

## 메탄올-글리세린을 이용한 변형 흡수 열 펌프 연구

민 병 훈  
수원대학교 화학공학과

### Study on an Absorption Heat Transformer Using Methanol-Glycerine System

Byong Hun Min  
Department of Chemical Engineering, The University of Suwon

#### 요 약

에너지 회수를 위한 변형 흡수 열 펌프 연구를 메탄올-글리세린을 이용하여 수행하였다. 이 물질의 상 평형 열역학 데이터를 이용하여 변형 흡수 열 펌프의 이론적 성능계수 값을 각 기관의 조업 조건에 따라 계산하였다. 70~80°C의 공업 폐열 온도를 가지고 40°C 온도상승 시킬 때 성능계수 50% 이상을 얻을 수 있었다.

**Abstract**—A study on an absorption heat transformer for energy recovery has been investigated using methanol-glycerine (working-pair). The calculation of the theoretical coefficient of performance (COP) for the absorption heat transformer was carried out based on the thermodynamic properties of this working pair over various operating conditions for each part of the cycle. More than 50% of the COP can be obtained by raising industrial waste heats (70~80°C) by 40°C using the absorption heat transformer cycle.

#### 1. 서 론

현대 사회에서 자원의 고갈과 환경오염의 문제가 중대되기 때문에 에너지의 효율적인 이용이 매우 중요시 되고 있다. 이에 대한 해결점의 한 방안으로 열펌프 기술이 부각되고 있다. 기존 냉동 사이클에 이용되어 왔던 압축식 열펌프와 구별되는 흡수식 열펌프는 열매체의 용액에 흡수열 및 열매체의 상변화에 따른 잠열을 이용하는 것으로서 조업조건이 기-액 열역학 상평형 관계에서 이루어진다. 폐열을 이용할 때 기존 화석연료를 사용하는 것 보다 장치의 규모가 크고 복잡하기 때문에 경제성이 없어서 실용화 시키는데 많은 어려움이 따랐다. 그러나 최근의 석유가 불안, CO<sub>2</sub> 배출규제 등으로 대체에너지 개발이 시급한 실정이다. 흡수 열펌프의 상용화는 냉방 목적으로 LiBr-H<sub>2</sub>O계<sup>[1]</sup>와 NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O계<sup>[2]</sup>에서 오래전 부터 이용되어 왔으나 물질의 부식성, LiBr의 결정화, NH<sub>3</sub>의 조업조건 문제점 등으로 사이클 내에서 순환되는 이상적인 물질계를 찾는 연구가 행해지고 있다.<sup>[3,4]</sup>

그 외에도 공정개선을 통한 성능계수(Coefficient of

Performance)를 향상시키는 개발기술이 다각적으로 이루어지고 있다. 그러나 흡수 열펌프 사이클에서는 폐열의 온도를 상승시키는데 어려움이 있기 때문에 이를 위해서는 흡수 열펌프의 조업 압력조건이 반대인 즉 기화기(Evaporator)와 흡수기(Absorber)가 고압이고 응축기(Condenser)와 분리기(Generator)가 저압인 변형 흡수열펌프<sup>[6,8]</sup> 사이클이나 응축기와 기화기 대신 또 다른 흡수기와 분리를 설치하는 재흡수 열펌프(Resorption Heat Pump)<sup>[9,10]</sup> 사이클을 이용한다. 본 연구에서는 메탄올-글리세린 물질을 이용한 변형 흡수 열펌프 사이클내에서 각 기관의 조업 조건을 결정하였고 이 조건에서 승은 효과에 따른 성능계수를 구하기 위한 모사계산을 수행하였다.

#### 2. 물질 선택

흡수 열펌프의 내부에 순환되는 물질(working pair)은 열매체, 흡수제, 열매체와 흡수제의 혼합용액으로 이루어져 있는데 흡수 열펌프 성능계수는 위에 열거된 물질들의 열역학적 성질과 조업조건에 따라 크게 영향을 받

는다. 일반적으로 내부에 순환되는 물질의 이상적인 조건은 다음과 같다.

(1) 열매체와 흡수제의 공통조건

- ① 높은 성능계수
- ② 저렴한 가격
- ③ 최적 조업조건으로 재순환을 시켜도 안정적인 열역학적 성질 유지
- ④ 부식이 없는 것
- ⑤ 낮은 점도와 높은 열전도도
- ⑥ 유독성이 적은 것

(2) 열매체 조건

- ① 높은 잠열
- ② 액상과 기상에서 비열이 낮은 것
- ③ 기화기와 응축기의 온도 조업조건에서 열매체의 증기압이 대기압과 큰 차이가 없는 것

(3) 흡수제 조건

- ① 낮은 증기압
- ② 열매체의 용해도가 클 것

(4) 혼합 용액조건

- ① 분리기에서 열매체와 흡수제의 혼합용액의 분리를 용이하게 하기 위하여 두 물질의 비등점 차이가 커야 한다.
- ② 혼합용액의 유량을 줄이기 위하여 기체-액체 평형 상태에서 액상이 이상용액에서 음의 편차(activity coefficient < 1)를 가져야 한다. 이것은 염(salt)용액을 흡수제로 사용하는 시스템에서 중요한 조건이 된다. 왜냐하면 흡수펌프 내에서 염용액의 순환유량을 감소시키면 용액 내에서 염이 결정화 될 위험성이 적어지기 때문이다.

위의 열거된 조건들을 모두 만족시키는 이상적인 물질을 찾기는 어렵기 때문에 물질을 선택하는데 적당한 타협점을 찾아야 한다.

흡수 열펌프 사이클의 실용화를 위해, 높은 성능계수를 얻기 위한 공정개선과 내부에 순환시키는 적당한 물질을 찾기 위하여 많은 연구가 진행되었다. Whitlow<sup>[13]</sup>가 LiBr-H<sub>2</sub>O로 연구를 시작한 이래 이 물질을 이용하여 성능계수를 향상시키고 조업조건을 개선시키는 연구가 계속 진행되어 왔다. 그러나 LiBr의 용해도와 부식성 때문에 다른 염물질(LiCl, CaCl<sub>2</sub>)로 대체하기 위한 연구를 하였으나 성능계수가 특별히 향상되지 않고 역시 용해도 문제 때문에 조업조건이 제한됨을 보였다.<sup>[14][15]</sup>

Cacciola<sup>[2]</sup> 등은 NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 에 대한 실험을 한 결과 염의 결정화 문제는 없으나 NH<sub>3</sub>의 유독성과 조업조건이 고압이 되는 단점이 있다. R-21(dichlorofluoromethane)-DMETEG(dimethylethertetra ethylene glycol)을 이용한 사이클<sup>[16]</sup>은 좋은 조업조건을 가졌으나 R-21의 사용규제가 있다. Bennani<sup>[17]</sup> 등은 염의 결정화 문제가 없는 물-글리세린을 이용한 연구를 수행하였으나 물과 글리세린

의 비등점 차이가 크지 않기 때문에 조업 조건에 따라 이중 분리를 이용하는 단점이 있다. 그래서 위와 같은 물-글리세린 시스템의 단점을 줄이기 위해 열매체로 물 대신에 비등점이 낮은 물질을 이용하면 조업조건이 개선될 것이다.

메탄올은 물에 비해 증발열이 작지만 비등점이 낮아서 분리기에서 글리세린과 상평형 분리를 할 때 이중 분리를 사용할 필요가 없기 때문에 조업조건의 제약이 적어진다. 그러므로 본 연구에서는 열매체로 메탄올, 흡수제로 글리세린을 선택하였다.

### 3. 변형 흡수 열 펌프

#### 3-1. 변형 흡수 열 펌프 사이클

상평형 조건에서 연속적으로 작동되는 흡수기, 분리기, 기화기, 응축기의 4기관으로 구성되어 있는 변형 흡수 열펌프 다이어그램을 Fig. 1에 도시하였다.

응축기에서 나온 액체 메탄올은 펌프에 의해 기화기에 주입된다. 기화기에 주입된 액체 메탄올은 외부로부터 열(잠열)을 받아 상변화가 일어나면서 기체 메탄올이 된다. 기화기에서 발생된 기체 메탄올은 분리기에서 발생된 메탄올의 농도가 낮은 용액(poor solution)에 흡수기에 흡수되면서 열을 발생한다. 흡수기에서 나온 메탄올의 농도가 진한 용액(rich solution)은 열 교환기와 감압 밸브를 통하여 분리기에 주입된다. 외부에서 가한 열에 의해 분리기에서는 상분리가 일어나서 기체 메탄올은 응축기로 주입되고 poor solution은 열 교환기와 펌프를 통하여 흡수기에 주입된다. 공업 폐열은 분리기 및 기화기를 가열 시키는데 이용되고 승은 효과(열 펌프 효과)는 흡수기에서 이루어 진다.

4기관의 압력과 온도 조건은 다음과 같다.

$$P_c = P_c: \text{저압}$$

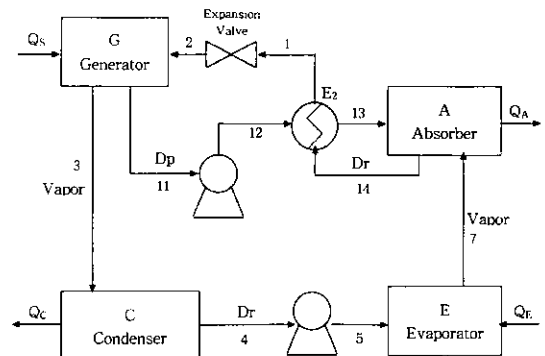


Fig. 1. Schema of absorption heat transformer cycle.

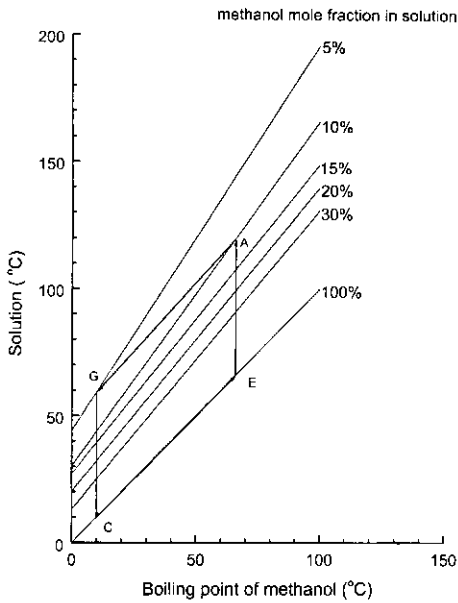


Fig. 2. Absorption heat transformer cycle on Duhring Curve.

$P_A = P_E$ : 고압  
 $T_C < T_G \leq T_E < T_A$

위의 순환 과정을 메탄올과 글리세린의 상 평형 데이터<sup>[10][18]</sup>를 이용하여 Dühring 선도에 도시한 것이 Fig. 2이다.

3-2. 열 역학적 제한 조건

변형 흡수 열 펌프 효과는 흡수기 내에 있고, 흡수기의 압력과 기화기 압력은 동일하기 때문에 다음과 같은 식이 성립된다.

$P_A = P_E$

흡수기 내의 기상에서 순수한 메탄올이 발생한다고 가정할 때

$\ln P_E = \ln P_{A0} \gamma_A X_A = \ln P_{A0} + \ln \gamma_A X_A$

여기에서  $P_{A0}$ 는 메탄올의 포화증기압,  $\gamma_A$ 와  $X_A$ 는 각각 메탄올의 활동도와 메탄올의 몰 분율을 나타낸다.

Clausius - Clapeyron식에서

$-\lambda/RT_E + B = -\lambda/RT_A + B + \ln \gamma_A X_A$

여기에서  $\lambda$ 는 메탄올의 증발열, B는 상수, R은 기체 상수를 나타낸다.

위식을 정리하면,

$\lambda(1/T_A - 1/T_E)/R = \ln \gamma_A X_A$

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

3-3. 메탄올-글리세린 열 역학 데이터

변형 흡수 열 펌프의 열 효율 계산에 필요한 메탄올-글리세린계의 열 역학 data는 다음과 같다<sup>[19][20]</sup>.

(1) 혼합 용액의 메탄올 활동도

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

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

$A = 0.758 \quad B = -0.151$

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

(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

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

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

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

(6) 메탄올 액체의 비열

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

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

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

(7) 혼합 용액의 비열

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

$A = -13.95 + 17.46X$

$B = 0.1287 - 0.1422X$

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

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

X는 메탄올의 무게 분율

3-4. 성능계수 계산

성능계수는 다음과 같은 가정을 하여 계산 하였다.

- 흡수기와 분리기에서 나오는 용액은 기-액 상 평형 상태를 유지한다.
  - 응축기에서 나오는 메탄올은 포화 액체상태이다.
  - 기화기에서 나오는 메탄올은 포화 기체상태이다.
  - 흡수기와 기화기는 고압의 동일한 압력 조건을 갖는다.
  - 분리기와 응축기는 저압의 동일한 압력 조건을 갖는다.
  - 응축기와 기화기에서 순환되는 열매체는 흡수제가 존재하지 않는다.
  - 액체가 감압 밸브를 지날 때는 isentropic 조건을 유지한다.
  - 펌프가 행한 일은 무시할 정도로 작다.
- 흡수 열 펌프의 성능계수는 다음과 같이 정의 된다.

$$R = Q_A / (Q_S + Q_E) \tag{1}$$

Fig. 1에 나타낸 다이어그램의 각 부분에서 물질 및 열 수지식을 이용하여 성능계수를 엔탈피로 표시하면 다음과 같이 유도 된다.

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

유량:  $D_{11} = D_{12} = D_{13} = D_p, D_{14} = D_1 = D_2 = D_n,$

$$D_3 = D_4 = D_7 = D_v,$$

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

$$Q_A + Q_C = Q_S + Q_E \tag{2}$$

$$Q_A = D_1 H_7 + D_p H_{13} + D_7 H_{14} \tag{3}$$

$$D_7 = D_p + D_v, \tag{4}$$

$$Q_C = D_v (H_3 - H_4) \tag{4}$$

식(2),(3),(4)를 식(1)에 대입하면,

$$R = 1 - 1 / (1 + Q_A / Q_C) = 1 - \frac{1}{1 + \frac{D_p H_7 + D_p H_{13} + D_7 H_{14}}{D_v (H_3 - H_4)}} \tag{5}$$

3.3에 제시된 열 역학 데이터를 이용하면 식(5)에 표시된 엔탈피를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$H_3 = \int_{T_0}^{T_b} C_{p1} dT + \Delta H_{vb} + \int_{T_b}^{T_3} C_{pv} dT$$

$$H_4 = \int_{T_0}^{T_b} C_{p1} dT$$

$$H_7 = \int_{T_0}^{T_h} C_{p1} dT + \Delta H_{vh}$$

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

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

여기서  $T_0$ 는 기준온도,  $T_b(=T_4)$ 는 저압 조건에서 메탄올의 끓는점 온도,  $T_h(=T_7)$ 는 고압 조건에서 메탄올의 끓는점 온도,  $C_{p1}$ 은 메탄올의 액상에서 비열,  $C_{pv}$ 는 메탄올의 기상에서 비열,  $C_{ps}$ 는 혼합용액의 비열,  $\Delta H_{vb}$ 는  $T_b$ 에서 메탄올의 증발열,  $\Delta H_{vh}$ 는  $T_h$ 에서 메탄올의 증발열,  $\Delta H(X, T)$ 는 메탄올의 농도 X, 온도 T에서 용액의 혼합열을 나타낸다.

3-5. 조업 조건에서 독립 변수 규정

3.4에서 언급된 가정을 이용하면 변형 흡수 열 펌프를 규정하는 자유도는 6개이다. 즉, 6개의 변수를 임의로 규정하면 나머지 조건 변수들은 상 평형, 열 및 물질 수지식으로 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( $D_3, D_4$ 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.

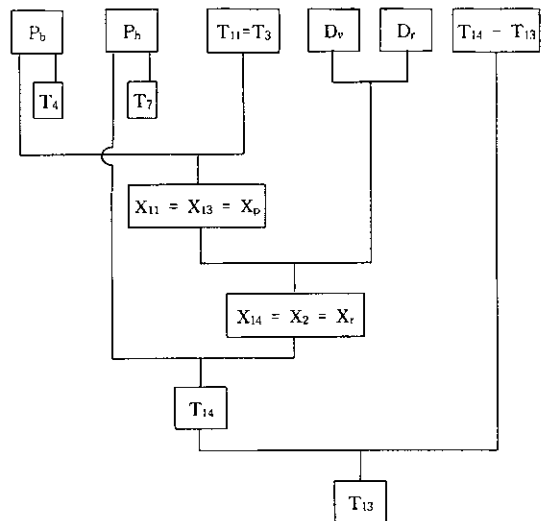


Fig. 3. Schema of calculation for absorption heat transformer.

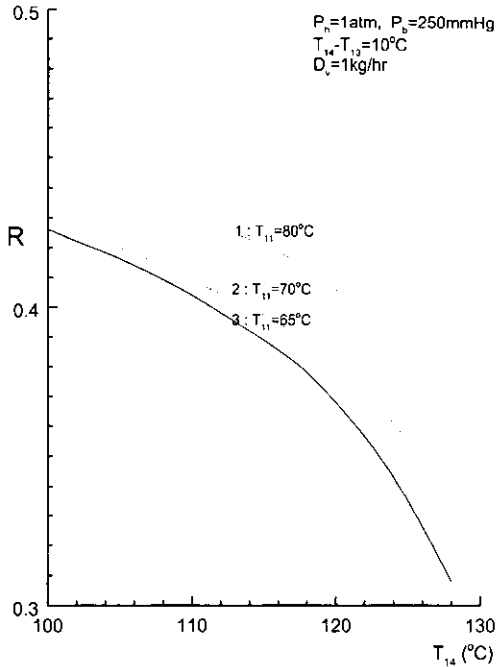


Fig. 4. The effect of absorber temperature and Generator temperature on the Coefficient of Performance.

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

#### 4. 결과 및 고찰

여러 파라미터 값의 변화에 따른 변형 흡수 열 펌프의 성능계수를 Fig. 4~Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 4는 승온효과에 따른 성능계수를 나타내었다.

- 승온효과가 클수록 성능계수가 감소되는데 특히 승온이 40°C 이상인 경우는 성능계수가 급속히 감소한다. 이는 재흡수 열펌프 사이클<sup>10)</sup>에서도 비슷한 경향을 보였다.

- 같은 승온효과를 얻는데 폐열이 고온인 경우가 폐열이 저온인 경우 보다 성능계수가 5%에서 10% 정도 커짐을 알 수 있다.

Fig. 5는 열매체 유량을 파라미터로 하여 흡수기 온도 변화에 따른 성능계수를 표시하였는데 동일한 승온 효과에서 열매체 유량이 감소할수록 성능계수는 증가함을 알 수 있다. 또한 Fig. 4와 비교할 경우 저압조건의 압력이 낮을 경우 성능계수가 증가함을 알 수 있다. 그러나 저압일수록 대기압과 차이가 많이 나서 조업이 어려워지기 때문에 최적 조업조건을 찾아야 한다.

Fig. 6은 rich solution과 poor solution의 온도 차이에 따른 성능계수를 나타내었다. 즉  $T_{14}-T_{13}$ 이 작을수록 성

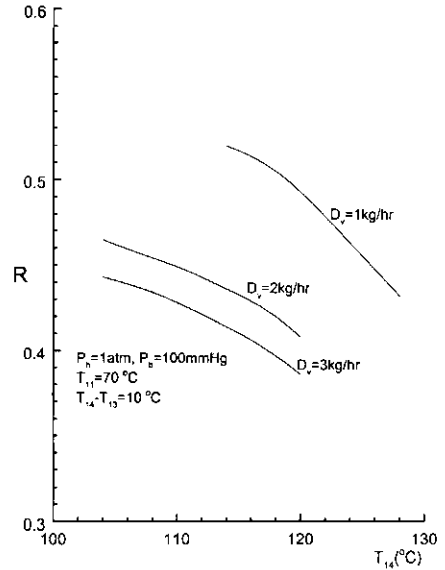


Fig. 5. The effect of absorber temperature and vapor flow rate on the Coefficient of Performance.

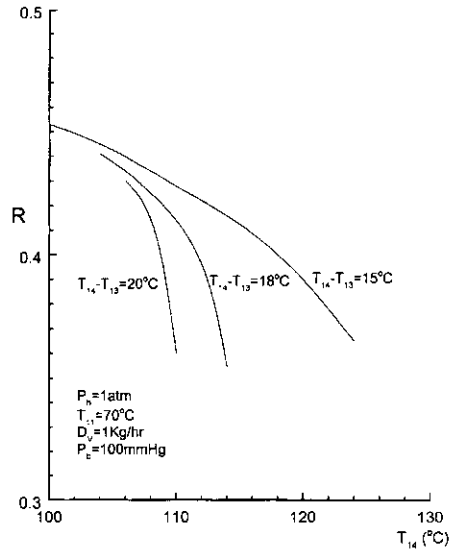


Fig. 6. The effect of absorber temperature and heat exchanger on the Coefficient of Performance.

능계수가 증가함을 알 수 있는데 이는 성능이 좋은 열교환기를 이용할 경우 가능하다.

#### 5. 결 론

(1) 변형 흡수 열펌프 사이클을 이용하여 폐열 70°C~80°C를 120°C~130°C로 온도 상승(40°C~50°C의 열펌프

효과) 시키는데 성능계수 50% 이상을 얻을 수 있었다. 이는 재흡수 열펌프 사이클과 비슷한 값임을 알 수 있다.

(2) 각 기관의 조업조건에 따라 성능계수가 급격히 변화하기 때문에 최적 조업조건을 찾는 것이 중요함을 알 수 있다.

## 감 사

본 논문은 1999년도 환경청정기술연구센터의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

## 참고문헌

1. Whitlow, E.P.: Gas Age, 30, October, 19-31 (1958).
2. Cacciola, G., Restuccia, G. and Rizzo, G.: Heat Recovery Systems & CHP, 10(3), 177-185 (1990).
3. Izquierdo, M. and Aroca, S.: Int. J. Energy Research, 14, 281-291 (1990).
4. Jemqvist, A., Abrahamsson, K. and Aly, G.: Heat Recovery Systems & CHP, 12(6), 469-480 (1992).
5. Ziegler, F. and Riesch, P.: Heat Recovery System & CHP, 13(2), 147-159 (1993).
6. Le Goff, P. and Schwarzer, B.: Entropie, 156, 5-12 (1990).
7. Matsuda, R.: 3rd IEA Heat Pump Conference, Tokyo (1990).
8. Iyoki, S. and Uemura, T.: Rev. Int. Froid, 13, May, 191-196 (1990).
9. Siddig, M.B.E., Watson, F.A. and Holland, F.A.: Chem. Eng. Res. Dev., 61, 283-291 (1983).
10. 민병훈: Clean Technology, 3(1), 82-87 (1997).
11. Eisa, M.A.R. and Best, R.: Applied Energy, 28, 69-81 (1987).
12. Grover, G.S., Eisa, M.A.R. and Holland, F.A.: Heat Recovery Systems & CHP, 8(1), 33-41 (1988).
13. Patil, K.R. and Kim, M.N.: Applied Energy, 34, 99-111 (1989).
14. Won, S.H. and Lee, W.Y.: Heat Recovery System & CHP, 11(1), 41-48 (1991).
15. Mohanty, B.: 공학박사논문, Institut National Polytechnique de Toulouse, France (1985).
16. Dan, P.D. and Murphy, S.S.: Int. J. Energy Research, 13, 1-21 (1989).
17. Bennani, N. and Prevost, D.: Heat Recovery System & CHP, 9(3), 257-263 (1989).
18. 민병훈: 화학공학, 34(2), 159-164 (1996).
19. Greek, J.: 박사학위논문, South Illinois University, U.S.A. (1975).
20. 민병훈: 한국과학재단 최종 보고서, 941-1100-035-1 (1995).