

미분탄 입자의 고속가열 열분해거동 해석

장지훈 · 한가람 · 유근실 · 임현수 · 이욱륜 · 박호영[†]

한전 전력연구원

Pyrolysis Behavior of Pulverized Coal Particles at High Heating Rate

JIHOON JANG, KARAM HAN, GEUN SIL YU, HYEON SOO LIM, WOOK RYUN LEE, HO YOUNG PARK[†]

KEPCO RI, 105 Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34056, Korea

[†] Corresponding author :
hypark222@naver.com

Received 23 May, 2019

Revised 25 June, 2019

Accepted 30 June, 2019

Abstract >> The pyrolysis characteristics of pulverized coal particle was numerically analyzed with the drop tube furnace. Based on the simulated gas flow field in the drop tube furnace, the particle velocity, temperature and volatile evolution were calculated with the fourth order Runge-Kutta method. The effects of changes in reactor wall temperature and particle diameter on the pyrolysis behavior of coal particle were investigated. The particle heating rate was very sensitive to the reactor wall temperature and particle size, that is, the higher wall temperature and the smaller particle size resulted in the higher heating rate and the consequent quicker volatile evolution.

Key words : Pulverized coal(미분탄), Pyrolysis(열분해), Volatile(휘발분), DTF(분류층 반응기), Volatile(휘발분), Particle temperature(입자 온도)

Nomenclature

A : Frequency factor, [s^{-1}]
 A_p : Particle apparent surface area, [m^2]
 C_d : Drag coefficient, [-]
 c_p : Specific heat, [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]
 d_p : Particle diameter, [m]
E : Activation energy, [$J \cdot mol^{-1}$]
h : Convective heat transfer coefficient, [$m \cdot s^{-1}$]
 m_p : Particle mass, [kg]
R : Gas constant, [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]
Re : Reynolds number, [-]

t : Time, [s]
 T_w : Reaction tube wall temperature, [K]
 T_g : Gas temperature, [K]
 U_p : Primary velocity, [$m \cdot s^{-1}$]
 U_s : Secondary velocity, [$m \cdot s^{-1}$]
V : Volatile yield [-]
 V^* : Ultimate volatile yield [-]
 V_p : Particle velocity, [$m \cdot s^{-1}$]
 V_g : Gas velocity, [$m \cdot s^{-1}$]
z : Axial distance, [m]
 σ : Stefan-Boltzman constant [$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$]
 ϵ_p : Particle emissivity, [-]

ρ_g : Gas density, [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]

ρ_p : Particle density, [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]

1. 서론

미분탄의 연소 및 가스화시 열분해 실험은 분류층 반응장치(drop tube furnace, DTF)를 비롯한 flat flame burner (FFB), thermo-gravimetric analyzer (TGA), heated grid, shock tube 등의 다양한 실험장치에서 수행되어 왔다. FFB는 실제 미분탄의 연소 조건을 가깝게 모사할 수 있지만, 가스의 온도를 넓은 범위에 걸쳐 조절할 수 없고, 등온 가스 온도분포를 얻는 것이 어렵다¹⁻⁴⁾. Heated grid와 TGA는 입자의 고정층과 관련된 낮은 가열률과 층 내에서의 확산과정들로 인해 고온의 산화실험에는 적합하지 않다⁵⁻¹⁰⁾. Shock tube는 짧은 반응시간(수 ms)으로 인하여 입자의 온도가 일정치 않고, 다양한 burnout 단계에서 샘플링할 수 없고, 가스조성의 범위도 제한되며, 입자의 분산과 응집이 심각한 것으로 알려져 있다¹¹⁻¹³⁾. 이에 반해, DTF는 실제 미분탄의 연소환경을 잘 모사하고 입자의 온도가 비교적 일정하다. 가스조성에 제한이 없고 각각의 입자들에 대해 직접 샘플링과 실시간(in-situ) 측정이 가능하다^{14,21)}.

DTF 실험장치는 고온(1,500°C 이상)에서의 운전이 가능하고 다른 체류시간을 갖도록 설계되어 입자의 온도와 크기, 체류시간, 생성가스 조성 등을 측정하여 미분탄의 연소 및 가스화 시의 반응성 평가를 위한 실험 데이터를 획득할 수 있는 장치이다. 일반적으로 DTF는 수직 반응관으로 구성되어 있고, 그 속을 층류유동이 흘러간다. 반응입자를 이송시키는 1차 유동과 미리 예열된 2차 유동이 반응기 입구를 통해 반응관으로 유입된다. 1차 유동은 인젝션 프로브(Injection probe)를 통해 반응관의 중앙으로 유입되며, 분위기가스의 대부분을 차지하는 2차 유동은 반응관과 인젝션 프로브 사이의 환형구(annulus)를 통해 반응관으로 유입된다. 인젝션 프로브를 빠져나온 입자들은 주위 가스들과 반응하면서 반응관의 축을 따라 흘러간다. 반응기 출구에 있는 컬렉션 프로

브(collection probe)에 입자가 샘플링됨으로써 입자의 반응은 종결된다. 입자의 체류시간을 변화시키기 위해, 인젝션 프로브 혹은 컬렉션 프로브의 상하이동이 가능하다. 반응관의 가열과 2차 유동의 예열은 주로 전기히터를 이용한다.

미분탄의 열분해(pyrolysis), 연소(combustion) 및 가스화(gasification) 반응은 입자 온도의 정확한 측정으로부터 신뢰할만한 반응성 데이터를 얻을 수 있다. 반응성 지수(Kinetic parameter) 실험 데이터는 부정확한 입자 온도로부터 오차가 발생하는 것으로 보고되고 있다²²⁾. Fletcher^{23,24)}는 two color pyrometer를 사용하여 입자 속도, 온도와 이들의 열분해 반응성에 대한 민감도 분석을 수행하여 입자 온도의 중요성을 강조하였다. Flaxman와 Hallett²⁵⁾은 DTF 반응관내 유동가시화 실험을 통하여 입자의 분산이 없는 층류유동 조건을 제시한 바 있다. Monson²¹⁾은 pressurized drop tube furnace (PDTF)를 사용하여 미분탄 최악의 온도 및 크기를 two color pyrometer로 측정하고 반응 입자를 채집하여 고압하에서의 촉 산화 반응성 지수를 획득하였다.

본 연구에서는 분류층 반응기(drop tube furnace) 반응관 내에서의 미분탄 입자의 가열특성 및 유동특성, 열분해 특성에 대한 해석을 수행하였다. DTF 반응관내 가스 유동해석 결과를 바탕으로 입자의 열분해시 입자 온도 및 속도, 탈휘발화 특성에 대한 지배방정식을 유도하고 이를 4차 Runge-Kutta 방법으로 계산하여 반응관 벽온도 및 입자 크기에 따른 미분탄 입자의 열분해 특성을 고찰하였다. 본 연구 결과로부터 DTF를 이용한 석탄의 열분해 반응성 평가 실험시 입자 온도를 좀 더 정확하게 추정하여 보다 신뢰성 있는 반응성 데이터 획득할 수 있을 것이다. 또한, 탄종에 따른 반응성 데이터 획득시 탄종별 반응성 민감도 분석에 사용할 수 있을 것이다.

2. Drop Tube Furnace 개요

본 연구의 DTF 실험설비는 반응 온도 1,500°C까지 반응관을 따라 온도분포 조절이 가능하며, 불활

성, 환원성 및 산화성 등 분위기가스의 조절이 가능하다. 본 실험장치는 가스공급시스템, 가스예열기, 주반응기, 미분탄 공급장치, 배출가스와 배출 입자 수집장치 그리고 냉각시스템 등으로 구성되어 있다 (Fig. 1). 가스공급시스템은 질량 유량계, 반응가스 압력 용기로 구성되어 O₂, CO, CO₂, N₂, Air 등과 같은 2차 가스를 주반응기에 공급하는 역할을 한다. 가스예열기는 2차 가스의 온도를 약 1,000°C까지 상승시켜 주반응기에 공급한다. 반응관은 내경 50 mm, 길이 1,000 mm의 알루미늄 튜브로서 외부의 발열체 (Super Kanthal)로부터 일정한 벽 온도를 유지하도록 가열되며 체류시간 조절을 위해 injection probe를 상하로 이동할 수 있다.

3. DTF 반응관내 유동 해석

DTF 실험으로부터 가치 있는 반응성 데이터(Kinetic data)를 얻으려면 미분탄 입자들에 대해 체류시간을 알아야 하며, 중심축상 석탄입자의 분산은 최소로 유지되어야 한다. 반응관 내의 유동은 균일한 체류 시간을 위하여 층류로 유지되어야 하는데 이는 injection probe의 입구형상과 매우 밀접한 관계가 있다. Flaxman과 Hallett²⁵⁾은 반응관내 흐름의 분산 정도를 알기 위하여 cooling jacket이 없는 injection probe를 사용하여 유동가시화 실험을 수행하였으며, 1차/2차 가스 속도의 비와 2차 가스의 Re수의 함수로 층류유지를 위한 조건을 제시하고 입구설계의 중

요성을 제시한 바 있다. Park 등²⁶⁾은 본 DTF 장치의 실제 실험 조건인 1차 유속(2.357 m/s)과 2차 유속(0.5 m/s)에 대하여 실제 크기의 모형 반응관과 프로브, 담배연기로 가시화 실험을 하였다. 가시화 결과 중심축 상에서의 흐름이 분산됨이 없이 안정적으로 나타나고 있어 석탄 입자가 중심축을 따라 잘 추종 하리라 예상되었다. 또한, 반응관내 온도 및 유동과 약을 위하여 널리 사용되고 있는 TEACH-2E 프로그램²⁷⁾을 수정하여 프로브 출구 근처의 속도 및 온도 분포를 계산하였다. 실제 사용되는 프로브의 형상과 반응관에 대하여 비균일 직교격자계(125×33)를 생성하였다. 해석 조건으로 1차 가스(U_p=2.357 m/s, 300 K, plug flow), 2차 가스(U_s=0.5 m/s, 1,273 K, plug flow)에 대하여 반응관 벽 온도(T_w) 1,273/1,473/1,673 K를 사용하였다. 유동 해석 결과 인젝션 프로브 출구 근처에서의 유동은 재순환이 발생하지 않았지만, cooling jacket의 영향을 볼 수 있으며 U_p/U_s=1인 경우 중심축 상의 흐름이 분산될 우려가 있음을 알 수 있었다. 실제 유동 조건인 U_p=2.357 m/sec, U_s=0.5 m/sec의 경우 인젝션 프로브 출구 근처 흐름이 더욱 안정적임을 확인하였다. 자세한 해석 결과는 참고문헌²⁶⁾에 주어져 있다.

Fig. 2는 Flaxman과 Hallett²⁵⁾의 실험 조건인 1차 가스 속도 2.23 m/s, 2차 가스 속도 0.847 m/s에서의 중심축 가스 속도를 보여주며, 본 연구의 DTF 반응관 벽 온도 1,473°K와 2차 가스 속도 0.5 m/s에서 1차 가스 속도 1.0 m/s와 2.357 m/s로 변경한 경우에 대한 반응관 중심축에서의 가스 속도를 나타낸다. Fig. 3은 반응관 벽 온도(T_w) 변화에 따른 반응관 중심축 상의 가스 온도를 나타낸 것으로 속도와 온도 분포가 안전하게 확립되어지는 과정을 볼 수 있다. 완전 확립되어지는 길이(entry length)는 관내 층류 유동의 경우와 비슷하다. 이 조건하에서 미분탄 입자가 반응관 중심축 상을 흐른다는 가정하에 중심축 가스 속도(V_g)와 온도(T_g)를 사용하여 DTF 반응관내 입자의 열분해시 운동방정식과 에너지방정식 계산 시에 사용하였다.

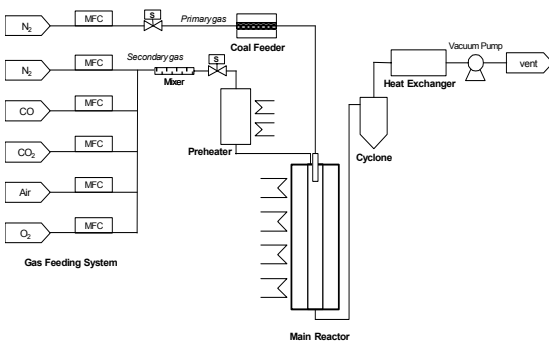


Fig. 1. Schematic diagram of the present DTF system

4. 미분탄의 열분해 지배방정식 및 해석

보일러나 가스화기내 미분탄 입자의 열분해(pyrolysis)는 매우 짧은 시간 내에 화학 반응이 일어나기 때문에 휘발분의 방출 속도를 측정하기 어렵다. 이러한 열분해 반응 속도를 정확히 파악하기 위해서는 입자의 온도, 체류시간, 속도 등을 정확하게 구하여야 한다. 반응기 내에서의 입자의 체류시간, 열분해율, 운동방정식, 에너지방정식으로부터 이들을 구할 수 있으며, 열분해 반응은 Arrhenius의 1차 반응식을 따르는 것으로 하였다²⁸⁾. 각각의 지배방정식은 다음과 같다.

$$\frac{dz}{dt} = V_p \tag{1}$$

$$\frac{dV}{dt} = A \exp^{-E/RT} (V^* - V) \tag{2}$$

$$\frac{dV_p}{dt} = g - \frac{3}{4} \frac{\rho_g}{\rho_p d_p} C_d |V_p - V_g| (V_p - V_g) \tag{3}$$

$$\frac{dT_p}{dt} = \frac{1}{m_p c_p} [h A_p (T_g - T_p) - \sigma \epsilon_p A_p (T_p^4 - T_w^4) - \frac{dm_p}{dt} \Delta H] \tag{4}$$

열분해시 반응 속도는 Arrhenius의 1차식 ($A = 2.3 \times 10^{14} s^{-1}, E/R = 27,678 K^{-1}$)을 사용하였다²³⁾. 탈휘발화시 석탄입자의 직경이 10% 증가한다고 가정하였고, 이때의 직경증가를 휘발분 방출비율의 함수로 나타내었다.

$$d_p = d_p^0 [1 + (\gamma - 1)(V/V^*)] \tag{5}$$

이때 γ 는 최후/최초 입자직경의 비이며 겉보기 밀도는 입자 질량(m_p)과 입자직경(d_p)으로 계산되어진다.

입자의 속도 계산시 사용되어지는 항력계수(C_d)와 레이놀즈수(Re)는 다음과 같다.

$$C_d = \left(\frac{Re}{24}\right) (1 + 0.15 Re^{0.687}) \tag{6}$$

$$Re = \rho \frac{|V_p - V_g| d_p}{\mu} \tag{7}$$

입자의 에너지방정식은 대류 열전달, 복사 열전달, 탈휘발화시 반응열의 항으로 표시된다. 입자의 반응열 ΔH 는 -100 cal/g , 미분탄 입자의 비열은 Merrick의 방법을 사용하였다²⁹⁾.

실제 실험 조건 하에서 입자의 직경과 반응관 벽 온도를 변화시키면서 미분탄 입자의 체류시간, 속도, 온도, 질량 변화 등을 고찰하였다. 계산에 사용한 석탄은 호주산 역청탄으로 공업 및 원소 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 해석시 200 mesh 이하 기준으로 각각 70, 100, 150 μm 의 미분탄 입자를 고려하

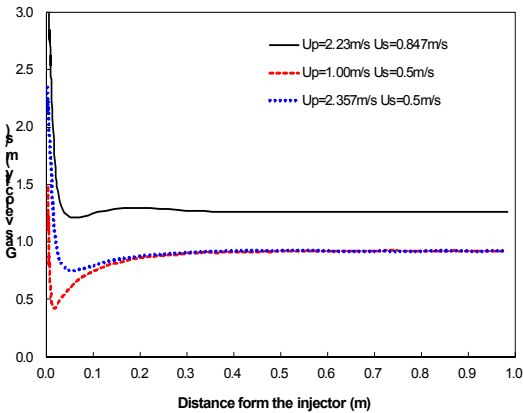


Fig. 2. Axial gas velocity in the DTF reaction tube depending on the inlet condition

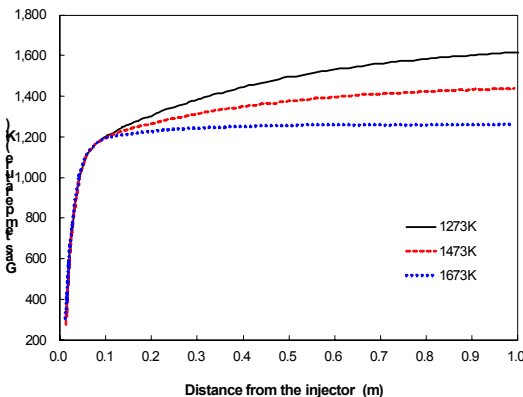


Fig. 3. Axial gas temperature in the DTF reaction tube depending on the wall temperature

였고 반응관 벽 온도는 각각 1,000°C, 1,200°C, 1,400°C에 대하여 살펴보았다. 미분탄입자는 1차 가스인 질소 1.0 L/min (2.357 m/sec)에 의해 이송되고, 2차 가스인 질소 54.3 L/min (0.5 m/sec)는 예열기에 의해 약 1,000°C로 가열되어 반응관으로 유입되어진다.

각 방정식 계산 시에 반응기 내에서의 유동은 혼합영역을 최소로 유지되며, Figs. 2, 3의 반응관 중심축 상의 가스 속도(V_g)와 온도(T_g)를 사용하여 식 (1)-(4) 방정식을 4차 Runge-Kutta 방법으로 계산하였다.

5. 해석 결과 및 고찰

5.1 입자의 속도 및 체류시간

Figs. 4, 5는 반응관 벽온도 1,273 K와 1,473 K에서의 입자 크기에 따른 입자의 속도를 보여주며, 이때의 체류시간을 Figs. 6, 7은 나타내었다. 인젝션 프로브 출구에서의 입자 속도는 가스 유속보다 더 크며 가스 속도에 비말 동반(Entrained)될 때까지 감속되어진다. 이는 인젝터 근처의 가스 속도분포가 입자의 속도와 체류시간에 영향을 주고 있음을 보여준다. 입자 크기가 작을수록 입자가 감속되어 가스 속도와 평형을 이르기까지의 소요시간이 작아짐을 알 수 있다. 반응관 벽 온도가 높을수록 그 소요시간이 작아지나 그 영향이 상대적으로 작음을 알 수 있다. 입자가 가스에 완전히 비말 동반(entrained)되었을 때 150 μm 입자의 경우 가스 속도보다 약 0.25 m/s 정도 더 빠른 종말 속도를 갖는다. 입자의 체류시간도 반응관 벽 온도의 영향은 작으며 인젝션 프로브

근처에서 약간의 영향이 있으나, 전체 체류시간에 비교하여 볼 때 그 효과가 작음을 알 수 있다. 가시화 결과와 속도분포 고찰로부터 입자의 체류시간은 가스의 유속에 가장 크게 영향을 받으며, 입자의 분산을 막기 위해서는 1차/2차 유속비가 중요함을 알 수 있다. 반응관 벽 온도를 1,273 K에서 1,473 K로 올렸을 경우 입자의 속도나 체류시간은 큰 차이를 보이지 않았다.

5.2 입자 온도

Figs. 8, 9는 반응관 벽 온도(T_w) 1,273 K와 1,473 K에서 반응관내 입자의 온도를 나타낸다. 입자는 DTF 반응관 내에서 가열되는 동안 입자의 반응열, 복사

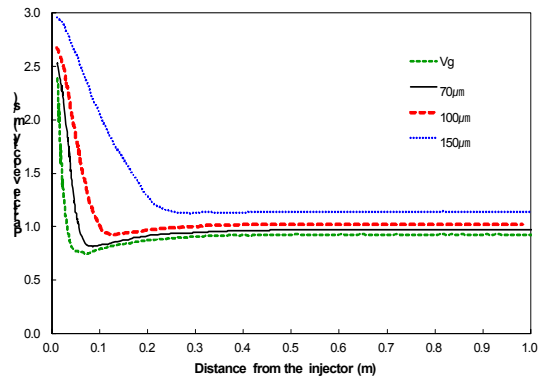


Fig. 4. Axial particle velocity in the DTF reaction tube at $T_w=1,273$ K depending on the particle diameter

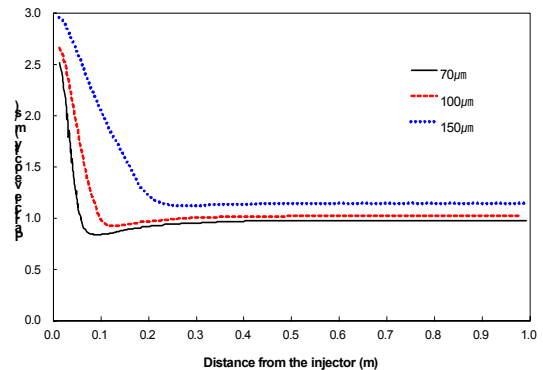


Fig. 5. Axial particle velocity in the DTF reaction tube at $T_w=1,473$ K depending on the particle diameter

Table 1. Coal properties for experiment

Proximate analysis (wt.%, air dry)	Moisture		Fixed carbon	Volatile matter		Ash
	C	H		O	N	
	2.49		60.67	20.06		18.78
Ultimate analysis (wt.%, dry)	C		H	O		Ash
	3.53	3.62		1.86	0.71	

열, 대류열 전달 등이 영향을 받는다. 입자의 온도가 정상 상태에 도달하기까지 열관성(thermal inertia) 항이 중요한데 이는 가스의 온도와 입자 온도 변화에 따른 비열(C_p)이 중요한 역할을 한다. 따라서, 반응관 초기의 입자 온도는 입자 크기의 영향을 많이 받으며, 큰 입자의 승온율은 작아지리라 예측할 수 있다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 입자가 커질수록 정상상태 도달까지 오랜 시간이 걸리는데 이는 열관성(thermal inertia)에 의해 온도상승이 제한되어짐을 보여준다.

Figs. 8, 9에서 볼 수 있듯이 입자의 온도는 반응관 벽 온도가 상승할수록 가스 온도보다 더 높은 것을 볼 수 있다. 이는 대류로 인한 온도 상승보다는

복사열의 영향이 더 크며 입자가 작을수록 그 영향이 더 크기 때문에 보여진다. Fig. 9의 반응관 벽 온도 1,473 K인 경우 입자 온도의 초기 상승률은 1,273 K인 경우보다 더 빠르다. 반응관 초기 입자 온도는 가스 온도보다 더 높게 올라가며, 이후 반응관 하류에서 가스 온도에 수렴하게 된다. 반응관 벽 온도가 높은 경우 입자로의 복사 및 대류 열전달이 더 커져서 입자 온도 상승률이 더 커지게 된다.

5.3 휘발분 방출

석탄입자의 열분해는 Arrhenius의 1차 반응식을 따르며 휘발분 방출에 따라 10%의 직경 증가를 고

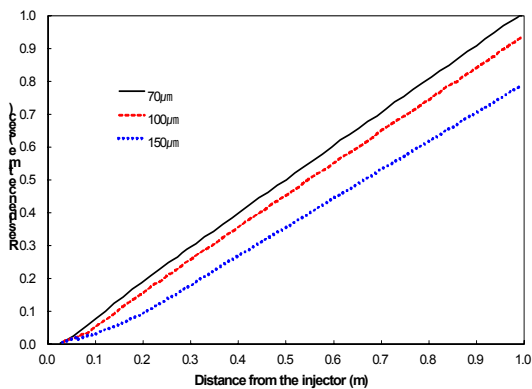


Fig. 6. Particle residence time in the DTF reaction tube at $T_w=1,273$ K depending on the particle diameter

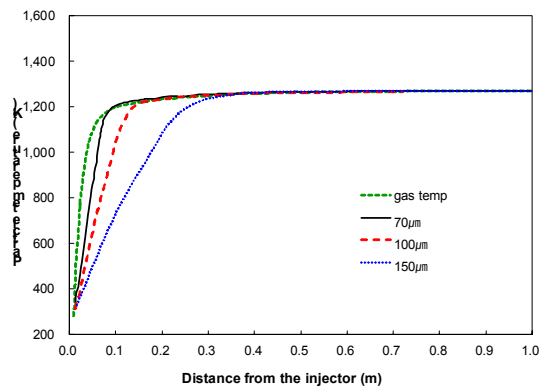


Fig. 8. Particle and gas temperature in the DTF reaction tube at $T_w=1,273$ K depending on the particle diameter

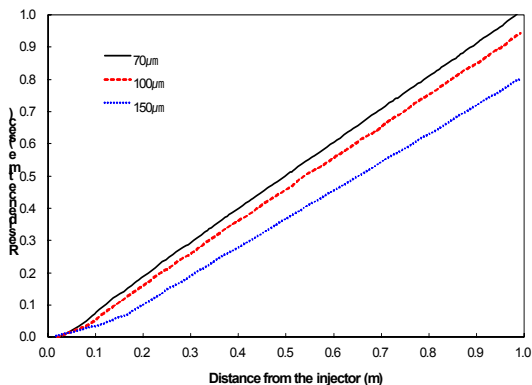


Fig. 7. Particle residence time in the DTF reaction tube at $T_w=1,473$ K depending on the particle diameter

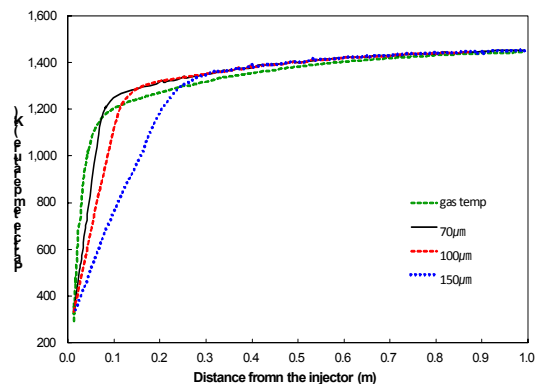


Fig. 9. Particle and gas temperature in the DTF reaction tube at $T_w=1,473$ K depending on the particle diameter

려하였다. 미분탄 입자가 $10^5\text{-}10^6\text{ }^\circ\text{C/s}$ 의 급속 열분해 시 방출되는 휘발분량은 공업분석치 휘발분량보다 최대 50%까지 증가하는 것으로 알려져 있다^{28,30)}. 본 연구에서는 Badzioch과 Hawksley²⁸⁾의 데이터를 바탕으로 최대 방출되는 휘발분(V^*)은 공업분석치의 1.4배로 가정하였다. Figs. 10, 11은 반응관 벽 온도에 따른 $70\ \mu\text{m}$, $100\ \mu\text{m}$ 입자의 휘발분 방출 속도를 나타낸다. 반응관 벽 온도가 높음에 따라 휘발분이 더 빠르게 방출된다. 이는 앞에서 살펴본 바와 같이 벽 온도가 높을수록 입자 온도의 초기 상승률이 더 커지면서 휘발분의 방출이 더 빠르기 때문이다. $70\ \mu\text{m}$ 입자의 휘발분은 $100\ \mu\text{m}$ 입자보다 더 빨리 방출되는데 이 역시 입자의 온도 상승이 더 빠르기 때문이

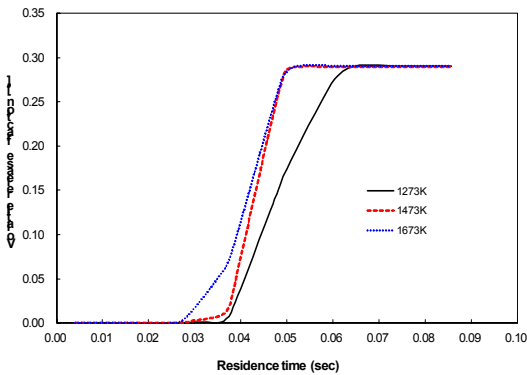


Fig. 10. Volatile release of $70\ \mu\text{m}$ coal particle in the DTF reaction tube at different wall temperatures

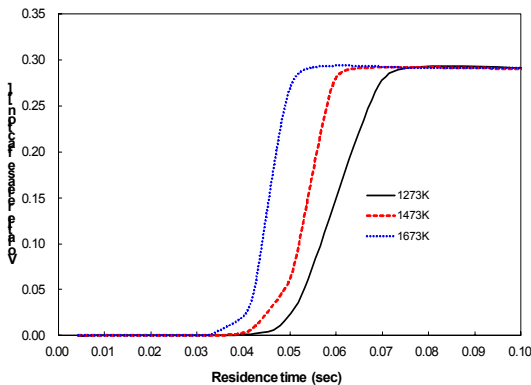


Fig. 11. Volatile release of $100\ \mu\text{m}$ coal particle in the DTF reaction tube at different wall temperatures

다. 휘발분의 방출은 입자 온도 약 $800\text{-}1,300\text{ }^\circ\text{C}$ 사이에서 일어남을 볼 수 있다.

6. 결론

본 연구에서는 미분탄의 열분해 반응성 실험에 사용되는 DTF 반응관내 미분탄 입자의 분산이 없는 층류유동 시의 속도와 온도분포를 구하였다. 미분탄의 열분해시 지배방정식과 해석방법을 제시하였으며 다양한 조건하에서 입자의 열분해 거동 특성을 평가하였다.

DTF 반응관내 투입된 입자는 입구부 $20\ \text{mm}$ 이내에서 가스 유동에 비말 동반되어 종말 속도에 도달한다. 입자 크기가 클수록 입자와 가스의 속도 차이는 커진다. 반응관 벽 온도가 증가함에 따라 입자의 온도 상승률이 크며, 입자가 작을수록 상승률은 더 커진다. 이에 따른 휘발분의 방출 속도도 증가하였다. 본 연구에서 얻어진 입자의 열분해 거동은 다양한 DTF 실험 조건 하에서 입자의 온도와 속도 열분해 특성을 해석하고 실험 데이터와 비교할 수 있는 기준을 제공하였다. 본 연구의 열분해 거동 지배방정식을 사용하여 DTF 실제 실험 조건을 대상으로 열분해 특성을 평가하고 실험 데이터와 비교하여 신뢰성 있는 반응성 지수를 얻을 수 있을 것이다. 본 연구와 더불어 DTF 반응관내 미분탄 입자의 열분해 거동에 대한 실험을 수행한 바 있으며, 여러 실험 조건 하에서의 휘발분 방출량 및 가스 온도 등 실험 결과의 해석치에 대한 비교를 참고문헌³¹⁾에 자세히 나타내었다.

후 기

본 연구는 한국전력공사의 지원을 받아 수행한 연구과제(R17GA01)의 일환으로 수행되었다.

References

1. L. D. Smoot and M. D. Horton, "Propagation of laminar

- pulverised coal-air flames”, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 3, No. 4, 1977, pp. 235-258, doi: [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(77\)90014-4](https://doi.org/10.1016/0360-1285(77)90014-4).
2. R. E Peck, R. A. Altenkirch, and K. C. Midkiff, “Fuel-Nitrogen Transformation in One -Dimensional Coal-Dust Flames”, *Combustion and Flame*, Vol. 55, No. 3, 1984, pp. 331-340, doi: [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(84\)90172-X](https://doi.org/10.1016/0010-2180(84)90172-X).
 3. J. Ma, T. H. Fletcher, and B. W. Webb, “Conversion of coal tar to soot during coal pyrolysis in a post-flame environment”, *Symposium (International) on Combustion*, Vol. 26, No. 2, 1996, pp. 3161-3167, doi: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(96\)80161-5](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80161-5).
 4. D. Bradley, M. Lawes, M. J. Scott, and N. Usta, “The Structure of coal-air-CH₄ Laminar flames in a low-pressure burner: CARS measurements and modeling studies”, *Combustion and Flame*, Vol. 124, No. 1-2, 2001, pp. 82-105, doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(00\)00186-3](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(00)00186-3).
 5. D. W. Van Krevelen, C. Van Heerden, and F. J. Huntjens, “Physicochemical aspects of the pyrolysis of coal and related organic compounds”, *Fuel*, Vol. 30, No. 11, 1951, pp. 253-259.
 6. D. B. Anthony, J. B. Howard, H. C. Hottel, and H. P. Meissener, “Rapid devolatilization of pulverized coal”, *Symposium (International) on Combustion*, Vol. 15, No. 1, 1974, pp. 1303-1317, doi: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(75\)80392-4](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(75)80392-4).
 7. H. Juntgen and K. H. Van Heek, “An update of german non-isothermal coal pyrolysis work”, *Fuel Processing Technology*, Vol. 2, No. 4, 1979, pp. 261-293, doi: [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(79\)90018-3](https://doi.org/10.1016/0378-3820(79)90018-3).
 8. S. Niksa, L. E. Heyd, W. B. Russel, and D. A. Saville, “On the role of heating rate in rapid coal devolatilization”, *Symposium (International) on Combustion*, Vol. 20, No. 1, 1985, pp. 1445-1453, doi: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(85\)80637-8](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(85)80637-8).
 9. M. A. Serio, D. G. Hamblen, J. R. Markham, and P. R. Solomon, “Kinetics of volatile product evolution in coal pyrolysis: experiment and theory”, *Energy Fuels*, Vol. 1, No. 2, 1987, pp. 138-152, doi: <https://doi.org/10.1021/ef00002a002>.
 10. G. R. Johnson, P. Murdoch, and A. Williams, “A Study of the Mechanism of the Rapid Pyrolysis of Single Particles of Coal”, *Fuel*, Vol. 67, N. 6, 1989, pp. 834-842, doi: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(88\)90159-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(88)90159-7).
 11. C. Park and J. P. Appleton, “Shock-tube measurement of soot oxidation rates”, *Combustion and Flame*, Vol. 20, No. 3, 1973, pp. 369-379, doi: [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(73\)90029-1](https://doi.org/10.1016/0010-2180(73)90029-1).
 12. M. A. Nettleton and R. Stirling, “The influence of additives on the burning of clouds of coal particles in shocked gases”, *Combustion and Flame*, Vol. 22, No. 3, 1974, pp. 407-414, doi: [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(74\)90054-6](https://doi.org/10.1016/0010-2180(74)90054-6).
 13. K. R. Doolan and J. C. Mackie, “Kinetics of rapid pyrolysis of a calcium-exchanged brown coal and of a calcium model compound”, *Symposium (International) on Combustion*, Vol. 20, No. 1, 1985, pp. 1463-1469, doi: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(85\)80639-1](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(85)80639-1).
 14. H. Kobayashi, J. B. Howard, and A. F. Sarofim, “Coal devolatilization at high temperatures”, *Symposium (International) on Combustion*, Vol. 16, No. 1, 1977, pp. 411-425, doi: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(77\)80341-X](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(77)80341-X).
 15. E. M. Suuberg, W. A. Peters, and J. B. Howard, “Product Compositions and Formation Kinetics in Rapid Pyrolysis of Pulverised Coal Implications for Combustion”, *Symposium (International) on Combustion*, Vol. 17, No. 1, 1979, pp. 117-130, doi: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(79\)80015-6](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(79)80015-6).
 16. A. W. Scaroni, P. L. Walker Jr, and R. H. Essenhigh, “Kinetics of lignite pyrolysis in an entrained-flow, isothermal furnace”, *Fuel*, Vol. 60, No 1, 1981, pp. 71-76, doi: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(81\)90035-1](https://doi.org/10.1016/0016-2361(81)90035-1).
 17. L. D. Tomoathy, A. F. Sarofim, and J. M. Béer, “Characteristics of single particle coal combustion”, *Symposium (International) on Combustion*, Vol. 19, No. 1, 1982, pp. 1123-1130, doi: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(82\)80288-9](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(82)80288-9).
 18. P. R. Solomon, M.A. Serio, R.M. Carangelo, and J.R. Markham, “Very rapid coal pyrolysis”, *Fuel*, Vol. 65, 1986, pp. 182-190, doi: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90005-0](https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90005-0).
 19. B. C. Young, D. P. McCollar, B. J. Weeber, and M. L. Jones, “Temperature measurement of bueelah char in a novel laminar flow reactor”, *Fuel*, Vol. 67, No. 1, 1988, pp. 40-44, doi: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(88\)90010-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(88)90010-5).
 20. J. D. Freihaut, W. M. Procia, and D. J. Seery, “Chemical characteristics of tars produced in a novel low-severity, entrained-flow reactor”, *Energy Fuels*, Vol. 3, No. 6, 1989, pp. 692-703, doi: <https://doi.org/10.1021/ef00018a006>.
 21. C. R. Monson, “Char oxidation at elevated pressure”, Phd thesis, Brigham Young University, 1992.
 22. P. R. Solomon, M. A. Serio, and E. M. Suuberg, “Coal Pyrolysis: Experiments, Kinetic Rates and Mechanisms”, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 18, No. 2, 1992, pp. 133-220, doi: [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(92\)90021-R](https://doi.org/10.1016/0360-1285(92)90021-R).
 23. T. H. Fletcher, “Time-resolved temperature measurements of individual coal particles during devolatilization”, *Combust. Sci. and Tech.*, Vol. 63, No. 1-3, 1989, pp. 89-105, doi: <https://doi.org/10.1080/00102208908947120>.
 24. T. H. Fletcher, “Time-resolved particle temperature and mass loss measurements of bituminous coal during devolatilization”, *Combustion and Flame*, Vol. 78, No. 2, 1989, pp. 223-236, doi: [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(89\)90127-2](https://doi.org/10.1016/0010-2180(89)90127-2).
 25. R. J. Flaxman and W. L. H. Hallett, “Flow and particle heating in an entrained flow reactor”, *Fuel*, Vol. 66, No 5, 1987, pp. 607-611, doi: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(87\)90266-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(87)90266-3).

26. H. Y. Park, D. H. Park, Y. S. Shin, and G. K. Jeong, "Characterization of Particle Heating in Pressurized Drop Tube Furnace", The Korean Society for Energy, Korea, 1996, p. 129.
27. S. V. Patankar, "Numerical heat transfer and fluid flow", McGraw-Hill, USA, 1979.
28. S. Badzioch and P. G. W. Hawksley, "Kinetics of thermal decomposition of pulverised coal particles", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., Vol. 9, No. 4, 1970, pp. 521-530, doi: <https://doi.org/10.1021/i260036a005>.
29. D. Merrick, "Mathematical Models of the Thermal Decomposition of Coal 1. Evolution of volatile matter", Fuel, Vol. 62, No. 5, 1983, pp. 534-539, doi: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(83\)90222-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(83)90222-3).
30. S. D. Kim, "Coal energy conversion technology", Minumsa, Korea, 1986.
31. J. H. Jang, G. R. Han, G. S. Yoo, W. R. Lee, H. S. Lim, and H. Y. Park, "Numerical and experimental studies on devolatilization behavior of pulverized coal in a drop tube furnace", J. Korean Soc. Combust., Vol. 24, No. 2, 2019, pp. 34-40.