

폭발성 물질의 저장시 안전대책

-유기과산화물의 취급·저장에 관한 연구-

1993. 12. 31



한국산업안전공단
KOREA INDUSTRIAL SAFETY CORPORATION
산업안전연구원
INDUSTRIAL SAFETY RESEARCH INSTITUTE

제 출 문

한국산업안전공단 이사장 귀하

본보고서를 “산업안전연구개발” 사업의 일환으로 수행한
“폭발성물질의 저장시 안전대책”의 최종보고서로 제출합니다.

1993년 12월 31일

주관연구부서 : 산 업 안 전 연 구 원
화 학 연 구 실

연 구 자 : 선임연구원 김 관 응

머 리 말

폭발성물질로 인한 재해는 인화성물질이나 가연성가스류의 재해에 비하여 그 발생빈도는 적으나 일단 발생되면 폭발사고로 이어지게 되어 대규모의 설비파괴와 인명재해가 따르게 되는 중대재해를 초래할 수 있는 위험성이 매우큰 특징이 있다.

특히 합성수지나 합성고무등의 수요가 크게 증가하면서 이들 제품의 제조시 중합개시제나 경화제 또는 가교제등으로서 널리 쓰이고 있는 유기과산화물은 폭발성물질로서 그 수요가 크게 증가하고 있어 이로 인한 재해의 잠재위험성이 증가하고 있다.

이와같은 유기과산화물을 국내에서는 대부분 수입하여 사용하고 일부 생산되고 있으나 대개의 취급 사업장이 중소규모인 경우가 많아 적절한 화재·폭발 방지대책이 수립되어 있지 않은 경우가 많다.

따라서 당 연구원 화학연구실에서는 폭발성물질중 유기과산화물로 인한 폭발·화재 사고를 방지함으로서 근로자의 안전을 도모하고 유기과산화물에 대한 기술기준(안) 제정시 참고자료로서 활용하고자 본 책자를 발간하게 되었다. 본 자료가 유기과산화물을 취급하는 사업장에 종사하는 실무자들에게 많은 도움이 되기를 바란다.

1993. 12.

산업안전연구원장

목 차

제 1 장 서 론	5
1. 연구목적	5
2. 연구기간	6
3. 연구내용	6
제 2 장 실태조사 및 사고사례	7
1. 유기과산화물 취급사업장 실태조사	7
2. 유기과산화물로 인한 사고사례조사	9
제 3 장 유기과산화물 개요	11
1. 분 류	12
2. 유기과산화물 특성	14
가. 일반적 성질	14
나. 활성산소량	15
다. 반감기	15
라. 활성화 에너지	19
마. 분 해	20
3. 반응 성	21
4. 용 도	24

5. 분석법	26
 제 4 장 유기과산화물의 위험성 및 평가방법	 35
1. 유기과산화물의 위험성	35
가. 위험성의 종류 및 시험법	35
2. 유기과산화물의 위험성 평가방법 및 상대적 위험성 분류	42
가. 위험성 평가방법	43
나. 상대적 위험성 분류	47
 제 5 장 안 전 대 책	 51
1. 취 급	51
가. 유기과산화물 사용시 일반적 주의사항	51
나. 유기과산화물의 안전한 취급에 대한 지침	53
다. 유기과산화물 형태에 따른 취급시 주의사항	58
2. 저 장	64
가. 유기과산화물 저장시 기본요건	64
나. 유기과산화물 화재 위험성 분류	66
다. 옥내저장	70
라. 저장방법	72
마. 저장설비의 분류	73
바. 저장제한	77
사. 저장관리	79
3. 소 화	80

4. 유출물 처리 및 폐기방법	82
가. 유출물 처리	82
나. 폐기 방법	84
다. BPO와 MEKPO	88
5. 위생예방	90
가. 예방 및 구급조치	92
나. 개인보호장비	93
 제 6 장 결 론	 95
 참고문헌	 97
 부 록	 99
I. 유기과산화물 관련 관계법령	101
II. 유기과산화물로 인한 재해사례	113
III. 유기과산화물 용도 일람표	118
IV. 유기과산화물 위험성 시험데이터 및 정도평가	121
V. D. C. Noller 위험성 시험결과	124

여 백

제 1 장 서 론

1. 연 구 목 적

유기과산화물은 과산화수소(H_2O_2)의 수소 한개 또는 두개가 유기기(organic functional group)로서 치환된 유기물질로 분자내에 $-O-O-$ 기를 갖고 있는 물질이다. 이와같은 과산화(peroxy)기를 분자내에 갖고 있는 유기과산화물은 열적으로 매우 불안정하므로 자기가속발열분해(self-acceleration exothermic decomposition)을 일으키기 쉬운 물질로서 산업안전보건법에서는 질산에스테르류나 니트로화합물 등과 같이 위험물중 폭발성물질로 분류되어 제조나 취급시 폭발·화재 및 누출을 방지하기 위한 적절한 방호조치를 취하지 아니하고는 점화원이 될 우려가 있는 것에 접근시키거나 가열, 마찰이나 충격을 가하는 행위를 금하고 있다. 또한 소방법에서는 유기과산화물을 질산에스테르류, 니트로화합물류 등과 함께 제5류 위험물로 분류하고 유기과산화물중 지정유기과산화물의 옥내저장소에 대해서는 안전거리와 보유공지에 관한 사항을 법으로 규정하고 있다(부록 I).

이와같은 유기과산화물은 화학공업의 발달로 인하여 합성수지나 합성고무 등의 수요가 크게 증가하면서 이들 제품의 제조시 중합개시제나 경화제 또는 가교제 등으로 널리 쓰이고 있는 유기과산화물의 수요 또한 크게 증가하고 있다. 이에 대한 국내 유기과산화물 수요업체에서는 대부분을 수입하여 사용하고 있으며 국내에서 생산·공급하는 업체는 극소수에 지나지 않는다. 이와같이 유기과산화물을 취급하는 사업장이 많이 있음에도 불구하고 유기과산화물로 인한 폭발·화재 사고에 대한 통계자료가 거의 없다. 이는 유기과산화물로 인한 사고가 발생되지 않아서가 아니라 인명손실이 없으면 사업장에서 공개하지 않기 때문인 것으로 생각되며, 이와같은 현상은 유사한 사고로 인한 중대재해를 예방하기 위한 예방대책수립에 장애가 될뿐만 아니라 중대재해의 발생가능성이 높아질 뿐이다.

따라서 본 연구에서는 외국의 유기과산화물로 인한 사고사례와 사업장 실태조사에 의해서 얻어진 결과를 조사·분석하여 유기과산화물을 제조하거나 취급·사용하는 사업장을 중심으로 취급·저장시 유기과산화물로 인한 폭발·화재 등을 예방할 수 있도록 안전한 취급방법과 저장시 유기과산화물의 특성을 고려한 저장방법과 설비 그리고 저장관리 등과 함께 폐기 및 소화방법도 제시하여 유기과산화물로 인한 폭발·화재를 방지하고 그 피해를 최소화함으로써 중대재해방지에 기여하고자 한다.

2. 연 구 기 간

'93. 1. 1~9. 30

3. 연 구 내 용

본 연구는 폭발성 물질중 유기과산화물로 인한 폭발·화재를 방지하기 위하여 유기과산화물을 제조하거나 사용하는 업체를 중심으로 제조나 사용시의 문제점과 저장방법이나 저장관리상의 문제점 등을 조사 분석하였으며 선진외국의 각종 유기과산화물 관련자료를 수집하였다. 특히 이 연구결과를 유기과산화물과 관련된 안전기준(안)을 만드는데 참고자료로서 활용할 수 있도록 하고자 미국방화협회(NFPA), 영국의 산업안전보건청(HSE) 및 호주의 유기과산화물 관련규정자료를 수집참고하였다.

이를 토대로하여 유기과산화물을 제조하거나 사용하는 업체에서 유기과산화물로 인한 폭발·화재등 중대재해예방을 위한 대책을 제시하고자 하였는바 제조업체는 물론 사용, 취급업체 등에서 이를 활용하고, 당 공단에서 기술지도시 연구결과를 활용하므로서 유기과산화물로 인한 재해예방에 기여할 수 있도록 하였다.

제 2 장 실태조사 및 사고사례

1. 유기과산화물 취급사업장 실태조사

분해온도와 반응온도 그리고 제품의 특성에 따라 다양한 종류의 유기과산화물이 국내에서 사용되고 일부 생산되고 있으나 정확한 통계자료는 없는 실정이다. 국내에서 유기과산화물은 수지와 페인트, 접착제 제조업체 등 여러분야에서 개시제나 경화제 등으로 널리 쓰이고 있다. 일반적으로 소량 다품종으로 쓰이고 있는데 생산제품의 특성에 따라 연간 100여톤(ton)이상 쓰이는 과산화물도 있다. 또한 국내에서 유일하게 벤조일퍼옥사이드(BPO)가 생산·판매되고 있는데 연간 약 900여톤(ton)을 생산하고 있다.

이와같은 여러종류의 유기과산화물이 사업장에서 취급되고 있는데 본 연구를 수행하기 위해 국내에서 많은 량의 유기과산화물을 사용하는 4개 사업업체와 1개의 제조업체에 대한 사업장 방문 실태조사결과 다음과 같은 문제점이 있는 것으로 조사되었다.

가. 작업장내에 들어오는 유기과산화물의 량은 1회 사용량만을 사용직전에 들여와 전량 사용하여야 한다. 그리고 작업후 남은량은 저장실로 되돌려 보내지 않고 폐기하여야 한다. 이는 작업장내에 있는 여러 위험요소에 유기과산화물을 노출시키지 않기 위함이고 또한 저장실과 작업실과의 온도차이로 인한 위험을 배제시키기 위함이다. 그러나 실제로 사업장에서 작업장내에 유기과산화물을 쌓아놓고 사용하고 있어 작업장내의 이물질(異物質)이나 마찰, 충격 등 여러 요인에 의한 폭발·화재의 위험이 있는 것으로 조사되었다.

나. 유기과산화물을 저장시 그 위험특성을 고려하여 저장량을 제한하고 저장온도와 저장배열 등이 엄격하게 지켜져야 한다. 다른 화학물질과 함께 저장하는 경

우, 충분한 거리나 차단물 등을 두어 서로 혼촉의 위험이 없어야 한다. 그러나 이와같은 조치없이 동일건물내에 다른 화학물질과 함께 저장하여 대형재해의 위험이 있는 것으로 조사되었다.

또한 저장온도가 준수되지 않을 경우에는 자연분해의 위험성이 증가하게 되는데 온도조절이 되지 않고 환기마저 불량한 곳에 저장하는 경우가 있어 이로인한 사고의 위험성이 조사되었다.

다. 유기과산화물이 저장되어 있는 저장실은 다른 건물이나 가연성 야적물과 인동거리 및 안전거리를 유지해야 함에도 불구하고 다른 화학물질이 저장되어 있는 창고와 연이어 설치되어 있어 연소(延燒)에 의한 폭발·화재의 위험성이 매우 큰것으로 조사되었다.

라. 사용되고난 빈 용기는 폐기처분시까지 직사일광이 닿지 않는 곳에 보관하여야 하고 저온저장되었던 빈용기는 사용후 즉시 원래의 저온창고에서 폐기처분시까지 보관하여야 함에도 불구하고 저장실 인근에 야적(野積)시켜 놓아 직사일광에 의한 자연발화나 충격, 마찰에 의한 폭발, 화재의 위험과 또한 인근의 저장창고나 건물로의 연소(延燒)의 위험이 있는 것으로 조사되었다.

마. 유기과산화물을 사용, 취급중 누설이나 비산되었을 경우, 누설이나 비산된 유기과산화물은 즉시 처리하여야 함에도 불구하고 중합반응기 투입구나 소분, 조제실 등에 그대로 방치되어 있어 이물질(異物質)과의 접촉이나 여러 착화원(着火源)에 의한 발화 등 폭발·화재의 위험이 있는 것으로 조사되었다.

바. 이외에도 소화 및 방화시설이나 폐기물관리에 문제점이 있는 것으로 조사되었다.

2. 유기과산화물로 인한 사고사례조사

'92년도 산업재해분석(노동부)에 의하면<표 1> 폭발성물질, 인화성물질, 가연성가스 및 유해물질 등과 같은 유해·위험물에 기인된 폭발·화재 등에 의한 재해자수가 867명이었으며 특히 폭발성물질에 의한 재해자수는 128명으로 유해·위험물로 인한 폭발·화재 등의 발생형태를 나타내는 재해자수의 14.8%를 차지하고 있다.

<표 1> '92년 유해·위험물에 의한 재해의 원인별 분석

		〈재해자수〉						
발생형태 기 인 물		총 계	폭 발	파 열	화 재	이 상 온 도 접 촉	유 해 물 질 접 촉	화 학 분 야 계
		총 계	107,435	470	733	568	1,015	1,837
유해 위험물		1,260	220	74	169	269	269	867
폭발성 물질		154	111	6	9	3	5	128
인화성 물질		322	33	35	115	66	17	231
가연성 가스		126	32	7	22	15	19	88
유 해 물 질		300	4	7	7	36	146	193
기 타		358	40	19	16	89	82	227
발생형태 (유해위험물)	%	1.17	46.8	10.1	29.8	20.6	14.6	22.3
전 체								

유기과산화물은 산업안전보건법에서 위험물질중 폭발성물질로 정하여 제조나 취급시 폭발·화재 및 누출방지를 위한 적절한 조치를 취할 것을 규정하고 있다.

(부록 I 참조)

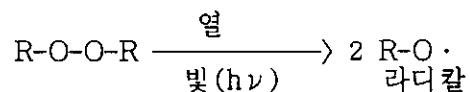
이와같은 유기과산화물에 의한 국내의 사고사례는 없고 외국(미국, 일본)의 사례 24건을 수집하여 조사 분석하였다. 상세한 사고사례 내용은 부록 II에 있으며

이 재해사례는 작업별로 발생원인을 조사·분석한 결과는 다음과 같다. 유기과산화물에 의한 재해는 주로 제조, 사용·취급, 저장·운반 중에 폭발·화재사고가 많이 발생하고 있다. 합성된 유기과산화물을 재결정, 건조, 배합 그리고 소분하는 제조, 생산과정에서의 사고는 합성된 유기과산화물의 순도를 높이기 위한 재결정 작업중 원심분리기에서 발화사고가 있고 수분이 함유된 고체의 벤조일퍼옥사이드(BPO) 건조작업중에 폭발한 사고가 있다. 국내의 한 유기과산화물 제조업체의 경우, 건조기에서의 화재사고가 유기과산화물에 의한 사고중 가장 많은 것으로 자체 조사결과 나타나 있다. 또한 합성된 유기과산화물을 회석하거나 배합하기 위한 작업중에 폭발·화재사고가 일어나 인명피해가 발생한 사고가 있다. 유기과산화물로 인한 폭발·화재 사고사례중 가장 많은 사고사례는 소분(小分)작업중의 사고로서 주로 배합금지물질과의 접촉에 의한 사고가 대부분이었다. 이외에도 전기스위치 불꽃이나 충격 및 자연분해에 기인된 폭발·화재 사고도 있다. 중합이나 도장작업과 같이 유기과산화물을 취급·사용중 일어난 사고는 대부분이 취급부주의에 의해 배합금지물질과의 접촉으로 인해 폭발·화재사고가 발생한 것이다. 저장된 유기과산화물에 의한 사고는 대부분 저장조건이 유기과산화물의 특성을 고려하지 않아 자연분해를 일으켜 폭발·화재로 이어지는 사고였다. 또한 유기과산화물 저장소와 다른 건물이나 가연물과의 안전거리 등을 유지하지 않아 주위 화재로부터 연소(延燒)로 유기과산화물 저장소가 대폭발을 일으켜 19명 사망에 11명이 부상하는 대형참사가 1964년에 일본에서 발생한 사례도 있다. 이외에도 실험실에서의 사고 그리고 누설, 비산물 회수시 마찰, 충격으로 인한 사고 등이 있다.

이와같은 사고사례를 통해 볼때 유기과산화물의 위험특성을 무시한 취급이나 저장은 대형재해를 초래할 잠재적 위험이 항상 내재되어있다. 그러므로 유기과산화물의 위험특성을 숙지하고 이에 의한 취급안전수칙과 저장에 관한 안전대책을 수립하여 준수하는 것이 재해를 예방하고 피해를 최소화할 수 있다.

제 3 장 유기과산화물의 개요

유기과산화물은 분자구조에 과산화결합(peroxy, -O-O-)을 갖고 있는 유기화합물로서 매우 불안정한 과산화수소(H-O-O-H)의 유도체이다. 과산화물을 특징지우는 산소-산소(-O-O-) 과산화결합은 C-H, C-O, C-C 등의 결합에 비하여 결합에너지가 작아서〈표 2〉 열이나 빛에 의해서 쉽게 균열분해(homolysis)가 일어나 두개의 유리기인 라디칼(radical)을 생성하게 되는데 이때 생성된 라디칼은 비닐중합반응을 개시시킬 수 있고, 또한 다른 자유 라디칼 반응을 유발시킬 수 있다.



〈표 2〉 동핵이원자 분자(同核二原子分子)의 결합 파라메타

파라메타	H-H	C-C	N-N	O-O	F-F
결합에너지 (kcal/mol)	104	84	38	34	38
결합에너지 (A°)	0.71	1.54	1.47	1.46	1.43

과산화기의 불안정성 때문에 유기과산화물을 위험화학물질류(類)에 포함시킨다. 유기과산화물은 유기화합물과 산소와의 반응에서 중간체로서 쓰여 왔고 상업용으로는 PVC(Poly Vinyl Chloride), PVA(Poly Vinyl Acetate), PE(Poly Ethylene), 폴리스티렌(Poly Styrene), 아크릴레이트(Acrylate), 혼성중합체(copolymer) 등의 중합반응에서 자유라디칼(free radical) 원(源)으로서 중요하게 쓰이고 있다. 또한 폴리에틸렌(Poly Ethylene)과 공중합체(copolymer)의 가교(cross-linking)

로부터 실리콘점과 천연 및 합성고무와 같은 탄성중합체의 숙성(curing)에 사용된다.

이와같은 다양한 용도로 인해서 오늘날 약 40여종 이상의 과산화물이 있는데 이중 약 절반가량이 상업용으로 시판되고 있으며 산업에서 사용이 증가하고 있다. 위험도는 유기과산화물 분자구조의 크기, 활성산소(active oxygen, AO)의 농도, 조합물(formulation)의 형태 등에 따라 다르게 변한다. 몇몇 유기과산화물은 아주 민감하여 가열이나 충격시 격렬하게 폭발할 수 있다. 예를들면, methyl hydroperoxide, ethyl hydroperoxide, diacetylperoxide, dipropionyl peroxide 그리고 ketone peroxide류 등이 있다. 이렇게 위험성이 큰 유기과산화물은 상업적으로 제조하지 않거나 위험성을 줄이거나 억제할 수 있는 물질을 첨가하여 조합물(formulation)형태로 생산시판되고 있다. 예를들면, 벤조일퍼옥사이드(benzoyl peroxid)는 수분이 함유된 상태나 페이스트(반죽)형태로 생산되어 시판되고 있다. 상업용 Methyl Ethyl Ketone Peroxide(MEKPO)는 과산화물 농도가 60%를 넘지 않도록 하고 있으며, diacetyl과 dipropionyl peroxide는 peroxide농도가 25%를 넘지 않도록 하며 이용하고 있다.

1. 유기과산화물의 분류

유기과산화물은 과산화수소($\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$)의 유도체로서 $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ 중의 1개 혹은 2개의 수소원자를 유리라디칼로 치환할 때 얻어지며 간략하게 표시하면 R_1OOR_2 인데, R_1 은 유기그룹이고 R_2 는 같거나 다른 유기그룹 또는 수소(H)이다. 유기과산화물의 화학적 특징은 분자내에 갖고 있는 과산화($-\text{O}-\text{O}-$)결합에 기인되는데 유기과산화물을 화학구조에 의해 분류하면 다음과 같다.

디알킬 퍼옥사이드(dialkyl peroxide)	: $R_1-O-O-R_2$
하이드로퍼옥사이드(hydroperoxide)	: $R_1-O-O-H$
디아실 퍼옥사이드(diacyl peroxide)	: $R_1-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_2$
퍼옥시디카본네이드(peroxy dicarbonate)	: $R_1O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR_2$
퍼옥시에스테르(peroxy ester)	: $R_1-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-OR_2$
퍼옥시 산(peroxy acid)	: $R_1-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-OH$
케톤퍼옥사이드(ketone peroxide)	: $HO-\left[\begin{array}{c} R_1 \\ \\ -O-C-O- \end{array} \right]_n OH, \text{ etc}$
퍼옥시케탈(peroxy ketal)	: $R_1-\overset{\overset{O-OR}{ }}{\underset{\underset{O-OR}{ }}{C}}-R_2$
여기에서 R_1 = 유기그룹 R_2 = R_1 과 같거나 다른 그룹 또는 수소(H)	

이들 과산화물은 저온에서 단독으로 개열(開裂)을 일으켜서 유리라디칼을 발생하여 활성을 나타내지만 촉진제를 병용해야 활성을 나타내는 것, 혹은 고온에서 가열하면 초기에 분해하여 유리라디칼을 발생하여 중합개시제 혹은 가교제로서의 작용을 하는 것부터 그 용도에 맞는 여러가지 종류의 유기과산화물이 있다. 케톤퍼옥사이드(ketone peroxide) 및 하이드로퍼옥사이드(hydroperoxide)류는 코발트(cobalt)와 같은 금속을 촉진제로 하고 디아실퍼옥사이드(diacyl peroxide)는

3차 아민류(디메틸아닐린, 디메틸파라톨루이딘 등)에 의해 분해가 촉진된다. 디알킬퍼옥사이드(dialkyl peroxide) 및 퍼옥시에스테르(peroxy ester)류는 촉진제에 대한 감도가 둔하고 분해온도 이하에서 분해하기 어렵다.

2. 유기과산화물의 특성

각각의 목적에 맞는 유기과산화물을 선택하기 위해서 각 과산화물에 대한 성질을 이해하고 아는 것이 필요하다. 과산화물의 활성산소량, 반감기, 분해속도 및 활성화에너지 등에 관한 데이터(특성치)는 유용한 정보로서 이용된다. 한편, 유기과산화물이 상품화되어 시장에 나왔을 때 시장에 나온 과산화물은 순수한 상태 그대로 이든지 안정도를 증가시키기 위해 희석제가 혼합된 조합물 형태로 공급된다.

가. 성 질

유기과산화물은 강력한 산화력이 있고 자발적으로 분해할 수 있다. 즉 비교적 안정한 유기과산화물 일지라도 40℃ 이상의 온도에서 활성산소(active oxygen)을 잃는 경향이 있고 실온이하의 온도에서도 분해가 일어나기도 한다. 그러므로 저장온도는 개개의 유기과산화물의 최대허용온도 이하로 보관하여야 한다.

또한 알칼리금속과의 접촉은 분해를 촉진시키고 특히 알칼리 혹은 알칼리토금속 수산화물뿐만 아니라 그들이 함유된 진한 용액은 유기과산화물과 접촉하게 되면 아주 격렬한 분해를 일으킨다. 황산, 질산, 염산과 같은 강한 무기산은 또한 분해를 야기하고 유기과산화물과 산화-환원(redox)반응을 일으킬 수 있는 철(Fe), 코발트(Co), 망간(Mn)과 같은 전이금속(transition metal)은 분해를 촉진시킨다.

일반적으로 유기과산화물은 산소-산소(peroxy)결합에 의하여 다음과 같은 특성을 나타낸다.

- (1) 열에 대단히 민감하다.
- (2) 분해시 열을 방출한다.
- (3) 타물질에 의한 오염에 대해 민감하다.
- (4) 분해시 기체나 미스트(mist)를 형성한다.
- (5) 분해시 유리라디칼을 생성한다.
- (6) 산화성이 있다.

나. 활성산소량(active oxygen content)

화학반응을 라디칼로 진행시키는 경우, 유기과산화물은 그 반응의 개시제(initiator) 또는 가교제(cross-linking agent)로서의 기능을 갖고 있는 과산화(peroxy) 결합수나 또는 방출되는 라디칼의 수를 표시하는데 활성산소량 %를 쓰고 있는데 활성산소량 %는 아래와 같이 나타낼수 있다.

$$\text{활성산소량 \%} = \text{순도} \times \frac{-\text{O}-\text{O}-\text{결합의 수} \times 16}{\text{분자량}}$$

희석품(稀釋品)의 활성산소량 %의 경우 순품(純品)의 활성산소량 %와 대비(對比)하여 그 순도(純度)를 나타낼 수 있다. 활성산소량은 과산화물로부터 생성되는 유리 라디칼의 량 뿐만아니라 생산물(제품)의 농도 혹은 순도를 표시한다. 예를들면, 100% 순수과산화물의 이론적 산소량은 과산화물의 분자량에 대한 활성산소 -O-의 원자량의 백분율(per centage)로 표시된다.

다. 반감기(half-life)

반감기는 주어진 온도에서 유기과산화물의 분해속도를 나타내는 편리한 색인(index)으로 과산화물중의 활성산소량이 분해에 의해 원래 수치의 반이 되는데

필요한 시간에 의해서 측정되는데 분해속도와는 역수관계이고 온도가 높으면 당연히 작아진다.

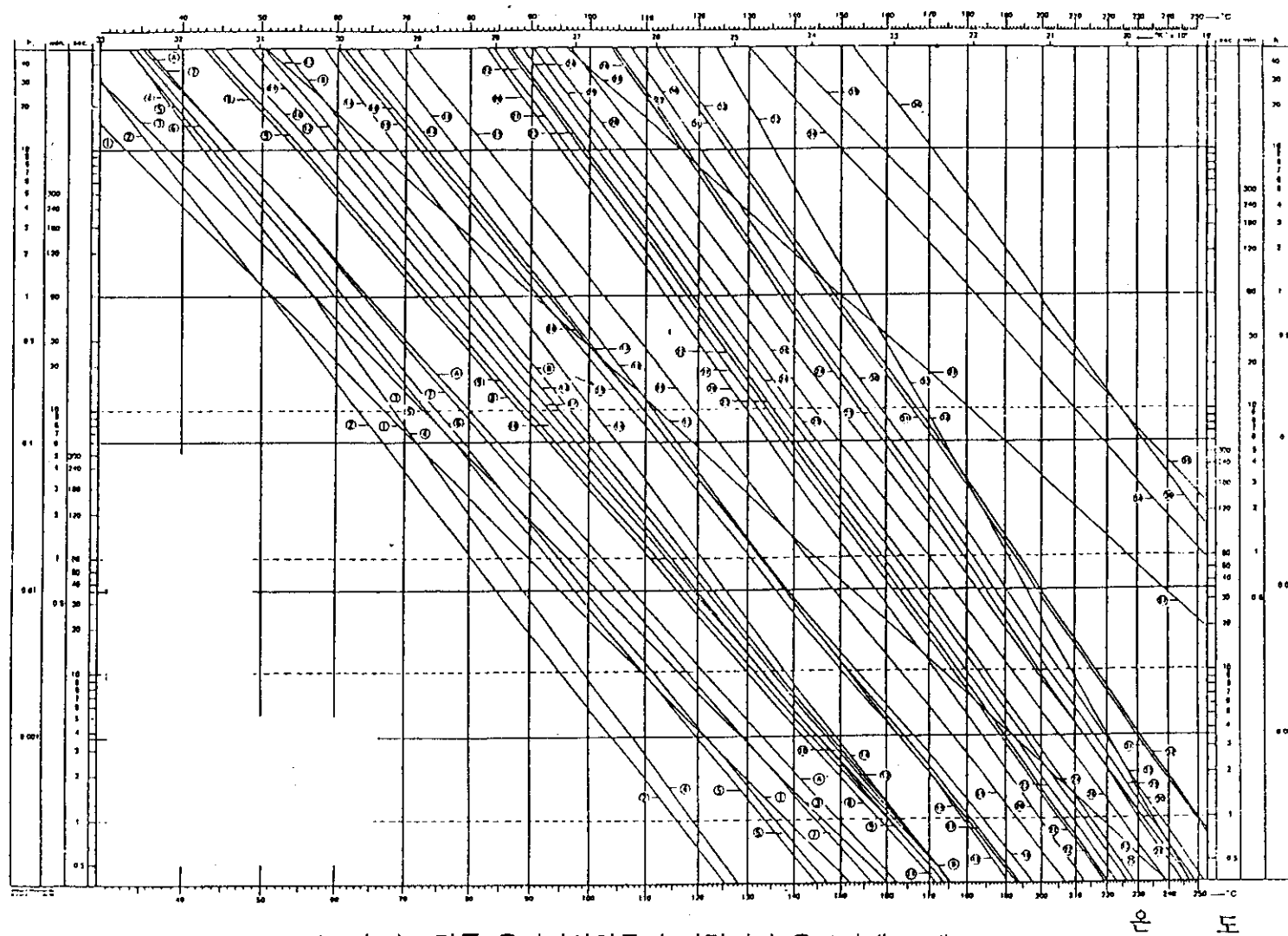
반감기의 측정에서 벤젠(benzene)과 같이 라디칼에 대한 불활성 용매로 0.1 mole % 과산화물 용액을 만들어 밀봉된 유리튜브(tube)에서 반감기를 측정하는데 이때 유리튜브속의 공기는 질소가스로 대치되어 있어야 한다. 같은 반감기의 두 과산화물은 같은 분해속도를 갖고 있다고 말할 수 있고, 주어진 분해속도에 대한 여러 과산화물의 온도는 과산화물에 따라 매우 달라진다. 최적의 과산화물 촉매를 찾는 첫째 단계로서 중합반응조건에 가장 적합한 반감기를 갖는 과산화물을 선택하는 것이 필요하다.

시간(반감기의 배수)	분해량(%)
반감기 × 1	50
반감기 × 2	75
반감기 × 3	87.5
반감기 × 4	93.75
반감기 × 5	96.88
반감기 × 6	98.88
반감기 × 7	99.24

유기과산화물의 완전분해에는 반감기의 6~7배의 시간이 필요하다.

〈그림 1〉은 상품화되어 있는 여러 유기과산화물의 반감기(half-life)와 온도관계 그래프(graph)이다.

- (1) Isobutyryl peroxide
- (2) Acetyl cyclohexane sulphonyl peroxide
- (3) 2,4,4-Trimethyl pentylperoxy-phenoxyacetate
- (4) Di-3-methoxy butylperoxy dicarbonate



〈그림 1〉 각종 유기과산화물의 반감기와 온도관계 그래프

- (5) Di-2-ethylhexyl peroxy dicarbonate
Bis(4-t-butylcyclohexyl)peroxy dicarbonate
- (6) Diisopropyl peroxy dicarbonate
Di-sec-butyl peroxy dicarbonate
- (7) Acetyl acetone peroxide
- (8) Dicumyl peroxide
- (9) t-Butyl peroxy-pivalate
- (10) o-Methylbenzoyl peroxide
- (11) Methyl cyclohexanone peroxide
- (12) Lauroyl peroxide
- (13) succinic acid peroxide
- (14) Acetyl peroxide
- (15) Benzoyl peroxide
- (16) t-Butyl peroxy-2-ethylhexanoate
- (17) p-chlorobenzoyl peroxide
- (18) t-Butylperoxy-isobutyrate
- (19) Di-t-butylperoxy-hexahydro terephthalate
- (20) 1,1-Di-t-butylperoxy-3,3,5-trimethylcyclohexane
- (21) 1,1-Di-t-butylperoxycyclohexane
t-Butylperoxy isopropyl carbonate
- (22) Di-t-butylperoxy azelate
- (23) t-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoate
- (24) 2,2-Di-(t-butylperoxy)butane
- (25) t-Butylperoxy acetate
- (26) t-Butylperoxy benzoate

- (27) Vinyl tris-(t-butylperoxy)silane
- (28) Dicumyl peroxide
- (29) 2,5-dimethyl-2,5-di-(t-butylperoxy)-hexane
- (30) 1,3-Bis-(t-butylperoxy-isopropyl)-benzene
t-Butyl cumyl peroxide
- (31) Di-t-butylperoxide
- (32) 2,5-Dimethyl-2,5-di-(t-butylperoxy)-hexyne-3
- (33) 2,4,4-Trimethyl pentyl-2-hydroperoxide
- (34) Diisopropyl benzene hydroperoxide
- (35) Cumene hydroperoxide
- (36) t-Butyl hydroperoxide

라. 활성화 에너지 (activation energy)

분해시키기 위해서 높이지 않으면 안되는 에너지-레벨 (level)의 상한을 의미하고 동시에 분해속도에 영향을 미치게 하는 온도영향의 상한을 나타낸다. 활성화 에너지에 의해 과산화물이 깨어짐(開裂)이 일어나고 자유라디칼이 생성된다. 각 온도에 대한 유기과산화물의 반감기(half-life) 값이 얻어진 후에 반감기 값의 지수값(logarithmic value)을 대응하는 절대온도(absolute temperature)의 역수(reciprocal)에 대하여 도시(plot)하여 그 직선의 기울기로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다. (대부분의 경우 상관관계는 직선이다.)

$$\ln \tau = C - E/RT \quad \text{여기에서}$$

τ : 반감기	E : 활성화 에너지
C : 상 수	R : 기체상수
T : 절대온도 (273°C+t°C), ° K	

활성화 에너지가 작은 물질은 저온에서 분해하기 쉬워 불안정하므로 저장하기

에 어려움이 있다. 일반적으로 사용하는 유기과산화물의 활성화 에너지는 25~40 kcal/mol이다. 이 이하의 활성화에너지를 갖는 유기과산화물은 저장시 특별한 조건이 요구된다. 산화-환원계 촉매(예, 코발트)라든지 촉진제를 가하는 상온경화용 촉매에서는 활성화 에너지가 10~15kcal/mol 정도까지 낮아지면 저온에서 용이하게 분해가 일어난다.

마. 분해 (decomposition)

유기과산화물을 중합개시제로서 사용하는 경우에는 어느 온도에서 어떤 속도로 라디칼을 방출하는가를 알 필요가 있다. 유기과산화물의 열분해는 근사적(近似的)인 1차 반응으로 생각되는데 그 분해속도는 다음과 같이 표시된다.

$$K = \alpha e^{-E/RT} \quad \text{여기에서}$$

K : 분해속도	E : 활성화 에너지
α : 빈도계수	T : 절대온도(° K)
R : 기체상수	

또한 온도와 반감기와의 사이에는 다음과 같은 관계가 있다.

$$\ln \tau = C - E/RT \quad \text{여기에서}$$

τ : 반감기
C : 상 수

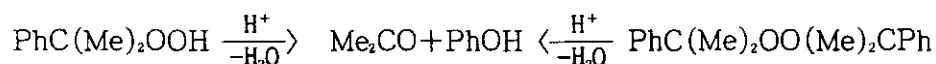
유기과산화물의 분해특성은 활성화 에너지(activation energy), 반감기(half-life), 분해온도(decomposition temperature)로 나타낼 수 있는데, 분해온도가 낮거나 활성산소량이 높거나 분자중의 산소원자 함유율이 높을 때 폭발적인 분해를 일으킬 수 있어 위험성이 높아진다. 이와같은 경우에는 불활성용제(inert solvent), 가소제, 불활성무기물로 희석하여 페이스트(paste)화 하거나 흡수시키어 조합물(formulation)로 하면 안전하다. 반감기의 온도 변화율은 크게 변하지 않으므로 일정 반감기(예, 10시간)의 온도에서 유기과산화물의 분해온도의 서열을 논하더라도 큰 차이는 없다.

3. 반 응 성

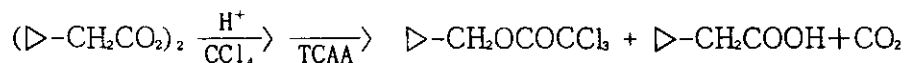
유기과산화물은 각종 시약과 아래와 같이 반응한다.

가. 산(acid)과의 반응

하이드로퍼옥사이드(hydroperoxide)는 산에 의해 탈수반응이 일어나면서 다음과 같이 분해한다.

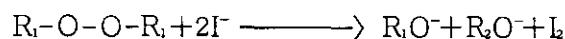


과산화 시클로프로핀 아세틸의 분해는 트리클로로초산(trichloroacetic acid)에 의해 촉진된다.



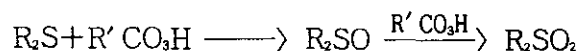
나. 할로젠 이온(halogen ion)과의 반응

과산화물과 NaI 또는 HI와의 반응은 과산화물의 요오드(I₂) 적정법의 기초가 되는 반응이다. 요오드 이온(I⁻)에 대하여 과산(過酸)은 높은 활성을 나타내나 과산화 디알킬의 활성은 그다지 높지 않다.



다. 황 화합물과의 반응

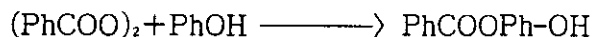
설파이드(sulfide)는 과산화물의 친전자적 공격(electrophilic attack)에 의해 용이하게 설펍사이드(sulfoxide), 설편(sulfone)으로 산화된다.



이 반응은 용매 및 pH에 의해 현저한 영향을 받는다.

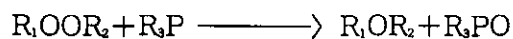
라. 산소 화합물과의 반응

과산화벤조일 (benzoyl peroxide)과 페놀 (phenol)은 2분자적 (bimolecular) 반응하여 벤조산 2-페놀을 준다.



마. 인 화합물과의 반응

과산화물 (peroxide)은 phosphine에 의해 환원된다.

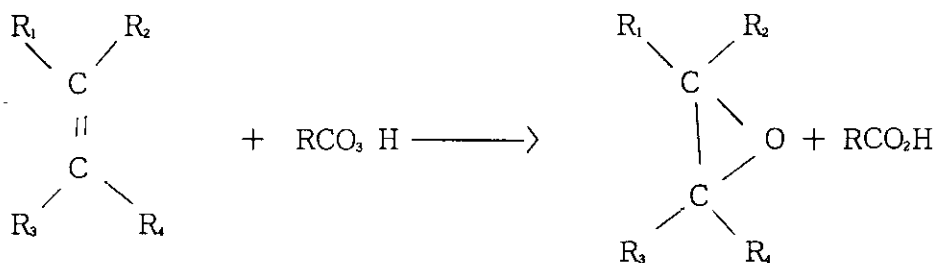


바. 질소 화합물과의 반응

과산화물에 의해 1차 아민은 니트로소 (nitroso), 아조옥시 (azoxy), 니트로 (nitro)로 산화되고, 2차 아민은 니트로이드 (nitroide, $-\text{NO} \cdot$)가 되고, 3차 아민은 아민 옥사이드 (amine oxide)로 된다.

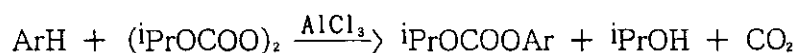
사. 불포화 화합물 (olefin)과의 반응

불포화 화합물 (olefin)은 과산화물의 친전자적 반응 (electrophilic attack)에 의해 에폭시화 반응 (epoxy)이 일어나는데 이때 불포화 화합물의 입체배치 (configuration)는 유지 (retention)된다.



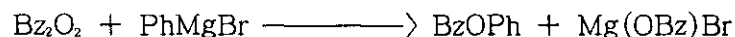
아. 방향족 화합물(aromatic compound)과의 반응

과산화물은 방향핵(芳香核)을 산화시키는데, 예를들면 크실렌(m-xylene)은 삼불화과초산(pertrifluoro acetic acid)에 의해 크실올(2,6-, 2,4-xyleneol)로 산화된다. 과산화다이소프로필옥시카르본닐(peroxydiisopropylloxycarbonyl)은 염화알루미늄(aluminium trichloride)의 존재 하에서 방향핵(芳香核)을 이소프로필카르복시화 한다.



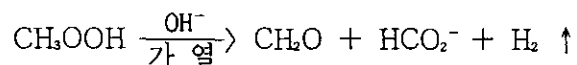
자. 탄소음이온(carboanion)류와의 반응

과산화물은 Grignard 시약이나 리튬화합물(lithium compound)의 친핵성 반응(nucleophilic attack)에 의해 디벤질퍼옥사이드(dibenzyl peroxide)의 경우 벤질 에테르(benzyl ether)로 된다.



차. 염기와의 반응

하이드로퍼옥사이드(hydroperoxide)는 PKa 11~13의 약산으로 NaOH와 같은 염기와 같이 가열하면 산소를 발생하며 분해한다. 이와같은 하이드로퍼옥사이드의 분해는 용액의 pH가 PKa와 같을때(즉, 반중화시에) 가장 빠르게 일어나고 이때 발생하는 산소는 여기 일중항(first excited state)상태에 있다. 또한 메틸하이드로퍼옥사이드(methyl hydroperoxide)와 같은 제1차 하이드로퍼옥사이드는 염기가 존재하거나 단독으로 가열에 의해 분해하여 수소가스를 발생한다.



4. 용 도

유기과산화물의 주된 용도는 합성수지 제품의 중합개시제, 불포화 또는 포화에 스테르 수지의 경화제 그리고 합성고무, 합성수지의 가교제 등으로 쓰이고 있다.

가. 중합개시제

대표적인 합성수지의 중합개시제로는 다음과 같은 것이 있다.

(1) 염화비닐 중합용

Cumylperoxyneodecanoate
Di(2-ethylhexyl)peroxydicarbonate
Lauroyl peroxide
tert-Butylperoxypivalate
tert-Butylperoxyneodecanoate

(2) 스티렌(styrene) 중합용

tert-Butylperoxybenzoate
1,1-Bis(tert-butylperoxy)-3,3,-trimethylcyclohexane
tert-Butylperoxy(2-ethylhexanoate)
Di-tert-butylperoxide

(3) 에틸렌(ethylene) 중합용(고압법)

tert-Butylperoxypivalate
tert-Butylperoxy(2-ethylhexanoate)
tert-Butylperoxyacetate
tert-Butylperoxybenzoate
Di-tert-Butylperoxide

(4) 초산비닐 중합용

tert-Butylperoxy (2-ethylhexanoate)

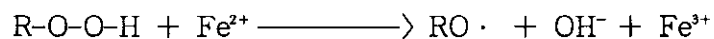
(5) 도료용 수지

tert-Butylperoxy (2-ethylhexanoate)

tert-Butylperoxybenzoate

Benzoyl peroxide

합성고무 또는 그외의 단량체 (monomer)의 유화(乳化)중합용은 각종의 하이드로퍼옥사이드(hydroperoxide)가 사용된다. 특히 환원제와 조합(組合)된 산화-환원(redox)중합개시제로서 cumene hydroperoxide, di-isopropylbenzene hydroperoxide, t-butyl hydroperoxide가 있다. 산화-환원(redox) 반응의 경우 다음과 같이 초저온에서도 라디칼을 발생하여 중합을 개시하는 것이 특징으로 되어 있다.



나. 경 화 제 (硬化劑)

유기과산화물의 최초의 용도로서 개발된 것이 불포화 폴리에스테르(unsaturated polyester)수지의 경화용이다. 이후 상온에서의 경화용 뿐만아니라 가열 경화용에도 여러가지의 유기과산화물을 개발 시판하고 있다. 대표적인 과산화물은 다음과 같다.

Methylethylketone peroxide

1,1-Bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane

tert-Butylperoxylbenzoate

다. 가 교 제 (架橋劑)

최근 유기과산화물은 폴리에틸렌 (polyethylene), 초산에틸렌비닐 (ethylenevin-

yl) 공중합물, EPDM, 기타 합성고무의 가교제로서 상당히 주목을 받고 있다. 폴리에틸렌 (polyethylene)의 경우, 포화고분자 경우의 가교반응은 과산화물의 존재 하에서 가열용융하는 것에 대해서 과산화물의 유리라디칼이 고분자중의 수소를 빼앗아 고분자에 C-C결합을 만들어 고분자 고리를 서로 연결하여 기계적 강도, 내열성, 내약품성, 전기적 특성 등을 갖고 있는 고무를 얻을 수 있다. 이와같이 가교용에 사용하는 과산화물에는 다음과 같은 것이 있다.

Dicumyl peroxide

1,1-Bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane

2,5-Dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)hexane

라. 기 타

유기과산화물의 라디칼 반응성(부가, 제거 β 개열)을 이용하여 여러가지의 용도로 사용되고 있다. 즉, 폴리프로필렌 (polypropylene)의 분자고리의 개열(開裂)에 보다 유동성이 향상되고, 할로젠 (halogen)화 반응의 개시제로서 사용하면 유기원료가 얻어진다. 그밖의 중유(重油)의 조연제(助燃劑)로서 건성유에 첨가하여 도막(塗膜)성능을 향상시키는 등의 용도도 있다. 유기과산화물의 상태, 순도 및 용도에 관한 자료를 <부록 Ⅲ>에 일람표로서 나타내었다.

5. 분 석 법

일반적인 유기과산화물의 활성산소(active oxygen)의 분석법은 이상적인 조건 하에서 환원제로서 요오드화물을 이용하는 적정법은 좀더 편리하고 정확하기는 하나 과산화물의 종류, 구조 등에 따라 반응성 차이가 크게 난다. 따라서 단 한 가지 방법으로 만족한 분석을 할 수는 없다. 요오드 적정법으로 환원이 곤란한 것이나 정확도나 정밀도에 문제가 있는 과산화물중에서 열에 대하여 비교적 안정한 것에 대해서는 가스크로마토그래프(G.C)나 액체크로마토그래프(L.C) 등의

기기분석법을 이용한다.

가. 순도와 활성산소량

(1) 요오드(iodide) 적정법 - I

(가) 적용 퍼옥사이드(peroxide)

- 1) 케톤퍼옥사이드(ketone peroxide)
- 2) 하이드로퍼옥사이드(hydroperoxide)
- 3) 디아실퍼옥사이드(diacylperoxide)

(나) 측정법

1) 약 0.2~0.3g의 시료를 200ml 삼각후라스크(flask)속에서 정확히 달아서 넣고 클로로포름(chloroform) 25ml, 초산 5ml, KI 포화용액 2ml, MeOH 25ml를 피펫을 이용하여 넣고 혼합한다.

2) 삼각후라스크에 환류냉각기를 부착하고 80℃의 항온수조(water bath 이용)속에서 15분간 가열한 후 실온까지 방치한 후 냉각시킨다.

3) 새로 만든 전분 수용액을 지시약으로하여 0.1N 티오황산나트륨 규정액으로 요오드의 색이 없어질 때까지 적정한다.

4) 같은 순서로 시약의 blank를 구한다.

(다) 계 산

$$1) \text{활성산소량}(\%) = \frac{(\text{적정 ml수} - \text{blank ml수}) \times F \times 0.08}{\text{시료의 중량(g)}}$$

$$2) \text{순도}(\%) = \frac{\text{활성산소량}(\%)}{\text{이론활성산소량}(\%)} \times 100$$

F : 0.1N 티오황산나트륨의 역가(力價)

(2) 요오드(iodide) 적정법－Ⅱ

(가) 적용 퍼옥사이드(peroxide)

- 1) 알킬퍼에스테르(alkylperester)
- 2) 퍼카본네이트(percarbonate)

(나) 측정법

1) 200ml 마개가 있는 삼각후라스크(flask)에 시료 약 0.2g을 정확히 달아서 이소프로필알코올(IPA)을 40ml, 초산 5ml, 1% 염화제2구리수용액 1ml, 포화KI수용액 2ml를 홀(hole)피펫으로 가하고 혼합한다.

2) 마개를 막고 40℃ 항온수조(water bath)에서 30분 가열한다.

3) 증류수 50ml를 가하고 0.1N 티오황산나트륨 규정액으로 요오드의 색이 없어질때까지 적정한다.

4) 같은 순서로 시약 blank를 구한다.

(다) 계 산

$$1) \text{활성산소량}(\%) = \frac{(\text{적정ml수} - \text{blankml수}) \times F \times 0.08}{\text{시료 중량}(g)}$$

$$2) \text{순도}(\%) = \frac{\text{활성산소량}(\%)}{\text{이론활성산소량}(\%)} \times 100 - \frac{17.75 \times \text{하이드로퍼옥사이드分}(\%)}{\text{이론활성산소량}(\%)}$$

F : 0.1N 티오황산나트륨의 역가(力價)

하이드로퍼옥사이드 分 : 나) 측정법에 의한 수치

(3) 요오드(iodide) 적정법－Ⅲ

(가) 적용 퍼옥사이드(peroxide)

- 1) 케톤퍼옥사이드(ketone peroxide)
- 2) 퍼옥시케탈(peroxyketal)
- 3) 디알킬퍼옥사이드(dialkylperoxide)
- 4) 기 타

(나) 측정법

1) 200ml용 마개 달린 후라스크(flask)에 시료 약 0.2g을 정확히 달고 초산 30ml를 가한다.

2) 질소(N_2)가스로 후라스크(flask)내의 공기를 완전히 대체하고 포화KI 수용액 2ml, 특급염산 5ml를 가하고 마개를 막고 가볍게 흔든다.

3) 60℃ 항온수조(water bath)에서 30분간 가열후 10분간 방치시켜 냉각시킨다.

4) 증류수 50ml를 가하고 새로이 만든 전분 수용액을 지시약으로하여 0.1 N 티오황산나트륨 규정액으로 요오드의 색이 없어질 때까지 적정한다.

5) 같은 순서로 시약 blank를 구한다.

(다) 계 산

요오드 적정법-Ⅱ와 같음.

(4) 요오드(iodide) 적정법-Ⅳ

(가) 적용 퍼옥사이드(peroxide)

1) 퍼카본네이트(percarbonate)

(나) 측정법

1) 약 0.4~0.5g의 시료를 200ml 마개있는 삼각후라스크(flask)에서 정확히 달고 클로로포름(chloroform) 25ml, 초산 5ml, 포화KI수용액 2ml, MeOH 25ml를 가하고 마개를 닫은 다음 혼합한다.

2) 30℃ 항온수조(water bath)에서 15분간 가열후 실온까지 방치시켜 냉각시킨다.

3) 0.1N 티오황산나트륨 규정액으로 요오드의 색이 사라질 때까지 적정한다.

4) 같은 순서로 시약에 대한 blank를 구한다.

(다) 계 산

요오드 적정법 - I 과 같음.

(5) 요오드(iodide) 적정법 - V

(가) 적용 퍼옥사이드(peroxide)

1) diacylperoxide

2) alkylperester

(나) 측정법

1) 200ml 마개 달린 삼각후라스크(flask)에 초산 20ml를 가한다.

2) 시료 약 0.2g을 정확히 달아서 넣고 그 위에 포화KI수용액 2ml를 가한다.

3) 30℃ 항온수조(water bath)에서 20분간 가열후 실온까지 방치시켜 냉각시킨다.

4) 증류수 50ml를 가하고 새로이 만든 전분(starch)수용액을 지시약으로 하여 0.1N 티오황산나트륨 규정액으로 요오드의 색이 완전히 사라질 때까지 적정한다.

5) 같은 순서로 시약 blank를 구한다.

(다) 계 산

요오드 적정법 - I 과 같음.

(6) 요오드(iodide) 적정법 - VI

(가) 적용 퍼옥사이드(peroxide)

1) dialkyl peroxide

(나) 측정법

1) 200ml 마개 달린 삼각후라스크(flask)에 시료 0.1~0.2g을 정확하게 달아서 넣은 다음 초산 30ml, 염산 5ml를 가한다.

2) 질소(N_2)가스로 후라스크(flask)내의 공기를 대치한 후 포화KI수용액 2ml를 가한다.

3) 환류냉각기(reflux condenser)를 부착하 후 130°C 글리세린(glycerin) bath에서 50분간 가열 후 얼음물(氷水) 수조에서 50~60°C까지 급냉한다.

4) 환류냉각기(reflux condenser) 상부(上部)에서 증류수 50ml를 가하고 실온까지 방치하여 냉각시킨다.

5) 새로이 만든 전분수용액을 지시약으로 하여 0.1N 티오황산나트륨 규정액으로 요오드색이 없어질 때까지 적정한다.

6) 같은 순서로 시약에 대한 blank를 구한다.

(다) 계 산

요오드 적정법 - I 과 같음.

(7) 요오드(iodide) 적정법 - VII

(가) 적용 퍼옥사이드(peroxide)

1) dialkylperoxide

(나) 측정법

1) 200ml 마개달린 삼각후라스크(flask)에 시료 0.2g을 정확하게 달고 초산 50ml 가한다.

2) 질소(N_2)가스로 후라스크(flask)내의 공기를 완전히 대치후 포화KI수용액 5ml를 가한다.

3) 환류냉각기(reflux condenser)를 부착한 후 130°C 글리세린(glycerin) bath에서 50분간 가열 후 얼음물(氷水) 수조에서 50~60°C까지 급냉한다.

4) 환류냉각기(reflux condenser) 상부(上部)에서 증류수 100ml를 가하고 실온까지 방치하여 냉각시킨다.

5) 새로이 만든 전분수용액을 지시약으로 하여 0.1N 티오황산나트륨 규

정액으로 요오드색이 없어질 때까지 적정한다.

6) 같은 순서로 시약에 대한 blank를 구한다.

(다) 계 산

$$1) \text{ 순도}(\%) = \frac{(\text{적정}\text{ml수} - \text{blank}\text{ml수}) \times F \times 84.5}{88 \times \text{시료중량}(g)}$$

F : 0.1N 티오황산나트륨 역가(力價)

나. 퍼옥사이드(peroxide)에 함유된 불순물

(1) 하이드로퍼옥사이드(hydroperoxide)

(가) 적용 퍼옥사이드(peroxide)

1) 알킬퍼옥사이드(alkylperoxide)류

2) 퍼옥시케탈(peroxyketal)류

(나) 측정법

1) 200ml 삼각후라스크(flask)에 약 50g의 얼음을 넣고 초산 50ml, 6N-황산 6ml, 환로인 지시약을 가하고 흔들어 섞는다.

2) 얼음물수조에서 격하게 흔들면서 0.1N 황산제2 세리움암모니움으로 엷은 청색이 될때까지 적정하여 blank수로 한다.

3) 5ml hole 피펫으로 시료를 가하고 환로인 지시약을 가한 다음 얼음물수조에서 격하게 흔들어 주면서 0.1N 황산제2 세리움암모니움으로 엷은 청색이 될때까지 적정한다.

4) 별도로 5ml hole 피펫으로 평량(秤量)병에 시료를 정확하게 달고 시료중량으로 한다.

(다) 계 산

$$1) \text{ 하이드로퍼옥사이드 分}(\%) = \frac{(\text{적정}\text{ml수} - \text{blank ml수}) \times F \times 0.09}{\text{시료중량}(g)}$$

F : 0.1N 황산제2 세리움암모니움의 역가(力價)

(2) 유리산 分

(가) 적용 퍼옥사이드(peroxide)

- 1) 알킬퍼에스테르(alkylperester)
- 2) 디아실퍼옥사이드(diacylperoxide)

(나) 측정법

1) 200ml 마개 달린 삼각 후라스크(flask)에 시료 약 1g을 정확히 달고 아세톤 30ml, 증류수 30ml를 가하고 흔들어 균일한 용액으로 한다.

2) 페놀프탈레인 지시약 3방울을 가한 후에 질소(N₂)가스로 삼각 후라스크(flask)내의 공기를 완전히 대치한다.

3) 0.05N 수산화칼륨(KOH)용액으로 적정한다. 20초간 미홍색(微紅色)을 나타내는 때를 종말점(end point)으로 한다.

4) 같은 순서로 blank 시험을 행한다.

(다) 계 산

$$1) \text{유리산 分}(\%) = \frac{(\text{적정ml수} - \text{blank ml수}) \times F \times K}{\text{시료중량(g)}}$$

F : 0.05N KOH의 역가(力價)

F : 각종 퍼옥사이드에 의해 생성되는 산계수

예) t-Butyl peroxybenzoate, K : 0.61

Benzoyl peroxide, K : 0.61

t-Butyl peroxy-pivalate, K : 0.51

t-Butyl peroxy-2-ethylhexanoate, K : 0.72

t-Butyl peroxy-3,5,5-trimethylhexanoate, K : 0.79 등.

(3) 염소 分-I

(가) 적용 퍼옥사이드(peroxide)

- 1) 액상 알킬퍼에스테르(alkylperester)류

2) 액상 디아실퍼옥사이드(diacylperoxide)류

(나) 측정법

1) 200ml 마개달린 삼각 후라스크(flask)에 시료 약 2g을 정확히 달고 증류수 50ml를 가한다.

2) 환류냉각기(reflux condenser)를 부착하고 90℃의 열탕수조에서 30분 간 가열후 실온까지 방치하여 냉각시킨다.

3) 크롬산카리움 5%용액 1ml를 가하고 0.1N 질산은 용액으로 마이크로(micro)뷰렛을 이용하여 적정한다.

(다) 계 산

$$1) \text{염소 분}(\%) = \frac{\text{적정ml수} \times 0.3545 \times F}{\text{시료중량}(g)}$$

F : 0.1N 질산은 용액의 역가(力價)

(4) 염소 분-Ⅱ

(가) 적용 퍼옥사이드(peroxide)

1) 분말 알킬퍼에스테르(alkylperester)류

2) 분말 디아실퍼옥사이드(diacylperoxide)류

(나) 측정법

1) 200ml 마개달린 삼각 후라스크(flask)에 시료 약 2g을 정확히 달고 아세톤 50ml, 증류수 50ml를 가한다.

2) 환류냉각기(reflux condenser)를 부착하고 80℃의 온탕수조에서 30분 간 가열후 실온까지 방치하여 냉각시킨다.

3) 크롬산카리움 5%용액 1ml를 가하고 0.1N 질산은 용액으로 마이크로(micro)뷰렛을 이용하여 적정한다.

(다) 계 산

$$1) \text{염소 분}(\%) = \frac{\text{적정ml수} \times 0.3545 \times F}{\text{시료중량}(g)}$$

F : 0.1N 질산은 용액의 역가(力價)

제 4 장 유기과산화물의 위험성 및 평가방법

1. 유기과산화물의 위험성

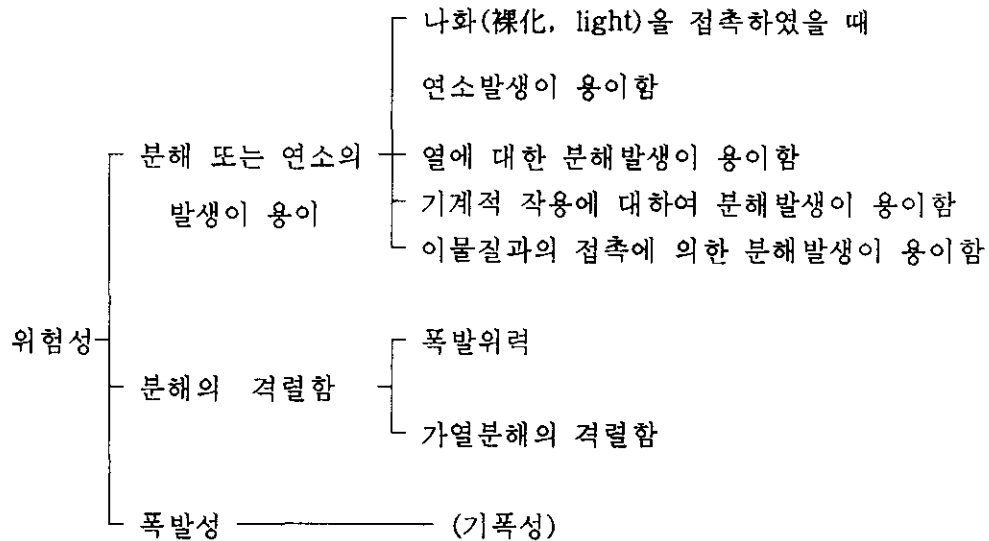
유기과산화물은 분자구조에 매우 불안정한 과산화결합(-O-O-)을 갖고 있는 유기화합물로서 반응성과 연소성이 매우 크고 자기촉진분해(self-accelerating decomposition)가 일어날 수 있는 열적으로 불안정한 물질이다. 또한 다른 물질을 산화시키는 특성(산화특성)을 갖고 있어 유기물이나 환원제와 격렬하게 반응하기도 하며 액체상태의 유기과산화물은 낮은 인화점을 갖고 있는 가연성 액체이다. 순수한 상태의 과산화물중에는 폭발적인 성질과 쉽게 개시(開始)되는 성질을 갖고 있는 물질이 있는데, 이성질은 물이나 프탈레이트와 같은 물질로 희석(dilution)하거나 감감(減感)에 의해서 억제하거나 제거한다. 또한, 상업적으로 이용가능한 유기과산화물은 자기가열(self-heating)에 의해 분해될 수 있고 열이나 전기금속화합물(특히, 바나듐, 크롬, 마그네슘, 철, 코발트), 아민, 강산, 강알칼리 등에 의해 개시(開始)되기도 한다.

이와같이 대부분의 유기과산화물은 열에 대해서 불안정하거나 충격이나 마찰에 극히 민감하여 폭발적인 분해를 한다. 그러나 어떤 종류의 것은 실제 보통의 용제와 같은 정도의 위험성을 나타내기도 한다. 따라서 유기과산화물의 취급에 대해서는 그 성질(위험성내지 안전성)을 충분히 인식하여 사용하는 것이 중요하다. 이를 위해 유기과산화물의 위험성을 평가하는 것이 필요하게 되었고 이를 수행하기 위한 각종 시험법이 제안되었다.

가. 위험성의 종류 및 시험법

유기과산화물의 위험성을 분류하면 아래와 같다.

(1) 위험성의 분류



유기과산화물이 나화(裸化)에 노출되게 되면 연소되기 쉬워 이로인한 화재폭발의 위험이 증가하게 된다. 이때 나화(裸化)라 함은 가스용단·용접시 화염, 화로나 성냥 등의 화염 그외에 화염을 일으키는 가열원과 아아크방전불꽃(예, 전기용접) 등이 있다. 또한 유기과산화물은 열과 접촉시 분해가 용이하게 일어나는데, 이때 열원으로는 고온표면(hot surface), 복사열(radiation heat) 등이 있다. 이때 고온표면이라 함은 전열 및 고열액체 또는 가열공기 및 가열증기로서 가열된 고체표면을 말하는 것으로서 이 고체표면에 유기과산화물이 접촉되면 분해가 용이하게 된다. 기계적 작용이라 함은 충격과 마찰(impact and friction)을 예로 들 수 있는데 이와같은 충격이나 마찰에 의해 유기과산화물의 분해가 쉽게 일어나 화재·폭발의 위험성이 증가하게 된다.

이와같은 유기과산화물의 위험성문제를 평가하기 위해서는 각각 적절한 시험법이 고려되어야 하는데 각 시험법에는 다음과 같은 것이 있다.

〈표 3〉 위험성 종류와 시험법

위험성	시험법
폭발성	기폭시험
분해 또는 연소 발생의 용이함	인화점 시험 착화 시험
	가열분해 시험 자기촉진분해온도 시험 발화점 시험
	낙추감도 시험 마찰감도 시험 충탄 시험
	이물질에 대하여 —
분해의 격렬함	연속시험(燃速試驗)
	압력용기 시험 자기촉진분해온도 시험 납관(鉛管)변형 시험 탄동구포 시험 폭격(爆擊)속도 시험

위험성에 대한 각 시험법을 간략하게 기술하면 아래와 같다.

(2) 시험법

(가) 분해 또는 연소발생 용이함에 관한 시험

1) 나화(裸化, light)를 접촉시 연소발생이 용이함

가) 액체의 경우 : 인화점 시험

가연성 가스 또는 증기가 공기와 혼합되어 전기불꽃, 화염 등의 착화원에 의해 착화하는 것을 인화라고 하는데, 그 물질이 공기중에서 인화하는 최저농도의 증기를 발생하는 온도를 그 물질의 인화점이라 한다. 바꾸어 말하면, 가연성물질의 증기압이 그 폭발한계의 하한농도($760\text{mm} \times \text{하한농도}\% \times 1/100$)mmHg에 이르는 온도이다. 측정은 인화점 측정기로 하는데 그 방법은 밀폐식(closed cup method ;

C.C)과 개방식(open cup method ; O.C)이 있는데, 일반적으로 개방식은 밀폐식보다도 수치가 높게 나타난다.

많은 시판품은 각종의 용제에 의해 회석되어 있는데 인화점은 당연히 용제에 따라 크게 좌우된다. 따라서 시판되고 있는 유기과산화물의 인화점에 대해서는 순품인가, 무엇으로 회석되었는가를 주의깊게 볼 필요가 있다. 보통의 유기과산화물의 연소는 그 자체의 기화, 연소와 함께 분해생성가스(가연성)의 연소가 덧붙여지므로 용제 등 통상의 유기액체보다도 격렬하다. 인화직후의 과산화물의 분해가 늦어지는 사이에는 연소는 그다지 심하지 않으나 연소에 의해 온도가 상승하면 분해가스의 생성이 빨라져 급속히 격렬하게 연소하게 된다.

나) 고체의 경우 : 착화시험

고체의 유기과산화물에 대해서는 일정한 착화원(흑색화약 2g)을 써서 500g의 시료에 점화하여 그 연소상황을 관찰하는 방법이 쓰이고 있다. 건조된 과산화벤조일(BPO)은 이 시험에 의하면 순간적으로 연소한다(폭연). 과산화라우로일은 착화원에 접한 부분만 연소하다가 전체로 연소가 전달되는 것이 아니고 대부분이 변화없이 남는다.

2) 열에 대한 분해발생이 용이함 : 자기촉진분해온도시험(自己促進分解溫度試驗)

분해에 의해 발생하는 열량의 영향이 외부에 방산(放散)하는 열량보다 크게되는 온도를 구하는데 있어, 이 온도를 넘는 유기과산화물을 방치하면 온도가 점점 상승하고 급격한 분해에 이른다. 그러나 이 수치는 같은 유기과산화물에 있어서 시료의 량, 형태 등 열전도에 관계되는 요인에 따라 변화한다.

가) 소량 가열의 경우 : 발포분해시험

시험관에 1g의 시료를 넣고 항온수조(water bath) 또는 항온유조(oil bath)에 의해 3℃/분의 속도로서 시료를 가열하여 분해에 의해 발포가 일어나기 시작하는 온도를 측정한다.

나) 다량 가열의 경우 : 가열시험

분해가 시작되는 온도는 주위조건, 시료량에 의해 변화한다. 소량시험에서 온도에 대한 감도를 얻은후 다량의 시료를 써서 분해온도, 분해상황을 관찰한다. 지름 약 7cm, 길이 20~30cm의 원통형 알루미늄관에 시료 500g을 넣고 500W 니크롬선에 의해 5℃/분의 속도로서 시료를 가열하여 시료의 온도에 대한 분해상황을 관찰한다.

다) 발화온도 : 발화점 시험

발화점(ignition point)은 자연발화온도(spontaneous ignition temperature) 또는 최저발화온도(lowest ignition temperature)라고도 한다.

공기중에서 가연성물질을 가열하는 경우 외부의 착화원 없이 스스로 연소하기 시작하는 것을 발화라고 말하는데 그 최저온도를 자연발화온도 또는 최저발화온도, 간단하게 발화점(ignition temperature : IP)이라고 한다. 측정법은 소정온도의 장치에 0.1g의 시료를 떨어뜨려 4초후에 발화하는 온도를 발화점으로 한다.

3) 기계적 작용에 대해서 분해발생이 용이함

폭발을 일으키는 원인중에서 기계적 작용에 대한 민감함을 평가하는 것으로서, 이 성질을 평가하기 위해서 낙추감도시험 및 마찰감도시험이 쓰이고 있다. 이 두 시험 모두 얻어지는 수치가 작을수록 민감한 것, 즉 위험성이 높은 것을 나타낸다. 시판되는 유기과산화물 제품은 건조된 과산화벤조일을 제외하면 폭발성물질은 없고 따라서 이들의 시험결과가 2, 3개에 대해서 약간 감도가 나타날때 부분적인 분해가 일어나 쉽게 전체로 전달되지 않게하기 위해 충격, 마찰에 대한 극도의 우려는 필요치 않다.

가) 낙추감도시험

철주(鐵柱)사이에 0.1g의 시료를 놓고 5kg의 철추를 소정의 높이에서 낙하시키는 것에 의해 충격을 주어 10회의 시험중 한번도 분해가 발생하지 않는 최고의 높이(불폭점)을 구한다.

나) 마찰감도시험

마찰편(摩擦片)사이에 소량의 시료를 사이에 두고 소정의 압력을 가하여 마찰시킨다. 10회의 시험내에 한번도 분해가 일어나지 않는 최대압력을 마찰감도로 한다.

(나) 분해의 격렬함에 관한 시험

1) 폭발위력 : 탄동구포시험(彈動臼砲試驗)

폭발성물질의 폭발위력을 측정하는 시험에서 비폭발성의 유기과산화물에 적용하여 분해의 격렬함의 척도로 할 수 있다. 트리니트로톨루엔(TNT)의 폭발위력을 100으로 하여 비교치로서 나타낸다. 탄동구포(彈動臼砲)의 수치와 물질의 폭발성과는 반드시 상관관계가 있는 것은 아니다. 예를들면, 시험값이 23.9를 나타내는 터셔리부틸과탄산이소프로필은 알루미늄관에 의한 기폭시험에서 폭발이 인정되지 않으나 18.9를 나타내는 과산화벤조일(BPO)은 폭발한다. 시험법을 철괴(鐵塊)에 의해 고도(高度)가 밀폐된 속에 6호 뇌관(雷管)에 의해 10g의 시료를 폭발(또는 분해)시켜 TNT 폭약을 100으로하여 시료의 폭발위력을 나타낸다.

2) 가열분해의 격렬함 : 압력용기시험 (pressure vessel test, PVT)

이 시험은 급속가열(rapid heating)과 부분적인 밀폐의 조건하에서 과산화물의 열분해속도와 에너지를 비교하는데 이용된다. 이 시험기는 스테인레스 스틸(stainless steel) 316 원통형 압력용기와 열원으로 구성되어 있다. 압력용기는 부피가 235ml이고 100psi 파열세기에서 작동되는 표준압력파열판을 갖추고 있다. 이 시험기는 측벽에 가변의 틈새(구멍) 분기(venting)판 배열을 갖는다. 분기직경은 적당한 판을 써서 1~24mm로 변화시킬 수 있다. 알루미늄 시료집계에 시료 5g을 취해 시험기 안에 놓고 분기구멍을 최대로 열어놓고 약 34°C/분의 일정한 속도로 가열한다. 만약 시료가 분해했을때 압력판이 터지지 않으면 이 시험은 분기구멍을 좀더 작게해서 반복 시험한다. 압력판의 파열을 일으키는 가장 큰 분기구멍을 그 시료의 PVT값으로 기록한다. 또한 시료가 분해되는데 소요된 시간을 기록한다(분해에 도달하는데 필요한 온도를 추산하기 위해). 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl

peroxide)는 순도(물이나 불순물 등)에 따라 14.9와 18.4사이의 PVT값을 갖는다.

(다) 폭발성에 대한 시험 : 기폭시험(起爆試驗)

유기과산화물은 가열에 의해 분해하기 때문에 밀폐용기내에서 가열된 경우, 분해생성가스에 의해 압력이 상승하고 용기의 내압(耐壓)한도에 도달하여 용기를 파열시키는 폭발현상이 일어날 수 있지만, 이로해서 유기과산화물을 폭발성 물질이라고 할수는 없다.

폭발성을 평가하기 위한 몇가지 시험법이 제안되었는데 그중 한 방법을 소개하면 다음과 같다. 시료를 소정의 큰 철관에 넣고 기폭제의 세기를 변화시켜 A) 기폭되지 않는가 B) 부분적인 폭굉(detonation) 또는 폭연(deflagration)이 일어나거나 또는 완전히 전폭(傳爆)된 것으로 판정한다.

6호뇌관		전폭(傳爆)	1급
		부분폭발	2급
6호뇌관 + RDX 2g		전폭(傳爆)	3급
		부분폭발	4급
6호뇌관 + RDX 10g		전폭(傳爆)	5급
		부분폭발	6급
		A	7급

이와같은 기폭시험에서 과산화벤조일에 대해서 4급이라는 결과를 얻고 있는데, 시판되는 유기과산화물 제품중에서 폭발성을 갖고 있으리라고 생각되는 것은 건조상태의 과산화벤조일 뿐이다. 이때 폭굉(detonation)이라 함은 폭발범위내 어떤 농도상태에서 반응속도가 급격히 증가하여 음속(약 340m/sec)을 초과하는 경우를 폭굉이라고 하는데 이 과정에서 발생하는 충격파동이 큰 파괴력을 갖는 압축파를 형성한다. 폭굉은 대체로 음속의 4~8배(1,000m/sec~2,700m/sec)정도의 고속충격파가 형성된다. 또한 폭속(爆速)이 음속(音速)이하로서 30cm/sec~

10m/sec을 나타낼때 폭연(deflagration)이라고 한다.

1) 알루미늄관 기폭시험

직경 7cm, 길이 20cm의 원통형 알루미늄관에 300g의 시료를 넣고 6호 뇌관(雷管)에 의해 기폭(起爆)되어 알루미늄관의 파열상황을 blank와 비교하여 시료가 폭발하는지 안하는지를 판정한다.

2) 철관기폭시험

내경 27mm, 길이 250mm의 가스용 철관에 시료 약 100g을 넣고 TNT 2g과 6호 뇌관(雷管)에 의해 기폭하여 철관의 파열상황을 blank와 비교하여 시료가 폭발하는지 안하는지를 판정한다.

〈부록IV〉에 상기(上記) 각종 시험법에 의한 데이타를 게재하였다.

2. 유기과산화물의 위험성 평가 방법 및 상대적 위험성 분류

유기과산화물은 그들의 독특한 특성과 잠재적 위험성이 있는 상업적으로 이용할 수 있는 화합물의 하나이다. 제어(制御)조건과 적절한 화학적인 주위 환경하에서 사용될 때, 상업용 유기과산화물은 원하는 자유라디칼(free radical)반응을 개시(initiation)하는데 쉽게 취급이용되고 있다. 만약 자유라디칼이 과산화물이 농축된 상태로 저장되어 있을때 생성된다면 결과적으로 상당량의 열과 에너지가 방출되는 가속(촉진)분해가 일어난다. 같은 과산화물중에서도 다른 조합물(formulation)과 분해방법이 다른 과산화물이 적어도 하나는 있을 수 있다.

가장 간단한 예일지라도 이와같은 사실과 복잡한 부산물의 생성은 위험성 등급의 분류를 어려운 일로 만들고 있다. 유기과산화물에 대한 상대적인 위험성 분류 방법은 이미 사용하고 있는 시험방법 뿐만아니라 더 자세하게 논의되어야 할 몇몇 새로이 발전된 시험방법에 기초하여 새로이 제안되었다. 여러시험 방법중 어떤 시험방법도 유기과산화물에 대한 상대적인 위험성 평가와 분류를 할 수 있는

시험방법은 없다. 이들 화합물은 가연성은 물론 열에 대한 불안정성, 충격·마찰에 대한 감도를 복합적으로 갖고 있을 것이다. 위험은 과산화물의 농도나 조합물(formulation)에 있는 활성(活性)산소함량에 의해 직접적으로 변하는 것도 아니고 과산화물의 형태에 의존하는 것도 아니다. 그러므로 저장, 취급, 포장조건은 각 조합물(formulation)에 대해서 각각 고려되어야 한다. D.C.Noller에 의한 유기과산화물의 상대적인 위험성 평가 및 분류에 대해서 기술하면 다음과 같다.

가. 위험성 평가 방법

이미 개발되었거나 개발중에 있는 상업적으로 이용가능한 모든 과산화물은 안전성과 안정성 위험에 대한 사전 선별작업이 필요하다. 이것을 시험하는 방법은 연소속도시험(burning rate), 열감도시험(4℃/분 속도로 가열), 충격감도시험, 인화점, 여러온도에서 열안정성 그리고 납관변형시험 등이 포함된다.

압력용기시험(Pressure Vessel Test, PVT)은 유기과산화물 분해시에 생성되는 에너지의 량과 속도를 평가한다. 자기촉진분해온도(Self-Accelerating Decomposition Temperature, SADT)는 대형 상업용 꾸러미에서 과산화물의 열안정성을 평가한다. 유기과산화물의 분해속도와 격렬함을 결정하기 위해 압력용기시험(PVT), 납관변형시험(LPD), 자기촉진분해시험(Self-Accelerating Decomposition Test, 분해방법에 대한 산출평가를 하기 위해)을 사용하고 발화 또는 분해의 용이함을 결정하기 위해 자기촉진분해시험(실제온도), 충격감도시험, 가연성시험을 사용하였는데 액체의 경우는 인화점 시험, 고체의 페이스트의 경우는 발화나 연소속도시험으로 위험성을 산출하면 다음과 같다.

(1) 분해속도와 격렬함 산출

(가) 압력용기시험(PVT)

분해증기를 배출하고 표준압력관의 파열을 막기 위해 필요한 구경(口徑)의 크

기로 분해속도와 격렬함을 측정한다. 이에 대한 상대적인 위험성 등급체계는 다음과 같다.

〈표 4〉 분해속도와 격렬함 등급체계 -압력용기시험-

위험 등급	파열판의구경지름(mm)	구경면적(mm ²)
폭굉 (detonation)	> 20	> 314.8
폭연 (deflagration)	< 20~>10	<314.8~>78.7
화재 (fire)	<10~>1.0	> 78.7~>0.787
경미한 화재 (low fire/negligible)	<1.0	< 0.787

(나) 납관변형시험(LPD)

표준형의 납관(내경 0.75 inch, 벽두께 0.310 inch, 길이 7.0 inch)속에 시험관을 넣고 이 시험관 속에 시료 10g을 6호 뇌관을 이용해서 시험한다. 납관의 손상정도를 LPD등급의 기초로 한다.

〈표 5〉 분해속도와 격렬함 등급체계 -납관변형시험-

위험 등급	L P D 분류
폭굉 (detonation)	파쇄(예, picric acid) 절단(예, ammonium nitrate)
폭연 (deflagration)	팽창·파열되나 절단되지는 않음 (예, benzoyl peroxide)
화재 (fire)	변형
경미한 화재 (low fire/negligible)	균힘 (scaling) (예, 물)

(다) 자기촉진분해온도시험(SADT)

이 시험에서는 분해 방법과 격렬함을 측정한다.

〈표 6〉 분해속도와 격렬함 등급체계 -자기촉진분해시험-

위험 등급	S A D T 분류
폭굉 (detonation)	상당한 파괴력, 연기, 폭발음이 동반된 완전분해
폭연 (deflagration)	연기, 흠(fume), 약한 폭발력이 동반된 갑작스런 분해
화재 (fire)	빠르고 격렬한 분해나 연소
경미한 화재 (low fire/negligible)	가스가 조금씩 발생되면서 서서히 분해

(2) 발화·분해 용이함 산출

분해속도와 격렬함을 체계적으로 등급짓기 위해 사용되었던 폭굉, 폭연 등과 같은 등급은 발화·분해에 대한 용이함을 등급짓기 위해서는 적당하지 않으므로 여기서는 위험성 등급을 최대(maximum), 중간(intermediate), 낮음(low), 무시(negligible) 위험성으로 나누었다.

(가) 자기촉진분해온도시험(SADT)

이 시험은 대형상업용 포장꾸러미에 적용된다. 물질이 자기촉진분해가 일어나지 않고 저장될 수 있는 가장 높은 주위온도(ambient temperature)에서 이 시험이 실시된다.

〈표 7〉 발화·분해 용이함 등급체계 -자기촉진분해시험-

위험 등급	자기촉진분해온도
최대(maximum)	26.7°C (80°F) 이하
중간(intermediate)	26.7°C~43°C (110°F)
낮음(low)	43°C~66°C (150°F)
무시(negligible)	66°C 이상

(나) 충격감도시험(Impact Shock Sensitivity Test)

이 시험은 적은량의 물질을 갖고 실시한다. 시험장비는 물질이 액체와 고체일

때 조금씩 다르다.

〈표 8〉 발화·분해 용이함 등급체계 -충격감도시험-

위험 등급	충격 감도 정도
최대(maximum)	2 inch 이하
중간(intermediate)	2~15 inch
낮음(low)	15~36 inch
무시(negligible)	36 inch(시험기 높이)에서 반응 없음

(다) 연소성 시험(flammability test)

1) 액체 유기과산화물 : 인화점

유기과산화물을 사용하는 대부분의 화학공장이 더 가연적인 물질을 취급하고 있기 때문에 액체 유기과산화물에 대한 인화점을 측정한다는 것은 그다지 중요하게 생각되지 않지만 화재시에 발화의 용이함을 나타낸다. 보통의 가연성물질과는 다른 유기과산화물의 열분해특성 때문에 이 시험은 개방식 인화점 측정기로 시험한다.

〈표 9〉 발화·분해 용이함 등급체계 -연소성 시험(액체) -

위험 등급	인 화 점 (F · P)
최대(maximum)	26.7°C (80°F) 이하
중간(intermediate)	26.7°C~60°C (140°F)
낮음(low)	60°C~93°C (200°F)
무시(negligible)	93°C 이상

1) 고체 유기과산화물 : 발화·연소속도 시험

고체나 페이스트(paste) 상태의 유기 과산화물에 대해 인화점 시험은 적절하지 못하므로 이와같은 물질에 대해서 발화·연소속도시험이 이용된다.

〈표 10〉 발화·분해 용이함 등급체계 -연소성 시험(고체)-

위험 등급	정의
최대(maximum)	격렬하게 연소하면서 즉시 발화한다
중간(intermediate)	빠른 발화 연소
낮음(low)	천천히 발화 연소
무시(negligible)	발화가 어려움

나. 상대적 위험성 분류

각각의 시험결과를 종합하여 위험성 등급체계를 5등급으로 분류하여 나타내면 아래와 같다. 어떤 물질이 아래에 기술한 위험성중 어느 하나라도 갖고 있으면 가장 높은 위험성 등급에 속하게 된다. 여러 과산화물에 대한 각 시험 결과는 부록V에 나타내었다.

〈표 11〉 위험성 등급 정의

폭굉위험 (detonation)	- 충격감도시험에서 낙하높이 2 inch이하 - 납관변형시험(LPD)에서 ammonium nitrate나 picric acid와 같은 정도의 납관이 변형 - 자기촉진분해시험(SADT)에서 폭굉 - 쉽게 발화하고 폭발적으로 연소할 때 - 압력용기시험(PVT)에서 구경(口徑)면적이 314.8mm²보다 클때
폭연위험 (deflagration)	- 충격감도시험에서 낙하높이가 2~5 inch - 비교적 낮은 온도에서 불안정 - 납관변형시험에서 BPO와 유사한 변형 - 자기촉진분해시험(SADT)에서 폭연이나 분해가 빠르게 일어날 때 - 26.7℃(80°F)이하의 발화점을 갖을 때 - 즉시 발화하고 격렬하게 연소할 때(고체) - 압력용기시험(PVT)에서 78.7~314.8mm²의 구경(口徑) 면적이 요구될 때

화재위험 (fire)	- 충격감도가 무시할 정도일 때 - 중간정도의 열불안정성 - 납관변형시험 (LPD)에서 물보다는 크고 BPO 보다는 적은 변형을 보일 때 - 자기촉진분해시험 (SADT)에서 발화·연소하면서 분해시 - 인화점이 26.7~60℃일 때 (액체) - 격렬하지 않게 발화·연소할 때 (고체, paste) - 압력용기시험 (PVT)에서 0.787~78.7mm³의 구경 (口徑) 면적이 요구될 때
중간화재위험 (intermediate fire hazard)	- 충격감도가 없을 때 - 열적으로 안정할 때 - 납관변형시험 (LPD)에서 물과 같은 정도의 변형을 나타낼 때 - 자기촉진분해시험 (SADT)에 서서히 분해할 때 - 인화점이 60~93℃일 때 (액체) - 발화하나 서서히 연소할 때 (고체, paste) - 압력용기시험 (PVT)에서 최소 구경 (口徑)에서도 파열판이 파열되지 않을 때
경미한 화재 (low fire/negligible hazard)	- 충격감도가 없을 때 - 열적으로 안정할 때 - 납관변형시험 (LPD)에서 물과 같은 정도의 변형을 나타낼 때 - 자기촉진분해시험 (SADT)에서 아주 약하게 분해할 때 - 93℃ 이상의 인화점을 나타낼 때 (액체) - 발화하기 어렵고 발화되어도 아주 약하게 연소할 때 (고체, paste) - 압력용기시험 (PVT)에서 최소 구경 (口徑)에서도 파열판이 파열되지 않을 때

일반적으로 널리 쓰이고 있는 유기과산화물에 대한 상대적인 위험성을 상기(上記) 위험성 등급체계에 의해서 분류해 보면<표 12>와 같다.

〈표 12〉 유기과산화물의 상대적 위험성 분류

위험성 (hazard)	유 기 과 산 화 물 (organic peroxide)
폭 광 위 험 (detonation)	Diisopropyl peroxydicarbonate (99%, not refrigerated)
폭 연 위 험 (deflagration)	Acetyl peroxide(25%, dimethyl phthalate) Benzoyl peroxide t-Butylperoxyacetate(75%, benzene) t-Butylperoxyacetate(75%, mineral spirits) t-Butylperoxymaleic acid t-Butylperoxypivalate(75%, 50% mineral spirits) 2,5-Dimethylhexane-2,5-di(peroxybenzoate) di-t-Butylperoxide Succine acid peroxide
화 재 위 험 (fire)	Benzoyl peroxide(50%, tricresylphosphate) Benzoyl peroxide(50%, silicone fluid) t-Butyl hydroperoxide(70%, 90%) t-Butyl peroxyacetate 2,4-Dichlorobenzoyl peroxide(50%, dibutyl phthalate) 2,4-Dichlorobenzoyl peroxide(50%, silicone fluid) 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy) hexyne -3 Bis(1-hydroxy cyclohexyl)peroxide Cyclohexanone peroxide(85%, dibutyl phthalate) di-t-Butyl di(peroxyphthalate) (50%, dibutyl-phthalate) Propionyl peroxide(25%, high boiling hydrocarbon solvent)
중 간 화재 위 험 (intermediate fire)	Benzoyl peroxide(wet-70%) n-Butyl-4,4-bis(t-butylperoxy)valerate p-chlorobenzoylperoxide(50%, dibutyl phthalate)

	Cumene hydroperoxide Cyclohexanone peroxide(45%, dibutyl phthalate) Decanoyl peroxide Dicumyl peroxide 2,5-Dimethylhexane-2,5-dihydroperoxide(wet, 70%) Lauroyl peroxide
경 미 한 화 재 (low fire or negligible hazard)	Benzoyl peroxide(50%, fire retardant paste) n-Butyl-4,4-bis(t-butylperoxy)valerate (50%, inert filler) Dicumyl peroxide(40%, inert filler) 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexyne (45%, inert filler) 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexyne-3 (25%, inert filler)

위에서 기술한 위험성평가 시험법이나 그 결과는 상업용 유기과산화물을 안전하게 포장, 운송, 저장 및 취급하는데 필요한 조건을 찾는 데 실질적인 도움을 줄 수 있을 것이다.

제5장 안전 대책

앞에서 기술(記述)한 것과 같이 유기과산화물은 분해, 폭발 등을 일으키므로, 이의 저장, 취급, 운송, 사용 및 저장용기, 취급자의 위생에 대하여 충분한 배려가 있지 않으면 안된다.

1. 취 급

가. 유기과산화물 사용시 일반적 주의사항

유기과산화물을 사용할 때 일반적이고도 기본적인 주의사항을 열거해 보면 아래와 같다.

(1) 유기과산화물을 저장하는 용기 또는 장비는 서로 상반되는 성질의 것이 아니어야 한다. 즉, 철, 구리합금, 납, 고무와 같은 용기에 담거나 소분(小分)하는 것은 피하고 유리, 자기(磁器), 폴리에틸렌(P.E), 스텐레스 등을 사용한다. 또한 소분시 다른 용도로 사용했던 용기의 사용은 절대 피하고 소분되어졌던 유기과산화물도 가급적 원래의 용기에 되돌려 담지 않도록 주의한다. 용기는 분해시 생성될 수 있는 가스가 빠질 수 있도록 되어 있어야 한다. 용기의 패킹(packings)에는 테프론, 폴리에틸렌(P.E) 등을 사용하여야 한다.

(2) 유기과산화물의 분해를 촉진하는 약품인 철(Fe), 코발트(Co), 망간(Mn)과 같이 산화-환원(redox)작용을 나타내는 화합물, 아민(amine)화합물, 나프탈렌산코발트, 바나듐 화합물과 직접 혼합하는 것을 절대 피하고 각각을 별도로 수지(resin)나 모노머(monomer)에 희석한 후 혼합하든지 어느 한쪽을 우선 수지(resin)에 희석한 후 다른 쪽을 가하지 않으면 안된다.

(3) 일반 약품과 혼합하는 경우, 미리 소량으로 시험하여 위험이 없는 것을

확인하고 나서 혼합한다. 용매로 희석하는 경우에도 특히 극성용매는 분해를 촉진하므로 위와 같은 예비시험을 실시해야 할 필요가 있다.

(4) 피부에 접촉하면 염증을 일으킬 우려가 있으므로 가능한한 직접 접촉하지 않도록 고무장갑을 사용한다. 또한 눈에 들어가지 않도록 보호안경을 사용해야 한다.

(5) 사용장소에는 화기는 물론 전기스파크, 라이에타, 보일러, 그외 고열(高熱)을 발생시키는 기기 등은 착화 또는 분해의 원인이 되므로 절대 사용해서는 안된다.

(6) 저온저장의 유기과산화물은 사용후 즉시 용기를 원래의 저온창고에 반납(返納)하여야 하며, 빈 용기는 처분할 때까지 직사일광이 닿지 않는 장소에 보관해야 한다.

(7) 밀폐된 장소에서 취급하는 경우, 온도감시장치, 안전장치(안전밸브 파열판), 가스배출장치를 부착할 필요가 있다. 또한 사용하는 장치나 기기 등에는 운전정지후 장치나 배관중에 유기과산화물이 잔류하지 않도록 빼내는 것이 아주 중요하다.

(8) 강한 충격이나 마찰을 주지 않도록 주의해야 한다. 유기과산화물을 바닥에 흘렸을 경우 툴밥, 규조토 등에 흡수시킨 후 폐기처리해야 한다.

(9) 유기과산화물이 들어있는 포장꾸러미에는 상품명, 화학조성, 용기속에 있는 물질의 순무게(net weight)등을 나타내는 표지(labeling)가 부착되어 있어야 한다. 덧붙여서, 표지에는 위험의 정도를 나타내는 경고문구, 따르거나 피하여야 하는 예방문구, 특별히 요구되는 저장조건 등이 있어야 한다. 예를들면 적색(red)－가연성액체, 노란색(yellow)－산화성물질, 무색(none)－안전한 유기과산화물을 나타내는 경고표지(labeling)가 붙여져 있어야 한다.

나. 유기과산화물의 안전한 취급에 대한 규칙

유기과산화물이나 유기과산화 조합물(organic peroxide formulation)을 사용하거나 취급시에는 아래와 같은 사항을 철저히 이행하여야 한다.

(1) 취급하는 물질이 어떠한 물질인지를 알아야 한다. 지시사항 및 주의사항을 필히 숙지하여야 하고 많은 종류의 유기과산화 조합물을 취급할 때에는 각각의 안전취급에 대한 특성과 특별한 조건을 읽고 이해하는 것이 절대적으로 필요하다. 표지(label), 제품안내서, 물질안전성자료(MSDS)는 즉시 볼 수 있도록 준비되어 있어야 한다. 또한 권장사항에 대해서는 제조업자의 자문을 듣는다.

(2) 미국화재방재협회 위험등급(NFPA 43B)과 그 등급과 연관된 성질을 알아야 한다. NFPA 43B에는 화재위험특성과 함께 그 등급에 관하여 기술되어 있는데 그 내용을 간략하게 적으면 다음과 같다. (더 자세한 내용은 “저장”편을 참조)

등급Ⅰ : 쉽게 개시되어 빠른 폭발적인 분해를 통하여 폭연(deflagration)의 화재위험특성을 나타내나 폭굉(detonation)의 화재위험은 나타내지 않는 유기과산화 조합물을 말하며 이 등급의 조합물을 엄격하게 온도를 통제, 조절하면 비교적 안전한 과산화물이다. 지나치게 높거나 낮은 온도는 강력한 폭발적인 분해를 일으킬 수 있는 포텐셜(potential)을 증가시킬 수 있다.

등급Ⅱ : 매우 빨리 연소하고 강력한 반응위험을 주는 유기과산화 조합물을 나타낸다. 등급Ⅱ의 과산화 조합물은 등급Ⅰ의 가연성액체와 유사한 강력한 화재위험을 준다. 분해는 등급Ⅰ류에 의해서 생성되는 것과 같이 빠르고 격렬하지는 않다. 온도를 조절, 통제하거나 희석(dilution)하여 취급할 때에는 비교적 안전한 조합물도 있다.

등급Ⅲ : 빠르게 연소하고 중간정도의 반응위험을 주는 유기과산화 조합물이다.

등급 I 류의 가연성액체와 유사한 화재위험특성을 나타낸다. 분해에 기인된 빠른 연소와 높은 열을 방출하는 특징이 있다.

등급IV : 일상적인 가연방법으로 타고 미미한 반응위험을 주는 유기과산화 조합물을 나타낸다. 화재위험은 쉽게 조절, 통제할 수 있고 반응성은 화재강도에 영향을 거의 미치지 않는다.

등급V : 연소가 계속적으로 유지되지 않고 반응성 위험이 없는 유기과산화 조합물을 나타내며 이 등급의 유기과산화 조합물은 스스로 연소하지 못하고 분해도 거의 없는 화재위험을 나타내고 있다.

(3) 취급 사용시에는 온도(temperature), 오염(contamination), 량(quantity) 등을 엄격하게 통제·조절해야 한다.

(가) 온도조절(temperature control)

유기과산화물을 안전하게 취급·사용하기 위해서 온도처럼 중요한 변수는 없다. 선적, 취급 혹은 저장시, 만약 온도가 자기촉진분해온도(SADT)이하로 잘 유지되면 대부분의 위험은 피할 수 있다. 분해온도는 대개 $-10^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 이지만 유기과산화조합물이 얼마나 빠르게 가열되는가에 달려 있다. 적절한 온도통제를 통하여 분해가 진행되어 중기폭발로 이어지는 가스와 미스트(mist)의 발생을 방지하고 자연발화와 유기과산화물 제품의 품질저하를 방지할 수 있다. 통상적인 것은 아니지만 낮은 온도에서 용액으로부터 결정화하거나 분리될 때, 분리된 물질은 원래의 조합물보다 더 위험할 수 있으므로 취급하는 물질의 물리·화학적 특성을 고려한 온도의 조절·통제가 필요하다.

(나) 오염통제(contamination control)

오염은 빠른 분해로 나타나는데 이로 인해 온도의 조절이 어려워진다. 오염형태와 오염물의 종류에 따라 크게 변한다. 오염으로 인한 폭발적인 분해에 의해 사고가 발생하게 되는데 오염에 특히 민감한 유기과산화물 형태는 케톤퍼옥사이드

(ketone peroxide), 하이드로 퍼옥사이드(hydroperoxide), 퍼옥시케탈(peroxy ketal) 그리고 몇몇 아실퍼옥사이드(acyl peroxide)이고 가장 문제를 야기하는 오염은 여러가지 금속이온, 진한 황산, 이온화성산, 코발트염(cobalt salt)과 같은 산화·환원제, 촉진제 등이 있다.

강한 산화·환원제는 분해를 일으킬 수 있지만 자주 빈번하게 문제가 되는 것은 아니다. 분해가 개시되는 오염의 예는 코발트염(cobalt salt)에 의한 메틸에틸 케톤 퍼옥사이드(methylethylketone peroxide, MEKPO)와 진한 황산에 의한 디(터셔리부틸퍼옥시) 시클로헥산(di(t-butylperoxy)cyclohexane)과 디메틸아닐린(dimethylaniline)에 의한 벤질퍼옥사이드(benzyl peroxide)의 분해이다. 오염으로부터 문제를 피하기 위해 사용하려고 하다 남은 물질은 원래의 용기로 되돌려 가져오지 않는다. 철저하게 청결한 장비만을 사용하고 과산화물과 혼촉할 수 있는 물질을 확실히 구분하여 사용한다. 희석제를 사용할 때 희석제의 선택과 순도는 엄격하게 통제되어야 하고 이를 위해 공급자로부터 이에대한 정보를 얻는다. 반응성이 있는 희석제가 채택되었을 때 일반적인 규칙은 수지 혹은 단량체에 유기과산화물을 가해야지 역으로는 안된다. 유기과산화물을 뜨거운 희석제나 혹은 공정중에 넣어서는 안된다. 스티렌과 같은 반응성 물질이 희석제(용매)로 채택되었을 때 온도조절과 분기(噴氣, venting) 장비는 중합에 기인된 잠재적 가열(potential heating) 때문에 필히 부착되어야만 한다. 감감제(減感制)로서 희석제의 유효성은 희석이나 에너지의 흡수에 의해 에너지 수준을 감소시키는 역할을 하는 것과 대부분의 분해가 연쇄반응(chain mechanism)에 의해 진행되므로 연쇄반응 억제제로서 작용하는 것이 있다.

(다) 량 통제(quantity control)

용기에 넣을 수 있는 량이나 작업장내로 들어오는 유기과산화물의 량은 화재 혹은 분해로부터 손실을 최소화하기 위해서 통제, 조절되어야 한다. 용기에 넣을 수 있는 최대량이나 작업장 구역내로 한번에 들어올 수 있는 최대량은 유기과산

화물의 성질에 의해서 결정된다. 저장량은 NFPA 43B에서 제한하는 량과 일치하게 조절해야 한다. 만약 량이 엄격하게 통제되지 않으면 포텐셜(potential)이 낮은 차수에서 높은 차수로 전이되어 화재, 분해에 대한 위험성이 증가하게 된다.

(4) 화원(火源)을 엄격하게 통제해야 한다.

화염(flame), 스파크(spark), 가스로 용단용접작업, oil or gas fired unit등은 유기과산화물이 취급, 사용되거나 저장되어 있는 곳에서 격리시키거나 발생시켜서는 안된다. 유기과산화물이 있는 지역에서의 용단용접작업은 엄격하게 통제, 감독되어야 하고 화재책임자나 안전감독자로부터 허락을 받은 후에만이 해야 한다. 또한 gas나 oil fired unit는 유기과산화물이 사용되는 지역과 격리되어야 한다.

(5) 열과 다른 분해원을 엄격하게 통제해야 한다.

통상의 열원과 분해를 야기할 수 있는 불꽃 외에 수증기 라이에타, 수증기 파이프, 반응기의 뜨거운 금속표면, 빛(직사광선 혹은 반사된 햇빛) 등에 노출되지 않도록 주의 해야 한다. 예를 들어 벤조일퍼옥사이드의 경우 어떤 열원에 의해 75~80℃의 온도가 되면 열적으로 불안정하게 되는데, 이 온도에서 지속적으로 노출되거나 더 높은 온도에서 단기간 노출되면 폭발적인 분해를 야기하게 되고 벤조일퍼옥사이드의 녹는점(m. p, 103~105℃)까지 가열되면 즉시 분해하게 된다.

(6) 마찰과 충격을 피해야 한다.

유기과산화물은 마찰과 충격에 극히 민감한 것이 있다. 거친 취급은 피해야 하고 스파크 발생을 방지할 수 있는 연장(spark-resistance tool)만을 사용해야 한다. 순품의 벤조일퍼옥사이드(BPO)는 폭발적인 분해를 일으킬 수 있는 분쇄마찰 열이나 충격을 받지 않도록 해야 한다. 만약, 분쇄열이 용매, 물, 기름 혹은 다른 불활성물질과 같은 휘석물질에 의해 흡수될 수 있으면 이 위험은 감소될 수 있다. 대부분의 경우 분쇄가 필요 없는 이미 분쇄되고 희석된 물질이 시판되고

있다.

(7) 소분, 조제시 엄격한 통제를 해야 한다.

작은 용기에 나누는 소분작업이나 조제시에는 격리되어 있고 소분이나 조제만을 하는 구역에서 실시하여야 하고 모든 배합금기물질과 가연성물질은 배제시켜야 한다. 액체과산화물을 소분, 조제시에는 과산화물용기의 전내용물을 담을 수 있는 적당한 유출물 모음용기(clean spillage tray) 위에서 수행해야 한다. 작업실은 모든 위험요소가 배제되어 있어야 하며 많은 과산화물이 저장되어 있는 지역으로부터 떨어져 있어야 하고 항상 청결을 유지해야 한다. 조제나 소분시 무게를 달기 위해 사용되는 용기는 분해를 가속시킬 수 있는 물질에 의해서 분해되는 것을 방지하기 위해 유리, glass-lined, 고밀도 P.E, 스테인레스 스틸이어야 한다.

(8) 이송중 발생하는 정전기를 방지해야 한다.

유기과산화물을 회석하기 위한 회석제의 이송은 중량을 이용한 이송(gravity flow) 방법이 가장 좋고 펌핑(pumping)이송, 불활성기체(inert gas)를 이용한 이송도 가능한데 모든 이송설비는 적절하게 접지되어 있어야 한다. 반응용기나 다른 용기로 이송할 때 떨어지는 액체로부터 발생하는 정전기를 방지하기 위해 dip-leg를 갖추어야 한다.

(9) 정전기방지 설비를 갖추어야 한다.

특히 벤조일퍼옥사이드(BPO)의 경우, 정전기 혹은 다른 원인으로부터 온 스파크(spark)는 벤조일퍼옥사이드를 인화할 수 있으므로 BPO와 접촉하는 모든 금속 표면은 지면에 대한 저항이 5 ohm 보다 크지않게 하기 위해 접지(grounded)와 bounded를 해야 한다. 또한 필요한 곳에는 conductive flooring을 갖추어 정전기나 다른 전기적 방전으로 발생하는 스파크(spark)에 대하여 안전조치를 취한다.

다. 유기과산화물의 형태에 따른 취급상의 주의사항

시판되고 있는 각종 유기과산화물과 그 조합물(formulation)에 대한 안전한 취급을 위하여 형태별로 분류하여 그 위험특성과 취급상의 주의사항을 기술하면 다음과 같다.

(1) 하이드로퍼옥사이드(hydroperoxide)

이 형태의 유기과산화물 중에서 가장 분해 온도가 높은 것은 상온에서 취급이 가능하다. 가장 저급(低級)의 하이드로퍼옥사이드인 터셔리-부틸하이드로퍼옥사이드(*t*-butylhydroperoxide)는 급속한 가열에 의해 개방상태에서도 폭발하는 위험이 있다. 이 형태의 유기과산화물은 금속이온(특히, 코발트, 철, 구리 등) 환원성 물질과는 용이하게 반응하여 격렬한 분해를 하기 때문에 직접 혼합해서는 안된다. 이와같은 환원성물질과 같은 이물질(異物質)과의 혼합을 피하기 위해 이 형태의 과산화물의 취급용기는 전용으로 쓰는 것이 좋다.

큐멘 하이드로퍼옥사이드(cumene hydroperoxide)는 70~80% 농도의 용액으로서 시판되는데 이 과산화물은 산(酸)에 의해 급격한 분해를 일으키기 때문에 산과 접촉할 가능성이 있는 취급을 해서는 안된다. 또 장기적인 보관에 의해 산도(pH)가 서서히 낮아져서 2이하가 되면 급격한 산분해를 일으키는 일이 있으므로 산도(pH)가 3정도가 되었을 때에는 탄산소오다로 처리하여 산도(pH)를 올리지 않으면 안된다.

파라멘탄하이드로퍼옥사이드(*p*-menthane hydroperoxide), 디이소프로필벤젠 하이드로 퍼옥사이드(di-isopropylbenzene hydroperoxide)는 50%농도로 시판되는데 이물질(異物質)에 대하여 큐멘 하이드로퍼옥사이드(cumene hydroperoxide)와 같은 주의가 필요하다. 2,5-디메틸헥산-2,5-디하이드로퍼옥사이드(2,5-dimethylhexane-2,5-dihydroperoxide) 및 2,5-디메틸헥산-3,2,5-디하이드로퍼옥사이드(2,5-dimethylhexane-3,2,5-dihydroperoxide)는 순품(純品)은 고체

로서 충격이나 마찰에 민감한 정도가 아니고 기폭시험에 의해 폭발성 물질로 판단되기 때문에 특별히 취급을 주의깊게 하지 않으면 안된다.

또 지극히 착화하기 쉬워서 순간적인 연소(폭연)를 일으킨다. 전기불꽃과 같은 화원(火源)은 절대 피하지 않으면 안된다. 이와같이 위험성이 매우 높으므로 수분이 포함된 상태로 취급하는 것이 좋다.

(2) 과산화디알킬(dialky peroxide)

보통 분해온도는 하이드로퍼옥사이드(hydroperoxide) 다음으로 높고 열적으로 안정되어 있고 이물질(異物質)에 대해서도 비교적 안정되어 있어 유기과산화물 중에서는 가장 취급이 용이한 과산화물이라고 할 수 있다. 그러나 가장 저급(低級)의 과산화디알킬(dialkyl peroxide)인 디-터셔리부틸퍼옥사이드(di-t-butyl peroxide)는 인화점이 9℃로서 격렬하게 연소하므로 화기에 특히 주의해야 한다.

(3) 과산화디아실(diacylperoxide)

분해온도가 유기과산화물중에서 가장 낮은 것에 속하는 것에서 부터 중정도의 것까지 있어 일반적으로 열에 대해 불안정한 과산화물이다. 따라서, 저장이나 취급시 온도에 충분한 주의가 필요하다. 저급(低級)의 과산화디아실(diacyl peroxide)은 지극히 위험하니 순품(純品)으로 취급하는 것은 피하여야 한다. 그러나 고급 지방산으로부터 얻어진 과산화디아실의 순품은 충격, 마찰에 대하여 민감하지 않으므로 통상의 취급시에는 안전하다.

산(酸), 알칼리 혹은 환원성물질에 대해서는 비교적 불안정한데, 특히 아민(amine)류(類)와는 실온에서 용이하게 반응해서 분해한다. 따라서 이물질(異物質)과의 접촉시에는 충분한 주의가 있지 않으면 안된다.

(가) 과산화아세틸(acetylperoxide)

순품(純品)은 지극히 폭발하기 쉬우므로 순품(純品)으로는 취급하면 안된다. 공업용은 벤젠(benzene), 가소제 등으로 25%미만으로 희석되어 시판되고 있으나

25% 농도에서는 비상시 격렬하게 분해하고 압력용기시험(PVT)에서 최고의 수치를 나타낸다.

따라서 가열하는 것은 절대 피하지 않으면 안된다. 회석된 과산화디아세틸을 저장하는 경우 지나치게 냉각되면 순품(純品)이 석출되어 위험한 상태에 이르게 되므로 저장, 취급에 있어 순품이 분리되지 않도록 해야 한다.

(나) 과산화라우로일(lauroyl peroxide), 과산화데카메틸(decamethyl peroxide)

상온에서 고체로서 취급하기가 가장 용이한 과산화물로 알려져 있으나 용점(m.p : 각각 55℃, 41℃)이상의 액체상태에서는 단시간내에 급격하게 가열하면 발화한다.

(다) 과산화벤조일(benzoyl peroxide)

건조상태로 시판되고 있는 것은 유기과산화물중에서 폭발성물질이라고 말할 수 있는 유일한 과산화물이다. 그리고, 충격, 마찰에 대해서 비교적 민감하고 통상의 취급에 대하여도 폭발을 일으키기에 충분한 에너지에 도달되면 충격, 마찰이 원인으로 보이는 폭발사고가 다수 보고되어 있다. 그러므로, 위험을 피하기 위해 과산화벤조일(BPO)의 대부분은 가소제와의 페이스트(paste, 반죽) 조성물이나 물에 적신것(물, 약 25%)으로서 사용되고 있다. 최근 과산화라우로일(lauroyl peroxide)과의 혼합물, 고체 가소제와의 조성물, 스테아린산과의 조성물로서 쓸 수 있는 것이 시험(試驗)되고 있다. 또 과산화벤조일(BPO)의 순품은 지극히 착화하기 쉬워 전기불꽃에 의한 착화에너지는 0.44~0.98 joule(50%의 발화열을 주는)이나 물을 첨가하므로써 착화에너지는 현저히 증가시킬 수 있다.

(라) 과이탄산디소프로필(diisopropyl peroxydicarbonate)

저온활성의 유기과산화물의 대표적인 것으로 저온에서도 분해하기 때문에 위험하다. 그러나 저장, 취급시 온도에 주의하면 다른 유기과산화물과 마찬가지로 충분히 안전하게 취급하는 것이 가능하다. 대부분 50%용액으로서 시판되고 있으나

순품 그대로 사용하는 것도 있다. 순품은 융고점이 약 8°C로서 고체상태에서 급격하게 분해하는 것은 없으나 융고점 이상의 액체상태의 것은 조건에 따라 다른데, 단시간에 급격한 분해를 일으킨다. W. A. Strong에 의하면 45%용액 5 gram을 5°C에서 저장했을때, 맨 처음에는 서서히 온도가 상승하여 분해가 촉진되다가 1일후에는 결국 폭발적인 분해가 일어나는데 -10°C~0°C의 경우는 서서히 농도가 저하된다고 보고되어 있다. 50%용액의 경우 저장은 -15°C 이상이 요망되는데, 1~2시간 취급시에는 0°C정도가 바람직하다.

(마) 아세틸시클로헥산설폰닐퍼옥사이드(acetyl cyclohexane sulphonyl peroxide)

공업적으로 쓰이는 유기과산화물중에서 가장 저온에서 라디칼을 발생하는 것으로서 과이탄산디이소프로필(diisopropyl peroxydicarbonate)과 마찬가지로 취급시 온도에 주의할 필요가 있다. 순품은 기계적인 작용에 대해서도 지극히 민감하여 폭발의 위험이 크므로 회석되어 시판되나 저온에서 용해성이 좋지 않아 저장 안전성이 좋지 않게 된다.

(4) 과산화에스테르(peroxy ester)

저급(低級)의 과산화에스테르(peroxy ester)는 순품상태인 것은 충격에 민감하고 또 가열에 의해 폭발하는 위험이 있다. 그 이외의 과산화에스테르는 비교적 취급이 용이한 과산화물이다. 산(酸), 알칼리, 환원성물질에 대해서도 비교적 안정하다. 그러나 3차 과산화에스테르는 저온활성이므로 저장, 취급시 온도는 충분히 낮게 할 필요가 있다.

(가) 과초산터셔리부틸(t-butylperacetate)

순품은 폭발이 용이하므로 순품의 취급은 가급적 피하여야 한다. 대부분 25%용액으로 시판되고 있으나 30%용액으로 하여 사용하는 것이 바람직하다. 터셔리부틸과초산 제조중 폭발사고가 미국에서 1건, 일본에서 1건 등이 보고되어 있다.

30%용액에 대해서는 보통의 유기과산화물과 마찬가지로 주의하여 취급하여야 하고 벤젠(benzene)을 희석제로한 제품에서는 벤젠의 휘발에 의해서 농축되지 않도록 주의해야 한다.

(나) 터셔리부틸퍼옥시피발린산(t-butylperoxypivalate)

저온활성과산화물로서 과이탄산디이소프로필(diisopropyl peroxydicarbonate) 정도에는 이르지 않지만 충분히 저온에서 취급할 필요가 있다. 분해의 격렬함은 중정도이다.

(다) 터셔리부틸퍼옥시이소부탄산(t-butylperoxyisobutyrate)

분해온도는 과산화물중에서 중정도이고 상온에서 취급시 충분히 안전하다. 상온에서는 품질의 저하가 크게 일어나므로 저온에서 저장할 필요가 있다.

(라) 터셔리부틸퍼벤조산(t-butylperoxybenzoate)

유기과산화물로서의 일반적인 주의사항을 지키어 취급하면 충분히 안전한데 분해온도는 비교적 높고 이물질(異物質)에 대해서도 비교적 안정되어 있는 취급이 용이한 과산화물이다. 그러나 바나듐(vanadium)이온에 의해 상온에서 용이하게 라디칼을 발생하여 불포화에스테르수지(unsaturated ester resin)를 경화시키는 것으로 알려져 있다.

(마) 터셔리부틸과탄산이소프로필(t-butylisopropylperoxycarbonate)

다른 과산화에스테르(peroxy ester)보다 금속이온과의 반응성이 높고 상온에서 용이하게 반응하여 격렬하게 분해한다.

(5) 케톤퍼옥사이드(ketone peroxide)

저급(低級)의 케톤퍼옥사이드(ketone peroxide)는 순품상태에서 지극히 위험하며 공업적으로 사용할 수 없고, 통상 가소제로 희석되어 시판된다. 보통의 케톤퍼옥사이드(ketone peroxide)는 혼합과산화물 상태로 있는데 케톤이 같아도 그 성질은 제조조건에 따라 달라질 수 있고 위험성 또한 달라질 수 있다. 케톤퍼옥

사이드는 열에 대하여 비교적 안정한 것에 속해 상온에서 취급할 수 있으나 저장 안정성을 고려하여 할 수 있는한 냉암소에 보관하는 것이 바람직하다. 공업용으로 쓰이는 케톤퍼옥사이드는 촉진제와 혼합하여 상온에서 사용할 수 있게 되어 있으나 금속이온이나 환원성물질의 혼입(混入)에 의해 보다 용이하게 분해되므로 촉진제의 혼입시 주의해야 한다. 또한 산, 알칼리에 의해서도 쉽게 분해가 일어난다.

(가) 메틸에틸케톤퍼옥사이드(methyl ethyl ketone peroxide, MEKPO)

대표적인 케톤퍼옥사이드로서 50~55%의 순도로서 주로 시판되고 있다. 메틸에틸케톤퍼옥사이드에 관한 사고예가 다수 보고되어 있으나 순품에 의한 사고예를 빼고 나면 사고원인의 대부분은 이물질(異物質)과의 접촉에 의한 과산화물의 분해이다. 그러므로, 이 과산화물의 취급상 가장 주의해야 할 것은 이물질과의 접촉을 피하는 것이다. 다량의 것이 급속하게 가열되면, 예를들면 저장고의 화재 등, 폭연(deflagration)의 염려가 있기 때문에 특히 화기에 주의하지 않으면 안된다. 이와같은 경우의 위험을 줄이기 위해 난연성 타입의 MEKPO 조합물이 몇개 보고되어 있다.

(나) 시클로헥산온 퍼옥사이드(cyclohexanone peroxide)

순품은 고체로서 위험성이 크기 때문에 가소제에 의해 페이스트(paste)상태로 하든가 특수가소제에 의해 액체상태로 하여 시판된다. 이와같은 것의 취급시에는 MEKPO와 같은 주의가 필요하다.

(6) 퍼옥시케탈(peroxy ketal)

공업용으로 시판되고 있는 대표적인 퍼옥시케탈은 1, 1-bis(t-butyl peroxy)-3,3, 5-trimethylcyclohexane이 있다. 이것은 비교적 고온에서 분해되는 과산화물로서 상온에서 충분히 안전하게 저장, 취급이 가능하다. 그러나, 유기과산화물의 일반적인 취급상 주의사항을 지켜야 한다.

2. 저장(storage)

유기과산화물을 저장하는 곳에서는 다음과 같은 일반적이고도 기본적인 저장상의 주의사항을 꼭 준수하여 보다 안전한 저장이 될 수 있도록 하여야 한다.

가. 유기과산화물 저장시 기본요건

(1) 저장시 물질을 확인해야 한다.

유기과산화물이 있는 모든 지역은 “유기과산화물”이라는 단어를 명시하고 “화재·위험성 등급”(NFPA 43B)을 표시하여 분명히 인지할 수 있도록 하여야 한다.

(가) 다른 화재·위험성 등급을 갖고 있는 유기과산화물이 같은 구역내에 저장되어 있을 때 그 구역은 가장 위험한 등급으로 표시하여야 한다.

(나) 유기과산화물이 들어있는 용기나 꾸러미는 유기과산화물의 이름, 이에 대한 정보 그리고 적당한 분류구역 등을 개개 용기나 꾸러미에 표시하여야 한다.

(다) 온도조절이 필요한 유기과산화물은 저장온도범위를 표시하여야 한다.

(2) 유기과산화물 저장지역에서 작업하는 전 인원은 이 물질의 안전한 취급, 개인보호장비의 사용, 유출물의 안전한 폐기, 비상조치 등에 대한 교육을 받아야 한다.

(3) 유기과산화물과 접촉하게 될 건물의 재료는 저장되는 물질(유기과산화물)과 혼촉가능한 물질이어야 한다.

(4) 온도조절

(가) 저장지역은 저장되는 유기과산화물의 저장온도 범위내에서 유지되어야 한다.

(나) 저장온도범위가 주위 온도(ambient temperature)이상으로 되면 최고온도와 최저온도를 조절할 수 있는 limit 스위치가 일반 온도조절기에 부착되어야 한다.

(다) 가열장치는 뜨거운 물이나 낮은 압력(15psig, 103.4kpa—gage 보다 작은)의 수증기 혹은 간접적으로 가열된 따뜻한 공기 등을 사용하여야 한다. 냉각장치는 가연성 가스의 팽창을 직접 이용해서는 안된다.

(라) 가열코일, 라지에타, 공기분산기, 냉각코일, 파이프 그리고 덕트(duct)는 용기에 직접 닿지 않도록 저장된 물질이 과냉각되지 않도록 설비되어야 한다.

(5) 저장상의 주의사항은 다음과 같은 사항이 있다.

(가) 저장장소는 냉암소(冷暗所)로서 직사일광을 차폐하고 동시에 화기를 엄금하고 난방을 하지 않아야 한다. 개개의 유기과산화물의 최적 저장온도는 지시사항을 따라야 한다.

(나) 다른 약품과 같은 장소에 놓는 것을 피해야 한다. 특히, 유기과산화물과 접촉하여 분해를 촉진하는 황산, 질산과 같은 산류, 아민류, 금속류, 촉진제, 금속, 환원제, 연소성물질 등과 같은 장소에 저장하지 않도록 한다.

(다) 저장시, 유기과산화물 용기가 전도(轉倒) 또는 전락(轉落)의 위험이 없도록 저장한다.

(라) 이물질(異物質)의 혼입은 분해의 요인이 되므로 분진이나 그외의 것은 혼입(混入)은 절대 피하여야 한다.

(마) 액체과산화물의 경우에는 상온에서도 서서히 분해되는 것이 있으므로 용기내의 압력상승을 방지하기 위해서 저장용기에는 자동적으로 내부의 압력을 배기할 수 있는 장치를 설치하고 다른 용기에 옮기는 경우에도 적당한 가스압력 제거장치를 설치해야 한다.

(바) 저온활성과산화물에 대해서 지시된 온도에서 저장하여야 하고 방폭전기기를 사용하여야 한다.

(사) 냉동저장이 요구될 때 저장소는 냉동설비 뿐만 아니라 온도측정과 항

온시스템을 갖추어야 한다.

나. 유기과산화물의 화재·위험성 분류

유기과산화물의 화재·위험 특성은 과산화물의 형태, 회석제 그리고 상대적인 농도 등에 따라 달라질 수 있으므로 저장요건을 결정하기 위한 목적으로 유기과산화물의 화재·위험특성은 아래와 같이 분류된다. (NFPA 43B)

(1) I 등급 : 폭연 (deflagration) 이 일어날수 있는 유기과산화조합물이나 폭발 (detonation) 은 아니다.

화재위험특성 : I 등급류는 쉽게 개시되고 빠른 폭발적 분해를 통한 폭연위험을 준다. 이 등급은 엄밀한 온도조절하에서 만이 상대적으로 안전한 유기과산화조합물을 포함하고 있다.

〈표 13〉 전형적인 I 등급 유기과산화물

유 기 과 산 화 물	농도(무게,%)	회 석 제	최대용기용량
Acetyl cyclohexane sulphonyl peroxide	60~65	물	1 lb, R
Benzoyl peroxide	> 98	—	1 lb
t-Butyl hydroperoxide	90	물, t-BuOH	5 gal
t-Butyl peroxy acetate	75	OMS	5 gal
t-Butyl peroxyisopropyl carbonate	92	OMS	5 gal
Diisopropyl peroxy dicarbonate	~100	—	10 lb, R
Di-n-propyl peroxy dicarbonate	98	—	1 gal, R
	85	OMS	1 gal, R

- 〈주〉 1. 1 lb : 0.454kg, 1 gal : 3.785 liter
 2. t-BuOH : t-Butyl alcohol
 3. R : 냉동저장
 4. OMS : odorless mineral spirit

(2) II등급 : 빠른 연소와 강한 반응성 위험이 있는 유기과산화물

화재위험특성 : I 등급 가연성 액체와 유사한 중대한 화재위험을 준다. 분해는 I 등급류에 의해서 생성되는 것과 같이 빠르고 격렬하지는 않다. 온도조절하에서 희석되었을 때 상대적으로 안전한 유기과산화조합물이다.

〈표 14〉 전형적인 II등급 유기과산화물

유 기 과 산 화 물	농도(무게,%)	희 석 제	최대용기용량
Acetyl peroxide	25	OMP	5 gal
t-Butyl hydroperoxide	70	t-BuOH+ DTBP	55 gal
t-Butyl peroxybenzoate	98	—	5 gal
t-Butyl peroxy-2-ethylhexanoate	97	—	55 gal, R
t-Butyl peroxyisopropyl carbonate	75	OMS	5 gal
t-Butyl peroxyisobutyrate	75	OMS	5 gal, R
t-Butyl peroxy-pivalate	75	OMS	5 gal, R
Dibenzoylperoxy dicarbonate	85	물	14 lb, R
Di-sec-butylperoxy dicarbonate	98	—	5 gal, R
Di-sec-butylperoxy dicarbonate	75	OMS	1 gal
1,1-Di-(t-butylperoxy)-3,5,5 trimethylcyclohexane	95		5 gal
Di-(2-ethylhexyl)peroxy dicarbonate	97		1 gal, R
2,5-dimethyl-2,5-di-(benzoyl peroxy)hexane	92		50×1 lb 4×5 lb
peroxyacetic acid	43	물, HOAc, H ₂ O ₂	30 gal

- 〈주〉 1. R : 냉동저장
 2. DTBP : di-t-Butyl phthalate
 3. OMS : odorless mineral spirit
 4. DMP : dimethyl phthalate
 5. HOAc : Acetic acid(초산)
 6. H₂O₂ : 과산화수소
 7. t-BuOH : t-Butyl alcohol

(3) Ⅲ등급 : 빠른 연소와 강한 반응성 위험이 있는 유기과산화물

화재위험특성 : Ⅱ등급 가연성 액체와 유사한 화재위험을 준다. 분해에 기인된 빠른 연소와 높은 열방출이 특징이다.

〈표 15〉 전형적인 Ⅲ등급 유기과산화물

유 기 과 산 화 물	농도(무게,%)	희 석 제	최대용기용량
Acetyl cyclohexane sulphonyl peroxide	29	DMP	1 gal, R
Benzoyl peroxide	78	물	25 lb
Benzoyl peroxide, paste	55	BBP	380 lb
Benzoyl peroxide, paste	50	BBP	380 lb
Cumene hydroperoxide	86	cumene	55 gal
Di-(4-butylcyclohexyl) peroxy dicarbonate	98	—	88 lb
t-Butylperoxy-2-ethylhexanoate	97	—	5 gal, R
t-Butylperoxyneodecanoate	75	OMS	5 gal, R
Decanoyl peroxide	98.5	—	100 lb, R
Di-t-butyl peroxide	99	—	55 gal
1,1-Di-(t-butylperoxy)-3,5-5-trimethylcyclohexane	75	DBP and OMS	5 gal
2,4-Dichlorobenzoyl peroxide	50	DBP and silicone	5 gal
Diisopropyl peroxydi carbonate	30	toluene	5 gal, R
2,5-Dimethyl-2,5-di-(ethylhexanoylperoxy)-hexane	90	—	5 gal
2,5-Dimethyl-2,5-di-(t-butylperoxy)hexane	90	—	30 gal
Methyl ethyl ketone peroxide	9% AO	DMP	5 gal

- 〈주〉 1. R : 냉동저장
 2. DTBP : di-t-butyl phthalate
 3. OMS : odorless mineral spirit
 4. DMP : dimethyl phthalate
 5. AO : active oxygen
 6. DBP : dibutyl phthalate
 7. BBP : butyl benzyl phthalate

(4) IV등급 : 보통의 가연성물질과 같은 방법으로 타고 아주 약한 반응위험을 준다.

화재위험특성 : 쉽게 통제할 수 있는 정도의 화재위험을 준다. 반응성은 화재에 약간 효과를 미치는 정도이다.

〈표 16〉 전형적인 IV등급 유기과산화물

유 기 과 산 화 물	농도(무게,%)	희 석 제	최대용기용량
Benzoyl peroxide	70	물	25 lb
Benzoyl peroxide, paste	50	BBP and 물	380 lb
Benzoyl peroxide, slurry	40	물+가소제	380 lb
Benzoyl peroxide, powder	35	전분	100 lb
t-Butyl hydroperoxide	70	물	55 gal
t-Butylperoxy-2-ethyl-hexanoate	50	DOP	55 gal
Dicumyl peroxide	98	—	55 gal
Di-(2-ethylhexyl)peroxy dicarbonate	40	OMS	5 gal, R
Lauroyl peroxide	98	—	110 lb
p-Menthane hydroperoxide	52.5	알코올과케톤	55 gal
Methylethyl ketone peroxide	5.5% AO	DMP	5 gal
Methylethyl ketone peroxide	9.0% AO	물과 글리콜	5 gal

〈주〉 1. R : 냉동저장
 2. AO : active oxygen
 3. BBP : butyl benzyl phthalate
 4. DOP : dioctyl phthalate
 5. OMS : odorless mineral spirits
 6. DMP : dimethyl phthalate

(5) V등급 : 스스로는 타지 못하고 반응성위험도 주지 않는 유기과산화물.

화재위험특성 : 스스로 탈수도 없고 분해위험도 주지 않는다.

〈표 17〉 전형적인 V등급 유기과산화물

유 기 과 산 화 물	농도(무게,%)	회 석 제	최대용기용량
Benzoyl peroxide	35	DPD혹은 황산칼슘	100 lb
1,1-Di-t-butylperoxy-3, 5,5-trimethylcyclohexane	40	탄산칼슘	100 lb
2,5-Dimethyl-2,5-di (t-butylperoxy)hexane	47	불활성고체	100 lb
2,4-pentanedione peroxide	4% AO	물, 용매	5 gal

1. AO: active oxygen

2. DPD: dicalcium phosphate dihydrate

다. 옥내저장

유기과산화물 옥내저장시 전용저장실에 대한 요건을 알아보면 다음과 같다.

(1) 옥내저장소는 불연성 구조물이어야 한다. 내부격벽(칸막이)으로 이웃한 저장실과 격리되어 있을 때 벽, 바닥, 천정, 문과 같은 구조물은 화재에 적어도 반시간 이상 견디어야 한다.

(2) 바닥은 콘크리트와 같이 물이 스며들지 않는 불투수성이어야 한다.

(3) 직사광선으로부터 유기과산화물이 차폐되도록 예방조치를 취해야 한다.
(예, 지붕을 불투명하게 한다)

(4) 만약 유기과산화물 저장소가 단층건물이라면 지붕은 가벼운 무게의 물질로 설치하여 폭압제거장치로서 작용할 수 있어야 한다. 아니면 안전한 곳으로 폭압방산구가 하나 이상 설치되어 있어야 한다.

(5) 전기기구는 저장지역에서 배제되어야 한다. 스위치는 외부에 있어야 하고 저장소 안에 소켓트 출구(socket outlet)가 있어서는 안된다.

(6) 전기설비가 저장소의 내부에 설치되어 있는 곳에는 부식성 증기나 더스트(dust)의 영향에 대한 보호조치가 있어야 한다.

(7) 연기 혹은 열탐지기의 설비가 경보기나 스프링클러 시스템에 연결시켜 설치하는 것이 바람직하다.

(8) 액체유기과산화물을 저장시, 출입구에 저장실의 전 액체유기과산화물을 모을 수 있는 문턱을 갖추어야 한다. 이것은 과산화물에 의한 화재의 크기를 줄일 수 있고 열방출량을 줄일 수 있다.

(9) 가연성의 액체유기과산화물인 경우, 저장실은 누설이나 비산에 의해 발생된 증기를 분산, 배출시키기 위한 윗쪽과 아래쪽에 적당한 환기시설이 되어 있어야 한다. 외벽도 적어도 하나 이상의 통풍벽돌이나 루우버(louvers)를 이용하여 시간당 적어도 5번의 공기순환이 필요하다. 이와같이 되기 위해서는 열린 면적이 벽과 지붕 전체면적의 적어도 2.5%는 되어야 한다.

(10) 냉동저장이 필요한 유기과산화물은 냉동저장실에 보관하고 냉동설비는 상온 저장실 바깥에 위치해야 한다. 저장실은 사람이 항상 거주하는 곳에 경고를 줄 수 있는 고온용 경보기가 설치되어야 한다.

(11) 최소온도 이상으로 저장실의 온도를 유지하기 위해서 가열이 필요할 때에는 따뜻한 공기를 불어넣거나 라지에터를 이용하는 간접가열방법을 사용한다. 라지에터는 유기과산화물 용기로부터 0.5m이상 떨어져 있어야 하고 사이에는 차단벽이 설치되어야 한다. 또한 이 라지에터는 최고 60℃까지 올라가도록 열적으로 조절이 가능해야 한다. 만약 저장실이 조절온도 이상으로 과열되면 자동으로 경고가 울릴 수 있도록 설비되어야 한다.

라. 저장방법

(1) 상온저장

(가) 저장실은 불연성 구조물이어야 한다.

(나) 바닥은 콘크리트이어야 하고 저장실 입구에서 유출물이 검출되고 쌓이고 또한 곧이어 폐기할 수 있도록 경사지게 한다.

(다) 유기과산화물이 저장되어 있는 곳의 출입구에 이르는 길은 인접건물의 창문이나 비상구와 마주보고 있어서는 안된다. 액체 유기과산화물의 경우에 출입구에 이르는 길은 저장실의 전 유기과산화물량을 모을 수 있는 유출물 보존시설이 또한 갖추어져 있어야 한다. 이것은 화재의 크기와 관련된 열복사 효과를 최소화하는 것이다.

(라) 지붕은 직사광선을 배제하기 위해서 불투명해야 한다. 지붕은 건물의 폭발완화의 효과를 줄 수 있어야 한다. 예를들면 폭발시 쉽게 날아갈 수 있도록 가벼운 물질로 고정시켜 놓는다. 안전한 장소로 배기될 수 있도록 설치된 폭압방산구가 하나 이상 있어야 한다.

(마) 화재시 물의 공급, 방화설비, 소화, 대피시설, 소화기구의 접근, 소방수의 보호, 화재시에 소방대를 초기에 부를 수 있도록 저장실이 설계되고 배치되어야 한다.

(바) I 등급의 유기과산화물이 저장되어 있을 때에는 고정된 자동 물공급 스프링클러 시스템이 갖추어져 있어야 한다. 주위환경에 중대한 영향을 방지하기 위해 유출물 모둠시설이나 넘침방지용시설이 갖추어져 있어야 한다.

(사) 누설이나 비산물로부터 생성된 증기(vapour)를 분산시키기 위한 적당한 통풍벽돌이나 루우버와 같은 환기시설이 있어야 한다.

(아) 만약 전기시설이 저장소의 내부에 설치되어졌으면 부식성증기, 가연성증기, 가연성분진 등에 대한 보호조치가 있어야 한다.

(2) 냉동저장(refrigerated storage)

(가) 상온저장의 (가), (나), (다), (라), (아) 요건을 준용한다.

(나) 냉동설비는 저장실 밖에 설치하고 공기순환을 원활하게 하기 위해서 충분한 공간이 저장물사이에 있어야 한다.

(다) 저장실의 모든 부분이 균일하게 냉각될 수 있도록 냉각시스템을 배치하여야 한다.

(라) 저장된 유기과산화물의 불안정성 등으로 인하여 온도의 식힘이 안될 때, 경고를 주기 시작하는 고온경보장치를 사람이 상주하는 곳에 설치하여야 한다.

(마) 냉동설비가 작동이 안될 때, 이를 위한 효과적인 방법, 예를들면 드라이아이스(dry-ice)사용, 다른 저장소로 옮김, 다른 냉동설비지원 등이 준비되어 있어야 한다.

마. 저장설비의 분류

유기과산화물을 저장할 수 있는 저장소는 분리형(segregated storage), 차단형(cut-off storage) 그리고 독립형(detached storage)으로 대별(大別)할 수 있는데 이들 각각에 대하여 알아보면 아래와 같다.

(1) 분리저장(segregated storage)

혼촉금지물질들과 물리적인 방법으로 서로 떨어지게 하여 같은 저장실이나 저장구역에서 저장하는 방법이다. 토대(土埧)나 연석(緣石)을 이용하거나 위험성이 없고 유기과산화물과 혼촉가능한 물질을 사이에 놓거나 하여 혼촉금지물질과 분리시키고 통로는 물질사이의 공간을 확보하는데도 쓰이게 배려한다. 이 저장방법으로 저장할 수 있는량은 유기과산화물의 위험성 등급 및 저장실의 설비에 따라 다른데 이에대한 자료는 이 보고서의 저장제한을 참고하면 된다.

(가) 건 물

만약, 유기과산화물 저장지역 아래에 마루바닥이나 빈 공간이 있으면 저장지역의 바닥은 방수되어 있어야 하고 안전한 장소로의 배수가 갖추어져 있어야 한다. 유출된 물질이 유기과산화물 저장지역보다 아래 지역으로 모여들 수 없도록 모든 조치를 취해야 한다.

(나) 저장관리

1) 유기과산화물과 다른 저장물 사이에는 최소 2.4m(8ft)의 빈 공간(아무것도 놓여있지 않은)이 있어야 한다.

2) 가연성액체나 혼촉금지물질은 한 시간의 내화비(耐火比)를 갖는 벽에 의해서 격리되었다 하더라도 적어도 유기과산화물이 저장되어 있는 지역으로부터 7.6m(25ft)이내에 저장해서는 안된다.

3) 유기과산화물이 저장된 곳과 가연성의 벽사이에 적어도 1.2m(4ft)의 빈 공간이 있어야 한다.

(다) 방 화(fire protection)

분리저장에서 다음과 같은 조건일 때 자동스프링클러 설비를 갖추어야 한다.

- 1) IV등급 유기과산화물을 45,400kg(100,000 lb)이상 저장시
- 2) III등급 유기과산화물을 680kg(1,500lb)이상 저장시
- 3) 바닥면적이나 량에 관계없이 II등급 유기과산화물이 저장되어 있을 때

(2) 차단저장(cut-off storage)

칸막이나 벽에 의해 혼촉금지물질로부터 물리적으로 격리시켜 같은 건물이나 지역에 저장하는 방법이다. 차단저장(cut-off storage)에 저장할 수 있는 저장량은 이 보고서의 저장제한에 기술되어 있다.

(가) 건 물

- 1) 차단저장(cut-off storage)지역은 지하실이나 틈새공간(crawl space)

이 없는 단층건물이어야 한다.

2) I 등급 유기과산화물이 저장되어 있는 곳에 내부벽은 3psig (20.7kPa-gage)의 내부과압에 깨어짐이 없이 견딜 수 있어야 한다.

3) I 등급, II등급 혹은 냉장된 유기과산화물이 저장된 곳에 다른 채워져 있는 건물과 닿아있는 벽, 지붕 혹은 천정은 125psf (6kPa)의 내부압력에 깨어짐없이 견딜 수 있어야 한다.

4) I 등급, II등급 혹은 냉장보관된 III등급 유기과산화물에 대해서 환기시설이 없을 때 건물이나 저장실 부피 30ft³ 당 1ft²보다 적지않은 비로 폭압방산구를 갖추어야 한다.

5) 다른 건물과 공용으로 쓰고 있는 벽은 적어도 2시간의 내화성을 갖어야 한다. 또한 이와같은 벽에 있는 문과 창문은 방화문과 방화창문으로 설치되어야 한다.

6) 저장지역은 분해가스를 배출하기 위한 roof vent, eave vent, louver 등과 같은 환기시설(자연환기)이 갖추어져 있어야 한다. 분해환기에 대한 환기비는 환기구가 없을때 바닥면적 100ft²당 1ft²보다 작지 않아야 한다. 단, 온도를 조절해야 하는 건물에 대해서는 적용하지 않는다.

(나) 저장관리

유기과산화물 저장실과 가연성의 벽사이는 적어도 1.2m(4ft)의 빈공간이 유지되어야 한다.

(다) 방화(fire protection)

저장되어 있는 유기과산화물의 등급에 관계없이 가연성 건축물의 모든 저장지역에 대해서 그리고 I 등급 유기과산화물이 저장되어 있는 (량에 관계없이) 불연성 건축물의 모든 저장지역에 대해 자동스프링클러설비가 갖추어져야 한다. 저장량이 아래와 같이 초과될때 불연성 건축물의 모든 저장지역에 대해서 자동스프링클러 방화설비가 갖추어져야 한다.

- Ⅱ 등급 : 908kg (2,000 lb)
- Ⅲ 등급 : 1,362kg (3,000 lb)
- Ⅳ 등급 : 90,800kg (200,000 lb)

(3) 독립저장(detached storage)

모든 구조물로부터 떨어져 놓여있는 단독건물에 저장하는 방법이다. 독립저장 방법에 의한 저장량은 이 보고서의 저장제한에 기술되어 있다.

(가) 건물위치

- 1) 독립저장건물은 보통의 건물들과 떨어져 있어야 한다. (저장제한 참조)
- 2) 등급Ⅱ, Ⅲ, Ⅳ 유기과산화물이 저장되어 있는 독립저장(detached storage) 건물들은 만약 저장되어 있는 총량이 저장제한에 나와있는 최대 허용량을 넘지 않는다면 서로 적어도 15.3m(50ft)는 떨어져 있어야 한다.
- 3) I 등급 유기과산화물이 저장되어 있는 독립저장(detached storage)건물들은 다음과 같이 서로 떨어져 있어야 한다.

〈표 18〉 개별 저장건물의 분리

NS	량, kg(1b)	454 (1,000)	1,816 (4,000)	4,540 (10,000)
	거리, m(ft)	6.1 (20)	22.9 (75)	30.5 (100)
AS	량, kg(1b)	908 (2,000)	9,080 (20,000)	79,450 (175,000)
	거리, m(ft)	6.1 (20)	22.9 (75)	30.5 (100)

〈비고〉 NS : 스프링클러 소화설비가 없을 때
AS : 자동스프링클러 소화설비를 갖추었을 때

(나) 건 물

- 1) 독립저장(detached storage)건물은 지하실이나 틈새(crawl space)가 없는 단층건물이어야 한다.
- 2) 스프링클러가 설치되어 있지 않는 독립저장(detached storage)건물로

서 2,270kg(5,000 lb)이상의 유기과산화물이 저장되어 있을 때 이 건물은 아래의 요건이 갖추어져 있어야 한다.

가) 건축자재는 불연성 재료이어야 한다.

나) 지붕은 적절하게 절연된 가벼운 구조이어야 한다.

3) 독립저장(detached storage)건물은 roof vent, eave vent, louver와 같은 분해가스를 배출하기 위한 환기시설이 갖추어져야 한다. 분해환기에 대한 환기비는 환기구가 없을 때 바닥면적 100ft²당 1ft²보다 적지 않게 하여야 한다. 단, 온도를 조절해야 하는 경우에는 적용하지 않는다.

4) I, II등급 유기과산화물이 저장되어 있을 경우 건물부피 30ft³당 환기시설이 없을 때 1ft²보다 작지 않은 비율로 폭발방산구를 설치하여야 한다.

5) 저장건물 내부온도가 최대 저장온도에 접근하거나 초과할 때에는 햇빛차폐시설을 독립저장(detached storage)에 이용할 수 있다.

(다) 저장관리

1) 혼촉금지물질은 유기과산화물과 같은 독립저장(detached storage)건물안에 저장해서는 안된다.

2) 가연성 혹은 연소성 액체가 유기과산화물과 같이 저장되었을 때 NFPA 30, flammable and combustible liquids code의 요건을 더 엄격하게 적용해야 한다.

(라) 방화(fire protection)

I 등급 유기과산화물로서 저장량이 90kg(2,000 lb) 초과시 자동소화설비로서 개방헤드가 부착된 일제 살수식(open head deluge)스프링클러 설비를 갖추어야 한다.

바. 저장제한(storage limitation)

단일 건물이나 구역에 저장할 수 있는 유기과산화물의 최대허용량은 유기과산화물의 화재위험성 등급과 저장시설에 따라 결정된다.

〈표 19〉 최대 허용량, kg

화재 위험성 등급	소화 설비	분리저장 (segregated)	차단저장 (cut-off)	독립저장(detached), 인동거리***		
				15.3m	30.5m	45.8m
I	NS	0	0	454	1,816	4,540
	AS	0	908*	908	9,080	79,450
II	NS	0	908	9,080	36,320	227,000
	AS	1,816	22,700	45,400	90,800	제한없음
III	NS	681	1,362**	31,780	90,800	340,500
	AS	22,700	45,400	90,800	제한없음	제한없음
IV	NS	45,400	90,800	136,200	227,000	454,000
	AS	제한없음	제한없음	제한없음	제한없음	제한없음
V	NS/AS	제한없음	제한없음	제한없음	제한없음	제한없음

(주) * : 내부벽은 3psig(20.7kPa)의 내부과압에 견딜수 있어야 하고 외부벽은 폭압방산구가 설치되어 있어야 한다.

** : 차단저장(cut-off storage)시설에 적어도 4시간 동안 화재에 견딜수 있는 벽이나 칸막이가 설치되어 있으면 9,080kg(20,000 lb)까지 저장이 가능하다.

*** : 인동거리란 건물이 있거나 지을 수 있는 선으로부터의 거리이다.

NS: 스크린클러 소화설비가 설치되어 있지 않는 경우

AS: 자동스프링클러 소화설비가 설치되어 있는 경우

(1) 서로다른 화재폭발성 위험등급의 유기과산화물이 같은 구역에 저장되었을 때, 최대허용량은 각 등급이 그 등급의 최대허용량을 견딜수 있는 비례량의 합으로 제한해야 한다. 비례량의 합은 100%를 넘을 수 없다.

예를들면, 최소거리 15.3m(50ft)이고 자동스프링클러 소화설비가 설치되어 있는 독립저장은 I 등급 과산화물 227kg(500 lb), II 등급 22,700kg(50,000 lb) 그리고 III등급 22,700kg(50,000 lb)까지 저장이 가능한데 다음과 같은 비(ratio)에 의한 것이다.

$$\text{I 등급} : \frac{227\text{kg}(500 \text{ lb})}{908\text{kg}(2,000 \text{ lb})_{\text{max}}} \times 100 = 25\%$$

$$\text{II 등급} : \frac{22,700\text{kg}(50,000 \text{ lb})}{45,400\text{kg}(100,000 \text{ lb})_{\text{max}}} \times 100 = 50\%$$

$$\text{III 등급} : \frac{22,700\text{kg}(50,000 \text{ lb})}{98,800\text{kg}(200,000 \text{ lb})_{\text{max}}} \times 100 = 25\%$$

저장량이 그 등급의 최대 허용량을 초과하는 경우는 없으며 백분율(per centage) 합이 100%를 넘는 경우도 없다.

(2) 유기과산화물의 저장량은 저장설비가 특별히 방화시설이 잘 되었다고 기술적으로 관계당국으로부터 인정되면 상기(上記)의 최대 허용량을 초과하여 저장할 수 있다.

(3) 유기과산화물은 폭발성물질에 노출되는 곳에 저장해서는 안된다.

사. 저장관리

저장은 손으로 취급하기가 쉬워야 하고 또한 저장물이 안정하게 유지, 보관될 수 있어야 한다. 유출물이나 깨어짐이 최소화되고 저장소 관리가 용이하도록 저장물이 배열되어 있어야 한다.

(1) 유기과산화물이 놓여있는 곳과 비절연 금속벽(uninsulated metal wall) 사이는 적어도 0.6m(2ft)의 아무것도 놓여있지 않은 빈공간을 두어야 한다.

(2) 혼촉금지물질(배합금지물질)은 유기과산화물과 같은 저장지역에 저장해서는 안된다.

(3) 밀폐된 용기나 포장된 꾸러미만이 저장지역에 저장되어야 한다.

(4) 뚜껑달린 큰상자와 같은 저장용기(bin)에 저장하거나 저장물을 쌓아 놓을때 벌크(bulk)저장을 해서는 안된다.

(5) V등급 유기과산화물의 저장은 일반저장에 관한 기준(NFPA 231)이나 물질의 랙(rack) 저장(선반위의 저장)에 대한 기준을 준용한다.

(6) IV등급 유기과산화물의 저장시에는 다음의 요건을 따른다.

(가) bag, 드럼 그리고 다른 용기나 포장된 꾸러미는 높이가 3m(10ft), 폭이 5m(16ft)를 넘지 않게 저장해야 한다.

(나) 1.2m(4ft) 폭의 주된 통로가 적어도 하나는 있어 저장지역을 나누어야 한다. 이외의 모든 다른 통로는 폭이 0.9m(3ft)보다 적지 않으면 된다.

(7) II등급과 III등급 유기과산화물의 저장시에는 다음의 요건을 따른다.

(가) bag, 다른 용기나 짐꾸러미는 높이가 2.4m(8ft), 폭이 2.4m(8ft)를 초과하지 않도록 저장해야 한다.

(나) 208 liter(55갈론)들이 드럼(drum)은 하나만 저장한다.

(다) 1.8m(6ft) 폭의 주통로가 적어도 하나는 있어 저장지역을 나누어야 한다. 모든 다른 통로는 폭이 1.2m(4ft)보다 적지 않으면 된다.

(8) I 등급 유기과산화물의 저장시 다음의 요건을 따른다.

(가) bag, 드럼(drum) 그리고 다른 용기나 꾸러미는 높이가 1.8m(6ft), 폭이 1.2m(4ft)를 넘지 않도록 해야 한다.

(나) 2.4m(8ft) 폭의 주통로가 적어도 하나는 있어 저장지역을 나누어야 한다. 모든 다른 통로는 폭이 1.2m(4ft)보다 적지 않으면 된다.

(다) 208 liter(55갈론)들이 드럼으로 공급되는 상업용 I 등급 과산화물은 없다. 그러므로 그러한 저장에 대한 요건도 없다.

3. 소 화(消火)

유기과산화물에 화재발생시 보통의 소화설비를 갖고 소화하려고 할때에는 안전

한 거리를 유지하고 일제 살수식(deluge)을 이용하여 소화해야 한다. 활성산소(active oxygen)를 함유하고 있기 때문에 유기과산화물은 일반적으로 매우 빠르게 연소한다. 화재시 유기과산화물의 분해는 폭발을 일으킬 수 있는데, 특히 밀폐되어 있을때 폭발이 일어날 수 있다. 분해증기는 또한 아주 잘 탈수 있는 것이어서 발화하여 공기중에서 폭발한다. 탄산가스(CO₂)와 드라이케미칼(분말) 소화기는 적은량의 유기과산화물이 밀폐되지 않은 곳에서 탈때 사용할 수 있으나 물은 남이있는 제품이나 용기를 식히는데 쓸 수 있는 잇점이 있다. 분해하는 유기과산화물은 공기중에서 자연적으로 재발화하는데 많은 열이 발생될 수 있으므로 특별한 주의가 있어야 한다. 몇몇 유기과산화물(예, 벤조일퍼옥사이드)의 연소속도는 일단 발화되기 시작하면 사실상 소화하는 것이 불가능할 정도로 빠르다. 그러므로 맨 처음 소화노력은 인접지역으로 화재전파방지에 주력해야 한다. 화재에 노출되지 않은 다른 유기과산화물은 물호스를 이용하여 과열을 방지하여야 한다.

- 유기과산화물의 저장고에 인화될 위험이 있는 경우 저장고의 내용물에 따라 안정한 거리를 유지하고 대량의 물을 이용하여 인화를 방지하지 않으면 안된다. 특히, 인화로 인하여 단 시간에 폭발이 옮겨질 위험이 있는 유기과산화물(예, 벤조일퍼옥사이드)이 동일 건물 저장소내에 있는 경우에는 주의가 필요하다.

- 취급장소에 화재 발생시 다른 위험물에 인화될 위험이 없는 경우 분말소화기, 포말소화기로 곧 소화한다. 그런후에 물로서 냉각하여 안전하게 소화한다. 진화후 타고 남은 유기과산화물을 모아서 폐기처리법에 따라서 처리한다.

특히 벤조일퍼옥사이드가 포함되었거나 포함될 위험이 있는 화재를 소화할 때는 폭발적인 분해와 짙은 질식성의 연기생성 등에 주의하여야 한다. 그러므로 작은 소화기를 가지고 이와같은 화재를 소화하려고 시도하지 말고 가능한한 빨리 그 지역을 대피하고 자동스프링클러에 의해 소화해야 한다. 벤조일퍼옥사이드가

밀폐된 용기에 들어있거나 대량으로 저장되어있는 경우 소화를 시도하지 않는 것이 좋다. 분해온도에 도달되거나 연소하기 시작하는 벤조일퍼옥사이드를 방지하기 위해서 호오스(hose)의 물로서 완전히 소화될때까지 적셔야 한다. 이때 소화하는 사람은 방열복, 헬멧, 지급식 호흡보호구 등을 갖추어야 한다.

(1) 유기과산화물이 있는 곳에는 적당한 이동식 응급소화장비가 준비되어야 한다.

(2) 질식소화제(예, 이산화탄소)는 과산화물 자신이 연소할 수 있는 산소를 포함하고 있기 때문에 비효과적이다.

(3) 필요한 장소에 다음과 같은 살수량을 갖는 자동스프링클러와 물분사(water spray)장치가 설치되어야 한다.

유기과산화물 화재위험성 1등급 16.3 Lpm/m²

2등급 14.3 Lpm/m²

3등급 12.2 Lpm/m²

4등급 10.2 Lpm/m²

(4) 자동스프링클러나 소화전에 공급되는 물은 적어도 90분 동안 쓸수 있는 물을 공급할 수 있어야 한다.

4. 유출물 처리 및 폐기방법

가. 유출물처리

유기과산화물이 유출되었을 때 화재·폭발의 위험은 물론 인체에 유해하고 재산상의 손해는 물론 환경을 오염시키므로 많은 주의를 기울여야 한다. 유기과산화물이 누설이나 비산되지 않도록 노력해야겠지만, 만약 누설이나 비산이 되었다면 즉시 제거작업이 실시되어야 하고 누설이나 비산된 유기과산화물은 모았다가

폐기법에 의하여 폐기를 하여야 한다. 이와 같은 과정중에서 다음과 같은 성질을 갖고 있는 유기과산화물을 처리할 때는 잠재되어 있는 위험성이 매우 크므로 특히 주의해야 한다.

- 가연성 액체나 고체
- 낮은 분해온도를 갖는 물질
- 더 위험한 물질을 생성할 수 있는 첨가물이나 희석제의 휘발
- 고온열표면(hot surface)에서 일어날 수 있는 유출물의 분해
- 오염에 의한 분해와 흡수제 속의 불순물에 의한 분해의 가속화
- 하이드로퍼옥사이드(hydroperoxide)와 케톤퍼옥사이드(ketone peroxide)와 같은 강한 자극제
- 폐기하는데 어려움이 있는 물질

액체상태의 유기과산화물의 저장되어있는 곳이나 취급되는 곳에서 유출되었으면 깨끗한 모래나 규조토와 같은 적당한 불연성, 불활성의 흡수제를 사용하여 흡수시킨다. 고체 유기과산화물 유출시에는 물을 사용하는데 비나 솔로서 쓸어내린다. 유출물을 모아넣을 수 있는 용기는 깨끗하고 밀폐가 가능하고 또한 환기가 가능하고 폐기물과 혼촉가능한 물질로 만들어진 폐기물통이어야 한다. 이러한 폐기물통은 2/3이상 채워져서는 안된다. 다음은 유기과산화물의 누설이나 비산시 유출물을 청소하는데 적용할 수 있는 순서이다.

(1) 누설이나 비산된 액체유출물은 불연성, 불활성 흡수제에 흡수시킨 다음 모아서 폐기물통에 보관한다.

(2) 누설이나 비산된 고체 유출물은 물로 씻어 모아서 폐기물통에 보관한다.

(3) 폐기물통에는 적절한 표지를 붙이고 폐기할때까지 안전한 곳에 보관한다. 이때 안전한 곳에 저장과 취급지역에서 떨어진 지역, 열원으로부터 떨어진 지역, 다른 위험한 물질이나 혼촉금지물질과 떨어진 지역을 말한다.

(4) 바닥이나 다른 표면에 남아있는 유기과산화물은 철저히 깨끗하게 청소해야 한다. 위와같은 과정중에 오염된 물질은 폐기물통에 보관하고 위와같이 취급한다.

(5) 특히 벤조일퍼옥사이드(benzoyl peroxide)나 메틸에틸케톤퍼옥사이드(methyl ethyl ketone peroxide)의 유출에 대해서는 다음과 같은 조치를 취해야 한다.

(가) 용기를 수시로 점검하여 누설을 방지해야 한다.

(나) 흘러 떨어진 분체상(粉體狀)의 벤조일퍼옥사이드(BPO)를 제거하는 경우 물로 충분히 적신 다음 규조토나 모래로 쓸어모으든지 또는 충분히 축축한 목분(木粉)을 써서 함께 쓸어모아 폐기한다.

(다) 페이스트(paste) 상태의 벤조일퍼옥사이드의 경우 목분(木粉)과 함께 닦아내든지 혹은 형짚조각으로 닦아낸다. 사용한 목분(木粉)이나 형짚조각은 신속하게 폐기물처리법에 의해 처리한다.

(라) 메틸에틸케톤퍼옥사이드의 경우 규조토, 모래 등의 흡수제로 흡수시킨 다음 바닥을 물 또는 석회수로 충분히 씻는다.

(마) 메틸에틸케톤퍼옥사이드를 흡수시킨 흡수제나 닦는데 쓰인 형짚조각을 방치하여 두면 화재의 원인이 되므로 되도록이면 빨리 처리한다.

나. 폐기방법

(1) 폐기대상물

다음 같은 상태의 유기과산화물이나 이와 관련된 것들을 폐기물 처리방법중의 어느 하나를 택해서 폐기하여야 한다.

(가) 유기과산화물의 물성이 의심스럽거나 용기표지의 내용을 명확하게 알 수 없는 유기과산화물

- (나) 화재에 노출되었던 것이나 다른물질에 의해 오염된 유기과산화물
- (다) 누설이나 비산되어 모은 유기과산화물
- (라) 사용후 용기속에 남아있는 유기과산화물
- (마) 빈 유기과산화물 용기
- (바) 씻어낸 것이나 중화된 유기과산화물
- (사) 유기과산화물에 오염된 형겅조각
- (아) 그밖에 유출된 유기과산화물을 모으는데 사용한 물질

(2) 폐기방법

위와 같은 폐기물을 폐기하는 방법에는 소각(燒却), 가수분해(加水分解), 대지산포(大地散布), 지중매설(地中埋設), 자기분해(自己分解), 희석(稀釋) 등의 방법이 있는데 이중에서 널리 쓰이는 방법은 소각, 가수분해 방법이다.

(가) 소각(燒却)

소각에 의한 과산화물의 폐기가 우선 권장된다. 이방법은 빠르고 완전하게 분해 생성물을 처리할 수 있다. 폐기과산화물을 소각장에 넣고 안전한 거리에서 손잡이가 긴 토오치(torch)나 전기 squib 혹은 니크롬선에 코드를 연결 사용하여 점화한다. 이때 소각장은 콘크리트나 흙으로 둘러 쌓인 곳이거나 혹은 높이 방향으로 절단된 드럼(半切 drum)이나 주위와 격리된 도랑(ditch)등을 이용할 수 있다.

폐기유기과산화물은 규조토와 같은 불연성물질에 흡수시키든지 불활성 용제에 용해시키어 바람을 등지고 점화한다. 점화시 안전거리는 폐기하는 과산화물의 량에 따라 달라지지만 squib일 경우 7.5m~75m로 한번에 5kg정도 소각하는 것이 적당한다. 계속해서 소각하는 경우 가열된 소각장이나 불씨가 남아있는 소각장에 계속해서 폐기과산화물을 넣는 것은 매우 위험하므로 완전히 소각되고 소각장이 냉각된 후 다른 소각을 해야 한다.

(나) 가수분해 (加水分解)

대부분의 디아실퍼옥사이드 (diacylperoxide), 퍼옥시에스테르 (peroxyester), 퍼옥시디카본네이트 (peroxydicarbonate), 하이드로퍼옥사이드 (hydroperoxide) 그리고 케톤퍼옥사이드 (ketoneperoxide)는 가수분해 (hydrolysis)에 의해 파괴되거나 보다 안전한 다른 과산화조합물을 생성한다. 가수분해는 디아실퍼옥사이드 (diacylperoxide), 퍼옥시디카본네이트 (peroxydicarbonate) 그리고 알킬설폰닐아실 퍼옥사이드 (alkyl sulfonyl acyl peroxide)에 가장 효과적이다.

가수분해는 폐기과산화물 무게의 10배가량의 찬 10% NaOH용액을 이용하여 보다 안전하게 수행할 수 있다. 국부적인 과열을 방지하기 위해 잘 섞으면서 조금씩 과산화물을 가한다. 가수분해속도는 가끔 느려서 반응을 완결시키는데 약 24시간의 혼합기간이 필요하다. 만약, 과산화물이 분해되었으면 최종용액은 다량의 물로 씻어 내릴 수 있다. 디터서리부틸퍼옥사이드 (di-t-butyl peroxide)와 같은 과산화물은 분해가 아주 천천히 일어나 하이드로퍼옥사이드 (hydroperoxide) 알칼리 용액으로 된다는 것에 주의하여야 한다.

(다) 대지산포 (大地散布)

상온에서 급속하게 분해하는 저온활성과산화물을 폐기하는 경우 대지 (大地)에 산포 (散布)하여 자연분해 시키는 것이 좋다. 이 경우 마른풀이나 나무조각, 종이조각 등이 있는 장소에서는 발화의 우려가 있으므로 주의하지 않으면 안된다. 또 분해생성가스는 가연성이 있으므로 주변이 화기가 없는 것을 확인한 후에 과산화물을 산포 (散布)하지 않으면 안된다. 이 방법은 하기 (夏期)에 행하는 것이 바람직하다.

(라) 지중매설 (地中埋設)

주위에 적당한 소각장이 없고 처리하는 량이 소량인 경우, 약 50cm 정도의 구멍을 파고 흙과 폐기과산화물을 교대로 들어가면서 덮어 자연분해 시킨다. 단 많은 량을 같은 장소에 묻으면 분해가 지연되므로 안된다. 또한 매설된 지면위에는 화

기취급을 피한다. 또한 용기에 들어있는채로 절대 묻어서는 안된다. 이 방법의 문제점은 분해하는데 오랜 기간이 걸리고 그 지역을 과산화물로 오염시킬 수 있으므로 바람직한 방법은 아니다.

(마) 자기분해 (自己分解)

상온이하의 자기촉진분해온도 (self- accelerating decomposition temperature, SADT)를 갖고 있는 과산화물은 안전하고, 시설물로부터 떨어진 지역에서 자기 분해에 의해 파괴시킬 수 있다.

이소부틸퍼옥사이드(isobutrylperoxide)와 같은 저온의 디아실퍼옥사이드(diacylperoxide)와 디이소프로필(diisopropyl)이나 디부틸(di-sec-butyl)과 같은 퍼옥시디카본네이트(peroxydicarbonate)는 이 방법으로 편리하게 파괴할 수 있다. 냉장보관된 것을 꺼내 분해시키기 위해 만든 도랑(ditch)안에 얇게 펼쳐 놓으면 된다. 분해는 일반적으로 약하게 점차적으로 일어나지만 예방조치는 빠르고 격렬하게 혹은 다량인 경우에 일어날 수 있는 자연발화의 가능성에 대비하여야 한다. 과산화물의 완전한 파괴를 확실하게 하기 위해 남은 분해생성물을 태워야 한다.

(바) 희석 (稀釋)

과산화물은 희석(稀釋)에 의해 파괴되지는 않지만 보다 안전하고 특히 긴급한 상황에서 사용할 수 있다. 불활성 용매에 녹이거나 희석하여 낮은 자기촉진분해 온도(SADT)의 폐기과산화물의 분해온도를 증가시켜 위험을 줄일 수 있다.

예를들면, 톨루엔(toluene)에 녹아있는 5% 이소프로필퍼옥사이드(IPP) 용액은 냉장하지 않고 21℃에서 보관시 점차적으로 assay가 감소하여 안전하게 폐기할 수 있다. 일반적인 규칙은 희석시킨 폐기과산화물을 하수구 속으로 흘려보내서는 안된다. 몇몇 물에 녹을 수 있는 과산화물은 효과적으로 매우 낮은 농도로 분산될 수 있어 하수구에서 문제를 일으키지 않을지 모르지만 대부분의 액체 유기과산화물은 물에 잘 녹지 않기 때문에 더욱 위험하다. 대부분의 경우 물보다 가볍기 때문에 표면위에 뜬다. 만약 불이 하수구 속으로 번지면 물에 의해서 다른 지

역으로 쉽게 퍼져나갈 수 있으므로 회석된 폐기과산화물은 하수구에 흘려버리는 것은 금해야 한다.

다. BPO와 MEKPO

(1) 빈용기(空容器)

벤조일퍼옥사이드(BPO)나 메틸에틸케톤퍼옥사이드(MEKPO)를 담았던 빈 골판지 상자나 포대 등은 어떠한 다른 목적으로 결코 사용해서는 안된다. 이와같은 것은 사용후에 완전히 비어있어 남아있는 것이 없는지 확인하여야 한다. 미량이라도 남아있으면 폐기용 양동이 물로 씻어낸 후 폐기해야 한다. 빈마분지포대의 열린 끝은 찌그러 안쪽으로 하고 드럼(drum)같은 곳에 보관한 후 주기적으로 이 드럼의 내용물을 안전하고 격리된 지역에서 주의해서 태운다.

(2) 폐기물 처리

벤조일퍼옥사이드(BPO)는 알칼리 수용액중에서 분해시켜(가수분해) 폐수와 함께 폐기하든지 소량씩 주의해서 소각한다. 메틸에틸케톤퍼옥사이드(MEKPO)는 소량씩 소각하는 것이 제일 좋다. 그러나 어느쪽의 경우도 공해에 대한 신중한 배려가 필요하다. 폐수와 함께 폐기하는 경우에는 수질오염 그리고 소각하는 경우는 대기오염방지에 유의하여야 한다.

(가) 벤조일퍼옥사이드(BPO)

1) 고농도 BPO 폐기물 처리

가) 폐기 벤조일퍼옥사이드의 약 10배 가량의 10% NaOH용액중에 저으면서 소량씩 가하여 분해시킨다. 이경우 분해된 부분이 침전되거나 덩어리로 되지 않도록 주의한다.

나) 소각처리하는 경우에는 톨루엔(toluene)에 10% 정도의 벤조일퍼옥사이드를 용해시켜 넓은 장소에서 한번에 5kg이하로 하여 소각장에서 소각한다.

불을 붙일때에는 토오치(torch)나 squib 또는 긴막대기 끝에 불을 붙혀 점화한다. 이때 주의할 것은 바람을 등지고 해야하고 결코 가까이에서 불을 붙이지 않도록 주의한다. 그리고 한번 사용한 소각장(특히 드럼통 소각인 경우)이 완전히 냉각될 때까지 기다린 후에 다음 처리를 해야한다.

2) 페이스트(paste, 반죽모양) 상태의 폐기과산화물 처리는 입지조건이 좋고 넓은 공지가 있는 경우에는 불속에 소량씩 투입하여 소각하는 것도 한가지 방법이다. 그러나 이때에는 많은 량의 폐기물을 불 가까이 갖고가면 투입하기 전에 폐기물에 착화하는 사고가 일어날 수 있으므로 불 가까이에는 400~500g정도 조금씩 나누어 갖고 간다. 또 폭 10cm정도의 띠모양의 종이(예, 신문지)를 깔고 그 위에 피이스트 상태의 폐기 벤조일퍼옥사이드(BPO)를 2~3cm로 놓고 아래에 깔린 종이에 불을 붙인후 피한다. 이 방법에서는 한번에 4~5m씩의 길이로 처리하는 것이 적당하다. 그러나 앞서 소각시킨 지면은 열기를 갖고 있으므로 다음 처리에는 30cm정도 떨어진 곳에서 실시한다.

3) 페이스트(paste) 상태의 벤조일퍼옥사이드(BPO)는 분말상의 순품 벤조일퍼옥사이드와는 다르게 소각이외의 분해처리가 곤란한데 특히 용기에 붙은것의 처리가 어려우므로 다음의 방법으로 처리하여야 한다. 분해액(무게비로 물 100, 염화메틸렌 20, 디메틸아닐린 0.5, 기타 0.55)을 소량 용기에 넣고 술을 이용하여 기벽에 붙어있는 페이스트(paste) 상태의 벤조일퍼옥사이드를 문질러 떨어 뜨려 닦아낸다. 이 방법을 이용하면 분해와 동시에 용기에 붙어있는 물질을 깨끗하게 제거할 수 있고 다량의 물을 사용하기 때문에 발열하는것도 억제할 수 있다.

나) 메틸에틸케톤퍼옥사이드(MEKPO)

1) 벤조일퍼옥사이드(BPO)와 같은 방법으로 소각처리한다.

2) 가수분해로 처리하는것은 폐기물의 약 10배 이상의 분해액(20% 수용액)에 넣어 1일 이상을 방치 시킨후에 폐수처리설비에 흘려보낸다. 용기에

부착된 MEKPO를 제거하는 경우에도 이 방법이 적당하다. 분해액중에 폐기물을 가하는 경우에는 소량씩 저으면서 가한다. 또 폐기물과 물이 분리되는 경우에는 분해액에 계면활성제를 넣는다.

3) 불포화폴리에스테르(unsaturated polyester)수지의 가공공장에서 MEKPO에 의한 재해가 제일 많은 것은 산화철(철이 녹슨것), 폐유, 환원성 물질 또는 미반응 불포화폴리에스테르수지가 부착된 골판지 등이 폐기물과의 접촉에 기인된 화재에 있다. MEKPO가 부착된 폐기물은 불연성 재료로 된 전용폐기물 용기를 정하여 여기에 물을 넣어 침적(浸積)시켜 놓는것이 좋다. 이 폐기물통에 어느정도 모이게 될때 소각처분한다.

5. 위생 예방

유기과산화물이 저장되고 취급되는 곳에는 과산화물과 접촉시 피부와 눈을 씻을 수 있는 설비가 갖추어져 있고 또한 잘 관리되어 있어야 한다. 응급처리 방법을 철저히 따라야 하고 응급처치를 도와주는 사람은 그 자신이 오염되는 것을 피하기 위한 예방조치를 취하여야 한다. 오염된 의복은 신속하게 탈의해야 하고 자연발화를 방지하기 위해서 물에 넣어야 한다. 또한 유기과산화물이 눈에 들어간 경우 가능한한 빨리 눈을 뜬 채로 적어도 15분간 물로 씻는다. 만약 피부에 접촉 되었으면 즉시 많은량의 찬물로 씻는다. 만약 피부화상이 발생되면 적어도 15분간동안 찬물로 계속해서 씻고 화상에 대한 응급처치를 받는다. 부식성의 과산화물을 사고로 섭취한후 토하도록 시도하지 말아야 한다. 과산화물을 섭취하면 부식성이 있으므로 식도 혹은 위는 이미 구멍이 나있으므로 다른 액체의 섭취는 부식지역을 확대시킬 수 있다. 유기과산화물은 부식성 외에도 독성에 대해서도 알려져 있는 것이 있다. 유기과산화물의 독성은 그의 산화성에 기인하는데 메틸에틸케톤퍼옥사이드(MEKPO), 큐멘하이드로퍼옥사이드(cumene hydroperoxide),

시클로헥산온퍼옥사이드(cyclohexanone peroxide)에 의해 피부에 대한 자극과 염증이 보고되었고 이들 과산화물에 비하여 과산화벤조일(BPO)은 자극이 적다고 알려져 있다.

따라서 케톤퍼옥사이드(ketone peroxide)나 하이드로퍼옥사이드(hydroperoxide) 취급시에는 피부의 보호가 꼭 필요하다. 피부에 이와같은 과산화물이 접촉되는 경우에는 특이체질의 사람은 직접 접촉하면 발진을 일으킬 수 있다. 과산화물에 의한 자극은 피부에 대한것보다 눈에 대한 면이 강하다. D. C. Noller는 메틸에틸 케톤퍼옥사이드(MEKPO), 큐멘하이드로퍼옥사이드(cumene hydroperoxide), 터셔리부틸퍼옥사이드(di-t-butylperoxide)를 토끼의 눈에 투여했을때 자극증상이 나타났다고 보고하고 있다. 이밖에도 시클로헥산온퍼옥사이드(cyclohexanone peroxide), 과디탄산디이소프로필(diisopropyl peroxy dicarbonate), 터셔리부틸 하이드로퍼옥사이드(t-butyl hydroperoxide) 등도 눈에 강한 자극이 있다고 보고 되어 있다.

그러므로 이들 과산화물을 취급하는 경우에는 직접 눈에 들어가지 않도록, 또 과산화물의 증기가 눈에 접촉되지 않도록 밀폐형의 보호안경을 착용하지 않으면 안된다. 만일 눈에 들어간 때에는 아스코르빈산 소다 5%수용액으로 눈을 닦는 것이 좋다. 유기과산화물의 증기흡입에 의한 독성에 대해서 I. V. Sanotskii가 발표했는데 다음과 같다.

di-t-butylperoxide	: 0.1mg/ℓ (약 15ppm)
t-butylperoxyacetate	: 0.0001mg/ℓ (약 0.02ppm)
t-butylperoxybenzoate	: 0.001mg/ℓ (약 0.12ppm)

터셔리부틸퍼옥사이드(di-t-butylperoxide)의 증기압은 20℃에서 19.1mmHg(공기중의 농도 2.6%)이고 터셔리부틸퍼옥시아세테이트(t-butylperoxyacetate)는 20℃에서 0.78mmHg(농도 0.1%)이다. 따라서 이들 과산화물을 취급할 때에는 실내의 환기, 배기에 충분한 조치를 취하는 것이 필요하다. 시판되고 있는 유기과산

화물 중에는 비교적 증기압이 높은 탄화수소계의 회석제가 쓰이는 것이 많기 때문에 유기과산화물 자체의 독성에 주의하는 것외에도 회석제에 대해서도 충분히 위생상의 주의를 하지 않으면 안된다.

가. 예방 및 구급조치

(1) 피 부

(가) 예방조치

피부보호크림을 미리 부착될 가능성이 있는 부분에 도포한다. 염화비닐제 장갑의 착용을 권장한다. 단 장갑에 유기과산화물이 부착된 채로 장시간 방치하면 장갑이 손상되므로 사용후 될수있는한 빨리 장갑을 온수에서 닦아야 한다.

(나) 구급조치

즉시 온수와 중성세제로 닦아낸다. 통증이나 가려움이 있으면 앞에서와 마찬가지로 씻은후 염증이 발생한 부분에 부신피질 호르몬이 함유된 연고를 바르든지 의사의 진료를 받는다.

(2) 눈

(가) 예방조치

유기과산화물이 눈에 들어가면 실명할 우려가 있으므로 보호안경을 착용하여야 한다.

(나) 구급처치

즉시 다량의 물로 씻는다. 그 처치를 가능한한 단시간내에 실시하는 것이 제일 중요하다(시간이 경과하면 눈을 닦아도 효과가 없다). 다음에 5% 아스코르빈산나트륨 수용액 또는 3% 중탄산나트륨 수용액으로 충분히 눈을 닦은후 전문의의 치료를 받는다. 아스코르빈산나트륨 또는 중탄산나트륨은 상시(常時) 취급장소에 준비되어 있어야 한다. 아스코르빈산나트륨 수용액은 시간이 경과하면 효과가 저

하되므로 1개월마다 새로이 준비하여야 한다. 중탄산나트륨 수용액은 2~3개월마다 새로이 만들어 청결하게 보관하여야 한다.

(3) 섭 취

즉시 아스코르빈산나트륨 수용액을 복용하고 토하게 한후 의사의 진료를 받는다.

나. 개인보호장비

개인보호장비는 작업자를 보호하고 비상시에는 유일한 자기보호 수단이라는 것을 알아야 한다. 작업자는 개인보호장비를 갖추고 있는 작업자만이 보호되고 착용하지 않은 작업자는 위험에 노출될 수 있다는 사실을 명심해야 한다.

(1) 눈 보호

(가) 안경타입 보호안경

양쪽이 가리워진 금속이나 플라스틱에 보호안경이나 전부 플라스틱으로 만들어진 보호안경은 적은량의 예기치 않은 분해가 일어날 수 있는 열분해 생성물로부터 눈을 보호하는데 사용할 수 있다.

(나) 보안면

전면을 보호하는 플라스틱(전체길이 8inch 이상) 차폐물로된 전면식 보호안경은 보안면 밑으로 혹은 옆을 돌아서 눈에 들어오는 물질의 위험이 있을때 보호하기 위해 보안면과 함께 작용한다.

(2) 발 보호

수용액 상태의 과산화물 드럼통을 취급하는 작업자가 가죽이나 고무로된 안전화를 신어야 한다. 신발은 오염후에 깨끗하게 씻은 후에 건조시켜 놓아야 한다. 전도성 바닥(conductive floor)위에서 건조 BPO를 취급시에는 전도성이 있는 안전화(conducting type)를 사용하는 것이 바람직하다. 비전도성(nonconductive)

의 안전화나 고무로된 안전화를 착용시에는 정전기의 쌓임을 방지하기 위해 접지가 가능한 조치가 취해져 있어야 한다.

(3) 피부, 손 보호

(가) 보호장갑

고무, 가죽 혹은 다른 적당한 보호물질로 만들어진 보호장갑은 유기과산화물의 용기를 열거나 이송시 손을 보호하기 위해 착용해야 한다.

(나) 보호앞치마

고무 혹은 다른 적당한 물질로 만들어진 앞치마는 유기과산화물 취급시 보호하기 위해 사용할 수 있다. 정전기 발생 때문에 플라스틱으로 만들어진 앞치마의 사용은 피한다.

(다) 보호의

작업의는 소매끝 등이 없어야 하고 내화재질로 만들어져야 한다. 그리고 쉽게 정전기가 쌓일 수 있는 내화학적(耐化學的) 옷은 피해야 한다.

제 6 장 결 론

유기과산화물에 의한 폭발, 화재사고는 그 위험특성으로 볼때 일반적인 사고와는 달리 인명피해는 물론 시설물에 이르기까지 큰 피해를 줄 수 있는 중대재해를 일으킬 수 있는 물질이기 때문에 제조나 사용시 각별한 주의를 필요로 한다. 또한 저장이나 보관시에도 유기과산화물의 위험특성을 고려한 저장온도, 저장량, 소화설비 등이 엄격하게 통제되고 갖추어져야 한다. 현재 국내의 유기과산화물의 수요가 점점 증가하고 종류 또한 다양해지고 있어 이에따라 일부 과산화물은 생산되고 있으나 저장설비나 취급상에서 문제점이 많은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 이들 유기과산화물을 취급 및 저장설비에서의 중대재해를 예방하고자 이들 사업장에 문제점과 사례를 분석하여 이 물질을 제조, 사용하는 사업장에 안전한 취급을 위한 지침을 작성 제시하고자 하였는바 중요한 사항은 다음과 같다.

1. 유기과산화물은 염화비닐이나 초산비닐 등의 개시제나 폴리에틸렌 등의 가교제로서 널리 쓰이고 있는데 이와같은 공정이 이루어지고 있는 작업장 주의에는 나화(裸火)라든가 기계적 충격, 마찰과 같은 많은 위험요소가 있어 이들에 의한 폭발·화재의 위험성이 많은 실정이다. 그러므로 유기과산화물이 반응공정중에 투입되는 경우 1회 사용할 분량만을 저장실로부터 옮겨 즉시 사용하고 작업장내에는 남겨 놓지 않아야 함에도 잘 지켜지지 않고 있다.

2. 유기과산화물은 저장하는 경우 저장되는 물질의 위험특성을 고려해서 저장해야 함에도 불구하고 저장실의 온도가 조절되지 않는 곳에 다른 화학물질과 같이 저장한다든가 저장량도 제한되지 않고 소화설비도 갖추어있지 않는 등 매우 위험한 상태로 저장하고 있다.

3. 미국, 일본의 유기과산화물에 의한 사고사례를 보면 소분(小分)이나 조제 작업중에 폭발, 화재사고가 가장 많이 발생하고 있다. 소분(小分)이나 조제시 누출

이나 비산물에 의한 폭발·화재사고에 특히 주의하여야 함에도 이에대한 사항이 잘 지켜지지 않고 있다.

4. 유출물은 쓸어 모으거나 마른모래 등에 흡수시킨 다음 모아서 폐기처리해야 하는데 폐기물의 보관 및 처리가 잘 안되고 있다. 여러 종류의 폐기물을 한곳에 모아두면 이물질(異物質)과의 접촉으로 인하여 폭발, 화재가 일어날 수 있고, 또한 오랫동안 방치시키면 자연발화의 위험이 있으므로 폐기물의 보관 및 처리에 주의하지 않으면 안된다.

5. 대부분 유기과산화물의 취급·저장설비는 소방법에 의해서 관리감독되고 있는데 이에 대한 제도상의 설비 및 취급기준을 강화해 나가야 한다.

참 고 문 헌

1. 有機過酸化物 “その化學と工業的利用” 有機過酸化物研究グループ編. 化學工業社
2. NFPA 43B. “Code for Storage of Organic Peroxide Formulation.” 1986 Edition
3. Guidance Note CS 21. “The Storage and Handling of Organic Peroxide”. Health and Safety Executive(HSE)
4. Australian Standard(AS) 2714-1993. “The Storage and Handling of Hazardous Chemical Materials” -Class 5.2 Substance(Organic Peroxide)
5. 有機過酸化物. 化薬マースー株式會社
6. 有機過酸化物. 日本油脂
7. W. A. Pryor and H. T. Bickley, J. Org. Chem., 37, 2885, 1972
8. Chem. Abs., 5175t, V.81, P.70, 1974.
9. 化學防災指針. 日本化學會 編. 丸善株式會社
10. J. D. Malkemus, Modern Plastics., V.41, N.4, P.119, 1963.
11. J. Varjavandi and O. L. Mageli. J. Chem. Educ., V48, P.451, 1971.
12. D. C. Noller, S. J. Mazurowski, etc., Ind. Eng. Chem., V.56, N.12, P.18, 1964.
13. “Organic Peroxides for the Polymerisation of Styrene”, Peroxid-Chemic GmbH.
14. Chem. Abs., 12613c, V.66, P.1241, 1967.
15. P. Gray, D. T. Jones and R. Mackinven, Proc. R. Soc. Lond. A.325, P.175, 1971.
16. E. Weitz., Chem. Ber., V.86, P.1071, 1953.
17. J. G. Hill, B. E. Rossiter and K. B. Sharpless, J. Org. Chem., V.48,

- P. 3607, 1983
18. Chem. Abs., V. 60, P. 14360c, 1964.
 19. Chem. Abs., V. 81, P. 64013m, 1974.
 20. F. Strain, W. E. Bissinger, etc., J. Amer. Chem. Soc., V. 72, P. 1254, 1950.
 21. R. Andreozzi, V. Caprio, etc., J. Haz. Mat., V. 17, P. 305, 1988.
 22. N. A. Milas and D. M. Surgenor, J. Amer. Chem. Soc., V. 68, P. 205, 1946
 23. M. Tamura, H. Ishida, etc., J. Haz. Mat., V. 17, N. 1, P. 89, 1987
 24. 松永猛裕 外 四人, J. Soc. Safety Eng. JPN., V. 23, P. 202, 1984.
 25. T. Yoshida, K. Muranaga, etc., J. Haz. Mat., V. 12, N. 1, P. 27, 1985.
 26. P. G. Cookson, A. G. Davies, and B. P. Roberts, J. Chem. Soc. Chem. Comm., P. 1022, 1976.
 27. D. H. Fine, and P. Gray, Combustion and Flame, V. 11, P. 71, 1967.
 28. R. Halle, Chem. Eng. News, V. 62, N. 47, P. 4, 1984.
 29. "Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards." L. Bretherick, Butterworths. 4th ed., 1990.
 30. "The Chemistry of Peroxides". Saul Patai, John Wiley and Sons, 1983.
 31. "Toxic and Hazardous" industrial chemicals safety manual. 1988. 海外技術資料研究所
 32. Jan J. de Groot, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., V. 20, N. 1, P. 131, 1981.
 33. M. Steensma and K. R. Westerterp, Chem. Eng. Technol., V. 14, N. 3, P. 147, 1991.
 34. NFPA 43 D. "Code for Storage of Pesticides in Portable Containers." 1986.
 35. Health and Safety series booklet HS(G)71. "Storage of Packaged Dangerous Substance". 1992.

부 록

- I. 유기과산화물 관련 관계법령
- II. 유기과산화물로 인한 재해사례
- III. 유기과산화물 용도 일람표
- IV. 유기과산화물 위험성 시험데이타 및 정도평가
- V. D. C. Noller 위험성 시험결과

여 백

유기과산화물관련 관계법령

1. 산업안전보건법

산업안전기준에 관한 규칙

제 3 편 기계·기구 기타 설비에 의한 위험예방

제72조(폭발성물질 등의 취급시 조치) 사업주는 분쇄기 등으로 별표 1의 제1호에서 정하는 폭발성물질을 취급하거나 분진을 발생할 우려가 있는 작업을 하는 때에는 폭발 등에 의한 산업재해를 예방하기 위해 제254조 제1호에 규정된 행위를 제한하는 등 필요한 조치를 하여야 한다.

제 4 편 폭발·화재 및 위험물 누출에 의한 위험방지

제254(위험물질 등의 제조 등 작업시의 조치) 사업주는 별표 1의 위험물질(이하 “위험물”이라 한다)을 제조 또는 취급하는 때에는 폭발·화재 및 누출을 방지하기 위한 적절한 방호조치를 취하지 아니하고서는 다음 각호의 행위를 하여서는 안된다.

1. 폭발성 물질(별표 1 제1호에 정하는 것을 말한다. 이하 같다)을 화기 기타 점화원이 될 우려가 있는 것에 접근시키거나 가열하거나 마찰시키거나 충격을 가하는 행위

2~7. 생략

[별표 1] 위험물질의 종류(제10조 및 제254조 관련)

1. 폭발성물질 : 가열, 마찰, 충격 또는 다른 화학물질과의 접촉 등으로 인하여 산소나 산화제의 공급이 없더라도 폭발 등 격렬한 반응을 일으킬 수 있는 고체나 액체로서 다음 각목의 1에 해당하는 물질

가. 질산 에스테르류

나. 니트로화합물

다. 니트로소화합물

라. 아조화합물

마. 디아조화합물

바. 하이드라진 및 그 유도체

사. 유기과산화물

아. 기타 가목내지 사목의 물질과 동등한 정도의 폭발의 위험이 있는 물질

자. 가목내지 아목의 물질을 함유한 물질

2~7. 생 략

2. 소 방 법

소방시설의 설치, 유지 및 위험물 제조소등 시설의 기준등에 관한 규칙

제 3 장 위험물

제145조(위험물의 구분) ①위험물은 갑종 위험물과 을종 위험물로 구분한다.

②갑종 위험물은 영 별표 3의 위험물중 다음 각호에 계기하는 것으로 한다.

1. 제1류 위험물중 염소산염류, 과염소산염류 및 무기과산화물
2. 제2류 위험물중 황린
3. 제3류 위험물중 칼륨·나트륨·알킬알루미늄 및 알킬리튬
4. 제4류 위험물중 특수인화물류·제1석유류·알코올류 및 제2석유류
5. 제5류 위험물 중 유기과산화물류 및 질산에스테르류
6. 제6류 위험물 전부

③을종 위험물은 영 별표 3의 위험물중 갑종 위험물에 해당되지 아니하는 것으로 한다.

[별표 3]

위험물 (제12조제1항 관련)

유 별	성 질	품명 및 품목	지정 수량
제 1 류	산화성고체	아염소산염류	50킬로그램
		염소산염류	50킬로그램
		과염소산염류	50킬로그램
		무기과산화물류	50킬로그램
		취소산염류	100킬로그램
		질산염류	300킬로그램
		옥소산염류	300킬로그램
		무수크롬산	300킬로그램
		과망간산염류	1,000킬로그램
		중크롬산염류	3,000킬로그램
제 2 류	가연성고체	황린	20킬로그램
		황화린	50킬로그램
		적린	50킬로그램
		유황	100킬로그램
		철분	500킬로그램
		마그네슘	500킬로그램
		금속분류	1,000킬로그램
제 3 류	자연성발화성 물질 및 금수 성물질	칼륨	10킬로그램
		나트륨	10킬로그램
		알킬알루미늄	10킬로그램
		알킬리튬	10킬로그램
		알칼리금속(칼륨 및 나 트륨 제외)류 및 알칼 리토금속류	50킬로그램
		유기금속화합물류(알킬	
			50킬로그램

유 별	성 질	품명 및 품목	지정 수량
		알루미늄 및 알칼리튬 제외) 금속수소화합물류 금속인화합물류 칼슘 또는 알루미늄의 탄화물류	300킬로그램 300킬로그램 300킬로그램
제 4 류	인화성액체	특수인화물류 제1석유류 알코올류 제2석유류 제3석유류 제4석유류 동식물유류	50리터 100리터 200리터 1,000리터 2,000리터 6,000리터 10,000리터
제 5 류	자기 반응성물질	유기과산화물류 질산에스테르류 셀룰로이드류 니트로화합물류 니트로소화합물류 아조화합물류 디아조화합물류 히드라진유도체류	10킬로그램 10킬로그램 100킬로그램 200킬로그램 200킬로그램 200킬로그램 200킬로그램 200킬로그램
제 6 류	산화성액체	과염소산 과산화수소 황산 질산	300킬로그램 300킬로그램 300킬로그램 300킬로그램

(비 고)

1. 품명 및 품목란에는 품목은 “○○○류”로 표기된 위험물을 말한다.
2. 산화성고체”라 함은 액체 (1기압 및 섭씨 20도에서 액상인 것 또는 섭씨 20도 이상 40도이하의 사이에서 액상으로 되는 것을 말한다. 이하 같다) 또는 기체 (1기압 및 섭씨 20도에서 기체상태인 것을 말한다. 이하 같다) 이외의 것으로서 산화성 또는 충격에 민감성을 가진 것을 말한다.
3. “철분”이라 함은 50메시의 표준체를 통과하는 것이 50중량퍼센트이상인 것을 말한다.
4. 마그네슘 또는 마그네슘을 함유한 것 중 2밀리미터의 체를 통과하지 아니하는 덩어리를 제외한다.
5. “금속분류”라 함은 알카리금속·알킬리튬금속·철 및 마그네슘이외의 금속 분을 말하며 구리·니켈분과 150마이크로미터의 체를 통과하는 것이 50중량퍼센트미만인 것을 제외한다.
6. 유황은 순도가 60중량 퍼센트미만인 것을 제외한다. 이 경우 순도측정에 있어서 불순물은 활석등 불연성물질과 수분에 한한다.
7. “자연발화성물질 및 금수성물질”이라 함은 고체 또는 액체로서 공기중에서 발화의 위험성이 있는 것 또는 물과 접촉하여 발화하거나 가연성 가스의 발생 위험성이 있는 것을 말한다.
8. “특수인화물류”라 함은 디에틸에테르·이황화탄소 및 콜로디온 그 밖의 1기압에서 액체로 되는 것으로서 발화점이 섭씨 100도이하인 것 또는 인화점이 섭씨 영하 20도이하로서 비점이 40도이하인 것을 말한다.
9. “제1석유류”, “제2석유류”, “제3석유류” 및 “제4석유류”라 함은 각각 다음의 물품 및 성상(1기압에 있어서의 성상을 말한다)을 가지는 것을 말한다.
 - 가. 제1석유류 : 아세톤 및 휘발유 그 밖의 액체로서 인화점이 섭씨 21도 미만인 것

- 나. 제2석유류 : 등유 · 경유 그 밖의 액체로서 인화점이 섭씨 21도이상 70도미만인 것. 다만, 도료류 그 밖의 물품에 있어서는 인화성 액체량이 40용량퍼센트이하이고 인화점이 섭씨 40도이상, 연소점이 섭씨 60도이상인 것은 제외한다.
- 다. 제3석유류 : 중류, 클레오소오트유 그 밖의 액체로서 인화점이 섭씨 70도이상 200도미만인 것. 다만, 도료류 그 밖의 물품에 있어서는 인화성 액체량이 40용량퍼센트이하인 것을 제외한다.
- 라. 제4석유류 : 기계유 · 실린더유 그 밖의 액체로서 인화점이 섭씨 200도 이상인 것. 다만, 도료류 그 밖의 물품에 있어서는 인화성 액체량이 40용량퍼센트이하인 것은 제외한다.
10. “알코올류”라 함은 1분자내에 탄소원자수가 5개이하인 포화 1가 알코올(퓨젤유 및 변성알코올을 포함한다)로서 알코올 수용액의 농도가 60용량퍼센트이상인 것을 말한다.
11. “동식물유류”라 함은 1기압 섭씨 20도에서 액체로 되는 동식물유를 말하며 불연성용기에 수납밀전되고 저장 · 보관되어 있는 것을 제외한다.
12. “니트로화합물”이라 함은 니트로기가 2이상인 것을 말한다.
13. “니트로소화합물”이라 함은 하나의 벤젠핵에 2이상의 니트로소기가 결합된 것을 말한다.
14. “유기과산화물류”라 함은 다음 표의 품명을 말하고, 이표에서 정하는 함유율 이상의 것을 “지정유기과산화물”이라 한다.

품 명	함유율(중량퍼센트)
디이소프로필퍼옥시디카보네이트	60이상
아세틸퍼옥사이드	25이상
티서리부틸퍼피바레이트	75이상

품명		함유율 (중량퍼센트)
터셔리부틸퍼옥사이소부틸레이트		75이상
벤조일퍼옥사이드	수성의 것	80이상
	그 밖의 것	55이상
터셔리부틸퍼아세이트		75이상
호박산퍼옥사이드		90이상
메틸에틸케톤퍼옥사이드		60이상
터셔리부틸하이드로퍼옥사이드		70이상
메틸이소부틸케톤퍼옥사이드		80이상
시클로헥사논퍼옥사이드		85이상
디터셔리부틸퍼옥시프타레이트		60이상
프로피오닐퍼옥사이드		25이상
파라클로로벤젠퍼옥사이드		50이상
2-4디클로로벤젠퍼옥사이드		50이상
2-5디메틸헥산		70이상
2-5디하이드로퍼옥사이드		
비스하이드록시시클로헥실퍼옥사이드		90이상

15. “과산화수소”라 함은 그 농도가 36중량퍼센트이상인 것을 말한다.

16. “황산”이라 함은 비중 1.82이상인 것을 말한다.

17. “질산”이라 함은 비중 1.49이상인 것을 말한다.

제173조 (지정유기과산화물의 옥내저장소) ①영 별표3의 지정유기과산화물의 옥내 장소는 다른 건축물 등으로부터 당해 옥내 저장소의 외벽(이에 상응하는 공작물의 외측을 포함한다)까지의 사이에 별표 12의 기준에 의한 안전거리를 두어야 한다.

②지정유기과산화물 저장창고의 주위에는 그 저장 또는 취급하는 지정유기과산화물의 최대수량에 따라 별표 13에 의한 너비의 공지를 보유하여야 한다. 다만, 지정유기과산화물의 옥내 저장소를 동일구내에 2개 이상 인접하여 설치하는 경우 그 인접하는 방향의 보유공지는 별표 13에 의한 보유공지 너비의 3분의 2이상으로 할 수 있다.

③지정유기과산화물 저장창고는 바닥면적 300 제곱미터이내마다 개구부가 없는 격벽으로 완전구획하되, 그 격벽은 두께 30센티미터 이상의 철근 콘크리트조 또는 철골·철근 콘크리트조로 하거나, 두께 40센티미터 이상의 보강 콘크리트 블록조로 하고, 격벽의 양측은 외벽으로부터 1미터 이상, 상부는 지붕으로부터 50센티미터 이상이 되도록 하여야 한다.

④지정유기과산화물 저장창고의 외벽은 두께 20센티미터 이상의 철근 콘크리트조 또는 철골·철근 콘크리트조로 하거나, 두께 30센티미터 이상의 보강 콘크리트 블록조로 하여야 한다.

⑤지정유기과산화물 저장창고의 지붕은 가벼운 불연성 단열재로 하고, 그 안쪽은 다음 각호의 1에 해당하는 것으로 하여야 한다.

1. 중도리 또는 서까래의 간격을 30센티미터 이하로 할 것
2. 지붕의 내면에 한번의 길이 45센티미터 이하로 둥근 철강이나 경량형강 등의 강철제 격자를 할 것
3. 지붕의 내면에 철망을 치고, 그 철망을 처마도리·보 또는 서까래에 고착시킬 것

⑥지정유기과산화물 저장창고의 출입구에는 갑종 방화문을 설치하고, 창은 바닥으로부터 2미터 이상의 높이에 설치하되, 하나의 창의 면적은 0.4제곱미터 이내로 하고, 1개면의 벽에 설치하는 창의 면적의 합계가 그 벽의 면적의 80분의 1 이내가 되도록 하여야 한다.

[별표 12]

지정유기과산화물 옥내저장소의 안전거리

지정 유기과산화물 의 최대저장량	제148조 제1항 제 2호의 규정에 의 한 건축물 기타 공작물과의 보안 거리 (미터 이상)		제148조 제1항 제 1호 가목 및 나목 의 규정에 의한 건축물(기타 공작 물)과의 보안거리 (미터 이상)		제148조 제1항 제 1호 다목의 규정 에 의한 건축물 기타 공작물과의 보안거리 (미터 이상)	
	저장창고 의 주위 에 담 또 는 토제 를 설치 한 경우	좌란 이외의 경우	저장창고 의 주위 에 담 또 는 토제 를 설치 한 경우	좌란 이외의 경우	저장창고 의 주위 에 담 또 는 토제 를 설치 한 경우	좌란 이외의 경우
지정수량의 10배미만	20	40	30	50	50	60
지정수량의 10배미만 20배미만	22	45	33	55	54	65
지정수량의 20배미만 40배미만	24	50	36	60	58	70
지정수량의 40배미만 60배미만	27	55	39	65	62	75
지정수량의 60배미만 90배미만	32	65	45	75	70	85
지정수량의 90배미만 150배미만	37	75	51	85	79	95
지정수량의 150배미만 300배미만	42	85	57	95	87	105
지정수량의 300배미만	47	95	66	110	100	120

1. 위 표에서의 담 또는 토제는 다음의 기준에 적합하게 설치한 것으로 한다.
- 가. 담 또는 토제는 저장창고의 외벽으로부터 2미터 이상의 거리를 둘 것. 이 경우 당해 옥내저장소의 보유공지 너비의 5분의 1을 초과할 수 없다.
- 나. 담 또는 토제의 높이는 저장창고의 추녀의 높이 이상으로 할 것.
- 다. 담은 두께 15센티미터 이상의 철근 콘크리트조 또는 철골·철근 콘크리트조로 하거나 두께 20센티미터 이상의 보강 콘크리트블록조로 할 것.
2. 지정수량의 5배 이하의 지정 과산화물을 저장 또는 취급하는 옥내저장소로서 그 저장창고의 외벽을 두께 30센티미터 이상의 철근 콘크리트조 또는 철골·철근 콘크리트조로 한 때에는 이를 위 표에서의 담 또는 토제로 본다.
3. 지정수량의 5배 이하의 지정 과산화물을 저장 또는 취급하는 옥내저장소로서 그 저장창고의 외벽을 두께 30센티미터 이상의 철근콘크리트조 또는 철골·철근콘크리트조로 하고 제1호의 기준에 적합한 담 또는 토제를 설치한 옥내장소에 있어서는 제148조 제1항 제2호의 규정에 의한 건축물 기타 공작물과의 안전거리를 10미터 이상으로 할 수 있다.

[별표 13]

지정유기과산화물 옥내저장소의 보유공지

		지정 수량의 5배 미만 (미터 이상)	지정 수량의 5배 이상 10배 미만 (미터 이상)	지정 수량의 10배 이상 20배 미만 (미터 이상)	지정 수량의 20배 이상 40배 미만 (미터 이상)	지정 수량의 40배 이상 60배 미만 (미터 이상)	지정 수량의 60배 이상 90배 미만 (미터 이상)	지정 수량의 90배 이상 150배 미만 (미터 이상)	지정 수량의 150배 이상 300배 미만 (미터 이상)	지정 수량의 300배 이상 (미터 이상)
		3	3	6.5	8	10	11.5	13	15	16.5
공 지 의 너 비	저장창고 의 주위 에 담 또는 토제 를 설치 한 경우	3	3	6.5	8	10	11.5	13	15	16.5
	상란이외 의 경우	10	15	20	25	30	35	40	45	50

1. 위 표에서의 담 또는 토제는 다음의 기준에 적합하게 설치한 것으로 한다.
- 가. 담 또는 토제는 저장창고의 외벽으로부터 2미터 이상의 거리를 둘 것.
 - 나. 담 또는 토제의 높이는 저장창고의 추녀의 높이 이상으로 할 것.
 - 다.담은 두께 15센티미터 이상의 철근콘크리트조 또는 철골·철근콘크리트조로 하거나 두께 20센티미터 이상의 보강 콘크리트 블록조로 할 것.
2. 지정수량의 5배 이상의 지정유기과산화물을 저장 또는 취급하는 옥내저장소로서 그 저장창고의 외벽을 두께 30센티미터 이상의 철근콘크리트조 또는 철골·철근콘크리트조로 한 때에는 이를 위 표에서의 담 또는 토제로 본다.
3. 지정수량의 5배 이하의 지정유기과산화물을 저장 또는 취급하는 옥내저장소로서 그 저장창고의 외벽을 두께 30센티미터 이상의 철근콘크리트조로 하고 제1호의 기준에 적합한 담 또는 토제를 설치한 옥내저장소에 있어서는 제148조 제1항 제1호의 규정에 의한 건축물 기타 공작물과의 보유공지를 2미터 이상으로 할 수 있다.

3. 국제연합의 위험물 분류표

분 류	구 분	정 의
1. 폭 발 물	1-1	동시에 대량 폭발의 위험을 가지는 물질 또는 물품
	1-2	비산위험은 있으나 일제히 대량폭발의 위험이 없는 물질 및 물품
	1-3	화재의 위험은 있으나 일제히 대량폭발의 위험은 없고 폭발위험이나 비산위험의 작은 물질 및 물품
	1-4	뚜렷한 위험이 없는 물질 및 물품
	1-5	동시에 대량폭발의 위험이 있고 아주 민감한 물질
2. 고 압 가 스		압축가스, 액화가스, 가압용해가스 또는 심냉가스
3. 인화성 액체		액체의 물질, 액체의 혼합물 또는 고체물질을 용해물 또는 현탁물로 하여 함유하는 액체로서 밀폐식 시험기에 의한 인화점이 60.5

분 류	구 분	정 의
		℃(개방식 시험기에 의한 경우는 65.5℃) 이하의 것
4. 가연성 고체	4-1 가연성고체	폭발물로서 분류되어져 있는것 이외의 것으로서, 수송조건에서 용이하게 연소하는 것 또는 마찰에 의하여 화재의 원인으로 될수 있는 것
	4-2 자연발화성 물질	통상의 수송조건하에서 자연발화하기 쉬운 것, 또는 공기와 접촉하여 발열하여 발화하기 쉬운것
	4-3 금수성물질	물과 접촉하여 자연발화하기 쉬운 것 또는 가연성가스를 위험량 정도로 발생하기 쉬운것
5. 산화성물질 및 유기과산화물	5-1 산화성물질	그 자체는 반드시 가연성은 아니나 일반적으로 산소를 유리하여 다른 물질의 연소를 일으키기 쉽게 하든지 또는 연소를 조장하는 물질
	5-2 유기과산화물	2개의 -O-O- 구조를 가지고, 과산화수소의 수소 한개 또는 2개가 유기기로써 치환된 유기물질, 유기과산화물은 열적으로 불안정하므로써 자기가속 발열분해를 일으키기 쉽다.
6. 유독성물질	6-1 독성물질	마신다든지 흡입한다든지, 피부에 접촉했을 때에 사람을 사망에 이르게 하든지, 중대한 장애를 일으키든지, 사람의 건강에 해를 끼치는 것
	6-2 전염성병원 물질	동물 또는 인간의 병의 원인이 되는 것이 알려져 있든지, 또는 의심이 있는 미생물 또는 독소를 함유하는 물질

유 기 과 산 화 물 로 인 한 재 해 사 례

1. 배합공정중의 폭발사고

- 가. 벤조일퍼옥사이드(BPO) 배합공정에서 50% 벤조일퍼옥사이드(BPO)을 균일하게 배합시키려고 배합기에 넣어 회전 혼합중 폭발함(일본)
- 나. 벤조일퍼옥사이드(BPO)의 건조분말을 22%로 희석하여 배합하기 위해 배합기에 넣는 작업중 폭발됨. 사망 4명, 중상 3명(일본)

2. 재결정 작업중 폭발사고

- 가. 벤조일퍼옥사이드(BPO) 재결정용 용해포트(pot)의 누설유무를 점검하기 위해 스팀을 넣는 순간 용해포트(pot)가 폭발. 사망 1명, 중상 1명 (일본)
- 나. 벤조일퍼옥사이드(BPO) 조제품(粗製品)을 아세톤(acetone)에서 재결정시킨것을 원심분리기에서 분리작업중 발화하여 벤조일퍼옥사이드 탱크가 폭발함. 부상자 4명(일본)

3. 소분(小分)작업중 폭발사고

- 가. 건조된 분말상태의 벤조일퍼옥사이드(BPO) 500g이 들어있는 유리병에 유리깎대기를 사용해서 소분(所分)작업중 계량용 병 하나가 폭발함. 부상 2명(일본)
- 나. 분쇄공장에서 분쇄희석작업을 하기 위해 작은 용기에 소분하여 일부를 분쇄기에 넣고 스위치를 넣는 순간 벤조일퍼옥사이드가 차례로 폭발함. 원인

- 은 스위치의 전기 불꽃으로부터 인화된 것으로 생각됨. 사망 1명(일본)
- 다. 벤조일퍼옥사이드(BPO) 분류작업 후 분류된 건조분말을 법랑(瑛瑯)에서 꺼내어 양동이에 넣어 작업대에 놓는 순간 돌연 폭발함. (일본)
- 라. 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEKPO) 55% 회석품을 소분하여 병에 넣고 고무마개를 한다음 방치시켜 놓았던 것이 분해, 발화함. 옮겨 담을때 철제갈대기를 사용하고 용기에 고무마개를 쓴것이 원인으로 추정됨. (일본)
- 마. 약품공장에서 소분작업중 부근 작업대에 있던 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEKPO) 순품(純品)약 3kg이 폭발함. 충격 또는 자연분해에 의한 것으로 추정됨. 사망 3명(일본)
- 바. 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEKPO) 55% 회석품을 5kg들이 용기에서 500g들이 병에 소분할 때, 작은병속의 나프텐산코발트(naphthenic acid cobalt)가 남아 있어 15~20분후 폭발함(일본)
- 사. 작업원이 철제관중에 들어있는 폴리에틸렌제 작은병으로부터 55% 회석품 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEKPO)을 스포이드로 분취(分取)하여 마네킵수리를 하고 있을 때 돌연 작은병을 넣어둔 철제관으로부터 발화했다. 작은병으로부터 분취(分取)하면서 스포이드의 끝으로부터 떨어진 MEKPO가 철제관의 아래부분에 떨어져 녹슨 철(산화철)과 급격히 반응을 일으켜 발화한 것으로 추정됨(일본)

4. 건조공정중 폭발사고

- 가. 고농도의 벤조일퍼옥사이드(BPO)을 자연통풍건조중 부근에 있는 예비실 근처에서 폭발이 일어나 건조실, 정제실로 차례차례 폭발함. 사망 3명, 부상 1명(일본)
- 나. 벤조일퍼옥사이드(BPO) 건조공정실에서 작업중 마찰에 의해 발화하여 건

조공정실내에 있는 약 500kg에 불이 옮겨 폭발함. 중상 1명(일본)

5. 중합공정중 폭발사고

폴리초산비닐(Poly Vinyl Acetate) 공장에서 중합포트(pot)에 스텐레스제 깔대기를 사용해서 벤조일퍼옥사이드(BPO)을 넣고 있을 때에 폭발. 원인은 깔대기내에 초산비닐(Vinyl Acetate)가 뒤섞이며 감도가 증가하면서 일어남. 사망 1명(미국)

6. 도장작업중 폭발사고

폴리에스테르 수지에 55% 희석품 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEKPO)을 가하여 브러쉬(brush) 도장 작업중 정지되어 있는 상태의 폴리에스테르 수지가 들어 있는 갈색병이 돌연 폭발하여 부근에 있던 아세톤에 인화하여 부근으로 불이 퍼짐. 경화촉진제로 사용하는 나프텐산(naphthenic acid) 코발트(cobalt)의 혼촉(混觸)에 기인된 것으로 추정됨. (일본)

7. 운반중 폭발사고

벤조일퍼옥사이드(BPO)을 1 lb용기에 넣어 합계 300 lb을 운반중 다른차와 스쳐지나가는 때에 폭발, 부근 집의 창이 파괴됨. 원인은 함께 실은 물건(積荷)이 이동하여 스쳐지나갈 때 압축(壓縮)되어 일어남. (미국)

8. 저장관리미비에 의한 폭발사고

- 가. 야적시킨 질화면이 서열(署熱)로 인해 발화, 차례차례 연쇄연소하면서 폭발하여 다량 저장되어 있는 위험물 창고를 소실(燒失)함. 발화 약 1시간후 창고내에 있던 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEKPO) 55% 희석품이 돌연 굉음과 동시에 대폭발을 일으킴. 사망 19명, 부상 11명(일본)
- 나. 창고내에 약 1개월 방치되어 있던 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEKPO) 희석품 8kg이 돌연 흰연기를 분출하며 분해. 원인은 병이 파손되고 누설된 것이 충전제에 흡수되 장기간 30° 이상의 고온에 놓여 있어 자연분해를 일으킨 것으로 추정됨. (일본)
- 다. 창고내에 약 10일간 저장되어 있던 55% 희석품 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEKPO) 16kg이 자연발화하여 창고의 일부를 태움(일본)

9. 취급부주의에 의한 사고

열풍발생로의 열풍배출구로부터 50cm의 위치에 놓여 있는 상자속의 20ml들이 작은병(잔량 10ml)의 55% 희석품 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEKPO)가 열기로 인해 압력이 상승하여 코르크 마개를 날려보내고 병에 부착되어 있던것으로 추정되는 나프텐산(naphthenic acid) 코발트(cobalt)와 반응하여 발화함. 이것이 다른 물질에 계속해서 번져나감(延燒). (일본)

10. 실험실에서의 폭발사고

- 가. 500g들이 유리병에 들어있는 건조분말상태의 고농도 벤조일퍼옥사이드(BPO)을 유리로 된 스푼으로 집어낼 때 돌연 폭발함. 원인은 스푼의 온도가 높

았기 때문에 생각됨. 중상 1명(일본)

나. 화학공장의 연구실에서 순품 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEKPO) 100g을 비이커(beaker)속에 넣고 탈수실험중 폭발함. 사망 1명(일본)

다. 화학공장에서 폐액중에서 분리시킨 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEKPO) 순품의 가열 안정도 시험을 하던중 폭발함(약 100g). 부상 1명(일본)

11. 기 타

제조공장에서 바닥위에 떨어진 벤조일퍼옥사이드(BPO)을 비로 쓸어 모을때 발화된 사고로서 전등의 스위치가 있는 곳에 벤조일퍼옥사이드 분진이 쌓여 발화, 폭발한 사고.

- 부록 III -

유기과산화물 용도 일람표

화 학 명	상 태 (순 도)	용 도
【Hydroperoxide】		
t-Butyl hydroperoxide	액체 (80% ↑)	유화중합용
p-Menthane hydroperoxide	액체 (탄화수소용액 50% ↑)	유화중합용 (SBR, ABS)
Cumene hydroperoxide	액체 (탄화수소용액 73% ↑)	유화중합용 (SBR, ABS), 불포화폴리에스테르
Di-isopropylbenzene hydroperoxide	액체 (탄화수소용액 50% ↑)	유화중합용 (SBR, ABS)
【Dialkyl peroxide】		
Di-t-butyl peroxide	액체 (98% ↑)	스티렌, 에틸렌, 불포화 폴리에스테르, 실리콘
2,5-Dimethyl-2,5-di(t- butylperoxy) hexane-3	액체 (90% ↑)	합성수지, 합성고무류의 가교
2,5-Dimethyl-2,5-di(t- butylperoxy) hexyne-3	액체 (90% ↑)	합성수지, 합성고무의 가교
t-Butyl cumyl peroxide	액체 (90% ↑)	합성수지, 합성고무의 가교
Dicumyl peroxide	고체 (95% ↑) 분말 (40%)	스티렌, 불포화에스테르, 합성수지, 합성고무의 가교
α, α' -Bis(t-butyl peroxy -m-isopropyl) benzene	고체 (95%) 분말 (40%)	합성수지, 합성고무의 가교

화 학 명	상 태 (순 도)	용 도
[Dialkyl peroxide]		
Acetyl peroxide	액체 (탄화수소용액, 24%)	아크릴계 모노머, 초산비닐
Propionyl peroxide	액체 (탄화수소용액, 24%)	에틸렌
Isobutyl peroxide	액체 (mineral spirit용액 30%)	에틸렌, 염화비닐, 초산비닐
Octanoyl peroxide	액체 (특수혼합용액, 25%)	에틸렌
3,5,5-trimethylhexanoyl peroxide	액체 (mineral spirit, 75%)	에틸렌, 염화비닐
Decanoyl peroxide	고체 (98%↑)	아크릴계 모노머, 에틸렌
Lauroyl peroxide	고체 (98%↑)	아크릴계 모노머, 에틸렌, 염화비닐
Benzoyl peroxide	고체 (98%↑) 페이스트 (DOP)	아크릴계 모노머, 폴리 에스테르수지, 스티렌, 초산비닐, 실리콘
p-Chlorobenzyl peroxide	페이스트 (TCP, 50%)	아크릴계 모노머, 폴리 에스테르수지, 실리콘
2,4-Dichlorobenzoyl peroxide	액체 (TCP, 실리콘, 50%)	폴리에스테르 수지, 실리콘고무
Di-isopropyl peroxydicarbonate	액체 (톨루엔, 50%) 고체 (95%)	아크릴계 모노머, 에틸렌, 염화비닐, 초산비닐
Di(2-ethylhexyl)peroxydicarbonate	액체 (톨루엔, 70%)	에틸렌, 염화비닐, 초산비닐
Acetyl cyclohexanesulfonyl peroxide	액체 (톨루엔, 30%)	염화비닐
[Peroxyester]		
t-Butyl peroxy acetate	액체 (벤젠, 30%)	스티렌, 에틸렌

화 학 명	상 태 (순 도)	용 도
t-Butyl peroxy isobutyrate	액체 (mineral spirit, 74%)	에틸렌, 스티렌
t-Butyl peroxy pivalate	액체 (mineral spirit, 70%)	아크릴계 모노머, 스티렌, 에틸렌, 염화비닐, 초산비닐
t-Butyl peroxy (2-ethylhexanoate)	액체 (97% ↑)	아크릴계 모노머, 불포화 폴리에스테르, 스티렌, 에틸렌, 실리콘
t-Butyl peroxy neodecanoate	액체 (mineral spirit, 70%)	아크릴계 모노머, 염화비닐, 초산비닐
t-Butyl peroxy benzoate	액체 (98% ↑)	아크릴계 모노머, 불포화 폴리에스테르, 스티렌, 에틸렌
t-Butyl peroxyisopropylcarbonate	액체 (95% ↑)	아크릴계 모노머, 불포화 에스테르, 스티렌, 에틸렌
[Ketone Peroxide]		
Methylethyl ketone peroxide	액체 (DMP, 55%)	불포화 폴리에스테르
Cyclohexanone peroxide	액체 (특수혼합물, 55%)	불포화 에스테르
[Peroxyketal]		
1, 1' -Di-(t-butylperoxy) cyclohexane	액체 (70%)	불포화 에스테르
1, 1' -Di-(t-butylperoxy)-3, 3, 5-trimethyl cyclohexane	액체 (95% ↑) 분말 (40%)	합성수지, 합성고무의 가교제, 불포화 폴리에스테르

- 부록 IV -

유기과산화물의 위험성에 대한 각종시험 데이터 및 위험성의 정도평가

위험성 유 기 과 산 화 물	폭발성	분해, 연소 발생의 용이함					분해의 격렬함		위험성 정도 평가	
	기 폭 시 험	발포 분해 온도 (°C)	자기 촉진 분해 온도 (°C)	인 화 점 (°C)	낙 추 감 도 (cm)	충격 감도 (kg/ Dm)	압력 용기 시험 (mm)	탄 동 구 포 (%)	北 川 ¹⁾	D. C. Noller ²⁾
t-Butylhydroperoxide(80%)	×	68	88	36	60<	700<	5.9	29.6	가열분해성	발 화 성
p-Menthane hydroperoxide(50%)	×	116		71	60<	700<	1.0 >	0	가연성(c)	
Cumene hydroperoxide(73%)	×	129		54	60<	700<	1.0 >	0	가연성(b)	중간발화성
Diisopropylbenzene hydroperoxide(50%)	×	122		99	60<	700<	1.0 >	0	가연성(c)	
Di-t-butylperoxide(98%)	×	130		9	60<	700<	1.0	12.7	가연성(a)	
Dicumylperoxide(97%)	×			難	60<	700<	1.2	0.5	가열분해성	중간발화성
2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane(90%)	×	142			60<	700<	1.8	2.0	가열분해성	발 화 성
2,5-di-methyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane-3(90%)	×	140	93	92	60<	700<	4.9	13.0	가열분해성	발 화 성
Acetylperoxide(24%, benzene)	×	50	(49)		60<	700<	24.0	5.1	급격가열분해	폭 연 성
3,5,5-tri-methylhexanoylperoxide (75%, mineral spirit)	×	84		44	60<	700<	1.0	2.1	가연성(b)	
Decanoylperoxide(98%)	×	66	35	難	60<	700<	5.9	2.3	가열분해성	중간발화성
Lauroylperoxide(98%)	×	73	49	難	60<	700<	2.0	0.5	가열분해성	중간발화성
Benzoylperoxide(98%)	○	100-102	82	易	10<	259<	15.2	18.9	폭 발 성	폭 연 성
Benzoylperoxide(75, H ₂ O)	×	100-112		難	37<	700<	9.0	2.5	가열분해성	중간발화성
Benzoylperoxide(50%)	×		(54)	難	60<	700<	1.0 >	0.5	가연성(e)	(발 화 성)

위험성 유 기 과 산 화 물	폭발성	분해, 연소 발생의 용이함					분해의 격렬함		위험성 정도 평가	
	기 폭 시 험	발포 분해 온도 (℃)	자기 촉진 분해 온도 (℃)	인 화 점 (℃)	낙 추 감 도 (cm)	충격 감도 (kg/ Dmf)	압력 용기 시험 (mm)	탄 동 구 포 (%)	北 川 ¹⁾	D. C. Noller ²⁾
2,4-di-Chlorobenzoylperoxide(50%, silicone oil)	×		(43)	難	60<	700<	1.0 >	0.6	가연성(e)	발 화 성
di-Isopropylperoxy dicarbonate(50%, toluene)	×	62			60<	700<	4.9	1.2	가열분해성	
di-(2-ethylhexyl)peroxy dicarbonate (75%, mineral spirit)	×	50			60<	700<	2.0	0.5	가열분해성	
Acetylcyclohexylsulfonylperoxide(30%, toluene)	×	52			60<	700<	1.0		가 연 성	
t-Butylperoxyacetate(75%, benzene)	△	158		4	30<	700<	24.0	21.5	급격가열분해성	폭 연 성
t-Butylperoxyacetate(30%, benzene)	×	134		0	60<	700<	3.5 >		가열분해성	
t-Butylperoxyisobutyrate(74%, benzene)	×		32	13	35<	700<	1.4	19.4	가열분해성	
t-Butylperoxypivalate(70%, mineral spirit)	×	75	29	39	60<	700<	3.5	11.9	가열분해성	폭 연 성
t-Butylperoxy-2-ethylhexane(97%)	×	92		84	60<	700<	5.9	3.7	가열분해성	발 화 성
t-Butylperoxybenzoate(98%)	×	128	60	118	60<	700<	4.9	12.0	가열분해성	발 화 성
Isopropyl-t-butylpercarbonate(95%)	×	95		56	60<	700<	1.4	23.9	가열분해성	
Methylethylketoneperoxide(55%, dimethylphthalate)	×	75	63	72	60<	700<	3.5	11.7	가열분해성	폭 연 성
1,1-Bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclo hexane(90%)	×			57	60<	700<	4.9	10.1	가열분해성	

주1. 北川의 분류는 다음과 같다. (北川, 안전공학, 7, 171(1968))

폭 발 성 기폭시험에 의해 기폭되는 것
 급격분해성 압력용기시험 20.7mm 이상의 것
 분 해 성 압력용기시험 20.1~1.2mm의 것

- 가연성(액상유기과산화물) 압력용기시험 1.0mm 이하의 것
- a) 인화점 21℃ 미만
 - b) 인화점 21~70℃ 미만
 - c) 인화점 70℃ 이상
- 가연성(고체 상유기과산화물) 압력용기시험 1.0mm 이하의 것
- d) 착화시험 착화
 - e) 착화시험 착화하지 않음

주2. D. C. Noller의 분류는 다음과 같다. (Ind. Eng. chem., 56, 18(1964))

- 폭 평 위 험 detonation hazard
- 폭 연 위 험 deflagration hazard
- 발 화 성 위 험 Fire hazard
- 중간발화성 위험 Intermediate fire hazard
- 저발화성 위험 또는..... Low fire or
- 무시할만한 위험 Negligible hazard

폭평(detonation) : 폭발범위내 어떤 농도상태에서 반응속도가 급격히 증가하여 음속을 초과하는 경우를 폭평이라고 하는데 이 과정에서 발생하는 충격파동이 큰 파괴력을 갖는 압축파를 형성한다.
대체로 폭평은 음속의 4~8배 (1,000m/sec~2,700m/sec) 정도의 고속 충격파가 형성된다.

폭연(deflagration) : 폭속(爆速)이 음속(音速) 약 34m/sec 이하로서 일반적으로 30cm/sec~10m/sec이다.

- 부록 V -

D. C. Noller의 유기과산화물 위험성 시험결과

유기과산화물 (organic peroxide)	순 도 (%)	분해속도와 격렬함			발화 · 분해 용이함			
		압력 용기 시험	납관 변형 시험	자 기 촉 진 분해시험	자기촉진 분해시험 (온도)	인 화 점	충격 감도 시험	발 화 · 연 소 속도시험
[Acyl peroxide]								
Benzoyl	98	폭연	폭연	폭연	무시		중간	최대
Benzoyl	70	경미	경미				무시	무시
Benzoyl-Wet								
- tricresyl phos- phate	50	경미	화재	경미	중간		무시	중간
- silicone fluid	50	경미	경미				중간	중간
- fire retardant	50	경미	경미				무시	무시
p-Chlorobenzoyl								
- dibutylphthalate	50	경미	경미				무시	무시
2, 4-Dichlorobenzoyl								
- dibutylphthalate	50	경미	경미	화재			무시	무시
- silicone fluid	50	경미	경미		중간		무시	무시
Lauroyl	98	경미	경미	경미	낮음		무시	낮음
Docanoyl	98	경미	경미	경미	중간		무시	낮음
Acetyl								
-dimethylphthalate	25	경미	경미	폭연	중간	중간	낮음	
Propionyl								
- heptane	25	폭굉	경미	경미	중간	최대	낮음	
- hydrocarbon (high boiling)	25	경미	경미	경미	중간	중간	낮음	

유기과산화물 (organic peroxide)	순 도 (%)	분해속도와 격렬함			발화·분해 용이함			
		압력 용기 시험	납관 변형 시험	자 기 촉 진 분해시험	자기촉진 분해시험 (온도)	인 화 점	충격 감도 시험	발 화 · 연 소 속도시험
[Ketone peroxide]								
Bis(1-hydroxycyclohexyl)	90	경미	경미				중간	낮음
Cyclohexanone								
- powder	85	화재	화재				중간	낮음
- paste	45	경미	경미				무시	낮음
[Peroxyesters]								
t-Butylperoxyacetate								
- benzene	75	폭연	폭연			최대	낮음	
- mineral spirit	75	화재	폭연			중간	낮음	
t-Butylperoxyisobutyrate								
- benzene	75	폭연	폭연	경미	중간	최대	낮음	
- mineral spirits	75	화재	화재	폭연	중간	중간	낮음	
t-Butylperoxyisovalate								
- mineral spirits	75	화재	폭연	화재	중간	중간	낮음	
t-Butylperoxybenzoate	98	화재	화재	화재	낮음	무시		
t-Butylperoxymaleic acid	98	화재	폭연				중간	중간
Di-t-Butyl-di(peroxyphthalate)-dibutylphthalate	50	화재	화재			무시	무시	

유기과산화물 (organic peroxide)	순 도 (%)	분해속도와 격렬함			발화·분해 용이함			
		압력 용기 시험	납관 변형 시험	자 기 촉 진 분해시험	자기촉진 분해시험 (온도)	인 화 점	충격 감도 시험	발 화 · 연 소 속도시험
2, 5-Dimethylhe- xane-2, 5-di(per- oxybenzoate)	90	폭연	화재				무시	낮음
Diisopropylpero- xydicarbonate	99	화재	폭굉	폭연	최대		중간	최대
[Alkylperoxide]								
Di-t-butyl	99	경미	폭연			최대	무시	
2, 5-Dimethyl-2, 5-di (t-butylperoxy)	90	화재	화재			낮음	무시	
hexane -inert filler	45	경미	경미				무시	낮음
2, 5-Dimethyl-2, 5-di- (t-butylperoxy)he-	90	화재	화재	화재	무시	무시	무시	
xyne-3 -inert filler	45	경미	경미				무시	낮음
n-Butyl-4, 4-bis(t- butylperoxy)	90	화재	경미			무시	무시	
valerate -inert filler	50	경미	경미				무시	낮음
Dicumyl	95	화재	경미				무시	중간
-inert filler	40	경미	경미				무시	낮음
[Hydroperoxide]								
t-Butyl	90	화재	화재			중간	무시	
	70	화재	화재	화재	무시	중간	무시	
2, 5-Dimethylhexane								

유기과산화물 (organic peroxide)	순	분해속도와 격렬함			발화·분해 용이함			
	도	압력 용기 (%) 시험	남관 변형 시험	자 기 촉 진 분해시험	자기촉진 분해시험 (온도)	인 화 점	충격 감도 시험	발 화 · 연 소 속도시험
-2, 5-dihydroper- oxide (wet)	70	화재	경미				무시	무시
Cumene	78	경미	경미			낮음	무시	
[기 타]								
Picric acid		경미	폭굉				중간	
Nitromethane		경미	폭굉			중간	무시	
Ammonium nitrate		경미	폭굉				무시	무시

주1. 분해속도와 격렬함

폭 굉 : detonation

폭 연 : deflagration

화 재 : fire

경 미 : low fire/negligible

주2. 발화분해 용이함

최 대 : maximum

중 간 : Intermediate

낮 음 : low

무 시 : negligible

각각에 대한 정의 (definition)는 본문 참조.

폭발성물질의 저장시 안전대책
연구자료(화학 93-4-23)

발행일 : 1993. 12

발행인 : 원 장 서 상 학

연구자 : 선임연구원 김 관 응

발행처 : 한국산업안전공단

산업안전연구원

화 학 연 구 실

주 소 : 인천직할시 북구 구산동 34-4

전 화 : (032) 518-6484/6. 502-0031
