

## 화학 축열 시스템용 반응 블록의 전달 특성 및 성능 평가

황용준, 한종훈, 김상욱, 이건홍  
 포항공과대학교 화학공학과

### Transfer characteristics and performance test of reactive block for chemical storage system

Yong-Jun Hwang, Jong Hun Han, Sang Uck Kim, Kun-Hong Lee  
 Department of Chemical Engineering, POSTECH

#### 요약

화학 축열 시스템의 성능을 모사하고 이를 해석하여 시스템 성능을 최적화하기 위해서는, 반응층의 열 및 물질 전달 특성을 정확히 아는 것이 중요하다. 본 연구에서는  $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$  반응계를 사용한 화학 열펌프에 대한 연구로,  $\text{Na}_2\text{S}$ -팽창흑연 복합체의 열전도도와 기체 투과도를 측정하였고, 소형 시스템을 제작하여 그 성능을 평가하였다. 열전도도는 전이 일차원 열류기법을 사용하여 측정하였고, 기체 투과도는 Darcy's law를 이용하여 측정하였다. 반응층의 열전도도와 기체 투과도는 팽창흑연 지지체의 겉보기 밀도와 반응염의 함량에 따라 각각  $6\sim 48\text{W/m}\cdot\text{K}$ ,  $1.1\times 10^{-13}\sim 1.0\times 10^{-11}\text{m}^2$ 의 범위에 있었다. 또한 소형 시스템을 구성하여  $445\text{W/kg}\cdot\text{Na}_2\text{S}$ 의 냉방 출력을 얻을 수 있었다.

#### 1. 서론

화학 축열 시스템은 화학 반응에 수반되는 흡·발열 현상과 반응 평형압력의 온도 의존성을 이용하여 작동한다. 따라서 CFC를 사용하지 않고, 축동력이 필요하지 않으며, 고밀도의 열저장 및 전환이 가능하다. 또한 장기간의 열저장이 가능하며, 단열이 필요하지 않다는 장점이 있다. 그러나 일반적으로 사용되는 반응염은 열전도도가 낮고 반응 후에 부피팽창이 일어나 반응 기체의 투과율을 떨어뜨리기 때문에 시스템의 효율이 떨어지는 문제점이 있었다. 이 문제를 해결하기 위해 열전도성 반응블록(IMPEX block, IMPregnated graphite complex block)의 사용이 제안되었고[1-4], 이를 사용하여 반응 염의 낮은 열전도도와 기체 투과도 문제를 해결할 수 있었다. 본 연구에서는,  $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$  반응쌍을 이용한 화학 축열 시스템에 대한 연구로, 반응 블록의 열전도도 및 기체 투과도를 측정하였으며, 소형 시스템을 제작하여 그 운전 결과를 살펴보았다.

#### 2. 이론

##### 2.1 열전도도 측정

Fig.1과 같이, 시편을 길이가  $L$ 인 슬랩(slab)으로 간주하고, 한 면에서  $F_0$ 의 열이 공급되는 경우에 대한 미분방정식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad 0 < x < L \quad (1)$$

$$\text{I.C} : t=0; \quad T = T_0 \quad (2)$$

$$\text{B.C(2)} : x=0; \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (3)$$

$$\text{B.C(1)} : x=L; \quad -k \frac{\partial T}{\partial x} = F_0 \quad (4)$$

초기 전이시간 후의 임의의  $x$ 에서 온도변화는 다음과 같이 표현된다.[5]

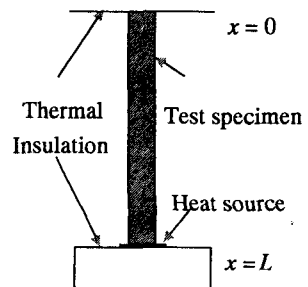


Fig.1 열전도도 측정

$$T(t) - T_0 = \frac{F_0 t}{\rho C_p L} + \frac{F_0 L}{k} \left[ \frac{3x^2 - L^2}{6L^2} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 a t}{L^2}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \right] \quad (5)$$

여기서  $\rho$ ,  $C_p$ ,  $k$ ,  $a$ ,  $t$ 는 각각 밀도 비열, 열전도도, 열확산도 및 시간을 의미하고,  $F_0$ 는 열원에서 시편으로 공급된 단위 면적당 열흐름량이다.  $\rho C_p = k/a$ 로 놓고 정리하면,  $x=L$ 의 열원 온도는 다음과 같이 정리된다.

$$T(t) - T_0 = \frac{Q_0 L}{CDk} f(w) = \beta \cdot f(w) \quad (6)$$

$$\text{where, } f(w) = w + \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} n^{-2} \exp(-n^2 \pi^2 w) \quad (7)$$

$$Q_0 = F_0 CD, \quad w = \frac{at}{L^2} = \frac{t}{\theta} \quad (8)$$

시편과 서미스터 사이의 틈에 의한 불완전한 접촉은 온도강하  $\Delta T$ 를 고려하여 해결할 수 있다. (6) 식에 접촉저항을 고려하고, 이를 열원의 저항변화에 관한 식으로 나타내면 다음과 같이 주어진다.

$$R(t) = A + Bf(w) \quad (9)$$

$$\text{where, } A = R_0(1 + \beta \Delta T), \quad B = R_0 \beta \frac{Q_0 L}{CDk} \quad (10)$$

여기서  $R_0$ 는 서미스터의 초기저항,  $\beta$ 는 서미스터의 온도계수이다. (9) 식으로부터, 실험으로 구한  $R(t)$ 와 이론적으로 구한  $f(w)$ 를 통하여 직선관계를 얻을 수 있고,  $\theta$ 를 변화시키면서 상관계수가 클 때까지 반복법을 통하여 최종적인 기울기를 구한다. 이때 기울기로부터 열전도도를,  $\theta$ 값으로부터 열확산도의 값을 구할 수 있다.[6]

## 2.2 기체투과도 측정

일반적으로 consolidated porous media에서 유속에 대한 압력강하는 다음의 Forchheimer식으로 표현될 수 있으며 점성항(viscous term)과 관성항(inertial term)을 포함한다.[7]

$$\frac{(P_1 - P_2)}{L} = \frac{a\mu V}{g_c} + \frac{\beta \rho V^2}{g_c} \quad (11)$$

기체가 이상기체이고, isothermal flow일 때 다음과 같은 식이 유도된다.

$$\frac{P_1^2 - P_2^2}{L} = \frac{2aRT\mu G}{Mg_c} + \left( \beta + \frac{1}{L} \ln \frac{P_1}{P_2} \right) \left( \frac{2RTG^2}{Mg_c} \right) \quad (12)$$

여기서  $P_1$ 과  $P_2$ 는 upstream과 downstream의 압력,  $L$ 은 시편의 두께,  $V$ 는 단위 면적당 공탑속도(superficial velocity),  $G$ 는 공탑질량속도,  $M$ 은 기체의 분자량이다. 상수와  $a$ 와  $\beta$ 는 각각 점성저항(viscous resistance) 계수와 관성저항(inertial resistance) 계수이다. 기체 흐름이 순수한 점성흐름일 경우, (11)과 (12)식에 있는  $V^2$  혹은  $G^2$ 을 포함하는 항은 무시될 수 있으며, 결과적으로 생기는 나머지 식은 Darcy's law가 된다. 이중, 상수인  $a$ 의 역수는 기체 투과도로 정의된다.

화학 열평형용 반응블록의 기공내의 기체흐름은 Darcy's law에 의한 물질확산을 따른다고 알려져 있으며, 이때 기공 크기는 mesopore~micropore 이상의 기공에 관계된 것이다. 반응블록 내의 기공은 대부분  $\mu\text{m}$  scale 이므로, Darcy's law를 적용할 수 있다.[8] 다만 Darcy's law는 기공안의 기체흐름이 점성흐름일 때 적용이 되므로, 기체의 유속이 높아 관성항을 무시하지 못할 경우에는 적용할 수 없다. 따라서 실험을 할 때 기체의 낮은 유속을 유지하는 것이 중요하다. 이 조건이 만족되는 경우,  $\text{H}_2\text{O}$ 가 이상기체이며 isotherm flow라고 가정하고 (12)식을 변형하면 다음의 Darcy's law를 얻을 수 있다.

$$k = \frac{2a\mu L}{A} \left( \frac{P_2}{P_1^2 - P_2^2} \right) \quad (13)$$

여기서  $q$ 는 기체의 유량속도( $\text{m}^3/\text{s}$ ),  $L$ 은 시편의 길이(m),  $A$ 는 시편의 단면적( $\text{m}^2$ )이며  $P_1$ 과  $P_2$ 는 각각 upstream과 downstream의 압력을 의미한다. 실험에서는 일정한 단면적과 두께를 갖는 시편에서 upstream과 downstream의 압력 및 유량을 측정하여 기체투과도 값을 구하였다.

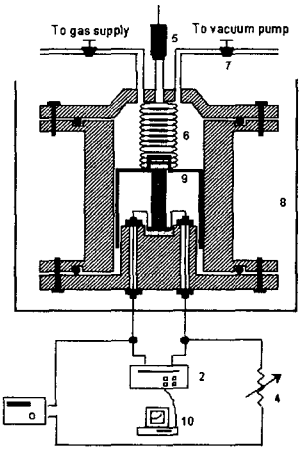
## 3. 실험

### 3.1 열전도도 측정

열전도도 측정을 위한 열원으로 시편의 길이보다 두께가 아주 작은 서미스터(thermistor)를 사용한다. 서

미스터는 시편의 한 면과 잘 접촉할 수 있도록 압박된다. 서미스터의 온도가 1~4°C 상승하도록 5~10초 동안 직류 전류를 흘려보내 준다. 온도 상승으로 서미스터의 저항값이 변하게 되며, 전류가 흐르는 순간부터 일정 시간동안 서미스터의 전압강하를 측정하여 시편과 열원 사이의 열흐름에 관한 정보를 얻을 수 있다. 이때 서미스터의 열용량은 시편의 열용량에 비해 무시될 수 있어야 한다.

Fig.2에 열전도도 측정장치의 개략도를 나타내었다. 시편과 열원이 잘 접촉되도록 quartz cap과 steel spring을 이용하여 압박하였고, 일정온도를 유지하기 위하여 bath(VWR Scientific, Model 1157)를 이용하였다. 열전도도는 30.0°C에서 측정하였으며, 서미스터로부터의 열공급이 일정하도록 외부 저항(50Ω)과 연결하여 회로를 구성하였다. 시편에 전류를 보내 열을 공급하기 위한 회로는 일정 전원 공급부(HP 6033A)와 온도센서인 서미스터(Measurement Group, ET-TG-AAU-00500)로 구성되어 있다. 사용된 전원 공급부는 7.5V를 유지하였으며, 시간에 따른 전압강하는 디지털 전압계(HP 34401A)를 사용하여 초당 56회의 샘플링을 하였다. 샘플링 데이터는 HP-IB board를 통하여 컴퓨터로 입력되도록 하였다.[8-10]

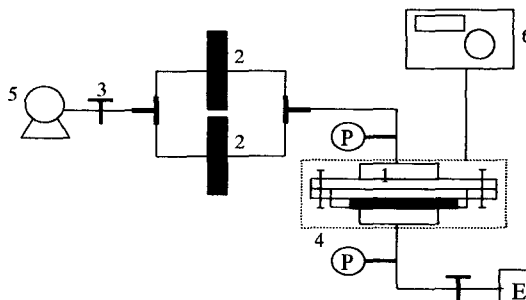


(10)식에 나타난 것처럼 B의 값은 시편의 길이 L에 의존하기 때문에,  $0.5 < w_{max} < 1$ 의 범위를 만족하는 시편의 길이를 정하기 위해서는 시편의 대략적인 열확산도를 알아야 한다. 본 실험에서는 laser flash법을 사용하여 시편의 열확산도를 측정하였고, 이 결과 시편의 길이는 밀도 및 염의 함량에 따라 5~25mm 범위에 있음을 알 수 있었다. 또한, 신뢰할만한 측정결과를 얻기 위해서 측정시간은 5~10초,  $w_{max}$ 는 0.5~1의 영역에 있도록 하는 것이 중요하다.

열전도도의 측정은 흑연 지지체의 밀도와 반응염의 함량을 달리하여 측정하였으며, 흑연 지지체의 겉보기 밀도는 50~150kg/m<sup>3</sup>, 반응염의 함량은 20~80 wt%의 범위에서 실행되었다. 반응 블록의 경우 성형 방향에 따른 열전도도의 이방성이 나타나기 때문에 축방향(성형 압력방향)과 반지름 방향 각각에 대해 반응 전·후의 열전도도를 측정하여 비교하였다.

### 3.2 기체 투과도 측정

본 연구에서는 Darcy's law를 이용하여 실제 시스템의 작동압력과 유사한 조건에서 H<sub>2</sub>O 기체의 반응블록으로의 기체 투과도를 측정하였다. 기체 투과도 측정을 위한 온도 및 압력의 실험조건은 Na<sub>2</sub>S와 H<sub>2</sub>O의 열역학적인 반응평형관계로부터 결정을 하였다. Fig.3는 본 연구에서 사용한 기체 투과도 측정장치의 개략도를 나타내고 있다. 시편은 65mm × 65mm × 10.5mm의 크기의 직육면체 모양으로 하여 반응기 내부에 삽입하였다. 반응이 일어나는 조건을 맞추기 위해, 한쪽에는 evaporator를 연결하여 반응기체인 H<sub>2</sub>O가 원활히 공급될 수 있도록 하였고, 진공 조건에서 flow를 주기 위하여 다른 한쪽 끝에서는 진공 펌프를 이용하여 반응 기체를 흡입하였다. 수화물 상태와 무수물 상태에서 반응염이 차지하는 부피가 다르기 때문에,



1 : Reactor 2 : Flowmeter 3 : Metering valve  
4 : Heater 5 : Vacuum pump 6 : PID controller  
P : Digital Pressure Transducer E : Evaporator

Fig.3 기체 투과도 측정장치(개략도)

온도조건을 달리하여 반응상태의 변화를 주었다. 수화물을 유지하기 위한 상태는 상온에서(약 25°C), 무수물 상태는 150°C에서 실험을 하여 측정하였다. 반응시간은 사용된 염의 함량 및 흑연 지지체의 밀도에 따라 4시간~12시간 동안 반응을 시켰으며, 정상상태 압력은 압력 변환기(VALCOM, VPMH-100torr)를 사용하여 측정하였다.

기체 투과도는 H<sub>2</sub>O가 이상기체이며 isothermal flow라는 가정에서 (13)식을 사용하여 구하였다. 열전도도의 측정과 마찬가지로 흑연 지지체의 겉보기 밀도 50~150kg/m<sup>3</sup>, 반응염의 무게분율 20~80%로 변화시키면서 각각의 시료에 대해 반응 전·후의 값을 비교하였다.

### 3.3 시스템

Na<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O 반응쌍을 사용한 화학 열펌프의 운전 결과를 얻기 위해, 소형 시스템을 제작하였다. 시스템은 장치의 단순화를 위해 Netherlands의 Beijer의 장치를 기본으로 하여[10], 반응기와 증발/응축기를 일체형으로 제작하였으며, 실험 조건에 맞추어 수정을 하여 반응기를 설계/제작하였다. Fig. 4에 반응기의 개략도를 나타내었다. 분리대 상부에 반응블록이 위치하게 되며, 하부는 증발/응축기로 사용된다. 2차 유체의 도입 유량은 30cm<sup>3</sup>/min으로 하였으며, 반응기 외부에는 fan을 설치하여 반응열을 제거할 수 있도록 하였다. 또한 여름철의 운전 조건과 유사한 환경을 만들기 위해, 항온 bath를 사용하여 2차 유체의 도입 온도가 30℃ 정도를 유지할 수 있도록 하였으며, 반응기 냉각에 사용된 외부 fan도 30℃ 정도를 유지할 수 있도록 하였다.

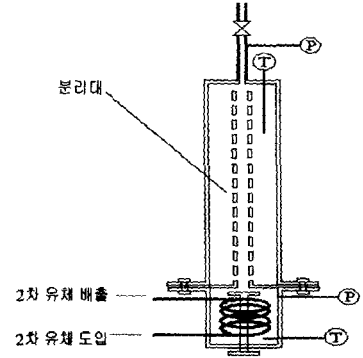


Fig.4 반응기 개략도

## 4. 결과

### 4.1 열전도도 측정 결과

먼저, NIST에서 입수한 표준시편을 사용하여 열전도도 측정장치의 신뢰성을 확인하고자 하였다. 사용된 시편은 stainless steel(SRM1462, 14.32W/m·K at 300K)과 graphite(RM8425, 91.3W/m·K at 300K)를 사용하였다. 이 결과 실험 오차는 3~5%정도로, 장치의 신뢰성을 확인할 수 있었다.

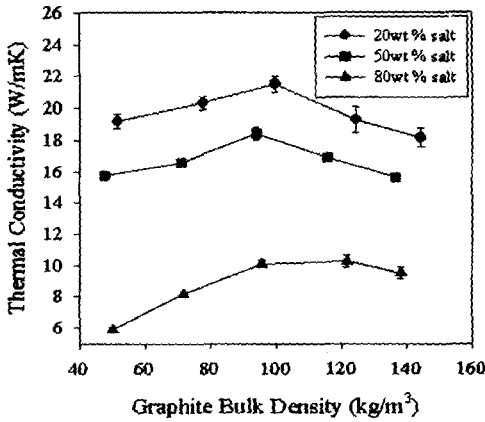


Fig.5 축방향, 반응 전

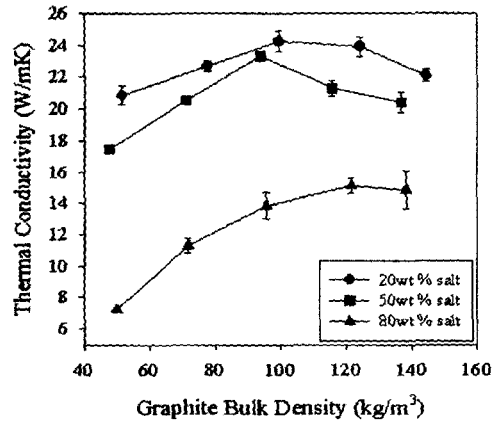


Fig.6 축방향, 반응 후

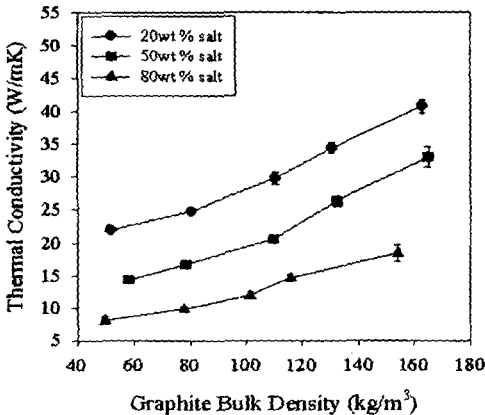


Fig.7 반지름 방향, 반응 전

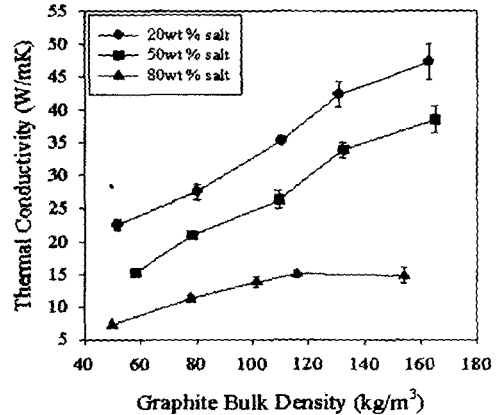


Fig.8 반지름 방향, 반응 후

Fig. 5~8은 반응 블록에 대한 열전도도의 측정 결과를 나타낸 것이다. 겉보기 밀도와 염의 함량에 따라, 축 방향으로 반응 전 6~22W/m·K, 반응 후 7~25W/m·K, 반지름 방향으로 반응 전 8~42W/m·K, 반응 후 10~48W/m·K의 범위에 있음을 볼 수 있으며, 수화물 상태에서 열전도도가 약간 증가함을 볼 수 있다. 또한 겉보기 밀도가 높아질수록 축 방향과 반지름 방향의 열전도도의 비가 증가함을 볼 수 있으며, 축 방향의 열전도도는 흑연 지지체의 밀도에 따라 처음엔 증가하다가 감소하는 경향을 보이는데, 이는 흑연 자체의 이방성과 블록 성형에 따른 팽창흑연 입자의 배열 차이에 기인한 것으로 생각된다.

일반적으로, 반응염의 열전도도는 0.1~1W/m·K의 낮은 값을 갖고 있으며, 이로 인해 반응중에 발생하는 반응열을 효과적으로 제거하는데 큰 어려움이 있었다. 그러나, 팽창흑연의 복합체를 형성하여 반응 블록을 구성할 경우, 반응염만을 사용했을 경우와 비교해서 10~100배 이상의 열전도도 향상을 가져올 수 있으며, 이는 화학 축열 시스템의 성능 향상에 큰 기여를 할 것으로 생각된다.

## 4.2 기체 투과도 측정 결과

Fig. 9~11은 기체 투과도 측정 결과를 나타내고 있다. 기체 투과도값은 흑연 지지체의 밀도와 반응염의 함량에 따라  $1.1 \times 10^{-13} \sim 1.0 \times 10^{-11} \text{m}^2$ 의 범위에 있음을 볼 수 있다. 전반적으로, 흑연 지지체의 밀도가 높아질수록 기체 투과도는 감소하며, 반응 후에는 반응염의 부피 팽창에 의해 기체 투과도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 각각의 결과를 비교해 보면, 반응염의 함량이 높아질수록 반응 전과 반응 후의 기체 투과도 차이가 더 크게 나는 것을 볼 수 있다. 이것은 반응염의 함량이 높기 때문에 반응 전·후의 부피 차이가 더 커지기 때문에 일어나는 현상이다. 이처럼, 반응 전과 후의 부피 차이가 크기 때문에, 반응염만을 사용할 경우 화학 반응에 필요한 기체의 공급 통로가 막혀 반응이 원활하게 진행되지 못하는 원인이 되며,

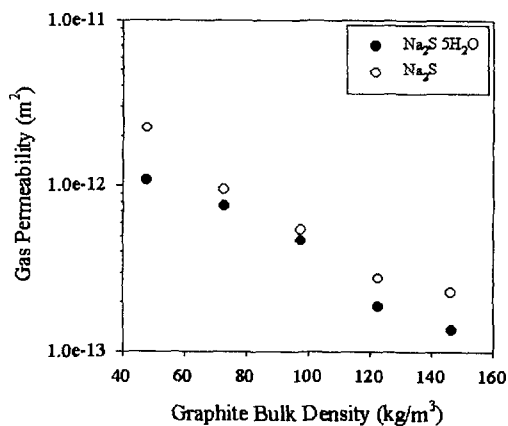


Fig.9 Salt 20%

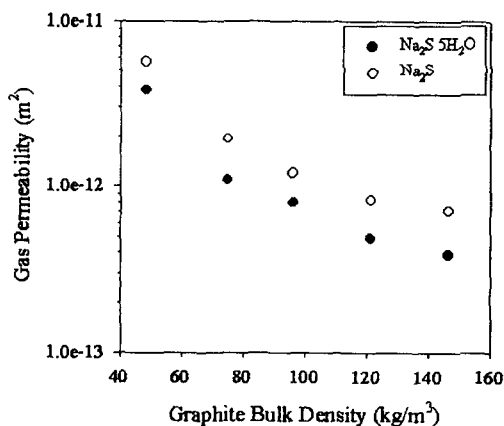


Fig.10 Salt 50%

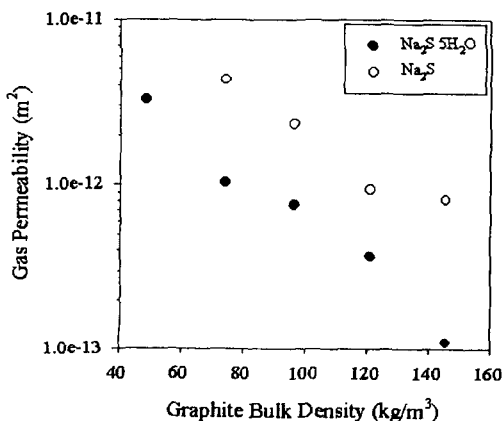


Fig.11 Salt 80%

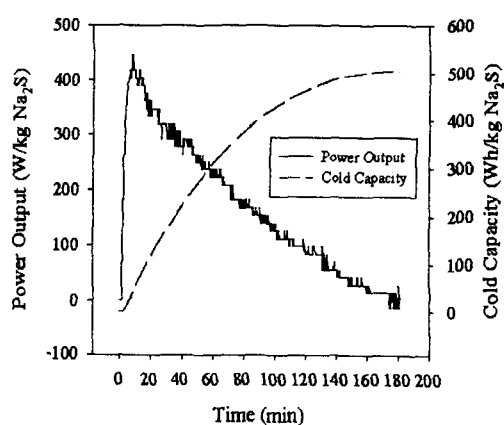


Fig.12 System 운전결과

이것은 곧 전체 시스템의 성능저하를 가져오게 된다. 또한, 반응-재생이 반복됨에 따라 반응염의 재결정화가 일어나 시스템의 성능이 점점 저하되는 결과를 가져오게 된다. 그러나 팽창축연 복합체를 사용한 반응 블록은 반응염의 지지체 역할을 함으로써 반응에 따른 부피 변화를 자체적으로 흡수할 수 있기 때문에 반응 매체의 공급 통로를 계속적으로 유지할 수 있으며, 반응-재생의 반복에 따른 재결정화를 막을 수 있기 때문에 반응의 지속성을 유지할 수 있다.

아직까지  $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$  반응 시스템에서 기체투과도 값의 제한이 보고된 적은 없으나, Lou, Mazet, Spinner 등이 보고한 바에 의하면,  $\text{NH}_3$ 와 금속 염화물의 반응 시스템에 있어서 기체투과도 값은  $10^{13}$ 보다 커야한다고 제안되고 있다. 이 값을 그대로 적용하면, 현재의 밀도와 반응염의 함량을 가진 블록을 사용할 경우 물질전달에 의한 문제점은 거의 없다고 볼 수 있다. 그러나  $\text{NH}_3$ 를 사용한 시스템은 작동압력이 상대적으로 고압인 것을 감안한다면(1bar 이상), 이 값을 그대로 적용하는 것은 문제가 있을 것으로 생각되며,  $\text{H}_2\text{O}$ 와 같이 저압 영역에서 운전되는 경우는 이보다 더 큰 값이 사용되어야 할 것으로 생각된다.

#### 4.3 시스템 운전 결과

Fig. 12는 소형 시스템의 운전 결과를 나타낸 것이다. 이때 사용된 반응 블록의 겉보기 밀도는  $150\text{kg/m}^3$ , 염의 질량분율은 29.7%였으며 사용된 전체 염의 양은 15.0g이었다. 초기 출력은  $6.68\text{W}(445\text{W/kg}\cdot\text{Na}_2\text{S})$ , 열교환 유체 기준)였고, 180분 동안의 총 냉생성량(열교환 유체 기준)은  $7.56\text{Wh}(504\text{Wh/kg}\cdot\text{Na}_2\text{S})$ 였다. 또한 밀도 및 염의 함량이 다른 블록을 사용하여 실험을 해 본 결과, 각각의 변화에 따라 성능에 큰 차이가 났으며, 현재 반응 블록의 사양에 따른 최적화를 위한 실험이 진행중이다.

### 5. 결론

화학 열펌프 시스템의 성능은 반응기 내부에서의 열 및 물질전달의 효율에 따라 큰 영향을 받는다. 그러나 화학 열펌프에 사용되는 반응염은 열전달 능력이 크게 떨어지고, 반응에 따른 부피 팽창에 의해 물질전달 능력이 떨어지는 문제점이 있었다. 이런 문제점을 해결하기 위해 팽창축연을 지지체로 하는 반응블록을 제작하여, 열전도도가  $6\sim 48\text{W/m}\cdot\text{K}$  정도로 크게 향상됨을 볼 수 있었으며, 반응 블록의 기체 투과도를 측정된 결과  $1.1\times 10^{13}\sim 1.0\times 10^{11}\text{m}^2$ 의 범위에 있음을 볼 수 있었다. 또한 소형 시스템을 제작하여 냉방 출력  $445\text{W/kg}\cdot\text{Na}_2\text{S}$ , 축냉용량  $504\text{Wh/kg}\cdot\text{Na}_2\text{S}$ (운전시간 180분)의 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 냉방 출력 및 축냉 용량은 사용되는 반응 블록의 특성에 따라 변하기 때문에, 이에 대한 최적화를 위해서는 좀더 실험이 필요하며, 현재 추가 실험이 진행중에 있다.

#### 감사

본 연구는 산업자원부·에너지 관리공단의 에너지기술 학술진흥사업의 일환으로 이루어졌습니다. 지원에 감사 드립니다.

### 5. 참고문헌

1. M. Lebrun, S. Mauran, B. Spinner : Pat. FR 895268 11 Jan.(1989)
2. M. Balat, A. Roca, B. Spinner : U.S. Patent 4,906,258(1990)
3. S. Mauran, M. Lebrun, P. Prades, M. Moreau, B. Spinner, C. Drapier : U.S. Patent 5,283,219(1994)
4. J. Prosdocimi, B. Spinner : U.S. Patent 5,607,889(1997)
5. H.S. Carslaw and J.C. Jaeger : "Conduction of Heat in Solids", 2nd ed., Oxford University Press, New York, 112(1959)
6. T. Log : Rev. Sci. Instrum., 64(7), 1956(1993)
7. R. H. Perry and D. Green : "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 6th ed., McGraw-Hill International Editions (1984)
8. 한종훈 : 박사학위논문, 포항공과대학교 화학공학과(1999)
9. 한종훈, 조길원, 이건홍 : 화학공학, 34(6), 757(1996)
10. 한종훈, 조길원, 이건홍, 김화용 : 화학공학, 35(5), 762(1997)
11. Hendrikus A. De Beijer, Jan W Klein Horsman : U.S. Patent 5,440,899(1995)