

전이 일차원 열류기법을 이용한 다공층의 열전도도 측정

한종훈 · 조길원 · 이건홍[†] · 김화웅^{*}

포항공과대학교 화학공학과 환경/에너지재료연구실

^{*}서울대학교 화학공학과 분리공정연구실

(1997년 5월 2일 접수, 1997년 6월 25일 채택)

Measurement of Thermal Conductivities of Porous Bed using Transient One-Dimensional Heat Flow Technique

Jong Hun Han, Kil Won Cho, Kun-Hong Lee[†] and Hwayong Kim^{*}

Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology(POSTECH),
San 31, Hyoja-Dong, Nam-Ku, Pohang, Kyungbuk, Republic of Korea

^{*}Department of Chemical Engineering, Seoul National University,
San 56-1, Sinlim Dong, Kwanak-Ku, Seoul, Republic of Korea

(Received 2 May 1997; accepted 25 June 1997)

요 약

흡착이나 화학반응이 일어나는 반응층에서의 열전달 현상을 해석하기 위해서는 열전도도를 정확히 아는 것이 중요하다. 본 연구에서는 반응층의 열전도도 측정 방법으로서 전이 일차원 열류기법을 제시하였다. 장치를 직접 제작하였으며, NIST에서 입수한 stainless steel의 표준시편을 이용하여 실험오차 2% 이내로 장치의 신뢰성을 검증하였다. 실제로 반응층의 열전도 매개체로 이용되는 팽창흑연 지지체에 대하여 실험을 수행하였다. 0.1-0.4 g/cm³의 겉보기 밀도를 가지는 흑연지지체에 대하여 축방향의 열전도도는 4.1-20.0 W/mK의 범위에 있었으며, 반지름 방향의 열전도도는 4.6-42.3 W/mK의 범위에 있었다.

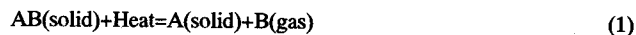
Abstract—Accurate thermal conductivity measurements are important in order to analyze the thermal transport phenomena inside the reaction beds. In this study, the transient one-dimensional heat flow technique was used as a direct method of thermal conductivity measurement for reaction beds. The experimental apparatus was built based on this method and measurements on the standard sample from NIST confirmed that this technique is accurate to within 2%. Measurements of thermal conductivities were also carried out with graphite matrices used as heat conductive medium in reaction beds. For graphite matrices with bulk densities of 0.1-0.4 g/cm³, the thermal conductivities in the axial direction were in the range of 4.1-20.0 W/mK, while the thermal conductivities in the radial direction were in the range of 4.6-42.3 W/mK.

Key words: Thermal Conductivity, Reaction Bed, Graphite Matrix

1. 서 론

에너지 소비량 증대와 더불어 에너지 이용 효율 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 유효 이용 기술 개발은 매우 중요한 과제이다. 기본적으로 효율적인 에너지의 이용을 위해서는 잠재적인 이용가치가 있음에도 충분히 활용하지 못하는 가용 에너지에 대한 유효 이용 기술을 확립하여 에너지원을 다변화할 필요가 있다. 이러한 배경하에서 고체/기체간의 흡착 및 화학반응을 이용하여 냉방, 증열, 승온 및 축열을 할 수 있는 화학열펌프 시스템에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-5]. 연구의 대상 물질은 흡착식 열펌프의 경우 주로 제올라이트, 활성탄-물, 메탄올계에 관한 연구가

진행되고 있고, 화학반응식 열펌프는 염화물, 황화물 등의 금속염-암모니아, 메칠아민계에 관한 연구가 진행되고 있다. 이들의 반응식은 다음과 같이 표현된다.



이 반응과 관계된 온도, 압력 및 조성에 대한 변화는 Fig. 1의 Clapeyron 선도상에 나타낼 수 있다. 열펌프의 작동은 이 선도상에서 조압 압력과 작동매체 이동방향의 조합에 의하여 서로 다른 사이클을 구성하여 다른 온도의 에너지를 얻을 수 있게 된다[2]. 증열의 경우 Q_M 의 열, 냉방의 경우 T_c 에서의 Q_c 가 유용하게 사용될 수 있다. 이때 Q_H 는 열원으로 산업폐열, 태양열, 지열 등 미활용되고 있는 에너지원을 사용할 수가 있다.

효율적이고 경제적인 열펌프 시스템을 구성하기 위하여 많은 기준

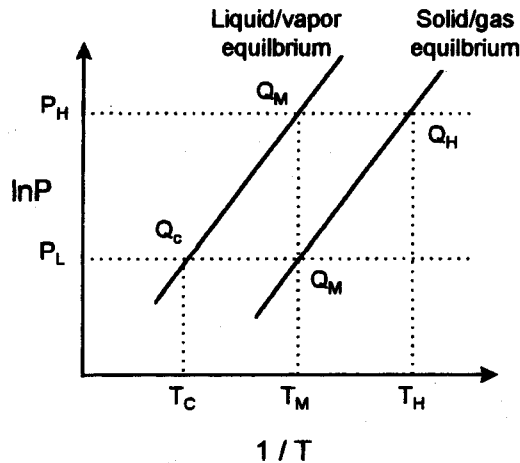


Fig. 1. Clapeyron diagram for chemical heat pump.

이 제시될 수 있지만 가장 중요한 것은 단위부피 혹은 무게당 출력과 성능계수, COP가 높아야 한다. 이런 요구를 만족시키기 위하여 화학열펌프 시스템은 가능한 짧은 사이클 시간을 요구하므로 반응층(reaction bed) 내에서 열 및 물질전달이 매우 용이해야 한다. 실제로 반응층의 낮은 열전도도로 인해 반응 혹은 흡착이 일어나는 동안 발생하는 열을 효과적으로 외부로 방출하지 못하여 출력 및 COP의 저하를 가져온다. 따라서 열전달을 촉진시키기 위하여 팽창흑연(expanded graphite)이나 금속분말을 첨가제로 하여 반응물질과 혼합된 반응블록을 제조하고 반응기에 충전하는 연구가 행해지고 있다[6-8].

모든 공정에 있어서 열전달 현상을 해석하기 위해서는 그 공정을 이루고 있는 대상 물질들의 열전도도를 정확히 알아야 한다. 열전도도 측정방법은 실험에 의한 방법과 계산에 의한 방법으로 크게 나눌 수 있는데 현재까지도 실험에 소요되는 시간적, 물적 요소의 제약에 따라, 정확하지 못함에도 불구하고 계산에 의한 방법에 의존하게 되는 경우가 많다. 현재 온도 해석에 관한 수학적 모델식은 수치해석 기법의 발달로 인하여 해를 구하는데 어려움이 없으므로, 온도 해석의 정밀도는 모델식의 변수 중의 하나인 열전도도의 정확성에 의해 크게 영향을 받고 있다. 따라서 계산에 의한 열전도도의 유추 적용은 많은 오차를 가져오게 되므로 열전달 해석의 신뢰도가 낮아지게 된다.

실험적인 측정방법에는 정상상태법(steady state method)과 비정상상태법(non-steady state method)이 있으며 측정원리 측면에서는 정상상태법이 쉬운 방법이지만 실제적으로 완전한 열적 정상상태를 얻는다는 것은 힘들고 부정확하다는 단점이 있다. Table 1은 여러 가지 비정상상태 측정법들의 시편형태 및 열전도도의 측정범위를 보여주고 있다.

고체의 열전도도를 결정하는데 있어서 전이방법(transient method)은 열원의 온도증가를 측정함으로써 이루어지며 열적충격이 지속되는 시간은 5-10 sec로 매우 짧고, 온도상승폭이 1-4 °C이다. 이러한 짧은 측정시간과 작은 온도 상승폭은 연구대상인 반응층의 열역학적 영향을 막기 위한 조건이다. 즉 반응층의 내부에 열을 좀더 오랫동안 지속시킬 경우 질량과 열이 추가적으로 변화하는 부가적인 변화현상을 피할 수 있으므로 반드시 전이방법을 적용하여 측정해야만 한다. 기존의 방법에는 THW(Transient Hot-Wire) 방법, THS(Transient Hot-Strip) 방법, 섬광기법(flash method)[12] 등 여러 가지 방법이 있다. 섬광기법은 Parker 등에 의해 제안된 방법으로 직접적으로 열확산도를 측정하는 방법으로서, 시편에 흡수된 열량을 정확히 측정하기 어렵기 때문에 간접적으로 결정된 열전도도는 정확하지 않다[11]. 본 연구에서 응용하고자 하는 전이 일차원 열류기법(transient one-dimensional heat flow technique)은 섬광기법의 변형된 방법이다[11]. 시편의 길이가 5-20 mm로 작을 뿐 아니라 특성길이(characteristic length)를 시편의 크기로 정하기 때문에 특성시간이 10^{-3} sec-10 sec의 범위에 있게 된다. 따라서 측정시간도 수초내이다. 서미스터(thermistor)를 열원으로 사용하여 시편의 한 표면을 연속적으로 가열하고 동시에 시간의 함수로써 온도변화를 측정하게 된다. 온도변화는 서미스터의 저항변화로 감지하며, 서미스터의 온도계수와 시편에 제공된 열량, 시편의 길이를 알고 있으므로 시편과 열원의 경계면에서 열방정식(heat equation)을 풀어 열전도도를 알 수 있다.

2. 이 론

열전도도 측정을 위한 열원으로 시편의 길이 보다 두께가 아주 작은 서미스터를 사용한다. Fig. 2a에서 보듯이 서미스터는 시편의 한 면과 접촉하도록 압박된다. 서미스터의 온도가 1-4 °C 상승하도록 5-10초 동안 직류의 전류를 흘려보낸다. 온도 상승으로 인하여 서미스터의 저항은 변하게 되며, 전압강하를 측정함으로써 시편과 열원 사이의 열흐름에 관한 정확한 정보를 얻을 수 있다. 이때 서미스터의 열용량은 시편의 열용량에 비해 무시될 수 있어야 한다.

시편을 길이가 L (x-axis)인 슬랩(slab)으로 간주하면 초기 전이기간 후의 임의의 x 에서 온도변화는

$$T(t) - T_o = \frac{F_o t}{\rho C_p L} + \frac{F_o L}{k} \left[\frac{3x^2 - L^2}{6L^2} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 a t}{L^2}\right) \cos\left(\frac{n \pi x}{L}\right) \right] \quad (2)$$

로 표현된다[13]. 여기서 F_o 는 열원에서 시편으로 공급된 단위 면적당 열흐름량을 의미한다.

Table 1. Various non-steady state methods to measure the thermal conductivity[9-11]

Technique	Temperature(K)	Specimen materials	Conductivity(W/mK)	Uncertainty(%)
Axial Heat Flow ⁹	90-1300	metals & alloys in cylindrical form	10-500	0.5-2.0
Radial Heat Flow ⁹	RT-2600	solids & powders in cylindrical form	0.01-200	3-15
Direct Electrical Heating ⁹	400-3000	wire, rod, tubes of electrical conductors	10-200	2-5
Guarded Hot Plate ⁹	80-1500	thermal insulations, building materials	<1.0	2-5
Panel Test ⁹	600-1600	refractory materials in block form	0.05-15	-15
Transient-				
Hot Wire Method ⁹	RT-1800	refractory materials including powder and nonrigid forms	0.02-2	5-15
Hot Strip Method ¹⁰		solids & rigid forms	1-200	-3
1-D Heat Flow Method ¹¹		solids & powders in cylindrical or rectangular form	1-100	-3

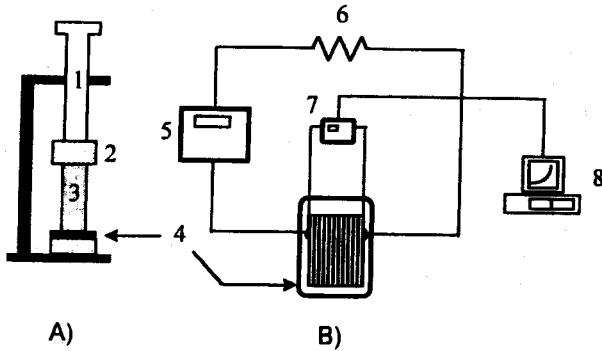


Fig. 2. Experimental apparatus for thermal conductivity measurement.

- | | |
|-----------------------|-----------------------------------|
| A) Measuring cell | B) Electrical circuit |
| 1. Steel clamp | 2. Thermal insulation |
| 3. Specimen | 4. Thermistor(temperature sensor) |
| 5. Power supply | 6. Constant resistor |
| 7. Digital multimeter | 8. Computer for data acquisition |

$\rho C_p = k/a$ 로 놓고 정리하면, $x=L$ 에서의 열원의 온도는

$$T(t) - T_o = \frac{Q_o L}{CDK} f(w) \quad (3)$$

$$\text{where, } f(w) = w + \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} n^{-2} \exp(-n^2 \pi^2 w)$$

$$w = \frac{at}{L^2} = \frac{1}{\theta}$$

$$Q_o = F_o CD$$

로 나타낼 수 있다. $w < 0.3$ 인 경우에 한정된 시편의 길이는 열원의 온도에 어떤 영향도 주지 않으며 $f(w)$ 는

$$f(w) = \frac{2}{\sqrt{w}} \sqrt{w} \quad (4)$$

로 단순화 될수 있다. $w > 0.7$ 인 경우 $f(w)$ 의 마지막 항이 0으로 접근하기 때문에 $f(w)$ 는

$$f(w) = w + \frac{1}{3} \quad (5)$$

로 단순화된다.

$w_{max} < 0.3$ 일 때 측정으로부터 얻는 열적 성질은 $(a/k)^{1/2}$ 이므로 열전도도를 독립적으로 구하는 것이 불가능하다. 또한 $w_{max} \gg 0.3$ 경우에도 k/a 이므로 역시 불가능하다. 그러나 $0.5 < w_{max} < 1$ 인 경우에는 원칙적으로 단순화되지 않는 $f(w)$ 를 가지고 한번의 실험으로서 열전도도 및 열확산도를 구할 수 있다.

시편과 서미스터 사이의 틈(gap)에 의한 불완전한 접촉은 온도강하, ΔT_c 를 고려하면 된다. 서미스터의 열공급이 일정하기 때문에 온도강하는 재빨리 일정온도로 설정이 된다. 즉 일정온도로 설정이 되는데까지 걸리는 시간은 틈두께 제곱을 틈에 존재하는 물질-공기 등의 열확산도로 나누어 준 값보다 작다. 따라서 초기 전이기간 후의 열원의 온도는

$$T(t) - T_o = \Delta T_c + \frac{Q_o L}{CDK} f(w) \quad (6)$$

로 주어진다. 그리고 열원의 저항변화는

$$R(t) = A + Bf(w) \quad (7)$$

$$\text{where, } A = R_o [1 + \alpha \Delta T]$$

$$B = R_o \alpha \frac{Q_o L}{CDK}$$

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T}$$

로 주어진다. 따라서 실험으로 구한 저항변화 $R(t)$ 와 이론적으로 구한 $f(w)$ 를 가지고 θ 를 변화시키면서, 상관계수가 가장 클 때까지 반복법에 의하여 직선관계를 얻는다. 이때 $\theta (=L^2/a)$ 로부터 열확산도, 기울기 B 로부터 열전도도를 구할 수 있다.

3. 실험

Fig. 2a에서 볼 수 있듯이 시편을 열원인 서미스터와 긴밀한 접촉이 되도록 압박하였고, 시편의 온도가 안정되도록 약 10 분간 놓아 두었다. 시편에 전류를 흘려 보내어 열을 공급하기 위한 전기회로는 Fig. 2b에서처럼 일정전원 공급부(Hewlett Packard, HP 6033A)와 온도센서인 서미스터(Measurement Group, ET-TG-AAU-00500)로 구성되어 있다. 서미스터의 저항(R_o)은 50.0Ω 이었다. 이 회로는 일정저항체(KWANG, RWH SUN 20G)와 연결되어 있는데 이 저항값은 서미스터의 저항값과 거의 일치하도록 해야 한다.

그 이유는 서미스터에서 시편으로의 열공급(Q_o)이 일정하도록 하기 위함이다. 만일 서미스터의 저항(R_o)이 1% 변하면 전류는 0.5% 감소하게 되며, 결국 열공급의 변화는 $1.01 \times 0.995^2 = 0.999925$ 의 요소에 의해 변화를 가져오므로 열공급은 거의 일정하다. 사용된 일정저항체의 저항값(R_o)은 50.1Ω 이었다.

사용된 일정전원 공급부의 전원은 10 V였으며, 시간에 따른 서미스터의 전압강하는 디지털전압계(Hewlett Packard, HP 34401A)로써 측정하였으며 초당 50회 정도 샘플링하였다. 샘플링된 전압강하는 데이터 처리를 위하여 HP-IB board를 통하여 컴퓨터로 입력되도록 하였다.

서미스터의 저항변화는 측정된 전압강하, $V(t)$ 와 전기회로에 가해진 전체전압, V_{tot} 를 가지고 다음식에 의해 구하였다.

$$R(t) = \frac{R_o V(t)}{V_{tot} - V(t)} \quad (8)$$

그리고 초기 서미스터에 흐른 전류값은

$$I_o = \frac{V_{tot}}{R_o + R_s} \quad (9)$$

로 계산하였다. 서미스터의 온도계수는 $20-30^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 저항을 측정하고 이차 방정식을 이용하여 회귀분석(regression analysis)으로 결정하였다. 온도계수는 25°C 에서 $5.21 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 였다.

온도강하, ΔT_c 는 열원과 시편사이의 thermal barrier를 통과하는데 걸리는 시간인 time delay, t_c 로서 불완전한 접촉문제를 보정하게 된다. $w < 0.3$ 인 동안에 t_c 를 변화시키면서 $R(t)$ 와 $\sqrt{t - t_c}$ 의 상관계수가 가장 클 때까지 반복법을 통하여 직선관계를 얻는다. 그러면 저항변화는

$$R = R' + R_1 \sqrt{t - t_c} \quad (10)$$

가 된다.

장치의 신뢰성을 확인하기 위하여 stainless steel(NIST, SRM 1462)의 표준 시편을 사용하였다. 이것의 열전도도는 14.2 W/mK 이며, 사용된 시편은 $6.0 \text{ mm} \times 6.5 \text{ mm} \times 5.0 \text{ mm}$ 크기의 직육면체 형태이다. 실험에 사용된 시편은 반응층 내 열전달을 촉진시키기 위해 사용될 수 있는 흑연지지체에 대하여 열전도도를 측정하였다. 흑연지지체는

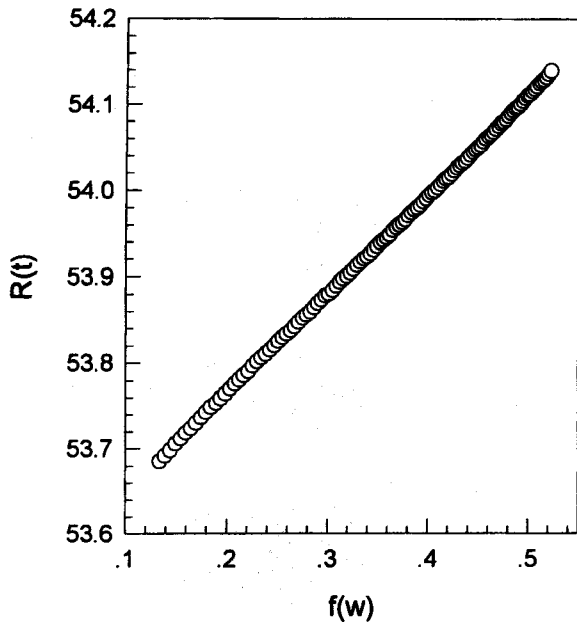


Fig. 3. $R(t)$ versus $f(w)$ curve of stainless steel.
(correlation coefficient : 0.9996, w_{max} : 0.54).

중국에서 수입한 황산이 처리된 가팽창흑연을 800 °C에서 2 분간 열처리하여 팽창흑연을 제조하고, 이를 물드에 넣고 원하는 형태 및 크기로 압축 성형하여 제조하였다. 시편은 6.0 mm × 6.0 mm × 10-25 mm 크기의 직육면체 형태이다. 겉보기 밀도(apparent density)는 ASTM (C 559-79)방법을 이용하여 결정하였으며, 0.1-0.4 g/cm³의 겉보기 밀도를 가진 흑연지지체를 제조하였다.

4. 결과 및 토론

Fig. 3은 장치의 신뢰성을 검토하기 위하여 사용된 표준 시편인 stainless steel의 $f(w)$ 에 대한 $R(t)$ 변화의 실험결과를 보여주고 있다. Table 2는 측정된 열전도도 값을 보여주고 있다.

5회 측정하였으며 기술기로부터 구한 열전도도의 값은 평균 13.9 ± 0.2 W/mK로서 실험 오차는 2.1 %이었다. 이때 $w_{max}=0.54$, 측정시간은 5.31 sec이었다. 특성 시간 Θ 는 9.8 sec로서, $a=L^2/\Theta$ 식으로부터 결정된 열확산도는 $2.6 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$ 이었다. 그러나 stainless steel의 열확산도가 $3.8 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$ 임을 감안할 때, 실험오차는 약 30 %로서 이 방법이 열확산도를 측정하는 방법으로 적당하지 못함을 알 수 있었다. 그리고 서미스터의 온도 상승폭은 약 1 °C로 시편의 복사에 의한 열손실은 무시할 수 있었다.

Fig. 4는 흑연지지체의 $f(w)$ 에 대한 $R(t)$ 의 그래프를 보여주고 있다. w_{max} 는 흑연지지체의 겉보기 밀도에 따라 다르며, 0.5-1.0 sec의 범위에 있었다. 측정시간은 10 sec 이내이다. 실험에 사용된 모든 흑

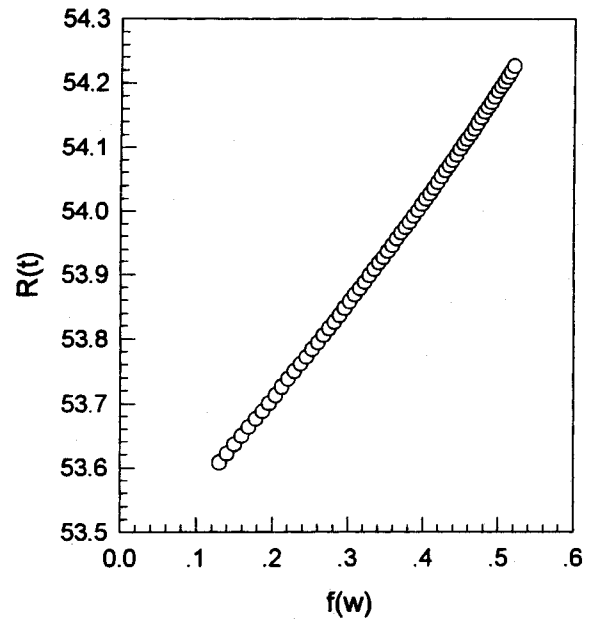


Fig. 4. $R(t)$ versus $f(w)$ curve of graphite matrix with 0.4 g/cm³.
(correlation coefficient : 0.9995, w_{max} : 0.52).

연지지체에 대하여 상관계수는 0.9995 이상이였다.

흑연은 결정 내의 방향성에 따라 기계적, 열적 성질이 다른 이방성(anisotropy)을 가진 물질이다[14]. 팽창흑연 입자들로 이루어진 흑연지지체의 이방성은 팽창흑연을 압축 성형하는 과정에서 입자들의 재배열에 의해 이루어진다[15]. 즉 압축함에 따라 팽창흑연 입자들이 압축 방향에 수직하게 배열하기 시작한다. Fig. 5는 흑연지지체에 대하여 축방향의 열전도도 값들을 보여주고 있다. 0.1-0.4 g/cm³의 겉보기 밀도에 따라 4.1-20.0 W/mK의 범위에 있었다. Fig. 6은 흑연지지체에 대한 반지름 방향의 열전도도 값들을 보여주고 있으며 0.1-0.4 g/cm³의 겉보기 밀도에 따라 4.6-42.3 W/mK의 범위에 있었다. 겉보기 밀도가 증가함에 따라 열전도도가 증가함을 알 수 있는데 이 현상은 팽창흑연 분말들의 접촉면적 증가에 기인한 것으로 생각된다.

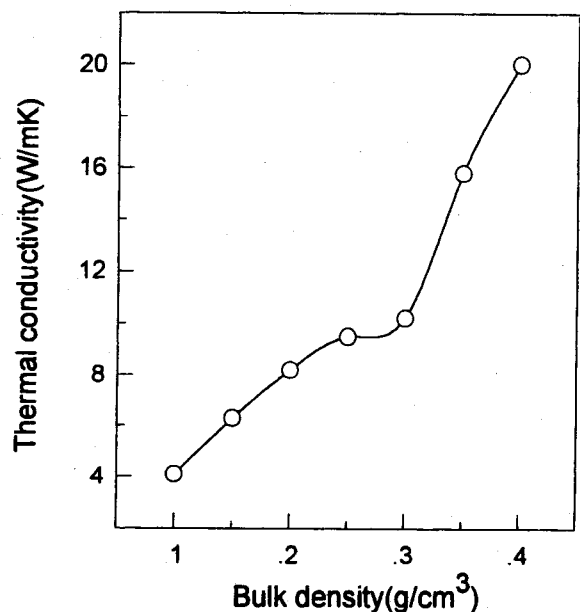


Fig. 5. Thermal conductivities of graphite matrices in axial direction.

Table 2. Results of thermal conductivity measurements for the standard sample from NIST at 24 °C

Run no.	Thermal conductivity(W/mK)
1	14.1
2	13.7
3	13.8
4	14.1
5	13.9
Average standard deviation	13.9

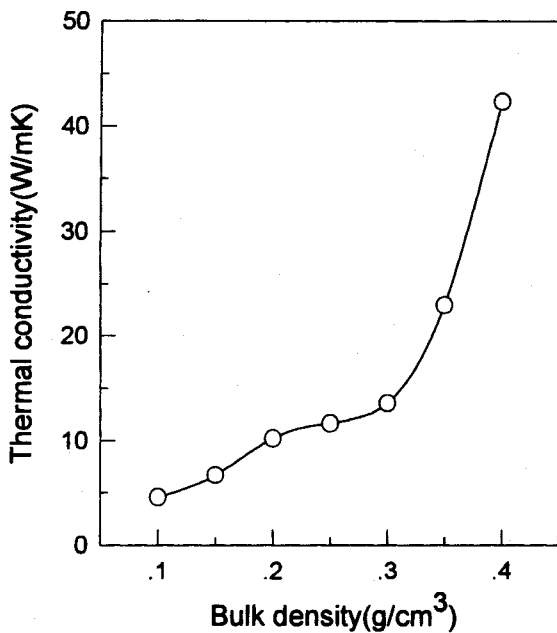


Fig. 6. Thermal conductivities of graphite matrices in radial direction.

화학열펌프에서 흔히 사용되는 실린더 형태의 반응기는 출입되는 열량을 열유체와 열교환이 이루어 지도록 외부 혹은 내부에 열교환기를 설치한다. 따라서 효과적인 열전달을 위하여 흑연지지체 반지름 방향의 열전도도가 보다 중요할 것으로 판단된다. 반응기의 재질은 stainless steel이 많이 사용되고 있으며 겉보기 밀도가 0.3 g/cm³ 일 때 stainless steel과 비슷한 열전도도를 보이고 있음을 알 수 있었다. Fig. 7은 겉보기 밀도에 따라 흑연지지체의 열전도도에 대한 이방성의 정도를 보여주고 있다. 겉보기 밀도가 0.3 g/cm³ 보다 작을 때는 이방성이 거의 나타나지 않았으나, 0.3 g/cm³ 보다 클 때 흑연지지체 반지름 방향의 열전도도가 축방향의 열전도도 보다 커지는 속도가 증가하는 현상을 관찰할 수 있었다.

위 현상을 설명하기 위하여 팽창흑연 입자들이 압축되면서 재배

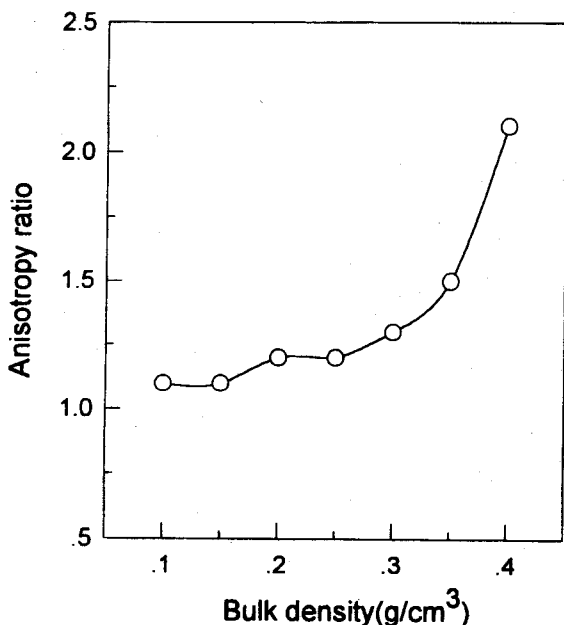


Fig. 7. Anisotropy ratio of thermal conductivities for graphite matrices.

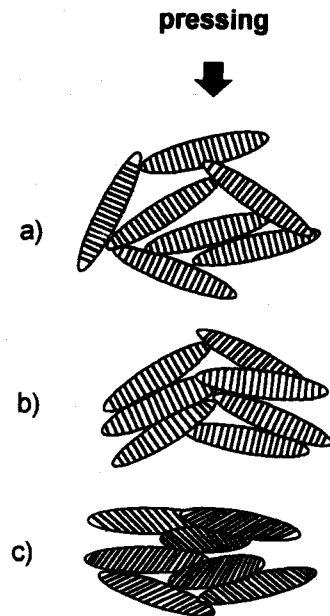


Fig. 8. Particle rearrangement of expanded graphite powders during compression.

열되는 현상을 Fig. 8과 같이 모식적인 그림으로서 제시하여 보았다. 흑연지지체의 겉보기 밀도가 작을 때는 Fig. 8의 a→b의 경우처럼 단순히 팽창흑연 입자들간의 접촉 면적이 증가하여 열전도도가 커졌으므로 이방성이 나타나지 않는 것으로 생각된다. 그러나 보다 압축됨에 따라 b→c의 경우처럼 입자간의 접촉 면적이 증가할 뿐만 아니라, 입자의 미세결정 구조 내에 흑연층(graphite layer)이 압축방향에 수직하게 배열되기 시작하여 열전도도에 대한 이방성을 나타낸 것으로 생각된다. 이런 현상으로 인하여 팽창흑연을 보다 압축할 수록 이방성의 비는 큰 속도로 증가할 것으로 판단된다.

본 연구에서 측정된 열전도도 값들은 겉보기 밀도가 0.4 g/cm³일 때 42 W/mK로서, 일반 stainless steels의 13-25 W/mK 보다 크며, 주조된 철(cast iron)의 51 W/mK 보다 작았다. 반응기 내부에서의 열전달은 화학열펌프의 평균 출력변화 및 COP에 큰 영향을 준다. 반응기의 열전달을 제어하는 변수들은 반응층의 열전도도(λ_r), 반응층과 열교환기 벽과의 열전달 계수(h_w), 열교환기의 열전도도(λ_{tube}) 그리고 열유체의 열전달 계수(h_f)로 구성이 된다. 따라서 이들 변수들을 연구하면서 열전달의 향상 즉 평균출력과 COP를 향상시킬 수 있는 반응기를 구성하도록 하는 것이 가능하다. 반응층의 열전도 매개체로 사용될 흑연지지체의 열전도도 값이 15 W/mK 이상이면 위의 여러 열저항들과 비교해 볼 때, 흑연지지체에 의한 열저항($1/\lambda_r$)의 총괄 열전달 계수에 미치는 영향은 작거나 무시할 수 있었다. 흑연지지체와 같은 다공성 구조(porous structure)를 가지는 물질은 기공률이 열전도도에 가장 큰 영향을 미친다. Fig. 9는 흑연지지체의 겉보기밀도에 따른 기공률의 변화를 보여주고 있다. 겉보기밀도가 증가함에 따라 기공률이 감소됨을 알 수 있었다.

화학열펌프의 반응층에서는 열전달 뿐만 아니라 작동매체의 물질전달이 역시 중요하다. 기공률의 감소는 열전도도의 증가를 가져오지만, 물질전달에 제약이 생길 수 있으므로 제조되는 흑연지지체의 겉보기 밀도에는 제한이 생긴다. 화학열펌프에 응용될 수 있는 흑연지지체의 겉보기밀도는 0.1-0.4 g/cm³의 범위가 적당한 것으로 알려져 있다[16]. 본 실험장치를 가지고 5 W/mK 보다 작은 열전도도를 가진 물질을 대상으로 측정할 경우 외부로 열손실이 큰 문제가 될 수 있으므로 이를 줄이기 위하여 서미스터 양단에 두 개의 시편으로

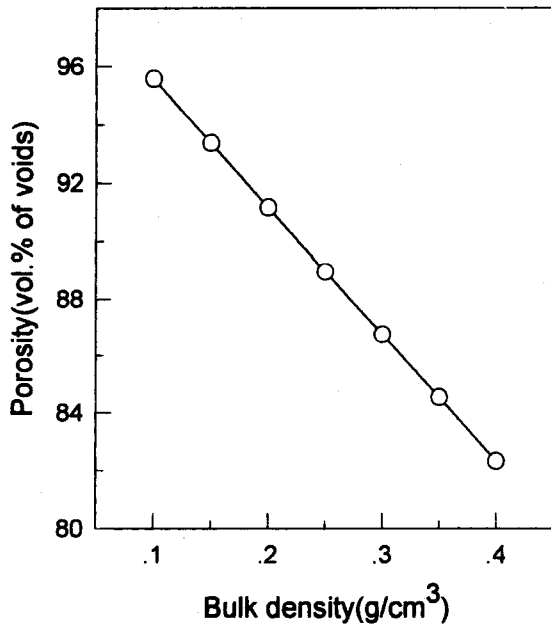


Fig. 9. Porosity change of graphite matrices.

고정시켜 측정을 하거나, 서미스터의 열공급 면적을 증가시켜 측정을 하면 보다 정확한 결과가 나올 수 있을 것으로 생각된다.

5. 결 론

화학반응식 열펌프에는 반응물질로 금속염(염화물, 황화물 및 질화물)들이 사용되고 있다. 또, 흡착식 열펌프에는 흡착제로 제올라이트, 활성탄 및 실리카겔 등이 사용되고 있다. 이들 고체들은 열전도도가 0.05-1.0 W/mK로 매우 낮아서 반응열 및 흡착열의 신속한 전달이 불가능하다. 따라서, 열전달을 돕기 위해서 다양한 방법들이 강구되어 왔으며, 열전도도의 정확한 측정이 중요성을 가지게 된다.

화학반응식 또는 흡착식 열펌프는 전형적인 동적 공정(dynamic process)이며, 화학반응이나 흡착이 진행 중인 고체상은 계속해서 온도가 변화하게 된다. 열펌프가 제한된 크기의 장치로 높은 성능을 나타내기 위해서는 cycle시간을 줄여야 하며, 따라서 고체상의 단위시간당 온도변화율이 매우 크게 된다. 이러한 동적공정에서 정확한 열전도도를 측정하는 것은 매우 어려운 문제이며, 특히 팽창축연의 첨가로 열전도도가 10-100 W/mK 범위까지 증가한 상태에서는 기존의 열전도도 측정법은 사용할 수 없게 된다.

본 연구에서는 동적공정의 열전도도를 측정하는 방법으로서 전이 일차원 열류기법을 선택하였으며, 장치를 제작하고, 미국 표준연구소의 표준 시편을 사용하여 장치의 신뢰도를 검증한 결과 오차 2% 이내의 정확한 값을 얻어낼 수 있었다. 본 연구에서 제작한 장치는 열전도도 측정시간이 수 초 정도에 불과하므로 반응이나 흡착이 진행 중인 고체상의 순간적인 열전도도를 측정하는데 적합하다.

최근 화학식 및 흡착식 열펌프의 열전도도를 증가시키기 위하여 많이 사용되는 팽창축연 matrix를 대상으로 하여 열전도도를 측정할 결과, 4-40 W/mK의 열전도도를 가짐을 확인하였다. 이 열전도도는 반응기의 외벽을 이루는 stainless steel의 열전도도인 14 W/mK 보다 큰 값이어서, 팽창축연 matrix를 사용할 경우 화학반응식 및 흡착식 열펌프에서의 열전달 문제를 해결할 수 있음을 확인하였다.

본 연구에서 제작한 장치는 저압 및 고압에서 열전도도의 연속측정이 가능하므로, 향후 흡착 및 반응 시스템의 열전달 연구에 유용

하게 활용될 수 있으며, 현재 이러한 실험을 수행하고 있다.

사용기호

- a : thermal diffusivity [m^2/sec]
- A : intercept of $f(w)$ versus $R(t)$ curve [Ω]
- B : slope of $f(w)$ versus $R(t)$ curve [Ω]
- C : specimen thickness [m]
- C_p : specific heat capacity [$\text{J/g} \cdot \text{K}$]
- D : specimen width [m]
- F_o : constant heat flux [W/m^2]
- h_f : heat transfer coefficient of fluid [$\text{W/m}^2\text{K}$]
- h_w : heat transfer coefficient between the reaction bed and the reactor wall [$\text{W/m}^2\text{K}$]
- I_o : initial current of thermistor [A]
- k : thermal conductivity [W/mK]
- L : specimen length [m]
- Q_o : heat liberation [W]
- R : resistance [Ω]
- R_o : initial resistance of thermistor [Ω]
- R_c : resistance of constant resistor [Ω]
- R^* : resistance extrapolated to time zero for $R(t)$ versus $(t - t_c)^{1/2}$ curve [Ω]
- t : time [sec]
- t_c : time delay due to imperfect contact [sec]
- T : temperature [K]
- T_c : temperature at boundary of thermistor and specimen [K]
- T_o : initial temperature of thermistor [K]
- w : ratio of measurement time and characteristic time
- w_{max} : value of w for last measurement point
- $V(t)$: voltage drop of thermistor [V]
- V_{tot} : applied total voltage [V]

그리스 문자

- ρ : density [g/cm^3]
- α : temperature coefficient of thermistor [K^{-1}]
- Θ : characteristic time [sec]
- λ_r : thermal conductivity of reaction bed [W/mK]
- λ_{steel} : thermal conductivity of stainless steel [W/mK]

감 사

본 연구를 지원하여 주신 한국과학재단(과제번호: 95-0502-04-02-3)과 포항공과대학교(과제번호: 97F012)에 감사드립니다. 아울러 장치 제작과 관련하여 조언 및 thermistor를 제공하여 준 노르웨이 STORD/HAUGESUND COLLEGE, Department of Engineering의 Torgim Log 교수님께 특별한 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Meunier, F.: *Heat Recovery Systems & CHP*, 13(4), 289(1993).
2. Meunier, F. and Doss, N.: Proceedings of 1990 ASHRAE Annual Meeting, St. Louis, Missouri, USA, 3412(1990).
3. Jones, J. A. and Yavrouian, A. H.: U. S. Patent, 5, 388, 637(1995).
4. Spinner, B.: *Heat Recovery Systems & CHP*, 13(4), 301(1993).

5. Mezzina, A.: *Int. J. Amb. Energy*, **3**, 137(1982).
6. Groll, M.: *Heat Recovery Systems & CHP*, **13**(4), 341(1993).
7. Mauran, S., Lebrun, M., Prades, P., Moreau, M., Spinner, B. and Drapier, C.: U. S. Patent, 5, 283, 219(1994).
8. 한중훈, 조길원, 이진홍: 화학공학, **34**(6), 757(1996).
9. 한국표준연구원 온도연구실: "열전도도 표준(1차년도)", 1990.
10. Log, T.: *Rev. Sci. Instrum.*, **63**(8), 3966(1992).
11. Log, T.: *Rev. Sci. Instrum.*, **64**(7), 1956(1993).
12. Parker, W.J., Jenkins, R.J., Butler, C.P. and Abbot, G.L.: *J. Appl. Phys.*, **32**, 1679(1960).
13. Carslaw, H. S. and Jaeger, J. C.: "Conduction of Heat in Solids", 2nd ed., Oxford University Press, New York, 112(1959).
14. Edwards, I. A. S.: "Introduction to Carbon Science", ed. Marsh, H., Butterworths & Co., 6(1989).
15. Mark, H. F., Othmer, D. F., Overberger, C. G. and Seaborg, G. T.: "KIRK-OTHMER Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., John Wiley & Sons, 4, 579(1978).
16. Lu, H. B., Mazet, N. and Spinner, B.: *Chem. Engng Sci.*, **51**(15), 3829(1996).