

## 금속염을 함침시킨 팽창흑연과 암모니아의 반응속도 연구

박성호, 김성현  
고려대학교 공과대학 화학공학과

### A Kinetic Study of Ammonia and Expanded Graphite Impregnated with Metal-Chlorides

Seong Ho Park, Sung Hyun Kim  
Dept. of Chem. Eng., Korea University, Seoul, Korea

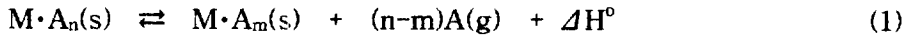
#### 서 론

우리나라는 에너지 다소비 경제구조로서 에너지 이용 효율도가 선진국에 비해 지극히 낮은 편이고 환경면에서도 지구 온난화 방지를 위한 세계의 노력에 따르지 못하고 있는 실정이다. 국내 산업계에서 사용되는 에너지 총량의 약 2/3 정도가 유용한 에너지로 활용되지 못한 채 손실되거나 자연계에 여러 형태로 폐기되고 있으며, 절약 가능한 미활용 폐기 에너지의 약 50%를 회수, 재활용할 수 있다면 비용으로 환산하여 막대한 값이 되며 이들 폐기 에너지의 약 10%만 활용할 수 있다 할지라도 우리나라 총에너지의 약 3%를 절약하는 효과를 기대할 수 있다. 또한 저렴한 계열의 냉매 사용이 몬트리올 협정에 의하여 점차 금지되고 있으므로 새로운 대체기술의 개발이 시급한 실정이다. 현재 냉동기로 상업화되어 많이 사용되고 있는 기술은 프레온계열의 냉매를 사용하는 압축식과 흡수식 열펌프인데 에너지의 효율적 활용과 환경보호 차원에서 최근에 화학반응을 이용한 화학열펌프에 대한 관심이 높아지고 있다. 화학열펌프는 기계식 열펌프에서 사용하는 압축기가 없으며 1차 연료(화석연료, 폐열 등)를 직접 이용하기 때문에 효율이 높음은 물론 장치면에서 움직이는 부분이 없어 수명이 길고 고온에서 사용이 가능할 뿐만 아니라 소음공해가 없는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 금속염을, 산처리후 팽창시킨, 흑연에 함침시켜 암모니아와의 반응을 이용하는 화학열펌프의 핵심이라고 할 수 있는 반응블럭의 반응특성을 연구하였다. 반응블럭은 일반적인 기-고 반응에서 발생하는 열전달과 물질전달 문제를 해소한 것으로 1989년 프랑스 ELF사의 지원하에 Perpignan 대학의 Spinner 교수팀이 개발한 것이다. 팽창흑연에 염을 함침시킨 반응블럭과 암모니아와의 반응속도와 반응성은 전체 열펌프 시스템의 성능을 좌우한다고 할 수 있으며 따라서 본 연구에서는 제조 조건에 따른 암모니아와 반응블럭의 반응속도, 정·역 반응의 재현성에 대한 연구를 하여 최적의 성능을 얻을 수 있는 반응블럭을 얻고자 하였다.

#### 이 론

## 이 론

화학축열 및 본 금속염화물-암모니아계에는 다음과 같은 고체의 합성/분해 반응이 이용되고 있다.



위의 고체의 합성/분해 반응의 평형은 아래와 같은 Clausius-Clapeyron식으로 나타낼 수 있다.

$$\ln[ P_A ] = \frac{1}{(n-m)} \left[ \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \right] \quad (2)$$

극성기체인 암모니아가 금속염화물에 합성되는 과정은 monovariant로서 고체 내 기체의 평형증기압은 단지 온도에만 의존하고 흡착되는 기체의 양에는 무관하여 항상 일정한 증기압을 유지하고 있으며, 일정 온도와 압력조건에서 완전한 합성/분해반응이 가능하다. 이러한 암모니아와 팽창흑연에 합침된 금속염화물계 반응은 비균일 가역반응으로 다공성 매질내의 반응속도론에 근접하고 있다. Spinner, Goetz 등은 아래와 같이 현상학적 모델로부터 전개시킨 경험적 반응속도식을 제시하였는데, 이는 반응에 관여하는 부분적인 메카니즘에 대한 상세한 분석보다는 전체적 속도모델에 해당하는 것이다.

$$\begin{aligned} \dot{X} &= \frac{dX}{dt} \\ &= Ar \cdot (1-X)^{n_r} \cdot \frac{P_c - P_a(T_c)}{P_c} \quad (\text{합성반응}) \\ &= Ar' \cdot X^{n_r'} \cdot \frac{P_c - P_a(T_c)}{P_c} \quad (\text{분해반응}) \end{aligned}$$

## 실험장치 및 실험방법

염을 함침시킨 팽창흑연과 암모니아와의 반응특성을 연구하기 위해 실험장치를 제작하였다. 암모니아는 부식성이 매우 강하므로 SS316L을 사용하여 반응기와 모든 Fitting류를 제작하였으며 시스템의 온도 압력을 측정하기 위하여 각 Sensor에 A/D Converter를 연결하여 Computer로 data를 실시간으로 저장하였다.

반응블럭은 다음과 같이 제작하였다. 천연흑연을  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , HF,  $\text{FeCl}_3/\text{NH}_3$ ,  $\text{SbCl}_2$ ,  $\text{Ca}/\text{NH}_3$  등으로 산처리를 한후 이 흑연복합물(treated natural graphite)을  $600 \sim 650^\circ\text{C}$ 에서 가열하여 천연흑연 부피의 20~300배(밀도:  $0.001 \sim 0.02\text{g}/\text{cm}^3$ )로 팽창된 팽창흑연(Expanded Graphite)을 만든다. 이 팽창흑연을 증류수로 세척한 후 선정된 염과 함침을 시켰다. 함침방법은 여러가지가 있지만 균일한 함침이 매우 중요하므로 염을 증류수에 녹인 후 팽창흑연과 섞어서 Rotary vaccum evaporator에서  $-700\text{mmHg(g)}$ 의 vaccum하에서  $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 로 가열하면서 함침을 시켰다. 함침시킨 팽창흑연을 충분히 건조시킨 후 Molder에 넣어 높이 1cm, 반지름 4.1cm, 안지름 0.5cm의 도넛 모양의 반응블럭을 제조하였다. 반응블럭은 염과 흑연의 혼합비와 겉보기 밀도를 변화시키면서 제조하였다. 제조한

반응블럭을 반응기에 삽입한 후 250℃로 가열하면서 진공상태를 유지하였는데 이것은 염에 붙어 있는 H<sub>2</sub>O가 부착수가 아니라 중심 금속원자에 결합된 결정수이기 때문이다. 반응블럭내 수분이 소량이라도 존재하면 암모니아는 물에 상당히 잘 녹기때문에 반응블럭의 성능을 감소시키므로 수분의 충분한 제거는 매우 중요하다. 수분 및 잔여분을 제거한 반응블럭을 암모니아와 일정온도에서 반응시키면서 온도와 압력변화를 측정하여 반응속도를 측정하였다. 또한 반응블럭의 반응재현성을 알아보기 위하여 정·역 반응을 반복하며 실험하였다.

### 실험결과 및 토론

NiCl<sub>2</sub> 및 MnCl<sub>2</sub>를 팽창흑연에 혼합비와 겔보기 밀도를 변화시키면서 합침시켜 반응을 시켰다. Fig.1은 NiCl<sub>2</sub>의 반응속도로 10분 이내에 반응의 90%가 진행되는 것을 알 수 있다. 그리고 반응초기에는 반응블럭내의 온도가 20℃에서 100℃까지 상승하는 것이 관찰되어 암모니아와 염의 반응이 매우 격렬한 것임을 알 수 있었다. 또한 Fig.2은 암모니아와 합성반응을 한 반응블럭을 250℃까지 가열한 후 다시 냉각을 시키면서 압력변화를 온도에 따라 plot한 것으로 그림에서 보는 바와 같이 합성/분해 반응이 반복되면서 반응블럭의 성능이 감소되는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 합성/분해 반응이 반복되면서 반응블럭의 부피증가로 pore size가 증가하고 따라서 물질전달 특성은 좋아지지만 열전달 특성이 나빠져서 생기는 것으로 생각된다. 실제 시스템에서는 합성/분해 반응이 반복되므로 반응의 재현성이 매우 중요하다.

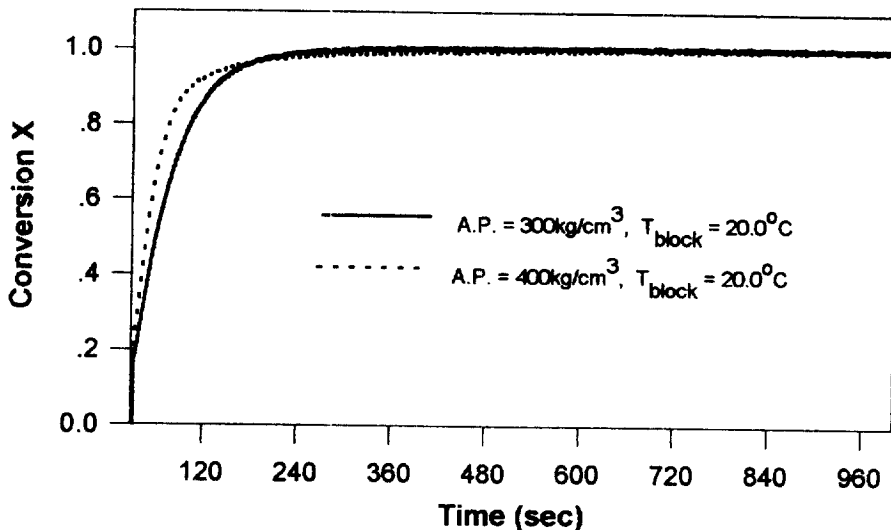
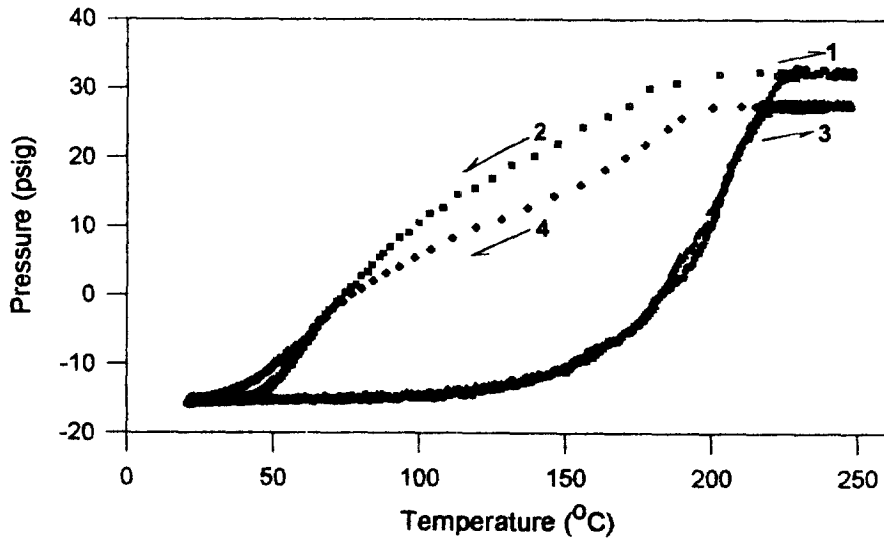


Fig. 1 Conversion rate during synthesis of NiCl<sub>2</sub> reactive block



**Fig. 2 Temperature .vs. Pressure Plot for  $\text{NiCl}_2$  reactive block  
 $W=0.4$ ,  $A.P.=300\text{kg}/\text{cm}^3$**

- 1. first increasing temp. after adsorption**
- 2. first decreasing temp. after first increasing temp.**
- 3. second increasing temp. after first decreasing temp.**
- 4. second decreasing temp. after second increasing temp.**

**참고 문헌**

1. Goetz V. and Marty A., Chem. Eng. Sci., **47**, 4445(1992).
2. Mazet N., Amouroux M. and Spinner B., Chem. Eng. Comm., **99**, 155(1991).
3. Lebrun M. and Spinner B., Chem. Eng. Sci., **45**, 1743(1990).
4. 최승훈, "암모니아-팽창폭연에 함침된 금속염화물계를 이용한 열변환기 특성에 관한 연구", 박사학위 논문, 고려대학교(1995).
5. 송형근, 공기조화 냉동공학, **22**(5), 325(1993).