

한국에너지공학회(1999년도)  
춘계 학술발표회 논문집 P185~191

## 화학축냉용 무기염들의 수화반응 및 열 및 물질전달 향상방안

김상욱, 한종훈, 황용준, 이건홍

포항공과대학교 화학공학과

### Study of Hydration Reaction Characteristics of Inorganic Salts for Chemical Cold Storage and Method of Enhancement of Heat and Mass Transfer

Sanguk Kim, Jong Hun Han, Yongjun Hwang, Kun-Hong Lee

Department of Chemical Engineering Pohang University of Science and Technology

**Abstract**-An air-conditioning system based on the chemical heat storage principle was considered.  $H_2O$  was chosen as the reaction gas and the working fluid as well.  $Na_2S$ ,  $CaCl_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$  and  $MnSO_4$  were tested as the solid reactants by using Cahn pressure balance.  $Na_2S$  was superior to other salts in respect of high capability of absorption of water gas, 5 moles of  $H_2O$  per unit mole of  $Na_2S$ , and adequate temperature of adsorption,  $65^\circ C$  at 7torr, and of desorption,  $130^\circ C$  at 76torr. Clausius-Clapeyron diagram of  $Na_2S$  was obtained via adsorption experiments at several vapor pressures of water gas.

To enhance heat and mass transfer characteristics, usually below  $1W/m K$ , of the reactor bed of general adsorption systems, expanded graphite block was adapted as the support of  $Na_2S$  salt. Expanded graphite blocks had thermal conductivity values of  $20\sim 80W/mK$  with respect to  $100\sim 400kg/m^3$  of block bulk density. Permeability values of expanded graphite blocks were  $10^{13}\sim 10^{14}m^2$  with respect to  $100\sim 300kg/m^3$  of block bulk density showing highly decreasing values of permeability, below  $10^{-14}m^2$ , in the range of above  $150kg/m^3$  of block bulk density.

#### 서론

여름철 발전소의 부하량의 경우, 주간과 야간의 부하량에 큰 차이가 있어서 주간 첨두부하 시에 비해 야간의 부하량은 매우 작고 많은 잉여전력이 버려진다. 따라서 이러한 값싼 심야잉여전력을 이용하는 방안들이 많이 강구되어지고 있으며, 그 중의 하나가 바로 화학축냉이다.

일반적으로 상변화나 화학변화는 잠열과 화학반응열을 수반하고 이를 이용하여 화학열펌프에 응용될 수 있다. 화학열펌프는 폐열회수나 승온, 냉동, 증열 등의 작동모드로 사용되어질 수 있고, 반응물질을 분리시켜둠으로써 축열 및 축냉이 가능하다.<sup>[1,2,5,6,7,8]</sup>

물은 증발 잠열이 매우 크고 독성이 없으므로 매우 유망한 작동매체이다. 현재 공업용으

로는 대부분 암모니아-물, 리튬-브로마이드 수용액을 이용한 흡수식 열펌프가 사용되어지고 있으나, 리튬-브로마이드 흡수식 열펌프의 경우 그 소형화가 어렵고, 암모니아-물 시스템의 경우 독성과 부식성이 강하므로 가정용 소형 냉방기에 적용이 어려운 점이 있다.

이외에 제올라이트-물, 실리카겔-물, 활성탄-물 그리고 암모니아-활성탄을 이용한 흡착식 열펌프가 연구되어져 왔는데, 냉방 성능계수는 0.4-0.75 범위에서 낮은 편에 속하고, 흡착과 탈착 과정시 반응속도가 반응온도뿐 아니라 반응이 일어나는 표면에서의 반응기체의 농도에 따라서도 달라지게 되는 이중변화계로, 초기 흡/탈착시점 온도 좌우에서 소폭의 온도변화에 대해 반응기체가 모두 흡/탈착하지 못하는 경우가 생기며, 무엇보다도 반응기 부피가 너무 커지는 문제가 있다.<sup>[10]</sup> 이러한 흡착식 열펌프에 비해 화학반응을 이용하는 경우에는 단위 반응열 당 흡수되는 물의 양이 매우 많으며, 반응속도는 반응기체의 농도와는 상관없이 온도에 의해서만 결정되어지는 단순변화계로, 일정온도에서 수화 및 탈수반응을 하므로 실 시스템에 적용 시 재생 및 냉생성 과정에서의 컨트롤이 용이하다.

본 연구에서는 물과의 반응성이 좋은  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$ 와  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 에 대하여 7torr의 저압, 상온으로부터 250°C 범위에서 수증기와의 수화반응을 조사하고, 화학축냉에 적합한 염을 선정하였다. 일반적으로 흡착제나 금속 염들은 자체의 열전도도가 0.1W/mK정도로 매우 낮으므로 시스템에 적용 시 열 및 물질전달 문제가 현저하게 돼므로 이를 해결코자 반응염을 함침할 열전도특성과 물질전달 특성이 좋은 팽창흑연블록을 제조하고 열전달 및 물질전달 특성을 조사하였다.

야간에 심야전력으로 물을 탈착시켜 화학축냉한 뒤, 주간에 밸브를 열어 물 쪽의 증발잠열을 이용하여 에어컨디셔닝에 이용할 경우 여름철 에너지 절감에 큰 효과가 있을 것이다.

## 실험

$\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$ 와  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  등의 수화물을 이루는 축냉용 반응염의 후보물질에 대해, Electro-magnetic Microbalance (CAHN Ins., C-1000)를 이용하여 시간에 따른 단위 축냉매체 1mol 당 반응하는 작동매체로서의 수증기의 mol수를 구하였으며, 일정 압력 하에서 3°C/min의 가열속도 및 1°C/min의 냉각속도에 대해, 증발온도 6.5°C에 대한 평형압력 7torr 하에서  $\text{H}_2\text{O}$ 가 흡수/탈수하기 시작하는 반응온도를 측정하여 온도-압력 평형곡선(Clausius-Clapeyron diagram)을 얻었다. 반응염의 양은 10~50mg의 범위에서 실험되었다. 실험되어진 반응염 중  $\text{Na}_2\text{S}$ 의 경우 일정온도 65°C에서  $\text{Na}_2\text{S}$  1mol당 수증기 5mol로 가장 많은 양의 수증기가 가역적으로 반응하였다.

$\text{Na}_2\text{S}$ 에 대하여 수증기와의 반응압력을 4, 7, 9, 11, 14, 17, 25, 35torr로 바꾸어 가며 수증기와의 흡수/탈수 온도를 측정하였다.

반응염과 함께 섞여 될 흑연의 구조적인 면을 주사현미경(SEM)을 통하여 관찰하였다. 산처리된 가팽창흑연을 700°C ~800°C에서 1분간 열처리하여 팽창흑연을 제조하고, 이 팽창흑연에 대한 팽창온도에 따른 비표면적 조사를 실시하였다. 팽창흑연으로 만든 전도성 블록의 물질전달 정도를 알아보기 위하여 Permporometer(Porous Materials Ins., PMI Automated Capillary Flow Porometer)를 이용하여 흑연블록밀도(bulk density) 100-300 kg/m<sup>3</sup>의 전도성 팽창흑연 블록에 대하여 기체 투과도(Darcy's permeability)를 구하였다. 시편은 지름 3cm의 면적에 대하여, 압력강하 10-32psi의 범위에서 실시하였다.

열전도성 팽창흑연 블록의 열전달 특성은 전이 일차원 열류기법을 이용하여 측정하였다. 시편의 표면을 일정하게 가열하고 동시에 써미스터의 저항변화를 통해 온도를 시간에 따라 측정하였다. 밀도 100-400kg/m<sup>3</sup>의 전도성 팽창흑연 블록에 대하여 2-5°C로 시편 표면을 가열한 뒤에 표면 온도를 초당 300회 측정하였다.<sup>[4]</sup>

**결과 및 논의**

수화물을 쉽게 이루는 반응염 후보로 선정되었던 물질들의 수증기와의 반응을 microbalance(CAHN Ins., C-1000)를 이용하여 측정한 결과 Fig.1과 같은 결과를 보였다.

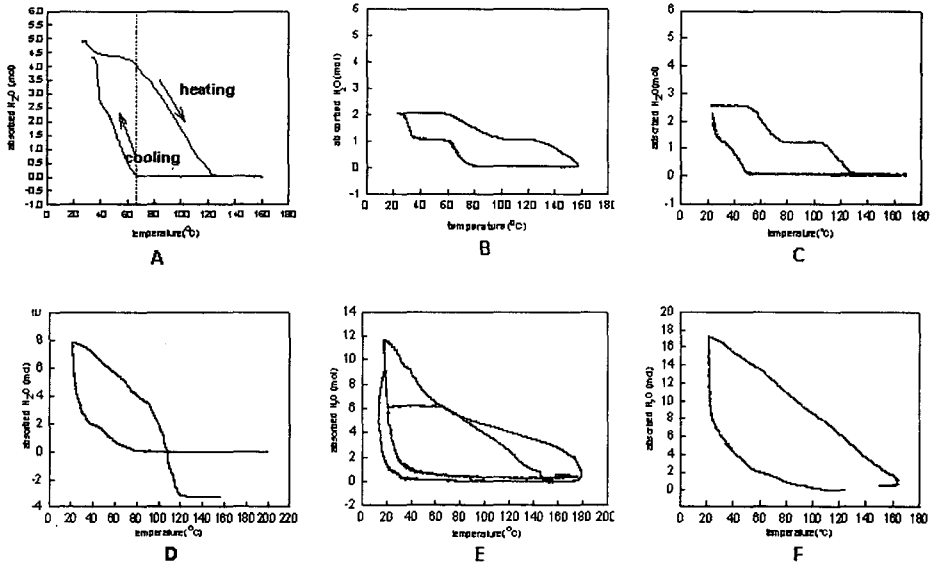


Fig.1. 반응염들에 대한 온도에 따른 수증기 흡수/탈수 반응

A: Na<sub>2</sub>S, B: MnCl<sub>2</sub>, C: BaCl<sub>2</sub>, D: CaCl<sub>2</sub>, E: Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, F: MgCl<sub>2</sub>

Fig.1의 결과를 정리하여 냉방응용범위에서의 수증기와의 반응특성을 표1)에 나타내었다. 냉방응용범위라 함은 여름철 실외온도의 최고점을 35°C라 할 때, 실외온도로써 반응염과 수증기와의 발열반응열을 공냉할 온도로부터 야간에 반응염 재생온도범위까지를 뜻한다. 이 공냉온도 35°C이상에서 반응염 단위 mol당 흡수할 수 있는 수증기 mol수를 구하였다. 냉각속도를 1°C/min으로 하였을 때 초기 흡착온도를 T<sub>ai</sub>(°C), 최종 흡수온도를 T<sub>af</sub>(°C)로 표시하고, 승온속도를 3°C/min으로 하였을 때 초기 탈수 시점을 T<sub>di</sub>(°C), 최종 탈수온도를 T<sub>df</sub>(°C)로 표시하였다.

표1) 냉방응용범위에서의 반응물질의 수증기 부가반응

salts	mol H <sub>2</sub> O	T <sub>ai</sub>	T <sub>af</sub>	T <sub>di</sub>	T <sub>df</sub>
		(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
Na <sub>2</sub> S	4.5	65, 43	38	65	130
MnSO <sub>4</sub>	1	60, 30	25	230	270
BaCl <sub>2</sub>	0	50, 30	20	55	130
MnCl <sub>2</sub>	1	80, 35	30	60	160
MgCl <sub>2</sub>	< 4	118, 20	20	20	165
CaCl <sub>2</sub>	2	80, 40	20	30	120
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1	40	20	80	180

표1)의 실험되어진 반응염들 중 축냉매체로 쓰일 온도범위에서 가장 적합한 반응물은  $\text{Na}_2\text{S}$ 로 수증기온도  $6.5^\circ\text{C}$ 의 냉을 생성하기 위한 평형압인 7torr에서의, 온도변화에 따른 수증기 부가수가 5mol이었으며, 1mol의  $\text{Na}_2\text{S}$  당 4.5mol의 수증기가 빠른 속도로 안정적으로 가역 흡수/탈수함을 보였다. 4.5mol에서 5mol까지의 반응은 매우 느리므로 시스템에 적용시에는 이 부분의 흡수영역은 제외하여야 할 것으로 보인다.

$\text{Na}_2\text{S}$ 를 제외한 다른 반응염들은 흡수하는 수증기 mol수가 매우 작을 뿐 아니라, 흡수되고 탈수되는 온도간에 차이가 크며, 탈수되는 온도가 매우 높아서 냉생성 이후에 반응염을 재생하는데 드는 에너지가 매우 많이 필요하므로 부적합하다.

Fig.1-D,E,F의  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  그리고  $\text{MgCl}_2$ 같은 경우엔 반응염 1mol당 흡수하는 수증기 량은 매우 많으나 그 흡수하는 온도가  $20^\circ\text{C}$ 근처로 매우 낮고, 각각의 수화물들이 수증기에 용해되는 조해성에 기인하는 것으로 판단되며, 조해성이 일어날 경우엔 실제 시스템에 적용 시에 열 및 물질 전달에 있어서 해결 방안이 어렵게 된다. 현재 지향하고 있는 열 및 물질 전달문제 해결책은 팽창흡연을 가압성형한 열전도성 블록으로서 반응염을 함침하였을 때 Fig.1-D,E,F의 반응염들은 용해되어 복합블록의 아래로 내려오게 되고, 계속적인 재생이 어려워 기체-고체계 가역 화학식 축냉매체로는 부적합하다고 판단된다.

Fig.1-E의  $\text{CaCl}_2$ 의 경우엔 수증기 부가반응 이후에 반응염을 재생하는 과정에서 최초의 반응물 질량보다 감소하였는데, 이는  $120^\circ\text{C}$ 이상에서  $\text{CaCl}_2$ 가  $\text{H}_2\text{O}$ 와 반응하여  $\text{HCl}$ 로 손실된 것으로 여겨지며 역시 축냉매체로서 부적합하다고 판단된다.

축냉용 반응염으로 선정된  $\text{Na}_2\text{S}$ 의 재생시 온도가  $130^\circ\text{C}$  이상이므로 실제의 반응 사이클은  $7\text{-}130^\circ\text{C}$  영역에서 이루어 지며, 반응온도를 달리했을 때, 평형 온도-압력을 나타내는 Clausius-Clapeyron 선도가 Fig.2와 같이 얻어졌다. Clausius-Clapeyron 선도에서의 기울기는 반응물의 반응 시 반응기체 1mol 당의 엔탈피 변화(Hr)이며,  $\text{Na}_2\text{S}$  1mol 당 297kJ에 달해서 문헌치인 312kJ에 근사하였다. 또한 y절편을 통해 엔트로피 변화도 알 수 있어, 시스템의 동적모사에 있어 중요한 변수가 되어질 수 있다.

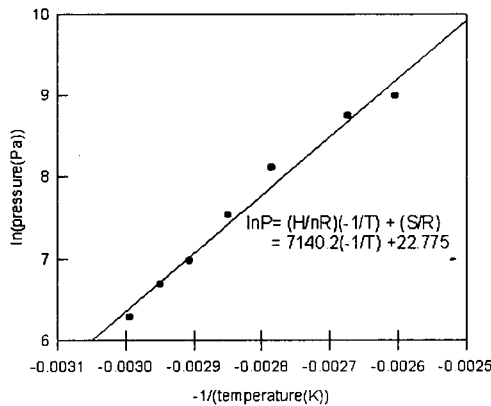


Fig.2. Clausius Clapeyron diagram for  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
 $\ln(P(\text{Pa})) = -H_0/(nRT) + S_0/R$

평형 온도-압력 선도는 Fig.3와 같이 얻어졌으며 이를 통해 시스템의 작동범위와 가능성

을 한눈에 알아볼 수 있어, 시스템을 설계할 수 있다.

반응물로 쓰이는 이러한 금속 염들의 열전도도가 매우 낮으며, 물과의 흡착 반응 시 반응한 표면이 고화되며 부피가 팽창하는 경향때문에<sup>[9]</sup>, 열 및 물질전달 문제를 해결코자 열전도성이 좋은 가팽창흑연(expandable graphite, 중국산)을 800°C에서 팽창시킨 팽창흑연을 조사하였다.

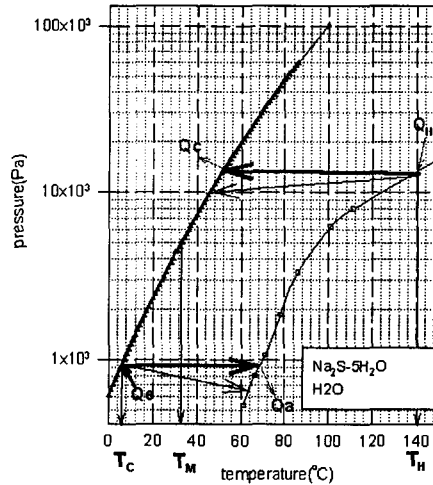


Fig.3. Equilibrium Pressure-temperature diagrams of H<sub>2</sub>O and Na<sub>2</sub>S·5H<sub>2</sub>O

800°C이상에서 열처리한 팽창흑연의 경우 탄소 원자 층 사이의 간격이 벌어져 SEM 사진이 Fig.4와 같으며, 비표면적은 30m<sup>2</sup>/g 이상이 되고 기공율은 0.8이상이며 가압성형시 열전도도는 수십W/mK에 달해, 무기염과 함께 반응기에 축적 시 기공율을 높여 열전달 문제와 함께 물질 전달 문제도 해결할 수 있을 것으로 예상되었다.<sup>[4]</sup>

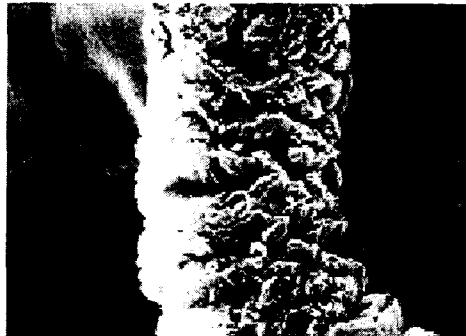


Fig.4. 800°C에서 2분간 열처리된 팽창흑연의 SEM 사진

반응 블록으로 만들었을 때의 물질전달 문제에 대한 고찰로 반응블록의 밀도에 따라 투과도(Darcy's permeability constant)를 구하였더니 Fig.5와 같았다. 기체 투과도는 밀도가 150kg/m<sup>3</sup>이상일 때 급격히 감소하여 10<sup>-14</sup>m<sup>2</sup>/sec이하로 떨어졌다. 기존에 많이 연구되어졌던 암모니아-금속염화물계 반응에 응용되었던 팽창흑연블록의 경우 기체투과도의 제한치가

$10^{-13} \text{m}^2/\text{sec}$ 보다 커야 물질전달에 문제가 없는 것으로 실험적으로 알려졌으므로<sup>[3]</sup>, 금속염-수증기계 반응에 있어서는 아직 제한치가 제대로 알려지지 않은 관계로 이 영역을 따른다면 밀도가  $100 \text{kg}/\text{m}^3$  이하여야 할 것으로 판단된다.

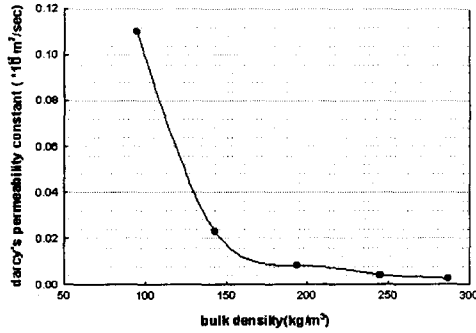


Fig.5. 팽창흑연 블록의 반지름 방향으로의 기체투과도

팽창흑연 블록의 열전도도는 Fig.6과 같았다. 밀도가 100-400  $\text{kg}/\text{m}^3$ 에서 증가할수록, 가압방향, 즉 축방향(B)으로의 열전도도는 20-30  $\text{W}/\text{mK}$ 의 범위에서 별 변화가 없었지만, 반지름방향(A)으로의 열전도도는 40-90  $\text{W}/\text{mK}$  범위에서 급격히 증가하였다. Fig.5를 통하여 열전도성 블록제조 시 흑연블록의 밀도가  $100 \text{kg}/\text{m}^3$  이하의 것이어야 할 때, 열전도도는 20-40  $\text{W}/\text{mK}$ 일 것으로 예상되어지며, 반응염 자체의 낮은 열전달 특성을 충분히 보충하리라 여겨진다.

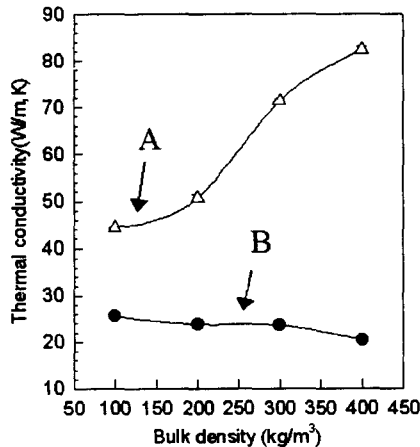


Fig.6. 팽창흑연 블록의 열전도도  
A: 반지름 방향 B: 축방향

### 결론 및 제언

화학축냉용 금속부기염들에 대한 수증기 흡/탈수 반응에 대한 연구결과,  $\text{Na}_2\text{S}$ 는 뛰어난

화학축냉매체임을 나타내었다. 또한 무기염들의 낮은 열 및 물질전달특성은 열전도성 팽창 흑연 블록을 통해 해결할 수 있음을 알았다. 따라서 심야전력을 이용한 가역적, 에너지 절약형 화학축냉 시스템의 개발이 머지않아 가능할 것으로 여겨진다. 향후 흑연블럭의 밀도가  $100\text{kg/m}^3$  이하인 부분에서의 기체투과도 및 열전도도 측정이 추가로 이루어져야 하며, 실험실 규모의 소형 화학축냉 시스템을 제작, 실험함으로써 실제 시스템에서의 작동변수들을 찾고, 상용시스템의 개발 가능성을 검토할 것이다.

#### 참고문헌

1. 백일현, 김영일, 최익수, 최승훈, 이세일, "금속염화물-암모니아계 화학열펌프를 이용한 냉동, 냉각, 승온기술", Chemical industry and technology Vol. 14, No. 1, pp.29-39, 1996
2. 송형근, "화학반응을 이용한 열펌프 및 에너지 저장", 공기조화 냉동공학, 제 22권, 제5호 325-340, 1993
3. P. Neveu and Castaing, "Solid-Gas Chemical Heat Pumps: Field of Application and Performance of the Internal Heat of Reaction Recovery Process", Heat Recovery Systems & CHP, Vol. 13, No. 3, 233-251, 1993
4. J.H. Han, K.W. Cho, K.-H. Lee and H. Kim, "Porous Graphite Matrix for Chemical Heat Pumps", Carbon, Vol.36, No. 12, pp.1801-1810, 1998
5. 박원훈 외, 열저장 시스템의 개발에 관한 연구, 과학기술원 보고서, 1987
6. H.A. de Beijer, "The Economic Analysis of the Salt Water Energy Accumulation and Transformation (S.W.E.A.T.) System", Workshop Proceedings for Heat Pumps and Thermal Storage, Fukuoka, Japan, pp.111- 118, 1993
7. Hans Fellchenfeld and Sara Sarlg, "Calcium Chloride Hexa-hydrate: A Phase-changing Material for Energy Storage", American Chemical Society Vol.24, No.1 pp.130-133, 1985
8. Shroder, J. and Gawron, K., "Latent Heat Storage", Energy Research, Vol.5, pp.102-109, 1981
9. Hideki Yamamoto, Yuuki Sakamoto (Kansay University), Seiji Sanga, Junji Tokunaga (Hitachi Maxel, Ltd.), "Performance of Thermal Energy Storage Unit Using  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$  System Mixed with Ti", The Canadian Journal Of Chemical Engineering, Vol. 68, December, 1990
10. 김종남 외, 흡착식 냉동,공조시스템개발, 한국에너지 기술연구소,1996