

## 저온영역에서 석탄의 탈휘발 및 자연발화 특성 연구

윤성민<sup>1</sup>, 이석형<sup>1,2</sup>, 안태휘<sup>3</sup>, 서명원<sup>3</sup>, 이상원<sup>4</sup>, 김대성<sup>4</sup>, 문태영<sup>1</sup>, 박성진<sup>1</sup>, 윤상준<sup>1</sup>, 문지흥<sup>1</sup>, 이재구<sup>1</sup>, 주종훈<sup>5</sup>, 라호원<sup>\*</sup><sup>1</sup>한국에너지기술연구원 청정연료연구실, 34129 대전광역시 유성구 가정로 152<sup>2</sup>충북대학교 재료공학과, 28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1<sup>3</sup>서울시립대학교 환경공학부, 02504 서울특별시 동대문구 시립대로 163<sup>4</sup>한국서부발전 IGCC발전처, 32105 충청남도 태안군 원북면 발전로 457<sup>5</sup>광주과학기술원 지구환경공학부, 61005 광주광역시 북구 첨단과기로 123

(2023년 8월 17일 접수; 2023년 9월 12일 수정본 접수; 2023년 9월 12일 채택)

## Characteristics of Coal Devolatilization and Spontaneous Combustion at Low Temperatures

Sung Min Yoon<sup>1</sup>, Seok Hyeong Lee<sup>1,2</sup>, Tae Hwi An<sup>3</sup>, Myung Won Seo<sup>3</sup>, Sang Won Lee<sup>4</sup>, Dae Sung Kim<sup>4</sup>, Tae-Young Mun<sup>1</sup>, Sung Jin Park<sup>1</sup>, Sang Jun Yoon<sup>1</sup>, Ji Hong Moon<sup>1</sup>, Jae Goo Lee<sup>1</sup>, Jong Hoon Joo<sup>5</sup>, and Ho Won Ra<sup>1\*</sup><sup>1</sup>Clean Fuel Laboratory, Korea Institute of Energy Research,  
152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea<sup>2</sup>Graduate School of Material Engineering, Chungbuk National University,  
1 Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do 28644, Korea<sup>3</sup>Department of Environmental Engineering, University of Seoul (UOS),  
163 Seoulsiripdae-ro, Dongdaemun-gu, Seoul 02504, Republic of Korea<sup>4</sup>IGCC Power Plant Department, Korea Western Power,  
457 Baljeon-ro, Wonbuk-myeon, Taean-gun, Chungcheongnam-do 32105, Republic of Korea<sup>5</sup>School of Earth Sciences and Environmental Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology,  
123 Cheomdangwagi-ro, Buk-gu, Gwangju 61005, Republic of Korea

(Received for review August 17, 2023; Revision received September 12, 2023; Accepted September 12, 2023)

## 요 약

세계적으로 석탄은 다른 에너지원에 비해 매장량이 풍부하여 다양한 에너지원으로 사용되고 있다. 기존 석탄 이용 방식에서 발생하는 환경적인 문제를 해결하기 위해 청정 석탄 활용 기술 개발이 이루어지고 있으며 대표적인 기술로 IGCC발전 기술이 있다. IGCC 발전에서 사용되는 석탄은 CMD 공정에서 열풍을 동시에 공급하여 건조, 분쇄가 이루어지고 있으나, 공급되는 열풍의 온도가 너무 높을 경우, 탈휘발, 자연발화 현상이 발생하게 되고 이로 인한 CMD 공정의 안정적인 운영을 저하시킨다. 본 연구에서는 유연탄 9종을 이용하여 탈휘발, 자연발화 개시온도를 측정하고 석탄 특성분석결과와 함께 상관관계를 알아보고자 하였다. 탈휘발 현상의 경우 350 ~ 400 °C 사이에서 6종 석탄의 탈휘발이 확인되었고 400 °C 이상의 온도에서 3종의 석탄 탈휘발을 확인하였다. 자연발화의 경우 100 °C 이하에서 1종의 석탄, 100 ~ 150 °C 사이에서 6종의 석탄, 150 °C 이상에서 2종 석탄의 자연발화를 확인하였다. 측정된 개시온도를 석탄 분석 결과 중 Oxygen, Moisture, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, H/C Ratio, O/C Ratio와 비교하여 상관관계를 확인하였다. 회귀분석으로 각 개시온도의 회귀계수와 결정계수를 계산하였으며, FC/VM 데이터의 52.44%가 탈휘발 개시온도에 대해, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 데이터의 59.10%가 자연발화 개시온도에 대해 영향을 주는 것에 대한 유의한 결과를 확인 하였다.

주제어 : 석탄, 탈휘발, 자연발화, 회귀분석

**Abstract :** Coal is abundantly available compared to other energy sources and is used as a versatile energy resource worldwide. To address the environmental issues stemming from conventional coal utilization, efforts are underway to develop clean coal utilization technologies, with IGCC technology being a notable example. In IGCC plants, coal is subjected to a CMD process

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: seojun@kier.re.kr; Tel: +82-42-860-3076

doi: 10.7464/ksct.2023.29.4.288 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

where both drying and pulverization are achieved by supplying hot air. However, if the temperature of the supplied hot air is excessively high, it can lead to devolatilization and spontaneous combustion, thereby compromising the stable operation of the CMD process. This study aimed to measure the devolatilization and spontaneous combustion temperatures of different types of bituminous coal, and to explore their correlations with the characteristics of the coals. Six coal types exhibited devolatilization between 350 and 400 °C, while three coal types showed devolatilization at temperatures exceeding 400 °C. Spontaneous combustion occurred in one coal type below 100 °C, six coal types between 100 and 150 °C, and two coal types above 150 °C. The measured initiation temperatures were compared with the coal characteristics including the oxygen, moisture, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and CaO content, the H/C ratio, and the O/C ratio to establish correlations. Regression analysis was used to calculate the regression coefficients and determination coefficients for each ignition temperature. It was found that 52.44% of the FC/VM data significantly influenced the volatile matter ignition temperature, and 59.10% of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> data significantly affected the spontaneous combustion ignition temperature.

**Keywords** : Coal, Devolatilization, Spontaneous combustion, Regression analysis

## 1. 서 론

석탄은 매장량이 비교적 풍부하여 석탄을 활용한 기술 개발이 지속적으로 이루어지고 있고 국내에서도 전체 전력 에너지원의 40% 이상의 에너지원으로 사용되고 있다[1,2]. 기존 석탄 발전 방식은 연소 방식을 통해 연료 전환이 이루어졌으며 연소를 통한 발전은 질소산화물 등의 유해물질이 배출되는 문제점을 발생시켰다[3,4]. 석탄 연소의 문제점 해결을 위해 청정 석탄 기술 개발이 이루어지고 있으며 대표적으로 석탄가스화 방식이 각광을 받고 있는 추세이다[5-7]. 석탄가스화는 고온·고압 반응 장치에 석탄이 산소, 수증기와 반응하여 합성가스(CO+H<sub>2</sub>)로 전환되고 생성된 합성가스를 이용하여 후단 공정에 따라 다양한 에너지원으로 전환되는 기술이다[8,9]. 가스화 시스템은 사용 가능한 연료의 성상, 합성가스의 성분, 운전 조건 등에 따라 크게 고정층, 유동층, 분류층으로 나뉘어진다.

고정층 가스화는 가장 오래된 기술로 1934년을 시작으로 기술개발이 진행되어 왔다. 대표적인 공정으로 Sasol-Lurgi dry bottom 공정, BGL Slagging Gasification이 있다[10,11]. 고정층 가스화의 경우 석탄의 긴 체류시간 때문에 탄소 전환율이 높고 석탄과 가스화제가 서로 역류하는 구조를 이루고 있으므로 열효율이 높다는 장점을 가지고 있다[12]. 그러나 타르의 생성량이 많고 회처리 부분에 있어 어려움을 가지고 있으므로 장치의 대형화에는 문제점을 나타내고 있다. 유동층 가스화는 초기 방식인 Winkler를 시작으로 CFB, KBW, MBEL, U-Gas 가스화기가 개발되었으며 유동사를 통한 반응이 진행되므로 타르, 황 제거, 합성가스 조성 제어가 가능하고 반응기 내 균일한 온도 분포를 얻을 수 있고 다양한 연료를 사용 가능한 가스화 방식으로 알려져 있다[13]. 고정층 가스화에 비해 용량이 크고 반응 속도가 빠르지만, 체류시간이 짧아 미반응 탄소가 회분이 반응기에서 유출될 우려가 있어 조작 변수 최적화에 대한 연구 개발이 진행 중이다. 분류층 가스화 기술은 Texaco 공정을 시작으로 기술 개발이 이루어졌으며 습식 가스화 공정은 Texaco, E-Gas, OMB, Siemens 공정이 있고 건식 가스화 공정은 Shell 공정으로 나뉘어진다. 높은 반응온도와 반응 속도가 빠르게 진행되고 고온 영역에서의 반응으로 타르의 생성이 거의 일어나지 않는다. 사용 가능한 석탄의 범위가 넓고 높은 가스화 온도로 인해 회재의 처리가 molten slag로 배출된다[14]. 분류층 가

스화 기술은 Texaco, Shell 공정을 중심으로 IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) 기술로 발전되었다[15].

분류층 가스화 기술 개발은 IGCC 발전 기술에 큰 영향을 주었고 30년 이상의 연구 개발이 이루어져 현재 국내에서는 300 MW급 상용화 플랜트가 태안 서부발전에서 가동 중이다[16, 17]. IGCC 발전 기술은 크게 전처리 설비, 석탄가스화 설비, 가스 정제 설비(탈황, 탈진), 복합발전 설비(가스, 증기터빈)로 구성되어 있으며 전처리 설비는 분류층 가스화기에 사용되는 미분탄을 CMD (Coal Milling & Drying) 공정을 이용하여 생산하는 과정이다[18]. CMD 공정에서는 Hot gas generator(17)를 이용하여 평균 250 ~ 370 °C 열풍을 분쇄기에 공급하여 Figure 1 과 같이 석탄 저장조(3, 4) → 분쇄기(1) → 백 필터(6) → 미분탄 저장 탱크(16, 17) 순으로 건조 및 분쇄가 진행된다[19]. 이러한 전처리 공정에서 옥내·외 저장장에 stack 형태로 보관 중인 석탄의 경우 공기와 접촉되는 환경에서 일정수준의 온도 상승이 동반되면 자연발화 현상이 발생하게 되며 이는 큰 화재로 이어질 수 있는 위험이 있다. 또한, CMD 공정 내 열풍 공급 조건으로 인해 저온 영역에서의 탈휘발 현상이 발생하게 되어 작업자에 위험성이 있으며 공정의 손상을 유발하게 된다.

석탄의 탈휘발, 자연발화 현상에 대한 문헌을 살펴보면 탈휘발 현상의 경우 장치를 이용한 분석 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 대표적인 석탄의 탈휘발 측정 장치로는 Wire Mesh Reactor (WMR), Thermo Gravimetric Analyzer (TGA), Drop Tube Reactor (DTR) 등의 장치가 사용되고 있다[20]. Hindmarsh C. J. 등(1995)은 WMR, EFR (Entrained Flow Reactor) 두 가지 장치를 이용하여 탈휘발 현상에 대한 측정을 진행하였다. 각각의 장치를 N<sub>2</sub>, He 분위기에서 측정한 결과 WMR의 경우 휘발 성분질과 입자 간의 반응을 최소화시키고 측정 시간 동안 정확한 열분해 특성 연구에 유리하다고 판단하였다[21]. 또한 David P. 등(2005)은 WMR, TGA를 이용한 비교 실험을 진행하였고 TGA를 이용한 측정은 단순 중량 변화만으로 탈휘발 현상을 파악하였으나 WMR의 경우 Char, 타르, 가스 조성 모두를 단시간 내 파악하여 석탄의 탈휘발 현상에 대한 예측이 더 유리하다고 판단하였다[22]. 자연발화 현상에 대한 문헌의 경우 직접 측정하는 결과보다는 모델링 및 프로그램을 통한 연구가 진행되고 있는 추세이다. 화재해석프로그램(FDS)을 이용하여 화재 발생 예측을 통해 최적의 유해가스 배출 및 환기시

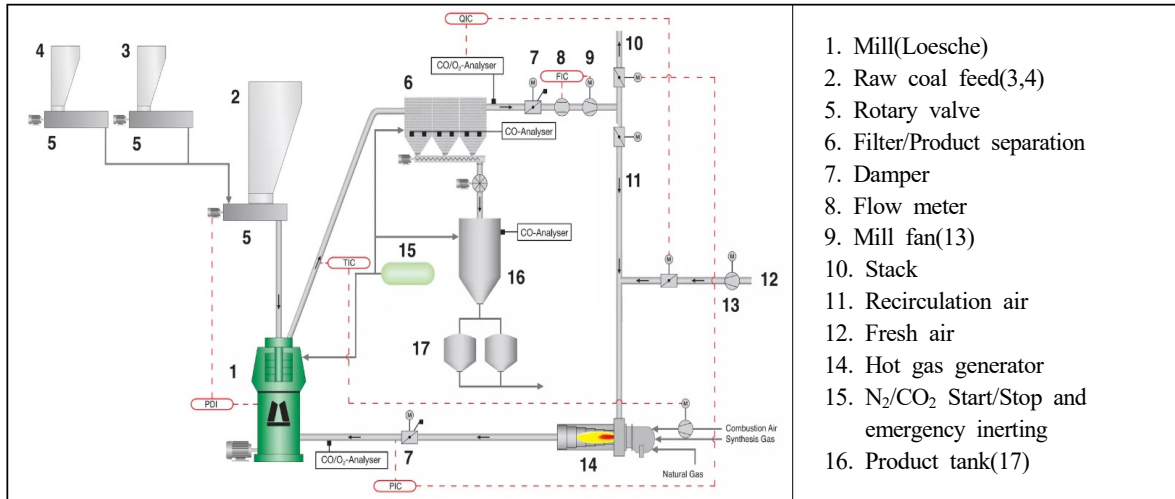


Figure 1. Schematic diagram of CMD process[19].

스텝 연구 개발이 진행되고 있으며 Hong P. J. 등(2017)은 지배 방정식, 손실계수, 열/물질 전달 현상과 같은 수학적 모델을 수립하여 저탄장 내에서 발생하는 자연발화 현상을 예측하는 연구를 진행하고 있다[23]. 또한 Kucuk A. 등(2001)은 석탄 속 수분, 입자 크기에 따른 자연발화 현상의 상관관계를 측정하였다. 각각의 다른 입자 크기의 석탄을 stack 형태로 모델링하여 시간에 따른 내부 온도 변화를 파악하였고 이를 통해 입자 크기가 작고 수분 함량이 높을수록 자연발화 현상에 대한 민감성이 증가하는 것을 확인하였다[24]. Lee H. D. 등(2010)은 실외에 stack 형태로 석탄을 적치해 놓고 등온법과 승온법을 통해 탄종별로 자연발화 지점을 확인하고 산소 함량과 산화철 함량에 따른 경향성 파악 실험을 진행하였다[25].

기존 문헌에서 나타난 것과 같이 탈휘발 현상의 경우 고온 영역 1,000 °C 이상에서의 탈휘발 현상에 대한 연구 결과는 많이 존재하지만, CMD 공정 내에 발생하는 500°C 이하 저온 영역에서의 탈휘발 현상에 대한 선행 연구는 거의 이루어지지 않았고 자연발화 현상의 경우는 실제 장치를 통한 분석보다는 모델링과 프로그램을 통한 분석이 대부분 진행되고 있다. 그러므로 저온영역에서의 탈휘발 현상에 대한 데이터와 실제 공정과 유사한 조건에서의 자연발화 현상에 대한 데이터 확보가 필요하다고 판단된다.

따라서 본 연구는 발전소에서 사용 후보군으로 선정된 유연탄 9종을 WMR을 이용한 탈휘발 개시온도 측정과 자연발화 측정 장치를 사용하여 자연발화 개시온도 측정 실험을 진행하고 공업분석, 원소분석, 회재분석 결과값과 개시온도를 비교하여 탄종별 탈휘발, 자연발화 현상의 상관관계를 확인하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시료

#### 2.1.1 건조, 분쇄

본 실험에 사용된 석탄은 인도네시아, 호주, 중국, 러시아에

서 수입된 유연탄 9종을 대상으로 탄종별 탈휘발, 자연발화 특성을 비교하였다. 실험 전 전처리 과정으로 건조, 분쇄, 분류 세 단계로 나누어 시료 준비 과정을 진행하였다. 건조 단계에서 석탄을 80 °C 오븐에서 수분을 제거하고 건조가 완료된 석탄은 Jaw crusher를 이용하여 조분쇄를 진행하였으며, Pin mill을 이용하여 미분쇄를 진행한 후 Sieve를 사용하여 125 ~ 150 μm 크기의 입자만 선별하였다.

#### 2.1.2 기초분석

전처리 과정이 완료된 석탄을 가지고 공업분석, 원소분석, 회재분석을 진행하였다. 공업분석을 통해 석탄 고유의 수분, 휘발분, 고정탄소, 회분의 함량을 확인하고 원소분석을 통해 C, H, O, N, S 조성의 양을 비교하였다. 회재분석을 통해 각 성분별 비중을 비교하였다. Table 1, 2는 탄종별 공업분석, 원소분석, 회재분석 결과로 수분량은 2.13 ~ 19.3 wt%, 휘발분은 22.12 ~ 44.9 wt%, 고정탄소는 31.1 ~ 55.83 wt% 범위의 석탄을 가지고 연구를 진행하였다. 실험에서 측정된 개시온도와 기초분석 결과값 비교를 통해 각각의 조성이 탈휘발, 자연발화 현상에 미치는 영향을 확인하였다.

## 2.2 실험 장치

### 2.2.1 탈휘발 측정 장치

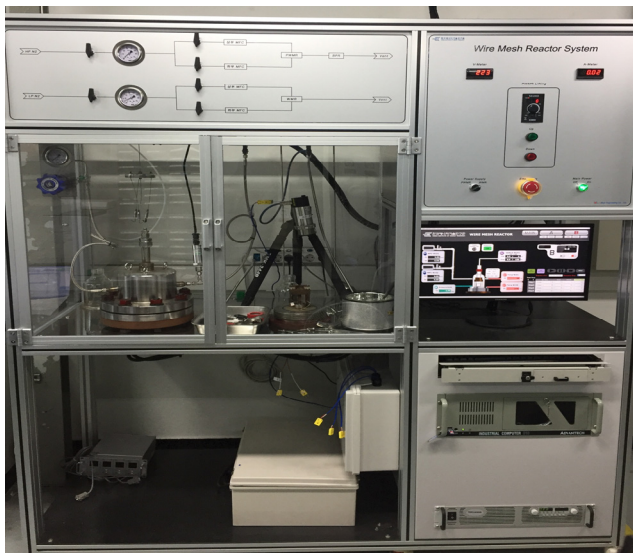
탈휘발 개시온도를 측정하기 위해 WMR을 이용하여 실험을 진행하였다. Figure 2는 WMR 사진으로 높이는 2,070 mm, 길이는 1,800 mm로 제작되었다. 압력은 상압, 최고 온도는 1,800 °C 까지 가능한 장치로 설계하였고 장치 구성으로 DC transformer와 반응에 필요한 가스 공급 unit, 열분해 시 발생하는 타르와 가스 포집 장치, 온도 측정 장치, 반응기를 제어하는 제어반으로 구성되어 있다. 반응기 제어는 PLC와 Cimon을 기반으로 구성되어 있으며 메인 반응기의 경우 내부를 관찰할 수 있는 Pyrex 재질을 사용하였고 커버의 직경은 160 mm, 높이는 170 mm로 제작하였다. 반응기 제어 프로그램의 구성은 반응기 제어에 필요한 전압 공급, 캐리어 가스(N<sub>2</sub>) 공급 유량, 유지 시간, 반

**Table 1.** Proximate and ultimate analysis of coals

Coal	Proximate analysis				Ultimate analysis			
	I.M	V.M	F.C	Ash	C	H	N	S
Shenhua	4.5	29.7	55.6	10.2	73.7	4.2	1.1	0.3
Whitehaven	4.4	30.7	46.5	18.4	71.1	4.6	1.6	1.1
KPU	19.3	44.9	31.1	4.7	71.7	5.0	1.2	0.5
SUEK	6.75	36.7	37.9	18.7	59.0	3.2	1.2	0.2
Flame	2.55	22.1	53.9	21.4	68.7	2.8	1.5	0.6
Anglo	2.59	25.0	55.8	16.6	74.4	4.7	2.0	0.5
Carboone	7.03	29.7	52.9	10.4	75.9	4.9	2.4	0.4
Glencore	4.61	34.1	51.0	10.2	71.9	4.6	2.2	0.4
Moolarben	2.13	27.1	56.3	17.1	71.5	2.7	1.5	0.5

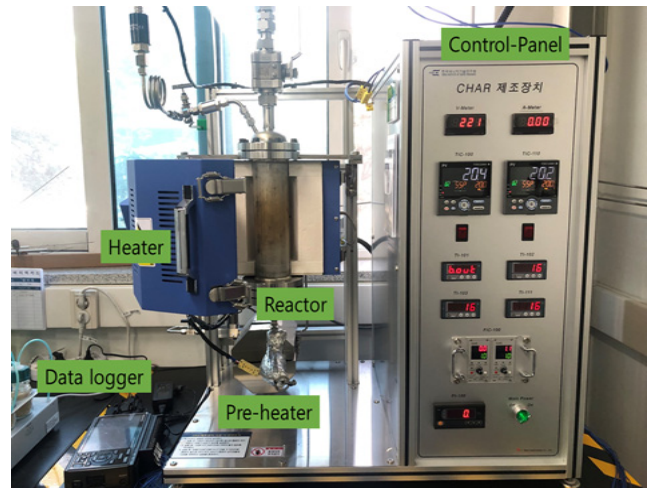
**Table 2.** XRF analysis of coals

NO.	Shen hua	wt (%)	White haven	wt (%)	KPU	wt (%)	SUEK	wt (%)	Flame	wt (%)	Anglo	wt (%)	Carbo one	wt (%)	Glenc ore	wt (%)	Moo larben	wt (%)
1	SiO <sub>2</sub>	47.6	SiO <sub>2</sub>	67	SiO <sub>2</sub>	22.1	SiO <sub>2</sub>	49	SiO <sub>2</sub>	55.2	SiO <sub>2</sub>	55.1	SiO <sub>2</sub>	55	SiO <sub>2</sub>	55.2	SiO <sub>2</sub>	82.1
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.6
3	CaO	15	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.1	CaO	28.3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.72	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.94	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.48	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.6	CaO	5.28	TiO <sub>2</sub>	0.66
4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.92	CaO	1.47	SO <sub>3</sub>	11.3	CaO	4.99	CaO	3.14	CaO	3.14	CaO	4.74	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.42	K <sub>2</sub> O	0.55
5	SO <sub>3</sub>	4.08	TiO <sub>2</sub>	1.34	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.41	SO <sub>3</sub>	3.35	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.17	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2	K <sub>2</sub> O	1.84	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.62	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.51
6	MgO	1.79	K <sub>2</sub> O	1.02	MgO	6.34	MgO	2.32	K <sub>2</sub> O	1.92	K <sub>2</sub> O	1.94	MgO	1.7	MgO	1.55	MgO	0.16
7	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.17	SO <sub>3</sub>	0.32	Na <sub>2</sub> O	4.95	K <sub>2</sub> O	1.97	TiO <sub>2</sub>	1.28	TiO <sub>2</sub>	1.2	SO <sub>3</sub>	1.12	K <sub>2</sub> O	1.47	CaO	0.14
8	K <sub>2</sub> O	1.11	MgO	0.29	K <sub>2</sub> O	0.68	TiO <sub>2</sub>	1.03	MgO	1.19	MgO	1.08	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.02	TiO <sub>2</sub>	1.13	Na <sub>2</sub> O	0.06
9	TiO <sub>2</sub>	1.07	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.15	TiO <sub>2</sub>	0.66	Na <sub>2</sub> O	0.43	Na <sub>2</sub> O	0.4	SO <sub>3</sub>	0.49	TiO <sub>2</sub>	0.99	SO <sub>3</sub>	0.75	ZrO <sub>2</sub>	0.05



**Figure 2.** Photo of wire mesh reactor.

응기 내 모든 온도를 제어할 수 있도록 설계하였다. DC Power supply를 통해 전압을 공급하였으며 0.1 V의 전압 변경 시 15°C 간격의 온도 조건을 확인하였다. 공급된 전압이 반응기 내부의 메쉬로 전달되어 저항체의 역할을 함으로써 내부 석탄에 열이 전달되게 되고 이때 생성되는 가스는 반응기 하부에서 공급되는 캐리어 가스로 인해 상부 포집 장치로 이동하게 되고 생성 타르는 석영 솥에 포집되고 Char의 양은 메쉬 내부의 석탄 무게 변화를 통해 확인하였다. 탈휘발 반응 시 생성물의 조성과 무게 변화를 바탕으로 탄종별 탈휘발 개시온도 지점을 예측하였다.



**Figure 3.** Photo of spontaneous combustion measuring apparatus.

2.2.2 자연발화 측정 장치

석탄의 자연발화 개시온도 측정을 위해 자연발화 측정 장치를 이용하여 실험을 진행하였다. Figure 3은 측정 장치의 사진으로 높이 800 mm, 길이 800 mm 크기로 제작하였다. 최대 압력 10 bar, 최고 온도 800 °C로 설계하였고 장치 구성으로 석탄 시료 호퍼, 메인 반응기, 질소 주입용 MFC, 질소 승온용 히터, 반응기 온도를 제어하는 제어반으로 구성하였다. 실험은 반응기 내부에 석탄을 담은 메쉬 바스켓을 제작하여 가열된 질소로 승온 하면서, 석탄 시료 내부의 온도센서와 반응기 온도센서를 이용하여 석탄 내부온도와 표면 온도 측정을 통해 석탄 내부 온도가 더 높아지는 지점에서 발화가 발생한다고 판단하고 자

연발화 개시온도 지점을 예측하였다.

### 2.3 실험 방법

#### 2.3.1 탈휘발 측정 장치

실험은 준비단계, 실험, 실험 후 측정 단계로 나누어 진행하였다. 준비단계에서 석탄을 건조, 분쇄 과정을 포함하여 측정 시료의 수분 함량을 수분 측정기를 통해 확인하였다. WMR 장치의 전압별 온도 측정을 진행을 위해 접촉식 온도 센서(K-type), 비접촉식 온도 센서를 사용하여 확인하였으며 접촉식 온도 센서에서 측정된 값을 이용하여 전압별 온도 값으로 설정하였다. 사용될 와이어 메쉬, 석탄, 석영솜의 무게를 3번의 반복 측정을 통해 평균값을 기록하고 무게 측정이 완료되면 석탄을 와이어 메쉬에 넣은 후 무게를 측정한다. 측정 완료된 석영솜은 타르 포집기에 장착하고 석탄을 넣은 와이어 메쉬는 반응기 내부에 장착한다. 반응기 커버를 장착하고 캐리어 가스가 외부로 새 나가지 않도록 확인을 한 후 커버 위에 타르 포집기와 가스 포집을 위한 테들러 백(Tedlar bag)을 장착한다.

모든 준비단계가 끝이 나면 실험 단계에서는 세팅된 반응기에 제어 프로그램을 이용하여 1,500 cc/min으로 질소를 15분간 퍼지를 진행하고 설정 전압값과 측정 시간을 10초로 설정한다. 퍼지가 끝이 나면 본 실험을 진행하고 10초가 지난 뒤 반응기 설치 순서의 역방향으로 해체를 진행하고 타르 포집기의 석영솜의 무게와 석탄을 넣은 와이어 메쉬 무게를 측정한다. 생성된 가스는 Carboxen1000 column이 장착된 GC (Agilent Technologies, HP 7890A)를 통해 분석하였다. 샘플링된 가스는 3번의 반복 측정을 통해 평균값을 사용하였다.

#### 2.3.2 자연발화 측정 장치

자연발화 측정 장치는 시료 준비, 실험, 정리 단계로 나누어 진행하였다. 준비단계에서는 건조와 분쇄 과정을 포함하여 125 μm 이상의 시료를 가지고 수분 측정기를 이용하여 수분 함량을 측정하였다. 측정이 완료된 시료를 메쉬 바스켓에 넣고 반응기에 결속시킨다.

준비단계가 끝이 나면 실험 단계에서 바스켓 내부로 온도 센

서를 결착시키고 제어 프로그램을 통해 질소의 유량과 히터의 온도를 설정하고 승온 속도는 5 °C/min으로 설정한 뒤 질소를 투입하여 승온을 시작한다. 600 °C 승온 시키고 반응기 내부온도가 떨어질 때까지 기다린 후 온도가 다 떨어지면 메쉬 바스켓을 꺼내고 측정 완료된 시료는 바이알로 옮겨 둔다. 데이터 저장장치에 저장된 온도 값을 비교하여 석탄층의 온도와 자연발화 측정 장치의 온도가 분리되는 온도를 탄종별 자연발화 개시온도 지점을 측정하였다.

### 2.4 분석 방법

#### 2.4.1 회귀분석

실험 후, 경향성 분석을 위해 탄종 데이터와 탈휘발 개시온도 및 자연발화 개시온도 데이터를 이용하여 회귀분석을 실시했다. 데이터 간의 관계를 간단하게 추정할 수 있는 선형회귀 분석 방법을 사용하였으며, 다중회귀모델로서 회귀분석의 유의성을 검증한 뒤 독립변수의 개수와 다중회귀 여부를 결정하였다. 통계 소프트웨어 SPSS (Statistical Package for the Social Science)를 이용하여 다중회귀분석 모델을 분석하였고, 가장 적합한 독립변수와 종속변수의 조합 모델을 선정하였다. 모델 선정 방법은 SPSS에서 제공하는 ‘블록 단계 선택’을 이용하여 기준에 맞도록 선정하였다.

다중공선성은 다중의 독립변수가 높은 상관관계를 가지면서 회귀계수 추정에 오류가 발생하는 문제를 의미하는데, 이를 방지하기 위해 VIF (Variance Inflation Factors) 값을 계산하여 Table 3으로 나타내었다. 이 중 VIF 값이 10보다 높은 O/C와 Oxygen은 다중회귀분석의 독립변수로 부적절하다는 의미를 갖는다. 따라서 O/C와 Oxygen 중 한 가지만 사용하여 분석하였으며, 사용한 데이터가 O/C 혹은 Oxygen 인지에 따른 유의미한 차이는 보이지 않았다.

적합한 회귀분석 모델은 T 통계량과 F 통계량의 유의확률 p가 0.05 미만인 것으로 선정하였으며, 그중 결정계수 R<sup>2</sup>의 값이 가장 큰 것으로 분석을 진행하였다. 기준을 만족시키는 독립변수가 단 하나인 경우, 다중회귀분석이 아닌 단순회귀분석으로 분석을 진행하였다. 단순회귀분석도 마찬가지로 T 통계량과 F

**Table 3.** VIF analysis of coals

VIF	FC/VM	H/C	O/C	Oxygen	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Moisture	Devolatilization Temperature	Spontaneous Combustion Temperature
FC/VM	1								
H/C	1.42	1							
O/C	1.23	8.94	1						
Oxygen	1.14	6.83	62.16	1					
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.38	1.80	2.01	1.75	1				
CaO	1.60	1.28	1.64	1.56	1.77	1			
Moisture	2.84	1.44	1.45	1.36	1.91	4.41	1		
Devolatilization Temperature	2.10	1.85	1.89	1.63	1.99	1.62	1.58	1	
Spontaneous Combustion Temperature	1.20	1.87	2.14	1.95	2.45	1.54	1.73	1.67	1



통계량의 유의확률 p가 0.05 미만인 것으로 선정하였으며, 그중 결정계수 R<sup>2</sup>의 값이 가장 큰 것으로 독립변수를 결정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 탈휘발 개시온도의 결정 및 측정 결과

탈휘발 개시온도는 Char의 생성량이 급격히 감소하고(5 wt% 이상), CO 가스의 생성량이 급격히 증가함과 동시에 CO<sub>2</sub> 가스 생성량이 감소하는 구간으로 선정하였다. 탄종별 탈휘발 개시온도 측정 이전에 메쉬의 전압에 따른 측정 온도 실험을 진행하였다. 2.5 V, 3.0 V, 3.5 V, 4.0 V를 접촉식 온도 센서와 비접촉식 온도 센서를 이용하여 측정하였다. Figure 4에 나타난 그래프가 측정 결과로 0.1 V에 15 °C 차이가 나는 것을 확인하였다.

측정된 온도 값을 바탕으로 본 실험을 진행하였다. 측정된 유연탄 9종인 Shenhua, Whitehaven, KPU, SUEK, Flame, Anglo, Carbo one, Glencore, Moolarben의 탈휘발 반응 시 중량변화 특성과 휘발물질의 배출 특성인 CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 8개의 가스 조성을 비교 분석하였다. 휘발분의 경우 350 °C 이상에서 대부분 급격히 증가하는 것을 확인하였고 250 °C 이하에서는 거의 나타나지 않는 것을 확인하였다. Figure 5는 Shenhua 탄의 측정 결과로 350 ~ 365 °C 부근에서 Char의 생성량이 급격히 감소하고 CO의 생성량은 증가, CO<sub>2</sub>의 생성량은 감소하는 구간이 나타났다. Whitehaven 탄의 경우

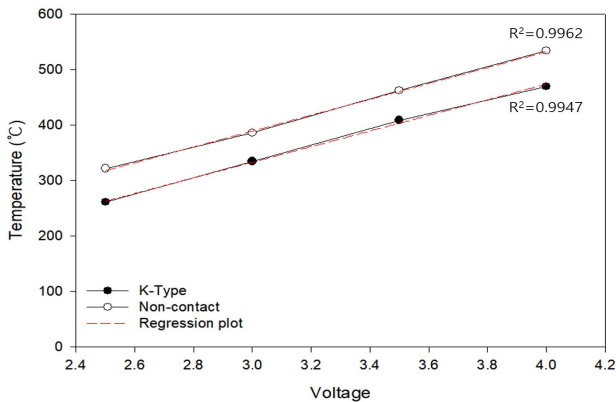


Figure 4. Comparison of K-type & non-contact temperature sensor with respect to voltage.

390 ~ 405 °C 부근에서 동일한 현상이 나타났고 KPU 350 ~ 365 °C, SUEK 350 ~ 365 °C, Flame 420 ~ 435 °C, Anglo 410 ~ 425 °C, Carbo one 360 ~ 375 °C, Glencore 360 ~ 375 °C, Moolarben 430 ~ 445 °C 부근에서 탈휘발 현상이 나타나는 것을 확인하였다. Table 4는 측정 탄종의 탈휘발 개시온도를 나타낸 것이다

#### 3.2 석탄 특성과 탈휘발 개시온도와의 상관관계

탈휘발 개시온도와 석탄 분석 결과값을 비교하여 상관관계를 살펴보았다. Figure 6은 원소분석 결과인 H/C Ratio와 Oxygen

Table 4. Results of devolatilization temperature

Coal(FC/VM)	Temperature(°C)
Shenhua(1.87)	356
Whitehaven(1.51)	396
KPU(0.69)	353
SUEK(1.03)	353
Flame(2.44)	424
Anglo(2.23)	410
Carbo one(1.78)	367
Glencore(1.50)	367
Moolarben(2.08)	438

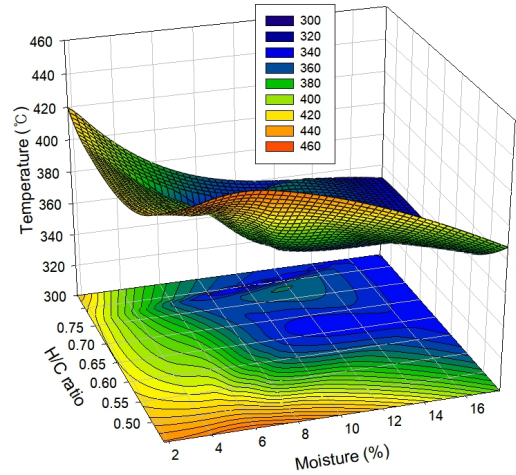


Figure 6. Result of devolatilization temperature according to coal H/C ratio, oxygen content.

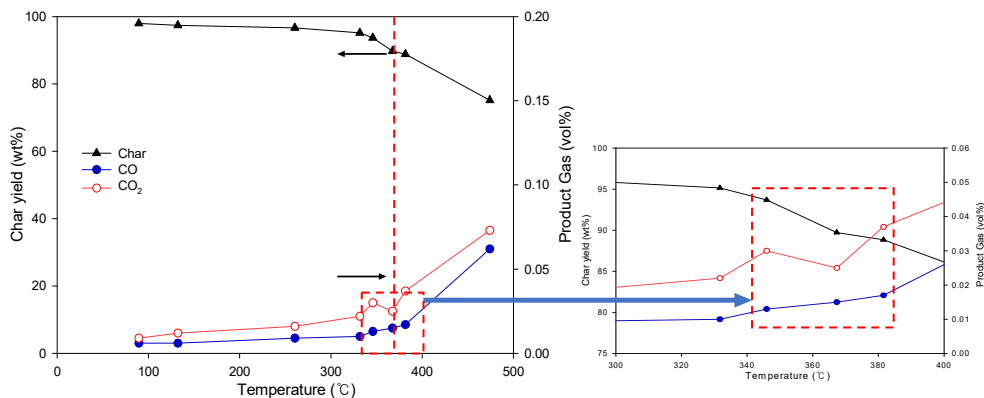


Figure 5. Determination of devolatilization temperature of Shenhua coal.

의 비율이 낮을수록 탈휘발 개시온도는 높아지는 경향을 보였다. Figure 7은 회재분석 결과 중 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조성 함량과 석탄의 수분 함량이 낮을수록 탈휘발 개시온도는 높아지는 경향을 보였다. 반응성의 지표인 연료비(FC/VM)를 살펴보면 Moolarben (2.08), Flame (2.43), Anglo (2.24) 등 2 이상의 연료비를 가지는 석탄의 경우 탈휘발 개시온도가 400 °C 이상에 나타나는 것을 확인하였고 비교적 연료비가 낮은 KPU (0.69), SUEK (1.03)의 경우 350 °C 부근에서 탈휘발 현상이 나타나는 것을 확인하였다.

결과값과 탈휘발 개시온도의 상관관계를 분석한 결과, 적절한 다중회귀모델은 존재하지 않았으며 연료비(FC/VM)만이 유의확률 개시온도의 단순회귀분석을 진행하였으며, R<sup>2</sup> 값은 0.5244.

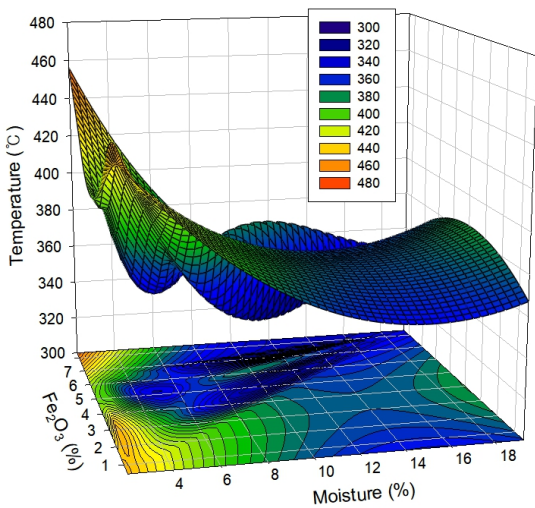


Figure 7. Result of devolatilization temperature according to coal Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, moisture content.

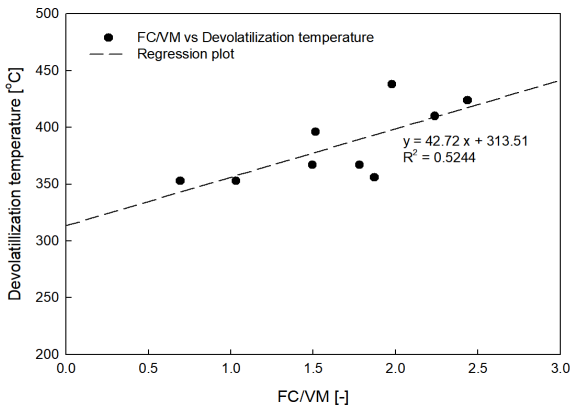


Figure 8. Regression result of devolatilization temperature according to coal FC/VM.

를 0.05 이하의 독립변수임을 확인하였다. 따라서 연료비와 탈휘 회귀식은  $y = 42.72x + 313.51$ 으로 나타남을 확인하였다. Table 5는 연료비(FC/VM)와 탈휘발 개시온도의 통계 값들을 나타내었 으며, Figure 8과 같이 플롯으로 도시하여 나타내었다.

### 3.3 자연발화 개시온도의 결정 및 측정 결과

자연발화 개시온도의 결정 기준은 반응기 내부의 2개의 온도 센서를 이용하여 반응기 내부온도와 석탄의 온도를 측정하고 석탄의 온도가 반응기 내부의 온도보다 높아지는 지점을 자연발화 지점으로 선정하였다. 승온 속도는 5 °C/min으로 설정하여 실험을 진행하였으며 Figure 9는 Shenhua 탄의 측정 결과로 140 °C에서 석탄의 온도가 반응기의 온도보다 높아지는 것을 확인하였다. Whitehaven 탄은 석탄 내부온도가 반응기의 온도보다 더 높아지는 지점이 144 °C에서 나타났고 KPU은 168 °C, SUEK은 138 °C, Flame은 147 °C, Anglo 134 °C, Carbo one 156 °C, Glencore 138 °C, Moolarben 93 °C에서 자연발화 현상이 나타나는 것을 확인하였다. Table 6은 측정 탄종의 자연발화 개시온도를 나타내었다.

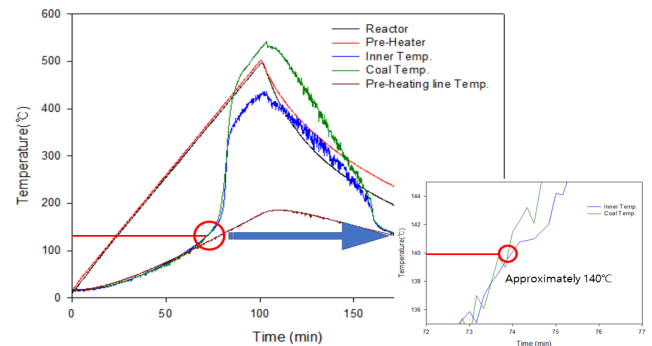


Figure 9. Determination of spontaneous combustion temperature of shenhua coal.

Table 6. Results of spontaneous combustion temperature

Coal(FC/VM)	Temperature(°C)
Shenhua(1.87)	140
Whitehaven(1.51)	144
KPU(0.69)	168
SUEK(1.03)	138
Flame(2.44)	147
Anglo(2.23)	134
Carbo one(1.78)	156
Glencore(1.50)	138
Moolarben(2.08)	93

Table 5. Statistics between FC/VM and devolatilization temperature

Variables	Unstandardized Coefficient		Standardized Coefficient	t(p)	F(p)	R <sup>2</sup>
	B	SE	$\beta$			
(constant)	313.51	26.93		11.6 <sup>4***</sup>	7.72 <sup>***</sup>	0.5244
independent variable	42.72	15.38	0.724	2.78 <sup>*</sup>		

\* p<.05, \*\* p<.01, \*\*\* p<.001

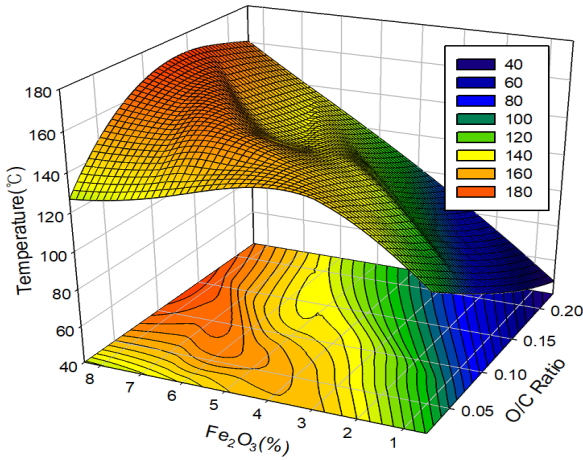


Figure 10. Result of spontaneous combustion temperature according to coal Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, O/C ratio content..

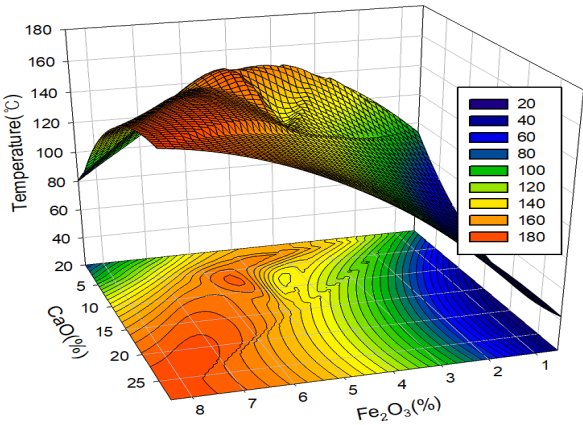


Figure 11. Result of spontaneous combustion temperature according to coal Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO content.

### 3.4 석탄 특성과 자연발화 개시온도와 상관관계

자연발화 개시온도와 석탄 분석 결과값을 비교하여 상관관계를 살펴보았다. Figure 10은 석탄의 O/C Ratio와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조성 함량에 따른 경향성을 나타낸 그래프로 함량이 높을수록 자연발화 개시온도는 높아지는 경향성을 보였고 Figure 11은 회재분석 결과인 CaO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량에 따른 경향성 그래프로 함량이 높을수록 자연발화 개시온도는 높아지는 경향을 보였다.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 건조된 상태에서 공기와 순간적으로 접촉할 경우에는 격렬하게 산화반응을 일으키는 특징이 있다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 높아짐에 따라 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 산소의 산화반응이 증가하여 열이 생성되고, 이로써 자연발화에 필요한 온도가 높아지기 때

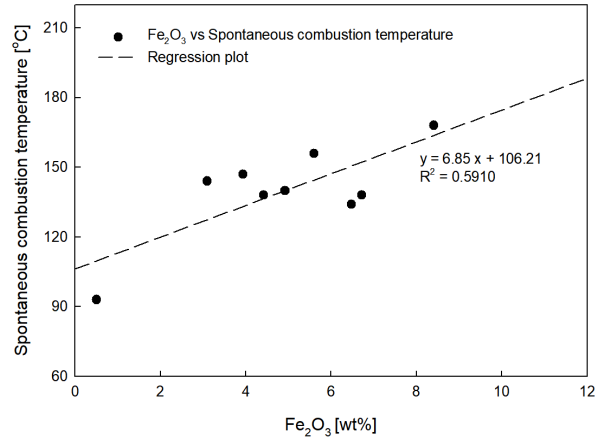


Figure 12. Regression result of spontaneous combustion temperature according to coal Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

문에 자연발화 개시온도가 높아지는 경향을 나타내는 것으로 판단된다.

석탄 분석 결과값들과 자연발화 개시온도의 상관관계를 분석한 결과, 적절한 다중회귀모델은 존재하지 않았으며 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>만이 유의확률 0.05 이하의 독립변수임을 확인하였다. 따라서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 자연발화 개시온도의 단순회귀분석을 진행하였으며, R<sup>2</sup> 값은 0.5910, 회귀식은  $y = 6.85x + 106.21$ 으로 나타남을 확인하였다. Table 7은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 자연발화 개시온도의 통계값들을 나타내었으며, Figure 12와 같이 플롯으로 도시하여 나타내었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 석탄 전처리 과정에서 발생하는 탈휘발, 자연발화 현상의 탄종별 개시온도 측정과 경향성 파악을 위해 WMR, 자연발화 측정 장치를 이용하여 연구를 진행하였다. 유연탄 9종의 석탄을 사용하여 진행하였으며 측정된 실험값과 공업분석, 원소분석, 회재분석을 통한 분석 값을 비교하여 상관관계를 확인하였으며 수분 함량, 산소 함량, H/C Ratio, O/C Ratio, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO 함량이 높을수록 탈휘발 개시온도는 낮아지고 자연발화 개시온도는 높아지는 경향을 확인하였다. 통계분석을 통해 정확한 영향인자를 파악하였을 때, 신뢰 수준 95% 내에서는 FC/VM, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 각각 탈휘발 개시온도와 자연발화 개시온도에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 결정계수(R<sup>2</sup>)는 각각 0.5244, 0.5910의 상관관계를 나타내었고, 이는 FC/VM 데이터의 52.44%가 탈휘발 개시온도에 대해, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 데이터의 59.10%가 자연발화 개시온도에 대해 유의한 설명력을 갖는 것을 의미한다. 다만 기대보다 결정계수의 값이 크지 않아,

Table 7. Statistics between Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and spontaneous combustion temperature

Variables	Unstandardized coefficient		Standardized coefficient	t(p)	F(p)	R <sup>2</sup>
	B	SE	β			
(Constant)	106.21	11.54		9.21***	10.13*	0.5910
Independent variable	6.85	2.15	0.769	3.18*		

\* p<.05, \*\* p<.01, \*\*\* p<.001



이에 대해 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

이러한 석탄의 탈휘발, 자연발화 개시온도 측정과 경향성 파악을 통해 IGCC 플랜트내 석탄 저탄단계에서 자연발화를 방지할 수 있는 환경 조성 및 CMD 공정에 사용될 최적의 열풍 공급 조건 설정이 안정적이며 효율적인 운전에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

## 사 사

본 연구는 국토교통부/국토교통과학기술진흥원의 지원으로 수행되었음(과제번호 21PCHG-C163217-01).

## References

1. Kwon, J. S., Kim, R. G., Song, J. H., Chang, Y. J., and Jeon, C. H., "A Study on Char Oxidation Kinetics by Direct Measurement of Coal Ignition Temperature," *J. Energy Eng.*, **20**(4), 346-352 (2011).
2. Kim, G. Y., Rhee, Y. W., Park, J. H., Shun, D., Bae, D.-H., Shin, J.-S., Ryu, H.-J., and Park, J., "Drying Characteristics of High Moisture Low Rank Coal using a Steam Fluidized-bed Dryer," *Clean Technol.*, **20**(3), 321-329 (2014).
3. Kang, Y. S., Kim, S. S., Lee, H. D., and Hong, S. C., "A Study on SOx Emission Characteristics in Coal Combustion," *Chem. Eng.*, **22**(2), 219-223 (2011).
4. Chae, T. Y., Lee, J. W., Lee, Y. J., and Yang, W., "Experimental Evaluation of Developed Ultra-low NOx Coal Burner Using Gas in a Bench-scale Single Burner Furnace," *Clean Technol.*, **28**(2), 117-122 (2022).
5. Van Heek, K. H. and Muhlen, H. J., "Effect of Coal and Char Properties Gasification," *Fuel Process. Technol.*, **15**, 113-133 (1987).
6. Lee, D. K., Kim, S. K., Hwang, S. C., Lee, S. H., and Rhee, Y. W., "Reactivity Study on the Kideco Coal Catalytic Coal Gasification under CO<sub>2</sub> Atmosphere Using Gas-Solid Kinetic Models," *Clean Technol.*, **21**(1), 53-61 (2015).
7. Cho, C. H., Gil, E. J., Lee, U. D., Lee, Y. W., Kim, S. I., Yang, W., Moon, J. W., Ahn, S. K., Jung, S. M., and Jeong, S. H., "Experimental Study on the Agglomeration Characteristics of Coal and Silica Sand by Addition of KOH," *Clean Technol.*, **28**(1), 46-53 (2022).
8. Chi, J. H., "Char Gasification Model Including the Effects of Pore Structure and Solid Reaction Products," *Korean Hydrog. New Energy Soc.*, **20**(4), 329 (2010).
9. Abdul, W. B., Aqeel, A. B., and Gholamreza, Z., "Underground Coal Gasification : From Fundamentals to Applications", *Prog. Energy Combust. Sci.*, **39**(1), 189-214 (2013).
10. Van Dyk, J. C., Keyser, M. J., and Coertzen, M., "Syngas Production from South African Coal Sources Using Sasol-Lurgi Gasifiers," *Coal Geol.*, **65**, 243-253 (2006).
11. Lee, J.-G., Kim, Y. G., Kim, J. H., and Na, J. I., "The Characteristics of Combustible Waste Gasification in a Fixed Bed Gasifier," *J. Korea Soc. Waste Manage.*, **19**(5), 630-636 (2002).
12. Cooke, B. H. and Taylor, M. R., "The Environmental Benefit of Coal Gasification Using the BGL Gasifier," *Fuel*, **72**(3), 305-314 (1993).
13. Lee, U. D., "Gasification Technologies for Lignocellulosic Biomass," *Korean Ind. Chem. News*, **15**(6), 14-27 (2008).
14. Lee, J.-G. and Lee, S. H., "Coal Gasification Processes and R&D Status," *Korean Ind. Chem. News*, **11**(1), 26-27 (2008).
15. Williams, A. and Pourkashanian, M. J., "Combustion and Gasification of Coal," *Taylor & Francis*, **24**(2), 211-228 (2000).
16. Song, W. Y., Kim, H.-S., Shin, M. S., Jang, D. S., and Lee, J.-G., "Numerical Calculation of a Coal Slurry Entrained Gasifier with Coal Particle Size Distribution," *J. Korea Soc. Waste Manage.*, **31**(6), 671-680 (2014).
17. Lee, J. J., Cho, W., Jang, J.-M., and Lee, J.-Y., "Evaluation of the Potential Stabilization of Lead-contaminated Soil using Coal Gasification Slag and Flue Gas Desulfurization Gypsum," *J. Korea Soc. Waste Manage.*, **38**(3), 257-265 (2021).
18. Moon, S. G., Jung, Y. H., Kim, Y., and Chung, Y., "A Patent Analysis on Coal Gasification Technology", *Clean Technol.*, **18**(2), 144-154 (2012).
19. Ting, W. and Gary, S., "Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technologies," *Woodhead Publishing in Energy*, 715-752 (2017).
20. Hasashi, K., "Devolatilization of Pulverized Coal at High Temperature," *Massachusetts Institute of Technology. Department of Chemical Engineering*, 239-260 (1976).
21. Hindmarsh, C. J., Thomas, K. M., Wang, W. X., Cai, H. Y., Geull, A. J., Dugwell, D. R., and Kandiyoti, R., "A Comparison of the Pyrolysis of Coal in Wire-Mesh and Entrained-Flow Reactors," *Fuel*, **74**(8), 1185-1190 (1995).
22. David, P., Nigel, P., Denis, D., and Rafael, K., "Pyrolysis and CO<sub>2</sub> Gasification of Chinese Coals in a High-Pressure Wire Mesh under Conditions Relevant to Entrained-Flow Gasification," *Energy Fuels*, **19**(2), 532-537 (2005).
23. Hong, J. P., Kim, J. W., Chi, J. W., Park, S. W., Seo, D. Y., and Lee, J. H., "Numerical Study on Spontaneous Combustion in Coal Stockpile," *Korean Hydrog. New Energy Soc.*, **28**(6), 721-728 (2017).
24. Kucuk, A., Kadioglu, Y., and Gulaboglu, M. S., "A Study of Spontaneous Combustion Characteristics of a Turkish Lignite : Particle Size, Moisture of Coal, Humidity of Air," *Combust. Flame*, **133**(3), 255-261 (2001).
25. Lee, H. D. and Kim, J. K., "Study on the Correlation Thermal Characteristics and Heat Accumulation in the Coal Pile," *J. Korean Soc. Combust.*, **15**(4), 58-64 (2010).