

【論 文】

Ca(OH)₂/CaO 계의 가역 열화학 반응열을 이용한
축열식 열교환기의 축열 및 방열 특성에 관한 연구

A Study on the Heat-Storage/-Release Characteristics of a Regenerative
Heat Exchanger Utilizing the Reversible Thermochemical Reaction of
Ca(OH)₂/CaO

이 수 각 * 김 홍 제** 이 진 국**
Soo-Kag Lee Hong-Jea Kim Jin-Kook Lee

ABSTRACT

Since the energy storage method by means of the thermochemical reaction has no heat loss by separating the reactants under the storage period, it is remarked as one of promising means particularly for long-term heat storage. In this study, the heat-storage/-release characteristics of the reversible chemical reaction cycle, Ca(OH)₂/CaO, is numerically analysed by a mathematical modelling. As a result, the effectiveness of the heat exchanger by the chemical heat storage method is considerably higher than that by the sensible heat storage method. It is found that the major parameters, which determines the effectiveness of the heat exchanger, are the mass flow rate and inlet temperature of fluid, the residence time, etc.. The heat-storage/-release period can be controlled by changing the operation conditions. It is expected that the results obtained here will supply useful informations in designing a regenerative heat exchanger utilizing the thermochemical reaction.

1. 서 론

태양열 및 공업폐열등과 같이 온도의 질적 또는 양적 변동이 심한 열에너지를 효율적으

본 연구는 과학기술처 특정과제인 “가역화학 반응열 회수장치 개발에서”에서 일부가 수행된 것임.

* 정회원 : 한국동력자원연구소

** 한국동력자원연구소

로 이용할 수 있는 축열기술의 개발은 부존 에너지원이 빈약한 국내실정을 감안하여 볼때 축열식 열교환기의 기술개발과 관련하여 대단히 중요한 과제라 할 수 있다. 이미 알려진 바와 같이 열교환기의 형태는 크게 직접접촉식과 간접접촉식으로 나눌 수 있으며, 이 중에서 직접접촉식 열교환기의 경우는 높은 열교환 능력과 속도를 가지며 열매체가 비교적 높은 온도 수준까지 가열될 때 특히 유익하다.

일반적으로 축열식 열교환기의 기본적인 설계를 위하여는 열교환기의 열전달 성능 및 열교환 특성 뿐만 아니라 방열에서 축열조작까지의 시간변화등과 같은 최적 조건을 구해야만 한다. 따라서 최근 충전층형 (packed bed type) 축열식 열교환기에 대하여 분산모델 (dispersion model)¹⁾ 또는 2상모델 (two-phase model)²⁾에 의한 수치모사 (computer simulation)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

자갈 (pebble) 또는 세라믹등과 같은 현열 축열재를 이용한 축열식 열교환기는 이미 실용화되어 왔으며, 최근에는 유기 또는 무기화합물의 상변화를 이용하거나 가역화학 반응열을 이용한 새로운 형태의 축열식 열교환기가 제안되어 많은 연구가 이루어지고 있다. 이들 축열식 열교환기는 상변화 또는 화학변화가 일어날 때 거의 일정한 온도에서 방열하는 특성을 갖는다. 따라서 이와 같은 관점에서 나프탈린 (naphtalene)³⁾ 등과 같은 잠열축열물질을 사용한 축열장치의 축열 및 방열특성에 대한 연구가 수행되고 있는 실정이다. 그러나 현열 또는 잠열을 이용한 축열장치는 장기간의 열저장을 위하여는 완전한 단열이 요구되며 근본적으로 상당량의 열손실을 감수해야 한다.

그러나 열화학 반응을 이용한 축열법은 열에너지가 화학물질로 변환되어 반응에 의해 열에너지로 저장되기 때문에 상온에서도 특별한 단열을 필요로 하지 않는다. 이와같은 축열방법은 일반적으로 화학반응열이 잠열 또는 현열에 비하여 상대적으로 현저하게 크기 때문에 잠열 또는 현열 축열방식에 비해 보다 많은 이점과 잠재력을 갖는다. 화학반응열을 이용한 열저장 방식은 축매 또는 비축매의 반응계에 대하여 최근 많은 연구가 수행되고 있으며^{4, 5, 6, 7)} 특히 다음의 Ca(OH)₂/CaO계 화학반

응은 여러가지 화학반응계 후보 중에서 가장 유망한 것으로 알려져 있다.⁸⁾

$$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + 104.2 \text{ kJ/mol}$$
이 반응계는 架谷등^{8, 9)}, 藤井등¹⁰⁾ 및 李등¹¹⁾에 의하여 반응속도 및 축열장치의 특성에 대한 연구가 수행되었으며, Rosemary등¹²⁾에 의하여 태양열 저장에 대한 경제성이 이미 판명된 바 있다. 그러나 아직까지 이 반응계의 축열 및 방열특성에 대한 이론적 검토는 미약한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 Ca(OH)₂/CaO계 반응을 이용한 충전층형 축열식 열교환기의 실용화를 위하여 1차원 모델을 사용한 수치해석을 통하여 열교환기의 유효성 (effectiveness) 및 실제 운전상 필요한 변환 알고리즘 (algorithm)에 대하여 조사-검토하였다.

2. 이론 해석

먼저 충전층에 대한 축열 및 방열 과정의 열화학반응 및 열전달 특성을 조사하기 위하여 [Fig. 1]과 같은 충전층 형태의 축열 모델을 고려하자. 즉 이 모델은 반응관의 내부에 CaO 또는 Ca(OH)₂의 입자가 충전되어 있으며, 반응관의 하부로부터 반응기체, 즉 수증기가 유입되는 형태로 이루어진다. 방열 과정은 수증기의 초기 농도가 C_{gin} 인 저온 (약 100°C 이상)의 수증기가 CaO 입자층내부로 유입되어 CaO와 반응하며, 그 결과 Ca(OH)₂가 생성됨과 동시에 반응열이 발생하고 과열된 수증기는 충전층 밖으로 유출된다. 축열과정은 기 생성된 Ca(OH)₂ 입자가 역시 초기 농도가 C_{gin} 인 고온의 건조가스 (dry gas)에 의하여 탈수반응, 즉 Ca(OH)₂열분해 반응이 일어나는 과정으로 Ca(OH)₂가 CaO와 수증기로 분해되며 이때 생성된 수증기는 충전층의 외부로 운반가스 (carrier gas) 인

건조가스에 의해 유출된다. 따라서 이와 같은 과정을 반복할 경우 이는 일종의 축열식 교환기의 열교환 사이클로 고려할 수 있다. 본 연구에서는 이와 같은 반응이 수반되는 축열식

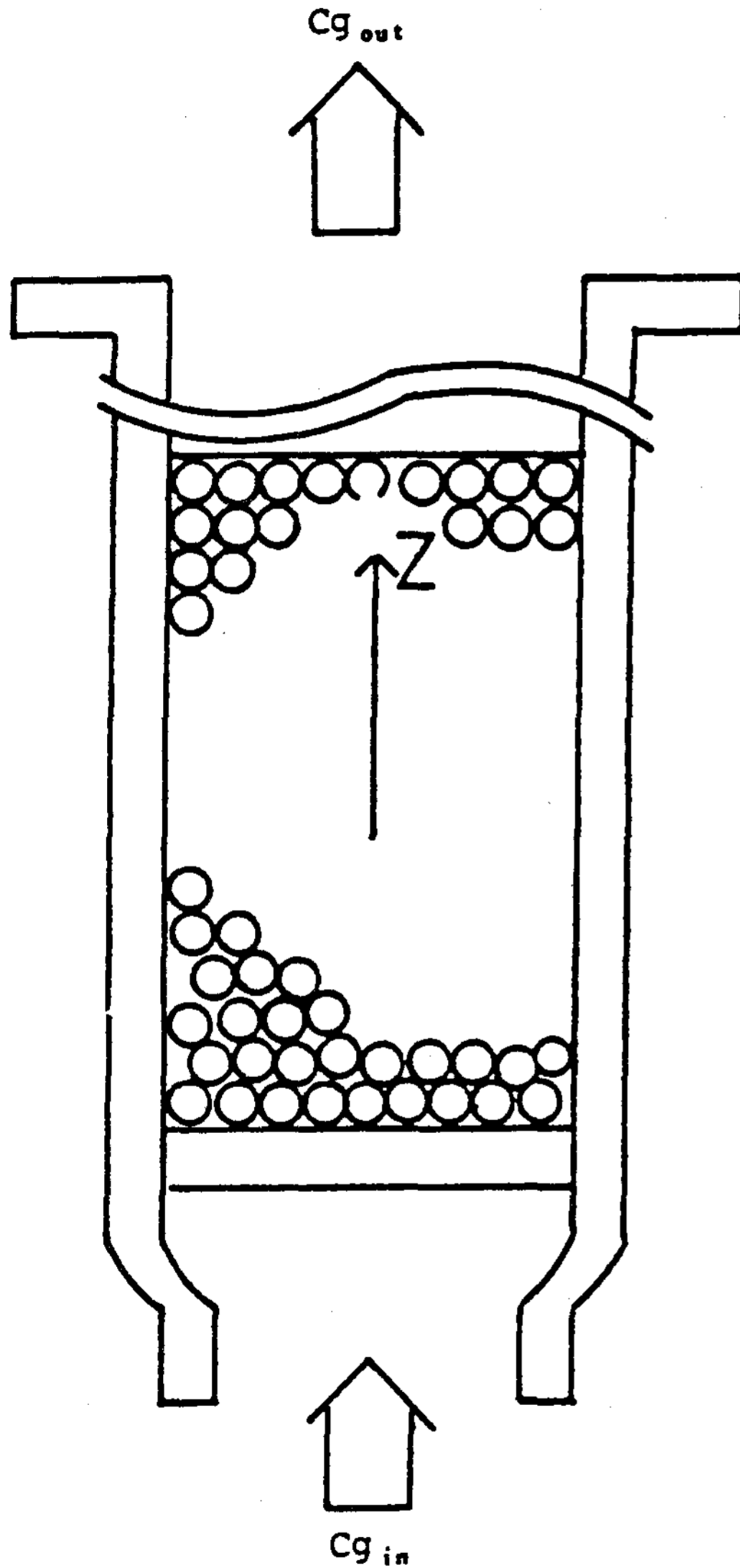


Fig. 1 Schematic drawing of the heat-storage/-release test section in a packed bed

열교환기에 대한 이론 해석을 수행하기 위하여 다음과 같은 가정을 하였다. 즉

(i) 충전입자 (packed particle) 의 내부에서는 열 및 물질저항이 무시되며, 열 및 물

질전달은 입자 (particle) 와 유체 (fluid) 사이의 경계면 (boundary surface) 에서만 일어난다.

(ii) 충전입자 및 유체의 물성치 [즉 유체의 점성 (viscosity), 비열, 열전도율 (thermal conductivity) 등] 는 일정하다.

(iii) 충전층 내부에서의 유체의 흐름은 피스톤 흐름 (piston flow) 이며, 축방향의 혼합 및 확산에 의한 열 및 물질의 이동량은 흐름에 의한 이동량에 비해 무시될 수 있다.

(iv) 반응관의 외벽은 단열이며, 반경 및 원주 방향의 온도 및 속도 구배는 0이다.

이상과 같은 가정하에서 열 및 물질전달에 대한 편미분 방정식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

(충전 입자층에 대하여)

$$C_{pp} \rho_p (1 - \epsilon_B) \frac{\partial T_p}{\partial \theta} = h_p a_p (T_g - T_p) \pm H \cdot P_p (1 - \epsilon_B) \frac{\partial X_i}{\partial \theta} \quad (1)$$

여기서 $C_{pp}, \rho_p, \epsilon_B, T_p, a_p, h_p, T_g, H, \theta$ 및 $X_i (i = h, d)$ 는 각각 열용량, 밀도, 충전층의 공극율 (porosity), 입자의 절대온도, 입자의 표면적 (surface area), 유체와 입자사이의 열전달 계수 (heat transfer coefficient), 유체의 절대온도, 반응열, 시간 및 전화율 (conversion) 을 나타낸다.

식 (1)에 대한 초기조건 (initial condition) 은 다음과 같다

$$I.C. : \theta = 0, 0 \leq Z \leq Z_L ; T_p = T_0, X_i = 0 (i = h, d) \quad (2)$$

여기서 Z_L 및 T_0 는 각각 충전층의 높이 및 초기온도를 나타낸다.

(충전층내 유체 (수증기) 에 대하여)

$$\epsilon_B C_{pg} \frac{\partial (\rho_g T_g)}{\partial \theta} + C_{pg} \frac{\partial (\rho_g U_g T_g)}{\partial Z} = h_p a_p (T_p - T_g) \quad (3)$$

$$\epsilon_B \frac{\partial C_g}{\partial \theta} + \frac{\partial (U_g C_g)}{\partial Z} = \pm \bar{R}, \bar{R} = C_{so} \frac{\partial X_i}{\partial \theta} \quad (4)$$

여기서 C_g, U_g, Z 및 C_{so} 는 각각 유체의 농도, 유속, 축방향의 거리 및 고체의 초기 농도를 나타낸다.

식 (3) 및 식 (4)에 대한 초기조건 및 경계조건 (boundary condition)은 다음과 같다.

$$\text{I.C. : } \theta = 0, 0 \leq Z \leq Z_L; T_g = T_0, \\ C_g = C_{go}, X_i = X_{io} \quad (5)$$

$$\text{I.C. : } \theta \geq 0, Z = 0; T_g = T_{gi}, \\ C_g = C_{gi} \quad (6)$$

여기서 CaO의 수화반응 및 Ca(OH)₂의 탈수반응에 있어서 반응속도는 아래와 같은 상관식을 이용하여 구할 수 있다.⁸⁾ 즉

수화반응 :

$$\frac{\partial X_h}{\partial \theta} = \frac{K'_1}{1 + K_2/K_3} (P - P_e) (1 - X_h)^{2/3} \quad (7)$$

탈수반응 :

$$\frac{\partial X_d}{\partial \theta} = \frac{K'_4}{1 + K_3/K_2} (P_e - P) (1 - X_d)^{2/3} \quad (8)$$

여기서 $K'_1, K_2/K_3$ 및 K'_4 는 각각 다음의 실험식⁸⁾으로 부터 얻어진다.

$$K'_1 = 51.1 \exp\left(-\frac{1.096 \times 10^4}{R_g T}\right) \quad (9)$$

$$K_2/K_3 = 5.25 \times 10^4 \exp\left(-\frac{4.81 \times 10^4}{R_g T}\right) \quad (10)$$

$$K'_4 = 3.0 \times 10^2 \exp\left(-\frac{3.62 \times 10^4}{R_g T}\right) \quad (11)$$

이상과 같이 편미분 방정식, 즉 식 (1), (3) 및 식 (4)에 대한 해는 이를 차분화 함으로써 수치적으로 구할 수 있다. 이때 반응열 H에 대한 값은 Halstead 등¹³⁾ 결과를, 열전달계수 h_p 에 대한 값은 Kunii-Suzuki¹⁴⁾의 관계

식을 각각 이용한다.

한편 충전층으로서 자갈 (pebble) 등의 기존 현열을 이용하는 방식의 경우에는 충전층형 열교환기에 대한 기초 방정식이 식 (1)에서 반응열 항을 제외하면 같으므로 이들 식을 연립하면 수치해석이 가능하다.

3. 이론해석의 결과 및 고찰

[Fig.2]는 충전형 축열장치에 대한 개념도를 나타낸다. 그림에서 왼쪽은 수증기와 CaO 간의 화학반응에 의한 축열방식을 나타내며, 오른쪽은 반응이 없는 경우로서 자갈등을 이용하는 보통의 현열축열방식을 각각 나타낸다. 이들의 축열방식에 대한 성능을 평가하기 위하여는 먼저 이들 두 축열시스템의 축열용량 및 충전층의 높이가 일정하고, 층 (bed)의 초

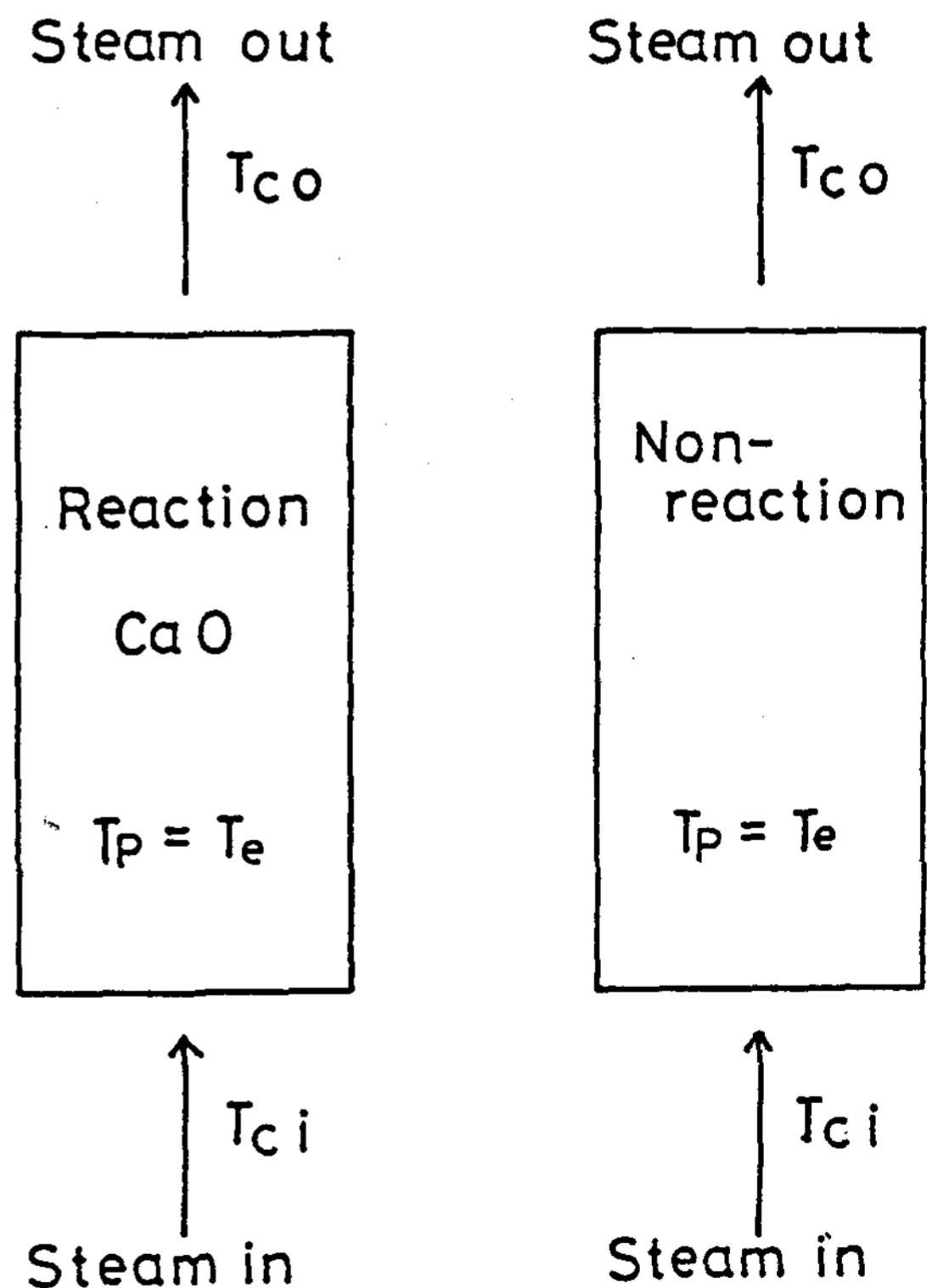


Fig. 2 Conceptual drawing of the heat storage systems

기 온도가 CaO 및 수증기의 반응 평형온도, 즉 $T_e = 783\text{ K}$ 인 조건하에서 축열 특성을 비교할 필요가 있다. 따라서 [Fig.3]는 이와같은 조건하에서 나타난 계산 결과를 도시한 것으로 시간경과에 따른 시스템의 열효율을 나타낸 것이다. Fig.에서 보면 반응열을 이용하는 축열 방식은 열효율 η 가 비교적 긴 시간을 통하여 $\eta = 1.0$ 을 유지함을 알 수 있으나, 반응이 없는 현열축열방식은 열효율이 시간이 경과함에 따라 거의 선형적으로 감소함을 알 수 있다. 또한 반응열매체의 체류시간 (residence time), 즉 $\bar{\theta}$ 는 크면 클수록 전체적으로 $\eta = 1.0$ 을 유지하는 시간이 짧아지는 것으로 나타난다. 따라서 $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ 반응계를 이용한 화학축열 방식은 반응이 없는 현열축열 방식에 비해 장시간에 걸쳐 일정한 온도를 유지하는 방열특성을 가지고 있음을 알 수 있다.

[Fig. 4]-[Fig. 9]는 열화학반응이 있

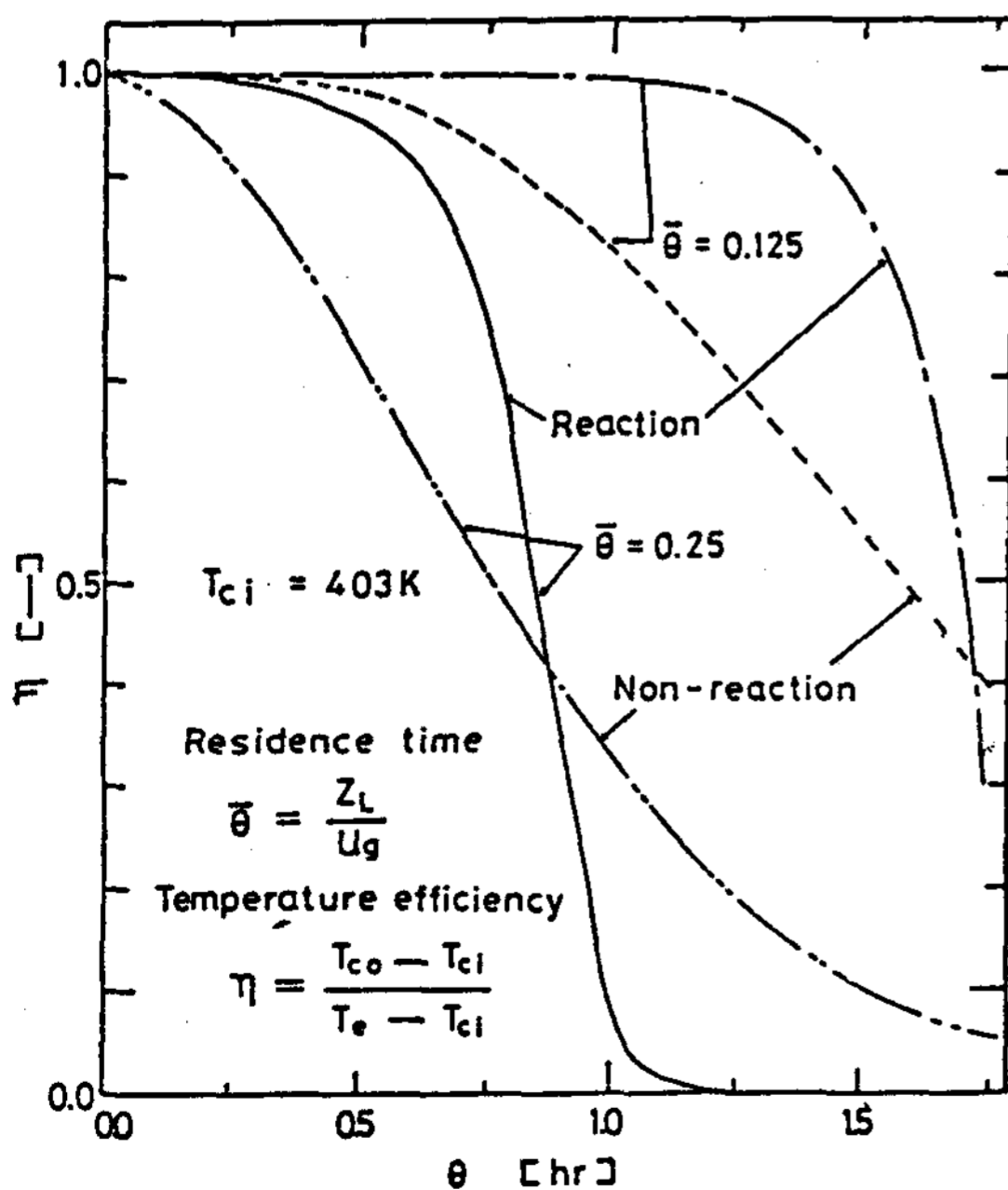


Fig. 3 Comparison of thermal efficiency between in chemical reaction and in non-reaction system

는 경우에 대한 계산 결과를 도시한 것이다. [Fig. 4]은 열효율의 변화에 따른 열회수비 (γ)를 나타낸 것으로, 여기서 열 회수비는 반응이 없는 경우와 반응이 있는 경우에 대한 유효 회수열의 비로 표시된다. Fig.에서 보면 열 회수비 γ 는 열효율이 증가함에 따라 급격하게 증가하며 반응이 있는 경우가 없는 경우보다 상대적으로 유리함을 알 수 있다. 그러나 두 모델의 축열량은 서로 같기 때문에 열효율이 0에 가까와 질수록 열 회수비는 1.0으로 접근하고 있다.

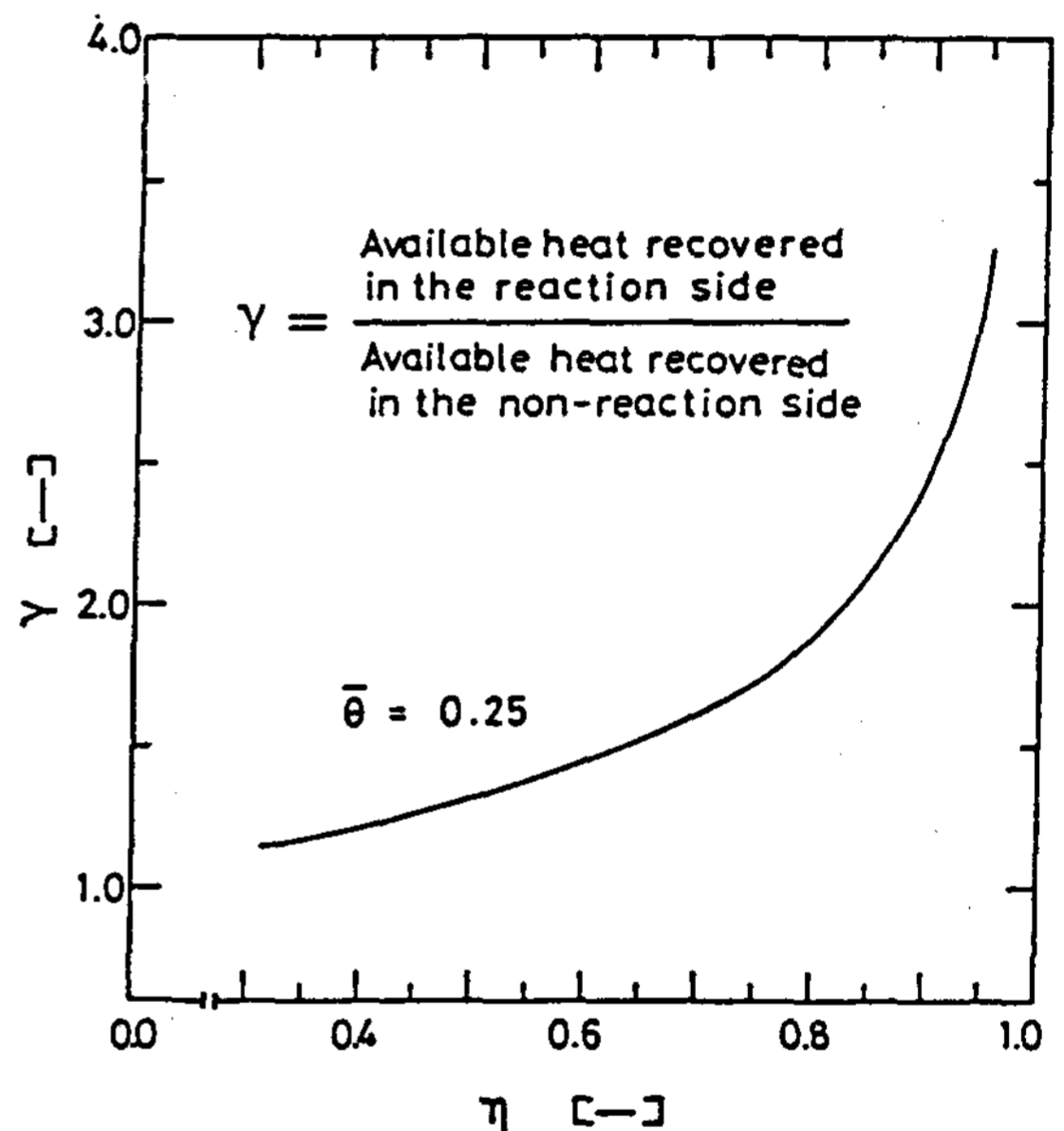


Fig. 4 Relation between heat recovery ratio and temperature efficiency

[Fig.5]은 일반적으로 열교환기에서 정의되는 유효성 (effectiveness)을 축열 시간의 변화에 대하여 나타낸 것으로 여기서 유효성 η_c 는 고온재생가스의 입구온도 T_{hi} 를 매개변수 (parameter)로 하였으며, T_{co} 는 저온측 출구에서의 가스온도를 나타낸다. 그림에서 유효성 η_c 는 재생가스온도 T_{hi} 가 높을수록 저하되며, 재생가스온도가 낮을수록 축열시간이

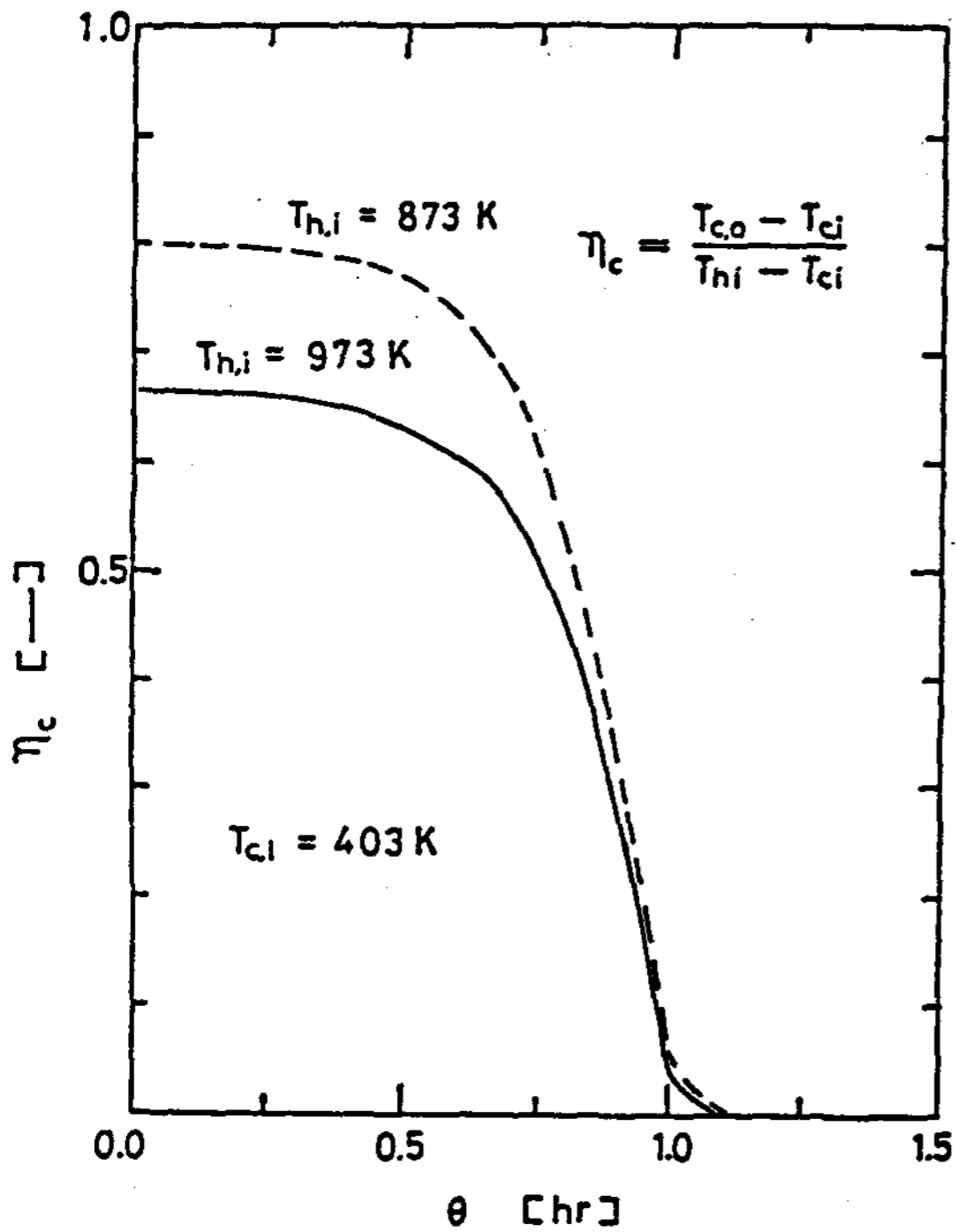


Fig. 5 Effect of the inlet temperature of the hot fluid on the effectiveness of heat exchanger

많이 걸리는 단점이 나타남을 알 수 있다.

[Fig. 6]은 시간의 경과에 따른 축열 및 방열특성을 나타낸 것으로 [Fig. 3]에서 도시된 $\eta = 0.9$ 까지의 방열시간 및 방열과정에서 생성된 Ca(OH)₂를 다시 CaO로 재생하

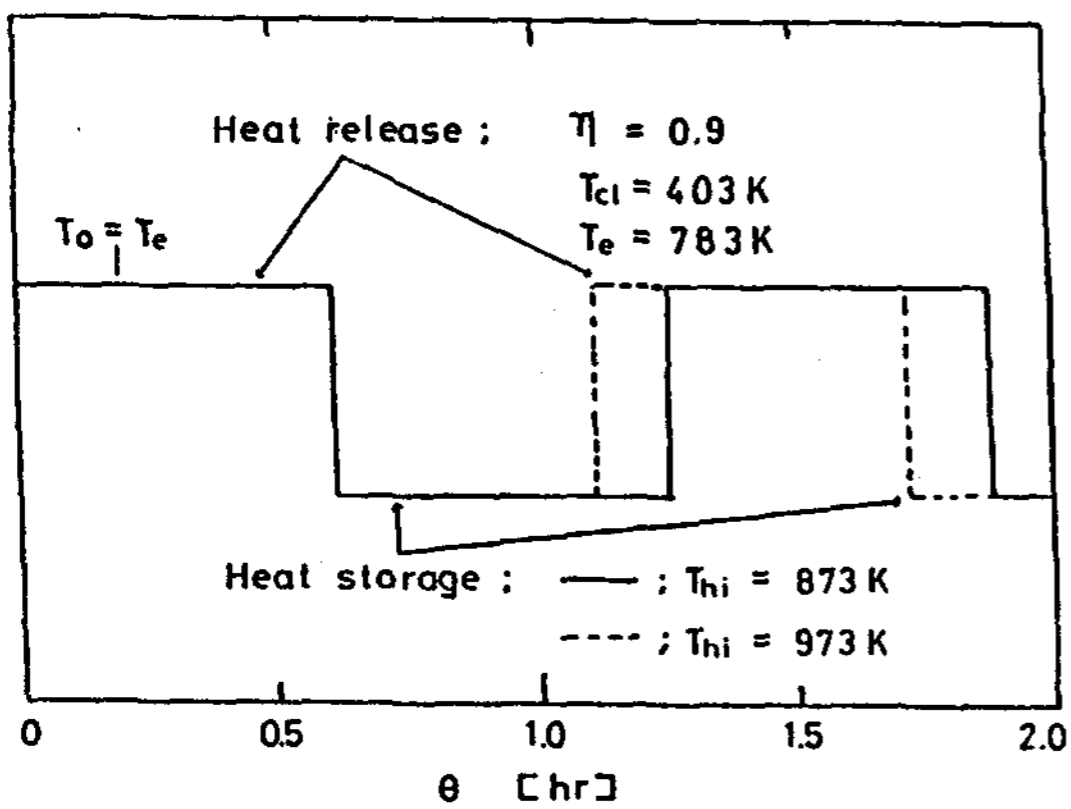


Fig. 6 Heat release and heat storage characteristics

는데 필요한 축열시간을 연속적으로 표시한 것이다. 이 그림은 가스온도 T_{hi} 를 매개변수로 하여 방열과정의 $\bar{\theta} = 0.25$ 인 경우에 대하여 나타낸 것으로 그 외의 조건은 [Fig. 3]과 같다. 따라서 이 Fig.으로부터 고찰해 볼 때 축열 및 방열과정의 사이클 균형 (cycle balance)은 운전조건을 조절함으로써 충분히 제어될 수 있을 것으로 기대된다.

[Fig. 7]는 시간 경과에 따른 방열과정의 유효성을 나타낸 것으로 이는 [Fig. 6]의 계산결과를 기초로 한 것이다. Fig.에서 초기반응 (1st)은 축열량에만 의존하나 2차반응 (2nd) 이후부터는 축열과정에서 어느 정도의 현열을 갖기 때문에 화학반응이 이루어지기 전에 먼저 현열에 의한 열교환이 일어남을 알 수 있다. 따라서 이와 같은 반응사이클을 반복 사용하는 경우에는 2차 (2nd)와 같은 형태의 온도변화가 나타날 것으로 예상할 수 있다.

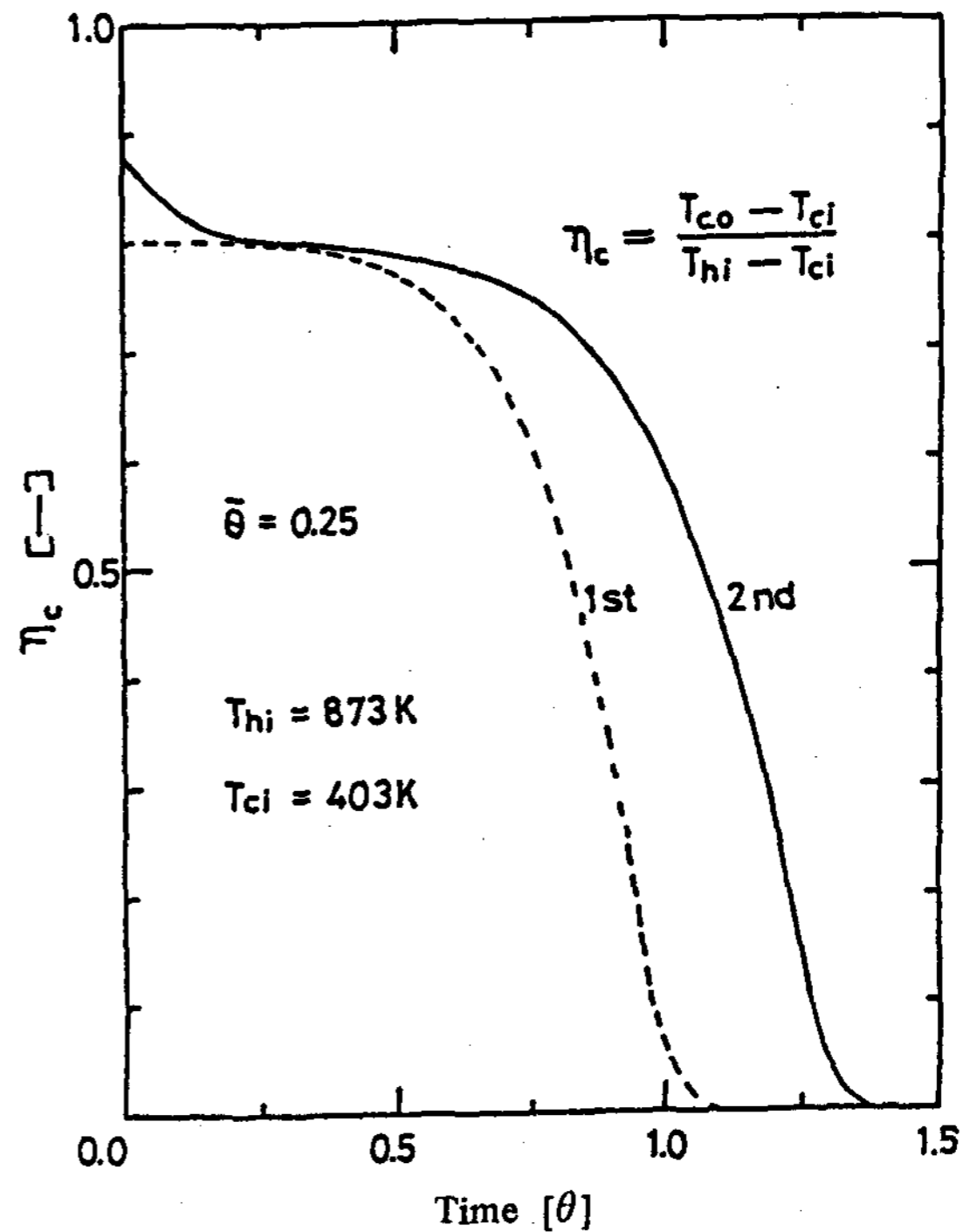


Fig. 7 The effectiveness variation with time in heat release process for repeated use

[Fig. 8]은 시간의 경과에 따른 유효성을 반응유체의 질량유속 (mass flux) 변화에 대하여 나타낸 것이다. Fig. 에서 반응평형온도의 유지시간은 수증기의 질량유속이 증가함에 따라 감소됨을 알 수 있는데, 이와 같은 현상은 유속 증가에 따른 열회수율의 증가에 기인한다.

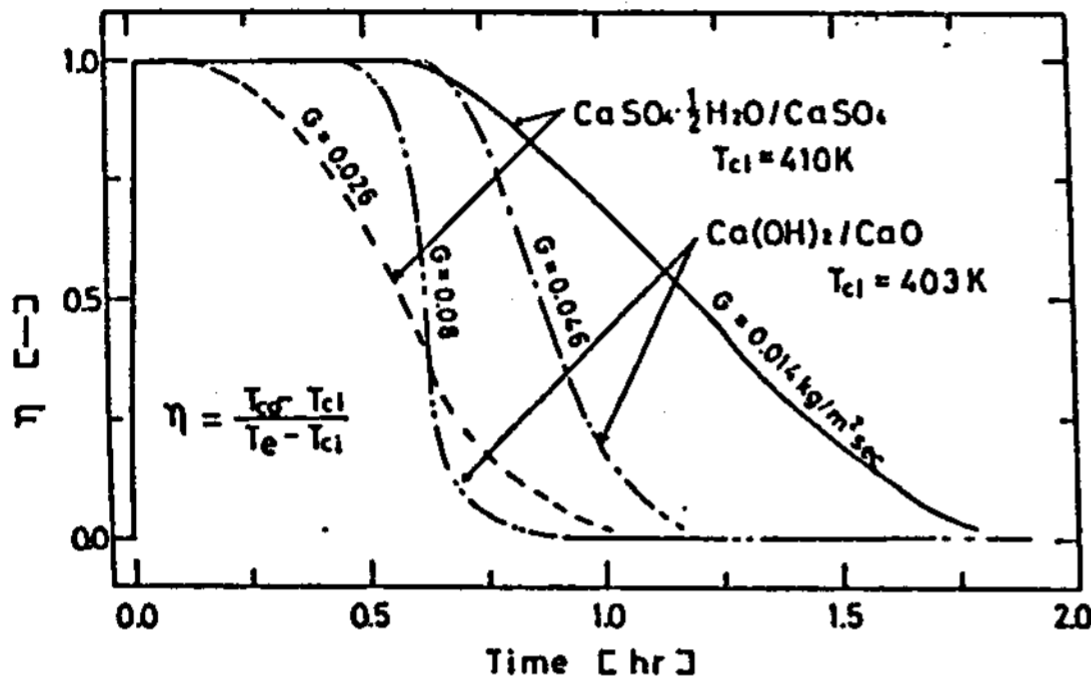


Fig. 8 The thermal efficiency variation with time for varying mass flux of reaction fluids

[Fig. 9]은 일정한 수증기 질량유속하에서 평형온도 유지시간 ($\bar{\theta}_e$)에 대한 수증기의 과열도 (superheat) ΔT 와의 관계를 나타낸 것으로, 여기서 수증기 과열도 ΔT 는 반응평형온도 T_e 와 수증기의 입구온도 T_{ci} 와의 온

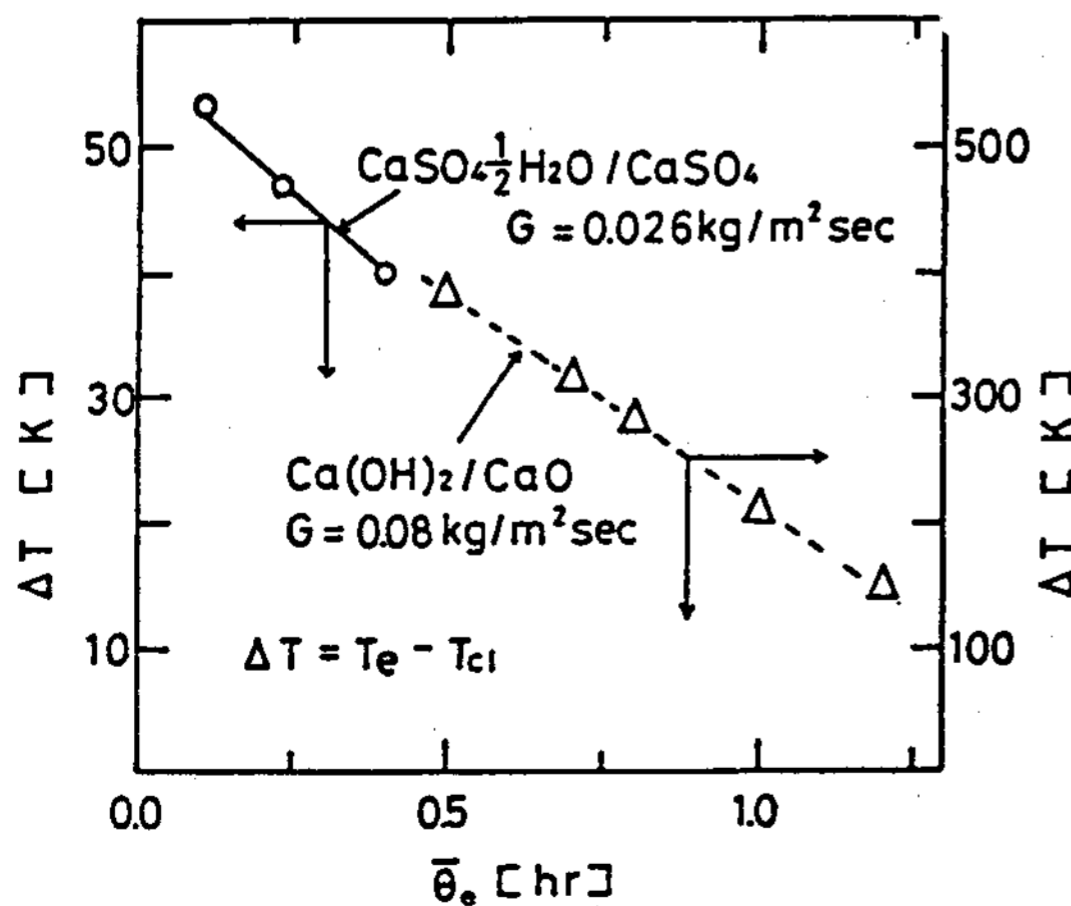


Fig. 9 The relation between the vapor superheat (ΔT) and residence time of vapor (θ_e)

도차로 표시된다. 그림에서 보면 수증기 과열도 ΔT 가 클수록 평형온도가 유지되는 시간 $\bar{\theta}_e$ 는 감소함을 알 수 있는데, 이는 수증기의 온도가 저온일수록 반응평형온도에 도달할때까지의 현열 증가분이 크기 때문에 나타난 결과로 사료된다.

4. 결론

본 연구는 $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ 반응계를 이용한 화학 축열장치를 축열식 열교환기에 적용하기 위하여 수학적 모델에 의한 이론해석을 통하여 축열 및 방열특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ 반응계를 이용한 화학축열 방식은 현열이용 축열방식과 비교하여 볼 때 유효성 (effectiveness)이 상당히 우수한 것으로 나타난다.

2. 축열 및 방열 시간의 사이클 균형 (cycle balance)은 운전조건 (operating condition)을 적절히 조절함으로써 제어될 수 있다.

3. 운전조건에 대한 매개변수 (parameter)는 수증기의 질량속도, 입구온도 및 체류시간 등이다.

4. 화학 반응을 이용한 축열법은 현열형에 비하여 축열 밀도가 크기 때문에 축열조의 크기를 상대적으로 축소-조정할 수 있다.

NOMENCLATURE

- a_p : surface area of the reactant [m²]
- C_g : concentration of water vapor [mol m⁻³]
- C_s : concentration of solid reactant [mol m⁻³]
- C_p : specific heat [J kg⁻¹ K⁻¹]
- G : mass flow rate of the fluid [kg m⁻² s⁻¹]

h_p	: heat transfer coefficient between particle and fluid	[W m ⁻² K ⁻¹]
P	: dimensionless partial pressure of water vapor	[-]
R	: reaction rate of the increment in the bed	[mol m ⁻³ s ⁻¹]
R_g	: gas constant	[kJ mol ⁻¹ K ⁻¹]
T	: absolute temperature	[K]
u	: superficial velocity	[m s ⁻¹]
Z_L	: total bed height	[m]
z	: axial distance in the cylindrical coordinate	[m]
ϵ_B	: void fraction of packed bed	[-]
ρ	: density	[kg m ⁻³]
θ	: reaction time	[s]

(Subscripts)

c	: cold
e	: equilibrium
g	: water vapor
h	: hot
i	: d(dehydration) or h(hydration) or inlet
p	: particle
o	: initial

REFERENCES

- Levenspiel, O., "Design of Long Heat Regenerator by Use of the Dispersion Model", Chem. Eng. Sci., vol. 38, No. 12, pp. 2035-2045, 1983.
- Spiga, G. and Spiga, M., "Analytical Simulation in Heat Storage System", Warme und Stoffubertragung, vol. 16, pp. 191-198, 1982.
- Katayama, K., Saito, A., Utaka, Y., Saito, A., Matsui, H., Maekawa, H. and Saifullah, A.Z.A., "Heat Transfer Characteristics of the Latent Heat Energy Storage Capsule", Solar Energy, vol. 27, pp. 91-97, 1981.
- Fahim, M.A. and Ford, J.D., "Energy Storage using BaO₂-BaO Reaction Cycle", Chem. Eng. Journal, vol. 27, pp. 21-28, 1983.
- Fujii, I., "Heat Energy Storage Based on Reversible Chemical Reaction, Part 1 - Principle and the Base Experiment", Kuuki-Chowa Eisei-Kogaku Ronbunshu, No. 4, pp. 21-27, 1977.
- Kanzawa, A. and Arai, Y., "Thermal Energy Storage by the Chemical Reaction (Augmentation of Heat Transfer and Thermal Decomposition in the CaO/Ca(OH)₂ Powder)", Solar Energy, Vol. 27, pp. 289-294, 1981.
- Wentworth, W.E. and Chen, E., "Simple Thermal Decomposition Reactions for Storage of Solar Thermal Energy", Solar Energy, Vol. 18, pp. 205-214, 1976.
- 松田仁樹, 石律貴, 李壽珏, 架谷昌信, "Kinetic Studies on Ca(OH)₂/CaO Reversible Thermochemical Reaction for Thermal Energy Storage", 日本化學工學論文集, vol. 11, pp. 542-548, 1985.
- 松田仁樹, 李壽珏, 石律貴, 架谷昌信, "Heat Release Characteristics of CaO Packed bed Accompanied by Exothermic Hydration", 日本化學工學論文集, vol. 13, pp. 20-28, 1987.
- Fujii, I., Tsuchiya, K., Higano, M. and Yamada, J., "Studies of an Energy Storage System by Use of the Reversible Chemical Reaction: CaO + H₂O → Ca(OH)₂", Solar Energy, vol. 34, pp. 367-377, 1985.
- 이수각, 이종호, 架谷昌信, "열에너지 저

- 장을 위한 $\text{Ca(OH)}_2 / \text{CaO}$ 계의 가역 총
괄반응속도”, 화학공학 (논문집), vol. 26,
pp.503 - 508, 1988.
12. Rosemary, J.K., Bauerle, G.L. and Springer,
T.H., “Solar Energy Storage using Reversible
Hydration-Dehydration of CaO-Ca(OH)_2 ”,
J. Energy, Vol. 3, pp. 321-322, 1979.
13. Halstead, P.E. and Moore, A.E., “The
Thermal Dissociation of Calcium Hyd-
roxide”, J. Chem. Soc., pp. 3873-3875,
1957.
14. Kunii, D. and Suzuki, M., “Particle-to-Fluid
Heat and Mass Transfer in Packed Bed of
Fine Particles”, vol. 10, pp.845-852, 1967.