

Na₂B₄O₇ · 10H₂O/Na₂B₄O₇ · 5H₂O 계의 열분해 탈수반응 및 내구성 고찰

최 호 상[†] · 박 영 태

경일대학교 공과대학 화학공학과
(1999년 6월 12일 접수, 1999년 8월 9일 채택)

The Characteristics of the Dehydration Reaction and the Durability for the Thermal Decomposition in Na₂B₄O₇ · 10H₂O/Na₂B₄O₇ · 5H₂O System

Ho-Sang Choi[†] and Young-Tae Park

Department of Chemical Engineering, Kyungil University, Kyungsan 712-701, Korea
(Received June 12, 1999; accepted August 9, 1999)

요 약: 본 연구에서는 Na₂B₄O₇ · 10H₂O/Na₂B₄O₇ · 5H₂O 반응계의 열분해 탈수반응에 의한 반응속도상수를 결정하고 반응계의 재현성 및 화학축열제의 반복사용에 따른 내구성을 검토하였다. 반응계의 열분해 탈수반응의 차수는 1차이었고, 열분해 탈수 반응속도는 수증기의 분압차에 정비례하였다. 반응계의 반응속도상수는 약 0.27이었고, 반응속도상수와 반응차수에 대한 반응의 재현성이 우수하였다. 또한 화학축열제의 내구성은 연속적으로 반복 사용 하여도 활성변화는 ±5% 범위 내에 있었다.

Abstract: This study was carried out to determine the reaction kinetic constant of the dehydration - thermal decomposition of Na₂B₄O₇ · 10H₂O/Na₂B₄O₇ · 5H₂O and to investigate the durability during the repeated use of a chemical heat-storage material and the reproducibility of reaction system. The order of the dehydration reaction was 1st-order. The reaction rate was directly proportional to a partial pressure difference of water steam. The kinetic constant was 0.27 and the reproducibility of dehydration reaction for a kinetic constant and a reaction order was excellent. The activity variation in the durability test of a chemical heat-storage material was within range of ±5% during the repeatedly use in several times.

Keywords: Na₂B₄O₇ · 10H₂O, thermal decomposition, chemical heat-storage material, dehydration reaction

1. 서 론

최근에 생활환경이 윤택해 짐에 따라 에너지의 소비량이 급격히 증가하고 있으며, 에너지원의 대부분이 화석연료가 차지하고 있다. 화석연료는 운반, 저장 등의 사용에는 편리하지만 지구상에서 저장량의 한계에 부딪히고 있어서 향후 고갈될 우려가 있으며, 배기가스에 의한 환경오염도 심각한 문제에 이르러 있다. 화석연료의 배기가스에 의한 환경오염을 줄이고, 대체 및 미활용 에너지를 유효하게 사용하기 위하여 히트펌프를 이용하는 연구가 활발히 수행되고 있다[1-5]. 히트펌프에는 축열밀도가 크고 축열효율이 우수한 화학축열방법이 많이 연구되고 있다. 화학반응을 이용하는 축열법은 현열 및 잠열을 이용하는 축열 방법에 비하여 축열밀도가 수배 이상 크고, 장기간 열저장을 행할 수 있으며, 반응의 선택에 따라서 각각의 온도영역에서 작동이 가능하고, 장치를 보온 단열할 필요가 없다. 따라서 다른 축열 방법에서는 원리적으로 불가능한 히트펌프의 특징을 갖는 장점을 가지고 있다. 화학축열제로는 금속수산화물, 흡착제, 암모니아 화합물, 무기염 수화물, 수산화물 및 유기화학 물질 등이 있다. 또한 화학축열제의 연구로는 Lee 등[6,7]의 CaO/Ca(OH)₂계[8], CaCl₂ · 2H₂O계[9], Na₂SO₄ · 10H₂O계[10], MgO/Mg(OH)₂계[11], CaSO₄ · ½H₂O계[7] 및 Na₂S/Na₂S · 5H₂O계 등

의 여러 가지가 있다.

대체에너지원 중에서 태양열의 이용 가능성이 매우 크므로, 태양열을 이용하는 축열 기술의 개발도 중요한 위치에 이르러 있다. 전보[12]에서 태양열을 장기간 저장하는 히트펌프의 개발을 위하여 중-저온용 화학축열제인 Na₂B₄O₇ · 10H₂O/Na₂B₄O₇ · 5H₂O계의 열분해 탈수반응에 대하여 반응속도 및 전열특성에 대한 연구 결과를 비교적 저온 범위인 373 K 이하의 온도에 대하여 보고하였다. 반응특성은 373 K 이하의 저온 화학축열제로 사용하기에 적합하였으며, 반응 차수는 0.67이었다.

화학축열법이 축열밀도가 커서 축열설비의 소형화가 가능함에도 불구하고 실용화가 어려운 것은 반복사용에 따른 화학물질의 미분화에 의한 열전달 속도의 저하와 반응의 재현성 및 내구성에 문제가 있기 때문이다[13]. 따라서 본 연구에서는 전보[12]에 이어서 Na₂B₄O₇ · 10H₂O/Na₂B₄O₇ · 5H₂O계의 열분해 탈수반응에 있어서 반응속도상수를 결정하고, 반응속도의 재현성을 Runge-Kutta-Gill[14]의 방법으로 검토하고, 반복사용에 대한 내구성을 측정하여 히트펌프제작의 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

본 연구에서 열분해 반응 속도측정에 사용한 장치는 전보[12]에

[†] 주 저자 (e-mail: choih@s@bear.kyungil.ac.kr)

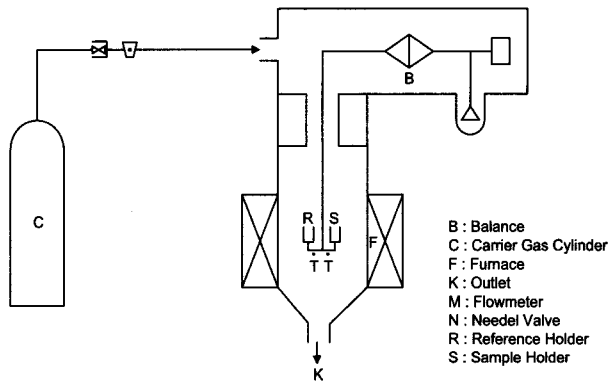


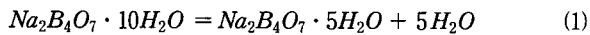
Figure 1. Schematic drawing of the experimental apparatus for durability test.

서와 같이 TG 및 DSC를 동시에 측정할 수 있는 장치로서 micro heat balance와 carrier gas 유통식으로 구성된 장치를 사용하였다. 열분해 반응속도의 측정방법과 사용시약은 전보와 같이 하였다.

내구성 실험에 사용된 장치의 개략도를 Figure 1에 나타내었다. 이 장치는 micro 열천칭과 수증기 발생기로 구성되어 있으며 수증기는 수증기 발생장치내의 니크롬선 가열기(heater)로 공급되는 전력과 냉각기(condenser)의 냉각수의 온도조절에 의해 일정량의 수증기가 발생된다. 발생된 수증기의 운반가스(carrier gas)는 질소를 사용하였으며, 응축방지를 위하여 리본하-터로 가열 및 보온하였다. 이 일정한 농도의 수증기는 열천칭이 있는 석영반응관으로 유입되도록 되어 있다. 반응관을 통과하는 수증기의 농도는 흡습제를 사용하여 무게증가량으로 부터 계산하여 구하였다. 화학반응에 있어서 온도측정은 열천칭 내 백금으로 만든 시료통(sample holder) 밑에 설치된 Pt/Pt-13%Rh 열전대에 의하여 검출 및 측정을 하였으며 온도제어용 프로그램 조절기(controller)를 사용하여 일정온도를 유지하도록 하였다.

2.2. 실험방법

열분해 반응의 실험은 전보에서 제시된 방법에 의하여 수행하였으며, 축열제의 내구성 실험은 순도가 98.6%인 Na₂B₄O₇ · 10H₂O의 시약을 반응속도가 시료의 무게에 따라 영향을 받지 않는 범위인 약 10 mg을 sample holder에 넣은 후, 일정한 승온속도로 가열하여 Na₂B₄O₇ · 5H₂O로 탈수반응[반응식(1)]을 시켜서 Na₂B₄O₇ · 10H₂O/Na₂B₄O₇ · 5H₂O를 반응계의 시료로 사용하였다.



먼저 일정농도의 수증기 분위기에서 Na₂B₄O₇ · 5H₂O를 설정된 반응온도까지 온도를 내린 후, 일정한 농도의 수증기를 반응관에 유입시킴으로써 Na₂B₄O₇ · 5H₂O의 수화반응을 시작하였다. 이때 수증기의 농도는 carrier gas로 질소를 사용하여 수증기 증기량을 전압조절과 냉각수의 온도조절에 의해 결정하였으며 유입가스 유량은 Na₂B₄O₇ · 10H₂O의 탈수반응 및 Na₂B₄O₇ · 5H₂O의 수화반응의 경우 모두 100 mL/min로 하였다. Na₂B₄O₇ · 5H₂O의 수화반응이 완료되면 수증기 농도를 낮추어서 Na₂B₄O₇ · 10H₂O의 탈수반응을 시작하였다. Na₂B₄O₇ · 5H₂O의 수화반응 및 Na₂B₄O₇ · 10H₂O의 탈수반응의 내구성은 시료의 무게변화를 근거로 하여 결정하였으며 시료의 무게변화는 반응이 완료될 때까지 연속적으로 측정하였다.

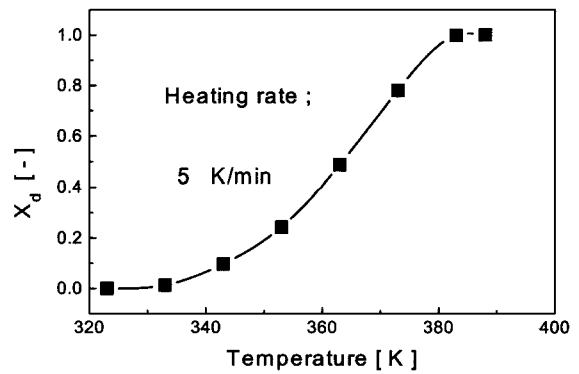


Figure 2. The conversion versus temperature under a constant heating rate of 5 K/min.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수증기 분압의 영향

전보[12]에서 설명한 바와 같이 유통계에 있어서 Na₂B₄O₇ · 10H₂O의 열분해 탈수반응은 화학반응 율속 하에 반응이 진행되는 것으로 판단되므로, 여기서는 열분해 반응의 속도식 (2)를 Na₂B₄O₇ · 10H₂O의 탈수반응에 있어서 반응속도상수를 k_d로 나타내고, 전보[12]에서 얻었던 결과인 m = 2/3 를 이용하면 식 (2)는 다음의 식 (3)으로 바꿔 쓸 수 있다.

$$\frac{dX_d}{dt} = k_d (1 - X_d)^m (P_e - P)^{n_d} \quad (2)$$

$$\frac{dX_d}{dT} \frac{dT}{(1 - X_d)^{2/3}} = \frac{k_d}{a} \Delta P^{n_d} \quad (3)$$

여기서, a는 승온속도이고, ΔP는 ΔP = P_e - P 이며, n_d는 ΔP에 관한 반응차수로써 P ≈ 0 이므로 ΔP = P_e로 하여 결정하였다.

Figure 2는 전보[12]에서 제시되었던 승온속도 5 K/min에서 온도와 전환율의 관계를 도시한 것이다. 따라서 온도가 증가함에 따라 반응속도가 촉진되어 373 K 부근에서 반응이 완료되었다. 이와 같이 Figure 2에 도시된 정지계의 온도증가에 따른 전환율의 실험데이터를 이용하여 (dX_d/dT)/(1 - X_d)^{2/3} vs. ΔP의 관계를 Figure 3에 나타내었다. 이 그림에 나타낸 바와 같이 반응속도 dX_d/dT는 ΔP에 비례하고 있음을 알 수 있다. 이들 직선의 기울기로부터 반응차수 n_d를 구할 수 있었으며, 이때 n_d = 1.0 이었다. 따라서 Na₂B₄O₇ · 10H₂O의 열분해 탈수속도는 수증기 분압차 ΔP의 1.0 차에 비례한다는 것을 알았다. 이는 수증기의 분압차에 정비례하고 축열과정에서는 온도차, 즉 추진력(driving force)을 크게 하기 위하여 감압할 필요성이 있음을 알 수 있었다.

3.2. 반응속도의 반응상수 결정

Na₂B₄O₇ · 10H₂O의 탈수반응에서 반응속도상수 k_d는 Figure 3의 절편값으로 구할 수 있다. 여기서는 Figure 2에 도시한 실험데이터를 식(3)에 대입하여 구하였으며, 이때 얻어진 k_d의 값과 절대온도의 역수의 관계를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에 도시한 바와 같이 열분해 탈수반응의 반응속도상수 k_d의 값은 반응온도에 관계없이 거의 일정한 값을 얻었으며, 승온속도가 5 K/min 일 때 0.27이 됨을 알 수 있었다. 이것은 반응이 화학적 특성반응

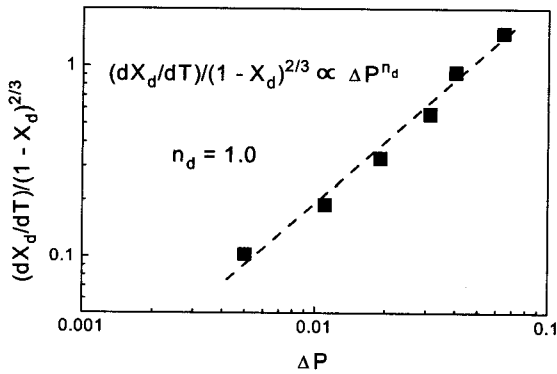


Figure 3. Plot of the empirical result $(dX_d/dT)/(1 - X_d)^{2/3}$ depending on ΔP .

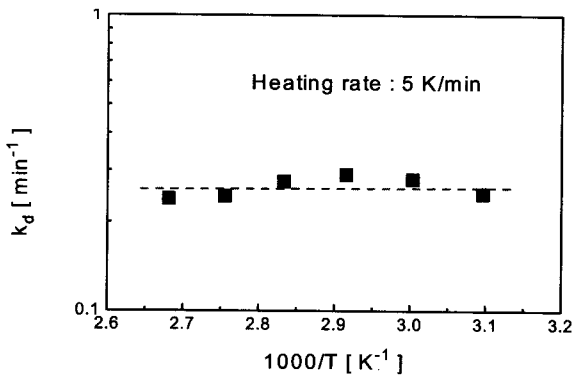


Figure 4. The effect of temperature on reaction constant under non-isothermal decomposition.

이 아니고 열분해에 의한 물리적 탈수반응이기 때문에 등온변화 특성을 나타내고 있다. 따라서 전보[12]에서 제시한 열분해 반응속도의 비등온 해석의 결과와도 잘 일치하는 경향을 알 수 있었다.

3.3. 반응속도의 재현성 검토

앞에서 구한 반응속도상수, k_d 및 반응차수, n_d 의 타당성 여부를 확인하여 반응속도의 재현성을 검토할 필요가 있다. 즉 지금까지 얻은 k_d , m 및 n_d 의 값을 사용하여 식 (2)의 전환율 X_d 와 온도 T 와의 관계식을 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\frac{dX_d}{dT} = \frac{k_d}{a} \Delta P^{n_d} (1 - X_d)^{2/3} \quad (4)$$

즉 실험에서 얻은 T 와 X_d 의 실험결과 및 지금까지 얻은 k_d , m 및 n_d 의 값을 이용하여 식 (3)으로부터의 계산결과를 비교하여 Figure 5에 도시하였다. 이 그림에서 점선은 식 (3)을 Runge-Kutta-Gill의 방법[14]에 의해 구한 계산 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 본 실험조건에서의 계산결과는 실험결과를 비교적 잘 재현시키고 있음을 알 수 있다. 또한 본 해석법에 구한 결과로 반응속도식을 승온속도 5 K/min가 아닌 1 K/min, 10 K/min일 경우의 재현성을 검토한 결과를 Figure 6 및 Figure 7에 도시하였다. 이들 그림으로부터 본 장치계의 실험조건에 따른 계산치와 실험치가 비교적 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 구한 Na₂B₄O₇ · 10H₂O의 탈수반응의 반응속도식은 반응차수와 반응속도상수에 대한 타당성이 입증되었다.

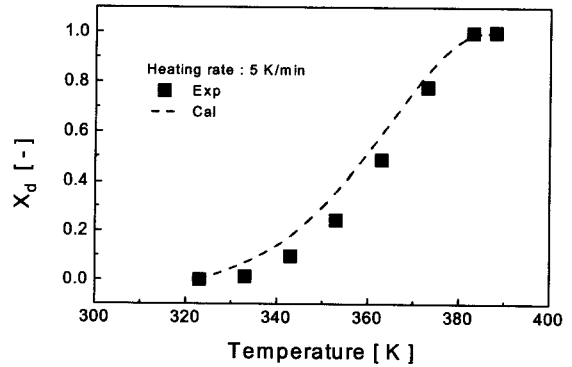


Figure 5. Comparison of the calculated results with the measured data of X_d at heating rate of 5 K/min.

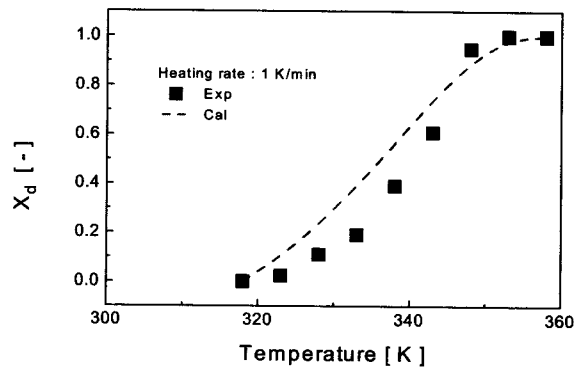


Figure 6. Comparison of the calculated results with the measured data of X_d at heating rate of 1 K/min.

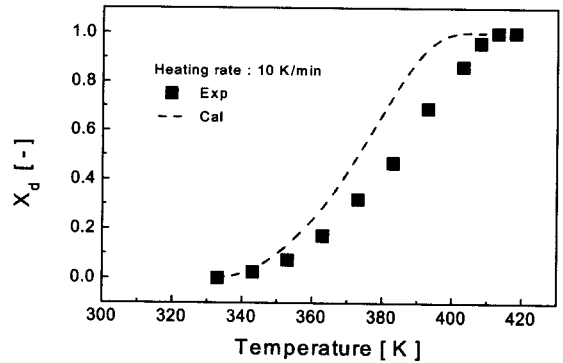


Figure 7. Comparison of the calculated results with the measured data of X_d at heating rate of 10 K/min.

3.4. 탈수반응계의 내구성

태양열의 장기축열 및 화학열펌프에 적용할 수 있는 축열재의 특성을 고찰하기 위한 기초연구로서 전보에서 제시하였던 열분해 반응의 비등온 해석에 의하여 반응차수를 결정할 수 있었다. 본 연구에서는 축열 시스템의 열분해 반응에 의한 반응속도상수를 이미 결정하였으며, 이에 따라 Na₂B₄O₇ · 10H₂O/Na₂B₄O₇ · 5H₂O계를 화학축열재로 사용할 경우 반복사용에 따른 축열재의 내구성을 실험적으로 검토하였다. 화학축열재가 반복사용됨에 따라 반응성이 떨어지는 경우에는 잠열저장재[13]를 사용할 경우와 마찬가지로 축열재의 수명이 끝나기 때문에 내구성에 관한 검토가 대단히 중요하다. 잠열저장재의 경우 내구성은 조해제 및 상분리 등의 문제점이 집

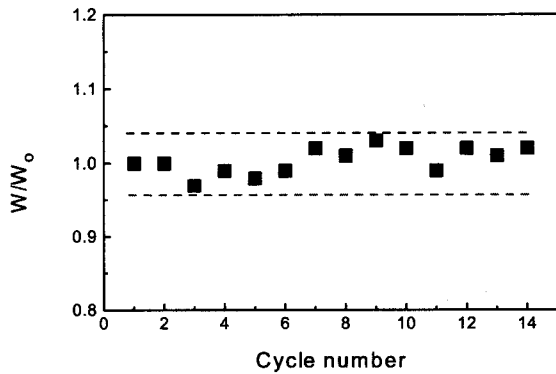


Figure 8. Results on the durability test of thermal decomposition reaction in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ system.

중적으로 검토되고 있다. 그러나, 본 반응계에서는 화학반응이 수반되고 있으므로 내구성 검토는 반응전후의 무게변화를 측정하여 수행하였다.

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 반응계를 정반응과 역반응을 반복적으로 수행하여 시간경과에 따른 내구성 변화를 Figure 8에 도시하였다. 이 그림에서 W 및 W_0 는 각각 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 수화반응이 완료된 후의 무게 및 처음의 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 의 무게를 나타낸다. 실험 결과로부터 시간경과, 즉 반복사용의 회수에 따른 활성저하는 크게 나타나지 않았다. 이론적으로는 $W/W_0 = 1.0$ 이 성립되어야 하지만 실제 실험상으로는 $\pm 5\%$ 의 오차범위에 있음을 알 수 있었다. 이는 측정시료가 약 10 mg으로 미소량이고, carrier gas와 수증기의 유량변화에 따른 영향인 것으로 판단되었다. 따라서 본 연구에서 시행한 화학축열재의 내구성은 상당히 우수하였으며, 반응계를 화학축열재로 사용 가능성이 타당한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 반응계의 열분해 탈수반응에 의한 반응속도상수를 결정하고 반응계의 재현성 및 화학축열재의 반복사용에 따른 내구성을 검토하여 다음의 결과를 얻었다.

- 1) 반응계의 열분해 탈수반응의 차수는 1차였으며, 열분해 탈수속도는 수증기의 분압차에 정비례하였다.
- 2) 반응계의 반응속도상수는 약 0.27 min이었으며, 반응속도상수는 온도변화에 영향을 받지 않았다.
- 3) 반응속도상수와 반응차수에 대한 반응의 재현성은 이상에서 얻어진 반응속도상수와 반응차수의 타당성을 입증할 수 있었다.
- 4) 축열재의 내구성은 연속적으로 반복 사용하여도 활성변화는 $\pm 5\%$ 범위 내에 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 논문은 에너지기술개발지원센터(RACER)의 대체에너지기술개발 지원 및 경일대학교 학술연구 지원에 의하여 수행되었기에 감사드립니다.

사 용 기 호

- a : heating rate [K/min]
 k_d : reaction rate constant [min⁻¹]
 m : reaction order with conversion [-]
 n_d : reaction order with partial pressure [-]
 P : dimensionless partial pressure [-]
 T : absolute temperature [K]
 W : sample weight [kg]
 X_d : conversion rate [-]
 θ : reaction time [min]

Subscripts

- e : equilibrium
 o : initial state

참 고 문 헌

1. P. J. Lunde, "Solar Thermal Engineering", John Wiley & Sons (1980).
2. M. Kanamori, H. Matsuda, and M. Hasatani, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **22**, 257 (1996).
3. 한국태양에너지학회편, "태양에너지핸드북", 태림문화사 (1991).
4. K. Tajiri, M. Kosaka, and T. Asahina, *Refrigeration*, **60**, 32 (1985).
5. 윤희기 외, "농어촌 지역의 집단에너지 공급을 위한 계간 축열기술 개발 및 실용화 연구 사업", 대체에너지 사업보고서 (1996).
6. 이수각, "熱化學反應사이클을利用した化學蓄熱に関する工學的研究", 나고야대학 박사학위논문 (1986. 3).
7. S. K. Lee, H. Matsuda, and M. Hasatani, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **12**, 75 (1986).
8. H. Ogura, M. Kanamori, H. Matsuda, and M. Hasatani, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **19**, 941 (1993).
9. Y. Hirata, K. Fujioka, T. Okazaki, Y. Fujii, and R. Ito, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **19**, 338 (1993).
10. S. K. Han and G. Y. Han, *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **1**, 769 (1995).
11. Y. Kato, N. Yamashita, and Y. Yoshizawa, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **19**, 1213 (1993).
12. 최호상, 박영태, 이수각, *공업화학*, **8**, 6, 1029 (1997).
13. 유제인 외 8인, "잠열저장재 개발연구(3차년도) 보고서", 한국동력자원연구소 (1989).
14. 山田幾穂, "化學技術者のための數値解析法", 槇書店 (1983).