

化學熱파이프의 평형 및 열수송효율

權五鵬 · 尹昌鉉*

<韓國機械研究所 熱流體機械室 · *工博>

1. 서 론

化學熱파이프(chemical heat pipe; CHP)란 종래의 열파이프(heat pipe)와 비교하여 생긴 용어이다. 열파이프는 흡열부에서 液相의 作動流體가 氣相으로 바뀌면서 해당잠열을 흡수하여 응축부에서 동일한 열량을 放出하며 작동유체는 다시 液相으로 바뀌어 증발부로 보내어져 사이클을 형성한다. 化學熱파이프도 이와 유사하나 相變化 대신 작동기체의 化學變化에 의해 반응열에 해당되는 열량을 흡열반응로에서 흡수하고 발열반응로에서 방출하는 장거리 열수송장치로써 많은 개념적 연구가 진행되었다^{1,2)}.

그림 1은 $SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + 1/2 O_2$ 반응을 이용한 화학열파이프의 개념도이다. 그림에서 보면 태양 에너지는 포물면경의 초점에 위치한 흡열반응로에 흡수되면서 SO_3 는 SO_2 와 O_2 로 분해된다. 분해된 생성물은 고온이므로 흡열반응로로 들어오는 SO_3 와 열교환되어 발열반응로로 이송되며 도중에 발열반응되어 나오는 SO_3 와 열교환되어 395°의 온도로 발열반응로의 촉매층을 통과하게 된다. 이때 발생된 열은 축열조에 저장되어 고압수증기 생산에 사용된다.

화학열파이프에 사용되는 작동유체는 반응물과 생성물 사이에 가역반응이 가능한 것이라야 되며 副反應(side reaction)이 가능한 限 발생되지 않고 응축성분이 없어야 하며, 독성이나 부식성이 적어야 한다.³⁾ Chubb¹⁾, Carden²⁾ 및

Eisenstadt⁴⁾ 등은 여러가지 작동유체에 대해 조사하였으며 표 1에 이러한 작동 유체들을 보인다. 표 2는 표 1에 보인 몇가지 주요 작동기체들의 특성비교를 나타내고 있다. 이 중에서 H_2O+CH_4 는 다른 기체들에 비하여 독성이 가장 낮음을 알 수 있다.

이들 중 SO_3 사이클($SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + 1/2 O_2$)과 CO_2-CH_4 사이클($CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$)이 가장 관심

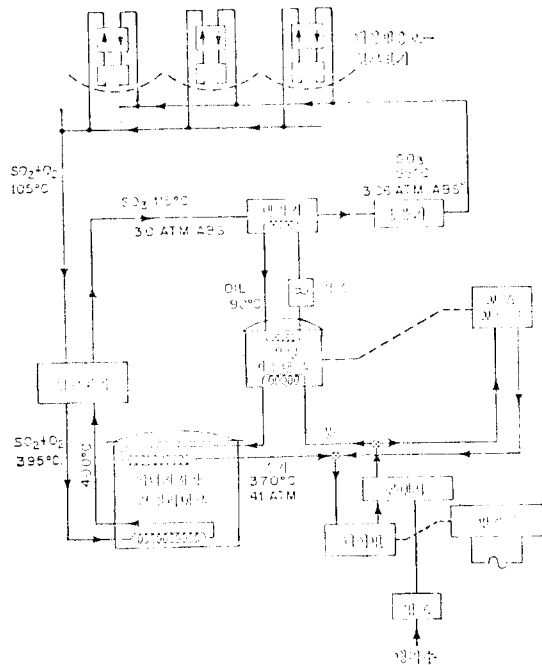


그림 1. SO_3 반응사이클($SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + 1/2 O_2$)을 이용한 化學熱 파이프 시스템

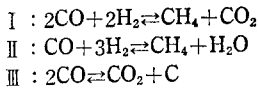
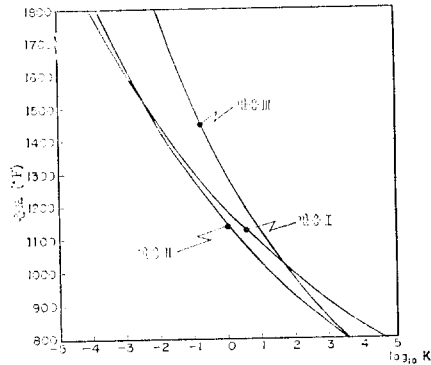


그림 2. 各反應의 平衡常數

$$k_3 = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}^2} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{-1} \quad (2-3)$$

여기서 p_0 는 1기압, p 는 평형압력, x 는 각 성분의 몰 분율이다. 평형상수는 온도만의 함수이며 온도에 따른 k_1 , k_2 , k_3 의 값이 그림 2에 나타나 있다.”

반응 前後에서의 질량보존의 법칙으로부터 다음과 같은 관계를 구할 수 있다.

$$m = \frac{X_{\text{H}_2}}{X_{\text{CO}}} = \frac{2x_{\text{CH}_4} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{H}_2\text{O}}}{2x_{\text{CH}_4} + x_{\text{CO}} - x_{\text{H}_2\text{O}} + 2x_{\text{C}}} \quad (2-4)$$

$$n = \frac{X_{\text{CO}_2}}{X_{\text{CO}}} = \frac{-x_{\text{CH}_4} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{H}_2\text{O}} - x_{\text{C}}}{2x_{\text{CH}_4} + x_{\text{CO}} - x_{\text{H}_2\text{O}} + 2x_{\text{C}}} \quad (2-5)$$

여기서 X 는 초기에 주입한 각 성분의 몰수이며 x_{C} 는 기체 1몰에 대해 생성되는 고체 탄소의 몰분율이다. m 과 n 은 각각 초기에 주입한 H_2 와 CO , CO_2 와 CO 의 몰비를 나타내며 임의로 주어지는 값이다. 마지막으로 각 기체성분의 몰분율의 합은 1이므로

$$x_{\text{CH}_4} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \quad (2-6)$$

식 (2-1)에서 식 (2-6)을 모두 종합하여 보면 未知의 몰분율 6개에 관하여 서로 독립적인 6개의 식이 연립하여 있으므로 그 값을 구할 수 있다. 때에 따라서는 (1-3)의 탄소 석출 반응이 일어나지 않으며 윗식들을 풀 때 x_{C} 의 값이 음으로 나타나게 된다. 따라서 이 경우에는 x_{C} 의 값을 0으로 취하고 식 (2-3)을 제외한 5개의

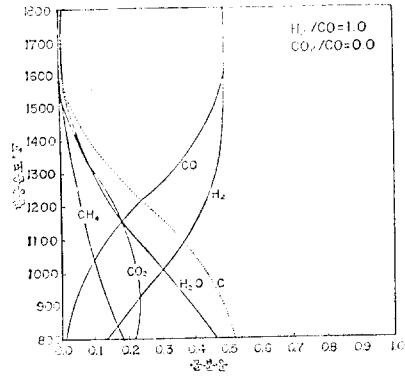


그림 3. 初期의 가스 入力比를 $\text{CO} : \text{H}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 1 : 0$ 으로 하였을 경우 1기압 및 各溫度下에서의 平衡몰분율

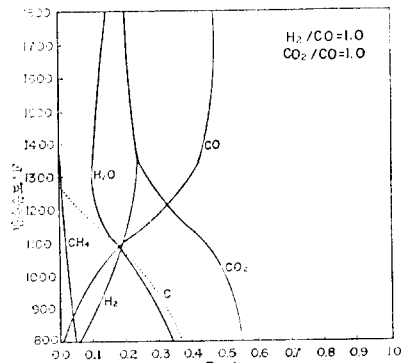


그림 4. 初期의 가스 入力比를 $\text{CO} : \text{H}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 1 : 1$ 로 하였을 경우 1기압 및 各溫度下에서의 平衡몰분율

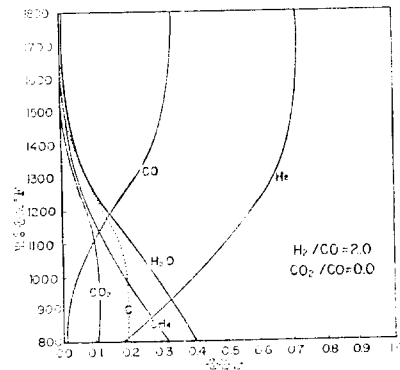


그림 5. 初期의 가스 入力比를 $\text{CO} : \text{H}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 2 : 0$ 로 하였을 경우 1기압 및 各溫度下에서의 平衡몰분율

주입 성분비를 얻을 수 없음을 알 수 있다. 그림에서 보듯이 $m=5, n=0$ 인 경우를 제외한 모든 경우 저온측에서 탄소가 석출되어 화학열파이프 사이클을 구성하는 데 부적합하다. $m=5, n=0$ 과 같이 수소를 과잉으로 주입할 경우 저온도범위에 걸쳐 탄소가 석출되지 않음은 물론 (1-2)의 반응이 支配의임을 알 수 있다. 그림 8은 $0 \leq m \leq 6, 0 \leq n \leq 5$ 의 초기 주입가스 몰비에 대하여 온도에 따른 탄소 석출 경계선을 보여준다. 각 온도에 해당하는 곡선을 경계로 화살표 방향이 탄소가 석출되지 않는 구역을 묘사한다. 그림에서 보듯이 온도가 높을수록 탄소 석출 구역이 좁아지나 $800 \sim 1000^\circ\text{F}$ 에서는 반대로 커짐을 알 수 있다.

3. 화학열파이프의 열수송효율

화학열파이프의 흡열 및 발열반응의 사이클은 그림 9와 같다. 그림에서 사용된 기호는

- T_{endo} ; 흡열반응온도
- T_{exo} ; 발열반응온도
- T_{line} ; 파이프라인의 온도
- Q_{endo} ; 흡열반응온도에서 흡열된 열량
- Q_{exo} ; 발열반응온도에서 발열된 열량
- Q_A ; A측 가스를 T_{line} 으로부터 T_{endo} 까지 올리는 데 필요한 열량
- Q_B ; B측 가스를 T_{line} 으로부터 T_{exo} 까지 올리는 데 필요한 열량
- $Q_{A'}$; A측 가스가 T_{exo} 로부터 T_{line} 까지 떨어질 때의 열량
- $Q_{B'}$; B측 가스가 T_{endo} 로부터 T_{line} 까지 떨어질 때의 열량

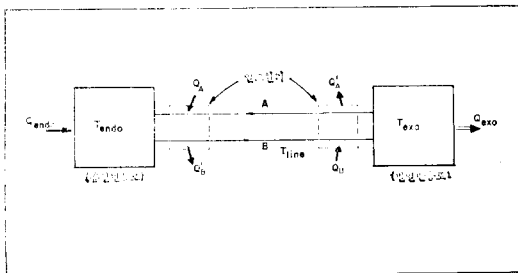


그림 9. 화학열 파이프사이클

이며 $Q_A, Q_B, Q_{A'}$ 및 $Q_{B'}$ 은 열교환기의 온도효율의 함수이다. 열교환기에서 저온측 가스의 온도효율(η_c)은 다음처럼 정의된다.⁹⁾

$$\eta_c = \frac{T_{C_2} - T_{C_1}}{T_{h_1} - T_{C_1}} \quad (3-1)$$

여기서 T_{C_1}, T_{C_2} 는 각각 저온측 가스의 入口 온도, T_{h_1} 은 고온측 가스의 열교환기 入口 온도를 나타낸다. 따라서 그림 9로부터 T_{C_1} 은 T_{line} 이고 T_{h_1} 은 흡열측 열교환기에서 T_{endo} , 발열측 열교환기에서 T_{exo} 가 된다.

흡열반응을 위해 가해진 열량 Q_{in} 과 발열반응으로부터 실제 얻을 수 있는 열량 Q_{out} , 그리고 손실열량 Q_{loss} 는

$$Q_{\text{in}} = Q_{\text{endo}} + Q_A(\eta_c) \quad (3-2)$$

$$Q_{\text{out}} = Q_{\text{exo}} - Q_B(\eta_c) \quad (3-3)$$

$$Q_{\text{loss}} = Q_{A'}(\eta_c) + Q_{B'}(\eta_c) \quad (3-4)$$

따라서 열수송효율 η 는

$$\eta = \frac{Q_{\text{out}}}{Q_{\text{in}}} = \frac{Q_{\text{exo}} - Q_B(\eta_c)}{Q_{\text{endo}} + Q_A(\eta_c)} \quad (3-5)$$

열수송효율을 계산하기 위해서는 우선 적절한 초기 주입 몰비를 갖는 작동유체에 알맞는 반응온도 및 파이프라인 온도를 취하여야 한다. 작동유체가 兩側 반응로 통과시 평형성분이 달라지고 이에 따른 계산량이 많아진다. 실제 사이클 운영에 있어서, 탄소 석출을 피하므로 그림 7에 보인 성분을 갖는 사이클을 평형상태로 운전한다고 가정한다. 따라서 $5\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2$ 의 가역반응 시 열수송효율을 계산하는 것으로 그림 10에 온도에 따른 A 및 B측의 엔탈피 변화를 참고문헌 (10)의 표를 이용하여 나타내었다. 흡열 및 발열반응온도는 메탄화-재생반응에서 보통 $900^\circ\text{C}, 400^\circ\text{C}$ 로 각각 취하고^{11, 12, 13)} 응축성분(H_2O) 때문에 $T_{\text{line}} = 105^\circ\text{C}$ 로 취하기로 한다. 그림 10에 열교환기를 설치하지 않았을 때 ($\eta_c = 0$)의 열수송효율 계산을 위한 열량을 참고로 도시하였으며 이때 $\eta = 44.2\%$ 임을 알 수 있다. 그림 11은 열교환기 효율에 따른 열수송효율의 변화를 나타내며 44.2% ($\eta_c = 0$ 일 때)로부터 단조롭게 증가함을 볼 수 있다. 반응로를 통과한 작동유체가 T_{line} 까지 냉각될 때의 열량이 반응물로 들어가는 가스를 가열하는 데

메탄화-재생반응을 화학열파이프사이클에 이용할 때 장애요인의 하나인 탄소 석출 문제는 주어진 온도에 따라 초기 주입가스 물비를 적절히 배합함으로써 피할 수 있으며 초기 주입가스 중 CO 량에 비해 CO₂ 량을 줄이고 H₂ 량을 과잉 공급하면 넓은 온도범위에서 탄소 석출을 막을 수 있다.

메탄화-재생반응을 이용한 열수송효율은 送電 효율보다 다소 떨어지나 최종으로 필요한 에너지 형태가 熱인 경우 화학열파이프 시스템이 이용하는 것이 더 유리하다고 생각된다.

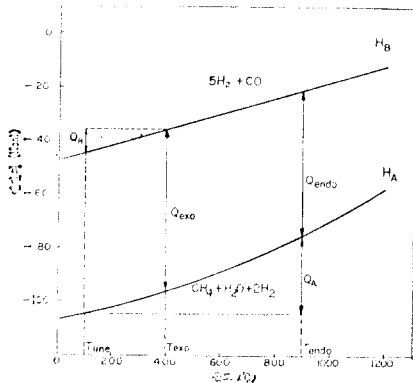


그림 10. $5H_2 + CO \rightleftharpoons CH_4 + H_2O + 2H_2$ 의 열탄피

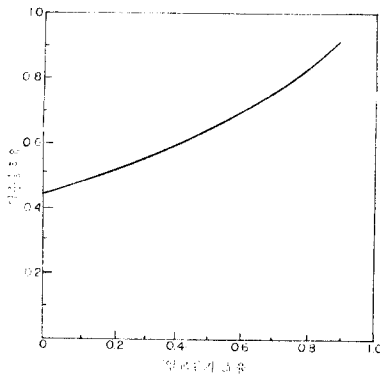


그림 11. 열교환기 효율에 따른 열수송효율

모두 소요됐다고 가정할 때의 온도효율은 87%이다. 따라서 실제 온도효율을 이보다 작은 80% 정도로 잡으면 열수송효율은 84%가 된다. 이 값은 기존 送電시스템의 送電효율이 90% 정도¹⁴⁾이므로 열수송효율 면에서는 다소 떨어지나 최종의 에너지가 열에너지 형태로 필요한 경우 열-전기 변환효율을 고려할 때 화학열파이프 시스템이 더 유리하다고 판단된다.

4. 결 론

이상과 같은 평형 및 효율 계산으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

참 고 문 헌

1. T.A. Chubb, Analysis of Gas Dissociation Solar Thermal Power System. *Solar Energy*, 17;129, (1975).
2. P.O. Carden, Energy Corradation Using The Reversible Ammonia Reaction. *Solar Energy*, 19;365, (1977).
3. H.F. Hamil, A Review of Thermal Energy Transport and Energy Storage in Molten Salts. SWRI Project, 17-6456-105, (1981).
4. M.M. Eisenstadt and K.E. Cox, Hydrogen Production From Solar Energy. *Solar Energy*, 17;59, (1975).
5. T.A. Chubb, J.J. Nemecek, D.E. Simmons, Application of Chemical Engineering to Large Scale Solar Energy. *Solar Energy*, 20;219, (1978).
6. R.E. Reitmeir, K. Atwood, H.A. Bennet Jr., and H.M. Baugh, Production of Synthesis Gas by Reacting Light Hydrocarbons with Steam and Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem.*, 40; 620, (1948).
7. T.A. Chubb, Characteristics of CO₂-CH₄ Reforming-Methanation Cycle Relevant to the Solchem Thermochemical Power System. *Solar Energy*, 24;341, (1980).
8. G.A. Mills, F.W. Steffgen, *Catalysis Reviews*, 8;2, (1973)

9. 尾花英朗, 熱交換器設計, p.7, 工學圖書株式會社, (1974).
 10. R.S. Benson, Advanced Engineering Thermodynamics, pp. 280~313, Pergamon Press, (1967).
 11. T.A. Chubb, Solchem Thermochemical Power. NRL Review, July 1980; Design News 2-4-8; 37, (1981).
 12. T.A. Chubb, J.J. Nemcek, D.E. Simmons, J.H. McCrary, G.E. McCrary, Thermochemical Receiver and Chemical Furnace

Studies. Proc. 1981 Meeting of the American Section of the International Solar Society, Philadelphia, Pennsylvania, 1981; Chemical Conversion of Solar Energy, Modern Power System 1. No.7, 31, (1981).
 13. T. A. Chubb, J. J. Nemecek, D. E. Simmons, Thermochemical Receiver and Chemical Furnace Studies. Solchem Preprint 81-1, New Mexico State University, (1981).
 14. 趙建瓚, 送電工學, 文運堂, (1975).



(359 페이지에서 계속)

要約하면 이미 建設되어 現在 運轉中인 보일러는 管壁溫度를 均一化하여 과열되는 튜우브數를 되도록 감소시켜 스케일 生成 억제를 하고 이미 生成된 스케일은 블로우잉(blowing) 또는 管外 除去하는 方法을 취하고 앞으로 新設되는 보일러는 內層스케일이 生成되는 要因이 되는 管內面의 結晶粒度가 細粒化된 管이나 高 Cr 스테인레스 鋼 및 Cr 도금처리된 管 등을 經濟性を 감안 選定하는 것이 바람직하다.

앞으로 水蒸氣酸化 스케일에 對한 問題는 研究 및 檢討가 계속 進行되어 根本的 解決을 하여야 할 것이다.

參 考 文 獻

1. 防蝕技術 1981, Vol. 30.
 스테인레스鋼의 粒界應力腐蝕
 2. 防蝕技術 1976, Vol. 25.
 보일러 過熱器 스테인레스管의 水蒸氣酸化
 3. 火力發電技術協會 1980, 보일러講座
 4. 火力原子力發電 1976, Vol. 27.
 보일러 過熱器管 스케일의 生成
 5. 日本金屬學會編; 鐵鋼材料便覽
 6. Metals Handbook Vol. 6,
 Welding and brazing
 7. 仁川火力 第1號機 Boiler Overhaul 報告書

