

감압건조, 희석침전, 분무건조 방식으로 제조된 무회분석탄의 특성

권호중*** · 최호경*† · 조원택* · 김상도* · 유지호* · 전동혁* · 임영준* · 임정환* · 이시훈* · 이영우***†

*한국에너지기술연구원
34129 대전광역시 유성구 가정로 152
**충남대학교 에너지과학기술대학원
34134 대전광역시 유성구 대학로 99
(2015년 6월 10일 접수, 2015년 9월 18일 수정본 접수, 2015년 10월 1일 채택)

Comparative Characterization of AFC Precipitated Using Vacuum Drying, Dilution Precipitation and Spray Drying

Ho Jung Kwon***, Ho Kyung Choi*†, Wan Taek Jo*, Sang Do Kim*, Ji Ho Yoo*, Dong Hyuk Chun*, Young Joon Rhim*, Jeong Hwan Lim*, Si Hyun Lee* and Young Woo Rhee***†

*Clean Fuel Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Korea
**Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea
(Received 10 June 2015; Received in revised form 18 September 2015; accepted 1 October 2015)

요 약

본 연구에서는 용매추출 공정 중 최종 건조 과정에서 회수방식을 달리하여 무회분석탄을 제조한 후 물리적 특성과 화학적 구조를 비교하였다. 무회분석탄 제조에는 아역청탄 등급의 Kideco coal과 극성용매인 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)를 사용하였으며, 회수방식은 감압건조, 희석침전, 분무건조 방식을 사용하였다. 제조된 무회분석탄의 물성 변화를 확인하기 위해 공업분석, 원소분석, 발열량분석을 실시하였고, 화학적 구조를 알아보기 위하여 FT-IR, NMR 분석을 하였다. 공업분석을 통해 무회분석탄의 회분함량이 원탄에 비해 줄어든 것을 확인하였다. FT-IR 분석 결과 감압건조로 회수한 샘플은 추출용매의 피크가 나타나는 반면 희석침전방식으로 제조한 무회분석탄에는 추출용매 피크가 사라지는 것을 확인하였다. 희석침전방식을 사용할 경우 다른 회수방식에 비해 저온공정이 가능하였고, 추출용매로부터 무회분석탄을 보다 확실하게 분리할 수 있었다.

Abstract – Solid ash-free coal (AFC) samples recovered from solvent-extracted solution by vacuum drying, dilution precipitation and spray drying methods were compared in terms of physical properties and chemical structure. AFC was prepared by using Kideco coal (Indonesian sub-bituminous coal) and polar N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) solvent as raw materials. The physical properties of the AFCs were characterized with proximate, ultimate, and calorific value analysis. In analyzing the chemical structure, FTIR and NMR were used. The proximate analysis showed much reduced ash in the AFCs compared to parent raw coal. The FTIR result showed that the extraction solvent was not fully removed from the AFC prepared by vacuum drying. However, the solvent was not detected in the AFC recovered by using dilution precipitation. Dilution precipitation has advantages over the other two methods, since it can be done at relatively low temperature and separate ash-free coal from extraction solvent more effectively.

Key words: Low-rank Coal, Solvent Extraction, Precipitation, Ash-free Coal

1. 서 론

석탄은 타 화석연료에 비해 매장량이 풍부하고 지역적 편중 없이 비교적 고르게 분포하고 있어 에너지원으로서 안정적인 공급이 가

능한 연료이며 2014년 기준 우리나라 전력생산의 약 38%를 차지하고 있을 정도로 그 중요도가 매우 높다[1]. 전세계 석탄 매장량 약 9 천억 톤 중 저등급석탄은 54%의 비율을 차지하고 있는데[2], 일반적으로 이러한 저등급석탄은 높은 수분함량과 낮은 발열량 때문에 이용에 어려움이 있다. 또한 석탄에 포함되어 있는 회분은 여러 가지 환경오염 문제를 일으키고, 발전소에 사용함에 있어서 보일러의 부식이나 파울링의 원인이 된다[3]. 따라서 이러한 저등급석탄을 여러 분야에 적용하기 위해서는 회분과 수분을 제거하는 것이 중요하다.

석탄의 회분을 제거하는 대표적인 화학적 전처리 방법으로 용매

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hkchoi@kier.re.kr, ywrhee@cnu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

추출법[4]이 있다. 석탄의 용매추출에서는 용매와 석탄을 혼합, 가열하여 석탄에 포함된 유기성분을 용매가 녹여낸다. 추출용매와 석탄 유기성분의 혼합용액을 ‘추출액’, 나머지 고형분을 ‘잔탄’이라 하는데, 이 추출액을 건조시켜 최종적으로 고체상태의 무회분석탄을 회수한다. 무회분석탄의 물성은 제조과정 중 용매의 종류, 추출온도, 건조방법 등의 조건 변화에 따라 달라진다. 추출용매의 종류와 추출온도를 달리하게 되면 무회분석탄의 추출수율과 회분함량이 변화된다[5-8]. 반면 추출 후 무회분석탄의 회수방법이 달라지면 추출수율과 회분함량 변화는 없지만 적용되는 온도 등의 조건에 따라 회수되는 무회분석탄의 물성이 변화될 수 있다. 하지만 이에 대한 연구는 현재까지 진행된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 무회분석탄 제조과정 중 최종 단계인 회수방법을 달리 하였을 때의 무회분석탄의 특성 변화를 고찰하고자 하였다.

본 연구에서 고려한 무회분석탄의 회수방법은 감압건조(Vacuum Drying: VD), 희석침전(Dilution Precipitation: DP), 그리고 분무건조(Spray Drying: SD)방식이다. 감압건조는 감압조건에서 추출액에 열을 가하여 건조시키는 방식이다. 액체의 증발량은 외압이 낮을수록 많아지기 때문에 감압상태로 증류를 하면 상대적으로 낮은 온도에서도 건조가 가능하다. 한편, 추출액을 제 3의 용매에 넣어 희석을 시켜주게 되면 용해도차이에 의해 고형분의 침전현상이 나타나게 되는데 희석침전은 이와 같은 원리를 이용하여 침전시킨 고형분을 건조시켜 최종적으로 무회분석탄을 회수하는 방식이다. 희석침전 방식을 사용할 경우 최종 건조 온도를 희석용매의 종류에 따라 다르게 결정할 수 있다는 장점이 있다. 분무건조는 분무기에 의해 분사된 용액을 고온기체와 접촉시켜 순간적으로 건조, 분말화시키는 방식이다. 다른 건조기술과 비교하여 매우 빠른 프로세스이며, 건조 조건에 따라 입자의 크기와 형태를 어느 정도 조절할 수 있다.

본 연구에서는 아역청탄 등급의 석탄을 용매추출한 추출액으로부터 상기의 3가지 방식으로 고체상태의 무회분석탄을 회수하였으며, 공업분석, 원소분석, 발열량분석, FT-IR, NMR 분석 등을 통해 회수된 무회분석탄의 물성과 화학적 구조변화를 비교 분석하였다.

2. 실험

2-1. 시료

실험에는 아역청탄 등급의 인도네시아 산 Kideco coal을 분쇄하여 200 mesh (<75 μm)로 체질하여 사용하였다. 용매추출에 사용되는 용매 중 가장 대표적인 것이 극성 용매인 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)이다[9]. Renganathan 등[10]은 석탄을 NMP로 용매추출을 할 경우 74%의 추출수율로 회분함량 0.1% 이하의 무회분석탄을 제조할 수 있다고 하였다. 본 실험에서도 추출을 위한 용매로 NMP를 사용하였으며, 희석침전 방식 적용 시 침전을 위한 희석용매로는 물을 사용하였다. Table 1에 추출용매와 희석용매의 특성을 표기하였다.

2-2. 실험방법

Fig. 1에 용매추출 공정의 순서도를 나타내었다. 실험은 다음과 같

Table 1. Characteristic of the extraction solvent and the dilution solvent

Sample	Chemical formula	Molecular weight	Boiling point (°C)	Polarity
NMP	C ₅ H ₉ NO	100	202	polar
Water	H ₂ O	18	100	polar

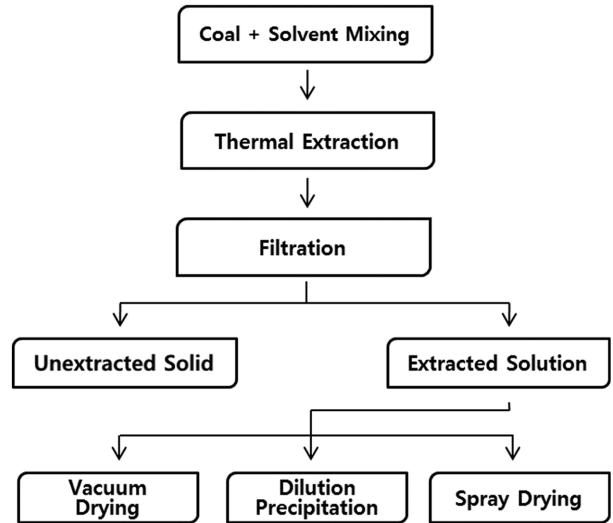


Fig. 1. Flow chart of extraction.

이 진행되었다. 석탄과 용매를 1:5의 무게비율로 혼합한 슬러리를 제조하여 추출기에 넣고 교반기를 이용하여 섞으면서 300 °C까지 승온시킨다. 온도를 올려주게 되면 추출용매에 석탄의 유기성분들이 녹아나오기 시작한다. 300 °C에 도달 후에는 1시간동안 온도를 유지시키면서 추출용매가 석탄의 유기성분을 충분히 추출할 수 있게 한다. 반응이 끝난 용액은 증류로 자연 침강시켜 1차적으로 고/액 분리를 한 후 위쪽의 액체(추출액)만을 배관을 통해 금속필터가 달려있는 여과장치로 이동시켜 2차 고/액 분리를 한다.

본 연구에서 적용한 3가지 무회분석탄 회수실험 방법은 다음과 같다. 첫 번째는 감압건조 방식으로서 진공펌프를 연결한 오븐 건조기를 이용하여 용기에 담긴 추출액을 250 °C에서 건조시켜 무회분석탄을 회수하였다. 증발된 추출용매는 건조기에 연결된 응축기를 통해 회수하였다. 두 번째는 희석침전 방식으로서 추출액을 상온의 물에 넣어 희석시켜 석탄의 유기성분들을 침전시킨다. 침전물이 포함된 용액을 고/액 분리한 후 분리된 고체는 107 °C에서 건조시켜 무회분석탄을 회수하였고, 액체는 분별증류 하여 각각의 용매를 분리 회수하였다. 세 번째는 분무건조 방식으로 열풍이 연속적으로 공급되는 건조기에 추출액을 액적상태로 분무하여 급속으로 건조시킨다. 공급되는 열풍의 온도는 약 300 °C이며, 건조기의 평균 온도는 250 °C로 유지된다. 건조된 석탄입자는 자중에 의해 떨어져 포집되고 증발된 용매는 열풍과 함께 건조기 후단으로 이송 후 응축기로 액화시켜 회수한다.

비교용 샘플은 원탄과 각 방식으로 회수된 무회분석탄을 포함한 4가지이다. 각 샘플 중 Raw는 원탄, EC-VD는 감압건조방식으로 회수한 무회분석탄, EC-DP는 침전방식으로 회수한 무회분석탄, EC-SD는 분무건조를 이용하여 회수한 무회분석탄을 각각 의미한다. 무회분석탄 샘플 명칭 중 EC는 추출탄(Extracted Coal)임을 의미한다.

2-3. 분석

석탄의 공업분석(Proximate analysis)에는 LECO사의 TGA-701을 사용하였고, 발열량(Calorific value) 측정에는 PARR사의 6400 Calorimeter를 사용하였다. 원소분석(Ultimate analysis)에는 LECO사의 CHN-2000을 사용하였으며, FT-IR 분석은 Thermo Elentron

사의 Nicolet 6700을 사용하여 KBr을 기준물질로 펠렛을 만들어 측정하였다. NMR분석에는 Agilent Technologies 사의 Agilent 400 MHz 54 mm NMR DD2를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 기초물성 분석 결과

Table 2에 각 샘플의 공업분석과 발열량분석 결과를 나타내었다. 원탄샘플은 회분 함량이 6.92 wt%로 높은 수치를 나타내었고, 용매 추출법으로 제조한 무회분석탄은 모두 회분 함량이 큰 쪽으로 낮아졌다. 이는 용매추출을 통해 추출용매가 석탄의 유기성분을 선택적으로 녹여내어 최종적으로 회수된 샘플에는 회분 함량이 낮아지는 것이다. 분무건조 방식을 이용한 샘플의 경우 회분함량이 비교적 높은 것을 볼 수 있는데, 열풍을 순간적으로 고온으로 만드는 발열체의 일부가 고온에서 산화 부식되어 샘플에 혼입되면서 나타난 결과라고 판단된다. 무회분석탄의 휘발분은 51.02 wt% 이상으로 원탄의 47.41 wt%에 비해 높아지는 것을 볼 수 있는데, 이는 추출공정에서 추출되기 쉬운 휘발분이 고정탄소에 비해 상대적으로 많이 녹아 나왔기 때문이다. 발열량의 경우에는 모든 무회분석탄이 6659 kcal/kg 이상으로 원탄에 비해 매우 높게 나타났다. 무회분석탄 샘플 중에서는 EC-SD의 경우가 발열량이 가장 낮게 나타났다.

Table 3에서 원소분석을 통해 석탄의 주 구성성분인 탄소(C), 수소(H), 질소(N), 황(S), 산소(O)의 조성을 알아보았다. 원탄의 탄소함량은 65.41 wt%이고, 무회분석탄의 경우에는 69.32~76.05 wt%로 원탄에 비해 증가하는 경향을 보인다. 반대로 황함량은 원탄이 0.19 wt%이고, 무회분석탄은 0.10~0.12 wt%로 줄어들었다. 무회분석탄의 황함량이 줄어드는 이유는 용매추출 공정 중 황화합물이 용매에 의해 용해되어 제거되기 때문이다[11]. 산소함량은 원탄에서는 28.50 wt%이고, EC-VD와 EC-DP 샘플의 경우 각각 13.49 wt%, 14.20 wt%로 절반정도로 낮아졌음을 확인할 수 있다. EC-SD 샘플의 경우는 다른 무회분석탄에 비해 산소 함량이 높게 나타난다.

Table 2에서 무회분석탄의 발열량이 원탄에 비해 높아진 것은 원탄에 포함된 수분이 용매추출 공정 중 제거된 것도 있지만 탄소와 수소 함량이 원탄에 비해 증가하기 때문이다. 또한 EC-SD의 발열량이 다른 무회분석탄의 것에 비해 낮은 이유는 산소 함량이 상대적으로 많아 탄소함량이 비교적 낮아졌기 때문이다.

3-2. 작용기 특성 변화

Fig. 2에 샘플 4종의 FT-IR 분석 결과를 나타내었다. 1050 cm⁻¹의 피크는 광물질에 의한 피크로 주로 Si를 포함한 회분을 나타낸다[12]. 700~800 cm⁻¹의 여러 작은 피크들은 방향족 C-H 결합을, 1100~1300 cm⁻¹에서의 피크는 C-O 결합을 나타낸다. 1350~1450 cm⁻¹의 피크는 지방족 CH₂, CH₃를 나타내고, 1640~1680 cm⁻¹에서는 방향족 C=C 결

Table 3. Ultimate analysis of raw and ash-free coal samples

Sample	Ultimate analysis (wt%, daf*)				
	C	H	N	S	O
Raw	65.41	4.77	1.13	0.19	28.50
EC-VD	74.35	6.23	5.83	0.10	13.49
EC-DP	76.05	5.93	3.71	0.11	14.20
EC-SD	69.32	5.55	3.29	0.12	21.72

*Dry and ash-free basis

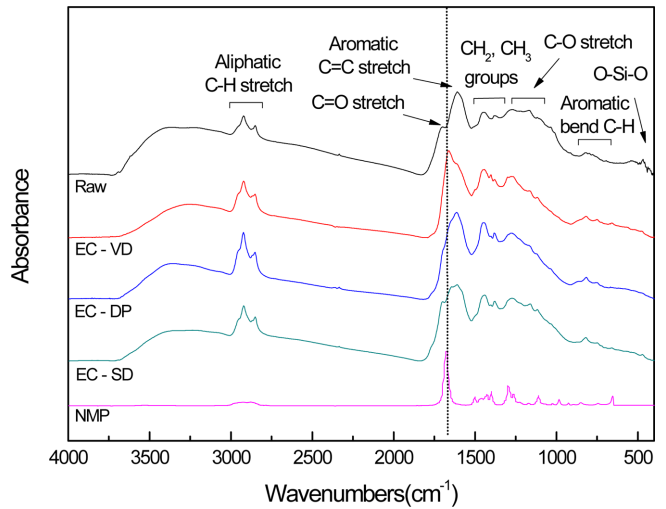


Fig. 2. FT-IR analysis results of raw and ash-free coal samples.

합이 관찰된다. 1665~1710 cm⁻¹는 C=O 결합을 나타내고, 2800~3000 cm⁻¹에서는 지방족 C-H 결합을 볼 수 있다[13].

원탄에서는 1050 cm⁻¹과 460 cm⁻¹ 부근에서 회분으로 인한 피크가 관찰이 되고, 나머지 무회분석탄 샘플 모두 이곳에서의 피크가 사라진 것을 확인할 수 있다. 이것은 용매추출에 의해 석탄에 포함된 회분의 함량이 줄어들었기 때문이다.

용매추출을 통해 만든 무회분석탄인 EC-VD, EC-DP, EC-SD 샘플의 FT-IR 분석결과를 보면, 2800~3000 cm⁻¹에서의 지방족 C-H 결합과 1350~1450 cm⁻¹의 지방족 CH₂, CH₃ 피크가 원탄과 비교하여 높은 강도를 나타내고 있다. 이는 원소분석에서 무회분석탄의 탄소, 수소함량이 높을 것을 뒷받침할 수 있는 결과이다.

원탄과 EC-SD 샘플은 1700 cm⁻¹의 C=O 결합과 1100~1300 cm⁻¹에서의 C-O 결합 피크가 다른 샘플에 비해 높게 나타났다. 일반적으로 원탄에서 산소결합 피크가 높은 이유는 자연 산화와 저등급 석탄 특유의 풍부한 산소 작용기 때문이다. 반면 EC-SD 샘플의 경우 동일한 추출공정을 거쳤음에도 다른 무회분석탄 샘플과 달리 산소결합 피크가 높게 나타나는데 이것은 고온 조건에서의 건조과정 중 산소와의 접촉에 의한 산화 가능성을 의미하는 것이다. 이와 같은 결

Table 2. Proximate analysis and calorific value of raw and ash-free coal samples

Sample	Proximate analysis (wt%)					Calorific value (kcal/kg)
	Moisture	Ash	Volatile	Fixed Carbon	Fixed Carbon (daf*)	
Raw	27.23	4.59	33.42	34.76	49.02	4410
EC-VD	0.50	1.09	55.55	42.86	56.45	7581
EC-DP	0.50	0.82	51.02	47.66	51.71	7496
EC-SD	0.52	2.43	57.26	39.79	59.01	6659

*dry and ash-free basis

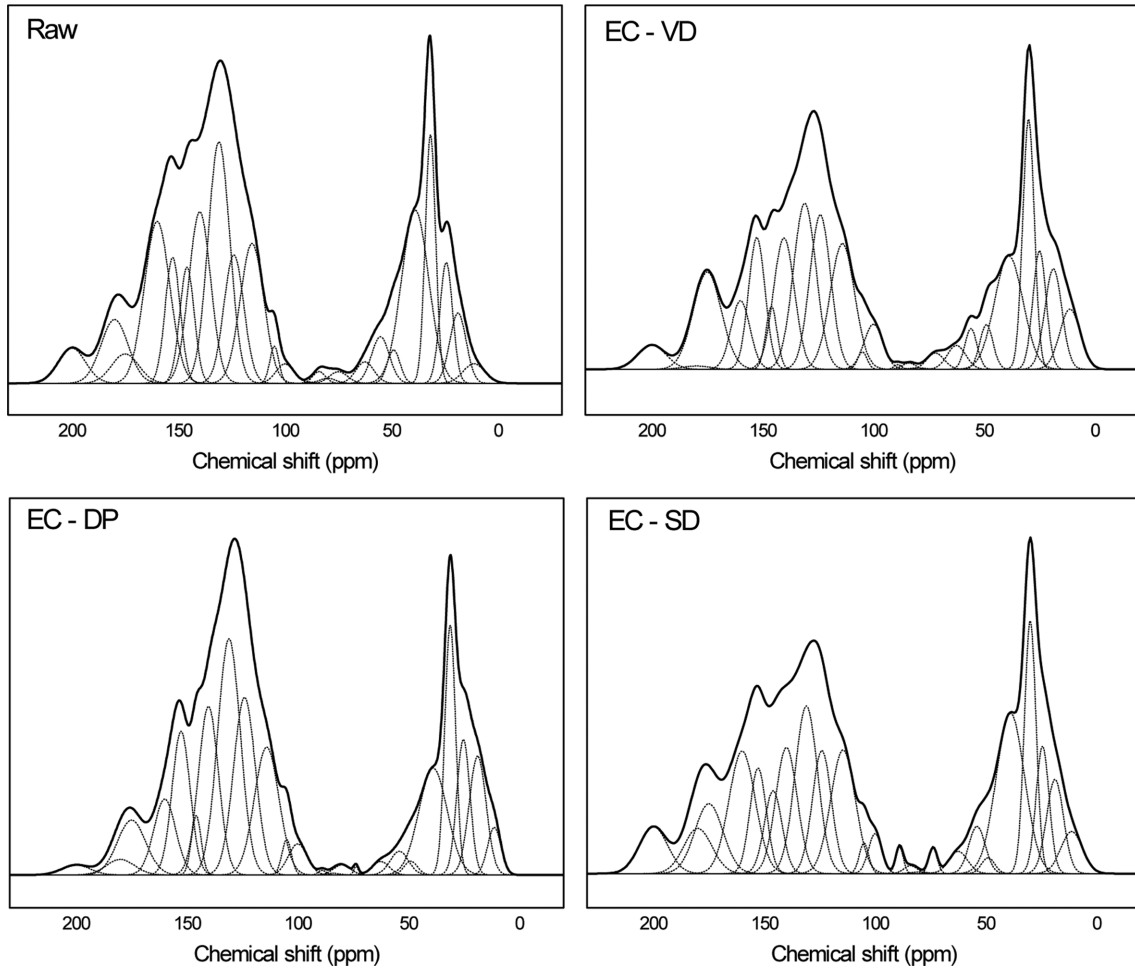


Fig. 3. The fitted ¹³C NMR spectra of raw and ash-free coal samples.

과는 원소분석, 발열량분석에서 EC-SD 샘플의 산소함량이 높게 나타나고 발열량은 낮아지는 것을 설명할 수 있다.

EC-VD의 경우에는 추출용매로 사용한 NMP에서 특징적으로 나타나는 1680 cm⁻¹에서의 C=O 피크와 동일 구간에서의 피크가 강하게 나타나는데, 이는 추출 공정 중 최종적으로 무회분석탄을 회수하는 과정에서 석탄의 유기성분으로부터 추출용매가 완전히 분리되지 못하고 잔류함을 의미한다. 반면 EC-DP에서는 NMP 피크가 발견되지 않았다. 따라서 감압건조 방식보다는 희석침전 방식으로 무회분석탄을 회수하는 것이 보다 효과적으로 추출용매를 분리할 수 있다고 말할 수 있다.

석탄의 ¹³C NMR 스펙트럼은 일반적으로 두 개의 언덕 모양을 하고 있다. 두 개의 피크 언덕은 복잡한 구조를 가지는 석탄의 특성으로부터 비롯된 수많은 피크들이 모여서 형성된 것이다. 0~100 ppm 범

위는 지방족, 100~200 ppm 범위는 방향족 구조를 나타낸다[14]. T. Yoshida 등[15]은 석탄의 ¹³C NMR 스펙트럼을 24개의 주요 피크로 요약하였다. 본 연구에서는 이들의 자료를 이용하여 4개의 샘플의 ¹³C NMR 분석 스펙트럼에 대한 피크 피팅을 실시하고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 원탄과 제조된 무회분석탄 모두 24~49 ppm에서 -CH₂와 131~141 ppm의 Ar-C의 피크를 중심으로 두 개의 광범위한 피크언덕이 나타나고 있고, 원탄에 경우 100~200 ppm의 방향족 작용기 피크의 면적비율이 다른 샘플에 비해 비교적 넓은 것을 확인할 수 있다.

Table 4는 Fig. 3의 피팅된 그래프를 이용하여 각 피크의 넓이를 구한 후 9가지 종류의 작용기로 구분지어 그 비율을 계산한 결과이다. 모든 샘플에서 방향족 작용기에서는 Ar-C, Ar-H가 큰 비중을 차지하고 지방족 작용기에서는 -CH₂가 큰 비중을 차지한다. 무회분석

Table 4. The proportion of functional groups calculated from the fitted NMR spectra

Assignment of Peak position (ppm)	Aromatic					Aliphatic			
	C=O	COOH	Ar-O	Ar-C	Ar-H	R-O-R, R-OH	-OCH ₃	-CH ₂	-CH ₃
	200	180~175	160~145	141~131	124~100	89~80	75~54	49~24	18.8~11.3
Raw	2.44	6.46	19.57	22.91	16.74	0.62	3.66	23.59	4.01
EC-VD	2.02	8.33	12.23	19.34	21.27	0.40	3.57	24.2	8.64
EC-DP	0.81	5.68	13.77	24.96	22.68	0.64	1.99	21.9	7.57
EC-SD	3.59	8.71	17.22	17.41	16.61	0.88	3.75	25.12	6.71

탄은 지방족 CH_2 , CH_3 비율이 원탄에 비해 높게 나타나고 있으며, 원탄과 EC-SD의 경우에는 산소를 포함한 방향족 작용기의 비율이 다른 샘플의 경우보다 높는데 이는 FT-IR 분석과 원소분석에서 나온 결과와 일치한다. 추출용매인 NMP의 경우 $-\text{CH}_3$ 작용기를 포함하고 있다. NMR 결과에서 감압건조 방식에 비해 희석침전 방식을 사용하여 회수한 무회분석탄의 $-\text{CH}_3$ 작용기가 상대적으로 적은 것을 확인할 수 있는데, 결과적으로 희석침전방식을 사용한 EC-DP 무회분석탄이 추출용매로부터 보다 효과적으로 분리되었다고 할 수 있다.

4. 결 론

석탄의 회분제거를 위해 용매추출법을 이용하여 무회분석탄을 제조하였으며, 공정 중 회수방식에 따른 각 샘플들의 물리적 특성과 화학적 구조를 비교하였다. 감압건조, 희석침전, 분무건조 방식으로 제조된 무회분석탄 모두 회분 함량이 감소하였고, 휘발분과 발열량이 증가하였다. 비교적 저온공정에서 실험을 하였기 때문에, 추출되기 쉬운 지방족 휘발분 함량이 높게 나왔다. 분무건조 방식으로 회수한 무회분석탄의 경우 다른 방식을 거친 무회분석탄에 비해 원소분석 결과 산소 함량이 높았으며, NMR 분석 결과 방향족 산소 작용기가 보다 많이 포함되어 있어 결과적으로 발열량이 낮아졌다. 감압건조로 회수한 샘플의 경우 FT-IR 분석결과에서 추출용매인 NMP 피크가 나타나 용매의 분리가 효과적이지 않은 것으로 확인되었다.

이러한 결과들을 바탕으로 희석침전 방식을 사용할 경우 추출용매와 석탄의 유기성분을 보다 효과적으로 분리할 수 있으며, 감압건조나 분무건조에 비해 낮은 온도의 공정을 구성할 수 있으므로 얻어지는 무회분석탄의 손상을 줄일 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 2013년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20131010101810).

References

1. Korea Energy Economics Institute, Yearbook of Energy Statistics(2014).
2. BP, Statistical Review of World Energy(2014).
3. Rahman, M., Samanta, A. and Gupta, R., "Production and Characterization of Ash-Free Coal from Low-Rank Canadian Coal by Solvent Extraction," *Fuel Process. Technol.*, **115**, 88-98(2013).
4. Sato, Y., Kushiyama, S., Tatsumoto, K. and Yamaguchi, H., "Upgrading of Low Rank Coal with Solvent," *Fuel Process. Technol.*, **85**, 1551-1564(2004).
5. Park, K. Y., Choi, H. K., Kim, S. D., Yoo, J. H., Chun, D. H., Rhim, Y. J., Lim, J. H., Lee, S. H. and Na, B. K., "Characteristics of Coal Extracted Using Solvent at Mild and High Temperature Conditions," *Chemistry for Engineering*, **23**, 529-533(2012).
6. Lee, S. H., Kim, S. D., Jeong, S. K., Rhim, Y. J., Kim, D. H. and Woo, K. J., "Ultrasonic Effect on the Extraction of Ash-Free Coal from Low Rank Coal," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(3), 555-560(2008).
7. Lee, S. H. and Kim, S. D., "Technology for the Preparation of Ash-Free Coal from Low Rank Coal (LRC)," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(3), 443-450(2008).
8. Kim, S. D., Woo, K. J., Jeong, S. K., Rhim, Y. J. and Lee, S. H., "Production of Low Ash Coal by Thermal Extraction with N-methyl-2-pyrrolidinone," *Korean J. Chem. Eng.*, **25**(4), 758-763(2008).
9. Okuyama, N., Komatsu, N., Shigehisa, T., Kaneko, T. and Tsuruya, S., "Hyper-Coal Process to Produce the Ash-Free Coal," *Fuel Process. Technol.*, **85**, 947-967(2004).
10. Renganathan, K., Zondlo, J. W., Mintz, E. A., Kneisl, P. and Stiller, A. H., "Preparation of an Ultra-Low Ash Coal Extract under Mild Conditions," *Fuel Process. Technol.*, **18**, 273-278(1988).
11. KIER Research Report, Development of Technology for the Ash-less Coal Production and its Application(2010).
12. Mozgawa, W., Krol, M., Dyczek, J. and Deja, J., "Investigation of the Coal Fly Ashes using IR Spectroscopy," *Spectrochimica Acta*, **132**, 889-894(2014).
13. Kim, K. H., "A Study on Effect of Coal and Solvent Properties on Coal Solvent Extraction," Ph.D. dissertation, Seoul National University(2014).
14. Lee, S. H., Shon, E. K. and Park, S. W., "Changes in Organic Structure of Coals after Treatment with Molten Caustic Leaching," *Korean J. Chem. Eng. Res.*, **33**, 675-683(1995).
15. Yoshida, T., Sasaki, M., Ikeda, K., Mochizuki, M., Nogami, Y. and Inokuchi, K., "Prediction of Coal Liquefaction Reactivity by Solid State ^{13}C NMR Spectral Data," *Fuel*, **81**(11-12), 1533-1539(2002).