



화학사고 예방 및 원인규명을 위한

농약 원료물질의 열적 위험성 평가

2020년도 화학물질 위험성평가 보고서

농약 원료물질의 열적 위험성 평가

요 약 문

2020년 8월 울산시 소재 농약제조업체의 옥외저장소에서 보관중이던 농약 중간체인 CCTA(2-Chloro-N-(cyano-2-thienyl methyl) acetamide)가 온도상승으로 분해되면서 노란색의 휘발성 가스가 발생하여 소방서에서 진화작업을 벌였다. 본 위험성평가는 사고 발생의 원인을 규명하고 농약 원료물질 취급시 안전대책에 대한 자료를 제시함으로써 해당 물질의 사용 및 취급과 관련된 사고 예방을 위한 기초자료를 제공하기 위한 목적으로 수행되어졌으며, 해당 물질의 열적 위험성을 시험적으로 평가한 것으로 얻어진 결론은 다음과 같다.

시차주사열량계를 이용한 열분석 결과, 승온속도별로 차이는 있으나 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 관찰되었다.

분해반응의 속도론적 데이터를 기초로 폭주반응의 가능성을 평가한 결과, 24시간 이내에 최대발열속도에 도달하는 온도인 T_{d24} 는 CCTA가 53 °C, 알라클로르는 45 °C, 뷰타클로르는 49 °C, 메탈락실은 128 °C로 평가되었으며 이 온도에서 단일온도상승은 「사고피해의 크기에 대한 기준」으로 볼 때 알라클로르는 “낮음”, 이외 3개 시료는 “보통”의 범위에 포함된다. 특정반응 조건에서 최대발열속도에 도달하는데 까지 걸리는 시간을 의미하는 TMR(Time to maximum rate)이 8시간 이하가 되어 「폭주반응의 사고 가능성에 대한 평가 기준」으로 볼 때 폭주반응 위험성이 큰 온도는 CCTA는 60 °C, 알라클로르는 65 °C, 뷰타클로르는 70 °C, 메탈락실은 136 °C로 평가되었다.

열중량분석 결과, CCTA는 (91 ~108) °C에서 급격한 발열을 동반하면서 3 %의 질량이 감소하였으며 (109 ~502) °C 구간에서 36 %의 질량이 감소하였다. 알라클로르는 122 °C, 뷰타클로르는 116 °C, 메탈락실은 120 °C부터 증발이 시작되면서 약 250 °C까지 98 % 이상의 질량감소를 보였다.

자연발화점은 370 °C로 결정되었으나, 시료 온도 약 80 °C를 전후로 순간적인 발열이 관측되어 비교적 낮은 온도에서 분해로 추정되는 발열이 발생하여 시료 내부에 축적될 경우 자연발화로 이어질 가능성이 높은 것으로 판단된다.

이상의 결과를 종합하면 평가대상물질인 CCTA는 약 90 °C 전후로 급격한 중량감소를 동반하는 열적분해가 관찰됨에 따라 여름철 고온이 지속되면서 장기간 보관했을 경우 내부 축열에 의해 온도가 상승하여 분해되면서 다량의 분해가스가 발생한 것으로 추정되며, CCTA의 분해열이 지속적으로 축적될 경우 자연발화로 이어질 수 있다. 알라클로르, 뷰타클로르, 메탈락실은 열원을 가했을 때 액체-기체 상전이 과정에서 소량의 산화분해를 동반하며 대부분 증발된다.

대부분의 농약은 유기 및 무기 성분으로 혼합된 화합물로서 기본적으로 독성을 지니고 있으며 시간이 경과함에 따라 물리화학 특성 변화가 일어나는데 변화정도는 화합물의 이화학적 성, 온도, 수분함량 및 보관 조건 등의 요인에 따라서 다양하게 나타난다. 따라서 안전은 농약 저장의 핵심요소로서 원제의 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 예방하는 것이 매우 중요하다.

중심어 : CCTA, 알라클로르, 뷰타클로르, 메탈락실, 열분석, 열안정성, 자연발화점

차 례

요 약 문	i
I. 서 론	1
1. 개요 및 목적	1
2. 평가범위 및 평가항목	2
II. 농약의 특성 및 사고사례	4
1. 농약의 정의 및 분류	4
2. 농약산업 개요 및 현황	7
3. 농약 제조공정	8
4. 농약 관련 업종의 사고사례	10
III. 실험 장치 및 방법	14
1. 시차주사열량계(DSC)	14
2. 열중량분석(TGA)	17
3. 자연발화점	19
IV. 결과 및 고찰	22
1. 시차주사열량계(DSC)	22
2. 열중량분석(TGA)	33
3. 자연발화점	37
4. 평가대상 시료의 물리적위험성 및 안전대책	38
V. 요약 및 결론	41
참고문헌	43

표 차 례

<표 1> 평가대상물질	2
<표 2> 물리적 위험성평가를 위한 평가항목 및 방법	3
<표 3> 농약관리법 제2조(정의)	4
<표 4> 농약의 사용목적별 분류	5
<표 5> 농약의 형태별 분류	6
<표 6> 국내 농약의 연도별 생산량 및 출하량	7
<표 7> 농약관련 제품의 연도별 수출입 현황	8
<표 8> 농약 관련 국내 사고사례	13
<표 9> 열분석 측정방법의 종류	14
<표 10> DSC measuring cell 사양	16
<표 11> TGA 사양	18
<표 12> 자연발화점 반복 허용차	21
<표 13> 시차주사열량계(DSC) 시험조건	22
<표 14> CCTA의 DSC 시험결과 요약	22
<표 15> 알라클로르의 DSC 시험결과 요약	24
<표 16> 뷰타클로르의 DSC 시험결과 요약	25
<표 17> 메탈락실의 DSC 시험결과 요약	26
<표 18> 승온속도별 DSC curve의 Kissinger 분석	30
<표 19> 폭주반응의 사고 가능성에 대한 평가 기준	31
<표 20> 폭주반응의 사고피해의 크기에 대한 평가 기준	31
<표 21> 열분해반응에 대한 속도론적 해석 결과	32
<표 22> TGA 시험결과 요약	33

그 립 차 례

[그림 1] 농약의 제형에 의한 분류	6
[그림 2] 국내합성원제 생산량 및 생산금액 현황	8
[그림 3] 카바릴(Cabaryl) 제조 과정	8
[그림 4] 분제(Dustable Powder) 제조 순서도	9
[그림 5] 수화제(Wettable Powder) 제조 순서도	9
[그림 6] 인도 보팔 가스폭발 사고현장 및 사고원인 추정	10
[그림 7] Bayer CropScience사 폭발사고 현장사진	11
[그림 8] 대만 DMPAT 폭발사고 관련	11
[그림 9] 중국 장쑤성 폭발사고 현장 사진	12
[그림 10] 울산 분해가스 발생사고 사진	13
[그림 11] DSC 측정원리 및 열유속 예시	15
[그림 12] DSC(Differential Scanning Calorimeter) 장비	15
[그림 13] DSC용 crucible(pan)	15
[그림 14] TGA(Thermo Gravimetry Analysis) 장비	17
[그림 15] 자연발화점 시험장치	20
[그림 16] 고체 자연발화점의 결정	21
[그림 17] CCTA의 DSC 결과	23
[그림 18] 알라클로르의 DSC 결과	24
[그림 19] 뷰타클로르의 DSC 결과	25
[그림 20] 메탈락실의 DSC 결과	26
[그림 21] CCTA, 알라클로르의 승온속도별 DSC 결과	27
[그림 22] 뷰타클로르, 메탈락실의 승온속도별 DSC 결과	28
[그림 23] Kissinger 방법에 의한 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 와 $1/T_p$ 의 plot	29
[그림 24] 발열개시온도와 TMR의 변화	32
[그림 25] CCTA의 TGA 결과	34
[그림 26] 알라클로르의 TGA 결과	35
[그림 27] 뷰타클로르의 TGA 결과	35
[그림 28] 메탈락실의 TGA 결과	36
[그림 29] CCTA의 자연발화점 결과	37
[그림 30] 사고발생 전 현장 근처의 일기정보	39
[그림 31] 농약 저장창고 설계시 권장사항	40

I. 서 론

1. 개요 및 목적

농약은 병해충으로부터 작물을 보호하여 생산성 증가, 노동력 절감 및 품질유지 등을 위한 필수 불가결한 농업자재로 사용되고 있으나 근본적으로 독성화합물이기 때문에 사용 못지않게 철저한 관리가 매우 중요하다. 농약의 저장 및 취급 과정에서 화재가 발생할 경우 농약의 직접적인 독성뿐만 아니라 열분해 및 연소시 발생하는 자극성, 부식성, 독성 가스의 방출로 인해 대기오염을 일으키고 화재진압에 사용된 물과 섞여 주변 하천이나 토양으로 흘러 생태계에 장기간 악영향을 줄 수 있다. 농약의 화재시 발생하는 독성물질과 연소거동은 구성성분, 온도, 산소농도에 가장 큰 영향을 받으며 황, 질소, 인, 불소, 브롬, 염소와 같은 헤테로원자(heteroatom)가 분자 내 존재할 경우 다량의 독성물질로 전환될 수 있는 것으로 알려져 있다(Stec and Hull, 2010).

농약과 관련된 대표적인 사고사례로서 1986년 라인강 상류인 스위스 바질시에 있던 다국적 기업 산도스사의 농약창고에서 화재가 발생하였는데 창고 안에 있던 1,300톤 가량의 살충제·살균제 등의 유독성 화학물질이 화재 진화를 위해 사용된 물과 함께 라인강으로 흘러들어 하류 400 km까지 수중생물이 완전히 사라졌으며 지금도 퇴적층에서 화학물질이 검출되고, 암을 발생시키는 등 장기적인 피해를 가져왔다. 이외에도 농약과 관련된 상당수의 화재사고는 저장 과정 중 발생하고 있으며 국내에서도 최근까지 끊이지 않고 있어 각별한 주의가 요구된다. 2020년 8월에는 울산시 울주군 소재 농약 제조공장의 옥외 원료보관소에서 보관중이던 CCTA(2-Chloro-N-(cyano-2-thienyl methyl) acetamide)가 온도상승으로 분해되면서 노란색의 휘발성 가스가 발생하여 소방서에서 진화작업을 벌였다. CCTA는 작물의 곰팡이 예방 및 치료에 사용되는 살균제의 중간체로서 2019년 환경부에서 유독물질로 지정한 신규화학물질이며, CCTV 확인 결과 온도상승으로 인한 자연발화에 의해 분해 가스가 발생한 것으로 추정되었다. 해당물질과 관련, 사고원인 규명을 위하여 안전보건공단 화학사고예방센터(울산)에서 열안정성 등의 물리적 위험성 시험을 의뢰하였다.

본 위험성평가 보고서에서는 농약 원료물질에 대한 열적 위험성을 평가하여 CCTA 사고 발생의 원인을 규명하고 추가적으로 입수한 농약 원료물질 3종에 대한 물리적 위험성 결과를 제시함으로써 해당 물질의 저장 및 취급과 관련된 사고 예방에 기여하고자 한다.

2. 평가 범위 및 평가 항목

1) 평가대상 시료

농약 원료물질(원제)은 농약을 제조하는 데 사용되는 원료로 약제 효과를 내는 핵심 성분이며 이 원제를 다른 부재료와 배합·가공 및 포장 한 뒤 최종 농약제품으로 사용하게 된다. 원제의 조성에 따라 유기인계, 카바메이트계, 유기염소계, 퀴논계, 설폰일우레아계 등으로 분류할 수 있는데 본 보고서에서는 사고현장에서 입수한 농약원제 중간합성체인 CCTA, 국내에서 생산되고 있는 농약원제 중 유기염소계 제초제로 사용되는 알라클로르와 뷰타클로르, 아미드계 살균제로 사용되는 메탈락실 등 농약원제 3종을 평가대상으로 선정하였으며 각각의 특징을 요약하여 [표 1]에 나타내었다.

<표 1> 평가대상물질

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

2) 평가항목

농약 원료물질에 대한 열분해 및 연소 거동을 파악하고자 시차주사열량계를 이용하여 온도에 따른 열적 거동을 평가하였고, 열중량분석을 이용해 온도구간별 중량변화와 동시에 열유속 변화를 관찰하였다. 또한 가연성 물질의 안전한 취급을 위해 중요한 지표가 되는 자연발화점을 측정하여 점화원이 없는 상태에서 외부에서 열원을 공급하면서 열적 거동을 평가하였다.

<표 2> 물리적 위험성평가를 위한 평가항목 및 방법

평가항목	시험방법	평가내용
시차주사열량분석 (DSC)	ASTM E537-20	활성(Air) 및 불활성분위기(N ₂)에서 온도에 따른 발열개시온도 및 발열량 등 열안정성 변화를 관측하고 TMR과 TD ₂₄ 를 추정
열중량분석 (TGA)	ASTM E2550-11	활성(Air) 및 불활성분위기(N ₂)에서 온도에 따른 중량변화 및 반응성 여부 관측
자연발화점	NF T 20-036	점화원이 없는 상태에서 온도상승에 의한 시료의 자연발화 발생 여부 평가

Ⅱ. 농약의 특성 및 사고사례

1. 농약의 정의 및 분류

농약은 작물을 재배하는 중에 발생하는 병해충 및 잡초 등의 유해생물로부터 보호하고 수확량이나 품질을 유지하며 상품의 가치를 높이기 위해 사용되는 약제를 의미하며, 작물의 안전한 생육을 돕는 자재의 의미로 농약을 대신하여 ‘작물보호제’라는 단어로 사용되고도 있다[2]. 「농약관리법」상 농약이란 “농작물을 해하는 균·곤충·응애·선충·바이러스·잡초 등 동식물을 방제하는 데에 사용하는 살균제, 살충제, 제초제 기타 농림축산식품부령으로 정하는 약제와 농작물의 생리기능을 증진하거나 억제하는 데에 사용되는 약제”로 정의되어 있다[3].

<표 3> 농약관리법 제2조(정의)

제2조(정의) 이 법에서 사용하는 용어의 뜻은 다음과 같다.

1. "농약"이란 다음 각 목에 해당하는 것을 말한다.
 - 가. 농작물[수목(樹木), 농산물과 임산물을 포함한다. 이하 같다]을 해치는 균(菌), 곤충, 응애, 선충(線蟲), 바이러스, 잡초, 그 밖에 농림축산식품부령으로 정하는 동식물(이하 "병해충"이라 한다)을 방제(防除)하는 데에 사용하는 살균제·살충제·제초제
 - 나. 농작물의 생리기능(生理機能)을 증진하거나 억제하는 데에 사용하는 약제
 - 다. 그 밖에 농림축산식품부령으로 정하는 약제
- 1의2. "천연식물보호제"란 다음 각 목의 어느 하나에 해당하는 농약으로서 농촌진흥청장이 정하여 고시하는 기준에 적합한 것을 말한다.
 - 가. 진균, 세균, 바이러스 또는 원생동물 등 살아있는 미생물을 유효성분(有效成分)으로 하여 제조한 농약
 - 나. 자연계에서 생성된 유기화합물 또는 무기화합물을 유효성분으로 하여 제조한 농약
2. "품목"이란 개별 유효성분의 비율과 제제(製劑) 형태가 같은 농약의 종류를 말한다.
3. "원제(原劑)"란 농약의 유효성분이 농축되어 있는 물질을 말한다.
- 3의2. "농약활용기자재"란 다음 각 목의 어느 하나에 해당하는 것으로서 농촌진흥청장이 지정하는 것을 말한다.
 - 가. 농약을 원료나 재료로 하여 농작물 병해충의 방제 및 농산물의 품질관리에 이용하는 자재
 - 나. 살균·살충·제초·생장조절 효과를 나타내는 물질이 발생하는 기구 또는 장치
4. "제조업"이란 국내에서 농약 또는 농약활용기자재(이하 "농약등"이라 한다)를 제조(가공을 포함한다. 이하 같다)하여 판매하는 업(業)을 말한다.
5. "원제업(原劑業)"이란 국내에서 원제를 생산하여 판매하는 업을 말한다.
6. "수입업"이란 농약등 또는 원제를 수입하여 판매하는 업을 말한다.
7. "판매업"이란 제조업 및 수입업 외의 농약등을 판매하는 업을 말한다.
8. "방제업(防除業)"이란 농약을 사용하여 병해충을 방제하거나 농작물의 생리기능을 증진하거나 억제하는 업을 말한다.

농약은 농산물의 양적·질적 향상을 위하여 사용되는 중요한 농업자재로서 농산물의 수량 및 품질에 크게 영향을 주게 되므로 다음과 같은 구비조건을 갖추어야 한다.[4]

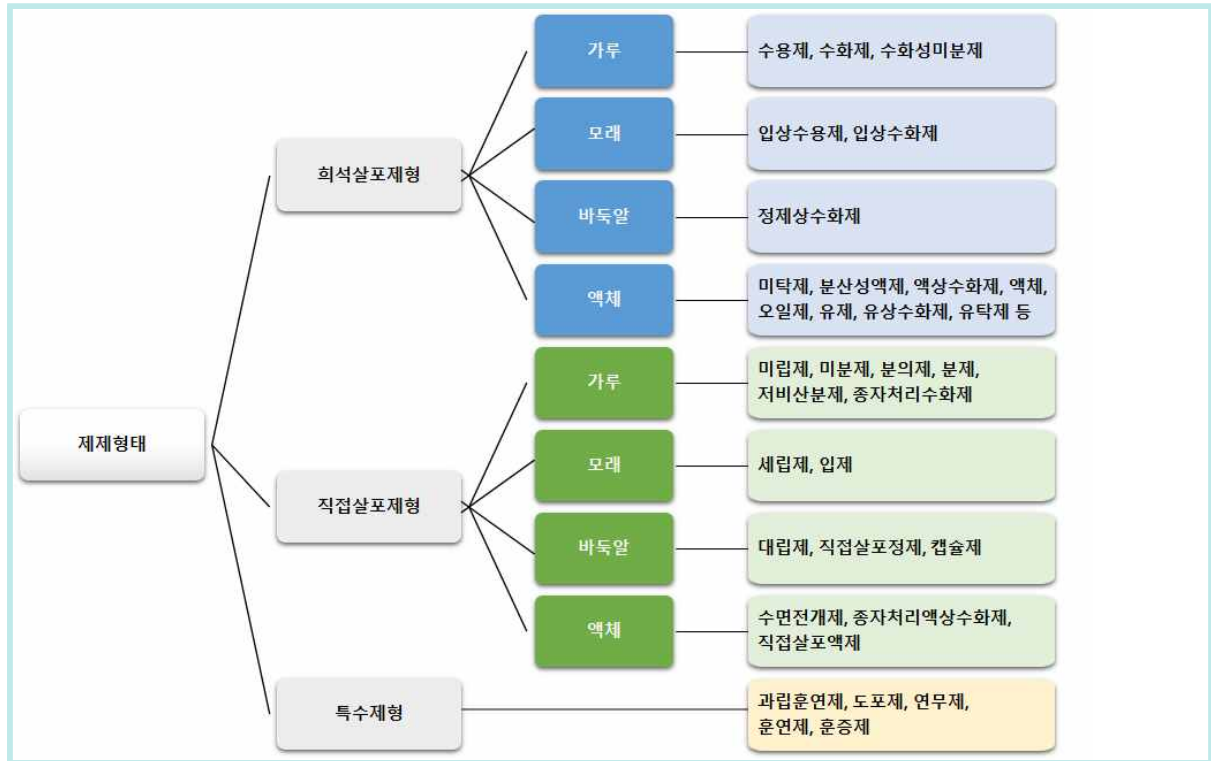
- 소량의 양으로 약효가 확실해야 함
- 사람과 가축에 대한 독성이 낮아야 함
- 농작물에 대한 약해(phytotoxicity)가 없어야 함
- 생태계의 각종 생물들에 대한 안전성을 고려해야 함
- 약효가 균일하고 변질되지 않아야 하며 사용방법이 편리해야 함
- 대량생산이 가능해야 하며 가격이 저렴해야 함
- 농촌진흥청에 등록되어야 함

농약은 기본적으로 원제를 생산한 후 이 원제에 적량의 첨가제 등을 가하여 양을 증가시키는 방법으로 생산된다. 유효성분(활성성분)의 함량은 1 %이하에서부터 50 %이상 대까지 광범위하다. 일반적으로 농약 원제는 작물에 직접 사용할 수 없고 규조토, 탈크 등의 미세한 광물성가루(증량제), 계면활성제, 소포제, 유화제, 석유용매 등과 같은 부재와 섞어 물이나 유기용제에 대한 농약의 용해성을 높이거나 살포하기 편리한 형태로 만드는데 이러한 혼합과정을 거친 농약 제품의 형태를 제형이라 한다.

농약의 제형은 유효성분의 종류와 사용목적 및 작용특성, 제형 등에 따라 분류하는데, 물에 타서 사용하는 형태와 물에 타지 않고 직접 뿌리는 형태가 있는가 하면 종자에 직접 처리하거나 특수한 목적에 사용할 수 있도록 개발된 것 등 다양한 형태가 있다. 주요 제형으로는 유제, 수화제, 수용제, 분제, 입제, 액제, 액상수화제 등이 있고 기타 제형으로는 훈증제, 도포제, 에어로졸 등이 있다.[2]

<표 4> 농약의 사용목적별 분류[5]

구분	사용목적
살균제	식물 병의 원인인 미생물(진균, 세균 원생동물 등)의 발생을 예방하거나 병을 치료
살충제	식물에 해를 주는 해충을 죽게 하는 약제
살비제	응애류에 효력을 나타내는 약제
살선충제	선충을 구제하는데 사용하는 약제
제초제	작물 생육에 경쟁적 식물인 잡초를 제거하기 위해 사용되는 약제
식물생장조절제	식물의 생육촉진 또는 억제, 개화촉진, 낙과방지 또는 촉진하는 약제
보조제	살균제, 살충제 등과 같은 농약 주제의 효력을 증진시키기 위해 사용



[그림 1] 농약의 제형에 의한 분류[5]

<표5> 농약의 형태별 분류[6]

구분	제형	형태	주요 조성물질	제조
고형제	분제	미분 (250메쉬)	유효성분, 증량제	농약원제를 증량제, 분해방지제 등과 균일하게 혼합하여 분쇄
	DL 분제	미분 (10 μm)	유효성분, 증량제	분제의 흘날림성을 보완하기 위해 개발된 제형으로 응집제 첨가
	미분제	미분 (5 μm)	유효성분, 증량제	분제 농약보다 입자를 더 작게하여 흘날림성을 증대시켜 만든 제형
	입제	입상 (0.3~2 mm)	유효성분, 증량제, 점결제	증량제를 혼합하여 반죽을 만든 다음 압출식으로 입자화
	미립제	세립 (0.07~0.25 mm)	유효성분, 증량제, 점결제	입제보다 알맹이의 크기를 작게 함
회석제	수화제	미분 (44 μm 이하)	유효성분, 계면활성제, 증량제	농약원제에 증량제, 계면활성제를 가하여 혼합하고 작게 분쇄
	액상수화제	액상 (2~35 μm)	유효성분, 분산제, 증량제	물이나 유기용매에 녹지 않는 농약원제를 액상 형태로 조제
	유제	액체	유효성분, 유화제, 용매	물에 녹지 않는 농약원제를 유기용매에 녹여 계면활성제를 유화제로 첨가
	액제	액체	유효성분, 물 또는 메탄올	수용성의 농약원제를 물 또는 메탄올에 녹여 계면활성제를 첨가
기타	혼증제	액상	유효성분	농약을 액체 고체 압축가스 상태로 용기 내에 충전하여 기화하여 방제효과 냄
	도포제	호상	유효성분, 증량제	

2. 농약산업 개요 및 현황

농약산업은 유기합성 및 공정기술을 기반으로 저분자의 정밀화학제품을 개발 및 생산하는 정밀화학산업으로 분류되며 소량다품종 생산방식을 취하는 기술집약적 산업이다.¹⁾ 농약 산업에는 원제합성 전문업체와 제품제조업체로 구분되는 농약생산업체, 유통 및 판매업체, 등록·관리에 관련된 정부기관과 시험분석 기관 등이 관여하고 있다. 농약 원제는 농약제품을 제조하는 데 사용되는 원료로 약제 효과를 내는 핵심성분으로 구조적으로 복잡한 유기화학물질로서 정밀한 조건에서 회분식 반응기 등을 사용하여 제조되며, 이 원제를 다른 부재료와 배합·가공 및 포장한 뒤 최종 농약제품으로 사용하게 된다. 원제 및 농약제품의 국내사용에 대한 등록허가를 위해서는 이화학 분석 성적서, 독성시험 성적서, 잔류성 시험성적서 등의 자료를 농촌진흥청에 제출해야 하며 이러한 결과들을 종합하여 심의를 거쳐 등록이 이루어지고 있다. 농약관리법에 따라 등록된 농약은 산업안전보건법상 MSDS 작성제외이나 원제와 부원료 물질에 대하여서는 각기 MSDS를 작성·제공해야 하며, 농약 원제제조 사업장은 산업안전보건법 제44조(공정안전보고서의 작성·제출)의 대상업종으로 관리되고 있다.

2019년 기준으로 국내에서 사용중인 농약 원제의 수는 600여 종, 등록된 제품으로는 3,252종이 있으며 농약의 국내 생산량은 17,210톤으로 전년도보다 19 % 감소하였다. 등록된 농약 원제 중 국내 총 수요는 6,245억원으로 이 중 수입원제가 6,107억원이고 국내합성원제가 149억원으로 중국과 인도의 저가 원제들이 국내시장을 잠식하면서 수입 의존도는 97.6 %로 매년 증가추세이며, 원제의 가격 경쟁력을 높여 국내에서 수탁 생산 품목을 유치하여 완제품을 생산(임가공 형태) 및 수출함에 따라 원제 수출액은 전년대비 41.5 %, 완제품은 16.7 % 증가하였다.

<표 6> 국내 농약의 연도별 생산량 및 출하량 (생산량:톤/년, 금액:백만원)

년도	2015	2016	2017	2018	2019
생산량	22,010	19,238	19,848	21,259	17,210
생산금액	1,686,100	1,527,540	1,628,505	1,628,372	1,564,385
출하량	19,482	19,798	20,043	18,716	16,745
출하금액	1,466,107	1,461,992	1,504,836	1,476,193	1,445,815

출처 : 농약연보 2020

1) 한국표준산업분류에 의한 농약산업 : 제조업 > 화학물질 및 화학제품 제조업 > 비료, 농약 및 살균·살충제 제조업 > 살균·살충제 및 농약 제조업

<표 7> 농약관련 제품의 연도별 수출입 현황 (단위:thousand \$)

구분		2015	2016	2017	2018	2019
수입	완제품	99,750	110,406	1,008,665	88,536	98,061
	원제	449,236	442,299	450,576	488,416	526,460
수출	완제품	46,211	52,415	67,895	106,219	123,978
	원제	64,348	64,968	46,579	50,693	73,488

출처 : 농약연보 2020

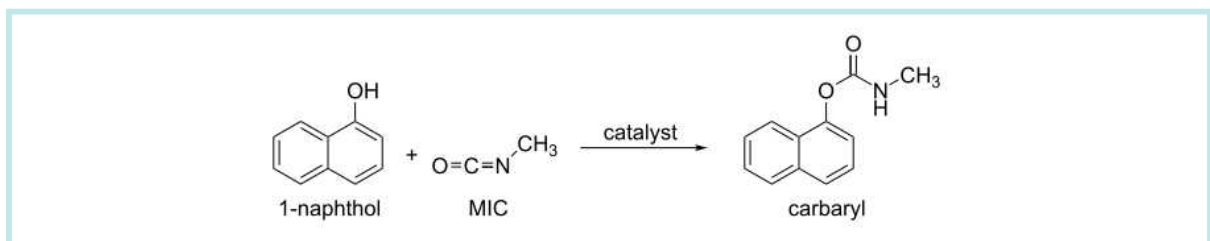


[그림 2] 국내합성원제 생산량 및 생산금액 현황

출처 : 농약연보 2020

3. 농약 제조공정

농약 원제는 합성화학제품으로서 화학제품의 합성은 물리·화학적 반응을 요하는 최소한 2가지 이상의 원료를 필요로 한다. 주요 제조공정은 원료 투입 → 반응 → 정제 → 여과 → 건조 → 포장의 단위공정으로 이루어지며, 중간체를 먼저 생산하고 생성된 중간체에 타 원료를 투입하여 필요에 따라 용매와 촉매를 투입, 반응시켜 최종 제품을 생산하기도 한다. methyl isocyanate 화합물을 중간체로 생성시킨 다음 카바릴(carbaryl)을 생산하는 경우가 한 예가 될 수 있다.



[그림 3] 카바릴(Cabaryl) 제조 과정

원제로서 생산된 농약의 원료는 불활성 성분을 물리적으로 첨가하는 공정을 거쳐 분제, 입제, 수화제 액제 등의 최종 농약제품으로 생산되며 대표적인 예로 분제 및 수화제에 대한 생산 공정을 [그림 4]와 [그림 5]에 나타내었다.



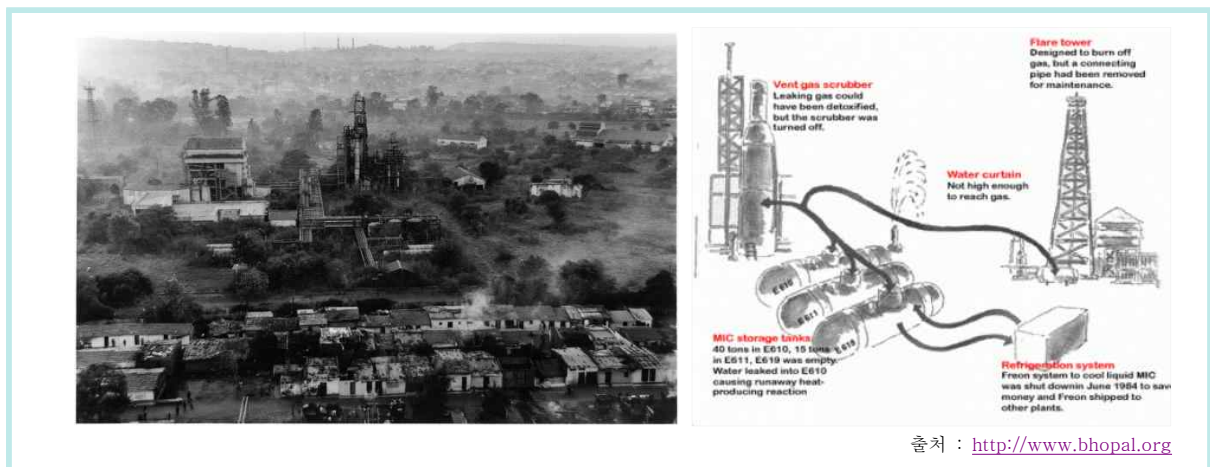
[그림 4] 분제(Dustable Powder) 제조 순서도



[그림 5] 수화제(Wettable Powder) 제조 순서도

4. 농약 관련 업종의 사고사례

사상 최악의 산업재해로 기록되고 있는 인도 보팔 폭발사고는 농약제조회사인 미국의 유니온 카바이드사의 보팔 공장에서 1984년 12월 3일 발생한 사고로서 농약 제조 원료인 유독 가스 메틸이소시아네이트(Methyl Isocyanate, MIC)가 다량 누출되면서 2시간 만에 36만톤이 새어 나왔고 이 사고로 3,700여명이 숨지고 56만여명이 다쳤다. 메틸이소시아네이트 저장 탱크에 물이 유입되면서 격렬한 화학반응을 유발하여 저장탱크가 폭발한 것으로 추정하였으며 누출을 방지하기 위해 설치된 안전시스템(정화용 살수장치, 스크러버, 플레어, 경보시스템 등)이 작동하지 않아 피해를 키웠다.



[그림 6] 인도 보팔 가스폭발 사고현장 및 사고원인 추정

농약 제조기업인 미국 Bayer CropScience사에서 2008년 발생한 폭발사고는 유지보수로 가동 정지되었던 공장을 재가동하는 과정 중 농약 잔류물 처리용기에서 농약 원료물질인 메소밀(methomyl)이 설비 결함으로 결정화(Crystallization)되지 않은 채 농도가 증가하면서 발생한 급격한 폭주 분해 반응이 원인 이었으며 2명이 사망하고 8명이 부상을 입었다. 해당 기업은 공정위험분석 및 컴퓨터 제어시스템 작동 담당자에 대한 교육을 실시하지 않은 것으로 밝혀졌다. 당시의 폭발사고로 인해 용기의 잔해가 지상 MIC 저장탱크로 떨어졌다면 대형 MIC 누출사고로 변질 가능성이 있었으며[그림 7 (우)] 이후 MIC 저장탱크를 지하로 옮기고 MIC의 생산 및 사용을 점차 중단하였다.

2016년 대만의 Syntai Chemicals사에서 살충제 원료물질인 DMPAT(o,o-dimethyl phosphoramidothioate)의 열분해로 반응기가 폭발하면서 1명이 사망하고 1명이 부상당한 사고의 경우, 해당물질에 대한 물리적위험성 정보부족으로 발생한 사례로서 사고조사



[그림 7] Bayer CropScience사 폭발사고 현장 사진

결과, DMPAT 내 불순물을 제거를 위한 여과공정에서 점도를 낮추기 위해 50 °C 이상으로 가열하였으며 이 때 발생한 DMPAT 증기가 공기와 반응하면서 산화열을 발생시켰고, 이 열로 DMPAT의 열분해온도(120 °C)까지 도달하면서 생성된 분해가스(methanethiol, dimethyl sulfide)로 인해 과압이 발생하여 폭발로 이어진 것으로 추정하였다.

(a) DMPAT

(b) 사고현장사진

Latter January	◆ Quality control personnel found crystalline impurities in the DMPAT ◆ Production management decided to filter the DMPAT ◆ No filtering equipment was available ◆ Operator decided to use reactor as a buffer tank for filtering
February 1 03:00 AM	◆ Operator pumped DMPAT to the reactor
03:50 AM	◆ Reactor's temperature was found to be 35°C, while the room temperature was 15.6°C
05:35 AM	◆ Operator stopped pumping DMPAT to reactor ◆ Reactor explosion ◆ 1 fatality and 1 injury ◆ Fire spread to drums containing organic solvents

(c) 사고 타임라인

[그림 8] 대만 DMPAT 폭발사고 관련 [8]

2019년 3월 21일 중국 장쑤성 화학공업 단지에 있는 농약제조 공장에서 발생한 폭발사고는 최근 중국 산업재해 중 가장 치명적인 사고로 분류되고 있는데 사망 64명, 실종 28명, 부상 640명이 발생했으며 이 폭발은 2.2 규모의 지진에 해당하는 진동을 일으킬 만큼 강력했다. 폭발의 원인은 확인되지 않았으나 천연가스를 실은 트럭에 화재가 발생해 벤젠 저장 탱크에서 폭발이 있었다는 현장 작업자의 진술이 있었다.



출처 : 연합뉴스

[그림 9] 중국 장쑤성 폭발사고 현장 사진

이외의 국내 농약 관련 사업장에서 발생한 사고사례를 <표 8>에 나타내었다. 농약 원제의 합성과정 및 농약제품의 제조과정 중 발생한 사고뿐만 아니라 창고에 저장 중 발생한 사고사례도 지속적으로 발생하고 있는데 최근 발생한 사례를 보면 2020년 8월 울산 농약제조공장 옥외 원료보관소에서 보관중이던 농약 중간체인 CCTA가 분해되면서 휘발성 가스가 발생하였는데 이는 여름철 고온이 지속되면서 내부에 열이 축적되어 온도가 상승하여 분해된 것으로 추정된다.

농약관리법에서는 농촌진흥청고시 「농약의 취급제한기준」에서 농약 원제에 대한 제조·사용과정, 저장·보관 및 운반 등에 대한 기준을 규정하고 있다. 하지만 국내에 수입되는 일부 농약 원제는 화학물질관리법에 따른 금지물질(위해성이 크다고 인정되어 모든 용도로의 제조, 수입, 판매, 보관 및 저장, 운반, 사용이 금지됨)에 해당되지만 농약관리법의 적용을 받고 있어 저장 및 운반 등의 취급시 지켜야할 의무사항이 화학물질관리법상 유해화학물질의 취급기준과 비교하여 세부적인 기준 등이 차이가 있을 수 있다. 따라서 농약 원제 취급시 폭발 및 누출, 화재를 방지하기 위해서는 농약 원제 각각에 대해 물리화학적 특성 및 연소특성 등의 정보를 정확하게 파악하여 안전하게 관리할 필요가 있다.



[그림 10] 울산 분해가스 발생사고 사진

<표 8> 농약 관련 국내 사고사례

발생연월	사업장 소재	사고개요
2003년 01월	인천시	농약원제 합성 후 진공증류 정제과정에서 화재 및 폭발 발생
2005년 11월	충북 청주시	농약 중간체 제조공장에서 가스폭발
2011년 04월	충남 연기군	농약 저장 창고에서 화재 발생
2012년 06월	충북 음성군	농약 유화제 제조공장 반응기에서 화재가 발생
2013년 10월	충북	농약(디티아논 수화제) 혼합기 배관에서 용접 중 상층부 분말약제에 발화되어 원재료 등으로 연소가 확대되어 화재 발생*
2016년 01월	강원 태백시	야적장에 적재된 살충제 원재료를 수증기로 녹이던 중 화재 발생
2016년 01월	충북 제천시	농약(유황합제) 제조과정에서 이상 발열반응으로 폭발 및 황화수소 누출
2018년 07월	강원 정선군	농약 저장 창고에서 화재 발생
2020년 03월	대전시	농약 제조 공장에서 화재 발생
2020년 08월	울산시	농약 옥외저장소에서 분해되어 가스 발생

* 화재보험협회 사고자료

Ⅲ. 실험 장치 및 방법

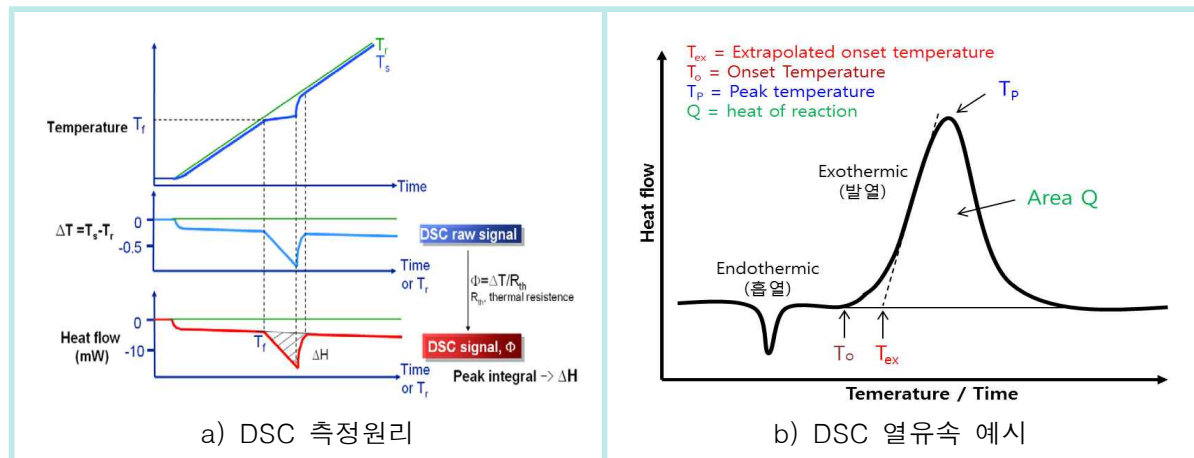
1. 시차주사열량계(DSC)

열분석이란 물질의 물리적 변수(Physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시키기에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있으며 대표적인 방법들은 <표 9>와 같다. 본 시험 평가에서는 DSC를 이용한 열분석을 실시하였다.

<표 9> 열분석 측정방법의 종류

측정법	관측량	기호	단위
DTA(Differential thermal analysis)	온도차	ΔT	K
DSC(Differential scanning calorimeter)	열유속	Δq	Joule/s=Watt
TGA(Thermo gravimetric analysis)	중량	g(%)	g
TMA(Thermo mechanical analysis)	길이	$\Delta L(\%)$	m

시차주사열량계(DSC)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속 차이(Difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(Heat flow)은 와트(W; Watt)나 밀리와트(mW)단위로 전달되는 열에너지를 말한다. 열유속을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW · s나 mJ로 나타낸다. [그림 11]에서 볼 수 있듯이 열에너지는 시료의 엔탈피(Enthalpy) 변화에 상당하며 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열(Endothermic)이며 에너지를 방출하면 발열(Exothermic)이라 한다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생하는 열적 거동에 대한 다양한 정보를 제공하며 비열, 열적 효과, 유리전이(Glass transition), 화학반응, 녹는점 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다. 수밀리그램 정도의 시료로 발열량과 발열개시온도 등을 측정할 수 있기 때문에 화학물질의 열적 위험성을 예측하는 예비 시험으로 매우 유용하다.



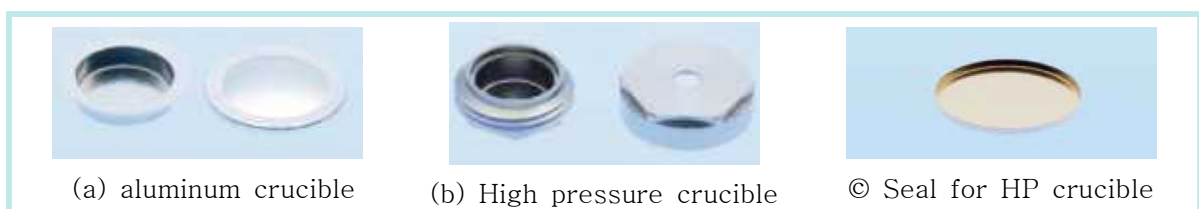
[그림 11] DSC 측정원리 및 열유속 예시

1) 시험장비

열분석 시험에 사용된 시차주사열량계는 스위스의 METTLER TOLEDO(모델명 DSC1)에서 제작한 시험장비로 [그림 12]에 나타내었다. DSC는 시료가 담긴 crucible(pan)과 표준물질로 사용되는 빈 crucible(pan)이 들어가는 measuring cell, 시료가 담긴 crucible을 자동으로 cell에 투입해주는 sample robot, (-90 ~ 30) °C 의 작동 범위를 갖는 cooler로 구성되어 있다.



[그림 12] DSC(Differential scanning calorimeter) 장비



[그림 13] DSC용 crucible(pan)

<표 10> DSC measuring cell 사양

항 목	Spec.
온도 범위	(-50 ~ 700) °C
온도 정밀도	± 0.2 K
가열 속도	(0.02 ~ 300) K/min
Calorimetric resolution	0.04 μ W

2) 시험방법

- (1) 적용 대상 : 유기 화합물, 고분자 등
 - (2) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 또한 측정 가능한 시료의 양은 100 μ l 이하로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.
 - (3) 시험 절차 : DSC의 시료용기는 2가지 타입을 사용하였다. 알루미늄 재질의 pan에는 시료를 넣은 후, piercing kit를 이용하여 직경 (50~100) μ m의 핀홀(pinhole)을 만들어 내부압력과 외부압력을 평형화시킨 개방형 조건을 사용하였으며 10 bar까지 견딜 수 있는 고압전용 stainless steel pan에는 시료를 넣은 후, sealing tool을 이용하여 밀봉하였다. 시료량은 (1 ~ 3) mg, 1, 2, 5, 10 °C/min의 승온속도로 (30 ~ 500) °C의 온도범위 하에서 실험을 실시하였다.
- ※ 시료가 반응성이 큰 경우 시료의 용기를 담는 pan의 선택이 매우 중요함. 밀폐형(통상적인 개방형이 아닌) pan의 경우 자가촉매 효과나 시료내 증발 또는 분해물질에 의한 가압효과를 유발할 수 있으며, 개방된 pan의 경우 물질의 증발 등으로 인해 열손실 등을 유발하여 실제 반응열보다 작게 나올 수 있음

2. 열중량분석기 (TGA : Thermo Gravimetric Analyzer)

열중량분석기(TGA)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때의 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 시료의 질량변화는 증발(vaporization)이나 가스를 생성하는 화학반응(Chemical reaction) 등에 의해 발생하게 되며, microbalance에 의해 연속적으로 측정된다. TGA에 의한 질량-온도 곡선을 이용해 온도변화에 따른 질소, 산소, 공기 등의 분위기하에서 분해 거동을 관찰할 수 있으며, 시료의 열안정성 및 휘발성 물질이나 첨가제들의 함량 및 조성 비율 등을 알 수 있다. 또한 Mass spectrometer(MS)와 연결되어 TGA에서 가스가 발생하면 MS로 주입되어 이온화된 후, Mass spectrum을 통해 질량을 분석하여 발생된 가스를 정성분석 할 수 있다.

1) 시험장비

열중량분석기는 스위스의 METTLER TOLEDO에서 제작한 시험장비(모델명 TGA/DSC1)로 [그림 14]에 나타내었다. TGA는 Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor로 구성된 본체 module과 (-28 ~ 150) °C의 작동범위를 갖는 circulator, 휘발된 가스를 정성분석하는 Mass spectrometer로 구성되어 있고 사양은 <표 11>과 같다.



(a) TGA

(b) Mass spectrometer(Pfeiffer vacuum)

[그림 14] TGA(Thermo gravimetric analysis) 장비

<표 11> TGA 사양

항 목	사양
온도 범위	(실온 ~ 1,100) °C
온도 정밀도	± 0.25 K
저울 측정 범위	≤1 g
Balance resolution	0.1 µg
Calorimetric resolution	0.5 mW
Sample volume	100 µl

2) 시험방법

- (1) 적용 대상 : 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같은 온도증가에 따라 무게변화가 일어나는 물질
- (2) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 µl로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.
- (3) 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 (2 ~ 3) mg을 분취하여 alumina (Aluminum oxide) 재질의 open pan에 시료를 담아 저울에 올려놓은 후, 공기 분위기하(유량 50 m/min)에서 10 °C/min의 승온속도로 (30 ~ 500) °C의 온도범위에서 측정하였다.

3. 자연발화점

자연발화는 공기 중의 물질이 화염, 불꽃 등의 점화원과 직접적인 접촉 없이 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화되는 현상을 말하며, 자연발화점은 자연발화 현상이 일어날 수 있는 최저 온도를 말한다. 일반적으로 자연발화의 발생 메커니즘은 열발화 이론에서 출발하며, 물질의 온도를 상승시키는 열원의 종류에 따라서 자연발화(spontaneous ignition), 자동발화(auto ignition), 자기발화(pyrophoric ignition)로 구분되기는 하나, 일반적으로 화재 폭발 특성과 관련되어 MSDS등에 기재되는 자연발화점은 외부에서 열원을 공급하면서 측정되는 물질의 최저발화온도를 의미한다.²⁾

1) 평가장비

본 장비는 NF T 20-036(1985) 시험 규격을 준용하는 측정 장비로써 규정된 크기(8 cm³)의 시료컵(cube)에 담겨진 시료를 온도가 조절되는 노(furnace)에 놓고, 노의 온도를 올려가면서 해당 시료의 자연발화 여부를 결정한다.

- 장비명 : ZPA-3 Semiautomatic autoignition tester
- 제작사 : Petrotest(독일)
- 장비구성 및 역할

가) Main controller : 노의 온도 조절 및 기록, 측정을 위한 프로그램 선정 및 control parameter 설정

나) 오븐 : controller에서 결정된 가열속도에 의해서 전기로를 가열함으로써 실제로 샘플이 투입되는 내부 flask를 가열

다) 자동 샘플 투입기 : 고점도 물질의 사전가열(pre-heating), 설정된 프로그램에서 지정된 샘플의 자동 공급. convection oven 타입으로 최대 90 °C 까지 Pre-heating 가능. (고체는 미사용)

2) 기본적으로 자연발화는 물질내부의 발열속도가 물질외부의 방열속도를 추월하여 물질 내부에 축적된 에너지가 해당 물질의 산화반응(발화반응)을 위한 활성화에너지를 초과하는 경우 발생된다. 내부 발열의 메커니즘에 따라서 자연발화(Spontaneous ignition: 상온에서 물질내부에 열이 축적되어 발생), 자동발화(Auto ignition: 착화원 없이 물질을 가열하면서 열이 축적되어 발화), 자기발화(Pyrophoric ignition: 자기반응성 물질이 공기중 수분이나 산소와 반응한 후 그 반응열에 의해서 열이 축적되어 발화)로 구분된다.



[그림 15] 자연발화점 시험장치

- 시험 중 주의사항

가) ZPA-3를 이용하여 자연발화점을 측정하는 경우, 대류 등에 의해 영향을 받기 때문에 시험 중 후드는 작동시키지 않음.

나) 시료를 투입하는 용기는 망(mesh)으로 제작되어 있기 때문에 승온과정 중에서 발화를 위한 충분한 휘발성 성분이 발생되기 전에 상변화(용융)가 일어나면 해당 시료가 용기로부터 이탈되어 측정이 불가하므로 주의해야 함.

2) 평가 방법

자연발화점은 물질의 고유적인 성질이 아니며, 측정하고자 하는 시료의 성상, 산소 농도, 시험장치 내의 용기 크기 및 가열 속도 등의 다양한 인자에 의해서 변화될 수 있다. 본 시험에서는 NF T 20-036(1985) 규격을 적용하여 자연발화점을 측정한다.

- 관련 규격 : NF T 20-036(1985) “Chemical products for industrial use determination of the relative temperature of the spontaneous flammability of solids”
- 적용 대상 : 폭발성 물질이 아닌 고체 혹은 분체. (공기 중에서 산소와 결합하여 자연적으로 발화되는 물질은 적용 제외)
- 조건 및 주의사항 : 기본적으로 고체의 자연발화점은 시료의 입도 및 성상에 의해서도 영향을 받기 때문에 시험을 수행할 경우에는 의뢰된 형태 그대로의 시료를 사용하여야 하며 임의로 가공을 하지 않는다. 또한 시험 대상 시료는 망(mesh, 45 μ m)으로 제작된 시료컵에 담겨지기 때문에 시료의 입자크기가 작거나,

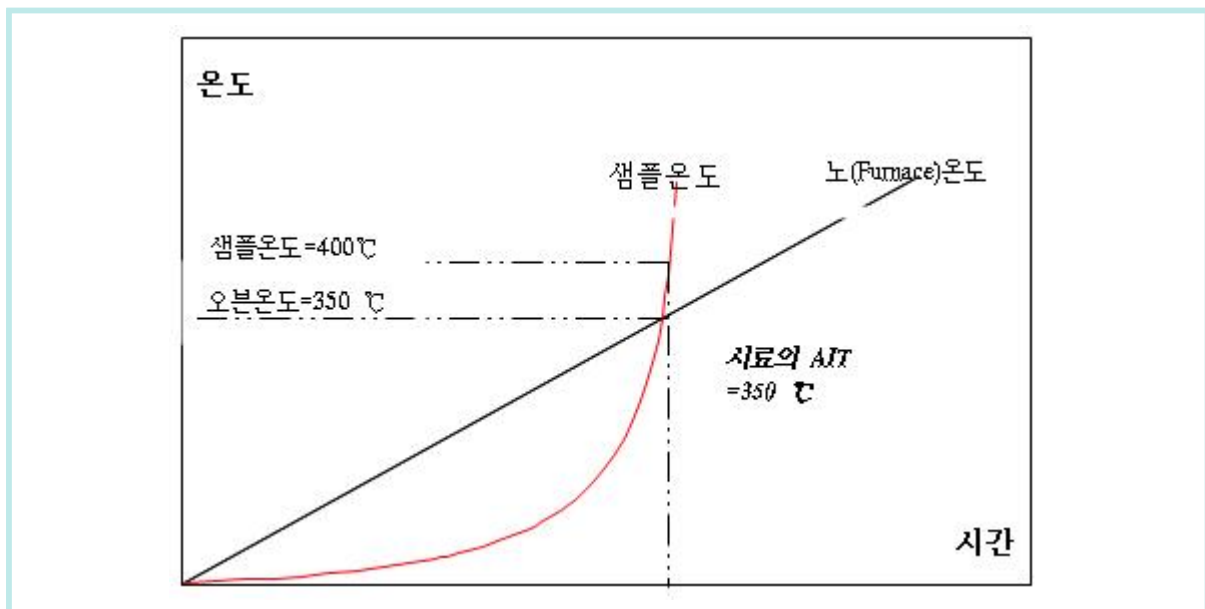
측정온도범위에서 용융 등에 의한 시료의 이탈 가능성을 사전에 확인하여야 한다.

- 평가절차

- 가) 열중량분석이나 시차주사열량분석 등의 열분석 결과를 토대로 하여 예상 발화점(E-IP)값을 추정한다.
- 나) 추정된 E-IP를 목표값으로 분당 0.5 °C/min 속도로 가열하여 샘플온도가 400 °C를 초과하는 시점에서의 노(furnace)의 온도를 해당 시료의 자연발화점으로 결정한다. [그림 16] 참조
- 다) 기본적으로 하나의 시료에 대해서 3단계의 시험을 수행하며, 각 시험결과는 다음의 반복 허용차를 만족하여야 한다.
- 라) 반복성 최대허용편차에 들어오는 3회의 측정값에 대하여 통계적 절차를 거친 후 소수점이하 첫째자리로 절삭하여 해당 시료의 최종 자연발화점으로 결정.

<표 12> 자연발화점 반복 허용차

측정된 AIT값	반복 허용차 (°C)
300 °C 미만	5
300 °C 이상	10



[그림 16] 고체 자연발화점의 결정

IV. 결과 및 고찰

1. 시차주사열량계(DSC)

시험조건에 따라 두 가지 방법으로 나누어 실험을 수행하였다. 첫 번째는 개방형 pan³⁾을 이용하여 약 50 ml/min의 유속으로 지속적으로 공기를 주입하면서 각 물질별 열적 변화 관찰을 위한 스크리닝 시험을 수행하였으며, 두 번째는 공기 중에서 시료를 넣고 밀봉한 밀폐형 pan⁴⁾을 이용함으로써 기화현상으로 인한 내부물질 방출을 배제하여 분해 등의 발열반응을 관찰하고자 하였다.

<표 13> 시차주사열량계(DSC) 시험조건

가열범위	승온속도	Pan 타입	시료량
(30 ~ 500) °C	5 °C/min	개방형 pan (air flow)	(2 ~ 3) mg
(30 ~ 300) °C	5 °C/min	밀폐형 고압 pan	(2 ~ 3) mg

1) CCTA 분석 결과

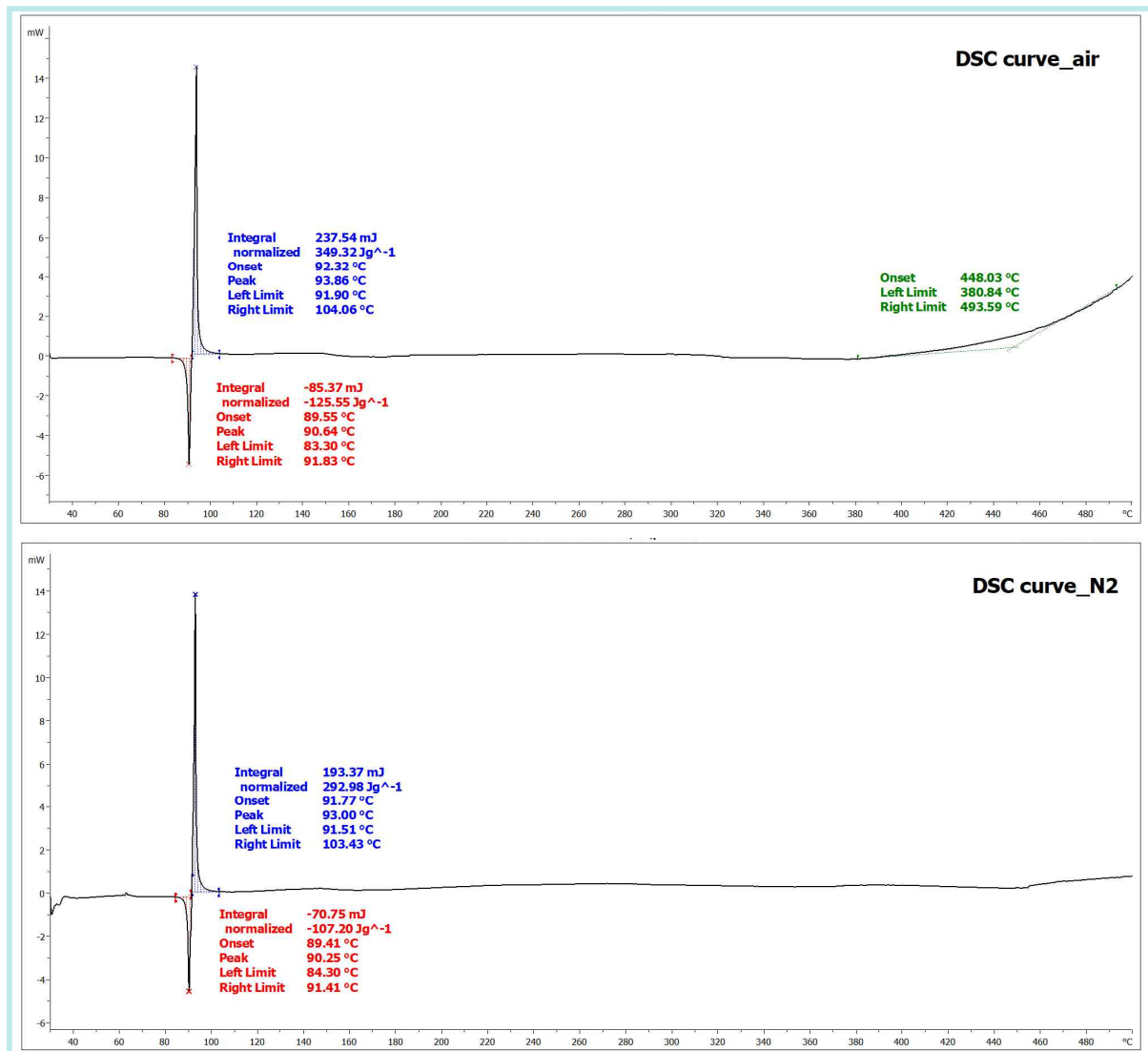
<표 14> CCTA의 DSC 시험결과 요약

		활성분위기(Air purge)				불활성분위기(N ₂ Purge)			
		T _i	T _o	T _p	ΔH	T _i	T _o	T _p	ΔH
		[°C]			[J/g]	[°C]			[J/g]
CCTA	step1	83	90	91	-128	84	89	90	-107
	step2	92	92	94	355	92	92	93	293
	step3	381	448	-	-	-	-	-	-

<표 12>에서 T_i는 기준선(baseline)을 이탈하는 즉, 용융 및 분해 등의 반응이 시작되는 지점의 개시온도를, T_p는 구간내 최대 온도를, T_o는 기준선과 발열/흡열 그래프의 접선을 외삽(extrapolation)하여 만나는 지점의 온도를 의미하며 반응열 ΔH는 총 열량으로 기준선과 발열/흡열곡선으로 둘러싸인 도형의 면적에 해당한다.

3) 알루미늄 재질의 pan에는 시료를 넣은 후, 직경 (50~100) μm의 핀홀(pinhole)을 만들어 내부압력과 외부압력을 평형화시킨.

4) 10 bar까지 견딜 수 있는 고압전용 stainless steel pan에는 시료를 넣은 후 cover를 덮어 sealing tool을 이용하여 밀봉



[그림 17] CCTA의 DSC 결과 (위 : air, 아래 : N₂)

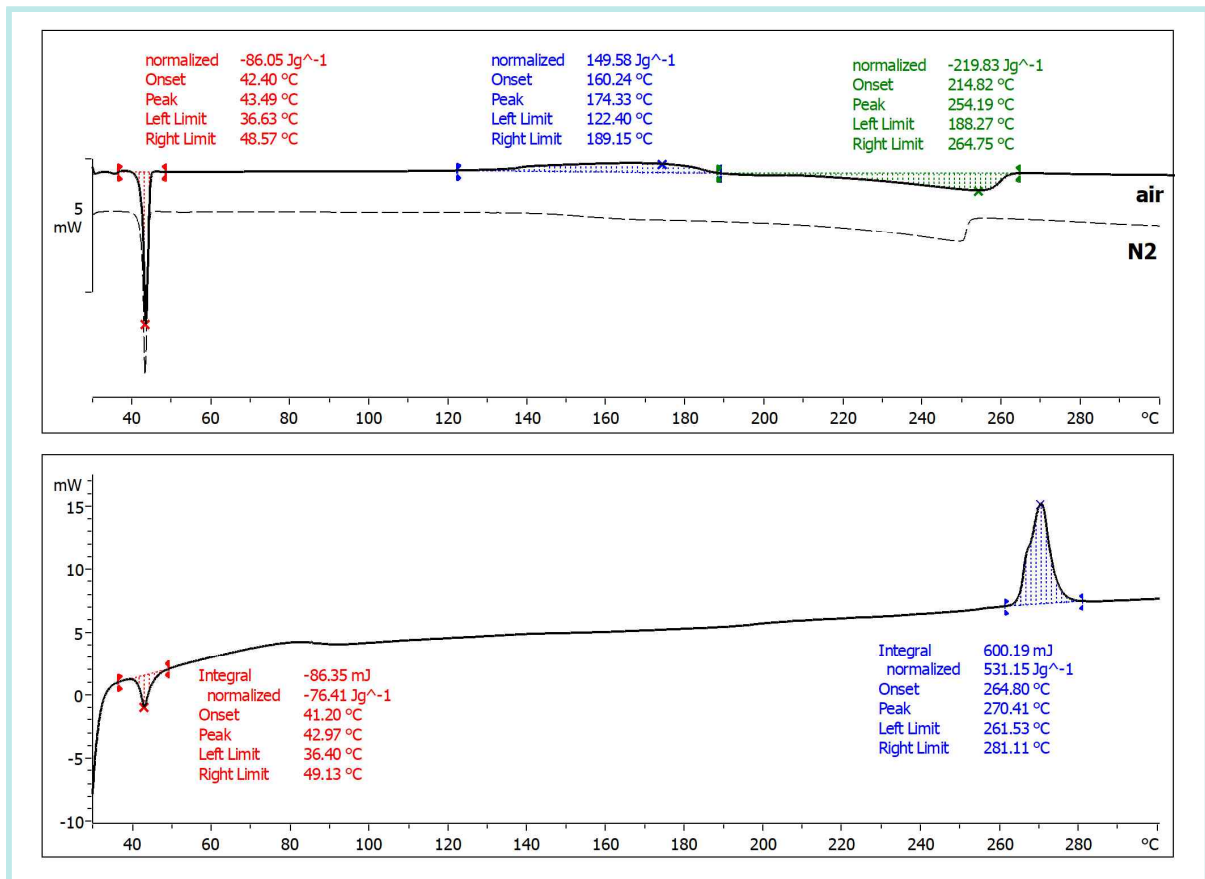
CCTA는 활성(air) 및 불활성(N₂) 분위기에서 유사한 열적 거동을 보이며, 흡열성 피크는 용융(범위 83°C~92°C)에 기인하며, 뒤이은 발열성 피크는 용융물의 열분해(범위 92°C~104°C)로 인한 것으로 해석할 수 있다. 또한 외삽개시온도(약 90 °C)와 최대 온도(약 94 °C) 사이에 작은 온도차를 보이며 날카로운 발열피크를 보이는데 이는 급격하게 열분해되고 있음을 나타낸다. 또한 공기분위기에서 381 °C부터 분해된 잔유물에 대한 산화분해(Oxidative decomposition)가 시작되면서 발열이 개시된다.

DSC는 분해열, 발열개시온도 등을 간편하게 찍을 수 있는 장점을 가지고 있으나 발열이 개시되는 동안 시료로부터 열손실이 상당하기 때문에 사업장에서 대량 저장하거나 반응기에서는 열손실이 적어 실제 발열개시온도는 더 낮아질 수 있다.

2) 알라클로르 분석 결과

<표 15> 알라클로르의 DSC 시험결과 요약

시료명	단계	개방형 pan				밀폐형 pan			
		T _i	T _o	T _p	ΔH	T _i	T _o	T _p	ΔH
		[°C]			[J/g]	[°C]			[J/g]
알라클로르	step1	37	42	43	-86	36	41	43	-86
	step2	122	160	174	150	262	265	270	531
	step3	188	215	254	-220	-	-	-	-



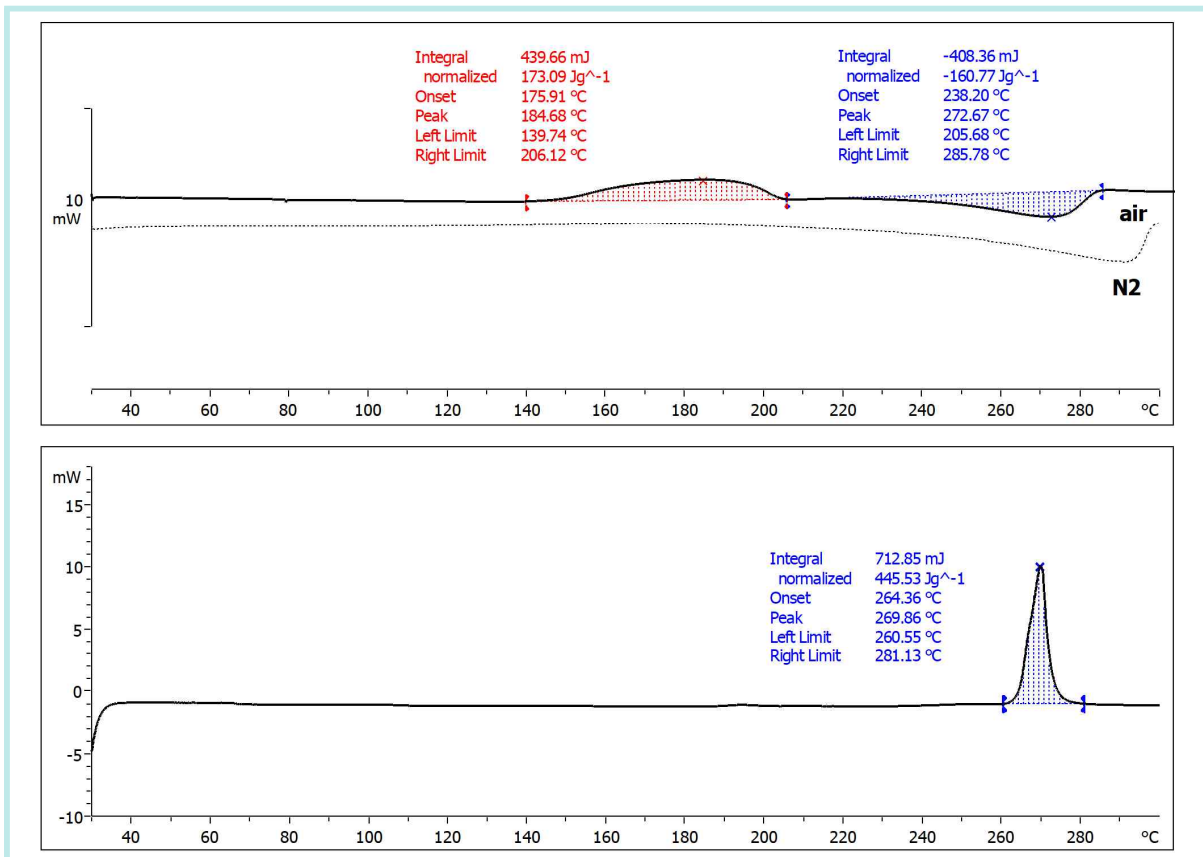
[그림 18] 알라클로르의 DSC 결과 (위 : 개방형 pan, 아래 : 밀폐형 고압 pan)

고체인 알라클로르의 열분석 결과, 녹는점 범위(40~45 °C)에서 용융되어 흡열피크를 보였으며, 개방형 pan을 사용한 경우 질소분위기에서 약 140 °C 부근에서부터 서서히 증발로 인한 넓은 범위의 흡열피크를 보였고 공기분위기에서는 122 °C에서부터 용융물 일부분의 산화분해로 인한 발열이 시작되며 뒤이어 증발로 인한 흡열피크를 보였다. 밀폐형 pan에서는 용융된 액체의 분해로 인해 (262~281) °C 범위에서 531 J/g의 발열량이 계산되었다.

3) 뷰타클로르 분석 결과

<표 16> 뷰타클로르의 DSC 시험결과 요약

시료명	단계	개방형 pan				밀폐형 pan			
		T _i	T _o	T _p	ΔH	T _i	T _o	T _p	ΔH
		[°C]			[J/g]	[°C]			[J/g]
뷰타클로르	step1	140	176	185	173	261	264	270	446
	step2	206	238	273	-161	-	-	-	-



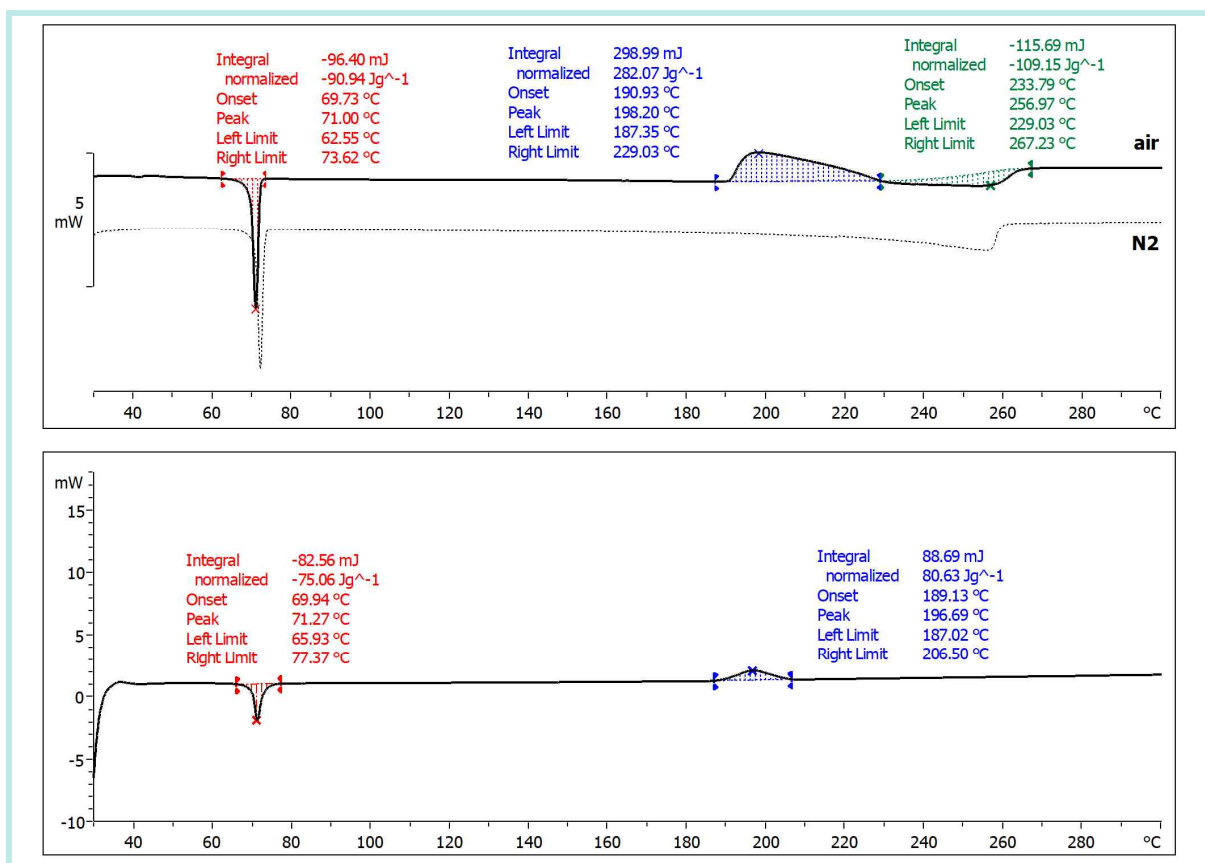
[그림 19] 뷰타클로르의 DSC 결과 (위 : 개방형 pan, 아래 : 밀폐형 고압 pan)

액체상태인 뷰타클로르에 대한 열분석 결과, 개방형 pan을 사용한 경우 공기분위기에서 140 °C에서부터 발열이 시작되어 산화분해로 인한 173 J/g의 발열량이 계산되었으며 뒤이어 용융된 액체의 증발로 인한 흡열피크를 보였고, 질소분위기에서는 약 180 °C에서부터 서서히 증발이 시작되었다. 밀폐형 pan에서는 용융된 액체의 분해로 인해 (261~281) °C 범위에서 446 J/g의 발열량이 계산되었다.

4) 메탈락실 분석 결과

<표 17> 메탈락실의 DSC 시험결과 요약

시료명	단계	개방형 pan				밀폐형 pan			
		T _i	T _o	T _p	ΔH	T _i	T _o	T _p	ΔH
		[°C]			[J/g]	[°C]			[J/g]
메탈락실	step1	63	70	71	-91	66	70	71	-75
	step2	187	191	198	282	187	189	197	81
	step3	229	234	257	-109	-	-	-	-

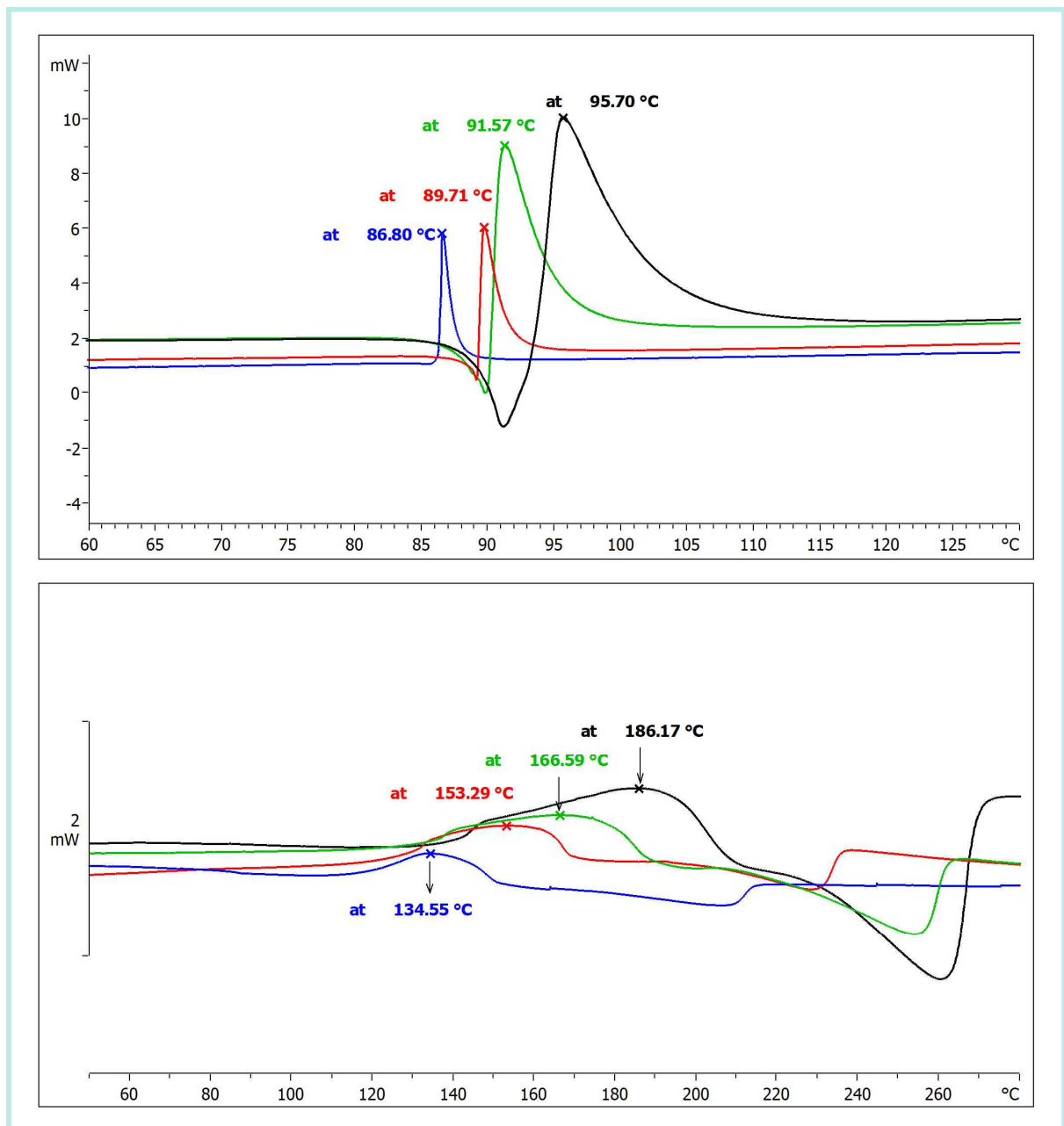


[그림 20] 메탈락실의 DSC 결과 (위 : 개방형 pan, 아래 : 밀폐형 고압 pan)

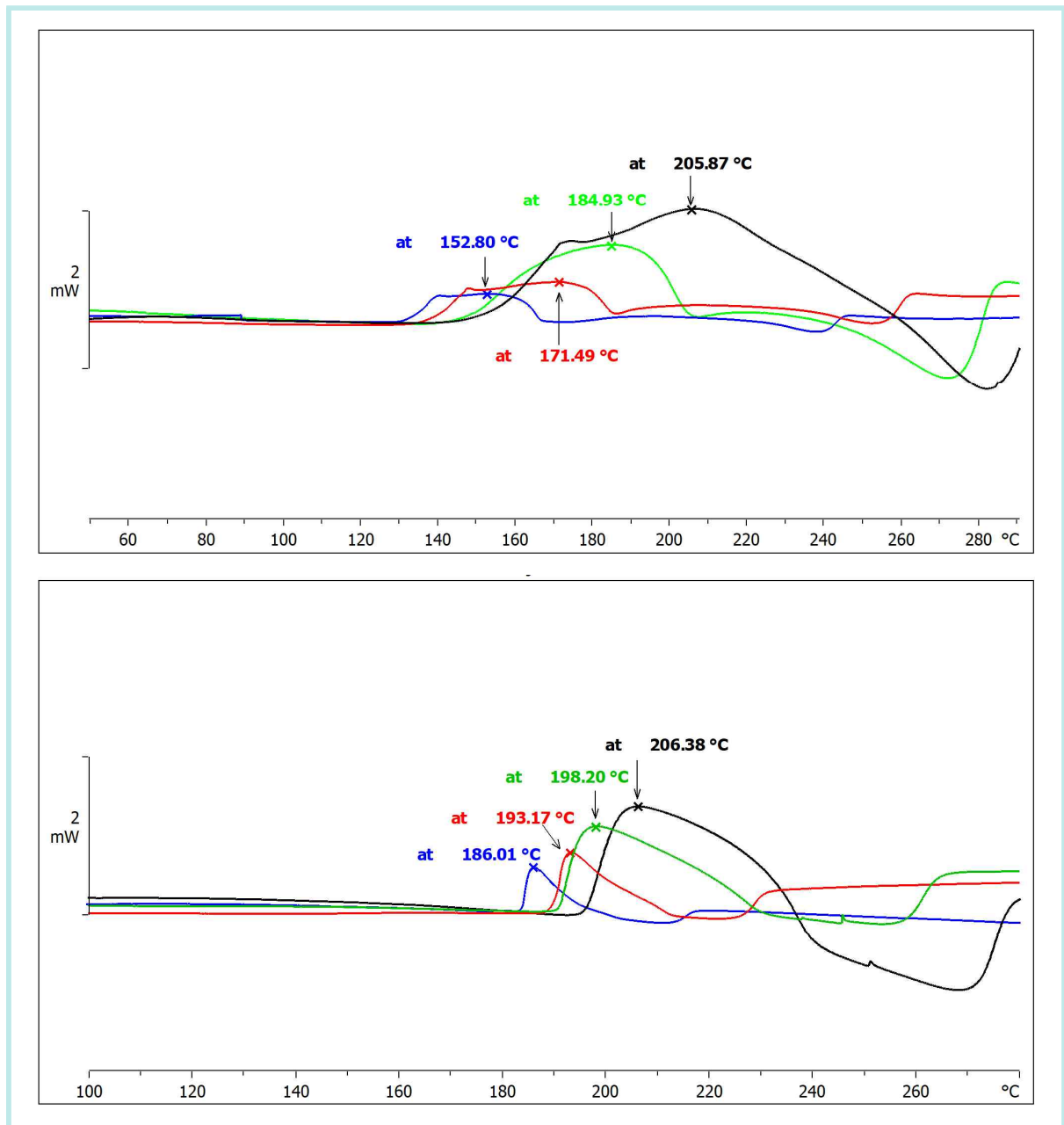
고체상태의 메탈락실에 대해 개방형 및 밀폐형 pan을 이용한 열분석 결과, 녹는점 범위(69~73 °C)에서 최대온도 (71~72 °C)를 보이며 용융되었으며, 개방형 pan의 경우 187 °C에서부터 발열이 시작되며 뒤이어 용융된 액체의 증발로 인한 흡열피크를 보였으나 밀폐형 pan에서는 개방형 pan의 발열범위 내(187~207) °C에서 81 J/g의 발열량이 계산되었다. 질소분위기에서는 특이할만한 발열없이 증발로 인한 흡열피크를 보였다.

5) 속도론적 분석

열분석을 이용한 속도론적 해석을 수행하기 위해 비등온 동역학 분석법으로 Model-free kinetic method를 이용하였다. 이 방법은 반응 모델이 미지인 상태에서 다수의 승온 속도의 DSC 결과로부터 활성화에너지를 결정할 수 있으며 본 평가에서는 1, 2, 5, 10 °C/min의 승온속도로 Kissinger method를 이용하였다.



[그림 21] 승온속도별 DSC 결과 (위 : CCTA, 아래 : 알라클로르)



[그림 22] 승온속도별 DSC 결과 (위 : 뷰타클로르 아래 : 메탈락실)

승온속도를 달리한 동적방법을 이용하여 300 °C까지 가열한 결과, 승온속도가 증가할수록 최대발열속도가 발생하는 최대온도(T_p)가 고온측으로 이동하였으며 이는 시료에 열이 가해지는 시간이 짧아지면서 시료의 내부까지 필요한 열이 충분히 전달되지 않아 점차 고온으로 전이되는 것으로 볼 수 있다.

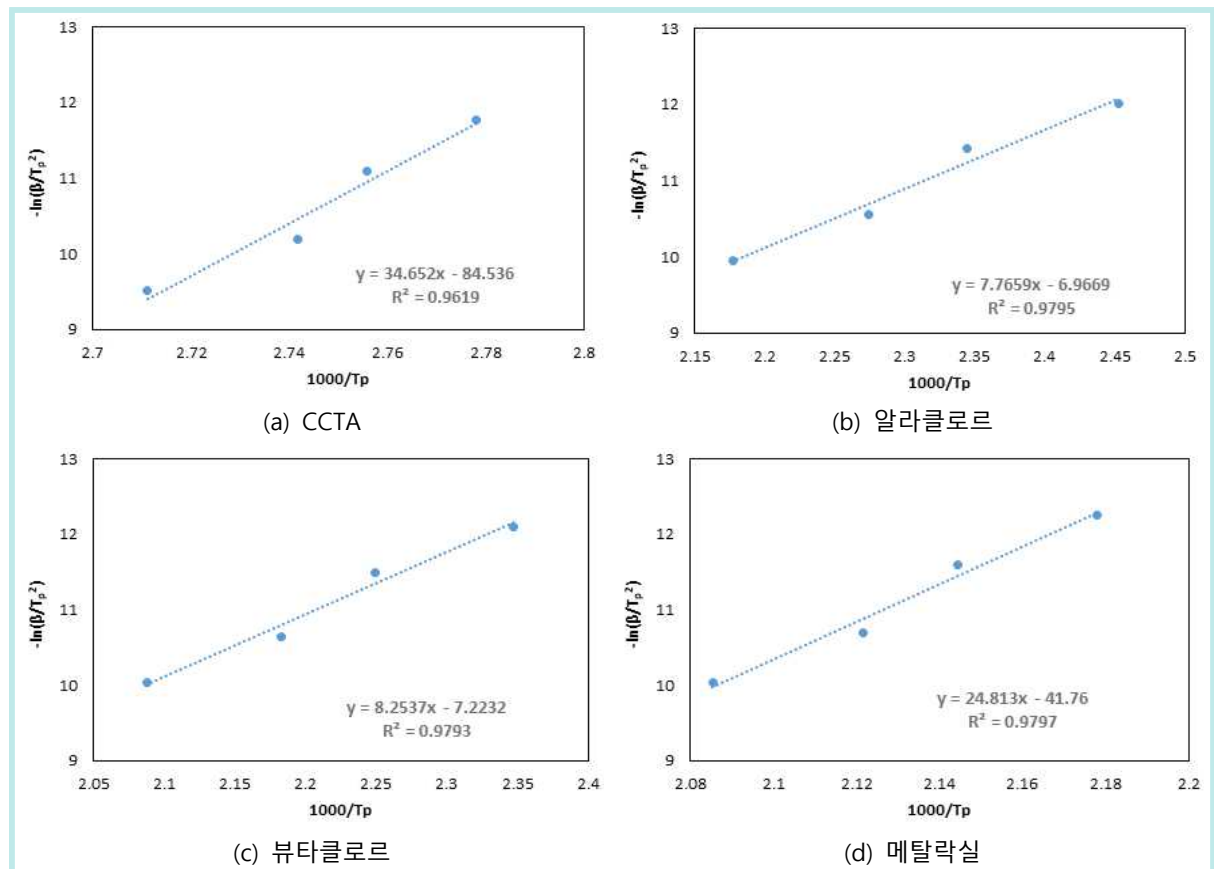
Kissinger[10]는 “반응시스템에서 일어나는 반응속도가 최대인 점의 온도는 열분석 곡선에서의 최대 변곡점의 온도(maximum deflection temperature, T_p)와 같다”고 가정

하고 서로 다른 승온속도에서 열분석 곡선을 얻어 반응차수에 무관하게 활성화에너지를 간단하게 얻을 수 있음을 증명하였다. 반응 속도식은 다음의 (1)로 표현되며 이로부터 도출되는 Kissinger equation은 식 (2)로 표시된다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}f(\alpha) \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_p}\right) + \ln\left(\frac{RA}{E_a}\right) \quad (2)$$

여기서 α 는 전환율이며, E_a 는 활성화에너지, β 는 승온속도, T_p 는 반응속도가 최대인 점에서의 온도, R 은 기체상수($=8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$), A 는 빈도인자(pre-exponential factor)를 나타낸다. 따라서 열분석곡선으로부터 T_p 온도를 얻으면 $\ln(\alpha/T_p^2)$ 와 $(1/T_p)$ 의 플롯에 의하여 선형적인 기울기를 이용하여 활성화에너지 E_a 를 구할 수 있다. plot한 결과는 [그림 23]에 나타내었으며 양호한 직선성을 보임에 따라 본 실험에서 적용한 Kissinger의 해석 방법이 유효함을 알 수 있다.



[그림 23] Kissinger 방법에 의한 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 와 $1/T_p$ 의 plot

<표 18> 승온속도별 DSC curve의 Kissinger 분석

시료명	T _p [°C]				r ²	E _a [kJ/mol]
CCTA	86.80	89.71	91.57	95.70	0.9619	288.10
알라클로르	134.55	153.29	166.59	186.17	0.9795	64.57
뷰타클로르	152.80	171.49	184.93	205.87	0.9793	68.62
메탈락실	186.01	193.17	198.2	206.38	0.9797	206.30

[그림 23]로부터 얻어진 일차방정식에서 기울기에 기체상수를 곱하면 활성화에너지를 계산할 수 있으며 <표 18>에 정리하였다.

활성화에너지(E_a)가 작은 물질은 저온에서 분해하기 쉬워 불안정하므로 저장하기 어려움이 있다. 일반적으로 사용하는 유기과산화물의 활성화에너지는 24 ~ 40 kcal/mol, (101 ~ 169 kJ/mol) 이며 이 이하의 활성화에너지를 갖는 유기과산화물은 저장시 특별한 조건이 요구된다. 산화-환원계 촉매(예, 코발트)라든지 촉진제를 가하는 상온경화용 촉매에서는 활성화에너지가 10 ~ 15 kcal/mol, (42 ~ 63 kJ/mol) 정도 까지 낮아져 저온에서 용이하게 분해가 일어나게 된다.[11]

화학물질의 열분해시 자기발열에 의해 분해가 일어나기 시작하는 발열개시부터 자기 발열이 최대가 되는 속도에 도달하기까지 소요된 시간(TMR, Time to Maximum Rate under adiabatic conditions)은 열분해 위험성을 평가하는데 있어서 매우 중요한 데이터이다. 예를 들어 반응이 중지된 경우 단열상태로 고려되고 있는데, 이 경우 폭주 반응이 일어나기까지의 시간을 예측할 수 있다는 것은 안전상 중요한 의미를 갖는다. TMR의 보다 정확한 측정을 위해서는 일반적으로 단열열량계인 ARC 등을 이용해 시료의 발열개시온도 이상에서는 실험결과를, 이하에서는 시료의 비열, 활성화에너지 등을 이용하여 이론적으로 계산하게 되는데 본 평가에서는 DSC 실험결과로부터 계산 되는 비열과 활성화에너지 등을 이용하여 TMR을 도출하였다.

$$TMR_{ad}(T_o) = \frac{cpRT_o^2}{q_o E} \quad (1)$$

$$T_{D24} = \left(\frac{1}{T_{onset}} - \frac{R}{E} \ln \left[\frac{T_{D24}^2 R c_p}{E TMR_{ad} q_{onset}} \right] \right)^{-1} \quad (2)$$

$$q_o = q_{onset} \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_{onset}} - \frac{1}{T_o} \right) \right] \quad (3)$$

$$T_{D24} [K] = 0.65 T_{onset} [K] + 50 \quad (4)$$

<표 19> 폭주반응의 사고 가능성에 대한 평가 기준[14]

Simplified	Extended	TMR (h)
High	Frequent	< 1
	Probable	1 - 8
Medium	Occasional	8 - 24
Low	Seldom	24 - 50
	Remote	50 - 100
	Almost impossible	> 100

<표 20> 폭주반응의 사고피해의 크기에 대한 평가 기준[14]

Simplified	Extended	ΔT_{ad} (K)	Order of magnitude of Q' (kJ/kg)
High	Catastrophic	> 400	> 800
	Critical	200 - 400	400 - 800
Medium	Medium	50 - 200	100 - 400
Low	Negligible	< 50 and no pressure	< 100

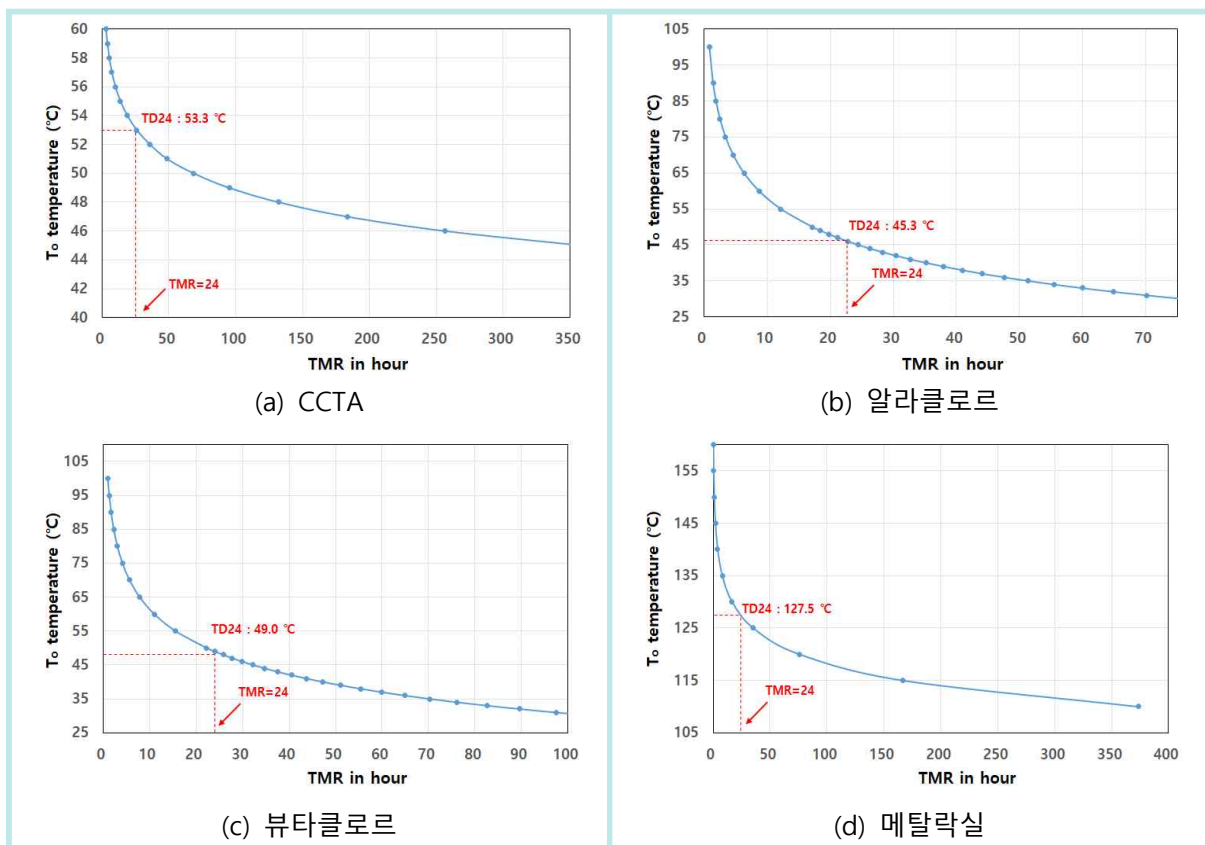
폭주반응의 가능성(probability)은 시간 스케일로 표현되어지는 TMR의 개념을 활용하여 <표 19>와 같이 세 개 또는 여섯 개의 레벨로 평가되어질 수 있다. 일반적으로 상업적 크기(industrial scale)의 화학반응에서 TMR이 24시간 보다 길면 폭주반응의 가능성은 낮다고 할 수 있으며 8시간 보다 짧으면 높다고 할 수 있다.

폭주반응의 피해크기(severity)는 단열온도상승(ΔT_{ad})를 활용하여 <표 20>과 같이 세 개 또는 네 개의 레벨로 구분되어진다. 단열온도상승이 클수록 냉각실패 시 반응기의 온도상승속도는 빨라진다. 특히 200 K 이상의 단열온도상승에서는 냉각실패 시 반응기의 온도상승은 매우 급격히 일어난다.

동적방법을 활용한 평가대상물질의 열적분해반응에 대한 속도론적 해석결과를 <표 21>에 정리하였다. 24시간 이내에 최대발열속도에 도달하는 온도인 T_{d24} 는 CCTA가 53 °C, 알라클로르는 45 °C, 뷰타클로르는 49 °C, 메탈락실은 128 °C로 평가되었으며 이 온도에서 단열온도상승은 <표 20>을 기준으로 분류했을 때 알라클로르는 “낮음”, 이외 3개 시료는 “보통”의 범위에 포함된다. <표 19>를 기준으로 TMR이 8시간 이하가 되어 폭주반응의 위험성이 큰 온도는 CCTA는 60 °C, 알라클로르는 65 °C, 뷰타클로르는 70 °C, 메탈락실은 136 °C로 평가되었다.

<표 21> 열분해반응에 대한 속도론적 해석 결과

시료명	E_a [kJ/mol]	T_{D24} [°C]	ΔT_{ad} [K]
CCTA	288.10	53.3	118
알라클로르	64.57	45.3	37
뷰타클로르	68.62	49.0	99
메탈락실	206.30	127.5	91



[그림 24] 발열개시온도와 TMR의 변화

2. 열중량분석(TGA)

화재는 산소와의 접촉에 의한 산화성 연소반응의 결과물로 평가대상물질에 대한 열적 안정성을 평가하기 위한 열중량분석은 기본적으로 활성 분위기에서 실시하였으며 추가적으로 산소의 유무와 상관없이 열적 안정성 변화여부를 평가하기 위해 불활성 분위기에서도 열중량 분석을 실시하여 그 결과를 요약하여 <표 22>에 나타내었다.

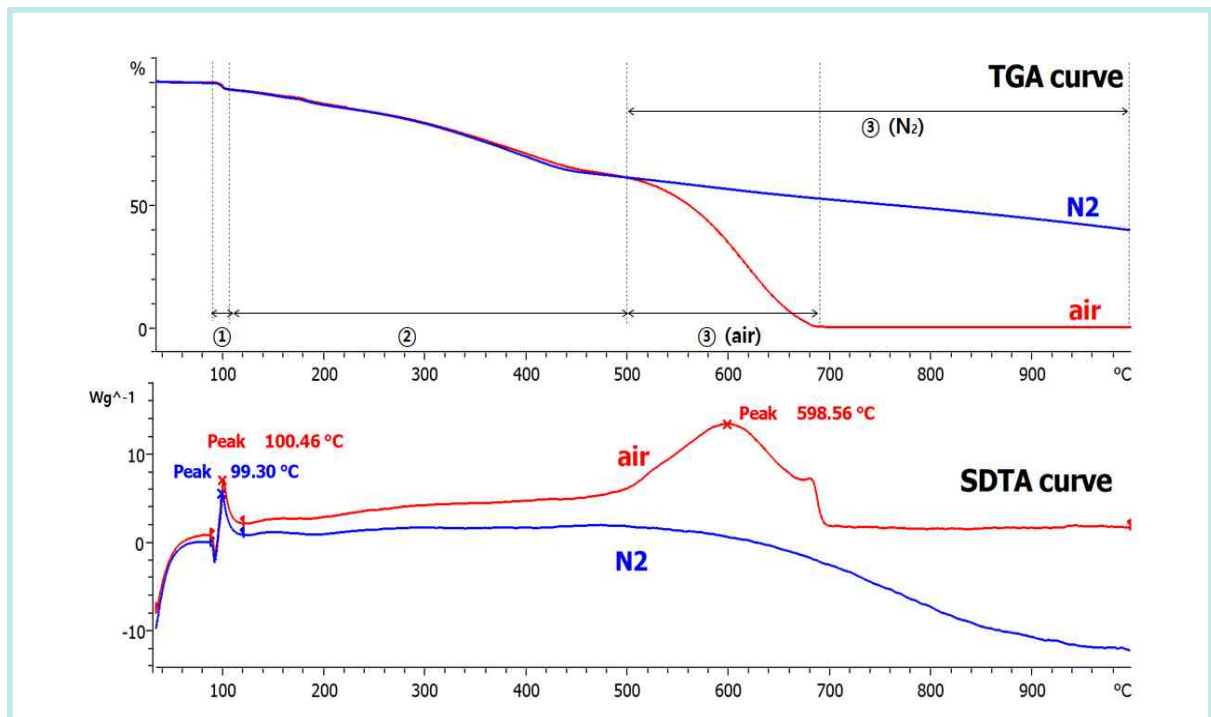
<표 22> TGA 시험결과 요약

시료명	분석결과					
	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

1) CCTA 분석 결과

[그림 25]는 활성(air) 및 불활성 분위기(N₂)에서 CCTA에 대한 열중량분석을 실시한 결과를 나타낸 것으로 위 TGA 그래프는 질량감소율을, 아래 SDTA 그래프는 TGA와 동시에 측정되는 열유속 변화를 나타내며 열에너지는 시료의 엔탈피 변화에 상당하며 시료가 에너지를 흡수하면 흡열, 방출하면 발열이 된다. CCTA는 공기 및 질소 분위기에서 3단계로 질량감소구간을 나눌 수 있으며 2단계까지 유사한 거동을 보였다. 첫 번째 (91~108) °C 구간에서 발열을 동반하면서 약 3 %의 질량이 감소하며, 두번째 (109~502) °C 구간에서 36 %의 질량이 감소하였는데 열중량 분석에서는 시료를 가열함에 따라서 산화에 의한 반응성이 증가하기 때문에 공기 분위기에서 분석되는 결과에서 중량감소가 시작되는 온도가 낮아지거나 중량감소량이 증가하는 경향을 보이는 것이 일반적이나 CCTA의 경우 502 °C 이하에서는 활성 및 불활성 분위기의 질량감소변화가

유사한 양상을 보였으며 이는 산소의 존재와 상관없이 열적분해에 의한 반응이 지배적인 것으로 판단할 수 있다. 502 °C 이후부터 공기분위기에서는 잔유물이 산화분해되며 690 °C에서 종료되었고, 질소분위기에서는 시험조건범위인 1000 °C까지 지속적으로 열분해되었으며 40 %의 잔유물을 남겼다.



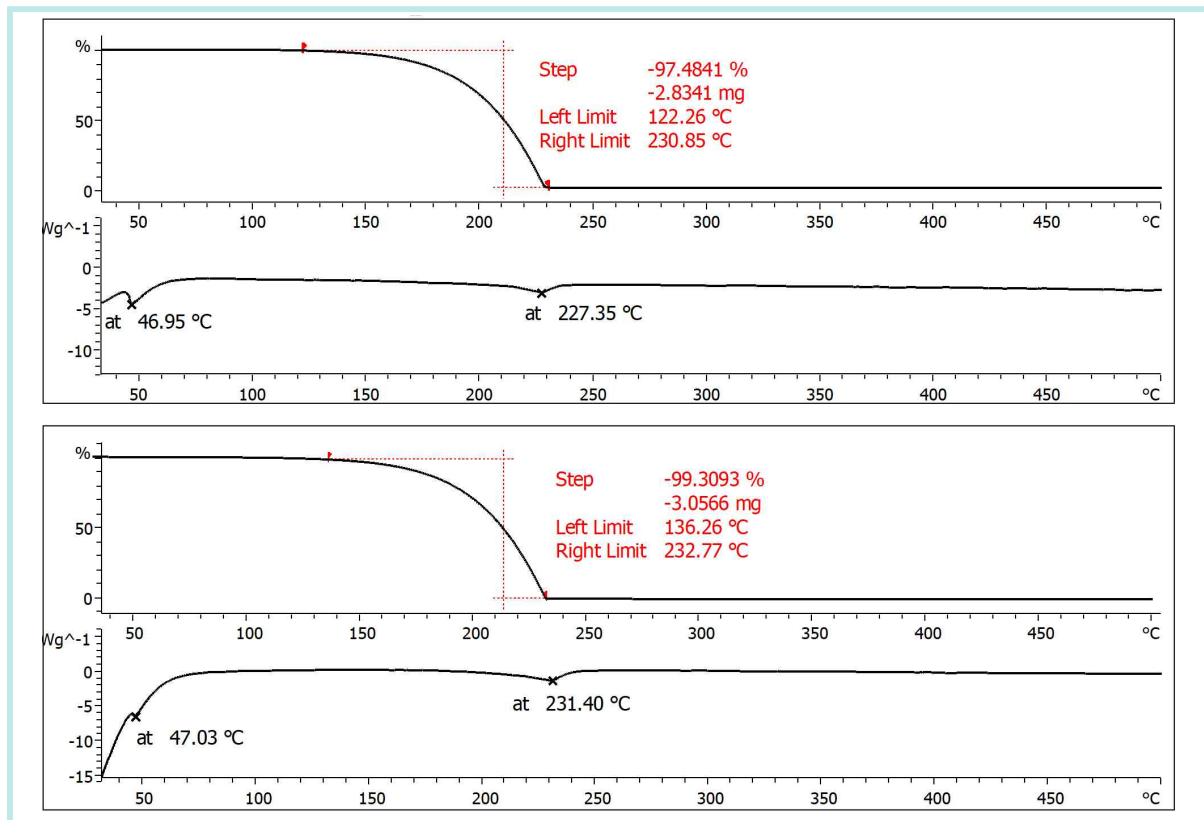
[그림 25] CCTA의 TGA 결과

2) 알라클로르 분석 결과

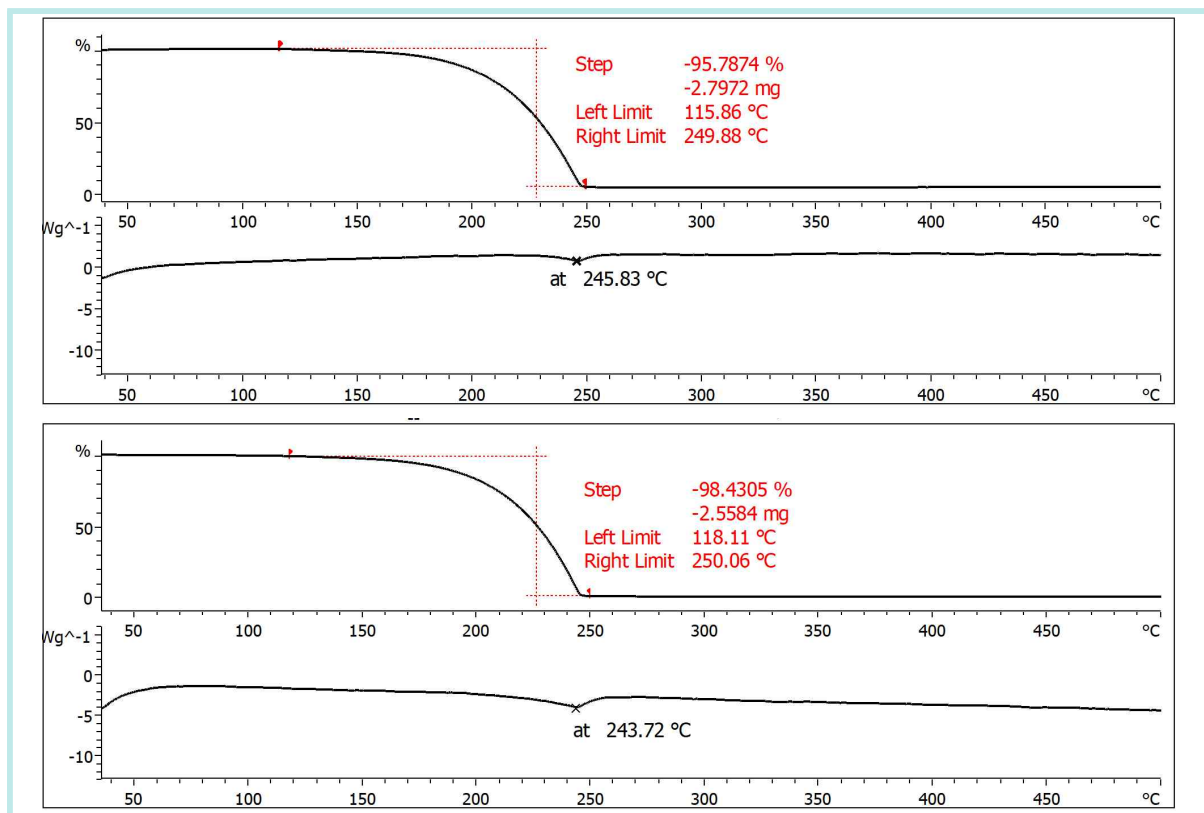
[그림 26]은 활성(air) 및 불활성 분위기(N₂)에서 알라클로르에 대한 열중량분석을 실시한 결과를 나타낸 것으로 질량감소 및 열유량 변화는 유사한 경향을 보였으며 (122~233) °C 범위에서 증발로 인한 (97~99) %의 질량감소를 보였다.

3) 뷰타클로르 분석 결과

[그림 27]은 활성(air) 및 불활성 분위기(N₂)에서 뷰타클로르에 대한 열중량분석을 실시한 결과를 나타낸 것으로 질량감소 및 열유량 변화는 유사한 경향을 보였으며 (116~250) °C 범위에서 증발로 인한 (96~98) %의 질량감소를 보였다.



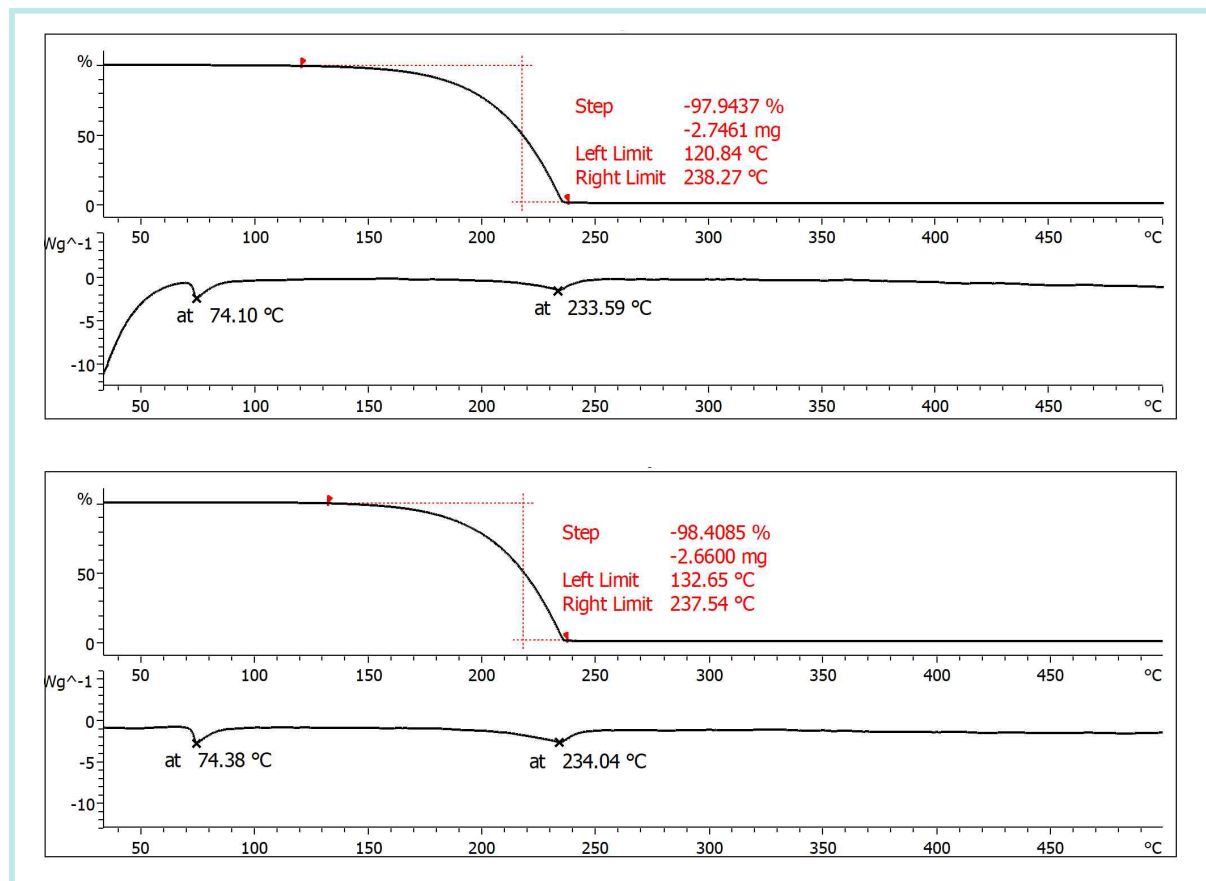
[그림 26] 알라클로르의 TGA 결과



[그림 27] 뷰타클로르의 TGA 결과

4) 메탈락실 분석 결과

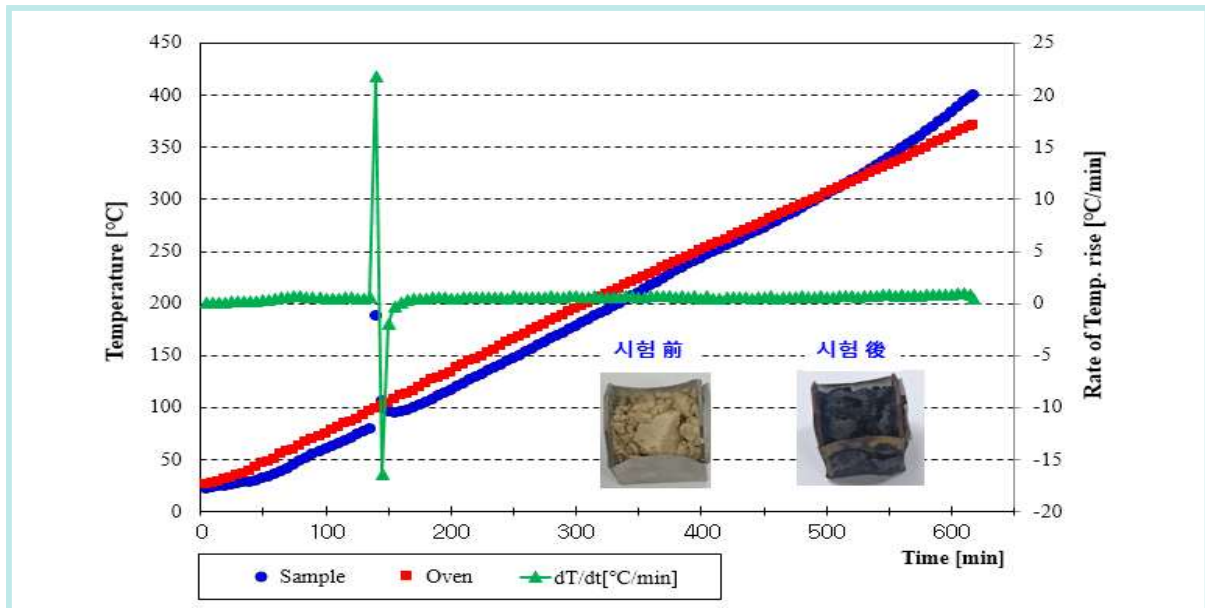
[그림 28]은 활성(air) 및 불활성 분위기(N₂)에서 메탈락실에 대한 열중량분석을 실시한 결과를 나타낸 것으로 질량감소 및 열유량 변화는 유사한 경향을 보였으며 (120~237) °C 범위에서 증발로 인한 98 %의 질량감소를 보였다.



[그림 28] 메탈락실의 TGA 결과

3. 자연발화점

NF T 20-036에 의한 자연발화점의 측정은 mesh 재질의 8 cm³ 크기 용기에 시료를 투입하고, 일정속도로 온도상승이 가능한 가열로 내부에 해당 용기를 투입한 후, 내부 온도의 변화를 기준으로 평가하게 되며 시료의 온도가 가열로 온도를 따라서 상승하다가 가열로 온도를 초과하여 400 °C에 도달한 시점에서 가열로의 온도를 시료의 자연발화점으로 정의한다. 자연발화점 측정을 위한 최소한의 시료량은 10 g으로 CCTA외 3개 시료의 경우, 입수한 시료량의 제한(mg 단위)으로 측정이 불가하였다.



[그림 29] CCTA의 자연발화점 결과

NF T 20-036에서 규정된 방법에 의한 CCTA의 자연발화점은 370 °C로 결정되었으나, 위 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 시료 온도 약 80 °C를 전후로 순간적인 발열이 관측되었다. 발열이 개시된 후 시료의 온도는 약 22 °C/min의 속도로 80 °C에서 최대 약 190 °C까지 급격하게 상승한 후 하강하여, 이후 가열로 온도의 상승속도를 따라서 상승하다가 160 °C 부근에서 축열에 의하여 가열로 온도상승속도를 초과한 후 300 °C 부근에서 가열로 온도를 넘어서는 CPT (Cross-point temperature)가 발생하였다.

시험 종료 후 시료는 용기의 바깥쪽과 상부로 용융 및 발포에 의한 것으로 추정되는 다공성의 Char가 발생(그림 내부 사진 참조)하였으며, 최종적으로 약 48 %의 질량 감소가 발생하였다.

4. 평가대상 시료의 물리적위험성 및 안전대책

지금까지 시차주사열량계, 열중량분석기 등의 분석장비를 활용하여 CCTA 및 농약 원제 3종에 대한 물리적 위험성을 평가하였다. 그 결과, CCTA는 (83~92) °C에서 용융된 직후 (91 ~108) °C 범위에서 약 3 %의 질량감소를 동반하면서 급격하게 열분해되었으며 이후 지속적으로 분해되면서 공기분위기에서는 690 °C에서 0 %로 질량감소가 종료되었다. 알라클로르는 (40~45) °C에서 용융피크를 보인 이후, 액체-기체 상전이 과정에서 약 260 °C까지 증발이 지속되었으며 공기 분위기에서는 (122~189) °C에서 산화분해로 인한 발열피크(150 J/g)이 관찰되었다. 액체 상태인 뷰타클로르는 액체-기체 상전이 과정에서 약 300 °C까지 증발이 지속되었으며 공기 분위기에서는 (140~206) °C에서 산화분해로 인해 약 173 J/g의 발열량을 갖는 피크를 보였다. 메탈락실의 경우, (63~74) °C 범위에서 용융되었으며 액체-기체 상전이 과정에서 약 270 °C까지 지속적으로 증발되었으며, (187~229) °C에서 282 J/g의 발열피크가 관찰되었다.

분해반응의 속도론적 데이터를 기초로 폭주반응의 가능성을 평가한 결과, 24시간 이내에 최대발열속도에 도달하는 온도인 T_{d24} 는 CCTA가 53 °C, 알라클로르는 45 °C, 뷰타클로르는 49 °C, 메탈락실은 128 °C로 평가되었으며 이 온도에서 단열온도상승은 「사고피해의 크기에 대한 기준」으로 볼 때 알라클로르는 “낮음”, 이외 3개 시료는 “보통”의 범위에 포함된다. 특정반응 조건에서 최대발열속도에 도달하는데 까지 걸리는 시간을 의미하는 TMR(Time to maximum rate)이 8시간 이하가 되어 「폭주반응의 사고 가능성에 대한 평가 기준」으로 볼 때 폭주반응 위험성이 큰 온도는 CCTA는 60 °C, 알라클로르는 65 °C, 뷰타클로르는 70 °C, 메탈락실은 136 °C로 평가되었다.

따라서 본 절에서는 CCTA 관련 사고 당시 현장의 일기 등을 고려하여 시료의 물리적 위험성 중 열적 특성이 옥외저장소 저장 과정에서 분해가스 발생의 원인이 되었을 가능성을 검토하고, 농약 저장과 관련된 재해예방 및 안전관리 대책에 대해 살펴보고자 한다.

1) CCTA 사고 원인 분석

[그림 30]은 사고가 발생한 현장과 가까운 거리인 울산의 사고발생일(14일) 전의 일기 정보를 나타낸 것이다. 8월 9일부터 13일까지 최고기온이 (29.2 ~ 33.8) °C 범위에 있었으며 [그림 10]에서 볼 수 있는 바와 같이 사고당시 CCTA는 캐노피가 설치된 옥외 저장소에 보관되어 있었다.

지점 | 울산(유) | 선택 | 년도 | 2020 | 선택 | 월 | 8 | 선택 | 요소 | 기온/강수량 | 선택

날씨달력 울산(유) / 2020년 8월

일요일	월요일	화요일	수요일	목요일	금요일	토요일
						1일 평균기온:28.2℃ 최고기온:33.3℃ 최저기온:24.4℃ 평균운량:8.3 일강수량:-
2일 평균기온:28.3℃ 최고기온:31.9℃ 최저기온:26.0℃ 평균운량:7.8 일강수량:-	3일 평균기온:28.3℃ 최고기온:31.7℃ 최저기온:26.1℃ 평균운량:7.6 일강수량:-	4일 평균기온:28.2℃ 최고기온:32.3℃ 최저기온:25.1℃ 평균운량:6.0 일강수량:-	5일 평균기온:28.1℃ 최고기온:32.0℃ 최저기온:24.3℃ 평균운량:7.0 일강수량:-	6일 평균기온:27.4℃ 최고기온:29.1℃ 최저기온:25.9℃ 평균운량:9.9 일강수량:0.6mm	7일 평균기온:25.3℃ 최고기온:29.2℃ 최저기온:22.7℃ 평균운량:10.0 일강수량:30.1mm	8일 평균기온:24.2℃ 최고기온:26.3℃ 최저기온:23.0℃ 평균운량:10.0 일강수량:35.5mm
9일 평균기온:27.1℃ 최고기온:31.6℃ 최저기온:23.0℃ 평균운량:8.0 일강수량:0.3mm	10일 평균기온:26.7℃ 최고기온:29.2℃ 최저기온:23.9℃ 평균운량:9.4 일강수량:4.5mm	11일 평균기온:27.5℃ 최고기온:32.5℃ 최저기온:23.8℃ 평균운량:7.4 일강수량:1.6mm	12일 평균기온:26.9℃ 최고기온:31.3℃ 최저기온:24.3℃ 평균운량:7.0 일강수량:4.1mm	13일 평균기온:29.3℃ 최고기온:33.8℃ 최저기온:25.3℃ 평균운량:3.8 일강수량:-	14일 평균기온:29.9℃ 최고기온:33.9℃ 최저기온:26.8℃ 평균운량:5.1 일강수량:-	15일 평균기온:30.5℃ 최고기온:35.5℃ 최저기온:26.3℃ 평균운량:4.3 일강수량:-

[그림 30] 사고발생 전 현장 근처의 일기정보

열분석 결과, 약 90 ℃ 전후로 급격한 중량감소를 동반하는 열적분해가 관찰되었으며 T_{D24} 53 ℃로 예측됨에 따라 여름철 고온이 지속되면서 장기간 보관했을 경우 내부의 축적열에 의해 온도가 상승하여 분해되면서 다량의 분해가스가 발생한 것으로 추정되며, CCTA의 분해열이 내부에 지속적으로 축적될 경우 자연발화(자연발화점 370 ℃)에 의한 화재로 이어질 수 있었을 것으로 판단된다.

2) 농약 원료물질 저장시 안전관리대책

본 위험성평가의 대상이 되는 농약 원료물질 3종은 퇴적 조건에서 착화 및 화염전파가 용이하게 발생하는 인화성 고체⁵⁾는 아니지만 CCTA는 산소의 존재 유무와 상관없이 열원에 의해 가열될 경우 급격한 분해반응을 일으키며, 알라클로르, 뷰타클로르, 메탈락실은 활성분위기에서 산화분해반응이 발생하기 때문에 저장 및 취급시 자연발화에 의한 화재위험을 예방하기 위해 다음과 같은 안전대책을 고려할 필요가 있다.

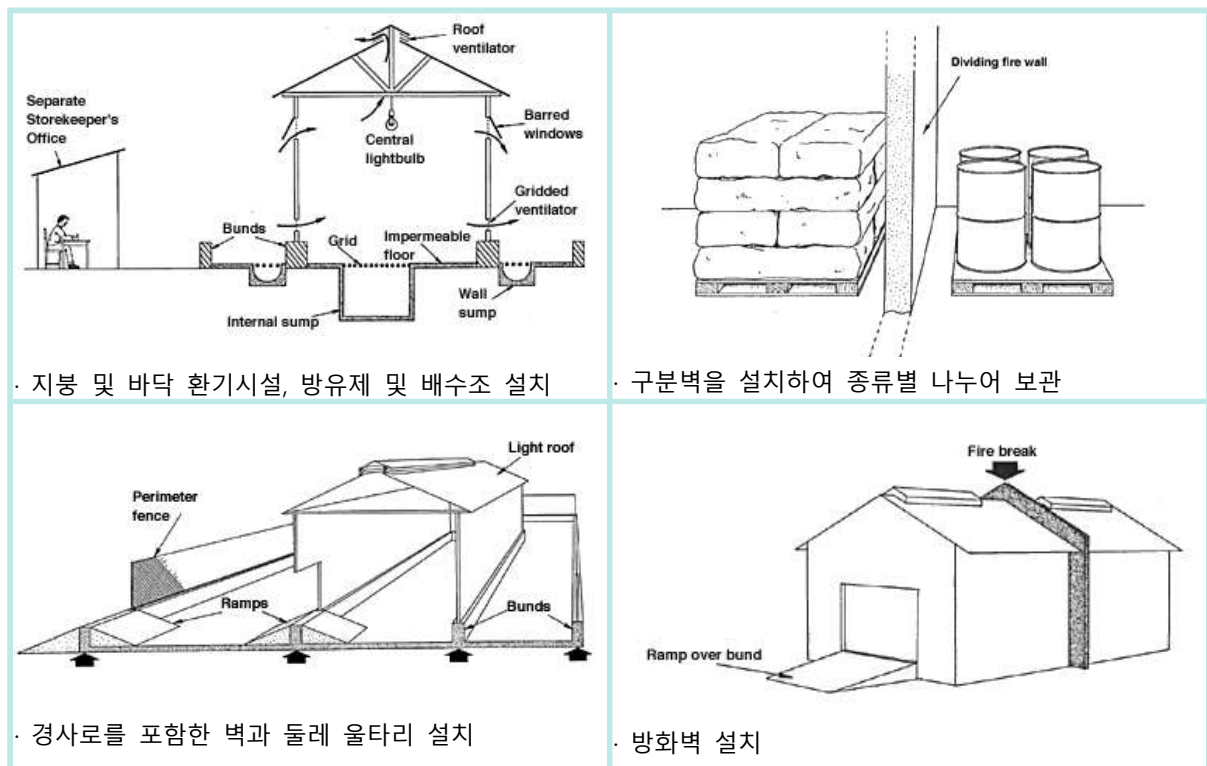
○ 옥외저장의 경우, 낮기온이 높은 여름철 온도상승으로 열축적에 의한 분해 및 기화작용에 따른 증기의 축적 우려가 커지므로 지붕이나 캐노피가 설치된 환기가 잘 되는 구조에 연기 및 열감지 시스템을 설치하여 화재에 대비해야 하며 화학물질 보관

5) GHS 분류기준에 의한 구분으로 유기물질의 경우 착화 후 화염전파 속도가 2.2 m/s를 초과하는 물질

용기는 빗물이나 태양광선에 의하여 손상되지 않는 재질로 밀봉된 상태로 저장해야 한다. 또한 캔, 드럼 등의 용기 보관하는 경우 빗물 등으로 인한 침수 방지와 용기 부식 및 훼손 방지를 위해 받침대를 두고 그 위에 저장해야 한다.

○ 옥내저장의 경우, 용기는 밀봉된 상태로 저장하여야 하고, 반응 및 혼합 등에 따른 화재·폭발을 일으키거나 독성이 강한 유증기 발생 우려가 있는 물질은 별도 장소에 보관해야 한다. 또한 용기 내의 화학물질에서 발생하는 증기 등을 옥외로 배출하기 위한 환기설비가 설치되어 있어야 하며 온도계 등의 계기를 감시하여 물질의 성질에 맞는 적절한 온도를 유지하도록 저장하여야 한다.

추가적으로 유엔식량농업기구(FAO)의 농약저장 매뉴얼[13]에서 권장하는 농약 저장시설 건물의 설계 및 구조 기준 중 화재·폭발 및 누출 등과 관련된 내용을 [그림 30]에 간략히 정리하였다. 농약관리법에서는 「농약의 취급제한기준」 고시에서 농약 원제에 대한 제조·사용과정, 저장·보관 및 운반 등에 대한 기준을 규정하고 있으나 저장창고 설계기준에 대한 구체적인 사항은 정하고 있지 않아 참고자료로 유용할 것으로 판단 된다.



[그림 30] 농약 저장창고 설계시 권장사항

V. 요약 및 결론

본 위험성평가는 CCTA 옥외저장소에서 발생한 사고의 원인을 규명하고 안전대책에 대한 자료를 제시하고, 농약 원료물질의 사용 및 취급과 관련된 사고 예방을 위한 기초 자료를 제공하기 위한 목적으로 수행되어졌으며, 해당 물질의 열적 위험성을 시험적으로 평가한 것으로 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 시차주사열량계를 이용한 열분석 결과, 승온속도별로 차이는 있으나 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 관찰되었다.
- 2) 분해반응의 속도론적 데이터를 기초로 폭주반응의 가능성을 평가한 결과, 24시간 이내에 최대발열속도에 도달하는 온도인 Td24는 CCTA가 53 °C, 알라클로르는 45 °C, 뷰타클로르는 49 °C, 메탈락실은 128 °C로 평가되었으며 이 온도에서 단열 온도상승은 「사고피해의 크기에 대한 기준」으로 볼 때 알라클로르는 “낮음”, 이외 3개 시료는 “보통”의 범위에 포함된다. 특정반응 조건에서 최대발열속도에 도달하는데 까지 걸리는 시간을 의미하는 TMR(Time to maximum rate)이 8시간 이하가 되어 「폭주반응의 사고 가능성에 대한 평가 기준」으로 볼 때 폭주반응 위험성이 큰 온도는 CCTA는 60 °C, 알라클로르는 65 °C, 뷰타클로르는 70 °C, 메탈락실은 136 °C로 평가되었다.
- 3) 열중량분석 결과, CCTA는 (91 ~108) °C에서 급격한 발열을 동반하면서 3 %의 질량이 감소하였으며 (109 ~502) °C 구간에서 36 %의 질량이 감소하였다. 알라클로르는 122 °C, 뷰타클로르는 116 °C, 메탈락실은 120 °C부터 증발이 시작되면서 약 250 °C까지 98 %이상의 질량감소를 보였다.
- 4) 자연발화점은 370 °C로 결정되었으나, 시료 온도 약 80 °C를 전후로 순간적인 발열이 관측되어 비교적 낮은 온도에서 분해로 추정되는 발열이 발생하여 시료 내부에 축적될 경우 자연발화로 이어질 가능성이 높은 것으로 판단된다.

이상의 결과를 종합하면 평가대상물질인 CCTA는 약 90 °C 전후로 급격한 중량감소를 동반하는 열적분해가 관찰됨에 따라 여름철 고온이 지속되면서 장기간 보관했을 경우 내부의 축적열에 의해 온도가 상승하여 분해되면서 다량의 분해가스가 발생한 것으로 추정되며, CCTA의 분해열이 내부에 지속적으로 축적될 경우 자연발화로 이어질 수 있다. 알라클로르, 뷰타클로르, 메탈락실은 열원을 가했을 때 액체-기체 상전이 과정에서 소량의 발열 산화분해를 동반하며 대부분 증발된다.

대부분의 농약은 유기 및 무기 성분으로 구성된 화학물질로서 기본적으로 독성을 지니고 있으며 시간이 경과함에 따라 물리화학적 변화가 일어나는데 변화정도는 화합물의 이화학적 성, 온도, 수분함량 및 보관 조건 등의 요인에 따라서 다양하게 나타난다.

따라서 안전은 농약 저장의 핵심요소로서 원제의 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 예방하는 것이 매우 중요하다.

참고문헌

1. A. A. Stec and T. R. Hull,, 2010, Fire Toxicity, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK.
2. 한국작물보호협회(<https://www.koreacpa.org>)
3. 국가법령정보센터 (2020) 농약관리법
4. 김장억, 김정한 등, 최신 농약학 (2020), 시그마프레스
5. 농촌진흥청 농약정보서비스(<http://pis.rda.go.kr>)
6. 무안군 농업기술센터(<http://www.muang.go.kr>)
7. 농림수산식품부 “농약 안전사용 및 관리 선진화방안을 위한 연구” (2011)
8. Horong-Jang Liaw, Lessons in process safety management learned from a pesticide plant explosion in Taiwan, Process Safety Progress, vol 37, No.104-109
9. Fardell R., Guillaume E.. Sampling and measurement of toxic fire effluent. Chapter In: Stec A.A., Hull T.R. (Ed.), Fire Toxicity. Woodhead Publishing Limited; 2010.p385-422
10. H. E. Kissinger. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. Analytical Chemistry. 1957;29:1702-1706
11. 김관웅, 산업안전보건연구원 연구보고서 “유기과산화물의 열분해 특성(2002-12-12)”
12. F. Stoessel, Thermal Safety of Chemical Processes. Risk Assessment and Process Design. John Wiley & Sons;2008.P.64-37
13. <http://www.fao.org/>
14. 이희동, 김광호 등. 저장조건별 농약제품의 물리·화학적 안정성. 농약과학회 2004; 8(2):103-106

연 구 진

- 연 구 기 관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원 산업화학연구실
 - 연구책임자 : 한우섭 (위험성연구부장)
 - 연 구 원 : 최이락 (연구원, 위험성연구부)
서동현 (연구위원, 위험성연구부)
이정석 (연구원, 위험성연구부)
박효진 (연구원, 위험성연구부)
 - 연 구 기 간 : 2020. 10. 17. ~ 2019. 11. 30.
-

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

농약 원료물질의 열적 위험성 평가

2020-산업안전보건연구원-1041

- 발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원 산업화학연구실
 - 발 행 인 : 산업안전보건연구원장
 - 발 행 일 : 2020년 0월
 - 주 소 : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
 - 전 화 : 042) 869-0336
 - F A X : 042) 863-9002
 - Homepage : <https://www.kosha.or.kr/oshri/index.do>
-