

열에너지저장 : 제문제에 대한 고찰(1)

Thermal Energy Storage : Some Views on Some Problems(1)

이 준 식 *
Joon Sik Lee

이 글은 1986년 미국 San Francisco에서 개최된 The Eighth International Heat Transfer Conference에서 E. Hahne**에 의해 발표된 것임을 밝힌다.

열에너지의 저장은 지난 10여년간 광범위하게 연구되어온 분야이며 100여년전에 이미 알려진 응용에 대해서도 재고찰되고 있다. 현 열 및 잠열의 저장에 대한 수 많은 개념이 개발되어 왔으나 화학반응열의 분류에 대해서 문헌상에 혼돈이 있어 여기서는 이에 비해 고찰하고 제언하고자 하며 축열에서의 열용량에 대하여 기본적으로 살펴보기로 한다. 열화학축열(thermochemical storage)과정이 가장 유망하다고 여겨지며 체적저장밀도(volumetric storage density)를 고려하면 현열이 용해열에 비길만하며 대기온도 범위에서 단지 염수화물(salt hydrate)만이 물보다 우수하다. 따라서 열화학 축열과 소위 열변환기(heat transforman)라고 하는 특수적용에 대하여 주로 다루기로 한다. 온수축열은 널리 적용되고 있으며 많은 축열 문제를 해결하고 있으나 이 축열을 어떻게 적절히 평가할 것인가 하는 문제가 제기되고 있는데 엑서지 효율이 가장 적절한 평가방법으로 생각된다.

1. 개략적인 역사적 재조명

인류가 열을 에너지원으로 사용하면서부터 나무, 석탄, 오일 등과 같은 천연자원의 형태로 자연이 제공해 주는 저장에너지를 사용하였다. 원칙적으로 이러한 것들은 수십 또는 수천년간의 태양에너지의 저장을 의미한다. 오늘날에 와서는 에너지수요와 소비율의 증가로 인하여 지구상의 에너지증가분을 훨씬 초과하여 축적되어 있는 에너지를 소모하고 있다. 따라서 열의 기술적인 저장은 급박한 문제이다. 에너지의 수요와 공급이 정확히 일치하는 경우는 거의 없다. 이전에 일상생활에서 벽을 두껍게 한 가옥, 두꺼운 타일을 입힌 난로, 침대 밑의 가열된 벽돌 등과 같은 현열의 저장은 흔히 찾아 볼 수 있는 것이었다. 또한 양조장 같은 데서는 겨울에 채취하여 저장한 잠열 또는 얼음의 냉열을 이용하여 여름동안 맥주를 저장할 수 있었다. 기술적인 축열의 문제는 에너지가 산업적으로 사용되면서부터 거론되어 왔다. 세라믹 물질로 된 축열로(re-

* 정회원, 서울대 공대 기계공학과

** Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik, Universität Stuttgart

generator)는 야금과 유리산업에서 염관(flue)의 가스로부터 고온의 열을 재생하기 위하여 100여년전부터 응용되어 왔다. 1873년에 McMahon은 1913년 J. Ruths가 특허를 얻은 현재의 활주 압력 증기 축열기(sliding pressure steam accumulator)의 전신인 축열 보일러로 특허를 받았다.¹⁾ 가압된 포화수 형태의 증기 저장의 원리는 1880년경 탈것에도 이용되었다. 즉 New Orleans의 스트리트카와 화재 위험이 있는 산업플랜트에서의 부화기관차가 그 예이다. 열화학 축열은 1882년에 이미 Honigmann 기관차에 적용되었다.^{2,3)}

이는 엔진에서의 폐증기를 이용하였다. 이 증기는 발열 반응을 일으키며 NaOH에 흡수되고 다시 엔진에 공급된다. 독일에서는 이러한 기관차를 이용한 열차와 스트리트카가 운행되었으며 증기선도 제작되어 Spree 강을 순항하였다. 최근에 이 원리는 일본에서 삼륜차에 이용되었다.⁴⁾ Ruths의 증기축열기는 우리가 살고 있는 20세기에 독일의 여러 발전소에서 사용되었다. 피크전력 50MW, 저장용량 67MWh, 저장압력 14bar인 Berlin-Charlottenburg의 피크부하 저장플랜트가 한 예이다. 이 증기축열기는 아직도 사용되고 있다. 또한 20세기에 P. R. Gilli는 압력 120bar까지 대한 활주 압력 축열기를 개발하였다.⁵⁾ 이는 고압증기를 발생시켜 저압력(14~17bar)으로 스로틀되면서 저장용기의 증기쿠션(steam cushion)에서 과열된다. 이 원리의 응용은 Gilli 기관차⁶⁾와 발전설비에서 찾아 볼 수 있다. 더 자세한 축열에 대한 이전과 현재의 응용 및 그 원리는 참고문헌 [7]에 기술되어 있다.

2. 열에너지 저장의 분류

열에너지 저장은 기본적으로 열이 저장되는 방법에 따라 분류된다. 즉 고온의 액체 및 고체의 현열과 용해열, 증기, 화학반응과 흡착(adsorption)과정에서의 잠열이다. 그림 1은 현열을 저장할 수 있는 여러 가능한 방법을 보여주고 있다.

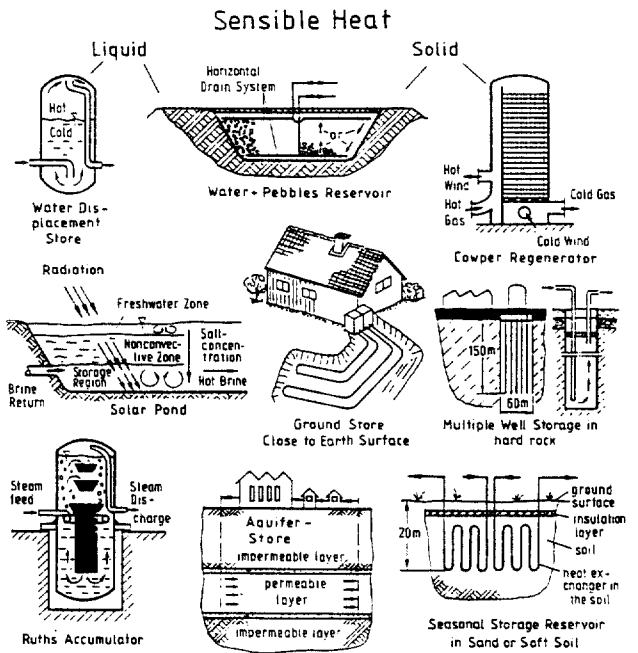


그림 1. 현열 축열의 여러 개념

모든 이러한 가능한 방법들은 현재 연구되고 있고 또 사용되고 있다. 축열과 열화학 축열의 개념은 문헌에서 명백히 특정되어지지 않고 혼돈되고 있음을 본다. 종종 잠열은 고체-액체 그리고 액체-증기 상변화를 수반하는 것만을 의미하고 화학열은 화학적 화합물이 관련된 어떤 과정에서의 열을 의미한다. 이 후자는 물과 질리카겔과 같이 물리적인 흡착과 탈착(desorption) 과정을 포함할 수도 있다. 어떤 때는 잠열은 모든 상변화 과정을 포함하여 고려되기도 한다. 즉 앞에서 언급한 용해와 기화과정 뿐만 아니라 탄산염 또는 금속수산화물 등의 해리와 물리적인 흡착과 탈착과정 등을 포함하기도 한다. 이 경우 가스가 그 자신의 액체상에서 기화되어 발생하는 가 또는 비균일 화합물에서 발생하는가에 따라서 동종(homogeneous)과 이종(heterogeneous) 기화로 나누어지기도 한다. 따라서 분리된 그룹으로서의 화학열은 CH/H₂O(기체) 반응과 같이 가역적인 해리과정에서의 반응열만을 포

함한다. 또한 화학열은 수착(sorption)열과 열화학열(thermochemical heat)로 다시 나누기도 한다. 수착열은 화학당량(stoichiometric) 비에 상관없이(물리적인 흡착, 탈착 등과 같은 과정에서 이 비는 성립되지 않는다) 한 가스 성분이 흡수, 흡착되거나 탈착되는 반응에 기인하는 모든 열을 포함한다. 따라서 열화학열은 가역적인 해리반응열을 말한다.

여기서 우리는 두 주된 그룹으로 나누기로 한다. 즉 열이 저장되거나 방출될 때 온도변화로써 감지되는 현열과 상변화와 화학적 과정이 진행되는 동안에 온도변화를 가져오지 않는 잠열이다. 잠열은 다시 용해/기화열, 열화학열, 그리고 흡착/탈착열로 나누어진다. 열화학열은 정해진 화학당량비로 되어있는 화학적 화합물을 형성하는 과정에서 발생하는 열로 분류된다. 수착과정은 흡착과정의 비열화학그룹을 포함하는 열화학과정의 서브그룹을 형성한다. 그림 2는 이러한 분류에 의한 잠열 축열의 예와 물질들을 보여준다.

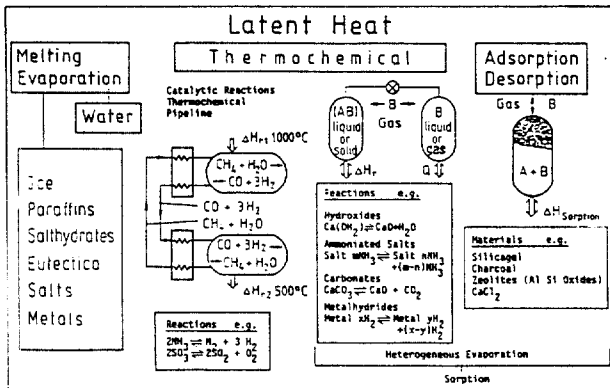


그림 2. 잠열 축열의 여러 가능성

3. 축열에서의 열용량에 관한 기본적 고찰

현열 축열에서는 비열용량(specific heat capacity)은 특성물성치이다. 순수고체(특히 비중이 큰 원소)에 대해서 이 물성치는 약 $3R$ (몰 기체상수 $R = 8.31441 (26 \text{ J/mol K})$)에 달한다. 따라서 고체에 저장된 물 열에너지 q_{mol} 은 다음과 같이 근사될 수 있다(Du-

long-Petit 법칙).

$$q_{\text{mol, sens}} \approx 3R \Delta T (\text{J/mol}) \dots\dots\dots (31)$$

온도차 $T = 1\text{K}$ 일 때 약 25 J/mol 을 얻을 수 있다. 물질량이 $M(\text{g/mol})$ 일 때 단위질량당 열에너지 q 는 잘 알려진 바와 같이 저장용량으로서 다음과 같다.

$$qm = Q = mc \Delta T = \rho Vc \Delta T = m 3 \frac{R}{M} \Delta T (\text{J}) \dots\dots\dots (32)$$

문헌에 나타난 물질에 대해 비교해 보면 이 근사는 고체와 액체 금속에 대해 상당히 잘 일치하는 것을 알 수 있으나 화합물에서는 상수 계수가 3보다 훨씬 크다. 단위 Kelvin 온도당 저장밀도(storage density)는 대부분의 물질에 있어서 물에 대한 값인 $\rho c = 4 \text{ J/cm}^3 \text{ K}$ 보다 작다.

잠열 축열은 상변화와 화합물의 변화에 대한 비현열(nonsensible heat)로 특성지어진다. 열이 용해물에 저장될 때 용해열 Δh_m 이 공급되어야 한다. 대부분의 순금속의 경우 이 열은 다음 범위에 속한다.

$$RT_m < \Delta h_{m, \text{mol}} < 1.5 RT_m \dots\dots\dots (33)$$

그리고 반도체, 공융합금, 무기화합물의 경우는 다음과 같다.^{7,8)}

$$2.5 RT_m < \Delta h_{m, \text{mol}} < 5 RT_m \dots\dots\dots (34)$$

유기화합물에 대해서는 다음과 같은 근사치가 적용된다.⁹⁾

$$\Delta h_m \approx 0.7 T_m \dots\dots\dots (35)$$

여기서 Δh_m 의 단위는 J/g 이고 융점온도 T_m 의 단위는 K 이다. 무기물질의 용해열은 다음과 같이 근사될 수 있다.

$$\Delta h_m \approx 24 T_m / M \dots\dots\dots (36)$$

여기서 Δh_m 과 물질량의 단위는 각각 J/g 과 g/mol 이다. 화합물의 경우에는 이 근사는 잘 맞지 않는다.

액체가 기화하는 경우 열은 증기에 저장되며 기화잠열은 압력 약 1 bar에서 Trouton의 법칙에 의해 다음과 같이 근사된다.

$$\Delta h_{\text{mol},v} \approx 9RT_v \dots\dots\dots (3.7)$$

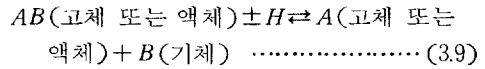
여기서 T_v 는 단위 K의 기화온도이다. 그러나 문헌에 나타난 자료를 종합하여 비교해 보면 염 KCl과 NaCl을 제외한 대부분의 물질에 대하여 기화잠열은 다음 범위에 속한다.

$$6RT_v < \Delta h_{\text{mol},v} < 15RT_v \dots\dots\dots (3.8)$$

증기의 체적저장밀도는 압력이 낮은 경우 대단히 낮다. 물의 경우 대기압에서 증기와 액체의 체적비는 $V_v/V_l \approx 1.600$ 이며 체적저장밀도는 $\Delta h_v^* \approx 1.34 \text{ J/cm}^3$ (증기)이다. 50 bar로 가압된 증기의 경우 체적비는 $V_v/V_l = 30$ 이고, 체적저장밀도는 $\Delta h_v^* = 42 \text{ J/cm}^3$ (증기)이다. 현열 축열과 비교하면 물 100°C(1 bar에서 20°C로부터 가열된 경우)가 가지는 현열은 $q_{\text{sensible}}^* \approx 300 \text{ J/cm}^3$ 이고 264°C(50 bar)인 경우 $q_{\text{sensible}}^* \approx 900 \text{ J/cm}^3$ (액체)이다.

이러한 값들을 용해물질과 비교해 보면,⁷⁾ 그 크기가 같은 차원의 크기임을 알 수 있다. 그러나 물에 대해서는 압력과 온도강하를 고려하여야 하며 이것이 불리한 점으로 작용할 수 있다. 앞에서 언급한 Ruths의 수증기 축열기에서는 고압에서의 포화증기가 저장되고 압력을 낮추므로써 수증기를 발생시킨다. 여기서 기화엔탈피는 액체에 저장된 현열에 의해 공급되고 이 액체의 일부만이 기화하며 나머지는 냉각되는 점에 유의해야 한다. $c/\Delta h_v$ 의 비가 작기 때문에 온도와 압력이 각각 1,000 K, 50 bar 만큼 떨어질 때 저장된 질량의 약 20%만이 기화한다. 이러한 큰 폭의 압력강하 그리고 결과적으로 높은 압력을 피하면서 높은 저장밀도를 얻으려면 열화학 반응을 이용하면 된다. 반응열 $\Delta H_r = m\Delta h_r$ 이 가역화학반응의 반응물질 속에 저장된다고 생각될 수 있다. 다음과 같은 형태의 반응이 특히 관심을 가질

수 있는 반응이다.



화합물 AB로부터 흡열반응에서 기체 부분 B가 생성되고 발열반응에서 다시 흡수된다. 이러한 반응을 비균일 기화(heterogeneous evaporation)로 분류하기도 한다.¹¹⁾ 열화학반응에서 1 bar에서의 몰반응열 $\Delta h_{\text{mol},r,\text{gas}}$ 는 대략적으로 다음 범위에 속한다.

$$11RT_r < \Delta h_{\text{mol},r,\text{gas}} < 19RT_r \dots\dots\dots (3.10)$$

비반응열은 대략적으로 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$\Delta h_r \approx (100 \sim 150)T_r/M_B(\text{J/g}) \dots\dots (3.11)$$

여기서 T_r 은 단위 K의 반응온도이고 M_B 는 단위 g/mol의 물질량이다. 몰당 열의 범위에 따르면 열화학과정이 축열의 가장 적합한 것으로 여겨진다. 그러나 체적저장밀도를 기체의 밀도에 근거하면 대단히 적은 값을 얻게 된다. 따라서 반응 후의 기체는 높은 에너지밀도를 얻기 위해서는 액상으로 저장되어야 한다. 반응물질이 대기온도 근처에서 분리되어 저장될 수 있으며 열화학반응에서 또다른 잇점을 찾을 수 있다. 이 경우 불완전한 단열에 의한 열손실을 막을 수 있다. 이러한 응용에 대해서는 참고문헌[10]에 상술되어 있다. 수 많은 가역 화학반응이 알려져 있으며 축열에의 이용 가능성에 대하여 연구된 바 있다.¹²⁾ 반응의 선택(150종류)과 반응 엔탈피 및 온도에 대하여 참고문헌[12]에 나타나 있다.

문헌에 나타난 반응열과 온도는 항상 일치하지 않는다. 어떤 경우는 상당히 차이가 나기도 한다. 이는 참고자료와 출처가 다르기 때문이다. 현열과 잠열 등 여러가지 저장 모드에 대한 체적저장밀도를 비교하여 그림 3에 표시하였다. 반응물질이 가장 유용할 것으로 보인다.

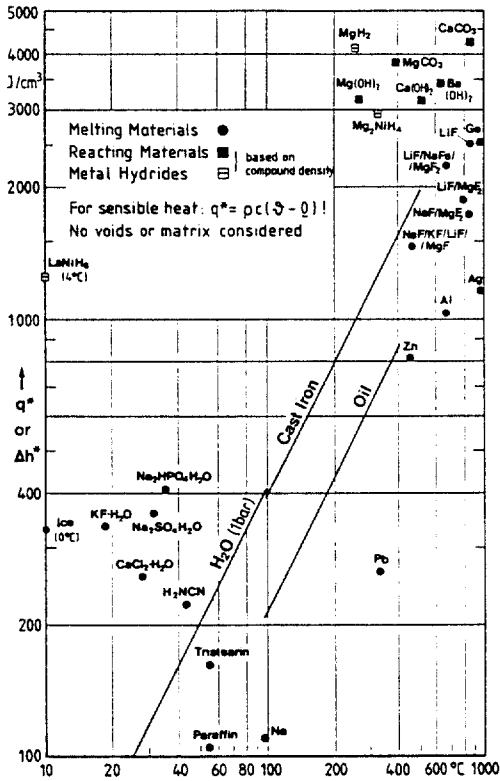


그림 3. 여러가지 저장매질의 체적 에너지밀도

참 고 문 헌

1. Goldstern, W., Steam Storage Installations, *Int'l Series of Monographs in Mech. Eng.*, vol.4, Pergamon Press, Oxford, 1970.
2. Riedler, A., Die Honigmann 'sche Dampf lokomotive mit feuerlosem Natronkessel, *ZVDI*, vol.27, pp.729-750, 1883.
3. Gutermuth, M.F., Versuche an einer Personenzuglokomotive mit Honigmann-schem Natronkessel, *ZVDI*, vol.28, pp. 533-537, 1884.

4. Isshiki, N., Storage and Generation of Power and Heat by Aqueous Solution of Salts, *Proc. Int'l Seminar on Thermo-chemical Energy Storage, Stochholm*, pp. 301-326, 1980.
5. Gilli, P.R., Hochdruckkampspeicher für feuerlose Lokomotiven, Diss., Techn. Hochschule Wien, 1933.
6. Giesl-Gieslingen, A., Die Hochdruck-Dampfspeicherlokomotive (Gilli-Lomomotive), *LokMagazin*, Stuttgart, 118/I-III, pp.32-41, 1983.
7. Beckmann, G., and Gilli, P.V., *Thermal Energy Storage*, Springer Verlag, Wien, New York, 1984.
8. Schröder, J., Energiespeicherung in Form von Wärme, *Wärme*, vol.79, pp.80-81, 1973 and *Energy Storage*, Ed. Electrochem. Soc. Inc., p.206, 1976.
9. Kesselring, P., Zur Energiedichte im Latentwärmespeicher..., *VDI-Berichte*, 288 VDI-Verlag, Düsseldorf, pp.87-95, 1977.
10. Alefeld, G., Energiespeicherung durch Heterogen-Verdampfung, Part I: Physikalisch-technische Grundlagen, *Wärme*, vol.81. pp.89-93, 1975, Part II: Ein Verfahren zur Fernwärmespeicherung und Spitzenstromerzeugung, *Energie*, pp. 180-183, 1975.
11. Pool, D.R., Chemical Energy Storage for Solar-Thermal Conversion, Rocket Research Company, Interim Report no.2 RRC-77-R-558 NSF Grant AER 75-22176, April 13, 1977.
12. Schmidt, E.W., Reversible chemische Reaktionen zur Wärmespeicherung, *VDI-Berichte*, 288. VDI-Verlag, Düsseldorf, pp. 115-125, 1977.