

화학열펌프용 열전도성 블록의 제조 및 특성

한종훈 · 조길원 · 이건홍[†]

포항공과대학교 화학공학과 재료공정연구실
(1996년 3월 6일 접수, 1996년 7월 24일 채택)

Manufacture and Characteristics of Heat Conductive Blocks for Chemical Heat Pump

Jong Hun Han, Kil Won Cho and Kun-Hong Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology(POSTECH)
Laboratory for Advanced Materials Processing, San 31 Hyoja-dong, Nam-ku, Pohang 790-784, Republic of Korea
(Received 6 March 1996; accepted 24 July 1996)

요 약

황산이 함유된 천연 흑연을 열처리하여 팽창흑연분말을 준비하였다. 이 팽창흑연을 압축, 성형하여 흑연지지체를 제조하였으며, 성형된 지지체에 20% CaCl_2 용액을 이용하여 진공기법으로 염을 함침하고, 200°C, 20 kPa의 조건에서 건조과정을 거쳐 전도성 블록을 제조하였다. 흑연지지체의 특성분석으로서 기체투과도는 Darcy's law를 적용하고, 열전도도 측정은 전이 일차원 열류기법을 이용하였다. 전도성 블록에 대하여 염의 입자내에 분산정도는 EPMA/EDS, 기공률 및 기공크기 분포는 헬륨침투법과 수은침투법을 이용하였다. 반응기내 전도성 블록의 크기변화 및 온도분포를 조사하기 위하여 기본적인 열펌프 시스템을 구성하였다. 흑연지지체의 기체투과도는 0.01-1.0 Darcy의 범위에 있었으며 열전도도는 흑연지지체의 겉보기 밀도가 $\rho_b=100-400 \text{ kg/m}^3$ 의 경우 4.4-21.6 W/mK의 범위에 있었다. 블록내 염은 균일하게 분산되어 있었으며, 기공률은 제조조건에 따라 0.4-0.83의 범위에 있었다. 전도성 블록이 암모니아와 반응시 크기변화는 겉보기 밀도가 증가할수록 안정되어 있었으며 반응기내에 온도분포는 초기에 반응의 kinetics가 내부온도를 지배하였으나, 시간이 경과할수록 외부열전달에 의해 외부온도로 진행됨을 알 수 있었다.

Abstract—Expanded graphite powders were prepared by heating natural flake graphites intercalated with sulfuric acid. Graphite matrices were fabricated by pressing expanded graphite powders. Impregnation of salts into the graphite matrices were done using vacuum filtration with 20 wt% CaCl_2 solution followed by vacuum drying at 200°C and 20 kPa. Techniques used to examine the properties of blocks include EDAX and EPMA for amount and distribution of salts in the block, He-pycnometer for porosity, permoporometer for gas permeability and transient 1-dimensional heat flow technique for thermal conductivity measurement. Basic chemical heat pump system is used to examine the dimensional stability and temperature distribution for blocks in the reactor. Results showed that Darcy's permeability constants of graphite matrices were in 0.01-1.0 Darcy at $\Delta P=0.8 \text{ bar}$. For graphite matrices with $\rho_b=100-400 \text{ kg/m}^3$, thermal conductivities were in the range of 4-22 W/mK. CaCl_2 was uniformly dispersed on the surface of expanded graphites in the block. The porosities of blocks were in the range of 0.4-0.83. The dimension of blocks was found to be more stabilized as bulk density increases. Temperature profile was governed by the reaction kinetics at the initial stage and by the external heat transfer in the long run.

Key words: Expanded Graphite, Chemical Heat Pump, Heat Conductive Block

1. 서 론

에너지 소비량의 증대와 더불어 에너지 이용효율 제고에 대한 요구가 높아지고 있으며, 각종 공정의 개선과 에너지 절약형 기기의 개발에 대한 관심이 고조되고 있다. 한정된 에너지 자원과 환경적인 측면을 동시에 고려해 볼 때 에너지의 유효이용기술 개발은 매우 중요한 과제이다. 기본적으로 효율적인 에너지의 이용을 위해서는 잠재적인 이용가치가 있음에도 충분히 활용하지 못하는 공업폐열이나 태양열 또는 지열 등 가용에너지에 대한 유효이용기술을 확립하여

에너지원을 다변화할 필요가 있다[1].

일반적으로 열에너지는 질적, 양적 변동을 수반함과 동시에 수요측과 공급측에 있어서 시간적 혹은 공간적 위상차가 존재하기 때문에 실제로 이를 이용하기 위하여는 축열 및 열수송 등 고도의 열전달 기술을 필요로 한다. 더욱이 열에너지는 본질적으로 저장, 농축, 수송이 매우 어렵기 때문에 열에너지의 유효이용에 큰 제약이 되고 있다. 1980년 5월 IEA(International Energy Agency)에서는 “에너지 연구개발 및 실증에 관한 전략적 견해”라는 보고서에서 열펌프의 개발, 보급의 우선순위를 제 1위로 랭크한다고 발표함으로써 열펌프가

에너지절약 시대를 담당하는 중추적 요소로서 세계적으로 부각되기에 이르렀다.

열펌프 기술은 1대의 기기로 냉난방이 가능한 등의 장점이 많아 가정용으로부터 업무용, 산업용에 이르기까지 광범위하게 적용될 수 있으며, 현재 널리 이용되고 있는 압축식을 비롯하여 흡수식과 화학식 등으로 분류된다. 이중 압축식 열펌프는 열의 이동을 위하여 축동력이 필요하므로 필수적으로 전기에너지를 사용하여야 하며, 대부분 작동매체로서 CFC를 사용하기 때문에 더 이상의 기술적 발전을 기대하기 어려운 실정이다. 흡수식 열펌프는 용액에의 흡수 및 증발에 따른 흡발열 현상을 이용하는 것으로서 패열이나 태양열 등을 이용한 냉난방에 사용되어지고 있으나 장치의 규모가 크고 냉동이 불가능하다는 단점을 가지고 있다. 화학 열펌프는 화학반응에 수반되는 흡, 발열현상과 반응평형압력의 온도의존성을 이용하여 작동되는 것으로서, 모드에 따라 냉동, 증열, 승온, 축열기능을 갖도록 운전될 수 있다. 화학 열펌프는 CFC를 사용하지 않으며 축동력이 불필요하고 고밀도의 열저장 및 전환이 가능하므로 기존의 열펌프를 대체할 수 있는 새로운 기술로서 큰 관심을 끌고 있다. 화학 열펌프는 세계 각국에서 기초연구로부터 실증연구에 이르기까지 활발한 연구가 진행되고 있으며 대상으로 하는 반응계도 60여종을 넘고 있다. 현재 연구가 진행되고 있는 작동매체로서 물, 암모니아, 수소, 메탄올, 메칠아민, 탄산가스 등이 이용되고 있다[2].

여러 가지 작동매체 중에서 암모니아는 큰 증발잠열과 응축의 용이성 이외에도 반응 온도의 범위가 넓은 등의 많은 장점을 지니고 있으며, 이같은 특성으로 인해 국제냉동학회(International Refrigeration Institute)에서는 CFC와 HCFC의 대체 물질로서 암모니아의 사용을 권장하고 있다. 금속염과 암모니아간의 가역반응을 이용한 화학 열펌프는 조작압력의 변화에 의해 -50°C 의 냉열의 생성에서부터 300°C 까지의 승온이 가능한 특징이 있어 많은 연구가 진행되어 왔다[3-12]. 특히 프랑스 Perpignan 대학의 Spinner 교수팀에 의해 염의 낮은 열전도도와 기체투과도를 해결할 수 있는 열전도성 블록(IMPEX block, IMPregnated Graphite complex block)이 개발되어 상용화에 가장 근접된 기술로 평가받고 있다[18]. 이와 같은 배경하에서 현재 염-암모니아계 화학 열펌프 시스템의 성능향상을 위한 요소 기술에 대한 연구가 다각적으로 이루어지고 있으나, 아직까지 여러 가지면에서 개선, 개량 및 해명의 여지가 많이 남아있는 실정이다[4].

본 연구에서는 전도성 블록의 개발을 위한 제조공정에 관한 연구를 행하였으며, 전도성 블록의 특성을 분석하였다.

2. 실험

Fig. 1은 전도성 블록의 제조과정에 관한 절차를 보여주고 있다.

2-1. 팽창흑연분말(Expanded Graphite Powders)

가팽창흑연(현대산업, 중국산)의 정량 및 정성분석은 탄소 분석기(LECO, MODEL CR 12) 및 황 분석기(LECO, MODEL SC32) 및 ICP(BAIRD, MODEL PLASMA SPECTROVAC)를 사용하였으며, 시료는 분말형태이고 분석전에 시료를 건조장치(Jin Il Eng., Co., Mechanical circulation oven)에 60°C 의 온도로 10시간 이상 두어 물을 제거하였다. 입자의 형태 및 크기는 SEM(CAMBRIDGE INSTRUMENTS, Model SPECTRO-SCAN 250)으로 관찰하였으며 시료는 분말형태를 사용하였다.

팽창흑연은 가팽창흑연을 $400\sim 700^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하여 제조하였다. 한번에 사용된 시료의 양은 약 5g 정도이며, 이 시료를 용기에 넣고 가열로(Fisher, Coal Analyzer Model 490)를 사용하여 공기 분위기에서 열처리를 하였다. 각각의 온도에서 일정한 시간 동안 열처

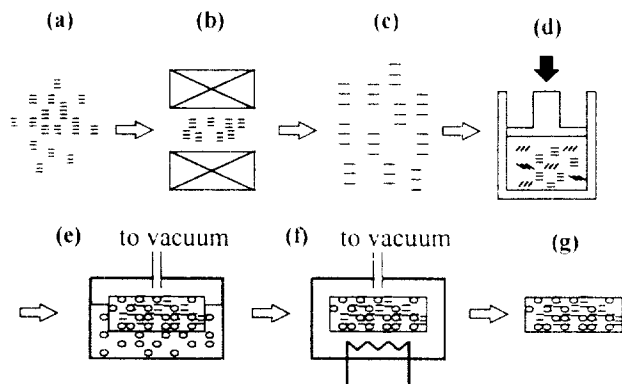


Fig. 1. Schematic procedure to make heat conductive blocks.

(a) expandable graphite powders, (b) heat treatment for expansion, (c) expanded graphite powders, (d) pressing, (e) impregnation of salt, (f) vacuum drying, (g) heat conductive block.

리를 한 후, 팽창된 흑연의 겉보기 밀도(bulk density)를 측정하여 팽창률을 산정하였다. 겉보기 밀도는 다음과 같은 절차에 의해서 측정되었다.

- (1) 일정온도와 시간 동안 팽창시킨 팽창흑연을 건조기에서 실내 온도로 내린다.
- (2) 지름이 40 mm인 실린더와 깔대기를 이용하여 팽창 흑연분말을 약 40 cm 높이에서 자유낙하시킨다.
- (3) 충전층의 높이가 평형상태에 도달하면 윗표면을 조심스럽게 고르게 한 후 최고높이(h_1), 최소높이(h_2)를 결정하고, 그 높이의 평균값 $[(h_1+h_2)/2]$ 을 이용하여 부피를 측정한다.
- (4) 질량을 측정하여 밀도를 계산한다.

팽창흑연의 특성분석은 다음과 같이 행하였다. 열처리 후 팽창흑연내에 존재하는 탄소 및 황의 양은 탄소 분석기 및 황분석기로써 알아냈으며, 시료의 형태는 분말이다. 열처리 전후 팽창흑연에 존재하는 유기물질을 확인하기 위하여 적외선 스펙트럼(Perkin-Elmer, Model 1800 FT-IR)을 얻었다. 분말형태의 시료를 KBr 분말과 섞어서 박편을 만들었으며 상온에서 4.0 cm^{-1} 의 속도로 주사하였다. 팽창흑연의 입자형태는 SEM으로 관찰하였으며, 비표면적은 질소흡착 등온선으로부터 BET(Micrometrix, Model Accusorber 2100 E) 방법으로 구하였다.

2-2. 전도성 블록

팽창흑연을 경강(hardened steel)으로 만들어진 실린더 형태의 몰드에 넣고 원하는 크기 및 모양과 겉보기 밀도를 갖는 흑연지지체를 성형하였다. 성형과정은 팽창흑연의 겉보기 밀도가 아주 작기 때문에 몰드 안으로 feeding 과정을 여러 번 거친 후 상온에서 압축방법으로 성형을 하였다.

흑연지지체의 겉보기 밀도는 ASTM(C 559-79) 방법으로 결정되어졌으며, 블록내 입자의 배열상태는 광학현미경(ZEISS, Model AX-TOPLAN)으로 관찰하였다.

흑연지지체의 기체투과도는 Permporometer(PMI, Automated Capillary Flow Porometer)를 이용하여 측정하였다. 시편은 지름이 60 mm, 두께가 4-6 mm인 원반형태이며 사용된 기체는 공기이다. 흑연지지체의 열전도도는 전이 일차원 열류기법을 이용하여 측정하였다[13]. 이 방법은 섬광기법(flash method)의 발전된 방법으로 5-20 mm의 시편을 온도센서인 써미스터(thermistor) 위에 올려 놓은 후, DC

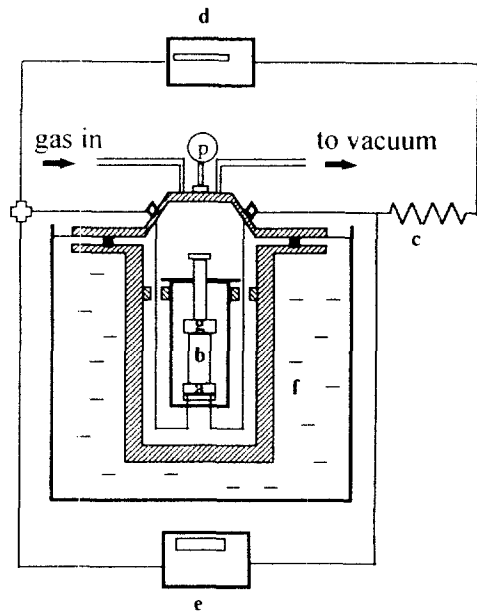


Fig. 2. Apparatus for thermal conductivity measurement.

a: temperature sensor(thermistor), b: specimen, c: constant resistor, d: power supply, e: digital multimeter, f: thermostatic bath, g: thermal insulation.

펄스를 써미스터에 가하여 5-10초 동안에 2-5°C 상승하게 하며, 온도변화는 써미스터의 저항변화를 통하여 감지하였다.

Fig. 2는 열전도도 측정장치의 개념도이다. 써미스터(MEASUREMENT Group, ET-TG-AAU-00500)의 저항은 상온에서 50 Ω, constant resistor(KWANG, RWH SUN 20G)의 저항은 역시 50 Ω이다. 일정전원공급부(HEWLETT PACKARD, 6033A)에서의 전압은 10 V이며 열적 단열은 스티로폼을 이용하였다. 써미스터 양단의 전압 변화는 데이터 처리를 위하여 HP-IB board를 통하여 컴퓨터로 받아 들여졌다. 열전도도의 측정은 상온에서 1시간 동안 시편의 온도가 평형이 될 때까지 기다린 다음, 우선적으로 sus 304(14 W/mK)를 이용하여 보정하였다.

반응염의 함침은 흑연지지체를 함침용액이 들어있는 용지에 넣고 이것을 진공챔버에 넣어 진공장치(Precision Scientific, Inc., Model 5831 Vacuum oven)를 이용하여 압력을 20 kPa로 유지하면서 행하였다. 본 연구에서 사용한 함침용액의 농도는 20 wt% CaCl₂ 용액이었고 용매는 물을 사용하였다.

전도성 블록내의 물을 완전히 제거하기 위하여 건조장치를 이용하여 80-100°C에서 5시간 이상 둔 후, 진공오븐을 이용하여 200°C, 20 kPa의 조건에서 3시간 이상 두어 물을 완전히 제거하였다.

전도성 블록내의 염의 분산정도를 관찰하기 위해 사용된 장치는 EDAX PV 9100과 JEOL JXA 8600이며 원소의 상대적인 양은 EDAX PV 9100을 이용하였으며, X-ray map은 JEOL JXA 8600으로 분석하였다. 시료의 형태는 전도성 블록의 한 부분을 다양한 위치에서 절단하여 사용하였으며, 양면 테이프로 시료를 고정하였다. 분석조건은 전자빔 에너지 20 kV, 배율 200배이다.

전도성 블록의 기공률은 헬륨 침투법(QUANTA CHROME, Multipycnometer)를 이용하여 진비중을 측정하고 겉보기 밀도는 ASTM (C 559-79) 방법으로 결정하여 고체 부피 및 기공 부피를 알아낸 다음 기공률을 계산하였다. 시료의 형태는 지름이 20 mm이고 높이가 10 mm인 실린더 형태의 모양이다. 전도성 블록의 평균기공크기는 수은 침투법(CARLO ERBA INSTRUMENTS, Model POROSIME-

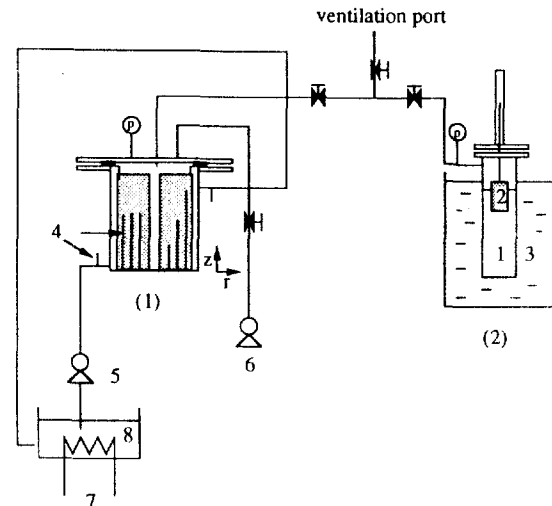


Fig. 3. Schematic diagram for basic system of chemical heat pump.

(1) Reactor, (2) Evaporator/Condenser

- 1. Ammonia tank
- 2. Liquid level measurement
- 3. Thermostatic bath
- 4. Thermocouples(K types)
- 5. Liquid pump
- 6. Vacuum pump
- 7. Temperature controller
- 8. Water tank

Table 1. Chemical composition of expandable graphite powders

Species	C	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO
wt%	73.6	2.74	4.03	1.20	0.82	0.72	0.27	0.26

TER 2000)을 이용하였다.

2-3. 전도성 블록의 크기안정성 및 온도분포

전도성 블록이 암모니아와 반응시 블록의 크기안정성(dimensional stability)을 관찰하기 위하여 파이렉스로 제작된 반응기를 제작하였다. 반응기에 블록을 놓고 압력을 20 psia로 고정하고 블록이 암모니아와 반응하여 온도가 상승한 후 실내온도(heat sink)로 떨어질 때까지 둔 다음 크기를 측정하였다. 전도성 블록내의 온도분포를 조사하기 위하여 기본적인 화학 열펌프 시스템을 Fig. 3과 같이 구성하였다.

본 실험에서 사용된 전도성 블록은 $\rho_s=140 \text{ kg/m}^3$, $w=36\%$, $\epsilon=0.45$, 바깥지름 60 mm, 안지름 15 mm, 두께 20 mm이며, 이 블록을 5개 제작하여 반응기로 들어가게 하였다. 모든 요인변수의 재질은 암모니아에 잘 견디는 sus 316 L로 제작하였으며, 압력인 매체는 물을 사용하였다. 조압압력은 $P_a=5.17 \times 10^5 \text{ kPa}$, $P_c=1.01 \times 10^5 \text{ kPa}$, 조압온도는 $T_h=85^\circ\text{C}$, $T_m=25^\circ\text{C}$, $T_c=23^\circ\text{C}$ 이며, 실제의 화학 열펌프 작동을 위한 구동력인 ΔT_{eq} (equilibrium temperature drop)은 15°C 로 하였다.

전도성 블록내의 온도분포를 알아보기 위하여 축방향 $z=50 \text{ mm}$ 의 고정된 위치에서 반지름 방향 $r=7.5 \text{ mm}$, 16 mm , 25 mm 의 위치에 지름이 1 mm인 K type의 열전대를 두었으며, 또한 반지름 방향 $r=20 \text{ mm}$ 의 고정된 위치에서 축방향 $z=10 \text{ mm}$, 30 mm , 90 mm 의 위치에 열전대를 두었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 가팽창흑연 분말

가팽창흑연에 존재하는 탄소 및 황의 양, 그 밖의 무기성분들의 분석 결과는 Table 1과 같다.



(a)



(b)

Fig. 4. SEM image of graphite powders.

(a) flaky structure of expandable graphite powders. (b) wormlike structure of expanded graphite powders after heat treatment at 600°C for 7 minutes.

가팽창흑연의 주요 구성성분은 C, S, O이고 Si, Al, Fe, Mn, Ca, Mg 등의 불순물은 흑연 중의 ash에 기인하는 것으로 판단된다. 그리고 나머지는 흑연에 흡착되어 있는 유기성분과 물인 것으로 생각된다[14, 15]. 본 연구에서 사용한 가팽창흑연은 8%의 H_2SO_4 과 소량의 HNO_3 의 화학물질을 이용해서 만든 것이다. 가팽창흑연 제조시 HNO_3 은 산화제로서 작용하여 H_2SO_4 이 흑연과 자발적으로 이온결합하여 복합체를 형성할 수 있도록 도와주는 역할을 한다[15]. 이 복합물은 열처리에 의하여 산처리전의 흑연구조에 변함없이 H_2SO_4 과 분리가 가능하며 이것은 복합물이 공유결합이 아닌 이온결합을 이루고 있기 때문이다.

3-2. 팽창흑연 분말

Fig. 4는 열처리 전후 흑연분말의 형태를 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 팽창흑연 입자는 가팽창흑연 입자가 열처리를 통하여 박리(exfoliation)나 팽창(expansion)에 의하여 길쭉하게 늘어난 벌레모양의 쉽게 압축될 수 있는 입자임을 알 수 있다.

팽창흑연의 겉보기 밀도는 실험과정에 명시된 방법으로 측정된 결과, 5-10 kg/m³의 범위에 있었고, 이 밀도로부터 계산된 팽창률은 30-100배의 범위에 있었다.

열처리 온도와 시간에 따른 겉보기 밀도의 변화 및 열처리 완료후의 팽창흑연에 남아있는 탄소 및 황의 양을 Fig. 5에 도시하였다. 열

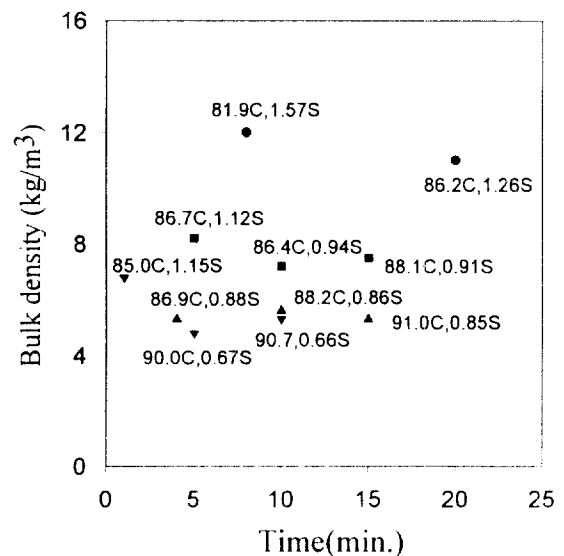


Fig. 5. Effect of heat treatment of make expanded graphite powders.

● 400°C, ■ 500°C, ▲ 600°C, ▼ 700°C

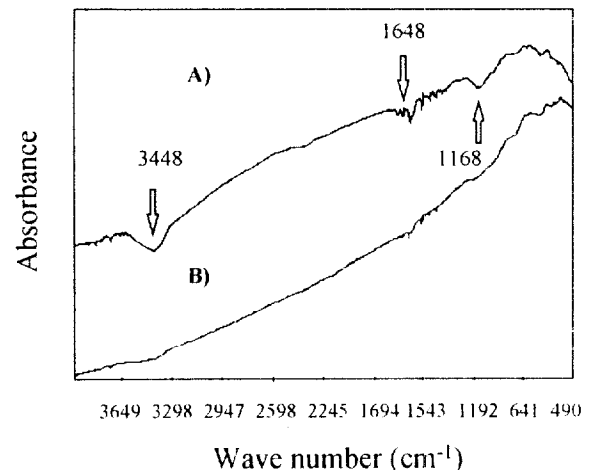


Fig. 6. FT-IR patterns of graphite powders.

(A) before heat treatment, (B) after heat treatment at 600°C for 7 min.

처리 온도가 올라갈수록 탄소의 분율이 증가하고 있는데, 이것은 황산, 질산과 같은 소량의 휘발성분들이 기체상태로 빠져나가기 때문이다. 열처리 후에도 흑연내에 황이 남아 있는데, 남은 황의 질량분율은 열처리 온도가 높을수록 작게 나타나고 있다. 또한 초기에 일정 이상의 시간이 지나면 겉보기 밀도의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 이것은 황산이 가팽창흑연에서 빠져나가는 속도가 팽창률에 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 열처리 전후의 FT-IR pattern을 보여주고 있다. 물에 대한 피크(-OH stretching, 3448 cm⁻¹), keto form(-C=O vibration, 1648 cm⁻¹) 및 enol form(-C-O vibration, 1168 cm⁻¹)에 대한 피크를 서로 비교하여 보면 각 피크의 밴드(band)들이 열처리를 통하여 넓어짐을 볼 수 있으며 이것은 위의 설명을 타당하게 해주고 있다[15].

3-3. 흑연지지체

입자들을 성형하기 위한 압축 속도(pressing rate)는 입자의 움직임과 재배열에 영향을 주게 되는데, 속도가 크면 입자들에 대해 큰 압

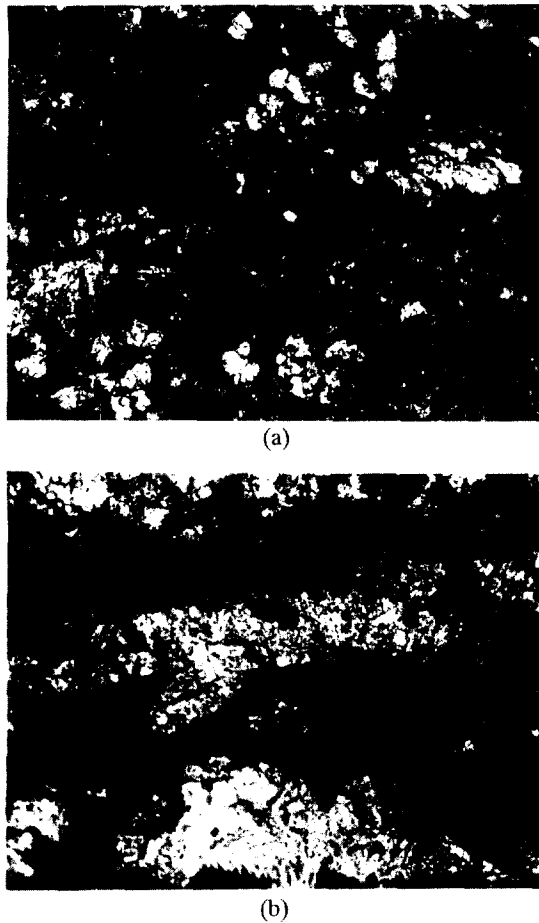


Fig. 7. Microstructure of graphite matrices.

(a) $\rho_b=100 \text{ kg/m}^3$, (b) $\rho_b=180 \text{ kg/m}^3$

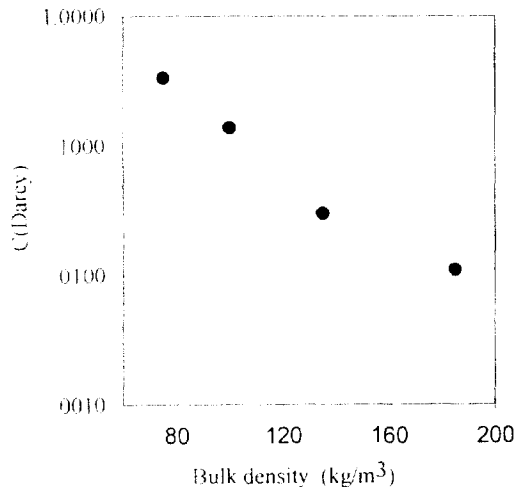


Fig. 8. Darcy's permeability constants of graphite matrices.

축응력이 생기 입자들의 움직임을 방해하므로 팽창흑연 입자들의 규칙적인 배열을 얻기가 힘들게 되고 국부적으로 밀도에 변화가 생기게 된다. Fig. 7은 흑연지지체의 측면에 대한 OM 사진이며 겉보기 밀도가 커질수록 보다 규칙적인 배열을 찾을 수 있었다.

ΔP 가 0.8 bar인 경우 흑연지지체의 겉보기 밀도에 따라 투과도 상수값을 Fig. 8에 나타내었다. 투과도 상수는 0.01-1.0 Darcy의 범위에

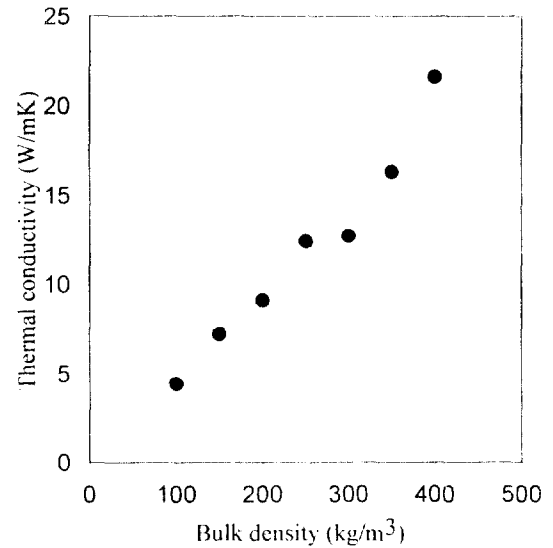


Fig. 9. Thermal conductivities of graphite matrices.

있었으며, 겉보기 밀도가 증가할수록 투과도 상수는 감소하였다.

Fig. 9는 흑연지지체의 겉보기 밀도에 따른 열전도도의 변화를 보여주고 있다. 겉보기 밀도가 증가할수록 흑연입자간의 접촉이 증대되어 열전도도가 증가함을 알 수 있다. 이 값들은 Mauran 등[16]이 보고한 열전도도 보다 작게 나타나고 있지만, 출력과 직접적으로 관계된 총괄열전달계수에는 블록과 반응기벽과의 열저항으로 인해서 차이가 거의 없을 것으로 나타났다. 또한 흑연지지체 제조시 흑연입자의 재배열됨을 관찰하였으나 열전도도의 이방성은 관찰되지 않았다.

3-4. 전도성 블록

반응열의 합침은 촉매를 제조하는 과정의 지지체에 금속촉매를 합침하는 것과 유사한 방법으로 실행되어졌으며, 흑연지지체가 염을 포함하고 있는 용액과 접촉하게 되면 모세관 작용에 의해서 흑연지지체 사이의 기공사이로 스며들어가는데, 이때 이 용액은 흑연지지체에 충분한 습윤성(wettability)을 가지고 있어야 한다.

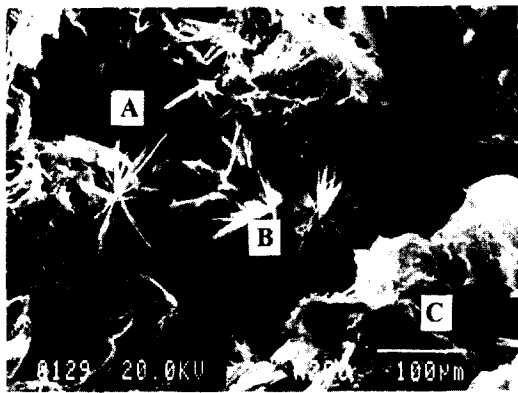
흑연지지체내에서 염의 분포는 합침기법과 염의 흡착정도에 의존하게 된다. 대기압하에서 합침용액은 흑연에 충분한 습윤성이 없기 때문에 충분한 시간 동안 두지 않으면 염이 흑연지지체의 외부표면에서만 합침이 일어나 염의 분포가 불균일해지게 된다. 또한 염의 흑연에 대한 흡착정도가 크게 되면 역시 외부표면쪽의 기공에 막힘 현상이 일어나 균일한 염의 분포를 기대하기 힘들다[15].

진공기법을 이용한 흑연지지체 기공안으로의 염의 합침은 대기압 상태보다 훨씬 빨리 진행됨을 알 수 있었는데 이것은 합침 초기과정에서 블록기공내의 압력이 급격히 감소하여 합침용액이 쉽게 기공으로 침투가 가능했기 때문이다. 합침시간은 10분 이내이다.

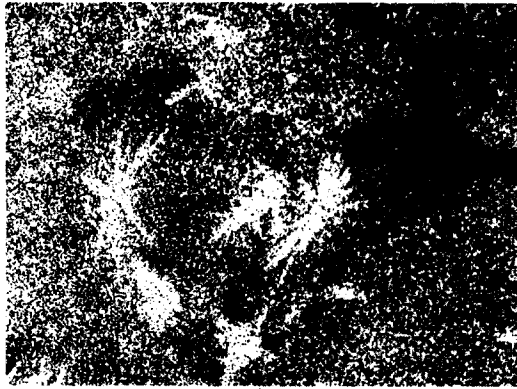
위의 전도성 블록은 용매인 물을 포함하고 있으므로 반드시 염이 무수화물로 구성된 수 있도록 물을 제거해야만 한다. 염과 결정염 이루지 않는 물은 100°C 이하에서도 증발과정에 의해서 충분히 제거가 가능하지만 물이 염과 결정체를 이루는 경우에는 100°C 이상이 되어야만 물이 염으로부터 분리된다.

본 실험에서 사용한 CaCl_2 는 H_2O 와 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 결정체를 이루며, H_2O 가 완전히 제거되기 위해서는 온도가 200°C가 되어야 한다[6].

전도성 블록의 사양에 이용되는 변수 ρ_b , w , ϵ 를 다음과 같이 정의하였다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 10. Distribution of salts in the heat conductive block ($\rho_b=100 \text{ kg/m}^3$, $w=63\%$).

(a) SEM image, (b) Ca map(EPMA), (c) Cl map(EPMA)(EDAX result: Ca=32.0 wt%, Cl=56.0 wt%), A-empty space; B-Ca crystal; C-expanded graphite.

$$\rho_b = \frac{m_g}{V_{block}}, w = \frac{m_g}{m_{salt} + m_g}, \epsilon = \frac{V_p}{V_s + V_p}$$

Fig. 10은 SEM 사진과 EDS를 이용하여 촬영한 X-ray map이다. 반응물인 염화칼슘의 구성요소인 Ca, Cl의 X-ray map을 SEM 사진과 비교하여 보면 입자내에 Ca, Cl이 균일하게 분포하고 있으며, 부분적으로 Ca가 결정의 형태로 존재함을 알 수 있다.

전도성 블록내의 효과적인 열 및 물질전달을 위해서 흑연의 분율 w 와 기공률 ϵ 을 적절히 선택해야 한다.

전도성 블록의 단위 부피당 평균출력이 커질려면 염의 양이 많아

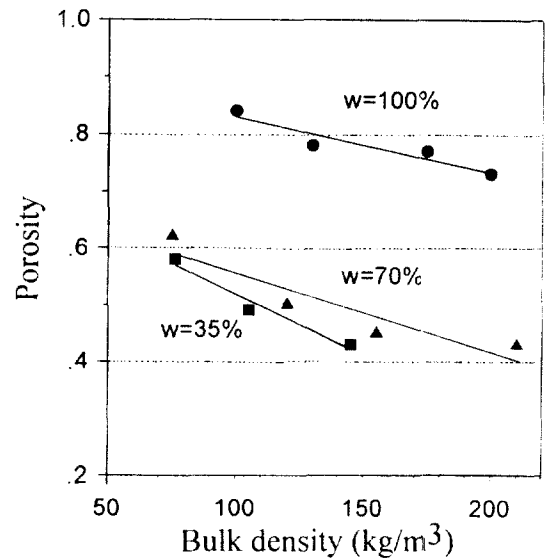


Fig. 11. Porosities of heat conductive blocks.

Table 2. Average pore radii of heat conductive blocks

$\rho_b(\text{kg/m}^3)$	$w(\text{wt\% of gra.})$	$r_p(\mu\text{m})$
75	50	18.3
75	36	17.1
145	36	0.61

Table 3. Dimensional stability of blocks under NH_3 gas

ρ_b (kg/m^3)	w (%)	ϵ	$\frac{\Delta d^1}{d_o}$	$\frac{\Delta h^2}{h_o}$	$\frac{\Delta v^3}{v_o}$
69	23	0.63	0.080	0.27	0.49
74	67	0.63	0	0.057	0.057
111	48	0.47	0.013	0.066	0.093
116	55	0.48	0	0.035	0.035
121	67	0.51	0.001	0.023	0.025
153	50	0.45	0.014	0.092	0.12
156	71	0.45	0	0	0
189	56	0.41	0	0.038	0.038

1: linear expansion in radial direction, 2: linear expansion in axial direction, 3: volume expansion of block.

져야 하는데, 염이 흑연보다 너무 많아지면 열전달에 비연속적인 부분이 국부적으로 생기게 된다(percolation problem). 이런 문제를 해결하기 위하여 이론적으로 $w>15\%$ 이상이 되어야 한다.

또한 기공률이 너무 작아지게 되면 물질전달이 용이하지 않아 전도성 블록의 성능을 저하시키게 된다. 따라서 전도성 블록전체에 압력강하가 없는 적절한 기공률을 선택해야 한다. 문헌에 의하면 기공률이 0.3 이상이면 압력강하가 없는 것으로 보고되고 있다[6].

Fig. 11은 흑연의 겉보기 밀도, 분율에 따른 기공률의 변화를 보여주고 있다. 기공률이 약 0.4-0.83의 범위에 있음을 알 수 있었다.

전도성 블록의 기공크기 분포는 ρ_b 가 76, 145 kg/m^3 , w 가 50%, 35%인 경우에 대하여 조사하였다. 그 결과는 Table 2와 같다. 기공크기의 분포 및 평균 기공크기는 w 보다는 ρ_b 에 크게 좌우됨을 알 수 있었다.

3-4. 전도성 블록의 크기안정성 및 온도분포

전도성 블록과 반응기벽과의 접촉은 출력 및 성능계수에 큰 영향

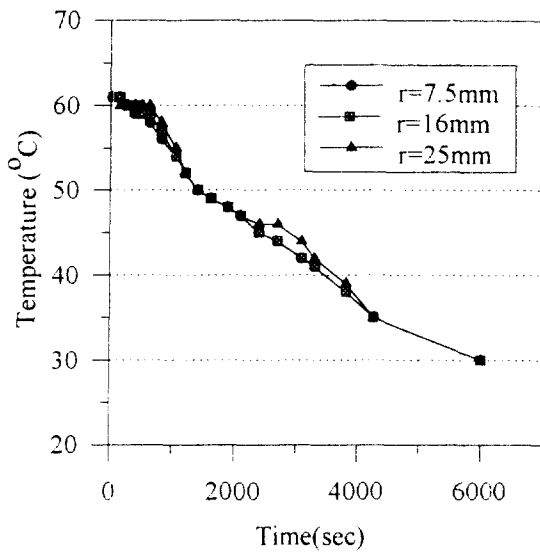


Fig. 12. Temperature profile in the radial direction during production phase.

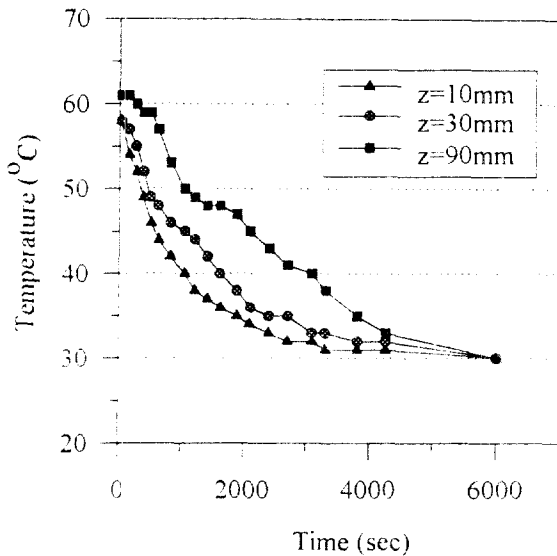


Fig. 13. Temperature profile in the axial direction during production phase.

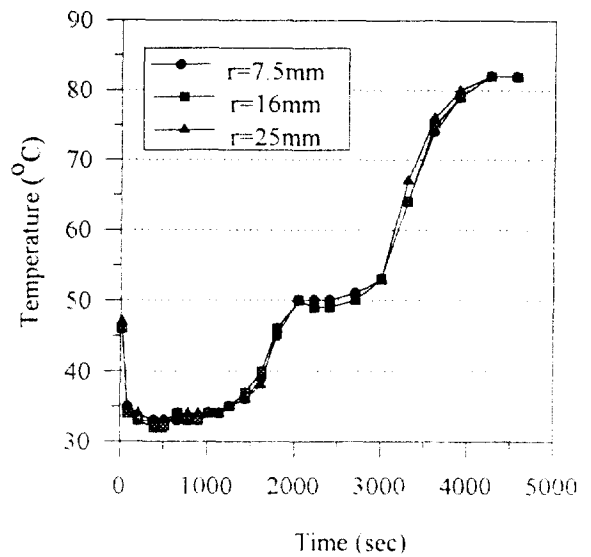


Fig. 14. Temperature profile in the radial direction during regeneration phase.

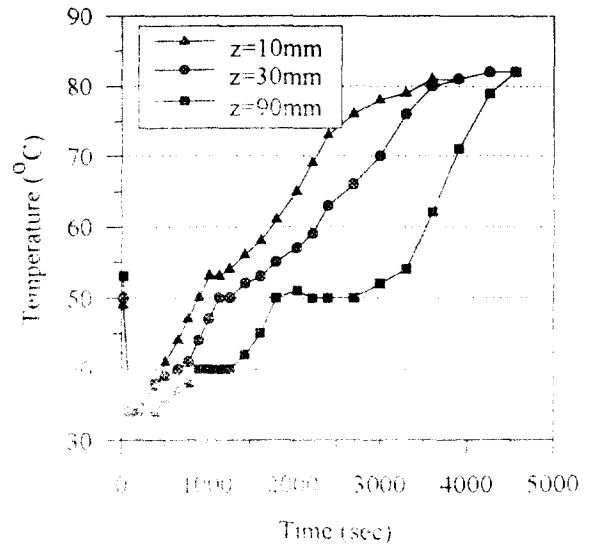


Fig. 15. Temperature profile in the axial direction during regeneration phase.

을 주게 되며, 따라서 블록의 크기변화는 반응기 설계에 중요한 역할을 하게 된다. Table 3은 전도성 블록이 암모니아와 반응시 크기 안정성을 보여주고 있으며, $\rho_r=156 \text{ kg/m}^3$, $w=71\%$ 에 대해서는 크기가 전혀 변하지 않는 경우도 관찰되었다. 또한 겉보기 밀도가 증가할수록 블록이 안정됨을 알 수 있었다. CaCl_2 는 암모니아와 반응하여 4-5배의 부피팽창을 하는데 비해 팽창후원이 첨가된 전도성 블록은 크기가 매우 안정됨을 알 수 있었다.

사이클을 구성하는 각 상에서 온도분포를 조사하여 보았다. 화학열펌프를 구성하는 상(phase)들은 흔히 4가지로 구분된다[5, 7]. 작동매체인 암모니아와 전도성 블록이 반응하는 생산상(production phase), 생산상에서 반응하였던 암모니아를 탈착시키기 위하여 반응기를 고온부로 승온시키는 가열상(heating phase), 암모니아를 고온부에서 저온부로 이동시키는 재생상(regeneration phase), 모든 요소장치를 사이클의 원상태로 하는 냉각상(cooling phase)이 있다. 생산상에서의 온도변화는 Fig. 12와 13이다. 축방향으로의 위치 $z=50 \text{ mm}$ 의 고

정된 위치에서 반지름 방향 $r=7.5 \text{ mm}$, 16 mm , 25 mm 의 온도변화는 거의 같음을 알 수 있다. 외부일원 T_{in} 의 온도에 의해서 반응이 벽쪽으로부터 진행하여 점차 반응기 중심으로 진행할 것으로 예상하였으나 실제로 $r=25 \text{ mm}$ 의 위치에서의 온도가 $r=7.5 \text{ mm}$, $r=16 \text{ mm}$ 에서의 온도보다 일정시간 동안 약 $2\sim3^\circ\text{C}$ 높게 나타날 뿐 차이는 거의 볼 수 없었다. 그 이유는 전도성 블록과 반응기벽과의 불완전한 접촉 때문으로 생각되었으며 향후 접촉 향상방안이 매우 중요한 것으로 판단되었다. 그러나 반지름 방향으로의 위치 $r=20 \text{ mm}$ 의 고정된 위치에서 축방향 $z=10 \text{ mm}$, 30 mm , 90 mm 의 위치에서의 온도변화는 서로 나뉘는 것을 알 수 있다. $z=10 \text{ mm}$, $z=30 \text{ mm}$ 의 위치에서의 온도변화가 $z=90 \text{ mm}$ 의 위치에서의 온도변화보다 낮게 형성되는 것은 암모니아가 블록내로의 침투전달이 용이하지 않기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 14와 15는 재생상에서의 온도변화를 보여주고 있다. 우선 Fig. 14를 보게 되면 반지름 방향의 각 위치에서 온도변화가 거의 같

게 진행되고 있음을 알 수 있으며 두 개의 평탄부(plateau)가 34°C와 50°C 근처에서 생김을 알 수 있다. 이것은 이 위치에서의 온도변화가 초기에 외부에서의 열전달보다 반응의 kinetics가 반응의 내부온도를 지배하고 있기 때문이며 34°C의 평탄부는 CaCl_2 8/4 NH_3 의 분해반응, 50°C의 평탄부는 CaCl_2 4/2 NH_3 의 분해반응에 의한 것으로 생각된다. 오랜시간이 경과 후 외부열전달에 의해서 반응기 내부의 온도는 외부온도가 같아짐을 알 수 있다.

Fig. 15를 보면 $z=10\text{ mm}$ 에서 $z=30\text{ mm}$, $z=90\text{ mm}$ 로 갈수록 온도가 낮게 형성되고 있는데 이것은 반응기 하단에서 분해된 암모니아가 반응기 상부로 올라가면서 반응이 다시 일어나기 때문으로 생각된다. $z=10\text{ mm}$, $z=30\text{ mm}$ 의 온도변화는 초기부터 외부 열전달에 의해 영향을 크게 받고 있으며 온도가 급격히 외부온도로 상승함을 알 수 있다.

4. 결 론

가팽창흑연을 출발물질로 하여 팽창-압축-함침-건조과정을 거쳐 전도성 블록을 제조하고 기본적인 물성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 팽창흑연의 겉보기 밀도는 $5\text{--}10\text{ kg/m}^3$ 의 범위에 있었으며, 팽창률은 30-100배의 범위에 있었다.
- (2) 흑연지지체에 대한 염의 함침용액의 농도는 20%가 적절하였으며, 진공기법을 이용하여 10분 이내에 균일하게 함침하였다.
- (3) 전도성 블록의 기공률은 0.4-0.83의 범위에 있었으며 기공크기 및 분포는 흑연의 분율보다 겉보기 밀도에 크게 좌우됨을 알 수 있었다.
- (4) $\Delta P=0.8\text{ bar}$ 인 경우, 전도성 블록의 기체투과도 상수는 0.01-10 Darcy의 범위에 있었다.
- (5) 열전도도는 흑연지지체의 겉보기 밀도가 $100\text{--}400\text{ kg/m}^3$ 인 경우, $4.4\text{--}21.6\text{ W/mK}$ 의 범위에 있었다.
- (6) 전도성 블록이 암모니아와 반응시 크기변화는 겉보기 밀도가 증가할수록 안정되었으며 반응기내의 온도분포는 초기에는 반응의 kinetics가 내부온도를 지배하였으나, 시간이 경과하면서 외부열전달에 의해 외부온도로 진행됨을 알 수 있었다.

감 사

본 연구를 지원하여 주신 한국과학재단 및 한국에너지기술연구소에 감사드립니다. 아울러 노르웨이 STORD/HAUGESUND COLLEGE, Dept. of Engineering의 Torgrim Log 교수님께 특별한 감사를 드린다.

사용기호

- h_1 : minimum height of bed for expanded graphite [mm]
 h_2 : maximum height of bed for expanded graphite [mm]

- w : weight percentage of graphite [%]
 m_g : mass of graphite [g]
 V_{block} : volume of heat conductive block [mm^3]
 m_{salt} : mass of salt [g]
 V_p : pore volume of heat conductive block [mm^3]
 V_s : solid volume of heat conductive block [mm^3]

그리스 문자

- ϕ : diameter [mm]
 ϵ : porosity
 ρ_b : bulk density [kg/m^3]

참고문헌

1. 이철수: 상자부 보고서(1993).
2. 김종원, 심규성, 손영목, 명광식, 김연순: *Energy R & D*, **15**(2), 172(1993).
3. Neveu, P. and Castaing, J.: *Heat Recovery System & CHP*, **13**, 233(1993).
4. Spinner, B.: *Heat Recovery Systems & CHP*, **13**(4), 301(1993).
5. Goetz, V., Elie, P. and Spinner, B.: *Heat Recovery System & CHP*, **13**, 79(1993).
6. Mazet, N., Meyer, P., Neveu, P. and Spinner, B.: *International Absorption Heat Pump Conference*, **31**, 407(1993).
7. Bougard, J., Jadot, R. and Poulain, V.: *International Absorption Heat Pump Conference*, **31**, 413(1993).
8. Mazet, N. and Amouroux, M.: *Chem. Eng. Comm.*, **99**, 175(1992).
9. Mazet, N., Amouroux, M. and Spinner, B.: *Chem. Eng. Comm.*, **99**, 155(1991).
10. Crozat, G., Mazet, N., Spinner, B. and Arnaud, G.: *I. CHEM. E. SYMPOSIUM*, **87**, 377(1989).
11. Lebrun, M.: *Chem. Eng. Process*, **28**, 67(1990).
12. Dufour, L. C., Hartoulari, R. and Moutaabbid: *Reactivity of Solids*, **5**, 205(1988).
13. Log, T.: *Rev. Sci. Instrum.*, **64**(7), 1956(1993).
14. Marsh, H.: "Introduction to Carbon Science". Butterworth & Co, Ltd.(1989).
15. Kinoshita, K.: "Carbon-Electrochemical and Physicochemical Properties", J. Wiley(1988).
16. Maura, S., Lebrun M., Prades, P., Moreau, M., Spinner, B. and Drapier, C.: US Patent, 5,283,219(1994).
17. Mcketta, J. J.: "Inorganic Chemicals Handbook", 1(1993).
18. 이종호: "가역 화학반응열 적용기술 개발", 한국에너지기술연구소(1992).
19. Balat, M., Roca, A. and Spinner, B.: US Patent, 4,906,258(1990).
20. Camille, C.: US Patent, 4,585,774(1986).