

금속염-팽창흑연 다공성 반응매체의 전달특성

한중훈, 김상욱, 이진홍
포항공과대학교 화학공학과 에너지/환경재료 연구실

Transfer Characteristics of Porous Metallic Salt-Expanded Graphite Reactive Media

J.H. Han, S. Kim and K.-H. Lee
Dept. of Chemical Engineering, POSTECH, Pohang, Korea

요 약

화학반응이 일어나는 고정층 반응기의 성능을 모사하고 해석하기 위해서는 반응베드의 열 및 물질전달 특성을 정확히 아는 것이 중요하다. 본 연구에서는 화학열펌프에 사용되는 금속염-팽창흑연 다공성 반응매체의 유효열전도도와 기체투과도를 측정하였다. 유효열전도도는 전이 일차원 열류기법을 이용하여 측정하였고, 기체투과도는 Darcy's law를 이용하여 측정하였다. 팽창흑연이 함유된 반응베드의 유효열전도도와 기체투과도는 흑연을 기준으로 한 겔보기밀도에 따라 각각 14.1-36.5 W/mK, 8.0×10^{15} - 10^{12} m²의 범위에 있었다.

1. 서 론

열펌프 기술은 냉, 난방이 가능한 등의 장점이 많아 가정용으로부터 업무용, 산업용에 이르기까지 광범위하게 적용될 수 있으며, 현재 널리 이용되고 있는 압축식을 비롯하여 흡수식, 흡착식, 화학식으로 크게 분류될 수 있다. 이 중 압축식 열펌프는 최근 오존층파괴의 주요인인 CFC가 몬트리올 협약에 의해 사용이 전면금지 되면서 더 이상의 기술적 발전을 기대하기 어려운 실정이다¹⁾. 화학열펌프는 시스템의 구성에 따라 저급의 열원을 고온으로 승온시킬뿐만 아니라 냉장, 냉동기기 또는 에너지 저장등 다양한 기능을 갖고 있으며, 기존의 압축식 열펌프의 문제점인 CFC계 냉매를 대체, 압축기등의 기계적 구동부분 제거, 일차적 에너지로서 시간, 공간적 이동, 소비전력 절감등의 많은 이점을 가지고 있기 때문에 화학열펌프의 개발은 공조산업뿐만 아니라 전 산업분야에 활용범위는 대단히 많을 것으로 전망되며 열펌프 개발에 따른 기대효과 역시 무한히 클 것이다.

금속염과 암모니아간의 가역반응을 이용한 화학열펌프는 조작압력의 변화에 의해 -50℃의 냉열의 생성에서부터 300℃까지의 승온이 가능한 특징이 있어 많은 연구가 진행되어 왔다^{2,3,4)}. 특히 프랑스의 Perpignan 대학의 Spinner등에 의해 금속염의 낮은 열 및 물질전달 문제를 해결할 수 있는 열전도성 반응블록이 개발되어 상용화에 가장 근접된 기술로 평가받고 있다. 화학열펌프에서 시스템 성능분석과 각 구성요소의 dimensioning은 열전달과 원형(prototype)의 이론적인 모델링을 통하여 많은 연구가 진행되어 왔으나, 고정층 반응기내 반응블록의 전달특성에 대한 지식은 아직까지 부족한 상태이다. 기체-고체 화학반응을 이용하는 화학열펌프의 성능은 고정층 반응기에서의 열 및 물질전달에 의해서 크게 영향을 받는다. 따라서 화학열펌프 반응기의 열전달 해석 및 동적모사를 위해서 반응블록의 두가지 중요한 물성치인 열전도도 및 기체투과도의 정확한 값이 요구된다.

2. 이 론

2-1. 유효열전도도(effective thermal conductivity)

본 연구에서 응용하고자 하는 전이 일차원 열류기법(Transient one-dimensional heat flow technique)은 서미스터(thermistor)를 열원으로 사용하여 시편의 한 표면을 연속적으로

가열하고 동시에 시간의 함수로써 온도변화를 측정하게 된다. 온도변화는 서미스터의 저항 변화로 감지하며, 서미스터의 온도계수와 시편에 제공된 열량, 시편의 길이를 알고 있으므로 시편과 열원의 경계면에서 열방정식(heat equation)을 풀어 열전도도를 알 수 있다.

시편을 길이가 L (x-axis)인 슬랩(slab)으로 간주하면 초기 전이기간 후의 임의의 x 에서 온도변화는

$$T(t) - T_o = \frac{F_o t}{\rho C_p L} + \frac{F_o L}{\lambda} \left[\frac{3x^2 - L^2}{6L^2} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cdot \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 at}{L^2}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \right]$$

where, F_o : a constant heat flux(W/m²)

λ : thermal conductivity

a : thermal diffusivity

로 표현된다⁵⁾. $\rho C_p = k/a$ 로 놓고 정리하면, $x = L$ 에서의 열원의 온도는

$$T(t) - T_o = \frac{Q_o L}{\lambda CD} f(w)$$

$$\text{where } f(w) = w + \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} n^{-2} \exp(-n^{-2} \pi^2 w)$$

$$w = \frac{at}{L^2} = \frac{t}{\theta} \text{ (dimensionless number),}$$

$$Q_o = F_o CD$$

C, D : specimen thickness and width

로 나타낼 수 있다.

시편과 서미스터 사이의 틈(gap)에 의한 불완전한 접촉은 온도강하 ΔT_c 를 고려하면 된다. 서미스터의 열공급이 일정하기 때문에 온도강하는 재빨리 일정온도로 설정이 된다. 즉 일정온도로 설정이 되는 데 까지 걸리는 시간은 틈두께 제곱을 틈에 존재하는 물질-공기층의 열확산도로 나누어 준 값보다 작다. 따라서 초기 전이기간 후의 열원의 온도는

$$T(t) - T_o = \Delta T_o + \frac{Q_o L}{\lambda CD} f(w)$$

로 주어진다. 그리고 열원의 저항변화는

$$R(t) = A + Bf(w)$$

$$\text{where, } A = R_o [1 + \alpha \Delta T], \quad B = R_o \alpha \frac{Q_o L}{\lambda CD}$$

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T}$$

로 주어진다. 따라서 실험으로 구한 저항변화 R(t) 와 이론적으로 구한 f(w) 를 가지고 θ 를 변화시키면서, 상관계수가 가장 클 때까지 반복법(iteration)에 의하여 직선관계를 얻는다. 이때 $\theta (=L^2/a)$ 로부터 열확산도, 기울기 B 로부터 열전도도를 구할 수 있다.

2-2. 기체투과도

화학열펌프용 반응블록의 기공내에 암모니아 기체흐름은 Darcy's law에 의한 물질확산을 따른다고 알려져 있다⁶⁾. 반응블록의 기공부피의 대부분이 기공크기가 μm scale 이므로 Darcy's law를 잘 적용할 수 있다. 다만 Darcy's law 는 기공안의 기체흐름이 점성흐름일 때 적용이 되므로, 높은 기체의 유속을 가지 관성항을 무시할 수 없으므로 실험에서 기체의 낮은 유속을 유지하는 것이 중요하다. 안정상태의 유체흐름에서 Darcy's law는 다음과 같

다.

$$m = -\rho \frac{K}{\mu} \frac{dp}{dx} A$$

기체투과도 K 는 암모니아가 이상기체이며, isothermal flow라는 가정하에서 식을 변형하면 다음과 같은 식이 유도된다.

$$K = \frac{2q\mu L}{A} \left(\frac{P_2}{P_1^2 - P_2^2} \right)$$

여기서 q 는 기체의 유량속도, L 은 시편의 길이, A 는 시편의 단면적이다. P_1 과 P_2 는 각각 upstream과 downstream 의 압력이다.

3. 실험

열전도도와 기체투과도 측정을 위한 온도 및 압력의 실험조건은 DSC로 부터 얻은 열역학적 평형관계로부터 결정하였다. Fig.1은 열전도도 측정을 위한 장치이다. 시편을 열원인 서미스터와 긴밀한 접촉이 되도록 압박하였고, 시편이 암모니아와 반응한 후 온도가 안정되도록 약 10 분간 두었다. 시편에 진류를 흘려 보내어 열을 공급하기 위한 전기회로는 일정전원 공급부(Hewlett Packard, HP 6033A) 와 온도센서인 서미스터(Measurement Group, ET-TG-AAU-00500)로 구성되어 있다. 서미스터의 저항(R_o)은 24 °C에서 50.0 Ω 이었다. 이 회로는 가변저항체와 연결되어 있는데 이 저항값은 열흐름, Q_o 가 일정하도록 서미스터의 저항값과 거의 일치하도록 해야 한다.

사용된 일정전원 공급부의 전원은 7.0V 였으며, 시간에 따른 서미스터의 전압강하는 디지털전압계(Hewlett Packard, HP 34401A) 로써 측정하였으며 초당 50 회 정도 샘플링 하였다. 샘플링된 전압강하는 데이터 처리를 위하여 HP-IB board 를 통하여 컴퓨터로 입력되도록 하였다.

서미스터의 저항변화는 측정된 전압강하, $V(t)$ 와 전기회로에 가해진 전체전압, V_{tot} 를 가지고 다음식에 의해 구하였다.

$$R(t) = \frac{R_s V(t)}{V_{tot} - V(t)}$$

그리고 초기 서미스터에 흐른 전류값은

$$I_o = \frac{V_{tot}}{R_o + R_s}$$

로 계산하였다. 서미스터의 온도계수는 15-150 °C 의 온도범위에서 저항을 측정하고 이차방정식을 이용하여 회귀분석(regression analysis)으로 결정하였다.

장치의 신뢰성을 확인하기 위하여 stainless steel(NIST, SRM 1462)의 표준 시편을 사용하였다. 이것의 열전도도는 14.2 W/mK 이며, 사용된 시편은 6.0mm x 6.5mm x 5.0mm 크기의 직육면체 형태이다. 오차 2.1 % 이내에서 장치의 신뢰성을 확인하였다. 실험에 사용된 시편은 팽창흑연-MnCl₂, CaCl₂, BaCl₂의 복합체이며 기체는 암모니아(Solkatronic, 99.995%)이다.

Fig.2 는 본 연구에서 사용한 기체투과도 장치의 도면을 보여주고 있다. 시편의 크기가 65 x 65 x 10.5 (mm³) 이며, 직육면체의 모양인 시편을 반응기에 삽입하였다. 반응기내의 물과 공기를 제거하기 위하여 탈수가 가능한 온도로 반응기를 가열하고 진공펌프를 이용하여 진공상태로 3 시간동안 두었다. 그 다음 반응기 온도와 암모니아 입구 및 출구쪽의 온도를 정해진 온도로 설정하여 암모니아 기체를 반응기로 유입하였다. 반응시간은 약 4~6 시간 이었다, 정상상태에 도달한 뒤, 양단의 기체의 압력은 압력변환기를 가지고 측정하였으며, 기체의 유량속도는 float type의 기체유량계를 가지고 측정하였다.

4. 결과 및 토의

Fig.3은 $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$ ($n=8,4,2$)에 대하여 흑연의 무게분율(w) = 50 ± 3 % 일 때 겉보기 밀도에 따른 열전도도 결과들이다. 겉보기밀도가 $100\text{--}340 \text{ kg/m}^3$ 일 때, $15.1\text{--}31.0 \text{ W/mK}$ 의 열전도도 값을 나타내었다. 흑연의 무게분율이 작아지면서 열전도도는 현저히 작아졌으며, 겉보기 밀도가 증가할수록 역시 높은 열전도도값을 보였다. 또한 암모니아와 반응된 상태 즉, n 값이 증가함에 따라 높은 값을 나타내었다. 압력을 달리하면서 실험을 한 결과, 압력에 대한 영향은 무시할 수 있었다. Fig.4는 $\text{MnCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$ ($n=6,2$)에 대하여 열전도도 결과들이다. 반응염이 CaCl_2 인 경우와 같은 현상을 보여주고 있으며, 열전도도의 값은 CaCl_2 의 경우보다 다소 낮은 값을 나타내었다. $w = 50 \pm 3$ % 일 때 겉보기밀도가 $90\text{--}240 \text{ kg/m}^3$ 인 범위에서, $14.1\text{--}24.6 \text{ W/mK}$ 의 열전도도 값을 나타내었다. Mauran 등은 $\text{MnCl}_2\text{--NH}_3$ 계를 대상으로 열전도도 실험을 하였으며⁷⁾, 비교하기 위하여 이들의 결과중에서 겉보기밀도를 $100\text{--}240 \text{ kg/m}^3$ 로 한정하였을 때 열전도도의 범위는 $4.0\text{--}24.0 \text{ W/mK}$ 의 범위에 있었다. 이들의 결과는 흑연의 무게분율이 명시되지 않아 직접적으로 비교하기는 곤란하나, 측정방법이 다름에도 불구하고 본 연구에서의 실험결과와 거의 같은 범위에 있음을 알 수 있었다.

Fig.5는 반응염이 BaCl_2 인 경우의 열전도도 결과들이다. $w = 50 \pm 3$ % 일 때 겉보기밀도가 $100\text{--}360 \text{ kg/m}^3$ 인 범위에서, $16.0\text{--}36.5 \text{ W/mK}$ 의 열전도도 값을 나타내었다. BaCl_2 는 암모니아와 반응하여 $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 의 한가지 형태의 ammoniated state를 이룬다. Fig.5에서 보듯이 반응블록내 반응염이 BaCl_2 의 경우가 $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 보다 열전도도가 다소 높거나 거의 유사함을 알 수 있었다. 반응블록의 열전도도는 여러 가지 요인에 의해 의존하면서 변할 수 있지만 임의의 겉보기밀도를 가진 반응블록은 팽창흑연의 기하학적 구조가 반응염에 관계없이 동일하다고 가정할 때, 암모니아와 반응하면서 변할 수 있는 물리적 성질과 구조는 반응블록의 전체 무게에 대한 밀도, 비열 및 반응염의 몰부피변화에 의한 기공율 등이다. 반응염이 암모니아와 반응 시 결합된 물 수가 증가할수록, 밀도와 비열이 동시에 증가하지만 기공율은 감소한다. 그러나 반응염이 암모니아와 반응하지 않았을 때, 반응블록의 밀도는 반응한 상태보다 감소하지만 비열의 감소 폭은 더욱 크다. 반응블록내의 반응염이 $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 8, 4, 2$)나 $\text{MnCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 6, 2$)의 경우에서 알 수 있듯이 n 값이 커질수록 열전도도가 증가함을 관찰하였지만, BaCl_2 는 암모니아와의 반응유무에 따라 거의 비슷한 값을 나타내거나 반응이 없을 때 다소 큰 값을 나타내었다. 이 현상에 대해서는 현재까지 정확한 결론은 내리지 못했으나 반응블록내 반응염이 암모니아와 반응유무에 따라 구조적인 변화보다 비열의 큰 차이에서 오는 것으로 판단된다.

Fig.6은 반응염이 CaCl_2 인 경우, $w = 55$ % 일 때의 기체투과도 결과이다. 반응블록의 겉보기 밀도가 증가할수록 기체투과도는 현저히 감소하였으며, 겉보기밀도가 $80\text{--}300 \text{ kg/m}^3$ 일 때 $3.5 \times 10^{15} \text{ m}^2\text{--}10^{12} \text{ m}^2$ 의 범위에 있었다. 또한 반응염이 암모니아와 반응된 몰수, n 값이 증가할수록 기체투과도는 5-20배 감소하였으며, 염의 함침량이 증가할수록 기체투과도가 더욱 감소함을 알 수 있었다. 함침량과 n 값이 증가할수록 암모니아의 기체투과도가 감소하는 것은 기체투과를 위한 유효기공율(effective porosity)이 감소했음을 의미한다. 이것은 암모니아가 반응블록내의 반응염과 반응하여 최대 4-5배의 몰부피가 증가하여 유효기공의 크기를 크게 감소시킨 것으로 생각된다. 참고로 $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$ 에서 $n = 8, 4, 2$ 일 때, 각각의 몰부피는 $211.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $131.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $91.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 이다. Lu등에 의하면 0.5 bar 의 낮은 조업압력에서 기체투과도가 10^{14} m^2 이하이면 물질전달 문제로 인하여 전체반응속도가 급격히 저하되고 있음을 모사결과로써 보여주고 있으며⁶⁾, 본 실험결과로부터 겉보기 밀도가 200 kg/m^3 이상이면, 낮은 압력하에서는 전혀 사용할 수 없는 반응블록이 될 수도 있음을 의미한다. Fig.7은 반응염이 MnCl_2 인 경우, $w = 55$ % 일 때의 기체투과도 결과이다.

반응염이 CaCl_2 인 경우와 같은 경향을 나타냈으며, ρ_b 가 $80\text{-}250\text{ kg/m}^3$ 일 때 $8.0 \times 10^{-15}\text{ m}^2\text{-}10^{12}\text{ m}^2$ 의 범위에 있었다. Fig.8은 반응염이 BaCl_2 인 경우, $w = 55\%$ 일 때의 기체투과도 결과이다. ρ_b 가 $90\text{-}230\text{ kg/m}^3$ 일 때 $1.1 \times 10^{14}\text{ m}^2\text{-}10^{12}\text{ m}^2$ 의 범위에 있었다.

참고문헌

1. Pons, M., Meunier, F., Cacciola, G., Critoph, R.E., Groll, M., Puigjaner, L., Spinner, B. and Ziegler, F.: *Int J Refrigeration*, **22**, 5-17 (1999).
2. Mezzina, A.: *Int. J. Amb. Energy*, **3**(199), 2, (1982).
3. Wentworth, W. E.; Johnston, D. W.: *Solar Energy*, **26**, 141, (1981).
4. Spinner, B.: *Heat Recovery Syst. CHP*, **13**(4), 301, (1993).
5. Carslaw, H. S. and Jaeger, J. C.: *Conduction of Heat in Solids*; Oxford University Press, Oxford (1959).
6. Lu, H-B., Mazet, N. and Spinner, B.: *Chem. Eng. Sci.*, **51**(15), 3829, (1996).
7. Mauran, S., Prades, P. and L'Haridon, F.: *Heat Recovery Syst. CHP*, **13**(4), 315, (1993).

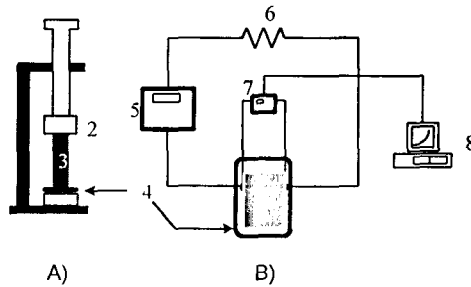


Fig.1. Apparatus for thermal conductivity measurement.

- A) Measuring cell B) Electrical circuit
1. steel clamp 2. thermal insulation 3. specimen
 4. thermistor (temperature sensor) 5. power supply
 6. constant resistor 7. digital multimeter
 8. computer for data acquisition

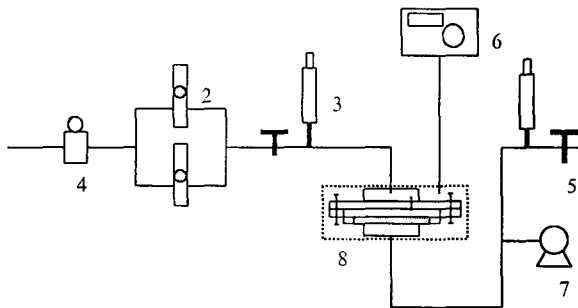


Fig.2. Schematic diagram of apparatus for gas permeability measurements.

- 1: reactor 2: flow meter 3: digital pressure gauge 4: back pressure regulator
- 5: metering valve 6: PID controller 7: vacuum pump 8: heater

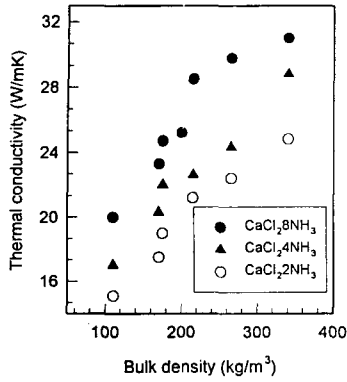


Fig. 3. Thermal conductivity of graphite- $\text{CaCl}_2\text{nNH}_3$ complex.

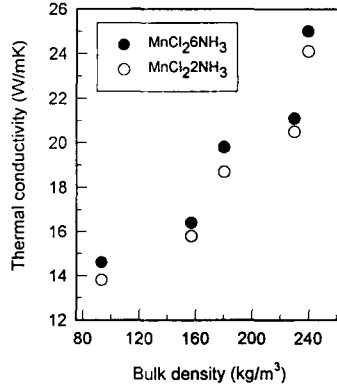


Fig. 4. Thermal conductivity of graphite- $\text{MnCl}_2\text{nNH}_3$ complex.

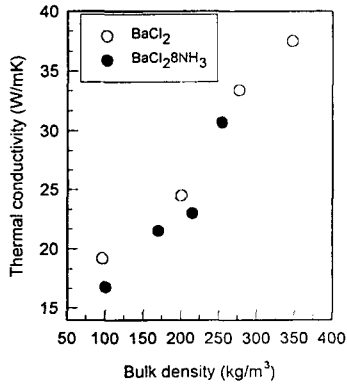


Fig. 5. Thermal conductivity of graphite- $\text{BaCl}_2\text{nNH}_3$ complex.

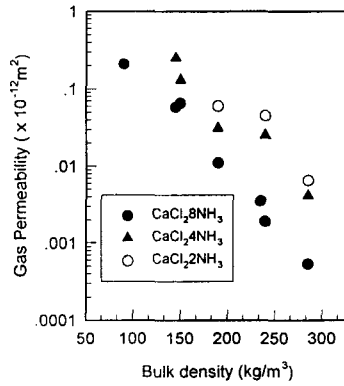


Fig. 6. Gas permeability of graphite- $\text{CaCl}_2\text{nNH}_3$ complex.

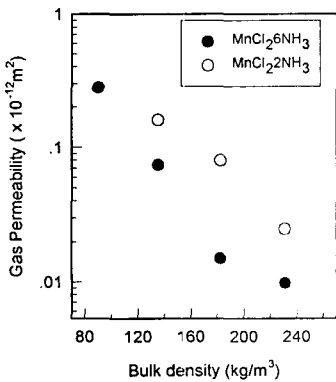


Fig. 7. Gas permeability of graphite- $\text{MnCl}_2\text{nNH}_3$ complex.

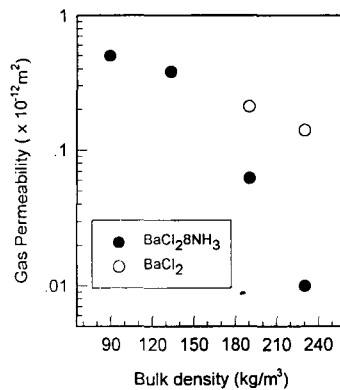


Fig. 8. Gas permeability of graphite- $\text{BaCl}_2\text{nNH}_3$ complex.