

## LFR에서 탄종에 따른 휘발분과 산소농도가 타르와 수트의 발생률에 미치는 영향

정태웅\* · 김용균\* · 김진호\* · 이병화\*\* · 송주현\*\*\* · 전충환†

\*부산대학교 기계공학부  
609-735 부산시 금정구 장전동 산 30  
\*\*부산대학교 화력발전에너지분석기술센터  
609-735 부산시 금정구 장전동 산 30  
\*\*\*부산대학교 기계공학부, 기계기술연구소  
609-735 부산시 금정구 장전동 산 30  
(2011년 12월 13일 접수, 2012년 10월 23일 채택)

## Effect of Volatile Matter and Oxygen Concentration on Tar and Soot Yield Depending on Coal Type in a Laminar Flow Reactor

Tae Yong Jeong\*, Yong Gyun Kim\*, Jin Ho Kim\*, Byoung Hwa Lee\*\*, Ju Hun Song\*\*\* and Chung Hwan Jeon†

\*Graduated School of Mechanical Engineering, Pusan Nat'l University, 30 Jangjun-dong, Kumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

\*\*Pusan Clean Coal Center, Pusan Nat'l University, 30 Jangjun-dong, Kumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

\*\*\*School of Mechanical Engineering, RIMT, Pusan Nat'l University, 30 Jangjun-dong, Kumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

(Received 13 December 2011; accepted 23 October 2012)

### 요 약

본 연구에서는 다양한 석탄 연구에 적용되고 있는 층류 반응기(LFR)를 이용하여 열분해와 연소 분위기에서 탄종에 따른 화염형상을 분석하였고, 휘발분 함량이 다른 두 석탄의 타르와 수트의 발생률을 구하였으며 이를 좌 입자의 표면적 및 표면 형상 변화와 함께 비교하였다. 본 연구에서 사용된 층류 반응기는 화염형상을 가지적으로 분석하기에 뛰어나므로 석탄이 반응할 때 생성되는 수트 클라우드를 측정하여 그 형상 변화를 근거로 탈휘발의 종료 지점을 가정하였다. 휘발분 함량이 많은 Berau 탄은 Glencore A.P. 탄보다 수트 클라우드의 폭과 길이가 증가하였고, 연소 분위기에서는 좌와 수트의 산화반응에 의하여 열분해 때보다 화염과 수트 클라우드의 길이가 짧아지면서 더 밝은 빛을 내었다. 포집높이 50 mm까지에서는 휘발분 함량이 많은 Berau 탄의 타르와 수트 발생률이 Glencore A.P. 탄보다 작았다. 이는 석탄 연료의 조성 중 Berau 탄내에 상대적으로 높은 산소 성분의 함량과 OH· 같은 라디칼들로 인해 타르가 산화되기 때문이다. 반면에, 50 mm 이후부터는 Berau 탄이 Glencore A.P. 탄보다 더 많은 타르와 수트의 발생률이 나타나며 탄종간에 수트 발생률의 역전현상이 일어나는데 이는 좌 입자 내부의 휘발물질과 탈휘발 과정에서 생성된 화염 속의 잔여 타르 및 light gas 성분이 반응하여 수트를 발생시켰기 때문이다. 이를 통해서 석탄 내의 휘발분의 함량과 산소농도는 수트 클라우드의 길이와 폭에 명확한 영향을 주며, 수트 발생률에 매우 중요한 인자라는 것을 확인할 수 있었다. SEM과 B.E.T.의 결과로부터 탈휘발이 종료된 후에도 좌 입자 내부의 잔존 휘발물질이 분출되면서 타르와 수트가 발생함을 확인할 수 있었고, 각 탄의 휘발분 함량과 기공의 발달 차이를 통해서 100 mm 이후에 나타난 타르와 수트의 발생률 역전 현상을 설명할 수 있었다.

**Abstract** – This study was performed by using an LFR (laminar flow reactor), which can be used to carry out different types of research on coal. In this study, an LFR was used to analyze coal flames, tar and soot yields, and structures of chars for two coals depending on their volatile content. The results show that the volatile content and oxygen concentration have a significant effect on the length and width of the soot cloud and that the length and width of the cloud under combustion conditions are less than those under a pyrolysis atmosphere. At sampling heights until 50 mm, the tar and soot yields of Berau (sub-bituminous) coal, which contains a large amount of volatile matter, are less than those of Glencore A.P. (bituminous) coal because tar is oxidized by the intrinsic oxygen component of coal and by radicals such as OH·. On the other hand, at sampling heights above 50 mm, the tar and soot yields of Berau coal are higher than those of Glencore A.P. coal by reacted residual volatile matter, tar and light gas in char and flame. With above results, it is confirmed that the volatile matter content and the intrinsic oxygen component in a coal are significant parameters for length

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: chjeon@pusan.ac.kr

and width of the soot cloud and yields of the soot. In addition, the B.E.T. results and the images of samples (SEM) obtained from the particle separation system of the sampling probe support the above results pertaining to the yields; the results also confirm the pore development on the char surface caused by devolatilization.

Key words: LFR (Laminar Flow Reactor), Devolatilization, Pyrolysis, Tar-soot, Soot Cloud

## 1. 서 론

석탄연료는 한국의 전력생산에 있어서 큰 비중을 차지해왔으며 2010년 국내 전력생산에 사용되는 전체 에너지원 중에서 석탄이 차지하는 비중은 43.6%에 달하고 있다[1]. 현재, 미분탄을 연료로 운송 중인 국내외의 화력 발전소들은 이산화탄소를 비롯한 공해물질의 배출저감, 발전효율의 향상 및 석탄연료의 가격상승에 따른 저열량탄(low calorific coal)의 사용 확대라는 이슈들로 인하여 새로운 도전에 직면하고 있다.

석탄연소과정은 건조, 입자가열, 열분해(Pyrolysis) 그리고 화 연소(Char combustion)를 거치며, 이중 발열반응은 열분해에 의한 휘발분연소와 화 연소로 크게 두 부분으로 이루어진다. 휘발분 연소는 열분해과정에서 분출되는 탄화수소 등의 휘발물(Volatile matter)과 산소가 반응하는 균일반응(Homogeneous reaction)이며 화 연소는 열분해 과정 후 생성되는 화와 산소의 불균일반응(Heterogeneous reaction)이다. 통상 석탄연소의 효율은 화 연소에 의해 결정되지만 저열량탄으로 갈수록 휘발성분이 많아지고 고정탄소가 적어지기 때문에 저열량탄의 경우 휘발분연소가 연소효율에 큰 영향을 미친다. 일반적으로 석탄연료의 화염에서는 수많은 기체상과 미세한 고체상 입자들의 이동(Transport phenomenon)과 그들의 화학반응(Chemical reaction)이 일어나고 있으며 열분해과정 중 석탄 입자에서 발생하는 초기 반응으로 인해 고상의 석탄 입자가 가열되어 변형되기 쉽게 부드러워지는 후형질과정(Metaplast process)을 거쳐 도달한다[2]. 이때, 석탄 입자로부터 light gas(주로 HCN, CH<sub>4</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>), 화 그리고 타르와 같은 생성물이 발생한다. 타르 성분은 고온에서 고분자 탄화수소의 기체상으로 존재하며 상온에서 응축된 액상으로 존재한다. 이러한 타르 성분은 2차 탈휘발 과정을 거치면서 탄소가 주성분인 수트를 발생시키는 원인으로 알려져 있다[4]. 이제까지 보고된 바에 의하면, 석탄연료로부터 발생하는 수트 입자는 아주 미세한 크기에 비해 상대적으로 큰 표면적을 가지기 때문에 화염의 강도와 버너 근접 영역에서의 복사 열전달에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 수트 입자에 의한 복사 열전달로 인해 반응로의 주변 벽의 온도가 상승하고 버너 부근에서는 150~200 K의 온도강하가 나타나게 된다. 또한 증가된 복사 열전달에 의해 국부적인 연소 온도에도 영향을 미쳐, 결국 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> 등의 오염 물질 형성에도 영향을 준다. 뿐만 아니라 미분탄 보일러로부터 나온 회 속에 함유된 미연분의 원인 중 하나로 밝혀지고 있다[3,4]. 최근의 보고에 의하면 휘발분이 많은 저열량탄(주로, 아역청탄 계열)은 타르의 발생, 즉 수트의 발생 가능성이 많으며, 결과적으로 회분 중에 다량의 미연분이 함유되어 있음을 보여주고 있다[5]. Fig. 1은 탈휘발 과정에 대한 반응 개략도로서 저열량탄의 사용이 급증하고 있는 시점에서 석탄의 열분해과정에 포함된 다양한 메커니즘을 보여주고 있다. 그러나 탈휘발 과정 중에 발생하는 타르와 수트의 메커니즘 및 원리는 아직까지 명확하게 밝혀지지 않고 있으며 이에 따른 연구가 더욱 필요한 실정이다.

따라서 본 연구를 통해 미분탄의 연소 과정을 잘 모사하는 층류 반응기(LFR, Laminar Flow Reactor)를 활용하여 열분해 및 연소 분

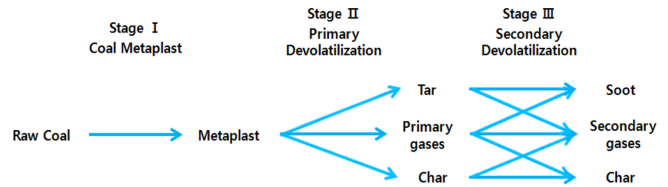


Fig. 1. The reaction schematic of coal devolatilization.

위기에서 휘발분 함량이 다른 석탄연료의 화염을 확인하고 탈휘발 과정에서 생성되는 타르와 수트의 발생률을 확인하였다. 또한, 실험 조건에서 포집한 화 입자의 기공발달을 분석하여 탈휘발 과정에서 생성되는 타르와 수트에 대한 발생률의 경향과 비교하였다.

## 2. 본 론

### 2-1. 실험 장비

LFR 장치는 많은 발전소에서 채택하고 있는 미분탄연소의 연소 환경을 온도와 온도상승률의 관점에서 잘 모사할 수 있는 실험 장치로 알려져 있다[5]. 본 연구에 있어서 사용한 LFR 시스템은 부산대학교 화력발전에너지분석기술센터의 지원으로 직접 설계, 제작한 장치로서, Fig. 2에 개략도를 나타내었다. LFR 장치는 다음의 주요 구성품으로 이루어져 있다.

#### 2-1-1. 반응기

사각단면 형상을 갖는 석영관으로 버너 위에 장착된다. 본 실험에서는 CO와 O<sub>2</sub>의 연소 및 열분해를 통해 평판화염(Diffusion-flat flame)을 형성하였다. 투명한 석영관 반응기를 통해 열분해와 연소 분위기에서의 평판화염이 안정적으로 버너 상부에 형성되었는지 확인할 수 있었으며 버너로부터 분리가 가능하도록 설계되었다.

#### 2-1-2. 평판 화염 버너

헨켈 버너를 원형으로 설계, 제작되었으며, 석탄입자들을 연속적으로 청색의 고온 층류평판화염 위에 띄워 탈 수 있도록 하는 열원(승온율 10<sup>5</sup> K)을 제공한다. 버너의 평판 화염면은 산화제의 통로로 사용되는 셀과 청염을 생성시키는데 필요한 연료공급 셀 그리고 석탄 입자가 공급되는 피딩 셀로 구분되어 있다. 육각 허니컴 모양의 셀 매트릭스에 스테인레스 모세관(내경 0.6 mm)을 일정한 등 간격으로 삽입하여 제작되었으며 전체 평판 화염면은 Fig. 2에 나타난 것처럼 사각형 단면(44 mm×43 mm)이다.

#### 2-1-3. 미분탄 공급 장치

석탄입자연소실험에 있어서 가장 큰 난점 중의 하나는 마이크로 크기의 입자를 정량적으로 공급하는 것이다. 미소석탄입자의 연소실험을 위하여 여러 종류의 입자공급장치가 개발되어 사용되고 있다[6]. 본 실험에서 사용된 입자 공급기는 Fig. 2에 나타내었다. 석탄입자를 저장하는 주사기(Syringe), 조절된 속도로 일정량의 석탄을 공

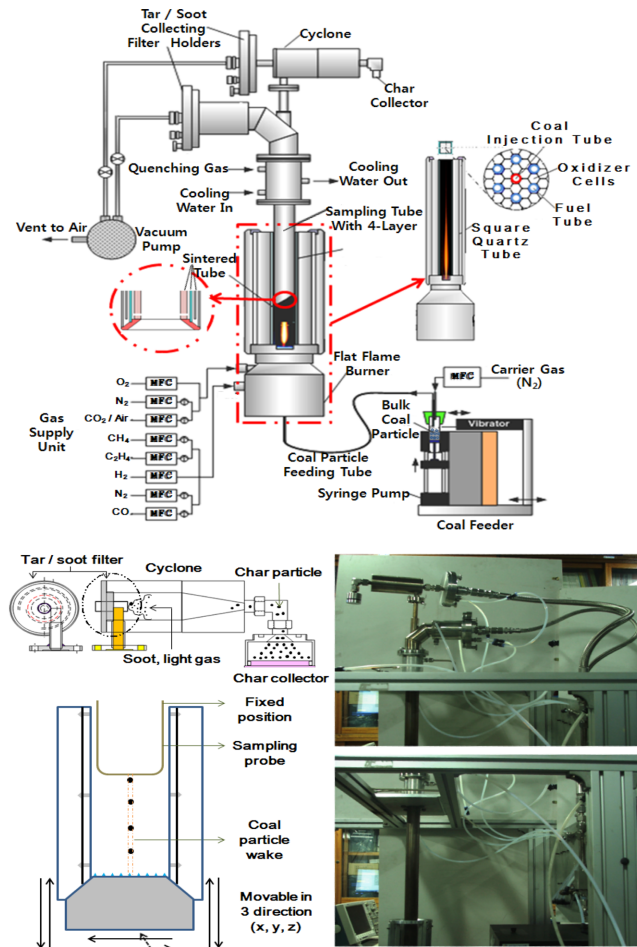


Fig. 2. Schematic of experiment apparatus.

급하기 위한 플런저(Plunger), 이 둘을 밀어 올리는 기능을 하는 주사기 펌프(Syringe pump), 두 개의 모세관 튜브(Capillary tube), 진동판(Vibrator)으로 구성되고 있다. 두 개의 모세관은 주사기 끝단을 밀폐시키기 위한 우레탄 고무마개를 관통하여 주사기 내부로 삽입되어, 하나는 이송용 질소가스를 주입하는 통로로 사용하며, 다른 하나는 석탄입자를 질소가스에 실어 버너로 공급하기 위한 통로로 사용된다. 한편 진동판은 우레탄 고무마개에 부착되어 주사기에 적절한 진동을 가하여 석탄입자가 표면으로부터 부유하도록 하는 역할을 한다. 이 때, 공급한 석탄의 양을 정확하게 도출하기 위해서 실험 전과 후를 구분하여 최 포집기(Char collector), 타르 및 수트 필터, 시린지 무게, 석탄 공급을 위해 사용된 플렉시블 튜브(Flexible tube)의 무게를 마이크로 밸런스(Micro balance)를 이용하여 측정한다.

#### 2-1-4. 샘플링 프로브

실험의 결과를 도출하기 위하여 석탄 입자가 반응하고 난 후 반응 생성물들을 분리, 포집할 수 있는 특별한 장치가 필수적이다. Fig. 2에서 볼 수 있는 수냉식 샘플링 프로브는 석탄입자의 반응 생성물인 최(Char) 입자와 NOx, SOx와 같은 가스상의 배기 배출물들 그리고 탈휘발 과정에서 발생하는 것으로 알려진 끈적한 액체질의 타르 및 대부분의 조성이 탄소인 고상의 수트 입자를 따로 포집할 수 있게 설계, 제작되었다.

버너 상부에 놓인 투명한 석영 반응기 내부에 위치하도록 하였으

며 석탄입자의 체류시간(Residence time)에 따른 영향을 확인할 수 있도록 반응기 내부에서 상하로 이동할 수 있도록 설치되었다. 평판 확산화염을 지나는 석탄입자들은 주어진 가스 분위기하에서 밝은 빛을 내며 연소하거나 열분해하게 되는데 이러한 입자들은 샘플링 프로브 후단부에 연결되어 있는 진공펌프에 의하여 프로브 속으로 빨려 들어간다. 다공성 재질로 구성된 프로브의 가장 안쪽 내벽에서는 반응하고 있는 입자들의 반응을 강제로 종료시키기 위한 질소 급냉(Quenching)가스가 배출되도록 하였다.

상대적으로 무게가 가벼운 배기가스와 타르 그리고 수트 입자의 일부는 하부 필터를 통해 걸러지며 char 입자와 일부 타르 및 수트 입자는 관성력에 의해 상부의 사이클론을 통과한다. Char 입자는 원심력에 의해 사이클론 내벽을 타고 char 포집기에 모이게 되고, 하부에서 걸러지지 않은 타르와 수트 입자는 상부의 포집필터에 의해 포집된다. 타르 및 수트의 발생량은 타르 및 수트 필터의 무게를 측정하여 구하는데 이를 위해서 필터의 겉보기 수분을 제거해야 하므로 실험직전에 평판화염만 띄운 상태에서 15분 정도 가열시켜 필터에 흡착되어 있는 수분이 증발된 상태의 필터 무게를 측정하고 실험을 진행한 후 타르 및 수트가 포집된 필터의 무게 차이로부터 구한다.

#### 2-1-5. 가스 공급 장치

버너로 공급되는 모든 가스는 평판확산화염을 만들기 위한 연료 및 산화제, 석탄입자를 이송하기 위한 이송용 가스이다. 열분해와 연소 분위기의 평판화염은 온도, 산소 농도, 수분량에 따라 사용하는 연료 및 산화제를 선택, 혼합하여 형성되었다. 모든 가스는 질량유량 제어장치(MFC, Mass Flow Controller)에 의해 제어되며 산화제로서 산소, 연료로서 일산화탄소가스와 수소, 그리고 석탄입자 이송용 가스와 급냉 가스는 질소를 각각 사용하였다.

### 2-2. 실험 조건

#### 2-2-1. 석탄 공급량

석탄 연소 및 열분해 실험을 할 때에 가장 큰 문제로 대두되는 일정량의 석탄 공급을 위하여 일정시간 동안 공급되는 석탄입자의 무게를 제어 일정한 양으로 공급이 되는지 확인하였다. Fig. 3은 45~75  $\mu\text{m}$  크기 미분탄의 시간에 따른 공급 유량을 시험한 결과이다. 시린지 펌프에 의한 플런저 상승률에 따른 석탄입자의 공급율을 확인한 후 선정된 석탄입자 공급율의 오차  $\pm 10\%$  이하의 결과를 선택

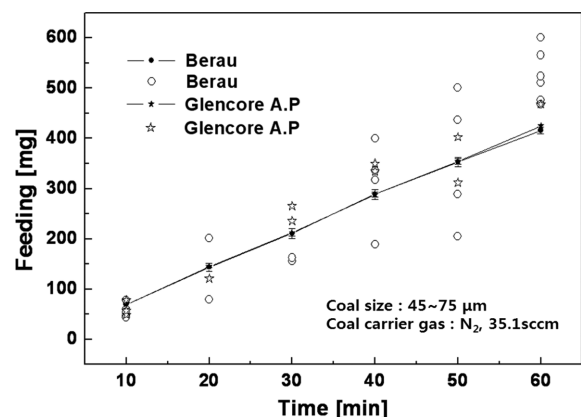


Fig. 3. Coal particle feeding calibration.

**Table 1. Results of proximate and ultimate analysis of the selected coal**

Coal (Geographic Origin)	Proximate (wt% Air Dry)				Ultimate (wt% Dry)					
	Moi.	VM	FC	Ash	C	H	O	N	S	Ash
Glencore A.P	1.49	24.2	58.9	15.4	74.2	4.68	3.4	1.74	0.32	15.7
Berau	16.3	38.5	40.5	4.7	66.4	5.2	20.5	1.47	0.85	5.62

하였으며 이 결과들 중 가장 변동폭이 적었던 20분을 기준으로 실험을 수행하였다. 그 이유는 석탄의 공급률을 명시하고 있는 선행연구의 부족과 두 번 이상의 반복 실험을 통하여 신뢰할만한 재현성이 나타나는 결과를 바탕으로 문헌에 보고하고 있기 때문이다. 한편, Essenhigh *et al.*[7]는 석탄 공급률 오차를 2.8% 라고 정확하게 표기하고 있지만 너무 많은 석탄의 공급은 과도한 수트와 휘발성분 가스의 생성 때문에 피해야 한다고 보고하고 있으며 공급되는 석탄의 양이 상대적으로 선행 연구보다 작을 때 석탄 공급의 미세한 차이가 결과에 큰 영향을 미치므로 Essenhigh *et al.*[7]의 결과와 비교하여 신뢰할만한 재현성을 얻은 것으로 사료된다.

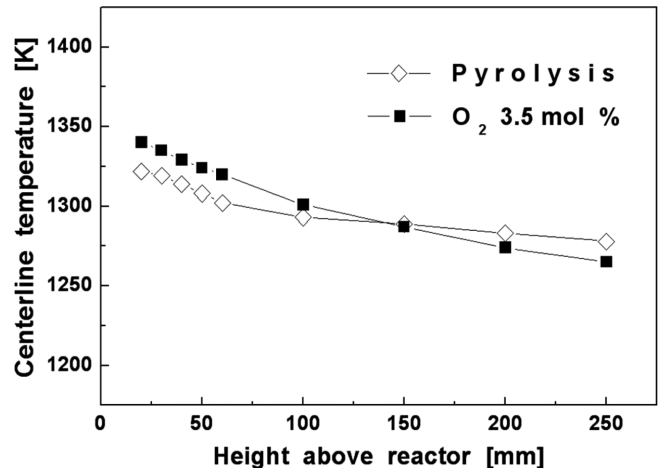
### 2-2-2. 미분탄 준비 및 물성치

실험에서 사용된 석탄은 인도네시아산 아역청탄인 Berau 탄과 호주산 역청탄인 Glencore A.P. 탄이다. 두 탄에 대한 물성치들을 Table 1에 나타나있다. 국내 화력발전소에서 사용하고 있는 1차적으로 처리된 약 400  $\mu\text{m}$  (60 mesh) 크기의 석탄 시료들을 준비하고 온도가 30~37  $^{\circ}\text{C}$  정도인 오븐에 보관하여 석탄 입자의 표면에 붙어있는 습분을 충분히 제거하도록 하였다. 이는 석탄입자의 공업분석 시 실온보다 10~15  $^{\circ}\text{C}$  높은 상태의 공기로 건조시키는 기준식 기준(Air dried basis=ADB)으로 건조하도록 ASTM에서 권장하고 있으며 40  $^{\circ}\text{C}$  이상의 온도에서는 휘발분이 기화할 수 있으므로 화재의 위험뿐만 아니라 정확한 석탄의 공업분석 결과를 알 수 없기 때문이다. 건조된 석탄 시료를 미분기와 조제용 약사발을 사용하여 조금 더 곱게 간 다음, 45~75  $\mu\text{m}$  (200 mesh)의 체로 걸러 남아있는 시료를 사용하였다. 체에 거르는 작업은 반복적으로 3~5번 수행하였다.

### 2-2-3. 반응기 내부의 가스 분위기와 온도

반응기 내부 온도는 실제 화력 발전 보일러에서 공급하는 석탄량에 비해 아주 적은 양을 공급하기 때문에 CO 평판확산화염을 생성한 후, 석탄 공급으로 인한 온도 변화를 무시하고 측정되었으며 이를 Fig. 4에 나타내었다. Ma[3]의 보고에 의하면, 열분해(Pyrolysis) 분위기로 실험할 때 반응기 내부에서 중심부분의 온도가 하부로 갈수록 감소하는 이유를 두 가지로 설명하고 있다. 그 이유는 (1) 주변의 벽 즉, 퀴츠(Quartz)로의 열전달에 의한 열손실(Heat Loss)과 (2) 복사 열손실(Radiative Heat Loss)이다. Fig. 4로부터 버너 근처에서는 석탄 입자를 공급하기 위한  $\text{N}_2$  수송 가스(Carrier Gas)로 인해 열분해 과정에서 온도 변화가 크게 나타나게 되며 반응기 하부로 갈수록 온도 변화가 줄어들고 있음을 명시하고 있다. 열분해 시 반응기 하부에서 보이는 온도 변화 현상은 과잉으로 공급해준 연료에 의해 반응하지 못한 연료들이 계속 반응을 일으키며 상기에 언급한 열손실과 화염 후 배기가스주로  $\text{CH}_4$ , CO,  $\text{H}_2$  등의 연료로 사용될 수 있는 가스의 열용량에 의해 나타나는 것으로 보인다.

반면, 연소 분위기 상태의 반응기 내부 온도는 반응기 상부에서 열분해 분위기 보다 높은 온도 분포를 나타내고 있으며 이는 산소의 존

**Fig. 4. Gas temperature profile in LFR center line.****Table 2. Gas flow condition in each experimental condition**

Gas	Experimental condition [Unit : slm]	
	Pyrolysis	Combustion
CO	4.7	4.1
$\text{H}_2$	0.7	0.7
$\text{O}_2$	2.6	3.3
$\text{N}_2$ -oxy	8.5	12
$\text{N}_2$ -fuel	10	6.5
$\text{N}_2$ -carrier	0.035	0.035
$\text{N}_2$ -quenching	27	27

재로 인해 연료와 활발한 반응이 일어나고 있음을 나타낸다. 반응기 상부의 온도 분포는 열분해 분위기보다 더 많은 온도 감소를 보이고 있는데 이는 연소 시 열분해와 마찬가지로 열손실이 발생하지만 화염 후 배기가스가 산소의 존재로 인해 열용량이 상대적으로 큰  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 생성물이 형성되기 때문에 Fig. 4와 같은 결과를 보이는 것으로 보인다.

온도 측정을 위하여 R-type 열전대를 사용하였고 빠른 응답 속도를 얻기 위하여 직경이 0.45 mm인 비드를 형성하였다. 실험을 수행하기 위하여 공급되어진 전체 가스 유량과 화염후류의 가스상 화학종을 Table 2와 Table 3에 나타내었다. 반응기 내부에 산소가 희박한 열분해 조건의 당량비는  $\Phi=1.04$  이며 연소 조건의 당량비는  $\Phi=0.73$  이었다. 연소 조건에서 화염을 형성한 후, 반응기 내부에 남아있는 전체 가스에 대한 산소의 몰분율은 3.50%이다. 또한, 열분해 분위기 시 산소의 유입 여부를 확인하기 위해 일차적으로 총 가스 유량에 의해 형성되는 화염이 진공 펌프의 진공압력과 평형을 이뤄 샘플링 프로브 입구의 화염 형상이 흔들리거나 깨지지 않는지 눈으로 보고 안정적인지 판단하였으며 최종적으로 샘플링 프로브의 끝단에 연결되어 있는 배기관과 가스 분석기(Gas analyzer)를 사용하였다. 화염이 형성되고 초기 3~10초 정도 배기관 내부의 산소로 인해 산소 성분이



**Table 3. Mole fraction of species in post flame by Chemkin code**

Condition	Equiv. ratio	Mole fraction of species in post flame						
		CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	NO	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Pyrolysis	1.0387	0.1878	0.7736	0.0289	0.0083	0.0001	0	0
Oxy (3.5%)	0.7268	0.1692	0.7635	0.0288	0.0002	0.0017	0.0364	0

검출되었으나 그 이후의 열분해 실험에서는 산소가 유입되지 않고 있음을 확인할 수 있었다.

### 3. 결 과

#### 3-1. 화염 비교

열분해 및 연소 분위기에서 석탄 입자가 반응할 때의 화염을 비교하기 위하여 CO, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 가스로 반응 조건에 따라 평판확산화염을 형성한다. Fig. 5는 LFR 장비 주변의 광원을 차단한 상태에서 측정한 화염 결과들이며 휘발분이 많은 저열량 아역청탄인 Berau 탄과 상대적으로 휘발분이 적은 역청탄인 Glencore A.P. 탄으로부터의 화염을 나타낸다. Fig. 5의 (a), (c)는 열분해 분위기에서의 각 탄종에 대한 화염이며 (b), (d)는 연소 분위기에서의 화염이다. 화염 사진으로부터 석탄 입자가 열분해 및 연소 분위기에서 반응할 때 화염구조의 변화를 확인할 수 있으며 탈휘발 과정에서 생성되는 수트 클라우드(soot cloud)를 확인할 수 있다. 본 연구에서는 클라우드의 폭이 줄어들기 시작하는 지점을 탈휘발이 종료되기 시작하는 위치로 가정하여 실험을 진행하고자 하였으며 연구의 주된 목적으로 수트 클라우드의 폭이 감소하는 위치에서 탈휘발이 종료되어 지는지를 확인하기 위해 Table 4에서 체류시간에 따른 최의 공업분석치를 추가하여 그 결과로부터 클라우드의 형상과 공업분석치에 따른 탈휘발 결과가 잘 부합함을 확인하였다. 석탄 입자가 반응할 때 반응기 내부의 가스 분위기와 탄종의 차이는 화염의 길이와 구조에 영향을

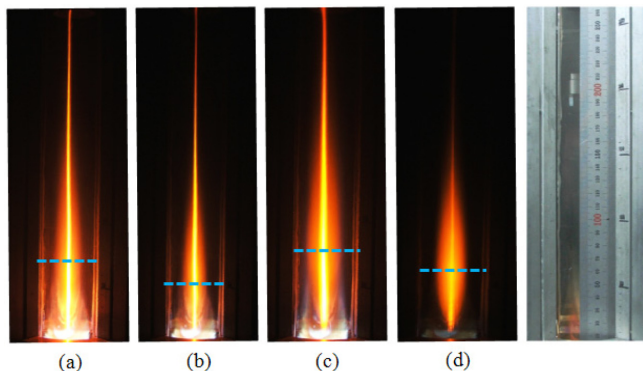
미치고 있음을 알 수 있다. 실험에서 사용한 석탄 입자의 크기는 45~75  $\mu\text{m}$ 이며 이는 화력 발전소에서 사용하는 미분탄의 크기 범위와 동일하다.

#### 3-1-1. 반응 분위기에서의 화염 비교

Fig. 5에서 알 수 있듯이 탄종에 관계없이 열분해 분위기에서의 화염은 샘플링 프로브의 입구에 도달할 때까지 석탄 입자가 지나가는 중심부분의 케적(wake)이 명확하게 나타나고 있으나 연소 분위기에서의 화염 케적은 뚜렷하게 나타나지 못하고 있다. Saastamoinen *et al.*[8]은 석탄 입자의 탈휘발이 매우 빠른 시간동안 발생하여 탈휘발이 종료된 후 최 입자의 반응이 연속적이므로 구분하기 어렵다고 보고하였다. 석탄 입자의 탈휘발과 최의 연소에 대하여 오버랩(Overlap)할 수 있는 모델을 설명하면서 탈휘발의 과정이 최 연소로 진행할 때 화염의 안정성에 영향을 준다고 명시하고 있다. Fletcher *et al.*[5]는 탈휘발과 최의 반응 구간이 석탄의 종류(Coal type), 승온율(Heating rate), 체류시간(Residenc time), 온도(Temperature), 입자 내외의 열 및 질량 전달(Intra- and extraparticle heat and mass transfer), 물리적 구조특성(Posity, swelling and softening characteristics)에 의해 좌우되므로 많은 연구가 필요한 반면 석탄 열분해 과정의 화학적 특성에 연구가 집중되어 있으며 수트와 타르의 산화반응 및 연소 과정에서의 연구가 거의 없다고 명시하고 있다.

또한, Haynes *et al.*[9]는 연료 과잉(Fuel rich) 조건과 연료 희박(Fuel lean) 조건에서의 연구 결과 연료가 희박한 연소 분위기에서 PAH(Polycyclic aromatic hydrocarbon) 혹은 피렌(pyrene)이 충분히 분해되어 수트와 타르가 부족하며 최의 반응에 영향을 주지 못한다고 하였으며, McLean *et al.*[10]의 경우, 연소 분위기에서 초기 최 반응 구간(Early stage reaction zone)에서 고분자 탄화수소(High molecular weight hydrocarbon) 성분들이 light gas로 전환되어 수트와 타르의 발생에 대한 영향이 거의 없다고 언급하고 있다.

Fig. 5로부터 수트 클라우드의 최대폭인 탈휘발과 최의 반응을 구분한 위치는 각각 (a) 6.9~7.1 cm, (b) 4.9~5.1 cm, (c) 7.7~7.9 cm, (d) 6.2~6.4 cm이며 연소 분위기에서 석탄입자의 탈휘발 과정이 열분해보다 빠른 시간에 종료되어 최 연소를 시작하고 있음을 보여준다. Table 4의 결과는 이러한 결과를 뒷받침하고 있음을 알 수 있다. 또한, 연소 분위기에서 수트 클라우드의 길이가 줄어드는 것이 확인되며 이는 탈휘발 과정에서 생성된 중간 생성물인 타르와 light gas가 산소와 반응하여 수트의 발생을 저하시켜 수트 클라우드의 길이가 줄어든 것으로 보인다[5,11].



**Fig. 5. The flame characteristics in condition of pyrolysis and combustion: (a) Glencore A.P. Pyrolysis, (b) Glencore A.P. O<sub>2</sub> 3.5 mol%, (c) Berau Pyrolysis, (d) Berau O<sub>2</sub> 3.5 mol%, all height  $z=250$  mm, coal size=45~75  $\mu\text{m}$ .**

**Table 4. Proximate analysis of collected char**

Sample	Residual volatile fraction [wt% of collected char by height above reactor]							
	50 [mm]	60 [mm]	70 [mm]	80 [mm]	90 [mm]	100 [mm]	150 [mm]	200 [mm]
Glen-pyro	12.39	11.86	<b>11.23</b>	<b>10.98</b>	10.84	10.97	10.90	10.71
Glen-oxy	<b>9.65</b>	<b>8.82</b>	9.06	8.38	8.49	9.00	8.27	·
Ber-pyro	·	8.54	<b>7.93</b>	<b>6.87</b>	6.98	6.85	6.64	6.72
Ber-oxy	5.15	<b>4.53</b>	<b>3.41</b>	3.47	3.48	3.32	3.40	·

### 3-1-2. 휘발분 함량의 차이에 의한 화염 비교

휘발분 함량이 다른 두 탄종의 화염을 통해 화염 중심의 제적주변에 생성되는 수트 클라우드의 차이를 볼 수 있다. Ma[3]와 Fletcher *et al.*[5]의 선행연구에서 알 수 있듯이 수트 클라우드는 반응기 중심부로부터 가장 외곽에 존재하고 석탄이 반응하면서 화염을 형성할 때, 샘플링 프로브(sampling probe)에 의해 화염 후류방향으로 밝은 빛기둥처럼 보이는 입자 제적(wake)과 그 주변의 휘발분 화염이 보이며 최외각에 흐릿하게 부채꼴 형상으로 전체 화염을 감싸고 있는 수트 클라우드가 나타난다. 휘발분 함량이 적은 Glencore A.P. 탄은 수트 클라우드가 상대적으로 명확하게 드러나지 않지만 휘발분 함량이 많은 Berau 탄은 화염 중심의 반경반향으로 수트 클라우드가 뚜렷이 존재하고 있는 것을 알 수 있다. Fig. 5로부터 휘발분 함량이 적은 Glencore A.P. 탄은 수트 클라우드의 전체적인 길이가 Berau 탄보다 짧음을 확인할 수 있으며 (a)와 (c), (b)와 (d)의 결과처럼 클라우드의 최대폭 위치가 차이 나는 것으로 보아 휘발분 함량이 수트 클라우드의 길이에 영향을 주는 인자임을 알 수 있다. 이러한 현상은 휘발분 함량의 차이에 의한 것으로 동일한 체류시간 동안 포집한 좌 입자의 SEM 이미지로부터 표면형상의 차이에 의해 다시 한 번 확인할 수 있으며 반응 효율과 미연분에 영향을 미칠 것으로 사료된다[12,13].

### 3-2. Tar/Soot 비교

Table 4와 Fig. 5는 반응 분위기와 휘발분의 영향을 명확하게 나타내기 위하여 석탄 입자의 최대 체류시간동안 측정된 결과이므로 타르와 수트의 발생량을 정량적으로 나타내기에는 어려움이 따른다. 본 연구에서 수행한 타르와 수트의 발생률 결과는 Berau 탄의 열분해 조건에서 생성된 수트 클라우드의 높이를 최대 체류시간으로 정한 후 체류시간을 줄여가면서 그에 따른 타르와 수트의 발생량을 나타내고 있다. Ma[3], Zhang[4]과 Fletcher *et al.*[5]에 의하면 석탄의 탈휘발 과정에서 분출되는 휘발분의 약 50%는 끈적한 액체질의 타르이며 이러한 타르 성분은 2차 탈휘발 과정을 거치면서 탄소가 주 성분인 수트의 전조가 되는 것으로 보고되고 있다. 타르 성분 중 일부는 수트가 아닌 분자량이 가벼운 light gas와 같은 기체상으로도 전환된다.

고온(1200 K~)의 탈휘발 과정을 통해 석탄 입자로부터 다환성방향족탄화수소(PAH)를 포함한 타르가 계속해서 생성되며 이러한 타르 성분과 light gas 성분들은 산소나 분출된 휘발분과 함께 수트 및 2차 탈휘발 가스들을 생성시킨다.

Fig. 6은 열분해 및 연소 분위기에서 두 탄종의 석탄 공급에 대한 타르와 수트의 발생률을 나타낸 것으로 실험을 통해 구한 공급 석탄량과 포집하여 얻은 타르 및 수트의 무게에 대한 백분율로써 확인할 수 있는 결과이다. 타르와 수트의 발생 원인이 되는 휘발분만 고려한 것이 아니라 좌와 좌 내에 잔존하고 있는 회(ash) 성분까지 고려하여 계산한 결과로써 열분해와 연소 분위기에서의 타르와 수트의 발생률은 큰 차이를 나타내고 있다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 휘발분 함량이 적은 Glencore A.P. 탄의 타르와 수트 발생률이 상대적으로 휘발분 함량이 많은 Berau 탄보다 크다는 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 7에 나타난 탈휘발 과정동안 분출된 휘발분의 총량에 따른 타르와 수트의 발생률과 light gas의 정량적인 양으로부터 Berau 탄의 light gas가 상대적으로 Glencore A.P. 탄보다 많이 발생하여 나타난 결과임을 알 수 있다. Fig. 7은 층류 반응기로 얻은 좌의 TGA 공업분석 결과를 바탕으로 고유수분과 회성분을 제외하고 좌와 휘발분만으로

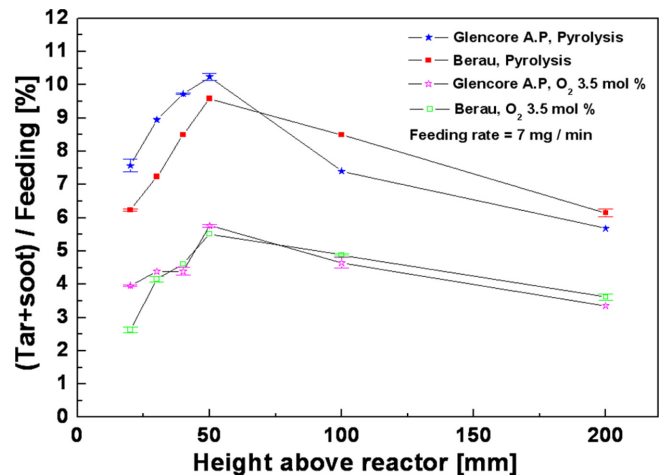


Fig. 6. Normalized tar and soot yields for the two coals.

중량비를 고찰한 결과로 겉보기 수분이 제거된 탄의 좌로부터 고유수분과 회성분을 제외한 좌와 휘발분만의 중량비 즉, wt% dry & ash free 방법으로 계산한 결과이다. 이 결과로부터 타르와 수트의 발생의 원인이 되는 휘발분에 대한 타르와 수트의 발생률 값을 알 수 있다. 다만, Solomon *et al.*[2,21]의 열분해 메커니즘에 의하면 2차 탈휘발 과정이 끝나고 좌, light gas, 타르 및 수트로 변형되어지는 과정에서 light gas의 일부가 좌 속에 잔존하거나 타르 및 수트에 존재할 수도 있지만 이러한 중간 생성물들이 전체 타르와 수트의 발생률에 큰 영향을 미치지 않는다고 보고하고 있으므로 TGA 결과를 통해 구한 wt% daf. 상태의 휘발성분을 100으로 두고 이에 대한 타르 및 수트와 light gas의 발생률을 백분율로 표시하였다.

#### 3-2-1. 반응 분위기에서의 발생률 비교

Fig. 6으로부터 두 탄종에 대한 열분해 및 연소 분위기에서의 타르와 수트의 발생률 경향을 알 수 있다. 발생률은 포집높이가 50 mm에 이르기까지 점진적으로 증가하다가 이후부터는 감소하는 경향을 보인다. 탈휘발의 종료과정과 좌의 반응이 혼재되어 있는 구간인 포집높이 50 mm 이후의 발생률 결과는 탄종에 상관없이 비슷한 경향을 보여주고 있다. 열분해에서의 발생률 값은 연소 분위기보다 높은 발생률을 나타내고 있으며 이는 산소와 타르 성분의 반응 그리고 수트의 oxidation[14-16]에 기인한 결과로 사료된다. 타르와 수트의 발생률은 석탄 내부의 산소 성분과 주변 반응 분위기에 의한 영향을 받고 있음을 확인할 수 있다.

#### 3-2-2. 휘발분 함량에 따른 발생률 비교

타르와 수트의 발생률은 Fig. 5에서 확인했던 화염형상과 같이 50 mm 이후의 높이부터 감소하고 있다. 이는 Berau 탄의 타르와 수트 발생률이 Glencore A.P. 탄의 발생률을 역전하는 현상으로 나타난다. 탈휘발 과정은 종료되어 가지만 석탄 입자 내부의 잔존 휘발 물질들과 타르의 반응은 계속해서 진행되고 있으며 탄종에 따른 휘발분 함량의 차이가 타르와 수트 발생률의 정량적인 차이로 나타나는 구간의 현상임을 확인할 수 있다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 포집높이 50 mm 이전까지, Berau 탄은 휘발물의 light gas로의 전환율이 Glencore A.P. 탄보다 많은 것으로 알 수 있다. 이는 포집높이 50 mm 이전까지 Zeng *et al.*[17], Bradley *et al.*[18]와 Webb *et al.*[19]가 논의한 바와

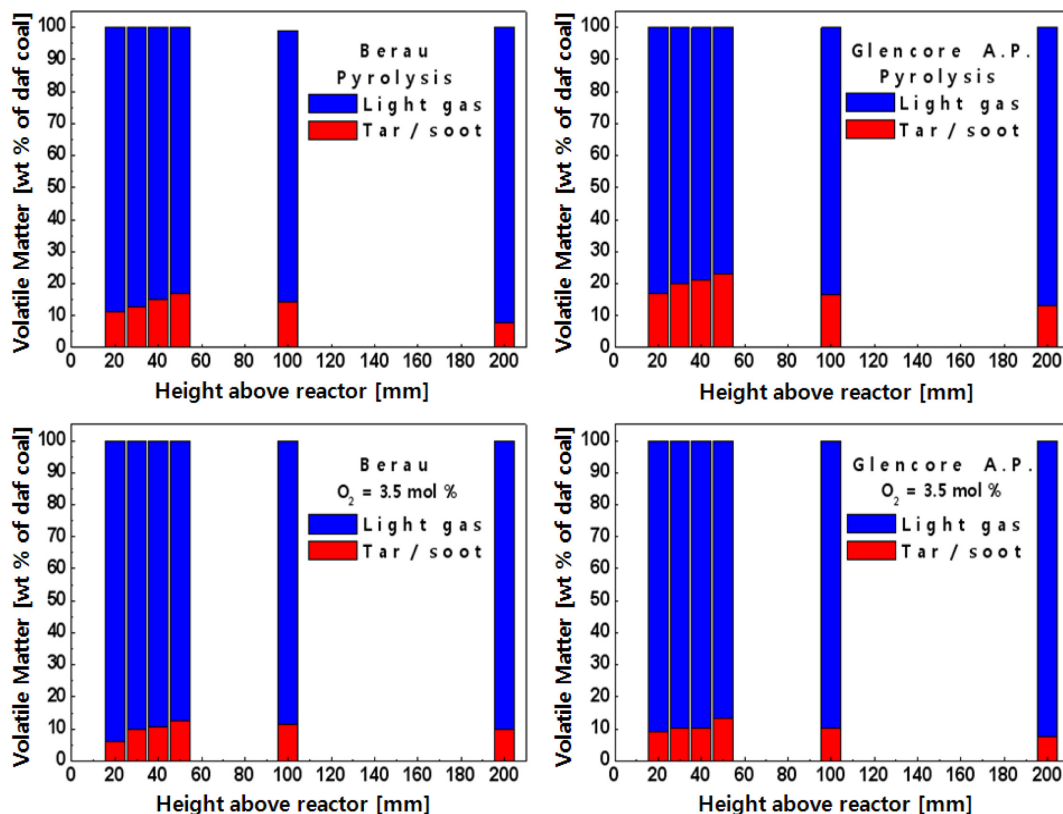


Fig. 7. The compositions of released volatile matter.

같이 Table 1에서 확인할 수 있는 Berau 탄의 높은 산소 함량에 의해 휘발분이 분출되면서 발생하는 타르가 산소 혹은 산화력이 있는 OH<sup>-</sup>, O<sup>-</sup> 같은 라디칼과의 반응으로 인하여 카본으로 이루어진 수트가 아닌 기체 성분으로 전환되어진 것으로 사료된다. Fig. 5와 Table 4의 결과로부터 Glencore A.P. 탄과 Berau 탄이 대략 50~80 mm 구간에서 전반적인 탈휘발이 종료됨을 알 수 있다. Glencore A.P. 탄과 Berau 탄의 좌를 40~100 mm까지 10 mm씩 100~200 mm까지 50 mm로 샘플링 프로브의 높이를 변화시켜가며 포집하였으며 이를 SDT Q600 TGA를 사용하여 공업분석을 실시하였고 그 결과를 비교하여 얻은 결과는 예상한 결과와 잘 부합함을 보여준다. 하지만 탈휘발이 종료되는 시점을 나타낸 결과와 Fig. 6 & 7에서 확인할 수 있는 타르와 수트의 발생률에 대한 결과는 차이가 나타난다. 이러한 차이는 Fig. 5와 Table 4에서 알 수 있듯이 탈휘발이 종료되더라도 그 구간 이후부터 탈휘발 과정에서 분출되어 나온 타르와 light gas, 그리고 좌 입자의 내부에 있는 잔존 휘발물질들이 확장된 기공(pore)을 통해 주변 가스와 반응하고 이를 통해 타르와 수트가 발생하기 때문임을 알 수 있다. 높이별 좌의 공업분석값을 통해 알 수 있는 잔존 휘발분과 Fig. 8에 제시한 좌 입자의 SEM 이미지를 통해 이 현상을 이해할 수 있다[20,21].

### 3-3. 입자 이미지 비교

Fig. 8은 샘플링 프로브로부터 포집한 좌 시료의 SEM 이미지와 타르/수트 필터로부터 얻은 필터 이미지이다. 각각의 이미지는 버너로부터 샘플링 프로브의 입구가 50, 100, 200 mm인 위치에서 확인한 것이다. 이와 같은 입자와 필터 이미지는 앞에서 논의한 결과들을 지지하여 준다. 입자들의 이미지와 함께 휘발분과 화염이 형성되는

분위기에서의 기공발달 정도를 정량적으로 분석하기 위하여 B.E.T 측정을 하여 좌 입자의 이미지와 함께 비교하고자 하였다.

#### 3-3-1. 반응 분위기에 따른 비교

샘플링 프로브로부터 포집한 좌 시료의 SEM 이미지와 타르 및 수트 필터로부터 얻은 결과는 반응 분위기에 따른 기공의 발달 정도를 잘 보여주고 있다. Fig. 8에서 나타난 기공의 발달은 탈휘발 과정동안 생성되는 타르와 수트 그리고 light gas의 양을 예측할 수 있게 하며 기공의 존재로 인해 열분해 및 연소 분위기에서 석탄 입자가 반응할 때, 휘발분이 분출되고 있음을 확인하게 도와준다. 화염사진에서 예측했던 탈휘발의 종료 지점은 50 mm에서의 기공발달 정도로 보아 열분해 분위기보다 연소 분위기에서 더 빠르다는 것을 확인할 수 있다. 이는 탈휘발이 종료되어 가는 포집높이 50 mm에서의 결과는 Berau 탄이 Glencore A.P. 탄보다 기공이 발달했음에도 불구하고 타르와 수트의 발생률이 적음을 통해 알 수 있다. Table 4와 Fig. 5의 결과를 통해 연소분위기에서의 결과는 SEM 이미지와 일치하고 있음을 알 수 있다. 하지만 열분해 분위기의 결과는 SEM의 이미지를 통해 50~100 mm 사이에서 탈휘발이 종료되고 좌가 반응하고 있음을 유추하는 근거로써 보인다. 이러한 연소 분위기와 열분해 분위기 사이의 차이는 타르와 수트의 발생률 결과에서도 언급했듯이 Berau 탄의 산소 성분과 산화력이 있는 라디칼의 영향으로 인해 나타난 결과로 사료되며 산소 성분은 타르와 수트의 발생을 저하시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

#### 3-3-2. 휘발분 함량에 따른 비교

휘발분 함량의 차이에 의해 100~200 mm 높이에서 확인하였던 타



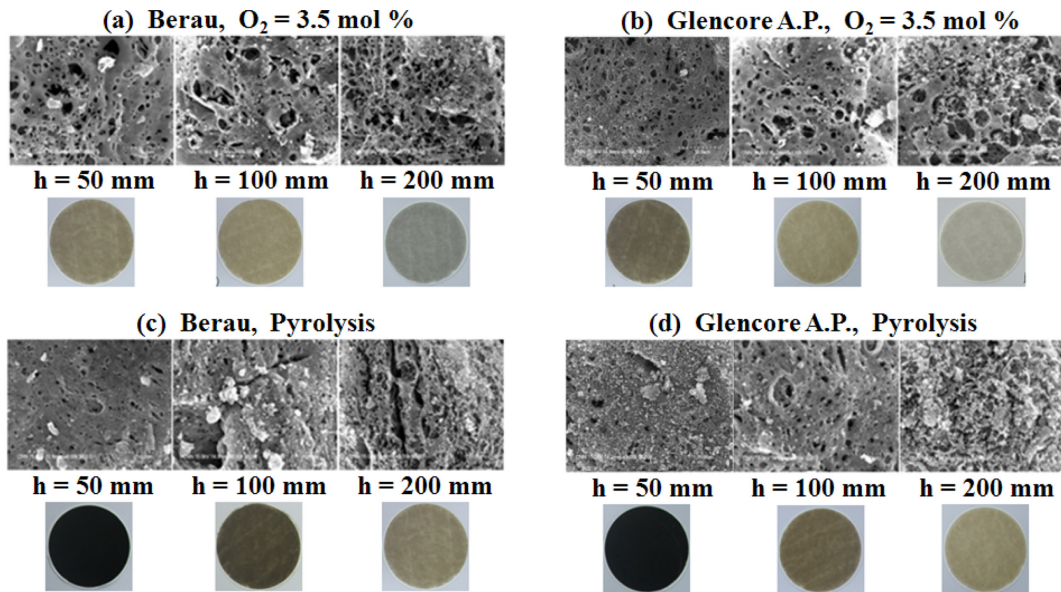


Fig. 8. The images of SEM on chars and filter of tar and soot collected in the two coals as a function of height above reactor and gas atmosphere.

Table 5. B.E.T results of samples

Sample	N <sub>2</sub> adsorption [77.33 K]	
	(1) Pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	(2) BET surface area [m <sup>2</sup> /g]
Glencore A.P.-pyrolysis-50 mm	0.041606	136.8749
Glencore A.P.-pyrolysis-100 mm	0.053295	164.7896
Glencore A.P.-pyrolysis-200 mm	0.058338	208.7411
Glencore A.P.-oxy(3.5%)-50 mm	0.024913	95.2397
Glencore A.P.-oxy(3.5%)-100 mm	0.029767	125.0755
Glencore A.P.-oxy(3.5%)-200 mm	0.04878	156.9296
Berau-pyrolysis-50 mm	0.108143	319.6718
Berau-pyrolysis-100 mm	0.098506	331.803
Berau-pyrolysis-200 mm	0.099513	346.5247
Berau-oxy(3.5%)-50 mm	0.057503	268.162
Berau-oxy(3.5%)-100 mm	0.073012	276.131
Berau-oxy(3.5%)-200 mm	0.073944	277.3485

르와 수트 발생률의 결과를 설명할 수 있다. 100~200 mm 높이에서 타르와 수트의 발생률 값은 열분해 및 연소 분위기에서 비슷한 경향으로 나타난다. 이는 50 mm 이후부터 석탄입자의 휘발분 함량에 의한 기공의 증대와 함께 선행 연구자들의 보고처럼 좌 입자 내부에 있는 잔존 휘발물질들과 화염 속에 남아있는 타르 및 light gas가 계속해서 수트를 생성시키고 있기 때문이다. 휘발분의 함량에 따라 100 mm 높이까지 좌 시료의 표면 형상은 뚜렷한 차이가 나타나고 있으나 200 mm 높이에서는 비슷한 기공의 발달 정도를 확인할 수 있다. 또한, Table 5는 SEM 결과와 같은 좌 시료를 N<sub>2</sub> 흡착법에 의해 좌 입자의 기공의 발달 정도와 표면적을 나타낸 B.E.T 결과이다[22,23]. Table 5에서 알 수 있듯이 동일한 분위기에서 휘발분 함량이 많은 Berau 탄이 Glencore A.P 탄보다 표면적과 기공체적이 큰 것을 알 수 있으며 SEM 이미지에서 확인한 결과와 마찬가지로 휘발분의 함량에 따라 50~100 mm 높이까지는 좌 시료의 표면 형상과 B.E.T 결과가 비슷한 경향을 보이고 있다. 100~200 mm 높이까지의 결과는 SEM 이미지 만으로 확인할 수 없었던 결과를 나타내고 있는데

Berau 탄의 결과가 일정한 반면 Glencore A.P 탄은 어느 정도의 차이를 보인다. 이것은 휘발분 석탄의 반응성과 관련하여 동일한 체류 시간 동안 아역청탄인 Berau 탄의 반응은 종결되어 가고 있지만 역청탄인 Glencore A.P 탄의 반응은 계속되고 있음을 나타낸다. 이러한 결과는 Fig. 5에서 나타난 화염 형상과도 잘 일치하는 결과이며 타르와 수트의 발생률 결과와도 잘 부합하고 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구는 층류 반응기(LFR)로 열분해와 연소 분위기에서의 화염 형상을 분석하고 수트 클라우드를 통해 탈휘발이 종료되는 지점을 예측하여 좌의 공업분석을 통해 휘발분 변화와 함께 비교하였다. 또한, 휘발분 함량이 다른 두 석탄의 타르와 수트의 발생률을 구하였으며 이를 좌 입자의 표면적 및 표면 형상 변화와 함께 비교하였다. 선행연구자들은 석탄 반응 시 탈휘발의 종료 구간과 좌의 연소 시작 구간을 구분하기가 매우 어려우며 실험결과와 화염형상으로부터 대



략적인 위치를 가정하여 결과를 도출하거나 별도로 구분지어 연구를 진행하여왔다. 이에 본 연구에서는 화염형상을 시각적으로 구현하기에 뛰어난 층류 반응기를 활용하여 석탄이 반응할 때 생성되는 수트 클라우드를 측정하여 그 형상 변화를 근거로 탈휘발의 종료 지점을 가정하였으며, 최의 TGA 결과로부터 휘발분 변화과정을 확인하고 석탄의 탈휘발과 연소 반응의 시종을 예측하고 구분하고자 하였다. 제시된 최의 SEM과 B.E.T 결과는 탈휘발과 연소과정 중, 석탄의 표면 형상 변화를 보여주고 있으며 그 결과는 수트와 타르의 결과와 잘 부합하고 있음을 알 수 있다.

(1) 휘발분 함량이 많은 Berau 탄은 Glencore A.P. 탄보다 수트 클라우드의 폭과 길이가 증가하였으며 열분해 및 연소 분위기의 화염 형상으로부터 탈휘발이 종료되는 위치를 가정할 수 있었다. 또한, 최의 공업분석 결과와 비교하여 탈휘발이 종료되는 위치를 예측할 수 있었다. 연소 분위기에서는 최와 수트의 산화반응에 의하여 열분해 때보다 화염과 수트 클라우드의 길이가 짧아지면서 더 밝은 빛을 내었다.

(2) 포집높이 50 mm까지 휘발분 함량이 많은 Berau 탄의 타르와 수트 발생률이 Glencore A.P. 탄보다 작았다. 이는 석탄 연료의 조성 중 Berau 탄내에 상대적으로 높은 산소 성분의 함량으로 인해 타르가 light gas로 변환되는 것으로 나타났다. 50 mm 이후부터는 Berau 탄이 Glencore A.P. 탄보다 더 많은 타르와 수트의 발생률이 나타나며 발생률의 역전현상이 일어나는데 이는 최 입자 내부의 휘발물질과 탈휘발 과정에서 생성된 화염속의 잔여 타르 및 light gas 성분이 반응하여 수트를 발생시켰기 때문이다.

(3) SEM과 B.E.T의 결과로부터 탈휘발이 종료된 후에도 최 입자 내부의 잔존 휘발물질이 분출되면서 타르와 수트가 발생함을 확인할 수 있었다. 각 탄의 휘발분 함량과 기공의 발달 차이는 100 mm 이후에 나타난 타르와 수트의 발생률 역전 현상을 설명할 수 있었다.

## 감 사

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었습니다.

## 참고문헌

1. Korea Electric Power Corporation, "Statistics of Electric Power in Korea," **80**, 20-21(2010).
2. Solomon, P. R., Suuberg, E. M. and Serio, M. A., "Coal Pyrolysis: Experiments, Kinetic Rates and Mechanisms," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **18**(133), 587-597(1992).
3. Ma, J., "Soot Formation During Coal Pyrolysis," Ph.D. dissertation, *Department of Chemical Engineering, Brigham Young University*(1996).
4. Zhang, H., "Nitrogen Evolution and Soot Formation During Secondary Coal Pyrolysis," Ph.D. dissertation, *Department of chemical engineering, Brigham Young University*(2001).
5. Fletcher, T. H., Ma, J., Rigby, J. R., Brown, A. L. and Webb, B. W., "Soot in Coal Combustion Systems," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **23**(3), 283-301(1997).
6. Molina, A., "Evolution of Nitrogen During Char Oxidation," Ph.D. dissertation, *Department of Chemical and Fuels engineering, University of Utah*(2002).
7. Essenhigh, R. H. and Howard, J. B., "Pyrolysis of Coal Particles in Pulverized Fuel Flames," *I&EC Process Design and Development*, **6**(1), 74-84(1967).
8. Saastamoinen, J., Gurgel Veras, C. A., Carvalho Jr, J. A. and Aho, M., "Overlapping of The Devolatilization and Char Combustion Stages in The Burning of Coal Particles," *Combust. Flame*, **116**(4), 567-579(1999).
9. Haynes, B. S., "Soot and Hydrocarbons in Combustion, In : Bartok, W. and Sarofim, A. F. (Eds); *Fossil fuel Combustion-A Source Book*, John Wiley, New York, 261pp(1991).
10. McLean, W. M., Hardesty, D. R. and Pohl, J. H., *Eighteenth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1239pp(1980).
11. Brown, A. L., "Modeling Soot in Pulverized Coal Flames," Master of Science, *Department of Chemical Engineering, Brigham Young University*(1997).
12. Yu, J., Lucas, J. A. and Wall, T. F., "Formation of The Structure of Chars During Devolatilization of Pulverized Coal and Its Thermoproperties: A Review," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **33**, 135-170(2007).
13. Fletcher, T. H., "Chemical Structure of Char in The Transition from Devolatilization to Combustion," *Energy Fuels*, **6**, 643-650(1992).
14. Park, C. and J. P. Appleton, "Shock-Tube Measurements of Soot Oxidation Rates," *Combust. Flame*, **20**, 369-379(1973).
15. Frenklach, M. and H. Wang, "Detailed Modeling of Soot Particle Nucleation and Growth," *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, 1559-1566(1990).
16. Radcliffe, S. W. and J. P. Appleton, "Soot Oxidation Rates in Gas Turbine Engines," *Combust. Sci. Technol.*, **4**, 171-175(1971).
17. Zeng, D., Hu, S., Sayre, A. N. and Sarv, H., "On The Rank-dependence of Coal Tar Secondary Reactions," *Proceedings of the Combustion Institute*, **33**, 1707-1714(2011).
18. Bradley, D., Lawes, M., Park, H. Y. and Usta, N., "Modeling of Laminar Pulverized Coal Flames with Speciated Devolatilization and Comparisons with Experiments," *Combust. Flame*, **144**, 190-204(2006).
19. Webb, B. W., Ma, J. and Fletcher, T. H., "Conversion of Coal Tar to Soot During Coal Pyrolysis in A Post-flame Environment," *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, 3161-3167(1996).
20. Saxena, S. C., "Devolatilization and Combustion Characteristics of Coal Particles," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **16**, 55-94(1990).
21. Solomon, P. R., Fletcher T. H. and Pugmire, R. J., "Progress in Coal Pyrolysis," *Fuel*, **72**(5), 587-597(1993).
22. Park, N. S., Moon, S. H., Lee, H. I., Lee, W. Y. and Rhee, H. K., "Variation in the Surface and the Gasification Properties of Coal Chars with Pyrolysis Rates," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **31**(2), 235-243(1993).
23. Wang, X. and He, R., "Comparison of Fractal Properties of Porous Structures during Coal Devolatilization," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(3), 466-470(2007).