

## Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O 열분해 반응속도의 비등온해석

최 호 상 · 박 영 태 · 故 이 수 각

경일대학교 공과대학 화학공학과  
(1997년 9월 18일 접수, 1997년 10월 18일 채택)

### Non-isothermic Analysis of Reaction Rate for the Thermal Decomposition of Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O

Ho-Sang Choi, Young-Tae Park, and the late Soo-Kag Lee

Dept. of Chem. Eng., Kyungil Univ., Kyungsan 712-701, Korea  
(Received September 18, 1997, Accepted October 18, 1997)

요 약 : 본 연구에서는 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O의 열분해 반응계를 이용하여 축열식 열교환기에 적용하기 위한 반응속도의 비등온 해석에 대한 기초 연구를 수행하였다. Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 5H<sub>2</sub>O 계에서 반응의 평형온도가 373K 이하의 저온 온도범위에서 화학축열제로 적합하였으며, 열효율이 일정하여 장시간 사용할 수 있었다. 계 내의 반응 개시온도는 가열속도 증가에 따라 저온영역에서 고온영역으로 이동하였으며, 수증기 분압의 변화가 있어도 저하되지 않았다. 열분해 탈수반응에 의한 반응속도식의 차수는 0.67차로서 반응의 비등온 해석에 의하여 화학축열제로 사용할 수 있었다.

**Abstract** : Fundamental research of non-isothermic analysis of reaction rate has been carried out for the heat storage system using the thermal decomposition of Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O. It was found that the equilibrium temperature of the thermal decomposition reaction was lowered less than 373K in Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 5H<sub>2</sub>O system, but the heat efficiency was unchanged. The initiation temperature of the reaction was varied from low to high temperature region with heating rate. The reaction order of the dehydration reaction by the thermal decomposition was appeared to be 0.67 by non-isothermic analysis, thereby Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O may be used as a hemical heat-storage material.

### 1. 서 론

생활환경의 변화에 따라 에너지 소비량이 점차 증가하고 있고, 화석 열에너지원이 고갈되므로써 에너지 절약기술 이외에도 대체에너지원의 개발이 매우 중요한 과제이다. 현재 석유 대체에너지의 이용기술로는 태양열을 비롯하여 풍력, 소수력, 조력 등을 이용하는 방법을 예로 들 수 있다. 이들 방법중에서도 지구상에서 가장 널리 분포되어 있으며 국내에서도 이용가능성이 큰 부분이 태양열분야로 사료된다. 태양열을 직접적으로 가장 많이 이용되는 형태는 설비형과 자연형으로 나눌 수 있으며, 국내외적으로 많은 연구가 수행되고 있다[1-2].

한편 태양열은 일반적으로 다른 열에너지와 같이 질적 또는 양적인 변동을 수반하며 수요측과 공급측사이에 있어서 시간적 혹은 공간적인 위상차가 존재한다. 이를 유용하게 이용하기 위해서는 열에너지 저장기술 및 열수송 등의 고도의 열전달 기술을 필요로 한다. 또한 태양열에너지는 본질적으로 화석에

너지와는 달리 저장, 농축 및 수송이 매우 어렵기 때문에 열에너지를 가장 효율적으로 이용하는 것이 최대의 문제점으로 대두되고 있다[3].

태양열을 간접적으로 이용하는 장기 열에너지 저장(축열)에 관한 연구로는 지중열, solar pond 등 물의 현열을 이용하는 현열 축열법과 화학반응을 이용한 화학축열법으로 크게 나눌 수 있다. 태양열의 계간축열은 현재 축열밀도(단위 체적 또는 질량당 축열량)가 낮아 축열시설을 위한 많은 공간이 요구됨에도 불구하고 미국을 비롯한 기술 선진국에서는 지중축열 방법에 의한 계간축열 방법을 사용하고 있다[2, 4].

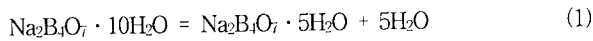
한편 화학반응을 이용한 계간 축열법은 현열 및 잠열을 이용하는 방법에 비해 축열밀도가 수배이상으로, 다른 방법에서는 원리적으로 불가능한 열펌프의 특징을 갖는 장점을 가지고 있다. 화학반응을 이용한 축열법이 축열밀도가 현열축열법에 비해 매우 커서 축열설비의 소형화가 가능함에도 불구하고 실용화에 큰 문제점으로 대두되고 있는 사항은 열의 출입에 따

른 화학물질 자체의 미분화와 미분화에 따른 열전달 속도의 저하, 즉 낮은 열전도율을 나타내기 때문이다.

본 연구에서는 화학반응을 이용한 태양열의 계간 축열에 필요한 화학축열재의 특성을 분석하기 위하여 반응특성이 우수한  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 계에서 열분해 탈수반응 속도를 측정하고, 전열특성에 대한 기초연구를 수행하였다.

## 2. 열분해 반응에 대한 열역학적 고찰

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  입자를 밀폐된 용기중에서 일정한 온도를 유지하는 경우에 다음과 같이 해리(dissociation)하여 화학평형 상태가 된다.



이때, 가열온도가 일정하게 유지되면 열분해에 의해 생성되는 수증기 압력은 일정한 값을 가지게 된다. 이 현상은 먼저 상률(phase rule)로 설명이 가능하다. 즉  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 가 열분해하여 식 (1)이 성립하게 되면, 고체  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 는 일정한 비율로  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 와  $5\text{H}_2\text{O}$ 로 화합하고 있는 물질이다. 따라서 독립성분의 수,  $C$ 는  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 와  $5\text{H}_2\text{O}$ 로써 2개로 볼 수 있다. 또 평형에 있는 상(phase)의 수,  $p$ 는  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$ 의 3개가 되므로 자유도(degree of freedom),  $F$ 는 Gibbs의 상률식으로부터  $F = 1$ 이 된다[6].

$$F = C + 2 - p \quad (2)$$

온도가 일정하면  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 의 열분해 탈수반응에 의하여 생기는 평형 수증기분압, 즉 분해압은 일정한 값을 가지게 된다. 역으로 압력이 일정한 경우에는 그 압력에 대응하는 온도가 정해짐을 의미한다.

일반적으로 열역학적 측면에서는 자유에너지(free energy)  $G$ , 엔탈피(enthalpy)  $H$ , 엔트로피 (entropy)  $S$ , 절대온도  $T$ 라고 하다면, 자유에너지는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$G = H - TS \quad (3)$$

어떤 물질계가 처음상태 1에서 다음상태 2로 변화하는 경우에 각 상태를 첨자 1, 2로 각각 나타내기로 한다. 또한 이 변화가 온도  $T$ 의 등온하에 일어난다고 하고, 이 의미를 뺄첨자 0로 표현하면 다음과 같은 식으로 표시된다.

$$G_1^0 = H_1^0 - TS_1^0 \quad (4)$$

$$G_2^0 = H_2^0 - TS_2^0 \quad (5)$$

두 상태에서 표준 자유에너지의 변화  $\Delta G^0$ 는 반응에 따른 열량  $\Delta H^0$ , 엔트로피의 변화  $\Delta S^0$ 라 두면, 식 (4) 및 식 (5)로부터 다음과 같이 정리될 수 있다.

$$\Delta G^0 = G_2^0 - G_1^0 = (H_2^0 - H_1^0) - T \cdot (S_2^0 - S_1^0) \quad (6)$$

여기서,  $\Delta H^0 = H_2^0 - H_1^0$  및  $\Delta S^0 = S_2^0 - S_1^0$ 이라고 하면 다

음과 같은 식이 성립한다.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (7)$$

한편 일정한 온도에서 평형이 유지되고 있는 반응계에서 반응진행에 따른 자유에너지의 증가하는 값  $\Delta G$ 는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln K_p \quad (8)$$

여기서,  $R$ 은 기체상수이다.  $K_p$ 는 온도가 일정할 때, 일정한 값을 갖는 평형상수이다. 화학평형이 성립할 경우에는 당연히  $\Delta G = 0$ 이므로 식 (8)로부터 다음과 같은 식이 성립된다.

$$\Delta G = -RT \ln K_p \quad (9)$$

이 관계식을 다시 정리하면 다음 식으로 정리할 수 있다.

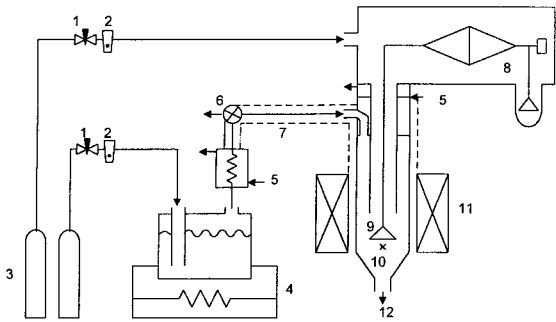
$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \ln K_p} \quad (10)$$

여기서, 본 반응계와 같은 기고반응(gas-solid reaction)계의 경우 불균일계(heterogeneous system) 반응으로 간주하기 때문에 변수가 기체의 분압만으로 나타낼 수 있다[7]. 따라서 온도  $T$ 가 일정하게 유지되기 때문에  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  값이 정해지면 반응계를 둘러싸고 있는 분위기의 압력을 감소시키면 기체의 분압, 즉  $K_p$ 를 변화시키는 현상이 일어난다. 그러므로  $\ln K_p$ 의 값이 작아지게 되면 식 (10)의 분모는 큰 값이 되기 때문에 결국 온도  $T$ 의 값이 낮아지게 된다. 이는 열분해반응을 감압분위기하에 수행하게 되면 감압정도에 따라 반응평형 온도가 저하되기 때문에 축열축진 또는 화학열펌프의 적용가능성을 나타내고 있다.

## 3. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 Fig. 1에서 나타낸 실험장치를 사용하여 시료의 무게변화를 시간에 따라 측정하였다. 이 장치는 TG 및 DSC를 동시에 측정할 수 있는 장치이다. 이 장치는 micro 열천칭과 운반가스(carrier gas) 유통식으로 되어 있으며,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 의 열분해 탈수반응이 일어날 때의 온도는 열천칭내 알루미늄으로 만든 시료통(sample holder)과 기준물질의 시료통 밑에 설치된 Pt/Pt-13%Rh 열전대에 의하여 검출 및 측정을 하였으며, 온도제어용 프로그램 조절기(controller)를 사용하여 일정한 온도를 유지 및 일정한 승온속도로 가열하도록 되어 있다.

실험은  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 의 분말시약(동양화학공업(주) 제품) 약 10mg을 칭량하여 micro 열천칭내의 sample holder에 넣어서 일정속도의 승온실험을 수행하였다. 즉 열천칭의 온도조절기의 승온 프로그램을 설정한 승온 모-드로 지정하고, 상온에서 일정한 승온속도로 가열하여  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 의 열분해 탈수반응을 수행하였다. 이때  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 의 탈수반응에 따른 중량의 감소변화를 연속적으로 측정 및 기록하였다. 본 연



1. needle valve 2. flowmeter 3. gas cylinder 4. heater  
5. cooling water 6. 3-way valve 7. ribbon heater 8. balance  
9. sample holder 10. temp. meas. pt. 11. furnace 12. moisture content meas. pt.

Fig. 1. Schematic drawing of the experimental apparatus.

Table 1. Physical Properties of Material\*

	sp.gr.	m.p.[°C]	solubility	C <sub>p</sub> [cal/°C·mol]
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O	1.73	75	2.7 (20°C)	147
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1.815	-	24.4 (70°C)	47.9 (anhyd)

\* from Lange's Handbook of Chemistry and Chem. Engrs' Handbook.

구에서의 실험조건을 요약하면 다음과 같다.

온도범위 : 상온~523 K  
승온속도 : 1~30 K/min

실험에 사용된 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O과 열분해생성물 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 5H<sub>2</sub>O의 기본물성은 Table 1에 제시하였다.

본 반응해석에 있어서 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O의 열분해 탈수반응의 전환율, X<sub>d</sub>는 다음과 같은 식으로 나타내며 TG에 의해 측정된 무게변화로부터 구하였다.

$$X_d = \frac{1 - W/W_0}{1 - M_{Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O}/M_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}} \quad (11)$$

여기서, M은 분자량을 표시하며, W와 W<sub>0</sub>는 각각 일정한 반응시간이 경과한 후의 시료무게와 초기 시료무게를 나타내고 있다.

#### 4. 결과 및 고찰

Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O의 열분해 탈수반응은 시료의 반응온도를 일정한 범위까지 설정하는 과정에서 시료의 상당량이 이미 열분해 탈수반응이 진행되어지기 때문에 정확한 반응해석이 곤란하다. 따라서 본 연구에서는 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O의 열분해 탈수반응에 따른 열분해 반응속도의 해석은 비등온 반응에 근거하여 실행하였다.

##### 4.1. 반응개시온도 및 열분해 반응속도

비등온 반응실험의 첫번째 단계는 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O의 열분해 탈수반응이 일어나는 온도, 즉 반응 개시온도를 알아둘 필

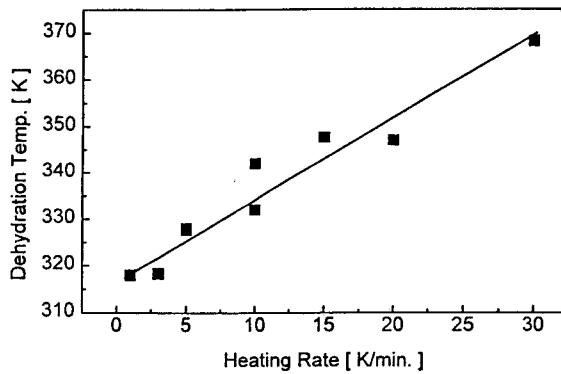


Fig. 2. Effect of heating rate on an initiation temperature.

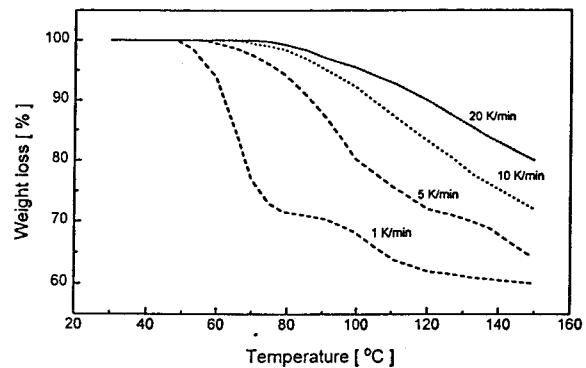


Fig. 3. Experimental result of TGA for borax at the various heating rate.

요가 있다. Fig. 2에는 가열속도에 따른 겉보기 반응 개시온도의 변화를 나타내었다. 여기서 겉보기 반응 개시온도는 일정한 가열속도로 시료를 가열하면서 기록상으로 시료의 무게변화가 생기기 시작하는 온도를 편의상 겉보기 반응 개시온도라고 하였다. 이 그림에서는 가열속도가 증가함에 따라 겉보기 반응 개시온도는 고온영역으로 이동되고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 가열속도차에 따른 반응개시 온도가 변화하는 이유는 아직까지 확실하게 규명되어 있지는 않지만 열전달과 반응과의 균형에 의한 것으로 판단된다. 이와 같은 변화의 추이를 관찰하기 위하여 비등온실험에 의한 열분석(TG 및 DSC)을 수행하였고, 승온속도를 1, 5, 10, 20 K/min로 변화시켜 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O의 열분해 변화율을 Fig. 3에 도시하였다. 이 결과로부터 본 연구에서는 반응해석에 있어서 Sohn 등[8], Lee 등[9]의 비등온 반응실험을 참고로 하여 승온속도 5 K/min의 가열속도를 중심으로 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O의 탈수반응의 반응속도를 해석하기로 하였다.

##### 4.2. 열분해 반응속도 해석

Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O의 열분해 반응속도식을 결정하기 위하여 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O의 고체 반응물에 대하여 m차, 수증기의 분압차에 대하여 n<sub>d</sub> 차로 가정하고, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O의 반응속도를 일반화시켜 다음과 같이 정리할 수 있다[10].

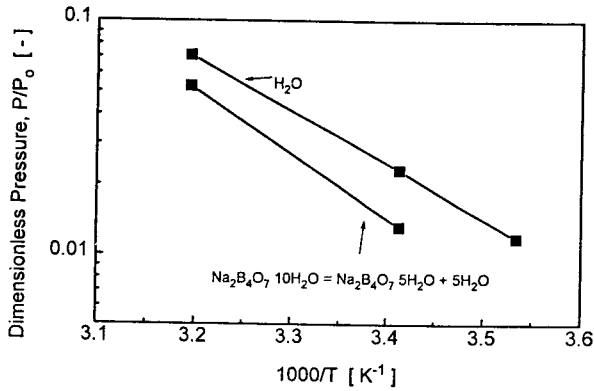


Fig. 4. Equilibrium curve of  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  reaction system.

$$\frac{dX_d}{d\theta} = k_d(1-X_d)^m (P_e - P)^{n_d} \quad (12)$$

여기서,  $k_d$ 는  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 의 열분해 탈수반응의 반응속도 상수이며,  $P_e$ 는 반응평형압력을 나타낸다. 반응평형압력  $P_e$ 는 Fig. 4의  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  열평형 상태에서 다음과 같이 Arrhenius형의 관계식을 얻을 수 있었다.

$$P_e = 4.461 \cdot 10^7 \exp(-5.36 \cdot 10^4 / RT) \quad (13)$$

우선 식 (12)에서 반응차수  $m$ 을 결정하기 위한 조건은 수증기 분압,  $P$ 를 거의 0( $P \approx 0.0$ ) 또는  $P_e$ 보다 매우 낮게 ( $P \ll P_e$ ) 조정하는 것이다.  $P_e \gg P$ 의 조건으로 부터 식 (12)는 반응속도상수  $k_d$ , 반응평형시의 압력  $P_e$ 에 대하여 식 (14) 및 식 (15)의 관계를 사용함으로써 식 (16)과 같이 간단한 식으로 나타낼 수 있다.

$$P_e = A \exp(-E_p / RT) \quad (14)$$

$$k_d = A' \exp(-E_k / RT) \quad (15)$$

$$\frac{dX_d}{d\theta} = A'' \exp(-E_t / RT) (1-X_d)^m \quad (16)$$

여기서,  $A$ 와  $A'$ 는 빈도인자(frequency factor)이고,  $E_p$ 와  $E_k$ 는 활성화에너지(activation energy)이다. 식 (16)에서  $A''$ 와  $E_t$ 는 각각  $A'' = A'' \cdot A'$  및  $E_t = n \cdot E_p + E_k$ 으로 다시 쓴 것이다.

지금 비등온 반응해석은 Freeman 등[11]의 방법을 적용하며, 시료의 온도  $T$ 를 초기온도  $T_i$ 로부터 일정한 가열속도,  $a$  [K/min]로 가열하는 경우에는 다음 식으로 표시할 수 있다.

$$T = T_i + a\theta \quad (17)$$

여기서  $\theta$ 는 시간을 나타낸다. 식 (17)을 식 (16)에 대입한 후 양변에 대수를 취하면 다음과 같은 식이 성립한다.

$$\ln\left(\frac{dX_d}{dT}\right) = \ln\left(\frac{A''}{a}\right) - \frac{E_t}{RT} + m \cdot \ln(1-X_d) \quad (18)$$

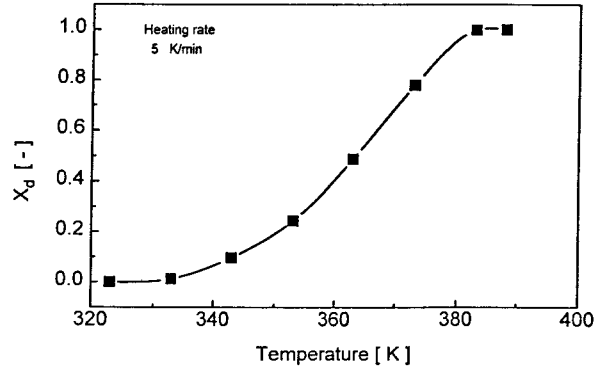


Fig. 5. Plot of  $X_{ds}$  vs. temperature under a constant heating rate of 5 K/min.

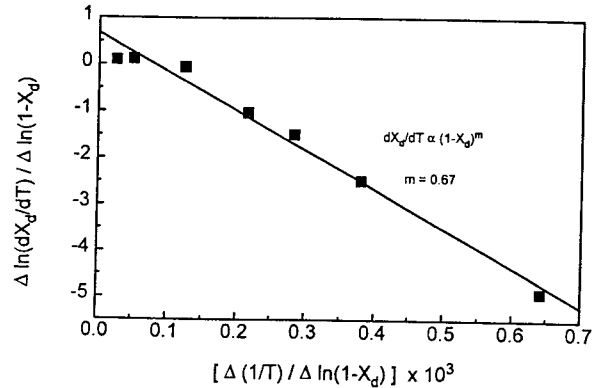


Fig. 6. Plot of  $\Delta \ln(dX_d/dT) / \Delta \ln(1-X_d)$  vs.  $\Delta \ln(1/T) / \Delta \ln(1-X_d)$ .

열분석 곡선상의 임의의 2점에서  $dX_d/dT$ ,  $(1-X_d)$  및  $T$ 의 값을 구하고, 이들의 값을 식 (18)에 대입한다. 특히  $dX_d/dT$ 의 값은  $X_d$ 와  $T$ 의 곡선의 접선에 해당되기 때문에 상관식을 도출하여 미분에 의해 쉽게 구할수 있다. 이때 두 값의 차를 기호  $\Delta$ 로 표시하여 나타내면 다음과 같은 식을 얻는다.

$$\frac{\Delta \ln\left(\frac{dX_d}{dT}\right)}{\Delta \ln(1-X_d)} = m - \frac{E_t}{R} \cdot \frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \ln(1-X_d)} \quad (19)$$

여기서, 식 (19)에서의  $E_t/R$  및  $m$ 의 값은  $\{\Delta \ln(dX_d/dT) / \Delta \ln(1-X_d)\}$  vs.  $\{\Delta(1/T) / \Delta \ln(1-X_d)\}$ 의 그래프를 그리면 직선의 기울기로부터  $E_t/R$ , 절편으로부터 반응차수  $m$ 을 구할 수 있다.

Fig. 5에는 Fig. 3에 도시된 TG의 실험결과를 식 (11)의 전 화율과 온도의 관계로 나타낸 것이다. 이 그림에서는 승온속도를 5 K/min으로 하였을 경우이다. 이 그림에서 온도의 증가에 따라 반응속도가 촉진되어 반응은 373 K 부근에서 반응이 완료됨을 알 수 있었다. 이것은 비교적 저온에서  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 계를 화학적 축열제로 사용하는 것이 타당한 것으로 사료된다.

반응속도를 해석하기 위하여 Fig. 6에  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 의 열분해 탈수반응이 진행되는 동안에 운반가스를 알곤(Ar)으로

한 유통계( $P \approx 0.0$ )를 실험한 결과를 식 (19)의 관계로 정리하여  $\{\Delta \ln(dX_d/dT)/\Delta \ln(1-dX_d)\}$  vs.  $\{\Delta(1/T)/\Delta \ln(1-X_d)\}$  으로 나타내었다. 여기서 반응속도  $dX_d/dT$ 는  $X_d$ 와  $T$ 의 곡선, 즉 Fig. 5를 최소자승법(least square method)으로 상관식을 만들어서 이를 수치 미분법을 사용하여 구할 수 있었다. 이 그림의 절편으로부터 반응차수  $m$ 을 구하였으며, 이때  $m$ 의 값은 약 0.67이었다. 이 값은 등온반응 해석에 있어서 grain model [10]을 근거로 하여 얻을 수 있는 반응차수  $m = 2/3$ 와 잘 일치함을 알 수 있다. 따라서 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O의 열분해 탈수반응에 있어서 탈수반응속도는 고체물질에 대하여 0.67차(order)로 반응이 진행됨을 알 수 있었다.

5. 결 론

본 연구에서는 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O의 열분해 반응계를 이용하여 축열식 열교환기에 적용하기 위한 반응속도의 비등온 해석에 대한 기초연구로서 다음의 결과를 얻었다.

- 1) Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O / Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 5H<sub>2</sub>O계의 반응은 평형온도가 373 K 이하의 저온 온도범위에서 화학축열재로 적합하였으며, 열효율이 일정하여 장시간 사용할 수 있었다.
- 2) 계 내의 결보기 반응 개시온도는 계 내의 가열속도 증가에 따라 저온영역에서 고온영역으로 이동하였다.
- 3) 열분해 탈수반응에 의한 반응속도식의 차수는 0.67차로서 반응의 비등온 해석에 의하여 화학축열재로 사용할 수 있었다.

감 사

본 논문은 통상산업부 에너지자원기술개발지원센터(RACER)의 대체에너지기술개발지원 및 경일대학교 학술연구지원에 의하여 수행되었기에 감사드립니다.

사 용 기 호

$a$	: heating rate	[ K/min ]
$A, A', A''$	: frequency factor	[ - ]
$C$	: no. of component	[ - ]
$C_p$	: specific heat	[ cal/°C·mol ]
$E_p, E_k, E_i$	: activation energy	[ J/mol ]
$G$	: free energy	[ J/mol ]
$H$	: enthalpy	[ J/mol ]
$k_d$	: reaction rate constant	[ min <sup>-1</sup> ]
$K_P$	: equilibrium constant	[ - ]
$m$	: reaction order	[ - ]
$M$	: molecular weight	[ kg/mol ]

$n_d$	: reaction order	[ - ]
$p$	: no. of phase	[ - ]
$P$	: dimensionless partial pressure	[ - ]
$R$	: gas constant	[ J/mol-K ]
$S$	: entropy	[ J/K ]
$T$	: absolute temperature	[ K ]
$W$	: sample weight	[ kg ]
$X_d$	: conversion rate	[ - ]
$\theta$	: reaction time	[ min ]

Superscript

$o$	: isotropic state
-----	-------------------

Subscripts

$I$	: initial state
$2$	: final state
$e$	: equilibrium
$i$	: initial

참 고 문 헌

1. P. J. Lunde, "Solar thermal engineering", John Wiley & Sons(1980).
2. 한국태양에너지학회편, "태양에너지핸드북", 태림문화사(1991).
3. 이수각, 박영태, 배효광, "축열기술의 연구동향", 화학공업과 기술, 9, 115(1991).
4. 윤형기 외, "농어촌 지역의 집단에너지 공급을 위한 계간 축열기술 개발 및 실용화 연구 사업", 대체에너지 사업보고서(1996).
5. 이수각 외, "화학반응을 이용한 계절 축열용 장치개발에 관한 연구 [ I ]", 대체에너지사업보고서(1996).
6. J. M. Smith and H. C. van Ness, "Introduction to Chem. Eng. Thermodynamics", 4th Ed., (1993).
7. 井本 立也, "反應工學", 日刊工業新聞社(1979).
8. H. Y. Sohn and S. K. Kim, *Int. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 19, 550(1980).
9. 이수각, "熱化學反應사이클을利用した化學蓄熱に關する工學的研究", 나고야대학 박사학위논문(1986. 3.).
10. S. K. Lee, H. Matsuda, T. Ishizu and M. Hasatani, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 11, 542(1985).
11. E. S. Freeman, and B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, 62, 394 (1958).
12. 山田幾徳, "化學技術者のための數値解析法", 槇書店(1983).
13. 이수각, 최호상, 박영태, *태양에너지*, 14, 1, 122(1994).