

암모니아-금속염화물계 화학열펌프용
소형 반응기의 반응 특성 연구

임 광 휘 · 김 덕 근* · 김 성 현*
고려대학교 환경시스템공학과, 화학공학과*

Reaction Characteristic of Small-Scale Reactor
for CHP System of Ammonia-Metal Salts

Kwang Hwui Im, Deog Keun Kim*, Sung Hyun Kim*
Department of Environmental System Engineering, Korea University
Department of Chemical Engineering, Korea University*

1. 서론

최근에는 천연자원의 매장량의 한계와 석유, 석탄, 천연가스 등의 사용에 따른 환경문제로 에너지의 효율적 사용이란 문제가 많은 관심을 받고 있다. 산업폐열을 회수, 활용할 수 있는 요소 기술로서는 열교환 집적기술, 열펌프 및 냉동기술, 기계적 증기 재압축 기술, 그리고 에너지 저장 및 화학축열기술 등이 있으며 이중에서 가장 관심을 받고 있는 분야가 열교환 집적기술 및 열펌프 기술로서 국내외에서 이 분야에 대해 수많은 연구가 행하여지고 있다. 화학열펌프 시스템은 이용하는 화학반응의 형태, 냉매의 종류에 따라 다양한 종류가 있으며, 몇가지 조건이 만족되는 모든 가역반응을 화학열펌프 사이클 구성에 적용할 수 있다. [1,2]

화학식 열펌프는 기계적 열펌프에서 사용하는 압축기가 없으며, 1차 에너지 사용, 소음공해가 없는 장점을 가지고 있다. 따라서 선진 외국에서는 화학열펌프에 대한 연구 개발이 이루어졌으나, 화학열펌프의 핵심기술인 두 상의 반응물질간의 열 및 물질전달에 관한 문제점을 해결하지 못한 채 중단한 실정이다. 그러나, 프랑스의 Spinner 교수팀은 팽창축연에 무기염을 함침시킴으로써 화학반응시 발생하는 열, 물질전달 및 내구성에 대한 문제를 해결한 재료를 개발하였다. 이를 IMPEX라고 명하였다. 또한 구동매체를 암모니아 가스로, 반응매체를 IMPEX 블록으로 하는 장치를 구성하여 냉난방을 할 수 있는 시스템을 STELF라고 명하고 이에 대한 연구를 지속적으로 진행하고 있다. [3,4]

본 연구에서는 암모니아와 무기염을 팽창축연에 함침시킨 반응블럭 사이의 반응을 이용하여 반응속도에 대한 연구를 수행하였다. 기존의 반응블럭의 직경이 15 cm인 것과는 달리 직경을 3.6 cm로 줄임으로써 열 및 물질전달을 향상시켜 좀 더 빠른 반응을 진행시키려는 것이 그 목적이다. 이를 위해 기존의 것과 반응 조건을 같게 하여 실험한 후 비교하였다. 또한, 열변환기를 구성하여 승온효과에 대한 실험을 진행하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치

다음의 Figure 1와 같이 반응특성 실험을 위한 반응기 및 실험장치를 제작하였다. 반응기의 재질은 문헌에 의하면 테프론이 가장 좋은 것으로 되어 있지만 SUS316L도 좋은 내식성

을 가지고 있으므로 SUS316L을 사용하여 반응기 및 관이음쇠(Fitting)류를 제작하였다. 그러나, 실험장치의 주 라인들과 반응기 연결은 저율이 반응기 질량변화에 민감하게 반응하므로 1/16 inch 테프론 튜브로 제작하였다. 한편 반응기 가열을 위하여 온도 승온 프로그래밍이 가능한 온도제어기(HanYong Elec. Co. P100)를 사용하였으며 반응기와 연결되어 있는 가장 가까운 곳의 압력계이지는 -1 bar ~ 10 bar까지 나타내는 압력계를 사용하였다. 그리고 진공 펌프는 네델란드의 Edwards 社.(모델명:M056LX2-A)것을 사용하였다.

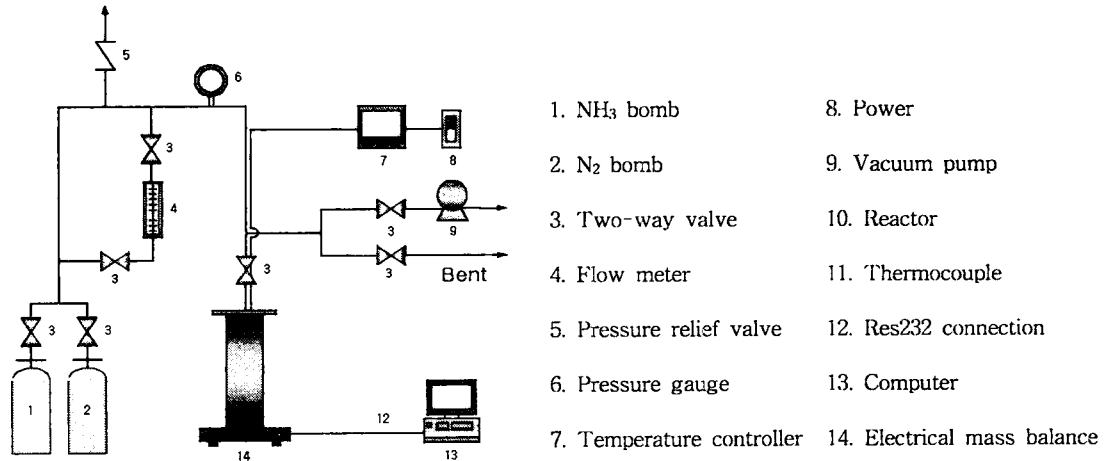


Figure 1. Experimental apparatus for characteristics of unit block.

2.2. 반응블록의 제조 과정

흑연을 산처리하여 충전화시켜 만든 팽창성흑연(Expandable Graphite)을 800℃에서 10분간 팽창후 냉각시켜 팽창흑연(Expanded Graphite)을 제조한다. 이렇게 얻은 팽창흑연을 증류수로 2~3번 세척하여 여러 가지 불순물을 제거한 후 110℃ 건조로에서 건조시킨다. 먼저, 제조하고자 하는 반응블록의 겉보기 밀도(Apparent Density)와 혼합비(Mixing Ratio)를 정하고 다음 식에서 팽창흑연과 금속염의 양을 계산한 후 정량한다. 여기서 주의해야 할 것은 반응블록의 겉보기 밀도는 팽창흑연만을 압축하였을때의 겉보기밀도이다.

$$\rho_b = \frac{m_{\text{graphite}}}{V_{\text{block}}}, \quad w = \frac{m_{\text{graphite}}}{m_{\text{graphite}} + m_{\text{salt}}}$$

위의 식에 따라 정량한 팽창흑연을 회전 진공 증발기 (Rotary Vacuum Evaporator)의 플라스크에 담아 65℃~70℃, -700~650mmHg의 조건에서 1시간 동안 수분을 제거하고 팽창흑연의 기공내에 존재하는 공기를 제거한다. 1시간후 위에서 정량한 금속염을 증류수에 녹여 만든 용액을 공급하고 진공도와 온도를 유지한 채 rpm 25~35로 4~6시간동안 금속염을 팽창흑연에 함침시켰다. 금속염을 함침시킨 팽창흑연을 성형틀에 넣고 일정 크기로 압축 성형한 후 관형 반응기에 충전한다.

2.3. 반응특성 실험

본 연구에서는 열 및 물질전달 저항을 줄여 화학반응기에서 합성 및 분해 반응시간을 줄이고자 하였으며 이에 ब्ल록의 크기를 높이 1.5 cm, 내경 1.2 cm, 외경 3.6 cm의 실린더 모양의 ब्ल록을 제조하였다. 우선 제조한 반응블록을 반응기에 충전한 후 진공하에서 250℃로

가열하면서 2시간동안 수분을 제거하였다. 반응블럭내의 수분을 충분히 제거한 후 가스 실린더와 반응기를 연결시키고 반응을 시켜 시간에 따른 전환율을 측정하였으며, 반경 방향으로 각각 0.6, 1.0, 1.4, 1.8 cm가 되는 지점에 열전대(thermocouple)을 꽂아 온도 변화를 측정하였다. 반응 후 암모니아를 제거하기 위해서 진공하에서 250 °C로 1시간동안 가열하였다. 제조 및 실험 조건에 대한 것은 Table 1과 같다.

Characteristics	Generator(old)	Generator(new)
Salt	NiCl ₂	
겉보기 밀도, $\rho_b(\text{kg/m}^3)$	200	
공극률, ϵ_b	0.6	
혼합비, ω	0.428	
작동 압력, $P_c(\text{bar})$	6	
가스 확산부 직경(m)	0.015	0.012
반응기 직경(m)	0.15	0.036

Table 1. Design values at different radii.

2.4. 열변환기 성능 실험

이 시스템을 응용하여 실제로 승온효과를 얻을 수 있는 열변환기를 구성하여 실험을 하였고, 이에 대한 그림은 Figure 2에 나타내었다. 열변환기는 크게 발생기와 재생기로 구성되며, 각기 다른 무기염이 함침된 반응블럭을 이용한다. 각 구성에 대한 실험 조건은 Table 2에 나타내었고, 실험방법은 다음과 같이 크게 두 부분으로 나뉜다.

- ① 재생기를 170 °C로 가열시키면 분해반응이 일어나면서 온도, 압력이 상승하는데 반응기가 6 bar의 압력에 도달하면 밸브를 개방하여 170°C로 가열되어 있는 발생기로 암모니아를 유입시켜 합성반응을 진행한다.
- ② 발생기에서 합성반응이 끝나면, 재생기를 170 °C에서 30 °C로 냉각시킨 후 발생기에서 암모니아를 분해시켜 재생기를 충전한다.

이 때, 합성반응과 분해반응시의 전환속도와 온도변화를 관찰하여 기존의 것과 비교한다.

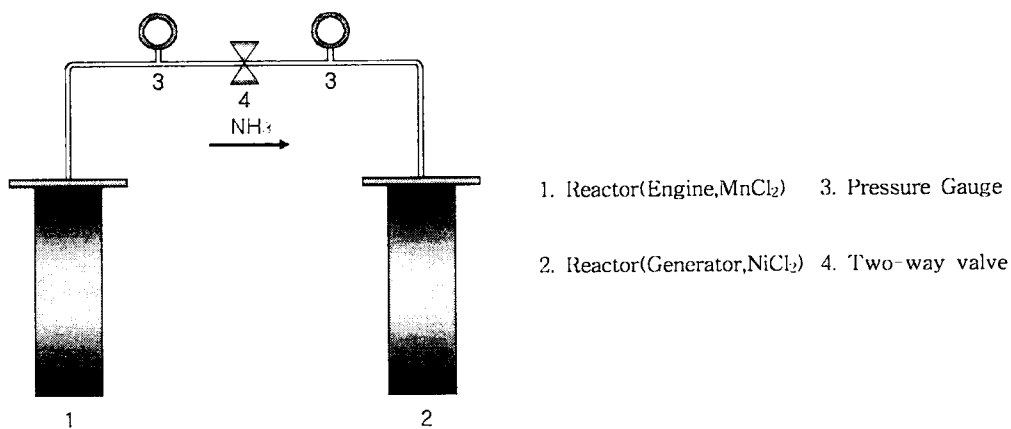


Figure 2. Schematic diagram of reactor system in heat transformer.

Characteristics	Engine	Generator
Salt	MnCl ₂	NiCl ₂
겉보기 밀도, ρ_b (kg/m ³)	200	200
공극률, ϵ_b	0.6	0.6
혼합비, ω	0.449	0.428

Table 2. Design values of heat transformer.

3. 실험결과

3.1. 반응블럭 직경의 변화에 따른 반응 속도 비교

NiCl₂의 합성실험을 $P_c = 6$ bar, $T_c = 15$ °C 조건에서 수행하여 반응전환율의 변화를 Figure 3에 실선으로 나타내었다. 이 Figure 3의 실험값을 이용해서 NiCl₂ 단위블럭과 암모니아간의 반응에 대한 반응전환율은 아래 (1)식과 같이 표현할 수 있으며 이 식을 Figure 3에 점선으로 함께 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 이 식은 실제 전환율 변화량과 잘 부합됨을 알 수 있다. 여기서 $P_{eq}(T_c)$ 는 Clapeyron 식으로 계산되는 주어진 온도(T_c)하의 평형압력이며, 온도 및 압력은 일정하므로 상수값이 된다.

직경의 길이가 15 cm일 때와의 반응전환율을 비교하기 위해 동일한 실험 조건에서 수행된 문헌값의 결과식인 식 (2)을 이용해 Figure 4에 도시하였다.[1]

$$\frac{dX}{dt} = 3.325 \times 10^{-2} \cdot (1-X)^{2.041} \cdot \left(\frac{P_c - P_{eq}(T_c)}{P_c} \right) \quad (1)$$

$$\frac{dX}{dt} = 2.060 \times 10^{-3} \cdot (1-X)^{1.233} \cdot \left(\frac{P_c - P_{eq}(T_c)}{P_c} \right) \quad (2)$$

Figure 4에 나타난 바와 같이 반응전환율이 0.9가 될 때 걸리는 시간이 직경이 3.6 cm인 소형 반응기의 경우가 15 cm인 경우와 비교할 때 4배 이상 더 빠른 것을 알 수가 있다. 반응은 8분 정도에 전환율이 0.9에 도달되었고, Figure 5에서와 같이 맨 바깥쪽의 반응온도가 15 °C에서 최고 170 °C정도까지 2분 이내에 올라감을 알 수 있었다. 이는 반응블럭의 직경이 줄어들어 열 및 물질전달 저항이 작아져 반응속도가 빨라졌고, 결국 반응이 보다 빠르게 진행되었음을 의미한다.

반응 출력의 감소가 없는 안정적인 시스템 구현 또한 필수적인 요소이기 때문에 반응의 재현성에 대한 실험을 수행하였고, 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 보는 바와 같이 반응이 반복됨에 따라 일정한 전환율 곡선에 잘 수렴하는 것을 관찰할 수가 있었다. 이는 합성 및 분해 과정이 거의 완벽하게 이루어지고 있다는 것을 보여주는 것이며 반응의 재현성을 입증할 수 있었다.

반응속도는 평형압력과 반응기내의 제한압력, P_c 의 차이가 중요한 요인이다. 즉, $(P-P_{eq})$ 가 클수록 반응속도는 커지게 된다. 반응속도에 대한 압력의 영향을 알아보기 위해 P_c 를 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 6 bar로 변화시켜 가면서 실험을 수행하였다. 이 실험 결과는 Figure 7에 나타내었으며, Figure 7에서와 같이 압력이 높을수록 더 빠른 전환속도를 보이는 것을 알 수 있다. 특히, 압력이 4 bar이상인 경우에는 1시간이내에 전환율이 0.9이상에 도달함을 보여주어 반응사이클을 1시간 이내로 줄이기 위해서는 4 bar이상의 작동조건이 요구됨을 알 수 있다.

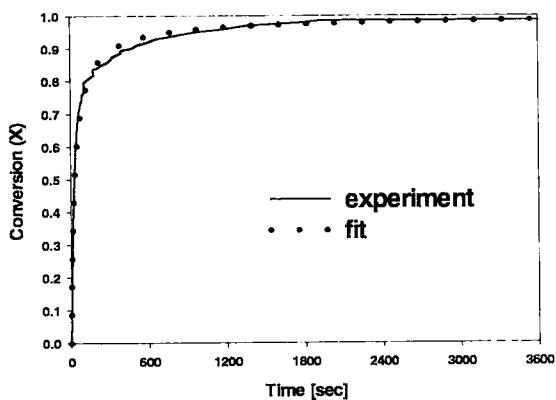


Figure 3. Reaction rate of NiCl_2 block during synthesis at 6 bar and fitting one.

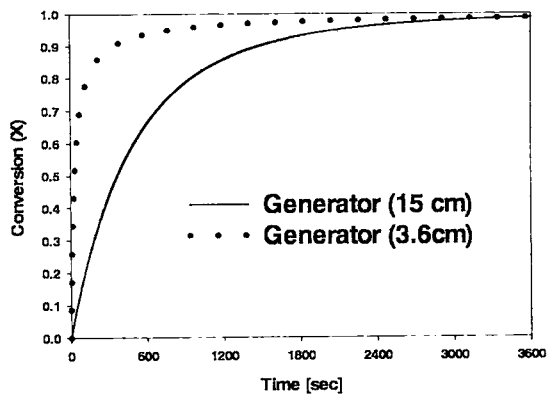


Figure 4. Comparison of conversion rate measured for different reactor size.

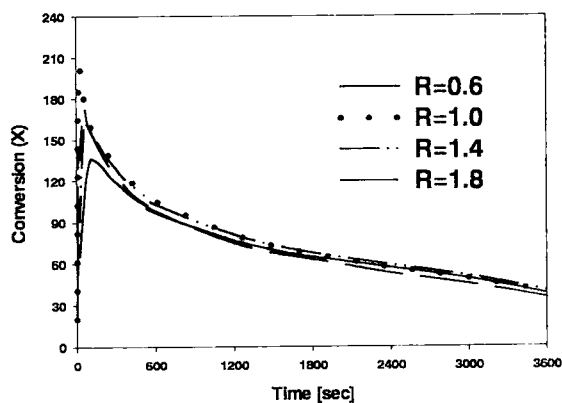


Figure 5. Temperature variation measured during synthesis of NiCl_2 .

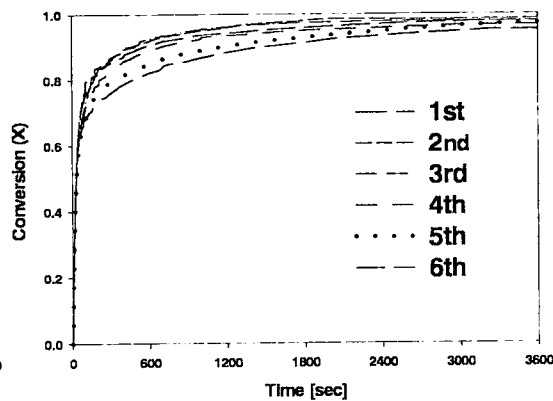


Figure 6. Conversion rate measured during synthesis of NiCl_2 repeated.

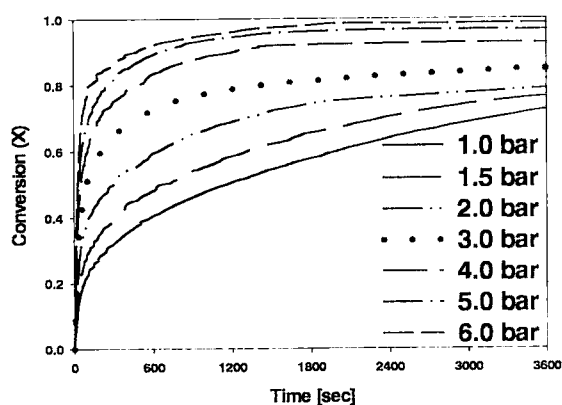


Figure 7. Conversion rate measured during synthesis of NiCl_2 in variation with constraint pressure.

3.2. 열변환기 성능

열변환기 성능 실험을 위해 암모니아가 합성된 재생기를 170 °C로 가열하면서 압력이 6 bar가 될 때 밸브를 열어 합성반응을 수행하였다. 이 때 발생기에서의 반응 전환율과 온도변화에 대한 실험 결과를 각각 Figure 8과 Figure 9에 나타내었다.

우선 반응 전환율을 보면, 반응기에 일정한 압력인 6 bar로 암모니아를 공급했을 때와는 달리 압력이 6 bar에 도달했을 때 반응기를 개방한 경우는 압력이 일정한 값으로 공급되지 않아 전환율 또한 떨어지게 됨을 알 수 있다. 이는 재생기에서 분해 속도가 실제 가스 실린더에서의 공급압력인 6 bar에 비해 떨어지기 때문에 상대적으로 전환 속도가 떨어지게 되었다.

반응은 대략 20분 정도면 전환율이 0.9이상을 나타내었고, 반응온도에 대한 결과는 다음과 같다. 밸브를 열고 난 후 5분 정도 지나서 반응기의 가장 바깥쪽(R=1.8 cm)의 온도는 170 °C에서 최고 220 °C정도로 승온되었으며 최고 온도에 도달한 이후에 급속히 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 일정 반응시간에서 반경방향의 온도분포는 단위블럭의 안쪽이 바깥쪽보다 높은 온도를 나타내고 있다. 이러한 결과는 반응이 단위블럭의 확산구부터 반응이 시작하여 반응기벽 쪽으로 진행되다가 20분경에 정상상태에 도달함을 보여주고 있다. 또한, 단위시간당 온도변화를 통해서 살펴보면 5분 이내에서 반응이 가장 급격하게 일어남을 알 수 있다. 전체적인 반응 출력을 계산해보면, 20분동안 평균 온도가 200 °C를 나타내어 대략적인 승온 효과는 30 °C정도였다.

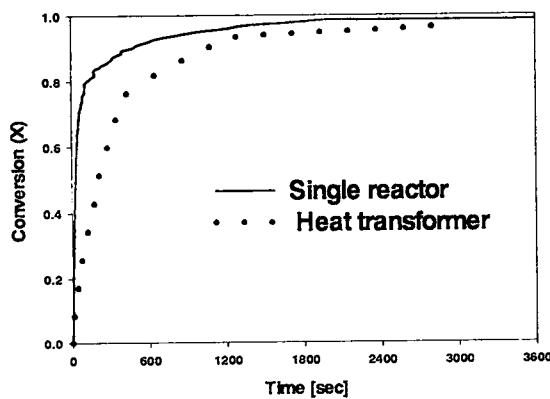


Figure 8. The effect of reaction cycles on reaction rates.

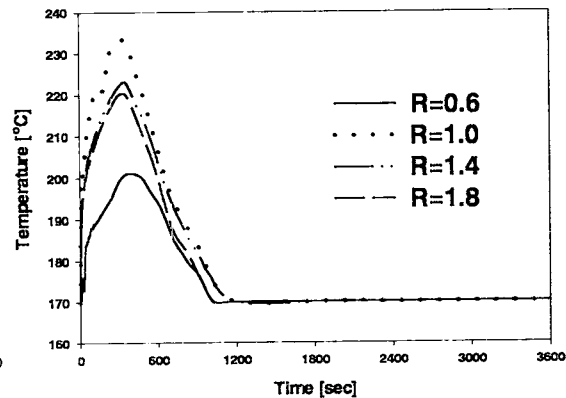


Figure 9. Temperature variation in the generator during production.

4. 결론

관형 반응기에 충전하는 소형 반응블럭의 반응특성 및 열변환기에 대한 실험결과를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 반응블럭의 직경의 크기를 줄임으로써 좀 더 빠른 전환율을 얻을 수가 있었다. 이로 인해 합성 및 분해 반응 시간을 줄일 수 있게 되었고, 같은 시간에 좀 더 많은 회수의 반응 사이클을 구동할 수가 있게 되었다.
2. 합성 및 분해 반응의 사이클을 5회 이상 반복한 결과, 전환율 곡선과 온도 곡선이 일정하게 나타남을 관찰할 수 있어 반응의 재현성을 검증할 수 있었고, 안정적으로 시스템을 운용할 수 있다는 결론을 얻을 수 있었다.
3. 반응기내 압력변화에 따른 반응특성 실험 결과 압력이 클수록 빠른 전환율을 얻을 수가 있었으며, 특히 4 bar 이상에서는 1시간이내에 90 %이상 전환율을 얻을 수 있었으므로

원활한 반응싸이클이 진행되기 위해서는 4 bar 이상이 요구되어야 한다.

4. 열변환기를 구성하여 실험한 결과 반응은 단위시간당 온도변화를 통해서 보면 5분 이내에서 반응이 가장 급격하게 일어났고 20분 정도에서 정상상태에 도달함을 알 수 있었으며, 평균온도는 200 °C를 나타내었고 대략적인 승온 효과는 30 °C 정도였다.

이상의 결론들로부터 본 연구에서 제안한 소형 반응블럭이 기존의 반경 15 cm 크기의 블럭보다 반응특성이 개선되었음을 알 수 있었다. 이것은 열 및 물질전달의 향상으로 인해 반응속도가 증진되었으며, 이로 인해 보다 효율적인 냉동 및 난방용 화학열펌프를 구동할 수 있는 가능성을 보여주었다.

참고 문헌

1. 최 승훈, "암모니아-팽창흑연에 함침된 금속염화물계를 이용한 열변환기 특성에 관한 연구", 고려대학교, 석사학위 논문(1995)
2. 김 덕근, "금속염화물이 함침된 관형 반응블럭에서 암모니아의 반응특성 연구", 고려대학교, 석사학위 논문(1999)
3. 박성호, "금속염을 함침시킨 팽창흑연과 암모니아의 반응속도 및 비균일 열전도성 반응블럭 연구", 고려대학교, 석사학위 논문 (1996)
4. 한 종훈 "팽창흑연-금속염 다공성 반응매체의 열 및 물질전달 특성", 포항공대 재료공정 연구실 (1998)
5. V.Goetz, F.Elle and B.Spinner, The structure and Performance of Single Effect Solid-Gas Chemical Heat Pumps, *Heat Recovery Systems & CHP*, 13(1), 79 (1993)