Research Paper

The Characteristics and Prediction of HD Vaporization Persistence Depending on Environmental Conditions

Jong-Sun Lim[†] · Jin-Woo Jeong · Ki-Deuk Byun

The Armed Forces CBR Defense Research Institute

(Received June 24, 2019; Revised August 8, 2019; Accepted August 23, 2019)

Objectives : HD (mustard gas), a chemical weapon, can be used in chemical warfares or terror attacks. HD gas can cause critical damage to the human body when inhaled, which makes it important to determine the threat of HD from contaminated areas. When HD is sprayed to the land surface, its vaporization persistence characteristics are influenced by the changes of natural environment including the type of the surface, temperature, wind speed and the drop size of HD. Our purpose is to verify the characteristics of HD vaporization persistence and to suggest a vaporization persistence time prediction equation which can predict the vaporization persistence time of HD under any given environmental conditions.

Methods : A small scale wind tunnel with a diameter of 5 cm was used as an experimental equipment to measure the vaporization characteristics of HD. The wind tunnel was designed according to the atmospheric boundary layer theory to exhibit the distribution of wind speed in actual natural environment. The experiment was conducted by controlling the temperature and wind speed after spraying HD to the glass, sand and concrete samples. The HD vaporization persistence time was measured till the Vaporization Stabilized Point (VSP) where the concentration of the HD vaporization into the atmosphere from the liquid HD on the surface is almost settled.

Results and Discussion : The changes of the temperature had the biggest effect on the changes in HD vaporization persistence time and then the wind speed and lastly the drop size of HD. The correlation between changes of environment and HD vaporization duration was verified and the formula of predicting HD vaporization duration was consequently derived.

Conclusion : We compared the results from the HD vaporization time experiment to the results from the vaporization persistence time prediction equation. Because the experimental duration values and predicted values are within the similar range of distribution, the usefulness of the formula suggested by the research is verified.

Key Words : HD, Vaporization Duration, Prediction of Duration, Wind-tunnel, Vaporization Stabilized Point

[†] Corresponding author E-mail: jongsun-lim@hanmail.net Tel: 02-2008-6570 Fax: 02-3412-8064

연구논문

환경조건 변화에 따른 HD 증발 지속 특성 및 예측

임종선* · 정진우 · 변기득

국군화생방방어연구소

목적: 화학전이나 테러에 화학무기의 일종인 HD(겨자가스)가 사용될 수 있다. HD 증기를 흡입할 경우, 인체에 치명적인 손상이 발생할 수 있으므로 HD가 살포된 오염지역으로부터 위협을 판단하는 것은 중요하다. HD가 지표면에 살포되었을 때 HD의 증발지속특성은 지표면의 종류, 온도, 풍속, HD 살포량 등의 자연환경 변화에 의해 영향을 받는다. HD의 증발지속특성을 확인하고 이를 통해 임의의 환경조건에서 HD의 증발지속시간을 예측할 수 있는 증발지속시간 예측식을 제시하고자 한다.

방법: HD의 증발특성 측정을 위한 실험장치로 직경 5 cm 소형풍동장치(wind tunnel)를 사용하였다. 소형풍동장치는 대기경계층 이론에 따라 실제 자연환경에서 바람의 속도분포를 나타낼 수 있도록 설계되어 있다. 유리, 모래 및 콘크리트 지표시료에 HD를 살포하고 온도와 풍속을 통제하면서 실험을 진행했다. HD 증발지속시간은 지표면의 액체 HD로부터 대기 중으로 증발하는 농도의 변화가 거의 발생하지 않게 되는 증발안정화시점(VSP: Vaporization Stabilized Point)까지를 기준으로 하여 측정하였다.

결과 및 토의: 온도의 변화가 HD 증발지속시간 변화에 가장 큰 영향을 미쳤고, 다음으로 풍속, HD 살포량 순이었다. 자연환경 변화와 HD 증발지속시간의 변화는 밀접한 상관관계를 갖는 것을 확인하였고 이를 통해 임의의 환경조건에서 HD의 증발지속시간을 예측할 수 있는 HD 증발지속시간 예측식을 유도하였다.

결론: HD 증발지속시간 실험값과 HD 증발지속시간을 예측하는 식에 의해 산출된 값을 비교하였다. 실험값과 산출된 값이 유사한 범위에 분포하는 것을 확인함으로써 본 연구에서 제시한 HD 증발지속시간 예측식의 유용성을 확인하였다.

주제어: 겨자가스, 증발지속시간, 증발지속시간 예측, 풍동장치, 증발안정화시점

1. 서론

일명 겨자가스(mustard gas)로 알려져 있는 HD (2,2'-dichlorodiethyl sulfide)는 화학무기의 일종으로서 수포작용제로 분류되며 상온에서 무색의 액체형태로 존재하고 사람의 피부에 접촉되거나 HD 증기가 인체로 흡입되면 홍반, 수포형성, 호흡곤란 등의 증세를 일으켜 심할 경우 사망에 이르게 하는 맹독성 지속성 화학물질이다. 이에 따라 HD가 지상에 살포되면 심각한 환경피해는 물론 대량인명살상 효과를 불러올 수 있기 때문에 1917년 제1차 세계대전에서 최초로 HD가 군사적 용도의 화학무기로 사용되었고 이란-이라크 전에서도 사용된 바 있다.¹⁻³⁾ 1997년 화학무기금지기구(OPCW)에서 HD의 사용을 금지하였음에도 불구하고 HD는 향후에도 테러리스트, 범죄조직, 불량국가 등에 의해 화학무기로 사용될 가능성이 매우 높다.⁴⁾ 따라서 화학무기로 HD가 특정지역에 살포된다면 얼마나 오랜 기

간 동안 지표면에 잔류하면서 환경 및 인체에 위협을 줄 것인가 하는 문제는 매우 중요한 관심사가 된다.

지표면에서의 HD는 대기 중으로의 증발과 동시에 지표면으로의 흡착, 확산, 분해 작용 등이 수반되며 이러한 과정을 통해 서서히 소멸된다.^{1,5-7)} HD의 소멸은 온도, 풍속, 지표면의 종류 및 형태, 수분함량, pH, 살포된 HD 양(drop size), 이동성(mobility) 등에 영향을 받는다.⁸⁻¹⁰⁾ 자연환경 조건에 따라 HD는 수개월에서 수년 동안 지표면에 잔류할 수 있으며,^{5,11,12)} 실제로 이란에서 화학무기 공격이 일어나고 4년이 경과된 후에 화학폭탄이 투하된 지점의 토양시료에서 HD 잔류물과 분해물질이 존재하는 것을 확인하였다.¹²⁾

지표면에서의 HD 잔류 지속성과 HD의 증발특성은 밀접한 연관성이 있다. 지표면에서 대기 중으로 증발되는 HD 증발농도 및 증발속도와 같은 증발특성은 주어진 환경조건에 의해 민감하게 영향을 받는다. 여러 연구자들이 소형 풍동장치(wind-tunnel)를 이용하여 다양한 환경조건(온도, 풍

속, 지표면의 종류 및 형태, 살포된 HD 양 등)에서 HD의 증발특성과 관련한 연구를 수행하였으며 이를 통해 환경변화에 따른 HD의 증발특성을 보고하였다.^{5,13~16)} 이들 연구결과에 의하면 온도가 풍속보다 HD의 증발속도에 크게 영향을 미치며 습도에 의한 영향은 미미한 것으로 확인되었다.^{5,14,17)} Westin 등은⁷⁾ 화학작용제가 지표면에 살포될 때, 화학작용제의 지표면 증발 및 확장 단계, 지표면 흡수단계, 흡수된 화학작용제의 건조 및 재분포 단계에서 화학작용제의 증발을 모사할 수 있는 증발모델을 개발하여 지표면의 특성에 따른 화학작용제의 증발특성을 고찰하였다. 이와 같이 HD가 지표면에 살포되었을 때 환경조건에 따른 HD의 증발농도 및 증발속도의 변화와 같은 증발특성에 관해서는 몇몇 연구자들을 중심으로 연구가 활발히 이루어진 것을 알 수 있다. 그러나 HD가 지표면에 살포된 후 해당 환경조건에서 어느 정도의 기간 동안 지속적으로 증발이 이루어질 것인가에 관한 연구는 미미하였다. 극미량의 HD 증기가 인체에 호흡기를 통해 흡입되어도 치명적인 손상을 가할 수 있는 HD의 특성을 고려할 때 HD가 지표면에 살포되었을 때 다양한 환경조건에서 HD 증발지속시간을 확인하는 것은 매우 중요한 의미가 있다. 왜냐하면 특정 상황에서 HD의 증발지속시간에 관한 정보는 HD가 살포된 오염지역으로부터 위협을 판단하고 오염지역에서 호흡기 보호를 위한 방호복의 착용 여부를 결정하며 추가적인 오염제독의 여부를 판단하는 데 결정적으로 활용될 수 있기 때문이다.

본 연구에서는 HD가 지표면에 살포되었을 때 온도, 풍속, 살포된 HD의 양의 변화에 따른 HD 증발특성과 증발지속시간의 변화를 소형 풍동장치를 이용하여 확인하였다. 또한 지표면의 종류에 따른 영향을 확인하기 위하여 유리, 모래, 콘크리트 지표물질을 사용하였다. 지표면에서 대기 중으로 증발하는 HD의 증발량은 시간이 경과하면서 감소하게 되며 특정한 시점에 이르면 증발량이 매우 미미하면서 증발량의 변화도 거의 없는 단계에 이르게 된다. 본 연구에서 HD 증발지속시간은 시간경과에 따른 증발량의 변화가 거의 발생하지 않는 시점까지 소요되는 시간을 측정하여 산출하였다. 획득된 HD 증발지속시간 실험데이터를 바탕으로 임의의 환경조건에서 HD의 증발지속시간을 예측할 수 있는 예측식을 유도하여 제시하였다. 또한 HD 증발지속시간 실험값과 예측값을 비교하여 본 연구에서 제시한 HD 증발지속시간 예측식의 유용성을 확인하였다.

2. 실험방법

2.1. 재료

2.1.1. HD

국군화생방방어연구소 합성연구과로부터 HD를 공급받아 HD 증발지속시간 측정 실험에 사용하였다. HD의 순도

는 97% 이상이었고 GC/MS를 이용하여 순도를 확인하였다. HD는 국제기구인 화학무기금지기구(OPCW: Organization for the Prohibition of Chemical Weapons)에서 생산, 보유, 사용, 이전 등을 엄격히 통제하는 화학물질로서 OPCW로부터 승인을 득한 기관만이 제한적으로 생산, 보유 및 사용이 가능한 물질이다. HD는 독성이 매우 강한 물질이므로 배기 및 여과시스템이 갖추어진 후드 내에서 방호복을 갖춘 숙련자에 의해 취급되어야 한다.

2.1.2. 유리

실험에 사용된 유리는 내열온도 200℃인 1급 경질유리로서 두께 5 mm, 직경 38 mm 크기의 원형으로 시편을 제작하였다. 유리시편은 실험실 세정제로 세척 후 증류수로 세번 이상 행군 다음 건조하여 사용하였다.

2.1.3. 모래

한국건설생활환경시험연구원에서 제공하는 실리콘옥사이드가 주성분인 표준모래를 사용하였다. 두께 12 mm, 직경 38 mm 원형 테플론 컨테이너에 모래를 담아서 시편을 제작하였다. 모래의 BET 비표면적은 0.36 m²/g, pH는 7.5, 입자크기는 0.25 ~ 0.4 mm이었으며 실리콘옥사이드 96.6%, 알루미늄 옥사이드 1.56%, 포타시움 옥사이드 1.15%를 포함하였다. 수분의 함량은 2% 이하였다.

2.1.4. 콘크리트

공군 예천 비행장 활주로에서 콘크리트 시료를 채취하여 실험에 사용하였다. 채취한 콘크리트는 두께 12 mm, 직경 38 mm 크기의 원형으로 시편을 제작하였다. 콘크리트 시편의 BET 비표면적은 0.41 m²/g, pH는 12이었다. 비행기 활주로용 콘크리트는 물과 시멘트 비율을 0.3으로 하여 제작된다. HD 방울이 적하되는 시편의 상부 표면은 브러시로 깨끗하게 이물질을 제거한 후 실험을 진행하였다.

2.2. 소형 풍동장치

자연환경 조건에 따른 HD의 증발특성 확인 실험을 위해 직경 5 cm 소형 풍동장치를 제작하였다.¹⁸⁾ 소형 풍동장치는 대기경계층 이론에 따라 실제 자연환경조건에서 바람의 속도분포를 나타낼 수 있도록 설계되어 있기 때문에 자연환경조건에서 HD의 증발에 바람이 미치는 영향을 모사할 수 있다. 실험은 풍속 0.8 km/h, 6.1 km/h, 13.0 km/h로 진행되었고 이는 자연환경에서 높이 2 m, 풍속 1.8 km/h, 10.8 km/h, 21.6 km/h를 모사하도록 설계된 것이다. 아래에 본 실험에 사용된 소형 풍동장치의 세부 구조도를 나타내었다.

Fig.1에서 보는 것과 같이 환경통제장치(ECU: Environmental Control Unit)에 의해 온도, 풍속, 습도가 조절된 공기가 트랜지

Fig. 1. Scheme of wind tunnel (cut-away).

선 콘(transition cone)을 통해 소형 풍동장치로 유입된다. 사용된 환경통제장치는 Miller Nelson 사(社) 제품으로서 온도 $2 \sim 50^{\circ}\text{C}$ ($\pm 0.5^{\circ}\text{C}$), 풍속 $50 \sim 500 \text{ L/min}$ ($\pm 2\%$) 범위에서 소형 풍동장치로 유입되는 공기의 온도 및 풍속의 조절이 가능하다. 본 연구에서 적용한 실험 온도조건은 15°C , 35°C , 50°C 이었고, 풍속조건은 풍동시험장치 시험영역의 단면을 통과하는 선속도로서 0.8 km/h , 6.1 km/h , 13 km/h 이었다. 트랜지션 콘을 통과한 공기는 L자 형태의 터닝 배인(turning vane)을 지나면서 층류를 형성한다. 이어 난류제조기를 통과하면서 공기는 자연 환경조건에서 형성되는 바람처럼 난류를 형성하여 실험영역으로 유입된다. 실험영역에는 액체 HD 방울이 적하되어 있는 지표물질 시편(유리, 모래, 콘크리트)이 피스톤 위에 설치되어 있어 실험영역을 통과하는 공기에 의해 HD의 증발이 이루어진다. 지표물질 시편위의 HD 적하량은 시편의 표면적을 기준으로 1 g/m^2 , 6 g/m^2 , 9 g/m^2 로 하여 실험을 진행하였다. 실험영역에는 온도 및 풍속 측정기가 설치되어 있어 온도 및 풍속의 확인이 가능하고 투명 유리창이 설치되어 있어 실험의 진행 상태를 관찰할 수 있다. 실험영역에서 증발된 HD 증기는 혼합박스(static mixer)에서 균일한 농도로 혼합되어 배기된다. HD 증기와 혼합된 공기는 배기영역을 통해서 배출됨과 동시에 배기영역 상단에 설치된 샘플링 포트를 통해 HD 증기가 샘플링된다. 실험에 사용되는 HD는 독성화학물질로서 실험간 HD 가스누출에 대비하여 배기 및 여과시스템을 완벽히 갖춘 후드 내에서 실험이 진행되어야 한다.

2.3. 증기 샘플링

소형 풍동장치의 샘플링 포트에 자동 샘플러(12TECH 社)를 연결하여 열탈착 분석에 사용되는 고체 흡착튜브(Tenax[®] TA, SUPELCO 社)를 이용하여 HD 증기를 포집하였다. 자동 샘플러의 고체 흡착튜브 포집유량은 250 mL/min 까지 조절이 가능하다. 포집시간은 1분에서 999분까지 설정이 가능하고, 각 흡착튜브별로 포집시간 설정이 가능하다. 고체 흡착튜브는 한번에 12개씩 장착이 가능한 트레이를 자동 샘플러에 두 개 장착할 수 있으며, 두 개의 트레이의 반복 횟수는 99회까지 가능하다.

2.4. 농도 분석

자동 샘플러의 고체 흡착튜브에 포집된 HD 증기 농도(mg/m^3) 분석은 자동 열탈착기(ATD: Automatic Thermal Desorber)를 연결한 GC/FPD를 이용하여 분석하였다. ATD는 TurboMatrix 650 모델로서 Perkin Elmer 社 제품을 사용하였다. ATD에서 흡착튜브에 포집된 가스의 탈착은 온도 240°C 에서 헬륨(He)을 50 mL/min 으로 5분간 흘려서 수행하였다. 흡착튜브에서 탈착된 가스는 -30°C 콜드트랩에서 재응축 후 240°C 까지 40°C/s 로 승온하여 GC로 유입하였고 이때 트랜스퍼 라인의 온도는 200°C 로 유지하였다. GC는 Clarus 500 모델로서 Perkin Elmer 社 제품이었으며 검출기는 FPD (Flame Photometric Detector)를 사용하였다. GC 컬럼은 Elite-1 (Perkin Elmer 社)을 사용하였고 길이는 30 m , 내경은 0.32 mm , 컬럼의 필름 두께는 $0.25 \mu\text{m}$ 이었다. 오븐온도는 100°C 에서 1분 유지 후 240°C 까지 20°C/min 로 승온하였다. 캐리어 가스는 헬륨으로서 유량은 1 mL/min 으로 하였다. 검출기의 온도는 300°C 로 유지하였다. 본 연구에서 사용한 GC (Clarus 500)는 해당 분석조건에서 검출기 신호 값이 $1,000 \text{ mV}$ 초과 시 농도 분석이 제한된다. 또한, 본 연구에서 분석하고자 하는 HD 증기농도 범위가 매우 넓기 때문에 HD의 증기농도 범위별로 여러 개의 GC 검량선을 작성한 다음 해당 분석조건에서 적절한 검량선을 적용하여 농도를 분석하는 것이 중요하다. 이에 따라 본 연구에서는 분석농도 범위별로 5개의 GC 검량선을 작성하여 적용하였다. 본 연구에서 작성한 GC 검량선 작성결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Preparation results of GC calibration curves for analyzing HD vapor concentration.

No.	HD mass (μg)			GC Attenuation level	Injection ratio from sorbent tubes in ATD to GC (%)	Remarks
	upper	middle	lower			
1	4.00	2.00	0.40	-1	1.0	$R^2 \geq 0.99$
2	1.00	0.50	0.10	-2	2.0	
3	0.25	0.10	0.025	-5	4.8	
4	0.10	0.05	0.01	-6	7.4	
5	0.0250	0.0100	0.0025	-5	50.0

Fig. 2. HD vapor concentration evaporating from glass as a function of time and VSP (vaporization stabilized point) identified from the HD concentration profile vs. time.

3. 결과 및 고찰

3.1. HD 증발 및 지속 특성

특정한 환경조건에서 지표면의 HD로부터 시간이 경과함에 따라 대기 중으로 증발하는 HD 증기농도의 변화특성을 확인하였다. **Fig. 2**에는 비다공성 물질인 유리를 지표물질로 하여 온도 15°C, 풍속 0.8 km/h, HD 적하량 1 g/m² 조건에서 HD의 시간변화에 따른 증발농도(mg/m³)의 변화를 나타내었다. **Fig. 2**에 나타난 증발농도 실험값은 HD 증발 특성을 명확히 관찰하기 위하여 동일한 실험조건에서 실험을 3회 실시하여 평균한 값을 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 것과 같이 HD의 증발은 3단계로 이루어지는 것을 알 수 있다. 즉, 최초 증발이 시작되어 일정기간 동안 일정량의 증발이 이루어지는 단계, 증발농도가 급격히 감소하는 단계, 증발농도가 매우 미량으로 증발농도의 변화가 거의 발생하지 않는 단계로 구분된다. **Fig. 2**에 제시된 환경조건에서 HD는 초기 약 0.1 mg/m³ 수준의 농도로 증발이 이루어지다가 약 500분 부근에서 급격히 증발농도의 감소가 이루어지고 약 800분 부근부터는 증발농도가 약 0.0005 mg/m³ 수준으로 일정기간 동안 농도가 매우 완만하게 변화한다. 증발의 안정화 단계에 들어서는 상기의 증발농도 0.0005 mg/m³의 인원에 대한 증기 노출 위험수준은 급성노출지침수준(AEGLs: Acute Exposure Guideline Levels)의 AEGL 1 수준으로서 인원이 비보호상태로 8시간 동안 노출될 경우 무능력화되지 않고 불편함을 느낄 정도의 위험수준이다.¹⁹⁾ AEGLs은 미국의 환경보호국(EPA: Environmental Protection Agency)이 독성화학물질 누출사고 발생 시 인원에 대한 노출한계지침으로 개발한 유해성 화학물질의 증기 노출 위험수준이다.

HD 증발지속시간과 관련하여 실험을 통해 HD 증발지속시간을 측정하기 위해서는 HD 증발 시점 대비 증발 종료에 관한 기준의 설정이 필요하다. 이에 따라 본 연구에서는

Fig. 3. HD vapor concentration evaporating from glass, sand, and concrete at various environmental conditions as a function of time.

Fig. 2에서 보는 것과 같이 시간이 경과되어도 증발농도의 변화가 거의 발생하지 않는 증발안정화단계의 시점을 증발안정화시점(VSP: Vaporization Stabilized Point)으로 정의하고 증발지속시간 측정을 위한 기준으로 설정하였다. HD 증발이 시작되어 VSP에 이를 때까지 소요되는 시간을 HD 증발지속시간으로 정의하였다. **Fig. 2**에 나타난 HD 증발 환경조건 이외의 다양한 환경조건에서 HD의 증발특성을 측정하여 분석한 결과, HD 증발이 안정화 단계로 들어서는 VSP에서 HD 증발농도의 인원에 대한 증기노출 위험수준은 AEGL 1 수준에 해당함을 확인하였다. 따라서 본 연구에서 제시한 HD 증발지속시간은 다양한 환경조건에서 HD가 살포되었을 때 HD 증기위험에 대한 안전성 판단을 위한 지침이 된다는 점에서 그 중요성이 있다.

다양한 자연환경 조건에서 시간경과에 따른 HD의 증발 및 지속특성을 측정하여 그 결과를 **Fig. 3**에 나타내었다.

Fig. 3에서 보는 것과 같이 온도, 풍속, HD 적하량 등의 환경조건이 HD의 증발농도 형성 및 증발 지속특성에 미치는 영향은 다양한 양상으로 나타남을 알 수 있었다. 온도의 경우, 고온에서 고농도의 증발농도가 형성되나 고농도로 유지되는 기간이 짧고 급격히 농도감소가 이루어지는 특성이 있다. 반면에 저온 환경조건에서는 저농도의 증발농도가 형성되지만 저농도 형성기간이 길게 유지되었다. 풍속의 경우, 고풍속 조건에서 저농도가 형성되며 농도형성 기간도 짧게 나타났다. HD 적하량의 경우, 적하량이 많으면 농도형성 기간이 비교적 길지만 농도형성 및 지속특성에 미치는 영향은 HD 적하량보다는 온도 및 풍속이 더 크게 영향을 주었다. 즉 많은 양의 HD가 적하되었다 하더라도 온도가 낮고 풍속이 빠르면 고농도가 형성되지 못하며, 반대로 온도가 높고 풍속이 낮으면 고농도의 HD 증발농도가 형성됨을 알 수 있었다. 본 연구에서 확인한 환경조건에 따른 HD 증발 및 지속특성은 Brevett 등¹⁴⁻¹⁶⁾이 보고한 연구결과와 일치함을 알 수 있었다.

Table 2. HD vapor concentration and vaporization duration at the various environmental conditions applied in this study.

			Division	Values	Environmental conditions			Remarks
					Temper-ature (°C)	Wind speed (km/h)	Drop size (g/m²)	
Concen- tration (mg/m³)	Glass	Highest	2.99	50	0.8	9	Duration: 152 min	
		Lowest	0.014	15	13	1	Duration: 160 min	
	Sand	Highest	3.31	50	0.8	9	Duration: 289 min	
		Lowest	0.080	15	13	1	Duration: 280 min	
	Conc-rete	Highest	5.21	50	0.8	9	Duration: 260 min	
		Lowest	0.140	15	13	1	Duration: 182 min	
Duration (min)	Glass	Highest	1,632	15	0.8	9	Concentration: 0.060 mg/m³	
		Lowest	16	50	13	1	Concentration: 0.474 mg/m³	
	Sand	Highest	2,740	15	0.8	9	Concentration: 0.272 mg/m³	
		Lowest	28	50	13	1	Concentration: 0.011 mg/m³	
	Conc-rete	Highest	2,461	15	0.8	9	Concentration: 1.47 mg/m³	
		Lowest	23	50	13	1	Concentration: 0.256 mg/m³	

본 연구에서 적용한 HD 증발 및 지속특성 실험조건에서 최대, 최저 HD 증발농도 및 증발지속시간 측정결과를 Table 2에 나타내었다.

증발농도가 최대 형성되는 환경조건은 유리, 모래, 콘크리트 모두 온도 50°C, 풍속 0.8 km/h, HD 적하량 9 g/m² 조건이었고 최대 형성농도는 유리 2.99 mg/m³, 모래 3.31 mg/m³, 콘크리트 5.21 mg/m³이었다. 농도가 최저로 형성되는 환경조건은 유리, 모래, 콘크리트 모두 온도 15°C, 풍속 13 km/h, HD 적하량 1 g/m² 조건이었고 최저 형성농도는 유리 0.014 mg/m³, 모래 0.08 mg/m³, 콘크리트 0.14 mg/m³이었다. HD 증발시간이 최대 형성되는 환경조건은 유리, 모래, 콘크리트 모두 온도 15°C, 풍속 0.8 km/h, HD 적하량 9 g/m² 조건이었고 최대 증발지속시간은 유리 1,632분, 모래 2,740분, 콘크리트 2,461분이었다. HD 증발시간이 최저로 형성되는 환경조건은 유리, 모래, 콘크리트 모두 온도 50°C, 풍속 13 km/h, HD 적하량 1 g/m² 조건이었고 최저 증발지속시간은 유리 16분, 모래 28분, 콘크리트 23분이었다.

증발농도의 경우, 각각의 환경조건에서 전체적으로 최대 형성농도는 약 0.05~5 mg/m³ 범위로 분포하였다. 증발지속시간의 경우는 약 10~3,000분 범위로 분포하였다. 특정한 환경조건에서 최대 형성될 수 있는 증발농도는 환경조건의 변화에 따라 약 100배 정도의 차이가 발생하며, 증발지속시간의 경우는 약 300배의 차이가 발생하였다. HD 증발농도가 최대 형성되는 환경조건에서 HD 증발지속시간은 HD 증발지속시간이 최대 형성되는 환경조건에서의 HD 증발지속시간의 약 1/10 수준이었고, HD 증발지속시간이 최대 형성되는 환경조건에서 HD 증발농도는 HD 증발농도가 최대 형성되는 환경조건에서의 HD 증발농도의 약 1/20 수준이었다. HD 증발지속시간의 경우 모래와 콘크리트 표면에서는 다소 차이는 있지만 대체적으로 유사한 경향을 보였고, 유리 표면에서는 모래와 콘크리트 표면

보다 비교적 증발지속시간이 짧게 나타났다. 종합적으로 증발농도에 대한 환경조건의 영향은 온도가 높고 HD 적하량이 많으며 풍속이 낮을 때 고농도가 형성되었고, 반대로 온도가 낮고 HD 적하량이 적으며 풍속이 높을 때 저농도가 형성되었다. 증발지속시간의 경우, 온도와 풍속이 낮고 HD 적하량이 많을 때 지속시간이 길게 나타났고, 온도와 풍속이 높고 HD 적하량이 적을 때 지속시간이 짧게 나타났다.

온도, 풍속, HD 적하량 등의 환경변수 중 2개의 변수가 동일한 상황에서 한 가지 변수가 독립적으로 변화할 때의 HD 증발지속시간의 변화특성을 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4는 유리, 모래, 콘크리트 표면에서 온도, 풍속 HD 적하량의 변화에 따른 HD 증발지속시간의 변화를 나타낸 것으로서, Fig. 4의 (a)는 풍속, HD 적하량이 동일한 조건에서 온도의 변화에 따른 HD 증발지속시간의 변화, (b)는 온도, HD 적하량이 동일한 조건에서 풍속의 변화에 따른 HD 증발지속시간의 변화, (c)는 온도, 풍속이 동일한 조건에서 HD 적하량의 변화에 따른 HD 증발지속시간의 변화를 나타내었다. Fig. 4에서 나타난 것과 같이, 자연환경조건에서 HD의 지속시간에 미치는 온도, 풍속, HD 적하량 등의 영향은 매우 밀접한 규칙성을 갖는 것을 확인하였다. 온도와 HD 적하량의 경우, 온도와 HD 적하량이 변화할 때 HD 증발지속시간은 지수함수에 의해 변화하였다. 반면에 풍속의 경우는 풍속의 변화에 따라 HD 증발지속시간은 거듭제곱함수에 의해 변화하였다. 본 연구에서 적용한 실험조건에서 온도와 풍속, HD 적하량의 환경변수 중에서 온도의 변화가 HD 지속시간에 가장 크게 영향을 미쳤고 이어 풍속, HD 적하량 순이었다.

3.2. HD 증발지속시간 예측식 유도 및 유용성 확인

위에서 살펴본 바와 같이 온도, 풍속, HD 적하량 등의 환경조건은 매우 유기적인 상관관계를 갖고 HD 증발지속

Fig. 4. Vaporization duration of HD evaporating from glass, sand and concrete at different temperatures (a), wind speeds (b) and HD drop sizes (c).

시간에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 이에 따라 온도, 풍속, HD 적하량 등의 환경조건이 HD 증발지속시간에 미치는 영향을 보다 구체적으로 확인하기 위하여 세 가지 환경변수 가운데 한 가지 환경변수를 기준으로 해당 환경변수가 변화할 때의 HD 증발지속시간의 변화 비율을 분석하여 **Fig. 5**에 나타내었다.

Fig. 5(a)에는 특정 풍속, HD 적하량 조건에서 온도를 기준으로 온도가 일정량 변화할 때의 HD 증발지속시간의 변화비율을 유리, 모래, 콘크리트 표면을 대상으로 나타내었으며, **Fig. 5(b)**에는 풍속을 기준으로, **Fig. 5(c)**에는 HD 적하량을 기준으로 나타내었다. 온도의 경우, **Fig. 5(a)**에서 보는 것과 같이 유리, 모래, 콘크리트 표면에서 풍속과 HD 적하량이 일정한 특정조건에서 온도가 15~35°C로 변할 때와

Fig. 5. Vaporization duration change ratio of HD evaporating from glass, sand and concrete at various environmental conditions.

a: when the temperature changes from 15°C to 35°C and 50°C
b: when the wind speed changes from 0.8 km/h to 6.1 km/h and 13 km/h
c: when the HD drop size changes from 1 g/m² to 6 g/m² and 9 g/m²

15~50°C로 변할 때의 HD 증발지속시간의 변화비율은 풍속과 HD 적하량이 일정한 다른 모든 조건에서 온도가 15~35°C, 15~50°C로 변할 때의 HD 증발지속시간의 변화비율과 유사한 범위 내에서 분포함을 알 수 있었다. 유리, 모래, 콘크리트 표면에서 온도가 15~35°C로 변할 때의 평균 HD 증발지속시간의 변화비율은 0.267이었고, 15~50°C로 변할 때는 0.098로 나타났다. 풍속의 경우, **Fig. 5(b)**에서 보는 것

Fig. 6. Change ratio of HD vaporization duration conversion factor at different temperatures (a), wind speeds (b) and HD drop sizes (c).

과 같이 온도와 HD 적하량이 일정한 다른 모든 조건에서 풍속이 0.8 ~ 6.1 km/h, 0.8 ~ 13 km/h로 변할 때의 HD 증발 지속시간 변화비율이 유사한 범위 내에서 분포하였고, 이때의 평균 HD 증발지속시간 변화비율은 각각 0.373, 0.233이었다. HD 적하량의 경우, Fig. 5(c)에서 보는 것과 같이 온도와 풍속이 일정한 다른 모든 조건에서 HD 적하량이 1.0 ~ 6.0 g/m², 1.0 ~ 9.0 g/m²로 변할 때의 HD 증발지속시간 변화비율이 유사한 범위 내에서 분포하였고, 이때의 평균 HD 증발지속시간 변화비율은 각각 2.015, 2.440이었다. 이와 같은 사실은 온도, 풍속, HD 적하량 등의 환경변수의 변화는 HD 증발지속시간의 변화에 각각 독립적으로 영향을 미친다는 것을 의미한다. 따라서 온도, 풍속, HD 적하량의 환경변수 변화에 대한 HD 증발지속시간 변화비율은 임의의 온도,

Table 3. Functional formula for prediction of HD vaporization duration conversion factor of environmental variables.

Variables	Predictive formula
Temperature (°C)	$2.7105e^{-0.066 \times \text{temperature (°C)}}$
Wind speed (km/h)	$0.9034 \times [\text{wind speed (km/h)}]^{-0.515}$
Drop size (g/m²)	$0.9237e^{0.1144 \times \text{drop size (g/m}^2\text{)}}$

풍속, HD 적하량 조건에서 HD 증발지속시간 산출을 위한 변환지수로 적용이 가능하다. 본 연구에서는 온도 15°C, 풍속 0.8 km/h, HD 적하량 1 g/m²를 기준 환경조건으로 설정하고 임의의 환경조건으로 변화할 때의 HD 증발지속시간 변화비율을 HD 증발지속시간 변환지수로 정의하였다.

온도의 경우, 15°C에서 35°C, 50°C로 변할 때의 HD 증발지속시간 변환지수를 각각 산출하였고, 풍속은 0.8 km/h에서 6.1 km/h, 13 km/h로 변할 때, HD 적하량은 1.0 g/m²에서 6.0 g/m², 9.0 g/m²로 변할 때 HD 증발지속시간 변환지수를 산출하였다. 이를 근거로 온도, 풍속, HD 적하량 변화에 대한 HD 증발지속시간 변환지수의 변화관계를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6(a, c)에서 보는 것과 같이, 온도와 HD 적하량의 경우 HD 증발지속시간 변환지수의 변화는 지수함수에 따라 변하였고, Fig. 6(b)에서 보는 것과 같이 풍속의 경우는 거듭제곱함수에 따라 변화하였다. 이때 온도, 풍속, HD 적하량을 변수로 하는 HD 증발지속시간 변환지수 함수의 상관관계가 매우 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 온도, 풍속, HD 적하량 변화에 대한 HD 증발지속시간 변환지수 함수식을 정리하여 Table 3에 나타내었다. Table 3의 온도, 풍속, HD 적하량에 대한 HD 증발지속시간 변환지수 함수식으로부터 임의의 온도, 풍속, HD 적하량 조건에서 HD 증발지속시간 변환지수를 예측할 수 있다.

Table 3에 나타낸 온도, 풍속, HD 적하량 변화에 대한 HD 증발지속시간 변환지수 산출 함수식은 온도의 경우 15°C, 풍속의 경우 0.8 km/h, HD 적하량의 경우 1 g/m²를 기준으로 유도되었다. 따라서 기준조건에서의 HD 증발지속시간과 Table 3에 나타낸 HD 증발지속시간 변환지수 함수식으로부터 임의의 온도, 풍속, HD 적하량 조건에서의 변환지수를 산출함으로써 HD 증발지속시간의 예측이 가능하다. 본 연구결과 기준 환경조건에서 유리의 경우 HD 증발지속시간은 약 800분이었고 모래표면에서는 1,143분, 콘크리트에서는 920분이었다. 따라서 HD 증발지속시간 예측식은 아래와 같이 나타낼 수 있다.

HD 증발지속시간(분) 예측 근사식(유리표면) =

$$800 \times 2.8019e^{-0.066 \times T} \times (0.9034 (W)^{-0.515}) \times 0.9237e^{0.1144 \times D} \dots\dots \textcircled{1}$$

T: temperature (°C), W: wind speed (km/h), D: drop size (g/m²)

* 모래 = $\textcircled{1} \times 1.43$, 콘크리트 = $\textcircled{1} \times 1.15$

Fig. 7. Plot of predicted values versus actual values of vaporization duration of HD evaporating from glass, sand and concrete at various environmental conditions.

모래 및 콘크리트의 경우는 기존 환경조건에서 측정된 모래 및 콘크리트 표면에서의 증발지속시간과 유리표면에서의 증발지속시간 비율을 적용한다. 실험을 통하여 다양한 환경조건에서 HD가 살포되었을 때 HD의 증발지속시간을 측정하는 것이 현실적으로 불가능하다는 점을 고려하면 상기의 HD 증발지속시간 예측식은 매우 중요한 의미가 있다. 또한 유리와 같은 비다공성 지표물질과 모래, 콘크리트 등의 지표물질에서 광범위하게 HD 증발지속시간을 예측할 수 있어 그 의미가 더욱 크다 할 수 있다.

본 연구에서 유도된 HD 증발지속시간 예측식의 유용성을 확인하기 위하여 실험을 통해 획득한 HD 증발지속시간 실험값과 HD 증발지속시간 예측식으로부터 획득한 HD 증발지속시간 예측값을 비교하여 **Fig. 7**에 나타내었다. **Fig. 7**에서 보는 것과 같이 유리, 모래, 콘크리트 표면 모두 HD 증발지속시간 실험값과 예측값이 유사한 범위 내에서 분포함으로써 본 연구에서 유도된 HD 증발지속시간 예측식의 유용성을 확인하였다.

4. 결론

소형풍동장치를 이용하여 환경변화에 따른 HD 증발 및 지속특성을 연구하였다. 온도, 풍속, HD 적하량 등의 환경조건에 따른 HD 증발농도 형성은 온도가 높고 HD 적하량이 많으며 풍속이 낮을 때 고농도가 형성되었고, 증발지속시간의 경우, 온도와 풍속이 낮고 HD 적하량이 많을 때 지속시간이 길게 나타났다. 온도와 HD 적하량의 변화에 따른 HD 증발지속시간의 변화는 지수함수에 따라 변화하였고, 풍속의 경우는 거듭제곱함수에 따라 변화함을 확인함으로써 환경조건의 변화에 따른 HD 증발지속시간의 변화는 매우 밀접한 상관관계에 있음을 알 수 있었다. 이로부터 임의의 환경조건에서 HD 증발지속시간을 예측할 수 있는 HD 증발지속시간 예측식을 유도하여 제시하였다. HD 증발지속시간 실험값과 HD 증발지속시간 예측식을 통해 산

출된 HD 증발지속시간 예측값을 비교한 결과 매우 유사한 범위 내에서 실험값과 예측값이 분포함으로써 본 연구에서 제시한 HD 증발지속시간 예측식의 유용성을 확인하였다.

References

1. H. Tang, Z. Cheng, M. Xu, S. Huang, L. Zhou, A preliminary study on sorption, diffusion and degradation of mustard (HD) in cement, *J. Hazard. Mater.*, 128(2-3), 227-237(2006).
2. T. P. Logan, J. S. Graham, J. L. Martin, J. E. Zallnick, E. M. Jakubowski, E. H. Braue, Detection and measurement of sulfur mustard offgassing from the weaning pig following exposure to saturated sulfur mustard vapor, *J. Appl. Toxicol.*, 20, S199-S200(2000).
3. Organization for the prohibition of chemical weapons home page, <http://www.opcw.org>(2014).
4. R. M. Black, R. J. Clark, R. W. Read, M. T. Reid, Identification of nerve agent and sulphur mustard residues in soil samples collected four years after a chemical attack. ERDEC scientific conference on chemical defense research, Aberdeen proving ground, MD, ERDEC-SP-024(1993).
5. H. S. Jung, D. H. Kah, K. C. Lim, J. Y. Lee, Fate of sulfur mustard on soil: evaporation, degradation and vapor emission, *Environ. Pollut.*, 220, 478-486(2017).
6. H. K. Navaz, E. Chan, B. Markicevic, Convective evaporation model of sessile droplets in a turbulent flow-comparison with wind tunnel data, *Int. J. Therm. Sci.*, 47(8), 963-971(2008).
7. S. N. Westin, S. Winter, E. Karlsson, A. Hin, F. Oeseburg, On modeling of the evaporation of chemical warfare agent on the ground, *J. Hazard. Mater.*, 63, 5-24(1998).
8. C. A. S. Brevett, K. B. Sumpter, G. W. Wagner, Degradation of mustard on moist sands determined by ^{13}C solid-state magic angle spinning nuclear magnetic resonance, *Spectrosc. Lett.*, 41(1), 29-39(2008).
9. C. A. S. Brevett, K. B. Sumpter, R. G. Nickol, Kinetics of the degradation of sulfur mustard on ambient and moist concrete, *J. Hazard. Mater.*, 162(1), 281-291(2009).
10. I. Columbus, D. Waysbort, I. Marcovitch, L. Yehezkel, D. M. Mizrahi, VX fate on common matrices: evaporation versus degradation, *Environ. Sci. Technol.*, 46, 3921-3927(2012).
11. C. A. S. Brevett, C. L. Cook, R. G. Nickol, K. B. Sumpter, M. R. Hall, Degradation of mustard on moist sand, asphalt and limestone using ^{13}C SSMAS NMR, Technical report ECBC-TR-523, Edgewood chemical biological center, Aberdeen proving ground, MD, pp. 9-26(2006).
12. C. A. S. Brevett, K. B. Sumpter, G. W. Wagner, J. S. Rice, Degradation of the blister agent sulfur mustard, bis(2-chloroethyl) sulfide on concrete, *J. Hazard. Mater.*, 140(1-2), 353-360(2007).
13. D. H. Kah, H. S. Jung, J. Y. Seo, J. N. Lee, H. W. Lee, A near real-time tunnel system for studying evaporation of chemical agents (HD), *J. KMIST.*, 22(1), 135-140(2019).
14. C. A. S. Brevett, J. Pence, R. G. Nickol, J. P. Myers, E. Maloney, C. V. Giannaras, A. Flowers, Evaporation rates of chemical warfare agents using 5-cm wind tunnels I. casaram sulfur

- mustard (HD) from glass, Technical report ECBC-TR-647, Edgewood chemical biological center, Aberdeen proving ground, MD, pp. 9-20(2008).
15. C. A. S. Brevett, C. V. Giannaras, E. L. Maloney, J. P. Myers, R. G. Nickol, J. J. Pence, Evaporation rate of chemical warfare agents measured using 5 cm wind tunnel II. munitions grade sulfur mustard from sand, Technical report ECBC-TR-699, Edgewood chemical biological center, Aberdeen proving ground, MD, pp. 9-21(2009).
 16. C. A. S. Brevett, J. J. Pence, R. G. Nickol, E. L. Maloney, J. P. Myers, C. V. Giannaras, Evaporation rate of chemical warfare agents measured using 5 cm wind tunnel III. munition-grade sulfur mustard on concrete, Technical report ECBC-TR-745, Edgewood chemical biological center, Aberdeen proving ground, MD, pp. 9-23(2010).
 17. H. S. Jung, H. W. Lee, Understanding evaporation characteristics of a drop of distilled sulfur mustard (HD) chemical agent from stainless steel and aluminum substrates, *J. Hazard. Mater.*, 273, 78-87(2014).
 18. D. J. Webber, M. K. Webber, C. S. Moury, W. J. Shuely, J. W. Molnar, M. C. Miller, Development of 5-cm agent fate wind tunnel, Technical report ECBC-TR-327, Edgewood chemical biological center, Aberdeen proving ground, MD, pp. 17-147(2006).
 19. K. Daniel, W. Bailus, Acute exposure guideline levels for selected airborne chemicals, vol. 3, The national academies press, Washington, DC, pp. 301-387(2003).