

화학반응을 이용한 열펌프 및 에너지 저장

On the Chemical Heat Pump and Heat Storage Using Various Chemical Reactions

송 형 근
H. K. Song

한국과학기술연구원 화공연구부장



- 1947년생
- 1971년 서울대 화공과 졸
- 1983년 Albata대 박사
- 공정제어/설계
- 실시간컴퓨터 응용

1. 서 론

화학공업에 있어서 에너지의 효율적 이용 여부는 생산성 향상 및 경쟁력 확보의 척도가 된다. 1973년의 에너지 파동 이후 심각해진 에너지 문제를 타개하기 위해 새로운 에너지원의 개발과 더불어 에너지의 효율적인 이용에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다. 에너지의 효율적인 이용방안은 에너지원이 지닌 온도의 범위에 따라 크게 두가지로 나눌 수 있는데 그 하나가 열교환망의 합성을 통한 에너지의 절약이고 다른 하나가 폐열의 회수이다. 열교환망의 합성이 공정의 운용에 필요한 온도 영역에서 최소의 에너지 소비를 목표로 하는 반면, 폐열의 회수는 주위환경보다 상대적으로 높은 온도의 에너지를 회수하여 이용하는 것을 목표로 하고 있다. 열교환망의 합성을 통한 효율적인 공정 열관리로 폐열은 최저의 온도로 배출되고 있으나 방출되는 폐열의 양이 아직도 엄청나기 때문에 이의 회수, 활용은 에너지 절약 측면에서 대단히 중요하다. 폐열을 회수하여 이용하기 위해서는 열펌프(heat pump), 열의 저장, 수송 그리고 열의 고품위화에 대한 기술이 요구된다.

열펌프는 열기관(heat engine)의 반대되는 개념으로 생각할 수 있다. 열기관은 고온의 열을 저온부로 이동시키면서 일을 얻는 원리인 반면, 열펌프는 일을 가해줌으로서 저온부에서 고온부로 열을 이동시킨다. 가해주는 일의 형태에 따라 열 펌프는 기계적 열펌프와 화학적 열펌프로 구분할 수 있는데 이 두 열펌프는 모두 저급열원을 이용하여 고질의 열을 얻거나 냉각시키는데 활용할 수 있다. 화학적 열펌프는 다시 화학반응의 형태에 따라 흡착식 열펌프, 흡수식 열펌프, 역흡수식 열펌프, 화학반응을 이용한 화학반응식 열펌프의 형태로 구분할 수 있다.

CFC 냉매를 이용하는 시스템은 1800년대 중반부터 연구개발되어 현재 많은 분야에서 사용되고 있는 대표적인 열펌프 시스템이다. 다만 밀어 올려줄 수 있는 온도의 범위가 낮고(약110°C), 운전비가 많이들며, 효율이 낮다는 단점이 있으며, 또한 최근에는 CFC규제에 따른 냉매 사용의 제한으로 CFC 냉매활용 기계적 열펌프의 사용을 점점 제한시켜 나가고 있는 것은 주지의 사실이다.

화학적 열펌프는 역흡수식 및 흡수식 열펌프의 개념을 시작으로 1900년대 초부터 연구되기 시

작하였고, 화학반응을 이용한 본격적인 화학반응식 열펌프의 개발은 불과 9년 전에 시작되었다. 흡수식 열펌프는 리튬브로마이드나 암모니아 수용액 등을 매체로 실용화가 되어 있기는 하지만, 보다 이상적인 시스템개발을 위해서는 앞으로 부식성에 대한 재질향상, 성능 및 효율증진을 위한 시스템설계, 우수한 성질을 갖는 매체개발 등에 대한 연구가 선행되어야 한다.

화학반응식 열펌프는 압축기가 필요없고, 열에너지를 장기간 저장할 수 있으며, 고질의 열을 얻을 수 있으면서 장치면에서 기계적으로 움직이는 부분이 없기 때문에 수명이 길고 소음이 없다는 특이한 장점을 가지고 있어 앞으로 개발되면 활용범위는 대단히 광을 것으로 전망된다. 따라서 폐열의 회수나 대용량의 지역난방에 사용가능한, 기계식 및 흡수식 열펌프를 대체할 수 있는 화학반응식 열펌프개발에 국내외에서 본격적인 연구가 진행되고 있다.

화학적 열펌프는 화학반응에 수반되는 흡열반응과 발열반응을 이용한 것으로서 흡열반응을 이용하여 저온에서 열을 회수하고 발열반응을 이용하여 고온에서 열을 발생시키는 것이다. 이론적으로 모든 가역반응은 화학적 열펌프 시스템에 사용될 수 있으나 한 반응이 화학적 열펌프에 이용되려면 다음의 몇가지 조건을 만족해야 한다.

- (1) 반응이 원하는 온도범위 내에서 일어나야 한다.
- (2) 가역반응에 있어서 양쪽의 반응이 모두 높은 수율을 가져야 한다.
- (3) 발열반응의 자유에너지(free energy)가 커야 한다.
- (4) 반응물들이 열에 안정하여 장기간 사용할 수 있어야 한다.
- (5) 반응속도가 충분히 커야 한다.
- (6) 반응물과 생성물의 분리가 쉬워야 한다.
- (7) 화학공정에 많이 쓰이는 반응들이 유리하다.

Sanders 등은 이러한 조건을 만족하는 반응들에 대한 조사를 실시하여 cyclohexane-benzene 시스템, 2-propanol-acetone 시스템 등 단일의 평형

사이클을 갖는 반응들과 Solvay 타입의 반응들이 화학적 열펌프에 적합하다는 것을 밝혔다. 수소를 저장하기 위해 연구되고 있는 금속하이드라이드(metal hydride)시스템도 수소의 흡착 및 탈착열을 이용하면 훌륭한 화학적 열펌프를 구성할 수 있다.

화학공장에서의 열펌프의 활용은 단순한 가열보다는 폐열의 회수에 더 큰 비중이 주어지는데 특히 미국의 웨스팅 하우스사를 비롯하여 영국, 독일 및 네덜란드에서 다양한 시스템이 개발 시도되고 있다. 선진국의 기술개발 활용의 예로서는 스웨덴에서의 대용량 열펌프에 의한 대단위 지역난방과 호텔의 냉난방 및 온수 급수시설을 들 수 있으며 또한 스웨덴과 덴마크에서 행하고 있는 염색공장의 온배수 열 회수에 열펌프를 이용하고 있는 것을 들 수 있다. 후자의 경우 35°C~40°C 정도의 온배수로부터 회수된 열을 열펌프로 50°C의 온수를 만들어 염색공장에 공급해 주는데 이 장치는 1982년부터 가동되고 있다. 하수처리장에서도 열펌프가 이용되고 있는데 이는 하수처리후의 오니의 건조를 주목적으로 한다. 일본에서는 특히 열펌프를 활용하여 발전소 온배수로부터 폐열을 회수, 해조류나 농작물의 온실재배 등에 활용하는 연구가 시험적으로 행하여지고 있다.

현재까지 상용화 단계에 있는 열펌프 시스템은 이미 언급한 바와 같이 흡수식/흡착식 또는 기계식이 거의 대부분이다. 화학반응식 열펌프 자체는 비교적 짧은 역사를 가지고 있으나 그 시스템을 구성하는데 필요한 화학반응, 열역학적 배경 및 반응에 필요한 촉매들에 관한 지식은 오래전부터 축적되어왔기 때문에 기존 열펌프의 기계적 설계기술을 활용하면 단시일내에 실용화 될 것으로 기대된다. 즉 현재까지 알려진 각종 화학반응의 반응과 열역학적 해석을 통하여, 반응열의 고에너지밀도성 및 저장의 효율성이 높고 평가되고 있으며 다만 시스템구현에 있어 총체적 설계 및 최적화 문제가 남아있다.

현재 일본의 동경대학교와 동경농공대에서는 화학적 열펌프의 열원을 태양열로하여 가정용 난방에 응용하고자 하는 연구가 활발히 진행중이다.

이 연구는 2-propanol/acetone계 화학반응이 이용되고 있는데 태양열 집열판을 통해 얻은 60~80°C의 낮은 온도를 열원으로 200°C이상의 고온을 만들어 가정용 난방에 이용하자는 것이다. 이는 일조량이 많은 지역에서 특히 유용하며 우리나라나 일본 등 일조량이 부족한 지역에서는 40~60% 정도의 열원을 산업폐열을 이용하는 방안을 강구하고 있다. 또한 cyclohexane/benzene계 시스템으로, 200°C 이하의 공장폐수를 이용하여 350°C 이상의 고온의 열을 만들어 내기 위한 연구도 진행중이다.

프랑스의 Institute of Chemical Engineering과 미국의 Idaho 국립연구소에서도 2-propanol-acetone계 화학적 열펌프 시스템 연구가 진행중이며, 그밖에도 영국, 스위스, 스웨덴, 독일, 이탈리아 등지에서 화학반응을 이용한 흡수/흡착식 및 금속수소화물을 이용한 시스템 개발이 한창 진행되고 있다.

국내에서도 열펌프 시스템 응용에 대한 관심은 높아지고 있으나 독자시스템 개발연구는 미진한 상태이고, 특히 화학반응식 열펌프에 관한 연구는 한국과학기술연구원 등에서 일부 진행되고 있으나 초창기 단계이다. 에너지의 효율적인 사용뿐 아니라 외국 기술과의 격차가 비교적 적어 조금만 연구투자하면 선진국과 대등한 위치에 설 수 있다는 점에서 화학적 열펌프 시스템의 개발 및 설계는 장래성이 높은 분야라고 할 수 있다.

2. 화학열펌프 기술내용

열펌프의 개념은 1852년에 Kelvin에 의해 정립된 것이 그 시초로 알려져 있다. 그러나 실제로는 Jacob Perkins에 의해 증기 압축식 냉동기가 Kelvin보다 18년이나 앞서 구성되었으며, 공기 압축식 냉동기는 1805년 필라델피아의 Oliver Evance에 의해 제안되어 1849년경 호주의 James Harison에 의해 제작되었기 때문에 정확한 근원을 찾기가 어렵다.

그러나 현대적인 의미의 열펌프는 Haldane이 1930년 제작한 장치를 그 시초로 보는 것이 일반적이다. 이 장치는 열원으로서는 대기를 이용하

였으며 기상조건이 좋지 않을 때를 대비하여 물을 겸용으로 쓸 수 있도록 고안되었다. 1935년에는 공조와 냉방을 목적으로 물과 리튬브로마이드를 이용한 흡수 사이클 기계가 미국에서 고안되었다. 이 장치는 연소물질이 없고, 폭발성이 없으며 인체에 해가 없기 때문에 대형건물의 온도조절용으로 큰 호응을 얻었다. 그 후에 Offenhartz와 Brown에 의하여 메탄올을 작동유체로 하고 열화칼슘을 흡수제로 하는 비슷한 유형의 흡수 시스템이 연구된 바 있다.

1950년대까지의 열펌프 관련 기술의 발달은 미미하였는데 이는 조업상의 어려움과 상대적으로 낮은 원유가격에 기인하였다. 그러나 냉동산업의 급속한 팽창으로 기존의 열펌프 시스템이 지니는 많은 문제점의 해결을 위한 노력이 가속화되기 시작하였으며 특히 1973~1974년에 걸친 원유가격의 급등은 열펌프 기술개발에 대한 관심을 고조시켰다. Haseler는 1980년 흡수식 열펌프에서 이론적으로 얻을 수 있는 최대의 COP (coefficient of performance)를 엔탈피 데이터로부터 구하는 연구를 수행하였는데, 이 분야는 최근에도 Holland, Eisa, Tyagi 그리고 Ibele에 의해 심도있는 연구가 계속되고 있다.

압축식 열펌프가 냉매의 포화 온도가 압력에 의하여 변하는 것을 이용한 것인데 비해, 흡수식 열펌프는 발생기, 응축기, 증발기, 흡수기의 4부분으로 구성되어, 동일 증기압력하에서 냉매의 포화온도 보다 흡수액의 평형온도가 높은 점을 이용하여, 어떤 온도에서 증발된 냉매가 흡수액에 흡수되면서 높은 온도의 열을 내는 것을 이용한 것이다. 한편 역흡수식 열펌프의 개념은 1911년에 Altenkirch와 Tenckhoff가 처음으로 제안하였는데 이 개념은 Nesselmann에 의해 더욱 발전하였다. 역흡수식 열펌프는 폐열과 같은 저질 에너지를 고질 에너지에 의존하지 않고 그 자체의 일부를 소비함으로써 고질의 에너지로 전환시키는 장치이다. 흡수식 열펌프와 다른점은 고압부와 저압부가 바뀌는 것 외에 두개의 액체펌프를 사용하는 점과 재생기와 증발기가 다같이 폐열을 열원으로 하는 점이며 고질의 에너지는 두경우 모두 흡수기로부터 나온다.

기계적 에너지를 사용하는 기계식 열펌프와 달리, 화학반응식 열펌프는 앞의 서론에서도 언급한 바와 같이 화학반응의 반응열을 이용하여 열을 흡수한 후, 고온에서 역반응을 이용하여 열을 방출케 하므로, 적절한 화학반응과 반응조건만 선택한다면, 넓은 범위의 온도에서 다양하게 사용할 수 있다. 또한 화학적 열펌프에서는 반응열을 이용하므로 열밀도가 높고, 유체를 압축하고 팽창시킬 필요가 없기 때문에, 보다 효율적으로 고온의 열을 만들 수 있다.

열펌프 기술의 주요 관점은 최적 시스템의 개발에 의한 설치비용의 최소화과 조업 비용의 최소화로 나누어 볼 수 있다. 조업 비용을 최소화시키는 문제는 적용대상과 환경에 따라 달라지게 되나 열펌프의 최적 설계와 밀접한 관계가 있다. 따라서 최적 설계는 열펌프 시스템 개발 및 적용에 있어 대단히 큰 비중을 차지한다. 열펌프 시스템의 최적 설계는 열펌프 시스템의 모델링 및 모사에 바탕을 둬으로써 가장 효과적으로 이루어질 수 있다. 즉 열펌프의 모델링 및 모사에 의하여 수많은 변수들의 영향을 분석 검토하여 봄으로써 설계변수의 최적 선택범위를 규정할 수 있고, 또한 가열 및 냉각 용량, 에너지 소비량, COP 그리고 냉매 유량 등과 같은 정보도 수치화되므로 조업 사이클을 예측할 수 있게 된다. 한편 열펌프 모사의 주된 목적은 설계 변수들이나 조업 조건들의 변화가 열펌프 성능에 미치는 영향을 규명하려는 것이며 이는 곧 열펌프 시스템 최적 설계의 기본 바탕이 된다(2.5 화학적 열펌프 설계 참조).

2.1 화학적 열펌프의 열역학적 메커니즘

화학적 열펌프는 화학반응의 가역성과 그에 수반되는 반응열을 이용하는 것이기 때문에 화학적 열펌프에 쓰일 수 있는 가장 간단한 반응의 형태는 가역단일반응을 생각할 수 있다. A와 B라는 물질이 T_1 의 온도에서 Q_m 만큼의 열을 흡수하여 C와 D라는 물질로 반응하는 경우를 생각해 보자.

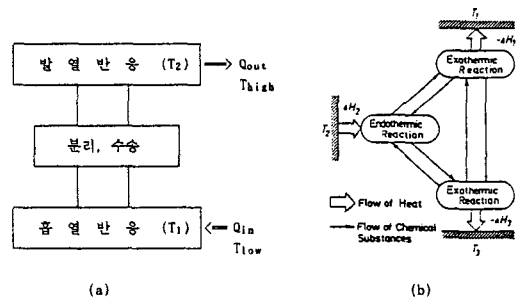
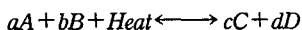


그림 1 화학적 열펌프의 기본 구조

이 반응의 역반응은 같은 량의 Q_{out} 만큼의 열을 다른 온도인 T_2 에서 방출하면서 A와 B로 되돌아가는 데 만일 온도 T_2 가 온도 T_1 보다 높다고 하면, 저온에서 열이 흡수되어 고온에서 방출되므로 열펌프의 기능을 할 수 있게 된다. 이때 지속적인 반응을 위해서는 반응계가 평형에 도달하지 않도록 생성물을 분리제거하여 주어야 한다. 화학적 열펌프의 기본적인 구조는 그림 1(a)에 나타나 있다.

열역학의 법칙에 따르면 외부에서 투입되는 일이 없이는 시스템을 저온에서 고온으로 올리는 것은 언제나 불가능 하다. 따라서 두단계 이상의 폐쇄회로를 갖는 자동 화학반응은 열펌프기능을 할 수 없고, 외부로부터 반응에 필요한 만큼의 일 즉 열이 흡수되는 폐쇄회로 반응이어야 화학적 열펌프에 쓰일 수 있다. 두단계 이상의 폐쇄회로를 갖는 일련의 화학반응들을 이용하여 구성한 열펌프를 Solvay 타입 화학적 열펌프라고 한다. 그림 1(b)는 이 형태의 화학적 열펌프의 기본 원리를 나타내고 있다.

2.2 화학적 열펌프의 구조

단순한 화학적 열펌프의 기본구조는 서로 연결된 두 개의 반응기로 이루어 지는데 한 반응기에서는 흡열반응이 일어나고 또 다른 반응기에서는 발열반응이 일어난다. 표 1은 화학적 열펌프에 많이 쓰이는 반응의 형태를 보인 것으로, 이 중의 한 반응을 화학적 열펌프에 이용하려면 앞에서 설명한 것과 같이 동일한 매체를 이용하여 두 가지의 유사한 반응들을 이용하여야 한다. 흡열반응이 일어나는 반응기에는 온도 T_3 에서

표 1 화학적 열펌프에 많이 사용되는 반응의 형태

Liquid adsorption	Solvent, xG liquid	←→	Solvent, $yG+(x-y)G$ liquid gas
Solid adsorption	Adsorbent, zG solid	←→	Adsorbent, $nG+(z-n)G$ solid gas
Decomposition	Salt, nG solid	←→	Salt, $mG+(z-m)G$ solid gas
Chemical Reaction	$aA+bB$	←→	$cC+dD$, etc

반응하는 액상의 용매 또는 고체의 반응물 M_2G 가 채워진다. 이러한 흡열반응기에 외부로부터 온도가 T_3 인 열이 가해지면 용매나 고체반응물 M_2G 로부터 기체 G 가 발생하게 되고 생성된 기체 G 는 액상 또는 M_2 로부터 분리되어 발열반응이 일어나게 될 다른 반응기로 이송된다. 이송되는 기체 G 는 열교환기를 거쳐 발열반응의 온도 T_2 에 맞게 가열된다. 남은 용매 또는 고체 M_2 역시 T_2 의 온도까지 가열된다. 여기서 온도 T_2 는 물론 T_3 보다 고온이다.

발열반응기는 발열반응의 주 반응물이 되는 다른 물질 M_1 이 채워지고 온도 T_2 로 유지된다. 이 반응물 M_1 은 흡열반응기로부터 이송되어 온 기체 G 와 반응하여 온도가 T_2 인 열을 외부로 방출하게 된다. 기체와 반응한 반응물 M_1 은 M_1G 의 상태로 되고 T_2 보다 고온인 T_1 의 온도로 가열된다. 온도 T_1 에서는 M_1G 가 열을 흡수하여 기체 G 를 발생하게 되고 M_1 으로부터 분리된 G 는 앞서 흡열반응이 일어났던 반응기로 돌아가서 남아있던 M_2 와 반응하여 온도가 T_2 인 열을 방출하게 된다. 반응 후 생성된 M_2G 는 다시 온도 T_3 까지 냉각되어 다음 반응을 기다리게 된다. 이러한 일련의 반응들을 두 반응기 사이에서 순환적으로 계속되어 열을 펌핑하는 동작을 하게 된다. 그림 2는 개괄적인 열펌프의 순환적 작용을 보인 것이다.

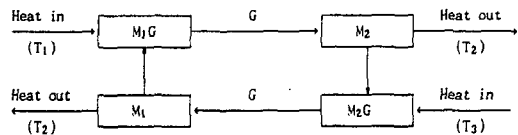


그림 2 화학적 열펌프의 구조²³

2.3 화학열펌프용 반응의 종류

2.3.1 단일 평형 사이클을 가진 반응

단일의 평형 사이클을 갖는 반응들은 밀폐시스템이기 때문에 오랜 기간 동안 반응물의 추가 투입이 없이 계속적으로 열펌프의 기능을 할 수 있다. 그중에서도 특히 cyclohexane-benzene과 2-propanol-acetone에 의한 열펌프는 화학공장 또는 발전소로부터 방출되는 폐열을 그대로 흡수하여 용이하게 200°C 이상의 고온으로 방출할 수 있기 때문에 화학적 열펌프 구현에 적합한 반응들로 알려져 있다. 또한 이 반응들은 반응열이 비교적 크고 반응 자체에 대한 많은 연구가 있었으며 풍부한 현장 조업 데이터가 있기 때문에 실용화하기가 비교적 쉬운 시스템들이다. 표 2는 이들 두 반응을 비교한 것이다. 여기서 COP는 고온에서 방출되는 열량을 저온에서 흡수되는 열량으로 나눈 것이고, Carnot 효율은 이론적인 한계인 Carnot 기관과 비교한 것으로 cyclohexane-benzene 시스템이 에너지밀도나 온도상승면에서 더 유리

하고, 2-propanol-acetone 시스템은 열역학적 효율에 있어서 더 유리한 것으로 판명되었다. 실용화를 위해서 두반응 모두 반응속도, 촉매, 분리특성 및 경제성등이 실험실 및 파일럿 플랜트 규모로 검토하고 있으며 머지않아 이 반응들을 이용한 화학적 열펌프가 실용화될 전망이다. 위의 두 반응외에도 단일 평형 사이클을 갖는 많은 반응들이 화학적 열펌프에 쓰일 수 있다고 알려져 있다. 표 3에 양쪽 반응의 수율이 같아지는 온도 T^* 가 200°C이하인 반응으로 화학적 열펌프 구성에 적합한 반응들을 나열하였다.

표 2 Cyclohexane-Benzene 시스템과 2-propanol-Acetone 시스템

	Cyclohexane -Benzene	2-propanol -Acetone
처음 온도(°C)	199	107
목표 온도(°C)	302	227
온도 상승(°C)	125	120
반응열(kJ/mol)	206	100
COP	2.53	2.71
Carnot 효율	54.9%	65.0%

최근 일본에서는 2-methylpropene/water/2-methyl-2-propanol계의 화학적 열펌프에 대한 연구결과도 발표된 바 있는데 이 시스템은 승온의 폭은 넓지 않으나 비교적 저온에서(40~60°C)열을 흡수할 수 있다는 장점이 있다. 또 다른 가능한 방법으로 CaO/Ca(OH)₂계에 의한 열펌프를 구성할 수 있는 데 이 시스템은 CaO와 Ca(OH)₂가 모두 고체상태라는 점에서 잇점이 있으나 상당히 고온에서 반응이 이루어진다는 단점이 있다.

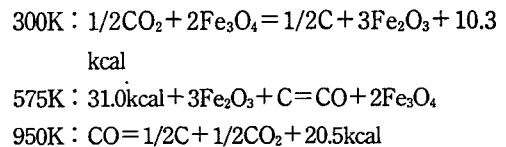
2.3.2 Solvay 타입 반응

Solvay 타입의 반응이란 밀폐사이클을 이루는 일련의 반응들의 집합을 의미한다. Fujii등에 따르면 밀폐사이클을 이루는 일련의 반응들 중 흡열반응이 중간온도에서 일어나고 발열반응이 저온과 고온에서 일어나면 Solvay 타입의 열펌프를 구성할 수 있다고 한다. 화학적 열펌프에 쓰이는 반응 사이클은 반쪽 반응의 짝들로 볼 수 있는데 이러한 짝들에 대해 자유에너지와 온도의 관계를

표 3 단일 평형 사이클을 갖는 반응들

반 응	온도 T^* (K)
$6Fe_2O_3 + 13SO_2 = FeS_2 + 11FeSO_4$	244
$6FeS + 4H_2O = 3FeS_2 + Fe_3O_4 + 4H_2$	313
$N_2O_4 = NO_2 + NO_2$	326
$2H_2O + 3S = 2H_2S + SO_2$	349
$3H_2O + 4S + M_nO = 3H_2S + M_nSO_4$	348
$Fe + 5CO = Fe(CO)_5$	342
$8H_2O + 11S + Mn_3O_4 = 8H_2S + 3M_nSO_4$	340
$Ni + 4CO = Ni(CO)_4$	384
$CH_3OH = 2H_2 + CO$	385
$C_{10}H_8 + 5H_2 = C_{10}H_{18}$	401
$CuO + H_2O = Cu(OH)_2$	428
$11Fe_3O_4 + 2SO_2 = 16Fe_2O_3FeS_2$	412
$Fe_3O_4 + 8HCl = 3FeCl_2 + Cl_2 + 4H_2O$	444
$2NH_3 = 3H_2 + N_2$	422
$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$	422

도표로 나타내면 화학적 열펌프에 쓸 수 있는 일련의 반응들을 구할 수 있다. 이때 반쪽 반응의 짝들에 대한 자유에너지와 온도관계의 도표를 Ellingham도표라고 한다(그림 3). Ellingham도표에서 화학적 열펌프의 작용의 화살표 방향을 따라 일련의 반응들이 일어날 때 이루어진다. 그림에 있는 반쪽 반응들은 다음과 같다.



Solvay 타입의 반응들은 단일 평형 사이클의 반응들과는 달리 개방시스템으로, 공정 중에 폐열을 지닌 흐름들이 갖는 저온의 열을 반응물들을 통하여 고온의 열을 만들어 내는 것을 의미한다. 따라서 Solvay 타입의 반응을 화학적 열펌프에 이용하려면 열펌프가 공정 중에서 차지할 위치에 대한 선택이 매우 중요하게 된다. Sanders 등은 Solvay 타입반응들을 연구조사하여, 대표적으로 다음과 같은 반응들을 추천하였다.

표 4 Solvay 타입 화학반응

Chlorine-Water	$H_2O + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl + 1/2O_2$ $2HCl \rightleftharpoons H_2 + Cl_2$
Calcium-Sulfur-Water	$CaO + H_2S \rightleftharpoons CaS + H_2O$ $Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaO + H_2O$ $CaS + 2H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2 + H_2S$
Copper-Chlorine-Water	$H_2O + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl + 1/2O_2$ $2HCl + 2CuCl \rightleftharpoons 2CuCl_2 + 2H_2$ $2CuCl_2 \rightleftharpoons 2CuCl + Cl_2$
Iron-Chlorine-Water	$6FeCl_2 + 8H_2O \rightleftharpoons 2Fe_3O_4 + 12HCl + 3H_2$ $2Fe_3O_4 + 3Cl_2 + 12HCl \rightleftharpoons 6FeCl_3 + 6H_2O + O_2$ $6FeCl_3 \rightleftharpoons 6FeCl_2 + 3Cl_2$

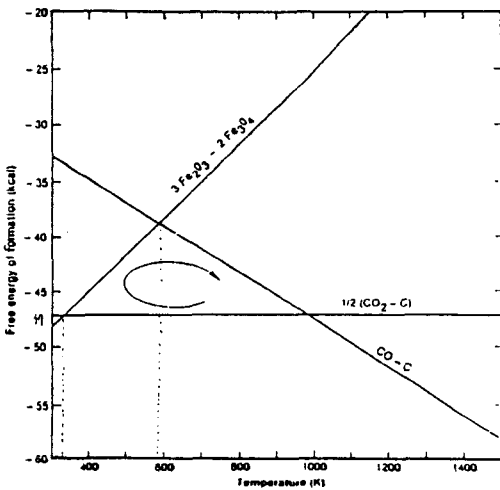


그림 3 Solvay 타입 반응의 Ellingham 도표

2.3.3 금속하이드라이드(metal hydride)반응의 이용

금속하이드라이드 합금은 수소와의 흡착/탈착시 열을 방출/흡수하기 때문에 화학적 열펌프로 쓰일 수 있다. 그러나 금속하이드라이드 반응은 단일 반응평형 사이클을 갖는 반응들이나 Solvay 타입의 반응들 보다 상대적으로 저온에서 열을 흡수하고 방출하기(100°C 근처) 때문에 화학적 열펌프로 쓰이는 용도가 제한적이고 아직은 수소저장으로써의 활용도가 더 크다 하겠다. 금속하이드라이드 반응을 열펌프로 이용할 때에는 한

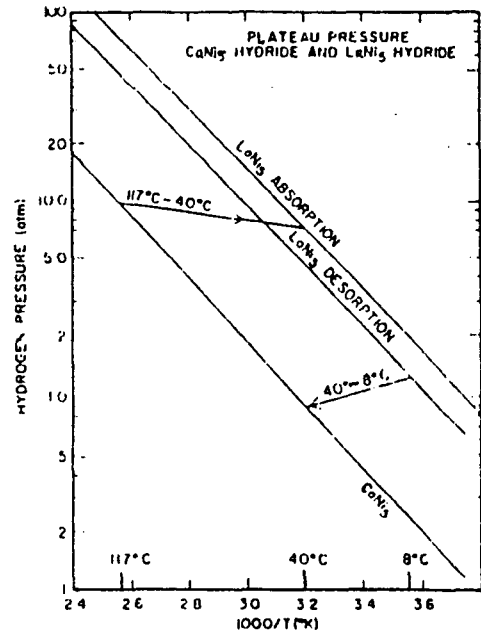


그림 4 CaNi₅와 LaNi₅쌍의 증기압 온도 관계

쌍의 금속하이드라이드 합금을 사용하는데, 그림 4는 CaNi₅와 LaNi₅ 쌍의 증기압-온도 관계를 보인 것이며 표 5는 그에 따른 운전조건을 보인 것이다.

그림 4 및 표 5에 나타난 바와 같이 금속하이드라이드 열펌프는 산업용 고온의 공정시스템을 만들기 보다는 냉난방 목적으로 적절히 활용될

수 있다. 표 6은 금속하이드라이드들의 종류와 그 응용예를 보인 것으로 COP는 0.34내지 0.39이다.

표 5 CaNi₅와 LaNi₅쌍의 운전온도

발열온도 (°C)	흡열부고온 (°C)	흡열부저온 (°C)
20	64.5	-15.6
30	77.2	- 7.5
40	90.0	+ 0.5
50	102.8	+ 8.5
60	115.8	+16.4

2.3.4 촉매의 선택

화학적 열펌프가 실용화 되려면 반응속도에 대한 제반정보가 필수적이다. 열역학적으로 가

능한 반응이라 할지라도 공정 전체의 운용에 필요한 열의 공급속도를 맞출 수 없다면 화학적 열펌프로 구현되기 어렵다. 적절한 반응속도를 얻기 위해서는 반응에 맞는 촉매가 선택되어야 한다. 화학적 열펌프에 쓰일 촉매는 열펌프의 주기적 동작 특성상 내구성이 뛰어나고 온도범위가 적절하며 반응에 대한 선택도가 좋아야 한다. 표 7은 화학적 열펌프에 적절한 몇 반응들에 대해 현재 산업계에서 사용하고 있는 촉매들을 보인것이다.

세계적으로 2-propanol의 탈 수소반응에 관한 연구가 일찍부터 진행되어 왔으며 그 결과 Raney 니켈이 촉매로 개발되어 상업적 아세톤 생산에 사용되고 있는 것은 오래된 일이다. Raney 니켈은 내구성이 좋고 선택도가 높으나 반응속도가 다소 느리다. 최근에는 탈 수소촉매로 니켈이나 구리

표 6 금속하이드라이드의 응용

금속하이드라이드	응 용	운 전 온 도
MnNi _{4.15} Fe _{0.85} LaNi _{4.7} Al _{0.3}	화학적 열펌프	T ₁ =383K T ₂ =313-323K
Ti _{0.8} Zr _{0.1} CrMn LaNi ₅	냉 방	T ₁ =423K T ₂ =323K T ₃ =248K

표 7 화학적 열펌프의 반응에 대한 촉매들

반 응	촉 매
Isopropanol-acetone 탈수소화 반응 수소화 반응	Raney nickel, copper, 귀금속류 Copper 또는 copper chromia
Cyclohexane-benzene 탈수소화 반응 수소화 반응	Platinum on non-acidic supports Platinum on base treated alumina
Methane reforming	Supported nickel
Ammonia 합성	Iron oxide
Methanol 분해	Zinc chromite 또는 copper oxide-zinc oxide
Methanol 합성	Zinc copper chromite

외에 Pt, Ru, Rh, Pd, Ir계 귀금속 촉매들이 연구되고 있으며, 특히 Pt와 Ru계 촉매가 우수한 것으로 나타나고 있다. Saito 등은 2-propanol/acetone계 화학적 열펌프의 탈수소화반응 촉매로써 Ru과 Pt를 같은 몰수로 섞어 제조한 촉매가 가장 빠른 반응속도를 보인다고 발표하였다. 또한 Cyclohexane-benzene system의 촉매도 Pt계 촉매가 유용한 것으로 발표되었는데, 이들 귀금속 촉매는 대기중에서 순간적으로 산화해 버리는 니켈이나 구리와 같이 보관이나 취급이 어렵지 않고 반응성이 좋아 화학적 열펌프 시스템에 크게 이용될 전망이다.

2.4 화학적 열펌프설계

화학반응식 열펌프를 설계함에 있어 그 순서 및 내용을 간단히 도식화하면 그림 5과 같다. 이 과정은 다른 화학공정 설계와 유사하나 열펌프 시스템의 경우 주기적으로 장시간 조작되어야 하기 때문에 보다 정밀한 열역학 데이터와 반응계의 동특성이 파악되어야 하며 보다 완벽한 열펌프 시스템개발을 위해서는 실제적인 파일럿 실험이 병행되어야 한다.

우선 화학적 열펌프에 쓰일 핵심반응은 적용 온도 범위, 열펌프의 용도, 즉 열의 고질화, 저장 및 수송등에 따라 결정되어야 한다. 나아가 적절한 촉매의 유무, 화학적 열펌프가 적용될 대상공정의 반응형태와 종류, 응용압력, 반응의 부산물, 부식성, 독성 및 환경문제등이 반응을 선택하는데 또한 고려되어야 할 것이다. 반응의 속도, 반응물의 열역학 및 유체역학적 성질등은 장치의 크기결정과 반응 cycle, 촉매등에 대한 정보 획득에 필수적이므로 실험을 통한 완벽한 규명이 필요하다. 반응이 열역학적으로 가능하더라도 반응속도가 느리거나 부산물이 생성되면 화학적 열펌프에 바람직하지 못하다. 또한 촉매의 독성, 내구성 등도 화학적 열펌프의 성능에 영향을 준다.

화학반응 Heat Pump의 설계에 앞서 최적 화학반응의 선정이 우선 해결되어야 할 문제이지만, 반응조건에 따른 콤프레서와 터빈 등의 부대설비에 대한 최적설계도 이루어져야 시스템 전체의

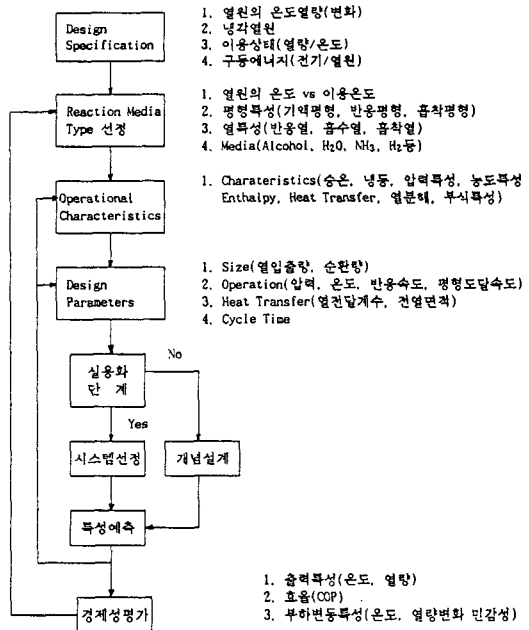
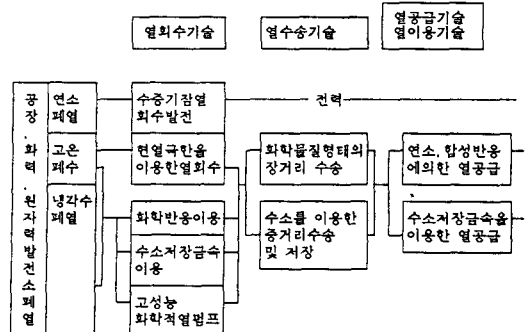


그림 5 화학열펌프 설계

최적 설계가 가능하다. 위 그림에서도 알 수 있는 바와 같이 최적의 화학적 열펌프 시스템을 구축하기 위해서는 많은 변수들의 최적치를 찾아 내야하며, 이러한 목적을 달성하기 위해서는 반응 실험을 토대로, 조업변수에 따른 시스템의 변화를 예측하여 특성을 추적할 수 있는 시스템 동특성 모델링 및 모사에 대한 기술이 수반되어야 한다.

2.5 화학적 열펌프의 이용

화학적 열펌프는 비교적 짧은 역사에 비해 많은 성과가 얻어지고 있다. 특히 일본, 미국과 프랑스를 비롯한 유럽국가들의 연구가 두드러진데,



일본에서는 1993년부터 2000년까지 NEDO project의 일부로서 범용 기술개발에 심혈을 기울이고 있다. 참고로 일본이 계획하고 있는 저급에너지의 회수기술 개발에 대한 개괄적인 내용을 위에 나타내었다.

2.5.1 Methanol 분해반응을 이용한 열수송 낮은 온도의 저급 에너지를 이용하여, 메탄올을 촉매상에서 가열하면 열을 흡수하면서 CO와 H₂로 분해된다. 이 CO와 H₂를 각각 열이 필요한 곳으로 수송하여 반응시켜 열을 회수할 수 있다. 일본에서는 이반응을 이용하여 반경 30km내의 열원과 지역냉난방을 연결하려는 연구가 최근 시작되고 있으며 2000년까지 실용화할 계획이다. 이 열펌프 시스템의 작동모형은 그림 6과 같고 시스템과 수소저장합금을 이용하여 구상한 열수급 네트워크(network)는 그림 7과 같다.

2.5.2 Cyclohexane/benzene 시스템을 이용한 연료전지

앞에서도 설명한 바와 같이 cyclohexane의 분해반응을 매체로하는 화학적 열펌프 시스템에 대한 연구가 상당히 진행되고 있다. 이 시스템은 반응열이 크고 높은 온도를 얻을 수 있으나, 생성물에 함께 함유되는 cyclohexane과 benzene이 공비점을 형성하여 완전한 분리가 매우 어렵다는 단점을 가지고 있다. Saito 등은 이 단점을 보완하고 이반응계를 손쉽게 활용하기 위하여 cyclohexane의 반응에서 나온 수소와 benzene중 분리가 용이한 수소를 직접 연료전지에 연료로서 공급하는 연속시스템의 가능성에 대한 연구를 구상하고 있다. 화학적 열펌프와 연료전지가 결합된 이 시스템의 흐름도를 그림 8에 나타내었다.

2.5.3 STELF 시스템(프랑스)

프랑스와 Perpignan대학 Spinner 교수팀이 개발한 이 시스템은 ELF사가 모듈화하여 상용화 단계에 들어서 있다. 이 시스템은 CaCl₂와 NH₃의 반응으로 이루어지는 데 이 반응계는 그동안 고상반응의 문제점인 열전달과 재생능력(recycle)의 제한이라는 문제를 그래파이트(graphite)를 이용한 IMPEX라는 전도성 블록을 이용하여 해결한 것으로써 저급에너지의 축열과 가정용 난방 시스템을 목적으로 설계되었다. 이 시스템의 기본

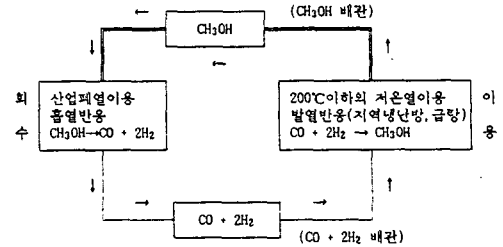


그림 6 메탄올을 이용한 화학적 열펌프 시스템

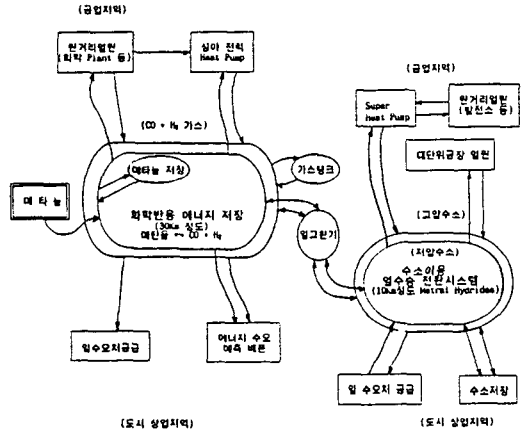


그림 7 메탈/수소를 이용한 화학적 열펌프의 열수급 네트워크

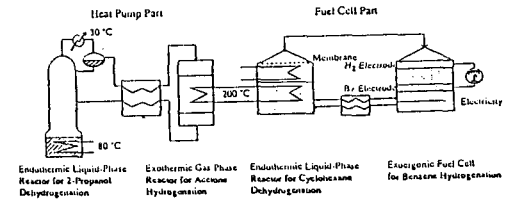


그림 8 Cyclohexane/benzene 시스템을 이용한 연료전지

원리는 그림 9와 같다. 2.5.4 그밖의 열펌프 사용 예 그밖에도 여러나라에서 다양한 반응들이 화학적 열펌프의 대상으로 연구가 진행중에 있으며 대표적인 것들을 표 8에 나타내었다.

표 8 각국에서 연구중인 화학반응, 혼합, 흡수반응식 열펌프

작동모체	반응 · 혼합 · 흡수물질	개발주체	규모	비고
물	$\text{CaO} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$	名古屋大學 日立機械研(공동) 中部電力技術(공동)	기초 기초 기초	태양열, 배열(400°C전후)→ 야간전력 승온(527°C이상) 야간전력
	$\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	明治大學 USC에너지연구소(미국)	기초 기초	태양열난방 냉동(COP=0.6)
	($\text{CaCl}_2 + \text{LiBr}$)혼합용액	日立製作所, NEDO	11kW실정	야간전력, 열원(85-120°C) 냉동(7°C이하)
	$\text{CaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	日立造船, NEDO	3.5kW실정	야간전력, 열원(150°C) 승온(150°C이상)
	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Dijyon대학(프랑스)	기초	냉동
	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Dijyon대학(프랑스)	기초	냉동
	NaOH수용액/氷	東工大	기초	냉동(-15°C)
	NaOH수용액	태양에너지연구소(미국)	기초	냉동(-15°C)
	$(\text{CH}_3)_3\text{C} = \text{CH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH}$	東工大	기초	배열(50°C), 승온(90°C이상)
$\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$	Lyon大學(프랑스)	기초	저장	
암모니아	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	Quebec大學(캐나다)	5kW실정	냉동(-20°C), 열원(150°C)
	$\text{MnCl}_2 \rightarrow \text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_3$	Perpignan大學(프랑스)	2kW실정	냉동(-25°C)
	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	IHI, NEDO	실정	야간전력, 승온(200°C이상)
	$\text{NaSCN} \cdot \text{nNH}_3 \rightarrow \text{NaSCN} \cdot (\text{n}+1)\text{NH}_3$	축열용량 10,000Kcal		
$\text{NaSCN} \cdot \text{nNH}_3 \rightarrow \text{NaSCN} \cdot (\text{n}+1)\text{NH}_3$	Wisconsin大學(미국)	기초	태양열(60°C), 승온(100°C)	
메타놀	$\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot \text{nCH}_3\text{OH}$	EIC研究所(미국) AEG-Telefunken(서독)	기초 기초	승온(127°C, COPH=1.5), 냉동 승온(50°C→100°C)
	$2\text{LiBr} + \text{ZnBr}_2$	Clanfield工大(영국)	기초	냉동(-10°C), 증열
	LiBr	Delft大學(홀란드)	기초	계산
		Aahhen工大(서독)	5-10kW시험	냉동(-10°C, COP=1.2→1.4)
메칠아민	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{NH}_3 \rightarrow$ $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{NH}_2$	三菱電機, 關西電力 阪大基礎工 Perpignan大學(프랑스)	1kW실정 기초 20kW실정 50kW시험	야간전력, 냉동(10°C), 냉동 배열(120°C이상) 냉동(-10°C)
	$(\text{CH}_3)_2\text{CO} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	東大(吸熱係), 文部省	기초	Process배열, 지열,
		東農工大(發熱係)	기초	승온(70-80°C→170-230°C)
電總研(ETL)		기초	태양열, 승온	
IGC/INP Toulouse(프랑스)		기초	압축형(계산)	
Idaho 工學研究所(미국)		기초	계산(107°C→227°C, COP=2.7)	
수소	$\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2$	東農工大, 文部省	기초	열화학수소제조Process배열, 연료
		에너지수송 · 저장연구소 (이탈리아)	기초	전지배열(200°C→350°C, COP>4) 열수송, 계산
		Idaho 工學研究所(미국)	기초	계산(177°C→302°C, COP=2.5)
$\text{C}_2\text{F}_3\text{H}_2\text{OH}$ (TFE)	$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3$ (E181)	三菱重工業, NEDO	5kW실정	야간전력, 승온(10°C이하)
CFC 11	물(Clathrate생성)	화학기술연구소, NEDO	5kW실정	야간전력, 냉동(200°C)
CFC 12		三菱重工業	상업화	300냉동ton
CFC대체	물(Clathrate생성)	Oak Ridge研究所(미국) 화학기술연구소	기초 기초	냉동

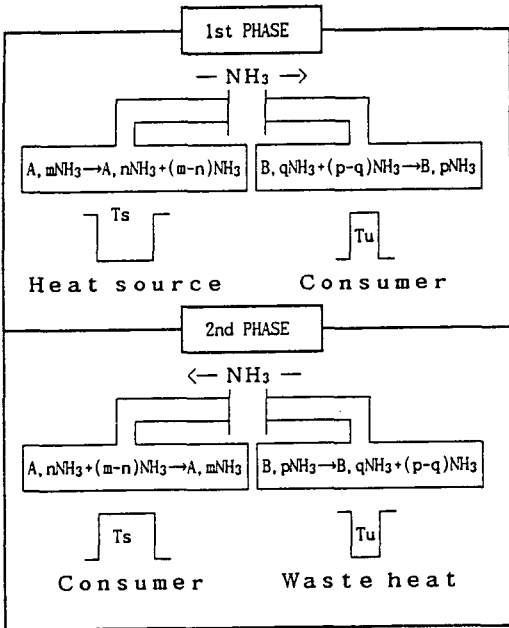


그림 9 STELF 시스템의 작동 모식도

3. 화학반응을 이용한 열저장 및 수송

화학적 열펌프의 효율적인 이용을 위해서는 열의 저장이나 열의 수송에 대한 연구가 수반되어야 한다. 열의 저장이라는 개념은 우선 심야 전력과 같이 한 시점에서의 남은 에너지를 필요할 때 쓸 수 있도록 저장하기 위한 목적으로 시작되었으며, 현재는 에너지 네트워크 개념으로 열원과 떨어진 지역의 열수급을 원활히 하기 위한 목적으로 열수송문제와 함께 연구개발되고 있다.

기존의 기계적 열파이프와 같은 열의 수송은 손실이 많고 수송 거리가 극히 제한적이기 때문에 장거리 수송에 문제가 많은 반면, 화학반응은 반응열을 이용하여 에너지를 반응물 형태로 저장할 수 있고, 따라서 손실없이 수송하는 것이 가능하기 때문에 미래의 열저장 및 원거리 수송 기술로 크게 부각될 것이다. 프랑스 ELF사에서는 CaCl₂/NH₃계를 이용한 축열 시스템(STELF system)에 관한 연구가 이루어져 이미 상용화 단계에 와있으며, 일본에서는 NEDO의 moonlight project의 일환으로 미쯔비시 중공업, 오베야시,

JGC사 등지에서 폐잠열의 회수, 저장 및 수송에 화학반응을 이용하는 에너지 네트워크 시스템 개발이 활발히 진행중이다.

화학반응을 이용하여 열의 저장이나 수송을 하려면 우선 저급 에너지를 이용하여 흡열반응을 시킨 후에 이들 생성물을 원하는 지역까지 수송하게 된다. 수송된 화합물은 필요에 따라 반응시켜 그 반응열을 이용하여 고급 에너지를 얻게 된다. 따라서 화학적 열펌프의 개념이 그대로 적용되며 다만 흡열반응과 발열반응이 비교적 거리와 시간적 차이가 큰 것으로 생각할 수 있다.

3.1 화학반응을 이용한 열의 저장

열의 저장이란 개념은 오래 전부터 알려져 왔으나 이에 대한 본격적인 연구는 에너지 위기를 겪은 후인 1970년대 중반에 이르러서야 이루어지기 시작하였다. 처음에는 주로 태양열이나 핵발전소로부터 방출되는 폐열을 오랜 기간동안 저장하였다가 이용하기 위한 목적으로 연구가 진행되었다. 열매체도 염과 같은 물질의 잠열이나 현열을 이용하는 방안이 시도되었고, 저장에 필요한 물질의 부피가 너무 커지는 문제가 생겼다. 대책으로 에너지 밀도(표 9 참조)가 잠열이나 현열보다 훨씬 큰 반응열을 이용하는 방안이 자연스럽게 제시되었으며, 반응에 수반되는 제한 조건의 해결에 연구가 집중되고 있다.

표 9 열저장 방법들의 에너지 밀도

방 법	에너지 밀도(J/m ³)
화학반응의 반응열	10 ¹⁰ - 10 ¹¹
납축열장치	10 ⁸ - 10 ⁹
뜨거운 물(ΔT=20K)	10 ⁸
물(100m)	10 ⁸

아직도 화학반응 열저장 시스템은 장치의 부식, 반응의 가역성, 촉매, 반응속도 등의 물리화학적 문제와 더불어 부대설비의 투자가 막대하기 때문에 실용화 되기 위해서는 반응계 선정, 반응 조건규명 및 시스템 최적 설계 등의 많은 연구 선행되어야 한다. 1980년대에 들어와 무기염류의 화학반응을 이용한 열의 저장 방법이 각국에서

많이 연구 되었는데 대표적인 반응으로는 다음과 같은 것들이 있다.

3.1.1 NaCl

스웨덴의 Royal Institute of Technology에서 고안한 염화나트륨의 수화열을 이용하는 축열법의 기술을 Tepidus사가 실용화 연구를 하였다. 이 시스템은 공조용으로 이용하고 있으며 특히 하절의 태양열 축열과 동절기의 난방용 축열에 이용하는 것이 적합하다고 한다. 기초연구 결과 염화나트륨 1kg당 1kWh의 반응열을 발생시키는 것으로 나타났는데 이 축열 시스템은 싼 가격의 염화나트륨과 물을 쓴다는 것이 장점이지만 85°C이상의 온도를 얻기가 어렵다.

3.1.2 HCl

진한 염산이 물과 반응하면 열을 내는 것은 오래전 부터 알려져 왔다. Clark, Morgan 등은 공업용 폐열의 온도를 높이거나 가정 난방을 위해 H₂SO₄-H₂O계의 화학적 열펌프를 고안하여 실험하여 44kW의 출력을 얻었다. 이 시스템의 흐름도를 그림 10에 나타내었다.

3.1.3 Zeolite

Zeolite와 같은 다공성의 물질에 물, 이산화탄소, 암모니아 등이 흡착할 때에 흡착열이 발생하게 된다. 이는 무독성이고 부식성이 없으며 흡탈착에 대한 부피변화도 매우 작아 실용상 많은 잇점을 가지고 있다. 뮌헨 공과대학의 Alefeld등은 17kg의

입상 zeolite를 채운 반응기에서 실험하여 5kW의 냉동능력을 얻었다(그림 11). 일본에서도 이를 이용한 연구가 많이 진행되고 있다.

3.1.4 Na₂S(Salt Water Energy Accumulation and Transformation system)

1993년 네덜란드 Delft 대학의 Beijer는 Na₂S와 물을 이용한 축열시스템(SWEAT system)을 개발하여 125kWh 용량의 SWEAT 모듈을 만들어

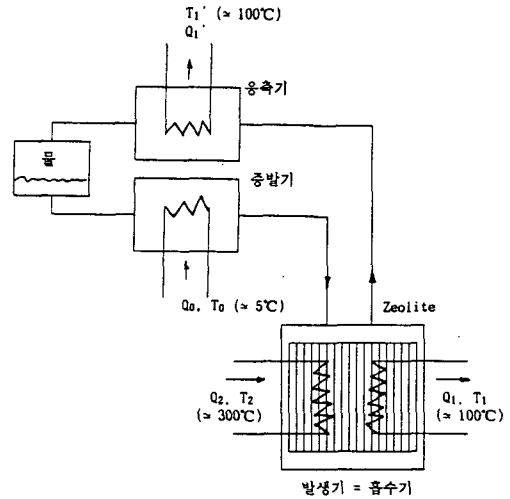


그림 11 Zeolite/H₂O계 축열장치 흐름도

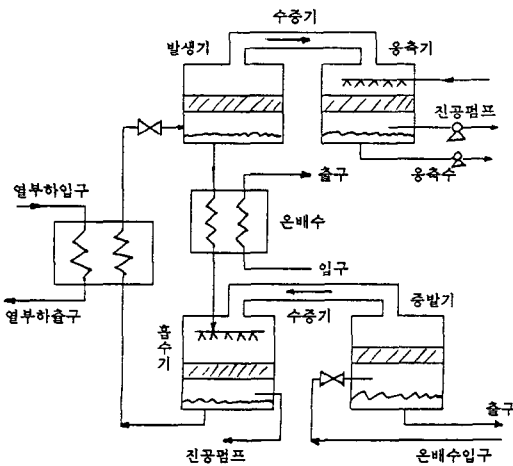


그림 10 HCl/H₂O계 화학반응식 축열 시스템

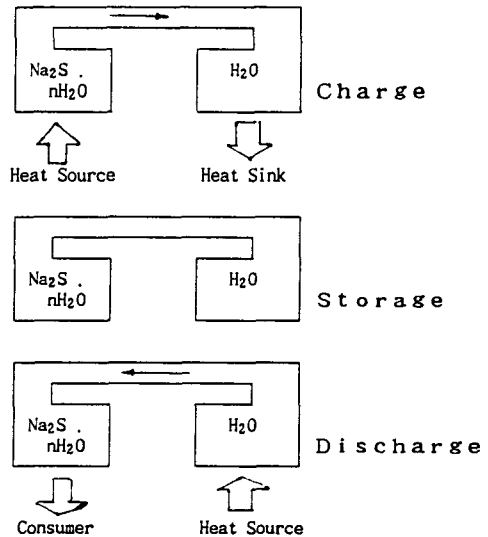


그림 12 SWEAT 시스템의 개략적인 흐름도

기존의 전기를 이용한 시스템보다 조업경비를 절반 이하로 줄이는 좋은 결과를 얻었다. 이 장치를 개념적으로 나타내면 다음 그림12와 같다.

3.1.5 열펌프와 열저장 복합시스템

일본에서는 최근 NEDO project의 일환으로 화학적 열펌프와 열저장조를 연결시켜 에너지를 저장하는 복합시스템 방법을 연구하고 있다. 예를 들면 심야에 여유전력을 CaBr2의 수화작용을 이

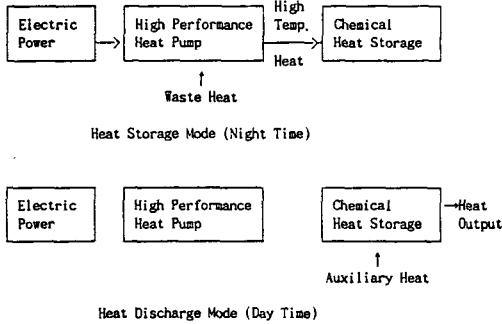


그림 13 복합시스템 기본 개념

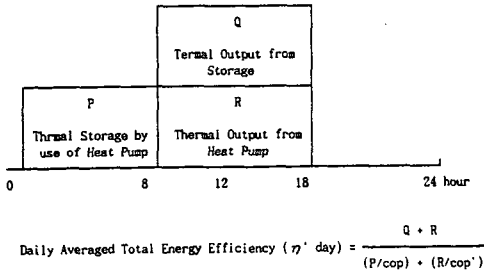
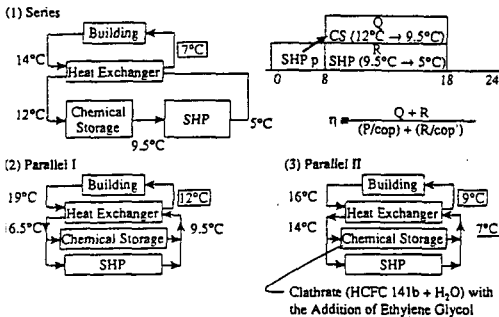


그림 14 복합시스템



Reason: Clathrate (HCFC 141b + H₂O) decomposing Temperature (8.4°C) > 7°C (Conventional Supplying Temperature for Cooling)

그림 15 복합시스템 세가지 사용 예

용한 열펌프로 고온으로 열변환하여 저장하였다가 낮동안에 열을 뽑아 쓰는 방법으로 기본적인 구상은 그림13과 같다.

또한 화학적 열펌프가 아닌 기존의 기계적 열펌프에 화학반응계를 연결시킨 복합 시스템도 구상될 수 있는데, 기존의 열펌프에 화학적 축열장치를 연결시켜 심야전력이나 발전소 폐열을 이용하여 에너지를 저장하였다가 필요한 시간에 이에 사용할 수 있도록 고안한 복합 시스템의 효율과 그 연결 예를 그림 14와 15에 각각 보였다.

그 외의 무기화합물과 알칼리류의 수산화물반응, 탈수소/수소화 반응을 이용한 에너지 저장이 연구되고 있다. 대표적인 예로, 일본에서는 Na2S-Water, FeCl3-Methanol, CaO-Ca(OH)2, NiCl2 · 6NH3-NH4NO3 · NH3 system 등을 이용한 화학적 축열에 관한 연구가 발표된 바 있고, 미국에서는 sulfur oxide, 독일에서는 CaCl2-Water를 이용한 축열에 관한 연구들이 발표되었으며, 이밖에도 화학반응열을 이용한 열의 저장에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

3.2 화학적 반응을 이용한 열수송

화학적 열파이프는 화학반응의 반응열을 이용하여 그에 해당하는 열량을 반응 생성물의 형태로 저장하여 원거리로 수송하기 위한 장치이다. 화학적 열파이프에 쓰이는 화학반응과 기본 원리는 화학적 열펌프에서와 같다. 반응열을 이용하는 경우 에너지 밀도가 크기 때문에 보다 많은 양의 열을 저장, 수송할 수 있으며 반응 생성물의 상태로 열을 저장하므로 외부와의 온도차에 의한 열의 손실이 없다는 잇점을 가진다. 이는 장시간의 열저장을 기본으로 하기 때문에 열저장의 잇점을 살릴 수 있고 수백킬로미터 떨어진 곳까지 열을 효율적으로 수송할 수 있다. 스위스에서는 발전소의 폐열을 염화칼슘과 암모니아의 반응열로 회수, 저장하여 수송한 후 원거리 지역난방에 이용하고 있다.

4. 맺는말

국내 대부분의 산업현장에서 발생되는 폐잠열

을 주로 대기나 하천으로 버려지게 되는데, 국제 원유가는 점진적인 상승세를 보이고 있고 환경 문제로 인한 탄소세의 부과가 국제적인 문제로 등장하는 이때에, 앞으로 닥치게 될 에너지 문제에 효과적으로 대처하기 위해서 에너지의 효율적인 사용과 폐잠열의 회수에 대한 본격적인 대책이 필요한 실정이다. 화학적 열펌프는 산업 현장의 폐잠열을 회수하여 효과적으로 이용할 수 있는 방안으로 국제적으로 활발히 연구되고 있는 새로운 기술이다.

예를 들어 화학공장에서 필요로 하는 막대한 양의 냉각수는 공장을 순환하고 나와 고온의 폐수가 되어 버려지는데, 이를 회수하여 약간만 온도를 높인 후 reboiler 등의 열원으로 재사용하면 상당한 원가절감을 할 수 있다. 이러한 응용은 석유화학 공장 뿐 아니라 고온의 폐수가 버려지는 화력 발전소나 원자력 발전소에도 마찬가지이다. 현재 흡수/흡착식 또는 기계적 열펌프로 이용하여 발전소의 폐열을 지역난방 등에 이용하고 있는 경우도 있으나 이는 열의 수송이 어렵고 온도범위가 제한되기 때문에 근접한 공장이나 주거지역에만 그 재활용이 국한되고 있다. 그러나 화학적 열펌프를 사용하는 경우 열의 저장이나 열의 이동이 용이하고 손실이 없기 때문에 원거리의 공장이나 주거지역까지 이용 범위를 확대할 수 있고, 장시간 저장할 수 있기 때문에 열의 Network를 통해 에너지 수급을 원활히 할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 화학적 열펌프의 또하나의 특징은 화학반응의 반응열을 이용하므로 적합한 반응만 선택된다면 폭 넓은 온도범위에서 열펌프의 기능을 수행할 수 있다는 점이다. 따라서 화학적 열펌프는 반응물에 따른 철저한 분석이 행해지고 이에따른 각 온도에서의 반응물의 선정이 수반된다면 기존의 모든 공장에서의 응용이 가능하다.

또한 화학반응열은 열밀도가 높기때문에 기존의 열펌프보다 고효율의 시스템으로 운전할 수 있을 뿐만아니라, 폐잠열 회수에 이용하는 경우 공해 배출의 억제라는 보다 적극적인 형태로 환경문제 해결에도 기여할 수 있는 기술로 부각되고 있다. 따라서 화학적 열펌프는 저급에너지의 회

수뿐 아니라 그 회수된 열을 다방면으로 이용할 수 있어, 환경문제와 더불어 저급에너지의 이용 가치를 더욱 높일 수 있다는 점에서 앞으로 국가적 차원의 에너지 기획에 중대한 역할을 하게 될것이다.

참 고 문 헌

1. 한국과학기술연구원(송형근 등), "Heat Pump 시스템의 최적설계에 관한 연구", 연구보고서, 1991.
2. D.A.Reay, D.B.A.Mecmichel, "Heat Pumps", Pergamon Press, 2nd.ed. 1988.
3. M.Lebrun and B.Spinner, Chemical Engineering Science, 45, 1743. 1990.
4. M.Lebrun and B.Spinner, Chemical Engineering Science, 28, 55, 1990.
5. M.Lebrun and B.Spinner, Chemical Engineering Science, 28, 67, 1990.
6. Sanders, R.D. Jr., W.J.Toth, D.F.Suciu and P.M. Wikoff, Idaho National Engineering Lab., Technical Report No.EGG-PBS-6579, 1984.
7. Fujii, S. et al., J. of Chem, Eng. Japan, 10 224, 1977.
8. M.Yamashita et al, Bull.Chem. Soc. Jpn., 64, 628, 1991.
9. Cacciola, G. and N.Giordano, App. Energy, 25, 315, 1986.
10. 龜山秀雄, エネルギー。資料, 10(6), 486, 1989.
11. X.Li, S.Hama, M.Yamashita, Y.Saito, The first int. conf. of new energy system and conversions, 1993.
12. Y.Saito et al, Int. J. of energy research, 11, 549, 1987.
13. 龜山秀雄, 케미칼루트펌프, 省工에너지, 37(6), 1985.
14. 後藤, 藤太朗, 케미칼·엔지니어링, 1982.
15. T.Saitoh, et al. Proc. of the 2nd JSME-KSME Thermal Engineering Conference, 1-105, 1992.

16. 加藤之貴 等, 化學工學論文集, 17(1), 135, 1991.
17. 通商産業省, ニューサンシャイン計劃, 1992.
18. NEDO, The development of a super heat pump energy accumulation system, 1991.
19. H.Kameyama, M.Yamasita, K.Yamamoto, T.Kabe, World Conference III of Chemical Engineering, Tokyo, 1986.
20. 齊藤 等, “ケシカルヒートポンプ設計ハンドブック”, サイエンスフォーラム, 1985.