

에멀전폭약의 계면활성제에 관한 연구

Application of Surface Active Agent to Emulsion Explosive

안 명석¹⁾, 김 중현¹⁾, 류 창하²⁾

Myung-seog Ahn, Jong-hyun Kim, Chang-ha Ryu

¹⁾동서대학교, ²⁾한국지질자원연구원

초 록

제 5세대의 안전화약이라고 부르는 에멀전폭약은 고전적인 폭약의 개념을 불과 수년 사이에 크게 바꾸어 놓았다. 그러나 정밀화학공업이 상당한 수준에 이르고 있는 현시점에 가장 핵심적인 기술에 속하는 에멀전폭약의 계면활성제에 대한 국내 연구 발표사례는 전무한 실정이다.

에멀전폭약의 기본 이론인 왁스 성분과 수분과의 상관관계에 결정적인 역할을 하는 계면활성제에 대한 꾸준한 연구결과 HLB 3~9 범위 중 4.3에 속하는 Span80 이라는 S.A.A가 가장 양호한 결과를 나타내었다. 아울러 기존 생산시스템의 작업온도 90°C보다 훨씬 낮은 60°C전후에서도 생산이 가능하다는 실험적 결론을 얻을 수 있었다.

핵심어 : 제 5세대 안전화약, 정밀화학공업, 계면활성제, 왁스, Span80

1. 이 론

1.1 에멀전폭약의 제조 이론

총포·도검·화약류 등 단속법 시행령의 합수폭약에 속하는¹⁾ 제5세대의 안전화약이라고 불리는 에멀전폭약은 액상 또는 고체 상태의 질산암모늄 혹은 질산나트륨 등의 질산염과 오일 또는 왁스 등의 연료성분에 계면활성제를 첨가하여 유화시켜 에멀전 입자의 크기를 수 μm 상태로 분산시킨 유중 수적형(w/o)의 에멀전으로서 목 상태(Gel)의 산화제·물·예감제·발열제 등을 주성분으로 하는 혼합물이며 물을 18%이상 함유하는 충격,

마찰, 열 등에 안전도가 매우 높은 신개념의 폭약이다.²⁾³⁾⁴⁾

기본이론은 고체 혹은 액체 파라핀 왁스와 물과의 혼합 분산형태로 계면활성제 첨가에 의해 안정된 유화상태를 이루며, 표 1에서와 같이 정밀화학공업에서 화장품 제조기술의 글드 크림(마사지 크림)의 제조원리와 같다. 다만 화장품 용도로는 첨가제로써 알콜류의 보습제, 향료 등이 추가 첨가되며 폭약조성에 비해 물이 4%정도 더 들어가며⁵⁾, 폭약의 용도로는 질산암모늄 등의 산화제와 알루미늄, 화이트오일, GMB 등의 예감제가 추가되는 정도이다.

표 1. 정밀화학 공업 및 폭약 제조공업에서의 에멀전의 이용

	폭약제조공업 (에멀전폭약)	정밀화학공업 (마사지 크림)
조성	<ul style="list-style-type: none"> · 가연제 고히파라핀 C₁₆~C₄₀의 Paraffine 1~10% (용점 50~70℃) · 계면활성제: HLB3~9, 1~5% · 예감제: MMAN, AI, GMB 5~40% · 안정제: 연료유, 콜로이드 화제 적량 · 산화제: NH₄NO₃, NaNO₂ 50~80% · 물: 정제수 5~20% 	<ul style="list-style-type: none"> · 유분: 고히파라핀 C₁₆~C₄₀의 Paraffine 14% (용점 50~70℃) · 첨가제: 와세린, 스쿠알렌 등 54% · 계면활성제: 솔비탄 모노올레인산에스테르 1.0%, 모노올레인산 글리세린 3.5% · 보습제: 프로필렌 글리콜 5% · 방부제: 산화방지제, 향료 적량 · 물: 정제수 22.5%
제조 온도	90℃	70℃
용도	정밀안전 발파용 폭약	기초 화장품용

1.2 계면활성제의 기본 이론

(1) 계면활성제의 종류 및 용도

계면활성제(Surface active agent)는 물질의 계면에 작용하여 계면의 성질을 변화시키는 기능을 발휘하는 화합물로서 일상생활용품 및 산업응용 분야에 무수히 많이 사용하고 있다. 이러한 계면 특성은 계면활성제 분자가 갖고 있는 독특한 구조에서 유래된다. 물에 녹지 않는 탄화수소기를 가지고 있는 Palmitic acid와 같이 긴 탄화수소쇄는 소수기라 부르며 물과 수소결합 등에 의하여 녹기 쉬운 극성기를 가진 카르본산염 등은 친수기라 부른다.

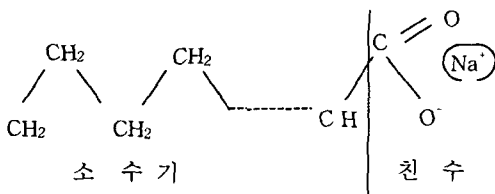


그림 1. 계면활성제의 구조

기원전 비누로부터 시작하여 1830년대부

터 섬유염색조제로 사용되는 황산화유를 합성하기 시작하여 현대에는 석유화학공업이나 합성화학공업등에 비약적으로 발전 응용되고 있다. 계면활성제는 그림 2와 같이 분류할 수 있다.

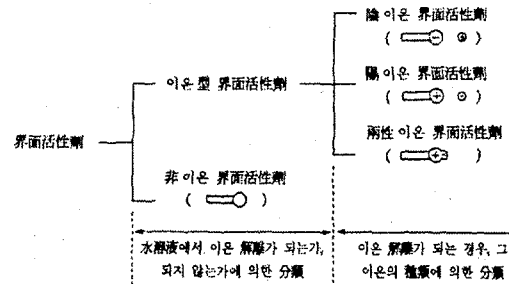


그림 2. 계면활성제의 분류 (이온형에 의한 분류)

또한 소수기와 친수기의 balance에 기초한 계면활성제의 특성을 나타낸 수치로서 HLB (Hydrophile Lipophile Balance)에 따른 용도를 표 2에 나타내었다.

표 2. HLB에 따른 사용 용도

용도	HLB
가용화	20~15
세정작용	> 12
유화작용(o/w)	> 7
침투작용	15~7
유화작용(w/o)	7~3
소포작용	4~1

(2) 혼합물의 HLB산출방법

에멀전폭약에 사용되는 계면활성제는 현재까지 발표된 문헌에 의하면 슬러리폭약은 수중유적형(o/w형)의 계면활성제를 사용하고 있으며, 에멀전폭약은 유중수적형(w/o형)의 낮은 HLB 계면활성제를 1~5 w% 첨가하는 것으로 알려져 있으며⁴⁾, 최근 국내 자료에 의

하면 HLB 3~9의 범위에 속하는 w/o형의 emulsifiers를 사용하는 것으로 발표되어있다.²⁾ 그러나 HLB는 계면활성제를 선정하는 하나의 방향제시가 되는 기준일 뿐 모든 계면활성제에 전반적으로 적용될 수 있는 기준은 아니며 HLB만으로 유화제의 특성이 결정되는 것 또한 아니다. 제조공정에 꼭 필요한 HLB를 구하기 위해서 HLB 혼합물을 사용하는 경우가 있는데 이때 적합한 HLB를 구하기 위한 산출공식은 다음과 같다.

$$HLB(A+B) = (A_x + B_y) / (X+Y)$$

(3) 향후 전망

세계의 계면활성제산업은 꾸준한 성장세를 유지하면서 1993년도에는 총생산량이 900만 톤을 넘어섰으며 미국, 일본, 유럽 등 선진국에서도 계속 증가하고 있다. 가장 많이 소비되는 세제분야의 경우, 환경오염문제로 고농축세제로의 전환이 빠르게 이루어져 종류별 사용량과 형태가 계속 변화되고 있다.

우리나라의 경우 1965년에 생산이 시작되어 현재 비누공업은 제외하고 70개사가 넘었다. 정밀화학공업의 고도성장과 함께 수요급증, 제조기술 및 용도개발 등으로 많은 발전이 예상된다. 특히 최대 수요처인 섬유공업, 의약·화장품공업, 세제·농약공업 등을 제외하고도 토목·건축공업용이 약0.62%에 이르고 있으며, 화약발파공업에서 많은 수요를 급속히 점유해 나가고 있는 에멀전폭약 제조산업에도 많은 영향을 미치고, 기술개발 및 원가절감에 매우 큰 영향을 미칠 것이다.

2. 실험

2.1 제조실험

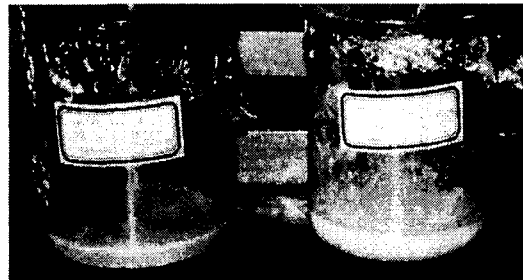
(1) 1차 유화실험

- ① 유동 파라핀왁스 1.5ml과 계면활성제

SPAN20 1.5ml를 1차 혼합 및 증류수 45ml, IPA 1.5ml로 3차 혼합.

- ② 유동 파라핀왁스 15ml과 Span20 1.5ml를 1차 혼합. 증류수 45ml와 Span20 1.5ml 2차 혼합, IPA 1.5ml 3차 혼합. 교반 온도 : 25℃(상온)

▶ 결과 : Span20이 첨가되어야 유화가 되며 수용성에 강한 IPA첨가로 혼화가 잘 되었으나 Span20은 친수성 계면활성제에 가깝기 때문에 목적하는 w/o형 유화가 되지 않음. (그림 3 참조)



1-1 실험결과

1-2 실험결과

그림 3. 1차 유화실험 결과

(2) 2차 유화실험

- ① 고탄파라핀 왁스 7.5g, 유동파라핀왁스 7.5g(1:1)을 취하여 열교반기에서 1차 가열 용융후 Span80 9g을 증류수 45ml와 2차 혼합, 1, 2차 혼합물을 3차 혼합.
- ② 고탄파라핀 5g, 유동파라핀 10g(1:2)을 취하여 열교반기에서 1차가열 용융후 Span80 9g을 증류수 45ml와 2차 혼합, 1, 2차 혼합물을 3차 혼합.
- ③ 고탄파라핀 5g, 유동파라핀 5g(1:1)을 취하여 열교반기에서 1차가열 용융후 Span80 5g을 증류수 20ml와 2차 혼합, 1, 2차 혼합물을 3차 혼합.

- ④ 고탄파라핀 10g(1:0)을 열교환기로 가열하여 녹인후(1차), Span80 5g을 증류수 25ml와 2차 혼합, 1, 2차 혼합물을 3차 혼합.
- ⑤ 고탄파라핀 5g, 유동파라핀 15g(1:3)을 취하여 열교환기에서 1차가열 용융후 Span80 10g을 증류수 50ml와 2차 혼합, 1, 2차 혼합물을 3차 혼합.

▶ 결과 : Gel상태의 에멀전이 제조되었으며 ④번 실험이 점도가 가장 높고 ②번 실험이 연한 크림형태(soft cream)였다. 즉 외관상 유화상태는 고탄p : 유동p = 1:2가 가장 양호하였다. (물 45ml첨가 : 최다량)(그림 4 참조) V.C=④>①>③>②>⑤, 교반온도: 40~50℃



2-1 2-2 2-3 2-4 2-5

그림 4. 2차 유화실험 결과

(3) 3차 유화 및 폭약제조 실험

- ① 고탄파라핀 7.5g, 유동파라핀 7.5g(1:1), Span80 9g, 증류수 45ml, 산화제 110g, Al 10g
- ② 고탄파라핀 5g, 유동파라핀 15g(1:3), Span80 10g, 증류수 50ml, 산화제 110g, Al 10g
- ③ 고탄파라핀 3g, 유동파라핀 17g(1:5.7), Span80 10g, 증류수 50ml, 산화제 110g, Al 10g

▶ 결과 : V.C=①>②>③, 제조온도 : 50~60℃

(4) 4차 유화실험

- ① 고탄파라핀 왁스 10g, 유동파라핀 왁스 10g(1:1)을 취해 열교환기로 1차 가열하여 녹인다. Span80 10g을 증류수 20g과 2차 혼합하고, 1차, 2차 혼합물을 3차 혼합한다.
- ② 고탄파라핀 왁스 15g, 유동파라핀 왁스 5g(3:1)을 취해 1차 혼합한다. Span80 10g을 증류수 30g과 2차 혼합하고 1차, 2차 혼합물을 3차 혼합한다.
- ③ 고탄파라핀 왁스 10g, 유동파라핀 왁스 20g(1:2)을 취해 1차 혼합한다. Span80 10g을 증류수 12g과 2차 혼합하고 1차, 2차 혼합물을 3차 혼합한다.
- ④ 고탄파라핀 왁스 7g, 유동파라핀 왁스 7g(1:1)을 취해 1차 혼합한다. Span80 10g을 증류수 30g과 2차 혼합하고 1차, 2차 혼합물을 3차 혼합한다.

▶ 결과

- 1) ②가 가장 점도가 크다. V.C=②>①>③, 점도는 고탄 왁스 사용량과 비례하였다.
- 2) 액체 왁스가 증가할수록 H₂O양이 줄어들어 폭약의 민감도는 높아진다.
- 3) 물이 적게 들어갈수록 옅은 노란색이 나타나고, 물이 많이 들어갈수록 미백효과가 더욱 높다. ④는 고탄P : 유동P = 1 : 1로써 H₂O가 10g 더 들어가고 가장 미백이었다. V.C=②>①>④>③, 교반온도 : 50~60℃
- (5) 5차 유화 및 폭약제조 실험
 - ① 고탄파라핀 왁스 20g과 Span80 10g을 1차 혼합하고, 증류수 30g과 산화제 130g을 2차 혼합하여 1, 2차 혼합물 및 Al 10g을 3차 혼합한다.
 - ② 고탄파라핀 왁스 20g과 Span80 10g을 1차 혼합하고, 증류수 30g을 1차 혼합물에 2차 혼합하여 1, 2차 혼합물에 산화제 130g과

Al 10g을 3차 혼합한다(그림 5 참조).

▶결과 : V.C=①>②, 제조온도 : 60~70℃

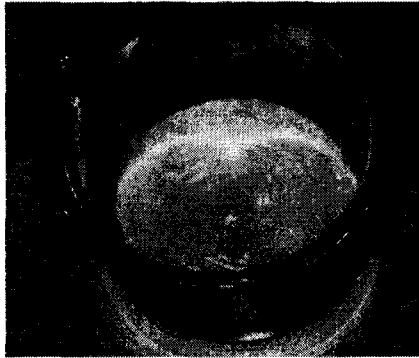


그림 5. 5차 유화 실험(가열혼합)

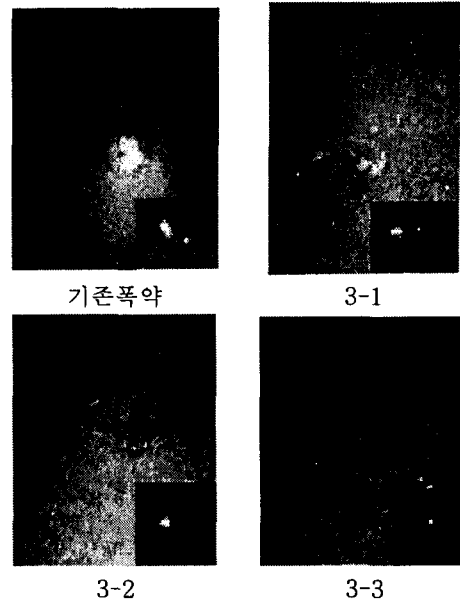


그림 6. 기폭실험 결과

2.2 성능실험

(1) 실험장에서의 기폭실험

3차 유화 및 폭약제조 실험에서 얻은 3가지의 sample폭약을 제조공장의 제품실험장에서 기존 에멀전폭약과 실험실 제조 에멀전폭약에 대해 비교 평가 기폭실험을 하였다.

▶ 결과 : ① 기폭민감도 = 기존폭약(완폭) > 1번폭약(반폭) > 2번 폭약(미폭) > 3번 폭약(불폭) 순이었으며 실험결과 모습은 그림 6과 같다.

(2) 현장 기폭 실험

5차 유화 및 폭약제조 실험에서 얻은 2가지의 sample을 발파현장에서 기폭실험 및 장전실험을 실시한 결과는 그림 7과 같다.

▶결과 : 기폭감도는 양호하였으며, 장전실험 결과 만족한 수준이었다.

3. 결과 고찰

3.1 에멀전화 기술에서 계면활성제에 대한 검토

에멀전폭약은 총포·도검·화약류 등 단속법 시행령 제2조(정의)12에 의한 함수폭약에 속하며, 목 상태(Gel 상태)의 산화제·물·예감제·발열제 등을 주성분으로 하는 혼합물로서 물에서 그 성질이 변화되지 아니하는 강한 폭약으로 정의되어 있다.

정밀화학공업에서는 화장품제조기술에서 마사지 크림의 제조원리와 조성이 매우 비슷하다. (기존성분 중 폭약에서는 산화제와 예감제가 추가되고 크림에서는 보습제, 영양 성분 및 향료가 추가되는 차이점 정도임) 그러나 두 공업모두 제조 및 장기보관(사용), 안전도 기술의 핵심인 계면활성제에 대한 연구정도 및 기술수준은 매우 큰 차이를 두고 있다. 본 연구에서 여러 차례 시험한 결과 IPA 및 Span 20등 HLB8.6이상은 사용이 불가하였으며, HLB4.3의 Span 80이라

고 명명하고 있는 계면활성제가 본 목적에 가장 적합하였다. 즉 현재까지의 연구결과로는 이전에 발표된 낮은 HLB 혹은 HLB 3~9의 범위의 계면활성제가 에멀전폭약 제조의 용도라고 하였으나 HLB 4~8의 범위의 계면활성제가 에멀전폭약제조의 용도라고 수정할 필요가 있으며 지속적인 연구가 요망된다. 이때 유동 파라핀왁스 사용은 가능한 줄이고 고형파라핀 왁스 사용을 늘리는 것이 제품의 품질을 더욱 높이는 방법이었다.

3.2 에멀전폭약제조 실험결과 검토

(1) 유화 및 폭약제조 실험결과 고찰

- ① 고형파라핀왁스와 유동파라핀왁스는 실험실 배합 비율 및 공정실험비율에 따라 혼합 비율을 확정해야 한다. 가능한 유동파라핀 왁스의 양을 줄이는 것이 취급상 편리할 것이다.
- ② HLB 8이상 계면활성제는 국내사용현장의 경우 효율적이지 못하므로 겨울철 사용제품이나 한대지역 수출품 제조시 고려해야 할 사항으로 생각된다.
- ③ 고형파라핀왁스 : 유동파라핀왁스의 비는 1:1 혹은 그 이하로 함이 좋으며 제조온도는 안전을 고려하여 50~70℃로 낮추어도 작업이 가능할 것이다.

(2) 실험실 제조 에멀전폭약의 성능에 대한 고찰

- ① 실험실제조 에멀전폭약의 경우 대량생산체제의 공장생산에 비해 기폭 민감도가 떨어지는 경향이 있었고, 극한 경우에는 불폭이 발생되기도 하였다. 예상되는 원인으로는 혼합정도부족, 수분함량과대, 예감제 부족을 들 수 있다.
- ② 기폭민감도를 향상시키기 위해서는 1차,

2차, 3차 혼합비율 및 순서를 조절하고 계면활성제를 잘 선택하면 상당부분 해소될 것으로 판단된다. 특히 계면활성제 전문연구기관이나 대학교 등과 에멀전폭약 제조회사간에 신뢰와 상호협조 속에 산학연계가 이루어진다면 상당한 기술개발 및 제조비용절감에 많은 역할을 할 수 있을 것이다.

(3) 폭약제조공정 적용에 대한 고찰

① 에멀전폭약 제조공정의 혼합온도는 약 90℃전후이고, 기초화장품의 마사지크림의 제조온도는 약 70℃전후이며, 실험실 에멀전폭약의 제조온도는 50~70℃에서 가능하였다. 에멀전폭약의 혼합성분과 제조 중 위험도를 감안할 때 현재의 에멀전폭약 제조공정의 온도는 이론적으로는 20~40℃를 더 낮출 수 있다고 판단된다. 그러나 제조공정 중 특기사항을 고려하더라도 작업온도를 더 낮추는 것이 안전관리에 큰 도움이 될 것이다.

② 제조공장 및 사용현장의 안전도를 더욱 높이기 위해서는 현재의 화학약품 조성을 재검토할 필요가 있으며, 특히 현재 사용중인 예감제 사용을 감소시켜 원가절감 및 안전도 향상을 위해서 계면활성제에 관한 연구가 더 필요한 것으로 사료된다.

4. 결 론

· 우리나라 기후(약10~30℃정도)에서 사용할 에멀전폭약을 제조할 경우 유동파라핀왁스는 첨가되지 않더라도 고형파라핀왁스만으로도 비수용성 가연물로써의 역할이 충분한 것으로 보여지며, 생산에 적합한 계면활성제의 HLB는 4~8의 범위로 요약되고, 50~70℃에서 실험실 제조가 가능하였으므로 작업안전도를 높이기 위해 생산공정의 온도를 낮추는 방법을 강구할 필요가 있었으며,

현재의 혼합비율을 재검토하여 예감제 사용 축소 등으로 원가절감, 안전도향상에 기여할 수 있을 것으로 연구되었다.

· 제 5세대의 안전화약이라고 불리는 w/o 계열의 에멀전폭약은 시판 후 불과 수 년 사이에 고전적인 폭약의 개념을 크게 바꾸어 놓았다. 그러나 정작 국내 기술이전 수준은 매우 미흡한 실정이다. 에멀전폭약 제조기술의 핵심기술인 계면활성제에 대한 연구개발은 타 정밀화학공업에 비하면 더욱 미진한 실정임으로 국내 유수의 학자와 기술자 및 경영자의 관심이 더욱 요망된다.

Jaimin Lee, 1994, "Rock Blasting & Explosive Engineering", CRC Press Inc., p.151.

9) "Blaster's Hand Book", 1980, E.I. du pont de Nemours & Co, p.60~78, 406.

10) H·Joseph Burchell, 1987, "Explosive and Rock Blasting", Atlas Powder Company, p.13, 60~65.

11) URBANSKI, T., 1984, "Chemistry and Technology of Explosives", Pergamon Press Ltd, p.558~567.

참 고 문 헌

- 1) 총포·도검·화약류 등 단속법 시행령 제2조 12항.
- 2) 안명석·김종현·이종권·최재욱, 2001, "에멀전폭약의 특성 및 사용상 문제점 개선 방안", 2001 추계공동 학술발표회논문집, 한국암반공학회·대한화약기술학회(2001. 10), p.175~183.
- 3) 김희창·안명석·김종현, 2000, "화약 및 화공품의 역사와 향후 전망에 관한 연구", 화약발과, 대한화약발과공학회(2000.9), p. 9~10.
- 4) 김재극, 1997, "산업화약과 발과공학", 서울대학교 출판부, p.50.
- 5) 권경옥 외 5인 공역, 2002, "신 화장품학", 도서출판 동화기술, p.320.
- 6) 황선일, "계면활성제의 기술현황과 응용", 산업기술정보원, p.3.
- 7) 工業火藥協會, 1987, "火藥 Handbook", 日本共立出版社, p.7.
- 8) Per-Anders Persson, Roger Holmberg,