

## 상온에서의 용매 처리를 통한 저등급 석탄의 표면물성 및 자연발화 특성 변화

조완택 · 최호경<sup>†</sup> · 김상도 · 유지호 · 전동혁 · 임영준 · 임정환 · 이시훈

한국에너지기술연구원 청정연료연구단  
305-343 대전시 유성구 가정로 152  
(2013년 5월 10일 접수, 2013년 6월 27일 수정본 접수, 2013년 7월 6일 채택)

### Surface Characteristics and Spontaneous Combustibility of Coal Treated with Non-polar Solvent under Room Temperature

Wan Taek Jo, Ho Kyung Choi<sup>†</sup>, Sang Do Kim, Ji Ho Yoo, Dong Hyuk Chun, Young Joon Rhim,  
Jeong Hwan Lim and Si Hyun Lee

Clean Fuel Department, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea  
(Received 10 May 2013; Received in revised form 27 June 2013; accepted 6 July 2013)

#### 요 약

본 연구에서는 유기용매를 이용하여 표면처리한 저등급 석탄의 물성과 자연발화성 변화를 알아보았다. 석탄은 인도네시아 갈탄인 KBB탄과 SM탄 그리고 아역청탄인 Roto탄을 사용하였으며, 비극성 유기용매인 1-methyl naphthalene (1 MN)과 혼합한 후 단순 회전 임펠러 또는 초음파를 이용하여 일정 시간동안 교반하였다. 1MN 처리탄의 물성 변화는 공업 분석, 발열량 분석, FT-IR 분석, XPS 분석, 그리고 수분 재흡착 실험을 통해 알아보았으며, 자연 발화성 변화는 Crossing-Point Temperature 분석과, 산화에 의해 발생하는 CO, CO<sub>2</sub> 가스 분석을 통해 확인하였다. FT-IR 분석 결과 처리탄들의 수소와 산소를 포함한 결합기들이 줄었다. XPS분석 결과 원탄들에 비해 처리탄들의 C-O, C=O 그리고 COO- 피크는 감소하고 C-C 피크는 상대적으로 증가하였다. 그리고 수분 재흡착성 측정 결과 처리탄들 표면의 소수성이 증가함을 확인하였다. CPT 측정 결과 원탄들에 비해 처리탄들의 CPT 값이 20 °C 이상 증가하였는데, 단순 기계적 교반보다 초음파 교반 방식으로 처리한 석탄의 CPT 값이 높았다. 이때 배출되는 가스의 분석에서도 처리탄들이 원탄들에 비해 CO와 CO<sub>2</sub> 가스 발생량이 적고 발생 시점이 늦어져 자연발화성이 억제되는 것으로 나타났다. 이는 석탄을 유기용매로 처리함으로써 미리 산화반응에 참여하는 표면의 기능기들이 제거되어 자연발화성이 억제되는 것이며, 이에 단순 기계적 교반 방식보다는 초음파 교반 방식이 보다 효과적임을 확인하였다.

**Abstract** – This study investigated the spontaneous combustion behavior of solvent-treated low rank coals. Indonesian lignite (a KBB and SM coal) and sub-bituminous (a Roto coal) were mixed with non-polar 1-methyl naphthalene (1MN) either by mechanical agitation or ultrasonication. The property change associated with 1MN treatment was then analyzed using proximate analysis, calorific value analysis, Fourier transform infrared (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy and moisture re-adsorption test. Susceptibility to spontaneous combustion was evaluated using crossing-point temperature (CPT) measurement along with gas analysis by GC. A FT-IR profile showed that oxygen functional groups and C-H bonding became weaker when treated by 1 MN. XPS results also indicated a decrease of the oxygen groups (C-O-, C=O and COO-). Increased hydrophobicity was found in the 1MN treated coals during moisture re-adsorption test. A CPT of the treated coals was ~20 °C higher than that of the corresponding raw coals and the ultrasonication was more effective way to enhance the stability against spontaneous combustion than the agitation. In the gas analysis less CO and CO<sub>2</sub> were emitted from 1MN treated coals, also indicating inhibition of pyrophoric behavior. The surface functional groups participating in the oxidation reaction seemed to be removed by the ultrasonication more effectively than by the simple mechanical agitation.

Key words: Low Rank Coal, 1-methyl naphthalene, Ultrasonic, Oxidation, Crossing-point Temperature

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: hkchoi@kier.re.kr

## 1. 서 론

최근 고등급 석탄의 품귀 및 가격상승으로 인해 저등급 석탄의 활용에 대한 필요성이 높아지고 있다. 그러나 저등급 석탄은 수분함량이 높고 및 발열량 낮은 문제가 있다. 이런 저등급 석탄의 문제를 보완하고 보다 효율적으로 사용하기 위해 저등급 석탄을 고품위화하는 기술 개발들이 활발히 진행되고 있다. 저등급 석탄을 고품위화하는 기술 중 석탄의 수분을 제거하는 건조 및 탈수 기술은 방법이 용이하고 수분 제거를 통한 발열량 증가라는 이점이 있어 많이 개발되고 있다[1-4]. 하지만 저등급 석탄은 고수분 및 저발열량 문제 이외에도 자연발화성이 높은 위험을 가지고 있다[5]. 일반적으로 석탄의 자연발화는 저온에서 석탄과 산소의 반응에 의해 일어난다고 알려져 있다[6,7]. 석탄과 산소가 비가역적 산화반응을 하면 발생된 산화열이 축적되면서 자연발화가 발생한다[8]. 이때 산화 반응을 통해 열, CO, CO<sub>2</sub>, 수증기 그리고 일부 다른 가스가 발생된다고 알려져 있다[9-12]. 저등급 석탄은 산소 관능기들이 풍부하고 수분 함량이 높아 고등급 석탄에 비해 자연발화에 매우 민감하다. 따라서 저등급 석탄을 안전하고 효율적으로 사용하기 위해서는 건조 및 안정화를 함께 고려해야 한다. 대표적인 저등급 석탄의 안정화 기술로는 중질유 코팅법 [13,14], 기상 흡착법[15], 용매 추출법[16,17] 등이 있다. 그 중 유기용매를 이용한 석탄 추출기술은 극성 또는 비극성 유기용매를 이용하여 석탄 내 가연성분을 추출함으로써 회분 함량이 극히 적고 발열량 매우 높은 석탄을 제조하는 기술이다. 이 기술은 저등급 석탄으로부터 청정하고 고효율의 석탄을 추출하여 얻을 수 있다는 장점이 있지만, 추출 효율을 높이기 위해 고온 고압의 조건에서 운전하여야 하므로 운전비용이 높아지는 단점이 있다. 그러나 추출이 아닌 저등급 석탄 안정화의 관점이라면 상온조건에서도 유기용매의 석탄 용해 기능을 활용하여 산화에 관여하는 저등급 석탄의 표면의 관능기들만을 제거함으로써 석탄을 안정화 시킴과 동시에 공정을 단순화시키며, 운전 비용을 낮출 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서는 저등급 석탄을 상온에서 비극성 용매인 1-methyl naphthalene (1MN)과 섞어 일정시간 교반한 후 세척 및 건조하여 제조한 처리석탄의 표면 물성 변화와 자연발화성 변화를 확인하였다. 석탄은 갈탄 2종과 아역청탄 1종을 사용하였고 용매 처리 시 단순 기계적 교반과 초음파 교반방식 적용의 영향을 알아보았다. 유기용매 처리에 따른 석탄의 물성 변화를 알아보기 위해 공업 분석, FT-IR 분석, XPS 분석, 그리고 수분 재흡착 실험을 수행하였다. 석탄의 자연발화성 비교 지표로는 crossing-point temperature (CPT)를 이용하였고 CPT 측정 과정에서 배출되는 CO, CO<sub>2</sub>를 분석하여 그 값을 서로 비교하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료

유기용매 처리 실험용 석탄으로는 인도네시아 갈탄인 KBB탄과 SM탄 그리고 아역청탄인 Roto탄을 사용하였다. 원탄들은 0.25~0.5 mm의 크기로 분쇄 및 입도분리 후 107 °C의 질소분위기에서 12 시간 건조시켜 사용하였다. 유기용매 처리공정은 건조 석탄 50 g과 1 MN 100 g을 섞어 슬러리를 만든 후 상온에서 30분 동안 기계적 회전이나 초음파 진동을 이용하여 교반시키는 것이다. 이때 기계적 교반기로는 직경이 5 cm인 회전 임펠러(150 rpm)를 이용하였고 초음

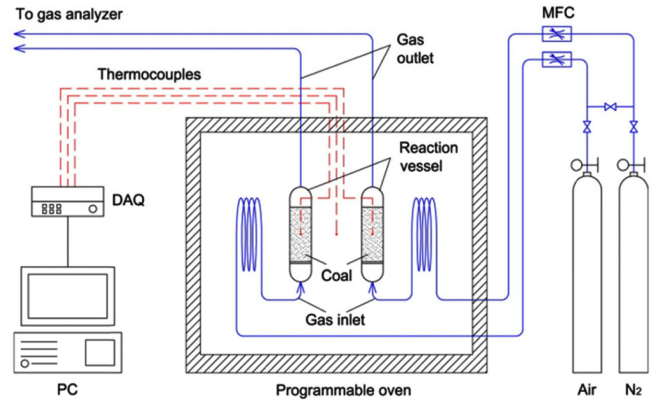


Fig. 1. Schematic diagram of crossing-point temperature measurement apparatus.

파 교반기로는 Branson사의 450 Sonifier (20 kHz)를 사용하였다. 반응이 끝난 슬러리는 필터를 통해 고액 분리한다. 석탄에 남아 있는 용매를 제거하기 위해 n-hexane을 이용한 세척을 3회 반복한 후 107 °C의 질소분위기에서 5시간 건조하였다.

### 2-2. CPT 및 가스 분석

실험에 사용한 CPT 측정 장치의 개념도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험 장치는 가스 유량 조절기, 오븐, 반응기 2개, 온도 데이터 저장 장치로 구성되어 있다. 반응기는 stainless steel로 제작하였으며 높이 9.7 cm, 내부 지름 2.9 cm이다. 용기 아래 부분에는 공극의 크기가 0.15 mm인 메쉬를 삽입하여 가스는 통과하지만 석탄은 밀로 빠지지 않도록 하였다. 공급가스의 온도를 오븐 내부 온도와 맞추기 위해 가스는 오븐 내부에 설치된 코일형태의 동관을 통해 반응기로 공급하였다. 온도계로는 T타입의 열전대를 사용하였으며, 각 반응기와 오븐의 중앙에 각각 1개씩 삽입하였다. 반응기와 오븐의 온도는 Agilent사의 34972A 데이터로거를 사용하여 저장하였다.

건조된 석탄 시료 35 g을 각 반응기에 넣고 오븐 내부에 설치한 후 50 mL/min으로 질소가스를 유입시키며 온도가 40 °C로 평형을 이루도록 2시간 가량 유지시켰다. 이후 2개의 반응기 중 하나에는 50 mL/min의 질소 가스를, 다른 하나에는 동일 유량의 공기를 유입시키며 오븐 온도를 0.5 °C/min로 180 °C까지 상승시키면서 오븐 및 반응기 내 석탄의 온도를 측정하였다.

CPT 측정 시 생성되어 반응기로부터 배출되는 가스(CO, CO<sub>2</sub>)는 100/120 mesh Carbosieve S-II (SUPELCO) 컬럼이 장착된 Agilent technologies의 6890N GC를 통해 분석하였다. Carrier gas와 reference gas로는 둘 다 헬륨을 사용하였고, 가스의 측정은 thermal conductivity detector를 사용하였다. GC의 오븐은 10 °C/min으로 70 °C부터 220 °C까지 승온시킨 후 220 °C에서 5분간 유지시켰다.

### 2-3. 수분 재흡착 실험

석탄의 수분 재흡착 실험은 향온 항습기(JEIO TECH TH-G-1000 L Floor type)를 사용하였다. 원탄과 처리탄 시료들은 각각 5 g씩 페트리 접시에 담아 온도 30 °C, 상대습도 100%로 맞춰진 향온 항습기에 넣은 후 주기적으로 무게 변화를 측정하여 수분 재흡착량을 결정하였다. 처음 10시간은 1시간 간격으로 무게를 측정하였고 이후에는 24시간 간격으로 5일간 무게를 측정하였다.

**Table 1. Proximate analysis and heating value**

Coal sample	Proximate analysis				Heating value (kcal/kg)
	M (wt%, as received)	VM	Ash (wt%, dry base)	FC	
KBB_RAW	32.13	58.3	7.2	34.5	4630.47
KBB_ULT		50.6	6.84	42.56	6136.74
KBB_AGI		49.97	7.51	42.52	6056.31
SM_RAW	29.4	56.03	3.1	40.87	4701.9
SM_ULT		50.98	2.87	46.15	6392.32
SM_AGI		53.93	2.91	43.16	6174.62
Roto_RAW	12.3	57.62	2.7	39.68	5854.82
Roto_ULT		52.9	2.66	44.44	6578.36
Roto_AGI		53.48	2.19	44.33	6485.04

\*ULT: ultrasonication, \*AGI: agitation

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 공업 분석 및 발열량 분석

Table 1에 원탄들과 처리탄들의 공업 분석과 발열량 분석 결과를 나타내었다. 원탄들의 경우 건조처리 없이 공업 분석 및 발열량 측정을 하였고, 처리탄들의 경우 n-hexane 세척 후 건조된 시료들을 분석하였다. 공업 분석 결과 무수분 기준으로 처리탄들의 휘발분이 원탄에 비해 감소되고, 고정탄소는 증가하였다. 발열량은 원탄에 비해 모든 처리탄들이 높지만 원탄의 경우 수분이 포함된 상태로 측정된 값이어서 직접적인 비교는 어렵다.

#### 3-2. FT-IR 분석

Fig. 2에 원탄과 처리탄, 그리고 1MN의 FT-IR 분석 결과를 나타내었다. 처리탄들에서 1MN의 주 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 세척과정에서 1MN이 모두 제거된 것을 확인할 수 있다. 처리탄의 경우 3,600~3,000 cm<sup>-1</sup> 부근과 1,600 cm<sup>-1</sup>의 하이드록실(O-H) 피크가 원탄들에 비해 감소되었으며, 또한 지방족 C-H를 나타내는 3,000~2,750 cm<sup>-1</sup>과 에테르(C-O-C)를 나타내는 1,300~1,100 cm<sup>-1</sup> 부근의 피크도 일부 감소된 것을 확인하였다. 이는 비극성 용매인 1MN이 수소와 산소를 포함한 기능기들을 처리과정 중 제거하였기 때문이다. 이것은 Ashida 등[18]의 연구와 일치하는 결과이다.

#### 3-3. XPS 분석

석탄의 XPS C1s 분석결과는 Fig. 3처럼 C-C, C-O, C=O 그리

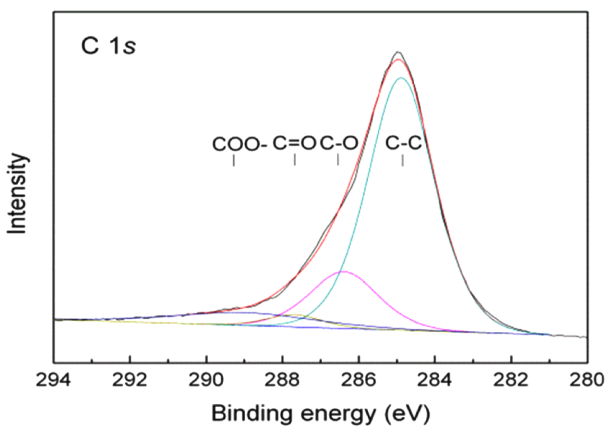


Fig. 2. XPS C1s spectra of a coal resolved into four components.

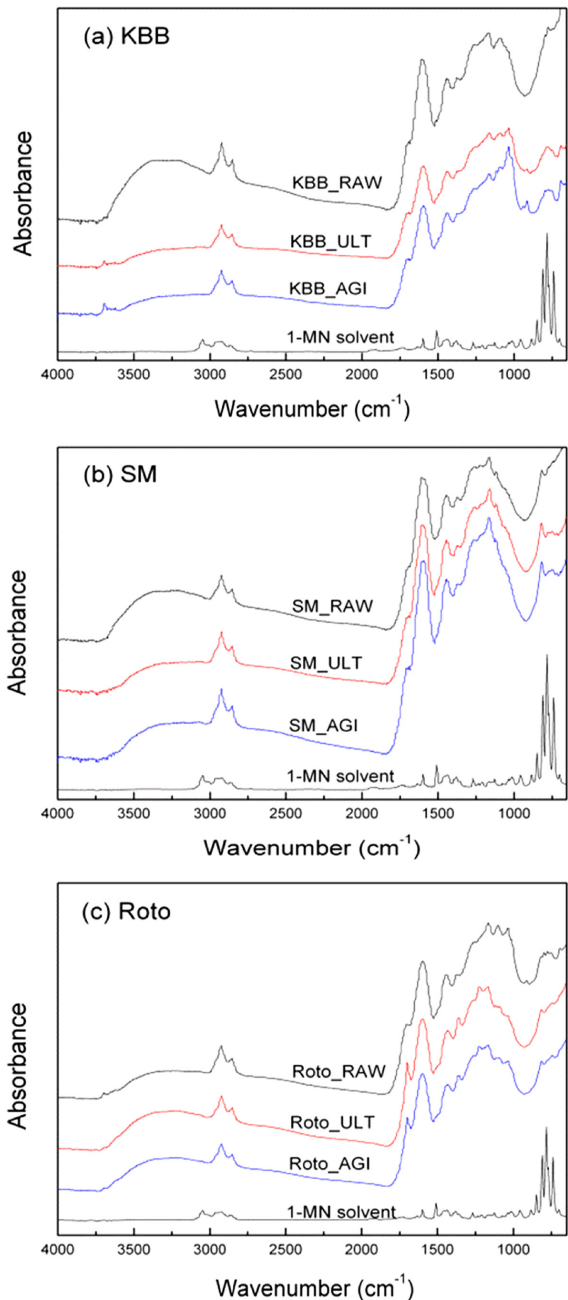


Fig. 3. FT-IR spectra of raw and 1-MN treated coals. (a) KBB, (b) SM, and (c) Roto.

**Table 2. XPS data of raw and 1-MN treated coals**

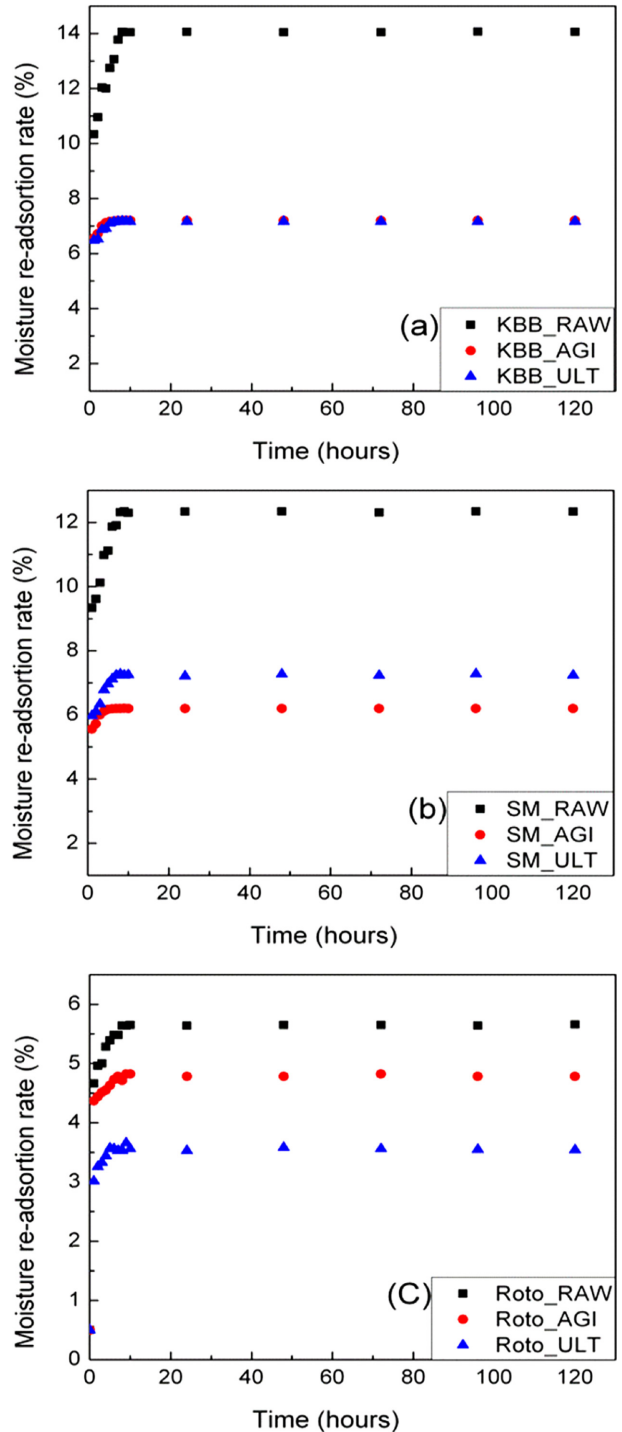
Coal sample	Area (%)			
	C-C (284.6 ev)	C-O (286.3 ev)	C=O (287.5 ev)	COO- (289 ev)
KBB_RAW	76.65	17.46	3.44	2.45
KBB_ULT	83.44	12.74	2.59	1.23
KBB_AGI	81.89	13.59	2.93	1.59
SM_RAW	77.96	16.35	3.47	2.22
SM_ULT	82.96	13.27	2.45	1.32
SM_AGI	82.94	13.18	2.99	0.89
Roto_RAW	80.51	12.59	3.15	3.75
Roto_ULT	86.4	10.08	2.31	1.21
Roto_AGI	84.39	11.1	2.73	1.78

\*ULT: ultrasonication, \*AGI: agitation

고 COO-의 4가지 피크로 분리하였다. 이때 이들 피크들의 바인딩 에너지는 각각 284.7, 286.2, 287.5 그리고 288.8 eV이다 [19,20]. 각 석탄 시료들에 대해 분리된 피크들의 면적을 구하여 Table 2에 나타내었다. 처리탄들은 원탄에 비해 C-O, C=O 그리고 COO- 피크가 감소되고 C-C 피크가 증가하였다. KBB 원탄을 기계적 교반과 초음파 교반을 이용해 처리한 시료의 C-C 피크 면적이 각각 81.89%와 83.44%로 원탄 76.65%에 비해 상당히 증가하였다. SM탄과 Roto탄의 1MN처리탄들에서도 C-C 피크가 증가하는 경향이 확인된다. 이는 공업 분석결과에서 휘발분은 감소하고 고정탄소가 증가한 결과와 Fig. 2의 FT-IR 결과에서 처리탄들의 하이드록실기(O-H), 지방족 C-H기 그리고 에테르기(C-O-O)가 감소된 결과와 같은 특성을 보였다. 초음파 교반을 이용해 처리한 시료들이 기계적 교반을 이용해 처리한 시료들에 비해 C-C 피크 비율이 높았다. 이는 유기용매 처리 시 초음파 교반을 통해 처리한 석탄의 경우가 기계적 교반을 이용해 처리한 석탄의 경우보다 석탄의 기능기들이 유기용매와 보다 쉽게 반응하여 제거되기 때문이라 판단된다.

### 3-4. 수분 재흡착 특성

Fig. 4에 원탄들과 처리탄들의 수분 재흡착 실험 결과를 나타내었다. 여기서 수분 재흡착률은 항온 항습조건에 일정시간 방치된 시료의 무게 증가량을 실험 전 시료의 무게에 대한 백분율로 정의하였다. 원탄들의 수분 흡착은 측정 시작 후 8시간까지, 처리탄들은 측정 시작 후 6시간까지 급격하게 증가한 후 평형을 이루었다. 처리탄들은 원탄들에 비해 수분 재흡착률이 낮게 나타났다. 이는 친수성 관능기로 알려진 하이드록실기(O-H), 카르복실기(COO-) 그리고 카르보닐기(C=O)들이 FT-IR 및 XPS 결과에서와 같이 유기용매 처리를 통해 제거됨으로써 기존 석탄에 비해 상대적으로 석탄 표면이 소수성으로 바뀌었기 때문에 나타난 결과라 판단된다. KBB탄의 경우 원탄의 수분 흡착률이 14%인데 반해 기계적 교반과 초음파 교반 방식 처리탄의 경우 각각 7.1%와 7.2%로 나타났다. SM탄과 Roto탄의 경우도 원탄의 수분 흡착률이 각각 12.2%와 5.7%인데 기계적 교반과 초음파 교반 방식으로 처리한 시료의 경우 7.2%와 6.2% 그리고 4.9%와 3.5%로 각각 감소하였다. 이는 유기용매 처리 시 초음파 교반을 통해 처리한 석탄의 경우가 기계적 교반을 이용해 처리한 석탄의 경우보다 석탄의 친수성 기능기들이 유기용매와 보다 쉽게 반응하여 제거되기 때문이라 판단된다.



**Fig. 4. Moisture re-adsorption of raw and 1-MN treated coals. (a) KBB, (b) SM, and (c) Roto.**

### 3-5. CPT 변화 특성

원탄들과 처리탄들의 CPT 측정 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 원탄들의 경우 CPT 값이 KBB탄 124.5 °C, SM탄 130.3 °C 그리고 Roto탄 148.7 °C로 석탄의 등급이 높을수록 값이 높다. 일반적으로 석탄 등급이 높을수록 산화 반응에 참여하는 기능기들이 적어 보다 높은 온도가 되어야 산화가 되므로 CPT 값이 높고 자연발화성이 억제되며 같은 등급의 석탄들도 물성에 따라 자연발화성이 다르다고 알려져 있다 [21-25]. KBB탄의 경우 기계적 교반 방식과 초음파 교반 방

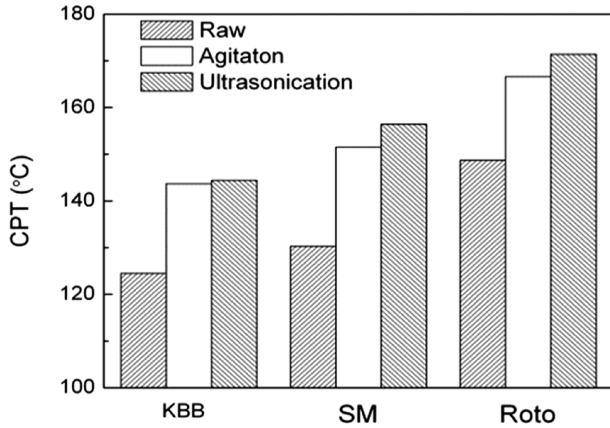


Fig. 5. Crossing-point temperature of raw and 1-MN treated coals.

식 처리탄의 CPT 값이 각각 143.7°C와 144.4°C, SM탄은 151.5°C와 156.4°C 그리고 Roto탄은 166.6°C와 171.4°C로 각 처리탄들 모두 원탄의 것에 비해 약 20°C 정도씩 증가하였다. 처리탄들의 CPT 값이 증가한 원인은 FT-IR 분석 및 XPS 분석에서 확인하였듯 원탄들이 유기용매와 반응하여 표면의 기능기들이 제거되기 때문이라 판단된다. 즉, 상온에서 저등급 석탄의 유기용매 처리를 통해 산화반응에 참여하는 석탄 표면의 기능기들을 미리 제거함으로써 저등급 석탄의 자연발화성을 억제시키는 효과가 있다는 의미이다. 그리고 일반적인 기계적 교반 방식으로 처리한 것보다는 초음파 교반 방식으로 처리한 시료의 CPT 값이 높다. 이는 석탄과 유기 용매를 단순히 섞어주는 교반 방식보다는 초음파를 이용하여 교반해 주는 것보다 석탄과 유기용매의 접촉성을 높이고 석탄 표면의 기능기들을 제거하는데 유리하다는 결론을 얻을 수 있다.

3-6. 산화 가스 배출 특성

Fig. 6에는 CPT 측정과정 중 석탄이 담긴 반응기로부터 배출되는 CO와 CO<sub>2</sub> 가스의 발생률을 나타내었다. 가스 발생률은 Wang 등[26]의 논문을 참고하여 배출구에서 측정된 CO와 CO<sub>2</sub> 가스의 농도와 유량, 그리고 건조석탄 무게 등을 이용해 구하였다. 일반적으로 석탄의 카르복실기(COO-), 카르보닐기(C=O) 그리고 에테르(C-O-C)가 산소와 반응하여 CO와 CO<sub>2</sub>를 발생시키며 하이드록기(OH)와 지방족 탄화 수소가 산소와 반응하여 수분과 메탄 그리고 CO, CO<sub>2</sub>를 발생시킨다고 알려져 있다[27]. 질소만이 공급되는 석탄에서도 열분해에 의해 CO와 CO<sub>2</sub> 가스가 발생되었지만 공기가 공급되면서 석탄이 산화되어 발생하는 양보다는 미비하기 때문에 열분해를 통한 가스발생은 무시하였다.

모든 시료들에서 오븐 온도가 증가할수록 CO와 CO<sub>2</sub> 가스의 발생이 증가하며, 100°C를 넘어서면서 그 증가 속도가 빨라졌다. 3가지 원탄 중 등급이 높은 Roto탄이 CO와 CO<sub>2</sub> 가스의 발생이 적고 발생시점도 늦었다. 이는 석탄의 탄화도가 높을수록 산소와 반응하는 기능기들이 적기 때문에 동일 온도에서 CO와 CO<sub>2</sub> 가스발생이 적고 증가시점이 늦어지는 것이다. 반면, 자연발화성이 높은 석탄일수록 표면 기능기들의 영향으로 인해 낮은 온도에서도 산화가 활발히 일어나므로 CO와 CO<sub>2</sub> 가스의 발생이 많다[8,28].

처리탄들의 경우 원탄들에 비해 CO와 CO<sub>2</sub> 가스의 발생이 적고 상승시점이 늦다. 이처럼 원탄에 비해 처리탄들의 CO와 CO<sub>2</sub> 가스의

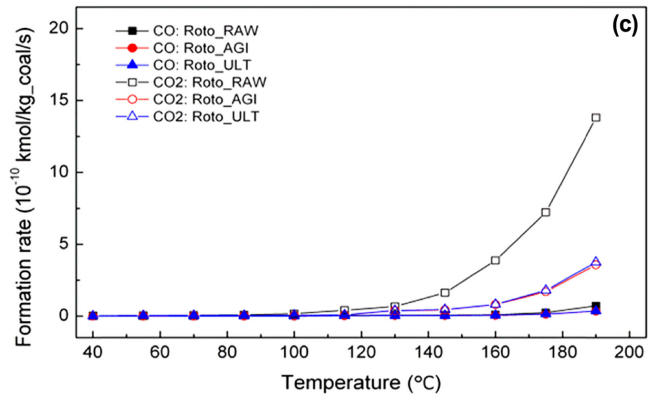
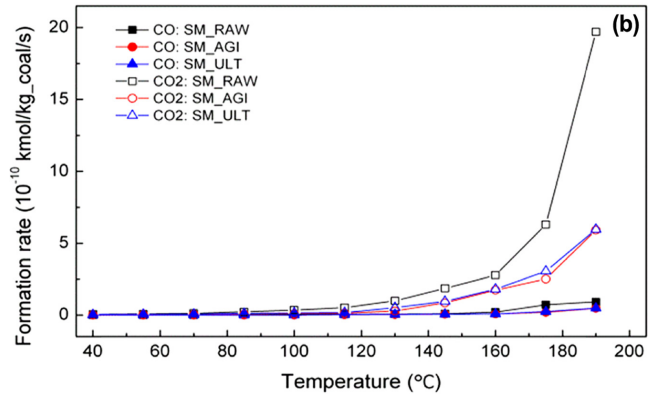
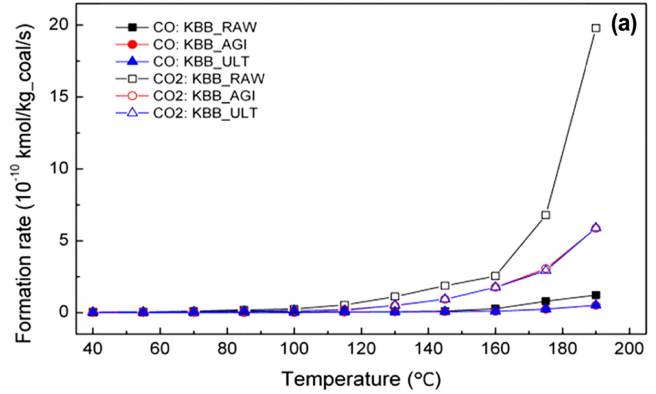


Fig. 6. CO and CO<sub>2</sub> gas emission of raw and 1-MN treated coals at non-isothermal condition. (a) KBB, (b) SM, and (c) Roto.

발생률이 낮고 발생시점이 늦은 이유는 FT-IR 분석과 XPS 분석 결과에서 확인하였듯 석탄의 기능기들이 유기용매 처리를 통해 석탄으로부터 제거됨으로써 산화 반응이 억제되기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 상온에서 유기용매 처리한 저등급 석탄의 표면물성 및 자연발화성 변화를 알아보았다. 그 결과 저등급 석탄을 상온에서 유기용매를 이용하여 처리함으로써 산화 반응에 참여하는 석탄 표면의 기능기들이 제거됨을 FT-IR 분석과 XPS 분석을 통해 확인하였다. 이로 인해 석탄 표면의 성질이 원탄들에 비해 상대적으로 소수성이 강해지면서 수분 재흡착이 감소하고, 또한 산소와의 반응이

억제되면서 CPT는 증가하고 산화가스의 생성은 감소하는 것으로 나타났다. 그리고 석탄과 유기 용매를 혼합시킬 때 단순 기계적 교반 방식보다는 초음파 교반방식이 보다 효과적임을 확인하였다.

이러한 일련의 공정이 상온, 상업에서 진행되므로 전체적인 저등급 석탄 안정화 공정을 단순화시키고, 운전비용을 줄일 수 있을 것으로 예상된다. 또한 최종적으로 생산되는 석탄의 자연발화성과 수분 재흡착성을 낮추어 장기간 운송 및 저장에 따른 석탄의 질적 저하 및 화재 위험성을 줄이는데 본 연구 결과가 유용할 것으로 기대된다.

## 감 사

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업으로 수행한 결과입니다(B3-2423-01).

## References

- Keith, C., "Commercial Scale Low Rank Coal Upgrading Using the BCB Process," Presentation at the 2nd Coaltrans Upgrading Coal Forum, Indonesia(2010).
- Sarinac, N., Ness, M. and Bullinger, C., "One Year of Operating Experience with a Prototype Fluidized Bed Coal Dryer at Coal Creek Generating Station," Proc. of the Third International Conference on Clean Coal Technologies for our Future, Italy(2007).
- Kim, S. D., Lee, S. H., Rhim, Y. J., Choi, H. K., Lim, J. H., Chun, D. H. and Yoo, J. H., "Drying Characteristic of High Moisture Coal Using a Flash Dryer," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **50**, 106-111(2012).
- Park, J. H., Shun, D. W., Bae, D. H., Park, Y. C. and Ryu, H. J., "Coal Upgrading by Multi-chamber Fluidized Bed Drying System," Proc. of the 1st International Conference on Energy, Environment and Climate Change, Vietnam(2011).
- Choi, H. K., Thirupathiraja, C., Kim, S. D., Rhim, Y. J., Lim, J. H. and Lee, S. H., "Moisture Readsorption and Low Temperature Oxidation Characteristics of Upgraded Low Rank Coal," *Fuel process. Technol.*, **92**, 2005-2010(2011).
- Wang, D. M., Zhong, X. X., Gu, J. J. and Qi, X. Y., "Changes in Active Functional Groups During Low Temperature Oxidation of Coal," *Mining Sci. Technol.*, **20**, 35-40(2010).
- Brooks, K. V., Svanas, N. and Glasser, D., "Evaluating the Risk of Spontaneous Combustion in Coal Stockpiles," *Fuel*, **67**, 651-656(1988).
- Yuan, L. M. and Smith, A. C., "CO and CO<sub>2</sub> Emissions from Spontaneous Heating of Coal Under Different Ventilation Rates," *Int. J. Coal Geol.*, **88**, 24-30(2011).
- Schmidt, L. D., "Changes in Coal During Storage. In Chemistry of Coal Utilization," Lowry HH, Ed. John Wiley & Sons: New York. 1945; 627-676.
- Itay, M., Hill, C. R. and Glasser, D. A., "Study of Low Temperature Oxidation of Coal," *Fuel Process. Technol.*, **21**, 81-97(1989).
- Wang, H., Dlugogorski, B. Z. and Kennedy, E. M., "Coal Oxidation at Low Temperatures: Oxygen Consumption, Oxidation Products, Reaction Mechanism and Kinetic Modeling," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **29**, 487-513(2003).
- Wang, H., Dlugogorski, B. Z. and Kennedy, E. M., "Thermal Decomposition of Solid Oxygenated Complexes Formed by Coal Oxidation at Low Temperatures," *Fuel*, **81**, 1913-1923(2002).
- Datin, F. U., Bukin, D., Hiromoto, U., Tetsuya, D. and Satoru, S., "Characterization of Upgraded Brown Coal," *Coal Prep.*, **25**, 31-45(2005).
- Japan Coal Energy Center; Kobe Steel, Ltd., "Low-rank Coal Upgrading Technology (UBC process)," Clean Coal Technologies in Japan, NEDO, 77-78(2006).
- Chun, D. H., Park, I. S., Cho, W. T., Jo, E. M., Kim, S. D., Choi, H. K., Yoo, J. H., Lim, J. H., Rhim, Y. J. and Lee, S. H., "The Stanilization Study of Low-rank Coal by Vapor Adsorption," *Clean Technol.*, **19**, 38-43(2013).
- Sato, Y., Kushiyama, S., Tatsumoto, K. and Yamaguchi, H., "Upgrading of Low Rank Coal with Solvent," *Fuel Process. Technol.*, **85**, 1551-1564(2004).
- Takanohashai, T., Yanagida, T. and Iio, M., "Extraction and Swelling of Low Rank Coal with Various Solvent at Room Temperature," *Energy Fuel*, **10**, 1128-1132(1996).
- Ashida, R., Morimoto, M., Makino, Y., Umamoto, S., Nakagawa, H., Miura, K., Saito, V. and Kato, V., "Fractionation of Brown Coal by Sequential High Temperature Solvent Extraction," *Fuel*, **88**, 1485-1490(2009).
- Buckley, A. N. and Lamb, R. N., "Surface Chemical Analysis in Coal Preparation Research: Complementary Information from XPS and ToF-SIMS," *Int. J. Coal Geol.*, **32**, 87-106(1996).
- Wu, B., Hu, H. Q., Zhao, Y. P., Jin, L. J. and Fang, Y. M., "XPS Analysis and Combustibility of Residue from Two Coals Extraction with Sub and Supercritical Water," *J. Fuel Chem. Technol.*, **37**, 385-392(2009).
- Jo, W. T., Choi, H. K., Kim, S. D., Yoo, J. H., Chun, D. H., Rhim, Y. J., Lim, J. H. and Lee, S. H., "A Comparison of Spontaneous Combustion Susceptibility of Coal According to Its Rank," *Korean J. Chem. Eng.*, **30**, 1034-1038(2013).
- Xuyao, Q., Wang, D. M., Milke, J. A. and Zhong, X. X., "Crossing Point Temperature of Coal," *Mining Sci. Technol.*, **21**, 255-260(2011).
- Behera, P. and Mohanty, G., "Peroxy Complex and Crossing Point Temperature of Talcher Coals- an Adducer to Assess the Spontaneous Combustibility Character," *J. Sci. Res.*, **1**, 55-60(2009).
- Kucuk, A., Kadioglu, Y. and Gulaboglu, M. S., "A Study of Spontaneous Combustion Characteristics of a Turkish Lignite: Particle Size, Moisture of Coal, Humidity of Air," *Combust. Flame*, **133**, 255-261(2003).
- Kadioglu, Y. and Varamaz, M., "The Effect of Moisture Content and Air Drying on Spontaneous Combustion Characteristics of two Turkish Lignites," *Fuel*, **82**, 1685-1693(2003).
- Wang, H., Dlugogorski, B. and Kennedy, E., "Pathways for Production of CO<sub>2</sub> and CO in Low-temperature Oxidation of Coal," *Energy Fuels*, **17**, 150-158(2003).
- Ibarra, J. V., Moliner, R. and Gavilan, M. P., "Functional Group Dependence of Cross-linking Reactions During Pyrolysis of Coal," *Fuel*, **70**, 408-413(1991).
- Carras, J. N. and Young, B. C., "Self Heating of Coal and Related Materials: Models Application and Test Methods," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **20**, 1-15(1994).