

주기적으로 작동하는 흡수식 열펌프¹⁾

Periodically operating absorption heat pumps

K. F. Knoche²⁾

1) 이 내용은 1987년 7월 22일~23일 한국과학재단과 독일과학재단의 후원으로 본 학회와 한국과학기술원이 주최한 열펌프 및 응용기술에 관한 한·독 열공학세미나에서 발표한 K. F. Knoche 교수의 Periodically operating absorption heat pump 를 번역한 것이다.

2) Karl Friedrich Knoche 교수는 Braunshweig 공대에서 공학박사 학위를 취득하고 1969년 이래 Aachen 공대 교수로서 공업열역학 강좌 연구소 소장, 독일 공업열역학회 회장직을 맡고 있다. 1980~81년에는 Aachen 공대 기계공학부 학부장직을 담당하였으며, 1984년 이후 Reinisch-Westfaelischen Akademie of Science 의 부회장이며 자연과학 및 공학, 경제학 분과위원장이자. 주된 연구분야에는 열역학 분야 기초연구, 주기적으로 작동하는 흡수식 열펌프, 연소기술, 화학공정 분석 등이 속한다.

주기적으로 작동하는 흡수식 열펌프는 비교적 소용량(약 10kW범위)의 난방기로서 대단히 유용하다. 이 열펌프에는 동작부품이 없으며 제어와 상이한 기후조건에 있어 많은 이점이 있기 때문이다.

최적 성능을 얻기 위하여는 발생기와 흡수기의 특수한 설계가 필요하다. 이러한 기기에 흥미있는 작동 유체로서 메타놀-리치움브로마이드를 고려할 수 있다.

1. 요약

주기적으로 작동하는 흡수식 장치가 부착된 직접 연소식 고효율 난방기기를 특정 공간 난방 목적으로 설계하여 제작하였다. 작동 유체는 메타놀 / 물-리치움브로마이드이다. 네개

의 구성품으로 된 이 기기에는 동작부품이 없다.

제 1 시제품의 결과와 경험에 기반을 두고 개선형 시제품을 설계, 제작하였다. 현재까지 발생기-응축기 모듈이 설치되어 보일러 운전 모드 결과가 확립되어 있다.

또한 난방기기의 경제성과 작동 유체의 안정성 연구가 중요한 부수 조건을 확립하기 위하여 수행되고 있다.

2. 목 적

주기적으로 작동하는 흡수식 장치가 부착된 고효율 난방기기를 특정 공간 난방용으로 설계, 제작하였다(제2시제품). 제 1 시제품의 결과로 새 설계에 있어 여러가지의 개선점을 보완하였다. 작동유체의 열적 안정성과 경제성

연구를 수행하였다.

3. 기호설명

C	: 비 열
COP	: 성능계수 ϵ
E_a	: 활성화 에너지
F_a	: 압력변화율 측정의 최대 오차
h_u	: 정미 발열량
\dot{m}	: 질 량 율
p	: 압 력
PER	: 주에너지 비 ζ
\dot{p}	: 압력의 시간 변화율
Q	: 열
\dot{Q}	: 열플럭스, 열출력
T	: 온도(K)
x	: 액체상의 몰 분률
ϵ_z	: 사이클 효율
η	: 효 율
ϑ	: 온도($^{\circ}\text{C}$)
ξ	: 냉매농도, 액체상의 질량 분률
χ	: 액체 비

Index

A	: 흡 수 기
Ab	: 연도가스
Ak	: 배기가스 냉각기
a	: 출 구
B	: 버너, 연료
e	: 입 구
F	: 연 소
G	: 발생기, 발생기의 작동유체
K	: 응축기, 응축액
k	: 보 일 러
M	: 메 타 놀
N	: 유 용
O	: 저온열원
s	: 염
V	: 손 실
W	: 물
Z	: 완전한 작동 사이클

4. 서 론

유럽 공동체(European Communities)의 연구과제인 “주기적으로 작동하는 흡수식 장치 부착 고효율 난방기기 개발(EN 3E-A1-002D)”에는 다음의 주제가 포함되어 있다.

- 1) 제1 시제품 결과의 최종 평가
- 2) 소형(compact) 주기적 작동 흡수식 장치 부착 난방기기의 개발
- 3) 열펌프 적용 온도 범위에서 각종 작동 유체의 열적 안정성 연구

신형 소형기기의 구성품의 구조와 배치는 제1시제품(R+D과제 “주기적 작동 흡수식 열펌프” EE-A 4-065-D(B))의 실험자료에 기반을 두고 있다. 이 결과로 발생기, 응축기 및 흡수기의 새로운 설계에 많은 개선을 이룩하였다. 이 최종 보고 당시에 발생기와 응축기가 제작, 조립되었다. 또한 자료처리와 자동시스템 제어에 많은 노력과 성과가 얻어졌다. 보일러 모드로 작동하는 기기의 첫 실험에서 유익한 결과를 얻었다. 소형기기의 흡수기 제작에 있어 최적 흡수기 형태에 대한 기초 연구가 분명히 필요하게 되었다. 목적은 흡수과정 동안에 열 및 물질전달의 향상으로 평균 열출력은 6 kW까지 증가시키는 것이었다. 최종 설계전에 상이한 증기 입구조건과 배분 형태를 실험적으로 연구하였다. 이 보고 당시에 흡수기 설계가 완료되어 제작할 예정이다. 흡수기의 성능에 관한 실험자료는 근간 얻어질 것이다. 이후 완전한 열펌프 사이클을 상이한 운전조건에 대하여 평가할 것이다.

모든 실험에 있어서 제1 시제품 증발기가 사용될 것이다. 광범위한 온도 범위에서 2중 시스템 MeOH-LiBr와 3중시스템 MeOH/H₂O-LiBr의 열적 안정성(열분해)에 대한 연구가 완료될 수 있을 것이다. R+D 과제와 흡수식 열펌프의 기존 사용 작동유체에 대하여 장기 안정성을 검증하였다.

5. 연구 활동

5-1 제1시제품의 결과와 평가

극히 저온에서도 PAWP를 운전할 수 있으므로, 추가적인 난방시스템이 필요하지 않다. 보일러 운전 모드 동안 용액이 주열전달 매체로 작용한다. 생성된 응축액은 직접 흡수기로 재사이클 된다.

제1시제품에서의 실험은 시스템 온도와 효율을 산정하기 위하여 정상적인 운전모드에서 수행되었다. 그림1에 회색 및 농축용액의 온도와 난방시스템의 입구온도를 출구온도에 대하여 나타내었다.

$$\eta_F = 1 - \left| \frac{\dot{Q}_{Ab}}{\dot{Q}_B} \right| \dots\dots\dots(1)$$

$$\eta_K = \frac{(\dot{Q}_{NK} + \dot{Q}_{NA} + \dot{Q}_{NAK})}{\dot{Q}_B} \dots\dots\dots(2)$$

그림1의 상부는 연소효율 η_F (식(1))과 보일러 효율 η_K (식(2))을 나타낸다.

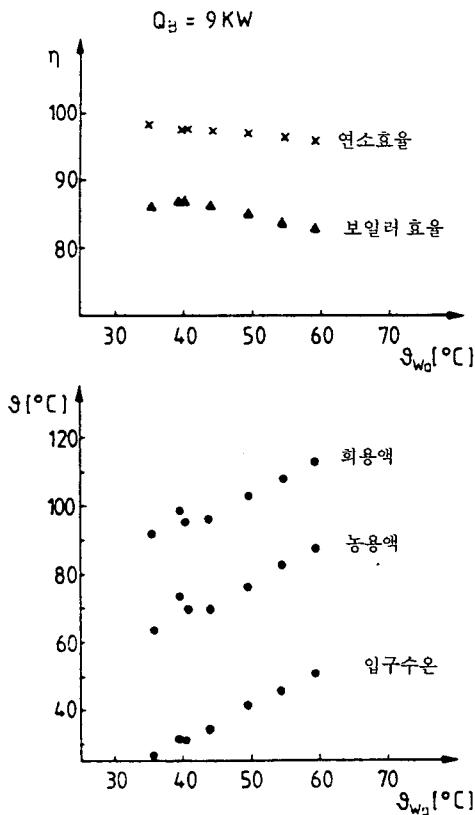


그림 1. PAWP의 효율과 시스템 온도-보일러 운전모드(9 KW, 제1시제품)

그림1에 따르면 복사와 대류에 의한 발생기의 열손실은 연료열입력의 약 10%이다.

이 실험에서 체적유량 700 ℓ /h가 사용되고 응축기와 배기가스 냉각기가 직렬로 연결되었다.

열펌프 운전모드에서 성능계수

$$COP = (Q_G + Q_O)/Q_G \dots\dots\dots(3)$$

에 가장 중요한 영향을 주는 것은 다음과 같다.

- 획득된 냉매량
 - 응축 및 흡수 과정의 난방시스템 온도
- 그림2의 식(4)를 사용하여 열펌프 사이클의 실험자료로부터 사이클 효율을 계산한다.

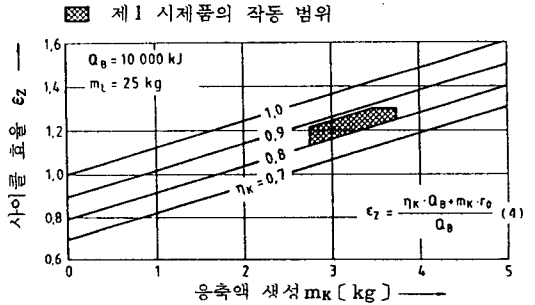


그림 2. 사이클 효율 ϵ_z 에 보일러 효율과 응축액 생성의 영향(열펌프 운전모드)

일정열량 Q_B 와 보일러 효율 η_K 에 대하여 응축액 생성량 m_k 는 주어진 가스저비율로 산정할 수 있다. 사이클 효율에 대한 응축액량의 중요한 영향은 그림2에 표시되어 있다. 제1시제품의 작동범위를 이 그림에 함께 표시하였다. 전형적인 평균 버너 부하 5 kW에서 냉매 농도 53%의 용액이 45%로 되었다. 과정의 개시후 대략 2시간 후에 증발기의 냉매가 완전히 흡수되어 시스템이 초기상태로 복원되었다. 반복시험에서 주위 공기는 10 $^{\circ}\text{C}$ 의 일정한 온도로 유지되었다.

제1시제품에서 COP와 측정된 주에너지 비 PER

$$PER = (Q_{NK} + Q_{NA} + Q_{NAK})/Q_B \dots\dots\dots(5)$$

사이의 차이는 전체 장치내의 증발기의 불리

한 위치로 인하여 연료 열입력의 10% 이상이 되었다. 그러나 제2시제품의 설계에서 발생기, 응축기와 흡수기가 콤팩트하게 배치되도록 고려하였다.

주위 공기온도에 따라 유용한 열 플럭스 \dot{Q}_N 이 시스템으로 전달되어 실내 온도를 적정 수준으로 유지하고, 열발생기로부터의 유입 및 방출하는 열전달 매체의 온도를 조정한다.

열전달 매질의 질량 유량이 일정할 때 유용한 열출력은 다음 식으로 기술할 수 있다.

$$\dot{Q}_N = \dot{m}_W c_W (\vartheta_{Wa} - \vartheta_{We}) \dots \dots \dots (6)$$

부분부하 조건의 운전특성을 제1시제품에 대하여 측정하였다. 재현조건을 만족하기 위하여 PAWP를 주어진 평균 열출력(여기서는 최대 열출력의 30%)에서 연속사이클(보통 3)로 운전하였다. 마지막 사이클의 파라미터를 대표치로 생각하고 측정하였다. 부분부하 조건에 대한 예 중 전형적인 결과를 그림 3에 표시하였다.

연간 성능계수 COP_a 를 산정하기 위하여 운

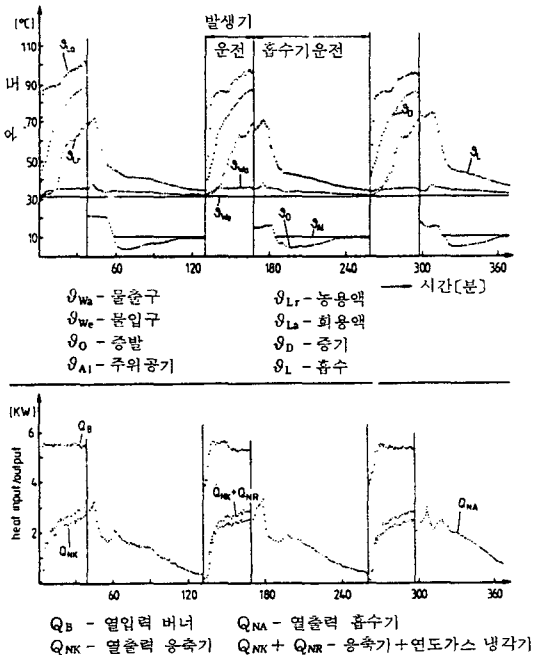


그림 3. 부분부하 상태에서 시스템 온도와 PAWP의 실제 열출력(측정)

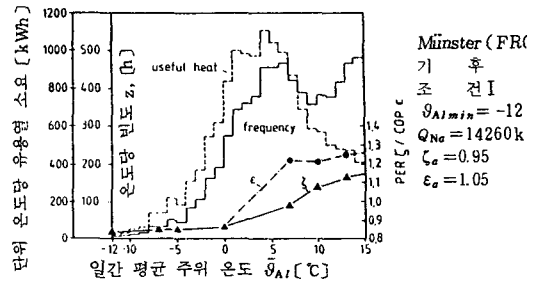


그림 4. 제1시제품 시험장치의 특성적 주에너지비와 Münster시의 열소요량 분포

전특성을 기상자료와 상관시켰다.

그림 4는 Münster시(NRW West-Germany)에 대한 결과를 나타낸다. 주위 온도 이외에 제1시제품의 섭씨 1도에 대한 유용열 소요량과 특성적인 주에너지비가 그림 4에 포함되어 있다. 부분부하 운전 결과와 온도 의존 열소요량을 조합하여 연간 주에너지비 PER_a 0.95와 연간 성능계수 COP_a 1.05를 산출하였다.

$$PER_a = \frac{\sum_i PER_i Q_{Nai}}{Q_{Na}} \dots \dots \dots (7)$$

$$COP_a = \frac{\sum_i COP_i Q_{Nai}}{Q_{Na}} \dots \dots \dots (8)$$

이 값은 서독의 Aachen시와 Essen시에서도 유효하다. 측정치는 얻을 수 있는 하한만을 표시할 뿐이다. 제1시제품에서 PER_a 는 대응하는 대기가스 난방시스템에 비하여 27~40% 높다.⁽²⁾

그림 5에 제1시제품의 전형적인 운전사이클의 열흐름과 열저장 효과를 나타낸다. 모든 수치는 연료열입력 Q_B 에 대한 비율로 표시한다.

연간운전에 대하여 현재까지 구한 결과는 비효율적인 결과를 표시하지만, 분명히 가능한 과정의 개선을 그림 5로부터 결론지을 수 있다. 이 시도에서 발생기에서의 열입력은 연료 열입력의 83%였다. 배기가스 냉각기의 열을 고려할 때 연료열의 88%만이 유용열로 변환될 수 있을 것이다.

증기를 발생시키는 이외에 발생기로 전달된 열은 다음과 같이 배분된다.

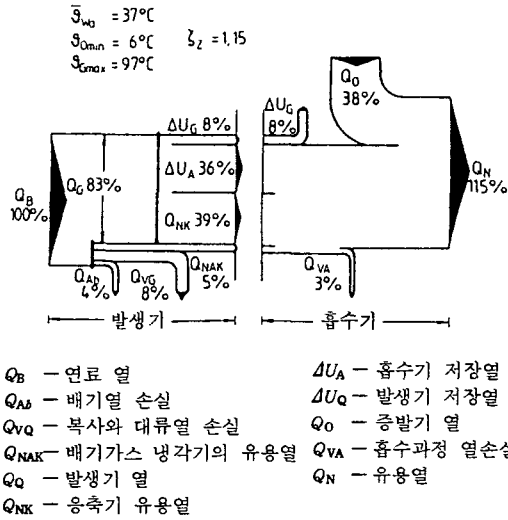


그림 5. 제 1시제품의 완전한 운전사이클의 열 흐름과 열저장

발생기 재료에 저장된 열	6% (Q_B 에 대한)
발생기 용액에 저장된 열	2%
흡수기 재료에 저장된 열	3%
열전달 매체에 저장된 열	4%
흡수기 용액에 저장된 열	29%
합	44%

저장된 열은 대부분 흡수과정에서 열로 회수되나, 증기발생에 대한 것은 손실로 되어 COP를 저하시킨다.

지금까지 얻어진 결과로 추후 개발에 대하여 다음과 같은 결론을 낼 수 있다.

- 구조변경과 과정 제어 향상에 의한 응축액 생성 과정의 최적화

- 열손실 감소를 위하여 PAWP의 부품을 밀접히 배열하고 버너를 발생기 열교환기에 통합 설치함으로써 발생기의 저장열을 과정에서 회수

- 내부에 외부로 온도 구배가 있는 구성품을 동축 배열하고 전체 기기의 충분한 단열로 대류열손실의 감소

- 흡수과정에서 증기와 작동 유체간의 물질 전달 향상으로 흡수기 과정의 평균 열출력을 증대시켜 낮은 주위 온도에서 높은 주에너지 비 모색

5.2 제 2시제품의 개념설계와 배치

과정 개선의 기준에 대한 추가적인 개발은 전체 기기의 배열과 단일구성품의 설계로 이루어졌다.

구성품을 동축 배열하여 대류열손실을 감소시켰다. 따라서, 중앙의 발생기는 농용액과 연소 공기를 위하여 예열기, 흡수기, 분리기와 응축기로 둘러싸여 있다(그림 6 참조). 버너장치 자체는 복사열손실을 감소하기 위하여 발생기내에 장착되어 있다.

높은 열출력에서 메타놀 증기와 희용액의 분리를 확실히 하기 위하여 분리실을 확장하여야 했다. 응축기와 연도가스냉각기로 분리실을 둘러싼다.

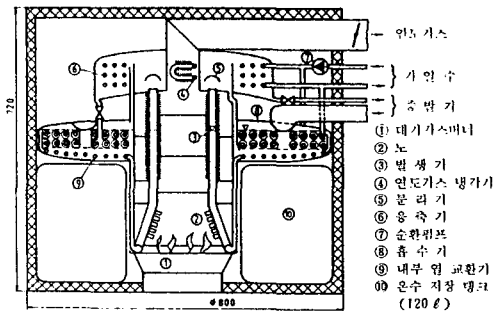


그림 6. 제 2시제품의 배열

흡수기의 위치는 발생기의 송출수두와 흡수기의 용액수준의 높이 차이에 따라 다르다. 더욱, 기포 흡수기에서 용액의 높이는 혼합성능과 물질전달을 최적화하기 위하여 제 1시제품에서보다 작아질 것이다.

주기운전 흡수식 장치가 부착된 고효율난방기기 설계는 다음의 조건하에서 수행하였다.

열입력 형태 : 대기 가스 버너
 최대 연료열 공급 : -12°C 에서 12 kW
 (보일러 운전형태)

최고 열전달 매체 온도 : 60°C
 저온열 입력 : 주위 공기, 공기 배출
 주에너지 : 보일러 운전형태에서 95 %
 열펌프 운전형태에서 130 %
 총중량(총전량 포함) : 약 120 kg

5. 2. 1 발생기와 응축기의 설계

발생기는 다음의 사항을 신중히 고려하여 설계하였다.

- 버너 형태
- 제작 조건
- 열사이폰의 단면
- 열저장
- 전도 및 대류 냉각
- 열전달 계수
- 압력 강하

그림 5에 따르면 저장된 열로부터의 손실은 주로 발생기에 나타남이 분명하다. 손실을 최소로 하는 주 방법은 발생기의 용액, 재료를 감소하고 발생기 과정에서 반경 방향 열손실을 낮추고 흡수과정에서 높게 조절하는 열 다이오드 집합체를 감소하는 것이다. 상이한 열 교환기 형태를 계산한 결과로부터 파형 (corrugated) 관과 리브(ribbed) 관이 동일

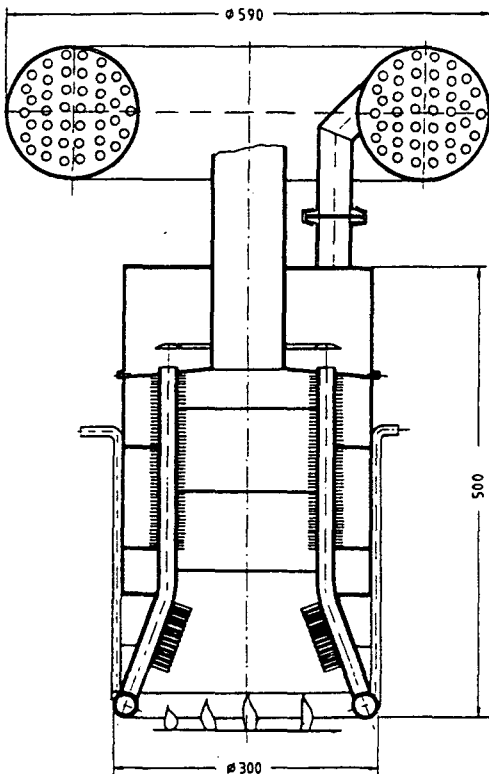


그림 7. 발생기 - 응축기 모듈

함을 알 수 있다. 따라서 발생기는 노와 리브관 열교환기를 직렬로 설치하여 구성하였다. (그림 7 참조). 노안의 열 교환기 면적은 파형관 종류로 되어 있다.

가스 버너의 최소 공간 필요조건과 연도가 스통로의 단면적을 감소시키기 위하여 관은 굽혀져 있다.

발생기 용액 감소는 정적 지지관을 430 mm에서 300 mm로 감소함으로써 이루어졌다. 관수와 관 지름을 증가함으로써 증기유동의 단면적을 크게하고 배제 과정이 최대 출력으로 향상된다.

노실, 열 교환기, 농용액 예열기와 분리기의 중량은 모두 15 kg이 된다.

응축기와 연도가스냉각기가 분리실을 둘러싸고 있다(그림 6 참조). 발생기와 응축기를 예비적으로 분리시켜 열역학적 성능 평가가 가능하게 된다. 추후에 같은 유형의 응축기를 설치할 수 있다. 토러스는 8개의 부품으로 나누고 여기에 열 교환기를 지지관에 장착한다. 응축기와 연도가스냉각기의 열전달 유체가 직렬로 연결되므로, 응축기 토러스의 잔여 공간은 연도가스 냉각기용으로 사용된다. 이 형태에서 열교환기와 연도가스 냉각기의 중량은 18 kg에 이른다.

5. 2. 2 흡수기의 설계

제 1 시제품에서 습득한 실험자료와 경험을 토대로 제 2 시제품 흡수기를 설계한다. 최근 시제품의 버블 흡수기의 측정평균 열 출력은 최대 2 kW이다. 흡수과정에서 제 2 시제품은 주위 온도 0 °C에서 평균 열출력 6kW, 평균 온도 42 °C를 충족시켜야 한다. 제어기술의 한계로 인하여 버블 흡수기 개념을 제 2 시제품에서도 사용한다. 여기서 흡수과정의 질에 영향을 주는 변수들은 다음과 같다.

- 증기 기포 크기
- 증기 기포 분포
- 용액의 혼합
- 용액 수준으로 인한 정압차이와 기체유동으로 인한 압력 강하

발생기 주위에 흡수기를 원형 배치하고 27

ℓ의 용액을 사용할 때 흡수기 바깥 지름을 800 mm로 한정하면 용액의 높이는 52 mm ~ 63 mm이 된다. 용액으로의 증기의 통과를 하부로 가까이 할 때의 이점은 거의 모든 유체가 흡수과정에 참여하는 것이다. 상승기포가 용액을 회전시켜 미혼합을 방지할 수 있다. 예비 검토에서 재료를 액체에 담그고 기체를 하부로 공급할 때 상이한 재질에 대한 기체의 분포거동을 조사하였다. 이 때의 상이한 재료나 형태로는 여러 다른 구멍지름(1 ~ 12 mm)이 있는 약간 각이진 판, 냉각한 보로실리케이트(borosilicate)유리 원판, 소결 금속재료와 금속 와이어망이 있다. 유동 거동에 있어 용액의 표면 장력과 점성의 영향으로 인하여 기체 매체 공기가 있는 전형적인 MeOH/H₂O - LiBr(42/3-55 질량율)회용액에서 시험을 시도하였다. 이 연구의 결과는 다음과 같다.

1) 0.56과 0.9 mm사이의 메시크기의 금속 와이어망은 체적 기체유량 1.5 ℓ/min cm²를 표면적 28 cm²에 비교적 작은 기포지름(2 ~ 20 mm)을 가지고 배분할 수 있다. 금속와이어망의 압력 강하는 0.7 ~ 1.0 mbar이고 기체유량에 거의 관계가 없다. 좀 더 작은 메시크기에서 기포크기가 순차적으로 감소하나 압력강하는 허용이 불가능한 크기(>20 mbar)로 상승한다.

2) 소결금속재료와 냉각유리(공극 200 μm)는 높은 압력강하로 인하여 적합하지 않다.

3) 구멍 지름이 2 mm미만이고 각도가 수도 미만인 각이진 구멍 금속판을 사용할 수 있으나 제조 공정이 대단히 복잡하다.

금속 와이어망에서 최선의 결과를 얻었다. 이 재료의 이점은 구멍이 자연적으로 둥근모서리를 갖게 된다는 것이다. 반면 구멍을 서로 근접하게 위치시켜 일부의 작은 기포가 망을 통과한 후 큰 기포로 다시 결합하게 된다. 이는 물질전달 표면적을 감소시키는 것이다.

두번째의 예비 검토에서는 메타놀 증기를 사용하였다. 단순한 실험실 규모의 증발기-흡수기 장치를 설치하여 흡수시의 유동 거동

을 관측하고 중요한 온도와 압력을 측정할 수 있었다. 그림 8(원문에 있으나 생략)은 흡수기 부품으로 중앙 증기 공급관이 있는 금속 와이어망(메시크기 0.56 mm)이 유리칼대기에 장착되어 있다. 이 장치로 냉매온도 3 °C, 평균 용액온도 42 °C(ξ_{LiBr} = 54%)에서 증기유량 0.45 ℓ MeOH/sec를 90분이상 실현할 수 있었다. 이 유량은 메시 면적에 관한 한 6kW에서 필요한 유량의 65%이다. 작은 기포는 완전히 흡수되고 큰 기포는 액체 위의 공간에 도달한다. 따라서 증발기와 흡수기 사이의 압력수두는 낮아지고 흡수기의 평균 열출력이 감소한다. 흡수기를 제작할 때 이 사실을 고려하여 용액 위의 증기 공간을 최소화하여 분출용액이 메타놀 증기를 흡수할 수 있도록 하여야 한다.

이 자료로 기포 흡수기는 완전히 새로이 설계되었다. 그림 9a와 9b에서 가장 중요한 구조 특성을 나타낸다.

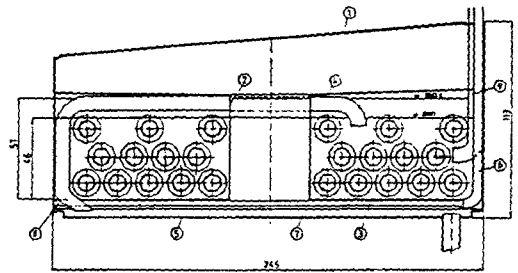


그림 9a. 기포 흡수기(단면도)

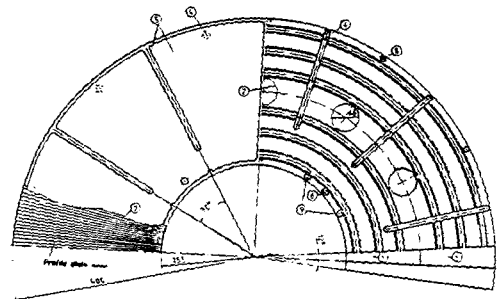


그림 9b. 기포 흡수기(단면, 좌측: 보강형성 크립프 단면, 우측: 열교환기 관 상부 단면)

흡수 과정에서 냉매증기(100 l/s)는 유로(1)에 의하여 주변(2) 주위의 11개 관으로 배분되고 금속 메시(3)(메시크기 0.56 mm) 아래로 전달된다. 이 메시 아래에서 증기는 균일하게 분배되어 와이어망을 통과하고 기포를 형성한다. 상승 기포는 용액을 회전시켜 어느 정도 흡수된다. 열은 리브볼이 스테인레스판 열 교환기에 의하여 제거된다.

특별한 구조상의 문제없이 내부열교환기를 흡수기에 결합시킬 수 있었다. 발생기에서 발생기는 차거운 농용액을 흡수기(4)로부터 빨아 들인다. 이 설계에서 차거운 농용액은 저압필요성으로 하부관의 크립프(5)를 통과하여 전달되고 분리기(6)로부터의 고온 희용액은 반대로 메시(3)과 주름분리판(7) 사이로 흐른다.

내부 열교환으로 연료열 입력의 사용을 향상시켜 냉매를 배제하여 장치 효율을 높일수 있다. 보일러 운전 형태에서 냉매응축액은 관(9)를 통하여 흡수기로 직접 전달된다.

제 2 시제품의 완전한 열펌프 사이클은 1 단 계로 최근 제품의 기존 증발기를 사용하여 운전하게 될 것이다.

5.2.3 시험대의 개발

주기운전 열펌프의 비정상 조건을 고려하여 적합한 컴퓨터 프로그램뿐 아니라 적합한 시험대를 자료 평가를 위하여 개발하였다. 제 1 시제품의 시험대와 단계적으로 확장된 계획에서 습득한 경험을 사용하여 자료처리와 장치의 제어를 향상시켰다.

시제품은 좀 더 접근하기 용이하여야 함으로 후크-프레임을 설치하였다. 열펌프는 상부로부터 난방시스템, 가스공급, 연돌 및 진공 시스템으로 연결되어 있다. 동일한 방법으로 모든 트랜스듀서는 전자기기에 연결되어 있다. 유입되는 가열수를 조절하여 온도 안전성을 0.1K로 하고 유동 변화를 무시할 수 있을 정도로 향상하였다. 가변조건에서의 장기 시험을 위하여는 가열 사이클, 주위공기사이클과 가스 공급의 모든 파라미터를 변화할 수 있고 컴퓨터에 기록할 수 있도록 필요로 한다. 따라서 가열수의 열입력, 체적유량 자료

처리에 중단되지 않고 열부하에 따라 자동조절된다.

비정상조건이므로 부정확성을 피하기 위하여는 대단히 짧은 측정 중단과 계산/제어간격을 필요로 한다. 측정/계산/제어 시간은 20 초로 감소되었다. 컴퓨터시스템을 사용하여 자료용량을 5 시간까지 중단없이 시험할수 있도록 확장하였다. 컴퓨터를 사용하더라도 수동으로의 파라미터 변화도 아직 가능하다.

5.2.4 보일러 운전형태의 제 1 결과

발생기/응축기 모듈은 그림 10 (원문에 있으나 생략)과 같이 후크-프레임에 고정하였다. 신형의 흡수기를 계속 제작중이므로 제 1 시제품의 흡수기를 임시 사용용으로 택하였다.

이 형태에서 발생기/응축기의 성능 향상 평가가 가능하여 효율 증가를 계산할 수 있었다. 여러 열부하 조건에서 첫 실험을 단일 모듈로 수행하였다. 시스템 온도와 효율의 결과를 그림 11에 나타내었다(그림 1과 비교).

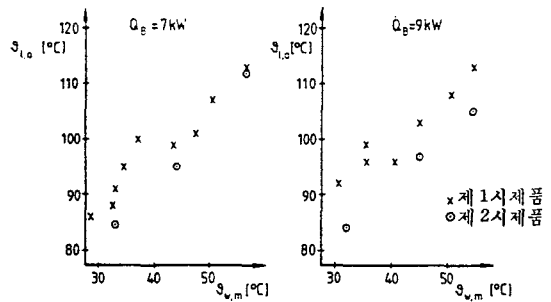


그림 11a. 제 1 및 제 2 시제품의 시스템 온도

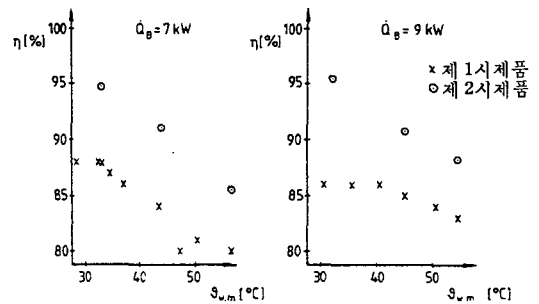


그림 11b. 제 1 및 제 2 시제품의 보일러 효율 η_K와 평균 물온도

열사이폰관의 단면 확장으로 인하여 용액은 덜 과열된다. 따라서 열입력은 증기 생성을 위하여 사용된다. 그림 11 a는 제 1 및 제 2 시제품에서 평균 물 온도의 희석용액 온도에 대한 영향을 나타낸다. 130 °C이상의 메타놀의 분해와 관련하여 이는 작업유체의 안정성을 증가시킨다.

신형 발생기-응축기 모듈과 구형 흡수기로 임시 설치된 상태에서 보일러 효율 η_K 는 주로 발생기에서의 복사 손실과 대류 손실의 감소로 향상되었다. 그림 11 b에서는 효율의 평균 상승이 6% 범위를 나타낸다.

상승된 열입력 $\dot{Q}_B = 9kW$ 와 낮은 평균 물 온도에서 보일러 효율은 연도가스냉각기에서의 열출력으로 인하여 약 95%로 상승된다. 잔여 열 손실은 대류 및 배기열 손실에 기인한다. 복사열 손실은 버너를 발생기 열 교환기에 부착시키므로서 감퇴시킬 수 있다.

최대 열입력에서 분리실을 확대함으로써 분리가 잘 이루어진다. 농용액 예열기는 비정상 조건하에서 운전이 평탄히 이루어지도록 개선을 필요로 한다.

5-3 작동유체의 연구

작동유체인 메타놀/물-리치움 브로마이드를 장기간 사용하기 위하여는 유체의 안정성과 재료에 대한 부식저항을 필요로 한다. 다음에 작동유체의 분해에 관한 조사를 기술한다.

5.3.1 장치와 측정순서의 기술

일정한 온도에서 증기압 증가를 측정하기 위하여 활성액 저장[4, 5] 석영측정셀을 사용한다[그림 12]. 이 석영셀은 오토클래브내에 설치되고 압력보상으로 150 bar까지의 압력에서 사용이 가능하다.

셀 하부에 글라스 스프링이 설치되어 15cm 길이의 유리봉에 연결된다. 이 유리봉의 끝에는 작은거울이 설치되어 있다.

오토클래브의 전기가열기로는 측정 셀의 용액을 약 500 °C까지 가열할 수 있다. 측정셀과 오토클래브시스템의 내부 압력차이로 유리 스프링과 거울이 비틀어진다. 오토클래브에는

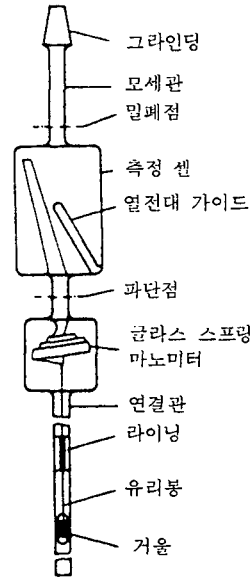
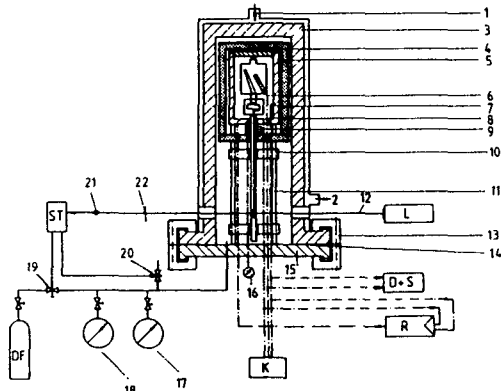


그림 12. 측정 셀

압력밀폐창이 2개 있어, 이를 통하여 레이저 광이 거울에 도달할 수 있다. 이 끝(약 1.7 m)에서 레이저광의 변위는 약 $\pm 3.5 cm$ 이다. 압력보상은 광전지(21)에 연결된 2개의 압력밸브(19, 20)로 조절된다. 이 기구로 대략 $\pm 250 mbar$ 의 미소압력을 보장한다. 1 bar 이상의 압력차는 민감한 유리스프링을 손상하게 된다. 보통의 압력제어(ST)로 오토클래브의 내부압력을 더욱 정밀하게 할수 있다. 압력은 두개의 최정밀 마노미터(17, 18)로 조절할 수 있다. 보정된 열전대를 측정셀(그림 13)의 중앙에 설치한다.

건조염을 시험관(체적 약 100 ml)에 인공적인 질소분위기에서 채워 습기흡수를 방지한다. 가스를 제거한 메타놀을 3방밸브를 통하여 진공이 된 열충전 시험관으로 주입한다. 염은 휘젓거나 필요하면 열을 가하여 용해한다. 이 제 용액에서 거품이 형성되지 않도록 조심스럽게 가스를 제거할 수 있다. 최종 농도는 균형되도록 산정하여 용액을 3방밸브를 통과하여 진공의 측정셀로 보낸다. 액체공기와 진공(약 $5 \times 10^{-3} mbar$)에서 측정셀을 빙결하여 상부 모세관을 수소버너로 녹혀 밀폐한다. 모세



- | | |
|--------------|------------------------|
| 1. 냉각수 입출구 | 16. 조절기 |
| 2. 압력실 | 17. 고압 마노미터 (0~160bar) |
| 3. 열절연 | 18. 저압 마노미터 (0~25bar) |
| 4. 오븐 | 19. 압력증가용 솔레노이드 밸브 |
| 5. 측정실내 열전대 | 20. 압력감소용 솔레노이드 밸브 |
| 6. 측정실외 열전대 | 21. 광전지 |
| 7. 온도제어용 열전대 | 22. 수동조작거울 |
| 8. 추가 가열기 | L 레이저 |
| 9. 지지대 | DS 수직지지 멀티미터와 x, y 플로터 |
| 10. 봉 | R 온도조절기 |
| 11. 레이저 광 | K 빙점모사기 |
| 12. 플랜지 스크류우 | DF 압축가스 |
| 13. 시일링 | ST 솔레노이드 밸브용 제어기 |
| 14. 밀 판 | |

그림 13. 증기압 측정용 시험장치

관을 다이아몬드 톱으로 절단하여 측정셀을 거울과 함께 오토클래브에 조립한다.

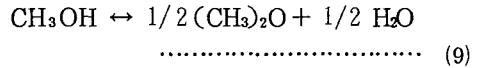
용액의 저속분해로 인한 압력의 시간변화를 \dot{p} 를 산정하기 위하여, 측정셀을 먼저 90 °C 까지 가열한다. 일정한 온도에서 증기압 P를 2일간 연속 측정한다. 이시간동안 압력변화를 \dot{p} 이 관독 오차범위내에 있으면, 온도를 10 ~ 15 °C씩 증가한다.

이 방법으로 큰 압력변화가 나타나는 온도 범위를 알 수 있다. 더욱 낮은 압력변화율(약 3 mbar/h)을 높은 정확도로 얻기 위하여는 측정기간을 100시간(4일)으로 한다.

5.3.2 이중 작동유체와 삼중 작동유체의 안정성

메타놀의 안정성을 측정하기 위하여 예비 측정을 수행하였다. 225 °C 범위까지의 여러개의 비등점에서 시간에 따른 압력변화가 발견되지 않았다. 과열영역에서 MeOH의 첫번째 분해는 450 °C에서 나타났다.

참고서적 [6]에 따르면, 화학반응



이 디메틸에테르형성의 주 반응으로 단순화된 가정 [7,8](Arrhenius식)하에서 $\ln p$, $1/T$ 로부터 활성화에너지를 측정할 수 있다.

순수한 MeOH와는 반대로, 액체상의 이중 시스템에서 일종의 불안정성이 나타난다. 증기압 의존성은 4개의 상이한 염농도(그림 14.15)에서 측정하였다. LiBr가 분해를 촉진하는 것으로 판단된다. 용액이 이미 130 °C의 온도에서 약간의 압력증가를 갖는것이 분명하다.

Koebel 과 Aegerter [6]의 예비적인 안정성 연구에서 두개의 다른 염(LiBr + ZnBr₂) 과 조합하여 MeOH를 조사하였다. 이 연구에 따르면 분해의 과정은 여러개의 반응에 의하여 나타난다. 디메틸에테르의 생성을 기술하는 가장 중요한 반응은 식(9)로 나타난다.

액체상의 반응동력학을 기술하는 데에는 약간의 문제점이 있다. 예를들면 충격수의 계산이나 분자의 집합의 영향이다 [9, 10]. 활성화 에너지는 이중 시스템의 반응동력학을 순수

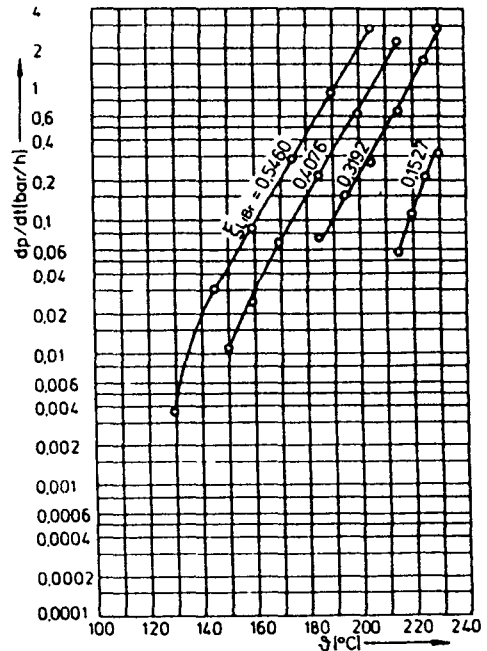


그림 14. MeOH - LiBr 압력변화율 - 온도선도

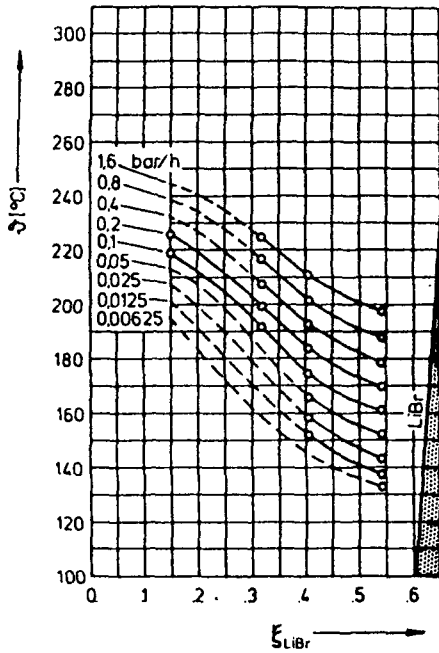


그림 15. MeOH - LiBr 이중시스템의 등압력 변화선

MeOH와 같은 방법으로 취급하면 계산할 수 있다.

표 1. 이중 시스템 MeOH - LiBr의 상이한 LiBr농도에 따른 활성화 에너지

ξ LiBr (질량분율)	E_a (kg/mol)
15.27	2.369
31.92	1.547
40.76	1.401
54.60	1.380

염의 양을 증가시키면 활성화에너지는 낮아진다.

저온과 사용된 농도에서 결정화가 분명하므로, 물을 이중 시스템에 첨가하였다. 문제는 작동용액에 물을 첨가한 것이 더욱 안정한 삼중 시스템을 형성하는가 또는 아난가의 여부이다. 따라서 일정한 염 50% LiBr로 된 4개의 다른 용액에 대하여 200 °C에서 시험하였다. 4.5시간 후에 증기압이 표 2에서와 같이 증가하였다.

표 2. 상이한 액체비율에 따른 삼중 시스템 MeOH/H₂O-LiBr (50% LiBr)의 압력 변화

x (H ₂ O 증량)	ΔP (bar)
0.9	0.25
0.7	0.92
0.5	1.61
0.3	1.81

표에서 x는

$$x = \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2O} + m_{MeOH}} \dots\dots\dots (10)$$

로 표시되는 액체비율이다. 여기서 물의 양을 증가시킬 때 분해가 억제됨을 결론지을 수 있다.

상이한 염 농도와 5% 물 증량의 용액에 대한 결과를 그림 16과 17에 나타낸다.

압력이 증가함에 따라 고염농도에서 \dot{p} 은

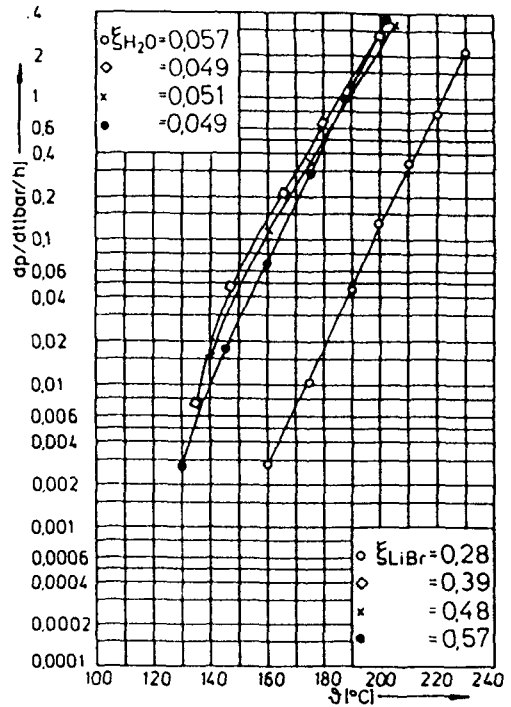


그림 16. MeOH/H₂O-LiBr의 압력변화율-온도 선도

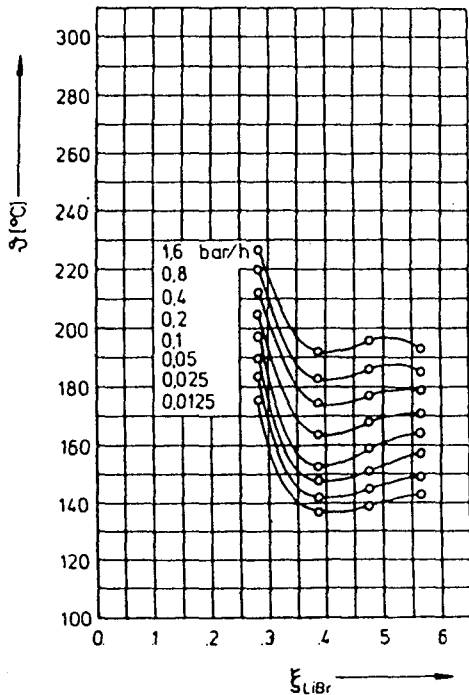


그림 17. 삼중 시스템 MeOH/H₂O - LiBr, ξ_{H₂O} = 0.05의 등압력 변화율

감소하지만, 분해가 더욱 낮은 온도에서 시작한다. 이 거동은 이중 시스템 MeOH-LiBr에서도 동일하다. 분해의 예상생성물(식(9)) 디메틸에텔(형성된 물과 동일한 물분률)이 MeOH와 같이 상당히 더 높은 증기압 (760 mmHg에서 디메틸에텔의 비등점: -24.9°C)을 보유하고 있으나, 시료를 실온으로 냉각한 후에 모든 이중 및 삼중 시스템에서 측정셀의 잔여압력은 극히 낮았다(< 20 mbar).

추가실험에서 사용한 작동유체(69% MeOH,

31%LiBr)의 증기압을 측정하였다. 작동유체는 6개월간 스테인레스스틸 주기흡수 열펌프 [11]에서 발생기 온도를 100°C 단방으로 하여 사용하였다. 시료는 열펌프에서 약 4년후에 채취하였다.

150°C까지에 대하여 증기압변화는 Antoine 식의 오차범위(3%)내에 있다. 압력증가는 열적 불안정성으로 인하여 상관관계식으로 확실히 나타낼 수 없다.

6. 경제성 연구

생산가격의 추산 및 경제성 연구를 제 1 시제품에 대하여 수행하였다. 서독의 경제조건을 고려하였다. 10~15kW의 부하범위의 각종 난방시스템에 대하여 에너지, 유지보수 및 투자비용을 계산하여 경제성비교를 하였다.

동적연금방법에는 다음과 같이 정의한 자료가 필요하다.

- 전부하시간 1800 h/a
- 최대열부하 8.5 kW
- 연간열량 15.3 MWh
- 계산용이율 8%
- 기준기간 12년
- 에너지가격증가 9%/년
- 유지비용증가 3%/년
- 가용수명 20-25년
- 열펌프의 최대세금감소 투자액의 10%

난방시스템의 자료는 문헌 [13]에 의하여 평가한다. 각각의 시스템에 대하여, 연간효율, 투자 및 설치비, 에너지비용, 필요공간(연료탱크)의 추가비용 및 유지비를 각각 계산하였다. 특정한 두가지 경우를 표 3에 나타낸다.모

표 3. 각종 난방시스템의 투자비와 COP (2/1985)

난 방 시 스 템	투 자 비	연 간 효 율
가 스 보 일 러	3,300- 4,000 DM/14/	0.85- 0.89 [20]
오 일 보 일 러	4,600- 6,300 DM/14/	0.85- 0.91 [20]
전기압축식 열펌프	7,000- 10,000 DM/ 15, 16, 17/	2.4 - 3.0 [15, 21]
연속흡수식 열펌프	17,000- 24,000 DM/ 18, 19/	1.2 - 1.3 [18]
PAWP (제 1 시제품)	10,000- 15,000 DM/ 13/	1.0 - 1.15 [3]

든 열펌프 시스템에서 저온열원은 주위 공기이다.

제 1 시제품의 투자비는 여러방법[22, 23, 24, 25]으로 계산한다. 이 조건하에서의 계산을 그림 18로 나타낸다. 각종 시스템의 연간비용을 고려할 때 다음을 알 수 있다.

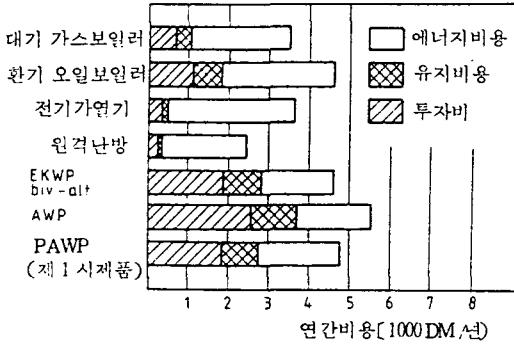


그림 18. 여러 난방시스템의 연간비용 (최대난방부하 10~15 kW) (2/1985)

에너지비용이 재래 시스템에서 주요 인자이나 열역학적 시스템에서는 투자비가 가장 중요하다. 그럼에도 불구하고, PAWP의 제 1 시제품에 대하여는, 연간비용이 전기압축 열펌프나 환기오일보일러에서와 거의 동일한 수준에 있다.

재료, 열교환 향상 및 PAWP의 제작에 대한 추후 연구로 투자비를 낮출 수 있을 것이다. 제 2 시제품의 개발로 좀더 정밀한 생산가를 추산할 수 있을 것이다.

7. 미래계획

PAWP시스템에 관하여는 연구가 아직 기본 수준에 있다. 따라서 다음의 연구를 추천한다.

새로운 흡수기를 설치하여 제 2 시제품의 발생기 및 흡수기 운전형태의 연구를 가능하도록 한다. 보일러 효율향상으로 상이한 열부하 조건에서 COP를 상승(그림 2와 비교) 시킬 수 있을 것이다. 실제 연간 COP를 산정한다.

직접 연소 PAWP의 공정 시플레이션을 각종 장치와 작동유체에 대하여 수행하여야 한다. 또한 다단시스템의 연구를 고려하고 초

기에는 수치 시플레이션을 행한다.

삼중 혼합물이 대한 내부식재료와 방청제를 연구하여 재료와 용액의 적합한 조합을 이룰 수 있을 것이다.

메타놀의 분해가 130 °C에서 시작되므로, 방청에 대한 계속 연구가 필요하다.

참 고 문 헌

1. Grabenhenrich, H.B., Periodically operating absorption heat pump, Report EUR 9788 EN, published by the Commission of the European Communities, Brussels-Luxembourg, 1985.
2. Recknagel, Sprenger, Taschenbuch für Heizung + Klima Technik, Verlag R. Oldenbourg, München, Wien, 1983/84.
3. Grabenhenrich, H.B., Prozeßkenngrößen einer direkt beheizten periodisch wirkenden Absorptionwärmepumpe, Dissertation, RWTH Aachen, 1985.
4. Bodenstein, M.; Katayama, M., Dissoziation hydratisierter Schwefelsäure, Z.f. Elektrochemie 8, 1909.
5. Rau, H.; Kutty, T.R.N., p,v,T-Messung an konzentrierter Salzsäure bis 500°C und 1500 bar, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 1972.
6. Koebel, M.; Aegerter, A., Die thermodynamische Stabilität von Methanol und des ternären Systems CH₃OH-LiBr-ZnBr₂, Klima + Kalteing. Extra 14, 1981.
7. Belherazem, A., Thermodynamische Beschreibung des Stoffpaares Methanol/Lithiumbromid und thermische Stabilität von Methanol/Lithiumbromid und Methanol/Wasser/Lithiumbromid, Dissertation, RWTH Aachen, 1985.
8. Fitz, F., Technische Chemie, Eine Einführung in die chemische Reaktionstechnik, Springer Verlag, 1975.
9. Herold, W.; Wolf, K.L., Bedeutung der

- Struktur des Kohlenwasserstoffrestes für die Geschwindigkeit und Gleichgewichtslage bei organischen Umsetzungen, *Z. Phys. Chem.*, Bd 12, S. 194, 1931.
10. Buthmann, G., Einfluß des Lösungsmittels auf Reaktionsgeschwindigkeiten, *Z. Phys. Chem.*, Bd 23, S. 100, 1933.
 11. Stehmeier, D., Periodisch arbeitende Absorptionswärmepumpen, VDI-Bericht Nr. 427, VDI-Verlag GmbH Düsseldorf, 1981.
 12. Grabenhenrich, H.B.; Knoche, K.F., Development and Performance of a Directly Fired and Periodically Operating Absorption Heat Pump, *ASHRAE-Transactions* Vol. 91, Part 2, 1986.
 13. Schmitz-Goeb, M., Systemvergleich konventioneller Heizwärmeversorgungsanlagen mit einer direktbeheizten periodisch wirkenden Absorptionswärmepumpe unter Berücksichtigung der energetischen und wirtschaftlichen Randbedingungen, Studienarbeit, RWTH Aachen, 1985.
 14. Stiftung Warentest, Sparen beim Heizen, Stiftung Warentest, Energie-Sonderheft, 2/1985.
 15. Fördergesellschaft Technischer Ausbau, Wärmepumpen zur Hausheizung, Band 2: Beurteilungskriterien, Gräfeling, 1981.
 16. Thiel, G.H., Die Wirtschaftlichkeit von Wärmepumpen und Anlagen zur Wärmerückgewinnung, KI 9, Heft 6:307-310, 1981.
 17. Cube, H.L. von, Die Absorptionswärmepumpe im Wirtschaftlichkeitsvergleich mit anderen Wärmepumpen, Absorptionswärmepumpen-Theorie und Praxis, VDI-Bericht 427, Düsseldorf 1981.
 18. Ruttkowski, persönliche Mitteilung, ASK-Wärmepumpen GmbH.
 19. Bockwyt, persönliche Mitteilung, Fa. Hoppel.
 20. VDI, Wirtschaftlichkeitsberechnungen von Wärmeversorgungsanlagen, VDI-Richtlinie, Nr. 2067, Blatt 1, Düsseldorf, 1983.
 21. Cube, H.L. von; Steimle, F., Wärmepumpen-Grundlagen und Praxis, Düsseldorf 1984.
 22. Zegres, P., Overview of Heat Pumps R&D for Domestic Heating, presented at the EG conference Energy saving in buildings, La Hague, 1983.
 23. VDI, Technisch-wirtschaftliches Konstruieren, VDI-Richtlinie, Nr. 2225, Düsseldorf, 1977.
 24. Peters, M.S.; Timmerhaus, K.D., Plant Design and Economics for Chemical Engineers, New York, 1980.
 25. Woods, D.R.; Anderson, S.; Norman, S., Evaluation of capital cost data, *The Canadian Journal Chem. Eng.* 54, Dec.: 469-487, 1976.