

알코올 흡수식 열펌프의 난방성능 예측

Simulation of Alcohol Absorption Heat Pumps for Heating Performance

김동선(Dong-Seon Kim)[†]

한국교통대학교 기계공학과

Department of Mechanical Engineering, Korea National University of Transportation, Chungbuk, 380-702, Korea

(Received February 2, 2015; revision received March 31, 2015; Accepted: April 1, 2015)

Abstract Single-effect $\text{CH}_3\text{OH-LiI-ZnBr}_2$ and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH-LiI}$ absorption heat pumps are simulated to evaluate feasibility as heating device. These systems are predicted to give higher heating COPs in wide operating ranges compared to conventional systems. Among the two systems, the $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH-LiI}$ system is found to be more advantageous for operating in extremely cold weather due to the large solubility of LiI in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Key words Absorption(흡수), Refrigeration cycle(냉동 사이클), Methanol(메탄올), Ethanol(에탄올), COP(성적계수), Heat pump(열펌프)

[†] Corresponding author, E-mail: dongseonkim@ut.ac.kr

기호설명

C_p	: 비열 [kJ/kgK]
i	: 엔탈피 [kJ/kg]
M	: 몰 질량 [kg/kmol]
\dot{m}	: 질량유량 [kg/s]
p	: 압력 [kPa]
\dot{Q}	: 열전달률 [kW]
q	: 입·출구 엔탈피차 [kJ]
R	: 기체상수 [kJ/kmol K]
T	: 작동유체 온도 [K]
t	: 열매체 온도 [K]
x	: 흡수제의 질량분율 [-]

그리스 문자

ε : 유용도 [-]

상·하첨자

a	: 흡수기
c	: 응축기
e	: 증발기
g	: 발생기
i, o	: 입구, 출구
l, v	: 액체, 기체
r	: 냉매
s	: (강)용액, 용액열교환기
w	: 열매체, 약용액

* : 이슬점

1. 서론

흡수식 냉동기는 비교적 높은 에너지 효율 덕분에 열 구동 냉동기 중에서는 가장 많이 보급되었으며 국내에서는 하절기 냉방수요로 인한 에너지 수급의 불균형 문제를 완화시킬 수 있는 방안으로 흡수식 냉동기를 이용한 가스 또는 지역냉방에 대한 관심이 크다.^(1, 2) 그러나 흡수식 냉동기 시장의 주류인 $\text{H}_2\text{O-LiBr}$ 냉동기는 냉매의 동결과 흡수제의 결정화 문제 때문에 동결기에 열펌프로 운전이 불가능하여 경제성이 떨어지는 단점이 있다. 이 때문에 난방용으로는 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 열펌프를 고려할 수 있지만 이 또한 냉매의 독성 때문에 보급이 제한적이다. 이와 같이 대표적인 두 가지 흡수식 냉동기가 열펌프로써 널리 활용되지 못하고 있음을 감안하여 본 연구에서는 그 대안으로서 알코올을 냉매로 사용하는 흡수식 열펌프의 열역학적 성능을 예측하여 타당성을 평가하고자 한다.

알코올은 빙점이 낮아(e.g. ethanol : -114°C) 냉매 동결의 문제가 없고 인화물질이지만 시스템 내부의 압력이 대기압보다 낮으므로(e.g. ethanol : 100mmHg at 35°C) 냉매 누출로 인한 화재의 위험성은 낮다. 한편 알코올과 흡수제의 종류에 따라 다르지만 TFE-TEGDME(Trifluoroethanol-tetraethylene glycol dimethyl ether) 시스템의 성능은 $\text{H}_2\text{O-LiBr}$ 과 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 시스템의 중간 수준⁽³⁻⁵⁾으

로 알려져 있는 등 흡수식 열펌프의 냉매로서 적당한 성질을 가진 것으로 알려져 있다. 문헌조사 결과 기존 연구는 대부분 TFE 시스템에 관한 것이었으며 다른 알코올 시스템에 대한 연구는 상대적으로 적었다. 아래에 대표적인 연구의 내용을 간략히 정리하였다.

Coronas et al.⁽⁴⁾은 TFE-TEGDME 단효용 열펌프의 시뮬레이션 연구에서 증발기 온도 80℃, 응축기(흡수기) 온도 120℃, 발생기 온도 195~225℃ 조건에서 COP 1.5~1.6을 예측하였다. 또한 작동유체에 물을 첨가하면 시스템 고압이 낮아지고 열전달 성능이 개선되어 더 높은 COP를 얻을 수 있다고 하였다.

Gronsele and Stephan⁽⁵⁾는 흡수기(나선형 액막 열교환기)를 제외한 모든 요소를 관형열교환기로 구성된 1단(single-stage) TFE-TEGDME 열변환기(heat transformer)를 시험한 결과를 보고하였다. 응축기온도 20℃, 발생기 출구온도 55℃ 조건에서 흡수기 출구 온도가 85℃($\Delta T_{\text{in}} = 30 \text{ K}$)일 때 COP는 약 0.4, 105℃($\Delta T_{\text{in}} = 50 \text{ K}$)일 때 COP는 약 0.3으로 보고하였다. TFE-TEGDME 시스템의 COP는 동일한 조건에서 작동하는 H₂O-LiBr 시스템의 COP보다는 15~20% 낮고 NH₃-H₂O 시스템보다는 5~10% 높은 것으로 판단하였다.

Yin et al.⁽⁶⁾은 3종의 TFE 흡수제(NMP, TEGDME, PYR)를 사용한 열변환기의 성능을 분석한 결과 150℃ 미만의 작동온도 범위에서는 H₂O-LiBr 시스템이 유리하며 그 이상의 온도 범위에서는 H₂O-LiBr 시스템의 부식성 때문에 TFE 시스템이 대안이 될 수 있다고 하였다.

Lee et al.⁽⁷⁾은 TFE-quinoline 용액의 물성을 측정된 결과를 바탕으로 흡수식 냉동기의 성능을 예측하였는데 증발기 온도 5℃, 응축기 온도 30℃, 발생기 온도 77℃ 조건에서 0.38의 COP를 보고하였다.

Yioki et al.⁽⁸⁾은 6종의 메탄올 흡수제(LiBr, ZnBr₂, LiBr-ZnCl₂, LiI-ZnBr₂, LiBr-ZnBr₂, LiBr-ethylene glycol)와 1종의 에탄올 흡수제(LiI)를 고려하여 다양한 흡수식 시스템의 성능을 분석하였는데 CH₃OH-LiI-ZnBr₂과 C₂H₅OH-LiI가 가장 넓은 작동영역을 가지는 것으로 보고하였다. 단효용 냉동 COP는 CH₃OH-LiI-ZnBr₂의 경우 약 0.6, C₂H₅OH-LiI의 경우 약 0.53을 예측하였다(증발온도 -10℃, 응축온도 30℃, 발생온도 100℃).

Kaushik et al.⁽⁹⁾은 메탄올의 흡수제로 2종의 혼합 무기염(LiBr : ZnBr₂ = 2 : 1 mole, LiI : ZnBr₂ = 2 : 1 mole)을 고려하여 단효용, 이중효용 냉동기의 성능을 예측하였다. CH₃OH-LiI-ZnBr₂의 경우 증발기 온도 5℃, 응축기 온도 30℃ 조건에서 단효용 냉동기의 COP는 약 0.8, 이중효용 냉동기의 COP는 약 1.3으로 예측하였다. CH₃OH-LiI-ZnBr₂의 경우 COP는 거의 동일하지만 용액의 점성이 커서 불리할 것으로 판단하였다.

알코올 시스템은 H₂O-LiBr 시스템의 냉매동결, 결정화, 부식성과 NH₃-H₂O 시스템의 고압, 냉매독성의 문제

를 회피하기 위해 고려되어왔다. 그러나 이상에서 살펴본 알코올 시스템이 이러한 문제에 대한 완벽한 해결책은 아니다. TFE와 메탄올은 유해물질로 분류되며 무기염 용액은 결정과 부식성 문제가 있다. 다만 냉매의 위험성이 덜하고 작동영역이 넓다는 장점이 있어 기존 시스템의 대안으로서 고려해볼 만하다. 아래에서는 알코올류 중에 가장 흔한 메탄올과 에탄올을 냉매로 사용하는 흡수식 열펌프의 성능을 예측하고 기존 시스템과 비교하여 평가하겠다.

2. 시스템과 모델

Fig. 1(a)에 본 연구에서 고려한 단효용 흡수식 열펌프의 구성도를 도시하였다. 그림에서 t 는 열매체(heat transfer fluid), T 는 냉매의 포화온도 또는 흡수액의 평형온도, T' 은 흡수액의 비평형 온도를 의미한다. 작동유체의 흐름은 다음과 같다. 흡수기(ABS)를 나온 저농도의 강용액(x_s)은 발생기(GEN)에서 가열되어 냉매성분을 잃고 고농도의 약용액(x_w) 상태가 된다. 발생기에서 만들어진 고온의 냉매증기(T_{ci})는 응축기(CON)에서 냉각, 응축되어 증발기(EVA)로 공급되고 증발기에서 가열, 증발되어 저온의 냉매증기(T_{co})가 된다. 발생기를 나온 약용액(x_w)은 흡수기에서 이 냉매증기를 흡수하여 냉매성분이 풍부한 애초의 강용액(x_s)의 상태로 회복된다. 용액열교환기(SHX)는 발생기를 나온 고온의 약용액에서 현열을 빼앗아($T_{go} \rightarrow T'_{ai}$) 흡수기를 나온 강용액의 온도를 높여줌으로써($T_{ao} \rightarrow T'_{gi}$) 발생기와 흡수기의 부하를 줄이고 시스템의 에너지 효율을 높여주는 역할을 한다.

Fig. 1(b)에 해당 흡수식 사이클을 도시하였다. 이상적인 단효용 흡수식 사이클(모든 위치에서 작동유체가 평형상태)은 두 개의 작동압력(T_c , T_e)과 두 개의 농도(x_s , x_w)에 의해 결정된다. 실제 사이클은 작동유체의 비평형(포화)상태를 포함한 여러 요소를 더 고려해야 하지만 본 연구에서는 다음과 같이 가정하여 문제를 단순화하였다.

- (1) 응축기 입구의 냉매증기는 발생기 입구의 강용액과 평형 상태이다. $T_{ci} = T'_{gi}(T_c, x_s)$
- (2) 응축기 출구의 냉매는 포화액이다. $T_{co} = T_c$
- (3) 증발기 출구의 냉매는 포화증기이다. $T_{eo} = T_e$
- (4) 증기측 압력손실은 없다. $p_c = p_g$, $p_e = p_a$
- (5) 열교환기의 유용도는 작동조건과 무관하다.

이상의 가정에서 (1)~(3)은 냉매의 잠열이 현열보다 충분히 큰 경우, (4)는 냉매증기의 유로가 충분히 큰

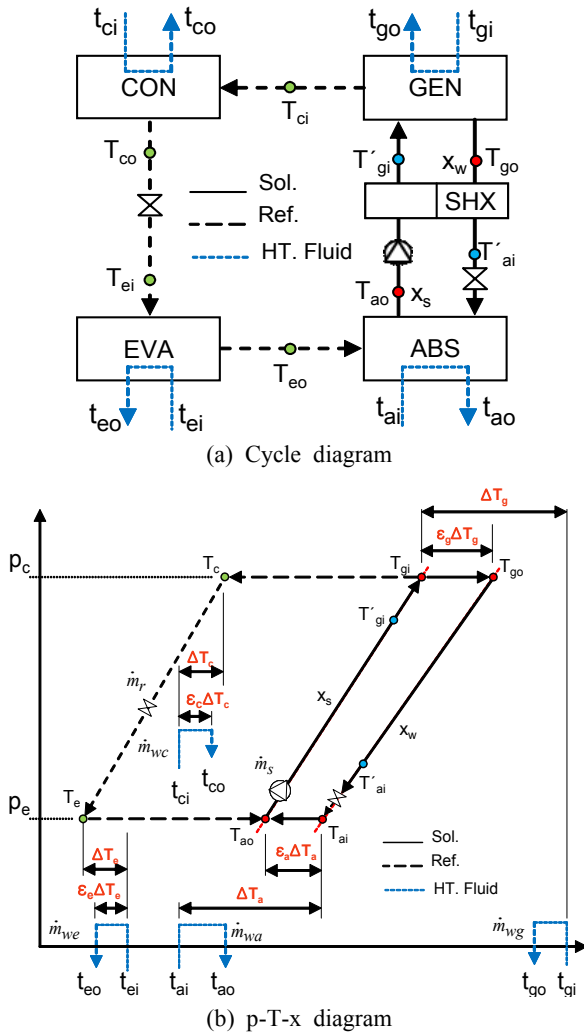


Fig. 1 Schematic diagrams of the system.

경우 오차가 작다. 한편 (5)의 가정은 특히 흡수액과 직접 접촉하는 열교환기 즉, 발생기, 흡수기, 용액열교환기의 경우에 클 것으로 예측되는데 이는 흡수액의 물성이 작동조건에 따라 크게 변하기 때문이다(e.g. 50°C, 60 wt%의 LiBr 수용액 농도가 1% 감소하면 Pr수는 10% 감소한다). 사실적인 열교환기 모델을 사용하면 이 오차를 최소화할 수 있겠지만 이는 본 연구의 범위를 벗어나기 때문에 고려하지 않았다.

본 연구에서는 작동압력(T_c , T_e)과 농도(x_s , x_w)를 결정하기 위해 기존의 모델⁽¹⁰⁾을 사용하였다. 자세한 내용은 원문을 참고하기 바람에 아래에는 지배방정식만 간단히 정리하였다.

$$T_{go} - T_{gi} = \varepsilon_g(t_{gi} - T_{gi}) \quad (1)$$

$$T_{ai} - T_{ao} = \varepsilon_a(T_{ai} - t_{ai}) \quad (2)$$

$$(\dot{m}C_p)_{wc} \varepsilon_c(T_c - t_{ci}) = \dot{m}_s(1 - x_s/x_w)q_c \quad (3)$$

$$(\dot{m}C_p)_{we} \varepsilon_e(t_{ei} - T_c) = \dot{m}_s(1 - x_s/x_w)q_e \quad (4)$$

식(1)은 발생기의 유용도 ε_g , 식(2)는 흡수기의 유용도 ε_a 를 정의한 식이다. Fig. 1(b)에 도시하였듯이 ε_g 는 발생기 내부에서 용액의 포화온도차($T_{go} - T_{gi}$)와 최대온도차($\Delta T_g = t_{gi} - T_{gi}$)의 비로 정의되고 마찬가지로 ε_a 는 포화온도차($T_{ai} - T_{ao}$)와 최대온도차($\Delta T_a = T_{ai} - t_{ai}$)의 비로 정의된다. 식(3)과 식(4)는 각각 응축기와 증발기의 출입열량에 대한 식으로 좌항은 유용도의 정의에 따른 표현이고 이 열량은 우항과 같이 냉매측 엔탈피 표현 즉, 냉매유량 $\dot{m}_r [= \dot{m}_s(1 - x_s/x_w)]$ 과 아래에 정의한 입·출구 엔탈피차 q 의 곱과 같음을 의미한다.

$$\dot{Q}_c = \dot{m}_r q_c \quad (5)$$

$$\dot{Q}_e = \dot{m}_r q_e \quad (6)$$

어떤 방법으로든 식(1)~식(4)를 연립하여 풀면 T_c , T_e , x_s , x_w 를 구할 수 있다. 본 연구에서는 이를 위해 기존의 해석 모델⁽¹⁰⁾을 사용하였다. 작동조건이 결정된 후에 각 요소의 열량은 다음과 같이 계산하였다.

$$\dot{Q}_c = \dot{m}_r q_c \quad (7)$$

$$\dot{Q}_e = \dot{m}_r q_e \quad (8)$$

$$\dot{Q}_g = (\dot{m}_s - \dot{m}_r) i_{go}^l + \dot{m}_r i_{ci}^v \quad (9)$$

$$- \dot{m}_s [i_{ao}^l + C_{pl,x_s}(T_{gi}^l - T_{ao})]$$

$$\dot{Q}_a = (\dot{m}_s - \dot{m}_r) [i_{go}^l - C_{pl,x_w}(T_{go} - T_{ai}^l)] \quad (10)$$

$$+ \dot{m}_r i_{co}^v - \dot{m}_s i_{ao}^l$$

식(9)와 식(10)에서 T_{gi}^l 와 T_{ai}^l 는 용액열교환기의 유용도 ε_s 의 정의에 의해 다음과 같이 주어진다.

$$T_{ai}^l = T_{go} - \varepsilon_s(T_{go} - T_{ao}) \quad (11)$$

$$T_{gi}^l = T_{ao} + \frac{(\dot{m}_s - \dot{m}_r) C_{pl,x_w}(T_{go} - T_{ai}^l)}{\dot{m}_s C_{pl,x_s}} \quad (12)$$

흡수식 열펌프의 난방성능계수는 부차적인 에너지 소비를 무시하고 다음과 같이 정의하였다.

$$COP_h = \frac{\dot{Q}_a + \dot{Q}_c}{\dot{Q}_g} \quad (13)$$

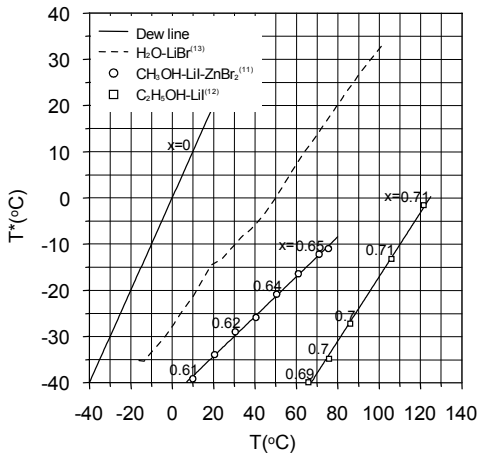


Fig. 2 Crystallization conditions for the alcohol-salt solutions.

3. 작동유체의 열역학적 성질

본 연구에서는 비교적 성능이 우수한 것으로 알려진 CH₃OH-LiI-ZnBr₂과 C₂H₅OH-LiI 시스템을 작동유체로 선택하였고 열역학적 물성은 Uemura⁽¹¹⁾와 Iyoki et al.⁽¹²⁾를 참고하였다. 두 시스템 모두 흡수제의 용해도(결정화농도)에 의해 운전영역이 제한되므로 우선 Fig. 2에 결정선(crystallization line)을 도시하여 운전영역을 확인하였다. 비교를 위해 LiBr수용액의 결정선⁽¹³⁾도 함께 도시하였다. 그림에서 흡수식 열펌프의 운전영역은 냉매선(dew line; x = 0)과 결정선 사이의 영역이다.

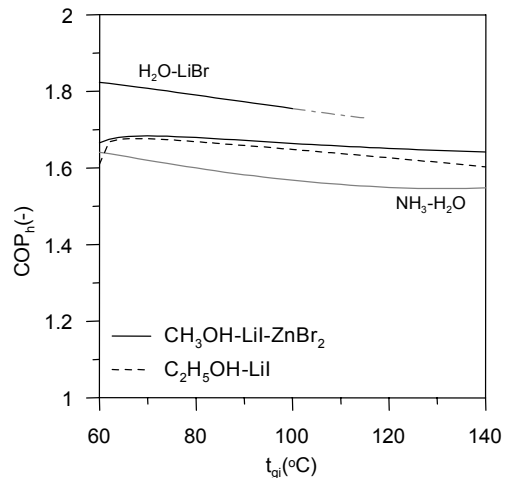
예를 들어 이슬점온도 0°C에 해당하는 압력에서 H₂O-LiBr 흡수기의 최고온(농도)는 Fig. 2에 도시한 결정화온도, 약 50°C(66 wt%)를 넘을 수 없다. 냉매의 동결문제를 차지하더라도 이 조건에서 열펌프를 안정적으로 운전하기는 어렵다. 그림에서 볼 수 있듯이 알코올용액의 결정선들은 LiBr 수용액의 결정선 우측에 치우쳐 있어 알코올용액의 운전영역이 훨씬 넓은 것을 볼 수 있다. 이슬점 온도 0°C에서 CH₃OH-LiI-ZnBr₂의 결정화온도는 약 80°C(66 wt%)이고 C₂H₅OH-LiI의 결정화온도는 약 125°C(71 wt%)이다. 운전영역이 넓으면 흡수기를 더 높은 온도에서 작동할 수 있으므로 알코올 열펌프가 고온의 열을 얻는데 유리한 것을 알 수 있다. 시뮬레이션에 사용한 작동유체의 증기압, 엔탈피 등의 물성은 부록에 정리하였다.

4. 결과 및 토론

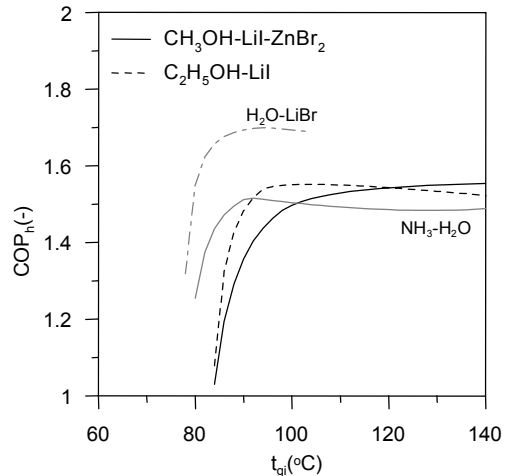
Fig. 3에 발생기 열매체 입구온도(t_{gi})에 따른 COP_h의 변화를 도시하였다. Fig. 3에서 응축기와 흡수기의 열매체 온도는 30°C(= t_{ai} = t_{ci})로 동일하나 증발기 열매체

온도는 Fig. 3(a)에서 10°C(= t_{ei}), Fig. 3(b)에서 -10°C로 가정하였다. 모든 경우에 열매체 유량은 1 kg/s, 흡수액 유량은 0.1 kg/s이다. Fig. 3에서는 작동유체의 최고 성능을 가늠하기 위해 모든 열교환기의 유용도를 0.9로 가정하였다.

Fig. 3(a)의 온도조건은 지열 열펌프의 작동조건과 유사하다. 또한 하절기의 냉방운전조건과도 유사하므로 그림의 결과로부터 열펌프의 냉방운전성능을 짐작할 수도 있을 것이다. 비교를 위해 H₂O-LiBr⁽¹⁴⁾과 NH₃-H₂O⁽¹⁵⁾ 시스템의 COP_h 곡선도 함께 도시하였다. 두 알코올 시스템 모두 H₂O-LiBr보다는 낮고 NH₃-H₂O 시스템보다는 높은 COP_h가 예측되었으며 에탄올보다는 메탄올 시



(a) $t_{ei} = 10^\circ\text{C}$, $t_{ai} = t_{ci} = 30^\circ\text{C}$



(b) $t_{ei} = -10^\circ\text{C}$, $t_{ai} = t_{ci} = 30^\circ\text{C}$

Fig. 3 COP_h vs. t_{gi} ($\dot{m}_{wc} = \dot{m}_{wc} = \dot{m}_{wa} = \dot{m}_{wg} = 1$ kg/s, $C_{pw} = 4.2$ kg/kgK, $\dot{m}_s = 0.1$ kg/s, $\epsilon_e = \epsilon_c = \epsilon_a = \epsilon_g = \epsilon_s = 0.9$).

시스템의 COP_h가 약간 높다. $t_{gi} = 100^\circ\text{C}$ 에서 COP_h는 LiBr 시스템이 1.75, 메탄올 시스템이 1.66, 에탄올 시스템이 1.65, NH₃ 시스템이 1.57이다. NH₃ 시스템의 경우 순수한 냉매를 가정하였기 때문에 실제 COP_h는 이 보다 낮으며 주어진 작동조건에서 LiBr 시스템은 흡수액의 결정 문제로 $t_{gi} > 100^\circ\text{C}$ 구간에서 작동이 불가능함에 유의하기 바란다.

Fig. 3(b)의 $t_{ci} = -10^\circ\text{C}$ 와 $t_{ui} = t_{ci} = 30^\circ\text{C}$ 조건은 국내의 동절기 평균 최저기온 -5°C 와 실내온도 25°C 를 고려하면 공기열 열펌프의 평균적인 난방운전조건에 가깝다고 볼 수 있다. 이 조건에서는 Fig. 3(a)와 비교하여 COP_h가 크게 낮아진다. 이 온도 조건에서 LiBr 시스템은 냉매의 동결, 흡수액 결정화 때문에 운전이 불가능하지만 단순 비교를 위해 LiBr 시스템의 COP_h 곡선도 도시하였다. $t_{gi} = 100^\circ\text{C}$ 에서 COP_h는 LiBr 시스템이 1.69, 메탄올 시스템이 1.5, 에탄올 시스템이 1.55, NH₃ 시스템이 1.5이다. 이 조건에서는 에탄올 시스템의 COP_h가 메탄올 시스템보다 약간 높다.

이상의 결과에 근거해서 알코올 시스템의 난방성능이 기존 시스템에 비해 우수할 것으로 기대할 수 있다.

그러나 Fig. 3에서는 모든 열교환기의 유용도를 0.9로 가정하였기 때문에 실제 열펌프의 성능과는 차이가 있을 것이다. 따라서 사실적인 예측을 위해서는 적절한 유용도 값을 사용해야 하지만 전술하였듯이 열교환기의 유용도는 유체의 종류와 작동 조건에 따라 크게 변하기 때문에 정확한 열교환기 모델이 없으면 그 영향을 사실적으로 분석하기 어렵다. 따라서 아래에서는 적당한 범위에서 유용도를 임의로 변화시켜가며 알코올 열펌프의 성능변화를 관찰하였다.

Fig. 3과 동일한 작동조건에서 흡수기와 발생기의 유용도만 변화시켜 계산한 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 그림은 $t_{ci} = 10^\circ\text{C}$ (점선)와 $t_{ci} = -10^\circ\text{C}$ (실선)의 두 경우에 대해 흡수기와 발생기의 유용도를 동일($\epsilon_a = \epsilon_g$)하게 가정하고 0.9에서 0.3까지 변화시킨 결과이다. 우선 Fig. 4(a)의 메탄올 시스템을 보면 t_{ci} 가 낮은 조건에서 ϵ_a 의 영향이 훨씬 큰 것을 볼 수 있다. $t_{ci} = 10^\circ\text{C}$ 의 경우 $t_{gi} = 100^\circ\text{C}$ 에서 ϵ_a 가 0.9에서 0.3까지 감소하는 동안 COP_h 감소폭이 약 0.06(1.69 → 1.63)에 불과하지만 -10°C 의 경우에는 같은 조건에서 그 감소폭이 약 0.22(1.5 → 1.28)에 달한다. 이러한 경향은 Fig. 4(b)의 에탄올 시스템에서도 볼 수 있다. 그 이유는 흡수기의 압력과 유용도가 작을수록 흡수 능력이 저하되어 냉매유량 대비 용액유량 즉, 순환비(m_s/m_r)가 커지면서 발생기의 현 열투입량이 증가하기 때문이다.

Fig. 4에서 볼 수 있듯이 흡수기와 발생기의 유용도가 클수록 COP_h가 높다. 그러나 일반적으로 높은 유용도는 고비용을 의미하므로 기존 시스템과 비교하여 성

능 경쟁력을 유지할 수 있는 범위 내에서 최소화해야 할 필요가 있다. 예를 들어 Kong et al.⁽¹⁶⁾는 증기압축식 지열 열펌프의 국내 동절기 평균 성적계수를 3.87로 보고하였는데 이는 화력발전 효율을 37%⁽¹⁷⁾로 가정하면 1차 에너지 기준으로 1.43에 해당한다. $t_{ci} = -10^\circ\text{C}$ 조건에서 1.43보다 높은 COP_h를 얻으려면 Fig. 4(a)에서 $\epsilon_a = 0.3$ 의 경우 메탄올 시스템은 $t_{gi} > 140^\circ\text{C}$ 영역에서 운전해야 한다. 한편 같은 조건에서 Fig. 4(b)의 에탄올 시스템은 그보다 낮은 $t_{gi} > 100^\circ\text{C}$ 의 영역에서 운전하면 되므로 좀 더 유리하다. 지열 열펌프의 경우 t_{ci} 는 10°C 내외⁽¹⁶⁾이기 때문에 $t_{ci} = -10^\circ\text{C}$ 조건에서 작동하는 알코올 열펌프가 동등한 1차 에너지 효율을 갖는다면 충분히 경쟁력이 있으므로 흡수기와 발생기의 유

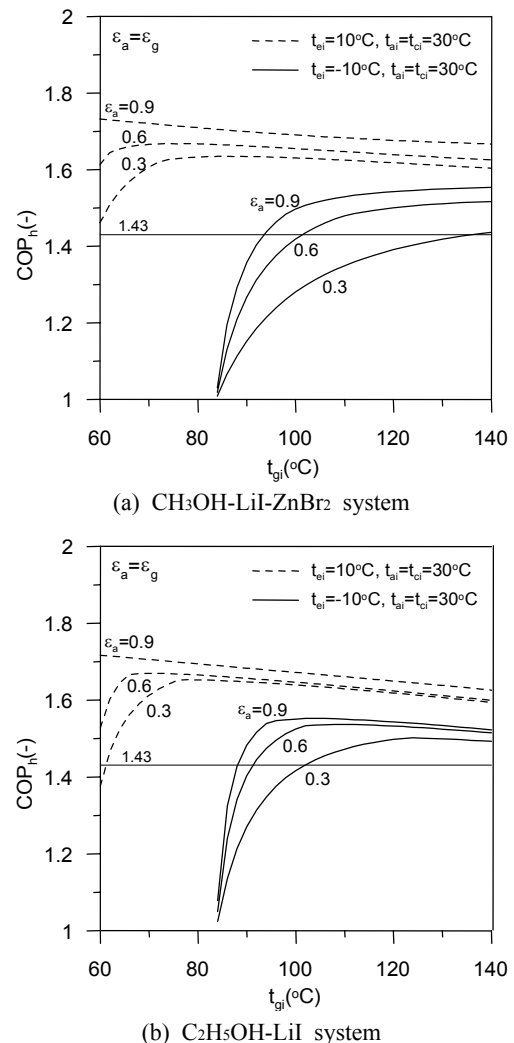
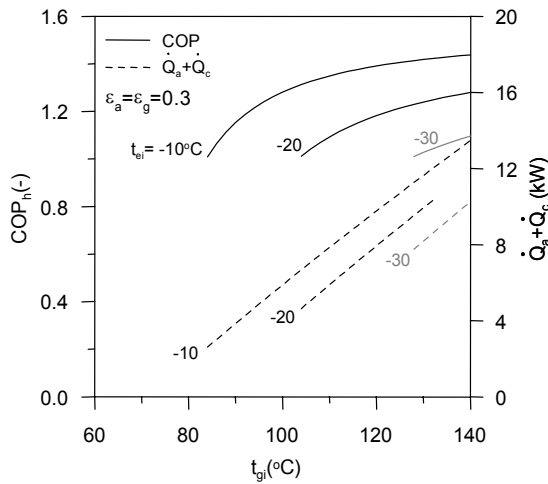


Fig. 4 Influence of ϵ_a on COP_h ($\epsilon_a = \epsilon_g$; other conditions are the same as in Fig. 3).

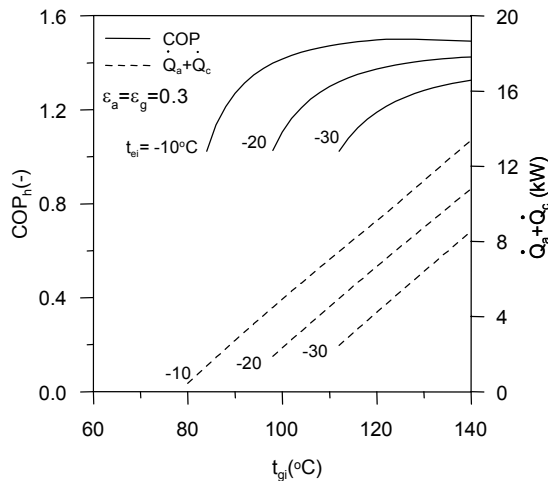
용도는 0.3 이상으로 결정하는 것이 적절할 것으로 생각된다.

마지막으로 Fig. 5에 -10~-30°C 구간에서 t_{ci} 가 COP_h 와 난방능력에 미치는 영향을 도시하였다. 그림에서 발생기와 흡수기의 유용도는 0.3, t_{ai} 와 t_{ci} 는 30°C에 고정하였다. 일정 t_{ci} 조건에서 t_{gi} 가 증가하면 COP_h 는 완만하게 증가하고 난방능력($\dot{Q}_a + \dot{Q}_c$)은 선형적으로 증가한다. t_{ci} 가 낮으면 발생기는 더 높은 온도에서 작동해야만 한다. 최초로 열펌프 운전($COP_h > 1$)이 시작 되는 온도는 Fig. 5(a)의 메탄올 시스템의 경우 t_{ci} 가 -10, -20, -30°C 일 때 각각 84, 104, 128°C이다.

t_{gi} 가 동일하면 COP_h 와 난방능력은 t_{ci} 에 비례한다.



(a) CH₃OH-LiI-ZnBr₂ system



(b) C₂H₅OH-LiI system

Fig. 5 Influence of t_{ci} on COP_h and heating capacity ($\epsilon_a = \epsilon_g = 0.3$, $t_{ai} = t_{ci} = 30^\circ\text{C}$; other conditions are the same as in Fig. 3).

$t_{gi} = 140^\circ\text{C}$ 에서 t_{ci} 가 -10에서 -20, -30°C로 감소하면 COP_h 는 1.44에서 1.28, 1.1로 감소하고 난방능력은 13.5 kW에서 11.9, 10.2 kW로 감소한다. 그러나 $t_{ci} = -20^\circ\text{C}$ 이하에서는 용액의 농도가 Fig. 2의 결정한계를 넘어서는 것으로 예측되어 그림의 $t_{ci} = -30^\circ\text{C}$ 의 성능은 실제로는 불가능하다.

동일한 조건에서 에탄올 시스템의 성능을 Fig. 5(b)에 도시하였다. 전체적으로 Fig. 5(a)와 유사한 경향을 보이지만 메탄올 시스템보다는 더 낮은 온도($t_{ci} = -10, -20, -30^\circ\text{C}$ 일 때 각각 84, 98, 112°C)에서 열펌프 운전이 시작되며 COP_h 도 약간 더 높다. $t_{gi} = 140^\circ\text{C}$ 에서 t_{ci} 가 -10에서 -20, -30°C로 감소하면 COP_h 는 1.49에서 1.43, 1.33으로 감소하고 난방능력은 13.4 kW에서 10.8, 8.5 kW로 감소한다. $t_{ci} = -30^\circ\text{C}$ 조건에서도 시스템 최고 농도(x_w)는 Fig. 2의 결정한도(71 wt%)보다 훨씬 낮은 60 wt% 이하이므로 흑한기에도 안정적인 운전이 가능할 것으로 판단된다.

이상의 결과에서 메탄올 시스템에 비해 에탄올 시스템은 $t_{ci} < -10^\circ\text{C}$ 영역에서 더 높은 COP_h 가 예측되고 발생기와 흡수기의 유용도를 더 작게 하여도 동등한 성능을 기대할 수 있으며 $t_{ci} = -30^\circ\text{C}$ 조건에서도 안정적으로 운전할 수 있는 장점이 있어 메탄올 시스템보다 유리한 것으로 판단된다. 또한 메탄올의 유해성을 고려하면 에탄올 시스템의 장점은 더욱 두드러진다.

알코올 시스템에 대한 기존의 연구가 적어 아직은 많은 불확실성이 존재하지만 이상의 결과는 알코올 열펌프가 기존 시스템의 대안으로서 충분한 매력이 있음을 보여준다. 향후에는 알코올 시스템의 전달특성 측정을 포함한 실험적 연구가 필요할 것이다.

5. 결 론

단효용 CH₃OH-LiI-ZnBr₂, C₂H₅OH-LiI 흡수식 열펌프의 난방성능 시뮬레이션 결과로부터 다음의 결론을 얻었다.

- (1) H₂O-LiBr 시스템과 비교하여 이슬점 온도 0°C에서 CH₃OH-LiI-ZnBr의 결정화 온도는 약 30°C, C₂H₅OH-LiI는 약 75°C 높다.
- (2) 알코올 흡수식 열펌프의 COP_h 는 H₂O-LiBr 열펌프 보다는 낮고 NH₃-H₂O 열펌프보다는 높다.
- (3) 발생기와 흡수기는 성능에 큰 영향을 미치며 그 유용도는 0.3 이상으로 결정하는 것이 바람직하다.
- (4) CH₃OH-LiI-ZnBr 시스템은 증발기 온도 -20°C 이하의 영역에서 흡수액이 결정화되어 운전이 불가능하다.
- (5) C₂H₅OH-LiI 시스템은 증발기 온도 -30°C 이상의 영역에서 흡수액의 결정화 문제가 없다.

후 기

본 연구는 교육부 일반연구자지원사업(NRF-2013R1A1A2059333)의 지원으로 수행되었습니다.

부 록

아래에 Uemura⁽¹¹⁾와 Iyoki et al.⁽¹²⁾의 결과를 중심으로 알코올 시스템의 물성을 정리하였다.

원문의 알코올용액의 증기압 측정결과는 다음의 식으로 주어진다.

$$\log(p) = A - \frac{B}{T+230} \quad (\text{A1})$$

여기서 p 와 T 의 단위는 각각 kPa, °C이며 A 와 B 는 농도의 함수로 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$A = c_{10} + c_{11}x + c_{12}x^2 \quad (\text{A2})$$

$$B = c_{20} + c_{21}x + c_{22}x^2 \quad (\text{A3})$$

용액의 엔탈피는 용제와 용질의 혼합열(heat of mixing)이 알려진 온도 T_0 를 기준으로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$i^l(x, T) = (1-x)i_{(0, T_0)}^l + xi_{T_0}^s + \Delta i_{T_0}(x) + \int_{T_0}^T C_{pl}(x, T)dT \quad (\text{A4})$$

여기서 Δi_{T_0} 는 혼합열, C_{pl} 은 용액의 비열이며 각각 다음의 식으로 표현할 수 있다.

$$\Delta i_{T_0}(x) = -x(c_{30} + c_{31}x + c_{32}x^2) \quad (\text{A5})$$

$$C_{pl}(x, T) = (c_{40} + c_{41}x + c_{42}x^2) + (c_{50} + c_{51}x + c_{52}x^2)T + (c_{60} + c_{61}x + c_{62}x^2)T^2 \quad (\text{A6})$$

식(A4)에서 $i_{(0, T_0)}^l$ 와 $i_{T_0}^s$ 는 각각 T_0 에서 용질과 용제의 엔탈피를 의미하며 그 절대적 크기는 임의의 값으로 정할 수 있으나 0°C에서 냉매액과 농도 x_0 의 흡수액 엔탈피를 0으로 약속하면 $i_{(0, T_0)}^l$ 와 $i_{T_0}^s$ 는 다음과 같이 결정된다.

$$i_{(0, T_0)}^l = \int_0^{T_0} C_{pl}(0, T)dT \quad (\text{A7})$$

$$i_{T_0}^s = x_0^{-1} \left[\int_0^{T_0} C_{pl}(x_0, T)dT - (1-x_0)i_{(0, T_0)}^l - \Delta i_{T_0}(x_0) \right] \quad (\text{A8})$$

한편 동일한 기준에서 냉매증기의 엔탈피는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$i^v(T^*, T) = i^{lv}(T^*) + \int_0^{T^*} C_{pv}(0, T)dT + \int_{T^*}^T C_{pv}(T)dT \quad (\text{A9})$$

식(A9)의 증발잠열은 Clausius-Clapeyron 식에 식(A1)을 대입하여 다음과 같이 계산하였다.

$$i^{lv}(T^*) = \ln 10 \times \frac{RB}{M} \left(\frac{T^* + 273.15}{T^* + 230} \right)^2 \quad (\text{A10})$$

여기서 M 과 B 는 Table A1과 Table A2에 주어진 냉매의 값을 사용할 수 있다.

마지막으로 냉매증기의 비열은 다음 식⁽¹⁸⁾을 사용하였다.

$$C_{pv} = \frac{R}{M} \left[\begin{array}{l} c_{70} + c_{71}(T+273.15) \\ + c_{72}(T+273.15)^2 \end{array} \right] \quad (\text{A11})$$

이상의 식에서 쓰인 계수와 그 적용범위는 Table A1과 Table A2에 정리하였다.

Table A1 Coefficients for CH₃OH-LiI-ZnBr₂ system

i	c_{i0}	c_{i1}	c_{i2}	Range
1	4.777	10.957	-14.803	$x = 0.4 \sim 0.6$
2	1413.1	101.908	371.304	$T = 20 \sim 70^\circ\text{C}$
3	400.48	458.752	-1135.324	$x = 0 \sim 0.55$
4	2.386	-3.1	6.486×10^{-1}	
5	6.749×10^{-3}	-5.506×10^{-3}	2.893×10^{-2}	$x = 0 \sim 0.51$
6	-3.693×10^{-5}	3.066×10^{-4}	-4.153×10^{-4}	$T = 5 \sim 60^\circ\text{C}$
7	2.211	12.216×10^{-3}	-3.450×10^{-6}	$T = 0 \sim 100^\circ\text{C}$

Remark : 1. Vapor pressures for $x > 0.5$ are read from the i - x diagram.⁽¹¹⁾
 2. $A = 7.02$, $B = 1447.7$, $M = 32.042$ may be used for methanol.
 3. $T_0 = 40^\circ\text{C}$, $i_{(0, T_0)}^l \approx 125$ kcal/kg,
 $i_{T_0}^s \approx 100$ kcal/kg.⁽¹¹⁾

Table A2 Coefficients for C₂H₅OH-LiI system

i	c_{i0}	c_{i1}	c_{i2}	Range
1	8.649	-13.785	19.781	$x = 0.4 \sim 0.7$
2	1888.1	-4086.473	8082.842	$T = 30 \sim 70^\circ\text{C}$
3	472.54	766.44	-1928.516	$x = 0 \sim 0.56$
4	2.231	-2.084	6.252×10^{-1}	
5	6.662×10^{-3}	-2.676×10^{-2}	2.580×10^{-2}	$x = 0 \sim 0.56$
6	8.190×10^{-5}	-1.293×10^{-4}	7.804×10^{-5}	$T = 15 \sim 65^\circ\text{C}$
7	3.518	20.001×10^{-3}	-6.002×10^{-6}	$T = 0 \sim 100^\circ\text{C}$

Remark : 1. $A = 7.315$, $B = 1637$, $M = 46.069$
 may be used for ethanol.
 2. $T_0 = 35^\circ\text{C}$, $i_{(0, T_0)}^l \approx 400 \text{ kJ/kg}$,
 $i_{T_0}^s \approx 320 \text{ kJ/kg}$.⁽¹²⁾

References

- Kim, Y. C. and Cho, K. N., 2009, Analysis on the domestic and abroad policies and regulations for the gas cooling systems, Proc. SAREK Summer Conf. pp. 201-20207.
- Han, J. O., Chae, J. M., Choi, K. S., and Hong, S. H., 2011, Study on the supplying effect of gas air conditioning systems, KIGAS Vol. 15, No. 3, pp. 19-25.
- Sun, J., Fu., L., and Zhang, S., 2012, A review of working fluids of absorption cycles, Renew. Sust. Energy. Rev., Vol. 16, pp. 1899-1906.
- Coronas, A., Vallrs, M., Chaudhari, S. K., and Patil, K. R., 1996, Absorption heat pump with the TFE-TEGDME and TFE-H₂O-TEGDME systems, Appl. Therm. Eng., Vol. 16, pp. 335-345.
- Genssle, A. and Stephan, K., 2000, Analysis of the process characteristics of an absorption heat transformer with compact heat exchangers and the mixture TFE-E181, Int. J. Therm. Sci., Vol. 39, pp. 30-38.
- Yin, J., Shi, L., Zhu, M. S., and Han, L. Z., 2000, Performance analysis of an absorption heat transformer with different working fluid combinations, Applied Energy, Vol. 67, pp. 281-292.
- Lee, J. W., Park, S. B., Kim, K. S., and Lee, H., 2000, H-T-X Diagram Construction and Cycle Simulation of the TFE/Quinoline System, Proc. of SAREK Summer Conf., pp. 120-124.
- Yioki, S., Tanaka, K., and Uemura, T., 1994, Theoretical performance analysis of absorption refrigerating machine, absorption heat pump and absorption heat transformer using alcohol as working medium, Int. J. Refrig., Vol. 17, pp. 180-190.
- Kaushik, S. C., Gadhi, S. M. B., Agarwal, R. S., and Kumar, Y., 1991, Feasibility studies on an alcohol-salt mixture for absorption refrigeration systems, Energy conversion and management, Vol. 31, pp. 459-469.
- Kim, D. S. and Infante Ferreira, C. A., 2008, Analytic modelling of steady state single-effect absorption cycles, Int. J. Refrigeration, Vol. 31, pp. 1012-1020.
- Uemura, T., 1968, Studies on the methanol-lithium iodide-zinc bromide absorption refrigerating machine, Reito, Vol. 50, pp. 95-101.
- Iyoki, S., Koshiyama, H., and Uemura, T., 1975, Studies on the ethanol-lithium iodide absorption refrigerating machine-measurement of physical and thermal properties, Reito, Vol. 57, pp. 1183-1189.
- Boryta, D. A., 1970, Solubility of lithium bromide in water between -50°C and +100°C (45 to 70% lithium bromide), J. Chem. Eng. Data, Vol. 15, pp. 142-144.
- Kim, D. S. and Infante Ferreira, C. A., 2006, A Gibbs energy equation for LiBr aqueous solutions, Int. J. Refrig., Vol. 29, pp. 36-46.
- Ziegler, B. and Trepp, C., 1984, Equation of state for ammonia/water mixtures, Int. J. Refrig. Vol. 7, pp. 101-106.
- Kong, H. J., Kang, S. J., Yoon, K. S., and Lim, H. J., 2013, An experimental study on the cooling and heating performance of a residential ground source heat pump system, KJACR, Vol. 25, No. 3, pp. 156-163.
- Yoon, 2014, Study of seasonal performance factor for the air source heat pump and gas boiler hybrid product, Proc., SAREK Winter Conf., pp. 332-335.
- Smith, J. M., Van Ness, H. C., and Abbott, M. M., Chemical Engineering Thermodynamics 6th ed., McGraw Hill, 2001.