

# 염화칼슘이 함침된 펄라이트를 이용한 화학축열에 대한 실험적 연구

## Experimental Study on Calcium Chloride Impregnated Perlite for Thermochemical Heat Storage

정한솔(Han Sol Jung), 김학성(Hak Seong Kim), 황경엽(Kyung Yub Hwang), 김광호(Kwang Ho Kim)<sup>†</sup>  
한국과학기술연구원 도시에너지시스템연구단

Center for Urban Energy System Research, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 130-650, Korea

(Received December 5, 2014; revision received January 6, 2015; Accepted: January 7, 2015)

**Abstract** Thermochemical heat storage is a cutting-edge technology which can balance the energy usage between supplies and demands. Recent studies have suggested that thermochemical heat storage has significant advantages, compared to other storage methods such as latent heat storage or sensible heat storage. Nevertheless, ongoing research and development studies showed that the thermochemical heat storage has some serious problems. To bring the thermochemical heat storage method into market, we introduce experimental setup with composite material using perlite that supports calcium chloride sorbent. Also, to compare thermal properties with composite material, we used pure thermochemical material. Then, we found that the composite material has higher heat storage density by mass than pure calcium chloride. Moreover, it can be easily regenerated, which was impossible in the pure thermochemical materials.

**Key words** Heat storage system(축열시스템), Thermochemical heat storage(화학축열), Calcium chloride(염화칼슘), Perlite(펄라이트), Composite thermochemical material(열화학 복합재료)

<sup>†</sup> Corresponding author, E-mail: khkim@kist.re.kr

### 기호설명

$Q$  : Heat [MJ]  
 $C_S$  : Specific heat of humid air [kJ/kg·K]  
 $\dot{m}$  : Mass flow rate [kg/s]  
 $m$  : Material mass [kg]  
 $V$  : Volume [m<sup>3</sup>]  
 $T$  : Temperature [K]  
 $t$  : Time [sec]

### 그리스 문자

$\rho$  : Density [kg/m<sup>3</sup>]  
 $\rho_{Q-m}$  : Heat storage density by mass [MJ/kg]  
 $\rho_{Q-v}$  : Heat storage density by volume [MJ/m<sup>3</sup>]

### 하첨자

$a$  : Air  
 $e, o$  : Inlet, Outlet  
 $i, f$  : Initial state, Final state  
 $d, w$  : Dry, Wet

## 1. 서 론

현열축열(sensible heat storage)과 잠열축열(latent heat storage)은 대표적인 열저장 방법이다.

먼저 현열축열의 원리는, 물질의 온도 차에 따른 열을 이용한다. 타 축열방법과 비교하여, 상대적으로 에너지 저장 밀도가 낮은 편이다. 예를 들어 물탱크를 이용하게 된다면, 0.1 GJ/m<sup>3</sup> 정도의 에너지 저장밀도를 가지게 된다.

다음으로 잠열축열은, 물질의 상변화에 수반되는 에너지를 열저장에 이용한다. 주로 상변화가 잘 되는 물질들을 이용하며, 저장하고자 하는 온도 범위에 따라 사용되는 물질이 다르다. 일반적으로 현열축열에 비해 좀 더 큰 에너지저장밀도를 가진다는 장점이 있다.<sup>(1)</sup>

반면, 화학축열방식(thermochemical heat storage)은, 가역적인 화학 반응에서의 에너지 변화를 이용한다. 이는, 반응과정에서 분자의 구조 변화에 따른 에너지 변화를 이용한다는 의미이다. 화학축열은 현열축열이나 ( $\approx 0.1$  GJ/m<sup>3</sup>) 잠열축열( $\approx 0.3$ - $0.5$  GJ/m<sup>3</sup>)보다 열저장밀도

(heat storage density)가 2배 이상( $\approx 1.0 \text{ GJ/m}^3$ ) 크다고 알려져 왔다. 또한, 반응이 일어나지 않게 밀폐 저장을 하면 단열이 필요 없고 오랜 시간 열을 손실 없이 저장할 수 있는 장점이 있다. 때문에, 최근 해외 다양한 연구기관에서 화학 축열 방법을 이용한 축열에 대한 연구를 진행하고 있다. 그러나, 화학축열의 경우 실질적으로 물질전달이 잘 이루어지지 않는 반응계가 많다. 나아가, 과수화(overhydration) 등의 부차적 문제로 인해 가역 반응이 가능한지에 대한 확신을 가지지 못하고 있음이 해외 다양한 연구 사례를 통해 알려지고 있다.<sup>(2)</sup>

상기 언급한 문제점들을 해결하여 화학축열방법을 실제로 적용시킬 수 있게 하기 위해 본 연구에서는 펠라이트와 염화칼슘을 이용한 복합재료를 고안하였다. 복합재료와의 열적 특성을 비교하기 위해 우리는 순수한 염화칼슘을 이용하여 각각의 TCM(thermochemical material)에 저장한 열을 얼마나 이용할 수 있는지 측정하고, 그 결과를 분석하였다.

## 2. 실험설계 및 방법

### 2.1 TCM의 열 저장(Charging), 열 방출(Discharging) 방법

화학축열은, 가역적인 화학 반응에서의 에너지 변화량을 이용하여 열에너지를 저장하는 방식이다. TCM은, 흡착(sorption)현상에 의해 열에너지를 저장한다. 축열 과정에서, 흡수될 물질(sorbate)과 흡착제(sorbent)가 결합된 화학 물질이 에너지를 받아 다시 순수한 흡착제로 변화한다. 발열과정에서는, 열을 받아 분해된 흡착제와 흡수될 물질이 반응하여 저장하고 있던 열 에너지를 방출한다. TCM의 축열 및 발열은 이러한 원리에 근거한다.

### 2.2 TCM 선정 기준

흡수될 물질로는 쉽게 구할 수 있고, 안정적이라는 특징 때문에 물이 주로 사용 된다. 따라서, 본 실험에서도 흡수될 물질로 수증기를 이용하였다. 흡수에 적합한 흡착제로서의 TCM을 설정하고, 열저장방법을 선정하는 과정은 필수적인데, 선정 기준들은 Parfait 등의 논문에서 서술된 바에 의하였다.<sup>(2)</sup> 이 기준들을 바탕으로 하여, TCM을 찾아본 결과 염수화물(salt hydrate)계 TCM를 사용하는 것이 상기 언급한 기준들에 상당히 부합하는 결과임을 확인 할 수 있었다.

Table 1은, Zondag 등이 언급한 염수화물계 TCM 후보군들이다. 이 자료에 따르면, 이론적 열저장 밀도(theoretical heat storage density)측면에서  $\text{MgSO}_4$ 가 가장 유리하고, 염화칼슘이 가장 불리하다. 하지만,  $\text{MgSO}_4 \cdot$

Table 1 Selected water vapor-salt reversible reactions<sup>(3)</sup>

Dehydration reaction	Solid density ( $\text{kg/m}^3$ )	Theoretical energy density ( $\text{GJ/m}^3$ )
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	1680	2.80
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 13\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	1690	2.75
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	1569	2.48
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CaCl}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	1710	1.44

$7\text{H}_2\text{O}$ 의 경우  $300^\circ\text{C}$  정도가 되어야 탈수가 일어나고,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 경우 탈수 과정 중  $130^\circ\text{C}$  이상에서 염산(hydrochloric acid)가스가 검출된다.<sup>(3)</sup> 따라서, 본 연구에서는 이론적으로는 열저장밀도가 좀 더 작더라도, 탈수온도가  $120^\circ\text{C}$  정도로 상대적으로 낮고 열적으로 가장 안정된 염화칼슘을 사용하기로 하였다.

하지만, Zondag 등의 연구에 따르면, 순수한 염수화물계 TCM인 염화마그네슘(magnesium chloride)를 사용했을 경우 반응 후 시료가 매우 딱딱하게 굳어버리는 성질이 있다.<sup>(3)</sup> 이는, 순수한 염수화물계 TCM을 사용했을 경우 과수화되기 때문이다. 이러한 성질의 개선을 위하여 본 실험에는 순수한 염화칼슘과 펠라이트에 염화칼슘을 흡착시킨 복합재료형태를 사용하였다. 후자의 경우와 같이 수화된 염과 다공성 구조를 가지고 있는 물질이 섞인 물질로 이루어지는 복합재료는 열화학복합재료로 정의되며, TCM 내부의 열전달 및 물질전달을 증가시키기 위한 목적과 TCM의 과수화를 방지하기 위한 방편의 하나로 연구되고 있다.<sup>(2)</sup>

다공성 물질 중 펠라이트를 사용한 이유는 다음과 같다.

- (1) 다른 다공성 물질들에 비해 열적 화학적으로 매우 안정하다.
- (2) 매우 저렴하고 구하기 용이하다.
- (3) 다른 다공성 물질에 비해 더 많은 물을 흡수 할 수 있다.

펠라이트를 이용한 복합 재료는 다음과 같은 과정으로 제조 되었다.

- (1) 펠라이트에 있는 물을 건조하여 제거한다.
- (2) TCM을 수용액 상태로 만든다.
- (3) 이 TCM 수용액을 펠라이트와 혼합한 후 TCM이 침투된 펠라이트만 분리하여 건조시킨다. 이렇게 제조된 복합재료와, 순수한 염화칼슘을 건조시킨 후 가습하여 발열되는 열량을 비교하는 방법으로 실험을 진행하였다.

### 2.3 실험장치

Fig. 1은 본 연구에 사용된 장치를 보여준다. 얼마나 많은 양의 열이 이용 될 수 있는지에 대한 계산을 위해 온도변화, 공기의 유량, 상대습도를 측정하였다. 변수를 줄이기 위하여 유량계의 유량은 80 L/min로 고정하여 실험을 진행하였다.

반응조의 입, 출구 부분에는 다공성 튜브가 설치되어 있다. 다공성 튜브는 직경 30 mm, 길이 260 mm의 튜브로서 표면에 지름 2 mm의 구멍 400개씩이 가공되어 있다. 습증기는 반응조의 입구부분에 설치된 다공성 튜브를 통해서 시료에 공급되며, 공급된 증기는 출구부분에 설치된 다공성 튜브를 통하여 밖으로 배출된다.

상대습도를 구하기 위해 각 부분에서 건구온도와 습구 온도를 측정하였다. 또한 T-type 열전기쌍(T-type thermocouple)을 외기부분과 입구 부분, 반응조 부분, 출구 부분에 설치하여 온도를 측정한 후 열량을 계산하였다. 온도 측정은 1초 단위로 데이터 취득 장치로 읽어 냈다. 건조 시 온도는 M. Molenda 등이 연구한 결과<sup>(4)</sup>에서 언급한 바에 따라, 180℃에서 4시간 동안 건조시켰다. 이후, 건조된 시료를 이용하여 발열실험을 진행하였다. 총 발열시간은 실험여건 상 오랜 시간 실험을 진행 시킬 수 없어, 8시간으로 설정한 후 실험을 진행하였다. 얻어진 온도 데이터를 이용하여, 시료별로 발열량과 질량당 열저장밀도, 부피당 열저장밀도를 각각 구하여 비교해 보았다.

### 2.4 실험결과 처리 방법

열 방출과정에서 얼마나 많은 열량이 방출 될 수 있는지에 대한 계산은 다음과 같은 방식으로 이루어졌다. 총 발열량은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Q = Q_o - Q_e = \int_{t_i}^{t_f} \dot{m} C_s (T_o - T_e) dt \quad (1)$$

식(1)에서  $C_s = 1.005 + 1.88H$ 로 표현할 수 있다.

여기서,  $H = \frac{\text{증기의 질량 [kg]}}{\text{건조공기의 질량 [kg]}}$  이다.

실제 건조 공기의 질량 대비 증기의 질량은 매우 작다. 따라서, H값은 거의 무시할 수 있다고 가정을 하면,  $C_s$ 값은 일정하다고 할 수 있다. 또한, 본 실험은 정상 상태에서 이루어졌다고 가정하였다. 지금까지 언급했던 식들과 가정들을 이용하고, 입구부분과 출구 부분에서 얻은 온도데이터들의 차이값을 이용하여 각 시료별로 총발열량을 계산하였다.

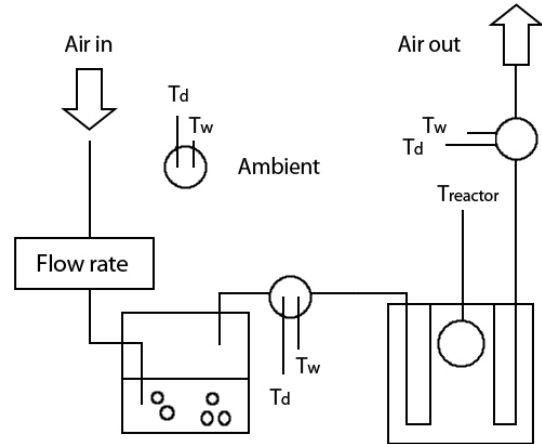


Fig. 1 System diagram of experiment.

또한, 열저장밀도는 식(2)와 식(3)과 같이 정의 할 수 있다.<sup>(5)</sup>

$$\rho_{Q-m} = \frac{\text{총 발열량 [MJ]}}{\text{열 저장물질의 질량 [kg]}} \quad (2)$$

$$\rho_{Q-v} = \frac{\text{총 발열량 [MJ]}}{\text{검사체적의 부피 [m}^3\text{]}} \quad (3)$$

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 시료 별 열 저장 밀도 비교

Fig. 2와 Fig. 3은 8시간 동안 발열했을 때 얼마나 외기, 입구, 출구, 반응조 온도가 변했는지 보여주는 그래프이다. 데이터를 이용하여 열량과 질량당 열저장밀도, 부피당 열저장밀도를 계산하여 Table 2에 정리하였다.

Table 2 Experimental results of two materials

	Calcium chloride	Pelite and Calcium chloride
Elapsed time(sec)	28800	28800
Initial mass(g)	1000.0	295.3
Final mass(g)	1266.0	410.3
Control volume(m <sup>3</sup> )	0.0015	0.0015
Total heat(kJ)	903.00	664.91
Heat storage density by mass(kJ/kg)	903.00	2251.65
Heat storage density by volume(MJ/m <sup>3</sup> )	602.00	443.27

먼저, Fig. 2처럼 순수한 염화칼슘에 습공기를 공급해 주는 시스템을 이용하여 8시간동안 실험 한 후 열량을 계산한 결과 총발열량은 903.00 kJ였다. 열저장물질의 초기질량은 1000.0 g이었다. 질량은 오차범위를 0.1 g으로 하여 측정하였다. 발열된 총 열량을 열저장물질의 질량으로 나눈 결과, 질량당 열저장밀도  $\rho_{Q-m}$ 는 903.00 kJ/kg으로 구해졌다. 검사체적의 부피는 0.0015 m<sup>3</sup>이다. 총발열량을 검사체적의 부피로 나눈 결과, 부피당 열저장밀도  $\rho_{Q-v}$ 는 602.00 MJ/m<sup>3</sup>으로 계산되었다. 다음으로, Fig. 3처럼 펄라이트와 염화칼슘으로 이루어진 복합물질에 습공기를 공급해 주는 시스템을 이용하여 8시간동안 실험 한 후 열량을 계산한 결과 총발열량은 664.91 kJ였다. 열저장물질의 총 질량은 295.3 g이었다. 이 물질은 염화칼슘과, 펄라이트를 1:1로 혼합하여 제조한 열화학 복합재료이다. 제조시 염화칼슘의 상온(25°C)에서의 용해도 81.1 g/100 mL를 고려하여 제조한 물질이다. 총발열량을 열저장물질의 질량으로 나누었을 때, 질량당 열저장밀도  $\rho_{Q-m}$ 는 2251.65 kJ/kg으로 구해졌다. 검사체적의 부피는 0.0015 m<sup>3</sup>으로, 순수한 염화칼슘에서 사용한 검사체적의 부피와 같다. 총발열량을 검사체적의 부피로 나눈 결과, 부피당 열저장밀도  $\rho_{Q-v}$ 는 443.27 MJ/m<sup>3</sup>이 얻어졌다.

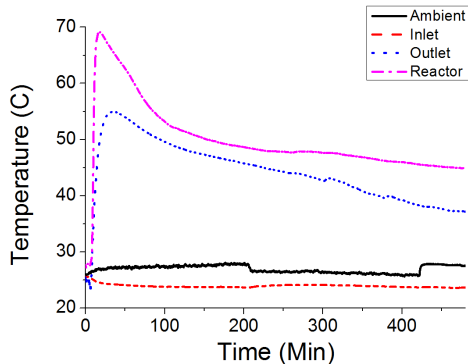


Fig. 2 Temperature profile for experiment of calcium chloride.

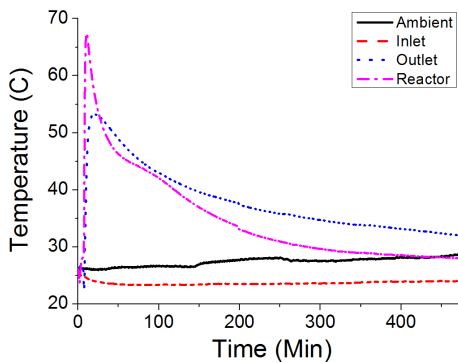


Fig. 3 Temperature profile for experiment of perlite supporting calcium chloride.

### 3.2 실험 고찰

실험결과, 순수하게 염화칼슘을 이용했을 경우가 펄라이트에 염화칼슘을 흡착시켜 반응했을 때 보다 부피당 열저장밀도  $\rho_{Q-v}$ 가 36.3% 정도 더 크다는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, Fig. 4에서 확인할 수 있듯이, 순수한 염화칼슘을 사용했을 경우 반응이 염화칼슘육수화물까지 진행, 과수화되어 반응 후 시료가 매우 딱딱하게 굳어버리는 성질이 있었다. 따라서, 실제로 염수화물계 TCM을 이용한 축열 과정 시 재생이 불가능하다는 문제점이 있을 수 있다. 또한, 이 경우 모든 시료가 물과 반응하지 않았다. 이러한 사실은 실제로 눈으로 확인해 볼 수 있으며, 발열 후 증가한 질량을 통해서도 알 수 있다. 반면, 펄라이트에 염화칼슘 수용액을 흡착시켜 열을 저장한 후 발열시켰을 경우, 거의 대부분의 시료가 물과 반응했음을 알 수 있다. 또한, Fig. 5에서 확인할 수 있듯이, 이 시료는 반응이 종결된 후에도 다시 재생이 가능한 형태



Fig. 5 Reactor bed after hydration using perlite supporting calcium chloride.



Fig. 4 Reactor bed after hydration using calcium chloride.

로 남아있음을 확인 할 수 있었다. 물론 순수한 염화칼슘을 이용하여 발열 시켰을 때 보다 펄라이트와 염화칼슘을 이용한 경우가 부피당 열저장밀도  $\rho_{Q-v}$ 는 낮으나, 펄라이트를 사용한 축열 방법은 기존의 축열 방법인 현열 축열, 잠열 축열 방식에 비해 더 높은 부피당 열저장밀도를 가진다. 또한, 질량당 열저장밀도  $\rho_{Q-m}$ 를 비교해보면, 오히려 순수한 염화칼슘의 경우보다 펄라이트에 염화칼슘을 흡착했을 때가 약 249% 더 높은 열량을 저장할 수 있다. 따라서, 실제로 시스템에 시료를 사용하여 재생-건조 과정을 거쳐야 할 경우 펄라이트에 염화칼슘 수용액을 흡착시킨 경우가 순수하게 염화칼슘을 이용했을 때 보다 실제 이용가능성이 더 높다고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구의 결론은 다음과 같다.

- (1) 순수한 염화칼슘과 펄라이트에 염화칼슘을 흡착시킨 시료를 이용하여 실험을 한 결과, 기존의 잠열축열 방법이나 현열축열방법을 이용했을 때 보다 훨씬 더 큰 부피당 열저장밀도  $\rho_{Q-v}$ 를 얻을 수 있었다. 하지만, 순수한 염화칼슘을 이용했을 경우 반응이 완전하게 일어나지 않았으며, 습증기가 공급되는 부분만 과수화되고 반응하지 못한 부분이 많이 남아있었다. 반면, 펄라이트에 염화칼슘을 흡착시킨 시료를 사용했을 경우, 염화칼슘이 거의 다 반응했음을 확인할 수 있었다. 즉, 이 경우 물질전달이 더 원활했음을 추정할 수 있었다.
- (2) 펄라이트의 특징 중 하나는 밀도가 매우 낮다는 것이다. 그러므로 비록 펄라이트에 염화칼슘을 흡착시킨 경우가 순수한 염화칼슘만을 사용했을 때 보다 부피당 열저장밀도  $\rho_{Q-v}$ 는 낮지만, 펄라이트의 투입으로 반응참여도가 높아지는 특징이 더해져 질량당 열저장밀도  $\rho_{Q-m}$ 는 염화칼슘만을 사용했을 때 보다 더 크게 계산됨을 확인할 수 있었다.
- (3) 또한, 순수한 염화칼슘을 사용했을 경우는 발열 후 재생이 거의 불가능한 상태로 굳어버렸지만, 펄라

- 이트와 염화칼슘을 이용한 경우에는 알갱이 하나 하나가 쉽게 재생이 가능한 상태로 남아있었음을 연구결과 확인할 수 있었다. 따라서, 시스템 설계에 있어, TCM의 재생 가능 여부도 상당히 중요하다.
- (4) 따라서, 향후 관련 연구에 있어 높은 발열량 및 적정 물성을 가지고 가격이 저렴한 TCM 객체에 대한 연구개발이 이루어져야 한다. 또한, 반응이 고루 잘 될 수 있도록 반응조 내부를 개선하여야 하며, 이와 함께 물질전달과 열전달이 잘 일어나게 하는 전체적인 시스템 개발 또한 매우 중요하다고 판단된다. 그리고 어느 작동환경에서 가장 많이 열을 저장하고 이용할 수 있는지 확인해보는 연구 또한 이루어져야 할 것이다.

#### References

1. Abedin, A. H., 2010, Thermochemical Energy Storage Systems : Modelling, Analysis and Design, MS degree thesis, University of Ontario Institute of Technology, Ontario, OT, Canada.
2. Parfait, T., Nolwenn, L. P., and Lingai, L., 2013, A review of potential materials for thermal energy storage in building applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 18, issue C, pp. 327-349.
3. Van Essen, V. M., Bleijendaal, L. P. J., Kikkert, B. W. J., Zondag, H. A., Bakker, M., and Bach, P. W., 2010, Development of a compact heat storage based on salt hydrates, Proceedings of the Eurosun 2010, 2nd International Conference on Solar Heating, Cooling and Buildings, Graz, Austria.
4. Molenda, M., Stengler, J., Linder, M., and Wörner, A., 2013, Reversible hydration behavior of CaCl<sub>2</sub> at high H<sub>2</sub>O partial pressures for thermochemical energy storage, Thermochemica Acta, Vol. 560, pp. 76-81.
5. Yu, N., Wang, R. Z., and Wang, L.W., 2013, Sorption thermal storage for solar energy, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 39, No. 5, pp. 489-514.