

黑鉛의 燃燒

소련의 체르노빌원자력발전소에서 사고가 발생한지도 거의 1년반이 되고 있다. 이 사고에서는 中性子減速材로 사용되고 있던 흑연블록의 연소가 피해를 크게 했다고 한다. 本稿에서는 흑연의 연소, 즉 氣化反應을 총괄하였다.

1. 序 論

소련의 체르노빌원자력발전소에서 사고가 발생한지도 거의 1년반이 되고 있다. 이 사고에서는 中性子減速材로 사용되고 있던 흑연블록의 연소가 피해를 크게 했다고 한다. 이미 사고全體像에 대해서는 자세한 분석이 나왔지만 사고에서 파생된 여러가지 의문이나 과제는 아직도 불명확한 형태로 남겨져 있는 것은 아닐까. 예를 들면, 흑연의 연소에 관한 것으로

- 흑연은 석탄이나 木炭과 어디가 다른가?
- 着火溫度는 ?
- 消火에 유효한 방법은 ?

등 일반적인 것에서 부터

- 原子爐에서 사용한 흑연블록의 연소속도는?
- 放射線下의 연소속도는 ?

등의 것이다. 흑연이나 탄소의 연소현상에 대해서는 화재는 별도로 하고 이미 많은 지식이 축적되어 있으며, 화재에 대한 대처법을 포함하여 많은 것을 배울 수 있다. 本稿에서는 이들의 의문이나 과제를 염두에 두면서 흑연의 연소, 즉 氣化反應을 총괄하였다. 本稿에서 의미하는 연소는 통상 말하는 물질이 불꽃을 내며 타는 상태만을 가리키는 것이 아니라 불꽃의 유무에 관계없이 흑연과 氣化反應하여 일산화탄소나 이산화탄소 등의 氣化

되는 현상을 총칭한다.

2. 여러가지 氣化反應의 燃燒反應

흑연은 석탄이나 목탄에서 연상되는 인상과는 달리 극히 타기 어려운 물질이다. 예를 들면, 原子爐級 흑연블록은 공기중에서 300°C로 가열해도 아무런 변화를 검출할 수 없다. 400°C가깝게 되면 精密天秤으로 측정할 수 있을 정도의 중량감소를 볼 수 있게 된다. 700°C 정도가 되면 수증기(이하 H₂O라고 한다)나 이산화탄소(이하 CO₂라고 한다)와도 반응하게 되지만, 이 정도 온도에서의 연소속도는 문제가 되지 않을 정도로 적다. 더욱 고온이 되면 수소(이하 H₂라 한다)나 질소(이하 N₂라 한다)와도 반응하게 되지만, N₂와는 2,000°C이하에서는 반응하지 않는다.

表1에 각종 氣化反應에 의한 상대적 연소속도를 CO₂에 의한 연소속도를 기준으로 하여 나타냈

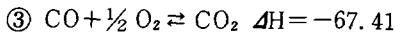
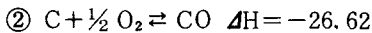
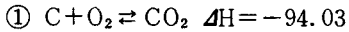
〈表1〉 各種 氣化反應에 의한 黑鉛의 相對的 燃燒速度

條件 氣化反應	800°C 0.1 氣壓	1,000°C 1 氣壓	910°C 0.2 氣壓	1,000°C 6.5×10 ³ 氣壓
O ₂	10 ⁶	2.4×10 ⁴	1.3×10 ⁴ ~ 9.1×10 ⁴	-
CO ₂	1	1	1	1
H ₂ O	3	5	-	1
H ₂	3×10 ³	-	-	-

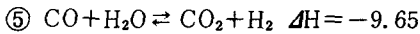
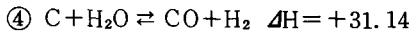
다. 表에서 알 수 있듯이, 1,000°C 이하의 온도에서는 O₂에 의한 연소속도가 두드러지게 큰 값(值)을 나타내고 있다. 그러나 더욱 높은 온도로 반응시키면, 각 가스에 의한 연소속도의 相違는 적어진다. 예를 들어 2,000°C가 가까와지면 O₂에 의한 연소속도는 H₂O나 CO₂에 의한 것과 그다지 변하지 않게 된다. 따라서 가스가 다른 것에 의한 연소속도의 비교는 저온에서의 연소 경우에만 의미가 있다.

각종 가스에 의한 흑연의 연소반응 및 그에 관련된 반응에서 발생하는 반응열 ΔH는 다음과 같이 된다. 열량의 단위는 Kcal/mol이다.

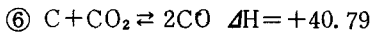
1) C-O₂반응



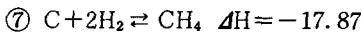
2) C-H₂O반응



3) C-CO₂반응



4) C-H₂반응



ΔH가 마이너스인 경우가 發熱反應, 플러스가 吸熱反應이다. 흑연이 가열에 의해 착화되기 위해서는 발열반응이 필요한데, O₂ 및 H₂와의 반응이 발열반응이다. 또한 같은 원소 C로 구성되지만 結晶性이 나쁜 탄소, 또 결정구조가 다른 다이아몬드의 반응열도 흑연과 거의 다르지 않음이 알려져 있다.

3. 燃燒反應의 進行

(1) 3種의 反應律速段階

흑연입자나 결정의 연소는 가스의 종류를 불문하고 다음의 과정을 거쳐야 진행된다.

- 1) 흑연표면으로의 반응가스 접근
- 2) 흑연표면에서 반응가스의 吸着, 반응 및

表面生成物の 脱着

3) 生成가스의 이탈

즉, 연소는 1) 및 3)의 가스이동이라는 물리적 변화의 과정과, 2)의 화학적 변화(예를 들면 $C + O_2 \rightarrow CO_2$)의 과정으로 구성된다. 이와 같이 複數의 과정이 차례로 진행되는 반응에서는 전체의 반응속도가 가장 속도가 느린 과정으로 정해져 버리는 것은 분명하다. 잘 알려져 있듯이 화학적 변화의 속도는 온도에 극히 민감하게 대응한다. 이것은 화학적 변화의 속도가 저온에서는 매우 느리지만, 고온에서는 반대로 매우 빨라진다는 것을 의미하고 있다. 한편 공간에서의 가스 이동, 즉 擴散에 대한 온도의 영향은 적다. 이것을 구체적으로 나타내면 통상 사용하는 온도범위에서는 온도가 100°C 상승해도 가스의 확산속도는 고작 20% 정도 증가하는데 불과하다. 즉, 가스의 확산속도는 저온에서도 적지 않은 값(值)을 갖지만, 고온이 된다해도 그다지 증가하지 않는다.

이상과 같은 이유에 의해 흑연입자나 결정의 연소속도는 저온에서는 화학적 변화의 속도로 지배되고, 고온에서는 가스의 확산속도로 지배된다. 흑연의 연소반응에서는 前者를 化學反應律速機構 (Chemical regime), 後者를 境膜內擴散律速機構 (Mass Transfer regime), 또 각각이 나타나는 온도범위를 존(zone) I 및 존 III이라 부르고 있다. 그러나 흑연입자나 결정의 집합체인 흑연블록이 되면 존 I 과 존 III 사이에 또 하나의 律速機構가 출현한다. 이것은 흑연블록이 多孔質材料로서 외부표면보다 오히려 내부에 반응 가능한 표면이 많기 때문이다. 덧붙여서 말하면 흑연블록은 20~30%의 氣孔容積을 갖고, 外部表面積과 内部에 숨어 있는 表面積의 比는 10mm³의 주사위 모양으로 1:1000 이상이나 차이가 있다. 이 결과 가스의 확산에 블록외부공간과 氣孔中의 두가지가 존재하게 되며, 律速단계가 하나 증가한다. 이 기구를 細孔內擴散律速機構 (Inpore regime), 온도범위를 존 II라 하

며, 화학적 속도와 氣孔中을 가스가 확산되는 속도가 함께 연소속도에 관여한다.

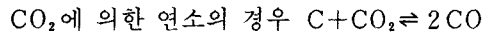
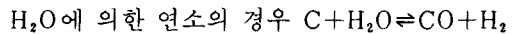
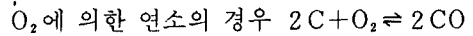
이상 세가지 반응律速기구는 단지 화학적 변화에 의한 반응가스의 소비속도와, 그 공급속도의 균형관계에서 발생하는 것에 불과하다. 따라서 반응가스의 종류에 관계없는 공통된 동작이 된다.

(2) 燃燒速度的 溫度에 의한 變化

그림 1에 연소속도의 온도의존성 모델을 나타내었다. 그림에는 2組의 곡선이 표시되어 있는데 오른쪽에 위치하는 편이 반응성이 많은 흑연블록, 왼쪽이 難反應性的인 블록이며, 반응가스는 같은 경우이다. 또한 各律速단계를 나타내는 3개의 直線域과, 각각 中間의 遷移域이 있고, 直線域의 경사는 온도가 높아질수록 적어지고 있다. 경사가 큰 低溫域의 直線 I로 표시되는 범위가 화학적 변화의 속도에 의해 지배되는 Ⅰ이며, 그 組의 線이 합쳐지고 하나의 直線Ⅲ으로 표시되는 高溫域이 가스의 확산과정이 지배하는 Ⅲ이다. 또 中間의 直線Ⅱ로 표시되는 영역이 화학적 변화와 氣孔中의 가스확산 쌍방이 모두 관여하는 Ⅱ이다. 直線Ⅱ의 경사는 直線Ⅰ의 경사의 1/2이 된다. 그림과 같이 흑연블록에 의해 各律速段階溫度가 다른 것은 구성 입자의 反應性 外에 氣孔의 크기나 형상이 블록

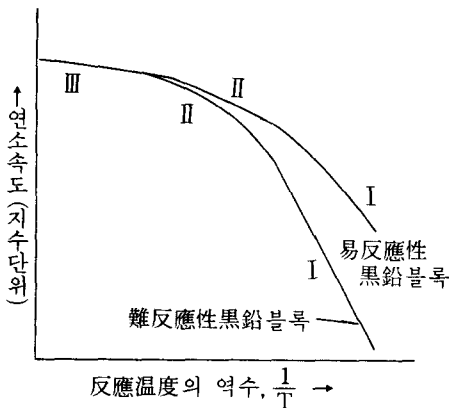
에 따라 다르기 때문이다.

반대로 흑연블록이 같고, 반응가스가 다른 경우 도 그림 1과 유사한 도형이 된다. 예를 들면 흑연과 반응하기 쉬운 O₂와, 반응성이 부족한 H₂O와의 반응을 비교해 보면, O₂반응의 各律速段階는 반응성이 많은 흑연블록과 같이 그림의 우측에 위치하고, H₂O 반응에서는 難反應性的인 블록과 같이 O₂반응의 것들 좌측에 표시된다. 그리고 Ⅲ의 高溫域에서는 역시 같이 兩反應은 거의 같은 연소속도를 나타내는데, 그 원인은 Ⅲ에서의 연소속도가 반응가스의 공급속도에 지배받기 때문이다. 이 공급속도는 가스의 확산속도로 결정되지만, 가스가 달라도 그 相對値는 각각 변하지 않는다. 예를 들어 反應中에 O₂가 흑연에 접근하는 속도를 1.0의 크기로 하면, CO₂의 그것은 같은 정도, H₂O에서는 1.9 정도의 크기가 된다. 한편 Ⅲ에서는 다음과 같은 반응이 일어난다.



반응식에서 알 수 있듯이 O₂ 1분자는 흑연의 탄소 2원자와 반응하고, H₂O와 CO₂의 1분자는 각각 탄소 1원자와 반응한다. 연소속도는 가스의 확산속도와 가스 1분자가 반응하는 탄소원자수의 積이 되기 때문에 상대적인 연소속도는 O₂를 1.0으로 하면 H₂O가 1.0미만, CO₂가 0.5정도가 된다. 이와 같이 高溫域의 Ⅲ의 연소속도는 表 1에서 볼 수 있는 현격한 相違에서, 같은 정도의 크기로 까지 접근한다.

表 2에 드라곤 高溫가스炉用 흑연블록의 O₂, H₂O 및 CO₂ 反應에 대한 各律速段階溫度범위를 나타낸다. 表에 나타낸 온도범위는 흑연블록에 따라, 또는 반응환경에 따라 다소 변화하지만 原子炉級 흑연블록에 대해 하나의 표준이 되는 온도이다. 체르노빌원자력발전소 사고에서 흑연블록의 연소는 1000℃, 이상의 고온에서 진행된 시간이 길다고 추정되고 있다. 따라서 表



(그림 1) 黑鉛블록의 가스에 의한 燃燒反應에서 볼 수 있는 溫度依存性

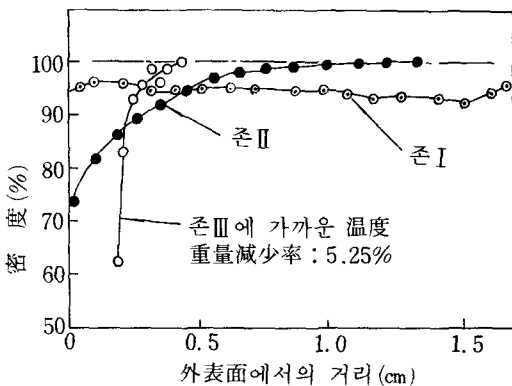
(表 2) 드라곤 高温가스炉用 黑鉛블록의 燃燒反應에 따른 各 영역의 溫度

종 가스	I	II	III
O ₂	470℃ 以下	510~1,050℃	1,200 以上
H ₂ O	850℃ 以下	900~1,700℃	1,900℃ 以上
CO ₂	950℃ 以下	1,000~1,950℃	2,050℃ 以上

2에서 알 수 있듯이 연소는 거의 존III에서 진행되고, 연소속도는 사용되고 있던 흑연블록의 반응성과는 무관계임을 알 수 있다.

(3) 燃燒에 의한 性質變化

그림 2는 3種의 律速機構에서 각각 같은 重量비율만 연소시킨 흑연블록內부의 密度프로필이다. 내부의 밀도프로필은 各律速段階마다 달라진다. 존I에서는 블록전체의 밀도가 균일하게 감소되는데 반해, 존III에서는 외부표면만이 반응하고 밀도는 감소된다. 또 존II에서는 존I과 III 중간의 형태가 되며밀도 감소는블록 바깥 쪽에서 심하고 내부로 감에 따라 점차 감소 된다. 이들 밀도프로필에서 알 수 있듯이 高温의 반응, 즉 존III에서는 블록의 치수는 적어지지만 블록 그 자체의 성질이 변하는 일은 없다. 한편 저온의 반응에서는 블록치수는 변하지 않지만 전체가 꺼칠꺼칠한 상태가 되고, 機械的 強度나 熱 및 電氣 등의 傳導性이 급속히 감소된다. 통상 10% 정도의 重量감소에서 강도는 약 절반으로 저하된다.



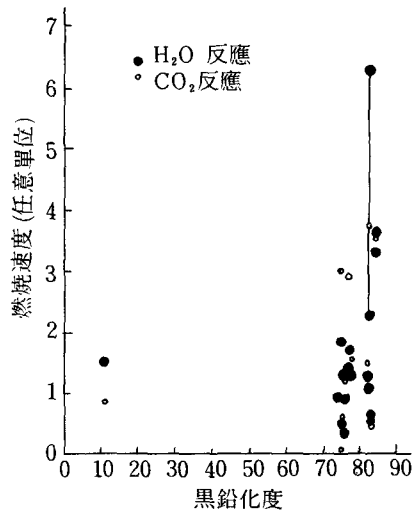
(그림 2) 3種의 律速機構에서 燃燒가 진행되는 경우에 볼 수 있는 黑鉛블록內의 密度 프로필

4. 反應性を 支配하는 因子 및 着火溫度

(1) 反應性和 結晶化度

일반적으로 非晶質의 탄소는 結晶化度(黑鉛化)가 좋은 흑연과 비교해서 반응성이 풍부하다고 한다. 그림 3은 여러가지 흑연블록 시험조각에 대해 존I의 일정한온도에서 연소속도와 흑연화도의 관계를 나타낸 것이다. 흑연화도는 數値가 큰 만큼 흑연화가 좋은 것을 나타낸다. 또 그림 中의 白丸과 黑丸은 반응가스가 다르고, 두개의 丸을 묶은 직선은 같은 흑연블록內 연소속도의 평균치에서 벗어난다. 흑연화도가 같은 정도의 블록에서도 여러가지 연소속도를 나타내고, 또 흑연화도가 높은 쪽이 낮은 것보다 큰 연소속도를 나타내고 있는 경우도 많다. 이 결과에서 반응성에 미치는 흑연화도의 영향은 크지 않는다는 결론이 나오게 된다.

非晶質의 탄소와 結晶化도가 높은 흑연의 結晶上의 차이는 그 立体構造에 있다. 흑연결정에서는 마치 신문지를 가지런히 맞추어 깨끗하게 겹쳐 놓은 것 처럼 되어 있으며, 原子가 縱橫整然히 늘어서 있다. 한편 탄소결정의 경우는 신문지를 난잡하게 겹쳐 놓은 구조이며, 縱



(그림 3) 燃燒速度和 黑鉛化度와의 關係

방향의 원자배열이 고르지 않다. 두개의 상태를 模式的으로 그림 4에 나타냈다. 非晶質 탄소의 積層 상태를 亂層 구조라 한다. 어느 경우도 한장 한장의 紙面에 상당하는 面(網面이라 한다)内の 원자는 서로 강하게 결합되어 있지만, 上下面間의 결합은 燻연결정에서도 약하다. 이 때문에 網面과, 網面의 가장자리를 모은 端面에서는 여러가지 성질이 크게 다르다. 가스에 대한 반응성도 예외는 아니며 網面과 端面에서는 크게 相違하고, 반응하는 것은 端面만이라고 생각해도 된다. 이 端面의 면적은 網面の 겹쳐놓는 방법에 따라 바뀌는 일은 없으므로 결정화의 영향은 크지 않다고 생각할 수 있다.

燻연화도가 높은 燻연의 반응성이 일반적으로 낮은 것은 含有不純物濃度와 관련하는 것으로 생각할 수 있다. 燻연화처리는 3,000°C 가까운 온도에서 행해지기 때문에 불순물이 증발하기 쉬워 순도가 높아진다.

(2) 反應性과 含有不純物

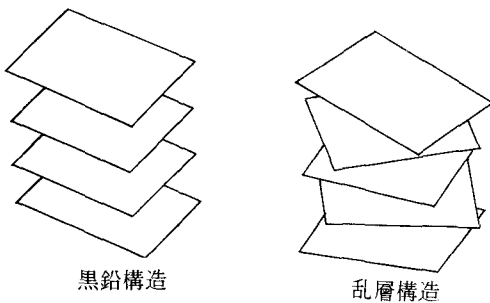
燻연결정의 반응성을 크게 높이는 것은 함유 불순물이다. 함유되는 거의 모든 원소가 크든 작든 반응성을 증가시킨다. 불순물의 효과는 그 촉매작용 때문이고, 燻연과 가스의 반응은 모든 불순물이 介在되어 進行한다고 생각해도 좋을 정도이다. 촉매효과는 불순물의 화학형이나 결정내의 분산상태에도 의존한다. 이 때문에 각 원소간의 触媒能力을 비교하는 것은 상당히 어려운 면도 있으나, 알카리금속이나 遷移金屬은 특

히 큰 촉매능력을 갖는 것으로 알려져 있다. 한편 극히 한정된 數의 원소, B, Si, P 또는 이들 화합물이 연소속도를 억제한다. 그러나 B나 Si 등은 마이너스 촉매작용에서 반응의 進行을 늦추는 것은 아니다. 반응에서 생성되는 산화물 등이 溶融해서 가스狀이 되어 燻연표면을 씌움으로써 반응가스의 접근을 물리적으로 妨礙하기 때문이다.

燻연결정 중의 특정불순물 원소의 농도를 증가시켜가면 농도가 낮은 동안은 그농도에 비례하여 반응성은 증가하지만, 점점 단위농도당의 촉매효과는 적어져 간다. 촉매농도의 영향에 대해 특징적인 것은 농도와 함께 Ⅰ이나 Ⅱ에서 반응의 활성화 에너지가 변화하는 것이다. 통상 화학반응에는 하나의 반응에 대해 하나의 활성화 에너지가 대응한다. 그러나 燻연과 가스와의 반응에서는 동종의 촉매에 의해 반응이 進行하는 경우에도 촉매농도가 다르면 여러가지 반응의 활성화 에너지를 얻을 수 있다. 이와 같은 현상을 補償作用(Compensation) 효과라고 부른다.

表 3은 燻연분말에 여러가지 불순물원소를 첨가했을 경우의 착화온도이다. 착화온도는 측정 조건에 따라 변할 수 있는 성질의 것이지만, 동일조건하에서 측정된 결과는 반응성의 비교에 이용될 수 있다. 이 실험에서는 착화가 용이하게 일어난다. 燻연을 微細한 분말로 하고, 산소기류중에서 가열하였기 때문이다. 따라서 燻연 불록을 대기중에서 가열했을 경우 불록이 表 3과 같은 온도에서 착화되는 일은 있을 수 없다 실험에서 첨가한 21의 원소는 Zn의 50%첨가를 제외하면 극히 微量으로 착화온도를 내리고 있으며, 올리는 원소는 하나도 없다.

이 실험에서 가장 큰 영향을 준 원소는 Fe나 Co 등의 遷移금속원소가 아니라 Pb이다. 이 원소의 경우 0.15%의 첨가에 의해 착화온도는 740°C에서 382°C~358°C로 강하했다. 한편 거의 변하지 않았던 것은 Sn을 0.1% 첨가했을



(그림 4) 黒鉛의 結晶構造와 非晶質炭素의 主体를 이루는 亂層構造의 比較

〈表 3〉 高純度黑鉛粉末에 不純物元素를 添加했을 경우의 酸素氣流中 着火溫度

添加元素	添加量(重量%)	着火溫度(°C)
Pb	0.15	382
V	0.20	490
Mn	0.45	523
Co	0.33	525
Cr	0.95	540
Cu	0.20	570
Mo	0.15	572
Ag	0.16	585
Cd	0.21	590
Fe	0.13	593
Pt	0.03	602
Ni	0.45	613
Ir	0.40	638
Rh	0.20	622
Ru	0.30	640
Pd	0.30	659
Ce	0.72	692
Zn	50.00	700
W	0.02	718
Hg	0.10	720
Sn	0.10	738
無添加		740

경우로서 무첨가시 보다 불과 2°C 하회했을 뿐이다. Sn의 첨가량을 더 증가해 가면 반대로 착화온도를 높이는 효과가 있는 것도 분명해지고 있다. 이와 같은 것에서 Sn은 B나 Si 등과 같이 흑연화재때의 진화제로서 사용할 수 있음을 알 수 있다.

체르노빌원자력발전소의 사고에서는 B가 再臨界防止用으로, 드로마이트[CaMg(CO₃)₂]가 연소방지용으로, 또 粘土나 모래가 필터효과용으로 투하되었다고 전해지고 있다. 드로마이트를 연소방지용으로 사용한 이유는 반드시 확실치는 않지만, 열분해에 의해 생성되는 境膜效果를 노린 것인지도 모른다. 드로마이트는 730~760°C에서 산화물과 CO₂로 분해된다. 그러나 고온영역의 반응에서는 CO₂에 의한 연소속도도 O₂에 의한 것과 그다지 변하지 않게 되는 것을 유의할

필요가 있다. B 및 Si를 포함하는 점토나 모래는 목적 이외에 진화에도 크게 유익한 것이라고 생각된다.

(3) 黑鉛과 石炭, 木炭과의 相違

원자로급 흑연블록, 석탄 및 목탄의 組成, 灰分, 氣孔率 등을 表 4에 나타내었다. 灰分은 함유되어 있는 여러가지 금속불순물 등의 산화물이다. 표에 나타나 있듯이 원자로급 흑연블록의 灰分은 극히 미량이지만, 석탄이나 목탄에서는 피센트 규모로 함유되어 있다. 또 수소, 산소, 유황 등도 다량으로 존재하고 있다. 여기에서 엄밀히 말하면 목탄의 탄소성분은 거의 전체로서 탄소이지만, 석탄의 탄소는 고분자로서의 탄소이다. 이와 같이 원자로급 흑연블록과 석탄, 목탄에서는 먼저 灰分에서 나타나는 불순물원소의 농도가 전혀 다르다. 따라서 반응성에 큰 차이가 존재한다. 물론 灰分의 組成도 반응성에 관여하지만, 회분이 많은 것은 촉매능력이 큰 원소도 다량으로 포함하므로 회분은 대체로 반응성과 관련지을 수 있다. 둘째로 석탄이나 목탄은 가열에 의해 휘발성분을 방출하는데, 그 대부분이 가연성 가스이다. 휘발성분의 방출은 석탄이 300°C 전후, 목탄에서는 150°C 정도에서 시작되므로 불길이 좋다. 셋째로 휘발성분 방출 후의 석탄 코크스나 목탄은 큰 氣孔容積을 갖고 있다. 이것은 반응 比表面積이 큰 것을 나타내는 것이고, 높은 반응성의 한 원인이 되는 것으로 생각할 수 있다.

(4) 黑鉛블록의 着火溫度

앞에서는 불순물원소의 촉매능력 표준으로 착화온도를 들었다. 여기에서는 대기중에서 원자로급 흑연블록의 착화온도에 대해 생각하고자 한다. 가연성인 고체가 착화하는 기구에 대해서는 잘 알려져 있으며, 착화온도는 반응가스의 확산이 반응을 律速하게 되기 직전의 온도라고 할 수 있다. 즉, 존Ⅲ이 되기 직전의 온도이다. 따라서 흑연블록이 바뀌면 달라진다. 예를 들면, 表 2에 나타낸 드라곤 고온가스炉用흑

〈表 4〉 原子炉級黒鉛블록, 石炭 및 木炭의 組成 灰分의 重量百分率과 氣孔의 容積百分率

	水 分	灰 分	揮 發 分	固定炭素	氣 孔
無 煙 炭	1~5	2~20	5~15	50~60	
瀝 青 炭	1~5	4~20	25~45	40~50	
褐 炭	4~15	10~25	30~45	30~40	
炭 質 亞 炭	10~25	15~30	40~45	20~30	
木 質 亞 炭	10~25	3~10	45~55	20~30	
코 라 이 드	2~5	5~15	10~20	45~55	
코 크 스	1~3	5~15	1~5	60~80	30~50
木 炭	2~6	1~3	40~45	60~70	60~80
原子炉級黒鉛블록	-	0.03以下	-	99. 97以上	20~30

흑연블록의 경우에는 1,150°C 정도라고 추정할 수 있다. 한편 석탄은 채광한 산의 자연발화에서 알 수 있듯이 타기 쉽고, 목탄도 400°C 전후에서 착화한다. 흑연블록은一端을 불꽃으로 덮게하는 정도로는 종이처럼 타오르지 않는다. 흑연블록이 難燃性인 것은 그 큰 比熱, 높은 열전도성 및 多孔性에 기인하는 放熱性이 좋은 점에도 그 한 원인을 찾을 수 있겠다. 이들 특성은 어느 것이나 가열에 수반되는 흑연블록 자체의 온도 상승을 소폭인 것으로 하고 있다.

5. 燃燒速度에 미치는 反應條件의 영향

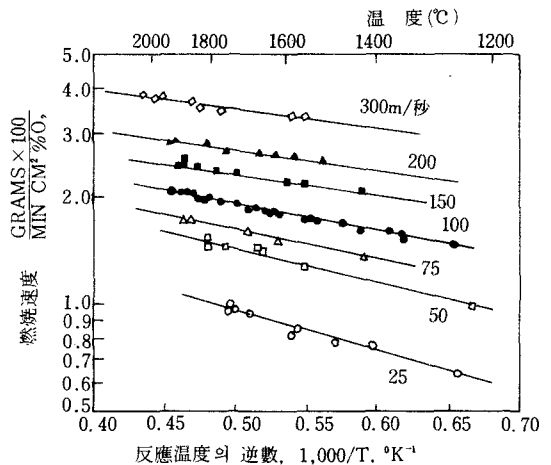
대기중과 같이 기압 일정, O₂ 농도의 일정이라는 환경하에서 흑연블록의 연소속도를 좌우하는 조건에 대해 고려하고자 한다. 물론 그 조건의 하나가 온도인 것은 새삼 말할 필요도 없다. 여기에서는 온도 이외의 영향인자를 들어본다.

대기중에서 흑연의 연소속도가 온도 이외의 반응조건에 영향받는 것은 고온에서 연소할 경우만이다. 대체로 1,000°C 이하가 되는 존 I 이나 II에서 연소가 진행되는 경우는 온도 이외의 조건에 따라 바뀌는 일은 없다. 이것은 1,000°C 이하의 연소속도를 규제하는 인자가 흑연블록이 갖는 특성과만 관련하기 때문이다.

한편 고온의 존 III에서는 가스의 유동조건에도 좌우되는데 이것은 다음과 같은 이유 때문이다. 존 III에서의 연소에서는 흑연블록 표면에서

반응가스의 소비속도가 가스공급속도를 대폭 상회한 상태에 있다. 이 결과 흑연블록의 외부 표면주위는 항상 생성가스로 싸여진 상태로 되어 있다. 이 생성가스와 공기와의 경계는 判然한 것은 아니지만, 어느 두께를 갖는 생성가스의 膜을 생각할 수 있다. 존 III의 연소속도를 지배하는 것은 이와 같은 생성가스의 境膜層을 확산하는 반응가스의 속도이다. 앞에서 기술했듯이 이 律速機構를 境膜內擴散律速이라 부르는 것은 이 때문이다. 반응가스가 生成가스膜中을 확산하는 속도는 그 膜두께에 反比例한다. 따라서 膜두께에 따라 연소속도는 변하는 셈이지만 大氣의 유동상태에 의해 이 膜두께가 변하게 된다.

그림 5는 O₂와의 반응에 있어 온도 및 O₂流速



〈그림 5〉 O₂에 의한 高温의 燃燒速度에 미치는 温度와 가스流速의 影響

속이 연소속도에 미치는 영향을 조사한 결과이다. 一定流速마다 연소속도의 온도변화가 나타나고 있다. 流速의 증가와 함께 연소속도는 증가하고 있으며, 流速의 0.5~0.7곱으로 비례하고 있다. 이들 실험에서는 流速이 5m/초 이하인 경우 流速의 0.8곱에 비례했다. 이와 같이 실험에서 얻어진 결과는 다소 평균치에서 벗어나지만, 0.6곱에 비례했다면 流速이 3배가 되면 연소속도는 2배가 된다. 한편 온도의 영향은 그림에 나타나 있듯이 작아서, 500℃ 차이나도 연소속도의 차이는 30%이하이다. 따라서 고온에서 연소하고 있는 흑연블록을 진화하려면 가스의 유동상태를 정지상태로 접근시키는 것이 가장 유효한 대책임을 알 수 있다.

火災에서는 소위 火災場風이라 칭하는 상승기류가 발생하고, 이것을 보충하기 위해 주위로 부터 収束氣流가 발생한다. 이 상승기류의 풍속은 소규모인 화재에서도 초속 15m에 달한다고 한다. 아마 체르노빌원자력발전소 사고에서는 통상의 화재를 상회하는 고속의 공기흐름이 발생한 것으로 추정된다. 이 때문에 소규모인 실험에서는 얻을 수 없는 속도로 연소가 진행된 것으로 추측된다. 또한 존Ⅲ에서의 흑연블록의 연소속도는 품목에 따라 변하기 때문에 그림 4의 결과는 체르노빌원자력발전소의 흑연블록의 연소속도 추정에도 사용할 수 있다.

6. 燃燒速度에 미치는 放射線의 영향

흑연의 연소속도에 미치는 방사선의 영향은 두가지로 나뉜다. 하나는 흑연결정이 고속중성자의 照射를 받아 흑연블록의 조직에 巨視的·微視的 변화가 일어나는 것에서 유래하고, 다른 하나는 반응가스가 방사선 에너지에 의해 활성화되기 때문이다.

(1) 黒鉛結晶의 放射線損傷에 의한 영향

흑연결정이 고속중성자의 照射를 받으면 正規의 格子點에서 탄소원자가 튕겨져나오게 되어

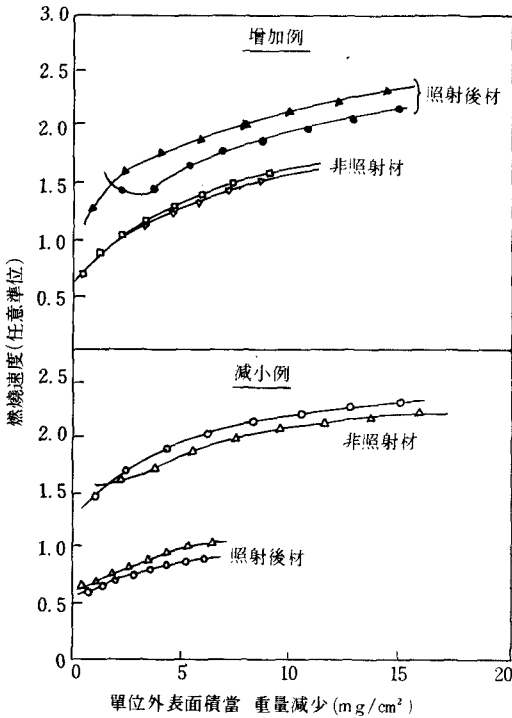
格子결합이 생성된다. 이 탄소원자와 空格子點은 열에너지에 의해 결정내를 이동하여, 에너지의으로 안정된 상태가 되므로 照射損傷의 형태는 照射溫度에 의존한다. 탄소원자가 格子點에서 튕겨져 나오면 結晶의 網面이 파괴되어 마치 紙面에 구멍이 뚫린 상태가 돼 구멍 주위에 새로운 端面이 형성된다. 연소반응은 端面에서만 발생하기 때문에 照射로 생성되는 이 구멍이 가스와 접촉가능한 結晶端의 網面に 있으면 반응성은 증가한다. 더욱이 튕겨져 나온 탄소원자同志가 화합하면 새로운 층을 형성하여 端面의 면적이 증가하고, 반응성도 증가한다.

한편 원자로용 흑연블록은 통상 사용조건으로는 거시적 치수가 収縮한다. 이 수축량은 1%전후에 불과하지만, 이 때문에 開氣孔이 막히고 反應表面積이 감소한다.

이와 같이 중성자에 의한 照射는 연소속도를 증가시키는 측면과 감소시키는 측면을 가지고 있다. 따라서 照射에 따라 어느 因子가 우세해 지느냐에 의해 전체의 연소속도는 증가하거나 감소한다. 증가例와 감소例를 그림 6에 나타냈다. 1,000℃ 전후에서 최고 $3 \times 10^{25}n/m^2$ (중성자 에너지, 0.8MeV 이상) 까지 照射받은 4개를 조사한 결과에서는 증가한 것이 1개, 감소한 것이 3개였다. 단, 고온에서 반응이 진행된 경우, 즉 존Ⅲ의 반응에서는 변화가 나타나지 않는다. 각각의 照射前 特性에서 照射後에 연소속도의 增·減을 판정하는 것은 아직 성공하지 못했다.

(2) 가스의 活性化에 의한 영향

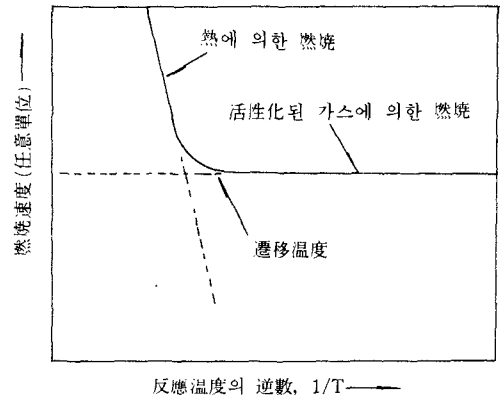
가스분자는 電離性放射線의 照射에 의해 활성화된다. 예를 들면, 이온화가 발생한 가스의 에너지는 基底상태보다 10eV 이상 높다. 이와 같은 상태는 10만도 이상으로 가열된 가스에 상당하기 때문에 常溫에서도 반응이 진행되고, 연소속도는 온도의 영향을 받지 않는다. 그러나 에너지효율이 극히 나쁘기 때문에 활성화되는 분자는 극히 일부에 그친다. 이 결과 고온이 되면 열에 의한 반응편이 우세해 지고, 연소속도는



〈그림 6〉 中性子照射한 原子炉級黑鉛블록의 燃焼速度 (增加例와 減少例)

온도만의 영향을 받는다. 이 관계를 그림 7에 나타냈다. 그림과 같이 低温域의 반응은 온도와 무관계로 일정속도로 진행되고, 고온에서는 통상 열반응과 같은 동작을 나타낸다.

가스의 활성화에 의한 연소의 한 예가 콜다홀형 원자로에서 흑연구조물 산화이다. 이 원자로에서는 冷却材로 CO₂가 사용되고 있으며, 그 최고온도는 400℃ 정도이다. 따라서 열에 의한 산화가 일어나지 않지만, 운전중 약간 산화가 진행되었다. 試算에 의하면, 實用炉의 경우 700℃ 정도의 열반응과 等價의 속도로 산화가 진행되고 있는 것을 알았다. 따라서 방사선하의 연소 반응에서는 그림 7에서 나타난 遷移溫度가 몇도쯤인가 하는 것이 중요해진다. 이 온도는照射條件으로 달라지지만, 實用原子炉 内에서는 O₂가 200℃ 전후, H₂O는 CO₂와 같이 700℃ 정도가 되는 것을 알 수 있다.



〈그림 7〉 放射線照射下에서의 燃焼速度

7. 結 論

흑연은 세계 최초의 원자로였던 CP-1에서 시작되어 주로 가스냉각형 원자로용 구조재로서 대량으로 사용되어 왔다. 또 일반산업에서는 철강이나 반도체 등의 제조에 없어서는 안되는 재료이기도 한다. 그러나 일반상품에서는 부품으로 사용되는 일이 많아서 익숙한 재료라고는 할 수 없다. 최근에 볼 수 있는 스포츠용품이나 자동차 부품 등의 카본제품으로 불리고 있는 것도 흑연재료는 아니다. 따라서 체르노빌원자력발전소 사고 이래 흑연은 석탄, 목탄 등과 동일시되어 타기 쉬운 재료로 받아들여지고 있다. 앞으로 다시는 대규모의 흑연화재가 발생되리라고는 생각하지 않지만 흑연이 장래에 매우 가능성을 둔 재료인 만큼 흑연의 연소성에 대해 조금이나마 이해하는 것이 도움이 되리라 생각한다.

