

화학 열펌프용 IMPEX 혼합반응물의 특성에 관한 연구

김성준 · 이태희 · Neveu, P.* · 최홍규** · 이종호**

연세대학교 공과대학 화학공학과

*IMP-CNRS, Université de Perpignan

**한국 이동에너지 연구소

A Study on the Mixture Properties of IMPEX Reacting Materials for Chemical Heat Pump

Sung-Joon Kim, Tae-Hee Lee, Pierre Neveu*,

Hong-Kyu Choi** and Jong-Ho Lee**

Department of Chemical Engineering, Yonsei University

*IMP-CNRS, Université de Perpignan

요 약

STELF 기술의 핵심이 되는 IMPEX 블록의 잔류 공극률, 겉보기 밀도, 흑연의 혼합비 등 여러가지 주요 변수가 블록의 특성에 미치는 영향을 조사하여 실제 반응기를 설계하는데 필요한 자료를 구하였다. 대표적인 염들에 대하여 물질전달 및 열전달 문제를 일으키지 않는 영역에서 최소의 부피를 갖는 값들을 계산하였고, 각각의 물질이 갖는 특정 전도도에서의 최대 냉방 및 난방 에너지 밀도를 계산하였다. 이로부터 얻은 값들을 8시간 동안 사용할 수 있는 6 kW 냉방용 반응기 설계에 적용하여 본 결과 SrCl₂-8/1 NH₃가 최적의 염임을 확인하였다.

Abstract—For IMPEX block which is the core of STELF technology, effects of its principal variables such as residual porosity, apparent density and graphite ratio on the block were investigated to obtain necessary design data for STELF reactors. For several representative salts, the values of the variables were calculated to give the minimum block volume without causing heat and mass transfer problems. And the maximum cold and neat energy densities of each salts were computed for conductivities of mixtures. The calculated results showed that SrCl₂-8/1 NH₃ was the optimal salt for a 6 kW cold production and 8 hours storage capacity reactor.

1. 서 론

CFC 냉매를 이용하는 기계적 열펌프 시스템은 1800년대 중반에 개발되어 현재 많은 분야에서 사용되고 있지만, 밀어 올려줄 수 있는 온도의 범위가 약 110°C 정도로 낮고 운전비가 많이 들며 효율이 낮다는 단점이 있다. 또한 최근에는 국제적으로 CFC의 사용을 규제함에 따라 이 시스템의 사용을 점점 억제시켜 나가고 있다.

이에 비하여 화학 열펌프는 CFC를 사용하지 않으며 압축기가 필요없고 에너지를 장기간 저장할 수 있다.

특히 이 열펌프는 고질의 열을 얻을 수 있으면서 기계적으로 움직이는 부분이 없기 때문에 수명이 길고 소음이 없다는 장점을 가지고 있다. 그리고 기존의 압축식 열펌프의 압축기에 해당하는 반응기의 가격이 수요에 따라서 현저하게 낮아질 수 있으므로 가격경쟁면에서도 유리할 것으로 보인다. 이 화학 반응식 열펌프는 폐열의 회수나 대용량의 지역난방에 사용할 수 있고 기계식 및 흡수식 열펌프를 대체할 수 있기 때문에 현재 국내외에서 이 열펌프에 관한 본격적인 연구를 진행하고 있다¹⁾.

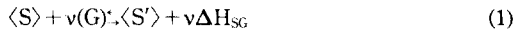
STELF(systèmes thermo-chimiques énergétiques à liant ELF-IMP)란 프랑스의 Perpignan 대학 Spinner

교수팀이 개발한 고체-기체계 가역 화학 열펌프 시스템(reversible chemical heat pump system)으로 ELF사가 모듈화한 것을 가리킨다. 이 시스템의 반응계는 고상 반응이 갖는 열전달과 재생능력 제한의 문제를 흑연을 사용한 IMPEX(Impregnated-expanded graphite)라는 전도성 블록을 이용하여 해결하였으며, 저급 에너지의 축열과 냉동 및 냉난방 시스템에 적합하다.

여기서는 몇가지 대표적인 염에 대하여 IMPEX 블록의 잔류 공극률, 겔보기 밀도, 흑연의 혼합비, 열전도도 등의 제작변수가 블록의 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

2. STELF 프로세스

화학 열펌프는 기체와 고체간의 가역 화학반응에 따른 열효과에 기초한 것으로, 기체-고체 반응기에 연결된 증발-응축기(evaporator/condenser)로 구성되어 있다. 반응기 내에서 염(S)와 기체(G)의 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



증발-응축기에서는 다음의 상변화가 수반된다.



식 (1)의 평형과 식 (2)의 평형은 모두 단변화(monovariant)이므로, 다음의 식 (3)에 의하여 고체-기체 및 액체-기체의 평형선으로부터 Clapeyron 도표상에서 완전한 사이클을 나타낼 수 있다.

$$\ln(P_{eq}) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3)$$

Fig. 1은 이 사이클의 두 가지 주요 상태를 나타낸 것이다. 저압상태에서 반응기는 증발기와 연결되어, 저온 T_1 에서 Q_{evap} 의 열을 흡수하게 되고, 증발한 기체는 반응기 내의 염과 반응하여 중간온도 T_0 에서 열량 Q_{syn} 을 내놓게 된다. 반응기가 응축기와 연결되면 압력은 P_0 에 이르게 되며, 여기서 기체가 분리되기 위하여는 고온 T_h 에서 Q_{dec} 의 열량이 공급되어야 한다. 이때 저온에서 흡수되는 열량 Q_{evap} 는 냉방 혹은 냉동에 이용할 수 있으며, 중간온도에서 배출되는 열량 Q_{cond} 및 Q_{syn} 은 난방에 이용할 수 있다. 만약 이러한 시스템을 두개 연결한다면, 각각의 증발-압축기와 반응기 쌍이 서로 반대방향으로 작동하게 되므로 연속에 가까운 냉난방 효과를 얻을 수 있다.

그러나 실제로는 반응의 속도나 조건을 고려하여야 하며 열원과 열매체 간의 열교환을 위하여 온도차가

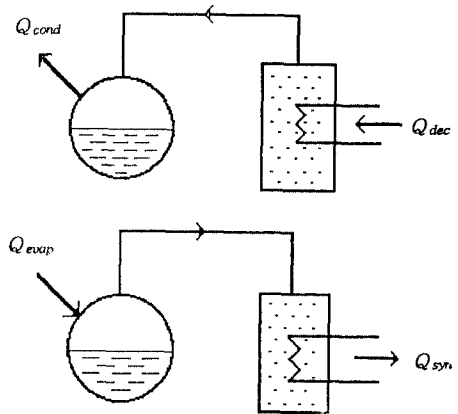
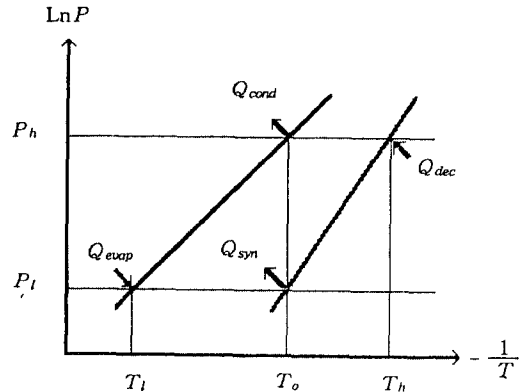


Fig. 1. Basic system of STELF process.

존재하여야 한다⁷⁾. 이에 대한 것을 Fig. 2의 Clapeyron 도표상에 나타내었다.

기본 시스템에서 냉기 생성에 대한 이상적 성능계수 COP_i는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$COP_i = \frac{\Delta H_{LG}}{H_{SG}} \quad (4)$$

이상적 성능계수는 열역학적 평형상태에서의 조작을 가정한 것이다. 실제 조작에서는 화학반응 및 상변화에 따른 열을 고려하여야 하며, 반응이 일어나는 온도나 액체의 비등온도에 이르도록 하는 현열을 고려하여야 한다. 이들을 고려한 열역학적 이론 성능계수 COP_i는 다음과 같다.

$$COP_i = \frac{\Delta H_{LG} - C_{pNH_3}(T_0 - T_1)}{\Delta H_{SG} + C_{pSal}^{loaded}(T_h - T_0)} \quad (5)$$

열 생성에 대한 이상적 확장계수 COA_i 및 열역학적 이론 확장계수 COA_i는 각각 다음과 같이 나타낼 수

있다.

$$COA_i = \frac{\Delta H_{LG} + \Delta H_{SG}}{\Delta H_{SG}} = 1 + \frac{\Delta H_{LG}}{\Delta H_{SG}} \quad (6)$$

$$COA_i = \frac{[\Delta H_{LG} - C_{pNH_3}(T_o - T_i)] + [\Delta H_{SG} + C_{psalt}^{unloaded}(T_h - T_o)]}{\Delta H_{SG} + C_{psalt}^{loaded}(T_h - T_o)} \quad (7)$$

이때 C_{psalt}^{loaded} 와 $C_{psalt}^{unloaded}$ 는 각각 완전히 합착된 염과 완전히 탈리된 염의 열용량이며 각각 다음과 같이 나타낸다.

$$C_{psalt}^{loaded} = (C_{psalt} + nC_{pNH_3}) / (n - m) \quad (8)$$

$$C_{psalt}^{unloaded} = (C_{psalt} + mC_{pNH_3}) / (n - m) \quad (9)$$

여기서 n 과 m 은 각각 염에 합착된 상태와 탈리된 상태에서의 NH_3 의 양론계수이다. 한편, 증발-응축기와 반응기의 출력은 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$\frac{Q_{react}}{Q_{evap}} = \frac{\Delta H_{SG}}{\Delta H_{LG}} \quad (10)$$

그러므로 다음 관계식으로부터 반응에 필요한 염의 질량 m_{salt} 를 결정할 수 있다.

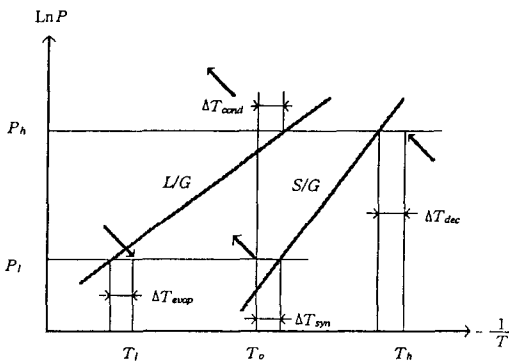


Fig. 2. Practical system of STELF process.

Table 1. Various properties of reacting salts.

Salt	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/mol·K)	C_{psalt} (J/mol·K)	M_{salt} (g/mol)	m	n	v_m ($10^{-6} m^3/mol$)	v_n ($10^{-6} m^3/mol$)
BaCl ₂ -8/0 NH ₃	37,655	227.25	75.10	208.27	0	8	95.6	214.5
CaCl ₂ -8/4 NH ₃	41,013	230.30	75.52	111.71	4	8	124.7	207.1
SrCl ₂ -8/1 NH ₃	41,413	228.80	75.53	158.63	1	8	57.2	222.7
CaCl ₂ -4/2 NH ₃	42,268	229.92	158.63	111.71	2	4	102.2	127.7
MnCl ₂ -6/2 NH ₃	47,416	228.07	72.52	125.84	2	6	79.5	159.6
NiCl ₂ -6/2 NH ₃	59,217	227.75	72.86	129.60	2	6	87.4	150.9

$$m_{salt} = \frac{Q_{react} \cdot t_{storage} \cdot M_{salt}}{(n - m) \cdot \Delta H_{SG} \cdot \Delta X} \quad (11)$$

여기서, $t_{storage}$ 는 시간의 단위를 갖는 저장용량을 뜻하며, ΔX 는 사이클 동안의 반응도를 의미한다.

열교환에 필요한 면적 S_{exch} 는 다음의 관계로부터 구할 수 있다.

$$S_{exch} = \frac{Q_{react}}{U \cdot \Delta T_{eq}} \quad (12)$$

여기서 U 는 총괄전열계수이며 ΔT_{eq} 는 평형온도차이다.

Table 1은 몇가지 대표적인 염의 열역학적인 특성치를 나타낸 것이다²⁻⁶.

3. IMPEX 블록

3-1. 제작방법

밀도가 약 2,250 kg/m³인 천연 흑연을 150~1,200°C의 범위에서 가열하여 밀도가 1~20 kg/m³ 정도가 되도록 팽창시킨 후, 목적하는 사양에 맞도록 재압축한다. 이때 밀도는 20~1,500 kg/m³ 정도가 되도록 한다^{9,10}.

재압축된 팽창 흑연 블록에 염을 함침시키는 장치는 Fig. 3과 같다¹⁰. 장치는 함침되는 액체 및 블록을 수용할 수 있는 적정 크기의 용기에 누출방지 덮개가 달린 실린더이며, 실린더 입구는 액체가 블록 내에 함침될 수 있도록 하는 진공장치와 연결된다. 실린더 입구에 적용되는 압력은 0.01~0.1 bar의 범위이며, 0.02 bar 정도가 적당하다. 함침시간은 부피가 3 L인 블록의 경우 수초 내지 1분 정도이다.

함침시키고자 하는 염은 용매 중에 바로 용해시키거나, 미세하게 분쇄하여 현탁시키므로써 적절히 용매에 도입시켜 함침액으로 만든다. 염은 BaCl₂, CaCl₂, SrCl₂, MnCl₂, NiCl₂ 등이 사용되며, 용해액은 물 또는 알코올 등이 사용되고, 현탁액으로는 암모니아 액이나 에테르

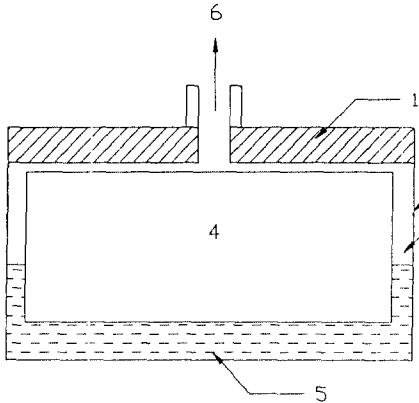


Fig. 3. Impregnation chamber for the compressed expanded-graphite block.

- 1. Leakproof lid
- 2. Cylinder
- 3. Leakproof chamber
- 4. Block
- 5. Liquid product
- 6. Opening connected to a vacuum source.

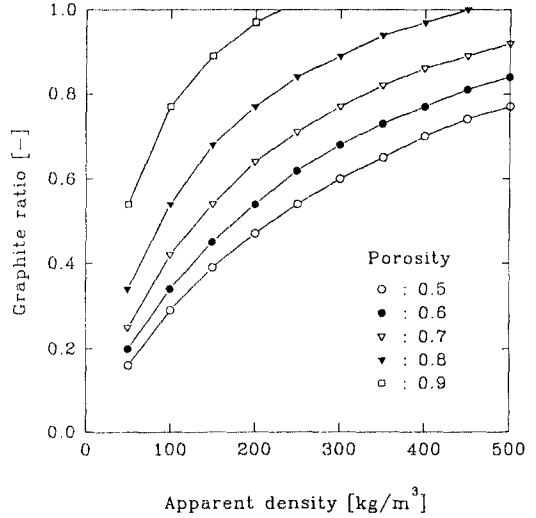


Fig. 5. Relation between apparent density and graphite ratio for various residual porosities of IMPEX block of $\text{CaCl}_2\text{-}8/4 \text{ NH}_3$.

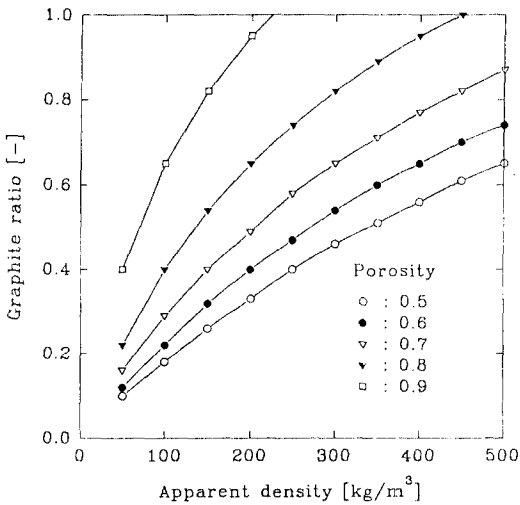


Fig. 4. Relation between apparent density and graphite ratio for various residual porosities of IMPEX block of $\text{BaCl}_2\text{-}8/0 \text{ NH}_3$.

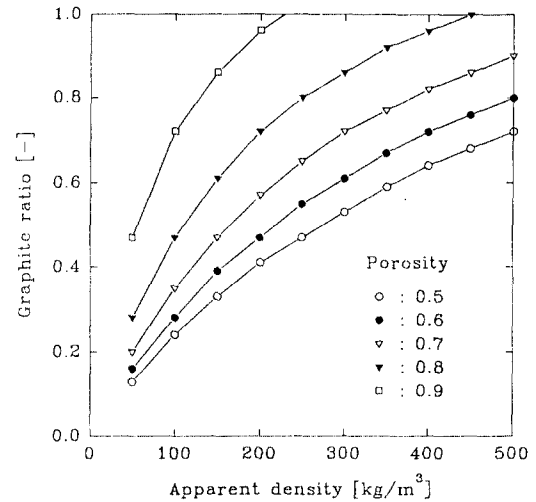


Fig. 6. Relation between apparent density and graphite ratio for various residual porosities of IMPEX block of $\text{SrCl}_2\text{-}8/1 \text{ NH}_3$.

등이 사용된다.

함침액을 제조하기 위하여 도입한 액체는 가열하여 증발시킨다. 다음으로는 1~10시간 동안 오븐의 온도를 최소 200°C 까지 올려서 결정액을 제거한다.

3-2. 제작변수

목적하는 사양에 맞게 IMPEX 블록을 제조하는데 관계되는 주요 변수로는 겔보기 밀도, 흑연의 혼합비,

잔류 공극률을 들 수 있다.

겔보기 밀도 ρ_b 와 흑연의 혼합비 ω 는 다음과 같이 정의한다.

$$\rho_b = \frac{m_{\text{graphite}}}{V} = \frac{\text{mass of graphite}}{\text{volume of block}} \quad (13)$$

$$\omega = \frac{m_{\text{graphite}}}{m_{\text{salt}} + m_{\text{graphite}}}$$

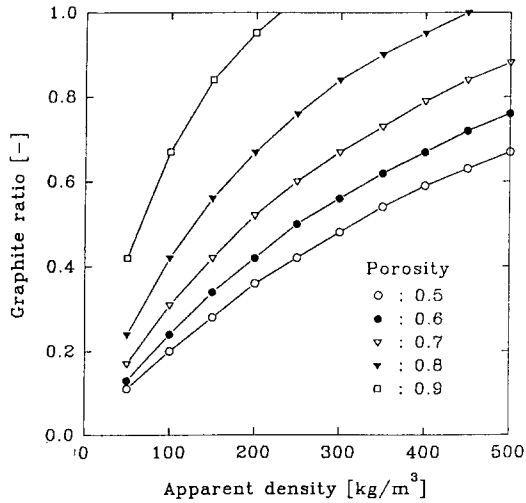


Fig. 7. Relation between apparent density and graphite ratio for various residual porosities of IMPEX block of $\text{CaCl}_2\text{-}4/2 \text{ NH}_3$.

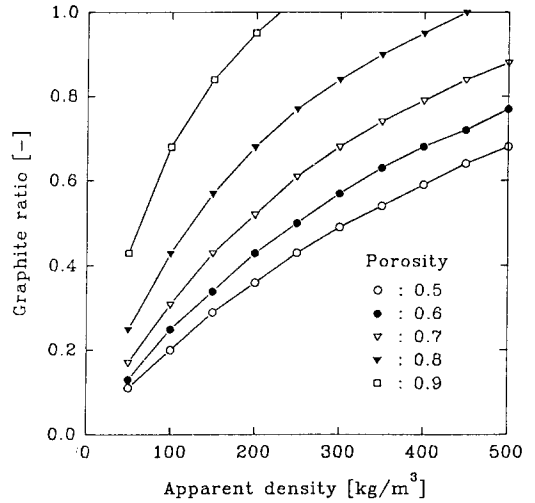


Fig. 9. Relation between apparent density and graphite ratio for various residual porosities of IMPEX block of $\text{NiCl}_2\text{-}6/2 \text{ NH}_3$.

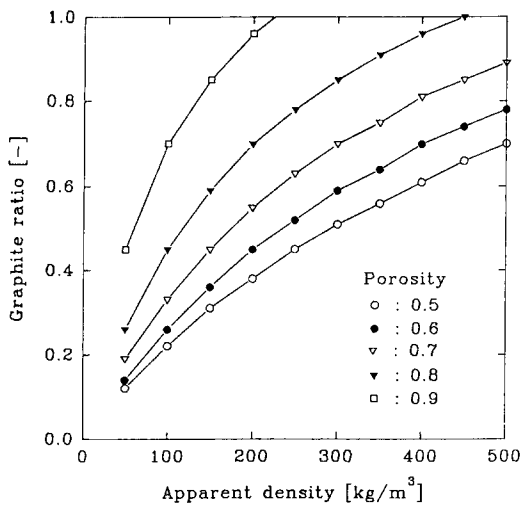


Fig. 8. Relation between apparent density and graphite ratio for various residual porosities of IMPEX block of $\text{MnCl}_2\text{-}6/2 \text{ NH}_3$.

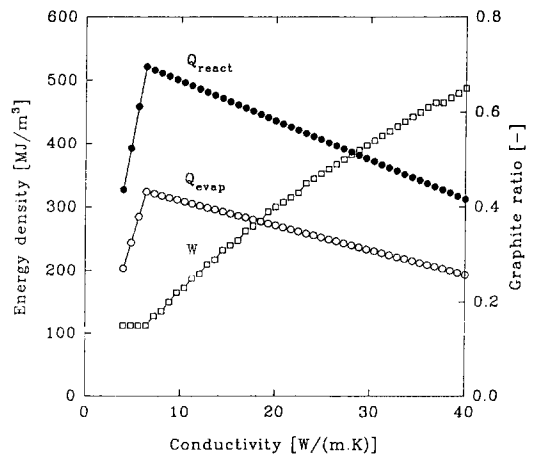


Fig. 10. Variations of energy density and graphite ratio with mixture conductivity for IMPEX block of $\text{BaCl}_2\text{-}8/0 \text{ NH}_3$.

$$= \frac{\text{mass of graphite}}{\text{mass of salt} + \text{mass of graphite}} \quad (14)$$

겉보기 밀도와 흑연의 혼합비에 의하여 잔류 공극률 ϵ_r 을 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_{\text{graphite}}} - \frac{\rho_b(1-\omega)}{\omega} \frac{v_n}{M_{\text{salt}}} \quad (15)$$

여기서, M_{salt} 는 염의 분자량이며, v_n 은 반응한 염의 몰부피이다.

식 (15)로부터 흑연의 혼합비는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\omega = \left[1 + \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_{\text{graphite}}} - \epsilon_r \right) \frac{M_{\text{salt}}}{v_n \rho_b} \right]^{-1} \quad (16)$$

Prades¹¹⁾는 IMPEX 블록의 에너지 밀도에 직접적인 영향을 주는 블록의 열전도도 λ_{mix} 가 실험적으로 겉보기

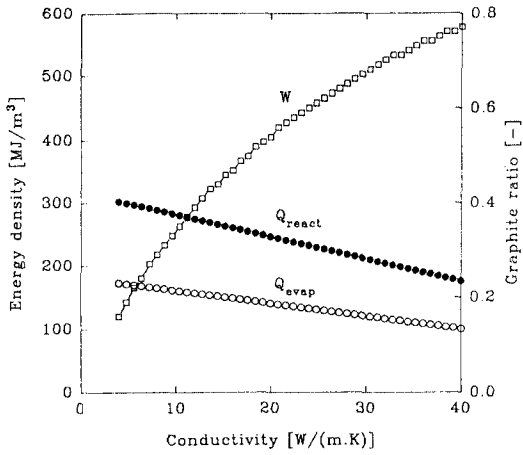


Fig. 11. Variations of energy density and graphite ratio with mixture conductivity for IMPEX block of CaCl_2 -8/4 NH_3 .

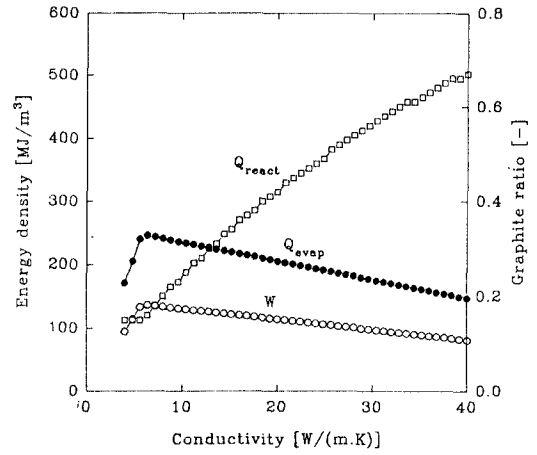


Fig. 13. Variations of energy density and graphite ratio with mixture conductivity for IMPEX block of CaCl_2 -4/2 NH_3 .

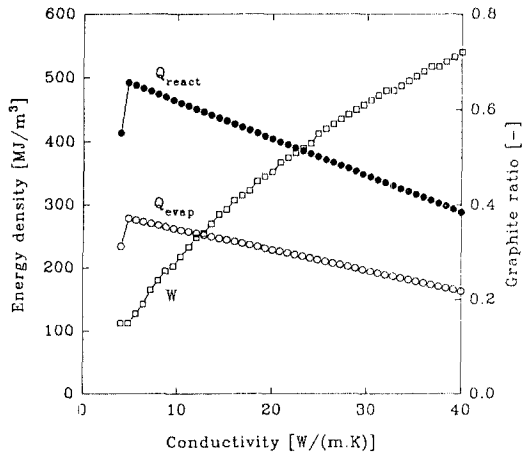


Fig. 12. Variations of energy density and graphite ratio with mixture conductivity for IMPEX block of SrCl_2 -8/1 NH_3 .

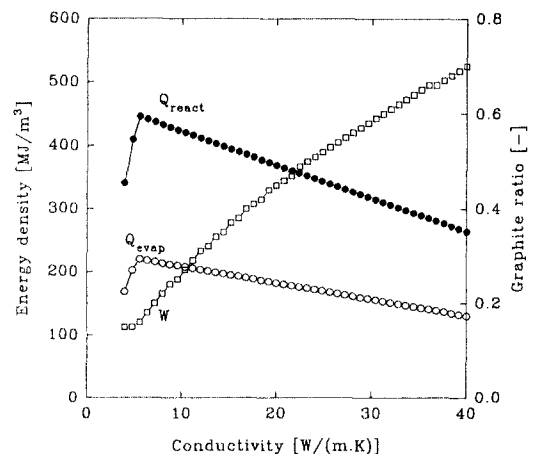


Fig. 14. Variations of energy density and graphite ratio with mixture conductivity for IMPEX block of MnCl_2 -6/2 NH_3 .

밀도와 다음의 관계가 있음을 밝혔다.

$$\lambda_{\text{mix}} = 0.08 \rho_b \quad (17)$$

열저장과 냉기저장에 대한 에너지 밀도 d_E 는 각각 다음의 관계들로부터 구할 수 있다.

$$d_E = n_{\text{NB}}^{\text{cycle}} \times \Delta H_{\text{SG}} \times \Delta X \quad (\text{for heat storage}) \quad (18)$$

$$d_E = n_{\text{NB}}^{\text{cycle}} \times \Delta H_{\text{LG}} \times \Delta X \quad (\text{for cold storage}) \quad (19)$$

여기서 $n_{\text{NB}}^{\text{cycle}}$ 은 사이클 동안 NH_3 의 몰수이다.

4. IMPEX 블록의 특성에 대한 제작변수의 영향

4-1. 잔류 공극률에 대한 겉보기 밀도와 흑연 혼합비의 변화

식 (15)와 식 (16)으로부터 특정 잔류 공극률에 대한 겉보기 밀도와 흑연 혼합비의 관계를 알아볼 수 있다. Fig. 4~Fig. 9는 대표적인 염들에 대한 이들 제작변수의 관계를 나타낸 것이다. 이때 물질전달 및 열전달을 고려하여 각각의 제작변수는 일정한 값 이상으로 하여야

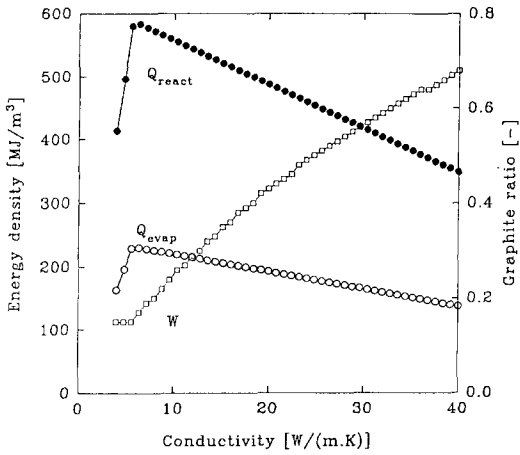


Fig. 15. Variations of energy density and graphite ratio with mixture conductivity for IMPEX block of NiCl₂-6/2 NH₃.

한다. 즉, 잔류 공극률은 0.5 이상이 되도록 하여야 하며, 흑연의 혼합비는 0.15 이상이 되도록 하여야 하고 겔보기 밀도는 50 kg/m³ 이상이 되도록 하여야 한다⁶⁾. Fig. 4~Fig. 9는 이러한 제한조건 하에서 계산된 것이다.

IMPEX 블록을 제작하는 경우, 부피를 최소화하는 것이 가장 중요한 문제이므로 물질전달 문제가 일어나지 않는 범위 내에서 잔류 공극률과 흑연의 혼합비를 가능한 한 낮추도록 하여야 한다.

그러나 이 두 가지 변수의 값이 너무 낮으면 열전달에 따른 문제가 발생하므로, 적절한 방법에 의하여 최적의 값을 구하여야 한다. 앞의 관계에서도 알 수 있듯이 세 가지 제작변수 중 두 변수에 대한 값이 결정되면 나머지 하나의 변수는 그 값이 고정된다.

4-2. 블록의 전도도에 대한 에너지 밀도와 흑연 혼합비의 변화

Fig. 10~Fig. 15는 대표적인 염들에 대한 IMPEX 블록의 전도도 변화에 따른 에너지 밀도와 흑연 혼합비의 변화를 나타낸 것이다. 이때 잔류 공극률은 0.5로 고정 하였으며, 겔보기 밀도는 50 kg/m³ 이상이 되도록 하였다. 여기서 사이클 동안의 반응도는 0.1에서 0.9사이로서, ΔX를 0.8로 하였다.

최대의 냉방 에너지 밀도를 나타내는 경우는 BaCl₂-8/0 NH₃로서 전도도가 6 W/(m.K)일 때 에너지 밀도가 약 320 MJ/m³ 정도이다. 이때 BaCl₂-8/0 NH₃를 염으로 사용한 IMPEX 블록의 겔보기 밀도는 80 kg/m³이며, 흑연의 혼합비는 0.15이다. 최대의 난방 에너지 밀도를 나타내는 경우는 NiCl₂-6/2 NH₃로서 전도도가 6 W/(m.K)

Table 2. Conditions for cold production.

Power of evaporator, Q _{evap}	6.0 kW
Storage capacity, T _{storage}	8.0 hrs
Conversion difference, ΔX	0.8
Low temperature, T _l	10.0°C
Heat sink temperature, T _o	35.0°C
Equilibrium temperature drop of evaporator, ΔT _{e,q} ^{NB}	5.0°C
Low operating pressure, P _l	5.1 bar
High operating pressure, P _h	15.9 bar

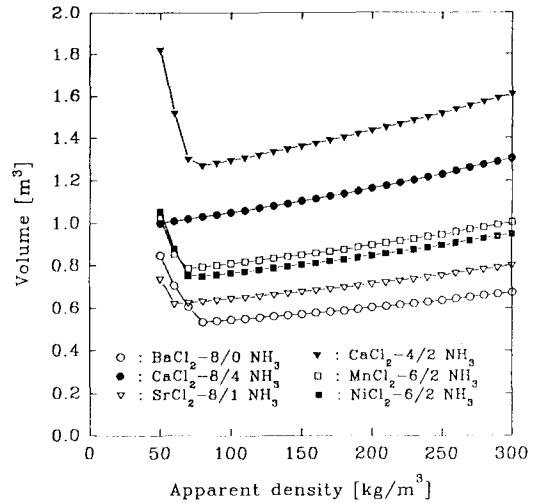


Fig. 16. Effect of apparent density on IMPEX block volume for different reacting salts.

K)일 때 에너지 밀도가 약 590 MJ/m³ 정도이다. 이 경우 NiCl₂-6/2 NH₃를 사용한 IMPEX 블록의 겔보기 밀도는 80 kg/m³이며, 흑연의 혼합비는 0.17이다. 만약 난방을 동시에 할 목적이라면 두 경우를 모두 고려하여 온도 범위에 맞는 적절한 염을 선정하여야 한다.

각각의 염에 있어서 최대의 에너지 밀도를 나타내는 전도도로부터 식 (17)에 의하여 대략의 겔보기 밀도를 알 수 있다.

한편, 전도도의 변화에 따른 흑연 혼합비의 변화를 보면 선정된 모든 염에 대하여 흑연 혼합비가 최소값을 갖는 것을 알 수 있는데, 이들의 값은 모두 0.15 이상이다.

5. 사례연구

기본 시스템을 적용하여 8시간을 사용할 수 있는 6

kW의 냉방용 화학 열펌프를 제작하는 경우, 여러가지 염들을 이용하여 블록을 제작하는데 필요한 사양을 검토하였다. 냉방에 필요한 조건을 Table 2에 나타내었다. 사이클 동안의 반응도는 0.8로 하였으며, 잔류 공극률은 0.5로 하였다. 냉기를 생성하는 온도는 10°C로 하였으며, 열을 방출하는 온도는 35°C로 하였다. Fig. 16은 대표적인 염들에 있어서의 IMPEX 블록의 부피에 대한 겉보기 밀도의 영향을 나타낸 것으로, BaCl₂-8/0 NH₃가 목적하는 출력 및 저장능력에 대하여 최소 부피를 갖는 것을 알 수 있다. 이 경우 겉보기 밀도가 80 kg/m³일 때 블록의 부피는 약 0.53 m³ 정도이다. 다음으로는 SrCl₂-8/1 NH₃가 겉보기 밀도 60 kg/m³일 때 0.62 m³ 정도의 최소 부피를 갖는다. 이때 사용된 흑연의 혼합비는 0.15이다. Table 3은 각각의 염에 있어서 원하는 출력과 저장

능력에 대한 IMPEX 블록의 사양을 나타낸 것이다. BaCl₂-8/0 NH₃가 가장 높은 성능계수와 냉방 에너지 밀도를 나타내지만, 평형온도차가 약 11°C 정도로 작아서 적합하지 못하다. 이는 실제 반응기를 설계하는 경우, 평형온도차는 경험적으로 15°C 이상이 되어야 하기 때문이다⁶⁾. 다음으로는 SrCl₂-8/1 NH₃가 유리하며, 평형온도차도 약 38°C로 문제가 없다. 또한 SrCl₂-8/1 NH₃는 염과 흑연의 질량을 모두 고려하는 경우에 있어서도 가장 작은 값을 갖는다. 한편, 열교환 면적은 열교환 유체로서 액체를 사용하는 경우, 대류 열전달 계수가 500~2,000 W/(m²·K) 정도임을 고려한 총괄전 열계수를 산출하여 구할 수 있다^{6,12)}. Table 3에서 볼 수 있듯이 열교환 면적은 BaCl₂-8/0 NH₃가 가장 크며, NiCl₂-6/2 NH₃가 가장 작다.

Table 3. IMPEX block specifications of each salts for 6 kW cold production and 8 hours storage capacity.

Salt	BaCl ₂ -8/0 NH ₃	CaCl ₂ -8/4 NH ₃	SrCl ₂ -8/1 NH ₃	CaCl ₂ -4/2 NH ₃	MnCl ₂ -6/2 NH ₃	NiCl ₂ -6/2 NH ₃
Apparent density, ρ _b (kg/m ³)	80.00	50.00	60.00	80.00	70.00	80.00
Residual porosity, ε _r (-)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Graphite ratio, ω (-)	0.15	0.16	0.15	0.17	0.16	0.17
Mass of salt, m _{salt} (kg)	240.66	258.17	209.49	516.34	290.82	299.51
Mass of graphite, m _{graphite} (kg)	42.69	50.09	37.28	101.70	55.70	60.07
Volume of block, V (m ³)	0.53	1.00	0.62	1.27	0.79	0.75
Heat exchange area, S _{exch} (m ²)	8.75	8.33	5.50	6.45	3.87	2.70
Heat source temperature, T _h (°C)	85.01	125.15	141.39	149.16	251.46	461.65
Equilibrium temperature drop of reactor, ΔT _{eq} ^{salt} (°C)	11.19	30.81	38.42	42.29	91.09	191.80
Power of reactor, Q _{react} (kW)	9.67	10.53	10.63	10.85	12.18	15.21
Energy density, d _E (MJ/m ³)	323.80	172.50	278.11	219.97	219.67	230.13
Ideal COP, COP _i (-)	0.62	0.57	0.56	0.55	0.49	0.40
Theoretical COP, COP _t (-)	0.51	0.37	0.41	0.31	0.28	0.18

이상과 같은 검토에 의하여 8시간을 사용할 수 있는 6 kW의 냉방용 화학 열펌프를 설계하는 경우, 전체적인 면을 고려하여 볼 때 최적의 염은 $\text{SrCl}_2\text{-}8/1 \text{ NH}_3$ 임을 알 수 있다.

6. 결 론

본 연구에서는 STELF 기술을 이용한 화학 열펌프용 IMPEX 블록의 잔류 공극률, 겔보기 밀도, 흑연의 혼합비 등 여러가지 주요 변수가 블록의 특성에 미치는 영향을 조사하여 실제 반응기를 설계하는데 필요한 자료를 구하였다.

대표적인 염들에 대하여 물질전달 및 열전달 문제를 일으키지 않는 영역에서 최소의 부피를 갖는 값들을 계산하였고, 각각의 물질이 갖는 특정 전도도에서의 최대 냉방 및 난방 에너지 밀도를 계산하였다. 잔류 공극률이 0.5인 경우, 최대 냉방 에너지 밀도를 갖는 것은 $\text{BaCl}_2\text{-}8/0 \text{ NH}_3$ 로서 320 MJ/m^3 이었으며, 이때의 전도도는 $6 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 겔보기 밀도는 80 kg/m^3 , 흑연 혼합비는 0.15이었다. 최대 난방 에너지 밀도를 갖는 것은 $\text{NiCl}_2\text{-}6/2 \text{ NH}_3$ 로서 590 MJ/m^3 이었으며, 이때의 전도도는 $6 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 겔보기 밀도는 80 kg/m^3 , 흑연의 혼합비는 0.17이었다.

기본 시스템을 적용하여 8시간 동안 사용할 수 있는 6 kW 냉방용 화학 열펌프 반응기를 설계하는 경우, 잔류 공극률 0.5, 겔보기 밀도 60 kg/m^3 , 흑연 혼합비 0.15인 $\text{SrCl}_2\text{-}8/1 \text{ NH}_3$ 가 최적의 염임을 확인하였고, 이때의 최소 부피는 0.62 m^3 , 최소 블록 질량은 247 kg , 이론 성능계수는 0.41이었다. $\text{BaCl}_2\text{-}8/0 \text{ NH}_3$ 는 평형온도차가 작아 부적절한 것으로 나타났다.

감 사

본 연구는 한국 이동에너지 연구소와 프랑스 Perpignan 대학 IMP-CNRS와의 공동연구에 따른 결과로서 연구에 많은 도움을 주신 Spinner 교수께 감사드립니다.

사용기호

COP_i	: ideal COP [—]
COP_t	: theoretical COP [—]
COA_i	: ideal COA [—]
COA_t	: theoretical COA [—]
$C_{p\text{NH}_3}$: heat capacity of NH_3 [J/(mol K)]
C_{psalt}	: heat capacity of salt [J/(mol K)]
$C_{\text{psalt}}^{\text{loaded}}$: heat capacity of loaded salt [J/(mol K)]

$C_{\text{psalt}}^{\text{unloaded}}$: heat capacity of unloaded salt eJ/(mol K)]
d_E	: energy density of block [J/m ³]
ΔH°	: enthalpy change of standard state [J/mol]
ΔH_{SG}	: enthalpy change of solid-gas state [J/mol]
ΔH_{LG}	: enthalpy change of liquid-gas state [J/mol]
M_{salt}	: molecular weight of salt [kg/mol]
m	: stoichiometric coefficient for unloaded salt [mol]
m_{salt}	: mass of salt [kg]
m_{graphite}	: mass of graphite [kg]
n	: stoichiometric coefficient for loaded salt [mol]
$n_{\text{NH}_3}^{\text{cycle}}$: moles of NH_3 for cycle [mol]
P_l	: low operating pressure [N/m ²]
P_h	: high operating pressure [N/m ²]
Q_{cond}	: power of condenser [kW]
Q_{dec}	: power of reactor at decomposition step [kW]
Q_{evap}	: power of evaporator [kW]
Q_{react}	: power of reactor [kW]
Q_{syn}	: power of reactor at synthesis step [kW]
R	: gas constant, 8.314 J/(mol K)
S_{exch}	: heat exchange area of reactor [m ²]
ΔS°	: entropy change of standard state [J/(mol K)]
T	: temperature [K]
T_l	: low temperature for cold production [K]
T_o	: heat sink temperature or middle temperature for heat production [K]
T_h	: heat source temperature [K]
ΔT_{eq}	: equilibrium temperature drop [K]
$\Delta T_{\text{eq}}^{\text{NH}_3}$: equilibrium temperature drop of evaporator-condenser [K]
$\Delta T_{\text{eq}}^{\text{salt}}$: equilibrium temperature drop of reactor [K]
t_{storage}	: storage capacity [sec]
U	: overall heat transfer coefficient [W/(m ² K)]
V	: volume of block [m ³]
v_m	: molar volume of unloaded salt [m ³ /mol]
v_n	: molar volume of loaded salt [m ³ /mol]
ΔX	: conversion difference [—]

그리스 문자

ϵ_r	: residual porosity [—]
λ_{mix}	: conductivity of mixture [W/(m K)]
ν	: stoichiometric coefficient [mol]

- ρ_b : apparent density of block [kg/m³]
 ρ_b : apparent density of block [kg/m³]
 ρ_{graphite} : graphite density [kg/m³]
 ω : graphite ratio [-]

참고문헌

1. 송형근: 공기조화 냉동공학, **22**(5), 325 (1993).
2. Hartoulari, R.: Bull. Soc. Chim. Fce 1969, 10, 1849 (1969).
3. Mauran, S.: Thèse de troisième cycle, Perpignan (1982).
4. Marty, A.: Calorimétrie et Analyse Thermique XXIII (à paraître) (1991).
5. Vila, J.: Thèse de Doctorat, Perpignan (1991).
6. Neveu, P.: Internal report, IMP-CNRS, Perpignan (1993).
7. Société Nationale Elf Aquitaine: STELF Process-Technical information, Paris (1993).
8. Neveu, P. and Casting, J.: Heat Recovery Systems and CHP, **13**(3), 233 (1993).
9. Le Carbone Lorraine: Le Graphite-matériau réfractaire, Gennevilliers (1991).
10. Mauran, S., Lebrun, M., Prades, P., Moreau, M., Spinner, B., and Drapier, C.: France Patent 9,004, 660 (1990).
11. Prades, P.: Thèse de Doctorat, Perpignan (1992).
12. Neveu, P.: Thèse de Doctorat, Perpignan (1990).
12. Neveu, P.: Thèse de Doctorat, Perpignan (1990).