

농약 원료물질의 열적 위험성 평가 (1/2)

농약 원료물질이란?

- 농약 원료물질(원제)은 농약을 제조하는 데 사용되는 원료로 약제 효과를 내는 핵심성분으로서 원제를 다른 부재료와 배합, 가공, 포장한 뒤 최종 농약제품으로 사용하게 됨.
- 농약 원료물질은 합성화학제품으로서 취급 시 화재 및 폭발, 누출을 방지하기 위해서는 물리화학적 특성 및 연소특성 등을 파악하여 안전하게 관리할 필요가 있음

사고사례

- 2020년 울산 소재 농약제조공장의 옥외저장소에서 보관중이던 농약 살균제의 중간체인 CCTA가 온도상승으로 분해되면서 노란색의 휘발성가스가 발생하여 소방서에서 진화작업을 벌임



분해가스 발생



진화작업



진화작업

평가대상 농약 원료물질의 주요 특성

- 사고현장에서 입수한 CCTA 및 국내에서 생산되고 있는 농약원제 3종을 선정하여 열안정성 등 물리적위험성 평가 실시

제품명	형태	CAS No.	녹는점 [°C]	초기끓는점 [°C]	인화점 [°C]	자연발화 온도[°C]	분해 온도[°C]
알라클로르 ¹⁾	고체	15972-60-8	40~45	100 (0.03 hPa)	-	-	-
뷰타클로르 ²⁾	액체	23184-66-9	-2.8~1.7	157 (7.00 hPa)	100 (밀폐식검)	-	-
메탈락실 ³⁾	고체	57837-19-1	69~73	296 (1,013 hPa)	100 (밀폐식검)	-	-
CCTA ⁴⁾	고체	263137-41-3	-	100°C (100.9 kPa에서 분해)	65~70	70	70

1) Alachlor : 2-Chloro-2',6'-diethyl-N-(methoxymethyl)acetanilide

2) Metalaxyl : methyl N-(methoxyacetyl)-N-(2,6-xylyl)-DL-alaninate

3) Butachlor : N-(Butoxymethyl)-2-chloro-2',6'-diethylacetanilide

4) CCTA : 2-chloro-N-(cyano-2-thienylmethyl) acetamide

평가대상 시료의 물리적위험성 평가결과

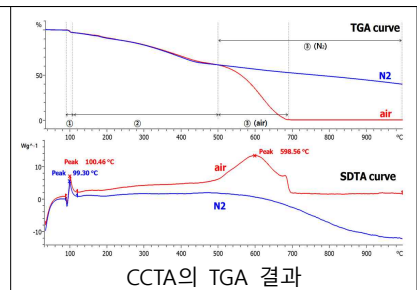
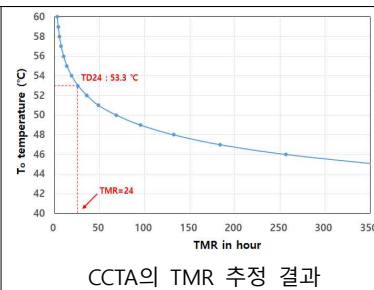
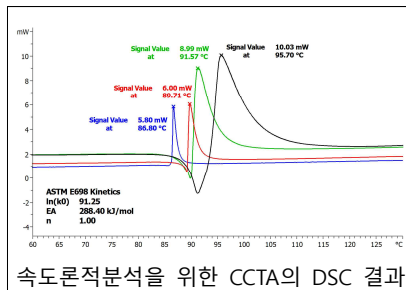
CCTA의 자연발화점 분석 결과

- 자연발화점은 370 °C로 결정되었으나, 시료 온도 약 80 °C를 전후로 순간적인 발열이 관측되어 비교적 낮은 온도에서 분해로 추정되는 발열이 발생함에 따라 시료 내부에 열이 축적되어 자연발화로 이어질 가능성이 높은 것으로 판단됨.

농약 원료물질의 열적 위험성 평가 (1/2)

❖ 시차주사열량계(DSC) 분석 결과

- ✓ CCTA는 (83~92) °C에서 용융된 직후 산소 유무와 관계없이 (92~104) °C범위에서 급격한 열적분해가 일어났으며 알라클로르는 (110~200) °C, 뷰타클로르는 (130~260) °C, 메탈락실은 (190~230) °C 범위에서 산화분해로 인한 발열피크가 관찰됨.
- ✓ 분해반응의 속도론적 데이터를 기초로 폭주반응의 가능성을 평가한 결과, 24시간 이내에 최대발열속도에 도달하는 온도인 T_{d24} 에서 단열온도상승은 「사고피해의 크기에 대한 기준」으로 볼 때 알라클로르는 “낮음”, 이외 3개 시료는 “보통”의 범위에 포함됨.
- ✓ 특정반응 조건에서 최대발열속도에 도달하는데 까지 걸리는 시간을 의미하는 TMR(Time to maximum rate)이 8시간 이하가 되어 폭주반응 위험성이 큰 온도는 CCTA는 60 °C, 알라클로르는 65 °C, 뷰타클로르는 70 °C, 메탈락실은 136 °C로 평가됨.



❖ 열중량분석(TGA) 결과

시료명	활성분위기(Air purge)			불활성분위기(N ₂ Purge)		
	온도범위[°C]	중량감소[%]	구분	온도범위[°C]	중량감소[%]	구분
CCTA	91~108	3	열분해	91~108	3	열분해
	109~502	36	열분해	109~502	36	열분해
	502~690	61	산화분해	502~996	21	열분해
		Σ 100			Σ 60	
알라클로르	122~231	-97	증발	136~233	-99	증발
뷰타클로르	116~250	-96	증발	118~250	-98	증발
메탈락실	121~238	-98	증발	132~238	-98	증발

■ 사고원인 추정 및 안전대책

- ❖ CCTA의 열분석 결과, 90 °C전후로 급격한 중량감소를 동반하는 열적분해가 관찰되었으며 T_{D24} 53 °C로 예측됨에 따라 여름철 고온이 지속되면서 장기간 보관했을 경우 내부의 축적열에 의해 온도가 상승하여 분해되면서 다량의 분해가스가 발생한 것으로 추정됨.
- ❖ 농약 원료물질의 용기를 가능한 밀폐상태로 보관해야 하고 열축적에 의한 분해 및 기화작용에 따른 증기가 축적되지 않도록 반드시 환풍 및 차광시설이 설치된 창고에 보관해야 하며 연기 및 열 감지시스템을 설치하여 국소적인 화재가 대형화재로 이어지지 않도록 사전에 예방해야 함.

