

비균일 열전도성 반응블럭의 반응특성 연구

박 성 호 · 윤 여 일 · 김 성 현

고려대학교 화학공학과
(1997년 7월 30일 접수, 1997년 8월 25일 채택)

A Kinetic Study of Non-uniform Thermal Conductive Reaction Block

Seong Ho Park, Yea Il Yoon, and Sung Hyun Kim

Department of Chemical Engineering, KOREA University, Seoul 136-701, Korea

(Received July 30, 1997, Accepted August 25, 1997)

요약 : 암모니아와 금속염과의 기-고 반응을 이용한 화학열펌프에서 열전달 특성과 물질전달 특성을 개선하기 위하여 금속염을 팽창흑연에 반지름 방향으로 겉보기 밀도가 증가하도록 함침시켜 새로운 비균일 열전도성 반응블럭을 제조하였다. 이것은 겉보기 밀도가 반지름 방향으로 165, 222, 279, 337, 394(kg/m^3)로 증가하도록 만든 것으로 균일 열전도성 반응블럭과 반응특성을 비교하였다. 실험결과 열전달특성은 비균일 열전도성 반응블럭이 훨씬 좋았고, 반응을 반복함에 따라 물질전달과 반응특성이 개선되었으며 반응의 재현성도 양호함을 알 수 있었다.

Abstract : The nonuniform thermal conductive reaction blocks were manufactured by impregnation of metal salts on the expanded graphite to improve the heat and mass transfer ability of reaction block for the chemical heat pump using the reaction of ammonia and metal salts(halide). The nonuniform blocks were designated to increase apparent density, like 165, 222, 279, 337, 394 kg/m^3 radially. The experimental results showed that the heat transfer characteristics of nonuniform blocks were better than uniform blocks. As the reaction of ammonia repeated, the volumetric expansion in the reaction block makes the mass transfer improve, and the reproducibility better.

1. 서 론

과학기술의 발전은 인류문명의 향상과 더불어 산업의 고도화를 놓고, 이에 따라 많은 양의 에너지의 소모가 필요하게 되었다. 인간의 생활을 더욱 편리하고 풍요롭게 하기 위한 노력이 더욱 복잡한 구조와 더 많은 에너지를 소모해야 하는 것은 온 인류가 반드시 해결해야 할 Paradox인지도 모른다. 해마다 에너지 소모량은 크게 증가하고 있고 현재 인류가 사용하고 있는 화석연료의 양은 무한하지 않으며 대부분의 에너지원을 수입에 의존하고 있는 우리나라로서는 에너지의 효율적 활용에 대한 연구가 더욱 시급하다고 할 수 있다. 화학열펌프는 화학 반응시의 정 / 역반응에 수반되는 열출입을 이용하는 것으로 시스템의 구성에 따라 저온의 열원을 고온으로 승온시킬 뿐만 아니라, 냉장 및 냉동기기, 에너지 저장 등의 다양한 용도로 사용할 수 있으며, 기계적 구동부가 없고, 1차적 에너지로서 에너지의 시간, 공간적 이동, 긴 수명 및 유지보수 관리의 용이, 소비전력 절감, 고효율 등의 많은 장점을 가지고 있어 최근에 연구가 많이 진행되고 있다. 산업현장에서 발생되는 산업폐열에 대한 조사에 따르면 산업폐열의 형태는 중저온수,

포화수증기 등으로 다양하고, 온도별로는 150~200°C의 폐열이 가장 많음을 알 수 있다[11]. 한편 환경적 측면에서도 기종의 압축식 열펌프에 쓰이던 프레온 가스가 지구의 오존층 파괴 문제로 점차 사용이 규제되는 입장이므로 그 대안으로서의 화학열펌프에 대한 관심이 높아가고 있다.

10여년 전부터 프랑스 Perpignan대학의 Spinner, 미국의 Rockey 연구소의 Rocken-feller 등이 암모니아-무기염계 화학 열펌프에 있어서 반응물에 팽창흑연을 첨가하여 그 성능을 개선, 프레온계 압축식 열펌프를 대체할 수 있는 냉동 공조용 열펌프 시스템에 대한 연구를 활발히 수행하였는데, 이 시스템을 활용하여 승온계에 대해서 이론적으로 가능성을 제시하였다[6, 7, 8]. 천연흑연을 팽창시킨 후 금속염을 함침시키고 성형하여 만든 반응블럭은 일반적인 기 / 고 반응의 문제점인 낮은 열전도도를 크게 개선하고 팽창흑연의 하니콤 구조에 의한 원활한 물질전달 특성을 가지고 있어서 프랑스를 중심으로 연구가 많이 진행되고 있으며 현재 상용화 단계까지 이루었다. 국내에서는 한국 이동에너지 연구소가 프랑스 ELF사의 기술도입으로 STELF시스템에 대한 연구를 시작하여 현재 상용화 연구를 진행하고 있다. 프랑스 ELF사에서 제공되는 반응블럭은 기존의

것에 비하여 열 및 물질 전달 효과를 크게 향상시켰으나 아직도 개선해야 할 점이 많이 남아있다. 본 연구에서는 아직까지 연구된 적이 없는 비균일열전도성 반응블럭을 새롭게 제안하여 열전달과 반응특성을 살펴봄으로써 화학열펌프의 성능을 향상시킬 수 있는지를 확인해 보고자 한다.

2. 실험

2.1. 반응블럭의 제조

열전도성 반응블럭을 제조하는 방법은 Fig. 1과 같다. 반응블럭은 바깥지를 15 cm, 안지를 1.5 cm, 높이 0.5 cm의 반응블럭을 제작하여 반응기에 4개를 충진하였다. 한편 성형 후 반응기에 충진할 때 성형틀을 직접 반응기에 올려놓은 후 위에서 누르는 방법으로 충진하였더니 반응블럭의 손상을 줄이면서 원활하게 충진할 수 있었다.

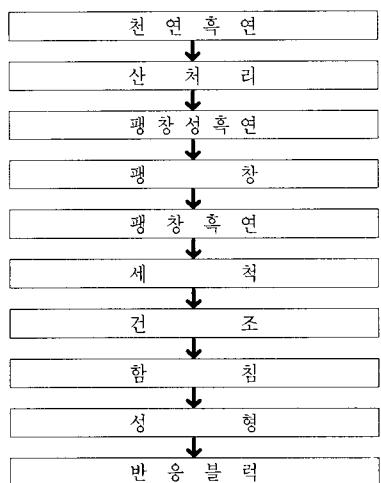


Fig. 1. Precipitation of reaction block.

○ 팽창성 흑연의 팽창 : 천연흑연을 산처리 하여 만든 팽창성 흑연(Expandable Graphite)을 800°C 이상에서 약 10여분간 팽창시켰다. 산처리된 팽창성 흑연은 흑연 입자사이에 중간 화합물이 존재하게 되고 이 중간 화합물이 고온에서 팽창시킬 때 빠르게 기체상태가 되면서 매우 밀도가 낮고 다공성의 팽창흑연으로 만들게 된다. 팽창시간을 10분 이상으로 하면 흑연이 탄화되어 급격한 질량감소가 발생하는 현상을 관찰할 수 있었고, Table 1의 실험결과로부터 경험적으로 10여분의 팽창이 적절하다는 것을 알 수 있었다.

○ 세척 : 흑연을 팽창시켜 팽창흑연을 만든 후 잔여 불순물을 제거하기 위하여 반드시 세척과정을 거쳐야 한다. 세척은 중류수로 4회 세척하였다.

○ 건조 : 세척한 팽창흑연을 함침시키기 전에 건조시킨다. 원활한 함침을 위해서는 팽창흑연내의 기공이 큰 것이 유리하다. 그러므로 세척한 팽창흑연을 팽창시킬 때와 같은 온도인 800°C 이상에서 30분 정도 건조시켰다. 이것은 수분을 함유하고 있는 팽창흑연을 고온으로 가열하여 물의 증발속도를 빠르게 하여 기공을 크게 만들기 위해서였는데 140°C 정도에서 건조

Table 1. Mass and pH Variations of Expandable Graphite with the Expanding Time (Initial Expandable Graphite : 8.0 g, pH = 5.23)

Expanding time	Temperature	Mass	pH
10 min	800°C ~ 850°C	5.100g	7.00
20 min	800°C ~ 850°C	2.447g	7.68
30 min	800°C ~ 850°C	0.869g	7.97

시킨 팽창흑연과 비교하였을 때 육안으로도 팽창흑연 입자들의 차이는 명백하였고 밀도도 고온에서 건조시킨 것이 훨씬 작다는 것을 알 수 있었다.

○ 함침 : 팽창흑연에 금속염을 함침시키는 것은 반응블럭의 반응성에 큰 영향을 미친다. 즉 균일한 금속염의 함침은 매우 중요한데 균일하게 함침되지 않으면 국부적으로 반응이 많이 일어나게 되고 이것은 반응블럭의 외형을 변형시키게 되며 결국 반응의 재현성에 문제를 일으킬 수 있다.

일반적으로 팽창흑연에 금속염을 함침시키는 방법은 크게 두가지 방법이 있는데, 하나는 팽창흑연을 먼저 성형한 후 진공공에서 금속 염을 녹인 수용액으로 함침시키는 방법이고, 둘째는 성형 전 금속염을 함침시키는 방법이다. 성형 후 함침시키는 방법은 성형한 팽창흑연의 기공구조에 따라서 함침시간과 균일한 함침을 보장하기 어려우며 건조시 반응블럭이 변형될 우려가 있다. 본 연구에서는 성형 전 팽창흑연과 금속염의 함침 방법으로 반응블럭을 제작하였는데, 역시 균일한 함침이 매우 중요하므로 회전형 진공 증발기(Rotary Vacuum Evaporator)를 사용하여 함침시켰다. 먼저 팽창 흑연을 65°C에서 -700 mmHg ~ -650 mmHg 정도의 진공도에서 1시간 동안 수분을 제거하고 팽창흑연의 기공내에 존재하는 공기를 제거하였는데 이것은 금속염 용액이 공급되었을 때 기공내로 용액의 침투를 좋게 하기 위해서이다. 1시간 후 금속염 용액을 공급하고 진공도와 항온조의 온도를 유지한 채 4~6시간 정도면 함침이 완료된다. 이때 항온조의 온도가 너무 상승하거나 진공도가 커지면 수분의 증발이 함침속도보다 빨라서 금속염이 함침되지 않고 석출되게 된다.

○ 성형 : 금속염을 함침시킨 팽창흑연을 성형틀에 넣고 압축기로 압축 성형한다. 금속염을 함침시키기 전에 반응블럭의 부피와 겉보기 밀도, 혼합비 등을 미리 결정한 후 성형한다. 반응블럭의 부피를 V_b 라고 하면 식 (1)로부터 팽창 흑연의 질량 m_g 를 계산할 수 있고 식 (2)로부터 m_{salt} 를 계산할 수 있으므로 원하는 혼합비와 겉보기 밀도로 반응블럭을 제조할 수 있다. 한편 힘침시 기공내의 수분이 충분히 제거 되지 않으면 압축 성형할 때 수분이 기공 밖으로 빠져나오게 되므로 주의를 요한다.

$$\rho_b = \frac{m_g}{V_b} \quad (1)$$

$$\omega = \frac{m_g}{m_g + m_{salt}} \quad (2)$$

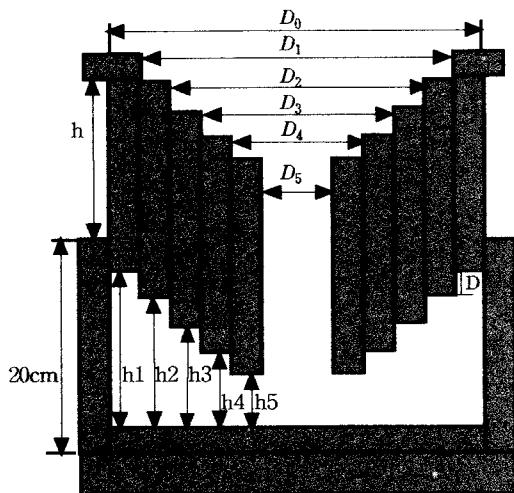


Fig. 2. Molder for non-uniform thermal-conductive reaction block.

2.2. 비균일 열전도성 반응블럭의 제조 방법

비균일 열전도성 반응블럭의 제조 방법은 균일한 열전도성 반응 블럭의 제조 방법과 함침단계까지는 동일하다. 비균일 열전도성 반응 블럭은 반지름 방향으로 겉보기 밀도가 증가하도록 제작하여야 하므로 Fig. 2와 같이 여러개의 원통 형태로 된 성형틀을 제작하였다. 겉보기 밀도는 다음의 식으로부터 구할 수 있다. Fig. 2에서,

V = 성형틀 내의 부피

V_i = 각 원통 아래쪽의 부피

m_i = 각 원통 아래의 팽창흑연의 질량

ρ_i = 각 원통 아래의 겉보기 밀도

V'_i = 압축했을 때의 각 부분의 부피

라 할 때

$$\begin{aligned}\rho_1 &= \frac{m_1}{V_1} = \frac{1}{V_1} \left(\frac{V_1}{V} m \right) \times 1000 \\ \rho_2 &= \frac{m_2}{V_2} = \frac{1}{V_2} \left(\frac{V_2}{V} m \right) \times 1000 \\ \rho_3 &= \frac{m_3}{V_3} = \frac{1}{V_3} \left(\frac{V_3}{V} m \right) \times 1000 \\ \rho_4 &= \frac{m_4}{V_4} = \frac{1}{V_4} \left(\frac{V_4}{V} m \right) \times 1000 \\ \rho_5 &= \frac{m_5}{V_5} = \frac{1}{V_5} \left(\frac{V_5}{V} m \right) \times 1000\end{aligned}\quad (3)$$

$$UNIT : \rho = \frac{kg}{m^3}, \text{ Volume} = cm^3, m = gram$$

의 관계로부터 겉보기 밀도를 구할 수 있다. 본 연구에서는 반응블럭의 제일 안쪽 부분의 겉보기 밀도를 $\rho_5 = 165(kg/cm^3)$ 으로 고정시키고 이것으로부터 팽창흑연의 질량을 결정할 수 있으며 식 (2)로부터 금속염의 양을 결정할 수 있다. 한편 각 원통의 높이 차이 D 를 조절하면 일정한 염과 팽창흑연으로 원하는 겉보기 밀도 분포로 반응블럭을 제조할 수 있으며 본 연구에서 제작한 비균일성 반응블럭의 겉보기 밀도는 다음과 같다.

$$\rho_5 = 165(kg/m^3)$$

$$\rho_4 = 222(kg/m^3)$$

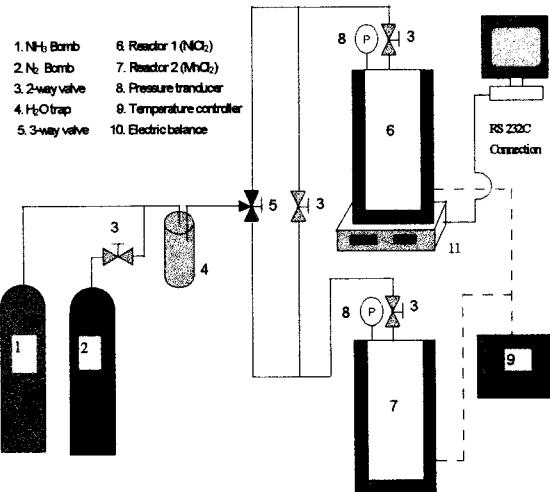


Fig. 3. Experimental apparatus for kinetic study of non-uniform thermal conductive reaction block.

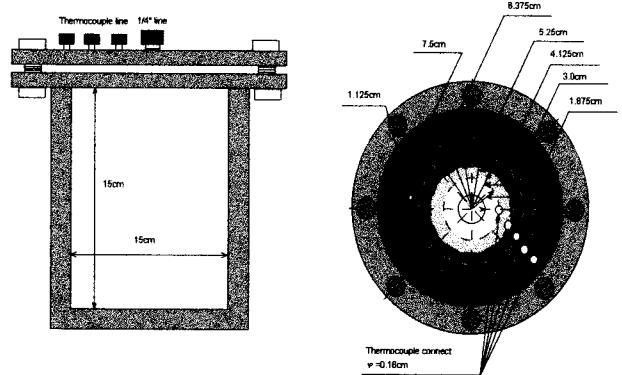


Fig. 4. Schematic diagram of reactor and location of thermocouple in reaction block.

$$\rho_3 = 279(kg/m^3)$$

$$\rho_2 = 337(kg/m^3)$$

$$\rho_1 = 394(kg/m^3)$$

한편 비균일 열전도성 반응블럭과 반응특성을 비교하기 위하여 같은 양의 염과 흑연을 가지고 같은 크기의 균일 열전도성 반응블럭을 제작하였는데 겉보기 밀도는 $317 kg/m^3$ 이었다.

2.3. 비균일 열전도성 반응블럭의 반응특성 실험장치 및 실험 방법

비균일 열전도성 반응블럭의 반응특성을 실험하기 위하여 Fig. 3과 같은 실험장치를 제작하였다. 전화율을 측정하기 위해서 반응기를 전자 저울(Swiss, Precisa 30000D SCS, 30kg~0.1g)에 올려놓았다. 그리고 반응 블럭내 온도센서를 반지름 방향으로 Fig. 4와 같이 겉보기 밀도가 다른 부분에 하나씩 5개를 배치하였으며 측정된 온도는 Analog/Digital Converter (Advantech 社, PCL818 & PCL789D data Aquisition card)를 사용하여 1초 간격으로 기록하였다. 반응이 진행되면서 질량의 변화는, 전자저울과 컴퓨터의 RS232C port를 연결하여 기록하였으

며, Program은 QBASIC Language를 사용하여 coding하였다.

직경 15 cm인 반응기를 SUS316으로 제작하였으며, 직경 15 cm, 높이 0.5 cm의 반응블럭을 4개 충진하였는데, 4개의 반응블럭에 존재하는 염의 양은 0.568 mol이며 이와 반응하는 암모니아는 6 mol, 57.936 g이다. 전자저울의 측정한계는 0.1 g인데 이것은 반응하는 암모니아 양의 0.17%이므로 실험오차 범위에 들어간다. 전자저울이 주위 환경의 영향을 덜 받게 하기 위해서 전자저울 지지체를 스치로풀 위에 설치하였고, 반응기를 전자저울에 올려 놓은 후 전자저울이 충분히 안정화될 때까지 기다린 후 반응을 진행하였다.

성형한 비균일 열전도성 반응블럭을 반응기에 충진한 후 진공하에서 반응기를 250°C로 가열하면서 2시간 이상 수분을 제거하였다. 이때 상당한 양의 수분이 반응블럭내에 존재하는 것을 알 수 있었으며, 따라서 반응블럭을 반응기에 충진 후 반드시 탈수과정을 거쳐야 한다. 반응블럭내의 수분을 충분히 제거한 후 암모니아 저장 탱크와 반응기를 연결하여 반응을 시켰으며, 합성반응 후 암모니아를 제거하기 위해서 진공하에서 반응기를 2시간 30분 동안 250°C로 가열하였다.

제작한 비균일 열전도성 반응블럭은 혼합비 0.6, 겉보기 밀도는 반응블럭의 제일 안쪽으로부터 165 kg/m³, 222 kg/m³, 279 kg/m³, 337 kg/m³, 394 kg/m³이며 이와 비교하기 위한 균일 열전도성 반응블럭은 비균일 열전도성 반응블럭과 팽창흑연의 양이 같고 혼합비는 0.6으로 하여 염의 양과 반응블럭의 크기도 같게 하였으며, 겉보기 밀도는 317 kg/m³이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열전달 특성

Fig. 5와 6은 비균일 열전도성 반응블럭과 균일 열전도성 반응블럭을 같은 온도 제어기로 암모니아의 공급없이 단순 가열한 것이다. 두 그림을 비교해 보면 Fig. 5의 비균일 열전도성 반응블럭이 반응기 안쪽과 바깥쪽의 온도 차이가 훨씬 작게 나타나고 있는데 이것은 비균일 열전도성 반응블럭의 열전달 특성이 균일 열전도성 반응블럭보다 좋아서 반응기 벽으로부터 공급되는 열을 반응블럭 안쪽으로 잘 전달해 주기 때문인데, 이것은 비균일 열전도성 반응블럭을 제안할 때 예상했던 결과이다. 이러한 열전달 특성은 합성 단계에서 반응블럭 중심에서 발생한 열을 바깥쪽으로 잘 유도하는 효과를 하게 될 것이며, 또한 분해단계에서는 반응기 벽으로부터 전달되는 열을 반응기 안쪽으로 잘 전달하여 초기 분해반응 속도의 향상과 전화율을 1.0에 가깝도록 유도하는 역할을 하게 될 것이다.

3.2. 반응속도

Fig. 7과 8은 각각 최초 합성반응 속도를 나타내는 것으로 균일 열전도성 반응블럭의 전화율이 약간 높게 나타나고 있다. 제작한 비균일 열전도성 반응블럭은 제일 바깥쪽 부분의 겉보기 밀도가 394 kg/m³이므로 물질전달에 문제가 있을 수 있으며, 따라서 Fig. 7에서와 같이 초기 반응속도 및 전화율이 작게 나타난다고 생각된다. 하지만 Fig. 8은 합성반응을 4번 반복했을 때의 반응속도를 비교한 것인데 Fig. 7과는 다르게 비균일 열전도성 반응블럭이 더 좋은 반응특성을 나타내고 있고,

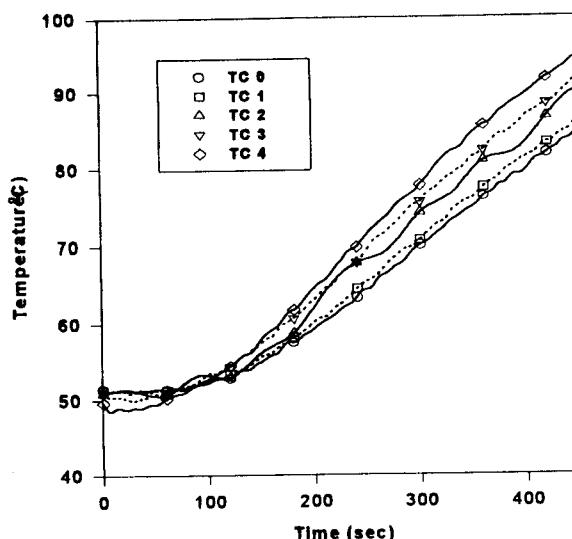


Fig. 5. Temperature profile of non-uniform thermal conductive reaction block without reaction.

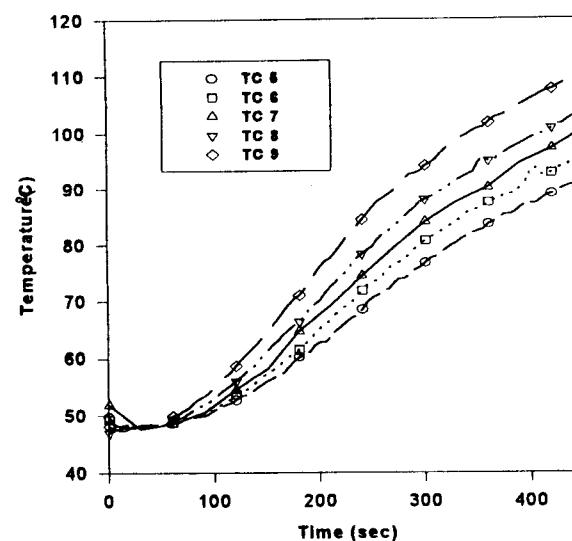


Fig. 6. Temperature profile of uniform thermal conductive reaction block without reaction.

특히 초기 반응속도가 Fig. 7에 비하여 월등히 향상돼 있음을 알 수 있는데 이것은 반응이 반복되면서 반응블럭의 부피팽창이 수반되고 따라서 물질전달 특성이 향상되어 최초 합성반응 시의 문제점인 물질전달 문제가 개선되었기 때문이라고 생각된다.

3.3. 반응블럭내의 온도변화

합성반응은 발열반응이므로 반응블럭내의 온도는 상승하게 되며 반응기 벽쪽에서 열이 제거되므로 발생한 열은 반지름 방향으로 전달된다. Fig. 9와 10은 최초 합성반응시 반응블럭 내의 온도변화를 나타내는 것인데 범례에서 0번과 5번은 제일 안쪽 온도센서를, 4번과 9번은 제일 바깥쪽 온도센서를 나타낸다. 비균일 열전도성 반응블럭의 경우 도달하는 최고온도는

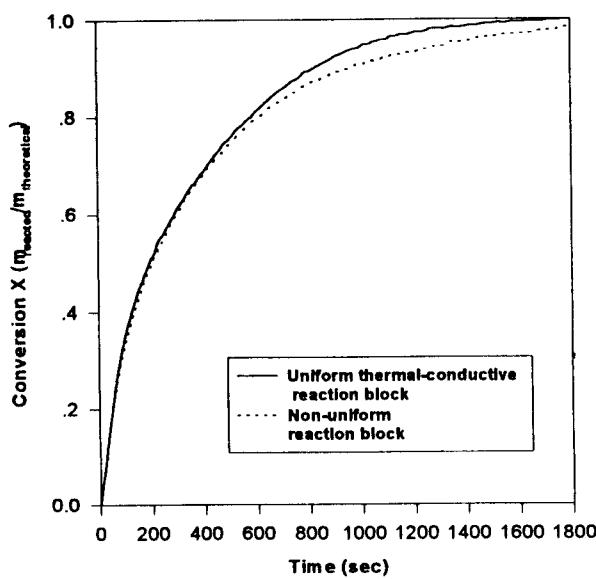


Fig. 7. Comparison of the reaction rate of uniform and non-uniform thermal conductive reaction block of NiCl_2 (G.R. = 0.6, 1st cycle reaction).

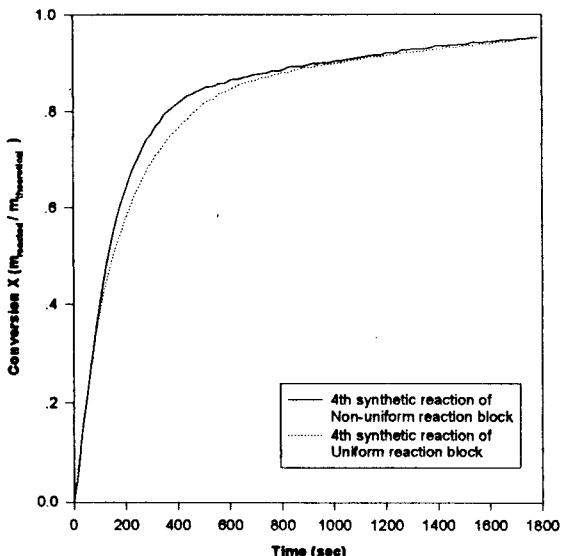


Fig. 8. Comparison of the reaction rate of uniform and non-uniform thermal conductive reaction block of NiCl_2 (G.R. = 0.6, 4th cycle reaction).

140°C 정도이고 제일 바깥쪽 온도센서의 최고 온도는 130°C보다 낮다. 하지만 균일 열전도성 반응블럭은 최고온도가 150°C 정도이고, 제일 바깥쪽 온도 센서의 최고 온도는 130°C를 넘고 있다. 비균일 열전도성 반응 블럭은 바깥쪽에 염이 많이 존재 하며 따라서 발생열이 다른 부분보다 많게 된다. 그럼에도 불구하고 비균일 열전도성 반응블럭이 제일 바깥쪽 부분의 온도가 균일 열전도성 반응블럭보다 낮은 것은 반응기 벽으로의 열전달이 잘 이루어지기 때문이라고 생각된다. 겉보기 밀도가 279kg/m³에 해당하는 2번 온도센서 위치까지는 거의 같은 속

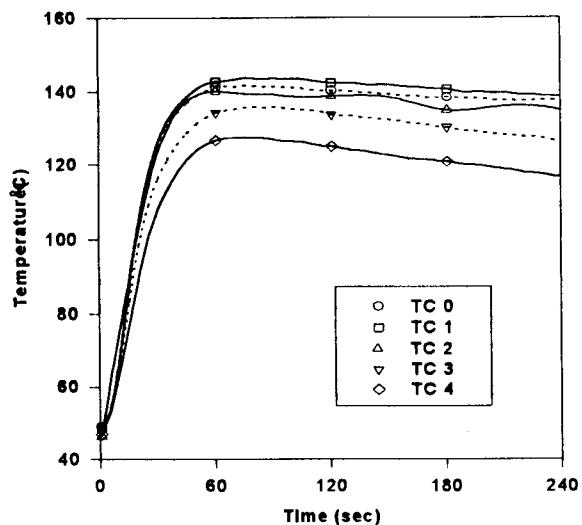


Fig. 9. Temperature profile of non-uniform thermal conductive reaction block for 1st cycle reaction.

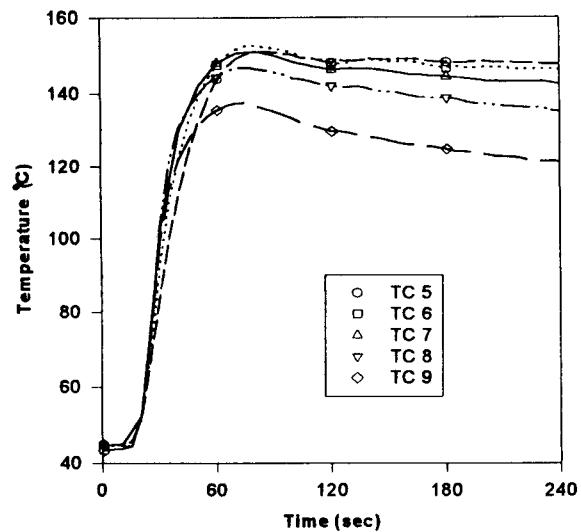


Fig. 10. Temperature profile of uniform thermal conductive reaction block for 1st cycle reaction.

도로 반응이 진행하는 것을 알 수 있으며 이것은 이 지점까지는 물질전달 문제가 없음을 시사한다. 반면 균일 열전도성 반응블럭의 경우 바깥쪽이 먼저 온도가 상승하고 있는데 이것은 반응초기에 암모니아가 잘 확산되어 있음을 의미한다.

Fig. 11과 12는 합성반응을 반복하였을 때 4번째 합성반응의 온도 변화를 나타낸다. 첫 번째 반응에서와 마찬가지로 비균일 열전도성 반응블럭의 온도가 균일 열전도성 반응블럭보다 반응블럭내의 온도가 낮게 나타나고 있으며 이것은 비균일 열전도성 반응블럭의 반지름 방향으로 증가하는 열전도도에 의해서 발생한 열이 반응기 벽쪽으로 유도되고, 또한 반응기 벽에서 열이 잘 제거되기 때문이다. 암모니아와 금속염 사이의 반응은 열역학적 평형온도와 실제 반응블럭의 온도차이 혹은 평형 압력과의 차이에 의해 일어나고 그 차이가 클수록 반응은

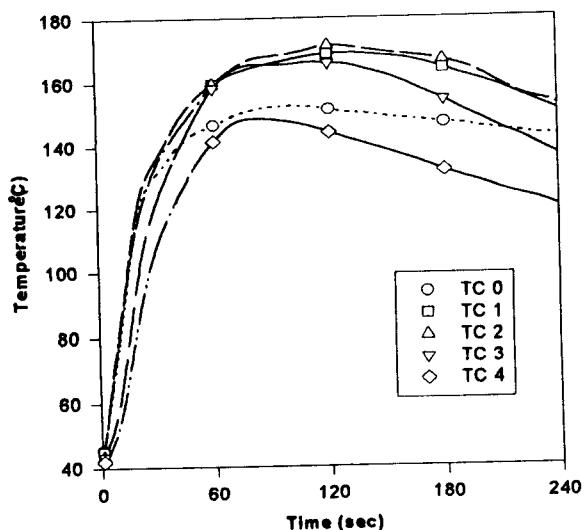


Fig. 11. Temperature profile of non-uniform thermal conductive reaction block for 4th reaction.

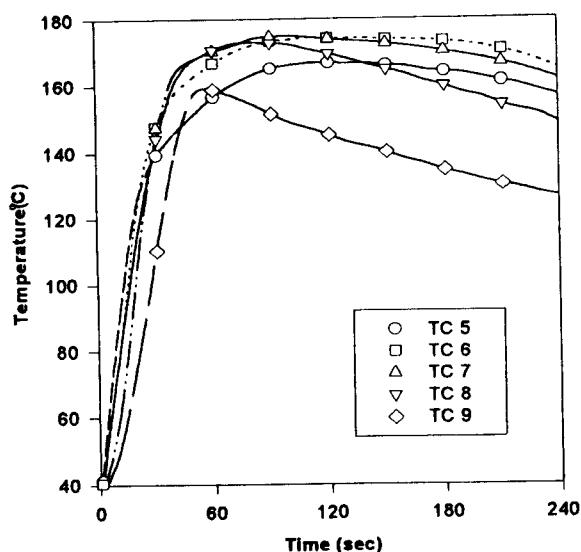


Fig. 12. Temperature profile of uniform thermal conductive reaction block for 4th cycle reaction.

빨라지게 된다. 특성은 바로 평형온도와의 차이가 크다는 것을 의미하며 따라서 반응속도가 느려지는 것을 억제하는 효과를 유발하게 된다.

첫 번째 반응의 온도변화와 비교하면 4번째 반응이 온도가 상승해 있음을 알 수 있는데 반응속도의 비교에서 밝혀진 바와 같이 반응의 반복에 따라 물질전달 특성이 개선되어 반응 초기 암모니아의 확산이 용이해져서 초기 반응속도가 커졌기 때문이다. 이것은 첫 번째 반응의 경우 2번 온도센서까지 비슷하게 온도가 상승했지만 4번째 반응의 경우는 3번 온도센서까지 비슷하게 온도가 상승하고 있는 것으로도 알 수 있다.

비균일 열전도성 반응블럭에서 4번째 부분의 겉보기 밀도가 337kg/m^3 이고 균일 열전도성 반응블럭의 겉보기 밀도가 317

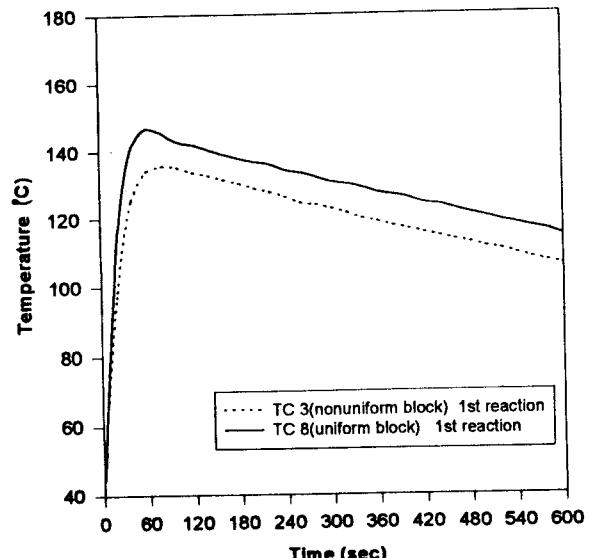


Fig. 13. Comparison of temperature profile at the same location of uniform and non-uniform thermal conductive reaction block for 1st cycle reaction.

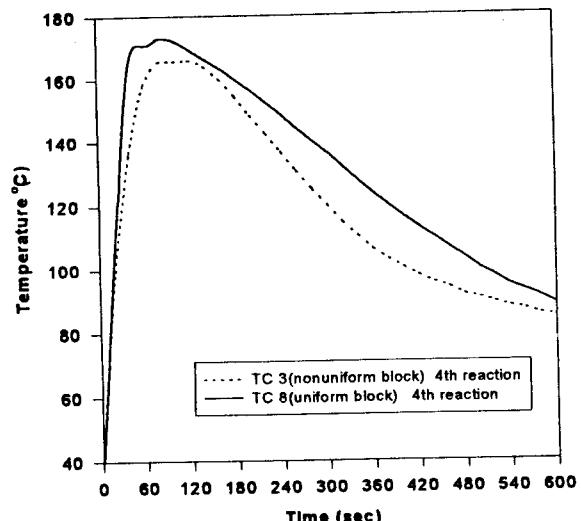


Fig. 14. Comparison of temperature profile at the same location of uniform and non-uniform thermal conductive reaction block for 4th cycle reaction.

kg/m^3 이므로 비슷하기 때문에 비균일 열전도성 반응블럭의 3 번 온도센서와 균일 열전도성 반응블럭의 8번 온도센서의 온도를 비교하여 Fig. 13과 14에 나타내었다. Fig. 14에서 비균일 열전도성 반응블럭의 온도가 Fig. 13의 1st cycle보다 빨리 온도가 떨어지고 있는데 이것은 반응이 여러번 진행되면서 화산형으로 블럭이 부풀어 오르면서 공극률이 증가하여 생기는 것이다. 공극률의 증가는 곧 물질전달 특성을 향상시켜 주며 반응 초기에 빠른 암모니아의 확산현상으로 반응이 많이 진행된다. 그래서 반응이 끝남으로 인해 평형에 더 빨리 도달되어 더 이상 암모니아와 금속염과의 반응이 일어나지 않아 1st cycle

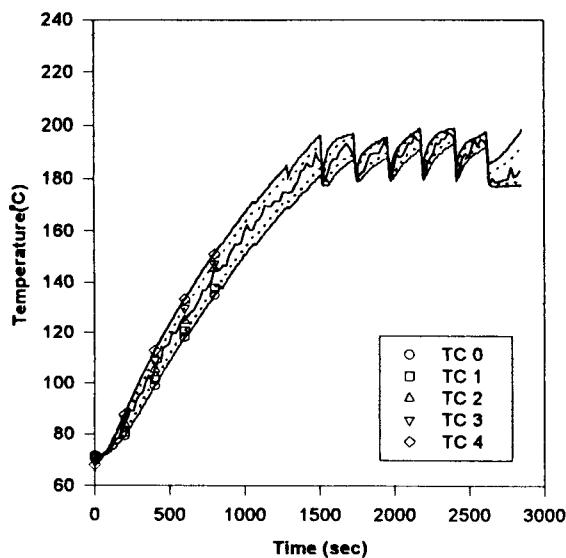


Fig. 15. Temperature profile of non-uniform thermal conductive reaction block for decomposition.

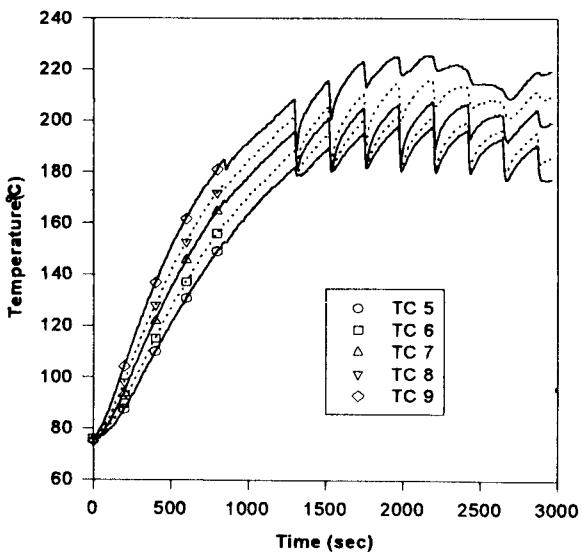


Fig. 16. Temperature profile of uniform thermal conductive reaction block for decomposition reaction.

보다 온도가 더 빨리 떨어지게 되는 것이다.

Fig. 15와 16은 합성반응 후 반응블럭을 250°C까지 가열하면서 5분 간격으로 밸브를 열어 암모니아를 hood로 배출시킬 때의 온도 변화이다. 반응블럭의 제일 안쪽 온도와 바깥쪽 온도의 폭을 보면 역시 비균일 열전도성 반응블럭의 폭이 균일 열전도성 반응블럭의 폭보다 훨씬 적음을 알 수 있고 이것은 비균일 열전도 반응블럭의 열전달 특성이 균일 열전도 반응블럭보다 좋다는 것을 의미한다. 한편 분해반응은 이에 필요한 열이 반응기 벽을 통해서 공급되므로 반응블럭의 바깥쪽부터 일어나게 되는데 Fig. 15와 16을 보면 밸브를 여는 순간에 각 부분의 온도가 내려가게 되는데 초기에는 가장 바깥쪽의 온도가 가장 많이 내려가지만 시간이 지나면서 하강하는 폭이 점점

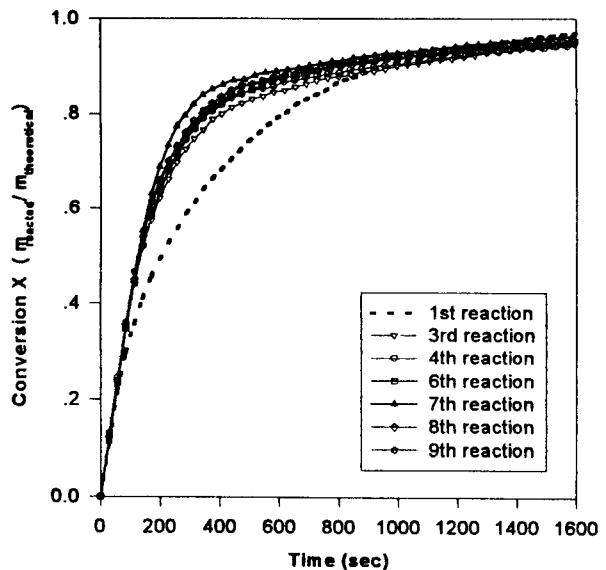


Fig. 17. The effect of reaction cycles on the reaction rate of non-uniform thermal conductive reaction block.
(G.R. = 0.6, Salt : NiCl₂)

줄어들고 반대로 점차로 안쪽 부분의 온도 하강이 커짐을 알 수 있다. 이것으로부터 분해반응은 역시 바깥에서 일어난다는 것을 알 수 있다.

3.4. 반응의 반복에 따른 반응의 재현성

반응의 재현성은 실제 화학 열펌프에서 안정적이고 믿을 수 있는 성능을 보장하기 위해서 매우 중요한 문제이며 또한 화학 열펌프의 상용화 지표라고도 볼 수 있다. 비균일 열전도성 반응블럭을 합성반응 후 진공하에서 2시간 30분동안 250°C로 가열하면서 암모니아를 분해시켜 합성된 암모니아를 충분히 제거한 후 다시 합성반응을 하는 방법으로 반응의 반복 실험을 9번 수행하였다. Fig. 17에서 보는 바와 같이 최초 합성반응은 초기 반응속도가 느리지만 반응을 반복하면서 초기 반응 속도가 빨라지는 것을 알 수 있다. 합성반응을 9번 반복해도 그림에서와 같이 반응의 재현성이 매우 좋다는 것을 알 수 있으며 특히 합성 반응 후 암모니아를 제거하기 위해서 진공펌프로 진공을 유지했는데 실제 열펌프 시스템에서는 이 보다는 덜 격렬한 반응조건이므로 반응블럭의 손상이 훨씬 적을 것이라고 예상되므로 반응의 재현성이 충분히 보장될 수 있다고 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서 새롭게 제안된 비균일 열전도성 반응블럭을 제조하여 균일 열전도성 반응블럭과 열전달 특성 및 반응 특성을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 반지름 방향으로 열전도성이 증가하도록 제작된 비균일 열전도성 반응블럭의 제일 안쪽과 바깥쪽의 온도차이가 균일 열전도성 반응블럭보다 작으며 이것으로부터 비균일 열전도성 반응블럭의 열전달 특성이 훨씬 좋음을 알 수 있다.

2. 이러한 좋은 열전달 특성은 열역학적 평형온도와의 차이를 균일 열전도성 반응블럭보다 크게 하여 반응속도 저하를 막아준다.
3. 비균일 열전도성 반응블럭은 반응이 반복됨에 따라 비가 역적 부피 팽창이 일어나며 이로 인하여 물질전달 특성이 개선된다.
4. 반복적인 반응에서도 반응블럭의 재현성이 있음을 알 수 있다.
5. 비균일 열전도성 반응블럭을 사용함으로써 합성반응시 발생열을 원활하게 제거할 수 있으며 반응기 벽쪽에 염이 많이 몰려 있으므로 분해반응 초기시에 암모니아 분해량 증가시킬 수 있으며, 반응기 벽쪽의 겉보기 밀도를 크게 함으로써 반응기 벽과의 열전달 계수를 증가하여 열교환 유체의 출력(thermal power)이 증가하는 효과를 얻을 수 있다.

감 사

이 연구는 학술진흥재단의 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며 지원해 주신 학술진흥재단에 진심으로 감사드립니다.

사 용 기 호

m_g	Mass of graphite	[kg]
m_{salt}	Mass of salt	[kg]
V_b	Volume of block	[m ³]

Greek Letters

ρ_i , ρ_b	Apparent density of reaction block	[kg/m ³]
$\rho_{graphite}$	Density of graphite	[kg/m ³]
ω	Graphite ratio	

참 고 문 헌

1. “국내 에너지 경제구조”, 경제연구원(1994).
2. 냉동공조기술, 편집부, 8, 6(1991).

3. 최승훈, 고려대학교 박사학위논문(1995).
4. 한국에너지기술연구소, 과학기술처 보고서(1994).
5. 한국에너지기술연구소, 과학기술처 보고서(1995).
6. V. Goetz, F. Elie and B. Spinner, *Heat Recovery Systems & CHP*, 13, 79(1991).
7. U. Rockenfeller & L. D. Kirol, *Proceeding of IAHPC*, 31, 433(1994).
8. I. Fujiwara and M. Sato, *Refrigeration(JAPAN)*, 60, 24 (1985).
9. 이종호 등, 통상산업부 보고서(1995).
10. G. Wettermark, et al., “Storage of Heat - A Survey of Efforts and Possibilities”, Swedish Council for Building Research(1979).
11. 조명제 등, 한국동력자원연구소(1985).
12. R. Best, M. A. R. Eisa and F. A. Holland, *Heat Recovery Systems & CHP*, 7, 167(1987).
13. M. Balat and B. Spinner, *Heat Recovery System & CHP*, 13, 277(1993).
14. M. Taube, *Nuclear technology*, 38, 62(1978).
15. Coste, et al., US Patent 4, 595, 774(1986).
16. Roca, et al., US Patent 022, 5, 86(1992).
17. R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot, “Transport Phenomena”, John Wiley & Sons, Inc(1960).
18. R. E. collins, “Flow of Fluids through Porous Materials”, Reinhold Publishing Corp., London(1961).
19. R. Jadot, et al., *Solar Energy Appl. Dwell*, 193(1982).
20. R. Jadot, et al., *Study of A Chemical Heat Pump*, 400 (1984).
21. R. M. Dunlup, “Heat Driven Heat Pump Using Paired Ammoniated Salts”, No. 6-182367., US Pat.(1980).
22. N. Mazet, P. Meyer, P. Neveu and B. Spinner, *Proceeding of IAHPC*, 31, 407(1994).
23. U. Rockenfeller, 8, US Pat. 90-01171(1989).
24. V. Goetz and A. Marty, *Chem. Eng. Sci.*, 47, 4445(1992).
25. M. Lebrun and B. Spinner, *Chem. Eng. Sci.*, 45, 1743(1990).