



터셔리부틸퍼옥시말레이트의 분해 및 폭발 위험성

이정석 · †한우섭*

한국산업안전보건공단 경기중부지사

*한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

(2021년 1월 27일 접수, 2021년 2월 24일 수정, 2020년 2월 25일 채택)

Hazards of decomposition and explosion for Tert-butylperoxymaleate

Jung-Suk Lee · †Ou-Sup Han*

Central Gyeonggi Area Office, KOSHA

*Occupational Safety and Health Institute, KOSHA

(Received January 27, 2021; Revised February 24, 2021; Accepted February 25, 2021)

요 약

본 연구에서는 화재폭발 사고의 원인 규명을 위하여 다양한 시험 장비를 사용하여 유기과산화물의 일종인 터셔리부틸퍼옥시말레이트(TBPM)의 분해 및 폭발 위험성을 조사하였다. 시차주사열량(DSC) 분석결과, TBPM의 순간동력밀도(IPD)는 26,401 kW/ml로서 NFPA 반응성지수(Nr)가 4로 분류되었다. 또한 발열량과 개시온도 측정값을 이용한 폭발전달성(EP)과 충격감도(SS)는 양의 값을 나타내며 위험성이 있는 것으로 예측되었으며, 평가 장비를 활용한 실험적 결과로부터 충격감도와 마찰감도는 각각 4급 및 5급으로 평가되었다. 압력용기시험에서는 USA-PVT No.가 4로 분류되어 자기반응성물질에 해당되는 것으로 나타났다. 연소속도에 대한 조사 결과로부터 TBPM은 167 mm/sec의 연소속도를 나타내며 인화성고체 분류2에 포함되는 것으로 평가되었다.

Abstract - In this study, hazards of decomposition and explosion for tert-butylperoxymaleate(TBPM), an organic peroxide, were evaluated by using various equipment to determine the cause of a fire explosion accident. As a result of DSC analysis, the instantaneous power density of TBPM was 26,401 kW/ml, and the NFPA reactive index(Nr) was classified as 4. And the positive value of EP(explosive propagation) and SS(shock sensitivity) showed that the TBPM had a potential hazard of explosion. From the experimental results, the shock sensitivity and friction sensitivity was rated as class 4 and 5, respectively. In the pressure vessel test, TBPM was ranked USA-PVT No.4 and evaluated as a self-reactive substance. In the combustion rate test, TBPM had the combustion rate of 167 mm/sec and was evaluated as the flammable solid classification 2 in GHS.

Key words : tertbutylperoxymaleate, decomposition, explosion, instantaneous power density, combustion rate

†Corresponding author:hanpaule@kosha.or.kr

Copyright © 2021 by The Korean Institute of Gas

I. 서론

화학물질과 관련된 “물리적 위험성(Physical hazards)”은 일반적으로 화재폭발 위험성만이 아닌 접촉하지 않고 피해를 입힐 수 있는 물질, 요인 또는 상황을 포함하고 있다. 반면에 미국 안전보건청(OSHA)에서는 가연성액체, 압축가스, 폭발성, 인화성 등의 특성이 과학적으로 입증된 화학물질로 정의하고 있으며, 화학물질 분류표지 세계조화시스템(GHS)에서도 이와 관련된 16개의 물리적 위험성을 구분하고 있다. 그 밖에도 화재, 폭발, 압축가스, 고진공처럼 급격한 에너지방출을 동반하여 갑작스런 상해를 유발하는 위험성을 의미하기도 한다.

화학물질안전원의 화학물질 사고현황[1]에 의하면 2014년부터 2019년 12월까지 총 504건의 화학물질 관련 사고가 발생한 것으로 조사되었다. 해당 DB에서는 화학물질에 의한 사고를 누출, 폭발, 화재, 기타 등 총 4개의 유형으로 구분하는데, 전체 사고의 약 77%가 누출사고이며, 화재 및 폭발 사고는 70건으로 약 14%를 차지하는 것으로 나타났다. 비록 화재폭발사고의 비율이 높지는 않지만 화학물질의 누출은 화재 및 폭발사고 발생의 직접적인 원인이 될 수 있으며, 대규모 화재 폭발사고의 발생에 따른 사회적 피해 영향을 고려할 때 화학물질에 의한 화재폭발사고 예방의 중요성은 크다고 할 수 있다. 또한 미국화학안전위원회(CSB ; Chemical Safety Board)의 2002년 조사보고서에 의하면 1980년부터 2001년까지 발생한 167건의 사고를 분석한 결과, 전체 사고 중 60%가 NFPA 등급이 없거나 0으로 분류된 화학물질에 기인한 것으로 나타났다[2]. 이는 화학물질 사용자가 쉽게 접할 수 있는 위험성 정보가 해당 물질의 잠재적 위험성을 정확히 제공해 주고 있지 못함을 의미하며, 화재폭발사고에서 화학물질의 물리적위험성 관련 정보의 중요성을 보여주고 있다.

본 연구에서는 2018년 인조대리석 개시제 조성물을 생산하는 공장에서 발생한 화재폭발사고의 기인 물질을 대상으로 열분석에 의한 순간동력밀도(IPD : Instantaneous Power Density), 마찰감도 및 낙추타격감도 등의 화재폭발 특성을 평가하여 동종 화재폭발 사고 예방에 활용하고자 하였다. 또한 조사결과를 사고원인물질에 대한 물질안전보건자료와의 비교를 통해 사고발생의 근본적인 원인과 화학물질의 물리적 위험성과의 연관성에 대해서 고찰하였다.

II. 사고개요 및 대상물질

2.1. 사고개요

사고는 인조대리석을 제조하기 위해서 사용하는 아크릴계 수지의 개시제 조성물의 원료를 생산하는 공정에서 발생하였다. 아크릴계 인조대리석에 사용되는 개시제 조성물은 가스제, 충전제 및 터셔리부틸퍼옥시말레이트(Tert-butylperoxymalate : TBPM) 등으로 구성된다. 구성 성분 중에서 TBPM은 터셔리부틸하이드로퍼옥사이드와 무수말레인산(Maleic anhydride)으로부터 합성되는 유기과산화물의 일종으로 개시제 조성물의 성능 향상을 위하여 고순도의 미립자 형태로 생산된다. 사고가 발생하였던 당시의 현장에 있었던 차량 블랙박스에 의해 촬영된 영상을 기초로 사고발생 상황을 분석하여 Fig. 1에 나타내었다. 사고는 합성이 종료된 TBPM을 별도의 건조공간에서 건조하는 과정에서 발생하였다. 미상의 원인에 의해서 발생한 인화성기체로 추정되는 연기가 미지의 점화원에 의해서 착화 된 후에 폭발로 이어진 것으로 판단된다. Fig. 1의 폭발 발생 동영상에서와 같이 연기가 발생하고 폭발이 일어나기까지의 시간은 약 8초가 소요된 것으로 확인되었다.

2.2 사고발생 물질

위험성평가 대상이 되는 TBPM은 사고가 발생한 사업장에서 수집한 물질을 그대로 사용하였으며, 화학적 구조식과 물질안전보건자료(MSDS)의 주요특성을 Fig. 2에 나타내었다. TBPM은 분자 내에 -O-O-결합을 가지는 유기 과산화물로서 흰색의 고체상의 분진이다. 제조사의 물질안전보건자료에는 NFPA 704에 따른 건강지수(Nh)와 화재지수(Nf) 및 반응성

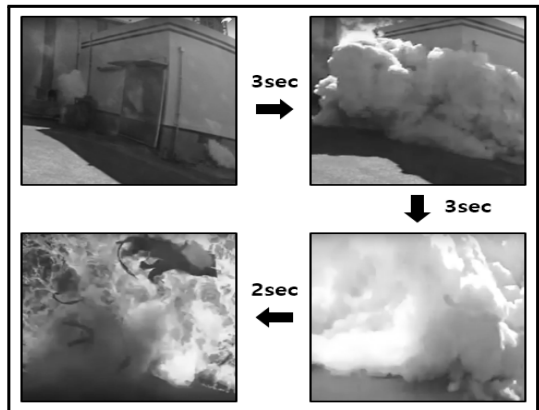


Fig. 1. Ignition and fire propagation patterns at the time of the accident.

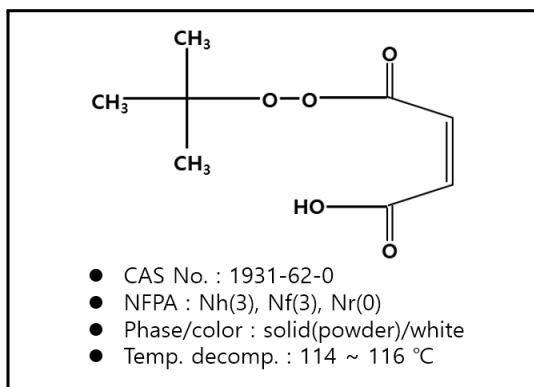


Fig. 2. Chemical structure and some information of TBPM.

지수(Nr)가 각각 3, 3, 0 이며, (114~116) °C 의 온도범위에서 열적분해가 발생하는 것으로 기재되어 있다.

III. 실험 및 방법

본 연구에서는 화재폭발사고와 관련된 TBPM의 분해 및 폭발 위험성을 평가하기 위해서 먼저 순간동력밀도와 기계적 충격/마찰 및 열에 대한 민감도를 조사하고, 다음으로 연소속도에 의한 화재폭발 확대 위험성 등을 평가하였다. 이를 위해 사용한 주요 장비와 방법을 Table 1에 나타내었다.

시차주사열량계(DSC)를 이용하여 공기 분위기 조건에서 알루미늄 셀에 약 (1 ~ 2) mg의 TBPM을 넣고 승온속도를 변화시켜 가열하면서 발열개시온도 및 발열량 등을 측정하고, 이를 활용하여 활성화에너지와 속도상수 등의 속도론적 데이터를 산출하여 NFPA 704의 기준에 따라서 TBPM의 불안정성을 평가하기 위한 순간동력밀도를 평가하였다.

또한 본 연구에서 사용한 BAM식 마찰감도 시험기와 낙추타격감도 시험기를 Fig. 3에 나타내었다. BAM식 마찰감도 시험기는 거친 표면을 가지는 두 개의 세라믹 재질 시편의 접촉면에 시료를 위치시키고 무게추와 지렛대원리를 이용하여 각기 다른 에너지를 접촉면에 인가시킴으로써 마찰에너지에 대한 시료의 감도를 등급으로 평가한다. BAM식 낙추타격감도 시험기는 두 개의 철제 시편 사이에 시료를 위치시키고 낙하시키는 추의 무게와 높이를 변화시켜 다양한 충격 에너지를 시료에 인가시킴으로써 기계적 충격에 대한 시료의 감도를 등급으로 평가한다.

미국식 압력용기 시험장치(US-PVT)는 밀폐된 상태에서 측면에 다양한 크기의 오리피스를 설치할

Table 1. Summary of equipments and methods used to assess the physical hazards of TBPM.

Item	Equipment	Methods ([3] ~ [7])
IPD(Instantaneous Power Density)	DSC	ASTM E 698 & NFPA 704
Mechanical sensitivity	BAM friction /fall hammer tester	KS M 4802-4.2.3 KS M 4802-4.2.1
Thermal sensitivity	Pressure Vessel Tester	UN RTDG 25.4.3
Burning behaviour	Combustion tester	UN RTDG 33.2.1.4.3.2

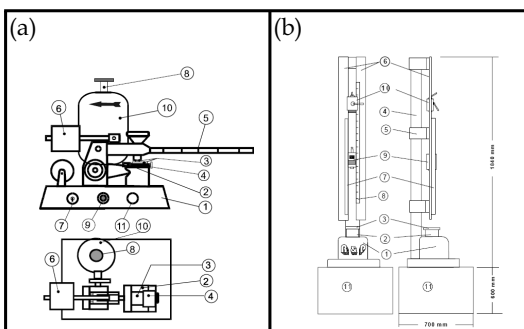


Fig. 3. Schematic diagram of BAM friction tester(a) and BAM fall hammer tester(b).

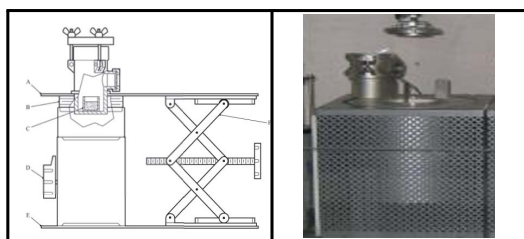


Fig. 4. Schematic diagram and photo of pressure vessel tester.

수 있고 상부에 파열판을 갖는 시험용기에 약 5 g의 시료를 투입하고 가열하면서 오리피스의 크기에 따른 파열판의 파열여부를 기준으로 화학물질의 열적 민감도를 평가하는 장비이다. 압력용기 시험장치의 외형과 내부구조를 Fig. 4에 나타내었다.

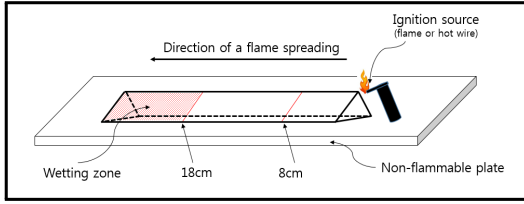


Fig. 5. Schematic diagram of burning behaviour and combustion speed test.

퇴적분진(Dust layer)의 연소거동 및 연소속도를 평가하기 위한 방법을 Fig. 5에 나타내었다 [8]. 시료를 높이가 1 cm인 삼각기둥 형태로 가공하여 불연성 판 위에 놓은 후, 시험불꽃을 인가하는 위치에서 18 cm 떨어진 곳부터 (3 ~ 4) cm 구간에 물을 뿌려서 습윤부(Wetting zone)를 설정한다. 이후에 한쪽 끝을 착화 시켜서 착화 여부와 화염이 한쪽 끝에서 8 cm를 통과하여 다음 10 cm를 이동하는 시간을 측정함으로써 화염 전파속도를 산출한다.

IV. 결과 및 고찰

4.1. DSC결과를 이용한 순간동력밀도 평가

TBPM의 열분해특성에 대한 관련연구[9]에서는 승온 조건에서 활성/불활성 분위기와 상관없이 열적 분해(Thermal decomposition) 반응이 지배적으로 발생함을 확인하였으며 다양한 모델을 사용하여 해당 분해반응에 대한 속도론적 데이터를 제시하였다. 본 연구에서 검토하고자 하는 순간동력밀도(IPD)는 NFPA 704에서 화학물질의 불안정성을 나타내는 안정성지수(Instability index)를 평가하기 위한 에너지 방출 정도(Degree of energy release)를 정량적으로 표현하는 특성값으로서 식 (1)과 같이 나타낸다[3].

$$IPD = -\Delta H \cdot C_o^n \cdot A_{pre} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

식 (1)을 이용해서 TBPM의 분해반응에 대한 IPD를 산출하기 위해서는 반응열, Arrhenius 지수 및 활성화에너지 등의 측정값이 필요하며, 이러한 값들은 시차주사열량계(DSC)나 가속속도열량계(ARC) 등을 이용하여 결정할 수 있다.

시차주사열량계를 이용하여 공기 중에서 각각 5, 10, 15 °C/min의 승온속도로 TBPM을 가열하면서 시간에 따른 발열속도변화를 Fig. 6에 나타내었다. TBPM의 열분해 반응은 시료의 승온속도에 따라서 (111 ~ 120) °C에서 개시되어 (130 ~ 140) °C 범위에서

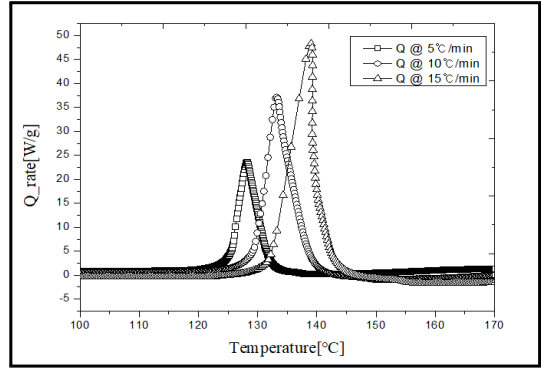


Fig. 6. DSC thermogram of the TBPM decomposition reaction with different heating rate.

Table 2. Summary of major parameters for application of equation.

Item	ΔH	C_o	A_{pre}	E_a
Unit	cal/g	g/ml	/s	kcal/mol
Value	282	0.45	2.86E26	51.8

최대발열속도를 나타냈다. 3회의 시험에 의한 발열량의 평균값은 약 1180 J/g로 측정되었다. 이렇게 측정된 결과와 ASTM의 속도론 모델을 활용하여 TBPM의 순간동력밀도를 결정하기 위한 주요변수들을 요약하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 반응열과 농도는 3회 측정값의 평균값을 사용하였으며, 초기 농도는 반응의 급격함을 고려하여 투입된 시료의 양과 측정 셀의 부피를 이용하였다. 이상의 결과로부터 식 (1)을 이용하여 산출된 TBPM의 IPD는 26,401 kW/ml로 NFPA 704의 기준에 의하면 4등급에 해당되는 것으로 평가되었다.

Yoshida 등[10]은 이러한 데이터를 활용하여 반응성 화학물질의 폭발전달성(EP : Explosive Propagation)과 충격감도(SS : Shock Sensitivity)를 예측할 수 있는 관계식을 각각 식 (2) 및 (3)과 같이 제안하였다.

$$EP = \log(Q_{DSC}) - 0.38 \cdot \log(T_{DSC} - 25) - 1.67 \quad (2)$$

$$SS = \log(Q_{DSC}) - 0.72 \cdot \log(T_{DSC} - 25) - 0.97 \quad (3)$$

상기 식에서 산출된 EP와 SS가 0보다 큰 경우는 해당 화학물질이 폭발의 전달과 충격에 대한 위험성이 있다고 판정하고 있으며, 이러한 평가방법은 제약 등의 다양한 분야에서 화학물질의 사전 위험성평가의

Table 3. Results of the EP and SS for TBPM.

β	T _{dsc}	Q _{dsc}	EP	SS
°C/min	°C	J/g	-	-
5	111	1166	0.039	0.072
10	114	1253	0.065	0.093
15	119	1120	0.008	0.027

Table 4. Results of the BAM fall hammer test for TBPM.

Item	H _{max_no}	H _{min_exp}	Range of H _{1/6}	Class
Value	10 cm	15 cm	15 cm ~ 20cm	4

도구로 사용되고 있다[11]. 본 연구에서도 상기 모델과 시차주사열량계(DSC) 분석결과를 이용하여 TBPM의 폭발전달성 및 충격감도를 산출하였으며, 그 결과를 요약하여 Table 3에 나타내었다. 가열속도 및 발열개시온도를 어떻게 설정하느냐에 따라서 측정 결과값에 약간의 차이가 있으나, Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이 TBPM은 폭발전달 및 충격에 대한 위험성이 있는 것으로 평가되었다.

4.2. TBPM의 기계적 민감도 평가

화학제품을 제조하는 과정에서 기계적 충격이나 마찰은 취급하는 화학물질을 분해하거나 착화시킬 수 있다. 이와 같은 위험성을 평가하기 위하여 BAM 식 마찰감도시험기 및 낙추타격감도 시험기를 활용하여 TBPM의 기계적 에너지에 대한 민감도를 평가하였다. KS M 4802에 의한 낙추타격감도 시험은 5 kg의 추를 다양한 높이에서 낙하시키면서 충격에 따른 폭음, 분해 및 연기발생 등의 시료 변화여부로 폭발여부를 결정한다. 시험규격의 분류기준에 의하면 동일 충격에너지에서 6회 시험하여 1회 이상 폭발이 발생하는 에너지인 “1/6폭점”의 범위에 따라 8등급으로 분류한다. TBPM의 낙추타격감도 평가결과를 요약하여 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 알 수 있듯이, 폭발이 관측되는 최저높이는 15 cm 이었으며, 폭발이 관측되지 않은 최고높이는 10 cm로서 TBPM은 4등급의 낙추타격감도를 갖는 것으로 평가되었다.

KS M 4802에 의한 마찰감도는 낫치(시료 충격 접촉부)에 인가되는 추의 무게와 위치에 따라서 (4.9 ~ 353) N의 에너지를 시료에 인가시킬 수 있으며, 연속된 6회 중 1회 이상 폭음, 불꽃 등의 폭발이 발생하는

Table 5. Results of the BAM friction test for TBPM

weight \ No	1	2	3	4	5	6	Energy [N]
	9-6	○	-	-	-	-	
8-6	○	-	-	-	-	-	235.4
7-6	○	-	-	-	-	-	156.9
6-6	○	-	-	-	-	-	117.7
5-6	×	×	×	×	×	×	78.5
6-3	○	-	-	-	-	-	82.4

에너지를 결정한다. TBPM에 대한 마찰감도 평가결과를 요약하여 Table 5에 나타내었다. Table 5의 9-6은 Fig.3-(a)에서 No.9의 추를 시험장치 6의 지점에 인가하여 시험을 실시하여 폭발여부를 관측하였다는 것을 의미한다. 또한 6-3은 No.6의 추를 시험장치 3의 지점에 인가한 것을 나타내고 있다.

Table 5와 같이 시료에 인가되는 에너지를 변화시키면서 관측된 “1/6폭점”은 82.4 N으로서 “5급”에 해당되는 것으로 평가되었다. Kwasny 등[12]은 일반적인 회분식 공정의 안전을 위한 충격에너지 및 마찰에너지의 임계값을 각각 60 J과 360 N으로 제안하였는데, 본 연구의 결과에서 볼 수 있듯이 TBPM은 Kwasny [12]등이 제시한 안전임계값의 각각 약 10%와 약 23 % 수준에 해당되어 취급과정에 대한 위험성 평가 수행 등의 별도 안전조치가 요구되는 수준의 위험성을 갖는 것으로 평가되었다.

4.3. 밀폐계에서 TBPM의 열적 민감도 평가

미국식압력용기시험(US-PVT)은 밀폐 조건에서 화학물질의 열에 대한 민감도를 평가하는 방법으로 유엔운송권고안에서 규정하고 있는 위험물 평가 방법 중의 하나이며, 국내에서는 소방청 고시(제2018-5호, 위험물안전관리에 관한 세부기준)에 따라서 자기반응성 물질을 판정하기 위한 시험으로도 사용된다. Fig. 7은 TBPM에 대한 압력용기시험 결과의 일부이며, 지름 4 mm의 오리피스를 장착한 압력용기에 시료를 투입하고 가열하면서 시간에 따른 온도변화를 나타낸 것이다.

Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이, 외부 가열온도(실선)가 증가함에 따라서 내부온도(점선)가 증가하다가 약 8분 후에 급격한 온도상승을 동반한 파열판의 파열을 확인할 수 있다. 오리피스의 직경 크기에 따른 TBPM의 압력용기 시험결과를 요약해서 Table 6에 나

Table 6. Results of the US-PVT test for TBPM.

Dia. _{orifice} [mm]	Disk rupture	Ti _{rupture} [°C]	(dT/dt) _{max} [°C/min]
1.0	○	94.7	612 @ 96.4 °C
3.0	○	117.6	422 @ 125 °C
4.0	○	113	395 @ 120 °C
8.0	×	109	678 @ 122.3 °C
9.0	×	113	1624 @ 133.3 °C

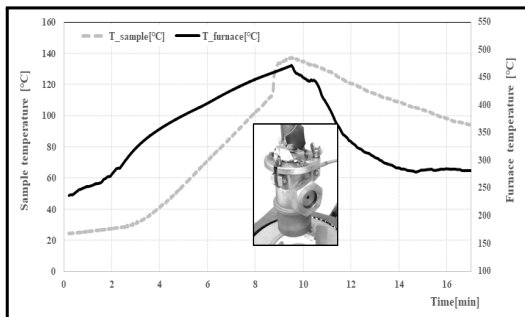


Fig. 7. Example of temperature profile of US-PVT test (orifice dia.=4.0 mm).

타내었다.

Table 6에서 Ti_{rupture}는 파열판이 파열되는 순간의 내부 온도를 의미하는데 파열이 발생하지 않은 경우에는 발열이 개시되는 온도를 의미한다. 그리고 (dT/dt)_{max}는 평가 과정에서 관측된 최대발열속도를 의미한다. 이상의 결과로부터 TBPM의 US-PVT No.는 4이며, 열적 민감도는 “중간”으로 평가되어 US-PVT No. 6의 기준물질(Diauroyl peroxide)보다 높은 민감도를 갖는 것으로 평가되었다. 또한 이는 소방청 고시(제2018-5호, 위험물안전관리에 관한 세부기준)의 가열분해성 판정기준에 적용하면 지정수량 100 kg의 “제 5류 자기반응성물질”에 해당된다.

4.4. TBPM의 연소거동 평가

세계조화시스템(GHS)에서는 화학물질의 물리적 위험성을 16가지로 분류하고 있으며, 이 중에서 인화성 고체는 착화여부, 착화 후의 화염전파속도 및 연소거동에 의해서 다시 2그룹으로 분류된다. 본 연구에서는 Fig. 5에서와 같이 시료를 가공한 후에 연소성 시험기에서 TBPM의 착화시험을 실시하여 연소속도를

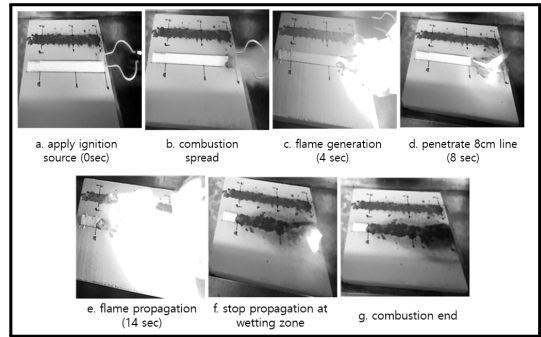


Fig. 8. Photograph of combustion behaviour test of TBPM.

평가하였으며, 시험 과정에서 관측된 연소거동을 Fig. 8에 나타내었다. 점화원을 사용한 약 1000 °C의 열선을 TBPM에 인가함과 동시에 접촉면에서 혼연에 의한 연소전파가 발생하여 약 4초 후에 발화되면서 화염을 동반한 급격한 연소전파가 발생하였다. 이후 약 8초 만에 연소속도 산출을 위한 영역을 통과하여 약 14초 만에 습윤 영역 전까지 완전히 연소되었다. 특히 Fig. 8의 d, e에서 알 수 있듯이 화염이 전파되는 과정에서 급격한 가스발생에 의한 폭발적인 연소거동을 나타냈는데, 이는 시차주사열량계(DSC)의 평가결과에서 볼 수 있듯이 개시온도 이상의 온도에서 발생하는 열적 분해반응에 의한 것으로 판단된다.

또한 TBPM의 연소거동 시험결과로부터, 시료의 습윤된 부분 전에서 4분 이상 연소전파를 중지시키고 비습윤 구간에서 관측된 연소속도가 16.7 mm/sec로서 GHS 분류기준에 의하여 인화성고체 분류2에 해당되는 것으로 평가되었다. 이러한 결과는 TBPM이 인화성고체의 정의에 따라서 쉽게 연소될 수 있으며 마찰에 의해서 화재를 일으키거나 연소에 기여할 수 있는 물질임을 나타내고 있다.

4.5. TBPM의 화재폭발특성과 사고원인 고찰

화재폭발 사고의 원인을 규명하기 위하여 다양한 평가 장비와 방법을 이용하여 TBPM의 화재폭발 특성을 평가하였다. 그 결과, TBPM은 낙추 및 마찰 등 기계적 충격에 비교적 민감한 물질이며, 약 120 °C 전후에서 급격한 온도와 압력상승을 동반하는 열적 분해반응이 개시된다. 그리고 퇴적된 조건에서 착화되면 연소되어 화염이 전파되며, 발생된 화염에 의한 열은 미연소 시료의 분해반응을 촉진하여 가연성 분해가스의 폭발적인 조건 형성을 유발한다. 이러한 현상은 연소거동 뿐만이 아니라 사고발생 당시의 현장을 보여주고 있는 Fig. 1에서도 확인 할 수 있다. 사고조

사 결과[13]에 따르면, 사고는 별도의 건조공간에서 세척이 종료된 물질을 다단계 트레이와 철제 대차를 이용하여 건조하는 과정에서 발생했다. 작업자들은 제품의 건조효율을 위하여 건조를 실시하는 과정에서 건조실 내에 있는 대차의 위치를 이동시키는 작업을 수행한 것으로 확인되었다. 이상의 내용과 사고공정의 조건 및 작업방식을 고려하면 화재폭발 사고의 직접적인 원인은 TBPM의 분해반응에 의한 가연성가스의 발생에 의한 점화라고 추정할 수 있다. 이러한 원인은 공정 조건에서 축열에 의한 발화 또는 대차의 이동에 의해서 발생할 수 있는 기계적 마찰이나 충격에 의한 분해반응에 기인했을 것으로 추정된다.

따라서 실제 제조공정에서는 유사한 재해의 재발을 예방하기 위해서는 마찰이나 충격의 발생요소를 제거하고 축열에 의한 열적분해 반응의 발생을 억제시킬 수 있는 방법을 고려할 필요가 있다. 예를 들면 철제 대차의 표면을 플라스틱 수지로 코팅하거나 충격이 예상되는 곳에 쿠션을 설치하는 방법, 그리고 진동체(Sieve) 대신에 초음파체(Ultrasonic sieve)를 사용하는 방법 및 고온의 다단건조방법 대신에 공정온도를 낮출 수 있는 진공 건조를 선택하는 방법 등의 사고 예방대책을 검토할 필요가 있다.

V. 결론

본 연구에서는 유기과산화물의 일종인 TBPM을 제조하는 공정에서 발생한 폭발사고의 원인을 규명하기 위해서 다양한 시험평가 장비를 활용하여 사고 원인물질의 분해 및 폭발 위험성을 평가하였으며, 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 시차주사열량계(DSC)를 활용한 열안정성 분석에서 TBPM은 120 °C 부근에서 발열이 개시되어 약 1180 J/g의 열이 발생하는 급격한 열적 자가분해의 거동을 나타냈다. 또한 분석결과를 활용한 순간동력밀도는 NFPA 반응안정성의 4등급 기준인 1000 W/ml를 초과하여 “Nr=4”로 평가되어, 제조사의 물질안전보건자료(MSDS)에서 제공하는 정보(Nr=0)와는 큰 차이를 보였다. 또한 발열개시온도와 발열량을 이용한 폭발전달성(EP)과 충격감도(SS)의 예측에서는 두 값이 모두 양의 값을 나타내어 폭발전달 및 충격에 의한 화재폭발 위험성이 존재하였다.

(2) KS M 4802 기준에 의한 BAM식 충격 및 마찰감도 평가에서 TBPM은 4등급의 충격감도와 5등급의 마찰감도를 갖는 것을 나타냈으며, 이는 회분식 공정에서 안전을 위한 별도의 안전조치가 요구되는 임계값인 60 J과 360 N의 각각 10%와 23%에 해당하는 것

으로서 작업공정 중의 기계적 외력에 의한 분해 및 화재 발생으로 인한 사고발생의 위험성이 있는 것으로 평가되었다.

(3) 미국식압력용기(US-PVT)를 이용한 민감도 시험에서 TBPM은 US-PVT No. 4인 “중간”의 민감도를 가지며, 위험물안전관리법의 위험물 분류 기준에 의하여 5류 자기반응성물질에 해당되었다.

(4) 연소거동시험에서는 점화원에 의해서 착화된 후에 가연성 가스의 발생과 화염을 동반한 급격한 연소전과 특성을 보였으며, 167 mm/sec의 연소속도를 갖는 “인화성고체 분류2”에 해당하는 것으로 평가되었다.

이상의 결과로부터 TBPM은 열적으로 불안정하고 기계적 충격이나 마찰에 의해서 쉽게 분해되거나 점화될 수 있음을 알 수 있었다. 또한 점화원 등에 착화되면 가연성 분해가스의 생성을 동반한 폭발적 연소가 발생하기 때문에 밀폐 공간에서 취급하는 경우에는 화재 및 폭발의 위험성이 매우 높은 것으로 나타났다. 그러나 해당 물질의 제조사 물질안전보건자료(MSDS)에는 관련 정보가 불충분한 것으로 나타났으며, 이러한 요인들이 부적절한 예방대책 및 화재폭발 사고의 주요 원인으로 작용하였을 것으로 판단된다. 그러므로 안전한 공정조건을 설정하기 위해서는 화재폭발특성 등에 대한 화학물질의 물리적위험성 정보의 정확성과 이를 유통하고 관리하는 대표적인 수단인 물질안전보건자료(MSDS)의 작성이 매우 중요함을 확인할 수 있었다.

사용기호

IPD	: instantaneous power density, [kW/ml]
ΔH	: heat of reaction for eq. (1), [cal/g]
C^0	: initial concentration of reaction mass, [g/ml]
A_{pre}	: pre-exponential factor, [1/s]
E_a	: activation energy of reaction [kcal/mol]
R	: gas constant, [J/K·mol]
T	: sample temperature for eq. (1), [°C]
Q_{DSC}	: unit heat of reaction in DSC, [J/g]
T_{DSC}	: onset temperature in DSC, [°C]
EP	: explosive propagation, [-]
SS	: shock sensitivity, [-]
H_{max-No}	: maximum height for no explosion in drop fall hammer test, [cm]
$H_{min-Exp}$: minimum height for explosion in drop fall hammer test, [cm]

$Di_{orifice}$: diameter of orifice in PVT test, [mm]
 $T_{i_{rupture}}$: temperature at disk rupture, [°C]
 $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{max}$: maximum temperature rise rate, [°C]

REFERENCES

- [1] 환경부 화학물질안전원 화학물질종합정보시스템(<https://icis.me.go.kr/pageLink.do>)
- [2] U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board, "HAZARD INVESTIGATION-improving reactive hazard management", (2002)
- [3] NFPA 704, "Standard System for the Identification of the Hazards of Materials for Emergency Response", (2007)
- [4] ASTM E 698, "Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials", (2001)
- [5] KS M 4802, "화약류의 성능 시험 방법", (2006)
- [6] UN RTDG 25.4.3, "United States pressure vessel test(USA)", (2009)
- [7] UN RTDG 33.2.1.4.3.2, "Burning rate test", (2009)
- [8] Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Test and Criteria, 7th Revised Edition, UN (2019)
- [9] Lee, J. S., Choi, Y. R., Han, O. S., "Study on the Thermal Decomposition Characteristics of the Tert-butylperoxymaleate using the DSC", KIGAS, 24(3),40-46, (2020)
- [10] Yoshida, Tadao et al., "Prediction of fire and explosion hazards of reactive chemicals (Part 1). Estimation of explosive properties of self-reactive chemicals from SC-DSC data", Kogyo Kayak, 48(5), 311-316, (1987)
- [11] Jeffrey B. Sperry, "Inherently Safer Process Design:Assessing the Thermal Stability of Common Peptide Coupling Reagents", Pfizer, Inc.
- [12] Kwasny, R., "Shock, Explosion and Friction Hazards-Identification and Mitigation", Process Safety News, 17(4), (2010).
- [13] 온산소방서, "화재조사 보고서", (2018)