활성화에너지에 따른 석탄 자연발화 온도 변화 특성

장윤영*, 서동주*, 김지원*, 김시원*, 이광희**, 장현태*
*한서대학교 화학공학전공
**(주)미산 E & C
e-mail:htiang@hanseo.ac.kr

Characteristics of Coal Spontaneous Ignition Temperature Change According to Activation Eenergy

Yoon-Young Jang*, Dong-Ju Seo*, Ji-Won Kim*, Si-Won Kim*,
Qhwang-Hee Rhee**, Hyun-Tae Jang*

*Dept. of Chemical Engineering, Hanseo University

**Misan E&C, LTD

요 약

회발분 함량이 높은 갈탄 및 아역청탄은 운송, 저장 중 자연발화가 발생된다. 자연발화온도를 상승시키므로써 자연발화를 억제할 수 있다. 갈탄과 유연탄에 자연발화억제제를 적용하여 자연발화온도를 상승시켜 석탄의 안전한 저장과 수송을 위하여 연구를 수행하였다. 자연발화억제제의 효과를 온도 영역에 따른 활성화에너지 변화로 규명하고자 열중량반응기를 사용하여 활성화에너지를 측정하였다. 석탄이 대기 중에 노출되어 산소를 접촉하면 석탄의다양한 금속성분 및 화합물에 의하여 저온 산화반응이 발생된다. 저온 산화반응을 지연시키기 위하여 다양한 산화방지제를 적용하여 자연발화 억제 효과를 활성화에너지 측정으로 규명하였다. 활성화에너지는 산소가 존재하는 공기 분위기와 질소 분위기에서 산화방지제의 종류와 적용량에 따라 측정하였다. 온도 승온율을 변화시키며 DTA 곡선를 이용하여 측정된 값과 TGA 곡선을 이용하여 측정된 값을 비교하였으며, 산소에 의한 영향과 온도에 따른 휘발분 방출 특성 및 산화반응을 해석하였다. 산화방지제에 의하여 활성화에너지가 증가하나, 저온영역에서 발생되는증가 경향에 의하여 자연발화가 억제되며, 고온영역에서 활성화에너지의 증가는 매우 작은 값을 나타내어 자연발화억제제 적용에 의하여 석탄의 연소성에는 변화가 없음을 알 수 있었다.

1. 서론

아역청탄과 갈탄은 탄화도가 낮으므로 휘발분의 함량이 높으며, 낮은 탄화도로 활성화에너지가 무연탄과 역청 탄보다 낮게 나타난다. 지중에 저장되어 있던 석탄이 공 기와 접촉하면서 산소 및 물과 반응하여 산화가 일어나 며, 산화에 의하여 국부적으로 열을 발생시키고 다량의 휘발분 휘발 및 산화되어 발화가 일어난다. 일반적으로 석탄의 자연발화 메카니즘은 석탄에 함유된 황화철 등이 저온에서 산화하여 생성된 열에 의하여 휘발성 물질이 산화되는 것으로 보고하고 있다[1, 2]. 본 연구에서는 산 화방지제, 침투제, 분산제로 구성된 자연발화억제제 사용 에 의한 활성화에너지 변화로 자연발화억제제 효과를 연 구하였다.

2. 실험장치 및 방법

석탄의 분해 또는 산화반응을 간단히 $A \to B + C$ 와 같이 정의하고 이때 반응물인 석탄의 분해반응속도식 또는 산화반응속도식을 $-\frac{dX}{dt} = kX^n$ 로 정의하였다.

질량변화에 의한 활성화에너지 측정은 온도에 따른 질량

감소율을 나타낸
$$-\frac{\frac{E}{2.3R} \cdot \Delta(\frac{1}{T})}{\Delta \log W_r} = \frac{\Delta \log \frac{dW}{dt}}{\Delta \log W_r} - n$$
 으로 활성화에너지를 계산하였다. 또한 다음과 같은 승온율에 의한 계산을 DTA 곡선으로 부터 $\frac{dx}{dt} = (\frac{\partial x}{\partial t})_T + (\frac{\partial x}{\partial T})_t \frac{dT}{dt}$
$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^{n-1}e^{-E/RT_m}, \qquad \frac{d(\ln \frac{\pmb{\theta}}{T_m^2})}{d(\frac{1}{T})} = -\frac{E}{R}$$
의 식을 사용

하여 활성화에너지를 계산하였다.

참고문헌

- [1] Cai-Ping Wang, Zu-Jin Bai, Yang Xiao, Jun Deng, Chi-Min Shu, "Effects of FeS₂ on the process of coal spontaneous combustion at low temperatures", *Process Safety and Environmental Protection*, **142**, 165 (2020)
- [2] Haiyan Wang, Bo Tan, Zhuangzhuang Shao, Yan Guo, Zhaolun Zhang, Changfu Xu, "Influence of different content of FeS₂ on spontaneous combustion characteristics of coal, Fuel, 288(15), 119582 (2021)