

석탄화염내 화학반응에 관한 연구

박호영* · 안달홍 · 김종진

한국전력 전력연구원 · 연소신발전그룹

Chemical Reactions in the Coal-Methane-Air Flame

Ho Young Park*, Dal Hong Ahn and Jong Jin Kim

Advanced Power Generation & Combustion Group,
Korea Electric Power Research Institute, KEPCO

요 약

본 연구는 화염안정을 위해 약간의 메탄을 첨가한 1차원, flat, 예혼합, 층류 석탄-공기 화염구조에 관한 연구로서 반응영역을 늘리기 위해 0.3 atm에서 운전되는 저압버너를 사용하였다. 본 연구에서는 가스 온도, 주유가스의 농도, 샘플된 촉의 분석과 화염속도에 대하여 여러 모델들의 해석결과를 실험결과와 서로 비교하였다. 여러 모델중 촉 표면적 지수($S=4$)와 휘발성분에 대해 각각의 탈휘발화 속도상수를 적용한 model III*-d가 실험치와 비교적 일치함을 보여주었다. 샘플된 촉의 분석 결과 입자의 반응이 낮게 예측되어져 촉 표면적지수를 증가시켜야만 했다. 이 지수는 촉의 반응 표면적에 대한 민감도 분석으로부터 얻어진 결과였고 model III*-d의 화염속도 해석결과는 대부분의 측정치에 근접한 결과를 보여주고 있다. 고체 입자 직경은 열적 지연과 반응표면적을 통하여 탈휘발화율과 촉 산화에 큰 영향을 주며 이는 곧 화염속도에 영향을 주고 있음을 보여주었다.

Abstract — The present study is described of the flame structure of one-dimensional, flat, premixed, laminar, coal-air flame with some addition of methane for the flame stability. A low pressure burner operating at a combustion pressure of 0.3 atm was employed in order to extend the reaction zone. Predicted results from the models considered in the present study are compared with experimental results. Comparisons are included gas temperatures, species concentrations, char analysis and measured burning velocity. Among the models, Model III*-d, which specified devolatilization rate constants and a char surface area factor $S=4$, resulted in good agreement within the present experimental ranges. The results of char analysis suggest that the extent of the reaction occurring on the particle might be underestimated in the model so that the char surface area should be increased. A value of 4 for this factor was given by sensitivity analysis of changes in char surface area. Again, model III*-d gave satisfactory predictions of burning velocities over most of the experimental range studied. It has been clearly shown that the particle diameter appreciably affects the rates of devolatilisation and char oxidation through the effects of thermal lag and volumetric reactive surface area, consequently laminar burning velocity.

1. 서 론

보일러내에서의 미분탄 연소에 수반되는 현상은 복잡하여 중요 인자를 도출해내거나 신뢰성있는 해석모델을 정립시키는 것이 어려운 실정이다. 여러 물리, 화학적 현상이 복합적으로 작용하는 실제의 석탄화염을 이해하는데 있어 층류 미분탄화염의 연구는 그 기초현상에 대한

이해를 제공한다. 대기압하에서의 층류 미분탄 화염에 대한 연구들은 각기 다른 실험장치와 방법을 가지고 수행되어져 왔으며 대개의 경우 석탄화염의 연속적인 전파를 위하여 파이롯트 버너, 가연가스의 첨가, 버너 혹은 주변 내화물을 예열하는등의 방법을 사용하였다^{[1][4]}. 층류 석탄화염에 대한 초기 모델들은 복사열전달에 의한 화염 전파를 가정하였으나^{[5][6]} Smoot 등^[7]은 탈휘발화, 가

스상의 화학반응 및 최산화 모델등을 고려한 1차원, 층류화염에 대한 해석을 수행하였고 광범위한 범위의 석탄을 공급하여 화염속도를 측정하였다. 최근에 Bradley 등⁽⁸⁾은 0.3 atm에서 운전되는 저압 버너를 사용하여 메탄이 첨가된 석탄화염의 온도를 CARS(Coherent Anti-stokes Raman Scattering) 기법을 사용하여 측정하고 이를 해석 결과와 비교하였다. 이 연구의 모델링은 석탄의 휘발분을 CH₄와 HCN으로 단순화하였다. 화염내 가스 온도는 해석치와 측정치가 비교적 일치하고 있었으나 CO 분포에 대한 해석 결과는 화염 후단부에서 실험치에 비해 약 7% 정도 높은 것으로 나타났으며 타르의 생성과 뒤이은 soot의 생성/산화에 대한 해석이 포함되어야 함을 제시하였다. 본 연구에서는 이러한 연구결과를 바탕으로 타르의 휘발화와 soot의 생성 및 산화과정을 모델에 첨가하였으며 휘발성분과 탈휘발화 속도를 다양화하였다. 해석결과를 검증하기 위하여 더 넓은 범위의 실험조건에 대하여 예혼합, flat, 층류 석탄-메탄-공기

화염의 O₂, CO, CO₂, NO의 농도를 수냉각 프로브를 사용하여 측정하였고 좌 샘플링도 수행하였다.

2. 실험 장치 및 분석방법

2-1. 저압버너 및 분석 시스템

본 연구에서 사용된 저압버너의 개략적인 구조도를 Fig. 1에 나타내었다. 버너에서 석탄화염을 형성하기 전에 저압하에서 메탄-공기 화염을 안정시킨 후, 평균입경 36 μm의 역청탄을 유동층형 미분탄 공급기에서 비말등반시켜 버너 입구 바로 전에 메탄-공기 혼합물과 합류되어 버너튜브로 공급한다. 이후 실험조건에 맞게 메탄, 미분탄, 공기의 공급량을 서서히 조정하고 버너의 이송장치로 버너튜브의 높이를 조정하고 샘플링 프로브(버너 외부 본체에 고정)를 사용하여 생성가스 및 입자를 샘플링하였다. 직경 76 mm, 두께 20 mm의 스테인레스로 만들어진 버너 매트릭스는 직경 2 mm의 700개의 구멍으로 이루어져 있어 끝 부분에서 화염이 형성된다. 샘플링 프로브(내경 5 mm, 외경 12.7 mm)는 화염내 중심축에서 가스와 입자를 빨아들이게 되고 다수의 필터와 건조기를 통하면서 샘플링 가스내 입자와 수분을 제거한 후 CO 분석기(IRGA 2000, Sieger Industrial Gas Ltd)와 CO₂ 분석기(IRGA 20, Grubb Parsons Ltd), O₂ 분석기(Servomex 570A) 및 NO 분석기(Thermo Electron Model 10A)로 보내져 분석이 이루어진다.

2-2. 등속흡인 샘플링

샘플링 가스의 등속 흡인은 샘플링위치에서의 속도가 흡인 속도와 같을 때 이루어지고 아무런 교란없이 샘플링이 이루어지는 이상적인 경우이며 샘플링속도가 화염내 가스속도보다 큰 경우 oversucking이 일어나게 된다⁽⁹⁾. 본 실험에 있어서 분석기에 필요한 최소유량(1.5 l/min) 때문에 프로브 입구에서의 흡인속도가 4.24 m/s가 되며 본 실험의 화염 후단부 가스속도가 대략 1.08 m/s 전후임을 고려하면 oversucking을 피할 수 없었다. 프로브가 위치한 지점에서의 가스종의 측정치는 oversucking이 발생하여 측정위치 전후의 가스가 스며들어(Smearing) 측정이 된다. 그러므로 측정치는 oversucking이 없는 실제 가스종의 농도와 smearing 효과를 나타내는 Gaussian 분포의 중첩(Convolution or Superposition)의 결과로 생각할 수 있다. Convolution 방법은 Fig. 2와 같이 설명되어질 수 있다. 실제 농도분포(Original signal)를 Gaussian 분포(not shown)와 중첩(Convolution)하게 되면 두 함수의 convolution인 측정값을 얻게 되며 이를 다시 Gaussian 분포와 재 중첩(Deconvolution)하면 실제 농도 분포를 구할 수 있다. 그러므로 측정된 가스농도를 적당

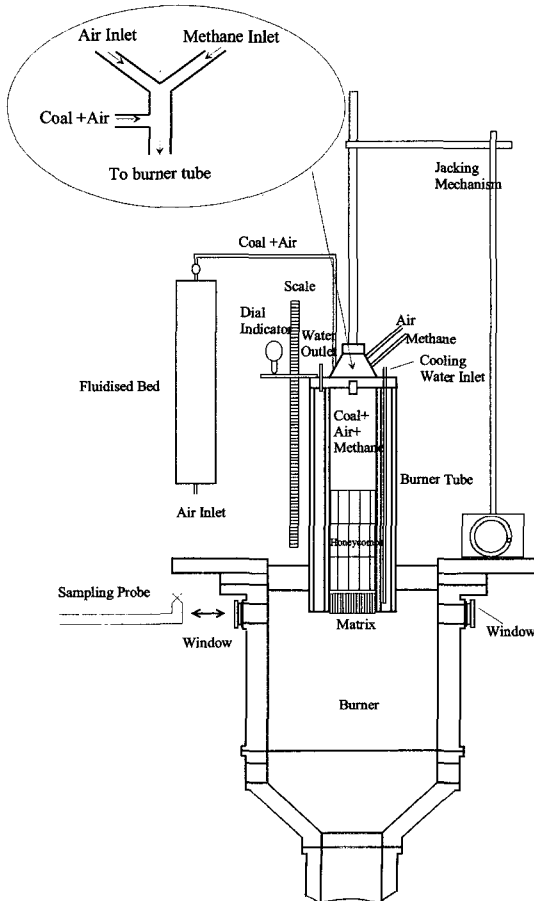


Fig. 1. Low pressure burner.

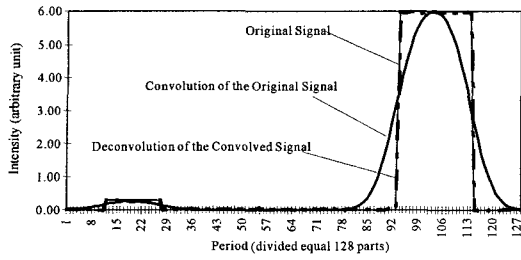


Fig. 2. An example of convolution and deconvolution.

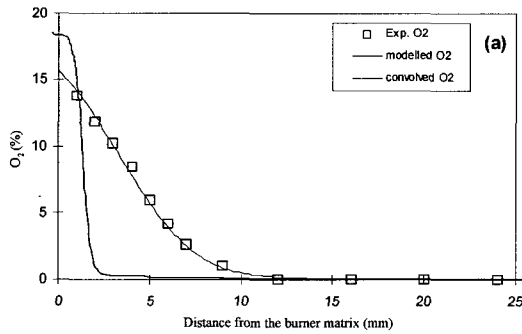


Fig. 3. Comparison of measurement, modelled, convolved O₂ concentration at 0.3 atm, $\phi=1.3$ CH₄-air flame.

한 Gaussian 분포와 중첩하면 화염내 실제 농도분포를 얻을 수 있으나 측정 데이터 수가 적은 관계로 신뢰성 있는 값을 얻을 수 없었다. 따라서 본 연구에서는 수치 해석에서 얻은 농도분포를 Gaussian 분포와 중첩하여 얻은 값을 실험결과와 비교하였다. 이때의 Gaussian 분포는 동일한 프로브와 샘플링 속도를 사용하였을 때 0.3 atm, 당량비 1.3인 메탄-공기 화염에서의 측정치와 해석 결과[Fig. 3]를 바탕으로 최적의 분포를 얻은 것으로 이를 석탄화염 연구에 사용하였다.

3. 모델링

1차원, flat, 단열화염으로 미분탄 입자는 동일 크기(36

μm)의 구형입자이며 화염내에서 균일하게 분포하고 입자의 온도는 입자 반경방향에 대해 균일한 것으로 가정한다. 열분해된 휘발분과 촉 및 soot의 반응 생성물은 주위 gas와 순간적으로 혼합되고 가스상의 전달유속(transport flux)는 고체입자에 의해 영향을 받지 않는 것으로 가정한다. 가스상의 연소는 가스상의 화학반응식에 따르며 입자의 swelling은 고려되지 않았다. 실험에 사용된 Gascoigne wood탄의 분석치를 Table 1에 나타내었다. 석탄의 원소분석으로부터 석탄(daf)의 화학식(Pseudo chemical formula)을 C_aH_bO_cN_d의 형태로 표시할 수 있으며 이로부터 석탄-공기-메탄화염은 다음 3가지의 당량비를 정의하여 사용하는 것이 편리하다. 첨가한 메탄을 연료로만 고려하였을 때의 당량비인 ϕ_{A-CH_4} (Added methane equivalence ratio), 석탄의 C와 H성분, 그리고 첨가한 메탄을 연료로 보았을때의 당량비인 ϕ_{ov} (Overall equivalence ratio), 가연 휘발성분인 CH₄, HCN, H₂, CO로 탈휘발화되는 석탄내 C, H와 O 성분과 첨가한 메탄을 연료로 보았을때의 당량비인 ϕ_{gas} (Gas phase equivalence ratio)로 정의되어진다^[8].

3-1. 휘발 성분

탈휘발화시 생성되는 타르는 15~50 wt.%로 보고되어지고 있으며 가스상의 주요 성분으로는 CH₄, HCN, H₂, CO, CO₂, H₂O 및 탄화수소성분들로 알려져 있다. 이 중에서 타르는 2차 탈휘발화과정을 거쳐 soot와 CH₄, HCN, H₂, CO 및 다른 탄화수소 성분등으로 다시 열분해되는 것으로 보고되어지고 있다. 본 연구에서 고려한 1차 탈휘발화시의 생성물은 CH₄, HCN, H₂, CO, CO₂, H₂O, tar이며 2차 탈휘발화과정을 거쳐 타르는 다시 CH₄, HCN, H₂, CO와 soot로 분해되는 것으로 고려하고 각 성분의 생성량(wt.%, dry basis)은 Merrick^[10]이 제안한 방법으로 구하였다. 원탄중의 질소성분은 1, 2차 탈휘발화되에도 촉 및 soot에 미량이 남게 된다. 본 연구에서는 Niksa^[11]의 FLASHCHAIN 모델 결과에 따라 원탄 질소성분의 62%가 촉에 남아있는 것으로 고려하였다. Fig. 4는 본 연구에서 사용한 탈휘발화과정과 각 성분의 량을 나타낸다.

Table 1. Specification of Gascoigne wood coal.

	Proximate analysis (wt.%)			Ultimate analysis (wt.%)		
	As-received	dry	daf	daf	without sulphur	
Fixed carbon (FC)	47.5	49.38	62.67	C	84.5	85.42
Volatile matter (VM)	28.3	29.42	37.33	H	4.9	4.95
Ash	20.4	21.20		O	7.7	7.78
Moisture	3.8			N	1.83	1.85
				S	1.07	

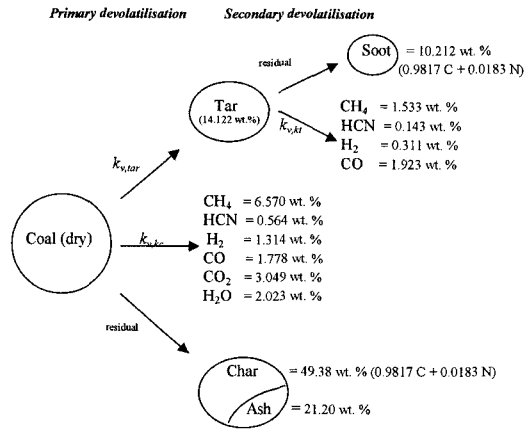


Fig. 4. Devolatilization scheme and product compositions.

3-2. 탈휘발화 속도

탈휘발화 속도는 속도상수($k_{v,k}$)와 휘발화되는 k 성분의 석탄에 남아있는 양($W_{0k}-W_k$)의 곱으로 표현되어지며 이는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{dW_k}{dt} = k_{v,k}(W_{0k}-W_k) \tag{1}$$

여기서 W_{0k} 는 k 성분의 $t \rightarrow \infty$ 에서의 생성량이고 W_k 는 이미 휘발화된 양을 표시하며 속도상수 $k_{v,k}$ 는 아레니우스 식으로 표현되어진다. 일반적인 표현인 식(1)을 본 연구의 가스상의 화학반응 메카니즘과 연계시키기 위해 휘발성분 k 의 단위체적당 몰 생성율($R_{v,k}$)로 표현하는 것이 편리하다.

$$R_{v,k} = k_{v,k} \rho_g \frac{Y_k/m_k}{1 - \sum Y_{kcoal} - \sum Y_{ktar}} \quad [\text{moles/m}^3\text{s}] \tag{2}$$

여기서 ρ_g 는 가스상의 밀도, Y_k 는 석탄에 남아있는 휘발분 k 의 질량분율, 식(2)의 분모는 기-고 혼합물중의 가스상 질량분율(θ)이며 m_k 는 휘발성분 k 의 분자량을 나타낸다. 석탄으로부터의 1차 탈휘발화와 타르로부터의 2차 탈휘발화는 식(2)로 표현되어진다. 탈휘발화 속도상수($k_{v,k}$)에 대하여 Solomon 등^[12]이 기존의 보고된 속도상수를 광범위하게 정리하였는데 본 연구에서는 이로부터 선정한 총 무게변화에 대한 속도상수($k_{v,global}$: global rate constant)와 휘발성분에 대한 각각의 속도상수($k_{v,k}$: specciated rate constant)를 각각 고려하였다.

3-3. 최 산화반응

최의 고정탄소는 최의 외부표면적에서 O, H, OH와

O₂의 충돌에 의해 산화되어지는데 산화반응이 진행됨에 따라 직경이 줄어들고 입자의 밀도는 일정하게 유지된다^[13]. 최 산화반응의 생성물(CO)은 주위 gas와 즉시 혼합되므로 단위 체적당 몰 산화율(R_c)로 나타내는 것이 편리하며 이는 가스상 보존방정식의 생성항(Source term)과 연계되어진다.

$$R_c = N_c \frac{\sum_{i=1}^n F_i}{m_c} A_p \quad [\text{moles/m}^3\text{s}] \tag{3}$$

여기서 $\sum_{i=1}^n F_i$ 는 O, OH, H와 O₂의 충돌에 의한 최 외부 표면적에서의 방출유속(leaving flux)[mol/m²s]을 나타내며 N_c 는 수밀도(number density), m_c 는 탄소의 분자량, A_p 는 단위 체적당 구형 입자의 외부 표면적을 나타낸다. 최의 외부 표면적은 구형으로 가정하였으나 실제 탈휘발화후의 최 입자는 SEM 측정결과로부터도 알 수 있듯이 불규칙한 형상과 많은 기공들이 포함하고 있어 실제 반응 표면적은 구형으로 가정한 것 보다 크다. 본 연구에서는 이러한 영향을 고려하여 최 표면적 지수(S , Char surface area factor)를 도입하여 A_p 에 곱한 값을 적용하였다. 최분은 비활성 물질로 화염 전체에 걸쳐 질량분율은 변하지 않으나 입자 온도 계산시 최분의 열용량을 고려하였다.

3-4. Soot 생성 및 산화 반응

석탄화염에서의 soot는 주로 타르로부터 생성되고 입자 개개의 크기는 50~100 nm 정도이며 예혼합 석탄화염에서 뭉쳐진(Agglomerated) 입자의 크기는 10~30 μm 정도인 것으로 보고되고 있다^[14]. 본 연구에서는 soot를 고체상의 화학종으로 설정하고 tar의 생성율로부터 soot의 생성율을 구하였으며 주성분이 탄소이므로 단위 체적당 산화율은 식(4)과 같은 형태로 나타낼 수 있다.

$$R_{soot} = N_s \frac{\sum_{i=1}^n F_i}{m_{soot}} A_s \quad [\text{moles/m}^3\text{s}] \tag{4}$$

여기서 N_s 와 A_s 는 soot의 평균직경(d_s)에 기초한 number density와 단위체적당 총 soot 입자의 외부 표면적이며 m_{soot} 는 분자량을 나타낸다. soot 입자의 화염내 number density와 직경은 형성, 뭉쳐짐과 산화과정이 복합적으로 작용하기 때문에 정확히 산출해 낼 수가 없다. 본 연구에서는 soot의 평균 직경(d_s)을 가정하여 화염내에서 이것이 일정하고 그 number density가 변하는 것으로 soot의 형성 및 산화과정을 묘사하였다.

3-5. 가스상의 화학 반응

본 연구에서 사용한 가스상의 화학반응식은 Dixon-

Lewis 등¹⁵⁾이 제안한 반응 메카니즘을 채택하고 있다. 이는 간략화된 CH₄-공기 반응 메카니즘을 기초로 H₂-CO-공기 반응의 대표적인 메카니즘을 포함한 27개의 반응으로 구성되어 있다. 석탄화염에서의 질소산화물에 대한 반응 메카니즘(47반응)은 Fuel-NO, Thermal-NO, Prompt-NO 반응 과정을 포함하고 있다[8]. 석탄내의 질소성분은 탈휘발화 과정에서 HCN으로 방출되어지며 Fig. 4에서 볼수 있듯이 촉와 soot에 일부 남아있는 것으로 가정하였다.

4. 수치해석

1차원, 층류, 예혼합, 석탄-메탄-공기화염에 대한 지배방정식 및 해석방법은 다음과 같다.

i) 질량보존 (기-고 혼합물)

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial M}{\partial y} = 0 \quad [\text{kg/m}^3\text{s}] \quad (5)$$

ρ_i 는 기-고 혼합물의 밀도, M 은 축방향 질량유속, t 는 시간, y 는 축방향 거리를 나타낸다.

ii) 가스 화학종(i)의 보존방정식

$$\rho_i \left(\frac{\partial (\theta \sigma_{ig})}{\partial t} \right) + M \left(\frac{\partial (\theta \sigma_{ig})}{\partial y} \right) = - \frac{\partial (j/m_i)}{\partial y} + R_i \quad [\text{mol/m}^3\text{s}]$$

(i=1, 2, ..., N) (6)

가스 화학종 i의 가스상에서의 질량 분율은 Y_{ig} 로 표시하며 이것의 몰분율은 $\sigma_{ig}(=Y_{ig}/m_i)$ 로 표현된다. j 는 가스상의 전달유속(transport flux), R_i 는 가스종 i에 대한 몰생성항, m_i 는 i의 분자량이다.

iii) 고체 화학종(k)의 보존방정식

$$\rho_i \left(\frac{\partial Y_k}{\partial t} \right) + M \left(\frac{\partial Y_k}{\partial y} \right) = R_k m_k \quad [\text{mol/m}^3\text{s}]$$

(k=1, 2, ..., K) (7)

Y_k 는 기-고 혼합물중의 k의 질량분율을 나타내며 촉(탄소), 회분, 1, 2차 휘발성분 및 soot가 이에 속한다. R_k 는 몰 생성항을 나타내며 식(6)와는 달리 확산항이 없음을 알 수 있다.

iv) 에너지 방정식

$$\rho_i \left(\frac{\partial h}{\partial t} \right) + M \left(\frac{\partial h}{\partial y} \right) = \frac{\partial (q_c + q_d + q_r)}{\partial y} \quad [\text{W/m}^3\text{s}] \quad (8)$$

h 는 기-고 혼합물에 대한 질량기준 비엔탈피(J/kg), q_c , q_d 와 q_r 은 전도, 확산 그리고 복사에 의한 에너지 유속(W/

m²s)을 각각 나타낸다.

각 방정식들은 1차원 해석 격자에서 finite difference 방법에 의하여 계산하였으며 자세한 해석방법은 참고문헌¹⁶⁾에 소개되어 있다. 무차원 유량함수(ω)에 의해 표현되어지는 103개의 비균일 무차원격자를 사용하여 주 반응영역에 44개의 격자를 배치하였으며 각 방정식의 해는 다시 축방향 거리(y)로 변환되어진다. 가스종의 몰농도, 고체입자의 질량분율, 온도, 압력은 화염의 입구에서 초기 값을 사용하고 Eulerian 좌표에서 계산을 수행하였다. 입자의 궤적은 Lagrangian 좌표에서 입자의 운동방정식으로부터 구하고 입자 온도는 입자의 에너지방정식으로부터 구하여 다시 Eulerian 좌표에서의 값으로 나타냈다. 정상상태의 층류화염이 전파될 때 질량유속(M)은 기-고 혼합물의 초기밀도($\rho_{i,u}$)와 화염속도(S_u)의 곱으로 표시된다. 이와 함께 화염 입구(u)와 출구(b)에서의 어떤 가스 화학종 i의 보존방정식으로부터 정상상태에서의 화염속도(S_u)를 구할 수 있다¹⁶⁾.

$$S_u = \frac{1}{\rho_{i,u}} \frac{\int_u^b m'_i dy}{(Y_{i,b} - Y_{i,u})} = \frac{1}{\rho_{i,u}} \frac{\int_u^b R_i dy}{(\sigma_{i,b} - \sigma_{i,u})} \quad [\text{m/s}] \quad (9)$$

여기서 m'_i 와 R_i 는 각각 단위 체적당 가스 화학종 i(O_2)의 질량/몰 생성율을 표시한다.

5. 결과 및 토론

본 연구에서 수행한 0.3 atm에서의 석탄-메탄-공기 화염의 실험조건 및 측정항목을 Table 2에 나타냈으며 Table 3에 탈휘발화 속도에 따라 모델을 분류하였다. 가스온도, 주요 가스(O_2 , CO, CO_2 , NO)의 농도 분포, 촉 샘플링 분석치, 촉 표면적지수, 촉 및 soot 입자 크기의 영향등에 대하여 실험결과와 해석결과를 서로 비교하였으며 Table 3에 있는 model III*-e의 이러한 비교는 model III*-c의 결과와 매우 비슷하여 생략하였다.

5-1. 촉 표면적 지수

가스상의 단위 체적당 촉의 외부 표면적을 나타내는 촉 표면적(A_p , m²/m³)은 촉 산화모델의 O_2 , O, H, OH가 충돌하는 입자의 총 표면적을 나타낸다. 반응하는 촉 입자의 외부 직경에 근거하여 촉 표면적을 구하면 $N_p(\pi d^3/6)$ 으로 표시되고 이를 촉 산화 모델에 적용할 경우의 탄소 전환율은 단지 16%만을 보여주고 있어 실험치인 69%와 큰 차이를 보여주고 있다. 그러므로 본 연구에서는 촉의 실제 표면적은 SEM 측정 결과에 기초하여 식(3)의 반응 표면적(A_p)에 촉 표면적지수(S)를 곱하여 구한 해석 결과를 가스온도/농도 측정결과, 샘플링한 촉 분석

Table 2. Experimental measurements for coal-methane-air flames at 0.3 atm pressure.

Exp. Cond.	Overall equivalence ratio ϕ_{ov}	Coal loading (daf) (kg/m^3)	Added CH_4 Eq. ratio $\phi_{A-\text{CH}_4}$	Gas phase Eq. ratio ϕ_{gas}	Mean coal diameter (mm)	Initial gas temp. (K) T_{in}	Measurements (YES/NO)							
							Temp. ¹	O ₂	CO	CO ₂	NO	Char analyses	Burning velocity ¹	Particle size ¹
1	1.859	0.0416	0.458	0.770	36	293	YES	YES	YES	YES	YES	YES	YES	YES
2	1.902	0.0445	0.405	0.743	36	293	YES	YES	YES	YES	YES	NO	YES	NO
3	1.983	0.0470	0.398	0.756	36	293	YES	YES	YES	YES	YES	NO	YES	NO
4	2.053	0.0497	0.376	0.758	36	293	YES	YES	YES	YES	YES	NO	YES	NO
5	2.098	0.0523	0.338	0.742	36	293	YES	YES	YES	YES	YES	NO	YES	NO
6	2.205	0.0550	0.347	0.773	36	293	YES	YES	YES	YES	YES	NO	YES	NO
7	2.282	0.0577	0.333	0.781	36	293	YES	YES	YES	YES	YES	YES	YES	NO
8	2.477	0.0594	0.437	0.894	36	293	NO	NO	NO	NO	NO	NO	YES	NO

¹Measured by Bradley *et al.* (2001).

Table 3. Sub-group of Model III* (depending on the rate constant).

Model III*	Rate constants
Model III*-a	$k_{v, \text{global}}=1.0 \times 10^5 \exp(-12000/T_p)$ (present work)
Model III*-b	$k_{v, \text{global}}=5.0 \times 10^5 \exp(-8907/T_p)$ (17)
Model III*-c	$k_{v, \text{global}}=2.3 \times 10^{14} \exp(-27678/T_p)$ (18)
Model III*-d	$k_{v, \text{tar}}=8.57 \times 10^{14} \exp(-27477/T_p)$ (19), $k_{v, \text{CH}_4}=2.51 \times 10^5 \exp(-12028/T_p)$ (20),
	$k_{v, \text{HCN}}=2.3 \times 10^{12} \exp(-29188/T_p)$ (21), $k_{v, \text{H}_2}=1.0 \times 10^{17} \exp(-45292/T_p)$ (22),
	$k_{v, \text{CO}}=1.58 \times 10^5 \exp(-8420/T_p)$ (20), $k_{v, \text{CO}_2}=1.26 \times 10^5 \exp(-6014/T_p)$ (20),
Model III*-e	$k_{v, \text{H}_2\text{O}}=1.0 \times 10^{13} \exp(-17614/T_p)$ (22), $k_{v, \text{global}}=1.0 \times 10^{13} \exp(-21649/T_p)$ (23)

치와 비교하여 가장 합당한 지수값을 구하였다. 본 연구에서는 이 지수의 값을 1, 4, 10으로 변화시켰을 때의 해석결과를 모든 실험치와 비교하였다. 실험 조건 1인 경우에 있어 model III*-d를 사용했을때의 최 표면적 지수에 따른 가스온도와 주요 가스농도의 convolution 값을 실험치와 비교하였는데 S=4인 경우가 비교적 실험치와 일치하고 있음을 알 수 있었으며 특히 S=10인 경우 NO의 분포는 매우 좋지 않은 결과를 보여주었다. Fig. 5는 고정탄소와 휘발분에 대한 실험 결과와 해석 결과를 비교한 것으로 S=10일 경우 고정탄소의 분포는 양호하나 휘발분 분포의 경우 화염 중단부를 넘어서까지 휘발분의 방출이 일어나지 않고 있음을 알 수 있다. 이는 최 산화반응은 많이 일어나지만 최 입자의 온도가 상대적으로 낮게 계산되어 휘발분의 방출속도가 낮기 때문이었다. 원소분석에 대한 비교 결과는 Fig. 6에 보여진다. S=10일 경우 C와 H 성분의 화염내 분포가 실험값과 큰 차이를 보이고 있고 S=4인 경우 실험치에 더 근접하는 것으로 나타났다. 본 연구의 가스온도, 화염내 가스상의 주요 농도분포, 최의 공업 및 원소분석에 대한 실험 결과를 최 표면적지수를 달리하였을 때의 해석치와 비교한 결과 모든 비교에서 정확히 일치하지는 않지만 S=4인 경우의 해석치가 가장 근접한 것으로 나타

났다. 따라서 모든 해석은 최 표면적지수의 값을 4로 하여 모든 계산을 수행하였다.

5-2. soot의 평균직경

석탄화염의 soot는 주로 타르로부터 생성되고 뭉침 (Agglomeration)과 산화가 동시에 발생하기 때문에 화염내 soot의 직경을 정확히 산정하기는 거의 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 soot의 평균 직경(d_s)을 가정하고 이를 달리 했을 때의 민감도분석을 실시하여 본 연구 및 기존의 실험 데이터와 비교하여 가장 합당한 평균직경을 산정하였다. 실험조건 1에 대하여 soot의 평균직경을 2, 10, 30 μm 로 변화시켰을 때의 화염내 soot 생성량의 분포를 Fig. 7(a)에 나타내었고 Ma 등 (14)의 실험결과와 다시 비교하였다. soot의 양은 화염 초기에 급격히 증가 되고 soot의 평균입경이 10, 30 μm 인 경우 후단부에서의 산화가 적게 발생함에 따라 그 양이 완만하게 감소하고 있다. soot의 평균입경을 2 μm 로 가정한 경우 soot 입자의 단위 체적당 number density 및 반응표면적이 증가하게 되어 산화반응이 더 많이 발생하고 후단부에서의 감소폭이 다른 경우보다 큰 것을 알 수 있다. Ma 등 (14)은 본 연구와 실험조건이 비슷한 예혼합, flat 석탄 화염내 뭉쳐진 soot의 평균직경이 10 μm 정도임을 관찰하

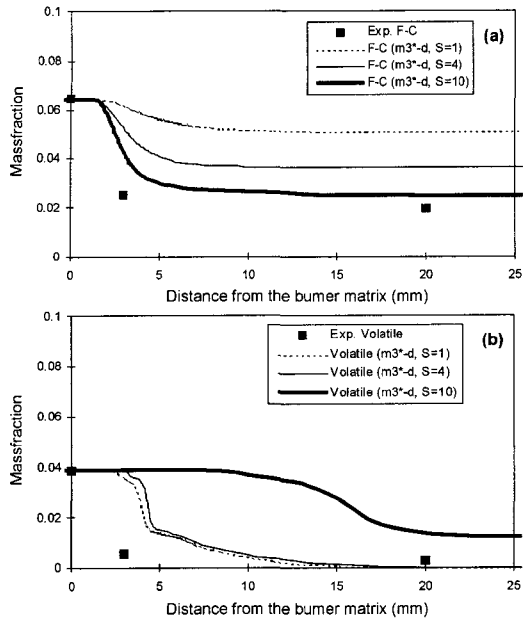


Fig. 5. Effect of changes in S on the modelled proximate analysis in model III*-d.

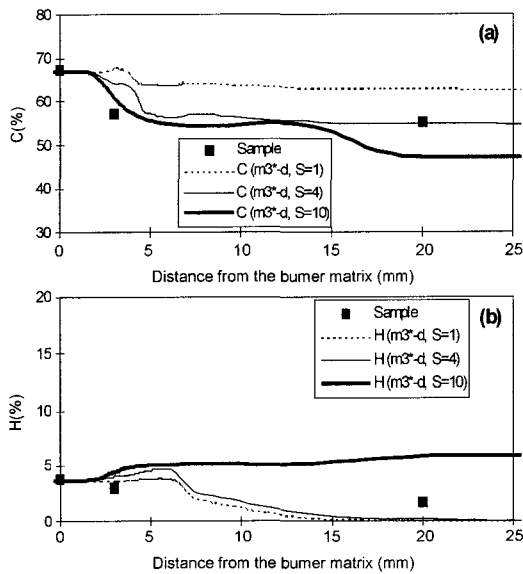


Fig. 6. Effect of changes in S on the modelled ultimate analysis in model III*-d.

였다. Fig. 7(b)에서 보여지는 바와 같이 soot 평균직경이 $2\mu\text{m}$ 인 경우 다른 경우보다 화염후단부에서 가스온도가 약 50°K 정도 낮게 나타나고 있다. 이는 soot 입자가 작을수록 단위체적내 복사 열전달 면적이 커지게

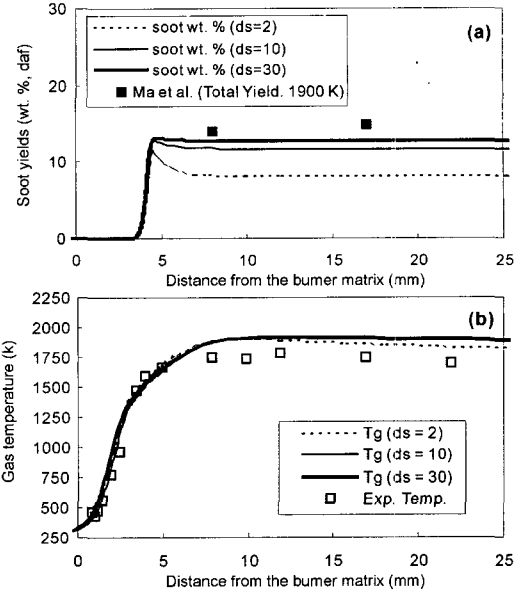


Fig. 7. Effect of changes in d_s on a daf soot yields and temperature, predicted with model III*-d.

되어 복사열손실이 증가하였기 때문으로 생각되어진다. 본 연구에서는 석탄입자와 soot입자로 인한 화염내 축방향으로의 복사열전달을 고려하고 있다. 입자의 평균 직경에 따른 주요 가스의 농도분포는 그리 큰 차이를 보이지 않고 있다. 본 연구에서는 soot의 평균직경(d_s)을 $10\mu\text{m}$ 으로 산정하여 모든 계산을 수행하였다.

5-3. 가스온도

실험조건 1에 대한 가스온도의 측정 및 해석결과를 Fig. 8에 비교하였다. 가스온도의 실험치는 CARS(Coherent Anti-stokes Raman Scattering) 기법에 의해 본 연구에서 사용한 탄종 및 실험조건과 동일한 조건에서 측정된 기존의 결과이다^[8]. 가스온도가 입구부로부터 급격히 증

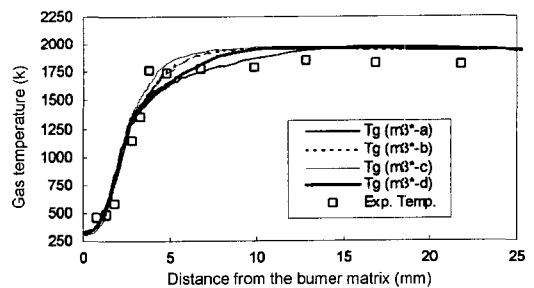


Fig. 8. Gas temperature measurements and modelled predictions.

가함을 보여주며 이 부분의 해석치는 측정결과와 대체로 일치하고 있다. 주 반응영역(버너입구부로부터 2~5 mm)에서의 가스온도 상승폭은 model III*-c의 경우가 가장 큰 것을 알 수 있다. 탈휘발화 속도상수가 클수록 그 상승폭이 더 큰 것을 보여주는데 이는 빨리 방출된 휘발분의 연소때문인 것으로 생각된다. 각 모델의 차이점은 단지 탈휘발화 속도만 다르므로 주반응영역에서의 온도구배는 탈휘발화 속도에 영향을 받고 있으며 이러한 구배는 다시 석탄화염의 화염속도와 관련이 있음을 알 수 있다. Table 2의 다른 실험 조건에서의 측정 결과와 계산치도 같은 경향을 보여주고 있었다. 화염후단부에서는 평형상태에 도달하여 각 모델의 가스온도 계산치가 서로 비슷한 값을 보여주고 있으며 실험결과와는 약 150°K의 편차를 보여주고 있다. 육안 관찰 결과 후단부에서 화염의 퍼짐 현상이 발생하여 2차원 화염형태를 띄고 주위로의 열손실이 발생한 결과로 생각되어진다.

5-4. 가스농도 분포

실험 조건 1에 대한 주요 가스농도 분포의 실험치와 해석 결과를 Fig. 9에 비교하였으며 Fig. 10에서는 계산 결과의 convolution 값을 다시 실험치와 비교하였다. 샘플링은 버너 매트릭스로부터 각각 1, 3, 5, 7, 9, 13, 20 mm에서 수행하였다. 화염 두께는 대략 5~6 cm 정도이며 내경 5 mm, 외경 12 mm의 수냉각 프로브는 끝부분이 뾰족하게 되어있고 화염이 저압에서 형성되므로 프로브 자체로 인한 화염의 교란은 그리 크지 않음을 육

안으로 확인할 수 있었다. 샘플링시의 oversucking 효과를 Fig. 9로부터 볼 수 있으며 메탄-공기화염[Fig. 3]에서도 볼 수 있듯이 주반응영역에서 O₂는 완만하게 감소하고 있다. 후단부에서 가스의 농도는 평형상태에 도달하여 거의 일정한 값을 가지므로 oversucking이 발생하더라도 측정값의 오차는 작을 것이다. 해석결과의 convolution 값들을 실험치와 비교했을 때[Fig. 10] 농도 분포의 계산 결과는 각 모델에 대하여 실험결과와 대체로 일치하고 있음을 알 수 있다. O₂ 농도의 계산결과는 Fig. 9에서 보여지듯이 주반응영역에서 model III*-c의 경우가 가장 급격하게 감소함을 보여주는데 이는 가스온도 분포에서와 마찬가지로 휘발분의 방출 속도가 가장 빠르며 뒤이은 휘발분의 연소로 인한 O₂의 소비가 가장 빨리 일어남을 알 수 있다. 화염 후단부에서의 CO 농도 분포의 경우 본 연구의 해석 결과를 실험치와 비교시 양호함을 알 수 있다(약 1% 내외). Bradley 등¹⁸⁾은 휘발분을 CH₄와 미량의 HCN으로 가정함으로써 이러한 가연 휘발분의 방출은 fuel rich 조건을 만들게 됨으로 인해 CO의 해석 결과가 실험치보다 약 7% 정도 높게 예측되어졌다. 본 연구에서는 휘발분의 성분을 다양화함으로써 화염 후단부에서 실험치와 비교적 일치하는 CO 농도분포를 보여주고 있으며 주 반응영역에서도 각 model III*-a, b, c, d의 CO 분포도 비교적 양호한 것으로 나타나고 있다. CO₂의 분포는 각 모델이 비교적 비슷한 결과를 보여주고 있으나 NO의 농도 분포는 각 모델에 따라 상당히 다른 결과를 보여 주고 있다. 본 연구에서 석탄의 Fuel-N은 HCN의 형태로 방출되는데 model III*-

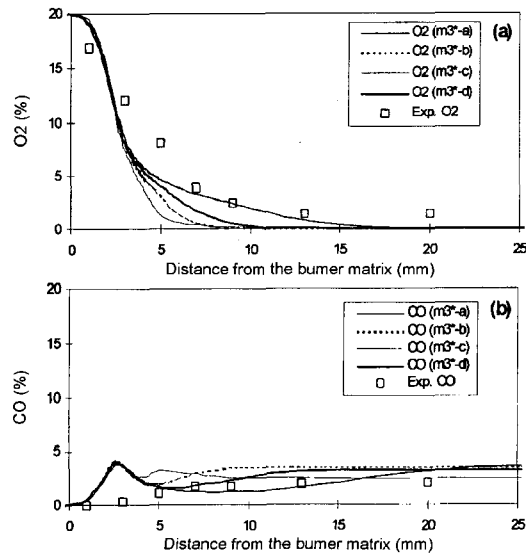


Fig. 9. Species concentration measurements and modelled predictions.

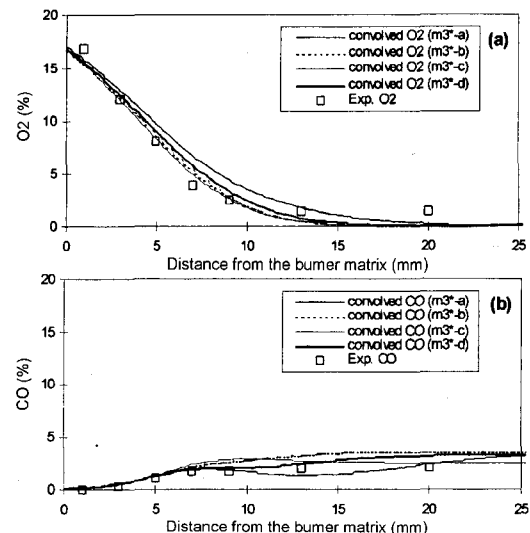


Fig. 10. Species concentration measurements and convoluted modelled predictions.

Table 4. Measured and predicted C.B and Dev.

	Exp. value	Model III*-a	Model III*-b	Model III*-c	Model III*-d	Model III*-e
C.B (%)	69	49	38	34	43	32
Dev (%)	93	89	100	100	100	100

a의 경우 휘발화 속도가 매우 느리게 되고 그에 따라 NO의 화염내 분포도 다른 모델에 비해 상당히 느리고 낮은 것으로 나타났다. NO 농도분포의 경우 model III*-b가 가장 좋은 결과를 보여주고 있다. Table 4의 실험 조건 1 이외의 나머지 실험 조건에 대해서도 Model III*-d의 농도분포가 실험 결과와 가장 잘 일치하고 있었으며 model III*-a와 b의 경우도 비교적 일치하는 농도 분포를 보여주고 있다.

5-5. 샘플된 고체 시료의 분석

Table 2의 실험조건 1에 대하여 버너 매트릭스로부터 3 mm와 20 mm에서 샘플링한 고체 입자의 공업분석과 원소분석 결과로부터 탈휘발화 정도(Extent of devolatilization, Dev.)와 탄소전환율(Carbon burnout, C.B)을 회분분석으로 구하였다. 본 연구에서는 Fig. 4에 보여지는 바와 같이 실험에 사용된 원단의 공업 및 원소분석치를 토대로 좌 및 각 휘발성분의 질량분율로 석탄을 묘사하고 있으므로 화염내 반응하고 있는 고체 입자(석탄)의 원소 분석치 및 공업분석치의 해석값을 얻을 수 있다. Fig. 11에 고정탄소와 휘발분을, Fig. 12에 C와 O 성분에 대한 실험결과와 해석 결과를 비교하였다. Model

III*-d의 경우 휘발분이 버너 매트릭스 출구부분에서 급격히 감소하고 있는데 이는 타르 성분이 휘발분중 약 50%를 차지하고 그 탈휘발화 속도가 빨라서 이러한 결과가 나타나며 뒤이은 완전한 감소는 다른 휘발 성분의 상대적으로 느린 탈휘발화 속도때문이다. 탈휘발화 속도상수중에서 가장 작은 값을 갖고있는 model III*-a의 경우가 휘발성분이 가장 완만하게 감소함을 보여준다. C와 O성분에 대한 분포는 model III*-a와 d의 해석 결과가 실험치와 비교적 근접하고 있으며 H와 N 성분에 있어서도 같은 결과를 보여주었다. 샘플된 좌의 원소 및 공업분석 결과 model III*-d의 예측치가 비교적 양호한 것으로 나타났다. 화염후단부(20 mm)에서 탈휘발화 정도와 탄소전환율을 샘플링한 고체시료로부터 회분분석으로 구하고 각 모델의 해석결과와 비교한 것을 Table 4에 나타내었다. Model III*-a가 실험치에 가장 가까운 해석 결과를 보여주나 화염내 분포에 있어서는 model III*-d의 해석결과가 양호한 것으로 나타났다.

5-6. 층류 화염속도

Table 2의 실험조건에 대하여 실험으로부터 구한 화염속도(S_b)⁸⁾와 Table 3의 각 모델을 사용하여 계산된 화

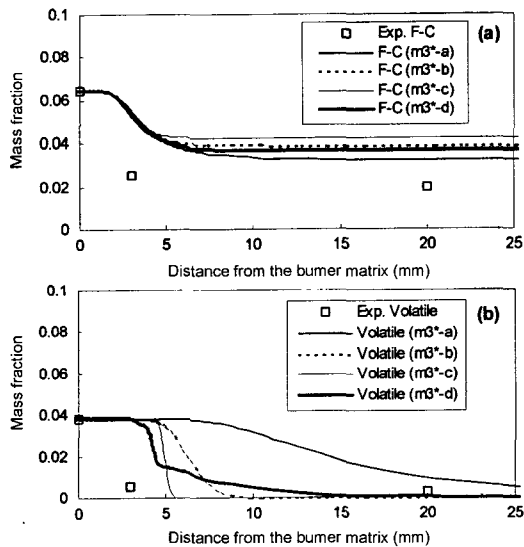


Fig. 11. Sampled and modelled proximate analysis.

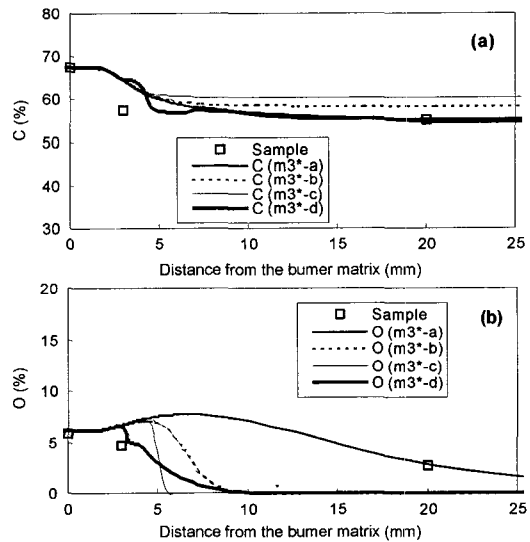


Fig. 12. Sampled and modelled ultimate analysis.

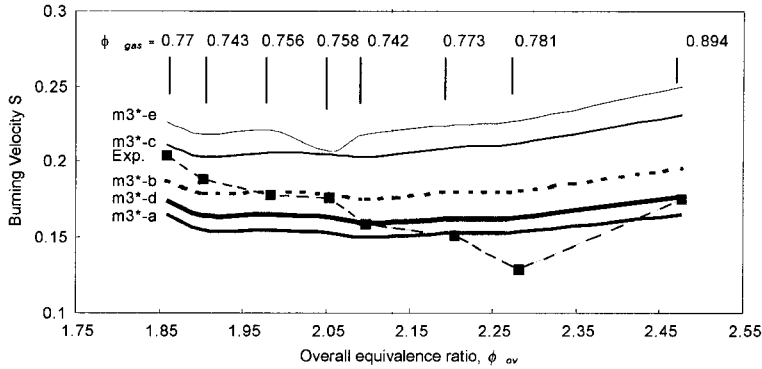


Fig. 13. Change of predicted and experimental S_u .

염속도를 Fig. 13에 총합 당량비(ϕ_{ov})와 가스상의 당량비(ϕ_{gas})의 함수로 표시하였다. 각 모델로부터 예측된 화염 속도는 서로 비슷한 경향을 보여준다. 즉, $\phi_{ov}=2.098$ 까지 완만하게 감소하다가 다시 $\phi_{ov}=2.477$ 까지 서서히 증가한다. 이러한 경향은 가스상의 당량비에 서로 비례함을 보여주고 있어 화염속도는 고체 입자의 산화 반응보다는 가스상의 연소에 의해 더 많은 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 또한 각 모델의 차이점은 단지 탈휘발화 속도 상수뿐임을 고려할 때 탈휘발화 속도가 빠를수록 화염속도가 증가함을 알 수 있어 탈휘발화 속도가 화염속도에 직접적으로 영향을 미치는 것으로 판단된다. Model III*-d의 경우가 실험 결과와 전 구간에서 걸쳐 가장 좋은 결과를 보여주며 model III*-a와 b도 비교적 양호한 것으로 나타났다.

5-7. 입자온도, 속도 및 입자크기의 영향

실험조건 1에 대하여 model III*-d를 사용한 경우 계산된 입자의 속도와 온도를 Fig. 14에 각각 나타내었다. 입자의 속도/온도는 화염입구에서 가스상의 속도/온도와 동일한 것으로 가정하였으며 화염을 따라 점차 가속되어 가스속도보다 약간 더 빠른 종말속도를 보여준다. 주 반응영역에서 가스온도는 가파르게 상승하나 입자온도는 입자의 열적지연(Thermal lag)에 의해 가스온도와는 차이가 나며 화염 후단부에서 가스온도에 접근한다. 이는 입자의 열용량(heat capacity)에 따른 에너지 방정식 중 비정상항의 영향이 나타나고 있음을 알 수 있다. 실험조건 1에 대하여 model III*-d를 사용하여 입자 크기의 변화(5, 10, 20, 30, 40, 50, 70, 100 μm)에 따른 층류 화염속도를 계산한 결과와 버니 매트릭스로부터 28 mm에서의 탄소전환율, 탈휘발화 정도, CO 농도, 그리고 가스입자의 최대 온도등을 계산하여 이들을 Table 5에 나타내었다. 단위 입자의 크기가 작으면 입자들의 단위 체적당 총 표면적은 증가하게 되고 입자의 열용량이 감소하여 입자의 온도는 증가하게 된다. 증가된 최의 반응 표면적은 곧 최 산화율이 증가함을 의미하며 입자의 온도가 증가하기 때문에 휘발분의 방출 역시 빠르게 된다. 이러한 두 효과가 화염속도의 증가로 이어지게 되며 탄소전환율 역시 증가한다. 또한 최 산화반응의 1차 생성물은 CO이기 때문에 화염후단부 CO의 농도는 증가하게 된다. 가스온도의 최대치는 입자크기가 20~30 μm 에서 발생하며 이 보다 더 작은 입자의 경우 가스온도는 오히려 감소한다. 이는 화염내 CO 성분이 증가함에 따라 가스온도가 떨어지는 것으로 볼 수 있으며 이러한 가스온도는 입자온도에 영향을 미쳐 입자온도의 최대치는 입자크기가 10 μm 일 때 발생한다. 탈휘발화 정도는 이러한 입자 크기에 대한 입자온도의 변화 추이를 따르고 있음을 알 수 있다. 입자의 크기가 100 μm 일 경우

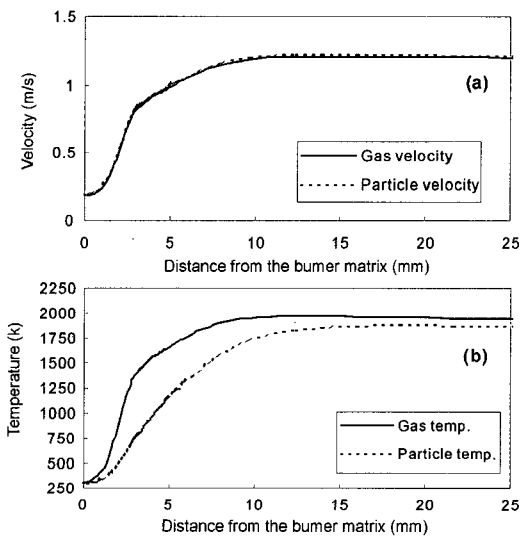


Fig. 14. Velocity and temperature profiles of particle.

Table 5. Effects of changes in particle diameter on predicted values of S_u .

Particle diameter d_p (μm)	Laminar burning velocity S_u (m/s)	Carbon burn-out C.B (%)	Extent of devolatilization Dev. (%)	CO (%) (28 mm from burner matrix)	Final gas temp. (K)	Peak gas temp. (K)	Peak particle temp. (K)
5	0.272	76.6	84.3	7.8	1854	1926	1914
10	0.233	62.9	89.7	5.3	1896	1961	1936
20	0.197	54.1	91.4	4.1	1927	1971	1926
30	0.175	50.6	90.4	3.6	1942	1971	1904
40	0.159	48.3	87.7	3.3	1952	1970	1880
50	0.147	46.6	83.3	2.9	1961	1963	1859
70	0.128	43.6	65.8	1.6	1958	1958	1746
100	0.105	36.3	18.5	0.3	1732	1732	1387

입자온도가 낮기 때문에 탈휘발화 정도가 매우 낮아지며 탄소전환율 및 화염속도가 매우 작아짐을 알 수 있다.

6. 결 론

저압에서의 1차원, 층류, 석탄-메탄-공기 flat 화염에 대한 수치해석 및 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 저압(0.3 atm) 버너를 사용함으로써 석탄-메탄-공기 화염의 반응영역을 늘릴 수 있었으며 외부 삼입형 프로브로도 화염내 주요 가스농도를 측정할 수 있었다. 가스분석기 및 프로브의 제한적 요소 때문에 샘플링시 Oversucking이 발생하여 농도측정 결과를 모델링 결과와 직접 비교할 수 없었으나 본 연구에서 채용한 Convolution method는 이러한 경우의 모델링/실험 결과를 서로 비교하는데 효과적임을 알 수 있었다.

2. CO 성분을 과도하게 예측했던 기존의 연구 결과⁽⁸⁾와는 달리 휘발분의 성분을 다양화함으로써 실험결과와 비교적 일치하는 해석 결과를 얻을 수 있었다. 기존의 연구결과는 휘발분의 대부분을 단지 CH_4 로 가정하여 이것이 방출되었을 경우 fuel-rich 조건을 형성하여 CO 농도를 과도하게 예측한 것으로 보인다.

3. 샘플링한 고체 시료의 탄소전환율 측정결과는 본 연구에서 사용중인 최산화모델의 반응표면적을 증가시켜야 함을 보여주었으며 이를 4배로 증가시킨 경우 실험 결과와 비교적 일치하는 결과를 보여주었다. 현재의 최산화모델은 비교적 구형입자인 graphite의 산화실험 결과로부터 얻어진 것으로 좌의 표면적이 구형인 경우의 표면적보다 훨씬 크기 때문에 반응 표면적을 인위적으로 증가시키는 것은 타당하리라 생각된다.

4. 각 휘발성분에 대해 각각의 탈휘발화 속도상수를 적용시킨 model III*-d의 가스온도, 화염속도, 가스농도 및 고체상의 성분에 대한 해석 결과는 실험 결과에 가장 근접한 결과를 보여 주었으며 model III*-a와 b도 어느 정도 양호한 결과를 보여 주었다. 층류 석탄화염의

경우 화염속도는 탈휘발화 속도상수에 따라서 많은 차이를 보이고 있음을 알 수 있어 휘발분 방출속도가 연소속도에 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있었다. 또한 본 연구의 석탄-메탄-공기 화염 속도는 가스상의 당량비(ϕ_{gas})에 비례함을 알 수 있었다.

5. 석탄입자의 크기가 작을수록 입자의 온도가 높게 예측되며 반응표면적의 증가와 휘발분의 방출 속도가 빠르게 되어 화염속도가 증가하였다.

6. 본 연구의 최산화 모델은 미반응핵모델과 비슷한 형태를 띠고 있다. 추후 다양한 최반응모델을 적용시켜 고체시료의 분석결과와 비교하는 것이 필요하다.

참고문헌

- Burgoyne J.H and Long V.D.: "Some measurements of the burning velocity of coal-in-air suspensions", Journal of The Institute of Fuel, Paper No. 28 (1958).
- Marshall, W.F., Palmer, H.B. and Seery, D.H.: "Particle Size Effects and Flame Propagation Rate Control in Laminar Dust Flames", J. Inst. Fuel, 37, 342 (1964).
- Howard, J.B. and Essenhigh, R.H.: "Mechanism of Solid-Particle Combustion with Simulation Gas-Phase Volatiles Combustion", 11th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 399 (1967).
- Strehlow, R.A., Savage, L.D. and Sorensen, S.C.: "Coal dust combustion and suppression", Tenth AIAA/SAE Propulsion Conference, San Diego (1974).
- Essenhigh, R. H.: "Combustion and flame propagation in coal systems : A review", 16th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 353 (1997).
- Kranzinski J. L., Buckius R. O. and Krier H.: "Coal dust flames : A review and development of a model

- for flame propagation”, *Progress in Energy and Combustion science*, 5, 31 (1979).
7. Smoot, L.D. and Horton, M.D.: “Propagation of laminar pulverised coal-air flames”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 3, 235 (1977).
 8. Bradley, D., Lawes, D., Scott, M.J. and Usta, N.: “The Structure of coal-air-CH₄ Laminar flames in a low-pressure burner: CARS measurements and modeling studies”, *Combustion and Flame*, 124, 82 (2001).
 9. Chigier, N.: “Combustion Measurements”, Hemisphere Publishing Corporation, New York (1991).
 10. Merrick, D.: “Mathematical Models of the Thermal Decomposition of Coal 1. Evolution of volatile matter”, *Fuel*, 62, 535 (1983).
 11. Niksa, S.: “Flashchain theory for rapid coal devolatilisation kinetics. 7. Predicting the release of oxygen species from various coals”. *Energy and Fuel*, 10, 173 (1996).
 12. Solomon, P.R., Serio, M.A. and Suuberg, E.M.: “Coal Pyrolysis: Experiments, Kinetic Rates and Mechanisms”. *Progress in Energy and Combustion Science*, 18, 133 (1992).
 13. Dixon-Lewis, G., Bradley, D. and Habik, S.: “Oxidation Rates of Carbon Particles in Methane-Air flames”, *Combustion and Flame*, 86, 12 (1991).
 14. Ma, J., Fletcher, T.H. and Webb, B.W.: “Conversion of coal tar to soot during coal pyrolysis in a post-flame environment”, 26th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 3161 (1996).
 15. Dixon-Lewis, G., Bradley, D. and Habik, S.: “Burning of Coal and Organic Dusts in Air”, *Archivum combustion*, 7, 85 (1987).
 16. Dixon-Lewis, G.: Chapter 2 in “Combustion Chemistry” edited by Gardiner W.C., Springer-Verlag, New York (1984).
 17. Badzioch, S. and Hawksley, P.G.W.: “Kinetics of thermal decomposition of pulverised coal particles”, *Ind. Eng. Chem. Proc. Design Dev*, 9, 521 (1970).
 18. Fletcher, T.H.: “Time-resolved particle temperature and mass loss measurements of a bituminous coal during devolatilisation”, *Combustion and Flame*, 78, 223 (1989).
 19. Serio, M.A., Hamblen, D.G., Markham, J.R. and Solomon, P.R.: “Kinetics of Volatile Product Evolution in Coal Pyrolysis: Experiment and Theory”, *Energy and Fuels*, 1, 138 (1987).
 20. Doolan, K.R. and Mackie, J.C.: “Kinetics of rapid pyrolysis of a calcium-exchanged brown coal and of a calcium model compound”, 20th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1462 (1985).
 21. Peck, R.E., Altenkirch, R.A. and Midkiff, K.C.: “Fuel-Nitrogen Transformation in One-Dimensional Coal-Dust Flames”, *Combustion and Flame*, 55, 331 (1984).
 22. Suuberg, E.M., Peters, W.A. and Howard, J.B.: “Product Compositions and Formation Kinetics in Rapid Pyrolysis of Pulverised Coal Implications for Combustion”, 17th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 117 (1979).
 23. Johnson, G.R., Murdoch, P. and Williams, A.: “A Study of the Mechanism of the Rapid Pyrolysis of Single Particles of Coal”, *Fuel*, 67, 834 (1988).