

## 소성 Dolomite의 수화 및 탈수반응을 이용한 축열에 관한 연구

이 수 각 · 이 영 세\* · 김 종 식\*

경북산업대학 공업화학과

\*계명대학교 공과대학 화학공학과

(1992년 6월 11일 접수, 1992년 8월 14일 채택)

## Studies on the Heat Storage Using the Hydration/Dehydration of the Calcined Dolomite

Soo-Kag Lee, Young-Sei Lee, and Jong-Shik Kim

Dept. of Ind. Chem. Eng., Kyungpook Sanup Univ., Daegu 701-030, Korea

\*Dept. of Chem. Eng., Keimyung Univ., Daegu 705-030, Korea

(Received June 11, 1992, Accepted August 14, 1992)

**요 약 :** 본 연구에서는 소성 dolomite와 수증기계의 열화학 반응을 축열식열교환기에 응용하기 위해 충전층 형태의 실험장치에서 축열 및 방열특성에 관한 연구를 수행하였다. 실험 data는 수화반응온도 150-400°C, 탈수반응온도 700-800°C 및 수증기 유량 294, 430, 567 g/hr의 실험조건에서 얻은 결과이다. 본 연구의 실험범위내에서는 소성 dolomite중 MgO가 수화반응 과정에서 수화되지 않음을 알았다. 따라서 소성된 dolomite중 MgO는 불활성 물질로 취급할 수 있다. 또한 율속단계는 충전층의 입구와 벽면으로부터, 출구와 중심쪽으로 반응이 진행되므로 반응율속보다는 열전달율속으로 진행되는 것으로 생각된다.

**Abstract:** This study was carried out to investigate the heat-storage/-release characteristics of the thermochemical reaction of the calcined dolomite and steam system for the application of regenerative heat exchangers with the packed bed shape experimental apparatus. The experimental data were obtained at the following conditions ; the hydration temperature was 150-400°C, the dehydration temperature was 700-800°C and the steam mass flow rates were 294, 430 and 567 g/hr. In the present study, it was found that MgO of the calcined dolomite was not hydrated during the hydration process under the studied experimental conditions. Therefore, MgO of the calcined dolomite can be regard as an inert material. Because the reaction was proceeded from the packed bed input to packed bed output and from wall to center, it could be thought that the rate determining step is not the reaction itself but the heat transfer.

### 1. 서 론

화석연료가 급속히 감소하고 있는 우리나라 실정에서 최근 에너지 소비량이 급격하게 증가함에 따라 새

로운 대체 에너지원의 기술개발은 물론이며 에너지를 효율적으로 이용할 수 있는 축열시스템의 개발이 절실히 요구되고 있다.

오늘날 우리가 사용하고 있는 에너지의 최종형태

중 약 2/3가 열에너지로 이용되고 있으며 이 에너지 소비량의 상당량이 폐열로 처리되고 있으며 또한 태양 열 등의 미 이용에너지가 다량 있는 것 등을 고려하면 열에너지를 효율적으로 이용하는 것은 중요한 문제이고 근후 축열기술의 가일층의 발전이 요구된다.

특히 축열 및 증열기술을 이용한 고도의 폐열회수 기술과 에너지 축열시스템의 개발은 필수적이다. 이러한 축열기술은 일반적으로 현열축열법[1], 잠열축열법[2] 및 화학축열법[3-5] 등으로 나눌수 있다. 이 중에서 화학축열법은 열이 화학물질의 형태로 저장되기 때문에 반응물질을 분리, 보존하므로써 별다른 단열을 하지 않아도 장시간 열저장이 가능하다고 단위체적당 열용량이 큰 장점이 있다. 특히 현열 및 잠열에서는 본질적으로 불가능한 화학열펌프로의 응용이 가능하여 고도의 축열 기술 개발의 일환으로서 각광을 받고 있으며 현재 화학 반응열을 이용한 축열법의 개발 및 실용화를 위한 연구가 여러 반응계에 대해서 활발히 연구되고 있다[6-9].

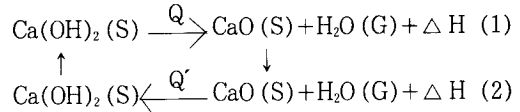
본 연구는 화학축열법으로 실용화시에 적용 가능한 반응 중에서 몇가지 장점을 가진 소성 dolomite와 물과의 가역 열화학반응계를 선택하였다[5]. 이 반응계를 축열에 이용하기 위한 연구는 이[5] 등의 반응속도론적 검토를 제외하면 거의 없는 실정이다. 한편 화학 축열장치에 관한 연구로는 축열식열교환기의 응용[4, 10-12], 화학열펌프[13] 등이 있으며 dolomite를 이용한 축열식열교환기에 관한 응용연구는 없는 실정이다.

본 연구에서는 먼저 dolomite를 화학축열재로 사용하였을 경우 출발물질의 영향에 대해서 알아보았다[5]. 소성 dolomite를 열중량분석계(TGA)를 사용하여 실험한 결과 수화반응에서는 소성 dolomite(CaO, MgO)가 소성 석회석(CaO)에 비해서 반응속도가 빠름을 알 수 있었다. 또한 소성 dolomite를 사용할 경우 축열 및 방열실험을 반복하는 과정에서 반응활성의 저하도 볼 수 없으며 내구성이 좋은 것으로 나타났으며 dolomite가 소성 석회석을 축열식열교환기에 응용한 연구[4]에서 나타난 큰 축열밀도에서 비해 축열밀도는 적으나 반응속도론적인 면에서 우수한 것으로 나타났다[5].

따라서 본 연구에서는 이미 보고한 수화반응 특성이 우수한 소성 dolomite와 수증기[5]와의 가역열화학 반응을 실제장치에 응용할 목적으로 실험실 규모의 충전층형 축열식열교환기 장치를 사용하여 장치내 축열부의 축열 및 방열특성을 기초적인 관점에서 연구하였다.

## 2. 축열의 원리

화학축열의 원리는 다음과 같은 기-고 가역반응의 예를 들어서 설명하기로 한다.



이 반응사이클에 있어서 (1)식은 반응물질  $\text{Ca(OH)}_2$ 에 열량(Q)를 가해 생성물질  $\text{CaO}$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 의 형태로 반응열을 저장하는 축열과정이다. 역으로 (2)식은 필요할 때 축열과정에서 생성된  $\text{CaO}$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 를 반응시켜 축열하기 전의 상태로 변화시키고 이때 반응열이 발생하는 방열과정을 나타낸다. 따라서 이와 같은 과정을 반복하여 사용하는 것이 화학축열의 기본원리이다.

이와 같은 화학축열 방식이 현열 및 잠열을 이용하는 방식과 근본적으로 다른 것은 열화학적 화학평형이 존재함에 그 차이점이 있다. 화학평형은 반응에 관여하는 기체의 반응평형압(Pe)과 반응온도(T) 사이에 Gibbs-Helmholtz식이 성립되어  $\ln Pe$ 와  $1/T$ 사이의 관계는 semi-log graph 상에서 선형적으로 표시된다. 그 대표적 예를 Fig. 1에 나타내었으며 그림에서 p는 대기압(1atm)에 대한 수증기분압(atm)의 무차원 압력을 나타내고 있다.

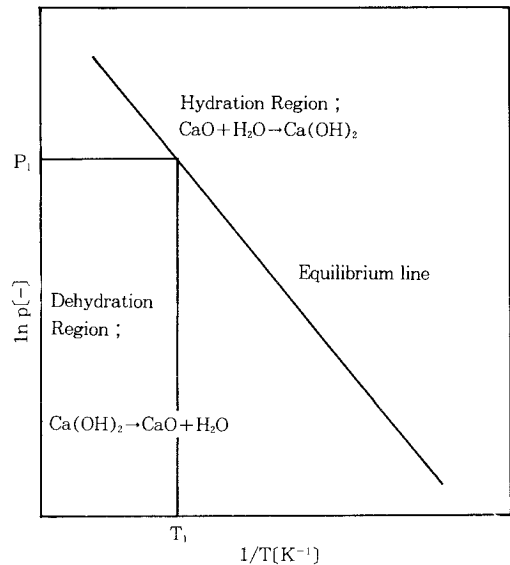


Fig. 1. Relation between equilibrium and temperature of  $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$  reaction cycle.

Ca(OH)<sub>2</sub>/CaO계 반응의 경우 수화반응 영역에서는 방열과정이 일어나며 탈수반응 영역에서는 축열과정이 일어난다. 이와 같은 화학축열 방식은 작동기체의 흐름특성에 따라 크게 개방계와 밀폐계로 나눌 수 있다.

2. 1. 개방계에서의 화학축열

개방계의 화학축열 반응에 관여하는 작동기체가 계외로 방출되는 경우로서 그 개념도는 Fig. 2와 같다.

그림에서 오른쪽은 축열과정을 왼쪽은 방열과정을 나타낸다. 축열과정은 수화반응의 결과 생성된 Ca(OH)<sub>2</sub>층 내부로 고온의 불활성 가스를 유입시켜서 Ca(OH)<sub>2</sub> 열분해 탈수반응이 일어나며 이 과정에서 Ca(OH)<sub>2</sub>는 흡열반응에 의해 처음의 CaO로 전환된다. 한편 방열과정은 CaO입자가 충전되어 있는 반응기 내부로 저온의 수증기를 유입시키면 발열반응에

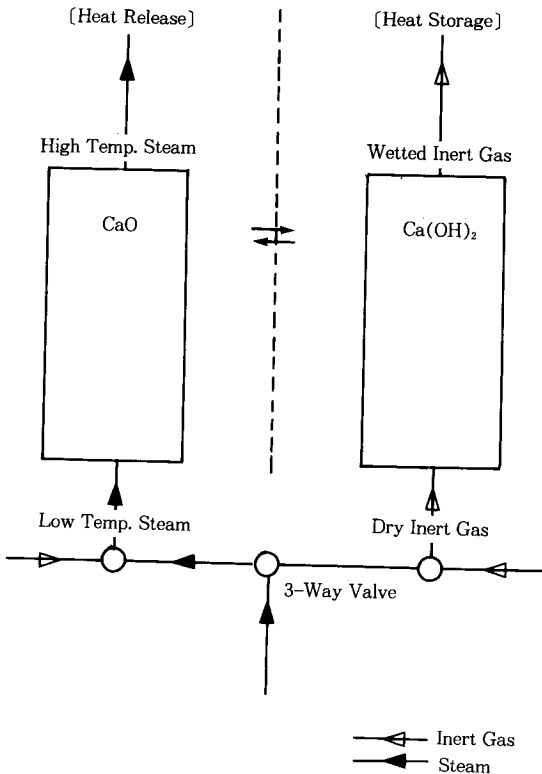


Fig. 2. Conceptual drawing of the chemical heat storage in the open system.

의하여 고온의 수증기를 얻을 수 있으며 이 과정에서 CaO는 수화반응에 의해 Ca(OH)<sub>2</sub>로 변화한다. 따라서 이와 같은 축열 및 방열과정을 반복하여 사용하면 연속조작이 가능하다. 이때 방열과정에서 얻을 수 있는 최대온도는 작동기체를 순수한 기체(P=1atm)만으로 사용한 경우에 해당하는 평형온도인 약 510 °C 정도이다. 따라서 개방계 축열방식의 경우에는 일종의 축열식 열교환기로 응용이 가능하다.

2. 2. 밀폐계에서의 화학축열

밀폐계란 반응에 관여하는 기체가 계외로 방출되지 않고 일정한 밀폐공간내에 존재하는 경우로서 그 개념도는 Fig. 3과 같다.

이 그림에서 용기(a)에는 고체입자의 반응물질이 용기(b)에는 작동유체가 각각 담겨 있다. 용기(a)내의 반응평형 및 상평형은 열역학적으로 Gibbs-Helmholtz식과 Clausius-Clapeyron식으로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{반응평형} : \ln Pe = -\Delta H_H / RT + C_H \quad (3)$$

$$\text{상평형} : \ln Pe = -\Delta H_L / RT + C_L \quad (4)$$

여기서  $\Delta H_H$  및  $\Delta H_L$ 은 각각 반응열과 증발잠열을 나타내며  $C_H$ ,  $C_L$ 은 적분상수이다. 이 관계를  $\ln P$ 와  $1/T$ 의 관계로 표시하면 Fig. 4에 도시한 바와 같이 선형적으로 나타난다. 밀폐계에서의 축열 및 방열과정을 그림을 통해 살펴보면 다음과 같다.

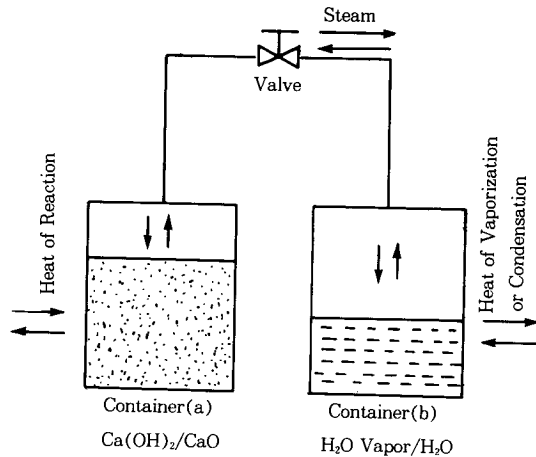


Fig. 3. Conceptual drawing of the chemical heat storage in the closed system.

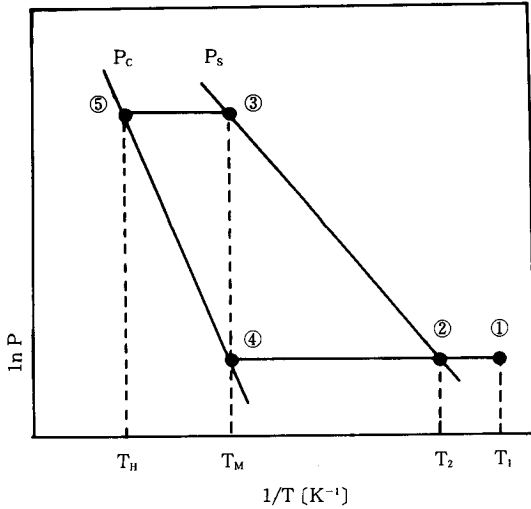


Fig. 4. Relation between pressure and temperature in the chemical heat pump.

먼저 용기(a)와 용기(b)사이에 연결된 밸브를 닫고 양용기의 온도를  $T_M$ 까지 열을 가하면 반응물질인 CaO와 물의 온도는 Fig. 4에서 각각 1→2→4 및 1→2→3으로 변화한다. 이 상태에서 밸브를 열면 수증기는 용기(b)에서 용기(a)로 이동한다. 이때 용기(a) 내부에서는 CaO수화반응이 일어나며 Fig. 4에 도시된 평형선을 따라 4→5로 이동하여  $T_H$ 까지의 고온으로 얻을 수 있다. 한편 CaO수화반응이 완료되면 용기(b)의 온도를  $T_2$ 까지 냉각시켜 용기내의 수증기 압력을 강하시키면 용기(a)에서는  $Ca(OH)_2$ 의 열분해 온도가  $T_M$ 이 되어 CaO와  $H_2O$ (수증기)로 분해된다. 이와 같이  $Ca(OH)_2/CaO$ 계 반응사이클은 온도  $T_2$ 와  $T_M$ 의 두 종류 열원을 이용하여 최대온도  $T_H$ 까지 승온이 가능하고 화학반응 과정에서 생성된  $Ca(OH)_2$ 가  $T_M$ 에서 생성이 가능하므로 이는 일반적으로 말하는 화학열펌프 사이클에 해당한다.

3. 실험장치 및 방법

3.1. 실험장치

본 실험에서 사용한 실험장치는 충전층형 축열식열교환기 형태의 실험장치로서 크게 반응기(축열기), 수증기 발생장치 및 고온공기 가열장치로 나타낼 수 있으며 그 개략도를 Fig. 5에 나타내었다. 축열부의 측정부위는 Fig. 6와 같이 2중관으로 되어있으며 외

관 외부에는 전기가열로(MAX. Temp. 1000°C)를 설치하여 on-off 제어방식에 의해 가열로 내부를 일정한 온도로 유지할 수 있도록 하였다.

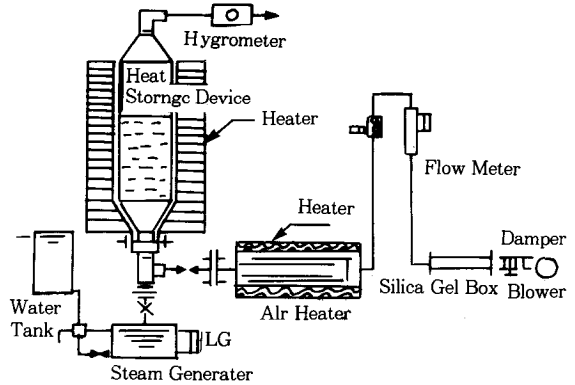


Fig. 5 Schematic diagram of the experimental apparatus.

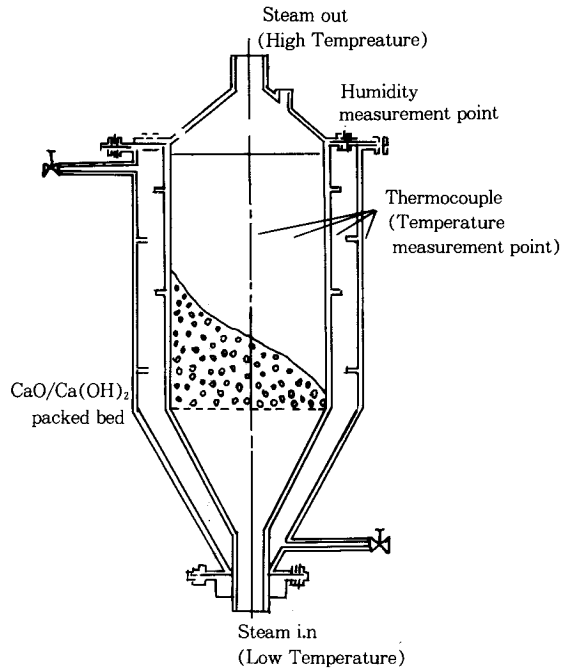


Fig. 6 Schematic diagram of the heat-storage/release test section in a packed bed.

내관, 즉 측정부위(test section)는 내경 120mm, 외경 126mm, 높이 600mm인 스테인레스강(SUS 310)으로 되어 있으며 내관 하단에는 소성 dolomite입자

(16-18mesh)를 충전할 수 있도록 200mesh stainless steel screen이 장치되어 충전물의 입자가 흘러내리지 않도록 하였다. 수증기 및 고온공기는 밸브에 의해 반응기내의 측정부위에 유입되도록 하였으며 초기 충전층의 온도는 환상부(annular part, 내관과 외관의 사이부분)의 외관 밖에 있는 전기가열로 의해 일정한 온도를 유지하도록 하였다. 충전층의 수화반응 실험 후 시료의 재생은 외벽의 전기가열로로부터 가열 또는 고온공기 가열에 의해 가능하다. 측정부위의 각점의 온도는 충전층 중심의 열매체 흐름 방향을 따라 내관 반응부의 중심(r=0)에서 충전층 입구로부터 출구쪽으로 높이, Z=10, 75, 150, 225, 300mm의 위치에 열전대를 설치하였으며 중심과 내부관벽의 중간 위치(r=30mm)에서 Z=75, 150, 225, 300mm의 각 위치점에 CA 열전대(K-type)를 고정, 설치하여 측정하였으며 이는 Data Logger와 Micro Processor를 이용하여 연속적으로 기록, 측정할 수 있도록 하였다. Fig. 7는 온도측정을 위한 열전대의 설치위치와 번호(numbering)를 나타낸 것이다. 그림에서 19번의 열전대는 전기가열로의 온도제어기에 부착된 것이다.

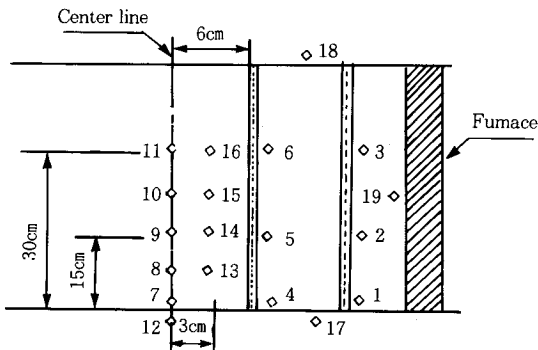


Fig. 7 Detailed sketch of the position of thermocouple.

수증기 발생장치는 가로 220mm, 세로 150mm, 높이 180mm인 용기로서 하단부에는 최대용량이 1KW인 2개의 전기히터가 설치되어 있으며 상단부에는 안전밸브와 증기압력계가 설치되어 있다. 또 수증기 발생장치의 수위를 알아보기 위하여 시유리(sight glass)와 항상 일정한 수위를 유지하기 위하여 과수(overflow)장치를 부착하였으며 transformer로 전압을 조절하므로써 수증기의 양을 조절하였다. 공기가열기(Max. Temp. 800°C)는 전기가열로에 전조된 상온의

공기를 송입하여 가열하며 on-off 제어가 부착되어 항상 일정한 고온의 공기를 얻을 수 있도록 되어있다.

### 3.2. 실험방법

실험에 사용한 시료는 Table 1에 나타낸 바와 같은 화학조성을 가진 강원도 원주산 dolomite를 사용하였다.

Table 1. Chemical Analysis of Dolomite Sample

Component	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ig. loss
[ % ]	31.19	21.73	0.66	0.27	0.17	46.00

실험은 소성 dolomite 시료를 16mesh와 18mesh의 체를 사용하여 건식법으로 체질하여 반응기의 측정부위에 시료를 200mm 높이로 충전시키고 800°C 까지 전기가열로로 가열하여 공기중의 수분에 의해 생성이 가능한 Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>를 소성 dolomite (CaO, MgO)로 재생시켜 반응기내를 전기가열로의 on-off 제어방식에 의해 소성 dolomite가 들어 있는 충전층내의 각 부위의 온도가 일정하게 유지된 것을 확인후 수증기 발생장치로부터 일정한 양의 수증기 (294 g/hr, 430 g/hr, 567 g/hr)를 일정유속으로 반응기내에 유입시켜 방열실험(수화반응)을 시작하였다. 수증기의 양은 수증기 발생장치에 공급되는 전력량을 조절하므로써 임의의 설정이 가능하도록 하였다. 이때 측정부위의 각점의 온도는 소성 dolomite와 수증기와의 발열반응이 시작하여 반응이 끝날때까지 CA 열전대(K-type)를 이용하여 연속적으로 측정, 기록하였다.

한편 축열과정 실험은 수화반응 실험후 생성된 수화물입자 충전층에 외관벽면으로부터 전기가열로의 온도제어기를 작동시켜 설정온도까지 승온시켜 일정한 온도를 유지시켜서 수화반응에 의해 생성된 소성 dolomite의 탈수반응 실험을 행하였다. 이 경우도 입자 충전층내의 온도변화를 각 온도 측정점에 대하여 탈수반응이 끝날 때까지 연속적으로 측정, 기록하였다.

실험에 사용한 수증기발생장치의 점량선을 찾기위한 방안으로 사용한 전압(X)과 발생된 수증기를 응축시켜 얻은 수증기의 양(Y) 사이의 관계를 Fig. 8에 나타내었다. 이 그림에서 수증기의 양은 사용한 전압에 정비례함을 알 수 있으며 수증기양과 전압사이의 상관관계식은  $Y=6.882X-115.1$ 로 나타낼 수 있다.

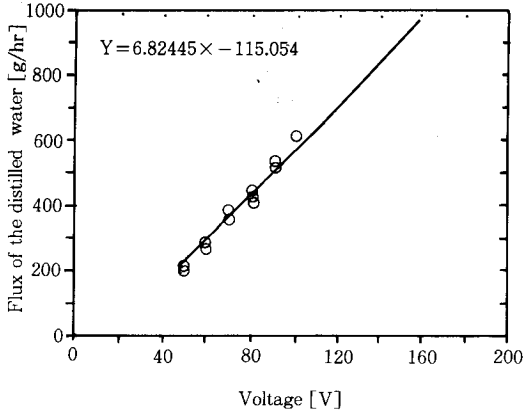


Fig. 8. Calibration curve between the volume of distilled water and voltage.

본 실험에서 외관 전기가열로의 설정온도와 수증기 유량의 실험범위는 다음과 같다.

전기가열로 설정온도 : 수화반응 150~400°C  
 탈수반응 700~800°C  
 수증기유량 : 294, 430, 567 g/hr

4. 실험결과 및 고찰

본 실험에서는 소성 dolomite를 축열식열교환기에 응용하기 위해서 충전층형 축열식열교환기 형태의 실험장치에서 충전층내의 반응이 수반되는 경우 여러 조건하에서 축열 및 방열실험을 수행하여 그 온도변화를 근거로 축열 및 방열특성을 검토하였다.

4. 1. 방열특성 (수화반응의 반응특성)

Fig. 9, 10, 11은 소성 dolomite를 200mm 높이로 충전된 충전층에 순수한 수증기(Gs=430 g/hr)만 유입시켰을 때 수화반응에 따른 충전층의 중심에서 축방향의 위치에 따른 온도변화를 나타낸 것으로 충전층의 초기온도(To)를 매개변수로 하였다. 이 온도는 on-off 제어기에 의해 일정하게 유지시켰다.

설정온도(Ts)가 200°C, 300°C, 400°C인 경우에 소성 dolomite가 충전된 충전층내의 초기온도는 각각 140°C, 220°C, 320°C로 나타났다. 이들 결과로부터 dolomite의 경우는 석회석(CaCO<sub>3</sub>)을 출발물질로하는 경우[4]와는 달리 일정한 온도를 유지하는 시간이 짧으며 일정한 온도까지의 승온속도가 느리다는 것을 알 수 있다. 그 이유는 소성된 석회석에 포함된 CaO

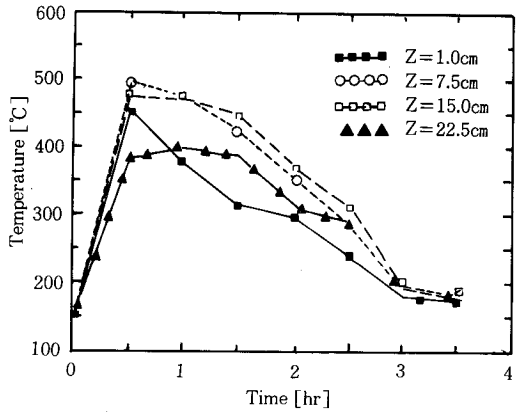


Fig. 9. Temperature profiles in the direction of the bed with time(steam velocity Gs=430g/hr. reactor setting temperature Ts=200°C).

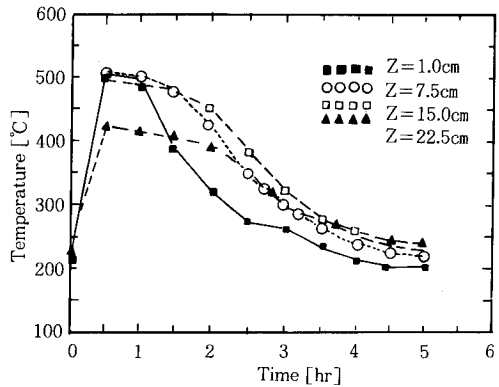


Fig. 10. Temperature profiles in the axial direction of the bed with time(steam velocity Gs=430g/hr. reactor setting temperature Ts=300°C).

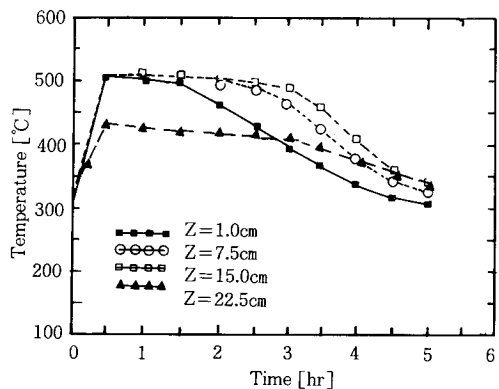


Fig. 11. Temperature profiles in the axial direction of the bed with time(steam velocity Gs=430g/hr. reactor setting temperature Ts=400°C).

성분의 수화반응속도는 상당히 빠르나[14] 소성 dolomite는 주로 CaO와 MgO로 구성되어 있어 불활성물질(inert material)로 존재하는 MgO의 수화반응속도가 매우 느리기 때문에 사료된다[5].

즉, CaO의 수화반응의 반응열에 의해 CaO 및 MgO의 온도상승을 함께 시켜야 하므로 승온속도가 느리며 또한 축열밀도가 적기 때문에 일정유지 시간도 짧아지고 경우에 따라서 Halstead 등 [15]의 반응평형온도까지 온도상승이 되지 않음을 실험적으로 알 수 있었다.

또한 이들 그림중에서 Z=225mm의 위치에서는 반응평형 온도에 도달하지 않으며 Z=150mm에 비해 온도가 낮음을 알 수 있는데 그 이유는 충전층내의 소성 dolomite가 Z=200mm까지 충전되어 있기 때문이다. 즉 Z=200mm 이상의 범위에서는 수화반응이 일어나지 않고 벽면으로의 방열이 일어나 Z=225mm의 온도가 Z=150mm의 온도보다 낮을 것으로 사료된다.

한편 소성 dolomite의 수화반응은 소성 석회석의 수화반응과 같이 수증기유입과 동시에 충전층 입구에서 반응이 시작되어 충전층 내부로 진행되기 때문에 입구로부터 충전층의 온도가 강하됨을 알 수 있고 이들 그림중에서 Mg(OH)<sub>2</sub>/MgO의 반응평형온도(378°C) [16]에서 일정시간 유지되지 않기 때문에 dolomite중의 MgO성분은 수화반응에서 큰영향을 미치지 않는 것으로 사료된다.

Fig. 12는 충전층내 Z=75mm에 위치한 온도분포를 전기가열로의 초기온도를 매개변수로 하여 비교한 것이다. 이 그림에서 보면 충전층의 설정온도 즉, 초기온도가 높을수록 반응평형온도의 유지시간이 길어짐을 알 수 있다.

또한 설정온도가 낮을 경우에는 반응평형온도까지 온도상승이 일어나지 않고 온도가 떨어지는 것을 볼 수 있는데 이와 같은 현상은 일정한 축열량에서 반응평형온도와 초기온도와의 차가 크면 클수록 반응평형온도까지 승온에 필요한 열량이 많아지기 때문인 것으로 사료된다. 이것은 CaO 성분이 많은 석회석과 비교하여 보면 dolomite의 축열밀도가 석회석에 비해 적기 때문이다.

Fig. 13은 Z=75mm에서 전기가열로의 설정온도를 일정하게 유지시키고 수증기 유량을 매개변수로하여 시간에 따른 온도변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서

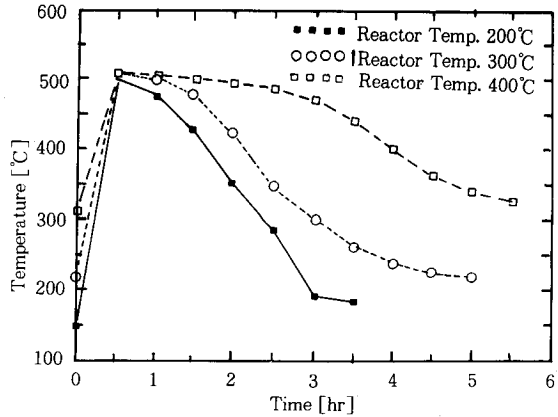


Fig. 12 Effects of initial temperature on the temperature profiles of the bed during the hydration of CaO with steam (Z=75mm).

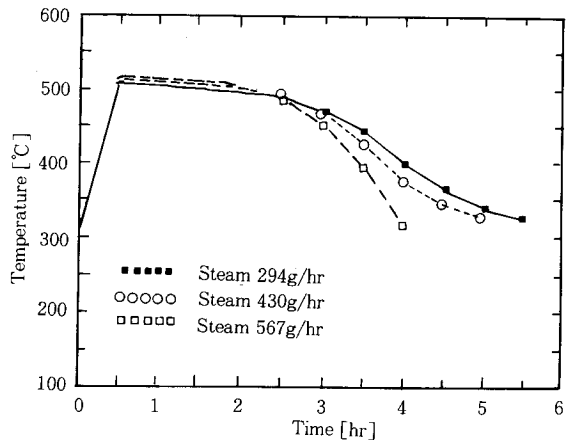


Fig. 13 Effects of steam velocity on the temperature profiles of the bed during the hydration of CaO with steam (Z=75mm, Ts=400°C).

수증기 유량이 증가할수록 반응평형온도에서 빨리 떨어져 반응완결시간이 짧아지며 수증기 유량이 적을수록 반응평형온도가 어느정도 오래 지속됨을 알 수 있다. 이것은 수증기 유량의 증가에 따라 소성 dolomite의 수화반응에 의해 발생하는 반응열을 미반응 수증기에 의해 빠르게 회수되기 때문에 소성 dolomite의 수화반응이 빨리 진행되는 것이라 생각된다.

#### 4. 2. 축열특성 (탈수반응의 반응특성)

소성 dolomite의 화학반응을 축열식열교환기에 응

용하기 위해서는 방열특성이 좋아야 하는 것은 물론이지만 축열재생과정(탈수반응)에 있어서 축열특성을 정확히 파악하는 것이 축열식열교환기를 종합적으로 평가함에 있어서 매우 중요하다. 따라서 이와 같은 축열특성을 파악하기 위하여 충전층에서 소성 dolomite의 수화반응에 의해 생성된 물질의 탈수반응을 여러조건하에서 실험을 행하여 축열시간에 대한 온도분포를 검토하였다.

Fig. 14, 15는 가열된 건조공기를 충전층에 유입시키지않고 대기압 상태에서 축열기의 관벽으로부터 설정온도  $T_s=700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ 로 가열하는 경우로서 충전층내 입자의 열분해 탈수반응이 수반되는 경우 축방향의 온도분포를 시간에 따라 나타낸 것이다. 이 경우 반응기 외관의 전기가열로의 설정온도( $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ )는 Fig. 7의 19번 열전대에서의 온도를 나타내며 이 온도는 on-off 제어기에 의해 일정하게 유지되도록 하였다. 이들 그림에서 온도상승은 충전층의 높이가 높을수록 온도상승이 빨라지고 있으므로 탈수반응은 충전층 입구에서 시작되어 출구쪽으로 진행됨을 알 수 있으며 설정온도가 높을수록 반응완결시간이 짧아짐을 알 수 있다. 또한 충전층의 높이가  $Z=225\text{mm}$ 에서 반응평형온도를 유지하지 않고  $Z=150\text{mm}$  이하의 온도분포와 차이가 나는 것은 충전층에 입자층이 없기 때문으로 이는 벽면으로부터 가열에 의해 유지되는 온도로 사료된다.

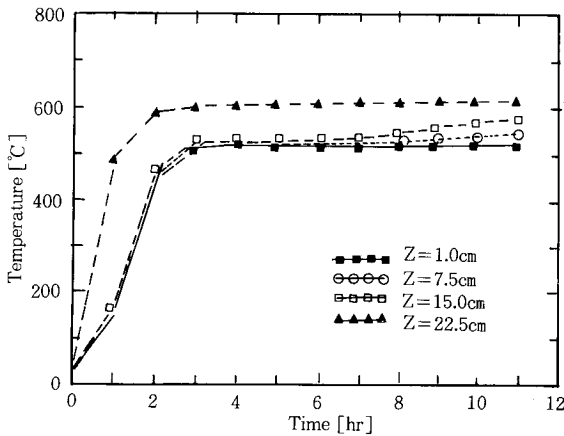


Fig. 14 Temperature profiles in the axial direction of the bed under atmospheric condition(reactor setting temperature  $T_s=700^\circ\text{C}$ ).

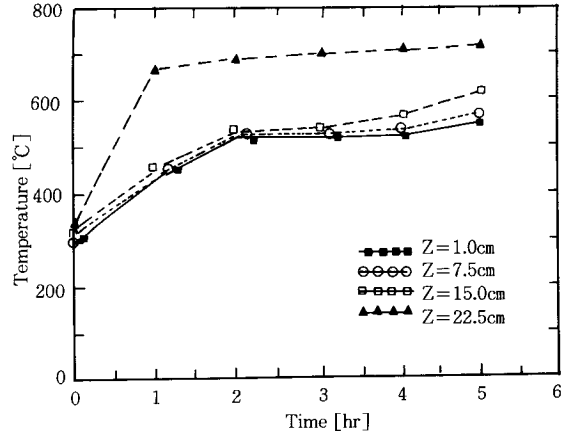


Fig. 15 Temperature profiles in the axial direction of the bed under atmospheric condition(reactor setting temperature  $T_s=800^\circ\text{C}$ ).

반경방향의 온도분포도 석회석의 경우와 같이 벽면에서 중심쪽으로 반응이 진행됨을 Fig. 16에서 확인할 수 있었다.

특히 이들 그림으로부터 대기압하에서 Halstead 등 [15]에 의해 보고된 반응평형온도(대기압, 약  $510^\circ\text{C}$ )에서 일정하게 유지됨을 알 수 있었다.

이상에서 검토한 바에서 소성 dolomite중의 MgO는 불활성물질(inert material)로 존재함을 확인할 수 있었다. 만약 MgO가 수증기와 반응하여  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 로 되었을 경우에는  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MgO}$ 의 반응평형온도

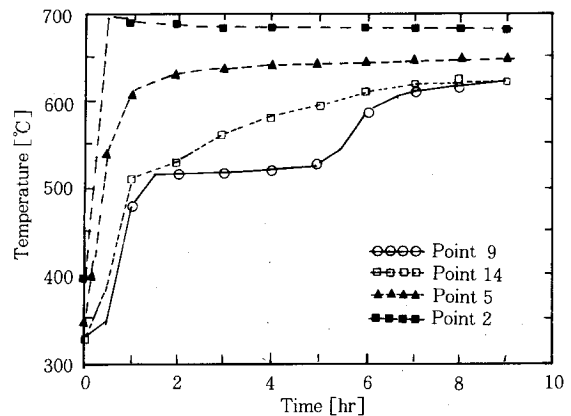


Fig. 16 Temperature profiles in the radial direction of the bed under atmospheric condition(reactor setting temperature  $T_s=700^\circ\text{C}$ ).



인 378°C[16]에서 어느정도의 일정시간 동안 평형이 유지될 것으로 사료되나 본 실험범위내에서는 이와 같은 현상을 확인할 수 없었다.

## 5. 결 론

본 실험에서는 Ca(OH)<sub>2</sub>/CaO계 가역열화학반응을 축열식열교환기에 응용하기 위하여 수화반응특성이 우수한 소성 dolomite를 사용하여 충전층형 축열식열교환기 형태의 실험장치에서 수화반응 및 탈수반응을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 실험조건하에서는 방열과정 및 축열과정에서 모두 Ca(OH)<sub>2</sub>/CaO가역반응계의 반응평형온도(대기압, 약 510°C)에 도달하여 일정시간(1hr~2hr)유지됨을 알 수 있었다.

2. 방열과정에서 충전층의 반응완결시간은 수증기 유량에 반비례하고(294g/hr : 6hr, 430g/hr : 5hr, 567g/hr : 4hr) 충전층의 설정온도가 높을수록 정비례(Ts=200°C : 3.5hr, Ts=300°C : 4.5hr, Ts=400°C : 5.5hr) 하였다.

3. 축열과정에서 충전층의 설정온도가 높을수록 반응완결시간은 짧아짐(Ts=700°C : 8hr, Ts=800°C : 4hr)을 알 수 있다.

4. 율속단계(rate controlling step)는 충전층의 입구와 벽면으로부터 출구와 중심쪽으로 반응이 진행됨으로 반응율속보다는 열전달율속으로 진행된다고 생각된다.

5. 본 실험조건하에서는 소성 dolomite중의 MgO는 불활성물질로 존재하며 CaO가 반응에 관여하는 축열 및 방열특성을 나타낸다.

## 감 사

본 연구는 1991년도 교육부 학술연구조성비에 의해 수행된 연구결과와 일부이며 당 재단에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. 海宮弘道 : 化學工學(日本), **46**, 427(1982).
2. 박원훈, 박건유, 정문조, 박태진, 홍성안, 최형준, 김병화, 김상돈, 신병철 : 1차년도보고서, N 235-2796-6, KAIST(1987).
3. J. K. Rosemary, G. L. Bauerle, and T. H. Springer : *J. Energy*, **3**, 321(1979).
4. 이수각, 이진국, 김홍제, 이동원, 주문창, 박상래 : 2차년도보고서, KIER(1990).
5. 이수각, 김종식, 이영세, 架谷昌信 : 화학공학, **28**, 648(1990).
6. G. Ervin : *J. Solid State Chem.*, **22**, 51(1977).
7. A. Kanzawa and Y. Arai : *Solar Energy*, **27**, 289 (1981).
8. H. Matsuda, S. K. Lee, T. Ishizu, and M. Hasatani : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **13**, 20 (1987).
9. S. K. Lee, H. Matsuda, and M. Hasatani : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **12**, 165(1986).
10. O. Levenspiel : *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 2035(1983).
11. G. Spiga and M. Spiga : *Warme und Stoffuebertragung* **16**, 191(1982).
12. I. Fujii, K. Tsuchiya, M. Higano, and J. Tamada : *Solar Energy*, **34**, 367(1985).
13. 梁取美智雄, 松田仁樹, 小倉裕直, 平松正義, 井上俊夫 : 日本化學工學論文集, **17**, 1067(1991).
14. 松田仁樹, 石津貴, 李壽珪, 架谷昌信 : 日本化學工學論文集, **11**, 542(1985).
15. P. E. Halstead and A. E. Moore : *J. Chem. Soc.*, pp. 3873-3875(1957).
16. G. Bauerle, D. Chung, G. Ervin, J. Guon, and T. Springer : Proc. Joint Conf. American Section Solar Energy Soc. and the Solar Energy Soc. Can. Inc., **8**, 192(1976).