

용융가성소다 침출법으로 처리한 석탄의 유기구조 변화

이시훈[†] · 손응권 · 박석환^{*}

한국에너지기술연구소

^{*}한국자원연구소

(1995년 1월 21일 접수, 1995년 7월 24일 채택)

Changes in Organic Structure of Coals after Treatment with Molten Caustic Leaching

Si-Hyun Lee[†], Eung-Kwon Shon and Suk-Whan Park^{*}

Korea Institute of Energy Reserach

^{*}*Korea Institute of Geology, Mining and Materials*

(Received 21 January 1995; accepted 24 July 1995)

요 약

국내무연탄과 수입유연탄을 대상으로 molten caustic leaching(MCL) 방법으로 처리한 후 유기구조의 변화를 고찰하였다. 원소분석과 IR, NMR을 이용한 작용기분석, microphotometer를 이용한 반사율 측정 및 마세랄 분석을 수행하였다. 분석결과 처리탄은 H/C가 감소하고 방향족 탄화수소 주위에 결합되어 있는 반응성이 강한 지방족 탄화수소 group들이 감소하였으며 vitrinite 반사율이 증가하였다. 이러한 변화는 탄화가 진행된 것과 같은 경향이다. 그러나 마세랄 group의 표면관측결과 유기물질들의 표면이 심하게 훼손되었으며 따라서 탄화 진행과 함께 증가되어야 하는 방향성은 오히려 감소하였다. 처리탄의 연소온도가 낮아지고 연소반응성이 증가하는 등의 변화는 유기 group들의 붕괴와 같은 화학적 변화에 기인한다기 보다는 처리과정에서 생긴 유기 group 표면의 흠집 등과 같은 물리적 원인에 기인하는 것으로 판단되었다.

Abstract—Domestic anthracite and imported bituminous coals were treated according to the molten caustic leaching procedures and changes in their organic structures were investigated. The investigation was conducted through ultimate analysis, functional group analysis using IR/NMR, and vitrinite reflectance measurements and maceral analysis with microphotometer. The results of analyses showed that the H/C ratio and the highly reactive aliphatic hydrocarbon groups linked with aromatic hydrocarbons decreased and the vitrinite reflectance increased with treatment. These are changes observed when carbonization occurs. However, the results of the observation of maceral surface showed that the surface of the organic groups was severely damaged and the anisotropy, which should increase with carbonization, decreased. The decrease in the combustion temperature and the increase in combustion reactivity were attributed to the physical changes on the surface of organic groups rather than to the chemical changes such as break down in the organic groups.

1. 서 론

Molten caustic leaching(MLC)은 화학적 석탄 전처리 방법의 하나이다. 석탄에 함유된 황성분 및 무기물을 연소후 배기가스의 처리가 필요 없을 정도로 상당량 제거할 수 있는 방법이기 때문에 최근에 많이 연구되고 있다[1-5]. 황성분 중에서 황철광은 95% 이상, 유기황은 50% 이상 제거하는 것으로 알려져 있으며 회분 역시 95% 이상 제거하여, 처리탄을 연소시험한 결과 배기가스 중에 황 및 입자상 물질의 농도가 크게 작아진다는 결과가 발표된 바 있다[6]. 이들 물질을 처리하는 메카니즘은 황성분은 Na_2S 로, 그리고 회분은 NaOH 에 용해시키는 것이다.

황성분은 크게 황철광과 유기황으로 나뉘어진다. 그리고 회분은 유기물질과 따로이 존재하는 무기물(extraneous 또는 excluded ash)과 organic matrix안에 존재하는 무기물(included ash), 그리고 유기물질과 유기적으로 결합된 광물질들 즉, inherent ash로 나뉘어진다[7].

MCL방법으로 처리한 탄은 유기구조가 변하는 것으로 알려져 있다. 유기물질과 결합되어 있는 황을 제거하는 과정에서 영향을 미치고 included ash 또는 inherent ash를 제거하는 과정에서 또한 유기구조에 영향을 미치게 된다. 그러나 유기구조가 구체적으로 어떻게 변하고 있는지에 대해서 발표된 연구결과는 많지 않다. Majchrowicz 등[5]에 의하면 처리후에 회분은 거의 대부분이 제거되고 황성분 중에서도 황철광은 모두 제거할 수 있으며 유기황 역시 약 80%를 제거한다는 결과를 발표한 바 있다. 또한 처리후 탄은 입자크기가 작아지고 표면적이 증가하는 등의 물리적 변화와 화학적으로는 방향족성(carbon aromaticity)이 증가하는 것으로 보고되고 있다. 또한 Markuszewski 등[4]은 처리탄의 연소온도는 원탄에 비해 큰 차이가 없으나 연소속도와 반응성이 증가한다는 연구결과를 발표한 바 있다.

방향족성은 등급이 증가하면서 증가하는 값이다. 등급이 증가하면서 탄화가 진행되고 유기물질 사이의 cross-linking이 증가하면서 방향족성이 증가하고 따라서 방향성이 증가하면서 석탄의 주된 유기구성물질인 vitrinite marcellal group의 반사율이 증가하는 것이 정상적인 경향이다.

본 연구에서도 국내무연탄 및 수입유연탄을 대상으로 하여 처리탄의 연소특성 변화에 대해서는 이미 발표한 바 있다[8]. 본 고에서는 처리탄의 구조변화를 밝히기 위한 목적으로 IR, NMR(^{13}C CP-MAS) 등을 이용하여 분석하였고 반사율 측정 및 시료 표면의 현미경 사진을

이용한 마세랄(marcellal) 분석 결과를 비교하였다.

2. 실 험

시료는 국내무연탄인 장성탄을, 그리고 수입유연탄으로는 호주 유연탄을 대상으로 하였다. IR furnace 안에서 약 500 ml 크기의 침출반응기를 이용하여 석탄과 가성소다를 혼합한 후 400°C의 온도로 1시간 처리한 뒤 냉각하여, 물로 세정하고 여과한 후 건조시켜 시료를 제조하였다. 처리탄 제조과정의 실험방법 및 장치에 대한 내용은 다른 논문에서 자세히 수록되어 있다[8]. 두 가지 시료에 대하여 원탄과 처리탄의 공업분석, 원소분석, 발열량 측정 결과와 연소온도 변화, TGA를 이용하여 500°C에서 측정된 최대반응성(maximum reactivity), 그리고 표면적 및 평균입도 측정결과를 Table 1에 요약하였다[8]. Table 1에서 회분제거율을 계산하여 보면 국내무연탄의 경우에는 90%, 유연탄의 경우에는 97%로 유연탄의 회분제거율이 높다. 그리고 국내무연탄의 경우에는 연소온도 변화가 커서 PT를 기준으로 약 150°C 정도 원탄에 비해 낮아지는 것을 알 수 있으며 반응성이 또한 크게 증가한 것을 알 수 있다. 유연탄의 경우에는 연소온도 변화는 크지 않으나 Markuszewski 등[4]의 연구결과와 같이 반응성이 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 연소온도 및 연소반응성의 변화는 organic structure의 변화와 같은 화학적 변화에 기인하거나 Majchrowicz 등[5]의 결과에서와 같이 표면적 증가와 같은 물리적 변화에 기인한다. 그러나 Table 1에서 보는 바와 같이 국내탄은 표면적의 변화가 없어 처리탄의 연소온도 및 반응성의 변화가 표면적의 증가와는 관계가 없음을 알 수 있으며 특히 입자크기의 경우에는 처리후 오히려 평균입도가 증가하는 경향을 보여 이러한 물리적 변화가 반응성을 증가시키는 원인은 아님을 알 수 있다. 그러나 유연탄의 경우에는 입자크기의 변화는 작지만 표면적이 크게 변하여 화학적 변화와 물리적 변화가 반응성의 증가에 같이 영향을 미쳤을 수 있다.

본 연구에서는 처리후 탄의 유기구조를 분석하여 비교하고 연소온도가 낮아지고 반응성이 증가하는 이유에 대해 고찰하고자 한다. 이를 위하여 석탄의 기본분석, 석탄의 작용기분석(functional group analysis)에 많이 이용되고 있는 IR(Infrared) spectroscopy, 석탄시료의 지방족(aliphatic)과 방향족(aromatic) 탄화수소를 보다 구체적으로 비교할 수 있는 ^{13}C CP-MAS technique을 이용한 NMR 등을 이용하여 분석하였으며 기존에 사용되고 있는 분석방법 중에서 석탄의 등급을 가장 정확하게 구별할 수 있는 분석방법인 반사율 및 방향성을 측정하였고 석탄 유기물질의 표면 변화를 관측하여 비

Table 1. Basic analytical results for raw and treated coals

		JangSung		Bituminous	
		Raw	Treat	Raw	Treat
Proximate analysis (dry basis)	Moisture	3.01	4.01	2.4	5.61
	Volatile matter	5.82	8.2	30.6	27.88
	Fixed carbon	55.2	81.95	51.3	66.44
	Ash	36.1	5.4	15.8	0.5
Ultimate analysis (dry ash free basis)	C	90.2	93.66	81.1	86.66
	H	1.7	0.84	5.0	4.69
	O	5.5	5.28	10.8	6.76
	N	0.16	-	1.78	1.54
	S	0.78	0.22	0.86	0.35
Gross calorific value (dry basis, kcal/kg)		4710	7073	6886	7526
Characteristic combustion temperature	IT	568.4	386.3	349.9	321.1
	PT	641.0	493.0	490.8	490.1
	BT	683.5	605.2	568.1	545.9
Surface area(BET, m ² /g)		12.4985	8.7785	32.6657	189.5456
Particle mean diameter(μm)		33	42	65	51
Maximum reactivity(h ⁻¹ , 500°C)		0.587	2.43	3.065	3.407

IT: Initiation Temperature, °C

PT: Peak Temperature, °C

BT: Burn-out Temperature, °C

Table 2. Major infrared absorption bands of coal[9]

Wave number (cm ⁻¹)	Assignment
3330	Associated OH and NH(hydrogen bonded)
3030	Aromatic C-H stretching
2940	Aliphatic C-H stretching
1600	Aromatic ring C=C vibration enhanced by oxygen groups(quinone, ether)
1575	Condensed aromatic ring C=C
1460	Aliphatic CH ₂
1370	CH ₃ groups, cyclic CH ₂ group
1250	Possibly C-O and/or C-O-C, ether C-O
1175	in phenolics, quinones, etc.
870	Aromatic C-H out of plane bending
814	(Aromatic bands)
760	

교하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 원소분석결과

석탄은 갈탄, 유연탄, 무연탄으로 등급이 증가하면서

여러 가지 특성이 변화되는데 대표적으로 등급이 증가함에 따라 방향족성이 증가하기 때문에 H/C가 감소한다. Table 1의 각 시료탄 원소분석 결과로부터 H/C를 계산하여 보면 장성탄은 원탄의 0.226에서 처리탄은 0.108로, 유연탄의 경우에는 0.74에서 0.649로 감소하였다. 이러한 H/C의 감소는 탄화가 진행된 것과 같은 경향이며 방향족성의 증가를 의미한다. 이 외에 Table 1의 원소분석 결과에서 볼 수 있듯이 산소가 감소된 것을 보이고 있는데 산소의 감소 역시 탄화증가와 같은 경향이다.

3-2. IR분석결과

IR은 지금까지 석탄의 C-H, C-O, O-H 등과 같은 작용기분석에 많이 이용되어 왔다[9, 10]. Table 2에 IR을 이용하여 석탄에 대해 분석한 결과들을 요약하였다[9]. 3030-2940 cm⁻¹ 사이의 band들은 방향족과 지방족 C-H stretching을 나타내는데 방향족과 지방족 탄화수소의 비를 계산하는데 이용되고 있다. 1600 cm⁻¹은 퀴논이나 에테르, 헤테로사이클족에 있는 산소와 결합된 'aromatic ring vibration'에 해당하는 peak이다. 1370 cm⁻¹과 1460 cm⁻¹은 각각 메틸과 메틸렌 band를 나타내며 900-700 cm⁻¹은 방향족 탄소와 결합된 C-H group을 나타낸다. 또한 1000-1300 cm⁻¹사이를 크게 나누면 1000-

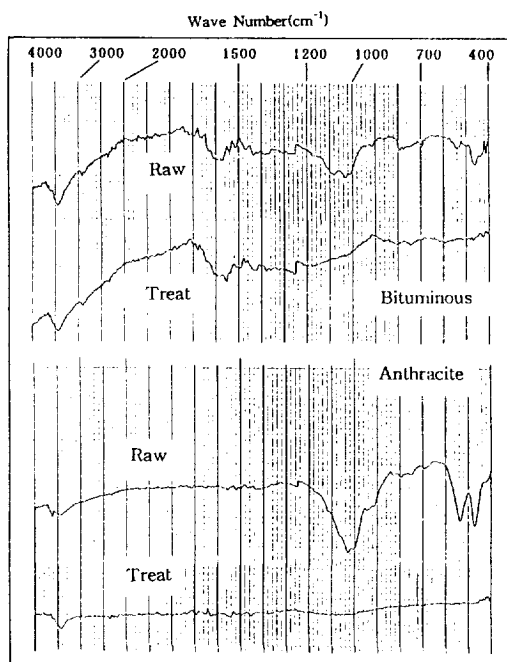


Fig. 1. IR spectra of raw and treated coals.

1200 cm^{-1} 는 지방족 에테르 group을, 그리고 $1200\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ 사이는 방향족 에테르 group을 나타내는 구간이다 [10].

장성탄과 유연탄을 대상으로 원탄과 처리탄의 IR spectrum을 비교하였다. 사용한 IR은 Shimadzu IR-470 Infrared Spectrophotometer이며 KBr을 기준물질로 하여 측정하였다. 원탄과 처리탄의 IR 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 전체적으로 탄 종류에 따라서는 즉, 장성탄과 유연탄의 IR spectrum은 석탄 등급의 차이로 탄화정도가 달라 차이를 보이고 있으나 각각의 원탄과 처리탄의 경우는 $4000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ 에서는 차이가 없으며 단지 $1200\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ 에서 원탄에서 나타난 peak이 처리탄에서는 모두 사라지고 있는 것을 알 수 있다. $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ 는 지방족 에테르 group을 그리고 $900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ 는 방향족에 결합되어 있는 C-H group을 나타내므로 이들 peak이 사라진 것은 처리 과정에서 이들 탄화수소 그룹들이 붕괴된 것을 의미한다. 원탄에서 나타난 $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ 은 무기물에 해당하는 band인데 [11] 무기물의 경우에는 겹치는 경우가 많아 IR로는 정확하게 인식되지 못한다. 그러나 원탄에서 나타난 peak가 처리탄에서 사라지는 것은 역시 침출에 의해 무기물이 제거되었다는 것을 확인시켜주고 있다.

석탄의 작용기들 중에서 방향족 group은 석탄을 구성하는 유기물질의 대부분을 차지하고 있으며 석탄의

반응성을 비교할 수 있는 중요한 요소이다. 일반적으로 석탄 내에 존재하는 방향족 탄화수소는 서로 cross-link되어 매우 밀집된 상태로 존재하는 'condensed aromatic lamellae'와 앞에서 언급한 방향족 ring의 탄소에 결합된 C-H group들(일명: peripheral hydrocarbon)로 구성되어 있다 [9]. Condensed aromatic lamellae는 비교적 안정된 상태이기 때문에 반응성이 약하며 반대로 peripheral hydrocarbon은 매우 반응성이 강하여 자연 상태에서도 탄화가 진행되면서 이들 탄화수소들은 감소하게 되고 condensed aromatic lamellae의 분율이 증가한다. IR 분석결과 $900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있는 원탄의 peak가 처리탄에서 사라지는 것은 처리 과정에서 반응성이 강한 이들 peripheral hydrocarbon들이 사라지게 된 것을 의미한다.

또한 석탄에 존재하는 원소들 중에서 산소는 석탄의 반응성에 매우 큰 영향을 미친다 [9]. 산소는 석탄 내에서 주로 메톡실($-\text{OCH}_3$), 카르복실($-\text{COOH}$), 카르보닐($-\text{C}=\text{O}$), 하이드록실($-\text{OH}$), 에테릭($-\text{O}-$), 그리고 헤테로사이클릭 형태로 존재하게 된다. 이들 산소 group들은 탄화가 진행되면서 전체적으로 감소하게 되는데 메톡실 group부터 시작하여 위에 열거된 순서대로 감소하게 된다. 산소 group들 중에서 에테릭 group은 석탄의 등급에 관계없이 석탄 내에 가장 많이 존재하는 group이기도 하다.

IR 분석결과에서 $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ 의 지방족 에테르 group의 peak가 처리탄에서 사라지는 것은 석탄 내에 가장 많이 존재하는 에테르 group의 일부가 붕괴되는 것을 의미하는데 이는 앞의 Table 1의 원소분석 결과에서 나타났듯이 산소의 감소를 의미하게 된다.

따라서 Fig. 1의 IR 분석결과로부터 알 수 있는 것은 처리탄의 변화는 탄화가 진행되는 방향으로 변한 것으로 판단되며 이러한 경향은 Majchrowicz 등 [5]이 처리탄의 방향족성이 증가하여 탄화가 진행된다는 것과 일치하는 결과이다.

Fig. 1의 IR 분석결과를 요약하여 보면 방향족 탄소에 결합된 반응성이 강한 지방족 탄화수소와, 산소기를 가장 많이 함유하여 탄화과정에서 역시 붕괴가능성이 가장 큰 지방족 에테르 group이 붕괴된 것을 보이고 있다. 이러한 화학적 변화의 영향에 대해서는 다음절에서 설명하고자 한다.

3-3. NMR(CP-MAS) 분석결과

석탄시료와 같은 고체를 대상으로 한 NMR 분석은 CP-MAS(cross polarization magic angle spinning) technique을 이용하면 선명한 결과를 얻을 수 있다 [9]. NMR spectroscopy는 석탄의 작용기를 분석하는데 매우

Table 3. Chemical shift of coal in ^{13}C NMR(CP-MAS technique)[9]

Chemical shift	Assignment
Aliphatic band(9-55 ppm)	
15	Methyl carbon attached to aliphatic moieties
20	Methyls attached to aromatic species, β -methylene in aliphatic structure and a myriad of other possible methylenes
29	Methylenes in cyclic and hydroaromatic species or carbons removed(by 5 or more positions) from terminal point or a point of branching in a paraffinic chain
39-44	Carbons appearing at or adjacent to highly branched centers which have paraffinic, ethylenic or aromatic groups attached
Aromatic band(95-165 ppm)	
155	Olefinic or five-member structures
128-145	Substituted aromatic carbon
155-165	Phenolic carbon

유용하게 이용되어 왔는데 Table 3에 NMR 분석결과 각 shift point에서의 작용기를 나타내었다. NMR은 방향족과 지방족 탄화수소가 어떠한 형태로 존재하는가를 IR 보다 정확하게 구별해 주는 분석방법이다. Fig. 2에 대상으로 하고 있는 탄 중에서 유연탄에 대한 분석결과를 나타내었다. 사용한 NMR은 MSC200 NMR Spectrometer이다. 국내탄인 장성탄에 대해서는 장시간 동안 수차례의 실험을 수행하였으나 매우 약한 signal을 얻었을 뿐 정확하게 구별되는 자료를 얻지 못하였다. 무연탄의 경우에는 다른 낮은 등급의 탄에 비해 방향족성이 높고 상대적으로 H가 매우 작아서 정확한 NMR spectrum을 얻기가 어려운 것으로 알려져 있다[12]. NMR 결과는 Table 3에서 알 수 있듯이 화학적 변이(chemical shift)가 100 ppm 이상은 방향족 탄화수소를, 그리고 100 ppm 이하에서는 지방족 탄화수소를 나타낸다. Fig. 2의 결과에서 알 수 있는 것은 방향족 탄화수소의 경우에는 원탄과 처리탄이 큰 차이가 없으나 지방족 탄화수소의 경우에는 원탄의 42 ppm 부근에서 나타나는 메틸렌 group이 처리탄에서는 사라진 것을 알 수 있다. Table 3에서 알 수 있듯이 이들 메틸렌 group은 방향족 탄화수소의 가지에 붙어있는 group으로써 매우 불안정하며 반응성이 큰 것으로 알려져 있다[9]. 따라서 이 역시 지방족 탄화수소의 감소와 방향족성이 증가되는 앞에서의 IR 분석결과와 일치하는 결과이다.

이러한 화학적 변화는 앞에서도 언급하였지만 자연

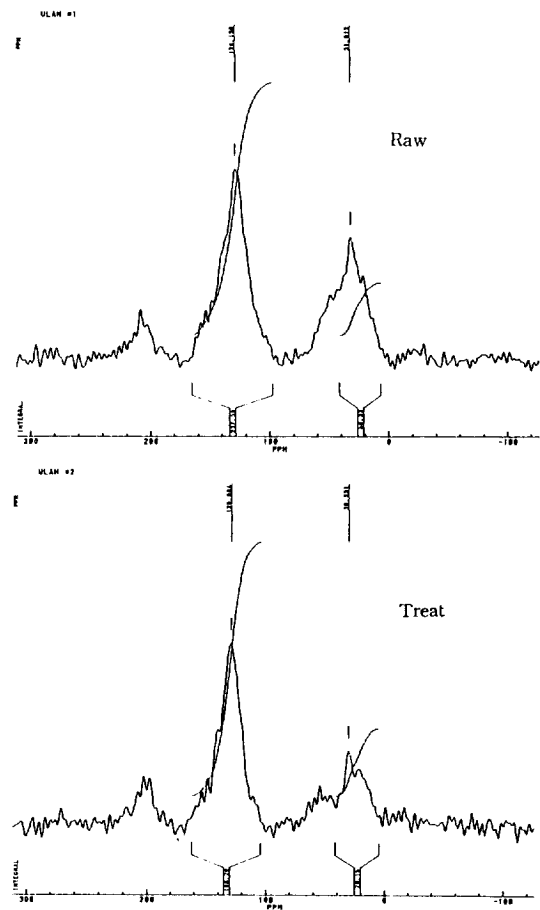


Fig. 2. ^{13}C NMR spectra of bituminous coals.

적인 탄화과정에서도 관측될 수 있는 변화들이다. 또한 이러한 화학적 변화는 탄화진행과 같은 결과이기 때문에 처리탄의 연소온도가 낮아진다고나 반응성이 증가하는 것에는 기여를 하지 못한다. 따라서 본 연구에서와 같이 MCL 처리후의 변화는 탄화수소의 붕괴와 같은 화학적 변화에 기인되지 않는다는 것을 알 수 있다.

3-4. 반사율 측정 및 마세랄 분석결과

반사율 측정은 석탄의 등급을 빠르고 정확하게 비교해 주는 매우 효과적인 방법이다[13, 14]. 석탄의 유기구성물질인 마세랄은 이들의 morphology와 반사율에 의해서 구분되는데 석탄을 구성하는 주 마세랄 group은 크게 exinite, vitrinite, inertinite 등으로 구별된다[13]. 이 중에서 모든 등급의 석탄에서 가장 많은 분율을 차지하고 있는 것이 vitrinite이기 때문에 반사율은 이들 vitrinite를 기준으로 분석하게 된다. 분석방법은 석탄을

연마시편으로 만들어 표면을 microphotometer를 이용하여 분석한다. Vitrinite는 매우 큰 방향성을 갖는 마세탈 group이다. 따라서 이의 표면으로부터 반사되는 빛을 vitrinite의 전체적인 방향성에 평행하게 편광하여 측정하게 되면 최대반사율을 얻게 되고 이의 방향성에 수직으로 편광하여 측정하게 되면 최소반사율을 얻게 된다. 이러한 최대반사율과 최소반사율의 차이를 방향성 또는 이방성(anisotropy 또는 bireflectance)이라고 한다.

장성탄과 유연탄의 원탄과 처리탄에 대하여 반사율을 측정하였다. 반사율 측정을 위해서 각 시료를 2g씩 채취하여 연마시편을 만들었으며 편광현미경이 부착된 Leitz MPV2 microphotometer를 이용하였다. 현미경에서 특정부분을 정하고 이를 360° 회전시키면서 약 100개 point를 측정하였으며 이 때 최대반사율과 최소반사율을 구하였다. 이러한 작업을 6개 구간으로 나누어 수행하였으므로 결과적으로 한 시료에 대하여 600번의 반사율 측정을 한 것이며 최대 및 최소반사율은 6개 구간의 값을 평균하여 나타낸 것이다. Fig. 3에 각 시료의 최대반사율(Rmax), 최소반사율(Rmin), 평균반사율(Rmean), 방향성(Rbi) 등을 비교하였다.

Fig. 3에서 알 수 있는 것은 처리탄의 반사율(최대, 최소, 평균)이 모두 원탄에 비해 높다는 것이다. 앞에서 언급하였지만 반사율은 등급이 높을수록 증가하므로 처리탄의 반사율이 증가한다는 것은 앞의 IR과 NMR 분석결과와 같이 탄화가 진행되는 것과 같은 경향을 보여주고 있다. 국내탄의 경우보다 유연탄의 경우에서 처리탄과 원탄의 평균반사율 차이가 작은 것은 (국내탄, 0.43, 유연탄, 0.19) 국내탄의 평균반사율이 5-6인데 반해 유연탄은 1-1.2로써 근본적인 반사율 차이가 심하기 때문이다. 그러므로 실제로는 유연탄에서의 반사율 증가가 더욱 큰 것을 의미한다(국내탄은 6.7%, 유연탄은 16.7%). 이를 탄화의 경우로 대비하여 보면 국내탄은 변성무연탄에서 그대로 변성무연탄으로, 유연탄은 고휘발분 역청탄 B에서 고휘발분 역청탄 A로 탄종이 바뀐 것과 같은 결과이다.

이와는 반대로 탄화진행과 함께 역시 증가되어야 하는 방향성은 오히려 낮아진 것을 알 수 있다. 유연탄의 경우에는 원탄에 비해 0.034(7.3%), 국내탄의 경우에는 0.26(8.3%)이 낮아졌다. 이 값들은 실제로 원탄에 비해 큰 차이는 아니지만 방향성은 최대와 최소반사율의 차이값의 변화이기 때문에 근본적으로 변화폭이 작으며 또한 탄화진행과 함께 증가되어야 하는 값이 오히려 낮아진 것이기 때문에 상대적인 변화는 크다고 볼 수 있다.

이렇게 방향성이 낮아진다는 것은 유기물질 중의 일

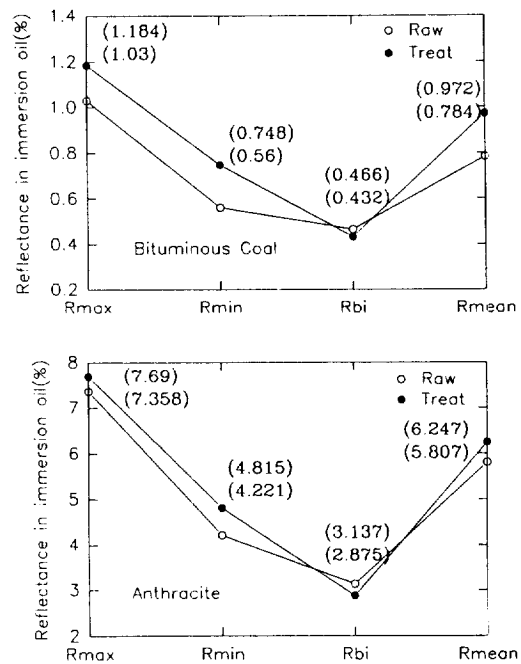


Fig. 3. Reflectance of raw and treated coals.

부가 붕괴되어 흩어져 있기 때문에 나타나는 현상이다. 즉 탄화진행에 의해 전체적인 반사율은 증가하지만 실제로 각 마세탈들은 붕괴되어 있다는 것을 의미하므로 이를 확인하기 위하여 편광현미경의 표면사진을 이용하여 고찰하였다.

Fig. 4에는 장성탄 원탄과 처리탄의 vitrinite group의 표면형태와 fusinite group의 형태를 나타내었다. 그리고 Fig. 5에는 유연탄의 대표적 마세탈 group인 fusinite의 변화모습을 비교하였으며 유연탄에서 쉽게 찾아볼 수 있는 vitrinite, fusinite, semi-fusinite 등 3종의 마세탈 group이 같이 존재하는 전형적인 경우에 대하여 원탄과 처리탄을 비교하였다.

장성탄의 경우 vitrinite를 비교하여 보면 처리탄은 원탄에 비해 많은 mottlite(뭉글어진 형태)흔적을 보여 주고 있다. 이러한 현상은 원탄의 유기물질의 일부가 처리과정에서 용융후 다시 재결합된 것을 강력히 시사해 주고 있다. 또한 Fig. 4에서는 원탄의 fusinite는 기공이 비교적 깨끗하고 일정한 방향성을 보이고 있는 반면 처리탄의 경우에는 기공이 많이 흩어져 있으며 또한 기공주위가 심하게 scratching 되어 있는 것을 볼 수 있다. 이 역시 처리과정에서 유기물질의 일부가 반응에 의해 훼손되어 상처와 같은 흔적이 만들어진 것이며 이러한 흔적들이 반사율 측정결과에서 방향성을 낮추는 역할을 한 것으로 판단된다.

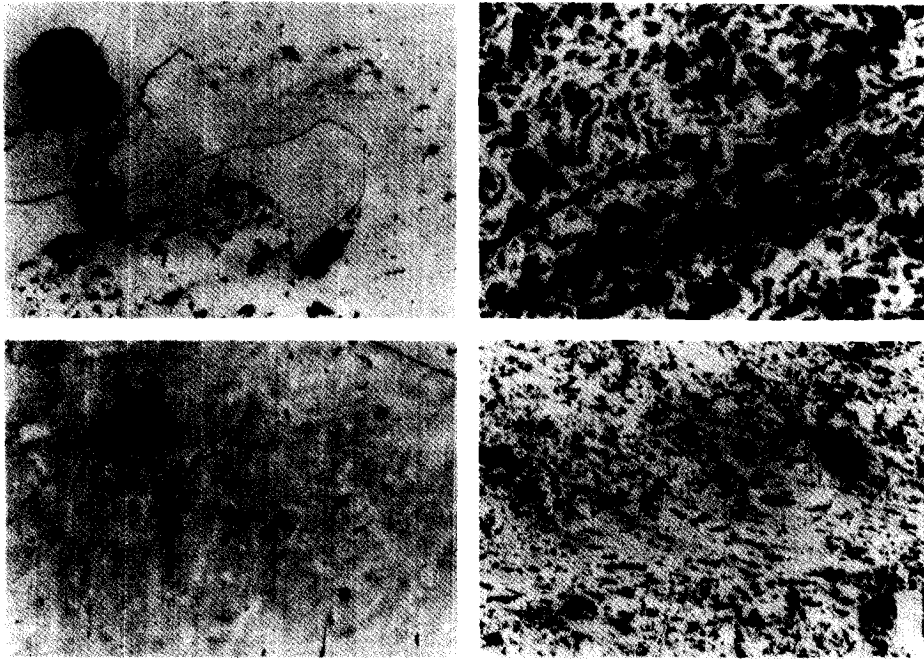


Fig. 4. Photomicrograph of anthracite macerals.

Vitrinite(raw)	Fusinite(raw)
Vitrinite(treat)	Fusinite(treat)

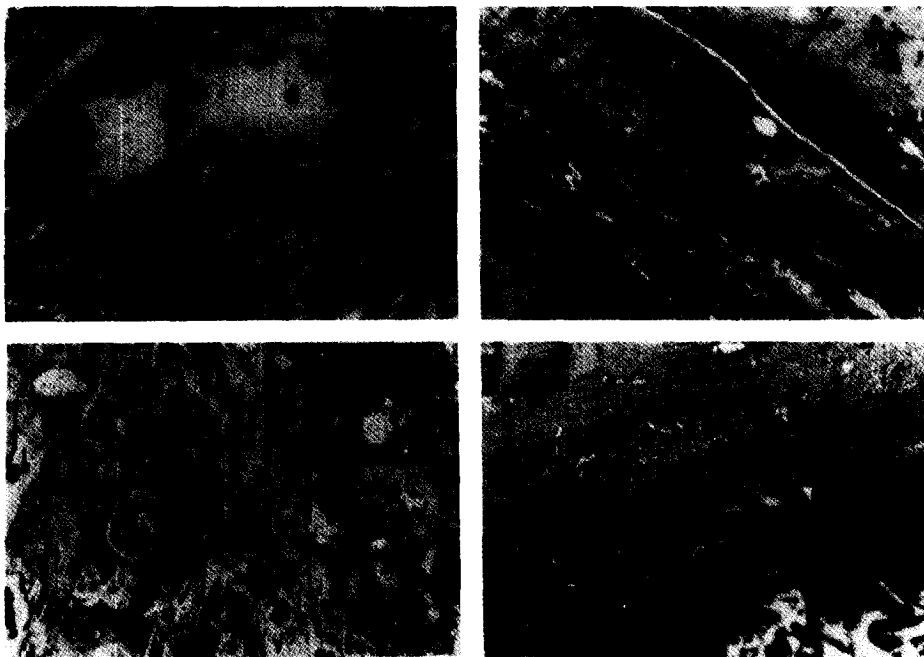


Fig. 5. Photomicrograph of bituminous macerals.

Fusinite(raw)	Typical shape(raw, oriented)
Fusinite(treat)	Typical shape(treat, weathered)

Fig. 5에는 유연탄의 대표적 마세랄 group인 fusinite가 처리후에 심하게 파쇄되어 작은 group으로 나뉘어져 있는 것을 볼 수 있다. 또한 3종의 마세랄이 모두 관측되고 있는 전형적인 유연탄 마세랄 표면에서의 원탄과 처리탄의 모습을 비교하여 보면 역시 처리탄의 경우에는 vitrinite 주변부가 심하게 풍화(weathers)되어 큰 기공이 형성되어 있는 것을 관측할 수 있다.

이상의 관측결과로부터 알 수 있는 것은 탄의 유기물질 중의 일부가 처리과정에서 반응에 의해 녹아버렸던지 또는 약한 물성을 갖게 되어 부서지기 쉬운 과정을 거치게 되고, 비록 처리탄은 지방족 탄화수소가 감소되어 표면의 반사율은 증가하지만, 표면의 흡집에 의해 방향성은 낮아지게 된 것으로 판단된다.

3-5. 종합토론

이상의 결과로부터 몇가지 공통점과 그리고 상이한 점을 비교해 볼 수 있다. 원소분석결과(H/C)와 IR, NMR, 반사율 측정치는 전체적으로 탄화가 진행된 것과 같은 경향을 보이고 있어 등급이 증가하는 경향이다. 마세랄 관측결과와 방향성 측정결과와는 앞의 분석결과들과는 반대로 석탄의 organic matrix의 일부가 훼손되어 탄화진행과 반대되는 경향을 보이고 있다는 것이다.

이러한 결과들은 MCL처리후 석탄의 변화, 즉 Table 1에서 보는 바와 같이 국내무연탄의 경우에 연소온도가 낮아지고 반응성이 크게 증가한다거나 유연탄의 경우에 반응성이 증가하는 등의 결과는 결국 처리탄의 화학적 변화에 기인하기 보다는 물리적 변화가 지배적이었다는 것을 시사하고 있다. NaOH라는 강력한 reactivity를 갖는 침출제에 의해 석탄 유기구조가 상당량 붕괴될 것으로 예측하였으나 결국 석탄 구조 중에서 역시 반응성이 강한, 그래서 자연적으로도 변하게 되어 탄화가 진행될 수 있는 그러한 유기물질만이 감소하였고 따라서 이러한 결과는 모든 분석결과에서 탄화의 진행이라는 결론으로 만들어졌다. 자연적 탄화만이 진행되었다면 오히려 연소온도가 증가하고 연소반응성이 낮아지는 것이 정상적인 경향이다. 그러나 실제로는 각 유기 group들의 표면이 부서져서 이로부터 방향성(이방성)이 낮아지게 되었고 이러한 물리적 defect들이 연소과정에서 active site 역할을 하여 연소온도가 낮아지거나 연소반응성이 증가하는 결과가 만들어진 것으로 판단된다. 따라서 처리후 탄의 연소반응성의 증가는 석탄의 화학적 변화에 의한 것이라기 보다는 물리적 변화에 지배되는 것으로 결론지을 수 있다.

4. 결 론

국내무연탄인 장성탄과 수입탄인 호주 유연탄을 대상으로 용융가성소다 침출법(molten caustic leaching (MCL)) 방법으로 처리한 후 원탄과 처리탄의 유기구조의 변화를 관측하기 위하여 원소분석(H/C), IR과 NMR을 이용한 작용기분석, 반사율 측정 및 마세랄분석을 수행하였다. 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 처리탄은 원탄에 비해 H/C의 감소 그리고 방향족 탄화수소 주위에 결합된 지방족 탄화수소 group들이 붕괴되어 탄화가 진행되는 것과 같은 경향을 보이고 있다. 이러한 유기 group들은 매우 반응성이 강하여 자연적으로도 탄화진행에 의해 붕괴될 수 있는 유기 group들이었다.

(2) 처리탄의 vitrinite 반사율은 원탄에 비해 증가하여 역시 탄화가 진행된 것과 같은 경향을 보이고 있으나 반대로 마세랄 group 관측결과 표면이 훼손되었으며 따라서 반사율 측정결과에서 방향성은 감소하는 것을 알 수 있었다.

(3) 처리탄의 연소온도가 낮아지고 연소반응성이 증가하는 등의 변화는 결국 유기물질 붕괴와 같은 화학적 변화에 기인하기 보다는 유기 group 표면의 훼손 등과 같은 물리적 변화에 기인하게 되는 것을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 통상산업부 석탄산업과의 연구비 지원으로 이루어진 것으로 연구비 지원에 감사드리며, NMR 분석에 도움을 준 기초과학지원센터 서울분소에 감사드립니다.

참고문헌

1. Meyers, R. A.: "Gravimelt Process Applications and Economics", in Proc. 1st Annual Pittsburgh Coal Conference, 381(1984).
2. Meyers, R. A., Hart, W. D., Jones, J. F., McClanathan, L. C., Anastasi, J. L. and Barrish, E. M.: "Gravimelt Process Modular Circuit Test Results", in Proc. 3rd Annual Pittsburgh Coal Conference, 115(1986).
3. Chriswell, C. D. and Markuszewski, R.: "Improved Molten Caustic Leaching of Coals by Two-Stage Leaching", in Proc. 8th Annual Pittsburgh Coal Conference, 305(1991).

4. Norton, G. A., Markuszewski, R. and Chriswell, C. D.: "Thermoanalytical Study of the Combustibility of a Coal Cleaned with Molten Caustic", in 8th Annual Pittsburgh Coal Conference, 316(1991).
5. Majchrowicz, B. B., Franco, D. V., Yperman, J., Reggers, G., Gelan, J., Martens, H., Mulles, J. and Van Poucke, L. C.: *Fuel*, **70**, 434(1991).
6. McIlvried, T. S., Smouse, S. M. and Ekmann, J. M.: "Evaluation of Combustion Performance of Molten Caustic Leached Coals", in 3rd International Conference on Processing and Utilization of High Sulfur Coals, 184(1991).
7. Benson, S. A., Jones, M. L. and Harb, J. N.: "Ash Formation and Deposition" in "Fundamentals of Coal Combustion for Clean and Efficient Use", edited by L. D. Smoot, p. 299, Elsevier Scientific Publishing Co., New York, NY(1993).
8. 이시훈, 손응권: *화학공학*, **32**(3), 376(1994).
9. Tsai, S. C.: "Fundamentals of Coal Benefication and Utilization", Chap. 2, 8, Elsevier Scientific Publishing Co., New York, NY(1982).
10. Friel, J. J., Mehta, S. and Follweiler, D. M.: "Electron Optical and IR Spectroscopic Investigation of Coal Carbonization" in "Coal and Coal Products: Analytical Characterization Techniques", edited by E. L. Fuller, p. 293, ACS symposium series 205, Washington(1982).
11. Jenkins, R. G. and Walker Jr., P. L.: "Analysis of Mineral Matter in Coal" in "Analytical Methods of Coal and Coal Products, vol. III", edited by C. Karr Jr., p. 265, Academic Press, New York, NY (1978).
12. Orendt, A. M., Solum, M. S., Sethi, N. K., Pugmire, R. J. and Grant, D. M.: "¹³C NMR Techniques for Structural Studies of Coals and Coal Chars" in "Advances in Coal Spectroscopy", edited by H. L. C. Meuzelaar, p. 215, Plenum Press, New York, NY(1992).
13. Ting, T. C.: "Petrographic Techniques in Coal Analysis" in "Analytical Methods of Coal and Coal Products, vol. II", edited by C. Karr Jr., p. 3, Academic Press, New York, NY(1978).
14. Davis, A.: "The Reflectance of Coal" in "Analytical Methods of Coal and Coal Products, vol. II", edited by C. Karr Jr., p. 27, Academic Press, New York, NY(1978).