한국에너지공학회지(1997), 제6권 제1호
Energy Engg. J(1997), Vol. 6, No. 1, pp. 87~95

화학식 냉동기의 성능 및 반응기 거동에 관한 연구

최승훈 · 이종호
한국 이동에너지 연구소

A Study on Performance and Reactor Behavior of Chemical Refrigerator

Seung Hoon Choi and Jong Ho Lee
Korea Institute of Mobile Energy

요 약

금속염화물과 암모니아간의 가역반응을 이용한 화학열펌프는 비프레온계 냉동 냉장시스템으로서 환경규약의 제한이 없고 가스, 전기 및 산업폐열 등 다양한 구동열원을 사용할 수 있으며 축열에 의한 에너지 저장이나 산업공정에서의 대용량 에너지관리 시스템 등 응용분야가 다양한 장점을 갖고 있다. 통상 소규모의 실험실 장치에서 파일롯트 플랜트(pilot plant)로 전환하는 과정에서 시스템의 성능에 대한 해석이 필요하며 화학반응기의 거동에 대한 컴퓨터 모사도 필수적이다. 따라서 본 연구에서는 작동조건에 따라 화학식 냉동기 성능계수가 어떻게 변하는지를 예측하였고 반응기 모델링에 의한 동적모사를 수행하여 반응기의 온도거동, 작동조건에 따른 전화율 변화, 반응혼합물의 제조변수가 냉동기 성능에 미치는 영향 등을 고찰하였다.

Abstract — A chemical heat pump based on the reversible reactions between metal chlorides and ammonia gas is attractive alternative to compression system and liquid absorption systems in cooling and refrigerating fields. The advantages of chemical heat pump are no regulatory constrants due to CFC refrigerents, utilization of gas, industrial waste heat, electricity, fuel oil etc. as heat sources and wide applications to energy storage system, large-scale energy managements for industrial process. The scale-up of chemical heat pump from laboratory prototype to pilot plants necessitates the interpretation of system performance and evaluation of dynamic behavior in the chemical reactor. This study contains the prediction of performance of chemical refrigerator according to operating condition, the dynamic simulations through reactor modelling, which is used for the calculation of reactive medium temperature and the conversion variation with reactor cooling temperature, and the effect survey of block parameters on the power of refrigerator.

1. 서 론

생활수준의 향상, 쾌적한 도시빌딩 건축 및 전자산업, 유통산업의 발전 등 여러 요인으로 인해 냉동, 공조기기 관련 산업분야는 꾸준한 성장을 하고 있으며 막대한 시장규모가 잠재하고 있다. 따라서 최근의 국내 업계 및 국가연구기관의 동향은 냉동, 공조기기의 고효율화를 적극 모색하고 있고, 2000년에 프레온계 냉매 사용금지에 대비해서 대체냉매 개발 연구 또한 계속 진행중이다[1,2]. 외국의 경우도 마찬가지로서 열펌프를 21세기의 핵심 첨단 기술중 하나로 꼽고 있으며, 일본, 미국 등지에서는 고효율 화학열펌프의 개발에 박차를 가해 성적계수가 현재의 2배수준의 열펌프가 현실화되는 시기를 2006년으로 예측하고 있다[3].

우리나라에서도 새로운 냉장 냉동 시스템의 개발만이 외국기술에 대한 의존을 줄일 수 있으며, 냉장 냉동 대체시스템 중의 하나인 화학열펌프를 이용한 고효율 시스템 개발이 에너지 합리적 이용, 계절별 에너지 수급의

불균형 등 문제점의 해결책으로 제시되고 있다[4,5].

따라서 화학반응을 기본으로 하는 여러 종류의 화학열펌프가 개발중이지만 특히 냉매 암모니아의 보편 사용이 검토되는 현실에 맞추어 금속염화물과 암모니아간의 가역반응을 이용한 시스템이 에너지밀도가 커서 매우 전망있는 기술로 주목되고 있다[6,7]. 화학반응기가 압축기의 성능을 대신하고 이 화학반응기와 증발기 사이를 암모니아가 순환하면서 냉동사이클을 이루는 이 시스템은 반응기에 금속염화물을 팽창흑연과 혼합시킨 블록형태로서 충진된 점이 특징이다. 이는 프랑스의 STELF 기술 중의 하나로 알려져 있고 프랑스 ELF사가 물질특허를 출원, 그 권리를 획득한 후 시스템 응용연구 및 실용화 모델 개발이 한창 진행중에 있으며 경쟁적으로 미국의 JPL, Rocky 연구소 등에서도 이 시스템을 연구 개발, 상용화를 도모하고 있다[8,9].

다른 固-氣간 가역반응(solid-gas reversible reaction)을 이용하여 화학열펌프를 구성할 수 있지만 반응물내 열전달 및 물질전달의 제한성은 불가피하며 팽창흑연을 지지체로 사용한 금속염화물-암모니아계 화학열펌프는 이 문제점을 개선시킴으로써 화학반응기의 사용이 영구적이고, 암모니아의 우수한 냉매 특성으로 인한 급속 극저온 냉동, 다양한 구동열원(가스, 경유, 전기, 산업폐열 등), 다른 냉동사이클에 필수적인 압축기(전기압축식), 용액펌프(흡수식) 등이 없는 점도 장점으로서 들 수 있다[10-12].

본 연구에서는 화학식 냉동기의 성능에 대한 평가기준을 정리하여 타 냉동 · 냉장시스템과 비교 분석하기 위한 데이터를 수집하고, 화학식 냉동기 성능에 미치는 작동조건에 대한 영향을 고찰하고자 하였다. 또한 본 냉동기의 특징인 화학반응기에 대한 기능 및 특성을 파악하기 위해 모델링을 통한 반응기 모사를 수행함으로서 냉동기 성능에 미치는 반응기의 제조변수 등의 영향에 대한 연구를 수행하였다.

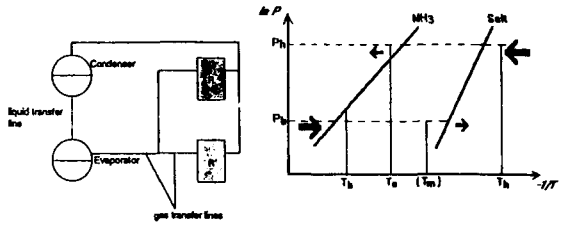
2. 장치 및 작동사이클

2-1. 작동조건 결정 및 시스템 설계

냉동시스템을 위해서 화학반응기내에서 일어나는 금속염화물과 암모니아간의 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$MeCl_2 \cdot mNH_3(s) + (n-m)NH_3(g) \rightleftarrows MeCl_2 \cdot nNH_3(s) + Q(cal) \quad (1)$$

이 반응은 단변화(monovariant) 특성을 갖고 있어 고체상인 반응물 및 생성물의 암모니아 분해증기압이 온도만의 함수로 결정되며 또한 반응에 따른 엔탈피 변화



(a) (b)

Fig. 1. Functional principles of chemical heat pump or refrigerator and operating modes in the Clausius-Clapeyron diagram.

도 일정하여 이 반응계를 사용하는 냉동시스템의 작동조건이 단순해지는 장점을 갖고 있다. 주로 이 반응평형에 대한 온도와 압력에 대한 열역학적 관계는 아래와 같은 Clapeyron 식과 Fig. 1의 (b)선도로 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{P}{P_o} = \frac{1}{(n-m)}\left[-\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R}\right] \quad (2)$$

증발기로부터 냉동출력을 얻기 위한 화학반응기는 재생기(engine)라고 하며, 반응기에 암모니아가 흡착되는 것은 위의 반응이 오른쪽으로 진행되어 금속염화물의 아민염이 생성되는 것으로 이 때 반응기와 연결된 증발기내에서 증발이 일어나 냉열을 생성하게 되는 것이다. 이와 반대로 역반응인 암모니아의 탈착은 반응기의 재생과정에서 일어난다.

장치의 구성은 연속 또는 반연속(pseudo-continuous) 운전이 이루어질 수 있도록 Fig. 1 (a)에 나타낸 바와 같이 두 개의 반응기에 증발기 및 응축기를 구성하고 각각 가스배관으로 연결하였다. 각각 요소는 정해진 설계방법에 따라서 제작되나 특히 시스템 작동온도와 압력 및 반응기 용량은 정적설계(static design, Level 0 design) 과정(Fig. 2)을 정립하여 그에 따른 결과에 의해 결정하였다.

2-2. 작동사이클

각각의 반응기는 4단계의 작동사이클, 냉생성(cold production), 재생(regeneration)의 주요 두단계와 가열(heating) 및 냉각(cooling) 중간단계를 반복하는데, 냉기를 연속적으로 얻기 위해서는 R_1과 R_2, 두개의 반응기가 엇갈리면서 응축기-증발기에 연결된다. 즉 R_1이 증발기와 연결되어 냉을 생성할 때 R_2는 재생단계에 있게 된다.

각 단계에서의 온도, 압력 상태는 다음과 같다.

제1단계: 반응기 R_1은 저압(P_b) 상태에서 증발기와 연

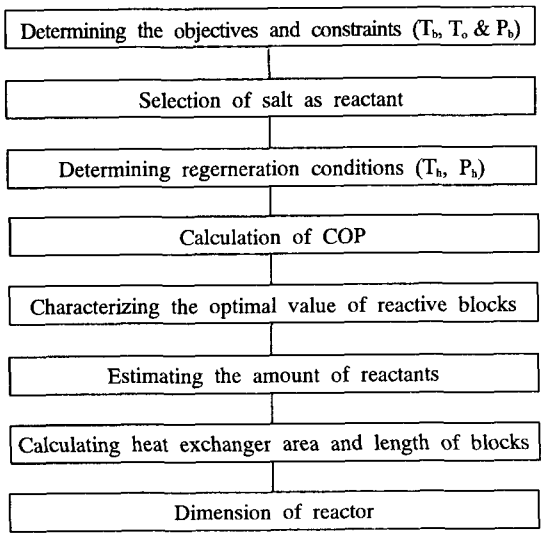


Fig. 2. Flow sheet of static design (Level 0 design).

결한 후, 팽창밸브를 열어 증발기로부터 냉을 생성하고 증발기는 저온(T_b)을 유지한다. 반응기 R_2는 압력이 고압(P_h) 상태이고 응축기에 연결되어 암모니아가 R_2에서 탈착된다. 이 때 반응기 R_1은 합성단계(synthesis step)이고 반응기 R_2는 분해단계(decomposition step)이다.

제2단계: 반응기 R_1으로 냉을 생성한 후 R_1 반응기를 T_o에서 T_h 상태로 가열, 재생시킬 준비를 하고 반응기 R_2는 실온 T_o로 냉각시켜 냉생성 준비단계가 된다.

제3단계: 반응기 R_1은 고압, P_h에서 응축기와 연결되고 반응기 R_2는 저압, P_b에서 증발기와 연결되어 이 때 또한 증발기에서 냉이 생성된다. 반응기 R_1은 분해 과정이고 반응기 R_2는 합성 과정이다.

제4단계: 반응기 R_1은 다시 냉생성을 위한 냉각단계(T_h에서 T_o로)이고 반응기 R_2는 재생준비를 위한 가열단계가 된다.

3. 1.5 kW 냉동기 운전결과

1.5 kW 용량의 -20°C 냉동을 위해 반응물질을 $MnCl_2$로 선택하였고 Table 1에 나타낸 바와 같이 작동조건 및 반응기 크기 등을 결정하여 요소 설계와 제작 및 조립을 하였고, 이 후에 각 요소 및 계측기에 대한 기초실험을 하였다. 특히 반응블록을 반응기에 충전한 후 전처리 작업은 필수적이다. 이는 반응기를 150°C, 3시간 이상 가열하면서 진공펌프로 시스템을 추기하는 과정으로서 반응블록내 수증기 등 불순물 가스가 존재할 경우 반응기 성능 및 작동상태에 변화를 주기 때문이다. 그 다음 반응물질 $MnCl_2$에 암모니아가 기본상태의 양론비적 흡착

Table 1. Results of static design of 1.5 kW chemical heat pump.

Characteristic		Engine
Power of evaporator (kW)		1.5
Duration time (h)		1
Low temperature T_o (°C)		-20
Salt		$MnCl_2$
Medium temperature, T_o (°C)		35
High temperature, T_h (°C)		220
Equil. temp. difference (°C)	evap./cond.	5
	reactor	60
Operating pressure (bar)	low, P_l	1.511
	high, P_h	15.855
Apparent density (kg/m^3)		160
Graphite ratio (-)		0.5
Residual porosity (-)		0.726
Mass of salt (kg)		17.28
Mass of graphite (kg)		17.28
Diameter of blocks (m)		0.15
Gas diffuer diameter (m)		0.015
Volume of total blocks (m^3)		0.108
Length of total blocks (m)		6.173
Thickness of reactor (m)		0.002
Heat exchanger area (m^2)		2.909

($MnCl_2 \cdot 2NH_3$)하도록 암모니아 가스를 주입하게 되면 시스템 작동을 위한 준비를 마치는 것이다.

반응기 재생을 위한 고온 조건은 보일러를 이용하여 열유체로서 열을 공급, 유지하도록 하였고, 4단계의 작동사이클에 맞추어 열유체 및 암모니아 순환 밸브를 수동 조작하여 증발기로부터 냉 출력을 얻었다. 연속적으로 시스템을 작동시켜 -20°C를 유지하는 냉동고에 대한 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다[13].

냉동고의 온도는 부위별로 열전대를 위치하여 측정하였고 열전대의 아날로그 신호를 A/D 변환기를 통하여 컴퓨터에서 데이터 수집프로그램을 통해 입력하도록 하였다. 냉동고 주위의 온도는 10°C였고 Fig. 3의 상부 실선은 두 반응기중 한쪽 블록의 온도를 나타내고 있어 작동단계를 보여주고 있다. 즉 R4St에서부터 A까지는 냉생성단계이고 A~B 구간은 가열단계, B~C 구간은 재생단계, C~D 구간은 냉각단계에 해당하는 것으로서 이와 같이 네 단계를 순환, 반복시켰다. 물론 B~C 단계에

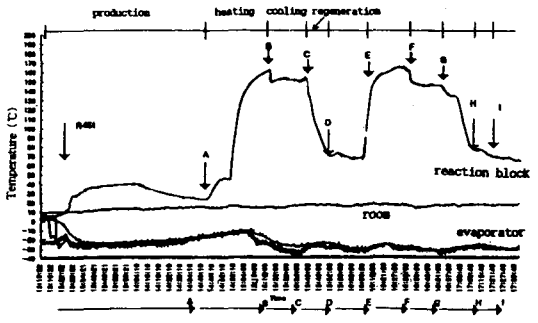


Fig. 3. Experimental data of 1.5 kW chemical refrigerator (Temperature variation of reactor and evaporator).

서는 다른 반응기로 인해 냉은 계속 생성되었다. 운전 결과 10분 이내에 -25°C로 냉각되고 5시간 이상 연속운전을 하는 동안 냉동고내 온도는 -20°C에서 -30°C로 유지되며 냉동시스템은 작동되었다.

한편 냉동출력 산출실험으로서 냉동고내 전열기(blower)를 설치하여 냉 생성단계에 히터가 작동되도록 하였고, 그 때 일정온도를 유지하는데 소요되는 전력을 측정하였다. 전열기에서 소모된 전력을 환산한 결과, 1.39 kW의 냉동출력을 내고 있음을 확인하였다.

4. 화학식 냉동기의 성능

열기관의 성능은 열효율(thermal efficiency) 즉 소비연료의 발열량에 대한 발생 일의 양으로서 나타내는 반면 냉동기의 성능은 소요되는 일 또는 에너지에 대한 저온부로부터 제거되어 전달되는 열량 비를 성능계수(COP, coefficient of performance)로서 표시한다.

따라서 전기 압축식 및 LiBr-H_2O계 흡수식 냉동기의 성능계수는 다음과 같다.

• 카르노 냉동사이클(Carnot refrigeration cycle: gas-phase or 2-phase)

$$COP = \frac{Q_l}{(-W_s)} = \frac{T_l}{(T_h - T_l)} \tag{3}$$

• 증기압축식 냉동사이클(vapor-compression refrigeration cycle: 등엔탈피 팽창)

$$COP = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} \tag{4}$$

h_1: saturated vapor의 엔탈피(저압, 저온)

h_2: superheated vapor의 엔탈피(고압)

h_4: saturated liquid의 엔탈피(저압)

• LiBr-H_2O계 흡수식 냉온수기

$$COP = \frac{\text{냉동출력}}{\text{재생기에 가하는 열량}} = \frac{Q_E}{Q_G + AL_p} = \frac{m_E C_{P,E}(T_m - T_l)}{m_G C_{P,G}(T_h - T_m)} \tag{5}$$

ALp: 용액펌프의 구동일($\ll$ QG)

화학식 냉동사이클에서도 시스템에 대한 냉동성능은 일정냉동을 위해 필요한 에너지를 의미한다. 따라서 본 시스템의 성능계수에도 일정 냉동출력에 대해서 외부열로서 재생기내 암모니아 탈착에 필요한 열을 얼마나 공급해야 하는지를 나타내야 한다.

압축식, 흡수식과는 달리 본 시스템은 냉동에 소요되는 에너지가 탈착반응의 분해열만큼 더 필요하게 되는 것이다. 따라서 아래 식과 같이 표시한 화학식 냉동기의 성능계수 식의 형태로 보면 냉장 · 냉동시스템용 화학반응기의 열효율(TERR, Thermal Efficiency of Refrigeratory Reactor)을 의미하기도 한다.

$$COP_{ideal} = \frac{\Delta H_{evap}}{\Delta H_r} \tag{6}$$

$$COP_{theoretical} = \frac{\Delta H_{evap} - C_{p,NH_3}\Delta T_{NH_3}}{\Delta H_r + \frac{C_{p,salt}^{loaded}}{\nu}\Delta T_{salt}} \tag{7}$$

$$COP_{real} = \frac{n_{NH_3}\Delta H_{evap} - [(mC_p)_{NH_3} + (mC_p)_{evap}]\Delta T_{evap}}{n_{salt}(\nu\Delta H_r) + \sum_j (mC_p)_j \Delta T_{engine}} \tag{8}$$

where j=salt, graphite, reactor(SUS), fluid

화학식 냉동시스템의 작동조건에 따라 산출된 COP는 냉동출력에 대한 에너지 경비를 고려할 수 있고 또한 화학반응기내 반응 염의 양을 계산하는 과정에서도 지표가 될 수 있다. 즉 COP로부터 일정 냉동출력에 대한 암모니아 순환량을 계산하게 되고 이를 기준으로 염의 양이 산출된다. 결국 COP가 높을수록 에너지 경비를 줄일 수 있고 반응기의 체적을 줄일 수 있기 때문에 주어진 계에서 COP가 향상될 수 있는 요인을 찾아 개선해야만 한다.

그 예의 하나로 본 1.5 kW 냉장 냉동시스템의 이론적인 COP는 0.352이지만 작동단계 중 반응기 가열온도 조건을 160°C으로 변화시켰을 때 반응기 재생 및 암모니아 응축에 문제가 없었으므로 이론적 COP는 0.379로 향상되었다. 한편 냉생성 온도에 따른 $COP_{theo.}$와 COP_{real} 값들을 Fig. 4에 수록하였다. 또한 COP 향상 요인 중의 하나인 반응기의 냉각온도에 대한 영향을 Fig. 5에 수록

하였다.

Fig. 5에 나타난 결과에 의하면 반응기의 냉각온도를 높일수록 이론적 COP는 향상되었다. 본 시스템에서 4번째 작동단계인 냉각단계에서 암모니아 응축기와 반응기가 모두 실온의 조건으로 냉각되지만 이를 개선하여 암모니아 응축기의 냉각은 실온 조건 그대로 하고 반응기의 냉각온도를 달리 할 경우를 고려한 것이다. 반응기의 냉각조건은 실온까지 내릴 경우 냉각시간이 오래 소요되고 또한 연속사이클에서 반응기 순환 열유체의 열용량으로 인해 쉽게 냉각되지 않는 어려움이 있어 굳이 실온상태로 냉각시켜야 할 때는 다시 냉각수로서 이중열교환해야 되는 것이다. 이는 다시 에너지를 손실하게 되는 것이다. 따라서 반응기내 흡착반응에 영향을 주지 않는 범위에서 반응기의 냉각온도를 변화시킬 필요성은 있는 것이다.

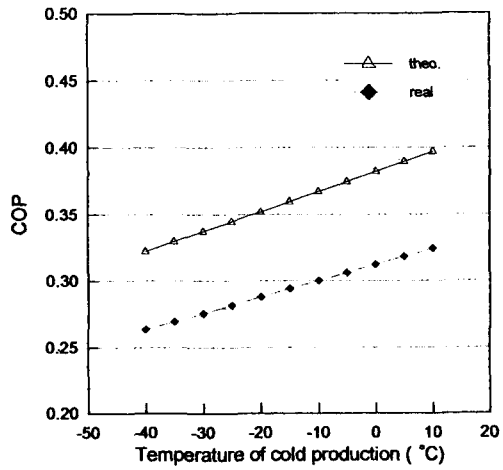


Fig. 4. Thermal efficiency of reactor with temperature of cold production.

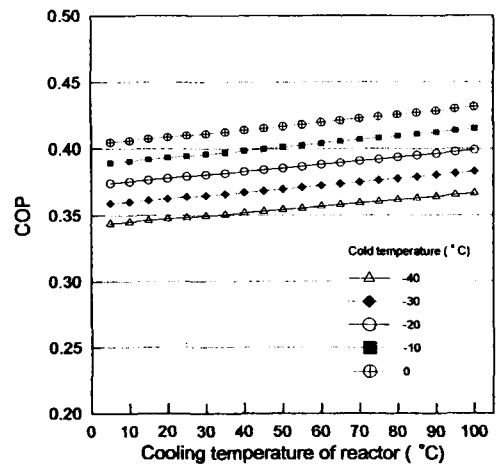


Fig. 5. Thermal efficiency variation of 1.5 kW refrigerator with cooling temperature.

5. 반응기의 동적 모사

5-1. 전체적 모델(Global modellization)

화학식 냉동기에 대한 기본설계는 정적계산과정에 따라서 장치의 목적에 맞게끔 설계인자를 고려하고 요소장치를 설계, 제작하는 단계이다. 그 다음으로 시스템 설계 및 운전의 최적화를 위해 모델링을 통해 동적 모사를 수행하였는데,

i) 조업조건에서의 반응기 및 열교환기에 대한 온도, 압력 등이 시간의 경과에 따라 보이는 특성을 전산모사하고

ii) 화학반응기의 제한조건과 반응블록의 제작변수 및 여러 매개변수들의 영향을 검토하여 정적계산 결과를 점검 및 수정할 수 있음으로서 간접적인 실험을 행할 수 있는 것이다.

따라서 본 동적 모사에서는 각 요소간의 열 전달 및 물질전달을 단순하게 표현한 전체적 모델을 세웠는데, 반응기를 Fig. 6과 같이 반응블록, 가스, 열교환기부분으로 구분하였고 모사에 필요한 조건 및 초기 값은 1.5 kW 냉동기의 기본설계 결과를 이용하였다.

반응기내 온도특성을 해석하기 위해 아래 (9)의 기본식에 따라 각 요소 즉 반응블록, 가스, 열교환기벽에 대한 엔탈피 수지식을 세웠고, 이들 엔탈피 수지식들을 커플링(coupling)하여 수치해법 기구를 사용, 시간이 진행됨에 따라 보이는 동적 거동을 모사 하였다.

[엔탈피 축적량]=[각 요소의 엔탈피 출입량]
+[요소 i,j 간의 물질교환에 따른 열 흐름(heat flux)]
+[발열량(heat source or heat sink)]

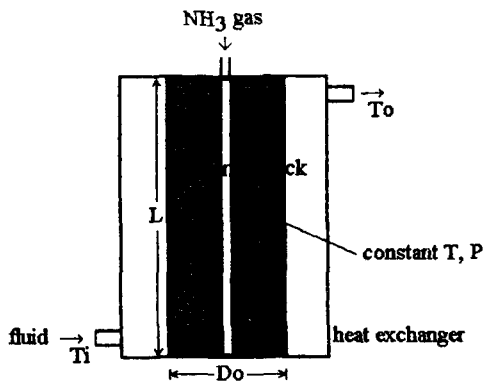


Fig. 6. Schematic diagram of reactor.

$$(MC_p)_i \frac{dT_i}{dt} = \sum_j h_{ij} S_{ij} (T_j - T_i) + \Psi_{ij} + \sigma_i \quad (9)$$

• 반응블록(mixture):

$$(MC_p)_{mix} \frac{dT_{mix}}{dt} = h_{sw} S_{exch} (T_{exch} - T_{mix}) + h_{mg} S_{mg} (T_{gas} - T_{mix}) + \dot{m}_{gas} C_{p,gas} (T^* - T_{mix}) + \dot{m}_{gas} \frac{\overline{\Delta H_r}}{\overline{M_{gas}}} \quad (9a)$$

• 암모니아 가스(gas):

$$(MC_p)_{gas} \frac{dT_{gas}}{dt} = h_{mg} S_{mg} (T_{mix} - T_{gas}) + h_{exchg} S_{exchg} (T_{exch} - T_{gas}) + \dot{m}_{gas} C_{p,gas} (T^* - T_{gas}) \quad (9b)$$

여기서 암모니아가 탈착될 경우에 $T^*=T_{mix}$이고 흡착될 경우는 $T^*=T_{gas}$이다.

• 열교환기벽(heat exchanger wall):

$$(MC_p)_{exch} \frac{dT_{exch}}{dt} = h_{sw} S_{sw} (T_{mix} - T_{exch}) + h_{exchg} S_{exchg} (T_{gas} - T_{exch}) + h_{fw} S_{fw} LMTD (T_{exch}, T_i, T_{out}) \quad (9c)$$

식 (9a), (9b)에서 $\dot{m}_{gas}$는 시간에 따른 반응한 암모니아 가스의 무게 변화량이다.

5-2. 반응기의 온도거동에 대한 모사

냉 생산단계에서 반응기의 온도 예측을 위해 가정을 도입하고 앞에서의 3원 연립미분방정식을 풀어 각 요소의 온도에 대해 시간이 경과하면서 보이는 거동을 모사하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에 나타난 바에 의하면 반응혼합물, 즉 반응블록의 온도가 가장 높고 외부와 열교환되는 양이 가장 많은 열교환기벽의 온도가 낮게 나타나는 것을 쉽게 이해될 수 있는 사실이다. 실제의 경우에 비해 이 모사치가 얼마나 정확히 모사되고 있는지 확인하기 위해 실제 반응기에 설치한 열전대로부터 측정한 온도 값과 비교한 결과 잘 일치함을 알 수 있었다. 실제 측정된 여러 온도들의 평균값과 모사치를 비교할 때 시간이 경과함에 따라 온도변화의 경향은 유사하고 모사치가 실제 측정값들보다 약간 크게 나타나는 것들도 쉽게 수긍할 수 있어 반응기 모사과정이 잘 이루어졌다고 볼 수 있으며 앞으로 이를 바탕으로 여러 작업조건들의 영향, 매개변수들의 영향을 고찰할 수 있으며 간접적인 실험 결과를 고찰할 수 있었다.

5-3. 냉 생산단계에서의 반응기 온도조건에 대한 영향

냉각단계에서 반응기의 냉각온도를 실온보다 크게 할 경우 화학식 냉동기의 성능계수는 향상됨을 앞서 설명하였다. 반응기의 온도 압력조건이 달라졌을 때 반응전화율을 그에 따라 변화하게 되고 실제 냉동출력에도 영향을 미칠 수 있다. 따라서 반응기를 냉각시킨 후 냉 생성단계 직전의 반응기 온도조건이 변하였을 때 그에 따른 반응전화율 변화는 Fig. 8에 나타난 바와 같다.

증발기내에서 급속히 냉동출력을 얻는 시간은 20분이므로 20분에 걸쳐 반응전화율을 비교해 보았을 때 반응기의 냉각유체 온도가 55°C보다 더 낮을지라도 반응전화율이 20분 동안 70%를 넘어 큰 변화가 없음을 알

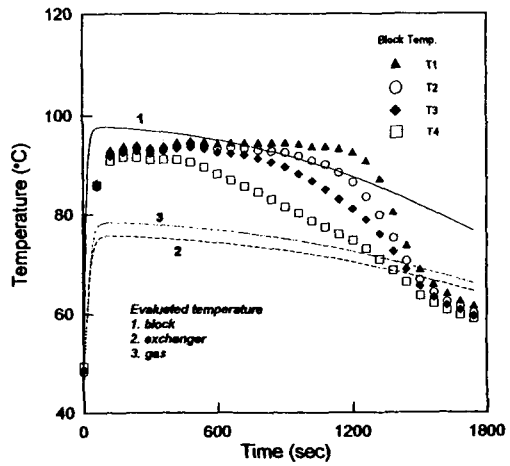


Fig. 7. Comparison of block temperature with simulated values during the cold production (T_4 is outside, close to wall).

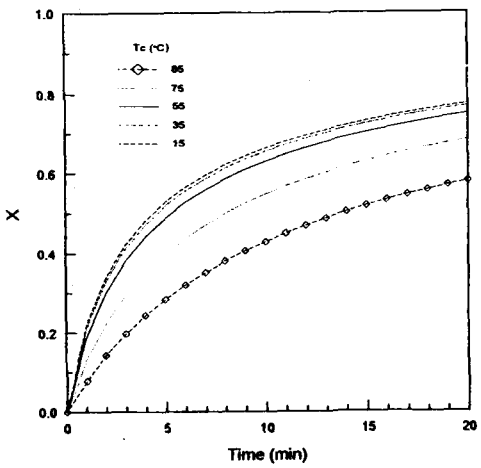


Fig. 8. Conversion rate variation with cooling temperature of reactor.

수 있었다. 즉 증발기내 냉동출력이 곧 반응전화율로부터 기인한 것이므로 반응기 외부의 냉각유체의 온도를 55°C 이하로 냉각시켜도 큰 이점은 없는 것이다. 그러나 반응기를 75°C 이상에서 냉각시켰을 때에는 반응전화율이 급속히 감소하여 냉각유체가 85°C인 경우 반응전화율이 50%에 불과함을 알 수 있었고, 이는 증발기의 냉동출력을 감소시키는 결과를 초래함을 알 수 있었다. 따라서 이 모사를 바탕으로 하여 반응전화율이 70% 이상 유지하는 범위 내에서 반응기 냉각온도는 높여야 할 것으로 사료된다. 그리하여 성능계수는 향상되고, 에너지 비용 및 작동시간은 단축될 것이다.

5-4. 반응블록의 제조조건에 대한 영향

반응블록의 제조변수중에서 겉보기밀도, 기공율, 팽창흑연의 혼합비율 등에 의해 반응기의 성능이 크게 좌우되는데, 일정 혼합비에서 겉보기밀도가 반응블록의 온도에 미치는 영향을 동적모사한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 반응속도는 일정하다는 가정 하에서 반응속도에 변화가 없을 조건인 겉보기밀도 120~200 kg/m³의 범위에서 겉보기밀도를 변화시키면서 반응블록의 온도를 모사 하였고, 이 모사를 통해 냉동기용 반응블록의 겉보기밀도를 변화시켰을 때 반응혼합물 및 열교환기의 온도 변화를 고찰함으로서 간접적인 실험 결과를 얻을 수 있었다. 증발기의 일정 출력을 위한 반응기내 염의 양과 팽창흑연의 혼합비가 일정한 조건에서 겉보기밀도가 달라지면 반응기의 부피 및 길이가 달라지게 되고 또한 반응블록의 열 전달 특성이 변하게 된다. 160 kg/m³을 기준으로 겉보기밀도가 이보다 커지면 반응기의 길이 및 열교환면적은 감소되어 외부로의 열 손실이 감소, 반응열이 축적되어 반응블록의 온도는 160 kg/m³의 경우보다 높을 것으로 쉽게 생각될 수 있으며 그에 따른 예상이 Fig. 9에 나타난 바와 같이 모사결과로 나타났다.

결과적으로 겉보기 밀도가 작아지면 반응블록의 온도가 내려가서 암모니아의 흡착이 원할히 이루어지겠지만 한편으로 반응블록 및 전체 반응기 부피가 커지게 되어 냉동시스템에는 바람직하지 않기 때문에 적정 값으로 결정해야 할 것이다.

한편 본 모사를 통하여 1.5 kW 냉동기용 반응블록의 팽창흑연 혼합비가 50%임을 기준으로 그보다 큰 경우와 작은 경우에 대해서 반응블록의 온도가 어떻게 변하는지 알아보았다. Fig. 10에 나타난 바와 같이 팽창흑연 혼합비가 커짐에 따라 반응블록의 온도는 감소되었다.

염의 양이 일정할 때 팽창흑연 혼합비가 커지면 팽창흑연의 양이 많아지고 반응기의 부피도 늘어나 열교환면적이 커지고 열교환기쪽으로 열 흐름이 많아져 블록의 온도는 감소된다. 다른 방법으로 반응블록의 부피 및 팽창흑연의 양을 일정히 하고 염의 양을 낮추어 팽창흑연 혼합비를 크게 하여 반응블록의 온도는 낮아지게 할 수 있는 것이다. 그 결과로 반응기 외벽으로 열교환이 잘 될 수 있으며 또한 암모니아의 반응기 흡착이 원할히 되는 것이다. 따라서 이와 같이 반응블록의 제조변수를 변화시킴으로서 냉동출력에 영향을 줄 수 있고 굳이 반응기 냉각유체의 온도를 낮추지 않아도 되는 것이다. 즉 반응기의 냉각유체의 온도를 낮추었을 때는 흡착반응속도를 높일 수 있으나 성능계수에 좋지 않은 점이 있고, 반면에 냉각유체의 온도를 높였을 때는 반응전화율에 좋지 않은 결과를 우려할 수 있으나 이를 반응블록의 제조변수로서 보완할 수 있는 것이다.

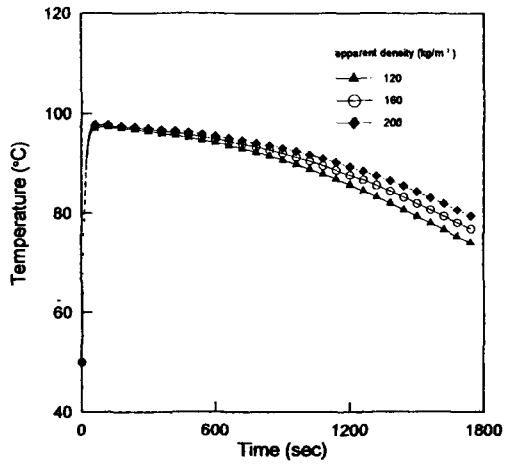


Fig. 9. Influences of apparent density on the temperature of blocks.

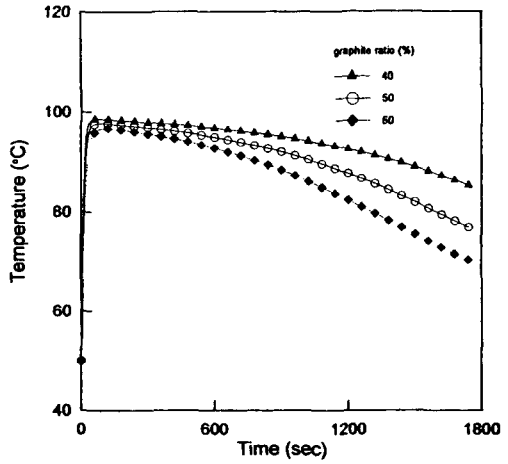


Fig. 10. Influences of graphite ratio on temperature of blocks.

겉보기밀도와 팽창흑연 혼합비의 변화에 따른 영향은 모두 단순히 열교환면적이 바뀌었을 때의 영향과 동일하다고 볼 수 있으며 앞으로 더욱 제조변수에 따른 반응속도 변화를 고려해야 되는 점과 열전달 차원에서 가스층 격막저항이나 여러 전열계수에 대한 영향을 반영하는 반응블록 내부의 미세한 모델링(microscopic modelling)이 필요함을 알 수 있었다. 즉 겉보기밀도와 팽창흑연의 변화에 따라 반응속도 변화를 고려한다면 온도 변화는 더욱 다양할 것이다. 실제 제조변수가 변할 때 반응블록내 암모니아의 가스투과율을 측정하고 이를 근거로 반응속도 변화를 측정, 모사에 반영하였다면 더욱 정확할 수 있을 것이라 생각되며 앞으로의 연구 방향은 반응블록의 물성측정 및 반응속도연구에 힘써야 할 것으로 생각된다.

6. 결 론

연속운전시 -20°C에서 -30°C를 유지한 1.5 kW급 화학식 냉동기는 타 화학열펌프의 문제점을 극복하여 가역반응에 의한 냉동사이클의 재현성은 우수하였고 따라서 비프레온계 대체 냉동 냉장시스템이 될 수 있음을 확인하였다.

본 연구를 통하여 화학식 냉동기의 성능에 대한 개념을 정립하였고 작동조건의 변화에 따른 성능계수 향상 요인을 고찰하였다. 특히 냉생성을 위한 준비단계로서 화학반응기의 냉각시 온도의 영향에 대해서는 냉각온도를 실온보다 높은 조건으로 할 때 COP는 향상되고 나아가 에너지 경비 및 반응기 체적 감소, 작동시간 단축 등 긍정적인 효과를 예측할 수 있었다.

반응기의 동적 모사를 수행하여 이 같은 사실을 뒷받침하였는데 반응기의 냉각온도가 반응전화율에 영향을 주지 않는 범위인 55~75°C가 적정한 온도임을 결론지을 수 있었다.

또한 반응기의 동적 모사를 통하여 반응기내 반응블록의 제조변수인 겉보기밀도와 팽창흑연 혼합비를 변화시켰을 때 냉동출력에 미치는 영향을 조사하였다. 암모니아 흡착이 원활히 이루어지기 위해서 겉보기밀도는 작을수록 좋으나 전체 반응기 부피가 커지므로 적정한 값을 유지해야 되며, 겉보기밀도가 일정할 때 팽창흑연 혼합비를 크게 함으로써 암모니아 흡착이 빨라짐으로 냉생성에 유리함을 알 수 있었다.

사용기호

C_p : specific heat [J/(mol·K)]
ΔH° : enthalpy change of standard state [J/mol]
h : overall heat transfer coefficient
M : weight [kg]
m : stoichiometric coefficient [-]
n : stoichiometric coefficient [-]
P : pressure [Pa]
Q : power of reactor [W]
R : gas constant, 8.314 [J/(mol·K)]
S : area [m2]
ΔS° : entropy change of standard state [J/(mol·K)]
T : temperature [K]

Greek letters

Ψ : heat flux due to mass transfer [J/sec]
ν : stoichiometric coefficient (=n-m) [-]
σ : heat sink or source

Subscripts

b : low
eq : equilibrium
exch : heat exchanger wall
f : heat exchanger fluid
h : high
i, j : component
loaded: fully adsorbed state
m : medium or room condition
mix : mixture(block)
r : reaction
s : salt

참고문헌

1. 강병하, 유제인: 에너지절약기술 Workshop 논문집 (1992).
2. 김영호: 공기조화 냉동공학, **22**(5), 371 (1993).
3. 산업기술정보원: "2020년의 과학기술", 일본과학기술청/미래공학연구소 (1993).
4. 김종원, 심규성, 손영목, 명광식, 김연순: Energy R& D, **15**(2), 172 (1993).
5. 김민수: 공기조화 냉동공학, **24**(4), 397 (1995).
6. David, A.L.: USNC/IIR Refrigeration conference, Purdue Univ. (1990).
7. Groll, M.: Heat Recovery Systems & CHP, **13**(4), 341 (1993).
8. Lebrun, M., Mauran, S. and Spinner, B.: FR Patent, 895268 (1989).
9. Rockenfeller, U. and Kirol, L.D.: Proceedings of International Absorption Heat Pump Conference, **31**,

433 (1993).
10. Picard, P.: Heat Recovery Systems & CHP, **13**(4), 329 (1993).
11. Goetz, V., Elle, F. and Spinner, B.: Heat Recovery Systems & CHP, **13**(1), 79 (1991).
12. 백일현, 김영일, 최익수, 최승훈, 이세일: Chemical Industry and Technology, **14**(1), 29 (1996).
13. 이종호: 화학반응을 이용한 냉장 냉동시스템 개발, 통산부 에너지절약기술 개발과제 2차 보고서 (1996).