

## Comparative analysis of detonation velocity in determining product composition for high energetic molecules using stoichiometric rules

Hyun Jeong Kim<sup>1</sup>, Byung Hun Lee<sup>1</sup>, Soo Gyeong Cho<sup>2</sup>, and Sung Kwang Lee<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Hannam University, Korea

<sup>2</sup>Agency for Defense Development, Korea

(Received November 2, 2017; Revised November 21, 2017; Accepted November 22, 2017)

## 화학 양론적 규칙으로 고에너지 물질의 폭발 생성물 조성 결정에 따른 폭발속도 비교분석

김현정<sup>1</sup> · 이병훈<sup>1</sup> · 조수경<sup>2</sup> · 이성광<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>한남대학교 화학과, <sup>2</sup>국방과학연구소

(2017. 11. 2. 접수, 2017. 11. 21. 수정, 2017. 11. 22. 승인)

**Abstract:** High energetic materials (HEMs) have been used in fuels, civil engineering and architecture as well as military purposes such as explosives and propellants. The essential process for the development of new energetic compounds is to accurately calculate its detonation performances. The most typical equation for calculating the explosive performance is the Kamlet-Jacobs (K-J) equation. In the K-J equation, the parameter such as the number of moles of gaseous products at the explosion, the average molar mass of gas products, and the explosion heat greatly affect the explosion performance. These depend on the product composition for the detonation reaction. In this study, detonation products of 65 high energetic molecules (HEMs) were calculated from the various rules such as Kamlet-Jacobs, Kistiakowsky-Wilson, modified Kistiakowsky-Wilson, Springall-Roberts rules to calculate more accurate detonation velocity (Dv). In addition, they were applied to five kinds of detonation velocity equations proposed by K-J, Rothstein, Xiong, Stine and Keshavarz. The mean absolute error and root mean square error of HEMs were obtained from experimental and calculated velocity value for each method. The K-J and Xiong equation that is slightly complex showed a lower mean absolute error than the simple Rothstein and Keshavarz equation. When the mod-KW rule was applied to the Xiong equation, the detonation velocities were the most accurate. This study compared the various method of calculating the detonation velocity of HEMs to obtain accurate HEMs performance.

**요 약:** 고 에너지 물질은 폭약이나 로켓의 추진체와 같은 군사적 목적뿐만 아니라 연료, 토목 및 건축 등의 민간 분야에도 사용되고 있다. 새로운 고에너지 물질의 개발을 위해 필수적인 단계는 물질의 폭발 성능을 정확하게 계산하는 것이다. 여러 수식들 중에서 폭발 성능을 계산하는데 가장 대표적인 수식은

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-629-8874 Fax : +82-(0)42-629-8811

E-mail : leesk@hnu.kr

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Kamlet-Jacobs (K-J) 식 이다. K-J 식에서는 폭발 시 기체 생성물의 몰수와 이들 기체의 평균 분자량, 그리고 폭발열 과 같은 인자가 폭발 성능에 크게 영향을 미치고, 이것들은 폭발반응에서 생성된 생성물 조성에 좌우되게 된다. 본 연구에서는 4가지 화학 양론적 규칙(Kamlet-Jacobs, Kistiakowsky-Wilson, modified Kistiakowsky-Wilson, Springall-Roberts 규칙)을 통해 65종 고에너지물질의 폭발 생성물 조성을 계산하였고, 이를 K-J, Rothstein, Xiong, Stine, Keshavarz 등이 제안한 폭발속도식에 적용하였다. 각 계산된 방법 별로 실험값에 대한 평균절대오차와 평균계급근오차를 얻었다. 다소 복잡한 K-J와 Xiong식은 간단한 Keshavarz 식과 Rothstein식보다 더 낮은 평균절대오차를 나타내었다. 또한 mod-KW규칙으로 생성물을 계산하여 Xiong의 식에 적용하였을 때, 폭발속도들이 가장 정확했다. 이 연구는 고에너지물질의 정확한 성능을 얻기 위하여 폭발속도를 계산하는 다양한 방법을 비교하였다.

**Key words:** high energetic molecules, detonation products, detonation velocity

## 1. 서 론

고에너지 물질은 폭발물, 추진체, 건축, 폭죽 등으로 군사 및 민간분야에서 다양하게 사용되고 있다. 고에너지물질은 산화반응을 포함한 분해과정을 통해 낮은 에너지의 생성물로 분해되면서 많은 에너지를 방출하는 물질로 사용되는 용도에 따라 폭발 성능이 그에 적합하여야 한다. 고에너지 물질의 폭발성능은 주로 폭발속도(Dv)와 폭발압력(Dp)로 나타내며, 가장 대표적으로 알려진 실험식인 Kamlet-Jacobs (K-J) 식<sup>1</sup>을 통해서 계산해낼 수 있고, 그 식은 식 (1)과 (2)와 같이 나타낼 수 있다. 이 식에서 폭발성능은 4 가지 인자에 의해서 결정되는데, 그 인자는 (1) N(폭발물의 g 당 폭발 기체의 몰수, mol/g), (2)  $M_{ave}$ (생성물 기체의 평균 분자량, g/mol), (3) Q(폭발열, cal/g), (4)  $\rho$  (밀도, g/cm<sup>3</sup>)이다.

$$Dv(\text{mm}/\mu\text{s}) = 1.01[N^{0.5}M_{ave}^{0.25}Q^{0.25}(1+1.30\rho)] \quad (1)$$

$$Dp(\text{kbar}) = 15.58[NM_{ave}^{0.5}Q^{0.5}\rho^2] \quad (2)$$

이 식들의 4 가지 인자 중에서 밀도를 제외한 3 가지 인자들(N,  $M_{ave}$ , Q)는 고에너지 물질의 분해 반응에 의해 생성되는 생성물에 따라 달라지게 된다. 고에너지 물질의 분해반응에서 생성되는 생성물의 반응식은 실제 반응 과정의 전이 상태와 중간체 생성, 활성화 에너지 등의 변화에 따라 화학 양론적으로 달라질 수 있으며, 이로 인하여 k-J식에서 보았듯이 고에너지 물질의 성능을 표현하는 폭발속도, 폭발압력의 계산이 달라지게 된다.

최근 폭발 생성물과 폭발 속도에 대한 연구를 여러 연구자들이 진행하였는데, Politzer<sup>2</sup>교수는 고에너지

물질의 분해 반응에 따른 생성물을 예측하기 위하여 14 가지 폭약에 대하여 4 가지 화학 양론적 규칙(Kamlet-Jacobs, Kistiakowsky-Wilson, Modified Kistiakowsky-Wilson, Springall-Roberts rule)을 K-J식에 적용하여 폭발속도 및 압력을 비교하였다. Shekhar<sup>3</sup>는 5가지의 폭발 속도 계산 방법에 대하여 4 종의 고에너지 분자를 적용하여 그 결과를 비교하였고, 다른 방법들은 서로 차이가 있으나, Xiong방법이 K-J식으로 얻은 결과와 유사함을 밝힌 바 있다. .

본 연구에서는 이러한 연구들을 바탕으로 보다 많은 폭발속도 실험데이터를 이용하여 4종의 화학 양론적 규칙과 폭발속도를 계산하는 실험식 5종과 번갈아 적용하여 비교함으로써, 실제로 고에너지 물질의 폭발속도를 계산할 때 가장 정확한 폭발 성능을 계산하는 조합을 확인하고자 한다.

## 2. 방 법

### 2.1. 실험 데이터 수집 및 화학 양론적 규칙을 통한 반응식 비교

문헌<sup>4,6</sup>을 통해 밀도와 폭발속도 실험값을 모두 지니고 있는 65 종의 고에너지 물질의 데이터를 수집하였다. 또한, C, H, N, O를 포함하는 화합물에 대하여 시도되었던 다양한 양론적 규칙들<sup>2,7</sup>을 조사하였다. 고에너지 물질의 분해 반응에 대한 생성물을 예측하는 4 종의 화학 양론적 규칙은 Table 1-4에 나타내었고, 이들 규칙의 순서도는 Fig. 1-4에 각각 나타내었다. 4 종의 화학 양론적 규칙 중에서 Kamlet-Jacobs(KJ)양론 규칙과 Modified Kistiakowsky-Wilson(mod-KW) 양론규칙에서는 반응물의 산소를 먼저 H<sub>2</sub>O(g)로 전환한 이후에 남은 산소가 탄소와 결합하여 CO<sub>2</sub>(g)나

Table 1. Kamlet-Jacobs (KJ) rule

Priority	Condition	Reaction
1	Convert hydrogen to H <sub>2</sub> O(g).	2H + O → H <sub>2</sub> O(g)
2	Use remaining oxygen to form CO <sub>2</sub> (g). No CO(g) is anticipated.	C + O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> (g)
3	All the nitrogen is converted to nitrogen gas, N <sub>2</sub> (g).	N → 1/2 N <sub>2</sub> (g)

Table 2. Kistiakowsky-Wilson (KW) rule

Priority	Condition	Reaction
1	Convert carbon to CO(g).	C + O → CO(g)
2	Use remaining oxygen to form H <sub>2</sub> O(g).	2H + O → H <sub>2</sub> O(g)
3	If any oxygen still remain, oxidize CO(g) to CO <sub>2</sub> (g). (the CO(g) comes from reaction(1))	CO + O → CO <sub>2</sub> (g)
4	All the nitrogen is converted to nitrogen gas, N <sub>2</sub> (g).	N → 1/2 N <sub>2</sub> (g)

C(s)로 생성되는 반면에, Kistiakowsky-Wilson (KW)양론 규칙과 Springall-Roberts (SR)양론규칙에서는 반응물의 탄소가 먼저 산소와 반응하여 CO(g)를 생성하는 면에서 규칙이 차이가 난다. 또한 KJ와 mod-KW양론 규칙은 두 번째로 고려하는 대상에서 차이가 있는데, KJ양론규칙에서는 CO<sub>2</sub>(g)를 생성시키고 CO(g)를 생

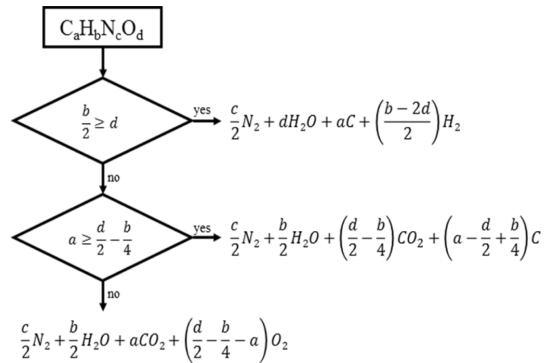


Fig. 1. Block diagram of Kamlet-Jacobs (KJ) rule.

성시키지 않는 반면에, mod-KW양론규칙에서는 CO(g)를 생성시키고 그 뒤로 남은 탄소를 CO<sub>2</sub>(g)를 생성시킨다. KW와 SR양론규칙의 차이는 두 규칙 모두 2번째 3번째로 우선고려하는 생성물은 H<sub>2</sub>O(g)와 CO<sub>2</sub>(g)로 같으나, 그 이후 SR규칙은 CO(g)를 CO<sub>2</sub>(g)과 C(s)로 전환하는 다소 복잡한 과정을 포함하고 있다. 모든 규칙에서 질소는 N<sub>2</sub>(g)로 생성된다.

각각의 양론적 규칙에 따라 생성물의 조성이 결정되면, 이에 따라 N, M<sub>ave</sub> 뿐만 아니라 각 생성물의 생성열과 반응물의 생성열로부터 반응열 Q도 계산할 수 있다. 따라서 K-J 폭발속도식에 대입하여 각 화학 양론 규칙 별로 65 종의 고에너지 물질에 대한 폭발속

Table 3. Modified Kistiakowsky-Wilson (mod-KW) rule

Priority	Condition	Reaction
1	Convert hydrogen to H <sub>2</sub> O(g).	2H + O → H <sub>2</sub> O(g)
2	Use remaining oxygen to form CO(g).	C + O → CO(g)
3	If any oxygen still remain, oxidize CO(g) to CO <sub>2</sub> (g). (the CO(g) comes from reaction(2))	CO + O → CO <sub>2</sub> (g)
4	All the nitrogen is converted to nitrogen gas, N <sub>2</sub> (g).	N → 1/2 N <sub>2</sub> (g)

Table 4. Springall-Roberts (SR) rule

Priority	Condition	Reaction
1	Convert carbon to CO(g).	C + O → CO(g)
2	Use remaining oxygen to form H <sub>2</sub> O(g).	2H + O → H <sub>2</sub> O(g)
3	If any oxygen still remain, oxidize CO(g) to CO <sub>2</sub> (g). (the CO(g) comes from reaction(1))	CO + O → CO <sub>2</sub> (g)
4	All the nitrogen is converted to nitrogen gas, N <sub>2</sub> (g).	N → 1/2 N <sub>2</sub> (g)
5	Convert one-third of the CO(g) that is present to CO <sub>2</sub> (g) and C(s).	1/3 CO → 1/6 CO <sub>2</sub> (g) + 1/6 C(s)
6	Convert one-sixth of the CO(g) that is present to H <sub>2</sub> O(g) and C(s).	1/6 CO + 1/6 H <sub>2</sub> → 1/6 H <sub>2</sub> O(g) + 1/6 C(s)

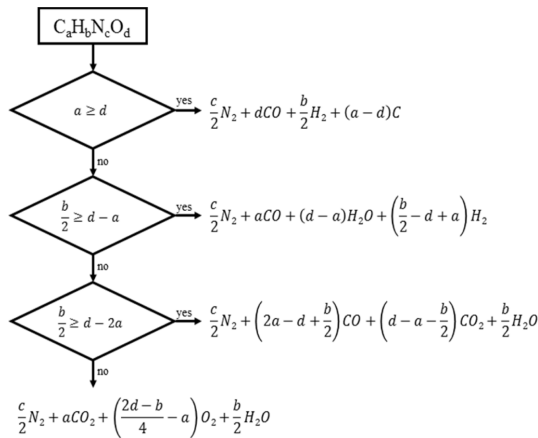


Fig. 2. Block diagram of Kistiakowsky-Wilson (KW) rule.

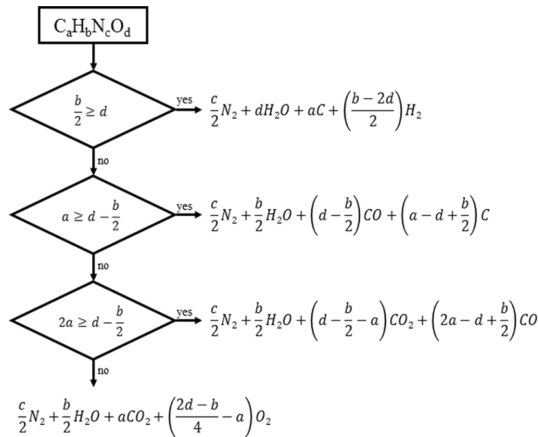


Fig. 3. Block diagram of modified Kistiakowsky-Wilson (mod-KW) rule.

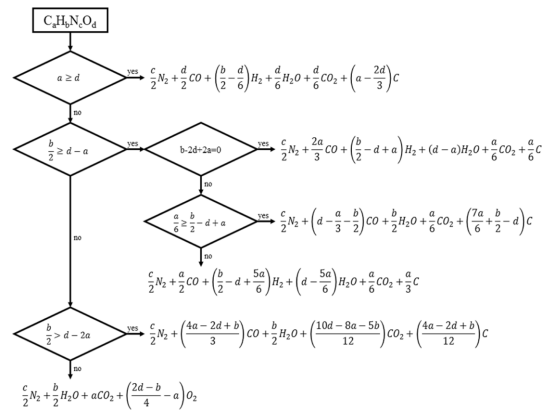


Fig. 4. Block diagram of Springall-Roberts (SR) rule.

도를 계산하였으며, 문헌으로부터 수집한 실험값과의 비교하였다.

## 2.2. 폭발속도 계산 수식에 의한 폭발속도 비교

생성물의 조성을 결정된 4 가지 화학 양론적 규칙에 대하여 K-J 폭발속도식 이외에 적용 가능한 폭발속도 수식을 조사하였다. Rothstein,<sup>8</sup> Xiong,<sup>9</sup> Stine,<sup>10</sup> Keshavarz<sup>11</sup> 식이 이에 해당하며, 자세한 설명은 Table 5에 나타내었다.

K-J과 Xiong의 폭발속도식은 폭발 생성물의 조성을 통해서만 계산할 수 있는 N,  $M_{ave}$ , Q등이 있어서 4 가지의 화학 양론적 규칙을 적용 시에 모두 다른 폭발속도로 계산될 수 있으나, Rothstein, Stine, Keshavarz의 폭발속도식은 폭발 생성물의 조성에 대한 정보가

Table 5. Empirical equations for calculating detonation velocity in this study

Literature	Empirical equation <sup>a</sup>
Kamlet and Jacobs <sup>1</sup>	$Dv(\text{km/s}) = 1.01[N^{0.5}M_{ave}^{0.25}Q^{0.25}(1+1.30\rho)]$
Rothstein <sup>8</sup>	$Dv(\text{km/s}) = (F-0.26)/0.55$
Xiong <sup>9</sup>	$Dv(\text{km/s}) = 67.6Q^{0.5} + 243.2w\rho$
Stine <sup>10</sup>	$Dv(\text{km/s}) = 3.69 + \rho(-13.85C + 3.95H + 37.74N + 68.110 + 0.6917H_f)/MW$
Keshavarz <sup>11</sup>	$Dv(\text{km/s}) = 1.6439 + 3.5933\rho - 0.1326C - 0.0034H + 0.1206N + 0.004420 - 0.2468X$

<sup>a</sup>  $\rho$ , density, N, moles of detonation gases per gram of explosive;  $M_{ave}$ , average molecular weight of gases; Q, heat of detonation.

$$Q, \text{ heat of detonation; } F = \left[ 100 \times \frac{n(O) + n(N) - \frac{n(H)}{2} + \frac{n(A)}{2} - \frac{n(B)}{2} - \frac{n(C)}{2} - \frac{n(D)}{4} - \frac{n(E)}{4}}{MW} \right];$$

$$w, \text{ potential energy, } w = \sum N_i K_i / MW$$

없어도 반응물의 화학식을 통해 간단하게 계산할 수 있는 인자들로 구성되어 있어서 생성물의 화학 양론적 규칙을 적용할 필요가 없다. 그러므로 4 가지의 화학 양론 규칙은 K-J와 Xiong의 폭발속도식에만 적용이 가능했다.

각 규칙과 계산방법별로 적용하여 얻은 계산값과 실험값은 그 차이를 RMSE(root mean square error)과 MAE(mean absolute error)값을 통해서 계산 오차를 나타내었다.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_{cal,i})^2}{n}} \quad (3)$$

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^n |y_i - y_{cal,i}|}{n} \quad (4)$$

n은 데이터의 수를 나타내며, 대체적으로 이상치(outlier)들에 대해서는 RMSE가 MAE보다 더 민감하게 차이를 나타내게 된다.

### 3. 결과 및 고찰

화학 양론적 규칙을 폭발 반응식에 적용한 다양한 계산 방법의 평균적인 오차결과들은 Table 5에 정리하여 나타내었다. 폭발 생성물의 조성을 통해서만 계산이 가능한 K-J와 Xiong의 폭발속도식에 대하여 4 가지 화학 양론 규칙 별로 정확도를 확인할 수 있었다. Shekhar<sup>3</sup>의 연구결과와 같이 다른 방법들 보다는 이 두 가지 방법의 결과가 비슷하게 나왔으나, 보다 많은 65 종 고에너지 물질에 적용함에 따라 다소 차이를 나타내었다. 먼저 K-J폭발속도식에서는 4 가지 화학 양론적 방법에 대해서는 K-J 양론 규칙을 적용한 경우가 다른 방법들 보다 실험값과의 평균오차가 적은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 K-J 폭발속도식은 KJ 양론규칙을 기반으로 진행된 실험식이었기 때문에 다른 양론규칙들보다 KJ양론규칙을 적용하였을 때 실험값과 잘 일치한 것으로 이미 예상할 수 있다. 폭발속도식을 비교하였을 때는 오히려 C(s)의 생성물까지 고려하는 SR양론규칙이 다른 방법보다 다소 높은 평균오차를 나타냈다. 또 다른 폭발속도 반응식인 Xiong 식에서는 K-J폭발속도식과 다소 다른 결과를 나타내었는데, 평균오차가 낮은 순서는 mod-KW ≤ KJ < SR < KW 순으로 나타났다. 여기서 낮은 평균오차를 나타낸 mod-KW와 KJ양론규칙의 공통점은 모두 H<sub>2</sub>O(g)의 생성을 먼저 고려한다는 점이며, 아마도 폭발반응에서 H<sub>2</sub>O(g)의 생성을 먼저 고려하는 부분이

Table 6. Performance comparison between different methods for calculating detonation velocity (Dv)

Dv equations	Stoichiometric rules	MAE	RMSE
Kamet-Jacobs	KJ	0.239	0.331
	KW	0.302	0.382
	mod-KW	0.302	0.375
	SR	0.335	0.419
Rothstein	-	0.943	1.454
Xiong	KJ	0.213	0.285
	KW	0.488	0.621
	mod-KW	0.201	0.271
	SR	0.342	0.646
Stine	-	0.318	0.582
Keshavarz	-	0.872	1.331

정확한 폭발속도를 계산하는데 중요한 요인임을 확인할 수 있다. 평균오차가 큰 SR과 KW양론규칙은 CO(g)의 생성을 최우선적으로 고려하는데, H<sub>2</sub>O(g)의 생성을 최우선으로 고려하는 앞의 두 방법과 비교되는 결과를 나타내었다. 본 연구에서 가장 정확한 방법은 Xiong의 폭발속도식에 mod-KW양론규칙을 적용한 경우이며, KJ양론규칙과 비교하여 CO(g)의 생성을 두 번째로 우선 고려한다 차이가 있다. 이마도 이러한 부분이 Xiong의 식에서 오차를 다소 감소시킨 것으로 판단된다.

Keshavarz와 Rothstein의 폭발속도식은 다른 3 가지 방법에 비해 생성열이나 반응열과 같은 인자를 사용하지 않아서 보다 간단하게 계산할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 본 연구에서 이들의 평균오차는 다른 수식과 비교하여 상당히 크게 나타났다. Keshavarz와 Rothstein의 폭발속도식은 일부 알려진 폭발속도 실험값에 대하여 계수를 맞춘 형태이므로 간단한 분자식 내 인자들이 폭발속도에 영향을 미치는지를 정확하게 확인하려면 더 많은 실험데이터로 적용할 확인할 필요가 있다. 반응물의 생성열과 밀도, 그리고 분자식의 원소들을 인자로 사용한 Stine식은 앞 선 두 수식보다 평균오차가 낮은 결과를 나타내었는데, 아마도 폭발속도에 중요한 인자인 반응물의 생성열이 포함되어 개선된것으로 여겨진다.

그러므로 반응열이나 생성열과 같은 인자가 폭발속도에 미치는 영향이 상당히 크며, 이를 제외한 2 가지 수식(Keshavarz와 Rothstein 식)이 낮은 이유로 여겨진다. 또한 반응열에 영향을 미치는 생성물의 조성은 그보다 다소 낮게 영향을 미치는 것이 아닌가

예상을 해본다.

#### 4. 결 론

새로운 고에너지 물질의 개발과정에서 그 성능을 평가하기 위해서는 폭발속도를 정확하게 예상하는 것이 매우 필수적인 단계이다. 특히 개발과정에 합성 및 물성실험에서 위험요소가 고에너지 분자들은 미리 그 물질의 성능을 계산함으로써 시간과 비용 및 위험을 최대로 줄일 수 있기 때문이다. 지금까지 Kamlet-Jacobs (K-J) 수식을 포함한 5 가지 방법으로 폭발속도를 계산할 수 있었는데, 이들에 대하여 4 가지 화학양론 규칙을 적용하여 65 종의 고에너지물질에 대하여 실험값과 비교함으로써 각 방법들의 정확도를 확인할 수 있었다. 반응열이나 생성열 인자를 포함하지 않는 2 가지 폭발속도식(Keshavarz와 Rothstein 식)의 평균오차가 상대적으로 크게 나왔으며, 반응열을 포함할 경우, 4 가지 화학양론식의 조합에서 Xiong의 폭발속도식에 mod-KW양론규칙을 적용하였을 때가 가장 낮은 평균오차를 나타내었다. 화학양론식에서도 H<sub>2</sub>O(g)를 우선적으로 고려하는 화학양론식(mod-KW와 KJ양론규칙)이 CO(g)를 우선적으로 고려하는 화학양론 규칙 (SR과 KW양론규칙)보다 평균오차가 낮음으로써 더 정확함을 확인할 수 있었다. 이 연구를 통해서 보다 정확한 폭발속도를 계산해 낼 수 있는 방법을 제안할 수 있었고, 이를 활용한 폭발반응의 메커니즘 연구도 진행할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 방위산업청, 국방과학연구소, 차세대융복

합에너지물질 특화센터의 지원으로 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

이용 가능한 지원 정보 (Support information available) Table 1S는 화학 양론 규칙과 폭발속도 계산식으로 계산한 65 종의 고에너지물질의 계산값과 실험값을 포함하고 있으며, 이에 대한 정보는 학회지 홈페이지를 통해서 무료로 받을 수 있다.

#### References

1. M. J. Kamlet and S. J. Jacobs, *J. Chem. Phys.*, **48**(1), 23-35 (1968).
2. P. Politzer and J. S. Murray, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, **11**(4), 459-474 (2014).
3. H. Shekhar, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, **9**(1), 39-48 (2012).
4. R. Meyer, J. Köhler and A. Homburg, In 'Explosives', WILEY-VCH, 2007.
5. P. Politzer and J. S. Murray, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, **8**(3), 209-220 (2011).
6. M. H. Keshavarz, A. Zamani and M. Shafiee, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **39**(5), 749-754 (2014).
7. J. Akhavan, In 'The chemistry of explosives', 2nd Ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K., 2011.
8. L. R. Rothstein and R. Petersen, *ADA 062265, Naval Weapon Station*, (1978).
9. W. Xiong, *J. Ener. Mater.*, **3**(4), 263-277 (1985).
10. J. R. Stine, *J. Ener. Mater.*, **8**(1-2), 41-73 (1990).
11. M. H. Keshavarz, R. T. Mofrad, R. F. Alamdari, M. H. Moghadas, A. R. Mostofizadeh and H. Sadeghi, *J. Hazard. Mater.*, **137**(3), 1328-1332 (2006).