

암모니아 금속염화물 화학열펌프계의 반응열과 흡착열

강성모 이철수
고려대학교 화학공학과

The reaction enthalpy and heat of adsorption for chemical heat pump using
NH₃-metal chlorides

Kang Sung-Mo, C.S.Lee
Dept. of Chem. Eng. Korea Univ.

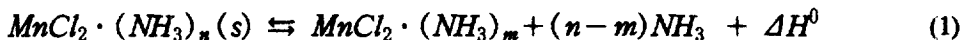
서론

화학열펌프는 기존의 압축식 냉동기 열펌프에 비하여 효율이 높을 뿐만 아니라, 환경보호의 측면에서 규제되고 있는 CFC를 사용하지 않고 증온의 폐열을 회수하여 필요한 고온까지 승온시킬 수 있다. 특히 암모니아 금속염화물계 화학열펌프는 기존의 기고 반응 열펌프에서 흔히 발생하는 열전달, 물질전달 문제를 해결한 고체 반응블록, IMPEX(Impregnated Expanded graphite)의 개발으로 그 활용 가능성이 높다.

본 연구에서는 암모니아 금속염화물계 화학열펌프에 사용되는 고체블록과 암모니아와의 등은 흡착실험을 통해 흡착평형 데이터를 얻고 이로부터 흡착열을 계산하여 반응 엔탈피와 비교하였다.

이론

암모니아 금속염화물계 화학열펌프에서의 반응은 기체와 고체 사이의 가역반응이며 금속염이 염화망간인 경우 반응식은 다음과 같다.



(1)식의 평형은 다음의 Clausius-Clapeyron식에 의해 표현되며, ΔH^0 , ΔS^0 가 온도에 따라 거의 변화하지 않는 경우 기체분압의 대수값과 절대온도의 역수 사이에는 선형적 관계가 성립한다.

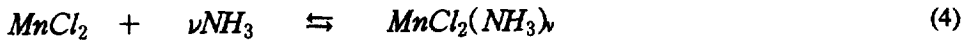
$$\ln [P_{NH_3}] = \frac{1}{(n-m)} \left[-\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \right] \quad (2)$$

STELF Process[2]의 경우 (2)식을 무기염과 암모니아의 반응 평형식으로 제시하였고 기체의 평형분압은 온도가 결정되면 (2)식에서 계산된다. 암모니아 기체 1몰당 반응 엔탈피는 다음과 같이 기체의 양론 비로 나누어 표시하고,

$$\Delta H_r = \frac{\Delta H^0}{n-m} \quad (3)$$

$MnCl_2(NH_3)_2/(NH_3)_6$ 가 반응물일 경우($n=6, m=2$), ΔH_r 값은 47416 (J/mol)임이 알려져 있다.[5]

팽창흡연에 염화공간을 합침시킨 고체블록과 암모니아와의 흡착은 (3)식으로 표현된다.



온도 T_1, T_2 의 흡착등온선에서 isosteric heat of adsorption, q_{st} 는 흡착분율 θ 가 일정할 때 다음 식으로부터 계산할 수 있다[1].

$$q_{st} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_\theta = R \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \quad (5)$$

Molar integral enthalpy of adsorption, ΔH_{ads} 는 일정온도에서 흡착분율 θ 가 0에서 θ 까지 변화될 때의 기체 1몰 당 흡착열을 나타내며 흡착등온선이 Langmuir식으로 표현될 경우 다음과 같이 구할 수 있다 [1].

$$\Delta H_{ads}(\theta, T) = -q^{\infty} + \frac{RT}{\theta} \ln \left(\frac{1}{1-\theta} \right) \quad (6)$$

흡착이 $\theta_1(\nu=m)$ 에서 $\theta_2(\nu=n)$ 으로 진행될 때 기체 1몰 당 평균 흡착 엔탈피, $\overline{\Delta H_{ads}}$ 는 온도변화를 무시한다면 (7)식으로 표현할 수 있다.

$$\overline{\Delta H_{ads}} = \frac{n \cdot \Delta H_{ads}(\theta_2, T_1) - m \cdot \Delta H_{ads}(\theta_1, T_1)}{n-m} \quad (7)$$

실험

고체 블록의 제조

에너지 기술연구소에서 제조, 공급한 팽창흡연을 불순물을 제거하기 위하여 충분한 양의 증류수로 세척 건조한 후 $MnCl_2$ 의 포화 수용액을 팽창흡연과 염의 혼합비(w)에 맞추어 합침시켰다. 팽창흡연과 염의 수용액의 부피차이가 상당히 크기 때문에 분무기로 증류수를 계속 분무하면서 혼합, 교반시킨 후 Vacuum evaporator를 이용 10시간 이상 합침시켰다.

사용된 염은 각각 6수화물과 4수화물 형태인데 이는 110℃에서 분해되는 부착수가 아니라 중심원소에 결합된 결정수이므로 완전히 탈수시키기 위해 200℃ 이상의 온도에서 건조하였다. 건조된 합침물은 염이 골고루 분포될 수 있도록 분쇄, 교반 과정을 거친 후 일정량 무게를 달아 mold를 이용 0.5ton의 압력으로 압축 성형하였다. 단위 블록의 크기는 반응기 내경에 맞추어 지름 50.0mm로 하였고 가운데 diffuser역할을 할 5.0mm의 구멍을 뚫었다.

흡착실험

실험장치는 크게 암모니아 저장기와 반응기, 항온유지를 위한 항온조와 가열 맨틀, 기상의 압력측정을 위한 압력 트랜스듀서, 반응기의 온도측정을 위한 열전 대와 온도표시기, 진공펌프 등으로 구성된다. 흡착 실험 전 반응기를 포함한 시스템의 부피는 물과 질소가스를 사용한 보정실험으로 측정하였다.

고체블록을 반응기 내에 넣고 미량의 수증기라도 제거하기 위하여 200℃ 이상의 온도에서 1시간이상 진공 하에 둔다. 암모니아를 저장기를 통해 시스템에 도입한 후 흡착전의 온도, 압력을 읽고 반응기로 들어가는 밸브를 열어 흡착을 진행시킨 후 온도, 압력이 1시간 이상 변화하지 않으면 평형으로 간주하였다.

흑연과의 혼합비(w)를 0.6으로 고정한 MnCl₂블록에 대해 25℃, 100℃에서 등온 흡착실험을 하였다. 항온 유지를 위해 25℃에서는 단열재가 내장된 항온조와 순환식 냉각기를 사용하였고 100℃에서는 온도 프로그램이 가능한 온도조절기가 장착된 가열맨틀을 사용하였다. 흡착된 암모니아의 몰수는 암모니아에 대한 물질수지식과 상태방정식으로부터 계산하였다.(Volumetric Method [1])

결과 및 토론

MnCl₂블록(w=0.6)에 대한 흡착등온선을 Fig.1에 나타내었다. Fig.1에서 흡착등온선은 순수성분의 가스흡착에 많이 사용되는 Langmuir 흡착 등온식과 비교적 잘 일치함을 볼 수 있다.

25℃와 100℃에서의 흡착평형 데이터로부터 Isosteric heat of adsorption, q_{st} 와 Molar integral enthalpy of adsorption, ΔH_{ads} 를 계산한 결과를 Table 1.에 나타내었다. 여기서 v 는 각각의 흡착분율 θ 에 해당하는 값으로 MnCl₂ 1 mol 당 흡착된 암모니아의 몰수를 나타낸다. (2)식에서 반응 엔탈피, ΔH^0 가 온도와 압력에 무관하다고 보았던 것과는 달리 흡착 엔탈피, ΔH_{ads} 는 압력(혹은 흡착량)에 의존한다.

Table 1. Isosteric heat of adsorption & Molar integral enthalpy of adsorption of NH₃ for NH₃-MnCl₂ pair

θ	v	q_{st} (J/mol)	ΔH_{ads} (J/mol)
0.167	1	- 37312.77	39994.59
0.333	2	- 37312.77	40249.91
0.499	3	- 37312.77	40585.65
0.667	4	- 37312.77	41058.24
0.833	5	- 37312.77	41807.24
0.999	6	- 37312.77	43367.45

(1)식에서 $m=2$ 이고 $n= 3, 4, 5$ 일 때 암모니아 기체 1몰 당 평균 흡착 엔탈피,

$\overline{\Delta H_{ads}}$ 를 (6)식으로부터 각각 계산하면 Table 2. 와 같다. $m=2, n=6$ 인 경우 흡착 엔탈피와 반응 엔탈피가 거의 일치함을 알 수 있었다.

Table 2. Molar reaction enthalpy & Molar average integral enthalpy of adsorption of NH_3 for NH_3 - $MnCl_2$ pair.

m	n	ΔH_r (J/mol)	$\overline{\Delta H_{ads}}$ (J/mol)
2	3	-	41257.14
2	4	-	41866.58
2	5	-	42845.47
2	6	47416 [5]	44926.23

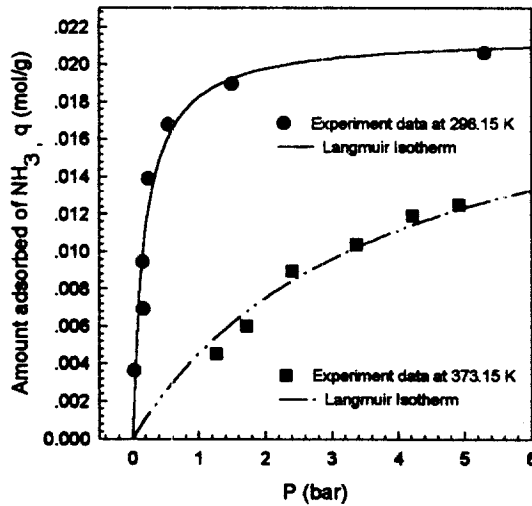


Fig. 1 Adsorption isotherm for ammonia on the block ($MnCl_2, w=0.60$)

참고문헌

1. Sydney Ross, James P. Oliver, "On Physical Adsorption", John Wiley & Sons Inc. (1964)
2. 최승훈, 암모니아-팽창축연에 함침된 금속염화물계를 이용한 열변환기 특성에 관한 연구, Dissertation, 고려대학교 (1995)
3. M. Lebrun and B. Spinner, "Models of Heat and Mass Transfer in Solid-Gas Reactors used as Chemical Heat Pumps", Chem. Eng. Sci., 45(7), 1743, 1990
4. Douglas M. Ruthven, "Principle of Adsorption and Adsorption Process", John Wiley & Sons Inc. (1984)
5. Neveu, P. and Castaing, J, Heat Recovery Systems & CHP, 13(3), 233(1993).