

제올라이트를 이용한 화학축열에 대한 실험적 연구

Experimental Study on Zeolite 13x for Thermochemical Heat Storage

하승호(Seungho Ha), 박정훈(Junghoon Park), 이수현(Soohun Lee), 김광호(Kwang Ho Kim)[†]

한국과학기술연구원 도시에너지연구단

Center for Urban Energy Research, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 02456, Korea

(Received December 26, 2016; revision received June 15, 2017; Accepted: July 5, 2017)

Abstract There are three main methods to store heat energy; sensible heat storage, latent heat storage, and thermochemical heat storage. Thermochemical heat storage has the highest storage density among the three methods, so this study focused on the thermochemical heat storage method. Experiments were conducted in this study with Zeolite 13x as thermochemical material in a large-scale reactor with 8 kg of Zeolite 13x. Experiments analyzed storage density of Zeolite 13x with respect to four different heating temperatures (50°C, 100°C, 150°C, 200°C) in heat storage process. As a result, they showed 40~50 percent of storage efficiency in the experiment. Experiments also revealed that reactions between Zeolite 13x and water vapor were reversible and stable, but efficiency of the system was low, compared with sensible heat storage systems or latent heat storage systems.

Key words Heat storage system(축열시스템), Thermochemical heat storage(화학축열), Zeolite 13x(제올라이트), Adsorption(흡착), Desorption(탈착)

[†] Corresponding author, E-mail: khkim@kist.re.kr

기호설명

Q : 열량 [MJ]
 C_s : 습공기의 열용량 [kJ/kg · K]
 m : 질량 [kg]
 \dot{m} : 질량유량 [kg/s]
 V : 부피 [m³]
 T : 온도 [°C]
 t : 시간 [sec]
 RH : 상대습도 [%]
 AH : 절대습도 [g/m³]

그리스 문자

ρ_m : 질량당 열에너지 저장밀도 [kJ/kg]
 ρ_V : 부피당 열에너지 저장밀도 [MJ/m³]
 η : 열에너지 저장밀도 효율 [%]
 σ : 표준편차 [MJ/m³]

하첨자

in, out : Inlet, Outlet
m : Mass
V : Volume
i, f : Initial, Final

1. 연구배경 및 목적

열저장 시스템은 효과적인 에너지 이용을 위한 필수 시스템이며, 현재 온수를 저장하는 현열 축열방식과 상변화 물질을 이용하는 잠열 축열방식이 널리 사용되고 있다. 한편, 최근 들어 열에너지 저장밀도를 높이기 위한 방법으로, 화학축열에 관한 연구가 많이 진행되고 있다.^(1, 2)

하지만, 이전의 실험적 연구를 통해 알게 된 바와 같이, 여러 축열재(특히 CaCl₂, MgCl₂와 같은 염수화물)는 물과의 반응에서 가역적인 반응이 지속되지 않았다. 다시 말해, 축열재가 물과 반응할 때, 과수화 반응이

진행되면서 축열재로 사용한 시료가 딱딱하게 굳어, 흡열반응을 진행시킨 후에도 더 이상 물과 반응하지 않게 된 것이다.⁽¹⁾ 따라서 본 연구에서는 CaCl₂, MgCl₂와 같은 축열재가 물과의 화학반응이 불안정하며 반복재생이 불가능하다는 문제에 대한 대안으로, 반응의 안정성과 반복재생성이 뛰어난 Zeolite를 축열 시스템에 적용하기 위한 기초 연구로서, Zeolite 13x(분자식 : Na₂O · Al₂O₃ · 3SiO₂)의 축열 및 방열 특성에 대해 실험적으로 연구하였다. 실험은 고온의 공기를 이용하여 탈착하고, 습공기를 이용하여 흡착하는 방식으로 진행되었다.

Zeolite 13x는 물과의 흡·탈착반응을 통해 축열 및 방열이 가능하며, 이때 Zeolite 13x에 저장한 열을 얼마나 이용할 수 있는지 측정하고, 그 결과를 분석하였다. 또한, Zeolite 13x에 열을 저장할 때, 공급하는 공기의 온도에 따른 열저장 효율이 어떻게 되는지 알아보았다.

2. 실험 장치 및 실험 방법

2.1 Zeolite 13x의 열저장(Charging) 및 방출(Discharging)

화학축열 시스템에서는 흡수될 물질(sorbate)과 흡착제(sorbent)의 화학반응을 이용한다. 하지만, Zeolite를 이용한 축열방식에서는 흡수될 물질과 흡착제 사이의 순수한 화학반응을 이용하는 것 보다는, 수증기와 Zeolite 13x의 흡·탈착 반응을 이용한다고 볼 수 있다. 축열과정에서는 열에너지를 받아 Zeolite 13x로부터 수증기가 탈착되어 순수한 Zeolite 13x가 되며 열에너지를 저장한다. 방열과정에서는, 수증기가 Zeolite 13x에 흡착되면서 저장하고 있던 열에너지를 방출한다. 다시 말해, Zeolite 13x는 수증기와의 흡착현상과 탈착현상에 의해 열에너지를 저장하고 방출하게 되는 것이다.⁽²⁾

2.2 실험 장치 및 측정 시스템 구성

본 실험에서 사용한 실험 장치는, 축열재를 저장하고 가역반응이 일어나는 반응조(Reactor), 실험 장치 내부에 공기를 공급해주는 팬(Fan)을 이용하였다. 또한, 방열과정에서는 실험 장치 내부에 습기를 공급해주는 가습기(Humidifier)를 추가적으로 이용하였으며, 축열과정에서는 실험 장치에 공급해주는 공기의 온도를 높여주기 위해 코일히터(Coil heater)를 사용하였다. 그리고 온도 및 습도 측정 장치와 키엘 프로브(Kiel probe)를 추가로 설치하여 실험장치를 구성하였다. 본 실험에서 탈착실험을 진행한 실험 장치의 개략도는 Fig. 1, 흡착실험을 진행한 실험 장치의 개략도는 Fig. 2와 같다. 또한, 실험 장치 전체의 사진은 Fig. 3과 같다.

그리고 실험 장치에서 반응조의 개략도와 사진은 Fig. 4와 같으며, Zeolite 13x는 반응조에 mesh를 이용하여

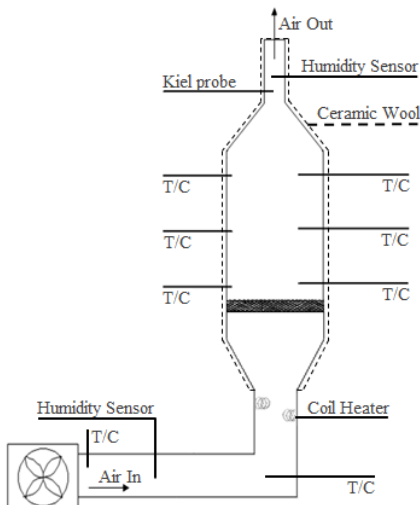


Fig. 1 Schematic of the equipment for charging.

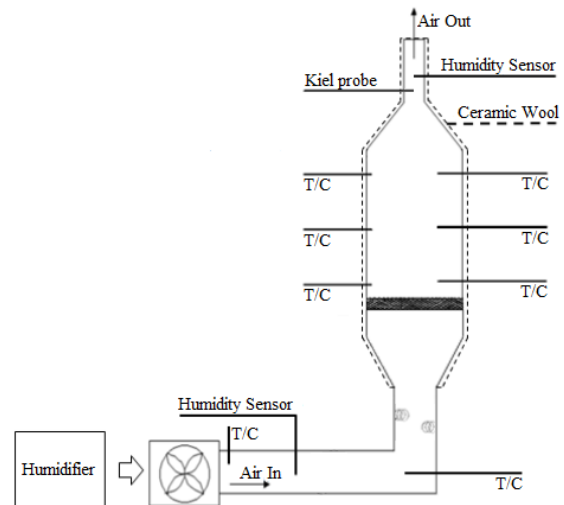


Fig. 2 Schematic of the equipment for discharging.

아래로 떨어지지 않게 적층하였다. 그리고 실험에서 사용한 Zeolite 13x는 대정화금에서 제작한 시료로, 입자의 크기는 $\phi 2 \times 2 \sim 10$ mm, 부피밀도는 약 0.72 kg/L, 열전도율은 0.15~0.2 W/m·K, 비열은 약 836 J/kg·K이다.

또한, 실험에서 사용한 습도센서와 온도센서의 측정범위와 오차는 Table 1과 같다. 또한, 사용한 팬의 풍속은 220 V, 260 W에서 0.28~0.40 m/s이다.

2.3 특성 변수들의 계산

2.3.1 축열과정에서의 열량 계산

축열량은 가열된 공기의 입구온도와 출구온도의 차이를 이용하여 구할 수 있다.

$$Q_{charging} = \int_{t_i}^{t_f} \dot{m} C_s (T_{in} - T_{out}) dt \quad (1a)$$

$$C_s = 1.005 + 1.88H \quad (1b)$$

식(1b)에서, $H = \frac{\text{증기의 질량}[kg]}{\text{건조공기의 질량}[kg]}$ 이다. 실제 건조 공기의 질량 대비 증기의 질량은 매우 작으므로, $H \approx 0$, 즉 $C_s = 1.005$ 로 일정하다고 가정을 하였다.

또한 본 실험은 정상상태에서 진행이 되었다고 가정하였다. 따라서 식(1a)에서 질량유량 \dot{m} 은 출구부분에서 측정한 동압을 이용하여 계산하였으며, 이를 통해 총 발열량을 구하였다.⁽³⁾

2.3.2 방열과정에서의 열량 계산

방열량은 출구부분의 온도와 입구부분의 온도의 차이를 이용하여 구할 수 있다.

$$Q_{discharging} = \int_{t_i}^{t_f} \dot{m} C_s (T_{out} - T_{in}) dt \quad (2a)$$

$$C_s = 1.005 + 1.88H \quad (2b)$$

방열량을 구하기 위한 기본 조건은 축열량을 구하기 위한 조건과 동일하다고 가정하였다.

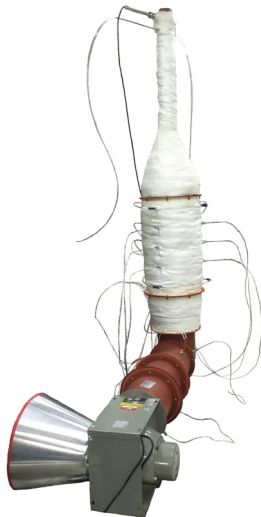


Fig. 3 Picture of experimental equipment.

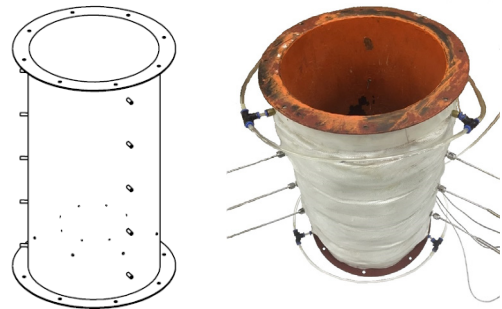


Fig. 4 Schematic and picture of the reactor.

Table 1 Specification of sensors

	measuring range	error
Humidity sensor	0~100%RH	±2%RH
K type thermocouple	-200~1250 °C	±1.1 °C

2.3.3 습도를 이용하여 수증기량 계산

실험에서 센서를 통해 측정된 상대습도와 온도를 이용하여 절대습도를 구하는 식은 아래와 같다.⁽⁴⁾

$$AH = \frac{6.112 \cdot RH \cdot 2.1674 \cdot \exp\left(\frac{17.67 \cdot T}{T + 243.5}\right)}{(273.15 + T) \cdot 100 \cdot 0.08314} \quad (3)$$

이 때, 절대습도의 단위는 g/m^3 이며, 앞서 열량을 계산할 때 구한 질량유량 \dot{m} 값을 이용하여 단위 시간당 이동한 수증기의 양을 구할 수 있다. 그리고 이를 시간에 대해 적분함으로써 입구와 출구 부분에서 실험 시간 동안 이동한 수증기의 총량을 구할 수 있었다. 수증기의 총량은 곧 Zeolite 13x와 반응한 총 물의 양을 의미하고, 이를 통해 방열과정에서는 Zeolite 13x에 물이 얼마만큼 흡착되었는지, 축열과정에서는 Zeolite 13x에서 물이 제대로 탈착되었는지 확인하는 지표로도 활용할 수 있다.

2.3.4 열저장밀도 계산

열저장밀도의 경우, 다른 방식의 열저장과 서로 비교하기 위해서 단위질량당 방열량과 단위부피당 방열량 두 종류의 지표를 사용하였다. 열저장밀도를 구할 때 사용한 식은 아래와 같다.

$$\rho_m = \frac{Q_{discharging}}{m_{total}} \quad (4)$$

$$\rho_v = \frac{Q_{discharging}}{V_{total}} \quad (5)$$

2.3.5 열저장 효율 계산

열저장 효율은 Zeolite 13x의 축열량에 대한 Zeolite 13x의 방열량의 비로 나타낼 수 있다. 축열량은 식(1a)을, 방열량은 식(2a)을 사용하여 구하였다.

그리고 축열량에 대한 방열량의 비를 통해 다음과 같이 효율을 계산하였다.

$$\eta = \frac{Q_{discharging}}{Q_{charging}} \times 100 \quad (6)$$

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Zeolite 13x의 축열과정(흡열반응)에서의 온도 및 습도 변화

흡열반응 실험은 팬과 코일 히터를 동시에 가동하며 시작된다. 본 실험에서는, 공급해주는 공기의 온도에 따른 축열량에 대한 방열량의 비율을 비교해보기 위해, 실험마다 공기의 온도를 각각 50°C , 100°C , 150°C , 200°C 로 다르게 유지시켜주었다.

흡열반응 실험에서는 Zeolite 13x에 흡착되어있던 물 분자가 제대로 탈착되었는지가 중요하기 때문에, Zeolite 13x의 온도가 전체적으로 적정온도에 도달한 후, 출구부분에서의 절대습도가 입구부분에서의 절대습도와 같아질 때까지 흡열반응 실험을 진행하였다. 흡열반응에서의 시간에 따른 온도와 습도의 변화를 나타낸 그래프는 Fig. 5~ Fig. 7과 같다. 각 그래프는 흡열반응에서의 온도 및 습도의 변화의 경향성을 나타낸 그래프로, 공급하는 공기의 온도가 150°C 일 때의 자료를 사용하였다.

온도의 경우, 코일히터에 의해 고온이 된 공기가 Zeolite 13x의 아랫면부터 접촉하게 되기 때문에, 반응조의 아랫면에서부터 윗면으로 순차적으로 Zeolite 13x의 온도가 상승하게 된다.

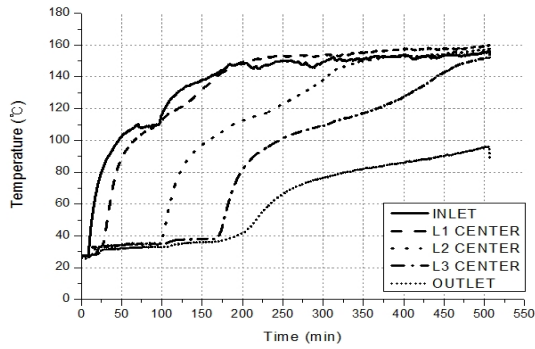


Fig. 5 Temperature distribution in charging.

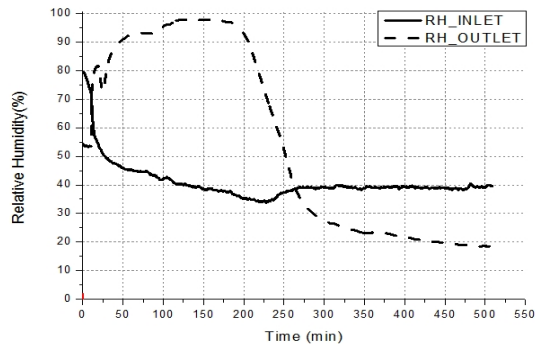


Fig. 6 Relative humidity distribution in charging.

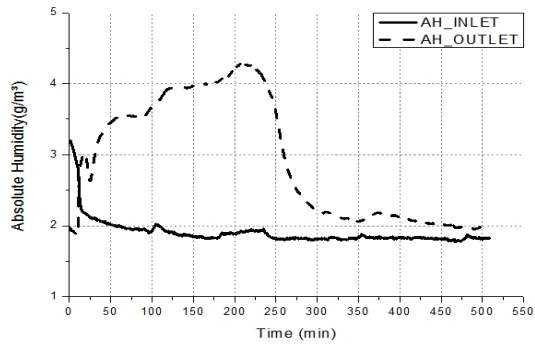


Fig. 7 Absolute humidity distribution in charging.

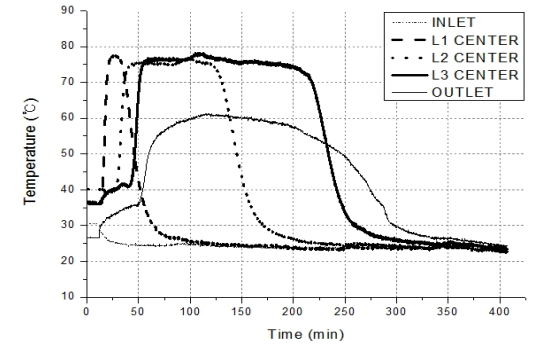


Fig. 8 Temperature distribution in discharging.

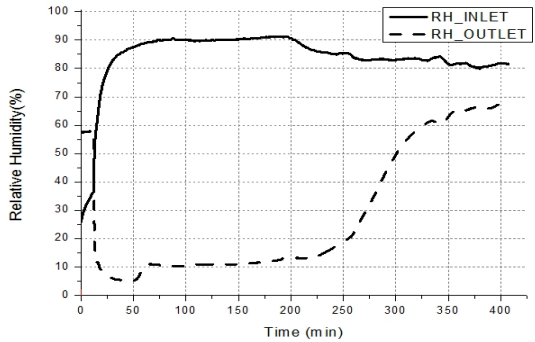


Fig. 9 Relative humidity distribution in discharging.

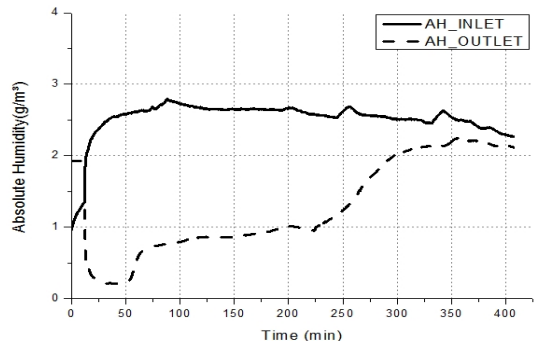


Fig. 10 Absolute humidity distribution in discharging.

3.2 Zeolite 13x의 방열과정(발열반응)에서의 온도 및 습도 변화

발열반응 실험은 팬과 가습기를 동시에 가동하며 시작된다. 이때, 실험장치에 공급되는 공기의 온도는 실험실 내부의 온도로 동일하게 유지되었다. 발열반응 실험에서는 열전대를 이용하여 Zeolite 13x가 물과 반응하여 발생시키는 열에 의한 온도상승을 측정하게 된다.

습한 공기가 Zeolite 13x의 밑면부터 공급되는 구조이기 때문에 아랫면부터 윗면으로 순차적으로 온도가 상승하는 것을 확인할 수 있는데, 출구부분의 온도가 실험실 내부 온도(입구부분의 온도)와 10°C 차이가 날 때까지 실험을 진행하였다. 이때, 흡열반응 실험에서의 실험 종료 시점(입구와 출구의 절대습도가 같아지는 시점)과 발열 반응 실험에서의 실험 종료 시점의 기준이 다르다는 것을 알 수 있는데, 이는 실험이 발열반응에 의해 생성되는 열을 난방에 이용하는 것을 전제로 하고 있으며, 이 경우에는 입구와 출구의 절대습도의 차이 보다 입구와 출구에서의 공기의 온도차가 더 의미 있는 변수라고 판단했기 때문이다. 발열반응 실험에서의 시간에 따른 온도와 습도, 수증기량의 변화는 Fig. 8~Fig. 10과 같다. 각 그래프는 흡열반응에서의 온도 및 습도의

변화의 경향성을 나타내기 위한 그래프로, 흡열반응 실험에서 사용한 그래프와 동일하게, 공급하는 공기의 온도가 150℃일 때의 자료를 사용하였다.

3.3 Zeolite 13x의 열저장밀도 분석

실험에서 얻은 데이터를 이용하여 축열량과 방열량, 그리고 그에 따른 열저장밀도와 열저장 효율을 계산하였다.

실험은 각 온도(50℃, 100℃, 150℃, 200℃)마다 6번씩 진행하였으며, 각 온도에 따른 질량당 열에너지 저장밀도, 부피당 열에너지 저장밀도를 나타낸 그래프는 각각 Fig. 11, Fig. 12와 같다. 또한, Table 2는 6번 진행한 실험의 평균값을 정리한 표이다. 그리고 각 실험에서 얻은 단위 부피당 열에너지 저장밀도를 이용하여 각 실험 데이터 간 표준편차를 계산하였다.

물을 이용한 현열축열에서의 열에너지 저장밀도가 167.4 MJ/m³이며, 파라핀(C28H58)을 이용한 잠열축열에서의 열에너지 저장밀도는 316.8 MJ/m³이라고 알려져 있다.⁽⁵⁾ 이와 비교하여, Zeolite 13x를 이용한 축열 시스템에서 100℃ 이상의 온도로 축열할 경우 기존의 방식보다 열에너지 저장밀도가 더 높다는 것을 확인할 수 있다.

3.4 Zeolite 13x의 열저장 효율 분석

열저장 효율을 분석해본 결과, 축열과정에서 공기의 온도를 50℃로 낮게 공급해주는 경우, 효율이 51.2%로

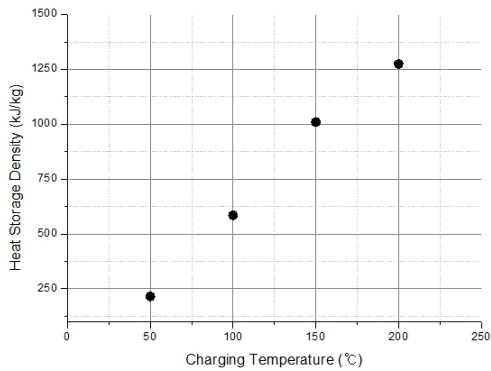


Fig. 11 Heat storage density by mass.

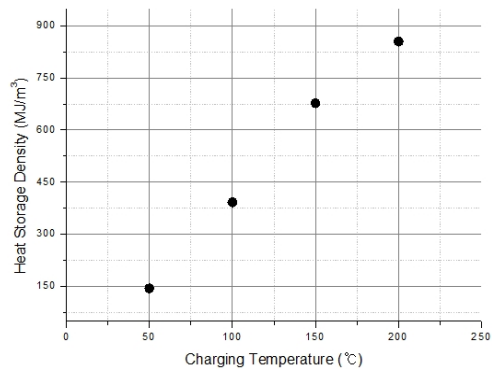


Fig. 12 Heat storage density by volume.

Table 2 Experimental data with Zeolite 13x with respect to temperature of heating reaction

	50℃	100℃	150℃	200℃
Time[min]	338.58	411.47	525.83	609.47
Mass[kg]	8.0	8.0	8.0	8.0
Volume[m ³]	0.0119	0.0119	0.0119	0.0119
$Q_{charging}$ [MJ]	3.36	11.90	20.28	26.35
$\rho_{m,charging}$ [kJ/kg]	419.6	1487.5	2535.2	3293.1
$\rho_{V,charging}$ [MJ/m ³]	281.4	997.5	1700.1	2208.3
$Q_{discharging}$ [MJ]	1.72	4.68	8.08	10.19
$\rho_{m,discharging}$ [kJ/kg]	215.1	584.5	1009.6	1274.3
$\rho_{V,discharging}$ [MJ/m ³]	144.2	392.0	677.1	854.7
η [%]	51.2	39.3	39.8	38.7
σ [MJ/m ³]	10.8	29.8	21.7	20.6

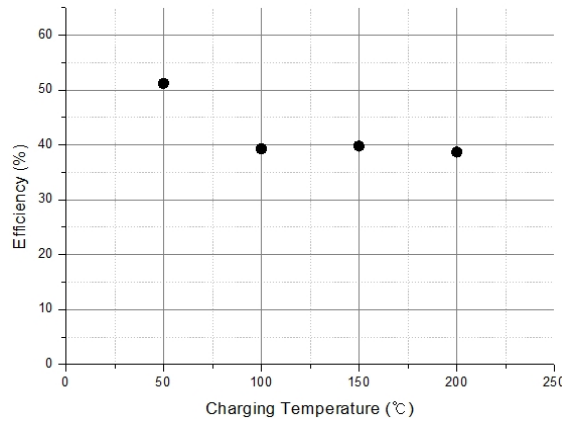


Fig. 13 Efficiency of heat storage density.

가장 높았고, 공기의 온도를 상대적으로 높게(100~200°C) 공급해주는 경우, 효율이 40% 정도로 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 이는 파라핀을 이용한 잠열축열의 경우 효율이 약 95% 정도로 측정된 것에 비해 전체적으로 다소 낮다는 것을 알 수 있다.⁽⁶⁾ 공급해주는 공기의 온도에 따른 열저장 효율을 나타낸 그래프는 Fig. 13과 같다.

Zeolite 13x의 수분 탈착온도는 약 180°C라고 알려져 있으며,⁽⁷⁾ 그보다 낮은 온도의 공기를 공급하는 경우에는 Zeolite 13x에서 수분이 제대로 탈착되지 않을 것이라는 것을 알 수 있다. 하지만, 실제로 180°C보다 낮은 온도의 공기를 공급해줄 때에도 흡착되어있는 수분을 탈착시킬 수 있다.⁽⁸⁾ 그리고 낮은 공기를 공급해줄 때 가장 높은 열저장 효율을 보이는 것은 축열과정에서 낮은 온도의 공기를 공급할 때, 절대적으로 적은 양의 수분이 탈착되었음에도 불구하고, 높은 온도의 공기를 공급해줄 경우 그만큼 열에너지를 많이 공급해주어야 하기 때문에, 그 상대적인 비율이 낮아지는 것이라고 판단할 수 있다.

또한, 앞서 언급했듯이 축열재로 이용되는 여러 염수화물과는 다르게 Zeolite 13x는 과수화 반응에 의해 비가역적인 반응을 하지 않고 여러 번 반복해서 축열과정과 방열과정을 반복해도 축열되는 양과 방열되는 양이 큰 차이가 없다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

Zeolite 13x의 탈착·흡착반응을 이용한 열저장 실험의 결과 얻어진 결론은 다음과 같다.

- (1) 실험을 통해, 이전까지 제습용으로 많이 사용되던 Zeolite는 그 흡착열을 이용하여 열저장을 하는 축열 시스템에서도 이용이 가능하다는 것을 알 수 있었다.
- (2) Zeolite 13x를 이용한 축열 시스템에서는 축열재로 사용한 Zeolite 13x가 염화칼슘처럼 굳는 문제가 발생하지 않았기 때문에, 축열과 방열을 여러 번 반복하여도 성능 측면에서 손실이 거의 관측되지 않을 정도로 반복재생성이 좋다는 것을 알 수 있었다.
- (3) Zeolite 13x는 180°C의 고온뿐만 아니라 그 이하의 온도에서도 잘 작동되고, 특히 50°C의 낮은 온도에서도 열저장이 가능하다는 것을 확인하였다. 또한, 열저장 효율은 저온으로 축열과정을 진행할 때가 높은 온도로 축열과정을 진행할 때보다 오히려 더 높아진다는 것을 확인할 수 있었다.
- (4) Zeolite 13x를 이용한 축열 시스템에서 100°C 이상의 온도로 축열과정을 진행할 경우, 열에너지 저장밀도가 현열 축열방식이나 잠열 축열방식에 비해 높다는 것을 알 수 있다. 즉, 실제로 축열 시스템을 구축할 때 Zeolite 13x를 축열재로 사용할 경우, 시스템의 부피가 줄어드는 장점이 있다.
- (5) 축열량에 대한 방열량의 비율인 축열 효율은 파라핀을 이용한 잠열축열의 경우 약 95%로 상당히 높는데 비해, 본 실험에서 Zeolite 13x의 효율은 약 40%로 상대적으로 낮다는 것을 알 수 있었다. 따라서, 향후 Zeolite 13x를 이용한 축열 시스템을 실제로 적용시키기 위해서는, 축·방열 반응조의 내부 구조개선 등을 통해 열손실을 줄여 열저장 효율을 높일 수 있는 방법들에 대한 연구가 필요하다.

References

1. Kim, H. S., Byun, W. H., Jung, H. S., Hwang, K. Y., and Kim, K. H., 2015, Experimental Study on Calcium Chloride impregnated Perlite for Thermochemical Heat Storage, Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, Vol. 27, No. 3, pp. 123-127.
2. Song, J. S., Sharma, P., Kim, B. J., Kim, M. Z., Han, M. H., and Cho, C. H., 2014, Absorption of water vapor on zeolites of different framework types and alkali ions, Journal of Energy Engineering, Vol. 23, No. 4, pp. 160-168.
3. 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.
4. Camuffo, D., 2014, Microclimate for Cultural Heritage(Second Edition), pp. 49-76.
5. Mette, B., Kerskes, H., Drück, H., Müller-Steinhagen, H., 2013, New highly efficient regeneration process for thermochemical energy storage, Applied Energy, Vol. 109, pp. 352-359.
6. Aydin, D., Casey, S. P., and Riffat, S., 2015, The latest advancements on thermochemical heat storage systems, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 41, pp. 356-367.
7. Yim, C. S., Kim, J. K., Cho, N. C., and Kim, Y. K., 1991, A Study on Comparison of Heat Transfer Characteristic and Heat Storage Capability of $C_{28}H_{58}$ and $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$, Solar Energy, Vol. 11, No. 2, pp. 41-50.
8. Lee, S. W., Na, Y. S., An, C. D., and Lee, M. Y., 2012, Comparison of Desorption Characteristics of Water Vapor on the Types of Zeolites, Journal of the Environmental Sciences, Vol. 21, No. 12, pp. 1463-468.