

# 가역 화학반응열 회수장치 개발연구(Ⅱ)

Development of the Heat Recovery Device  
Utilizing Reversible Thermochemical Reaction(Ⅱ)

연구기관

재단법인 한국동력자원연구소

과학기술처

제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “가역 화학 반응열 회수장치 개발 연구” 과제의 2 차년도 최종보고서로 제출합니다.

1990년 6월

연구주관기관명 : 한국동력자원연구소

총괄연구책임자 : 이 수 각

연구원 : 이 진 국

김 흥 제

이 동 원

주 문 창

박 상 래

# 요 약 문

## I. 제 목

가역 화학 반응열 회수장치 개발연구〔II〕

## II. 연구개발의 목표 및 중요성

에너지 자원이 부족한 국내여건과 에너지의 효율적인 이용 측면에서 볼 때 가역화학 반응을 이용한 축열 시스템의 개발은 매우 중요한 과제이다. 본 연구에서 시료로 사용코자 하는 소석회 / 생석회의 가역 반응계는 우리나라에서 부존자원인 석회석으로부터 제조되고 있으며, 화학축열을 위한 가장 유망한 반응계로 화학 반응열 회수장치로의 실용화 가능성이 가장크다. 현재 기존 소석회의 제조 공정에서는 반응장치 내부에 생성물의 부착이 일어나며 반응중에 생성된 열은 폐열로 처리되고 있다.

따라서 본 연구에서는 화학축열장치의 상용화 가능성과 응용분야의 융통성을 고려하여 소석회 / 생석회의 가역 열화학 반응장치와 열회수 시스템의 개발이 최종 목표로 수행되었다.

## III. 연구내용 및 범위

### 1. 화학축열재의 기초실험

가. 석회석 종류에 따른 화학반응 속도

나. 진공상태에서 소석회 열분해 촉진

## 2. 화학축열재를 이용한 응용연구

가. 충전층형 축열식 열교환기의 실험장치 제작 및 설치

나. 충전층형 축열식 열교환기의 발열반응 실증실험

다. 충전층형 축열식 열교환기의 흡열반응 실증실험

## IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

### 1. 화학축열재의 기초연구

소석회 / 생석회의 가역반응계에 있어서 석회석 종류에 따른 반응활성은 실험을 통하여 제시하였으며, 특히 dolomite에 대한 반응특성과 감압 상태에서 소석회의 열분해 탈수반응은 실험을 통하여 상관식을 도출하였다. 이 상관식은 특히 화학열 펌프의 장치설계에 큰 도움이 될 것으로 사료된다.

### 2. 화학축열재를 이용한 응용연구

소석회 / 생석회 계의 가역화학 반응을 이용한 축열연구 및 소석회 제조공정의 개선을 위한 최적 반응열 회수장치의 개발을 위하여 가장 적합한 형태의 장치 선정이 필요하다. 본 연구에서는 가장 적합하다고 사료되는 충전층형에 대한 축열식 열교환기의 실험장치를 제작하여 실증실험을 실시하였다. 축열식 열교환기에서 축열과정의 연구는 식품건조등 관련분야의 기술자료로도 활용이 가능하다. 또한 본 반응계의 발열반응의 반응특성은 기존 소석회 제조공정 개선에 이바지 할 것이다. 3차년도 에서는 충전층형 축열장치의 특성을 파악하여 화학열 펌프장치를 제작하고 실증실험을 수행할 예정이다.

# SUMMARY

## I. Title

Development of the Heat Recovery Device Utilizing the Reversible Thermochemical Reaction [ II ]

## II. Purpose and Importance

In the view of the shortage of the energy resources in our country and effective use of available energy, it is important to develop an energy storage system using reversible thermochemical reaction. The calcium hydroxide/calcium oxide used as the specimen of the reversible thermochemical reaction cycle is made from the limestone of abundant resources in our country. The calcium hydroxide/calcium oxide reversible thermochemical reaction cycle has the greatest practicability as one of the most promising chemical heat storage material. In the existent making process of calcium hydroxide the product is likely to adhere to the reaction device and the heat produced in the reaction process is almost discarded.

This study aims to develop a reversible thermochemical reaction cycle of calcium hydroxide/calcium oxide and a heat recov-

ery system on the basis of practicability and the applicability of chemical heat storage devices.

### **III. Contents and Scope**

1. Fundamental experiments about the performance of chemical heat storage material.
  - a. The chemical reaction rate of  $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$  with various kinds of limestone
  - b. Rate enhancement of the thermal decomposition of  $\text{Ca(OH)}_2$  at the reduced pressures.
2. Applied studies using  $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$  thermochemical reaction cycle
  - a. Production & establishment of the experimental devices of a regenerative heat exchanger of packed bed type
  - b. Heat release characteristics of a regenerative heat exchanger of  $\text{CaO}$  packed bed
  - c. Heat storage characteristics of a regenerative heat exchanger of  $\text{Ca(OH)}_2$  packed bed

### **IV. Results and Recommendation**

1. Fundamental study

The reactivities of a  $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$  reversible thermochemical

reaction have been determined experimentally with various kinds of limestone. The empirical equations between the reaction rate constant and temperature have been determined from the experimental data, which represents the reaction characteristics of calcined dolomite and thermal decomposition of the dehydration of  $\text{Ca(OH)}_2$  under the reduced pressures. The empirical equations mentioned above can be used to design the chemical heat pump using a  $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$  reversible thermochemical reaction cycle.

## 2. Applied study

It is necessary to select the optimal type of heat recovery device using the reversible thermochemical reaction cycle of  $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$  and to improve the production process of  $\text{Ca(OH)}_2$ . The experimental apparatus is a packed bed shape which is suitable to optimal type of heat recovery device.

The heat and mass transfer of heat storage process in the regenerative heat exchanger of the packed bed can be applied to the development of drying process etc.. The reaction characteristics of heat release process for the hydration of  $\text{CaO}$  can be used to improve the production process of  $\text{Ca(OH)}_2$ . The chemical heat pump employing the present reaction system will be made and the pump performance will be tested experimentally in 3rd year.





Ca(OH) <sub>2</sub> .....	26
Section 3. Experimental apparatus and procedure .....	29
Section 4. Results and discussion .....	31
1. Dehydration of Ca(OH) <sub>2</sub> under pseudo-isothermal condition .....	31
2. Dehydration of Ca(OH) <sub>2</sub> under non-isothermal condition .....	35
a. Reaction initiation temperature .....	35
b. Reaction rate of the dehydration of Ca(OH) <sub>2</sub> .....	38
c. Reaction kinetics of the dehydration of Ca(OH) <sub>2</sub> .....	40
Section 5. Conclusion .....	51
Chapter 4. Heat release characteristics of a regenerative heat exchanger using Ca(OH) <sub>2</sub> /CaO reversible thermochemical reaction .....	52
Section 1. Introduction .....	52
Section 2. Experimental apparatus and procedure .....	53
1. Experimental apparatus .....	53
2. Experimental procedure .....	57
Section 3. Results and discussion .....	58
1. Primary experiments and numbering of the temperature measurement point .....	59

2. Main experiment .....	59
a. In case of a static system in the annular part .....	59
b. In case of a flow system in the annular part .....	68
Section 4. Conclusion .....	79
Chapter 5. Heat storage characteristics of a regenerative heat exchanger using $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ reversible thermochemical .....	81
Section 1. Introduction .....	81
Section 2. Experimental apparatus and procedure .....	82
Section 3. Results and discussion .....	84
1. In the case of a static system .....	84
2. In the case of a flow system .....	92
Section 4. Conclusion .....	94
Chapter 6. Conclusion and recommendations .....	95
Nomenclature .....	97
Reference .....	99

# 목 차

제 1 장 서 론 .....	1
제 1 절 연구배경 및 내용 .....	1
제 2 절 1차년도 연구의 종합 .....	4
제 2 장 축열재의 반응 특성 .....	6
제 1 절 서 론 .....	6
제 2 절 실험장치 및 방법 .....	7
제 3 절 실험결과 및 고찰 .....	10
1. Dolomite 중의 CaO 수화반응의 반응특성 .....	12
2. Dolomite 중의 Ca(OH) <sub>2</sub> 의 탈수반응 특성 .....	19
3. Ca(OH) <sub>2</sub> /CaO 반응사이클 특성 .....	21
제 4 절 결 론 .....	23
제 3 장 감압상태에서의 Ca(OH) <sub>2</sub> 열분해에 관한 반응속도 촉진 .....	25
제 1 절 서 론 .....	25
제 2 절 열분해 반응에 대한 열역학적인 고찰 .....	26
제 3 절 실험장치 및 방법 .....	29
제 4 절 실험결과 및 고찰 .....	31

1. 등온에서의 $\text{Ca(OH)}_2$ 탈수반응 .....	31
2. 비등온에서의 $\text{Ca(OH)}_2$ 열분해 반응 .....	35
가. 반응 개시온도 .....	35
나. $\text{Ca(OH)}_2$ 의 열분해 반응속도 .....	38
다. $\text{Ca(OH)}_2$ 의 열분해 반응속도 해석 .....	40
제 5절 결    론 .....	51
제 4 장 $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ 계 반응을 이용한 축열식 열교환기의 방열특성 .....	52
제 1절 서    론 .....	52
제 2절 실험장치 및 방법 .....	53
1. 실험장치 .....	53
2. 실험방법 .....	57
제 3절 실험결과 및 고찰 .....	58
1. 예비실험 및 온도측정점의 numbering .....	59
2. 본 실험 .....	59
가. 환상부에 유체의 흐름이 없는 경우 .....	59
나. 환상부에 유체의 흐름이 있는 경우 .....	68
제 4절 결    론 .....	79
제 5 장 $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ 계 반응을 이용한 축열식 열교환기의 축열특성 .....	81

제 1 절 서 론 .....	81
제 2 절 실험장치 및 방법 .....	82
제 3 절 실험결과 및 고찰 .....	84
1. 정지계에서의 축열특성 .....	84
2. 개방계에서의 축열특성 .....	92
제 4 절 결 론 .....	94
제 6 장 결론 및 추진계획 .....	95
사 용 기 호 .....	97
참 고 문 헌 .....	99



# 제 1 장 서 론

## 제 1 절 연구배경 및 내용

화석연료가 부족한 우리나라에서는 최근 에너지 소비량이 크게 증가되고 있는 실정을 감안해 보면 에너지절약을 위한 신기술 및 새로운 에너지원의 개발이 대단히 중요한 과제로 대두되고 있다. 특히 현재 널리 이용되고 있는 석유, 석탄, LNG 등의 화석연료는 연소반응에 의하여 열에너지로 전환되며, 이 열을 직접 사용하거나 혹은 전력에너지로 바꾸어 사용하고 있는 실정이다. 이 점을 감안해 보면 효율적인 에너지의 이용기술은 매우 중요한 일이다. 이를 위해서는 잠재적으로 이용가치가 있음에도 불구하고 충분히 활용하지 못하는 공업폐열 또는 태양에너지등의 석유 대체에너지를 포함한 열에너지를 여러가지 형태로 결합시킴으로써 새로운 에너지의 이용체계를 확립을 필요로 한다.

일반적으로 열에너지는 질적, 양적 변동을 수반함과 동시에 수요측과 공급측에 있어서 시간적 혹은 공간적 위상차가 존재하기 때문에 실제로 이를 이용하기 위해서는 축열 및 열수송등 고도의 열전달 기술을 필요로 한다. 더우기 열에너지는 본질적으로 화석연료와는 달리 저장, 농축 혹은 수송이 매우 곤란하기 때문에 이 문제의 해결이 열에너지를 유효하게 이용함에 있어서 최대의 관심사가 되고 있다.

본 연구에서는 이와같은 열에너지의 취급상 어려운 점을 감안하여 열에너지의 수요와 공급사이의 위상차를 메우고 에너지 변동에 수반되는 열에

너지를 집중화 및 안정화시키기 위한 축열법에 관하여 다루었다. 특히 이  
중에서 많은 장점을 갖는 화학축열법에 대해 공학적 관점에서 검토함과  
동시에 기존 소석회 제조공정의 폐열회수 장치개발을 위한 factor를 얻  
는 것을 목표로 하였다.

축열방법은 일반적으로 고체 혹은 액체의 현열(sensible heat)을 이  
용하는 현열축열법, 용융·응고, 결정·전이, 승화등의 상변화(phase change)  
에 따른 잠열(latent heat)을 이용하는 화학축열법으로 나눌 수 있다.  
이중에서 현재 가장 널리 보급되어 있는 축열기술은 불과 자갈등을 사용  
하는 현열축열법이 보편적으로 이용되고 있으나, 단위체적당 열용량(heat  
capacity)이 작기 때문에 축열시설을 위해서는 많은 공간이 요구되는  
단점이 있다.

따라서 이와같은 단점을 해결할 수 있는 방안의 하나로 물질의 상변화  
(phase change)에 의한 잠열이용 또는 화학반응(chemical reaction)  
에 의한 반응열 이용등에 대한 연구가 세계적인 주목을 받아 현재 많은  
연구가 진행중에 있다.

잠열을 이용한 축열법은 상변화 물질을 이용하여 열에너지를 저장한 후  
필요시 이를 추출하여 사용하는 방법으로 방열과정은 일정한 온도에서 일  
어나나, 방열과정시의 승온 즉 열펌프(heat pump)의 역할은 하지 못하  
는 단점이 있다. 이와같은 축열법의 단점을 해결하는 방법의 하나는 화학  
반응열을 이용하는 방법을 들 수 있다. 즉 이 방법은 반응물질을 분리  
보존함으로써 별다른 단열없이 장기간 열저장이 가능하며 축열밀도(단위체  
적당 발생하는 열량)가 현열 및 잠열에 비해 상대적으로 큰 장점이 있  
다. 특히 이 방법은 반응기체의 압력조절에 의하여 현열 및 잠열저장방법



에서는 근본적으로 불가능한 소위 화학 열펌프(chemical heat pump)로의 응용이 가능하다. 현재 기존의 열펌프의 경우에는 최대 사용가능한 온도는 약 150°C 정도이나 화학 열펌프는 이와 비교하여 사용온도가 150°C 이상의 온도를 얻을 수 있는 장점을 지니고 있다.

화학반응열을 이용하기 위한 축열물질의 선택은 이에 앞서 여러가지 조건이 부합되어야 한다. 즉 1) 화학반응시의 평형온도가 원하는 온도 영역이고 2) 반응열 및 반응속도(방열 및 축열속도)가 크며 3) 반복사용이 가능함과 동시에 재현성이 좋으며 4) 냄새 및 독성이 없어야 하며 5) 경제성이 있는 물질이어야 한다.

본 연구에서는 시료로서 소석회( $\text{Ca(OH)}_2$ )와 생석회( $\text{CaO}$ )를 채택하였으며, 이는 우리나라의 부존자원인 석회석( $\text{CaCO}_3$ )을 열분해하여 생석회로 만든 다음 물을 가함으로써 소석회를 만들고 있다. 생석회가 소석회로 되는 과정에 발생하는 열은 약 400kcal/kg으로 이는 현재 폐열로 처리되고 있는 실정이다. 따라서 에너지의 효율적인 이용문제는 에너지 절약 관점에서 볼 때 큰 의의가 있으며 이를 위한 대책이 강구되어야 한다. 그러나 기존의 소석회 제조공정에서는 생석회와 물의 반응에 의한 열의 회수방법에 많은 문제점이 있다.

본 연구에서는 기존의 소석회 제조공정에서 나타나는 문제점을 해결할 수 있는 방법을 도출함과 동시에 소석회/생석회 가역반응계를 축열재로서 사용할 수 있는데 필요한 기초지식 및 기술확립을 목표로 설정하였고, 이를 실증하기 위하여 1988년 4월부터 3개년 계획하에 이론 및 실험적 연구를 수행중에 있다.

제 1 차년도(1988.4.7-1989.4.6)에는 주로 화학 반응속도 및 시료 입

경차에 따른 기본현상 및 이론을 검토하였고 이를 바탕으로 한 실험적 연구를 수행하였다. 또한 지금까지의 연구결과를 바탕으로 하여 충전층형 (packed bed type) 축열식 교환기의 실험장치를 설계하였다.

본 보고서에서는 다음 절에서 먼저 1차년도 연구결과를 검토하고 제 2 장에서는 석회석 종류에 따른 수화 및 탈수반응의 반응특성 실험에 관하여 기술하였다. 제 3 장에서는 화학 열펌프의 응용을 위하여 시스템의 감압 (reduced pressure) 에 의해 생기는  $\text{Ca(OH)}_2$  의 열분해속도, 온도 및 감압효과들을 검토하고 제 4 장 및 5 장에서는 본 반응계를 이용한 축열식 열교환기의 방열 및 축열특성에 대한 실험결과를 기술하였다.

## 제 2 절 1 차년도 연구의 종합

1 차년도에는 주로 화학축열재인 소석회 / 생석회 가역반응계를 열에너지 저장시스템에 사용할 때 반응평형, 반응속도 및 축열재의 퇴화 (degradation) 등에 대하여 기본적인 이론을 검토하고 이를 근거로 하여 실험적인 연구를 수행하였다.

화학반응평형은 열역학적인 문제점을 해결할 수 없음에 유의하여 비등온 승온법 (non-isothermal heating method) 에 의하여 실험적으로 이를 확인하는 방법을 택하였다. 또한 반응속도에 대해서는 열중량 분석계 (TGA) 를 사용하여 화학 반응속도 및 총괄 반응속도에 관한 실측 및 상관식을 도출하였다. 한편 축열재의 퇴화에 대해서는 문헌수집으로 대체하였으며 1 차년도에 수행된 연구결과를 종합하면 다음과 같다.

- (1)  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 계 화학반응에 있어서 수화반응 및 탈수반응 속도식을 이론적으로 도출하였고, 이들 속도식의 속도상수는 실험으로 구하였으며 화학 반응장치의 설계에 크게 기여할 수 있을 것으로 기대된다.
- (2)  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 계 반응평형은 온도와 수증기 분압과의 관계로 표시되어, 화학열펌프에 이론 및 실험적 적용이 가능토록 하였다.
- (3)  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 계 반응이 화학축열재로 사용시에 퇴화요인을 분석하였으며 실험조건의 선택에 의하여 퇴화방지의 가능성을 제시하였다.
- (4) 화학열펌프 및 충전층형 열교환기로 적용할 경우를 대비하여 충전층형 반응장치내의 열 및 물질의 동시전달 특성을 조사하기 위하여 1차원적 수학적 모델의 수치해석에 의해 성능평가를 수행하였으나 2차원적 모델의 확장이 필요하다.
- (5) 충전층형 축열식열교환기로 사용할 경우에는 기존의 현열식 열교환기보다 높은 유효성 (effectiveness)을 나타내기 때문에 일정온도 유지용으로 각광을 받을 것으로 기대된다.
- (6) 소석회 상태로 방치할 경우 주위의 탄산가스와의 접촉을 차단하면 축열재의 퇴화는 방지할 수 있다.
- (7) 화학열펌프 시스템의 적용을 위해서는 충전층형 열교환기의 실증실험을 통해 적용의 기초를 확립하는 것이 필요하다.

## 제 2 장 축열재의 반응특성

### 제 1 절 서 론

$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 계의 가역 열화학 반응에 있어서 반응열 회수 및 화학 축열재로 사용하기 위해서는 생산지에 따라 성분이 조금씩 다르기 때문에 이에 대한 반응특성에 대하여 검토할 필요가 있다. 1차년도에서 검토한 반응속도는 주로  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$  가역반응에 있어서  $\text{CaO}$  수화반응 및  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  탈수반응의 반응속도론적인 해석과 실험을 수행하였으며, 열중량 분석을 근거로 한 실험결과로부터 두 반응에 대하여 반응중간체가 존재하는 복합반응이 일어난다고 가정하고 grain model에 의한 화학 반응속도식 및 반응속도 상수를 결정하였다. 또한 입경의 증대에 따른 수증기의 확산 영향에 대해서는 총괄 반응속도(overall reaction rate) 해석 및 실험치를 비교 분석하였다.

본 장에서는 소석회 및 생석회가 우리나라의 부존자원인 석회석, dolomite 등으로 우리 만들어지고, 산지에 따라 석회석, dolomite의 화학성분이 다르기 때문에 이에 대한 반응특성을 조사 분석하여 본 반응계의 축열재 선정에 있어서 중요한 기초자료를 얻는 것을 목적으로 수행하였다. 구체적으로는 dolomite ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) 및 여러가지 석회석을 시료로 사용하였으며, 이들 시료를 열분해시켜서 생성된  $\text{CaO}$ 와 수증기와의 수화반응 및 수화반응에 의해 생성된  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 탈수반응의 반응특성에 대하여 검토하였다. 또한 석회석 원석의 차이에 따라 반응특성에 미치는 영

향과 그 요인에 대한 고찰도 기술하였다.

## 제 2절 실험장치 및 방법

본 연구에서 실험한 실험장치는 1차년도에서 보고한 바와 같으며, Fig. 2-1에 개략도를 나타내었다. 실험장치의 전체는 micro 열천칭과 수증기 발생기로 되어 있으며 수증기는 수증기 발생장치내의 니크롬선 가열기(heater)로 공급되는 전력과 냉각기(condenser)의 냉각수 온도를 조절함으로써 일정한 양의 수증기가 발생된다. 발생된 수증기는 운반기체(carrier gas)로 질소를 사용하여 열천칭(thermo balance)의 석영(quartz)반응관에 유입하도록 되어있다. 반응관을 통과하는 수증기 분압은 반응관 출구에서 흡습제(본 연구에서는 무수과염소산 마그네슘을 사용했다)를 사용하여 무게 증가량으로 부터 구하였다. 반응속도는 천칭내 백금으로 만든 시료통의 밑에 설치되어 있는 Pt/Pt-13% Rh 열전대에 의해 검출 및 측정을 하였으며 온도제어용 프로그램 조절기(controller)에 의해 일정한 온도를 유지하였다.

먼저 반응물질의 시료는 Table 2-1에 도시한 바와 같은 물질을 사용하여 체(sieve)의 크기가  $5\mu\text{m}$ 인 체로 사용하여 습식 체질법으로 체질하여 석회석 시료를 만들었고 시료의 양은 1차년도에 보고한 바와 같이 약 10mg 씩 취하였다. 실험은 일정한 입경의 석회석을 sample holder에 넣은 후, 약 1,173 K에서 열분해 탈산시킨 것(CaO)을 시료로 사용하였다. 먼저 CaO 수화반응은 열분해에 의해 생성된 CaO를 설정된

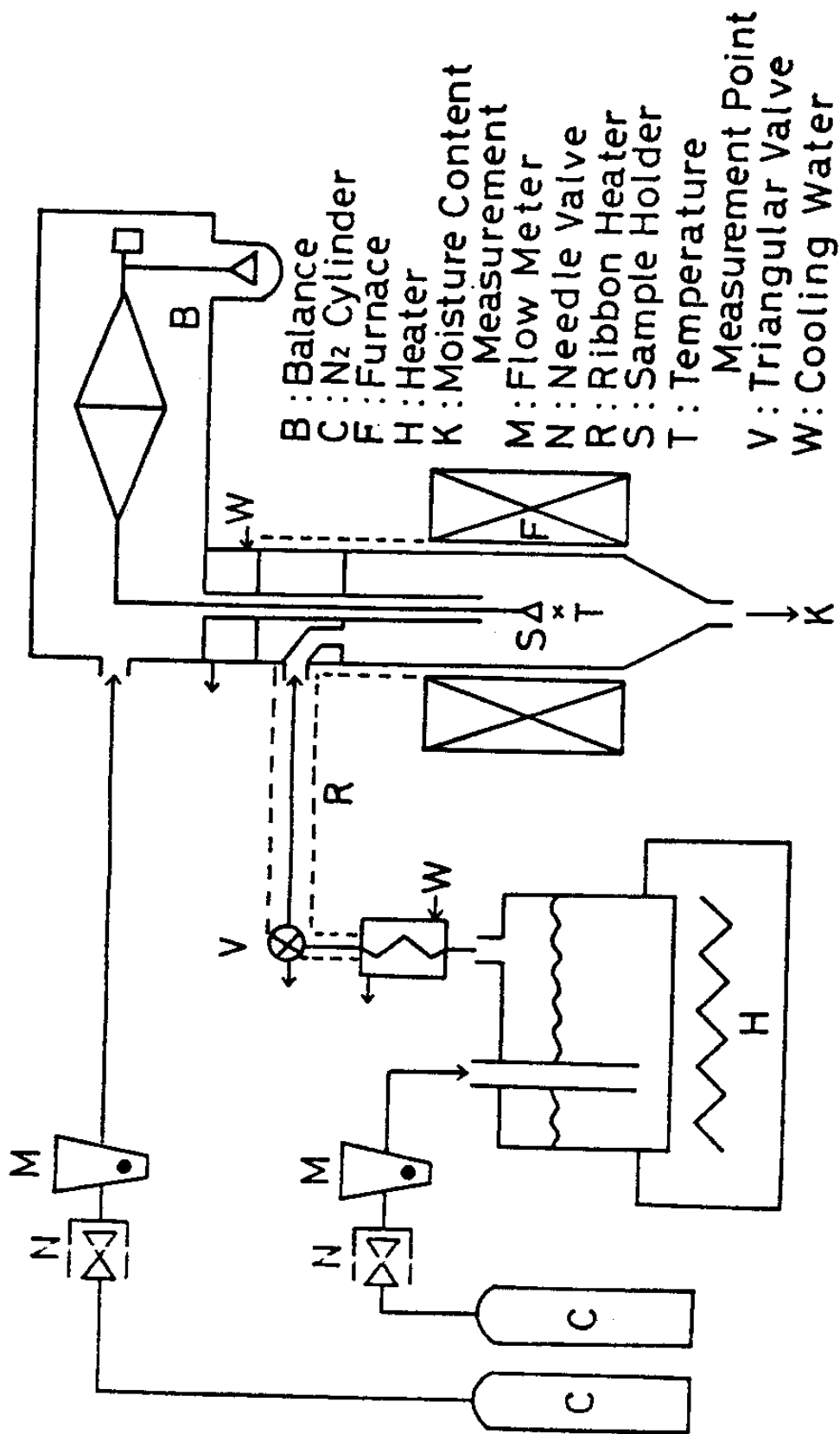


Fig.2-1 Schematic drawing of the experimental apparatus employed

**Table 2-1 Percent of CaO for various kinds of limestone**

Sample No.	Wt % of CaO	석 회 석 명
I	64.7	Dolomite
II	86.4	Limestone
III	97.9	Limestone
IV	95.9	Limestone
V	59.4	Limestone + SiO <sub>2</sub>

반응온도까지 온도를 내린 후 일정한 농도의 수증기를 반응관에 도입시킴으로써 시작하였다. 이때 수증기 농도는 운반가스(carrier gas)로 질소를 사용하여 조절하였으며 유입가스의 유량은 CaO 수화반응 및 Ca(OH)<sub>2</sub> 탈수반응의 경우 모두 100ml/min로 하였다. 수화반응이 완료된 Ca(OH)<sub>2</sub> 생성물은 반응관의 수증기 농도를 높여서 가열시 Ca(OH)<sub>2</sub> 열분해가 일어나지 않도록 하여 Ca(OH)<sub>2</sub>의 반응속도를 설정하였다. 설정된 반응속도에서 곧 일정한 수증기 농도로 감소시켜서 Ca(OH)<sub>2</sub> 탈수반응을 시작하였다. CaO 수화반응 및 Ca(OH)<sub>2</sub> 탈수반응중 반응속도는 시간에 따른 시료무게 변화를 근거로 하여 결정하였으며, 시료의 무게변화는 반응이 끝날때 까지 연속적으로 측정 기록하였다.

본 연구의 실험조건은 다음과 같다.

- 반응온도 수화반응 : 75 ~ 350°C  
탈수반응 : 400 ~ 450°C
- 수증기 농도 : 25 Vol % 이하, N<sub>2</sub> = balance

### 제 3 절 실험결과 및 고찰

본 반응해석에 있어서 CaO 수화반응의 전화율 (conversion)  $X_h$  및  $\text{Ca(OH)}_2$  탈수반응의 전화율  $X_d$ 는 다음과 같은 식으로 나타내며 실험을 근거로 한 무게변화로 부터 구하였다.

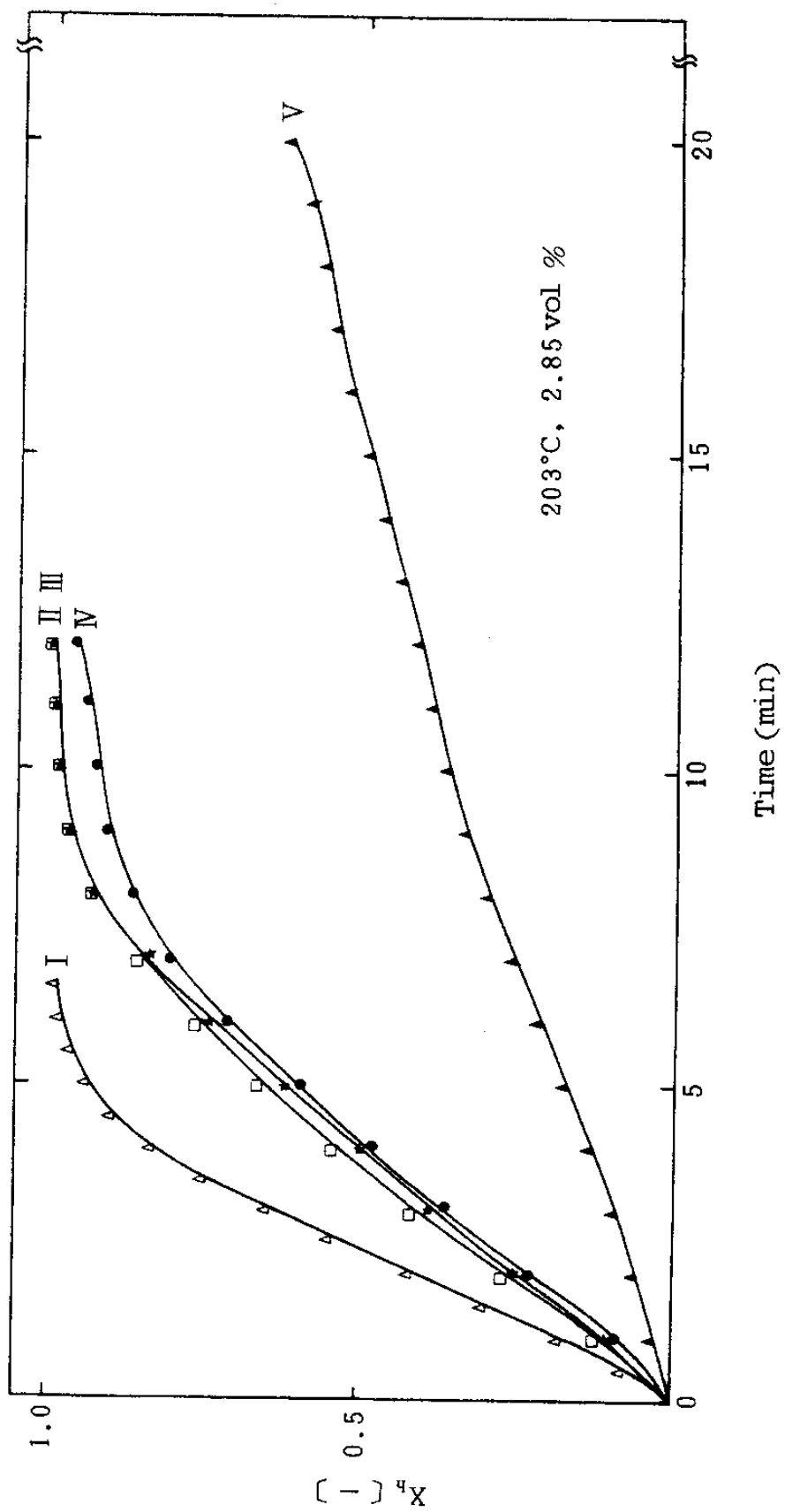
$$X_h = \frac{(W-W_0)/W_{\text{CaO}}}{M_{\text{Ca(OH)}_2}/M_{\text{CaO}} - 1} \dots\dots\dots (2-1)$$

$$X_d = \frac{(W_0-W)/W_{\text{Ca(OH)}_2}}{1 - M_{\text{CaO}}/M_{\text{Ca(OH)}_2}}$$

여기서 M과 W는 각각 분자량과 시료의 무게를 나타내고 0는 초기치를 표시하고 있다.

Fig.2-2는 여러가지 석회석을 사용하여 열분해시켜서 만든 CaO의 수화반응에서 얻은 실험결과를 나타낸 것이다. 이 그림에서 시료번호가 II, III, IV의 경우에는 거의 같은 반응속도를 나타내고 있다. 한편 시료번호가 I인 dolomite( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ )의 경우는 다른 석회석에 비하여 반응속도가 큰 편이나 시료번호가 V이며  $\text{SiO}_2$ 를 많이 포함된 석회석의 경우에 반응속도가 적은 편임을 알 수 있다. 이와 같이 석회석 성분에 따라 나타나는 반응특성의 차를 조사하기 위하여 본 장에서는 우선 Fig. 2-2를 근거로 하여 축열밀도는 보통의 석회석에 비해 적지만 반응속도론적인 측면에서 축열재로 가장 유망할 것으로 생각되는 dolomite에 대하여 검토하기로 하였다. 따라서 본 장에서는 Table 2-2에 나타낸 화학 조성을 가진 dolomite를 이용하여 dolomite와 석회석의 반응특성을





**Fig.2-2 Conversion against time for hydration of CaO  
with various kinds of limestone**

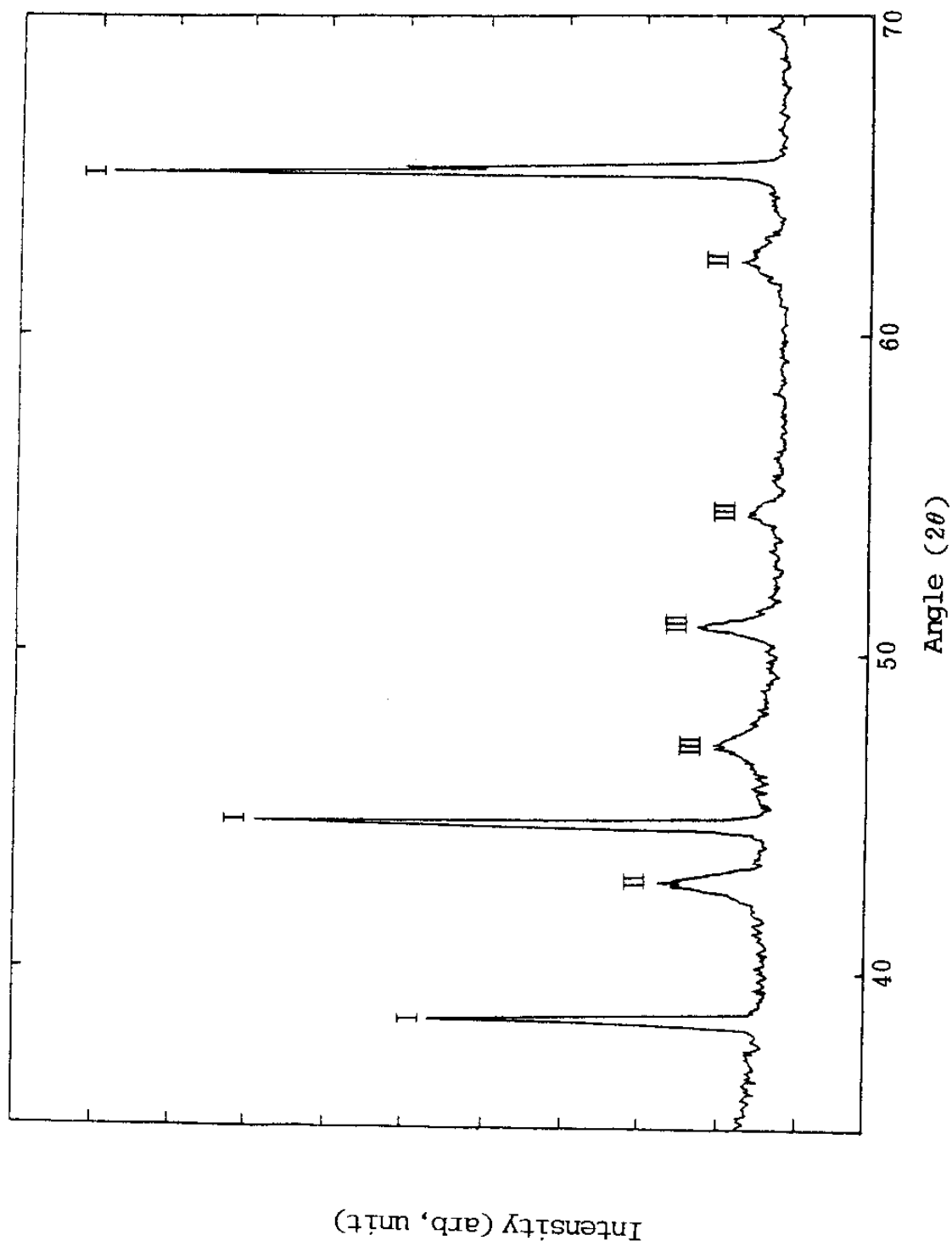
**Table 2-2 Constituent analysis of dolomite**

Materials	I.g.loss	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Wt %	46.81	0.71	34.4	18.00	0.08

주로 검토함과 동시에 시료차에 의한 반응특성이 다른 요인과 여러가지 석회석에 대한 축열재로서의 적용성 등에 대하여 서술하고자 한다.

### 1. Dolomite 중의 CaO 수화반응의 반응특성

Dolomite의 반응특성을 조사하기 위해서는 먼저 열분해 시켜서 생성된 dolomite 중에 포함된 CaO와 MgO 성분의 반응특성을 각각 하나씩 별개로 검토할 필요가 있다. 일반적으로 MgO의 수화반응속도는 CaO의 수화반응 속도에 비하여 매우 느리다는 것으로 알려져 있으며<sup>1,2</sup>, Mg(OH)<sub>2</sub>/MgO의 평형온도는 수증기 압력이 대기압의 경우에는 378°C<sup>3</sup>로서 Ca(OH)<sub>2</sub>/CaO의 평형온도 510°C보다 낮은 편이다. 본 장에서는 반응속도가 느리다는 것을 검정하기 위하여 magnesite를 탈탄산 열분해 반응에 의해 생성된 magnesia(MgO)와 수증기와의 수화반응이 제 2절 실험조건 하에서 수행한 결과 수화반응이 일어나지 않았다. 이 결과가 dolomite에도 적용되는가를 검정하기 위한 방안으로 열분해 시켜서 생성된 dolomite를 사용하여 제 2절에 나타난 여러가지 실험조건에서 수화반응을 시킨 후 생성물질을 X-ray diffraction(X선회절)에 의해 측정해 보았다. 그 결과의 한 예를 Fig.2-3에 도시하였다. 이 그림에서 I는 Al, II는 MgO, III은 Ca(OH)<sub>2</sub>를 나타내고 있으며 MgO는 수화반응이



**Fig.2-3 XRD spectra of the sample after hydration of calcined dolomite**

전혀 일어나지 않았음을 알 수 있다.

따라서 열분해된 dolomite 중의 MgO는 본 반응조건에 있어서 사실상 불활성물질 (inert materials)로 생각하였다.

이상과 같은 전제하에서 Fig.2-4에는 열분해하여 생성된 dolomite 중의 CaO와 수증기와의 반응을 예로 나타내었다. 이 그림에는 비교를 위하여 1차년도에 시료로 사용한 석회석에 의한 실험결과도 함께 나타내었다. 이 그림으로부터 본 실험하에서는 어느 경우에도 dolomite 중의 CaO

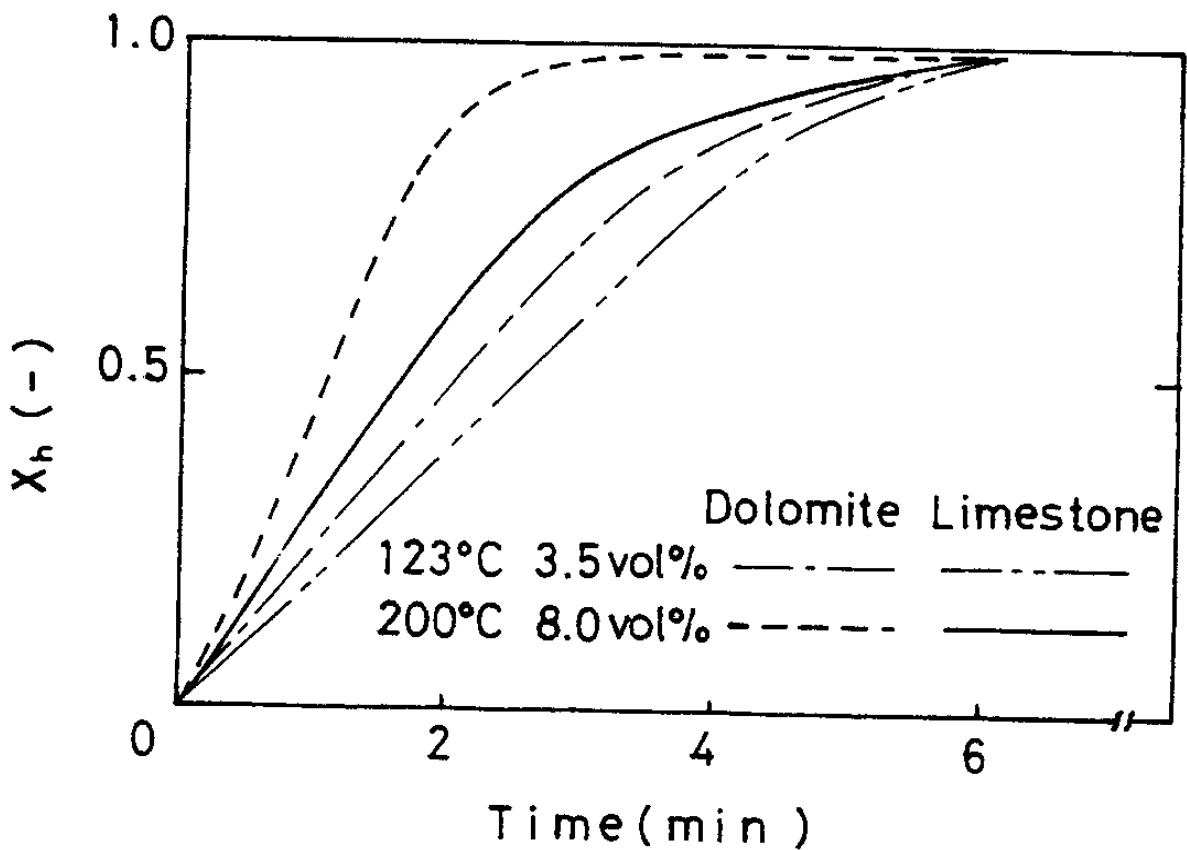


Fig.2-4 Conversion against time for hydration of dolomite as compared to limestone

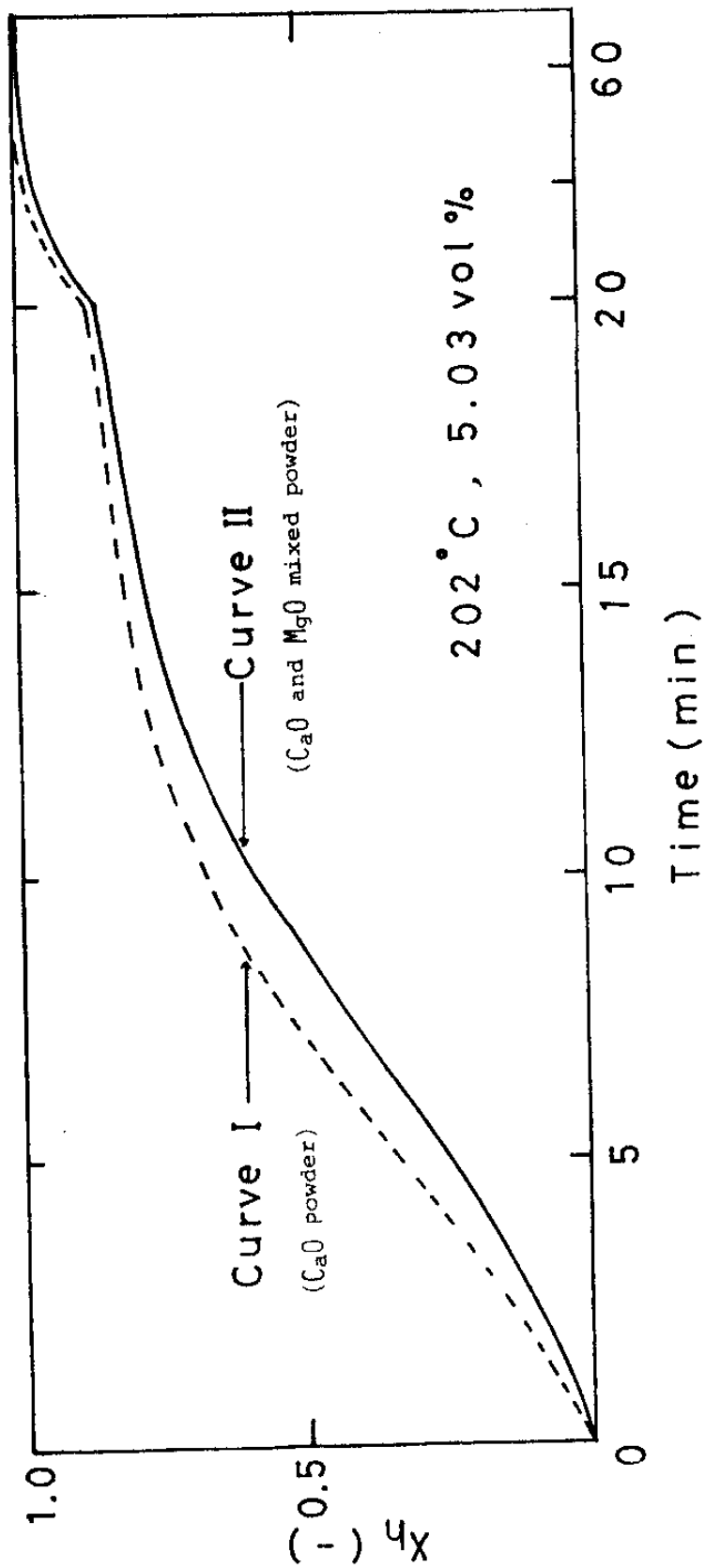
수화반응 속도가 석회석중의 CaO 수화반응 속도보다도 큰 것을 알 수 있다. 이와 같이 dolomite 중의 CaO 수화반응 속도가 상대적으로 큰 요인을 생각해 보기로 한다. 먼저 dolomite 중에 존재하는 MgO가 촉매작용을 하는지, 하지않는지 여부를 조사할 목적으로 다음과 같이 수행하였다.

즉 본 실험에 사용한 dolomite 를 가상해서 석회석 및 magnesite 원석의 분말( $< 5\mu\text{m}$ ) 시료를 정량비로 혼합해서 가상의 dolomite 를 만들어 시료로 사용하였다. Fig.2-5 에는 이와 같이 수행한 실험결과를 도시한 것이다. 이 그림으로부터 CaO 만의 경우와 CaO·MgO 혼합물의 경우 모두가 수화반응 속도는 Fig.2-4 에서와 같은 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 따라서 dolomite 중의 MgO는 CaO 수화반응에 대한 특별한 촉매작용을 나타내지 않는 것으로 생각된다.

석회석 자체는 여러가지 결정형태(예를 들면 六方, 斜方 및 單斜型)가 존재하고 있으며 여러가지 결정을 가지는 석회석으로 부터 열분해 탈탄산에 의해 생성된 CaO는 단일의 等軸型 결정구조를 가지고 있다.<sup>4)</sup>

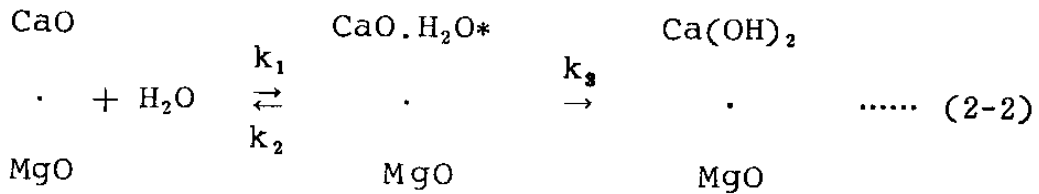
한편 Fig.2-2에서 도시한 dolomite와 硅化 석회석은 각각  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{MgCO}_3$  및  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{SiO}_2$ 가 주성분이며  $\text{CaCO}_3$ 가 다른 구성물질과 혼합해 있는 경우에는 이들을 열분해시켜서 생성된 CaO는 통상의  $\text{CaCO}_3$ 만으로 된 석회석을 열분해시켜서 생긴 CaO와는 결정구조상 다른 형태를 나타낼 것이라 생각된다. 이 때문에 여러가지 석회석중 CaO 수화반응에 있어서 반응특성이 다른 것은 주로 열분해에 의해 생성된 CaO를 구성하는 석회석의 결정구조가 달라서 CaO 수화반응의 반응활성의 차이가 나타난다고 추측할 수도 있다.

여기서는 앞서 서술한 바와 같이 반응활성이 비교적 높은 것으로 생각



**Fig.2-5 Conversion against time for hydration of calcined  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , as compared to synthetic dolomite, the mixture of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$**

되는 dolomite에 대하여 설명하기로 한다. Dolomite중의 CaO 수화반응에 대해서는 수증기 분압 P가 평형수증기 분압  $P_e$ 보다 큰 영역 ( $P > P_e$ )에서 반응중간체가 존재하며 복합반응 모델로 진행한다라고 Matsuda & Lee<sup>5)</sup> 등의 가정한 것을 이용하고, MgO의 반응불활성물질이라고 본다면 다음과 같은 반응모델을 생각하므로써 반응속도론적 고찰을 하기로 하였다.



이때의 반응속도식은 grain model<sup>5)</sup>을 근거로 하여 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{dX_h}{d\theta} = \frac{k'_1}{1 + k_2/k_3} (1 - X_h)^{2/3} (P - P_e) \dots\dots\dots (2-3)$$

여기서  $k'_1 = 3k_1/r_g$  ( $r_g$ : grain반경,  $k_i$ : i 반응속도상수),  $\theta$ ,  $X_h$ , P 및  $P_e$ 는 각각 시간, 전화율, 수증기분압 및 평형수증기 분압을 나타낸다.

Fig.2-6에는 식(2-3)에서의 반응속도 상수  $K_D = \{k'_1/(1 + k_2/k_3)\}$ 를 Arrhenius 형으로 도시한 것이다. 그림에서 실선(solid line)은 실측실험 결과를 근거로 하여 결정한 반응속도 상수의 계산결과로서 아래와 같은 상관식을 얻었다.

$$k'_1 = 76.6 \exp\left(\frac{11200}{R_g \cdot T}\right)$$

$$k_2/k_3 = 52500 \exp\left(-\frac{48100}{R_g \cdot T}\right)$$

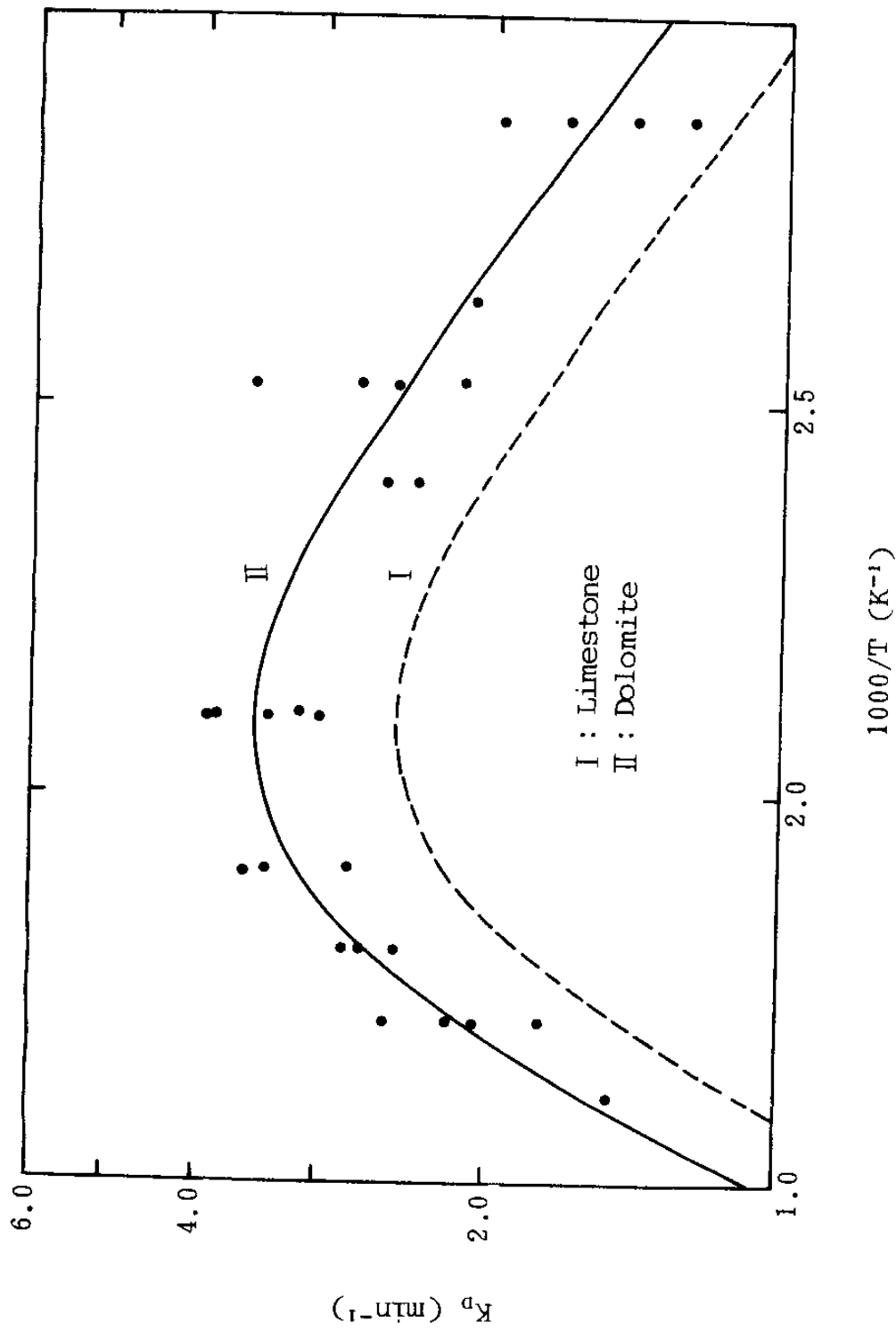


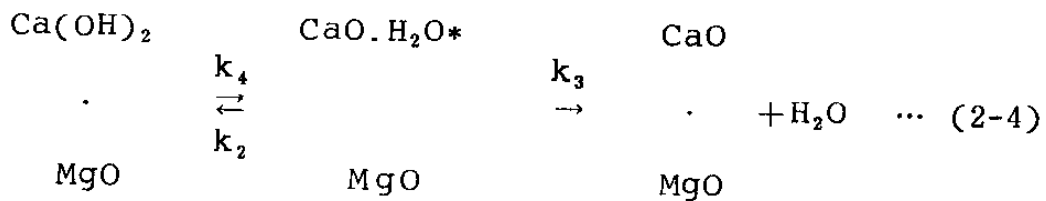
Fig.2-6 Plots of  $\ln k_D$  vs.  $1/T$



또한 파선 (dot line)은 1차년도에 보고한 석회석의 상관식으로 부터 계산한 결과이다. 이 그림으로 부터 dolomite 중의 CaO와 석회석 중의 CaO에 대한 수화반응의 속도상수는 모두 거의 동일한 경향을 나타내고 있으며 약 200°C 정도에서 극대치를 가지고 있는 것으로 나타내고 있다. 극대치의 값은 dolomite가 석회석에 비하여 약 1.4-1.5배 정도로 큰 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

## 2. Dolomite 중의 Ca(OH)<sub>2</sub>의 탈수반응 특성

1.의 CaO 수화반응의 경우와는 역으로 수증기 분압 P가 평형수증기 분압 P<sub>e</sub>보다 적은 경우 (P < P<sub>e</sub>)에는 Ca(OH)<sub>2</sub>의 탈수반응이 일어난다. dolomite 중의 Ca(OH)<sub>2</sub> 탈수반응에 대해서는 CaO 수화반응과 거의 같은 방법으로 다음과 같은 모델을 생각하였다.

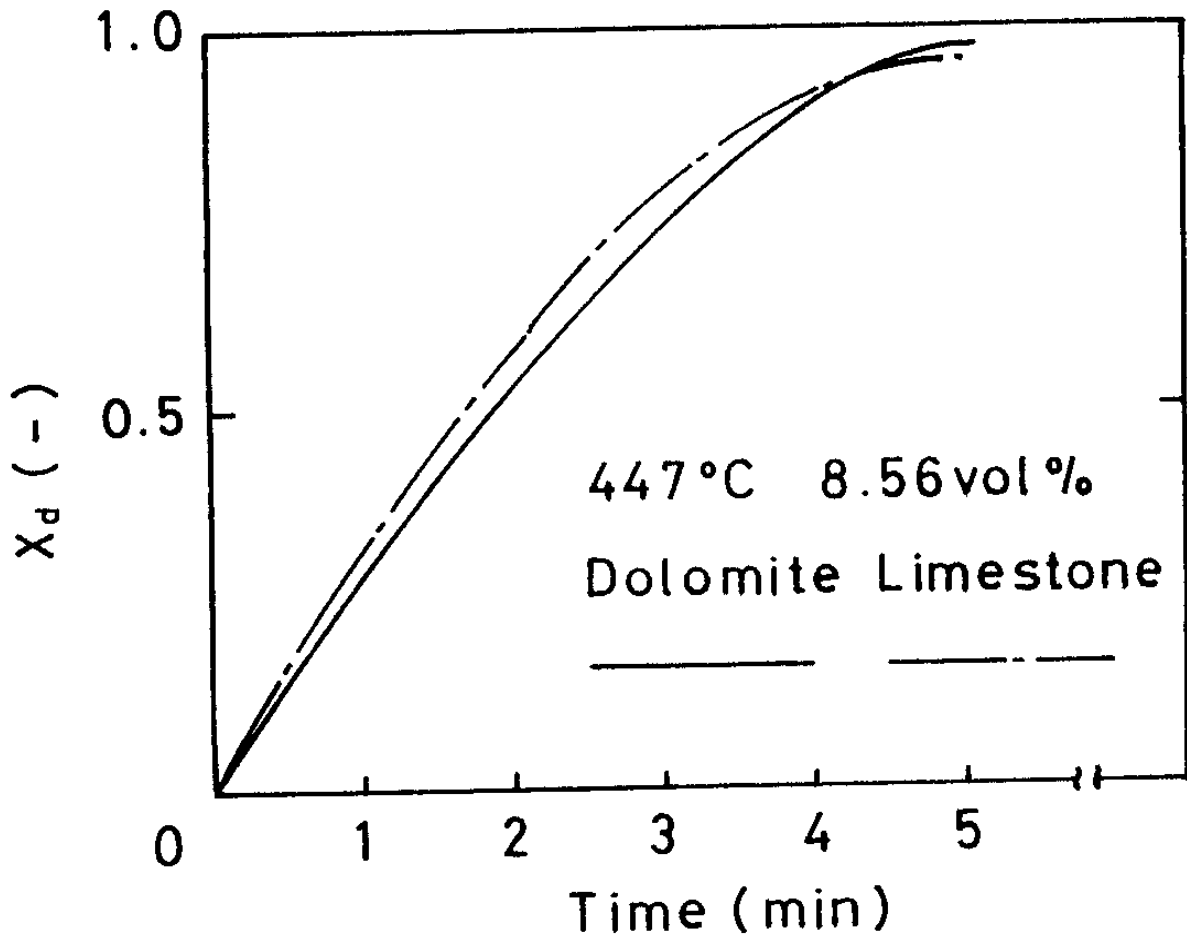


이때 반응속도식은 grain model에 의거하여 정리하면 식(2-5)로 표시된다.

$$\frac{dX_d}{d\theta} = \frac{k'_4}{1+k_3/k_2} (1-X_d)^{2/3} (P_e - P) \dots \dots \dots (2-5)$$

여기서  $k'_4 = 3k_4/r_g$

Fig.2-7은 dolomite와 석회석에 대하여 Ca(OH)<sub>2</sub> 열분해 탈수반응



**Fig.2-7 Conversion against time for the dehydration of dolomite as compared to limestone**

과정에서 전환율을 시간에 따라 나타낸 것이다. 또 Fig.2-8에는 Fig. 2-7과 같은 dolomite의 탈수반응의 실험결과를 반응속도상수,  $k_d (= k'_4 / (1 + k_3/k_2))$ 로 계산하여 Arrhenius 형으로 나타낸 것이다.

Fig.2-8에서 실선은 석회석에서 얻은 상관식의 계산한 결과이다. 이들 그림 (Figs.2-7, 2-8)으로 부터  $\text{Ca(OH)}_2$  탈수반응에 대해서는  $\text{CaO}$  수화반응의 경우와는 달리 dolomite와 석회석의 반응활성의 차이가 거의

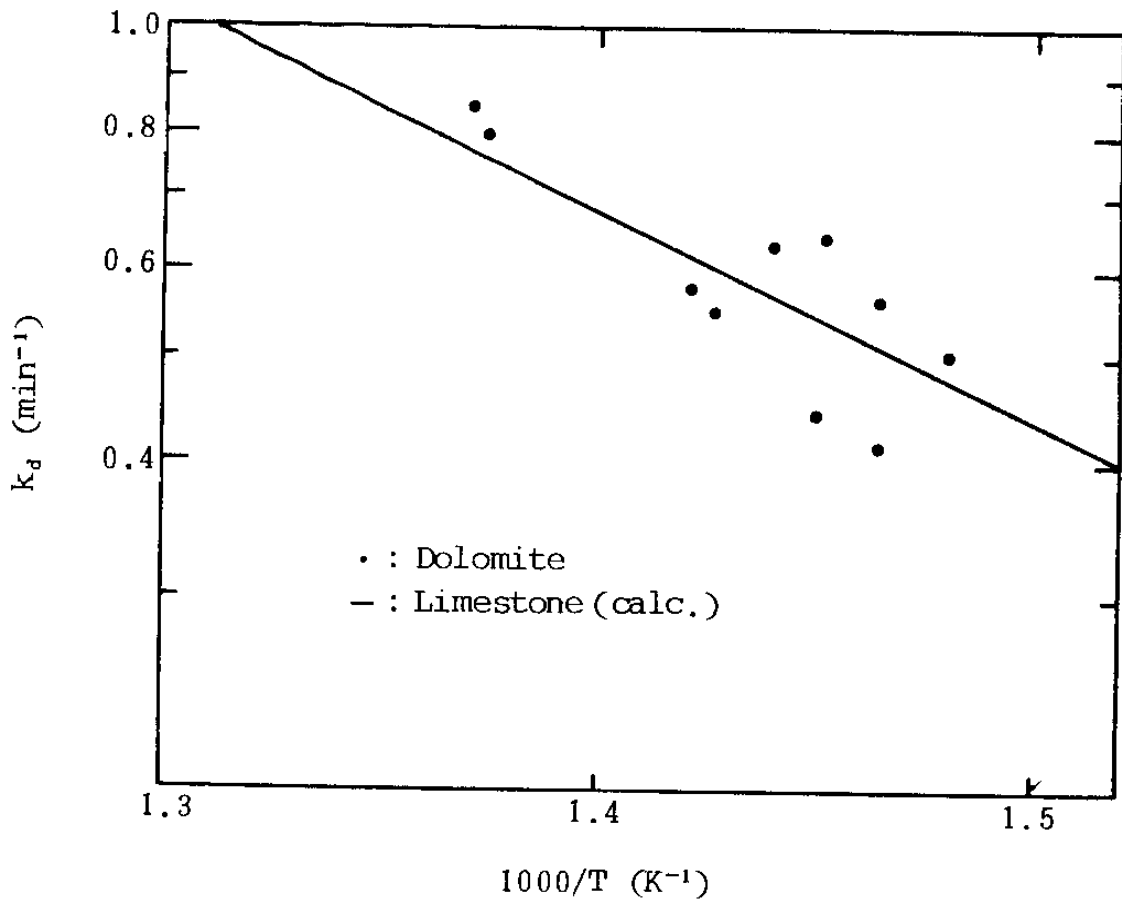


Fig.2-8 Plots of  $\ln k_d$  vs.  $1/T$

찾아볼 수가 없음을 알았다.

### 3. $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 반응사이클 특성

Fig.2-9에는 dolomite 및 석회석에 대한 CaO의 수화반응 및  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 탈수반응, 즉 축열 및 방열과정을 반복하는 과정에 있어서 반응활성의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림으로 부터 dolomite 및 석회석의 어느경우도 본 반응계에 있어서 CaO 및  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 화학 양론치를 만족하

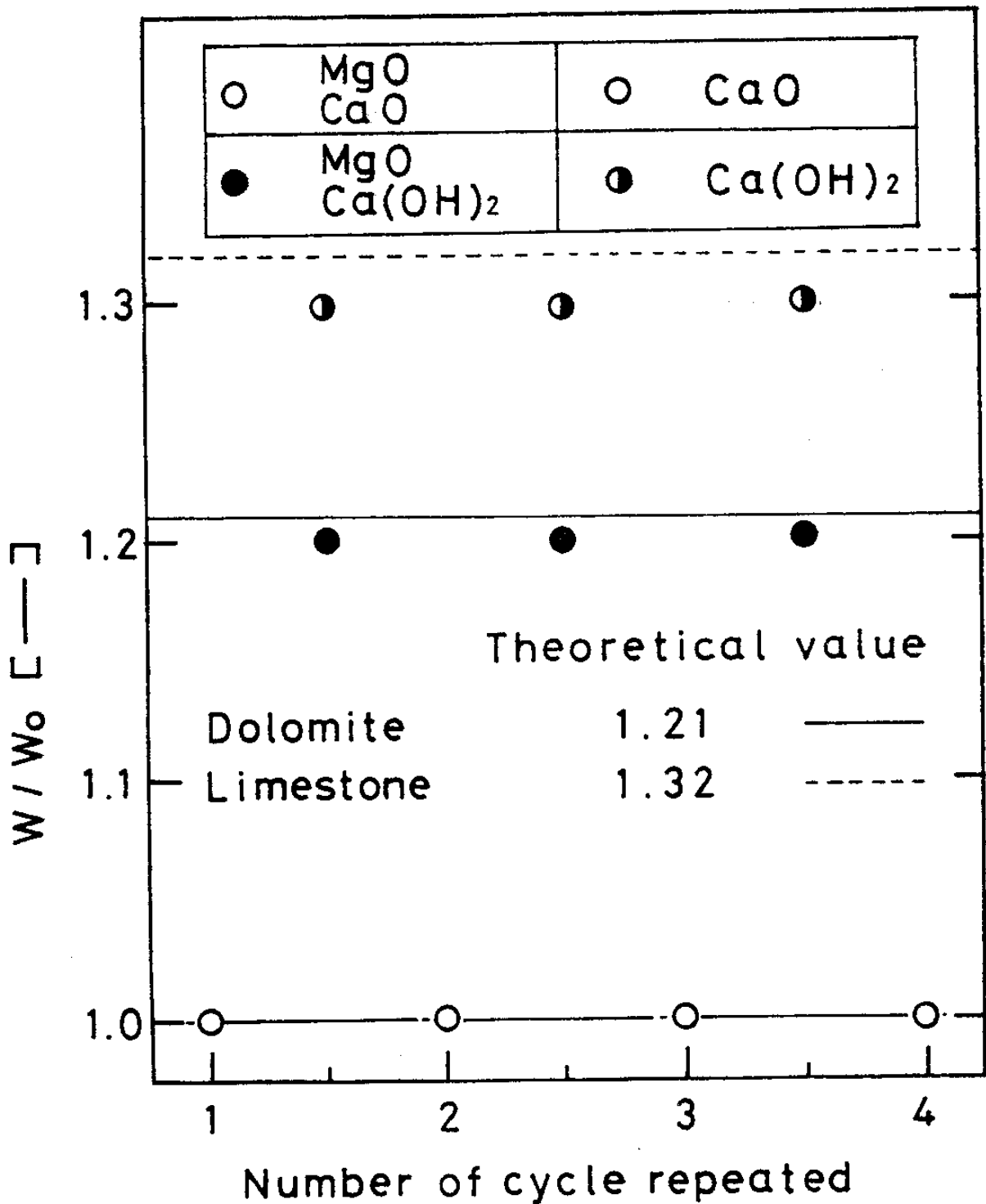


Fig.2-9 W/Wo vs. Number of cycles when  $\text{CaO} \rightleftharpoons \text{Ca(OH)}_2$   
 reactions repeated

고 있고 또 가역성이 우수한 것으로 판단된다. 또 본 실험범위에 있어서는 반응사이클을 반복하므로써 반응속도의 저하도 나타나지 않고 내구성은 충분할 것으로 생각되었다.

이상을 정리해 보면  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 계 반응을 화학축열 또는 화학열펌프에 응용할 때에 가장 기본이 되는  $\text{CaO}$  수화반응 및  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  탈수반응의 반응특성을 주로 dolomite를 중심으로 해서 설명하였고 여러가지 석회석 원석에 따라 반응특성을 비교해 보았다. 그 결과  $\text{CaO}$  수화반응에 대해서는 dolomite가 다른 석회석에 비해 유리하지만  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  탈수반응에 대해서는 석회석 원석 및 dolomite에 의한 반응속도 차이는 거의 없음을 알았다. 또  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 계 가역반응사이클은 dolomite 및 석회석 모두가 충분한 내구성을 가지고 있음을 알 수 있었다.

#### 제 4 절 결 론

본 장에서는  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 계 반응에 대하여 출발물질인 여러가지 석회석 원석을 사용하여  $\text{CaO}$  수화 및  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  탈수반응 특성을 TGA를 사용 검토하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

1)  $\text{CaO}$  수화반응에 대한 결과는 석회석 성분에 따라 다음과 같은 경향을 나타내었다.

가.  $\text{CaO}$ 와  $\text{MgO}$ 성분이 많이 함유된 dolomite의 반응속도는 석회석에 비해 약 1.4-1.5 정도 빠르다.

나.  $\text{CaO}$ 와  $\text{SiO}_2$  성분이 많이 함유된 석회석의 반응속도는 석회석에

비해 상당히 느리다.

- 2)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  탈수반응의 반응특성은 어떤 석회석에 관계없이 거의 일정하다는 것을 알 수 있다.
- 3)  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 계 반응사이클의 반복사용에 따른 특성은 dolomite 및 석회석의 반응활성 저하를 볼 수 없으며 어떠한 석회석이든지 좋은 내구성을 가지는 것으로 생각되었다.
- 4) dolomite가 석회석에 비해 축열밀도(또는 열용량) 면에서 약간 적으나 수화반응 특성이 우수하므로 화학축열재 또는 화학열펌프의 매체로 적용할 경우에는 적용할 시스템에 따라 선택하는 것이 바람직할 것이다.

### 제 3 장 감압상태에서의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 열분해에 관한 반응속도촉진

#### 제 1 절 서 론

감압상태에서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  열분해 반응속도는 1차년도에 이미 보고한 화학열 펌프에 응용하기 위해서는 이를 검토하지 않으면 안된다. 1차년도에서는 주로  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 계 가역반응을 축열시스템에 응용할 목적으로 질소가스 유통식의 반응속도에 대하여 검토하였다. 그 결과  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 열분해반응(축열과정)이 상당히 고온에서 일어나기 때문에 축열속도 촉진을 할 필요성이 있다. 따라서 이 장에서는 화학열펌프에의 응용과 축열촉진<sup>6)</sup>을 위한 방법으로 반응시스템을 감압상태에서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 열분해 탈수반응에 관한 기초적인 관점에서 검토한 것이다. 감압과 같은 밀폐정지계에 있어서의 반응속도론적 검토에 대한 지금까지의 연구현황은 Srinivasan 등<sup>7)</sup>  $\text{R113}$ (trifluoro chloro ethylene)의 열분해를 들 수 있다. Srinivasan 등의 연구를 제외하면 정지밀폐계에 대한 연구는 거의 없으나 Fujii 등<sup>8)</sup>은  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 계 반응에 대하여 감압상태에서 반응거동을 열역학적 근거에 의하여 실험적으로 나타내고 있다. 즉 어떤 반응시스템에서의 압력감소는 반응평형온도의 저하효과가 있음을 실험적으로 설명하고 있으나 이에 대한 정량적인 검토는 수행되지 않았다.

따라서 본 연구에서는  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 계 반응을 화학열펌프에 응용할 경우를 고려하여 열중량분석계(TGA)에 의한 감압상태에서의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  열분해 반응실험을 실시하였다.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  열분해 반응속도는 비등온 해석(no-

nisothermal analysis)에 의해 정량적인 총괄 반응속도식을 도출하였고 속도상수는 실험적으로 구하였다.

본 연구에서 얻은 감압상태에서의 밀폐 반응계의 실험결과는 1차년도에 보고한 상압 개방계(carrier gas: 질소)에서의  $\text{Ca(OH)}_2$  열분해 반응의 실험결과와 비교하였으며, 감압에 따른  $\text{Ca(OH)}_2$ 의 탈수반응 속도촉진 즉 축열촉진 효과에 대해서는 공학적 관점에서 기술키로 하였다.

## 제 2 절 열분해 반응에 대한 열역학적인 고찰

$\text{Ca(OH)}_2$  입자를 밀폐된 용기중에서 고온을 유지하는 경우에는 다음과 같이 해리(dissociation)하여 평형이 유지된다.



이때, 만일 가열온도가 일정하게 유지된다면 열분해에 의해 생성되는 수증기 압력은 일정한 값을 가지게 된다. 이 현상은 상률(phase rule)로 설명이 가능하다. 즉  $\text{Ca(OH)}_2$ 가 열분해하여 식(3-1)이 성립한다면 고체  $\text{Ca(OH)}_2$ 는 일정한 비율로  $\text{CaO}$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 로 화합하고 있는 물질이다. 따라서 독립성분(component)의 수는  $\text{CaO}$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 로써 2개로 볼 수 있다. 또 평형에 있는 상(phase)의 수, P는  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ 로써 3개이기 때문에 자유도(degree of freedom) F는 W.Gibbs의 상률식으로부터  $F=1$ 이 된다.

$$F = C + 2 - P \dots\dots\dots (3-2)$$



즉 온도가 일정하면 열분해에 의하여 생기는 평형 수증기분압, 즉 분해압은 일정한 값을 가지게 된다. 역으로 말하면 압력이 일정한 경우에는 그 압력에 대응하는 온도가 정해지게 된다.

일반적으로 열역학에서는 자유에너지 (free energy)  $G$ , 엔탈피(enthalpy)  $H$ , 엔트로피 (entropy)  $S$ , 절대온도  $T$ 라고 하면  $G$ 는 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$G = H - TS \dots\dots\dots (3-3)$$

어떤 물질계가 처음상태 1에서 다음상태 2로 변화하는 경우에 각 상태를 첨가 1,2로 각각 나타내기로 한다. 또한 이 변화가 온도  $T$ 의 등온하에 일어난다고 하고, 이 의미를 윗첨자 °로 표현하면 다음과 같은 식으로 표시된다.

$$\begin{aligned} G_1^\circ &= H_1^\circ - TS_1^\circ \\ G_2^\circ &= H_2^\circ - TS_2^\circ \dots\dots\dots (3-4) \end{aligned}$$

두 상태에서 표준 자유에너지의 변화  $\Delta G^\circ$ 는 반응에 따른 열량  $\Delta H^\circ$ , 엔트로피의 변화  $\Delta S^\circ$ 라 두면 식(3-4)로 부터  $\Delta G^\circ = G_2^\circ - G_1^\circ = (H_2^\circ - H_1^\circ) - T(S_2^\circ - S_1^\circ)$ 가 된다. 여기서  $\Delta H^\circ = H_2^\circ - H_1^\circ$  및  $\Delta S^\circ = S_2^\circ - S_1^\circ$  이라고 하면 다음 식이 성립한다.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \dots\dots\dots (3-5)$$

한편 일정한 온도에서 평형이 유지되고 있는 반응계에서 반응진행에 따른 자유에너지의 증가하는 값  $\Delta G$ 는 다음과 같은 식으로 표시된다.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_p \quad \dots\dots\dots (3-6)$$

여기서 R은 기체상수이다.  $K_p$ 는 온도가 일정할 때 일정한 값을 갖는 평형상수이다. 평형일 경우에는 당연히  $\Delta G = 0$ 이므로 식(3-6)으로 부터 다음과 같은 식이 성립된다.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad \dots\dots\dots (3-7)$$

이 관계로 부터 다음식이 성립하게 된다.

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ - R \ln K_p} \quad \dots\dots\dots (3-8)$$

그런데 여기서는 불균일계 (heterogeneous system)를 생각하지 않기 때문에 기체의 분압만으로 나타낼 수 있는 것은 말할 필요도 없다. 따라서 온도 T가 일정하게 유지하므로  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  값이 정해지면 반응계를 둘러싸고 있는 분위기 압력을 감압하면 기체의 분압 즉  $K_p$ 를 변화하는 현상이 된다. 그러므로  $\ln K_p$ 의 값이 작아지게 되면 식(3-8)의 분모는 큰 값이 되므로 결국 온도 T의 값은 낮아지게 된다. 이는 열분해반응을 감압분위기에서 수행한다면 감압정도에 따라 평형온도의 저하가 되기 때문에 축열축진 또는 화학열펌프의 적용가능성을 나타내고 있는 것이다.

### 제 3 절 실험장치 및 방법

본 실험에서 사용한 실험장치의 개략도를 Fig.3-1에 도시하였다. 실험에 사용한 장치는 1차년도에서 언급한 TGA(Model : TGA30, Shimadzu Co., Ltd)로서 밀폐계에서 반응을 진행시키기 위하여 조금 개량된 형태이다. 실험장치내의 진공은 Fig.3-1에 도시된 바와 같이 반응기간 중에 계내의 진공도가 변화되지 않도록 하기 위하여 600cm<sup>3</sup>의 완충용기(buffer vessel)를 설치하였으며, 진공밸브를 통해 배기할 수 있도록 되어 있다. 진공도는 진공펌프를 작동시켜서 밸브조작에 의하여 일정한 압력유지가 가능하도록 된다. 이와 같이 개량한 실험장치의 특성은 반응실험 기간 중에 계내 압력이 변화되지 않음을 알 수 있었다.

본 실험에 사용한 시료는 평균입경이 7 $\mu$ m인 Ca(OH)<sub>2</sub> 특급시약(Junsei Co. Ltd)의 분말이었다. 실험방법은 먼저 약 10mg의 시료를 채취하여 정확하게 무게를 측정 한 후, 이를 TGA의 sample holder에 넣은 후, 반응계 내에서 일정한 진공도를 유지하기 위하여 진공펌프를 작동시켰다. 그런데 밀폐계의 실험은 등온에서 수행이 거의 불가능하므로 본 실험에서 다음과 같이 일정한 가열속도, 즉 비등온 실험을 실시하였다. 가열속도는 TGA의 자동온도 조절장치로 조절하였으며, Ca(OH)<sub>2</sub> 열분해에 의한 시료의 무게 감소는 반응이 끝날때까지 TGA에 의해 연속적으로 측정, 기록하였다. 또한 상압 및 감압상태 하에서의 반응특성을 비교, 분석하기 위하여 일부 등온실험도 수행하였다.

본 연구에서의 실험조건을 요약하면 다음과 같다.

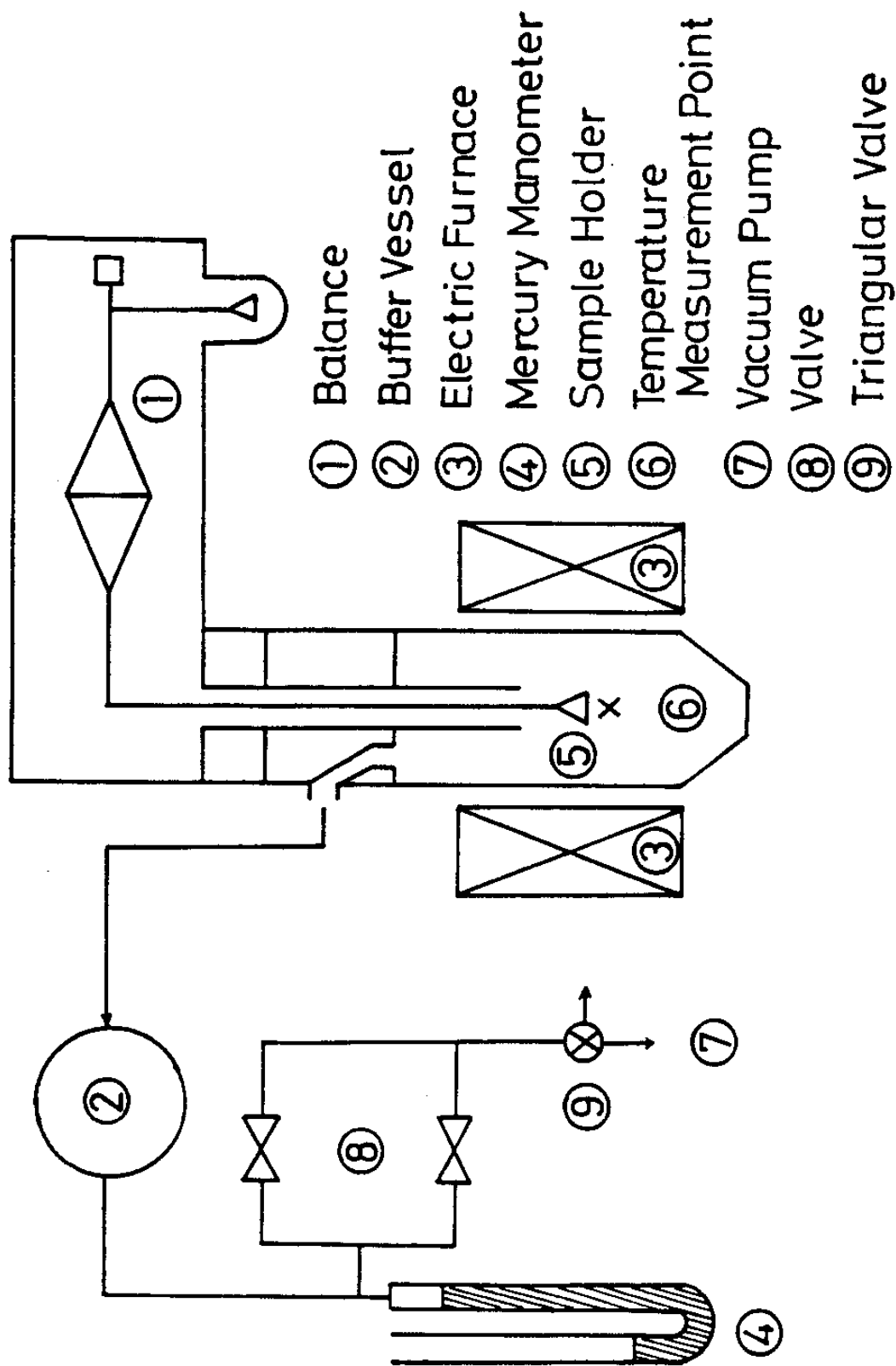


Fig.3-1 Schematic diagram of the experimental apparatus

온 도 : 상온 - 750K

가열속도 : 2, 5, 10 K/min

관계 습도 : 50 - 80 %

측정계내의 전압 (total pressure) : 0.023-1.0 (2.33-101.3kPa)

(본 장에서 전압(全壓)  $\pi$ 는 모두 대기압을 기준으로 무차원 압력항으로 나타내었다)

#### 제 4 절 실험결과 및 고찰

본 반응해석에 있어서  $\text{Ca(OH)}_2$  탈수반응의 전화율  $X_d$ 는 다음과 같은 식으로 나타내며 TGA로 측정한 무게변화로 부터 구해진다.

$$X_d = \frac{1 - W/W_0}{1 - M_{\text{CaO}}/M_{\text{Ca(OH)}_2}} \dots\dots\dots (3-9)$$

여기서 M은 분자량을 표시하며, W와  $W_0$ 는 각각 일정한 반응시간이 경과한 후의 시료무게와 초기 시료무게를 나타내고 있다.

##### 1. 등온에서의 $\text{Ca(OH)}_2$ 탈수반응

Fig.3-2는 반응온도가 620K인 등온조건하에서 밀폐계 (total pressure  $\pi=1.0$ , 수증기분압  $P \approx 0.0$ )와 질소가스를 흘러보내는 개방계 (수증기분압  $P \approx 0.0$ )의  $\text{Ca(OH)}_2$  탈수반응 실험결과를 도시한 것이다. 본 등온 실험에서 밀폐계의 경우는 설정온도에 도달하기 전에 반응이 진행되는 경우가 있으므로 먼저 주어진 전압에 대한  $\text{Ca(OH)}_2$  열분해 개시온도를

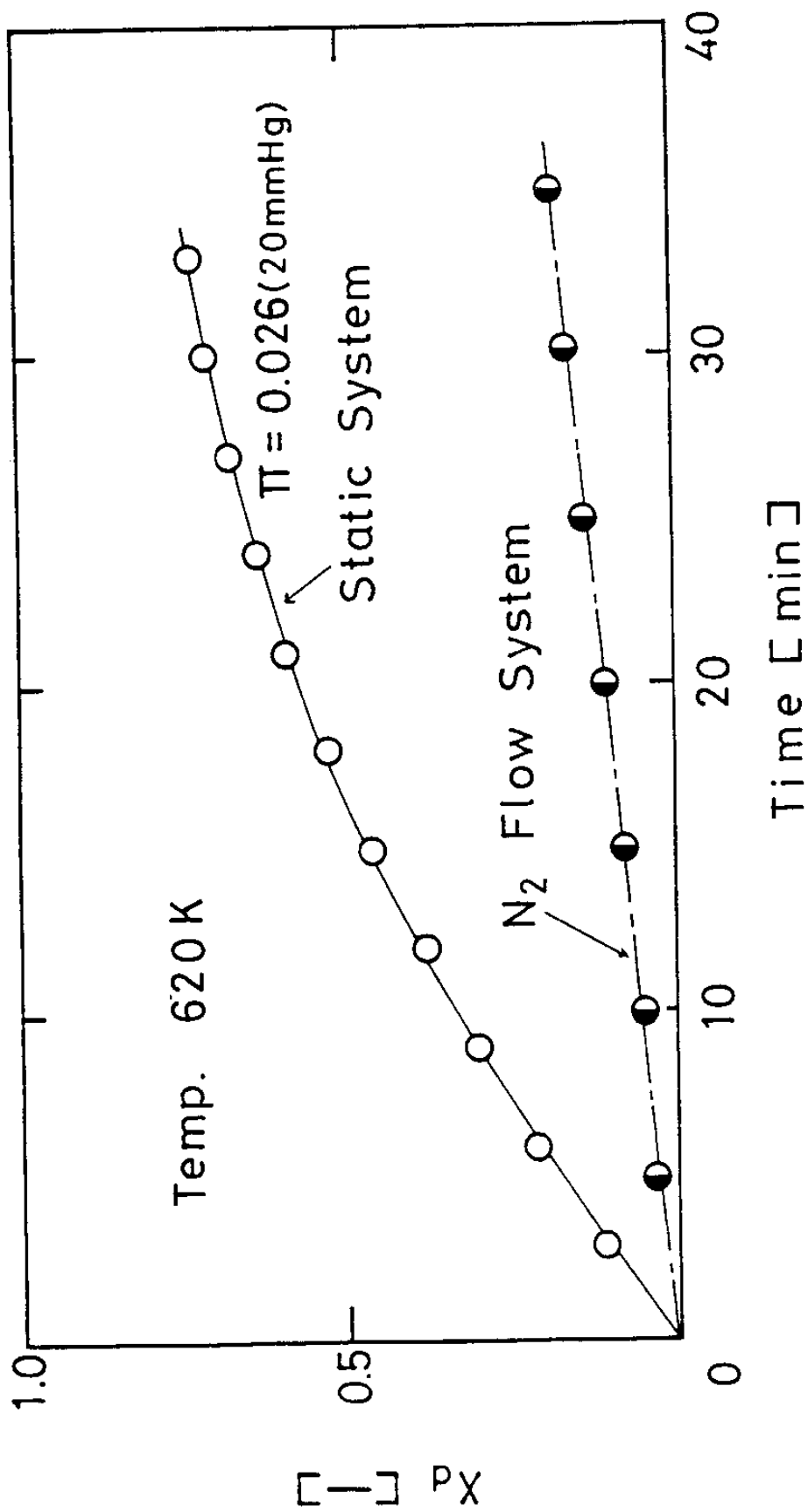


Fig.3-2 Comparison of the reaction rate in a reduced pressure condition with that N<sub>2</sub> flow system

예비실험에 의해 구하지 않으면 안된다.

반응온도가 주어진 전압(全壓) 조건하에서 이미 얻은 반응개시온도 보다 약 5K정도 낮은 온도까지 가열·승온시킨 후 빠른 가열속도로 설정하였다. 반응개시 온도보다 약 5K정도 낮게 설정하는 이유는 가급적 반응이 일어나지 않고 짧은 시간에 설정하는 반응온도까지 올리기 위한 것이다. Fig.3-2로 부터 반응계내 전압을 감압시킴으로써  $\text{Ca(OH)}_2$ 의 열분해속도가 질소가스를 흘러보내는 개방계(open system)보다 정지된 밀폐계(closed system)가 상당히 빨라진다는 것을 알 수 있다. 질소유통계 즉 개방계의 결과는 반응물질의 고체내부 및 입자와 유체간의 물질전달 저항이 존재하지 않는다는 화학반응 율속(chemical reaction control) 조건에서의 실험데이터이다.

Fig.3-3은 계내의 전압을 매개변수( $\pi=1.0 \sim 0.039$ )로 하여 도시하였다. 이때의 조건은 공기중의 수증기분압 즉 초기 수증기분압  $P_i=0.02$ , 반응온도 679 K이었다. 공기중의 수증기분압은 습도계(hygrometer)를 사용하여 측정하였으며, 습도가 조절된 실험실에서 실험을 수행하였다. 이 그림에서 도시된 바와 같이 전압  $\pi$ 가 감소할수록  $\text{Ca(OH)}_2$ 의 반응속도는 빨라진다는 사실을 정성적으로 알 수 있다. 또한  $\text{Ca(OH)}_2$ 의 탈수반응 속도는 밀폐계내의 전압감소에 따라 증가되며, 전압  $\pi$ 가 0.128이하로 감압시킬 경우에는 질소가스를 흘러 보내는 개방계의 경우보다 빨라진다는 사실을 Fig.3-3으로 부터 알 수 있다.

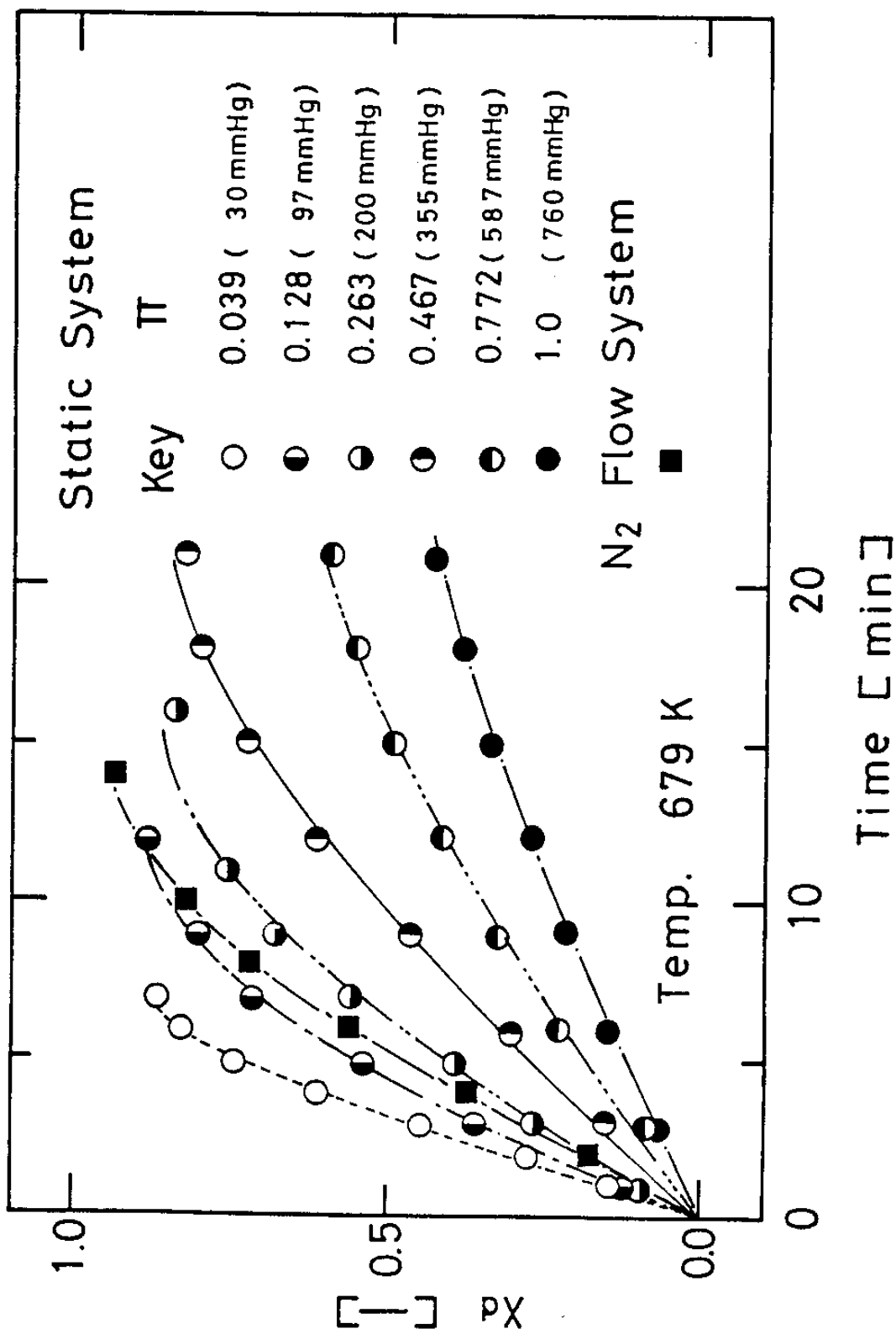


Fig.3-3 Reaction rate of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in various reduced pressure of static system and  $\text{N}_2$  flow system



## 2. 비등온에서의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 열분해반응

감압상태의 등온실험에 있어서 주어진 반응온도가 고온인 경우에는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  시료를 일정한 반응온도까지 설정하는 과정에서 상당량의 시료가 반응이 진행된다. 따라서 이 결과를 사용하여 반응해석을 수행하는 것은 정확도가 상당히 떨어지기 때문에 곤란하다. 따라서 감압상태에서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  열분해 반응속도의 해석은 비등온 반응에 근거를 두어 행하기로 하였다.

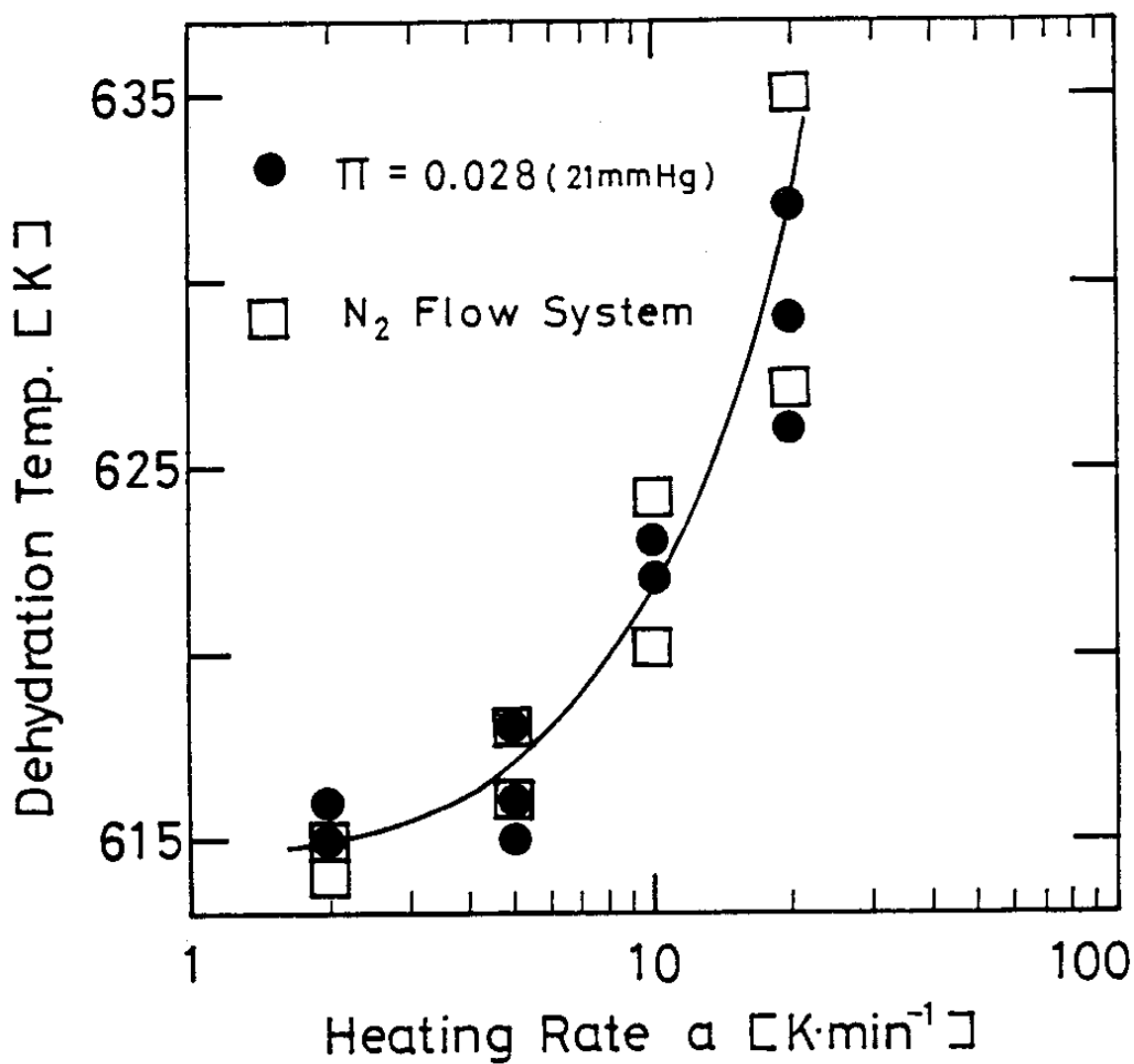
### 가. 반응 개시온도

비등온 반응실험의 첫번째 단계는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  열분해 반응이 일어나는 온도 즉 반응 개시온도를 알아둘 필요가 있다. Fig.3-4는 가열속도에 따른 겔보기 반응 개시온도의 변화를 나타내었다. 여기서 겔보기 반응 개시온도라는 것은 일정한 가열속도로서 시료를 가열해 갈때 기록상에서 시료의 무게변화가 생기는 가시점의 온도를 편의상 겔보기 반응 개시온도라고 하였다. Fig.3-4에서는 감압상태 및 질소를 흘려 보내는 개방된 상태로 나타내었으며 수증기의 분압은 거의 0(zero)에 가깝다.

이 그림으로 부터 가열속도가 커짐에 따라 겔보기 반응 개시온도는 고온영역으로 이동되고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 가열속도차에 따른 반응개시 온도가 변화하는 이유는 아직까지 확실하지 않다. 이에 대한 언급을 여기서는 논의하지 않기로 한다.

본 장에서는 반응해석을 수행함에 있어서 Sohn 등<sup>9,10</sup>의 비등온 반응실험 등을 참고로 해서 5K/min를 중심으로 2K/min, 10K/min의 가열속도로 수행기로 하였다.

Fig.3-5는 밀폐반응기 내에서의 겔보기 반응개시 온도와 수증기 분압



**Fig.3-4 Effects of heating rate on initiation temperature of reaction**

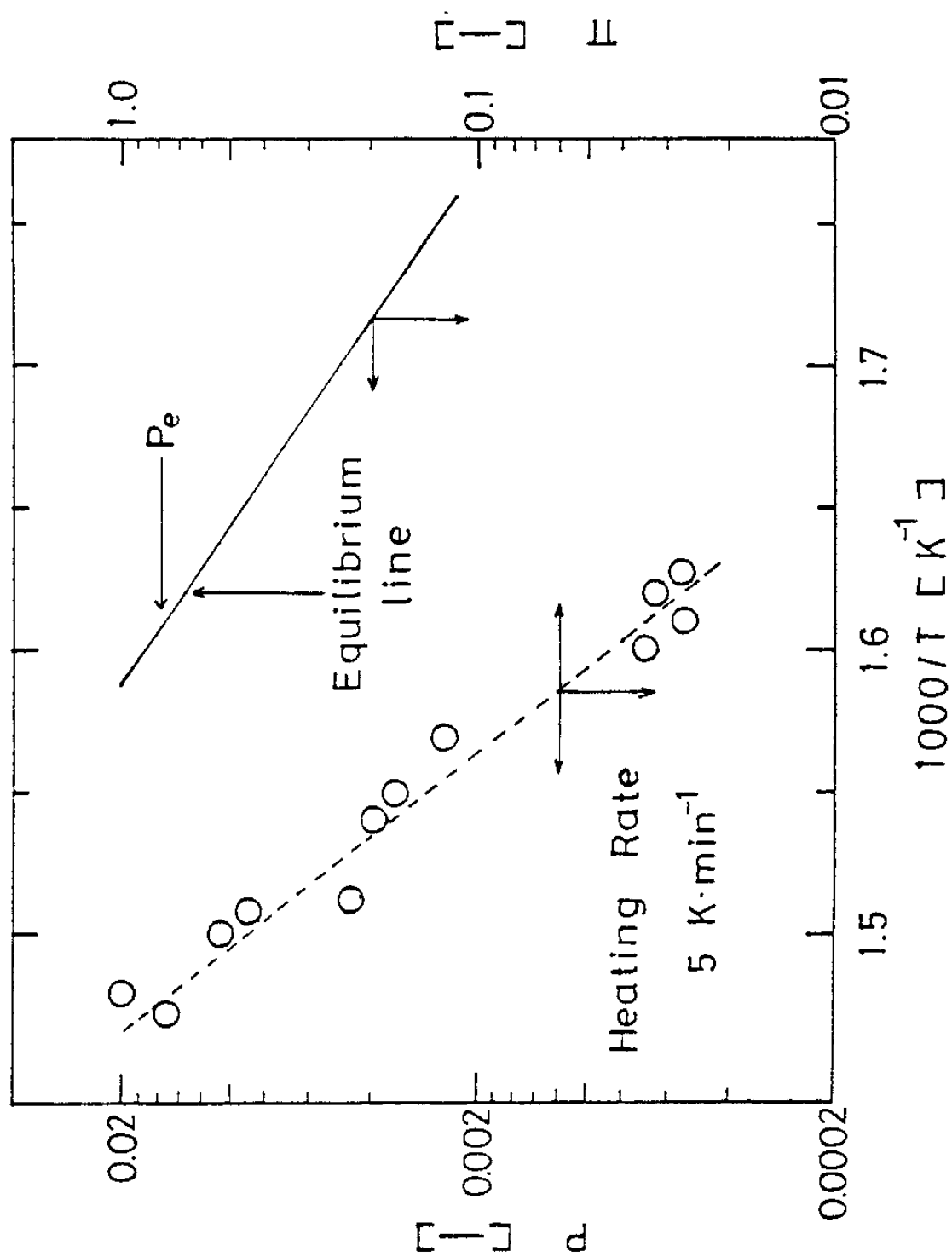


Fig.3-5 Relation between pressure and temperature under static system

과의 관계를 도시하였다. 반응기 내의 수증기 분압은 Fig.3-3 에서와 같은 방법으로 조절하였으며, 가열속도는 5K/min으로 하였다. 또한 Fig.3-5에서는 Halstead 등<sup>11)</sup>이 결정한 반응평형도 함께 도시하였다. 이 그림으로 부터 반응은 실제 Halstead 등의 반응평형 근방에서는 매우 느리기 때문에 평형온도 보다 높은 온도에서 진행됨을 알 수 있다. 즉 반응평형 온도는 수증기 분압  $P_e$ 가 0.02일때 약 630K이지만  $\text{Ca(OH)}_2$ 의 열분해가 시작하는 온도는 반응평형 보다 50K 높은 약 678K이다. 그리고 계내의 압력을 감소시킴으로써 반응온도가 현저하게 저하됨은 제 2절에서 열역학적으로 설명한 부분을 실험적으로 확인한 것이다.

이상은 겉보기 반응개시온도가 가열속도 또는 계내의 감압도에 대하여 다른 점을 전제로 하여 설명하였으며, 앞으로는 주로 반응이 개시되어 끝날 때 까지의 해석을 하고자 한다.

#### 나. $\text{Ca(OH)}_2$ 의 열분해 반응속도

Fig.3-6은 전압  $\pi$ 를 매개변수로 하여 가열속도가 5K/min일때 비등온실험에서 얻은 결과의 일부를 나타낸 것이다. 또 이 그림에는 질소가스를 흘러 보내는 개방계 ( $\pi=1.0$ ,  $P=0.0$ )의 결과도 함께 나타내었다. 겉보기 반응개시온도는 Fig.3-5에서 얻은 결과와 같이 Fig.3-6에서도 계내의 감압에 비례하여 낮아짐을 알 수 있다.

또한 반응속도는 전압  $\pi$ 가 0.034 이하로 감압시켰을때 개방계보다 더욱더 빨라짐을 알 수 있다. 본 장에서는 이와 같은 실험결과를 이용하여 다음과 같은 반응속도를 해석하기로 하였다.

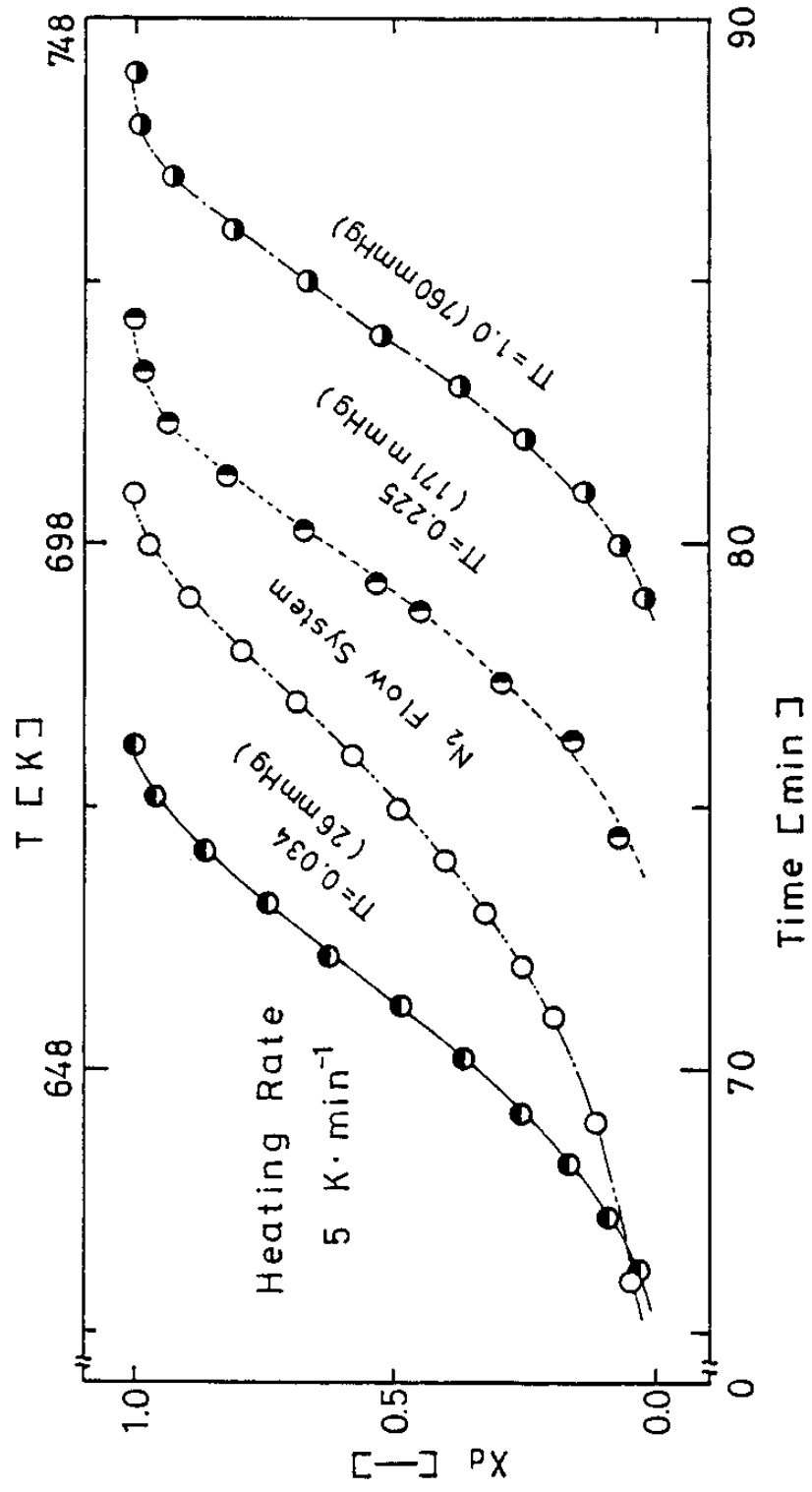


Fig.3-6 Plots of  $x_a$  vs. time obtained under a constant heating rate of 5 K/min

다. Ca(OH)<sub>2</sub> 열분해 반응속도 해석

다음의 반응속도식, 식 (3-10)은 감압하에서 Ca(OH)<sub>2</sub> 열분해 반응속도식을 결정하기 위하여 1차년도에 보고한 grain model을 근거로 하여 일반화해서 나타낸 것이다. 반응속도는 Ca(OH)<sub>2</sub>의 고체 반응물에 대하여 m차, 수증기분압차에 대하여 n<sub>d</sub> 차로 가정하였다.

$$\frac{dX_d}{d\theta} = k_d(1-X_d)^m (P_e - P)^{n_d} \dots\dots\dots (3-10)$$

여기서 k<sub>d</sub>는 반응속도 상수이며, P<sub>e</sub>는 반응평형 압력을 나타낸다. 반응평형압 P<sub>e</sub>는 Halstead 등<sup>11)</sup>에 의하면 다음과 같은 Arrhenius 형의 관계식으로 표시된다.

$$P_e = 8.89 \times 10^6 \exp(-1.042 \times 10^5 / R_g T) \dots\dots\dots (3-11)$$

(1) 고체반응물 농도의 영향

우선 식 (3-10)에서 반응차수 m을 결정하기 위한 조건은 수증기 분압 P를 거의 0(P≃0.0) 또는 P<sub>e</sub>보다 매우 낮게 (P≪P<sub>e</sub>) 조정하는 것이다. P<sub>e</sub>≫P의 조건으로 부터 식 (3-10)은 반응속도상수 k<sub>d</sub>, 반응평형압 P<sub>e</sub>에 대하여 식 (3-12) 및 식 (3-13)의 관계를 사용함으로써 식 (3-14)와 같이 간단히 된다.

$$P_e = A \cdot \exp(-E_p / R_g \cdot T) \dots\dots\dots (3-12)$$

$$k_d = A' \exp(-E_k / R_g \cdot T) \dots\dots\dots (3-13)$$

$$\frac{dX_d}{d\theta} = A'' \cdot \exp(-E_t / R_g \cdot T) (1-X_d)^m \dots\dots\dots (3-14)$$

여기서  $A$ 와  $A'$ 는 빈도인자 (frequency factor)이고,  $E_p$ 와  $E_k$ 는 활성화 에너지 (activation energy)이다. 식 (3-14)에서  $A''$ 와  $E_t$ 는 각각  $A'' = A^{nd} \cdot A'$  및  $E_t = nE_p + E_k$ 으로 다시 쓴 것이다.

지금 비등온 반응해석은 Freeman 등<sup>12)</sup>의 방법을 적용하며, 시료온도  $T$ 를 초기온도  $T_i$ 로 부터 일정한 가열속도,  $a(K/min)$ 로 가열하는 경우에는 다음 식으로 표시할 수 있다.

$$T = T_i + a\theta \quad \dots\dots\dots (3-15)$$

식 (3-15)를 식 (3-14)에 대입한 후 양변에 대수를 취하면 다음식이 성립한다.

$$\ln\left(\frac{dX_d}{dT}\right) = \ln\left(\frac{A''}{a}\right) - \frac{E_t}{R_g T} + m \cdot \ln(1-X_d) \quad \dots\dots\dots (3-16)$$

열분석 곡선상의 임의의 2점에서  $dX_d/dT$ ,  $(1-X_d)$  및  $T$ 의 값을 구하고 이들의 값을 식 (3-16)에 대입한다. 특히  $dX_d/dT$ 의 값은  $X_d$ 와  $T$ 의 곡선의 접선에 해당되기 때문에 상관식을 도출하여 미분에 의해 쉽게 구할 수 있다. 이때 두 값의 차를 기호  $\Delta$ 로 표시하여 나타내면 다음과 같은 식을 얻는다.

$$\frac{\Delta \ln\left(\frac{dX_d}{dT}\right)}{\Delta \ln(1-X_d)} = m - \frac{E_t}{R_g} \cdot \frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \ln(1-X_d)} \quad \dots\dots\dots (3-17)$$

식 (3-17)에서  $E_t/R_g$  및  $m$ 의 값은  $\{\Delta \ln(dX_d/dT)/\Delta \ln(1-X_d)\}$  vs.  $\{\Delta(1/T)/\Delta \ln(1-X_d)\}$ 의 그래프를 그리면 직선의 기울기로부터  $E_t/R_g$ , 절편으로부터 반응차수  $m$ 을 구할 수 있다.

이상과 같은 방법으로  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  열분해 반응을 비등온으로 해석할 경우에는 먼저 해석법의 타당성을 확인할 필요가 있다. 따라서 여기서는 1차년도에 이미 보고한 질소가스 유통계에 대하여 등온반응 해석에서 얻은  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  열분해 탈수반응의 반응차수  $m$ 에 관한 재현성을 검토하고자 한다.

Fig.3-7은 Fig.3-6에 도시한 화학반응 율속하에서 반응이 진행되는 질소가스 유통계 ( $P \approx 0.0$ )로서 식(3-17)의 관계를 사용하여 정리해서 나타낸 것이다. 여기서 반응속도  $dX_d/dT$ 는  $X_d$  vs.  $T$  곡선을 최소자승법(least square method)으로 상관식을 만들어서 이를 수치 미분해서 구하였다. 이 그림에서 절편으로부터 반응차수  $m$ 을 구하면  $m \approx 0.67$ 이 되고, 이 값은 1차년도 최종보고서에서 보고한 등온반응 해석에서 grain model 을 근거로 하여 얻은 반응차수  $m=2/3$ 와 잘 일치한다는 것을 알 수 있다. 따라서 이와 같은 반응해석법의 타당성을 확인한 다음 식(3-17)의 관계를 사용하여 정지된 반응시스템에 대해서도 반응차수  $m$ 을 결정하기로 하였다.

Fig.3-8은 앞의 Fig.3-7과 같은 방법으로  $\{\Delta \ln(dX_d/dT)/\Delta \ln(1-X_d)\}$  vs.  $\{\Delta(1/T)/\Delta \ln(1-X_d)\}$ 으로 도시한 것이다. 이 결과의 조건은 전압  $\pi$ 가  $\pi=0.026, 0.032, 0.034$ 로서 수증기 분압  $P$ 가  $P \approx 0.0$ 으로 볼 수 있을 것이다. 따라서 이 그림에서 절편으로부터 반응차수  $m$ 을 구해보면  $m \approx 0.0$ 이 되므로 본 실험범위 내에서는 우선 반응차수  $m$ 이  $m=0$ 이라고 볼 수 있다. 이 결과로 부터 밀폐된 정지계에 있어서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  열분해 탈수반응 속도는 고체물질에 대하여 0차로 반응이 진행되고 고체 반응물의 입자 주위의 적막을 통한 수증기 확산이 지배적으로



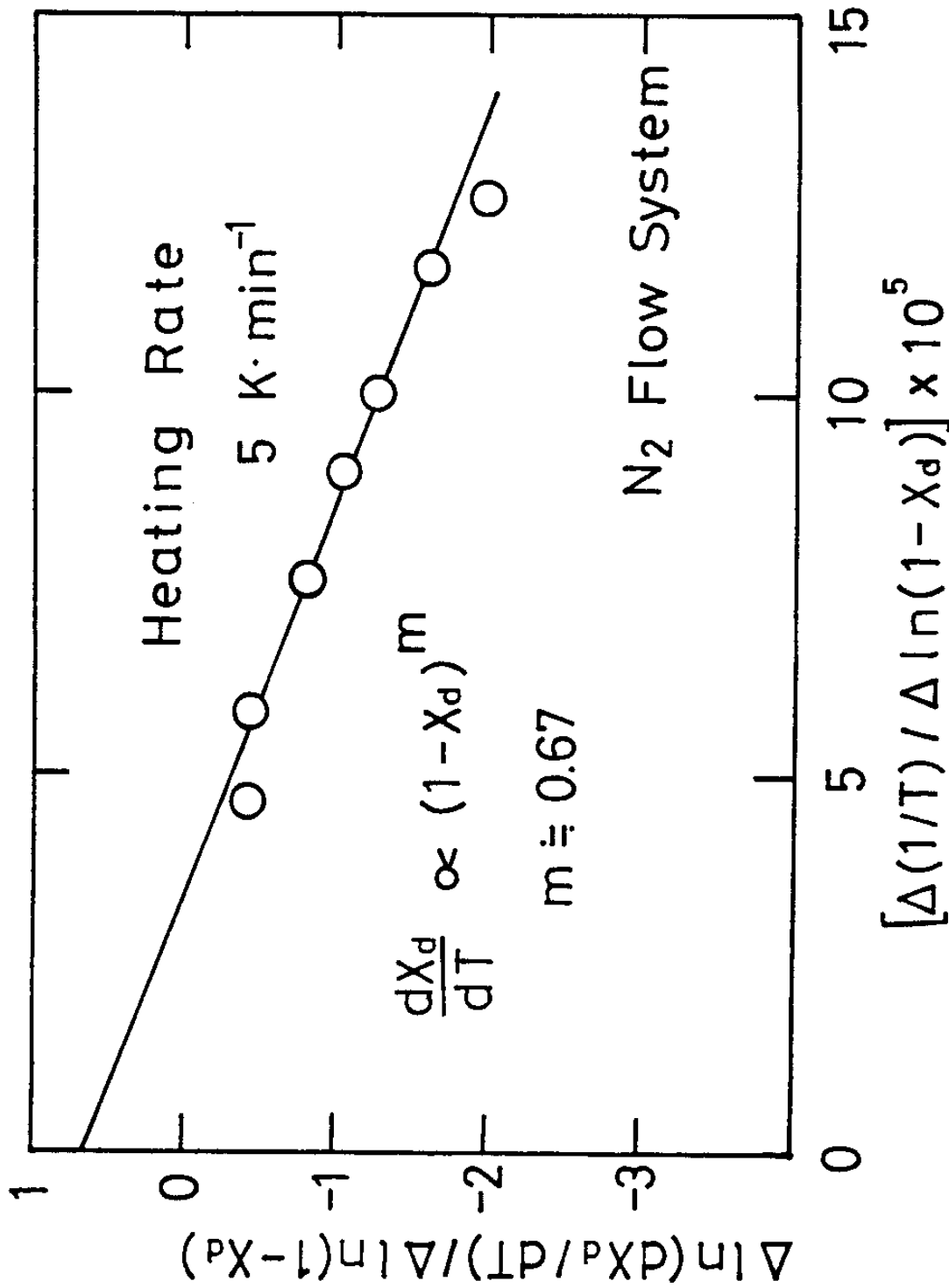


Fig. 3-7 Plots of  $\Delta \ln(pX_p/DT) / \Delta \ln(1-X_d)$  vs.  $[\Delta(1/T) / \Delta \ln(1-X_d)] \times 10^5$

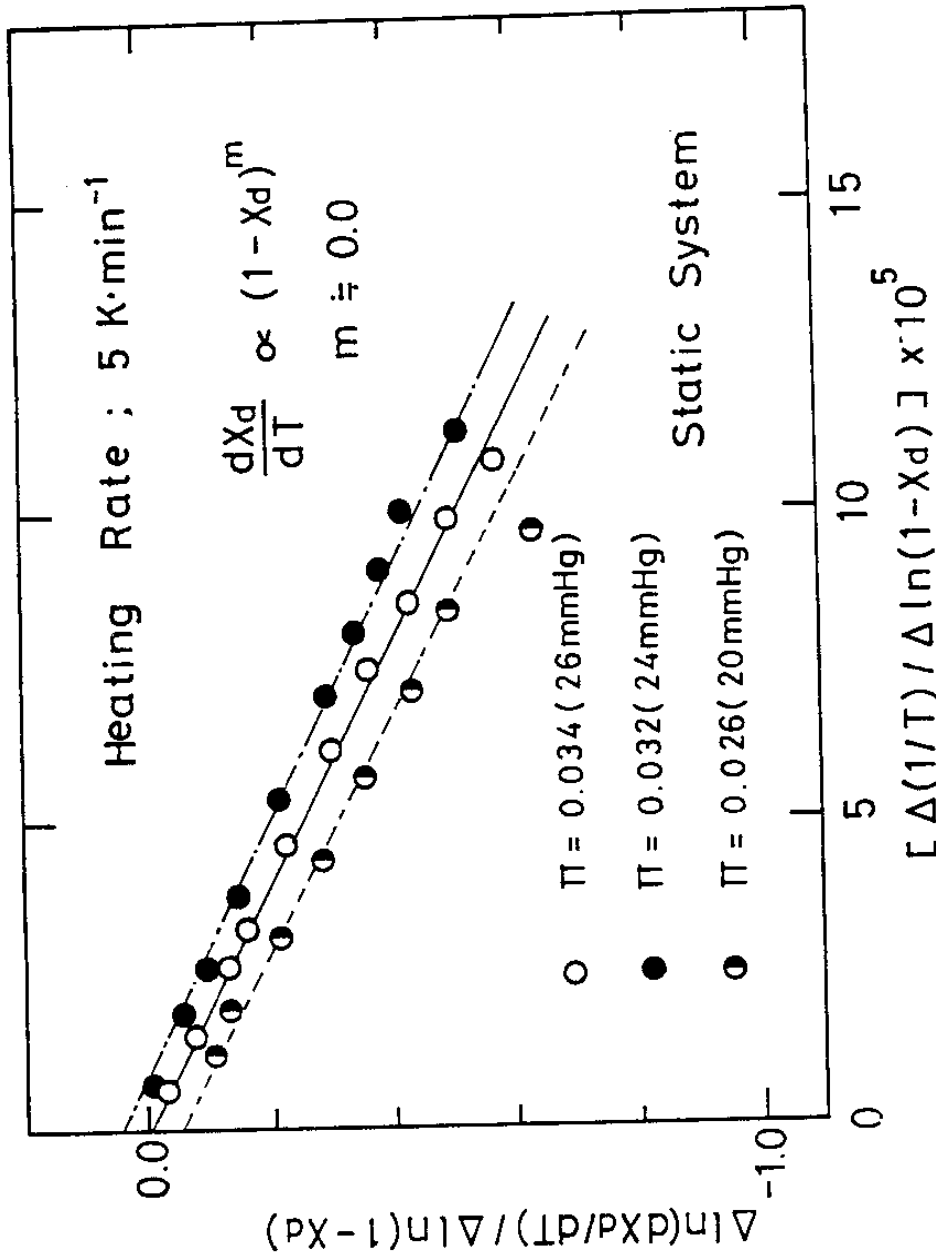


Fig.3-8 Plots of  $\Delta \ln(dX_d) / \Delta \ln(1-X_d)$  vs.  $\Delta(1/T) / \Delta \ln(1-X_d)$

된 것으로 생각된다.

(2) 수증기 분압의 영향

앞에서 설명한 바와 같이 정지계에 있어서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  열분해 탈수반응은 격막을 통하여 생성된 수증기 확산이 지배적일 것으로 추측되므로 여기서는 식(3-10)의 반응속도상수  $k_d$ 를 우선 겉보기 반응속도상수  $k_{d,s}$ 로 나타내고,  $m=0$ 라고 한다면 식(3-10)은 다음과 같은 식으로 바뀌 쓸 수 있다.

$$\frac{dX_d}{dT} = \frac{k_{d,s}}{a} \Delta P^{n_d} \dots\dots\dots (3-18)$$

여기서  $a$ 는 가열속도이고,  $\Delta P$ 는  $\Delta P = P_e - P$ 이며,  $n_d$ 는  $\Delta P$ 에 관한 반응차수로써 다음과 같이 결정하였다.

Fig.3-9는 Fig.3-8에 도시된 정지계의 실험데이터를 이용하여  $\ln(dX_d/dT)$  vs.  $\ln \Delta P$ 의 관계로 나타낸 것이다. 이 그림에 나타낸 바와 같이 반응속도  $dX_d/dT$ 는 전압  $\pi$ 를 parameter로 해서 나타낼 때 모두  $\Delta P$ 에 비례하고 있으며,  $\ln(dX_d/dT)$  vs.  $\ln \Delta P$  사이에는 직선관계가 성립한다. 이들 직선의 기울기로 부터 반응차수  $n_d$ 를 구해보면, 반응온도가 620-740K 범위에서는 전압  $\pi$ 에 거의 관계없이  $n_d=0.5$ 로 거의 일정한 값을 얻을 수 있다. 따라서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  열분해 탈수속도는 수증기 분압차  $\Delta P$ 의 0.5 차에 비례한다는 것을 알았다. 이와 같이 감압상태에서 밀폐된 정지반응계에 있어서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 열분해 탈수반응속도가  $\Delta P$ 의 0.5 차로 비례한다는 물리적 요인은 현상태에 확실치 않으나 앞으로 적용범위 등에 대하여 검토할 필요가 있다.

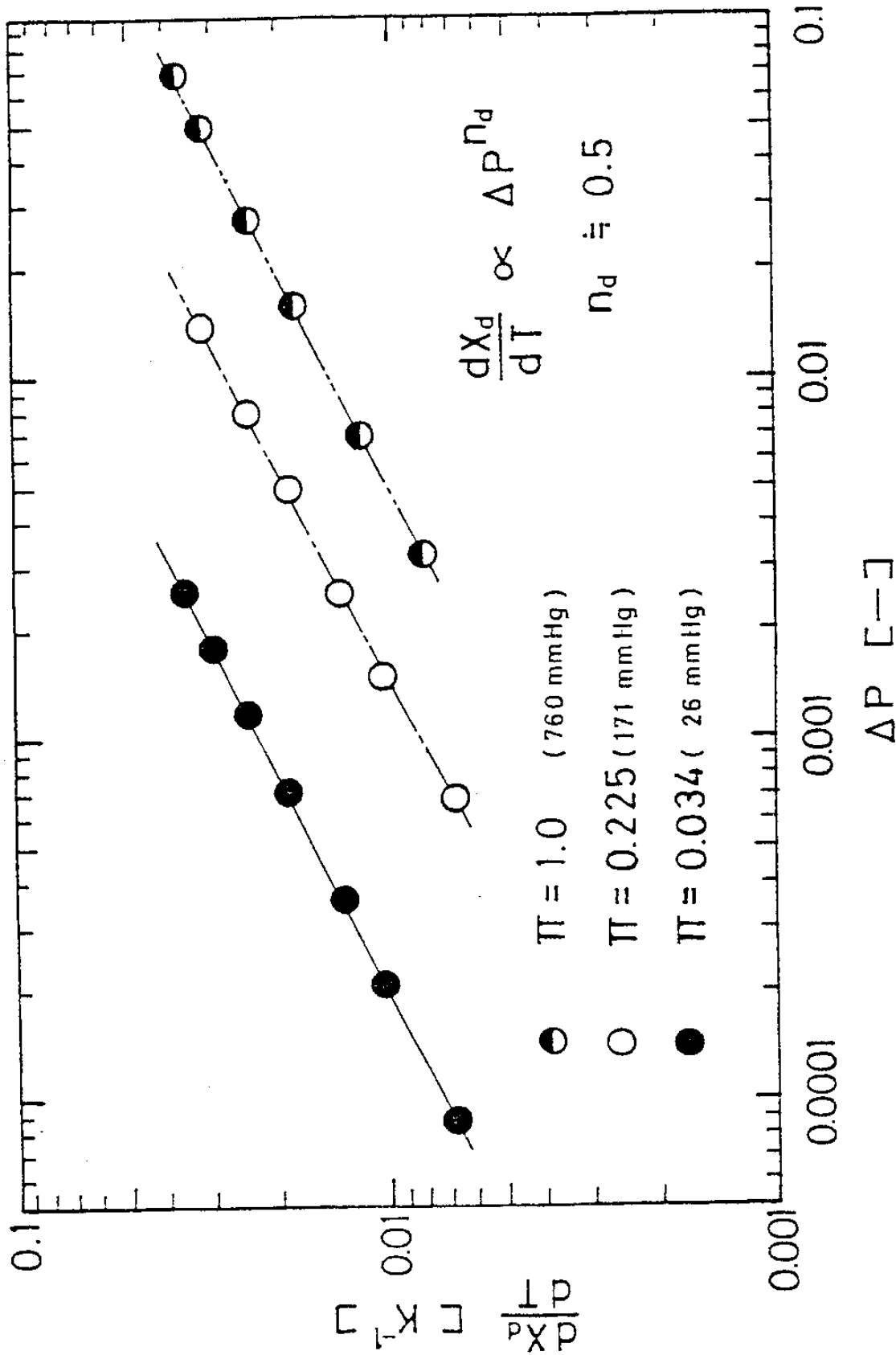


Fig.3-9 Plots of  $dX_d/dT$  vs.  $\Delta P$

### (3) 겉보기 반응상수 결정

겉보기 반응속도상수  $k_{d,s}$  는 Fig.3-9의 절편값으로 구할 수 있다. 그러나 여기서는 식(3-18)에서 Fig.3-6에 도시한 실험데이터를 대입하여 구하였으며, 구한 값  $k_{d,s}$  의 일부를 Fig.3-10에 나타내었다. Fig.3-10에 도시한 바와 같이  $k_{d,s}$  값은 반응온도에 관계없이 거의 일정한 값을 취하고 있으나 계내 전압에 따라 값의 차이가 있음을 알 수 있을 것이다.  $k_{d,s}$  와  $\pi$ 와의 관계를 더욱더 상세하게 검토하기 위하여 Fig.3-11에는 승온속도 2-10k/min에서 얻은 결과를  $k_{d,s}$  와  $\pi$ 와의 관계로 나타내었다. 이 그림으로 부터 본 실험범위 내에서는 승온속도 또는 계내의 수증기 분압과 관계없이  $k_{d,s}$  와 사이에는 거의 일정한 상관관계가 성립한다.  $k_{d,s}$  의 값은 진공도  $\pi$ 에 비례하여 커진다는 것, 즉 계가 진공에 가까워질수록 커짐을 알 수 있다.

그러나 앞서와 같이 얻은  $k_{d,s}$  및 반응차수가 타당성이 있는지 없는지를 확인할 필요가 있다. 즉 지금까지 얻은  $k_{d,s,m}$  및  $n_d$ 의 값을 사용하여 식(3-10)으로 부터 전환율  $X_d$ 와 온도  $T$ 와의 관계를 구해서 실험결과와 계산결과의 비교한 예를 Fig.3-12에 도시하였다. 이 그림에서 실선(solid line)은 식(3-10)을 Runge-Kutta-Gill의 방법에 의해 구한 계산결과이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 본 실험조건하에서는 승온속도 및 반응계내의 전압에 관계없이 계산결과는 실험결과를 비교적 잘 재현시키고 있다. 그러므로 본 연구에서 구한 반응속도식은 타당성이 입증되었다고 생각한다.

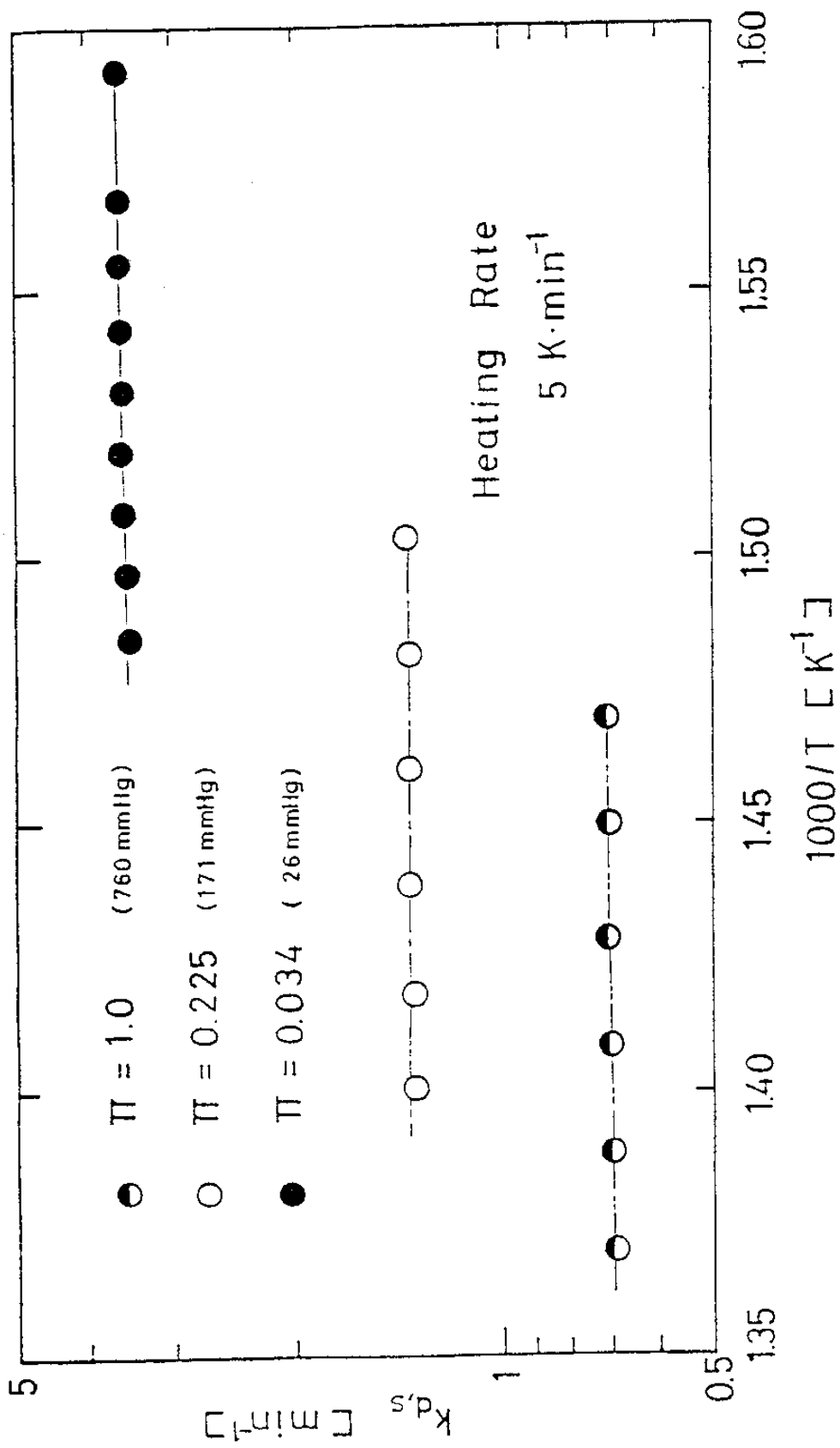


Fig.3-10 Plots of  $k_{d,s}$  vs.  $1/T$

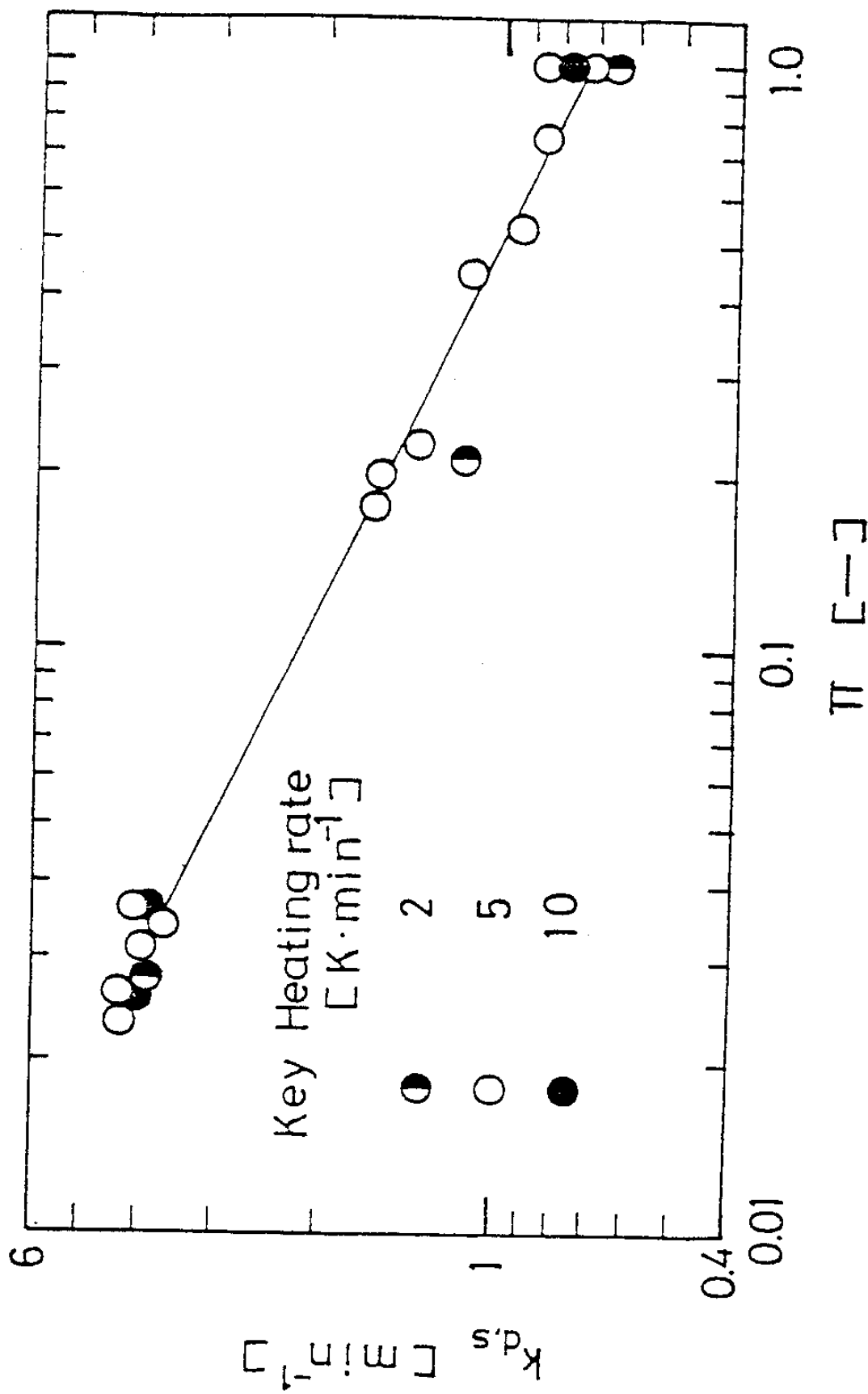


Fig.3-11 Plots of  $k_{d,s}$  vs.  $\pi$

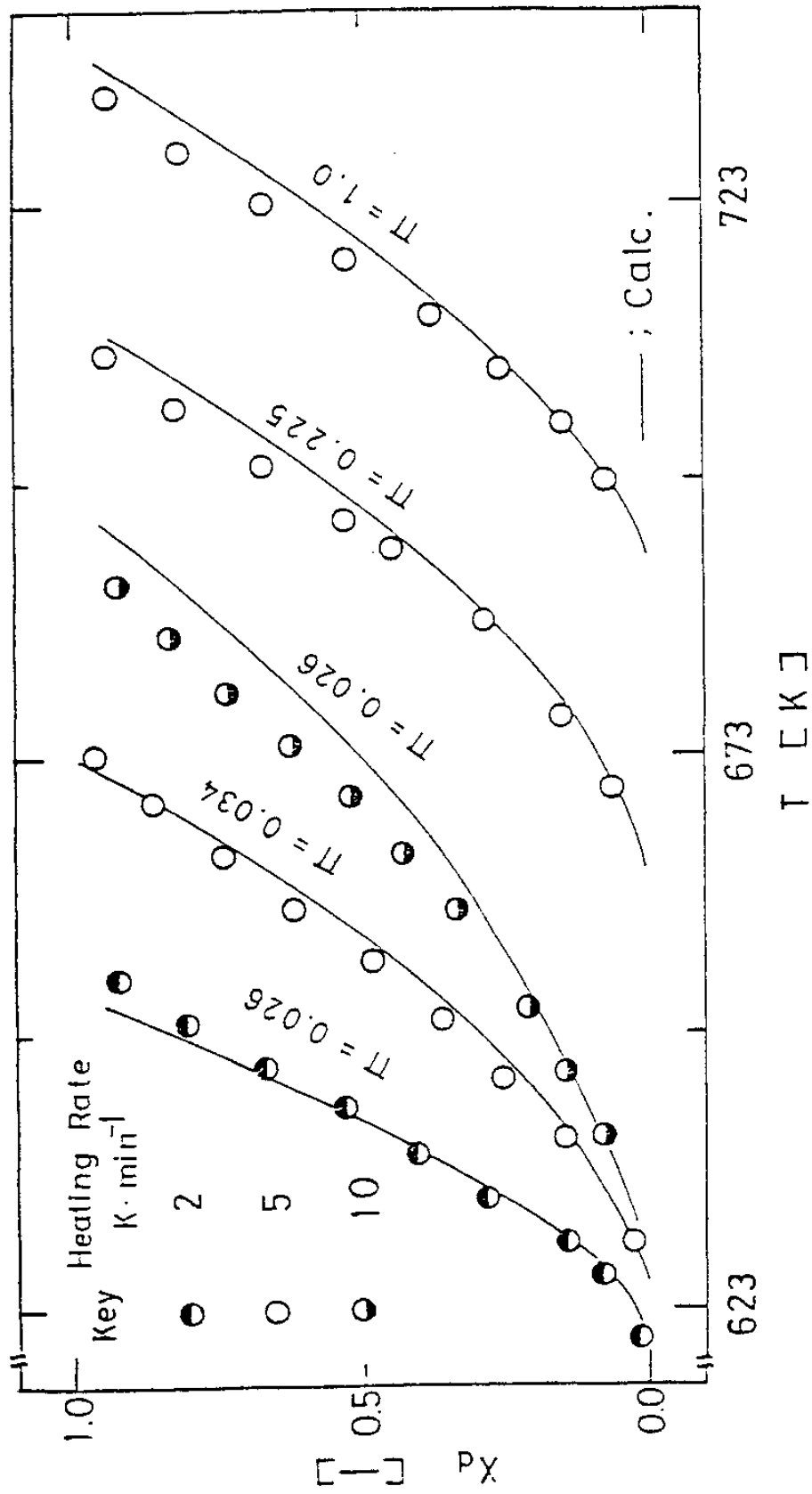


Fig.3-12 Comparisons of the calculated results with the measure data



## 제 5 절 결 론

본 장에서는 감압상태에서 정지된 밀폐반응시스템 중의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  열분해 탈수반응에 대하여 TGA를 사용하여 실험하였으며, 공학적인 관점에서 비등온 반응해석을 시도한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 열분해 반응의 개시온도는 반응계내의 수증기 분압의 감소에 따라 반응온도가 저하된다.
2. 반응속도는 반응계내의 전압 또는 수증기 분압을 감소시킴으로써 증가한다.
3. 정지반응계에서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  열분해 반응속도식에 대한 결과는 아래와 같다.
  - 가. 고체 반응물질에 대한 반응차수는 0 차이다.
  - 나. 수증기 분압차에 대한 반응차수는 0.5 차에 비례한다.
  - 다. 겉보기 반응속도 상수는 반응온도에 관계없이 일정하다.
  - 라. 반응계내를 감압시키므로써 반응속도가 크게 되므로 축열촉진 효과가 있다.
4. 화학열펌프로 이용할 경우 축열과정 즉 재생과정은 반응시스템을 감압하므로써 축열온도의 저하(또는 축열촉진)효과가 있으므로 감압상태에서 운전이 필요하다.

## 제 4 장 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 계 반응을 이용한 축열식 열교환기의 방열특성

### 제 1 절 서 론

본 장에서는 축열 및 반응열 회수에 관한 연구를 수행함에 있어서 중요할 것으로 생각되는 여러가지 연구항목중  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 계 화학반응을 축열식 열교환기 장치에의 응용 및 화학열펌프의 기본 특성을 얻을 목적으로 장치내 반응기(reactor)에서의 방열특성에 대하여 연구를 수행하였다.

일반적으로 여러가지 축열법 중 자갈(pebble) 또는 세라믹 등과 같이 현열 축열재를 이용하는 연구로는 축열 및 방열시의 과도온도응답(transient temperature response) 특성<sup>13-16)</sup> 최적변환시간(optimum change over time)<sup>17)</sup> 등에 관하여 수학적 모델링에의 검토와 여러가지 종류의 축열조에 관한 연구<sup>18-21)</sup>가 수행되고 있다. 이 현열 축열장치는 이미 오래전부터 실용화되어 이용되어 왔으며, 최근에는 유기 또는 무기 화합물의 상변화를 이용하는 축열 즉 잠열축열에 대하여 축열재의 탐색과 개발을 추진하여 축열장치에 대한 개발연구가 활발히 추진되고 있다. 예를 들면 나프탈렌(naphtalene)을 사용한 잠열축열 캡슐(capsule)<sup>22-24)</sup>, 구캡슐 잠열축열조<sup>25)</sup>, polyethylene<sup>26)</sup> 및 용융염을 이용한 열교환 방식의 잠열 축열장치 등이 현재 검토되고 있다.

한편 가열 열화학 반응사이클을 이용하는 축열법은 열에너지가 화학물질

로 변환되어 저장되므로 상온에서도 특별한 단열을 필요로 하지 않는다. 이 축열방법은 일반적으로 화학 반응열이 현열 또는 잠열에 비하여 상대적으로 현저하게 크기 때문에 다른 축열방식에 보다 많은 잇점과 잠재력을 갖는다. 따라서 이 축열방식의 연구개발에 있어서는 근본적으로 축열요소반응의 반응특성 실험, 더우기 축열 및 방열에 수반되는 축열장치 내부에서 반응에 따라 생기는 열 및 물질의 동시전달 현상이 중요할 것으로 생각된다.

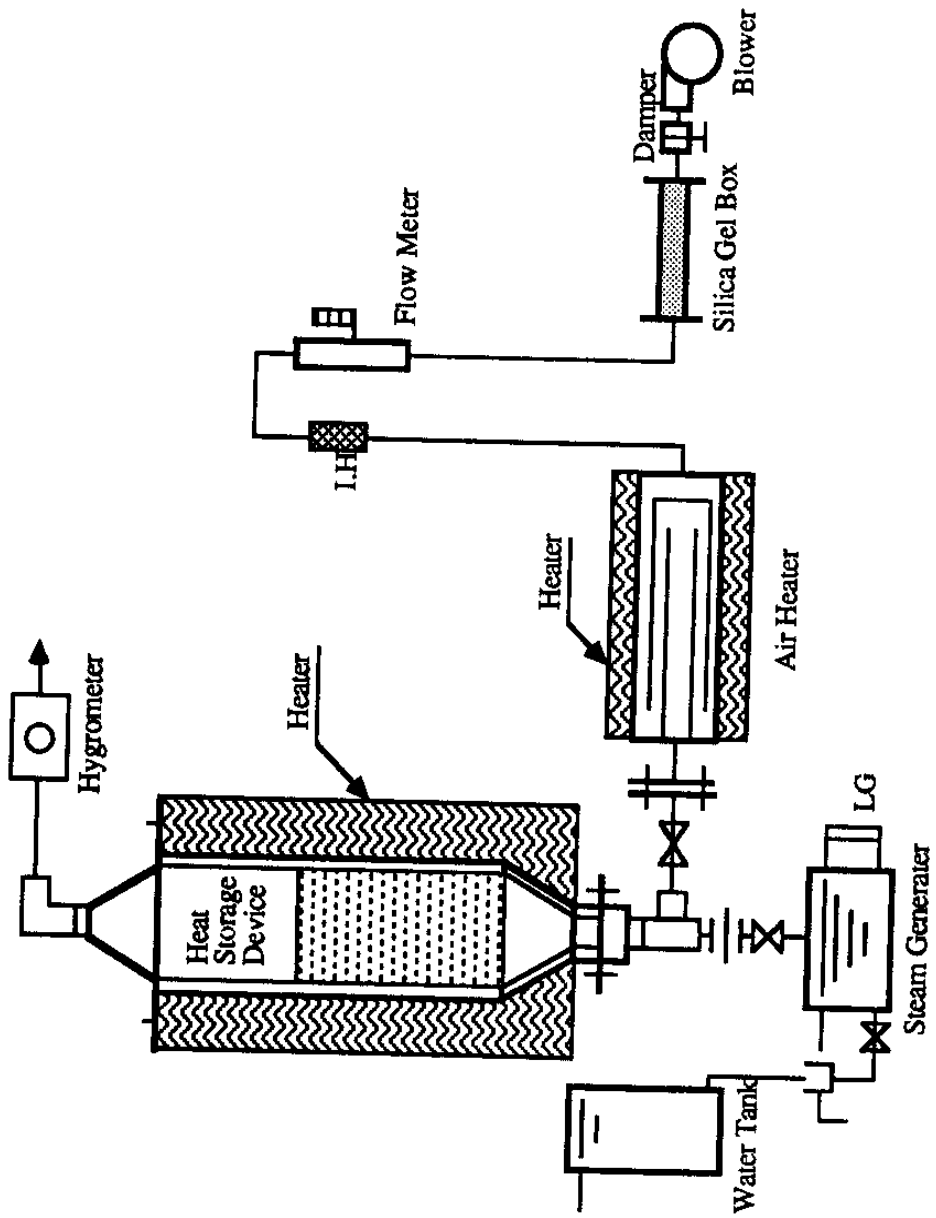
축열장치 수준에 관한 종래의 연구는 금속수소화물<sup>27,28)</sup>, 붕사<sup>29)</sup>, 수산화칼슘<sup>5,30)</sup>, 황산마그네슘<sup>31)</sup> 등을 사용한 반응계를 들 수 있으며, 이들 반응계 이외에는 거의 대부분이 화학 반응 속도 등에 관한 연구가 보고되고 있다.

본 연구에서는 1차년도에 보고한 바와 같이 반응열회수 및 화학축열장치가 CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> 충전층형태 (packed bed type)로 하여 충전층 내에서 반응이 수반되는 경우의 열 및 물질의 동시전달 현상을 규명하고 scale-up에 따른 factor를 찾기 위한 목적으로 시작(試作)한 실험장치에서 방열실험을 수행하였다.

## 제 2 절 실험장치 및 방법

### 1. 실험장치

본 실험에서 사용한 축열장치는 Fig.4-1에 도시된 바와 같이 축열기(반응기), 수증기 발생장치 및 공기 가열기로 구성되어 있다. 먼저 축열

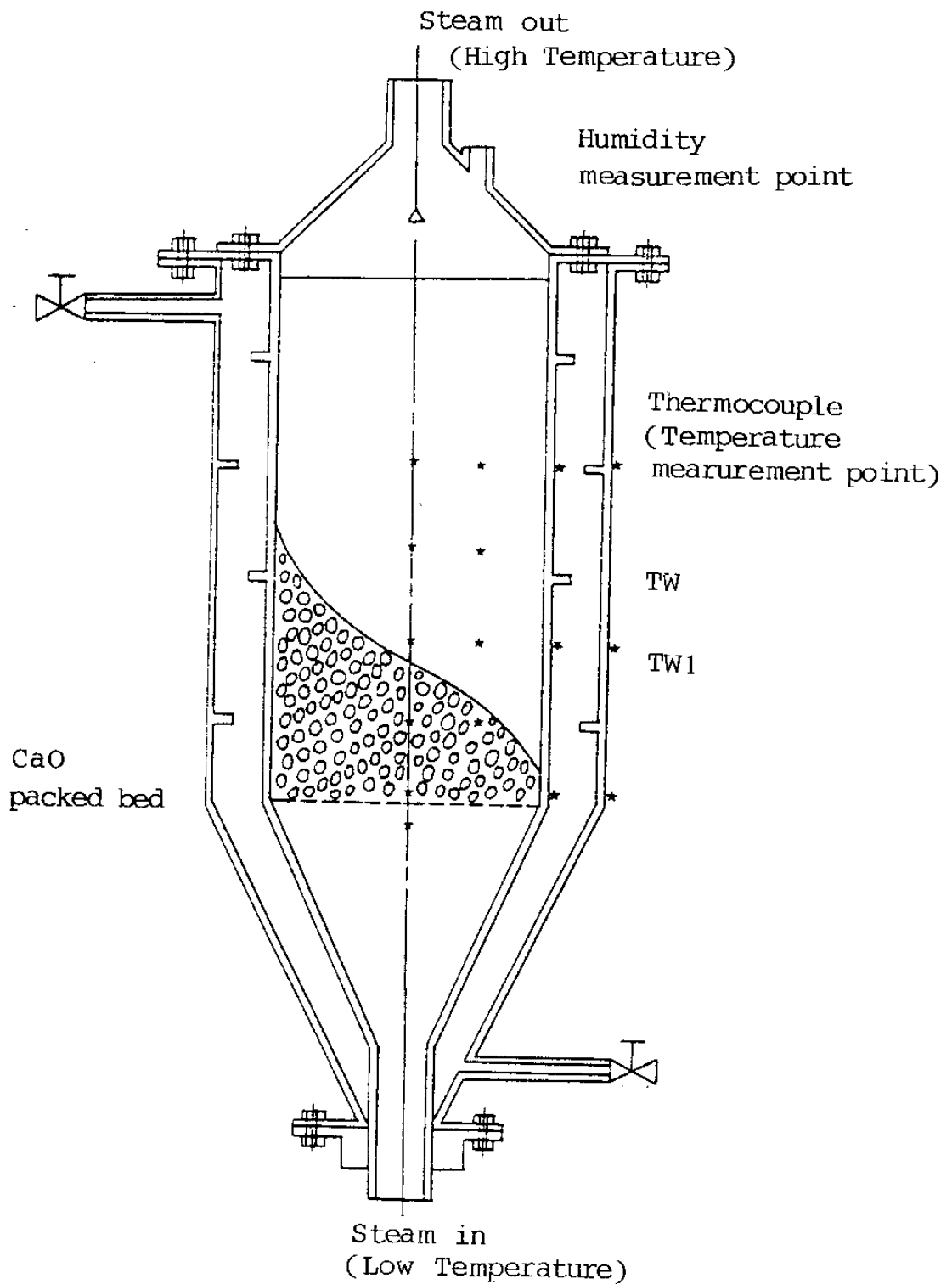


**Fig.4-1 Schematic diagram of the experimental apparatus**

부의 측정부위 (test section)은 Fig.4-2와 같이 2중관으로 되어있고, 외관 외부에는 전기 가열로(아전산업제품, 사용온도 1000°C)가 설치되어 있으며, 이 가열로(furnace)는 on-off 제어방식에 의해 가열로 내부를 일정한 온도로 유지할 수 있도록 되어있다. 내관(inner tube) 반응부(내경 120mm, 외경 126mm, 높이 600mm) 및 외관(outer tube) 환상부(내경 220mm, 외경 226mm)는 스테인레스강(sus 310)으로 되어있다. 내관의 하부에는 CaO 입자를 충전할 수 있도록 200 mesh의 stainless-steel screen이 장치되어 있다. 측정 부위에는 밸브에 의해 수증기 또는 고온의 가열공기가 반응기의 내부로 유입할 수 있도록 되어 있으며, 초기 충전층의 온도는 환상부(annular part, 내관과 외관의 사이부분)의 외관 밖에 있는 전기 가열로에 의해 일정한 온도를 유지할 수 있도록 되어있다. 또한 CaO 충전층의 방열실험후 시료의 재생은 외벽으로 부터 가열 또는 고온의 가열공기에 의해 가능하다.

측정부위의 각 점의 온도는 내관 반응부의 중심( $r = 0$ )에서 충전층 입구로 부터 같은 간격으로  $z = 0.01, 0.075, 0.15, 0.225, 0.3m$ 의 위치, 중심과 내부관벽의 중간위치( $r = 0.03m$ )에서  $z = 0.075, 0.15, 0.225, 0.3m$ 의 위치, 내관 및 외관의 관벽부위에  $z = 0.1, 0.15, 0.3m$ 의 각 위치점에서 CA열전대(K-type)에 의해 측정하였다.

그리고 수증기 발생장치는 이미 1차년도에 보고한 바와 같이 가로 220mm, 세로 150mm, 높이 180mm인 직육면체 용기로서 용기내부 하단부에는 최대용량이 1KW인 2개의 전기히터가 설치되었으며, 용기의 상단부에는 안전밸브(safety valve)와 증기압력계(stem pressure gauge)가 설치되어 있다. 또 수증기 발생장치의 수위를 알아보기 위하여 시유리(sight



**Fig.4-2 Schematic drawing of the heat-storage-release  
test section in a packed bed**

glass)와 항상 일정한 수위를 유지하기 위하여 과수(over flow)장치도 만들어서 부착하였으며, 발생하는 수증기의 양의 조절은 슬라이닥스(slidac)를 사용하여 전압 조절방법으로 행하였다.

공기 가열기는 전기가열로(아전산업제, 사용온도 800°C)에 건조된 상온의 공기를 송입하여 약 800°C까지 가열이 가능하며, on-off 온도제어기(temperature controller)가 부착되어 일정한 고온의 공기를 얻을 수 있도록 되어있다.

## 2. 실험방법

본 실험의 시료로는 Table 4-1에 나타낸 바와 같은 화학조성을 가진 충북 부흥산 생석회를 사용하였다.

**Table 4-1 Constituent analysis of calcium oxide**

항목 시료명	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	감열감량
생석회	96.3 %	0.8 %	0.1 %	0.1 %	0.1 %	1.2 %

실험은 먼저 생석회 시료를 16mesh와 20mesh의 체(sieve)를 사용하는 건식법으로 체질하여 CaO 입자를 측정부위에 30cm높이로 채운뒤, 일정한 온도(약 700°C)까지 가열하여 CaO와 공기중의 수분에 의해 생성이 가능한 소석회를 생석회로 다시 재생시킨다. 재생된 CaO 입자와 축열장치 전체는 전기히터에 공급전력을 on-off 제어방식에 의해 일정한 온도(150°C-350°C)를 유지 하였다. CaO충전층에 있어서 각 부위의 온도

가 일정하게 된 것을 확인한 다음, 수증기 발생기로 부터 일정한 분압의 수증기를 일정한 유속으로 측정부위로 도입시켜서 방열실험을 시작하였다. 이때 측정부위의 각 점의 온도는 수증기와 CaO의 발열반응이 시작하여 끝날 때까지 Digistrip II (Kaye Instrument Co.)에 열전대 (thermocouple)를 연결하여 연속적으로 측정 및 기록하였다. 측정부위에 유입되는 수증기 양 및 분압은 공기와의 혼합비율과 수증기 발생장치에 공급되는 전력량을 조절함으로써 임의로 설정이 가능하다.

한편 수증기의 농도측정은 충전층의 출구에 습윤가스를 채취하여 노점습도계 (스위스 MBW Electronic Co., Dew Point Hygrometer BP8)로 측정하였으며, 본 실험에 사용된 습도계는 로듐거울 (rhodium mirror)을 사용하는 광학적 감지장치로서 고온의 습도측정이 가능한 정밀도가 높은 기기이다.

또한 열교환 형태가 기존의 다관형 열교환기 (shell & tube type heat exchanger)를 응용할 경우를 대비하여 환상부위에 실온의 공기를 불어넣어 공기가열 열교환 실험도 수행하였다.

### 제 3 절 실험결과 및 고찰

여기서는 CaO의 수화반응에 의해 발생하는 열의 회수장치 또는 화학축열장치를 개발하기 위하여 필요한 실험 데이터로서 CaO 충전층에서 수증기와의 수화반응에 의한 온도변화를 토대로 다음과 같이 검토하였다.



## 1. 예비실험 및 온도측정점의 numbering

본 연구에서는 본 실험에 들어가기 전에 試作한 장치의 특성을 파악할 필요가 있다. Fig.4-3은 본 연구에서 사용한 수증기 발생장치의 검량선을 찾기 위한 방안으로 사용한 전압과 발생된 수증기를 응축시켜서 얻은 물의 양의 관계를 나타낸 것이다. 이 그림에서 수증기의 양은 사용한 전압에 정비례함을 알 수 있으며, 수증기의 양(Y)과 전압(X)사이의 상관관계는  $Y = 6.82445X - 115.054$ 으로 나타낼 수 있다.

Fig.4-4은 열전대(thermocouple)의 설치위치와 번호(numbering)를 나타낸 것이다. 그림에서 19번의 열전대는 전기가열로(electric furnace)의 온도제어기에 부착된 것이다. 이상에서는 Fig.4-4에서와 같은 numbering에 의해 표기하기로 한다.

## 2. 본 실험

열교환 형태는 크게 2가지로 분류되며, 직접열교환과 간접열교환 시키는 경우이다. 직접열교환은 저온의 수증기를 유입하여 고온의 수증기를 얻는 경우로 환상부(annular part)에는 유체가 흐르지 않는 경우이다. 한편 간접열교환은 환상부에 유체(본 실험에서는 공기를 사용함)가 가열하여 이용하는 경우이다. 본 연구에서는 다음과 같이 이 두가지 형태에 대하여 검토하였다.

가. 환상부에 유체의 흐름이 없는 경우

Fig.4-5에서 Fig.4-7까지는 CaO 충전층에 순수한 증기만 유입시켰을

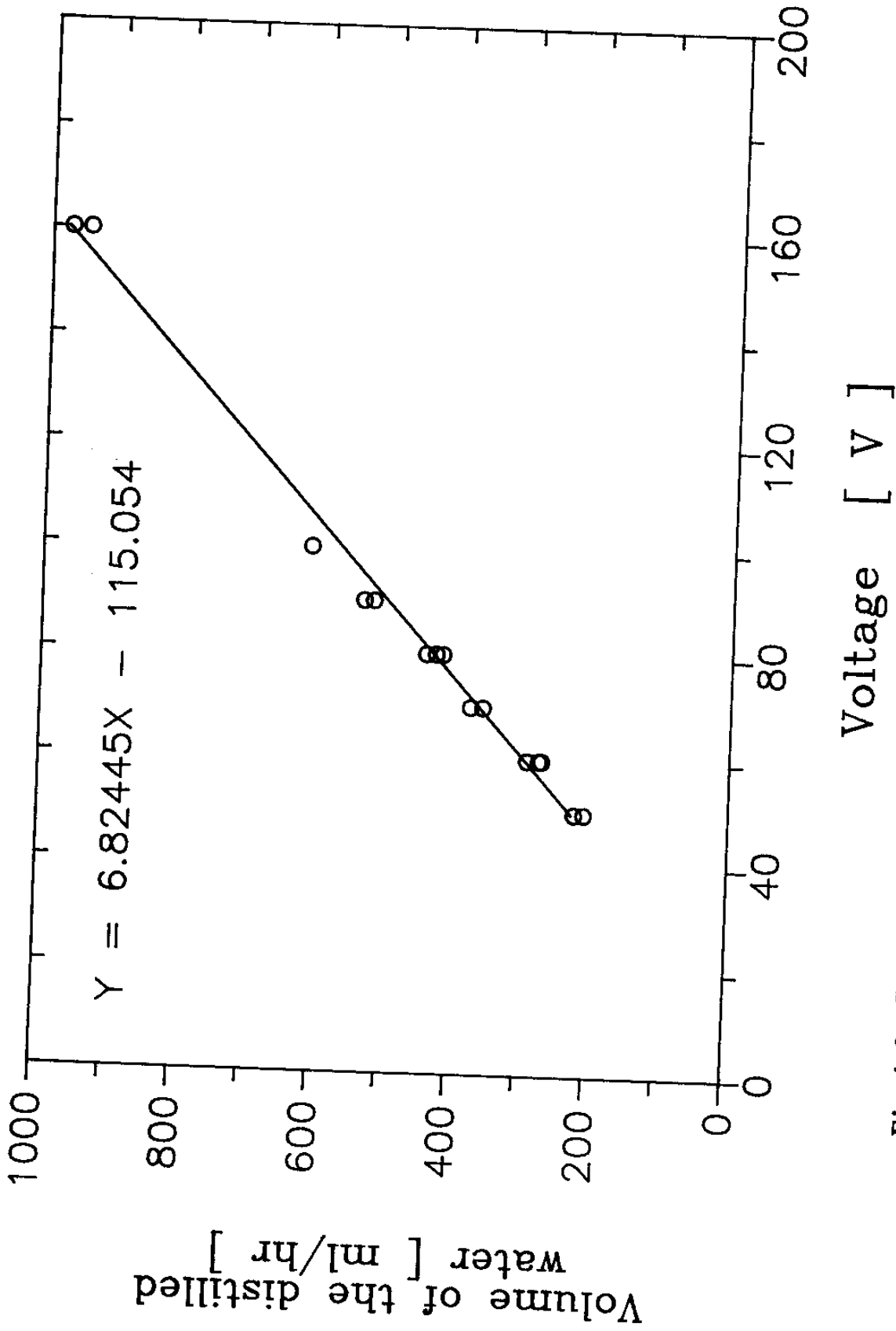
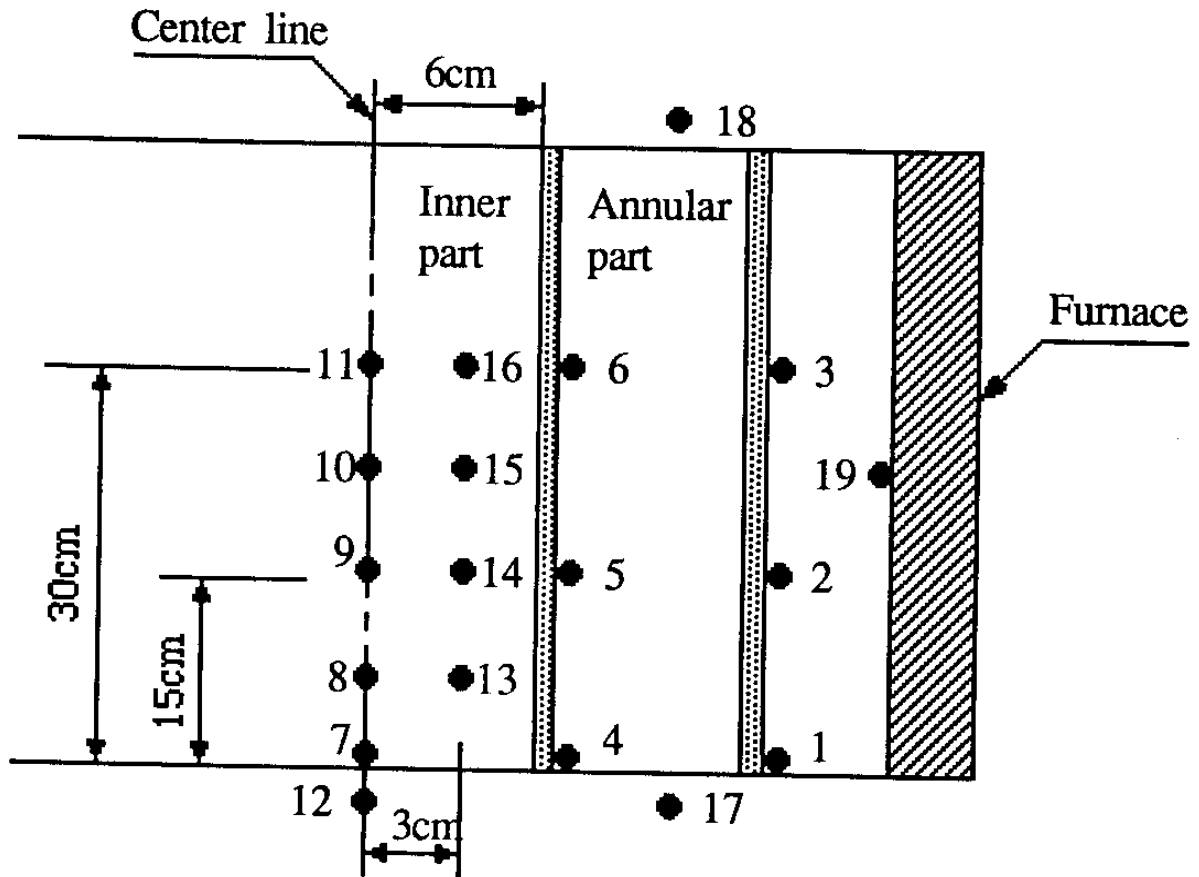


Fig.4-3 Calibration curve between the volume of distilled water and voltage



**Fig.4-4 Detailed structure of the thermocouple alloy**

때 CaO 수화반응이 수반되는 충전층의 중심(center)에서 축방향의 온도 변화를 시간에 따라 나타낸 것으로 CaO 충전층의 초기온도를 매개변수(parameter)로 하였다. 이들 그림에서의 실험조건은 수증기 발생장치로부터의 수증기 발생속도는 704g/hr로 일정하게 하였으며, 축열층(또는 반응기)의 설정온도  $T_s$ 는 Fig.4-4의 19번 열전대(thermocouple)에서 얻은 온도로서 각각 200, 300 및 400°C이며, 이 온도는 on-off제어기(controller)에 의해 일정하게 유지된다. 또한 설정온도가 200, 300 및 400°C의 경우에는 CaO 충전층의 온도는 각각 150, 235 및 330°C로 나타났다. 이들 그림으로 부터 순수한 수증기를 사용하는 경

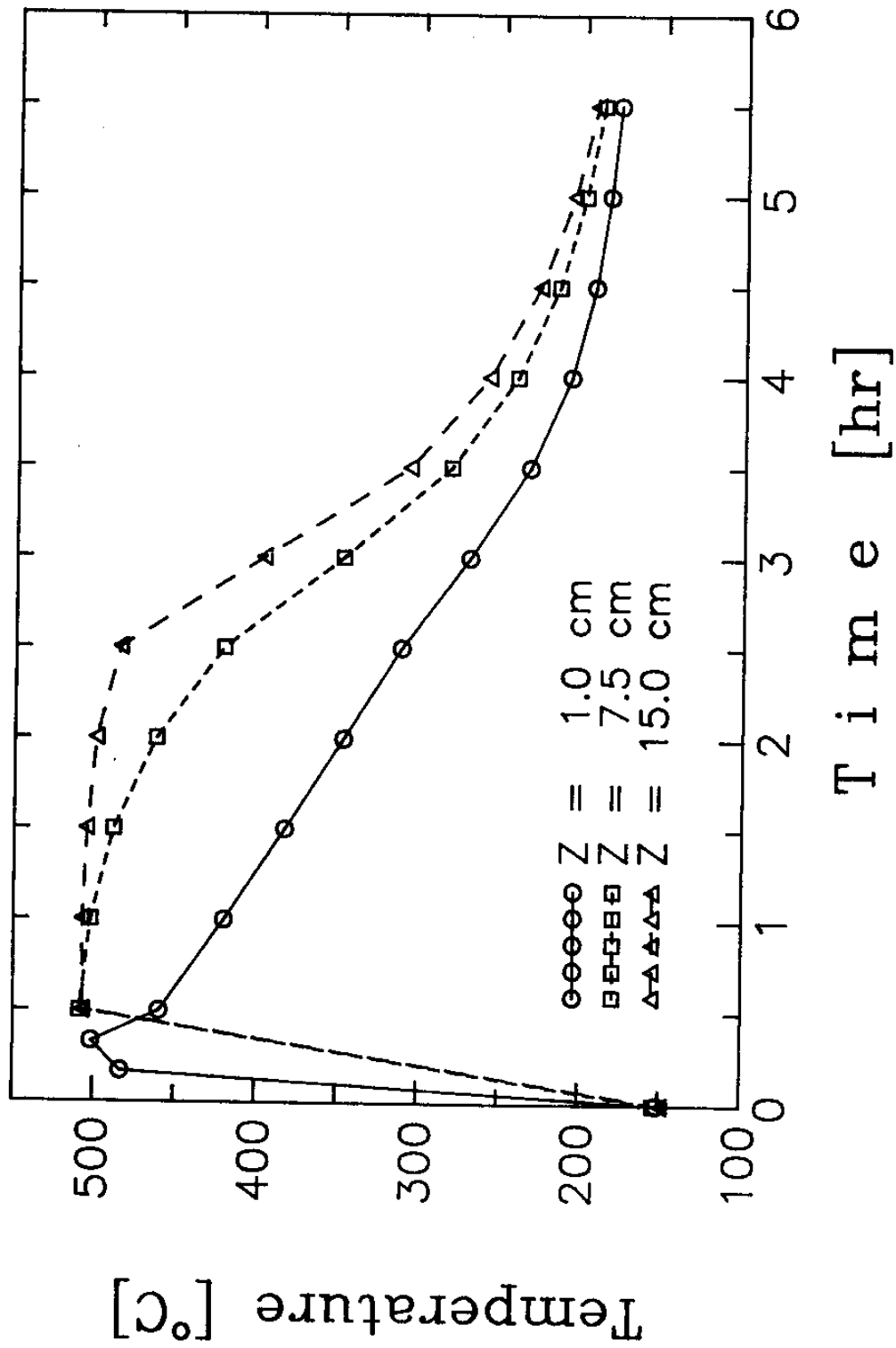


Fig.4-5 Temperature profiles in the axial direction of the bed with time

(steam velocity  $G_s = 704\text{g/hr}$ , reactor setting temperature  $T_s = 200^\circ\text{C}$ )

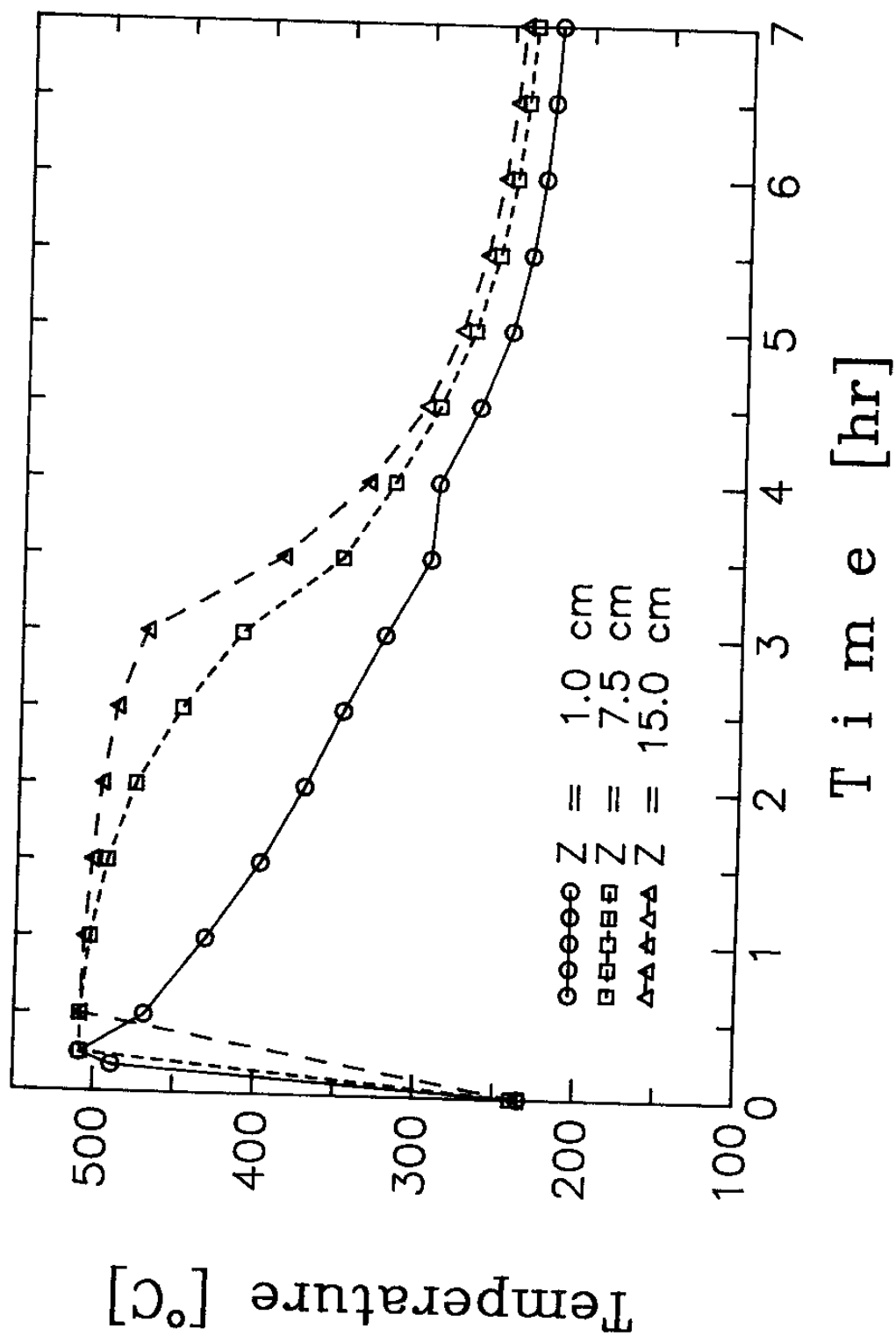


Fig.4-6 Temperature profiles in the axial direction of the bed with time  
 (steam velocity  $G_s = 704\text{g/hr}$ , reactor setting temperature  $T_s = 300^\circ\text{C}$ )

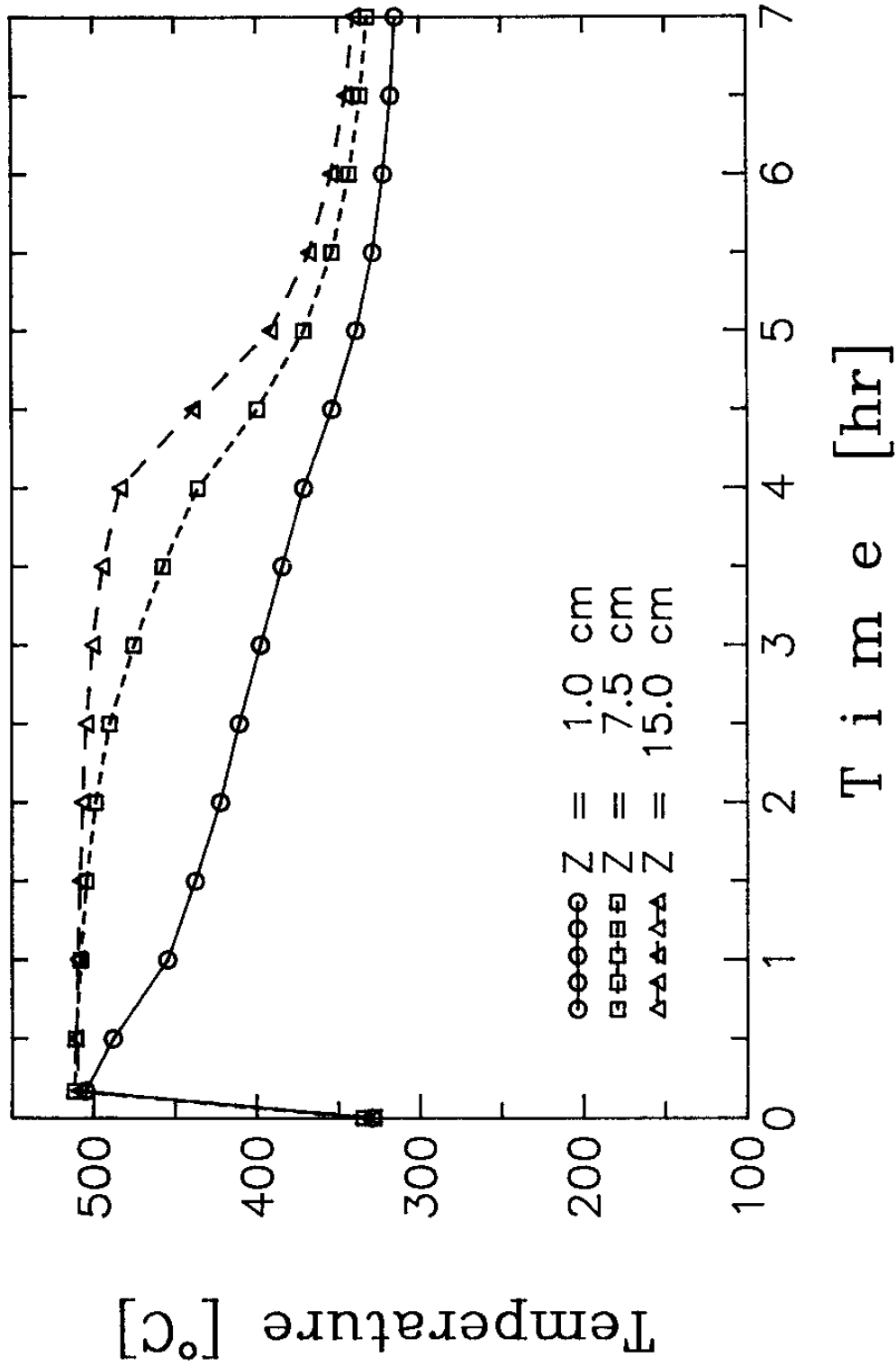


Fig.4-7 Temperature profiles in the axial direction of the bed with time  
 (steam velocity  $G_s = 704\text{g/hr}$ , reactor setting temperature  $T_s = 400^\circ\text{C}$ )

우는 충전층으로 수증기를 도입시킴과 동시에 온도가 상승하여 수분 후 (본 실험의 경우는 늦어도 5분 이내)에 충전층이 거의 균일하게 일정한 온도에 도달하게 된다. 이때의 온도는 Halstead 등<sup>11)</sup>이 본 반응계에 대하여 검토한 화학평형, 즉 수증기 분압에 대한 반응평형 온도로서 약 510 °C임을 알 수 있다. 또한 CaO의 수화반응은 수증기 유입과 동시에 충전층 입구에서 부터 반응이 시작되어 충전층 내부로 차츰 진행되며, 반응이 완료되는 부분도 입구로 부터 차츰 내부로 진행되기 때문에 입구로 부터 충전층 온도가 강하되고 있음을 알 수 있다.

Fig.4-8은 Figs.4-5 ~ 4-7 중에서  $z = 15.0$  cm에 위치한 온도분포를 서로 비교하기 위하여 나타낸 것이다. 이 그림을 살펴보면 충전층의 방열 유지 시간은 충전층의 설정온도에 비례하여 설정온도가 높을 경우에는 방열 유지시간이 길어지고, 역으로 설정온도가 낮을 경우에는 방열 유지시간이 짧아짐을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 일정한 축열량에서 반응평형 온도와 수증기의 입구온도와의 차가 크면 클수록 반응평형온도까지 승온에 필요한 열량이 많아지기 때문인 것으로 사료된다.

Fig.4-9에는 Fig.4-7과 같은 조건하에서 반경방향의 온도분포를 도시한 것이다. 이 그림에서 Fig.4-4에 나타낸 바와 같이 충전층의 높이가 15.0 cm이며 중심(9번), 중심에서 3cm(14번), 내관벽(5번) 및 외관벽(2번)의 온도분포를 나타낸 것이다. 9번과 14번의 위치는 수증기 유입과 동시에 거의 반응평형온도까지 온도가 상승되며, 내관벽으로 부터의 방열이 일어나기 때문에 충전층의 중심온도가 외벽보다 높은 온도가 유지됨을 알 수 있다. 한편 2번 위치의 온도는 축열층 외부의 가열로(furnace)가 on-off 제어 방식으로 일정하게 유지되므로 일정한 온도를 유

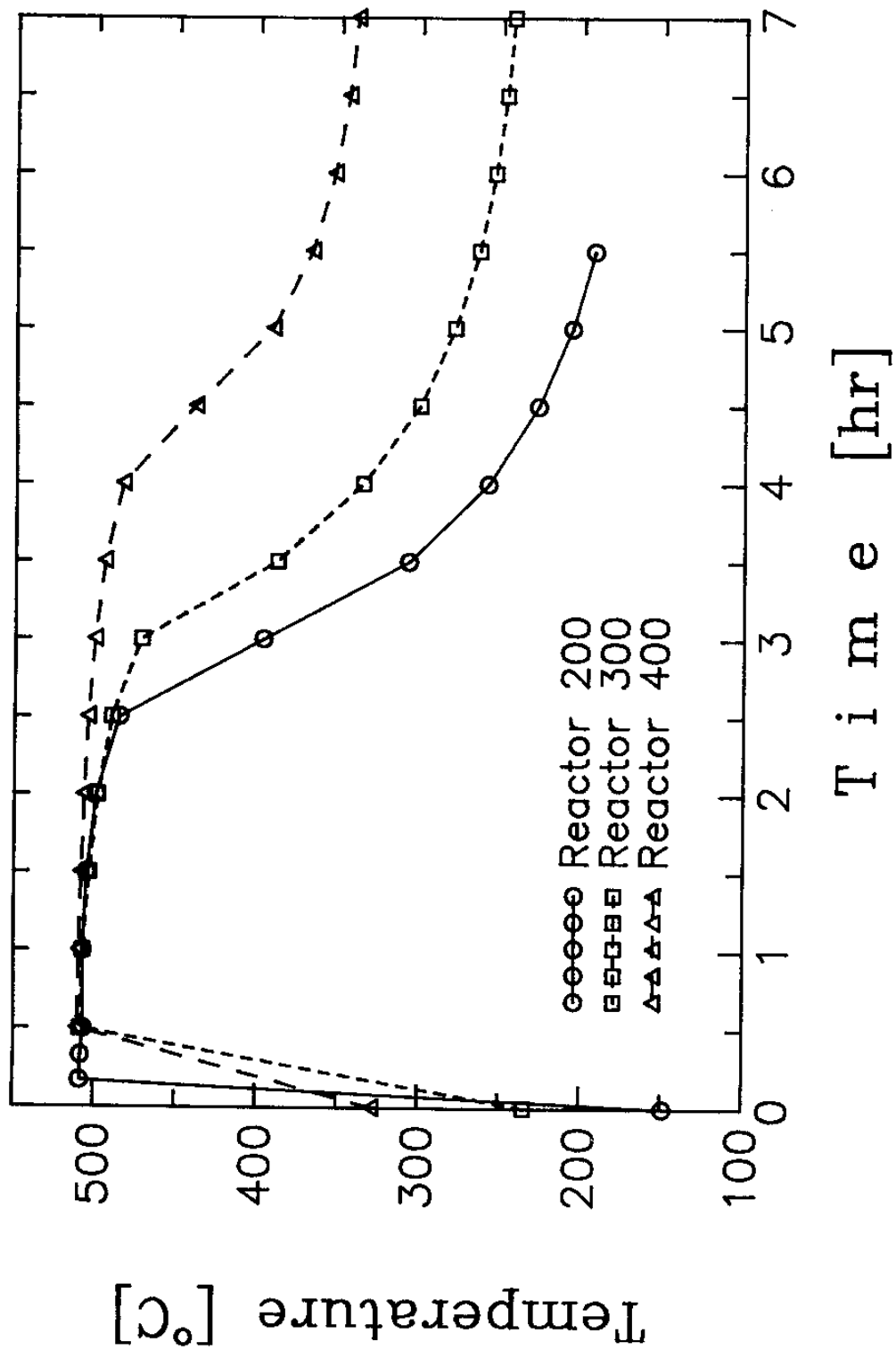


Fig.4-8 Effects of initial temperature on the temperature profiles of the bed during the hydration of CaO with steam( $z = 15.0$  cm)



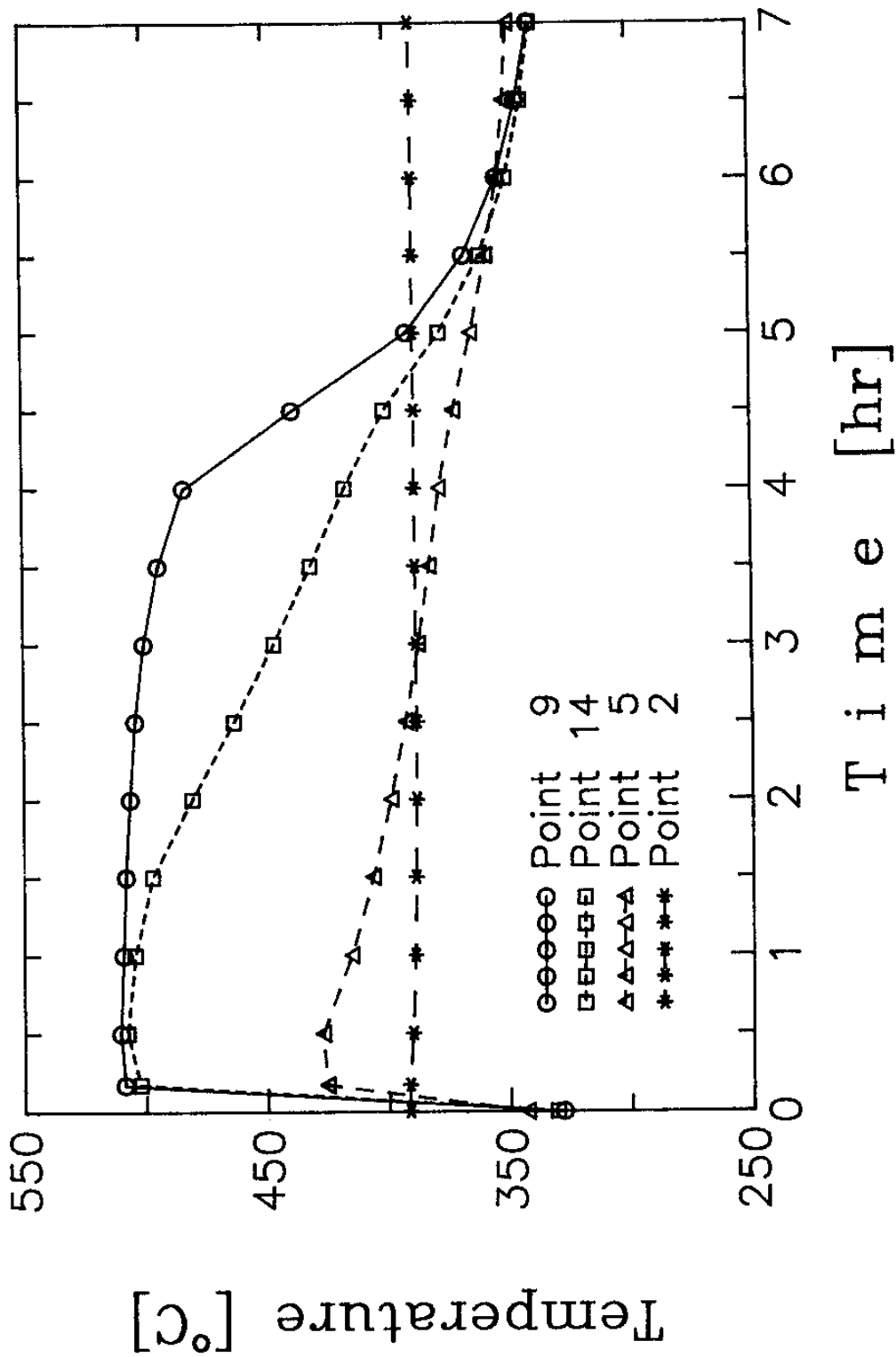


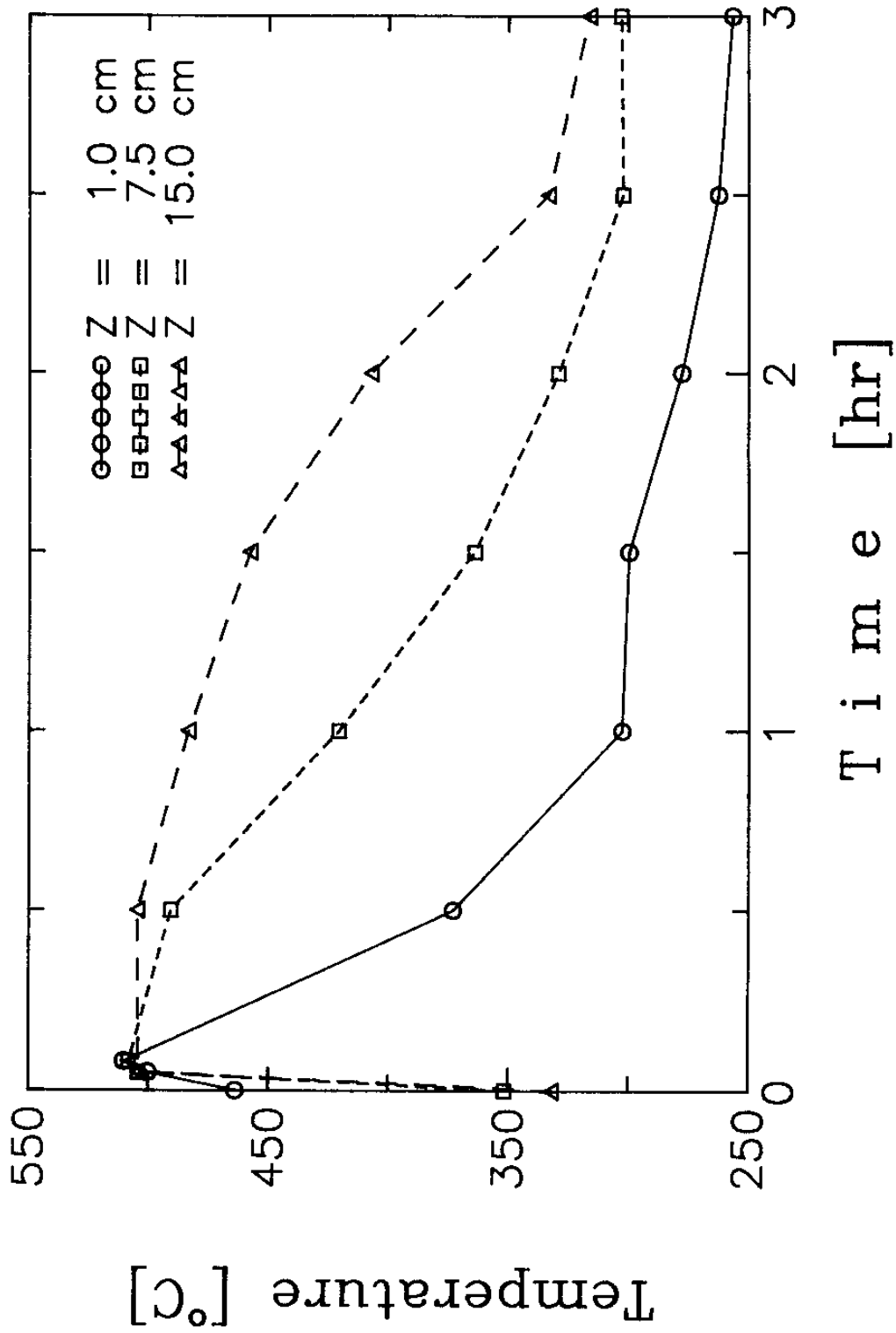
Fig.4-9 Temperature profiles in the radial direction of the bed  
 (steam velocity  $G_s = 704\text{g/hr}$ , reactor setting temperature  $T_s = 400^\circ\text{C}$ )

지되고 있음을 알 수 있다.

Fig.4-10 및 Fig.4-11은 수증기의 유량을 매개변수로 하여 충전층 중심 위치에서의 온도변화를 나타낸 것이다. 이들 그림은 수증기의 유량이 각각 977g/hr 및 430g/hr 이고, 충전층의 초기 설정온도는 400°C로 하였다. 이들 그림과 Fig.4-7에서 수증기의 유량이 증가하면 증가할 수록 CaO의 수화반응이 빨리 진행됨을 알 수 있다. 이는 수증기의 양이 증가함에 따라 CaO 수화반응에 의해 발생하는 열을 미반응 수증기에 의해 회수됨으로써 생기는 현상으로 생각된다.

나. 환상부에 유체의 흐름이 있는 경우

Fig.4-12 ~ Fig.4-14은 환상부에 실온(15°C)의 공기를 유입 시켜서 열교환시켰을때 중심부의 온도를 나타낸 것이다. Fig.4-12는 외관 밖의 전기가열로의 온도를 400°C로 setting한 후 CaO 충전층에 수증기 도입과 동시에 환상부에 상온의 공기를 유입시켜서 열교환 시킨 경우이며, Fig.4-13는 전기가열로의 온도를 400°C로 setting하여 CaO 충전층에 수증기 도입과 동시에 전기가열로의 온도제어기의 전원을 off시키고 air에 의해 열교환 시키는 경우이다. 또 Fig.4-14는 CaO 충전층의 초기온도 115°C에서 전기가열로의 온도제어기는 사용치 않고 CaO 수화반응을 개시함과 동시에 환상부의 공기흐름에 의해 열교환이 일어나는 경우이다. 이들 그림으로 부터 환상부에 유체의 흐름이 있는 경우는 앞에서 설명한 유체의 흐름이 없는 경우와 마찬가지로 CaO 충전층 입구에서 출구로 반응이 진행되고 있음을 알 수 있다. 또한 반응평형온도를 유지하는 시간은 주변의 조건에 따라 약간 다르며, CaO 충전층의 초기온도가 115°C인 경



**Fig.4-10 Temperature profiles in the axial direction of the bed with time**  
 (steam velocity  $G_s = 977\text{g/hr}$ , reactor setting temperature  $T_s = 400^\circ\text{C}$ )

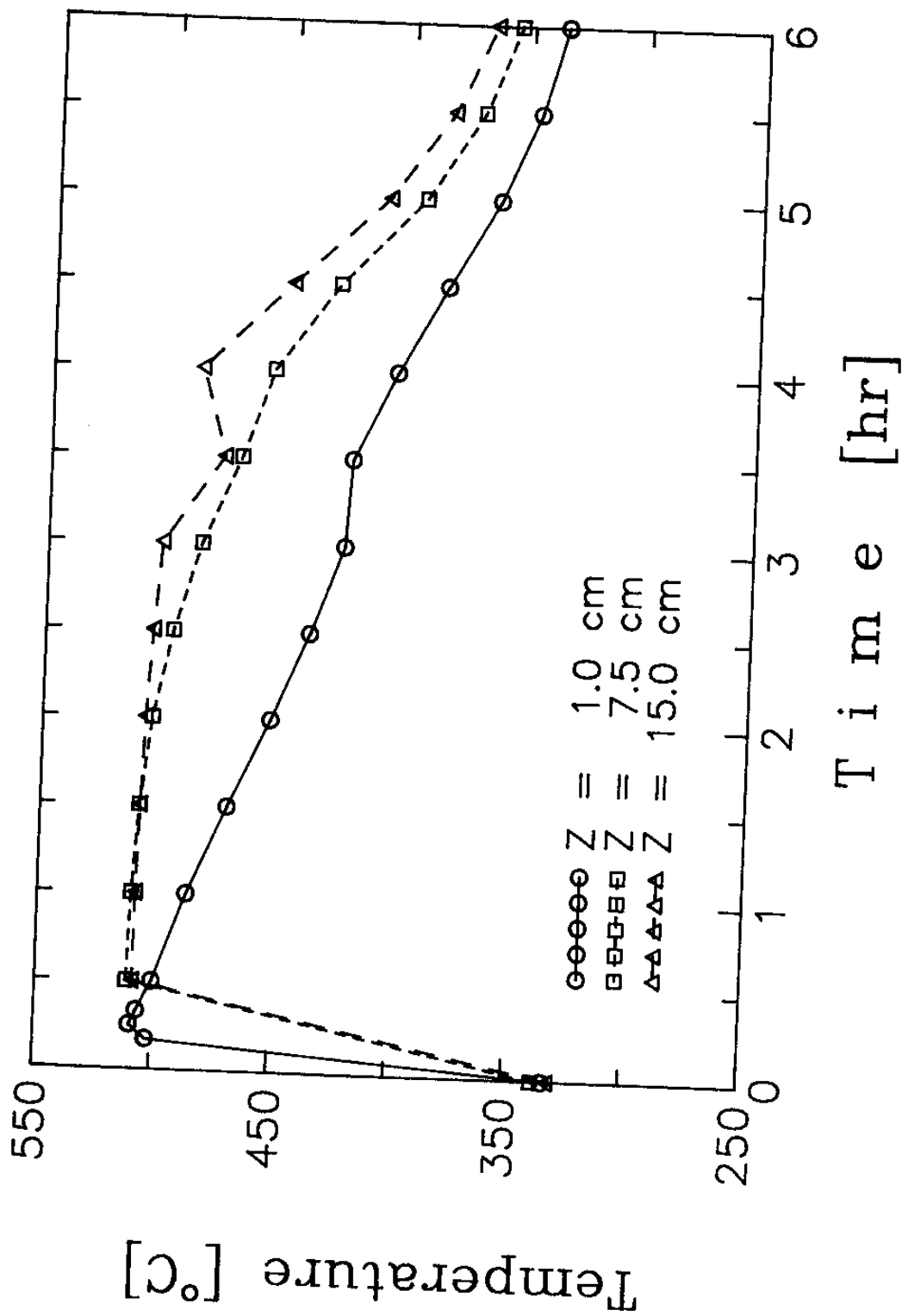
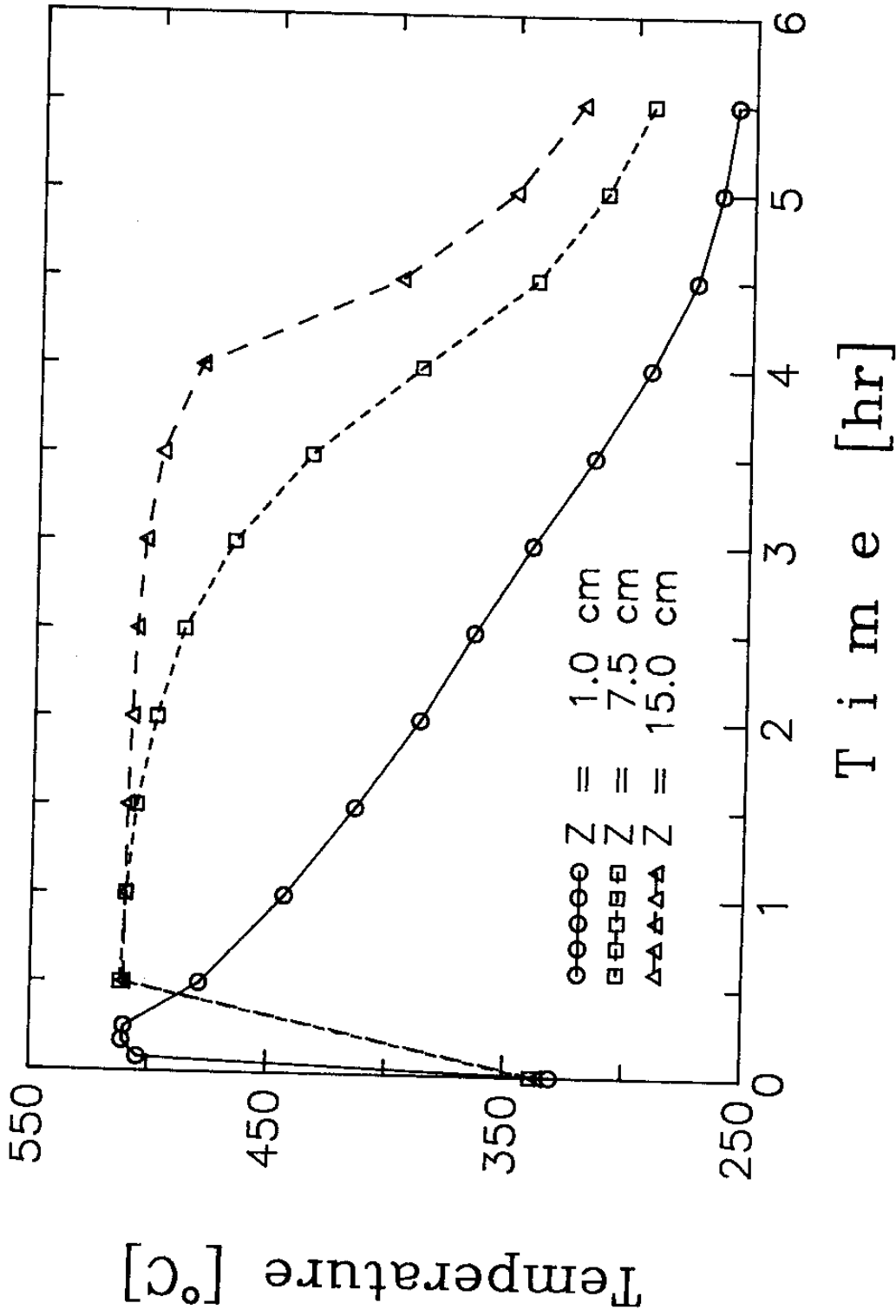


Fig.4-11 Temperature profiles in the axial direction of the bed with time  
 (steam velocity  $G_s = 430$ g/hr, reactor setting temperature  $T_s = 400^\circ\text{C}$ )



**Fig. 4-12** Temperature profiles in the axial direction of the bed with time  
 (steam velocity  $G_s = 704\text{g/hr}$ , reactor setting temperature  $T_s = 400^\circ\text{C}$ ,  
 air flow rate  $G_{\text{air}} = 49.4 \ell/\text{min}$ , initial temperature of the bed  
 $T_o = 340^\circ\text{C}$ )

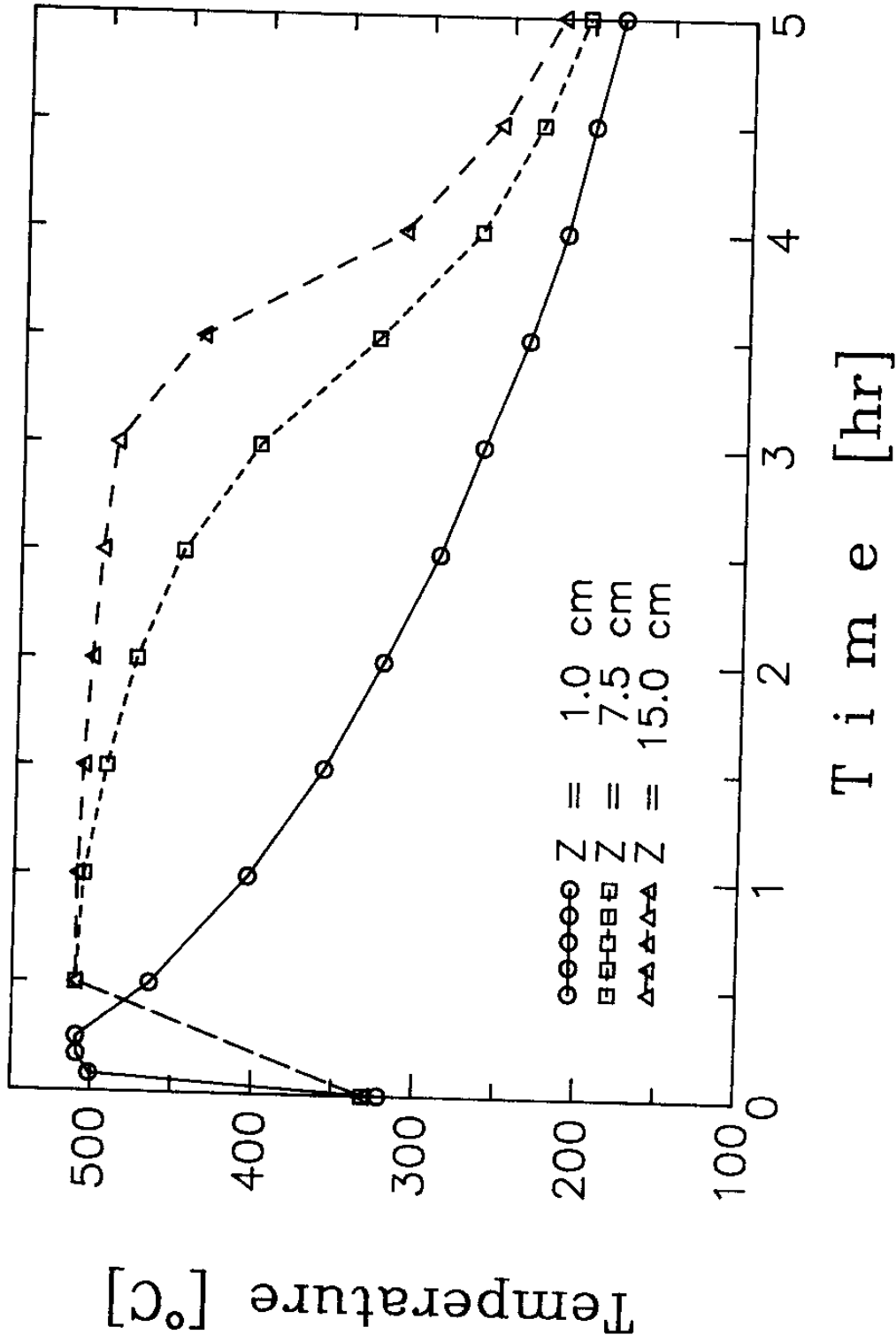


Fig.4-13 Temperature profiles in the axial direction of the bed with time  
 (steam velocity  $G_s = 704\text{kg/hr}$ , air flow rate  $G_{\text{air}} = 49.4 \ell/\text{min}$ ,  
 initial temperature of the bed  $T_0 = 340^\circ\text{C}$ )

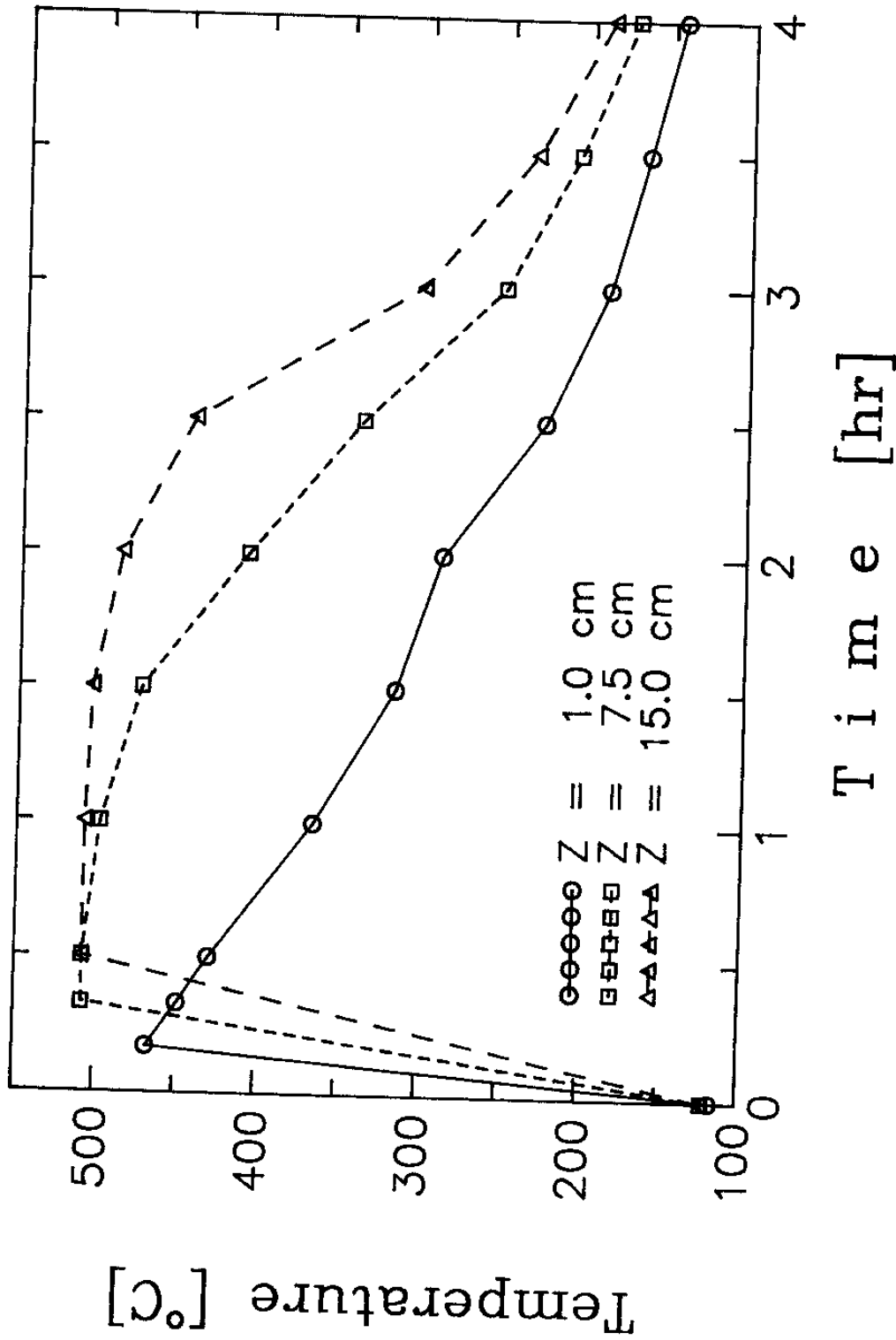


Fig. 4-14 Temperature profiles in the axial direction of the bed with time  
 (steam velocity  $G_s = 704 \text{ kg/hr}$ , air flow rate  $G_{\text{air}} = 49.4 \text{ l/min}$ ,  
 initial temperature of the bed  $T_0 = 115^\circ\text{C}$ )

우는 CaO 수화반응에 의해 발생하는 반응열과 수증기의 현열증가분, CaO 충전벽에서 환상부 유체로의 방열 및 고체입자의 현열증가분 등의 열 수지(heat balance)에 의하여 반응평형온도(약 510°C)까지 도달되지 않는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다.

한편 Fig.4-15 ~ Fig.4-17는 각각 Fig.4-12 ~ Fig.4-14와 같은 실험조건 하에서 축방향높이  $Z = 15\text{cm}$ 에서 반경방향의 온도 분포를 Fig. 4-9와 같은 방법으로 도시하였다. 그림중의 9, 14, 5, 2는 Fig.4-6의 thermocouple의 numbering을 나타내며, out은 18번의 thermocouple로 환상부의 출구온도를 나타낸다. 이들 그림으로 부터 환상부에 유체의 흐름이 있는 경우에는 유체의 흐름이 없는 경우에 비하여 반경방향의 온도방향의 온도분포가 더욱더 심하게 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 환상부에 흐르는 유체에 의하여 많은 열손실이 생기기 때문에 CaO 충전층 관벽에서 중심으로 반응이 진행되고 있음을 보여주는 것이다.

Fig.4-18은  $z = 15\text{cm}$ , CaO 충전층 중심부분에 있어서 환상부에 유체의 흐름이 있는 경우와 없는 경우를 비교하기 위하여 나타낸 온도분포의 실험치이다. 환상부에 유체의 흐름이 있는 경우는 그림중의 400, off 및 ther로 나타내었으며, 400은 전기가열로의 온도를 400°C로 setting하여 실험한 것이고, off는 400 setting 후 온도제어기를 off한 상태이며, ther은 초기온도 115°C에서 온도제어기를 사용하지 않는 상태에서 실험을 실시한 것이다. 한편 환상부에 유체의 흐름이 없는 경우는 그림중에 reactor 400으로 나타내었으며, 이때의 실험조건은 전기가열로의 온도를 400°C로 setting하고 환상부위에는 공기의 흐름이 없이 CaO 수화반응을 시키는 경우이다. 이 그림으로 부터 같은 초기조건 하에서는 유체의



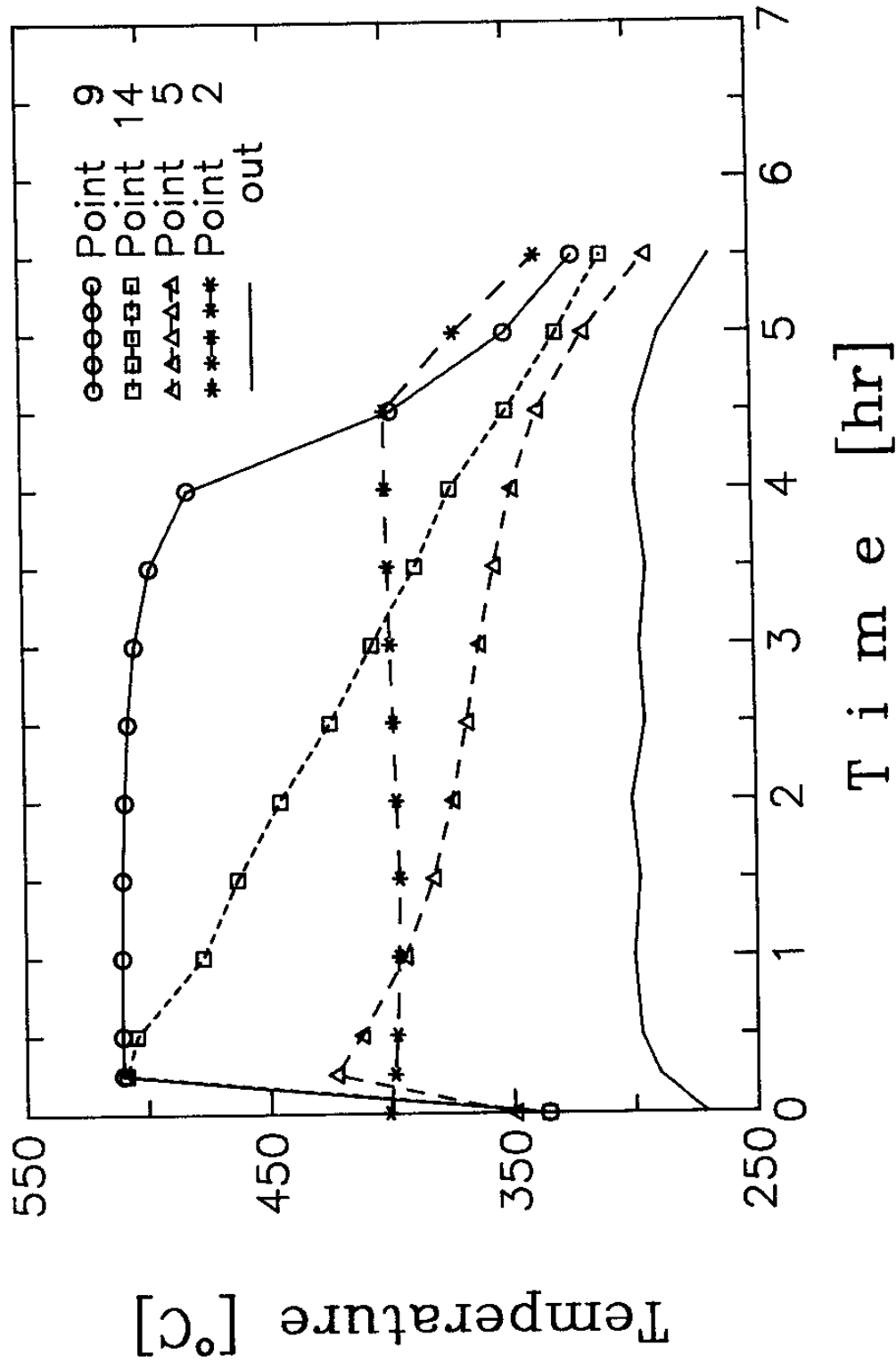


Fig.4-15 Temperature profiles in the outlet of annular part and in the radial direction of the bed with time (under the same conditions noted in Fig.4-12)

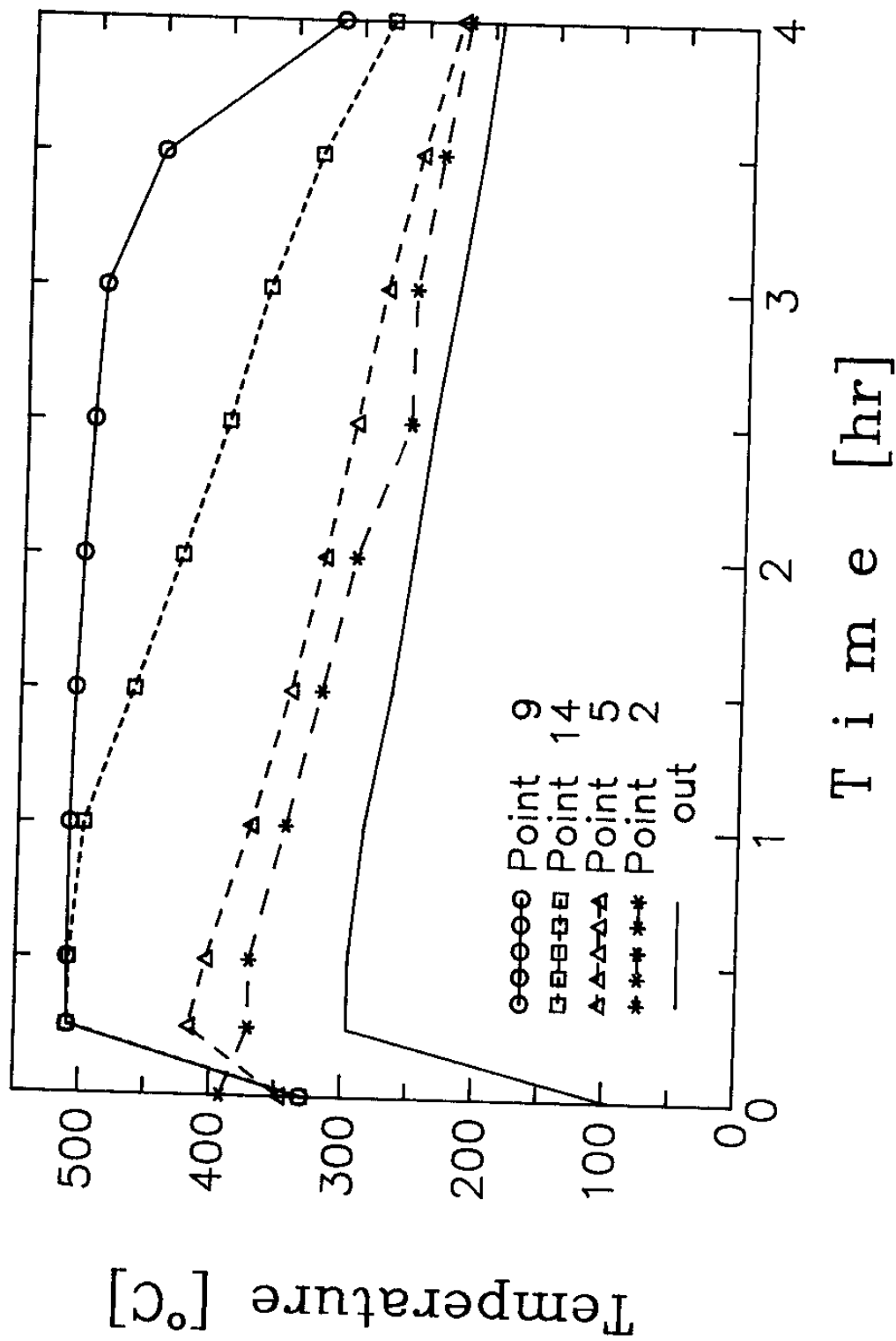


Fig.4-16 Temperature profiles in the outlet of annular part and in the radial direction of the bed with time (under the same conditions noted in Fig.4-13)

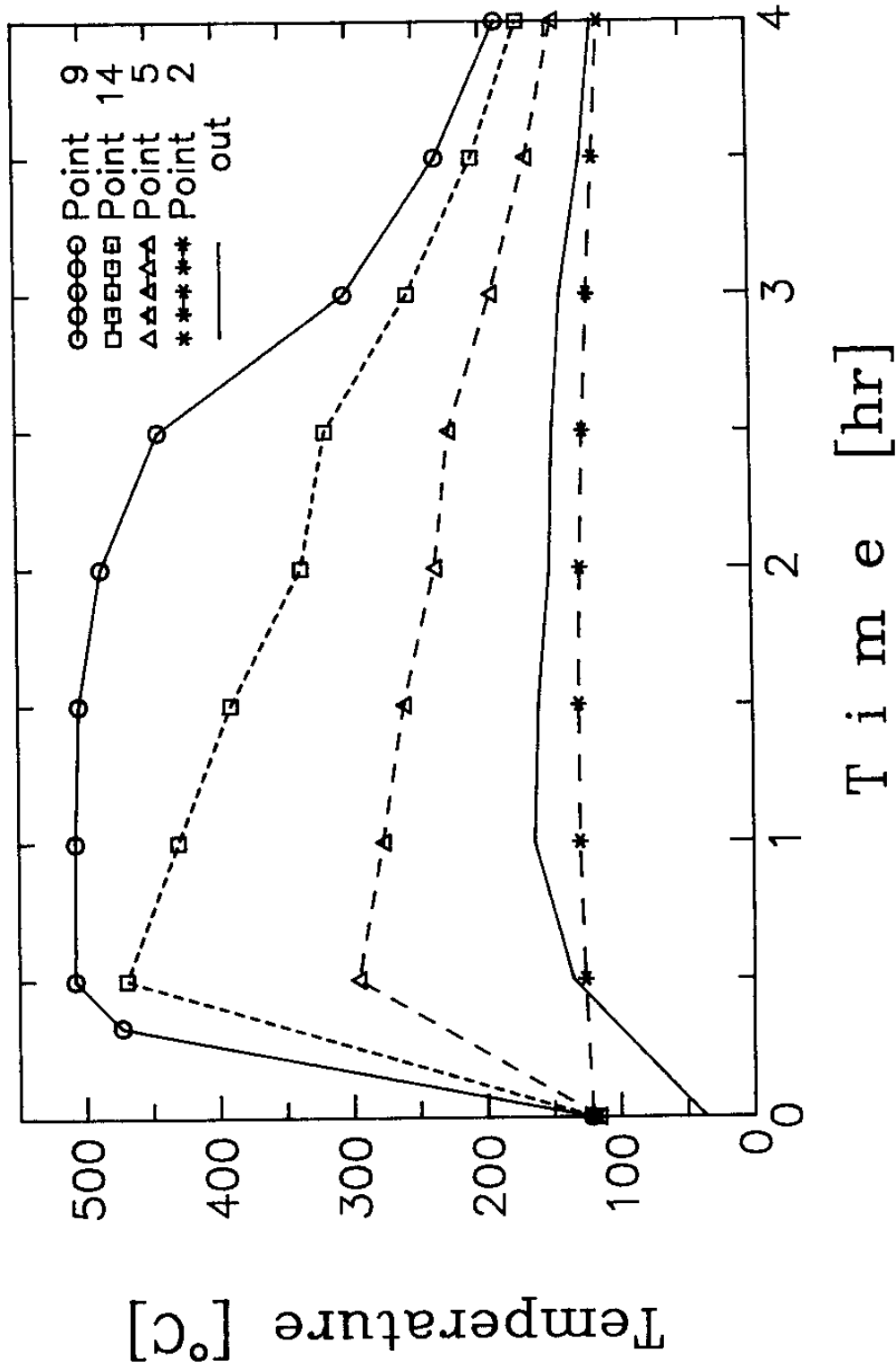


Fig.4-17 Temperature profiles in the outlet of annular part and in the radial direction of the bed with time (under the same conditions noted in Fig.4-14)

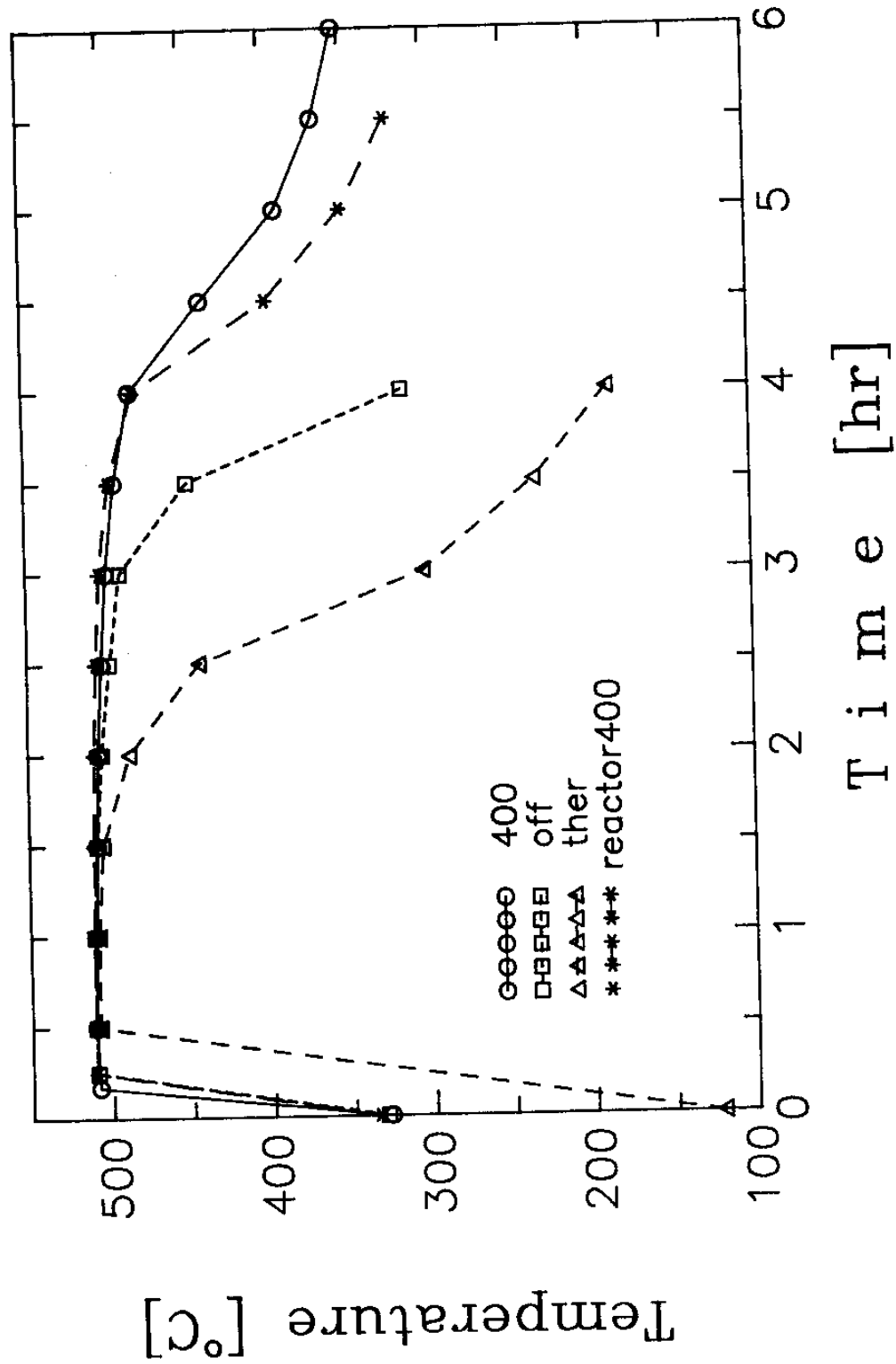


Fig. 4-18 Effects of heat exchanging conditions on the temperature profiles during the hydration of CaO with steam ( $z = 15$  cm)

흐름이 있는 경우가 없는 경우에 비하여 반응완결시간이 짧아짐을 알 수 있다. 또한 초기온도가 낮은 경우에는 반응평형온도에 도달하는 시간이 초기온도가 높을 경우에 비하여 약간 길어지며 반응평형온도를 유지하는 시간도 약간 짧아짐을 알 수 있다.

이와같은 현상을 enthalpy 개념으로 생각해 보면 온도차가 클수록 방열량이 많기 때문에 반응평형온도의 유지시간이 짧아지고, 또 CaO 충전층 관벽으로부터 환상부의 유체(공기)에의 열손실이 많은 것이 반응평형온도의 유지시간이 작아지는 현상을 실험적으로 확인한 것이다.

#### 제 4 절 결 론

본 장에서는  $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ 계 가역열화학 반응을 화학축열장치에 응용하는 입장에서 CaO의 수화반응에 따라 CaO 축열층의 방열특성을 기초적인 관점에서 시작(試作)한 충전층 실험장치에서 실험한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 실험조건 하에서는 CaO 충전층에 수증기 도입후 5분이내에 CaO 충전층 전체가 수증기 분압에 상당하는 반응평형온도(순수한 수증기의 경우 약  $510^\circ\text{C}$ )에 도달하여 일정한 시간동안 이 온도가 유지된다.

2. 율속단계(rate controlling step)는 CaO 충전층 입구 및 벽면으로부터 반응이 빨리 진행되므로 반응율속 보다는 열전달율속으로 생각된다.

3. CaO 충전층의 반응완결 시간은 수증기의 유량이 많을 수록 반비례하고, CaO 충전층의 초기 설정온도의 고온화에 따라 정비례함을 알 수 있다.
4. Ca(OH)<sub>2</sub>/CaO 계 반응을 이용한 축열장치로 다관식(shell & tube type) 열교환기로 사용할 경우에는 CaO 축열층의 반경방향으로 상당 상당한 온도분포가 존재하기 때문에 최적 size 결정이 필요하다.
5. CaO의 수화반응에 의해 얻을 수 있는 온도는 설정조건에 따라 약간씩 달라질 수 있으므로 필요한 온도에 따라 최적조건을 선택하는 것이 바람직하다.

## 제 5 장 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 계 반응을 이용한 축열식 열교환기의 축열특성

### 제 1 절 서 론

$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$  계 가역 화학반응을 이용한 축열기술은 현열 및 잠열을 이용하는 것에 비하여 축열밀도가 크고, 방열특성이 좋으며, 반응물질을 분리, 보존하므로써 장기간에 걸쳐 열저장이 가능한 장점을 가지고 있다. 또 본 반응계는 고온용(방열온도  $500^\circ\text{C}$  이상) 축열식 열교환기의 개발은 물론이고 밀폐계의 화학열펌프(chemical heat pump)로의 응용이 가능하다. 따라서 제 4 장에서는 우선 충전층형 축열식 열교환기로의 응용을 고려하여  $\text{CaO}$  충전층의 방열과정( $\text{CaO}$ 의 수화반응)에 있어서 방열특성을 실험적으로 검토한 결과, 비교적 좋은 열출력 특성을 지닌 것으로 나타났다. 또 본 반응계를 실제 축열장치에 응용하기 위해서는 방열특성이 좋아야 하는 것은 물론이지만 축열재생과정( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 탈수반응)에 있어서 축열특성을 정확히 파악하는 것이 본 축열식 열교환기를 종합적으로 평가함에 있어서 매우 중요한 것이다.

따라서 본 장에서는  $\text{CaO}$ 의 수화발열반응에 의해 생성된  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  입자가 충전되어있는 층의 축열특성을 제 4 장에서 사용한 실험장치를 사용하여 여러가지 조건에서 실험적으로 규명하기로 하였다.

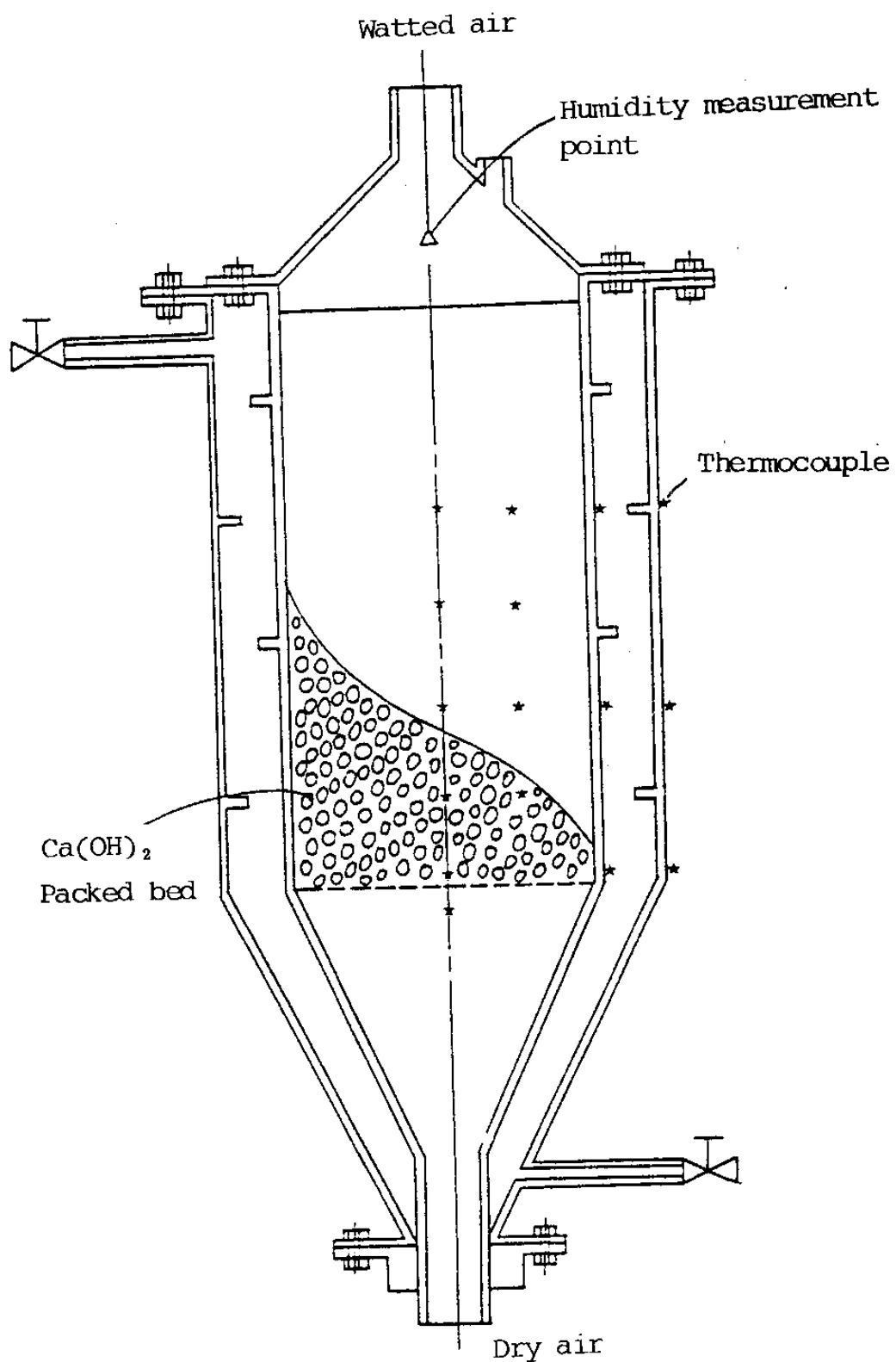
## 제 2 절 실험장치 및 방법

실험장치는 제 4 장의 Fig.4-1 에 개략도를 나타낸 것과 같은 동일한 장치를 사용하여  $\text{Ca(OH)}_2$  의 열분해 탈수반응의 실험을 실시하였다.

실험은 먼저 축열부의 test section에 CaO 입자를 높이 30cm로 충전시키고 수증기를 도입시켜서 CaO의 수화반응을 시키면  $\text{Ca(OH)}_2$  가 생성된다. Fig.5-1에 도시한 바와 같이 생성된  $\text{Ca(OH)}_2$  입자 충전층에 고온의 폐열을 가산하여 본 실험에서는 고온의 가열공기를 불어넣어  $\text{Ca(OH)}_2$  의 탈수반응을 시켰다. 고온의 가열공기는 전기로(electric furnace, 아전산업제품)에 공기를 불어넣어 가열시키는 방법으로 만들었으며, 이때 공기온도는 on-off 제어기(controller)에 의해 일정하도록 유지하였다.

또한 다관식 열교환기(shell & tube heat exchanger)로 사용하는 경우에는 벽면으로 부터 가열이 예상되므로 축열부 외관의 전기가열로의 온도제어기를 작동 시켜서 설정온도까지 승온시켜 온도를 유지하였고, 가열에 의한  $\text{Ca(OH)}_2$  의 탈수반응실험도 수행하였다.  $\text{Ca(OH)}_2$  입자 충전층내의 온도변화는 Fig.4-4에 도시한 온도 측정점에 대하여  $\text{Ca(OH)}_2$  탈수반응이 끝날때 까지 Digistrip II (Kaye Instrument Co.)에 열전대(thermocouple)를 연결하여 연속적으로 측정, 기록하였다. 한편  $\text{Ca(OH)}_2$  탈수과정에서 생성된 수증기 농도는 노점습도계(스위스 MBW Electronic Co., dew point hygrometer DP8)에 의해 측정하였다.





**Fig.5-1 Schematic drawing of the heat-storage/-release test section in a packed bed**

### 제 3절 실험결과 및 고찰

본 연구에서는  $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ 계 반응의 축열 특성을 파악하기 위하여 개방계 (open system) 및 정지계 (static system)에 있어서  $\text{Ca(OH)}_2$  열분해 탈수반응을 충전층내의 온도분포를 근거로 아래와 같이 검토하였다.

#### 1. 정지계에 있어서 축열특성

$\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ 계 화학반응을 화학축열장치에 응용함에 있어서는 밀폐 정지계의 축열방식이 일반적일 것으로 사료된다. Fig.5-2 ~ Fig.5-5는 가열된 건조공기를  $\text{Ca(OH)}_2$  충전층에 유입시키지 않고 대기압 상태에서 축열부의 관벽으로부터 가열하는 경우로서  $\text{Ca(OH)}_2$  열분해 탈수반응이 수반되는 충전층에서 축방향의 온도분포를 시간에 따라 나타낸 것이다. 이들 그림에서는 축열층 외관의 전기 가열로의 설정온도  $T_s$ 는 Fig.4-4의 19번 열전대 (thermocouple)에서의 온도로 각각 600, 650, 700 및 800 °C로 하였으며, 이 온도는 on-off 제어기 (controller)에 의해 일정하게 유지할 수 있도록 되어있다. 또한 전기 가열로의 설정온도가  $\text{Ca(OH)}_2$  충전층의 관벽 온도에 비해 약 70°C정도 높았으므로 실제 관벽으로 가열 온도는 설정 온도에서 약 70°C를 뺀 온도이다. 이들 그림으로 부터 대기압 하에서는 Halstead 등<sup>11)</sup>에 의해 보고된 반응평형온도 (대기압,  $P = 1.0$ 에서 약 510°C)에서 거의 일정하게 온도가 유지됨을 알 수 있다. 실험을 시작할 때에는  $\text{Ca(OH)}_2$  충전층에서의 유체는 공기이었으나,  $\text{Ca(OH)}_2$  탈수반응이 시작함과 동시에 수증기가 발생되어 반응평형온도의 경우에 거

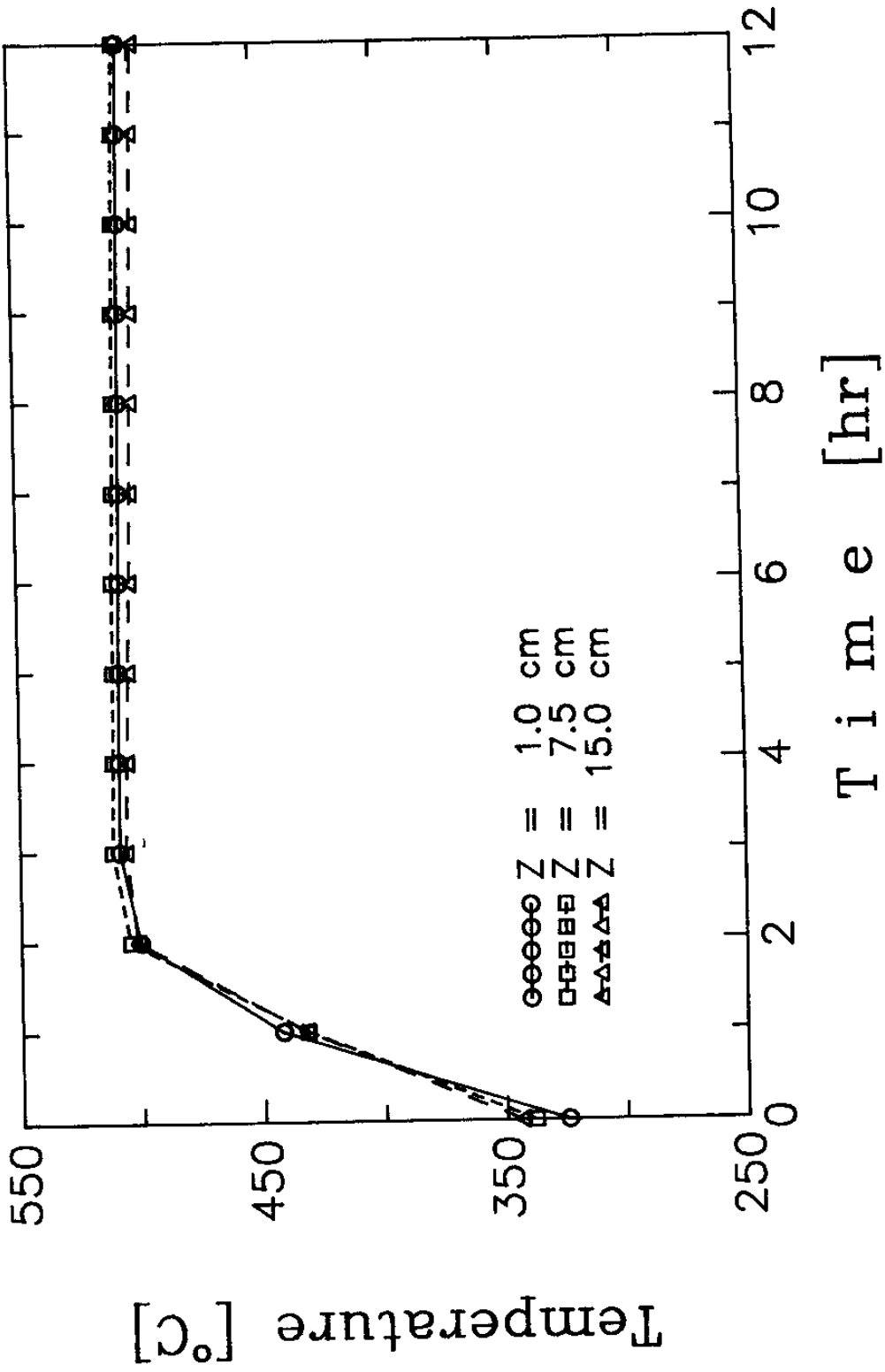


Fig.5-2 Temperature profiles in the axial direction of the bed under atmospheric condition (reactor setting temperature,  $T_s = 600^\circ\text{C}$ )

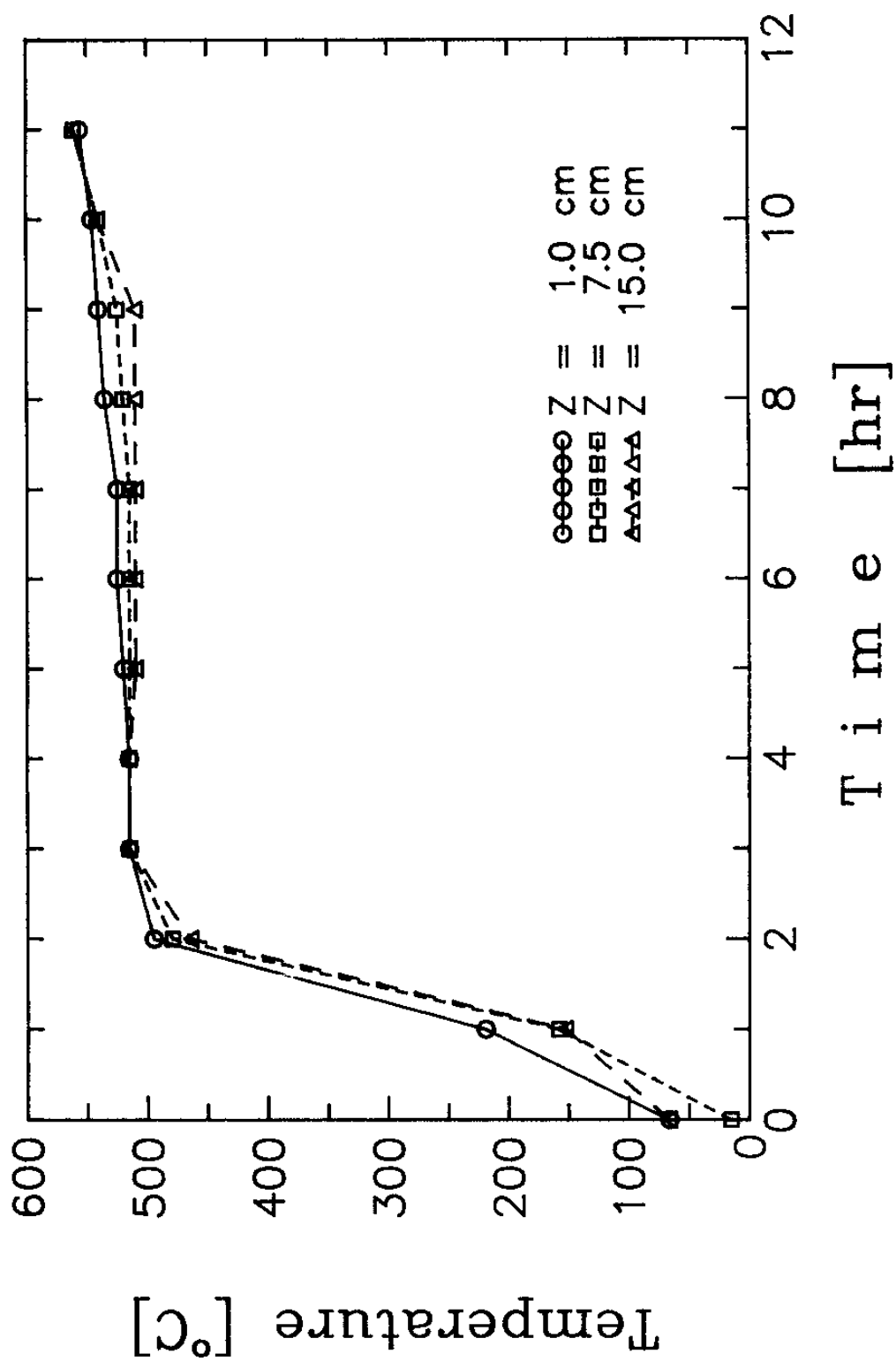


Fig.5-3 Temperature profiles in the axial direction of the bed under atmospheric condition (reactor setting temperature,  $T_s = 650^\circ\text{C}$ )

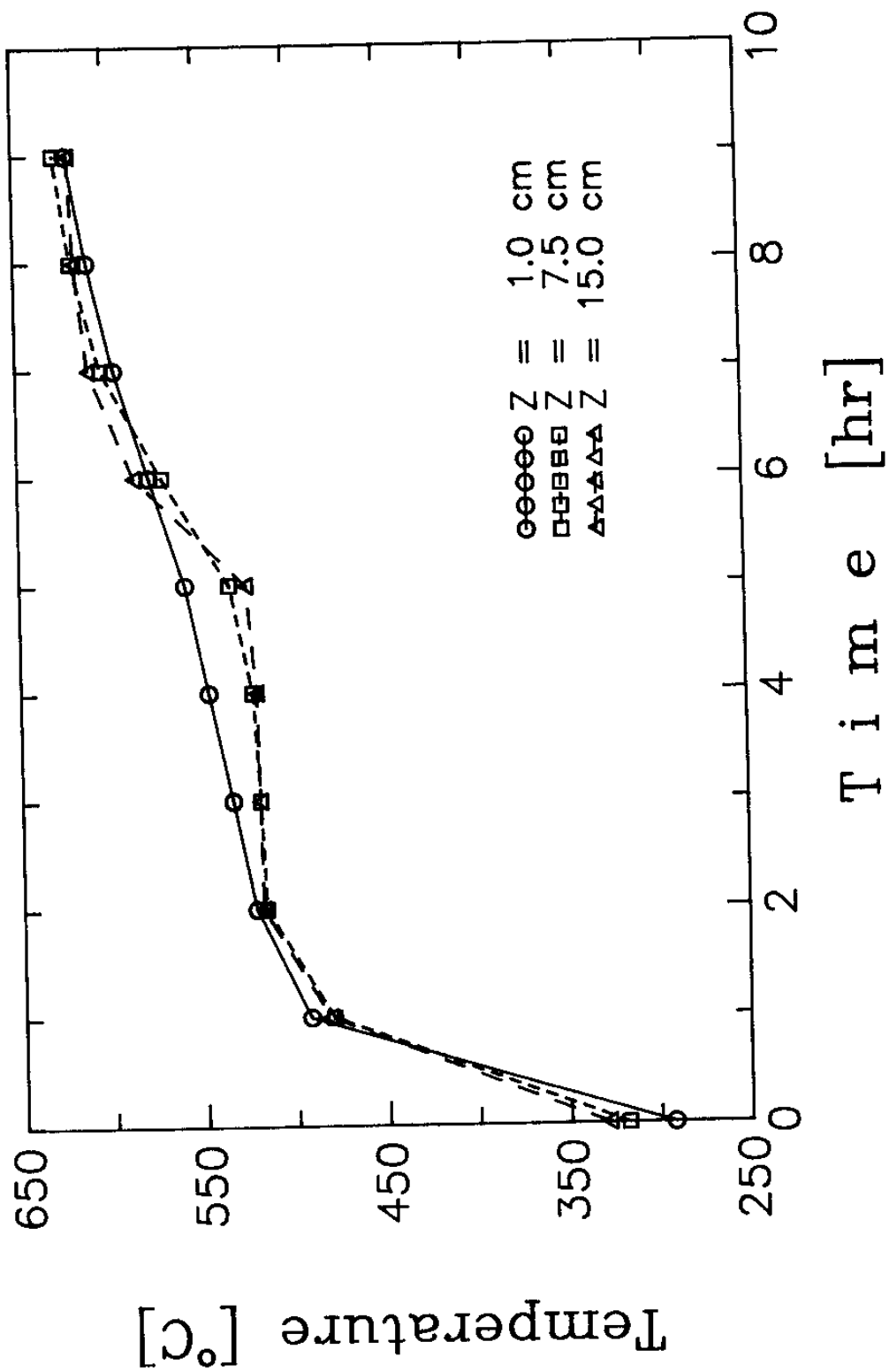


Fig. 5-4 Temperature profiles in the axial direction of the bed under atmospheric condition (reactor setting temperature,  $T_s = 700^\circ\text{C}$ )

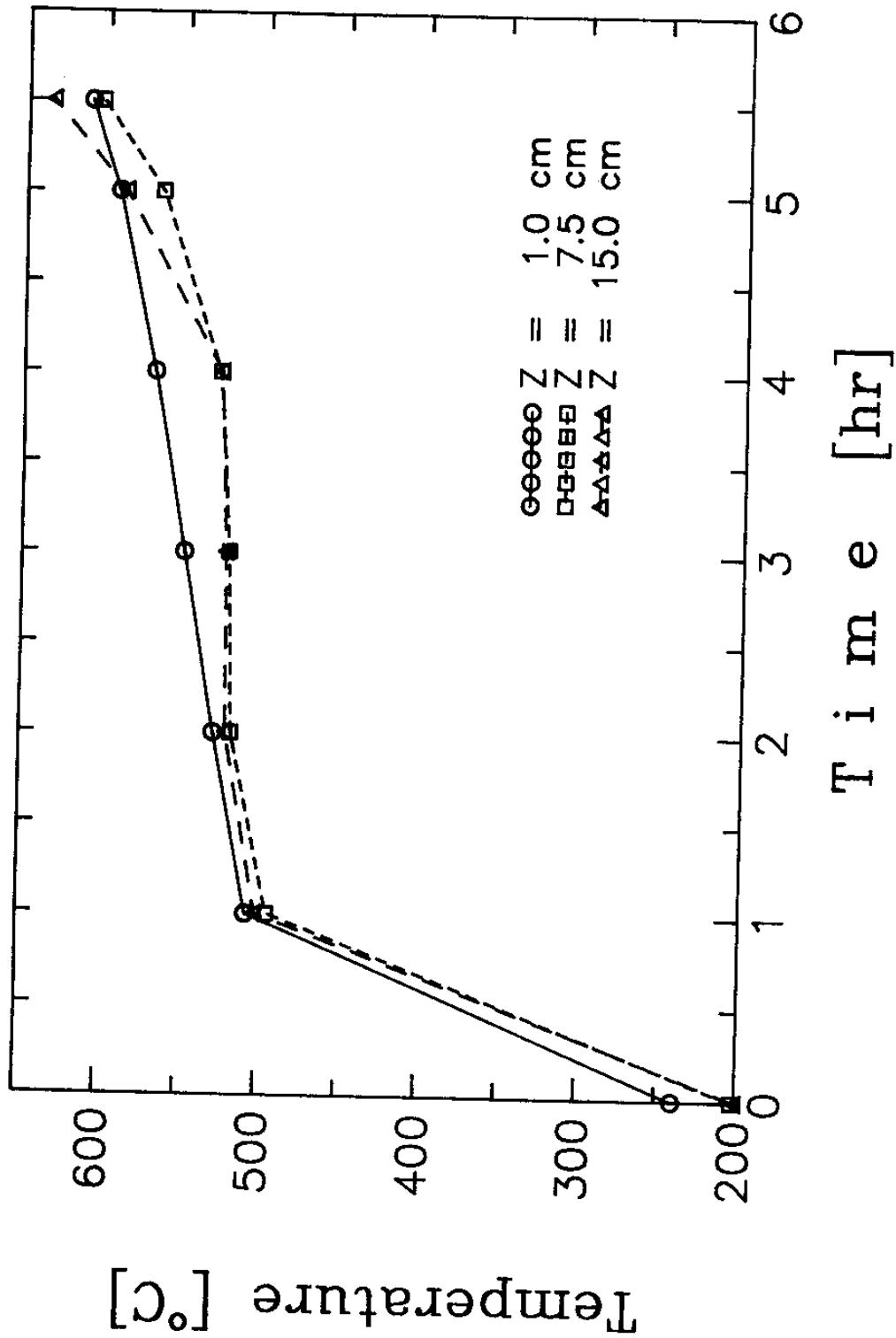


Fig.5-5 Temperature profiles in the axial direction of the bed under atmospheric condition (reactor setting temperature,  $T_s = 750^\circ\text{C}$ )

의 수증기만 발생하는 것을 노점습도계 (dew point hygrometer)로 확인하였다. 또한 이들 그림으로 부터  $\text{Ca(OH)}_2$  탈수반응은  $\text{Ca(OH)}_2$  충전층의 총입구에서 출구로 반응이 진행되고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 추 등<sup>32)</sup>이 실험한 장치에서 반응이  $\text{Ca(OH)}_2$  충전층 출구에서 입구로 진행되는 것과는 반대의 현상이며 벽면에서 일정하게 가열시킬 경우에는 반응이 시작되면서  $\text{Ca(OH)}_2$  충전층 입구 부분에서  $\text{Ca(OH)}_2$  탈수반응에 의해 발생하는 수증기가 출구로 확산되어 나가기 때문에 입구쪽 보다 출구의  $\text{Ca(OH)}_2$  열분해 반응이 늦게 일어나기 때문에 온도상승이 늦어진다. 이와 같은 현상은 Fig.5-3 ~ Fig.5-5에서  $z = 1.0\text{cm}$ 에서의 온도가 반응평형온도를 거의 일정시간 유지되지 않으며 온도가 상승되기 때문이다.

Fig.5-6은 벽면의 가열온도를 매개변수로 하여  $z = 15.0\text{cm}$ 에서의 시간에 따른 온도분포를 비교하기 위하여 나타낸 것이다. 이 그림 중에서 reactor 600은 전기가열로의 설정온도가  $600^\circ\text{C}$ 라는것을 의미한다. 이 그림으로 부터 가열온도가 높으면 높을수록  $\text{Ca(OH)}_2$  열분해 반응속도가 빨라짐을 알 수 있으며, 본 실험장치에서 설정온도가  $600^\circ\text{C}$  이상의 경우에는 8시간 이내에  $\text{Ca(OH)}_2$  탈수반응이 완결되었다. 한편 설정온도가  $600^\circ\text{C}$ 의 경우에는 충전층 벽면온도가 약  $530^\circ\text{C}$  정도이며, 반응평형온도가 12시간 이상 지속되어도 반응은 계속 일어나고 있었다. 따라서 벽면온도가 대기압의 반응평형온도(약  $510^\circ\text{C}$ ) 부근에서는 반응시간이 상당히 많이 소비됨을 알 수 있다.

Fig.5-7은  $z = 15.0\text{cm}$  위치에서 전기 가열로의 설정온도를  $700^\circ\text{C}$ 로 하였을 경우 반경방향의 온도분포를 나타낸 것이다. 그림중의 9, 14, 5

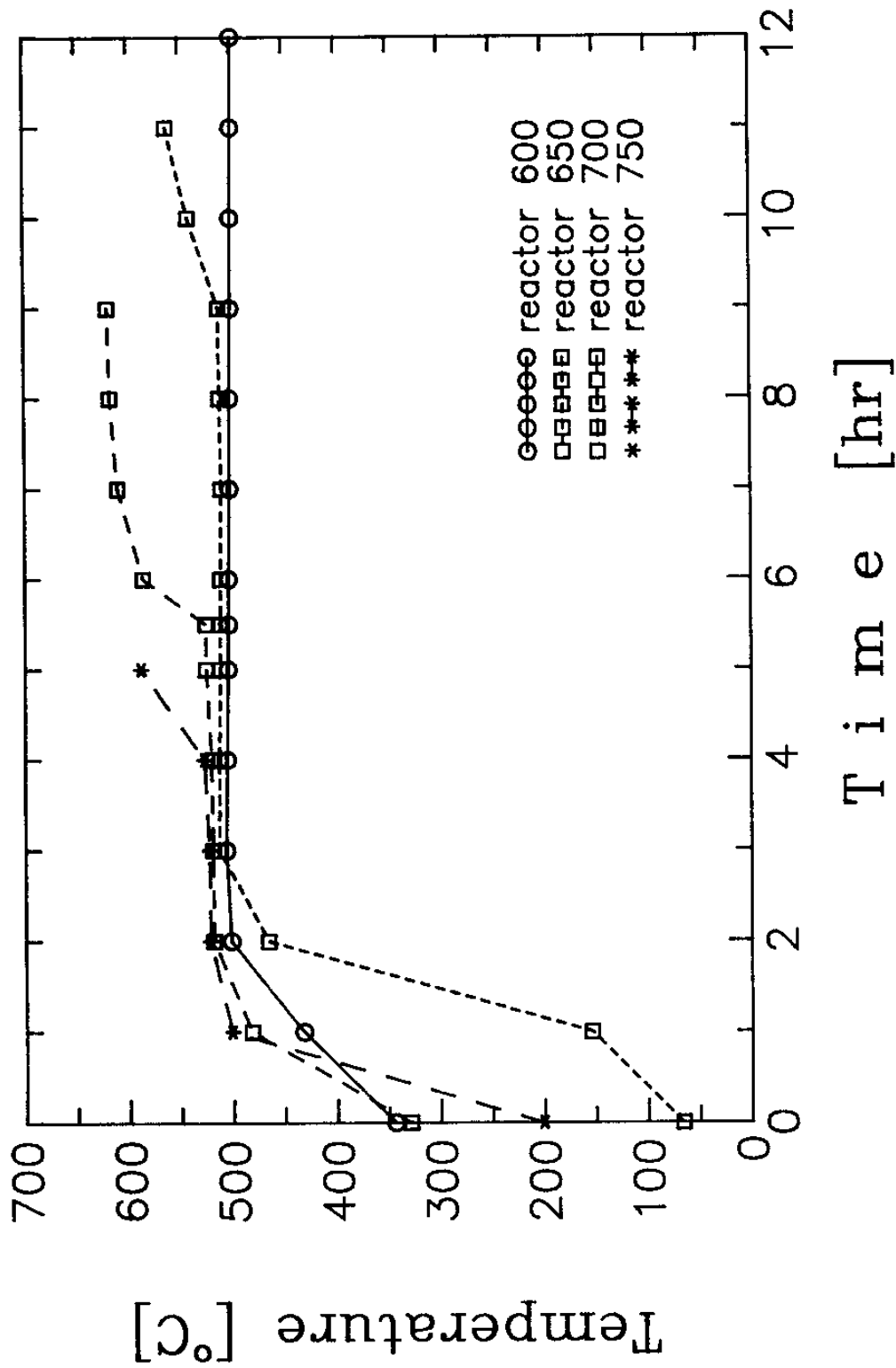


Fig.5-6 Effects of wall temperature on the temperature profiles of the bed during the dehydration of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $z = 15 \text{ cm}$ )



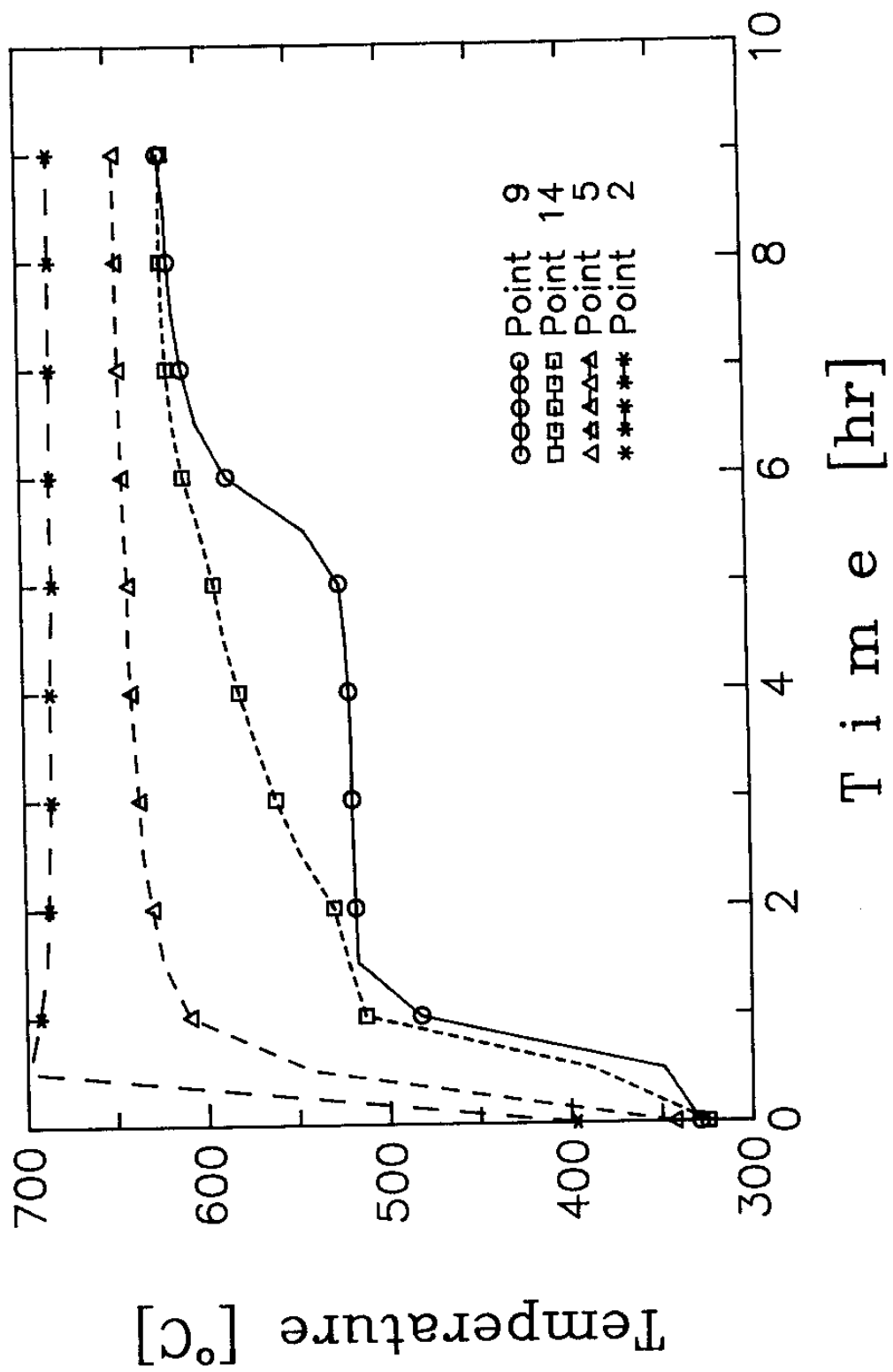


Fig.5-7 Temperature profiles in the radial direction of the bed under atmospheric condition (reactor setting temperature,  $T_s = 700^\circ\text{C}$ )

및 2는 Fig.4-4에 도시한 thermocouple의 numbering을 나타내며, 각각 충전층 중심  $r = 0$ , 중심에서 3cm, 충전층 관벽온도, 외관의 관벽온도이다. 이 그림에서 9번과 14번의 온도분포를 살펴보면 9번의 경우는 14번에 비하여 가상의 평형온도를 유지하는 시간이 많음을 알 수 있다. 이는 중심쪽으로 열전달에 의해 공급되는 열이 반응에 필요한 반응열에 비해 적기 때문에 온도상승이 느려진다고 생각할 수 있다. 따라서  $\text{Ca(OH)}_2$  열분해 탈수반응은 반경방향의 경우 벽면에 중심쪽으로 진행되고 있음을 알 수 있다.

## 2. 개방계에서의 축열특성

Fig.5-8은  $\text{Ca(OH)}_2$  충전층의 높이  $z_L = 30\text{cm}$ , 건조된 공기의 유속이  $20\ell/\text{min}$  (상온기준), 입구 가스온도가  $550^\circ\text{C}$ 로 충전층에 유통시켰을 때의  $\text{Ca(OH)}_2$  충전층의 흡열 열분해 탈수반응에 따른 충전층 중심축 방향에서 온도분포를 나타낸 것이다. 또 다른 실험 조건은  $\text{Ca(OH)}_2$  충전층 외관의 전기 가열로의 setting 온도는  $330^\circ\text{C}$  이었다.

이 그림으로 부터 개방계에서의 반응은 밀폐기와 마찬가지로  $\text{Ca(OH)}_2$  충전층 입구에서 출구로 진행되고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 李 등<sup>32)</sup>이 실험한 결과와는 서로 반대되는 현상이다. 李 등은 저온의 공기 사용 및 관벽가열을 하였으므로  $\text{Ca(OH)}_2$  충전층 출구에서 입구로 반응이 진행되었을 것으로 생각된다. 또한 가상의 평형온도는 밀폐계의 경우 수증기 가상의 반응평형온도인 약  $510^\circ\text{C}$ 를 나타내고 있으나 건조한 공기를 흘려 보내는 경우에는 약  $450^\circ\text{C}$  정도로 낮은 온도를 유지 하였

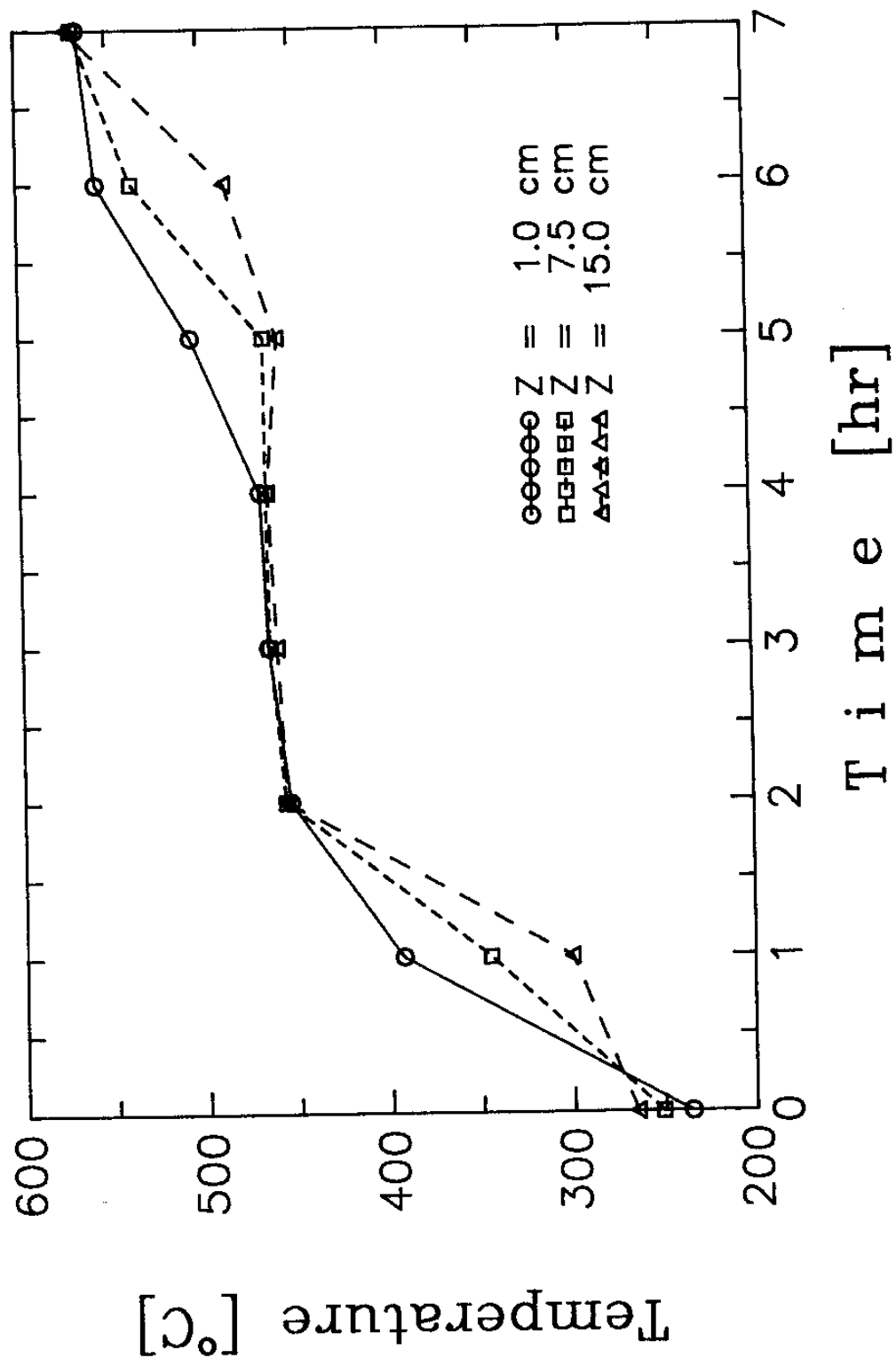


Fig.5-8 Temperature profiles in the axial direction of the bed with time in the flow system, air flow rate  $G_{air}=201/min$

다. 이것은 건조한 공기가  $\text{Ca(OH)}_2$ 의 탈수반응에 의해 생성된 수증기를 가지고 떠나가기 때문에 수증기 분압에 해당되는 온도를 유지할 것으로 사료된다. 한편 반경방향의 온도분포는 본 실험에서는 거의 찾아 볼수가 없었다.

#### 제 4절 결 론

$\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ 계 반응을 축열식 열교환기에 응용을 위해서  $\text{Ca(OH)}_2$  입자 충전층의 축열과정에 관한 실험을 실시하여 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1.  $\text{Ca(OH)}_2$  열분해 탈수반응의 경우에는 공기유통계 (air flow system) 및 정지계에서는 수증기 분압에 상당하는 반응평형온도에서 일정시간 유지된다.
2. 본 실험장치에서는  $\text{Ca(OH)}_2$ 의 축방향의 경우 충전층 입구에서 출구로 열분해 탈수반응이 진행된다.
3. 공기유통계의 경우는 반경방향의  $\text{Ca(OH)}_2$  열분해 속도가 거의 일정하나, 벽면가열 정지계에서는  $\text{Ca(OH)}_2$  충전층 벽면에서 중심쪽으로  $\text{Ca(OH)}_2$ 의 열분해속도가 느려진다.
4. 충전층의 벽면 가열온도가 높으면 높을수록  $\text{Ca(OH)}_2$  열분해 탈수반응의 완결시간도 정비례하여 빨라진다.

## 제 6 장 결론 및 추진계획

본 연구는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  제조공정에서 발생하는 반응열의 회수장치 및  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 계 가역 열화학반응을 이용한 축열시스템의 개발을 최종목표로 수행하였으며, 2차년도 연구결과에서 얻은 결론 및 3차년도의 연구 추진계획을 요약하면 다음과 같다.

1. 축열재의 연구로는 국내 부존자원인 여러가지 석회석의 반응을 조사하였으며, 특히 dolomite의 수화 및 탈수반응에 대한 화학반응 속도식을 도출하고, 이들 속도식의 속도상수는 실험적으로 구하였다.
2.  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 계 반응평형은 온도와 수증기 분압과의 관계로 표시되며, 이 관계로 부터 본 연구에서는 화학열펌프에의 응용 또는 축열축진을 위한 방안의 하나로 감압(reduced pressure) 상태에서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  열분해 탈수반응에 대하여 실험식을 구하였다.
3. 본 반응계의 응용형태로는 고온 폐열회수를 위한 축열식 열교환기와 화학열 펌프이다. 축열식 열교환기로 사용할 경우를 대비하여 1차년도 실험장치의 설계를 기준으로 실험을 실시한 결과, 본 반응계의 방열과정에서는 현열이용방식과는 달리 수증기압의 반응평형에 상당하는 온도가 장시간 방출되는 우수한 특성을 가진다.
4. 본 반응계의 축열특성은 현열이용방식과는 달리 방출되는 수증기압의 반응 평형온도에서 일정시간 유지되며, 본 반응계의 축열과정 온도가 상당히 고온이므로 이를 내리기 위한 방안으로는 방출되는 수증기압을 감소시키면 된다.

본 연구결과를 실제에 응용하기 위해서는 여러가지 석회석에 대한 장치 실증실험과 이론해석을 통한 scale-up을 해야한다. 2차년도에서는 2차원 모델에 의한 열 및 물질의 동시전달 현상에 관한 이론해석을 수행중에 있으며 기존에 만들어진 program은 없다. 현재까지의 결과로는 수치해석 시간이 너무 많이 걸리기 때문에(경우에 따라서는 personal computer에 의하면 약 일주일 정도) 이를 개선하기 위하여 3차년도에도 계속 수행할 예정이다. 또한 본 반응계의 응용형태의 하나인 화학열 펌프는 2차년도까지 수집한 자료를 통하여 3차년도에는 실험장치를 제작 실증실험을 실시하므로써 대체 냉매의 일익을 담당할 자료를 얻을 계획이다.

## 사 용 기 호

A	= frequency	[-]
A', A''	= frequency	[min <sup>-1</sup> ]
a	= heating rate	[K·min <sup>-1</sup> ]
C	= number of component in Eq.(3-2)	[-]
E <sub>k</sub> , E <sub>p</sub> , E <sub>t</sub>	= activation energy	[J·mol <sup>-1</sup> ]
F	= degree of freedom	[-]
G	= Gibbs free energy	[kJ]
G <sub>s</sub>	= steam velocity	[g/hr]
H	= enthalpy	[kJ]
K <sub>p</sub>	= equilibrium constant in Eq(3-6)	[-]
K <sub>d, s</sub>	= apparent rate constant for static system	[min <sup>-1</sup> ]
K <sub>i</sub>	= reaction rate constant	[min]
K <sub>j</sub>	= reaction rate constant	[m·min <sup>-1</sup> ]
M	= molecular weight	[kg]
m	= reaction order in Eq.(3-10)	[-]
△P	= driving pressure term	[-]
R <sub>g</sub> , R	= gas constant	[kJ·mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
r	= radial distance in the cylindrical coordinate	[m]
r <sub>g</sub>	= radius of a solid grain	[m]
S	= entropy	[kJ·K <sup>-1</sup> ]

$T$	= absolute temperature	[K]
$T_w$	= absolute temperature at the wall	[K]
$w$	= weight of a sample	[kg]
$X_i$	= conversion of reaction	[-]
$Z_L$	= total bed height	[m]
$z$	= axial distance in the cylindrical coordinate	[m]
$\theta$	= reaction time	[min]
$\pi$	= total pressure	[-]

<Subscript>

e	= equilibrium
i	= d(dehydration) or h(hydration)
j	= j-th species (j = 1-4)
r	= radial
s	= static or setting
o	= initial



## 참 고 문 헌

1. Fujii, I., Tsuchiya K. : Alternative Energy Sources Vol.9  
PP.4021-4035(1978)  
“Experimental Study of Thermal Energy Storage by use of Reversible Chemical Reactions”.
2. Raymond J. Brotton and G.W. Brindly : Trans. Faraday Soc. Vol. 61 PP.1017-1025 (1965)  
“Kinetics of Vapour Phase Hydration of Magnesium Oxide”
3. G.Bauerle et al. : Proc. Joint Conf. American Section Solar Energy Soc. and the Solar Energy Soc. Can. Inc. Vol 8 PP.192-192(1976)  
“Storage of solar energy by inorganic oxide/hydroxides”
4. 石膏石灰 핸드ブック, 技報堂(1986)
5. 松田仁樹, 石津貴, 李壽珪, 架谷昌信 : 日本化學工學 論文集, Vol 11.  
PP.542-548(1985)  
“Kinetic study  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$  Reversible Thermochemical Reaction for Thermal Energy Storage by means of Chemical Reaction”
6. Wentworth, W.E and E Chen : Solar Energy, Vol 18, PP.205-214 (1976)
7. Srinivasan, P., V.R. Patwardhan, S. Devotta and F.A. Watson :

- Chem. Eng. Res. Des., Vol.62, P.266 (1984)
8. Fujii, I. and K. Tsuchiya, Kuuki-Chowa Eisei-Kogaku Ronbunshu, Vol.4 P.21 (1977)
  9. Kim, S.K. and H.Y. Sohn : Chem. Eng. Commun., Vol 27, P.255 (1984)
  10. H.Y. Sohn and S.K.Kim : Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol.19, P.550(1980)
  11. Halstead, P.E. and Moore, A.E. : J. Chem. Soc. PP.3873-3875 (1957)  
"The thermal dissociation of calcium hydroxide"
  12. Freeman, E.S. and Carroll, B. : J.Phys. Chem., Vol 62, P.394 (1958)
  13. Riaz, M. : Trans. ASME, J. Heat transfer, Vol 99, P.489 (1977)  
"Analytical solutions for single and two phase models of packed thermal storage system"
  14. Riaz, M. : Solar energy Vol.21 PP.123-129(1978)  
"Transient analysis of packed bed thermal storage systems"
  15. Schmidt, F.W. and J.Szego : Trans ASME J. Heat transfer. Vol 8, P.471-477(1976)  
"Transient response of solid sensible heat storage units -single Fluid"
  16. Spiga, G. and M. Spiga : Wärme und stoffübertragung Vol.

- 16 PP.191-198(1982)  
 “Analytical simulation in heat storage system”
17. Levespiel, O. Chem. Eng. Sci., Vol 38 No.12, PP.2035-2045,  
 (1983) “Design of Long Heat Regenerator by Use of the  
 Dispersion model”
18. 유제인 : 에너지 절약기술 워킹 논문집, P.VI 26-39 (1989)  
 “수축열 시스템의 축열조 최적화”
19. Nakahara, N. : 化學工學 Vol.47 P.629 (1983)
20. 유제인 : 공기조화 냉동공학 Vol.18 No.5 PP.427-436 (1989)  
 “水蒸熱(冷)式 空調시스템”
21. 宮武修외 2인 : 空氣調和, 衛生工學 論文集, No.34 PP.101-109  
 “Thermal storage performance of submerged weir-type water  
 tank for the case of step Input cold water”
22. Katayama, K., saito, A., Utaka, Y., Saito, A., Matsui, H., Maek-  
 awa, H., Saifullah, A.Z.A., : Solar energy, Vol.27, PP.91-97  
 (1981)  
 “Heat transfer characteristics of the Latent Energy Storage  
 capsule”
23. Saito, A., S. Nagakubo, Y. Utaka and Katayama, K., Trans  
 JSME, Series B, Vol.49 P.1485 (1983)
24. idem : ibid Vol.51, P.2148 (1985)
25. Saito, T. and K. Hirose : Refrigeration Vol.58 P.933(1983)
26. 最新の蓄熱と昇温. 熱交換 技術の開と實例”, (사) 일본능율협회

PP.3-61 ~ 3-72(1989)

27. Kawamura, M., Ono, S., and Mizuno, Y.: J. Less common Met. Vol.89 P.365 (1983)
28. 米田, 伊藤, 渡邊: 空氣調和 衛生工學 論文集 Vol.39 PP.59-67 (1983)  
“水素貯藏 合金を用いた 壓縮式ヒートポンプ實証機の 性能に関する 研究”
29. Abhat, A. and Huy, T.Q.: Solar energy, Vol.30, PP.93-98 (1983)  
“Heat and Mass Transfer Considerations in a Thermochemical energy storage system based on Solid-Gas Reactions”
30. Fujii, I. Tsuchiya, K., Higano, M. and J. Tamada : Solar Energy, Vol.34, PP.367-377 (1985)  
“studies of an energy storage system by use of the reversible chemical reaction :  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2$ ”
31. 日本 化學工學 協會 東海支部, “蓄熱に おける 最近の 進歩と 海外の 動向” P.91(1986)
32. 李壽珏, 松田仁樹, 架谷昌新: 日本化學工學 發表講演 要旨集 P.659 (1985.10)  
“ $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 系反應を利用した蓄熱型熱交換器に関する蓄熱過程 での 検討”

## 주 의

1. 이 보고서는 과학기술처에서 시행한 특정연구 개발사업의 연구 보고서이다.
2. 이 연구개발 내용을 대외적으로 발표할 때에는 반드시 과학기술처에서 시행한 특정연구 개발사업의 연구결과임을 밝혀야 한다.