

전기분해방전플라즈마에 의한 석탄가스화에서 합성가스생성에 미치는 인자들의 영향

임현철, 이승창, 심대혁

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《나라의 과학기술을 세계적수준에 올려세우자면 발전된 과학기술을 받아들이는것과 함께 새로운 과학기술분야를 개척하고 그 성과를 인민경제에 적극 받아들여야 합니다.》
(《김정일선집》 증보판 제11권 138~139페이지)

지금까지 전기분해방전플라즈마를 리용하여 수소를 생산하거나 금속의 표면처리를 진행하기 위한 연구[3]는 진행되어왔으나 석탄을 가스화하여 합성가스를 생산하기 위한 연구는 진행된것이 없다.

우리는 석탄현탁액속에서의 전기분해방전플라즈마에 의한 석탄가스화에서 합성가스생성에 미치는 인자들의 영향을 고찰하였다.

1. 이론적기초

우리는 전해질속에서의 미광방전에 의한 수소생산기술과 석탄현탁액에서 일반전기분해방법에 의한 수소생산, 폐수정화기술인 전기분해질속의 미광방전에서 발생하는 OH라디칼에 의한 산화반응에 대한 종합적인 분석연구를 통하여 비평형플라즈마를 리용하여 석탄현탁액으로부터 합성가스를 생산하는 새로운 석탄가스화기술을 제안하였다.[1]

이 기술에서는 전해액에 잠긴 침전극과 전해액사이에 수백V의 직류전압을 걸어줄 때 침전극주위에 비평형플라즈마의 한 종류인 미광방전플라즈마층이 형성되고 플라즈마층과 용액속에서 플라즈마에 의한 물분해와 산화성라디칼에 의한 석탄산화과정이 진행되어 $H_2 + CO$ 를 주성분으로 하는 합성가스가 발생된다.

석탄현탁액에서의 미광방전플라즈마는 비평형플라즈마로서 전자는 1eV이상의 높은 에너기로 분자들을 이온화시키지만 반응계는 100°C이하의 저온플라즈마에서 유지되므로 장치가 간단하고 기초연구와 응용에서 편리하다. 또한 물속에서의 미광방전에 의하여 나오는 산소대신 CO , CO_2 기체가 발생되므로 전해조는 전극을 절연시키거나 음극기체와 양극기체를 분리시킬 필요가 제기되지 않으면서도 보다 안전한 구조를 가진다.(그림 1)

우리는 합성가스생성에 영향을 줄수 있는 인자들은 전해질의 조성, 농도, 석탄함량, 석탄립도, 전극재료, 전극직경, 용액온도, 전류밀도, 동작전압 등이라는것을 밝혔으며 그에 대한 기초연구를 진행하였다.

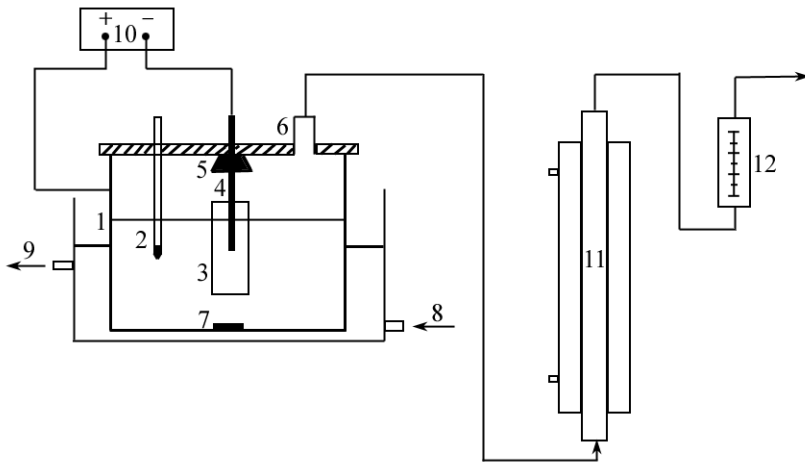


그림 1. 미광방전에 의한 전해질속에서의 기체생성공정도

1-불수강전해조, 2-온도계, 3-감시창, 4-침전극, 5-비산가림막, 6-기체배출구, 7-자석교반기, 8-전해조냉각수입구, 9-전해조냉각수출구, 10-직류전원, 11-기체냉각기, 12-류량계

2. 합성가스생성에 미치는 인자들의 영향

기초연구를 통하여 전해질의 농도, 석탄립도, 전극재료, 전극직경, 용액온도가 생성기체의 조성을 변화시키는데서 기본인자가 아니라는것을 밝혔으며 우의 인자들에 대한 공정조건을 다음과 같이 선정하였다.[2]

표 1. 몇가지 인자에 대한 공정조건

공정인자	선정값
석탄립도	100 μ m
전극재질	흑연
전극직경	4mm
용액온도	(85 \pm 2) $^{\circ}$ C

전류밀도는 용액의 전도도와 동작전압에 관계되므로 독립적인 조종인자로 취하지 않는다. 동작전압도 기체의 생성효율에 큰 영향을 주지만 용액의 전도도와 관련되어있고 호광이 행전압보다 작은 한계에서 가능하게 큰 값을 선택하는 방식으로 결정한다.(표 1)

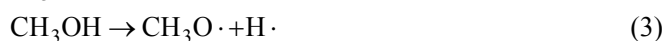
우의 인자들으로써는 CO₂ 생성기체조성이 변화되지 않으며 전해액의 조성파 석탄의 함량에 의해 결정되는 전도도와 동작전압에 의하여 생성기체의 조성과 발생효율이 결정된다.

이로부터 전해액의 조성파 석탄함량을 조종인자로 선정하고 합성가스생성에 미치는 영향을 연구하였다.

1) 메틸알콜이 기체생성에 주는 영향

(1) 메틸알콜을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우 생성기체조성의 변화

미광방전플라즈마속에서 일어나는 메틸알콜의 분해반응은 다음과 같다.[4]



반응 (1)에서 C-O결합을 분해하여 히드록시라디칼이 형성될 때 333.5kJ/mol의 에네르기가 요구되며 반응 (2)에서 C-H결합을 분해하는데는 444.8kJ/mol의 에네르기가, 반응 (3)에서 O-H결합을 분해하는데 102.9kJ/mol의 에네르기가 요구된다.

한편 플라즈마에 의하여 물로부터 히드록시라디칼이 형성될 때에는 최소 490.1kJ/mol의 에네르기가 요구되는데 이것은 메틸알콜로부터 라디칼형성에 드는 에네르기보다 훨씬 크다. 이것은 전기분해방전플라즈마에서는 물에서보다 메틸알콜로부터의 라디칼형성이 훨씬 빠르다는것을 보여주며 메틸알콜은 수소생성의 원천으로 될뿐만아니라 석탄산화도 촉진시킨다는것을 알수 있다.

이러한 원리에 기초하여 석탄현탁액에 메틸알콜을 첨가하고 기체생성에 주는 영향을 평가하였다.

실험에서는 전도도가 $6 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이하인 증류수에 350g/L의 혼합비로 석탄을 현탁시킨 용액에 석탄분산제로 린산나트륨을 10g/L의 비율로 혼합하였으며 100 μm 의 립도로 미분된 무연탄(수분 2.8%, 회분 21.2%, 휘발분 8.0%, 고정탄소 68.0%, 발열량 2.42MJ/kg)을 리용하였다.

메틸알콜을 첨가하지 않은 경우와 첨가한 경우 석탄현탁액에서 발생한 기체의 조성은 표 2, 3과 같다. 석탄현탁액의 전도도는 $1.3 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 동작전압은 230V이다. 여기서 메틸알콜함량은 체적으로 25%, 석탄함량은 250g/L이며 기초용매로는 증류수를 리용하였다. 이밖에 석탄산화 촉매로 류산철 30g/L, 석탄분산제로 린산나트륨 5g/L가 리용되었다.

표 2. 메틸알콜을 첨가하지 않은 경우
생성된 기체의 조성($\pm 0.1\%$)

성분	함량(체적비)/%
H ₂	70.2
CO	13.8
CO ₂	14.1
CH ₄	흔적
O ₂	흔적

표 3. 메틸알콜과 석탄의 혼합용액에서
생성된 기체의 조성($\pm 0.1\%$)

성분	함량(체적비)/%
H ₂	61.3
CO	30.5
CO ₂	6.7
CH ₄	1.4
C ₂ H ₆	흔적
O ₂	흔적

위의 두 결과를 비교하여보면 메틸알콜을 첨가하지 않았을 때 CO와 CO₂의 조성비율은 비슷하지만 메틸알콜을 첨가하였을 때에는 CO의 조성비율이 CO₂에 비하여 현저히 높아졌다는것을 알수 있다.

전해액의 조성을 변화시키면서 진행한 많은 실험들에서 메틸알콜과 석탄의 이러한 혼합효과는 재현성을 가지고 명백히 나타난다.

(2) 메틸알콜함량이 기체생성에 주는 영향

메틸알콜함량이 기체생성에 주는 영향을 평가하기 위하여 전해액의 조성을 린산나트륨 5g/L, 류산철 30g/L, 석탄 250g/L로 정하고 메틸알콜함량(0~40%)에 따르는 기체생성량을 측정한 결과는 그림 2와 같다.

용액속에 메틸알콜을 넣지 않으면 기체량이 적고 폭발기체형성에 의한 폭발위험성이 높은 문제점이 있다. 그러나 메틸알콜함량이 10%이상에 이르면 폭발현상이 없어졌으며 기체생성량도 증가하였다. 그것은 전해질속에서의 미광방전에서 전해액속의 메틸알콜이 수소발생의 원료로뿐만아니라 석탄산화반응을 일으키는 물질로 작용하였다는것을 보여준다.

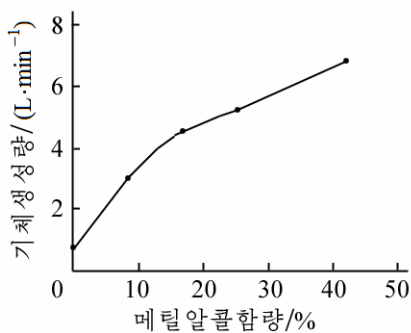


그림 2. 메틸알콜함량에 따르는 기체생성량($\pm 0.2\text{L/min}$)

가하다가 200g/L 정도에서 급격히 증가한다. 이것은 석탄에 의하여 미광방전과정에 발생하는 라디칼들의 재결합이 억제되고 석탄산화반응속도가 증가하기때문이라고 볼수 있다.

그러나 250g/L 이상에서 기체생성량이 감소하는데 그 원인은 석탄함량이 증가하면서 전해액의 전도도가 높아져($8 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상) 호광이행전압이 낮아졌기때문이다.

3) 류산철함량이 기체생성에 주는 영향

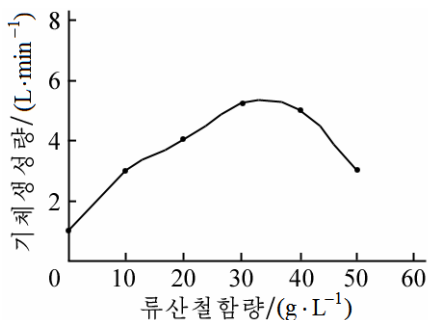


그림 4. 류산철함량에 따르는 기체생성량($\pm 0.2\text{L/min}$)

철의 합리적인 농도는 30g/L 정도로 볼수 있다.

2) 석탄함량이 기체생성에 주는 영향

석탄함량이 기체생성에 주는 영향을 평가하기 위하여 전해액의 조성을 메틸알콜 25%(체적), 린산나트륨(석탄분산제) 5g/L, 류산철 30g/L로 정하고 50~350g/L 범위에서 석탄함량을 변화시키며 기체생성량을 측정한 결과는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는것처럼 기체생성량은 석탄함량이 높아짐에 따라 50~150g에서 서서히 증

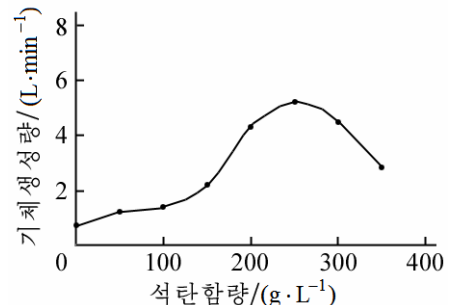


그림 3. 석탄함량에 따르는 기체생성량($\pm 0.2\text{L/min}$)

석탄산화촉매의 영향을 평가하기 위하여 석탄 250g/L, 메틸알콜 25%(체적), 린산나트륨 5g/L와 류산철 0~50g/L로 석탄전해액을 제조하고 음극미광방전을 진행하여 기체생성량을 측정하였다.(그림 4)

류산철농도가 높아짐에 따라 기체생성량은 증가하였으며 30, 40g/L에서 (5.1 ± 0.2)L/min(15°C)으로 제일 높았으나 50g/L에서는 감소하였다. 그것은 류산철의 농도가 지나치게 높아지면서 용액의 전도도가 증가하여($9.1 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 호광이행전압이 250V 정도로 낮아진것과 관련된다.

따라서 석탄현탁액의 음극미광방전공정에서 류산

맺 는 말

석탄현탁액에서의 전기분해방전에 대한 연구를 통하여 합성가스발생에 미치는 인자들의 영향을 밝혔다.

석탄현탁액에 메틸알콜을 첨가하여 생성기체에서 CO_2 에 대한 CO 의 비율을 높일수 있으며 그 첨가량을 늘일수록 기체생성량이 증가한다.

기체생성량은 석탄함량이 높아짐에 따라 처음에는 서서히 증가하다가 어떤 량에서부터 급격히 증가하여 최대값에 도달하였다가 감소하는 특성을 나타낸다.

석탄산화촉매인 류산철의 함량을 높임에 따라 기체생성량이 처음에는 증가하여 최대값에 도달하였다가 감소하는 특성을 나타낸다.

참 고 문 헌

- [1] 박성철 등; 물리, 4, 35, 주체105(2016).
- [2] 윤경식 등; 물리, 4, 22, 주체105(2016).
- [3] S. Bsepalko et al.; Journal of International Scientific Publications, Materials, Methods and Technologies, 8, 355, 2014.
- [4] H. Ahnny et al.; Proceedings of the Earth and Planetary Science, 1, 123, 2009.

주체108(2019)년 3월 5일 원고접수

Influence of Factors on Synthetic Gas Generation in Coal Gasification by Electrolytic Discharge Plasma

Im Hyon Chol, Ri Sung Chang and Sim Thae Hyok

Through the experimental study of electrolytic discharge in coal slurry, the influence of factors on synthetic gas generation have been revealed.

From the experimental results, it is found that the constituent rate of CO to CO₂ of produced gas can be increased by adding methyl alcohol in coal slurry.

The more the additive amount is, the more the productive amount of gas is.

As the coal content increases, at first, the gas generation slowly increases and then, it rapidly increases, finally, decreases. As the content of iron sulfate increases, at first, the productive amount of gas increases, and then it reaches the maximum value, then decreases.

Key words: coal gasification, synthetic gas, coal slurry