

화학열펌프에서의 CaO 고체 반응층의 전열해석

박영해, 김종식
계명대학교 공과대학 화학공학과

Numerical Analysis of Heat Transfer in CaO Particle-Bed for Chemical Heat Pump

Young-Hae Park, Jong-Shik Kim
Dept. of Chem. Eng., Keimyung Uni.

1. 서론

최근 에너지 소비량이 급격히 증가함에 따라 CO₂로 인한 환경문제가 심각히 대두되고 있는 가운데 최근 화학반응을 이용한 축열, 승온기술이 주목되어 현재 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 반응을 검토 하였다. 일반적으로 화학 축열을 생각할 경우 축열물질의 축열밀도, 반응속도, 반응의 가역성등이 뛰어난 물질을 선정하여야 함으로 이런관점에서 우리나라의 풍부한 자원인 석회석을 열 분해하여 생석회로, 생석회에 물을 가하여 소석회로 쉽게 만들수 있기 때문에 이 과정에서 발생하는 열은 400Kcal/Kg으로 대체 에너지원으로 만족할 만한 열을 발생한다. 이에 본 연구는 Ca(OH)₂/CaO계 화학반응에 있어서 수화 발열반응 과정과 탈수흡열반응 과정에 있어서 반응평형압력, 온도 관계식, 반응속도식을 이용해 반응층내 전열거동의 수치해석을 행했다 본해석으로 부터 반응층내의 온도 분포, 반응물분포 등을 구해 반응층내 2차원 비정상 열흐름상태에 대하여 검토를 행했다.

2. 해석 모델

화학 열펌프 반응기 내부에는 생석회가 충전되어 있으며 아래쪽으로부터 증발기에서 발생한 수증기가 일정한 유량으로 CaO와 반응하여 Ca(OH)₂가 생성되면서 화학 반응열이 발생한다. 생성된 소석회는 반응기 외부를 둘러싼 전기히터에 의해 일정한 승온 속도로 가열하여 탈수시키고 다시 생석회로 재생하게 된다. 화학 열펌프 시스템에서 가장 큰 비중을 차지하는 충전층 반응기에서의 열화학 반응과 물질 및 열전달 특성을 조사하기 위해 반응기의 수치 해석 모델을 Fig. 1에 나타내었으며, 반응층은 내경 12 cm, 높이 60 cm, 두께 0.3 cm의 스테인레스제 원통형 반응기 속에 CaO 입자를 밑에서부터 높이 30 cm까지 채운 것이다. 그 림에서 온도 측정점은 각각 중심부($r/r_L=0$)와, 중심으로부터 반지름 방향으로 중간부($r/r_L=0.5$)인 위치에 높이 30, 110, 270 mm인 곳에 두었다. 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 구했다.

3. 이 론

3-1. 기본 방정식과 경계 조건

본 수치해석을 위해 다음과 같은 가정을 하였다.

가정 1> 충전층 내의 gas는 z 방향으로만 흐르며 r, θ 방향의속도는 무시.

가정 2> 충전층 내의 gas의 총압력은 1기압.

가정 3> 충전층 내에서 기체와 입자의 온도는 동일.

* 충전층 내를 흐르는 gas에 대한 질량 보존 방정식

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

초기 조건: (t = 0) $u_g = 0$

경계 조건: (z = 0) $u_g = W_{H_2O} R_g T$ (발열 반응)

$u_g = 0$ (흡열 반응)

$$(z = z_L) \quad \frac{\partial u_g}{\partial z} = 0, \quad (r = 0) \quad \frac{\partial u_g}{\partial r} = 0$$

$$(r = r_L) \quad u_g = 0, \quad (\theta = \theta_L) \quad \frac{\partial u_g}{\partial \theta} = 0$$

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

3-2. 물질수지 및 열수지

* 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 식 왼쪽 두항은 축적항과 대류항이며 오른쪽의 처음 세항은 각각 r, z, θ 방향의 확산항, 네번째는 반응항으로서 아래의 Matsuda 실험식을 인용하여 계산하였다.

* 충전층의 열전달 방정식

$$\frac{\partial}{\partial t} [\epsilon_B C_{pg} \rho_g + (1 - \epsilon_B) C_{pp} \rho_p] T + \frac{\partial}{\partial z} (C_{pg} \rho_g u_g T) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_e \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_e \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\lambda_e \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + H_o \dot{R} \quad (3)$$

위의 식 좌변의 첫째, 둘째항은 각각 기체와 입자의 축열항이고 셋째항은 대류항이다. 그리고 우변의 처음 세항은 각각 r, z, θ 방향의 열 확산항이고 마지막 항은 반응열항이며 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.

4. 결과 및 고찰

4-1. CaO 수화 반응층의 온도변화 및 전하율분포

Fig.2은 반응기 중심부($r/r_1=0$)에서 길이 방향으로 충전층 높이 $z=30, 110, 190, 270\text{mm}$ 인 위치에서의 온도와 전하율 분포를 나타낸 것이다. 모든 위치에서 반응 초기에 온도가 급상승하여 일정시간 반응평형 온도를 유지한 후 온도가 내려간다. 온도가 내려가기 시작하는 순서는 $z=30, 270, 110, 190\text{ mm}$ 위치의 순이지만 초기 온도로 되돌아오는 시간 즉, 방열이 종결되는 시간은 $z=30, 110, 190, 270\text{mm}$ 위치 순서이다. 이것은 반응기 아래, 위쪽으로 복사에 의한 방열이 있기 때문에 $z=30, 270\text{mm}$ 인 위치에서 강하가 먼저 시작되며, 특히 $z=30\text{mm}$ 인 곳은 반응이 먼저 시작되었고 복사에 의한 전열 이외에 반응층의 윗부분으로도 열 전달이 일어나기 때문에 가장 먼저 온도가 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이와같은 현상은 주로 반응물질 즉, CaO의 전하율과 관계되는 것인데 Fig.2 을 살펴보면 $z=30\text{mm}$ 의 경우에 전하율은 반응 초기에 60 분정도에서 $X=0.8$ 까지 급상승 한 후 전하율의 상승률이 약간 낮아져서 120 분에 완전히 전하되는($X=1.0$) 것을 볼 수 있다. 이때 전하율이 0.8과 1.0이 되는 시간과 온도강하 속도가 변하는 시간이 일치하는 것을 볼 수 있다.

4-2. Ca(OH)₂ 탈수 반응층의 온도변화 및 전하율분포

Fig.3은 Ca(OH)₂ 탈수반응에서 반응기의 중심부($r/r_1=0$) 각각 길이 방향으로 $z=30, 110, 190, 270\text{mm}$ 인 곳에서 측정한 온도와 전하율분포 그림이다. $z=30\text{mm}$ 인 경우를 제외하고는 모두 비교적 빠르게 온도가 상승하여 탈수반응이 진행되는 동안 반응평형 온도를 유지한 후 다시 온도가 상승하는 것을 볼 수 있다. 이때 $z=270\text{mm}$ 인 경우 탈수반응 시간이 약간 길어지는 것은 충전층의 위쪽으로부터의 복사에 의한 열손실이 있기 때문이다. 그러나 $z=30\text{mm}$ 인 곳에서는 반응기 아래쪽에서의 방열은 물론이고 자연 대류에 의한 기체층의 이동으로 많은 열이 위쪽으로 전달되는 관계로 탈수반응에 많은 시간이 소요됨을 알 수 있다. Fig.4은 Ca(OH)₂의 탈수반응 시 반응개시 150분 경과 때의 반응기속의 온도와 농도분포를 그린 것인데 (a)와 (b)는 $z=110, 190\text{mm}$ 인 곳에서의 가로 단면에 대한 등온선과 등전하율선을 비교하여 나타낸 것이고 (c)와 (d)는 세로 단면의 등온, 등농도선을 그린 것이다. 관벽쪽으로부터 반응이 완결되어 중심부쪽으로 탈수반응이 진행됨을 볼 수 있는데 한 쪽 방향으로만의 전열 때문에 반응경과 시간이 150분이 지난 반응층의 중심부쪽에 농도가 지극히 낮은 부분($X=0.1$ 이하)이 많은 면적을 차지하는 것을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. Matsuda, H., *et al*: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 11, 542(1985)
2. Matsuda, H., *et al*: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 18, 669(1992)
3. Kim, J. S., *et al*: Solar Energy, 15(3), 29(1995)
4. Hironao, O., *et al*: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 19(6), 941(1993)
5. Ito, M., *et al*: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 20(3), 339(1994)
6. Suzuki, M., *et al*: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 20(4), 513(1994)

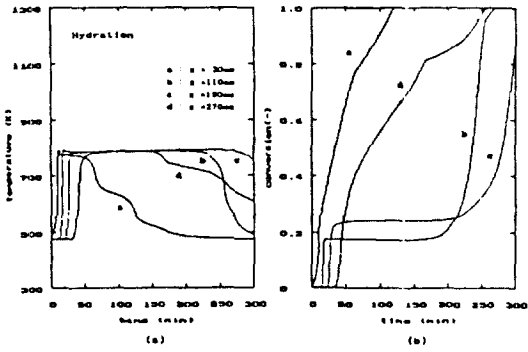


Fig. 2. Temperature and conversion variation in the axial direction with time. ($r/r_1=0$, without copper plate fin)

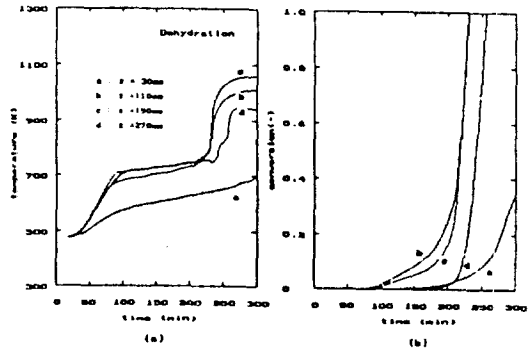


Fig. 3. Temperature and conversion variation in the axial direction with time. ($r/r_1=0$, without copper plate fin)

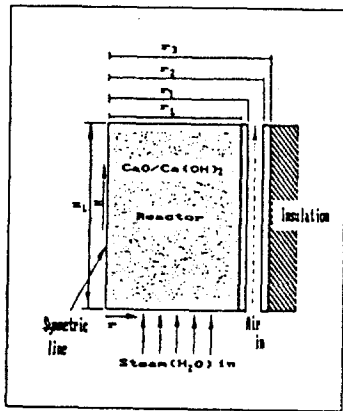


Fig. 1. Simplified analytical model.

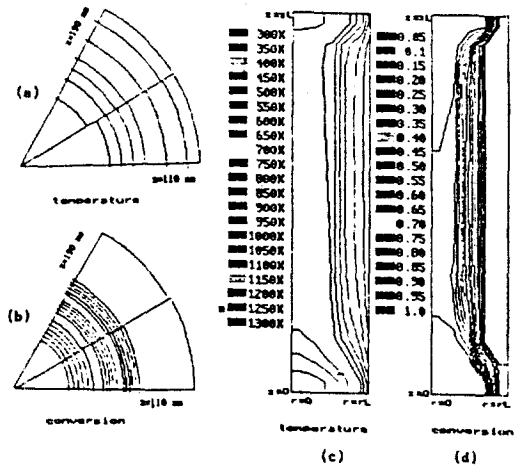


Fig. 4. Temperature and conversion distribution (Hydration, with copper plate fin, $t=150$ min)