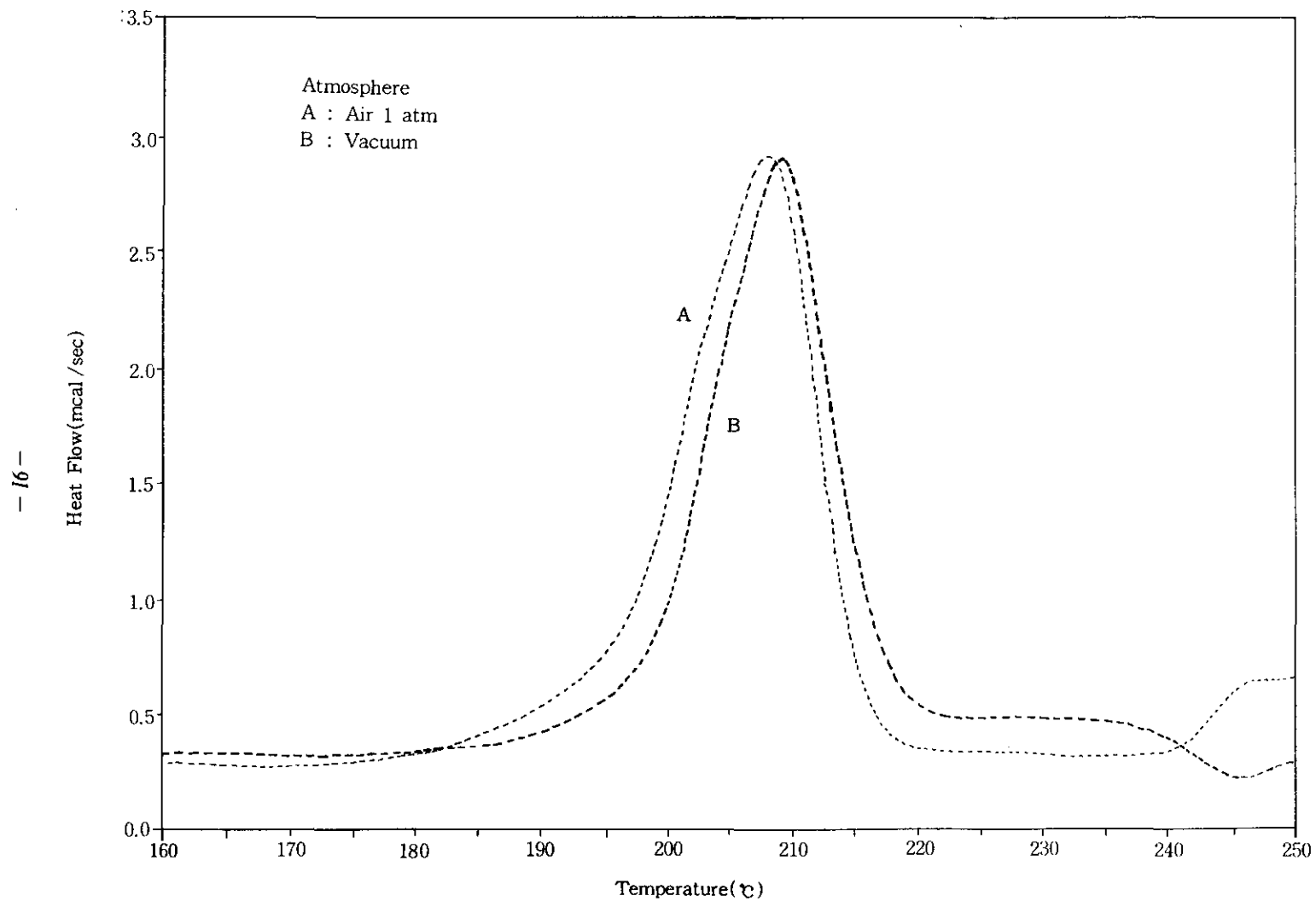
(4) 霧圍氣가스의 影響

반응성물질은 분위기가스에 따라 發熱分解等の 특성이 달라지는 경우가 많다. 예를 들면 공기중의 분해특성과 질소중의 분해특성이 달라질 수가 있다. 특히 소듐 하이드로슬파이트는 공기중에서 다음과 같이 酸化分解하는 것으로 알려져 있다³⁵⁾.

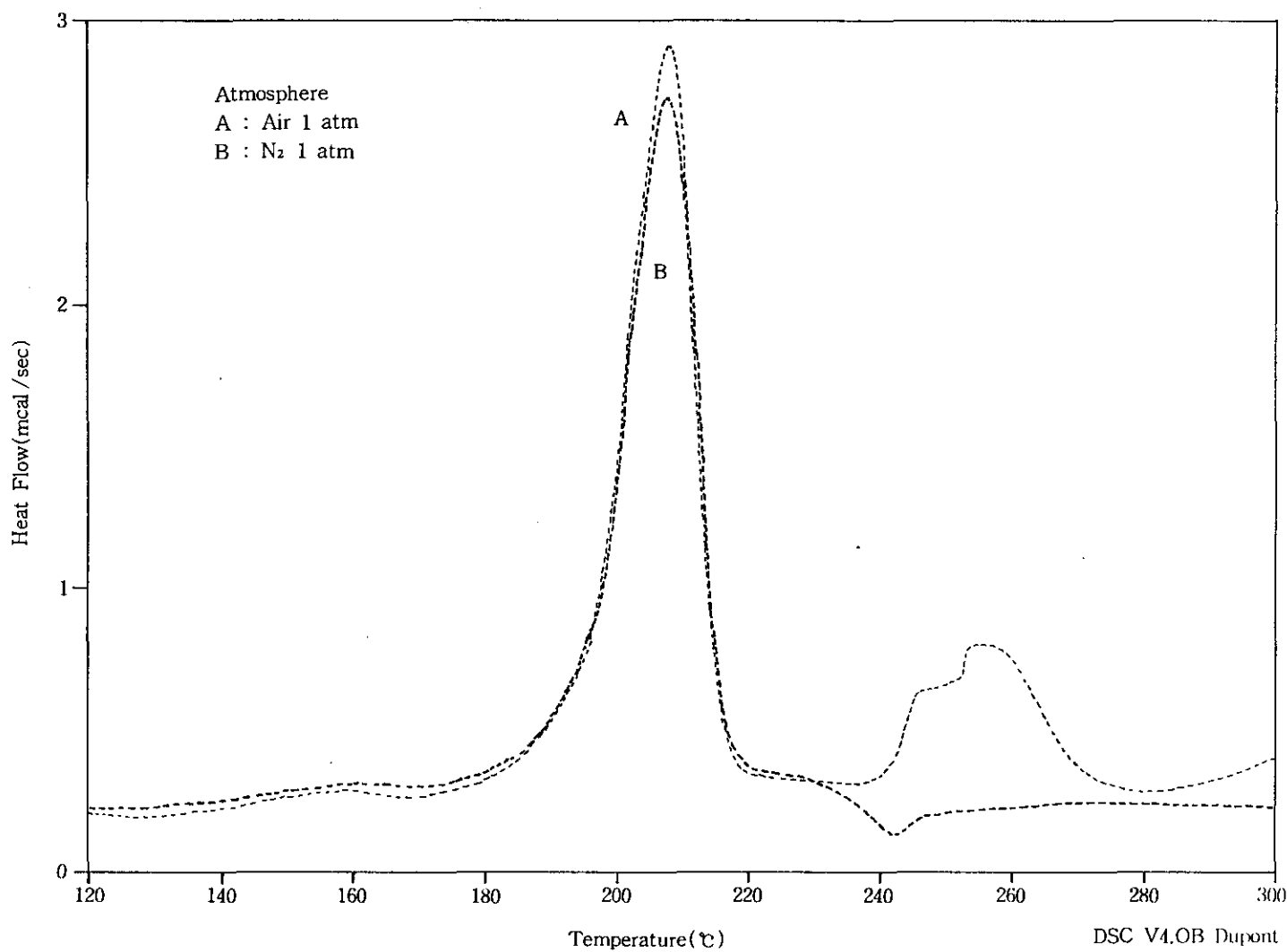


그러나 [그림 6-9]에 나타난 바와 같이 N_2 분위기하에서 시료를 밀봉하지 않은 상태에서 실험한 결과 질소분위기에서의 發熱開始溫度(T_0) 196.4 °C, 發熱最大溫度(T_m) 208.3 °C 그리고 發熱量은 82.3 cal/g으로서 앞의 공기분위기에서의 실험결과와 分解溫度 및 분해열량등에 큰 변화가 없이 거의 일정함을 알 수 있다. 따라서 질소분위는 주어진 온도범위에서 소듐 하이드로슬파이트의 열분해에 아무런 영향을 주지 않음을 알 수 있다.

그러나 이것은 230 °C 이하의 1차 發熱分解에 해당되는 사항으로서 그 이



[그림 6-8] 소듐 하이드로슬파이트의 減壓 및 常壓雰圍氣(空氣)에서의 熱分解曲線



[그림 6-9] 소듐 하이드로슬파이트의 空氣 및 窒素雰圍氣下에서의 熱分解曲線

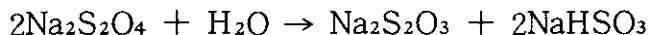
상의 온도에서는 [그림 6-9]에 나타난 바와 같이 공기분위기에서는 230 ℃ 이상에서 酸化에 의한 열분해곡선에 변화가 야기되고 있다. 이에 대해서는 다음의 熱重量分析 및 示差熱分析에서 언급하고자 한다.

(5) 소듐 하이드로슬파이트의 純度 影響

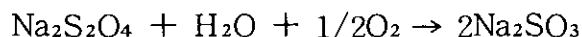
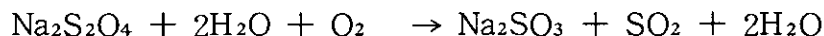
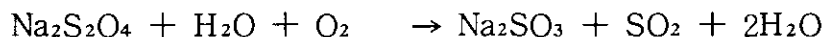
소듐 하이드로슬파이트는 대부분 제조사업장에서 93 %로 생산된 것을 건조하여 안정제로서 Na_2CO_3 를 혼합, 순도 90 % 또는 85 %의 소듐 하이드로슬파이트를 상품화하여 시판하고 있다. 따라서 이를 고려하여 순도별로 시험한 결과 [그림 6-10]과 같이 순도가 높은 것이 순도가 낮은 것 보다 단지 發熱量이 약간 높은 것으로 나타났다.

(6) 소듐 하이드로슬파이트의 水分混入 影響

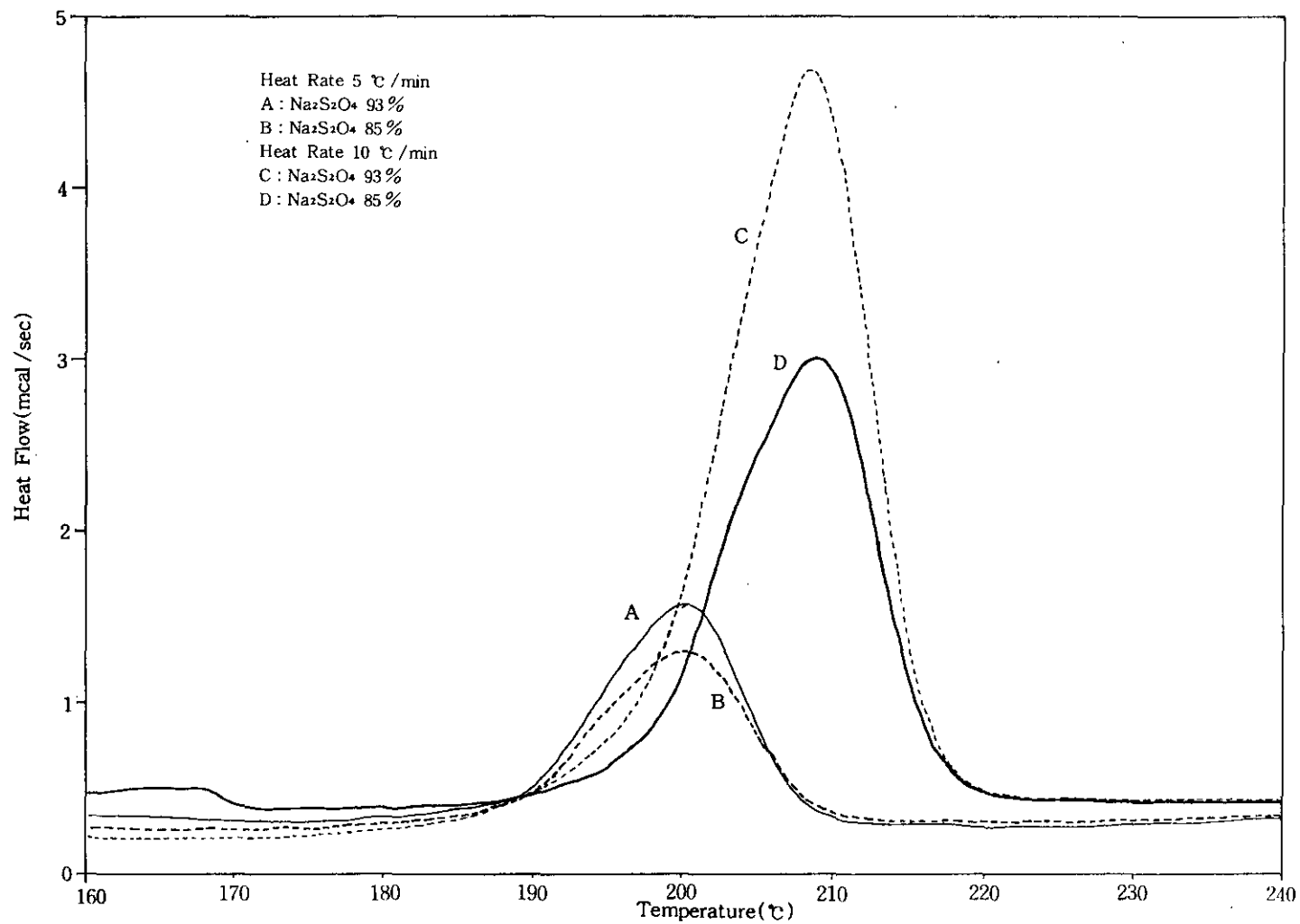
소듐 하이드로슬파이트는 수분이 혼입될 경우 다음과 같이 반응하는 것으로 알려져 있다³⁶⁾.



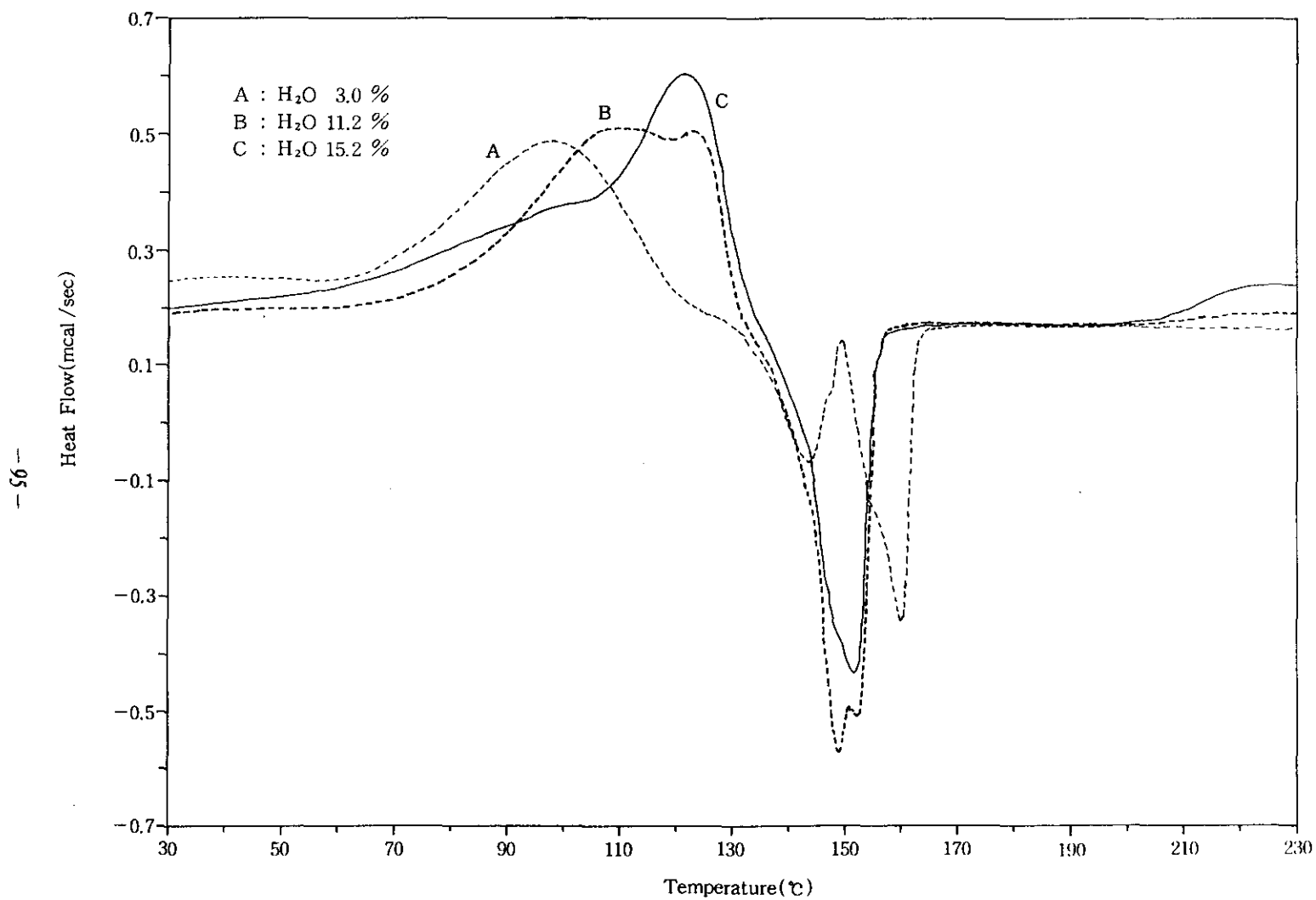
특히 수분 및 공기와의 접촉시는 다음과 같이 반응한다.



소듐 하이드로슬파이트는 重大災害에서도 조사된 바와 같이 건조 및 저장시 수분의 혼입이 폭발·화재의 주요인으로 추정되고 있다. 따라서 DSC에 의해 수분 혼입시의 열분해특성을 [그림 6-11]에 나타내었다. 이 실험



[그림 6-10] 소듐 하이드로설파이트의 熱分解에 있어서 純度의 影響



[그림 6-11] 소듐 하이드로슬파이트의 水分混入時 熱分解特性

에서 시료에 수분을 혼입하여 Hermetic pan에 넣어 밀봉하였지만 內壓에 견디지 못하여 가열도중 수분의 증발이나 분해가스의 방출이 있을 수도 있으나 어느 정도는 수분의 혼입에 의한 위험성을 파악할 수 있었다.

[그림 6-11]에서 물을 3.0 %~15.2 % 혼입한 경우 發熱開始溫度는 15.2 %, 11.2 %, 3.0 % 순으로 수분이 많이 혼입될수록 發熱反應의 개시온도는 낮아지게 되고 發熱反應 후에 곧 吸熱反應이 일어난다.

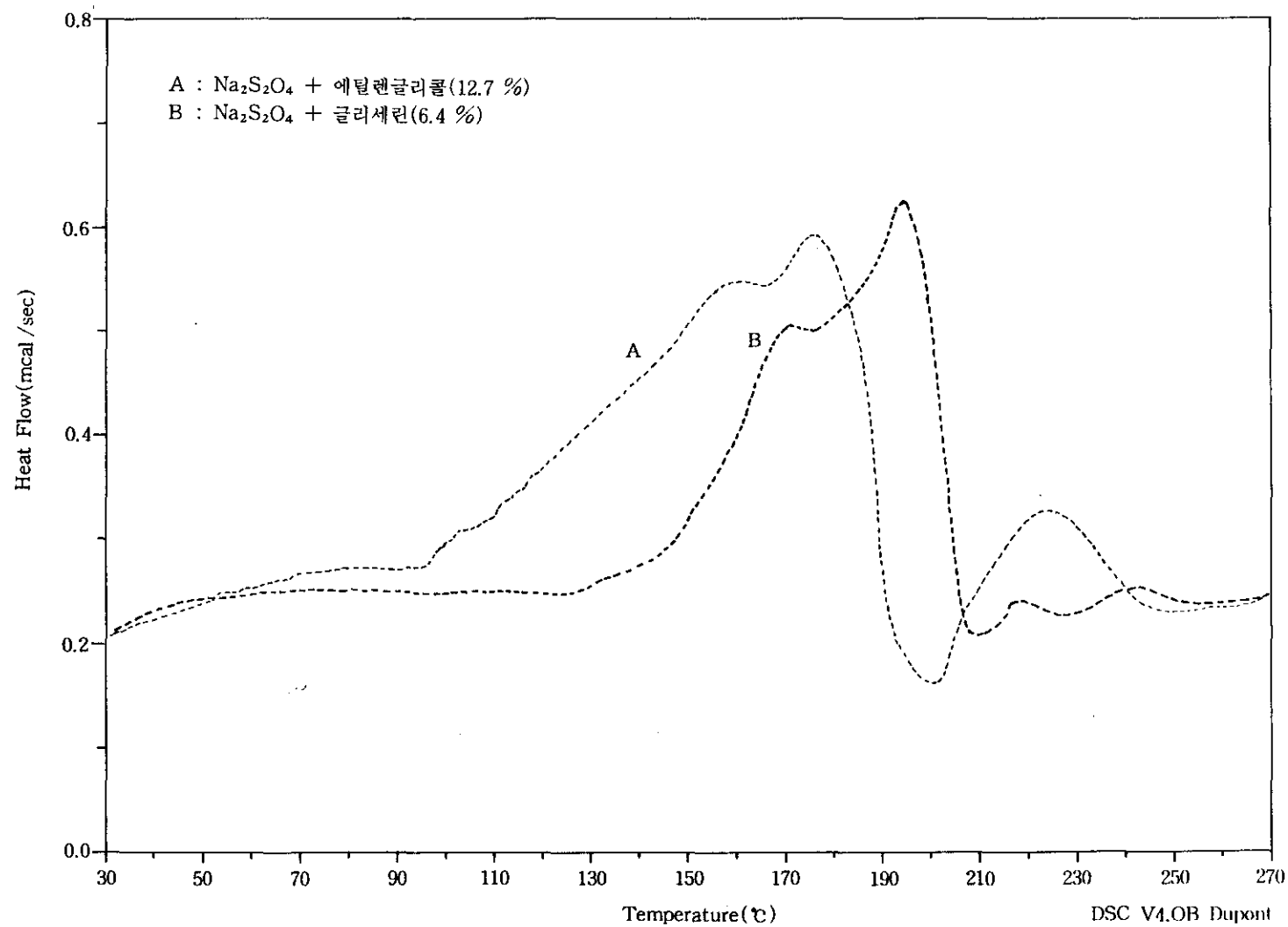
따라서 H₂O를 혼입할 경우 DSC의 결과에 의하면 55 ℃ 부근에서 發熱反應이 야기됨으로서 대량 저장 및 취급시 폭발·화재의 위험성이 높다.

(7)소듐 하이드로술파이트의 熱媒體混入 影響

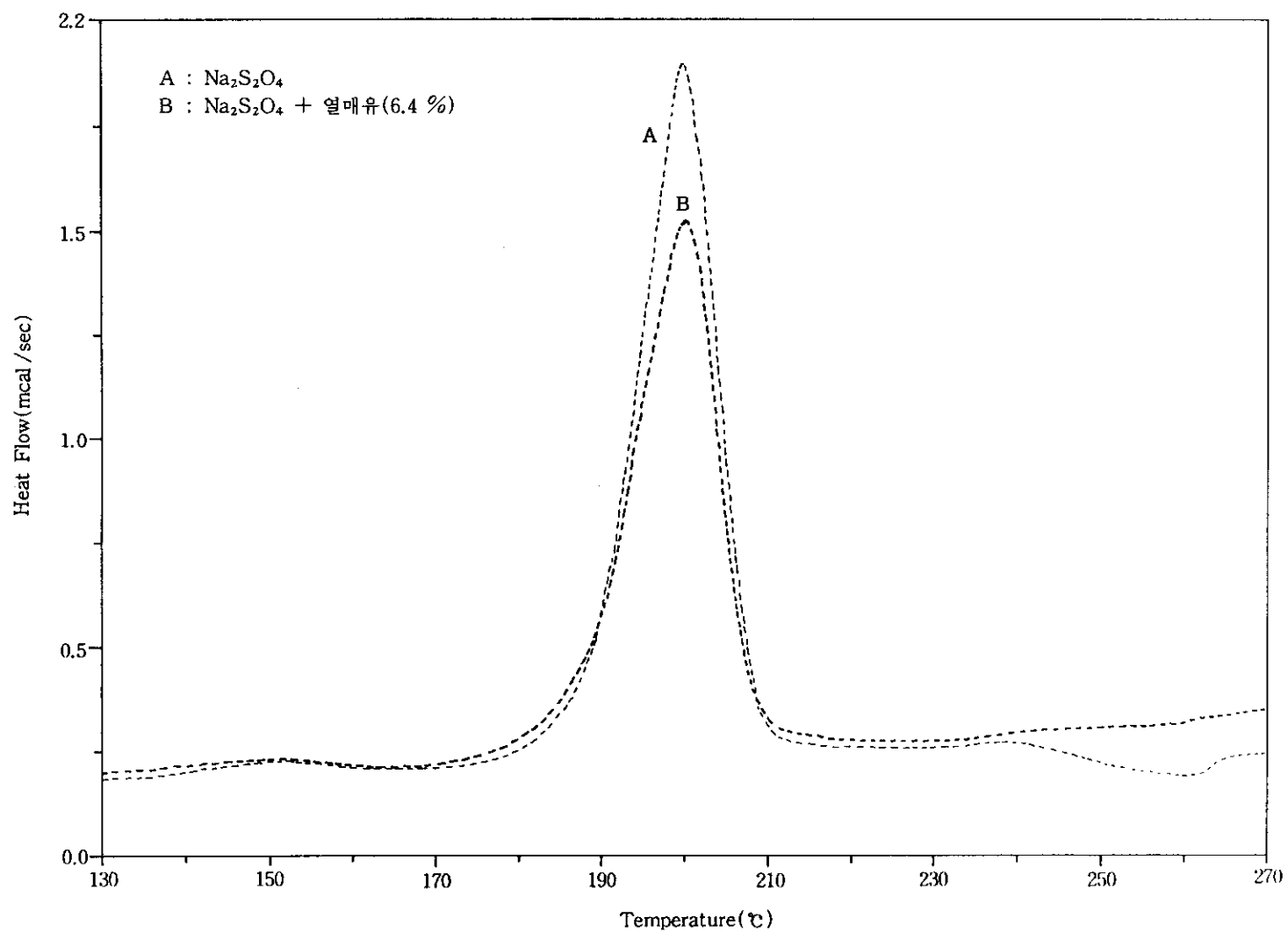
重大災害事例에서 2건의 폭발·화재가 각각 건조작업중 乾燥機의 냉각 및 가열용 코일과 자켓의 배관 연결부에서 냉각수나 가열온수가 누출되어 수분이 혼입됨으로써 또는 공기의 급격한 유입등으로 야기된 것으로 추정되고 있다. 그러나 앞의 실험결과에서 나타난 바와 같이 급격한 열분해는 분위기 가스의 종류에는 영향이 없으나 수분의 혼입에는 큰 영향이 있어 폭발·화재의 위험성이 높은 것으로 나타났다.

따라서 폭발·화재를 방지하기 위해서는 무엇보다도 수분의 혼입을 가능한 근원적으로 배제할 수 있도록 설비를 설계하는 것이 가장 바람직할 것이다. 즉 건조기의 구조를 개선하는 방법과 물을 냉각 및 가열용 매체로 사용하지 않는 방법이 고려될 수가 있다. 본 연구에서는 후자인 冷却 및 加熱用 媒體를 검토하고자 몇가지 물질의 혼입시 열분해를 시험하고 그 결과를 [그림 6-12]및 [그림 6-13]에 나타내었다.

[그림 6-12]에서 글리세린(Glycerin) 및 에틸렌글리콜(Ethylene Glycol)이 혼입된 경우는 물과 같이 저온에서 發熱反應이 야기되는 바 혼입에



[그림 6-12] 소듐 하이드로설파이트의 글리세린 및 에틸렌글리콜 混入時 熱分解特性



[그림 6-13] 소듐 하이드로슬파이트의 熱媒體混入時 熱分解特性

의한 발열의 위험성이 있는 것으로 나타났다. 그러나 광물유계통의 熱媒油를 혼입한 경우는 [그림 6-13]과 같이 혼입되지 않는 경우와 동일한 發熱分解 피크를 나타내는바 이 熱媒油는 혼입시 소듐 하이드로슬파이트의 열분해 영향을 미치지 않아 위험성이 없음을 알 수 있다. 따라서 이를 冷却 및 加熱用 媒體로 사용할 경우 안전하나 매체를 냉각하기 위한 설비가 보완되어야 하는 등의 문제점이 있다.

(8) 소듐 티오슬페이트($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)의 混入 影響

소듐 하이드로슬파이트는 합성중에 소듐 티오슬페이트(Sodium Thiosulphate)등이 副產物로서 생성될 수 있다. 따라서 건조 前段工程에서의 세척등이 불량할 경우 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 가 혼입될 수 있다.

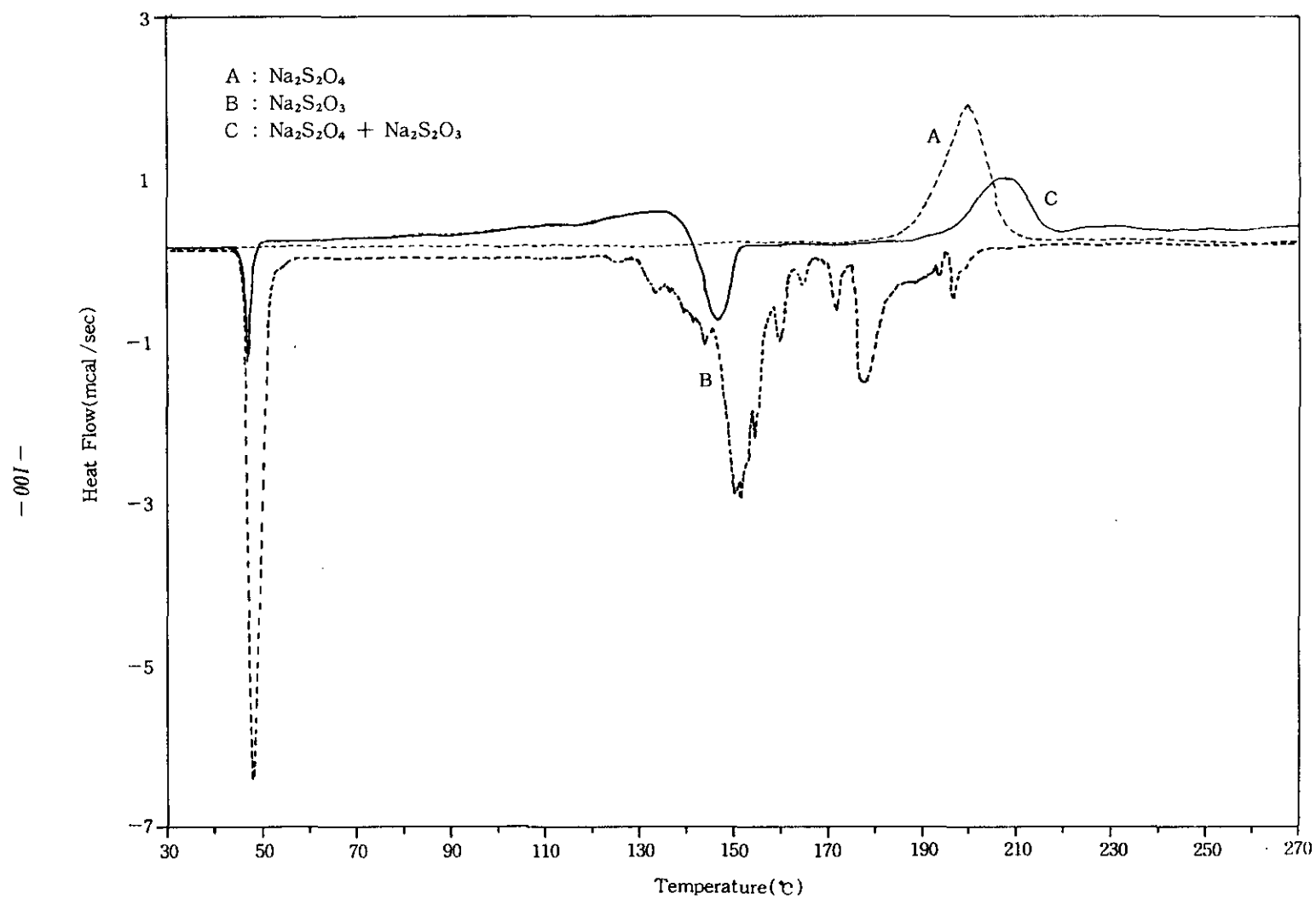
[그림 6-14]에 소듐 하이드로슬파이트, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 그리고 소듐 하이드로슬파이트에 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 가 혼합된 경우의 열분석결과를 나타내었다.

소듐 하이드로슬파이트에 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 가 14.2 % 혼입된 경우는 49 °C에서 흡열피크가 나타난 후에 서서히 발열되다가 145 °C 부근에서 다시 吸熱反應이 일어난다. 그러나 이 발열은 그렇게 급격한 것이 아니어서 폭발·화재에는 큰 영향이 없음을 알 수 있다.

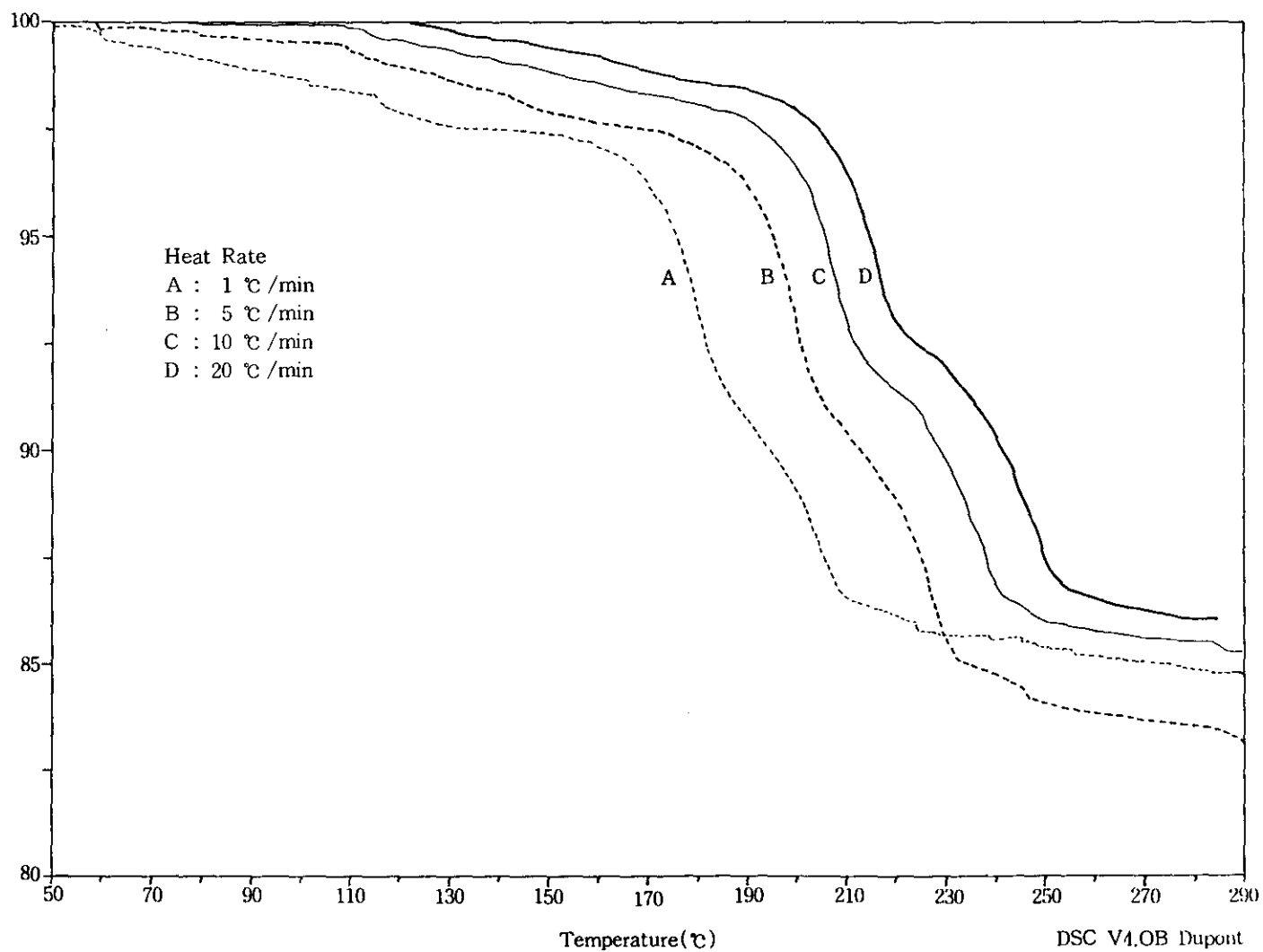
나. 熱重量測定(TG) 및 示差熱分析(DTA)

(1) 昇溫速度의 影響

TG의 경우도 DTA나 DSC와 같이 분해되면 중량감소가 昇溫速度의 영향을 받는다. [그림 6-15]에 소듐 하이드로슬파이트 3.9~4.2 mg을 N_2 1 atm 분위기에서 昇溫速度를 5 °C/min에서 20 °C/min 까지 변화시켜 가열 분해시켰을 때의 重量減少率을 나타낸 것으로 昇溫速度가 낮을 수록 分解



[그림 6-14] 소듐 하이드로설파이트의 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 混入時 熱分解特性



[그림 6-15] 소디움 하이드로슬파이트의 重量減少에 미치는 昇溫速度의 影響

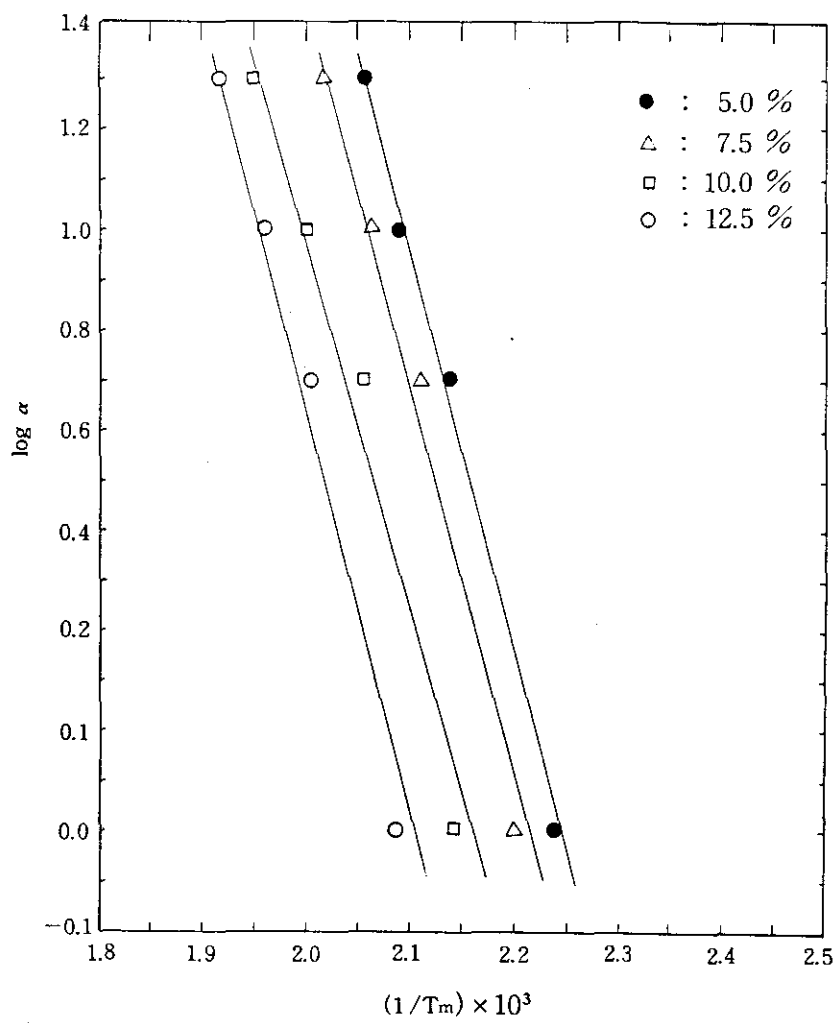
溫度가 저온측에서 나타남을 보여주고 있다.

따라서 反應性化學物質의 分解開始溫度를 결정할 경우에는 가능한 昇溫速度를 작게하는 것이 좋으나 일반적으로 TG곡선에 의해 베이스라인으로 부터의 중량감소의 개시온도를 읽는 것이 곤란하다. 이 점은 DTA나 DSC의 경우와 같다. TG의 경우에 있어서도 분해등의 반응이 단일 素反應으로 되는 경우에는 昇溫速度의 증가와 같이 TG곡선은 고온측으로 平衡移動하게 된다.

앞장의 열분석이론에서 제시한 바와 같이 分解率이 어느 일정치에 달한 각 점에서의 昇溫速度의 대수는 그때의 시료온도(절대온도) 逆數에 대하여 일정한 관계가 성립하며 그 기울기로 부터 活性化에너지를 구할 수가 있다. [그림 6-16]는 소듐 하이드로슬파이트의 分解率을 5.0 %~12.5 % 범위로 하여 각 점에서의 昇溫速度의 대수 $\log \alpha$ 와 절대온도의 역수 $1/T$ 의 관계를 나타낸 것으로 각 分解率에 있어 서로 평행한 직선이 얻어진다. 이로 부터 소듐 하이드로슬파이트는 질소분위기 하에서 분해될 때 단일 소 반응으로 분해됨을 추정할 수가 있다. 이 때의 活性化에너지는 대략 32.6 kcal/mol로 계산되었다.

(2) 試料量의 影響

많은 화학반응에 있어서 반응은 反應率, 다시 말하면 TG에 있어서는 重量減少率($x=1-W/W_0$; W =잔량, W_0 =초기중량) 사이에는 어떠한 관계가 있다고 가정하는 경우가 많다. 예를 들면 만일 어느 물질의 反應率이 30 %일 때에 그 잔류물질의 구조나 성질에 변화가 없으면 30 %까지는 같은 반응과정을 거친다고 볼 수가 있다. 혹시 시료량을 증가시킬 때 그 감소율이 크게 달라지는 경우는 확산을속반응이나 별개의 반응이 야기된다고 추정할 수 있다.



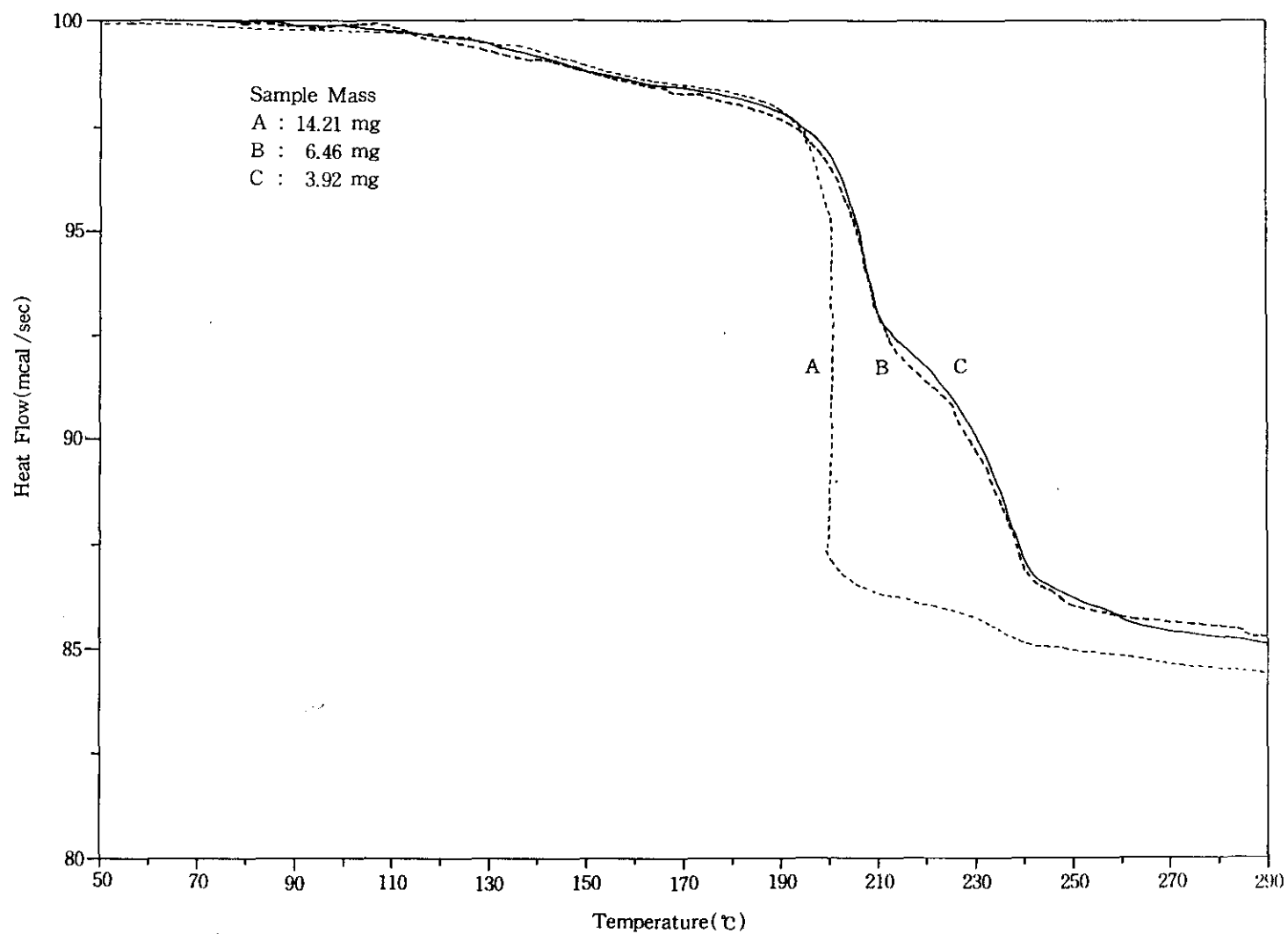
[그림 6-16] 소듐 하이드로설파이트의 각 分解率에서의 $\log \alpha$ 와 $1/T$ 의 관계

[그림 6-17]은 소듐 하이드로슬파이트를 N_2 1 atm 분위기하에서 시료량을 변화시켜 열분해시킨 결과 그 重量減少率을 나타낸 것으로서 시료량을 3.92 mg에서 14.21 mg으로 변화시킨 결과 시료량이 3.92 mg~6.46 mg 범위에서는 分解率에 큰 변화가 거의 없이 일정하며 분해가 2단계로 진행되는 듯하나 그 감소율은 거의 일정하다. 반면에 시료량이 14.21 mg으로 많은 경우에는 저온에서 발열 및 중량감소가 일어나며 분해에 의한 減少率 또한 급격한 것으로 보아 대량 취급시는 저온에서 급격하게 분해가 야기될 수 있을 것으로 추정된다.

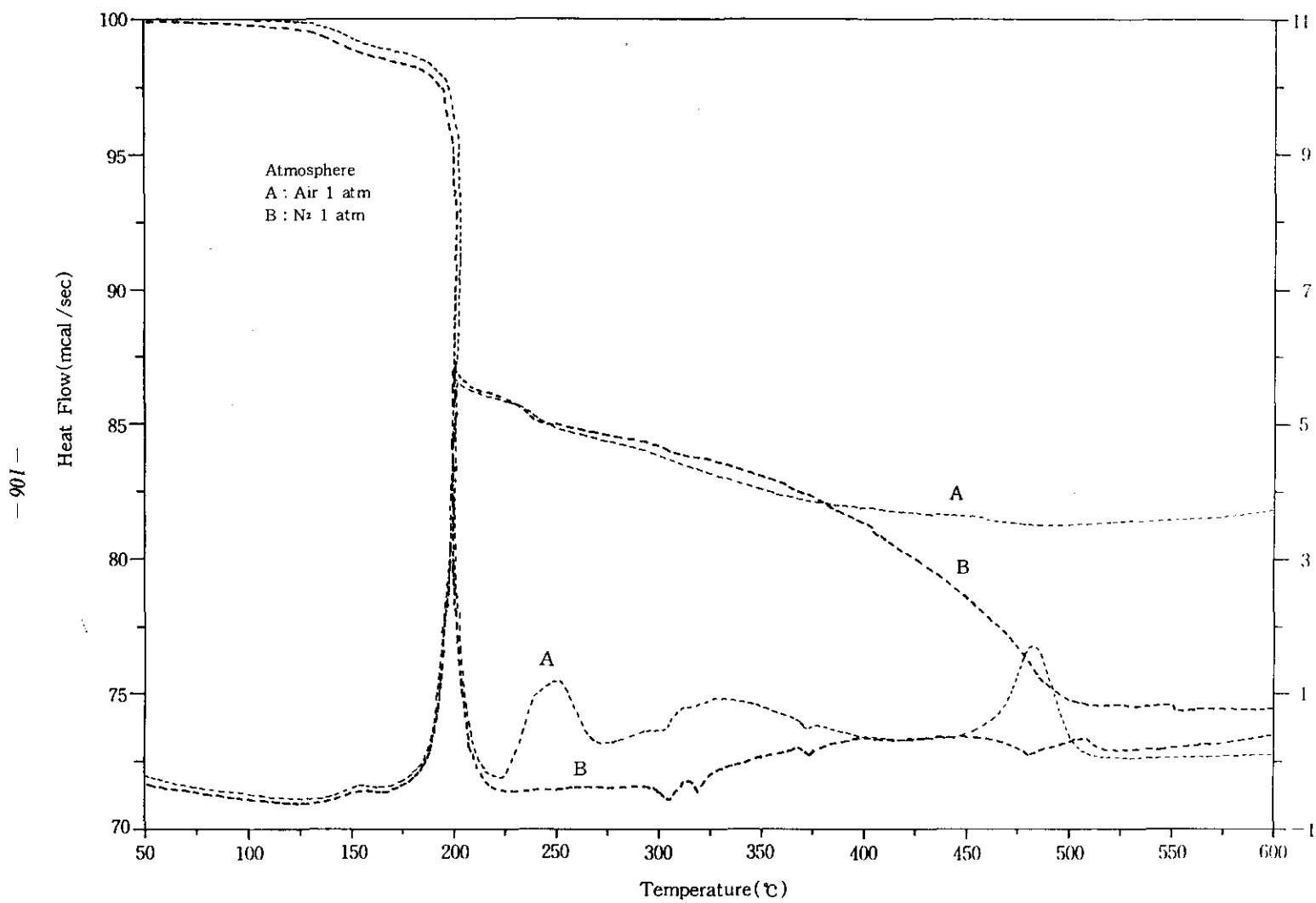
(3) 霧圍氣가스의 影響

앞의 DSC 분석결과에서 나타난 바와 같이 대략 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지의 열분해에서는 공기나 질소등 분위기가스에는 영향이 없었다. 그러나 [그림 6-18]에 나타난 바와 같이 TG 및 DTA 곡선에 의하면 그 온도 이상의 고온에서는 공기 및 질소분위기에 따라 반응에 차이가 있음을 알 수가 있다. 이는 공기 분위기에서는 1차 분해반응 후 酸化反應이 야기되기 때문이라고 볼 수가 있다. 그러나 이때의 酸化에 의한 熱量은 그렇게 높지 않고 고온에서 야기되기 때문에 열위험성과는 무관한 것으로 생각된다.

그리고 [그림 6-18]에 의하면 소듐 하이드로슬파이트는 2차에 걸쳐 분해하는 것으로 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서의 급격한 1차 분해 결과 重量減少率은 13.8 %로서 이는 Cleghorn등³⁷⁾의 13.6 % 및 Erdey등⁴⁰⁾의 13.8 %와 잘 일치한다. 이 1차 분해에서의 이론적 重量減少率은 SO_2 의 발생으로 앞의 반응식에 의하면 18.4 %이나 순도 98 %를 감안하면 17.1 %여야 한다. 그러나 실제 측정결과는 13.8 %로서 소듐 하이드로슬파이트의 일부가 다른 반응에 의해 분해되는 것으로 추정된다.



[그림 6-17] 소디움 하이드로슬파이트의 分解에 미치는 試料量의 影響



[그림 6-18] 소듐 하이드로슬파이트의 空氣 및 窒素雰圍氣에서의 TG 및 DTA 曲線

(4) 分解溫度 및 分解速度

反應性化學物質이 어떤 온도에서 분해를 개시하고 어떤 온도에서 급격한 분해나 발화를 일으키는 지를 아는 것은 그 물질의 취급상 아주 중요하다. 앞에서 기술한 바와 같이 이러한 온도에 의한 측정법으로서는 定溫法과 昇溫法이 있다. 昇溫法에 의한 열분석에서는 온도를 昇溫速度나 시료량에 의존하는 경우가 많다고 할 수 있다. 따라서 열분석으로 부터 정확한 分解溫度나 發火溫度를 구하는 것은 곤란하다고 생각하는 편이 무난하다. 그러나 분해위험성이 있는 물질의 分解溫度나 發火溫도의 개략치를 알 수 있는 것이 熱分析裝置의 장점이다. DTA나 DSC에 있어서는 발열피크의 예리한 입상이 分解溫度나 發火溫度를 나타내는 경우가 많고 그 중에는 가열도중에 시료가 서서히 분해하기 시작하여 급격한 분해나 발화가 일어나는 경우도 있다. 그러나 이때의 DTA나 DSC 로 부터 그 물질의 發火溫度를 측정하는 것은 문제가 된다.

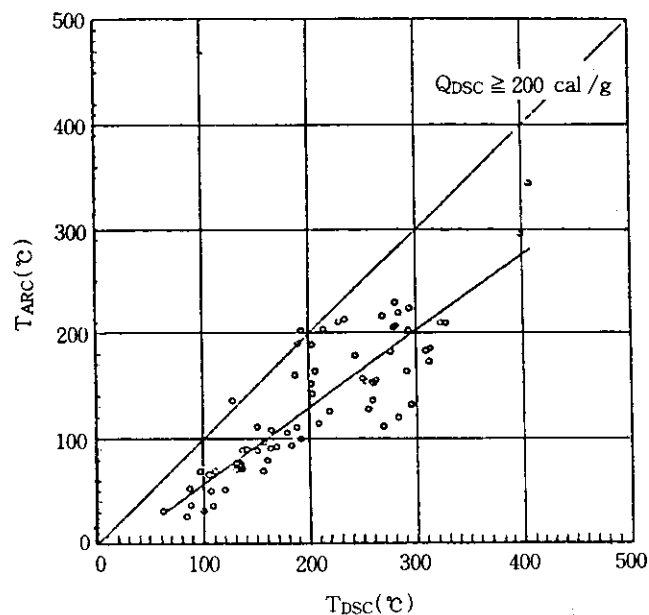
TG곡선에 있어서 급격한 분해나 발화가 일어나는 경우에는 큰 중량감소가 나타나는 것으로 DTA 보다 용이하게 發火溫度를 추정하는 것이 가능하다. 그러나 TG곡선 만으로는 發熱反應인지 吸熱反應인지를 구별할 수가 없다. 따라서 열분석에 있어서 발열적인 分解溫度나 發火溫度를 논의하는 경우는 TG, DTA 및 DSC곡선을 모두 검토할 필요가 있다.

다. 熱分析 結果考察

(1) 發熱開始溫度

일반적으로 열분석에서 昇溫速度를 5~10 °C /min으로 하는 경우가 많으며 여기서의 發熱開始溫度 (T_0)는 증류, 건조, 저장등의 작업에 있어 관리

온도의 지표가 될 수 있지만 취급온도와의 차를 어느 정도 여유를 둘 것인지는 일률적으로 말할 수 없다. 그러나 Sterling Organic사의 Coates등⁴¹⁾은 자사제품의 간이발열시험에서 發熱開始溫度와 플랜트의 최대허용운전온도와의 차가 100 ℃ 이상이면 안전하고 이 이하이면 위험한 것으로 제안하고 있다. 즉 發熱開始溫度(T_0) 보다 100 ℃ 낮은 온도에서 취급되면 發熱反應이 개시될 가능성이 적고 특히 상세한 위험성평가(예를 들면 ARC등)를 할 필요가 없다고 제시하였다. 그러나 Hofelish등⁴²⁾은 活性化에너지가 20 kcal/mol 이하의 반응에서는 이 100 ℃의 기준이 성립되지 않는다고 지적하고 이 경우는 보다 상세한 시험이 필요하다고 제시하였다. 이에 대하여 Noriaki Tanaka등²¹⁾이 活性化에너지가 200 cal/g 이상인 비교적 위험성이 높은 물질에 관해서 실험한 결과([그림 6-19] 참조)에 의하면 시차주사열량



[그림 6-19] 示差走査熱量計(DSC)에서의 T_0 와 加速速度熱量計(ARC)에서의 T_0 의 상관관계²¹⁾

계(DSC)에서의 T_0 와 加速速度熱量計(ARC)에서의 T_0 의 상관관계에서 대부분은 100 °C의 기준을 만족하고 있지만 100 °C 이상의 차가 생기는 물질도 위험성이 높은 물질이 있어 운전온도와의 차가 상당한 여유가 없는 한 ARC등의 위험성평가시험을 행하는 것이 적절하다고 제안하였다.

지금까지 고찰한 결과에 의하면 소듐 하이드로슬파이트의 경우는 DSC에서 昇溫速度를 1 °C/min~10 °C/min로 하였을 경우 發熱開始溫度(T_0)가 170.7 °C~197.2 °C로서 최대허용운전온도가 70.7 °C~97.2 °C 이상이면 發熱反應이 개시될 가능성이 적다고 볼 수 있다. 그러나 수분혼입시의 열분해특성에서 나타난 바와 같이 수분혼입시 55 °C의 저온에서도 발열이 개시될 수 있기 때문에 발열로 인한 위험성은 아주 높다고 보아야 한다.

따라서 공기중의 수분혼입이나 건조 전단계에서의 수분 잔류량등에 특히 유의해야 한다. 또한 건조기의 냉각 및 가열용 온수나 스팀 코일의 연결부 등에서 물이 누출될 경우에는 발열에 의한 폭발이 수반된다는 사실을 염두에 두고 설비를 설계함은 물론 취급 및 보수유지에 철저를 기하는 것이 바람직할 것이다.

(2) 發熱量

發熱量(Q_{DSC})이 큰 물질은 위험성이 크기 때문에 주의할 필요가 있다. 吉田등이 국제연합에 제안⁴³⁾한 SC-DSC시험의 결과분석에 의하면 Q_{DSC} 가 72 cal/g을 초과하는 물질을 Class 4.1의 자기반응성물질의 대상물질로 하고있어 72 cal/g 이하이면 위험성이 적다고 생각할 수 있다. 그러나 기본적으로 반응열이 모든 물질의 가열에 이용될 경우 斷熱溫度上昇이 물질의 副反應開始溫度, 發火溫度 및 화학장치의 設計溫度에 달할 수 있다고 판단된다.

따라서 소듐 하이드로슬파이트의 경우는 그 發熱量(Q_{DSC})이 72 cal/g

이상으로서 自己反應性物質의 대상이 될 수 있으며, 특히 수분과의 混觸을 고려한다면 항상 유의하여 취급하여야 할 물질이다.

라. 斷熱測定

소듐 하이드로슬파이트를 공기 1기압 분위기하에서 Heat step 온도를 5.0 °C 그리고 Wait time을 15 분으로 하여 加速速度熱量計(ARC)에서 단열측정하고 그 결과를 [그림 6-20], [그림 6-21], [그림 6-22] 및 [그림 6-23]에 나타내었다. 이들 그림에서 곡선 A는 물이 0.2 % 혼입된 시료 2.73 mg 그리고 곡선 B는 물이 함유되지 않은 시료 2.65 mg에 대한 發熱曲線을 나타낸 것이다.

[그림 6-20]의 시간에 대한 온도곡선에 의하면 물이 혼입되거나 혼입되지 않은 경우 모두 발열이 개시되어 최대속도에 달하는 데 소요되는 시간은 대략 500 분 정도로서 유사하다. 그러나 發熱開始溫度는 물이 혼입되지 않은 경우 86.2 °C, 혼입된 경우 42.9 °C로서 혼입된 경우가 43.3 °C 더 낮음을 알 수 있다.

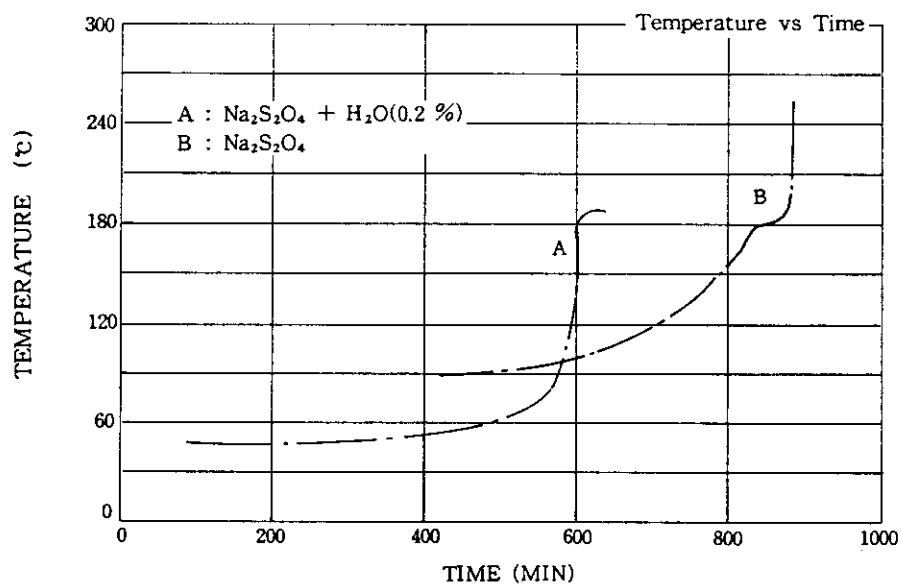
[그림 6-21]의 온도에 대한 발열속도곡선에 의하면 소듐 하이드로슬파이트는 단열하에서 2단계로 분해반응이 야기됨을 알 수 있다. 또한 물이 혼입된 경우 最大發熱速度는 57.50 °C/min 그리고 물이 혼입되지 않은 경우 44.0 °C/min로서 물이 혼입된 경우 發熱速度가 높기 때문에 더 위험성이 높음을 알 수 있다.

[그림 6-22]의 시간에 대한 압력곡선에 의하면 발열시의 압력은 물이 혼입되지 않은 경우가 약간 높으나 일정 시점에서의 압력상승은 물이 혼입된 경우가 더욱 격렬함을 알 수가 있다. 그리고 最大發生壓力은 물이 혼입된

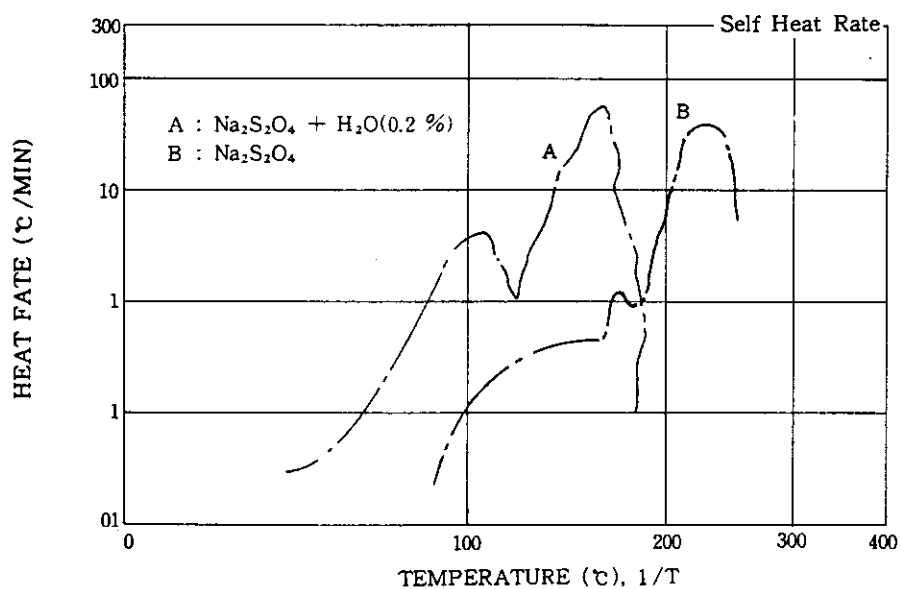
경우 132.0 psi, 혼입되지 않은 경우는 129.2 psi로서 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

[그림 6-23]의 온도 대 압력곡선에 의하면 最大壓力에 달하는 온도가 물이 혼입되지 않은 경우 189.2 ℃, 물이 혼입된 경우는 168.0 ℃로서 혼입된 경우에 더 저온에서 最大壓力에 달함을 알 수가 있다.

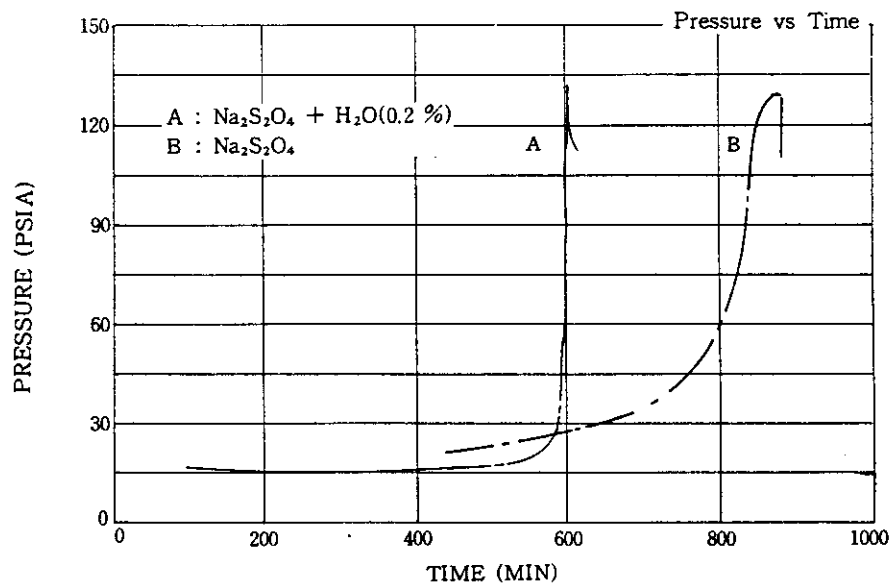
상기 실험 결과에 의하면 소듐 하이드로슬파이트는 물이 혼입될 경우 폭발·화재의 위험성이 아주 높음을 알 수 있다.



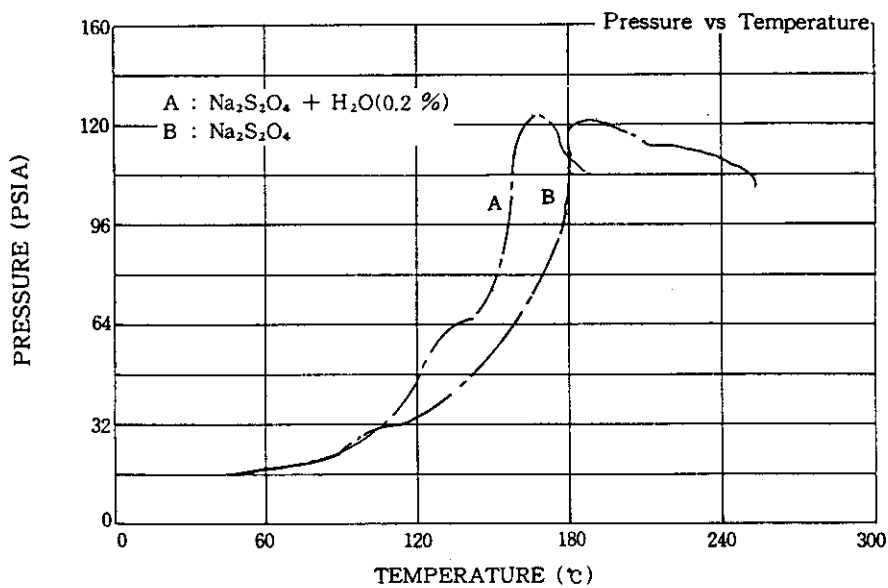
[그림 6-20] 소듐 하이드로슬파이트의 水分混入 영향을 나타낸 時間에 대한 溫度曲線



[그림 6-21] 소듐 하이드로슬파이트의 水分混入 영향을 나타낸 溫度에 대한 發熱速度曲線



[그림 6-22] 소듐 하이드로슬파이트의 水分混入 영향을 나타낸 時間에 대한 壓力曲線



[그림 6-23] 소듐 하이드로슬파이트의 水分混入 영향을 나타낸 溫度에 대한 壓力曲線

第 7 章 1-하이드록시 벤조트리아졸(1-Hydroxy Benzotriazol)의 熱安定性評價

1. 熱安定性評價 概要

1-하이드록시 벤조트리아졸(1-Hydroxy Benzotriazol, $C_6H_5N_3O$)은 醫藥品原料로 사용되고 있는 물질로서 열적으로 상당히 안정한 화합물로 알려져 있으나 최근 국내 “○○정밀화학(주)”에서 하이드록시 벤조트리아졸을 건조하는 공정의 乾燥機가 폭발함으로서 사망자수 6명, 중경상자수 39명등 인명 손실과 주변의 변압기 및 용제드럼이 연쇄 폭발함으로서 乾燥機 주변건물 및 설비와 인근 사업장(10여개소)의 건물 및 유리창이 파손되고 차량 40 여대가 전소 또는 부분 소손되는 등 막대한 경제적손실과 사회적물의를 일으켰다.

상기 재해는 국내에서 합성방법 및 제조공정을 개발하여 제조하는 과정에서 제품의 품질 및 수율만을 주로 검토하고 안전과 관련하여 물질에 대한 安定性評價를 수행하지 않고 작업에 임함으로서 생산 초기에 발생된 대표적인 사례라고 할 수 있다. 따라서 그 원인을 정확하게 규명하여 設計變更이나 運轉條件을 재검토하지 않고 작업할 경우 제 2의 사고가 발생할 수도 있을 것이다.

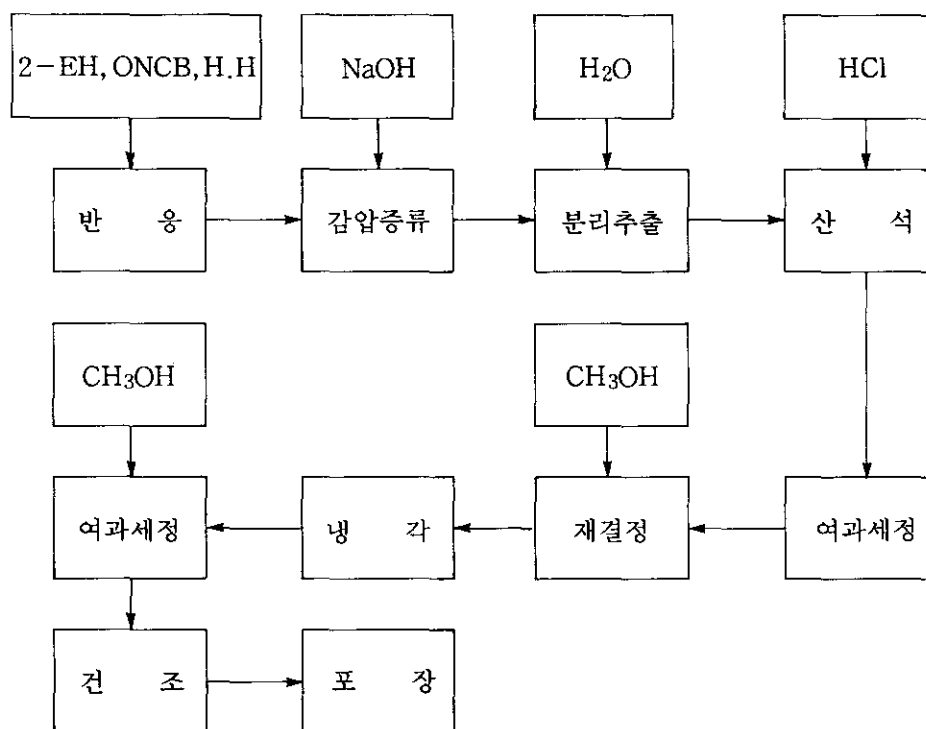
그러나 이 물질의 위험성에 관한 연구자료가 거의 없는 실정으로서 자료 조사 결과에 의하면 L. Bretherik⁴⁾의 “Handbook of Reactive Chemical Hazardous”에 眞空乾燥중 대략 160 ℃ 가열시 폭발한 사례 그리고 Aldrich Chemical Co. Inc. 의 “Material Safety Data Sheet”에 180 ℃ 이상

가열되면 급격한 發熱分解가 초래되어 밀폐하에서 가열할 경우 폭발위험이 있는 물질로 제시되어 있다. 그나 구체적으로 연구된 결과가 없는 바 熱分析裝置 및 加速速度熱量計등을 이용하여 공정에서의 취급 및 저장시의 안전 대책 마련에 기여할 수 있도록 열안전성평가를 실시하고 제조공정을 재검토하여 대책을 제시하고자 한다.

2. 製造方法 및 用途

1-하이드록시 벤조트리아졸은 Carbodiimid peptide 커플링에서 Racemization을 감소시키기 위한 添加劑로서 또는 기타 의약품의 中間體등으로서 사용되는 물질⁴⁶⁾⁴⁷⁾로서 제조공정을 대략 요약하면 [그림 7-1]과 같다.

즉 O-Nitrochloro Benzene(ONCB), 2-Ethyle-1-Hexanol(EH) 및 Hydrazine Hydrate(H.H)를 혼합하여 반응시킨 후 NaOH를 가하여 還流狀態에서 減壓蒸溜하고 다시 물을 가하여 分離抽出한 다음 HCl을 가하여 Acidify한 후 여과세정 및 CH₃OH에 의한 재결정을 거쳐 최종적으로 CH₃OH로 세척건조하여 제품화 한다.



[그림 7-1] 1-하이드록시 벤조트리아졸(HOBT) 製造工程 概略圖

3. 實驗方法

가. 試藥 및 機器

(1) 試藥

1-Hydroxy Benzotriazol(HOBT)는 상품화된 제품을 사용하지 않고 진흥정밀(주)의 제조현장에서 직접 수집한 순도 98 %의 것을 진공건조하여 사용하였으며 O-니트로클로로벤젠(O-Nitrochlorobenzene)과 하이드라진 하이드레이트(Hydrazine hydrate)는 Fluka제 특급시약을 사용하였다.

(2) 機器

示差走査熱量測定은 Ta Instruments, Inc. 의 DSC 2910 Differential Scanning Calorimeter 그리고 熱重量分析과 示差熱分析은 동사의 SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA를 사용하였으며, 斷熱測定은 Columbia Scientific Industrier Co. 의 加速速度熱量計(Accelerating Rate Calorimeter)를 사용하였다.

나. 實驗

(1) 熱分析測定

DSC와 SDT에서 昇溫速度를 $2.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로하고 시료량은 HOBT의 경우 $0.7\text{ mg} \sim 2.58\text{ mg}$ 범위로 하였으며 기타 시료에 대해서는 이 보다 과량을 사용하였다. 또한 측정은 질소 또는 공기분위기하에서 수행하였으며 분위기가스의 유량은 $50\text{ ml}/\text{min}$ 로 하였다. 그리고 진공하에서의 실험은 Vacuum pump를 사용하여 -750 mmHg 로 감압하여 수행하였다.

DSC의 시료는 알루미늄 재질의 Hermetic pan에 넣어 Encapsulating press기에 의해 密封하여 사용하였으며, 분위기가스 및 減壓下에서의 실험에서는 密封하지 않은 상태로 측정하였다.

그리고 DSC에서의 熱量測定은 Indium metal(m.p $156.4\text{ }^{\circ}\text{C}$, 融解熱 $781\text{ cal}/\text{mol}$)³⁴⁾을 이용하여 열량을 보정하여 사용하였다.

(2) 斷熱測定

ARC는 시료량을 $0.91\text{ mg} \sim 1.53\text{ mg}$ 정도로 하여 공기분위기하에서 Heating step $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, Wait time 15 분의 조건으로 실험하였다. 그리고 시료용 Bomb는 Spherical titanium bombs(대략 무게 6.5 g , 부피 8 ml)를 사용하였다.

4. 結果 및 考察

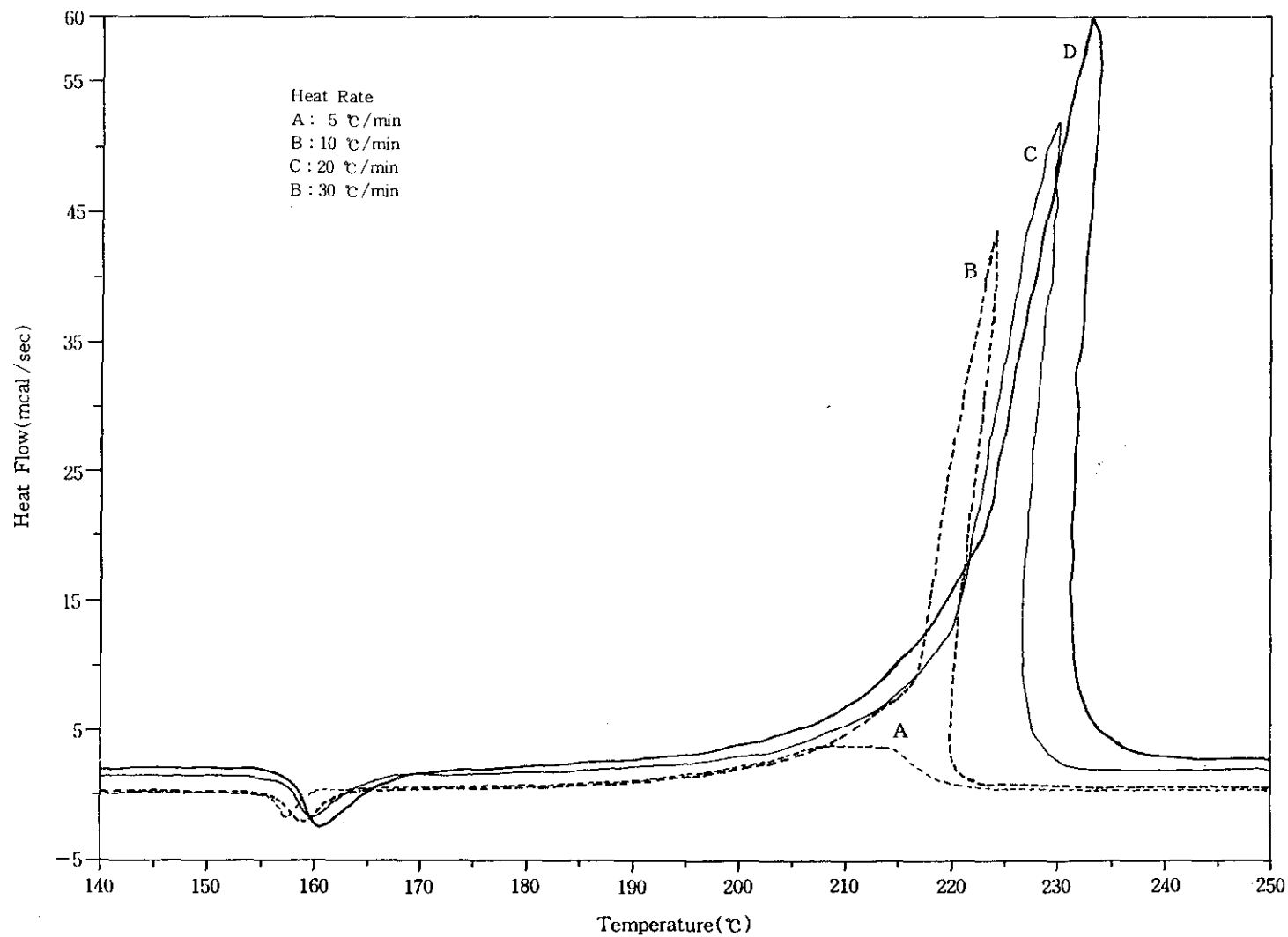
가. 示差走査熱量測定(DSC)

(1) 昇溫速度의 影響

먼저 HOBT의 열분해특성이 昇溫速度에 따라 어떤 영향을 받는지를 조사하고자 공기 1 atm 분위기하에서 昇溫速度를 5 °C/min 에서 30 °C/min 까지 변화시키면서 일정 시료(1.75 mg~2.05 mg)를 정량하여 실험한 결과를 [그림 7-2]에 나타내고 그 결과를 <표 7-1>에 요약하였다.

앞장의 소듐 하이드로슬파이트의 실험결과와 유사하게 역시 昇溫速度가 늦을 수록 발열피크가 저온측에서 나타났다. 즉 昇溫速度가 늦을 수록 녹는 점(m.p)에는 변화가 거의 없으나 發熱開始溫度(T_o), 發熱最大溫度(T_m) 및 發熱終了溫度(T_f)가 낮아짐을 알 수 있다. 그러나 HOBT는 소듐 하이드로슬파이트와 달리 용해 후에 발열분해가 시작되는 물질로서 發熱開始溫度(T_o)가 發熱終了溫度(T_f) 보다 昇溫速度의 영향을 많이 받는 것으로 나타났다. 여기서 HOBT의 녹는점(m.p)은 昇溫速度와 관계 없이 문헌치⁴⁷⁾ 156 °C~159 °C와 잘 일치함을 보여주고 있다.

그리고 발열량은 앞장의 실험결과와 같이 본 실험에서도 昇溫速度 10~30 °C/min 범위에서는 큰영향이 없으나 昇溫速度가 5 °C/min로 아주 낮은 경우에는 發熱量이 적은 데 이는 Morisaki 등⁴⁸⁾이 有機發泡劑인 DPT를 실험한 결과와 유사하였다.



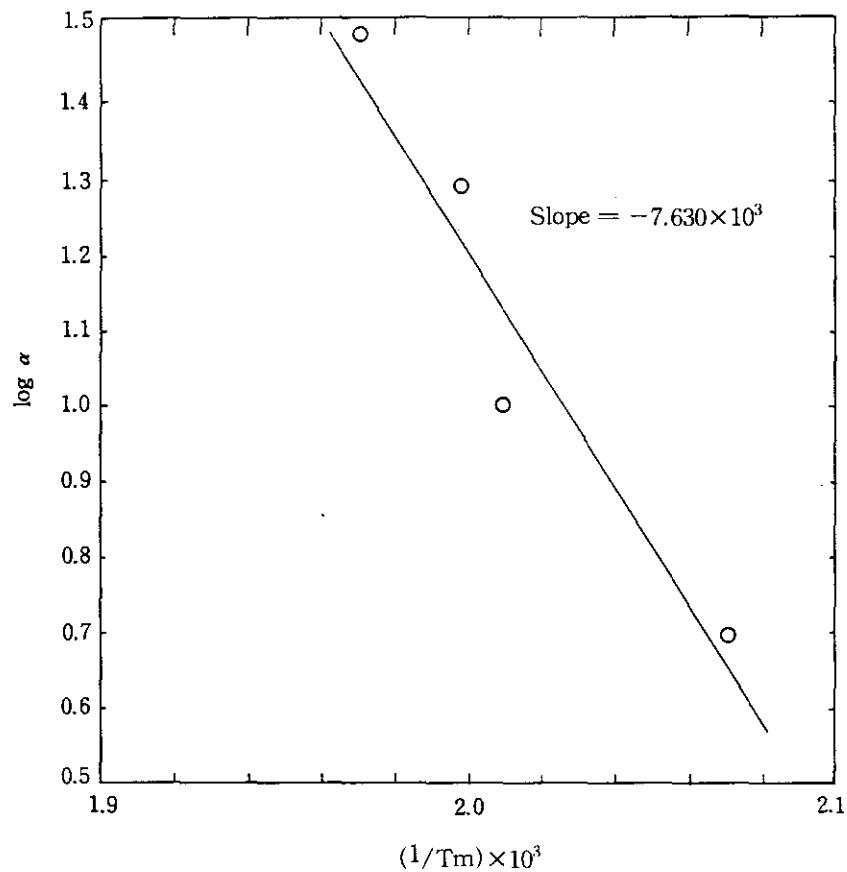
[그림 7-2] HOBT의 분해열에 미치는 昇溫速度의 영향 (시료량 2.3 ~ 2.5 mg, 분위기 Air 1 atm)

〈표 7-1〉 분해에 미치는 昇溫速度別 發熱溫度 및 分解熱量

昇溫速度 ℃ / min	試料量 mg	融 點 (m.p)℃	發熱開始溫度 (T _s /T _o)℃	發熱最大溫度 (T _m)℃	發熱終了溫度 (T _f)℃	分解熱量 (Q)cal / g
5	2.05	156.0	161.4 / 193.4	210.3	231.3	444.3
10	2.00	156.6	163.9 / 215.4	224.4	231.5	472.1
20	1.75	157.5	164.3 / 218.2	230.2	232.9	505.5
30	1.97	157.8	168.2 / 218.9	233.4	243.4	493.0

HOBT는 소디움 하이드로슬파이트와 달리 昇溫速度가 증가함에 따라서 단위시간 당 분해하는 량이 증가하기 때문에 發熱速度가 크게되고 전체적으로 예리한 곡선을 나타낸다. 그러나 AIBN이나 BPO등과 같이 용해와 동시에 급격한 분해반응을 일으키는 물질은 分解開始溫度가 昇溫速度에 영향을 적게 받으나 일단 용해하여 액상으로 되면 분해속도가 급격하게 증가된다. 예를 들면 테트릴 같은 폭약은 용해하면 그때의 分解速度는 고체때의 분해속도의 약 50배가 되는 것으로 알려져 있다. 따라서 이와같은 물질은 트리니트로톨루엔(TNT)이나 트리니트로벤젠과 같은 용점을 낮추는 물질을 첨가하게 되면 분해속도가 증가하게 되는 바 특히 혼입에 유의해야 한다.

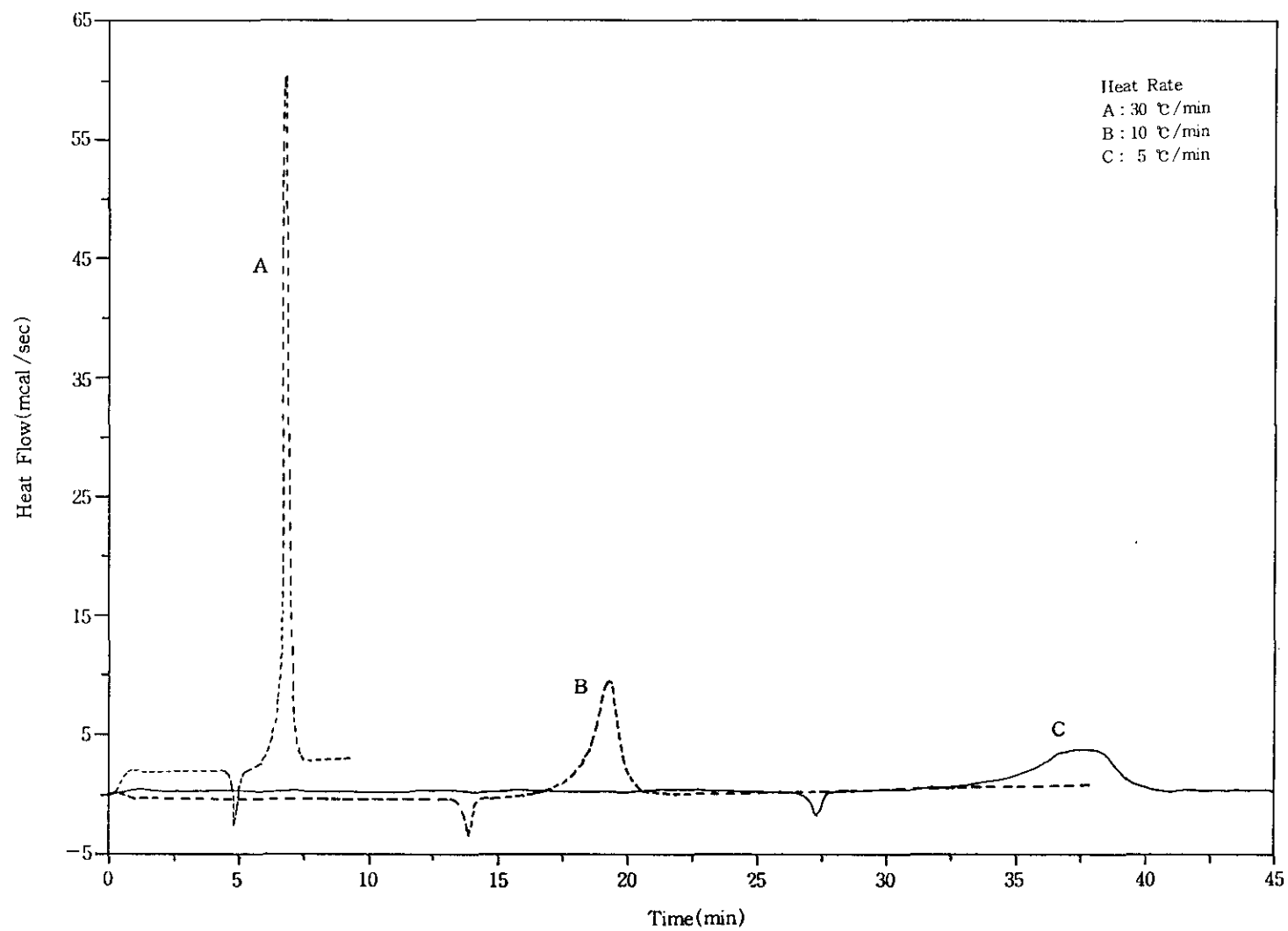
다음에 活性化에너지를 구하기 위하여 [그림 7-3]에 HOBT를 공기 1 atm 분위기에서 昇溫速度(α)를 5 ℃/min~30 ℃/min로 변화시킨 熱分解曲線에서의 피크온도(T_m)의 역수와 昇溫速度 log α 와의 관계를 플롯하였다. 이 조건하에서 HOBT는 단일 素反應으로 분해가 진행된다고 추정되며, 따라서 活性化에너지를 식 (5-19)로 부터 구한 결과 대략 33.2 kcal/mol 이었다. 그리고 참고로 [그림 7-4]에 시간에 대한 昇溫速度別 分解曲線을 나타내었다.



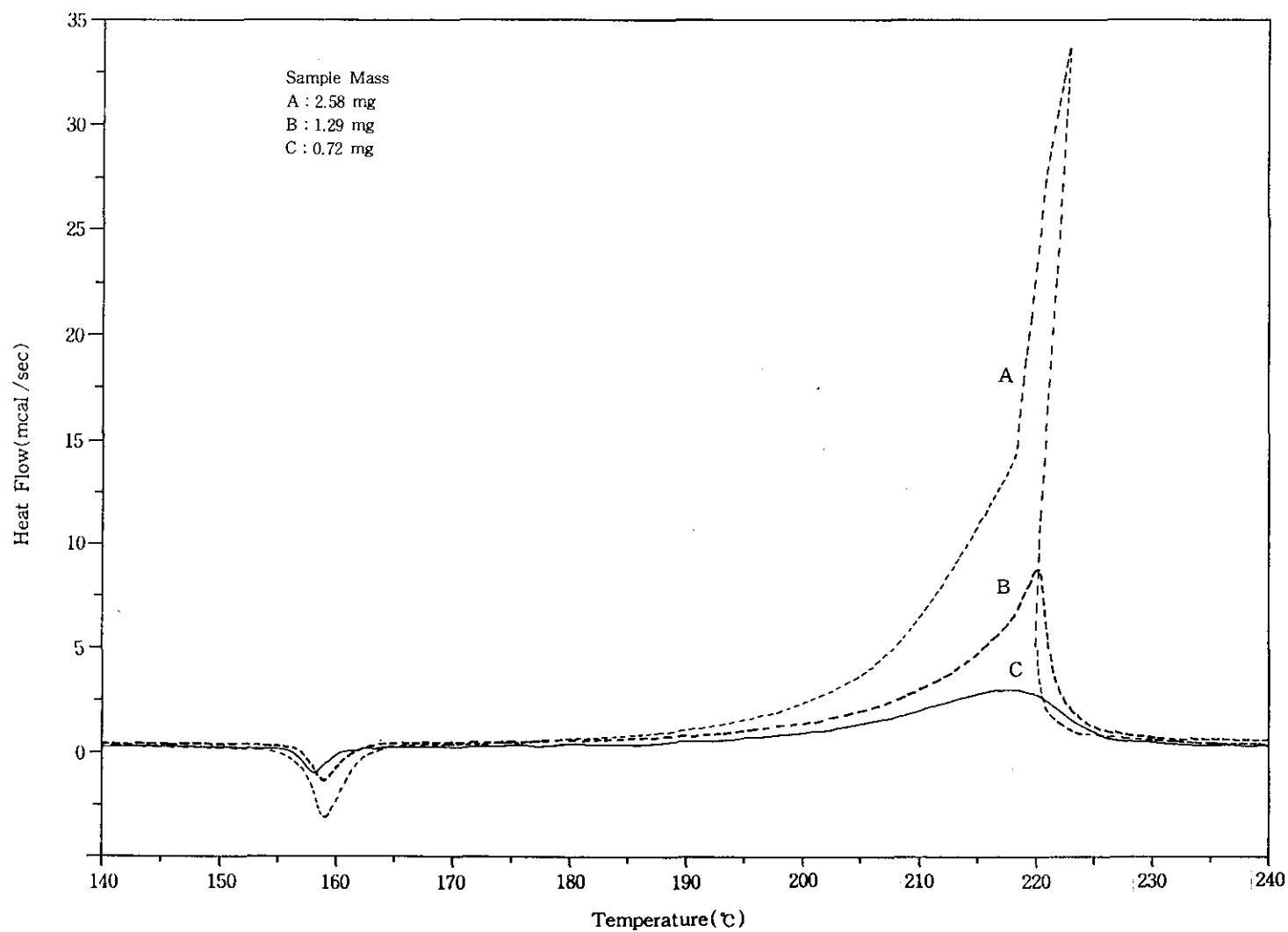
[그림 7-3] HOBT의 昇溫速度와 發熱最大溫度와의 관계

(2) 試料量의 影響

앞장의 실험결과에서도 나타난 바와 같이 시료량의 변화에 따라 분해특성이 달라지게 된다. HOBT를 昇溫速度 10 °C/min 및 공기분위기 1 atm 하에서 시료량을 0.72 mg에서 2.58 mg까지 변화시키면서 열분해시킨 熱分解曲線을 [그림 7-5]에 나타내고 그 결과를 <표 7-2>에 요약하였다.



[그림 7-4] HOBT의 시간을 축으로한 昇溫速度別 分解曲線



[그림 7-5] HOBT의 분해에 미치는 試料量의 영향(昇溫速度 10 °C/min, 분위기 Air 1 atm)

〈표 7-2〉 분해에 미치는 시료량별 發熱溫度 및 分解熱量

試料量 mg	融 點 (m.p)℃	發熱開始溫度 (T _s /T _o)℃	發熱最大溫度 (T _m)℃	發熱終了溫度 (T _f)℃	分解熱量 (Q)cal /g
0.72	156.4	163.1 / 199.2	218.0	245.3	463.3
1.29	156.9	164.1 / 212.9	220.4	240.9	462.6
2.58	156.7	163.9 / 215.6	224.0	227.5	472.1

실험결과에 의하면 HOBT의 昇溫速度를 10 ℃/min로 일정하게 하였을 때 시료량이 증가할 수록 폭발적으로 발열함으로서 피크가 예리하여 진다. 즉 시료량이 증가할 수록 용해 후에 발열이 시작되는 온도는 거의 일정하나 發熱開始溫度(T_o) 및 發熱最大溫度(T_m)는 고온측으로 그리고 發熱終了溫度(T_f)는 오히려 저온측에서 나타난다. 그리고 [그림 7-5]에서 알 수 있는 바와 같이 시료량이 많을 수록 어느 시점에서의 발열속도가 급격해짐을 알 수 있다. 여기서 HOBT의 發熱開始溫度는 昇溫速度를 10 ℃/min으로 하였을 때 공기분위기에서 發熱開始溫度는 시료량 0.72 mg~2.58 mg 범위에서 대략 199.2 ℃~215.6 ℃로서 앞에서 기술한 데이터보다 약간 높게 나타났으나 실험조건의 차를 알 수가 없어 정확하게 비교될 수는 없다. 그리고 T.Ando등⁵²⁾이 DSC에 의해 昇溫速度 10 ℃/min, 아르곤(Ar) 3.5 MPa 분위기하에서 시료 2.21 mg을 열분해시킨 결과에 의하면 發熱開始溫度(T_o) 204.0 ℃ 및 分解熱量 501.0 cal/g으로서 본 연구결과와 대략 일치함을 알 수가 있다.

발열량은 시료를 미량으로 하면 시료량의 측정오차, 시료용기 내에서의 위치, 입자크기등에 따라서 측정치가 변할 수 있으며, 또한 시료량이 많으면 분해시 분해물질이 용기 밖으로 누출되거나 발생된 열이 위쪽으로 방출

될 수가 있다. 그러나 본 실험에서 시료량을 0.72 mg~2.58 mg 범위로 한 경우 單位質量當의 分解熱量에는 큰 차가 없이 대략 462.6 cal/g~472.1 cal/g 이었다. 이는 앞에서 기술한 T.Ando등⁵⁰⁾의 연구결과 보다 약간 낮은 것으로 나타났다. 결과적으로 상기 실험결과에 의하면 앞장에서 고찰한 소듐 하이드로슬파이트 보다는 분해열량이 대략 6배로서 아주 높기 때문에 분해에 의한 위험성이 더 높다고 할 수 있다.

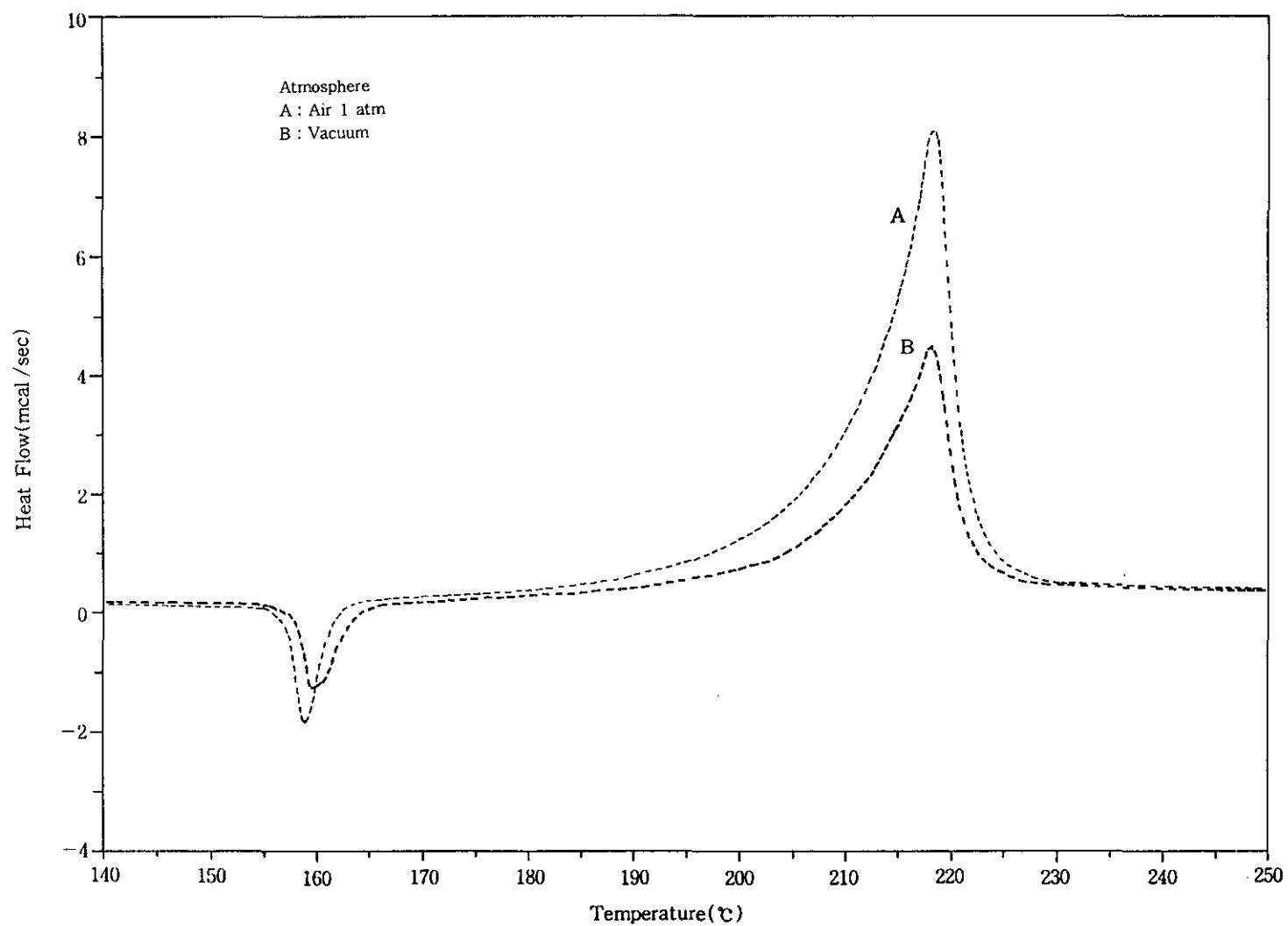
(3) 霧圍氣壓力的 影響

反應性化學物質등 대부분 화학물질은 제조공정에서 減壓에 의해 건조되는 경우가 많다. 重大災害事例에서 나타난 HOBT의 폭발사고도 眞空乾燥中 발생된 것으로 가압하에서의 열분해는 큰 의미가 없는 것으로 본 연구에서는 減壓下에서의 실험을 중심으로 하였다.

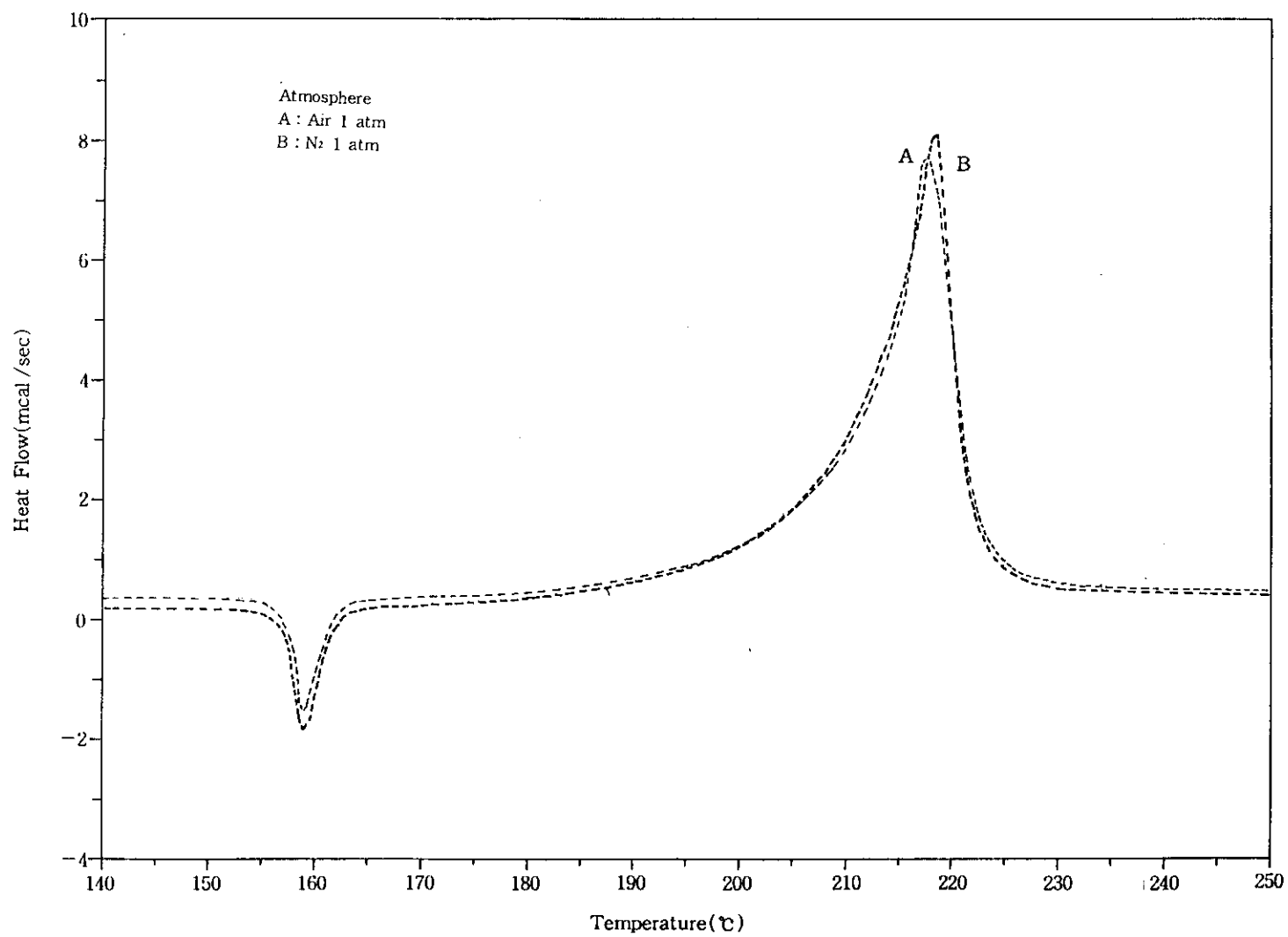
이를 위하여 시료는 密封하지 않은 상태로 실험하였으며 그 결과를 [그림 7-6]에 나타내었다. 이 熱分解曲線에서 알 수 있는 바와 같이 減壓霧圍氣(-750 mmHg) 및 常壓霧圍氣(공기)에서의 분해특성에는 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 즉 發熱開始溫度(T_o) 및 發熱最大溫度(T_m)등에 큰 변화가 없으며 발열량은 감압한 경우 감압으로 인하여 약간 낮게 측정되었다. 결과적으로 HOBT의 發熱分解는 減壓下에서 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

(4) 霧圍氣가스의 影響

앞에서 언급한 바와 같이 반응성물질은 분위기가스에 따라 發熱分解의 특성이 달라지는 경우가 많다. 즉 공기중에서의 분해특성과 질소중에서의 분해특성이 달라질 수가 있다. 그러나 HOBT의 분해특성은 시료를 密封하지 않은 상태에서의 실험결과 [그림 7-7]에 나타낸 바와 같이 공기 및 질소분위기에 아무런 영향이 없음을 알 수 있다.



[그림 7-6] HOBt의 減壓下에서의 熱分解特性



[그림 7-7] HOBT의 熱分解에 있어 雰圍氣가스의 影響

(5) HOBT의 水分混入 影響

HOBT를 加熱乾燥 및 貯藏할 경우 水分混入의 위험성을 조사하고자 水分混入時의 열분해특성을 加熱速度 5 °C/min로 하여 실험하고 그 결과를 [그림 7-8]에 나타내었다.

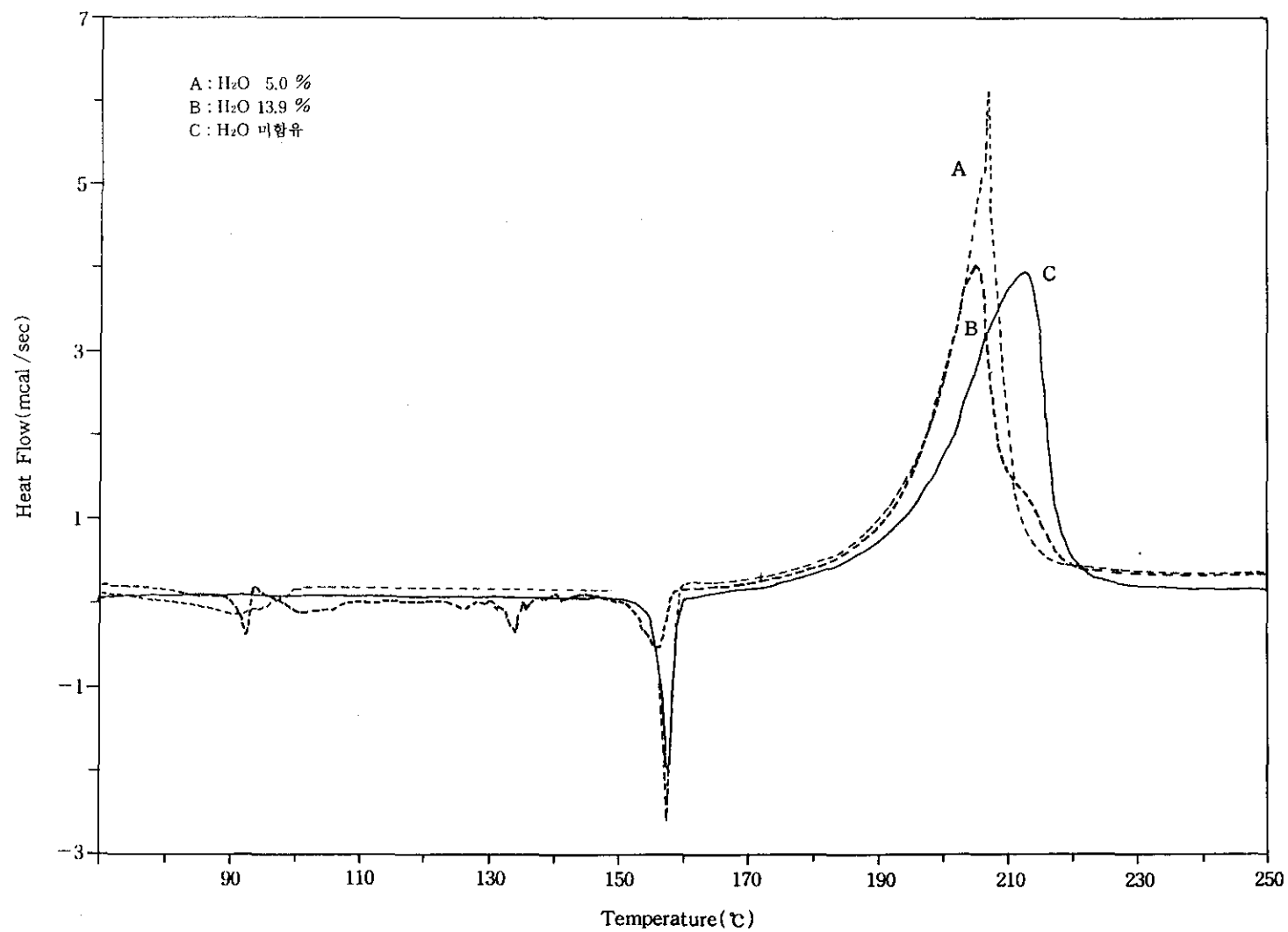
[그림 7-8]에서 수분을 5.0 % 및 13.9 % 혼입한 경우 融解 후에 발열이 시작되는 온도는 비슷하나 發熱開始溫度(T_0)가 2 °C 정도 낮으며 급격하게 발열함을 알 수가 있다. 그러나 앞장의 소듐 하이드로슬파이트 경우와 달리 수분의 혼입에 의한 분해위험성은 적다고 하겠다.

(6) HOBT의 異物質混入 影響

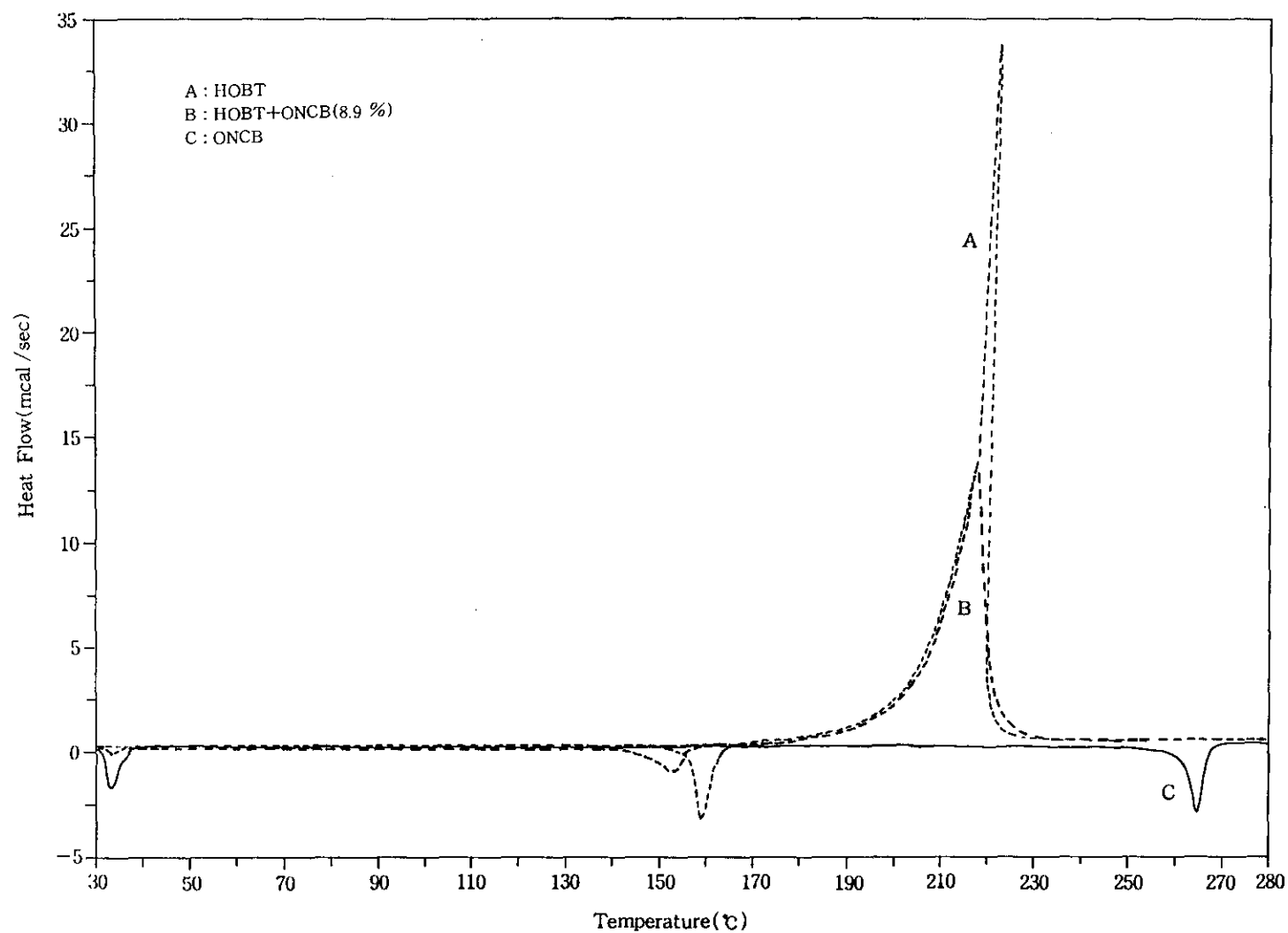
反應性化學物質의 폭발·화재 위험성은 물질중에 혼입되어 있는 異物質로 인하여 야기되는 경우가 많다. '93년 발생한 重大災害 중 “○○ (주)”에서 발생한 KNO_3 와 $NaNO_2$ 의 混合熱媒 融解工程에서의 폭발도 그 원인은 제조 과정 중에 異物質로서 혼입된 有機物質로 인하여 야기된 것으로 규명되었다. 따라서 물질을 합성할 경우에는 원재료 및 부생성물의 정제과정에 특히 유의하여야 한다.

따라서 본 연구에서는 HOBT의 생산과 관련하여 원재료, 부생성물 및 중간체의 혼입위험을 중심으로 실험하고자 하였는 바 원료인 O-Nitrochlorobenzene(ONCB), Hydrazine Hydrate(H.H) 및 이들 물질이 HOBT에 혼입되었을 때의 反應特性和 ONCB 및 H.H를 임의로 혼합하여 熱分解特性을 고찰하고 그 결과를 [그림 7-9], [그림 7-10] 및 [그림 7-11]에 나타내었다.

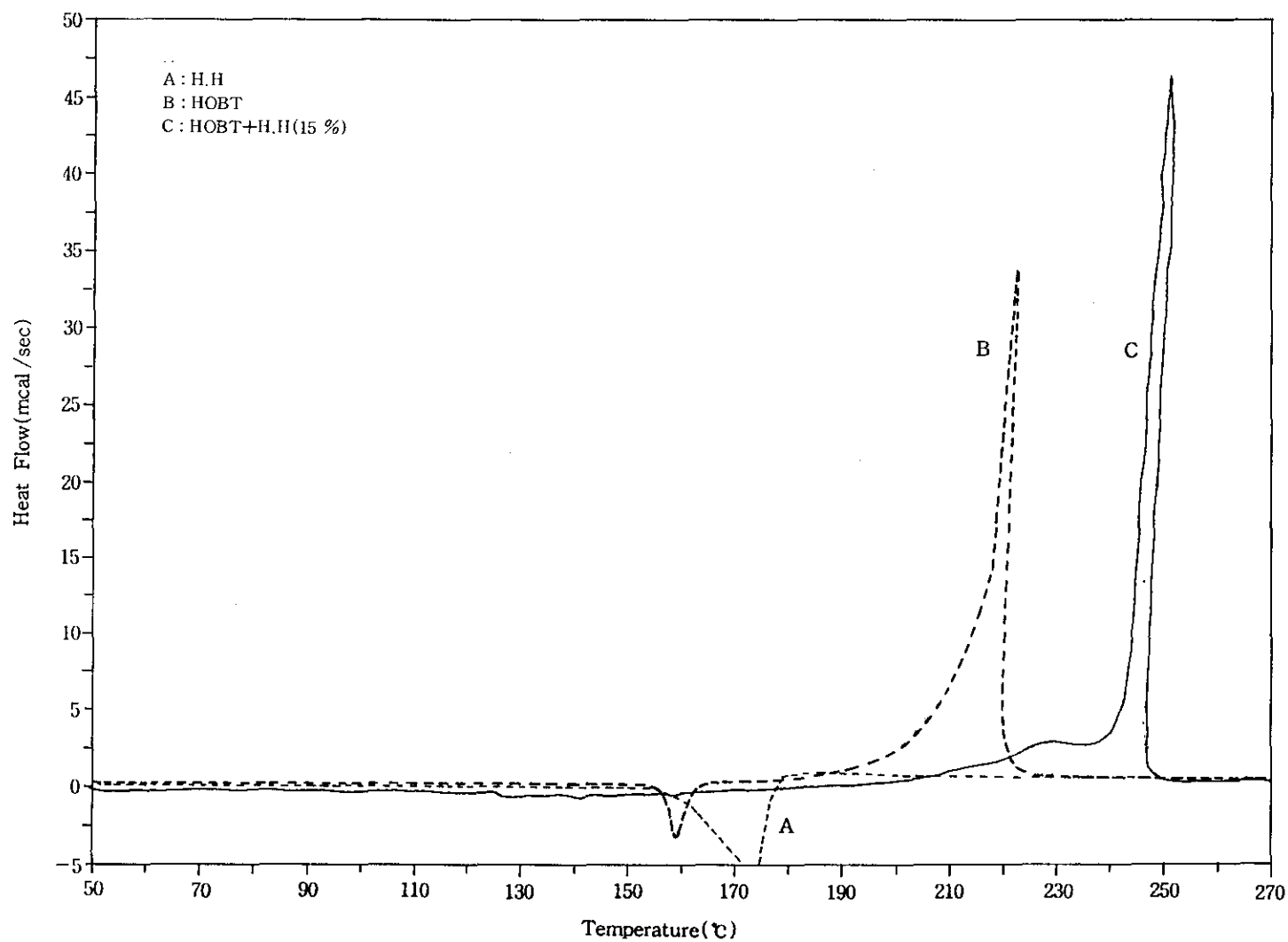
[그림 7-9]는 ONCB의 混入影響을 나타낸 것으로서 ONCB 단독의 경우는 이 온도범위에서 발열피크가 보이지 않는 바 이 실험조건에서는 발열



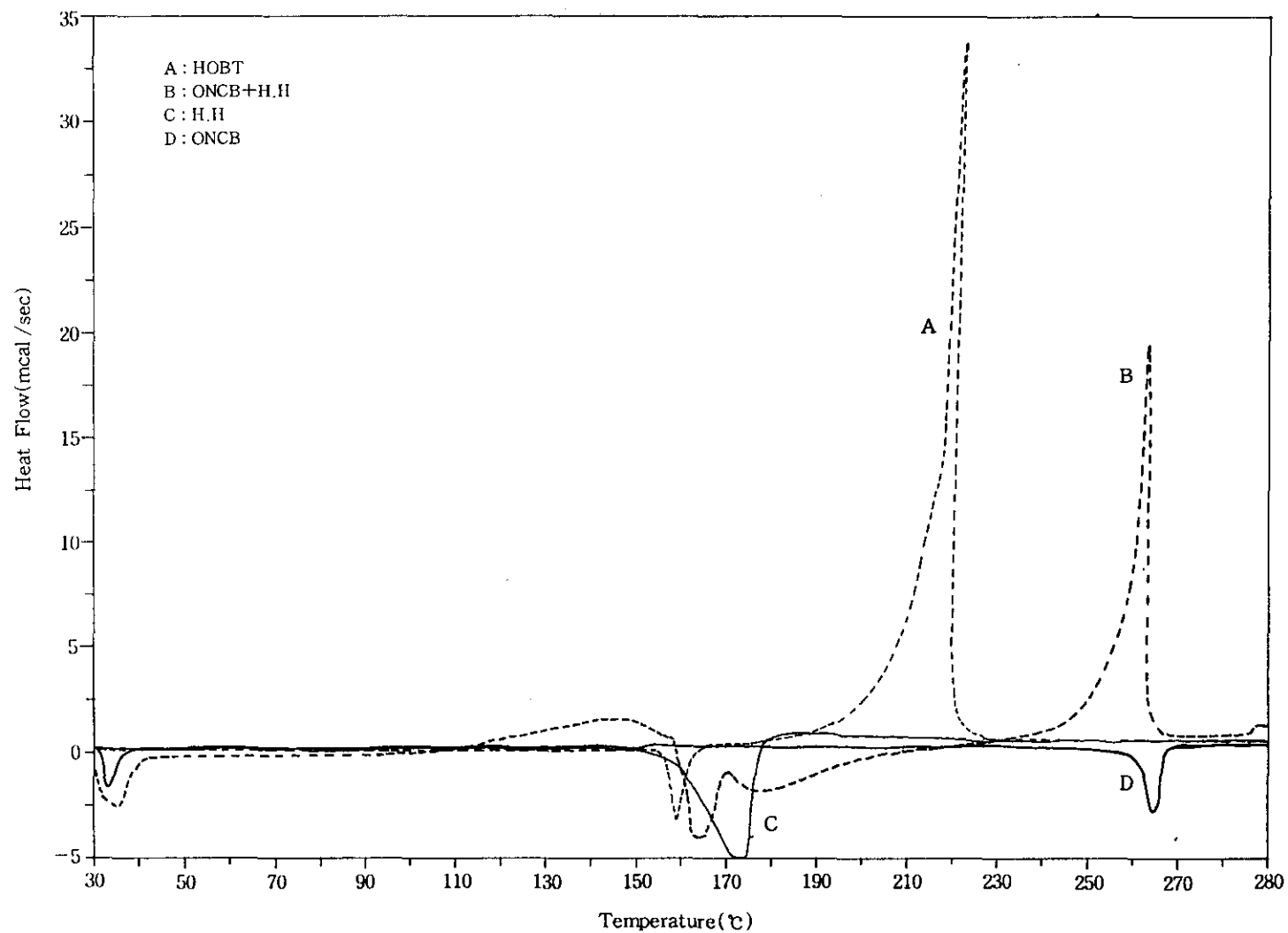
[그림 7-8] HOBT의 水分混入時 熱分解特性



[그림 7-9] ONCB가 混入(8.0 %)된 HOBT의 熱分解特性(昇溫速度 10 °C/min, 공기 1 atm 분위기)



[그림 7-10] H.H가 混入(15.0 %)된 HOBT의 熱分解特性(昇溫速度 10 °C/min, 공기 1 atm 분위기)

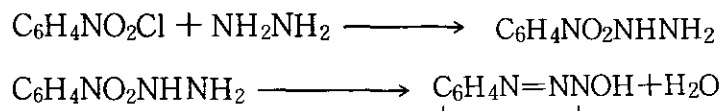


[그림 7-11] ONCB(4.0 mg)와 H.H(2.3 mg) 混入物의 熱分解特性 (昇溫速度 10 °C/min, 공기 1 atm 분위기)

의 위험이 없다고 하겠다. 그리고 HOBT 2.58 mg에 ONCB 0.23 mg을 혼입한 경우는 HOBT의 融點이 145.2 ℃로 낮아지나 發熱開始溫度(T_0) 및 發熱最大溫度(T_m)등은 거의 일정하고 HOBT 단독의 경우 보다 급격한 발열은 나타나지 않는다.

[그림 7-10]은 H.H의 혼입 영향을 나타낸 것으로서 H.H 단독의 경우는 ONCB와 같이 발열피크가 나타나지 않는다. 그리고 HOBT 2.34 mg에 H.H를 0.35 mg 혼입한 경우는 다른 물질의 생성으로 HOBT 보다 發熱分解溫度가 고온측으로 상당히 이동된다는 것을 알 수 있다.

[그림 7-11]은 ONCB에 H.H를 混入하여 가열한 경우로서 ONCB에 의한 35 ℃ 부근에서의 흡열피크 그리고 108 ℃ 부근에서 발열이 개시된 후 다시 흡열을 거쳐 257 ℃ 부근에서 급격한 발열피크가 나타남을 알 수 있다. 따라서 이들 물질은 혼입시 저온에서 발열이 가능한 것으로 추정할 수가 있다. 森崎 繁⁵¹⁾에 의하면 이때의 반응은 다음과 같이 O-Nitrophenylhydrazine이 생성되고 다음에 이것이 脫水反應을 거쳐 HOBT가 생성된다.



그리고 이 과정에서 ONCB에 H.H를 첨가하여 가열반응을 시킬 경우 H.H가 부족하거나 온도가 고온일 경우에는 반응이 폭주할 위험성이 있다고 제시하였다. 그러나 이에 대한 구체적인 반응메카니즘 또는 暴走反應 그리고 HOBT와 ONCB가 혼입되었을 때의 발열분해 위험성에 대해서는 加速速度熱量計(ARC)등을 이용하여 계속 연구가 진행되어야 되리라 생각된다.

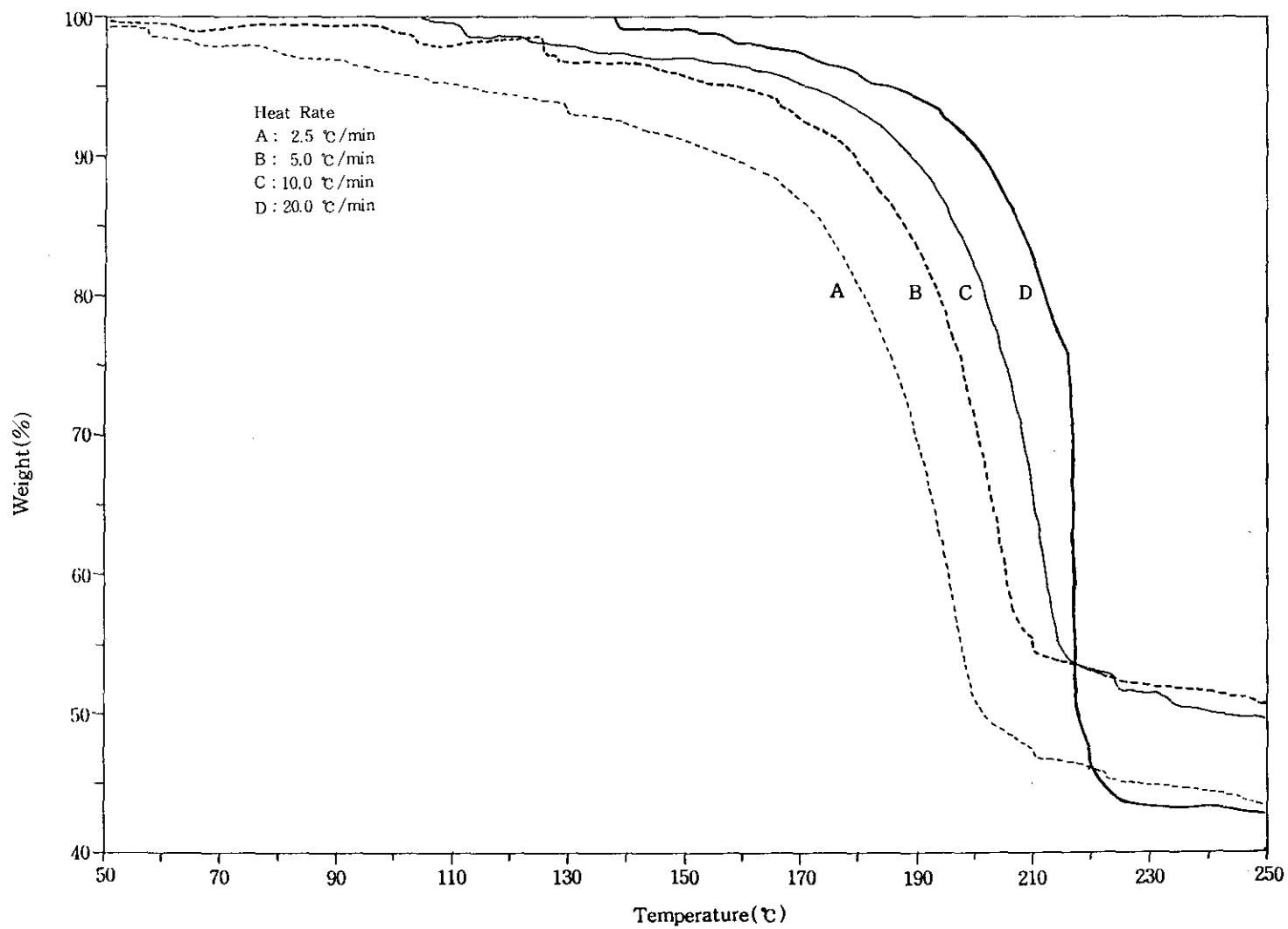
나. 熱重量測定(TG) 및 示差熱分析(DTA)

(1) 昇溫速度의 影響

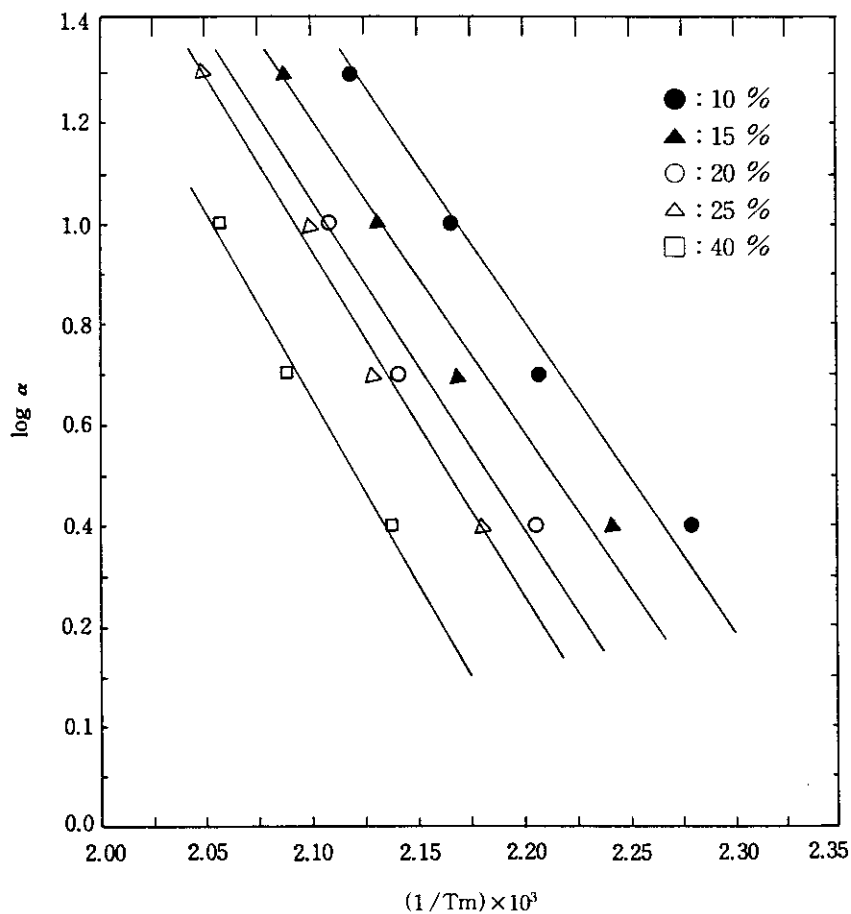
앞에서 언급한 바와 같이 TG의 경우도 분해시의 重量減少가 昇溫速度의 영향을 받는다. [그림 7-12]에 HOBT 0.8 mg~1.0 mg을 공기 1 atm 분위기에서 昇溫速度를 2.5 °C/min에서 20 °C/min 까지 변화시켜 가열분해시켰을 때의 重量減少率을 나타낸 것으로 昇溫速度가 낮을 수록 분해온도가 저온측에서 나타남을 보여주고 있다.

그러나 昇溫速度가 20 °C/min인 경우는 분해온도는 높으나 일정 온도에서 급격한 重量減少를 나타내는 데 이는 시료의 熱蓄積으로 인하여 야기되는 것으로 생각된다.

[그림 7-13]은 HOBT의 分解率을 10.0 %~40.0 % 범위로 하여 각 점에서의 昇溫速度의 대수 $\log \alpha$ 와 絕對溫度의 逆數 $1/T$ 의 관계를 나타낸 것으로 각 分解率에 있어 서로 평행한 직선이 얻어진다. 이로 부터 HOBT는 공기분위기 하에서 분해될 때 단일 素反應으로 분해됨을 추정할 수가 있다. 이 때의 活性化에너지는 대략 30.1 kcal/mol로 계산되었다.



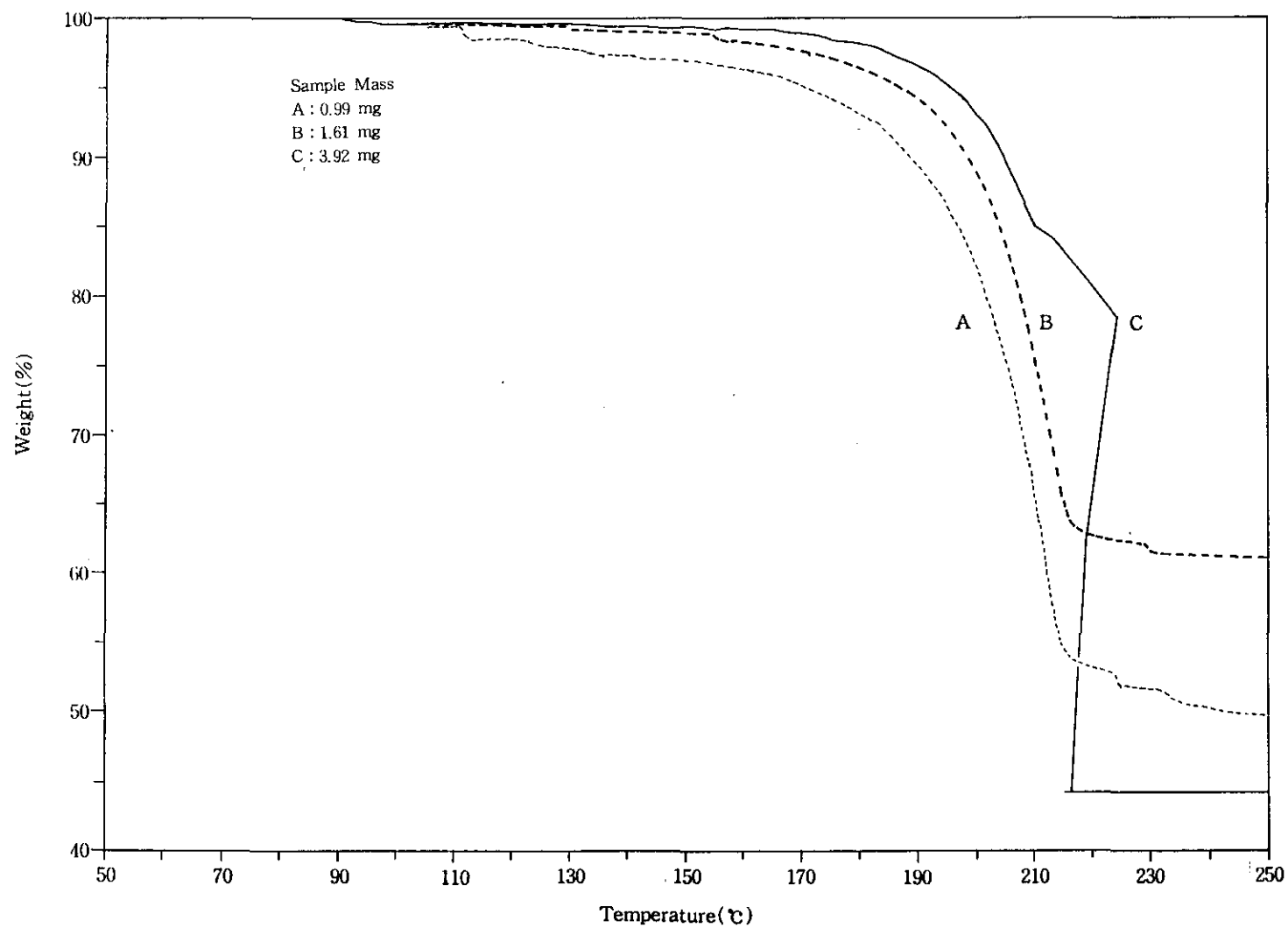
[그림 7-12] HOBt의 重量減少에 미치는 昇溫速度의 影響



[그림 7-13] HOBT의 각 分解率에서의 $\log \alpha$ 와 $1/T$ 의 관계

(2) 試料量의 影響

[그림 7-14]는 HOBT의 공기 1 atm 분위기하에서 시료량에 의한 重量減少率을 나타낸 것으로서 시료량을 0.99 mg에서 3.92 mg으로 변화시킨 결과 분해온도는 시료량이 적을 수록 저온측에서 나타나지만 최종 重量減少率이 각각 다르게 나타나는 바 시료량에 따라 다른 반응과정으로 분해가 야기되는 것으로 추정된다.



[그림 7-14] HOBT의 熱分解에 미치는 試料量의 影響

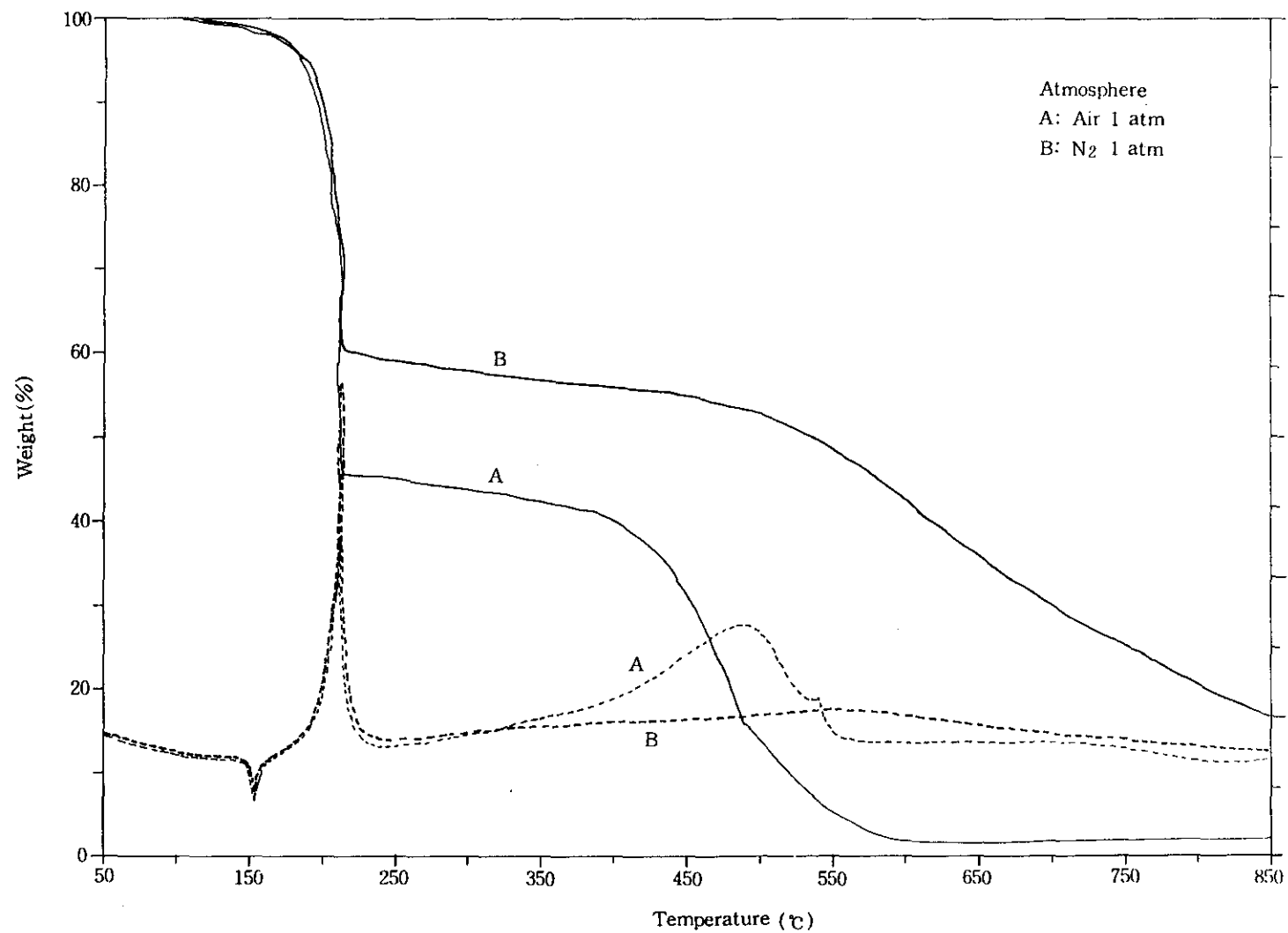
(3) 霧圍氣가스의 影響

앞의 DSC 분석결과에서 나타난 바와 같이 대략 250 °C 까지의 열분해에서는 공기 및 질소의 분위기가스에는 영향이 없었다. 여기서는 TG 및 DTA를 이용하여 고온에서의 분위기가스의 영향을 분석하였다. 그 결과는 [그림 7-15]에 나타난 바와 같이 TG 및 DTA 곡선에 의하면 그 온도 이상의 고온에서는 공기 및 질소 분위기에 따라 분해에 차이가 있음을 알 수가 있다. 이는 공기분위기에서는 1차 분해반응 후 酸化反應이 야기되기 때문이라고 볼 수가 있다. 그러나 이때의 분해 및 酸化熱량은 그렇게 높지 않고 고온에서 야기되기 때문에 열위험성과는 무관한 것으로 볼 수 있다

다. 熱分析 結果考察

(1) 發熱開始溫度

앞장에서 고찰한 바와 같이 發熱開始溫도와 플랜트의 最大許容運轉溫도와 의 차가 100 °C 이상이면 안전하고 이 이하이면 위험한 것으로 제안하고 있다. 즉 發熱開始溫度(T_0) 보다 100 °C 낮은 온도에서 취급되면 發熱反應이 개시될 가능성이 적고 특히 상세한 危險性評價(예를 들면 ARC등)를 할 필요가 없다고 제시하였다. 상기 DSC의 실험결과에 의하면 HOBT의 경우 發熱開始溫度는 昇溫速度에 큰영향이 없으나 시료량에 따라서는 많은 차이가 나타났다. 이는 TG 실험결과에서 동일하게 나타난 현상으로서 미량분석에 의한 것으로 위험성을 완벽하게 예측할 수는 없으나 본 실험결과에 의하면 시료량 0.72 mg~2.58 mg 범위에서 昇溫速度를 10 °C/min한 경우 發熱開始溫度는 199.2 °C~215.5 °C이고 活性化에너지가 33.3 kcal/mol로서 20 cal/mol을 초과하는 바 플랜트의 最大許容運轉溫度는 이 온도 보다



[그림 7-15] HOBt의 공기 및 질소 분위기에서의 TG 및 DTA 곡선

100 ℃가 낮아야 한다. 따라서 전기나 스팀을 열원으로 사용할 경우 위험성이 높아 가능한 온수를 사용하는 것이 바람직할 것이다. 뿐만 아니라 합성 중에 생성된 부반응물이 혼입될 경우 저온에서 발열이 야기될 수 있으며 특히 취급량이 많은 경우에는 그 위험성을 더욱 증가한다고 하겠다.

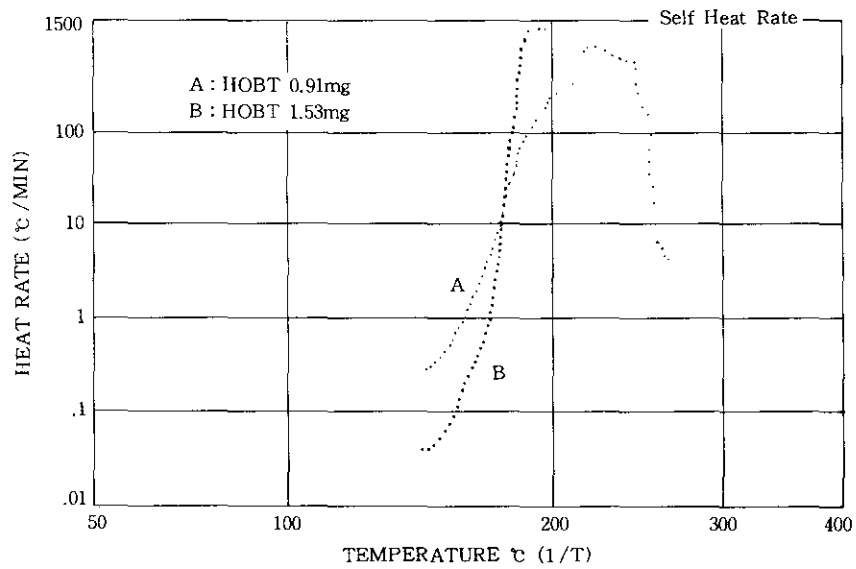
(2) 發熱量

앞에서 고찰한 바와 같이 發熱量(Q_{DSC})이 큰 물질은 위험성이 크기 때문에 주의할 필요가 있다. 상기 DSC 실험결과에 의하면 昇溫速度를 10 ℃/min로 하고 시료량을 0.72 mg~2.58 mg범위로 한 경우 單位質量當의 發生熱量은 462.6 cal/g~472.1 cal/g으로서 吉田등⁴⁵⁾이 국제연합에 제안한 SC-DSC시험 결과 분석에 의하면 Q_{DSC} 가 72 cal/g을 초과하는 물질을 Class 4.1의 자기반응성물질의 대상물질로 하고있는 바 이는 이에 해당되는 물질로서 취급시 특히 유의하여야 할 물질이다.

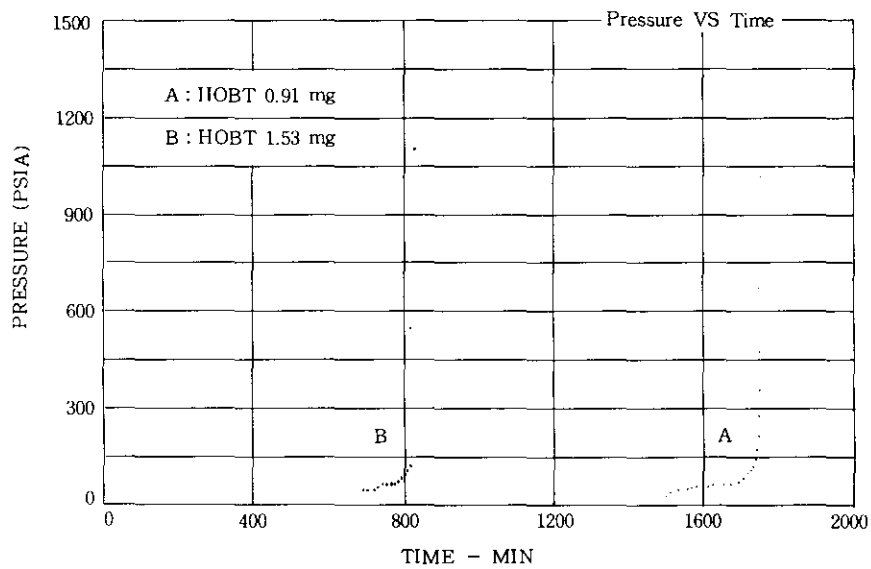
라. 斷熱測定

HOBT를 공기 1 기압 분위기하에서 Heat Step 온도를 5.0 ℃ 그리고 Wait time을 15분으로 하여 加速速度熱量計(ARC)에서 단열측정하고 그 결과를 [그림 7-16] 및 [그림 7-17]에 나타내었다. 이를 그림에서 곡선 A는 HOBT 0.91 mg 그리고 곡선 B는 HOBT 1.53 mg을 정량하여 실험한 發熱曲線을 나타낸 것이다.

[그림 7-16]의 온도에 대한 발열속도 곡선에 의하면 단열하에서의 발열 개시온도는 시료량에 관계없이 대략 145℃ 정도로서 유사하나 발열속도는 시료의 양이 많으면 아주 급격하게 발열함을 알 수가 있다.



[그림 7-16] HOBt의 溫度에 對한 發熱速度曲線



[그림 7-17] HOBt의 時間에 對한 壓力曲線

[그림 7-17]의 시간에 대한 압력곡선에 의하면 발열이 개시되는 점에서
의 압력은 유사하나 시료량이 많으면 발열에 의해 압력이 발생하는 시간이
아주 짧아짐을 알 수가 있다. 뿐만 아니라 시료량이 1.53 mg의 경우는 過
壓에 의해 Bomb가 爆發, 破壞되었다.

HOBT는 [그림 7-14]의 熱重量分析(TG)에서도 시료량이 3.92 mg으로
많은 경우에는 급격하게 분해, 발화함으로서 급격하게 중량감소가 야기되었
다. 따라서 이를 결과에 의하면 HOBT는 시료량의 정도에 따라 發熱分解速
도가 크게 달라질 수가 있는 것으로 추정된다. 따라서 HOBT를 대량으로
취급할 경우에는 이를 충분히 고려하여 豫防 및 防護裝置를 완벽하게 설치
하여야 할 것이다. 아울러 HOBT 건조용 乾燥機의 Vent siezing 등 設計와
관련된 제반 사항은 계속 연구가 진행되어야 할 과제라고 생각된다.

第 8 章 結 論

反應性化學物質의 열안정성 위험성을 조사하는 것은 앞의 重大災害事例에서도 언급한 바와 같이 폭발·화재 방지를 위한 아주 중요한 사항중의 하나라 할 수 있다. 이를 위해서 일반적으로 文獻調査나 計算에 의한 豫測方法 등이 쉬운 방법중의 하나이기는 하나 異物質의 混入등을 고려한다면 選別試驗, 標準的試驗 및 實規模試驗등이 고려되어야 한다.

특히 수입에 의존하던 화학물질을 자체 개발할 경우에는 위험성에 대한 평가가 수반되어 설비의 보완은 물론 豫防 및 防護裝置등을 완벽하게 검토하여야 한다. 뿐만 아니라 重大災害事例에서도 조사된 바와 같이 공정에 처음 물질을 도입하여 사용할 경우에는 예측하지 못한 사고의 위험이 존재할 수 있다. 따라서 물질에 대한 열안정성등 위험성 평가가 반드시 수반되어야 한다.

본 연구에서는 주로 熱安定性評價에 관한 실험적방법 특히 非斷熱狀態에서의 熱分析(TG, DTA 및 DSC)과 斷熱狀態에서의 加速速度熱量測定(ARC)을 중심으로 그 평가방법을 광범위하게 검토하고 기 연구된 熱安定性評價 자료를 정리하였으며, 또한 重大災害事例를 수집하여 물질에 대한 危險性評價의 중요성을 제고하고자 하였다. 아울러 실제 문제를 야기한 물질, 즉 소듐 하이드로슬파이트($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)와 1-하이드록시벤조트리아졸(HOBT)을 선정하여 실험을 수행하였는 바 그 결과는 다음과 같다.

(1) 소듐 하이드로슬파이트($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)는 DSC에서 昇溫速度 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 범위에서 發熱開始溫度(T_0)가 $171\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 211\text{ }^{\circ}\text{C}$ 였다. 따라서 乾燥工程등에서의 最大許容運轉溫度는 $71\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 111\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하로 하는 것이 바람직하

다.

(2) 그리고 소듐 하이드로슬파이트의 熱分解에 있어 窒素나 減壓霧圍氣는 230 ℃ 이내에서는 空氣 및 常壓霧圍氣와 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 즉 窒素나 減壓霧圍氣는 熱分解의 위험성에 큰 영향을 미치지 않는다.

(3) 그러나 소듐 하이드로슬파이트는 水分이 混入될 경우 DSC의 결과에 의하면 55 ℃ 부근에서 발열이 시작되며, ARC의 결과에서는 43 ℃에서 발열이 시작되는 바 水分混入에 특히 유의하여야 한다.

즉 乾燥機에서 水分이 漏出, 混入될 경우 발열에 의해 폭발이 일어날 수 있다. 따라서 근원적으로 설비의 冷却 및 加熱用媒體로서 물을 사용하지 않는 것이 바람직하다. 이를 위해서 실험결과에 나타난 바와 같이 혼입시 위험성이 없는 鑛物油系統의 冷却 및 加熱用媒體의 사용을 고려하거나 더 나은 冷却 및 加熱用媒體가 연구 선정되어야 할 것이다.

(4) 소듐 하이드로슬파이트의 분해시 分解熱量(Q_{DSC})은 昇溫速度 5 ℃/min~30 ℃/min 범위에서 76.9 cal/g~83.4 cal/g이며, 活性化에너지는 35.6 kcal/mol로서 活性化에너지가 20 kcal/mol 이상이나 分解熱량이 72 cal/g을 초과함으로써 自己反應性物質로서 고려되어야 한다.

(5) 1-하이드록시 벤조트리아졸(HOBT)은 DSC에서 昇溫速度 5 ℃/min~30 ℃/min 범위에서 發熱開始溫度(T_0)가 193 ℃~219 ℃ 였다. 따라서 乾燥工程등에서의 最大許容運轉溫度는 93 ℃~119 ℃ 이하로 하는 것이 바람직하다. 따라서 스팀을 열원으로 사용하는 加熱乾燥는 금지되어야 한다.

(6) 그리고 1-하이드록시 벤조트리아졸(HOBT)의 열분해는 窒素나 減壓霧圍氣에서도 아무런 영향이 없고 또한 水分의 混入도 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

(7) 1-하이드록시 벤조트리아졸의 분해시 分解熱量(Q_{DSC})은 昇溫速度 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ~30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 범위에 444.3 cal/g~505.5 cal/g이며, 活性化에너지는 33.2 kcal/mol로서 分解熱量이 72 cal/g을 초과하는 바 自己反應性物質로서 고려되어야 한다.

参 考 文 献

1. 消防安全協會, 消防關係法規集, pp. 226~229(1992)
2. 韓國産業安全公團, 業務便覧(上), pp. 4/83~4/84(1992)
3. W.C.Lothrop and G.R.Handrich, "The Relationship between Performance and Constitution of Pure Organic Explosive Compounds", Chem. Revs., 44, 49(1949)
4. L.Bretherick, "Handbook of Reactive Chemical Hazards" 4th Ed., Butterworths, S20~S22(1990)
5. National Safety News, "Evaluating Chemicals for Potential Reactivity", Data Sheet(1982)
6. 吉田 忠雄, "自己反應性物質の危険性と安全對策", 化學技術誌, 27, 3, 33(1989)
7. 吉田 忠雄, 田村昌三, 反應性化學物質と火工品の安全, (株)大成出版社, 東京, 16~72(1988)
8. 大貝 明 等, "化學物質の爆發・發火の危険性評價", 化學裝置, 33, 12, 27(1991)
9. 吉田 忠雄 等, 化學藥品の安全, (株)大成出版社, 東京, 93~196(1982)
10. The Dow Chemical Company, Reactive Chemicals Program. Hazard Evaluation Guide(1976)
11. Group of Rapporurs, Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods, "Sponge Blowing Agents. Proposal Transmitted by the Rapporteur from the Federal Republic of Germany", U.N. ST/SG/AC. 10/C. 2/R, 54, 5(1978)

12. 吉田 忠雄, 高壓ガス, 16, 668(1979)
13. T.Grewer, Chemie. Ing. Techn., 47, 230(1975)
14. 森崎 繁, 第18回 熱測定討論會 講演要旨集(1982)
15. W.H.Seaton et al., "CHETAH-The ASTM Chemical Thermodynamic and Energy Release Program, DS-51", Am. Soc. Test. Mater. (1974)
16. S.Morisaki and N.Naito, J. Hazardous Material. 5, 49(1981)
17. ASTM, Standard Test Method for Thermal Instability of Confined Condensed Phase Systems, E476~72(1979)
18. A.C.Hordijk and J.Verhoeff, Thermochim. Acta., 43, 75(1981)
19. D.I.Townsend, "Thermal Hazard Evaluation by an Accelerating Rate Calorimeter", Thermochimica Acta, 37, 1-30(1980)
20. G. Lambardi, "For Better Thermal Analysis", International Conference for Thermal Analysis(1977)
21. 田中 則章, 菊池 武史, "化學プロセスの安全性評價技術-反應性化學物質の熱安全性評價技術", 化學工學, 57, 6, 426(1993)
22. S.Morisaki and K.Komamiya, Thermochim Acta, 62, 239(1975)
23. E.Jahnker et al., Tables of Higher Functions, 6th Ed., McGraw-Hill, New York, 18(1960)
24. C.D.Doyle, J. Appl. Polymer Sci., 6, 639(1962)
25. J.H.Flynn and L.A.Wall, J. Research of the NBS. 70A, 6(1966)
26. A.W.Coats and R.J.Redfern, Analyst, 88, 906(1963)
27. E.S.Freeman and B.Carroll, J. Phys. Chem., 6, 394(1958)
28. ASTM, Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials, E698~79, Philadelphia(1979)

29. W.R.Dammers and W.Frankvoort, *Thermochim. Acta*, 3, 133(1971)
30. R.J.Lewis, *Hazardous Chemical, Desk Reference*, 2nd Ed. Van Nostr and Reinhold, New York, 1056(1991)
31. National Fire Protection Association, "Manual of Hazardous Chemical Reaction", NFPA 491M, 194(1991)
32. 中央労働災害防止協会 調査研究部, ハツチ方式反応プロセス安全性検討委員会, 昭和 56年 中間報告書(1984)
33. 日本化学会編, 化学便覧(応用編), 丸善株式会社, 東京, pp. 109~110 (1980)
34. R.H.Perry and C.H.Chilton, *Chemical Engineering Handbook*, 5th Ed. 3-111(1973)
35. O.V.Deines and G.Elstner, "Über die Konstitution der Hydroschwefligen Saure", *Anorg. Allg. Chem.*, 191, 340(1930)
36. M.W.Lister and R.C.Garvie, "Sodium Dithionite, Decomposition in Aqueous Solution and in The Solid State", *Can. J. Chem.*, 37, 1567(1959)
37. K.Goodhead et al., "The Non-Oxidative Decomposition of Heated Sodium Dithionite", *J.Appl, Chem. Biotechnol.*, 24, 71(1974)
38. S.Morisaki, *Thermochim. Acta.*, 47, 85(1981)
39. S.Morisaki, M.Naito and T.Yoshida, *J.Hazardous Material*, 5, 49 (1981)
40. E.Erdey, J.Simon and S.Gal, "Theymaanalytical Properies of Analytical Grade Reagents-VIA Sodium Salts", *Talants*, 13, 67(1966)
41. C.F.Coates and W. Riddel, *Chemistry and Industry*, 7, 84(1981)
42. T.C.Hofelish and R.C.Thomas, "International Symposium on Run-

- away Reactions”, 74(1989)
43. United Nations, Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods; ST/SG/AC. 10/C. 4/R., 10 April(1991)
 44. L. Bretherick, Handbook of Reactive Chemical Hazards, 4th Ed., Butterworths, 609(1990)
 45. Aldrich Chemical Co. Inc., Material Safety Data Sheet, Cust # 955298(1980)
 46. J.S.Davies and A.K.Mohammed, "Assessment of Racemisation in N-Alkylated Amino-Acid Derivatives during Peptide Coupling in a Model Dipeptide System", J. Chem. Soc., 2982(1981)
 47. D.M.Madigan and J.S.Swanton, "1-Hydroxybenzotirazole as a Racemization-Suppressing Reagent for the Incorporation of im-Benzyl-L-histidine int Peptides", J. Am. Chem. Soc., 93, 6318 (1971)
 48. S.Morisaki, M.Naito and T.Yoshida, "Thermal Stability of Reactive Materials", J. Hazardous Material, 5, 49(1981)
 49. C.E.H.Bawn, Chemisty of the Solid State, Butterworths Scien. Pub., London, 254(1955)
 50. T.Ando, Y.Fujimoto and S.Morisaki, "Analysis' of Differential Scanning Calorimetric Data for Reactive Chemicals", J. of Hazardous Materials, 28, 3, 251(1991)
 51. 森崎 繁, "斷熱測定(ARC)による化學物質の反應危險性" 化學裝置, 119 (1989)

여 백

附 錄

附錄 1. 國內 反應性化學物質의
熱分解에 의한 爆發 · 火災事例

附錄 2. 反應性化學物質의 熱分析(DSC)
데이타세이트

여 백

附錄 1. 國內 反應性化學物質의 熱分解에 의한 爆發・火災事例

번호	사업장명	근로자수	업종	발 생 개 요	주 요 원 인	재해자수	발생일시
1	○○MMA(주)		석유화학 제 품	MMA제조공정의 열매 Hold Tank에 분말의 KNO ₃ 와 NaNO ₂ 를 투입하여 Heating Coil에 스팀을 공급, 용해한 후 Chute를 산소절단기로 절단, 잠시후 Hold Tank의 맨홀덮개를 통하여 240 ℃의 열매가 분출, 발화 - Hold Tank 및 부속 Pipe Line 및 Insulation Cover 소손	열매 원료인 KNO ₃ 와 NaNO ₂ 내에 함유된 유기물(불순물)에 의한 이상반응으로 급격하게 압력이 상승, 폭발한 것으로 추정 - 원료인 KNO ₃ 와 NaNO ₂ 의 분석 실험결과 Anti-Caking Agent(0.08~0.2 wt %)외에 240 ℃에서 발열 분해를 일으키는 불명의 유기물 함유	사망자 : 1명	93.1.28
2	○○화학(주)		화공약품 제 조	여과건조기에서 소듐 하이드로슬파이트를 진공 건조하여 포장하는 공정에서 진공상태에서 건조기의 밸브를 개방한 후(1분 추정) 차단하여 건조기를 회전(2~3분 추정)하는 과정에서 폭발 - 건조기 2기, 부속배관, 건물 천정등 파손	여과건조기에서 소듐 하이드로 슬파이트를 건조(70~74 ℃)한 후 진공을 해제하지 않고 밸브를 개방함으로써 공기가 유입되어 급격하게 열분해됨으로서 폭발, 추정	사 망 자 : 2명 중경상자 : 1명	93.2.10

번호	사업장명	근로자수	업종	발 생 개 요	주 요 원 인	재해자수	발생일시
3	○○제련소		화공약품 제 조	여과건조기에서 소듐 하이드로슬파이트를 진공건조(건조시간 5시간, 제품 온도 75 °C)하던중 3시간 30분 후에 건조기가 폭발 - 건조기 전파, 동체 및 뚜껑 비산	여과건조기의 온수(90 °C) 및 냉각수 코일의 용접부 위에서 온수가 누출, 소듐 하이드로슬파이트와 접촉함으로써 급격한 분해반응에 의해 폭발, 추정	중경상자 : 3명	94.1.22
4	○○정밀화학 (주)		화학제품 제 조 업	의약품 원료인 HOBT (1-Hydroxy Benzotriazol, C ₆ H ₅ N ₃ O)를 건조하던중 건조기가 폭발함으로써 주변의 변압기 및 용제드럼이 연쇄 폭발 - 건조기 주변건물 및 설비가 파손되고 인근사업장(10여개소)의 건물 및 유리창 파손, 차량 10대 전소, 30여대 부분소손 또는 파손	밀폐된 공간에서 가열할 경우 폭발할 수 있고 180 °C이상에서 급격하게 분해할 수 있는 HOBT를 밀폐된 건조기에서 스팀으로 가열함으로써 열분해가 가속화되어 폭발, 추정	사 망 자 : 6명 중경상자 : 39명	94.7.26

附錄 2. 反應性化學物質의 熱分析(DSC) 데이터사이트

화 학 물 질		실 험 조 건		열분해특성			
No.	이 름	시료량	초기 압력 (MPa)	T_a ($^{\circ}$ C)	T_o ($^{\circ}$ C)	Q (cal/ g)	V (cal/ min/g)
1	Abietic acid	1.10Ar	3.5				
2	Acetaldoxime	1.51Ar	3.5				
3	Acetamide	1.65Ar	3.5	326.0			
4	Acetanilide	1.91Ar	3.5				
5	Acetoacetanilide	1.08Ar	3.5				
6	<i>o</i> -Acetoacetotoluidide	1.56Ar	3.5				
7	Acetoaldehyde-ammonia	1.25Ar	3.5				
8	4-Acetoamidoacetophenone	1.35Ar	3.5				
9	<i>o</i> -Acetoanisidide	1.61Ar	3.5	388.0	391.0	113.0	8.9
10	Acetohydroxamic acid	1.60Ar	3.5	103.0	171.0	824.0	359.0
11	Acetone dicarboxylic acid	1.90Ar	3.5				
12	Acetone semicarbazone	2.15Ar	3.5				
13	Acetophenetidine	1.21Ar	3.5				
14	Acetophenone	1.48Ar	3.5				
15	<i>p</i> -Acetotoluide	1.89Ar	3.5				
16	Acetoxime	1.33Ar	3.5				
17	8-Acetoxyquinoline	1.92Ar	3.5				
18	9-Acetylanthracene	1.80Ar	3.5				
19	3-Acetyl-2, 4-dimethylpyrrole	1.82Ar	3.5				
20	3-Acetyllindole	1.95Ar	3.5				
21	Acetylsalicylic acid	1.31Ar	3.5				
22	Adenine	1.55Ar	3.5				
23	Adipoyl dihydrazide	1.12Ar	3.5	256.4	282.9	262.6	5.7
24	Alizarin	1.45Ar	3.5				
25	Allantoin	1.34Ar	3.5	241.0	241.0	88.8	571.0
26	Allyl acetate	1.00Ar	3.5				
27	Allyl amine	1.14Ar	3.5				
28	2-Allyl-6-methylphenol	1.20Ar	3.5				
29	2-Allyloxyethanol	1.30Ar	3.5				
30	<i>o</i> -Allylphenol	1.86Ar	3.5				
31	<i>m</i> -Aminoacetanilide	1.68Ar	3.5				
32	<i>p</i> -Aminoacetophenone	1.22Ar	3.5				
33	2-Aminoanthraquinone	1.90Ar	3.5				
34	2-Aminobenzimidazole	1.15Ar	3.5				
35	<i>p</i> -Aminobenzoyl hydrazide	1.86Ar	3.5	280.0	295.0	115.0	3.9
36	2-Amino-3-chloro-1,4-naphthoquinone	1.25Ar	3.5	315.0	343.0	99.5	115.0

附錄 2 (계속)

화 학 물 질		실 험 조 건			열분해특성		
No.	이 름	시료량	초기 압력 (MPa)	T_a (°C)	T_b (°C)	Q (cal/ g)	V (cal/ min/g)
37	2-Amino-4-chlorophenol	1.51Ar	3.5	144.0	164.0	48.4	4.7
38	3-Amino-2-chloropyridine	1.40Ar	3.5	309.0	314.0	489.0	—
39	5-Amino-2-chloropyridine	1.12Ar	3.5	302.0	319.0	389.0	—
40	2-Amino-3,5-dibromopyridine	1.75Ar	3.5	314.0	339.0	378.0	—
41	4-Amino-2,5-diethylbenzanilide	1.21Ar	3.5	326.0	326.0	19.5	2.4
42	2-Amino-4,6-dihydroxypyrimidine	1.40Ar	3.5				
43	4-Amino-2,3-dimethylazobenzene	1.36Ar	3.5	280.0	303.0	107.0	5.3
44	4-Amino-2,6-dimethylpyrimidine	1.77Ar	3.5				
45	6-Amino-1,3-dimethyluracil	1.69Ar	3.5				
46	2-Amino-6-ethoxybenzothiazole	1.30Ar	3.5				
47	2-(2-Aminoethoxy)ethanol	1.32Ar	3.5				
48	Aminoguanidine bicarbonate	1.06Ar	3.5	252.0	255.0	67.0	10.5
49	4-Amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole	1.71Ar	3.5	209.0	228.0	207.0	—
50	2-Amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole	1.52Ar	3.5	244.0	244.0	146.0	—
51	Aminomethanesulfonic acid	1.45Ar	3.5				
52	2-Amino-5-methylbenzene-1-sulfonic acid	1.67Ar	3.5	324.0	324.0		—
53	4-Amino-2-methylbenzene-1-sulfonic acid	1.88Ar	3.5				
54	4-Amino-3-methylbenzene-1-sulfonic acid	1.84Ar	3.5	336.0	336.0		—
55	trans-4-Aminomethyl-1'-cyclohexanecarboxylic acid	1.40Ar	3.5				
56	3-Amino-5-methylisoxazole	1.40Ar	3.5	188.0	254.0	446.0	—
57	2-Amino-2-methyl-1-propanol	1.93Ar	3.5				
58	3-(Aminomethyl)pyridine	1.22Ar	3.5				
59	4-(Aminomethyl)pyridine	1.23Ar	3.5				
60	2-Amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole	1.07Ar	3.5	228.5	229.0	66.1	—
61	4-Aminomorpholine	1.30Ar	3.5				
62	2-Aminonicotinic acid	1.52Ar	3.5				
63	2-Amino-4-nitroanisole	1.55Ar	3.5	260.0	309.0	533.0	93.0
64	2-Amino-4-nitrophenol	1.48Ar	3.5	152.0	173.0	201.0	25.0
65	2-Amino-5-nitrophenol	1.20Ar	3.5	209.0	213.0	238.0	41.0
66	6-Amino-5-nitroso-2-thioruacil	1.43Ar	3.5	209.0	271.0	218.0	—
67	2-Amino-5-nitrothiazole	1.28Ar	3.5	126.0	127.0	156.0	13.0
68	4-Amino-3-penten-2-one	1.37Ar	3.5				
69	2-Amino-1-propene-1,1,3-tricarbonitrile	1.07Ar	3.5	189.0	255.0	422.0	715.0
70	N-(3-Aminopropyl)morpholine	1.39Ar	3.5				
71	3-Aminopyridine	1.64Ar	3.5				
72	4-Aminopyridine	1.59Ar	3.5				
73	4-Amino-2-thiopyrimidine	1.34Ar	3.5				
74	4-Amino-1,2,4-triazole	1.51Ar	3.5	178.0	263.0	483.0	31.7

附錄 2 (계속)

화 학 물 질		실 험 조 건		열분해특성			
No.	이 름	시료량	초기 압력 (MPa)	T_a (°C)	T_g (°C)	Q (cal/ g)	V (cal/ min/g)
75	<i>t</i> -Amylamine	1.12Ar	3.5				
76	Amylbenzene	1.20Ar	3.5				
77	<i>n</i> -Amylnitrile	2.62Ar	3.5	183.0	202.0	203.0	30.0
78	Aniline	1.79Ar	3.5				
79	3-Anilinopropionitrile	1.25Ar	3.5				
80	Anthracene	1.41Ar	3.5				
81	Anthraquinone	1.30Ar	3.5				
82	Anthrone	1.61Ar	3.5				
83	5-Azacytosine, hemihydrate	1.30Ar	3.5				
84	8-Azaguanine	1.10Ar	3.5	320.0	362.0	255.0	417.0
85	6-Azauracil	1.04Ar	3.5	323.0	363.0	263.0	735.0
86	Azidotrimethylsilane	1.25Ar	3.5				
87	Azobenzene	1.51Ar	3.5	308.0	321.0	191.0	18.4
88	1,1'-Azobis(cyclohexane-1-carbonitrile)	1.54Ar	3.5	118.0	118.0	208.0	213.0
89	2,2'-Azobisisobutyronitrile	1.85Ar	3.5	106.0	106.0	299.0	—
90	Azodicarbonamide	1.30Ar	3.5	195.0	209.0	156.0	—
91	4,4'-Azoxyanisole	1.85Ar	3.5	256.0	305.0	347.0	194.0
92	Azoxybenzene	1.69Ar	3.5	217.0	307.0	405.0	143.0
93	Benzalaniline	1.58Ar	3.5				
94	Benzalazine	1.57Ar	3.5	277.0	306.0	208.0	19.6
95	Benzaldehyde	1.83Ar	3.5	255.0	255.0		11.0
96	Benzaldoxime	1.06Ar	3.5	209.0	236.0	410.0	81.2
97	Benzal- <i>p</i> -toluidine	1.61Ar	3.5				
98	Benzenesulfohydroxamic acid	1.47Ar	3.5	96.0	111.0	205.0	31.2
99	Benzenesulfonamide	1.32Ar	3.5	355.0	371.0	98.9	9.8
100	Benzenesulfonylhydrazide	1.40Ar	3.5	113.0	147.0	387.0	91.0
101	Benzimidazole	1.40Ar	3.5				
102	Benzonitrole	1.61Ar	3.5				
103	Benzothiazole	1.85Ar	3.5				
104	Benzotrifluoride	1.38Ar	3.5	152.0	152.0	55.9	47.8
105	Benzoxazole	1.70Ar	3.5				
106	2-Benzoxazolinone	1.32Ar	3.5				
107	D,L- <i>N</i> -Benzoyl- α -alanine	1.83Ar	3.5				
108	Benzoyl chloride	1.45Ar	3.5	175.0	190.0	481.0	336.0
109	Benzoylhydrazine	1.32Ar	3.5	223.0	260.0	259.0	7.1
110	Benzoyl peroxide	1.00Ar	3.5	108.0	108.0	438.0	—
111	3-Benzoylpropionic acid	1.33Ar	3.5	305.0	307.0	38.6	3.2
112	3-Benzoylpyridine	1.54Ar	3.5				

附錄 2 (계속)

화 학 물 질		실 험 조 건		열분해특성			
No.	이 름	시료량	초기 압력 (MPa)	T_a (°C)	T_b (°C)	Q (cal/ g)	V (cal/ min/g)
113	Benzoyltrifluoroacetone	1.62Ar	3.5				
114	Benzylamine	1.58Ar	3.5				
115	7-Benzylamino-4-nitrobenzoxadiazole	1.90Ar	3.5	230.0	268.0	583.0	—
116	N-Benzylbenzamide	1.51Ar	3.5				
117	S-Benzyl-N-carbobenzyloxy-L-cysteine	1.74Ar	3.5				
118	Benzyl chloride	1.84Ar	3.5	169.0	172.0	269.0	—
119	α -Benzylidioxime	1.48Ar	3.5	227.0	238.0	387.0	233.0
120	Benzyl disulfide	1.21Ar	3.5				
121	N-benzylethanolamine	1.82Ar	3.5	350.0	353.0	21.9	4.7
122	Benzyl phenylacetate	1.43Ar	3.5				
123	4-Benzylpiperidine	1.41Ar	3.5				
124	4-Benzylpyridine	1.22Ar	3.5				
125	Benzyl sulfide	1.11Ar	3.5				
126	Benzylthiocyanate	1.62Ar	3.5	236.0	254.0	117.0	17.7
127	Biacetylmonoxime	1.04Ar	3.5	186.0	220.0	159.0	31.9
128	Bis(cyanoethyl)amine	1.58Ar	3.5				
129	Bis(cyclohexanone)oxalyldihydrazine	1.10Ar	3.5	227.0	270.0	219.0	134.0
130	1,8-Bis(N,N-dimethylamino)naphthalene	1.88Ar	3.5	407.0	433.0	66.6	9.3
131	Bis(2,4-dinitrophenyl)oxalate	1.45Ar	3.5	256.0	288.0	491.0	158.0
132	N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethanesulfonic acid	1.67Ar	3.5	285.0	307.0	107.0	30.5
133	Biuret	1.89Ar	3.5	246.0	246.0	355.0	—
134	2-Bromoacetoamide-4-nitrophenol	1.40Ar	3.5				
135	9-Bromoanthracene	1.03Ar	3.5				
136	4-Bromobenzenesulfonyl chloride	1.75Ar	3.5				
137	3-Bromobenzonitrile	1.22Ar	3.5				
138	4-Bromo-1-butene	1.38Ar	3.5				
139	2-Bromo-n-butyric acid	1.53Ar	3.5	76.0	91.0	309.0	68.2
140	α -Bromo-7-butyrolactone	1.65Ar	3.5	273.0	288.0	52.0	126.0
141	1-Bromo-4-chlorobutane	1.82Ar	3.5				
142	1-Bromo-3-chloropropane	1.20Ar	3.5				
143	2-Bromo-2-cyano-N,N-dimethylacetamide	1.43Ar	3.5	173.0	193.0	105.0	27.2
144	5-Bromocytosine	1.06Ar	3.5	254.0	259.0	318.0	—
145	N-(2-Bromoethyl)phthalimide	1.87Ar	3.5	329.0	354.0	97.0	87.6
146	1-Bromonaphthalene	1.32Ar	3.5				
147	p-Bromophenacyl bromide	1.89Ar	3.5	294.0	294.0	65.5	1.5
148	β -Bromophenetole	1.07Ar	3.5	255.0	273.0	384.0	750.0
149	p-Bromophenylboric acid	1.08Ar	3.5				
150	β -Bromostyrene	1.50Ar	3.5	268.0	272.0	110.0	—

附錄 2 (계속)

화 학 물 질		실 험 조 건		열분해특성			
No.	이 름	시료량	초기 압력 (MPa)	T_a (°C)	T_g (°C)	Q (cal/ g)	V (cal/ min/g)
151	2-Bromothiazole	1.43Ar	3.5	165.0	232.0	471.0	321.0
152	2-Butene-1,4-diol	1.33Ar	3.5				
153	2-Butoxynaphthalene	1.45Ar	3.5				
154	<i>n</i> -Butylamine	1.46Ar	3.5				
155	<i>t</i> -Butylamine	1.01Ar	3.5				
156	Butylbenzene	1.89Ar	3.5				
157	<i>n</i> -Butyl carbamate	1.82Ar	3.5				
158	<i>t</i> -Butyl carbazate	1.63Ar	3.5	240.0	240.0	150.0	33.5
159	4- <i>t</i> -Butylcyclohexanone	1.62Ar	3.5				
160	<i>t</i> -Butyl-2-ethylperoxyhexanoate	1.38Ar	3.5	69.0		213.8	
161	<i>t</i> -Butyl hydroperoxide	1.74Ar	3.5	85.0	98.0	252.0	35.0
162	3- <i>t</i> -Butyl-4-hydroxy-5-methylphenylsulfide	1.46Ar	3.5				
163	<i>n</i> -Butyl mercaptan	1.41Ar	3.5				
164	<i>t</i> -Butyl perprivalate	2.61Ar	3.5	54.0	68.0	277.0	49.0
165	4- <i>t</i> -Butyl phenylthiophosphonic dichloride	1.48Ar	3.5	155.0	196.0	417.0	19.4
166	<i>tri-n</i> -Butyl phosphate	1.27Ar	3.5	310.4	314.3	54.1	0
167	<i>n</i> -Butylphthalyl <i>n</i> -butyl glycolate	1.76Ar	3.5				
168	<i>p-t</i> -Butylthiophenol	1.38Ar	3.5				
169	<i>t</i> -Butyl-2,4,5-trichlorophenyl carbonate	1.41Ar	3.5	236.0	246.0	369.0	153.0
170	Butylurea	1.53Ar	3.5				
171	<i>o</i> -Caprolactam	1.62Ar	3.5	379.0	381.0	50.0	12.0
172	Carbanilide	1.04Ar	3.5	312.0	319.0	51.8	5.5
173	Carbobenzyloxy-L-asparagine	1.42Ar	3.5				
174	<i>N-o</i> -CarCarbobenzyloxy- <i>t</i> -lysine	1.15Ar	3.5				
175	Carbohydrazide	1.20Ar	3.5	168.0	238.0	491.0	51.6
176	2-Carboxyethyphosphonicacid	1.79Ar	3.5	177.0	194.0	410.0	47.5
177	3-Carboxypropyldisulfide	1.40Ar	3.5				
178	<i>L</i> -Carvone	1.80Ar	3.5				
179	2-Chloroacetamide	1.65Ar	3.5	162.0	208.0	1241.0	696.0
180	4-Chloroacetoacetanilide	1.00Ar	3.5				
181	Chloroacetoneitrile	1.51Ar	3.5				
182	2-Chloroacetophenone	1.42Ar	3.5				
183	4-Chloroacetophenone	1.53Ar	3.5				
184	<i>p</i> -Chlirobenzaldehyde	1.34Ar	3.5	304.0	308.0	510.0	79.2
185	<i>p</i> -Chloroanthraquinone	1.48Ar	3.5				
186	<i>p</i> -Chlorobenzaldehyde	1.35Ar	3.5	281.0	314.0	219.0	12.7
187	<i>p</i> -Chlorobenzenesulfonic acid	1.43Ar	3.5	103.0	110.0	161.0	16.0
188	<i>p</i> -Chlorobenzenesulfonyl chloride	1.26Ar	3.5				

附錄 2 (계속)

화 학 물 질		실 험 조 건		열분해특성			
No.	이 름	시료량	초기 압력 (MPa)	T_a (°C)	T_b (°C)	Q (cal/ g)	V (cal/ min/g)
189	<i>p</i> -Chlorobenzoic acid	1.42Ar	3.5	354.0	362.0	133.0	7.0
190	<i>o</i> -Chlorobenzoyl chloride	1.91Ar	3.5	140.0	164.0	865.0	54.1
191	3-Chloro-2-butanone	1.85Ar	3.5				
192	4-Chloro-6-(2,4-dihydroxyphenylazo)-1-hydroxy-benzene-2-sulfonic acid	1.56Ar	3.5	251.0	269.0	108.0	349.0
193	5-Chloro-2,4-dimethoxyaniline	1.39Ar	3.5	246.0	268.0	397.0	454.0
194	1-Chloro-3,4-dinitrobenene	2.15Ar	3.5	345.0	367.0	403.0	65.0
195	2-Chloro-3,5-dinitrobenzoic acid	1.74Ar	3.5	116.0	116.0	992.0	400.0
196	2-(2-Chloroethoxy)ethanol	1.47Ar	3.5				
197	2-Chloro-6-fluorobenzaldehyde	1.12Ar	3.5	302.0	330.0	254.0	28.0
198	4-Chloro-4-fluorobutyrophenone	1.51Ar	3.5				
199	2-Chloro-6-fluorotoluene	1.56Ar	3.5				
200	2-Chloro-6-methoxypyridine	1.27Ar	3.5				
201	3-Chloro-4-methylbenzonitrile	1.45Ar	3.5				
202	4-Chloro-1-naphthol	1.36Ar	3.5				
203	4-Chloro-2-nitroaniline	1.64Ar	3.5	295.0	330.0	483.0	38.5
204	<i>p</i> -Chloronitrobenzene	1.19Ar	3.5	324.0			
205	4-Chloro-3-nitrobenzoic acid	1.16Ar	3.5	327.0	364.0	420.0	54.4
206	5-Chloro-2-nitrobenzotrifluoride	1.23Ar	3.5	367.0	382.0	41.9	2.3
207	2-Chloro-5-nitropyridine	1.70Ar	3.5	344.0	353.0	161.0	4.9
208	1-Chloro-2,3,4,5,6-pentabromocyclohexane	1.46Ar	3.5				
209	5-Chloro-1-pentyne	1.48Ar	3.5				
210	<i>m</i> -Chloroperbenzoic acid	1.73Ar	3.5	91.0	88.0	472.0	41.4
211	2-Chlorophenothiazine	1.53Ar	3.5				
212	3-Chloropropionitrile	1.78Ar	3.5				
213	6-Chloropurine	1.52Ar	3.5	173.0	182.0	34.5	—
214	5-Chloro-3-pyridinol	1.07Ar	3.5	306.0	320.0	494.0	—
215	5-Chloro-1,2,3-thiadiazole	1.46Ar	3.5	150.0		464.4	
216	1-Chloro-2-(trichloromethyl)benzene	1.27Ar	3.5	180.0	200.0	850.0	406.0
217	2-Chloroxanthone	1.47Ar	3.5	452.0	478.0	61.6	42.8
218	Cinnamic aldehyde	1.72Ar	3.5	327.0	339.0	122.0	8.3
219	Cinnamonitrile	1.60Ar	3.5				
220	<i>N</i> -Cinnamoyl- <i>N</i> -2,3-xylylhydroxylamine	1.64Ar	3.5	152.0	177.0	193.0	10.5
221	Cinnamyl alcohol	1.83Ar	3.5	323.0	330.0	28.9	1.2
222	Citraconic anhydride	1.27Ar	3.5				
223	Citrazinic acid	1.61Ar	3.5				
224	Copper(II) acetylacetonate	1.34Ar	3.5				
225	Coumarin	1.40Ar	3.5				

附錄 2 (계속)

화 학 물 질		실 험 조 건		열분해특성			
No.	이 름	시료량	초기 압력 (MPa)	T_2 (°C)	T_0 (°C)	Q (cal/ g)	V (cal/ min/g)
226	Cretainine	1.35Ar	3.5				
227	Crotonic acid	1.65Ar	3.5	349.2	360.9	37.8	3.5
228	Crotononitrile	1.54Ar	3.5				
229	Cumene	1.95Ar	3.5				
230	Cumene hydroperoxide	4.10Ar	2.9	124.0	187.0	448.0	112.0
231	<i>o</i> -Cumenyl- <i>N</i> -methylcarbamate	1.44Ar	3.5				
232	Cyanoacetic acid	1.47Ar	3.5	141.6	166.5	165.3	24.9
233	1-Cyanoacetyl piperidine	1.25Ar	3.5	299.8	302.5	26.1	3.4
234	α -Cyano-4-hydroxy cinnamic acid	1.20Ar	3.5				
235	2-Cyanopyridine	1.82Ar	3.5				
236	3-Cyanopyridine	1.82Ar	3.5				
237	4-Cyanopyridine	1.11Ar	3.5				
238	Cyclohexanecarboxylic acid	1.38Ar	3.5				
239	<i>trans</i> -1,2-Cyclohexanediamine- <i>N,N,N',N'</i> - tetraacetic acid	1.41Ar	3.5				
240	1,3-Cyclohexanedione	1.42Ar	3.5				
241	1,4-Cyclohexanedione	1.67Ar	3.5				
242	1,2-Cyclohexanedioxime	1.79Ar	3.5	148.0	198.0	652.0	224.0
243	Cyclohexanoneoxime	1.80Ar	3.5	126.0	207.0	527.0	17.2
244	Cyclohexene oxide	1.46Ar	3.5				
245	Cyclohexylamine	1.56Ar	3.5				
246	Cyclopentanone	1.43Ar	3.5				
247	<i>n</i> -Decyl diphenyl phosphite	1.50Ar	3.5	207.0	207.0		—
248	Diacetamide	1.08Ar	3.5				
249	1,2-Diacetoxyethane	1.54Ar	3.5				
250	Diallylamine	1.44Ar	3.5	314.3	314.3	52.2	6.5
251	1,2-Diamino-1,2-dicyanoethylene	1.56Ar	3.5	187.0	187.0	294.0	—
252	2,4-Diaminodipheylamine	1.04Ar	3.5				
253	4,4'-Diaminodiphenyl sulfide	1.67Ar	3.5				
254	3,3-Diaminodiphenyl sulfone	1.13Ar	3.5	422.0	433.0	75.1	30.1
255	4,4'-Diaminodiphenyl sulfone	1.87Ar	3.5	324.0	339.0		99.7
256	<i>N,N'</i> -Diaminoguanidine HCl	1.57Ar	3.5	187.0	194.0	456.0	45.7
257	2,4-Diamino-6-methyl- <i>s</i> -triazine	1.61Ar	3.5				
258	1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octane	1.51Ar	3.5				
259	1,2-Dibenzanthracene	1.34Ar	3.5				
260	2,2-Dibenzothiazyl disulfide	1.36Ar	3.5				
261	5,5'-Dibromo-2,2'-dihydroxydiphenylsulfoxide	1.35Ar	3.5	362.0	363.0		297.0
262	3,5-Dibromosalicylaldehyde	1.09Ar	3.5				

附錄 2 (계속)

화 학 물 질		실 험 조 건		열분해특성			
No.	이 름	시료량	초기 압력 (MPa)	T_a (°C)	T_o (°C)	Q (cal/ g)	V (cal/ min/g)
263	<i>N,N</i> -Di- <i>n</i> -butylaniline	1.09Ar	3.5				
264	3,5-Di- <i>t</i> -butyl-4-hydroxybenzoic acid	1.28Ar	3.5				
265	Di- <i>t</i> -butylperoxide	2.44Ar	3.5	127.0	162.0	133.0	12.0
266	3,5-Dichlorobenzonitrile	1.55Ar	3.5				
267	2,6-Dichlorobenzoyl chloride	1.24Ar	3.5	212.0	229.0	694.0	197.0
268	4,5-Dichloro-2-ethylaminoaniline	1.12Ar	3.5	156.0	181.0	400.0	141.0
269	2,6-Dichloro-3-methylaniline	1.66Ar	3.5				
270	2,6-Dichloro-4-nitroaniline	1.42Ar	3.5	320.0	343.0	305.0	37.0
271	2,4-Dichlorophenol	1.58Ar	3.5	259.0	262.0	232.0	109.0
272	2,4-Dichlorophenoxyacetic acid	1.56Ar	3.5	352.0	379.0	501.0	—
273	Dicyanodiamide	1.42Ar	3.5	214.6	225.3	252.6	43.7
274	1,3-Dicyclohexylthiourea	1.70Ar	3.5				
275	Diethylaminoacetone	1.36Ar	3.5				
276	3-Diethylaminophenol	1.43Ar	3.5				
277	4-Diethylaminosalicylic acid	1.00Ar	3.5				
278	2,6-Difluorobenzamide	1.75Ar	3.5	331.0	339.0	250.0	8.2
279	2,6-Difluorobenzonitrile	1.26Ar	3.5				
280	1,2-Diformylhydrazine	1.81Ar	3.5	234.0	234.0	304.0	380.0
281	9,10-Dihydroanthracene	1.54Ar	3.5				
282	3,4-Dihydrocoumarin	1.27Ar	3.5				
283	2,5-Dihydrofuran	1.21Ar	3.5				
284	2',4'-Dihydroxyacetophenone	1.82Ar	3.5				
285	2',5'-Dihydroxyacetophenone	1.73Ar	3.5	337.0	344.0	47.3	2.5
286	3',5'-Dihydroxyacetophenone	1.23Ar	3.5	325.0	332.0	65.8	3.0
287	1,4-Dihydroxyanthracene	1.30Ar	3.5				
288	2,4-Dihydroxybenzaldehyde	1.17Ar	3.5				
289	4,6-Dihydroxy-2-mercaptopyrimidine	1.51Ar	3.5	247.6	250.0	38.8	—
290	3-(3,4-Dihydroxyphenyl)alanine	1.33Ar	3.5				
291	2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole	1.35Ar	3.5	207.8	207.8	69.4	18.1
292	2',4-Dimethoxyacetophenone	1.58Ar	3.5				
293	3,4-Dimethoxyacetophenone	1.24Ar	3.5				
294	3,4-Dimethoxy-1-allylbenzene	1.81Ar	3.5	345.0	375.0	100.0	4.0
295	2,5-Dimethoxybenzaldehyde	1.85Ar	3.5	362.0	362.0	121.0	3.9
296	2,4-Dimethoxybenzoic acid	1.26Ar	3.5				
297	2,2-Dimethoxyethylamine	1.70Ar	3.5				
298	3,4-Dimethoxyphenylacetone	1.13Ar	3.5	375.0	405.0	157.0	7.6
299	(3,4-Dimethoxyphenyl)acetonitrile	1.22Ar	3.5	386.0	410.0	149.0	11.8
300	<i>N,N</i> -Dimethylacetamide	1.36Ar	3.5				

附錄 2 (계속)

화 학 물 질		실 험 조 건		열분해특성			
No.	이 름	시료량	초기 압력 (MPa)	T_g (°C)	T_b (°C)	Q (cal/ g)	V (cal/ min/g)
301	<i>p</i> -(Dimethylamino)cinnamic aldehyde	1.32Ar	3.5	331.0	350.0	94.3	15.2
302	3-(Dimethylamino)propionitrile	1.30Ar	3.5				
303	<i>N,N</i> -dimethylaniline	1.52Ar	3.5				
304	2,3-Dimethyl-2-butene	1.17Ar	3.5				
305	<i>N,N</i> -Dimethylformamide	1.33Ar	3.5				
306	Dimethylglyoxime	1.26Ar	3.5	248.0	254.0	455.0	155.0
307	2,5-Dimethylhexane-2,5-dihydroperoxide	1.36Ar	2.9	99.0	140.0	788.0	78.0
308	<i>O,O</i> -Dimethyl- <i>O</i> -(3-methyl-4-methylsulfinyl)phosphorothioate	1.25Ar	3.5	153.0	165.0	202.0	11.5
309	<i>O,O</i> -Dimethyl- <i>O</i> -(3-methyl-4-nitrophenyl)phosphorothioate	1.66Ar	3.5	169.0	221.0	624.0	242.0
310	<i>O,O</i> -Dimethyl- <i>O-p</i> -nitrophenylphosphorothioate	1.77Ar	3.5	154.0	208.0	711.0	227.0
311	3,6-Dimethyl-4-octyne-3,6-diol	1.53Ar	3.5	383.5	388.5	32.1	4.2
312	Dimethylolurea	1.00Ar	3.5	191.6	263.4	113.0	47.6
313	Dimethylphenylphosphonite	1.74Ar	3.5	330.0	423.0	160.0	—
314	2,6-Dimethylpyridine	1.50Ar	3.5				
315	2,6-Dimethyl- γ -pyrone	1.46Ar	3.5	308.5	308.5	110.7	3.8
316	<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>m</i> -toluidine	1.56Ar	3.5				
317	<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>p</i> -toluidine	1.62Ar	3.5				
318	2,4-Dinitroaniline	3.09Ar	3.5	302.0	346.0	779.0	220.0
319	2,6-Dinitroaniline	1.26Ar	3.5	330.0	371.0	938.0	120.0
320	3,5-Dinitrobenzamide	2.39Ar	3.5	335.0	381.0	833.0	140.0
321	2,4-Dinitrobenzoic acid	1.07Ar	3.5	298.0	323.0	444.0	190.0
322	2,6-Dinitrobenzoic acid	1.01Ar	3.5	231.0		250.0	
323	3,4-Dinitrobenzoic acid	1.17Ar	3.5	293.0	345.0	790.0	220.0
324	3,5-Dinitrobenzoic acid	1.03Ar	3.5	333.0	374.0	760.0	97.0
325	3,5-Dinitrobenzonitrile	1.69Ar	3.5	380.0	409.0	810.0	140.0
326	3,4-Dinitrobenzylalcohol	2.13Ar	3.5	206.0	269.0	826.0	150.0
327	3,5-Dinitrobenzylchloride	2.10Ar	3.5	284.0	335.0	785.0	190.0
328	1,5-Dinitro-2,4-difluorobenzene	1.80Ar	3.5	355.0	379.0	514.0	33.5
329	2,4-Dinitrodiphenylamine	1.66Ar	3.5	308.0	348.0	658.0	77.0
330	2,4-Dinitro-1-naphthol	1.46Ar	3.5	206.6	206.6	459.5	—
331	2,4-Dinitrotoluene	1.84Ar	3.5	271.0	312.0	829.0	170.0
332	3,4-Dinitrotoluene	2.00Ar	3.5	284.0	322.0	898.0	350.0
333	3,5-Dinitro- <i>o</i> -toluic acid	1.06Ar	3.5	266.0	307.0	444.0	189.0
334	1,5-Diphenylcarbazine	1.51Ar	3.5	164.0	204.0	196.0	19.0
335	Diphenyl disulfide	1.44Ar	3.5				
336	Diphenyl ether	1.49Ar	3.5				

附錄 2 (계속)

No.	이 름	실 험 조 건		열분해특성			
		시료량	초기 압력 (MPa)	T_g ($^{\circ}$ C)	T_d ($^{\circ}$ C)	Q (cal/ g)	V (cal/ min/g)
337	<i>N,N</i> -Diphenylformamide	1.40Ar	3.5				
338	1,3-Diphenylguanidine	1.65Ar	3.5				
339	Diphenyl phosphite	1.56Ar	3.5				
340	1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazine	1.44Ar	3.5	170.0	170.0	926.0	89.6
341	1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl	1.75Ar	3.5	133.0	133.0	660.0	21.3
342	1,4-Diphenylsemicarbazide	1.44Ar	3.5	208.0	220.0	83.8	2.0
343	4,4-Diphenylsemicarbazide	1.68Ar	3.5				
344	<i>sym</i> -Diphenylthiourea	1.27Ar	3.5				
345	5,5'-Dithiobis(2-nitrobenzoic acid)	1.45Ar	3.5	249.0	255.0	510.0	129.0
346	2,2-Dithiobis(5-nitropyridine)	1.01Ar	3.5	207.2	268.0	424.1	81.0
347	2,2'-Dithiosalicylic acid	1.15Ar	3.5				
348	1,3-Di- <i>o</i> -tolylguanidine	1.38Ar	3.5	191.0	191.0	20.4	4.2
349	<i>sym</i> -Di- <i>o</i> -tolylthiourea	1.69Ar	3.5				
350	<i>sym</i> -Di- <i>p</i> -tolylthiourea	1.47Ar	3.5				
351	1,2-Epoxybutane	1.92Ar	3.5				
352	2,3-Epoxy-1-propanol	1.47Ar	3.5	187.0	197.0	241.0	5.9
353	<i>N</i> -(2,3-Epoxypropyl)phthalimide	1.30Ar	3.5	272.0	300.0	143.0	13.2
354	1,2-Ethanedithiol	1.70Ar	3.5				
355	3-Ethoxy-2-cyclohexen-1-one	1.40Ar	3.5				
356	3-Ethoxy-4-hydroxybenzaldehyde	1.28Ar	3.5	338.0	351.0	103.0	4.5
357	2-Ethoxynaphthalene	1.56Ar	3.5	341.8	357.8	274.7	—
358	2-Ethylanthraquinone	1.44Ar	3.5	430.8	447.3	53.1	18.7
359	Ethylbenzene	1.70Ar	3.5				
360	Ethyl benzoate	1.20Ar	3.5				
361	2-Ethylbutyraldehyde	1.36Ar	3.5				
362	Ethyl carbazate	1.28Ar	3.5	250.0	254.9	178.9	26.4
363	Ethyl-2-chloroacetoacetate	1.22Ar	3.5	192.0	207.0	155.0	40.3
364	Ethyl diethylphosphonoacetate	1.44Ar	3.5	347.0	347.0	88.0	—
365	Ethylene glycol monobenzyl ether	1.44Ar	3.5				
366	Ethylene thiourea	1.58Ar	3.5				
367	Ethyl- <i>N</i> -ethylcarbamate	1.43Ar	3.5				
368	Ethyl formate	1.17Ar	3.5				
369	Ethyl 2-furoate	1.81Ar	3.5				
370	Ethyl gallate	1.58Ar	3.5	335.0	348.0	29.0	14.5
371	2-Ethylimidazole	1.10Ar	3.5				
372	<i>N</i> -Ethyle- <i>N</i> -methylaniline	1.75Ar	3.5				
373	<i>N</i> -Ethylmorpholine	1.46Ar	3.5				
374	Ethyl <i>N</i> -phenylcarbamate	1.76Ar	3.5				

附錄 2 (계속)

화 학 물 질		실 험 조 건		열분해특성			
No.	이 름	시료량	초기 압력 (MPa)	T_a (°C)	T_o (°C)	Q (cal/ g)	V (cal/ min/g)
375	Ethyl-posphite	1.59Ar	3.5	108.0	149.0	367.0	—
376	3-Ethylrhodamine	1.49Ar	3.5				
377	<i>N</i> -Ethyl- <i>p</i> -toluenesubonamide	1.46Ar	3.5				
378	Ethyl- <i>p</i> -toluenesulfonate	1.79Ar	3.5	268.0	268.0		—
379	<i>N</i> -Ethyl- <i>o</i> -toluidine	1.49Ar	3.5				
380	Fluorene	1.46Ar	3.5				
381	Fluoren-9-one	1.30Ar	3.5				
382	<i>o</i> -Fluoroacetophenone	1.28Ar	3.5				
383	3-Fluorobenzaldehyde	1.82Ar	3.5	294.0	315.0	65.4	4.7
384	Fluorobenzene	1.43Ar	3.5				
385	4-Fluoro-3-nitrophenylazide	1.62Ar	3.5	129.0	177.0	1200.0	142.0
386	4-Fluoro-2-nitrotoluene	1.34Ar	3.5	319.0	357.0	198.0	8.6
387	4-Fluorophenoxyacetic acid	1.23Ar	3.5	340.0	340.0	99.2	14.0
388	Formanilide	1.13Ar	3.5				
389	1-Formylpiperazine	1.33Ar	3.5				
390	Fumaric acid	1.42Ar	3.5	322.7	322.7	144.9	70.3
391	Fumaric acid monoethylester	1.20Ar	3.5				
392	Fumaronitrile	1.39Ar	3.5				
393	Furfuryl mercaptan	1.46Ar	3.5	238.0	246.0	57.9	22.2
394	2-Furildioxime	1.50Ar	3.5	187.8	225.3	467.6	—
395	α -Furoic acid	1.27Ar	3.5				
396	<i>N</i> -Cy-L-GlutamyDphenylalanine	1.55Ar	3.5				
397	Glutaric acid	1.33Ar	3.5	212.8	335.8	282.9	12.5
398	Glycocyamine	1.41Ar	3.5				
399	Glycylglycine	1.23Ar	3.5				
400	1-Heptyne	1.43Ar	3.5				
401	Hexamethylene tetramine	1.61Ar	3.5	326.0	326.0	158.0	—
402	2,5-Hexanedione	1.48Ar	3.5				
403	3-Hexanone	1.11Ar	3.5				
404	α -Hexylcinnamaldehyde	1.45Ar	3.5				
405	2-Hexyloxyethanol	1.88Ar	3.5				
406	Hippuric acid	1.46Ar	3.5				
407	Hydantoic acid	1.52Ar	3.5				
408	2-Hydrazinobenzothiazole	1.10Ar	3.5	230.5	237.6	180.3	9.8
409	Hydrazobenzene	1.47Ar	3.5	130.0	175.0	60.0	9.4
410	Hydroquinone	1.31Ar	3.5				
411	<i>o</i> -Hydroxyacetophenone	1.28Ar	3.5				
412	1-Hydroxybenzotriazole	2.21Ar	3.5	167.0	204.0	501.0	281.0

附錄 2 (계속)

화 학 물 질		실 험 조 건		열분해특성			
No.	이 름	시료량	초기 압력 (MPa)	T_a (°C)	T_b (°C)	Q (cal/ g)	V (cal/ min/g)
413	2-Hydroxyethylhydrazine	1.01Ar	3.5	242.0	251.0	240.	73.8
414	1-(2-Hydroxyethyl)-piperazine	1.12Ar	3.5				
415	N-2-Hydroxyethylpiperazine-N-3-propanesulfonic acid	1.61Ar	3.5	284.1	292.6	66.2	12.6
416	5-Hydroxyindole-3-acetic acid	1.11Ar	3.5				
417	L-3-Hydroxykynurenine	1.44Ar	3.5				
418	3-Hydroxy-4-methoxycinnamic acid	1.46Ar	3.5	378.0	388.0	50.4	3.9
419	N-(Hydroxymethyl)-acrylamide	1.53Ar	3.5	137.4	146.0	296.4	284.0
420	3-Hydroxy-1-methylpiperidine	1.60Ar	3.5				
421	1-Hydroxy-2-naphthoic acid	1.23Ar	3.5				
422	2-Hydroxy-3-naphthoic acid	1.11Ar	3.5				
423	2-Hydroxy-1.4-naphthoquinone	1.47Ar	3.5	201.2	202.8	19.0	—
424	2-Hydroxy-3-naphthoic acid hydrazide	1.93Ar	3.5	210.0	209.6	77.8	4.5
425	8-Hydroxy-5-nitroquinoline	0.99Ar	3.5	247.4	273.2	367.5	30.2
426	7-Hydroxy-3H-phenoxazin-3-one-10-oxide sodium salt	1.26Ar	3.5	229.0	275.0	151.0	11.3
427	p-Hydroxyphenylpyruvic acid	1.33Ar	3.5				
428	3-Hydroxypyridine	1.48Ar	3.5	377.7	385.9	42.6	39.6
429	4-Hydroxypyridine	1.37Ar	3.5	398.2	420.2	55.6	6.9
430	4-Hydroxy-2-quinolinecarboxylic acid n-hydrate	1.51Ar	3.5				
431	Hydroxyurea	1.62Ar	3.5	139.1	141.6	515.0	—
432	Hypoxanthine	1.18Ar	3.5				
433	Imidazole	1.84Ar	3.5				
434	Iminodiacetic acid	1.45Ar	3.5				
435	2,2-Iminodiethanol	1.31Ar	3.5	319.8	326.3	70.7	9.3
436	Isoamyl nitrite	1.48Ar	3.5	159.0	202.0	137.0	15.5
437	Isonicotinaldehyde	1.39Ar	3.5	244.9	253.6	22.5	35.1
438	Isonicotinaldoxime	1.86Ar	3.5	204.0	239.0	580.0	308.0
439	Isonicotinic acid hydrazide	0.90Ar	3.5	274.2	302.2	103.5	8.0
440	Isonitrosoacetophenone	1.25Ar	3.5	127.0	153.0	615.0	149.0
441	Isophthalonitrile	1.32Ar	3.5				
442	Isophthaloyl chloride	1.00Ar	3.5				
443	Isophthaloyldihydrazide	1.58Ar	3.5	240.0	293.0	275.0	26.1
444	Isopropanolamine	1.33Ar	3.5				
445	o-Isopropoxyphenyl-N-methylcarbamate	1.70Ar	3.5				
446	Isopropyl benzoate	1.77Ar	3.5				
447	Isopropyl formate	1.01Ar	3.5				
448	Isopropyl nitrite	4.36Ar	4.9				

附錄 2 (계속)

화 학 물 질		실 험 조 건		열분해특성			
No.	이 름	시료량	초기 압력 (MPa)	T _a (℃)	T _g (℃)	Q (cal/ g)	V (cal/ min/g)
449	iso-Quinoline	1.88Ar	3.5				
450	Lactamide	1.07Ar	3.5	286.8	287.7	25.3	21.6
451	Lauroyl peroxide	3.67Ar	3.5	67.0	86.0	232.0	27.0
452	Lauryl gallate	1.39Ar	3.5				
453	2,4-Lutidine	1.64Ar	3.5				
454	2,6-Lutidine-1-oxide	1.32Ar	3.5	261.0	288.0	233.0	93.4
455	Maleic acid	1.62Ar	3.5	302.2	204.5	16.9	
456	Maleic anhydride	1.27Ar	3.5	270.0	280.5	78.0	28.1
457	Malonamide	0.92Ar	3.5				
458	Malonic acid	2.01Ar	3.5				
458	Malonyldihydrazide	1.49Ar	3.5	197.0	208.0	564.0	26.1
460	Mandelonitrile	1.38Ar	3.5				
461	Melamine	1.28Ar	3.5	381.1	384.7	32.7	—
462	β -Mercaptopropionic acid	1.86Ar	3.5				
463	6-Mercaptopurine monohydrate	1.29Ar	3.5	328.8	347.8	47.3	3.7
464	Mesityl oxide	1.68Ar	3.5				
465	Metanil yellow	1.24Ar	3.5	319.0	326.0	62.3	111.0
466	Methacrylonitrile	1.36Ar	3.5				
467	2-Methoxyacetophenone	1.38Ar	3.5				
468	p-Methoxyazobenzene	1.82Ar	3.5	349.0	367.0	157.0	95.0
469	4-Methoxybenzyloxycarbonylazide	1.03Ar	3.5	106.0		289.0	
470	Methoxycarbonyl chloride	1.00Ar	3.5				
471	Methoxycarbonyl chloride	~1Ar	3.5				
472	2-Methoxyfuran	1.36Ar	3.5	277.6	267.1	9.9	1.7
473	2-Methoxynaphthalene	1.61Ar	3.5				
474	2-Methoxy-5-nitropyridine	1.43Ar	3.5	313.6	347.8	584.0	—
475	6-Methoxyquinoline	1.34Ar	3.5				
476	4-Methoxy- α -toluenethiol	1.66Ar	3.5	276.0	276.0		3.5
477	Methyl acetoacetate	1.78Ar	3.5				
478	N-Methylaniline	1.22Ar	3.5				
479	2-Methylanthraquinone	1.12Ar	3.5	441.9	458.6	35.1	17.8
480	5-Methyl-1H-benzotriazole	1.77Ar	3.5	313.3	327.5	298.0	24.6
481	Methyl carbamate	1.12Ar	3.5				
482	Methyl cinnamate	1.71Ar	3.5				
483	2-Methyl-1,3-cyclopentadione	1.39Ar	3.5	287.8	298.6	49.4	82.0
484	2-Methyl-4,6-di- <i>t</i> -butylphenol	1.14Ar	3.5				
485	Methyl-3,4-dichlorocarbamate	1.82Ar	3.5	381.0	397.0	491.0	819.0
486	Methyl-3,5-dimethoxybenzoate	1.37Ar	3.5				

附錄 2 (계속)

화 학 물 질		실 험 조 건		열분해특성			
No.	이 름	시료량	초기 압력 (MPa)	T_a (°C)	T_b (°C)	Q (cal/ g)	V (cal/ min/g)
487	4-Methyl-1,3-dioxolan-2-one	1.72Ar	3.5				
488	Methyl disulfide	1.54Ar	3.5				
489	N-Methylformanilide	1.91Ar	3.5				
490	N-Methylmorpholine	1.47Ar	3.5				
491	N-Methyl-N-nitrosoaniline	1.48Ar	3.5	171.0	198.0	429.0	31.0
492	2-Methyl-2-nitrosopropane.dimer	1.08Ar	3.5	106.0	147.0	117.0	5.3
493	N-Methyl N-nitroso-p-toluenesulfonamide	1.74Ar	3.5	78.0	112.0	414.0	62.6
494	3-Methyl-1-pentyn-3-ol	1.78Ar	3.5	353.2	352.6	7.5	6.1
495	1-Methyl-2-phenoxyethylamine	1.36Ar	3.5				
496	2-Methylpyridine	1.11Ar	3.5				
497	N-Methyl-2-pyridone	1.71Ar	3.5				
498	N-Methyl-2-pyrrolidone	1.42Ar	3.5				
499	Methyl red	1.03Ar	3.5	188.0	205.0	186.0	668.0
500	1-Methyl-1,2,3,4-tetrazole-5-thiol	1.04Ar	3.5	176.9	194.0	639.1	76.0
501	2-Methyl-1,3,4-thiadiazole-5-thiol	1.72Ar	3.5	294.1	307.1	36.1	14.0
502	p-(Methylthio)benzoic acid	1.60Ar	3.5	409.0	412.0	31.7	3.4
503	(Methylthio)methyl-p-tolylsulfone	1.52Ar	3.5	242.0	242.0	122.0	528.0
504	4-Methyl-2-thiouracil	1.43Ar	3.5				
505	Methyl p-toluenesulfonate	1.77Ar	3.5	336.0	362.0	92.4	389.0
506	2-(N-Morpholino)ethanesulfonic acid. monohydrate	1.95Ar	3.5	316.2	435.6	66.4	55.4
507	α -Naphthoquinoline	1.73Ar	3.5				
508	α -Naphthoquinone	1.26Ar	3.5	246.7	263.4	185.0	88.5
509	1-Naphtylamine-6-sulfonic acid	1.64Ar	3.5				
510	Nicotinaldehyde	1.44Ar	3.5				
511	Nicotinamide	1.28Ar	3.5				
512	Nicotinic acid N-oxide	1.64Ar	3.5	266.0	302.0	241.0	31.5
513	Nicotinohydrazide	1.42Ar	3.5	251.3	276.8	159.9	9.1
514	m-Nitroacetoanilide	2.60Ar	3.5	324.0	383.0	490.0	—
515	o-Nitroacetoanilide	2.58Ar	3.5	323.0	364.0	394.0	159.0
516	p-Nitroacetoanilide	2.62Ar	3.5	303.0	383.0	514.0	—
517	m-Nitroacetophenone	2.35Ar	3.5	283.0	327.0	442.0	95.1
518	o-Nitroacetophenone	2.46Ar	3.5	288.0	328.0	494.0	168.0
519	p-Nitroacetophenone	2.45Ar	3.5	258.0	313.0	466.0	67.2
520	m-Nitroaniline	2.14Ar	3.5	315.0	347.0	605.0	114.0
521	o-Nitroaniline	2.44Ar	3.5	298.0	341.0	485.0	38.1
522	p-Nitroaniline	2.30Ar	3.5	308.0	345.0	601.0	96.6
523	m-Nitroanisole	2.63Ar	3.5	343.0	376.0	379.0	73.1

附錄 2 (계속)

화 학 물 질		실 험 조 건			열분해특성		
No.	이 름	시료량	초기 압력 (MPa)	T_a ($^{\circ}\text{C}$)	T_o ($^{\circ}\text{C}$)	Q (cal/ g)	V (cal/ min/g)
524	<i>o</i> -Nitroanisole	2.62Ar	3.5	328.0	357.0	359.0	34.1
525	<i>p</i> -Nitroanisole	2.62Ar	3.5	347.0	370.0	387.0	65.3
526	<i>m</i> -Nitrobenzaldehyde	2.44Ar	3.5	243.0	262.0	594.0	—
527	<i>o</i> -Nitrobenzaldehyde	2.22Ar	3.5	216.0	223.0	506.0	141.0
528	<i>p</i> -Nitrobenzaldehyde	1.53Ar	3.5	255.0	285.0	670.0	—
529	<i>m</i> -Nitrobenzamide	2.63Ar	3.5	346.0	382.0	450.0	56.3
530	<i>o</i> -Nitrobenzamide	2.45Ar	3.5	330.0	358.0	371.0	38.0
531	<i>p</i> -Nitrobenzamide	2.44Ar	3.5	349.0	383.0	462.0	56.9
532	<i>p</i> -Nitrobenzene	2.49Ar	3.5	389.0	400.0	312.0	121.0
533	<i>p</i> -Nitrobenzeneazoresorcinol	1.34Ar	3.5	144.0	203.0	524.0	96.3
534	<i>p</i> -Nitrobenzenorcinol	1.75Ar	3.5	167.0	187.0	368.0	557.0
535	<i>p</i> -Nitrobenzenesulfonic acid	2.82N	4.9	126.0	129.0		39.0
536	<i>m</i> -Nitrobenzhydrazide	2.21Ar	3.5	199.0	222.0	567.0	19.2
537	<i>o</i> -Nitrobenzhydrazide	2.24Ar	3.5	185.0	277.0	789.0	186.0
538	<i>p</i> -Nitrobenzhydrazide	2.23Ar	3.5	224.0	225.0	478.0	14.5
539	5-Nitrobenzimidazole	1.62Ar	3.5	317.1	350.2	299.1	35.9
540	<i>m</i> -Nitrobenzoic acid	2.61Ar	3.5	331.0	375.0	414.0	99.9
541	<i>o</i> -Nitrobenzoic acid	2.37Ar	3.5	263.0	305.0	387.0	38.1
542	<i>p</i> -Nitrobenzoic acid	2.60Ar	3.5	338.0	379.0	406.0	149.0
543	<i>m</i> -Nitrobenzoic acid methyl ester	2.39Ar	3.5	369.0	403.0	338.0	117.0
544	<i>o</i> -Nitrobenzoic acid methyl ester	2.48Ar	3.5	344.0	377.0	362.0	48.5
545	<i>p</i> -Nitrobenzoic acid methyl ester	2.39Ar	3.5	364.0	399.0	399.0	131.0
546	<i>p</i> -Nitrobenzonitrile	1.50Ar	3.5				2.0
547	<i>p</i> -Nitrobenzoyl chloride	1.52Ar	3.5	277.0	310.0	525.0	110.0
548	<i>m</i> -Nitrobenzyl alcohol	2.32Ar	3.5	287.0	343.0	507.0	113.0
549	<i>o</i> -Nitrobenzyl alcohol	2.46Ar	3.5	246.0	298.0	498.0	145.0
550	<i>p</i> -Nitrobenzyl alcohol	2.22Ar	3.5	229.0	310.0	456.0	56.8
551	<i>p</i> -Nitrobenzyl chloride	2.22Ar	3.5	278.0	307.0	466.0	110.0
552	2-Nitrobiphenyl	1.35Ar	3.5	381.0	391.0	281.0	40.0
553	<i>o</i> -Nitrochlorobenzene	1.58Ar	3.5	345.0			
554	<i>m</i> -Nitrocinnamic acid	2.46Ar	3.5	268.0	319.0	512.0	42.0
555	<i>o</i> -Nitrocinnamic acid	2.50Ar	3.5	256.0	298.0	742.0	81.3
556	<i>p</i> -Nitrocinnamic acid	2.43Ar	3.5	301.0	310.0	626.0	67.2
557	4-Nitro- <i>m</i> -cresol	1.44Ar	3.5	234.0	270.0	539.0	68.0
558	Nitrofurazone	0.90Ar	3.5	216.2	233.9	519.7	—
559	Nitroguanidine	1.46Ar	3.5	183.9	214.1	223.0	—
560	Nitromethane	1.59Ar	3.5				
561	α -Nitronaphthalene	1.76Ar	3.5		393.5	420.7	330.8

附錄 2 (계속)

화 학 물 질		실 험 조 건			열분해특성		
No.	이 름	시료량	초기 압력 (MPa)	T_a (°C)	T_b (°C)	Q (cal/ g)	V (cal/ min/g)
562	<i>p</i> -Nitrophenetole	2.42Ar	3.5	335.0	350.0	386.0	26.0
563	<i>m</i> -Nitrophenol	2.45Ar	3.5	297.0	353.0	486.0	137.0
564	<i>o</i> -Nitrophenol	2.34Ar	3.5	275.0	300.0	212.0	32.7
565	<i>p</i> -Nitrophenol	2.51Ar	3.5	268.0	302.0	399.0	19.4
566	<i>p</i> -Nitrophenol sodium salt	1.40Ar	3.5	296.0			
567	<i>m</i> -Nitrophenylacetic acid	2.17Ar	3.5	232.0	274.0	473.0	22.4
568	<i>o</i> -Nitrophenylacetic acid	2.59Ar	3.5	218.0	243.0	231.0	28.3
569	<i>p</i> -Nitrophenylacetic acid	2.31Ar	3.5	244.0	275.0	350.0	34.8
570	4-Nitrophenyl disulfide	1.42Ar	3.5	160.0	248.0	467.0	18.2
571	4-Nitrophenylhydrazine	1.11Ar	3.5	159.0	178.0	432.0	25.8
572	<i>o</i> -Nitrophenylhydrazine	1.70Ar	3.5	165.0	186.0	595.0	898.0
573	4-Nitrophenyl phosphoro dichloridate	1.80Ar	3.5	178.0	316.0	1022.0	—
574	<i>o</i> -Nitrophenylsulfenyl chloride	1.15Ar	3.5	122.0	169.0	434.0	15.0
575	1-Nitropropane	1.57Ar	3.5				
576	6-Nitroquinoline	1.01Ar	3.5	339.8	378.8	338.8	35.7
577	<i>N</i> -Nitrosodimethylamine	1.00Ar	3.5	333.0	343.0	36.0	5.2
578	<i>N</i> -Nitrosodiphenylamine	1.13Ar	3.5				
579	2-Nitroso-5-(<i>N</i> -ethyl- <i>N</i> -sulfopropylamino) phenol	1.48Ar	3.5	144.0	189.0	157.0	—
580	5-Nitroso-8-hydroxyquinoline	1.23Ar	3.5	211.0	243.0	255.0	—
581	<i>N</i> -[(<i>N</i> -Nitrosomethylamino)methyl] benzamide	1.35Ar	3.5	134.0	134.0	392.0	—
582	<i>N</i> -Nitrosomethylurea	~1Ar	3.5	66.0		316.0	
583	α -Nitroso- β -naphthol	1.64Ar	3.5	115.0	140.0	275.0	133.0
584	β -Nitroso- α -naphthol	1.21Ar	3.5	134.0	155.0	154.0	853.0
585	<i>p</i> -Nitrosophenol	1.34Ar	3.5				
586	2-Nitroso-5-(<i>N</i> -propyl- <i>N</i> -sulfopropylamino)phenol	1.78Ar	3.5	186.0	208.0	104.0	—
587	5-Nitrosothiobarbituric acid	1.55Ar	3.5	140.0	186.0	120.0	74.0
588	2-Nitro-5-thiocyanatobenzoic acid	1.27Ar	3.5	161.0	254.0	524.0	22.6
589	<i>m</i> -Nitrotoluene	2.45Ar	3.5	332.0	361.0	260.0	25.0
590	<i>o</i> -Nitrotoluene	2.37Ar	3.5	317.0	338.0	317.0	17.2
591	<i>p</i> -Nitrotoluene	2.41Ar	3.5	332.0	366.0	372.0	141.0
592	<i>p</i> -Nitro- <i>o</i> -toluidine	1.47Ar	3.5	290.0	329.0	481.0	250.0
593	3-Nitro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole	1.18Ar	3.5	237.3	200.3	264.8	3.3
594	5-Nitouracil	0.98Ar	3.5	299.7	303.4	465.1	—
595	5-Nitrovanillin	1.89Ar	3.5	184.0	198.0	548.0	13.7
596	1-Octene	1.46Ar	3.5				
597	<i>n</i> -Octyl aldehyde	1.51Ar	3.5				
598	<i>t</i> -Octyl disulfide	1.50Ar	3.5				

附錄 2 (계속)

화 학 물 질		실 험 조 건		열분해특성			
No.	이 름	시료량	초기 압력 (MPa)	T_0 (℃)	T_0 (℃)	Q (cal/ g)	V (cal/ min/g)
599	Orcinol	1.59Ar	3.5				
600	Oxalyl dihydrazide	1.22Ar	3.5	244.0	247.5	435.7	115.6
601	Palmitoyl chloride	1.40Ar	3.5	245.0	234.0	305.0	80.0
602	Parathion	1.54Ar	3.5	208.0	269.0	480.0	484.0
603	Pentaerythritol tetranitrate	1.45Ar	3.5	163.0	197.0	764.0	330.0
604	3-Pentanone	1.18Ar	3.5				
605	2-Pentene	1.53Ar	3.5				
606	Phenaceturic acid	1.51Ar	3.5				
607	Phenazine	1.35Ar	3.5				
608	Phenethyl acetate	1.24Ar	3.5				
609	Phenol	1.43Ar	3.5	233.0	249.0	542.0	281.0
610	Phenoxazine	1.37Ar	3.5				
611	2-(2-Phenylacetamido)acetaldoxime	1.26Ar	3.5	150.0	157.0	279.0	47.8
612	Phenylacetoaldehyde	1.91Ar	3.5				
613	Phenylacetoneitrile	1.61Ar	3.5				
614	3-Phenylacetylacetone	1.79Ar	3.5				
615	Phenylalanine	1.84Ar	3.5				
616	N-Phenylanthranilic acid	1.32Ar	3.5				
617	Phenylazoformic acid-2-phenylhydrazide	1.28Ar	3.5	162.0	162.0	314.0	—
618	p-Phenylene diisothiocyanate	1.73Ar	3.5	386.0	400.0	78.3	13.3
619	D,L-2-Phenyl glycine	1.45Ar	3.5				
620	1-Phenylheptane	1.92Ar	3.5				
621	Phenylhydrazine	1.64Ar	3.5	239.0	295.0	144.0	12.2
622	Phenylhydrazine-p-sulfonic acid	1.82Ar	3.5	279.0	291.0	74.8	—
623	Phenylisothiocyanate	1.31Ar	3.5				
624	L-3-Phenyllactic acid	1.76Ar	3.5				
625	1-Phenyl-5-mercapto-1H-tetrazole	1.85Ar	3.5	150.0	152.0	284.0	—
626	Phenylmethylsulfony fluoride	1.56Ar	3.5	285.0	285.0	11.1	44.7
627	3-Phenylpropionaldehyde	1.65Ar	3.5				
628	3-Phenylpropiony chloride	1.42Ar	3.5	182.0	203.0	987.0	364.0
629	1-Phenylsemicarbazide	1.77Ar	3.5	207.0	217.0	204.0	
630	Phenyl sulfide	1.56Ar	3.5				
631	Phenyl sulfoxide	1.72Ar	3.5	346.0	364.0	110.0	12.5
632	1-Phenyl-2-thiourea	1.81Ar	3.5	236.0	253.0	72.0	4.8
633	Phenylurea	1.86Ar	3.5				
634	Phenyl vinyl sulfoxide	1.54Ar	3.5	232.0	251.0	319.0	112.0
635	Phthalazine	1.30Ar	3.5	293.4	305.8	241.9	7.9
636	r-Picoline	1.13Ar	3.5				

附錄 2 (계속)

화 학 물 질		실 험 조 건			열분해특성		
No.	이 름	시료량	초기 압력 (MPa)	T_a (°C)	T_b (°C)	Q (cal/ g)	V (cal/ min/g)
637	<i>r</i> -Picoline- <i>N</i> -oxide	1.51Ar	3.5	242.0	285.0	368.0	161.0
638	Picolinic acid <i>N</i> -oxide	1.27Ar	3.5	249.0	307.0	224.0	24.8
639	Pimelic acid	1.44Ar	3.5				
640	Pinacoline	1.57Ar	3.5				
641	4-Pipecoline	1.63Ar	3.5				
654	Pierazine- <i>N</i> , <i>N'</i> -bis(2-ethane sulfonic acid)	1.36Ar	3.5				
643	Piperidine	1.91Ar	3.5				
644	Piperonal	0.97Ar	3.5	330.0	363.3	143.3	7.6
645	1,3-Propanediamine	1.62Ar	3.5				
646	Propionaldehyde	1.62Ar	3.5				
647	Propionamide	1.59Ar	3.5				
648	Propionitrole	1.84Ar	3.5				
649	<i>n</i> -Propylamine	1.33Ar	3.5				
650	<i>n</i> -Propyle benzoate	1.95Ar	3.5				
651	<i>n</i> -Propyl gallate	1.31Ar	3.5	358.0	364.0	21.0	35.0
652	<i>n</i> -Propyl mercaptan	1.68Ar	3.5				
653	<i>n</i> -Propyl propionate	1.92Ar	3.5				
654	2-Propyn-1-ol	1.12Ar	3.5				
655	Purine	1.18Ar	3.5		328.7	90.7	7.1
656	Pyrazine	1.08Ar	3.5				
657	Pyrazole	1.72Ar	3.5				
658	Pyridazine	1.81Ar	3.5				
659	Pyridine	1.22Ar	3.5				
660	<i>syn</i> -2-Pyridine aldoxime	1.31Ar	3.5	207.2	235.2	417.9	169.6
661	2-Pyridinecarbaldehyde oxime	1.16Ar	3.5	214.2	242.6	372.8	118.0
662	Pyridine <i>N</i> -oxide	1.33Ar	3.5	251.0	288.0	380.0	53.9
663	3-(2-Pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine	1.12Ar	3.5				
664	2-Pyridylhydroxymethanesulfonic acid	1.37Ar	3.5	227.0	243.8	129.1	57.9
665	Pyrocatechol	1.89Ar	3.5	365.0	367.0		
666	Pyruvic acid	1.86Ar	3.5	130.2	159.0	134.2	—
667	Quinaldine	1.48Ar	3.5				
668	Quinoline	1.68Ar	3.5				
669	Rhodanine	1.01Ar	3.5				
670	Salicylaldoxime	1.65Ar	3.5	192.0	249.0	379.0	285.0
671	Salicylhydrazide	1.35Ar	3.5	209.0	231.0	178.0	2.1
672	Salicylhydroxamic acid	1.53Ar	3.5	175.0	175.0	559.0	—
673	Sebacoyl dihydrazide	1.56Ar	3.5				
674	Stearanilide	1.43Ar	3.5				

附錄 2 (계속)

화 학 물 질		실 험 조 건		열분해특성			
No.	이 름	시료량	초기 압력 (MPa)	T_a (°C)	T_b (°C)	Q (cal/ g)	V (cal/ min/g)
675	Styrene. monomer	1.76Ar	3.5				
676	Styrene oxide	1.85Ar	4.9		273.0	107.0	21.0
677	Succinamide	1.51Ar	3.5				
678	Succinic anhydride	1.61Ar	3.5	342.4	347.8	36.7	13.6
679	5-Sulfosalicylic acid dihydrate	1.67Ar	3.5				
680	Taurine	1.58Ar	3.5				
681	Taurocyamine	1.09Ar	3.5				
682	$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrabromo-o-xylene	1.71Ar	3.5	301.0	332.0	398.0	503.0
683	Tetrahydrofurfuryl alcohol	1.48Ar	3.5				
684	Tetrahydro-2-methylfuran	1.42Ar	3.5				
685	cis- Δ^4 -Tetrahydrophthalic anhydride	1.25Ar	3.5				
686	cis-1,2,3,6-Tetrahydrophthalimide	1.15Ar	3.5				
687	Tetrahydropyran	1.71Ar	3.5				
688	Tetralin	0.94Ar	3.5				
689	1-Tetralone	1.32Ar	3.5				
690	1H-Tetrazole	1.67Ar	3.5	170.2	206.6	937.1	94.5
691	Thioanisole	1.12Ar	3.5				
692	S-(Thiobenzoyl)thioglycolic acid	1.64Ar	3.5	193.0	209.0	40.7	3.5
693	Thiocarbohydrazide. crsytal	1.32Ar	3.5	179.0	179.0	460.0	—
694	Thiocarbonohydrazide	1.19Ar	3.5	172.6	174.0	374.1	—
695	m-Thiocresol	1.31Ar	3.5	134.0	223.0	258.0	2.2
696	p-Thiocresol	1.31Ar	3.5				
697	D,L-Thioctic acid	1.26Ar	3.5				
698	Thiodiglycolic acid	1.28Ar	3.5	288.3	306.0	108.4	9.8
699	Thiophene	1.20Ar	3.5				
700	2-Thiophene carboxylic hydrazide	1.19Ar	3.5	270.0	316.7	144.1	36.2
701	Thiourea	1.42Ar	3.5	304.7	317.9	76.0	—
702	Thymol	1.47Ar	3.5	296.0	302.0	239.0	273.0
703	o-Toluenesulfonamide	1.21Ar	3.5	374.0	374.0	40.0	180.0
704	p-Toluenesulfonamide	1.58Ar	3.5	374.0	376.0	75.2	—
705	4-Toluenesulfonyl chloride	1.20Ar	3.5	282.0	292.0	362.0	—
706	p-Toluenesulfonyl fluoride	1.58Ar	3.5				
707	m-Tolunitrile	1.67Ar	3.5				
708	p-Tolylthiophosphonic dichloride	1.64Ar	3.5	160.0	162.0	323.0	21.0
709	1,2,4-Triacetoxybenzene	1.33Ar	3.5	357.0	378.0	52.4	37.4
710	Triacetylmethane	1.42Ar	3.5				
711	2,4,6-Triamino-1,3,5-triazine	1.51Ar	3.5				
712	Tribenzylamine	1.38Ar	3.5				

附錄 2 (계속)

화 학 물 질		실 험 조 건		열분해특성			
No.	이 름	시료량	초기 압력 (MPa)	T_a (°C)	T_b (°C)	Q (cal/ g)	V (cal/ min/g)
713	2,4,6-Tribromoaniline	1.52Ar	3.5	367.0	454.0	279.0	—
714	2,2',4'-Trichloroacetophenone	1.55Ar	3.5	305.0	316.0	574.0	—
715	2,4,5-Trichloroaniline	1.62Ar	3.5	388.0	436.0	402.0	—
716	2,4,5-Trichlorobenzenesulfonyl chloride	1.57Ar	3.5				
717	2,4,5-Trichlorobenzenesulfonyl hydrazide	1.28Ar	3.5	114.0	124.0	608.0	381.0
718	2,4,5-Trichlorophenol	1.35Ar	3.5	253.0	268.0	699.0	—
719	2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid	1.45Ar	3.5	350.0	383.0	676.0	—
720	2,4,5-Trichlorophenyl disulfide	1.73Ar	3.5	348.0	355.0	330.0	298.0
721	Tricresyl phosphate	1.48Ar	3.5				
722	α,α,α -Trifluoro-2,6-dinitro- <i>N,N</i> -dipropyl- <i>p</i> -toluidine	1.36Ar	3.5	212.0	256.0	657.0	29.5
723	α,α,α -Trifluoro- <i>o</i> -tolylisocyanate	1.22Ar	3.5				
724	2,4,5-Trihydroxypyrimidine	1.25Ar	3.5				
725	2,4,6-Triiodophenol	1.55Ar	3.5	367.0	380.0	170.0	37.0
726	2,3,4-Trimethoxybenzaldehyde	1.36Ar	3.5	354.0	367.0	234.0	8.4
727	2,3,4-Trimethoxybenzoic acid	1.15Ar	3.5	330.0	351.0	216.0	3.7
728	2,4,5-Trimethoxybenzoic acid	1.72Ar	3.5	357.0	380.0	214.0	10.0
729	3,4,5-Trimethoxycinnamic acid	1.89Ar	3.5	285.0	382.0	227.0	12.1
730	2',4',6'-Trimethylacetophenone	1.16Ar	3.5				
731	Trimethylamine <i>N</i> -oxide dihydrate	1.31Ar	3.5	152.0	202.0	213.0	76.6
732	2,4,5-Trimethylaniline	1.37Ar	3.5				
733	2,4,6-Trimethylbenzyl alcohol	1.53Ar	3.5				
734	1,3,5-Trimethylcyclohexane	1.16Ar	3.5				
735	2,3,5-Trimethylphenol	1.41Ar	3.5	279.0	290.0	256.0	203.0
736	2,4,6-Trinitrotoluene	1.46Ar	3.5	273.0	314.0	1287.0	—
737	Triphenyl phosphate	1.18Ar	3.5				
738	Triphenyl phosphine	1.93Ar	3.5				
739	Triphenyl phosphine oxide	1.79Ar	3.5				
740	Triphenyl phosphine sulfide	1.73Ar	3.5				
741	<i>N</i> -tris(Hydroxymethyl)methyl-2-aminoethane sulfonic acid	1.68Ar	3.5	230.3	231.5	84.9	14.4
742	Tropaeolin O	1.27Ar	3.5	239.0	252.0	120.0	13.5
743	Tropic acid	1.81Ar	3.5	220.0	270.0	76.1	11.1
744	10-Undecenal	1.72Ar	3.5				
745	Uracil	1.02Ar	3.5				
746	Urea	1.25Ar	3.5				
747	<i>n</i> -Valeramide	1.29Ar	3.5				
748	2-Vinylpyridine	1.51Ar	3.5	184.0	190.0	79.8	4.1
749	Xanthene	1.20Ar	3.5				
750	Xanthone	1.14Ar	3.5				
751	Xanthurenic acid	1.56Ar	3.5	351.7	343.0	41.9	1.6
752	3,4-Xylyl- <i>N</i> -methylcarbamate	1.48Ar	3.5				

反應性化學物質의 危險性評價에 관한 研究
연구보고서(화학연 94-2-15)

발 행 일 : 1994. 12. 31

발 행 인 : 원 장 徐 相 學

연구수행자 : 책임연구원 鄭 板 石

발 행 처 : 한국산업안전공단

산업안전연구원

화 학 연 구 실

주 소 : 인천직할시 북구 구산동 34-4

전 화 : 032)518-6484 ~ 6

비매품