

## 국내 무연탄의 화학적 성질과 연소특성과의 관계

이시훈 · 박철우 · 손응권

한국에너지기술연구소 신발전연구부  
(1992년 2월 19일 접수, 1992년 4월 28일 채택)

### Relationship between Chemical Properties of Korean Anthracite Coals and Combustion Characteristics

See-Hoon Lee, Cheol-Woo Park and Eung-Kwon Shon

*Korea Institute of Energy Research*  
(Received 19 February 1992; accepted 28 April 1992)

#### 요 약

국내의 28개탄을 대상으로 열중량분석을 하여 이들의 열적 특성을 고찰하였다. 또한 각 탄의 화학적 및 광물학적 특성을 나타내는 공업분석, 원소분석, marcceral 분석을 하였다. 각 탄의 Arrhenius plot의 형태에 따라 대상탄을 4개의 그룹으로 분류하였으며 중량평균법으로 활성화에너지를 구하였다. 휘발분양/고정탄소(VM/FC)비, (C+H)/O, C/H 등, 탄의 화학적 성질간에는 상관관계가 비교적 높게 나타났으나 VM/FC와 burning profile에서의 최대연소온도(PT) 및 최종연소온도(BT)간의 상관관계는 존재하지 않았다. 따라서 유사한 등급의 탄(특히 무연탄)에 대해서는 PT 및 BT가 탄의 연소특성을 나타내는 지표로 사용될 수 없음을 알 수 있었다. 활성화에너지와 각 분석결과와의 상관관계를 도출한 결과 가장 높은 상관지수를 갖는 것은 marcceral 중에서 vitrinite 계열에 속하는 telocollonite임을 알 수 있었다. 같은 vitrinite 계열에 속하면서도 telocollonite와 desmocollinite는 활성화에너지에 각각 반대의 경향으로 영향을 미치며 inertinite 함량이 많은 탄은 활성화에너지가 높게 나타났다. 각 그룹별로 황함량, VM/FC, marcceral, 활성화에너지의 차이에 대해 빈도분포도를 이용하여 비교하였다.

**Abstract**—A detailed investigation has been reformed on the thermal characteristics of 28 Korean anthracite coals. The proximate, ultimate and marcceral constituents characterizing their chemical and petrographic properties were analysed. The coals were partitioned into four groups in accordance with the linearity of Arrhenius plots and the weighted mean activation energy were calculated. By examining the data obtained, it was possible to show the existence of good correlations between the VM/FC, (C+H)/O and C/H, but it was not possible to detect particular trends with regard to PT(Peak Temperature) and BT(Burn-out Temperature) deduced from burning profiles. It was found that the PT and BT cannot be used as an indices to describe the combustion characteristics of coals having identical rank(especially for anthracite). For the whole set of coals, telocollonite belonging to vitrinite marcceral group has the highest correlation coefficient with activation energy. Although both the telocollonite and the desmocollinite belong to vitrinite marcceral group, each marcceral exert opposite effect on activation energy and the activation energy increased as the total inertinite contents increased. The differences in sulfur content, VM/FC ratio, marcceral and activation energy in each groups are compared by using the frequency distribution analysis.

## 1. 서 론

석탄연소 또는 석탄에너지 전환공정에서 석탄의 연소성이나 반응성은 매우 중요하다. 연소성이나 반응성에 영향을 미치는 인자는 연소시 표면적의 변화[1, 2], 휘발분[3, 4], 수소농도, aromaticity 등[5]과 같은 석탄의 물리, 화학적 특성과 marcceral[6, 7], 촉매작용[8-10], 탄의 구조[3, 11] 등으로 알려져 있다. 이러한 석탄의 특성을 파악하여 각 용도에 적합한 탄을 선정할 뿐만 아니라 석탄에너지를 효율적으로 이용하기 위하여 지금까지 많은 연구가 수행되어 왔다. 그러나 국내탄에 대해서는 이와 관련된 연구가 거의 이루어지지 않고 있는데 국내탄이 대부분 고회분 및 저열량이라는 특성을 갖고 있어 가정용 연탄제조 이외의 산업용 및 발전용 연료로서의 사용이 제한을 받기 때문에 국내탄에 대한 관심이 약해지고 있기 때문이다. 그러나 장기적으로 볼 때 국내탄의 신규수요처를 개발하고 이를 효과적으로 활용하기 위해서는 먼저 국내탄에 대해서 상기한 바와 같은 특성 고찰이 선행되는 것은 필수적이라 하겠으며 이러한 특성연구방법의 체계화는 국내탄 뿐만 아니라 수입탄을 선정하는데에도 효율적으로 이용될 수 있을 것이다.

열중량분석(TGA)은 무게감량 및 무게감량속도(DTG)로부터 석탄의 상대적인 반응성을 비교할 수 있고 석탄입자의 반응속도론적 연구 등을 수행할 수 있어 석탄의 연소특성 해석에 많이 이용되어 왔다[2, 5, 6, 12-14]. 특히 Arrhenius plot로부터 계산된 활성화에너지는 비록 그 값이 대상물질의 세밀한 특성을 나타내지 못하는 결보기 값이라 하더라도 석탄의 반응성을 나타내는 중요한 실험적 지표로 많이 사용되어 왔다. Arrhenius plot이 석탄 각각의 burning profile을 비교할 수 있는 방법으로는 가장 간단한 방법이므로 열중량분석방법이 실험장치의 기계적 영향이 없이 석탄의 연소특성만을 추출해 낼 수 있도록 체계화되고 burning profile의 해석이 탄의 제반특성과 함께 이루어진다면 이는 가장 효과적인 방법이 될 것이다.

본 연구에서는 국내 중부지역의 4개탄전(문경, 강릉, 정선, 충남), 11개 탄광의 28개탄을 채취하여 이들 무연탄을 대상으로 열중량분석을 하였으며 각각의 burning profile을 비교하였다. 또한 각 탄의 공업분석, 원소분석, marcceral 분석 등의 결과와 열분석 결과와의 상관성을 살펴보았으며 이들 특성이 Arrhenius plot의 선형성 및 활성화에너지에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료채취

본 연구에서 대상으로 하는 석탄시료 채취는 탄전 내에서 층서가 잘 밝혀졌고 현재 석탄 생산이 활발히 진행되고 있는 탄광의 갱도 내부에서 이루어졌다. 채취방법은 탄층폭을 가로지르는 방향으로 채널식 채취를 원칙으로 하였으며 각각 약 10 kg 썩을 채취하였다.

### 2-2. 실험방법의 최적화

TGA thermogram 및 burning profile의 특성은 분석에 사용하는 장치에 따라 다르게 나타날 수 있다. 사용하는 실험장치에 따라 기계적 영향이 없이 석탄의 연소 특성만을 정확히 측정할 수 있는 조건을 선정하여 실험하여야 한다. Burning profile에 영향을 미치는 주 인자로는 carrier gas의 유량, 시료입자크기, 가열속도, 시료무게 등을 들 수 있다.

본 연구에서는 SETARAM TGA(SETARAM Model 92, France)를 사용하였다. SETARAM TGA는 로가 수직형태로 구성되어 있으며 시료를 약 100 mg까지 사용할 수 있는 Pt crucible을 이용하고 carrier gas의 유량은 약 100 ml/min 까지 사용할 수 있게 제작되었다. 본 연구에서는 carrier gas로 공기를 사용하였는데 일반적으로 열분석에서 사용하는 유량인 50 ml/min로 실험하였다. 로가 수직으로 되어 있어 부유현상이 나타나므로 이를 보완하여 실험하였다. 즉, 사용하는 시료와 유사한 입자크기 분포 및 무게의 석탄회를 이용하여 동일 가열속도로 가열하면서 얻어진 TGA thermogram을 각 실험결과로부터 2분 후를 최종 실험결과로 하였다.

석탄시료입자의 크기 역시 지금까지 TGA를 이용한 석탄특성연구에서 주로 사용되어온 75  $\mu$ m(200 mesh) 이하의 크기를 사용하였다. Du Pont TGA를 이용하여 석탄의 입자크기 영향을 고찰한 Morgan 등[6]은 석탄 입자의 크기가 125  $\mu$ m 이하의 탄인 경우에만 탈휘발화가 작은 shoulder로 관측되며 이보다 입자크기가 커지면 peak가 전체적으로 크게 둔화되어 연소특성의 해석이 어려움을 밝혔다. 본 연구에서는 75  $\mu$ m 이하로 분쇄한 석탄시료 중에서 4분법에 의해 대표시료를 선정하였으며 이를 상온에서 하루 방치하여 사용하였다.

열중량분석장치에서의 석탄 연소 중 ignition과 같은 현상은 시료무게 및 가열속도의 영향을 크게 받으며 분석과정에서 이러한 현상이 나타날 경우 중량이 갑자기 감소하거나 burning profile이 요동하는 현상이 나타난다. 본 연구에서 대상으로 하는 탄 중의 하나를 선택하여 가열속도 10°C/min에서 시료무게를 달리하여 실험한 결과 각 burning profile을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1

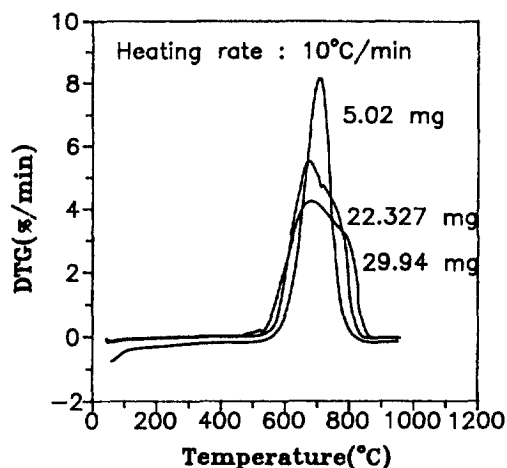


Fig. 1. Typical representation of the effect of sample mass on burning profiles of coal JN-2.

에서 보는 바와 같이 시료무게가 20 mg 이상이 되면 burning profile은 크게 둔화되는 것을 볼 수 있다. 이는 시료무게가 증가할수록 연소공기의 시료중의로의 침투가 저항을 받아 전체적인 연소속도가 느려짐에 의해 나타나는 현상이다. 따라서 crucible의 하부에 얇은 층을 형성할 수 있는 5-10 mg의 시료를 사용하여 실험하였다. 또한 동일 시료무게에서 가열속도도 달리하여 보았으나 20°C/min에서는 연소특성이 크게 둔화되며 5°C/min와 10°C/min인 경우에는 거의 동일한 profile이 얻어졌으므로 실험시간을 단축한다는 의미에서 가열속도는 10°C/min를 선택하였다.

최종적으로 선정된 실험조건은 다음과 같다. 즉, 공기유량 50 ml/min, 시료입자크기는 200 mesh 이하, 시료무게범위는 5-10 mg, 가열속도는 10°C/min가 선정되었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 무연탄 burning profile의 특성

먼저 탄의 등급(rank)에 따라 나타나는 burning profile을 비교하기 위하여 대표적인 유연탄(호주, Collinsville)과 국내 무연탄(정선탄)을 동일조건에서 실험하여 burning profile의 형태를 비교하였다. 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 유연탄 burning profile을 보면 200°C정도부터 산소의 흡착에 의한 무게 증가(burning profile의 감소)가 관측되며 300°C정도에서 탈휘발화 그리고 400°C부근에서부터 탄의 연소 등이 비교적 뚜렷이 구별된다. 그러나 무연탄의 경우에는 유연탄에 비해 휘발분이 적어서 탈휘발화가 정확히 관측되지 않고

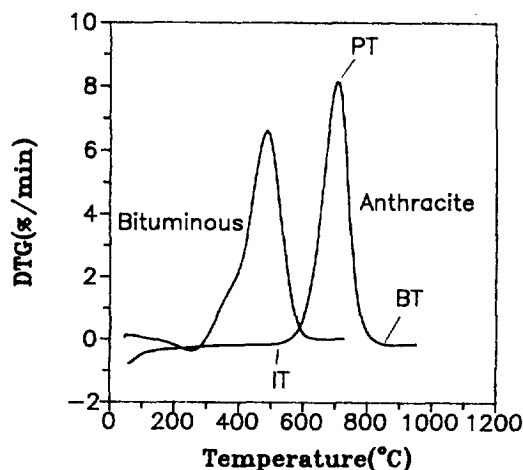


Fig. 2. Burning profiles showing differences in coal rank and characteristic temperatures.

있으며 전체적인 peak가 유연탄에 비해 높은 온도에서 나타나는 것을 알 수 있다. 탄의 등급이 증가할수록 연소온도가 높아지는 것은 일반적으로 잘 알려져 있는 사실이다. 대부분의 유연탄은 marceral 차이가 심하여 burning profile에서의 peak가 2개, 심한 경우 3개까지 분리되어 나타난다. 그러나 본 연구에서 대상으로 하는 28개탄은 주 peak 양편에 약한 shoulder가 나타나는 정도도 있으나 전체적으로 단일 peak를 보이고 있다.

Burning profile에서 무게 감량이 시작되는 점을 연소시작온도(IT-Initiation Temperature), 연소속도가 최대인 온도를 최대연소온도(PT-Peak Temperature), 연소가 종료되는 점 즉, 연소속도가 1%/min 이하인 점(바로 직전)을 최종연소온도(BT-Burn-out Temperature)로 규정하고 있으며 이를 Fig. 2에 명시하였다.

#### 3-2. Arrhenius plot의 형태에 따른 탄의 분류

탄을 분류하는 방법은 여러 가지가 있다. 국제분류법에서는 탄의 열량이나 고정탄소 등으로부터 탄을 등급별로 분류하고 있으며 Yarzab 등[15]과 같이 탄을 특정목적에 따라 즉, 전환율과 이 전환율에 가장 큰 영향을 미치는 탄의 특성(황함량과 같은)에 따라 분류하는 방법도 있다. 본 연구에서 대상으로 하는 28개탄은 거의 유사한 등급의 탄이므로 이의 분류는 연소특성에 따르는 것이 타당하며 연소특성을 가장 비교하기 쉽게 나타내 주는 것이 burning profile 및 Arrhenius plot의 형태이므로 이를 기준으로 분류하였다.

탄이 연소되는 속도가 1차식을 만족한다고 가정할 경우 시간 t에서의 미연소분을 W라 했을 때 다음과 같은 관계식을 만족한다[12].

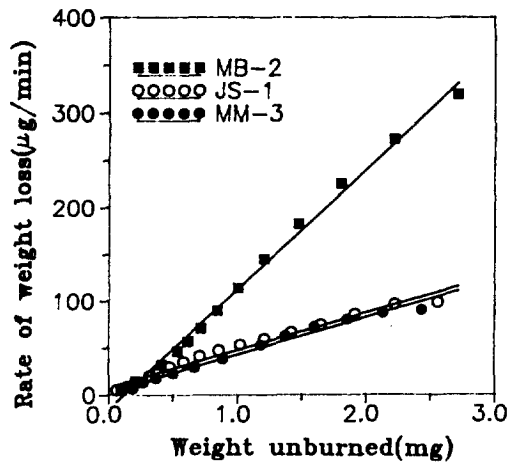


Fig. 3. Isothermal burning plots showing 1st. order kinetics of coal combustion.

$$-dW/dt = K W \quad (1)$$

또는 다음과 같이 표현될 수 있는데

$$K = -(dW/dt)/W \quad (2)$$

여기서  $dW/dt$ 는 무게감소속도를 나타내며  $W$ 는 시간  $t$ 에서의 연소가능물질의 양,  $K$ 는 반응속도를 나타내며 다음과 같이 일반적인 Arrhenius 식을 만족한다고 가정한다.

$$K = A \exp(-E/RT) \quad (3)$$

여기서  $A$ 는 빈도인자,  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 절대온도,  $E$ 는 활성화에너지로서 Arrhenius plot의 선형성에 따라 중량평균 활성화에너지  $E_m$ 은 다음과 같이 구해진다.

$$E_m = F_1 \cdot E_1 + F_2 \cdot E_2 + \dots + F_n \cdot E_n \quad (4)$$

여기서  $F_1$ 에서  $F_n$ 은 Arrhenius plot에서 직선을 만족하는 각 영역에서의 중량감소 분율이며  $E_1$ 에서  $E_n$ 은 각 영역에서의 활성화에너지이다.

탄의 연소가 1차식을 만족한다는 가정은 시료의 무게가 작아 crucible에서 얇은 층을 형성하며 주입되는 공기유량이 충분히 커서 연소가 진행되면서 산소농도가 영향을 받지 않는 상태라면 충분히 타당성이 있는 가

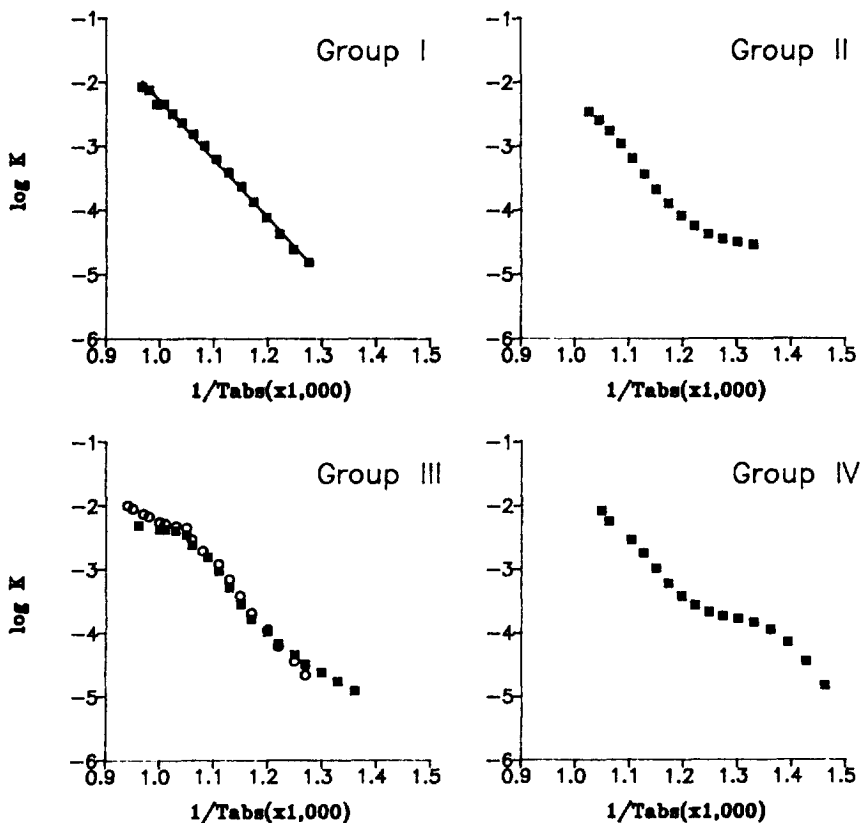


Fig. 4. Four different types of Arrhenius plot deduced from the burning profiles of sample coals investigated.

정이며 실제로 본 연구에서의 실험방법은 이러한 조건을 충분히 만족한다고 판단된다. 그러나 이를 증명하기 위해서 본 연구에서 대상으로 하는 탄 중에서 몇개탄을 임의로 선정하여 등온 연소실험을 하였다. 등온실험에서 사용한 온도는 각 탄의 비등온 연소실험에서 얻은 burning profile로부터 연소가능물질 중 약 5%의 연소가 이루어진 온도를 택하여 실험하였다. Fig. 3에 이들 실험결과로부터  $dW/dt$ 와  $W$ 를 plot한 결과 1차식을 잘 만족하는 것을 알 수 있다.

각 탄에 대해 Arrhenius plot을 한 결과 이의 선형성은 서로 다르게 나타남을 알 수 있었는데 이들 서로 다르게 나타난 대표적인 4개의 경우를 Fig. 4에 나타내었으며 이를 기준으로 각 탄을 4개의 Group으로 분류하였다. 전체적으로 하나의 직선을 만족하는 경우를 Group I로, 크게 2개의 직선을 만족하나 초반에 기울기가 낮은 경우를 Group II로, 2개 또는 3개의 직선을 만족하나 후반에 기울기가 낮은 경우를 Group III으로, 그리고 직선을 만족하는 영역이 3개이나 그 형태가 Group III과는 반대로 나타난 경우를 Group IV로 분류하였다. 각각의 Arrhenius plot으로부터 직선을 만족하는 각 영역에 대해 중량평균을 하여 활성화에너지를 계산하였으며 burning parameter(IT, PT, BT)와 함께 Group별로 분류하여 Table 1에 나타내었다. 시료명은 탄전, 탄광, 갱도번호순으로 하였다. Fig. 4에 나타난 4개의 Group은 선형성을 갖는 각 영역의 온도구간이 다르다. 각 Group별 Arrhenius plot의 온도구간은 평균값으로 Group I이 480-739°C, Group II가 460-728°C, Group III은 485-753°C, Group IV는 414-750°C로써 Group I의 온도구간이 가장 작고 Group IV의 구간이 가장 큰 것을 알 수 있다. 실제로 IT, BT 그리고 Arrhenius plot의 초반 및 후반의 기울기 변화는 석탄이 갖고 있는 휘발분, 황함량, marcceral의 차이에 따라 달라지는데 이러한 조성간의 상관관계와 각 Group별 조성 차이를 살펴보았다.

### 3-3. 공업분석, 원소분석, marcceral 분석결과와의 상관성

탄의 연소특성에 영향을 미치는 여러 가지 인자 중 가장 대표적인 것은 역시 탄의 등급이다. 이는 앞의 Fig. 2에서도 보였듯이 탄의 등급에 따라서 탄의 연소특성은 비교적 뚜렷히 구별되어진다. Ghetti[5]는 흑연질 탄에서부터 petroleum cokes까지의 다양한 연료를 대상으로 공업분석, 원소분석을 수행하여 탄의 등급을 나타내는 휘발분/고정탄소(VM/FC)비, 탄의 산화정도를 나타내는 (C+H)/O, 탄의 aromaticity를 나타내는 C/H 등간의 상관성과 함께 이들과 burning profile에서의 PT와의 상관관계를 고찰하였다. 결과적으로 이들간에는 매우

**Table 1. Combustion parameters of the samples investigated**

Group	Sample No.	IT (°C)	PT (°C)	BT (°C)	$E_m$ (kcal/mole)
I	MB-1	436.3	669.2	711.7	33.30
	MB-2	494.5	703.5	776.8	40.09
	MD-1	478.2	656	718.7	54.93
	MD-3	470	654.6	711.4	48.47
	ME-1	469.1	663.8	734.9	47.96
	ME-2	444.6	655.9	720	39.74
	JN-1	521.3	703.5	778.5	45.91
	CD-1	503.6	689.3	744.2	41.61
	CD-2	511.6	675.8	768.6	44.03
	CD-3	478.5	667.1	728.4	47.21
II	CD-5	487	677.2	736.4	45.52
	MD-2	453.2	643.6	686.7	44.50
	MM-1	495	687	752.4	39.97
	JH-1	452.8	669.8	711	48.04
	JN-2	435.6	678.3	735.8	44.45
	JS-1	528.5	708.9	777.8	44.98
	JS-4	419.5	666.1	736.8	36.19
	CS-1	450.6	633.4	673.2	45.00
	GH-1	453.3	683.7	753	42.79
III	MM-2	461.5	675.8	768.6	28.68
	MM-3	478	676	751.9	31.82
	MM-4	470.1	658.4	736	25.77
	JS-2	485.8	674.4	760.3	29.20
	JS-3	504.2	684.8	761.5	34.02
	CD-4	512	667.7	736.4	37.95
IV	MD-4	410.9	650.8	694.9	52.11
	GG-1	419.1	682.4	769.2	30.33
	GG-2	411.4	698.4	777.5	29.03

MB: MunkyeongBongmyeong, CD: ChungnamDaechang, MD: MunkyeongDaejung, ME: MunkyeongEunsung, MM: MunkyeongMunkyeong, JN: JeongsunNajeon, JH: JeongsunHanmuryeong, CS: ChungnamSeongrim, JS: JeongsunSinyeong, GH: GangreungHwasung, GG: Gangreung-Gangreung

큰 상관성을 갖고 있음을 밝혔으며 burning profile에서의 PT가 탄의 반응성을 나타내는 지표로 사용될 수 있음을 보였다. 또한 Morgan 등[6]은 탄의 burning profile에 영향을 미치는 인자로서 탄의 marcceral에 대해 연구하였는데 탄의 구성물질인 vitrinite군 및 inertinite군의 연소온도가 차이가 있어 심한 경우 이들의 연소온도가 peak의 분리가 가능할 정도로 차이가 심한 것을 보였다.

본 연구에서도 각 탄에 대해 공업분석, 원소분석, marcceral 분석을 하여 탄의 연소특성과의 상관성을 살펴 보았다. 각각의 분석결과를  $daf$ (dry ash free basis)

Table 2. Proximate analysis and VM/FC ratio for the samples listed in Table 1

Group	Sample No.	Moisture	Ash	VM		FC		VM/FC
				as rec.	daf	as rec.	daf	daf
I	MB-1	1.43	38.78	6.61	11.06	53.18	88.94	0.124
	MB-2	0.37	9.15	3.12	3.45	87.36	96.55	0.036
	MD-1	3.73	11.22	3.56	4.19	81.49	95.81	0.044
	MD-3	4.67	16.41	3.79	4.81	75.13	95.19	0.051
	ME-1	3.64	3.03	4.53	4.85	88.80	95.15	0.051
	ME-2	1.66	3.80	4.39	4.64	90.15	95.36	0.049
	JN-1	0.51	6.80	3.86	4.16	88.83	95.84	0.043
	CD-1	0.66	54.36	3.56	7.91	41.42	92.09	0.086
	CD-2	0.74	44.56	4.09	7.48	50.61	92.52	0.081
	CD-3	1.23	49.30	4.05	8.19	45.42	91.81	0.089
II	CD-5	4.41	35.84	3.89	6.51	55.86	93.49	0.070
	MD-2	2.70	65.73	4.46	14.11	27.11	85.89	0.164
	MM-1	1.55	25.74	7.38	10.16	65.33	89.84	0.113
	JH-1	2.70	33.64	3.01	4.72	60.65	95.28	0.050
	JN-2	0.67	39.29	5.62	9.36	54.42	90.64	0.103
	JS-1	3.44	31.47	4.85	7.45	60.24	92.55	0.080
	JS-4	0.45	59.14	6.43	15.92	33.98	84.08	0.189
	CS-1	1.54	53.92	5.27	11.83	39.27	88.17	0.134
III	GH-1	1.11	42.55	4.01	7.13	52.33	92.87	0.077
	MM-2	3.90	37.66	5.73	9.80	52.71	90.2	0.109
	MM-3	5.57	30.43	6.49	10.14	57.51	89.86	0.113
	MM-4	0.45	55.57	4.68	10.64	39.30	89.36	0.119
	JS-2	0.86	43.89	5.02	9.08	50.23	90.92	0.100
	JS-3	1.16	43.42	5.51	9.93	49.91	90.07	0.110
	CD-4	5.07	47.59	3.00	6.34	44.34	93.66	0.068
IV	MD-4	0.61	59.73	5.65	14.24	34.01	85.76	0.166
	GG-1	1.11	43.03	6.28	11.66	47.59	88.34	0.132
	GG-2	3.10	31.91	4.52	6.68	63.05	93.32	0.072

VM: Volatile Matter, FC: Fixed Carbon, as rec.: as received, daf: dry ash free basis

Table 3. Ultimate analysis and (C+H)/O, C/H for the samples listed in Table 1

Group	Sample No.	C	H	N	S	O	dry ash free basis	
							(C+H)/O	C/H
I	MB-1	92.9	0.86	1.04	1.47	3.68	25.5	108.0
	MB-2	99.0	0.18	0.52	0.00	0.34	294.4	536.0
	MD-1	96.5	0.84	0.79	0.50	1.35	71.9	115.3
	MD-3	96.2	1.11	0.64	0.14	1.94	50.1	86.5
	ME-1	95.8	0.97	0.70	0.43	1.93	50.2	99.2
	ME-2	96.8	0.83	0.50	0.47	1.45	67.2	117.1
	JN-1	98.3	0.41	0.58	0.09	0.62	158.9	241.4
	CD-1	97.4	0.84	0.93	0.06	0.74	133.3	115.9
	CD-2	97.9	0.64	0.68	0.02	0.80	123.2	152.5
	CD-3	96.3	0.88	0.95	0.26	1.60	60.8	110.1
II	CD-5	96.3	1.00	1.00	0.03	1.64	59.4	95.8
	MD-2	90.8	2.52	1.43	1.16	4.05	23.1	36.0
	MM-1	94.7	0.89	0.58	0.50	3.3	29.0	105.9
	JH-1	97.0	0.51	0.56	1.05	0.85	115.0	188.9
	JN-2	93.1	0.66	0.89	2.88	2.48	37.8	140.3
	JS-1	95.5	1.08	1.24	0.27	1.95	49.6	88.2

Table 3. Continued.

Group	Sample No.	C	H	N	S	O	(C+H)/O	C/H
III	JS-4	91.9	1.30	1.45	0.45	4.91	19.0	70.8
	CS-1	94.3	1.62	1.51	0.49	2.07	46.3	58.2
	GH-1	94.2	0.71	1.00	2.21	1.87	50.8	133.5
	MM-2	94.3	1.14	0.86	0.34	3.36	28.4	82.9
	MM-3	92.1	1.62	1.22	0.32	4.72	19.9	56.8
	MM-4	94.5	1.13	1.13	0.53	2.76	34.7	84.0
	JS-2	96.0	0.81	0.99	0.30	1.90	50.9	117.9
	JS-3	95.9	0.72	1.43	0.50	1.47	65.9	133.8
	CD-4	96.1	1.18	0.70	0.05	1.97	49.4	81.2
IV	MD-4	84.1	1.34	1.25	9.38	3.94	21.7	62.6
	GG-1	92.6	1.06	0.68	4.25	1.42	66.6	87.4
	GG-2	91.7	0.38	0.80	6.57	0.53	174.1	243.8

Table 4. Marcceral analysis for the samples listed in Table 1

Group	Sample No.	TC	DC	MA	SF	FU
I	MB-1					
	MB-2					
	MD-1	0.3	52.9	2.6	11.3	12.0
	MD-3	36.0	0.0	1.0	40.0	12.0
	ME-1	22.0	1.5	7.0	20.0	8.5
	ME-2	32.0	10.0	8.5	14.0	
	JN-1	14.0	0.5	59.5	3.5	
	CD-1	5.6	40.0	5.0	1.6	0.5
	CD-2	7.0	40.0	34.5	3.5	
	CD-3	10.0	40.0	24.5	10.0	1.0
II	MD-2	50.7	1.8	2.0	13.0	
	MM-1	57.0	0.7	0.0	20.0	1.5
	JH-1	30.0	4.5	40.0	7.0	
	JN-2	8.0	10.6	18.0	55.4	
	JS-1	41.5	0.0	4.2	35.2	
	JS-4	59.7	4.3	9.0	13.0	
	CS-1	19.5	50.0	10.5	3.5	
	GH-1	33.5	0.0	48.5	3.5	
	MM-2	55.2	1.4	2.0	18.0	3.0
	MM-3	53.0	1.3	0.0	17.0	1.5
III	MM-4	52.5	5.5	26.5	2.0	
	JS-2	46.5	0.0	0.0	19.5	
	JS-3	70.0	0.0	3.0	6.7	
	CD-4	15.5	53.0	1.0	5.5	5.5
IV	MD-4					
	GG-1					
	GG-2					

TC : telocollonite  
 DC : desmocollonite }-vitrinite  
 MA : macrinite  
 SF : semifusinite  
 FU : fusinite }-inertinite

상태로 계산한 결과와 이로부터 VM/FC, (C+H)/O, C/H를 계산하여 Table 2와 3에 나타내었다. 또한 marcceral 분석결과를 Table 4에 요약하였다. Table 4의 marcceral 분석결과는 국제석탄암석학회(ICCP)의 유연탄 분류기준에 따랐으며 무연탄에서 특징적으로 나타나는 marcceral 역시 관찰하였으나 이는 아직 공인된 분류방법에 속하지 못하므로 표에서 제외하였다[16]. Mineral matter 역시 제외하였다.

먼저 공업분석, 원소분석결과 계산된 각각 특성값들 간의 상관성을 Fig. 5에, 그리고 이들 값과 특성연소온도, PT, BT와의 상관성을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5는 VM/FC와 (C+H)/O, C/H의 상관성을 나타내었는데 그림에서 보는 바와 같이 유사한 등급의 탄에 대해서도 이들간의 상관관계는 상관지수가 각각 0.329와 0.272로써 Ghetti[5] 등의 0.246과 0.149에 비해 비교적 높게 나타나고 있으며 VM/FC가 증가함에 따라 aromaticity는 감소하며 산화정도는 증가하는 경향을 보이고 있다. 그러나 Fig. 6에서 보는 바와 같이 PT, BT와 VM/FC의 관계는 상관지수가 각각 0.130, 0.095로써 Ghetti[5] 등이 제시한 PT와의 상관지수 0.543에 비해 상관성이 크다고 평가할 수는 없다. 전술한 바와 같이 이들간의 상관성을 고찰한 Ghetti[5]는 상당히 광범위한 탄을 대상으로 실험하였으므로 공업분석 및 원소분석결과와 burning profile에서의 PT 및 BT 등의 차이가 심하다. 그러므로 넓은 범위의 상관관계는 비교적 정확할 수 있으며 이러한 높은 상관관계의 원인은 결국 등급 차이에 기인한다는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서와 같이 거의 동일한 등급의 탄을 대상으로 하는 경우에는 burning profile로부터 읽은 PT 및 BT가 직접 탄의 연소성과 관계가 있다고 할 수는 없다.

Arrhenius plot의 형태가 다른 것은 결국 탄의 구성 물질의 차이에 기인되며 Arrhenius plot의 기울기 차

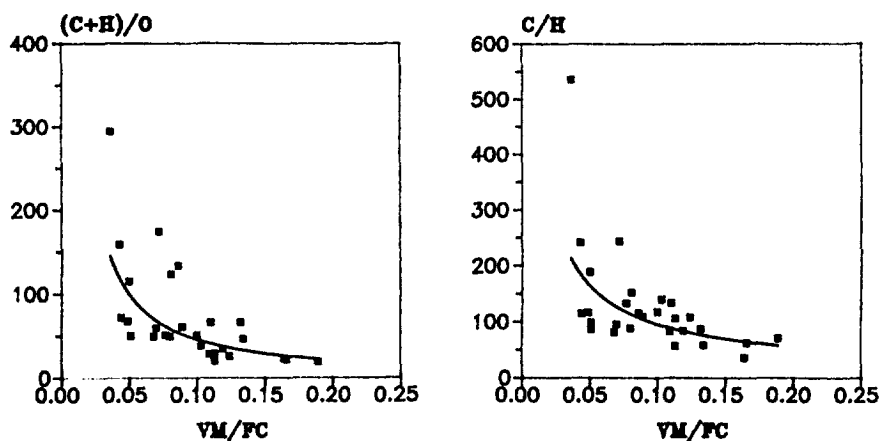


Fig. 5. Trend of (C+H)/O and C/H versus VM/FC ratio.

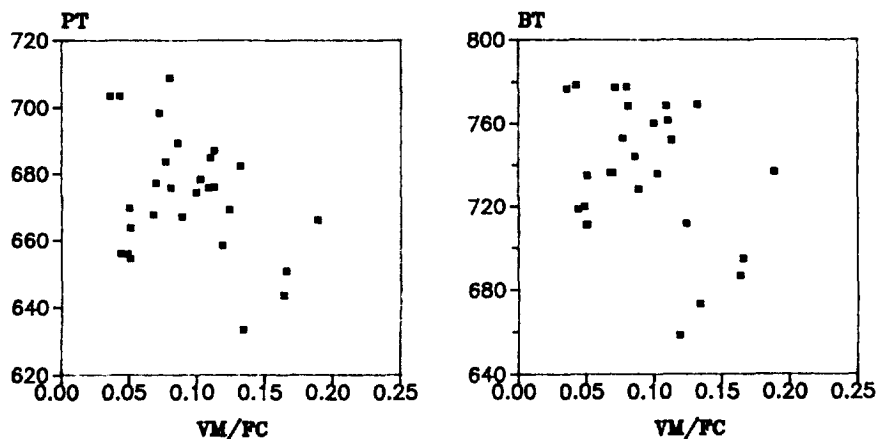


Fig. 6. Trend of PT(Peak Temperature) and BT(Burnout Temperature) versus VM/FC ratio.

이에 의해 활성화에너지가 달라지게 된다. Table 1에서 보는 바와 같이 각 Group별로 활성화에너지의 값이 다르므로 Table 1-4에 제시된 각각의 분석결과와 활성화에너지와의 상관관계를 고찰하였으며 각각의 상관지수를 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 보는 바와 같이 대부분 상관지수가 낮으나 가장 큰 상관관계를 갖는 것은 marcceral 중의 vitrinite군에 속하는 telocollonite임을 알 수 있다. 이러한 상관지수는 Wells와 Smoot[11]가 수행한 반응성과 여러 가지 탄의 화학적 성질과의 상관성을 고찰한 연구결과와 비교하여 볼 때 각각의 변수는 다소 다르다 하더라도 전체적인 상관지수의 값은 유사하다.

탄 전체에 대한 각 변수의 상관지수는 낮더라도 각 Group별로 특징을 갖고 있을 수 있는데 가장 대표적인 것이 황함량이다. Arrhenius plot의 형태에 따라 Group

Table 5. Correlation coefficient of activation energy with coal characteristic factor

Factor	Correlation coefficient
Volatile matter	0.311
VM/FC	0.296
Peak temperature	0.23
Burn-out temperature	0.202
H aromaticity	0.00124
Degree of oxidation	0.055
Total sulfur	0.0091
Marcceral	
Telocollonite	0.66
Desmocollonite	0.341
Macrinite	0.212
Semifusinite	0.152





Fig. 7의 8개의 변수 중에서 Group별로 비교적 큰 차이를 나타내는 것은 활성화에너지, VM/FC, (C+H)/O, telocollonite 등 4가지이다. 활성화에너지는 Group별로 명확한 차이를 보인다. 결국 상기한 나머지 3개의 변수들이 활성화에너지 차이에 영향을 미친 것으로 판단되는데 활성화에너지를 낮추는 경향은 휘발분의 증가, 고정탄소의 감소, (C+H)/O의 감소 등 등급차이를 나타내는 변수와 함께 telocollonite의 증가로 쉽게 요약된다.

일반적으로 휘발분을 많이 함유하고 있는 탄은 반응성이 좋은 것으로 알려져 있다. Wells와 Smoot[11]에 의하면 연소과정에서 휘발분이 먼저 연소되면서 이로 부터 발생된 에너지가 feedback되어 석탄 입자의 온도가 증가하게 되며 이로 인해 탄의 연소가 빨라지게 되는 것이라고 하였다. 이러한 경향은 같은 등급이면서도 휘발분의 차이가 심한 무연탄의 경우에는 뚜렷한 경향을 갖는다. 비록 무연탄의 경우에는 근본적으로 휘발분양이 작아 활성화에너지에 큰 영향은 미치지 못한다 하더라도 Table 2에서 Group II가 Group I에 비해 전체적으로 휘발분양이 많은 것으로 보아 이에 의해 활성화에너지가 감소한 것으로 보인다.

고정탄소는 휘발분과 비교하여 볼 때 정확히 반대의 경향을 갖고 있으므로 탄의 등급을 나타내는 VM/FC가 Group I이 가장 작다는 것을 보여주고 있는데 이를 기준으로 탄의 등급을 분류한다면 다음과 같이 됨을 알 수 있다.

$$\text{Group III} \cong \text{Group II} < \text{Group I} \quad (5)$$

같은 marceral 중에서도 telocollonite와 desmocollonite의 경향이 반대로 나타나는 것은 특징적이다. 비록 desmocollonite가 전체 탄에 대해서는 활성화에너지와 큰 상관성을 갖지 않는다 하더라도 Table 4에서 보듯이 이의 함량이 40% 이상인 6개의 탄 중에서 4개의 탄이 Group I에 속하는 것을 볼 수 있다. 이는 동일등급의 탄에 대해서는 vitrinite와 inertinite의 함량만으로는 탄의 연소특성을 예측할 수 없음을 나타내는 것이다.

이외에 (C+H)/O는 Group I이 비교적 높게 나타나 Fig. 5에서의 경향과 같이 VM/FC와 반대의 경향을 보이고 있으며 PT, C/H는 Group별로 뚜렷한 차이를 볼 수 없었다. 전체 inertinite는 Group III이 가장 작은 것으로 나타나 결국 inertinite의 함량이 많은 탄은 활성화에너지가 큰 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

국내 중부지역의 4개탄전에서 채취한 28개탄을 대상

으로 열적 특성 분석 및 각종 분석을 하여 이들간의 상관성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 각 탄의 Arrhenius plot의 형태에 따라 대상탄을 분류한 결과 각 Group별로 화학적 및 광학적 성질 그리고 활성화에너지의 차이가 비교적 뚜렷하여 이러한 분류방법의 타당성을 제시할 수 있었다.

(2) Arrhenius plot의 선형성이 감소함에 따라 즉, 직선을 만족하는 영역의 수가 증가함에 따라 활성화에너지는 감소하였다.

(3) 휘발분양/고정탄소(VM/FC), (C+H)/O, C/H 등, 탄의 화학적 성질간에는 상관관계가 비교적 높게 나타났다. VM/FC와 burning profile에서의 최대연소온도(PT) 및 최종연소온도(BT)간의 상관관계는 존재하지 않아 동일등급의 탄에 대해서는 PT 및 BT가 탄의 연소특성을 나타내는 지표로 사용될 수 없음을 알 수 있었다.

(4) 활성화에너지와 각 분석결과와의 상관관계를 도출한 결과 가장 높은 상관지수를 갖는 것은 marceral 중에서 vitrinite 계열에 속하는 telocollonite임을 알 수 있었다. 같은 vitrinite 계열에 속하면서도 telocollonite와 desmocollonite는 활성화에너지에 각각 반대의 경향으로 영향을 미치며 inertinite군은 각 marceral로는 큰 상관성이 없었으나 전체 inertinite의 함량으로 보면 이 값이 클수록 활성화에너지는 증가하였다.

(5) 활성화에너지를 낮추는 경향은 휘발분의 증가, 고정탄소의 감소, (C+H)/O의 감소 등 등급차이를 나타내는 변수와 함께 telocollonite의 증가로 요약할 수 있었다.

#### 감 사

본 연구에 연구비를 지원해준 동력자원부 석탄유통과에 감사드리며 marceral분석에 협조해 주신 한국자원연구소 박석환 박사님께 감사드립니다.

#### 사용기호

- E : activation energy
- $E_m$  : weighted mean activation energy
- F : weight fraction of each region of Arrhenius linearity
- K : specific reaction rate
- R : universal gas constant
- T : absolute temperature
- W : weight of unburned combustible

## 참고문헌

1. Reucroft, P. J. and Patel, K. B.: *Fuel*, **62**, 279(1983).
2. Ghetti, P., De Robertis, U., D'Antone, S., Villani, M. and Chiellin, E.: *Fuel*, **64**, 950(1985).
3. Given, P. H.: *Prog. Energy Combust. Sci.*, **10**(2), 149(1984).
4. Serio, M. A., Hamblen, D. G., Markham, J. R. and Solomon, P. R.: *Energy & Fuels*, **1**, 138(1987).
5. Ghetti, P.: *Fuel*, **65**, 636(1986).
6. Morgan, P. A., Robertson, S. D. and Unsworth, J. F.: *Fuel*, **65**, 1546(1986).
7. Dyrkace, G. R., Bloomquist, C. A. and Winans, R. E.: *Energy & Fuels*, **5**, 724(1991).
8. Fung, D. P. C. and Kim, S. D.: *Fuel*, **63**, 1197(1984).
9. Hengel, T. D. and Walker, Jr., P. L.: *Fuel*, **63**, 1214(1984).
10. Benson, S. A. and Holn, P. L.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 145(1985).
11. Wells, W. F. and Smoot, L. D.: *Fuel*, **70**, 454(1991).
12. Cumming, J. W.: *Fuel*, **63**, 1436(1984).
13. Elder, J. P. and Ben Harris, M.: *Fuel*, **63**, 262(1984).
14. 박균영, 박영철, 손재익, 박원훈: *화학공학*, **25**(4), 345(1987).
15. Yarzab, R. F., Given, P. H., Spackman, W. and Davis, A.: *Fuel*, **59**, 81(1980).
16. 손웅권, 김형택, 최상일: "무연탄의 Data Base 및 Sample Bank 개발", KE-90-23, 한국동력자원연구소 보고서(1990).