〈학술논문〉 DOI:10.3795/KSME-B.2009.33.12.1000

CPD 모델을 활용한 석탄 가스화 과정 중 탄종에 따른 휘발분 배출에 관한 이론해석연구

김량균* · 이병화* · 전충환** · 장영준** · 송주헌†

(2009 년 8 월 24 일 접수, 2009 년 9 월 21 일 수정, 2009 년 9 월 22 일 심사완료)

A Theoretical Analysis on Volatile Matter Release from Different Coals Using CPD Model During a Coal Gasification

Ryang Gyoon Kim, Byoung Hwa Lee,
Chung Hwan Jeon, Young June Chang and Ju Hun Song

Key Words : Entrained Coal Gasification(분류층 가스화), Devolatilization(탈휘발화), Chemical Percolation Devolatilization Model(화학적 추출 탈휘발화 모델), Pressure effect(압력효과), Low rank coal(저급탄)

Abstract

Integrated Coal Gasification Combined Cycle (IGCC) power plants have been developed to reduce carbon dioxide emissions and to increase the efficiency of electricity generation. A devolatilization process of entrained coal gasification is predicted by CPD model which could describe the devolatilization behavior of rapidly heated coal based on the chemical structure of the coal. This paper is intended to compare the mass release behavior of char, tar and gas(CO, CO_2, H_2O, CH_4) for three different coals. The influence of coal structure on gas evolution is examined over the pressure range of 10~30atm.

기호설명

M_{cl} : 방향족당 평균분자량
M_{del} : 곁사슬당 평균분자량
$\sigma+1$: 배위수(Coordination number)
P_0 : 곁사슬률
$Q_n(p)$: 방향족 밀도수
£ : 불안정한 격자(Labile bridge)
£* : 중간 반응 격자
P : 압력 [atm]

Subscripts
δ : 곁사슬
g : 가벼운 사스(Light gas)
b : 격자(Bridge)
c : 촤
i : 각 생성물

[이 논문은 2009 년도 에너지 및 동력공학부문 춘계학술대회 (2009. 5. 21., BEXCO) 발표논문임]

† 책임저자, 회원, 부산대학교 기계공학부
화력발전에너지분석기술센터
E-mail : jxs704@pusan.ac.kr
TEL : (051)510-7330 FAX : (051)582-9818
* 부산대학교 대학원 기계공학부
** 부산대학교 기계공학부 화력발전에너지분석기술센터

1. 서 론

석탄가스화 복합발전(IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle)은 석탄을 이용한 차세대 발전

시스템 중 하나의 대안으로 제시되고 있다.[1] 석탄가스화 복합발전은 가스화기(Gasifier)에서 고온/고압 조건으로 석탄을 가스화제(산소 또는 공기, 수증기)와 반응시켜 CO, H_2 가 주성분인 합성가스(Syngas)를 생성한다. 그 생성된 합성가스는 가스터빈의 블레이드를 손상시킬 수 있는 분진 등을 제거하는 가스 정화 공정을 거친 후 가스터빈 연소기에서 고온연소되어 가스터빈을 구동하여 발전하며, 또한 가스터빈에서 배출되는 고온의 연소 가스를 열교환기(CHRSG)를 통해 증기를 발생시켜 증기 터빈을 구동하여 발전하는 방식인 복합 발전(Combined cycle) 시스템으로 구성된다. 미분탄(Pulverized coal) 화력발전 방식에 비해 효율이 높으며, CO_2, NOx, SOx 그리고 분진 등의 배출이 감소되는 장점으로 인하여 전세계적으로 상용화 하기위한 연구가 활발히 진행 중에 있다.[2~4]

석탄가스화는 고정층(Fixed bed), 유동층(Fluidized bed) 그리고 분류층(Entrained bed) 방식으로 나누어진다. 고정층은 높은 연소범위(Turndown ratio)와 오랜 연구로 인한 축적된 기술이 있다는 장점이 있다. 유동층은 산화제와 연료가 잘 혼합되어 열과 질량의 전달이 빠르며 다양한 연료를 쓸 수 있는 장점이 있다. 분류층은 일반적으로 석탄가스화 복합발전 시스템에 적용되는 기술로 높은 압력과 온도에서 높은 탄소 전환률과 짧은 입자의 체류시간 그리고 다양한 석탄을 활용할 수 있는 장점을 가지고 있다.[5,6]

가스화기에 공급된 미분탄은 고온/고압 분위기에서 건조 과정 및 탈휘발화 과정이 먼저 일어난다. 휘발성분이 많은 저급탄의 경우 탈휘발화 과정에서 배출된 휘발분과 주위 산소(공기)의 불완전 산화 반응에 의해 가스화 반응을 유지할 정도의 발열을 주는 휘발분 연소(Volatile combustion)가 일어나며, 이 과정에서 공급된 산소는 대부분 소모가 되고 촤(Char), CO , CO_2 그리고 H_2O 와 같은 탈휘발 생성물이 남게 된다. 이 생성물들은 후속 가스화 반응에서 가장 중요한 식 (1)~(3)와 같은 흡열 및 발열 반응을 통하여 최종적으로 CO 나 H_2 등의 가스를 생성하는데 영향을 준다.

$$C(s) + H_2O \rightarrow H_2 + CO \text{ (흡열 반응)} \quad (1)$$

$$C(s) + CO_2 \rightarrow 2CO \text{ (흡열 반응)} \quad (2)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \text{ (발열 반응)} \quad (3)$$

중국 및 인도 등의 개발도상국의 경제 발전으로 인하여 전세계적으로 석탄의 수요가 급증하고 있다. 석탄가격이 상승함에 따라 우리나라는 발전소운영 경비저감 등의 경제적인 문제로 다양한 저급탄 및 다탄종을 수입하는 현실적인 문제를 가지고 있다. 합성가스를 생성하기 위한 주요 반응은 탈휘발화 과정 후 배출되는 촤(Char), CO, CO_2 그리고 H_2O 에 의해 결정되지만 저급탄으로 갈수록 휘발성분이 많아지고 고정탄소가 적어지기 때문에 탈휘발화 과정이 전체 가스화반응 과정에 큰 영향을 미친다. 그러나 탈휘발화 과정이 중요함에도 불구하고 고온/고압의 조건에서 실험적 연구가 진행되지 않았다. 그 이유는 고온/고압에서 탈휘발화 과정은 ms 단위로 매우 짧은 시간 동안 이루어지기 때문에 이를 실험적으로 측정하기에 어려움이 있다. 이에 따라 탈휘발화 과정 동안 배출되는 휘발물질을 이론적으로 예측하기 위한 모델들이 소개되었다.

가스화 과정에서 사용되는 탈휘발화 모델은 Bad zioch 의 Single step 모델,[7] Kobayashi 의 Two step 모델[8] 그리고 CPD 모델[9] 등이 있다. Single step 모델은 전체반응을 한 부분인 총괄반응으로 가정하여 반응속도상수를 통해 해석하는 모델이며, Two step 모델은 단순한 Single step 모델을 보완하기 위해 저온부와 고온부의 두 반응 영역의 반응속도상수를 얻어 더 넓은 반응영역에서 정확히 탈휘발량과 반응율 모두를 예측케 해준다. 그러나 상기 두 모델은 탈휘발화 과정 중 배출되는 다양한 생성물을 예측하지 못하고 압력에 대한 고려를 할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 이에 반해 CPD 모델은 13-C Nuclear magnetic resonance spectroscopy 에 의해 분석된 석탄화학구조 특성과 반응속도이론을 기초로, 탈휘발화 과정 중 온도, 체류시간 그리고 압력에 따라 휘발성분 (타르, CO, CO_2, H_2O, CH_4)의 변화를 잘 예측하기 때문에 신뢰성이 높게 평가되어 폭 넓게 활용되고 있다.[10,11]

따라서 본 논문에서는 서로 다른 3 개 탄종, APC, TOTAL 그리고 PIE 석탄이 탈휘발화 과정에서 배출되는 가스화 반응의 주요 생성물인 촤, 타르, 가스(CO, CO_2, H_2O, CH_4)를 예측하기 위해 CPD 모델을 사용하여 체류시간, 온도 그리고 압력변화에 따른 그 특성을 연구하였다.

2. CPD model 에 대한 이론적 고찰

2.1 석탄의 화학적 구조

Chemical Percolation Devolatilization(CPD) 모델은 13-C NMR spectroscopy 에 의해 분석된 화학 구조의 특성을 바탕으로 탈휘발화 과정 중 온도와 체류시간

그리고 압력에 따라 배출되는 휘발성분의 분율을 보여준다. Fig. 1 는 13-C NMR spectroscopy 에 의해 분석된 화학 구조의 특성이다.[9] 단일석탄입자의 탈휘발화 중 화학구조의 격자구조가 깨지면서 상대적으로 많이 결합된 방향족(Aromatic clusters)이 촤가 되고 적게 결합된 것이 타르가 되며 곁사슬(Side chain)은 가스가 된다. 13-C NMR spectroscopy 의 실험을 통해 얻어지는 M_{cl}, M_{del}, $\sigma+1$, P_0 데이타가 CPD 모델에 입력 값이 된다. 그러나 13-C NMR spectroscopy 실험이 비싸고 시간이 오래 걸리는 단점을 보완하기 위해 Fletcher 는 무연탄부터 갈탄까지 30 종류의 석탄을 13-C NMR spectroscopy 의 실험데이타와 석탄의 공업분석과 성분분석을 통계학적으로 비교하여 13-C NMR spectroscopy 로 실험 없이 공업분석과 성분분석만으로 13-C NMR spectroscopy 의 실험 데이타인 M_{cl}, M_{del}, $\sigma+1$, P_0 값을 얻을 수 있는 NMR calculation 을 연구하였다.[10] 따라서 본 연구자는 NMR calculation 을 통해 CPD 모델을 분석하였다.

2.2 Percolation 이론

Percolation 이론은 13-C NMR spectroscopy 에서 석탄입자의 화학적 구조를 분석하여 얻은 $\sigma+1$ 와 P_0 값을 통해 Infinite cluster 를 촤로 분류하고 Finite cluster 구조를 타르로 분류하는 이론이다.

$$K(p)=\sum_{n=1}^{\infty} Q_n(p)=[1-(\frac{\sigma+1}{2})p^*][\frac{p^*}{p}]^{(\sigma+1)/(\sigma-1)} \quad (4)$$

식 (4)은 초기 탈휘발화 과정 중 석탄입자로부터 분리되는 촤와 타르 중 타르(Finite cluster)의 산출을 보여주는 식이다.[11]

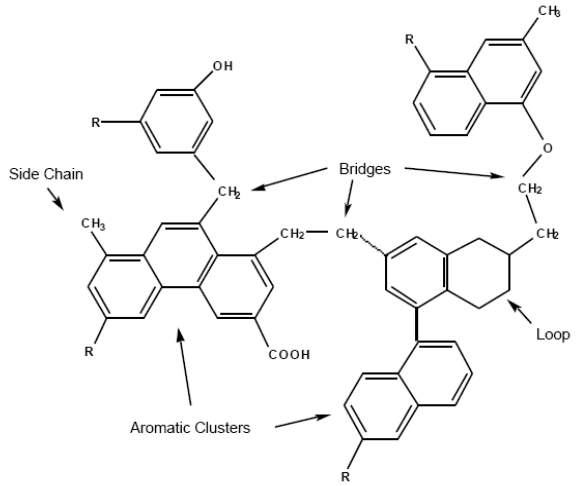

Fig. 1 Representative chemical structures identified in 13-C NMR analyses which is in the description of coal and coal chars in the CPD model [9]

2.3 화학적 반응 메카니즘

화학적 반응 메커니즘은 석탄에서 촤와 가스가 분리되는 반응을 나타낸다.[12]

$$£ \xrightarrow{k_b} £^* \begin{cases} \xrightarrow{k_\delta} 2\delta \xrightarrow{k_g} 2g_1 \\ \xrightarrow{k_c} c+2g_2 \end{cases} \quad (5)$$

상기 도식 (5)는 석탄입자가 촤와 가스로 분리될 때 관련 반응속도상수(k)에 따라 결정됨을 나타낸다.

$$d£/dt = -k_b £ \quad (6)$$

$$d£^*/dt = k_b £ - (k_\delta + k_c) £^* \quad (7)$$

$$d£^*/dt \approx 0 \text{ and thus } £^* \approx k_b £/(k_c + k_\delta) \quad (8)$$

$$dc/dt = k_c £^* \approx k_c k_b £/(k_c + k_\delta) = k_b £/(\rho + 1) \quad (9)$$

$$d\delta/dt = 2k_\delta £^* - k_g\delta \approx 2k_\delta k_b £/(k_c + k_\delta) - k_g\delta = 2\rho k_b £/(\rho + 1) - k_g\delta \quad (10)$$

$$dg_1/dt = k_g\delta \quad (11)$$

$$dg_2/dt = 2dc/dt \quad (12)$$

식 (6)~(12)는 시간에 따라 석탄입자의 구조가 깨지는 것을 반응상수(k)로 나타내었다.[11]

$$k_b = k_{o,b} \exp[-E_b/RT] \quad (13)$$

$$k_g = k_{o,g} \exp[-E_g/RT] \quad (14)$$

$$\rho = k_\delta / k_c = k_{o,\rho} \exp[-E_\rho/RT] \quad (15)$$

$$P_i = 87060 \exp(\frac{-299MW_i^{0.59}}{T}) \quad (16)$$

식 (13)~(15)는 같이 반응상수(k_i)를 Arrehenius 식으로 나타내었다.[12] Table 1 에서와 같이 CPD model 은 석탄의 종류와 상관없이 활성화 에너지(Activation Energy)와 빈도 인자(Frequency factor)를 상수로 가정하였다.[11~13] 식 (16)는 Clausius-Clapeyron 이 제안한 식으로 각 생성물의 압력에 대한 변화를 보여준다.

Table 1 Coal independent kinetic rate coefficients typically used in the CPD model [12]

Parameters	Value	Description
E_b	231.9[kJ/mol]	Bridge scission activation energy
$k_{o,b}$	$2.6x10^{15}$[1/s]	Bridge scission frequency factor
σ_b	7.5[kJ/mol]	Standard deviation for distributed E_b
E_g	288.8[kJ/mol]	Gas release activation energy
$k_{o,g}$	$3 x10^{15}$[1/s]	Gas release frequency factor
σ_g	33.9[kJ/mol]	Standard deviation for distributed E_g
ρ	0.9	Composite rate Constant($= k_\delta / k_c$)

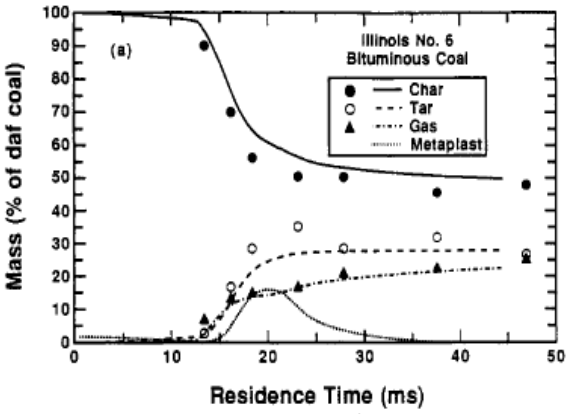

Fig. 2 Comparison of prediction by CPD model and measured Char, Tar and Light gas for Illinois No.6 bituminous coal [9]

2.4 CPD model 의 한국 수입탄 적용

CPD 모델은 미국의 30 종류의 석탄 및 한국수입탄에 대해 DTF(Drop Tube Furnace)와 LFR(Laminar Flow Reactor)의 실험을 통하여 정확성이 이미 검증되었다.[14,15] 한 예로 Fig. 2 에서와 같이 Illinois No.6 bituminous 석탄을 대상으로 탈휘발화 과정 중 배출물인 촤, 타르 그리고 휘발성 가스의 모델 예측치를 실험값과 비교하였으며 신뢰할 수 있는 결과를 보여주고 있다.[15,16]

따라서 미국석탄 및 한국수입탄에 대해 탄종별로 검증된 CPD 모델을 한국 수입탄에 적용하기 위해 APC, TOTAL 그리고 PIE 석탄을 선택하여 가스화 조건에서의 휘발물(Volatile matter) 배출 경향을 계산해 보았다.

3. 수치계산 조건

분류층 가스화기의 조건으로 CPD 1 차원 모델을 구동하였다. 분류층 가스화기는 짧은 체류 시간(0.4 ~ 1.2sec)과 고온(1400 ~ 2200K) 그리고 미분화된 석탄입자(10 ~ 150 μm)를 주로 사용한다. 가스화 반응을 위해서 고압(10 ~ 30 atm)의 조건에서 수분을 공급한다. 따라서 본 연구는 가스화 과정 중에서 수 ms 단위의 체류시간 범위를 가지는 탈휘발화 과정에 대한 계산을 위해 체류 시간은 30ms, 평균온도는 1800K, 석탄입자의 지름은 75 μm , 압력은 10, 20, 30 atm 의 세가지 다른 조건으로 예측을 수행하였다(Table 2).

Table 2 The computed conditions

Parameters	Value
Coal diameter [μm]	75
Mean temperature [K]	1800
Heating rate [K/sec]	10^4
Pressure [atm]	10, 20, 30

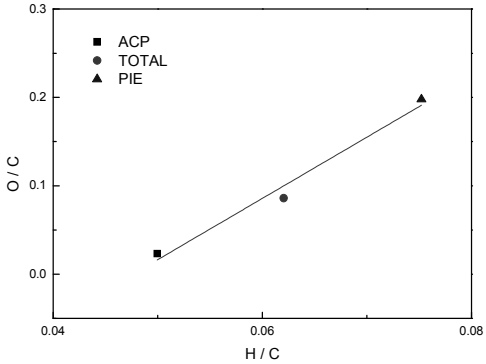

Fig. 3 Coal rank as a function of H/C and O/C

4. 수치해석 결과 및 고찰

4.1 석탄 특성 분석

Table 3 은 공업분석(Proximate analysis), 성분분석(Ultimate analysis) 그리고 Calculated 13-C NMR 에 대한 결과이다. 공업분석과 성분분석을 통해서 Calculated 13-C NMR 데이타를 얻을 수 있다. Fixed carbon / Volatile matter 의 비율이 커질수록 M_{cl} , M_{del} , $\sigma+1$ 는 감소하고 P_0 는 증가한다. P_0 값은 촤와 타르의 양을 결정하는 값으로 그 값이 클수록 Infinite cluster 가 많으므로 촤의 양이 더 많아지는 결과를 보여주고, M_{del} 은 가스가 되는 곁사슬(Side chain)의 값을 보여주기 때문에 그 값이 클수록 가스가 많이 배출된다. Fig. 3 은 탄종에 따른 영향을 보기 위해 탄종의 등급에 따라 분류하였다. H/C 와 O/C 의 비율이 클수록 저질탄으로 아역청탄을 나타낸다. 따라서 PIE 와 TOTAL 은 아역청탄이고 APC 는 역청탄이다.

Table 3 Coal characteristics of three different coals

Coal	Proximate (wt. %)					Ultimate (wt. %)					Structure from calculated 13 NMR			
	Moi.	VM	FC	Ash	FC/VM	C	H	S	N	O	M_{cl}	M_{del}	$\sigma+1$	P_0
APC	1.75	18.32	64.53	15.4	3.52	91.29	4.56	0.36	1.63	2.13	230.0	16.5	3.99	0.725
TOTAL	4.93	32.05	49.01	14.01	1.52	84.94	5.27	0.57	1.88	7.31	316.0	28.3	4.81	0.542
PIE	8.09	46.23	34.89	10.89	0.75	76.97	5.79	0.78	1.21	15.23	393.4	39.8	4.96	0.461

4.2 탄종에 따른 탈휘발화 특성 분석

Fig. 4 은 PIE 석탄을 20atm 의 압력 조건에서 탈휘발화 되는 과정 동안 체류시간과 온도변화에 따른 촤, 타르 그리고 가스의 질량변화율을 보여주고 있다. 체류시간이 17.5ms, 온도가 1000K 부터 석탄입자가 반응하여 휘발분을 배출하기 시작한다. 특히, 초기 950K 부터 1100K 까지 타르가 가스보다 더 많은 양을 배출하며 안정화 상태(Steady state)에 도달했다. 그러나 가스는 1100K 부터 1580K 까지 가스가 지배적으로 배출이 되며 안정화 상태에 도달하였다. 따라서 다음과 같은 결과를 통하여 탈휘발화 과정에서 초기에는 타르의 배출이 지배적으로 일어나지만 일정한 체류시간과 온도 이상에서는 석탄으로부터 타르의 배출은 없는 반면 가스는 지속적으로 방출되는 것을 알 수 있다. 가스가 지속으로 배출되는 이유는 석탄으로부터 타르가 배출되고 남는 촤의 방향족에 달려있는 곁가지(Side chain)가 고온으로 갈수록 지속적으로 깨어져 가스로 변하기 때문이다.

Fig. 5 는 Fig. 4 에서 배출된 가스를 CO, CO_2, H_2O, CH_4 그리고 Others 로 세분화한 결과이다. Fig. 4 와 Fig. 5 의 PIE 석탄의 결과는 APC, TOTAL 석탄과 동일한 경향을 보여주기 때문에 본 논문에서는 중복된 경향의 결과를 피하기 위해 PIE 석탄의 결과만 보여주고 있다. 그 중 저급탄인 PIE 석탄을 선택한 이유는 휘발분이 많기 때문에 탈휘발화 과정 중 고급탄보다 타르와 가스가 상대적으로 많은 양이 휘발되어 좀 더 뚜렷한 경향성을 볼 수 있기 때문이다. 특히 식 (1)~(3)의 반응에서와 같이 합성가스를 생산하는 주요 반응물인 CO, CO_2, H_2O 의 질량변화율을 보여주고 있다. 탈휘발화 과정 중 생성되는 수분의 양은 후속 가스화 반응을 위해 보통 이론 당량비 이상으로 추가적으로 공급되는 수분의 양에 비해 매우 작아서 합성가스 생성에 특별한 영향을 주지 않지만, CO, CO_2 데이타의 경우 저급탄으로 갈수록 더 많은 양이 배출되기 때문에 합성가스를 생산함에 있어서 중요한 응용자료가 될 것으로 사료된다.

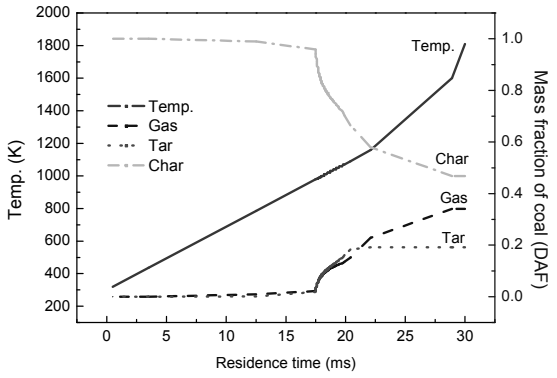

Fig. 4 Mass fraction of devolatilized products for PIE coal @ 20atm

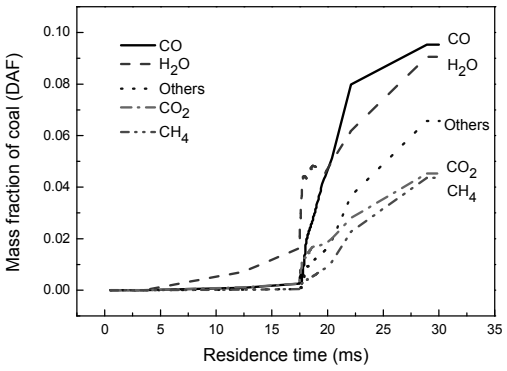

Fig. 5 Mass fraction of various volatile gas species for PIE coal @ 20atm

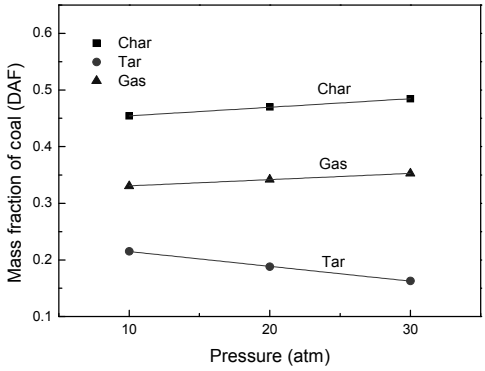

Fig. 6 Mass fraction of devolatilization products as a function of pressure for PIE coal @ 1800K

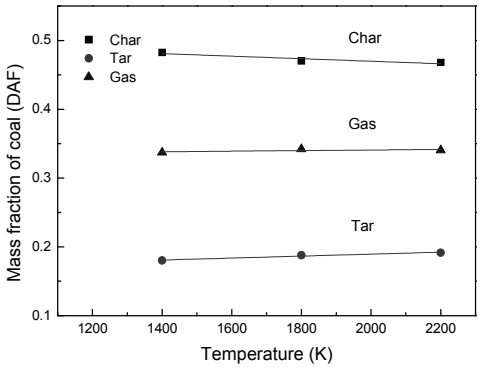

Fig. 7 Mass fraction of devolatilization products as a function of temperature for PIE coal @ 20atm

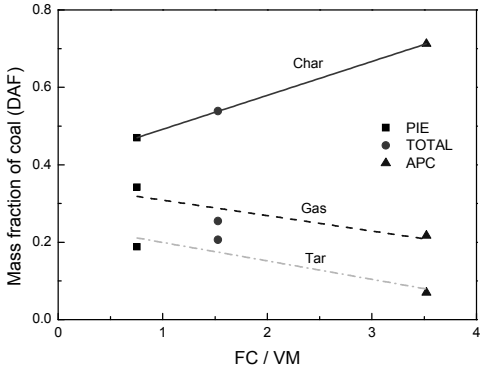

Fig. 8 Mass fraction as a function of coal type

Fig. 6 는 PIE 석탄을 일정한 온도 1800K 에서 압력변화(10, 20, 30atm)에 따른 촤, 타르 그리고 가스의 질량변화율을 보여준다. 압력이 증가함에 따라 촤와 가스의 양은 증가하고 타르의 양은 감소하는 결과를 보여준다. 타르는 상온에서는 액체상태이고 고온에서는 기체상태로 존재한다. 다음의 결과와 같이 미분탄 화력발전에서는 타르탄소(Tar-C)가 슈트(Soot)생성 및 성장과정을 거쳐 최종 매연으로 배출이 되는데, 가스화기 반응은 압력이 증가 할수록 타르 생성분이 줄어들기 때문에 매연의 배출이 적게 될 수 있음을 예측해 볼 수 있다.

Fig. 7 는 PIE 석탄을 일정한 압력 20atm 에서 온도변화(1400, 1800, 2200K)에 따른 촤, 타르 그리고 가스의 질량변화율을 보여준다. Fig. 7 는 Fig. 6 의 압력변화에 비해 질량변화율의 폭은 크지 않지만, 온도가 증가함에 따라 가스의 양은 크게 변하지 않고, 촤의 양은 감소하면서 타르의 양은 증가하고 있다. 따라서 슈트(Soot)를 저감하기 위해서는 온도와 압력을 동시에 고려해야 할 것으로 사료된다. Fig. 6 ~ 7 는 APC, TOTAL 그리고 PIE 석탄 중 PIE 석탄에 대한 결과만 보여 주었다. 그 이유는 APC 와 TOTAL 석탄도 동일한 경향성을 보여주고 있기 때문이다.

Fig. 8 은 공업분석 FC/VM 의 비율에 따라 분류된 세 석탄의 촤, 타르 그리고 가스의 질량변화율에 대한 결과를 보여주고 있다. FC/VM 의 비율이 낮을수록 저급탄을 나타내며, 촤의 양은 적어지고 타르와 가스의 양이 상대적으로 많아짐을 보여주고 있다. 이 이유는 Table 3 의 Calculated 13-C NMR 데이타 중에서 가스로 변하는 곁사슬(Side chain, M_{del}) 의 양이 상대적으로 많기 때문이다.

CPD 모델은 석탄의 공업분석과 성분분석만으로 가스화 반응에서 탈휘발 과정 중에 일정한 온도와 체류시간에 대해 촤, 타르 그리고 가스로 분류하고 그 변화량을 예측할 수 있다. 또한 CPD 모델은 압력과 탄종 변화에 따른 영향도 볼 수 있는 장점이 있기 때문에 가스화기 반응에서 식 (1)~(3)의 주요 반응물을 예측함으로써 좀 더 정확한 반응 매카니즘을 제시 할 수 있을 것으로 사료된다.

5. 결 론

본 연구에서는 고온/고압의 가스화 반응을 연구하기 위해 CPD 모델을 사용하여 APC, TOTAL 그리고 PIE 석탄이 탈휘발화 과정에서 배출되는 가스화 반응의 주요 생성물(촤, 타르, CO, CO_2, H_2O, CH_4)을 예측하였다.

(1) 탈휘발화 과정 후 촤, 타르 그리고 가스가 배출되며, 휘발물 중 타르는 초기 낮은 온도에서 지배적이며 가스는 보다 높은 온도에서도 지속적으로 배출된다.

(2) 압력이 증가함에 따라 촤와 가스의 양은 증가하고 슈트(Soot)로 변할 수 있는 타르의 양은 감소한다.

(3) 온도가 증가함에 따라 촤의 양은 감소하면서 타르의 양은 증가하고 가스의 양은 변화가 없다.

(4) 저급탄으로 갈수록 곁사슬(Side chain)의 값이 크기 때문에 촤는 감소하고 타르와 가스가 많이 배출된다.

후 기

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2 년)에 의하여 연구 되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

(1) MacGregor, P. R. and Stoll, H. G., 1993, “Electric Utility Integrated Resource Planning in the U.S.,”

37th GE Turbine Stat-of-the-Art Technology Semina.

(2) Jee, P.S., Kim, J.J., Jeong, J.D. and Kim, N.H., 1992, "The Trend of Integrated Gasification Combined Cycle Technology," *KSME*, Vol. 32, No. 12, pp. 1076~1086.

(3) McMullan, J. T., Williams, B. C. and Sloan, E. P., 1997, "Clean Coal Technology," *Proc. Inst. Mech. Eng.*, Vol. 211 Part A, pp. 95~107.

(4) 1997, "Development of Technology for Integrated Gasification Combined Cycle Technology," *DTI*, Final Report.

(5) Chen, W. H., 2007, "A Simplified Model of Predicting Coal Reaction in a Partial Oxidation Environment," *International Communication Heat and Mass Transfer*, Vol. 34, pp. 623~629.

(6) 1993, "Practical Application of Integrated Gasification Combined Cycle Technology System," *MP*,Annual Report.

(7) Badzioch, S. and Hawksley, P. G. W., 1970, "Kinetics of Thermal Decomposition of Pulverized Coal Particles," *Ind. Enl. Chem. Process Des. Develop.*, Vol. 9, pp. 521~530.

(8) Kobayashi, H., 1976, "Kinetics of Rapid Devolatilization of Pulverized Coal," Dept. of Mechanical Engineering, *Mass. Inst. Technol.*, Sc. D..

(9) Fletcher, T. H., A. R. Kerstein, R. J. Pugmire, M. S. Solum and D. M. Grant, 1992, "A Chemical Percolation Model for Devolatilization: 3. Chemical Structure as a Function of Coal Type," *Energy & Fuels*, Vol. 6, p. 414.

(10) Genetti, D., T. H. Fletcher, and R. J. Pugmire, 1987, "Development and Application of a Correlation of 13-C NMR Chemical Structural Analyses Coal Based on Elemental Composition and Volatile Matter Content," *Energy & Fuels*, Vol. 13, pp. 60~68.

(11) Grant, D. M., R. J. Pugmire, T. H. Fletcher, and A. R. Kerstein, 1989, "Chemical Model of Coal Devolatilization Using Percolation Lattice Statistics," *Energy & Fuels*, Vol. 3, pp. 175~186.

(12) Fletcher, T. H., A. R. Kerstein, R. J. Pugmire, M. S. Solum, and D. M. Grant, 1990, "Chemical Percolation Model for Devolatilization: 2. Temperature and Heating Rate Effects on Product Yields," *Energy & Fuels*, Vol. 4, pp. 54~60.

(13) Michael A. Serio, David G. Hamblen, James R. Markham, and Peter R. Solomon, 1987, "Kinetics of Volatile Product Evolution in Coal Pyrolysis: Experiment and Theory," *Energy & Fuels*, Vol. 1, pp. 138~152.

(14) Kim, R.G., Lee, B.H., Jeon, C.H., Song, J.H., Chang, Y.J. and Fletcher, T.H., 2009, "An Experimental and Numerical Study on the Characteristics of Devolatilization Process for Coals Utilized in Korea using CPD model," *KSME B*, Vol 33, No. 8, pp 613~621.

(15) Steven T. Perry and Thomas H. Fletcher, 1999, "A Global Free-Radical Mechanism for Nitrogen Release during Coal Devolatilization based on Chemical Structure," *Brigham Yong University*, Ph. D. Dissertation.

(16) Chen, J. C., 1991, "Effect of Secondary Reactions on Product Distribution and Nitrogen Evolution from Rapid Coal Pyrolysis," *Stanford University*, HTGL Report No. T-280.

(17) (2) P.S.Jee, J.J.Kim, J.D.Jeong, N.H.Kim, 1992, "The Trend of Integrated Gasification Combined Cycle Technology," *KSME*, Vol. 32, No. 12, pp 1076 ~1086.