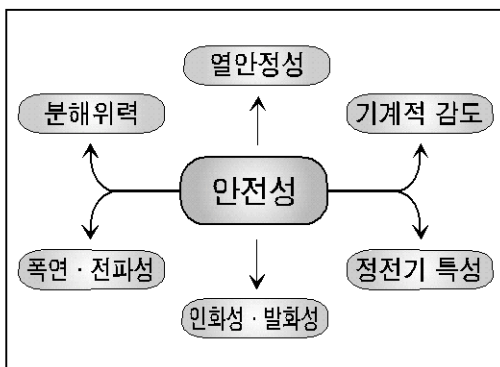


유기과산화물의 안전성에 관해 물리적·화학적 성질과 안전하게 취급하기 위한 온도에 대하여 사고사례와 함께 간략하게 소개한다.

1. 머리말

유기과산화물은 주로 합성수지, 합성고무의 중합개시제, 경화제, 가교제(架橋劑)로서 광범위하게 사용되고 있지만 분해성이 있어 잘못 취급하면 큰 재해의 가능성이 있다.

유기과산화물의 안전성은 그림1에 보여주는 특성에 의해 평가, 분류될 수 있다. 일반적으로 순수한 유기과산화물은 분해가 용이하고 격렬히 반응하기 때문에 매우 큰 위험이 있지만, 적당한 용제 등으로 희석하면 안전성이 개선된다. 유기과산화물은 그 구조에 따라 물리적, 화학적 성질이 다르므로, 각각의 성질을 충분히 이해하고 취급할 필요가 있다.



<그림1> 유기과산화물의 안전성평가

여기서는 유기과산화물의 안전성에 관련한 성질과 안전하게 취급하기 위한 온도에 대하여 주로 기술한다.

2. 유기과산화물의 종류와 열 안정성

유기과산화물은 일반적으로 과산화수소(H₂O₂)의 유도체로 여겨진다. 즉, H-O-O-H의 수소원자를 유기원자단으로 치환한 화합물로, 화학적 특징은 -O-O- 결합에 기인하고 있다. 유기과산화물을 화학구조로 분류하면 표1과 같고, 비교적 저온에서 -O-O- 결합이 자기분해해서 유리(遊離)기를 발생하는 것으로부터 촉진제의 첨가에 의해 분해하는 것, 또는 높은 온도에서 분해하는 것까지 여러 가지가 있고, 그 용도에 따라 다르게 사용되고 있다. 또한 유기과산화물은 열적 안정성의 지표로서 10시간반감기온도(T₁₀)가 사용되고 있다. 그 값은 사용조건을 설정하는데는 유용하지만 희석상태에서 측정하는 것이다. 더구나 제품형태에서의 분해온도는 통상적으로 낮은 온도인 경우가 많다. 유기과산화물의 분해는 특히 고농도에 있어서는 복잡한 분해과정을 보이며, 예상보다도

저온에서 분해가 일어난다.

<표1> 유기과산화물의 구조와 열 안정성

Type	구 조	T ₁₀
Peroxy Dicarbonates	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$	40~47
Peroxy Diketones	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	33~74
Peroxy Esters	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{R}' \end{array}$	36~107
Peroxy Ketals	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{R} \\ \\ \text{R}'' \end{array}$	83~105
Ketone Peroxides	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{R}'' \end{array}$	-
Dialkyl Peroxides	$\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$	116~128
Hydroperoxides	$\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$	128~167

3. 유기과산화물의 성질과 분해특성

유기과산화물은 인화성 또는 가연성 물질로 일반적으로 열에 불안정하다. 분체일 경우 충격·마찰에 민감해서 격렬하게 분해하는 것도 있지만, 실제 취급상의 위험성이 통상의 유기 용제와 같은 것도 있다. 한편, 위생면에서는 Hydroperoxides, Ketone Peroxides와 같이 피부를 심하게 자극하는 것도 있다. 이와 같이 다양한 성질을 가진 유기과산화물은 분해특성도 다양하다 다음은 그 특성에 관한 설명이다.

3.1 열분해

유기과산화물은 자기촉진 분해성 화합물이다. 즉, 초기에 작은 분해가 일어나면 분해열이 발생하고, 그 열에 의해 분해가 촉진된다. 더구나 그 분해열에 의해 점점 더 분해가 촉진된다. 요컨대, 일단 분해가 시작되면 비교적 짧은 시간에 급격하게 분해한다.

3.2 이물질 혼입에 의한 분해

상온계 유기과산화물 중에는 촉진제를 첨가해서 열분해 온도보다도 낮은 온도에서 분해하여, 기(基)를 생성시켜 수지의 상온경화를 하는 이용법이 있다. 요컨대 유기과산화물은 어떤 이물질이 혼입되면 열화가 생기고 경우에 따라서 급격한 분해에 도달하는 경우가 있다. 다음에 대표적인 이물질과 분해 이유를 열거한다.

1) 산

유기과산화물 가운데서 Hydroperoxides와 Ketone Peroxides는 특히 산에 약하고, 강산의 혼합에 의해 격렬하게 분해하는 경우가 있다. 기타 유기과산화물도 고농도의 황산, 초산, 과염소산 등을 혼합하면 분해한다.

2) 알카리

유기과산화물 중에서 Peroxy Esters, Peroxy Diketones, Peroxy Dicarbonates는 알카리에 약해, 서서히 가수분해하여 Hydroperoxides와 유기산 및 알코올을 생성한다. 또한, Hydroperoxides와 Ketone Peroxides는 알카리 중에서는 분해개시 온도가 낮아진다.

3) 환원제

철, 코발트, 망간, 아민류 등의 환원제가 유

기과산화물에 혼입되면 산화·환원반응에 의해 열화·분해한다. 특히 고농도의 Hydroperoxides와 Ketone Peroxides류는 높은 반응성이 있어 격렬하게 분해한다.

4) 모노머

소량의 모노머가 유기과산화물에 혼입해도 그 중합열로 유기과산화물 전체가 열분해하는 경우가 있다.

5) 모래와 무기물

충격감도가 낮은 분체 유기과산화물에서도 모래와 무기물 등의 혼입으로 충격감도가 높아지는 경향이 있다.

3.3 화기·정전기에 의한 연소

나화 또는 정전기 방전 등에 의해서 유기과산화물은 착화, 연소할 수 있다. 유기과산화물의 종류에 따라 극성기(Karboxyl 및 알코올기 등)를 가진 것, 갖지 않은 것이 있다. 일반적으로 극성기를 갖지 않은 비극성구조의 유기과산화물은 휘발성 및 대전성이 높고, 반대로 극성기를 가진 유기과산화물은 휘발성이 낮고, 대전성이 낮다고 말할 수 있다. 또한, 희석제 혼합물이 있다면 희석제의 휘발성과 대전성이 영향을 준다. 휘발성(인화성)이 높은 유기과산화물은 기화해서 폭발성 기체를 만들므로 나화 및 정전기 방전에 의해 착화한다. 착화한 유기과산화물은 열분해와 연소가 동시에 진행되어 최종적으로 폭연에 이르는 것도 있다.

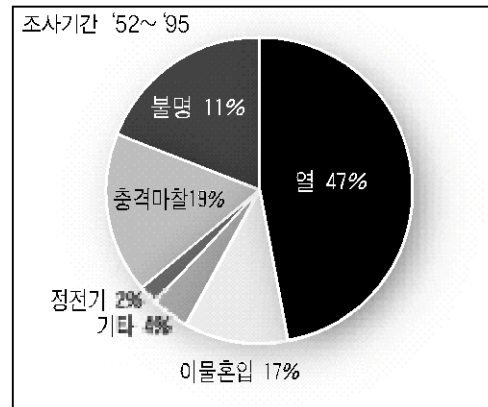
3.4 충격·마찰에 의한 분해

분체의 유기과산화물 중에는 충격과 마찰에 의해 분해하는 것이 있다. 또한 충격·마찰은 단위면적당 할당 에너지량이 유기과산화물의

분해 유무를 결정한다.

4. 안전관리온도

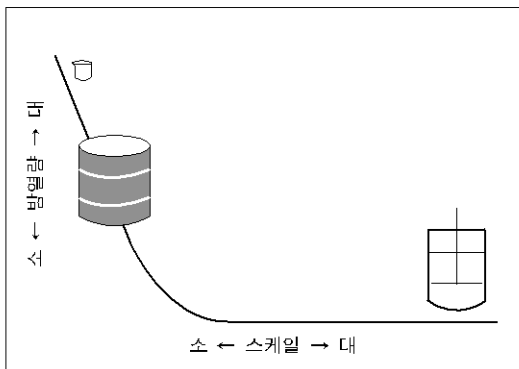
유기과산화물은 분해특성에서 설명한 것처럼 여러 가지 원인으로 분해한다. 특히 열은 그림2에서 보듯이 사고사례 중에서 가장 높은 원인이다.



<그림2> 유기과산화물의 사고원인

또한 그 분해상황도 품질이 열화하는 정도의 분해에서부터 폭발적인 분해를 일으키는 경우 등 여러 가지이다. 이 분해상황의 차이는 유기과산화물의 종류, 희석제 및 희석농도에 의해 크게 변화한다. 따라서 유기과산화물의 분명한 분해가 예상되는 온도목표로서 SADT(Self-Accelerating Decomposition Temperature)를 최근 사용하게 되었다. SADT는 유기과산화물의 상용형태를 50L정도로 할 때, 분해열과 방열관계에서 7일 이내에 6℃ 이상의 발열 또는 분해에 도달하는 최저온도를 가리킨다. 일반적으로 그림3과 같이 저장스케일이 크게 되면 그만큼 방열량은 작게 되므로 분해열이 축열되기 쉽게 된다. SADT는 그림3에서 보는

것과 같이 저장스케일이 50L 정도의 경우와 같은 방열량을 가진 주유병을 이용해서 유기과산화물의 온도변화를 측정하는 것으로 구한다. 13L과 20L 용량의 제품형태에서는 SADT 측정조건 보다 방열량이 크기 때문에 SADT 값은 실제의 저장·정체온도를 결정하기 위해 유용한 데이터가 된다



<그림3> 스케일과 방열량의 관계

국제연합의 위험물수송에 관한 권고에서는 표2처럼 SADT에서 관리온도 및 긴급온도를 산출하는 것을 권장한다.

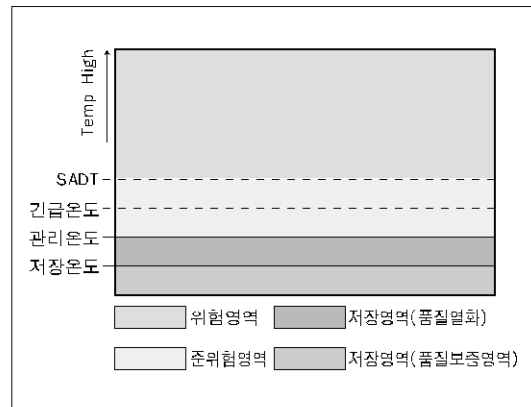
<표2> 관리온도·긴급온도의 산출

SADT	관리온도	긴급온도
≤ 20°C	SADT-20°C	SADT-10°C
>20°C and ≤35°C	SADT-15°C	SADT-10°C
>35°C	SADT-10°C	SADT-5°C

이 때의 관리온도 및 긴급온도는 안전면만 고려되고 품질의 열화는 고려되지 않았다. 여기서 관리온도는 경보온도이고 긴급온도는 긴급배출온도이다. 그림4에 유기과산화물 보관 온도의 고려 사항을 보여준다. 저장온도는 품

질보증온도이고 SADT에서의 저장온도 사이에 관리온도와 긴급온도가 있다. 이 온도구역은 플랜트 내에서의 정체온도 구역에 해당하는 것도 많아, 안전관리에 충분히 주의할 필요가 있다.

그림4에서는 유기과산화물의 위험온도, 준위험온도, 저장온도의 고려할 점 및 열안정성온도와 시간의 관계에 의해서 다르게 보여지고 있다. SADT 값에 대해서는 이외에 주의할 점이 있다. 더구나 사용 주유병의 방열량은 50L 정도이므로 그 이상의 큰 저장에서는 저장온도



<그림4> SADT의 고려사항

를 낮게 할 필요가 있다. 또한 유기과산화물에 다른 물질이 접촉할 우려가 있는 경우에는 분해 촉진의 유무를 충분히 고려할 필요가 있다. 이처럼 표2는 국제연합기준으로 이용할 때에는 주의를 요한다.

일본유지(주)에서는 유기과산화물의 열 안정성 평가방법으로 상기한 SADT 측정과 다른 DSC(Differential Scanning Calorimeter) 측정, 급속가열측정, 더욱이 좀더 스케일 효과가 정량적으로 평가될 수 있는 ARC

(Accelerating Rate Calorimeter) 측정을 하고 있다. ARC는 다음에 서술하는 것처럼 유기과산화물의 열 안정성 평가법으로서 매우 유효한 기법이다.

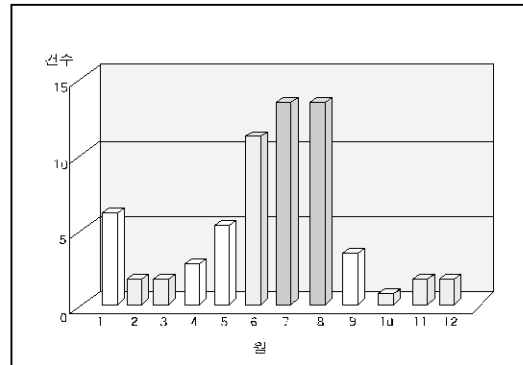
현장의 프로세스에서는 분해열과 반응열이 외부로 확산하는 비단열계(非斷熱系)로 되어 있지만 열 발생속도가 냉각속도를 상회하면 점점 상승해서 결국은 반응이 폭발해 버리는 위험성을 가지고 있다. 특히, 대량의 유기과산화물을 저장하는 경우와 반응기의 교반(攪拌)이 정지하는 등의 이상이 생기는 경우, 그 중앙부 부근은 대개 단열상태로 되어 있다고 생각되어 서서히 축열하여 온도가 상승할 가능성이 있다.

ARC 측정은 이 같은 단열상태를 정확하고 확실하게 평가하는 방법으로서 시료가 자기 발열에 의해 온도가 상승한다면 그 분위기온도를 따르도록 제어한다. 이 ARC 측정에서는 여러 가지 온도에 있어서 단열상태에서 분해까지 기다리는 시간(TMR(Time to Maxium Rate))을 산출할 수 있고, 큰 스케일에서의 저장온도를 결정하는 유용한 정보를 얻을 수 있다.

유기과산화물을 안전하게 취급하기 위해서는 위의 방법을 이용하여 그 때의 조건에 맞는 관리온도를 결정할 필요가 있다.

5. 사고사례

사고 통계를 보면 사고 발생율이 높은 계절과 원인의 경향을 알 수 있다. 그림5는 월별 사고발생 건수를 보여 주고 있다.(1952년 6월부터 1997년 7월까지 조사)



<그림5> 월별 사고발생 건수(65건)

여름철에 사고가 많은 것을 한눈에 알 수 있지만, 주목할 것은 1월과 5월에도 사고가 많다는 것이다. 각각 대형 연휴가 있고 연휴 전후에 사고가 발생하고 있다.

<표3> 열분해 사고사례

No	사고 상황	사고원인
1	배관에 고화한 유기과산화물을 증기로 용해 중 분해	과잉 과열
2	밸브폐쇄로 과산화물 순환 라인이 장시간 운전되어 배관의 유기과산화물이 분해	펌프에 의한 축열
3	창고에서 유기과산화물이 들어있는 드럼을 약 10m 끌어내던 중 분해	마찰열
4	유기과산화물을 창고에 보관 중 분해	직사광선에 의한 축열
5	저온계 과산화물에 여름철 상온수를 주입하던 중 분해	높은 수온에 의한 축열
6	여름철 저온계 과산화물이 창고 내에서 분해	마루 및 벽과 용기 밀착에 의한 축열

최근 사고는 그림2와 같이 열분해와 이물질 혼입에 의한 원인이 압도적으로 많고, 그 경향을 알기 위한 여러 가지 대표적인 사고 예를 표 3 및 표4에 정리했다.

<표4> 이물질 혼입 사고사례

No	사고 상황	사고원인
7	넘친 유기과산화물을 솜뭉치로 닦아 쓰레기통에 버렸을 때, 수시간 후에 분해	쓰레기통 내 혼촉
8	한번 탱크에 들어간 유기과산화물을 배관에서 빼내 드럼에 다시 넣던 중, 2일 후에 분해	탱크 또는 드럼에서 혼촉
9	폐유처리시설의 지하탱크에서 화재폭발사고가 발생해 전기집진기, 냉각탑, 흡수탑 등이 소실	*참조

*참조 폐유지하탱크내의 acrylonitrile과 다른 폐유 중에 함유되어 있던 유기과산화물이 혼합해서 폭주중합이 발생, 톨루엔을 함유한 폐유가 즉시 분출하여 이것이 로의 열에 의해 착화

6. 맺음말

상온에서 안정된 유기과산화물을 유기용제와 마찬가지로 취급하는 경우가 많다. 그러나 안정된 유기과산화물도 소량의 이물질이 혼입되면 분해발화한 사례가 있다. 또한 냉동저장이 필요한 유기과산화물도 냉동창고에 넣고 있고 있어 분해되어 용기가 파열한 사례도 있다. 이와 같은 것들은 처음에는 안전하게 취급되었으나 우연한 순간에 소홀히 취급되어 이물질 혼입이나 보관장소를 잊어버리게 되어 발생한

예이다. 지금까지 유기과산화물에 대해 간단히 설명했지만, 그 성질을 이해하고 또한 매일 충분한 관리를 한다면 분해에까지 이르는 일은 일어나지 않을 것으로 생각된다. 마지막으로 유기과산화물을 사용할 때에는 열, 화기, 이물질 혼입, 충격·마찰에 충분히 대비하여 안전하게 사용할 것을 간곡히 바란다. ☹

— Safety Engineering(2002.7)

위험관리정보회원을 위한 캠페인 실시

위험관리정보회원의 활성화를 위하여 아래와 같이 캠페인을 실시하오니 많은 참여바랍니다.

● 기 간

2002. 8. 12 ~ 2002. 12. 31(약 4개월간)

● 세부 추진 계획

구 분	세부 시행 계획
위험관리 정보위원 가 입	<ul style="list-style-type: none"> ■ 회원 신규/ 재가입시 도서 무료 증정 <ul style="list-style-type: none"> • 특별회원 <ul style="list-style-type: none"> -인명안전코드핸드북 한국어판(1부) • 단체회원 <ul style="list-style-type: none"> -화재안전점검매뉴얼(1부) +NFPA 가스계 소화설비 기준(1부) • 개인회원 <ul style="list-style-type: none"> -화재안전점검매뉴얼, NFPA 가스계 소화설비 기준 중 택일
도서구입 혜 택	<ul style="list-style-type: none"> ■ 인명안전코드핸드북 한국어판 구입시 20% 추가 할인 (보급가: 200,000원) <ul style="list-style-type: none"> • 특별회원 : 12만원, 단체회원 : 14만원 개인회원 및 비회원 : 16만원

● 문 의 처

위험조사부 총괄·서비스팀(☎02-780-8111, 구내 351~355)