

발파 후 2차 연소의 원인

The Cause of Secondary Explosion after Blasting

이 영호, 이 응소, 정 천채, 윤 종화

Young-Ho Lee, Eung-So Lee, Cheon-Chae Jeong, Jong-Hwa Yoon

(주) 한화

초 록

발파후에 2차연소 또는 폭발(이하, 2차연소라 한다.)이 일어났다는 사실은 폭약이 폭발후에 어떤 가연성가스가 발생하고 그 가연성가스가 잔존하는 폭발열 또는 기타의 점화원에 의해 연소되었음을 의미한다.

폭약이 폭발하였을 때, 발생 가능한 가연성물질은 유리탄소, 일산화탄소, 수소 등으로 추정할 수 있는데 실험결과에서는 가연성물질의 주성분이 수소인 것으로 나타났다. ;

본 연구에서는 에멀존계 함수폭약이 산소평형, 알루미늄함량, 알루미늄형태와 크기 그리고 포장지의 두께에 따라 수소가 발생하는 양을 가스크로마토그래피를 이용하여 측정하였다. 상기의 열거한 요인들은 모두 수소발생량과 관계가 있는데, 이중에서도 가장 중요한 요인은 산소평형과 알루미늄의 함량인 것으로 나타났다. 한 예로 알루미늄이 15%가 포함되고 산소평형이 -10인 에멀존계 함수폭약은 폭발후에 19.4%의 수소를 함유하고 있는 후가스를 발생시켰으며 이 가스를 포집하여 공기중에 방출시키면서 성냥불을 가까이 하였더니 연소가 되었다. 따라서 에너지를 높이기 위하여 알루미늄의 함량을 높이고 산소평형을 지나치게 마이너스로 설계한다면, 2차연소는 언제든지 발생할 가능성이 있다고 판단된다. 알루미늄의 함량을 가능한 적게, 산소평형을 가능한 0에 가깝게 설계해야 만이 2차연소 현상을 방지할 수 있을 것이며 또한 최적의 설계뿐만이 아니라 정확한 제조와 품질검사도 2차연소 현상을 방지하는데 중요한 몫을 할 것으로 판단된다.

핵심어 : 2차연소, 산소평형, 알루미늄, 수소, 가스크로마토그래피

1. 서 론

1997년 3월에 전남의 모사찰 진입로 확포장공사장에서 50mm 에멀존계 함수폭약을 사용하여 발파하던 중, 2차연소현상이 발생하였다는 것이 최초로 보고되었다.

비슷한 현상이 1999년 이후, 노천 및 지하에서 알루미늄을 함유한 에멀존폭약을 사용하는 장소에서 자주 발생하고 있다는

것이 계속적으로 보고 되고 있었다.

수공인 어떤 장소에서는 2차연소가 수분후에 나타났으며, 모 지하철 공사장에서는 기폭과 동시에 암석 사이로 2차연소로 추정되는 불꽃이 보였다고 한다.

이러한 2차연소 현상이 왜 발생하는지에 대한 문의가 계속적으로 있어, 이에 대한 원인을 규명하고 대책을 세우기 위해 2000년 5월부터 조사 및 시험을 착수하게 되었다.

폭약의 폭발반응에 대한 이론적인 해석을 할 때, 폭약이 폭발후 발생하는 생성물은 다음과 같은 반응계열의 규칙에 의해 일어나는 것으로 알려져 있다³⁾.

1. 모든 N은 N₂로 된다.
2. 모든 H는 이용할 수 있는 산소와 함께 H₂O로 연소된다.
3. 2단계 후에 남은 산소는 C를 CO로 연소시킨다.
4. 3단계 후에 남은 산소는 CO를 CO₂로 연소시킨다.
5. 남은 산소는 O₂가 된다.
6. 남은 탄소는 C(고체)가 된다.

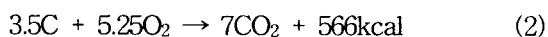
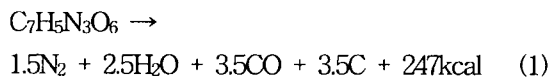
혹자는 수소가 H₂O로 되고 난 후에 남은 산소는 C를 CO₂로 연소시킨다는 다른 반응계열을 사용하기도 한다.(N₂ → H₂O → CO₂ → C)

상기의 반응계열에서와 같이 산소가 부족시 3 및 6단계에서 CO와 C가 발생되는데 이들이 공기와 혼합하여 폭발한계농도에 도달하면 높은 온도나 다른 점화원에 의해 다시 연소를 한다.

이 2차연소는 에너지가 상당하며 이때 발생하는 열은 폭약의 연소열과 폭굉열의 차이와 같다고 할 수 있다.

TNT는 다음의 식 (1)과 같이 폭발하며 247kcal/ mole의 열을 발생한다.

그리고 미반응된 CO와 C는 식 (2)과 같이 2차로 연소하여 566kcal/mole의 열을 발생한다.



2차연소의 반응열은 초기폭발의 열보다 2배 이상 높다. 계산에 의하면, TNT의 경우는 생성물 중의 연료역할을 하는 CO와 C가 64%가 되며 니트로글리세린의 경우 33%가 된다.

한편, 고함량의 알루미늄을 함유한 폭약을 진흙층에서 사용할 때, 2차연소현상이 자주 나타나는 것으로 보고 되고 있는데²⁾ 이것은 알루미늄이 사용될 때, 생성물의 온도가 높아 평형이 수소가 생기는 쪽으로 치우치고 발파 후에 이 수소가 공기와 혼합하여 2차연소가 되기 때문인 것으로 알려져 있다. 또한 이러한 가연성의 수소와 일산화탄소는 질산암모늄 또는 기타의 질산물의 완전하지 못한 반응으로 인하여 생성물중에 발생될 수도 있다. 그러나 진흙층이 아닌 곳에서도 2차연소현상은 나타나며 이것은 고함량의 알루미늄을 갖는 폭약이 폭발할 때 발생하는 높은 농도의 수소 때문인 것으로 의심되고 있었다.

실제로 2차연소 현상을 경험한 어떤 광산에 의하면, 발파공이 파손되지 않도록 폭약을 기폭시킨 다음 발파공의 상태를 확인하기 위하여 돌을 발파공 안으로 떨어뜨렸더니 평하는 소리와 함께 큰 불꽃이 발생하였다고 한다. 돌이 발파공 벽에 부딪치면서 스파크를 일으켜 발파공 내의 가연성 가스를 점화시켜 2차 연소를 일으킨 것이다. 이 가연성 가스의 대부분은 수소가스이고 이 수소가스는 산소평형이 음의 방향으로 치우칠수록 그리고 알루미늄의 함량이 많을수록 더욱더 많이 발생하는 것으로 밝혀졌다.

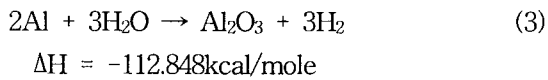
시험의 한 예로 알루미늄의 함량이 9%이고 산소평형이 -3.2인 워터젤합수폭약 에서는 최대 20%의 수소가스가 발생하는 것으로 보고되었다¹⁾.

폭약은 대부분 탄소(C), 수소(H), 산소(O),

질소(N), 알루미늄(Al)등의 원자로 이루어져 있으며 이들로부터 생길 수 있는 수소생성반응의 종류를 다음의 다섯 가지로 요약할 수 있다.

1. 알루미늄의 산화

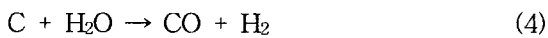
반응식 :



수소를 발생시키는 주요 반응으로 볼 수 있으며, 알루미늄은 폭발반응 영역 (C-J점이라고 함)내에서 반응이 완전히 이루어지지 않기 때문에 이 미반응 알루미늄이 폭발반응으로 발생한 물 또는 주변에 존재하는 물과 반응하여 수소를 발생시킨다(Persson, 1994). 알루미늄(Al_2O_3)는 열역학적으로 매우 안정한 물질로서 반응열이 크고 전환율이 높기 때문에 이 반응에 의한 수소발생이 매우 유력하다고 할 수 있다.

2. Carbon-steam reaction

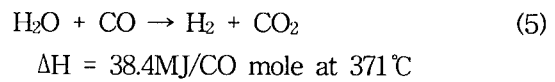
반응식 :



상기 반응의 평형상수는 C가 Graphite인 경우 300K에서는 거의 영(0)에 가까우며, 1100K에서는 10.0이다. 고온에서만 유효한 반응 경로로 고온에서 전환율이 높고, 반응속도가 매우 빠르다. 산소평형이 음인 폭약이 기폭시 유리 탄소가 발생하여 폭약폭발에 따른 고온 조건에서 물과 반응하여 일산화탄소와 수소가 다소 발생할 것으로 예상된다.

3. Water-Gas shift reaction

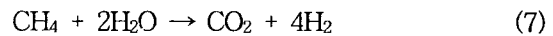
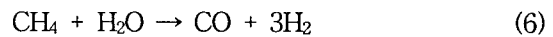
반응식 :



상기 반응의 평형상수는 $\exp(4577.8/T-4.33)$ 이며 온도가 증가할수록 평형 상수는 감소하여 수소 발생량이 감소한다. 대규모의 수소 생산 공정에서는 400°C에서 촉매를 사용한다. 폭약이 폭발시에는 수천도의 고온이기 때문에 수성가스 반응식에 의한 수소 발생은 거의 무시할 수 있을 것으로 예상된다. 그러나 폭발후 단열 팽창시 온도가 급격히 저하되므로 이때에 소량이 발생할 것으로 예상된다.

4. Hydrocarbon Steam Reforming

반응식 :

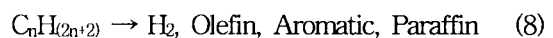


상기 반응은 흡열반응으로 온도가 증가할수록 전환율이 증가한다. 대규모 수소 생산공정에서는 800°C, 30atm에서 Ni 촉매를 사용하여 반응시킨다.

공기중의 산소는 확산 과정이 필요한데 반해, 폭약 성분중 산화제는 농축된 산소 공급원으로 산소 공급이 원활하므로 연료 성분은 빠르게 분해할 것으로 예상되므로 상기의 미반응 탄화수소가 물과 반응하여 수소가 발생하는 반응은 잘 일어나지 않을 것으로 예상된다.

5. Hydrocarbon Steam Pyrolysis

반응식:



상기 반응은 흡열반응으로 온도가

증가할수록 전환율이 증가한다. 열분해이므로 촉매가 필요 없으며 700℃ 이상의 온도에서 분해가 된다. 화약 연소가스는 거의 CO₂, H₂O, CO, C, NO_x로 구성되어 있으므로 화약연소반응에서 상기 반응은 일어나지 않을 것으로 예상된다.

2차연소의 문헌조사와 수소생성반응을 통하여 종합적으로 판단해 보면, 2차연소를 일으키는 물질은 C, CO, H₂ 등으로 추정되며 이러한 물질은 산소평형이 부족한 폭약에서 주로 발생이 된다고 할 수 있다.

폭약이 폭발직후, 이러한 가연성 기체가 공기 중의 산소와 혼합되면서 연소(또는 폭발)범위에 들게 되면, 어떤 점화원에 의해 연소(또는 폭발)가 일어나게 된다.

연소(또는 폭발)시키기 위한 점화원은 공기와 혼합된 가연성 기체가 여전히 고온에 있거나 또는 상온에서 또 다른 별도의 점화원이 있는 경우가 있을 수 있다.

수소는 모든 기체중 가장 확산 속도가 빠르며, 열전도도가 크고 공기중의 연소 범위는 4~75부피%이고, 폭발 범위는 18.3~59.0부피%이며, 공기중에서의 인화점은 585℃로 연소 또는 폭발 범위가 아세틸렌 다음으로 넓으므로, 화약 연소에 의해 인화점에 쉽게 도달할 수 있는 특성을 갖고 있다.

일산화탄소의 연소범위는 13~74부피%로 수소보다는 하한치가 고농도에서 나타나므로 화약반응에 있어서의 위험성은 수소보다 적다. 일산화탄소도 수소와 같이 연쇄 폭발을 일으킨다고 알려져 있다.

유리탄소는 일종의 분진 폭발에 해당하며, 유리탄소와 비슷한 석탄의 경우, 공기 1m³ 속에 50g~1600g이 현탁상태로 되어 있으면 연소 또는 폭발한다고 알려져 있다.

특히 알루미늄이 함유된 합수폭약에 있어서,

2차연소 현상이 더욱 빈번하게 발생한다고 보고되고 있는데 이는 알루미늄이 폭발반응시 반응영역(C-J점)내에서 완전히 반응하지 않기 때문에 이 미반응물이 이후에 물과 반응하여 수소를 더 많이 발생시키는 것으로 보여 진다.

알루미늄이 지나치게 많거나, 산소평형이 부족하면 미반응 알루미늄은 증가되고 따라서 수소도 더 많이 발생되어 2차연소의 현상이 더 많을 것으로 추측할 수 있다.

폭약 폭발시에는 수천도의 고온에 도달하므로 용점 660℃, 비점 2327℃의 알루미늄이 용융 또는 기화되면서 일부는 폭발 순간에 반응하여 알루미늄(Al₂O₃)이 되고, 나머지는 더욱 미세한 입자 또는 액적으로 되어 흩어지게 된다. 이러한 미세한 고온의 알루미늄이 수공중의 물이나 폭약생성물 중의 물과 접촉하게 되면 반응하여 수소를 발생시키는 것으로 예상된다.

결론적으로 산소가 크게 부족한 TNT나 알루미늄이 포함되지 않은 산소가 부족한 합수폭약에서는 기폭 순간 암석의 틈 사이로 불꽃이 보일 수는 있으나, 2차연소현상은 발생하지 않는다는 문헌상의 사실을 볼때, 유리탄소나 일산화탄소는 2차연소의 원인 물질로서 크게 기여하지 않는 것으로 생각된다. 따라서 2차연소현상은 알루미늄의 존재에 의해 발생한 수소가 주요 원인이 되며, C와 CO가 추가의 연료로서 연소 또는 폭발반응을 보조하는 것으로 생각할 수 있다.

폭약폭발에서 2차연소가 일어나는 영역별로 추정되는 반응물과 생성물은 다음 표 1과 같이 정리할 수 있으며 C와 CO는 반응영역내에서, H₂는 팽창영역내에서 발생하며 이 C, CO, H₂의 가연성 혼합가스는 2차폭발영역 내에서 어떤 점화원에 의해서 연소한다고 간단하게 설명할 수 있다.

표 1. 반응영역별 반응물과 생성물

반응영역		팽창영역		2차연소영역	
반응물	생성물	반응물	생성물	반응물	생성물
CHON	N ₂	Al+H ₂ O	Al ₂ O ₃	H ₂ +O	H ₂ O
Al	H ₂ O	C+H ₂ O	H ₂	C+O	C, CO, CO ₂
	C, CO, CO ₂		CO	CO+O	CO, CO ₂
	Al, Al ₂ O ₃				

본 논문에서는 2차연소를 일으키는 주물질이 수소가스인지의 여부를 실험을 통해서 확인하였고 이 수소가스가 요인별로 얼마나 발생하는지를 정량적으로 분석하였으며 어떤 수소농도가 2차연소를 일으킬 수 있는 조건이 되는가를 연소시험을 통하여 확인하였다. 이 데이터는 향후에 2차연소가 없는 폭약 제품의 설계 기준이 될 것이다.

다음의 5가지 요인별로 수소발생정도를 확인하는 실험이 진행되었다.

첫째, 알루미늄의 함량을 0 ~ 15%로 조절하면서 산소평형을 -10 ~ +4의 범위에서 6종의 에멀존계 합수폭약을 만들어 알루미늄과 산소평형에 따른 영향을 평가하였다.

둘째, 알루미늄을 5%로 일정하게 하고 폴리스타이렌을 0~2%로 조절하여 산소평형을 -0.8 ~ -7.0의 범위에서 4종의 에멀존계 합수폭약을 만들어 산소평형에 따른 영향을 평가하였다.

셋째, 산소평형을 일정하게 해놓고 알루미늄 함량을 0 ~ 8%의 범위에서 4종의 에멀존계 합수폭약을 만들어 알루미늄함량에 따른 영향을 평가하였다.

넷째, 조성은 변화시키지 않고 알루미늄의 입도를 63-150 μ m(Atomized), 150-850 μ m(Foil grade)의 2종으로 에멀존계 합수폭약을 만들어

입도와 형태에 따른 영향을 평가하였다.

다섯째, 같은 에멀존 조성에서 포장지의 무게를 0 ~ 0.5g의 범위에서 4종의 에멀존계 합수폭약을 포장하여 포장지의 양에 따른 영향을 평가하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1 밀폐용기내에서의 폭발에 의한 가스포집 및 분석방법

(1) 폭발가스 포집순서

가. 그림 1과 같이 밀폐용기내에서 폭약시료 10g과 8호 전기뇌관을 연결한 강관을 용기 중앙에 매달려 있도록 설치한다.

나. 밸브A와 B를 잠그고 밸브C를 열어 물을 가득 채운 다음 뚜껑을 고정시켜 밀폐시킨다.

다. 밸브B를 열고 밸브A를 통하여 질소가스를 불어넣어 물을 완전히 빼면서, 밀폐용기 내부를 질소가스로 충만시킨다.

라. 용기내의 압력을 일정하게 유지시킨 후(1~2kgf/cm²), 용기 내의 폭약을 기폭시킨다.

마. 일정 시간이 경과후, 밸브A를 열고 테들러백에 폭발가스의 샘플을 취한다.

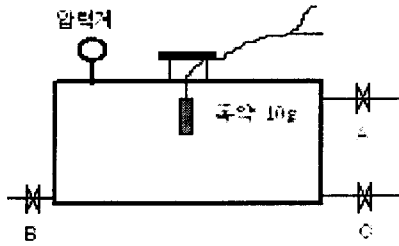


그림 1. 밀폐용기내에서의 폭발에 의한 gas 포집장치

(2) 폭발가스의 가연성가스 분석

가스샘플 중의 수소농도는 가스크로마토그래피 (Gas Chromatography)를 이용하여 분석하고 CO는 검지관을 이용하여 분석하였다. 가스크로마토그래피는 HP 5890 Series II PLUS를 사용하였으며 검출기(Detector)는 TCD(Thermal Conductivity Detector)를 사용하였다. 분석 조건은 오븐의 온도를 40℃, TCD의 온도를 80℃로 하였고 Carrier gas는 아르곤가스로 40ml/min으로 주입하였고 시료는 1cc를 40ml/min의 유속으로 주입하였다.

수소표준가스로는 수소의 발생농도를 감안하여 N₂ Balanced 된 4%의 표준수소가스를 사용하였다. 폭발후 밀폐용기내의 발생된 가연성가스(H₂ 및 CO)의 양을 l로 산출하였고 생성물 총가스 중의 농도를 계산하기 위하여 생성물의 생성 총가스량은 이론치를 기준으로 하였다.

2.2 수중폭발에 의한 가스포집과 연소실험방법

(1) 폭발가스 포집방법

가. 그림 2와 같이 컵 형태의 용기 내부에 폭약 8호뇌관이 달린 시료폭약 10g을 중앙에 매달아 놓는다.

나. 밸브A를 열고 물 속에 그림2과 같이 얹어

놓아 용기 내부를 물로 꽉 채우면서 물을 밸브A 쪽으로 배출시킨다.

다. 물이 꽉 차면, 밸브A를 잠그고 폭약을 폭발시킨다.

라. 폭발생성가스가 얹어진 용기의 상단에 고이면, 밸브A를 열고 테들러백에 이 폭발연소 가스를 샘플링한다.

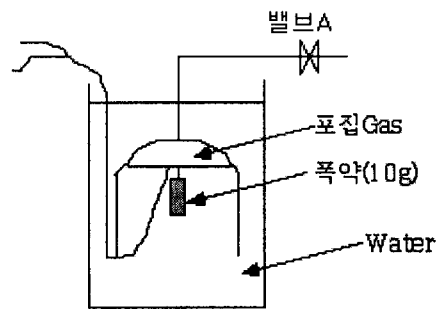


그림 2. 수중폭발에 의한 gas 포집장치

(2) 연소실험 방법

테들러백에 적당한 압력을 가해 샘플링한 가스를 공기중으로 방출시키면서 성냥불을 가까이 해서 연소되는지의 여부를 확인한다. 만약 연소가 되면 이 농도에서 연소성이 있다고 판단한다.

2.3 실험에 사용된 폭약의 조성

표 2의 샘플번호 1에서 6까지의 조성은 동일 에멀존에 알루미늄의 함량을 변화시키면서 산소평형을 -10에서 +4까지 변화시킨 에멀존계 함수폭약이다. 알루미늄은 63~150µm의 Atomized를 사용하였으며 포장지는 비중량이 0.5g인 왁스코팅 크라프트지를 사용하였다.

표 3의 샘플번호 7에서 10까지의 조성은 알루미늄이 5% 함유된 에멀존계 함수폭약에 EPS의 함량을 0~2%사이에서 변화시키면서

첨가한 폭약이다. 산소평형은 -0.8에서 7.0 사이로 변화되었으며 알루미늄은 63~150 μm 의 Atomized를 사용하였으며 포장지는 비중량이 0.5g인 왁스코팅 크라프트지를 사용하였다.

표 4의 샘플번호 11에서 14까지의 조성은 산소평형을 -0.8로 일정하게 유지하면서 알루미늄의 함량을 0~8%사이로 변화시킨 조성이다. 알루미늄은 63~150 μm 의 Atomized를 사용하였으며 포장지는 비중량 0.5g인 왁스코팅 크라프트지를 사용하였다.

표 5의 샘플번호 15에서 16까지의 조성은 산소평형을 -0.8로 일정하게 유지하면서 알루미늄의 입도와 형태를 변화시킨 조성이다. 샘플 15는 입도 63~150 μm 의 Atomized, 샘플 19는 150~850 μm 의 Foil grade를 사용하였으며 포장지는 비중량이 0.5g인 왁스코팅 크라프트지를 사용하였다.

표 6의 샘플번호 17에서 20까지의 조성은 산소평형을 -0.8로 일정하게 유지하면서 약분포장지인 크라프트지의 중량을 0~0.5g의 범위에서 변화시킨 조성이다. 알루미늄은 63~150 μm 의 Atomized를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 폭발후가스의 예비분석

샘플번호1, 2, 4에 대해 수소와 일산화탄소의 농도가 얼마나 발생하는지를 예비로 분석해 보았다. 수소는 각 샘플에 대해 각각 24.2%, 6.8%, 3.5%가 발생하였고 일산화탄소는 각 샘플에 대해 각각0.25%, 0.2%, 0.1%로 나타났다.

이 예비분석으로부터 2차연소를 일으키는 주 가연성가스는 H₂라는 것을 확인하였으며 CO는 영향성이 적다는 것을 확인하였다.

따라서 본 실험에서는 수소만을 대상으로 실험 및 분석을 실시하였다.

3.2. 실험결과

(1) 알루미늄함량과 산소평형의 동시영향 (Al : 0~15%, 산소평형 : -10~+4)

표 2의 샘플 1에서 샘플 6과 그림 3으로부터 알루미늄의 함량증가와 산소평형의 감소에 따라 수소가 증가하는 것으로 나타났다. 샘플 3(알루미늄 7%, OB -2.5)은 샘플 10(5%, OB 7.0)보다도 알루미늄 함량이 많지만 산소평형은 적은데, 수소는 샘플3이 샘플 10의 8.1%보다도 훨씬 적은 4.3%로 나타났다.

표 2. 알루미늄함량과 산소평형의 공동영향 평가결과

샘플 번호	Al (%)	산소평형	H ₂ 농도 (%)	연소여부
1	15	-10	19.4	○
2	10	-5.0	7.7	○
3	7	-2.5	4.3	×
4	5	-0.8	3.0	×
5	3	+1.0	2.2	×
6	0	+4.0	1.3	×

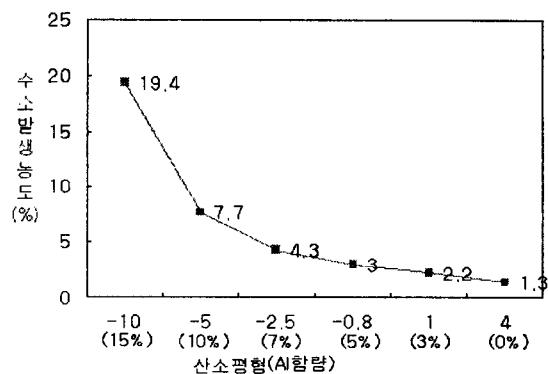


그림 3. 산소평형/알루미늄함량에 따른 수소발생농도

(2) 산소평형의 영향(알루미늄5% 일정)

표 3의 샘플 7에서 샘플 10과 그림 4로부터 산소평형이 -0.8에서 7.0로 감소할수록 수소가

증가하는 것으로 나타나 3.5%에서 8.1%까지 발생하였다. 특히 산소평형이 7.0인 샘플 10은 공기중에서 성냥불에 의해 연소가 되었다

표 3. 산소평형에 따른 영향

샘플 번호	Al (%)	EPS (%)	산소 평형	H ₂ 농도 (%)	연소 여부
7	5	0.0	-0.8	3.5	×
8		0.4	-2.0	3.0	×
9		1.0	-4.0	5.8	×
10		2.0	-7.0	8.1	○

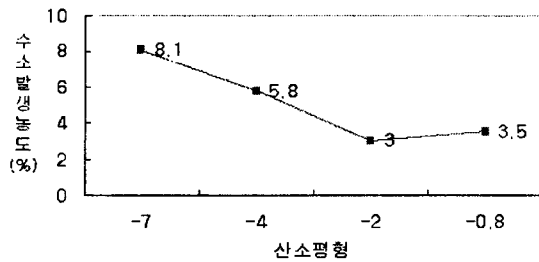


그림 4. 산소평형에 따른 수소발생농도 (Al 5%고정)

(3) 알루미늄함량의 영향(산소평형-0.8일정)

표 4의 샘플 11에서 샘플 14와 그림 5로부터 알루미늄 함량이 0%에서 8%로 증가할수록 수소가 증가하는 것으로 나타나 1.6%에서 3.4%까지 발생하였다. 증가율은 크지 않으나 경향성이 나타났다.

표 4. 알루미늄 함량에 따른 영향

샘플 번호	Al (%)	산소평형	H ₂ 농도 (%)	연소여부
11	0	-0.8	1.6	×
12	3		2.0	×
13	5		3.0	×
14	8		3.4	×

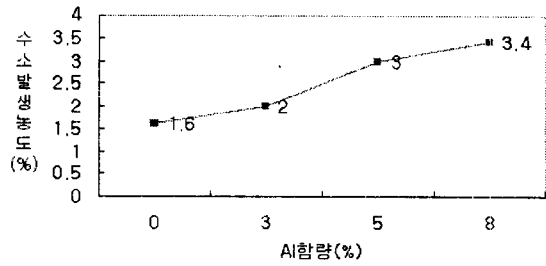


그림 5. 알루미늄 함량에 따른 수소발생농도 (산소평형 -0.8고정)

(4) 알루미늄의 입도/형태에 따른 영향

표 5의 샘플 15와 샘플 16과 그림 6으로부터 알루미늄의 입도가 큰 Foil grade가 입도가 작은 Atomized보다 수소가 많이 발생하는 것으로 나타났다.

표 5. 알루미늄의 입도/형태에 따른 영향

샘플 번호	Al (%)	Al 입도 (μm)	Al 형태	산소 평형	H ₂ 농도 (%)	연소 여부
15	5	63~150	Atomized	-0.8	3.0	×
16		150~850	Foil		5.6	×

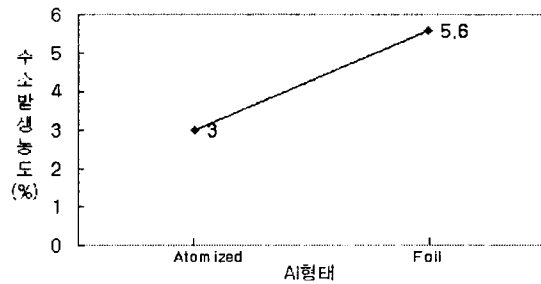


그림 6. 알루미늄 형태에 따른 수소발생농도

(5) 포장지의 무게에 따른 영향

표 6의 샘플 17에서 샘플 20과 그림 7로부터 포장지의 무게가 증가할수록 수소농도가 증가하는 것으로 나타났다.

표 6. 포장지의 무게에 따른 영향

샘플 번호	Al (%)	종이 함량	산소평형	H ₂ 농도 (%)	연소 여부
17	5	0.5	-0.8(-6.6)	3.0	×
18		0.3	-0.8(-4.8)	3.5	×
19		0.2	-0.8(-4.5)	2.3	×
20		0.0	-0.8(-0.8)	1.7	×

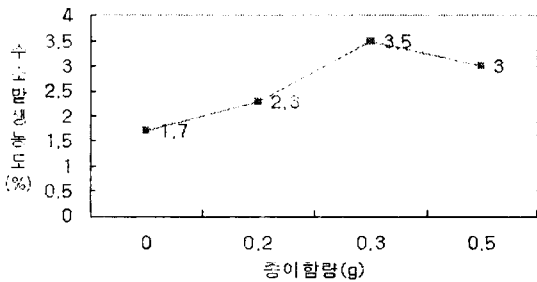


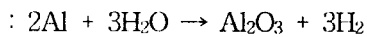
그림 7. 종이함량에 따른 수소발생농도

3.3 고찰

(1) 수소발생 주반응 예측

실험결과로부터 수소를 발생시키는 주반응은 다음의 두 가지로 예측할 수 있다.

알루미늄의 산화반응식



Carbon-steam reaction



샘플 5와 6으로부터 산소평형이 0이상 인데도 불구하고 수소가 발생하고 있는 것과 샘플 11에서 14로부터 알루미늄을 증가시킴에 따라 수소가 증가하고 있는 것은 식 (3)의 반응이 일어난다는 것을 뒷받침해주는 결과이다. 참고문헌 2에서와 같이 알루미늄은 반응성이 매우 느리기 때문에 폭발반응영역(C-J점)에서 반응이 완전하게 이루어지지 못하고 후가스와 함께 방출이 되며 이 미반응 알루미늄은 주변의 물 또는

생성물중의 물과 반응하여 수소를 발생시킨다는 이론에 부합된다고 판단된다. 샘플 15와 16으로부터 입도가 큰 Foil grade가 많은 수소를 발생시키고 있다는 것으로부터 미반응 알루미늄이 많을수록 수소가 많이 발생하고 있으며 이것 또는 식 (3)의 반응이 일어난다는 것을 뒷받침한다.

한편, 샘플 1에서 10으로부터 산소평형이 마이너스(-)쪽으로 증가할수록 수소의 농도가 증가하는 것은 식 (4)의 반응이 식 (3)과 더불어 일어난다는 것을 뒷받침해주는 결과인데 폭발시 후가스는 매우 고온이므로 생성물중의 물과 반응하여 수소를 발생시킬 것으로 판단된다.

즉 높은 산소평형에서는 미반응 알루미늄과 물의 반응이 주도하여 수소를 발생했고, 낮은 산소평형으로 갈수록 알루미늄과 더불어 유리된 탄소가 물과 반응하여 수소를 증가시켰을 것으로 판단된다.

샘플 17에서 20으로부터 포장지의 무게가 증가할수록 수소농도가 증가를 했지만 그 정도가 미미한 것으로 보아 포장지는 폭발할 때 완전 연소하는 것 같지는 않다고 판단된다.

(2) 2차연소를 일으키는 조건 예측

샘플1, 2, 10이 성냥불에 의해 연소되었으며 이들 각각의 수소 농도는 19.4%, 7.7%, 8.1%였다. 수소의 공기와 연소농도가 4~75% 인 점을 감안할 때 수소농도 7.7%의 후가스는 충분히 연소할 수 있는 조건을 만들 수 있을 것으로 판단된다.

따라서 후가스 중에 수소농도가 7% 이상이 되면 2차연소를 일으킬 수 있는 조건에 다다른다고 판단된다.

4. 결 론

워터젤 또는 에멀존폭약과 같은 함수폭약에서 2차연소를 일으키는 주요 폭발성가스는 수소가스로 나타났으며 이는 산소평형이 지나치게 부족하거나, 알루미늄이 지나치게 많이 포함되어 있으면, 참고문헌 3 (Paul W. Cooper)의 연소폭발물의 반응계열의 규칙에 따라 유리탄소가 발생하거나, 미반응 알루미늄이 발생하여 이들이 물과 반응하여 수소를 발생시키는 것으로 판단되므로 함수폭약(에멀존폭약 또는 워터젤폭약)을 설계할 때에는 유리탄소나 미반응 알루미늄이 최소화되도록 다음과 같은 사항에 주의하여 설계를 하여야 할 것이다.

- 1) 산소평형을 가능한 0에 가깝도록 설계하는 것이 좋으며 바람직하게는 -1~+1로 하는 것이 에너지손실도 줄이고 2차연소현상도 방지할 수 있을 것으로 판단된다.
- 2) 알루미늄의 함량은 참고문헌2에서 추천한 것과 같이 5% 이하로 하는 것이 바람직할 것으로 본다. 물론 샘플10에서와 같이 알루미늄을 5%로 하면서 산소평형을 -7로 할 때에는 2차연소현상이 일어날 수 있지만 알루미늄을 5%이상으로 하면서 산소평형을 -7이하로 설계하는 경우는 일반적으로 없다고 보여 진다.
- 3) 알루미늄도 가능한 반응성이 좋은 가는 입도 그리고 Foil grade 보다는 Atomized 알루미늄을 사용하는 것이 유리할 것으로 판단된다.
- 4) 포장지의 무게가 적은 얇은 크라프트지를 사용하는 것이 2차연소현상 방지에 좀더

유리할 것으로 판단된다.

이상과 같은 사항을 잘 준수하여 설계한다면, 알루미늄이 함유된 함수폭약에서 2차연소현상을 방지할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 설계가 잘 이루어졌다 하더라도 실제로 제조상에서 설계를 따라가지 못한다면, 2차연소의 완전방지는 곤란할 것이다.

따라서 설계대로 제조될 수 있도록 적절한 계량시스템을 적용하여야 하고 제조된 제품이 설계대로 이루어졌는지 충분한 검사가 이루어져야 2차연소현상을 완전하게 방지할 수 있다고 판단된다.

참 고 문 헌

1. R.W. Bellenie and P.N. Blakey, 1980, Post-blast generation of explosive gases in large diameter non-breakthrough bore holes, Proc. 6th Conf. Explosives and Blasting Technique, ISEE.
2. P.A. Persson, R. Holmberg and J. Lee, 1994, Rock Blasting and Explosives Engineering, CRC press, p79.
3. P.W. Cooper, 1996, Explosives Engineering, VCH Publishers, pp.22-23, pp.131-132.
4. KIRK-OTHMER, 1979, Encyclopedia of chemical technology, Volumes 1 to 4., third edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.