

고체-고체-기체 화학 열펌프 시스템의
반응기 설계에 관한 연구
A Study on the Reactor Design of Solid-Solid-Gas
Chemical Heat Pump System

김성준*, 이태희*, Neveu, P**, 최홍규***, 이종호***
S. J. Kim, T. H. Lee, P. Neveu, H. K. Choi, J. H. Lee

Key words : Chemical Heat Pump(화학열펌프), STELF(스텔프), IMPEX(임펙스), Energy Density(에너지 밀도), Solid-Solid-Gas System(고체-고체-기체 시스템)

Abstract

In this study the reactor design procedure and method of solid-solid-gas chemical heat pump system using STELF technology were investigated. For manufacturing IMPEX block which is the kernel of reactor, proper salt pair should be selected, and equilibrium temperature drop and COP should be examined for selected salt pair. Moreover, apparent density, residual porosity, and graphite ratio should be calculated to give minimum block volume and mass, and maximum energy density without causing heat and mass transfer problems. Since heat exchange area can be changed with operating condition, reactor diameter, length, and stainless steel thickness should be decided for desired specifications. These procedure and method were applied to the case study of 6kW cold production and 8 hours storage capacity reactor.

기 호 설 명

COP_i : ideal COP [-]
 COP_t : theoretical COP [-]
 COA_i : ideal COA [-]
 COA_t : theoretical COA [-]
 C_{pNH_3} : heat capacity of NH_3 [J/(mol · K)]
 C_{pj} : heat capacity of salt [J/(mol · K)]
 C_{pj}^{loaded} : heat capacity of loaded salt [J/(mol · K)]
 $C_{pj}^{unloaded}$: heat capacity of unloaded salt [J/(mol · K)]
 D_i : inner diameter of reactor, or diameter of IM-PEX block [m]

D_o : outer diameter of reactor [m]
 d : diameter of gas diffuser [m]
 d_E : energy density of block [J/m³]
 ΔH^o : enthalpy change of standard state [J/mol]
 ΔH_j : enthalpy change of j reactor [J/mol]
 h_{ext} : convective heat transfer coefficient [W/(m² · K)]
 L : length of reactor or IMPEX block [m]
 M_{salt} : molecular weight of salt [kg/mol]
 m : stoichiometric coefficient for unloaded salt [mol]
 m_{salt} : mass of salt [kg]
 $m_{graphite}$: mass of graphite [kg]
 n : stoichiometric coefficient for loaded salt [mol]

* 연세대학교 공과대학 화학공학과
 ** IMP-CNRS, Université de Perpignan
 *** 한국 이동에너지 연구소

$n_{NH_3}^{cycle}$: moles of NH_3 for cycle [mol]
 P_{calc} : pressure for calculation, $2P_h$ [Pa]
 P_{eq} : equilibrium pressure [Pa]
 P_l : low operating pressure [Pa]
 P_h : high operating pressure [Pa]
 Q_{cold} : power of reactor for cold production [kW]
 Q_j : power of j reactor [kW]
 R : gas constant, 8.314 [J/(mol · K)]
 Rt : maximum tensile strength [Pa]
 S_{exch} : heat exchange area of reactor [m²]
 ΔS° : entropy change of standard state [J/(mol · K)]
 T_{eq} : equilibrium temperature [K]
 T_l : low temperature for cold production [K]
 T_o : heat sink temperature or middle temperature for heat production [K]
 T_h : heat source temperature [K]
 ΔT_{eq} : equilibrium temperature drop [K]
 Th_{mix} : thickness between reacting interface and block surface [m]
 Th_{steel} : thickness of stainless steel [mm]
 $t_{storage}$: storage capacity [sec]
 U_j : overall heat transfer coefficient of j reactor [W/(m² · K)]
 V, V_{total} : volume of block [m³]
 V_{loaded} : volume of loaded block [m³]
 $V_{unloaded}$: volume of unloaded block [m³]
 v_m : molar volume of unloaded salt [m³/mol]
 v_n : molar volume of loaded salt [m³/mol]
 X : conversion [-]
 ΔX : conversion difference of one cycle [-]
 x : safety factor [-]

그리이스 문자

γ_j : ratio of gas diffuser diameter and block diameter [-]
 ϵ_r : residual porosity [-]
 κ_{mix} : conductivity of mixture [W/(m · K)]
 κ_{steel} : conductivity of stainless steel [W/(m · K)]
 ρ_b : apparent density of block [kg/m³]
 $\rho_{graphite}$: graphite density [kg/m³]

ω : graphite ratio [-]

하 첨 자

j : generator or engine reactor [j=1, 2]

1. 서 론

화학 열펌프는 CFC를 사용하지 않으며 압축기가 필요없고 에너지를 장기간 저장할 수 있다. 특히 이 열펌프는 고질의 열을 얻을 수 있으면서 기계적으로 움직이는 부분이 없기 때문에 수명이 길고 소음이 없다는 장점을 가지고 있다. 이 화학 열펌프는 폐열의 회수나 대용량의 지역난방에 사용할 수 있고 기계식 및 흡수식 열펌프를 대체할 수 있기 때문에 현재 국내외에서 본격적인 연구를 진행하고 있다.¹⁾

본래 이 시스템은 1973년 제 1차 석유파동 때 에너지 문제를 해결할 수 있는 근본 방안으로 핵융합 연구와 함께 제안되었는데 열전달 과정의 에너지 손실 문제를 해결하지 못하여 실용화가 늦어졌으나, 프랑스 Perpignan 대학의 Spinner 교수팀에 의하여 본격적인 연구가 시작되면서 1989년 고체-기체계 가역 화학 열펌프 시스템인 STELF(systemes thermochimiques énergetiques à liant ELF-IMP)이 개발되었으며, 이를 ELF사가 모듈화하여 상용화 단계에 들어서 있다. 이 시스템의 반응계는 그동안 고상반응의 문제점인 열전달과 재생능력 제한의 문제를 흑연을 사용한 IMPEX(Impregnated-expanded graphite)라는 전도성 블록을 이용하여 해결하였으며, 저급 에너지의 축열과 냉동 및 난방 시스템에 적합하다.

현재 여러나라에서 이 기술을 이용하여 휴대용 아이스박스, 냉동운송차량, 냉방보호복, 태양열 제빙기, 소형 냉장고 등을 개발하려 노력하고 있다. 하지만 아직까지 실험실적인 규모의 장치에 의한 성과에 머물러 있는 실정이며, 좀더 체계화된 이론적 바탕 위에서 설계를 시도하여 제품을 구성하여야 할 필요가 있다. 국내에서도 이 기술을 실용화하기 위하여 최근 프랑스로부터 연구개발 및 상품화에 대한 독점 이용권을 획득하고 상품화를 추진하고 있다.

여기서는 STELF 기술을 이용한 여러가지 시스템 중 고체-고체-기체 화학 열펌프 시스템의 반응기의 설계 절차 및 방법에 대하여 알아보았다. 이를 위하여 반응기의 핵심이 되는 IMPEX 블록의 제작에 따른 적절한 염의 선택과 열 및 물질전달에 따른 문제를 일으키지 않는 범위 내에서 최소의 블록 부피와 질량, 최대의 에너지 밀도를 갖는 겔보기 밀도, 잔류 공극률, 혹은 혼합비 등의 제작변수를 계산하였다. 그리고 조작 조건에 따른 열교환 면적의 변화와 이에 따른 적절한 반응기의 지름과 길이, 스테인레스 강(stainless steel)의 두께 등 구조적인 면에 대하여도 알아보았다.

이로부터 체계적인 반응기의 설계방법을 확립할 수 있으며, 특히 설계 목적에 맞는 IMPEX 블록의 사양을 적절하게 계산할 수 있다.

이와같은 설계 절차 및 방법에 따라 설계 사례를 통하여 8시간을 사용할 수 있는 6kW 냉방용 화학 열펌프 반응기 설계를 시도하였다.

2. 시스템 구성 및 성능계수

기본적인 시스템은 고체-기체-액체 시스템으로서 기체-고체 반응기와 연결된 증발-응축기로 구성되지만, 증발-응축기를 제 2의 염으로 충전한 반응기로 대체하여 고체-고체-기체 시스템을 구성할 수도 있다. 이 시스템은 Clapeyron 도표상에서 다음의 식 (1)에 따른 고체-기체 평형선으로부터 완전한 사이클을 나타낼 수 있다.

$$\ln(P_{eq}) = -\frac{\Delta H^p}{RT_{eq}} + \frac{\Delta S^p}{R} \quad (1)$$

Fig.1은 이 사이클의 두 가지 주요 상태를 나타낸 것이다. 반응기 R1이 저압상태에서 분해반응을 일으켜 T_1 의 저온 냉기를 생성하게 되고, 이때 발생된 기체는 반응기 R2로 들어가 합성반응에 의하여 T_2 의 중온열을 외부로 방출하게 된다. 고압상태에서 고온 T_h 의 열원으로부터 반응기 R2에 도입된 열은 분해반응을 일으키는데 사용되고, 여기서 발생된 기체는 다시 반응기 R1으로 들어가 미반응한 염과 합성반응을 하게 된다. R1과 R2 반응기쌍을 두개로 하여 서로 반대의 작동을 시키면 거의 연속에 가

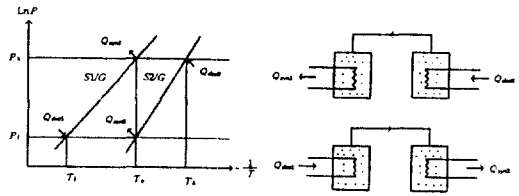


Fig.1 SSG system of STELF process.

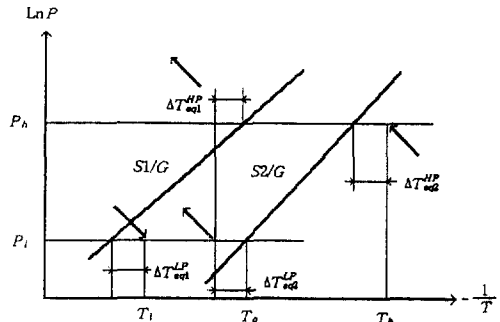


Fig.2 Practical SSG system of STELF process.

깝게 냉난방을 할 수도 있다.²⁾

열펌프에서는 이용하고자 하는 열의 출입이 있는 축을 발생기라 하며, 발생기 쪽의 작동을 위하여 열을 공급하거나 방출하는 다른 축을 엔진이라 한다. 따라서 냉동 혹은 냉방의 경우 고체-고체-기체 시스템을 적용한다면, 냉기를 생성하는 반응기 R1이 발생기가 되며, 열을 공급하게 되는 반응기 R2가 엔진이 된다.

그러나 평형상태에서 조작되는 시스템은 단지 이상적인 것일 뿐이며, 반응 조건이나 속도를 고려하여야 하며 열원과 열매체 간의 열교환을 하기 위하여 온도차가 존재하여야 한다.³⁾ 이에 대한 것을 Fig.2의 Clapeyron 도표상에 나타내었다.

고체-고체-기체 시스템에서 냉기 생성에 대한 이상적 성능계수 COP_i는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$COP_i = \frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} \quad (2)$$

이상적 성능계수는 열역학적인 평형상태에서의 조작을 가정한 것이다. 실제 조작에서는 화학반응에

다른 열을 고려하여야 하며, 반응기를 반응이 일어나는 온도에 도달시키도록 하는 현열을 COP에 포함시켜야 한다. 이들을 고려한 열역학적인 이론 성능계수 COP_i 는 다음과 같다.

$$COP_i = -\frac{4H_1 - C_{p1}^{loaded}(T_o - T_i)}{4H_2 + C_{p2}^{loaded}(T_h - T_o)} \quad (3)$$

열 생성에 대한 이상적 확장계수 COA_i 및 열역학적인 이론 확장계수 COA_h 는 각각 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$COA_i = \frac{4H_1 + 4H_2}{4H_2} = 1 + \frac{4H_1}{4H_2} \quad (4)$$

이때 C_{pj}^{loaded} 와 $C_{pj}^{unloaded}$ 는 각각 완전히 합착된 염과 완전히 탈리된 상태의 염에 대한 열용량이며 각각 다음과 같이 나타낸다.

$$C_{pj}^{loaded} = (C_{pj} + nC_{pNH_3}) / (n - m) \quad (6)$$

$$C_{pj}^{unloaded} = (C_{pj} + mC_{pNH_3}) / (n - m) \quad (7)$$

여기서, m 과 n 은 각각 완전 탈리 및 합착된 상태의 염에 대한 NH_3 의 양론계수(stoichiometric coefficient)이다.

한편, 각 반응기의 출력은 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} \quad (8)$$

3. 반응기 설계 절차 및 방법

3.1 염의 선정과 온도 및 압력 결정

반응기를 설계하기 위하여는 우선 원하는 온도와 압력범위 내에서 적절한 염을 선정하여야 한다. 물질전달에 따른 문제를 일으키지 않는 작동 저압 P_i 과 냉기 생성온도인 저온 T_i , 열을 방출하는 중온 T_o 가 결정되면, Clpayron 도표 상에서 식 (1)의 관계에 따라 다음 식으로부터 각각의 평형온도를 계산할 수 있다.

$$T_{eq} = -\frac{\Delta H^p}{R \ln P_i - 4S^o} \quad (9)$$

$$T_{eq^h} = -\frac{\Delta H^p}{R \ln P_h - 4S^o} \quad (10)$$

이로부터 각 반응기의 평형온도차 ΔT_{eq} 와 열원이 공급되는 고온 T_h 를 구할 수 있다. 이때 각 반응기에서의 평형온도차는 저압 및 고압에서 같은 값을 갖는다고 가정한다. 평형온도차가 결정되면 가정에 의하여 작동 유압 P_h 를 계산할 수 있다.

화학반응의 분해 및 합성에 따른 평형온도차는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \Delta T_{eq} = T_{eq} - T_o > 0 : \text{synthesis} \\ = 0 : \text{equilibrium} \\ < 0 : \text{decomposition} \end{aligned}$$

3.2 IMPEX 블록 및 반응기 설계

반응기의 핵심이 되는 IMPEX 블록은 천연 혹은 연을 가열 팽창시켜 목적하는 사양에 맞도록 재압축한 후 적절한 염을 함침시켜 제조할 수 있다. 이 블록은 열전달에 있어서 매우 높은 이방성을 나타냄과 동시에 공극률이 높아 실질적으로 균일하게 블록 내에 분포되어 있는 각각의 활성부위에 기체의 확산이 쉽게 이루어 지도록 한다.^{4, 5, 6)}

IMPEX 블록의 겉보기 밀도 ρ_b 와 흑연의 혼합비 ω 는 다음과 같이 정의된다.

$$\rho_b = \frac{m_{graphite}}{V} \quad (11)$$

$$\omega = \frac{m_{graphite}}{m_{salt} + m_{graphite}} \quad (12)$$

겉보기 밀도와 흑연의 혼합비에 의하여 잔류 공극률 ϵ_r 을 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_{graphite}} \frac{\rho_b(1-\omega)}{\omega} \frac{v_n}{M_{salt}} \quad (13)$$

여기서 M_{salt} 는 염의 분자량이며, v_n 은 합착된 염의 몰부피이다.

식 (13)으로부터 흑연의 혼합비 ω 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\omega = \left[1 + \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_{graphite}} - \varepsilon_r \right) \frac{M_{sulf}}{U_n \rho_b} \right]^{-1} \quad (14)$$

반응에 의한 엔탈피를 ΔH_j 라 하고, 사이클 동안의 전화율을 $4X$, 사이클 동안의 NH_3 의 몰수를 $n_{NH_3}^{cycle}$ 라 할때, IMPEX 블록의 에너지 밀도 d_E 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$d_E = n_{NH_3}^{cycle} \times \Delta H_j \times 4X \quad (15)$$

반응기의 출력이 정해지면 다음으로부터 반응에 필요한 염의 질량을 결정할 수 있다.

$$m_{sulf} = \frac{Q_j \cdot t_{storage} \cdot M_{sulf}}{(n-m) \cdot \Delta H_j \cdot 4X} \quad (16)$$

여기서 $t_{storage}$ 는 시간의 단위를 갖는 저장용량, Q_j 는 각 반응기의 출력을 뜻한다. 총괄전열계수를 U_j 라 하고, 평형온도차를 ΔT_{eq} 라 한다면 열교환에 필요한 면적 S_{each} 는 다음의 관계로부터 구할 수 있다.

$$S_j = \frac{Q_j}{U_j \cdot \Delta T_{eq}} \quad (17)$$

블록의 지름, 즉 반응기의 내경과 길이를 각각 D_i 와 L 이라고 한다면, 블록의 부피와 열교환 면적은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$V = \frac{\pi D_i^2 L}{4} \quad (18)$$

$$S_{each} = \pi D_i L \quad (19)$$

따라서 앞의 관계들로부터 블록의 지름을 다음과 같은 함수 관계로 나타낼 수 있다.

$$D_i = 4V(Q_{cold} t_{storage} \rho_b) \cdot U_j(D_i, D_o, \rho_b) \cdot \Delta T_{eq}(P)/Q_j(Q_{cold}) \quad (20)$$

여기서 Q_{cold} 는 냉기를 생성하는 블록의 출력이며,

D_o 는 반응기의 외경이다.

만약 접촉에 따른 저항을 무시할 수 있다면, 열 유체와 반응경계면 사이의 총괄전열계수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.⁷⁾

$$\frac{1}{U_j} = \frac{Th_{mix}}{\kappa_{mix}} + \frac{Th_{steel}}{\kappa_{steel}} + \frac{1}{h_{ext}} \quad (21)$$

여기서 T_{mix} 는 블록의 내경과 반응경계면 사이의 두께이며, Th_{steel} 과 κ_{steel} 은 각각 블록을 싸고 있는 스테인레스 강의 두께와 전도도이고, h_{ext} 는 반응기 외부와 열유체 사이의 대류열전달계수이다.

한편, 반응에 따른 전화율과 블록의 지름 D_i 및 반응경계면 지름 d 의 관계는 다음과 같다. 반응이 합성단계에 있다면,

$$X = \frac{V_{loaded}}{V_{total}} = \frac{\pi(D_i^2 - d^2)L/4}{\pi D_i^2 L/4} = 1 - \left(\frac{d}{D_i}\right)^2 \quad (22)$$

$$\frac{d}{D_i} = \sqrt{1-X} \quad (23)$$

반응이 분해과정에 있다면, 위의 관계는 다음과 같이 변형된다.

$$1-X = \frac{V_{unloaded}}{V_{total}} = \frac{V_{total} - V_{loaded}}{V_{total}} = \frac{\pi D_i^2 L/4 - \pi d^2 L/4}{\pi D_i^2 L/4} = 1 - \frac{d^2}{D_i^2} \quad (24)$$

$$\frac{d}{D_i} = \sqrt{X} \quad (25)$$

기체의 확산을 위하여 블록의 중심에 기체 확산구를 설치한다면, 식 (23)과 (25)의 관계와 결합하여 식 (21)을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{U_j} = \frac{-D_i \ln \sqrt{1-X(1-\gamma^2)}}{2\kappa_{mix}} \left(\frac{D_i}{D_o}\right) + \frac{D_o \ln \left(\frac{D_o}{D_i}\right)}{2\kappa_{steel}} + \frac{1}{h_{ext}} \quad (26)$$

여기서 γ 는 기체 확산구 지름과 블록 지름의 비이다. Fig.3은 이러한 블록의 단면을 나타낸 그림이다.

스테인레스 강의 두께는 부식문제가 없는 SUS 316L에 대하여 다음의 식으로부터 구할 수 있다.⁸⁾

$$Th_{steel} = \frac{P_{calc} \cdot D_i}{2f - P_{calc}} \quad (27)$$

이때 각 항은 다음과 같다.

$$P_{calc} = 2P_h \quad (28)$$

$$f = \frac{Rt}{x} \quad (29)$$

$Rt = 4.8 \times 10^8 \text{ Pa}$ (maximum tensile strength for SUS 316L up to 573K)

$x = 3.5$ (safety factor)

따라서 반응기의 외경 D_o 는 다음과 같다.

$$D_o = D_i + 2Th_{steel} \quad (30)$$

Mauran 등⁵⁾은 IMPEX 블록의 에너지 밀도에 직접적인 영향을 주는 블록의 열전도도 κ_{mix} 가 결보기 밀도 ρ_b 와 다음과 같은 선형적인 관계가 있음을 실험적으로 밝혔다.

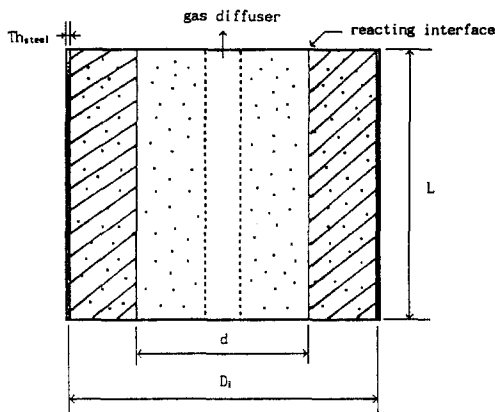


Fig.3 A cross section of IMPEX block.

$$\kappa_{mix} = 0.08\rho_b \quad (31)$$

이상과 같은 관계에 의하여 목적하는 사양에 맞는 적절한 크기의 IMPEX 블록 지름과 길이를 계산할 수 있다. Fig.4는 이러한 설계과정을 나타낸 순서도이다.

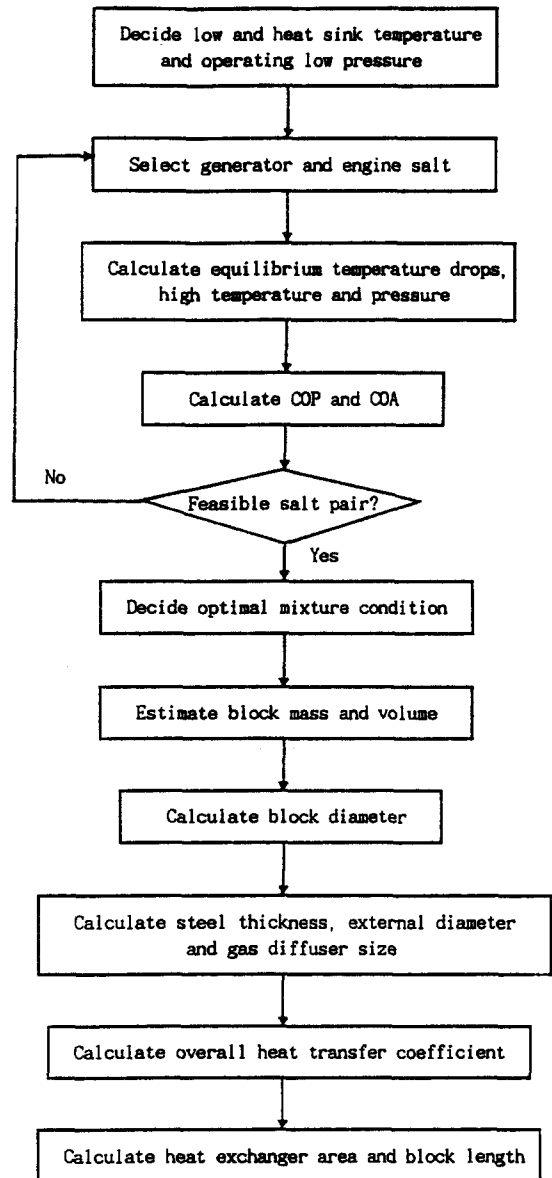


Fig.4 STELF reactor design procedure.

4. 설계사례

앞에서 검토한 설계절차 및 방법에 따라 8시간을 사용할 수 있는 6kW 출력의 냉방용 화학 열펌프 반응기에 대한 설계를 시도하였다. 냉기 생성 온도는 288K, 열을 방출하는 증온은 308K로 설정하였으며, 작동저압은 물질전달의 문제를 일으키지 않는 최소의 압력이 되도록 하였다. 열교환의 경우, 열매체의 종류에 따라 열전달 계수가 크게 달라지는데 액체에 의한 열교환의 경우 대류 열전달 계수는 $500 \sim 2,000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 사이의 값이며, 공기에 의한 열교환의 경우 대류 열전달 계수는 약 $50 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 정도의 값을 갖는다.⁹⁾ 본 연구에서는 액체를 열매체로 사용하는 경우를 고려하여 대류 열전달 계수의 값을 $500 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 으로 하였다.

설정한 온도와 압력 범위에 맞는 적절한 염의 쌍은 Clapeyron 도표 상에서 $\text{BaCl}_2-8/0 \text{ NH}_3$ 와 $\text{MnCl}_2-6/2 \text{ NH}_3$ 임을 알 수 있다.

4.1 염 선정의 타당성 및 조작조건

선정한 염의 목적하는 온도와 압력 범위 내에서 적절한가를 알아보기 위하여는 우선 각 반응기에서의 평형온도차를 검토하여야 한다. 경험적으로 평형온도차는 15K 이상이어야 한다.⁹⁾ 식 (9)와 (10)의 관계로부터 각 점에서의 평형온도를 구할 수 있으며, $\text{BaCl}_2-8/0 \text{ NH}_3$ 와 $\text{MnCl}_2-6/2 \text{ NH}_3$ 를 염으로 한 각 반응기의 평형온도차는 각각 17K와 30K이므로 타당함을 알 수 있다. 발생기 측의 염 $\text{BaCl}_2-8/0 \text{ NH}_3$ 는 Clapeyron 도표 상에서 볼 수 있듯이 냉기생성에 가장 유리한 염이며, NH_3 의 반응몰수가 가장 크고, 작동 저압에 따른 물질전달 문제를 일으키지 않으므로 적절하다. 엔진 측의 염으로는 여러가지를 고려할 수 있으나, Clapeyron 도표 상에서 오른쪽에 있는 염일수록 평형온도차는 커지지만 COP가 떨어지고 작동 저압이 낮아 물질전달 문제를 일으키게 된다. $\text{MnCl}_2-6/2 \text{ NH}_3$ 는 이런 점들을 모두 고려하여 볼 때 최적의 염임을 알 수 있다.

Fig.5는 작동 저압에 따른 발생기 및 엔진의 평형온도차의 계산결과를 나타낸 것으로, $0.4 \times 10^5 \text{ Pa}$ 에서 양쪽의 평형온도차가 각각 15K 이상이다. 실험적으로도 $0.4 \times 10^5 \text{ Pa}$ 이하에서는 물질전달에 따른

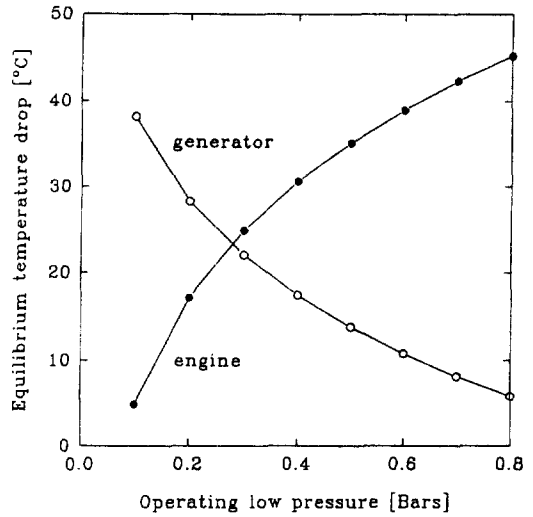


Fig.5 Effect of operating low pressure on equilibrium temperature drop.

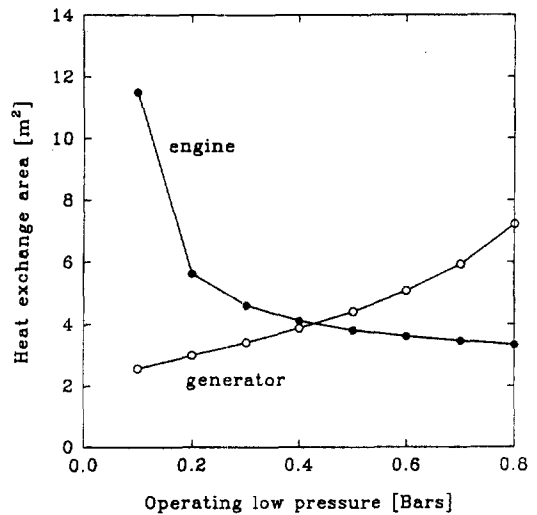


Fig.6 Effect of operating low pressure on heat exchange area.

문제가 발생하는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ Fig.6과 7은 각각 작동 저압에 따른 열교환 면적과 블록 지름의 변화를 나타낸 것으로, $0.4 \times 10^5 \text{ Pa}$ 는 물질전달 문제를 일으키지 않는 범위 내에서 최소의 열교환 면적을 필요로 함을 알 수 있다.

한편, 열원이 공급되는 고온은 437K이며, 작동 고압은 $6.7 \times 10^5 \text{ Pa}$ 이다.

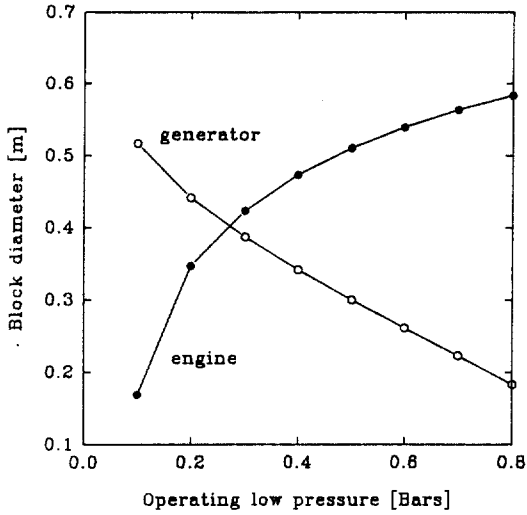


Fig. 7 Effect of operating low pressure on block diameter.

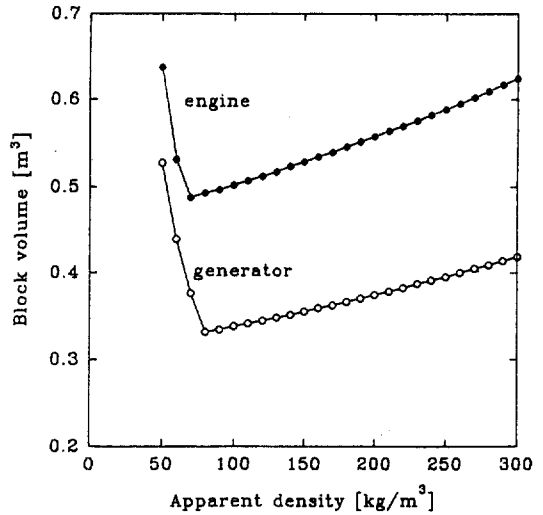


Fig. 8 Relation between apparent density and block volume.

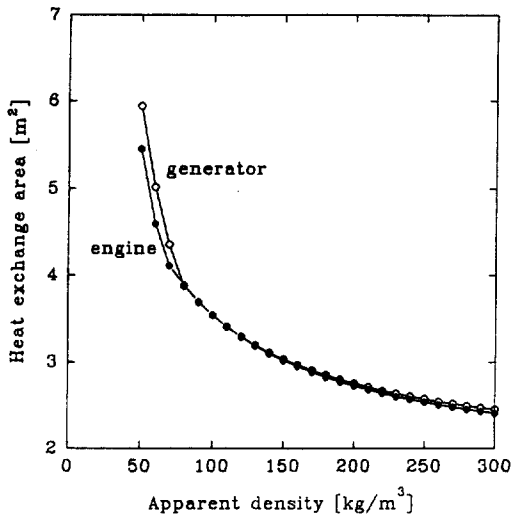


Fig. 9 Relation between apparent density and heat exchange area.

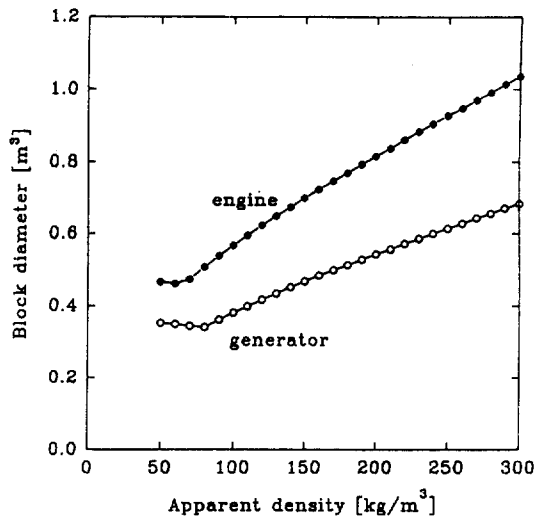


Fig. 10 Relation between apparent density and block diameter.

4.2 혼합물의 특성에 따른 IMPEX 블록의 제작

실험적으로 IMPEX 블록의 잔류 공극률 ϵ 은 0.5 이상이어야 물질전달 문제를 일으키지 않으며, 열전달을 고려하여 흑연의 혼합비 ω 는 0.15 이상이 되어야 한다.⁹⁾ 따라서 잔류 공극률이 가능한 한 0.5에 가까워야 열 및 물질전달에 따른 문제를 동시에

피할 수 있으며, 흑연의 혼합비가 0.15에 가까울수록 블록의 질량을 줄일 수 있다. 한편, 식 (13)의 관계로부터 잔류 공극률과 흑연의 혼합비가 정해지면 겉보기 밀도 ρ_b 가 고정되며, 앞의 제한조건을 적용하는 경우 겉보기 밀도는 50kg/m^3 가 최소값임을 알 수 있다. 그러므로 이들 변수에 대한 최적화에 의하여 열 및 물질전달을 고려한 최소 부피 및 질량을 갖는 적절한 블록을 제작할 수 있다.

Fig.8은 이러한 제한조건을 적용하여 계산한 겔보기 밀도와 블록의 부피와의 관계를 나타낸 것으로 최소 부피를 갖는 겔보기 밀도가 있음을 확인할 수 있다. 이 경우 $BaCl_2-8/0 NH_3$ 를 염으로 한 경우는 약 $80kg/m^3$, $MnCl_2-6/2 NH_3$ 를 염으로 한 경우는 약 $70kg/m^3$ 에서 최소 부피를 갖는다. Fig.9는 겔보기 밀도에 따른 열교환 면적의 변화를 나타낸 것으로, 겔보기 밀도가 증가함에 따라 열교환 면적의 감소정도가 점차 줄어드는 것을 알 수 있으며, 이로부터 최소 부피를 갖는 겔보기 밀도가 열교환

측면에서도 크게 불리하지 않은 값임을 알 수 있다. STELF 기술에서는 반응기의 부피와 질량을 줄이는 것이 중요하므로 적절한 겔보기 밀도와 부피 사이의 관계를 고려하여야 한다. Fig.10은 겔보기 밀도에 따른 블록 지름의 변화를 나타낸 것이다.

마찬가지로 제한조건을 적용하여 블록의 전도도와 에너지 밀도 및 흑연 혼합비와의 관계도 고려하여 볼 수 있다. Fig.11과 12는 이러한 관계를 나타낸 것으로 $BaCl_2-8/0 NH_3$ 와 $MnCl_2-6/2 NH_3$ 를 염으로 한 경우, 블록의 전도도가 각각 약 $64W/(m \cdot K)$, $5.6W/(m \cdot K)$ 일 때 최소 에너지 밀도를 가지며, 열 및 물질전달 문제를 일으키지 않는 범위 내에서 최소의 블록 질량을 갖는다.

4.3 반응기 설계

이상에서와 같이 제시한 제작 변수의 제한조건과 최적의 값들을 적용하여 8시간을 사용할 수 있는 6kW의 냉방용 화학 열펌프의 반응기를 설계한 결과와 조작조건을 Table 1에 함께 나타내었다. 여기서 기체 확산구 지름과 블록 지름의 비는 실험적으로 물질전달 문제를 일으키지 않으면서 최소 공간을 차지하는 값, 즉 에너지 밀도를 최대화할 수 있는 값인 0.1로 하였다.⁹⁾

6kW의 냉방출력을 위한 엔진 반응기의 출력은 7.5kW이며 대류 열전달 계수가 $500W/(m^2 \cdot K)$ 일 때 발생기와 엔진 반응기의 총괄 전열계수는 각각 $88.7 W/(m^2 \cdot K)$ 와 $60.0W/(m^2 \cdot K)$ 와 $60.0W/(m^2 \cdot K)$ 이다. 이 경우, 블록의 지름과 길이는 각각 0.34m와 0.47m, 3.60m와 2.76m이며, 반응기를 둘러싼 스테인레스 강의 두께는 각각 1.7mm와 2.3mm이다.

5. 결 론

본 연구에서는 STELF 기술을 이용한 고체-고체-기체 화학 열펌프 시스템의 기초적인 반응기 설계의 절차 및 방법에 대하여 알아보았다. 반응기의 핵심이 되는 IMPEX 블록의 제작시 평형온도차와 COP 등의 검토에 따른 적절한 염의 선택이 중요하며, 열 및 물질전달에 따른 문제를 일으키지 않는 범위 내에서 최소의 블록 부피와 질량, 최대의 에너지 밀도를 갖도록 겔보기 밀도, 잔류 공극률, 흑연 혼합비 등의 제작변수를 조절하여야 한다. 또한

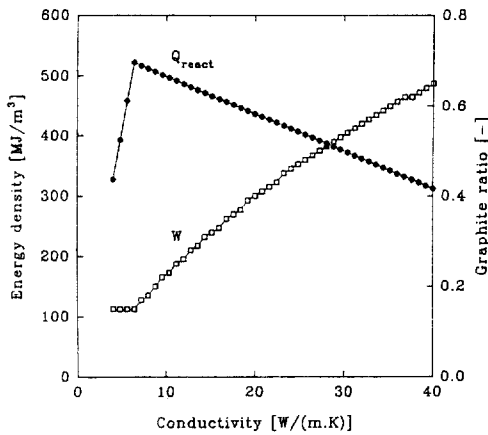


Fig.11 Variations of energy density and graphite ratio with mixture conductivity for IMPEX block of $BaCl_2-8/0NH_3$.

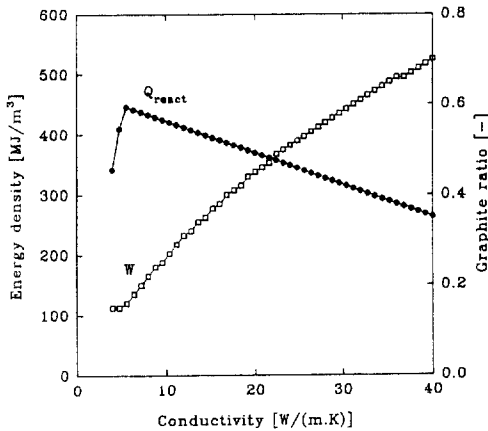


Fig.12 Variations of energy density and graphite ratio with mixture conductivity for IMPEX block of $MnCl_2-6/2 NH_3$.

Table 1 Reactor specifications and operating conditions for 6kW cold production and 8 hours storage capacity.

Variables	Reactor	Generator	Engine
Salt		BaCl ₂ -8/0 NH ₃	MnCl ₂ -6/2 NH ₃
Apparent density, ρ_b (kg/m ³)		80.0	70.0
Residual porosity, ϵ_r (-)		0.5	0.5
Graphite ratio, ω (-)		0.15	0.16
Mass of salt, m_{salt} (kg)		149.297	180.416
Mass of graphite, $m_{graphite}$ (kg)		26.486	34.160
Volume of block, V (m ³)		0.331	0.488
Heat exchange area, S_{exch} (m ²)		3.871	4.113
Inner diameter, D_i (m)		0.342	0.475
Thickness of stainless steel, Th_{steel} (mm)		1.7	2.3
Outer diameter, D_o (m)		0.345	0.479
Gas diffuser diameter, D_i, γ_j (m)		0.034	0.048
Length of block, L (m)		3.604	2.760
Overall heat transfer coefficient, U_j (W/(m ² · K))		88.72	60.00
Energy density, d_E (MJ/m ³)		521.94	445.77
Equilibrium temperature drop, ΔT_{eq} (°C)		17.5	30.6
Power of reactor, Q_r (kW)		6.000	7.553
Low temperature, T_l (°C)		15.0	
Heat sink temperature, T_o (°C)		35.0	
Heat source temperature, T_h (°C)		164.5	
Operating low pressure, P_l (Bars)		0.4	
Operating high pressure, P_h (Bars)		6.7	
Ideal COP, COP_i (-)		0.79	
Theoretical COP, COP_t (-)		0.55	
Ideal COA, COA_i (-)		1.79	
Theoretical COA, COA_t (-)		1.31	

조작 조건에 따라 열교환 면적이 달라지므로 목 적하는 사양에 맞도록 반응기의 지름과 길이, 스테인레스 강의 두께를 결정하여야 한다.

이의 적용을 위하여 8시간을 사용할 수 있는 6kW 냉방용 화학 열펌프 반응기 설계를 시도하였다. 적절한 염의 쌍은 BaCl₂-8/0 NH₃와 MnCl₂-6/2 NH₃ 이었으며, IMPEX 블록의 제작에 따른 제한조건을 적용한 결과, 잔류 공극률이 0.5일 때 블록의 최적 겉보기 밀도는 각각 80kg/m³과 70kg/m³이었다. 작동 저압이 0.4×10⁵ Pa, 대류 열전달 계수가 500W/(m² ·

K)일 때, 블록의 지름과 길이는 각각 0.34m와 0.47m, 3.60m와 2.76m이었으며, 반응기를 둘러싼 스테인레스 강의 두께는 각각 1.7mm와 2.3mm이었다.

후 기

본 연구는 한국 이동에너지 연구소와 프랑스 Perpignan 대학 IMP-CNRS와의 공동연구에 따른 결과로서 연구에 많은 도움을 주신 Spinner 교수께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 송형근, 1993, "화학반응을 이용한 열펌프 및 에너지 저장", 공기조화·냉동공학, 제22권, 제5호, pp.325-340.
2. Société Nationale ELF Aquitaine, 1993, STELF Process—Technical information, Paris.
3. Neveu, P. and Casting, J., 1993, "Solid-gas chemical heat pumps : Field of application and performance of the internal heat of reaction recovery process", Heat Recovery Systems & CHP, Vol.13, No.3, pp.233-251.
4. Mauran, S., Lebrun, M., Prades, P., Moreau, M., Spinner, B., and Drapier, C., 1990, "Active composite and process for implementing physicochemical, gas-solid or gas-liquid processes employing such an active composite as reaction medium", France Patent 9,004, 660.
5. Mauran, S., Prades, P., and L'Haridon, F., 1992, "Heat and mass transfer in consolidated reacting beds for thermochemical systems", Heat Recovery Systems & CHP, Vol.13, No.4, pp.315-319.
6. 김성준, 이태희, P. Neveu, 최홍규, 이종호, 1994, "화학 열펌프용 IMPEX 혼합반응물의 특성에 관한 연구", 에너지공학, 제3권, 제1호, pp.44-53.
7. Neveu, P., 1990, "Performances d'un pilote de pompe à chaleur chimique solide/gaz de 20/50kW. Analyse des flux engendrés pas la thermicité de telles réactions", Doctorate Thesis, Perpignan.
8. French Standard(AISI Standard), Stainless Steel 316L.
9. Neveu, P., 1993, "STELF-Fundamentals, Design Method and Exercises", Internal report, IMP-CNRS, Perpignan.