

## 화학열펌프에 있어서의 무기수화물계 축열시스템에 관한 연구 (III) -Ca(OH)<sub>2</sub> 탈수반응층의 전열해석-

박 영 해 · 이 영 세 · 김 종 식

제명대학교 공과대학 화학공학과  
(1996년 9월 9일 접수, 1996년 11월 4일 채택)

## A Study on the Heat Storage System for Chemical Heat Pump Using Inorganic Hydrates (III) -Numerical Analysis of Heat Transfer in Ca(OH)<sub>2</sub> Dehydration Packed Bed-

Young-Hae Park, Young-Sei Lee, and Jong-Shik Kim

Dept. of Chem. Eng., Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

(Received September 9, 1996, Accepted November 4, 1996)

**요 약 :** 본 연구는 고온용 열구동형 화학열펌프에 있어서 폐열 및 태양에너지를 유용하게 이용하기 위한 목적으로 Ca(OH)<sub>2</sub> 탈수반응시 원주형 반응기 충진층내 펀을 주입 전열축진한 경우의 전열 및 반응축진효과에 대해 이론적 평가를 행하였다. 그 결과 탈수흡열 반응시 반응층내 온도분포변화, 반응완결시간, 방열량에 대한 수치해석 결과 구리판 전열핀을 설치한 경우 입자 충전층의 탈수반응 소요시간을 크게 단축시킬 수 있었으며, 본 실험조건 하에서는 전열핀을 주입하지 않았을 때보다 탈수반응 소요시간이 1/2정도 단축됨을 알 수 있었다. 또한 해석결과 열화학반응은 온도 및 농도에 주로 의존하였고, 경계조건과 입자충전층의 열전도도에 의해 크게 좌우되었음을 알 수 있었다.

**Abstract:** To develope chemical heat pump, which is operated by heat of high temperature using available energy sources such as solar heat and many kinds of waste thermal energy we have studied theoretically the enhancement effects of inserted fins on the rate of heat transfer and reaction in cylindrical Ca(OH)<sub>2</sub> packed bed reactor. The results obtained by numerical analysis about profiles of temperature, completion time of reaction and exothermic heat amount released from the reactor read as the inserted copper fins in reator reduce the completion time of dehydration reaction in packed bed by half, and the rate of thermochemical reaction depends on the temperature and concentration, and it is also governed by the boundary conditions and the rate of heat transfer in the particle packed bed.

### 1. 서 론

최근 에너지 소비량이 해마다 급격히 증가함에 따라 높은 에너지 효율을 얻기위한 에너지 저장방법에 관해 각국에서 높은 관심을 갖고 있다. 이러한 에너지 이용방법의 하나로 최근 화학반응을 이용한 축열, 승온기술이 주목되어 현재 각국에서 화학방식 축열 및

히트펌프 개발이 활발히 진행되고 있다[1-4]. 이에 따라 새로운 열이용 기술의 하나인 고온영역에서 효율적인 축열기능을 나타내는 CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>계 가역 반응을 이용한 열화학 반응의 고 효율화를 검토하였다. 일반적으로 화학축열 화학 열펌프 등을 생각할 경우 고-기반응 혹은 고체 촉매반응 등을 이용하는 경우에는 충진층형 반응기의 전열성능 향상이 필요하

기 때문에 여기에 관한 효율화를 위한 실험적 검토로 전열촉진의 한 방법인 반응기내 동판핀을 주입해 반응충내의 전열성능 향상을 검토한 결과 전열 및 반응 촉진효과가 1/2정도까지 효율이 높게 나타남을 알 수 있었다.

이에 본 연구는  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  반응계 화학반응에 있어서 반응기내 동판핀을 주입한 경우와 주입하지 않는 경우의 탈수 흡열반응 과정에 있어서 반응평형 압력, 온도 관계식, 반응 속도식을 이용해 반응충내의 반응 및 전열거동의 수치해석을 행하였으며, 본해석으로부터 반응충내의 온도분포, 반응율분포 등을 구해 이때 반응충내의 2차원 비정상 열흐름상태를 조사 핀주입에 따른 반응충내의 전열촉진효과의 영향에 대하여 실험치와 비교검토를 행하였다.

## 2. 이 론

### 2.1. 수학적 모델

본 해석에 사용한 화학열펌프 실험장치는 화학반응이 일어나는 반응기 내부에  $\text{CaO}$ 가 충전되어 있으며 작동반응 유체인 수증기가 증발기로부터 반응기 내부로 주입되어  $\text{CaO}$ 와 반응하여  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생성되면 서 화학 반응열이 발생한다. 생성된  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 반응기 외부를 둘러싼 전기히터에 의해 일정한 승온 속도로 가열하여 탈수시켜 다시  $\text{CaO}$ 로 재생하게 된다.

화학 축열 시스템에서 가장 큰 비중을 차지하는 충전층 반응기에서의 열화학 반응과 물질 및 열전달 특성을 조사하기 위한 반응기의 수치 해석 모델은 전보 [5]에 나타내었으며, Fig. 1은 반응기에 구리판 전열핀을 설치한 경우의 반응충의 약식 그림이다. (a)는 전열핀의 blade 수가 6매일 경우의 반응충을 보여주는 그림으로서 반응충은 내경 12cm, 높이 60cm, 두께 0.3cm의 스테인레스제 원통형 반응기 속에  $\text{CaO}$  입자를 밑에서부터 높이 30cm까지 채운 것이다. 그림 중 ● 표시는 온도 측정점이며 각각 중심부( $r/r_L = 0$ )와, 중심으로부터 반지름 방향으로 중간부( $r/r_L = 0.5$ )인 위치에서 높이가 30, 110, 270mm인 곳이다. (b)는 반응기 속에 설치한 전열핀의 blade수가 6매 일 경우로서 전열핀과 핀 사이의 한 블럭 평면도이다.

한 블럭을 반지름( $r$ ) 방향, 원둘레( $\theta$ ) 방향 및 길이( $z$ )방향으로 차분하고 편미분 방정식을 미소 검사 체적에 대해 수치 적분해서 반응충 내의 반응기 길이 방향, 반지름 방향, 원둘레 방향에 대한 온도 분포를

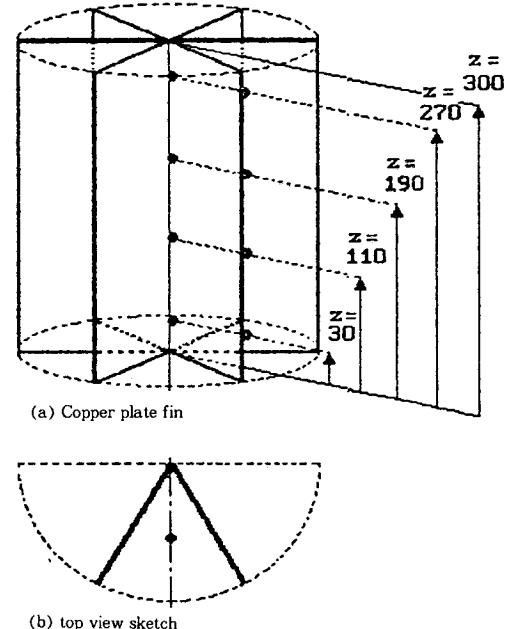


Fig. 1. Copper plate fin for the heat transfer enhancement.

계산하였다.

한편 반응기에서의 수화 빌열반응과 탈수 흡열반응 시의 열전달은 반응기의 내벽과 외벽 사이 환형 공간(annular gap)내에서 공기의 의한 대류 열전달과 고온에 따른 복사 열전달이 복합적으로 이루어진다.

### 2.2. 흡열반응 물질수지 및 열수지

본 수치 해석 모델의 열화학 반응은 농도와 온도의 함수로서 이들 값에 매우 민감하게 변화하기 때문에 본 연구에서는 gas의 유량, 농도, 충전층의 유효 열전도도, 비열, 기공률 등을 각각 변수로 고려하였다. 그리고  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  탈수 반응에 대한 실험 결과 검토에 있어서 본 모델에 대한 수치 해석을 위한 가정 및 기본방정식과 경계조건은 전보[5]에 나타내었다.

#### 2.2.1. 충전층 내의 수증기 농도 방정식

$$\varepsilon_B \frac{\partial C_g}{\partial t} + \frac{\partial (u_g C_g)}{\partial t} = \frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial r} \left( r D_e \frac{\partial C_g}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_e \frac{\partial C_g}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( D_e \frac{\partial C_g}{\partial \theta} \right) - \dot{R} \quad (1)$$

위의 식에서 왼쪽 두 항은 축적 항과 대류 항이며

오른쪽의 처음 세 항은 각각  $r$ ,  $z$ ,  $\theta$ 방향의 확산 항, 네 번째는 반응 항으로서 아래의 Matsuda 실험식 [1]을 인용하여 계산하였다.

$$\dot{R} = (1-\varepsilon_B)C_{pg}\rho_{d,exo}X_{CaO}^{2/3}(P_{H_2O}-P_{eq}) (P_{H_2O}>P_{eq}) \quad (2)$$

$$P_{H_2O}=C_g\lambda_g T$$

여기서  $C_g$ 는 수증기 농도,  $C_{so}$ 는 CaO의 단위 체적당 mol수,  $P_{H_2O}$ 는 수증기 분압,  $P_{eq}$ 는 반응 평형 압력을 나타낸다.

$k_{d,exo}$ 는 방열반응 시의 반응 속도 상수로서 Matsuda [1] 등에 의해 CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>반응계에 대해 다음과 같이 실험식으로 제시되었다.

$$k_{d,exo} = \frac{(153.3/60) \exp(-10962/RT)}{1 + 5.25 \times 10^4 \exp(-48116/RT)} \quad (3)$$

$X_{CaO}$ ,  $X_{Ca(OH)_2}$ 는 CaO 및 Ca(OH)<sub>2</sub>의 몰 분율이며 CaO의 수화 반응속도는 다음 식과 같다.

$$-d(X_{CaO})/dt = \dot{R}/[(1-\varepsilon_B)C_{so}] \quad (4)$$

그리고 식(1)에 대한 초기 조건과 경계 조건은 다음과 같다.

초기 조건 : ( $t=0$ )  $C_g=0$

$$X_{Ca(OH)_2}=1 \text{ (흡열 반응)}$$

경계 조건 : ( $z=0$ )  $C_g=0$  (흡열 반응)

$$(z=z_L) \quad \frac{\partial C_g}{\partial z}=0$$

$$(r=0, r=r_L) \quad \frac{\partial C_g}{\partial r}=0$$

$$(\theta=0, =\theta_L) \quad \frac{\partial C_g}{\partial \theta}=0$$

## 2. 2. 2. 충전총의 열전달 방정식

CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> 반응계 입자 충전총에서의 열전달 방정식은 다음과 같이 적을 수 있다.

$$\frac{\partial}{\partial t}[\varepsilon_B C_{pg}\rho_g + ((1-\varepsilon_B)C_{pg}\rho_p)T] + \frac{\partial}{\partial z}(C_{pg}\rho_g\lambda_g T) = \quad (5)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \lambda_e \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda_e \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \lambda_e \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + H_o \dot{R}$$

위의 식 좌변의 첫째, 둘째 항은 각각 기체와 입자의 축열 항이고 셋째 항은 대류 항이다. 그리고 우변의 처음 세 항은 각각  $r$ ,  $z$ ,  $\theta$ 방향의 열 확산 항이고

$$\lambda_F = \frac{X_{CaO}(m_{CaO}/\rho_{CaO})\lambda_{CaO} + (1-X_{CaO})(m_{Ca(OH)_2}/\rho_{Ca(OH)_2})\lambda_{Ca(OH)_2}}{X_{CaO}(m_{CaO}/\rho_{CaO})\lambda + (1-X_{CaO})(m_{Ca(OH)_2}/\rho_{Ca(OH)_2})} \quad (12)$$

마지막 항은 반응열 항이며 여기서  $C_{pg}$ 는 gas의 비열,  $C_{pp}$ 는 입자의 비열,  $\rho_p$ 는 입자의 밀도,  $\lambda_e$ 는 충전총의 유효 열전도도,  $H_o$ 는 반응 발생열을 각각 나타낸다.

\*. 반응기 내벽 gas film 층 및 annular 공간 air의 열전달 방정식

$$\frac{\partial}{\partial t}[C_{pg}\rho_g T] = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \lambda_g \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda_g \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial b} \left( \lambda_g \frac{\partial T}{\partial b} \right) \quad (6)$$

\*. Cu fin과 충진총 사이 gas film 층의 열전달 방정식

$$\frac{\partial}{\partial t}[C_{pg}\rho_g T] = \frac{\partial}{\partial r} \left( \lambda_g \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda_g \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial b} \left( \lambda_g \frac{\partial T}{\partial b} \right) \quad (7)$$

\*. 반응기 내벽 및 외벽의 열전달 방정식

$$\frac{\partial}{\partial t}[C_{p,sus}\rho_{sus}T] = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \lambda_{sus} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda_{sus} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \lambda_{sus} \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) \quad (8)$$

\*. Cu fin의 열전도 방정식

$$\frac{\partial}{\partial t}[C_{p,Cu}\rho_{Cu}T] = \frac{\partial}{\partial r} \left( \lambda_{Cu} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda_{Cu} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial b} \left( \lambda_{Cu} \frac{\partial T}{\partial b} \right) \quad (9)$$

위의 식(6)도 원쪽 항은 축열 항이고 오른쪽 항은 모두 열전도 항이다.

여기서  $C_{p,Cu}$ ,  $\rho_{Cu}$ ,  $\lambda_{Cu}$ 는 각각 구리의 비열, 밀도 열전도도를 나타낸다. 또한 앞의 (2)~(6)식에 사용된  $\lambda_p$ ,  $\lambda_e$ ,  $\lambda_{pg}$ ,  $C_{pg}\rho_g$ ,  $C_{pp}\rho_p$  등은 반응기 내에서 수증기와 공기, CaO와 Ca(OH)<sub>2</sub> 입자가 혼합된 형태로 존재하는 데 대해 각각 단일 성분의 물성치로부터 다음의 추정식을 사용하여 계산하였다[6-10].

$$\lambda_g = P_{H_2O}\lambda_{H_2O} + (1-P_{H_2O})\lambda_{air} \quad (10)$$

$$\lambda_e = (1-\varepsilon_B)\lambda_p + \varepsilon_B\lambda_g \quad (11)$$

$$C_{pg}\rho_g = \frac{P_{H_2O}m_{H_2O}C_{p,H_2O} + (1-P_{H_2O})m_{air}C_{p,air}}{R_g T} \quad (13)$$

$$C_{pp}\rho_p = \frac{X_{CaO}(m_{CaO}/\rho_{CaO})\rho_{CaO}C_{p,CaO} + (1-X_{CaO})(m_{Ca(OH)_2}/\rho_{Ca(OH)_2})C_{p,Ca(OH)_2}}{X(m/\rho) + (1-X)(m/\rho)} \quad (14)$$

여기서  $\lambda_p$ ,  $\lambda_{H_2O}$ ,  $\lambda_{air}$ ,  $\lambda_{CaO}$ ,  $\lambda_{Ca(OH)_2}$ 는 각각 입자, 수증기, 공기, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>의 열전도도,  $m_{CaO}$ ,  $m_{Ca(OH)_2}$ ,  $m_{H_2O}$ ,  $m_{air}$ 는 각각 CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, 수증기, 공기의 분자량,  $\rho_{CaO}$ ,  $\rho_{Ca(OH)_2}$ 는 CaO와 Ca(OH)<sub>2</sub>의 밀도,  $C_{p,CaO}$ ,  $C_{p,Ca(OH)_2}$ ,  $C_{p,H_2O}$ ,  $C_{p,air}$ 는 각각 CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, 수증기, 공기의 비열이다.

그리고 초기 조건과 경계 조건은 다음과 같다.

초기 조건 : ( $t=0$ )  $T=T_o$ .

경계 조건 : ( $z=0$ ,  $r=r_L$ )

$$\begin{aligned} -\lambda_e \frac{\partial T}{\partial z} &= \varepsilon_{bed} \sigma(T^4 - T_o^4) + \\ &W_{H_2O} C_{p,H_2O} m_{H_2O} (T - T_o) \end{aligned}$$

$(z=z_L, r < r_L)$

$$-\lambda_e \frac{\partial T}{\partial z} = \varepsilon_{bed} \sigma(T^4 - T_o^4)$$

$(Z=0, z=z_L, r > r_L)$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0$$

$(r=r_1)$

$$-\lambda_{sus} \frac{\partial T}{\partial r} = \varepsilon_M \sigma(T^4 - T_{rl}^4) + (h_c/2)(T - T_{rl})$$

$(r=r_2)$

$$-\lambda_{sus} \frac{\partial T}{\partial r} = \varepsilon_M \sigma(T^4 - T_{rl}^4) + (h_c/2)(T_{rl} - T)$$

$(r=r_3) \quad T = T_{h(0)}$  (흡열 반응)

$$(r=0) \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0$$

$$(b=0) \quad \frac{\partial T}{\partial b} = 0 \quad (\text{Cu fin 존재})$$

$$(theta=0) \quad \frac{\partial T}{\partial theta} = 0 \quad (\text{Cu fin 비존재})$$

$(theta=theta_L) \quad \frac{\partial T}{\partial theta} = 0$

여기서  $\varepsilon_M$ ,  $\varepsilon_{bed}$ 은 반응기벽 및 충전층의 복사능이고  $\rho$ 는 복사 상수,  $h_c$ 는 반응기 내 외벽과 공기 사이의 열전달 계수[11, 12],  $T_{rl}$ 과  $T_{rl}$ 은 각각 반응기의 내관 외벽과 외관 내벽의 온도이며  $T_h$ 는 히터의

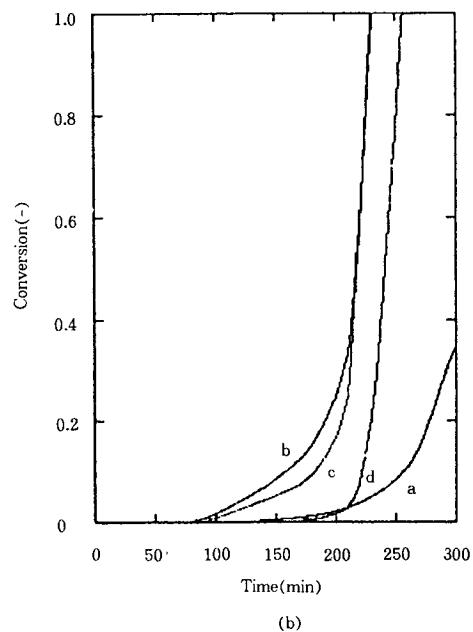
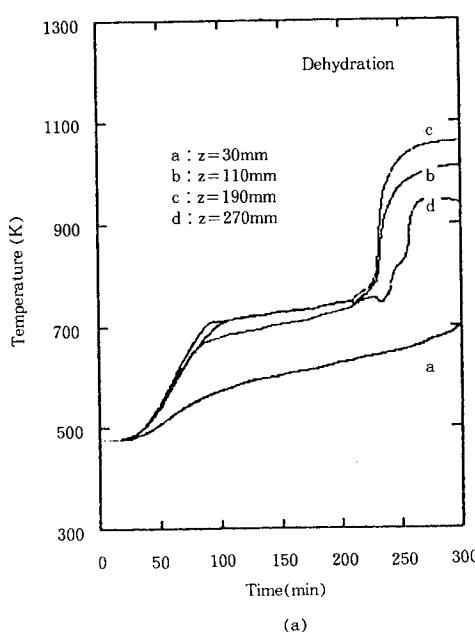


Fig. 2. Temperature and conversion variations in the axial direction with time ( $r/r_L=0$ , without copper plate fin).

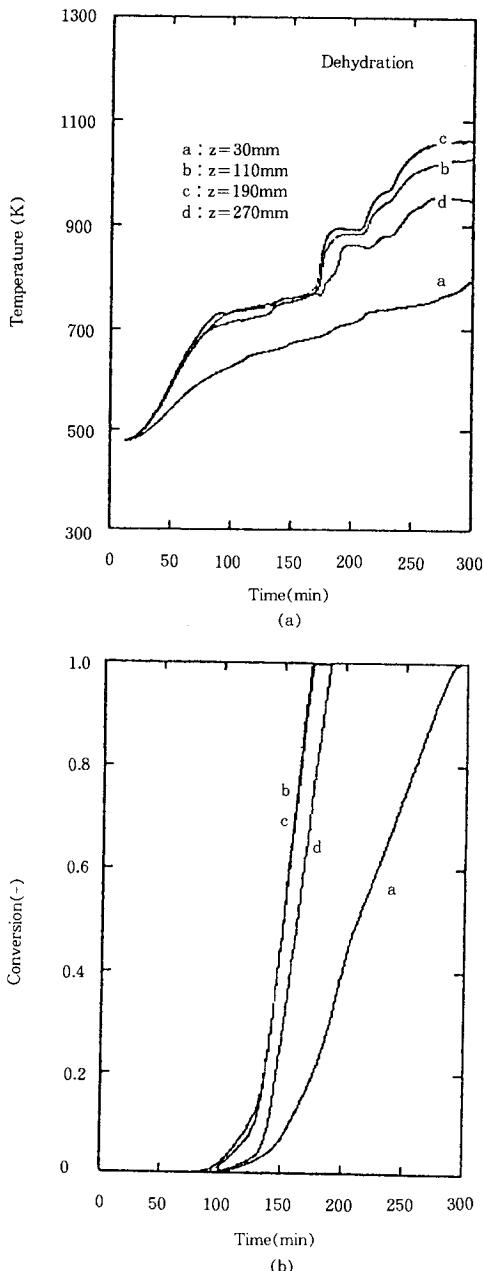


Fig. 3. Temperature and conversion variations in the axial direction with time ( $r/r_L=0.5$ , without copper plate fin).

온도이다. 그리고  $T_0$ 는 초기 온도,  $r_1$ 는 반응기 내관 외벽의 반지름,  $r_2$ 는 반응기 외관 내벽의 반지름,  $r_3$ 는 반응기 외관 외벽의 반지름이다[13-16].

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 탈수 반응의 온도변화 및 전화율분포

##### 3. 1. 1. 전열핀을 설치하지 않은 경우

Fig. 2와 Fig. 3은 전열핀을 설치하지 않고 실시한  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 탈수 반응에서 반응기의 중심부( $r/r_L=0$ )와 중간부( $r/r_L=0.5$ )에 각각 길이 방향으로  $z=30\text{mm}$ ,  $110\text{mm}$ ,  $190\text{mm}$ ,  $270\text{mm}$ 인 곳에 측정한 온도와 전화율 분포 그림이다.  $z=30\text{mm}$ 인 경우를 제외하고는 비교적 빠르게 온도가 상승하여 탈수 반응이 진행되는 동안 반응평형 온도를 유지한 후 다시 온도가 상승하는 것을 볼 수 있었다. 이때  $z=270\text{mm}$ 인 경우 탈수 반응 시간이 약간 길어지는 것은 충전층의 위쪽으로부터의 복사에 의한 열손실이 있기 때문이다.

그러나  $z=30\text{mm}$ 인 곳에서는 반응기 아래쪽으로의 방열은 물론이고 자연 대류에 의한 기체층의 이동으로 많은 열이 위쪽으로 전달되는 관계로 탈수 반응에 많은 시간이 소요됨을 알 수 있었다.

Fig. 2와 Fig. 3를 비교해 보면 탈수 반응 소요 시간이 중간부( $r/r_L=0.5$ )의 경우가 중심부 위치보다  $1/4$  정도 짧은 것을 볼 수 있다. 또한 각각 같은 위치에서의 전화율 분포 그림으로부터 전화율 변화를 비교할 때도 마찬가지 결론을 얻을 수 있었다. 이것은 반응기 외관 바깥쪽 벽에 설치된 허터로부터 공급되는 열이 관벽을 통해 충전층으로 전열됨에 따라 탈수 반응이 진행되므로 관벽에 가까운 중간부에서의 탈수 반응이 먼저 완료 됨을 알 수 있었다.

##### 3. 1. 2. 전열핀이 있는 경우

Fig. 4와 Fig. 5는 전열핀을 설치한 반응기에서 실시한  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  입자 탈수 반응에서 반응기 중심부( $r/r_L=0$ )와 중간부( $r/r_L=0.5$ )에 각각 반응기의 길이 방향으로  $z=30\text{mm}$ ,  $110\text{mm}$ ,  $190\text{mm}$ ,  $270\text{mm}$ 인 곳에 온도와 전화율 분포를 그린 것이다.

Fig. 4에서 보면 각 위치에서의 온도 분포가 거의 같은 경향을 나타내고 있으며 Fig. 2의 전열핀이 없는 경우와 비교할 때 역시 반응기 아래쪽의 열손실로 인해  $z=30\text{mm}$ 인 위치에서는 온도 상승 속도가 약간 늦은 것을 볼 수 있으나 전체적으로 각 위치에서 고른 전열 형태를 보이고 있음을 알 수 있었다.  $z=270\text{mm}$ 인 곳에서 탈수 반응 소요 시간이 조금 길어진 것도 반응기 위쪽으로의 열손실 때문이다. 또한

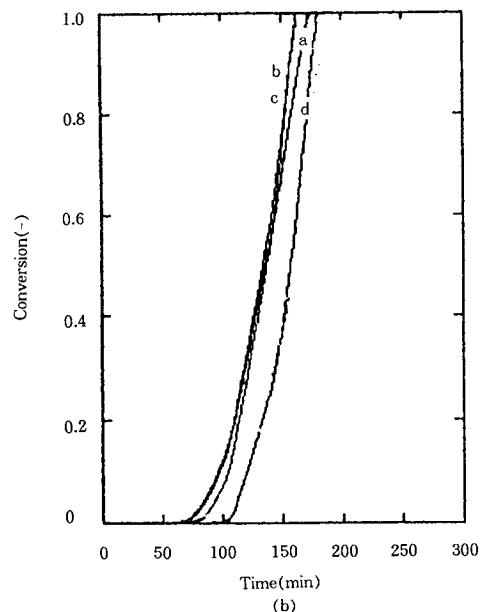
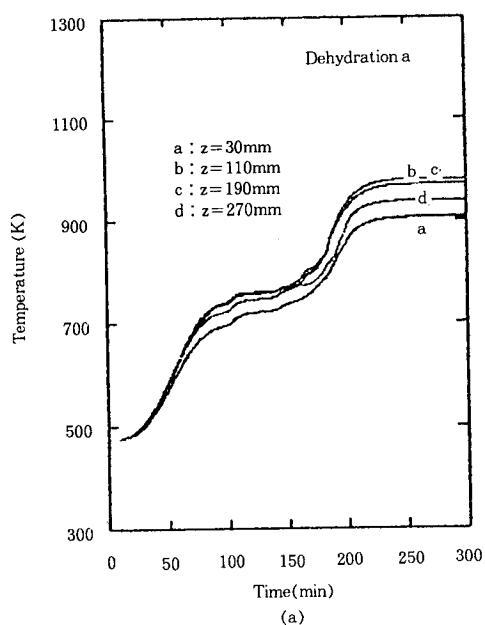


Fig. 4. Temperature and conversion variations in the axial direction with time ( $r/r_L=0$ , with copper plate fin).

전화율 분포 그림에서 반응 완결시간 ( $X=1.0$ )을 비교해 보면 열손실이 적은 반응총의 중.상층부 (b,c,d)에서는 1/4 정도 짧아졌지만 열손실이 많아 반응 소

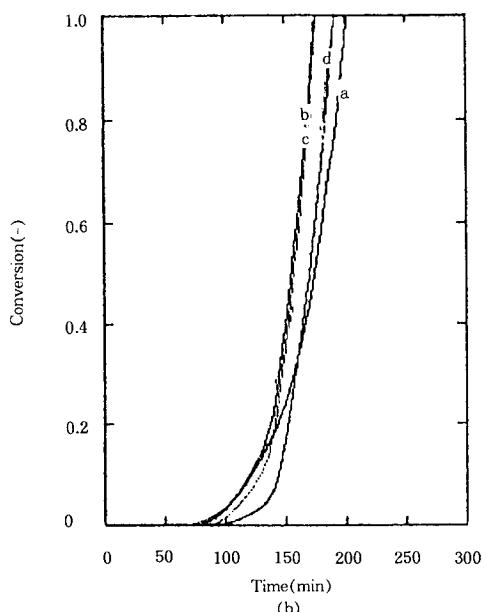
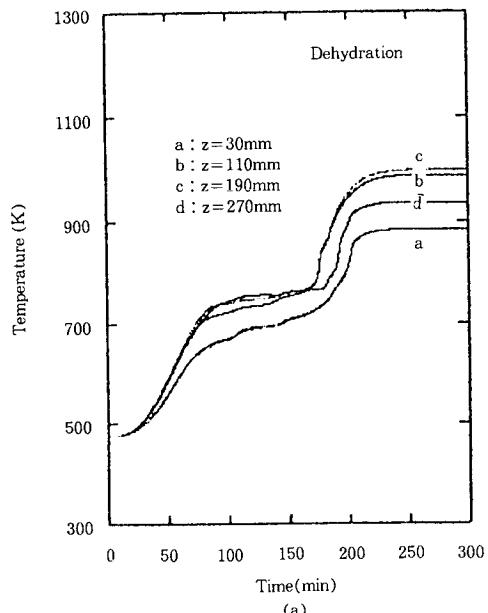


Fig. 5. Temperature and conversion variations in the axial direction with time ( $r/r_L=0.5$ , with copper plate fin).

요 시간이 길었던 하층부에 속하는  $z=30\text{mm}$ 인 곳에서는 1/2 이상 단축됨을 알 수 있었다.

Fig. 5는 반응기 중심부의 온도 분포 그림인 Fig.

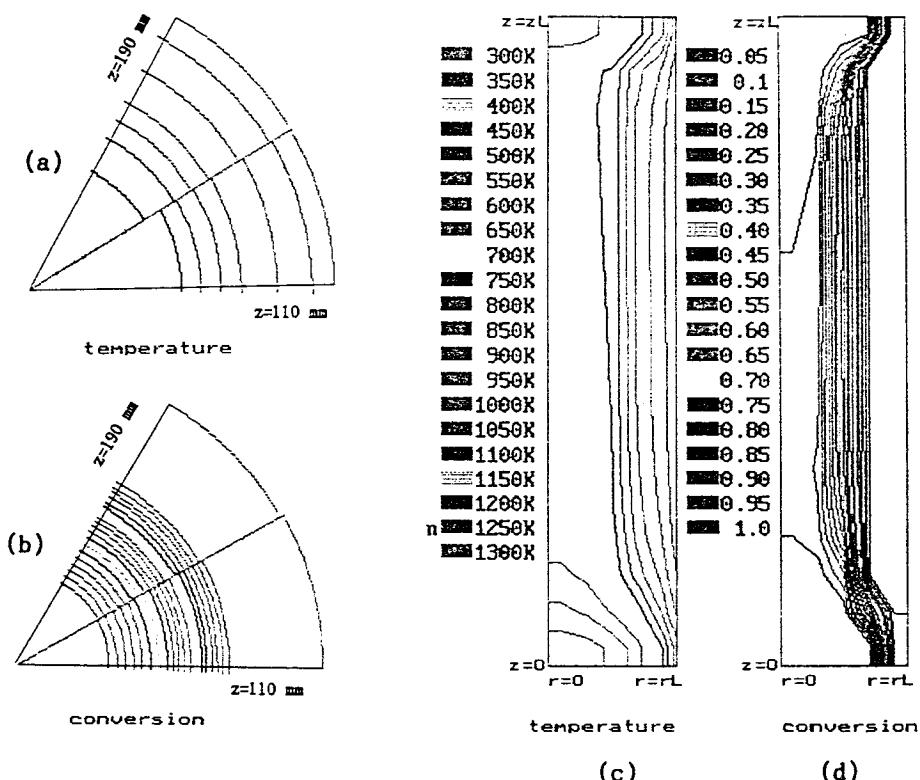


Fig. 6. Temperature and conversion distributions (Dehydration, without copper plate fin,  $t = 150\text{min}$ ).

4에 비해 측정 위치에 따른 온도 분포 차이가 다소 크게 나타나지만 전체적인 흐름이 같은 형태를 보이고 있으며, 이것은 각각 같은 위치에서의 전화율 분포 그림에서도 같은 경향을 볼 수 있었다.

그러나 전열핀을 설치하지 않았을 때 같은 위치의 온도 분포를 그린 Fig. 3과는 많은 차이점을 나타내었다. 즉,  $z=110\text{mm}$ ,  $190\text{mm}$ ,  $270\text{mm}$ 의 경우는 탈수 반응 완료 시간의 변화가 없지만  $z=30\text{mm}$ 인 경우 온도 상승 속도가 빨라져서 탈수반응 시간이 30 % 정도 단축되었음을 알 수 있고 따라서 평형 온도 유지 시간 이후의 온도 분포선도 다른 측정 지점과 같은 형태를 취하는 것을 볼 수 있었다.

### 3.2. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 탈수 반응층의 방열량 변화 및 반응을 분포 3.2.1. 전열핀을 설치하지 않은 경우

Fig. 6과 Fig. 7은  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 탈수 반응시 반응

개시 150분과 200분 경과 때의 반응기 속의 온도와 농도 분포를 그린 것인데 (a)와 (b)는  $z=110\text{mm}$ ,  $190\text{mm}$ 인 곳에서의 가로 단면에 대한 등온선과 등전화율선을 비교하여 나타낸 것이고 (c)와 (d)는 세로 단면의 등온, 등농도선을 그린 것이다. 관벽쪽으로부터 반응이 완결되어 중심부쪽으로 탈수 반응이 진행됨을 볼 수 있는데 한 쪽 방향으로만의 전열 때문에 반응 경과 시간이 150분 이 지난 Fig. 6에서도 반응 층의 중심부쪽에 농도가 자극히 낮은 부분 ( $X=0.1$  이하)이 많은 면적을 차지하는 것을 볼 수 있었다.

#### 3.2.2. 전열핀이 있는 경우

Fig. 8과 Fig. 9는 반응 시간이 각각 150분과 200분이 경과했을 때의 온도 및 전화율 분포를 등온선과 등전화율선으로 나타낸 것이다. 전열핀으로 인한 열 전달 때문에 관벽과 전열핀으로부터 탈수 반응이 진

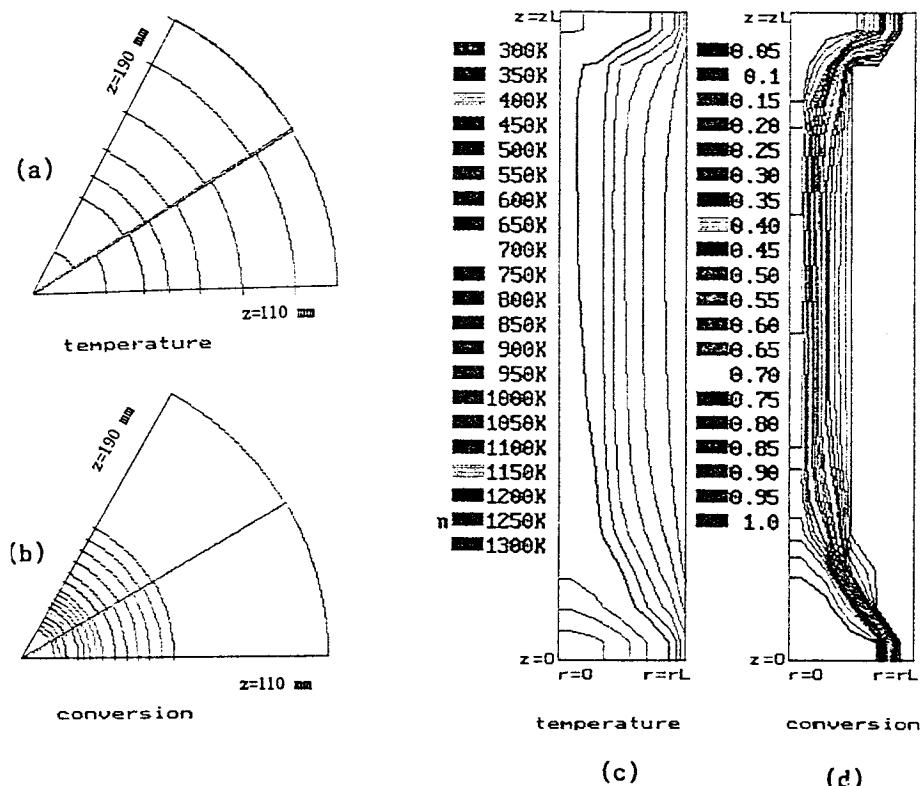


Fig. 7. Temperature and conversion distributions (Dehydration, without copper plate fin,  $t=200\text{min}$ ).

행되는 관계로 전열핀이 설치되지 않은 경우인 Fig. 6과 Fig. 7에 비해 농도 분포가 훨씬 높은 것을 볼 수 있으며 특히, 반응 경과 시간이 200분으로서 서로 같은 Fig. 7과 Fig. 9의 반응 진행도를 비교해 보면 전열핀을 설치한 Fig. 9에서는 반응층 상, 하단의 극히 적은 부분을 제외하고는 반응이 모두 완결된 대비해 전열핀을 설치하지 않은 Fig. 7에서는 많은 부분에서 반응이 완료되지 않았음을 나타내었다. 이러한 현상으로 보아 탈수 반응 소요 시간이 많이 단축될 수 있음을 알 수 있으며, 대략 전열핀을 주입하지 않았을 때보다 탈수반응소요 시간이  $1/2$ 이하로 단축할 수 있을 것으로 생각된다.

이상의 전열 해석 결과를 살펴볼 때 열화학 반응은 온도 및 농도 조건에 의존하며 이는 반응 속도 경험식에서 나타난 바와 같이 농도에 비례하고 온도에 반비례함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  입자 충전층의 탈수반응실험에서 전열 성능향상의 이론적 평가를 위해 전열핀을 설치한 경우에 있어서의 물질전달 및 열전달 현상 규명을 위해 수치 해석한 결과인데, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  입자 충전층 반응기 속에 구리판 전열핀을 설치한 경우 입자 충전층의 탈수 반응 소요 시간을 크게 단축시킬 수 있었으며, 본 실험 조건 하에서는  $1/2$  정도가 단축됨을 알 수 있었다.

2.  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  입자 충전층 반응기 내에서의 열화학 반응은 온도 및 농도에 주로 의존하며 수치해석 결과 경계 조건과 입자 충전층의 열전도도에 의해 크게 좌우될 것으로 나타났다. 또한 실험치와의 약간의 차이는 주로 반응기 내의 입자충전층이 고온에서 반

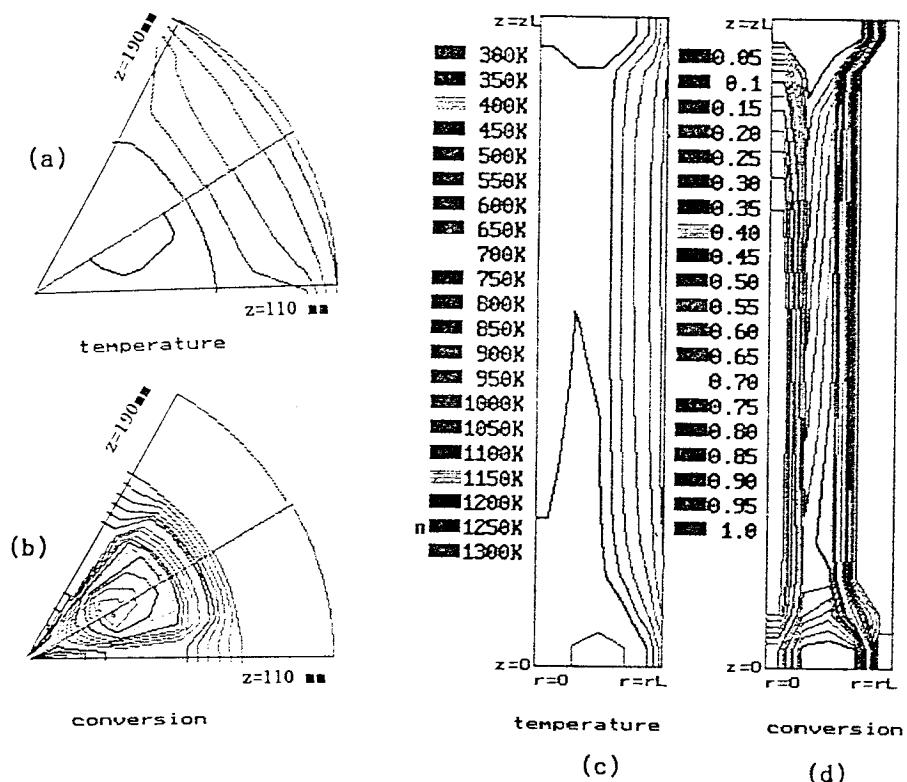


Fig. 8. Temperature and conversion distributions (Dehydration, with copper plate fin,  $t=150\text{min}$ ).

응하기 때문에 발생한 물성치의 변화가 가장 큰 요인임을 알 수 있었다.

### 사용 기호

- $b$  : Coordinate of Cu fin thickness direction [m]
- $b_{Cu}$  : Thickness of Cu plate fin [m]
- $b_{sus}$  : Thickness of reator wall [m]
- $C_g$  : Concentration of water vapor [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]
- $C_{so}$  : CaO mole number per CaO unit volume [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]
- $C_{pg}$  : Specific heat of gas [ $\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$ ]
- $C_{pp}$  : Specific heat of particle [ $\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$ ]
- $C_{p,H_2O}, C_{p,air}, C_{p,CaO}, C_{p,Ca(OH)_2}, C_{p,Cu}, C_{p,sus}$  : Specific heat of water vapor [ $\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$ ]

- $D_e$  : Effective diffusion coefficient of gas [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
- $d_p$  : Diameter of particle [m]
- $D_m$  : Diffusion coefficient of gas between water vapor and air [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
- $\Delta G^\circ$  : Standard Gibbs energy change [ $\text{kJ}/\text{mol}$ ]
- $G_s$  : Mass flow rate of steam [g/hr]
- $H_o$  : Reaction heat of  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$  [ $\text{J}/\text{mol}$ ]
- $h_C$  : Heat transfer coefficient [ $\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ ]
- $\Delta H^\circ$  : Standard enthalpy change [ $\text{kJ}/\text{mol}$ ]
- $K$  : Equilibrium constant [-]
- $k_{d,exo}, k_{d,endo}$  : Reaction rate constant of exothermic and endothermic reaction [ $\text{s}^{-1}$ ]
- $m_{H_2O}, m_{air}, m_{CaO}, m_{Ca(OH)_2}$  : Molecular weight of steam [kg/mol]

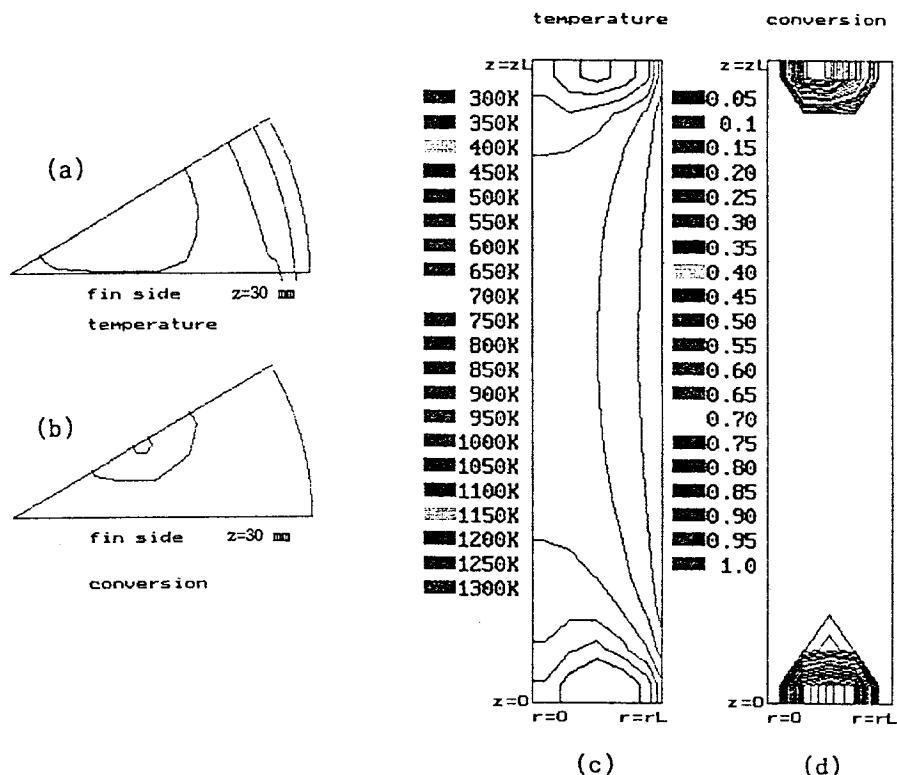


Fig. 9. Temperature and conversion distributions (Dehydration, with copper plate fin,  $t=200\text{min}$ ).

$P$	: Partial pressure of water vapor or water vapor pressure [atm]
$P_{H_2O}$	: Partial pressure of steam [atm]
$P_{eq}$	: Water vapor pressure at equilibrium [atm or mmHg]
$P_s$	: Saturated water vapor pressure [atm or mmHg]
$r$	: Coordinate of radius direction [m]
$r_L$	: Radius of packed bed [m]
$r_1, r_2, r_3$	: Outside radius of reactor inner tube, Inside radius of reactor outer tube, Outside radius of reactor outer tube [m]
$\dot{R}$	: Reaction rate of $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ [ $\text{mol}/\text{m}^3\text{-s}$ ]
$R$	: Gas constant [ $\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$ ]
$R_g$	: Gas constant [ $82.05 \text{ atm}\cdot\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{K}$ ]
$\Delta S^\circ$	: Standard entropy change [ $\text{kJ}/\text{mol}\cdot\text{K}$ ]
$t$	: Time [s, min or hr]

$t_{film}$	: Thickness of gas film between bed and Cu fin or reactor inner wall [m]
$T$	: Absolute temp. [K]
$T^*$	: Turning temp. [K]
$T_h$	: Temp. of heater [K]
$T_o$	: Starting temp. [K]
$T_{rl}, T_{r2}$	: Outside wall temp. of reactor inner tube, Inside wall temp. of reactor outer tube [K]
$T_s$	: Setting temp. of reactor wall [K]
$u$	: Absolute velocity of gas [m/s]
$u_g$	: Superficial velocity of gas [m/s]
$W_{H_2O}$	: Steam flow rate per unit area at entrance part of packed bed [ $\text{mol}/\text{m}^2\text{-s}$ ]
$X$	: Conversion of $\text{CaO}, \text{Ca}(\text{OH})_2$ [-]
$X_{\text{CaO}}, X_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$	: Mole fraction of $\text{CaO}, \text{Ca}(\text{OH})_2$ [-]
$z_L$	: Total bed height [m]
$z$	: Coordinate of axial direction [m]

## 그리스 문자

- $\epsilon_M, \epsilon_{bed}$  : Emmissivity of reactor wall and bed [-]  
 $\epsilon_B$  : Porosity of bed [-]  
 $\theta$  : Coordinate of circular direction [radian]  
 $\theta_L$  : Half angle between a Cu fin and another Cu fin [radian]  
 $\sigma$  : Radiation constant [ $\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}^4$ ]  
 $\rho_g$  : Molar concentration of gas [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]  
 $\rho_p$  : Density of particle [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]  
 $\rho_{\text{CaO}}, \rho_{\text{Ca(OH)}_2}, \rho_{\text{Cu}}, \rho_{\text{sus}}$  : Density of CaO,  $\text{Ca(OH)}_2$ , Cu, SUS respectively [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]  
 $\pi$  : Dimensionless total pressure of the reaction system [-]  
 $\lambda_e$  : Effective thermal conductivity of packed bed [ $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ]  
 $\lambda_p, \lambda_g$  : Thermal conductivity of particle, gas [ $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ]  
 $\lambda_{\text{CaO}} \lambda_{\text{Ca(OH)}_2} \lambda_{\text{Cu}} \lambda_{\text{sus}} \lambda_{\text{H}_2\text{O}} \lambda_{\text{air}}$  : Thermal conductivity of CaO [ $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ]

## 사용약호

- B : Bed  
o : Initial  
P : Particle

## 감 사

본 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의해 연구 되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. H. Matsuda, T. Ishizu, S. K. Lee, and M.

- Hasatani, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **11**, 542 (1985).  
2. S. I. Pereira Duarte, O. A. Ferretti, and N. O. Lemcoff, *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 1025(1984).  
3. C. H. Lai, G. S. Bodvarsson, and P. A. Wetherspoon, *Numerical Heat Transfer*, **9**, 453(1986).  
4. H. S. Khesghi, P. S. Hagan, S. C. Reyes, and J. C. Pirkle, *AIChE J.*, **34**, 1373(1988).  
5. Y. H. Park, S. J. Chung, and J. S. Kim, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**, 518(1996).  
6. R. Krupiczka, *Int. Chem. Eng.*, **7**, 122(1967).  
7. D. Kunii and J. M. Smith, *AIChE J.*, **7**, 29 (1961).  
8. R. N. Pande and F. Gori, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **30**, 993(1987).  
9. J. G. Ingersoll, *ASME J. Solar Energy Engineering*, **110**, 306(1988).  
10. S. Yagi and D. Kunii, *AIChE J.*, **3**, 373 (1957).  
11. D. J. Gunn, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **21**, 467 (1978).  
12. W. M. Kays and A. L. London, "Compact Heat Exchangers", McGraw-Hill, New York(1964).  
13. J. F. Shackelford, W. Alexander, and J. S. Park, "CRC Handbook : Materials Science and Engineering", 2nd ed., CRC Press, Inc., (1994).  
14. D. R. Gaskell, "An Introduction to Transport Phenomena in Materials Engineering", Macmillan,(1992).  
15. M. L. Hunt and C. L. Tien, *J. Heat Transfer*, **110**, 378(1988).  
16. Y. H. Park and J. S. Kim, *J. Solar Energy*, **15**, 29(1995).