

## 고체-착 열펌프시스템에 관한 개발동향

### Research Trend in the Solid-Sorption Heat Pump System

양 윤 섭  
Y. S. Yang

에너지기술연구소, 설비형태양열연구실



- 1950년생
- 태양열 건물에너지 解釋 전공
- 관심분야는 태양열이용 열펌프 냉난방 및 축열시스템과 生態氣候모니터링 기법 등이다.

#### 1. 머리말

지구환경오염에 의한 문제해결을 위해 여러 가지 측면에서 다루어지고 있으며 그 중 하나인 CFC의 사용규제가 점차 강화되고 우리나라도 리우선언에 의한 몬트리올 환경협약에 가입함에 따라 1인당 Freon사용 한도가 0.5kg/yr으로 규제받게 된다. 최근엔 일부 가격상승 및 품귀 현상이 나타나고 있으며, 2000년에 가서 전면 사용금지될 것이다. CFCs는 발포제, 세척제, 냉매 등으로 광범위하게 사용되며, 특히 공조·냉동 분야에서 90% 이상이 Freon가스를 냉매로 사용하고 있어 이를 대체하기위한 연구개발이 활발하게 진행되고 있다. 냉동공조분야에서 주로 사용되고 있는 CFC물질중 냉장고, 에어컨에서는 CFC-12가 냉동기에서는 CFC-11이 사용되고 있으며, 타분야인 세척용, 분사제로 CFC-113, 114, 115 등이 사용되고 있다. CFC-12냉매와 성질이 유사한 대체물질로는 HFC-134a로 실증실험 결과 COP가 5% 정도 낮게 나타났지만 현재까지 가장 유력한 것으로 보고 되었으며 그의 HCFC-22, HCFC-142b, 124 등이 사용가능할 것으로 내다보고 있다.

이상과 같이 냉동·공조용 냉매대체에 따른 대안으로 오존층파괴에 전혀 영향을 주지않는 흡수식(Absorption Refrigerating), 흡착식(Adsorption Refrigerating), 화학식(Chemical Refrigerating)에 의한 방법이 연구되고 있으며 이중 흡수식은 LiBr용액을 사용 오래 전부터 폐열, 가스 등의 열원을 이용 공조용으로 사용해오던 방식이며, 흡착과, 화학식은 최근 활발하게 연구되고 있다. 본고에서는 고체-흡착(Solid-Sorption)에 의한 흡착식과 화학식 냉동시스템에 관한 시스템개요와 국내의 기술개발 동향을 살펴 보고자 한다.

#### 2. 냉동공조용 대체냉매

1987년 CFCs(Chloro fluoro carbons)와 Halon계의 사용금지 협약이 Montreal에서 채택되고 그후 1990년 London Meeting에서 강화 수정되었으며, 1992년 브라질 리오의 환경헌장이 선포되기에 이르렀다. 이러한 국제적인 환경문제가 공조 냉동분야에 직간접으로 미치는 영향은 매우 클 뿐만 아니라 이에 따른 대체물질개발은 각 국가의 주요 연구과제로 부상하였다. 따라서

이러한 대안으로 제시된 기술보고는 기존의 CFC와 열물성, 점성, 열전도도, 온도 및 압력범위 등이 유사한 HCFCs(Hydro chloro fluoro carbons)와 염소가 없는 Hydro fluoro carbon(HFC-134a)이 제시되었다.

표 1은 환경에 영향을 미치는 몇가지 성질을 가정 냉매계와 CO<sub>2</sub>의 비교분석 자료로 이중 C의 범주속에 들어있는 6종의 CFC 물질은 2000년까지는 사용이 불가능하게 되어있다. 표 2는 냉동

공조의 각분야별 현재 사용냉매와 앞으로 대체 가능 냉매이며 표 3는 대체가능 냉매의 열적물성에 대해 비교된 것이다. 이중 주로 가정용에 사용되고 있는 CFC-12 냉매는 HFC-134a로 대체될 것으로 보이며 산업용 냉동 냉장용에는 HCFC-22나 암모니아가 사용될 것으로 예상된다. 인체 유독성으로 인해 사용이 감소했던 암모니아는 열적성질과 환경에 영향을 주지 않는다는 장점을 갖고 있어 앞으로 사용이 증가될

표 1 오존층에 영향이 작은 냉매

냉매제	화학식	NBP	ALT	ODP	GWP	LFL	TOX	CAT
암모니아	NH <sub>3</sub>	-33.3	<1	0	<<	15.0	25	
프로판	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-42.1	<1	0	3	2.1	asphyx	A
n-부탄	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-0.5	<1	0	3	1.5	800	
i-부탄	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-11.7	<1	0	3	1.8	1000	
HFC-23	CHF <sub>3</sub>	-82.1	310	0	12000	무	1000	
HFC-32	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-51.8	6	0	220	14.6		
HFC-125	C <sub>3</sub> HF <sub>5</sub>	-48.6	28	0	860	무	1000	
HFC-134	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	-19.4	12	0		무		A
HFC-134a	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	-26.1	16	0	420	무	1000	
HFC-134a	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	-47.4	41	0	1000	7.1		
HFC-152a	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	-24.2	2	0	47	3.7	1000	
HFC-227	C <sub>3</sub> HF <sub>7</sub>	-17.3	30	0	1100	무		
E-134	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub> O	6.2	<12	0		무		
HCFC-22	CHClF <sub>2</sub>	-40.8	15	0.05	510	무	1000	
HCFC-123	C <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	27.9	2	0.02	29	무	10	
HCFC-124	C <sub>2</sub> HClF <sub>4</sub>	-12.1	7	0.02	150	무	500	
HCFC-141b	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> F	32	8	0.1	150	7.4	500	B
HCFC-142b	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ClF <sub>2</sub>	-9.3	19	0.06	540	6.9	1000	
CFC-11	CCl <sub>3</sub> F	23.8	60	1	1500	무	1000	
CFC-12	CCl <sub>2</sub> F	-29/8	130	0.9	4500	무	1000	
CFC-13	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-81.4	400	0.45		무	1000	C
CFC-113	C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	47.6	90	0.8	2100	무	1000	
CFC-114	C <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	3.8	200	0.7	5500	무	1000	
CFC-115	C <sub>2</sub> ClF <sub>5</sub>	-39.3	400	0.35	7400	무	1000	
Carbon	CO <sub>2</sub>	SUB1.	120	0	1	무	500	

NBP : 정상비등점 °C

ALT : 대기 생존 기간

ODP : 오존파괴 잠재량(CFC-11을 1로 대비)

GWP : 온난화 잠재량(CO<sub>2</sub>를 1로 대비)

LFL : 가연성(전조공기 체적대비)

TOX : 유독성(PPM 치대비)

CAT : 범위-A-대체가능 物質

B-한시적 대체

C-몬트리얼 협약 물질(6종)

표 2 냉동공조 분야별 냉매적용 현황

적용분야	현재 사용냉매	대체 가능 냉매
가정용	CFC-12	HFC-134a HFC-152a HCFC-22 HCFC-22/HFC-152a/HCFC-124
상업용	CFC-12	HCFC-22 HCFC-22/HFC-152a/HCFC-124 HFC-134a HFC-152a Ammonia
	R-502	Ammonia HCFC-22 HFC-125 HFC-143a HFC-143a HFC-32 HCFC-22/Propane/FC-218 HCFC-22/Propane/HFC-125
산업용	HCFC-22	HFC-134a HFC-125 HFC-32
	Ammonia	
	CFC-12	HFC-134a
	R-502	HCFC-22
	CF-11	HCFC-123
	CF-13	HFC-23
냉장용	Ammonia	
	HCFC-22	
	CFC-12	HFC-134a blends
	R-502	HFC-32 HFC-125 blends
공조용	HCFC-22	HFC-32/HFC-152a
	CFC-11	HCFC-123
	CFC-12	HFC-134a HCFC-22/HCFC-142b
	R-500-0	HFC-134A
	CFC-114	HFC-134a HFC-124

열펌프용	CFC-12	HFC-134a, HFC-152a HFC-22, HCFC-22/HFC-152a /HCFC-124
	CFC-12	HCFC-22, HFC-23, HCFC-22 /HCFC-142b/HCF-32/HFC-152a
	R-502	HCFC-22, HFC-152a
	CFC-11	HCFC-123
	CFC-114	HFC-227 ethyl chloride

것으로 전망된다.<sup>1)</sup>

이상과 같이 기존의 사용중인 냉매와 앞으로 대체 가능한 냉매의 열적 성질에 대하여 보고된 지금까지 자료를 분석해 보면 이중 가장 유망한 대체 냉매로는 HFC-134a, HCFC-123과 HFC-152a이며, 이미 일부 냉동공조기기 생산업체에서는 HFC-134a를 사용한 압축식 제품을 생산 시판하고 있다.

### 3. 國內·外 現況

#### 3.1 國外現況

수착(Sorption)시스템의 연구는 19C 중반 Faraday에 의해 처음 제안되어 가스이용 난방 및 냉방겸용 시스템이 개발되어 사용되었으나 전력에 의존하는 기계장치가 점차 확대되면서 전력구동에 의한 기계압축식 냉동장치의 출현으로 수착식 냉동시스템은 한 동안 거의 사용되지 않다가 1970년대 두 차례의 석유파동으로 인해 다시 관심을 갖기 시작하였지만 에너지의 가격이 안정되면서 연구개발은 그다지 실효성이 없게 되었다. 그러나 80년대 후반 지구 성층권의 오존층 파괴로 인해 냉동공조기기에서 냉매로 사용되는 Freon이 사용 규제되고, 환경에 나쁜 영향을 주지 않는 차세대 냉동, 공조 시스템으로서 고체수착 열펌프시스템의 연구개발은 다시 활기를 찾고 있다. 각 국가별로 그 연구동향을 살펴보면 EC국가, 미국, 일본, 캐나다 등 현재 기술개발 수준으로 보아 곧 실용화 단계에 이를 것으로 보이며 일부에서는 이미 상품을 생산 시판하고 있다.

표 3 대체가능 냉매의 열적 특성

냉 매	$P_s$	PVT	$C_p$	$^{\circ}C_p$	dyn	$\eta$	$\lambda$	$\sigma$	phy	Total
HFC-23	9	47	8	4	13	31	25	1	7	125
HFC-32	5	6	1	1	3	11	14	0	3	37
HFC-125	2	3	1	1	1	1	1	0	2	9
HFC-1342	4	0	0	0	0	0	0	1	1	7
HFC-134a	30	40	13	10	14	11	19	4	10	110
HFC-152a	17	28	8	6	11	18	13	4	4	86
HFC-227	1	0	0	0	1	0	0	0	0	2
HCFC-22	37	106	15	8	53	101	87	3	13	359
HCFC-123	17	25	7	3	7	6	12	4	7	69
HCFC-124	4	5	1	1	1	0	3	0	3	17
HCFC-141b	7	9	4	4	1	2	3	1	3	19
HCFC-142b	11	24	2	1	6	8	11	2	6	56
HCFC-142b	11	24	2	1	6	8	11	2	6	56

$P_s$  : 증기압,

$C_p$  : 열용량,

dyn : 기타 열역학 성질,

$\lambda$  : 열전도,

phy : 기타 열 물리적 성질

PVT : PVT-data, 밀도, 상태방정식

$^{\circ}C_p$  : 이상기체 열용량

$\eta$  : 점도

$\sigma$  : 표면장력

K.Stephan, R.Krauss : A data base system for thermophysical properties of pure fluids and fluid mixture.

### 3.1.1 프랑스

프랑스는 EC국가중 가장 활발한 연구를 진행하고 있으며 연구개발 내용은 크게 두가지로 구분되는데 하나는 흡착식이고 다른 하나는 화학식 열펌프이다. 흡착식시스템은 CNRS-LI-MSI연구소의 Meunier박사팀에 의해서 BLM사 (그림 1)와 공동으로 태양열을 열원으로 한 활성화탄-물 Pair를 이용 하루 약 5Kg의 얼음을 만들어내는데 성공 하였으며, Blaizat는 제올라이트-물 Pair를 이용하여 캠핑카의 냉장고 (그림 2) 및 냉동차 식품저장 등에 적용하여 실용화 하였다. 화학식 열펌프 시스템의 연구는 Perpignan 대학의 Spinner교수팀과 ELF사가 공동으로 연구한 결과 Solid-Gas의 가역 화학반응열 이용에 관한 수축제로 Graphex라는 열전도흡착성이 뛰어난 신 물질을 개발하여 혼합암모니아가스와 가역화학반응열에 의해 온도 범위는 약 -50 $^{\circ}C$ 에서 350 $^{\circ}C$ 이며 COP는 약 0.5~0.8을 얻는데 성공하여 실용화단계에 이르렀다. Nancy대학의 Flechon교수팀은 선형집광형 태양열집열장치

(그림 3)을 이용하여 낮 외기온도 43 $^{\circ}C$ , 밤 32 $^{\circ}C$  조건에서 12kg/day의 냉장고를 개발하였다.

### 3.1.2 영국

Warick대학의 Critoph와 Turner는 1986년부터 고체-수축 Pair를 이용 태양열 냉방을 연구하였으며 그후 활성화탄을 이용한 냉동 및 열펌프시스템을 영국가스공사와 공동으로 연구개발하였다. Critoph도 프랑스의 Spinner와 같이 Solid-Gas계의 Ammonia-활성탄, 암모니아-제올라이트 Pair의 열펌프시스템에 대하여 연구한 바 있으며 이때 실험된 열펌프의 COP는 약 1.3으로 시스템의 최적화가 이루어진다면 1.98까지 향상 가능한 것으로 보고 되었다.

### 3.1.3 독일

Stuttgart대학의 Groll은 Metal Hydride에 의한 암모니아, 제올라이트, 활성화탄을 이용한 Solid-Gas의 가역반응열을 실험 하기 위하여 Metal Hydride 반응 브릭을 사용하였으며 Strauss는 증기수축운동에 관한 여러가지의 고체 제올라이트샘플의 열역학적 성능을 측정 (그림 4)하

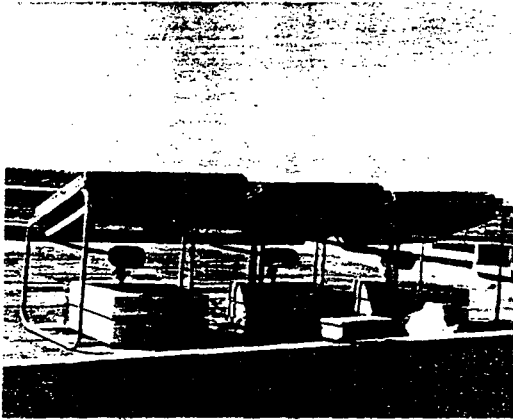


그림 1 CNRS-BLM태양열 흡착식 냉장고

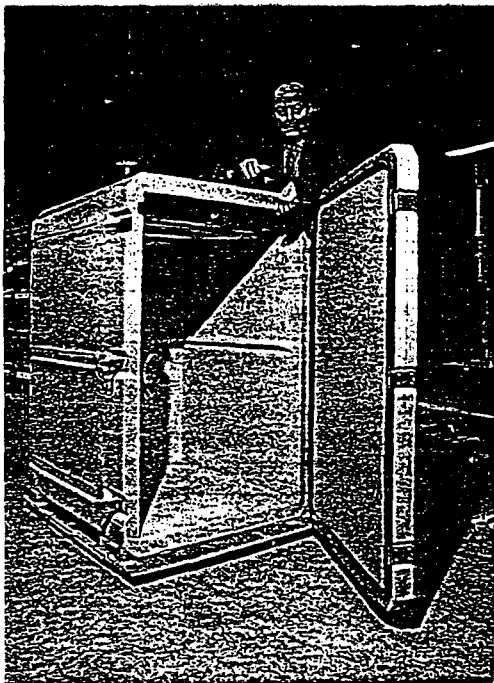
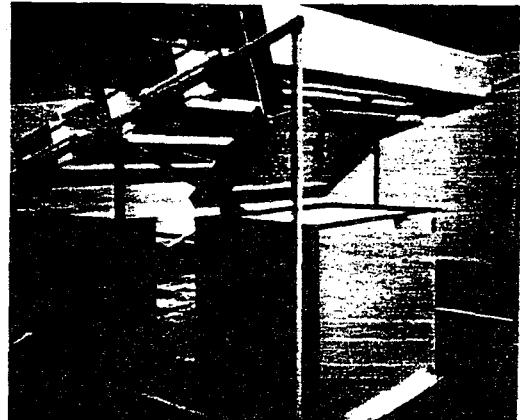


그림 2 Zeolite흡착 냉장쇼케이스

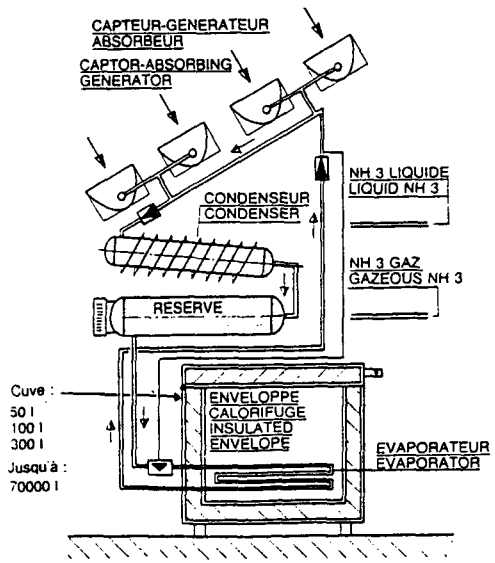


그림 3 PTC태양집열기이용 냉장고

3.1.5 미 국

약 40년전부터 미국은 건조 아열대기후 지역에서 Dessicant냉방을 활용하였다. 공기 대 공기 시스템을 주로 냉방에 사용하였고 1968년 Munters에 의해 제습 재생 가능한 장치가 소개되었다. 최근에는 Wisconsin대학의 Mitchell교수팀에 의해 Dessicant 냉방에 대한 연구가 비교적 활발하게 진행되고 있으며, IIT의 Worek는 시카고의 가스회사와 공동으로 연구한 바 있다. 수작식 시스템의 연구는 Tchernev 의해 연구가 시작되었으며 Georgia 대학의 Shelton은 수작식 시스템을 이용 가정용 냉방에 적용하였으며, Caltech JPL의 Jones는 C/R-134a, C/NH<sub>3</sub>와 C/H<sub>2</sub>O Pair의

였다.

3.1.4 이 태 리

CNR국립연구소의 축열연구실에 Cacciola와 Restuccia는 1985년부터 흡착시스템의 핵심재료인 제올라이트 브릭 (그림 5)을 만들고 이것을 동 foil로 감싸 열전달계수(30W/m<sup>2</sup>C)를 높이는데 성공하였다.

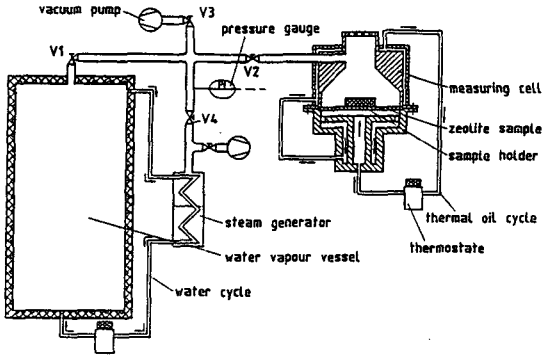


그림 4 Zeolite샘플 흡착실험 장치도

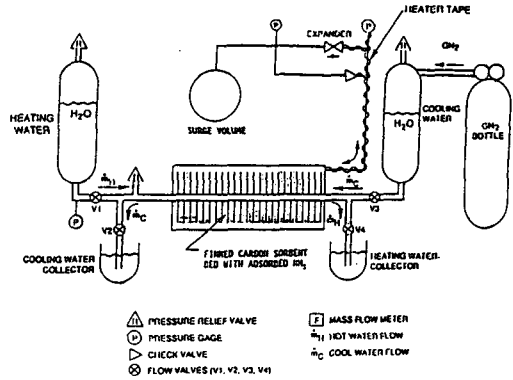


그림 6 JPL수착반응 시스템도

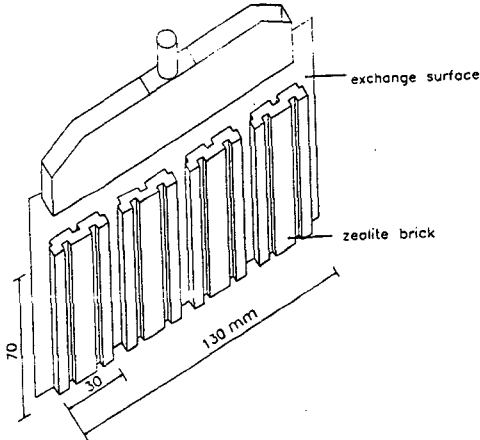


그림 5 Zeolite Brick

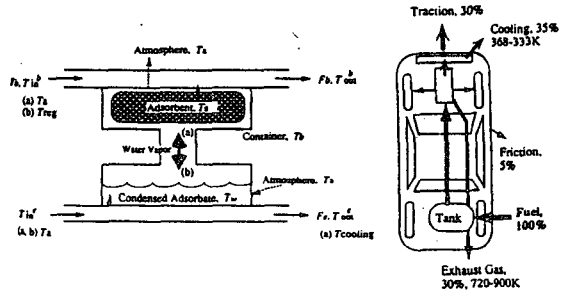


그림 7 자동차 배열회수 흡착시스템도

고체-수착반응 (그림 6)에 의한 우주용 극저온 냉동시스템에 대하여 연구하고 있다.

### 3.1.6 일 본

田川기술연구소의 Yanagi는 동경가스회사와의 공동으로 실리카겔-물 Pair를 이용 10톤의 Prototype을 제작하였다. 흡착반응기는 160kg의 실리카겔, 열교환기는 알루미늄 Plate fin타입으로 설계제작하여 실험한 결과 COP가 0.55였으며 증발기의 냉매유량을 조절할 경우 COP는 0.7까지 향상시킬 수 있음을 입증하였다. 工學院 대학의 Suda는 Metal Hydride에 의한 연구를, 동경대학 산업기술연구소의 Suzuki는 1986년에 태양열이용 흡착냉방연구와 1991년에 자동차 라디에터와 배기가스폐열을 이용한 제올라이트

/물 Pair로 수행한 자동차 냉방시스템연구 (그림 7)는 매우 주목할 만 하며, 西井공조(주)사에서는 공장의 폐열을 이용한 5~10°C의 냉열을 생산하는 공조기를 제품화 하였는데 이때 COP는 약 0.6~0.65였다.

이상과 같은 선진국의 고체-수착(solid-Sorption) 열펌프시스템에 관한 기술은 상당한 수준에 와있으며, 이 외에도 캐나다, 필랜드, 터키, 모로코, 중국 등지에서 연구개발에 주력하고 있다.

### 3.2 國內現況

우리나라의 경우 고체-수착 열펌프시스템에 관한 연구개발은 지극히 미미한 상태이며 1988년 국민대학교의 김석현 교수팀에 의해 Bench scale의 냉동장치에 관한 기초연구<sup>2)</sup>가 수행되었으며, 1989년 한국에너지기술연구소 조순행(외)에 의해 실리카겔-물을 이용한 흡착Pair의 실험적연구<sup>3)</sup>가 수행되었다. 또한 1991년에 한국에너

지기술연구소 설비형태양열연구팀에 의해 태양열 이용한 활성탄-메탄을 흡착 Pair (그림 8)에 관한 기초실험을<sup>4)</sup> 수행한 바 있으며 기술수준은 아직 기초단계 정도이다.

#### 4. Solid-Sorption 시스템

##### 4.1 작동원리

열펌프시스템은 구동방식에 따라, 압축식, 흡수식, 고체수착식으로 대별할 수 있다. 이중 압축식과 흡수식은 오랜동안 상용화되어온 시스템이며, 고체-수착식은 Solid-Gas의 가역화학 반응열을 이용한 화학식(Chemical HP)시스템과 고체흡착제(Adsorbents)-냉매 Pair의 물질 및 열전달에 의한 증발 응축과정에서 에너지를 생산하는 흡착식(Adsorption HP)시스템으로 구분되며 각각의 작동원리 및 시스템구성에 관하여 살펴보고자 한다.

##### 4.1.1 화학식 시스템(Chemical Heat Pump)

CHP시스템의 특징은 흡착시스템과 기본원리는 같다고 볼 수 있으나 고체와 가스의 가역반응에 의한 다양한 온도를 얻을 수 있게 된다. Solid와 Gas를 결합시키는 장치로 그림 9와 같이 Solid Bed-가스반응과 응축기-증발기로 구성된다.

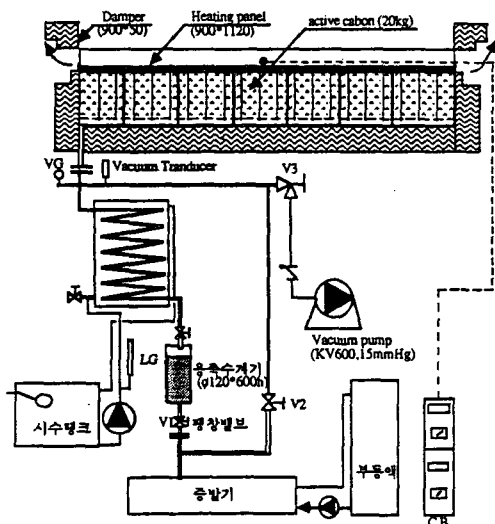
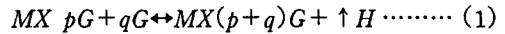


그림 8 Kier태양열흡착시스템도

흡착과 탈착반응은 Solid와 Gas사이의 단열변화 평형상태의 기본개념을 갖고 있다. 즉 관계식을 보면



이때 CHP는 다음 3가지의 서로 다른 열원으로서 첫째 낮은 온도 T1, 둘째 높은 온도 Th, 셋째 중간온도 Tm으로 작동된다. 이러한 작동기능이 Pair로 구성될 경우 축열가능을 갖게되며, T1에서 냉열을 생산하고, Th에서 Heat Pump Mode로 온열(Type-I)을 얻게되며, (Type-II)의 열전이(Thermal Transformer)에서와 같이 Tm과 Th에서의 온도 승온에 의해 에너지의 안정화를 하는 것으로 이러한 과정은 Clapeyron 상태도 (그림 10)에서 설명된다.

Clapeyron도해에서와 같이 A는 액화-기화 평형상태변화, B는 고체-가스 평형상태이며, Type-I(Heat Pump)의 냉동은 온도 T1에서 열량흡수하며, 온열은 온도 Tm에서 Q1+Q2에 의하고 온도 Th에서 Q1 손실된다. Type-II(Thermotransformer)의 상승은 온도 Th에서의 Q1을 생산하고, 온도 Tm에서 Q1+Q2 소모하며, 온도 T1에서 Q2를 방열한다. 이러한 열역학 평형원리에 의해

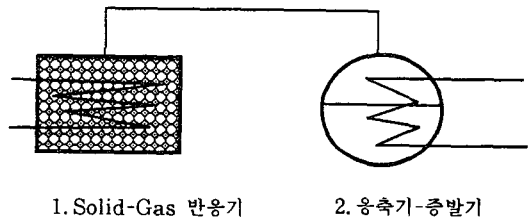


그림 9 CHP시스템개념도

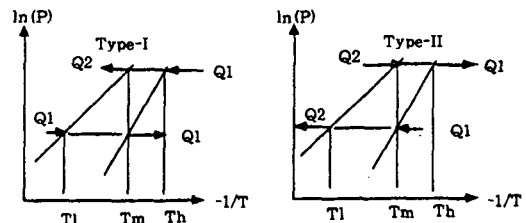


그림 10 Clapeyron 도해의 등열역학 작동모드

CHP시스템에서 실제 작동모드의 가역 반응은 Absorption과정과 Desorption과정의 도해 (그림 11)와 같다.

특히 반응제로 사용되고 있는 화학재료 (표 4)는 염화칼슘계와 암모니아 커플이 주류를 이루고 있으며 흡착재료로는 활성탄, 제오라이트에 그라파이트, 활성알루미나 등이 첨가된 흡착브릭이 사용되고 있다.<sup>5)</sup> 화학반응의 한 예로  $\text{CaCl}_2\text{-CH}_3\text{NH}_3$  커플의 반응은,

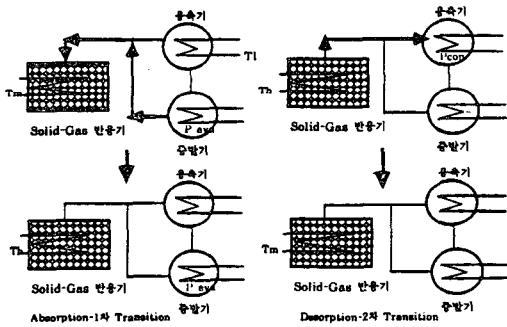
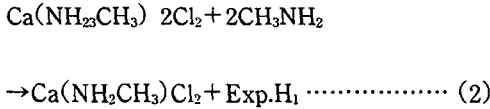


그림 11 흡·탈착 작동모드

표 4 화학반응재료 커플의 특성

Solid-Gas커플	$\ln P = A - \frac{B}{T}$ , P : pascal, T : kelvin		
	A	B	Exp.H Kj/mol
$\text{CH}_3\text{NH}_2\text{-CH}_3\text{NH}_2$	22.94	1033	25.81
$\text{ZnCl}_2\text{-CH}_3\text{NH}_2$	33.68	6470	53.79
$\text{CaCl}_2\text{-CH}_3\text{NH}_2$	33.35	5998	49.87
$\text{LiCl-CH}_3\text{NH}_2$	27.50	4997	41.54
$\text{MnCl}_2\text{-CH}_3\text{NH}_2$	26.03	5036	41.87
$\text{ZnCl}_2\text{-CH}_3\text{NH}_2$	30.80	6825	56.74
$\text{NH}_3(\text{g})\text{-NH}_3$	23.05	2779	23.33
$\text{BaCl}_2\text{-NH}_3$	29.30	5017	41.71
$\text{SrCl}_2\text{-NH}_3$	29.71	5611	46.65

4.1.2 흡착시스템(Adsorption Heat Pump)

흡착(Adsorption)시스템은 전술한 화학식 시스템과 기본개념은 동일하나 화학식에서의 가역에 의한 화학적 반응이 아닌 물질, 열전달에 의한 냉매의 흡·탈착과정에서의 증발열과 응축열을 이용하는 공정을 말한다. 이 시스템의 구성은 열교환기를 내장하고 있는 흡착Bed와 응축기, 증발기로 구성된 밀폐계의 진공용기로서 시스템내에는 흡착제와 냉매만이 흡·탈착 가역공정에 의해 냉열 및 온열을 얻게 된다. 기본 사이클은 그림 12와 같다.

흡착공정과 탈착공정으로 분리되어 냉매의 흡착이 끝난 흡착Bed를 온수로 가열하면 Bed의 압력이 증가하여 응축기에서의 냉매 압력과 같아지게 되면 흡착Bed와 응축기사이의 밸브가 열리고 냉매는 탈착되면서 응축기로 이동하여 응축된다. 따라서 흡착Bed의 고온열원에 의해 최고온도에 도달하게 되면 재생공정은 완료된다. 이때 응축되는 냉매의 응축열을 제거하기 위해 응축기로 냉각수를 공급하여 재생이 끝난 흡착 Bed에 냉각수를 공급하여 Bed의 온도를 내림에 따라 Bed의 압력이 떨어지며 Bed의 압력이 증발기의 압력과 같아지면 Bed와 증발기가 연결되어 냉매가 증발하면서 흡착제에 흡착된다. 이때 냉매가 증발하며 잠열을 빼앗아 증발기 주변은 냉각되고, 흡착Bed의 온도가 냉각수 온도와 같게 되면 흡착공정이 완료된다. 흡착과 탈착에 의한 재생공정에 따라 일정 주기를 갖게 되어 있어 지속적인 냉열과 탈착에 의한 재생공정에 따라 일정 주기를 갖게 되어있기 때문에 지속적인 냉열 및 온열을 생산하기 위해서는 2개의 흡착Bed에 의해 흡착과 재생공정을 상반되게 하여 운전할 경우 매우 효과적이라 하겠다.

증발기(Eva.)에서 생성되는 취동냉열량( $Q_{ref}$ )은 아래 식으로 구할 수 있다.<sup>6,7)</sup>

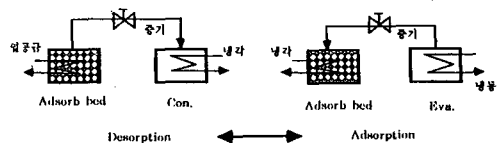


그림 12 흡·탈착 재생공정



$$Q_{ref} = q(A_d - D_c) \times Q_i \times W_{ad} / C_i \dots\dots\dots (3)$$

여기서  $Q_{ref}$ 은 냉동능력(RT),  $q$ 는 흡착제의 흡탈착 능력(kg/kg),  $Q_i$ 는 냉매 증발잠열,  $W_{ad}$ 는 흡착제 중량(kg),  $C_i$ 는 흡·탈착 재생공정 사이클 시간이다. 상기 식에 의해 냉동능력을 높이기 위해서는 흡착재료의 흡·탈착능력, 냉매의 증발잠열, 재생사이클 시간이 짧아야 함을 알 수 있다.

#### 4.2 흡착Pair(Adsorbent-Refrigerant)

흡착식 열펌프의 설계는 먼저 흡착Pair를 선정하여야 한다. 흡착제로는 활성탄, 제오라이트, 활성알루미나, 실리카겔, 등을 주로 사용하고 냉매로는 물, 암모니아, 메탄올, 아세톤 등이 사용되고 있다. 이들 흡착제와 냉매의 선택은 흡착제의 재생온도, 열원의 종류와 온도, 냉열생산온도, 흡착제의 세공의 크기와 냉매분자의 크기, 최대흡착량, 상호 물리화학적 작용, 비열 및 흡착열 등의 관계를 고려하여 Pair를 선정해야 한다. 흡착제는 수백  $m^2/g$ 이상의 비표면적을 가진 미세기포의 다공물질이다. 흡착제의 흡착 능력은 세공용적 또는 비표면적과 직접적인 관계가 있으며 표 5는 각종 흡착제의 물성을 비교한 것이며 그림 13은 여러 흡착제와 물과의 반응에 의한 등온흡착관계를 나타낸 것이다. 흡착제는 재생시에 공급열원으로 용이하게 재생가능하여야 한다. 일반적으로 재생온도는 제오라이트가 200°C이상(200°C~350°C), 실리카겔, 활성알루미나가 200°C이하(150°C~200°C), 활성탄이 150°C

이하로 공급열원에 따라 적합한 흡착제를 선택해야 한다.

흡착냉매로는 응축온도가 열교환 매체온도에 적당하여야 하고, 증발잠열이 크고 무해하며, 흡착공정에서의 화학적 반응이 일어나지 않아야 하며 증발압력 및 온도가 적정하여야 한다. 흡착식 열펌프의 냉매로 사용되는 것은 주로 물, 메탄올, 암모니아 등이 있다. 물은 0°C이상의 냉열을, 메탄올과 암모니아는 0°C이하의 저온냉열을 얻는데 적합하다. 암모니아는 동 및 동합금인 황동에 대해 심한 부식성이 있으며 인체에 유해한 단점을 갖고 있다. 메탄올은 부식성이 전혀 없으며 빙점이 0°C보다 낮은 -94°C이고 입자가 작기(4 Å)때문에 작은 세공에서도 쉽게 흡착되며 증발엔탈피가 1,100kJ/kg으로 비교적 높다. 그러나 제오라이트와의 사용은 100°C부근에서, 활성탄과는 150°C에서 각각 흡착제가 촉매역할

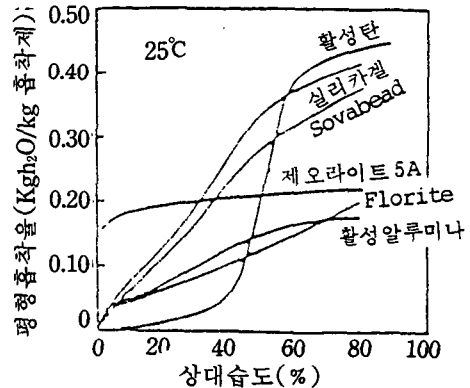


그림 13 흡착제의 물의 등온 흡착

표 5 각종흡착제의 물성

구분	종류		실리카겔	알루미나	제오라이트	제오라이트
	입상	분말				
진밀도(g/cm³)	2.0~2.2	1.9~2.2	2.2~2.3	3.0~3.3	2.0~2.5	1.9~2.0
입밀도(g/cm³)	0.6~1.0		0.8~1.3	0.9~1.9	0.9~1.3	0.9~1.1
충진밀도(g/cm³)	0.35~0.6	0.15~0.6	0.5~0.85	0.5~1.0	0.6~0.75	0.55~0.65
공간율	0.35~0.45	0.45~0.45	0.4~0.45	0.4~0.45	0.32~0.4	0.35~0.42
세공용적(cm³/g)	0.5~1.1	0.5~1.4	0.3~0.8	0.3~0.8	0.4~0.6	0.5~0.6
비세공용적(m³/g)	700~1,500	700~1,600	200~600	150~350	400~750	450~550
평균공경(A)	12~40	15~40	20~120	40~150	-	-

을 하여 메탄올이 물과 Dimethyl Eter가 되므로 이 범위에서는 사용할 수 없다.

이상에서와 같이 각종 흡착 Pair에 대해 물성을 알아 보았으며 지금까지 연구보고된 이상적인 Pair는 표 6과 같다.

### 5. 向後 展望

이상에서 고체-수착(Solid-Sorption) 시스템에 관한 개괄적 시스템의 원리 및 국내의 기술개발 동향에 대해 살펴보았다. 세계적으로 관심이 고조되어 있는 환경문제의 심각성에 비추어 냉동, 공조분야의 신기술 개발은 불가피할 것으로 보이며, 대체 냉동·공조 기술은 고체-수착에 의한 흡착식과 화학식 열펌프시스템으로 점차 확산되리라 예상된다. 표 7은 고체-수착시스템의 특

성이 비교된 것으로 특히 화학식 시스템과 흡착시스템의 개발은 곧 실용화 될 것으로 기대된다.

그 이유로는 첫째, 환경에 전혀 영향을 미치지 않는 청정시스템이며, 둘째, 기존의 압축식시스템은 전력에 의존하게 되어 발전설비 확장이 불가피하게 될 뿐만 아니라, 냉방수요의 급증으로 인한 전력첨두부하 조절이 불가능하기 때문이다. 따라서 이러한 근본적인 문제의 해결을 위해서는 산업폐열, 자동차배기열의 재활용과 태양열 등의 청정에너지와 전력부하 변동에 수반되는 심야시간대의 잉여전력등을 활용하여 고체-수착시스템의 열원으로 대체한다면 환경과 에너지문제를 동시에 완화할 수 있는 차세대 냉동 공조기술이라 전망된다.

표 6 흡착제-냉매 Pairs

Pair	열원공급온도	냉열온도	기 타
활성탄-메탄올	80℃~150℃(폐열)	0℃~-10℃	냉동, 냉장고
제올라이트-물	200℃~250℃(심야전력)	-5℃~10℃	냉동차, 공조, 자동차에어컨
시리카겔-물	60℃~100℃(태양열, 지열)	5℃~10℃	공조

표 7 고체-수착시스템의 특성비교

비 교	CHP ELF사	Metal Hydride	Adsorption 제올라이트/물	Absorption NH <sub>3</sub> /NaI NaSCN	Absorption H <sub>2</sub> O/LiBr NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O
형 태	Heat Pump Transformer Storage	Heat Pump Transformer Storage	Heat Pump Transformer Storage	Heat Pump Transformer Storage	Heat Pump Transformer Storage
작동운전	간 헐	간 헐	간 헐	연속및간헐	연 속
축열용량	400~700Wh/kg	300~500Wh/kg	수백Wh/kg	수백Wh/kg	아주작음
출 력	500~수천Wh/kg	수백Wh/kg	수백Wh/kg	200W/kg~ 수백W/kg	
온 도	-50℃~350℃	-50℃~400℃	-10℃~220℃	200℃이하	150℃이하
압 력	0.1~20bar	0.1~20bar	0.15bar 이하	15bar 이하	
기타특성	-냉열생산 -흡착첨가 -평형상태 단일시스템	-평형상태 단일시스템 -냉열생산	-다변시스템 (반응공정시 온도변화)	-평형상태 단일시스템	-다변시스템 (반응과정시 온도변화)

## 참 고 문 헌

1. Stephan K., and Kruss R., "Réglementation des CFCs et Alternatives, Acts du Symposium, Nov. 1992.
2. 김석현 외, "흡착식 냉동설계를 위한 연구", 공업논총 제11, 국민대학교 산업기술연구소, 1988.
3. 조순행 외, "흡착식냉동기", 공조학회지, Vol. 19, 1990. 6.
4. 양윤섭 외, "비Freon태양열 냉장고개발", 과기처, Ke-91048B, 1991. 122.
5. Grozat G., Spinner B., Ammouroux M., "Systèmes de gestion de l'énergie thermique basses sur des réactions Solide-Gaz", Recents progrès en génie des procédés, Perpignan Vol. 2, 1988, p.310~319.
6. Muenier M., "Les pompes à chaleur à adsorption : Etat de l'art et developpement" Recents progrès en génie procédés, Vol.2, 1988.
7. Douss N., "Etudes expérimentale de cycles à cascades à adsorption solide", Thèse, Univ. de Paris 6, 1988.
8. Pompes à chaleur Chimiques de Hautes Performances, Perpignan, 1988.
9. Le froid à Sorption solide, Paris 18-19 Nov. 1992.