

탄화도별 발전연료의 자연발화 특성 평가

김재관[†] · 박석운 · 정재혁 · 신동익 · 홍준석 · 홍진표

한국전력공사 전력연구원 청정발전연구소

(2017년 7월 28일 접수, 2017년 8월 29일 수정, 2017년 8월 30일 채택)

Spontaneous Combustion of Various Fuels of Carbonization Rank

Jae-Kwan Kim[†], Seok-Un Park, Jae-Hyeok Jeong, Dong-Ik Shin, Jun-Seok Hong and Jin Pyo Hong

Clean Power Generation Laboratory, KEPCO(Korea Electric Power Corporation)'s Research Institute

(Received 28 July 2017, Revised 29 August 2017, Accepted 30 August 2017)

요 약

미분탄화력발전소에서 사용되는 각종 발전연료의 탄화도에 따른 발열개시온도(CPT; Cross Point Temperature), 발화온도(IT; Ignition temperature) 및 발화온도 승온속도(CPS; Cross Point Slope)는 전기로 내부에 설치된 백금 망에 74 μ m 이하 입도의 시료를 넣고 공기분위기, 25 $^{\circ}$ C에서 600 $^{\circ}$ C까지의 승온조건에서 평가하였다. 발열개시온도 및 발화온도는 탄화도에 대한 의존성이 크지 않은 반면, 발화온도 승온속도는 탄화도에 크게 의존하는 것으로 나타났다. 탄화도가 낮은 우드펠렛의 발화온도 승온속도는 20.995 $^{\circ}$ C/min으로 가장 높은 자연발화성을 가지며, 아역청 KIDECO탄은 15.370 $^{\circ}$ C/min인 반면, 가장 높은 탄화도를 가지는 석유코크스는 2.950 $^{\circ}$ C/min로 나타났다. 자연발화 경향성은 석탄 표면의 산화반응에 주요한 변수로서 작용하는 휘발분 함량 및 산소관능기의 농도 뿐만 아니라 좌의 비표면적, 정압몰비열이 높을수록 증가하는 것으로 확인되었다.

주요어 : 탄화도, 발열개시온도, 발화온도, 발화승온속도, 산소관능기

Abstract - Spontaneous combustion propensity of various coals of carbonization grade as a pulverized fuel of coal fired power plant has been tested from an initial temperature of 25 $^{\circ}$ C to 600 $^{\circ}$ C by heated in an oven with air to analyze a self oxidation starting temperature. This tests produce a CPT(Cross Point Temperature), IT(Ignition temperature) and CPS(Cross Point Slope) by calculated as the slope of time taken a rapid exothermic oxidation reaction at CPT base. CPS show a carbonization rank dependence, whereby wood pellet has the highest propensity to spontaneous combustion of 20.995 $^{\circ}$ C/min. A subbituminous KIDECO coal shows an CPS values of 15.370 $^{\circ}$ C/min whereas it of pet coke of the highest carbonization rank has 2.950 $^{\circ}$ C/min. The nature of this trend is most likely a concentration of volatile matter and oxygen functional groups of coal surface that governs the available component for oxidation as well as surface area of fuel char, and constant pressure molar heat.

Key words : Carbonization rank, CPT, IT, CPS, Oxygen functional group

1. 서 론

발전용 연료로서 국내외 미분탄 석탄화력 발전소에 적용하기 위해서는 보관하는 과정 및 미분하는 과정

에서의 자연발화 및 화재 발생 가능성을 예측 관리하여야 한다. 국내 500MW 표준석탄화력 발전소의 경우 수입탄을 발전소별 저탄장에 하역 후 1~3개월을 보관하면서 사용하고 있으며, 석탄의 상태 및 종류에 따라 자연발화가 다르게 일어나고 있다. 최근 5년간 석탄화력발전소의 저탄장에서 발생한 자연발화 현황 조사결과, 수입탄 중 50% 이상에서 자연발화가 발생하고

[†]To whom corresponding should be addressed.

Tel : +82-42-865-5662 E-mail : jkkin7839@kepco.co.kr

있는 것으로 파악되었다[1]. Fig. 1(1) 은 국내 표준화력발전소 저탄장의 자연발화 발생장면으로서, 저탄장의 자연발화 발생 시 (1) 저탄장주변 유해 가스 발생에 따른 작업환경 저하, (2) 석탄의 고유 열량 손실, (3) 자연발화된 석탄의 소화 시 물 분사로 인한 연소장애 및 소화비용 발생, (4) 석탄의 성상변화에 따른 불완전 연소와 같은 문제점들이 발생하고 있다.

저탄장과 달리 발전연료 취급계통의 경우 보일러에서 연소를 위해 Roller Mill 혹은 Ball Mill에서 원탄을 미분 시 석탄 내 수분을 건조하기 위해 200~300°C의 1차 공기를 주입하기 때문에 탈휘발화에 의한 화재도 발생하고 있다. Fig.1(2)는 석탄 미분기에서 미분 실험 시 발생한 화재 장면으로서, 석탄화력 발전소 현장의 경우 미분기에서 화재 발생 시 미분기 정지로 인한 보일러 출력감발의 피해가 발생한다. 따라서, 본



(1) coalyard



(2) pulverizer

Fig. 1. Real view of spontaneous combustion at (1) coal stockpile, and (2) pulverizer of coal fired power plant

고에서는 미분탄 석탄화력 발전소에 사용하는 발전용 연료의 탄화도별 자연발화 특성 및 물리화학적 특성 평가를 통한 자연발화 상관성을 규명하고자 하였다.

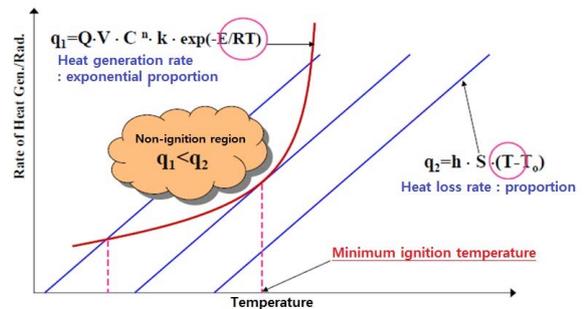
2. 이론 고찰

고체성 물질의 자연발화 메카니즘은 Fig. 2(1)과 같이 시료 내부 및 표면에 열원이 공급 시 열은 계속된 축적을 통해 시료 내부의 온도가 올라간다. 이때 시료 내부에서 일어나는 발열반응(산화, 전도, 대류, 복사, 흡열)을 통해 공기 중 산소와의 접촉표면에서 가스상 발화가스가 생성되고 공기와의 혼합을 통해 산화반응이 일어나게 되는 과정이다.

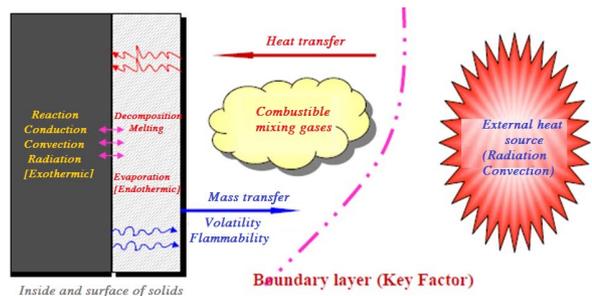
Semenov의 발화원리[2]는 석탄 산화반응을 한 개의 총괄반응으로 고려하여, 석탄과 공기 중 산소와의 산화반응에 따라 발생하는 발열반응속도가 반응 주변으로 발열반응열이 손실되는 속도보다 크면 열이 축적되기 때문에 발화가 발생한다는 이론이다.

$$Q_G(T_i) = Q_L(T_i) \tag{1}$$

$$k_o \exp(-E/RT) A \Delta H_C = hA(T_p - T_g) + \sigma \epsilon A(T_p^4 - T_g^4) \tag{2}$$



(1) Rate of heat generation and radiation



(2) Diagram of spontaneous combustion

Fig. 2. Mechanism of spontaneous combustion

식(1)은 석탄의 표면산화로 인한 발열량과 주변으로 열손실에 대한 열평형 방정식이며, 식(2)의 경우 석탄의 발열은 반응열과 발열량의 조합이며, 열손실은 대류와 복사열의 합으로 정의한다.

$$\left(\frac{dQ_G}{dT}\right)_T = \left(\frac{dQ_L}{dT}\right)_T \quad (3)$$

$$\frac{Ek_o z_{O_2}^n \Delta H_c}{RT_i^2} \exp(-E/RT_i) = \frac{2\lambda}{d_p} + 4Q_c T_i^4 \quad (4)$$

식(3)은 석탄의 발화온도를 산출하기 위해서는 발열반응 속도에 대한 온도변화와 반응주변으로의 열손실 속도에 대한 온도변화를 온도함수로 미분하면 식(4)가 된다. 석탄의 표면에서의 화학반응과 석탄 기공 내부로의 확산을 동시에 고려해야하며, 공기 중 산소농도(Z_{O_2})는 0.21로 하였다. 발화를 이용한 활성화에너지는 선형회귀분석법을 통해 식(5)가 도출되며, 활성화에너지 및 온도의 상관성 분석을 통해 속도빈도인자 식(6)을 도출할 수 있다.

$$B_i = T^2 \left(\frac{2\lambda}{d_p} + 4Q_c T_i^3 \right) \quad (5)$$

$$E = - \frac{\ln \left[\frac{B_i}{B_{ir}} \right]}{\frac{1}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{ir}} \right)} \quad (6)$$

$$k_o = \frac{RB_i}{E z_{O_2}^n \Delta H_c \exp(-E/RT_i)} \quad (7)$$

석탄과 같은 고체물질의 표면에서 자연발화가 발생하기 위해서는 표면산화를 개시시키기 위한 최소한의 에너지인 최소 점화에너지(Minimum Ignition Energy)가 있어야 한다 이 최소발화에너지[3]는 석탄 표면에서 발생하는 가연성 가스와 공기 중의 산소 혼합물을 화염으로 점화시키는 점화원(주변온도, 산소, 화학반응, 외부열 등)이 가지고 있는 에너지로서 발전연료마다 각각의 물리화학적 특성에 따라 다른 발열(발화)개시온도를 가지게 된다. 통상적으로 방열속도는 온도차에 선형적으로 비례하나 실제 발열속도는 지수함수적으로 곡선 형태를 보이는데 이론적인 방열속도와 실제 물질의 발열속도가 접하는 부분의 온도를 발화

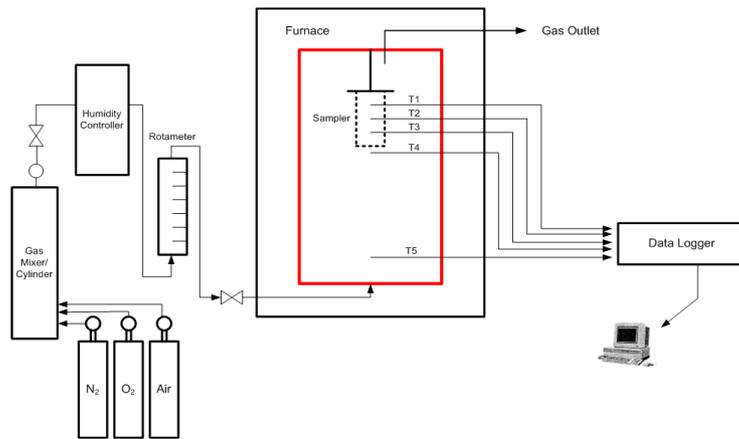
개시 온도로 규정한다.

3. 실험방법 및 장치

3-1. 승온실험장치 구성 및 실험방법

석탄화력발전소의 경우 미분기에서 1차 공기로 200~300℃의 고온공기를 주입하기 때문에 승온조건에서 발화온도의 측정하는 승온법의 도입이 필요하다. 승온법의 표준시험법은 석탄화력 발전연료와 같은 고체성 물질은 NF T20-036[4]에 따라 실온에 개방 시 공기접촉 폭발하는 폭발물질은 적용을 제외하며, 이 표준시험법의 목적은 고체성 물질의 기초적인 발화특성 실험에 유용하고 주변온도가 상승할 때 자연발화가 발생하는 고체물질의 발화성에 대한 기초자료를 도출하는데 사용된다. 승온 실험장치의 경우 Fig. 3과 같이 가열전기로, 열선, 온도계, 온도제어장치, 데이터 기록장치와 측정시료 용기로 구성되어 있다. 가열전기로는 내용적 90ℓ (45cm×45cm×45cm)의 노 내부에 각 좌우 4조의 열선을 설치하여 내부의 온도분포를 일정하게 유지하였다.

가열로 상부의 배기구에는 순환용 팬의 설치를 통해 설정온도 보다 전기로 내부온도가 높을 때 자동적으로 작동하며, 직경 0.35mm의 Chromel-Alumel 열전대 2조는 전기로 내 분위기 온도의 제어 겸 측정시료의 중심온도 측정용으로 이용되었으며, 각각 전기로의 중앙과 측정시료의 중앙에 설치하였으며 사용하였다. 전기로 내부의 온도를 제어하는 온도제어 프로그램(Konics제 EC-5600)은 1,000W의 가열선 8개의 전원(전류)치를 조절하는 릴레이 스위치로서 상부 순환팬의 작동과 연동되어 On-off되는 방식이다. 온도 데이터는 자동기록장치(Yokogawa제 Pen type기록계, Model 4151)를 이용해 5초 간격으로 기록된다. 시료용기는 형상을 원통형으로 반응공기 접촉을 원활하게 하도록 325mesh의 Stainless망에 백금을 코팅하여 만들었으며[5], 미분탄이 통과하지 않는 범위 내에서 사용하였고 노외부벽은 약 10cm의 석면판으로 단열시켰으며, 시료용기의 실제 형태는 Fig.3(3)과 같다. 실험방법은 시료 50g 을 325mesh Stainless망에 넣고 공기를 30cm³/min으로 공급하면서 2℃/min의 승온 속도로 전기로 내부공기를 가열하면서 전기로 내 공간온도와 측정시료의 중심온도를 측정하였다. 전기로 내부 공간의 공기온도와 측정시료 중심의 온도가 같아지는 온도를 발열반응이 시작되어 열평형이 이루어지는



(1) Diagram



(2) Real view



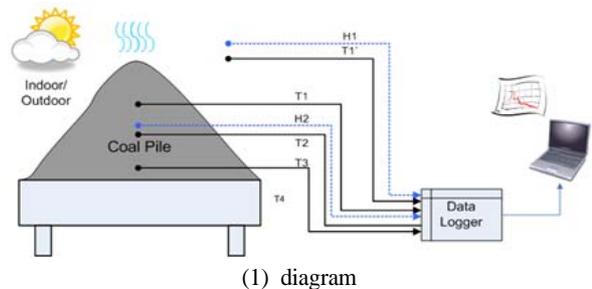
(3) Pt sample holder in furnace

Fig. 3. (1) Diagram, (2) real view of CPT tester, and (3) Pt mesh sample holder

분기점 온도(CPT : Cross Point Temperature)로 규정하고 발열개시온도 혹은 발화개시온도로 정의하였으며, 발화 온도는 통상 화염이 발생 시 시료온도가 약 400℃ 인 점을 기준으로 하여 발화가 진행되면서 측정 시료 중앙의 온도가 400℃에 도달할 때 전기로 내 공간 공기의 온도를 발화온도, IT(Ignition temperature)으로 정의하였다[4]. 또한, 발화개시온도(CPT)와 더불어 발화개시 온도에서의 시간당 발열 온도 기울기인 발화온도 상승속도(CPS; Cross Point Slope)의 분석을 통해 자연발화 경향성을 검토하였다.

3-2. 옥외 저탄실험장치 구성 및 실험방법

옥외 저탄장 자연발화 모사의 경우 Fig 4와 같이 5개 발전연료를 가지고 500MW 표준 석탄화력 발전소의 저탄장과 유사한 형태로 실외에 설치하는 방법이다. 저탄장 모사법의 경우 실험을 위해 입도 50mm 원탄, 300kg을 쌓아 놓고 대기 온도 및 습도에 따른 석탄 내부의 열 축적, 냉각 및 발화발생 정도를 모니터링



(1) diagram



(2) real view

Fig. 4. (1) Diagram and (2) real view of coal stockpile

하도록 구성한다. 구성비는 2조의 Chromel-Alumel 열전대를 최상부 표면으로부터 5cm(T1), 50cm(T2) 및 1m(T3)의 깊이로 설치하여 1개월 간 온도변화를 측정을 통해 자연발화 발생 가능성을 모사하였다.

3-3. 연료분석

발전용 연료의 휘발분, 고정탄소, 회분 및 수분을 분석하는 공업분석은 KS E3705[6]에 의해 분석하였으며, 탄소, 수소, 산소, 질소 및 황과 같은 원소분석은 KS E 3712[7]에 의해 분석하였다. 한편 발열량은 KS E 3707[8]에 의해 분석하였다. 발전연료의 흡열 및 발열반응을 분석하는 Heat flux는 DSC(Differential Scanning Calorimetry, Perkin Elmer, STA 8000/DSC 8000)를 이용해 분석하였다. 시료는 알루미늄판(pan)에 넣고 뚜껑을 덮은 뒤 밀봉하고 공기분위기 혹은 질소분위기에서 0.5°C/min의 승온 속도로 25°C로부터 600°C 까지 가열하는 동안 가열온도 및 시간에 따른 흡수 또는 방출 에너지($d\Delta Q/dt$, W/g)를 분석하였다. 발전시료별 좌의 BET비표적, 기공부피 및 기공크기는 공업분석[6]의 탈수 및 탈휘발화 분석 후 남은 시료 10g을 1시간 동안 150°C에서 진공을 통해 흡착된 가스를 제거하고 Air permeability apparatus (ASAP2010, Micromeritics Corp.)을 이용해 77K에서 질소의 등온 흡착 및 탈착을 통해 측정하였다. 또한, 발전시료의 열전도도, 열확산도 및 정압몰비열(Cp)과 같은 열전달 계수는 질소가스분위기, 25°C에서 Thermal diffusivity meter(Netzsch Analyzer, Netzsch Corp.)를 이용해 분석하였으며, 시료표면의 탄화수소결합기 및 산소관능기의 분포검토를 위한 X-ray 광전자 분광(XPS; X-ray photoelectron spectroscopy)은 Vacuum generators (XPS,

ANOVA, KRATOS Corp.)를 이용해 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 탄화도

발전용 시료는 석유 정제 찌꺼기로 황성분이 약 0.6%인 석유코크스(Pet-coke 0.6), 국내 무연탄인 경동(Kyung-dong)탄, 호주 CA(Coal & Allied) Industries Limited가 운영하는 HVO(Hunter Valley Operation) 광산에서 개발된 역청탄인 C&A탄, 인도네시아 키데코 파시르 광산에서 생산중인 아역청탄인 KIDECO탄 및 국내 한전산업개발에서 제조한 목재펠릿(Wood-pellet)을 대상으로 발열량, 공업(수분, 휘발분, 고정탄소, 회분) 및 원소분석(탄소, 수소, 산소, 질소, 황) 결과는 Table 1과 같다. Table 1과 같이, 발열량은 석유코크스(Pet-coke 0.6) 35.82 MJ/kg, C&A탄 29.50 MJ/kg, 목재 펠릿 20.01 MJ/kg으로 나타났으며, 경동 무연탄이 12.72 MJ/kg로 가장 낮게 나타났다. 공업분석결과, 수분은 아역청탄인 KIDECO탄이 29.68%로 가장 높게 나타났으며, 석유찌꺼기인 석유코크스의 수분은 0.76%로 매우 낮게 나타났다. 또한, 발열량에 가장 큰 영향을 미치는 고정탄소의 경우 석유코크스가 83.75%로 가장 높고, 연소 속도에 가장 큰 영향을 미치는 휘발분 함량은 목재 펠릿이 69.00%로 가장 높고, 보일러 내 크링커 생성에 가장 큰 영향을 미치는 회분의 경우 무연탄인 경동탄이 44.53%로 가장 높게 나타났다.

한편, 탄화도의 지표인 원소분석상 탄소성분은 석유코크스가 93.35%로 가장 높고 경동 무연탄, C&A 역청탄, KIDECO아역청탄 및 목재펠릿 순으로 나타났다. Table 1을 이용해 발전원료별 탄화도 분석결과

Table 1. Proximate and ultimate analysis results of samples

Samples	HHV (MJ/kg, NAR)	Proximate analysis(wt%)				Ultimate analysis(wt%)				
		M	FC	VM	Ash	C	H	O	N	S
Petcoke 0.6	35.82	0.76	83.75	13.79	0.55	93.35	4.02	1.25	0.34	0.49
Kyung-dong	12.72	3.31	44.46	7.70	44.53	84.93	4.75	9.56	0.52	0.24
C&A	29.50	5.01	55.45	32.77	6.77	78.57	5.07	15.2	0.99	0.16
KIDECO	18.68	29.68	32.28	30.37	7.67	72.24	5.07	21.49	0.86	0.35
Wood pellet	20.01	5.72	24.02	69.00	1.26	67.44	5.41	21.53	5.40	0.22

※ NAR : Net As Received

Fig. 5(1)과 같이 원소분석 상 탄소성분이 많은 석유코크스 및 경동탄이 무연탄급으로 탄화도가 가장 높고, C&A탄이 역청탄, KIDECO탄이 아역청탄급이며, 목재펠릿이 이탄과 유사한 탄화도를 나타냈다. 또한 연소성 물질에 대한 휘발분비와 고정탄소비율은 Fig. 5(2)와 같이 탄화도가 가장 낮은 목재펠릿의 휘발분비가 가장 높고 고정탄소비율이 가장 낮게 나타났으며, 탄화도가 가장 높은 석유코크스의 고정탄소비가 가장 높게 나타냈다.

4-2. 자연발화 지수(SCI)

일본 Idemitsu 연구소[9]에서는 석탄의 자연발화성에 대한 실험(질소를 통한 110도 예열 후 순산소를 공급하여 승온 한 후 180도까지의 상승시간을 측정)을 통해 T180 지표를 분석하고, 석탄 물성과의 상관관계에 대한 예측 지표로서 다음과 같은 Spontaneous Com-

bustion Index(SCI)를 제시한 바 있다.

$$SCI = \frac{H}{C} \times \left(\frac{O}{C} \times 100 \right)^2 \times \frac{M_{ad}[\%]}{1000} \times \frac{HHV_{ad}[kcal/kg]}{1000} \quad (8)$$

SCI 지수의 경우 Table 2와 같이 20이상이면 단기간에 발열(Rank E), 8-20은 위험, 4-8은 주의, 2-4는 보통, 2이하(Rank A)이면 발열(발화)이 어려운 것으로 보고 있다.

따라서, 탄화도에 따른 발전연료별 SCI지수 분석결과, Table 3과 같이 석유코크스가 0.0005로서 가장 발화안정탄으로 확인되며, 경동무연탄 0.0720, C&A 역청탄 0.8553으로 발화 안정탄으로 분류되는 반면, KIDECO아역청탄은 8.1820으로 발화 주의탄이며, 목재펠릿은 보통범위를 나타냈다.

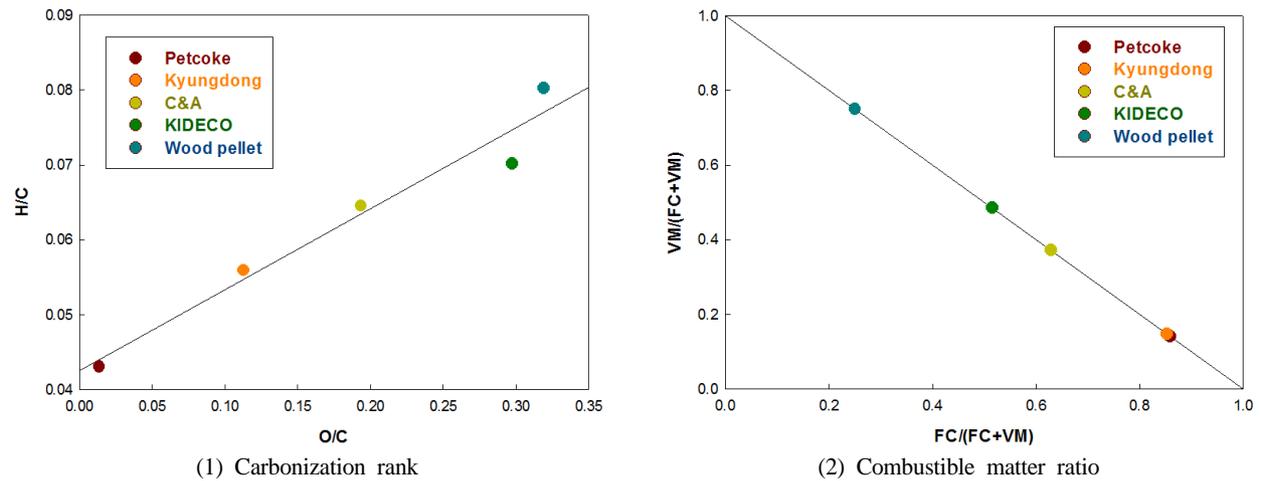


Fig. 5. (1) Carbonization rank, and (2) combustible matter ratio of various samples

Table 2. Spontaneous combustion index of solid fuels by Idemitsu laboratory

Rank	SCP	T180	SCI
A	difficulty	>115	<2
B	usual	85-115	2-4
C	caution	70-85	4-8
D	danger	50-70	8-20
E	sudden	<50	>20

※ SCP : Spontaneous combustion propensity

Table 3. Spontaneous combustion rank of samples by proximate and ultimate analysis results of samples

Samples	Odaf	O/C	H/C	M	HHV	SCI	Rank
Petcoke 0.6	1.25	0.013	0.043	0.76	35.82	0.0005	A
Kyungdong	9.56	0.113	0.056	3.31	12.72	0.0720	A
C&A	15.2	0.193	0.065	5.01	29.50	0.8553	A
KIDECO	21.49	0.297	0.070	29.68	18.68	8.1820	C
Wood pellet	21.53	0.319	0.080	5.72	20.01	2.2270	B

Table 4. CPT, IT, and CPS of samples

Samples	CPT(°C)	IT(°C)	CPS(°C/min)	Rank
Petcoke 0.6	231.8	259.8	10.571	
Kyungdong	260.6	286.9	12.420	
C&A	225.8	253.9	12.516	
KIDECO	236.1	284.3	15.370	Danger
Wood pellet	248.3	264.5	20.995	Sudden

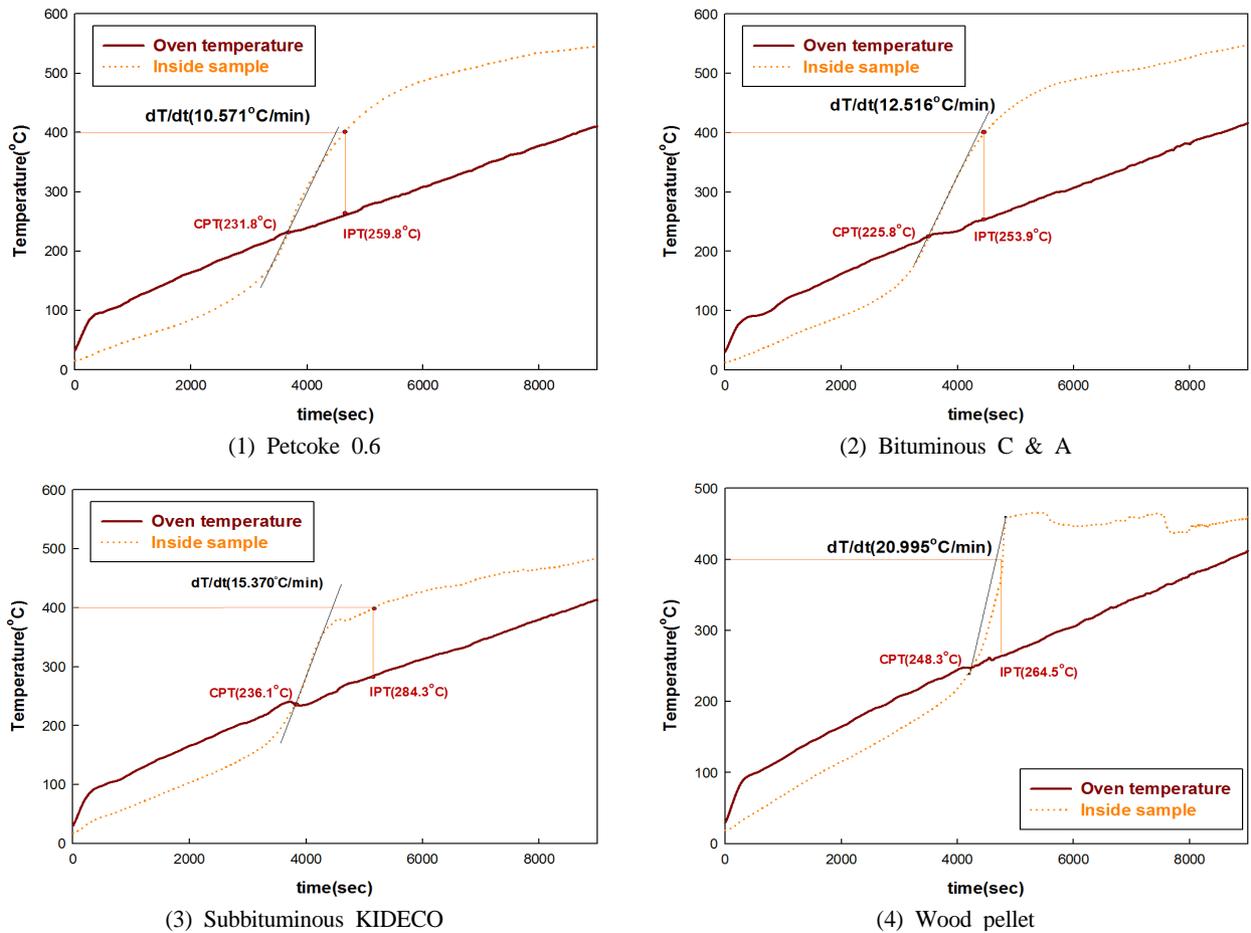


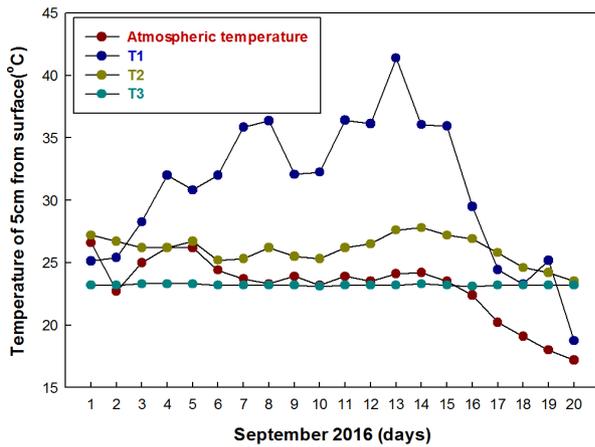
Fig. 6. CPT, IT, and CPS results of various samples

4-3. 발화온도

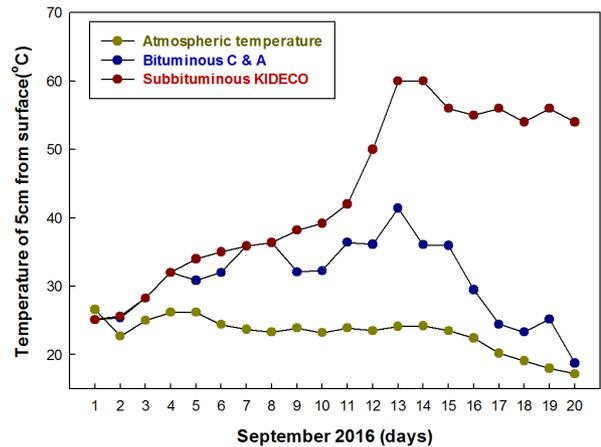
공기분위기의 승온 조건에서 발전연료의 발화특성 평가결과 Table 4 및 Fig. 6과 같이, 발열량이 매우 높은 석유코크스 연료의 경우 발열(발화)개시온도(CPT)가 231.8℃, 발화온도(IT)가 259.8℃로 나타났다. 한편, 탄화도가 높은 경동무연탄의 발화개시온도가 260.6℃로 가장 높으며, 발화온도도 286.9℃로 가장 높은 것으로 나타났다. 한편, 휘발분비가 가장 높은 목재펠릿의 발화개시온도는 248.3℃, 발화온도는 264.5℃로서 발화 개시온도는 높은 편이지만 발화개시 후 화염이 보이는 발화온도까지 시간이 매우 짧은 것으로 확인된다. 발전연료별 발화개시온도는 연료 중 휘발분비 혹은 고정탄소비와 비례상관성을 보이지는 않는 것으로 나타났다. 발화성이 안정한 C&A 역청탄의 경우 발화개시온도 및 발화온도는 낮은 것으로 확인된다. 발화가 개시하고 화염이 보이는 발화온도는 253.9℃ 이상으로서 매우 높은 특성을 보였다. 발전연료별 승

온 특성으로 보아 250℃의 1차 공기를 사용하는 미분기에서 화재가 발생할 가능성은 높지 않다. 그러나, 발전연료의 미분기에서 화재가능성을 상세하게 예측하기 위해서는 발열개시온도로부터 화염이 일어나는데 걸리는 시간을 예측하는 발열온도 승온속도(CPS; Cross Point Slope; ℃/min)의 검토가 필요하다.

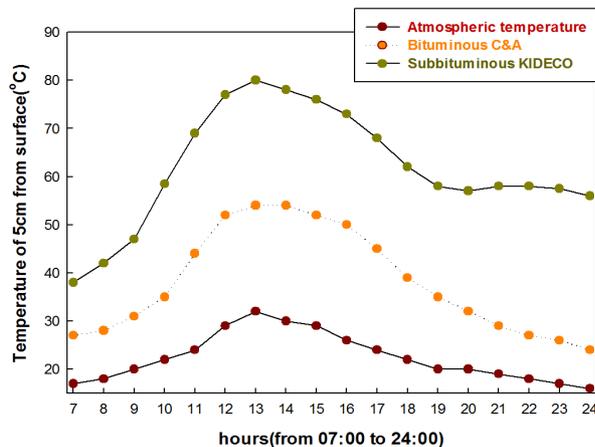
석유코크스 연료의 경우 발열개시로부터 화염발생 발화온도까지의 승온속도(dT/dt)가 Fig. 6과 같이 10.571℃/min으로 가장 낮고 KIDECO아역청탄은 15.370℃/min, 목재 펠릿은 20.995℃/min으로 매우 높은 것으로 나타났다. 석유코크스, 경동 무연탄, C&A 역청탄은 12.516℃/min이하로 낮아 250℃이상의 미분기 온도에서 일정시간 미분해도 미분기 화재발생 가능성은 매우 낮을 것으로 판단된다. 목재펠릿의 경우 20.995℃/min으로 높아 미분기 화재문제를 주의해야 할 것으로 예측된다.



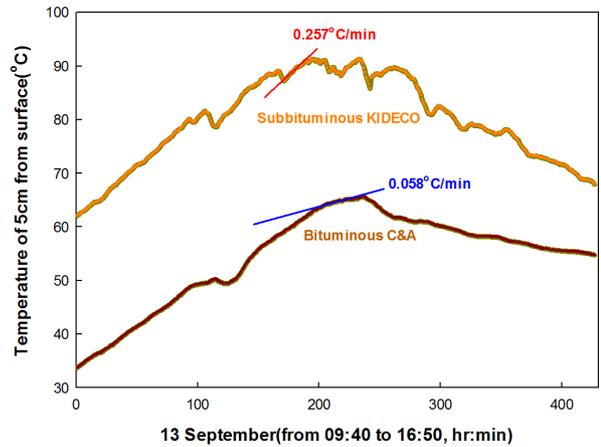
(1) Position of thermocouples(C & A)



(2) coal type(T1 position)



(3) coal type(hour interval)



(4) coal type(minute interval)

Fig. 7. Temperature profile of different coal types and thermocouple positions at coal stockpile

4-3. 석탄더미의 승온특성

석탄화력발전소의 경우 대기상태의 야외 저탄장에 석탄을 저장하고 있다. 대기온도 및 습도에 노출된 야외에서 2016년 9월 1일부터 20일까지 20여일 간 석탄더미 300kg을 야적하고 석탄더미의 깊이 5cm(T1), 50cm(T2) 및 1m(T3)에서 온도변화를 측정된 결과는 Fig. 7과 같다. 자연발화지수 및 발화온도 상승속도에서 발화 안정탄으로 구분하였던 C&A역청탄의 파일 깊이별 온도변화는 Fig. 7(1)과 같이 석탄더미의 깊이가 가장 큰 100cm(T3)에서의 온도변화는 거의 없으며, 대기온도 보다 낮게 나타난 반면, 파일 깊이 50cm(T2)에서의 온도변화는 크지 않으나, 대기온도 보다는 약간 높게 나타났다. 그러나, 석탄 더미 파일 깊이 5cm(T1)에서의 탄종별 온도변화는 매우 크게 나타났다. 석탄더미 5cm(T1)에서의 탄종별 파일온도는 Fig. 7(2)와 같이 대기온도와 비례하여 대기 열이 복사, 전도 및 대류에 의해 축적되고 냉각되는 과정이 반복되는 특성을 보이는 반면, KIDECO아역청탄은 일정이상 온도로 열축적 시 냉각되지 않고 열을 가지고 있는 특성을 보였다. 가장 높은 평균온도를 보이는 9월 13일의 매 시간당 평균온도는 Fig. 7(3)과 같이 복사열이 가장 높은 12시에서 14시까지 열 축적이 가장 큰 것으로 나타났으며, C&A 역청탄은 대기온도에 비례하여 온도를 축적하다가 대기온도가 낮아지면 다시 냉각되는 특성을 보이는 반면, KIDECO아역청탄은 정오 및 오후 1시 구간에 가장 높은 온도를 보이며, 대기온도가 낮아져도 일정한 온도를 유지하는 특성을 보였다. 특히, 아침 9시 40분부터 오후 4시 50분까지 분당 평균온도변화는 Fig. 7(4)와 같이, 오후 14시 10분(270분)까지는 석탄내부온도가 계속 증가하는 것을 확인 할 수 있으며, 다시 냉각되는 특성을 보였다. 최대 온도로 도달하는 구간에서의 온도상승율의 경우 KIDECO아역청탄이 0.257°C/min으로 매우 높아 대기온도가 더욱 상승 시 발화 가능성이 높을 것으로 사료되는 반면, C&A 역청탄은 0.058°C/min으로 낮아 급격한 발화는 일어나지 않을 것으로 판단된다.

4-4. 물리화학적 상관성

자연발화 안정 및 다발이 예상되는 탄종간의 물리화학적 상관성을 검토하기 위해 발전연료별 표면 탄화수소 및 산소결합기 분포, 연소온도 및 시간별 Heat flux, 비표면적 및 기공특성을 검토하였다. 발화 가능성이 거의 없는 석유코크스(Pet-coke 0.6)와 발화가능

성이 높은 KIDECO 아역청탄의 XPS 분석결과 Fig. 8과 같다. 탄화도가 가장 높은 석유코크스(Pet-coke 0.6)의 경우 결합에너지가 281.3 eV인 $(-C_6H_2(CH_3)_2O)_n$, $(-CH_2C(CH_3)(CONH_2)-)_n$, $(-C(O)-CH_2-N(CH_3)-)_n$, Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), Poly(methacrylamide), Poly(sarcosine) 성분으로 구성되어 있는 Poly complex group이 60% 이상이며, 282.7eV 결합에너지를 갖는 Poly vinyl group 및 285eV결합에너지의 탄화수소(C-C/C-H)기가 표면에 분포하고 있는 것으로 확인된다. 한편, 고휘발분이며, 탄화도가 낮은 KIDECO아역청탄의 경우 저온영역에서도 휘발성이 높고 결합에너지가 293.2eV 및 294.5eV인 방향족(Aromatic species) 성분이 대부분 분포하고 있으며, 자연발화를 촉진하는 산소관능기(Oxygen functional group; O-C=O, C=O, C-O)의 분포가 매우 높게 나타났다. 이는 발전연료인 석탄의 표

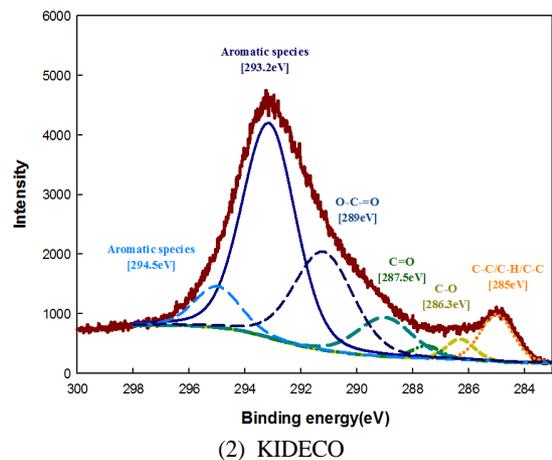
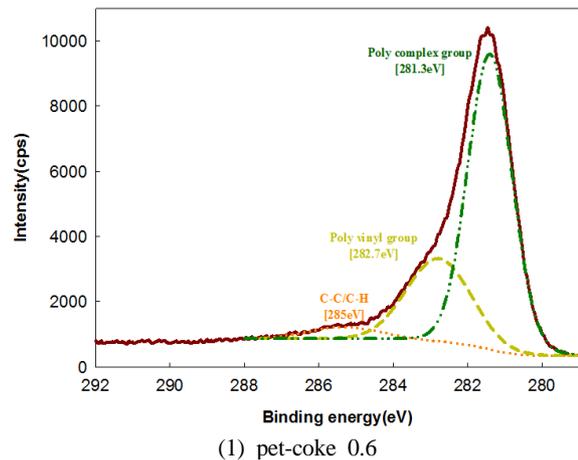


Fig. 8. XPS analysis of (1) Pet-coke 0.6 and (2) KIDECO samples surface

면산화를 촉진하는 표면 산소관능기의 농도가 높을수록 자연발화를 촉진하는 특성이 있으며, 저온영역에서 탈휘발화하는 방향족의 분포가 높을수록 발화개시로부터 화염발생 발화까지의 시간이 짧아짐을 알 수 있다.

발화가 많이 일어나고 탄화도가 낮은 저등급 아역 청탄의 경우 Carboxyl, Hydroxyl, Carbonyl 및 ether 기로 알려져 있는 산소관능기의 농도가 높아 가열시 Heat flux가 낮아질 수 있다. 발전연료별 질소분위기 혹은 산소분위기에서의 가열온도 및 시간에 따른 DSC를 이용한 Heat flux는 Fig. 9와 같이 여러 개의

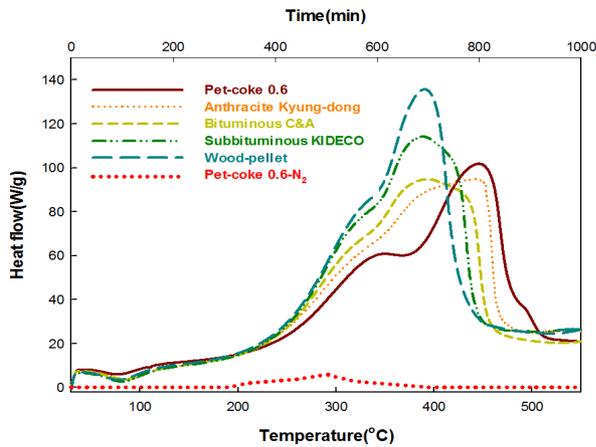


Fig. 9. Heat flux of various samples of heating temperature and time

발열반응(Exothermic reaction) 영역으로 나누어진다. 통상 발열반응 피크는 탄종 별로 2~3개 영역으로 나누어 산화반응이 진행됨을 알 수 있다. 초기 100°C 부근에서 수분의 증발 잠열 손실로 보이는 흡열반응(Endothermic reaction)을 볼 수 있으며, 탈휘발화 시 발열반응이 진행되다가 Heat Flow는 일정하게 되며, 더욱 가열되면 고정탄소가 연소되는 것을 볼 수 있다. 그러나, 석유코크스를 N₂가스의 환원분위기에서 승온하면서 Heat flow 가 진행되는 경향을 측정된 결과, 질소 분위기서는 거의 Heat flow가 감지되지 않으나 200°C 부근에서 시작되어 400°C 까지 석탄 내 산소관능기의 산화반응으로 추측되는 heat flow를 볼 수 있다. 한편, 탄화도가 높은 발전연료일수록 Heat Flow 온도가 높아짐을 알 수 있다. 이는 탄화도가 낮을수록 자연발화성이 높은 산소(O), 수소(H)성분으로 구성되어 있는 산소관능기 성분 및 방향족 성분이 많아 저온 영역에서 최대 Heat flux를 보이는 것으로 볼 수 있다.

발전연료별 열전달계수의 경우 Table 5와 같이, 실온에서 열확산도 및 열전도도는 탄화도에 따른 뚜렷한 상관성은 보이지 않으나 정압몰비열은 탄화도가 높을수록 낮아지는 특성을 보였다. 특히, 목재펠릿의 정압 몰비열은 2.255J/g·K⁻¹로서 표준 설계탄인 C&A역청탄의 1.188J/g·K⁻¹ 보다 2배 가량 높아 발화가 개시되면 빠른 시간 내에 화염이 발생할 것으로 예측된다.

Table 5. Heat transfer coefficients of samples

Samples	Diffusivity(mm ² /s)	Conductivity(W/m·K)	Cp(J/g/K)
Petcoke 0.6	0.167	0.188	1.002
Kyung-dong	0.072	0.069	1.121
C&A	0.076	0.070	1.188
KIDECO	0.084	0.138	1.577
Wood pellet	0.098	0.173	2.255

Table 6. Surface area and pore properties of sample chars

Samples	BET surface area[m ² /g]	Pore volume[cm ³ /g]	Average pore diameter[nm]
Pet-coke 0.6	142	0.09	1.12
Kyung-dong	260	0.10	2.23
C & A	360	0.32	3.86
KIDECO	395	0.42	4.12

또한, 석유코크스 및 경동 무연탄의 경우 표준 역청탄 보다 낮은 범위를 보였다. 정압몰비열이 높을수록 발열개시온도에서의 발화 승온속도(CPS)가 높아지는 것으로 확인된다.

한편, 입자활성탄의 경우 주변 산소농도를 증가시킬 경우 임계자연발화온도(CSIT; Critical spontaneous ignition temperature)가 낮아지는 것으로 보고[10]되어 있는바, 발전연료와 공기 중 산소와의 접촉하는 표면적 및 농도를 검토가 이루어져야 한다. 자연발열반응이 시작되는 발화개시온도 후 화염이 생성되는 발화온도 영역까지 반응시간이 짧아지기 위해서는 발전연료의 탈휘발화 후 석탄의 비표면적 및 기공의 발달이 중요하다. 발전연료별 질소분위기에서 탈휘발화 후 제조된 최악의 BET분석결과, Table 6과 같다. Table 6과 같이 휘발분 함량이 높은 발전연료일수록 즉, 탄화도가 낮을수록 BET표면적, 기공볼륨 및 평균 기공 직경이 매우 크게 상승하는 것으로 확인된다. 석유코크스(Pet-coke 0.6) 최악의 비표면적이 $142\text{m}^2/\text{g}$ 인 반면 KIDECO 아역청탄 최악의 비표면적은 $395\text{m}^2/\text{g}$ 으로 2.78배 높아 KIDECO탄은 자연발화 뿐만 아니라 연소반응성도 매우 높을 것으로 확인된다. 최악의 비표면적이 높을수록 표면산화 속도를 촉진시키는 산소와의 접촉 표면적이 커져 산소와의 접촉이 원활해져 발열개시로부터 발화까지의 발화승온속도(CPS)가 높아짐을 알 수 있다

5. 결론

석탄화력발전소에서 사용되는 발전연료별 탄화도에 따른 저탄장 자연발화 및 미분기에서의 화재 발생 가능성을 예측하기 위한 자연발화성 및 물리화학적 특성 평가를 통한 상관관계 검토결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

첫째, 석유코크스 연료의 경우 발화개시로부터 화염발생 발화온도까지의 발화승온속도가 $10.571\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 가장 낮아 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 1차 공기가 공급되는 미분기에서 일정시간 미분해도 화재발생 가능성은 매우 낮은 반면, 목재 펠릿은 $20.995\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 높아 미분기 화재 발생 가능성이 높을 것으로 예측된다.

둘째, 석탄더미 표면부(깊이 5cm)에서의 탄종별 과일온도의 경우 C&A 역청탄은 대기온도에 비례하여 온도를 축적하다가 대기온도가 낮아지면 다시 냉각되는 특성을 보이는 반면, KIDECO 아역청탄은 대기 열을 복사, 전도 및 대류를 통해 축적하고 대기온도가

낮아져도 완전냉각 되지 않고 일정온도를 유지하는 열축적 특성을 나타냈다.

셋째, 탄화도가 낮은 KIDECO 아역청탄의 경우 저온영역에서도 휘발성이 높고 결합에너지가 293.2eV 및 294.5eV 인 방향족(Aromatic species) 성분의 농도가 높고, 자연발화를 촉진하는 산소관능기($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ 및 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$)의 분포가 매우 높게 나타났다. 정압몰비열은 탄화도가 높을수록 낮아지는 특성을 나타냈으며, 탄화도가 가장 낮은 목재펠릿의 정압몰비열은 $2.255\text{J}/\text{g}\cdot\text{K}^{-1}$ 로서 탄화도가 높은 C&A역청탄의 $1.188\text{J}/\text{g}\cdot\text{K}^{-1}$ 보다 2배 가량 높아 자연발화가 개시되면 빠른 시간 내에 화염이 발생할 것으로 예측된다.

넷째, 탄화도가 가장 높은 석유코크스 최악의 비표면적이 $142\text{m}^2/\text{g}$ 인 반면, 탄화도가 낮은 KIDECO 아역청탄 최악의 비표면적은 $395\text{m}^2/\text{g}$ 으로 2.78배 높아 탄화도가 낮은 발전연료일수록 휘발분 함량이 높아 발화개시에 의해 탈휘발화 반응 후 발생하는 최악의 BET표면적, 기공볼륨 및 평균 기공직경이 상승하는 것으로 확인된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행한 에너지기술개발사업 “발전회 정제 및 복합무기폐기물의 중금속 안정화를 통한 CO_2 고용화 기술 상용화(20141010101880)”의 연구결과입니다.

References

1. Kim, J. K., Park, S. U., Lee, H. D., Lee, H. B., Seo, Y. S., and Hong, J. S., 2014, Situation of spontaneous ignition of coalyard at domestic coal fired power plant and its characteristics, KEPCO'RI, TM.9337.M2015.0344, pp.35-42.
2. Bandyopadhyay, S., Bhadari, D., 1972, Prediction of ignition temperature of a single coal particle, Combustion and flame, Vol.18, No.3, pp.411-415
3. Ha, D.M., 1997, Relationship between the minimum ignition energy(MIE) and the temperature, Journal of Korean Institute of Fire Science & Engineering, Vol. 11, No. 2, pp. 3-10
4. NF (European Committee for Standard) T20-036" Chemical product for industrial use. determination

- of relative temperature of spontaneous flammable of solids.
5. Myles, A. Smith., David, G., 2005, Spontaneous combustion of carbonaceous stockpiles. Part II. Factors affecting the rate of the low-temperature oxidation reaction, *Fuel*, Vol. 84, pp. 1161-1170
 6. KS E3705, 2003, Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke
 7. KS E 3712, 2004, Methods for Ultimate Analysis of Coal and Coke
 8. KS E 3707, 2016, Determination of Calorific Value of Coal and Coke
 9. Ryu, C. K., 2013, Database of Self-heating Temperature and Agglomeration of Various Coals, KEPCO'RI, CX73-12-0002, pp. 15-20
 10. Mok, Y.S., Choi, J. W., You, D.H., Kim, S.Y., 1995, A study on the autoignition of granulated activated carbon with change of oxygen concentration, *Journal of KIIS*, Vol. 10, No. 2, pp.84-91