

화학열펌프용 열전도성 블록의 제조

한 종훈*, 조 길원, 이 건홍
포항공과대학교 화학공학과 재료공정 연구실

Manufacture and Characteristics of Heat
Conductive Blocks for Chemical Heat Pump

J.H. Han*, K.W. Cho and K.H. Lee

Dept. of Chem. Eng. Lab. for Advanced Materials Processing (LAMP)
Pohang University of Science and Technology (POSTECH)

가. 요약

염-암모니아계 화학열펌프기술의 핵심인 전도성 블록의 특성과약을 위한 기초단계 연구로서 전도성 블록의 제조 및 기초물성분석에 관한 연구를 수행하였다.

황산이 함유된 천연흑연을 열처리하여 팽창흑연을 준비하고 특성을 분석하였다. 이 팽창흑연을 압축, 성형하여 흑연지지체를 제조하였으며, 성형된 지지체에 진공기법을 이용하여 염을 함침하고 건조과정을 거쳐 전도성 블록을 제조하였다.

전도성 블록의 특성분석으로서 염의 입자내에 분산정도는 EPMA/EDS, 기공을 및 기공크기 분포는 헬륨침투법과 수은 침투법, 기체투과도는 Darcy's law 를 적용하고, 열전도도 측정은 전이 일차원 열류기법을 이용하였다. 전도성 블록이 암모니아와 반응했을때 부피팽창을 관찰하였으며, 반응기에서 전도성블록의 온도분포를 관찰하였다.

본 연구에서 제조된 블록은 염이 균일하게 분산되어 있었으며 기공율은 제조조건에 따라 0.4 ~ 0.83, 기체투과도는 0.01 ~ 10 Darcy, 열전도도는 흑연지지체의 겉보기 밀도가 110 kg/m³ 인 경우, 반지름방향의 열전도도, λ_r 은 20 W/mK, 축방향의 열전도도, λ_a 는 17 W/mK 이었다. 겉보기밀도가 150 kg/m³ 인 경우, λ_r 은 22 W/mK, λ_a 는 20 W/mK 이었다. 전도성 블록의 부피팽창은 비가역적이었으며 대부분이 반지름 방향보다 축방향에서 팽창이 일어났다. 온도분포는 초기 반응의 kinetics가 내부온도를 지배하였으나, 시간이 경과후 반응기 내부온도는 외부열전달에 의해 지배되었다.

나. 내용

나-1. 서론

최근 오존층파괴의 주요인인 CFC 사용의 전면금지과 에너지 사용이 증대되면서 무공해이면서 효율적인 에너지원의 개발이 시급히 요구되고 있다. 화학열펌프는 태양열, 산업폐열, 심야전력등 미사용에너지를 회수, 저장, 재사용하기 때문에 종합적인 재활용 시스템의 근간기술이 될 수 있다.

기체/고체 반응식의 화학열펌프는 발열 및 흡열반응시 반응속도를 느리게 하여 출력 및 성적계수에 큰 영향을 주게되는 두가지 중요한 요소가 있는데 이는 열전달 및 물질전달에 관계되는 열전도도와 기체투과도이다. 화학열펌프에 이용되는 염화물, 황화물, 질화물, 할로겐 화합물, 인화물계의 고체는 열전도도가 매우낮고, 이들 고체는 암모니아등 여러기체와 반응하여 많은 부피팽창을 일으키므로 기체투과도를 급격히 저하시키게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 화학열펌프의 반응기에서는 효과적인 열 및 물질전달이 요구된다. 최근 금속염-암모니아계 화학열펌프 기술중에서 가장 진보된것으로 평가되는것로서 금속염 지지체로서 팽창흑연을 사용하여 열전도도와 기체투과도의 문제를 해결할 수 있는 기반이 마련되었다.

나-2. 실험

나-2-1. 전도성블록의 제조

전도성블록의 제조과정은 Fig.1 과같다.

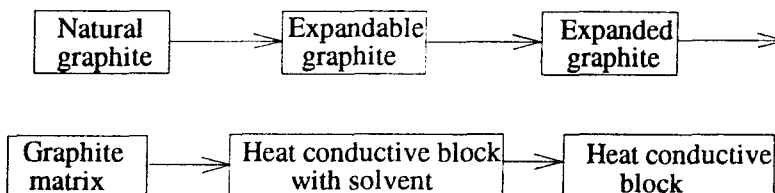


Fig.1 Manufacture of heat conductive block

박편형태의 천연흑연에 황산이 함유된 가팽창흑연의 정량 및 정성분석은 ICPs, 탄소분석기, 황분석기를 사용하였고 입자의 형태는 SEM으로 관찰하였다. 가팽창흑연을 공기분위기에서 400 ~ 700 °C의 온도로 열처리하여 팽창흑연을 준비하였으며 열처리후 시료내에 존재하는 탄소 및 황의 양은 탄소분석기, 황분석기, 유기물질의 확인은 FT-IR, 열적특성은 TGA, 비표면적은 질소흡착 등은선으로부터 BET 방법, 입자의 형태는 SEM으로 관찰하였다. 팽창흑연을 몰드에 넣고 흑연지지체를 제조하였으며, 입자의 배열상태는 OM으로 관찰하였다. 반응물인 CaCl₂의 함침은 진공기

법을 이용하였으며 0.018 bar에서 10 분동안 행하였다. 용매인 물의 제거는 80 °C에서 5 시간, 200 °C에서 3 시간 이상두어 물을 완전히 제거한후 전도성 블록을 제조하였다.

나-2-2. 전도성블록의 특성분석

입자내의 염의 분산정도는 EPMA/EDS을 사용하여 관찰하였으며, 기공을 및 기공크기분포는 헬륨침투법, 수은침투법을 이용하여 결정하였다. 기체투과도는 다공성 매체에 적용될수 있는 Darcy's law 를 이용하였고, 투과기체로는 공기를 이용하였다. 열전도도는 전이일차원 열류기법을 이용하여 측정하였으며 측정시간은 5초 이내이며 사용된 시편의 크기는 5x5x10 mm 이다.

나-2-3. 전도성블록의 부피팽창과 온도분포

파이렉스로 제작된 반응기에 전도성 블록을 놓고 암모니아와 반응시 부피팽창을 관찰하였으며 부피팽창은 블록내의 온도가 상승하여 실내온도(heat sink) 로 떨어질 때까지 두어 크기를 관찰하여 부피팽창정도를 산정하였다.

전도성블록내의 온도분포를 알아보기 위하여 기본적인 화학열펌프 시스템을 구성하였으며 암모니아와 전도성블록이 반응하는 생산상, 암모니아를 고온부에서 저온부로 이동시키는 재생상에서 온도를 관찰하였다. 온도관찰은 반지름방향과 축방향에 위치를 달리하면서 열전대를 두어 시간에 따라 온도를 측정하였다.

다. 결과 및 논의

다-1. 전도성블록의 제조

가팽창흑연의 주요성분은 C, S, O 이고 Si, Al, Fe, Mn, Ca, Mg 등의 불순물이 ash로 포함되어 있었으며, 입자의 형태는 박편모양이었다. 팽창흑연의 겉보기밀도는 0.005~0.01 g/cm³ 의 범위에 있었고, 팽창율은 30~100 배의 범위에 있었다. Fig.2 은 열처리 온도와 시간에 따른 겉보기밀도 및 시료에 존재하는 탄소 및 황의 양을 보여주고 있다.

비표면적은 600 °C, 700 °C에서 열처리한 팽창흑연의 경우 각각 22, 30 m²/g 이었다. 흑연지지체내의 입자배열상태는 겉보기밀도가 증가할수록 보다 규칙적인 배열을 찾을 수 있었다. 흑연지지체 기공내로 염의 함침은 염의 균일한 분포를 위하여 함침용액의 농도가 20~30 % 일때 가장 적절하였다.

다-2. 전도성블록의 특성분석

SEM사진과 EDS를 이용하여 촬영한 X-ray map을 이용하여 염의 분산을 관찰한 결과, 반응물인 염화칼슘의 구성요소 Ca, Cl 이 입자내에 골고루 분포하고 있음을 알 수 있었다. 여러가지 전도성블록의 제조조건에 따른 기공율의 변화는 Fig.3에 있으며 0.4 ~ 0.83의 범위에 있음을 알 수 있었다.

평균기공크기는 전도성블록의 흑연분율보다 겉보기밀도에 크게 좌우됨을 알 수 있었다. 기체투과도는 $\Delta P=0.8$ bar 인 경우 투과도상수는 0.01 ~ 10 Darcy 의 범위에 있었으며, 열전도도는 흑연지지체의 겉보기밀도가 110 kg/m³ 인 경우, 반지름방향의 열전도도, λ_r 은 20 W/mK, 축방향의 열전도도, λ_a 는 17 W/mK 이었다. 겉보기밀도가 150 kg/m³ 인 경우, λ_r 은 22 W/mK, λ_a 는 20 W/mK 이었다. 두 방향의 열전도도비로 정의되는 이방성계수는 각각 1.2, 1.1로서 이방성은 관찰되지 않았다.

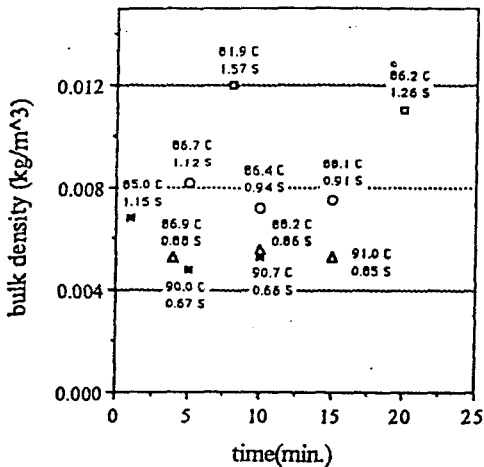


Fig. 2 Bulk density of expanded graphite

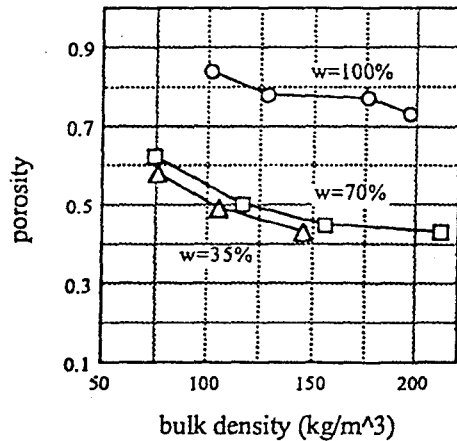


Fig. 3 Influence of bulk density on porosity for w=100%, 70%, 35%.

다-3. 전도성블록의 부피팽창과 온도분포

암모니아와 반응한 전도성블록의 부피팽창은 비가역적이었으며, 전도성 블록내에 염을 팽창흑연이 지지하고 있어 염의 부피팽창을 어느정도 흡수하여 실제 부피팽창은 적었다. 또한 부피팽창이 대부분이 반지름방향보다 축방향에 기인함을 알 수 있었다.

생산상에서의 온도분포는 Fig.4 과 Fig.5 과 같으며 재생상에서의 온도분포는 Fig.6 과 Fig.7 과 같다. 온도분포는 초기 반응의 kinetics가 내부온도를 지배하였으나 시간이 경과후 반응기 내부온도는 외부열전달에 의해 지배되었다.

라. 결론

화학열펌프기술의 핵심인 열전도성블록의 특성을 파악하기 위한 연구로서 전도성블록의 제조 및 물성분석에 관한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 팽창흑연의 겉보기 밀도는 열처리온도에 크게 영향을 받으며, $0.005 \sim 0.01\text{g/cm}^3$ 의 범위에 있었다.
2. 전도성블록의 기공율은 $0.4 \sim 0.83$ 의 범위에 있었으며, 기공크기 및 분포는 흑연의 분율보다 겉보기 밀도에 크게 좌우됨을 알수 있었다.
3. 흑연지지체의 열전도도는 겉보기밀도가 110 kg/m^3 인 경우, 반지름방향의 열전도도, λ_r 은 20 W/mK , 축방향의 열전도도, λ_a 는 17 W/mK 이었다. 겉보기밀도가 150 kg/m^3 인 경우, λ_r 은 22 W/mK , λ_a 는 20 W/mK 이었다. 이방성계수는 각각 1.2, 1.1로서 이방성은 관찰되지 않았다.
4. 작동매체인 암모니아와 반응시 블록의 부피팽창은 비가역적이었으며 대부분이 반지름 방향보다 축방향에서 팽창이 일어났다.
5. 전도성블록의 온도분포는 초기 반응의 kinetics가 내부온도를 지배하였으나 시간이 경과후 외부열전달에 의해 반응기 내부온도가 외부온도로 진행되었다.

마. 참고문헌

1. S.Mauran, P.Prades and F.L'Haridon, "Heat and mass transfer in consolidated reacting beds for thermochemical systems", *Heat Recovery Systems & CHP*, Vol. 13, No. 4, pp. 315-319 (1993)
2. N.Mazet and M.Amouroux and B.Spinner, "Analysis and experimental study of the transformation of a non-isothermal solid/gas reacting medium", *Chem. Eng. Comm.*, vol.99, pp.155-174 (1991)
3. T.Log, "Transient one-dimensional heat flow techniques for measuring thermal conductivity of solids", *Rev.Sci.Instru.*, vol. 64(7), pp. 1956-1960 (1993)
4. S.Mauran et al, "Active composite and its use as reaction medium", *US Patent 5,283,219* (1994)
5. M.Balat, A.Roca, B.Spinner, "Method of conducting an absorption and desorption reaction between a gas and solid", *US Patent 4,906,258* (1990)

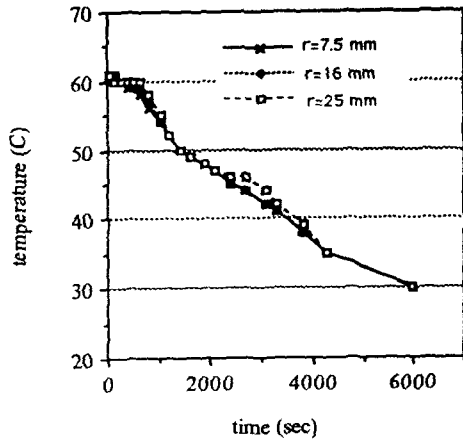


Fig. 3 Temperature profile of block inside during production phase ($z=50\text{mm}$)

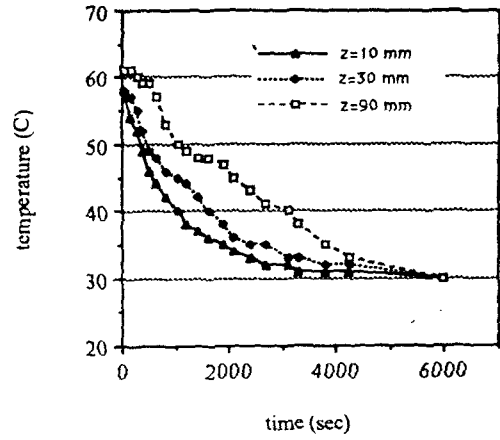


Fig. 4 Temperature profile of block inside during production phase ($r=20\text{ mm}$)

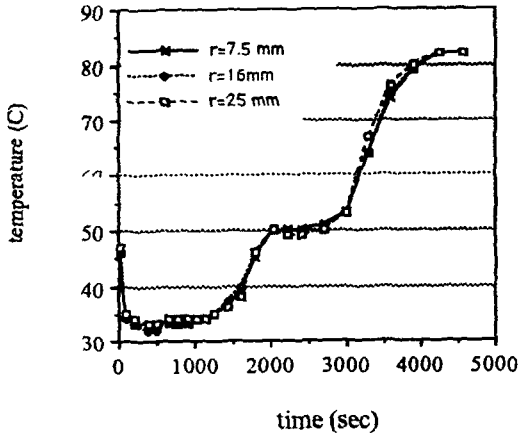


Fig. 5 Temperature profile of block inside during regeneration phase ($z=50\text{ mm}$).

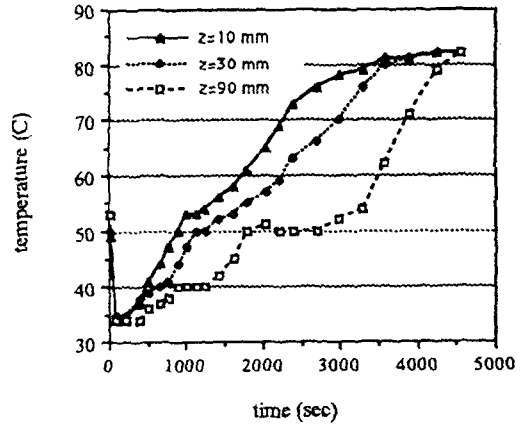


Fig. 6 Temperature profile of block inside during regeneration phase ($r=20\text{mm}$)