

메탄올-글리세린 시스템을 이용한 흡수 열 펌프의 이론적 성능

민 병 훈

수원대학교 공과대학 화학공학과
(1995년 3월 30일 접수, 1995년 8월 30일 채택)

Theoretical Performance of an Absorption Heat Pump Using Methanol-Glycerine System

Byong-Hun Min

Dept. of Chem. Eng., College of Engineering, The University of Suwon
(Received 30 March 1995; accepted 30 August 1995)

요 약

에너지 회수를 위한 흡수 열 펌프 시스템은 LiBr 수용액을 이용하여 왔다. 이 용액은 결정화와 부식의 단점때문에 본 연구에서는 메탄올-글리세린을 선택하였다. 이 물질의 상평형 열역학 data를 이용하여 흡수 열 펌프의 성능 계수(COP) 값을 각 기관의 조업조건의 변화에 따라 계산하였다. 난방을 위한 COP 값은 1.3-1.6이고 냉방을 위한 COP 값은 0.3-0.7을 얻었다.

Abstract—An absorption heat pump system for energy recovery has been using aqueous solutions containing lithium bromide. Because of problems such as crystallization and corrosion in these solutions, methanol-glycerine(working pair) was selected. The calculation of the theoretical coefficient of performance(COP) for the absorption heat pump was carried out based on the thermodynamic properties of this working pair over various operating conditions for each part of the system. The values of COP are as follows. The COP for heating 1.3-1.6. The COP for cooling 0.3-0.7.

Key words: Absorption Heat Pump, Energy Recovery, Lithium Bromide, Methanol-Glycerine, Coefficient of Performance

1. 서 론

흡수 열 펌프 cycle은 난방과 냉방을 위한 대체 에너지 원으로 이용될 수 있다. 흡수 열 펌프의 내부에 순환되는 물질(working pair)은 냉매제(refrigerant), 흡수제(absorbent), 냉매제와 흡수제의 혼합용액(solution)으로 이루어져 있는데, 흡수 열 펌프 성능 계수(coefficient of performance)는 위에 열거된 물질들의 열역학적 성질과 조업 조건에 따라 크게 영향을 받는다.

Huor[1]는 내부에 순환되는 물질의 이상적인 조건을 다음과 같이 열거하였다.

(1) 냉매제와 흡수제의 공통 조건

- ① 높은 성능 계수
 - ② 저렴한 가격
 - ③ 최적 조업 조건으로 재순환을 시켜도 안정적인 열역학적 성질 유지
 - ④ 부식이 없는 것
 - ⑤ 낮은 점도와 높은 열 전도도
 - ⑥ 유독성이 적은 것
- #### (2) 냉매제 조건

- ① 높은 잠열
 - ② 액상과 기상에서 비열이 낮은 것
 - ③ 기화기와 응축기의 온도 조업 조건에서 냉매제의 증기압이 대기압과 큰 차이가 없는 것
- #### (3) 흡수제 조건
- ① 낮은 증기압
 - ② 냉매제의 용해도가 클 것
- #### (4) 혼합 용액 조건
- ① 분리기에서 냉매제와 흡수제의 혼합용액의 분리를 용이하게 하기 위하여 두 물질의 비등점 차이가 커야 한다.
 - ② 혼합 용액의 유량을 줄이기 위해 기체-액체 평형 상태에서 액상이 이상용액에서 음의 편차(activity coefficient < 1)를 가져야 한다. 이것은 salt용액을 흡수제로 사용하는 system에서 중요한 조건이 된다. 왜냐 하면 흡수 펌프 내에서 salt용액의 순환유량을 감소시키면 용액 내에서 salt가 결정화될 위험성이 적어지기 때문이다.
- 위의 열거된 조건들을 모두 만족시키는 이상적인 물질을 찾기는 어렵기 때문에 물질을 선택하는데 적당한 타협점을 찾아야 한다. 흡수 열 펌프 cycle의 실용화를 위해, 높은 성능 계수를 얻기 위한

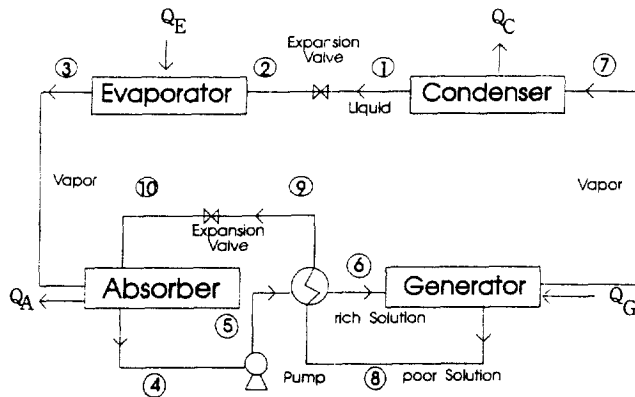


Fig. 1. Schema of absorption heat pump cycle.

공정 개선과 내부에 순환시키는 적당한 물질을 찾기 위하여 많은 연구가 진행되었다. Whitlow[2]가 LiBr-H₂O로 연구를 시작한 이래 이 물질을 이용하여 성능 계수를 향상시키고 조업 조건을 개선시키는 연구가 계속 진행되어 왔다[3-7]. 그러나 LiBr의 용해도와 부식성 때문에 다른 salt 물질(LiCl, CaCl₂)로 대체하기 위한 연구를 하였으나 성능 계수가 특별히 향상되지 않고 역시 용해도 문제 때문에 조업 조건이 제한됨을 보였다[8-11].

Cacciola[12] 등은 NH₃-H₂O에 대한 실험을 하였으나 salt의 결정화 문제는 없으나 NH₃의 유독성과 조업 조건이 고압이 되는 단점이 있다. R-21(dichlorofluoromethane)-DMETEG(dimethyl-ethertetra ethylene glycol)을 이용한 cycle[13, 14]은 좋은 조업 조건을 가졌으나 R-21의 사용 규제가 있다. Bennani[15] 등은 salt의 결정화 문제가 없는 물-글리세린을 이용한 연구를 수행하였으나 물과 글리세린의 비등점 차이가 크지 않기 때문에 조업 조건에 따라 이중 분리기를 이용하는 단점이 있다. 그래서 위와 같은 물-글리세린 system의 단점을 줄이기 위해 냉매제로 물 대신에 비등점이 낮은 물질을 이용하면 조업 조건이 개선될 것이다. 메탄올은 물에 비해 증발열이 작지만 비등점이 낮아서 분리기에서 글리세린과 상평형 분리를 할 때 이중 분리기를 사용할 필요가 없기 때문에 조업 조건의 제약이 적어진다.

흡수 열 펌프 cycle은 상평형 조건에서 연속적으로 작동되는 4 기관(흡수기, 분리기, 응축기, 기화기)으로 이루어지기 때문에 흡수기와 분리기의 조업 조건을 규정하기 위해서 메탄올과 글리세린의 기체-액체의 상평형 data를 이용하여 냉방과 난방 조건에 적합한 각 기관의 조업 조건을 결정하였고 이 조건에서 cycle의 성능 계수를 구하기 위한 모사 계산을 수행하였다.

2. 흡수 열 펌프 모사 계산

2-1. 흡수 열 펌프 cycle

상평형 조건에서 연속적으로 작동되는 흡수기, 분리기, 기화기, 응축기의 4기관으로 구성되어 있는 흡수 열 펌프 diagram을 Fig. 1에 도시하였다.

응축기에서 나온 액체 냉매제는 감압 valve를 통하여 증발기에 주입된다. 증발기에서 감압된 액체 냉매제는 주위에서 열을 받아 (잠열) 상 변화가 일어나면서 기체 냉매제가 된다. 증발기에서 발생된 기체 냉매제는 분리기에서 발생된 냉매제가 묽은 용액(poor solution)에 흡수기에서 흡수되면서 열을 발생한다. 흡수기에서 나온, 냉매제가 진한 용액(rich solution)은 pump에 의해 분리기에

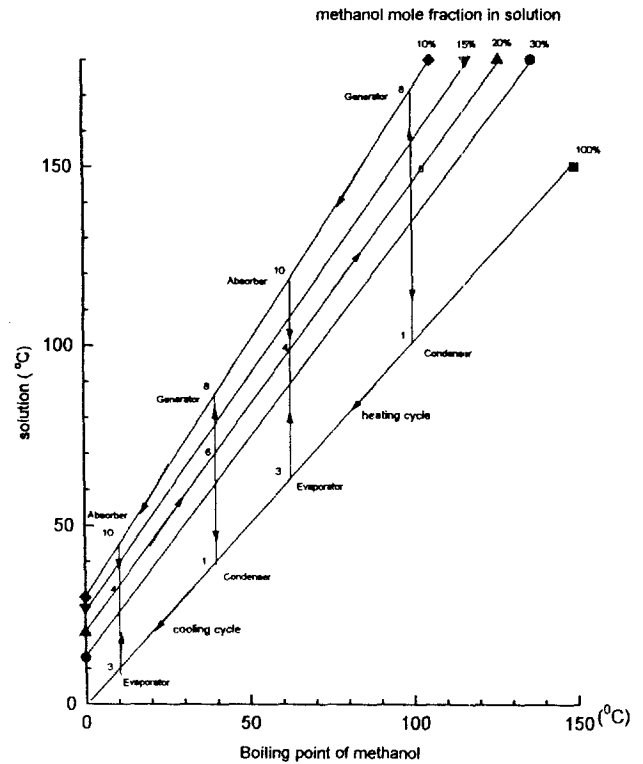


Fig. 2. Absorption heat pump cycle on Duhring curve.

주입된다. 외부에서 가한 열에 의해 분리기에서는 상 분리가 일어나서 기체 냉매제는 응축기로 주입되고 poor solution은 감압 valve를 통하여 흡수기에 주입된다. Poor solution과 rich solution은 각 기관에 주입되기 전에 열교환기를 통하면 poor solution은 냉각이 되어 흡수기에서 냉매제의 흡수 능력이 높아지고 rich solution은 가열되어 분리기에 가해 줄 열량을 줄일 수 있다.

4기관의 압력과 온도 조건은 다음과 같다.

$$P_G = P_C : \text{고압}$$

$$P_A = P_E : \text{저압}$$

$$T_G > T_A \geq T_C > T_E$$

위의 순환 과정을 메탄올과 글리세린의 상평형 data[16]를 이용하여 Duhring curve에 도시한 것이 Fig. 2이다.

2-2. C.O.P

이론적인 C.O.P는 다음과 같은 가정을 하여 계산하였다.

- 흡수기와 분리기에서 나오는 용액은 열역학 평형 상태를 유지한다.
- 응축기에서 나오는 냉매제는 포화 액체 상태이다.
- 기화기에서 나오는 냉매제는 포화 증기 상태이다.
- 분리기와 응축기는 고압의 동일한 압력 조건을 찾는다.
- 흡수기와 기화기는 저압의 동일한 압력 상태를 유지한다.
- 응축기와 기화기에 순환되는 냉매제는 흡수제가 존재하지 않는다.
- 흡수기에 주입되는 용액은 열교환기에 의해 냉각되어 온도가 증발점보다 낮다.
- 액체가 감압 valve를 지날 때는 isentropic process를 유지한다.
- Pump가 행한 일은 무시할 정도로 작다.

2-2-1. 흡수기에서 열역학적 제한 조건

흡수기에서 나오는 용액의 농도 조건은 다음과 같다.

$$P_E = P_A$$

$$\ln P_E = \ln P_A^{\text{sat}} + \ln \gamma_A X_A$$

여기서 γ_A 와 X_A 는 각각 흡수기 내의 용액에서 메탄올의 activity coefficient와 메탄올의 몰분율을 나타낸다.

Clausius-Clapeyron식에서

$$-\frac{\lambda}{RT_E} + B = -\frac{\lambda}{RT_A} + B + \ln \gamma_A X_A$$

여기서 λ 는 메탄올의 증발열, B는 상수를 나타낸다.

윗식을 정리하면

$$\frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_E} \right) = \ln \gamma_A X_A$$

$T_A > T_E$ 이므로 $\gamma_A X_A < 1$ 이어야 한다.

2-2-2. C.O.P 계산

난방과 냉방의 C.O.P값은 각각 다음과 같이 정의된다.

$$(COP)_H = \frac{Q_A + Q_C}{Q_G} \quad (1)$$

$$(COP)_C = \frac{Q_E}{Q_G} \quad (2)$$

$$(COP)_H = 1 + (COP)_C$$

Fig. 1에 나타낸 diagram의 각 부분에서 물질 및 열 수지식을 이용하여 C.O.P를 enthalpy로 표시하면 다음과 같이 유도된다.

$$D_1 = D_2 = D_3 = D_7 \quad (3)$$

$$D_7 + D_8 = D_6 \quad (4)$$

$$D_3 + D_{10} = D_4 \quad (5)$$

$$Q_G = D_7 H_7 + D_8 H_8 - D_6 H_6 \quad (6)$$

$$Q_A = D_3 H_3 + D_{10} H_{10} - D_4 H_4 \quad (7)$$

$$Q_C = D_1 (H_7 - H_1) \quad (8)$$

$$Q_E = D_1 (H_3 - H_2) \quad (9)$$

$$H_2 = H_1 \quad (10)$$

$$H_9 = H_{10} \quad (11)$$

FR(mass flow ratio)을 다음과 같이 정의하면

$$FR = \frac{\text{rich solution의 mass flow rate}}{\text{순수한 냉매제의 mass flow rate}} = \frac{D_4}{D_1} \quad (12)$$

(3)-(12) 식을 (1), (2)식에 대입하면

$$(COP)_C = \frac{H_7 - H_1}{H_7 + (FR - 1)H_8 - (FR)H_6} \quad (13)$$

$$(COP)_H = 1 + (COP)_C \quad (14)$$

Enthalpy를 구하는데 필요한 열역학 data는 부록에 제시하였다.

2-2-3. 조업 조건에서 독립 변수 규정

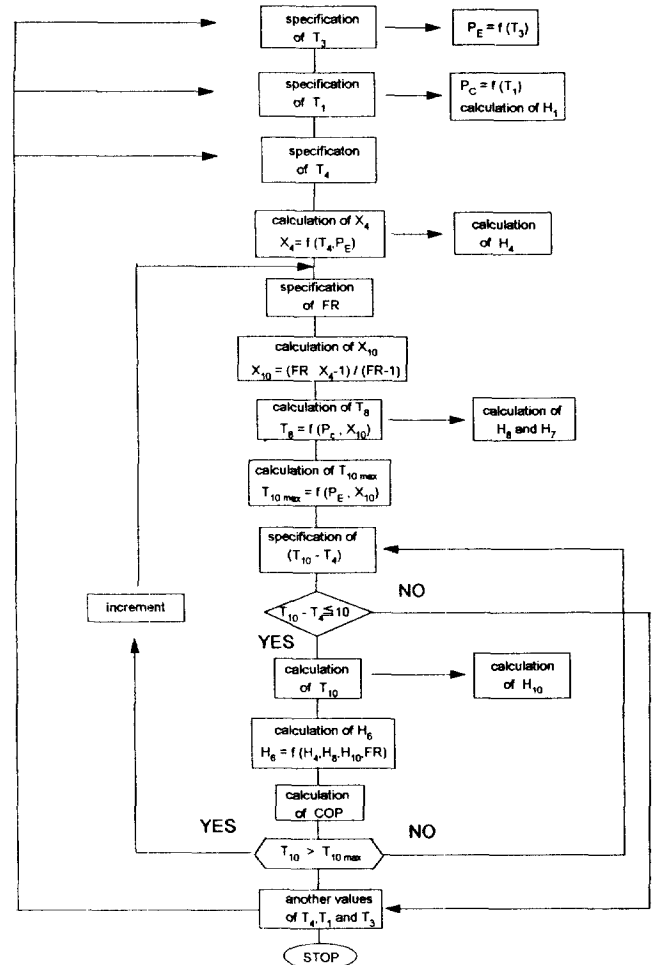


Fig. 3. Flow chart for COP calculation.

흡수 열 펌프를 규정하는 변수 중에서 5개를 임의로 규정하면 나머지 조건 변수들은 상평형 관계식으로부터 차례대로 구해질 수 있다. 규정된 변수는 T_3 , T_1 , T_4 , $T_{10} - T_4$, FR이다. 여기서 $T_{10} - T_4$ 는 열교환기 성능을 나타내며 T_{10max} 는 분리기에서 나온 poor solution과 동일한 농도를 가진 용액이 흡수기 압력 조건에서 가지는 포화 온도이다. 그러므로 $T_{10max} - T_4$ 는 poor solution이 흡수기에서 냉매제를 흡수할 수 있는 가능성을 나타낸다. $T_{10max} - T_4$ 를 DBTL(difference of boiling temperature at low pressure between poor solution and rich solution)로 정의하였다. COP를 구하는 모사 계산 과정의 flow chart를 Fig. 3에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

여러 파라미터값의 변화에 따른 흡수 열 펌프의 C.O.P값을 Fig. 4-6(난방), 7, 8(냉방)에 나타내었다. 파라미터 변화에 따른 난방과 냉방의 C.O.P값은 같은 경향을 보였다.

T_3 와 T_1 이 일정한 상태에서 여러 파라미터 변화에 따른 COP값의 변화되는 경향이 Fig. 4에 다음과 같이 나타내어진다.

— 흡수기에서 냉매제가 흡수될 수 있는 양을 나타내는 DBTL이 커지면 COP가 증가한다.

— 열교환기의 성능을 나타내는 $T_{10} - T_4$ 가 작을수록 COP가 증가한다.

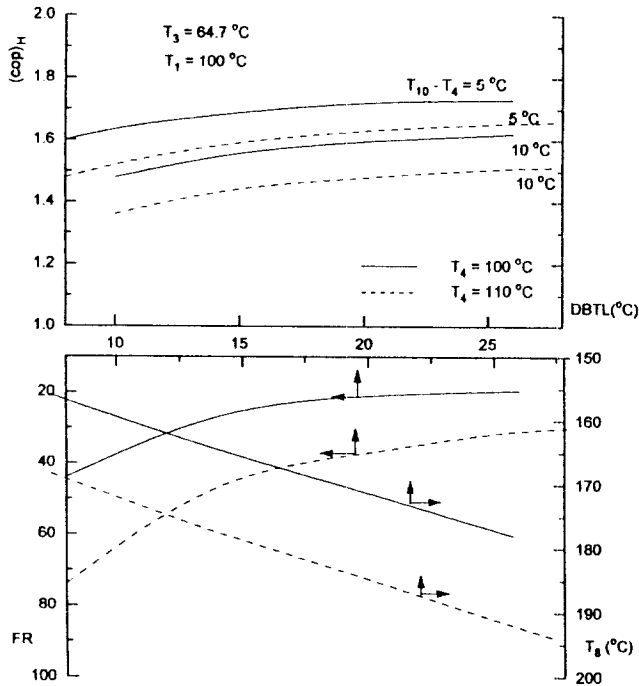


Fig. 4. Coefficient of performance in absorption heating system.

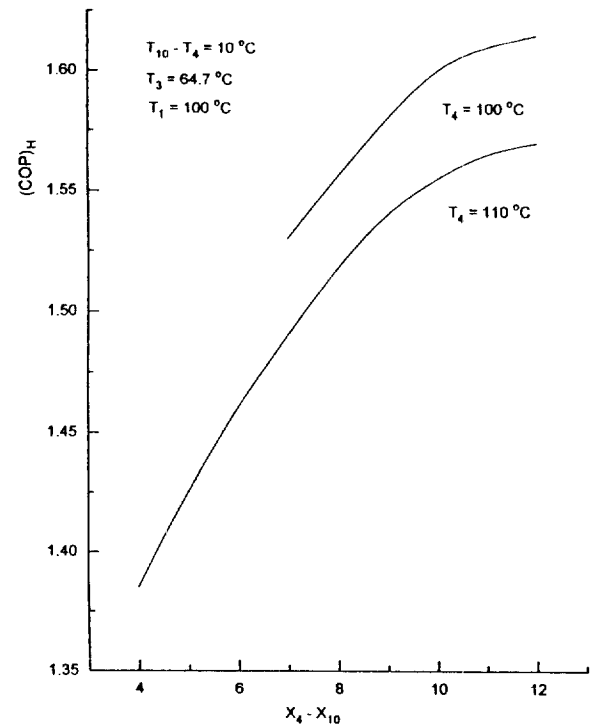


Fig. 6. Difference of mole fraction between rich solution and poor solution.

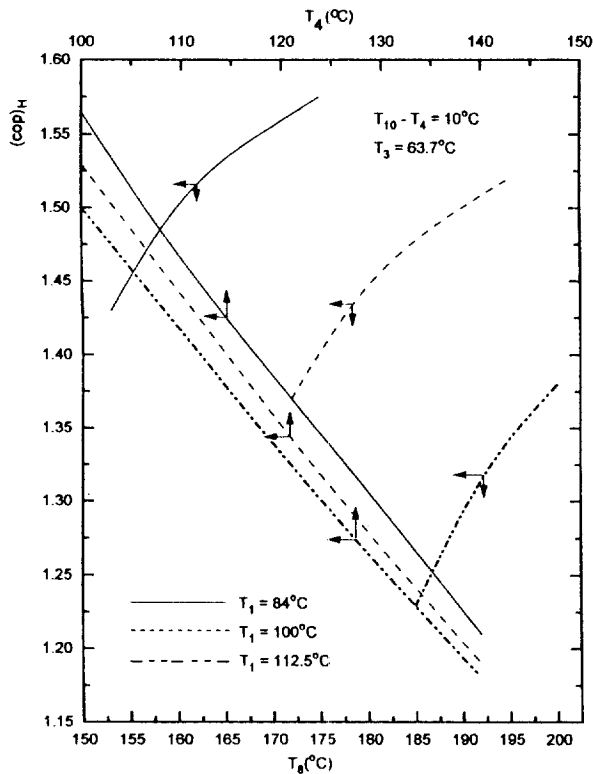


Fig. 5. Coefficient of performance against generator temperature and absorption temperature in absorption heating system.

- 분리기의 온도(T_8)가 증가할수록 COP가 증가한다.
- FR이 감소할수록 COP가 증가한다.
- DBTL 증가에 따른 COP나 FR의 변화율은 감소한다.

Fig. 5는 난방에 필요한 에너지 재활용 기관인 응축기와 흡수기의

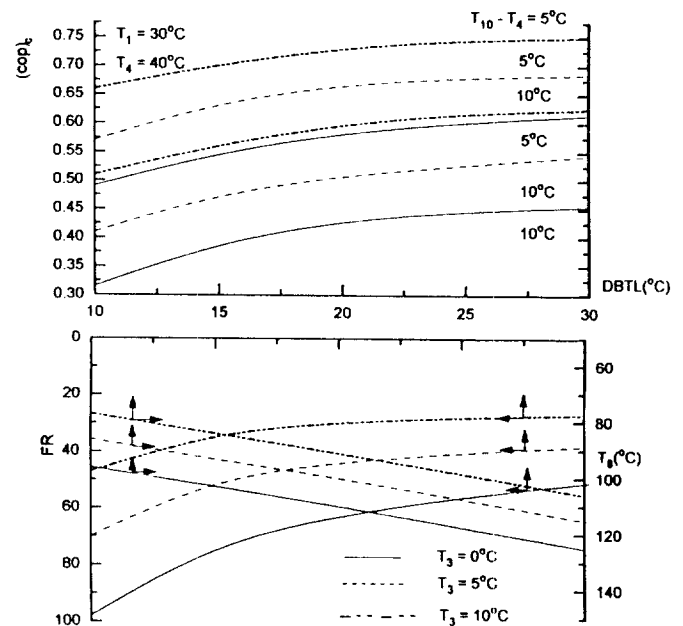


Fig. 7. Coefficient of performance in absorption cooling system.

온도가 증가할수록 COP가 감소함을 보인다.

Fig. 6에서 rich solution과 poor solution의 냉매 농도차가 크면 흡수할 수 있는 양이 커지므로 COP가 커진다는 것을 알 수 있다.

Fig. 7과 8에서 냉방에 대한 COP값을 나타내었는데 난방에 대한 COP 경향과 같음을 알 수 있다.

Fig. 7에서 냉방에 이용되는 기화기의 온도(T_3)가 증가할수록 COP가 감소함을 알 수 있다.

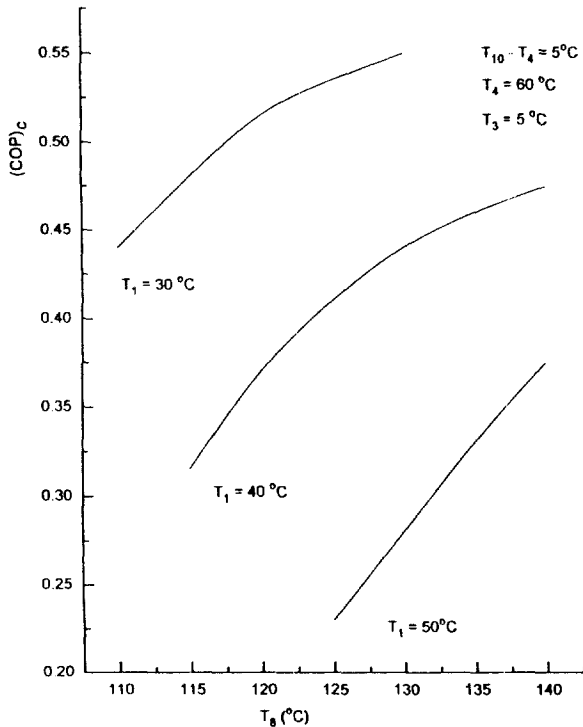


Fig. 8. Coefficient of performance against generator temperature in absorption cooling system.

4. 결 론

(1) 난방을 위한 동일한 조건에서 메탄올-글리세린 system과 다른 working pairs를 이용한 system의 FR값들을 아래에 비교하였다.

	Methanol-glycerine	Methanol-LiBr[1]	H ₂ O-LiBr[17]	H ₂ O-CaCl ₂ [8]	H ₂ O-glycerine[15]
FR	20-42	8-25	5-18	5-15	15-32

메탄올-글리세린 system의 FR값이 다른 system보다 큰 값을 갖는 이유는 이 system의 activity coefficient값이 1보다 크기 때문이다. 그러므로 메탄올-글리세린 system의 COP값은 다른 system에 비해 작지만 조업조건에서 salt의 결정화 문제가 없고 분리기 온도 조업 조건에서 배출된 기상의 성분은 순수한 냉매제(메탄올)가 생성되므로 2중 분리기를 사용할 필요가 없다.

(2) 각 기관의 조업 조건에 따라 COP 범위는 다음과 같이 구해진다.

$$1.3 < (COP)_H < 1.6$$

$$0.3 < (COP)_C < 0.7$$

COP값은 열교환기 효율과 분리기의 온도 상승에 따라 증가되고 난방에 필요한 에너지 재활용 조건인 응축기와 흡수기의 온도 상승과 냉방에 이용되는 기화기의 온도 하강에 따라 감소되기 때문에 최적 조업 조건을 찾는 점이 중요하다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 연구 지원(941-1100-035-1)에 의해 수행되었습니다. 귀 재단에 감사 드립니다.

부 록

1. 메탄올의 증기압[18]

$$\ln P = A - \frac{B}{T + C}$$

P : mmHg T : K

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

2. 메탄올의 증발열[18]

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

T : K

$$\Delta H_{V1} = 260.1 \text{ cal/g} \quad T_1 = 64.7^\circ\text{C}$$

$$T_C = 239.4^\circ\text{C} \quad n = 0.4$$

3. 비열

(1) 메탄올(증기)[19]

$$C_{PV} = \sum_{i=0}^3 A_i T^i$$

C_{PV} : cal/g°C

T : °C

$$A_0 = 0.3122 \quad A_1 = 0.6187 \times 10^{-3}$$

$$A_2 = 0.1914 \times 10^{-7} \quad A_3 = -0.2129 \times 10^{-9}$$

(2) 메탄올(액체)[20]

$$C_{PL} = A + BT + CT^2 + DT^3$$

C_{PL} : cal/g K

T : K

$$A = 0.8382 \quad B \times 10^3 = -3.231$$

$$C \times 10^6 = 8.296 \quad D \times 10^9 = -0.1689$$

(3) 혼합 용액[16]

$$C_{PS} = A + BT + CT^2 + DT^3$$

C_{PS} : J/g K

T : K

$$A = -13.95 + 17.46X$$

$$B = 0.1287 - 0.1422X$$

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

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

X : mass % 메탄올

사용기호

(COP)_C : coefficient of performance in absorption cooling system

(COP)_H : coefficient of performance in absorption heating system

D : molar flow rate [mole sec⁻¹]

H : enthalpy [cal mole⁻¹]

T : temperature

P : pressure

하첨자

A : absorber condition
C : condenser condition
E : evaporator condition
G : generator condition

참고문헌

1. Huor, M. H.: 공학박사 학위 논문, I.N.P.T., Toulouse, France (1982).
2. Whitlow, E. P.: *Gas Age*, **30**, October, 19(1958).
3. Eisa, M. A. R., Devotta, S. and Holland, F. A.: *Applied Energy*, **25**, 83(1986).
4. Narodoslawsky, M., Otter, G. and Moser, F.: *Heat Recovery Systems & CHP*, **8**(3), 221(1988).
5. Izquierdo, M. and Aroca, S.: *Int. J. of Energy Research*, **14**, 281(1990).
6. Jemqvist, A., Abrahamsson, K. and Aly, G.: *Heat Recovery Systems & CHP*, **12**(6), 469(1992).
7. Ziegler, F. and Riesch, P.: *Heat Recovery Systems & CHP*, **13**(2), 147(1993).
8. Eisa, M. A. R. and Best, R.: *Applied Energy*, **28**, 69(1987).
9. Grover, G. S., Eisa, M. A. R. and Holland, F. A.: *Heat Recovery Systems & CHP*, **8**(1), 33(1988).
10. Patil, K. R., Kim, M. N. and Eisa, M. A. R.: *Applied Energy*, **34**, 99(1989).
11. Won, S. H. and Lee, W. Y.: *Heat Recovery Systems & CHP*, **11**(1), 41(1991).
12. Cacciola, G., Restuccia, G. and Rizzo, G.: *Heat Recovery Systems & CHP*, **10**(3), 177(1990).
13. Mohanty, B.: 공학박사 학위 논문, I.N.P.T., Toulouse, France (1985).
14. Dan, P. D. and Murthy, S. S.: *Int. J. of Energy Research*, **13**, 1(1989).
15. Bennani, N. and Provost, M.: *Heat Recovery Systems*, **9**(3), 257(1989).
16. 민병훈 : 한국과학재단 최종 보고서, 941-1100-035-1(1995).
17. Eisa, M. A. R., Rashed, I. G. A. and Holland, F. A.: *Applied Energy*, **25**, 71(1986).
18. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K.: "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill, New York(1977).
19. Lydersen, A. L.: "Fluid Flow and Heat Transfer", Wiley, New York(1979).
20. International Critical Tables, McGraw-Hill, New York(1929).