

주사전자현미경 기반 자동광물분석기에 의한 석탄 내 광물함량의 정량분석

Quantitative Characterization of Mineral Matters in Coal using a SEM-Based Automated Mineralogy

이 수 정(Sujeong Lee)^{1,*} · Steve Jung² · 김 병 곤(Byoung-Gon Kim)¹

¹한국지질자원연구원 광물자원연구본부
(Mineral Resource Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,
Daejeon 305-350, Korea)
²Newcrest Mining Limited
(Brisbane QLD 4000, Australia)

서 언

석탄의 유기질 성분인 마세랄(maceral)은 석탄의 등급과 유형, 석탄의 용도를 결정짓는 기본 물질이다. 석탄 내 무기성분은 식물이 오랜 동안 매몰되어 석탄화작용을 겪는 동안 원래 존재하던, 혹은 주변에서 공급되는 쇄설물질이 석탄 내 유기성분과 섞여 산출되는 것이다. 석탄에 함유된 이러한 무기성분은 석탄의 용도에 불필요한 불순물일 뿐이다. 석탄의 열량에 기여하지 않을 뿐더러 발전소 기계의 마모나 부식을 유발하고 공해물질 배출의 원인이 되기 때문이다.

석탄에 함유된 무기물질은 크게 3가지로 분류된다(Suarez-Ruiz and Ward, 2008). 석탄 입자의 공극수에 녹아있는 염과 무기질 성분, 마세랄 내에 존재하는 무기원소 성분, 결정질 또는 비결정질 무기질 입자이다. Suarez-Ruiz and Ward (2008)에 의하면, 세 번째로 분류되는 무기물질이 바로 석탄 내에 존재하는 광물을 의미한다. 그림 1은 석탄 연마편 시료의 주사전자현미경 후방산란전자 영상으로, 탈수소화 작용을 거친 식물의 잔해부분인 마세랄과 무기 광물입자가 섞여있는 것을 볼 수 있다.

석탄에 함유되어 있는 광물의 종류와 양을 알기 위해 흔히 석탄을 연소시킨 석탄재를 분석한다. 석탄재 함량은 석탄에 존재하는 무기질 함량보다 적은 경우가 많은데, 이는 석탄에 포함된 점토광물, 탄산염 또는 황화광물이 석탄의 연소과정 동안 분해되고, 브롬이나 수은 또는 흡착수 등이 기화되기 때문이다(Vassilev and Tascón, 2003; Suarez-Ruiz and Ward, 2008). Zhang and Ninomiya (2006)에 의하면 10 μm 이하 크기의 미립자 형태로 석탄연소 동안 대기로 방출, 부유되는 비율도 0.5~2.5 wt%에 이른다. 따라서 석탄재의 함량과 광물조성은, 석탄에 함유되어 있던 본래의 광물조성, 함량과는 다르기 때문에, 석탄 내 광물의 함량과 조성을 나타낸다고 볼 수 없다.

석탄 내 광물함량 분석방법

석탄에 함유된 광물함량을 결정하기 위해서는 흔히 다음의 4가지 방법이 사용된다(Suarez-Ruiz and Ward, 2008). 첫째 석탄에서 유기성분만 제거하는 LTA (low-temperature ashing) 법이다(Gluskoter, 1965). 약 120°C 온도에서 활성산소 플라즈마에 석탄을 태워 제거하고 광물만 남기는 방법이다. 그러나 수 mg의 광물시료를 얻는데 3~4일이 소요

*교신저자: crystal2@kigam.re.kr

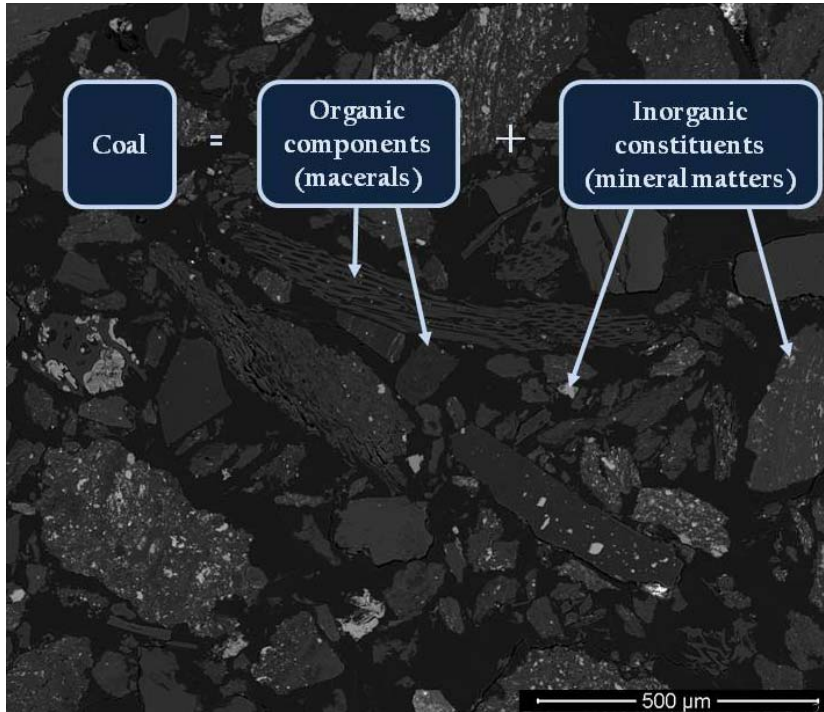


Fig. 1. Back scattered electron image of coal sample. Coal contains both organic (macerals) and inorganic phases (mineral matters).

되고 칼슘과 철 황화물이 2차적으로 생성될 수 있다는 것이 단점이다(Ward and French, 2003). 또한 상당량의 황철석이 산화되었다거나 실리카가 다른 성분과 반응하여 알루미늄실리케이트를 형성한다고 보고된 바도 있다(Allen *et al.*, 1986). 더욱이 LTA는 마세랄에 함유된 무기 원소성분까지 제거하기 때문에(Vassilev and Tascón, 2003), 최근에는 LTA 분석결과도 실제 광물조성 및 함량과는 다르다는 견해가 일반적이다. 이보다 쉽게는 370 °C의 뜨거운 공기(Hicks and Nagelschmidt, 1943)나 과산화수소를 사용하여 유기물을 제거하기도 한다(Ward, 1974). 그러나 이 두 방법 역시 석탄의 광물성분을 비가역적으로 변화시킨다. 마지막으로 석탄제의 함량과 성분을 석탄의 화학조성 데이터와 비교, 계산하여 총 광물함량을 추론하는 방법이다. Parr (1928)는 석탄제 함량과 총 유황성분으로부터 총 광물함량을 계산하는 공식을 제안하였다(표 1). Given and Yarzab (1978)은 Parr의 공식을 수정하여 무기황 성분과 염소성분으로부터 총 광물함량을 계산하였다(표 1). 이 외에 Cohen and Ward (1991)가 석탄을 815°C에서 가열하여

얻어진 석탄재로부터 광물의 함량을 유추하는 SEDNORM이라는 프로그램을 개발하기도 하였다.

분석장비를 사용하여 석탄 내 광물성분을 분석하는 방법에는 다음과 같은 여러 가지 방법들이 있다. 가장 쉽고 빠르게 분석할 수 있는 방법은 X-선 회절분석이다. 그러나 광물의 함량이 적거나, 점토 광물같이 회절강도가 약하게 관찰되는 광물들, 혹은 석탄의 높은 배경강도로 회절선이 묻혀 구분되지 않는 경우 제대로 동정하기 어려울 수 있다. 그럼에도 불구하고 French *et al.* (2001)은 Rietveld 법으로 유기물과 광물의 함량을 결정하는 과정을 제안하고, LTA 분석결과와도 일치되는 분석방법임을 보인 바 있다. 최근에는 시료를 X-선으로 단층촬영하여 시료를 파괴하지 않고 내부의 광물 조직영상을 얻기도 한다(Van Geet *et al.*, 2001). 한편, 광학현미경을 사용하여 점 분석으로 광물의 부피함량을 측정할 수도 있다. 그러나 연마편 블록시료를 사용하기 때문에 불투명광물만을 분석할 수 있다. 거의 모든 광물이 석탄에서 발견되고 있고, 미량으로 존재하는 경우가 흔하다. 따라서 주사전자현미경, 투과전자현미경, 전자현미분석기 등 전

Table 1. Formulas for determining the amount of mineral matters present in a coal

Literature	Formula
Parr, 1928	$MM = 1.08A + 0.55S$
Given and Yarzab, 1978	$MM = 1.13A + 0.47Sp_{pyr} + 0.5Cl$

MM = % of mineral matter in coal; A = % ash yield from coal; S = % total sulphur in coal; Sp_{pyr} = % pyritic sulphur in coal; Cl = % chlorine in coal.

자현미경은 석탄 내 무기광물 또는 무기성분 분석에 가장 적당하다(Vassilev and Tascón, 2003)는 견해도 있다. 그러나 시료를 고진공 상태에서 관찰하고 오직 화학성분에 의해서만 광물을 동정해야 하는 것은 단점이라 할 수 있다. 그럼에도 불구하고 마세탈과 무기광물 입자간의 미세구조 및 조직을 관찰하고 입자의 크기, 형상 등에 대한 정보를 얻을 수 있다는 점에서 매우 유용하다고 생각된다. 전자현미경을 기반으로 한 대표적인 분석방법으로는 주사전자현미분석기가 사용된다. 전자현미분석기는 정량 데이터를 제공할 수 있는 장점이 있지만, 전자 탐침이 크기 때문에 작은 입자의 분석은 어렵다는 단점이 있다. 이 밖에 철을 함유한 광물은 피스파우어 분광기로 분석할 수 있다. 열분석(열중량분석, 시차열분석 등)으로 광물을 동정하거나 함량을 결정(Warne, 1964, 1975; Vassilev *et al.*, 1995; Kok *et al.*, 2004)하기도 한다. FT-IR 역시 광물상 정량분석에 활용되고 있지만(Painter *et al.*, 1981), 표준물질 선택이 다소 어려울 수 있다.

주사전자현미경 기반 자동광물분석기

1990년대에 컴퓨터로 제어되는 주사전자현미경 기반 자동분석법(Computer-controlled scanning electron microscopy, CCSEM)은 석탄가공 공정을 평가하기 위해 석탄 내 광물입자의 크기, 광물조성, 함량들을 측정하기 위한 시스템으로 개발되었다(Straszheim and Markuszewski, 1992; Wigley *et al.*, 1997; Wigley and Williamson 1998; Gupta *et al.*, 1998). 근래에는 전자현미경뿐만 아니라 X-선검출기, 후방산란전자검출기의 성능이 향상되면서 빠른 영상처리가 가능해졌다. 주사전자현미경 영상과 EDS (에너지분산형X-선분광분석기) 데이터를 자동으로 수집, 광물을 동정하고 영상을 분석하는 시스템이 결합되어 있다. 이러한

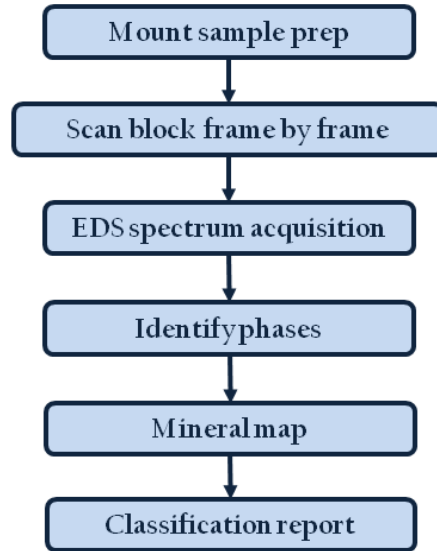


Fig. 2. Schematic diagram of the quantitative mineral analysis procedure by MLA.

시스템들은 기존의 주사전자현미경에 영상처리 프로그램을 결합한 형태이다. 현재까지 개발된 주사전자현미경 기반 영상처리 프로그램들은 AMCA (Analysis of minerals and coal associations), SEMPC (SEM point-count routine), ASCAN 등이 있다(Van Alphen, 2007). 호주의 CSIRO에서 개발된 QEMSCAN (quantitative evaluation of minerals by scanning electron microscopy)과 호주 퀸즈랜드 대학 JK센터에서 개발된 MLA (mineral liberation analyzer, 광물단체분리도 분석기)가 현재 상업적으로 생산되고 있는 주사전자현미경 기반 자동광물분석기이다.

한국지질자원연구원에 설치, 운용되고 있는 광물단체분리도 분석기에서 광물을 분석하는 과정은 그림 2에서와 같이 간단히 요약된다. 대표성을 띠는 연마편 시료를 연마한 후, 후방산란전자검출기

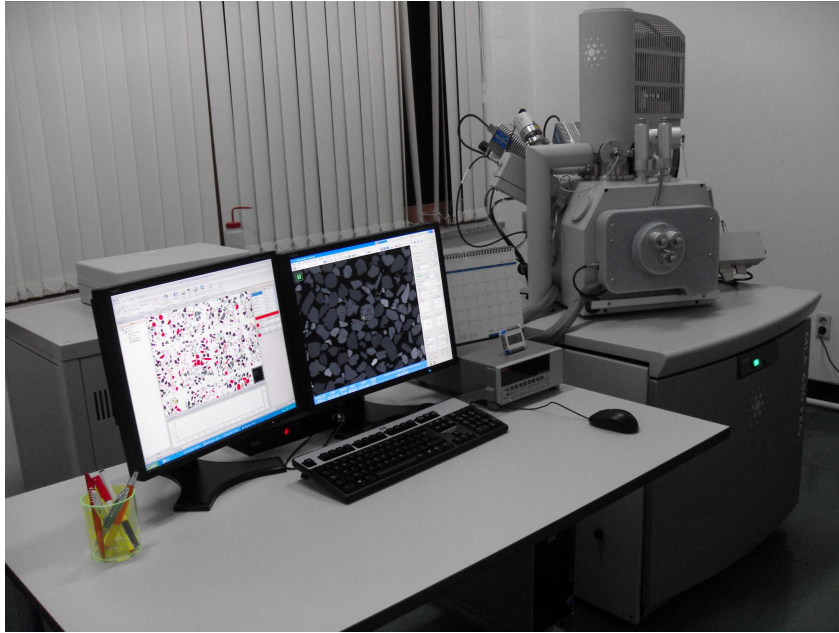


Fig. 3. A MLA650F system, showing the electron column, sample chamber, two EDS detectors, and visual display monitors.

로 분석하고자 하는 영역의 후방산란전자영상을 얻는다. 영상 획득 후에는 영상의 명암값(grey level value)이 동일한 영역의 중앙에서 EDS 스펙트럼을 하나씩 얻게 된다. 화학조성이 달라도 유사한 명암값을 가질 수 있으므로, 이러한 광물들의 명암값 영역에서는 모든 영역에서 EDS 스펙트럼을 얻도록 지정할 수도 있다. 이렇게 영상과 EDS 스펙트럼을 얻는 과정은 시료의 입도와 분석목적, 분석 영역의 크기 등에 따라 길게는 10시간 이상 소요될 수도 있다. 획득된 스펙트럼들은 설정한 한계값(threshold) 기준으로 동일한 것으로 분류된다. 충분한 광물학적 지식을 갖춘 사용자는 각 스펙트럼이 어떤 광물인지 판단하고, 필요에 따라 추가적으로 EDS 분석을 병행할 수도 있다. 스펙트럼이 모두 동정된 리스트는, 시료 전체의 스펙트럼과 매치시켜 각 입자들이 무슨 광물인지 분류하게 된다. 사용자의 판단에 따라 프로세싱이 완료되면 광물 맵(mineral map)을 얻게 된다. 이 외에 광물입자의 크기분포, 단체분리도, 하나의 입자에서 공존하는 광물의 종류, 광물의 모달(modal)분석 결과에 상응하는 부피% 등에 대한 정보를 얻을 수 있다.

Meng Tai 석탄시료의 광물정량분석 사례 석탄시료 준비방법

분석에 사용한 석탄은 중국 내몽고 Meng Tai 지역의 탄전에서 생산되는 것으로, 함석탄층은 백악기 초기에 형성된 Bayanhua 층에 속한다(Du *et al.*, 2009; Zhuang *et al.*, 2006). 총 1톤의 석탄을 조크러셔와 콘크러셔로 5 mm 이하가 되도록 분쇄한 후 사분법으로 100 kg을 채취하였다. X-선회절 분석은 모델 X-Pert MPD (Philips, Netherlands)를 사용하여 3~65°2θ 구간에서 수행하였다. 광물단체분리도 분석기 분석용 연마편 시료의 대표성을 최대한 증대시키기 위해 이분기를 사용하여 시료 약 10 g을 채취한 후 지름 3 cm의 연마편 시료 2개를 제작하여 분석에 사용하였다.

광물단체분리도 분석기 용 연마편은 Straszheim *et al.* (1988)의 방법에 따라 카누바납(브라질 밀초야자, carnauba wax)을 사용하여 제작하였다. 광물을 제외한 석탄은 후방산란전자영상에서 에폭시 수지와 매우 유사한 명암값을 나타내기 때문에, 에폭시 수지에 포매할 경우 수지와 구분되지 않아 석탄의 함량을 알 수 없다. 카누바납은 석탄보다 낮

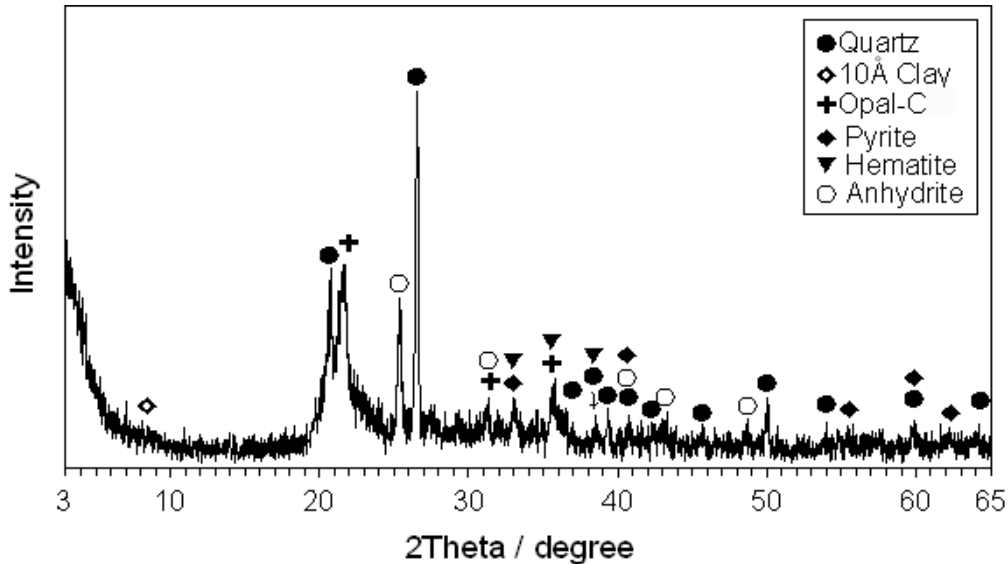


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of Meng Tai coal. Major minerals include quartz, opal-C, 10Å-clay, pyrite, hematite and anhydrite.

은 명암값을 나타내기 때문에 석탄 함량 측정이 가능하다. 카누바납 분말과 석탄분말을 4:1의 부피비로 잘 섞은 다음 90℃로 맞춘 전기오븐에 2시간 넣어두면 카누바납이 녹아 액체상태가 된다. 다시 설정온도를 40℃로 맞추어 서서히 굳도록 한 뒤 꺼내어 30 mm 직경의 몰드에 넣고 에폭시 수지 (Epofix, Struers)를 부은 후 40℃에서 경화시켰다. 블록시편은 자동연마기(Tegramin-25, Struers)에서 단계적으로 연마한 후 표면을 탄소로 코팅하였다. 분석에 사용한 광물단체분리도 분석기는 전계방출형 주사전자현미경기반의 MLA650F (FEI, US)로, EDS 검출기는 Bruker사의 SDD 타입 Quantax 검출기 2대가 장착되어 있다(그림 3). MLA650F에서는 최대 14개의 연마편을 동시에 장착하여 분석할 수 있다. 석탄시료 분석에는 가속전압 15 keV를 사용하였다. 연마편 2개에서 1,024 × 943픽셀 크기의 이미지를 각각 2,386장과 1,993장 얻었으며 총 85,920개의 입자를 분석하였다. 모든 이미지 프로세싱 과정을 마친 후 연마편 2개의 데이터를 하나로 병합한 후 석탄함량, 광물함량, 입자크기 등의 통계치를 계산하였다. 광물의 밀도는 Mineral Data Publishing에서 출간한 Handbook of mineralogy (Anthony *et al.*, 1995, 1997, 2000, 2003)를 참고하고, 석탄의 밀도는 1.0 g/cm³를 사용하였다.

Table 2. Proximate analysis result for Meng Tai coal

Moisture	VM	Fixed Carbon	Ash
12.88	35.50	37.71	13.91

광물정량분석 결과

Meng tai 석탄의 공업분석 결과는 표 2와 같다. 고정탄소 37.71%, 수분 12.88%, 휘발분은 35.50% 이고 석탄재함량은 13.91%로 나타났다. Meng tai 탄전의 석탄은 갈탄으로 알려져 있는데, 본 시료에서도 고정탄소는 매우 낮은 값을 나타내고 있다. X-선회절분석 결과를 보면, 주요 광물은 석영이고 10 Å의 저면간격을 보이는 점토광물이 소량 존재하였다. 이외에 Opal-C, 황철석, 적철석과 경석고 가 검출되었다(그림 4).

광물단체분리도 분석기에서 검출된 몇 가지 광물의 후방산란전자 영상을 그림 5에 나타내었다. 점토광물은 석탄 내에 얇은 밴드상으로 흔히 관찰되었으나(그림 5(a)), 점토광물의 특징적인 층상의 입자로 쉽게 구분되었다(그림 5(b)). 카올린광물은 양이온 치환이 거의 없기 때문에 비교적 동정하기 쉬운 점토광물이다(그림 5(b)). 관찰되는 마세랄의 대부분이 퓨지나이트(fusinite)로 판단되었는데, 그 공극을 채우고 있는 물질은 다양한 크기의 규소산

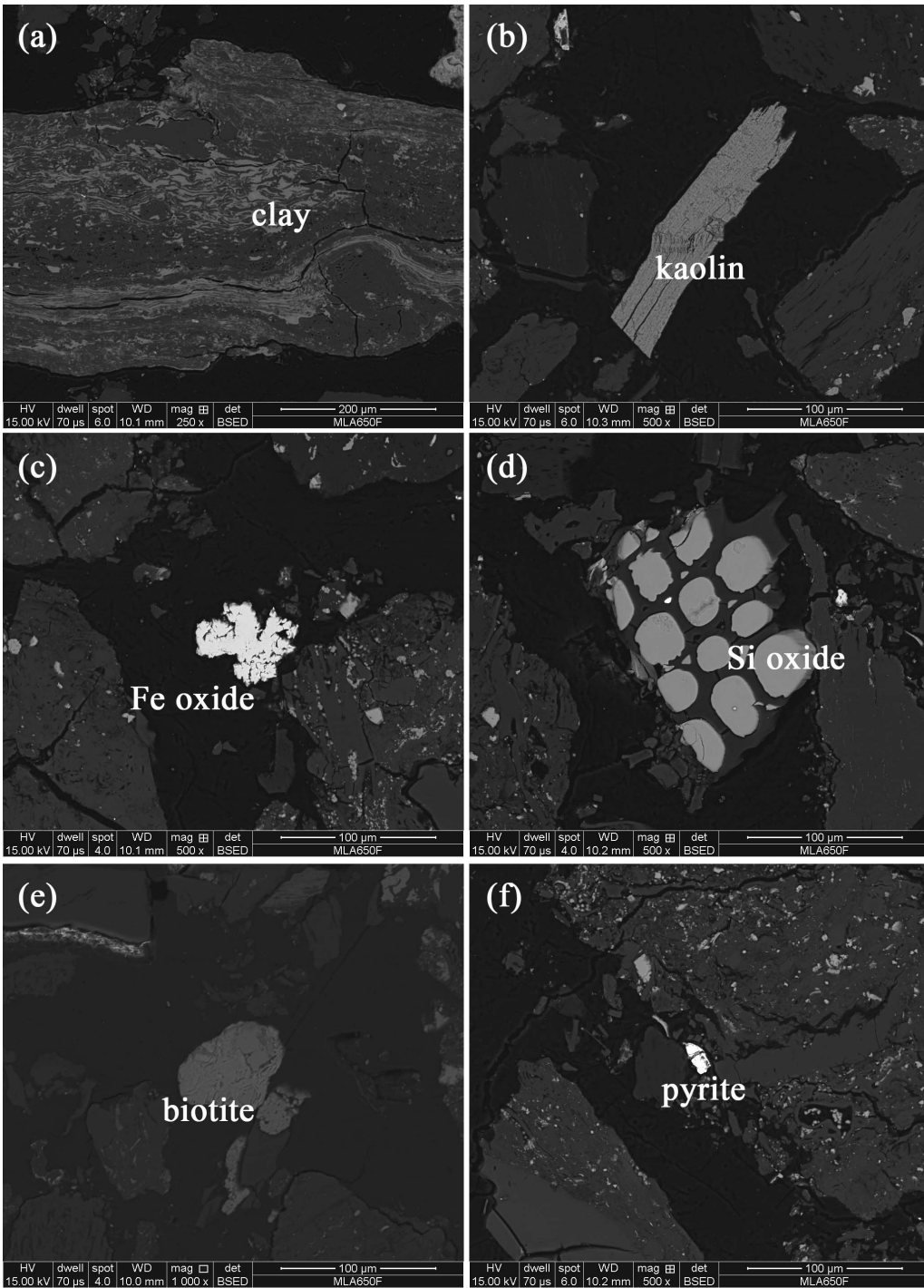


Fig. 5. Mineral occurrence in Meng Tei coal. (a) Clay minerals. (b) Kaolinite particle. (c) Framboidal iron oxide. (d) Fusinized cortex that is filled with silicon oxide. (e) Biotite particles. (f) Pyrite particle.

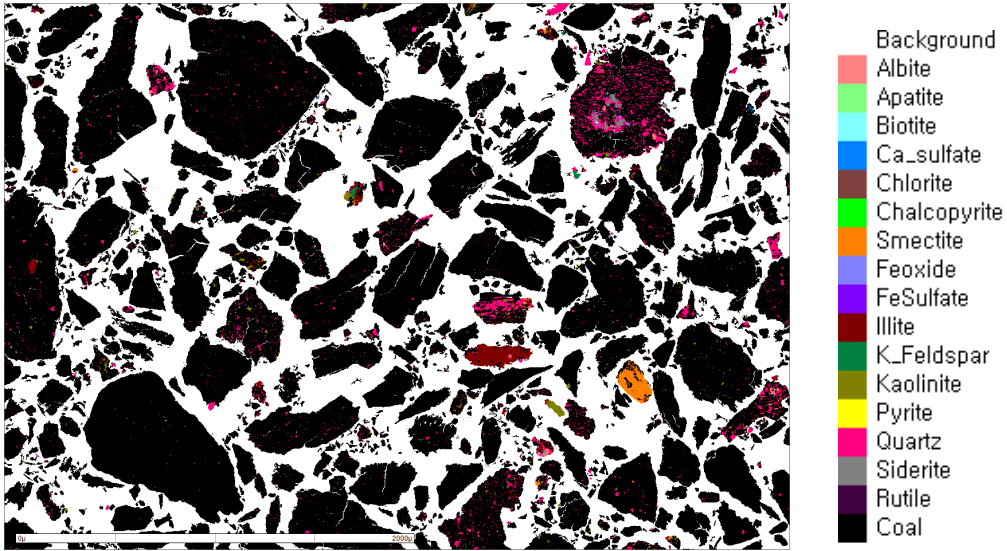


Fig. 6. Mineral map of Meng Tai coal. Background produced by resin is removed from the image. Titanium oxide was designated just for convenience.

화물이었다(그림 5(d)). 주사전자현미경에서는 결정학적 정보를 알 수 없으므로 이 SiO_2 가 X-선회절분석(그림 4)에서 동정되었던 Opal-C인지는 분명하지 않다. 퓨지나이트의 공극을 채우고 있는 규소산화물은 항상 미량의 알루미늄을 함유하고 있었다. 이 밖에 흑운모와 드물게 황철석이 관찰되었다(Figs. 5(e), (f)).

광물상을 동정한 후 분류한 다음 필요한 프로세싱을 마친 광물맵의 일부는 그림 6과 같다. 배경값인 카누바납 부분은 제거되었으며, 검은 색으로 표시된 부분이 석탄입자들이다. 각 광물함량의 정량 분석결과는 표 3에 나타내었다. 전체 시료 면적에서 석탄의 면적%는 약 95%였으며, 나머지 약 5%가 광물인 것으로 나타났다. 광물의 절반에 가까운 2.54%가 SiO_2 였다. 점토광물인 카올리나이트, 녹니석, 스펙타이트, 흑운모, 일라이트가 총 1.25%, 장석이 0.35%로 나타났다. 화학분석치만으로 층상 규산염광물 종을 정확히 구분하기는 어렵다. 그러나 광물단체분리도 분석기 분석에서는 EDS 데이터만으로 광물을 구분해야 하고, 어떤 광물인지 판정하지 않을 경우 판정불능(unknown)값이 커지므로 좋지 않다. EDS 분석결과로 최대한 점토광물을 구분한 결과, Mg와 Fe가 존재하되 Na이나 Ca가 검출되면 스펙타이트로, 검출되지 않는 것은 녹니석으로 동정하였다. 운모에 비해 K함량이나 Al함

량이 다소 적고 Si, Mg가 존재하는 점토는 일라이트로 구분하였다. 그럼에도 불구하고 광물단체분리도 분석기 분석결과에서 층상규산염 광물이 올바르게 동정되었는지는 항상 논란의 여지가 큰 부분이다. 이 밖에 황산염광물, 황화물광물, 철 산화물과 철 탄산염광물인 능철석 등이 존재하는 것으로 판단되었다. EDS 스펙트럼에서 철산화물이 적철석인지 자철석인지는 구분할 수 없으므로 철산화물로 표시된 광물은 X-선회절분석 결과를 참고할 때 적철석일 가능성이 크다(그림 4). 또한 수분의 함량을 알 수 없는 Ca 황산염은 X-선회절분석에서 나타난 경석고로 판단하였다(그림 4). X-선회절분석 결과와 광물단체분리도 분석기 분석결과를 비교해 보면, 상호보완적인 분석법을 병행하여야 함을 알 수 있다. 부피함량을 무게비로 환산한 결과 석탄함량은 86.49%였고, 석영과 Opal-C를 합한 SiO_2 는 6.52%, 점토광물은 5.11%를 차지하였다(표 3). 석탄을 제외한 전체 광물함량에서 가장 많은 양을 차지하는 것은 SiO_2 로 전체광물의 약 48%로 나타났다(표 4). 한편 전체광물의 함량은 13.51%로 계산되었다. 이 수치는 공업분석 결과인 13.91%보다 0.4% 낮은 값이다. 흔히 석탄이 연소되면서 무기광물의 양보다 석탄재의 양이 감소하지만(Vassilev and Tascón, 2003; Suarez-Ruiz and Ward, 2008), 황산염이나 인산염광물 등이 생성되

Table 3. Modal mineral composition of Meng Tai coal based on MLA analysis results

Mineral		Area%	wt%
Si Oxide	Quartz or Opal-C	2.54	6.52
	Biotite	0.01	0.02
Clay minerals	Smectite	0.13	0.30
	Chlorite	0.01	0.03
	Illite	1.09	2.93
	Kaolinite	0.73	1.83
Total clays		1.97	5.11
Sulfide	Chalcopyrite	0.00	0.01
	Pyrite	0.03	0.13
Feldspars	K-Feldspar	0.13	0.33
	Albite	0.22	0.57
Fe Carbonate	Siderite	0.13	0.51
Fe Oxide	Fe Oxide	0.04	0.2
Fe Sulfate	Fe Sulfate	0.04	0.13
Ca Sulfate	Ca Sulfate	0.01	0.01
Ti Oxide	TiO ₂	0.00	0.01
Coal	Coal	94.89	86.49
Total		100.00	100.00

어 석탄재 함량이 증가할 수도 있고, 혹은 불균질한 석탄의 특성상 공업분석에 사용했던 시료와 다소 달랐을 가능성도 있다.

주사전자현미경 기반 자동광물분석법의 신뢰도

본 연구에서는 광물단체분리도 분석기 분석결과를 비교할 만한 다른 정량분석을 수행하지 않았으므로, CCSEM 분석결과와 정확성과 신뢰도에 관한 기존의 연구결과를 살펴보았다. Galbreath *et al.* (1996)은 CCSEM으로 분류되는 장비를 보유한 6개의 서로 다른 지역의 실험실에서 동일한 석탄 시료의 분석치를 비교하였다. 황철석, 방해석, 카올리나이트와 석영의 분석결과를 비교한 결과, 전반적으로 낮은 재현성을 보였다. 황철석 분석자료의 재현성이 가장 좋았으며 점토광물인 카올리나이트의 경우가 가장 낮았다. Gupta (1999)는 CCSEM을 이용한 석탄 내 광물분석의 정확도에 영향을 미치는 주요 변수는 시료준비 기술이며, 분석조건은

Table 4. Relative abundance of minerals in Meng Tai coal based on MLA analysis results

Mineral		wt%
Quartz	Quartz	48.19
	Biotite	0.15
	Smectite	2.22
Clay minerals	Chlorite	0.22
	Illite	21.66
	Kaolin	13.53
Total clays		37.78
Sulfide	Chalcopyrite	0.07
	Pyrite	0.96
Feldspars	K-Feldspar	2.44
	Albite	4.21
Fe Carbonate	Siderite	3.77
Fe Oxide	Fe Oxide	1.48
Fe Sulfate	Fe Sulfate	0.96
Ca Sulfate	Ca Sulfate	0.07
Ti Oxide	TiO ₂	0.07
Total		100.00

큰 영향을 주지 않는다는 결과를 보고한 바 있다. Creelman and Ward (1996)는 석탄 내 광물함량을 QEMSCAN으로 분석한 후 그 결과를, LTA의 정량X-선회절분석결과 및 석탄재의 normative calculation 결과와 상호비교하였다. 석영과 함철광물은 대체로 일치하였으나 탄산염광물과 점토광물은 큰 차이를 나타낸다고 보고하였다. 즉, CCSEM 분석 결과는 대표성 있는 시료를 얼마나 적절하게 제작했느냐에 크게 좌우되고, 광물마다 분석결과와 재현성이 차이를 나타낸다. 실제로 스펙트럼의 분류 기준과 한계값에 따라서도 분석결과가 달라지기 때문에 Galbreath *et al.* (1996)이 언급한 표준화된 데이터보정이나, 혹은 표준데이터베이스 구축 등이 필요할 것으로 판단된다. 그러나 무엇보다도 X-선 회절분석에서 동정할 수 없었던 미량광물성분을, 광물 성분을 변화시키지 않고 정량분석할 수 있다는 점에서 석탄 내 광물분석에 유용한 분석법이라고 보여진다. 여러 개의 연마편 시료를 분석하게 되면 데이터의 통계적인 의미를 증가시킬 수 있을 것이다.

결 론

최근 유가급등에 따른 석탄 수요의 증가로 저급 석탄의 공급확대가 예상된다. 이에 따라 석탄의 선탄공정 개발을 위해 석탄 내 광물함량을 정량적으로 분석해야 할 필요가 있다. 주사전자현미경 기반 자동광물분석기는 석탄에 함유된 광물의 종류와 함량을, 광물을 변화시키지 않고 정량적으로 분석하기 위해 개발되었다. 광물단체분리도 분석기로 중국 내몽고 지역에서 산출되는 Meng Ti 석탄을 분석한 결과 X-선회절분석에서 동정할 수 없었던 미량 광물성분들의 종류와 함량을 분석할 수 있었다. 그러나 광물단체분리도 분석기는 화학성분과 조직정보만을 제공하기 때문에, X-선회절분석 등 상호보완적인 분석법을 병행하여야 분석결과의 정확성을 높일 수 있다. 분석결과의 신뢰성이 분석자의 광물학적 지식과 판단, 시료 준비, 광물의 특성에 좌우되므로, 앞으로 자료의 재현성과 신뢰도를 정량화할 필요가 있다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원의 “석탄자원의 안정적 확보를 위한 저급석탄의 선탄기술 개발”과제의 지원을 받아 수행되었음을 밝히고 이에 감사드린다. 익명의 두 분 심사위원에게도 감사드린다.

참고문헌

Allen, R.M., Carling, R.W., and VanderSande, J.B. (1986) Microstructural changes in coal during low temperature ashing. *Fuel*, 65, 321-326.

Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W., and Nichols, M.C. (1995, 1997, 2000, 2003) *Handbook of Mineralogy*. Mineral Data Publishing.

Cohen, D.R. and Ward, C.R. (1991) SEDNORM - a program to calculate a normative mineralogy for sedimentary rocks based on chemical analyses. *Comput. Geosci.*, 17, 1235-1253.

Creelman, R.A. and Ward, C.R. (1996) A scanning electron microscope method for automated, quantitative analysis of mineral matter in coal. *International Journal of Coal Geology*, 30, 249-269.

Du, G., Zhuang, X., Querol, X., Izquierdo, M., Alastuey, A., Moreno, T., and Font, O. (2009) Ge distribution in the Wulantuga high-germanium coal deposit in the Shengli coalfield, Inner Mongolia, Northeastern China. *International Journal of Coal*

Geology, 78, 16-26.

French, D., Taylor, J., Dale, L., and Matulis, C. (2001) Quantitative X-ray diffraction analysis of mineral matter in raw coals. *Proceedings of 18th Pittsburgh International Coal conference*, Newcastle, Australia, December, 2001, 13p.

Galbreath, K., Zygarlicke, C., Casuccio, G., Moore, T., Gottlieb, P., Agron-Olshina, N., Huffman, G., Shah, A., Yang, N., Vleeskens, and Hamburg, G. (1996) Collaborative study of quantitative coal mineral matter analysis using computer-controlled scanning electron microscopy. *Fuel*, 75, 424-430.

Given, P.H. and Yarzab, R.F. (1978) Analysis of the organic substance of coals: problems posed by the presence of mineral matter. In : Karr, C. (ed.), *Analytical Methods for Coal and Coal Products*, Volume II, Academic Press, New York., 3-41.

Gluskoter, H.J. (1965) Electronic low-temperature ashing of bituminous coal. *Fuel*, 44, 285-291.

Gupta, R.P., Wall, T.F., Kajigaya, I., Miyamae, S., and Tsumita, Y. (1998) Computer-controlled scanning electron microscopy of minerals in coal. *Progress in Energy Combustion Science*, 24, 523-543.

Gupta, R.P., Yan, L., Kennedy, E.M., Wall, T.F., Masson, M., and Kerrison, K. (1999) System Accuracy for CCSEM Analysis of Minerals in Coal. In: Gupta, R.P., Wall, T. and Baxter, L. (eds.) *Impact of Mineral Impurities in Solid Fuel Combustion*, Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York, 225-235.

Gurba, L.W. and Ward, C.R. (2000) Elemental composition of coal macerals in relation to vitrinite reflectance, Gunnedah Basin, Australia, as determined by electron microprobe analysis. *International Journal of Coal Geology*, 44, 127-147.

Hicks, D. and Nagelschmidt, G. (1943) The chemical and X-ray diffraction analysis of the roof and clod from some Sough Wales seams and of the mineral matter in the coal. *Medical Research Council Special Report*, 244, 153-185.

Kok, M.V., Pokol, G., Keskin, C., Madarász, and Bagci, S. (2004) Combustion characteristics of lignite and oil shale samples by thermal analysis techniques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 76, 247-254.

Mastalerz, M. and Bustin, R.M. (1993a) Variation in elemental composition of macerals; an example of the application of electron microprobe to coal studies. *International Journal of Coal Geology*, 22, 83-99.

Mastalerz, M. and Bustin, R.M. (1993b) Electron microprobe and micro-FTEI analyses applied to macer-

- al chemistry. *International Journal of Coal Geology*, 24, 333-345.
- Painter, P.C., Rimmer, S.M., Snyder, R.W., and Davis, A. (1981) A Fourier transform infra-red study of mineral matter in coal: the application of a least-squares curve-fitting program. *Applied Spectroscopy*, 35, 102-106.
- Parr, S.W. (1928) The classification of coal. University of Illinois Engineering Experimental Station, Bulletin, 180, 62p.
- Straszheim, W.E., Joukin, K.A., Greer, R.T., and Markuszewski, R. (1988) Mounting materials for automated image analysis of coal using backscattered electron imaging. *Scanning Electron Microscopy* 2, 1257-1264.
- Straszheim, W.E. and markuszewski, R. (1992) SEM-AIA measurement of the association of mineral matter with the organic coal matrix for predicting fine coal cleanability. *Coal Preparation*, 10, 59-75.
- Suárez-Ruiz, I. and Ward, C.R. (2008) Basic factors controlling coal quality and technological behavior of coal. In: Suárez-Ruiz, I and Crelling, J.C. (eds), *Applied coal petrology: the role of petrology in coal utilization*: New York, Academic Press, p. 19-59.
- Ward, C.R. (1974) Isolation of mineral matter from Australian bituminous coals using hydrogen peroxide. *Fuel*, 53, 220-221.
- Ward, C.R. and French, D. (2003) Evaluation of glass content and estimation of glass composition in fly ash using quantitative X-ray diffractometry. In: *Proceedings of the 12th International Conference on Coal Science*, Cairns, Australia.
- Warne, S.St. J. (1964) Identification and evaluation of minerals in coal by differential thermal analysis. *Journal of the Institute of Fuel*, 38, 207-217.
- Warne, S.St.J. (1975) An improved differential thermal analysis method for the identification of calcite, dolomite and ankerite in coal. *Journal of the Institute of Fuel*, 50, 142-145.
- Wigley, F. and Williamson, J. (1998) Modelling fly ash generation for pulverized coal combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 24, 337-343.
- Wigley, F., Williamson, J., and Gibb, W.H. (1997) The distribution of mineral matter in pulverized coal particles in relation to burnout behaviour. *Fuel* 76, 1283-1288.
- Van Alphen, C. (2007) Automated mineralogical analysis of coal and ash products - Challenges and requirements. *Minerals Engineering*, 20, 496-505.
- Van Geet, M., Swennen, R., and David, P. (2001) Quantitative coal characterization by means of microfocus X-ray computer tomography, colour image analysis and back scattered scanning electron microscopy. *International Journal of Coal Geology*, 46, 11-25.
- Vassilev, S.V. and Tascón, J.M.D. (2003) Methods for characterization of inorganic and mineral matter in coal: A critical overview. *Energy & Fuels*, 17, 271-281.
- Vassilev, S.V., Kitano, K., Takeda, S., and Tsurure, T. (1995) Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility. *Fuel Processing Technology*, 45, 27-51.
- Zhang, L. and Ninomiya, Y. (2006) Emission of particulate matter from coal combustion and its correlation with coal mineral properties. *Fuel*, 86, 194-203.
- Zhuang, X., Querol, X., Alastuey, A., Juan, R., Plana, F., Lopez-Soler, A., Du, G., and Martynov, V.V. (2006) Geochemistry and mineralogy of the Cretaceous Wulantuga high-germanium coal deposit in Shengli coal field, Inner Mongolia, Northeast China. *International Journal of Coal Geology*, 66, 119-136.

접수일(2011년 11월 25일), 수정일(1차 : 2011년 12월 13일),
 게재확정일(2011년 12월 13일)