

# 배치프로세스의 안전대책

1991. 12. 31



한국산업안전공단  
KOREA INDUSTRIAL SAFETY CORPORATION  
산업안전보건연구원  
INDUSTRIAL SAFETY AND HEALTH RESEARCH INSTITUTE

## 머 리 말

최근 고부가가치 제품생산의 추구에 수반하여 정밀화학공업(Fine Chemicals)이 날로 발전되고 있으며, 취급되는 물질의 종류가 다양화되고 또한 신제품등의 개발로 복잡한 화학구조를 갖는, 위험성이 알려져 있지 않은 반응성물질등의 취급이 급증하고 있다.

정밀화학공업은 대부분이 소량다품종 생산방식으로서 연속식이 아닌 बै치식 프로세스를 채택하고 있기 때문에 반응, 증류, 추출, 분쇄, 건조, 세정등의 조작이 반복수행되며 또한 온도, 압력, 조성등이 많고 순차조작(Sequence Operation)의 요구등으로 자동제어 측면에서도 어려움이 많아 국내 사업장의 경우 대부분 수동조작에 의해 작업을 수행하고 있는 실정이다.

배치프로세스에서 발생되고 있는 재해는 흔히 이상반응으로 인한 폭발·화재, 화학물질의 취급부주의 및 설비의 결함등으로 발생하는 누출로 인한 폭발·화재, 설비의 오조작이나 청소, 수리작업등의 잘못에 의한 폭발·화재 또는 질식 그리고 원료주입이나 수리작업시 추락등으로 인하여 각종 재해가 발생되고 있으며, 또한 이들 재해는 대부분이 중대재해를 야기하거나 아니면 엄청난 경제적 손실을 초래하고 있다.

그러나 현재 배치프로세스에 대한 폭발·화재방지를 위한 구체적인 안전기준이나 재해사례등의 자료가 없으며, 또한 불안정성 물질등 각종 반응성물질의 위험성에 관한 평가 및 예측방법등에 관한 자료가 부족하고 활용 또한 아주 미흡한 실정이다.

따라서 본 자료에서는 배치프로세스의 각종 재해사례, 이상반응(異常反應) 및 반응성물질의 위험성 그리고 위험한 화학반응 및 조작등을 중심으로 기술하고 재해방지를 위한 안전대책을 제시하였는 바 본 자료가 화학공업의 현장에서 종사하는 많은 실무자들에게 활용됨으로서 재해방지에 기여되기를 바라마지 않는다.

1991.12.31

산업 안전보건연구원장

# 목 차

|                                          |    |
|------------------------------------------|----|
| 제 1 장 서 론 .....                          | 3  |
| 제 2 장 बै치프로세스 (Batch Process) 의 개요 ..... | 4  |
| 1. बै치프로세스의 정의 .....                     | 4  |
| 2. बै치프로세스의 특징 .....                     | 4  |
| 3. 안전측면에서의 특성과 문제점 .....                 | 6  |
| 제 3 장 बै치 프로세스에서의 재해사례 .....             | 10 |
| 제 4 장 이상반응 (異常反應) 에 의한 위험성 .....         | 13 |
| 1. 이상반응의 발생요건 .....                      | 13 |
| 2. 이상반응으로 인한 재해사례 .....                  | 14 |
| 제 5 장 반응성 화학물질의 위험성 .....                | 24 |
| 1. 위험성평가 순서 .....                        | 24 |
| 2. 문헌조사 .....                            | 25 |
| 3. 계산에 의한 반응성 화학물질의 위험성 예측 .....         | 33 |
| 4. 선별시험법 .....                           | 67 |
| 5. 표준적시험법 .....                          | 68 |
| 제 6 장 위험성이 높은 화학반응과 조작 .....             | 69 |
| 1. 위험성이 높은 화학반응 .....                    | 69 |

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| 2. 위험성이 높은 조작 .....            | 80  |
| 제 7 장 재해방지를 위한 안전대책 .....      | 86  |
| 1. 설비측면에서의 안전대책 .....          | 86  |
| 2. 작업방법 및 관리적 측면에서의 안전대책 ..... | 94  |
| 3. 주요공정별 안전대책 .....            | 97  |
| 참 고 문 헌 .....                  | 105 |

## 제 1 장 서 론

배치프로세스 (Batch Process)는 최근 의약, 농약, 염료, 도료, 안료, 세제, 향료, 화장품, 사진 감광재료, 촉매, 유기약품, 합성수지 첨가제, 윤활유 및 식품 첨가제, 특수용매등을 제조하는 정밀화학공업의 발달로 그 사용이 크게 증가하고 있다.

배치프로세스는 대규모 공장이 아닌 중소규모의 공장에서 대부분 사용하고 있으며, 단일장치로 많은 종류의 제품을 생산하는 즉, 소량다품종 (小量多品種) 생산방식을 채택하고 있기 때문에 공정관리, 생산관리가 복잡하고 그 위험성도 또한 높은 실정이다.

뿐만아니라 배치프로세스는 장치의 운전과 정지가 빈번하게 이루어짐으로서 조작이 비정상적인 경우가 많고 원료의 투입이나 취출시에 반응기가 개방되는 경우가 많기 때문에 작업안전상에 문제가 많다.

최근에는 이상과 같은 문제점 뿐만아니라 배치프로세스에서 취급되는 물질의 종류가 다양화하고 신제품의 개발에 수반하여 강한 반응성 물질의 취급이 급증함에 따라 폭발, 화재로 인한 중대재해는 물론 막대한 경제적손실이 우려되고 있다.

따라서 본서에서는 배치프로세스에서 일어나기 쉬운 이상반응 (異常反應)에 의한 위험성, 반응성화학물질의 위험성 평가방법, 위험한 화학반응과 조작 그리고 재해방지를 위한 안전대책등을 기술함으로서 취급 및 안전대책 수립에 도움이 되게 정리하였다.

## 제 2 장    배치프로세스의    개요

### 1. 배치프로세스의    정의

배치프로세스(Batch Process) 즉 회분식공정은 일반적으로 원료가 투입된 후 일정시간 혹은 일정과정의 가공을 거친 후 생산물이 얻어지는 모든 공정을 의미한다. 이 공정은 원료가 지속적으로 투입되어 생산물이 지속적으로 얻어지는 연속공정(Continuous Process)과는 명확하게 구별되며, 가공과정 중 원료만이 지속적으로 공급되거나(예, Fed-Batch 반응기) 생산물만이 지속적으로 배출되는(예, Batch 증류기) 중간형태의 공정 즉, 반회분식공정(Semi-Batch Process)도 있으나 이들도 회분식공정의 한 종류로 취급되고 있다.

### 2. 배치프로세스의    특징

배치프로세스는 합성수지, 농약, 사진감광재료, 안료, 접착제, 향료, 촉매, 화장품, 유기약품, 가솔린·합성수지, 윤활유등의 각종 첨가제, 특수용매 제조등 각종 산업에서 많이 사용되고 있으며, 특히 정밀화학공업(Fine Chemicals)의 발달로 고부가가치 제품의 다품종 소량생산의 추구 뿐만아니라 환경오염이나 에너지 다소비형 공정을 지향하려는 최근의 산업구조 변화의 경향으로 그 중요성은 더욱 크게 인식되고 있는 실정이다. 참고로 그림 1-1은 각종 산업 종류별로 조작방식을 분류한 것으로 제조산업에서 배치프로세스가 차지하는 비중이 매우 큼을 알 수 있다.

|                                                                                                                                                                                                                             |                       |                            |                  |                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------|------------------|---------------------|
| 전 물, 폐기물 처리<br>식 유 정 제<br>화 약 약 품<br>기 름, 가 스<br>필 프, 종 이<br>금 속 품<br>식 유 리<br>섬 업, 유 업<br>요 약<br>광 제<br>제 목, 플 라 스<br>고 목, 스틱<br>인 쇠 · 출 재<br>가 관<br>의 족, 섬 유 제<br>전 기, 전 자<br>조 립 금 속 제<br>가 구<br>자 동 차<br>운 송 장 비<br>기 계 |                       |                            |                  |                     |
| 산 업 종 류                                                                                                                                                                                                                     | 연 속 식<br>(Continuous) | 불 연 속 식<br>(Discontinuous) | 회 분 식<br>(Batch) | 이 산 식<br>(Discrete) |

그림 1 - 1. 산업종류별 생산조작방식의 종류.

또한 배치프로세스는 제어기의 도움을 받지 않고서는 공정의 운전이 불가능하여 자동화가 잘 이루어진 연속공정과 달리 수작업으로도 운전이 가능하므로 제어의 중요성이 크게 인식되지 않았으며 자동화하는 데도 많은 어려움이 있다. 표 1 - 1은 회분식공정과 연속식공정의 주요한 차이점을 대략적으로 나타낸 것이다.

표 1 - 1. 회분식공정과 연속식공정의 주요 차이점

|       | 회 분 식 공 정             | 연 속 식 공 정              |
|-------|-----------------------|------------------------|
| 제 품   | 고부가가치 제품생산            | 저부가가치 제품생산             |
| 생산규모  | 소규모 생산                | 대규모 생산                 |
| 운전방법  | 처방 (Recipe)에 의한 운전    | 설정점 (Set Point)에 의한 운전 |
| 제품수명  | 짧은 제품 수명              | 긴 제품 수명                |
| 균 일 성 | 생산물질의 낮은 균일성          | 생산물질의 높은 균일성           |
| 운전상태  | 비정상상태 운전              | 정상상태 운전                |
| 이 용 도 | 다목적 소량생산 공정설비         | 단일목적 대량생산 공정설비         |
| 반응구조  | 화학반응구조 불명확            | 화학반응구조 명확              |
| 작 업 성 | 잡은 수작업                | 이상상태시만 수작업             |
| 루 우 프 | 적은 수의 연속제어 루우프(loop)  | 많은 수의 연속제어 루우프(loop)   |
| 인 터 록 | 많은 수의 인터록 (Interlock) | 적은 수의 인터록 (Interlock)  |
| 시 켜 스 | 복잡한 시퀀스 (Sequence)제어  | 단순한 시퀀스 (Sequence) 제어  |
| 제어방식  | 공정 근처로 분산시킨 제어        | 중앙집중식 제어               |

### 3. 안전측면에서의 특성과 문제점

#### 가. 안전측면에서의 특성

배치프로세스는 동일 장치를 이용하여 소량다품종의 부가가치가 높은 제품을 생산하는 문제점 뿐만 아니라 흔히 발열반응이 행해지는 반응장치의 사용, 증류·정류·증발·추출등 분리를 행하는 장치를 이용 폭발위험이 있는 농도에 달할 우려가 있는 상태에서의 운전, 반응폭주등 이상 화학반응등에 의하여 위험물질이 발생할 위험이 높다는 점등을 고려할 때 산업안전보건법에서 규정하는 특수화학설비에 해당되는 설비가 많은 만큼 취급시 특히 주의하

여야 한다. 더구나 बै치프로세스는 회분조작을 수행하여야 하기 때문에 다음과 같은 특성을 가지고 있다.

(1) 한 종류의 설비를 이용, 다품종을 수요에 따라 생산하기 때문에 생산 계획, 제품 및 취급물질의 변경, 생산설비 및 작업내용의 변경이 많다.

(2) 정밀화학공업의 발달로 복잡한 화학구조를 갖는, 위험성이 알려져 있지 않은 물질을 취급하는 경우가 많다.

(3) 단위량의 물질생산별로 반응, 증류, 추출, 분쇄, 건조등의 단위조작이 반복수행된다. 따라서 반응기등의 가동, 정지, 세척, 원료의 공급등을 수작업에 의존하는 빈도가 높고 조작조건의 설정이 매번 행하여지기 때문에 온도나 생산물의 조성등이 매번 변하기 쉽다.

(4) 일반적으로 반응기 내부의 생성물의 종류와 양 그리고 발생열량등이 시간의 경과에 따라 시시각각 변화된다.

(5) 일반적으로 플랜트의 운전은 주문에 의해 제품의 종류와 양, 그리고 납품 일자등이 제한받는 경우가 많다.

(6) 상기 특성에 나타난 바와 같이 회분식반응기등의 운전은 순차조작 (Sequence Operation) 이 요구되며 지속적인 동적상태에 놓여있게 되므로 정상상태에서 운전되는 연속반응기와 다른 제어문제가 요구된다. 특히 발열반응이 심한 반응에서는 온도제어가 용이하지 않으며 임의의 시간에 병렬적으로 운전되는 공정사이의 연관성을 효율적으로 처리하는 것이 곤란하여 자동화(自動化)가 어렵고 수동조작하는 경우가 많다.

#### 나. 안전측면에서의 문제점

배치프로세스는 상기 특성에서 나타난 바와 같이 안전측면에서 다음과 같은 문제점이 있다. 따라서 설비나 작업관리 측면에서 많은 주의가 요망되고 있다.

( 1 ) 주문생산의 형태가 많아 플랜트 운전을 남기에 맞추어 수행함으로써 다음과 같은 문제점이 대두되는 경우가 많다.

① 취급 화학물질의 특성이나 이상반응(異常反應) 등의 위험성에 관한 각종 조사 및 검토가 불충분

② 취급 화학물질, 설비, 작업방법등에 대응한 작업표준 작성 및 작업변형에 따른 교육이 불충분

③ 화학반응의 특성에 알맞는 설비의 적절한 선택이나 개량등의 조치가 불충분

( 2 ) 한 종류의 설비를 이용 다품종의 제품을 소량 생산함으로써 전 제품의 잔류량이 다른 제품에 영향을 미칠 우려 때문에 설비를 정기적 또는 수시로 세척하는 경우가 많고 이로 인한 위험성이 높다.

( 3 ) 반응기의 경우 초기에 반응량이 많고 이에 따라 큰 반응열이 발생되며 시간이 지남에 따라 반응열이 줄어드는 형태로 반응이 진행된다. 따라서 이와 같은 심한 비선형성으로 온도제어등이 어렵다.

( 4 ) 화학물질이 반응기, 증류기등 가열되는 설비내에 장시간 체류하는 경우가 많다.

( 5 ) 자동화가 어렵고 설치된 경우가 많지 않아 대부분 수작업에 의존하는바 오조작의 가능성 및 취급물질에 폭로될 위험성이 많다.

( 6 ) 측정변수가 제한되어 있어 대부분의 경우 온도, 압력, 유량의 측정만이 가능하며 간혹 점도(Viscosity)의 측정이 병행되나 잔여 반응물, 생성물의 농도 상태를 직결(On-line)로 직접 측정하기가 어렵다.

( 7 ) 소량의 촉매량 변화나 불순물의 존재에도 경우에 따라 큰 변화가 초래될 우려가 높다.

( 8 ) 생산물의 조성이나 반응온도의 변화가 수반되기 때문에 통상작업에서 예상하기 곤란한 이상사태가 발생될 우려가 높다.

( 9 ) 취급물질의 양이 소량일 경우가 많아 예상되는 이상사태를 과소평가, 대책수립이 미흡한 경우가 많다.

( 10 ) 한 공정에서 여러 종류의 제품을 생산하기 때문에 각 제품의 생산과정, 원료의 종류와 양, 운전조건이 서로 다르기 때문에 관리상에 어려움이 많다.

### 제 3 장 뱃치프로세스에서의 재해사례

뱃치프로세스를 이용하여 제품을 생산하는 작업장에서 흔히 발생하는 재해는 이상반응(異常反應)으로 인한 폭발·화재, 화학물질의 취급부주의 및 설비결함으로 인한 누출등에 의한 폭발, 화재, 밸브등의 오조작이나 수리작업의 잘못에 의한 폭발, 화재, 누출이나 설비내부에서의 세척작업시의 질식 또는 원료주입이나 수리작업시의 추락재해등 각종 재해가 발생되고 있다. 뱃치프로세스 작업시 발생된 재해사례로서 '88-'89 년도의 중대재해 사례와 '91 년도의 중대재해 및 사고사례를 각각 표 2-1과 표 2-2에 나타내었다.

표 2-1. '88-'89 년 뱃치프로세스 취급으로 인한 중대재해

| 사 업 장 명   | 작 업 명              | 원 인                                                | 업 종        | 재 해 자 수           |
|-----------|--------------------|----------------------------------------------------|------------|-------------------|
| 한국○○공업    | 빈 저장탱크에 들어감        | 누출된 암모니아 가스에 질식                                    | 의약품원료 제조   | 사망 2 명<br>중경상 1 명 |
| 신성 ○○(주)  | 접착제 배합             | 교반기의 전기스파크로 폭발                                     | 합성수지 제조    | 사망 1 명            |
| ○○산업(주)   | 벤지딘디하이드로클로라이드 제조반응 | 니트로벤젠 과량투입 폭주 반응, 폭발                               | 염료제조       | 중경상 4 명           |
| ○○화학공업(주) | 반응기 청소             | 스퀘아릭산 (Squaric acid) 합성반응기 세척작업중 누출 HF에 폭로         | 화학제품 제조    | 사망 1 명            |
| ○○화학(주)   | 용해탱크에 원료 주입        | 아초산소오다와 물을 탱크에 주입중 아초산소소오다를 물로 알고 마심.              | 염료제조       | 사망 1 명            |
| ○○사료공업사   | 증발관 이용 탈지 수분제거     | 노르말렉산 주입밸브 취급잘못, 개폐구의 마찰스파크로 폭발                    | 식료품제조 (사료) | 사망 1 명<br>중경상 4 명 |
| ○○화학공업(주) | 합성분리조 배관수리         | 배관수리 작업중 유기용제 누출, 작업중 스파크로 폭발                      | 화학제품 제조    | 사망 1 명            |
| ○○판지공업(주) | 믹서탱크에 원료주입         | 믹서탱크에 원료 주입중 투입구로 추락                               | 지류제조       | 사망 1 명            |
| ○○산업(주)   | 반응기에 원료주입          | 톨루엔과 1,2,4-트리아졸이 들어있는 반응기에 사이틴 (분말) 을 투입순간 정전기로 폭발 | 화학제품 제조    | 사망 1 명<br>중경상 2 명 |

표 2 - 2. '91년 배치프로세스 취급으로 인한 중대재해 및 사고

| 사 업 장 명 | 작 업 명            | 원 인                                                        | 업 종     | 재해자수  |
|---------|------------------|------------------------------------------------------------|---------|-------|
| ○○화학(주) | 접착제 제조반응         | 반응기상부 응축기로 연결된 배관에서 톨루엔 누출 나이프 스위치 작동순간 폭발                 | 화학제품 제조 | 사망 3명 |
| (주)○○   | 저장탱크에서 계량조로 이송작업 | 무수황산 (SO <sub>3</sub> ) 이송펌프에서 센스의 패킹노후 SO <sub>3</sub> 누출 | 화학제품 제조 | -     |

이들 재해를 분석하여 보면 폭발·화재로 인한 재해가 6건 (54.5%) 으로서 가장 많으며 다음은 유해물질에 의한 중독이나 질식이 3건 (27.3%), 추락재해 1건, 그리고 누출사고 1건등의 순으로 발생되었다. 그 내용을 정리분석하면 표 2 - 3 과 같다.

표 2 - 3. 작업 또는 발생원인별 분석

| 작업 또는 발생원인         | 발생건수    |
|--------------------|---------|
| 배관등 연결부위 누출        | 2 건     |
| 반응기등 설비내부에서의 세척작업등 | 2 건     |
| 원료주입               | ( 3 건 ) |
| - 정전기로 인한 폭발       | 1 건     |
| - 추락               | 1 건     |
| - 착각, 마심           | 1 건     |
| 폭주반응 ( 투입량 과다 )    | 1 건     |
| 밸브 오조작             | 1 건     |
| 배관 수리중 ( 누출 )      | 1 건     |
| 비방폭모타 사용           | 1 건     |

상기 재해원인을 요약하면 일반적인 화학플랜트와 유사하게 다음과 같은 세가지 원인을 들 수 있다. 즉,

1. 기기자체의 기계적 또는 전기적 결함에 기인한 것으로 재질, 구조, 강도등 설계상의 결함이나 기계의 열화 또는 제어등 계장시스템의 불량, 안전장치의 기능불량등 사용중의 보수 보전의 불비등으로 발생
2. 기기는 설계되로 강도와 기능을 유지하고 또 정상으로 운전되어야 한다. 부하측에 미지의 물질이 축적되거나 예기치 않은 물질이 혼입됨으로서 이상 승온, 승압이 발생되고 이로 인하여 설계사양 조건을 초과하는 등에 의해서 발생
3. 기기의 운전조작을 잘못함으로서 일어나는 현상으로 운전조작기준(작업표준)의 불비, 안전교육 또는 안전관리체제등의 문제로 인하여 발생

## 제4장 이상반응(異常反應)에 의한 위험성

화학반응 공정에서는 예기하지 않은 부생성물이 생기거나 반응속도가 급격하게 폭주(暴走)하여 제어(制御)가 곤란하게 됨으로서 폭발현상이 야기되는 사례가 많이 발생되고 있다. 이와 같이 예상하지 않은 반응을 이상반응이라 하며 बै치프로세스에서는 특히 이에 대하여 유의해야 한다.

일반적으로 화학공업에 있어서 공정에 사용되는 반응은 원자재, 부제품등의 성질이나 공정조건에 의한 물질의 거동, 열의 수지(收支)등에 있어서 실험실적 단계에서 충분한 검토가 되고 그 안전성이나 위험성을 확인하는 것이 필요한 것으로 되어있다. 그리고 특히 중간 플랜트, 파일로트 플랜트의 단계에서 스케일업(Scale-up)의 효과로 인한 부생성물의 확인, 부반응의 발생조건에 관한 검토를 추가함으로서 플랜트에 이행하는 것이 상식으로 되어 있다.

그러나 플랜트의 운전을 급하게 하거나 경제적 사정 또는 능력부족으로 이를 실시하지 않는 등 충분한 검토가 수반되지 않음으로서 반응이 폭주하여 큰 사고나 재해가 발생하는 경우가 많다. 따라서 이에 대한 안전대책을 충분히 강구하여야 한다.

### 1. 이상반응의 발생요건

이상반응이 발생할 수 있는 일반적인 요건으로서는 다음 사항을 들 수 있다.

- ① 반응속도에 대한 인식의 부족
- ② 반응열의 제어에 대한 대책부족
- ③ 촉매(Catalyst) 농도 부적절
- ④ 화학반응의 위험성에 대한 판단잘못

- ⑤ 제열능력(除熱能力)의 부족(냉각수, 교반기등의 용량부족)
- ⑥ 이물질(異物質)의 혼입
- ⑦ 휘석제나 불활성(不活性)물질의 사용잘못
- ⑧ 유틸리티(Utility) 설비의 고장에 의한 제열의 정지
- ⑨ 원재료의 주입량 및 주입속도의 잘못
- ⑩ 부생성물의 축적에 의한 이상반응 발생
- ⑪ 계장설비(計裝設備)의 고장, 측정점의 부적당 또는 계장설비의 능력 부족

## 2. 이상반응으로 인한 재해사례

이상반응으로 인한 사고는 화학공업 특히 배치프로세스에 의해 제품을 생산하는 공장에서 많이 발생되고 있으나 국내에서는 이에 대하여 구체적으로 밝혀진 사례가 많지 않은 실정이다. 따라서 여기서는 일본에서 발생 보고된 내용을 중심으로 그 사고요인을 요약하고자 한다.

### 가. 반응공정(反應工程)에서의 사례

반응공정별로 분류하여 보면 니트로화, 염소화, 산화, 중합등 발열반응(Exo-thermic Reaction)에 의해서 발생하는 경우가 많다. 반응속도는 반응온도 및 반응물질의 농도에 의해서 좌우되는 바 반응조건의 제어잘못은 온도제어의 부적절과 농도(성분)관리의 실패로 대별할 수 있다.

#### (1) 온도제어의 부적절로 인한 이상반응

##### (가) 계측기·온도제어 계통의 고장 예

① 아크릴로니트릴 제조공정에서 미반응 암모니아 흡수탑 그리고 pH계의 부조화로 인하여 중화가 불완전하게 됨으로서 아세토니트릴 탱크내부가 알칼리성으로 되어 시안산과 중합반응이 일어나 탱크 내압이 급상승함으로서 파

열하였다.

(나) 전력계통의 고장 예

① 에틸렌을 수화하여 에탄올을 합성하는 공정에서 전선의 단락에 의한 전압강하로 인하여 에틸렌용 압축기가 정지함으로서 반응가스 온도가 800℃로 급상승, 반응기 상부에서 중합반응이 일어나고 탄화물이 촉매상층부에서 막힘으로서 내압상승, 20 분후 배관이 파열하여 내용물이 분출하였다.

② 초산비닐 중합에서 정전에 의해 냉각수가 차단되어 중합 탱크내부의 압력상승으로 초산비닐모노머가 외부에 누출되고 곧 상부 두껍이 파열되면서 마찰열에 의해 모노머증기에 인화 폭발하였다.

(다) 스팀 (Steam) 파열의 예

① 용제 (n-헥산, 톨루엔, 에틸렌 클로라이드)에 합성고무, 조제를 가하여 접착제를 만드는 작업중에 스팀 밸브를 차단시키지 않음으로서 파열에 의해 폭발

② 에틸렌산화용 촉매제조 공정에서 스팀 밸브가 열리고 냉각수 밸브가 차단된 상태에서 파열됨으로서 발생한 수소에 의해 반응기가 폭발

(라) 파열상태의 반응기내에 반응물을 투입, 증기분출 인화 예

① 반응기에 초산비닐, 주석산소다와 물을 넣고 교반온도 65℃에서 초산비닐과 과산화수소를 넣었을 때 응축기로 부터 초산비닐의 증기가 분출하여 외부의 점화원에 의해 인화, 폭발

② 강판제 2 중교반기에 50%피리딘 200ℓ를 넣은 다음에 글루코사민 염산염 145kg을 90~100℃에서 첨가하여 가열교반 후 물을 40~50ℓ 투입하였을 때 반응액이 분출, 분출증기중의 피리딘이 점화원에 의해 인화, 폭발

(마) 가열전원용 스팀의 오조작 예

① 진공건조기에서 질화면을 건조중, 스위치의 오조작에 의해 건조기 내부의 온도가 상승하여 질화면이 발화, 폭발

(바) 기타 원인 불명한 예

①  $\text{PCl}_5$  를 합성하기 위하여  $\text{PCl}_3$  와 황인을 넣고 다음에 염소가스를 넣던 중에 이상반응이 시작, 반응열의 축적에 의해 폭발

(2) 농도(성분) 관리의 잘못으로 인한 이상반응

(가) 미지반응(未知反應)에 기인한 이상반응 예

① 나프탈린을 공기로 산화하여 무수프탈산을 합성하는 공정에서 무수프탈산의 결정을 포집하는 장치가 폭발, 원인은 부생성물인 말레인산이 반응기를 나온 후 열교환기 표면에 부착, 철과 반응하여 불안정한 염기성 말레인산 제이철을 생성하고 이것이 발화원으로 되어 무수프탈산의 분진에 착화한 것으로 추정

(나) 계량기의 고장에 의한 농도관리의 실패 예

① 카르복시 메틸셀룰로오스를 제조하기 위해 셀룰로오스 원료와 이소프로필알콜을 넣고 분쇄한 다음,  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%액을 가하여 반응조에 옮겨 가성소오다를 가하여 첨가반응을 시킨 후 모노클로로초산을 첨가하여 교반중에 폭발. 원인은 계량기의 고장으로  $\text{H}_2\text{O}_2$  가 과잉 공급되고 분해에 의해 산소가 다량 발생, 이소프로필알콜 증기와 혼합 점화원에 의해 폭발

(다) 원료 및 촉매 송급속도의 잘못에 기인한 예

① 산화기내(酸化機內)에서 혼산(混酸)을 조제하여 여기에 t-부틸알콜을 넣고 파부틸 D를 제조하는 공정에서 수분 후에 이상반응 및 분해반응이 야기되어 폭발, 원인은 알콜의 주입속도가 너무 빨랐으며 혼산농도가 상당히 더 높았기 때문에 발생한 반응열이 냉각능력을 상회함으로써 발생되었다.

② 에폭시수지용 개질제 제조공정의 스케일 업(Scale-up) 자료를 얻기 위하여 파일롯트 테스트중, 반응기내의 에피클로로히드린 530 kg이 이상발열하여 반응기로 부터 증기가 누출, 스위치의 스파크에 의해 인화폭발. 이는

촉매적하속도나 교반방법의 잘못에 의한 폭주반응으로 야기

(라) 스케일 업 (Scale-up) 시의 사고 예

① 에틸모르포린의 신제조법을 개발, 스케일 업하여 대량반응시켜 시험 하든 중 시스템의 온도, 압력이 급상승하여 안전밸브 플렌지부에서 내용물이 누출하여 인화폭발, 원인은 냉각능력을 고려하지 않았기 때문으로 추정

(마) 교반기의 고장으로 인한 발열 예

① t-부틸키시렌으로 부터 트리니트로 t-부틸키시렌을 제조하는 니트로화반응조에서 교반기가 정지되어 있는 것을 알고 그 작동 스위치를 넣었을 때 혼산과 t-부틸키시렌이 급격히 반응하여 반응조가 폭발하여 화재가 발생. 원인은 교반기가 정지되어 있는 상태에서 t-부틸키시렌이 계속 적하되어 t-부틸키시렌과 혼산이 이상(二相)으로 분리되어 있는 상태에서 급격하게 교반이 행해짐으로서 급격한 발열을 수반한 반응이 일어났기 때문

② 찬물에 녹지않는 유기물을 뜨거운 물에 용해하는 공정에서 가열이 계속되고 있는 상태에서 교반기가 정지됨으로 인하여 유기물이 저부에서 심한 돌비를 일으켰다.

③ γ-피코린 (Picoline) 420 kg을 공업용 황산 1600 kg에 적하 혼합하여 중화하는 공정에서 개방상태의 혼합기 상부로 다량의 γ-피코린증기가 분출하여 부근의 버너에 의해 인화, 폭발, 원인은 혼합시의 교반 불충분과 반응열의 냉각 불충분 때문임.

(바) 전자밸브, 밸브, 코크류의 고장 오작동 예

① 카르복시 메틸셀룰로오스 제조시에 용제로서 사용한 벤젠 및 에틸알코올의 회수용 감압증류장치에서 장치의 내압이 상승하여 장치저부의 밸브가 열려 내용물이 분출함으로서 인화, 폭발

② 나프타렌술포산의 니트로화중 밸브를 차단할 것을 잊어 버려 질산

이 과잉으로 유입, 질화조의 이상발열로 내압이 상승하여 폭발

(사) 용기를 잘못알고 혼합함으로써 이상반응이 발생한 예

① 에피클로로히드린을 드럼으로부터 탱크에 옮긴 후, 연결 파이프로부터 누출되는 액을 용기에 받아 드럼에 옮기는 중에 그 용기에 들어 있던 디에틸렌트리아민과의 혼합에 의한 이상반응으로 폭발. 원인은 드럼의 잔액 에 피클로로히드린 40 kg과 용기의 디에틸렌트리아민 5 kg이 혼합됨으로서 이상 반응 발생

(아) 배합(配合) 잘못에 의한 이상반응

① 아크릴수지 중합공정에서 분산제(分散劑)의 배합을 잘못하여 이상 중합반응이 발생하고 온도가 상승하였으나 냉각부족으로 내용물이 분출

(자) 혼입불순물에 의한 촉매효과(觸媒效果)의 예

① ABS 수지 중합기의 촉매첨가조가 폭발 원인은 조내에 혼입된 철 분이 촉매의 분해를 촉진하였기 때문

- 불순물의 혼입경로는 2가지로 구분될 수 있으며 하나는 설비상의 결함에 기인한 것으로 플랜트의 기기나 배관의 설계, 시공등의 불량, 패킹류의 불량, 노후화에 의한 부식등이 있고 다음은 조작에 기인한 것으로 착각에 의한 타원료의 송입 다른 반응잔사물의 잔류, 계내 혼입 이물질에 관한 무지등의 경우가 있다.

(차) 장치의 과열, 균열, 열화, 부식등에 기인한 이상반응의 예

① 염화부틸을 제조하기 위하여 부탄올과 진한 염산을 반응기에 넣고 반응기·자켓에 스팀을 이용하여 가열하는 과정에서 1시간 40분 후 자켓의 증기 안전밸브에서 염산가스가 분출하였다. 이것은 반응기의 내벽 구멍가공 불량부위가 염산으로 부식되어 15 mm정도의 구멍이 생겨 반응액이 자켓으로 분출한 경우이다. 따라서 내용물이 드레인관으로 부터 보일러실로 흘러나가 부탄올에 인화, 화재발생

② p-니트로톨루엔을 발연황산에서 술폰화(105 ~ 110℃)시킨 후 이중반응기의 외부에 물을 공급, 냉각시켜 배출하는 공정에서 냉각수 주수시에 이 상온도(150℃)를 발견한 순간 배출되기 시작하여 반이상이 배출되었을 때에 폭발하였다. 원인은 이중반응기의 배출구 파이프 부근에 균열이 발생, 드레인과 반응부내 내용물이 접촉, 발열에 의해 야기

③ 아세틸렌 정제장치에서 폐가스도입관 용접부위에 균열이 발생, 공기가 침입하여 아세틸렌 중합물이 이상분해반응을 일으키고 이로 인하여 균열부위가 파단하여 가스가 분출되면서 착화, 폭발.

#### 나. 증류공정(蒸留工程)에서의 사례

증류공정에서는 특히 최종단계에서 사고가 발생하는 경우가 많다. 기기의 보수등 안전관리면에서의 배려와 함께 증류물 및 증류잔사의 열특성, 반응성 조성등을 사전에 충분하게 조사하여 파악해 주는 것이 바람직하다.

##### (1) 증류잔사에 기인한 사고 예

① 4-클로로-2-메틸아니린의 감압증류 종료시에 증류조 바로 상부 밸브의 패킹불량으로 공기가 유입되고 잔사중의  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가  $\text{CuCl}_2$ 로 변화되면서 동시에 잔사가 산화발열하였다. 그때 작업자의 오조작에 의해 증류물이 다시 증류조내로 이송되면서 증류물과  $\text{CuCl}_2$ 가 반응하여  $\text{HCl}$  가스를 발생하고 내용물이 다공질(多孔質)의 타르로서 조를 밀폐하게 되어 조가 내압에 의해 파열됨.

② 식품첨가제 메티오닌(Methionine) 제조공정에서 메틸메르캅트프로피온알데히드의 증류기를 메탄올로 세정중 발화하였다. 원인은 잔사중의 초산구리 또는 산화구리의 촉매작용에 의해 메탄올의 산화가 촉진됨으로서 발화

##### (2) 반응원액의 회수 농축공정에서의 사고 예

① 정류장치에서 약 50%의 초산수용액을 증류중 원액이 1800ℓ에서

1300 ℓ로 감소할 때 장치가 폭발하였다. 원액중에 함유된 무수크롬산과 알데히드류, 수지상물질이 농축된 결과 이상반응이 일어나 발화한 것으로 추정

### ( 3 ) 열매체 (熱媒體) 의 누설 인화의 예

① 진공증류장치에서 가소제 T.P.P ( 불연성필름의 원료 ) 의 진공증류 중 진공증류장치가 폭발하였다. 원인은 진공증류장치가 고장남으로서 누출된 다우섬 (Dowtherm) 증기가 착화, 폭발

다. 자연발화에 기인한 사례

열의 발생이 현저하지 않을 지라도 장기적으로 열이나 활성물질이 축적됨으로서 반응이 진행되어 열이나 압력이 발생함으로서 사고가 일어난 예가 있으며, 뿐만아니라 물질을 고온으로 유지하여 반응시키는 공정, 건조공정, 저장시등에 있어서 일어나기 쉬운 흡습에 의한 발열사례도 흔히 발생된다. 특히 설비나 배관등의 보온재에 가연성 액체가 침투되어 공기와 접촉 산화됨으로서 발화하는 사례가 많이 보고되고 있다.

### ( 1 ) 건조공정에서의 자연발화 사례

① 터널형건조기 내에서 농약원료를 건조중 열분해로 자연발화하였다.

② 의약품원료인 미립물질을 열풍건조중 건조기가 폭발, 원인은 건조기의 배기덕트내에서 분진이 자연발화한 것으로 추정

### ( 2 ) 흡습에 의한 자연발화 사례

① 질산칼륨, 염소산칼륨, 목분탄의 혼합물로부터 화약류를 제조하는 작업장에서 이들 물질이 습기를 흡수하여 자연발화

② 화약저장고에 보관중인 삼유화안티몬, 염소산칼륨, 알루미늄분말, 유황 혼합물이 전일 내린 비에 젖은 후 당일 햇빛에 의해 자연발화 폭발

③ 저장중의 알루미늄분말, 질산칼륨이 비에 의해 수분을 함유, 발열에 의해 폭발

### ( 3 ) 저장조에서의 자연발화 사례

사고의 형태로서는 분출, 누출, 폭발·화재가 대부분이며, 원인은 작업자의 잘못이나 안전 관리의 불철저에 의한 것을 제외하면 설비상의 결함(부식에 의한 누출, 통기관이나 안전밸브의 결함, 용접불량)에 기인된 것 또는 이상탄응에 의한 것이 많다.

① 아크릴산메틸 저장탱크 상부에 설치된 통기 공에 저장물 증기의 외부 확산을 방지하기 위하여 활성탄흡착체를 설치하였다. 따라서 저장액이 유입될 때는 늘 액면이 상승하게 되고 여기에 수반하여 활성탄층을 통하여 아크릴산메틸을 함유한 공기가 통과하는 구조로 되어 있다. 이 저장탱크에서 흡착열의 축적에 의해 활성탄층이 자연발화하여 탱크내부 증기에 인화함으로써 폭발하였다.

② 염화벤질을 반응기에 점적공급하기 위하여 약 350 ℓ의 염화벤질을 공급용 탱크에 옮겨 품질검사한 결과 불량이었기에 잠시방치해 두었는데, 약 3시간후 축합반응에 의한 것으로 생각되는 격렬한 폭발을 야기

### ( 4 ) 보온재에 의한 자연발화 사례

- ① 가열로 출구배관 플렌지에서 누출된 C중유가 암면에 침투 자연발화
- ② 윤활유, 유지, 기타 가연물이 단열재 바깥층에 침투되어 자연발화
- ③ 개방식 용해관에서 알콜이 넘쳐흘러 단열재 유리섬유에 침투, 자연발화
- ④ 스팀배관의 단열재에 터어빈유가 단열재 바깥층에 침투되어 자연발화
- ⑤ 저장조배관 및 밸브의 그랜드패킹에서 아세트알데히드가 누출되어 자연발화
- ⑥ 반응기의 교반기 플렌지에서 봉입유와 윤활유가 단열재에 침투 자연발화

라. 배관계에서의 사례

배관계에 있어서는 보수, 수리작업시나 생산시에 있어서도 주입, 배출, 이송 시등 비정상시에 사고가 발생할 확율이 높다. 따라서 공사 개시전이나 물질 이송 개시전에는 전경로에 이상이 없는 지를 필히 체크하는 체제를 정비하는 것이 바람직하다.

또 비교적 간단히 시공할 수 있는 것에서부터 복잡한 배관계가 있기 때문에 오조작에 의한 사고 우려도 높다. 특히 막히거나 오조작에 기인한 혼합접촉에 의한 화학반응을 초래하는 경우도 많다. 이를 방지하기 위하여 취급물질의 혼합위험에 관한 충분한 지식, 혼합위험을 피할 수 있는 충분한 체제, 미량오염(공기나 물도 포함)의 가능성이 있을 때 그에 대한 정기적 분석등을 실시하는 것이 필요하다. 기타 배관을 둘러싼 단열재에 기인한 사례도 흔히 발생된다.

#### ( 1 ) 막힘에 기인된 이상반응의 사례

① 아세틸렌 정제공정에서 이상음(異常音)을 듣고 점검할 때 가스배관 부근에서 환연기가 발생하였다. 그리고 곧 국부적으로 적열되어 폭발, 발화하였다. 원인은 아세틸렌가스브라인 세정탑출구의 미스트분리기에 잔류된 브라인액을 세정탑에 되돌리는 배관과 밸브가 막힘으로서 브라인액이 넘쳐흘러 아세틸렌과 같이 수평강관에 유입되었다. 이때 이 강관에는 소량의 진한 황산이 고여 있었기 때문에 브라인의 유입에 의해 발열하고 이 열에 의해 아세틸렌의 분해가 촉진되어 폭발한 것으로 추정

#### ( 2 ) 역류(逆流)에 의한 혼합결과 이상반응을 일으킨 예

① 아세틸렌계의 압력이 어떤 원인으로 인하여 사염화에탄이 아세틸렌 배관중에 역류함으로서 급격하게 반응하여 발화

#### ( 3 ) 혼합접촉에 의한 불안정물질이 생성한 사례

① 불활성가스 배관이 갑자기 황갈색의 연기를 분출하면서 잠시후 폭

발하여 흑연 ( 黑煙 ) 을 분출하였다. 원인은 불활성가스중의 미량  $\text{NO}_2$  와 배관 내의 1,3 -부타디엔, 부티렌을 함유한 불포화탄화수소가 반응하여 니트로화합물을 생성하고 이것이 폭발한 것으로 추정됨 여기서 불활성가스는 연도가스 ( Flue Gas ) 였다.

② 암모니아 합성공장에서 심냉 수소분해장치의 저온표면의 1,3 -부타디엔등과 고압수세탑에서 이용되는 공업용수중의  $\text{NO}_3$  및  $\text{NO}_2$  가 반응하여 불안정한 니트로화합물을 생성 폭발하였다.

#### ( 4 ) 배출시에 일어난 사고 예

① 염화비닐 중합조에서 반응을 종료한 후 미반응가스와 중합물을 이송하고 배출구에 맹판을 설치중 가스가 폭발하였다. 원인은 누설된 가스가 하수구에 유입됨으로서 인접 공사현장의 전기용접 불꽃에 의해 야기되었다.

## 제 5 장 반응성화학물질 ( 反應性化學物質 ) 의 위험성

배치프로세스에서 사용되는 화학물질은 법에서 규정한 위험물질 뿐만아니라 수많은 종류의 물질이 취급되고 있으며, 이들 물질은 취급조건에 따라서 위험성에 큰 차가 있을 수 있다. 따라서 프로세스에서 취급되는 물질은 취급 전에 그 위험특성에 관하여 평가 조사하여야 한다.

반응성화학물질의 위험성은 폭굉 ( Detonation ), 폭연 ( Deflagration ), 시스템내의 발열속도가 주위로의 방열속도보다 더 클 때 자기가속발열반응에 의한 열폭발, 그리고 혼촉발화 또는 혼촉발열반응등 이 있다. 따라서 상기 위험성의 가능성 여부, 발생의 용이성 및 그 위험성의 크기정도 등을 사전에 평가 정리해 두어야 한다. 본장에서는 이에 대한 조사방법에 대하여 현장에서 적용 가능한 내용을 중심으로 기술하고자 한다.

### 1. 위험성평가 순서

반응성물질의 위험성평가 방법이 많이 진보되었다. 하나 아직 완전하게 확립되었다고 하기에는 어려운 실정으로서 안전을 확보하기 위해서는 그 취급조건을 충분히 감안하여 최선의 방법으로 대처하여야 한다. 특히 새로운 물질 ( 新物質 ) 을 취급할 경우에는 그림 2 - 1 과 같은 위험성평가 흐름도에 의해 안전성 등을 확인한 후에 사용하여야 한다.

새로 취급되는 물질의 경우 그 물질의 위험성 유무는 먼저 문헌조사부터 실시하여야 한다. 여기서 필요한 데이터가 모두 입수되면 이 데이터를 기초로 하여 안전하게 취급하여야 한다. 그러나 여기서 그 위험성의 존재가 명확하지 않고 또한 그 정도가 파악되지 않을 경우에는 계산을 이용한 예측수법을 이용하는 것이 바람직하다. 실험을 행하지 않고 계산에 의해서 위험성 정도를 알 수 있다. 이 방법은 실험설비가 필요하지 않고 교육에 의해서 실시

할 수 있으며 그 적용성도 넓다.

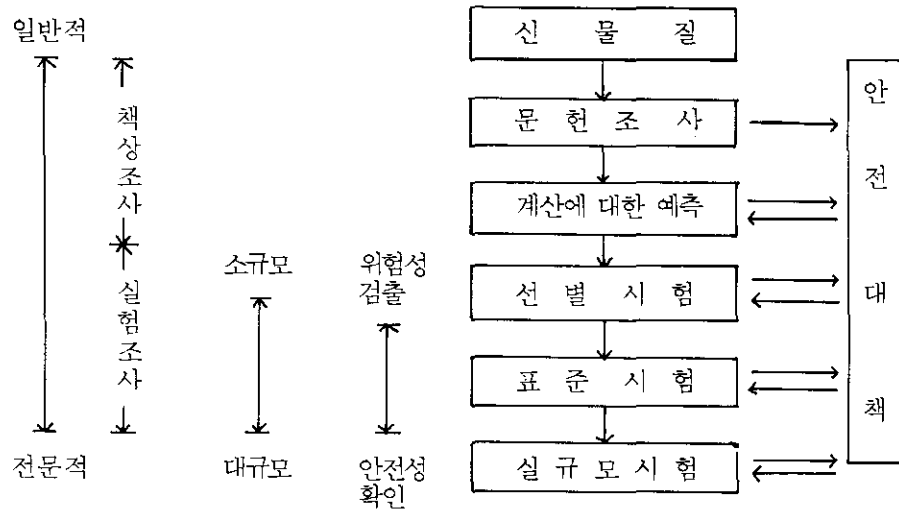


그림 2 - 1 . 위험성평가 흐름도

그러나 계산을 할 수 없는 경우나 신뢰성이 불충분하여 계산에 의해서만 결론을 내릴 수 없는 경우가 적지 않으므로 이 경우는 선별시험 ( Screening Test ) 이 필요하다.

또한 취급하고자 하는 물질이 기업화의 대상이 되고 대량사용의 가능성이 있는 경우에는 선별시험 만으로는 불충분하고 보다 규모가 큰 표준적인 시험에 의해 안전성을 확인하고 위험성이 있으면 안전하게 사용할 수 있는 방법을 찾아내어야 한다.

## 2. 문헌조사

문헌조사는 각종 위험물에 관한 핸드북 ( Hand Book ) 이나 연구논문을 이용하여 폭발, 화재에 관련한 위험특성을 조사하고 또한 취급하고자 하는 물질로 인하여 과거에 사고가 발생된 사례가 있는지의 여부와 그 피해정도등

에 관하여 조사한다. 혹 물질에 관한 자료가 없는 경우에는 화학구조 또는 유사구조(類似構造)의 물질로서 위험성을 추정할 수도 있으며, 또한 원자단(原子團)을 조사하여 그 위험성을 추정할 수도 있다.

#### 가. 조사내용

반응성화학물질의 문헌조사에서 조사되어야 할 내용은 다음과 같다.

- ( 1 ) 사고 예
- ( 2 ) 위험성의 징후를 나타내는 사례
- ( 3 ) 자연발화성
- ( 4 ) 물과의 위험한 반응성
- ( 5 ) 저장중 폭발성물질의 생성( 과산화물의 생성 )
- ( 6 ) 폭발성
- ( 7 ) 자기연소의 격렬성
- ( 8 ) 열분해(熱分解)의 격렬성
- ( 9 ) 불안전성( DSC 분해개시 온도 )
- (10) 고감도성( 타격이나 마찰에 대한 민감성 )
- (11) 착화 용이성( 고체의 착화성 )
- (12) 인화성( 액체의 착화성 )
- (13) 폭발범위( 공기 혼합물의 폭발, 화재 가능성 )
- (14) 혼촉위험성
- (15) 기타

대개 모든 데이터가 문헌으로부터 조사되기는 어려우며, 필요시는 계산이나 실험에 의해서 구하여야 한다.

#### 나. 화학구조에 의한 위험성 추정

- ( 1 ) 폭발성 화합물이 갖는 특유한 원자단

폭발이 용이한 화합물 중에는 어떤 특정 원자단을 갖는 것이 많이 알려져 있다. Pletz는 이같은 원자단을 “Explosphores”라고 명명하였으며, Bretherick은 이러한 원자단을 정리하여 표 3-1과 같이 나타내었다. 그러나 여기에 나타낸 것이 전부라고는 할 수 없다.

화학물질로 부터 폭발이나 화재가 발생하는 것은 물질이 화학반응을 일으켜 일정이상의 열을 방출하고 특히 그 방출이 급속하게 일어나기 때문이라 할 수 있다. 표 3-1의 원자단은 에너지의 방출을 크게하는 원자단이라 할 수 있으며 대부분 비교적 약한 결합을 갖고 있다. 이와같은 원자단을 갖는 화합물은 비교적 낮은 온도에서 반응을 개시하고 반응이 개시되면 대량의 에너지를 방출함으로서 온도를 상승시켜 발화나 폭발에 달하게 할 가능성을 갖는다. 그러나 이와같은 원자단을 갖는 화합물이라 할 지라도 비교적 안정한 물질이 있으며, 확실한 평가를 위해서는 계산이나 적절한 실험적 평가가 수반되어야 하나 위험성 추정을 위한 참고 자료로는 사용가능하다고 할 수 있다.

## (2) 과산화물(過酸化物)을 만들기 용이한 화학구조

어떤 종류의 물질은 공기중에서 방치하면 공기중의 산소와 반응하여 불안정한 또는 폭발성의 유기과산화물을 만든다. 과산화물을 만들기 용이한 구조는 경험적으로 알려져 왔으며, Jackson 등에 의해 표 3-2가 정리 제시되었다. 이들은 약한 C-H 결합과 부가중합을 일으키기 용이한 2중결합이 특징으로서 전자의 예는 디이소프로필 에테르, 후자의 예는 부타디엔을 들 수 있다. 부타디엔의 경우에는 폭발성의 과산화폴리머,  $[-CH_2CH=CH-CH_2-O-O-]$ 가 생성된다.

## (3) 혼합위험물질

화합물에 있어서는 혼합시 위험성이 높은 것이 있다. 즉 어떤 종류의 물질과 접촉하면 발화하거나 위험성이 높은 가스를 발생하는 물질이 많다. 이

와같은 물질을 혼합위험물질이라 하며 그 예를 표 3 - 3에 나타내었다. 혼합 위험은 혼합위험물질이 서로 혼합되는 경우에 일어나며 혼합비율 또는 혼합의 조건에 따라서 위험성이 변화되는 것으로서 예측하기가 어려운 문제이다. 그러나 한편 폭발, 화재의 위험성이 있는 물질도 적당한 물질과의 혼합이나 표면피복에 의해 안전화될 수 있는 것으로 이와 같은 혼합에 의해 안전화를 도모할 수 있는 것도 있다.

표 3 - 1. 폭발성화합물이 갖는 특유한 원자단

| 원 자 단                                                                                                                                                       | 분 류                         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| $-C \equiv C -$                                                                                                                                             | 아세틸렌화합물                     |
| $-C \equiv C - \text{Metal}$                                                                                                                                | 금속 아세틸 리드                   |
| $-C \equiv C - X$                                                                                                                                           | 할로젠화 아세틸렌유도체                |
| $\begin{array}{c} N=N \\ \diagdown \quad \diagup \\ C \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$                                                               | 디아지린                        |
| $\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ CN_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C-N-O \end{array}$                                                          | 디아조화합물                      |
| $\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ C-NO_2 \end{array}$                                                                                            | 니트로소화합물                     |
| $\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ C-NO_2 \end{array}$                                                                                            | 니트로알칸, C-니트로 또는 폴리니트로 알킬화합물 |
| $\begin{array}{c} NO_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C \\ \diagup \quad \diagdown \\ NO_2 \end{array}$                                                      | 폴리니트로 알킬화합물                 |
| $-C-O-N=O$                                                                                                                                                  | 아질산아실 또는 알킬                 |
| $-C-O-NO_2$                                                                                                                                                 | 질산아실 또는 알킬                  |
| $\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ C - C \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array}$ | 1, 2-에폭시드                   |

| 원 자 단                                                                                                      | 분 류                     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| $\text{>C=N-O-Metal}$                                                                                      | 아실니트로염                  |
| $  \begin{array}{c}  \text{NO}_2 \\    \\  -\text{C}-\text{F} \\    \\  \text{NO}_2  \end{array}  $        | 플루오르화 디니트로메틸 화합물        |
| $\text{>N-Metal}$                                                                                          | N-금속유도체                 |
| $\text{>N-N-O}$                                                                                            | N-니트로소화합물               |
| $\text{>N-NO}_2$                                                                                           | N-니트로화합물                |
| $\text{>C-N=N-C<}$                                                                                         | 아조화합물                   |
| $\text{>C-N=N-O-C<}$                                                                                       | 알렌 디아조에이트               |
| $\text{>C-N=N-S-C<}$                                                                                       | 알렌 디아조설파이프              |
| $\text{>C-N=N-O-N=N-C<}$                                                                                   | 비스알렌 디아조 옥사이드           |
| $\text{>C-N=N-S-N=N-C<}$                                                                                   | 비스알렌 디아조 설파이드           |
| $  \begin{array}{c}  \text{>C-N=N-N-C<} \\    \\  \text{R (R=H, -CN,} \\  \text{-OH, -NO)}  \end{array}  $ | 트리자엔                    |
| $\text{-N=N-N=N-}$                                                                                         | 고질소 함유화합물, 테트라졸         |
| $\text{>C-O-O-H}$                                                                                          | 알킬하이드로 퍼옥사이드, 퍼옥시산      |
| $\text{>C-O-O-C<}$                                                                                         | 퍼옥사이드, 퍼옥시 에스테르         |
| $\text{-O-O-Metal}$                                                                                        | 금속 퍼옥사이드, 퍼옥소산염         |
| $\text{-O-O-Non-metal}$                                                                                    | 퍼옥소산                    |
| $\text{N-Cr-O}_2$                                                                                          | 아민크롬 과산화착체              |
| $\text{-N}_2$                                                                                              | 아자이드 (아실, 할로젠, 비금속, 유기) |
| $\text{>C-N}_2^+ \text{O=}$                                                                                | 알렌디아조늄 올레이트             |
| $\text{>C-N}_2^+ \text{S}^-$                                                                               | 황화디아조늄 및 유도체            |

| 원 자 단                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 분 류                                                                                                                                                                                                                           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{l} \diagup \text{N}^+ \text{---} \text{HZ}^- \\ \diagdown \end{array}$<br>$\begin{array}{l} \diagup \text{N}^+ \text{---} \text{OHZ}^- \\ \diagdown \end{array}$<br>$\begin{array}{l} \diagup \text{C} \text{---} \text{N}_2^+ \text{Z}^- \\ \diagdown \end{array}$<br>$[\text{N} \rightarrow \text{Metal}]^+ \text{Z}^-$<br>$\text{Ar} \text{---} \text{Metal} \text{---} \text{X}$<br>$\text{X} \text{---} \text{Ar} \text{---} \text{Metal}$<br><br>$\text{N} \text{---} \text{X}$<br><br>$\text{---} \text{NF}_2$<br><br>$\text{---} \text{O} \text{---} \text{X}$ | <p>히드라지나늄염, 질소염기의 옥소염</p> <p>히드록실 암모늄염</p> <p>디아조늄 카르복시레이트 또는 염</p> <p>아민 금속옥소염</p> <p>할로아릴 금속</p> <p>할로아릴 금속</p> <p>할로겐아자이드, N-할로겐화합물<br/>N-할로아미드</p> <p>디플루오로 아미노화합물, N,N,N-트리플루오로 알킬아미딘</p> <p>알킬 과염소산염, 염소산염, 할로젠 산화물</p> |

표 3-2. 공기중에서 과산화물로 되기 쉬운 구조

| 원 자 단                                                                                                                           | 분 류                        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{O}- \\   \\ \text{H} \end{array}$                                                   | 아세탈류, 에테르류, 산소복소환          |
| $\begin{array}{c} -\text{CH}_2 \\ -\text{CH}_2 \end{array} > \text{C}- \\   \\ \text{H} \end{array}$                            | 이소프로필화합물,<br>데카히드로 나프탈린류   |
| $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}- \\   \\ \text{H} \end{array}$                                          | 알릴화합물                      |
| $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C}-\text{X} \\   \\ \text{H} \end{array}$                                           | 할로젠화 알켄류                   |
| $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C}- \\   \\ \text{H} \end{array}$                                                   | 비닐화합물 (단량체, 에스테르,<br>에테르류) |
| $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C} \diagdown \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ | 디엔류                        |
| $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}- \\   \\ \text{H} \end{array}$                            | 비닐아세틸렌류                    |
| $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}-\text{Ar} \\   \\ \text{H} \end{array}$                                                    | 쿠멘류, 테트라히드로 나프탈린류,<br>스티렌류 |
| $\begin{array}{c} -\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$                                                              | 알데히드류                      |
| $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{N}-\text{C} \\    \quad   \quad   \\ \text{O} \quad \quad \text{H} \end{array}$               | N-알킬아미드류, N-알킬요소류,<br>락탐류  |
| —                                                                                                                               | 알칼리금속, 유기금속화합물             |

표 3 - 3. 혼합위험물의 조합 예

| 물질 A     | 물질 B   | 가능성이 있는 현상          |
|----------|--------|---------------------|
| 산 화 제    | 가연물    | 폭발성 혼합물의 생성         |
| 염 소 산 염  | 산      | 혼촉발화                |
| 아염소산염    | 산      | 혼촉발화                |
| 하이포염소산염  | 산      | 혼촉발화                |
| 무수크롬산    | 가연물    | 혼촉발화                |
| 과망간산칼륨   | 가연물    | 혼촉발화                |
| 과망간산칼륨   | 진한황산   | 폭발                  |
| 사염화탄소    | 알칼리 금속 | 폭발                  |
| 니트로화합물   | 알칼리    | 고감도 물질의 생성          |
| 니트로소화합물  | 알칼리    | 고감도 물질의 생성          |
| 알칼리 금속   | 물      | 혼촉발화                |
| 니트로소아민   | 산      | 혼촉발화                |
| 에 테 르    | 공 기    | 폭발성 유기 과산화물의 생성     |
| 올레핀 탄화수소 | 공 기    | 폭발성 유기 과산화물의 생성     |
| 염 소 산 염  | 암모늄염   | 폭발성 암모늄염의 생성        |
| 아 질 산 염  | 암모늄염   | 불안정 암모늄염의 생성        |
| 염소산칼륨    | 적 인    | 충격, 마찰에 민감한 폭발물의 생성 |
| 아 세 틸 렌  | 구 리    | 충격, 마찰에 민감한 구리염의 생성 |
| 피 크 린 산  | 납      | 충격, 마찰에 민감한 납염의 생성  |
| 진 한 질 산  | 아민류    | 혼촉발화                |
| 과산화나트륨   | 가연물    | 혼촉발화                |

이상과 같은 문헌조사나 위험성추정 결과에 의하여 물질에 관련한 안전 대책을 표 3 - 4 를 참고하여 수립하여야 한다.

표 3 - 4 . 반응성 화학물질의 안전대책

|                |                                          |
|----------------|------------------------------------------|
| 물질의 안전대책       | 위험성이 높은 것은 사용 단념<br>회석등에 의한 안전화          |
| 취급시의 안전대책      | 화기엄금, 정전기 대책, 안전포장                       |
| 교육에 의한 안전대책    | 물질안전 데이타시이트에 의해 위험성을<br>주지시켜 취급 잘못을 적게한다 |
| 장치, 프로세스의 안전대책 | 위험성이 적은 장치, 프로세스를 채용한다                   |
| 이상시의 안전대책      | 이상시 대응조치를 마련하여 주지시킨다                     |

### 3 . 계산에 의한 반응성화학물질의 위험성 예측

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

현재 불안정물질의 위험성 평가에서 이용되고 있는 계산방법은 열분해, 열 폭발등 반응을 열적에너지로 평가하는 것으로서 반응속도(反應速度), 반응 조건등을 예측하는 방법은 확립되어 있지 않다. 그렇지만은 물질의 위험성을 일차적으로 예측하는 데는 충분한 경우가 많고 때에 따라서는 실험에서 얻어지지 않는 정보를 얻는 경우도 있다.

물질이 단독 또는 타물질과 혼합될 경우 발화하거나 폭발하는 것은 그물 질이나 혼합물이 반응에 의해 방출될 수 있는 충분한 에너지를 갖고 있기 때문으로서 이 반응열 즉 연소열, 분해열, 폭발열의 대소에 따라서 그 물질

의 폭발 또는 발화의 위험성을 어느 정도 예측할 수 있다.

반응열은 각종 열량계(熱量計)를 사용하여 측정할 수 있으나 실제 불안정성물질에 적용하는 데는 종종 곤란한 경우가 있다. 이 반응열을 계산에 의해 예측하고 이를 이용하여 폭발이나 발화의 가능성을 예측하는 방법을 소개하고자 한다. 그러나 이 방법을 이용하기에 앞서 다음 유의사항을 고려해야 한다.

① 계산에 의한 위험성예측은 절대적인 것이 아니며, 1차 예측에 지나지 않는다. 상세한 정보는 각종 시험에 의해야 한다.

② 계산결과 위험성이 큰 것으로 평가된 경우에는 각종 위험성 데이터시이트, 사고사례등을 조사하고 취급시 각별히 유의해야 한다.

③ 신물질(新物質)을 대량 합성(合成)하거나 제품화하는 경우에는 먼저 계산에 의해 위험성 평가를 행하고 위험성이 있다고 예상되는 경우에는 합성후 몇가지의 표준시험을 행하여야 한다.

#### 가. 폭발, 분해 및 연소생성물의 추정

폭발열이나 분해열 등 반응열을 예측하기 위해서는 먼저 반응생성물을 추정하여야 한다. 계산에 의한 폭발 또는 분해생성물의 추정법으로서는 평형계산법과 비평형계산법이 있다.

평형계산법은 화학평형을 고려한 것으로서 NASA에서 개발한 CEC 71이 알려져 있다. 그러나 로켓트 추진등의 연소와 같이 충분한 고온으로 반응속도가 충분히 빠른 경우에는 적용 가능하나 저온으로 반응이 완전히 진행되지 않는 중간생성물이 있는 경우나 반응이 늦은 경우에는 사용되지 않고 현재 화학약품의 위험성 예측에는 이용되지 않는다.

한편 비평형계산법은 반응이 완전히 최후까지 진행한다고 가정하는 것으로 평형계산법에 비하여 현저하게 간단하여 실용적이며, CHETAH와 REITP 2라

는 위험성예측 프로그램에 이용되고 있다. 따라서 여기서는 비평형계산법에 근거한 반응생성물의 추정법에 관하여 서술하고자 한다.

먼저 대상물질에 관해서 경험에 의해 결정된 우선생성순위, 다음은 물질을 구성하고 있는 원소가 원자상태에 있을 때, 어떤 생성물이 먼저 생성하는가 하는 순위에 따라서 생성물이 결정된다. 그후 나머지 원자는 단체 또는 분자상태로 된다.

우선 순위는 표3-5에 나타내었다. 이 표에 의하면 C,H,N,O를 함유한 유기화합물의 경우 생성물은  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ 의 순으로 생성하고 나머지는 C,  $H_2$ ,  $O_2$ 로 된다.

니트로메탄(Nitromethane)의 폭발과 5-클로로-1,2,3-티아디아졸(5-Chloro-1,2,3-thiadiazole)의 분해에 대한 예는 다음과 같다.

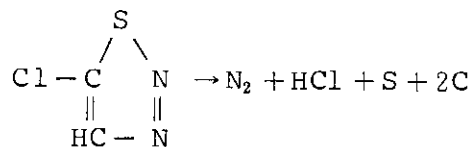
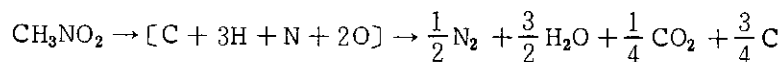


표 3 - 5. REITP 2 의 예상생성물과 생성순위

| 생성<br>순서 | 생 성 물                                          | 생 성 열( $-ΔH_f^\circ$ )<br>[Kcal/g] [Kcal/mol] |        | 생성<br>순서 | 생 성 물                                          | 생 성 열( $-ΔH_f^\circ$ )<br>[Kcal/g] [Kcal/mol] |        |
|----------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------|----------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------|
| 1        | BeO                                            | 5.837                                         | 146.0  | 23       | NaF                                            | .283                                          | 136.0  |
| 2        | LiF                                            | .649                                          | 146.3  | 24       | H <sub>2</sub> O(g)                            | .211                                          | 57.8   |
| 3        | BeO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>                | .032                                          | 216.5  | 25       | HF                                             | .210                                          | 64.2   |
| 4        | BeF <sub>2</sub>                               | 4.830                                         | 227.0  | 26       | Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | 2.971                                         | 410.0  |
| 5        | Li <sub>2</sub> O                              | .769                                          | 143.5  | 27       |                                                |                                               |        |
| 6        | Be <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>               | .665                                          | 513.7  | 28       | BeSO <sub>4</sub>                              | .741                                          | 288.05 |
| 7        | Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | .467                                          | 1903   | 29       | TiO <sub>2</sub>                               | .728                                          | 218.0  |
| 8        | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | .339                                          | 302.0  | 30       | CaO                                            | .708                                          | 151.9  |
| 9        | MgF <sub>2</sub>                               | .230                                          | 263.5  | 31       | ZrF <sub>4</sub>                               | .661                                          | 445.0  |
| 10       | BF <sub>3</sub>                                | 3.914                                         | 265.4  | 32       | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                  | .606                                          | 370.0  |
| 11       | AlO <sub>3</sub> H <sub>3</sub>                | .910                                          | 305.0  | 33       | MgSO <sub>4</sub>                              | .551                                          | 307.1  |
| 12       | H <sub>2</sub> O(l)                            | .794                                          | 68.3   | 34       |                                                |                                               |        |
| 13       | MgO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>                | .788                                          | 220.97 | 35       | CaSO <sub>4</sub>                              | .518                                          | 342.76 |
| 14       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | .773                                          | 384.8  | 36       | CrF <sub>3</sub>                               | .440                                          | 266.0  |
| 15       | CaF <sub>2</sub>                               | .717                                          | 290.3  | 37       | Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>12</sub> | .404                                          | 822.38 |
| 16       | AlF <sub>3</sub>                               | .702                                          | 311.0  | 38       | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                | .334                                          | 331.52 |
| 17       | Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>               | .693                                          | 519.6  | 39       | KF                                             | .315                                          | 134.5  |
| 18       | MgO                                            | .568                                          | 143.8  | 40       | SrF <sub>2</sub>                               | .311                                          | 227.0  |
| 19       | SiF <sub>4</sub>                               | .554                                          | 370.0  | 41       | LiCl                                           | .304                                          | 97.7   |
| 20       | BeCO <sub>3</sub>                              | .550                                          | 245    | 42       | MgCrO <sub>4</sub>                             | 2.289                                         | 321.1  |
| 21       | B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> H <sub>3</sub>   | .463                                          | 289    | 43       | CaCrO <sub>4</sub>                             | .184                                          | 340.9  |
| 22       | SiO <sub>2</sub>                               | .418                                          | 205.4  | 44       |                                                |                                               |        |

| 생성<br>순서 | 생 성 물                            | 생 성 열 ( $-\Delta H_f^\circ$ )<br>[Kcal/g] [Kcal/mol] |        | 생성<br>순서 | 생 성 물                                          | 생 성 열 ( $-\Delta H_f^\circ$ )<br>[Kcal/g] [Kcal/mol] |       |
|----------|----------------------------------|------------------------------------------------------|--------|----------|------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------|
| 45       | MnF <sub>3</sub>                 | .127                                                 | 238.0  | 68       | NiF <sub>2</sub>                               | .634                                                 | 158.0 |
| 46       | ZrO <sub>2</sub>                 | .096                                                 | 258.2  | 69       | MgCl <sub>2</sub>                              | .610                                                 | 153.4 |
| 47       | V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>    | .075                                                 | 344.0  | 70       | Na <sub>2</sub> O                              | .603                                                 | 99.4  |
| 48       | Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> | 1.981                                                | 320.8  | 71       | CaS                                            | .598                                                 | 115.3 |
| 49       | SF <sub>6</sub>                  | .979                                                 | 289    | 72       | ThF <sub>4</sub>                               | .549                                                 | 477.0 |
| 50       | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | .972                                                 | 343.69 | 73       | Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>12</sub> | .543                                                 | 617.0 |
| 51       | BeMoO <sub>4</sub>               | .941                                                 | 328    | 74       | CeO <sub>2</sub>                               | .511                                                 | 260.0 |
| 52       | SrSO <sub>4</sub>                | .891                                                 | 347.3  | 75       | BaSO <sub>4</sub>                              | .509                                                 | 352.1 |
| 53       | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | .882                                                 | 425.0  | 76       | K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>                | .504                                                 | 358.2 |
| 54       | CF <sub>4</sub>                  | .847                                                 | 162.5  | 77       | SrMoO <sub>4</sub>                             | .495                                                 | 370   |
| 55       | CaMoO <sub>4</sub>               | .842                                                 | 368.4  | 78       | Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | .471                                                 | 232.1 |
| 56       | MgMoO <sub>4</sub>               | .817                                                 | 334.81 | 79       | MgS                                            | .467                                                 | 82.7  |
| 57       | FeF <sub>2</sub>                 | .791                                                 | 168.0  | 80       | UF <sub>5</sub>                                | .465                                                 | 488.0 |
| 58       | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | .774                                                 | 269.7  | 81       | ZnSO <sub>4</sub>                              | .455                                                 | 234.9 |
| 59       | AsF <sub>3</sub>                 | .719                                                 | 226.8  | 82       | ScCl <sub>3</sub>                              | .419                                                 | 215.0 |
| 60       | CaCl <sub>2</sub>                | .710                                                 | 190.0  | 83       | KCl                                            | 1.395                                                | 104.1 |
| 61       | CaCO <sub>3</sub>                | 2.883                                                | 288.5  | 84       | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                 | .993                                                 | 275.1 |
| 62       | Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> | 1.704                                                | 350.89 | 85       | SO <sub>3</sub>                                | .380                                                 | 110.5 |
| 63       | MnSO <sub>4</sub>                | .686                                                 | 254.60 | 86       | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | .374                                                 | 277.5 |
| 64       | NaCl                             | .679                                                 | 98.2   | 87       | BeS                                            | .363                                                 | 56.0  |
| 65       | Na <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> | .673                                                 | 271    | 88       | SrO                                            | .362                                                 | 141.1 |
| 66       | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 2.551                                                | 270.4  | 89       | CO <sub>2</sub>                                | 2.136                                                | 94.0  |
| 67       | BaF <sub>2</sub>                 | 1.637                                                | 286.9  | 90       | TeF <sub>6</sub>                               | 1.304                                                | 315.0 |

| 생성<br>순서 | 생 성 물                          | 생 성 물 ( $-\Delta H_f^\circ$ )<br>[Kcal/g] [Kcal/mol] |       | 생성<br>순서 | 생 성 열                          | 생 성 열 ( $-\Delta H_f^\circ$ )<br>[Kcal/g] [Kcal/mol] |       |
|----------|--------------------------------|------------------------------------------------------|-------|----------|--------------------------------|------------------------------------------------------|-------|
| 91       | SeF <sub>6</sub>               | .275                                                 | 246.0 | 114      | ZrCl <sub>3</sub>              | .012                                                 | 200.0 |
| 92       | HfO <sub>2</sub>               | .264                                                 | 266.0 | 115      | BaCl <sub>2</sub>              | 0.987                                                | 205.6 |
| 93       | RbF                            | .256                                                 | 131.3 | 116      | SmCl <sub>3</sub>              | .972                                                 | 249.8 |
| 94       | SrCl <sub>2</sub>              | .248                                                 | 198.0 | 117      | LiBr                           | .964                                                 | 83.7  |
| 95       | AlCl <sub>3</sub>              | .245                                                 | 166.2 | 118      | EuCl <sub>3</sub>              | .956                                                 | 247.1 |
| 96       | BaMoO <sub>4</sub>             | .245                                                 | 370   | 119      | K <sub>2</sub> O               | .919                                                 | 86.4  |
| 97       | MoO <sub>3</sub>               | .238                                                 | 178.2 | 120      | As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | .951                                                 | 218.6 |
| 98       | GeO <sub>2</sub>               | .233                                                 | 129.0 | 121      | GdCl <sub>3</sub>              | .931                                                 | 245.5 |
| 99       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | .231                                                 | 196.5 | 122      | SnO <sub>2</sub>               | .921                                                 | 138.8 |
| 100      | SbF <sub>3</sub>               | .215                                                 | 217.2 | 123      | MnCl <sub>2</sub>              | .916                                                 | 115.3 |
| 101      | YCl <sub>3</sub>               | .191                                                 | 232.7 | 124      | TbCl <sub>3</sub>              | .910                                                 | 241.6 |
| 102      | Na <sub>2</sub> S              | .157                                                 | 90.3  | 125      | ReF <sub>6</sub>               | 0.909                                                | 273.0 |
| 103      | Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | .152                                                 | 173   | 126      | SrS                            | .905                                                 | 108.3 |
| 104      | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | .132                                                 | 499.9 | 127      | SiCl <sub>4</sub>              | .899                                                 | 153.0 |
| 105      | TiCl <sub>3</sub>              | .101                                                 | 170.0 | 128      | BaO <sub>2</sub>               | .889                                                 | 150.5 |
| 106      | CaF <sub>2</sub>               | .096                                                 | 164.9 | 129      | VCl <sub>2</sub>               | .886                                                 | 108.0 |
| 107      | LaCl <sub>3</sub>              | .074                                                 | 263.6 | 130      | DyCl <sub>3</sub>              | .884                                                 | 237.8 |
| 108      | UO <sub>3</sub>                | .056                                                 | 302.0 | 131      | WO <sub>3</sub>                | .862                                                 | 200.0 |
| 109      | CeCl <sub>3</sub>              | .056                                                 | 260.3 | 132      | BCl <sub>3</sub>               | .853                                                 | 100.0 |
| 110      | PrCl <sub>3</sub>              | .042                                                 | 257.8 | 133      | RbCl                           | .850                                                 | 102.9 |
| 111      | ZnO                            | .022                                                 | 83.2  | 134      | CrCl <sub>3</sub>              | .849                                                 | 134.6 |
| 112      | K <sub>2</sub> S               | .022                                                 | 112.7 | 135      | ErCl <sub>3</sub>              | .847                                                 | 231.8 |
| 113      | NdCl <sub>3</sub>              | .014                                                 | 254.3 | 136      | NaBr                           | .836                                                 | 86.0  |

| 생성<br>순서 | 생 성 물                          | 생 성 열 ( $-\Delta H_f^\circ$ )<br>[Kcal/g] [Kcal/mol] |       | 생성<br>순서 | 생 성 물                          | 생 성 열 ( $-\Delta H_f^\circ$ )<br>[Kcal/g] [Kcal/mol] |       |
|----------|--------------------------------|------------------------------------------------------|-------|----------|--------------------------------|------------------------------------------------------|-------|
| 137      | CsF                            | .835                                                 | 126.9 | 160      | HCl                            | .605                                                 | 22.1  |
| 138      | LuCl <sub>3</sub>              | .810                                                 | 227.9 | 161      | CoCl <sub>2</sub>              | .599                                                 | 77.8  |
| 139      | CaBr <sub>2</sub>              | .807                                                 | 161.3 | 162      | InC                            | .599                                                 | 90.0  |
| 140      | In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | .798                                                 | 221.5 | 163      | ScBr <sub>3</sub>              | .597                                                 | 170.0 |
| 141      | BiF <sub>3</sub>               | .797                                                 | 212.0 | 164      | BeCl <sub>2</sub>              | .574                                                 | 112.0 |
| 142      | KBr                            | .787                                                 | 93.7  | 165      | AgF <sub>2</sub>               | .569                                                 | 83.0  |
| 143      | RbF <sub>4</sub>               | .785                                                 | 222.3 | 166      | RbBr                           | .562                                                 | 93.0  |
| 144      | NiO                            | .782                                                 | 58.4  | 167      | Rb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 0.537                                                | 126.2 |
| 145      | HfCl <sub>4</sub>              | .780                                                 | 250.0 | 168      | SiS <sub>2</sub>               | .537                                                 | 49.5  |
| 146      | CoO                            | .764                                                 | 57.2  | 169      | ZrBr <sub>3</sub>              | .526                                                 | 174.0 |
| 147      | ThCl <sub>4</sub>              | .761                                                 | 284.5 | 170      | BeBr <sub>2</sub>              | .524                                                 | 88.4  |
| 148      | ZnCl <sub>2</sub>              | .729                                                 | 99.4  | 171      | CdCl <sub>2</sub>              | .507                                                 | 93.0  |
| 149      | CuF                            | .727                                                 | 60.0  | 172      | ZnS                            | .505                                                 | 49.23 |
| 150      | GaCl <sub>3</sub>              | .709                                                 | 125.0 | 173      | SnCl <sub>4</sub>              | .500                                                 | 130.3 |
| 151      | SrBr <sub>2</sub>              | .692                                                 | 171.0 | 174      | B <sub>2</sub> S <sub>3</sub>  | .488                                                 | 57.5  |
| 152      | Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | .664                                                 | 215.0 | 175      | TeO <sub>2</sub>               | .487                                                 | 77.7  |
| 153      | UCl <sub>4</sub>               | .661                                                 | 251.2 | 176      | LiI                            | .484                                                 | 64.8  |
| 154      | BaS                            | .649                                                 | 110   | 177      | CdO                            | .474                                                 | 60.9  |
| 155      | FeCl <sub>2</sub>              | .643                                                 | 81.5  | 178      | AlBr <sub>3</sub>              | .472                                                 | 125.8 |
| 156      | CsC <sub>7</sub>               | .615                                                 | 103.5 | 179      | KI                             | .472                                                 | 78.3  |
| 157      | Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | .614                                                 | 297.5 | 180      | CuO                            | .469                                                 | 37.1  |
| 158      | BaBr <sub>2</sub>              | .607                                                 | 180.4 | 181      | NaI                            | .459                                                 | 68.8  |
| 159      | GeCl <sub>4</sub>              | .606                                                 | 130.0 | 182      | PCI <sub>5</sub>               | .458                                                 | 95.4  |

| 생성<br>순서 | 생 성 물                         | 생 성 열 ( $-\Delta H_f^\circ$ )<br>[Kcal/g] [Kcal/mol] |       | 생성<br>순서 | 생 성 물                          | 생 성 열 ( $-\Delta H_f^\circ$ )<br>[Kcal/g] [Kcal/mol] |       |
|----------|-------------------------------|------------------------------------------------------|-------|----------|--------------------------------|------------------------------------------------------|-------|
| 183      | TiBr <sub>2</sub>             | .453                                                 | 94.0  | 206      | MoCl <sub>5</sub>              | .332                                                 | 90.8  |
| 184      | CsBr                          | .443                                                 | 94.3  | 207      | GeS <sub>2</sub>               | .331                                                 | 45.3  |
| 185      | AsCl <sub>3</sub>             | .442                                                 | 80.2  | 208      | FeBr <sub>3</sub>              | .324                                                 | 95.7  |
| 186      | CaI <sub>2</sub>              | .435                                                 | 127.8 | 209      | LaI <sub>3</sub>               | 0.322                                                | 167.4 |
| 187      | HgF                           | .433                                                 | 95.0  | 210      | CeI <sub>3</sub>               | .316                                                 | 164.4 |
| 188      | MnS                           | .430                                                 | 51.2  | 211      | In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | .313                                                 | 102.0 |
| 189      | I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | .427                                                 | 45.0  | 212      | PrI <sub>3</sub>               | .311                                                 | 162.0 |
| 190      | Rb <sub>2</sub> S             | .425                                                 | 86.2  | 213      | CsI                            | .310                                                 | 80.5  |
| 191      | MnBr <sub>2</sub>             | .419                                                 | 90.0  | 214      | PbCl <sub>2</sub>              | .309                                                 | 85.9  |
| 192      | ThBr <sub>4</sub>             | .412                                                 | 227.0 | 215      | YI <sub>3</sub>                | .305                                                 | 143.2 |
| 193      | ClF <sub>3</sub>              | .400                                                 | 37.0  | 216      | NdI <sub>3</sub>               | .303                                                 | 158.9 |
| 194      | SbCl <sub>3</sub>             | .400                                                 | 91.3  | 217      | GaBr <sub>3</sub>              | .299                                                 | 92.4  |
| 195      | SrI <sub>2</sub>              | .397                                                 | 135.5 | 218      | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | .296                                                 | 137.9 |
| 196      | RuO <sub>2</sub>              | .394                                                 | 52.5  | 219      | SmI <sub>3</sub>               | .289                                                 | 153.4 |
| 197      | NF <sub>3</sub>               | .383                                                 | 27.2  | 220      | BiCl <sub>3</sub>              | .287                                                 | 90.6  |
| 198      | RbI                           | .370                                                 | 78.5  | 221      | TeCl <sub>4</sub>              | .286                                                 | 77.2  |
| 199      | BaI <sub>2</sub>              | .368                                                 | 144.0 | 222      | RuS <sub>2</sub>               | .285                                                 | 47    |
| 200      | OsO <sub>4</sub>              | .367                                                 | 93.4  | 223      | PbO <sub>2</sub>               | .276                                                 | 66.1  |
| 201      | CuCl <sub>2</sub>             | .366                                                 | 49.2  | 224      | CdBr <sub>2</sub>              | .276                                                 | 75.2  |
| 202      | UBr <sub>3</sub>              | .356                                                 | 170.1 | 225      | SiBr <sub>4</sub>              | .274                                                 | 95.1  |
| 203      | FeS <sub>2</sub>              | .355                                                 | 42.6  | 226      | GdI <sub>3</sub>               | .273                                                 | 147.6 |
| 204      | MoS <sub>2</sub>              | .351                                                 | 56.2  | 227      | InBr <sub>3</sub>              | .272                                                 | 96.5  |
| 205      | ZnBr <sub>2</sub>             | .347                                                 | 78.2  | 228      | ThCl <sub>3</sub>              | .270                                                 | 83.9  |

| 생성<br>순서 | 생 성 물                          | 생 성 열 ( $-\Delta H_f^\circ$ )<br>[Kcal/g] [Kcal/mol] |       | 생성<br>순서 | 생 성 물                          | 생 성 열 ( $-\Delta H_f^\circ$ )<br>[Kcal/g] [Kcal/mol] |       |
|----------|--------------------------------|------------------------------------------------------|-------|----------|--------------------------------|------------------------------------------------------|-------|
| 229      | Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | .269                                                 | 68.3  | 252      | GeBr <sub>4</sub>              | .201                                                 | 79.0  |
| 230      | CdS                            | .268                                                 | 38.7  | 253      | ThI <sub>4</sub>               | .197                                                 | 146.0 |
| 231      | RhCl <sub>3</sub>              | .267                                                 | 56.0  | 254      | MnI <sub>2</sub>               | .188                                                 | 58.0  |
| 232      | DyI <sub>3</sub>               | .266                                                 | 144.5 | 255      | PtCl <sub>4</sub>              | .187                                                 | 62.9  |
| 233      | PdCl <sub>2</sub>              | .256                                                 | 45.4  | 256      | UI <sub>3</sub>                | .185                                                 | 114.7 |
| 234      | ErI <sub>3</sub>               | .255                                                 | 140.0 | 257      | Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | .185                                                 | 84.5  |
| 235      | CoBr <sub>2</sub>              | .254                                                 | 55.5  | 258      | PbBr <sub>2</sub>              | .180                                                 | 66.2  |
| 236      | S <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> | .254                                                 | 58.7  | 259      | Re <sub>2</sub> S <sub>7</sub> | .179                                                 | 107   |
| 237      | NiBr <sub>2</sub>              | .248                                                 | 54.2  | 260      | CuBr                           | .175                                                 | 25.1  |
| 238      | WCl <sub>6</sub>               | .244                                                 | 97.0  | 261      | SbBr <sub>3</sub>              | .172                                                 | 62.1  |
| 239      | LuI <sub>3</sub>               | .240                                                 | 133.2 | 262      | IrCl <sub>3</sub>              | .167                                                 | 50.0  |
| 240      | SnBr <sub>2</sub>              | .228                                                 | 63.6  | 263      | PdO                            | .167                                                 | 20.4  |
| 241      | RuCl <sub>3</sub>              | .222                                                 | 46.0  | 264      | As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | .164                                                 | 40.0  |
| 242      | Ni <sub>7</sub> S <sub>6</sub> | .221                                                 | 133.5 | 265      | SnS                            | .159                                                 | 24    |
| 243      | CoS                            | .218                                                 | 19.8  | 266      | ZrI <sub>2</sub>               | .157                                                 | 50.0  |
| 244      | ZrI <sub>4</sub>               | .217                                                 | 130.0 | 267      | PBr <sub>5</sub>               | .153                                                 | 66.0  |
| 245      | CCl <sub>4</sub>               | .216                                                 | 33.3  | 268      | AsBr <sub>3</sub>              | .148                                                 | 46.6  |
| 246      | AgCl                           | .212                                                 | 30.4  | 269      | TlBr                           | .145                                                 | 41.2  |
| 247      | BBr <sub>3</sub>               | .211                                                 | 52.8  | 270      | OsS <sub>2</sub>               | .137                                                 | 34.9  |
| 248      | SeCl <sub>4</sub>              | .204                                                 | 45.0  | 271      | CuS <sub>2</sub>               | .133                                                 | 12.7  |
| 249      | HgCl <sub>2</sub>              | .203                                                 | 55.0  | 272      | BiBr <sub>3</sub>              | .131                                                 | 59.0  |
| 250      | TiI <sub>2</sub>               | .202                                                 | 61.0  | 273      | CdI <sub>2</sub>               | .131                                                 | 48.0  |
| 251      | WS <sub>2</sub>                | 0.202                                                | 50.0  | 274      | PdS                            | .130                                                 | 48.0  |

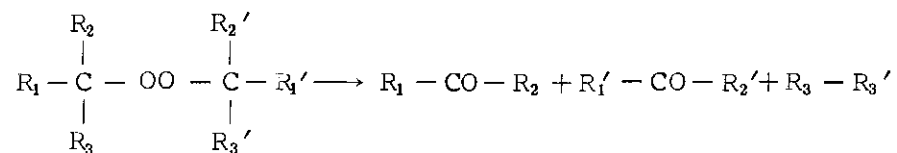
| 생성<br>순서 | 생 성 물             | 생 성 열 ( $-\Delta H_f^\circ$ )<br>[Kcal/g] [Kcal/mol] |      | 생성<br>순서 | 생 성 물                          | 생 성 열 ( $-\Delta H_f^\circ$ )<br>[Kcal/g] [Kcal/mol] |      |
|----------|-------------------|------------------------------------------------------|------|----------|--------------------------------|------------------------------------------------------|------|
| 275      | IrS <sub>2</sub>  | .129                                                 | 33.0 | 290      | CoI <sub>2</sub>               | .078                                                 | 24.4 |
| 276      | AgBr              | .127                                                 | 23.8 | 291      | IrBr <sub>2</sub>              | .077                                                 | 27.0 |
| 277      | CrI <sub>2</sub>  | .124                                                 | 37.8 | 292      | Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | .067                                                 | 34.2 |
| 278      | BeI <sub>2</sub>  | 0.121                                                | 50.6 | 293      | AgI                            | .063                                                 | 14.9 |
| 279      | HgBr <sub>2</sub> | .112                                                 | 40.5 | 294      | HgS                            | .060                                                 | 13.9 |
| 280      | TeBr <sub>4</sub> | .111                                                 | 49.8 | 295      | HgI <sub>2</sub>               | .055                                                 | 25.2 |
| 281      | HBr               | .107                                                 | 8.66 | 296      | GeI <sub>4</sub>               | .053                                                 | 31.0 |
| 282      | HgO               | .100                                                 | 21.7 | 297      | Tl <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | .053                                                 | 23.2 |
| 283      | PbS               | .100                                                 | 24.0 | 298      | IrI <sub>2</sub>               | .045                                                 | 20.0 |
| 284      | PtS <sub>2</sub>  | .100                                                 | 26.0 | 299      | BiI <sub>3</sub>               | .041                                                 | 24.0 |
| 285      | PbI <sub>2</sub>  | .099                                                 | 41.9 | 300      | Ag <sub>2</sub> O              | .031                                                 | 7.3  |
| 286      | AuCl <sub>3</sub> | .093                                                 | 28.3 | 301      | Ag <sub>2</sub> S              | .031                                                 | 7.79 |
| 287      | ICl <sub>3</sub>  | .090                                                 | 21.1 | 302      | AsI <sub>3</sub>               | .030                                                 | 13.7 |
| 288      | TiI               | .090                                                 | 29.7 | 303      | AuBr <sub>3</sub>              | .030                                                 | 13.0 |
| 289      | CuI               | .085                                                 | 16.2 | 304      | S <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> | .013                                                 | 3    |

이 추정법은 고온에서 산소균형 (이것은 물질이 폭발 또는 연소하는 경우에 필요한 산소가 어느 정도 부족한 지 또는 남는 지를 나타내는 양)이 정(正), 즉 산소과잉 물질에서는 실험결과와 잘 일치되고 산소균형이 부(負)인 경우나 저온에서 반응이 최후까지 진행되지 않는 경우는 그다지 잘 일치되지 않는 경우가 있다.

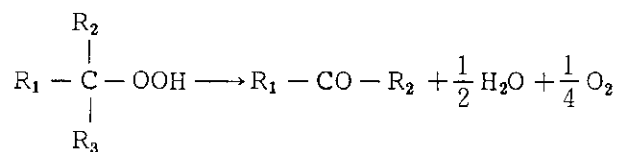
산소균형이 부의 경우에는 다음에 기술하는 산소균형을 이용한 보정식을 이용하여 실측에 일치되도록 보정하는 것이 가능하다. 저온에서 반응이 최후까지 않는 경우로서 예를들면 유기과산화물에서 이와같은 경향이 있다. 이 경

우 다음과 같이 중간의 분해생성물을 화학적인 판단으로 부터 어느정도 가  
정하면 좋다.

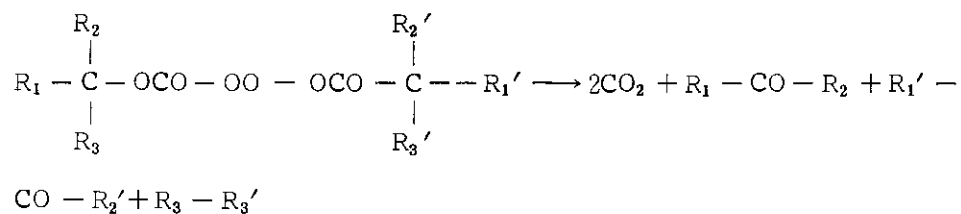
디아킬 퍼옥사이드



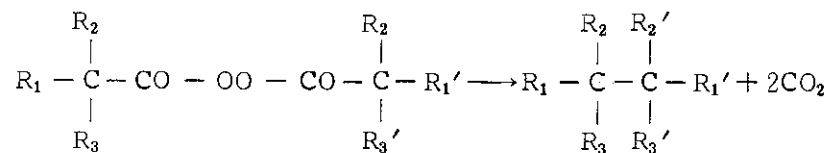
히드로 퍼옥사이드



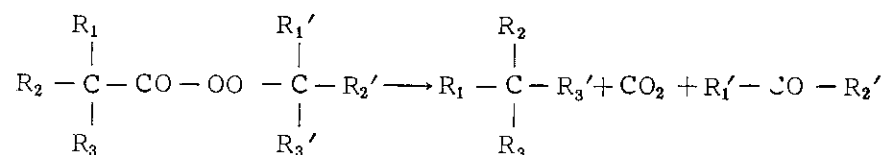
퍼옥시 디카보네이트



디아실 퍼옥사이드



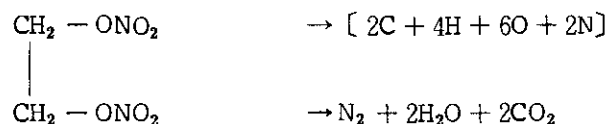
퍼옥시 에스테르



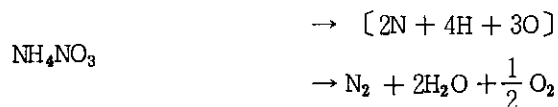
다음은 연소생성물의 추정법으로서 이 경우에는 완전연소하기에 충분한 산소의 존재 하에서 물질이 고온에서 연소될 때의 생성물을 의미하며 생성물의 우선순위는 표 3-2에 준한다. 예들들면 C, H, N, O로 구성되는 물질의 경우 생성물은 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>의 순으로 생성한다. NO<sub>x</sub> 등도 발생될 수 있으나 무시하여도 연소열 계산에는 그다지 문제가 되지 않는다.

(예 1) 분해생성물 또는 폭발생성물의 추정

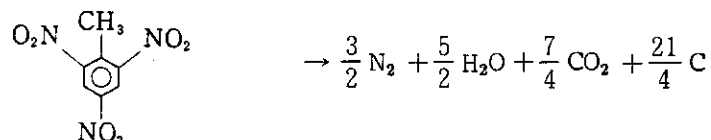
a) 니트로글리콜(Nitroglycol)



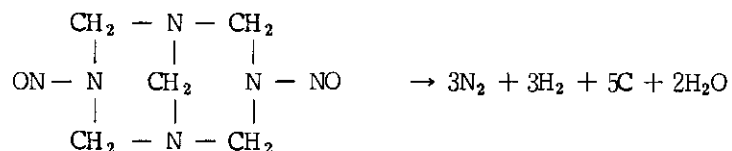
b) 질 안( Ammonium Nitrate)



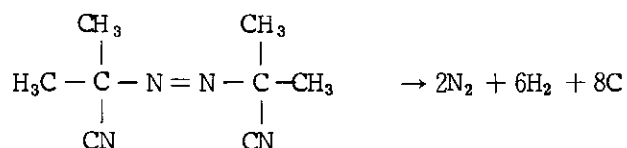
c) TNT (Trinitrotoluene)



d) DPT (Dinitrosopentamethylenetetramine)



e) AIBN

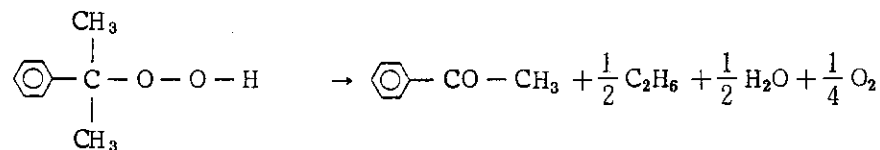


( 예 2 ) 유기 과산화물 (有機過氧化物)의 중간생성물 추정

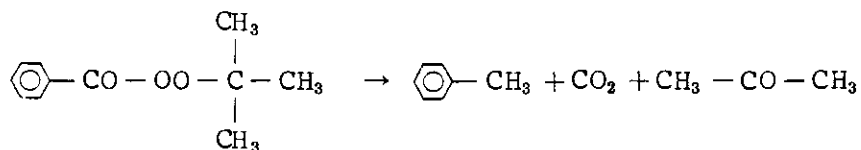
a) 과산화 벤조일 (Benzoyl Peroxide)



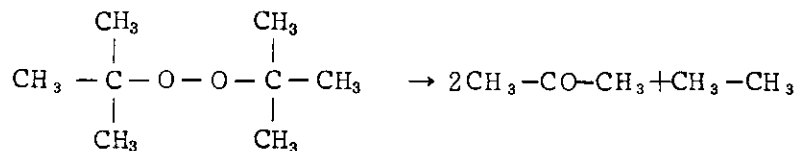
b) 쿠멘하이드로 퍼옥사이드 (Cumen Hydroperoxide)



c) 과안식향산 t-부틸

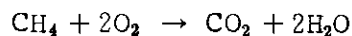


d) 디-t-부틸 퍼옥사이드 (Di-t-Butyl Peroxide)

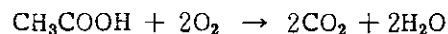


( 예 3 ) 유기 화합물의 연소반응식 추정

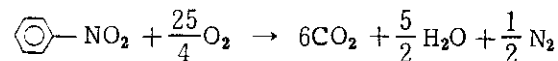
a) 메 탄 (Methane)



b) 초 산 (Acetic Acid)



c) 니트로 벤젠 (Nitrobenzene)



나. 생성열 (生成熱)의 추정

반응열 예측에는 원계 또는 생성계의 생성열이 필요하며, 이 생성열은 각

중 열량계를 사용하여 실제 측정할 수 있으나 불안정물질의 경우에는 측정이 용이하지 않고 측정된 데이터도 신뢰성이 낮은 경우가 많다.

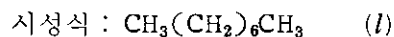
반응열을 추정하는 방법은 그 구조로부터 구하는 것이 많고 현재 일반적으로 사용되고 있는 것에 가성성측(加性性則)을 이용하는 방법과 분자궤도법(分子軌道法)을 이용하는 방법이 있다. 가성성측을 이용하는 방법에서 대표적인 것은 Benson이 제안한 2차 가성성측과 米國(일본 동해대학)이 제안한 CHEMOGRAM이 있다. 이는 모두 유기화합물의 생성열에 구조적인 가성성이 성립한다는 가정하에 사용되는 방법이다. 여기서는 2차 가성성측에 의한 추정 방법만을 예로 설명한다.

2차 가성성측은 다음 예에 나타낸 바와 같이 인접원자의 효과까지 고려하여 화합물을 몇개의 그룹으로 분할하고 그 그룹에 주어진 생성열 기여값을 가산함으로서 화합물의 생성열의 생성열을 추정하는 방법으로서 각 그룹의 생성열 기여값을 표 3-6~표 3-11에 나타내었다.

이하 각 그룹(Group)값 및 보정값으로부터 생성열을 추정하는 예를 들면 다음과 같다. 여기서 (l),(s),(g)는 각각 액체, 고체, 기체를 나타낸 것이다.

#### (1) 탄화수소

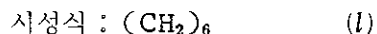
(예 1) 옥탄 (지방족 포화탄화수소)



표준생성 엔탈피 -

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

(예 2) 시클로헥산 (방향족 탄화수소)

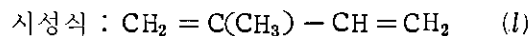


표준생성 엔탈피 -

$$\Delta H_f^\circ = 6[\text{C}-(\text{H})_2(\text{C})_2] + \text{환(시클로헥산)} = 6 \times (-6.11) + (-0.73)$$

$$= -37.39 \text{ Kcal/mol (실측치, } -37.39)$$

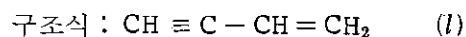
(예 3) 이소프렌 (올레핀계 탄화수소)



표준생성 엔탈피 -

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ &= [\text{C}_d - (\text{H})_2] + [\text{C}_d - (\text{C})(\text{C}_d)] + [\text{C}_d - (\text{H})_2] + [\text{C}_d - (\text{H})(\text{C}_d)] + \\ &\quad [\text{C} - (\text{H})_3(\text{C}_d)] \\ &= 4.94 + 7.56 + 4.94 + 5.48 + (-11.26) = 11.34 \text{ Kcal/mol} \\ &\quad (\text{실측치, } 11.66) \end{aligned}$$

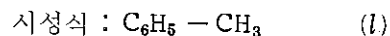
(예 4) 비닐아세틸렌 (아세틸렌 탄화수소)



표준생성 엔탈피 -

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ &= [\text{C}_t - (\text{H})] + [\text{C}_t - \text{C}_d] + [\text{C}_d - (\text{C}_t)(\text{H})] + [\text{C}_d - (\text{H})_2] \\ &= 26.48 + 25.00 + 7.28 + 4.94 = 63.7 \text{ Kcal/mol} \end{aligned}$$

(예 5) 톨루엔 (치환벤젠)



표준생성 엔탈피 -

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ &= 5 [\text{C}_b - (\text{H})] + [\text{C}_b - (\text{C})] + [\text{C} - (\text{H})_3(\text{C}_b)] \\ &= 5 \times 1.95 + 3.14 + (-10.00) = 2.89 \text{ Kcal/mol (실측치, } 2.91) \end{aligned}$$

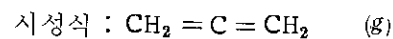
(예 6) 안트라센



표준생성 엔탈피 -

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ &= 10 [\text{C}_b - (\text{H})] + 4 [\text{C}_{bf} - (\text{C}_b)_2(\text{C}_{bf})] = 10 \times 1.55 + 4 \times 3.1 \\ &= 28.00 \text{ Kcal/mol (실측치, } 30.88) \end{aligned}$$

(예 7) 프로파디엔

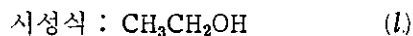


표준생성 엔탈피 -

$$\begin{aligned}\Delta H_f^\circ &= 2 \times [C_d - (H)_2] + [C \text{ (allene)}] = 2 \times 4.94 + 32.54 \\ &= 42.42 \text{ Kcal/mol (실측치, 45.63)}\end{aligned}$$

## (2) CHO 화합물

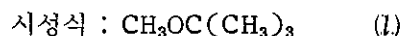
(예 8) 에탄올 (알콜)



표준생성 엔탈피 -

$$\begin{aligned}\Delta H_f^\circ &= [C - (H)_3(C)] + [C - (H)_2(C)(O)] + [O - (H)(C)] \\ &= -11.58 + (-24.84) + (-30.0) = -66.42 \text{ Kcal/mol (실측치, -66.42)}\end{aligned}$$

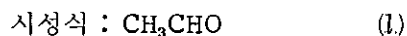
(예 9) 메틸 - t - 부틸에테르 (에테르)



표준생성 엔탈피 -

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

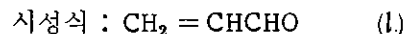
(예 10) 아세트알데히드 (알데히드)



표준생성 엔탈피 -

$$\begin{aligned}\Delta H_f^\circ &= [C - (H)_3(CO)] + [CO - (C)(H)] = -10.00 + (-35.88) \\ &= -45.88 \text{ Kcal/mol (실측치, -45.88) 치}\end{aligned}$$

(예 11) 아크롤레인 (불포화 알데히드)



표준생성 엔탈피 -

$$\begin{aligned}\Delta H_f^\circ &= [C_d - (H)_2] + [C_d - (H)(CO)] + [CO - (C_d)(H)] \\ &= 4.94 + (-10.87) + (-18.0) = -23.93 \text{ Kcal/mol}\end{aligned}$$

( 예 12 ) 메틸에틸케톤 ( 케톤 )

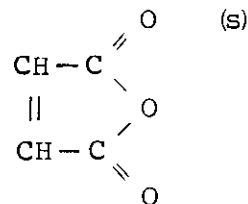
시성식 :  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$  (l)

표준생성 엔탈피 -

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

( 예 13 ) 무수말레인산 ( 산무수물 )

구조식 :



표준생성 엔탈피 -

$$\begin{aligned}\Delta H_f^\circ &= 2[\text{C}_d - (\text{CO})(\text{H})] + 2[\text{CO} - (\text{C}_d)(\text{O})] + [\text{O} - (\text{CO})_2] = 2 \times (-10.87) \\ &\quad + 2 \times (-33.0) + (-20.07) \\ &= 107.8 \text{ Kcal/mol} \quad (\text{실측치}, -112.08)\end{aligned}$$

( 3 ) CHNO 화합물

( 예 14 ) 에틸렌디아민

시성식 :  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (l)

표준생성 엔탈피 -

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

( 예 15 ) 트리메틸아민

시성식 :  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  (l)

표준생성 엔탈피 -

$$\Delta H_f^\circ = [\text{N} - (\text{C})_3] + 3[\text{C} - (\text{H})_3(\text{N})] = 19.07 + 3 \times (-10.27)$$

$$= -11.74 \text{ Kcal/mol} \quad (\text{실측치} - 10.93)$$

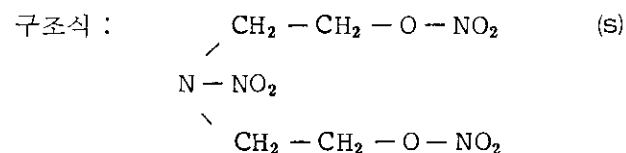
( 예 16 ) 1,2-디메틸히드라진



표준생성 엔탈피 -

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ &= 2[\text{C} - (\text{H})_3(\text{N})] + 2[\text{N} - (\text{N})(\text{H})(\text{C})] = 2 \times (-10.27) + 2 \times 16.57 \\ &= 12.6 \text{ Kcal/mol} \quad (\text{실측치} \quad 11.67) \end{aligned}$$

( 예 17 ) 디옥시에틸니트라민 디니트레이트



표준생성 엔탈피 -

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

표 3-6. C, H를 함유한 그룹값 ( $\Delta H_f^\circ$  (298))

| 그                                   | 룹      | 기      | 체      | 액 | 체 | 고 | 체 | 그                                              | 룹    | 기     | 체 | 액 | 체 | 고 | 체 |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|---|---|---|---|------------------------------------------------|------|-------|---|---|---|---|---|
| C-(H) <sub>3</sub> (C)              | -10.20 | -11.58 | -11.92 |   |   |   |   | C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> )(H)           | 6.78 | 5.48  |   |   |   |   |   |
| C-(H) <sub>2</sub> (C) <sub>2</sub> | -4.93  | -6.11  | -6.33  |   |   |   |   | C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> )(C)           | 8.88 | 7.56  |   |   |   |   |   |
| C-(H)(C) <sub>3</sub>               | -1.90  | -2.28  |        |   |   |   |   | C <sub>d</sub> -(C <sub>b</sub> )(H)           | 6.78 | 6.09  |   |   |   |   |   |
| C-(C) <sub>4</sub>                  | 0.50   | -1.33  |        |   |   |   |   | C <sub>d</sub> -(C <sub>b</sub> )(C)           | 8.64 | 13.39 |   |   |   |   |   |
| C <sub>d</sub> -(H) <sub>2</sub>    | 6.26   | 4.94   |        |   |   |   |   | C <sub>d</sub> -(C <sub>t</sub> )(H)           | 6.78 | 7.28  |   |   |   |   |   |
| C <sub>d</sub> -(H)(C)              | 8.59   | 7.00   |        |   |   |   |   | C <sub>d</sub> -(C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub> | 8.0  | 8.77  |   |   |   |   |   |
| C <sub>d</sub> -(C) <sub>2</sub>    | 10.34  | 8.40   |        |   |   |   |   | C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> ) <sub>2</sub> | 4.6  |       |   |   |   |   |   |

| 그 룹                                                  | 기    | 체     | 액 | 체     | 고 | 체 | 그 룹                                                                | 기     | 체     | 액     | 체 | 고 | 체 |
|------------------------------------------------------|------|-------|---|-------|---|---|--------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|---|---|---|
| C-(C <sub>b</sub> )(H) <sub>3</sub>                  | -    | 9.98  | - | 10.00 |   |   | C <sub>t</sub> -(H)                                                | 26.93 | 26.44 |       |   |   |   |
| C-(C <sub>d</sub> )(H) <sub>3</sub>                  | -    | 9.97  | - | 11.26 |   |   | C <sub>t</sub> -(C)                                                | 27.55 | 20.01 |       |   |   |   |
| C-(C <sub>t</sub> )(H) <sub>3</sub>                  | -    | 10.09 | - | 5.84  |   |   | C <sub>t</sub> -(C <sub>d</sub> )                                  | 29.20 | 25.00 |       |   |   |   |
| C-(C <sub>d</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>               | -    | 4.76  | - | 5.48  |   |   | C <sub>t</sub> -(C <sub>b</sub> )                                  | 29.20 | 25.00 |       |   |   |   |
| C-(C <sub>d</sub> ) <sub>2</sub> (H) <sub>2</sub>    | -    | 4.29  |   |       |   |   | C <sub>b</sub> -(H)                                                | 3.30  | 1.95  | 1.56  |   |   |   |
| C-(C <sub>d</sub> )(C <sub>b</sub> )(H) <sub>2</sub> | -    | 4.29  |   |       |   |   | C <sub>b</sub> -(C)                                                | 5.51  | 3.14  |       |   |   |   |
| C-(C <sub>t</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>               | -    | 4.73  | - | 1.00  |   |   | C <sub>b</sub> -(C <sub>d</sub> )                                  | 5.68  | 4.00  |       |   |   |   |
| C-(C <sub>b</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>               | -    | 4.86  | - | 4.28  |   |   | C <sub>b</sub> -(C <sub>t</sub> )                                  | 5.68  | 6.45  |       |   |   |   |
| C-(C <sub>d</sub> )(C) <sub>2</sub> (H)              | -    | 1.48  | - | 1.09  |   |   | C <sub>b</sub> -(C <sub>b</sub> )                                  | 4.96  | 2.24  |       |   |   |   |
| C-(C <sub>t</sub> )(C) <sub>2</sub> (H)              | -    | 1.72  |   |       |   |   | C(allene)                                                          | 34.20 | 32.54 |       |   |   |   |
| C-(C <sub>b</sub> )(C) <sub>2</sub> (H)              | -    | 0.98  |   |       |   |   | C <sub>bf</sub> -(C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>bf</sub> ) | 4.8   |       | 3.1   |   |   |   |
| C-(C <sub>d</sub> )(C) <sub>3</sub>                  | 1.68 | 1.91  |   |       |   |   | C <sub>bf</sub> -(C <sub>b</sub> )(C <sub>bf</sub> ) <sub>2</sub>  | 3.7   |       | 2.99  |   |   |   |
| C-(C <sub>b</sub> )(C) <sub>3</sub>                  | 2.81 | 4.93  |   |       |   |   | C <sub>bf</sub> -(C <sub>bf</sub> ) <sub>3</sub>                   | 1.5   |       | -0.28 |   |   |   |

주) C<sub>d</sub> : 이중결합 (double bond) 을 갖는 탄소

C<sub>t</sub> : 삼중결합 (triple bond) 을 갖는 탄소

C<sub>b</sub> : 방향족탄소

C<sub>bf</sub> : 다환계 탄소

표 3 - 7. 환상화합물에 대한 보정치

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

표 3 - 8 . C, H, O 를 함유한 그룹값 ( $\Delta H_f^\circ$  (298))

| 그 룹                              | 기체    | 액체     | 고체 | 그 룹                                     | 기체     | 액체     | 고체 |
|----------------------------------|-------|--------|----|-----------------------------------------|--------|--------|----|
| O-(H) <sub>2</sub>               | -57.8 |        |    | CO-(H)(C <sub>t</sub> )                 | -29.1  |        |    |
| O-(H)(C)                         | -37.9 | -30.0  |    | CO-(H)(CO)                              | -25.3  |        |    |
| O-(H)(C <sub>b</sub> )           | -37.9 | -29.20 |    | CO-(H)(O)                               | -32.1  | -50.00 |    |
| O-(H)(O)                         | -16.3 | -11.48 |    | CO-(C) <sub>2</sub>                     | -31.4  | -39.24 |    |
| O-(H)(CO)                        | -58.1 | -51.60 |    | CO-(C)(C <sub>b</sub> )                 | -30.9  | -13.47 |    |
| O-(C) <sub>2</sub>               | -23.2 | 6.09   |    | CO-(C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub>       | -25.8  | -12.97 |    |
| O-(C)(C <sub>d</sub> )           | -30.5 | - 3.56 |    | CO-(C)(O)                               | -35.1  | -54.15 |    |
| O-(C)(C <sub>b</sub> )           | -23.0 | 18.56  |    | CO-(C)(CO)                              | -29.2  | -38.73 |    |
| O-(C)(O)                         | - 4.5 | 10.04  |    | CO-(C <sub>d</sub> )(O)                 | -32.0  | -33.0  |    |
| O-(C)(CO)                        | -43.1 | -14.17 |    | CO-(C <sub>b</sub> )(O)                 | -36.6  | -29.79 |    |
| O-(C <sub>d</sub> ) <sub>2</sub> | -33.0 | - 9.53 |    | CO-(C <sub>b</sub> )(CO)                | -26.8  |        |    |
| O-(C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub> | -21.1 | 16.90  |    | CO-(O) <sub>2</sub>                     | -29.9  | -87.50 |    |
| O-(C <sub>d</sub> )(CO)          | -45.2 |        |    | CO-(O)(CO)                              | -29.3  | -47.6  |    |
| O-(C <sub>b</sub> )(CO)          | -36.7 | -25.64 |    | C-(H) <sub>3</sub> (O)                  | -10.08 | -28.01 |    |
| O-(O)(CO)                        | -19.0 | - 4.19 |    | C-(H) <sub>2</sub> (O)(C)               | - 8.1  | -24.84 |    |
| O-(CO) <sub>2</sub>              | -46.5 | -20.70 |    | C-(H) <sub>2</sub> (O)(C <sub>d</sub> ) | - 6.5  | -40.90 |    |
| O-(O) <sub>2</sub>               | 19.0  |        |    | C-(H) <sub>2</sub> (O)(C <sub>b</sub> ) | - 8.1  | -18.16 |    |
| CO-(H) <sub>2</sub>              | -26.0 |        |    | C-(H) <sub>2</sub> (O)(C <sub>t</sub> ) | - 6.5  |        |    |
| CO-(H)(C)                        | -29.1 | -35.88 |    | C-(H) <sub>2</sub> (O) <sub>2</sub>     | -16.1  | -24.78 |    |
| CO-(H)(C <sub>b</sub> )          | -29.1 | -10.00 |    | C-(H)(O)(C) <sub>2</sub>                | - 7.3  | -22.86 |    |
| CO-(H)(C <sub>d</sub> )          | -29.1 | -18.00 |    | C-(H)(O) <sub>2</sub> (C)               | -16.3  | -58.0  |    |

| 그 룹                                            | 기체     | 액체     | 고체     | 그 룹                                  | 기체    | 액체     | 고체     |
|------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------------------------------------|-------|--------|--------|
| C-(H)(C <sub>b</sub> )(C)(O)                   |        |        | -15.51 | C-(CO)(C) <sub>3</sub>               | 1.4   | 5.45   |        |
| C-(O)(C) <sub>3</sub>                          | - 6.6  | -21.12 |        | C <sub>d</sub> -(O)(H)               | 8.6   | - 4.94 |        |
| C-(O) <sub>2</sub> (C) <sub>2</sub>            | -18.6  | -31.74 |        | C <sub>d</sub> -(O)(C)               | 10.3  |        |        |
| C-(H) <sub>2</sub> (CO)                        | -10.08 | -10.00 |        | C <sub>d</sub> -(O)(C <sub>d</sub> ) | 8.9   |        |        |
| C-(H) <sub>2</sub> (CO)(C) - 5.2               | - 5.48 |        |        | C <sub>d</sub> -(O)(CO)              | 11.6  |        |        |
| C-(H) <sub>2</sub> (CO)(C <sub>d</sub> ) - 3.8 |        |        |        | C <sub>d</sub> -(H)(CO)              | 5.0   | -10.87 |        |
| C-(H) <sub>2</sub> (CO)(C <sub>b</sub> ) - 5.4 | 0.05   |        |        | C <sub>d</sub> -(CO) (C)             | 7.5   |        |        |
| C-(H) <sub>2</sub> (CO)(C <sub>t</sub> ) - 5.4 | - 8.54 |        |        | C <sub>b</sub> -(O)                  | - 0.9 | -20.00 |        |
| C-(H) <sub>2</sub> (CO) - 7.6                  | 2.81   |        |        | C <sub>b</sub> -(CO)                 | 3.7   | -20.35 |        |
| C-(H)(CO)(C) <sub>2</sub> - 1.7                | - 0.75 |        |        | C <sub>b</sub> -(OH)                 |       |        | -47.25 |

표 3-9. C, H, O, N을 함유한 그룹값 ( $\Delta H_f^\circ$  (298))

| 그 룹                                    | 기      | 체      | 액     | 체 | 고 | 체 | 그 룹                                   | 기      | 체      | 액       | 체   | 고 | 체 |
|----------------------------------------|--------|--------|-------|---|---|---|---------------------------------------|--------|--------|---------|-----|---|---|
| C-(N)(H) <sub>3</sub>                  | -10.08 | -10.27 |       |   |   |   | N-(C <sub>d</sub> )(H)(N)             | 21.5   |        |         |     |   |   |
| C-(N)(C)(H) <sub>2</sub>               | - 6.6  | - 5.10 |       |   |   |   | N-(C <sub>b</sub> )(H) <sub>2</sub>   | 4.8    | -1.27  |         |     |   |   |
| C-(N)(C) <sub>2</sub> (H)              | - 5.2  | - 2.64 |       |   |   |   | N-(C <sub>b</sub> )(C)(H)             | 14.9   | 8.93   |         |     |   |   |
| C-(N)(C) <sub>3</sub>                  | - 3.2  | - 0.23 |       |   |   |   | N-(C <sub>b</sub> )(C) <sub>2</sub>   | 26.2   |        |         |     |   |   |
| C-(C <sub>i</sub> )(N)(H) <sub>2</sub> |        |        | 7.93  |   |   |   | N-(C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub> (H)  | 16.3   |        |         | 6.8 |   |   |
| N-(C)(H) <sub>2</sub>                  | 4.8    | - 1.03 |       |   |   |   | N-(C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub> (C)  |        | 31.57  |         |     |   |   |
| N-(C) <sub>2</sub> (H)                 | 15.4   | 9.27   |       |   |   |   | N-(C) <sub>2</sub> (C <sub>i</sub> )  |        | 27.49  |         |     |   |   |
| N-(C) <sub>3</sub>                     | 24.4   | 19.07  |       |   |   |   | N <sub>a</sub> -(N)                   | - 23.0 |        |         |     |   |   |
| N-(N)(H) <sub>2</sub>                  | 11.4   | 6.65   |       |   |   |   | C <sub>b</sub> -(N)                   | - 0.5  | -1.00  |         |     |   |   |
| N-(N)(C)(H)                            | 20.9   | 16.57  |       |   |   |   |                                       |        |        |         |     |   |   |
| N-(N)(C) <sub>2</sub>                  | 29.2   | 25.56  |       |   |   |   | CO-(N)(H)                             | - 29.6 | -40.02 |         |     |   |   |
| N-(N)(C <sub>b</sub> )(H)              | 22.1   | 26.43  |       |   |   |   | CO-(N)(C)                             | - 32.8 |        | -41.42  |     |   |   |
| N <sub>1</sub> -(H)                    | 16.3   | 26.23  |       |   |   |   | CO-(N)(O)                             |        | -39.26 |         |     |   |   |
| N <sub>1</sub> -(C)                    | 21.3   |        |       |   |   |   | CO-(N)(CO)                            |        |        | -41.60  |     |   |   |
| N <sub>1</sub> -(C <sub>b</sub> )      | 16.7   |        |       |   |   |   | CO-(N) <sub>2</sub>                   | - 28.9 | -39.73 |         |     |   |   |
| N <sub>a</sub> -(H)                    | 25.1   |        |       |   |   |   | CO-(CN) <sub>2</sub>                  | 59.1   | 50.05  |         |     |   |   |
| N <sub>a</sub> -(C)                    | 27     | 30.96  |       |   |   |   | N-(CO)(H) <sub>2</sub>                | - 14.9 | -20.00 |         |     |   |   |
| N <sub>a</sub> -(C <sub>b</sub> )      |        |        | 32.99 |   |   |   | N-(CO)(C)(H)                          | - 4.4  | - 1.61 |         |     |   |   |
| N-(C <sub>d</sub> )(C)(H)              | 15.4   |        |       |   |   |   | N-(CO)(C) <sub>2</sub>                |        | - 6.85 |         |     |   |   |
| N-(C <sub>d</sub> )(C)(N)              | 30     |        |       |   |   |   | N-(CO)(C <sub>b</sub> )(H)            | 0.4    |        | - 24.92 |     |   |   |
| N-(N <sub>1</sub> )(C)(H)              | 21     |        |       |   |   |   | N-(CO) <sub>2</sub> (H)               | - 18.5 |        |         |     |   |   |
| N-(C <sub>d</sub> )(H) <sub>2</sub>    | 4.8    |        |       |   |   |   | N-(CO) <sub>2</sub> (C)               | - 5.9  |        |         |     |   |   |
| N-(C <sub>d</sub> )(C) <sub>2</sub>    | 24.4   |        |       |   |   |   | N-(CO) <sub>2</sub> (C <sub>b</sub> ) | - 0.5  |        |         |     |   |   |
|                                        |        |        |       |   |   |   | N-(CO)(C)(C <sub>b</sub> )            |        |        | 1.13    |     |   |   |

| 그                                        | 룹     | 기체     | 액체   | 고체     | 그                                                       | 룹      | 기체     | 액체     | 고체     |
|------------------------------------------|-------|--------|------|--------|---------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| N-(C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub> (NO)    |       |        |      | 36.80  | C-(H) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub>                    |        |        | 44.56  |        |
| N-(C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub> (CO)    |       |        |      | 12.90  | C-(C)(CN) <sub>3</sub>                                  |        |        | 95.48  |        |
| N-(C <sub>b</sub> )N(CO)                 |       |        |      | 5.49   | C-(C) <sub>2</sub> (N) <sub>3</sub> (H)                 |        |        | 59.58  |        |
| N-(H) <sub>2</sub> (CN)                  |       |        |      | 14.05  | C-(CO)(C)(N)(H)                                         |        |        |        | -14.43 |
| N-(H)(C)(NO <sub>2</sub> )               |       |        |      | - 7.75 | C-(CO)(H) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> )               |        |        | -15.58 |        |
| N-(C) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> )    |       |        | 7.94 |        | C <sub>d</sub> -(CN)(H)                                 | 37.4   | 31.16  |        |        |
| N-(C)(CO)(NO <sub>2</sub> )              |       |        |      | 10.23  | C <sub>d</sub> -(CN) <sub>2</sub>                       | 34.1   |        |        | 74.55  |
| N-(C)(C <sub>b</sub> )(NO <sub>2</sub> ) |       |        |      | 25.00  | C <sub>d</sub> -(NO <sub>2</sub> )(H)                   |        |        |        |        |
| C-(N <sub>a</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>   | - 6.0 |        |      |        | C <sub>t</sub> -(N)(=C <sub>t</sub> -(C))               |        | 20.01  |        |        |
| C-(N <sub>a</sub> )(C) <sub>2</sub> (H)  | - 3.4 | - 2.50 |      |        | C <sub>t</sub> -(CN)                                    | 63.8   | 59.80  |        |        |
| C-(N <sub>a</sub> )(C) <sub>3</sub>      | - 3.0 |        |      |        | C <sub>b</sub> -(CN)                                    | 35.8   | 29.25  |        |        |
| C-(CN)(C)(H) <sub>2</sub>                | 22.5  | 16.31  |      |        | C <sub>b</sub> -(NO <sub>2</sub> )                      | - 1.19 | - 5.95 | - 6.77 |        |
| C-(CN)(C) <sub>2</sub> (H)               | 25.8  | 20.25  |      |        | C <sub>b</sub> -(N <sub>a</sub> )(=C <sub>b</sub> -(N)) |        | - 1.10 |        |        |
| C-(CN)(C) <sub>2</sub>                   | 29.0  |        |      |        | O-(NO)(C)                                               | - 5.9  |        |        |        |
| C-(CN) <sub>2</sub> (C) <sub>2</sub>     |       |        |      |        | O-(NO <sub>2</sub> )(C)                                 | -19.4  | - 9.08 |        |        |
| C-(NCO)                                  | -10.2 |        |      |        | O-(C)(CN)                                               | 2.0    |        |        |        |
| C-(NO <sub>2</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>  | -15.1 | -28.99 |      |        | O-(C <sub>d</sub> )(CN)                                 | 7.5    |        |        |        |
| C-(NO <sub>2</sub> )(C) <sub>2</sub> (H) | -15.8 | -17.18 |      |        | O-(C <sub>b</sub> )(CN)                                 | 7.0    |        |        |        |
| C-(NO <sub>2</sub> )(C) <sub>3</sub>     |       |        |      | -20.02 | O-(C <sub>b</sub> )(NH <sub>4</sub> )                   |        |        |        | -66.40 |
| C-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C)(H) | -14.9 |        |      |        |                                                         |        |        |        |        |
| C-(C) <sub>2</sub> (N)(CN)               |       |        |      | 20.89  |                                                         |        |        |        |        |
| C-(C) <sub>2</sub> (N <sub>a</sub> )(CN) |       |        |      | 19.55  |                                                         |        |        |        |        |

주) N<sub>a</sub> : 아조결합에서의 질소

N<sub>i</sub> : 이민결합에서의 질소

표 3-10. C, H, N, O, S를 함유한 그룹의 값

| 그 룹                                     | 기체     | 액체     | 고체    | 그 룹                                                                  | 기체     | 액체     | 고체     |
|-----------------------------------------|--------|--------|-------|----------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|
| C-(H) <sub>3</sub> (S)                  | -10.08 | -27.01 |       | C-(H) <sub>3</sub> (SO)                                              | -10.08 | -10.00 |        |
| C-(H) <sub>2</sub> (C)(S)               | - 5.65 | -21.87 |       | C-(H) <sub>2</sub> (C)(SO)                                           | - 7.72 | - 6.04 |        |
| C-(H)(C) <sub>2</sub> (S)               | - 2.64 | -17.98 |       | C-(H) <sub>2</sub> (C <sub>d</sub> )(SO)                             | - 7.35 | - 7.42 |        |
| C-(C) <sub>3</sub> (S)                  | - 0.55 | -14.69 |       | C-(C) <sub>3</sub> (SO)                                              | - 3.05 |        |        |
| C-(H) <sub>2</sub> (C <sub>b</sub> )(S) | - 4.73 | -18.24 |       | C <sub>b</sub> -(SO)                                                 | 2.3    |        | -20.35 |
| C-(H) <sub>2</sub> (C <sub>d</sub> )(S) | - 6.45 | -22.05 |       | SO-(C) <sub>2</sub>                                                  | -14.41 | -28.73 |        |
| C-(H) <sub>2</sub> (C) <sub>2</sub>     | - 6.0  |        |       | SO-(C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub>                                    | -12.0  |        | 27.50  |
| C <sub>b</sub> -(S)                     | - 1.8  | -20.00 |       | SO-(O) <sub>2</sub>                                                  |        | -42.71 |        |
| C <sub>d</sub> -(H)(S)                  | 8.56   | - 4.94 |       | SO-(N) <sub>2</sub>                                                  | -31.56 |        |        |
| C <sub>d</sub> -(C)(S)                  | 10.93  |        |       | C-(H) <sub>3</sub> (SO <sub>2</sub> )                                | -10.08 | -10.00 |        |
| S-(H)(C)                                | 4.62   | 15.92  |       | C-(H) <sub>2</sub> (C)(SO <sub>2</sub> )                             | - 7.68 |        | - 7.08 |
| S-(H)(C <sub>b</sub> )                  | 11.96  | 25.55  |       | C-(H) <sub>2</sub> (C <sub>d</sub> )(SO <sub>2</sub> )               | - 7.14 | - 6.38 |        |
| S-(C) <sub>2</sub>                      | 11.51  | 38.47  |       | C-(H) <sub>2</sub> (C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> ) | -5.54  |        | - 4.03 |
| S-(C)(C <sub>d</sub> )                  | 9.97   |        |       | C-(H)(C) <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> )                             |        |        | 9.64   |
| S-(C <sub>d</sub> ) <sub>2</sub>        | - 4.54 |        |       | C-(H)(C) <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> )                             | - 2.62 | 0.23   |        |
| S-(C)(C <sub>b</sub> )                  | 19.16  | 48.76  |       | C-(C) <sub>3</sub> (SO <sub>2</sub> )                                | - 0.61 | - 0.56 |        |
| S-(C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub>        | 25.90  | 19.62  |       | C-(C) <sub>3</sub> (SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>                   |        |        | 4.70   |
| S-(C)(S)                                | 7.05   | 19.60  |       | C <sub>d</sub> -(H)(SO <sub>2</sub> )                                | 12.5   | -10.87 |        |
| S-(C <sub>b</sub> )(S)                  | 14.5   |        | 10.03 | C <sub>d</sub> -(C)(SO <sub>2</sub> )                                | 14.5   |        | - 8.57 |
| S-(S) <sub>2</sub>                      | 3.01   |        |       | C <sub>b</sub> -(SO <sub>2</sub> )                                   | 2.3    | -20.35 |        |

| 그 룹                                                  | 기 체    | 액 체    | 고 체    | 그 룹                                   | 기 체    | 액 체    | 고 체    |
|------------------------------------------------------|--------|--------|--------|---------------------------------------|--------|--------|--------|
| SO <sub>2</sub> -(H)(C <sub>b</sub> )                |        | -84.22 |        | S-(C <sub>b</sub> )(CO)               |        | 45.24  |        |
| SO <sub>2</sub> -(C <sub>d</sub> )(C <sub>b</sub> )  | -68.6  | -33.84 |        | S-(N)(S)                              | - 4.90 | 10.04  |        |
| SO <sub>2</sub> -(C <sub>d</sub> ) <sub>2</sub>      | -73.6  | -37.63 |        | CS-(N) <sub>2</sub>                   | -31.56 |        | -39.73 |
| SO <sub>2</sub> -(C) <sub>2</sub>                    | -69.74 |        | -87.51 | N-(H) <sub>2</sub> (CS)               | 12.78  |        | 8.79   |
| SO <sub>2</sub> -(C)(C <sub>b</sub> )                | -72.29 |        | -61.89 | N-(C) <sub>2</sub> (SO)               | 16.0   | 8.77   |        |
| SO <sub>2</sub> -(C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub>      | -68.58 |        | -32.51 | N-(C) <sub>2</sub> (S)                | 29.9   |        |        |
| SO <sub>2</sub> -(C <sub>b</sub> )(SO <sub>2</sub> ) | -76.25 |        | -66.20 | N-(C) <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> ) | -20.4  |        |        |
| SO <sub>2</sub> -(O) <sub>2</sub>                    |        | -92.87 |        | N-(H)(CS)(N)                          |        |        | 30.79  |
| SO <sub>2</sub> -(N) <sub>2</sub>                    | -31.56 |        |        | O-(C)(SO)                             |        | -14.17 |        |
| CO-(C)(S)                                            | -31.56 | -54.15 |        | O-(C)(SO <sub>2</sub> )               |        | -14.17 |        |
| S-(H)(CO)                                            | - 1.41 | 12.09  |        | O-(H)(SO <sub>2</sub> )               |        | -61.24 |        |
| S-(C)(CO)                                            |        | 33.59  |        |                                       |        |        |        |

표 3-11. C, H, N, O, X을 함유한 그룹값 ( $\Delta H_f^\circ$  (298))

| 그 룹                                      | 기 체    | 액 체    | 고 체    | 그 룹                                     | 기 체     | 액 체     | 고 체 |
|------------------------------------------|--------|--------|--------|-----------------------------------------|---------|---------|-----|
| C-(H) <sub>2</sub> (C)(F)                | -58.40 |        |        | C-(H) <sub>2</sub> (C <sub>b</sub> )(I) | 3.09    | 0.91    |     |
| C-(H) <sub>2</sub> (C)(Cl)               | -15.35 | -19.60 | -20.7  | C-(H)(C)(F) <sub>2</sub>                | -108.60 |         |     |
| C-(H) <sub>2</sub> (C <sub>b</sub> )(Cl) | -17.51 | -20.69 |        | C-(H)(C)(Cl) <sub>2</sub>               | -20.45  | -26.42  |     |
| C-(H) <sub>2</sub> (C)(Br)               | - 4.53 | - 9.46 |        | C-(H)(C)(Cl)<br>(Br)                    | - 4.40  |         |     |
| C-(H) <sub>2</sub> (C <sub>d</sub> )(Br) | -33.95 | - 8.94 |        | C-(C)(F) <sub>3</sub>                   | -160.65 |         |     |
| C-(H) <sub>2</sub> (C <sub>b</sub> )(Br) | - 5.11 | - 7.29 | - 0.10 | C-(C <sub>b</sub> )(F) <sub>3</sub>     | -163.80 | -163.67 |     |
| C-(H) <sub>2</sub> (C)(I)                | 7.75   | 1.98   |        | C-(C)(F) <sub>2</sub> (Cl)              | -157.60 | -110.40 |     |
| C-(H) <sub>2</sub> (C <sub>d</sub> )(I)  | 7.95   | 1.96   |        | C-(C)(F)(Cl) <sub>2</sub>               | -16.40  | -70.60  |     |

| 그                                    | 룹       | 기체     | 액체    | 고체 | 그                                 | 룹       | 기체      | 액체     | 고체 |
|--------------------------------------|---------|--------|-------|----|-----------------------------------|---------|---------|--------|----|
| C—(C)(F)(Br) <sub>2</sub>            | -94.50  |        |       |    | C <sub>d</sub> —(Cl) <sub>2</sub> | - 1.35  | - 6.10  |        |    |
| C—(C)(Cl) <sub>3</sub>               | -16.85  | -20.70 | -24.8 |    | C <sub>f</sub> —(F)               | -44.26  | -45.78  |        |    |
| C—(H)(C) <sub>2</sub> (F)            | -49.00  |        |       |    | C <sub>b</sub> —(Cl)              | - 4.29  | - 7.17  |        |    |
| C—(H)(C) <sub>2</sub> (Cl)           | -13.10  | -15.97 |       |    | C <sub>b</sub> —(Br)              | 8.70    | 4.75    |        |    |
| C—(H)(C) <sub>2</sub> (Br)           | - 2.27  | - 7.54 |       |    | C <sub>b</sub> —(I)               | 22.60   | 17.95   |        |    |
| C—(H)(C) <sub>2</sub> (I)            | 10.95   | 5.26   |       |    | C—(H) <sub>2</sub> (Cl) (CO)      |         |         | -16.35 |    |
| C—(C) <sub>2</sub> (F) <sub>2</sub>  | -105.70 |        |       |    | C—(H)(C)(CO)                      | - 7.67  |         |        |    |
| C—(C) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> | -21.00  | -26.04 |       |    | (Cl)                              |         |         |        |    |
| C—(C) <sub>2</sub> (O)(Cl)           | -12.15  | -30.02 |       |    | C—(CO)(F) <sub>3</sub>            | -149.65 |         |        |    |
| C—(C) <sub>3</sub> (Cl)              | -13.10  | -15.84 |       |    | C—(CO)(Cl) <sub>3</sub>           | - 8.28  | -10.80  | -14.65 |    |
| C—(C) <sub>3</sub> (Br)              | - 1.38  | - 4.56 |       |    | CO—(C)(F)                         | -96.32  | -102.40 |        |    |
| C—(C) <sub>3</sub> (I)               | 13.20   | 8.84   |       |    | CO—(C)(Cl)                        | -48.32  | -55.60  |        |    |
| C <sub>d</sub> —(H)(F)               | -38.35  |        |       |    | CO—(C <sub>b</sub> )(Cl)          | -46.30  | -28.57  |        |    |
| C <sub>d</sub> —(H)(Br)              | 12.45   |        |       |    | CO—(C)(Br)                        | -35.52  | -43.50  |        |    |
| C <sub>d</sub> —(F) <sub>2</sub>     | -78.95  |        |       |    | CO—(C <sub>b</sub> )(Br)          | -31.80  | -14.98  |        |    |
| C <sub>d</sub> —(F)(Cl)              | -46.05  |        |       |    | CO—(C)(I)                         | -20.02  | -29.30  |        |    |
|                                      |         |        |       |    | CO—(C <sub>b</sub> )(I)           | -17.70  | - 1.71  |        |    |

다. 분해열(分解熱) 및 연소열(燃燒熱)의 추정과 위험성 예측

연소 및 폭발은 어느 정도 이상의 반응열을 갖는 경우에 야기된다. 계산에 의해 반응열 추정이 가능한 것으로 폭발·화재의 1차 예측이 가능하다. 그렇지만 반응이 일어나기 쉬운 현상에서는 간단한 계산으로는 예측할 수 없는 것으로 어떤 조건에서 폭발, 연소가 일어나는지의 여부는 실험에 의해 확인할 필요가 있다.

여기서는 CHETAH의 수법에 REITP2의 수법을 가하여 수계산(手計算)에 의한 폭발위험성 예측방법을 소개한다.

( 추정 수순 )

( 1 ) 불안정물질의 기상(氣相)  $\Delta H_f^\circ(298)$ 을 Benson의 그룹가성성추출을 이용하여 추정한다.

$$\Delta H_f^\circ(\text{화합물}) = \sum(\text{화합물중 그룹의 } \Delta H_f^\circ(298))$$

( 2 ) 분해반응식을 쓴다. 분해생성물은 일정수준에 따라서 생성되는 것으로서 생성순서와 그룹의  $\Delta H_f^\circ$ 은 각기 표 3-2와 표 3-3에 나타내었다.

질소는  $N_2$ 로서 생성되고 물은 기상  $H_2O(g)$ 로서 생성된다고 한다. 기타 원자는 원소상 생성물로 된다.

( 3 ) 분해열  $Q$ 를 구하면

$$Q_1 = \sum(\text{생성계의 생성열}) - \sum(\text{원계의 생성열})$$

( 4 ) 1g당 최대분해 엔탈피  $-\Delta H_{\max}$ 를 구한다.

$$\Delta H_{\max} = -Q/M \quad \text{여기서 } M \text{은 원계의 분자량}$$

( 5 ) 완전연소식을 쓴다. 완전연소 생성물은 표 3-2에 나타내었다.

( 6 ) 연소열  $Q_2$ 를 구한다.

$$Q_2 = \sum(\text{완전 연소생성물의 생성열}) - \sum(\text{원계의 생성열})$$

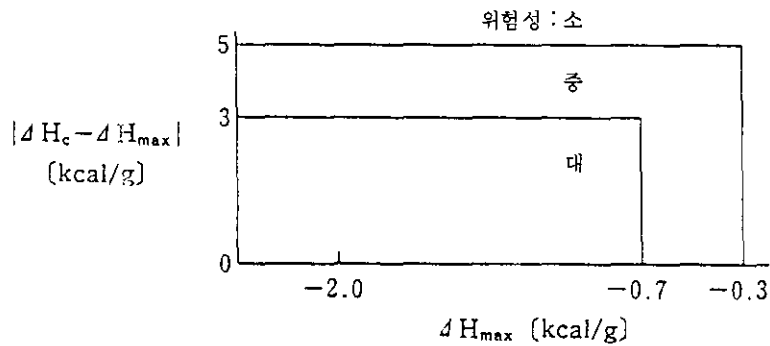
( 7 ) 1g당 연소열  $\Delta H_c$ 를 구한다.

$$\Delta H_c = Q_2/M, \quad \text{여기서 } M \text{은 원계의 분자량, 단 완전연소를 시키기 위}$$

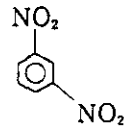
하여 가한  $O_2$  의 분자량은 제외

( 8 ) 연소열과 최대분해열의 차,  $| \Delta H_c - \Delta H_{max} |$  를 구한다.

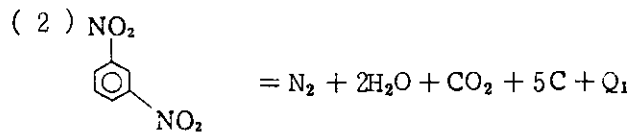
( 9 ) 아래 그림에 의해 폭발위험성의 대·중·소를 판정한다.



( 예 1 ) m - 디니트로벤젠



$$( 1 ) \Delta H_f^\circ = 4[C_b - (H)] + 2[C_b - (NO_2)] = 4 \times 3.30 + 2 \times (-1.19) \\ = 10.82 \text{ Kcal/mol}$$

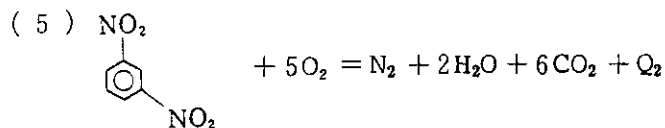


$$\text{생성열} \quad -10.82 \quad 0 \quad 2 \times 57.8 \quad 94.1 \quad 0$$

분자량 (M) 168

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

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

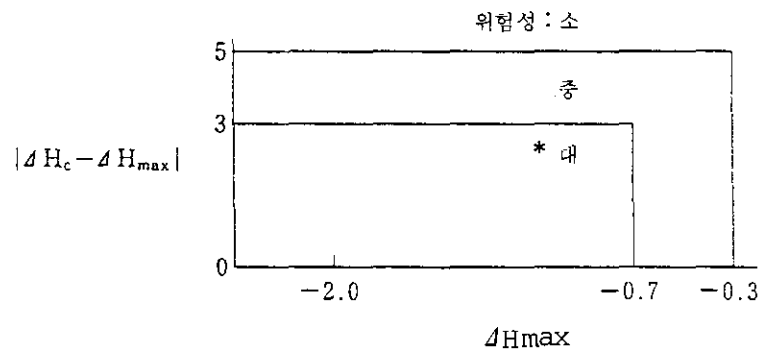


$$(6) Q_2 = (2 \times 57.8 + 6 \times 94.1) - (-10.82) = 691.02 \text{ Kcal}$$

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

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

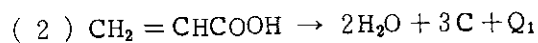
(9) 판정 : 폭발위험성 대



m-디니트로벤젠은 강력한 기폭제에 의해 폭굉을 일으키는 것으로 알려져 있다.

(예 2) 아크릴산  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$

$$(1) \Delta H_f^\circ = [C_d - (H)_2] + [C_d - (H)(CO)] + [CO - (C_d)(O)] + [O - (CO)(H)] \\ = 6.26 + 5.0 + (-32.0) + (-58.1) = -78.84 \text{ Kcal/mol}$$

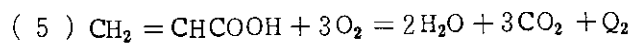


$$\text{생성열 } \Delta H_f^\circ 78.84 \quad 2 \times 57.8 \quad 0$$

분자량 (M) 72

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

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

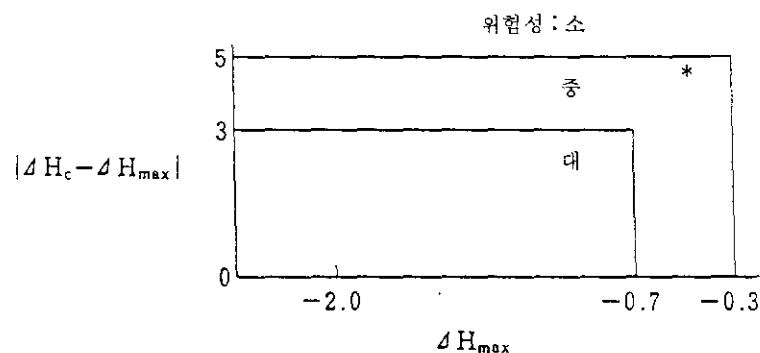


$$(6) Q_2 = 2 \times 57.8 + 3 \times 94.1 - 78.84 = 319.06 \text{ Kcal}$$

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

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

( 9 ) 판정 : 폭발위험성 중



아크릴산은 폭굉을 일으키는 것은 아니며, 밀폐용기 중에서 가열되면 폭주중합(爆走重合)에 의해 용기가 파열되는 경우가 있다.

( 예 3 ) 아세틸렌  $\text{CH} \equiv \text{CH}$

$$( 1 ) \Delta H_f^\circ = 2 [\text{C}_t - (\text{H})] = 2 \times 26.93 = 53.86 \text{ Kcal/mol}$$

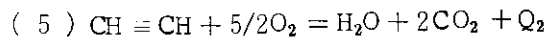


$$\text{생성열} \quad -53.86 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{분자량 (M)} \quad 26$$

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

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

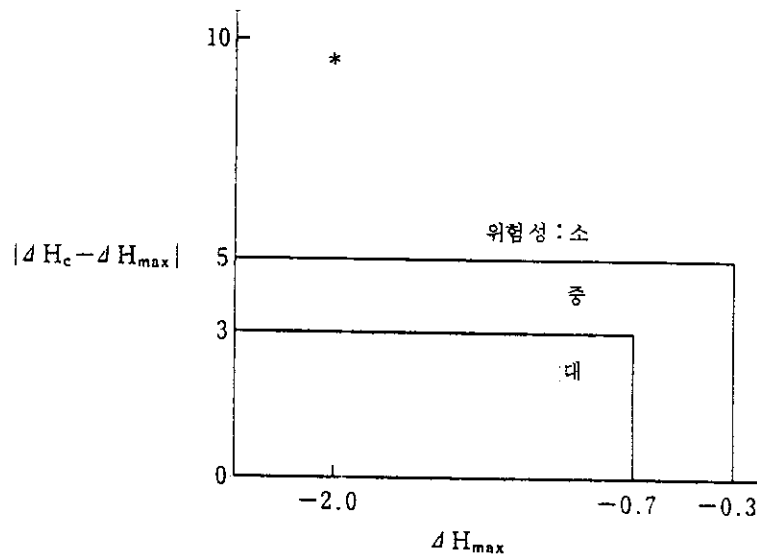


$$( 6 ) Q_2 = 57.8 + 2 \times 94.1 - (-53.86) = 299.86 \text{ Kcal}$$

$$( 7 ) \Delta H_c = -Q_2/M = -299.86/26 = -11.53$$

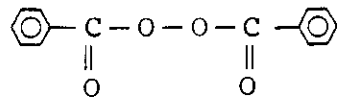
$$( 8 ) |\Delta H_c - \Delta H_{\text{max}}| = |-11.53 - (-2.07)| = 9.46 \text{ Kcal/g}$$

( 9 ) 판정 : 폭발위험성 소

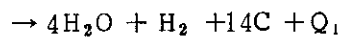
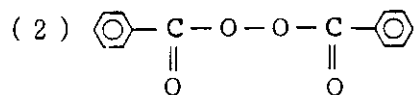


아세틸렌을 상압 (常壓)에서는 단독으로는 연소하지 않지만 가압하에서는 연소 또는 폭발을 일으킨다. 폭발위험성이 작다는 판정은 옳지 않다. CHETAH의 수법에 의해서 옳게 예측할 수 없는 한 예이다. CHETAH의 판정에서는 최대분해 엔탈피  $-\Delta H_{max}$  이외에  $|\Delta H_c - \Delta H_{max}|$ 가 사용되고 있으며 이것은  $\Delta H_{max}$ 의 추정에 넣어 오차를 보정하기 위한 것이다. 아세틸렌의 경우는 이것이 과잉으로 보정되었기 때문으로 생각된다.

( 예 4 ) 과산화벤조일 (BPO)

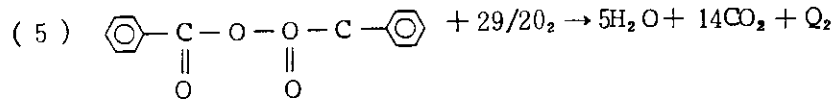


$$\begin{aligned} (1) \quad \Delta H_f^\circ &= 10[\text{C}_6\text{H}_5 - (\text{H})] + 2[\text{O} - (\text{O})(\text{CO})] + 2[\text{C}_6\text{H}_5 - (\text{CO})] + 2[\text{CO} - (\text{C}_6\text{H}_5)(\text{O})] \\ &= 10 \times 3.3 + 2 \times (-19.0) + 2 \times 3.7 + 2 \times (-36.6) = -70.8 \text{ Kcal/mol} \end{aligned}$$



$$(3) \quad Q_1 = 4 \times 57.8 - 70.8 = 160.4 \text{ Kcal}$$

$$(4) \quad \Delta H_{max} = -Q_1/M = -160.4/242 = -0.663 \text{ Kcal/g}$$

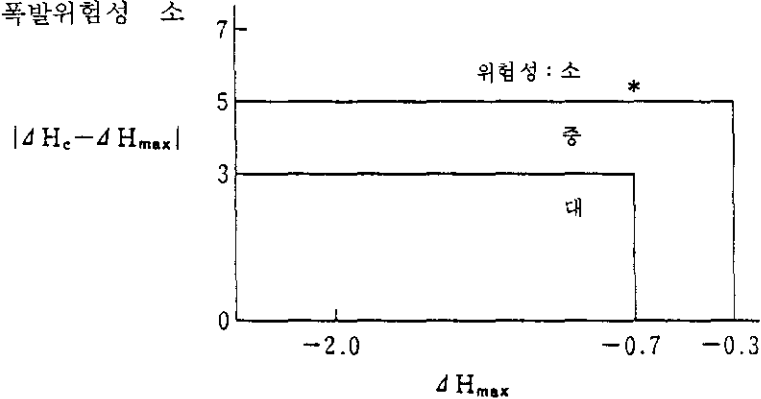


(6)  $Q_2 = 5 \times 57.8 + 14 \times 94.1 - 70.8 = 1,535.6 \text{ Kcal}$

(7)  $\Delta H_c = Q_2/M = -1,535.6/242 = -6.34$

(8)  $|\Delta H_c - \Delta H_{\max}| = |-6.34 - (-0.663)| = 5.68 \text{ Kcal/g}$

(9) 판정 : 폭발위험성 소



BPO는 많은 폭발사고를 일으키고 있는 위험한 물질로서 이것도 CHETAH의 수법에서는 위험성을 예측할 수 없는 예외적인 물질이다. BPO의  $|\Delta H_c - \Delta H_{\max}|$ 는 위험성 중과 소의 경계 부근에 있다. 이같은 경우에는 실험에 의해 위험성을 확인할 필요가 있다.

라. 혼합위험의 예측

혼합위험은 2종 또는 그 이상의 물질이 혼합(混合)·혼촉(混觸)에 의해서 위험한 상태로 될 경우가 있다. 물질의 혼합에 의한 위험한 상태를 분류하면 다음과 같다.

(1) 즉시 발화나 폭발을 일으킨다.

(2) 인화성·폭발성물질을 방출하여 그로 인한 연소·폭발로 피해를 준다.

(3) 급속히 가스를 방출하여 그 가스압력에 의해 피해를 준다.

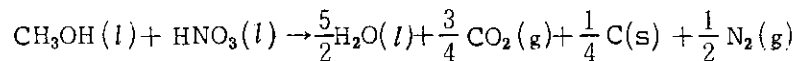
(4) 유해, 유독 또는 부식성물질(腐食性物質)을 생성한다.

( 5 ) 잠시후에 발화나 폭발을 일으킨다.

( 6 ) 보다 불안정한 화합물 또는 혼합물을 생성한다.

발열반응(Exothermic Reaction)이 일어날 수 있는 계(Sytem)에서는 예  
기치 않은 때에 급속한 반응이 일어나 폭발·화재가 발생할 가능성이 있다.  
이 위험성은 발열량을 추정함으로서 어느정도 예측이 가능하다.

특정물질 혹은 혼합물의 분해열(分解熱) 또는 반응열(反應熱)을 추정하기  
위해서 여러가지 방법이 사용될 수 있다. 혼합위험의 가능성은 먼저 혼합물  
의 반응열로 부터 예측할 수 있다. 예로서 1몰(mole)의 메탄올(Methan-  
ol)과 1몰(mole)의 100% 질산(Nitric acid)이 혼합된 경우 폭발열의  
계산과 같은 가정으로 처리하면 다음과 같은 생성물이 발생된다. (여기서 l  
:액체, g:기체, s:고체)



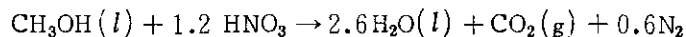
$$-\Delta H_f^\circ (\text{Kcal/mol}) \quad 78.3 \quad 41.4 \quad \rightarrow \quad 68.4 \quad 94.1 \quad 0 \quad 0$$

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

$$= 121.9 \text{ Kcal/CH}_3\text{OH 1mole}$$

$$= 1.28 \text{ Kcal/혼합물 1g}$$

그러나 이 혼합물이 최대의 반응열을 발생한다고 해석해서 안된다. 최대의  
반응열은 다음과 같은 비율로 반응할 때에 얻어진다.



$$\text{반응열} = 2.6 \times 68.4 + 94.1 - (1.2 \times 41.4 + 78.3)$$

$$= 144 \text{ Kcal/CH}_3\text{OH 1mole}$$

$$= 1.34 \text{ Kcal/혼합물 1g}$$

이렇게 하여 혼합물의 최대 발열량을 계산으로 구할 수 있다. 2성분계  
혼합물의 최대반응열과 이 때의 조성을 수계산(手計算)으로 구한 것은 한  
종류의 조합에 관해서만 행할 경우에는 그 정도가 크게 변화지는 않으냐 다

수의 조합에 관해서 계산하는 것은 상당한 시간과 노력이 필요하다. 다수의 물질 또는 물질의 조합에 관해서 에너지의 방출량을 추정하기 위해서 계산기의 이용이 필요하며, 여기서는 생략한다.

마. 분자궤도법(分子軌導法)에 의한  $\Delta H_f^\circ$ 의 추정

$\Delta H_f^\circ$ 를 이론적으로 구하는 방법으로서 분자궤도법이 있다. 컴퓨터의 고성능화에 수반하여 복잡한 분자에 대하여도 분자궤도법을 적용하는 것이 가능하다. 그러나 현재 계산 결과와 신뢰성이 가장 높은 것으로 되어 있는 비경험적 분자궤도법은 구성원자수가 많은 화약류에 적용하는 것과 또한 계산시간이 많이 소요되는 문제가 있다. 여기서는 이 방법은 생략한다.

#### 4. 선별시험

폭발, 화재 위험성을 높은 신뢰도로서 평가하기 위해서는 실험적 평가방법이 불가결할 것이며 위험성을 바르게 평가하기 위해서는 그 물질이 취급되는 조건하에서 시험하는 것이 가장 바람직하다. 그러나 현실적으로 많은 어려움이 수반되기 때문에 소규모의 안전한 실험으로 단시간에 위험성에 관한 정보를 얻을 수 있는 선별시험이 수행되고 있다. 하지만 얻어진 정보의 질이 무엇보다도 높아야 할 것이다. 여기서는 실험에 대한 구체적인 내용은 생략하고 중요하게 이용되고 있는 선별시험법의 명칭과 측정되는 데이터에 관하여만 요약 정리하면 다음 표 3-12와 같다.

표 3-12 위험물 선별시험법

| 명 칭                                                                    | 측 정 대 이 타         |
|------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 밀봉셀을 사용한 시차주사 열량계 시험 (SC-DSC)                                          | 분해개시온도, 분해열       |
| BAM 착화성시험<br>UK Bichford 착화성시험<br>US 가연성고체 착화시험<br>연소성시험<br>전기불꽃 착화성시험 | 착화성과 연소성          |
| 발화점시험<br>누적분말의 발화점시험<br>-개방용기 중에서의 발열분해시험<br>동적시험과 정적시험                | 자연발화온도<br>분해의 격렬성 |
| 화학물질의 정온안전성시험                                                          |                   |
| 낙구식 타격감도시험                                                             | 타격에 의한 발화, 폭발     |
| Hartmann 분진폭발시험                                                        | 공기중에서의 분진 발화, 폭발  |
| 인화점 측정                                                                 | 화학약품의 인화력         |
| 액체화학물질의 자연발화온도                                                         | 화학약품의 발화온도        |

##### 5. 표준적 시험법 (標準的 試驗法)

폭발, 화재, 분해 등의 에너지 위험성을 조사할 때에 일반적으로 가장 신뢰할 수 있는 방법이 표준적 시험법을 조합하여 실시하는 것이다. 여기서 얻어진 결과를 총합 판단함으로써 위험성정도를 평가할 수 있다. 표준적 시험법은 법률이나 규칙에 의한 위험물지정의 판정을 위해서도 사용되고 있으며 표준적 시험법으로서는 국제적으로 인정된 방법을 채용하는 것이 바람직할 것이다. 이 시험법에는 압력용기시험, 충격감도시험, 전폭성(傳爆性)시험, 자기가속분해온도(SADT)시험등 많은 방법이 이용되고 있다. 필요시 적당한 방법을 선택 실시하여야 한다.

## 제 6 장 위험성이 높은 화학반응과 조작

### 1. 위험성이 높은 화학반응

위험하다고 생각되는 약품이나 화학반응은 일반적으로 어느 정도 신중하게 취급되고 있다. 따라서 완전한 무지에서 오는 조잡한 취급이나 정신적인 해이해짐이 없으면 사고는 그다지 일어나지 않을 수 있다. 많은 사고는 보통 예비적 검토에서는 잘 나타나지 않으나 실제 많이 일어나고 있다. 일반적으로 예측하기 어려운 화학반응에 의한 사고 원인의 가능성을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

- ① 과산화물의 생성
- ② 중합반응
- ③ 산화반응
- ④ 니트로화반응
- ⑤ 할로겐화반응
- ⑥ 열매체와의 반응
- ⑦ 계장용 유체와의 반응
- ⑧ 장치재료와의 반응
- ⑨ 원료의 잘못 사용으로 인한 반응
- ⑩ 누출된 물질과 단열재와의 반응
- ⑪ 용기내 잔류물질과의 반응
- ⑫ 밀폐 용기중에서 물질로 부터 가스발생

가. 과산화물의 생성

탄화수소와 기타 유기화합물이 공기중에서 산화되는 경우에 중간체 또는

부생성물로서 생성된다. 조건에 따라서 특히 불안정한 혼합물에 의해 폭발하는 경우가 있다. 반응혼합물의 안전성은 어떤 방법으로든 조사할 필요가 있다.

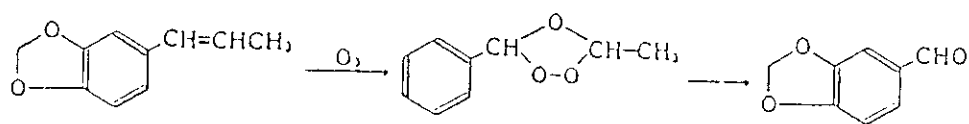
다이소프로필 에테르, 디버닐아세틸렌, 나트륨아미드, 칼륨아미드등은 저장중에 공기와 용이하게 산화되어 폭발성의 과산화물을 생성하는 것으로 알려져 있다. 이와 같이 과산화물이 생성되기 쉬운 물질은 저장, 취급 또는 폐기시에 충분한 주의가 필요하다. 에테르등으로 부터 생성된 유기과산화물은 증기압이 낮아 증발이 어렵고, 에테르는 증발농축되기 쉽다. 이같이 농축된 과산화물은 마찰이나 충격에 의해 발화하거나 폭발한다. 이 경우에는 부근에 인화성 에테르가 공존하고 있기 때문에 과산화물의 발화가 원인이 되어 큰 사고를 야기시킬 가능성이 높다. 다음에 재해사례(일본)중 과산화물의 생성으로 인한 예를 들었다.

( 재해사례 ) 반응중간체 오조니드의 분해폭발

( 1 ) 피해

반응조 대파

( 2 ) 화학반응식



이소사후물오조니드

| 이소사후물                | 피페로날      |
|----------------------|-----------|
| mp(trans) 6.7~6.8 °C | mp 37 °C  |
| bp(trans) 247~248 °C | bp 263 °C |
| (cis) 242~243 °C     |           |

( 3 ) 발생개요

향료등에 사용하는 피페로날을 제조하는 공장에서 원료인 이소사후물을 오

존으로 산화하던중 폭발하였다.

① 내용적 600 ℓ인 스텐레스 강제 반응조에 이소사후를 약 150 kg을 공급하고, 약 3 ℃에서 오존을 불어넣어 산화반응을 행하던중 반응생성물인 오조니드가 약 20 ~ 25 %생성된 시점에서 사정이 있어 반응을 중단했다.

② 그대로 약 20 시간 방치한 후 반응을 재개하고 반응이 종료할 무렵 갑자기 폭발했다.

③ 이때, 볼트체결한 반응조 뚜껑이 날아가고, 동시에 반응조도 3층에서 2층을 뚫고 아래층으로 떨어졌다. 화재는 발생하지 않았다.

#### ( 4 ) 원 인

화학적으로 불안정한 오조니드를 반응조안에서 장시간 방치하여 오조니드가 자연분해하여, 그 분해열이 축적되어 마침내 분해폭발 하였다.

#### ( 5 ) 문제점

화학구조식 또는 문헌등에 불안정하다고 되어있는 물질의 취급시에는 사전에 취급조건하의 화학적 거동을 충분히 조사하고 필요한 대책을 강구하여야 한다. 특히 과산물이 생성되는 반응공정에서는 세심한 주의와 충분한 대책이 필요하다. 그러므로 다음과 같은 주의가 요망된다.

① 불안정물질 분해시의 분해속도, 최대발생압력에 적합한 설비설계

② 적절한 온도설정에 따른 엄격한 온도제어

#### 나. 중합반응

단량체 (Monomer) 가 중합할 때에는 중합열이 발생한다. 관리된 조건하에서 중합시는 유용한 중합물이 얻어지지만 예기치 않은 때에 중

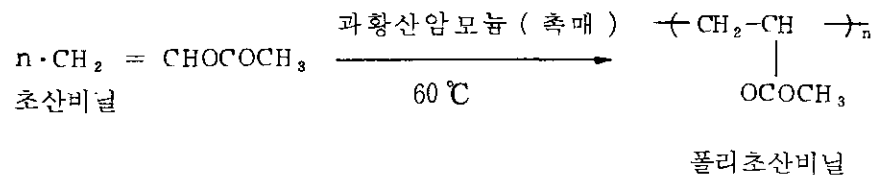
합이 시작되고 시스템의 온도가 상승되면 조건에 따라서 용기가 파괴되거나 분출하게 된다. 예로서 무수시안화수소는 중합금지제 (Inhibitor) 의 존재 하에서는 상온에서 안정하나 중합금지제가 존재하지 않으면 발열중합이 일어나고 온도가 180 ℃정도로 되면 폭발적으로 중합이 진행된다. 다음에 재해 사례 ( 일본 ) 중 초산비닐 중합반응시 발생된 한 예를 들었다.

( 재해 사례 ) 초산비닐수지계 접착제 제조시의 폭주반응

( 1 ) 피 해

제조공장 대파, 사상자 104 명

( 2 ) 화학반응식



( 3 ) 발생개요

초산비닐의 중합반응중에 정전이 일어나 반응이 일시 중지된 후 다시 중합조내에서 반응을 진행시킬 때 온도, 압력이 상승하고, 용매증기가 분출하여 폭발·화재가 발생함.

① 이 반응은 내용적 2,000 ℓ의 중합조에 초산비닐 900 kg과 용매인 메탄올 300 kg을 공급하고, 교반하며 온수자켓으로 가열하면서 촉매인 과황산

암모늄 0.9 kg을 물에 녹여서 투입하는 것 인.

반응온도는 60 ℃로 유지하고, 기화된 메탄올 증기는 콘덴서에서 응축시켜 반응조에 되돌림. 중합반응은 숙성을 포함하여 약 7 시간으로 종료함.

② 사고당일, 촉매를 투입하고 중합 반응온도가 60 ℃에 접근할 무렵, 주개폐기의 휴즈가 끊어지며 1~2 분간 정전되었다.

③ 통전후, 담당작업자가 반응조 교반기의 스위치를 다시 넣고 다른 작업을 하러 간사이, 반응조의 온도, 압력이 이상상승했다.

④ 긴급냉각을 시도했으나 실패하고, 메탄올 증기가 반응조의 맨홀뚜껑, 교반기샤프트등의 틈새로 분출하고 점화원에 의하여 폭발, 화재발생함.

#### ( 4 ) 원인

① 정전으로 교반기가 정지하여 국부적으로 중합이 진행하여 발열하고, 운전 재개시 교반기의 회전에 의하여 이 열이 반응조 전체에 퍼져 급격한 중합반응이 발생함. 전체의 발열량이 반응조의 제열능력을 크게 초과하여 온도, 압력이 급격히 상승하여 폭발, 화재가 발생함.

② 원래 유화중합용의 설비를 그대로 발열량이 큰 용액중합에 사용함. 그러므로 원래부터 제열능력이 부족했다.

③ 담당작업자가 작업장소를 이탈하여 이상발생시의 초기대응이 늦어졌다.

#### ( 5 ) 문제점

중합반응은 발열반응으로, 한번 폭주가 시작되면 제어가 힘들다. 그러므로, 폭주반응의 요인인 온도(냉각), 촉매량, 교반등의 관리가 필요하다.

본 재해의 경우, 특히 유화중합장치로 제작된 것을 설비개선없이 발열량이 많은 용액중합의 반응조로 사용하고, 냉각·교반등에 관한 관리가 부족했다. (실제로는, 유화중합시보다 반응시간을 길게함으로써 단위시간당 발열량을 억제하는 방법을 취하고 있었다) 또한, 담당자가 담당구역을 이탈하여 이상발생시의 초기대응이 늦어진 점도 문제라고 할 수 있다.

#### 다. 산화반응

산화적 부반응이 사고를 야기하는 경우가 많다. 산화반응은 발열반응으로서 반응속도를 잘 제어하지 못하는 경우에는 폭발·화재의 우려가 높다. 예로서 잘 교반된 황산과 질산의 혼산을 실온 이하로 냉각시켜 천천히 적하함에 따라서 질산에스테르가 생성된다. 여기서 발생하는 열은 니트로화반응열과 반응에서 생성된 물에 의한 혼산의 희석열로서 그렇게 크지는 않다. 그러나 같은 황산과 질산의 혼산중에 알콜을 원격조작으로 한번에 투입하면 알콜의 종류와 양에 따라서 다르지만 폭발적으로 돌비하거나 끓게 된다. 또한 교반의 유무에 따라 비율이 다르겠지만 질산에스테르 외에 알데히드등의 산화생성물이나 이들의 증축합물로 생각되는 타-르상 물질이 생성된다. 산화적부반응이 일어나면 처음 예정된 반응보다 더 큰 반응열이 발생되며 에너지의 위험이 증가하게 된다.

앞에 예시한 산화적인 부반응은 반응혼합물중에 자촉매물질이 생성한 때나 온도가 상승한 때에 일어난다. 설정된 온도부근에서 알콜을 적하하여도 아질산이 생성되며, 교반이 불충분하여 미반응의 알콜이 축적된 경우에는 갑자기 부반응의 진행이 급속하게되어 온도가 상승 돌비하는 경우가 있다.

#### 라. 니트로화반응

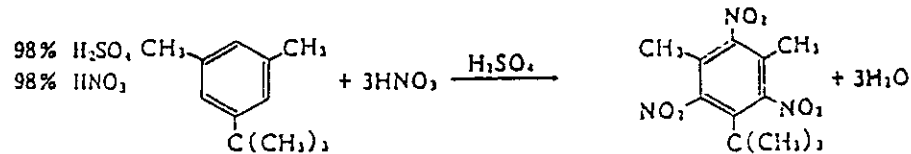
유기화합물의 분자에 니트로기 ( $-NO_2$ )를 도입하는 반응으로서 발열반응이며 생성물이 폭발성을 가지는 경우가 흔히 있다. 니트로화제로서 질산, 발열 질산, 진한황산의 혼산등을 사용하고 또한 부반응(Side Reaction)이 일어나기 쉬워 위험성이 높다. 특히 온도제어에 주의하여야 한다. 다음에 재해 사례(일본)중 니트로화 반응으로 인하여 발생된 한 예를 들었다.

(재해사례): tert-부틸메타크릴렌의 니트로화공정의 폭발

( 1 ) 피해

건물, 플랜트 대파

( 2 ) 화학반응식



( 3 ) 발생개요

① 이 반응은 반응조 ( 2 m ) 에 혼산 ( 98 % 황산 720 kg, 98 % 질산 750 kg ) 을 공급하여 교반기 를 돌려가며 tert - 부틸메타크릴렌 360 kg 을 14 ~ 15 시간 걸려서 적하하며 니트로화 반응을 행하는 것이다.

자켓에 의한 냉각조작 및 tert - 부틸메타크릴렌의 적하속도의 조절에 의해서 반응온도를 조절하며 30 분마다 온도를 체크하여 반응조내를 35 ~ 40 ℃로 유지한다.

tert - 부틸메타크릴렌의 적하 종료후 98 % 황산 300 kg 을 추가공급하고 60 ℃로 3 시간 정도 유지하여 반응이 종료한 후 조내 온도를 상온으로 내린다.

② 재해발생 당일 반응조에 혼산을 공급하고, 혼산에 tert - 부틸메타크릴렌의 적하를 개시했다.

③ 5 시간후 반응조온도가 37 ℃ 인 것을 확인했다.

④ 20 분후 온도체크시에 조내 온도가 34 ℃로 내린 것을 보고 교반기가 정지하여 있는것을 알았다.

⑤ 그러므로, 작업자는 tert - 부틸메타크릴렌의 적하를 정지하고, 교반기의 운전을 재개했으나, 급하게 교반기를 운전하면 격렬한 반응을 일으키게 된다는 사실을 생각하고 곧 교반기를 정지시켰다.

⑥ 약 20 초후 반응기의 배기구로 부터 황갈색의 연기가 나는 것을 알고 즉시, 반응기 저부의 블로우다운용 밸브를 열려고 했으나 연기때문에 접근할 수가 없었다. 작업자 ( 2 명 ) 는 대피했다.

⑦ 수분후 반응조가 폭발하여 화재가 발생하고 두경이 15 m 날아가고 반응조 본체는 아래층으로 낙하했다.

#### ( 4 ) 원인

교반기가 정지된 상태로 tert - 부틸메타크릴렌의 적하를 계속하여, 반응조 내에 tert - 부틸메타크릴렌과 혼산이 2 상으로 분리된 상태에서 돌연 교반을 재개하여 급격한 발열반응이 생겨서 반응조가 폭발하였다.

#### ( 5 ) 문제점

니트로화반응은 일반적으로 발열반응이며 동시에 회석열이 발생하는 경우도 있다. 또한 반응생성물 자체가 화학적으로 대단히 활성이 크고 폭발성이 강한 물질이 많다. 그러므로 반응은 주의깊게 제어되어야 한다. 제어는 주로 반응온도의 제어로서 이를 위해서는

① tert - 부틸메타크릴렌의 공급속도의 조절

② 냉각계의 충분한 제어

③ ①, ②의 기기적인 보증, 예를들면 교반기의 ON - OFF와 tert - 부틸메타크릴렌 공급의 인터록등이 중요하다.

#### 마. 할로젠화반응

할로젠을 유기화합물중에 부가하거나 치환에 의해 도입하는 반응으로서 할

로젠원소의 종류에 따라 불소화, 염소화, 브롬화 및 요오드화로 구별된다. 이들 반응은 발열반응으로서 폭발위험이 높을 뿐만 아니라 할로젠등에 의한 부식우려가 높다.

#### 바. 열매체와의 반응

열교환용 열매체로는 물, 식물유, 실리콘유, 다우섬, 용융염, 용융금속등이 사용된다. 이러한 열매체를 사용한 배관에 균열이 생기면 반응혼합물과 열매체가 혼합하게 된다. 일반적으로는 이와 같은 확률이 많지 않아 주의를 기울이지 않는 경우가 많다. 그러나 이로 인한 사고가 흔히 발생, 보고된 사례가 있으며, 또한 식료품중에 유독열매체가 혼입되거나 산(Acid)에 물이 혼합되므로써 장치의 부식이 증대하는 등 에너지위험 이외의 약품위험이 일어난 예도 알려져 있다.

질산염과 아질산염의 혼합물은 편리한 열매체로 이용된다. 그러나 이 혼합물은 강력한 산화제로서 비교적 고온에서 사용되며 환원성물질이나 가연성물질이 혼입시 격렬하게 반응하게 된다. 이와 같은 사고 외에도 수증기폭발, 마그네슘과의 폭발적반응, 유기물이나 시안화합물과의 폭발적반응등 그 사례가 많다.

따라서 이와 같은 혼합위험이 예상되는 경우에는 가능한 혼합위험을 일으키지 않는 열매체를 사용하고 사용중 배관의 균열등으로 인한 누출 예방조치를 철저히하도록 하여야 한다.

#### 사. 계장용 유체와의 반응

계장용 유체와 시스템에 존재하는 화학물질이 반응하여 일어난 사고사례가 간혹 알려지고 있다. 산소나 염소등 강력한 산화제는 계장기기내에 사용되고 있는 유체와 반응하여 유체의 성능을 결하시키거나 필름테토네이션을 일으킬 수 있다. 따라서 반응성이 높은 물질을 취급하는 배관이나 계측기기에 사용되는

유체에 있어서는 그 성질을 감안하여 반응성물질과 공존성이 좋은 것을 사용하여야 한다.

#### 아. 장치재료와의 반응

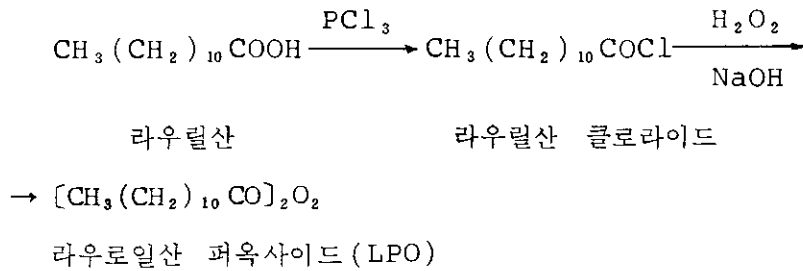
장치의 재질이 취급하는 화학물질과 반응하여 위험물을 생성하는 경우로서 예로 피크린산은 그 자체가 폭발성이 있으나 보통 취급할 수 없을 정도로 고감도는 아니다. 그러나 피크린산의 증급속염은 충격이나 마찰에 대하여 아주 민감하다. 따라서 피크린산은 납(Pb) 용기에서 취급하여서는 안된다. 아세틸렌구리도 열이나 기계적자극에 대하여 민감하여 아세틸렌도 구리등의 용기에서 취급하여서는 안된다.

아실화나트륨은 가열하면 발열분해하지만 그 분해는 그렇게 격렬하지는 않다. 그러나 아실화납은 대표적인 기폭약으로서 가열이나 충격에 의해 폭굉을 일으킨다. 하지만 주의를 기울려 취급하면 안전하게 취급할 수 있다. 한편 아실화구리는 아주 민감하여 안전한 취급이 곤란하다. 따라서 아실화나트륨이나 아실화비륨등 비교적 안전한 물질도 구리제품이나 납제품과의 접촉은 피하도록 유의해야 한다. 다음에 재해사례(일본)중 설비의 철제표면이 촉매가 되어 발생한 한 예를 들었다.

(재해사례) 라우로일산 퍼옥사이드 제조플랜트에서의 폭발, 화재

#### (1) 피해

세정탱크 대파, 사망 1명, 부상 1명



### ( 3 ) 발생개요

라우로일산 퍼옥사이드를 제조중에 세정탱크중의 라우로일산 퍼옥사이드가 폭발하였음.

① 라우릴산과 삼염화인의 반응으로 생긴 라우릴산 클로라이드를 과산화수소와 가성소다의 톨루엔 용액으로 산화하고 라우로일산 퍼옥사이드(LPO)를 합성했다.

② 다음에 불순물인 라우로일산 소다를 제거하기 위해, 내용적 약 600ℓ의 에나멜 라이닝된 세정탱크에서 70~80℃인 온수로 세정하고, 톨루엔을 분리한 다음, 이것을 여과기에 이송하고 있던 도중에 세정탱크가 폭발했다.

### ( 4 ) 원인

라우로일산 퍼옥사이드의 분해폭발이 원인으로 생각되고, 분해폭발의 원인은 다음중의 한가지로 추정됨.

- ① 세 정 중 내용물이 산성이 되어 LPO의 분해가 촉진되었음.
- ② 세정탱크 내면의 에나멜이 박리되어 철제표면이 노출되어 이것이 촉매가 되어 LPO가 이상분해했다.
- ③ 세정에 사용한 온수의 온도가 높아서 LPO가 분해되었다.
- ④ 원료등의 배합 잘못 또는 변질이 있었다.
- ⑤ 이물질의 혼입이 있었다.

### ( 5 ) 문제점

산화반응으로 얻어진 생성물중에서 과산화물은 열, 충격, 마찰에 민감하고 또한 금속이나 염류의 촉매작용으로 쉽게 분해하는 성질을 가지고 있다. 그러므로 다음 사항에 유의해야 한다.

- ① 온도관리
- ② 충격, 마찰방지
- ③ 금속 등 불순물의 혼입방지

자. 누출된 화학물질과 단열재와의 반응

단열재는 단열성이 높기 때문에 내부에서 발열반응이 일어나면 반응열이 내부에 축적, 온도가 상승되고 열폭발이나 자연발화를 일으키기 쉽다. 유기계의 단열재에 액체산소나 기타의 산화제가 침투하는 경우에는 아주 위험하며 무기계의 불연성단열재에 있어서도 불안정성물질이 침투되는 경우에 자연발화의 위험이 높다. 예로서 석유류등이 단열재에 침투되는 경우 단열재내에서 공기와 접촉하여 산화반응을 함으로서 반응열에 의해 국부적으로 온도가 상승되고 설비내부의 고온에 의해 산화반응이 촉진되어 발화하게 된다.

액체산소나 액체수소에 사용하는 단열재에서는 단열재중에 산소나 오존등의 산화성물질이나 탄화수소등의 가연물이 동시에 흡수, 응축되지 않도록 유의해야 한다. 단열재는 이와 같은 자연발화 뿐만 아니라 단열재는 다공질로서 지면으로 부터 모세관현상에 의해 수분을 흡수, 침투시킴으로서 설비의 부식 위험성도 높다.

## 2. 위험성이 높은 조작

다음과 같은 조작(操作)은 반응성물질의 에너지를 농축함으로서 위험성을 증가시킬 가능성이 있기 때문에 특히 주의하여야 한다.

- |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|
| ① 증류      | ② 여과      | ③ 증발      |
| ④ 분쇄분리    | ⑤ 추출      | ⑥ 결정화     |
| ⑦ 재순환     | ⑧ 정치 (靜置) | ⑨ 환류      |
| ⑩ 응축      | ⑪ 교반      | ⑫ 심냉 (深冷) |
| ⑬ 승온 (昇溫) | ⑭ 폐기      |           |

#### 가. 증 류

증류조작에서는 폭발, 화재사고가 플랜트 뿐만아니라 실험실에서도 흔히 발생되고 있다. 증류잔사 중에는 폭발성물질이나 불안정물질등이 농축되는 경우가 많다. 폭발성물질이나 불안정물질이 부산물로 생성되는 경우에는 반응생성물의 증류시에 증류잔사를 과도하게 농축시키지 않도록 하여야 한다. 불안정물질의 감압증류에서는 액의 온도가 어느한계에 달하면 분해하게 되므로 이와같이 분해가 일어나는 경우에는 방호조치를 철저히하게 하는 것이 필요하다.

특히 증류조작에 있어서 주의해야할 점은 장치의 기밀유지 (특히 감압증류)와 증류잔사의 처치에 있다. 먼저 첫째, 증류종료 후에 잔사를 취출할 때에 산화발열성 (酸化發熱性)을 갖는 잔사가 많은 것에 주의해야 한다. 둘째, 수율을 올리기 위하여 완전증류하는 경우가 있는 바 이것은 2가지의 위험이 수반되기 때문에 원칙적으로 행해져서는 안된다. 즉 고체상 잔사가 증류 종료시에 과열되는 직접적 위험성과 또한 뜨거운 유동성 있는 잔사가 냉각후에 유동성을 잃고 배출 밸브를 차단시킬 위험이 있다. 셋째 증류잔사는 방치, 축적되면 그때마다 청소하도록 유의해야 한다. 각 배치의 잔사가 그대로 있는 상태에서 증류원액이 계속 흘러들어 더하여지면 전열효율이 낮아져 곧 돌비 (突沸)를 초래하거나 잔사중에 포함된 금속축매가 축적하여 사고를 일으킬 우려가 있다.

그림 1 - 2는 석유화학제품 제조공장에서 사용하고 있는 회분증류장치의

진공펌프

온도계

냉각수

용축기

액면계

유출물

유량계

증류탑

온도계

압력계

권표

불활성가스

스팀

액면계

온도계

중류부

잔액

## 나. 여과

다. 증 발

## 라. 분쇄 분리

-82-

분쇄분리할 때에는 세심한 주의가 요망된다. 분쇄분리조작에서는 미분말이 비산하게 되고 이것이 장시간 누적되거나 특히 난방 또는 가열장치 위에 누적될 경우는 자연발화할 위험성이 아주 높다.

#### 마. 추 출

추출조작에 의해서 위험물만이 추출되거나 추출액을 농축하면 고농도의 위험물이 존재하는 상태로 되는 경우가 있기 때문에 위험성이 높다.

#### 바. 결정화

결정화 조작에서는 불안정물질이 아주 순수한 상태로 얻어진다. 이로 인하여 결정조건에 따라서 마찰이나 타격에 대하여 아주 민감한 결정이 얻어질 수가 있다. 따라서 결정도 조건에 유의하여 작업에 임하여야 한다.

#### 사. 재순환

반응액의 재순환은 원료의 원단가를 낮추고 또 환경오염을 일으키지 않는 폐쇄계 프로세스로서 유용한 방법이다. 그렇지만 반응폐액의 재순환에 관해서는 그 방법을 채용하기 전에 충분히 검토하여야 한다. 이는 재순환중에 불안정물질이 누적, 농축될 가능성이 있기 때문에 위험성이 증대할 우려가 있기 때문이다.

#### 아. 정 치

반응액의 정치(靜置)도 국부적인 에너지의 농축에 의해 사고를 일으킬 가능성이 있다. 정치에 의해서 불안정물질을 주로한 상(相)이 상층 또는 하층으로 분리되는 경우가 있다. 니트로글리세린을 제조할 때, 분리된 폐액은 정치되면 니트로글리세린이 상층에 분리하게 되고 여기에 수분등이 흡착되어 발열함으로서 폭발하는 경우가 있다. 니트로글리세린의 폐액은 이같은 위험한

분리가 일어나지 않도록 주수하여 용해도를 증가시켜 준다.

유기 과산화물등의 불안정물질을 함유한 반응혼합물을 교반하여 그로 부터 교반을 중지, 정치하면 불안정물질을 함유한 용액이 벽에 부착하게 되고 용매가 증발하게 됨으로서 불안정물질이 농축되어 자연발화하여 착화원으로 될 경우가 있다.

#### 자. 환 류

환류조작에 있어서의 위험성은 위험물이 환류조작으로 농축될 우려가 있기 때문이다. 예를들면 질산화 반응등에서 생성한 이산화질소는 냉매를 이용한 환류냉각기에서 반응계에 되돌려질 수 있다. 그러나 환류냉각기 중에서 농축된 이산화질소가 반응기의 덮개에 부착한 유기물에 대량 섞이면 폭발적으로 반응한다. 최악의 경우에 환류액의 성질을 깊이 유의할 필요가 있다.

#### 차. 응 축

응축에 기인한 위험성은 위험물이 응축하여 이것이 배관중의 U자부분에 체류하고 거기서 폭발할 우려가 있다.

#### 카. 교 반

교반은 합성반응등에서 안전측면에서 중요한 인자가 되고 있다. 희분식으로 행하는 반응조작에서는 화학반응속도가 아주 빠르고 장치의 냉각능력에 맞추어 원료가 주입되는 경우가 많다. 이와 같은 경우에 반응은 확산율속으로 진행, 교반이 약하게 되면 반응이 늦어지게 된다. 주입량이 과잉으로 행해지고 그로 인하여 미반응 원료가 계중에 축적된다. 다시 교반이 강하게 되면 축적된 원료가 일시에 반응하여 계의 온도를 상승시켜 반응이 폭주하는 경우도 있다.

#### 타. 심냉 (深冷)

저온에서는 반응성의 기체도 응축하게 된다. 오존, NO<sub>x</sub>, 탄화수소등이 저온

에서 응축하여 응축물 자체가 폭발하거나 불안정생성물을 만들어 그것이 폭발하는 경우가 있다. 또한 가압하에서의 기체 심냉분리에서 가스중의 NO<sub>x</sub>나 불포화탄화수소가 공존하면 불안정한 폭발성물질이 생성될 수도 있다.

#### 파. 승 온

에너지를 함유한 화합물이나 혼합물을 승온시키면 열폭발을 일으키거나 폭발반응을 일으키게 된다. 발열반응을 하는 두 액을 저온에서 혼합시켜 승온에 의해 반응을 일으키는 방식은 위험하다. 따라서 충분한 속도로 반응을 일으킬 수 있는 온도로 한 액을 유지 교반하면서 타액을 가하면서 즉시 반응할 수 있는 조건으로 주입하는 것이 좋다.

#### 하. 폐 기

불필요한 위험물의 폐기작업 중에 사고가 발생하는 사례가 많다. 그 이유로는 첫째, 일반적으로 폐기물은 폐기하는 작업자들이 불필요한 물질로 인식하여 이 폐기물에 관하여 알려고 하는 의욕이 적고 둘째, 폐기물중에는 정체 불명한 물질이 존재할 수 있으며 셋째, 폐기물 처리장이나 버리는 장소는 불특정 다수의 사람들이 사용하며 앞서 어떤 물질이 버려져 있는지를 알 수 없기 때문에 생각할 수 있다.

## 제 7 장 재해방지를 위한 안전대책

배치프로세스에서의 안전화를 도모하기 위해서는 다음 두 가지 측면 즉, 프로세스의 안전화와 플랜트의 안전화를 동시에 수립하여 철저하게 수행하여 나가야 한다.

첫째, 프로세스의 안전화로서 화학처리를 안전한 범위에서 제어하기 위한 유량콘트롤, 온도콘트롤에 관한 반응공학적 본질안전대책, 처리대상물의 조성, 유량(공급량 조절), 압력(방출), 온도(냉각), 레벨등의 제어요소에 관해서 정확한 계장(計裝)에 의한 콘트롤 제어기기의 다이어그램, 리스트 및 사양을 적정하게 설계한다.

그 프로세스에 어떤 초기 이상상태가 예상되면 그에 대한 조치사항, 초기 이상상태(정전, 단수, 열매체 차단, 낙하 기타 천재지변, 계량제·계측기의 고장, 장치의 파열, 부식에 기인한 누출, 교반정지, 부근의 화재, 전자밸브·안전밸브의 고장, 오조작등)에 대한 검지체제와 대응책의 정비, 예상되는 이상상태 발생시의 대책(작업표준)을 정하고 그에 수반한 작업자의 교육, 훈련을 철저히 수행한다.

둘째, 플랜트의 안전화로서 최종상태에 대응하기 위한 시스템을 정비하여 둔다(안전장치, 수단, 작업표준, 관리체제를 포함) 운전정지(Shutdown)의 수순, 전 배치를 옥외 방출용 탱크에 이송하기 위한 블로우다운 시스템, 폭발억제장치, 피해국소화장치, 내폭설비, 피난설비등의 설계, 설비와 안전장치의 연결(인터록시스템)을 확립한다.

### 1. 설비측면에서의 안전대책

가. 건축물 및 그 부속설비

(1) 설비를 설치하는 건축물의 벽, 기둥, 계단 및 지붕등은 불연성재료를

사용하고 바닥은 원료, 중간생성물등과 같은 화합물질에 의해 부식이나 침투가 일어나지 않는 재료를 사용한다.

( 2 ) 위험물을 취급, 저장하는 장소에 설치하는 건축물의 기둥과 보, 위험물 저장, 취급용기의 지지대 그리고 배관 및 전선관의 지지대는 내화구조(耐火構造)로 하여야 한다.

( 3 ) 화재등의 비상사태 발생시에 대비하여 탐지 및 경보시설을 설치하고 피난용통로 및 출입구를 확보한다.

( 4 ) 설비는 운전, 검사, 정비, 보수등이 용이하도록 설비간에 충분한 거리를 유지하도록 설치하고 시설물 사이의 통로에 장애물이 설치되지 않게 한다.

#### 나. 설비기기의 구조

( 1 ) 설비기기, 배관, 밸브, 코크등의 재질은 취급되는 원료, 중간생성물등 화학물질의 부식성 유무와 그 정도 그리고 온도·농도등 반응조건에 따른 위험성을 고려하여 적절한 재질을 선정하여야 한다.

( 2 ) 설비기기 또는 배관의 덮개, 플렌지, 밸브 및 코크의 접합부에 대하여 위험물질등의 누출을 방지하기 위하여 적절한 가스켓을 사용하고 접합면을 상호 밀착시키는 등 적절한 조치를 한다.

( 3 ) 설비기기 또는 배관의 밸브나 코크는 개폐의 빈도, 위험물질등의 종류, 온도, 농도등에 따라 내구성이 있는 재료를 사용한다.

( 4 ) 설비기기 또는 배관의 외면은 녹방지를 위한 부식방지 조치를 한다.

( 5 ) 밸브나 코크등은 비상시 신속하게 조작이 가능하며 쉽게 식별, 조작할 수 있는 위치에 설치하고 주위에 장애물이 없게한다.

( 6 ) 밸브나 코크 또는 이들을 조작하기 위한 스위치등에 오조작 방지를 위하여 개폐방향을 표시하고 색이나 형상으로 구분한다.

( 7 ) 배관이 길고 온도변화에 따라 배관의 신축을 고려하여 신축 연결부(Loop)를 설치한다.

( 8 ) 중합촉매로서 유기과산화물을 사용하는 경우에는 취급탱크, 배관, 밸브 등의 재료로서 철녹등 유기과산화물의 분해를 촉진하는 물질이 발생되지 않는 것을 사용한다.

( 9 ) 통상시 사용하지 않는 밸브는 오조작 방지를 위하여 봉인, 시건장치등을 한다.

( 10 ) 액체염소등 열팽창으로 인한 내부압력 상승 우려가 있는 배관에는 내부압력 이상시 경보를 발하는 장치나 압력방출시스템 ( 전단에 파열판설치 ) 을 설치한다.

( 11 ) 배관은 지반면에 닿지 않도록 한다.

( 12 ) 취급 또는 반응중에 발생하는 염화수소등 화학물질이 접촉하는 부분의 재질은 필요시 합성수지라이닝, 그라스라이닝등 염화수소와 반응하지 않는 재질로 한다.

다. 이상발생에 대비한 설비

( 1 ) 설비가 대기압 이상으로 운전되거나 이상반응등 기타의 이상상태로 인하여 내부의 압력이 대기압을 초과할 우려가 있는 설비에는 안전밸브, 파열판 ( Rupture Disks ), 자동조절기등의 안전장치 또는 이에 대처할 수 있는 방호장치를 설치한다. 단, 설치시는 다음 사항을 충분히 고려하여야 한다.

① 안전장치를 설치할 때에는 용량, 내식성, 정확도 기타 성능이 충분한 것을 사용한다.

② 안전장치등의 고장으로 인한 보수등을 위하여 이를 해체할 때에는 당해 설비가 운전될 수 없는 구조를 갖추어야 한다. 단 안전장치를 추가로 설치하는 등의 조치를 한 때에는 예외이다.

③ 급격한 압력상승의 우려가 있는 경우로서 반응생성물의 성상등에 따라 스프링식 안전밸브를 설치하는 것이 부정당한 경우에는 파열판 및 자

동압력제어장치를 설치한다.

④ 열교환기나 배관등의 열교환에 의한 열팽창 발생 우려가 있는 경우에는 액체의 압력상승을 방지하기 위하여 서멀릴리이프 밸브 (Thermal Relief Valve)를 설치한다.

⑤ 내부물질이 분말상 또는 점성 (Viscosity)이 큰 물질인 경우에는 파열판을 설치하여야 하며, 여기에 안전장치를 추가로 설치하고자 할 때는 안전밸브는 파열판 후단에 설치한다.

⑥ 내부물질이 부식성일 경우에는 안전밸브를 설치한 지점의 전단에 내식성재료의 파열판을 설치한다.

⑦ 대량의 내용물이 유출되어 작업환경을 오염시킬 우려가 있는 경우에는 파열판과 안전밸브를 이중으로 설치한다.

⑧ 안전밸브와 파열판을 이중으로 설치할 경우는 압력지시계 (고소 및 중요기기에는 압력경보기)를 설치한다.

⑨ 안전밸브의 전후단에는 원칙적으로 차단밸브를 설치하여서는 안된다. 단, 이웃에 위치한 압력용기에 안전밸브가 설치된 경우, 안전밸브에 자동압력 조절밸브가 병렬로 연결된 경우, 복수방식 (Dual Type)의 경우, 설비가 이중 (1개는 Stand-by)으로 설치되고 각각 안전밸브가 설치된 경우, 그리고 열팽창에 의한 압력방출밸브 (Thermal Relief Valve)의 경우는 예외로 한다.

⑩ 차단밸브를 설치한 경우에는 자물쇄형 혹은 이에 준하는 설비를 한다.

( 2 ) 발열반응이 일어나는 반응장치 및 폭발한계에 달할 위험이 있는 상태에서 운전되거나 이상반응등으로 위험물질이 발생할 우려가 있는 설비 기타 폭발, 화재 위험성이 높은 설비에는 다음과 같은 장치등을 설치한다. 단 이들의 재질, 기계적강도는 이상시의 조건에 충분히 견딜 수 있도록 설계되

어야 한다.

① 내부의 이상상태를 조기에 파악하기 위한 온도계, 유량계, 압력계 등 적정수량의 계측장치

② 내부의 이상상태를 조기에 파악하기 위한 자동경보장치

③ 이상상태 발생에 따른 폭발·화재 또는 위험물의 누출을 방지하기 위한 원재료 공급의 긴급차단장치, 배치를 옥외 방출용탱크에 이송하기 위한 블로우다운시스템 및 불활성가스의 주입설비

④ 이상발열등에 대비한 냉각용수 공급장치와 고장등에 대비한 예비냉각용수 공급장치

⑤ 동력원의 이상에 의한 폭발·화재를 방지하기 위하여 즉시 사용할 수 있는 예비동력원

⑥ 반응기의 경우 교반기의 정지시 즉시 파악할 수 있는 감시등과 경보를 발하는 장치

⑦ 건조설비등 필요한 경우는 폭발압력방산구 또는 폭발억제장치

⑧ 냉각수 공급펌프의 정지를 즉시 파악할 수 있는 감시등과 정보장치

⑨ 중합반응기 등에는 균압식 또는 가압식의 중합금지제(Inhibitor) 투입설비

⑩ 필요시는 불활성가스( $N_2$  등) 주입설비를 한다.

( 3 ) 인화성액체 또는 가연성가스를 저장, 취급하는 설비로부터 가스 또는 증기를 대기로 방출할 때에는 외부로 부터의 화염방지를 위한 화염방지기를 그 상단에 설치한다.

( 4 ) 위험물취급설비의 배기구에는 배기덕트 내로 공기가 유입되는 것을 방지하는 구조의 환기 및 덕트를 설치, 안전한 곳으로 배기되게 한다.

( 5 ) 반응중에 원료 단위체등을 연속적으로 첨가하는 경우 정하여진 유량

을 유지하기 위한 유량제어장치를 설치한다.

( 6 ) 각 반응기등에 전용 냉각수 공급펌프가 없고 메인펌프에 의해 복수의 반응기에 냉각수를 공급하는 경우등에는 메인냉각수 배관내에 압력저하를 즉시 파악할 수 있도록 압력경보장치등을 설치한다.

( 7 ) 가연성가스나 증기 또는 독성물질의 누출위험이 있는 곳에는 누출탐지기 및 경보장치를 각각 누출이 용이하게 감지될 수 있는 장소와 근로자가 항상 상주하는 장소에 설치한다.

라. 제측·제어설비 및 컴퓨터 제어설비

( 1 ) 유량, 온도, 압력등의 주요 운전요소를 자동적으로 지시, 기록, 조정하고 허용지시값 이상에서 자동경보를 발할 수 있게 한다.

( 2 ) 반응열 제어를 위한 냉각장치를 설치하고 최고허용온도 이상에서 자동작동하도록 인터록장치를 설치한다.

( 3 ) 자연발화성 물질을 취급하는 설비에는 열이 축적되지 않도록 냉각시스템을 설치한다.

( 4 ) 반응폭주등의 위험이 있는 설비에는 급냉장치 및 압력완화장치, 반응억제 시스템, 긴급용 불활성가스 주입 설비등과 인터록장치를 설치한다.

( 5 ) 산화반응에는 산소공급을 정밀하게 하는 제어장치와 산소가 과잉으로 공급될 때 경보를 발화하도록 경보장치를 설치한다.

( 6 ) 이상반응의 위험이 있는 설비에는 원료공급차단, 유체긴급공급중지, 유체긴급이송, 유체긴급방출등과 적절한 인터록장치를 설치한다.

( 7 ) 압축공기등의 예비 계장용 공기는 최저 30 분간의 유지시간에 필요한 양을 유지할 것

( 8 ) 계장용의 예비전력은 비상용 배터리를 사용하여 계장시스템을 비상시에도 정상적으로 유지할 수 있도록 한다.

( 9 ) 컴퓨터 제어설비에 관련된 다수의 작동요소 사이에 위험방지를 위한 인터록장치를 설치한다.

( 10 ) 감시제어가 계속 가능한 전원구조로 하여야 하며 컴퓨터 및 계측제어 기기는 독립된 전원으로 한다.

( 11 ) 제어시스템 프로그램과 온도, 압력등에 관련된 제어장치를 인터록하여 이상사태 발생과 동시에 작동하도록 한다.

( 12 ) 설비의 고장이나 오조작등으로 인하여 폭발·화재의 위험이 있을 때는 자동적으로 관련설비가 중지하거나 또는 수동운전으로 전환되도록 한다.

#### 바. 독성이 있는 물질 취급설비

( 1 ) 사업장내 독성물질의 저장 및 취급량은 최소화한다.

( 2 ) 독성물질 취급설비의 이상운전으로 독성물질이 외부로 방출될 우려가 있는 경우는 적절한 저장, 포집 또는 처리설비를 설치, 안전하게 회수할 수 있게 한다.

( 3 ) 독성물질 취급설비의 작동이 중지된 때에 대비하여 경보장치를 설치한다.

( 4 ) 독성물질의 누출을 감지 경보할 수 있는 설비를 설치한다.

#### 마. 전기 및 정전기방지 설비

( 1 ) 가연성가스, 증기 또는 분진등의 누출로 폭발한계에 달할 위험이 있는 장소에 설치하는 전동기, 개폐기, 조명기구, 계측기기등 전기기계·기구등은 적절한 방폭성능이 있는 방폭구조의 전기기계·기구를 설치한다.

( 2 ) 폭발한계에 달할 위험이 있는 장소에 설치하는 전기기계·기구 또는 금속체등에 대하여는 접지한다.

( 3 ) 정전기에 의한 폭발·화재등의 위험이 발생할 우려가 있는 설비에 대하여는 접지 또는 도전성재료를 사용하거나 제전장치를 설치하는 등 정전

기의 발생을 억제하거나 제거하는 장치를 한다.

( 4 ) 반응기, 저장설비등에 인화성물질을 공급할 경우에는 공급관의 선단을 저부까지 삽입하여 액중에 잠기는 구조로 설계·설치한다.

( 5 ) 누전에 의한 감전위험 방지를 위하여 전기기계·기구의 금속제 외함 외피 및 철대등에는 접지를 한다.

( 6 ) 가연성가스, 증기 또는 분진등을 수송, 저장, 취급하는 설비 및 부속 설비와 배관등에는 유효한 정전기방지 대책을 강구한다.

( 7 ) 드럼등의 용기에서 탱크로 인화성액체를 이송할 때는 드럼을 접지하고 전도성파이프를 사용한다.

( 8 ) 위험물을 저장하거나 취급하는 설비에는 피뢰설비를 설치한다.

#### 사. 방화 및 소화설비

( 1 ) 폭발·화재의 원인이 될 우려가 있는 물질을 취급하는 장소에는 적절한 장소에 건축물등의 규모, 넓이 및 취급되는 물질의 종류와 양에 따라 예상되는 적절한 소화설비를 설치한다.

( 2 ) 폭발·화재를 일으킬 위험이 있는 설비와 건축물 기타 가연성물체 사이에는 방화에 필요한 안전거리를 유지하거나 방호벽등을 설치한다.

#### 아. 폐기·처리설비

( 1 ) 유체위험물질을 폐기·처리할 경우에는 냉각, 분리, 흡수, 흡착, 소각등의 처리공정을 설치 처리함으로서 이들이 외부로 방출되지 않게 한다. 즉 안전하게 처리한 후에 폐기한다.

( 2 ) 독성물질을 폐기·처리 또는 방출하는 설비를 할 경우에는 자동으로 작동될 수 있는 구조로 하거나 원격조작이 가능한 수동조작 구조로 한다.

## 2. 작업방법 및 관리적측면에서의 안전대책

### 가. 작업표준 (요령)

배치프로세스는 소량다품종을 생산하는 경우가 많아 특히 작업내용의 변경이 많은 실정으로서 스텝마다 작업행위를 구분하여 안전을 위한 작업 포인트를 구체적이고 명확하게 나타내고 예상되는 이상사태 대응조치등을 포함한 작업표준을 만들어 교육훈련을 충실하게 실시함으로써 오조작등으로 인한 사고를 방지하여야 한다.

( 1 ) 작업자는 작업표준을 충분히 이해한 후에 작업에 임하고 이를 철저히 준수하여야 한다.

( 2 ) 작업표준은 프로세스의 특성, 화학약품의 취급시 위험성, 이상반응등으로 인한 재해사례등을 참고하여 충분히 검토한 후 작성한다.

( 3 ) 작업표준은 작업방법의 변경 및 작업자의 건설적인 제언등을 수렴하여 관계자 전원의 의견교환등에 의해 필요시는 변경해 나간다.

( 4 ) 한 동작마다 포인트를 정하여 그렇게 하지않으면 위험하거나 공정상 문제가 될 수 있는 것. 그렇게 하면 작업이 순조롭고 능률이 향상되는 것 (요령)을 명시한다.

( 5 ) 작업전에 점검할 사항의 인수인계에 관한 사항을 정한다.

( 6 ) 비정상시 (수리, 청소등)의 작업, 이상시 (정전, 단수, 온도 및 압력 이상, 누출등)의 처치등에 관한 사항도 별도로 작업표준을 정한다.

( 7 ) 특히 다음 사항은 명시되어야 한다.

- ① 밸브, 코크의 조작
- ② 냉각, 가열 및 교반장치의 조작
- ③ 계측 및 제어장치의 감시 및 조정
- ④ 안전밸브, 긴급차단장치 및 기타 안전장치 및 자동경보장치의 조정
- ⑤ 맨홀, 플랜지, 밸브 및 코크등의 접합부에서 누출여부 점검
- ⑥ 시료의 채취

- ⑦ 일시적 또는 부분적인 운전중단시의 작업방법 및 운전재개시 방법
- ⑧ 제품 및 제조공정 변경에 따른 설비의 개조, 배관의 변경등 작업 방법
- ⑨ 가연물질의 이송, 인입설비등의 정전기 제거를 위한 조치
- ⑩ 이상사태 발생시의 응급조치

#### 나. 작업방법

( 1 ) 위험물질이나 모노머등을 저장·취급 또는 반응시키는 경우에는 질소 등 불활성가스 분위기하에서 행하거나 강제 배기등에 의해 폭발성분위기를 형성하지 않도록 한다.

( 2 ) 배트프로세스 운전은 밸브조작이나 장치등의 가동, 정지 빈도가 많고 복수계열의 제조설비를 갖추어 운전할 기회가 많은 바 특히 오조작방지에 유의한다.

( 3 ) 온도·압력등이 일정 허용범위를 초과하는 등 이상사태를 확실하게 파악함은 물론 이상사태가 발생한 경우에는 즉시 안전상 필요한 조치를 강구한다.

( 4 ) 인화성액체등 위험물질을 탱크로리로 주입하는 경우에는 15분 이상의 정지시간을 두어 정전기가 방전된 후 접속, 주입한다.

( 5 ) 인화성액체등 위험물질을 드럼으로 부터 반응기나 탱크등에 옮기는 경우는 드럼을 접지하고 전도성파이프를 사용한다.

( 6 ) 냉각, 교반, 가열, 계측장치등에 있어서는 바른 조작과 세심한 주의를 갖고 감시·점검한다.

( 7 ) 폭발·화재위험이 있는 장소에서 용접, 용단등의 작업, 착화원이 될 기계기구를 사용해서는 안되며, 착화원이 될 우려가 있는 물질을 휴대하지 않는다.

( 8 ) 작업에 앞서 인체에 대전하고 있는 정전기의 제거 및 인체에 대한 대전방지 조치를 철저히 한다.

( 9 ) 인화성물질 또는 가연성가스를 설비나 드럼등에 주입할 때는 호스의 결합부를 확실하게 연결한 후에 작업한다.

( 10 ) 이종물질의 접촉으로 인하여 발화하거나 폭발할 위험이 있을 때는 이들 물질을 접근시켜 저장하거나 동일 운반기에 적재하여서는 안된다.

( 11 ) 유해, 위험성물질을 폐기처리할 경우는 다음사항을 준수하여야 한다.

- ① 폐기물과 폐액은 안전하게 처리한 후에 폐기한다.
- ② 유해, 위험물질을 폐기할 때는 적절한 보호구를 착용하고 작업한다.
- ③ 혼합시 위험성이 있는 물질은 동일 폐액용기에 버린다.
- ④ 극물, 독물, 중금속류 및 기타 화학약품류는 폐액이 소량이라도 유출, 방류하지 않는다.

#### 다. 작업관리

( 1 ) 작성된 작업표준을 충분히 교육, 주지시킨다.

( 2 ) 이상사태가 발생할 경우 신속한 대응을 위하여 운전정지등의 의사결정을 할 수 있는 책임자를 항상 배치하고 지휘명령계통과 연락체계를 확립한다. 즉 현장운전요원과 공정관리실 ( 공정책임자 ) 사이의 정보전달방식을 확립한다.

( 3 ) 점검기준을 작성하여 실시하고 제품이나 제조공정의 변경시에는 운전 전에 사전점검을 실시한다. 특히 다음 사항은 반드시 점검되어야 한다.

- ① 반응기, 증류기 등 각종 설비 내부에서의 폭발·화재원인이 될 수 있는 물질의 유무
- ② 설비의 내외면에 대한 현저한 손상, 변형, 부식 및 누출등의 유무
- ③ 뚜껑, 플랜지, 밸브, 코크등의 상태

④ 안전벨트, 긴급차단장치 및 기타 안전장치와 자동경보장치의 기능

⑤ 냉각, 가열, 교반, 압축, 계측장치 및 제어장치의 기능

⑥ 예비동력원의 기능등

( 4 ) 작업장내 폭발위험지역은 제품이나 공정의 변경시 재검토, 조정하여 당해 지역내에서 비방폭형 전기기구와 스파크를 일으킬 수 있는 공구의 사용 금지는 물론 기타 화기작업을 제한한다.

( 5 ) 위험물취급시는 위험물 및 당해작업에 대한 충분한 지식이 있는 자를 작업책임자로 선임하여 지휘하에 작업을 하게 한다.

( 6 ) 위험한 반응을 하는 제조설비의 운전 및 복수계열의 제조설비를 동시에 운전하는 경우에는 중복 체크함으로서 오조작을 방지한다.

( 7 ) 반응기등에 원료 및 촉매등을 주입시는 작업자가 보기 쉬운 곳에 원료의 종류, 주입대상설비 및 기타 필요한 사항을 기입하여 게시하고 제품이나 공정의 변경시 마다 사전에 명확하게 알 수 있도록 수정한다.

( 8 ) 교대업무를 포함하여 각 작업의 인수인계는 적절한 방법으로 규정을 정하고 중요한 사항에 있어서는 문서에 기재하여 전달하게 한다.

( 9 ) 작업기록을 필요로 하는 작업의 종류와 기록의 작성방법, 보존방법, 보존기간등을 정한다.

( 10 ) 원료, 중간체, 제품등 작업장내에서 취급하는 화학물질에 대하여 명칭, 성상, 수량등을 파악 관리한다.

( 11 ) 부품이나 비품의 정기적인 교환을 위한 기준을 작성하여 관리한다.

### 3. 주요공정별 안전대책

#### 가. 증류

( 1 ) 증류기가 설치된 장소 주위에는 환기설비, 가스누출 검지 및 경보설비, 소화설비 그리고 전달통보설비를 설치한다.

( 2 ) 증류장치에는 다음 설비를 설치한다.

① 이상온도 상승에 대비하여 온도제어 및 온도기록 경보장치 등을 설치한다. 온도제는 2 개소 이상 설치한다.

② 이상압력상승에 대비하여 압력측정 및 경보장치를 설치한다.

③ 냉각수 공급장치, 유량 조절장치 계장설비등에는 예비동력원을 설치한다.

④ 냉각수 공급펌프에는 정지경보장치 또는 ON-OFF 감시등을 설치한다.

⑤ 불활성가스 주입설비를 설치한다.

⑥ 접지시설을 한다.

( 3 ) 증류작업시는 특히 다음 사항에 유의한다.

① 가열온도와 가열시간을 적정화한다. 즉 일정한 온도상승곡선으로 가열하고 급격한 가열을 하지 않는다.

② 완전증류 또는 증류잔사물을 과도하게 농축시키지 않는다. 과도하게 농축시는 과열분해 또는 냉각시 잔류물이 배출밸브등을 차단시킬 위험이 있다.

③ 기밀유지 즉 공기혼입을 방지한다. 특히 감압증류나 산화발열성 잔사를 취출할 때 주의한다.

④ 증류잔사가 방지, 축적되지 않게 세척한다. 잔사 누적시는 이물질 혼입으로 인한 위험뿐만 아니라 전열효율의 저하로 인한 돌비등의 위험이 있다.

⑤ 작업중 상시 액위를 확인한다.

나. 화학반응

( 1 ) 반응기가 설치된 장소 주위에는 환기설비, 가스누출 감지 및 경보설비, 소화설비, 물분무설비, 비상조명설비, 전달통보설비등을 설치한다.

( 2 ) 주위에 원재료를 보관하고 있을 경우는 비상세척시설을 한다.

( 3 ) 반응기에는 다음 설비를 설치한다.

① 내부의 이상사태 파악을 위한 온도계, 압력계, 유량등의 계측 또는 기록장치를 설치한다.

② 이상온도상승에 대비하여 반응기 본체 및 냉각수 회수부위에 온도경보장치를 설치한다.

③ 이상압력상승등에 대비하여 압력경보장치를 설치한다.

④ 냉각수 공급펌프 및 교반기의 정지경보장치 또는 ON-OFF 감시등을 설치한다.

⑤ 이상압력상승으로 인한 보호를 위하여 안전밸브를 설치한다.

⑥ 내부물질이 부식성이거나 고형물 생성이 예상될 경우에는 안전밸브의 전단에 파열판을 설치하고 그 사이에 압력지시계를 설치한다.

⑦ 위험물질을 취급하는 경우에는 모타등 전기기계·기구에는 방폭형을 설치한다.

⑧ 원료등 공급라인에 긴급차단장치를 설치한다.

⑨ 불활성가스 주입설비를 설치한다.

⑩ 이상시 반응기내 반응물을 안전하게 방출하기위한 장치를 설치한다.

⑪ 중합반응기의 경우 중합금지제(Inhibitor)투입장치를 설치한다.

⑫ 냉각 및 교반장치, 계장 및 조명설비등 안전상 필요한 설비에는 예비동력원을 설치한다. 이들 장치들은 가능한 이상온도 및 이상압력상승시 적절하게 작동되게 서로 인터록시켜두는 것이 좋다.

⑬ 접지시설을 한다.

( 4 ) 냉각후 펌프용량, 냉각수 공급배관의 직경, 냉각수의 온도, 냉각형식등은 이상반응등에 기인된 열적 최악조건을 예상하여 설계한다.

( 5 ) 교반기의 형상, 회전수, 회전력(回轉力)등의 성능은 반응중 발생열을

균일하게 할 수 있도록 설계한다.

( 6 ) 배기시스템에는 필요시 역화방지설비를 설치한다.

( 7 ) 반응작업시는 특히 다음 사항에 유의한다.

① 폭발혼합기의 형성을 방지한다. 특히 주입시, 반응중 또는 생성물 취출시등 필요시는 불활성가스를 이용한다.

② 반응잔류물등의 방치, 축척등으로 인한 혼합위험을 방지한다.

③ 인화성액체등 위험물질을 드럼으로 반응기에 주입하는 경우 드럼을 접지하고 전도성파이프를 사용한다.

④ 원료의 계량기 고장 또는 오조작에 의한 계량잘못이 없게 주의한다.

⑤ 주입원료의 총량은 교반시에도 그 액면이 상방향의 온도감지기 위치보다 높게 한다.

⑥ 반응중에는 반응기내의 온도와 교반상황을 확인한다.

⑦ 작업조건을 임의로 변경하여서는 안된다.

다. 건 조

( 1 ) 건조설비에는 다음 설비를 설치한다.

① 가스, 증기 또는 분진의 농도를 폭발하한계의 25 %이하로 유지할 수 있는 환기장치를 설치한다. 단, 농도를 연속적으로 지시 및 조절하는 장치가 설치된 경우는 50 % 유지 가능

② 설비내부의 온도를 지시, 기록하거나 일정온도로 유지 조절할 수 있는 장치를 설치한다.

③ 환기장치에는 가동중 공기유량을 검출할 수 있는 유량계측장치를 설치한다.

④ 설비내부는 운전시에 항상 음압이 유지되게 배기설비를 설치한다.

- ⑤ 폭발위험이 높은 설비에는 불활성가스 주입설비를 설치한다.
- ⑥ 위험물건조설비 내부에 사용하는 전기설비는 방폭성능이 있는 것을 설치한다.
- ⑦ 위험물건조설비 또는 분진이 발생하는 건조설비에는 정전기가 발생할 수 있는 곳에 접지외에 도전성재료를 사용하거나 제전장치를 설치하여 정전기발생을 억제한다.
- ⑧ 위험물건조설비 또는 분진등으로 인한 폭발·화재위험이 있는 설비에는 폭발구(폭발압력방산구)를 설치한다.
- ⑨ 배기 및 재순환용 송풍기는 가열장치 건조물공급 설비, 경보장치등과 인터록하는등 필요시 안전을 위하여 각종 인터록장치를 설치한다.
- ⑩ 배기덕트는 배기량을 수동 또는 자동으로 조절할 수 있는 댐퍼를 설치한다.

( 2 ) 건조설비는 다음과 같은 구조로 한다.

- ① 건조설비의 내부는 온도가 국부적으로 상승되지 않는 구조로 한다.
- ② 내부표면에 분진등의 축적을 최소화할 수 있고 청소가 용이한 구조로 한다. 이는 배기덕트류에도 적용되며 청소구는 분진이 축적되기 쉬운 곳에 설치한다.

( 3 ) 건조작업시는 특히 다음 사항에 유의한다.

- ① 폭발하한계를 억제하기 위하여 휘발성이 크고 발생량이 많은 경우에는 공급량을 줄이거나 예비건조(상온)한 후 건조기에 넣는다.
- ② 건조설비 내부는 청소를 철저히 함으로서 잔류물이나 기타 가연물질의 자연발화등을 방지한다.
- ③ 고온으로 가열건조한 가연성물질은 발화위험이 없는 온도로 냉각시킨 후에 보관한다.
- ④ 건조방법, 건조물의 종류 변경시등에는 사전에 작업내용을 주지시키

고 관리자가 직접 지휘한다.

⑤ 내부온도, 환기상태 및 건조물의 상태를 수시로 점검하고 이상현상 발견시 즉각 조치한다.

⑥ 연료가스 배관의 플랜지, 밸브등 가스누출 우려가 있는 장소에는 정기적으로 가스검지등을 행한다.

라. 원료 및 제품의 저장

( 1 ) 원료 및 제품을 저장하는 장소주위에는 환기설비와 소화설비 그리고 필요시 가스누출검지 및 경보설비등을 설치한다.

( 2 ) 저장시설에는 다음 설비를 설치한다.

① 저장탱크등에는 외부에서 양을 알 수 있는 액면계 및 액위상승시에 대비하여 경보시설을 설치한다.

② 저장설비에는 필요시 내부온도와 압력을 측정할 수 있는 온도계와 압력계 및 경보장치를 설치한다.

③ 저장설비에는 필요시 살수등 냉각설비를 설치하고 저온저장이 필요한 경우는 보냉창고 또는 냉방창고를 설치한다.

④ 이상사태에 대비하여 저장설비의 출구배관에는 긴급차단밸브를 그리고 내부 인입배관에는 역류방지밸브를 설치한다.

⑤ 저장설비에는 필요시 역화방지기 및 브리드밸브(Breather Valve)를 설치한다.

⑥ 저장설비에는 필요시 불활성가스 봉밀설비를 한다.

⑦ 저장물질의 빙점이 대기온도 일 경우는 동결방지조치를 한다.

⑧ 살내 저장설비의 통기구에는 옥외 안전한 곳으로 배출되게 설치한다.

⑨ 저장설비 주위에는 필요시 내용물을 수용할 수 있는 방유제(Dike)를 설치한다.

⑩ 저장설비에는 필요시 안전밸브를 설치한다. 가능한 고장을 고려하여 2기를 설치한다.

⑪ 본체, 펌프, 배관등 필요한 곳에는 접지시설을 한다.

( 3 ) 반입 및 반출작업시는 다음 사항에 유의한다.

① 배관등을 통하여 반입 및 반출시 유속제한 및 정지시간을 준수하며 「위험물주입중」, 「화기엄금」등의 표시물을 게시한다.

② 탱크로리등 위험물 운송설비 및 주입설비등에는 접지등 재전조치를 한후 작업한다.

③ 필요시는 내부를 불활성가스등으로 치환한 후 주입작업을 한다.

④ 위험물을 탱크에 주입할 때는 책임자의 입회하에 실시한다.

⑤ 드럼등으로 위험물을 저장설비에 주입하는 경우는 드럼을 접지하고 필요시는 전도성 파이프등을 사용한다.

⑥ 위험물질을 반입, 반출시는 호스의 결합부등을 확실하게 연결한 후 작업한다.

⑦ 접촉으로 인하여 발화등의 위험이 있는 물질등은 별도로 구분 저장 또는 적재한다.

마. 분 쇄

( 1 ) 분쇄설비에는 다음 설비를 설치한다.

① 필요시는 불활성가스 주입설비를 설치한다.

② 가연성분진의 발생되는 경우는 집진설비를 설치한다.

③ 분쇄, 집진설비 및 부속 닥트류등에는 폭발구(폭방압력방산구)를 설치한다.

④ 필요시는 컨베이어등 공급설비에 금속파편등 이물질 제거장치를 설치한다.

⑤ 정전기등으로 인한 폭발·화재위험이 있는 경우에는 접지외에 도전성 재료를 사용하고 제전장치등을 설치한다.

⑥ 모타등 전기설비는 방폭성능이 있는 것을 설치한다.

## 참 고 문 헌

1. 赤羽利昭, バッチプラントとエン지니어リング, (株)化学工業社, 東京, PP. 9~43 (1987)
2. 吉田忠雄, 化学薬品の 安全, (株)大成出版社, 東京, PP. 16~90(1982)
3. 労働省安全衛生部安全課編, バッチプロセスの安全, 中央労働災害防止協会, PP. 11~28-77~173(1989)
4. 化学工学会編, 化学プラントの安全対策, 丸善(株), 東京, PP. 26~39(1978)
5. 総合安全工学研究所編, 火災・爆発危険性の測定法, 日刊工業新聞社, 東京, PP. 220~254(1979)
6. 崎川範行譯, 危険物の化学, 海文堂, 東京, PP. 265~280(1985)
7. 労働省安全衛生部安全課編, 化学プラントの安全, 中央労働災害防止協会, PP. 118~140(1980)
8. 琴奇崇, 異常反応による爆発災害とその防止, 産業安全技術協会, PP. 1~21(1979)
9. 韓国科学技術院化工科編, 産學協議教育材, 韓国科学技術院, PP. 683~686(1991)
10. 赤羽利昭 “バッチ技術の 行方”, 化学経済, 31, PP. 59~62(1984)
11. 若林嘉一郎, “バッチプロセスの 安全性な 考える”, 化学技術誌, 21, PP. 47~52 (1983)
12. 近藤久男 “バッチプランの 制御条件に對應する 安全性への 配慮”, 計装, 28, PP. 32~35(1985)
13. D.J.Modell, “DCS for Batch Process Control”, Chem. Eng.(N.Y), 96, PP. 97~98 (1989)
14. J.Nichols and P.Thomas, “Fine Chernicals in The 21st Century”, Chem. Eng.(London), 446, PP.21~23(1988)
15. P.G.Lambert and G.Amery, “Assessment of Chemical Reaction Harzards in Batch Processing”, 1st. Symp. Runaway Reactions, PP. 525~32(1989)
16. C.F.Coates and W.Riddell, “Assessment & Thermal Hazards in Batch Processing”, Chem. & Ind.(London), 3, PP. 84~86(1981)
17. P.G.Lambert, “Evaluation of Gas Evolution Hazards in Batch Processing”, Chem. Ind.(London), 14, PP.490(1987)

18. 中井一夫, “ファインケミカル製造プロセスでの計装機器保安”, 計装, 31, PP. 37  
～39(1988)
19. 大龍俊彰, “多目的バッチプラントにおける計装エンジニアリング”, 計装, 28,  
PP. 15～16(1985)
20. R.M.Henry “Temperature Control of Exothermic Batch Processes, Meas. Control  
(UK)”, 21, PP. 303～305(1989)

배치프로세스의 안전대책 ( 화학 91-018-16 )

발행일 : 1991.12.

발행인 : 원 장 金 元 甲

작성인 : 책임연구원 鄭 板 石

발행처 : 한 국 산업 안전 공 단

산업안전보건연구원

화 학 연 구 실

주 소 : 인천직할시 북구 구산동 34-4

전 화 : (032) 518-6484/6

인 쇄 : 학림사 267-3676

( 비매품 )