

**Na₂CO₃-NaOH 混合熔融鹽과
물의 접촉에 의한 蒸氣爆發에 관한 研究**
**A Study on Vapour Explosion Caused by
the Contact Between Molten Salt of
Na₂CO₃ - NaOH Mixture and water**

睦演洙* . 小木曾千秋** . 上原陽一***
 Yun-Soo Mok, Chiaki Ogiso, Yoichi Uehara

ABSTRACT

Molten salt-water explosion caused by the contact between molten salt and water is one of vapour explosions.

An experimental study of the vapour explosion, which occurs when the molten mixture of Na₂CO₃-NaOH and water come in contact was performed.

The pressure wave generated in each composition of molten mixtures was measured. The results obtained are as follows;

- 1) The vapour explosion didn't occur for a molten salt of 100% - Na₂CO₃.
- 2) For a molten salt of Na₂CO₃ 80%-NaOH 20% mixture, a small vapour explosion occurred initially, and a large vapour explosion, which showed the largest pressure wave among the present experiments, occurred after an induced period.
- 3) For molten salt of Na₂CO₃ 60% - NaOH 40% mixture and Na₂CO₃ 40% - NaOH 60% mixture, the vapour explosion occurred near the water surface shortly after they come in contact with water.

This explosion would be caused by fragmentation of the molten salts due to impulse generated when the molten salts and water come in contact.

1. 序 論

蒸氣爆發에 관한 研究는 1950 년대에 金屬 工場과 製紙工場등에서 발생했던 爆發事故의

원인조사와 原子爐의 安全性을 檢討하는 과정 에서 부터 시작되었다.

蒸氣爆發(Vapour Explosion)은 「액체가 급격하게 蒸氣化하여 충격적인 壓力波를 발생하는 爆發類似的의 現象」으로 成合¹⁾은 정의하였으며, Bankhoff²⁾는 「액체가 증기의 混合域에서의 충격파의 속도가 기준치를 넘는

* 正會員 : 부산공업대학 산업안전공학과

** 横浜國立大學 工學部

*** 横浜國立大學 工學部

現象」으로 정의하고 있다. 특히 증발하는 액체가 물인 경우를 水蒸氣爆發이라고 부르며, Theofanous 등³⁾은 「高溫의 熔融體가 물과 接觸할 때 발생하는 物理的 現象으로 熔融體에 있던 熱에너지가 기계적 에너지로 전환되어져 爆發의 時間帶에 주위에 대하여 일을 하는 것」으로 정의하고 있다.

蒸氣爆發은 그의 發生機構에 따라 2種類로 분류된다.⁴⁾ 하나는 액체가 그 비점보다 높은 온도에 있는 高溫液體와 접촉하였을 때 급속한 熱移動이 일어나는 것에 의해 低溫度側의 액체가 가열되어서 過熱狀態로 되고 급격하게 증발한 蒸氣發生에 의해 일어나는 蒸氣爆發로서 熱移動型蒸氣爆發을 말한다. 다른 한가지는 氣-液間에 형성되어 있는 蒸氣壓平衡이 급속하게 파괴되는 것에 의해 過熱液體가 순간적으로 생성되고, 이 過熱液體에서 氣化가 爆發의으로 진행되기 때문에 일어나는 蒸氣爆發으로서 이를 相平衡破綻型 蒸氣爆發이라고 한다.

高溫熔融物과 물이 접촉하는 것에 의해 발생하는 蒸氣爆發은 前者의 경우이며, pulp 제조공장에 있어서의 소-다回收爐나 無機物을 함유한 폐액을 처리하는 燒却爐 등에서 발생하는 폭발이 여기에 속하고, 후자의 경우는 보일러의 폭발, 탱크 및 고압용기의 폭발에 해당되는 것이다.

高溫熔融物과 물의 접촉에 의한 蒸氣爆發機構의 研究에서 Long⁵⁾은 The Liquid Entrapment Theory (液包圍理論)를, Messler 등⁶⁾은 The Liquid Entertainment Theory (液內部抱擁理論)를, Bauer 등⁷⁾은 The Shrinking Shell Theory (殼收縮理論)를, Swift⁸⁾는 The Violent-Boiling Theory (The Transition-Nucleate Boiling Theory, 激動沸騰理論)를, Hinze⁹⁾는 The Weber Number Effect (Weber數效果)를 제창하여

蒸氣爆發의 起因으로 되는 微細化의 과정을 설명하고 있다. Sallack¹⁰⁾과 Nelson¹¹⁾은 Soda-Smelt (탄산나트륨을 주성분으로 하는 나트륨염의 혼합물)를 사용하여 행한 실험에서 탄산나트륨의 단순염은 폭발하지 않으나 염화나트륨을 함유한 탄산나트륨의 S-melt는 물과 접촉하면 폭발을 일으킨다고 밝혔으며, 小木曾¹²⁾는 Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2SO_4 에 NaCl , KCl 을 여러가지의 비율로 혼합한 熔融鹽을 사용하여 蒸氣爆發에 미치는 表面張力의 영향을 조사하였다.

近年에 와서 熔融鹽의 여러가지 우수한 特性을 이용하여 化學反應의 반응매체와 원자로서의 熱媒體 등의 용도가 개발되어지고 있는 실정이므로¹³⁾ 앞으로 이에 대한 많은 연구가 기대된다.

본 연구에서는 pulp공업의 폐액에 존재하는 탄산나트륨과 수산화나트륨의 混合物의 蒸氣爆發危險性을 평가하기 위하여 탄산나트륨에 수산화나트륨을 여러가지 비율로 혼합하여 900℃의 混合熔融鹽을 만들어 작은 水槽 속의 물에 떨어뜨렸을 때 나타나는 壓力波의 발생을 측정하여 組成에 따른 爆發形態를 분류하였다.

2. 實驗

2-1 材料 및 狀態圖

본 실험에 사용한 탄산나트륨은 日本純正化學製 試藥 1級이며, 수산화나트륨은 日本和光純藥製 試藥 1級을 사용하였다. 混合物의 組成은 Na_2CO_3 단순염, Na_2CO_3 80% - NaOH 20%, Na_2CO_3 60% - NaOH 40%, Na_2CO_3 40% - NaOH 60%의 혼합염 및 NaOH 100%를 사용하였다.

混合物의 狀態圖는 試料鹽 약 50g을 시료 용기에 취해서 전기로에서 가열하여 용융시킨 후 그의 冷却曲線으로 부터 凝固點을 구하였

으며, 이 측정점을 연결하여 狀態圖를 작성한 것은 Fig. 1과 같다. 각 조성에 있는 混合鹽은 共晶點을 가지고 있으므로 狀態圖는 共晶型이라는 것을 알 수 있다.

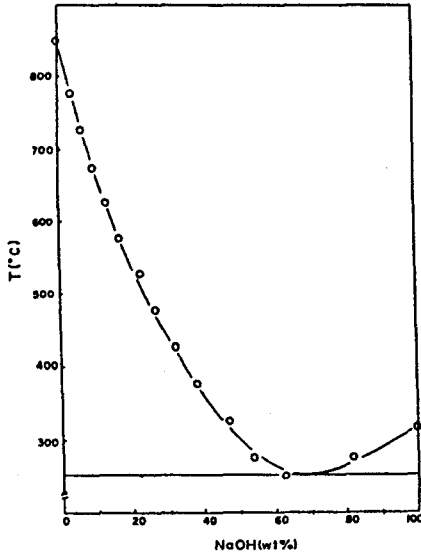


Fig. 1 Phase diagram of the binary system Na₂CO₃-NaOH

2.2 裝置 및 方法

본 실험에 사용한 實驗裝置는 Fig. 2와 같다. 支持棒의 앞 부분에 장치한 試料容器② (Ni-製, 내경 45mm, 용량 50 ml)에 시료염을 넣고, 전기로 ①에서 가열하여 熔融狀態로 하였다. 熔融鹽의 온도는 試料容器內에 설치된 C-A 熱傳對③에 의해 측정하여 冷接點④를 통해 記錄計⑥에 기록하였다. 混合鹽은 소정의 온도(900 °C)까지 가열한 후 전기로에서 시료용기를 가급적 빨리 끌어내어 水槽⑦(100 mm × 200 mm × 200 mm)의 상부 중앙 위치에서 (水面과의 거리 20 cm) 시료용기를 회전시켜 熔融鹽을 물속으로 떨어뜨렸다. 熔融鹽과 물이 접촉한 후의 물속에서의 壓力變化는 水槽의 양측에 설치한 壓力變換器⑧

(Strain gauge type pressure transducer, 共和電業製)로서 측정하였다. 壓力變換器에서 나온 출력은 增幅器⑨를 거쳐 wave memorizer ⑩(model 3652, 橫河北辰電氣)에 기억시킨후 X-Y Recorder ⑪에서 再生시켰다. 또한 접촉후의 현상은 육

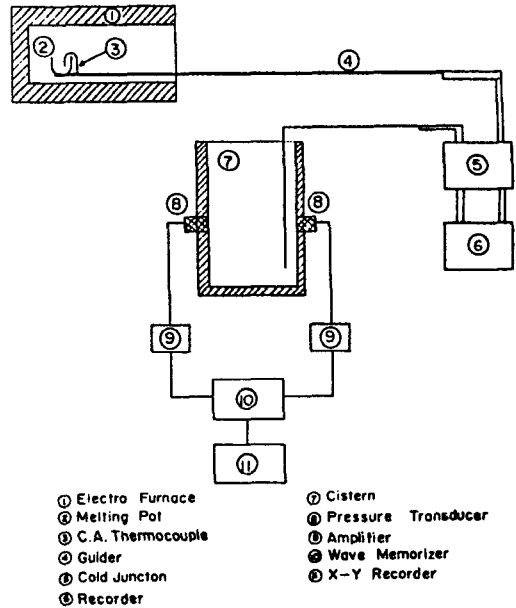


Fig. 2 Experimental apparatus for small scale vapour explosion.

안과 VTR 카메라에 의해 관찰하고 VTR monitor로 再生하였다.

3. 結果 및 考察

熔融鹽이 물과 접촉하여 발생하는 폭발은 熔融金屬이 물과 접촉하는 것에 의해 일어나는 폭발과 같이 급속한 熱移動에 의해 일어나는 蒸氣爆發이라고 생각된다. 즉 高溫度의 熔融鹽이나 熔融金屬이 물과 접촉하면 급속

한 熱傳達가 일어난다. 여기서 熱移動速度가 충분히 크면 물은 過熱狀態로 된다. 이 過熱水는 아주 불안정하므로서 氣化하는 것에 의해 열을 방출하나 氣化速度가 너무 빠르기 때문에 급격한 압력상승을 나타낸다. 또한 溶融鹽이나 溶融金屬이 어떤 원인에 의해 微細化하면 물과의 接觸面積이 증가하기 때문에 傳熱量이 증대하고 급격한 압력상승을 나타낸다. 이것이 蒸氣爆發의 機構이다.¹⁴⁾

본 실험에서 溶融鹽의 組成을 변화시켜서 실험을 반복하였을 때 溶融鹽이 물과 接觸한 후의 거동은 溶融鹽이 組成에 따라 다르게 나타났다.

탄산나트륨의 單純鹽은 물과 접촉한 경우에 물속에서 비등하면서 물속을 降下하여, 水槽의 바닥으로 내려가면서 물에 용해하여 간다. 이 때 水槽의 물은 飛散하지 아니하고 물의 표면은 조용하였으며 폭발은 일어나지 않았다. 이것은 小木曾¹⁴⁾의 연구와 잘 일치하며 小木曾¹⁴⁾는 이러한 현상을 「不爆」이라고 하였으며, 이는 溶融鹽의 表面張력이 커서 낙하하여 물과 접촉할 때의 충격으로는 微細化되지 않고 표면에서 核沸騰이 진행되어 過熱液體가 생성되지 않으므로 蒸氣爆發은 일어나지 않는 것이다.

탄산나트륨 80%와 수산화나트륨 20%의 混合溶融鹽은 Fig. 3에서 나타낸 바와 같이 溶融鹽이 물과 접촉하여 먼저 작은 폭발(폭발압력 1.2 Kg/cm²)이 일어나고 어느 시간이 경과한 후에 다시 큰 폭발(폭발압력 5.49 Kg/cm²)을 일으켰음을 알 수 있다. 이 작은 폭발(小爆發)과 큰 폭발(大爆發)의 발생시간 간격을 誘導期라고 하며 이러한 誘導期의 존재(본 실험에서는 약 20ms)는 폭발에 앞서서 膜沸騰이 존재한다고 하는 데 바탕을 두며, 그래서 이 誘導期사이에 용융염의 표면이 냉각되기 때문에 沸騰形式이 膜沸騰에서 核沸騰까지 遷移沸騰로 이행하고 그

때에 생기는 激動沸騰에 의해 微細化(fragmentation)가 생기면서 큰 폭발로 되는 것으로 생각된다. 이와 같이 誘導期가 있는

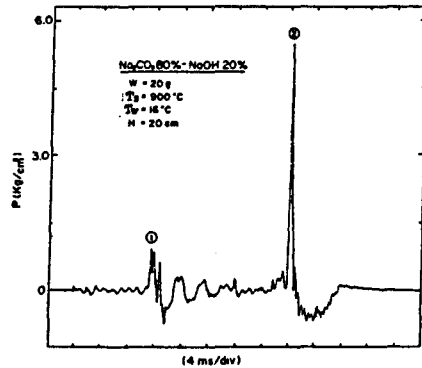


Fig. 3 Pressure wave for Na₂CO₃ 80% - NaOH 20%

폭발을 水中遲延爆發이라고 부른다.⁴⁾

Fig. 4는 탄산나트륨 60%-수산화나트륨 40%의 혼합염이 물과 접촉한 경우의 壓力波形을 나타낸 것으로, 溶融鹽이 물과 접촉함과 동시에 물의 표면부근에서 폭발이 일어나는 것을 알 수 있다. 이 때 폭발은 氣相 부근에서 일어나기 때문에 발생하는 爆發音은 다른 것에 비해 크게 들렸으나 발생한 최고 압력치는 0.59kg/cm²으로서 Na₂CO₃ 80% - NaOH 20%

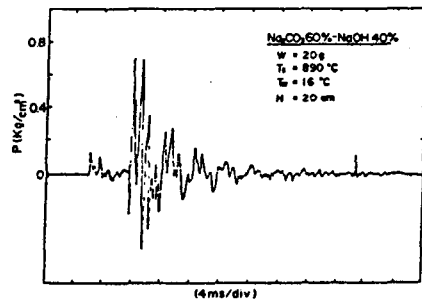


Fig. 4 Pressure wave for Na₂CO₃ 60% - NaOH 40%

의 混合溶融鹽의 최고압력치보다 작게 나타났

다. 이와 같은 誘導期가 없는 폭발을 水表面爆發이라 한다. 4)

Fig. 5는 탄산나트륨 40% -수산화나트륨 60%의 混合熔融鹽이 물과 접촉한 경우의 壓力

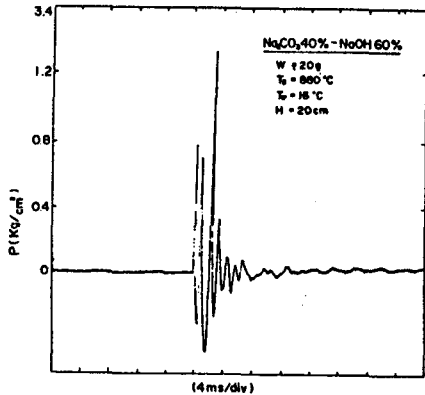


Fig. 5 Pressure wave for Na₂CO₃ 40% - NaOH 60%

波형을 나타낸 것으로 Fig. 4와 비슷한 水表面爆發로 생각되며 최고 압력치는 1.36 kg/cm²이었다.

Fig. 6은 수산화나트륨 100%의 熔融物이 물과 접촉한 경우에 壓力波형을 나타낸 것으로 熔融物의 첫 부분이 물과 접촉을 시작하여 그의 전체량이 물과 접촉을 마칠 때까지의 사이에 몇 회에 걸친 작은 폭발을 반복하는 것으로 나타났는데, 이 시간 간격이 짧으므로 실험자의 귀에는 한 번의 폭발음으로 밖에 들리지 않았다. 이 때의 최고압력치는 0.57 kg/cm²였다.

各 組成의 熔融鹽과 물의 접촉에 의해 발생하는 폭발 압력치를 비교하면 水中遲延爆發 (Na₂CO₃, 80% - NaOH 20%의 混合熔融鹽)의 최대압력치가 水表面爆發 (Na₂CO₃, 40% - NaOH 60%의 混合熔融鹽)에 비하여 크다. 따라서 誘導期가 있는 水中爆發 또는 용기의 바닥에서 일어나는 爆發은 물의 표면에서 발생하는 폭발보다 격렬한 蒸氣爆發임을 알 수

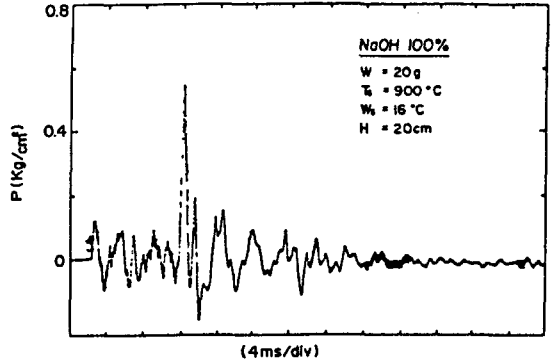


Fig. 6 Pressure wave for NaOH 100%

있다.

4. 結 論

탄산나트륨과 수산화나트륨의 混合熔融鹽의 組成을 변화시켜 실험을 반복하였을 때 熔融鹽이 물과 접촉한 후의 거동은 熔融鹽의 組成에 따라 다르게 나타났으며 다음과 같은 結論을 얻었다.

- 1) 탄산나트륨과 수산화나트륨의 混合物의 狀態圖는 共晶型을 나타내었다.
- 2) 탄산나트륨의 單純鹽은 물과 접촉하여도 蒸氣爆發을 일으키지 않았다. 이는 탄산나트륨의 表面張力이 크기 때문에 물과 접촉했을 때 微細化過程이 일어나지 않기 때문이다.
- 3) 탄산나트륨 80%와 수산화나트륨 20%의 혼합용융염은 물과 접촉하여 먼저 작은 폭발이 일어난 후 誘導期를 거쳐 다시 큰 폭발을 일으켰다.
- 4) 탄산나트륨 60%와 수산화나트륨 40%, 탄산나트륨 40%와 수산화나트륨 60%의 混合熔融鹽은 물과 접촉한 직후에 물의 표면부근에서 蒸氣爆發을 일으켰다. 이는 熔融鹽이 물과 접촉할 때의 충격에 의해 微細化過程이 일어나 蒸氣爆發을 일으킨다고 생각된다.
- 5) 수산화나트륨 100%의 熔融物은 물과 접촉한 후에 몇차례에 걸쳐 작은 폭발이 일어

났다.

참 고 문 헌

- 1) 成合英樹, Vapor Expollosion について, 日本機械學會誌, 81-721, 1277 (1978).
- 2) S. G. Bankoff, vapor Explosion- A Critical Review, 6Th, H. T. Conference, 335(1978).
- 3) T. G. Theofanous, B. Najafi and E. Rumble, Nuclear Science and Engineering, 97, 259(1987).
- 4) 小槽千秋, 蒸氣爆發に関する實驗的研究 (1985).
- 5) G. Long, Metal Progress, 71, 107 (1957).
- 6) F. Flory, R. paoli and R. Mesler, CEP, 65-12(1969).
- 7) F. E. Bauer and N. W. Green, Nuclear Science and Engineering, 31, 3 (1968).
- 8) D. Swift ANL-7125(1965).
- 9) J. O. Hinze, Applied Scientific Research, Vol A1 (1948).
- 10) J. A. Sallack, Canadian Pulp and Paper Association Meeting (1955).
- 11) W. Nelson, Paper Trade Journal, 140-29, 50(1956).
- 12) 小槽千秋, 安全工學, 14-3, 137(1975).
- 13) 朝倉祝治, 安全工學, 21-3, 130(1982).
- 14) 小槽千秋, 安全工學, 14-5, 339(1975).