

[논문] 한국태양에너지학회 논문집

Journal of the Korean Solar Energy Society

Vol. 22, No. 1, 2002

소성Dolomite 수화물계의 축열시스템에 관한 연구

- 소성Dolomite 수화반응층의 전열해석 -

박영해* · 김종식**

* 영남이공대학 화학공학과

** 계명대학교 공과대학 화학공학과

A Study on Heat Storage System Using Calcined Dolomite

- Numerical Analysis of Heat Transfer in Calcined Dolomite Hydration Packed Bed -

Young-Hae Park*, Jong-Shik Kim

Dept. of Chem. Eng., Keimyung University

* Dept. of Chem. Eng., Yeungnam College of Science & Technology

Abstract

To develop a chemical heat pump using available energy sources, solar heat and other kinds of waste thermal energy, we have studied the heat transfer rate in cylindrical bed reactor packed with calcined Dolomite.

Two dimensional(radial and circumferential) partial differential equations, concerning heat and mass transfer in packed bed of calcined Dolomite, are solved numerically to describe the characteristics of the reaction of calcined Dolomite and heat transfer.

The results obtained by numerical analysis about two dimensional profiles of temperature and conversion of reactant in the packed bed reactor and the amount of exothermic heat released from the reactor are follows.

It was found that all of calcined Dolomite packed bed kept the reaction temperature of about 750K throughout the entire part of the bed, immediately after the steam was introduced. Exothermic reaction of hydration was proceeded from the packed bed input to output and from wall side to center.

The rate of thermochemical reaction depends on the temperature and concentration and it is also governed by the boundary conditions and heat transfer rate in the particle packed bed.

Key words : Chemical heat pump, Calcined Dolomite

■ 기 호 설 명 ■

b : Coordinate of Cu fin thickness direction [m]
 b_{Cu} : Thickness of plate fin [m]
 b_{sus} : Thickness of reactor wall [m]
 C_g : Concentration of water vapor [mol/m³]
 C_{so} : D mole number per D unit volume [mol/m³]
 C_{pg} : Specific heat of gas [J/mol-K]
 C_{pp} : Specific heat of particle [J/kg-K]
 $C_{p,H_2O}, C_{p,air}, C_{p,D}, C_{p,DH}, C_{p,Cu}, C_{p,sus}$: Specific heat of water vapor, air, calcined dolomite, Hydration of calcined dolomite, copper, stainless steel [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_o : Reaction heat of DH [J/mol]
 h_c : Heat transfer coefficient [W/m²-K]
 ΔH° : Standard enthalpy change [kJ/mol]
 K : Equilibrium constant
 $k_{d,exo}, k_{d,endo}$: Reaction rate constant of exothermic and endothermic reaction [s⁻¹]
 $m_{H_2O}, m_{air}, m_D, m_{DH}$: 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 DH [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_{r_1}, T_{r_2} : 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 , DH
 X_D, X_{DH} : Mole fraction of D, DH
 z_L : Total bed height [m]
 z : Coordinate of axial direction [m z]

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/m^2-K^4]
 ρ_g : Molar concentration of gas [mol/m^3]
 ρ_P : Density of particle [kg/m^3]
 $\rho_D, \rho_{DH}, \rho_{Cu}, \rho_{sus}$: Density of D, DH, Cu, SUS respectively [kg/m^3]
 π : Dimensionless total pressure of the reaction system
 λ_e : Effective thermal conductivity of packed bed [$W/m-K$]
 λ_P, λ_g : Thermal conductivity of particle, gas [$W/m-K$]
 $\lambda_D, \lambda_{DH}, \lambda_{Cu}, \lambda_{sus}, \lambda_{H_2O}, \lambda_{air}$: Thermal conductivity of D, DH, Cu, SUS, H_2O , air [$W/m-K$]

사 용 약 호

- B : Bed
o : Initial
P : Particle

1. 서 론

화학반응열을 이용할 수 있는 반응계의 선택은 축열 온도의 결정과 관련하여 대단히 중요하다. 열화학 반응 사이클을 이용할 수 있는 반응계를 크게 분류하면 축매와 비축매 반응으로 나눌 수 있다.

축매 반응은 축매 물질의 개발이 상당한 비중을 차지하고 있어, 축매물질의 개발에 따른 문제점이 있기 때문에, 비축매 반응을 중심으로 살펴보면 기-고 반응계가 대부분이다. 이와같은 화학반응계를 실제 응용하고자 할 경우에는 공업폐열, 태양열등을 이용할 수 있는 온도범위를 고려하여 최적 화학반응계를 선택하여야 한다.

또한 축열재의 선정은 곧 반응계의 선택으로서 축열온도 및 축열용량, 축열재 취급상의 문제와 화학반응 및 반응열 등 열화학적 검토로부터 어느 정도 알 수 있다. 또한 축열재를 화학축열 방식에 실제 응용하기 위해서는 안전성과 경제성 그리고 장기간 반복사용에 따른 재현성 등에 대한 검토가 먼저 이루어져야 함은 물론이고 반응물질 사이의 접촉 또는 분리는 어떻게 해야 할 것인가에 대한 검토가 이루어져야 한다.

한편 화학반응에 대한 반응속도 및 열전달에 대한 속도론적 검토는 기본적으로 축열 및 방열속도에 직접 연관되기 때문에 반응열 회수장치와 축열장치의 최적설계 및 운전에 있어서 중요한 인자로 실험을 통한 데이터 수집이 필요하다. 이와같은 점을 고려하여 화학 축열재를 선정하여 축열시스템에 잘 적용할 수 있도록 하여야 한다.

본 연구는 소성dolomite 축열재를 이용하여 고온영역에서 효율적인 축열기능을 나타내는 소성dolomite계 가역반응을 이용한 열화학반응의 고효율화를 검토하였다. 특히 소성dolomite의 반응속도 및 수화, 탈수 반복 과정에서의 내구성을 고려, 수화발열반응 과정에 있어서의 반응평형압, 온도관계식, 반응속도식을 이용해 반응층내의 반

응 및 전열거동의 수치해석을 행하였으며, 본 해석으로부터 반응층내의 온도분포, 반응율분포등을 구해 반응층내의 2차원 비정상 열흐름에 관하여 연구검토 하였다.

2. 이론

2.1 충전층내의 기본 방정식과 경계 조건

열화학 반응을 수반하는 열전달 문제의 수치해석 모델은 반응층 내부의 온도가 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 소성 dolomite의 수화 반응에 대한 실험 결과를 검토하여 본 모델에 대한 수치 해석을 위해 1). 충전층 내의 gas는 z 방향으로만 흐르며 r,θ 방향의 속도는 무시 2). 충전층 내의 gas의 총압력은 1기압 3). 충전층 내에서 기체와 입자의 온도는 동일 하다는 가정을 하였다.

이에따라 충전층 내를 흐르는 gas에 대한 질량 보존 방정식은 다음과 같이 적을 수 있다.

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

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)

2.2 충전층 내의 수증기 농도 방정식

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

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 실험식을 인용하여 계산하였다.

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

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

여기서 C_g 는 수증기 농도, C_{so} 는 소성 dolomite의 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 Matsuda등에 의해 소성 dolomite 반응계에 대해 다음과 같이 실험식으로 제시되었다.

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

X_D, X_{DH} 는 소성dolomite와 수화dolomite의 몰 분율이며 소성 dolomite의 수화 반응속도는 다음 식과 같다.

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

그리고 식(2)에 대한 초기 조건과 경계 조건은 다음과 같다.

초기 조건: $(t = 0) C_g = 0$
 $X_D = 1$ (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 충전층내의 열전달 방정식

소성 dolomite 반응계 입자 충전층에서의 열전달 방정식은 다음과 같이 적을 수 있다.

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

위의 식 좌변의 첫째, 둘째 항은 각각 기체와 입자의 축열 항이고, 셋째 항은 대류 항이다. 그

리고 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_e 는 충전층의 유효 열전도도, H_o 는 반응 발생열을 각각 나타낸다.

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

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

* 반응기 내벽 및 외벽의 열전달 방정식

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

위의 식(7),(8)도 왼쪽 항은 축열 항이고, 오른쪽 항은 모두 열전도 항이다.

여기서 $C_{p,sus}, \rho_{sus}, \lambda_{sus}$ 는 각각 SUS의 비열, 밀도, 열전도도를 나타낸다. 또한 앞의 (3)~(7)식에 사용된 $\lambda_g, \lambda_e, \lambda_p, C_{pg}, \rho_g, C_{pp}, \rho_p$ 등은 반응기 내에서 수증기와 공기, 소성 dolomite 입자가 혼합된 형태로 존재하는 데 대해 각각 단일 성분의 물성치로부터 다음의 추정식을 사용하여 계산하였다.

$$\lambda_g = P_{H_2O} \lambda_{H_2O} + (1 - P_{H_2O}) \lambda_{air} \quad (9)$$

$$\lambda_e = (1 - \epsilon_B) \lambda_P + \epsilon_B \lambda_g \quad (10)$$

$$\lambda_P =$$

$$\frac{X_D(m_D/\rho_D)\lambda_D + (1 - X_D)(m_{DH}/\rho_{DH})\lambda_{DH}}{X_D(m_D/\rho_D) + (1 - X_D)(m_{DH}/\rho_{DH})} \quad (11)$$

$$C_{pg} \rho_g =$$

$$\frac{P_{H_2O} m_{H_2O} C_{p,H_2O} + (1 - P_{H_2O}) m_{air} C_{p,air}}{R_g T} \quad (12)$$

$$C_{pp} \rho_P =$$

$$\frac{X_D(m_D/\rho_D)\rho_D C_{p,D} + (1 - X_D)(m_{DH}/\rho_{DH})C_{p,DH}}{X_D(m_D/\rho_D) + (1 - X_D)(m_{DH}/\rho_{DH})} \quad (13)$$

여기서 $\lambda_P, \lambda_{H_2O}, \lambda_{air}, \lambda_D, \lambda_{DH}$ 는 각각 입자, 수증기, 공기, 소성dolomite, 수화dolomite의 열전도도, $m_D, m_{DH}, m_{H_2O}, m_{air}$ 는 각각 소성 dolomite, 수증기, 공기의 분자량 ρ_D, ρ_{DH} 는 소성dolomite, 수화dolomite의 밀도, $C_{p,D}, C_{p,DH}, C_{p,H_2O}, C_{p,air}$ 는 각각 소성 dolomite, 수화dolomite, 수증기, 공기의 비열이다.

그리고 초기 조건과 경계 조건은 다음과 같다.

$$\text{초기 조건: } (t = 0) \quad T = T_0$$

$$\text{경계 조건: } (z = 0, r < r_L)$$

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

$$W_{H_2O} C_{p,H_2O} m_{H_2O} (T - T_0)$$

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

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

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

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

$$(r = r_1)$$

$$-\lambda_{sus} \frac{\partial T}{\partial r} = \epsilon_M \sigma (T^4 - T_{r_1}^4) + (h_c/2)(T - T_{r_2})$$

$$(r = r_2)$$

$$-\lambda_{sus} \frac{\partial T}{\partial r} = \epsilon_M \sigma (T_{r_1}^4 - T^4) + (h_c/2)(T_{r_1} - T)$$

$$(r = r_3) \quad T = T_0 \quad (\text{발열 반응})$$

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

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

여기서 $\epsilon_M, \epsilon_{bed}$ 은 반응기벽 및 충전층의 복사능이고 σ 는 복사 상수, h_c 는 반응기 내 외벽과 공기 사이의 열전달 계수, T_{r_1} 과 T_{r_2} 는 각각 반응기의 내관 외벽과 외관 내벽의 온도이며 T_h 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. 실험

3.1. 소성dolomite 축열재

축열재로는 표1에 나타낸 화학조성을 가진 소성dolomite로 먼저 시료를 16~20 mesh체로 건식 체질하여 반응속도에 유리한 입경 1 mm 정도의 입자를 분리한 다음 전기로에 넣고 900°C에서 약1시간 소성 시킨 고체 입자를 제조하였다.

Table 1. Constituent analysis of calcined dolomite

Component	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	lg.loss
Wt%	18.00	34.4	0.71	0.08	46.81

3.2 수화방열 실험

소성dolomite 축열재를 이용한 방열특성 실험은 먼저 Scheme1의 반응기내 소성dolomite 시료를 240mm의 높이로 채우고 Setting 하였다. 다음에 Vc 밸브를 열고 반응기내에 설치된 전기히터의 전원공급 스위치를 on 하여 반응평형 온도보다 높은 온도까지 열을 가해 준 다음 Vc 밸브를 닫고 수화반응의 설정 초기온도(200, 300℃)까지 방열시켜 주었다.

수증기 발생기는 적당한 양의 물을 채운다음 전기히터의 setting 온도를 130℃로 하고 on-off 제어에 의해 일정한 온도를 유지하도록 하여 열을 가하면서 Vv 밸브를 열어 수증기를 일정시간 밖으로 유출시켜 수증기 발생기내의 공기를 없애준 후 Vv 밸브를 닫고 Vc 밸브를 열어 수증기를 반응기로 보내 수화반응 시켰고, 두 번째부터는 밀폐형 시스템하에서 수증기를 밖으로 유출하지 않

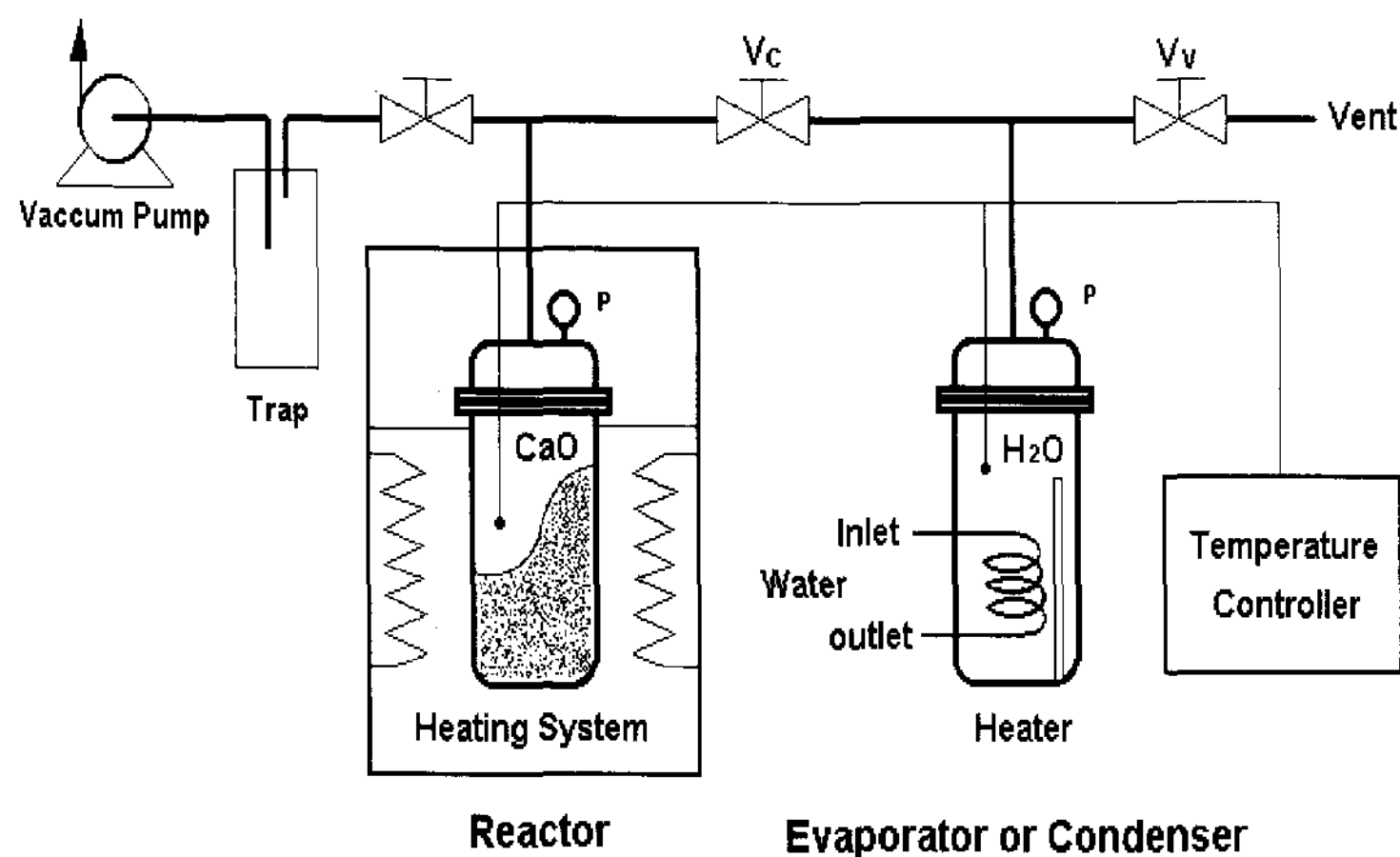
고 수증기를 반응기로 보내 수화반응 실험을 하였다.

다음에는 반응기내의 온도분포를 보아 반응평형온도 510℃에 도달하면(약40분후)방열실험을 시작하고 수화반응시작 1시간후에 수증기발생기의 전기히트를 off하고 방열을 계속하여 수화반응에 의한 방열 특성을 측정하였다.

3.3 해석모델 반응기

본 해석에 사용된 화학열펌프 실험장치는 화학반응이 일어나는 반응기 내부에 소성dolomite가 충전되어 있으며 아래쪽으로부터 증발기에서 발생한 수증기가 일정한 유량으로 공급되어 소성dolomite와 수증기가 반응하여 화학 반응열이 발생한다.

화학 축열 시스템에서 가장 큰 비중을 차지하는 충전층 반응기에서의 열화학 반응과 물질 및 열전



Scheme 1. Schematic diagram of the chemical heat-pump unit employed

달 특성을 조사하기 위해 반응기의 상세 도면을 그림 1에 나타내었다. 반응기의 반응층은 내경 12.8m, 높이 25 cm, 두께 0.3 cm의 스테인레스제 원통형 반응기 속에 소성dolomite 입자를 밑에서부터 높이 23 cm까지 채운 것이다. 그림 1에서 ●표시는 온도 측정점이며 각각 중심부($r/r_L=0$)와, 중심으로부터 반지름 방향으로 중간부($r/r_L=0.5$)인 위치에서 높이가 25, 75, 125, 175, 225 mm인 곳이다. 반응기에서 반지름(r) 방향, 원둘레(θ) 방향 및 길이(z)방향으로 차분하고 편미분 방정식을 미소 검사 체적에 대해 수치 적분해서 반응층 내의 반응기 길이 방향, 반지름 방향, 원둘레 방향에 대한 온도 분포를 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

충전층내의 전열해석 과정에 대한 흐름도는 그림 2와 같다. 먼저 수치해석 계산에서는 반응 물

질의 입자 크기가 비교적 작기($d_p=1$ mm) 때문에 고체 상과 유체 상 간에 거의 열적 평형(thermal equilibrium)이 이루어질 것으로 생각하여 충전층 내의 기체와 입자의 온도는 같은 것으로 하였다.

또한, 반응 속도 상수는 앞에서 언급한 바와 같이 Matsuda 등의 경험식을 사용하였으며, 경계 조건에서 시간 변화에 대한 반응기의 길이 방향과 반지름 방향에서의 온도 및 전화율 분포는 그림 3에서부터 그림 6까지에 나타내었다.

4.1 소성dolomite 수화 반응층의 온도변화 및 전화율분포

그림 3은 소성dolomite 수화반응 방열과정 그림으로 반응기 중심부($r/r_L=0$)에서 길이 방향인 충전층 높이 $z=25, 75, 125, 175, 225$ mm 위치의 온도와 전화율 분포를 나타낸 것이다. 모든 위치에서 반응 초기온도가 급상승 일정시간 평형 온도를 유지한 후 온도가 내려갔다. 온도가 내려가기 시작하는 순서는 $z=25, 75, 125, 175,$

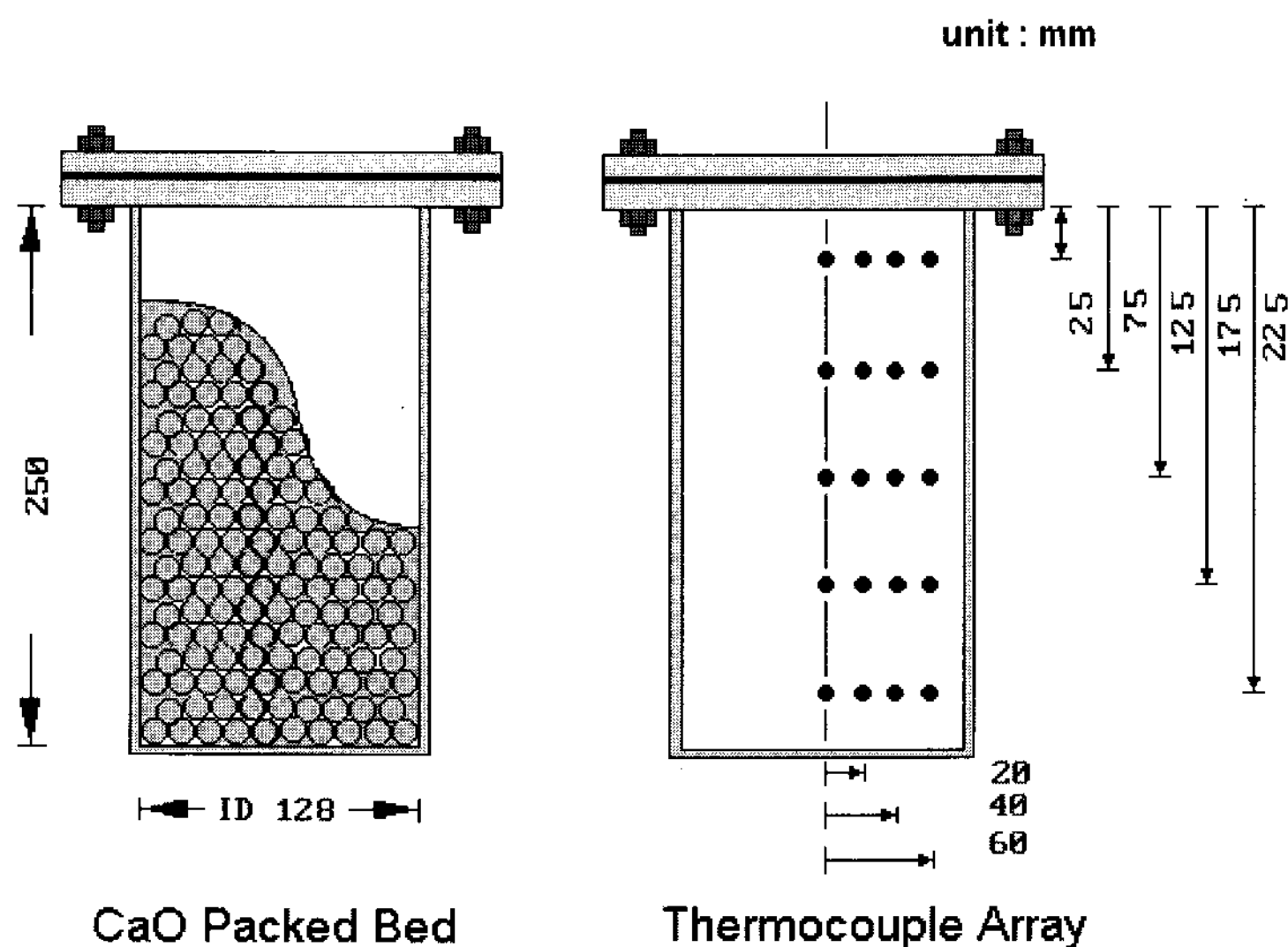


Fig. 1 Detail drawing of the reactor

225mm 위치의 순이지만 초기 온도로 되돌아오는 시간 즉, 방열이 종결되는 시간은 $z=25, 225, 75, 125, 175$ mm 위치 순이었다.

이것은 반응기 아래와 위쪽 복사에 의한 방열이 있기 때문에 $z=25, 225$ mm인 위치에서 온도강하가 먼저 시작되었고 특히 $z=25$ mm인 곳은 복

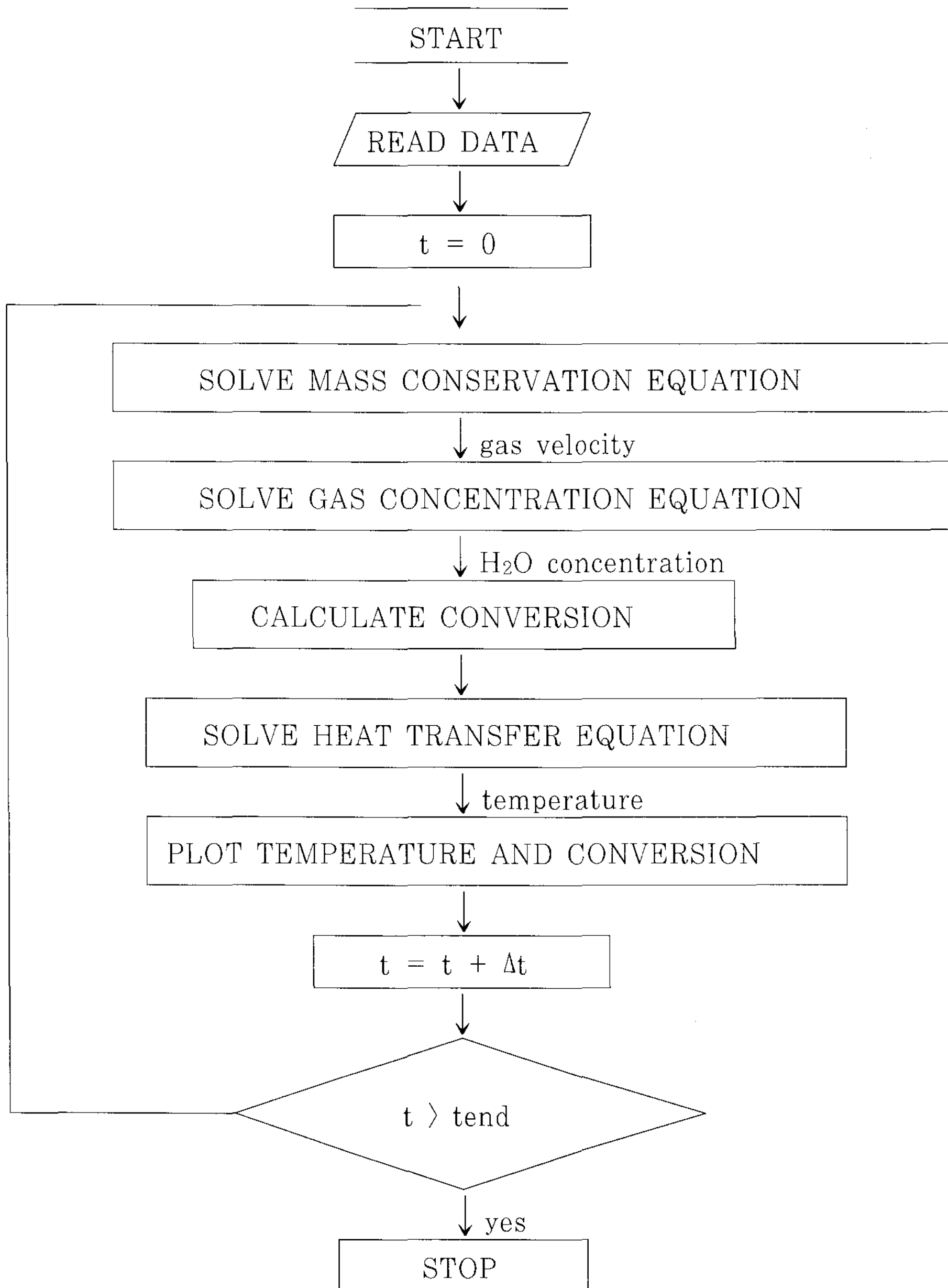


Fig. 2 Flowchart of numerical calculation

사 전열 이외에 반응층의 윗부분으로 열전달이 일어나기 때문에 가장 먼저 온도가 낮아지는 것을 알 수 있었다. 그러나 $z=225\text{mm}$ 인 곳에서는 반응층 위쪽 바깥으로의 방열로 인해 온도 강하가 $z=125, 175\text{mm}$ 위치보다 먼저 시작되었으나 아래쪽 부분으로부터 전달되는 반응열로 인해 방열 시간이 길어져 초기 반응 온도까지 내려가는데 걸리는 시간은 가장 길게 나타났다. 이와 같은 현상은 주로 반응 물질 즉, 소성dolomite의 전환율과 관계되는 것으로, 그림 3을 살펴보면 $z=25\text{mm}$ 의 경우에 전환율은 반응 초기에 60 분 정도에서 전환율 $X=0.25$ 까지 급상승 한 후 전환율의 상승률이 약간 낮아져 70분에 완전히 전환되는 $X=1.0$ 인것을 볼 수 있다. 이 때 전환율이 0.25와 1.0이 되는 시간과 온도 강하 속도가 변하는 시간이 일치함을 나타내었다. $z=125\text{mm}$ 인 위치에서도 전환율이 0.18과 1.0이 되는 시간과 온도 강하 속도가 변하는 시간이 일치됨을

알 수 있었으며. 또한 $z=175, 225\text{mm}$ 인 위치에서는 온도 강하 시간과 전환율이 1.0이 되는 시간에 일치하였다.

그림 4는 반응기 반지름 방향 중간부 ($r/r_L=0.5$)에서 반응기 길이 방향으로 시간 변화에 대한 온도와 전환율 분포를 나타낸 것으로, 반응 초기의 온도 상승과 반응평형 온도 도달 후의 온도 강하 현상이 그림3의 경우와 유사하나 위치에 따라 반응 평형온도 도달 시간이 다소 늦고 평형온도 유지 시간도 20~30% 가량 단축됨을 알 수 있었다.

전환율도 그림 3과 비슷한 경향이나 소성dolomite가 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.

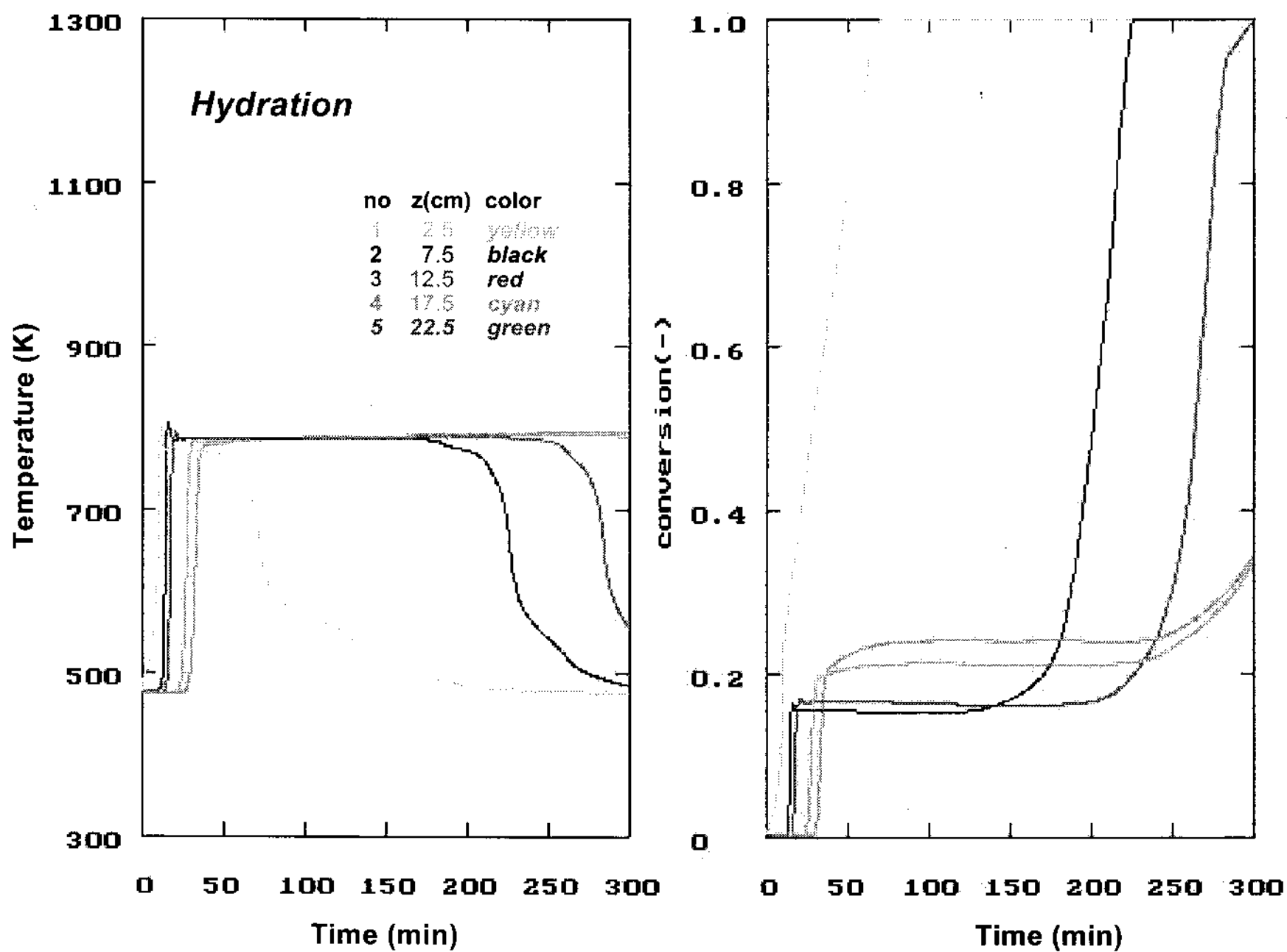


Fig. 3 Temperature and conversion variation in the axial direction with time ($r/r_L=0$)

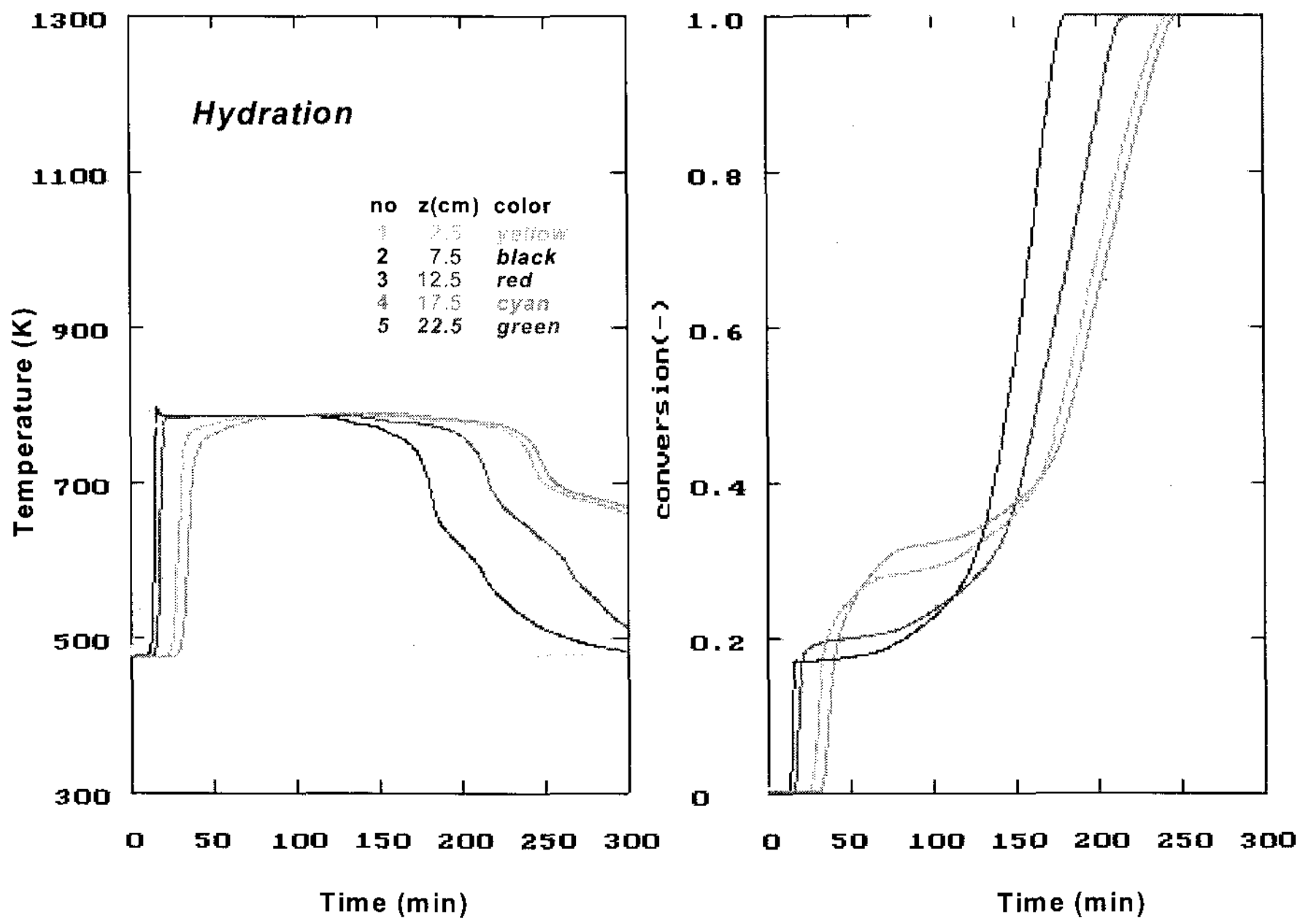


Fig. 4 Temperature and conversion variation in the axial direction with time ($r/rL=0.5$)

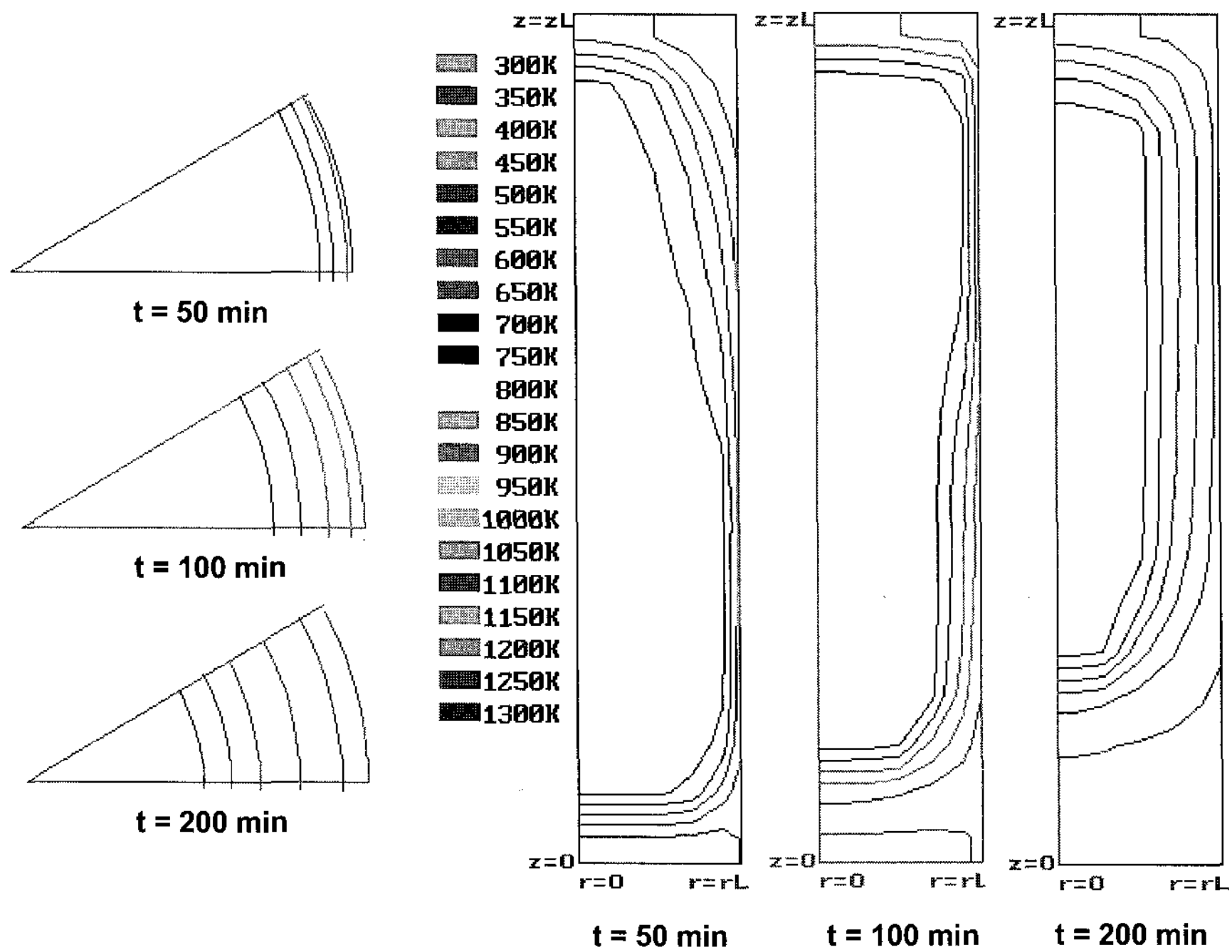


Fig. 5 Temperature distributions at hydration, $z = 125$ mm

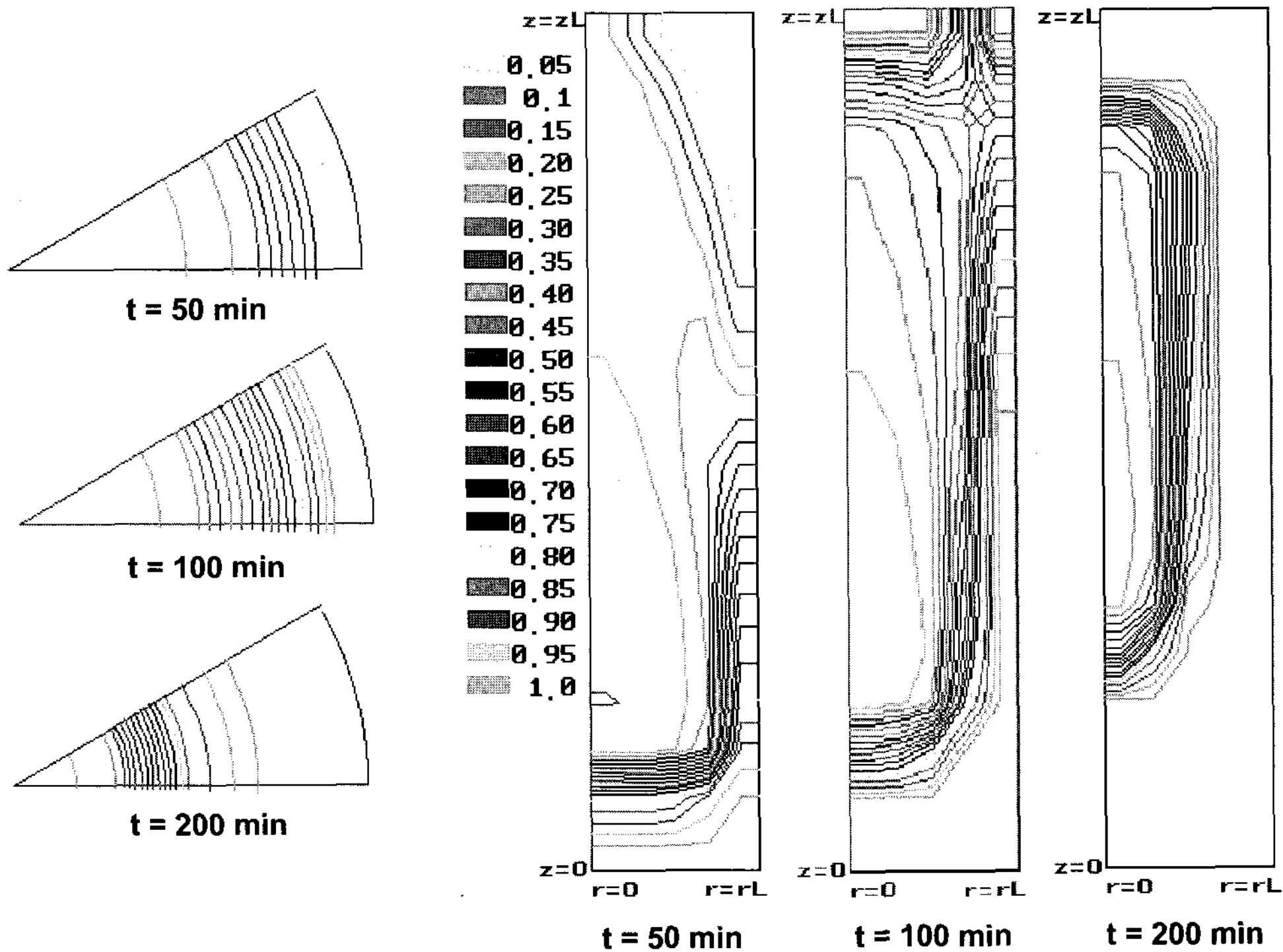


Fig. 6 Conversion distributions at hydration, $z = 125$ mm

4.2 소성dolomite 수화반응층의 방열량 변화 및 반응을 분포

그림 5와 그림 6은 반응기에서 소성dolomite의 수화 반응이 진행될 때 온도와 전화율 분포를 나타낸 그림이다.

각 그림에서 충전층의 높이 $Z=125$ mm 위치에서의 가로 단면에 대한 온도와 전화율 분포 및 세로 단면에서의 온도와 전화율 분포를 그린 그림이다.

그림 6은 반응개시 후 50분, 100분, 200분 경과 때의 그림으로 반응기 벽쪽의 농도가 시간에 따라 중심부쪽으로 이동함을 알 수 있으며, 또 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 경과함에 따라

반응기 하단과 중간부 벽쪽은 물론이고 반응기 상단부에서도 반응이 완료됨을 볼 수 있어 반응기의 벽쪽과 상,하단으로부터 중심부쪽으로 반응이 진행되고 있음을 보여주었다.

그림 5와 그림 6에서 온도 분포 및 반응을 분포를 시간에 따라 비교한 그림으로 반응기의 아래쪽과 관벽쪽으로부터, 위쪽과 중심쪽으로 등온선이 이동하는 것을 볼 수 있었다.

5. 결론

본 연구는 효율적인 새로운 에너지 이용 기술개발을 위해 열화학 반응기의 소성dolomite 입자 충전층내 수화방열 과정에서의 물질전달 및 열전달 현상 규명을 위해 수치 해석을 한 결과 다음과

같은 결론을 얻었다.

1. 소성dolomite 입자 충전층의 열화학 반응을 이용하는 원통형 반응기내 반응평형 온도는 750K 정도의 온도에서 일정시간 수화 발열 반응이 진행됨을 알 수 있었고 반응의 진행 방향은 수증기 입구쪽에서 출구 쪽으로 또한 반응층 중심에서 관벽쪽으로 진행됨을 알수있었다.
2. 소성dolomite 입자 충전층의 원통형 반응기 내 열화학 수화반응에서의 물질전달 및 열전달 현상규명을 위해 수치 해석 결과 열화학 반응은 전화율이 1이 될 때까지 지속되었고 온도 및 농도에 주로 의존하였으며 경계 조건과 입자 충전층의 열전도도에 의해 크게 좌우됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. Yanadori : *J. Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **19**, 3 (1993).
2. M. Ito : *J. Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **20**, 3 (1994).
3. M. L. Hunt and C. L. Tien, *J. of Heat Transfer*, **110**, 378 (1988).
4. S. K. Lee, and J. S. Kim : *J. of Korean Ind. & Eng. Chem.* **3**, 3 (1992)
5. H. Ogura, M. Miyazaki, & M. Hasatani : *J. Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **18**, 5 (1992).
6. M. Yanadori : *J. Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **18**, 5 (1992).
7. H. Matsuda, T. Ishizu, S. K. Lee, and M. Hasatani, *J. Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **11**, 542 (1985).
8. Y. H. Park : *J. of Solar Energy*, **16**, 4 (1996)
9. S. Y. Chung, and J. S. Kim : *J. of Korean Ind. & Eng. Chem.* **7**, 3(1996)
10. Y. S. Lee, and J. S. Kim : *J. of Korean Ind. & Eng. Chem.* **7**, 6(1992)