

[논문] 한국태양에너지학회 논문집  
*Journal of the Korean Solar Energy Society*  
Vol. 23, No. 1, 2003

# 소성Dolomite 수화물계의 축열시스템에 관한 연구

- 소성Dolomite 탈수반응층의 전열해석 -

## A Study on Heat Storage System Using Calcined Dolomite - Numerical Analysis of Heat Transfer in Calcined Dolomite Dehydration Packed Bed -

박영해\*, 김종식\*\*

Young-Hae Park\*, Jong-Shik Kim\*\*

**Key words** : Chemical heat pump, Calcined Dolomite

### Abstract

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

Our results from the studies are as follows :

1. The time needed to complete dehydration reaction at the wall side of the cylindrical reactor( $r/r_L=0.5$ ) was shorter than that of the center( $r/r_L=0.0$ ) as much as 12%.
2. Two dimensional (radial and circumferential) partial differential equations, concerning heat and mass transfer rate in the packed bed of calcined Dolomite, are solved numerically to describe the characteristics of the reaction in the cylindrical reactor. The solution reads rate of reaction in the packed bed reactor depends on the temperature and concentration of reactants.

These results read the supplied heat transfers from the wall side of the cylinder to the center, dehydration reaction begins at the inner side of the wall of the cylindrical reactor and the dehydration reaction proceeds from the wall side to center of cylinder.

\* 영남이공대학 물질공학과

\* Dept. of Chem. Ind., Yeungnam College of Science & Technology

\*\* 계명대학교 공과대학 화학공학과

\*\* Dept. of Chem. Eng., Keimyung University

■ 사용 기호 ■

- $b$  : Coordinate of Cu fin thickness direction [m]  
 $b_{Cu}$  : Thickness of Cu plate fin [m]  
 $b_{sus}$  : Thickness of reactor wall [m]  
 $C_g$  : Concentration of water vapor [mol/m<sup>3</sup>]  
 $C_{so}$  : D mole number per D unit volume [mol/m<sup>3</sup>]  
 $C_{pg}$  : 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 [m<sup>2</sup>/s]  
 $d_p$  : Diameter of particle [m]  
 $D_m$  : Diffusion coefficient of gas between water vapor and air [m<sup>2</sup>/s]  
 $\Delta G^\circ$  : 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/m<sup>2</sup>-K]  
 $\Delta H^\circ$  : Standard enthalpy change [kJ/mol]  
 $K$  : Equilibrium constant  
 $k_{d,exo}, k_{d,endo}$  : Reaction rate constant of exothermic and endothermic reaction [s<sup>-1</sup>]  
 $m_{H_2O}, m_{air}, m_D, m_{DH}$  : 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/m<sup>3</sup>-s]  
 $R$  : Gas constant [J/mol-K]  
 $R_g$  : Gas constant [82.05 atm-cm<sup>3</sup>/mol-K]  
 $\Delta S^\circ$  : 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/m<sup>2</sup>-s]  
 $X$  : Conversion of D, DH

$X_D, X_{DH}$ : Mole fraction of D, DH  
 $z_L$ : Total bed height [m]  
 $z$ : Coordinate of axial direction [m]

### ■ 그리스 문자 ■

$\epsilon_M, \epsilon_{bed}$ : Emmissivity of reactor wall and bed  
 $\epsilon_B$ : Porosity of bed  
 $\theta$ : Coordinate of circular direction [radian]  
 $\theta_L$ : Half angle between a Cu fin and another Cu fin [radian]  
 $\sigma$ : Radiation constant [ $W/m^2-K^4$ ]  
 $\rho_g$ : Molar concentration of gas [ $mol/m^3$ ]  
 $\rho_P$ : Density of particle [ $kg/m^3$ ]  
 $\rho_D, \rho_{DH}, \rho_{Cu}, \rho_{sus}$ : Density of D, DH, Cu, SUS respectively [ $kg/m^3$ ]  
 $\pi$ : Dimensionless total pressure of the reaction system  
 $\lambda_e$ : Effective thermal conductivity of packed bed [ $W/m-K$ ]  
 $\lambda_P, \lambda_g$ : 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 [ $W/m-K$ ]

### ■ 사용 약호 ■

B : Bed  
 o : Initial  
 P : Particle

## 1. 서론

최근 대기오염의 환경문제가 심각해짐에 따라, 종래의 석유화학 에너지원에서 대체 에너지 개발과 에너지 재이용에 높은 관심을 가지고 이분야에 활발히 연구하고 있다. 에너지 재이용으로는 공업 폐열 및 심야전기 이용 등이 연구되고 있으며, 열 에너지 이용으로는 화학반응의 축열, 승온기술을 이용한 화학축열 및 히트펌프 개발이 활발히 진행되고 있다.<sup>1)-2)</sup> 특히 화학반응에 수반되는 반응열을 이용하는 열구동 열펌프는 증발 잠열이나 흡수열, 흡착열에 비해 그 에너지 밀도가 높으며 작동할 수 있는 온도범위가 높고 운전조건의 조절을 통해 큰폭의 승온효과 및 무엇보다 손실없는 열저장과 수송의 가능성이 크기 때문에 높은 관심을 갖고 연구중에 있다.<sup>3)-4)</sup> 이에 따라 새로운 열이용 기술을 위해 축열밀도, 반응속도, 반응의 가역성 등에 뛰어난 특성을 가지며, 반응온도가 800K 이상의 승온이 가능하고, 부식성 등의 문제가 적으며, 또한 원료인 탄산칼슘이 국내 풍부한점을 이용하여 지금까지는 CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> 무기수화물계 축열시스템에 관하여 많은 연구를 하여왔다.<sup>5)-6)</sup> 그러나 축열재에 있어서 매우 중요한 부분이 반복사용에 따른 퇴화 현상이 적어야 하고, 동시에 재현성이 좋아야 하기 때문에 이의 문제를 개선하기 위해 축열재의 조성중 CaO보다 퇴화현상이 적은 MgO의 화학조성이 높은 소성도로마이트 축열재를 이용하여 무기 수화물계 가역반응을 이용한 열화학 반응의 고 효율화를 검토하였다.<sup>7)</sup>

화학반응열을 이용할 수 있는 반응계의 선택은 축열 온도의 결정과 관련하여 매우 중요하다. 열화학 반응 사이클을 이용할 수 있는 비축매 반응계의 비축매 반응을 중심으로 살펴보면 기-고 반응계가 대부분이다. 그러므로 기-고 반응계를 선택하였으며, 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 어느정도 알 수 있고, 또한 축열재를 화학축열 방식에 실제 응용하기 위해서는 안전성과 경제성 그리고 장기간 반복사용에 따른 재현성 등에 대한 검토와 반응물질 사이의 접촉 또는 분리하는 어떻게 해야 할 것인가에 대한 검토도 매우 중요하다.

또한 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 필요하고, 이와같은 점을 고려하여 화학 축열재를 선정하여 축열시스템에 잘 적용할 수 있어야 한다.

본 연구는 반복사용에 따른 퇴화현상이 적은 소성도로마이트 축열재를 이용하여 고온영역에서 효율적인 축열기능을 나타내는 소성도로마이트계 가역반응을 이용한 열화학반응의 고효율화 검토를 위해 본 수치해석으로부터 반응층내의 온도분포, 반응물분포등을 구해 반응층내의 3차원 비정상 열흐름에 관하여 연구검토 하였다.<sup>8)-10)</sup>

## 2. 전열해석

### 2.1 기본 방정식과 경계 조건

본 수치해석 모델은 열화학 반응을 수반하는 열전달 문제로서 반응층 내부의 온도는 주로 열화학 반응에 의존한다. 일반적으로 열화학 반응은 농도와 온도의 함수로서 이들 값에 매우 민감하게 변화하기 때문에 본 연구에서는 가스의 유량, 농도, 충전층의 유효 열전도도, 비열, 기공률 등을 각각 변수로 고려하였다. 그리고 소성도로마이트의 탈수반응에 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 가스의 총압력은 1기압 3). 충전층 내에서 기체와 입자의 온도는 동일 하다는 가정을 하였다.

이에따라 충전층 내를 흐르는 가스에 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)  $u_g = W_{H_2O} R_g T$  (발열반응)

$u_g = 0$  (흡열 반응)

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

$$(r = 0) \frac{\partial u_g}{\partial r} = 0$$

$$(r = r_L) u_g = 0$$

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

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

## 2.2 물질수지 및 열수지

### 2-2-1 충전층 내의 수증기 농도 방정식

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

위의 식에서 왼쪽 두 항은 축적 항과 대류 항이며 오른쪽의 처음 세 항은 각각 r, z, θ방향의 확산 항, 네 번째는 반응 항으로서 아래의

Matsuda 실험식<sup>11)</sup>을 인용하여 계산하였다.

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

여기서  $C_g$ 는 수증기 농도,  $C_{so}$ 는 소성도로마이트의 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 소성도로마이트 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 소성도로마이트와 수화도로마이트의 몰 분율이며 소성도로마이트의 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.

$$\begin{aligned} \text{초기 조건: } (t = 0) \quad C_g &= 0 \\ X_H &= 1 \quad (\text{발열반응}) \\ X_{DH} &= 1 \quad (\text{흡열 반응}) \end{aligned}$$

$$\text{경계 조건: } (z = 0) \quad C_g = 0 \quad (\text{흡열 반응})$$

$$C_g = 1 / (R_g T) \quad (\text{발열반응})$$

$$(z = z_L) \quad \frac{\partial C_g}{\partial z} = 0$$

$$(r = 0, \quad r = r_L) \quad \frac{\partial C_g}{\partial r} = 0$$

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

### 2-2-2 충전층내의 열전달 방정식

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

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

위의 식 좌변의 첫째, 둘째 항은 각각 기체와 입자의 축열 항이고, 셋째 항은 대류 항이다. 그리고 우변의 처음 세 항은 각각  $r, z, \theta$ 방향의 열 확산 항이고, 마지막 항은 반응열 항이며, 여기서  $C_{pg}$ 는 가스의 비열,  $C_{pp}$ 는 입자의 비열,  $\rho_p$ 는 입자의 밀도,  $\lambda_e$ 는 충전층의 유효 열전도도,  $H_o$ 는 반응 발생열을 각각 나타낸다.

\* 반응기 내벽 가스film층 및 annular 공간 공기의 열전달 방정식

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

\* 반응기 내벽 및 외벽의 열전달 방정식

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

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 도로마이트 입자가 혼합된 형태로 존재하는 데 대해 각각 단일 성분의 물성치로부터 다음의 추정식을 사용하여 계산하였다.

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

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

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

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

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

여기서  $\lambda_p$ ,  $\lambda_{H_2O}$ ,  $\lambda_{air}$ ,  $\lambda_D$ ,  $\lambda_{DH}$ 는 각각 입자, 수증기, 공기, 소성도로마이트, 수화도로마이트의 열전도도,  $m_D$ ,  $m_{DH}$ ,  $m_{H_2O}$ ,  $m_{air}$ 는 각각 소성도로마이트, 수증기, 공기의 분자량,  $\rho_D$ ,  $\rho_{DH}$ 는 소성도로마이트, 수화도로마이트의 밀도,  $C_{p,D}$ ,  $C_{p,DH}$ ,  $C_{p,H_2O}$ ,  $C_{p,air}$ 는 각각 소성도로마이트, 수화도로마이트, 수증기, 공기의 비열이다.

그리고 초기 조건과 경계 조건은 다음과 같다.

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

경계 조건:  $(z = 0, r < r_L)$

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

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

$(z = z_L, r < r_L)$

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

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

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

$(r = r_1)$

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

$$(h_c/2)(T - T_{r_2})$$

$(r = r_2)$

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

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

$T = T_h \quad (\text{흡열반응})$

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

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

여기서  $\epsilon_M$ ,  $\epsilon_{bed}$ 은 반응기벽 및 충전층의 복사능이고  $\sigma$ 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. 전열해석의 적용모델

#### 3.1 축열재 조성

표 1. Constituent analysis of calcined dolomite

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

### 3.2 해석모델

본 해석에 사용된 화학열펌프 실험장치는 화학 반응이 일어나는 반응기 내부에 소성도로마이트가 충전되어 있으며 아래쪽으로부터 증발기에서 발생한 수증기가 일정한 유량으로 공급되어 소성도로마이트와 수증기가 반응하여 화학 반응열이 발생한다.

화학 축열 시스템에서 가장 큰 비중을 차지하는 충전층 반응기에서의 열화학 반응과 물질 및 열전달 특성을 조사하기 위해 반응기의 도면을 그림 2에 나타내었다. 반응기의 반응층은 내경 128mm, 높이 250mm, 두께 3mm의 스테인레스제 원통형 반응기 속에 소성dolomite 입자를 밑에서부터 높이 230mm까지 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( $\theta$ ) 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.

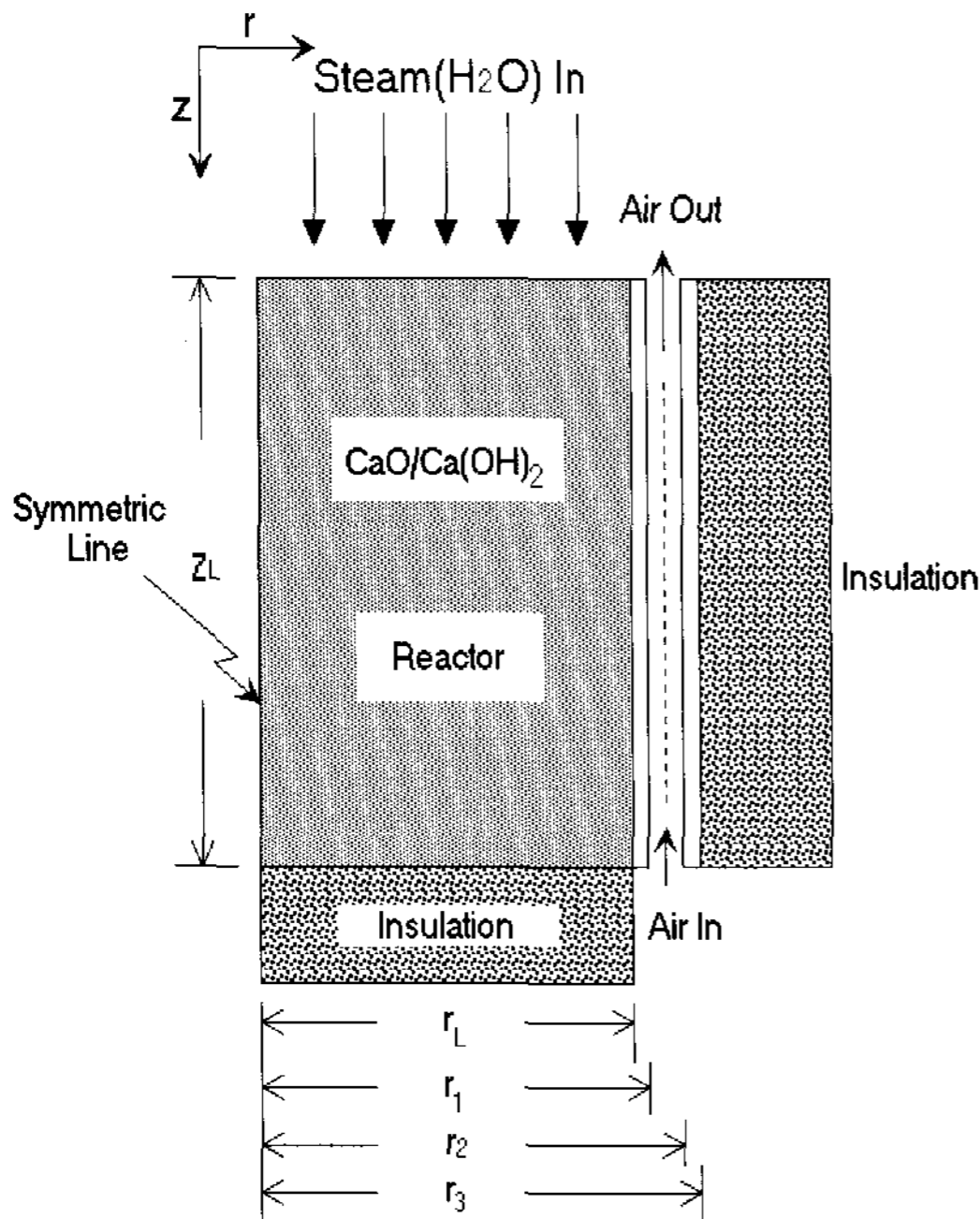


그림 1 Simplified Analytical Model

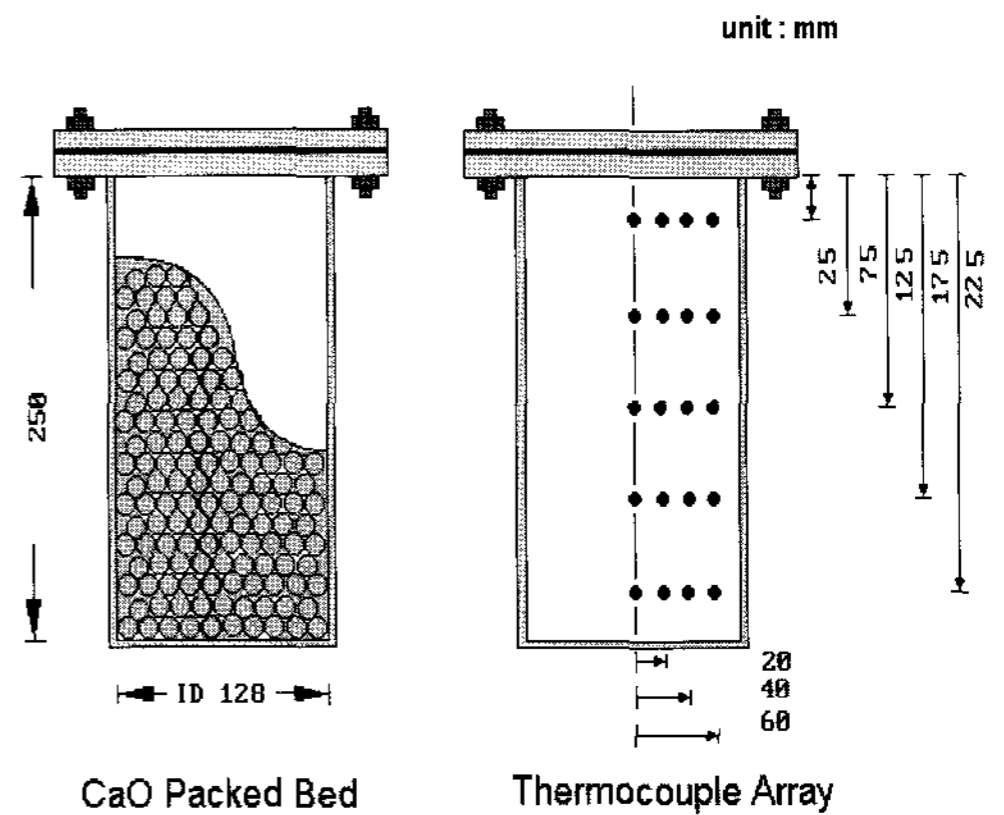


그림 2 Detail drawing of the reactor

### 4. 결과 및 고찰

충전층내의 전열해석 과정에 대한 흐름도는 그림 3과 같다. 먼저 수치해석 계산에서는 반응 물질의 입자 크기가 비교적 작기( $d_p=1\text{mm}$ ) 때문에 고체상과 유체상 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 4에서 부터 그림 7까지에 나타내었다.

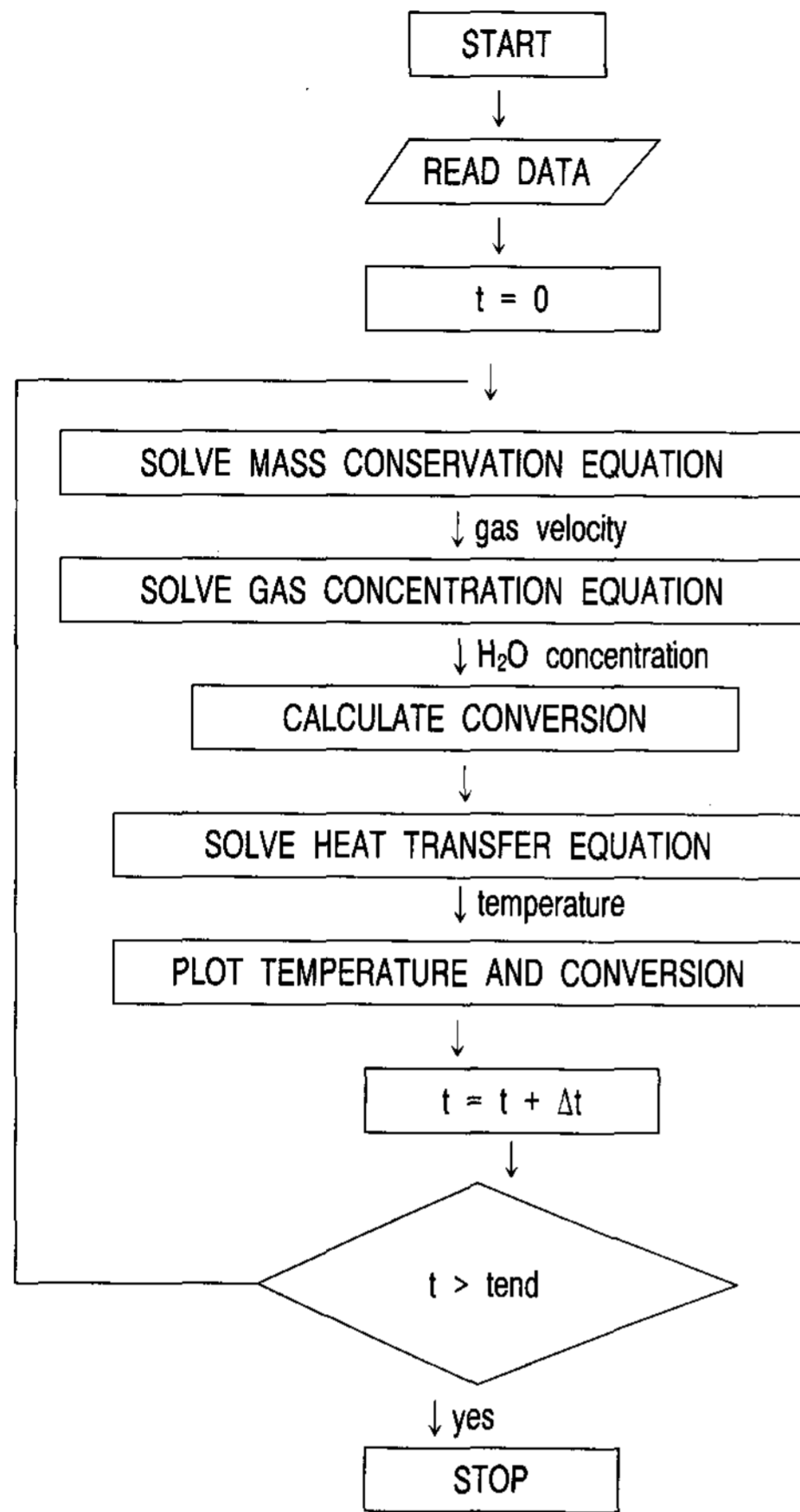


그림. 3 Flowchart of numerical calculation

#### 4.1 소성도로마이트 탈수 반응층의 온도변화 및 전하율분포

그림 4 와 그림 5 는 소성도로마이트 탈수반응 축열과정 그림으로 반응기 중심부( $r/r_L=0$ )와 중간부( $r/r_L=0.5$ )에서 각각 길이 방향인 충전층 높이  $z=25, 75, 125, 175, 225$  mm 위치의 온도와 전하율 분포를 나타낸 것이다.

$z=25$  mm인 경우를 제외하고는 비교적 빠르게 온도가 상승하여 탈수 반응이 진행되는 동안 반응평형 온도를 유지한 후 다시 온도가 상승하는 것을 볼 수 있었다. 이 때  $z=225$  mm인 경우 탈수 반응 시간이 약간 길어지는 것은 충전층의 위쪽으로부터의 복사에 의한 열손실이 있기 때문이다.

그러나  $z=25$  mm인 곳에서는 반응기 아래쪽으로의 방열은 물론이고 자연 대류에 의한 기체층의 이동으로 많은 열이 위쪽으로 전달되는 관계로 탈수 반응에 많은 시간이 소요됨을 알 수 있었다.

그림 4 와 그림 5 를 비교해 보면 탈수 반응 소요 시간이 중간부( $r/r_L=0.5$ )의 경우가 중심부 위치보다 250min에서 220min으로 약 1/8 정도 짧은 것을 볼 수 있다. 이것은 반응기 외관 바깥쪽 벽에 설치된 히터로부터 공급되는 열이 관벽을 통해 충전층으로 전열됨에 따라 탈수 반응이 진행되므로 관벽에 가까운 중간부( $r/r_L=0.5$ )에서의 탈수 반응이 먼저 완료 됨을 알 수 있었다.

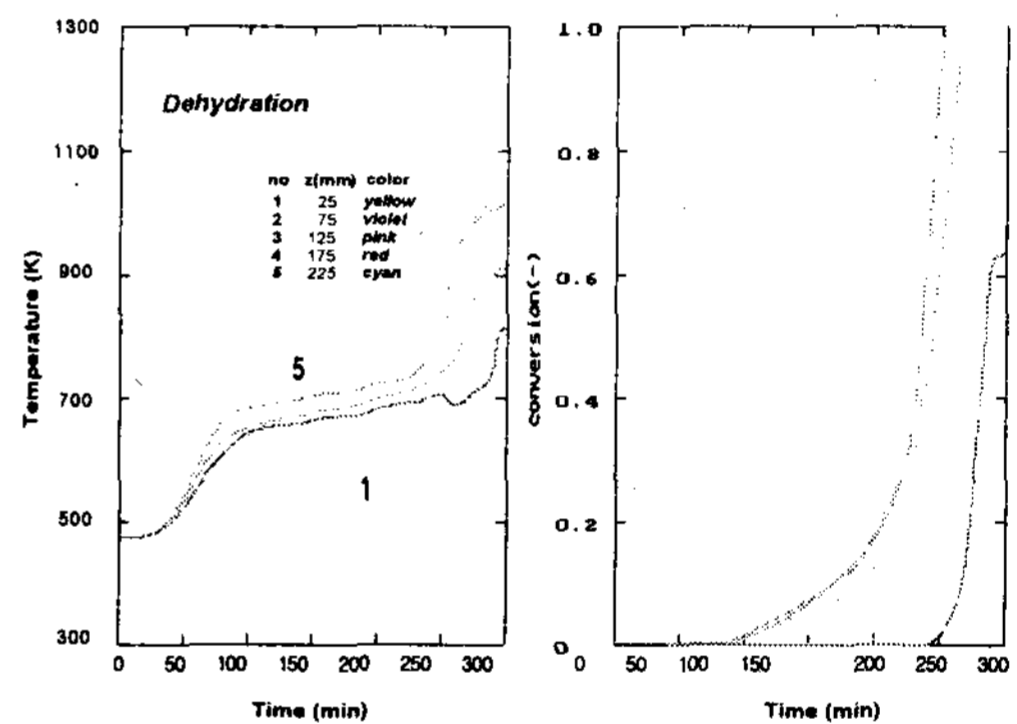


그림. 4 Temperature and conversion variations in the axial direction with time during dehydration( $r/r_L=0$ ).

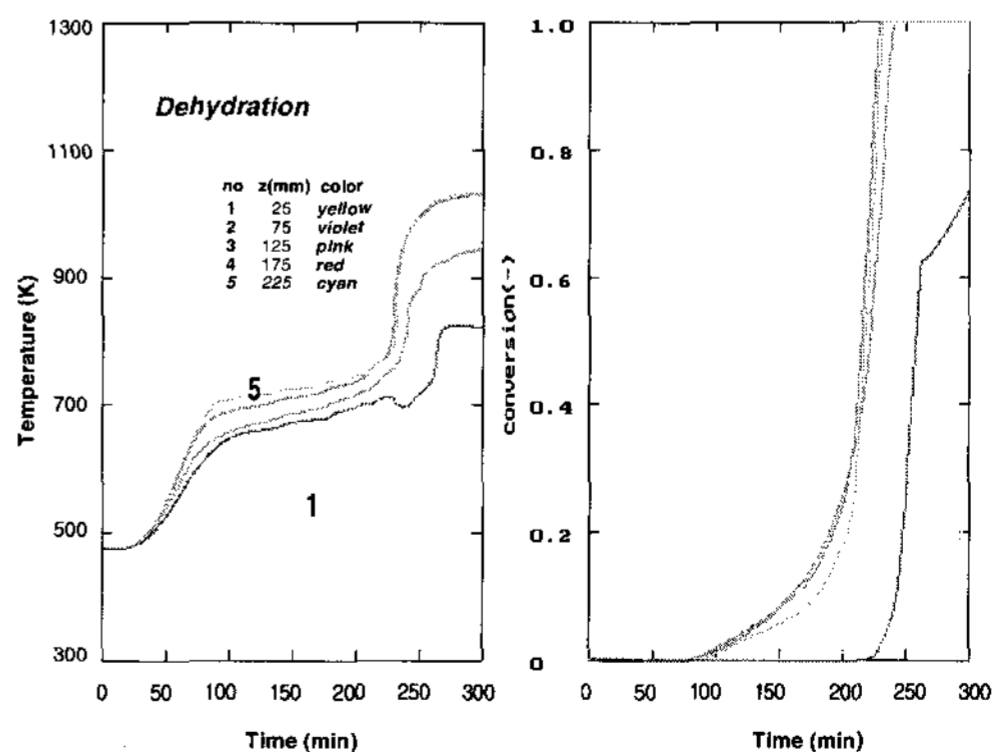


그림. 5 Temperature and conversion variations in the axial direction with time during dehydration( $r/r_L=0.5$ )



### 4.2 소성도로마이트 탈수반응층의 방열량 변화 및 반응을 분포

그림 6 과 그림 7 은 소성도로마이트의 탈수 반응시 반응 개시 150분과 200분 경과 때의 반응기 속의 온도와 농도 분포를 그린 것인데 (a)와 (b)는  $z=125\text{mm}$  인 곳에서의 가로 단면에 대한 등온선과 등전화율선을 비교하여 나타낸 것이고 (c)와 (d)는 세로 단면의 등온, 등농도선을 그린 것이다. 관벽쪽으로부터 반응이 완결되어 중심부 쪽으로 탈수 반응이 진행됨을 볼 수 있는데 한 쪽 방향으로만의 전열 때문에 반응 경과 시간이 150

분 이 지난 그림 6 에서 반응층의 중심부쪽에 농도가 지극히 낮은 부분( $X=0.1$ 이하)이 많은 면적을 차지하는 것을 볼 수 있었다.

### 5. 결론

본 연구는 효율적인 새로운 에너지 이용 기술개발을 위해 열화학 반응기의 소성도로마이트 입자 충전층내 탈수축열 과정에서의 물질전달 및 열전달 현상 규명을 위해 수치 해석을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소성도로마이트 입자 충전층 반응기내의 탈수반응 소요시간은 중심부( $r/r_L=0$ )보다중간부( $r/r_L=0.5$ )의 경우 약 1/8 정도 탈수 소요시간이 짧은 것을 알 수 있었다. 이것은 공급되는 열이 관벽을 통해 충전층으로 전열 됨에 따라 탈수반응이 관벽에 가까운 중간부에서 탈수반응이 먼저 일어 남을 알 수 있었다.

2. 소성도로마이트 입자 충전층 반응기 내 열화학 탈수반응에서의 물질전달 및 열전달 현상의 규명을 위해 온도와 농도 분포를 수치 해석한 결과 관벽 쪽으로부터 반응이 완결되어 중심부 쪽으로 탈수 반응이 진행됨을 알 수 있었다

3. 소성도로마이트 입자 충전층 반응기 내에서의 열화학 반응은 온도 및 농도에 주로 의존하며 수치해석결과 한쪽방향으로의 전열 때문에 반응이 경과 할 수록 중심부쪽에 농도가 지극히 낮은 부분 ( $X=0.1$  이하)이 많은 면적을 차지함을 알 수 있었다.

### 참고문헌

1. M. Yanadori (1993) *J. Kagaku Kogaku Ronbunshu*, Vol.19, No.3
2. M. Ito (1994) *J. Kagaku Kogaku Ronbunshu*, Vol.20, No.3

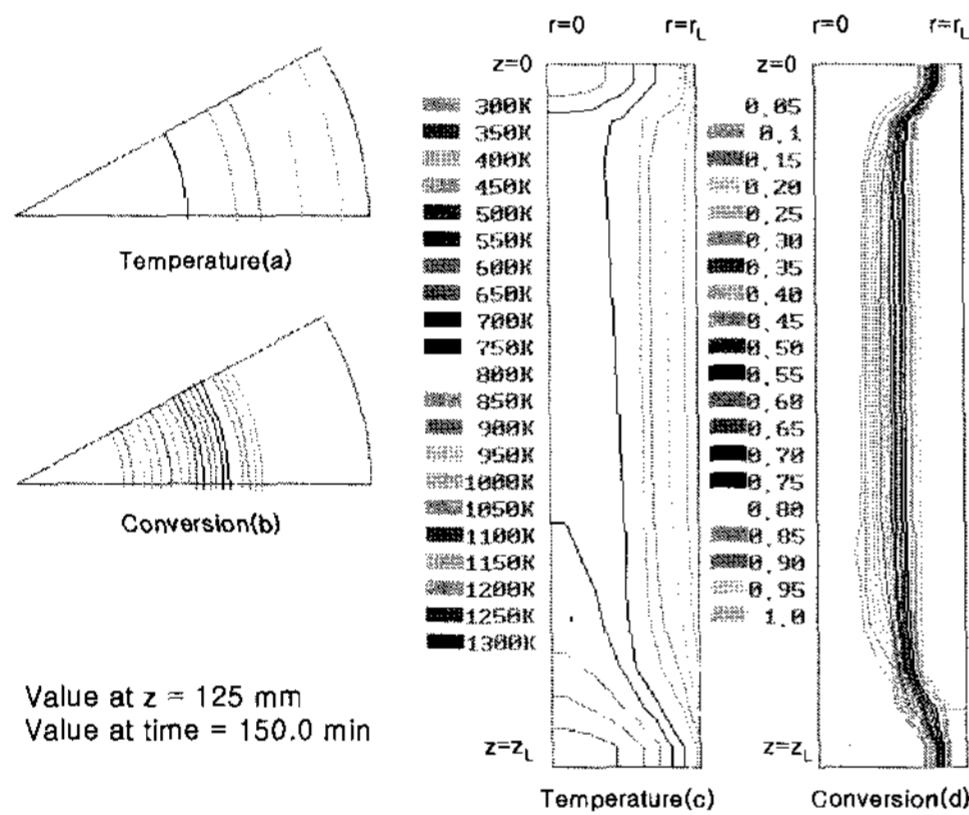


그림. 6 Temperature and conversion distribution during dehydration( $t=150\text{min}$ )

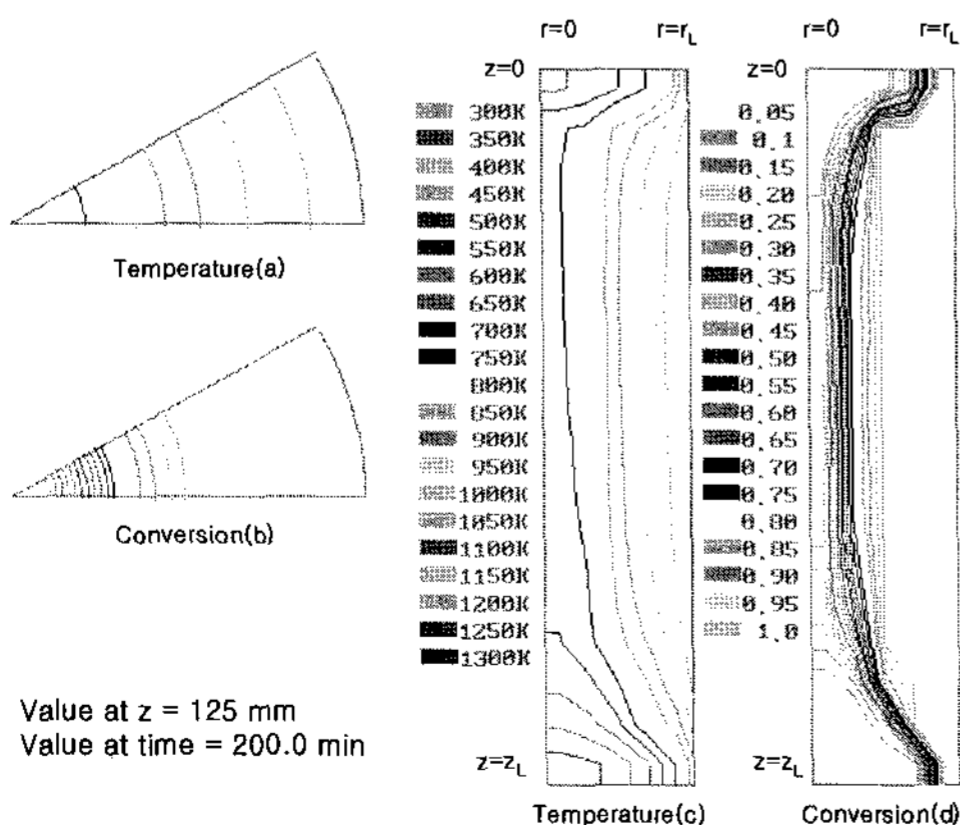


그림. 7 Temperature and conversion distribution during dehydration( $t=200\text{min}$ ).

3. H. Ogura, M. Miyazaki, & M. Hasatani (1992) *J. Kagaku Kogaku Ronbunshu*, Vol. 18, No.5
4. M. Yanadori (1992) *J. Kagaku Kogaku Ronbunshu*, Vol.18, No.5
5. Y. H. Park, and J. S. Kim,(1995) *J. Korean Solar Energy Sci.*, Vol.15, No3. P.29
6. Y. H. Park, and Y. S. Lee,(1996) *J. Korean Ind. & Eng. Chem. Sci.*, Vol.7, No.6 P.1181
7. Y. H. Park, and J. S. Kim,(2002) *J. Korean Solar Energy Sci.*, Vol.22, No.1 P.9
8. H. Matsuda, T. Ishizu, S. K. Lee, and M. Hasatani,(1985) *J. Kagaku Kogaku Ronbunshu*, Vol.11, No.542
9. Y. H. Park, (1996) *J. Korean Solar Energy Sci.*, Vol. 16, No.4
10. S. Y. Chung, and J. S. Kim (1996) *J. of Korean Ind. & Eng. Chem.*,Vol.7, No.3
11. H. Matsuda, T. Ishizu, & S. K. Lee, (1985) *J. Kagaku Kogaku Ronbunshu*, Vol. 11, No.542