

化學熱파이프의 平衡 및 熱輸送效率

權五鵬*·宋泰浩*·尹昌鉉**

Equilibrium and Energy Transport Efficiency of Chemical Heat Pipe

Oh Boong Kwon*·Tae Ho Song*·Chang Hyun Yoon**

記 號

K : 平衡常數

m : 수소대 일산화탄소의 初期 入力比

n : 이산화탄소대 일산화탄소의 初期 入力比

p : 壓力

Q_A : A 側 가스를 T_{line} 으로부터 T_{endo} 까지 올리는 데 필요한 열량

Q_A' : A 側 가스가 T_{exo} 로부터 T_{line} 까지 떨어질 때의 열량

Q_B : B 側 가스를 T_{line} 으로부터 T_{exo} 까지 올리는 데 필요한 열량

Q_B' : B 側 가스가 T_{endo} 로부터 T_{line} 까지 떨어질 때의 열량

Q_{endo} : 흡열반응온도에서 흡열된 열량

Q_{exo} : 발열반응온도에서 발열된 열량

Q_{in} : 흡열반응을 위해 가해진 열량

Q_{loss} : 손실열량

Q_{out} : 발열반응으로부터 실제 얻을 수 있는 열량

T_{C1} : 低溫側 가스의 열교환기 入口에서의 온도

T_{C2} : 低溫側 가스의 열교환기 出口에서의 온도

T_{endo} : 흡열반응온도

T_{exo} : 발열반응온도

T_{h1} : 高溫側 가스의 열교환기 入口에서의 온도

T_{line} : feed line 온도

X : 初期에 주입한 각 성분의 몰數

x : 평형상태에서 각 성분의 몰분율

η : CHP 시스템의 열수효율

η_c : 열교환기의 온도효율

1. 序 論

化學熱파이프(Cheical Heat Pipe; CHP)는 作動流體의 촉매반응에 의하여 수반되는 반응열을 흡열반응로에서 흡수하고 발열반응로에서 방출하는 장거리 열수송장치로서 많은 개념적 연구가 진행되었으나^{1),2)} T.A. Chubb 등³⁾에 의하여 처음으로 태양열에 의한 흡열반응실험이 수행되었다.

CHP에 사용되는 작동유체는 반응물과 생성물 사이에 可逆反應이 현실적으로 가능한 것이어야 하며, 副反應이 가능한 限 발생하지 않고 응축성분이 없어야 하며, 독성이나 부식성이 적어야 한다.⁴⁾ Chubb¹⁾, Carden²⁾ 등은 여러가지

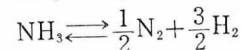
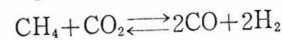
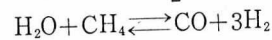
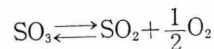


表 1. CHP의 作動流體

* 昌原本所 熱流體機械室, Member of Thermo-and Hydraulic Machinery Lab.

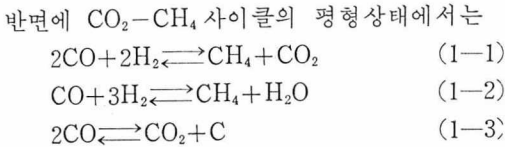
** 昌原本所 熱流體機械室長, Head of Thermo-and Hydraulic Machinery Lab., Ph. D.

註;)內的 숫자는 참고문헌의 번호임

작동유체에 대해 조사하였으며, 표 1에 주요 작동유체들을 보인다.

이들 중 SO₃ 사이클(SO₃ ↔ SO₂ + 1/2 O₂)과 CO₂-CH₄ 사이클(CH₄ + CO₂ ↔ 2CO + 2H₂)이 가장 관심있게 연구되었다. CO₂-CH₄ 사이클은 SO₃ 사이클과 비교할 때,⁵⁾

- 1) 흡열반응에서의 반응온도와 압력을 SO₃ 사이클에 비하여 낮게 유지할 수 있고,
- 2) 반응가스들에 의한 독성 및 부식성이 문제 되지 않을 정도로 적어 반응로 및 열교환기 등의 시스템 재질을 경제적으로 선택할 수 있으며,
- 3) 작동가스들의 열전도율이 같은 온도에서 SO₃ 사이클에 비하여 10 배 정도로 높다.



와 같은 반응들이 공존하게 되므로,

- 1) 副反應으로 인한 반응역학(Reaction Kinetics)의 解析이 복잡하며,⁶⁾
- 2) 응축성분(H₂O)의 생성과 탄소석출 문제가 해결되어야 한다.

응축성분 생성時, 액상과 기상의 작동유체를 동시에 다루어야 하므로 시스템의 설계가 복잡해져 경제성과 관련된다. 그러나 반응로에서 탄소가 석출되면 압력손실이 증가되고 촉매의 활성도가 감소되어 시스템효율이 저하되므로 이를 제거하기 위한 노력이 계속되었으나 사이클에 적용하기 어렵거나⁷⁾ 실험에 의한 단편적 결과⁸⁾가 발표되었을 뿐이다.

본 보고서에서는 CO₂-CH₄ 사이클(메탄화-再生反應)에 對한 작동유체의 평형성분을 구하고 탄소가 석출되지 않는 條件과 탄소가 석출되지 않는 상태에서 CHP 시스템을 작동했을 때, CHP 시스템의 열수송효율을 구하였다.

2. 메탄화-再生反應에서의 평형

H₂와 CO 및 CO₂를 적당한 비율로 반응시킬

때 평형상태에서의 各生成成分의 物分율을 구해보자. 식(1-1), (1-2) 및 (1-3)에 보인 세 가지 반응의 평형상수를 각각 K₁, K₂, K₃라고 하면,

$$K_1 = \frac{x_{CH_4} x_{CO_2}}{x_{CO}^2 x_{H_2}^2} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-2} \quad (2-1)$$

$$K_2 = \frac{x_{CH_4} x_{H_2O}}{x_{CO} x_{H_2}^3} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-2} \quad (2-2)$$

$$K_3 = \frac{x_{CO_2}}{x_{CO}^2} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-1} \quad (2-3)$$

여기서 p₀는 1기압이다. 평형상수는 단지 온도만의 함수이며 온도에 따른 K₁, K₂ 및 K₃의 값이 그림 1에 나타나 있다.⁷⁾

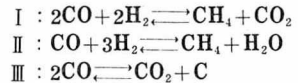
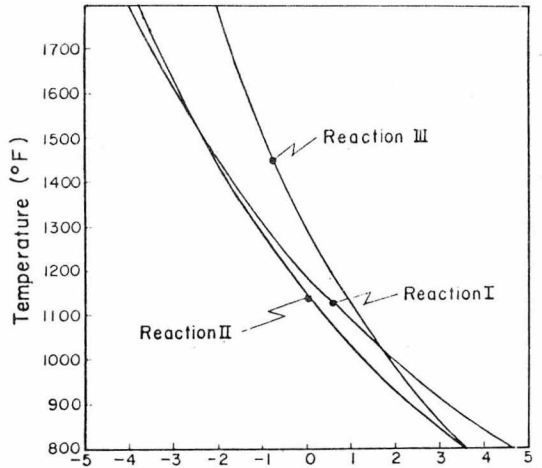


그림 1. 각 반응의 평형상수

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

$$m = \frac{X_{H_2}}{X_{CO}} = \frac{2x_{CH_4} + x_{H_2} + x_{H_2O}}{2x_{CH_4} + x_{CO} - x_{H_2O} + 2x_C} \quad (2-4)$$

$$n = \frac{X_{CO_2}}{X_{CO}} = \frac{-x_{CH_4} + x_{CO_2} + x_{H_2O} - x_C}{2x_{CH_4} + x_{CO} - x_{H_2O} + 2x_C} \quad (2-5)$$

마지막으로 각 기체성분의 物分율의 합은 1 이므로

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

식 (2-1)에서 (2-6)을 모두 조합하여 보면 未知의 물분율 6개에 관하여 서로 독립적인 6개의 식이 연립하여 있으므로 그 값들을 구할 수 있다. 때에 따라서는 식(1-3)의 탄소석출반응이 일어나지 않으며 윗 식들을 풀 때 x_c 의 값이 음으로 나타나게 된다. 따라서 이 경우에는 x_c 의 값을 0으로 취하고 식(2-3)을 제외한 5개의 식을 연립하여 풀었다. 그 계산방식은 Search Method⁹⁾ 및 Newton-Raphson Method⁹⁾를 적절히 混用하여 탄소석출이 있을 때와 없을 때의 解를 구하였다.

그림 2에서 그림 10까지는 주어진 m, n 값 및 1기압에서의 온도에 따른 평형성분의 물분율을 나타낸다. 그림에서 보듯이 동일한 n 에 대해 m 이 커질수록 탄소가 적게 석출되는 것을 알 수 있다. 1700°F 이상 고온에서의 평형성분은 $n=0$ 인 경우에는 초기주입성분과 일치하나 $n=0$ 이 아닐 때에는 초기주입성분 이외의 성분이 생기게 된다. 岡型炭素는 1300°F 이하에서 대체적으로 生成되나 그림 10에서 보듯이 $m=5, n=0$ 인 경우와 같이 수소를 과잉으로 주입할 경우에 탄소가 전혀 석출되지 않는다. 또한 CH_4 와 H_2O 만이 같은 비율로 생성되어 식(1-2)에 나타난 反應이 支配의임을 알 수 있다.

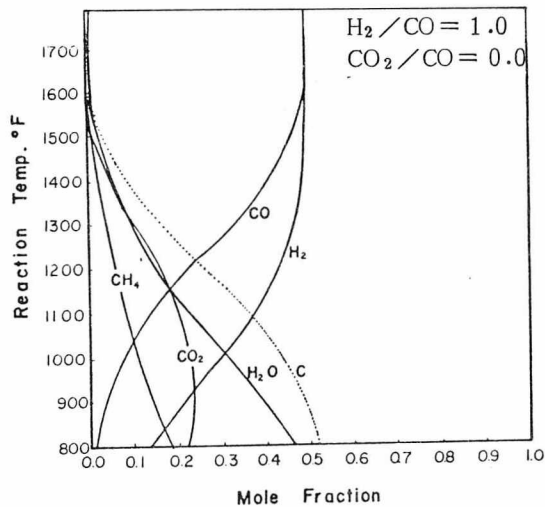


그림 2. $m=1, n=0$ 일 때의 평형물분율

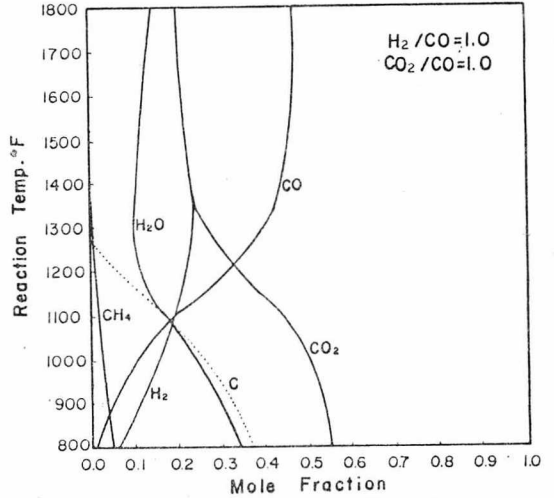


그림 3. $m=1, n=1$ 일 때의 평형물분율

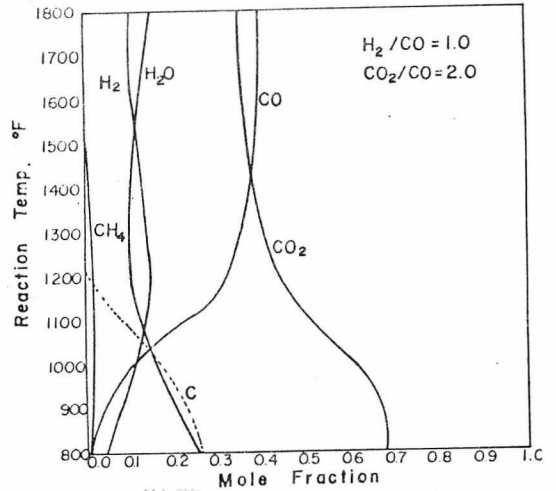


그림 4. $m=1, n=2$ 일 때의 평형물분율

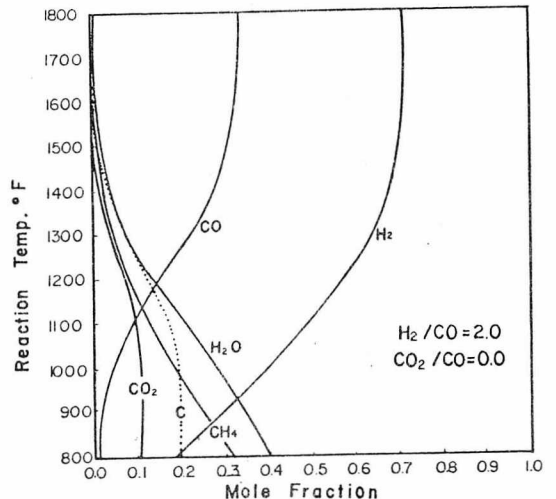


그림 5. $m=2, n=0$ 일 때의 평형물분율

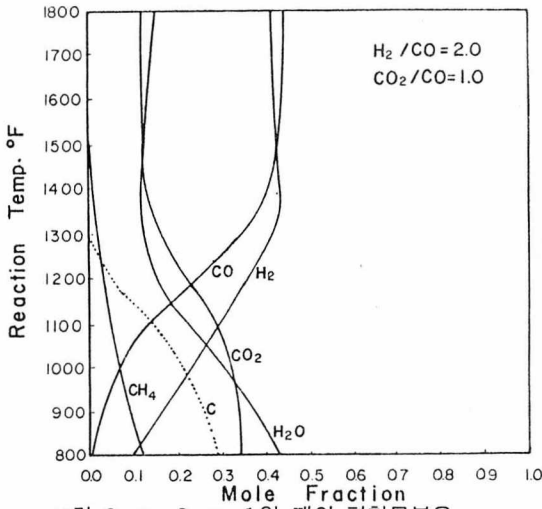


그림 6. $m=2, n=1$ 일 때의 평형물분율

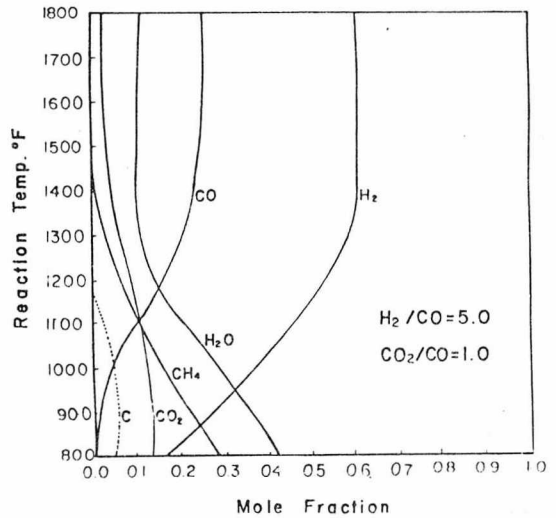


그림 9. $m=5, n=1$ 일 때의 평형물분율

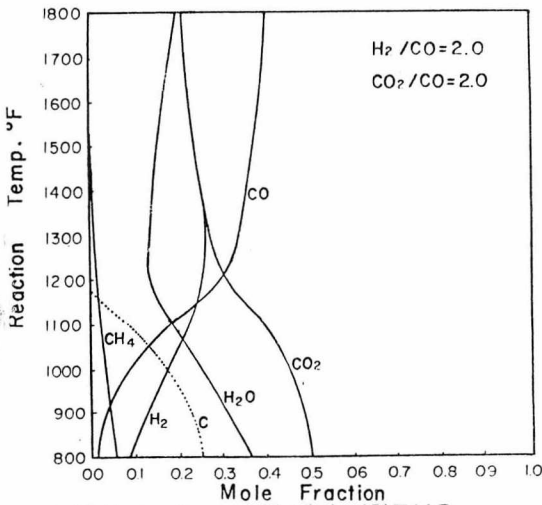


그림 7. $m=2, n=2$ 일 때의 평형물분율

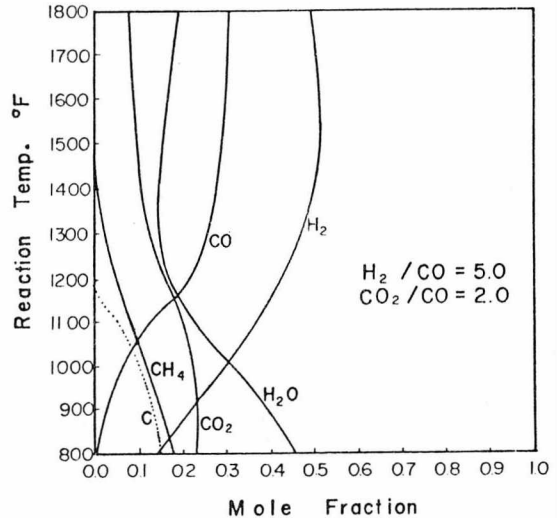


그림 10. $m=5, n=2$ 일 때의 평형물분율

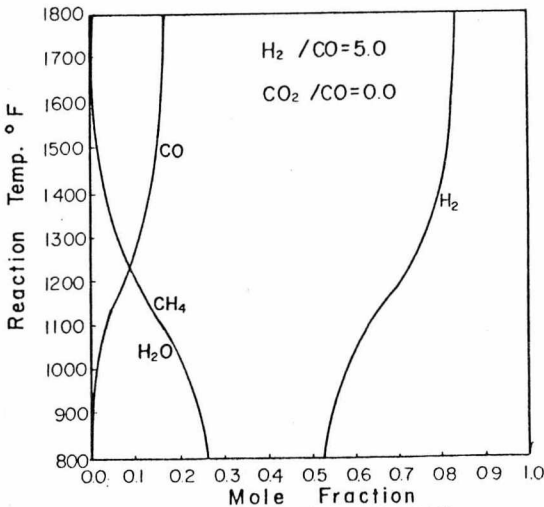


그림 8. $m=5, n=0$ 일 때의 평형물분율

그림 11은 $0 \leq m \leq 6, 0 \leq n \leq 5$ 의 초기 주입가스 몰비에 對하여 온도에 따른 탄소석출경계선을 보여준다. 각 온도에 해당하는 곡선을 경계로 화살표 방향이 탄소가 석출되지 않는 구역을 표시한다. 그림에서 보듯이 온도가 높을수록 탄소석출구역이 좁아지나 $800 \sim 1000^\circ\text{F}$ 에서는 반대로 커짐을 알 수 있다.

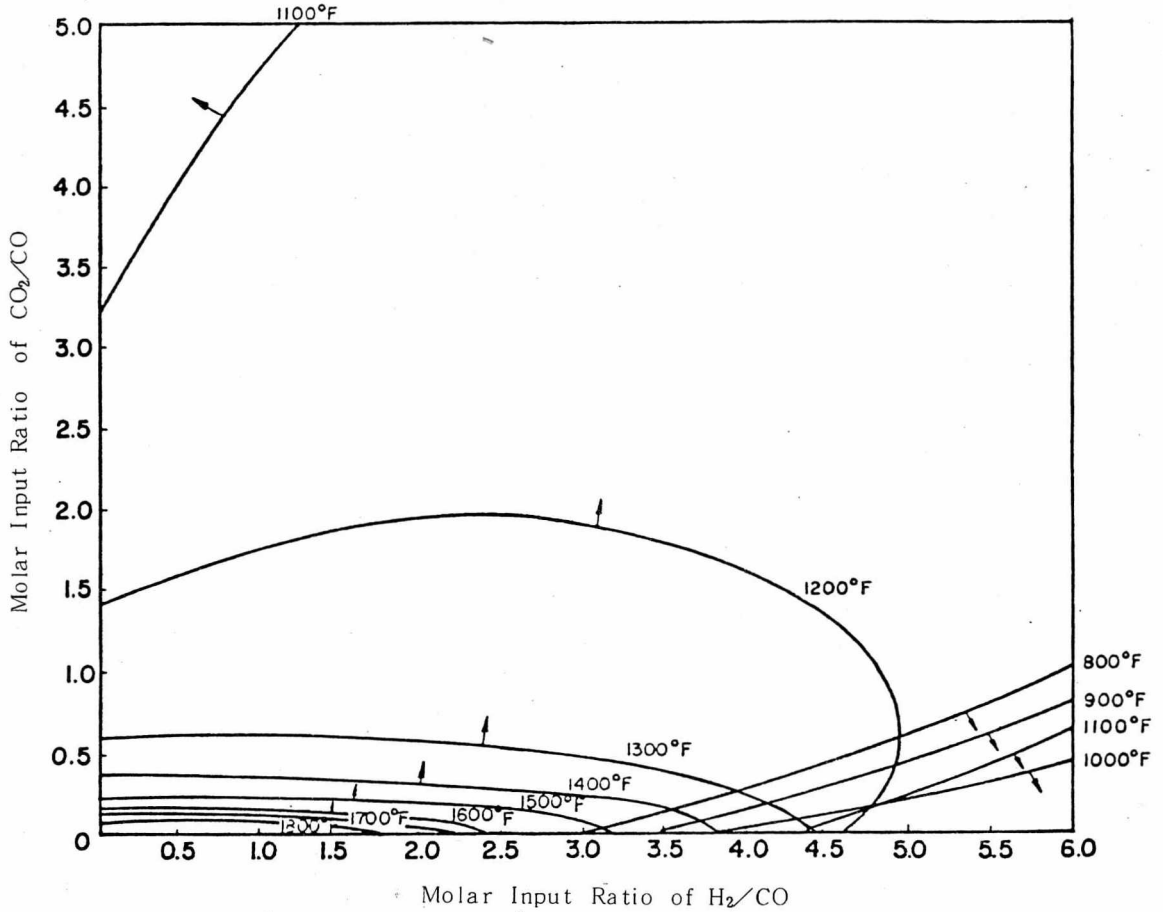


그림 11. 여러가지 초기주입가스 몰비에서의 탄소석출경계선

3. Chemical Heat Pipe 의 열수송효율

CHP 의 흡열 및 발열반응의 사이클은 그림 12 와 같다. 그림에서 $Q_A, Q_{A'}, Q_B, Q_{B'}$ 은 열교환기의 온도효율의 함수이다. 열교환기에서 低溫側 가스를 기준으로 한 온도효율(η_c)은 다음처럼 정의된다¹⁰⁾.

$$\eta_c = \frac{T_{C2} - T_{C1}}{T_{h1} - T_{C1}} \quad (3-1)$$

그림 12로부터 $T_{C1} = T_{line}$ 이고 T_{h1} 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

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

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

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

따라서 열수송효율 η 는

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

열수송효율을 계산하기 위해서는 우선 적절한 초기 주입 몰비를 갖는 작동유체를 선택하고 작동유체에 알맞는 반응온도 및 Feed line 온도를 취하여야 한다. 작동유체가 兩側 반응로 통과 시

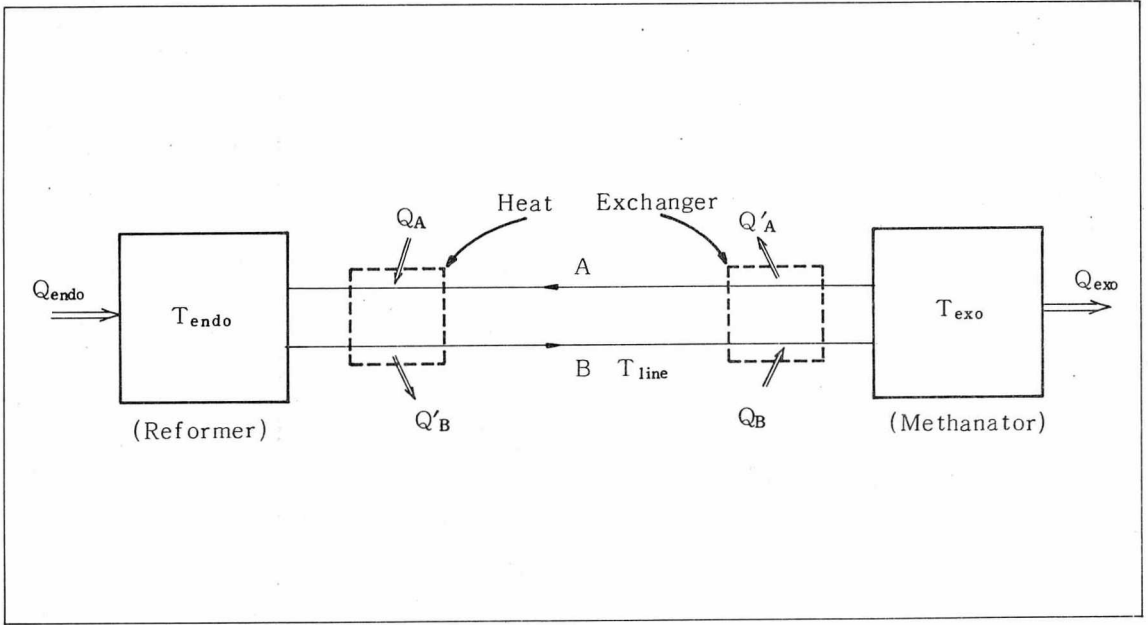


그림 12. CHP Cycle

촉매표면에 탄소가 석출되면 다음 반응로 통과 시 평형성분이 달라지고 이에 따른 계산량이 많아진다. 실제 사이클 운영에 있어서, 탄소석출을 피하므로 그림 10에 보인 성분을 갖는 사이클을 평형상태로 운전한다고 가정하였다. 따라서 $5H_2 + CO \rightleftharpoons CH_4 + H_2O + 2H_2$ 의 가역반응 시 열수송효율을 계산하는 것으로, 그림 13에 온도에 따른 A 및 B側の 엔탈피변화를 참고문헌 11)의 표를 이용하여 나타내었다. 흡열 및 발열반응온도는 메탄화-재생반응에서 보통 $900^\circ C$, $400^\circ C$ 로 각각 취하고^{12), 13), 14)} 응축성분(H_2O) 때문에 $T_{line} = 105^\circ C$ 로 취하였다.

그림 13에 열교환기를 설치하지 않았을 때 ($\eta_c = 0$)의 열수송효율 계산을 위한 열량을 참고로 도시하였으며 이때 $\eta = 44.2\%$ 임을 알 수 있다. 그림 14는 열교환기 효율에 따른 열수송효율의 변화를 나타내며 44.2% ($\eta_c = 0$)로부터 단조롭게 증가함을 볼 수 있다.

반응로를 통과한 작동유체가 T_{line} 까지 냉각

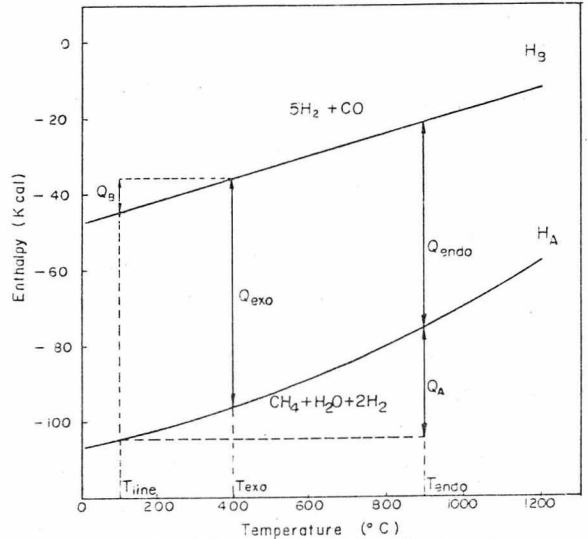


그림 13. $5H_2 + CO \rightleftharpoons CH_4 + H_2O + 2H_2$ 의 엔탈피

될 때의 열량이 반응물로 들어가는 가스를 가열하는 데 모두 소요됐다고 가정할 때의 온도효율은 87%이다. 따라서 실제 온도효율을 이보다 작은 80% 정도로 잡으면 열수송효율은 84%가 된

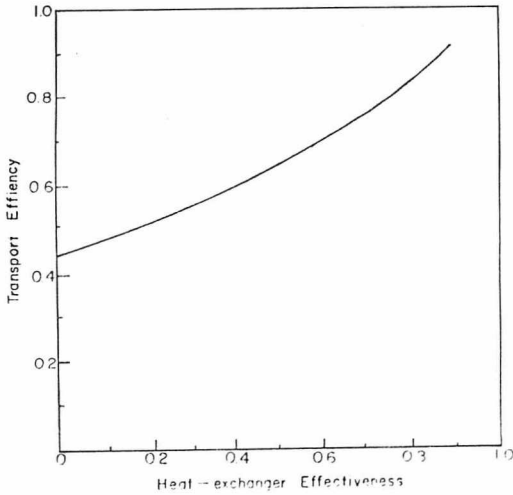


그림 14. 열교환기 효율에 따른 열수송효율

다. 이 값은 기존 送電시스템의 送電效率이 90% 정도¹⁵⁾이므로 수송효율면에서는 다소 떨어지나 최종의 에너지가 열에너지 형태로 필요한 경우 열-전기 변환효율을 고려할 때 CHP 시스템이 더 유리하다고 판단된다.

4. 結 論

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

메탄화-재생반응을 CHP 사이클에 이용할 때 장애요인의 하나인 탄소석출 문제는 주어진 온도에 따라 초기 주입가스 물비를 적절히 택함으로써 피할 수 있으며 초기 주입가스 중 CO 량에 비해 CO₂ 량을 줄이고 H₂ 량을 과잉 공급하면 넓은 온도범위에서 탄소석출을 막을 수 있다.

메탄화-재생반응을 이용한 CHP 사이클의 열수송효율은 탄소석출이 없는 경우에도 送電效率보다 다소 떨어지나 비교적 큰 값을 가지므로 최종으로 필요한 에너지형태가 熱인 경우 CHP 시스템을 이용하는 것이 더 유리하다고 생각된다.

끝으로 메탄화-재생반응에서 생기는 응축성분(H₂O)으로 인한 문제는 Feed line 온도를 100°C 이상으로 유지하므로써 피할 수 있으나, 응축

성분의 생성량을 줄이기 위하여 반응역학에 대한 더 많은 연구가 필요하다.

參 考 文 獻

- 1) T.A.Chubb, *Analysis of Gas-Dissociation Solar Thermal Power System*, Solar Energy, 17 ; 129, 1975.
- 2) P.O.Cardon, *Energy Corradiation Using the Reversible Ammonia Reaction*, Solar Energy, 19 ; 365, 1977.
- 3) T. A. Chubb, J. H. McCrary, G. H. McCrary, *Solchem Thermochemical Demonstration at White Sands Solar Furnace*, Proc. of Annular Meeting of Solar Thermal Test Facilities Users Association, Las Cruces, New Mexico, April 1980.
- 4) H.F.Hamil, *A Review of Thermal Energy Transport and Energy Storage in Molten Salts*, SWRI Project, 17-6456-105, 1981.
- 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) G.A. Mills, F.W. Steffgen, *Catalytic Methanation*, Catalysis Reviews, 8 ; 2, 1973.
- 7) 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.
- 8) T.A. Chubb, *Characteristics of CO₂-CH₄ Reforming-Methanation Cycle Relevant to the Solchem Thermochemical Power System*, Solar Energy, 24 ; 341, 1980.
- 9) 戶川集人, “數值計算入門,” 오아사社, 1970.
- 10) 尾花英朗, “熱交換器設計”, p.7, 工學圖書株式會社, 1974.
- 11) R.S.Benson, *Advanced Engineering Thermodynamics*, pp.280~313, Pergamon Press, 1967.
- 12) T.A. Chubb, *Solchem Thermochemical Power*, NRL Review, July 1980 ; Design News 2-4-8 ; 37, 1981.
- 13) T.A.Chubb, J.J. Nemecek, 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.
- 14) T.A. Chubb, J.J. Nemecek, D.E. Simmons, *Thermochemical Receiver and Chemical Furnace Studies*, Solchem Proj. 81-1, New Mexico State University, 1981.
- 15) 趙建纘, “送電工學”, 文運堂, 1975.