



2-Chloro-N-(Cyano-2-thienyl methyl) acetamide의 열적 위험성 및 분해 특성

†최이락 · 서동현 · 한우섭

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

(2022년 7월 29일 접수, 2022년 10월 20일 수정, 2022년 10월 21일 채택)

Thermal Hazard and Decomposition Characteristics of 2-Chloro-N-(Cyano-2-thienyl methyl) acetamide

†Yi-Rac Choi · Dong-Hyun Seo · Ou-Sup Han

Occupational Safety & Health Research Institute, Ulsan 44427, Korea

(Received July 29, 2022; Revised October 20, 2022; Accepted October 21, 2022)

요약

2-Chloro-N-(Cyano-2-thienyl methyl) acetamide(CCTA)는 농약을 합성하는데 사용하는 중간체로써 상온 및 상압에서는 안정하지만 열축적 시 분해될 수 있다. 본 연구에서는 열중량분석기(TGA) 실험을 통해 온도에 따른 질량 변화 측정으로 분해거동을 확인하고, 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 열분해특성을 평가하였다. CCTA는 약 91 °C에서 발열 분해반응이 급격하게 발생하였으며, Kissinger method, Kissinger-Akahira-Sunose(KAS) method, Flynn-Wall-Ozawa(FWO) method를 이용한 활성화 에너지 계산 결과, 각각 162 kJ/mol, 140 kJ/mol, 139 kJ/mol 으로 나타났다. 활성화에너지를 이용하여 계산된 24시간 이내 최대발열속도에 도달하는 온도인 T_{D24} 는 52~55 °C로 평가되었다.

Abstract - 2-Chloro-N-(Cyano-2-thienyl methyl) acetamide (CCTA) is an intermediate used for synthesizing pesticides. It is stable at room temperature and pressure but can be decomposed when heat is accumulated. In this study, the decomposition characteristics were evaluated by measuring the weight change according to temperature using a Thermogravimetry analyzer(TGA), and the thermal decomposition characteristics were evaluated using Differential Scanning Calorimeter(DSC). The exothermic decomposition reaction occurred rapidly at about 91 °C, and the activation energy determined by using Kissinger method, Kissinger - Akahira-Sunose(KAS) method, and Flynn-Wall-Ozawa(FWO) method were 162 kJ/mol, 149 kJ/mol and 139 kJ/mol, respectively. T_{D24} , the temperature at which the maximum heating rate is reached within 24 hours, was evaluated as 52~55 °C using the estimated activation energy.

Key words : 2-Chloro-N-(Cyano-2-thienyl methyl) acetamide, TGA, DSC, activation energy, thermal hazard, TMR

I. 서론

농약은 병해충과 잡초로부터 농작물을 보호하여 생산성 증가, 노동력 절감 및 품질유지 등을 위한 필수

적인 농업자재로 사용되고 있으나 근본적으로 독성 화합물이기 때문에 사용 못지않게 철저한 관리가 매우 중요하다. 농약의 저장 및 취급 과정에서 화재가 발생할 경우 농약의 직접적인 독성뿐만 아니라 연소시 발생하는 자극성, 부식성, 독성 가스의 방출로 인해 대기오염을 일으키고 화재진압에 사용된 물과 섞여 주변 하천이나 토양으로 흘러 생태계에 악영향을 줄 수

†Corresponding author: yirac@kosha.or.kr

Copyright © 2022 by The Korean Institute of Gas

있다[1]. Stec 등[2]은 농약의 화재 시 발생하는 불소, 브롬, 염소와 같은 헤테로원자가 분자 내 존재할 경우 다량의 독성물질로 전환될 수 있음을 연구하였다.

화학물질의 유통량이 증가하고 신규화학물질이 지속적으로 도입되면서 이들 화학물질의 열적 안정성이나 반응 위험성 등에 대한 평가가 미흡한 상태에서 가열, 혼합, 건조 등의 과정 중 발화나 분해 등으로 인한 화재의 위험성이 매우 높아지고 있다. 특히 유기 과산화물과 같이 비교적 저온에서 분해되기 쉬운 유기화합물은 보관 및 취급 부주의로 인해 가연성 가스나 유독한 가스를 다량 발생시키면서 사고로 이어질 수 있다. 2020년 8월, 농약 제조공장의 옥외 원료보관소에서 보관중이던 2-Chloro-N-(Cyano -2-Thienyl methyl) acetamide(이하 CCTA)가 분해되면서 노란색의 휘발성 가스가 발생하여 소방사에서 진화작업을 벌였으며 CCTV 확인 결과, 점화원 없이 온도상승으로 인해 분해된 것으로 추정되었다[3]. 티아졸카복사마이드계 살균제인 에타복삼은 식물 병원균의 발생을 예방하거나 병을 치료하는 농약으로써 합성과정에서 CCTA를 중간체로 사용한다. CCTA는 상온 및 상압에서 안정하지만 분해온도가 낮아 보관조건에 따라 열이 축적될 경우 분해될 수 있다.

화학물질의 열적 안정성은 저장, 취급 및 운반시 안전성을 확인할 수 있는 중요한 특성이다. 열적 안정성을 평가하기 위한 열분석은 재료에 대해 비교적 단시간 안에 사용하려는 온도 하에서 수명과 내열성을 예측할 수 있는 간단한 실험 방법이다. 본 연구에서는 CCTA를 대상으로 열중량분석기(TGA)를 이용하여 온도에 따른 질량변화 측정을 통해 분해거동을 확인하였다. 또한 시차주사열량계(DSC) 실험을 실시하여 서로 다른 승온속도 하에서 얻어진 데이터를 이용하여 열분해 반응속도를 분석하였으며 model-free 방법인 Kissinger method, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) method, Flynn-Wall- Ozawa (FWO) method를 사용하여 활성화에너지를 계산 및 비교하고, 최대발열속도에 도달하는 온도 및 시간 등 분해반응의 폭주반응 가능성을 평가하여 분해 거동을 예측함으로써 CCTA의 사용 및 취급과 관련된 사고를 예방하기 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

II. 실험

2.1 실험물질

본 연구에서 사용된 실험물질은 사고가 발생한 사업장에서 입수하였다. CCTA는 농약 살균제인 에타복삼의 중간체로 2019년 환경부에서 유독물질로 지정한 신규화학물질이다. CCTA의 화학식은 C_8H_7Cl

N_2O_5 이며 CAS 등록번호는 263137-41-3이다. 연한 노랑색의 고체분말 상태로 물질안전보건자료상 순도 98 %로써 화재 관련 특성은 인화점 65~70 °C, 자연발화점 70 °C, 분해온도 70 °C로 기재되어 있다.

2.2 열중량분석(TGA)

열중량분석은 Mettler Toledo사에서 제작한 TGA/DSC1을 사용하였다. TGA 곡선으로 온도 증가에 따른 질량감소와 TGA 곡선을 미분한 Differential TG (DTG) 변화를 확인할 수 있다. 실험물질 약 2 mg을 분취하여 aluminum oxide 재질의 crucible에 담아 측정하였으며, 유량 50 ml/min의 공기분위기하에서 30 °C부터 700 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 실험을 수행하였다.

2.3 시차주사열량계(DSC)

시차주사열량계는 Mettler Toledo사에서 제작한 DSC1을 사용하였다. DSC는 시료를 정해진 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도 또는 시간의 함수로써 측정된 시료와 기준물질의 열유속 차이를 측정하며, 개시온도(T_0), 최대온도(T_m), 반응열(ΔH)과 같은 열안정성 파라미터를 얻음으로써 발열특성을 평가할 수 있다. 실험물질 1~3 mg을 분취하여 10 bar까지 견딜 수 있는 고압전용 stainless steel pan에 넣은 후 밀봉하였다. 5, 10, 15, 20, 25 °C/min의 승온속도로 30~200 °C의 온도범위 하에서 실험을 실시하였으며, 속도론적 해석을 위해 Mettler Toledo사의 STARe 소프트웨어가 사용되었다.

2.4 활성화에너지(E_a) 계산

CCTA의 열분해 활성화에너지는 DSC를 이용하여 5개의 승온속도에서 실험한 결과로 계산되었다. 일반적으로 속도론적 분석은 model-free와 model-fitting 방법을 사용하게 되는데 본 연구에서는 비등온조건에서의 동역학 분석법으로 model-free 해석방법인 Kissinger method, Kissinger-Akahira-Sunose(KAS) method, Flynn-Wall- Ozawa (FWO) method를 이용하였다. model-free 방법은 반응메커니즘이 미지인 상태에서 여러 승온속도에서의 DSC 결과로부터 전환율별 활성화에너지를 계산할 수 있다.

일반적으로 고체의 화학반응시 전환율의 속도식은 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)f(\alpha) \quad (1)$$

여기서 반응속도상수 $k(T)$ 는 온도에 대한 의존성을

표현한 Arrhenius 식으로 표현할 수 있으며, t 는 시간, α 는 전환율, T 는 절대온도[K], A 는 빈도인자[s^{-1}], E_a 는 활성화에너지[kJ/mol], R 은 기체상수[8.314 J/mol · K], $f(\alpha)$ 는 반응모델을 나타낸다. 승온속도는 식 (2)와 같이 정의할 수 있다.

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

여기서 β 는 승온속도이고, dT/dt 는 시간에 따른 온도변화를 나타낸다. 식 (1), (2)를 정리하면 식 (3)으로 도출할 수 있으며, 식 (3)은 동역학 파라미터를 결정하는데 사용되는 가장 기본적인 식이 된다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

2.4.1 Kissinger method

Kissinger method[4]는 DSC 곡선에서 승온속도에 따른 발열최대온도(T_m)의 변화를 이용하여 활성화에너지를 결정하는 방법으로 Kissinger는 “화학반응에서 반응속도가 최대일 때의 온도는 열분석 곡선에서의 최대 변곡점의 온도(maximum deflection temperature, T_m)와 같다”는 것을 여러 가정을 통해 증명하였다.

식 (3)에서 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ 을 대입하고, 최대 전환속도에서의 온도 $T = T_m$ 에서 $d^2\alpha/dt^2 = 0$ 이므로 식 (3)을 미분하여 정리하면 식 (4)와 같다.

$$\frac{E_a\beta}{RT_m^2 n(1-\alpha)^{n-1}} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right) \quad (4)$$

분해반응의 차수를 1($n=1$)로 가정한 후, 양변에 자연로그를 취한 후 정리하면 식 (5)로 표현할 수 있다.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_m}\right) + \ln\left(\frac{RA}{E_a}\right) \quad (5)$$

식 (5)는 Kissinger equation으로 활성화에너지와 선형 상관계수(r)값은 $\ln(\beta/T_m^2)$ 과 $1/T$ 의 관계를 도식화하여 직선의 기울기로부터 계산할 수 있다.

2.4.2 KAS(Kissinger-Akahira-Sunose) method

Kissinger-Akahira-Sunose method[5]는 $g(\alpha)$ 의 Coats - Redfern 근사[6]를 이용하는 적분법으로

Kissinger 해석방법에 기반한 해석방법이다. Kissinger method는 평균 활성화에너지 값만 계산할 수 있으나 KAS method는 전환율별로 활성화에너지 변화를 도출할 수 있다. $T = T_0$ 에서 $\alpha = 0$ 인 조건에서 적분하여 식 (3)을 식 (6)으로 표현할 수 있다.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (6)$$

이 방법에서 A , E_a , $f(\alpha)$ 가 온도에 독립적이지만 A 와 E_a 는 α 에도 독립적인 인자로 가정한다. 식 (6)의 양변에 자연로그를 취하여 적분한 후 정리하면 식 (7)과 같이 표현할 수 있다.

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln\left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

전환율 α 에서 활성화에너지는 $\ln(\beta/T^2)$ 와 $1/T$ 의 관계를 이용, 직선의 기울기로 활성화에너지를 구할 수 있다.

2.4.3 FWO(Flynn-Wall-Ozawa) method

Flynn-Wall-Ozawa method[7]는 $g(\alpha)$ 의 Doyle 근사[8]를 이용하는 방법으로 여러 승온속도에서 열분해 전환율에 따른 온도를 측정하여 활성화에너지를 계산할 수 있는 적분법 중 하나이다. 식 (6)에서 $x = E_a/RT$ 로 가정하여 적분한 후, 양변에 상용로그를 취하여 정리하면 식 (8)로 표현할 수 있다.

$$\log\beta = \log\frac{AE_a}{g(\alpha)R} + \log p(x) \quad (8)$$

Doyle의 근사식 (9)를 식 (8)에 대입하면 식 (10)과 같이 얻어진다.

$$\log p(x) = -2.315 - 0.4567x \quad (9)$$

$$\log\beta = \log\frac{AE_a}{g(\alpha)R} - 2.315 - \frac{0.4567E_a}{RT} \quad (10)$$

식 (10)으로부터 $\log\beta$ 와 $1/T$ 의 관계를 plot하여 직선의 기울기로부터 각 전환율에서 활성화에너지를 계산할 수 있다.

III. 실험결과 및 고찰

3.1 열중량분석(TGA)

Fig. 1은 TGA 곡선으로 온도에 따른 질량변화(TG)와 온도에 따른 질량변화 그래프를 1차 미분한 그래프(DTG)이며, DTG곡선의 분해단계별 최저점은 열분해가 가장 빠른 속도로 일어나는 온도이다. DTG 그래프에서 CCTA는 여러 단계로 분해가 진행되는 것을 확인할 수 있었으며 첫 번째 질량감소 구간 81~108 °C에서 열분해가 가장 빠른 속도로 일어나는 최저점은 101 °C이며 3%의 질량이 감소하였다. 마지막 분해단계의 최저점은 618 °C이며, 703 °C에서 분해가 종료되었다.

3.2 시차주사열량계(DSC) 분석

공기 및 질소 분위기에서 5 °C/min의 속도로 가열한 CCTA의 DSC 결과를 Fig. 2와 Table 1에 정리하였다. T_m 은 구간 내 최대온도, T_0 는 발열 또는 흡열이 시작되는 온도로서 기준선을 벗어나기 시작하는 지점이며, ΔH 는 반응열을 의미한다. CCTA는 공기 및 질소 분위기에서 유사한 열적 거동을 보였으며 84~92 °C 구간의 흡열성 피크는 용융에 기인하며 뒤이은 발열성 피크는 용융물의 열분해로 인한 것으로 해석할 수 있다. 또한 발열개시온도 91~92 °C와 발열최대온도 93~94 °C 사이에 작은 온도차를 보이며 날카로운 발열피크를 보이는데 이는 발열 분해반응이 급격하게 발생되었음을 의미한다. DSC는 분해열, 발열개시온도 등을 간편하게 적을 수 있는 장점을 가지고 있으나 발열이 개시되는 동안 시료로부터 열손실이 상당히 때문에 사업장에서 대량 저장하거나 반응기에서는 열손실이 적어 실제 발열개시온도는 더 낮아질 수 있다.

3.3 열분해반응의 속도론적 해석

Kissinger method, Kissinger-Akahira-Sunose(KAS) method, Flynn-Wall-Ozawa(FWO) method 각각의 모델을 활용, 화학반응에 대한 속도론적 해석을 위해서

Table 1. Thermodynamic data from DSC curves of CCTA at heating rate of 5 °C/min

		T_0 [°C]	T_m [°C]	ΔH [J/g]
air	Melting	84	91	-95
	Exothermic	92	94	379
N ²	Melting	84	90	-109
	Exothermic	91	93	292

는 최소 3개 이상의 다른 승온속도에서 측정된 결과가 필요하며, 본 연구에서는 DSC를 이용한 5개의 승온속도 조건에서 분석을 실시하였다. 그 결과는 Fig. 3과 같고 승온속도에 따른 분해온도 변화를 나타낸다. 승온속도가 증가할수록 발열반응의 시작점 및 종료점, 최대온도(T_m)가 고온측으로 이동하며 높아지는 경향을 보이는데 이는 승온속도가 높아질수록 시료에 열이 가해지는 시간이 짧아지면서 시료 내부까지 필요한 열이 충분히 전달되지 않아 시료의 반응온도 영역도 높아지는 것으로 볼 수 있다.

3.3.1 Kissinger method에 의한 활성화 에너지

Fig. 3의 DSC 곡선에서 가장 높게 나타나는 온도를 T_m 으로 사용하였으며, Kissinger method에 의한 각 승온속도별 결과를 Table 2에 나타내었다. $-\ln(\beta/T_m^2)$ 와 $1/T_m$ 으로 plot하여 Fig. 4와 같이 구한 결과, 양호한 직선성을 나타냄에 따라 이는 해당 온도범위에서 분

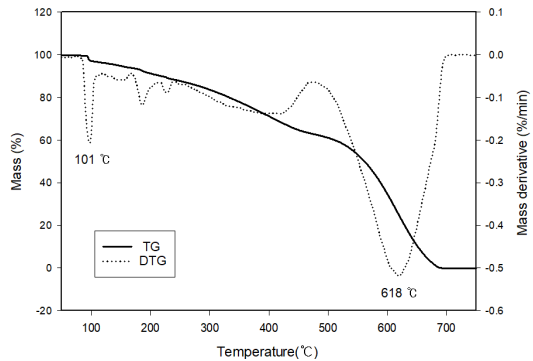


Fig. 1. TGA thermogram of CCTA.

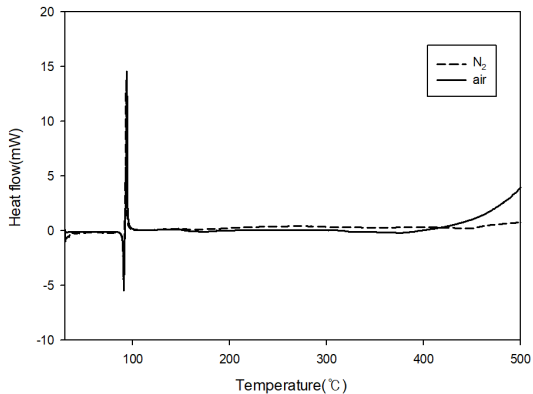


Fig. 2. DSC thermogram of CCTA.

Table 2. Kissinger analysis of DSC curves with different heating rates

Heating Rate β [°C/min]	T_m [K]	T_m^2 [K]	$1/T_m \times 10^3$ [K ⁻¹]	$-\ln(\beta/T_m^2)$	r^2	E_a [kJ/mol]
5	364.38	132772.8	2.7444	10.1870	0.9702	162.20
10	367.98	135409.3	2.7175	9.5135		
15	370.14	137003.6	2.7017	9.1197		
20	372.74	138935.1	2.6828	8.8460		
25	375.34	140880.1	2.6643	8.6368		

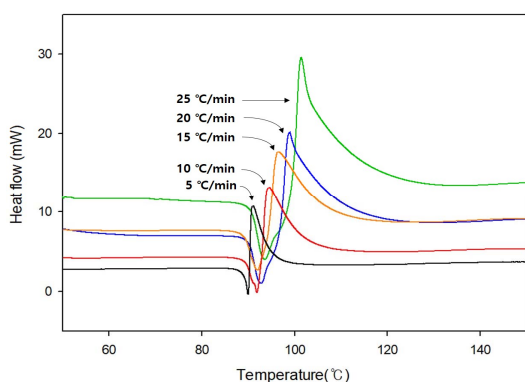


Fig. 3. DSC thermograms of CCTA with heating rate of 5, 10, 15, 20, 25 °C/min.

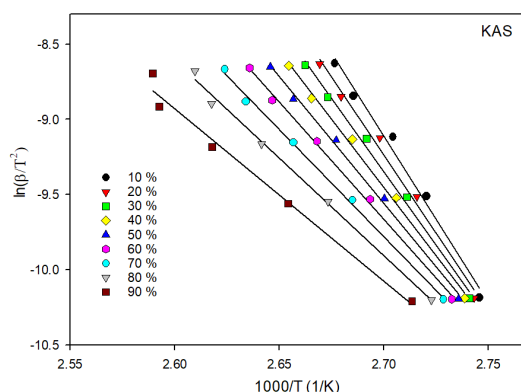


Fig. 5. KAS plots of CCTA.

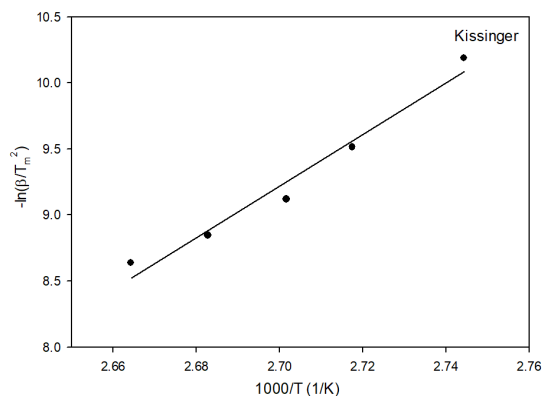


Fig. 4. Kissinger plot of CCTA.

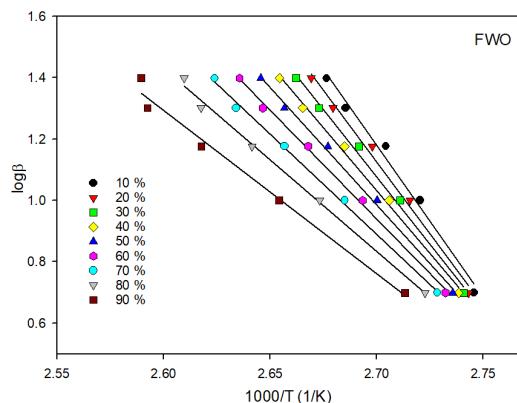


Fig. 6. FWO plots of CCTA.

해반응의 메커니즘이 변하지 않음을 의미하며, Kissinger method에 의한 해석방법은 유효하다고 할 수 있다. CCTA의 활성화에너지는 직선의 기울기로부터 계산하여 162.20 kJ/mol의 결과값을 얻었다.

3.3.2 KAS method에 의한 활성화에너지

KAS method에 의한 전환율별 활성화에너지와 r^2 의 결과를 Table 3에 정리하였다. 5개의 승온속도에서의 열중량 분석결과를 이용하여 0.1~0.9 사이의 전환

Table 3. Activation energy for CCTA calculated using the KAS and FWO methods at different conversions

Conversion (α)	KAS		FWO	
	E_a [kJ/mol]	r^2	E_a [kJ/mol]	r^2
0.1	183.51	0.987	180.22	0.988
0.2	172.51	0.991	169.78	0.992
0.3	162.11	0.994	159.91	0.995
0.4	150.95	0.996	149.31	0.996
0.5	140.07	0.997	138.98	0.997
0.6	129.45	0.997	128.91	0.998
0.7	118.72	0.997	118.93	0.998
0.8	107.79	0.995	108.35	0.996
0.9	95.32	0.985	96.55	0.987
Mean	140.05	0.993	138.99	0.994

율에 대해 $\ln(\beta/T^2)$ 와 $1/T$ 을 플롯한 결과는 Fig. 5와 같다. 각 전환율에서 직선의 기울기는 해당 활성화에너지에 비례한다. KAS method에 의한 활성화에너지 평균값은 140.05 kJ/mol로 계산되었다.

3.3.3 FWO method에 의한 활성화에너지

FWO method에 의한 전환율별 활성화에너지와 r^2 의 결과를 Table 3에 나타내었으며, 5개의 승온속도에서의 열중량 분석결과를 이용하여 0.1~0.9 사이의 전환율에 대해 $\log\beta$ 와 $1/T$ 을 플롯한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 시료별 전환율에서 선형의 관계를 확인하였으며, 기울기로 활성화에너지를 계산한 결과, 평균값은 138.99 kJ/mol으로 나타났다.

3.3.4 활성화에너지 비교

KAS 및 FWO method의 메커니즘을 바탕으로 한 전환율에 따른 활성화에너지 분포를 Fig. 7에 나타내었으며 근소한 차이를 보였다. 활성화에너지는 95~184 kJ/mol 범위에서 전환율이 증가할수록 감소하는데 이는 분해반응에 필요한 최소한의 반응 활성화에너지도 감소함을 나타낸다.

3.4 열적 안정성 평가

DSC 실험은 mg 단위의 시료량을 사용하기 때문에 대량 취급으로 열이 축적될 수 있는 생산공정과 차이가 있어 실험결과를 직접 적용할 수는 없다. 그러나 모든 반응의 동역학은 시료의 양에 의존하지 않기 때문에 동

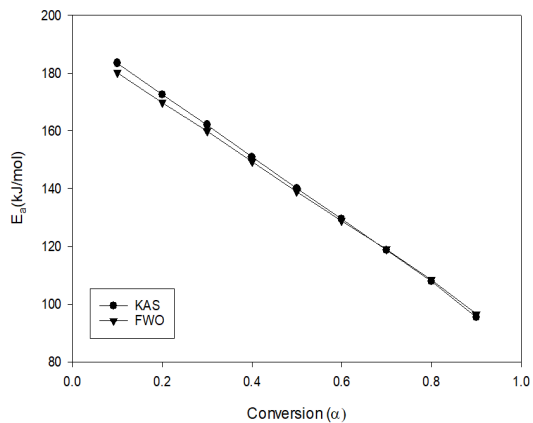


Fig. 7. Variation of E_a at different conversions for CCTA.

역학 모델은 열안정성을 평가하기 위한 예측 및 시뮬레이션에 사용할 수 있다[9].

CCTA의 열안정성은 최대발열속도 도달시간(TMR, Time to Maximum rate)을 추정하여 평가할 수 있는데 TMR은 반응이 일어나기 시작하는 발열계시단계부터 발열이 최대가 되는 속도(dT/dt)에 이르기까지 소요되는 시간으로 정의할 수 있다[10]. 즉, 시료를 특정 온도하에 두었을 경우 “일정시간”이 지나게 되면 시료의 분해가 급격히 진행되면서 폭주반응으로 이어지고, 다량의 열이 방출되는 것으로 볼 수 있다[11]. TMR의 정

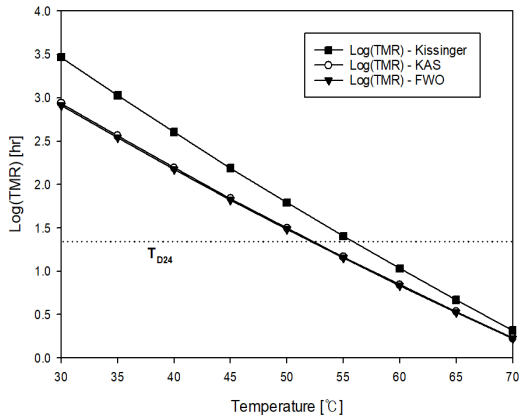


Fig. 8. Variation of TMR with the various kinetic analysis model for CCTA decomposition reaction.

확한 측정을 위해서는 일반적으로 단열열량계 등을 이용하여 시료의 발열개시온도 이상에서는 실험결과를, 이하에서는 시료의 비열, 활성화에너지 등을 이용하여 이론적으로 계산하게 되는데 반응이나 분해과정에서 열이 외부로 손실되지 않는 단열조건이기 때문에 비단열조건 측정결과보다 더 낮은 온도에서 반응이 개시될 수 있다. 본 연구에서는 비단열식으로 측정되는 DSC 실험의 결과로부터 TMR을 도출하였으며 Fig. 8에 나타내었다. 24시간 이내에 최대발열속도에 도달하는 온도인 T_{D24} (temperature at which the TMR is 24 hours)는 52~55 °C 범위에 있는 것으로 평가되었다.

IV. 결론

본 연구에서는 농약을 합성하는데 중간체로 사용되는 CCTA를 대상으로 TGA와 DSC를 이용한 열분석을 실시하여 열분해 특성을 확인하고, 열적 안정성을 평가하였다. 비등온 분석방법을 이용한 속도론적 해석을 실시하여 활성화에너지를 계산하고, 분해반응에 대한 TMR과 T_{D24} 를 추정하여 CCTA 취급과 관련된 사고예방을 위한 기초자료를 제공하고자 하였으며, 결론은 다음과 같다.

(1) CCTA는 81~108 °C 구간에서 첫 번째 분해가 일어나며 101 °C에서 열분해가 가장 빠른 속도로 일어나는 것으로 확인되었다.

(2) CCTA는 91~92 °C에서 발열이 개시되며, 발열 최대온도 93~94 °C와 온도차이가 매우 근소함에 따라 발열개시부터 최대온도에 이르기까지 단시간에 매우

급격하게 발열반응이 일어나는 것으로 볼 수 있다.

(3) 비등온 조건에서 CCTA의 분해반응에 대한 속도론적 해석방법으로 활성화에너지를 계산한 결과, Kissinger method는 162 kJ/mol, KAS method는 140 kJ/mol, FWO method는 139 kJ/mol으로 나타났다.

(4) 속도론적 결과를 이용하여 CCTA의 열안정성을 평가한 결과, 24시간 이내에 최대발열속도에 도달하는 온도인 T_{D24} 가 52~55 °C 범위에 있는 것으로 평가되었다.

상기 연구를 통해 2020년에 발생한 사고는 여름철 고온이 지속되면서 내부 축열에 의해 온도가 상승하여 분해되면서 다량의 분해가스가 발생한 것으로 추정할 수 있으며, 본 연구 결과를 참고하여 CCTA의 저장 및 운반 등의 취급 시 보관온도 관리에 주의해야 할 필요가 있다.

REFERENCES

- [1] 산업안전보건연구원, “화학사고 예방 및 원인규명을 위한 농약 원료물질의 열적 위험성 평가” (2021)
- [2] Stec, A. A., Hull, T. R., *Fire Toxicity*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK, (2020)
- [3] 안전보건공단, “OO공장 누출 사고 동향보고” (2020)
- [4] Kissinger, H. E., “Reaction kinetics in differential thermal analysis”, *Analytical Chemistry*, 18, 1702-1706, (1957)
- [5] Akahira, T., Sunose, T., “Method of determining activation energies from experiments performed at constant heating rate”, *Thermochimica Acta*, 288, 97-104, (1996)
- [6] Coats A. W., Redfern J. P., “Kinetic parameters from thermogravimetric data”, *Nature*, 201, 68-69, (1964)
- [7] Ozawa, T., “A new method of analyzing thermogravimetric data”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38, 1881-1886, (1965)
- [8] Dolye, C. D., “Estimating isothermal life from thermogravimetric data”, *Journal of Applied Polymer Science*, 6, 639-642, (1962)
- [9] Roduit, B., Borgeat, C., “The prediction of thermal stability of self-reactive chemicals : from milligrams to tons”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 80, 91-102, (2005)
- [10] Stoessel, F., “Thermal Safety of Chemical Por-

cess- Risk Assessment and Process Design”,
WILEY- VCH, Basel, (2008)
[11] kwon,K.T., Lee,S.J., Kim,S.H., “Estimation of

Aging Properties for Plastic Bonded Explosives
Using AKTS Thermokinetic Software”, *KSPE
Journal*, 22(1), 66-71, (2018)