

근적외선을 이용한 온라인 석탄 성상분석 방법

김동원[†] · 이종민 · 김재성 · 김학종

한전 전력연구원 수화력발전연구소
305-760 대전시 유성구 문지동 103-16
(2007년 7월 10일 접수, 2007년 8월 17일 채택)

The Technology for On-line Measurement of Coal Properties by using Near-Infrared

Dong-Won Kim[†], Jong-Min Lee, Jae-Sung Kim and Hak-Jong Kim

Power Generation Laboratory, Korea Electric Power Research Institute, 103-16 Munji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-760, Korea
(Received 10 July 2007; accepted 17 August 2007)

요 약

실시간 온라인 석탄 성상분석은 효율적인 석탄 화력발전소 운영을 위해 반드시 필요한 기술이다. 온라인 석탄 성상 분석 기술 개발을 위해 다변량 분석기법을 사용하여 확산 반사방식을 통해 얻은 석탄의 근적외선 스펙트럼과 석탄 성상(%)[수분, 회분, 휘발분, 고정탄소, 탄소, 수소, 질소, 산소, 황], 발열량(kcal/kg)간의 관계를 조사하였다. 현재 석탄 화력발전소에서 사용하는 40여종의 석탄에서 얻은 근적외선 스펙트럼을 전처리[2차 미분, MSC(multiplicative scatter correction)]를 통해 물리적 영향을 최소화하여 석탄 성상과의 관계를 PLS(partial least squares regression), PCA(principal component analysis)의 chemometrics 기법을 이용하여 정량 분석하였다. 분석 결과 본 기법을 통해 근적외선 스펙트럼으로 석탄 성상 중 회분, 질소 그리고 황을 제외한 나머지 성분에 대해 분석이 가능함을 확인할 수 있었다. 또한 PC(PLS component)의 값을 이용하여 석탄의 종류를 구별한 다음, 다변량 통계기법을 사용하여 정량 분석한 결과, 전체 석탄을 이용해서 정량 분석한 결과에 비해 비교적 좋은 결과를 얻었다. 수분, 발열량이 실시간으로 분석 가능하여 보다 효율적인 석탄 화력발전소 운영이 가능할 것으로 예상된다.

Abstract – Rapid or on-line coal analysis is of great interest in coal industry as it would allow efficient plant operation. Multivariate analysis has been applied to near-infrared(NIR) spectra coal for investigating the relationship between coal properties(%) (moisture, ash, volatile matter, fixed carbon, carbon, hydrogen, nitrogen, oxygen, sulfur), heating value(kcal/kg) and corresponding near-infrared spectral data. The quantitative analysis was carried out by applying PLS(partial least squares regression) to determine a methodology able to establish a relationship between coal properties and NIR spectral data being applied mathematical pre-treatments for minimizing the physical features of the samples. As a results of the analysis, this technique is able to classify the species of coals and to predict the all coal properties except ash, nitrogen and sulfur. The efficient operation of coal fired power plant is expected owing to real time on-line coal analysis of moisture and heating value.

Key words: Near-Infrared, Coal Properties, Chemometrics, PLS

1. 서 론

실시간 석탄 성상분석은 석탄 화력발전소의 안정적이고 효율적인 운영과 관련하여 매우 관심이 많은 분야이다[1]. 하지만 현재 석탄 화력발전소에서는 석탄 성상분석을 위해 ISO/ASTM의 종래의 분석법이 사용되고 있는데, 이 분석법은 수작업으로 진행되기 때문에 시간이 오래 걸려 발전소의 실시간 성능 조율을 위해서는 적합하지 않다. 현재 상업적으로 가능한 온라인 석탄 성상분석법으로는 마이크로웨이브의 감쇠를 이용한 수분 분석, 원자력(gamma-ray) 및 X-ray(XRF)를 이용한 회재 성분분석이 있다. 특히 원자력을 이용한 분

석방법은 탄광에서 석탄을 혼탄할 경우에 많이 이용되고 있는데, 본 기술은 무기물 즉 회분의 성분 측정을 통해 나머지 유기물인 석탄 성상을 외삽하는 방법으로 예측하는 특징이 있다[2-3]. 하지만 원자력(gamma-ray)을 이용하는 석탄 성상분석법은 원자력법에 적용을 받기 때문에 기기를 운영하는 사람은 관련 자격증을 가지고 있어야 하며, 기기원가 및 유지보수비가 많이 들어 운영상 어려움이 있는 실정이다.

위 기술의 대안인 확산반사 방식을 이용한 근적외선 분광법(DRIFTS)은 석탄과 같은 유기적인 광물을 분석할 수 있는 기술이다. 확산 반사방식을 이용한 근적외선 분광법은 가루 형태의 고체 샘플의 성상을 빠르고 정확하게 분석하는 방법으로 많은 분야에서 연구가 진행 중에 있다. 특히 Fuller와 Griffiths[4]는 DRIFTS(diffuse

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kdw@kepri.re.kr

reflectance infrared fourier transform spectroscopy)가 비파괴 측정 방법으로 중적외선에 비해 수분에 대한 영향이 없어 전처리기가 거의 필요가 없으며, 높은 신호대 잡음비를 가지고 있어 재현성이 우수한 장점을 가지고 있음을 기술하였으며, 가루 형태의 고체 샘플의 스펙트럼은 샘플 표면의 거칠기, 입도의 크기로 인해 빛의 산란이 발생하게 되는데 이를 극복하기 위한 스펙트럼 전처리에 관한 연구

도 많이 진행되고 있다[5-6].

DRIFTS를 석탄에 적용한 예는 흡광도 차이를 이용하여 두 개 또는 그 이상의 석탄이 혼합된 것인지를 판단하는 것으로 시작하여 [7], 석탄의 전체 성상을 분석하기 위해 중적외선을 이용한 다변량 통계기법[MLR(multiplicative linear regression), PLS(partial least squares regression), PCA(principal component analysis)]를 적용하는

Table 1. Major properties of coals (46 coals)

| Species of coal | Initial moisture | Volatile matter | Ash | Fixed carbon | Carbon | Hydrogen | Nitrogen | Oxygen | Sulfur | HH (kcal/kg) |
|----------------------------|------------------|-----------------|-------|--------------|--------|----------|----------|--------|--------|--------------|
| Indomonco (05_46) | 7.96 | 41.06 | 6.63 | 44.35 | 70.20 | 5.25 | 1.35 | 15.51 | 0.48 | 6179 |
| Cnciec (05_47) | 6.13 | 29.23 | 8.54 | 56.10 | 75.03 | 4.37 | 0.72 | 10.22 | 0.56 | 6564 |
| Flame (05_48) | 2.79 | 30.92 | 13.98 | 52.31 | 71.95 | 4.69 | 1.60 | 6.78 | 0.61 | 6771 |
| Cnciec (05_52) | 3.74 | 29.11 | 9.30 | 57.85 | 76.07 | 4.41 | 0.70 | 8.46 | 0.70 | 6921 |
| Shenhua (05_57) | 5.52 | 32.79 | 8.25 | 53.44 | 73.80 | 4.60 | 0.93 | 11.72 | 0.22 | 6648 |
| Rio-tinto (05_60) | 3.13 | 31.57 | 13.82 | 51.48 | 72.07 | 4.85 | 1.63 | 6.79 | 0.41 | 6743 |
| Bhp (05_62) | 2.17 | 29.16 | 14.84 | 53.83 | 73.63 | 4.75 | 1.86 | 3.96 | 0.63 | 6944 |
| Kpc (05_63) | 5.75 | 39.42 | 7.35 | 47.48 | 72.10 | 5.50 | 1.52 | 12.45 | 0.63 | 6570 |
| Kuzbass (05_64) | 3.10 | 32.60 | 13.10 | 51.20 | 71.23 | 4.60 | 1.98 | 8.29 | 0.38 | 6600 |
| Kpc (05_65) | 6.28 | 39.60 | 3.67 | 47.45 | 72.10 | 5.47 | 1.63 | 16.19 | 0.70 | 6572 |
| Arutmin (06_127) | 10.89 | 39.55 | 13.25 | 36.31 | 70.57 | 5.17 | 1.13 | 7.52 | 0.74 | 5847 |
| Indominco (06_129) | 10.30 | 39.21 | 8.24 | 42.25 | 66.43 | 5.48 | 1.40 | 16.58 | 0.92 | 6030 |
| Bhp (06_130) | 1.97 | 25.67 | 15.97 | 56.39 | 73.23 | 4.46 | 1.73 | 3.46 | 0.84 | 6862 |
| Yakutugol (06_131) | 2.01 | 21.81 | 14.51 | 61.67 | 76.27 | 4.24 | 0.92 | 3.48 | 0.30 | 7079 |
| Cnciec (06_133) | 4.55 | 28.19 | 9.89 | 57.37 | 75.97 | 4.49 | 0.78 | 7.39 | 1.01 | 6832 |
| Xstrata (06_134) | 2.53 | 27.22 | 14.90 | 55.35 | 73.10 | 4.48 | 1.58 | 5.19 | 0.37 | 6807 |
| Arutmin (06_135) | 7.63 | 39.59 | 14.10 | 38.68 | 65.23 | 5.50 | 1.20 | 12.22 | 0.58 | 6009 |
| Xstrata (06_210) | 3.71 | 23.48 | 17.10 | 55.71 | 75.05 | 4.09 | 1.76 | 0.76 | 0.58 | 6664 |
| Cnciec (06_212) | 5.01 | 27.31 | 12.30 | 55.38 | 73.10 | 4.24 | 0.79 | 8.17 | 0.75 | 6566 |
| Arutmin (06_214) | 8.06 | 41.16 | 12.45 | 38.33 | 67.79 | 5.35 | 1.11 | 11.40 | 0.81 | 6089 |
| Warkworth (06_215) | 3.62 | 32.14 | 12.11 | 52.13 | 73.20 | 4.94 | 1.75 | 7.06 | 0.49 | 6868 |
| Bhp (06_217) | 3.99 | 32.39 | 14.31 | 49.31 | 70.63 | 4.83 | 1.74 | 7.19 | 0.69 | 6861 |
| Xstrata (06_218) | 1.82 | 21.83 | 16.30 | 60.05 | 73.30 | 2.74 | 1.70 | 5.19 | 0.47 | 6549 |
| Xstrata (07_102) | 9.69 | 30.56 | 7.50 | 52.25 | 75.11 | 4.66 | 2.27 | 8.98 | 0.67 | 6426 |
| Abk (07_104) | 9.25 | 40.77 | 5.22 | 44.76 | 72.78 | 4.99 | 1.42 | 14.58 | 0.47 | 6285 |
| Bhp (07_105) | 2.63 | 32.59 | 16.47 | 48.31 | 69.59 | 4.48 | 1.88 | 6.08 | 1.05 | 6606 |
| Kpc (07_106) | 10.68 | 39.70 | 4.62 | 45.00 | 73.09 | 5.12 | 1.51 | 14.47 | 0.64 | 6396 |
| Kpc (07_107) | 6.69 | 41.22 | 4.83 | 47.26 | 72.09 | 5.22 | 1.50 | 15.12 | 0.90 | 6688 |
| Xstrata (07_201) | 3.48 | 18.87 | 20.00 | 57.65 | 71.90 | 3.92 | 1.59 | 1.28 | 0.59 | 6254 |
| Kpc (07_202) | 4.92 | 41.41 | 5.12 | 48.55 | 73.42 | 5.34 | 1.66 | 13.07 | 1.12 | 6803 |
| Sebuku (07_203) | 9.71 | 38.34 | 9.24 | 42.71 | 71.82 | 5.45 | 1.84 | 9.77 | 0.89 | 6292 |
| Kuzbass (07_204) | 2.11 | 25.04 | 12.48 | 60.37 | 77.03 | 4.10 | 1.76 | 4.10 | 0.26 | 6899 |
| Arutmin (07_206) | 4.68 | 41.69 | 12.56 | 41.07 | 68.87 | 5.38 | 1.16 | 10.63 | 0.79 | 6337 |
| Sciec (07_207) | 3.37 | 29.69 | 15.11 | 51.83 | 70.67 | 4.31 | 1.00 | 7.65 | 0.73 | 6437 |
| Kuzbass (07_208) | 2.77 | 30.71 | 12.04 | 54.48 | 74.78 | 4.57 | 2.02 | 5.85 | 0.40 | 6864 |
| Abk(06_101) 2~5 mm | 17.94 | 39.56 | 3.45 | 39.05 | 71.03 | 5.35 | 1.15 | 18.14 | 0.15 | 5539 |
| Abk(06_101) under 2 mm | 17.54 | 39.36 | 6.09 | 37.01 | 67.70 | 5.21 | 0.98 | 18.58 | 0.14 | 5393 |
| Abk(06_101) over 5 mm | 18.20 | 38.72 | 3.83 | 39.25 | 70.13 | 5.24 | 1.18 | 18.63 | 0.14 | 5479 |
| Berau(06_102) 2~5 mm | 21.21 | 36.62 | 6.40 | 35.77 | 66.17 | 5.03 | 1.29 | 18.69 | 0.70 | 5197 |
| Berau(06_102) under 2 mm | 22.21 | 35.10 | 7.97 | 34.72 | 64.20 | 4.89 | 1.16 | 19.01 | 0.49 | 4830 |
| Berau(06_102) over 5 mm | 22.63 | 37.18 | 3.00 | 37.19 | 70.13 | 5.34 | 1.35 | 18.99 | 0.31 | 5372 |
| Kideco(06_103) 2~5 mm | 24.93 | 38.30 | 2.36 | 34.41 | 69.13 | 5.30 | 0.86 | 21.43 | 0.14 | 4949 |
| Kideco(06_103) under 2 mm | 25.29 | 37.84 | 2.98 | 33.89 | 69.40 | 5.24 | 0.84 | 20.40 | 0.13 | 4762 |
| Kideco(06_103) over 5 mm | 23.98 | 39.80 | 1.65 | 34.57 | 69.97 | 5.46 | 0.81 | 21.48 | 0.11 | 5042 |
| Xstrata(06_104) 2~5 mm | 2.63 | 22.06 | 17.04 | 58.27 | 72.20 | 4.10 | 1.70 | 4.04 | 0.46 | 6625 |
| Xstrata(06_104) under 2 mm | 4.98 | 22.12 | 14.79 | 58.11 | 74.70 | 4.21 | 1.76 | 3.08 | 0.68 | 6716 |

*Coal name (Year_Ship Number): In spite of the same coal name, the coal properties are different with each other according to ship number.

사례들로 발전되었다[8]. 이후, 컴퓨터 성능의 급격한 향상으로 근적외선 영역에서 chemometrics를 이용하여 석탄의 특성을 구별하는 것이 가능해짐에 따라 Kaihara 등[9]과 Andres와 Bona[10-11]는 다양한 석탄 중에 따라 근적외선 영역에서 다변량 통계기법들을 적용하여 근적외선 스펙트럼과 석탄 성상들간의 상관관계에 대한 연구를 수행하였다. 그러나 상기의 연구자들이 제안한 실험적 방법과 상관관계는 실제 분석에 사용되는 석탄 종들과 분석 기법에 따라 직접 국내에 사용되는 석탄에 적용시 많은 오차가 존재하는 것으로 나타났다[12].

이에 본 연구에서는 국내의 석탄 화력발전소에서 사용하는 대표적인 석탄 40여종에 대해 근적외선 영역의 DRIFT 스펙트럼과 석탄 성상간의 상관관계를 통해 석탄 성상을 예측하는 기술을 개발하였다. 스펙트럼은 MSC(multiplicative scatter correction) 및 1차, 2차 미분법을 이용한 전처리 기법을 도입하여, 석탄 성상간의 상관관계를 부분 최소 최승법(PLS)을 이용하여 분석하였으며, 석탄을 여러 그룹으로 구별하여 각 그룹별 성상을 예측하는 분석 기법을 개발하였다.

2. 실험

2-1. 석탄 샘플

현재 국내 석탄 화력발전소에서 쓰고 있는 40여종의 역청탄 및 아역청탄을 사용하였다. 우선 70 μm 이하의 입도로 ISO/ASTM 규격에 맞게 공업분석(고유수분, 휘발분, 회분, 고정탄소), 원소분석(탄소, 수소, 질소, 산소, 황) 그리고 발열량을 분석하였다. 분석결과 Table 1에 나타나 있다.

2-2. 분석장치 및 스펙트럼 취득법

근적외선 스펙트럼은 Thermo-Electric사의 Nexus를 이용하여 취득하였으며, 본 FT-NIR 장치는 광원으로 텅스텐 할로겐 램프와 빔스플리터로 CaF_2 , 그리고 디텍터로 PbSe를 사용하였다. 데이터를 처리하는 프로그램은 Thermo-Electric사에서 제공하는 TQ analyst professional edition V6.1을 사용하였다. 확산 반사 스펙트럼은 반사경으로 background를 얻고 확산 반사 샘플 컵(2 mm)에 석탄을 넣어 얻은 스펙트럼을 이용하여 얻었다. 모든 스펙트럼은 흡광도($\log(1/\text{reflectance})$)로 취득하였으며, 근적외선의 대역은 1,000~2,500nm에서 32 cm^{-1} 의 해상도로 256 scan을 더한 결과로 얻었다. 본 분석에서는 석탄의 주요 구성 결합이 특성으로 나타나는 1,333~2,500 nm에서 다변량 통계기법으로 정량화를 하였으며, 해상도를 낮게 한 이유는 미분과 같은 전처리 과정에서 높은 해상도에서 얻은 스펙트럼은 노이즈가 크게 발생하여 해석에 나쁜 영향을 주기 때문이다.

2-3. 데이터 처리법

본 실험에서는 40여종의 석탄에서 얻은 근적외선 스펙트럼의 빛의 산란 및 반사의 영향을 없애기 위해 MSC와 미분법을 사용하였다. 그리고 정량화를 위해 chemometrics의 기법 중에 PLS를 이용하였고, 석탄종의 구별을 위해 PCA를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 근적외선을 이용한 석탄 스펙트럼 특성

일반적인 석탄은 Fig. 1과 같이 C-H, HC=CH, C=C, O-H, S-H,

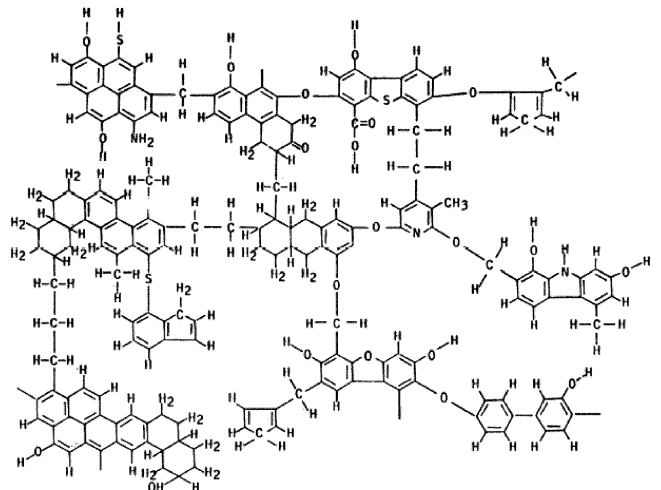


Fig. 1. A representative structure of the chemical groups in a bituminous coal (as proposed by W. H. Wisler).

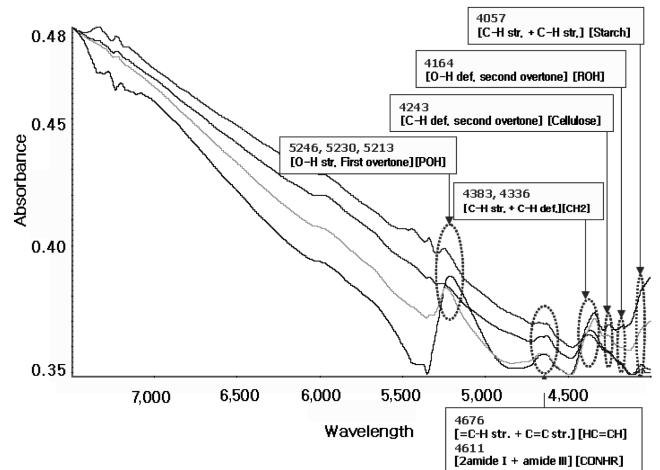


Fig. 2. Relation of characteristic wavelength and chemical bond at common coal.

N-H 등의 복잡한 고분자 결합으로 형성 되어 있다[13]. 이는 Fig. 2와 같이 석탄의 근적외선 스펙트럼에서는 이 분자결합의 일차, 이차 배음대와 서로간의 결합대로 나타나게 된다. 중적외선에서 나타나는 스펙트럼의 피크에 비해 특징이 거의 없는데 이런 이유로 chemometrics와 같은 다변량 통계기법을 사용하여 배음대와 결합대를 분리하여 해석을 해야 한다. 대표적인 특성 피크들이 Fig. 2에 나타나 있다. 실제 O-H, C-H, C=C, N-H 등의 일차, 이차 배음대가 나타나고 있음을 확인할 수 있었다[14].

3-2. 스펙트럼 전처리

확산 반사방식으로 석탄 샘플의 스펙트럼을 얻을 경우 샘플 입자들의 크기, 입자 사이의 공극 및 샘플 표면의 평평함 처리 정도의 영향으로 측정광이 샘플을 투과하는 정도(pathlength)가 달라지게 된다. 따라서 같은 화학적 조성을 가진 샘플이라도 다른 스펙트럼을 가질 수 있다. 일반적으로 정량화에 사용되는 스펙트럼은 물리적인 빛의 산란으로부터 화학적 빛의 흡수를 분리하기 위해 MSC를 이용한다. MSC의 원리는 빛의 산란 파장은 화학적으로 기준된 빛의 흡수와 파장과 구별된다는 것이다. 많은 파장의 데이터로부터 흡수

와 산란을 구별하는데 이는 각 샘플의 스펙트럼을 모든 샘플이 이 상적인 같은 산란정도를 갖는 것으로 수정하게 된다[5-6].

$$X = a + b\bar{X} + E \quad (1)$$

여기서 X는 샘플의 NIR 스펙트럼, \bar{X} 는 '이상적인' 샘플의 스펙트럼이고 E는 오차이다. 이상적인 스펙트럼은 일반적으로 전체 스펙트럼의 평균 스펙트럼을 사용한다. 그리고 a는 샘플 표면의 평평함 정도 차이에 의해 일어나는 반사의 영향을 offset 보정한 상수이며, b는 샘플의 입도차이 및 공극정도에 의해 굴절률이 변해 NIR이 산란되는 정도를 나타내는 배수성 상수이다. 이때, 각 샘플에 대해 a, b는 X와 \bar{X} 사이에 모든 파장에 대해 일반적인 다중회귀분석을 만족시키는 값으로 \hat{a} , \hat{b} 가 결정된다. MSC 방식에 의해 각각의 파장에 따른 보정된 스펙트럼 X_1 은 식 (2)와 같다.

$$X_1 = (X - \hat{a}) / \hat{b} \quad (2)$$

그리고 다른 전처리법으로 스펙트럼의 기준선을 일정하게 하는 미분법이 주로 이용된다. 1차 미분법은 스펙트럼의 피크를 찾아주어 특성 피크를 확인할 수 있으며, 2차 미분법은 스펙트럼의 피크뿐만 아니라 스펙트럼의 변곡점도 확인할 수 있는 방법이라고 하겠다. 하지만 미분법은 스펙트럼에 노이즈가 발생할 경우 이를 증폭시키는 경향이 있어 사용에 유의하여야 한다. 본 실험에서는 스펙트럼의 전처리법으로 MSC 처리 여부, 미분법 각각의 사용여부에 따라 그 해석을 달리 수행하였다.

3-3. 정량화 분석 모델

본 실험에서는 석탄의 성상을 가장 잘 예측할 수 있는 파장대역 (1,333~2,500 nm)에서 분석하였으며, 정량분석에서 가장 많이 이용하는 방법인 다변량 통계기법인 부분 최소 좌승법(PLS)을 이용하였다. 검증법은 cross-validation으로 하였으며, 각 석탄 샘플마다 두 번씩 스펙트럼을 찍어서 나온 값 중 하나는 calibration으로, 나머지 하나는 검증값으로 사용하였으며, 예측력의 정확도를 확인하기 위해 두 개의 탄을 섞은 시료 4개도 검증 세트에 포함시켰다.

그리고 예측한 모델의 정확성을 확인하기 위해 아래의 식과 같이 제곱평균의 평균의 제곱근으로 calibration의 차값과 예측값의 차이를 나타내었다.

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2}{(N - A - 1)}} \quad (3)$$

여기서 \hat{y} 는 calibration 세트 내의 y 값이 calibration 식에 의해 예측되어진 값이며, A은 분석하고자 하는 성상의 수이다.

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_{CV,i} - y_i)^2}{N}} \quad (4)$$

여기서 $\hat{y}_{CV,i}$ 는 샘플 가 제외된 calibration 식에서 y_i 를 예측한 값이다.

또 각 성상별로 차이를 비교하기 위해 아래의 식과 같이 백분율로 나타내었다.

$$RMSE(avg)(\%) = \frac{RMSE}{Average\ of\ Property} \times 100 \quad (5)$$

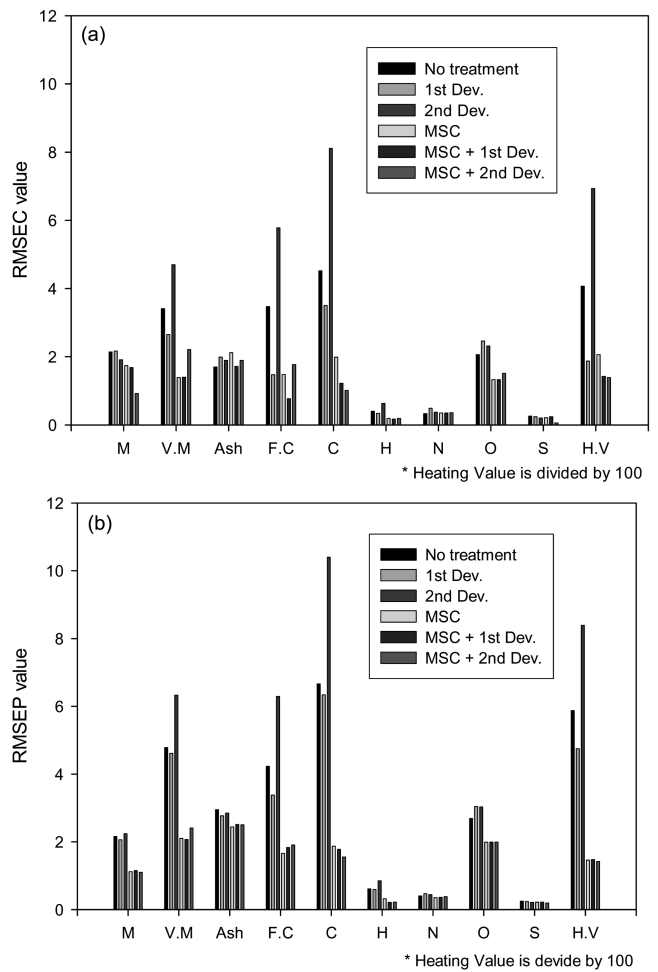


Fig. 3. RMSEC and RMSEP obtained for each property after applying different pretreatments.

여기서 RMSE(avg)(%)는 식과 같이 석탄의 각 성상의 평균값으로 RMSE 값을 나누어주어 차이를 나타내었다.

하지만 위의 RMSE(avg)(%) 만으로는 실제 석탄의 각 성상 값의 분산된 정도를 알 수 없기 때문에 아래의 식과 같이 각 성상들의 최대값과 최소값의 차이, 즉 범위로 RMSE 값을 나누어 주어 차이를 백분율로 나타내었다.

$$RMSE(range)(\%) = \frac{RMSE}{Range\ of\ Property} \times 100 \quad (6)$$

그리고 부분 최소 좌승법의 경우 값 이외에도 PLS 구성 요소의 개수도 중요하다. PLS 구성 요소의 개수는 본 실험에서 사용한 프로그램 TQ analyst professional edition V6.1에서 추천하는 값을 사용하였다.

Fig. 3(a), (b)와 같이 스펙트럼의 전처리에 따른 RMSEC 값과 RMSEP 값을 비교한 결과, 질소를 제외한 모든 석탄 성상에 대해서 MSC 처리한 것이 더 높은 상관관계, 낮은 예측 오차를 보였으며, 1차, 2차 미분한 것이 미분을 하지 않은 경우에 비해 더 높은 상관관계 및 정확한 예측력을 나타내었다. 이는 MSC 처리가 본 분석에 사용한 확산반사 스펙트럼의 산란과 반사에 대한 영향을 제거하였으며, 또 미분을 통해 스펙트럼의 바탕선을 안정시켜, 각 스펙트럼 간의 기기상의 오차를 줄였기 때문으로 해석된다.

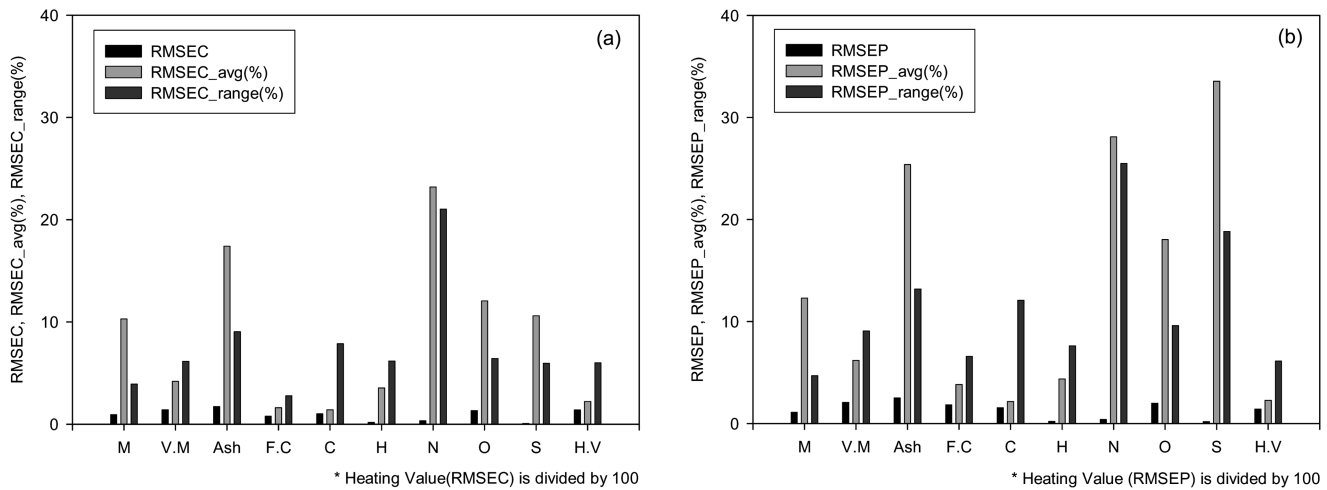


Fig. 4. RMSEC, RMSEC_avg (%), RMSEC_range (%) and RMSEP, RMSEP_avg (%) RMSEP_range (%) obtained for each property after applying the best pretreatment.

Table 2. Results for calibration RMSEC (%) and prediction RMSEP (%) errors after every data pre-treatment and numbers of PLS components (Proximate analysis and heating value)

| Property | Pre-treatment | | R | RMSEC | | | RMSEP | | | PC |
|-----------------|---------------|------------|------|--------|---------------|-----------------|--------|---------------|-----------------|----|
| | MSC | derivative | | RMSEC | RMSEC avg (%) | RMSEC range (%) | RMSEP | RMSEP avg (%) | RMSEP range (%) | |
| Moisture | × | × | 0.95 | 2.14 | 23.93 | 9.12 | 2.16 | 24.15 | 9.20 | 5 |
| | × | 1st dev. | 0.95 | 2.17 | 24.26 | 9.25 | 2.06 | 23.03 | 8.78 | 4 |
| | × | 2nd dev. | 0.96 | 1.91 | 21.36 | 8.14 | 2.24 | 25.05 | 9.54 | 6 |
| | ○ | × | 0.97 | 1.74 | 19.45 | 7.41 | 1.12 | 12.52 | 4.77 | 5 |
| | ○ | 1st dev. | 0.97 | 1.68 | 18.78 | 7.16 | 1.15 | 12.86 | 4.90 | 4 |
| | ○ | 2nd dev. | 0.99 | 0.92 | 10.29 | 3.92 | 1.10 | 12.30 | 4.69 | 7 |
| Volatile matter | × | × | 0.86 | 3.41 | 10.19 | 14.94 | 4.78 | 14.29 | 20.95 | 7 |
| | × | 1st dev. | 0.92 | 2.65 | 7.92 | 11.61 | 4.61 | 13.78 | 20.20 | 8 |
| | × | 2nd dev. | 0.81 | 4.70 | 14.05 | 20.60 | 6.33 | 18.92 | 27.74 | 2 |
| | ○ | × | 0.98 | 1.39 | 4.15 | 6.09 | 2.10 | 6.28 | 9.20 | 10 |
| | ○ | 1st dev. | 0.98 | 1.40 | 4.18 | 6.13 | 2.07 | 6.19 | 9.07 | 7 |
| | ○ | 2nd dev. | 0.94 | 2.21 | 6.61 | 9.68 | 2.41 | 7.20 | 10.56 | 3 |
| Ash | × | × | 0.94 | 1.70 | 17.20 | 8.93 | 2.95 | 29.84 | 15.49 | 10 |
| | × | 1st dev. | 0.91 | 1.99 | 20.13 | 10.45 | 2.77 | 28.02 | 14.55 | 6 |
| | × | 2nd dev. | 0.92 | 1.89 | 19.12 | 9.93 | 2.85 | 28.83 | 14.97 | 6 |
| | ○ | × | 0.91 | 2.12 | 21.45 | 11.13 | 2.44 | 24.68 | 12.82 | 5 |
| | ○ | 1st dev. | 0.94 | 1.72 | 17.40 | 9.03 | 2.51 | 25.39 | 13.18 | 6 |
| | ○ | 2nd dev. | 0.92 | 1.89 | 19.12 | 9.93 | 2.50 | 25.29 | 13.13 | 4 |
| Fixed carbon | × | × | 0.91 | 3.47 | 7.27 | 12.49 | 4.23 | 8.86 | 15.23 | 10 |
| | × | 1st dev. | 0.98 | 1.47 | 3.08 | 5.29 | 3.38 | 7.08 | 12.17 | 10 |
| | × | 2nd dev. | 0.78 | 5.78 | 12.10 | 20.81 | 6.29 | 13.17 | 22.64 | 4 |
| | ○ | × | 0.98 | 1.48 | 3.10 | 5.33 | 1.66 | 3.48 | 5.98 | 9 |
| | ○ | 1st dev. | 0.99 | 0.77 | 1.61 | 2.77 | 1.83 | 3.83 | 6.59 | 10 |
| | ○ | 2nd dev. | 0.97 | 1.77 | 3.71 | 6.37 | 1.91 | 4.00 | 6.88 | 5 |
| Heating value | × | × | 0.80 | 407.00 | 6.51 | 17.57 | 587.00 | 9.38 | 25.34 | 10 |
| | × | 1st dev. | 0.95 | 187.00 | 2.99 | 8.07 | 475.00 | 7.59 | 20.50 | 10 |
| | × | 2nd dev. | 0.61 | 693.00 | 11.08 | 29.91 | 839.00 | 13.41 | 36.21 | 4 |
| | ○ | × | 0.94 | 206.00 | 3.29 | 8.89 | 146.00 | 2.33 | 6.30 | 4 |
| | ○ | 1st dev. | 0.97 | 142.00 | 2.27 | 6.13 | 148.00 | 2.37 | 6.39 | 6 |
| | ○ | 2nd dev. | 0.97 | 139.00 | 2.22 | 6.00 | 142.00 | 2.27 | 6.13 | 6 |

일반적으로 근적외선 스펙트럼은 모든 석탄 성분의 값을 나타내지 않는다. 우선 회분의 주성분인 무기화합물은 근적외선 영역에서 흡수되지 않는다. 그리고 황성분 역시 근적외선으로 분석이 불가능

하다. 그 이유는 황은 무기 또는 유기화합물 상태로 석탄에 존재하기 때문이다. 즉 pyrite(황철광)와 sulfate salts(황산염)처럼 무기화합물은 근적외선 영역에서는 그 특징이 나타나지 않지만, S-H와 같은

Table 3. Results for calibration RMSEC (%) and prediction RMSEP (%) errors after every data pre-treatment and Numbers of PLS Components (Ultimate analysis)

| Property | Pretreatment | | R | RMSEC | | | RMSEP | | | PC |
|----------|--------------|------------|------|-------|--------------|-----------------|-------|---------------|-----------------|----|
| | MSC | derivative | | RMSEC | RMSECavg (%) | RMSEC range (%) | RMSEP | RMSEP avg (%) | RMSEP range (%) | |
| Carbon | × | × | 0.30 | 4.52 | 6.31 | 35.23 | 6.66 | 9.30 | 51.91 | 10 |
| | × | 1st dev. | 0.52 | 3.50 | 4.89 | 27.28 | 6.34 | 8.85 | 49.42 | 8 |
| | × | 2nd dev. | 0.12 | 8.11 | 11.32 | 63.21 | 10.40 | 14.52 | 81.06 | 3 |
| | ○ | × | 0.70 | 1.99 | 2.78 | 15.51 | 1.87 | 2.61 | 14.58 | 2 |
| | ○ | 1st dev. | 0.90 | 1.22 | 1.70 | 9.51 | 1.78 | 2.49 | 13.87 | 7 |
| | ○ | 2nd dev. | 0.93 | 1.01 | 1.41 | 7.87 | 1.55 | 2.16 | 12.08 | 6 |
| Hydrogen | × | × | 0.74 | 0.40 | 8.34 | 14.51 | 0.61 | 12.71 | 22.13 | 10 |
| | × | 1st dev. | 0.81 | 0.34 | 7.09 | 12.33 | 0.59 | 12.30 | 21.40 | 8 |
| | × | 2nd dev. | 0.51 | 0.63 | 13.13 | 22.85 | 0.85 | 17.71 | 30.83 | 3 |
| | ○ | × | 0.92 | 0.19 | 3.96 | 6.89 | 0.32 | 6.67 | 11.61 | 5 |
| | ○ | 1st dev. | 0.94 | 0.17 | 3.54 | 6.17 | 0.21 | 4.38 | 7.62 | 5 |
| | ○ | 2nd dev. | 0.92 | 0.19 | 3.96 | 6.89 | 0.22 | 4.58 | 7.98 | 2 |
| Nitrogen | × | × | 0.53 | 0.33 | 23.19 | 21.04 | 0.40 | 28.11 | 25.50 | 7 |
| | × | 1st dev. | 0.30 | 0.49 | 34.44 | 31.24 | 0.47 | 33.03 | 29.96 | 2 |
| | × | 2nd dev. | 0.40 | 0.37 | 26.00 | 23.59 | 0.44 | 30.92 | 28.05 | 3 |
| | ○ | × | 0.46 | 0.35 | 24.60 | 22.31 | 0.35 | 24.60 | 22.31 | 2 |
| | ○ | 1st dev. | 0.46 | 0.35 | 24.60 | 22.31 | 0.36 | 25.30 | 22.95 | 2 |
| | ○ | 2nd dev. | 0.41 | 0.36 | 25.30 | 22.95 | 0.38 | 26.70 | 24.22 | 2 |
| Oxygen | × | × | 0.93 | 2.06 | 18.68 | 9.94 | 2.69 | 24.39 | 12.98 | 6 |
| | × | 1st dev. | 0.90 | 2.46 | 22.30 | 11.87 | 3.04 | 27.56 | 14.67 | 3 |
| | × | 2nd dev. | 0.92 | 2.31 | 20.94 | 11.15 | 3.03 | 27.47 | 14.62 | 5 |
| | ○ | × | 0.97 | 1.33 | 12.06 | 6.42 | 1.99 | 18.04 | 9.61 | 8 |
| | ○ | 1st dev. | 0.97 | 1.33 | 12.06 | 6.42 | 1.99 | 18.04 | 9.61 | 6 |
| | ○ | 2nd dev. | 0.96 | 1.51 | 13.69 | 7.29 | 1.99 | 18.04 | 9.61 | 4 |
| Sulfur | × | × | 0.55 | 0.26 | 45.91 | 25.76 | 0.25 | 44.15 | 24.77 | 3 |
| | × | 1st dev. | 0.56 | 0.24 | 42.38 | 23.78 | 0.24 | 42.38 | 23.78 | 3 |
| | × | 2nd dev. | 0.71 | 0.20 | 35.32 | 19.81 | 0.21 | 37.08 | 20.80 | 5 |
| | ○ | × | 0.67 | 0.21 | 37.08 | 20.80 | 0.22 | 38.85 | 21.79 | 4 |
| | ○ | 1st dev. | 0.57 | 0.24 | 42.38 | 23.78 | 0.22 | 38.85 | 21.79 | 2 |
| | ○ | 2nd dev. | 0.98 | 0.06 | 10.60 | 5.94 | 0.19 | 33.55 | 18.82 | 9 |

유기결합은 근적외선 분광법의 흡수로 나타나기 때문이다. 그리고 결합대와 배음대로 스펙트럼이 나타나는 근적외선 특성상 미량으로 함유된 성분에 대해서 예측력이 떨어진다고 하겠다.

Fig. 4(a), (b)는 가장 높은 상관관계 및 예측력을 나타낸 전처리 방법을 통해 각 석탄 성분별의 RMSE, RMSE_avg(%), RMSE_range(%)의 값을 보여주고 있다. 본 실험 결과, Table 2와 같이 공업분석(수분, 휘발분, 고정탄소) 및 발열량은 Pearson의 계수(R)가 0.95 이상이며, 각 석탄 성분 값의 평균, 범위에 따른 RMSEC(%), RMSEP(%)가 10% 이하로 예측 가능한 값으로 보인다. 하지만 회분의 경우, 앞서 언급한 바와 같이 무기화합물로 구성되어 있기 때문에 근적외선 스펙트럼에 나타나지 않아 RMSEP(range)(%)가 20% 이상 값을 가져 예측이 불가능한 것으로 보인다.

그리고 Table 3과 같이 원소분석(탄소, 수소, 산소)은 Pearson의 계수(R)가 0.94 이상이며, 각 석탄 성분 값의 평균, 범위에 따른 RMSEC(%), RMSEP(%)가 10% 이하로 예측 가능한 값으로 보인다. 하지만 황의 경우, 앞서 언급한 바와 같이 유기, 무기화합물로 구성되어 있기 때문에 근적외선 스펙트럼에 나타나지 않아 RMSEP(avg)(%), RMSEP(range)(%) 모두가 15% 이상 값을 가져 예측이 불가능한 것으로 보인다. 또 질소의 경우 그 양이 매우 작아(0.1~1.2%) 근적외선 특성상 분석이 불가능한 것으로 보인다. 실제 Pearson의

계수(R)이 0.6 이하로 가장 낮은 Pearson의 계수(R)를 가지며, RMSEC(avg)(%), RMSEC(range)(%), RMSEP(avg)(%), RMSEP(range)(%) 모두 20%를 상회함을 확인할 수 있다.

3-4. 탄종 구별 모델

PCA(principle component analysis)는 다변량 통계분석법 중 가장 많이 쓰이는 방법 중 하나이다. 데이터 행렬을 적은 PC(PLS component) 개수로 나누기 위해서 많이 사용된다. 또한 실제 PC 값을 이용하여 분석하고자 하는 샘플의 분류를 나누기 위해서도 사용된다.

또 Fig. 5는 PCA를 통해 실험에 사용한 모든 석탄을 X축은 PC1 Score 값을 Y축은 PC2 Score 값으로 도시한 그림이다. 그림과 같이 석탄은 크게 5가지로 구별이 됨을 알 수 있다. 실제의 석탄 성분과 비교한 결과, 대체로 y 값이 증가할수록 수분은 감소하고, 발열량도 감소하며, 회분은 증가하는 경향을 보인다. 그리고 x 값이 증가할수록, 휘발분이 감소하는 경향을 보인다. 전체적으로 1사분면 쪽이 발열량이 작으며, 3사분면 쪽이 발열량이 큰 것을 확인할 수 있었다.

본 결과를 바탕으로 석탄의 종류를 나누어 부분 최소 좌승법(PLS)을 이용하여 정량 분석을 수행하였다. 스펙트럼의 전처리는 MSC 처리와 2차 미분법으로 통일하여 분석을 수행하였으며, 부분 최소

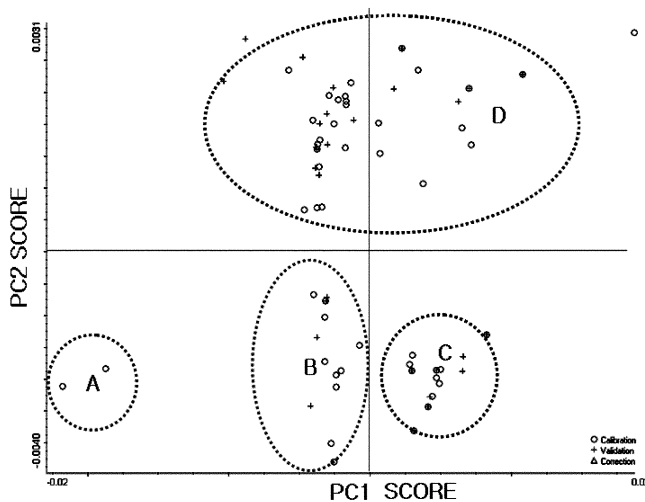


Fig. 5. Classification of coals by PC scores.

최승법은 샘플이 10개 이상이 존재해야 분석이 가능하므로 B, C, D 중에 대해서만 분석을 수행하였다.

분석 결과, Fig. 6과 Table 4와 같이 그룹 B, C의 경우 수분, 탄소, 발열량을 제외한 RMSEP 값이 전체 석탄 스펙트럼을 가지고

PLS 분석한 값에 비해 매우 작은 값을 가짐을 확인할 수 있었다. 특히 전체 석탄 스펙트럼으로 예측하지 못했던 회분, 질소성분도 매우 낮은 오차를 가지고 예측 가능성을 확인할 수 있었다. 또한 PC(PLS component) 개수도 크게 줄어서 RMSEC 값과 RMSEP 값 간의 차이도 거의 없음을 확인할 수 있었다. 하지만 상대적으로 넓은 범위의 그룹 D의 경우는 RMSEC, RMSEP 값이 모두 전체 석탄을 가지고 PLS 분석한 값에 비해 다소 큰 값을 가지고, PC 개수도 크게 늘어서 RMSEC 값과 RMSEP 값 간의 차이도 커짐을 확인할 수 있었다.

향후 더 많은 석탄 샘플을 통해 PC score 차트를 이용하여 석탄을 5개 이상으로 구별하여 다변량 통계기법을 사용하면 석탄 성상과 근적외선 스펙트럼간의 높은 상관관계를 구할 수 있을 뿐 아니라 실측값과 예측값의 오차 역시 많이 감소할 것으로 예상된다.

4. 결 론

온라인 석탄 성상분석에 근적외선 분광법을 적용하는 것이 가능함을 확인하였다. 스펙트럼을 MSC와 미분법을 통해 전처리하고 다변량 통계기법인 부분 최소 최승법을 이용하여 석탄의 근적외선 스펙트럼과 석탄 성상의 관계를 확인 결과, 회분, 황 그리고 질소를 제외한 나머지 석탄 성상과는 0.94 이상의 높은 상관관계가 있었으며,

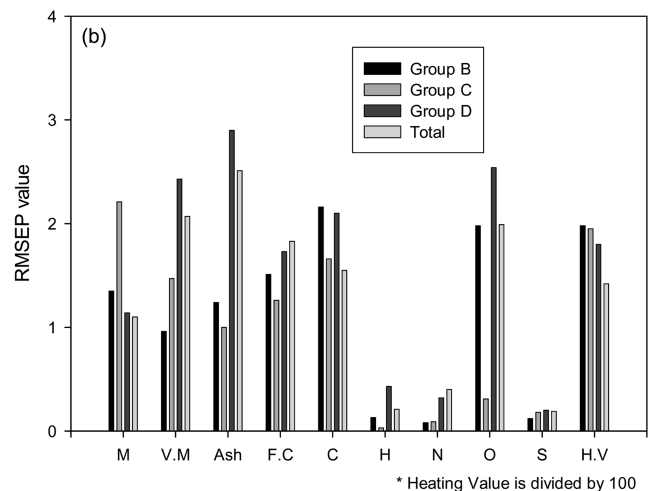
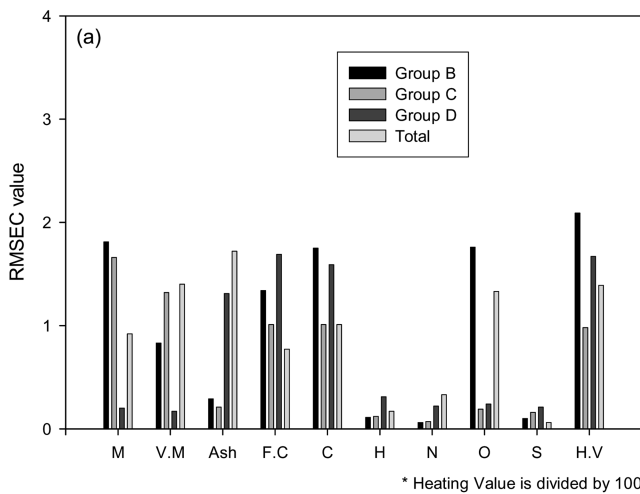


Fig. 6. Comparison RMSEC and RMSEP obtained for each property after classifying the species of coal with RMSEC and RMSEP without classification of coal.

Table 4. Results for calibration RMSEC (%) and prediction RMSEP (%) errors after classification of the species of coal and numbers of PLS Components

| Property | Pre-treatment | Group B | | | Group C | | | Group D | | |
|----------|---------------|---------|-------|----|---------|-------|----|---------|-------|----|
| | | RMSEC | RMSEP | PC | RMSEC | RMSEP | PC | RMSEC | RMSEP | PC |
| Moisture | | 1.81 | 1.35 | 1 | 1.66 | 2.21 | 2 | 0.20 | 1.14 | 7 |
| Volatile | | 0.83 | 0.96 | 1 | 1.32 | 1.47 | 1 | 0.17 | 2.43 | 8 |
| Ash | | 0.29 | 1.24 | 4 | 0.21 | 1.00 | 5 | 1.31 | 2.90 | 4 |
| Fixed C. | | 1.34 | 1.51 | 3 | 1.01 | 1.26 | 2 | 1.69 | 1.73 | 4 |
| Carbon | MSC, 2nd dev. | 1.75 | 2.16 | 2 | 1.01 | 1.66 | 3 | 1.59 | 2.10 | 2 |
| Hydrogen | | 0.11 | 0.13 | 1 | 0.12 | 0.026 | 5 | 0.31 | 0.43 | 3 |
| Nitrogen | | 0.06 | 4.78 | 3 | 0.07 | 0.09 | 3 | 0.22 | 0.32 | 4 |
| Oxygen | | 1.76 | 1.98 | 2 | 0.19 | 0.31 | 4 | 0.24 | 2.54 | 7 |
| Sulfur | | 0.10 | 0.12 | 3 | 0.16 | 0.18 | 2 | 0.21 | 0.20 | 1 |
| H.V. | | 209 | 198 | 6 | 98 | 195 | 3 | 167 | 180 | 2 |

실측값과 예측값의 차이도 적어 분석이 가능함을 확인할 수 있었다. 또 PC score chart를 이용하여 석탄 종류를 구별한 다음, 스펙트럼 전처리 및 부분 최소 좌승법을 수행한 결과, 전체 석탄을 가지고 분석을 한 결과보다 나은 결과를 얻을 수 있었다. 앞으로 더 많은 석탄을 가지고 석탄 종류를 구별한 다음, 본 분석을 수행한다면 더 좋은 검량 기법을 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

감 사

본 연구는 한국동서발전(주)의 협약과제로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

사용기호

| | |
|------------------|--|
| a | : regression coefficient |
| \hat{a} | : average of regression coefficients |
| A | : number of components for regression |
| b | : regression coefficient |
| \hat{b} | : average of regression coefficients |
| E | : error |
| N | : number of total samples |
| X | : NIR spectrum |
| \bar{X} | : average of NIR spectrum |
| y_i | : value of i th for regression |
| \hat{y}_i | : value of predicting y_i |
| $\hat{y}_{CV,i}$ | : value of predicting y_i in the calibration set without i th sample |

참고문헌

- Nalbandian, H., "Online Analysis and Coal-fired Power Plant (CCC/100)," *IEA Clean Coal Centre*(2005).
- Thomas, J. V., "Petroleum and Coal," *Anal. Chem.* **67**(12), 317-319(1995).
- Couch, G. R., "Coal Preparation-automation and Control," *Fuel and Energy Abstracts*, **37**(3), 172(1996).
- Fuller, M. P. and Griffiths, P. R., "Diffuse Reflectance Measurements by Infrared Fourier Transform Spectrometry," *Anal. Chem.* **50**(13), 1906-1910(1978).
- Martens, H., Vangen, O. and Snadberg, E., "Multivariate Calibration of an X-ray Computer Tomograph by Smoothed PLS Regression," *Proceedings of Nordic symposium on appl.*, 235-258(1983).
- Martens, H. and Jensen, S. A., "Partial Least Squares Regression; A New Two-stage NIR Calibration Method," *Proceedings of 7th world cereal and bread congress*, 607-647(1982).
- Fredericks, P. M., Kobayashi, R. and Osborn, P. R., "Rapid Analysis of Coal Blends by Diffuse Reflectance FT-IR Spectrometry," *Fuel* **66**(11), 1603-1610(1987).
- Alciaturi, C. E., Montero, T., La Cruz, C. D. E. and Escobar, M. E., "The Prediction of Coal Properties using Compressed Infrared Data from Osculating Polynomials," *Anal. Chim. Acta* **340**, 233-240(1997).
- Kaihara, M., Takahashi, T., Akazawa, T., Sato, T. and Takahashi, S., "Application of Near-infrared Spectroscopy to Rapid Analysis of Coals," *Spectrosc. Lett.* **35**(3), 369-376(2002).
- Andres, J. M. and Bona, M. T., "Analysis of Coal by Diffuse Reflectance Near-infrared Spectroscopy," *Anal. Chim. Acta* **535**, 123-132(2005).
- Andres, J. M. and Bona, M. T., "ASTM Clustering for Improving Coal Analysis by Near-infrared Spectroscopy," *Talanta* **70**(4), 711-719(2006).
- Kim, D. W., Lee, J. M., Kim, J. S. and Kim, J. J., "Development of the Technology for On-line Analysis of Coal Properties," *Proceedings of KIchE autumn meeting*, 180(2006).
- Duane, G. L., Richard, H. S. and Bernard G. S., "Understanding the Chemistry and Physics of Coal Structure (A Review)," *Proc. Natl. Acad. Sci.* **79**, 3365-3370(1982).
- Jung, H. I. and Kim, H. J., "The Principle of Near-infrared Spectroscopy," *Analytical Science & Technology*, **13**(1), 1-14(2000).