

RPF의 열적 안정성과 한계발화온도 Thermal Stability and Critical Ignition Temperature of RPF

임우섭 · 최재욱[†]

Woo-Sub Lim · Jae-Wook Choi[†]

부경대학교 안전공학부
(2007. 6. 5. 접수/2007. 12. 7. 채택)

요 약

재생연료 중에서 고체물질에 해당하는 RPF(Refuse Paper & Plastic Fuel)는 친환경적인 요소와 한정된 지하자원에 대한 대체에너지로서 세계적으로 그 사용량이 증가하는 추세에 있으며, 제조 또는 저장과정에서 종종 화재가 발생하기도 한다. 따라서 RPF에 대한 열적안정성과 임계발화온도에 대한 연구가 필요하며, 이러한 연구를 수행하기 위하여 봄베 열량계, TG-DTA, MS80, SIT-II, Wire Basket를 이용하여 실험을 하였다. 그 결과 RPF는 26.4-28.3 MJ/kg의 발열량을 지니고 있었으며, TG-DTA로 초기 열분해 온도를 측정한 결과 승온속도 2 K/min에서 192 °C로 나타났으며, 미소열량 측정 장치인 MS80으로 분석한 결과 수분이 함유되지 않은 순수한 RPF가 수분이 20% 함유된 RPF 보다 발열량이 더 큰 것으로 나타났다. 또한 단열자연발화 실험장치인 SIT-II가 Wire Basket Test 보다 낮은 온도인 118.5 °C까지 발화하였으며, Frank-Kamenetskii의 식으로부터 계산되어진 한계발화온도는 무한평판을 기준으로 약 10 m 높이로 저장되어 있을 때, 80 °C에서도 발화가 가능한 것으로 나타났다.

ABSTRACT

It is important to understand thermal characteristic as a method to estimate the new materials, because spontaneous ignition characterized by causing combustion in the low temperature without ignition source. If can not find out the thermal characteristics of materials, it is frequent that causes of fires could not be found. The danger level of spontaneous ignition material should be estimated and by closely studying its thermal characteristic. However, RPF (Refuse Paper & Plastic Fuel) is a solid matter and getting increases a year by year because it is an economy profit as alternative energy for limited fossil fuels. Some time RPF occur a fire in the cases of its production process and conservation. Therefore study for thermal stability and critical ignition temperature of RPF was so imperative that the experiment by means of Bombe Calorimeter, TG-DTA, MS80, SIT-II, and Wire Basket Test was implemented. As a result, RPF had a caloric value 26.4-28.3 MJ/kg, and its initial pyrolysis temperature was 192 °C at heating rate 2 K/min. With the result of analysis by MS 80 which is an instrument measuring microscopic calory, pure RPF not containing water has higher caloric value than RPF containing 20% water. Also, SIT-II which is an instrument of insulated auto-ignition was ignited by 118.5 °C. This temperature is lower than that of Wire Basket Test. The critical ignition temperature was calculated by Frank-Kamenetskii equation can cause ignition at 80 °C when conserved in the height of 10 m by the standard of infinity slab.

Keywords : RPF, Thermal stability, Critical ignition temperature, Pyrolysis

1. 서 론

한정된 지하자원에 대한 우려와 지구온난화현상으로 인해, 세계는 지금 인간과 자연환경을 다 함께 중요시

하는 새로운 형태의 에너지 개발에 많은 노력을 기울이고 있으며, 이러한 개념에서 도입된 것이 바로 바이오연료이다.¹⁾

바이오연료 중에서도 고체연료인 바이오매스는 가정에서 배출되는 종이와 플라스틱 쓰레기를 혼합하여 만들어진 재생연료인 RPF(Refuse Paper & Plastic Fuel)

[†]E-mail: jwchoi@pknu.ac.kr

와 목재 가공 시 생산되는 톱밥 또는 천 조각과 같은 각종 가연성 폐기물들을 이용한 RDF(Refuse Derived Fuel)로 나누어진다. 여기서 RPF는 버려지는 종이와 플라스틱을 이용해서, 석탄과 같은 발열량을 내기 위하여 일정한 비율로 혼합하고, 취급을 용이하게 하기 위해서 일정한 크기의 형태로 가공되어진 것을 말한다.²⁾ 우리나라에서는 재생연료인 RPF에 대한 연구와 상업화가 현재 진행 중에 있으며, 유럽이나 일본 등에서는 이미 석탄을 대신해서 공장에서 보일러를 가동시키거나, 전력을 생산하는 화력발전소의 연료로 널리 사용되고 있다.³⁾

이러한 RPF는 제조나 취급과정에서 사고가 종종 발생하고 있으며, 국내에서는 2005년 한 중부지방의 자치단체에서 공장을 건립하여 생산체계에 들어갔으나, 연이은 화재로 인하여 현재 생산이 중단된 상태이며, RPF제조 공장이 많이 보급화된 일본의 경우 여러 건의 화재사고가 보고 되었다. RPF에 의한 일본의 화재 사고사례를 보면 Suzuka 시에서 2001년 8월에 공장의 저장탱크에서 자연발화로 인한 화재사고가 발생하였으며, 2003년 5월과 6월에는 Kawasaki city에서 제품을 제조 중에 2회에 걸쳐 화재가 발생하였고, 2004년과 2006년에는 Miyagi, Tomakomai 시에서 각각 RPF의 제조공정과 저장 장소에서 화재가 발생하였다.⁴⁾

이들 화재사고의 대부분은 일정한 크기의 형태로 제조되는 과정에서 고온의 열에 의한 발화나, 성형되어진 후 충분한 냉각기간 없이 저장 또는 방치 되어, 물질 내부의 열이 축적되어 자연발화를 일으키는 사고가 대부분이었다.

따라서 연료 물질에 대한 열특성과 발화온도에 관한 연구는 화재폭발의 특성을 파악하는데 있어서 중요한 요소이며,⁵⁾ 본 연구의 목적은 RPF 제품에 대한 열적 안정성과 한계발화온도를 제시함으로써, 이러한 제품을 생산 또는 취급하는 장소에 발생할 수 있는 화재 위험성을 이해하고, 화재 예방을 위한 기초 자료를 제공하고자 한다.

2. 실험

2.1 시료

연구에 사용된 시료의 형태를 Figure 1에 나타내었으며, 이 제품은 현재 00 공장에서 화력발전소의 연료 용으로 생산되고 있는 RPF 제품으로, 생활쓰레기 중에서 재활용 불가능한 헌옷, 천 조각, 코팅지, 골판지 등과 보다 높은 발열량을 얻기 위하여 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 등으로 만들어지는 플라스틱 용기들을

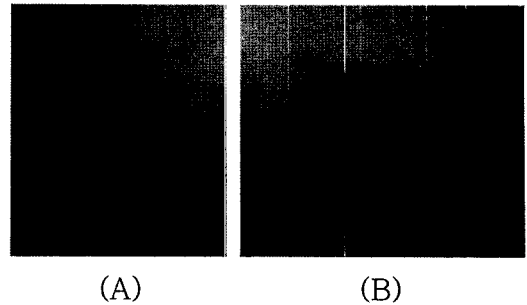


Figure 1. Pictures of RPF (A: Low material, B: After cutting).

Table 1. Composition of RPF (wt. %)

Carbon	Hydrogen	Oxygen	Water	Others
64.9	7.6	23.6	2.0	1.9

Table 2. Properties of RPF

Item	Value	Unit	Method
Bulk density	490	kg/m ³	Mass Cylinder
Lower calorific value	26.4	MJ/kg	Bomb Calorimeter
Higher calorific value	28.3	MJ/kg	Bomb Calorimeter
Flash point	>180	°C	Tag open cup

분쇄하고 서로 일정 비율로 혼합하여 RPF를 생산하고 있다.

이 제품의 크기는 평균직경 2 cm, 길이 4-5 cm의 원통형으로 시료의 조성은 Table 1과 같으며, 이 자료는 제조회사에서 제공한 것이다.

실험에 있어서는, Wire Basket 실험을 제외하고는 약 2.5 mm 이하로 제품을 잘게 분쇄하여 사용하였다. 그 이유는 TG-DTA를 비롯하여 MS80과 SIT-II의 경우 시료

셀이 작기 때문에 잘게 쪼개어진 시료의 형태로 투입하였다. Figure 1의 B는 분쇄된 RPF를 나타내고 있다.

RPF의 열적성질에 대한 기초적인 자료를 확보하기 위하여 시료의 특성을 조사하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

겉보기 밀도 측정에는 분쇄된 시료를 1 l의 메스실린더에 넣고 무게를 측정하는 방법으로 3회 반복한 실험치의 평균값을 나타내었다. 또한 연소열량의 측정에 있어서는 5회 측정된 최고치와 최저치를 각각 나타내었으며, 일반 목재류의 경우 14.7-21.0 MJ/kg의 연소열⁶⁾을 지니는 데 비해 RPF의 경우 높은 연소열을 나타내고 있다. 이는 RPF가 종이와 플라스틱의 합성제품이기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다.

2.2 TG-DTA

기본적인 열분해 특성을 조사하기 위하여 TG-DTA를 사용하였으며, 온도변화에 대한 중량 및 열량의 변화를 조사하였다. 여기서 사용된 TG-DTA는 Rigaku Thermo Plus TG 8120이며, 설정 조건은 대기압 하에서 공기분위기 조성으로 승온속도는 2 K/min에서 실험을 진행하였다. 시료의량은 15 mg, 공기유량은 80 ml/min으로 하였고, 알루미늄 개방형 용기를 사용하였다.

2.3 MS80

실온에서 200°C까지의 온도변화에 따른 미소발열현상을 찾아내기 위하여 고감도 열량계인 MS80(Setram Co. Ltd.)을 사용하였다. MS80의 실험조건은 스테인리스 밀폐용기 속에 약 1g의 시료를 넣고, 온도상승속도를 0.01 K/min 설정하여 실험을 하였다. 수분의 증가에 따른 미소발열량을 비교하기 위하여 RPF에 20 wt.%의 수분을 마이크로 주사기로 주입하여, 동일한 조건에서 실험을 하였다.

2.4 SIT-II

자연발화에 대한 정확한 자료를 얻기 위해서 SIT-II(Shimadzu Co. Ltd.)를 사용하여 실험을 하였다. 최근 많이 사용되는 이 장치는 적은 량의 시료를 가지고 자연발화온도를 측정할 수 있다는 장점이 있으며, 단일상태가 양호하여 보다 낮은 온도에서 발화하는 자료를 얻을 수가 있다.⁷⁾ 측정용기는 석영으로 만들어진 2 ml 용량의 셀로서 열풍순환이 가능한 구조로 되어 있으며, 공기유량 5 ml/min의 조건에서 1g의 시료를 투입하여 실험을 하였다.

2.5 Wire Basket Test

자연발화의 위험성평가 실험을 위해서, 시료용기 한 변의 길이가 10 cm인 정육면체의 Wire Basket을 사용하였고, 이 용기에 11 정도의 RPF 시료를 넣어서 전기로 내에 삽입하였으며, 설정 온도에 따른 발화 유무를 판정하는 실험을 하였다. 이 방법은 국제화물운송 위원회에서 준용하는 실험방법으로, UN의 권고 사항에도 규정이 나타나 있다.⁸⁾

3. 결과 및 고찰

3.1 열적 안정성

TG-DTA를 이용한 실험결과를 Figure 2에 나타내었으며, 상온에서부터 600°C까지의 온도 상승에 따른 변화를 나타내고 있다.

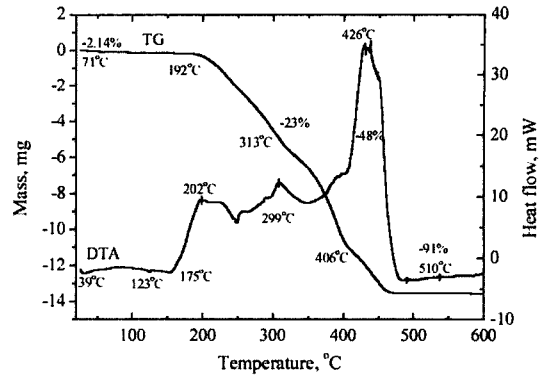


Figure 2. Result of RPF in TG-DTA.

먼저 상온에서부터 100°C 부근까지는 2.14%의 수분 증발이 이루어지면서 미세한 중량감소가 나타났으며, 175°C부터는 발열현상이 시작되었다. 이 발열현상은 잘게 분쇄된 RPF의 입자 중에서 쉽게 연소할 수 있는 작은 입자의 물질이 먼저 연소를 일으키면서 중량변화는 거의 나타나지 않고 있으나, 연소로 인한 발열량이 급격히 상승하는 경향을 나타내고 있으며, RPF의 열분해온도는 192°C부터 시작되었다.

또한 202°C에서 406°C까지의 구간에서는 저온에서부터 열분해 되어 나오는 물질들이 순차적으로 연소하는 현상을 나타내다가, 406°C 이상부터는 플라스틱 물질이 본격적으로 연소하기 시작하면서 발열량이 급격히 증가하여 426°C에서 최대발열 현상으로 나타났다. 이후 연소성분의 소멸로 발열량이 급격히 감소하면서 510°C 이후부터서 600°C까지 온도를 상승시켰으나 열량과 중량변화는 거의 나타나지 않았다.

MS80을 이용한 미소열량변화에 대한 실험에서는 상온에서 200°C까지 온도를 상승시킨 결과 순수한 RPF와 수분이 20%로 첨가된 RPF와의 미소발열현상에 대한 차이를 확인할 수 있었으며, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다.

RPF만 있는 경우 110°C에서부터 시작하여 127°C에서는 급격한 흡열반응이 일어났으며, 이후 온도가 증가하면서 157°C에서는 최대의 발열현상이 나타났다. 그러나 20%의 수분을 첨가한 경우에는 125°C에서 미세한 흡열현상만 나타났고, 127°C 이후 온도가 200°C까지 상승하였으나, 거의 완만한 발열량을 나타내었다. 따라서 본 실험의 범위 내에서 최대발열량은 수분을 20% 첨가한 RPF가 순수한 RPF 시료 보다 적은 현상으로 나타났다. 이것은 MS80의 밀폐된 스테인리스 용기내부에 증발한 수분이 수증기 상태로 존재하면서 RPF의 열분해를 방해한 것으로 생각된다. 따라서 RPF

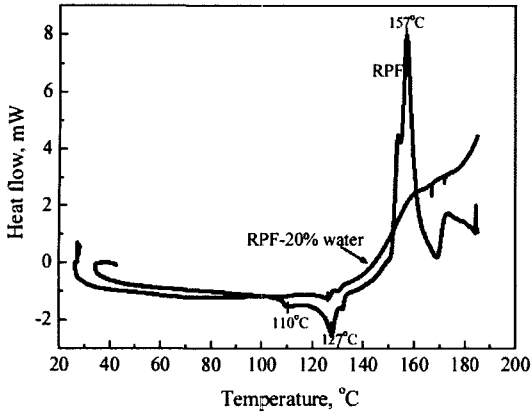


Figure 3. Temperature scanning measurement of RPF in the MS80.

는 수분의 영향을 받게 되면 최대발열량에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

3.2 한계발화온도

SIT-II를 이용한 단열자연발화 실험 결과를 Figure 4에 나타내었다. 여기서 196.8°C, 149.6°C 그리고 126.7°C에서는 각각 108분, 366분 그리고 1056분이 경과하면서 발화현상이 시작되었으며, 118.5°C에서는 480분이 경과하면서 발화가 시작되는 현상이 나타났고, 109.6°C에서는 1440분을 방치하여도 발화가 일어나지 않았다.

여기서 126.7°C 보다 낮은 온도인 118.5°C에서 유도시간이 적게 나타난 것은 한계발화온도 부근에서 나타나는 현상으로, 이 온도 부근에서는 주변의 온도 보다 물질 자체의 방열속도와 발열속도에 지배⁹⁾를 받기 때문에 실험조건에 따라서 약간의 차이가 발생하는 것으로 사료된다.

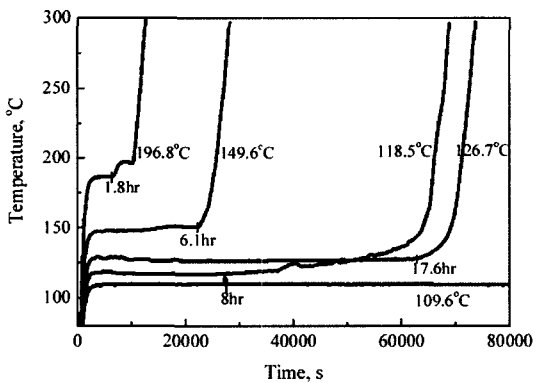


Figure 4. Spontaneous ignition measurement of RPF in the SIT-II.

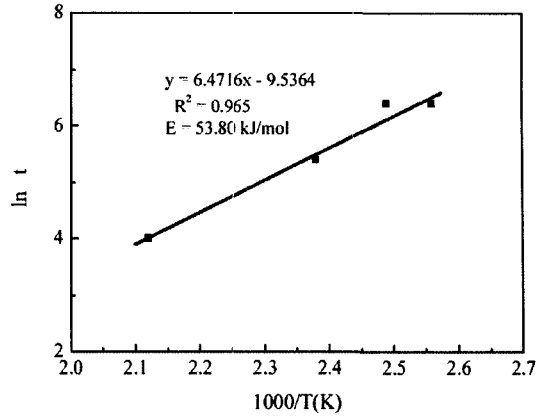


Figure 5. Correlation of induction time to ignition temperature.

RPF의 산화반응을 아레니우스¹⁰⁾의 반응식으로 가정하고, 발화온도와 유도시간에 대하여 도시하면 Figure 5와 같은 결론을 얻을 수 있다.

Figure 5의 직선의 기울기로부터 활성화에너지를 계산할 수 있으며, 절편으로부터 상관계수 값을 계산할 수 있다.¹¹⁾

기울기로부터 구하여진 겉보기 활성화에너지 값은 53.8 kJ/mol이고, 석탄의 활성화에너지 값 40 kJ/mol 이하¹²⁾ 보다는 높은 값을 지니고 있으므로, 석탄에 비해 RPF의 발화가 다소 어려운 상태를 알 수 있다. 그러나 석탄은 가공이나 취급 중에 열에 의한 직접적인 노출은 없으나, RPF의 경우 일정한 형태로 가공하는 과정에서 열에 의한 성형 작업이 이루어지므로 위험성에 노출되어져 있다. 따라서 RPF 활성화에너지 값은 결코 안전한 값이 될 수 없으며, 제조 또는 저장 시에 이러한 사실에 유념해야 한다.

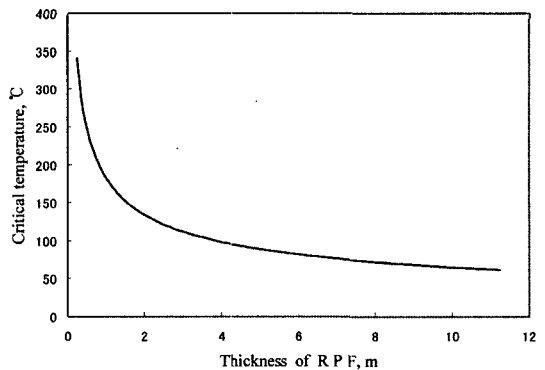


Figure 6. Relationship between the critical ignition temperature and the thickness of RPF.

또한 저장 시에 열 축적에 의해서 발화하는 현상은 플랜크카메네츠키¹³⁾의 열발화 이론에 의하여 설명되어 질 수 있으며, 무한평판에 관한 식을 적용하여 선형미분방정식으로 계산한 결과를 Figure 6에 나타내었다.

여기서는 RPF의 저장 높이가 높아질수록 한계발화온도는 낮아지는 경향을 나타내고 있다. 또한 RPF가 무한평판으로 저장되어 있을 때 저장 높이 4m에서는 100°C, 저장 높이 약 10m에서는 80°C에서도 발화가 일어날 수 있는 것으로 나타났다. 그러나 플랜크카메네츠키¹³⁾의 이론식에서는 무한평판에 대한 한계발화온도를 무한시간에 대해서 나타낸 것으로, 발화까지의 유도시간은 나타낼 수 없는 단점이 있다.

3.3 Wire Basket Test

Wire Basket Test(WBT)는 국제화물운송위원회와 UN에서 권고하는 위험물 운송에 관한 규정점 오렌지북에 나타나 있는 실험방법으로, 24시간 이내에 각 온도에서 발화의 유무를 판정하는 방법이며,⁸⁾ RPF에 대한 결과를 Figure 7에 나타내었다.

Figure 7은 170°C에서 발화가 일어난 현상을 나타내었으며, 이 온도 이상에서는 발화가 일어났고, 이온도 이하에서는 발화가 일어나지 않았다. WBT에서의 자연 발화온도가 SIT-II보다 낮게 나타난 이유는 가공되어진 RPF를 분쇄하지 않고 그대로 사용하였기 때문에 열의 축적 상태가 좋지 못하여 더 높은 발화온도를 나타내는 것으로 사료된다.

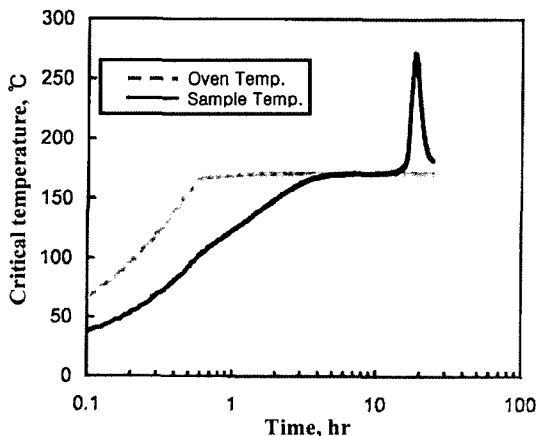


Figure 7. One of example RPF result by Wire Basket Test.

5. 결 론

세계적으로 그 사용량이 증가하고 있으며, 많은 관

심의 대상이 되고 있는 RPF에 대하여 열적안정성과 한계발화온도에 관한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 구하였다.

1) 분배 열량계를 이용하여 RPF의 발열량을 측정한 결과 26.4-28.3 MJ/kg으로 목재 보다 큰 발열량을 나타내었다.

2) 열적안정성에 관한 실험결과 192°C에서 초기열분해 현상이 나타났으며, 400°C 부근에서 최대발열현상을 나타내었다.

3) 미소열량변화에 대한 실험에서는 순수한 RPF가 수분을 20% 첨가한 RPF보다 최대발열량이 커다는 것을 알 수 있었으며, 수분의 함량에 영향을 받는 것으로 나타났다.

4) 자연발화온도를 측정한 결과 118.5°C 이상에서는 발화가 일어났으나, 그 이하의 온도에서는 발화가 일어나지 않았다. Wire Basket 실험에서는 170°C까지 발화하였으며, 이하의 온도에서는 발화가 일어나지 않았다.

5) RPF의 겉보기 활성화에너지 값은 53.8 kJ/mol으로 나타났으며, 저장 높이에 따른 한계발화온도를 계산한 결과 저장 높이가 10m 이상에서 무한평판으로 간주하면, 80°C 정도에서도 발화가 가능한 것으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2006학년도 부경대학교 기성회 학술연구비에 의하여 연구되었음(PK-2006-049).

참고문헌

1. J. Sheehan, V. Camobreco, J. Duffield, M. Graboski, and H. Shapouri, "Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus", NREL Report, pp.3-4(1998).
2. T. Okubo, Y. Kakuta, N. Tanaka, and T. Matsuto, "Preliminary Study on Spontaneous Combustion of Pyrolysis Residue and RPF", Proceedings of the 9th Korea- Japan Joint Inter, pp.195-197(2005).
3. 산업자원부, "에너지정책 성과분석 및 향후전략", 청와대 국정 정책보고서(2006).
4. M. Wakakura, T. Uchida, Y. Shimizu, and H. Koseki, "Hazard Evaluation of Fires and Explosions Occurred at Waste Treatment Area in Japan", 3rd NRIFD Symposium, pp.291-299(2004).
5. 최재욱, 목연수, 최일근, 전세호, 임우섭, 민철웅, "Gasoline과 연료첨가제의 자연발화에 관한 연구", 한국화재소방학회지, Vol.20, No.1, pp.1-5(2006).

6. 林佑燮, "Hydroxypropyl Methyl Cellulose 粉塵의 爆發 特性에 관한 研究", 博士學位論文(2005).
7. Z. Fu, X. Li, and H. Koseki, "Heat Generation of Refuse Derived Fuel with Water", J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol.18, pp.27-33(2005).
8. The United Nations, "Recommendations on the Transport of Dangerous Goods", Manual of Tests and Criteria, 4th Version(2003).
9. 武田久弘, "熱發火の理論", 工業火藥協會, Vol.38, No.5, pp.15-20(1976).
10. T. Kotoyori, "Critical Temperatures for the Thermal Explosion of Chemicals", Elsevier, Industrial Safety Series 7(2005).
11. 최재욱, 목연수, 하동명, "Hydroxy Propyl Methyl Cellulose의 자연발화에 관한 연구", 한국화재소방학회지, Vol.15, No.4, pp.34-40(2001).
12. D. K. Alexandra, "Coal Characterisation by Thermal Analysis", Thermochemica Acta, Vol. 110, pp.527-533(1987).
13. D. A. Frank-Kamenetskii, "Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics", 2nd, Trans by Appleton, Pleum Press, pp.5-36(1969).