

가역 화학 열 펌프(CHP)를 이용한 냉장·냉동 시스템 개발 연구 R&D OF FREEZING AND REFRIGERATION SYSTEM USING CHP.

이 중호* 김 석중**
Lee, Jong-Ho Kim, Seok-Jong

ABSTRACT

This study is to develop an ammonia based chemical heat pump(STELF) for a freezing and refrigeration system coupled to gas, fuel and/or waste from industrial processes as heat sources. Recently it has been continually taking a growing interest in chemical heat pumps without electric power and having higher COP's than those of existing compression type refrigeration systems using freon. By introducing STELF technology, efficient heat recovery utilizing enormous amount of waste heat in energy consuming large scale industries or building for their own refrigeration purposes is possible. Moreover, air-conditioning systems coupled to city gas for small scale industries or building can be realized. Therefore, STELF technology can contribute much for overall energy savings and efficient energy management.

1. 서 론

열펌프는 열기관의 반대되는 개념으로, 열기관이 고온의 열을 저온부로 이동시키면서 일을 얻는 원리인 반면, 열펌프는 일을 가해줌으로써 저온부에서 고온부로 열을 이동시킨다. 가해주는 일의 형태에 따라 열펌프는 기계적 열펌프와 화학적 열펌프로 구분할 수 있는데 이 두 열펌프는 모두 저급 열원을 이용하여 고질의 열을 얻거나 냉각시키는 데 활용할 수 있다.

CFC 냉매를 이용하는 기계적 열펌프는 밀어 올려줄 수 있는 온도의 범위가 약 110℃ 정도로 낮고 운전비가 많이 들며 효율이 낮다는 단점이 있으며, 최근에는 사용제한의 규제가 따르고 있는 실정이다.

화학적 열펌프는 다시 화학반응의 형태에 따라 흡착식 열펌프, 흡수식 열펌프, 역흡수식 열펌프, 화학반응을 이용한 화학반응식 열펌프의 형태로 구분할 수 있다.

현재 흡수/흡착식 또는 기계적 열펌프를 이용하여 발전소의 폐열을 지역난방등에 이용하고 있는 경우도 있으나 이는 열의 수송이 어렵고 온도범위가 제한되기 때문에 근접한 공장이나 주거지역에만 그 재 활용이 국한되고 있다

일본의 경우 폐열의 온도는 50℃~150℃가 대부분이며, 활용하고자 하는 온도의 범위는 80℃~300℃정도가 대부분을 차지하고 있다. 따라서 온도이용범위가 더욱 넓은 시스템이 필요하다. 화학반응식 열펌프를 사용하는 경우 화학반응의 반응열을 이용하므로 적합한 반응만 선택된다면 폭 넓은 온도 범위에서 열펌프의 기능을 수행할 수 있다. 화학반응식 열펌프의 또 하나의 특징은 열의 저장이나 이동이 용이하고 손실이 없기 때문에 원거리의 공장이나 주거지역까지 이용범위를 확대할 수 있고, 장시간 저장할 수 있기 때문에 열의 network를 통하여 에너지 수급을 원활히 할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

또한 화학반응열은 열밀도가 높기 때문에 기존의 열펌프보다 고효율의 시스템으로 운전할 수 있을 뿐만 아니라, 폐열의 회수에 이용하는 경우 공해 배출의 억제라는 보다 적극적인 형태로 환경문제 해결에도 기여할 수 있는 기술로 부각되고 있다. 따라서 화학반응식 열펌프는 저급에너지의 회수뿐 아니라 그 회수된 열을 다방면으로 이용할 수 있어, 환경문제와 더불어 저급에너지의 이용 가치를 더욱 높힐 수 있다는 점에서 앞으로 국가적 차원의 에너지 기획에 중대한 역할을 할 수 있다.

* 정회원, 한국 이동에너지 연구소, 과학 국가박사

** 한국 이동에너지 연구소

2. 내 용

프랑스 Perpignan 대학의 Spinner교수팀이 개발한 고체-기체계 가역 화학반응식 열펌프 시스템을 STELF system이라 한다(système thermochimique énergétiques à liant ELF-IMP). 이 시스템의 반응계는 저급 에너지의 축열과 냉동 및 냉난방 시스템에 적합하며, 그동안 고상반응의 문제점인 열전달과 재생능력 제한의 문제를 흑연을 사용한 IMPEX(Impregnated-expanded graphite)라는 전도성 블록을 이용하여 해결하였다.

화학반응을 이용할 경우의 문제점과 IMPEX에 의한 해결방법은 (표2-1)과 같다.

문 제 점	해결방안
흡·탈착에 따른 입자변형으로 熱傳導度 저하	단열공간에 전도체 역할을 하는 expanded graphite 충전
재생능력 (Recycle)제한	熱 및 物質 전달율을 높이기 위한 특수첨가제 사용

(표2-1) 화학반응시 문제점 및 IMPEX의 해결방안

IMPEX를 사용하였을 경우의 특성 (표2-2)와 같다.

	문제점	IMPEX
열전도율 (참고)	0.05W.m ⁻¹ .K (스티로폴 : 0.03W.m ⁻¹ .K)	25~30W.m ⁻¹ .K (철:40W.m ⁻¹ .K)
재현성	5~10회	반영구적

(표 2-2) IMPEX의 특성

STELF 기술은 기본적으로 기체와 고체의 가역 화학반응에 의해 발생하는 열을 이용하는 기술이다.

일어나는 반응은 다음과 같이 표시할 수 있다.

(1)



(2)

여기서 S, SG는 고체상태의 안정한 물질이고 G는 기체, ΔH_{SG} 는 반응엔탈피이다. (1)의 합성반응은 발열반응이고 재생 혹은 탈착반응, (2)는 흡열이다. 이 반응계와 연결해서 아래의 상변화를 일으키는 반응계와 결합하여 냉동사이클을 이룬다.

(3)



(4)

여기서 ΔH_{LG} 는 액체에서 기체로 변할 때 상변화에 의한 엔탈피변화이다. 마찬가지로 증발과정인 (3)은 흡열이고 응축과정, (4)는 발열과정이다.

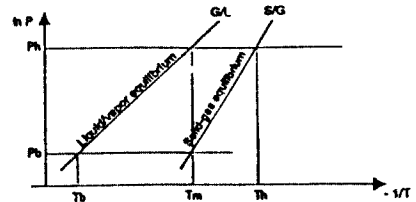
위의 두 평형은 단변화(mono-variant)과정으로 이 평형과정과 관련한 온도와 압력변화는 아래의 Clapeyron식으로 표현된다.

$$\ln P = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (3)$$

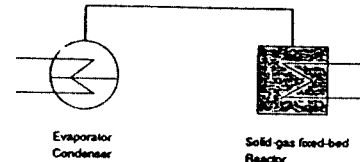
이 평형관계는 <그림 2-1>에서와 같이 ln P대 -1/T좌표에서 일정한 범위에서 직선으로 표시된다.

STELF 공정의 기본단위는 증발기와 응축기가 연결된 상태에서 고정단(fixed bed)으로 된 고체-기체 반응기로 이루어져 있다. 반응계를 이용하는 목적이 화학반응열을 충분히 이용하자는데 있는 만큼 위의 반응기와 증발기 및 응축기가 외부열교환 매체와 열교환할 수 있도록 구성된다.

<그림 2-2>에 장치의 개념도를 표시하였다.



<그림 2-1>기체-고체 열화학 시스템에 이용되는 Clapeyron Diagram



<그림 2-2>냉장·냉동을 위한 STELF 시스템의 장치 개념도

3. 실험 및 결과

1) 반응기 설계 및 운전조건 결정

STELF SYSTEM의 기본적인 4가지 PROCESS

(SGL, SGS, SSSL, SSSG PROCESS)에서 냉동, 냉장을 전제로한 시스템 구성을 위해 액체 암모니아를 사용할수있는 SGL TYPE의 BASIC PROCESS를 선정하고 IMP의 특성분석에 의한 CLASIUS - CLAPEYRON DATA에 의해 시스템

설계조건과 운전 특성에 적합한 반응물질 (REACTIVE MATERIAL)을 검토한 내용에 따라 (표 3-1)의 물성치를 갖는 $MnCl_2 \cdot 6/2NH_3$ 를 사용하여 -20℃의 냉각 요구온도와 1,500W의 출력을 충족시킬 수 있는 반응기의 설계내용과 운전조건의 결과를 (표 3-2)에 정리하였다.

(표 3 - 1) The Properties of $MnCl_2$

	ΔH	ΔS	cP	M(g)	m n	∇m	∇n
	(J/Mol)	(J/Mol)K	(J/Mol)			($10^{-6}M^3$ /Mol)	($10^{-6}M^3$ /Mol)
Mn	47,416	228,07	72,86	125,84	2 6	79.5	159.6
Cl ₂							

(표3-2)Design data for refrigeration system

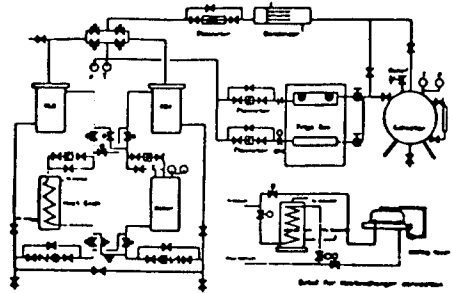
Discription	LOO for Basic		Remarks
	Design generator	Refrigeration engine	
System	System		
Condition of Design	Output Power(P)	1,500w	
	Cold Temp. (T _i)	-20℃	
	Production Time	60Min	
Design Data	Pair of Selection	NH ₃ / MnCl ₂	
	Apparent Density (ρ_p)	160kg/m ³	
	Residual Porosity (ϵ_r)	0.726	
	Mass of Salt(m _s)	15.15Kg	
	Mass of Graphite (m _g)	15.15Kg	
	Graphite Ratio (ω)	0.5	
	Volume of Block (V)	0.0947m ³	
	Block Diameter (D _b)	0.15m	
	Gas Diffuser (D _g)	0.015m	
	Heat Exc.Area (S _{hw})	3.187m ²	
Reactor Wall Thickness(th)	1.754mm		
Operating Condition	Power (Q)	1,500W / 4.039W	
	Operation Low Pressure(P _l)	1.51 bars	
	Operation High Pressure(P _h)	15.8 bars	
	Low Equilibrium Temp. (T _{low})	94.6℃	
	High Equilibrium Temp. (T _{high})	160.4℃	
	Equilibrium Temp. Drop (ΔT_{hw})	5℃ / 59.6℃	
Heat Sink (T _s)	35℃		
Heat source (T _h)	/	220℃	

2) 실험 방법 및 결과

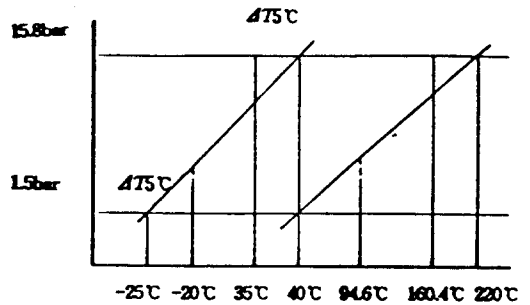
고형복합체 (SOLID COMPOUND)인 $MnCl_2$ 가 충전된 반응기 (REACTOR)에 증발기 (EVAPORATOR), 응축기 (CONDENSOR)와 수액기 (RESERVOIR)로 <그림3-1>과 같이 구성 조합한다. 이를 연결하는 회로를 통해 일정한 순서에 의한 밸브의 개폐 동작으로 암모니아 (NH₃)의 순환에 따라 반응기에서 고체/기체 반응이 일어나고 증발기와 응축기에서 기체/액체 반응이 일어나도록 <그림3-2>의 CLASIUS-CLAPEYRON DIAGRAM에 의해 운전 실험한 결과는 <그림 3-3>과 같다. DATA 수집을 위해서는 미국 REAL TIME DIVICES INC.의 RTD TS16과 TB50을 사용하여 각 측정점을 정하여 운전 압력 및 온도를 측정 하도록 하였다.

실험 장치의 각 측정점은 (표 3-3), (표3-4)와 같다

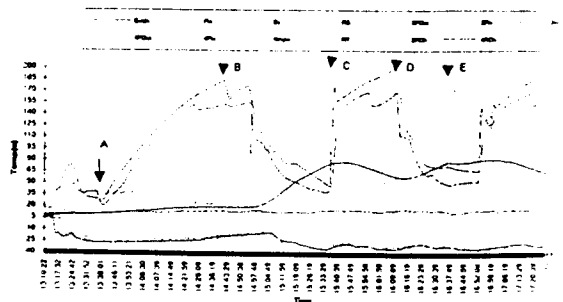
<그림 3 - 1 > 실험장치 개략도



<그림 3-2>Clasius-Clapeyron Diagram



<그림 3-3> 실험운전 온도



(표 3-3) 압력 측정점

구 분	Signal(Transmitter)	압력계 (회로식)	비 고
NH ₃ Gas	● 반응기	● 반응기	
	● 반응기	● 반응기	
열전대	● 반응기	● 반응기	
	● 반응기	● 반응기	
냉각수	● 반응기	● 반응기	
	● 반응기	● 반응기	

(표 3 - 4) 온도 측정점

구분	Thermocouple (Signal)	온도계(적용식)	비고	
NH3 Gas	<ul style="list-style-type: none"> ● 반응기 ▶ IMPEX ▶ CHAMBER ▶ 출구(고압) ● 증발기 ▶ 입구 ▶ 출구 ● 냉풍박스 ▶ 고내 허부 ▶ 고내 유출 	<ul style="list-style-type: none"> ● 반응기 ▶ 출구(고압) ▶ 입구(저압) ● 응축기 ▶ 내부 ● 수역기 ▶ 내부 	<ul style="list-style-type: none"> ● 증발기 ▶ 출구 권로(저압) ● 냉풍박스 ▶ 내부(전연) 	
	열매체	<ul style="list-style-type: none"> ● 반응기 ▶ 입, 출구 ● 보일러 ▶ 출구 	<ul style="list-style-type: none"> ● 반응기 ▶ 입, 출구 ● 열 교환기 ▶ 출구 	
냉각수		<ul style="list-style-type: none"> ● 열 교환기 ▶ 입, 출구 		

4. 결론

가역 화학 반응열 이용 열펌프 시스템의 적용 가능 분야로서는

- 1) 공기조화 관련기기(냉,난방 겸용)
 - (1) 가정용 A.C (가스 사용 가능)
 - (2) 중앙 공조 A.C (심야전력, 가스, 폐열 이용)
 - (3) 자동차 A.C (배기가스 사용: 냉방시 연료 절감효과 10~15%)
- 2) 냉장고 (가스 사용가능/Portable냉장고 가능)
- 3) 냉동고 및 냉동차량
- 4) 산업 공정열 이용 (폐열 회수; 굴뚝열 등, 및 산업 공정열의 Process heating 가능)
- 5) 전기 자동차용 냉,난방 시스템
- 6) 이동 온,냉장고
- 7) 순간 제빙기
- 8) 이동 냉,난방복(프랑스 국방성 첨단기자재로 분류)
- 9) 기타

등등 으로서 값싼 심야 전력을 이용하여 냉,난방을 할수있으며 가스,유류,폐열등을 이용하여 주간 또는 하절기 및 동절기의 냉,난방 부하를 평준화시켜 전력의 생산성을 향상시킬수 있는 등 국내 에너지 공급에 있어서의 제반 문제점을 해결할 수 있는 동시에 Freon을 사용치 않음으로서 에너지 저장 및 Freon대체의 2중효과를 얻을수 있다.

동시시스템은 1973년 에너지 파동시 IEA로 부터 에너지 이용을 위한 궁극적인 대안이라고 추천되었던 시스템으로써 동시시스템이 실용화될 경우 전세계의 냉,난방용 Heat pump의 대부분을 대체할 수 있을 것으로 예상된다.

5. 참고문헌

- 1) 이 수각의, 가역 화학 반응열 회수장치 개발 연구, 동력 자원 연구소, 1989
- 2) 이 종호의, 화학반응을 이용한 냉장,냉동 시스템 개발연구, 한국 이동 에너지 연구소, 1995, 1996
- 3) 최 익수의, NH₃-salt 화학열펌프를 이용한 산업용 폐열회수 시스템 개발, 에너지 기술 연구소, 1994, 1995
- 4) 이 수각의, Ca(OH)₂/CaO계 가역 열화학반응을 이용한 축열에 관한 연구, 화학 공학회 '87 추계 학술 발표회, 1987
- 5) 이 종호의, 고체/기체계 화학 반응열 이용 Heat Pump 기술개발, 에너지 공학회 93 년 추계 학술 강연회, 1993
- 6) 김 성준의, 화학 열펌프용 IMPEX혼합 반응물 특성에 관한 연구, 에너지 공학/3권 1호/한국 에너지 공학회, 1994
- 7) 김 성준의, 폐열활용을 위한 화학 열펌프 시스템의 반응기 설계에 관한 연구, 에너지공학/3권 2호/한국 에너지 공학회, 1994
- 8) 김 성준의, 고체-고체-기체 화학 열펌프 시스템의 반응기 설계에 관한 연구, 공기 조화 냉동공학 /6권 4호/공조학회, 1994
- 9) 류 완호의, 암모니아-금속 염화물계 화학 열펌프의 반응물질 특성연구, 화학공학의 이론과 응용, 제 1권 제 2호, 1995
- 10) 이 세일의, 기체-고체 화학반응을 이용한 냉장,냉동 시스템 개발, 화학공학의 이론과 응용, 제 1권 제 2호, 1995
- 11) Goetz,V., Elie, F. and Spinner, B.: Heat Recovery Systems & CHP, 13(1), 79(1991)
- 12) Rockenfeller,U. and Kiroi,L.D.: Proceedings of International Adsorption Heat Pump Conference, 31, 433(1993)
- 13) Coste,C., Crozat,C. and Mauran,S.: US patent No. 5, 595, 774(1986)
- 14) Mauran,S., Prades,P. and L'Haridon,F: Heat Recovery Systems & CHP, 13(4), 315(1993)
- 15) Goetz,V., Elie,F. and Spinner,B.: Heat Recovery Systems & CHP, 13(1), 79(1991)