

소성 Dolomite를 이용한 화학열펌프내의 축·방열특성 Characteristic of heat storage/release in chemical heat pump using the calcined dolomite

홍민혁**, 이영세*, 최현국***, 박영해****, 김종식*****
Min-Hyuk Hong**, Young-Sei Lee*, Hyun-Kuk Choi***,
Young-Hea Park****, Jong-Shik Kim*****

<Abstract>

This study was carried out to investigate the heat storage/release characteristics of the thermochemical reaction of the calcined dolomite with the packed bed shape experimental apparatus for development of chemical heat pump system. In the present study, it was found that MgO of the calcined dolomite was not hydrated during the hydration process under the experimental conditions. Therefore, the MgO of the calcined dolomite can be regard as an inert material. As a result, it was found that all of CaO packed kept the reaction temperature of about 510°C through the entire part of the bed. The dehydration reaction was incurred first at the wall side area as the supplied heat was transferred through the wall side into the packed bed. As a result of the temperature and concentration spread, the reaction was completed at the wall side progressed into the center.

Key Words: *heat storage/release, calcined dolomite, hydration, dehydration, chemical heat pump*

1. 서론

최근 에너지 소비 증가에 따른 에너지 자원의 고갈, 지구 온난화, 환경파괴 등으로 지구 환경 문제가 심각해지고 있다.

현재 우리가 사용하고 있는 에너지의 2/3가 열에너지로 이용되고 있는데, 사용 후 버려지

는 막대한 양의 유용한 에너지(공업폐열)가 폐기되고 있는 실정이다[1]. 이러한 폐열을 회수 활용할 수 있는 기술로 많은 관심을 갖는 분야가 열 교환 직접기술 및 heat pump 기술이다. 화학 축열 기술[2,3]은 열을 화학물질의 형태로 저장할 수 있으므로 반응물질의 형태로 분리, 보존함으로써 특별한 단열이 필요 없으며 축열 밀도가 현열 및 잠열에 비해 상대적

* 국립상주대학교 응용화학공학부, 부교수, 工博
E-mail: yslee@sangju.ac.kr

** 국립상주대학교 응용화학공학부, 석사과정

*** 국립상주대학교 응용화학공학부, 교수, 工博

**** 영남이공대학 화학공학공계열, 교수, 工博

***** 계명대학교 화학공학과, 교수, 工博

* School of Applied Chem, Eng., Sangju National University
E-mail: yslee@sangju.ac.kr

으로 크고 장기간 열저장이 가능한 장점이 있다. 이러한 장점으로 화학 열펌프 적용 가능성에 대해 많은 관심을 갖고 열에너지의 효율적인 실용화 연구가 이루어지고 있다[4-9].

따라서 본 연구에서는 소성 dolomite를 화학 열펌프 시스템에 응용할 목적으로 충전층형 형태의 장치를 사용하여 장치내 방열 및 축열 특성을 연구하였다.

2. 화학 축열의 원리

2.1 개방계에서의 화학축열

개방계의 화학축열은 반응에 관여하는 작동기체가 계외로 방출되는 경우로서 그 개념도는 Fig. 1과 같다. 그림에서 오른쪽은 축열과정을 왼쪽은 방열과정을 나타낸다. 축열과정은 수화반응 결과 생성된 Ca(OH)_2 층 내부로 고온의 불활성 가스를 유입시켜서 Ca(OH)_2 열분해탈수반응이 일어나며 한편 방열과정은 CaO 입자가 충전되어 있는 반응기 내부로 저온의 수증기를 유입시키면 발열반응에 의하여 고온의 수증기를 얻을 수 있다. 따라서 이와 같은 축열 및 방열과정을 반복하여 사용하면 연속조작이 가능하다. 따라서 개방계 축열방식의 경우에는 일종의 축열식 열교환기로 응용이 가능하다.

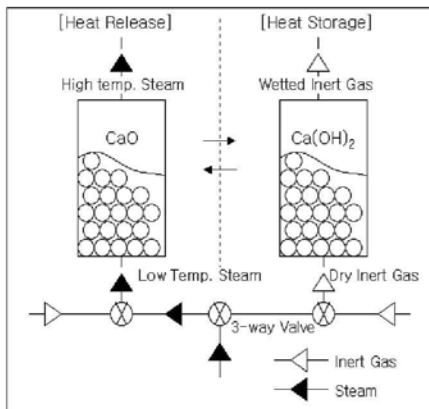


Fig. 1. Conceptual drawing of the chemical heat storage in the open system.

2.2 밀폐계에서의 화학축열

밀폐계의 화학축열의 개념도를 Fig. 2에 나타내었다. 이 상태에서 먼저 용기(a)와 용기(b) 사이에 연결된 밸브를 닫고 양용기의 온도를

T_M 까지 열을 가하면 반응물질인 CaO 와 물의 온도는 Fig. 3에서 각각 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 4$ 및 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ 으로 변화한다. 이 상태에서 밸브를 열면 수증기는 용기(b)에서 용기(a)로 이동한다. 이때 용기(a) 내부에서는 Fig. 3에 도시된 평형선을 따라 $4 \rightarrow 5$ 로 이동하여 T_H 까지의 고온을 얻을 수 있다.

한편 CaO 수화반응이 완료되면 용기(b)의 온도를 T_2 까지 냉각시켜 용기내의 수증기 압력을 강하시키면 용기(a)에는 Ca(OH)_2 의 열분해 온도가 T_M 이 되어 CaO 와 H_2O (수증기)로 분해된다. 이와 같이 $\text{Ca(OH)}_2 / \text{CaO}$ 계 반응사이클은 온도 T_2 와 T_M 의 두종류 열원을 이

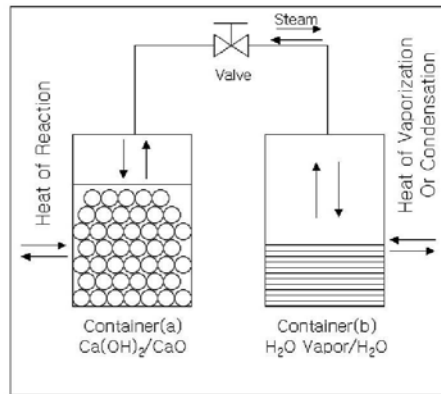


Fig. 2. Conceptual drawing of the chemical heat storage in the closed system.

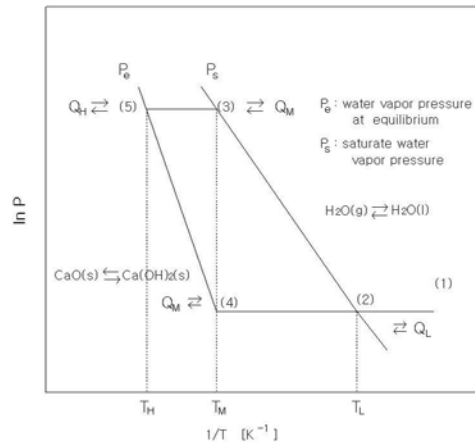


Fig. 3. Relation between pressure and temperature in the heat pump.

용하여 최대온도 T_H 까지 승온이 가능하고 화학반응 과정에서 생성된 Ca(OH)_2 가 T_M 에서 생성이 가능하므로 이는 일반적으로 말하는

화학열펌프 사이클에 해당한다.

3. 실험장치 및 방법

3.1 화학 축열재

실험에 사용한 화학 축열재는 강원도 K사의 dolomite를 구입하여, RO-Tap shaker(Model SS-R-1, 우주과학)와 표준체(Tyler sieve scale 14~20 mesh)를 사용하여 평균입경 0.7~1mm 정도의 dolomite 입자를 분리시킨 다음 전기로에 넣고 700°C와 900°C에서 각각 4시간 소성 시킨 후 실험에 사용하였으며, dolomite 시료의 조성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Constituent analysis of calcined dolomite

Component	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	lg. loss
Wt%	13.00	38.76	0.87	0.26	47.11

3.2 Ca(OH)²/CaO 반응 사이클 특성

Dolomite 및 석회석에 대한 CaO 수화반응 및 Ca(OH)²의 탈수반응, 즉 축열 및 방열과정을 반복하는 과정에 있어서 반응활성의 변화, 즉 Ca(OH)²/CaO 반응 사이클 특성을 알아보았다.

3.3 실험장치

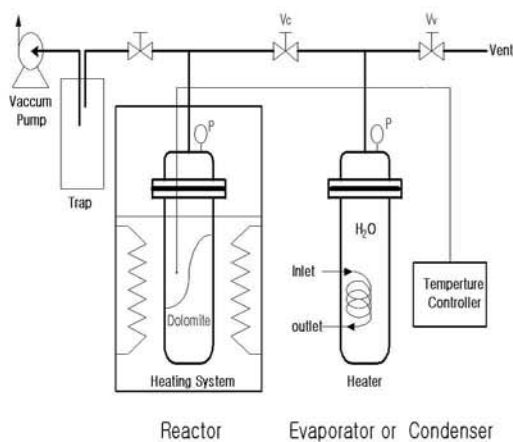


Fig. 4. Schematic diagram of the chemical heat pump unit employed.

본 연구에서 사용한 화학 열펌프 축열장치를

Fig. 4에 나타내었다. 반응기는 스테인레스(SUS 316)로 높이 250mm, 내경 128mm의 원형 반응용기로 제작 하였다.

Fig. 5는 반응기내 thermocouple 위치를 나타내었다. 내부에 직경 1mm의 K-Type 열전대를 r=0(중심), 20, 40, 및 60mm에 설치하였으며, 반응기 깊이 방향으로는 h=25, 75, 125, 175, 및 225mm에 각각 설치하였다. 실험은 반응기내에 200mm 높이까지 충전하여 실험 하였다.

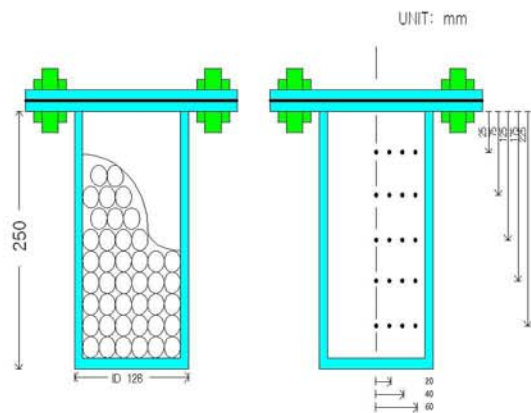


Fig. 5. Detail drawing of the reactor.

4. 결과 및 고찰

4.1 Ca(OH)²/CaO 반응 사이클 특성

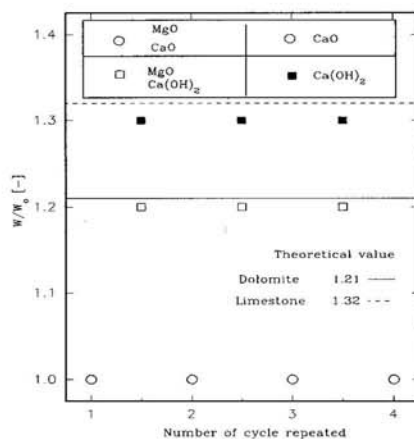


Fig. 6. W/W₀ vs. number of cycles when Ca(OH)²/CaO reaction repeated.

Ca(OH)²/CaO 반응 사이클 특성을 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림으로부터 dolomite 및 석회석 어느 경우에도 본 반응계에 있어서 CaO 및 Ca(OH)²는 화학양론치를 만족하고 있으며 가역성이 우수한 것으로 판단된다. 또한 본 실험 범위내에 있어서는 반응 사이클을 반복하여도 반응속도의 저하를 볼 수 없으므로 내구성은 충분할 것으로 생각되었다.

4.2 방열특성

4.2.1 반응기내 축방향의 방열특성

Fig. 7에 충전층의 초기온도를 200℃로, 수증기 발생기의 온도를 130℃, 압력 1atm에서 반응기 중심축(R=0)에서의 방열 특성을 나타내었다. 반응시작 후 10분정도 경과 되었을 때 시료 중심축에서는 모두 반응평형온도(510℃)가 되어 상단부분인 Z=25mm에서는 1시간이 지나면서 온도가 급강하하고 Z= 75, 125, 175, 및 225mm에서는 반응평형온도를 유지하는 것을 알 수 있었다. 반응의 진행방향은 수증기 유입구인 상부로부터 하부로 진행하고 반응이 완료되는 부분 역시 상부에서 하부로 진행됨을 알 수 있었다.

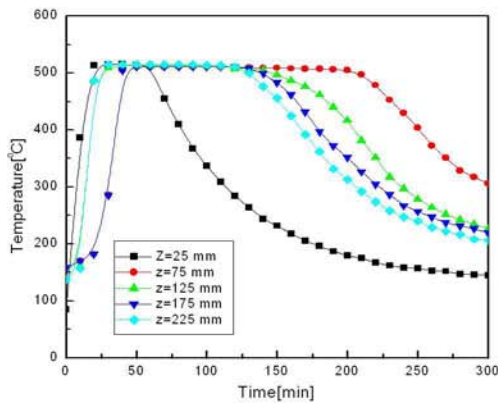


Fig. 7. Temperature profiles in the axial direction of the bed with time at hydration (Initial temperature of the bed : 200℃, R=0).

Fig. 8은 Z=25, 75, 125, 175, 및 225mm의 지점에서 반경방향 R= 20mm의 온도를 나타낸 것으로 수증기의 유입과 동시에 충전층이 반응평형 온도에 도달하는 것을 알 수 있었다. Z=25, 225mm에서 반응평형 온도인 510℃에

도달하지 못하는 것은 수증기 유입구 부분인 Z=25mm 부분은 반응기 벽부분과 상부로의 방열 및 열진도에 의한 손실이 발생하는 것으로 판단되며, Z=225mm는 수증기가 침투하지 못하는 층으로 열진도 손실이 발생하는 것으로 사료된다.

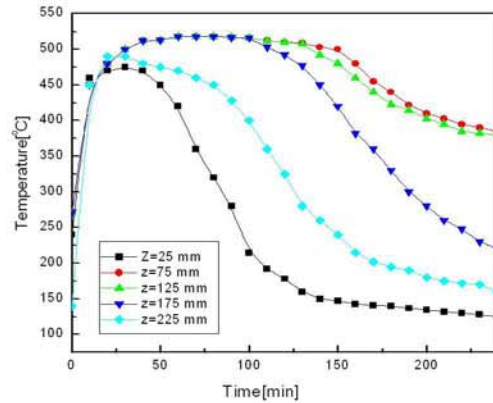


Fig. 8. Temperature profiles in the axial direction of the bed with time at hydration (Initial temperature of the bed : 200℃, R=20).

4.2.2 반응기내 반경방향의 방열특성

200℃, Z=75mm에서 반경방향으로 설치된 R=0, 20, 및 40mm에서 수화 방열특성을 Fig. 9에 나타내었다. R=0, 20mm에서 반응 개시 후 약 50분간 반응 평형온도를 유지하였고, R=40mm에서 반응평형 온도까지 상승하지 않은 것은 반응기 벽면으로의 열손실에 의한 것으로 사료된다.

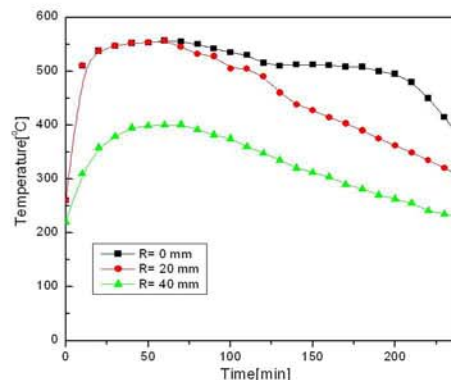


Fig. 9. Temperature profiles in the axial direction of the bed with time at hydration (Initial temperature of the bed : 200℃, Z=75mm).

temperature of the bed : 200°C, Z=75mm).

300°C, Z=75mm에서 반경방향으로 R=0, 20 및 40mm에서의 수화 방열특성을 Fig. 10에 나타내었다. R=0, 20mm에서 반응 개시 후 약 2시간 반응평형 온도를 유지하였고, R=40mm에서 반응평형 온도까지 상승하지 않은 것은 반응기벽의 열손실에 의한 것으로 사료된다.

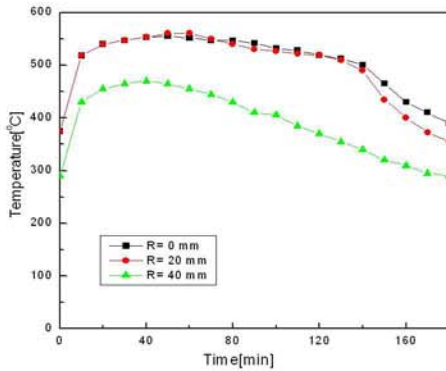


Fig. 10. Temperature profiles in the axial direction of the bed with time at hydration (Initial temperature of the bed : 300°C, Z=75mm).

4.3 축열특성

4.3.1 반응기내 축방향의 축열특성

대기압 상태에서 충전층의 초기온도를 200°C로 일정하게 하고 탈수반응에 따른 중심축 방향의 온도분포를 Fig. 11에 나타낸 것이다. 탈수반응 시작과 동시에 수증기가 발생되어 약 5시간 경과 후 반응평형 온도가 peak에 도달한 후 서서히 온도가 강화됨을 알 수 있었다.

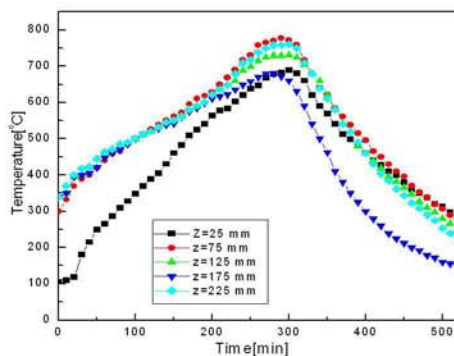


Fig. 11. Temperature profiles in the axial direction of the bed with time for dehydration (Initial temperature of the bed: 200°C,

R=0).

충전층의 탈수반응은 반응이 시작되면서 탈수반응에 의해 발생하는 고온의 증기가 출구로 확산되어 나가기 때문에 입구 쪽보다 출구 쪽의 가열효과가 높아 열분해 반응이 빨리 일어나며, 반응종료 후의 온도상승도 빠른 것을 볼 수 있다.

탈수반응 완료 후의 방열특성은 하단부에서 가장 빨리 온도가 내려가고 상단부로 올라올수록 온도가 서서히 하강 하였는데, 이러한 이유는 방열을 위한 공기의 흐름이 하부에서 상부로 흐르며 또한 반응기 밀관에서 히트 보호 파이프와 온도감지기 연결구의 열전도 등에 의한 열손실에 의한 것으로 사료된다.

4.3.2 반응기내 반경방향의 축열특성

200°C에서 반응기내 충전층 깊이에 따른 탈수 축열특성 실험에 있어서 Fig. 12은 Z=125 mm에서 반경방향에 설치된 R=0, 20 및 40 mm에서의 탈수 축열특성을 나타내었다.

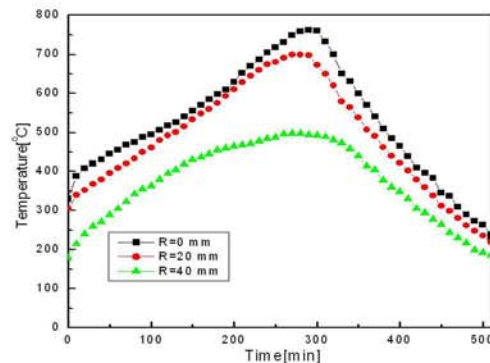


Fig. 12. Temperature profiles in the radial direction of the bed with time for dehydration (Initial temperature of the bed: 200°C, Z=125 mm).

R=0, 20mm에서 반응 개시 후 약 200분간 반응 평형온도를 유지하였고, R=40mm에서 반응평형 온도까지 상승하지 않은 것은 반응기벽의 열손실에 의한 것으로 판단된다.

300°C에서 반응기내 충전층 깊이에 따른 탈수 축열특성 실험에 있어서 Fig. 13는 충전층 깊이가 125 mm에서 시료의 중심에서 반경 방향으로 거리 변화에 따른 충전층의 온도변화를 비교한 그래프이다.

그림에서 R=40 mm 부분인 반응기 벽부분

에서 방열 및 진도손실에 의해 반응평형 온도까지 올라가지 않았으며, 탈수 축열특성은 중심부분의 온도가 서서히 내려감을 알 수 있다. 이는 중심부에서 벽 쪽으로 열전도가 잘 안되는 것으로 판단된다.

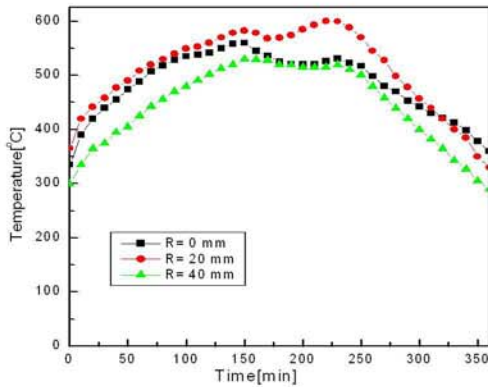


Fig. 13. Temperature profiles in the radial direction of the bed with time for dehydration (Initial temperature of the bed: 300°C, Z=125 mm).

5. 결론

화학열펌프시스템에 응용하기 위하여 성 dolomite를 사용하여 충전층형 실험장치에서 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 실험조건하에서는 방열과정 및 축열과정에서 모두 $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ 가역반응계의 반응평형온도(대기압, 510°C)에 도달하여 일정시간(1~2hr)유지됨을 알 수 있었다.
2. 본 실험조건하에서는 소성 dolomite중의 MgO는 불활성물질로 존재하며 CaO가 반응에 관여하여 방열특성을 나타낸다.
3. 반응의 진행방향은 충전층의 입구에서 출구 쪽으로 관벽면에서 중심쪽으로 반응이 진행되므로 반응율속보다는 열전달 율속으로 진행된다고 생각된다.
4. 본 실험 범위에 있어서는 반응 사이클을 반복하여도 반응속도의 저하를 볼 수 없으므로 내구성은 충분할 것으로 생각된다.

참고문헌

- 1) Kwon, O. K., Yun, J. H., Kim, J. W., Lee, J. and Kato, Y., "A Study on the thermal Characteristic of a $\text{MgO}/\text{H}_2\text{O}$ Chemical Heat Pump", 설비공학 논문집, 16-1, 34(2004)
- 2) Bhatti, A. S. and Dollimore, D., "The rates of hydration of sea water magnesia", *Surface Technology*, **22**, 181(1984).
- 3) Kato, Y., Kobayashi, K. K. and Yoshizawa, Y., "Durability to repetitive reaction of magnesium oxide/water reaction system for a heat pump", *Applied Thermal Engineering*, **18**, 85(1998).
- 4) Matsumura, Y. and Yoshida, K. "Fundamental Investigation of a Chemical heat Pump With Cold Heat Storage using Sodium Carbonate Dehydrate and Oxalic Acid Dehydrate", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **19**, 695(1993).
- 5) Matsuda, H., Miyazaki M. and Hasatani, M., "Temperature Responson of the Solid Particle Bed in a High-Temperature Chemical Heat Pump Using $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ Reversible thermo cheOmicall Reaction", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*", **14**, 69(1988).
- 6) Kang, S. M. and Lee, C. S., "The reaction enthalpy and heat of adsorption for chemical heat pump using NH_3 -metal chlorides", *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **2**, 749(1996).
- 7) Watanabe, F., Kozuka, J., Ozaki, J., Kumita, M. and hasatani, M., "Experimental Study of Heat Transfer Characteristics of MAT-Type Adsorption Heat Pump", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **20**, 339(1994).
- 8) Zeng, W. P., Matsuda, H. and Hasatani, M., "Heat Exchange Characteristics of Tube-Wall Reactor at Wxothermic End for High-Temperature Chemical Heat Pipe," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **20**, 504(1994).
- 9) Kuramae, M. and Suzuki, M., "Behavious of working fluid in tow-component heat pipes in a microgravity environment," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **20**, 513(1994).

(2005년 6월 20일 접수, 2005년 10월 20일 채택)