

고온 축열 시스템의 개발에 관한 연구
A System Development of Thermal Energy Storage
at High Temperatures

홍 성 안* 박 원 훈** 최 형 준*
Seong-Ahn Hong Won-Hoon Park Hyung-Joon Choe

ABSTRACT

Heat transfer phenomena in a high-temperature heat storage unit were investigated using molten salts. Carbonate salt, an equimolar mixture of Li_2CO_3 and K_2CO_3 , which melts at 505°C with a latent heat of 82 cal/g, was selected as the most promising latent heat storage material based on its low cost and excellent thermophysical properties at moderately high temperatures. It was also found that nitrate salts were good candidates of sensible heat storage materials. For the carbonate salt to be utilized commercially, however, several means of enhancing thermal recovery must be explored by promoting heat conduction through the solid salt formed during the heat discharge period. These would be achieved by the additions of aluminum screens and wool, and stainless fins. Finally, experimental results of moving boundary of phase change were well compared with predicted values obtained from the approximate solution.

I. 서 론

에너지 저장은 부존 에너지원이 빈약한 국내 여건과 에너지 사용의 효율적 측면에서 중요한 과제이다. 열, 전기 또는 기계적인 형태로 생산된 에너지는 적절한 형태로 저장하였다가 필요한 장소, 필요한 시간에 적절한 수준으로 에너지를 공급하는 것이 에너지 저장의 근본 개념이다. 이러한 축열 시스템의 일례로 전력 수요의 극심한 시간적 불균형을 해소하기 위하여 값

싼 심야 잉여전력을 열 에너지로 바꾸어 축열한 다음 주간 냉, 난방에 사용하는 경우를 들 수 있다.

열적, 화학적, 기계적, 전기적, 자기적 저장 등의 에너지 저장 방법중 열에너지를 저장하는 현열 및 잠열을 이용하는 축열 방법은 에너지 형태의 변환에 따른 열역학적 손실이 적고 기술적인 면에서 가장 실현 가능한 저장 형태이다. 물질의 상변화에 따른 잠열을 이용하는 방법은 축열장치 내에서의 열전달 현상이 복잡하고 축열재의 물성 자체에 대한 이해가 부족하여 실용화 면에서 현열을 이용하는 방법보다 불

* 한국과학기술원

** 정회원 : 한국과학기술원

리하나 에너지 저장 밀도가 현격하게 크고, 거의 일정 온도에서 축열과 방열을 할 수 있는 장점이 있어 최근 많은 연구와 개발이 이루어지고 있다. 국내의 경우 태양열 이용과 관련하여 물을 이용한 축열 방법은 실용화 되고 있으며 무기 합수물의 상변화를 이용한 저온 축열 연구 또한 시도되고 있으나^{1,2)} 최근 새로운 축열 방식으로 주목 되고 있는 용융염을 이용한 고온 축열 방법에 관한 연구는 전무하다.

온도에 따른 에너지 소비량을 보면 100°C 이하의 열에너지는 주거용으로, 100°C-250°C 정도의 열에너지는 주거 및 산업용으로 이용되어 그 소비량이 많은 편이다. 또한 발전등에 사용될 수 있는 고급 에너지를 얻으려면 적어도 250°C 이상의 온도에서 에너지를 저장할 수 있는 고온 축열 시스템의 개발이 필요하다. 더군다나 고온 축열 시스템은 저온축열 시스템에서 문제가 되는 결정핵의 생성 및 성장, 과냉각 현상이 거의 없어 방열시 열회수를 극대화 할 수 있는 장점도 있다.

이러한 관점에서 본 연구의 최종 목표는 국내 실정에 적합한 고온 축열 시스템을 개발, 실용화 하는데 있으며, 본 논문에서는 우선 일차적인 목표로 설정한 용융염 저장 시스템 개발에 필요한 열전달 현상에 관한 실험 결과 및 연구 진전을 소개 하고자 한다. 본 연구에서 선택된 고온 축열재로는 세 종류의 공융 혼합물

불화염, 질산염 및 탄산염 이었으며 구체적 물성 등은 Table 1에 정리하였다. Table 1에서와 같이 불화염은 단위 무게당 잠열도 높고 열전도도도 높아 열역학적 측면에서 가장 우수한 축열재 이었지만 예비 실험중 강한 부식 현상과 응용시 Creeping 현상등이 관찰되어 당장 실용화에 문제가 있다고 판단, 더이상의 연구대상에서 제외 되었다.³⁾ 질산염의 경우 공융점이 낮고 용융열도 낮아 오히려 현열 축열재로 사용되고 있으나 본 연구에서는 잠열을 이용한 고온축열재로 가장 유력시 되는 탄산염을 사용했을때 열전달 현상을 비교 검토하기 위하여 질산염도 사용하였다.

2. 실험

용융염의 열전달현상 실험장치는 소형장치와 대형장치 두 종류가 사용되었다. Fig. 1에 도시한 바와같이 대형 장치는 직경 21.0 cm, 높이 40.4 cm인 Stainless Steel 용기에 직경 5.1 cm의 파이프를 용기 중심에 설치하여 Shell and Tube 식 열교환기가 되도록 하였다. 14개의 Chromel-Alumel 열전쌍이 사용되었고 8개는 중간부분에 원주 및 반경방향으로, 4개는 축방향으로, 나머지 두 개는 열 수송 유체의 유입구와 유출구에 각각 설치하였다. 열저장 물질의 가열은 전기히터로 하였으며 용기의 외벽 혹은 열교환기 중심 Tube에서 가열할 수 있도록

Table 1 Thermophysical Properties of High Temperature Heat Storage Materials

Properties Materials	Composition (wt.%)	Melting Temp. (°C)	Latent Heat (Cal/g)	Specific Heat of Liquid (Cal/g °C)	Specific Heat of Solid (Cal/g °C)	Thermal Conduc- tivity (Cal/cm sec °C)	Density (g/Cm ³)
NaNO ₃ :KNO ₃	60:40	225-240	26.3	0.35	0.31	0.0019	1.80
Li ₂ CO ₃ :K ₂ CO ₃	35:65	505	82	0.42	0.32	0.005	2.01
LiF:NaF:KF	29:12:59	454	99	-	0.45	0.011	2.16

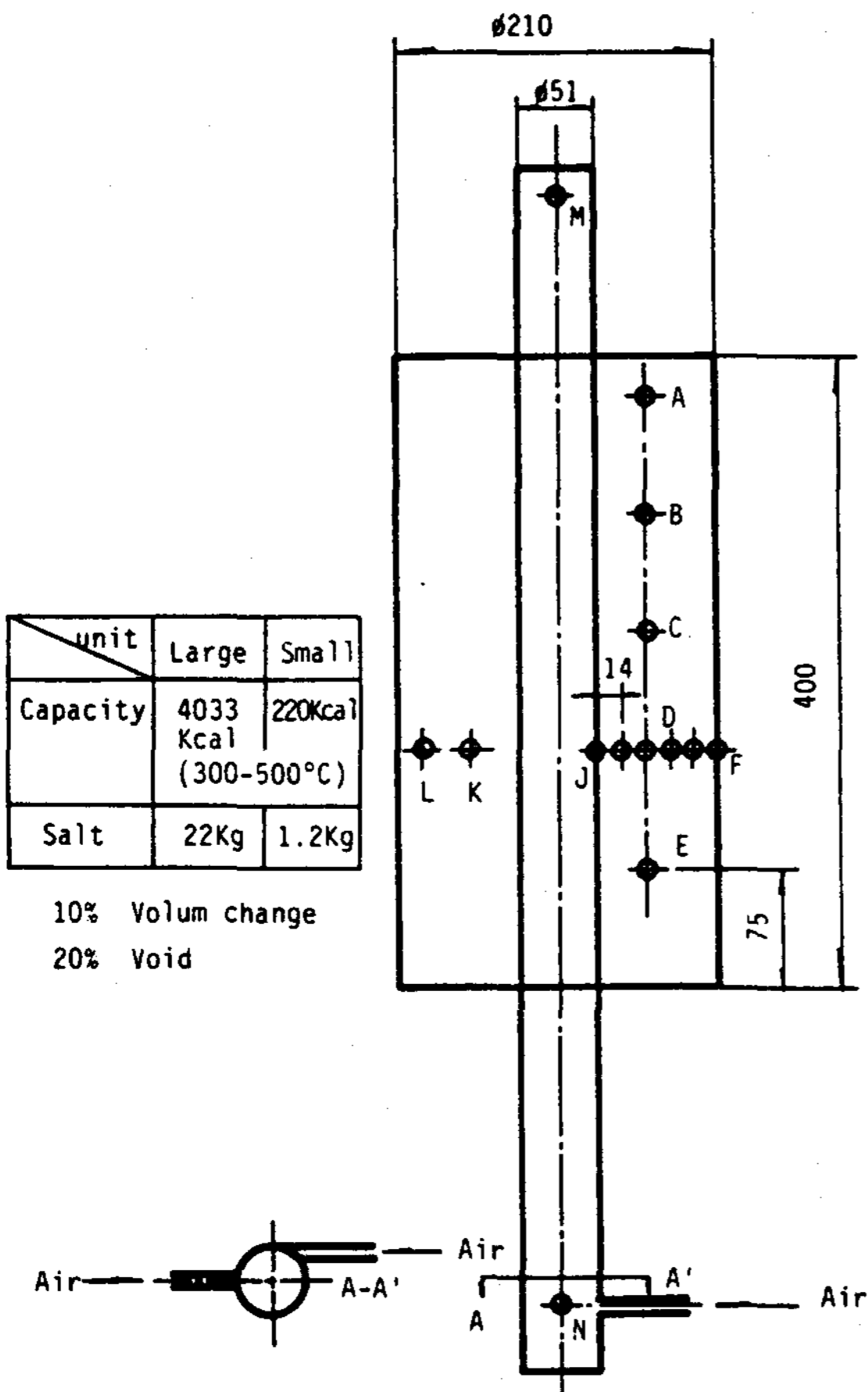


Fig. 1 Schematic Diagram of Latent Heat Storage Unit

제작되었다. 소형 장치의 배열도 대형장치와 거의 비슷하며 크기는 직경 8.3 cm, 높이 15.0cm의 용기에 직경 1.2 cm의 열교환 파이프를 이루어졌다. 사용된 용융염은 시약등급이었으며 공용 혼합물을 형성하기 위하여 Table 1에 나타난 비율로 혼합 사용되었다. 충전된 용융염의 무게는 대형장치에 22.0 kg, 소형장치에 1.2 kg이었다.

열교환 실험은 방열시에만 행해졌다. 먼저 충전된 용융염을 탄산염의 용융점보다 45 °C 높은 550 °C까지 가열한 후 정상상태가 되도록 한 다음 전기히터를 끄고 열교환 매체인 상온의 공기를 흘려보냄으로써 방열 실험이 시작된다. 이때

용기내부의 온도분포가 시간에 따라 기록계에 기록된다. 공기가 열교환기에 유입되는 경로는 Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 Tube의 하부 (또는 상부) 에서 수직으로 들어가는 데 Tube의 축중심에서 직각으로 꺾여 들어가는 방법과 열교환 효율을 높이기 위하여 축중심에서 일정거리 떨어진 위치에서 싸이클론 형식으로 소용돌이를 이루면서 들어가는 두 방법이 조사되었다.

3. 결과

3-1 열 회 수

소형장치에서 탄산염과 질산염을 축열재로 사용했을 때 방열시 대표적 실험결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 도시하였다. 그림에 나타난 결과는 방열시간 부터 측정된 축열재 및 유출구에서의 공

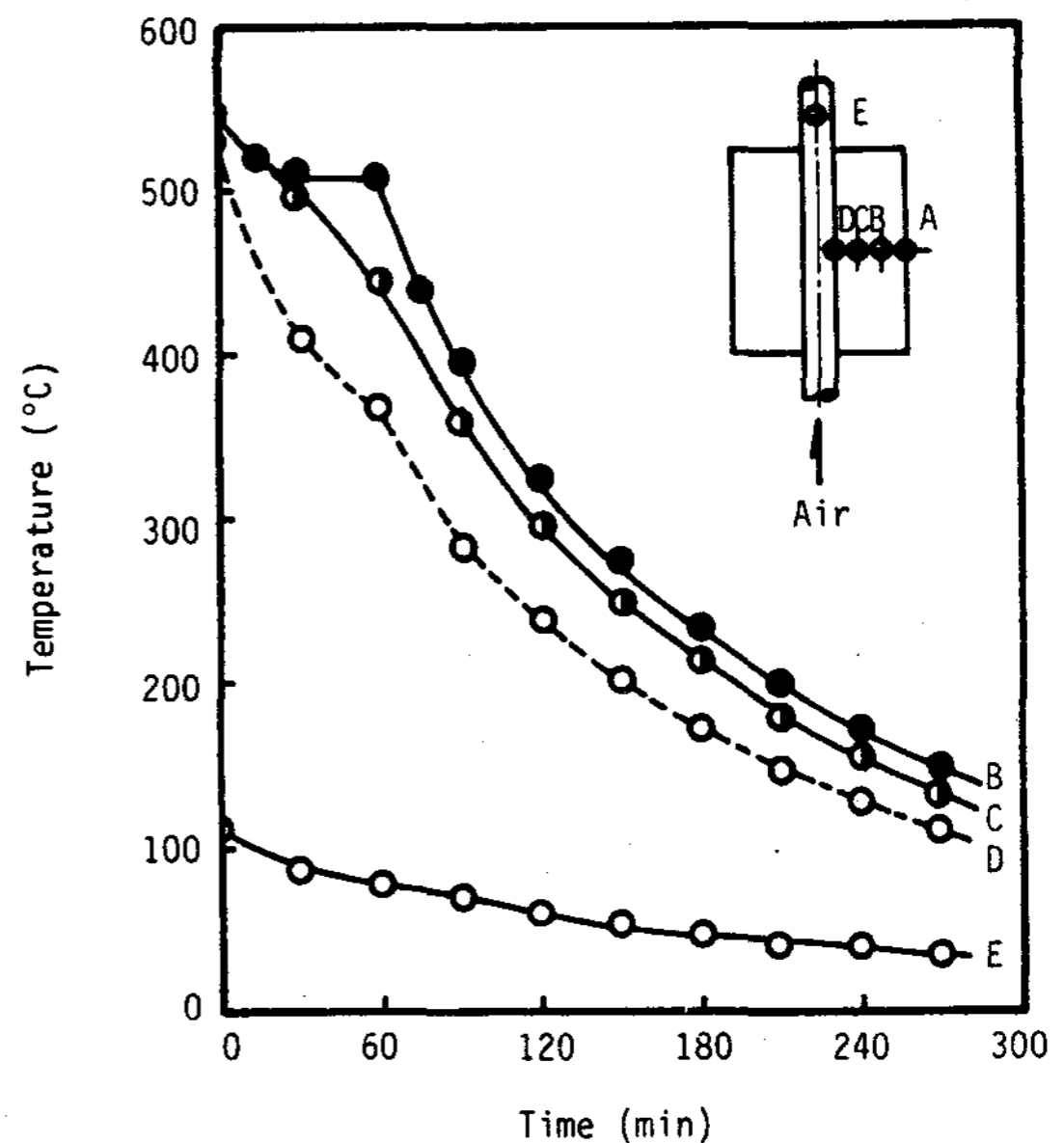


Fig. 2 Temperature Histories of Carbonate and Air during the Cooling Period in the Small Heat Storage Unit (Air Flow Rate : 90 l/min)

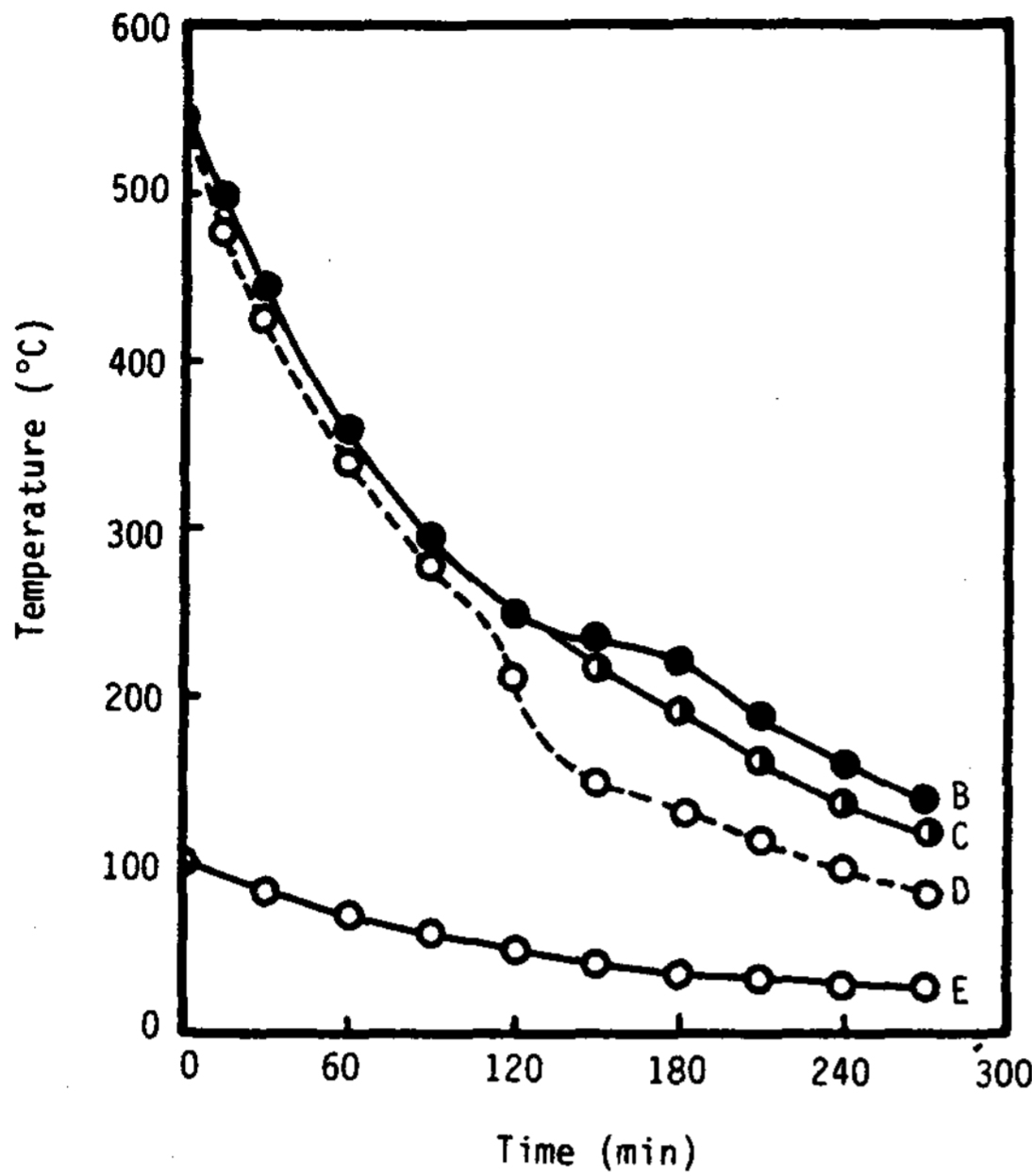


Fig. 3 Temperature Histories of Nitrate and Air during the Cooling Period in the Small Heat Storage Unit (Air Flow Rate : 90 l/min)

기온도 분포로서 열전쌍의 위치는 알파벨로서 표시되었고 특히 점선으로 나타난 데이터는 열교환기 파이프의 내벽에 접한 축열재 온도를 나타낸다. 탄산염과 질산염의 경우 모두 외벽에서 제일 가까운 위치에서의 온도분포를 보면 방열이 시작되는 순간부터 온도가 떨어지기 시작하여 용융점에 도달하는 순간 한동안 일정한 온도 (탄산염의 경우 550°C, 질산염의 경우 240-220°C)를 유지하다가 완전히 용융이 끝남과 동시에 다시 온도가 떨어짐을 볼 수 있다. 중간위치에서의 온도 분포도 비슷한 경향을 보이지만 한가지 지적되어야 할 사실은 용융점 이상의 온도 범위 즉 액상의 용융상태에서는 반경방향으로 온도차이가 없다는 점이다. 이 사실은 축열과정에서 방열의 시작온도인 550°C를 반경방향으로 온도구배 없이 정상상태를 얻을 수 있었

던 사실과 일치하며 액상상태의 열전달은 대류현상에 의한 완전 혼합이 일어남을 실험적으로 증명하는 것이다. 한편 열교환기 내벽에서의 온도분포는 탄산염의 경우 방열이 시작됨과 동시에 냉각이 시작되어 열교환기 내벽주위에 고체가 형성되어 열전달이 고체 탄산염의 열전도도에 의존하게 되며 열전달이 급격히 떨어져 온도 역시 떨어짐을 보여주고 있으며 질산염의 경우 방열시작후 2시간이 지난지점에서 고체가 형성됨을 알 수 있다. Fig. 2와 Fig. 3에 도시된 공기의 유출온도로부터 공기의 가열에 이용된 열 회수량을 계산하였고 Fig. 4와 Fig. 5에 정리 하였다. 그림에 도시된 열회수량, 단위면적당 순간 열회수량 (Heat Flux) 과 겉보기 열 전달계수 (Apparent Heat Transfer Coefficient)는 아래와 같이 계산되었다.

$$Q = \frac{1}{4} \pi D^2 \rho v C_p \int_0^t (T_{out} - T_{in}) dt \quad (1)$$

$$q = \frac{1}{4L} D \rho v C_p (T_{out} - T_{in}) \quad (2)$$

$$h = \frac{1}{4L} D \rho v C_p \ln \frac{T_{out} - T_{in}}{T_{in} - T_w} \quad (3)$$

여기서

- L : 열교환기 길이
- D : 열교환기 직경
- ρ : 공기밀도
- C_p : 공기비열
- v : 공기유속
- T_{in} : 공기 유입 온도
- T_{out} : 공기 유출 온도
- T_w : 열교환기 내벽 온도
- t : 방열시간

열전달 계수를 계산할때 사용한 식(3)은 Shell

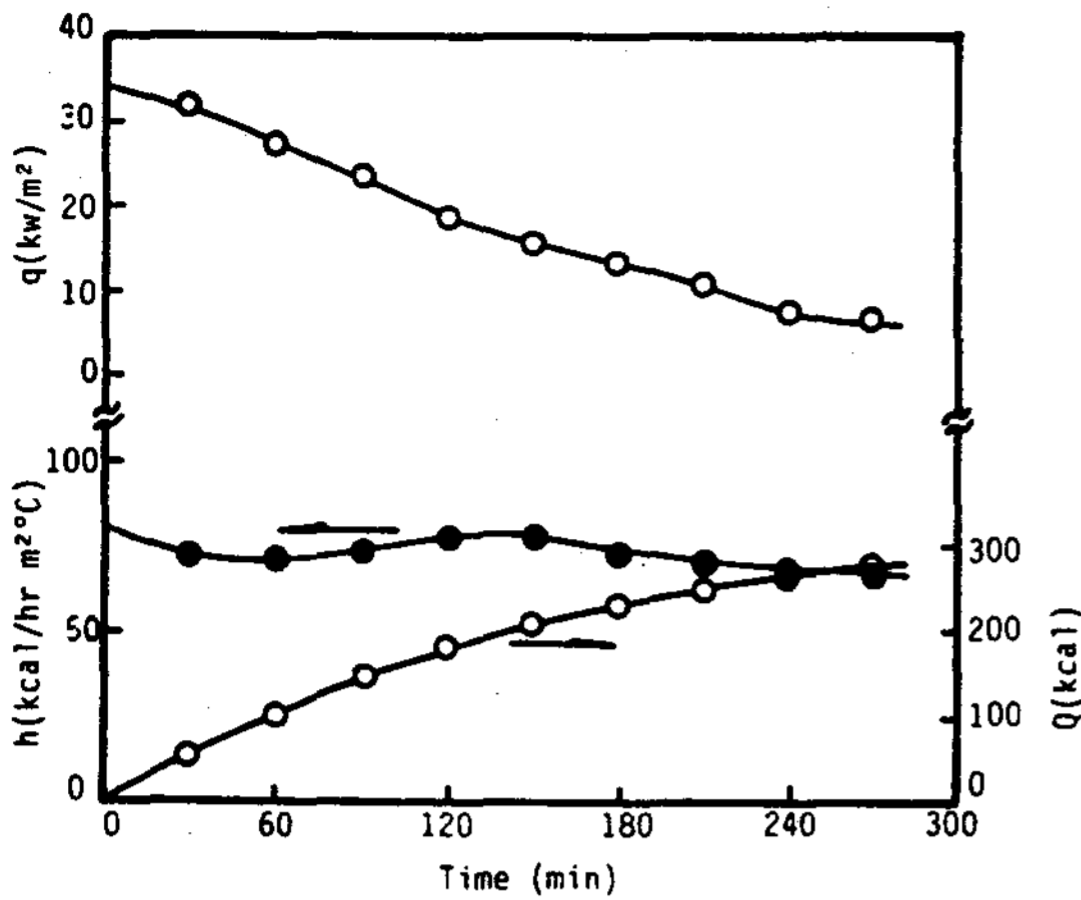


Fig. 4 Heat Flux (q), Heat Transfer Coefficient (h), and Heat Recovery (Q) Profiles for the Carbonate System in the Small Heat Storage Unit (Air Flow Rate : 90 l/min)

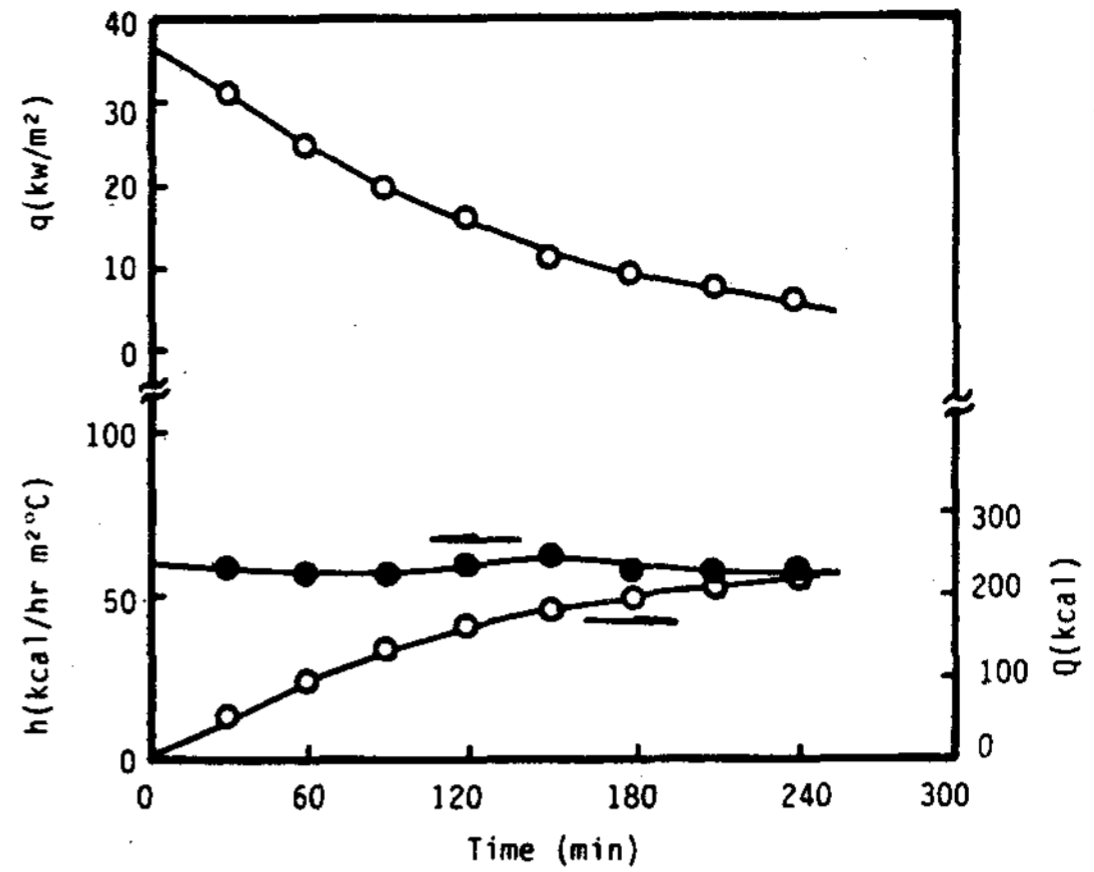


Fig. 5 Heat Flux (q), Heat Transfer Coefficient (h), and Heat Recovery (Q) Profiles for the Nitrate System in the Small Heat Storage Unit (Air Flow Rate : 90 l/min)

and Tube 식 열교환기의 열수지에서 교환기 내벽의 온도가 축방향으로 일정하다는 가정하에서 유도될 수 있으며 실제계산에서는 주어진 시간에 축방향의 내벽온도가 일정하다고 가정하고 Fig. 2 와 Fig. 3 에 도시된 내벽의 온도를 사용하였다. 흥미있는 사실은 이렇게 계산된 열전달 계수가 Turbulent Forced Convection 에서 이용되는 고전 실험식 (4) 에 의하여 계산된 값과 거의 비슷하다는 점이다.

$$h = 0.023 \frac{K}{D} (Re)^{0.8} (Pr)^{0.3} \quad (4)$$

여기서

- k : 공기의 열전도도
- Re : 공기의 Reynolds number
- Pr : 공기의 Prantl number

참고로 식(4)에 의하여 계산된 h 값은 72.7 kcal/hr m²°C 이다.

Fig. 4 와 5 에 나타난 바와같이 총 열회수 량에 있어서 탄산염의 경우 축열조에 저장된 총

축열량이 질산염의 경우보다 훨씬 크기 때문에 열전달의 효율을 비교하는 척도가 될 수는 없다. 정성적이거나 두 용융염의 열전달 효율을 비교하기 위해서는 그림에 도시된 순간 Heat Flux 를 비교하는 방법이 있다. 순간 Heat Flux 를 비교할 때 탄산염의 경우 질산염보다 방열 초기 30분을 제외하고는 약간 크지만 언급한 대로 탄산염의 에너지 저장밀도가 질산염 보다 월등 큰 사실에 비추어 볼 때 질산염의 열회수 속도는 상당히 좋은 것으로 해석된다. 질산염과 같이 현열을 이용하는 축열 시스템에서는 Fig. 3 에 보는 바와같이 열교환기 내벽과 용융염 사이의 온도차가 작아 열교환 효율이 탄산염과 같이 잠열을 이용하는 시스템보다 월등 좋기 때문이다. 이러한 실험적 사실을 바꾸어 말하면 잠열을 이용하는 축열 시스템의 실용화를 위해서는 저장된 에너지의 효과적 회수가 동반되어야 하며 보다 효율적 열교환기의 설계나 방열중 생성되는 고체상태에서의 열전달을 증진시키는 방법이 강구 되어야 할 것이다.

소형장치는 탄산염의 경우 550°C에서 300°C까지의 방열조작 조건에서 220Kcal 정도의 아주 작은 열밖에 축열 할 수 없다. 보다 실제 시스템에 가깝고 열전달특성의 변화를 폭 넓게 관찰하기 위하여 소형 장치를 20배 정도 Scale-up 한 대형 장치를 제작 하였다. 위에 언급한 조작 온도 범위에서 축열량은 4033Kcal이다. 대형장치를 제작한 또 다른 목적중의 하나는 후에 서술하는 바와 같이 축열조에서 일어나는 열전달 특성과 수학적 해석과의 비교, 고온축열조 시스템에서 수학적 해석 가능성을 시험하기 위한 것이었다. 대형장치에서 탄산염을 축열재로 사

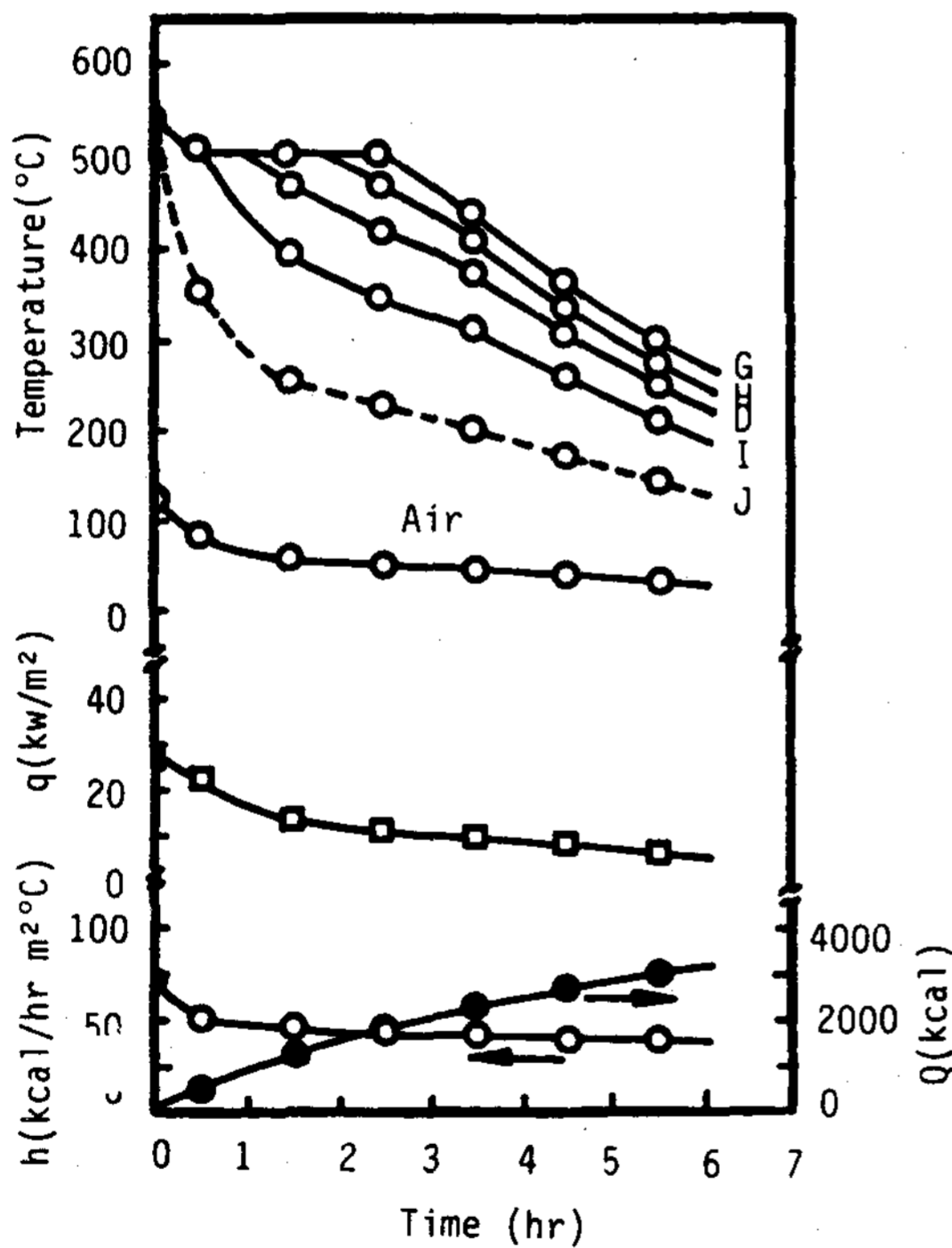


Fig. 6 Temperature Histories of Carbonate and Air, and Heat Flux (q), Heat Transfer Coefficient(h), and heat Recovery (Q) Profiles in the Large Heat Storage Unit (Air Flow Rate : 700 l/min)

용한 경우 방열시 대표적 실험 결과 및 열회수 현황을 Fig. 6에 정리하였다. 탄산염의 온도분포 및 공기 유출 온도 분포, 축열재의 냉각 현상은 소형장치에서 관찰된 경향과 비슷 하였지만 겉보기 열전달 계수에서는 큰 차이가 있었다. 축열조내의 고체 탄산염의 온도 분포가 넓어 평균온도를 구하기가 쉽지 않지만 방열시간 6시간에서 고체 탄산염의 평균온도를 300°C라 하면 그때까지의 총 열회수량은 2920Kcal 이고 공기 가열로 인한 열 회수율은 70%정도이다.

Fig. 7에 유량의 변화에 따른 공기의 유출 온도 분포 및 열회수량을 도시하였다. 예상하였던 바와 같이 유량의 증가와 함께 공기의 유출 온도는 더 빨리 감소하였고 열 회수 속도는 증가하였다. Fig. 8에 공기 주입 방법에 따른 공기의 유출 온도 분포 및 열회수량의 변화를 도시 하였다. 실험장치 설명에서 언급한 대로 공기의 주입 방법을 싸이클론 형식으로 제작하여 소용돌이를 이루어 주입할 때 열회수 속도는 35% 정도 증가하였다.

마지막으로 용융염의 부력에 의한 자연대류 현

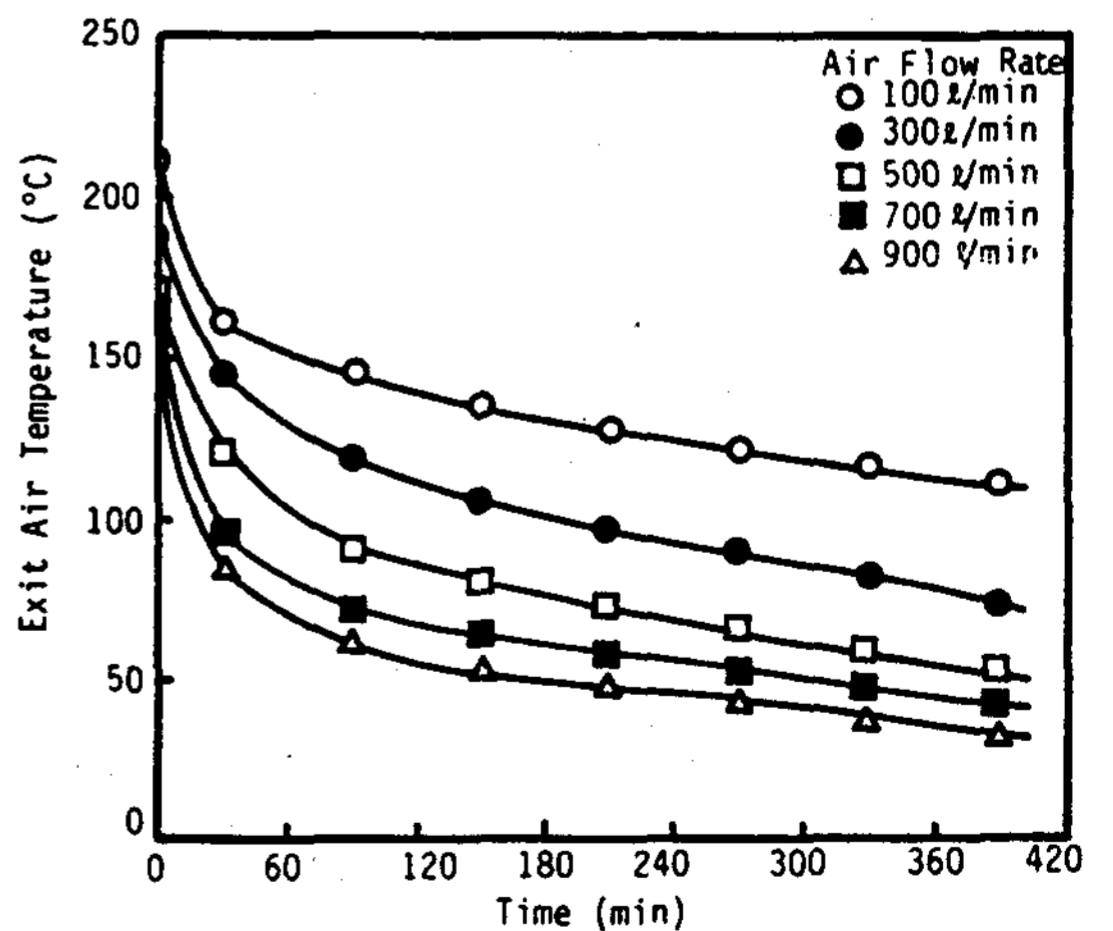


Fig. 7 Effect of Air Flow Rate on Exit Air Temperature

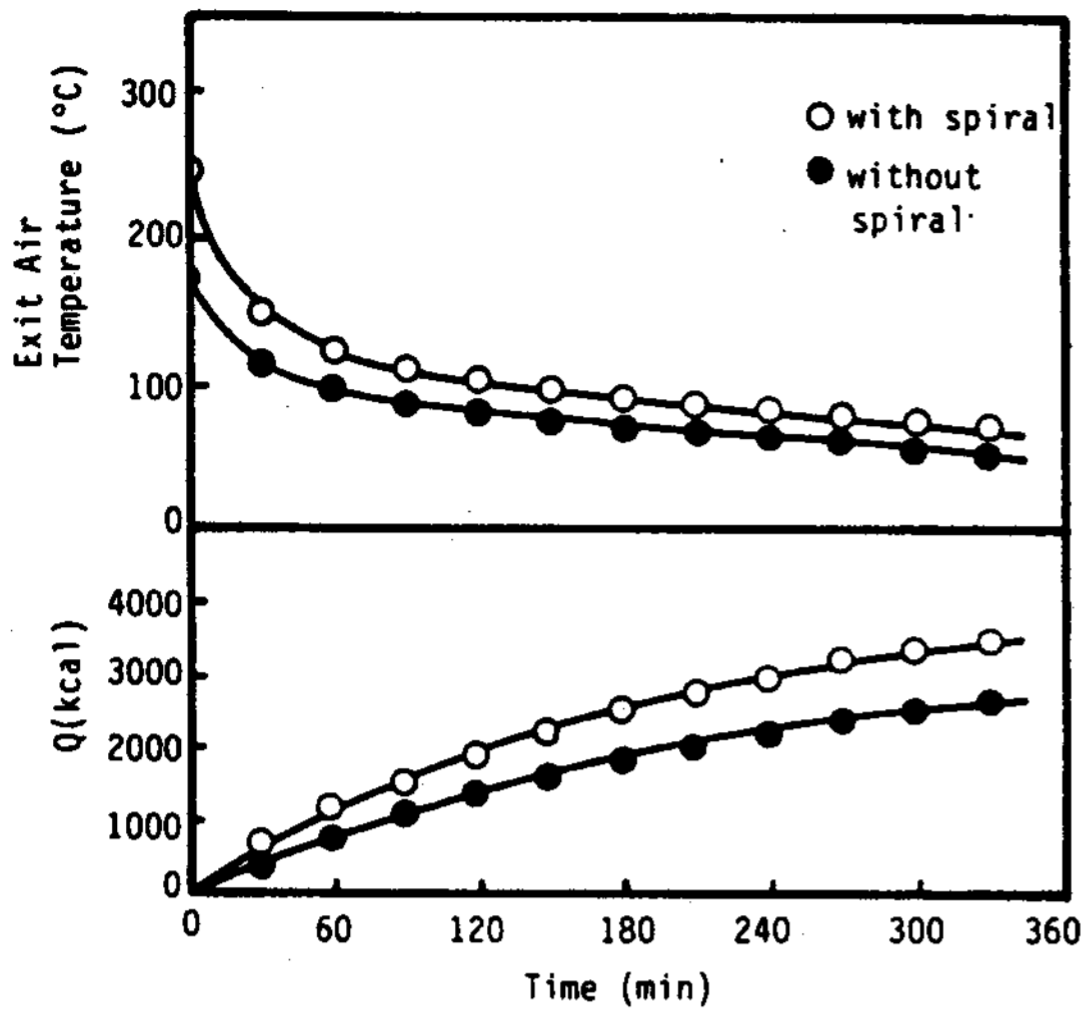


Fig. 8 Effect of Air Injection Type on Exit Air Temperature and Heat Recovery (Q) (Air Flow Rate : 500ℓ/min)

상이 열전달에 미치는 영향을 조사하였다. 실제로 방열직전 중간부분에서 탄산염의 온도는 550°C로 반경방향으로는 일정하였으나 축방향으로는 온도가 일정하지 않았다. Fig. 1에 도시한 열전쌍 B의 온도는 567°C, 열전쌍 E의 온도는 520°C로서 축방향으로 적어도 47°C의 온도 차이를 보였다. 이와 같은 현상은 부력에 의한 자연 대류 현상이 발생하여 용융염의 상부온도가 하부보다 높은 것으로 설명된다. 방열시 사용되는 열 매체인 상온의 공기가 도입되어 가열될 때 찬공기와 접촉하는 지점부터 용융염의 냉각이 시작되고 고체화가 일어나게 되어 축방향의 온도 분포가 균일하지 않게 된다. 이러한 관점에서 초기 온도가 높은 상부에서 공기를 도입하여 냉각하는 방법이 하부에서 도입될 때보다 열 회수율이 증가하리라 예상된다. 똑같은 실험조건에서 상온의 공기가 상부에서 유입될 때와 하부에서 유입될 때 열 전달 차이를 Fig. 9에 비교하였다. 예상대로 상부에서 유입될 때 속도가 빠름을 알 수 있었다.

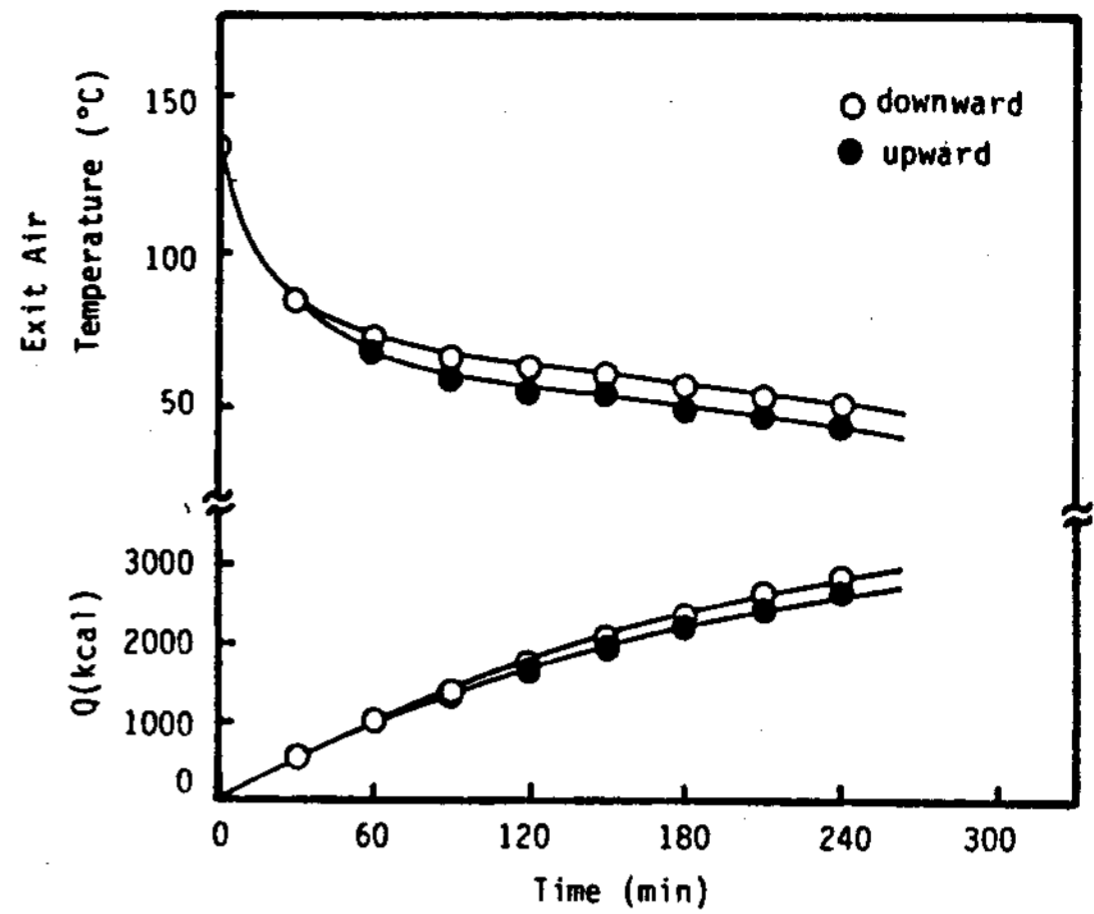


Fig. 9 Effect of Flow Direction on Exit Air Temperature and Heat Recovery (Q) (Air Flow Rate : 700 ℓ/min)

3-2 수학적 해석과 비교

잠열을 이용하는 축열조에서 열전달 현상의 수학적 해석은 상변화에 의한 액상과 고상의 경계면 이동이 수반되므로 간단하지는 않다. 액상과 고상의 이동경계면 진행이 균일하지 않을 수도 있으며 상변화시 일어나는 액상과 고상의 밀도 차이에 의한 부피 변화가 수반되고 또한 이로 인한 기공이 발생하여 용융염의 열전달을 저해하고 있기 때문이다. 한편 상변화에 의한 열저장 시스템에 관한 연구는 실제 시스템의 수명을 수십 년 정도로 생각하여야 하고, 축열 및 방열로 이루어지는 한 Cycle도 최소한 수 시간이 되어야 하며 실제 실험에서 한 Cycle의 주기를 단축하여 수행하는 경우에도 수천번의 반복 실험이 요구되므로 수학적 해석은 바람직하다. 다행히도 고온 축열재의 경우 저온 축열재에서 흔히 일어나는 결정핵 형성 및 성장에 의한 비평형 속도론이 크게 문제시 되지 않으므로 지금까지 축적되어온 상변화 이동 경계면 해석에 관

한 수학적 이론의 적용이 비교적 용이하다 할 수 있다.

본 연구에서는 상변화 물질의 열전달 현상을 수학적으로 해석하기 위한 예비 단계로서 Megerlin^{5,6)}에 의하여 얻어진 근사해를 사용하여 실험치와 비교함으로써 이 근사해의 타당성을 우선 조사하였다. Megerlin에 의하여 얻어진 근사해를 유도하기 위한 가정은 1) 축방향의 온도 구배는 없으며 축방향의 End Effect가 무시된다. 2) 액상의 온도 구배는 없다. 3) 상변화 물질의 방열시 초기 액상 온도는 용융점과 같다. 가정 (2)의 경우 설명한 바와 같이 실험에서 증명되었으며 가정 (3)의 경우 액상에서의 열전달은 자연대류에 의하여 무척 빠르고 열전달 매체와 열전달 물질 사이의 겉보기 열전달계수 h 와 벽면 (벽 두께 d)의 열전도도 k_w 를 모두 고려하여 총괄 열전달계수 $U = \left(\frac{1}{h} + \frac{d}{K_w} \right)^{-1}$ 를 사용할 수 있기 때문에 큰 제약을 받지 않는다. 이와같은 가정에 의하여 유도된 근사해는 식(5)와 같이 식(6)-(8)에 의하여 정의된 세 무차원 변수에 의하여 나타내진다.

$$N_{Fo} = \int_1^R \frac{r^* \ln r^* (N_{Bi} \ln r^{*+2}) dr^*}{((N_{Bi} \ln r^{*+1})^2 + 2 \frac{N_{Bi}}{N_{Ph}} \ln r^* (N_{Bi} \ln r^{*+2}))^{1/2} - (N_{Bi} \ln r^{*+1})} \quad (5)$$

$$N_{Fo} = \frac{k_s}{\rho_s C_p s} \frac{\tau}{r_o^2} \quad (6)$$

$$N_{Ph} = \frac{\Delta H_f}{C_p s (t_m - t_a)} \quad (7)$$

$$N_{Bi} = \frac{U r_o}{k_s} \quad (8)$$

$$r^* = \frac{r}{r_o} \quad (9)$$

여기서 k_s , $C_p s$, ρ_s 는 고상 용융염의 열

전도도, 비열, 밀도이며 ΔH_f 는 용융염의 잠열이고 r_o 는 열교환기의 반경 t_m , t_a 는 각각 용융염의 융점 및 열매체의 평균온도이며 τ , r 은 각각 시간 및 열교환기의 반경축을 나타낸다. 실제 식 (5)는 $r^*=1$ 에서 $r^*=R$ 까지 용융염을 고체화 하는데 소요되는 시간(Solidification Time)을 계산하는데 사용할 수 있다. 계산치와 실험치의 비교의 한 예를 Fig. 10에 도시하였다. 이 그림에서 사용된 열전쌍의 위치는 Fig. 1에 표시된 열전쌍 D이며 각 유량에서 계산된 Solidification Time과 측정치의 비를 도시하였으며 참고로 계산치의 절대값 및 계산에 사용된 겉보기 열전달계수 h 를 동시에 도시하였다. 여기서 겉보기 열전달 계수 h 는 식 (3)을 사용하여 구했다. 그림에서 보인바와 같이 계산된 Solidification Time이 실험치보다 평균 10% 정도 크다. 그러나 식 (5)에 의한 계산은 축열재와 열 매체간의 열전달만을 고려

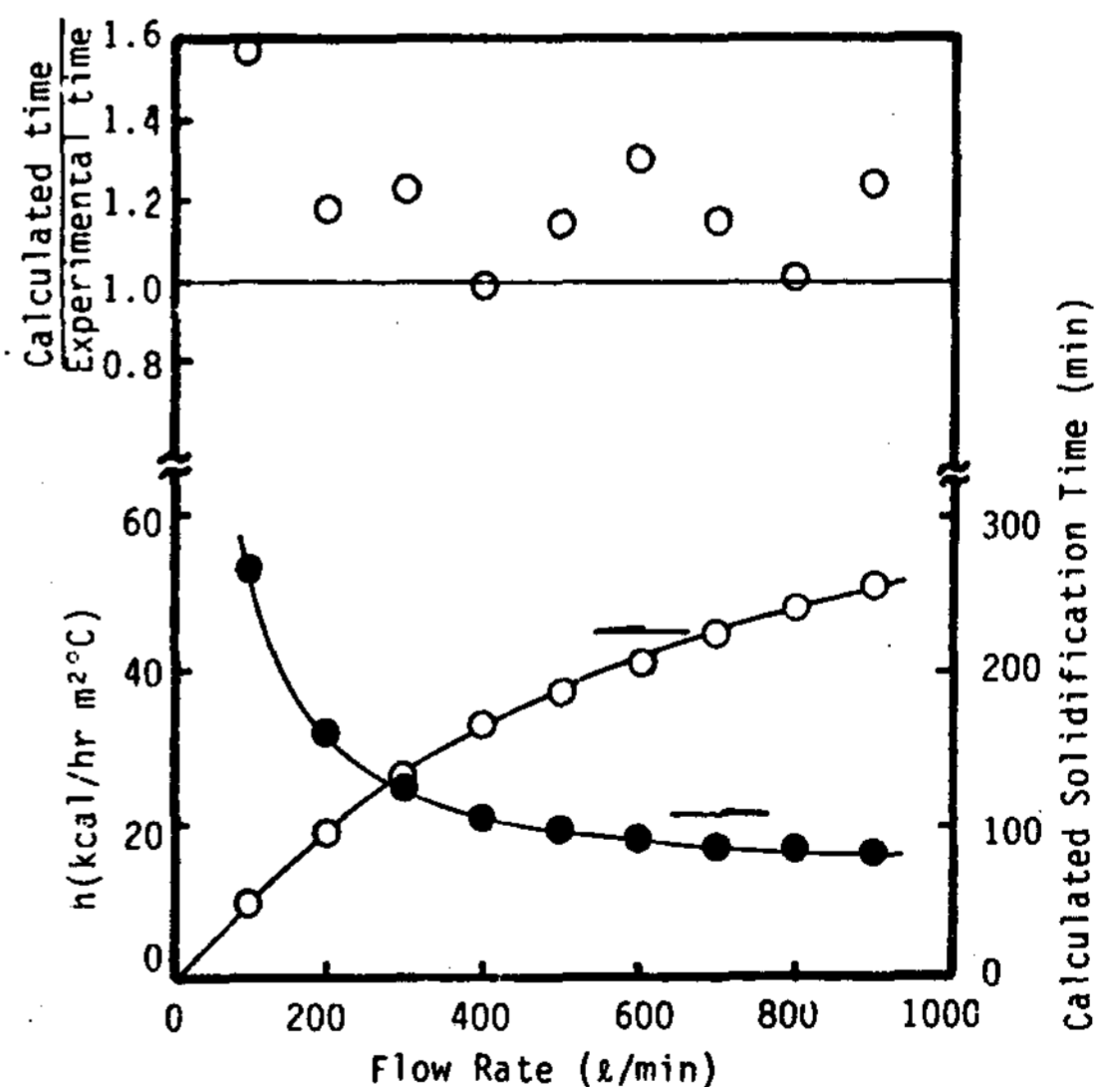


Fig. 10 Comparison of Experimental Solidification Times with Estimated Values

한 것으로 실제 실험에서 일어나는 축열조 상하 부분과 주위에서의 열손실을 고려할때 10% 정도의 차이는 당연하다고 보겠다.

4. 결 론

용융염을 이용한 고온 축열시스템의 개발을 위한 열전달 현상의 실험 및 해석을 통한 결론은 아래와 같다.

1. 잠열을 이용하는 고온 축열시스템으로 탄산염이, 현열을 이용하는 고온 축열 시스템으로 질산염이 유망한 축열재료로 판단되었으며 불화물은 부식 관계로 실용화에 어려움이 있을 것으로 예상된다.
2. 용융염의 열 전달은 액상의 경우 자연대류에 의존 하였고 열전달 표면으로 부터 생성되는 고상의 낮은 열 전도도로 인한 열 전달감소가 문제점으로 지적되었다.
3. 탄산염을 이용한 고온 축열 시스템의 실용화를 위해서는 저장된 에너지의 효과적 회수가 동반 되어야 하며 보다 효율적 열교환기의 설계나 방열중 생성되는 고체의 열 전달을 증진시키는 방법이 강구되어야 한다.
4. 질산염의 현열을 이용하는 고온 축열시스템의 경우 열전달 현상은 좋지만 단위 무게당 저장 에너지 밀도가 낮기 때문에 차선의 방법으로서 그 응용 용도 개발에 신중 하여야 한다.

5. 열 매체인 공기 주입 방법의 개선에 따라 열 회수 속도가 증가함을 보였다.
6. 상변화 이동 경계면의 실험치를 수학적 근사해와 비교, 거의 일치함을 알 수 있었고, 고온 축열 시스템의 수학적 해석 가능성을 보였다.

REFERENCES

1. 김종엽, 한성욱, 이종오, 김재선, "CaCl₂·6H₂O 결정화의 속도론적 고찰", Energy R & D, 8 (1-2), 57 (1986)
2. 김상돈, 김지동, "Na₂HPO₄·12H₂O 상변화 물질을 이용한 에너지 저장", Energy R & D, 6(2), 100 (1984)
3. 박원훈, "열저장 시스템의 개발에 관한 연구", N235-2793-6, 한국과학기술원(1987)
4. Bird, R. D., Stewart, W. E. and Lightfoot, E.N., Transport Phenomena, 390, John Wiley & Sons (1960)
5. Megerlin, F., "Geometrical One-dimensional Heat Conduction During Melting and Solidification", Forsch. Ing. Wes., 34, 40 (1969)
6. Maru. H. C., "Molten Salt Thermal Energy Storage System", Institute of Gas Technology, EDRA Report C00-2888-3, March (1978)