

화학열펌프용 팽창흑연-금속염화물 복합물의 비균일 특성에 관한 연구

최승훈[†] · 박성호* · 김성현*

서남대학교 화학공학과

*고려대학교 화학공학과

(1997년 8월 20일 접수, 1998년 9월 2일 채택)

Non-uniform Properties of Composites of Expanded Graphite and Metal Chlorides for Chemical Heat Pumps

Seung-Hoon Choi[†], Sung-Ho Park* and Sung-Hyun Kim*

Dept. of Chemical Engineering, Seonam University

*Dept. of Chemical Engineering, Korea University

(Received 20 August 1997; accepted 2 September 1998)

요 약

암모니아와 금속염화물간의 가역반응을 이용하는 화학열펌프 시스템은 새로운 냉장·냉동 시스템과 에너지의 효율적 이용 등 여러 분야에 유망하다. 이 시스템의 특징 중의 하나는 화학반응기내 열화현상을 극복하고 열전달 또는 물질전달 특성을 개선시키기 위해 팽창흑연을 지지체로 사용한 점이다. 반응블록의 특성이 균일했던 전과 달리 겉보기밀도가 반경방향으로 증가하도록 고안, 제조함으로써 반응블록내 열전달 특성을 개선하였고, 이때 가스투과율이 작아지는 등 서로 열전달과 물질전달이 상충되는 문제점을 해결하였다. 암모니아와의 반응실험을 통해 비균일블록이 균일블록보다 반응속도가 증가되었고 비균일블록의 열전도도가 향상되었으며 암모니아 분해반응의 경우에도 비균일블록이 우수함을 입증하였다.

Abstract—The chemical heat pump using the reversible reactions of NH_3 and metal chlorides is being expected to wide applications like the alternative refrigeration and cooling system and effective energy managements. The distinguishing characteristics of this system is utilization of the expanded graphite as a support in the chemical reactor to overcome the deactivation of reaction and improve the heat and mass transfer of reactive medium. In contrast with ordinary reaction block of uniform properties such as apparent density and ratio of expanded graphite, the non-uniform reaction block was designated to increase the apparent density with radial direction, which is able to improve heat transfer properties and solve the troubles which the permeability of ammonia gas get worse while increasing heat transfer. Based on the experimental results, the rate of reaction of the non-uniform block is progressed rapidly and has larger thermal conductivity in the heat transfer zone than the uniform blocks. Additionally the non-uniform blocks are proved to have betterment of reactivity for the decompositive reaction.

Key words : Chemical Heat Pump, Reaction of NH_3 and Metal Chlorides, Consolidated Reaction Block of Expanded Graphite, Non-Uniform Carbon-Block

1. 서 론

최근 경제규모의 확대, 선진화된 경제구조로 인해 에너지 소비는 증가되고 있고, 국민생활 수준은 향상되어 쾌적한 도시, 산업체, 주거환경 조성을 위한 기술과 에너지의 효율적 이용기술이 주목받고 있다. 특히 냉동·공조 산업분야의 전망이 날로 좋아지고 있으나, 이는 석유생산이 없는 나라이면서 에너지원으로써 전기에만 의존하여 하절기 전기수급의 불균형 등의 문제점을 야기시키고 있고, 몬트

리올협약에 따라 제3세대 냉매 개발이 시급한 실정에서 외국기술의 의존이 심화되는 등 수요현실과 기반기술 확보간의 괴리는 심각한 실정이다[1, 2]. 산업 기반기술 중에서 열기관(heat engine)과 열펌프(heat pump)는 종종 비교 설명되면서 각각 응용되고 있는데, 후진국의 경우는 에너지원으로부터 특정 형태의 에너지로 전환되는 과정, 결과를 이용하는 다소 일방향적인 형태라고 할 수 있는 열기관의 개발과 응용에 힘쓰는 반면, 시스템 효율증대 및 에너지의 완전한 활용 목적면에서 피이드백(feedback) 형태가 가미된 열펌프 기술은 선진국만이 갖고 있는 기술로써 이 기술이 선진화의 지표 중 하나가 되는 것이다.

[†]E-mail : shchoi@tiger.seonam.ac.kr, kjs5622@chollian.net

열펌프의 형태는 크게 기계적 열펌프와 화학적 열펌프로 분류될 수 있지만 응용분야는 냉장·냉동시스템, 산업체에서의 냉각, 가열공정에의 응용, 미활용 에너지 회수, 에너지 저장 등 동일한 목적을 가지고 있다. 외국의 경우도 정부의 지원아래 고효율 열펌프의 개발에 총력을 기울이고 있으며, 특히 미국은 에너지부(DOE) 산하의 「Thermally Activated Heat Pump Program」을 진행하고 있고, 일본은 국제통상산업성(MIST)의 AIST(Agency of Industrial Science and Technology)에서 연구 개발을 추진하여 현재 산학연 협동으로 SHP(Super Heat Pump Energy Accumulation System)의 기술연구조합을 구축하여 상용화 모델개발에 박차를 가하고 있다[3-7].

한편 국내에서도 국가출연연구소 중심으로 여러 열펌프 시스템에 대한 연구가 활발하며, 화학열펌프 기술 중 하나로서, 냉매는 암모니아가 되고 암모니아와 금속염화물간의 가역반응이 일어나는 화학반응기가 기계적 시스템에서의 콤프레샤를 대체하는 암모니아-금속염화물계 화학열펌프는 '92년 프랑스 ELF사로부터 소개되어 냉장·냉동분야, 폐열 활용을 위한 승온분야 등에서 시스템을 계속 개발하고 있다.

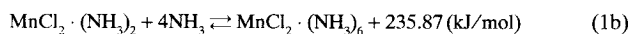
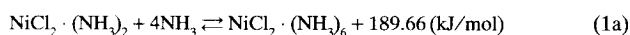
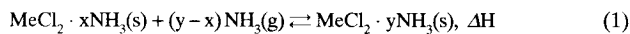
이 암모니아-금속염화물계 화학열펌프는 다른 기-고체 화학열펌프의 한계를 극복하기 위해 열전도도가 뛰어난 팽창축연을 함께 혼합 사용함으로써 재현성, 열적 특성이 우수한 것이 장점이지만, 현재 기술로는 다양한 열원을 사용할 수 없다는 것이 응용상 난점이 있고 반응기내 삽입될 고정화 반응블록은 열전달, 물질전달 현상이 상충되어 가역반응 조절, 최소부피 유지 등 최적 반응블록의 제조에 어려움이 있다[8-10].

따라서 본 연구에서는 겉보기밀도가 반지름 방향으로 커지도록 하여 반응블록의 열전도도가 향상된 비균일 열전도성 반응블록(non-uniform thermal conductive reaction block)을 제조하였고, 이를 통해 기존의 반응블록내 열전달과 물질전달의 상충현상을 피하고 암모니아의 합성-분해반응시 반응속도를 증가시키도록 함으로써 화학열펌프시스템의 성능을 향상시키고, 작동 및 응용의 문제점을 개선하고자 하였다.

2. 이론적 고찰

화학열펌프는 화학반응 과정과 그에 수반되는 반응열을 이용하는 것으로 모든 가역반응을 이용할 수 있으나, 가역반응의 양방향 모두 높은 수율, 충분한 반응속도를 가져야 하고 반응물들이 열에 대해 안정하여 오랜기간 동안 사용할 수 있어야 하며 반응이 원하는 온도 범위내에서 일어나야 한다. 현재 연구 수행 중인 화학열펌프를 반응유체(냉매)로 구별하기 보다는 반응형태로 세분하면 Table 1과 같다[11].

암모니아-금속염화물계 화학열펌프시스템의 화학반응기내에서는 다공성 매질내의 기-고 반응이 일어나는데, $MnCl_2$ 과 $NiCl_2$ 의 경우 아래 식과 같이 아민계 착물이 생성/분해된다.



이 반응은 단변화(monovariant) 특성을 갖고 있어 생성물의 암모니아 분해증기압이 온도만의 함수로 결정되는데, 이 반응평형에 대한 온도와 압력에 대한 열역학적 관계는 아래와 같은 Clapeyron식으로 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{1}{(y-x)} \left[-\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \right] \quad (2)$$

Table 1. Classification of chemical heat pumps[11]

Type	Heat	Working fluid (refrigerants)	Reactive materials (mediums)
Liquid absorption	Hydration/Condensation	H_2O	LiBr LiCl $CaCl_2$ H_2SO_4 NaOH H_2O
		NH_3	NMP DTG chinoline
	Clathrate formation	CFC11, CFC12, Amines	H_2O
Solid adsorption	Adsorption	H_2O , NH_3 , Alcohol	Zeolite, Activated carbon, Silica gel
Chemical reaction	Hydration	H_2O	CaO $CaSO_4$ Na_2S $MgCl_2$ $Na_2B_4O_7$
	Hydrogenation of metal	H_2	Rare Earth-Ni alloy Ti/Fe, Zr/V alloy
	Reaction	NH_3	Metal halides ($MnCl_2$ etc.) NaX NH_4X ($X=Cl, I, Br, NO_3, SCN$) Solid amines (Kerosine, n-Heptanol)
		Alcohol	$HgCl_2$ $MgCl_2$ $CaCl_2$ $CuSO_4$ $MnCl_2$ $CuCl_2$ Metal oxides
	Hydrogenation	H_2	2-propanol/Acetone Cyclohexane/Benzene Acetone/Isopropanol Methanol/Scetaldehyde

또한 이 반응에 있어서 속도는 반응온도, 농도 등에 의존하기보다는 주로 평형온도차(equilibrium temperature drop)에 의존한다[3, 14]. 즉 암모니아가 반응블록내의 디아민 염화니켈과 반응하기 위해서는 이 염의 증기압보다는 커야 하는데 이 평형증기압의 온도와 실제온도의 차를 평형온도차라 하고 이 평형온도차가 크면 클수록 반응속도는 커진다.

한편 고상의 반응물에 팽창축연을 지지체로 함께 혼합한 후 반응기내 충전하게 되는데, 그 형태는 실린더형 블록으로써 겉보기 밀도와 팽창축연의 혼합비 등 그 특성이 전체적으로 균일하다. 팽창축연을 사용한 목적은 반응블록과 반응기간의 열 전달을 증진시키고 다공성을 크게 하여 반응기체인 암모니아의 투과성을 향상시키기 위함이다. 반응블록은 염과 팽창축연, 두 물질의 혼합비율에 따라 전달특성이 변하게 되는데 염의 양을 상대적으로 증가시키면 발열량은 커지지만 팽창축연의 양이 작아서 열전달 능력이 감소하고 반대로 팽창축연의 양이 많으면 발열량은 작고 열전달은 잘 일어난다. 또한 블록의 기공도를 크게 하면 암모니아의 물질전달은 좋아지지만 블록내의 기체공간이 커지므로 역시 열전달능력이 감소한다. 따라서 반응의 최적조건을 위해서는 반응블록 중에 열전도도와 가스 투과율이 동시에 최대가 되도록 원료물질의 양과 기공률을 적절히 유지해야 한다.

반응가스인 암모니아가 반응기 중심의 확산구(diffuser)를 통해 반응블록의 안쪽에서부터 공급되지만, 반응은 밖에서부터 진행된다. 이것은 반응으로 인해 발생한 반응열을 안쪽보다 벽쪽에서 쉽게 제거해 주기 때문에 벽쪽에서의 반응속도가 안쪽보다 빠르다고 생각된다. 따라서 반응기내에서 발생한 열을 빠르게 바깥쪽으로 전달하는 것은 매우 중요하다.

즉 안쪽에서 발생한 열을 빨리 제거할 수 있다면 작은 겉보기밀도를 가진 반응블록(큰 기공률)의 경우 반응 말기에도 반응블록 안쪽에서의 반응을 끝까지 유지시킬 수 있게 되며, 큰 겉보기밀도를 가진 반응블록의 경우에도 반응블록 전체의 온도상승을 억제하는 역할을 하게 되어 반응속도의 감소를 억제할 수 있다.

3. 실험장치 및 방법

3-1. 반응블록 제조 및 실험장치

팽창흑연과 금속염화물, 즉 NiCl_2 와 MnCl_2 등을 고형화시킨 복합물인 열전도성 반응블록의 제조 공정은 Fig. 1과 같다.

H사 제품인 팽창성 흑연은 천연흑연을 황산 또는 질산 등의 무기산으로 처리한 층간화합물(intercalation complex)로서 700-1,000 °C에서 열처리하게 되면 흑연 박층사이의 가스성분이 휘발하면서 100-300배 부피팽창을 하게 되며, 팽창 후 흑연은 다공성 하니콤 구조를 갖게 되고 겉모습은 간층상(vermicular form) 모양을 띄게 된다 [11-13]. 본 실험에서 800 °C 이상에서 약 10분간 팽창시켰다. 팽창조건의 적정성 여부는 겉보기밀도와 질량변화, pH를 측정하여 결정하였다. 팽창후 증류수로 4회에 걸쳐 세척, 건조하여 잔여 불순물을 제거하였고, 그 다음에는 Rotary Vacuum Evaporator를 사용하여 팽창흑연을 65 °C, -700-650 mmHg의 진공도에서 1시간 동안 수분을 제거하고 팽창흑연의 기공내에 존재하는 공기를 제거한 후, 일정량의 NiCl_2 와 MnCl_2 (Junsei Co. 97%, 98%) 수용액으로 조건을 유지시키면서 4-6시간 함침시켰다.

금속염을 함침시킨 분말상의 팽창흑연의 혼합물을 성형틀에 넣고 압축기로 압축 성형하였다. 금속염을 함침시키기 전에 반응블록의 부피와 겉보기밀도, 혼합비 등을 미리 결정한 후 성형하였다. 반응블록의 겉보기밀도는 아래 식과 같이 팽창흑연의 질량을 블록부피로 나눈 값을 의미하고 팽창흑연의 혼합비는 블록의 전체무게에 대

한 팽창흑연의 무게비로서 표시할 수 있다.

$$\rho_b = \frac{m_g}{V_b} \quad (3)$$

$$\omega = \frac{m_g}{m_g + m_{\text{salt}}} \quad (4)$$

반응블록의 공극률은 전체 부피에서 팽창흑연과 염이 차지하는 부피를 제외한 공간의 부피비를 의미하는 것으로 아래 식과 같이 겉보기밀도와 혼합비의 함수로 표현될 수 있으며 중요한 이 두 변수에 의하여 여러 특성을 갖는 블록을 제조하게 된다.

$$\begin{aligned} \epsilon_r &= \frac{V_b - V_{\text{graphite}} - V_{\text{salt}}}{V_b} \\ &= 1 - \frac{\rho_b}{\rho_{\text{graphite}}} - \frac{\rho_b(1-\omega)}{\omega} \cdot \frac{\bar{V}_s}{M_s} \end{aligned} \quad (5)$$

균일 블록과 비균일 블록 제조는 합침단계까지는 동일하나 비균일 블록을 제조하기 위해서 별도의 성형틀을 고안하였다. 동심원의 여러 실린더가 일정한 높이차로 고정되어 있고, 성형틀 내부공간에 혼합물을 넣고 실린더를 압축하게 되면 반경방향으로 부위에 따라 겉보기밀도가 다르게 된다.

겉보기밀도와 혼합비 변화에 따른 반응속도 실험에서는 반응블록을 외경 4.1 cm, 내경 0.5 cm, 높이 1.0 cm의 도넛 모양으로 제조하였고, 비균일 블록의 반응특성 실험에서는 외경 15 cm, 내경 1.5 cm, 높이 0.5 cm의 반응블록(Fig. 2)을 제조하였다.

3-2. 암모니아와의 반응실험 및 장치

반응블록에 대한 암모니아 반응실험 및 제조변수 실험을 위해 Fig. 3과 같은 실험장치를 제작하였다. 겉보기밀도와 혼합비에 따른

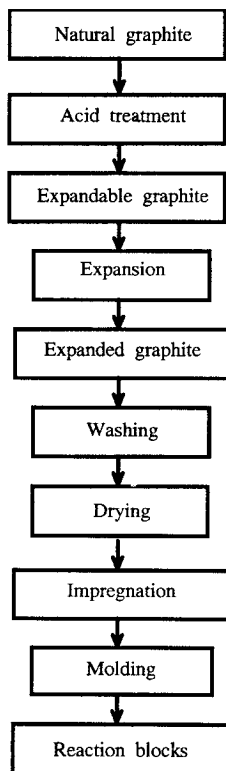


Fig. 1. Preparation of reaction blocks.

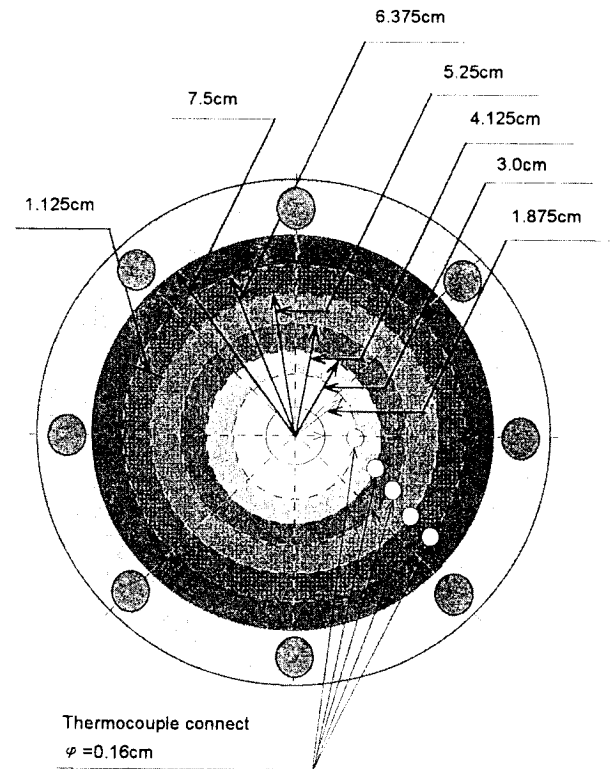


Fig. 2. Schematic diagram of reaction blocks and locations of thermocouple.

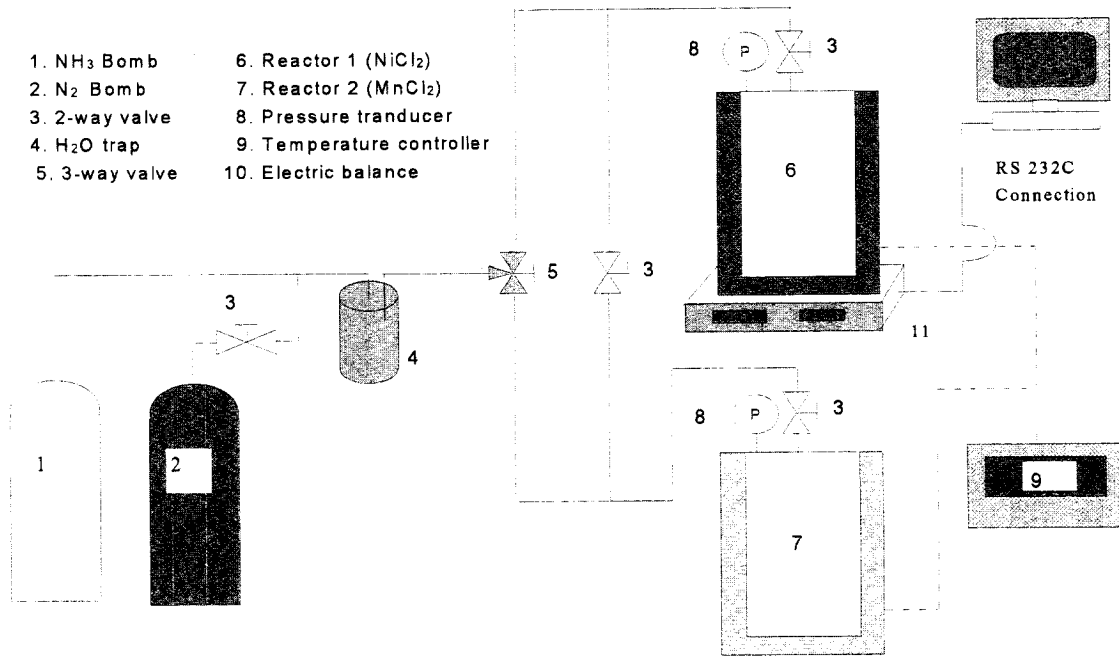


Fig. 3. Experimental apparatus for kinetic study of non-uniform reaction blocks.

반응특성에 대한 실험에서는 봄페로부터 암모니아를 실린더에 공급하여 원하는 압력으로 만든 후 반응기와 연결하여 합성반응을 시켰다. 실린더의 NH_3 압력은 1-6 bar 범위에 있으며, 반응기 온도는 실온(25-30 °C)의 조건이다. 30 °C에서 NiCl_2 의 평형압력은 0.0005 bar로서, 최대 6 bar 조건하에서 평형증기압과의 차이를 의미하는 평형온도차(ΔT_{eq})는 232.4 °C에 해당한다. 실린더 및 반응기의 온도를 측정하고 압력 transducer를 사용하여 실린더내의 압력을 측정하였고, 측정한 온도, 압력을 A/D 컨버터를 사용하여 1초 간격으로 PC에 저장하였는데 이 데이터들은 전압단위이므로 각각 온도와 압력으로 환산하였다. 또한 실린더의 온도와 압력을 가지고 실린더에 존재하는 암모니아 양을 Lee-Kesler 상태방정식을 사용하여 계산하였고, 초기 암모니아 양에서 여러 시각에서 실린더에 남아 있는 암모니아 양을 빼어 백분율로서 전하율을 정하였다.

비균일 블록의 반응특성 실험에서는 반응 암모니아 양을 측정하기 위해 전자저울 위에 반응기를 올려 놓아 그에 따른 무게 변화를 측정하였고, 반응블록의 열적 특성을 알아보기 위해 반경방향으로 열전대를 1 cm 간격으로 배치하였다. 이 경우에도 수집된 온도 및 전자저울의 신호를 A/D 컨버터를 통해 PC에 저장한 다음 프로그램을 작성하여 각각 온도와 무게 감량으로 전환하였다.

반응기는 직경 15 cm가 되도록 SUS 316으로 제작하였고 직경 15 cm, 높이 0.5 cm의 비균일 블록을 4개씩 충전하였는데, 4개의 반응블록에 존재하는 염의 양은 0.568 mol이며 이와 반응하는 암모니아의 최대 양은 57.94 g이다.

한편 성형하여 만든 반응블록을 반응기에 충전한 후 암모니아와 반응시키기 전에 진공하에서 반응기를 250 °C로 2시간 이상 가열하여 운반 및 보관과정에서 함유되었을지 모를 반응블록내 존재하는 잔유수분 및 휘발분을 제거하였다. 이러한 불순물은 부반응을 유발하고 반응블록의 성능에 영향을 미치기 때문에 반드시 제거해야 한다.

4. 실험결과

4-1. 겉보기밀도 및 팽창축연 혼합비 변화에 따른 반응특성

다공성 고형물인 반응블록과 암모니아를 반응시킬 때 반응속도를 크게 하기 위해서는 가스투과율을 증진시켜야 한다. 따라서 블록의 공극률을 크게 하면 반응기체의 물질전달은 좋아지나 블록내의 자유공간이 커지므로 열전달능력은 감소된다. 한편 한종훈 등[13]의 실험결과나 Mazet 등[15,16]의 상관식 $\lambda=0.08\rho_p$ 에 의하면 블록의 열전도도는 겉보기밀도에 비례하므로, 열전달 능력을 크게 하기 위해 겉보기밀도를 크게 해야 하지만 이럴 경우 공극률은 감소되어 물질전달은 저하되는 등 열전달과 물질전달 특성이 상충하게 된다.

본 연구에서 NiCl_2 를 함침시킨 반응블록의 겉보기밀도와 혼합비를 변화시키면서 암모니아와의 반응실험을 수행하였고 위의 현상을 확인하였다. Fig. 4는 염에 대한 팽창축연의 혼합비를 0.5로 고정하고 겉보기밀도를 300, 400, 500 kg/m^3 으로 달리하면서 각각의 합성

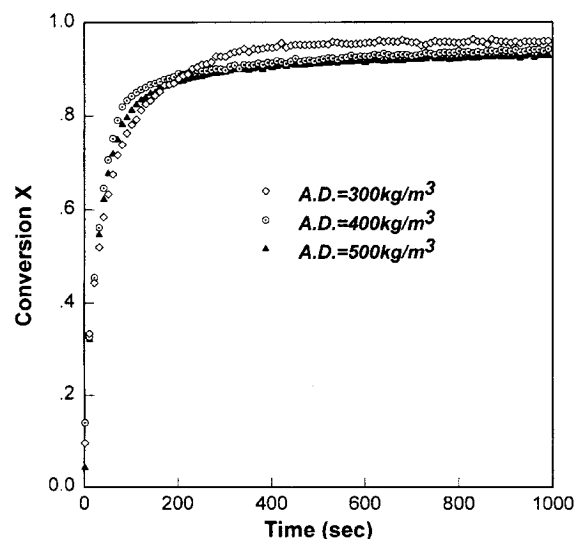


Fig. 4. The rate of reaction with the variations of apparent density for the synthetic reaction(salt: NiCl_2 , G.R=0.5, T_{block} =30 °C).

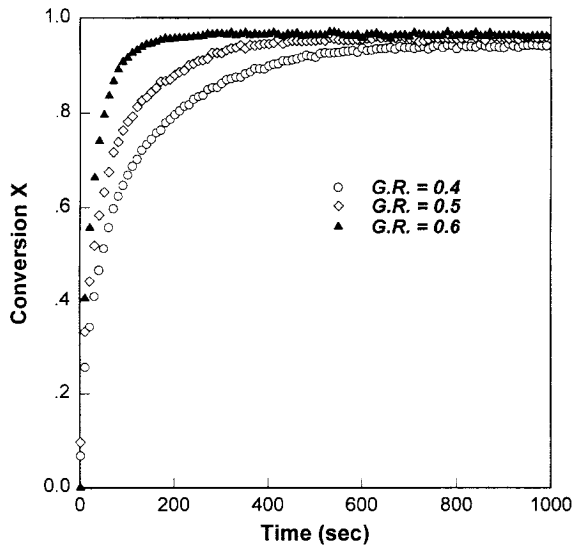


Fig. 5. The rate of reaction with the variations of graphite ratio for the synthetic reaction (salt: NiCl_2 , A.D=300 kg/m^3 , $T_{\text{block}}=30^\circ\text{C}$).

반응의 전화를 변화를 비교한 실험결과이다. 겔보기밀도가 300 kg/m^3 , 400 kg/m^3 , 500 kg/m^3 일 때 각각의 공극률은 0.52, 0.35, 0.2로써 겔보기밀도가 작을수록 반응속도가 빠른 것으로 예상되지만 그림에 나타난 바와 같이 반응초기에는 300 kg/m^3 보다 400, 500 kg/m^3 의 경우가 더 빠르게 진행되고 있음을 알 수 있었다. 이는 겔보기밀도가 300 kg/m^3 인 블록의 열전달능력이 다른 블록보다 낮기 때문에 사료된다. 일정시간후에는 겔보기밀도 300 kg/m^3 블록의 반응속도가 빨라진 것은 반응이 진행되면서 일어나는 블록의 부피팽창현상으로 인해 블록의 자유공간을 메움으로써 어느 정도 열전도도가 향상되었기에 원래 예상한 바대로 겔보기밀도가 낮을수록 반응속도는 빨라졌다.

한편 겔보기밀도를 300 kg/m^3 으로 고정하고 혼합비를 변화시키면서 암모니아와 반응시켜 그에 따른 반응전화를 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. 겔보기밀도를 고정하고 혼합비를 0.4, 0.5, 0.6으로 변화된 블록의 제조는 합침 열의 양을 일정히 하고 블록의 전체부피와 팽창현의 양을 증가시키면서 제조하는 방법을 사용하였다.

그림에 나타난 바와 같이 혼합비가 증가될수록 반응속도는 빨라졌다. 이 경우에는 혼합비가 커질수록 열전달경로를 제공하는 팽창현의 양이 많아졌고, 또한 블록의 공극률도 0.33, 0.52, 0.63으로 증가되었기 때문에 열전달과 물질전달이 동시에 향상된 결과라고 할 수 있다.

이를 근거로 볼 때 반응블록의 반응특성을 좋게 하기 위해서는 겔보기밀도는 낮게, 혼합비는 크게 해야 하겠지만 이러한 반응블록을 반응기에 충전하여 화학열펌프 시스템을 구성할 경우, 반응기 및 전체 시스템의 용적이 커져 바람직하지 못한 면이 있게 된다. 따라서 반응블록의 겔보기밀도가 전체적으로 균일한 경우 최적의 열전달과 물질전달 특성을 갖는 적절한 반응블록 제조에 어려움이 있다.

4.2. 반응전화에 대한 비균일과 균일 블록의 비교

앞서 설명한 성형틀에 사용하여 제조한 비균일 반응블록은 다섯 층의 다른 겔보기밀도를 갖고 중심부분부터 165, 222, 279, 337, 394 kg/m^3 였다. 비균일 블록의 반응특성을 비교하기 위하여 같은 양의 열과 팽창현(혼합비=0.6)을 가지고 같은 크기의 균일 반응블록을 제작하였는데 이때 겔보기밀도는 317 kg/m^3 이었으며 이 두 종류의 반응블록은 암모니아 확산이 원활한 겔보기밀도 조건에 해당한다.

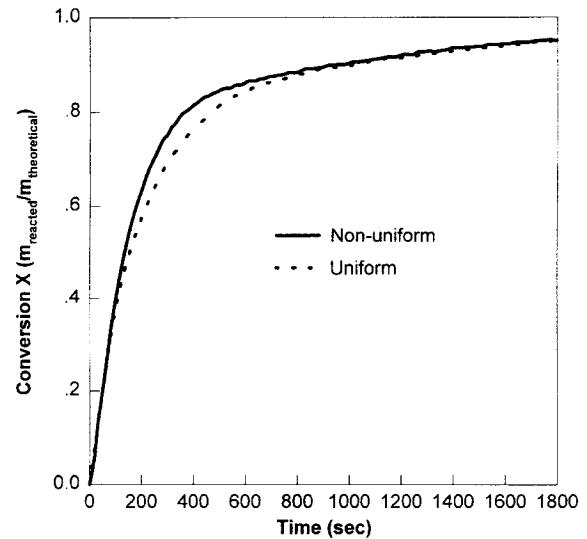


Fig. 6. Comparison of the reaction rate of non-uniform and uniform NiCl_2 blocks (G.R.=0.6).

이 반응블록이 장착되어 있는 반응기에 암모니아를 주입하면서 이론적 암모니아량에 대한 암모니아 반응량을 측정하여 반응전화로 정하였고, 이를 비교하여 Fig. 6에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 비균일 블록의 반응속도가 균일 블록보다 더 빠름을 알 수 있었다. 반응시간 15분 후에는 두 블록이 비슷한 반응속도를 가지고 있었고 반응 종료시점에서 암모니아 최대 반응량은 같게 되었다.

또한 암모니아와 반응이 진행되면서 두 블록내의 온도변화를 비교 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. 합성반응은 발열반응이므로 반응블록내의 온도는 상승하게 되며 반응기 벽쪽에서 열이 제거되므로 발생한 열은 반지름 방향으로 전달된다. 앞서 실험에서 비균일 블록의 반응속도가 더 빠름에도 불구하고 Fig. 7에 나타난 바와 같이 비균일 블록의 온도변화가 더 낮음을 알 수 있었고, 반경방향으로 여러 위치에서 비교하여도 마찬가지였다.

재킷형 반응기 외부의 냉각유체를 통해 일정한 냉각속도로 충분히 냉각시키고 있음을 감안할 때 반응 중 비균일 블록 온도가 낮은 것

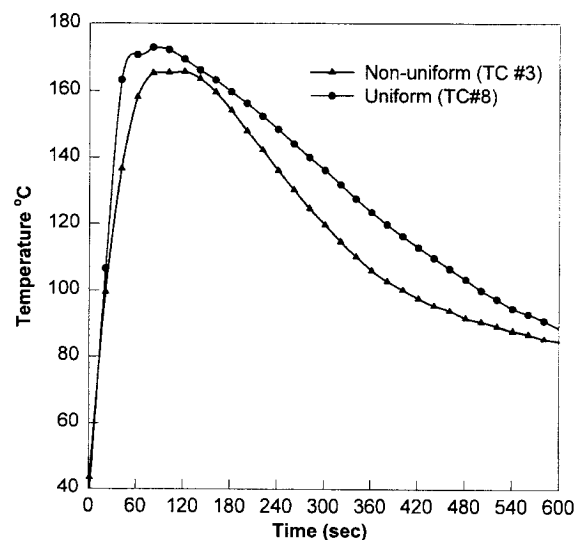


Fig. 7. Comparison of temperature profiles of non-uniform and uniform blocks in the same position.

은 생성된 반응열을 블록내 축적하지 않고 보다 빨리 냉각유체로 전달하는 것을 의미하며 따라서 비균일 블록의 열전도 특성이 우수하다고 할 수 있다. 반응동안 냉각유체의 온도변화를 측정했을 때 비균일 블록의 경우가 더 높게 상승하고 있음은 이를 뒷받침해 주었다. 즉 반지름 방향으로 길보기밀도가 커지도록 제조한 비균일블록은 열전도도가 동방향으로 증가되었고, 그에 따라 thermal flux가 커지게 되어 반응으로 인해 생성된 열을 반응기벽으로 더 잘 전달한 것이다.

따라서 반응블록의 열전달 특성은 향상되었고, 그에 따라서 반응기의 냉각속도를 빨리 함으로써 반응블록의 온도상승을 막아 평형온도차를 크게 유지하여 반응속도는 빨라진 것으로 생각할 수 있다.

한편 암모니아의 흡착과 탈착을 수회 반복할수록 블록의 반응속도는 약간씩 향상되는 까닭은 식 (1a)에 나타난 바와 같이 블록내 암모니아와의 반응으로 인해 생성된 착염, 헥사아민 염화니켈은 반응물 상태의 염, 디아민 염화니켈보다 비용적(specific volume)이 크기 때문에 반응전후에 부피변화를 수반하기 때문이다. 즉 흡착-탈착이 반복되면서 반응블록은 축방향으로 수축과 팽창을 반복하고 이렇게 부피변화를 수회 거듭한 후에는 블록의 공극율이 약간 커지기 때문에 반응속도는 커지는 것으로 생각되며 이는 반응전화율에 대한 재현성 실험에서 확인하였다.

4.3. 비균일 블록의 열전달 특성

비균일 블록과 균일 블록을 같은 온도제어기로 암모니아의 공급 없이 단순 가열하면서 반경방향으로 위치한 5개의 온도센서를 통해 측정된 온도 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 비균일과 균일의 경우를 비교하면 비균일 블록의 반응기 안쪽과 바깥쪽의 온도 차이가 훨씬 작게 나타나고 있는데, 이것은 비균일 블록의 열전달 특성이 균일 블록보다 좋아서 반응기 벽으로부터 공급되는 열을 안쪽으로 잘 전달해 주기 때문이다. 고체 복합물의 열전도도는 (열 흐름/온도구배)로 표현되므로, 따라서 온도구배가 작은 비균일 블록의 열전도도가 더 크다고 할 수 있다.

이러한 열전달 특성은 암모니아와 반응시 반응블록내 발생한 열을 바깥쪽으로 잘 유도하는 효과를 내게 될 것이며 앞서 블록의 반

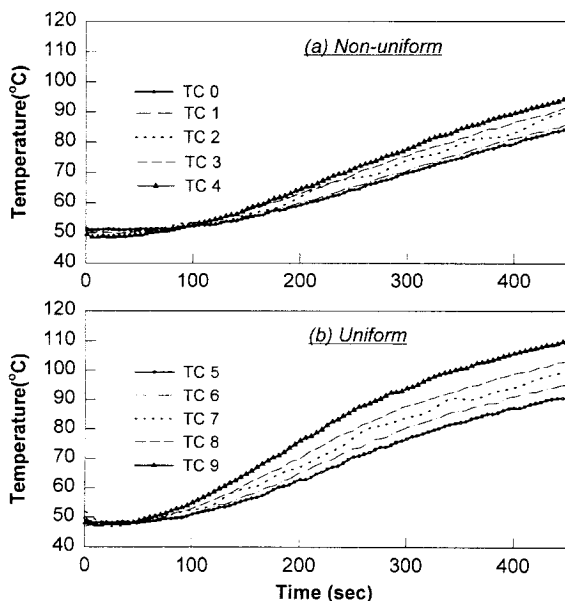


Fig. 8. Temperature profile of non-uniform and uniform blocks during heating without reactions.

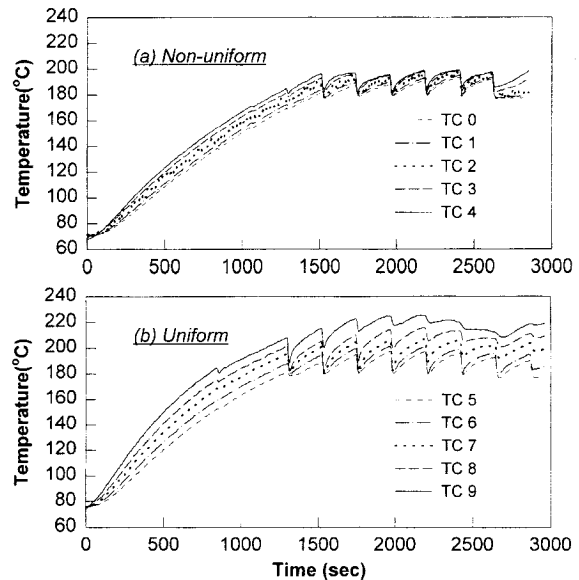


Fig. 9. Temperature profile of non-uniform and uniform blocks during decomposition reactions.

응에 따른 온도측정 실험결과를 뒷받침한다.

또한 암모니아의 분해반응 단계에서는 반응기벽으로부터 전달되는 열을 반응기 안쪽으로 잘 전달하여 초기 분해반응속도의 향상을 유도하게 될 것이다.

이러한 분해반응에 대한 영향을 고찰하기 위해 합성반응 후 반응블록을 250 °C까지 가열하면서 5분 간격으로 반응기 출구밸브를 열어 암모니아를 밖으로 배출시킬 때의 온도변화를 측정하였다. Fig. 9 (a)는 비균일 블록의 경우이고, 9(b)는 균일 블록의 경우이다. 두 그림을 비교해 보면 반응블록의 제일 안쪽 온도와 바깥쪽 온도의 폭이 비균일 블록이 훨씬 적음을 알 수 있었다. 반경방향으로 바깥쪽에서부터 암모니아의 분해반응 또는 탈착이 일어나는 과정에서 탈착된 염의 열용량이 작기 때문에 온도폭이 줄어드는 것은 바깥에서 안쪽으로의 탈착이 원만히 진행됨을 의미한다. 다시 말해 안쪽으로 열이 잘 전달되어 일정시간내 탈착이 완료될 수 있는 것이다.

밸브를 열었을 때 블록의 온도감소는 암모니아 탈착으로 인한 냉각효과인데 온도감소가 많이 일어나는 위치에서 탈착되는 것을 의미하여 비균일 블록의 경우 점차 온도감소 위치가 안쪽으로 진행되고 있음을 알 수 있고, 균일 블록의 경우는 여러 번 밸브를 열어도 바깥쪽에서의 온도감소가 일어나 탈착이 늦어짐을 알 수 있었다. 따라서 비균일 블록의 열전달 특성이 균일 블록보다 더 좋기 때문에 분해반응시에도 유리함을 알 수 있었다.

앞으로 제조조건 변화에 따른 비균일 블록의 열전도도와 공극률, 가스투과율 등을 정확히 측정하고 이를 바탕으로 반응속도 산출에 대한 연구가 필요하리라 사료된다.

5. 결 론

본 연구를 통하여 암모니아-금속염화물계 화학열펌프용 반응블록을 제조시 길보기밀도, 팽창축연의 혼합비 등의 물성이 균일한 블록보다는 길보기밀도가 반경방향으로 점차 증가하도록 제조한 비균일 블록의 반응성이 우수함을 알 수 있었다.

길보기밀도와 혼합비를 변화시키면서 열전달과 물질전달의 영향을 고찰한 결과 길보기밀도를 작게 하고 혼합비를 크게 하는 것이 반응에 유리하나, 반응기 체적증가 등의 문제점이 예상되어 적절한

제조조건이 필요함을 알 수 있었다.

암모니아의 확산이 용이한 겔보기밀도 조건하에서 합성반응에 대한 균일 블록과 비균일 블록의 반응전화율을 비교한 결과 비균일 블록의 반응속도가 향상되었음을 알 수 있었는데, 이는 비균일 블록의 안쪽은 겔보기밀도가 낮아 물질전달이 원활하고, 열전달 영역이 되는 바깥쪽에서는 열전도도가 커져 빠른 냉각속도와 큰 평형온도차를 가능케함으로써 반응속도는 빨라진 것으로 사료된다. 반응시 블록내 온도변화를 측정한 실험결과와 암모니아와의 반응없이 단순 가열하면서 블록내 온도분포를 측정한 결과, 블록의 바깥쪽에서 열전도도가 큰 것을 알 수 있었고, 이와 같은 이유로 전체적으로 비균일 블록의 반응에 대한 열전달특성이 향상된 것으로 판단되고 있다.

또한 분해반응속도면에서도 비균일 블록이 유리함을 알 수 있었다. 이것은 같은 혼합비조건에서 외곽쪽에 염의 분포가 많게 되어 있는 비균일 블록이 바깥쪽의 열전도도가 커짐에 따라 균일 블록에서 예상되었던 분해단계시의 역반응인 부분적 합성이 일어나지 않고 외부 열에 의한 분해반응이 원활하고 빠르게 진행되며, 블록 안쪽에서 기공도가 크기 때문에 암모니아가 바깥쪽에서부터 확산구쪽으로 쉽게 확산되어 결국 일정시간내 많이 분해된 것으로 사료된다.

이와 같은 반응속도 증가의 효과 외에도 반응기와 반응블록의 접촉면적이 증가됨으로 인해 반응기로부터 얻을 수 있는 열유체의 출력(thermal power)도 커질 것이다.

감 사

이 연구는 학술진흥재단의 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며 연구비를 지원한 학술진흥재단에 감사드립니다.

사용기호

\bar{M}	: molecular weight [kg/kg-mol]
ΔH°	: enthalpy change of standard state [J/mol]
m	: weight [kg]
P	: pressure [Pa]
R	: gas constant [J/mol·K]
ΔS°	: entropy change of standard state [J/mol]
T	: temperature [K]
V	: volume [m ³]
\bar{v}	: partial molar volume [m ³ /mol]
x	: stoichiometric constant [-]
X	: conversion [-]
y	: stoichiometric constant [-]

그리스 문자

ϵ	: porosity [-]
------------	----------------

λ	: thermal conductivity [W/m·K]
ρ_b	: apparent density [kg/m ³]
ω	: weight ratio of graphite [-]

하첨자

b	: block
g	: graphite
r	: reaction
s	: salt

참고문헌

1. Kim, J. W., Shim, K. S., Son, Y. M., Myong, K. S. and Kim, Y. S.: *Energy R&D*, **15**(2), 172(1993).
2. Kang, B. H. and Yoo, J. I.: Proceedings of Energy Conservation Workshop, KIER, Taejon, Korea(1992).
3. Rockenfeller, U. and Kirol, L. D.: Proceedings of International Absorption Heat Pump Conference, **31**, 433(1993).
4. Fiskum, R. J., Adcock, P. W. and DeVault, R. C.: International Absorption Heat Pump Conference, Montreal, Canada(1996).
5. Fukushima, M.: HPC Workshop Proceedings on "Heat Pumps and Thermal Storage", Fukuoka, Japan(1993).
6. Groll, M.: *Heat Recovery Systems & CHP*, **13**(4), 315(1993).
7. 柏木孝夫, 亀山秀雄, 迫田章義: High Performance Chemical Heat Pump Application, Science Forum, Tokyo(1991).
8. Lee, J. H.: Development of Freezing and Refrigeration System Using Ammonia Based Chemical Reaction, Report of RaCER, MOTI (1996).
9. Choi, S. H. and Lee, J. H.: *Energy Engg. J.*, **6**(1), 87(1997).
10. Choi, I. S.: Development of an Industrial Waste Heat Recovery System Using a Chemical Heat Pump with NH₃-Salt, KIER-966405/2(1996).
11. Choi, S. H.: Ph.D. Dissertation, Korea Univ., Seoul, Korea(1995).
12. Park, S. H.: M.D Dissertation, Korea Univ., Seoul, Korea(1997).
13. Han, J. H., Cho, K. W. and Lee, K. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 757(1996).
14. Goetz, V. and Marty, A.: *Chem. Eng. Sci.*, **47**(17), 4445(1992).
15. Mazet, N.: Ph. D. Dissertation, Perpignan Univ., Perpignan, France (1984).
16. Mauran, S., Prades, P. and L'Haridon, F.: *Heat Recovery Systems & CHP*, **13**(4), 315(1993).