

메탄올-글리세린 계를 작동유체로 하는 변형흡수식 열펌프 설계

정찬교, 민병훈* †

수원대학교 공과대학 환경공학과

*수원대학교 공과대학 화공생명공학과

(접수일자 : 2005. 1. 12 / 채택일자 : 2005. 2. 4)

Design of an Absorption Heat Transformer with Methanol-Glycerine System as a Working Fluid

Chan-Kyo Chung, Byong-Hun Min* †

Department of Environmental Engineering, University of Suwon, Kyongki 440-600, Korea

*Department of Chemical & Biochemical Engineering, University of Suwon, Kyongki 440-600, Korea

요 약

에너지 회수를 위한 변형 흡수 열펌프 연구를 메탄올-글리세린을 이용하여 수행하였다. 이 물질의 열역학 데이터를 이용하여 변형 흡수 열펌프의 이론적 열효율 값을 각 기관의 조업 조건에 따라서 계산하였다. 70-80°C의 산업 폐열 온도를 가지고 40-50°C 승온 시킬 때 열효율 값 0.4이상을 얻을 수 있었다.

Abstract : An absorption heat transformer for energy recovery has been investigated using methanol-glycerine. The simulated calculation of theoretical thermal efficiency was performed based on the thermodynamic properties of the working fluid over various operating conditions. The thermal efficiency of higher than 0.4 was obtained by raising industrial waste heat , 70-80°C, by 40°C in this system.

Keywords: absorption heat transformer, methanol-glycerine, thermal efficiency, industrial waste heat

1. 서 론

교토의정서 발효에 의한 이산화탄소 배출규제 조치, 유가의 상승 등 여러 가지 문제점이 화석 에너지 사용이 증가함에 따라 발생되기 때문에 이에 대한 해결책으로 대체에너지 개발과 에너지의 효율적인 이용에 대한 관심이 증대되고 있는데 이의 한 방안으로 열펌프 기술이 이용되고 있다. 기존 냉동 사이클에 이용되어 왔던 압축식 열펌프와 구별되는 흡수식 열펌프는 열매체의 용액에의 흡수와 열매체의 상 변화에 따른 흡수열 및 잠열을 이용하는 것으로서 조업 조건이 기-액 열역학 상평형 관계에서 이루어진다.

열역학 제1법칙과 제2법칙을 적용시킨 열펌프 사이클은 LiBr-H₂O를 이용한 Whitlow [1]의 흡수 열펌프 연구 이후로 에너지의 효율적인 이용 방안으로서 많은 관심을 끌고 있다. [2-5] 흡수열펌프의 상용화는 냉방 목적으로 LiBr-H₂O계와 NH₃-H₂O계에서 오래전부터 이용되어 왔으나 물질의 부식성, LiBr의 결정화, NH₃의 조업조건 문제점 등으로 사이클 내에서 순환되는 이상적인 물질을 찾는 연구가 행해지고 있다. 흡수식 열펌프는 이용 온도에 따라 두 종류로 나누어진다. 첫 번째 종류는 고온의 에너지로부터 저온의 에너지를 방출하여 이용하는 흡수 열펌프(absorption heat pump)와 두 번째 종류는 저온의 에너지로부터 고온의 에너지를 방출하여 이용하는 변형 흡수 열펌프(absorption heat transformer) [6-8]이다. Figure 1에서 위의 설명을 비교 나타내었다. 즉 분리기(고온, T_h)와 기화기(저온, T_c)에 열(Q_h, Q_c)을 가하여 중간온도(T_i)의 에너지(Q_i)를 얻는 흡수 열펌프와 분리기와 기화기에 중간온도(T_i)의 열(Q_i)을 가하여 흡수기에서 고온(T_h)의 에너지(Q_h)를 얻는 변형 흡수 열펌프를 말한다.

흡수 열펌프는 연구가 많이 진행되어 실용화가 되어 있지만 흡수 열펌프와 압력 조업 조건이 반대인 즉 기화기(Evaporator)와 흡수기(Absorber)가 고압이고 응축기(Condenser)와 분리기(Separator)가 저압인 변형 흡수 열펌프 시스템에 관한 연구는 활발하지 못한 실정이다. 본 연구에서는 LiBr의 부식성 및 결정화, NH₃의 유독성의 문제점을 극복하고 열매

체와 흡수용매의 비등점 차이가 커서 분리기에서 분리가 용이하고 조업조건이 고압으로 이루어지지 않은 작동유체로서 열매체를 메탄올, 흡수 용매를 글리세린으로 선정하여 변형 흡수 열펌프 내에서 각 기관의 조업 조건을 결정하였고 이 조건에서 폐열의 온도 상승(승온 효과)에 따른 열효율 값을 구하기 위한 모사 계산을 수행하였다.

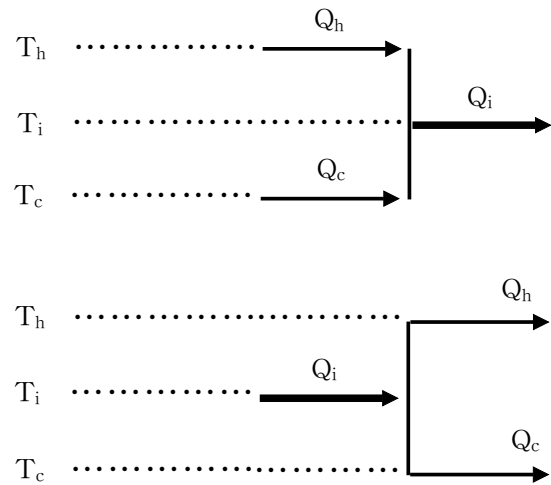


Figure 1. Different types of reevaluation.

2. 변형 흡수 열펌프의 사이클 분석

상평형 조건에서 연속적으로 작동되는 흡수기, 분리기, 기화기, 응축기의 4기관으로 구성되어 있는 변형 흡수 열펌프 다이어그램을 Figure 2에 도시하였다.

응축기에서 나온 액체 열매체④는 펌프에 의해 기화기에 주입된다. 기화기에 주입된 액체 열매체⑤는 외부로부터 열(잠열)을 받아 상변화가 일어나면서 기체 열매체가 된다. 기화기에서 발생된 기체 열매체⑦은 분리기에서 발생된 열매체의 농도가 낮은 용액(poor solution)⑬에 흡수기에서 흡수되면서 열을 발생한다. 흡수기에서 나온 열매체의 농도가 진한 용액(rich solution)⑭은 열 교환기와 감압 밸브를 통하여 분리기에 주입된다. 외부에서 가한 열에 의해 분리기에서는 상분리가 일어나서 기체 열매체③은 응축기로 주입되고 poor solution⑪은 열 교환기와 펌프를

통하여 흡수기에 주입된다. 공업 폐열은 분리기 및 기화기를 가열 시키는데 이용되고 승온 효과(열 펌프 효과)는 흡수기에서 이루어 진다.

4기판의 압력과 온도 조건은 다음과 같다.

$$P_G = P_C : \text{저압}$$

$$P_A = P_E : \text{고압}$$

$$T_C < T_G \leq T_E < T_A$$

열역학 제한 조건

변형 흡수 열펌프 효과는 흡수기 내($T_A > T_E$)에 있고 Clausius-Clapeyron 식에서 $\alpha(1/T_A - 1/T_E)/R = \ln \gamma_A X_A$ 성립하므로 승온 효과를 위해서 $\gamma_A X_A < 1$ 이어야 한다. 여기에서 α 는 열 매체의 증발열, R 은 기체상수, γ_A 와 X_A 는 각각 열매체의 활동도계수 (activity coefficient)와 열매체의 몰분율을 나타낸다.

3. 각 조건에서 열효율 값 도출 식

3.1 가역 과정에서 열효율 값

사이클이 이상적인 가역 과정으로 작동되어진다면 최대 열효율 값을 얻을 수 있다.

Figure 2의 사이클이 다음 조건에서 이루어진다고 생각하면

- T_h (고온)에서 열량 Q_h, Q_{A2} (Q_h 로 표시)가 방출
 - T_i (중간온도)에서 열량 Q_s, Q_{S1} (Q_i 로 표시)이 흡수
 - T_i' (중간온도)에서 열량 Q_e, Q_{S2} (Q_i' 로 표시)이 흡수
 - T_c (저온)에서 열량 Q_c, Q_{A2} (Q_c 로 표시)가 방출
- 가역 과정에서 열역학 제1법칙 및 열역학 제2법칙을 수식으로 표시하면 아래와 같다.

$$Q_h + Q_i + Q_i' + Q_c = 0$$

$$Q_h/T_h + Q_i/T_i + Q_i'/T_i' + Q_c/T_c = 0$$

열효율은 다음과 같이 정의된다.

$$R = - Q_c / (Q_i + Q_i')$$

위 두 식을 이용하여 온도의 함수로 표시하는 최대 열효율 값은 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$R_{max} = 1 - T_c(T_h - T_i') / (T_h T_i - T_c T_i')$$

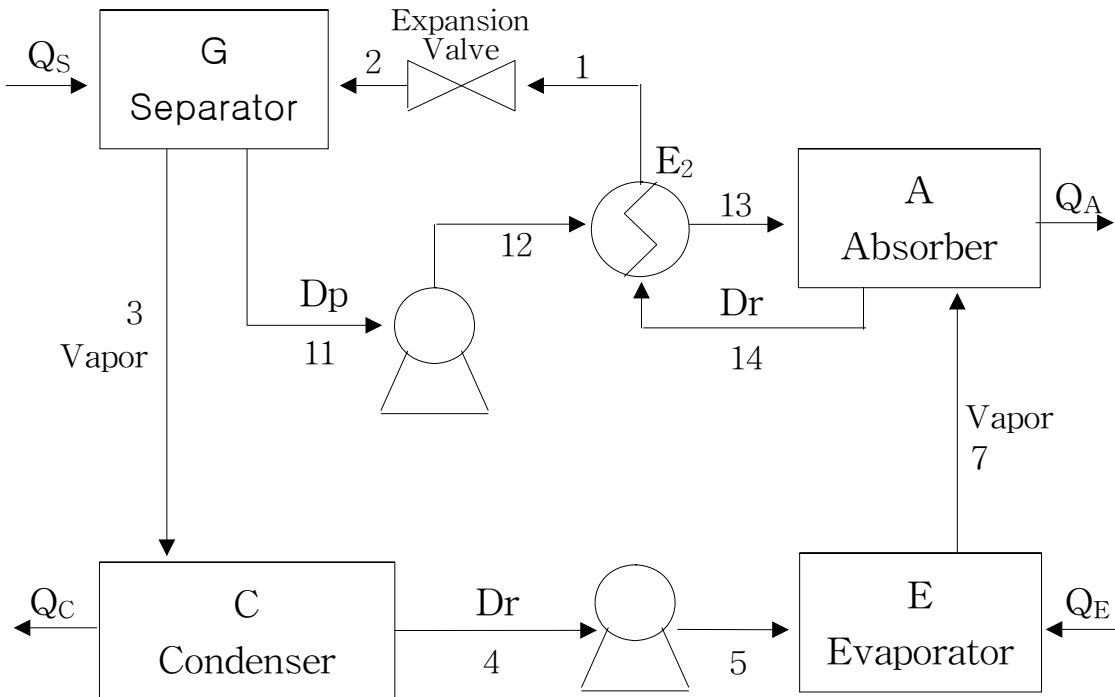


Figure 2. Schema of absorption heat transformer cycle.

$T_i = T_i'$ 로 가정하면

$$R_{\max} = 1 - T_c(T_h - T_i) / T_i(T_h - T_c)$$

3.2 실제 열효율 값

앞에서 구한 열효율 값은 이상적인 최대 열효율 값으로 실제 조업 조건에서는 비가역 과정이 일어나므로 다음과 같은 가정을 하여 열효율 값을 구할 수 있다.

- 흡수기와 분리기에서 나오는 용액은 기-액 상 평형 상태를 유지한다.
- 응축기에서 나오는 열매체는 포화 액체상태이다.
- 기화기에서 나오는 열매체는 포화 기체상태이다.
- 액체가 감압 밸브를 지날 때는 isentropic process를 유지한다.
- 설치된 펌프가 행한 일은 무시할 정도로 작다.

변형 흡수 열펌프의 열효율은 다음과 같이 정의 된다.

$$R_T = Q_A / (Q_S + Q_E) \quad (1)$$

Figure 2에 나타난 다이어그램의 각 부분에서 물질 및 열 수지식을 이용하여 열효율을 엔탈피로 표시하면 다음과 같이 유도 된다.

$$\text{농도 : } X_{11} = X_{12} = X_{13}, \quad X_{14} = X_1 = X_2,$$

$$\text{유량 : } D_{11} = D_{12} = D_{13} = D_p, \quad D_{14} = D_1 = D_2 =$$

$$D_r, \quad D_3 = D_4 = D_7 = D_v$$

$$\text{온도 : } T_{11} = T_3 = T_{12}, \quad T_4 = T_5$$

$$Q_A + Q_C = Q_S + Q_E \quad (2)$$

$$Q_A = D_v H_7 + D_p H_{13} + D_r H_{14} \quad (3)$$

$$D_r = D_p + D_v$$

$$Q_C = D_v (H_3 - H_4) \quad (4)$$

식 (2),(3),(4)를 식(1)에 대입하면,

$$R_T = 1 - 1 / (1 + Q_A / Q_C) \\ = 1 - \frac{1}{1 + \frac{D_v H_7 + D_p H_{13} + D_r H_{14}}{D_v (H_3 - H_4)}} \quad (5)$$

열 역학 데이터를 이용하면 식(5)에 표시된 엔탈피를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$H_3 = \int_{T_0}^{T_b} C_{Pl} dT + \Delta H_{Vb} + \int_{T_b}^{T_3} C_{PV} dT$$

$$H_4 = \int_{T_0}^{T_b} C_{Pl} dT$$

$$H_7 = \int_{T_0}^{T_h} C_{Pl} dT + \Delta H_{Vh}$$

$$H_{13} = \int_{T_0}^{T_{13}} C_{PS} dT + \Delta H(X_{13}, T_0)$$

$$H_{14} = \int_{T_0}^{T_{14}} C_{PS} dT + \Delta H(X_{14}, T_0)$$

여기서 T_0 는 기준온도, $T_b(=T_4)$ 는 저압 조건에서 열매체의 끓는점 온도, $T_h(=T_7)$ 는 고압 조건에서 열매체의 끓는점 온도, C_{pl} 은 열매체의 액상에서 비열, C_{pv} 는 열매체의 기상에서 비열, C_{ps} 는 혼합용액의 비열, ΔH_{Vb} 는 T_b 에서 열매체의 증발열, ΔH_{Vh} 는 T_h 에서 열매체의 증발열, $\Delta H(X,T)$ 는 열매체의 농도 X , 온도 T 에서 용액의 혼합열을 나타낸다.

4. 메탄올-글리세린 열역학 데이터

열효율 값을 구하는데 필요한 메탄올-글리세린 계의 열역학 데이터는 다음과 같다 [9]

- (1) 혼합 용액에서 메탄올 활동도 계수

$$\ln \gamma = -C [\ln(1 - B(1 - X)) + (1 - X) \left(\frac{BX}{1 - B(1 - X)} - \frac{A(1 - X)}{1 - AX} \right)]$$

$$C = C_1 + C_2 T (^{\circ}K)$$

$$A = 0.758 \quad B = -0.151$$

$$C_1 = 1.38 \quad C_2 = -1.62 \times 10^{-3}$$

- (2) 혼합열

$$\Delta H = C_2 RT^2 [X \ln(1 - B(1 - X)) + (1 - X) \ln(1 - AX)]$$

- (3) 메탄올의 증기압

$$\ln P(\text{mmHg}) = A - \frac{B}{T + C}$$

$$A = 18.5875 \quad B = 3626.55 \quad C = -34.29$$

- (4) 메탄올의 증발열

$$\Delta H_V = \Delta H_{V1} \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_1} \right)^n$$

$$\Delta H_{V1} = 1087.2 \text{ J/g}, \quad T_1 = 64.7 ^{\circ}C$$

$$T_c = 239.4 ^{\circ}C, \quad n = 0.4$$

(5) 메탄올 증기의 비열

$$C_{PV}(J/g^{\circ}C) = \sum_{i=0}^3 A_i T^i$$

$$A_0 = 1.305, \quad A_1 = 2.586 \times 10^{-3}$$

$$A_2 = 0.8 \times 10^{-7}, \quad A_3 = -0.8899 \times 10^{-9}$$

(6) 메탄올 액체의 비열

$$C_{PL}(J/g^{\circ}C) = A + BT + CT^2 + DT^3$$

$$A = 3.504, \quad B \times 10^2 = -1.3506$$

$$C \times 10^5 = 3.4568, \quad D \times 10^9 = -0.706$$

(7) 혼합 용액의 비열

$$C_{PS}(J/gK) = A + BT + CT^2 + DT^3$$

$$A = -13.95 + 17.46X$$

$$B = 0.1287 - 0.1422X$$

$$C = (-3.405 + 3.752X) \times 10^{-4}$$

$$D = (3.051 - 3.058X) \times 10^{-7}$$

X는 메탄올의 무게 분율

3.2에서 언급된 가정을 이용하면 변형 흡수 열 펌프를 규정하는 자유도는 6개이다. 즉 6개의 변수를 임의로 규정하면 나머지 조건 변수들은 상평형, 열 및 물질수지식으로 부터 구해질 수 있다.

6개의 변수를 임의로 다음과 같이 규정하였다.

P_h : 고압의 압력조건(기화기와 흡수기의 압력)

P_b : 저압의 압력조건(분리기와 응축기의 압력)

D_v : 열 매체 유량(D_3, D_7 과 동일)

D_r : 흡수기에서 나온 열매체의 농도가 진한 용액의 유량

T_{11} : 분리기의 온도조건

$T_{14}-T_{13}$: 흡수기에서 열 매체의 농도가 묽은 용액의 온도(주입온도)와 열 매체의 농도가 진한 용액의 온도(배출온도) 차이로서 이 값은 열교환기 설계조건과 관계가 있다.

위에 규정된 변수들을 이용하여 나머지 변수들을 구하는 과정을 Figure 3에 나타내었다.

5. 조업 조건에서 독립 변수 규정

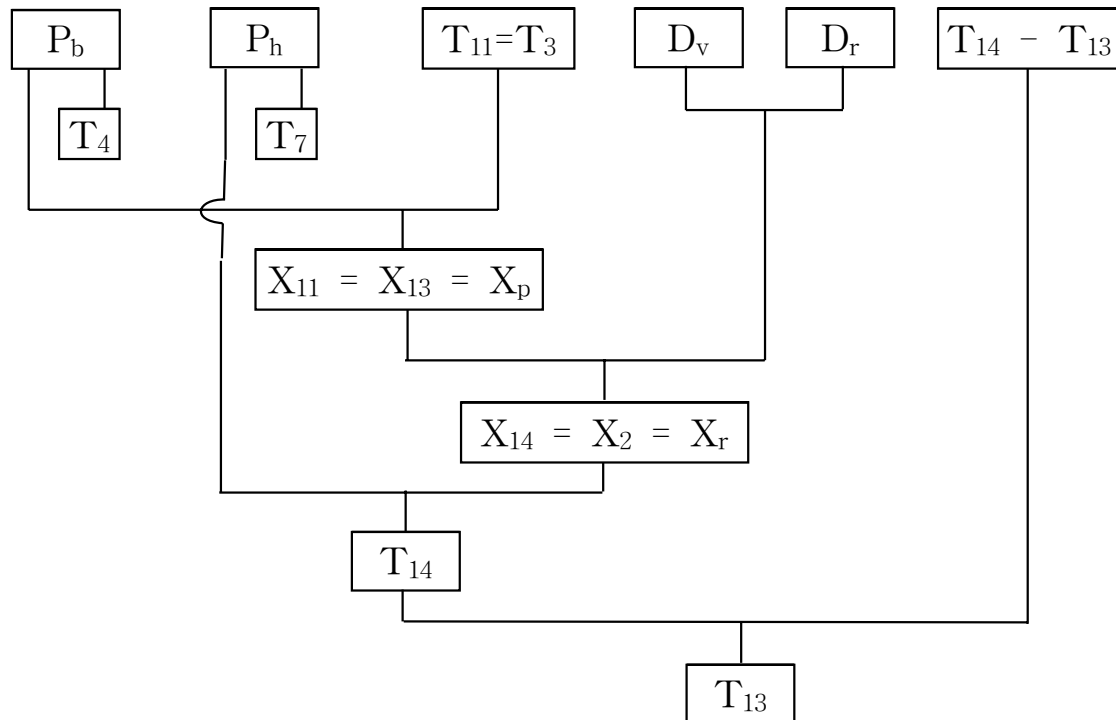


Figure 3. Schema of calculation for absorption heat transformer.

6. 결과 및 고찰

6.1 최대 열효율 값과 실제 열효율 값의 비교

동일한 압력 조건(고압=1atm, 저압=100mmHg)에서 두 기관의 실제 열효율 값과 최대 열효율 값을 비교한 값을 Table 1에 나타내었다. 에너지수지식으로 구한 실제 열효율 값(R_T)은 가역cycle로 가정하여 계산한 최대 열효율 값(R_{max})의 60-70% 값을 얻을 수 있었다. 또한 승온이 50°C 이상인 경우 열효율 값이 급격히 감소하므로 메탄올-글리세린 계의 작동 유체를 이용한 경제적인 승온효과는 50°C 이하임을 알 수 있고 이를 개선하기 위한 연구가 필요하다.

Table 1. Thermal Efficiency Value of Absorption Heat Transformer

P_h	P_b	$T_c(^{\circ}C)$	$T_c(^{\circ}C)$	$T_h(^{\circ}C)$	R_T	R_{max}
1 atm	100mmHg	80	80	110	0.49	0.71
				120	0.46	0.65
				130	0.41	0.61
				140	0.3	0.56

6.2 파라미터에 따른 열효율 값 변화

여러 파라미터 값의 변화에 따른 성능계수를 Figure 4, 6에 나타내었다.

Figure 4는 변형 흡수 열펌프의 승온 효과($T_{14}-T_{11}$)에 따른 열효율 값을 나타내었다. 승온 효과가 클수록 열효율 값이 감소하는데 특히 승온이 50°C 이상인 경우는 열효율 값이 급격히 감소한다. 이는 LiBr-H₂O계 [10]를 이용한 변형 흡수 열펌프에도 비슷한 경향을 나타내었다. 또한 같은 승온을 얻는데 폐열(T_{11})이 고열인 경우가 폐열(T_{11})이 저온인 경우 보다 열효율 값이 커짐을 알 수 있다.

Figure 5는 변형 흡수 열펌프에서 열매체 유량을 파라미터로 하여 흡수기 온도 변화에 따른 열효율 값을 표시하였는데 동일한 승온 효과에서 열매체 유량이 감소할수록 열효율 값이 증가함을 알 수 있다. Figure 4와 비교할 경우 같은 승온 효과에서 열

효율 값이 증가함을 알 수 있다. 이는 저압 조건(P_b)의 압력이 250mmHg에서 100mmHg로 낮아졌기 때문이다.

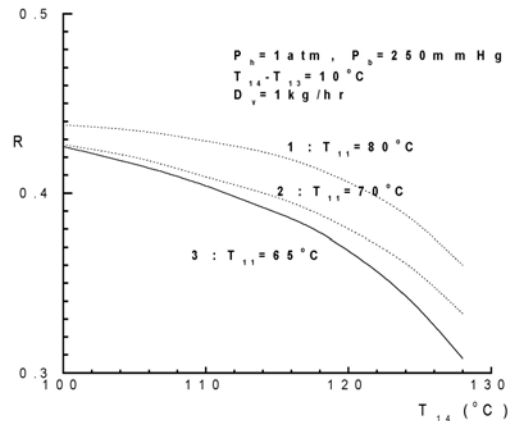


Figure 4. Effect of absorber temperature and generator temperature on the thermal efficiency value in the absorption heat transformer.

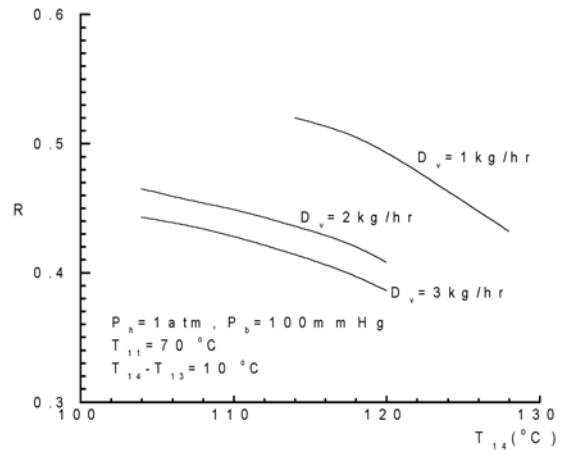


Figure 5. Effect of absorber temperature and vapor flow rate on the thermal efficiency value in the absorption heat transformer.

Figure 6은 저압 조건의 압력변화에 따른 열효율 값을 나타내었다. 저압 조건의 압력이 낮을수록

열효율 값이 증가하고 특히 저압 조건의 압력이 증가 할수록 열효율 값이 급격히 감소함을 알 수 있다.

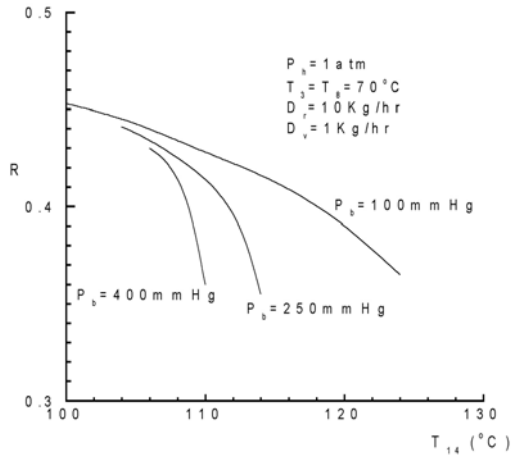


Figure 6. Effect of absorber temperature and low pressure condition on the thermal efficiency value in the absorption heat transformer.

7. 결론

(1) 메탄올-글리세린 계에서 폐열 70-80°C를 120-130°C로 상승시키는데(40-50°C의 승온 효과) 성능계수 0.4 이상을 얻을 수 있다.

(2) 각 기관의 조업 조건에 따라 성능계수가 급격히 변화하기 때문에 최적 조업 조건을 찾는 것이 중요함을 알 수 있다.

감 사

본 논문은 2004년도 환경청정기술연구센터의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

- [1] Whitlow, E. P.: *Gas Age*, 30, October, 19 (1958).
- [2] Cacciola, G., Restuccia, G. and Rizzo, G.: *Heat Recovery Systems & CHP*, **10**(3), 177(1990).
- [3] Izquierdo, M. and Aroca, S.: *Int. J. Energy Research*, **14**, 281(1990)
- [4] Jemqvist, A., Abrahamsson, K. and Aly, G.: *Heat Recovery Systems & CHP*, **12**(6), 469(1992)
- [5] Ziegler, F. and Riesch, P.: *Heat Recovery System & CHP*, **13**(2), 147(1993)
- [6] Goff, P. Le and Schwarzer, B.: *Entropie*, **156**, 5(1990)
- [7] Matsuda, R.: *3rd IEA Heat Pump Conference*, Tokyo (1990)
- [8] Iyoki, S. and Uemura, T.: *Rev. Int. Froid*, **13**, May, 191(1990)
- [9] 민 병 훈, *한국과학재단 최종 보고서*, 941-1100-035-1 (1995)
- [10] Bennani, N. and Prevost, D.: *Heat Recovery System & CHP*, **9**(3), 257(1989)