

## 열에너지저장 : 제문제에 대한 고찰(2)

Thermal Energy Storage : Some Views on Some Problems (2)

이 준 식\*  
Joon Sik Lee

### 4. 수축열의 열화학축열

#### 4.1 기본원리

앞에서 언급한 바와 같이 수축과정은 축열에 있어서 이론적으로 대단히 유용하다. 이 과정의 원리는 오래전부터 알려져 왔으며 최근에도 이에 대한 연구가 상당히 많이 이루어지고 있다.<sup>13)</sup> Michael Faraday는 1824년에 이미 소위 ‘고착가스(fixed gas)’가 고착되지 않음을 증명하는 과정에서 수축원리를 이용하였다고 보고된 바 있다. 그는 염

화은(silverchloride, 백색분말)을 관찰하려는 V형태의 유리관(그림 4)의 한쪽편에 암모니아와 함께 채우고 밀봉하였다.

암모니아-염화은의 혼합물을 가열하면 NH<sub>3</sub>(증기)는 냉각되고 있는 유리관의 다른 한쪽으로 밀려나가서 응축된다(‘고착가스’가 액체로 변하였다!). 염화은이 있는 부분이 더이상 가열되지 않으면 다른 한쪽의 액체암모니아는 비등을 시작하고 암모니아증기는 AgCl에 다시 흡수된다. 액체암모니아 쪽에서 주위로부터 얻어진 증발잠열로써 이 부분은 냉각단위를 형성하며 전체적인 원리는 흡수식냉각장치의 원리이다(특히 고품 흡수제이므로 ‘건식(dry)’ 흡수식냉각장치이다).

만일 즉각적인 재흡수가 흡수제와 액화기 채용기 사이의 밸브에 의해 저지된다면 열화학축열이 일어난다. 이러한 해리반응에서 가스 또는 증기가 그 자신이 일차적인 저장소로 남아있는 고체 또는 액체로부터 방출되고 다음의 3가지 형태로 저장된다: - 가스형태, 열손실면에서는 좋으나 체적저장밀도가 낮다(1 bar 에서 0.5 에서 1 kWh/m<sup>3</sup>).

- 응축형태, 역반응에 있어서 응축증기가 다시 증발해야 하는 단점이 있다. 이 증발잠

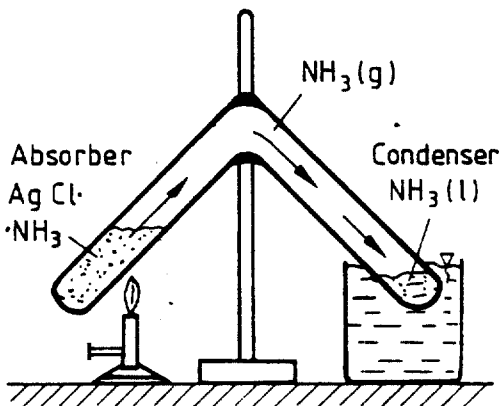


그림 4. Faraday 흡수사이클

\* 정회원, 서울대학교 공과대학 기계공학과

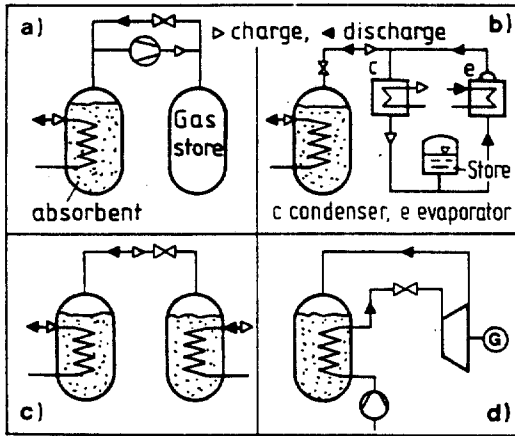


그림 5. 수차열의 축열에 관한 여러 개념

열을 열손실로 고려하면 얻을 수 있는 열효율은 50%미만이다.

— 재수차단계의 가스, 가스가 2차적인 저장소에서 또 다른 흡수재에 의해 흡수된다.

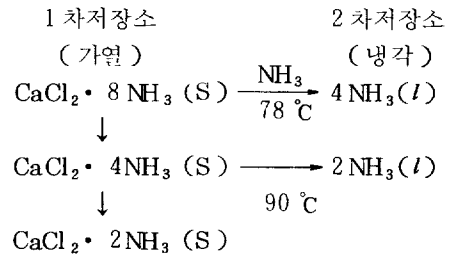
이 방법은 화학열펌프와 열변환기(heat transformer)에 적용된다.

이러한 가능성들에 대하여 그림 5에 나타내었다.<sup>7)</sup> 그림 5a는 가스형태의 축열에서의 배열을 보여준다.

1차저장소의 흡수재가 가열되면 가스가 일정 또는 활주(sliding)압력에서 2차저장소로 방출된다. 축열과정에서는 가스로부터 열을 뽑아내야 하고 방열시에는 액체에 열이 가해져야 한다. 양호한 조건(p-T 관계에 따라 달라진다)하에서 대기온도 범위에서 열교환이 이루어진다. 이러한 배열은 단속적으로 작동하는 흡수식냉동기에 사용된다.<sup>14)</sup> 그림 5c는 다른 종류의 흡수재로 채워진 두개의 용기로 된 배열을 보여준다. 2차저장소의 흡수재는 대기온도에서 가스를 흡수할 수 있어야 한다. 그림 5d는 앞에서 언급한 Honigmann 기관차의 시스템을 보여준다. 터빈의 배출 수증기가 저장소내에서 NaOH 흡수재와 발열반응을 한다. 저장소내의 보일러에서 물이 터빈의 작동을 위하여 증발된다. 열화학기관차에서는 NaOH의 농도가 82%에서 약 65%로 감소되면서 5.5 bar의 증기를 발생시킨다. 재축열은 고온 열원으로써 수차저장

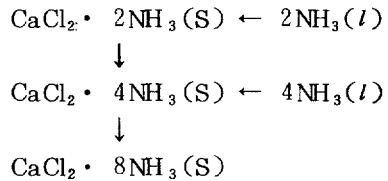
을 가열하고 탈착되고 응축된 수증기를 보일러로 보냄으로써 이루어진다.

특수한 예로서 암모니아염(ammoniated salt)화합물을 이용한 수차축열에 대하여 상세히 살펴 보기로 한다. 이 배열은 그림 5b와 같다. 축열에서의 탈착반응은 다음과 같다.



1차저장소는 외부열원에 의하여 가열되고 염화칼슘은 약 78°C에서 4몰의 암모니아를 발생시키고(시스템의 압력 약 8.5 bar에서) 약 90°C에서 추가로 2몰의 암모니아가 발생된다. 액화 암모니아와 고체 CaCl<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub>는 대기 온도에서 열손실없이 언제든지 별도의 용기에 저장될 수 있다.

암모니아를 염화칼슘에 의해 재흡수시킴으로써 방출되며 앞의 반응이 역으로 일어난다.



만일 흡수재의 용기가 주위 온도 근처이면 역반응을 일으키기 위해서 두 저장소 사이의 밸브를 여는 것으로 충분하다. 흡수열은 1차저장소로부터 60°C, 4 bar에서 얻어진다. 반응열은 다음과 같이 두 단계의 암모니아흡수와 대체로 같은 양이다.

$$\begin{array}{l}
 \Delta h_{r2-4} = 2510 \text{ KJ / Kg (NH}_3\text{)} \\
 \Delta h_{r4-8} = 2430 \text{ KJ / Kg (NH}_3\text{)}
 \end{array}$$

따라서 1kg의 수증기의 응축과정에서 보다 약 2배만큼 많은 열을 얻을 수 있다. 2차저장소는 증발열을 공급해야 하므로 약 0°C의 온도로 가정된다. 이러한 과정에서의 압

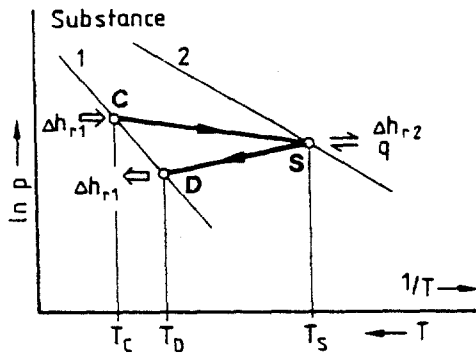


그림 6. 수차물질의 압력 - 온도 평형

력과 온도의 상호관계는 다음의 평형식으로부터 구할 수 있다.

$$\ln p = - (\Delta h_r / R) \cdot 1/T + \Delta s / R \quad (4-1)$$

여기서  $\Delta h_r$ 은 반응열, R은 몰기체상수,  $\Delta s$ 는 반응에 기인한 비엔트로피이다.  $\Delta h$ 와  $\Delta s$ 를 사용 온도범위에서 일정하다고 간주할 경우  $\ln p$ 의 값은  $1/T$ 에 선형적으로 변하고 소위 Van't Hoff 선도가 얻어진다(그림 6).

최대온도 T에서 열입력  $\Delta h_r$ 로써 축열되는 동안 가스는 점C에서 방출되어 낮은 압력과 온도의 2차저장소로 흘러간다(점S). 이 가스는 응축되거나 2차 흡수재에 흡수되어 최저온도T에서 각각에 해당하는 열을 방출한다. 방출시에는 저온의 열이 1차저장소로 가스유동을 공급하기 위해서 2차저장소(상태S에서)로 다시 전달되어야 한다. 가스는 상태 D에서 재흡수되고 반응열은 압력  $P_D < P_S < P_C$ , 온도  $T (T_S < T_D < T_C)$ 에서 방출된다. 축열시와 방출시의 압력강하를 작게 유지하면 불리한 온도 강하  $T_C - T_D$ 가 작아지는 것은 명백하다.

#### 4.2 열변환기와 화학열펌프

수차과정은 소위 '열변환기'와 '화학열펌프(chemical heat pump)'에 응용된다. 이들은 모두 축열과 열의 질을 높이기 위하여 사용된다. 그 배열은 그림 5c와 같으며

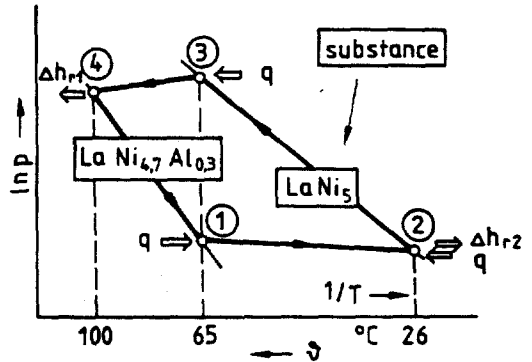
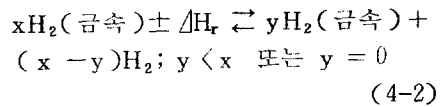


그림 7. 금속수화물 열변환기에 대한 Van't Hoff 선도

금속수화물을 예로 하여 이 과정을 설명하기로 한다. 몇몇 금속 또는 금속 혼합물은 다음과 같이 수소와 가역적으로 반응한다.



일단계 금속수화물 열변환기[15]에 대한 과정을 그림 7에 Van't Hoff 선도로 나타내었다.

집 1에서 출발하여 금속수화물  $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ 가  $p = 2.4 \text{ bar}$ 에 해당하는 온도  $65^\circ\text{C}$ 에서 가열되어 수소를 발생시킨다. 이것은  $26^\circ\text{C}$ ,  $2\text{bar}$ 에서  $LaNi_5$ 에 흡수되어 반응열  $\Delta h_{r2}$ 를 방출한다. 점 2에서의 반응은 그림 6(점C에서 점S)의 방출모우도에 해당하나 다음과 같은 차이가 있다. 방열시 수소가스는 2차저장소로부터 흡수 온도와 압력에서 방출되지 않고 점 3의 밀폐된 2차저장소에서  $65^\circ\text{C}$  ( $p = 7.8 \text{ bar}$ )까지 가열된다. 이 상태에서 수소가 2차저장소로부터 방출되고 방열반응을 일으키며 1차흡수재에 재흡수된다. 따라서 반응열  $\Delta h_{r1}$ 는 약  $100^\circ\text{C}$ ,  $7\text{bar}$ (점4)에서 소용된다.  $65^\circ\text{C}$ 의 열입력이  $100^\circ\text{C}$ 의 열출력으로 변환된다. 1차저장소는 폐사이클을 이루기 위하여 집 1까지 냉각된다. 반시계 방향의 열변환 사이클은 그 방향을 반대로 하면(시계방향, 즉 화살표방향이 역으로 된다) 화학열펌프 사이클이 된다.

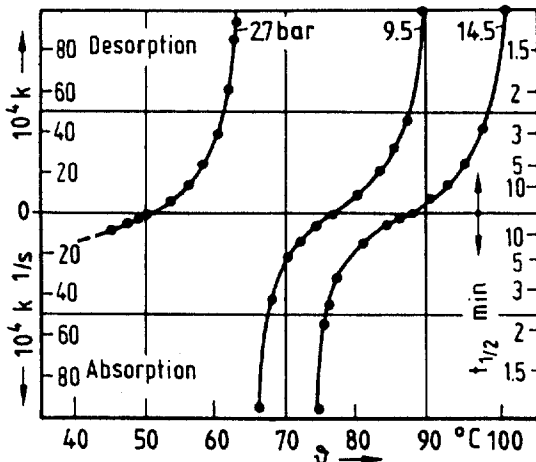


그림 8.  $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$ 의 흡수/탈착에 대한 속도 계수  $k$ 와 중간시간  $t_{1/2}$

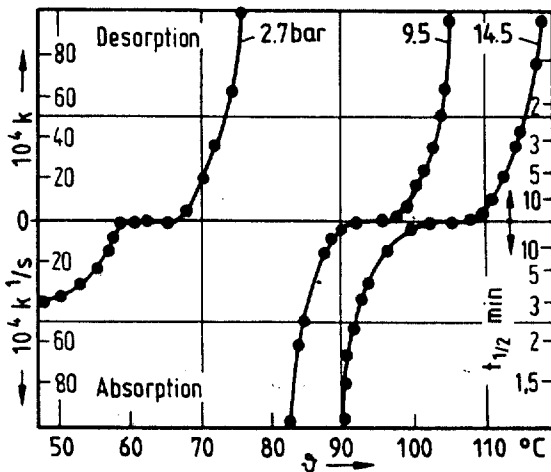


그림 9.  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 2\text{NH}_3$ 에서의  $\text{NH}_3$ 의 흡수/탈착에 대한 속도계수  $k$ 와 중간시간  $t_{1/2}$

이 경우 가스의 유동을 위하여  $P_4 > P_3$  와  $P_2 > P_1$  이 요구된다.

### 5. 수착물질의 문제점

열화학 개념하에서 축열물질로 이용할 수 있는 고체 또는 액체의 화학적 화합물은 대단히 많다.<sup>12)</sup> 그 원리는 잘 알려져 있으며 초기의 응용뿐 아니라 최근의 응용에 대해서

도 문헌[13]에서 찾아볼 수 있다. 특히 금속수화물(수소저장목적)에 대하여 많은 고찰이 이루어져 있다. 이 연구는 CPI(Concentration-Pressure Isotherms) 결정 등과 같은 금속수화물 시스템의 평형상태에 대하여 주로 고려되고 있으며 여러 수소저장의 경우에 대하여 축열/방열 실험이 이루어지고 있다. '수소'는 상당한 진전이 있는 연구분야로서 이에 대한 개관은 문헌[16]에 주어져 있다. 그러나 금속수화물을 이용한 수착과정에서의 복잡한 열 및 물질전달에 대한 문제는 여전히 남아있으며 다른 물질에 대해서는 훨씬 더 많은 문제를 가지고 있다. 흡수과정에서 가스 분자는 반응을 일으키기 위하여 흡수제의 표면에 도달하여 그 내부(액체층, 모세관)로 침투해 들어가야 하고 반응열은 전달되어야 한다. 따라서 복합된 흡수-확산과정, 발열반응, 전도 및 대류(경우에 따라서 복사) 열전달과 같은 모든 과정이 상호 연관된 비균일 물성치를 가진 비정상 문제이다. 또한 기하학적 배열이 결정적 영향을 미치는 것도 피할 수 없는 문제이다.

이러한 문제는 물질(화합물) 자체의 물성치 뿐만 아니라 매트나 혼합물의 유효물성치가 알려져 있지 않은데서 시작된다. 물성치는 액체의 경우 온도, 압력, 농도에 의존하며 고체의 경우 가스의 부하, 공극률, 입자의 크기와 분포 등에 대한 의존도가 추가된다.

액체 흡수제의 경우 몇가지의 열전달에 대한 자료, 특히 비등과 열물리적 성질에 대한 자료가 주어져 있다.<sup>17)</sup> 이들은 대부분 평형상태에 대한 것이며 전달 물성치는 거의 없다.

고체 흡수제의 경우, 열전달에 대한 자료가 거의 없을 뿐 아니라 또다른 많은 문제점을 안고 있다. 이 물질은 열적, 화학적 사이클링하에서 분해될 수 있는 다공성의 입자나 과립상으로 존재한다. 이러한 단단하고 불침투성 분말로의 분해는 시멘트와 같은 접착제에 의한 압박으로 시도되었으며 13세기때부터 특허가 있었다. 이 뿐 아니라 팽창의 문제도 있다. 입자들은 가스가 흡수되거나 탈착될 때 팽창하거나 수축되기도 한다. 이전

의 실험<sup>18)</sup>에서 가스는 흡수표면, 아래로 1에서 2mm 까지는 급속히 흡수되나(충분히 과냉인 경우, 즉 약 10 K), 깊은 층과는 비복 이것이 더욱 냉각되어 있다 하더라도 반응하지 못한다. 뒷 층은 반응시 팽창하며 가스분자의 더 이상의 진행을 방해한다.

흡수물질은 넓은 표면적을 형성하고 가스의 이동을 쉽게 하기 위하여 상날개 층이 저야한다. 이러한 반응 배드의 낮은 유효열전도율 때문에 반응열이 반응을 유지하기 위해 소용되는 분체가 생긴다. 반응속도는 가스가 흡수되거나 탈착되는 양의 척도가 된다. 축열 또는 방열에서 유효 축열능력은 이 속도에 의해 지배된다. 이 속도는 또한 저장소에서의 열 및 물질전달의 효과에 대한 척도가 된다.

반응속도는 다음 식으로부터 구할 수 있다.

$$dm / dt = k (m_{max} - m) \quad (5-1)$$

여기서  $m$ 은 흡수 또는 탈착된 가스의 질량이고  $m_{max}$ 는 최대 질량,  $k$ 는 반응의 속도계수(압력과 온도의 함수),  $t$ 는 시간이다. 초기조건  $t = 0, m = 0$ 로부터 다음의 해를 구할 수 있다.

$$m/m_{max} = 1 - e^{-kt} \quad (5-2)$$

시간의존비(time-dependent ratio)는 어떠한 축열에서도 흡수와 탈착동안 측정될 수 있다. 곡선  $m/m_{max} = f(t)$ 의 형태는 열 및 물질전달에 의존한다. 즉, 속도계수  $k$ 는 이러한 전달현상에 의존한다. 어떤 주어진 축열 배열에서의 속도계수(식 5-2)를 이상조건 하에서 구한 속도계수와 비교하면 전달 영향에 의한 결론을 명백히 알 수 있다. 이상조건은 단지 또는 주로 화학적 역학, 즉 DTA(Differential-Thermo-Analysis) 기구 내에서의 조건에만 의존하는 것을 말한다. 지극히 작은 양의 흡수재(5에서 10mg)를 면적  $0.5\text{cm}^2$ 에 피져있는 1mm 두께의 층에 적용한다.

속도계수는 다음과 같이 구할 수 있다.<sup>21)</sup>

$$k = (dH/dt) / \Delta H_R \quad (5-3)$$

여기서  $dH/dt$ 는 DTA의 신호이고  $\Delta H_R$ 는 잔여엔탈피로서  $\Delta H_R = \Delta H_{total} - \Delta H_t$ 이고  $\Delta H_{total}$ 은 프로우브의 전엔탈피 변화량이며  $\Delta H_t$ 는 시간  $t$ 까지의 엔탈피 변화량으로서 DTA 곡선의 아래 부분 면적에 해당된다.

이러한 이상 조건의 측정에 대한 예가 그림 8에 나타나 있다.<sup>19)</sup>

$\text{NH}_3$ 의  $\text{CaCl}_2$ 로의 흡수 및 탈착에 대한 속도계수가 압력과 배드 온도의 함수로 주어져 있다. 도시된 중간시간(half-time),  $t_{1/2}$ ,은 질량의 반이 탈착되거나 흡수되는데 걸리는 시간이다. Q와 P의 평형에서(즉  $50^\circ\text{C}$ , 2.7 bar) 속도계수는 0이다. 유용한 반응속도를 얻기 위해서는 탈착과정에서 약 10 K의 온도차가 적용되어야 하며 특히 저압에서 흡수시 보다 더 커야 한다. 이것은 그림 9에 나타난 바와 같이 테트라-디 반응(tetra-di reaction)인 경우 더욱 중대하다.

따라서 이상적이 아닌 축열에서 실질적인 과냉(흡수의 경우)과 과열(탈착의 경우)은 열을 전달하기 위해서 뿐 아니라 가스의 이동과 반응을 실제 시간 내에서 유지하기 위해서 이루어져야 함을 명심해야 한다. 오래된 문헌[20]에 그림 10에서와 같이 이론적인 곡선으로 반응속도에 대한 연구가 이루어져 있음은 흥미로운 일이다.

탈착과정에서의 급격한 반응속도의 증가는 2가지 영향에 기인한다. 1)대개 반응속도는 온도에 따라 지수함수적으로 증가한다(Arrhenius 법칙), 2) 일정 압력하에서의 온도 증가는 평형상태로의 거리 즉, 구동력을 증가시킨다. 흡수과정에서 이 2가지 영향이 상호작용한다. 0도에서는 반응속도가 0이므로 흡수속도가 최대가 되어야 한다. 저압에서 이러한 최적치는 그림 9에서 볼 수 있듯이 두드러지게 나타나며 고압을 적용할 수 없을때 이것이 과정을 제어한다.

수착물질(대부분 금속수화물)의 열 및 물질전달에 대한 이론 및 실험적 연구가 이루어졌다. 실험적 연구에 대해서는 'Intern-

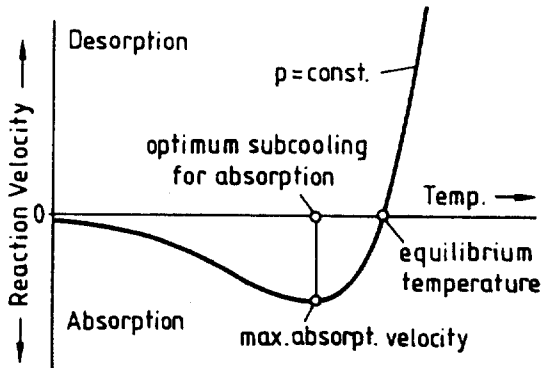


그림 10. 이론적인 반응속도 대 온도

tional Journal of Hydrogen Energy'와 'World Hydrogen Energy Conference'의 회보에서 찾아볼 수 있다. 그러나 열화학축열의 설계와 축열, 방열률, 유효축열능력 등과 같은 주요 성질에 대한 정확한 예측을 하기에는 아직도 충분한 정보를 갖지 못하고 있다. 지난 10여년간의 연구에서 화학반응의 실제 에너지 밀도는 대부분의 경우 이론적인 밀도의 반에 못미치는 것을 알 수 있다.

흡착물질 실리카겔의 열전도율에 대한 최근의 자료는 문헌[21]에서 찾아볼 수 있다. 열원과 소멸이 있는 복잡한 열전도과정에 대한 이론적 연구는 'International Journal of Heat and Mass Transfer'에서 찾아볼 수 있다.

#### 참 고 문 헌

13. Wettermark, G., ed., *Proc. Int'l Seminar on Thermochemical Energy Storage, Stockholm*, Jan. 7-9, 1980.
14. Worsoe-Schmidt, P., Solar Refrigeration for Developing Countries using a Solid-Absorption Cycle, *Int. J. Ambient Energy*, vol.4, pp.115-124, 1983.
15. Nonnenmacher, A., Experimentelle Untersuchung von Metall Wasserstoff-Reaktionen und Reaktionsbetten hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit in Wärmetransformatoren, Diss. Institut für Kernenergetik und Energiesysteme, Universität Stuttgart, 1983.
16. Buchner, H., *Energiespeicherung in Metallhydriden*, Springer-Verlag, Wien, New York, 1982.
17. Stephan, K., and Seher, D., Arbeitsgemische für Sorptionswärmepumpen, *Ki Kälte-Klima-Heizung*, Teil 6 pp. 865-876, 1980.
18. Mehl, W., Die thermischen Eigenschaften verschiedener Zweistoffsysteme im Hinblick auf ihre Verwendung in Absorptionskältemaschinen, *Z. f. d. gesamte Kälte-Industrie*, vol.41, pp.186-190, 1934.
19. Furrer, M., Thermoanalytische Untersuchung ausgewählter Komplexe von anorganischen Chloriden mit Ammoniak und Ammoniak-Derivaten, EIR-Bericht no.392, 1980.
20. Vahl, L. Methulamin als Kältemittel in trockenen Absorptions-Kältemaschinen, *Z. f. d. gesamte Kälteindustrie*, vol.39, pp.23-26, 1932.
21. Bjurström, H., Karawacki, E., and Carlsson, B. Thermal Conductivity of a Microporous Particulate Medium: Moist Silica Gel, *Int. J. Heat Mass Transfer*, vol.27, pp.2025-2036, 1984.