

화학열펌프에 있어서의 무기수화물계 축열시스템에 관한 연구 (Ⅱ) —CaO 수화반응층의 전열해석—

박 영 해 · 정 수 열 · 김 종 식

계명대학교 공과대학 화학공학과
(1996년 2월 16일 접수, 1996년 4월 16일 채택)

A Study on the Heat Storage System for Chemical Heat Pump Using Inorganic Hydrates (Ⅱ) —Numerical Analysis of Heat Transfer in CaO Hydration Packed Bed—

Young-Hae Park, Soo-Yull Chung, and Jong-Shik Kim

Dept. of Chem. Eng., Keimyung Uni., Taegu 704-701, Korea
(Received February 16, 1996, Accepted April 16, 1996)

요 약 : 본 연구는 폐열 및 태양에너지를 유용하게 이용하기 위한 화학열펌프 개발 목적으로 고온영역 히트펌프에서의 원주형 반응기 충전층내 핀을 주입 전열촉진한 경우의 전열 및 반응촉진효과의 이론적 평가를 행하였다. CaO 반응층의 열 및 물질 이동에 관해서 반경방향, 원주방향에 대해 2차원 편미분방정식을 수치 적분하여 핀 주입형 반응층내 반응 및 전열 특성을 조사하였으며, 반응층내 온도분포변화, 반응완결시간, 방열량에 대한 수치해석 결과는 다음과 같다. - 전열 핀주입에 따른 반응완결 시간이 절반이하로 줄일 수 있다고 한 실험결과와 잘 일치됨을 알 수 있었다. - 해석결과 열화학 반응은 온도 및 농도에 주로 의존하였고, 경계 조건과 입자 충전층의 열전도도에 의해 크게 좌우되었음을 알 수 있었다.

Abstract: To develop chemical heat pump using available energy sources such as solar heat and many kinds of waste thermal energy we have studied the enhancement effect of inserted fins in cylindrical packed bed reactor. Two dimensionnal (radial and circumferential) partial differential eqaetions, concerning heat and masstransfer in CaO packed bad, are solved numerically to describe the characteristics of the reaction of fins inserted reactor and heat transfer. The results obtained by numerical analysis about two dimensional profiles of temperature and conversion in the reactant in the packed bed and exothermic heat amount released from the reactor are follows; -. The insertion of fins in reactor can redue the reaction completion time by half. -. The rate of thermochemical reaction depends of the temperature and concentration and it is also governed by the boundary conditions and heat transfer rate in the particle packed bed.

1. 서 론

에너지 소비량이 해마다 급격히 증가함에 따라 CO₂로 인한 환경문제가 심각히 대두되고 있는 가운데 최근 화학반응을 이용한 축열, 승온기술이 주목되어 현

재 각국에서 화학방식 축열 및 히트펌프 개발이 활발히 진행되고 있다. 이에 따라 새로운 열이용 기술의 하나인 고온영역에서 효율적인 축열기능을 나타내는 Ca(OH)₂/CaO계 가역반응을 이용한 열화학 반응의 고 효율화를 검토 하였다. 일반적으로 화학축열 화학

열펌프 등을 생각할 경우 고-기반응 혹은 고체 촉매 반응 등을 이용하는 경우에는 충전층형 반응기의 전열성능 향상이 필요하기 때문에 여기에 관한 실험적 검토로 효율화 즉 전열축진의 한 방법으로 반응기내 동판핀을 주입해 반응층내의 전열성능 향상을 검토한 결과 전열 및 반응 축진효과가 1/2정도까지 효율이 높게 나타남을 알 수 있었다.

이에 본 연구는 $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ 반응계 화학반응에 있어서 반응기 동판핀을 주입한 경우와 주입하지 않는 경우의 수화발열반응 과정에 있어서 반응평형압력, 온도 관계식, 반응속도식을 이용해 반응층내의 반응 및 전열거동의 수치해석을 행하였으며, 본해석으로 부터 반응층내의 온도분포, 반응열분포 등을 구해 이때 반응층내의 2차원 비정상 열흐름상태를 조사 편주입에 따른 반응층내의 전열축진효과의 영향에 대하여 실험치와 비교검토를 행하였다.

2. 이 론

2.1. 해석 모델

본 연구에 사용한 화학열펌프 실험장치의 반응기 내부에는 생석회가 충전되어 있으며 아래쪽으로부터 증발기에서 발생한 수증기가 일정한 유량으로 공급되어 CaO 와 반응하여 Ca(OH)_2 가 생성되면서 화학 반응열이 발생한다. 생성된 소석회는 반응기 외부를 둘러싼 전기히터에 의해 일정한 승온 속도로 가열하여 탈수시키고 다시 생석회로 재생하게 된다.

화학 축열 시스템에서 가장 큰 비중을 차지하는 충전층 반응기에서의 열화학 반응과 물질 및 열전달 특성을 조사하기 위해 반응기의 수치 해석 모델을 Fig. 1에 나타내었으며, Fig. 2(a)는 반응기에 구리판 전열핀을 설치한 경우의 반응층의 약식 그림이다. (a)는 전열핀의 blade 수가 6매일 경우의 반응층을 보여주는 그림으로서 반응층은 내경 12cm, 높이 60cm, 두께 0.3cm의 스테인레스제 원통형 반응기 속에 CaO 입자를 밑에서부터 높이 30cm까지 채운 것이다. 그림중 ●표시는 온도 측정점이며 각각 중심부($r/r_1=0$)와, 중심으로부터 반지름 방향으로 중간부($r/r_1=0.5$)인 위치에서 높이가 30, 110, 270mm인 곳이다. (b)는 반응기 속에 설치한 전열핀의 blade수가 6매일 경우로서 전열핀과 핀 사이의 한 블럭 평면도이다.

한 블럭을 반지름(r) 방향, 원둘레(θ) 방향 및 길이(r) 방향으로 차분하고 편미분 방정식을 미소 검사

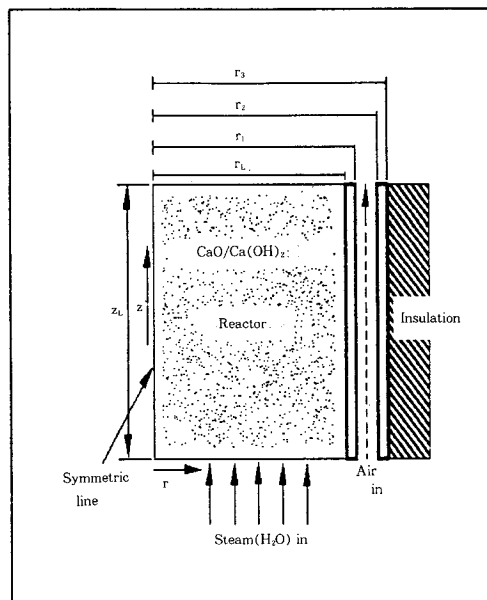


Fig. 1. Simplified analytical model.

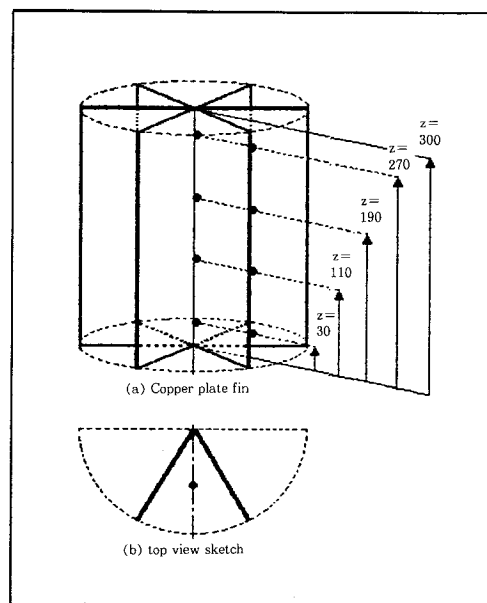


Fig. 2. Copper plate fin for the heat transfer enhancement.

체적에 대해 수치 적분해서 반응층 내의 반응기 길이 방향, 반지름 방향, 원둘레 방향에 대한 온도 분포를 계산하였다.

한편 반응기에서의 수화 발열반응과 탈수 흡열반응

시의 열전달은 반응기의 내벽과 외벽 사이 환형 공간 (annular gap) 내에서 공기에 의한 대류 열전달과 고온에 따른 복사 열전달이 복합적으로 이루어진다.

2.2. 기본 방정식과 경계 조건

본 수치 해석 모델은 열화학 반응을 수반하는 열전달 문제로서 반응층 내부의 온도는 주로 열화학 반응에 의존한다. 일반적으로 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 CaO의 수화 반응에 대한 실험 결과를 검토하여 본 모델에 대한 수치 해석을 위해 다음과 같은 가정을 하였다.

- 가정 1) 충전층 내의 gas는 z 방향으로만 흐르며 r, θ 방향의 속도는 무시.
 가정 2) 충전층 내의 gas의 총압력은 1기압.
 가정 3) 충전층 내에서 기체와 입자의 온도는 동일.

충전층 내를 흐르는 gas에 대한 질량 보존 방정식은 다음과 같이 적을 수 있다[1-4].

$$\epsilon_B \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g u)}{\partial z} = -R \quad (1)$$

초기 조건 : (t=0) $u_g = 0$
 경계 조건 : (z=0) $u_g = W_{H_2O} R_g T$ (발열 반응)
 (z=z_l) $\frac{\partial u_g}{\partial z} = 0$
 (r=0) $\frac{\partial u_g}{\partial r} = 0$
 (r=r_l) $u_g = 0$
 ($\theta = \theta_l$) $\frac{\partial u_g}{\partial \theta} = 0$
 ($\theta = 0$) $\frac{\partial u_g}{\partial \theta} = 0$ (Cu fin 비존재)
 $u_g = 0$ (Cu fin 존재)

2.3. 물질수지 및 열수지

2.3.1. 충전층 내의 수증기 농도 방정식

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

위의 식에서 왼쪽 두 항은 축적 항과 대류 항이며

오른쪽의 처음 세 항은 각각 r, z, θ 방향의 확산 항, 네 번째는 반응 항으로서 아래의 Matsuda 실험식 [5]을 인용하여 계산하였다.

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

$$P_{H_2O} = C_g R_g T$$

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(5) 등에 의해 CaO/Ca(OH)₂반응계에 대해 다음과 같이 실험식으로 제시되었다.

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

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

$$-d(X_{CaO})/dt = \dot{R} / [(1 - \epsilon_B) C_{so}] \quad (5)$$

그리고 식(2)에 대한 초기 조건과 경계 조건은 다음과 같다.

초기 조건 : (t=0) $C_g = 0$
 $X_{CaO} = 1$ (발열 반응)
 경계 조건 : (z=0) $C_g = 1/(R_g T)$ (발열 반응)
 (z=z_l) $\frac{\partial C_g}{\partial z} = 0$
 (r=0, r=r_l) $\frac{\partial C_g}{\partial r} = 0$
 ($\theta = 0, \theta = \theta_l$) $\frac{\partial C_g}{\partial \theta} = 0$

2.3.2. 충전층의 열전달 방정식

CaO/Ca(OH)₂반응계 입자 충전층에서의 열전달 방정식은 다음과 같이 적을 수 있다.

$$\frac{\partial}{\partial t} [\epsilon_B C_{pg} \rho_g + (1 - \epsilon_B) C_{pp} \rho_p] T + \frac{\partial}{\partial z} (C_{pg} \rho_g u_g T) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_c \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(r \lambda_c \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(r \lambda_c \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + H_0 \dot{R} \quad (6)$$

위의 식 좌변의 첫째, 둘째 항은 각각 기체와 입자의 축열 항이고 셋째 항은 대류 항이다. 그리고 우변의 처음 세 항은 각각 r, z, θ 방향의 열 확산 항이고 마지막 항은 반응열 항이며 여기서 C_{pg} 는 gas의 비열, C_{pp} 는 입자의 비열, ρ_p 는 입자의 밀도, λ_c 는 충전

층의 유효 열전도도, H_0 는 반응 발생열을 각각 나타낸다.

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

$$\frac{\partial}{\partial t}[C_{pg}\rho_g T] = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_g \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_g \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\lambda_g \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) \quad (7)$$

* Cu fin과 충전층 사이 gas film 층의 열전달 방정식

$$\frac{\partial}{\partial t}[C_{pg}\rho_g T] = \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_g \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_g \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial b} \left(\lambda_g \frac{\partial T}{\partial b} \right) \quad (8)$$

* 반응기 내벽 및 외벽의 열전달 방정식

$$\frac{\partial}{\partial t}[C_{n, sus}\rho_g T] = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_{sus} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{sus} \frac{\partial T}{\partial z} \right) +$$

$$\lambda_p = \frac{X_{CaO}(m_{CaO}/\rho_{CaO})\lambda_{CaO} + (1-X_{CaO})(m_{Ca(OH)_2}/\rho_{Ca(OH)_2})\lambda_{Ca(OH)_2}}{X_{CaO}(m_{CaO}/\rho_{CaO}) + (1-X_{CaO})(m_{Ca(OH)_2}/\rho_{Ca(OH)_2})} \quad (13)$$

$$C_{pg}\rho_g = \frac{P_{H_2O}m_{H_2O}C_{p, H_2O} + (1-P_{H_2O})m_{air}C_{p, air}}{R_g T} \quad (14)$$

$$C_{pp}\rho_p = \frac{X_{CaO}(m_{CaO}/\rho_{CaO})\rho_{CaO}C_{p, CaO} + (1-X_{CaO})(m_{Ca(OH)_2}/\rho_{Ca(OH)_2})C_{p, Ca(OH)_2}}{X_{CaO}(m_{CaO}/\rho_{CaO}) + (1-X_{CaO})(m_{Ca(OH)_2}/\rho_{Ca(OH)_2})} \quad (15)$$

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

그리고 초기 조건과 경계 조건은 다음과 같다.

초기 조건 : (t=0) T=T₀

경계 조건 : (z=0, r<r_L)

$$\lambda_c \frac{\partial T}{\partial z} = \epsilon_{bed} \sigma (T^4 - T_0^4) + W_{H_2O} C_{H_2O} m_{H_2O} (T - T_0)$$

$$(T = T_0)$$

$$(z = z_L, r < r_L)$$

$$-\lambda_c \frac{\partial T}{\partial z} = \epsilon_{bed} \sigma (T^4 - T_0^4)$$

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

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\lambda_{sus} \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) \quad (9)$$

* Cu fin의 열전도 방정식

$$\frac{\partial}{\partial t}[C_{p, Cu}\rho_{Cu}T] = \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{Cu} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{Cu} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial b} \left(\lambda_{Cu} \frac{\partial T}{\partial b} \right) \quad (10)$$

위의 식(7)도 왼쪽 항은 축열 항이고 오른쪽 항은 모두 열전도 항이다.

여기서 $C_{p, Cu}$, ρ_{Cu} , λ_{Cu} 는 각각 구리의 비열, 밀도 열전도도를 나타낸다. 또한 앞의 (3)~(7)식에 사용된 λ_g , λ_r , λ_p , $C_{pg}\rho_g$, $C_{pp}\rho_p$ 등은 반응기 내에서 수증기와 공기, CaO와 Ca(OH)₂ 입자가 혼합된 형태로 존재하는 데 대해 각각 단일 성분의 물성치로부터 다음의 추정식을 사용하여 계산하였다[6-10].

$$\lambda_g = P_{H_2O} \lambda_{H_2O} + (1 - P_{H_2O}) \lambda_{air} \quad (11)$$

$$\lambda_c = (1 - \epsilon_B) \lambda_p + \epsilon_B \lambda_g \quad (12)$$

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

$$(r = r_1)$$

$$-\lambda_{sus} \frac{\partial T}{\partial r} = \epsilon_M \sigma (T^4 - T_{r1}^4) + (hc/2)(T - T_{r2})$$

$$(r = r_2)$$

$$-\lambda_{sus} \frac{\partial T}{\partial r} = \epsilon_M \sigma (T_{r1}^4 - T^4) + (hc/2)(T_{r1} - T)$$

$$(r = r_3)$$

$$T = T_0 \quad (\text{발열 반응})$$

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

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

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

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

여기서 ϵ_M , ϵ_{bed} 은 반응기벽 및 충전층의 복사능이

Table 1. Physical Properties of Reaction Material and Reactor Size Used in Calculation

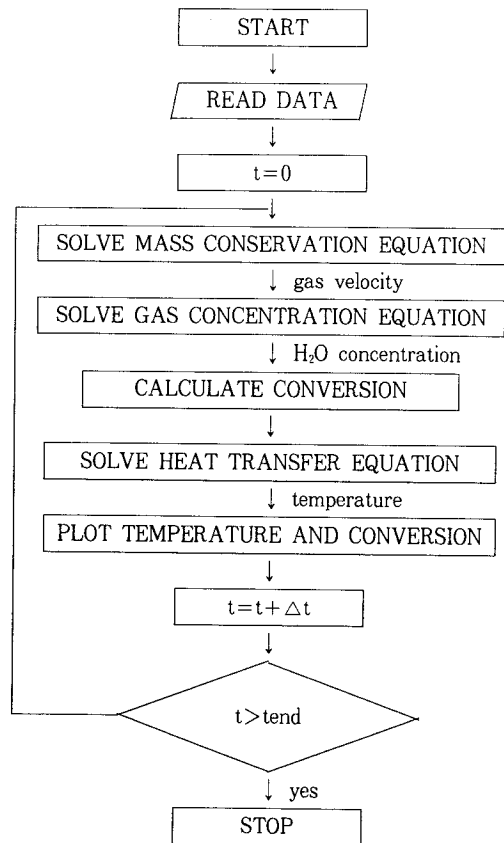
Symbol	Data	Symbol	Data
r_L	6.00×10^{-2} m	$C_{P, Ca(OH)_2}$	1.449×10^3 J/kg·K
r_1	6.30×10^{-2} m	$C_{P, Cu}$	4.190×10^3 J/kg·K
r_2	11.00×10^{-2} m	$C_{P, sus}$	5.690×10^3 J/kg·K
r_3	11.30×10^{-2} m	m_{H_2O}	1.80×10^{-2} Kg/mol
z_L	30.00×10^{-2} m	m_{air}	2.88×10^{-2} Kg/mol
b_{Cu}	0.10×10^{-2} m	m_{CaO}	5.60×10^{-2} Kg/mol
b_{sus}	0.30×10^{-2} m	$m_{Ca(OH)_2}$	7.40×10^{-2} Kg/mol
t_{itm}	0.06×10^{-2} m	λ_{CaO}	9.2 W/m·K
d_p	0.10×10^{-2} m	$\lambda_{Ca(OH)_2}$	3.5 W/m·K
ϵ_B	0.7	λ_{Cu}	378.0 W/m·K
ρ_{CaO}	3.320×10^3 kg/m ³	λ_{sus}	21.0 W/m·K
$\rho_{Ca(OH)_2}$	2.240×10^3 kg/m ³	λ_{H_2O}	$-5.71 \times 10^{-3} + 7.25T \times 10^{-5}$ $+ 2.28 \times 10^{-8} T^2$ W/m ² ·K
ρ_{Cu}	8.930×10^3 kg/m ³	λ_{air}	-9.9×10^{-3} $+ 5.95 \times 10^{-5} T$ W/m ² ·K
ρ_{sus}	7.930×10^3 kg/m ³	h_c	5.9 W/m ² ·K
C_{P, H_2O}	2.062×10^3 J/kg·K		
$C_{P, air}$	1.064×10^3 J/kg·K		
$C_{P, CaO}$	0.905×10^3 J/kg·K		

고 σ 는 복사 상수, h_c 는 반응기 내 외벽과 공기 사이의 열전달 계수[11, 12], Tr_1 과 Tr_2 는 각각 반응기의 내관 외벽과 외관 내벽의 온도이며 T_b 는 히터의 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.

3. 결과 및 고찰

본 계산과정에 대한 흐름도는 Fig. 3과 같으며 먼저 수치 계산에서는 반응 물질의 입자 크기가 비교적 작기($dp=1mm$) 때문에 고체 상과 유체 상 간에 거의 열적 평형(thermal equilibrium)이 이루어질 것으로 생각하여 충전층 내의 기체와 입자의 온도는 같은 것으로 하였다.

반응 속도 상수는 앞에서 언급한 바와 같이 Matsuda 등의 경험식[5]을 사용하였으며 수치 계산에 사용된 값은 Table 1에 나타난 바와 같다[13, 14]. 또 앞에서 적은 경계 조건에서 시간 변화에 대한 반응기의 길이 방향과 반지름 방향에서의 온도 및 전화를 분포를 Fig. 4에서부터 Fig. 13까지에 나타내었다. 또한 반응기 내에 구리판 핀을 설치했을 경우의 각 온도는 서로 이웃하는 핀 사이 중심 선상[Fig. 2(b)]의 값이다.

**Fig. 3.** Flowchart of numerical calculation.

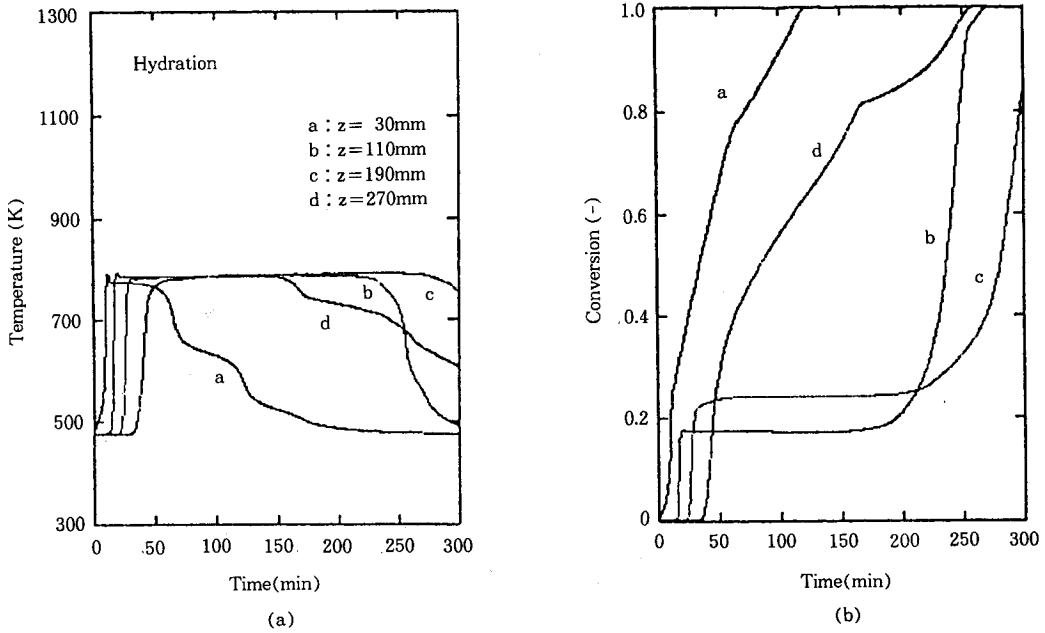


Fig. 4. Temperature and conversion variations in the axial direction with time ($r/r_L=0$, without copper plate fin).

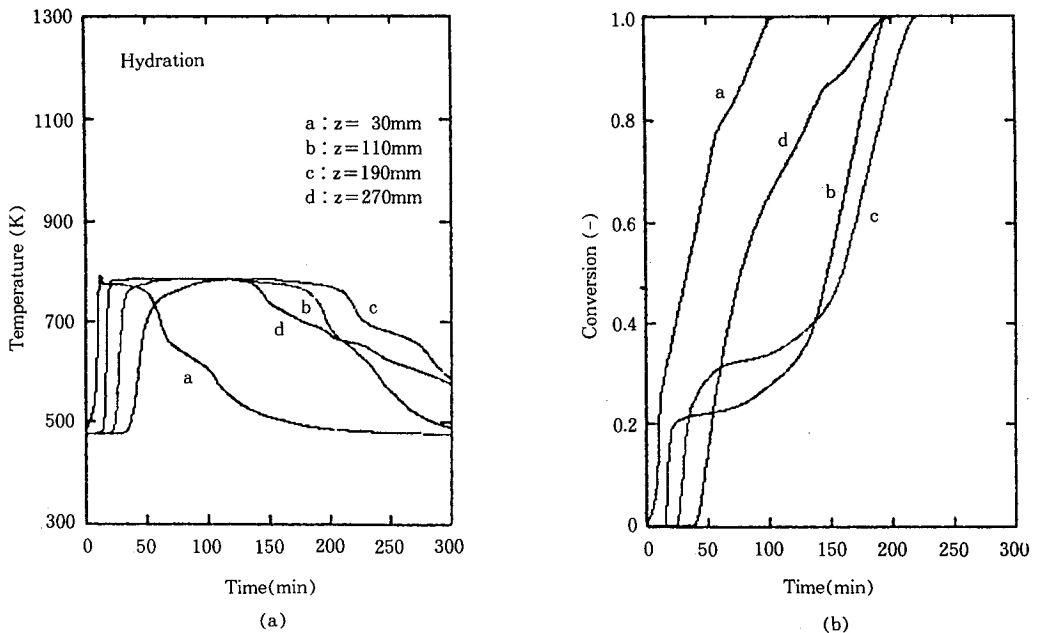


Fig. 5. Temperature and conversion variations in the axial direction with time ($r/r_L=0.5$, without copper plate fin).

3. 1. CaO 수화 반응층의 온도변화 및 전화율분포

3. 1. 1. 전열핀을 설치하지 않은 경우

Fig. 4는 반응기 중심부($r/r_L=0$)에서 길이 방향으

로 충전층 높이 $z=30, 110, 190, 270\text{mm}$ 인 위치의 온도와 전화율 분포를 나타낸 것이다. 모든 위치에서 반응 초기온도가 급상승 일정시간 평형온도를 유지한

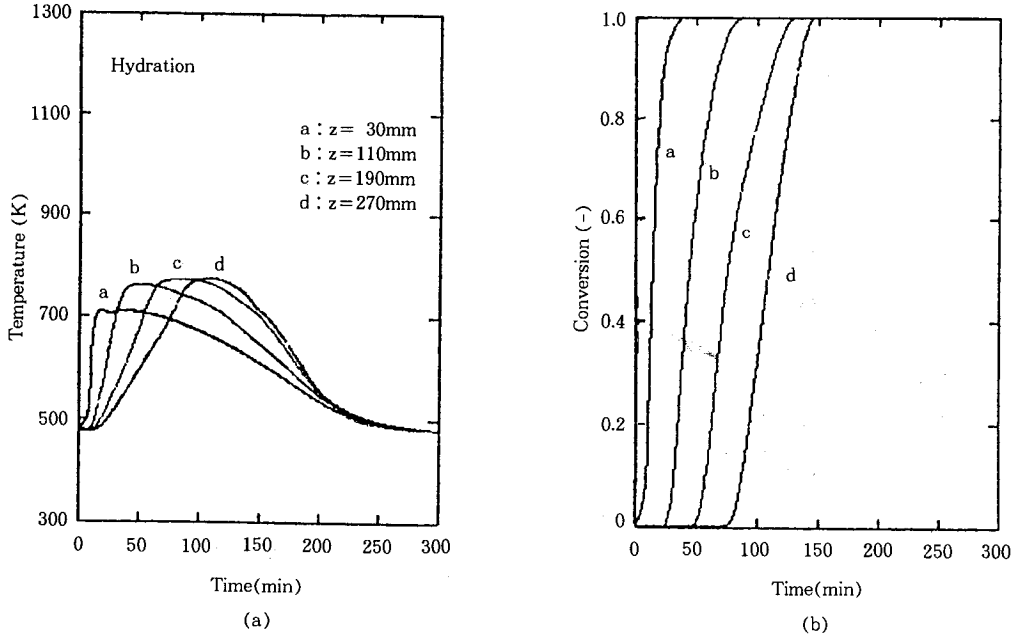


Fig. 6. Temperature and conversion variations in the axial direction with time ($r/r_L=0$, with copper plate fin).

후 온도가 내려갔다. 온도가 내려가기 시작하는 순서는 $z=30, 270, 110, 190$ mm 위치의 순이지만 초기 온도로 되돌아오는 시간 즉, 방열이 종결되는 시간은 $z=30, 110, 190, 270$ mm 위치 순 이었다.

이것은 반응기 아래와 위쪽 복사에 의한 방열이 있기 때문에 $z=30, 270$ mm인 위치에서 온도강하가 먼저 시작되었고 특히 $z=30$ mm인 곳은 복사 전열 이외에 반응층의 윗부분으로 열 전달이 일어나기 때문에 가장 먼저 온도가 낮아지는 것을 알 수 있었다. 그러나 $z=270$ mm인 곳에서는 반응층 위쪽 바깥으로의 방열로 인해 온도 강하가 $z=110, 190$ mm 위치보다 먼저 시작되었으나 아래쪽 부분으로부터 전달되는 반응열로 인해 방열 시간이 길어져 초기 반응 온도까지 내려가는 데 걸리는 시간은 가장 길게 나타났다. 이와 같은 현상은 주로 반응 물질 즉, CaO의 전환율과 관계되는 것인데, Fig. 4를 살펴보면 $z=30$ mm의 경우에 전환율은 반응 초기에 60분 정도에서 $X=0.8$ 까지 급상승 한 후 전환율의 상승률이 약간 낮아져 120분에 완전히 전환되는($X=1.0$) 것을 볼 수 있다. 이 때 전환율이 0.8과 1.0이 되는 시간과 온도 강하 속도가 변하는 시간이 일치함을 나타내었다. $z=110$ mm인 위치에서도 전환율이 0.8과 1.0이 되는 시간과 온도 강하 속도가 변하는 시간이 일치됨을 알

수 있었으며. 또한 $z=190, 270$ mm인 위치에서는 온도 강하 시간과 전환율이 1.0이 되는 시간에 일치하였다.

Fig. 5는 반응기 반지름 방향 중간부 ($r/r_L=0.5$)에서 반응기 길이 방향으로 시간 변화에 대한 온도와 전환율 분포를 나타낸 것이다. 반응 초기의 온도 상승과 반응평형 온도 도달 후의 온도 강하 현상이 Fig. 4의 경우와 유사하나 위치에 따라 반응 평형 온도 도달 시간이 다소 늦고 평형온도 유지 시간도 20~30% 가량 단축됨을 알았다.

전환율도 Fig. 4와 비슷한 경향이나 CaO가 Ca(OH)₂로 완전히 전환되는 데 걸리는 소요 시간이 역시 20~30% 단축되었음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 중심부($r/r_L=0$)보다 반응기 벽과의 거리가 가까운 탓으로 반응열의 방열 속도가 빨라져 그로 인하여 수화 반응 진행속도가 빠르게 진행된 것으로 해석된다.

3.1.2. 전열핀이 있는 경우

Fig. 6은 시간 변화에 대해 반응기 중심부($r/r_L=0$)에서 반응기 길이 방향으로의 온도와 전환율 분포를 나타낸 것이다. $z=30$ mm인 곳에서는 반응 초기에 온도가 급상승하나 반응 평형 온도에는 도달하지

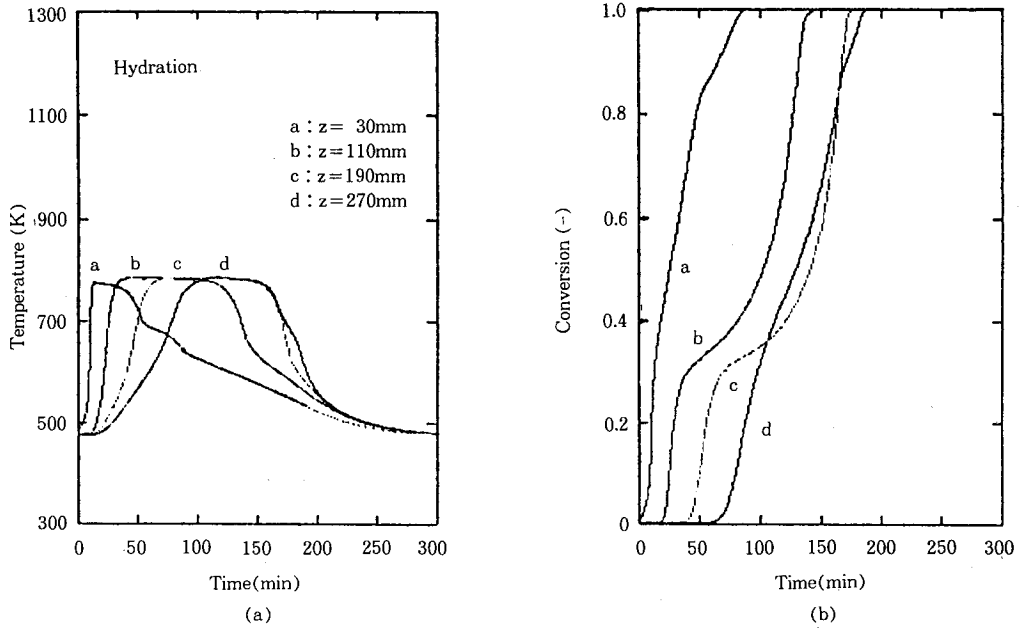


Fig. 7. Temperature and conversion variations in the axial direction with time ($r/r_1=0.5$, with copper plate fin).

못하고 온도가 강하 하는 경향을 나타내었다. 또한 $z=110\text{mm}$ 에서도 반응 평형 온도에 완전히 도달하지 못한 채 비슷한 경향으로 감소하였고. $z=190, 270\text{mm}$ 의 경우에는 약간의 시차가 있으나 비교적 유사한 경향을 보였다. 즉, 온도가 반응 초기에 큰 폭으로 상승하나 반응 평형 온도에는 채 도달하지 못하고 급격히 감소하고 있다. 그러므로 Fig. 4와 비교할 때 방열 소요 시간이 절반 이하로 줄어 들었음을 확인할 수 있으며 이것은 전열핀으로 인해 반응열의 방열 속도가 크게 높아졌기 때문이다. 전화를 분포에서도 측정 위치에 따른 시차가 있지만 반응 초기에 급격히 반응하여 150분 미만에 완전히 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 전화되었음을 알 수 있고, Fig. 4보다 전 위치에서의 전화율 분포 형태가 일정하며 반응 완결시간이 절반 이하로 줄었음을 알 수 있었다.

Fig. 7은 반응기 반지름 방향 중간 부분($r/r_1=0.5$)에서 반응기의 길이 방향으로의 온도와 전화율 분포를 나타낸 것이다. 이 경우는 Fig. 6의 반응기 중심부에서의 그림과는 상당한 차이가 나타났다. 즉, 반응 초기의 온도 상승 비율은 비슷하나 앞에서와 달리 모두 반응 평형 온도까지 도달하였으며 일정 시간 동안 유지되었다.

3.2. CaO 수화반응층의 방열량 변화 및 반응을 분포

3.2.1. 전열핀을 설치하지 않은 경우

Fig. 8~Fig. 10은 전열핀을 설치하지 않은 반응기에서 CaO의 수화 반응이 진행될 때의 온도와 전화율 분포를 그린 것이다.

각 그림에서 (a)와 (b)는 각각 충전층의 높이 $Z=110\text{mm}$ 와 $Z=190\text{mm}$ 인 서로 다른 위치에서의 가로 단면에 대한 온도와 전화율 분포를 비교해서 나타낸 것이고, (c)와 (d)는 세로 단면에서의 온도와 전화율 분포 그림이다.

Fig. 8은 반응개시 후 50분 경과 때의 그림인데, (b), (d)를 보면 반응기 벽쪽의 농도가 중심부보다 훨씬 크고 하단부와 벽쪽부터 반응이 완료되어 하단부에는 반응이 완료된 부분이($X=1.0$) 생기고 농도 구배가 큰 하단 중심부부터 벽쪽으로 대각선 영역 및 중간부의 벽쪽에 열화학 반응이 활발하게 일어남을 알 수 있었다. 또한 반응 시간이 100분, 200분 경과 한 때의 그림인 Fig. 9와 Fig. 10에서는 반응기 하단과 중간부 벽쪽은 물론이고 반응기 상단부에서도 반응이 완료됨을 볼 수 있어 반응기의 벽쪽과 상, 하단으로부터 중심부쪽으로 반응이 진행되고 있음을 보여 주었다.

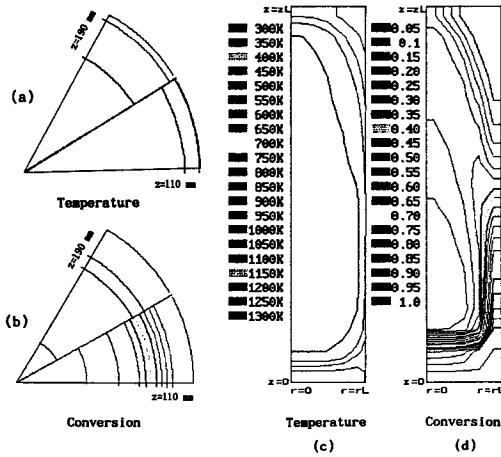


Fig. 8. Temperature and conversion distributions (Hydration, without copper plate fin, $t=50$ min).

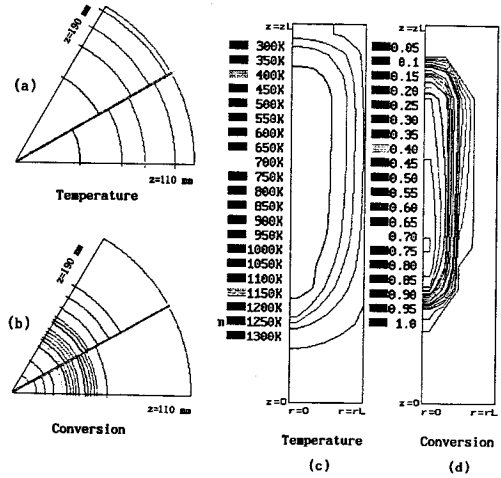


Fig. 10. Temperature and conversion distributions (Hydration, without copper plate fin, $t=200$ min).

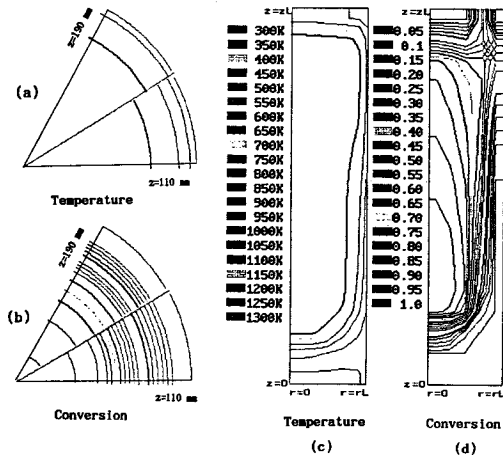


Fig. 9. Temperature and conversion distributions (Hydration, without copper plate fin, $t=100$ min).

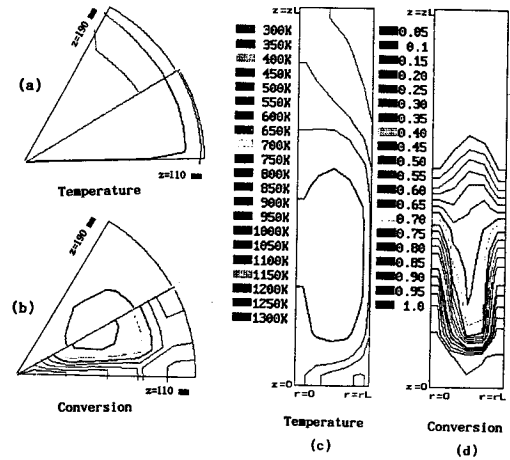


Fig. 11. Temperature and conversion distributions (Hydration, with copper plate fin, $t=50$ min).

Fig. 8~Fig. 10에서 (a)와 (c)의 온도 분포 그림에서도 반응의 진행 정도에 따라 반응이 활발한 반응기의 아래쪽과 관벽쪽으로부터, 위쪽과 중심쪽으로 등온선이 이동하는 것을 볼 수 있었다.

3.2.2. 전열핀이 있는 경우

Fig. 11~Fig. 13은 전열핀을 설치한 반응기에서 CaO의 수화 발열 반응이 진행될 때의 반응기 내의

온도와 전화를 분포를 등온선과 등전화율선으로 그린 것이다. 각 그림의 (a)와 (b)는 반응 개시 후 일정 시간 경과 후의 반응층 높이 $z=110\text{mm}$, 190mm 인 곳의 가로 단면에 대한 등온선과 등전화율선을 비교하여 나타낸 것이고, (c)와 (d)는 같은 시간에서 세로 단면으로 나타낸 등온선과 등전화율선이다.

각 그림을 비교해 보면 전열핀의 영향으로 인해 수화 반응이 먼저 시작된 반응기 아래쪽부터 반응이 완

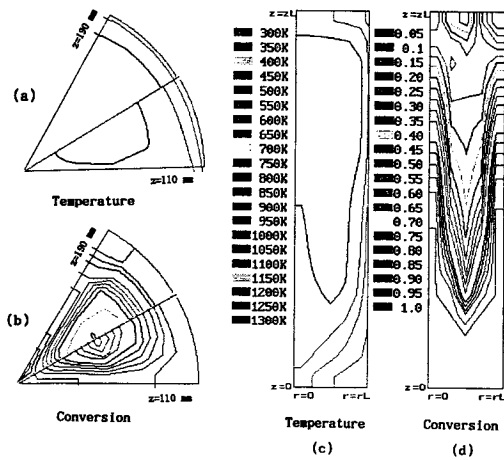


Fig. 12. Temperature and conversion distributions (Hydration, with copper plate fin, $t=100$ min).

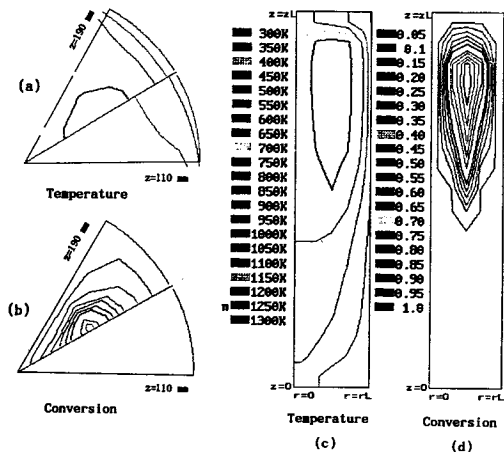


Fig. 13. Temperature and conversion distributions (Hydration, with copper plate fin, $t=150$ min).

결되기 시작하여 관벽과 전열핀쪽으로부터 반응이 완결되어 가는 것을 볼 수 있었다.

이 때 Fig. 10과 Fig. 13의 그림에서 반응 완결 면적을 비교해 보면, 반응 경과시간이 150분인 Fig. 13의 경우가 반응 시간이 200분 경과한 Fig. 10의 경우보다 2배 정도 큰 것을 볼 수 있어 전열핀에 의한 전열 촉진 효과를 확인할 수 있었고 전열핀에 의해 방열 시간을 1/2로 줄일 수 있다고 한 실험 결과와도 잘 일치하였다.

4. 결 론

본 연구는 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 입자 충전층내 전열 성능향상의 이론적 평가를 목적으로 반응기 내 구리판으로 된 전열핀을 설치한 경우에 있어서, 물질전달 및 열전달 현상 규명을 위해 수치 해석을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 입자 충전층의 열화학 반응을 이용하는 원통형 반응기내 방사형 전열핀을 설치한 경우의 수치해석결과 반응완결 시간을 1/2로 줄일 수 있다고 한 실험치와 비교적 잘 일치하였다.

2. 수치 해석 결과 열화학 반응은 전화율이 1이 될 때까지 지속되었고 온도 및 농도에 주로 의존하였으며 경계 조건과 입자 충전층의 열전도도에 의해 크게 좌우되었다.

사용기호

- b : Coordinate of Cu fin thickness direction [m]
- b_{Cu} : Thickness of Cu plate fin [m]
- b_{sus} : Thickness of reactor wall [m]
- C_g : Concentration of water vapor [mol/m³]
- C_{so} : CaO mole number per CaO unit volume [mol/m³]
- C_{pg} : Specific heat of gas [J/mol-K]
- C_{pp} : Specific heat of particle [J/kg-K]
- $C_{\text{p}, \text{H}_2\text{O}}, C_{\text{p}, \text{air}}, C_{\text{p}, \text{CaO}}, C_{\text{p}, \text{Ca}(\text{OH})_2}, C_{\text{p}, \text{Cu}}, C_{\text{p}, \text{sus}}$: Specific heat of water vapor [J/kg-K]
- D_e : Effective diffusion coefficient of gas [m²/s]
- d_p : Diameter of particle [m]
- D_m : Diffusion coefficient of gas between water vapor and air [m²/s]
- ΔG° : Standard Gibbs energy change [kJ/mol]
- G_s : Mass flow rate of steam [g/hr]
- H_r : Reaction heat of $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ [J/mol]
- h_c : Heat transfer coefficient [W/m²-K]
- ΔH° : Standard enthalpy change [kJ/mol]
- K : Equilibrium constant [-]
- $k_{\text{d}, \text{exor}}, k_{\text{d}, \text{endo}}$: Reaction rate constant of exothermic and endothermic reaction [s⁻¹]
- $m_{\text{H}_2\text{O}}, m_{\text{air}}, m_{\text{CaO}}, m_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$: Molecular weight of

steam [kg/mol]
 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 $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$ [mol/m³-s]
 R : Gas constant [J/mol-K]
 R_g : Gas constant [82.05 atm-cm³/mol-K]
 ΔS° : Standard entropy change [kJ/mol-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_{r1}, 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]
 \dot{W}_{H_2O} : Steam flow rate per unit area at entrance part of packed bed [mol/m²-s]
 X : Conversion of CaO, Ca(OH)₂ [-]
 $X_{CaO}, X_{Ca(OH)_2}$: Mole fraction of CaO, Ca(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 [-]
 ϵ_B : Porosity of bed [-]
 θ : Coordinate of circular direction [radian]
 θ_L : Half angle between a Cu fin and another Cu fin [radian]

σ : Radiation constant [W/m²-K⁴]
 σ_g : Molar concentration of gas [mol/m³]
 σ_p : Density of particle [kg/m³]
 $\sigma_{CaO}, \sigma_{Ca(OH)_2}, \sigma_{Cu}, \sigma_{sus}$: Density of CaO, Ca(OH)₂, Cu, SUS respectively [kg/m³]
 π : Dimensionless total pressure of the reaction system [-]
 λ_c : Effective thermal conductivity of packed bed [W/m-K]
 λ_p, λ_g : Thermal conductivity of particle, gas [W/m-K]
 $\lambda_{CaO}, \lambda_{Ca(OH)_2}, \lambda_{Cu}, \lambda_{sus}, \lambda_{H_2O}, \lambda_{air}$: Thermal conductivity of CaO [W/m-K]

사용약호

B : Bed
 o : Initial
 P : Particle

참고문헌

1. M. L. Hunt and C. L. Tien, *J. of Heat Transfer*, **110**, 378(1988).
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. Witherpoon, *Numerical Heat Transfer*, **9**, 453 (1986).
4. H. S. Khashgi, P. S. Hagan, S. C. Reyes, and J. C. Pirkle, *AIChE J.*, **34**, 1373 (1988).
5. H. Matsuda, T. Ishizu, S. K. Lee, and M. Hasatani, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **11**, 542 (1985).
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. of 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., U.S.A (1994).
 14. D. R. Gaskell, “An Introduction to Transport Phenomena in Materials Engineering”, Macmillan, U.S.A (1992).