

분자동력학법을 리용하여 저온열분해과정에서의 갈탄구조변화를 모의하기 위한 연구

리은혁, 정유철

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《기초과학을 발전시키는데도 힘을 넣어야 합니다. 기초과학을 발전시키지 않고서는 인민경제 여러 부문에서 나서는 과학기술적문제를 원만히 풀어나갈수 없습니다.》(《김정일선집》 증보판 제11권 138페이지)

매우 복잡한 단계를 거치는 갈탄의 열분해과정을 정확히 해석하는것은 갈탄건류공정을 최량화하는데서 중요한 문제로 나선다. 현재 각이한 종류의 갈탄에 대한 열분해과정을 계산화학적방법으로 해석하여 그 구조와 성분들을 밝히기 위한 연구[2-4]들이 진행되고있다.

우리는 저온열분해과정에 일어나는 갈탄의 구조변화를 분자동력학법으로 모의하고 그것을 해석하여 각이한 온도에 따르는 열분해생성물의 성분분포를 얻어내기 위한 연구를 하였다.

1. 갈탄의 열분해모의방법

갈탄의 열분해모의를 위한 도구로는 Materials Studio 8.0에 포함된 GULP프로그램을 리용하였다. GULP는 3차원주기성을 가진 고체들과 기체상태의 클러스터, 고체물질에서 국부적인 결함들의 특성에 대한 각이한 모의를 진행할수 있게 하는 분자동력학프로그램이다.

1) 갈탄의 3차원구조모형의 최적화

갈탄의 열분해과정을 모의하기 위한 3차원구조모형에는 최근에 제기된 HLH갈탄구조모형($C_{200}H_{195}N_3S_1O_{32}$)(그림 1)이 리용되였다.

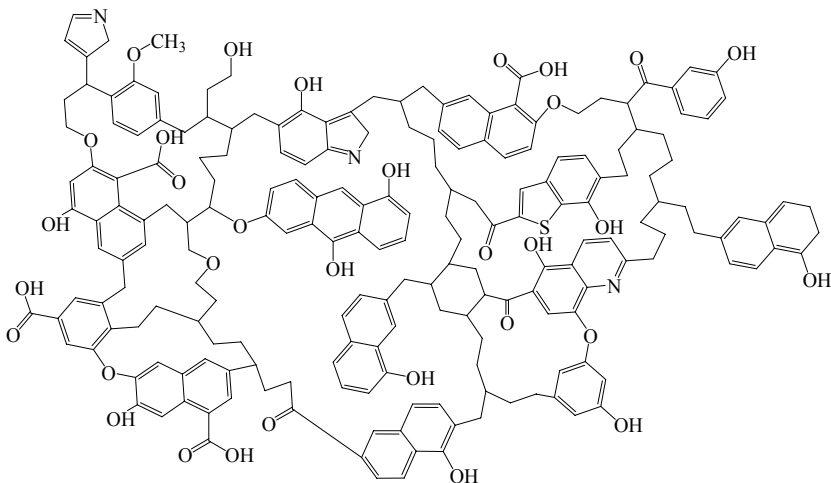


그림 1. HLH갈탄구조모형($C_{200}H_{195}N_3S_1O_{32}$)

이 모형은 갈탄의 구조적특징과 물리화학적특성을 비교적 잘 설명한다.[3]

갈탄의 3차원구조모형을 얻기 위한 절차는 다음과 같다.

우선 미리 최적화한 3개의 HLH갈탄구조모형을 $50.00\text{Å} \times 30.00\text{Å} \times 60.00\text{Å}$ 의 립방살창세포에 추가하여 초기모형을 구성하였다. 이 초기모형을 최적화하는데는 Dreiding힘마당에 의한 모의소둔법[1]을 적용하였다. 이를 위하여 먼저 1~800K까지 온도를 올리면서 등온-등체적(NVT)집합으로 모의소둔을 진행하였다. 계속하여 등온-등압(NPT)집합으로 800K, 10GPa에서 가압모의를 하고 다시 0.1GPa에서 감압모의를 진행하였다. 다음 NVT집합으로 800K부터 0K까지 온도를 낮추면서 모의소둔을 진행하였다. 이 절차에 따라 얻어진 갈탄의 3차원구조모형을 그림 2에 주었다.

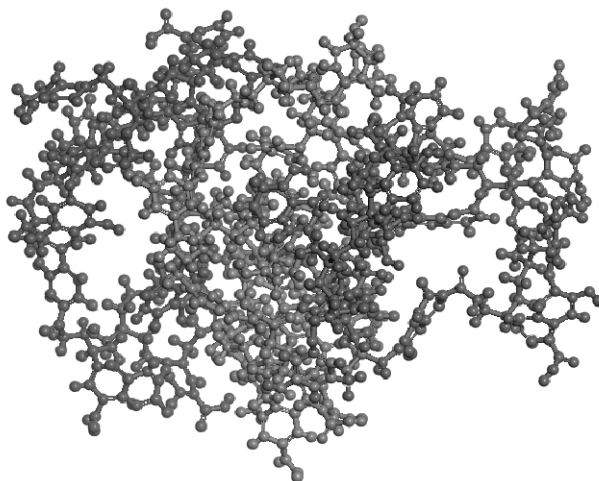


그림 2. 모의소둔된 HLH갈탄의 3차원구조모형($\text{C}_{600}\text{H}_{585}\text{N}_9\text{S}_3\text{O}_{96}$)

그림 2에는 3개의 HLH갈탄구조모형들을 서로 구분해볼수 있도록 각이한 색깔로 보여주었다. 그림 2에서 보는바와 같이 3개의 갈탄구조모형들은 분자내 혹은 분자사이의 수소결합들과 일부 방향고리들사이의 π - π 호상작용에 의하여 3차원공간에서 서로 겹쳐있다.

최적화된 갈탄의 3차원구조모형은 밀도가 1.24g/cm^3 로서 갈탄의 실험적인 측정자료와 잘 일치하였다.[3]

2) 갈탄의 열분해모의방법

우리는 그림 2에서 보여준 갈탄의 3차원구조모형을 리용하여 각이한 온도에서의 갈탄열분해과정을 모의하였다. 이 모의에는 ReaxFF힘마당이 리용되었다. ReaxFF힘마당은 최근 석탄을 비롯한 거대분자의 분자동력학계산에 많이 리용되고있는 반응힘마당의 하나이다.[4, 5]

ReaxFF힘마당을 리용한 갈탄의 열분해모의방법은 다음과 같다.

온도 298~1 000K구간에서의 초보적인 모의계산결과 갈탄구조모형이 500K에서부터 분해되기 시작하는것을 알수 있었다. 따라서 우리는 온도가 갈탄의 열분해생성물분포에 미치는 영향을 보기 위하여 모의온도를 500~1 100K구간에서 100K간격으로 선정하였다. 이때 모의조건으로는 평형화과정과 평형에 도달한 후 계의 특성평가에 주는 영향을 고려하여 시간간격 1.0fs, 평형도달시간 0.7ps, 결과평균시간 1.0ps로 하였다.

설정된 온도에서 분자동력학모의를 진행한 후 모의결과로 얻어진 분해된 구조조각들을 해석하여 가스, 타르 및 회분조성의 분포를 얻었다. 가스, 타르 및 회분조성결정에는 선행연구에서 적용한 탄소수에 따르는 평가법[4]을 리용하였다. 즉 H_2O , H_2 , O_2 들을 포함한 탄소수가 5보다 작은 구조조각들은 갈탄가스로, C_5-C_{40} 인 구조조각들은 갈탄타르성분으로, 보다 무거운 구조조각들(C_{40+})은 갈탄재의 성분으로 보았다.

이 방법으로 평가된 성분분포결과에는 HLH갈탄구조모형(그림 1)과 려관된 성분들만이 반영되며 회분이나 수분을 비롯한 기타 성분들은 반영되지 않는다.

2. 모의결과 및 해석

1) 열분해과정에서의 갈탄의 구조변화

400K부터 1 200K사이의 각이한 온도에서 분자동력학법으로 모의하여 얻어진 갈탄의 열분해구조모형들을 그림 3에 보여주었다.

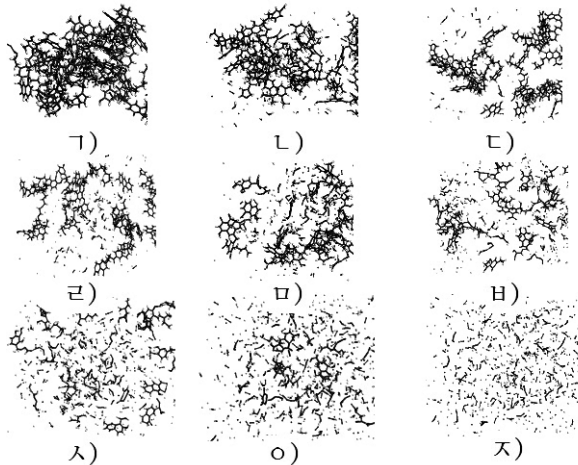


그림 3. 각이한 온도에서 얻어진 갈탄의 열분해구조

ㄱ)~ㅈ)는 온도가 각각 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1 000, 1 100, 1 200K인 경우

그림 3에서 보는바와 같이 500K이하에서는 갈탄의 초기구조가 비교적 유지되었지만 500K부터는 CH_4 , CO_2 , CO , H_2O 와 같은 작은 구조조각들과 H , C , OH 와 같은 라디칼들이 나타나기 시작하였다. 또한 600K부터는 C_5-C_{40} 인 구조조각들로 분해되었으며 1 000K에서는 구조모형의 많은 부분이 저분자량의 구조조각들로 분해되었다. 이것은 갈탄의 저온열분해에 대한 실험적인 측정결과들과 잘 일치한다.[6]

한편 1 200K이상의 모의온도에서는 갈탄구조모형의 대부분이 저분자량의 구조조각들로 분해된것으로 나타났다. 이러한 거동은 측정결과와 일치하지 않는다.

그 원인은 갈탄의 3차원구조준비단계에서 HLH갈탄구조모형 3개만을 리용하였기때문에 갈탄에서 실지의 열운동과정이 정확히 반영되지 못한것과 관련된다고 볼수 있다. 따라서 3개의 HLH구조모형을 리용하면 1 100K이하의 온도구간에서 모의할수 있으며 보다 높은 온도에서의 열분해과정을 모의하려면 모형의 개수를 더 늘여야 한다.

2) 열분해과정에서의 갈탄의 성분해석

다음으로 우리는 400~1 200K에서 모의한 갈탄의 구조모형들을 해석하여 갈탄열분해과정에 나오는 가스, 타르 및 회분조성의 분포를 얻었다. 얻어진 갈탄의 열분해성분분포결과를 그림 4에 주었다. 그림 4에서 보는바와 같이 600K에서 모의하였을 때는 회분조성이 대부분이었다. 온도가 보다 높아짐에 따라 타르성분함량이 증가하다가 1 000K에서 가장 높아졌으며 그 이후부터는 감소하였다. 이 결과로부터 HLH갈탄은 저온열분해과정에 타르성분함량이 1 000K정도의 온도에서 제일 높아질 것이라고 예측할 수 있다.

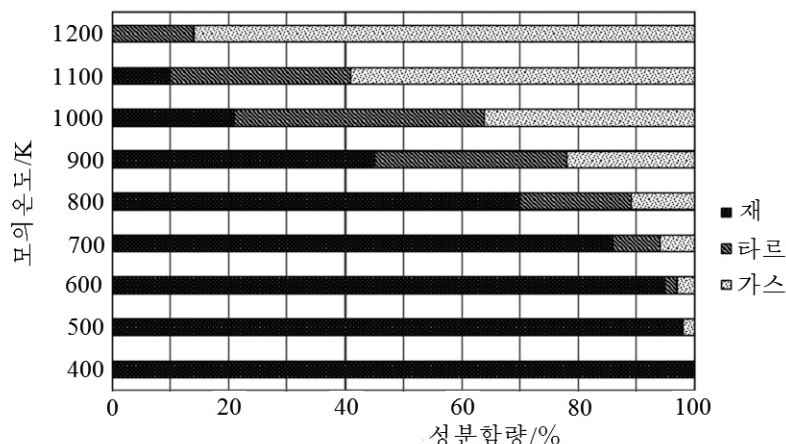


그림 4. 400~1 200K에서 모의하여 얻은 갈탄의 열분해성분분포결과

한편 가스성분함량은 온도가 높아질수록 증가한다. 그것은 갈탄을 고온열분해할 때 가스성분이 많이 얻어진다는 결과를 설명해준다.

이상과 같이 ReaxFF힘마당에 의한 분자동력학모의방법을 적용하면 열분해과정에 일어나는 갈탄의 구조변화를 알 수 있으며 그것을 해석하여 갈탄성분분포변화를 얻을 수 있다.

맺는 말

HLH갈탄구조모형을 리용하여 갈탄의 열분해과정을 모의하는데 필요한 갈탄의 3차원 구조를 얻었다. 또한 ReaxFF힘마당에 의한 분자동력학법을 적용하여 갈탄의 열분해과정을 모의하고 각이한 온도에 따르는 가스, 타르 및 회분조성의 분포변화를 예측하였다.

참고 문헌

- [1] 정유철; 계산화학, 김일성종합대학출판사, 157~163, 주체106(2017).
- [2] Guang-Yue Li et al.; Energy & Fuels, 28, 5373, 2014.
- [3] Fang Xu et al.; RSC Advances, 7, 41512, 2017.
- [4] M. Zheng; Energy & Fuels, 27, 2942, 2013.
- [5] P. Thomas Senftle; Computational Materials, 2, 1, 2016.
- [6] P. R. Solomon; Fuel, 63, 9, 1302, 1984.

Study for Simulating Variation of Lignite Structures during Low-Temperature Pyrolysis by Using Molecular Dynamics Method

Ri Un Hyok, Jong Yu Chol

We simulated variation of lignite structure during low-temperature pyrolysis by molecular dynamics method of using ReaxFF field of forces and estimated the component distribution of pyrolysis products at various temperatures.

Key words: lignite, pyrolysis, molecular dynamics