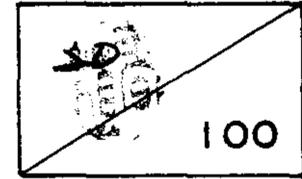


GOVP1199107151

제 2 차 년 도
연 차 보 고 서



주기적으로 작동하는 소형흡수식
열펌프 모듈 개발

The R & D on the Periodically Operating Absorption
Heat Pump Module

연구기관
한국과학기술연구원

과 학 기 술 처

제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “주기적으로 작동하는 소형흡수식 열펌프 모듈 개발”에 관한 연구의 2차년도 연차보고서로 제출합니다.

1991. 8.

주관연구기관명:한국과학기술연구원

연구책임자:이춘식(KIST 책임연구원)

연구원:강병하(KIST 선임연구원)

이윤표(KIST 선임연구원)

정시영(KIST 선임연구원)

강상우(KIST 연구원)

전재학(KIST 연구조원)

황승용(KIST 연구조원)

여 백

요 약 문

I. 제 목

주기적으로 작동하는 소형 흡수식 열펌프 모듈 개발

II. 연구개발의 목적 및 중요성

본 연구의 제2차년도에는 제1차년도 연구기간중 개념적으로 연구되어 특허신청이된 내부열교환기로서 Thermosyphon을 이용한 회전 Module형 흡착식 열펌프에 대하여 1개의 Module쌍을 상세히 설계, 제작하여 실험하는 것을 목적으로 한다.

이에 대한 연구개발의 중요성은 아래와 같다.

국민의 소비 수준이 향상됨에 따라 하절기의 냉방방법에도 많은 변화가 생겼다. 즉 과거의 통풍이나 선풍기보다는 에어컨 등의 적극적인 냉방이 점점 일반화되어 가고 있다. 현재의 가정에서 주로 사용되는 소형에어컨은 압축식이 주종을 이루고 있는데 압축식 에어컨은 작동유체의 압축과정에 많은 전력이 소요되므로 최근 심각해지는 전기수급 악화의 주원인이 되고 있다.

이에 대하여 전기대신 가스를 주로 사용하여 구동시킬 수 있는 흡수식 열펌프가 압축식 에어컨의 대안으로 제시되고 있다. 그러나 일반적인 흡수식 열펌프에는 용액펌프가 있어야 되므로 열펌프 자체가 대형일 때 비로서 경제성을 갖는다. 본 연구에서 목표로 하는 주기적으로 작동하는 소형 흡수식 열펌프는 용액펌프가

필요없으므로 소형에서도 충분히 경제성을 갖는 열펌프이다.

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

제2차 년도의 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 주기적으로 작동하는 흡착식 열펌프의 냉매-흡착제로 쓰이는 물-제올라이트의 열역학적 특성과 열 및 물질전달 특성을 연구하였다.
- 2) 내부 열교환기로서 Thermosyphon을 이용한 회전형 흡착식 열펌프에 대한 열역학적 계산을 수행하였다.
- 3) 내부 열교환기로서 Thermosyphon을 이용한 회전형 흡착식 열펌프의 한개의 모듈쌍과 그 주변장치를 설계하여 제작중이다.

Ⅳ. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

현재까지 진행된 연구결과로는 내부열교환기로서 Thermosyphon을 이용한 회전 Module형 흡착식 열펌프에 대하여 1개의 Module쌍을 상세히 설계 제작하였다. 제작된 1개의 Module쌍에 대하여 실험된 자료는 3차년도에 계획된 전체 열펌프 System에 대한 기초 자료로 이용될 것이다.

본 연구의 결과로 얻어질 소형 흡수식 열펌프 모듈은 가스 구동식이므로 전기·수급의 악화를 상당부분 해소하는데 기여할 수 있을 것이다. 또한 작동 유체로 증류수가 사용되므로 오존층파괴에 대한 염려가 없으며 형상이 모듈형이므로 냉방부하에 맞추어 설

계하기가 편리한 장점이 있다. 다만 구체적으로 연구결과가 상품화로까지 연결되려면 이에 필요한 제반 연구가 수반되어야 할 것이다.

여 백

SUMMARY

I. Project Title

The R & D on the periodically operating absorption heat pump module

II. Project Goals and Significance

The module type rotating adsorption heat pump using thermosyphons as an internal heat exchanger was originated in the first year of this project. The second year's goals of this project are as follows ; One module of the heat pump is designed in detail, manufactured, and a series of experiments will be performed with this module.

The significance of this project is as follows ; Many changes have occurred to the residential cooling methods in summer time according as the consumption level was enhanced. The active cooling method such as an air-conditioner has become popular. Most of residential air-conditioners are compressor-type air-conditioners. Compressor-type air-conditioners need high electric load. That is one of the main reasons for the severe shortage in the supply of electricity.

The absorption heat pump which is operated by gas is presented as an alternative. Because most of absorption heat pumps need

solution pumps, small capacity absorption heat pump has no economical feasibility. As the periodically operating small capacity absorption heat pump module needs no solution pump, this heat pump can be applied in various field of heating and cooling.

III. Project Content and Scope

The project content and scope in the second year are as follows;

1. The characteristics of thermodynamics, heat and mass transfer in the water-zeolite system which are used for the working fluid and adsorbent were studied.
2. The thermodynamic calculation for the adsorption heat pump using thermosyphons as an internal heat exchanger was performed.
3. One module of the rotating adsorption heat pump using thermosyphons as an internal heat exchanger was designed. The module and the performance testing facilities have been manufactured.

IV. The Result of the Project and Suggestion on its Application

One module of the adsorption heat pump using thermosyphons as an internal heat exchanger was designed in detail and manufactured. Experimental data will be used as elementary data for the design of

the full system in the third year.

The adsorption heat pump module will contribute for the relaxation of the shortage of the electrical power supply in summer. As the distilled water is used for the working fluid, there is few probability for the ozone depletion. Besides the module type heat pump makes the design procedure easy. To connect the result of the research with commercial product, accompanying research should be performed.

여 백

CONTENTS

Nomenclatures.....	19
Chapter 1. Introduction	21
1.1 Project Objectives.....	21
1.2 Project Justification.....	21
Chapter 2. Working Principle of Absorption-and Adsorption-Heat Pump.....	23
2.1 Continuously Operating Absorption Heat Pump	23
2.2 Periodically Operating Adsorption Heat Pump	27
Chapter 3. Adsorbents and Refrigerants.....	31
3.1 Selection Criteria for Adsorption Heat Pump	31
3.2 Adsorbent/Refrigerant Pair	33
3.2.1 Silicagel	33
3.2.2 Metal-hydride	36
3.2.3 Activated Carbon	37
Chapter 4. Zeolites	42
4.1 General Characteristics, Structure and Methods of	

Manufacturing	44
4.1.1 General Characteristics	44
4.1.2 Structure	45
4.1.3 Methods of Manufacturing	48
4.1.4 Ion Exchange	49
4.2 Models of Adsorption Theory	50
4.2.1 Surface-Adsorption	50
4.2.2 Adsorption Phenomena in Zeolite	52
4.3 Thermodynamic Characteristics and Heat and Mass Transfer	54
4.3.1 $\log p - 1/T$ Diagram and h-x Diagram	54
4.3.2 Thermal Stability	54
4.3.3 Specific Heat Capacity	61
4.3.4 Thermal Conduction	61
4.3.5 Mass Transfer	64
Chapter 5. Thermosyphon-Adsorption Heat Pump:Ts-AHP	68
5.1 Structure and Working Principle	68
5.2 Thermodynamic Calculation for one Module	72
5.2.1 Generation/Condensation-Process	72
5.2.2 Adsorption/Evaporation-Process	75
5.2.3 Coefficient of Performance	76
5.2.4 Analysis at Design Condition for Cooling	77

5.3 Heat Exchangers	78
5.3.1 Generator/Adsorber	78
5.3.2 Condenser/Evaporator	83
5.3.3 Thermosyphon	83
Chapter 6. Design of Ts-AHP Module and Testing Facilities.....	98
6.1 Ts-AHP Module	99
6.2 Auxiliary Equipment	105
6.3 Measuring Equipment	109
Chapter 7. Conclusion and Suggestion.....	112
References	113
Drawings	115

여 백

목 차

기 호 설 명	19
제1장 서 론	21
제1절 연구 목적	21
제2절 연구의 중요성	21
제2장 흡수식 열펌프와 흡착식 열펌프의 원리	23
제1절 연속적으로 작동하는 흡수식 열펌프	23
제2절 주기적으로 작동하는 흡착식 열펌프	27
제3장 흡착제와 냉매	31
제1절 흡착제와 냉매의 선정기준	31
제2절 흡착제/냉매의 종류	33
1. 실리카겔	33
2. 금속 수소화물(Metal-hydride)	36
3. 활성탄(Activated Carbon)	37
제4장 제올라이트	42
제1절 일반적 특성, 구조 및 제조방법	44
1. 일반적 특성	44

2. 구조	45
3. 제조방법	48
4. 이온교환	49
제2절 흡착 이론 모델	50
1. 표면흡착	50
2. 제올라이트 내에서의 흡착	52
제3절 열역학적 특성과 열 및 물질전달 특성	54
1. $\text{Log}p - 1/T$ 선도와 $h-x$ 선도	54
2. 열적 안정성	54
3. 비열	61
4. 열전도	61
5. 물질전달	64
제5장 내부 열교환기로 Thermosyphon 을 이용한 회전형 흡착식 열펌프	68
제1절 구조와 작동원리	68
제2절 1개 모듈에 대한 열역학적 계산	72
1. 발생/응축 과정	72
2. 흡착/증발 과정	75
3. 성적계수	76
4. 냉방 설계조건에서의 해석	77
제3절 열교환기	78
1. 발생/흡착기	78

2. 응축/증발기	83
3. Thermosyphon	83
제6장 회전형 흡착식 열펌프 모듈과 주변 실험장치의	
세부설계	98
제1절 흡착식 열펌프 모듈	99
제2절 주변장치	105
제3절 측정장치	109
제7장 결론 및 향후 연구 계획	
112	
참 고 문 헌	113
설 계 도 면	115

여 백

기 호 설 명

A	전열면적	[m ²]
c	비열	[kJ/kg · °C]
h	엔탈피	[kJ/kg]
l	길이	[m]
M	질량	[kg]
\dot{m}	질량유속	[kg/s]
p	압력	[kPa]
\dot{Q}	열유속	[kJ/hr]
\dot{q}	단위질량당 열유속	[kJ/hr · kg]
r	반지름	[m]
T	온도	[°C]
t	시간	[s]
U	총괄열전달계수	[kJ/hr · m ² · °C]
u	내부에너지	[kJ/kg]
V	체적	[m ³]
v	비체적	[m ³ /kg]
x	단위흡착제 질량당 흡착된 냉매질량	

첨 자

A	흡수기
C	응축기
E	증발기
G	발생기
f	액체상태
g	기체상태
m	평균
Int	내부열교환기
p	농용액
r	희용액
R	냉매

그리스 문자

ρ	밀도	[kg/m ³]
ξ	농도(LiBr 중량 %)	[%]
η	시스템의 성적계수	

제 1 장 서 론

제 1 절 연구 목적

본 연구의 제2차년도에는 제1차년도 연구기간중 개념적으로 연구되어 특허신청이된 내부열교환기로서 Thermosyphon을 이용한 회전 Module형 흡착식 열펌프에 대하여 1개의 Module쌍을 상세히 설계, 제작하여 실험하는 것을 목적으로 한다. 이 Module쌍에 대한 실험결과는 3차년도에 계획된 전체 열펌프 System에 대한 기초 자료로 이용한다.

제 2 절 연구의 중요성

국민의 소비 수준이 향상됨에 따라 과거 통풍이나 선풍기 등의 소극적인 냉방으로 만족하던 일반 가정에서도 에어컨(Air-conditioner) 등의 적극적인 냉방을 시도하게 되었다. 그러나 현재의 가정에 주로 설치되는 소형 에어컨은 Compressor를 사용하는 압축식이 주종을 이루고 있는데 압축식 에어컨은 작동 유체의 압축과정에서 많은 양의 전력이 소요되므로 최근 심각한 전기의 수급사정 악화의 주 원인이 되고 있다.

이에 대하여 전기 대신 가스를 주로 사용하여 구동시킬 수 있는 흡수식 열펌프가 대안으로 제시되고 있다. 그러나 일반적인

흡수식 열펌프는 작동유체를 순환시키기 위한 용액펌프가 반드시 있어야 되므로 대형이 되어야 비로서 경제성을 갖게 된다. 본 연구는 용액펌프를 사용하지 않고 구동되는 소형 흡수식 열펌프를 고안하는데 목표가 있으므로, 본 연구가 완료되어 가스로 구동될 수 있는 소형 흡착식 열펌프가 실용화 된다면 이로써 가정용 냉방부하를 상당부분 대체할 수 있게 되어 전기수급의 불균형을 완화하는데 크게 기여하게 될 것이다.

또한 흡착식 열펌프의 작동매체로 공해의 염려가 전혀 없는 중류수가 사용되므로 최근 문제가 되고 있는 오존층 보호에도 기여하게 될 것이며 용량에 맞추어 매번 설계할 필요가 없는 모듈형 열펌프는 흡수식 열펌프의 설계를 좀더 일반화 시킬 수 있을 것이다.

제 2 장 흡수식 열펌프와 흡착식 열펌프의 원리

열역학 제2법칙에 의하면 저온에서 고온으로 열을 전달하기 위해서는 가용에너지(Available Energy, Exergy)가 필요하다. 압축식 열펌프의 경우 이를 위해 기계적 에너지가 사용되며, 증기 Jet식의 경우에는 구동 증기의 엔탈피가 유동에너지로 변환된다.

흡수식 또는 흡착식 열펌프의 경우에는 구동원으로서 열에너지를 사용하여 저온에서 고온으로 열을 전달시킨다. 역사적으로 흡착(Adsorption)은 흡수(Absorption)과 구분되어 고체 물질의 표면에 기체가 부착하는 과정을 의미하고 그외의 현상은 흡수로 불려져 왔다. 흡수/흡착 현상은 발열 과정으로 이때 발생하는 흡수/흡착열(Q_A)은 응축열(Q_C)과 용해열(Q_S)로 구성된다.

$$Q_A = Q_C + Q_S$$

이 장에서는 현재 일반적으로 사용되는 연속적으로 작동하는 흡수식 열펌프와 주기적으로 작동하는 흡착식 열펌프의 원리와 특성을 서술하겠다.

제 1 절 연속적으로 작동하는 흡수식 열펌프

일반적으로 사용되는 흡수식 열펌프는 연속적으로 작동하며 작동 유체증기를 흡수 과정을 통하여 압축시킨다. 흡수식 열펌프는

구동원으로서 충분한 온도를 지닌 열량이 사용되며 전기에너지는 용액 펌프에 아주 적은 양이 소요된다. 그림2.1에 흡수식 열펌프의 작동 원리가 나타나 있고 그림2.2의 $\text{Log}p - 1/T$ 선도상에 열펌프 사이클이 표시되어 있다.

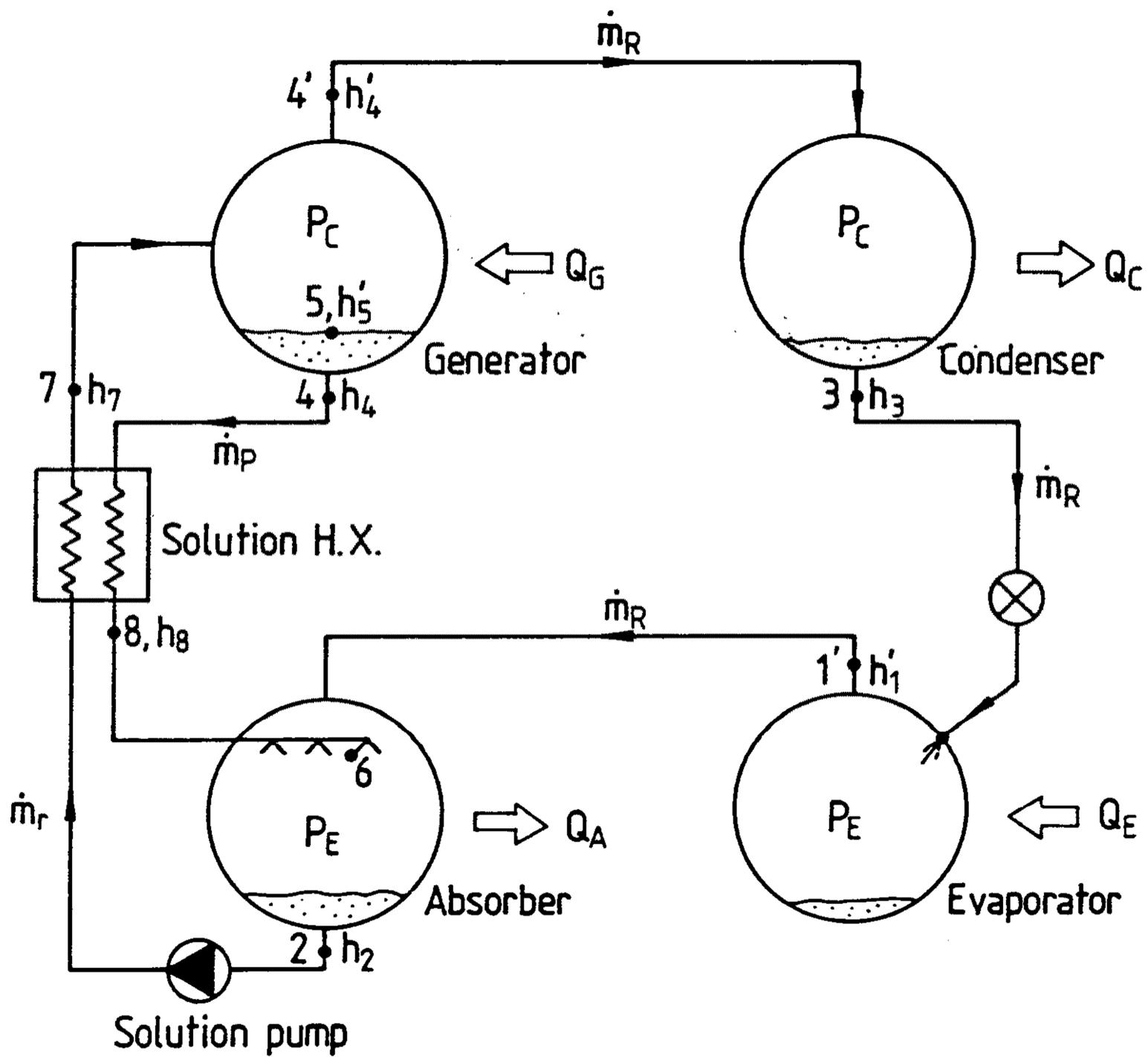


그림2.1 흡수식 열펌프의 작동원리

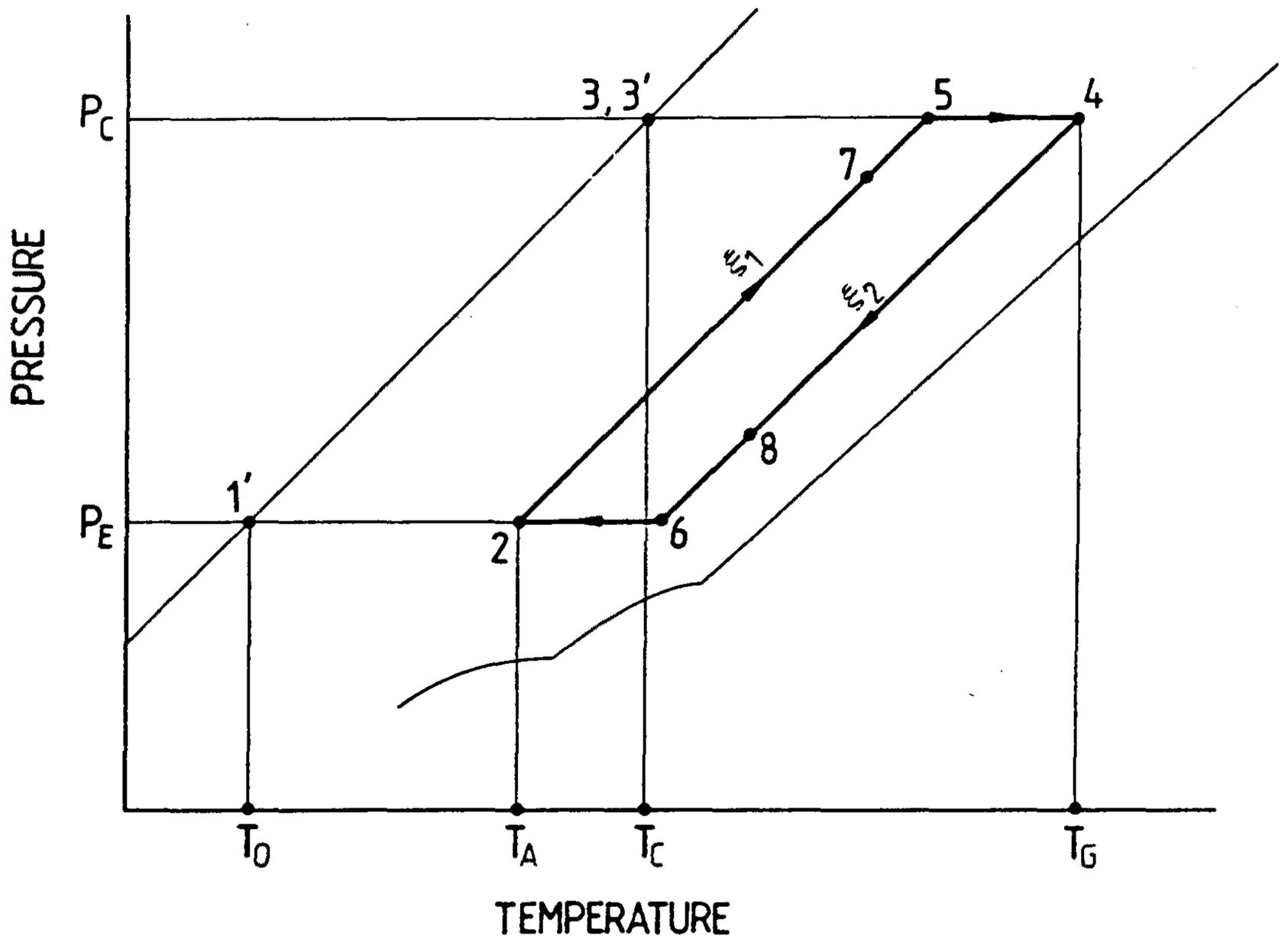


그림 2.2 Logp - 1/T 선도상의 흡수식 열펌프 사이클

증발기에서는 증발된 증기는 흡수기의 용액에 흡수되면서 용액은 발열하게 된다. 용액이 작동매체를 흡수하여 농도가 떨어져 희용액이 되면 흡수능력이 저하되므로 이것을 펌프로 재생기에 보낸다. 재생기에서 증기 등으로부터 고온의 열에너지를 받아 흡수기에서 흡수한 작동유체를 증발시킨다. 이리하여 원래의 농도로 되돌아온 용액(농용액)은 다시 흡수기로 되돌아와 흡수작용을 계속하게 된다.

발생기중에서 용액으로부터 증발한 작동매체 증기는 응축기로 들어와 여기서 외부로 열을 방출하여 응축·액화한다. 액화된 작동유체는 다시 증발기로 되돌아가 사이클을 반복하게 된다.

발생기와 흡수기 사이의 용액회로에는 열교환기를 설치하여 고온용액의 열을 저온용액으로 회수함으로써 발생기에서 필요한 가열량을 절감시킨다.

그림2.1 및 그림2.2에서 손실을 고려하지 않은 이상 상태를 가정한 경우 각 과정의 변화는 다음과 같다. 여기서 P_E 는 증발기, 흡수기의 압력, P_c 는 발생기, 응축기의 압력, ξ_1 과 ξ_2 는 각각 희용액, 농용액의 농도를 나타낸다.

6→2 : 흡수기에서의 흡수 과정

2→7 : 발생기로부터 나온 농용액과의 열교환에 의한 희용액의 온도 상승(농도 일정)

7→5 : 발생기내에서 비등점까지의 희용액의 온도 상승

5→4 : 발생기내에서의 농축과정

4→8 : 흡수기로부터 나온 저온 희용액과의 열교환에 의한 농용액의 온도 강화(농도 일정)

8→6 : 흡수기내에서 용액이 감압되어, 작동매체가 일부 증발하는 Flash 현상에 의한 온도 강화

이러한 흡수식 열펌프 사이클은 냉방 또는 난방 목적으로 사용될 수 있다. 즉 증발기에서의 증발열(Q_E)를 목적으로 할 때는 흡수식 냉동기/냉방기이며 응축기에서의 응축열(Q_C)과 흡수기에서의

흡수열(Q_A)을 이용할 때는 좁은 의미의 열펌프(난방기)가 되는 것이다.

제 2 절 주기적으로 작동하는 흡착식 열펌프

고체 물질인 흡착제는 액체인 흡수제처럼 발생기와 흡수기 사이를 펌프로서 순환시킬 수가 없으므로 흡착제에 대한 가열과 냉각과정이 한 용기에서 수행되어야 한다. 그러므로 흡착제를 사용한 열펌프는 주기적으로 발생/응축 과정과 흡착/증발 과정을 교대로 수행하게 된다. 그림 2.3에 주기적으로 작동하는 흡착식 열펌프의 원리가 나타나 있다.

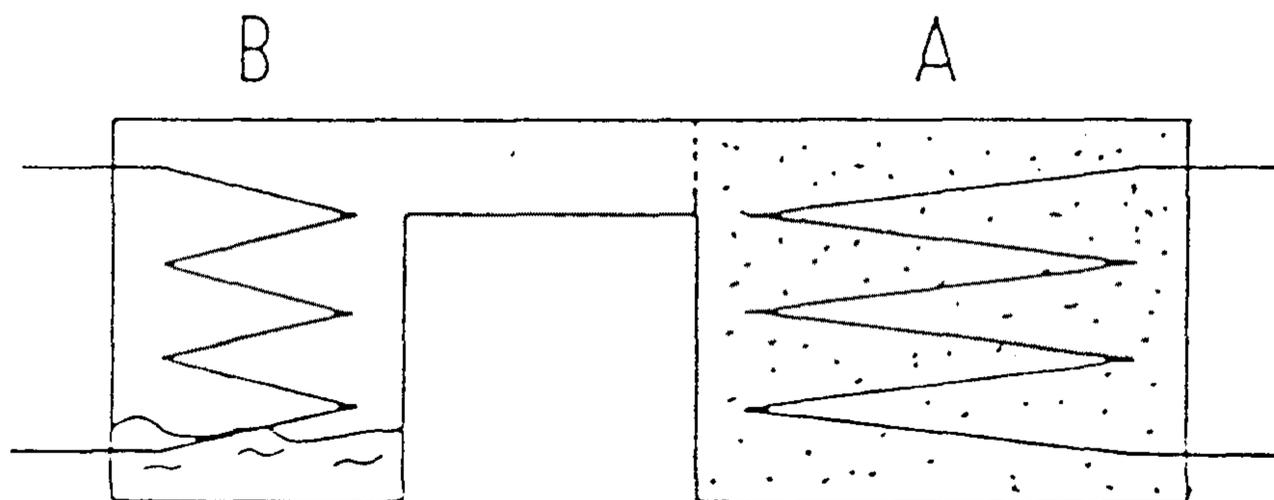


그림 2.3 주기적으로 작동하는 흡착식 열펌프의 원리

용기 A에는 흡착제가 들어있고 용기 B에는 작동 냉매가 들어있다. 이 두개의 용기는 증기유로를 통하여 연결된다. 이 장

치에서의 Process는 흡수식 열펌프의 경우와 비슷하게 $\text{Log}p - 1/T$ 선도에 표시할 수 있다. 이 경우 흡수식 열펌프의 농도(ξ)에 해당하는 것은 단위 흡착제당의 냉매의 흡착량(x)이다.

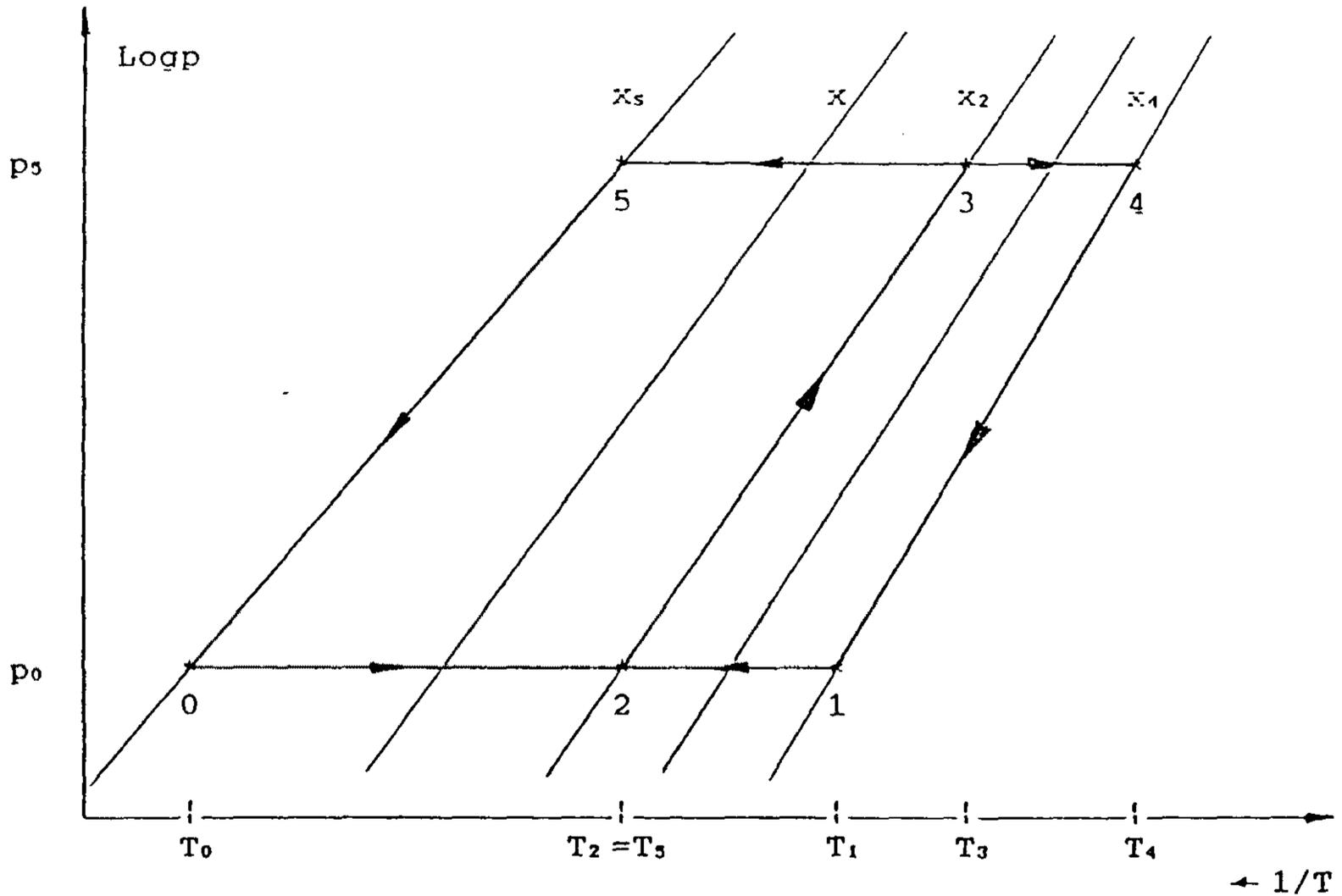


그림2.4 $\text{Log}p - 1/T$ 선도상의 흡착식 열펌프 사이클

열펌프 Process는 흡착 완료점(1)에서 발생시작점(2)으로 가열되는 과정으로 시작된다. 용기 A에 열량이 계속 공급되면 흡착제로부터 냉매증기가 발생되어 용기 B에서 응축되게 된다. 이 경우 용기 A는 발생기(재생기)의 역할을 하고 용기 B는 응축기의 역할을 한다. 1→3 과정에서 흡착제의 온도는 T_1 에서 T_3 로 상승하게

되며 흡착량은 $x_2(=x_3)$ 에서 $x_4(=x_1)$ 으로 감소하게 된다. 발생된 증기는 응축기에서 증발엔탈피에 상응하는 열량을 방출하며 응축한다. T_5 에서의 포화 증기압력에 의해 이상적인 열펌프 Process의 최고 압력이 결정된다.

발생과정이 끝난 후에 용기 A의 흡착제는 냉각되고 용기 B는 저온 열원과 연결이 된다. 용기 A의 냉각에 의해 두 용기내의 압력이 감소한다. 용기 A의 압력이 용기 B의 압력보다 작아지면 용기 B로부터 냉매 증기가 증발하여 A로 흘러간다. 이 경우에 용기 A는 흡착기의 역할을 하고 용기 B는 증발기의 역할을 한다.

흡착과정은 흡착량 x 가 x_2 의 값에 다다르면 종료된다. 이러한 주기적으로 작동하는 흡착식 열펌프는 그 구조와 작동원리가 간단하나 열의 공급과 회수가 단속적으로 일어나는 단점이 있다. 특히 냉방의 경우 발생/응축 과정에서는 냉방을 전혀 수행할 수 없으므로 이를 개선하기 위해서는 그림2.5에서처럼 2개의 장치가 교대로 작동하여야 한다.

그림2.5에 표시된 System에서는 2대의 발생/흡착기가 항상 교대로 발생과 흡수를 행하게 되므로 연속적인 냉방이 가능하다. 그러나 이러한 2대의 흡착식 열펌프 구조는 각 과정마다 열전달 유체의 유로를 바꾸어야 하는 단점이 있고 흡수식 열펌프에서 일반적으로 사용되는 용액 열교환기를 통한 내부 열교환을 실현하는데 어려움이 있다.

이러한 단점을 개선하기 위하여 본 연구에서는 회전 흡착식

열펌프 모듈을 고안하였다. 회전식 모듈에 대해서는 제4장에 상세히 서술하였다.

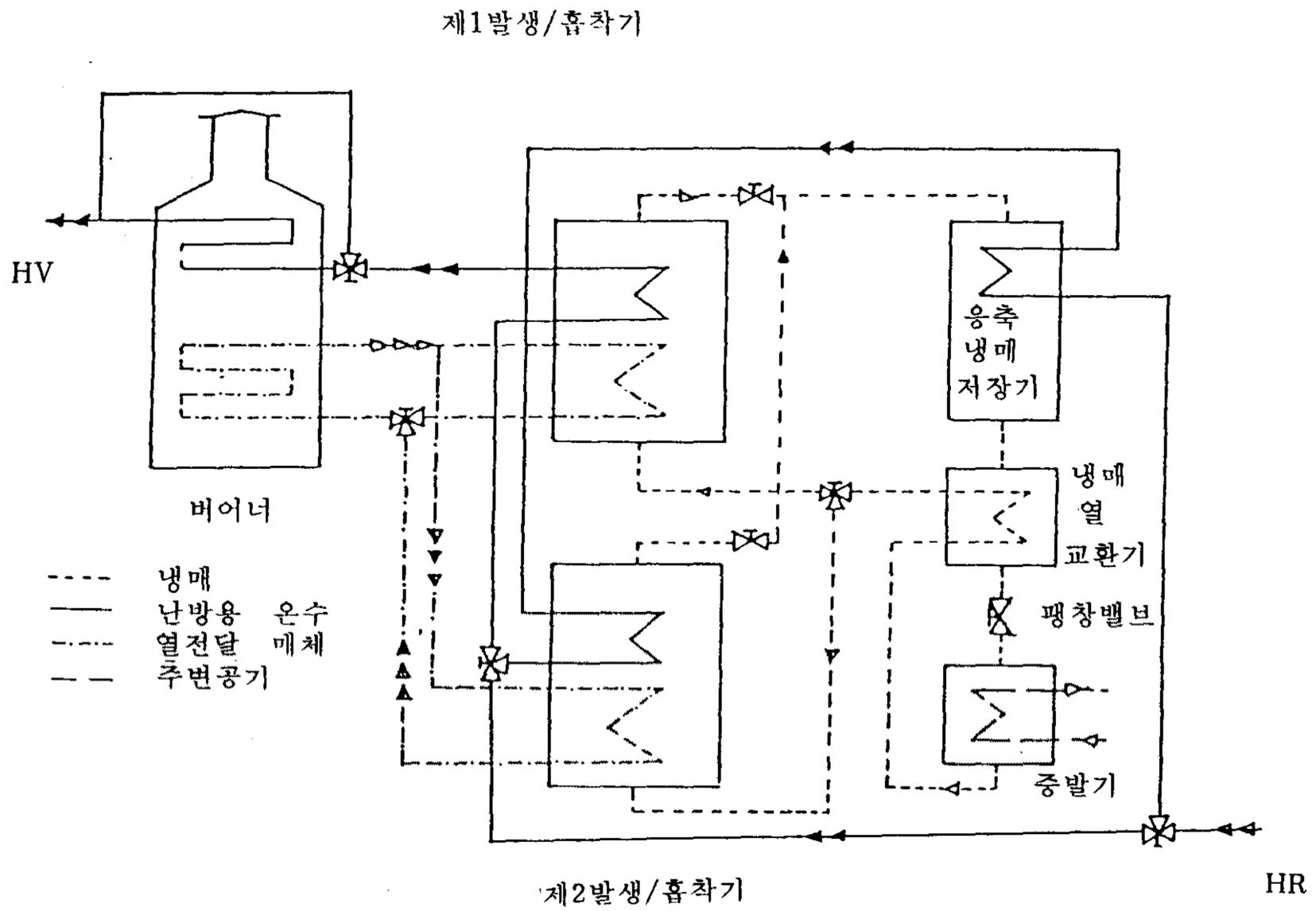


그림 2.5 두대의 발생/흡착기를 가진 흡착식 열펌프

제 3 장 흡착제와 냉매

제 1 절 흡착제와 냉매의 선정 기준

주기적으로 작동하는 열펌프의 개념을 통해 고체 흡착제의 이용이 가능하다.

흡수제에 대한 고체 흡착제의 장점중의 하나는 흡착제와 작동 냉매의 분리가 간단하다는 것이다. 많은 흡수제의 경우 흡수제와 냉매의 분리를 위해 복잡한 장치가 필요하게 되고 이로 인해 열펌프의 성적 계수도 저하된다. 흡착식 열펌프에서는 복잡한 분리과정(Distillation)이 필요 없으므로 장치가 간단하게 된다.

열펌프에 사용되는 흡착제/냉매 조합이 갖추어야 할 이상적인 조건은 다음과 같다.

- 넓은 흡착폭
- 발생/흡착 과정에서 흡착량의 감소를 일으키는 Hysteresis가 없을것
- 큰 증기압 강하
- 고온에서의 안정성
- 작은 비열
- 높은 흡착 속도
- 낮은 인화, 폭발 가능성
- 무독성

- 환경에 무해할 것

흡착제의 가장 중요한 조건중의 하나는 Hysteresis가 없고 흡착폭이 넓어야 한다는 것이다.

이것을 주기적으로 작동하는 열펌프의 원리로 부터 직접적으로 한 주기에서 단위 질량당 흡착할 수 있는 양이 커지는 것을 의미한다. 또한 흡착량이 커지는 것은 열교환량이 커지는 것을 의미하므로 열펌프 시스템이 불필요하게 커지는 것을 방지한다. 그리고 흡착폭이 큰 경우에는 흡착제의 가열, 냉각에 필요한 열량이 감소되어 성적 계수가 증가하게 된다. 흡착폭이 작아서 주기가 너무 짧게 되면 열펌프의 제어에도 문제가 생기게 된다.

또 하나의 중요한 점은 냉매가 흡착될때 증기압 강하가 커야 한다는 것이다. 증기압 강하란 다공성 물질의 흡착에 나타나는 물리적 현상으로 일반적인 응축압력에 훨씬 못 미치는 압력 강하가 일어나는 것을 말한다. 예를 들면 물의 경우 0℃에서 증기압은 6mbar이고 50℃에서는 126mbar이지만 물이 증발하여 50℃의 흡착제에 응축이 될 수 있는 것이다.

이 증기압 강하는 미세 구멍 내에서 액체의 표면이 오목한 형태를 이루는 현상 등으로 설명될 수 있다. 중요한 것은 미세 구멍의 크기와 크기의 분포이다.

흡착이론에 대하여는 다음 장에서 다루겠다.

흡착제의 파괴를 피하기 위해서는 작동 흡착제/냉매 조합의 주기적인 운전이 있어서의 안정성이 요구된다. 만약 흡착제/냉매

조합의 열역학적 특성이 운전중에 저하되면 열펌프의 성적 계수가 감소되고 심한 경우에는 열펌프가 작동을 하지 않을 수도 있다. 흡착제의 안정성은 작동냉매 증기가 존재할 때에는 온도와 증기압에 의해 영향을 받는다.

흡착제/냉매 조합에 대한 나머지 조건들도 역시 고려되어야 한다.

또한 열펌프의 사용 용도와 작동 조건에 따라서도 흡착제와 냉매를 선정하여야 한다. 예를 들면 난방의 경우 사용온도가 50°C 이하이면 사용이 곤란하다.

제 2 절 흡착제/냉매의 종류

흡수제와는 달리 흡착제는 미세구멍의 체적이 제한되어 있으므로 흡착량이 제한된다. 이 절에서는 지금까지 냉동분야에서 알려진 흡착제/냉매 조합에 대해 흡착제 별로 알아보도록 하겠다.

1. 실리카겔

실리카겔은 대개 구형으로 성형된 실리카산 콜로이드이다. 실리카겔은 화학공업에서 여러 종류의 증기를 흡착하는데 많이 사용된다. 미세 구멍의 크기를 변화시키면 실리카겔의 특성을 어느 범위내에서 변화시킬 수 있다. 미세 구멍의 크기가 작아지면 증기압 강하가 커진다.

실리카겔은 단단하지 않으므로 사용함에 따라 열화현상이 심

해진다. 실리카겔은 400°C 이상으로 가열하면 미세구멍구조가 파괴되어 흡착능력을 잃는다.

1939년에 Schubert는 암모니아(NH₃)의 실리카겔에 대한 흡착을 연구하였다. 그 연구 결과에 의하면 암모니아의 작동 압력이 너무 높고 흡착폭이 적어서 실리카겔/암모니아의 조합은 열펌프에 사용되기에 부적합한 것으로 평가된다.

실리카겔/물에 대한 연구는 1950년대에 Altenkirch에 의하여 수행되었고 1970년대에도 비슷한 연구가 있었다. 난방에 적용되는 경우 실리카겔/물도 실리카겔/암모니아와 마찬가지로 흡착폭이 너무 작아 열펌프에 사용되기 곤란하다. 또한 열적 안정성에 있어서도

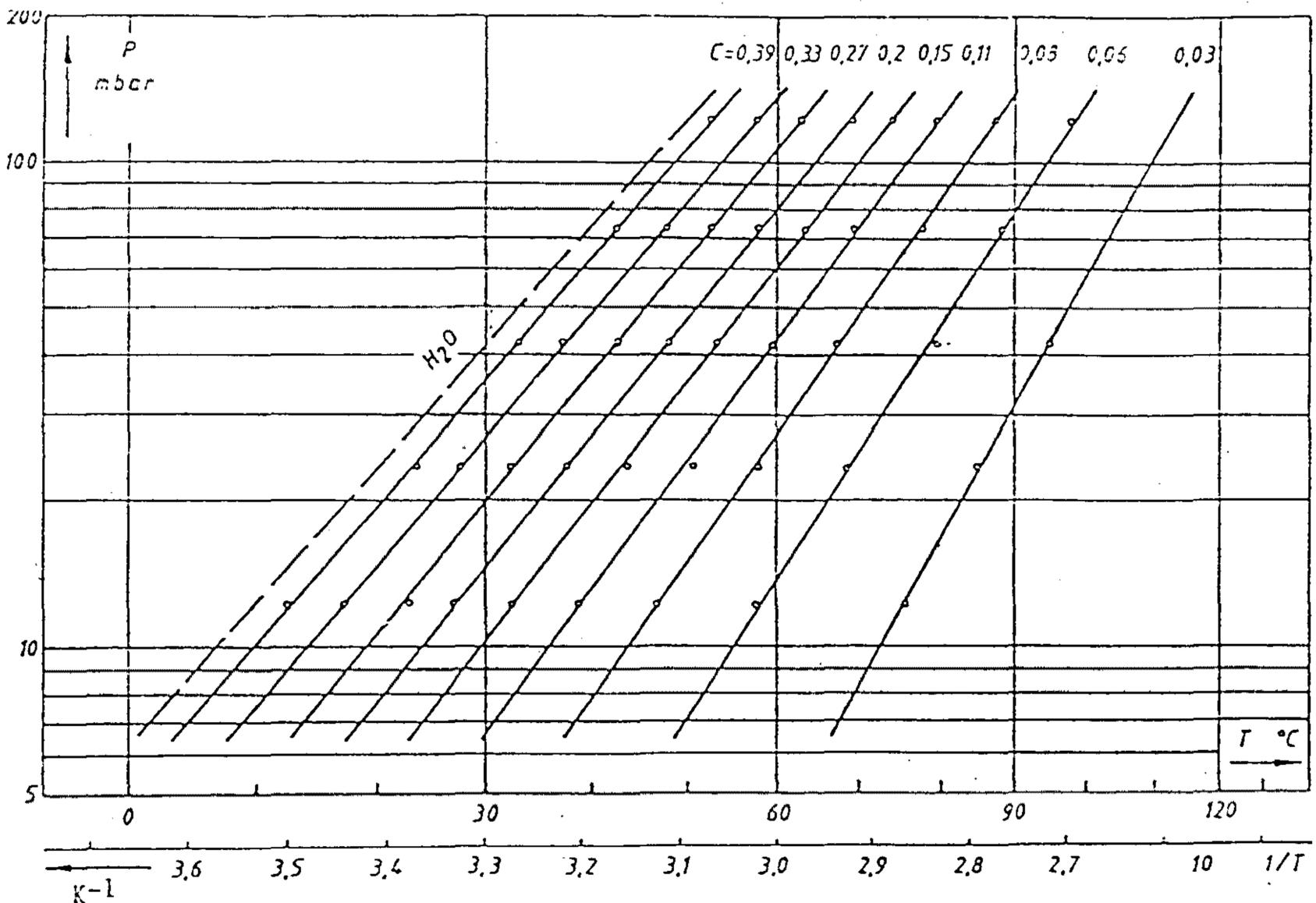


그림 3.1 실리카겔/물의 Log p-1/T

발생온도 100°C에서 100 Cycle이 지난후 흡착능력이 20% 감소한다.

최근에 실리카겔/물을 냉방 System에 적용하려는 시도가 행하여지고 있다. 그림3.1은 Schirmer 등에 의한 실리카겔/물의 $\text{Log } p-1/T$ 선도이다.

Wisconsin 대학에서는 실리카겔/메탄올에 대한 실험을 수행하여 $\text{Log } p-1/T$ 선도를 만들었다. (그림3.2)

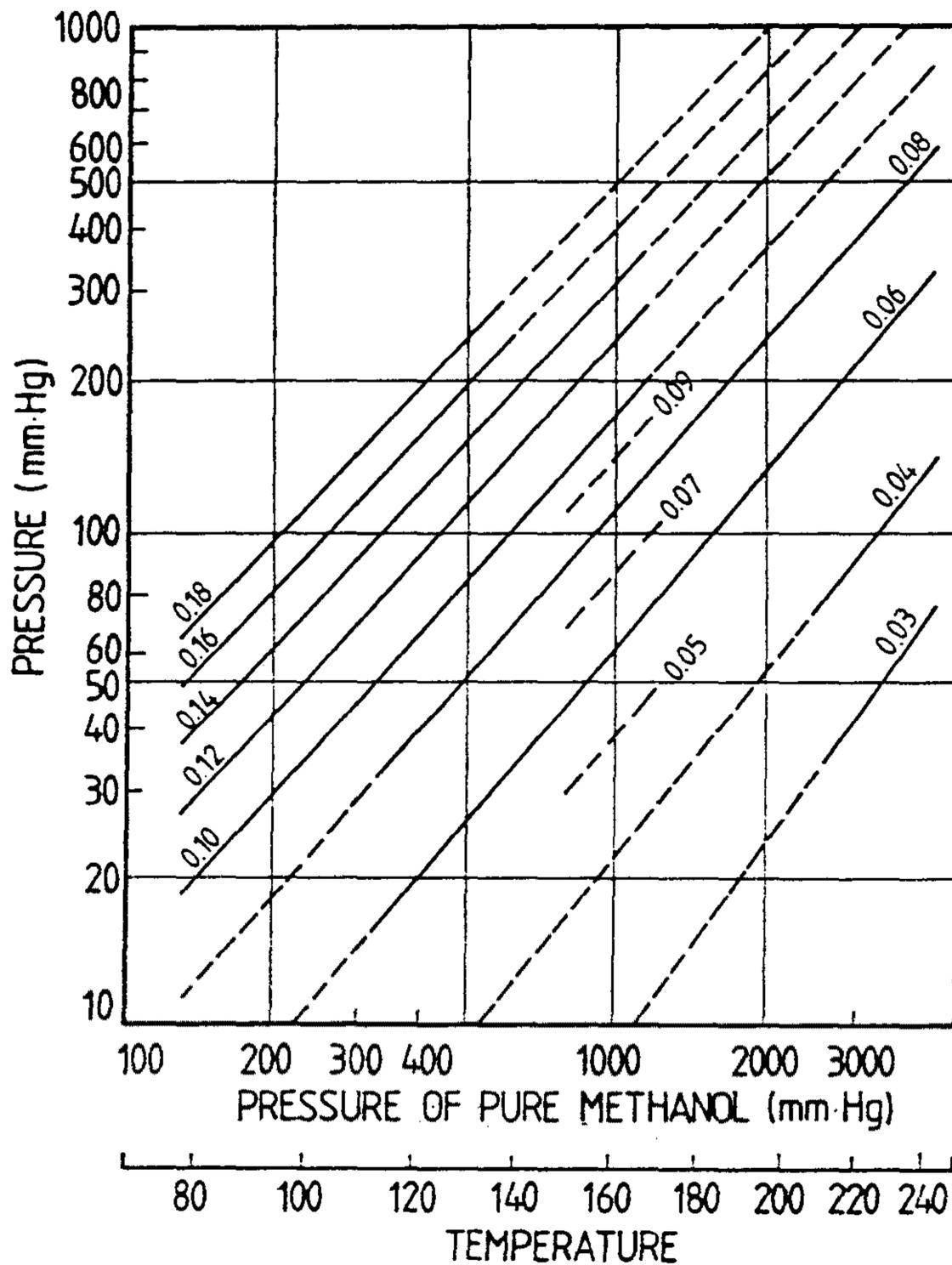


그림 3.2. 실리카겔/메탄올의 $\text{Log } p-1/T$ 선도

실리카겔/메탄올에서도 역시 흡착폭이 작다는 것을 알 수 있다. 또한 발생온도도 메탄올의 안정성 때문에 제한된다.

2. 금속수소화물(Metal-hydride)

Phillips 사에 의해 열과 수소의 결합시스템이 제안되었고 Buchner등은 Hydride 열펌프에 대한 서술을 하였다. 그림3.3에 Hydride 열펌프의 작동 범위가 $\text{Log } p-1/T$ 선도상에 표시되어 있다.

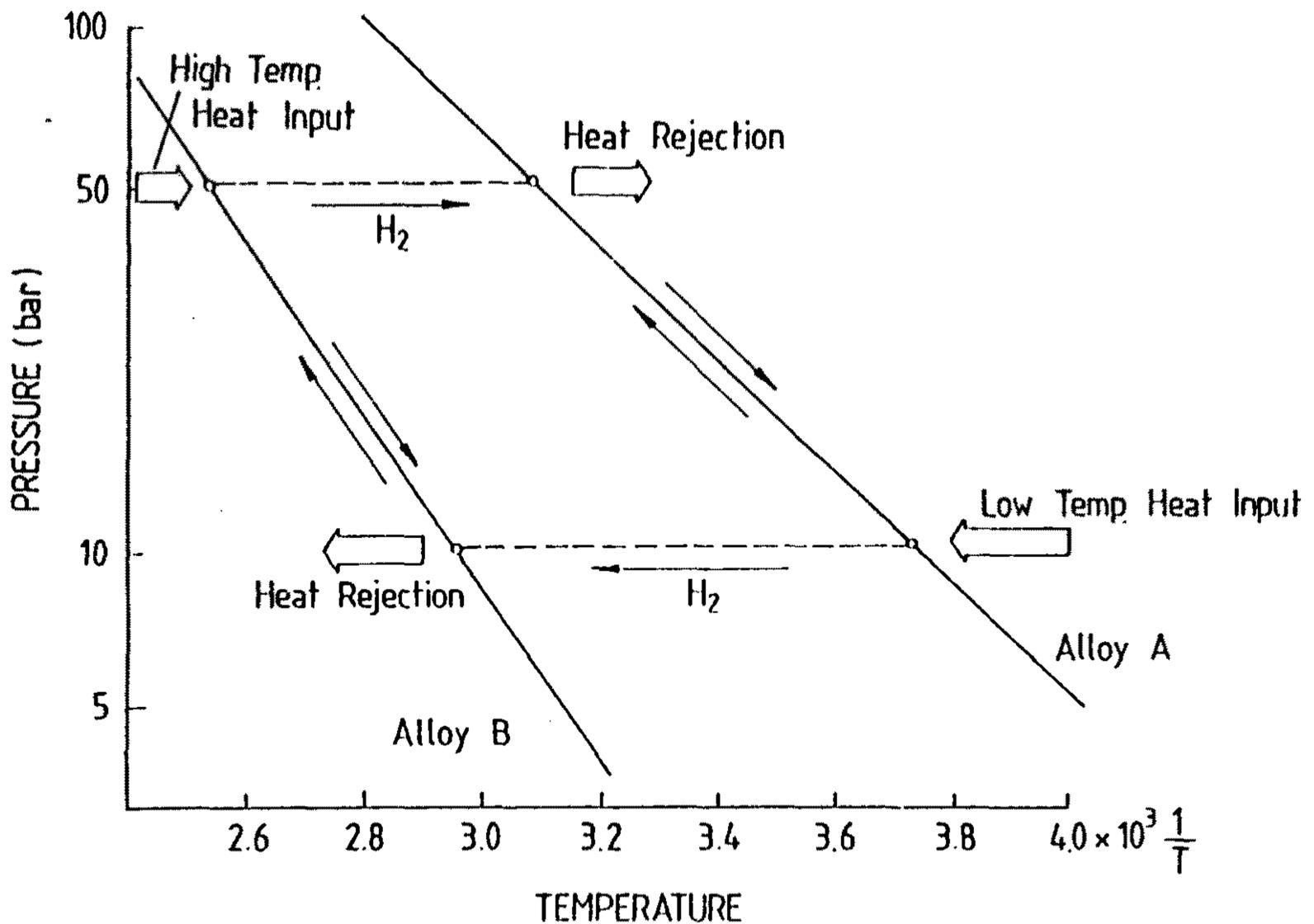


그림 3.3 $\text{Log } p-1/T$ 선도상의 hydride 열펌프 사이클

윗 그림으로 부터 이론적으로 다음과 같은 점을 알 수 있다. 110°C의 발생온도에서 압력은 50 bar 정도이다. 난방에 유리한 점은 0°C 이하의 저온 열원에서 50~60°C로 난방이 가능하다는 것이다. 그러나 실제로 열펌프가 이러한 주어진 조건에 맞게 작동할지는 의문시되고 있다.

Metal Hydride 열펌프에서 큰 단점은 재료가 고가인 점이다. 이 열펌프 Process에는 고가의 두 종류의 합금이 사용되며 또한 고압에서 작동되므로 이에 대한 대책도 필요하게 된다.

그러므로 주택 냉·난방에 있어서의 Metal hydride 열펌프의 사용은 의미가 없다. 이 열펌프는 다른 열펌프에 비해 저온 열원 온도의 감소에 따른 성적 계수 감소가 작으므로 상당한 저온에서의 사용이 의미가 있을 것이다.

3. 활성탄(Activated Carbon)

활성탄은 다공성 고체로서 부분적으로는 분자 크기 정도의 미세 공간을 갖는 구조로 되어있다. 원하는 미세구멍 구조를 얻기 위해서는 적절한 원료와 제조방법을 택하여야 한다. 미세구멍의 구조를 변화시키면 사용되는 냉매에 맞는 특성을 얻을 수 있다. 기체와 액체에 대한 양호한 흡착 특성으로 인하여 활성탄은 화학공업분야, 특히 공기 정화나 물질 재이용등에 널리 사용되고 있다.

활성탄은 또한 물속에 포함된 여러 물질을 흡착할 수 있는 능력이 있어서 식수 공급이나 하수처리등에도 사용된다. 활성탄의 흡착 표면은 매우 넓어서 탄의 종류와 제조 방법에 따라 500~

1400m²/g에 이르며 비열은 0.7kJ/kg·K 정도이다.

활성탄을 사용한 흡착 과정은 1930년대에 냉방 목적으로 사용되었다. 한 연구에 의하면 활성탄/메칠아민(Methylamine)은 증발온도 -10°C, 흡착완료온도 25°C에서 활성탄/메탄올(Methanol)이나 활성탄/암모니아(Ammonia)보다 좋은 성적 계수를 나타냈다. 그외에는 활성탄/메칠아민에 대한 자료는 찾아볼 수 없다.

활성탄/물의 경우에는 낮은 증기압에서의 흡착폭이 매우 작다. 또한 발생/흡착과정에서 Hysteresis가 크므로 활성탄/물은 열펌프에 사용되기에 적합치 않다.

활성탄/암모니아에 대하여는 일찌기 1928년에 Plank가 그 특성을 x-T 선도상에 표시하였다(그림3.4).

이에 따르면 증발온도 0°C(p=4.3 bar), 흡착 완료온도 50°C에서 흡착량 x=15%가 가능하다. 흡착폭을 10%라 가정하면 최대 발생온도는 130°C가 되는데 고온에서는 등압선의 기울기가 감소하므로 경우에 따라 200°C 이상의 온도가 필요할 수도 있다. 200°C 이상에서는 활성탄/암모니아의 안정성에 대하여 믿을 만한 자료가 없다.

만약 암모니아(NH₃)가 질소(N₂)와 수소(H₂)로 분해된다면 작동 압력이 더욱 높아질 것인데 이는 안전관리 측면에서 피해야 할 점이다. 난방의 경우 활성탄/암모니아는 이러한 이유들로 부터 완전히 적합치는 않다고 생각되며 이 흡착제/냉매 조합에 대한 더 이상의 문헌도 찾아보기 힘들다.

냉동 분야에서는 활성탄/암모니아는 좋은 특성을 지녔다고 알

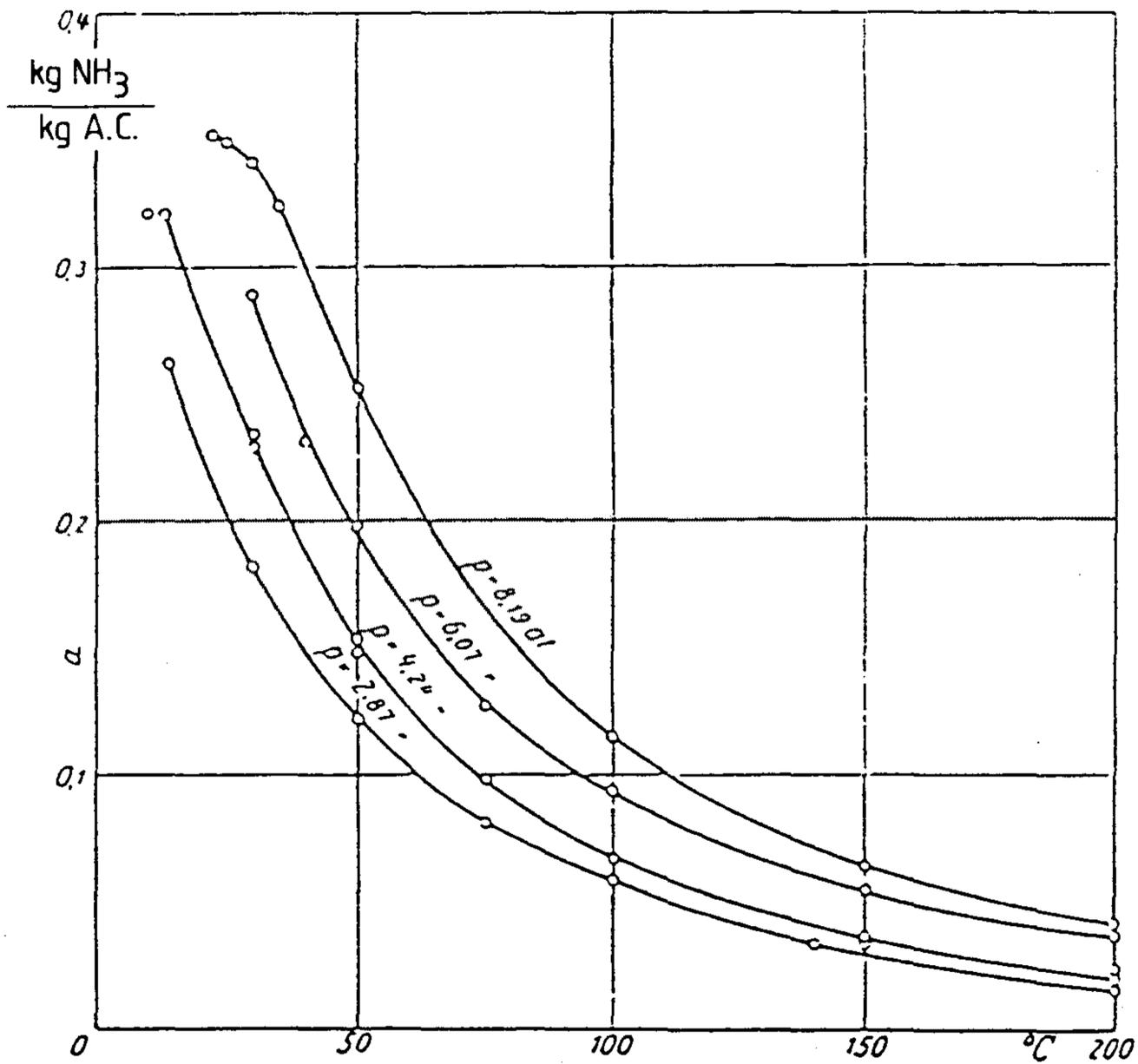


그림 3.4 활성탄/암모니아의 x-T 선도

려져 있다. 그러므로 이 흡착제/냉매 조합에 대한 p-T-x 데이터 등에 관한 연구가 필요할 것이라 생각된다.

현재까지 알려진 바로는 활성탄/암모니아에 대한 안정성, 흡착량, 흡착열등에 대한 자료가 충분하지 않으므로 본 연구에서 선택하기에 어려움이 많다. 활성탄/메탄올에 대한 연구는 Meunier등에 의하여 수행되었는데 주로 난방보다 냉방에 중점을 두어 연구되어 왔다. 이 흡착제/냉매 조합은 150°C 정도까지 안정하다고 가정할때

제한된 범위에서 열펌프에 사용될 수 있다.

그림 3.5에 Douss와 Meunier에 의한 활성탄/메탄올 $\text{Log} p-1/T$ 선도가 표시되어 있다.

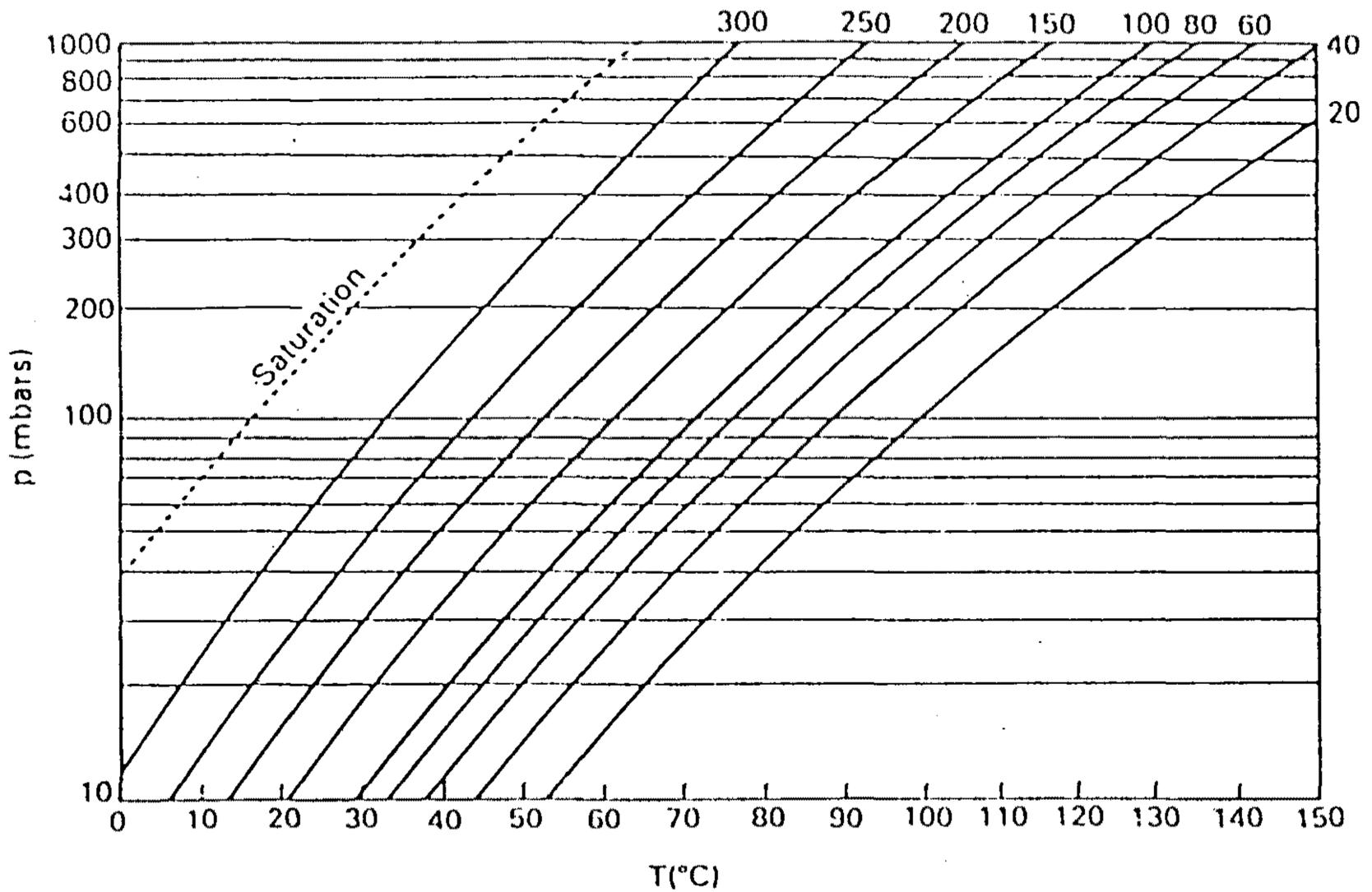


그림 3.5 활성탄/메탄올의 $\text{Log} p-1/T$ 선도

그들의 연구 결과에 의하면 계산과 실험이 몇% 정도의 범위 내에서 서로 잘 일치하며 단지 흡착량이 아주 크거나 작은 범위에서 오차가 크게 나타나는 것으로 알려졌다.

활성탄/메탄올에 대하여는 이외에도 엔탈피-흡착량에 대한 자료도 있으므로 우선 이 흡착제/냉매를 사용한 열펌프에 대해서는

이론적인 연구를 수행할 예정이다.

제올라이트에 대하여는 다음 장에 독립적으로 상세히 서술하겠다.

제 4 장 제올라이트

자연산 제올라이트는 지금으로부터 약200년 전부터 알려져 있었다. 합성제올라이트는 1950년도 중반에 Union Carbide사가 처음으로 생산하였고 그로부터 지금까지 약 150여종의 다양한 제올라이트가 합성되었다.

제올라이트와 함께 쓰이는 냉매에는 메칠아민, 암모니아, 메탄올, 물등이 있다. 이중에 제올라이트/메칠아민은 흡착폭과 승온폭 또는 안정성에 대하여 연구가 되어 있지 않다.

제올라이트/암모니아는 약200°C까지 안정하다는 주장이 있으나 실제 실험에서 확인된 범위는 온도 120°C, 압력 8 bar까지이다. 암모니아를 냉매로 사용할 때에는 활성탄/암모니아의 경우처럼 높은 증기압이 문제가 된다. 만족스러운 흡착량을 얻기 위해서는 21 bar 정도의 응축 압력에서 흡착제의 안정성이 위험한 온도까지 가열해야 된다.

제올라이트/메탄올은 Aittomäki와 Härkonen에 의해 연구되었고 Log $p-1/T$ 선도가 그림4.1에 표시되어 있다.

제올라이트/메탄올에 있어서의 문제는 안정성이다. 메탄올 자체가 150°C를 넘어서면 안정성이 의심스럽고 Meunier등은 심지어 제올라이트/메탄올의 안정성 범위를 100°C이하라고 주장하였다. 이것이 사실일 경우 제올라이트/메탄올은 흡착폭이 너무 작아져 열펌프에의 사용이 어려워진다.

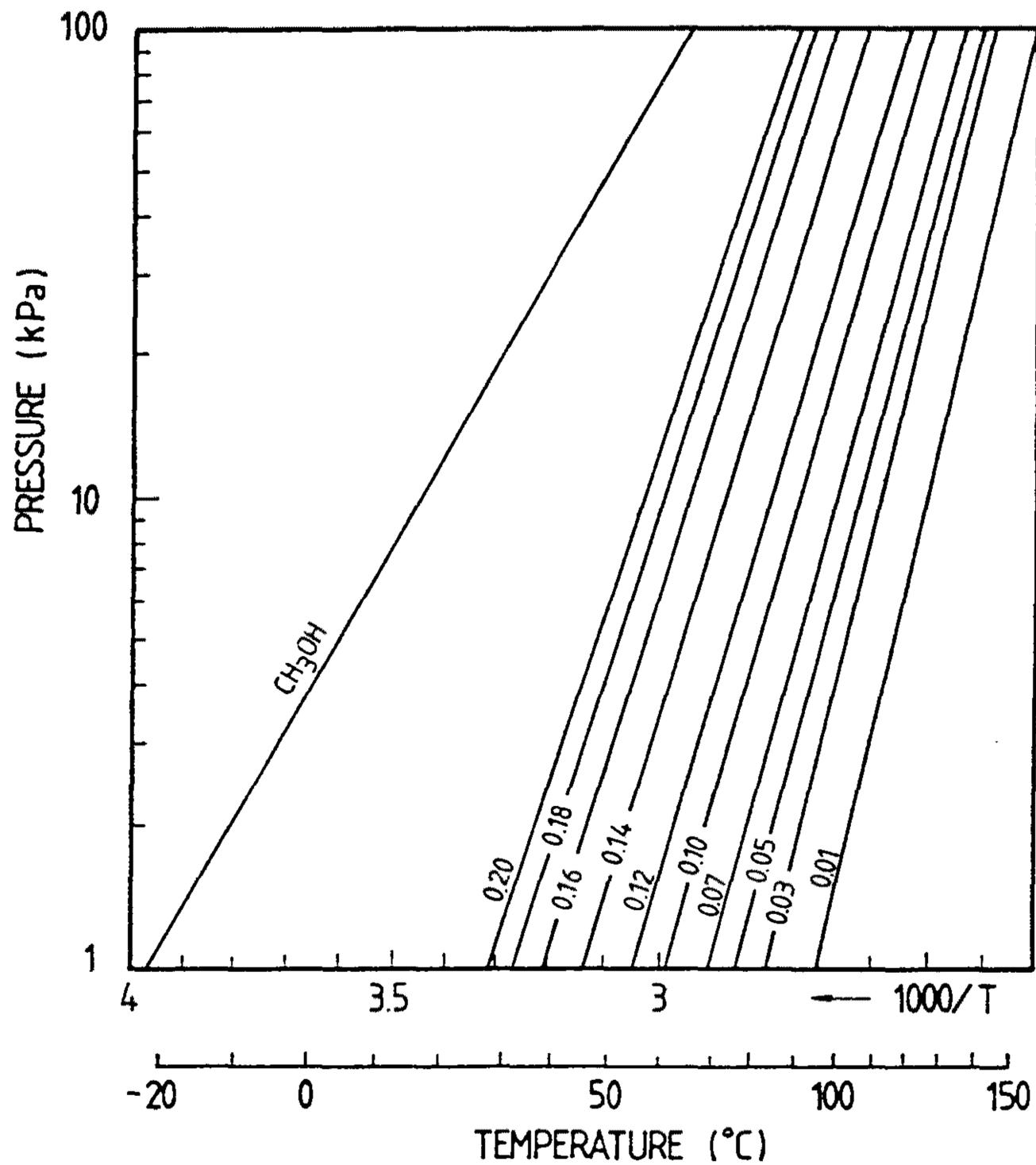


그림 4.1 제올라이트/메탄올의 $\text{Log} p - 1/T$ 선도

이러한 이유에서 본 연구에서는 지금까지의 여러 연구에서 가장 이상적인 조합으로 생각되는 물을 냉매로 택하였다.

이 장에서는 제올라이트의 구조와 생산공정에 대하여 조사하였고 열펌프에서 중요한 열역학적 특성과 흡착이론을 중점을 두어 다루겠다.

제 1 절 일반적 특성, 구조 및 제조방법

1. 일반적 특성

제올라이트는 자연적으로나 인공적으로 형성된 결정형 금속-알루미늄-실리케이트로서 일정한 크기의 공간격자구조를 갖는데 그 속에 결정상태의 물이 들어있다. 이 물이 제거되면 제올라이트는 활성화 되어 기체나 액체를 가역적으로 흡착할 수 있게 된다.

자연산 제올라이트에 대한 연구에 대해서는 Munson과 Sheppard가 요약을 하였고 그것들의 산출, 특성 및 응용에 대해서는 Mumpton의 연구를 참조할 수 있다.

자연산 제올라이트는 순도가 높지 않아 합성 제올라이트가 사용되는 기술적인 응용분야에는 쓰이지 못하고 몇몇 다른분야에만 제한되어 사용된다. 일반적으로 사용되는 합성 제올라이트가 유형별로 표4.1에 표시되어 있다.

표 4.1 합성 제올라이트의 종류

유형	양이온종류	미세구멍부피(cm^3/g)	미세구멍직경(\AA)
A	Na, K, Ca	Na-A, 0.29	4.1
X	Na, Ca, Ba	Na-X, 0.36	7.4
Y	Na, Ca, NH_4	0.36	7.4
L	K, NH_4	NH_4 -L 0.21	
Omega	H, Na	0.2	
Zeolon, Mordenit	H, Na		6.7×7.0
F	K		
ZSM-5	여러종류		
W	K		약 6

위 제올라이트중 F,W와 ZSM-5형은 단지 촉매로서만 사용되며 나머지도 역시 촉매로 많이 사용된다.

A,X와 Y형 제올라이트는 최근들어 흡착과정에 많이 사용되고 있다. A형 제올라이트중 양이온으로 Na를 갖는 종류는 세계적으로 널리 세제공업에서 연화제로 사용되고 있다.

제올라이트 내에서 흡착 현상은 다음과 같은 특성이 있다.

1. $800\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 의 넓은 흡착 표면
2. 강력한 정전 견인력에 의한 높은 결합에너지
3. 일정한 크기의 직경을 가진 흡착 미세 구멍

이러한 특징 때문에 제올라이트는 건조, 세정 및 분리공정에서 대단히 유용하게 사용된다. Normal파라핀으로 부터 Iso파라핀을 분리해내는 특성으로 인하여 제올라이트는 Molecular Sieve라 불리기도 한다.

제올라이트는 또한 다른 특성과 함께 새로운 촉매로서 사용되는데 특히 Cracking이나 Hydroconversion등에 적합하다.

이온 교환용에 쓰이는 제올라이트는 산성도에 민감하여 사용에 제한이 있으나 Na-A형의 경우 생산량의 대부분이 이 분야에 쓰이고 있다.

2. 구조

Breck는 제올라이트를 7종류로 나누었는데 모든 유형의 제올라이트는 $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot uSiO_2 \cdot vH_2O$ 로 표시할 수 있다. 여기에서 M은

n가를 가지는 양이온을 나타내며 u는 SiO₂의 Al₂O₃에 대한 비율을 나타내는데 u>1.5이다.

v는 결정 상태의 물분자수를 나타낸다. 결정구조는 흡착식 열펌프에 사용되는 A형과 X형에 대하여만 언급하겠다.

이 유형의 제올라이트의 기본 단위는 4개의 산소 음이온과 그 중심에 위치한 작은 Al이나 Si양이온으로 구성되어 있는 정사면체이다(그림4.2).

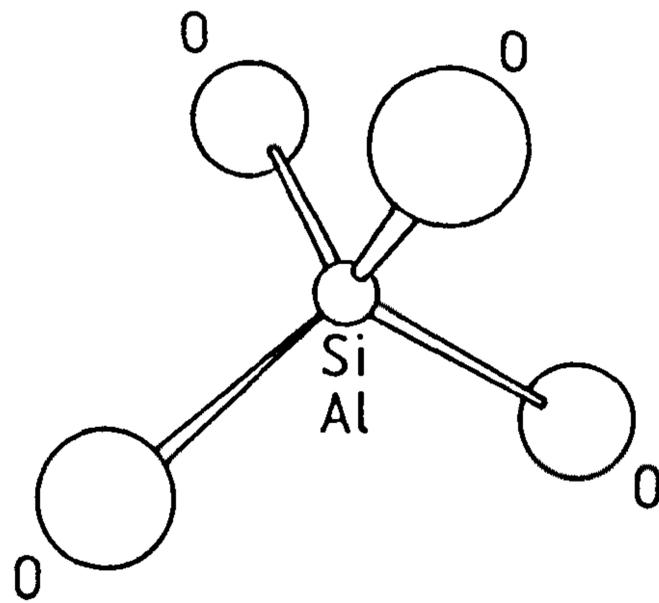


그림 4.2 제올라이트의 Si/Al-정사면체 구조

이 기본 단위들은 산소 원자이온에 의해 서로 연결되어 있다 즉 각각의 산소이온들은 이웃의 정사면체에 속하게 된다. 이러한 방법에 의해 7가지의 다른 일정한 공간 형태를 가진 격자가 형성된다.

그림 4.3에 제올라이트 A와 X형에 대한 격자 구조가 표시되어 있다.

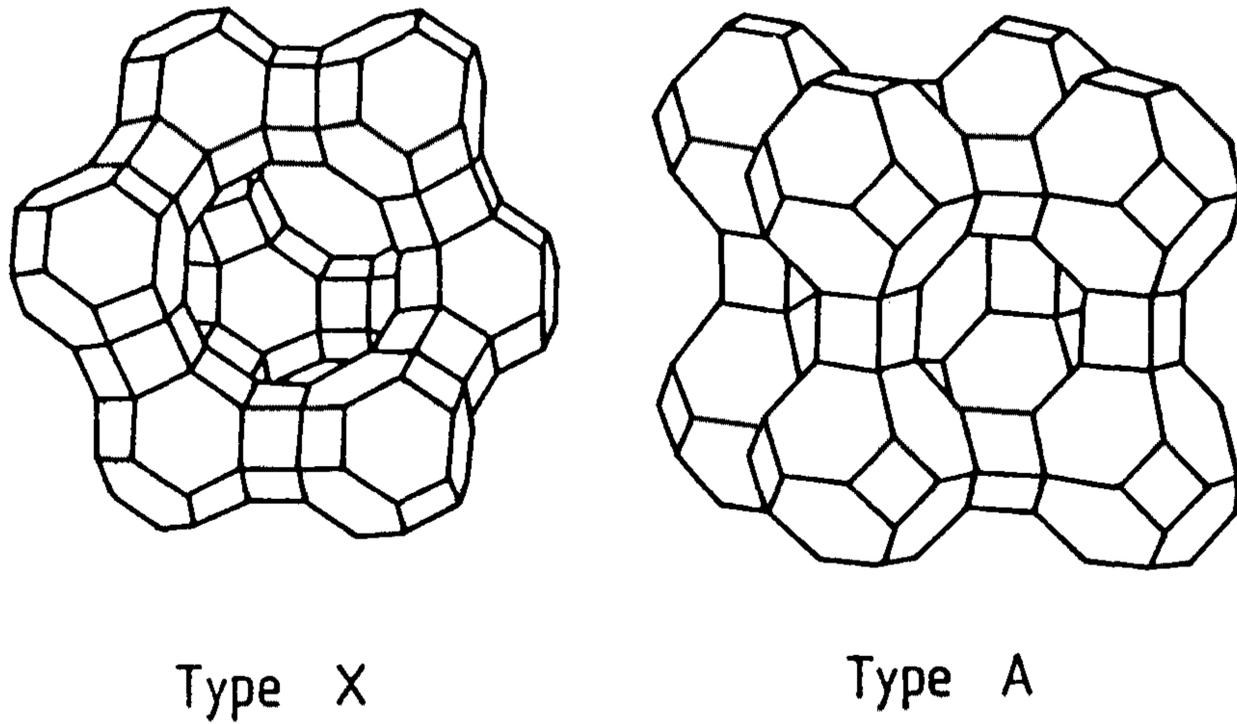
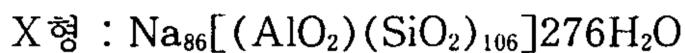
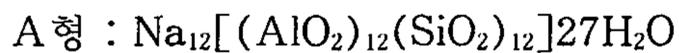


그림 4.3 제올라이트 A형과 X형의 구조

그림의 모서리에 위치한 것이 Al이나 Si양이온이고 연결부분은 산소원자를 나타낸다.

A형의 제올라이트의 경우 격자구조는 사각형이고 X형의 경우는 육각형이다. 격자사이의 공간은 X형이 A형보다 크지만 전체적으로 본 미세구멍의 체적은 차이가 거의 없다(표4.1 참조).

기본 단위에 대한 화학식은



으로 표시된다.

Al과 Si이온은 격자내에서 동가가 아니므로 전하의 균형을 위해서는 Al이온 한개당 부수적으로 금속양이온이 결정 격자내에

위치하여야 한다. 양이온은 주로 격자공간내에 위치하지만 때로는 미세구멍 입구근처에 위치하는 경우도 있다. 본래에 존재하던 Na이온이 크거나 작은 다른 이온과 교환되는 경우에는 미세구멍의 크기가 바뀌어 특정한 분리 효과를 나타내게 된다. Al원자의 Si원자에 대한 비율도 바뀔 수 있는데 X형의 경우 $u=Si_2O/Al_2O_3$ 의 비율이 2.5가 넘게 되면 Y형으로 된다.

3. 제조방법

합성제올라이트의 제조는 1950년대 중반에 미국에서 성공하였으며, 현재 각 생산업체의 생산방법과 원료는 다양하다.

예를 들면 Hydrothermal Reactor내에서 자연산 제올라이트를 A형 제올라이트로 변환시키는 방법도 있다. 대규모 제조법으로는 A형의 경우에 원료인 나트륨 실리케이트, 진흙, 가성소다를 일정 비율로 균일하게 혼합하여 엄격한 조건하에서 결정화 탱크 내에서 수시간에 걸쳐 결정화시킨다. 이어서 이 결정 혼합물은 여과와 세정과정을 거친다.

만약 다른 양이온을 투입할 경우에는 이온 교환 탱크내에서 특정온도에서 금속 염화물로 처리한 후 다시 세정하고 여과한다. 보통 사용되는 알갱이 형태의 제올라이트를 제조하기 위해서는 0.1~25 μ m의 크기를 갖는 결정 혼합물에 결합제(점토, 고령토등)를 섞어 압출기에서 작은 봉의 형태로 압출한 후 약간 건조시켜 회전로에서 구워낸다.

A형 이외의 다른 유형의 제올라이트 제조 방법도 이와 유

사한데 원료 물질과 공정의 진행에 대한 요구 조건이 더 특수하다. 예를 들면 X형의 경우 결정화에 필요한 시간이 A형보다 단연 오래 소요된다.

결합제의 선택은 주로 사용 목적에 달려있고 결합제의 양은 대개 최종 제품의 10~25% 정도이다. 결합제가 없이 알갱이 형태의 제올라이트를 제조할 수도 있는데 Bayer사의 경우 첨가한 결합제를 나중에 A형 제올라이트로 변환시키는 방법을 사용한다.

또한 고온 고압을 가하여 분말 상태를 정제 형태로 만드는 방법도 사용된다. Breck는 5%의 Al분말을 결합제로 사용하여 제올라이트의 열 전도율을 향상시키는 방법에 대한 특허를 획득하기도 하였다.

4. 이온교환

모든 제올라이트는 양 이온을 교환하는 특성을 갖기 때문에 이 방법에 의해 각각의 제올라이트에 Potassium(K) 원자를 교환시키면 미세 구멍의 크기가 약 4\AA 에서 3\AA 으로 변화한다. 이와 반대로 2가인 Calcium(Ca)이온을 교환시키면 미세 구멍의 크기는 5\AA 정도로 증가한다.

이러한 방법에 의해 A형 제올라이트는 각각 3\AA , 4\AA 또는 5\AA 에 해당하는 분자들을 걸러내는 체(Molecular Sieve)를 형성한다.

또한 이온 교환은 제올라이트의 흡착력의 강도와 선택력, 촉매작용, 열적 안정성과 흡착 능력에 영향을 미친다.

제 2 절 흡착이론 모델

제올라이트 내에서의 특수한 흡착 현상은 활성탄이나 실리카 겔등의 다공성 물질에 대한 흡착 이론으로써는 서술할 수 없다. 제올라이트의 경우 이론적인 모델은 미세구멍의 표면 뿐만 아니라 미세구멍 전체 공간을 고려하여야 한다.

1. 표면흡착

Niebergall과 Sprengel은 고체 흡착 물질의 냉동기에서의 이용 가능성을 상세히 조사하였다. 그들은 고체상태 흡착제의 흡착 특성을 용해도 특성과 비슷하게 해석하였다.

그들의 연구 결과로 부터

1. 흡착 능력은 미세 구멍의 내부 표면적에 비례하며
2. 온도차는 미세구멍 직경에 반비례한다.

는 것이 밝혀졌다.

이는 결정구조의 미세구멍 크기가 작아질수록 증기압 강하가 커진다는 것을 나타낸다.

다공성 흡착제는 보통 단일한 미세구멍 직경을 가지지 않고 미세구멍의 크기는 각각 흡착제에 따라 특성적인 분포를 나타낸다. 각각 다른 미세구멍의 크기에 따라 각각 다른 흡착 현상이 나타나는데 Dubbin에 따르면 흡착제의 미세구멍은 다음 세 등급으로 나눌 수 있다.

가. Macro-pore

이 미세구멍은 유효 직경이 1000\AA 이상이며 내부 흡착면은 $0.5\sim 2\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 일반적인 평형측정 실험 장치로는 Macro-pore에서의 증기압 강하 현상은 거의 측정하기 불가능하다. Macro-pore는 이러한 이유에서 단지 흡착되는 분자들을 더 작은 미세구멍으로 이동시키는 역할만을 한다.

나. 모세구멍 (Capillar-pore)

모세 구멍의 직경은 $15\sim 1000\text{\AA}$ 이며 내부 흡착면은 $10\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 정도이다. 이 내부 표면에 모세 응축 현상이 일어난다. 이 흡착과정에는 Sprengel에 의하면 두가지 결합 형태가 복합적으로 작용하는데 하나는 순수 흡착과 삼투현상의 중간 형태인 결합 형태이고 다른 하나는 모세 응축 현상이다. 모세구멍 직경과 내부 흡착면의 크기만으로는 충분한 선정조건이 되지 못하므로 주어진 경우마다 각각의 측정이 필요하다.

다. Micro-pore

미세구멍이 직경 15\AA 이하일때 이를 Micro-pore라 부른다. 이 구멍들은 흡착되는 분자의 크기와 비슷한 정도의 크기이다. 모세구멍에 적용되는 다층 흡착이론은 이 경우에는 기하학적인 이유만으로도 성립될 수 없다. Micro-pore에서의 흡착현상은 위에 서술한 두 경우에서와 완전히 다른 형태로 나타나므로 이에 대한 독자적인 이론이 성립 되어야 한다.

2. 제올라이트 내에서의 흡착

제올라이트의 분리능력은 흡착되는 분자의 극성(Polarity)과 미세구멍의 대전(Charging)상태에 달려있다. 구멍을 통하여 격자 내부로 들어온 여러 분자들 중에서 강한 극성분자만이 결정내에 머무르게 된다. 매우 강력한 흡착력은 대부분 금속 이온에 의한 것인데 금속 이온은 결정격자내에서 강력한 양전하의 중심을 이룬다.

분자의 Dipole Moment가 클수록 이 분자는 강력하게 끌려서 흡착이 된다. 또한 강력하게 집중된 양전하의 영향을 받아 분자들의 Dipole Moment가 유도 되기도 한다. 그렇게 때문에 극성을 띠 수 있는 분자들이 그렇지 않은 분자보다 강력하게 흡착이 된다. 이러한 이유에서 물분자의 흡착력은 무척 강력하다.

Dubbin은 제올라이트의 양이온과 흡착분자간의 상호작용을 양이온의 대전(Charging)과 위치의 함수로 표시하여 흡착현상을 수학적으로 해석하려고 시도하였다. 그는 그전의 연구에서와는 달리 표면 효과를 고려한 것이 아니라 체적에 의한 효과를 연구대상으로 삼았다. 그의 해석결과는 양이온과 흡착분자간의 상호작용이 알려져 있는 경우에는 실험과 일치한다.

열펌프와 관련하여서 이는 제올라이트의 미세구멍의 크기 뿐만 아니라 그 안의 양이온의 종류와 위치가 중요하다는 것을 의미하므로 흡착량과 온도상승은 양이온에 의해 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

양이온 상호 작용을 결정할때에는 흡착되는 분자 하나당의 양이온 수도 흡착량에 영향을 미치게 된다. Al원자 하나당 1가의

양이온이 하나씩 존재하므로 Si함유량이 증가함에 따라 흡착 분자당 양이온이 줄게 된다. 그러므로 Si의 함유량이 많은 제올라이트에서는 양이온의 영향이 적다. 가장 높은 양이온 함량은 제올라이트 A형에서 나타난다. X형은 Y형으로 변해가면서 Al함량이 감소하므로 이 경우에 결합에너지의 감소를 예상할 수 있다.

A형과 X형, Y형 제올라이트는 공통적으로 동아리형 격자 구조를 가지고 있으며 미세공간으로의 입구는 대부분의 분자들에게 너무 작다.

미세공간의 전체체적은 A형 제올라이트가 X형보다 작다. A형의 X형에 대한 미세공간 전체체적비는 0.863인데 최대 흡착량의 비는 모든 분자들에 대해 0.86의 값을 갖는다. 그러므로 포화 상태에서는 미세공간이 완전히 채워지는 것을 알 수 있다. 흡착되어지는 분자의 밀도는 액상에서와 같다. 이온 교환에 의해 양이온의 체적 수효를 변화시키면 이 체적 변화는 흡착되는 양의 변화로 보상된다.

A형 제올라이트의 경우 양이온을 Potassium(K)으로 교환 시키면 Calcium(Ca)으로 교환했을 때보다 결정수가 적게 된다(표4.2 참조). 물이 제거 되었을 때에는 격자 상수는 단 0.02\AA 즉 0.1%정도 감소한다

표 4.2 A형 제올라이트의 이온 교환 효과

유 형	격자상수(\AA)	포화상태에서의 밀도(g/cm^3)	H ₂ O
Na ₁₂ -A	12.32	1.99	27
K ₁₂ -A	12.31	2.08	24
Na ₁₂ Mg ₄ -A	12.29	2.04	-
Ca ₆ -A	12.26	2.05	30

제 3 절 열역학적 특성과 열 및 물질 전달 특성

1. Log $p-1/T$ 선도와 $h-x$ 선도

Mayer-Laxhuber는 제올라이트/물에 대한 광범위한 연구를 수행하였다. 그는 실험에 의하여 제올라이트(13X)/물과 제올라이트(MgA)/물의 Log $p-1/T$ 선도를 만들었다(그림4.4, 그림4.5). Rothmeyer는 이 결과에 근거하여 이들 흡착제/냉매 조합에 대한 $h-x$ 선도를 계산하였다(그림4.6, 그림4.7).

열펌프로 사용시 응축온도 50°C , 증발온도 0°C 일때 흡착량이 22%까지 도달 할 수 있다는 것을 알 수 있다. 그러나 측정 범위 이외의 선을 Extrapolation에 의한 것이기 때문에 30%정도의 오차가 나타날 수도 있다고 Mayer-Laxhuber는 보고하고 있다. 발생온도를 200°C 로 가정하면 흡착폭은 MgA형의 경우, 14%, 13X의 경우 12%이다.

냉방시에는 응축온도 35°C , 증발온도 5°C , 발생온도 200°C 에서 흡착폭은 약 17%가 된다. (13X의 경우)

Mayer-laxhuber에 의하면 MgA형이 열펌프(난방)의 흡착제로는 가장 우수한 것으로 생각된다. 13X형의 경우 지금까지 냉방용으로 연구된 적이 있다.

2. 열정 안정성

열펌프에 사용되는 제올라이트는 온도 변화가 심한 주기(Cycle)를 반복하여 견뎌내야 한다. 열펌프 운전시 발생 종료 온

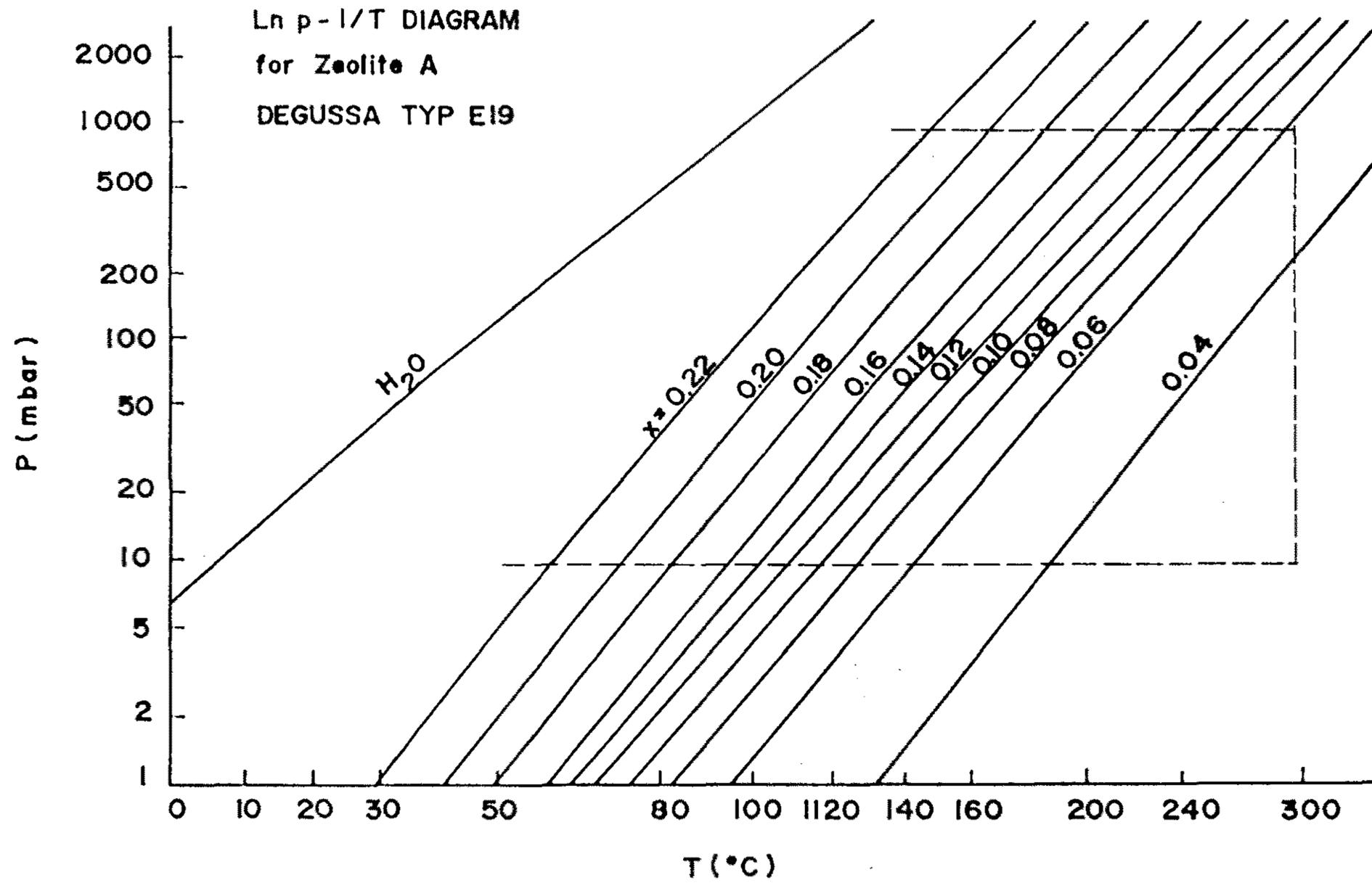


그림 4.4 제올라이트 MgA/물의 $\text{Log } p-1/T$ 선도

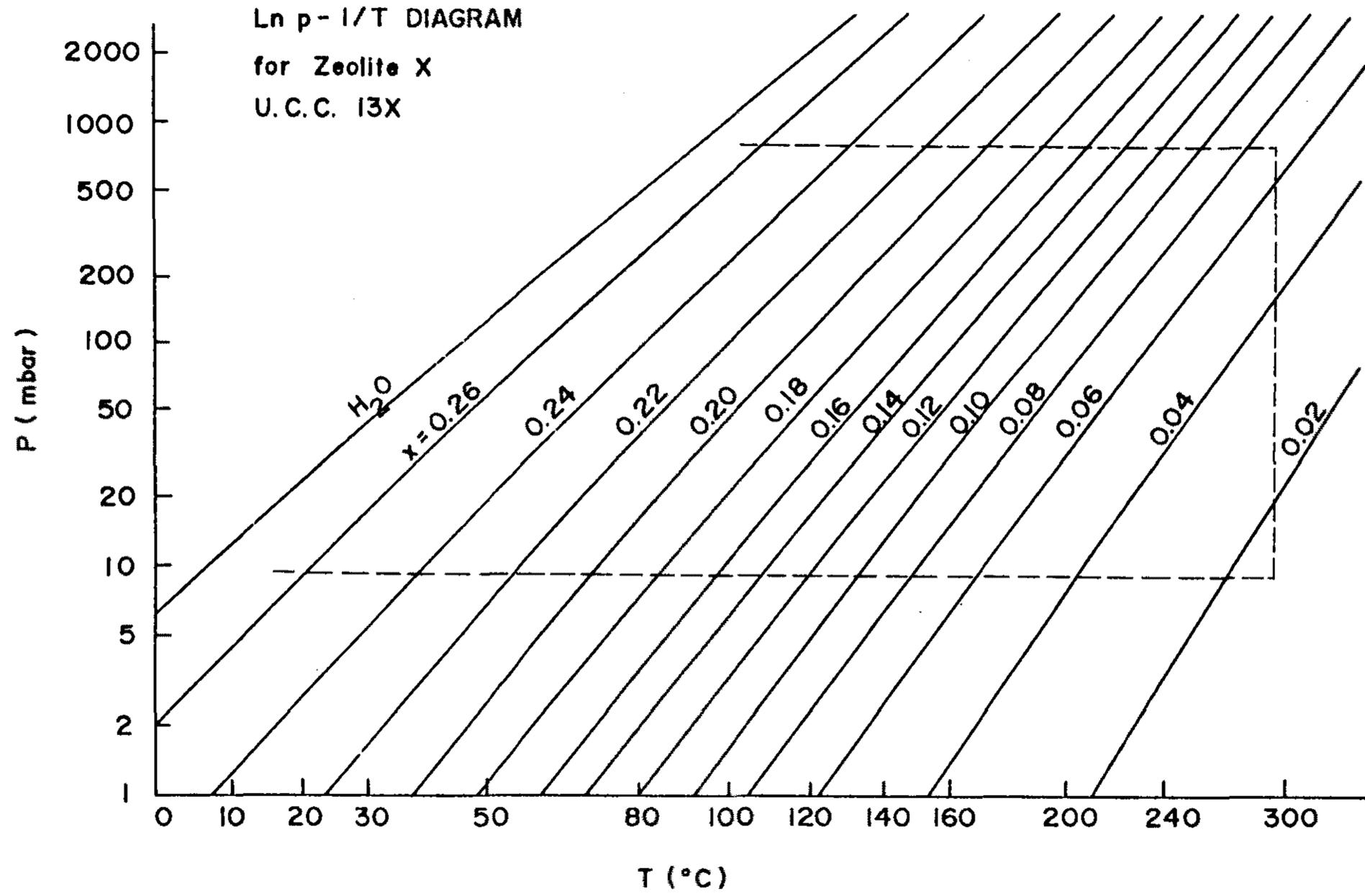


그림 4.5 제올라이트 13X/물의 Log p-1/T 선도

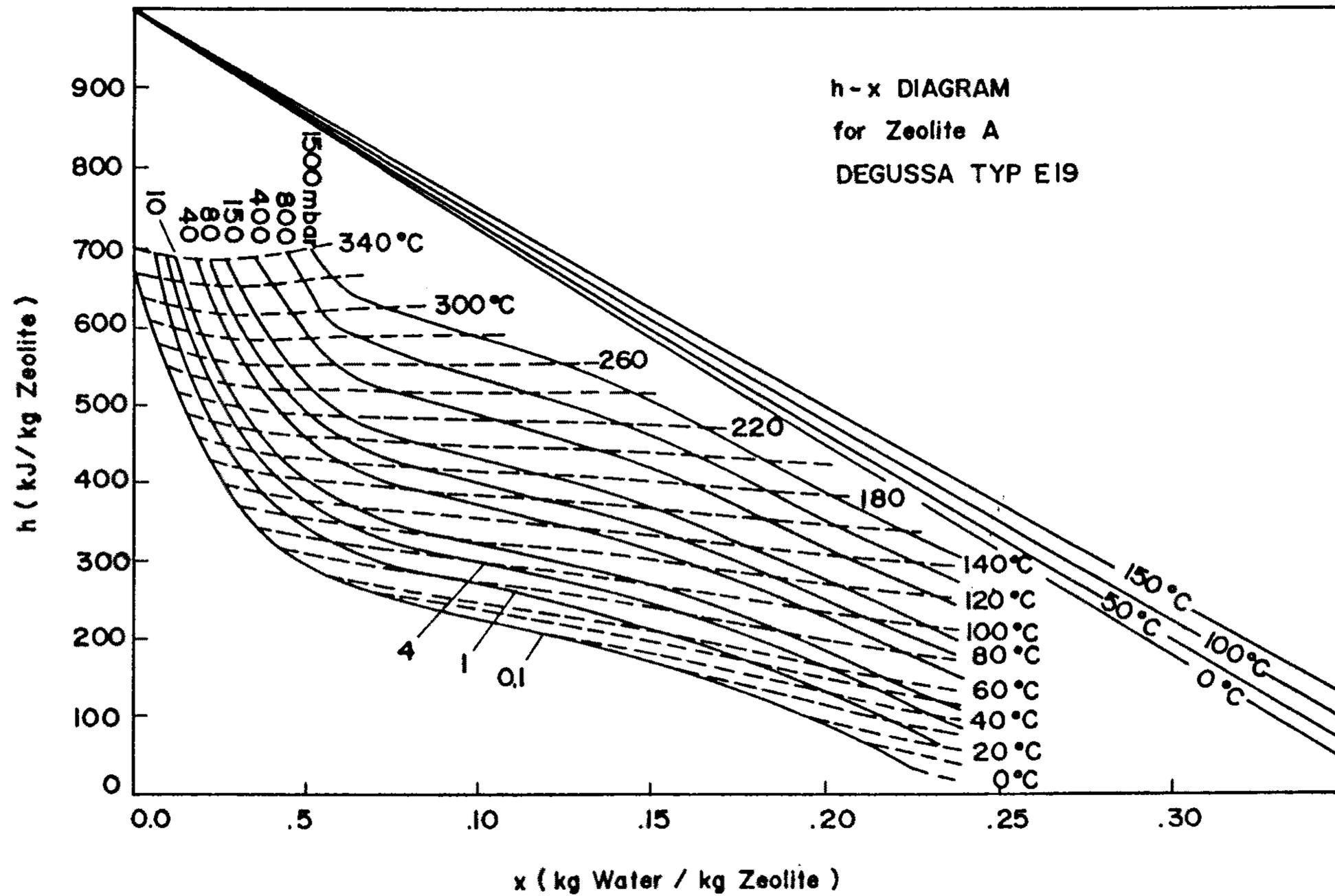


그림 4.6 제올라이트 MgA/물의 h-x 선도

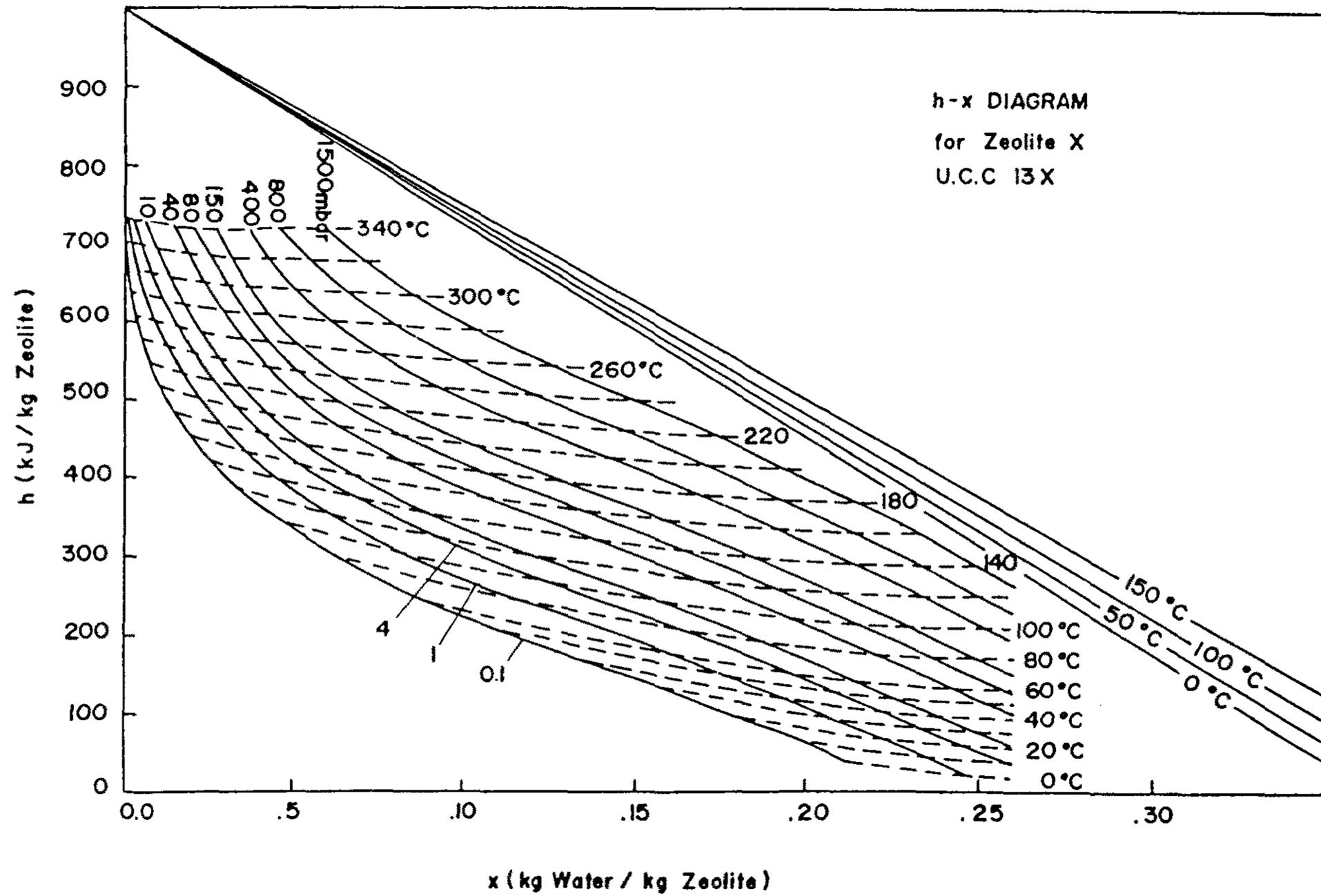


그림 4.7 제올라이트 13X/물의 h-x 선도

도는 300°C를 초과하는 경우도 있다.

실리카겔은 처음 100Cycle 후에 흡착 능력이 20% 감소하고 그 후의 400 Cycle에 대해서 10%가 더 감소된다는 것이 알려져 있는데 이 경우에 발생온도는 150°C에 불과하였다. 더 높은 발생 온도에서는 흡착 능력의 저하가 더욱 심하여져 400°C의 발생 온도에서는 단 한번의 Cycle 후에 흡착 능력이 파괴되어 버린다.

건조상태의 제올라이트는 공기중에서 500~600°C 정도까지 파괴됨이 없이 가열할 수 있다. 더 높은 온도에서는 제올라이트는 유형에 따라 비가역적으로 극도로 작은 격자 공간을 가지는 제올라이트나 유리와 같은 무정형 물질로 변한다.

이 변화 온도는 제올라이트의 격자 유형과 양이온 종류에 따라 결정된다. Piguzova는 4Å, 5Å형과 13X형 제올라이트의 안정성에 대해 연구하였다. 연구 결과로 3종류의 제올라이트가 수증기가 없는 경우에는 모두 600°C까지 안정하며 그 이상의 온도에서는 4Å가 다른 두 종류보다 빨리 파괴 된다는 것이 나타났다.

제올라이트 격자구조의 파괴에 대한 증명으로서 수증기의 흡착능력이 시험되었는데 이것은 뢰트겐(Röntgen)구조 조사 방법보다 중요하다.

이상의 결과로부터 제올라이트는 열 펌프 사용 온도 범위에서 안정하다고 생각하기 쉬우나 주변의 수증기 분압이 높으면 안정성은 급도로 감소한다.

가. 수증기 존재하의 X형과 Y형의 제올라이트의 안정성

Na-X형의 제올라이트를 수증기와 함께 350°C로 8시간 유지하면 흡착능력은 35.6질량%에서 5.3질량%로 감소한다.

Na-양이온을 양성자로 교환하면 같은 조건하에서 흡착 능력은 단지 30.4질량%로 감소한다. K나 Ca양이온으로 교환했을 때에는 안정성은 아주 조금 증가하며 Ce양이온으로 교환하면 흡착능력의 감소가 21%에 그친다. 거의 모든 제올라이트는 수증기가 존재하면 고온에서는 이러한 파괴 현상을 나타낸다.

제올라이트내에서의 약한부분은 Al정사면체이며 파괴현상은 결정격자의 바깥에서 안쪽으로 진행된다. 그렇기 때문에 Si함유량이 많은 X형이나 Y형 제올라이트가 안정하다. Si와 Al의 비가 1.5이상인 경우에는 410°C에서도 변하지 않는다.

나. 수증기 존재하의 A형 제올라이트의 안정성

Wolf등은 제올라이트 A형에 대한 수증기의 존재하의 열적 안정성을 조사하였다. 그들은 양이온의 종류와 이온 교환정도 그리고 수증기의 분압, 실험온도와 시간을 변화시키며 연구하였다.

실험은 제올라이트의 온도는 300~600°C사이 수증기압은 12~610 Torr사이에서 수행되었다. 실험결과 결정구조의 파괴 또는 변화는 수증기압의 크기에 영향을 받는 것으로 나타났다. Na-A형 제올라이트의 경우 소량의 수증기라 할지라도 600°C에서 큰 영향을 미친다.

Wolf등은 놀라운 결과를 발견하였는데 그것은 Mg이온으로 교

환된 A형 제올라이트가 가장 안정하다는 것이다. 실험온도 600°C, 수증기압610 Torr에서 7시간이 경과한 후에도 Mg²⁺이온 교환율이 30%인 경우 전혀 흡착능력이 저하되지 않았다. 이온 교환율이 이보다 크거나 작은 경우는 안정성이 저하되었다.

Wolf등의 실험은 충분히 높은 온도와 수증기 압력에서 행하여 졌지만 열펌프 프로세스에서 안정성은 반복되는 주기(Cycle)에 크게 영향을 받는다. 반복적인 온도변화가 있을 때의 열적 안정성에는 지금까지의 문헌에는 언급이 없으므로 이러한 경우에 대한 제올라이트의 열역학적 안정성에 대한 연구도 필요할 것이다.

3. 비열

흡착식 열펌프 장치에서는 흡착제의 비열은 가능하면 작아야 한다. 흡착식 열펌프의 열교환기와 마찬가지로 흡착제의 열용량은 열펌프의 성능을 저하시킨다.

A형과 X형 제올라이트의 비열은 1kJ/kg·K정도이다. 전체 비열에 영향을 미치는 제올라이트 내의 결정수는 액체 상태의 물의 경우로 취급하면 된다. 결정에 대한 물의 결합은 비열에 영향을 미치지 않는다.

4. 열전도

열펌프 장치의 설계를 위해서는 제올라이트의 열전도도는 결정적인 인자이다.

발생열과 흡착열은 주기중에 제올라이트에 가해지고 제거되어야

한다. 열교환기의 설계를 위해서는 흡착완료 점에서의 상태가 결정적이다. 흡착량과 이에 따른 열펌프의 성능을 높이려면 제올라이트와 열교환기 사이의 온도차를 가능한한 줄여야한다. 흡착완료점에서 흡착열의 제거능력이 너무 저하되지 않으려면 열전달 면적을 넓히고 제올라이트 층을 얇게 하여야 한다.

알갱이가 쌓인 상태에서의 열전도율은 일반적으로 일체로된 고체물질의 경우보다 낮다. 통상 사용되는 제올라이트는 분말이나 알갱이(구형, 실린더형)형태이다. 분말상태의 제올라이트는 수증기의 압력강하가 너무 커서 열펌프에 사용될 수 없으며 또한 딸려나온 분말이 밸브나 관을 막을 염려도 있다.

Völkl은 여러 알갱이 형태의 제올라이트에 대해 온도범위 $64^{\circ}\text{C} \sim 216^{\circ}\text{C}$ 에서 흡착량 x 를 4%에서 33%로 변화시키며 열전도율을 측정하였다. 열전도도는 $\lambda = 0.13 \sim 0.20 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 정도이었으며 높은 값은 높은 온도와 높은 흡착량에서 나타났다.

흡착량의 영향은 실제 영향을 나타낸 반면 온도의 영향은 복사열전달에 의한 효과로 설명할 수 있다.

Krischer와 Kaot에 의하면 압축 성형된 광물질의 열전도도는 $\lambda = 4.7 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 정도로 예상될 수 있다. 이에 덧붙여 그들에 의하면 모든 다공성 물질의 유효열전도도는 그림4.8에 표시된 두가지의 극한적인 경우 사이에 놓여있다.

그림에서 빗금친 부분은 실제 실험에서 나타나는 값이다.

같은 공극률에서는 열전도도는 두 고체면 사이에 알갱이를 잘 섞어 연결 할수록 증가한다. 잘못 섞인 경우에는 두 면 사이의

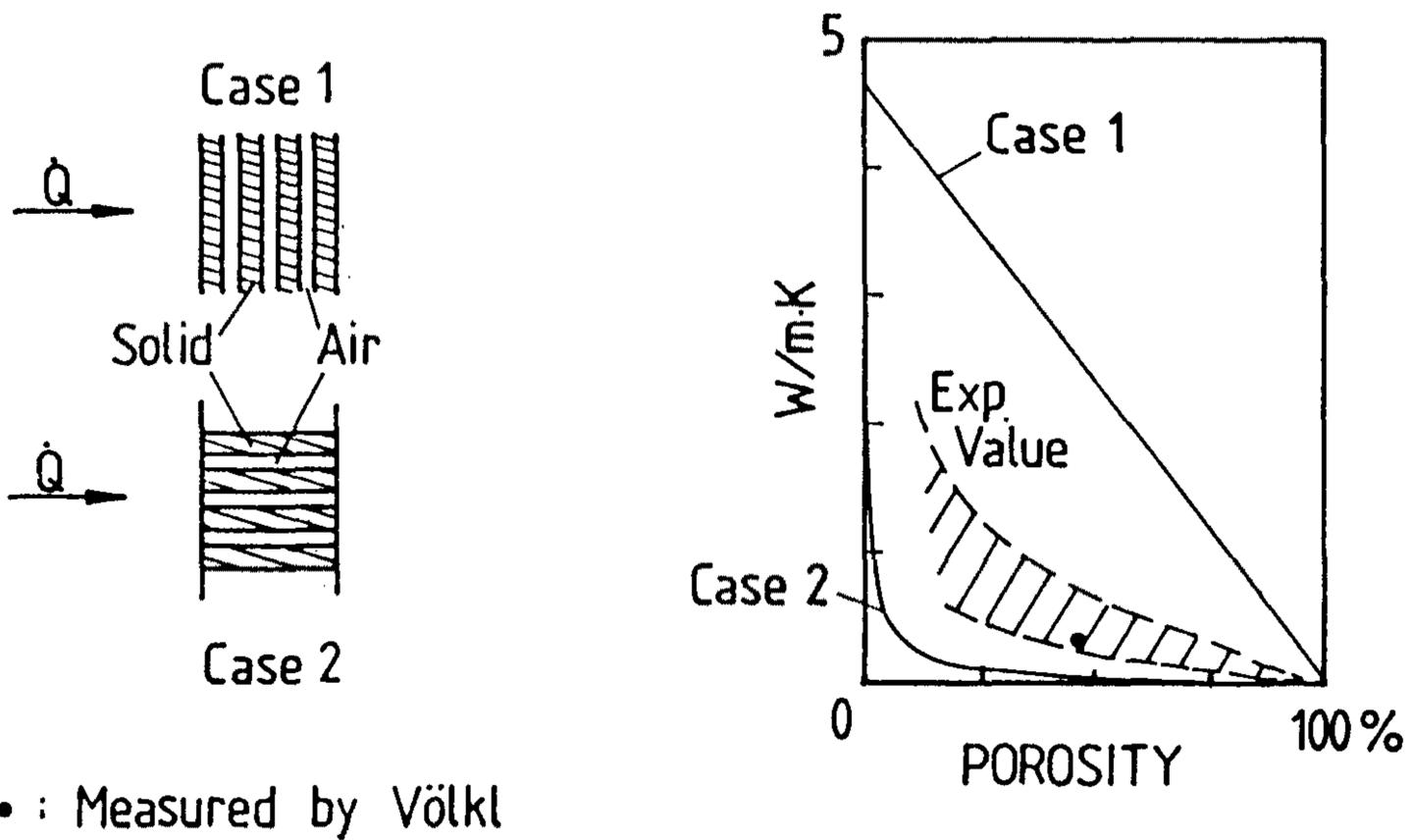


그림 4.8 다공성 물질에서의 열전도

열전도도가 부분적으로 달리 나타나게 된다. 이로부터 제올라이트 알갱이 내에서는 온도가 거의 일정하며 알갱이와 고체면 사이에 큰 온도차가 나타난다는 것을 알 수 있다. 개방 시스템의 경우에는 알갱이를 둘러싸고 흐르는 유동기체의 영향으로 이 온도차는 크게 나타나지 않는다. 그러나 열펌프처럼 밀폐 시스템의 경우에는 알갱이들을 잘 섞어 두 면을 잘 연결하는 것이 엉성하게 알갱이를 쌓는 것보다 바람직할 것이다.

다공성 물질의 열전도도가 불량한 접촉으로 인하여 기체 열전도의 수준으로 떨어질 때에는 열전도도에 대한 작동 유체 증기의 압력의 영향을 고려해야 한다.

기체에서는 열전도도는 Mean Free Path가 경계면의 사이 간격보다 작을 때에는 압력의 영향을 받지 않는다. 예를 들면 수증기는

1mbar에서 Mean Free Path가 0.04mm정도이다. 제올라이트 알갱이의 크기는 이보다 훨씬 크지만 알갱이 경계면 사이의 간격은 대개 이 정도이다. 예를 들면 1.26mm의 쇠구슬의 경우 수증기압을 20에서 2mbar로 줄였을 때 열전도율은 수백분의 일로 감소한다.

5. 물질 전달

열 전달과 함께 수증기의 이동은 제올라이트 더미 내에서 결정적인 의미가 있다. 수증기가 제올라이트로 또는 제올라이트로부터 이동하는 과정은 충분히 빠르게 진행되어야 한다. 흡착식 열펌프의 경우 흡착과정이 결정적인데 이 과정에서 수증기압이 가장 낮다.

열 교환기의 형상과 제올라이트의 분포를 흡착제내의 유동 현상과 잘 맞게 선정하여야 한다. 수증기의 유로는 물리학적으로 서로 다른 법칙의 영향을 받는 세가지 영역으로 구분된다.

1. 결정 내부에서는 물 분자가 한 격자 공간에서 다른 격자 공간으로 확산 되어야 한다.
2. 미세 결정들이 모여서 형성된 제올라이트 알갱이에서는 수증기는 결정에서 다른 결정으로 흘러가야 한다.
3. 세번째 영역은 제올라이트 더미 자체이다. 이 경우에는 주어진 구조에 따라 상당한 유량이 전체 더미를 통과한다.

가. 결정내에서의 유동

제올라이트 결정은 모서리 길이가 0.1에서 10 μm 정도이다. 내부 결정 사이의 유로에서의 확산은 Breck에 의하면 다음의 식으로

표시된다.

$$x_t - x_0 = Bt^{1/2} + C$$

여기에서

x_t : 시간 t 에서의 흡착량

x_0 : 시간 $t=0$ 에서의 흡착량

B, C : 상수

구형과 정육면체형의 결정에서는 등압에서의 흡착은

$$\frac{x_t - x_0}{x_s - x_0} = \frac{6}{r_0} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2}$$

여기에서

x_s : 포화상태에서의 흡착량

D : 확산계수(Diffusion coefficient)

r_0 : 결정반경

제올라이트 Na-X의 경우 확산 계수는 $D=2.11 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ 이고 결정 반경을 최대 $r_0=5 \cdot 10^{-6} \text{m}$ 라 가정하면 포화 상태, 즉 $x_t=x_s$ 가 될 때까지 걸리는 시간은

$$t = \frac{r_0^2 \times \pi}{36D} = \frac{25 \times 10^{-8} \times \pi}{36 \times 2.11 \times 10^{-5}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{sec}$$

가 되어 결정 내부에서의 수증기의 확산은 열펌프를 설계하는데 영

향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다.

나. 알갱이 내에서의 유동

제올라이트 알갱이 내에서의 흡착현상에 대한 정확한 계산은 아직 알려져 있지 않다. 알갱이내에서의 흡착과정과 그때의 유로에 대해서도 아직까지 정확히 알려져 있지 않다. 제올라이트 알갱이 내에 바깥에서 안으로 흡착이 진행되는 면(Front)이 존재 하는지 또는 균일하게 흡착이 되는지도 불확실하다. 흡착과정과 유로는 사용된 결합제와 결합방법에 영향을 받는다.

이미 언급하였듯이 1mbar, 50°C에서 수증기의 Mean Free Path는 4 μ m 정도로 이는 결정의 평균 직정보다 크다. 그렇기 때문에 이 경우에 유동현상을 해석하기 위해서는 Kundsens의 분자유동 법칙을 적용하여야 될 것이다.

이 경우 단위 시간당 유동되는 입자들의 질량 $\Delta m/\Delta t$ 는 유로의 직경d와 압력차 Δp 에 비례하고 유로의 길이 Δl 에 반비례한다.

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} \sim d \cdot \frac{\Delta p}{\Delta l}$$

실험에 의하면 낮은 수증기압에서도 즉각적인 흡착이 관찰되었다. 흡착에 걸리는 시간은 상당히 큰 5mm알갱이의 경우에도 수초에 불과하여 알갱이내에서의 반응 현상은 흡착열의 전달과정 보다 빨리 진행 된다는 것을 알 수 있다.

다. 제올라이트 더미 내에서의 흡착

제올라이트 더미 내에서 낮은 압력의 순수 수증기가 흡착되는 과정은 Marcon에 의해 연구되었다. 그의 연구 결과 제올라이트 더미 내에서의 흡착은 균일하게 진행되지 않는다는 것이 밝혀졌다. 이 경우에는 지나온 거리에 반비례하는 속도로 진행되는 반응면(Front of Reaction)이 존재한다.

그 외에도 Marcon은 주어진 증발 압력 p_0 에서 두께 h 인 제올라이트 더미를 반응면이 통과하는데 필요한 시간 t 는 알갱이의 직경 d 의 제곱에 반비례한다는 것을 밝혔다.

그러므로 제올라이트 더미내에서는 열전도와 함께 알갱이의 직경 d 가 흡착과정에 결정적인 영향을 미친다.

이번 실험에 사용될 제올라이트는 Union Carbide사의 13X type으로 실린더형인데 직경은 1/16인치 (1.6mm)이고 길이는 3~5mm이다.

이외에도 MgA형이나 다른 크기의 제올라이트도 실험에 사용하는 것도 고려하고 있다. 또한 물-제올라이트 외에 저온에서 작동에 유리한 메탄올-활성탄에 대한 연구도 수행할 수 있도록 하고 이러한 이유에서 모듈의 구조는 제4장에 서술한 것처럼 개폐가 가능하도록 설계하였다.

제 5 장 내부열교환기로서 Thermosyphon을 이용한 회전형 흡착식 열펌프 (Thermosyphon-Adsorption Heat Pump : Ts-AHP)

제 1 절 구조와 작동원리

Ts-AHP는 전열성능이 매우 뛰어나며 회전위치에 따라 열전달을 단속하는 기능을 가진 Thermosyphon(Wickless Heat Pipe)을 회전형 흡착식 열펌프의 내부열전달에 이용한 것이다.

Ts-AHP는 그림5.1에 표시된 것처럼 2개의 모듈이 Thermosyphon으로 연결되어 쌍을 이루고 이 모듈쌍이 여러개 조합되어 전체 열펌프 System이 구성된다(1-1', 2-2', 3-3', 4-4').

회전형 흡착식 열펌프를 설치하였을 때의 예상되는 형태가 그림 5.2에 나타나있다.

그림5.1에서 개개의 모듈은 저속으로 회전하며 회전위치에 따라 발생/응축(1,2) → 내부열교환(3,4) → 흡착/증발(1',2') → 내부열교환(3',4')을 거치며 한 cycle을 이룬다.

발생/응축과정(1,2)에서는 발생기에 열량 Q_G 가 가하여져 작동 유체증기(물-제올라이트 system의 경우에는 수증기)가 발생되고 이 증기는 응축기에서 Q_{C1} 의 열량을 방출하면서 응축된다. 이때 Thermosyphon으로 연결된 맞은편 모듈(1',2')에서는 흡착/증발과정이 진행되는데 Thermosyphon의 고온부(1,2)가 저온부(1',2')보다 높게 위

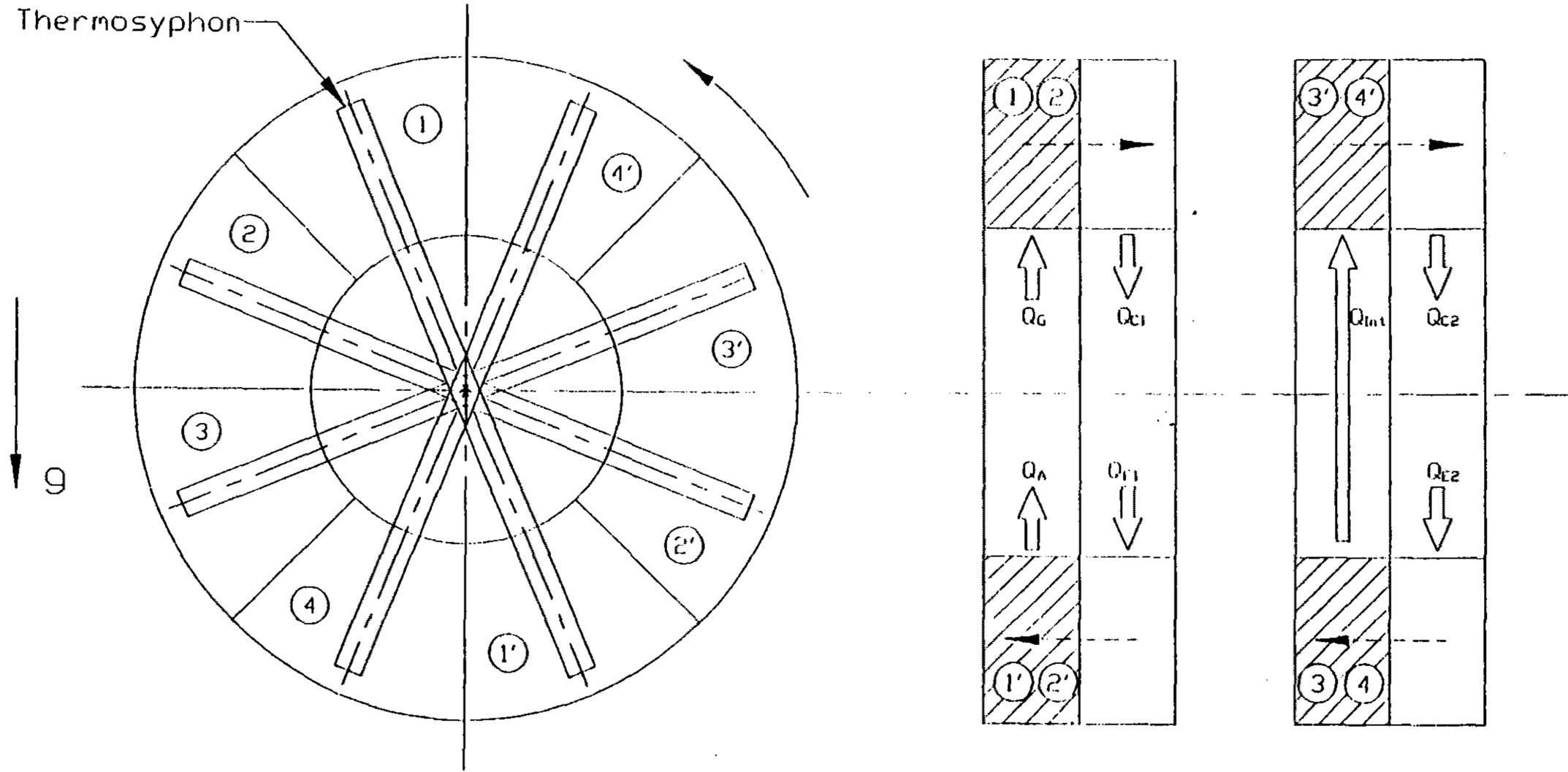


그림 5.1 내부 열교환기로서 Thermosyphon을 사용한 흡착식 열펌프의 작동원리

- ⇒ Hot Gas
- ⇨ Cooling Air
- Supply Air

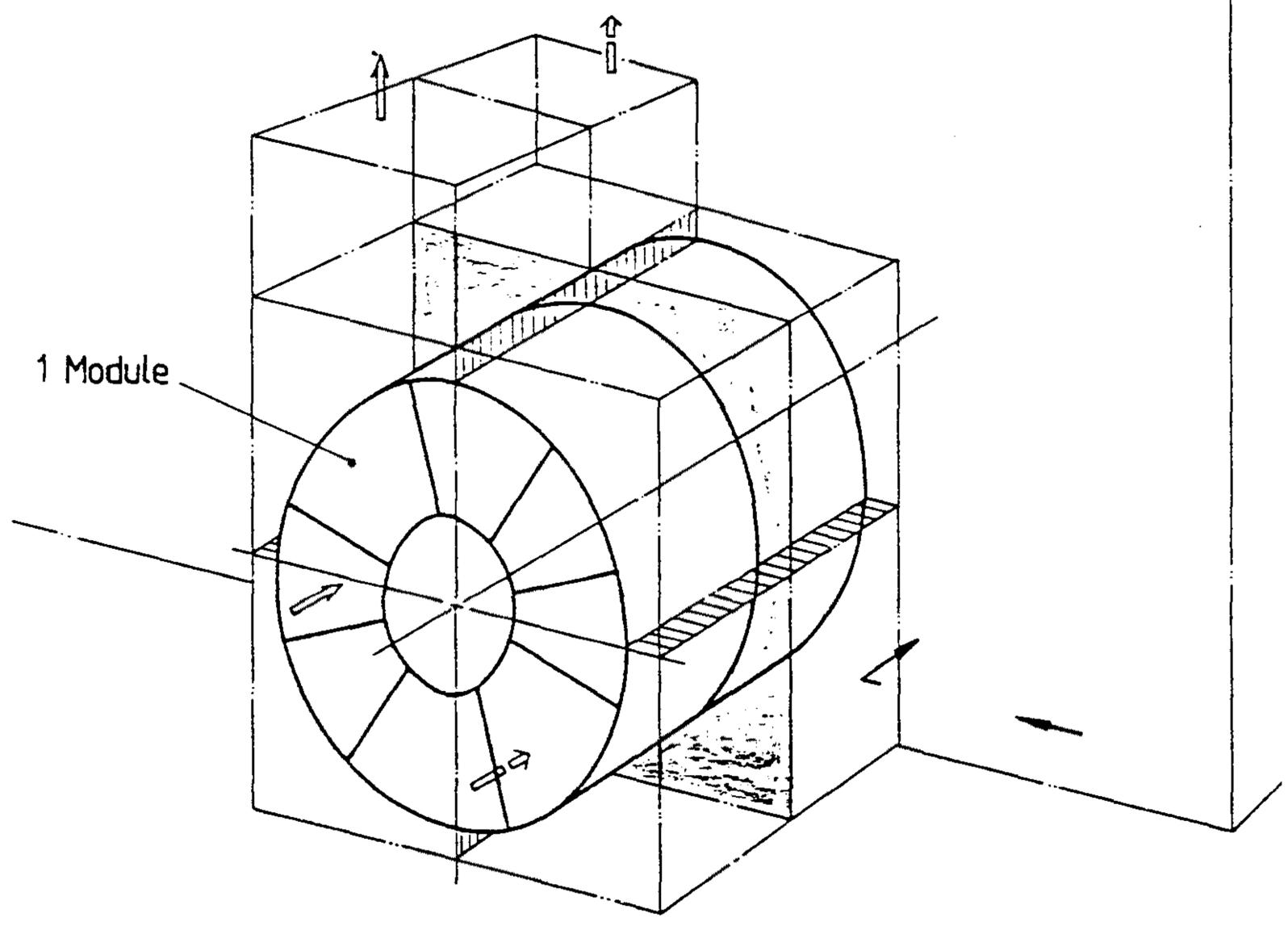


그림 5.2 Ts-AHP의 설치예상도

치하므로 모듈 사이의 열전달은 단절된다.

모듈이 회전하여 내부열전달의 위치에 오면 발생 후의 고온의 제올라이트(3,4)와 흡착 후의 저온의 제올라이트(3',4') 사이에 Thermosyphon을 통해 열전달이 이루어진다(Q_{Int}). 이 내부열교환 과정에서 응축된 냉매가 증발열 Q_{E2} 를 받아들여 일부 증발할 수도 있고 Thermosyphon을 통해 가열되는 모듈(3',4')에서는 일부 증기가 발생되어 응축이 일어나는 수도 있다(Q_{C2}).

흡착/증발과정(1',2')에서는 증발기에 열량 Q_{E1} 이 가하여져 응축되어 있던 작동유체가 증발되고 이 증기는 흡착기에서 Q_A 의 열량을 방출하면서 흡착된다.

이처럼 내부열전달이 이루어지는 경우 냉방효율과 난방효율은,

$$\eta_{Cooling} = \frac{Q_E}{Q_G} = \frac{Q_{E1} + Q_{E2}}{Q_G} \dots\dots\dots(5.1a)$$

$$\eta_{Heating} = \frac{Q_C + Q_A}{Q_G} = \frac{Q_G + Q_E}{Q_G} = 1 + \frac{Q_E}{Q_G} \dots\dots\dots(5.1b)$$

이 된다.

내부 열전달이 이루어지지 않는 경우에는 내부열전달량을 직접 발생기에 가하여야 하므로 냉방효율과 난방효율은,

$$\eta_{Cooling} = \frac{Q_E}{Q_G + Q_{Int}} = \frac{Q_{E1} + Q_{E2}}{Q_G + Q_{Int}} \dots\dots\dots(5.2a)$$

$$\eta_{Heating} = \frac{Q_C + Q_A}{Q_G + Q_{Int}} = \frac{Q_G + Q_{Int} + Q_E}{Q_G + Q_{Int}} = 1 + \frac{Q_E}{Q_G + Q_{Int}} \dots\dots\dots(5.2b)$$

이 된다. 위 식들로부터 내부열전달이 이루어지는 경우 발생기에서

발생에 필요한 열량이 감소되어 열펌프의 냉방효율과 난방효율이 증가하게 되는 것을 알 수 있다.

제 2 절 1 개 모듈에 대한 열역학적 계산

그림5.3와 5.4의 물-제올라이트 System의 증기압선도(log p-1/T 선도)와 h-x선도상에 이상적인 흡착 Cycle이 표시되어 있다.

1은 흡착완료점으로 1에서 2를 거쳐 2'까지는 내부열교환에 의한 가열과정이고, 2 → 3은 외부로부터 열량을 받아 증기가 발생하는 과정을 나타낸다. 3 → 4 → 4'는 발생완료후 내부열전달을 통해 1 → 2 → 2'에 열량을 공급하는 과정을 표시한다. 4'이후에는 수증기가 계속 흡착되어 1에서 흡착이 완료된다.

1. 발생/응축과정

1 → 2과정에서의 발생기에 대한 에너지 평형식은

$$Q_{G12} = M_z(u_{z,2} - u_{z,1}) + M_{G/A}(u_{G/A,2} - u_{G/A,1}) + M_g(u_{g,2} - u_{g,1}) \dots(5.3a)$$

이 되고, 발생기 내에서 증기의 양을 무시할 수 있다고 가정하고 용기재료의 비열이 온도에 따라 일정하다고 가정하면 윗식은

$$Q_{G12} = M_z(u_{z,2} - u_{z,1}) + M_{G/A}C_{G/A}(T_2 - T_1) \dots\dots\dots(5.3b)$$

로 표시된다.

2 → 2'과정에서의 발생기에 대한 에너지 평형식은

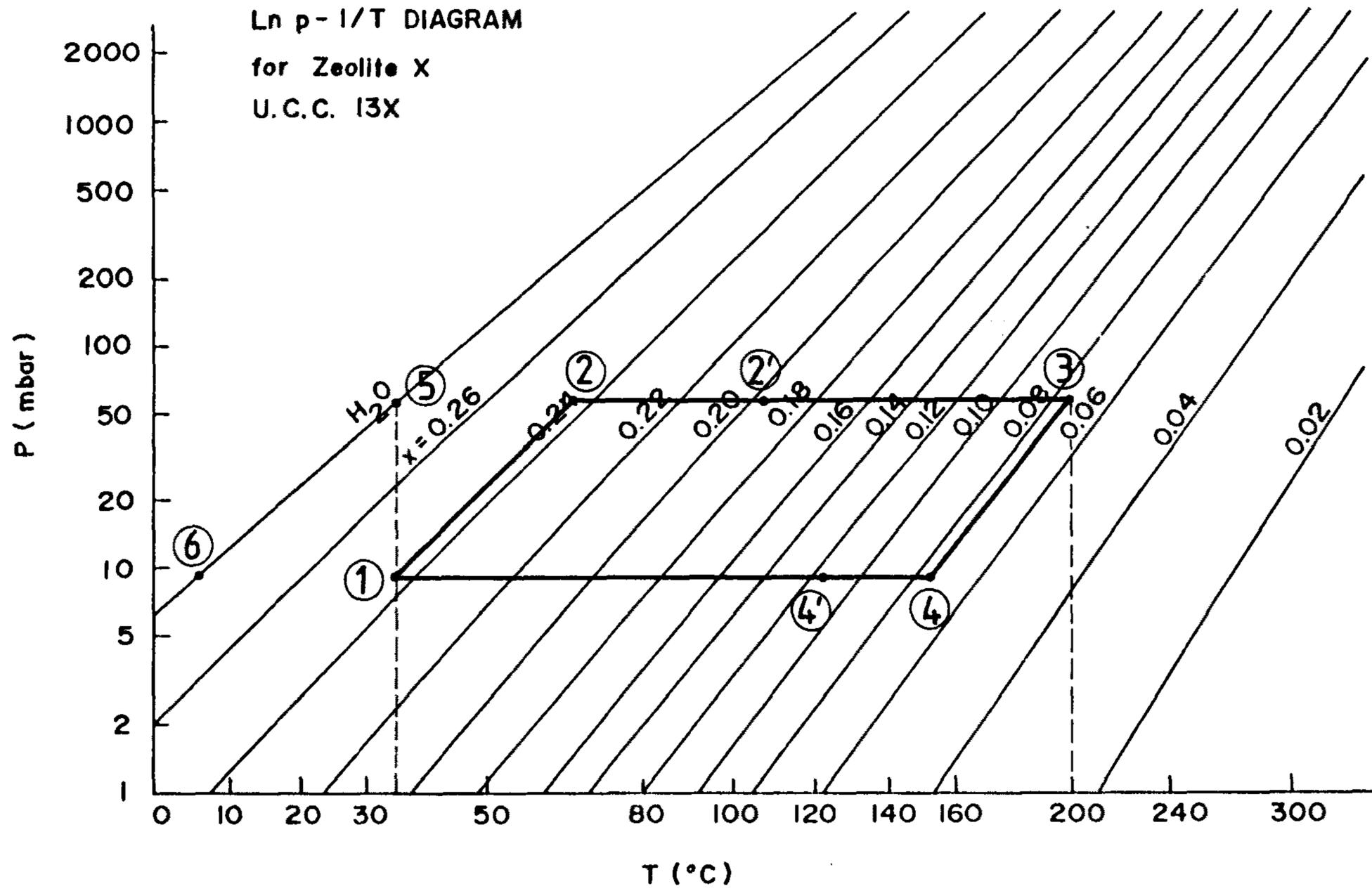


그림 5.3 Ts-AHP의 Log p-1/T 선도상의 사이클

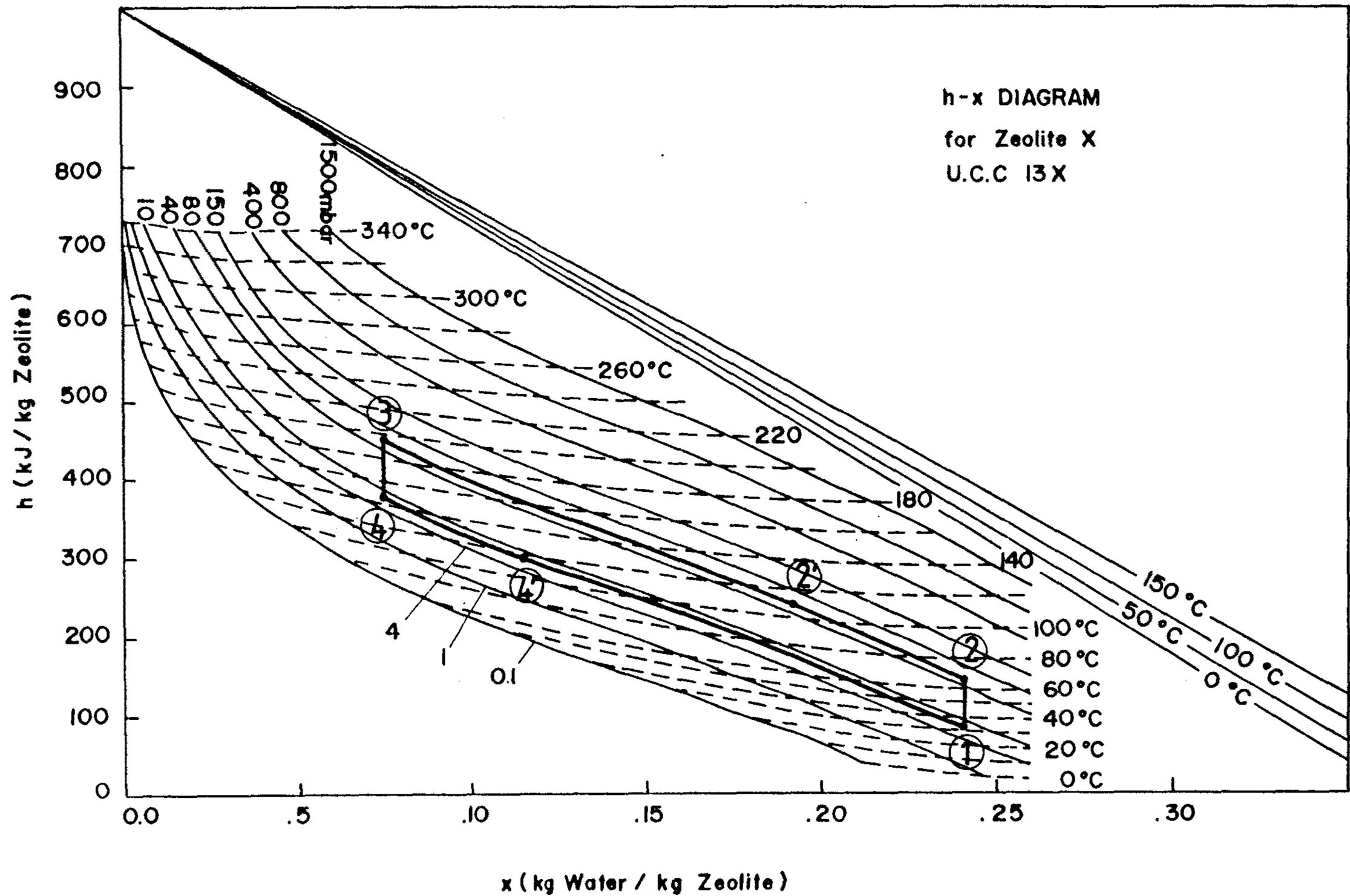


그림 5.4 Ts-AHP의 h-x선도상의 사이클

$$Q_{G22'} = M_Z(u_{Z,2'} - u_{Z,2}) + M_{G/A}C_{G/A}(T_{2'} - T_2) + M_Z\bar{h}_{g,22'}(x_{2'} - x_2) \cdots (5.4)$$

으로 표시되는데 2 → 2'과정에서 엔탈피의 평균치를 취한 것은 이 과정에서 발생하는 증기의 상태가 계속 변하기 때문이다.

2 → 3과정에서의 발생기에 대한 에너지 평형식은 식(3.4)와 같은 방법으로

$$Q_{G2'3} = M_Z(u_{Z,3} - u_{Z,2'}) + M_{G/A}C_{G/A}(T_3 - T_{2'}) + M_Z\bar{h}_{g,2'3}(x_3 - x_{2'}) \cdots (5.5)$$

이 된다.

1 → 3과정에서의 응축기에 대한 에너지 평형식은

$$Q_{C23} = M_{C/E}C_{C/E}(T_5 - T_6) + M_Z(\bar{h}_{g,23} - u_{f,5})(x_3 - x_1) \cdots (5.6)$$

로 표시된다.

2. 흡착/증발과정

3 → 4과정에서의 흡착기에 대한 에너지 평형식은

$$Q_{A34} = M_Z(u_{Z,4} - u_{Z,3}) + M_{G/A}C_{G/A}(T_4 - T_3) \cdots (5.7)$$

이고, 4 → 4'과정에서의 흡착기에 대한 에너지 평형식은

$$Q_{A44'} = M_Z(u_{Z,4'} - u_{Z,4}) + M_{G/A}C_{G/A}(T_{4'} - T_4) + M_Z\bar{h}_{g,44'}(x_4 - x_{4'}) \cdots (5.8)$$

으로 표시되며, 4' → 1과정에서는

$$Q_{A4'1} = M_Z(u_{Z,1} - u_{Z,4'}) + M_{G/A}C_{G/A}(T_1 - T_{4'}) + M_Z\bar{h}_{g,4'1}(x_1 - x_{4'}) \cdots (5.9)$$

이다.

3 → 1과정에서의 증발기에 대한 에너지 평형식은

$$Q_{E31} = M_{C/E}C_{C/E}(T_6 - T_5) + M_Z(\bar{h}_{g,31} - u_{f5})(x_1 - x_3) \dots\dots\dots(5.10)$$

표시된다.

3. 성적계수

내부열전달이 이루어지는 경우에

$$Q_{Int} = |Q_{G12} + Q_{G22'}| = |Q_{A34} + Q_{A44'}| \dots\dots\dots(5.11a)$$

$$Q_G = Q_{G2'3} \dots\dots\dots(5.11b)$$

$$Q_E = Q_{E31} \dots\dots\dots(5.11c)$$

이므로

식 (5.1a), (5.5), (5.10)으로부터

$$\eta_{Cooling} = \frac{M_{C/E}C_{C/E}(T_6 - T_5) + M_Z(\bar{h}_{g,31} - u_{f,5})(x_1 - x_3)}{M_Z(u_{Z,3} - u_{Z,2'}) + M_{G/A}C_{G/A}(T_3 - T_{2'}) + M_Z\bar{h}_{g,2'3}(x_3 - x_{2'})} \dots\dots\dots(5.12a)$$

$$\eta_{Heating} = 1 + \frac{M_{C/E}C_{C/E}(T_6 - T_5) + M_Z\bar{h}_{g,31}(x_1 - x_3)}{M_Z(u_{Z,3} - u_{Z,2'}) + M_{G/A}C_{G/A}(T_3 - T_{2'}) + M_Z\bar{h}_{g,2'3}(x_3 - x_{2'})} \dots\dots(5.12b)$$

을 얻는다.

윗 식에서 발생/흡착기, 응축/증발기의 열용량(MC)이 증가하면 냉·난방 성적계수가 감소하게 되므로 설계시에 용기의 열용량을 될 수 있는 한 줄여야 한다.

4. 냉방설계조건에서의 해석

냉방시 열펌프의 설계조건을 아래와 같이 선정하여 제올라이트 1kg에 대하여 계산을 수행하였다.

*작동 냉매-흡착제 : 물-제올라이트(U.C.C. 13X type)

*용기 : 발생/흡착기, 응축/증발기의 재질은 구리($C_p=0.383\text{kJ/kg K}$)

일단 $M_{G/E}=M_{C/E}=0$ 으로 계산

*운전조건 : (그림 5.2, 5.3에 표시된 1-6점)

증발조건 : 5°C , 8.7 mber (6점)

응축조건 : 35°C , 56.3 mbar (5점)

흡착완료조건 : 35°C , 8.7 mbar, $x=0.243$ (1점)

발생완료조건 : 200°C , 56.3 mbar, $x=0.075$ (3점)

내부열교환시 최종온도차 : 10°C (2', 4'점)

계산결과 한 주기에 제올라이트 1kg당의 열평형은

Heat Input	Heat Output
$q_G = 550$	$q_C = -438$
$q_{int} = 290$	$q_{int} = -290$
$q_E = 397$	$q_A = -509$
$q_{Sum} = 1237$	$q_{Sum} = -1237$

이 되어 $\eta_{Cooling} = q_E/q_G = 0.72$ 가 된다.

1차년도에 계산된 내부열교환기가 없는 경우의 냉방성적계수가 $\eta_{\text{Cooling}}=0.52$ 이었으므로 내부열교환기에 의해 성적계수가 40% 증가함을 알 수 있다.

제 3 절 열 교환기

흡착식 열펌프의 전열면적을 결정하는 데에는 냉매-흡착제의 열 및 물질전달 특성과 전열매체의 종류 그리고 열교환기의 형태가 중요하다.

1. 발생/흡착기

물-제올라이트를 사용하는 열펌프에서는 제올라이트에 발생열을 가하거나 제올라이트로부터 흡착열을 제거해야 한다. 또한 이러한 과정이 진행되는 동안 제올라이트의 현열도 변하게 된다. 발생/흡착기에 대한 열전달은 여러가지 방법으로 수행될 수 있다. 예를 들면 제올라이트로 채워진 태양열 집열판에서는 복사열에 의해 열전달이 수행되기도 하지만 기체나 액체 상태의 열전달 매체에 의한 열전달이 일반적으로 사용된다고 할 수 있다. 이러한 열전달 매체가 고체와 열전달을 수행하는 데에는 두가지의 서로 다른 방법이 있다.

가. 열전달의 상 변화가 있는 경우

이 경우 일반적으로 전열과정은 열전달매체의 응축 또는 증발온도에서 일정하게 진행된다.

응축 또는 증발부에서의 열전달 계수는 대단히 크고 (예를 들면 물의 증발시 열전달 계수는 약 $10\text{kW/m}^2\text{K}$), 제올라이트의 발생/흡착열은 이러한 잠열의 형태로 공급/제거된다.

본 연구에서 Thermosyphon과 제올라이트 사이에서의 전열과정 이 바로 잠열을 이용한 열전달에 해당된다.

나. 열전달 매체의 상변화가 없는 경우

열전달 매체가 제올라이트 사이를 흘러나가는 유량과 방법에 의해 열전달 매체의 출입구 온도차가 결정된다.

제올라이트의 발생/흡착열은 열전달 매체의 현열로서 공급/제거되면 열전달 계수는 상 변화가 있는 경우보다 작게된다. (물의 난류 유동의 경우 약 $2\text{kW/m}^2\text{K}$)이 경우에는 전열량의 측정이 쉬우며 유로를 임의로 결정할 수 있다.

열전달 매체와 열교환을 하는 제올라이트의 온도는 열전달 면 위로 일정하지 않다.

열 관류계수가 아주 큰 경우에는 ($U \rightarrow \infty$) 열전달 면을 따라 열전달 매체와 제올라이트는 같은 온도를 갖게 된다.

본 연구에서는 전열량 측정과 제작의 편리성을 고려하여 열전달 매체를 고온용 전열 Oil로 선택하였다.

본 연구에서 채택한 열교환기는 Fin Tube형식으로 튜브 둘레에 제올라이트가 채워져 있는 형태이다. 이는 제올라이트를 포함한 대부분의 흡착제가 열전달 성능이 우수하지 않기 때문에 발생과정이나 흡착과정에서 열전달을 촉진하기 위하여 지금까지 주로 사용

되는 열교환기 형태이다.

그림5.5에 열교환기를 도식적으로 표시하였는데 그림을 간단히 하기 위해 축 대칭의 절반만 고려하였다.

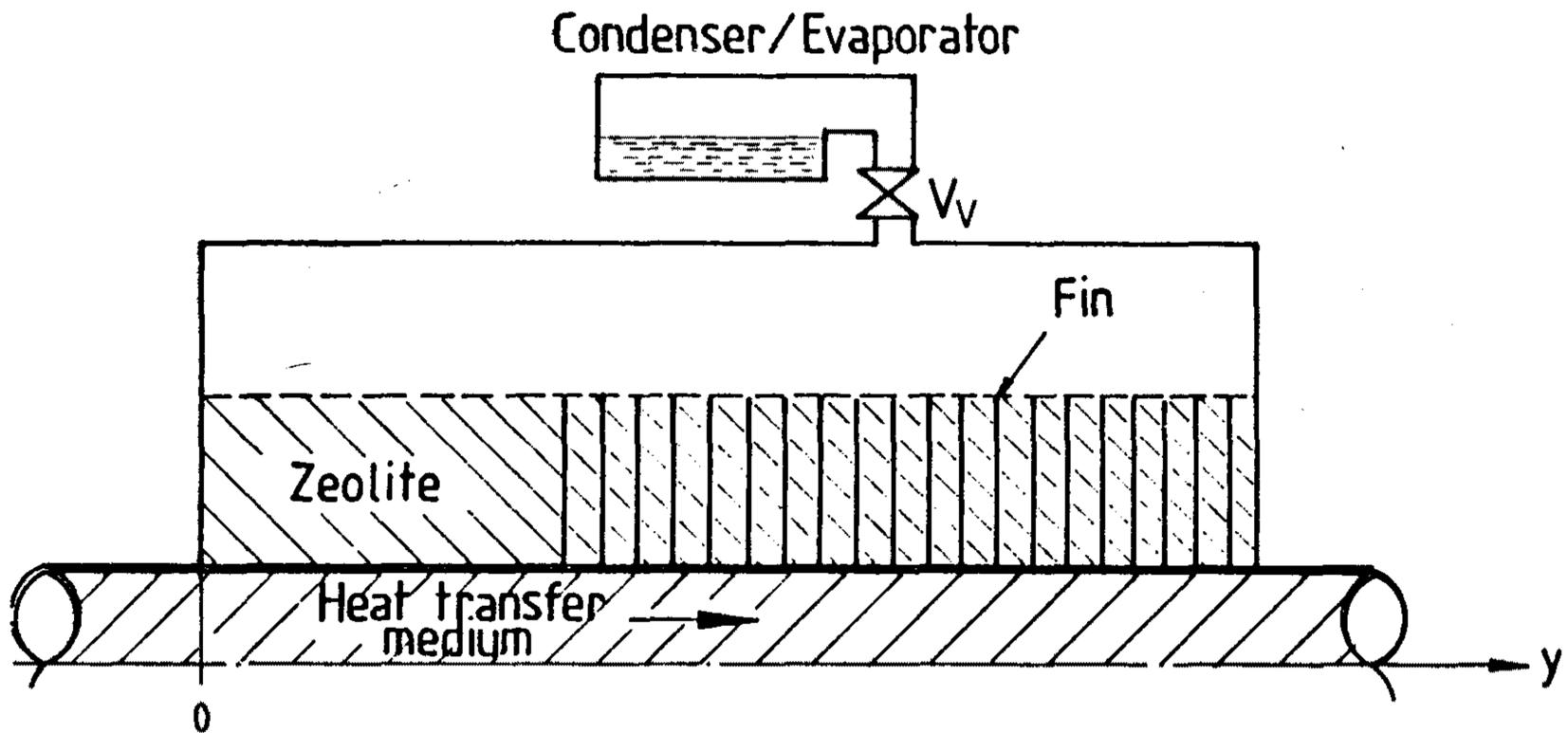


그림 5.5 Fin tube형 발생/흡착기

그림에 축 방향에 직각으로 표시된 핀은 상술한 것처럼 원주방향의 열전달을 촉진시키는 역할을 한다.

발생/흡착과정에서는 축 길이 방향과 시간에 따른 온도의 변화가 주 관심사이다. 발생과정에서는 열교환기를 통과하여 열전달 매체는 출구온도 T_2 가 입구온도 T_1 보다 낮게 되므로 열교환기에서 온도가 시간에 따라 어느 형태로 감소되어야 한다(그림5.6). 열전달에 의해 제올라이트 내에서도 열전달 매체와 비슷한 온도 분포가 나타나게 된다. 이때의 제올라이트 내에서 흡착상태는 그림5.7에 표시되어 있다.

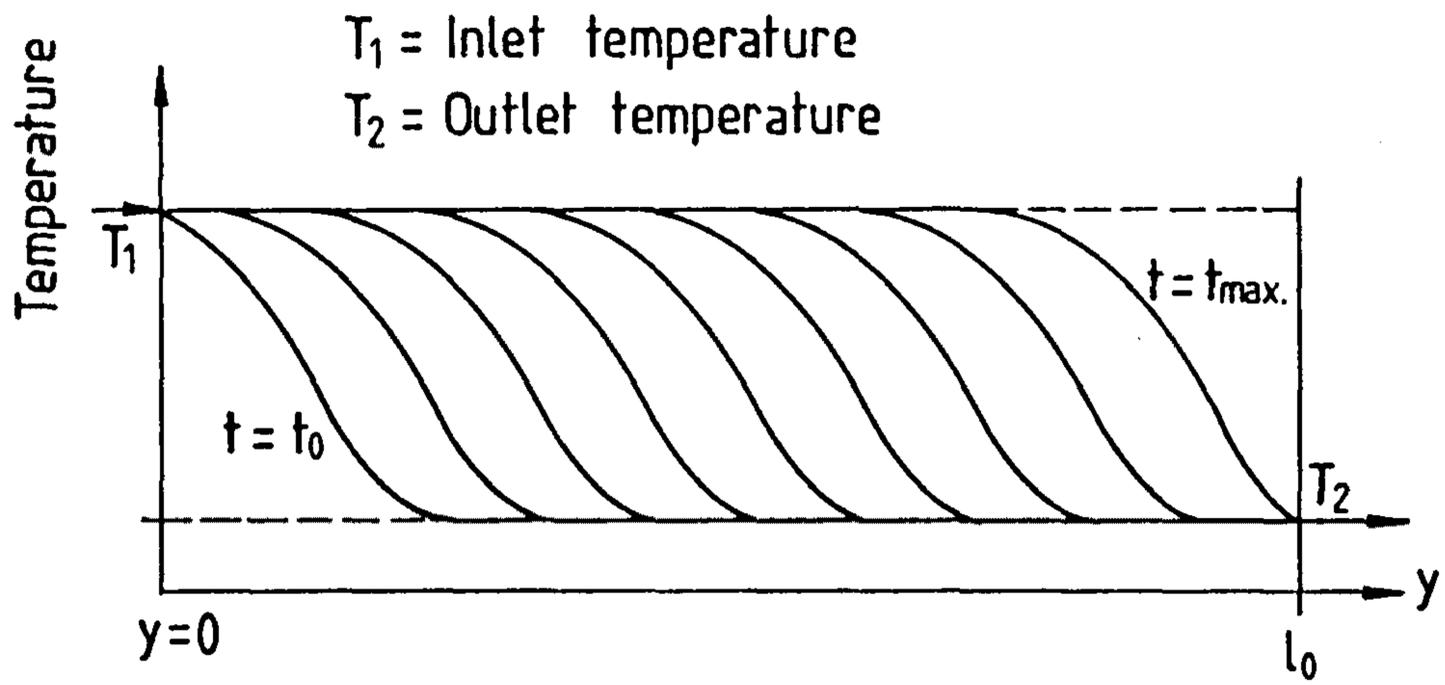


그림 5.6 발생/흡착기에서의 온도변화

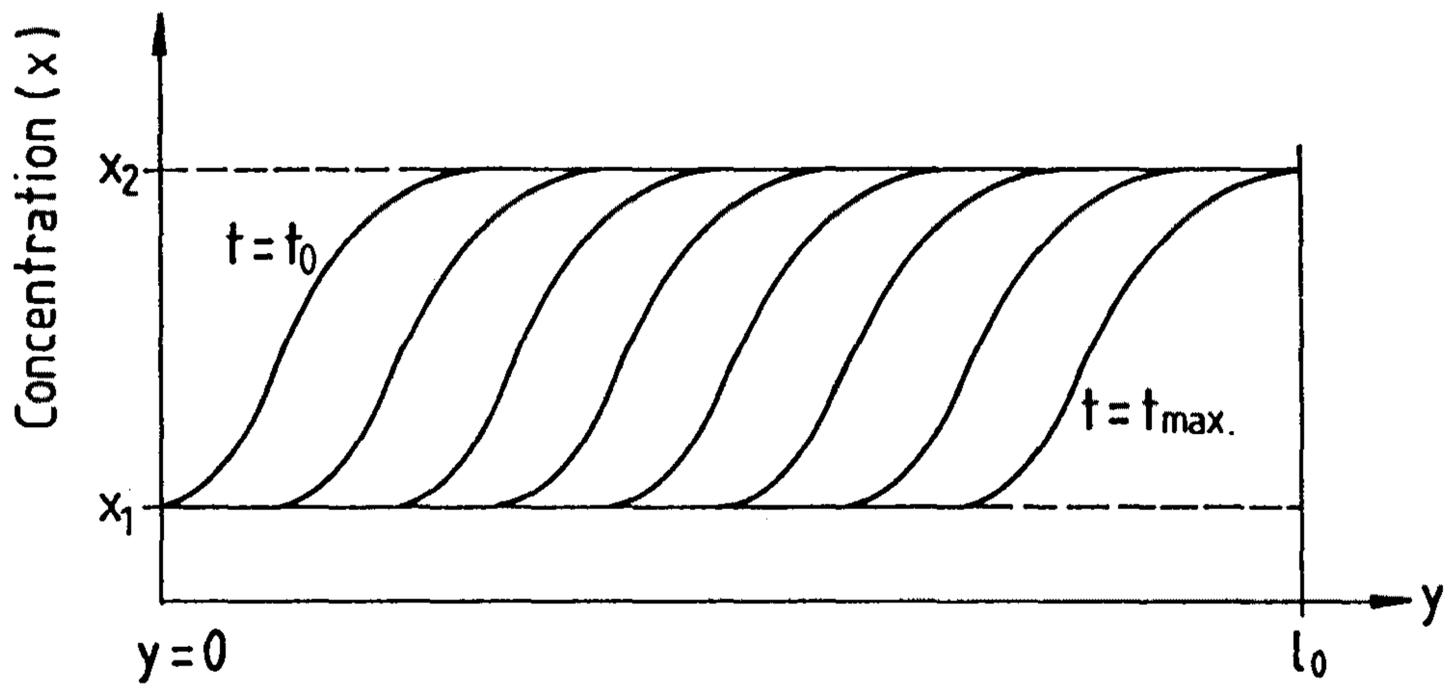


그림 5.7 발생/흡착기에서의 흡착량 변화

증발/응축기는 흡착과정에 필요한 수증기를 공급하고 발생과정에서 수증기를 제거하는 역할을 한다. 열교환기 내에서는 제올라이트 층내에서 수증기의 유동에 의한 압력 손실이 전체 압력에 비해 충분히 작다고 가정하여 전체 체적내에서 압력이 균일하다고 가정할 수 있다.

흡착식 열펌프의 경우 발생과 흡착과정이 모두 비정상적(Unsteady)으로 진행되며 진행과정에서의 흡착제내에서 열 및 물질 전달특성이 흡착정도에 따라 변하기 때문에 단순한 가정을 하여 전열면적을 계산하는 데에는 어려움이 많다. 이러한 이유에서 본 연구에서는 지금까지의 연구결과를 참조하여 단위 제올라이트당 필요한 핀측과 튜브측의 면적을 결정하였다.

표 5.1에 본 연구에 참조한 발생/흡착기의 예와 본 연구에서 결정한 발생/흡착기가 표시되어 있다.

표 5.1

	Meunier	Rothmeyer	Zeo Power	Toshiba	KIST
제올라이트 질량 (kg)	23.5	22.5	20	2.1	4
핀측면적(m ²)	20	13.6	9.3	0.6	2.3
전열 oil측 면적 (m ²)	1.31	0.94	9.3	~0.035	0.1
Fin 간격(mm)	5.5	—	—	10	5.5
Fin 두께(mm)	0.15	—	—	—	0.2
Fin 갯수	112	—	—	—	40

2. 응축/증발기

본 연구의 응축/증발기는 주기에 따라 응축과정과 증발과정에서 서로 상반되는 요구조건을 적절히 수행되어야 한다. 이를 위하여 응축/증발기는 공냉식의 Block Fin Tube 열교환기 형식을 택하였다.

본 연구에서 설계된 응축/증발기는 발생기에서 발생된 증기가 유입되어 응축되는 각각 독립된 튜브와 핀으로 구성되는데 발생기에서 증발된 수증기는 튜브속에서 응축되어 다음의 증발과정까지 그곳에 머무르게 된다.

증발과정에서는 공기로부터 핀을 통해 열량이 공급되어 튜브속의 냉매가 증발하여 흡착기로 흡착이 된다.

본 연구에서 사용된 공냉식 핀의 경우 Tube내의 응축 또는 증발과정에서는 열 전달계수가 충분히 크므로 열전달에서의 주된 저항은 공기에서 Fin측으로 전열과정에서 발생한다. 본 연구에서는 공냉식 Fin Tube형 열교환기에 대한 여러 문헌을 참고하여 총괄 열전달 계수는 $20\sim 30\text{W/m}^2\text{K}$ 정도로 추정하였다.

3. Thermosyphon

Thermosyphon은 Heat Pipe의 한 종류로서 Heat Pipe의 작동 원리는 다음과 같다. Heat Pipe내의 작동유체가 증발부에서 흡수된 열에 의해 작동유체가 기화가 되면, 이 때 증발부와 응축부와의 압력차에 의해 기화된 작동유체의 증기는 응축부로 이동하여 잠열을 전달하고 응축부에서 주위로 열을 방출하여 응축된 작동유체는

Wick에 의한 모세관 압력의 차이에 의해 증발부로 돌아오며, 다시 증발과 응축과정을 되풀이 한다.

이 때, 응축부에서 액체로 응축된 작동유체를 증발부로 돌아오게 하는 힘으로 Wick의 모세관 압력, 회전체에 의한 원심력, 중력 등이 있다. 이 응축된 작동유체를 돌아오게 하는 힘에 따라 Heat Pipe의 종류가 구별된다. Wick없이 그림5.8(a)와 같이 중력을 이용하는 Wickless Heat Pipe를 Thermosyphon이라 부르며, 그림5.8(b)와 같이 Wick를 이용할 때를 Heat Pipe라 부른다.

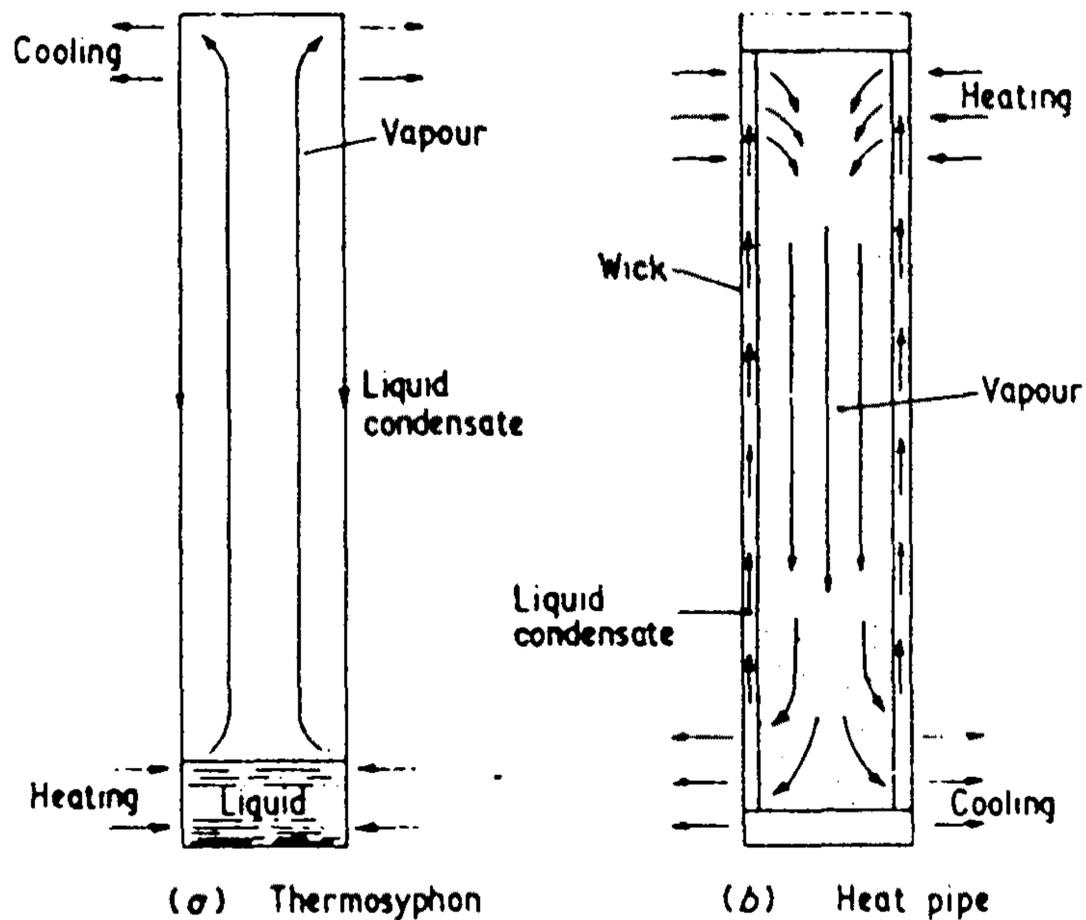


그림 5.8 Heat Pipe와 Thermosyphon의 작동원리

Thermosyphon은 작동유체의 상(Phase) 변화에 따라 One Phase, Two Phase로 나누고 구조에 따라 Open형, Close형으로 나눈다. 따라

서 Heat Pipe에서 Wick만 없는 형태의 Thermosyphon인 Two Phase Closed Thermosyphon은 Heat Pipe보다 구조가 간단하며, 열 저항이 작고, 작동의 제약이 많으며, 제작 단가가 싼 특징을 갖고 있다. 이 때, 작동의 제약이라는 것은 열원의 위치가 Two Phase Closed Thermosyphon의 하부에 위치하여야 하며, 작동유체가 응축되는 응축부의 위치는 Two Phase Closed Thermosyphon의 상부에 위치하여야 하는 제약을 의미한다. 반면 Heat Pipe는 열원과 냉각부가 어느 곳에 위치하여도 관계가 없다. 그러나, 지상에서는 Heat Pipe라 하더라도 열원이 Heat Pipe의 하부에, 응축부는 Heat Pipe의 상부에 위치하는 것이 응축된 작동유체가 증발부로 돌아올 때, 모세관의 힘과 중력이 합쳐진 힘으로 돌아오기 때문에 열전달 성능면에서 보다 더 좋은 효과를 얻을 수 있다.

Heat Pipe의 특성은 다음과 같다.

- 1) 잠열에 의한 대량의 열수송이 가능하다.
- 2) 증기유동에 의한 열확산으로 온도 분포가 균일하다.
- 3) 증기유동 영역의 존재로 경량화할 수 있고 그 구조가 간단하다.
- 4) 빠른 증기 유동으로 열전달이 신속하다.
- 5) 열이동에 환류력 외의 외부 동력을 필요로 하지 않는다.
- 6) 위크형 Heat Pipe는 무중력 상태에서 이용할 수 있다.
- 7) 위크형 Heat Pipe는 가열부 및 냉각부의 구분없이 사용 가능하다.

- 8) Thermosyphon은 한쪽 방향으로만 열을 이용시키는 반도체 성질을 갖는다.
- 9) 분리형 열 교환기의 응용처럼 가열부와 응축부의 분리가 가능하다.

가. Heat Pipe의 종류

위에서 언급한 것처럼 Heat Pipe의 작동유체가 환류하는 힘을 무엇으로 하느냐에 따라 Heat Pipe의 종류를 표5.2에 환류 방법에 따라 나타내었고, 가장 널리 쓰이고 있는 Heat Pipe와 Thermosyphon에 대해서 자세히 살펴보았다.

표 5.2 응축액의 환류 방법

Method of Return	Kinds of Heat Pipes
Gravity	Thermosyphon
Capillary Force	Standard Heat Pipe
Centrifugal Force	Rotating Heat Pipe
Electrostatic Volume Force	EHD Heat Pipe
Magnetic Volume Force	MHD Heat Pipe
Osmotic Force	Osmotic Heat Pipe

(1) 위크형 Heat Pipe

Wick형 Pipe의 기본적인 구조는 그림 5.8(b)에 나타낸 것처럼

다음의 세 요소로 구성되어 있다.

- 1) 밀폐 용기(Container)
- 2) 위크(Wick)
- 3) 작동유체(Working Fluid)

용기는 작동중에 Heat Pipe내의 최대 압력에 충분히 견딜 수 있는 강도로 설계되어야 한다. 그리고 밀폐 용기 내벽에는 작동유체를 잘 흡수할 수 있는 다공성의 위크 재료로 부착되어 있다. 용기의 내부에는 진공으로 배기한 후, 보통 위크의 총 기공면적에 해당하는 양만큼의 작동유체를 주입한다. 위크형 Heat Pipe의 상단부를 가열하면, 열에너지는 용기 내벽에 존재하는 작동유체를 가열하여 증발시키게 되며, 이때 가열부의 증기압은 상승하게 되어 압력이 낮은 하단부로 증기를 유동시키게 한다. 하단부에 도달한 증기는 이 곳에서 냉각되어 다시 액체상태로 응축하게 된다. 이때, 가열부에서 응축부로의 열전달량은 아래와 같이 계산될 수 있다.

$$\dot{Q} = \dot{m}L$$

여기서, \dot{Q} 는 열전달량, \dot{m} 는 질량 유동, L 은 증발잠열이다.

Heat Pipe에 의한 전열량은 고체의 열전도 또는 대류 열전달과는 비교가 안될 정도로 매우 크다. 이것은 Heat Pipe의 대표적인 장점으로 대량의 열에너지 수송에 증발잠열의 이용은 매우 효과적이다. 이상의 과정은 1회에 한한 열이동을 나타낸다. 그러므

로, 지속적인 열전달을 위해서는 위크라는 구조물을 Heat Pipe내에 설치하게 된다. 위크는 다공성이 매우 큰 재질로 되어 있어, 모세관력에 의한 압력차로 응축부의 응축액을 다시 증발부로 환류시키게 한다. 이와 같은 일련의 과정은 열수송을 위한 작동유체의 순환경로를 형성하므로, 외부 동력없이 열에너지의 지속적인 수송을 가능하게 한다. 이것은 Heat Pipe의 대표적인 장점이 된다. Heat Pipe의 작동영역은 외부로부터 열을 흡수하여 작동유체를 증발시키는 증발부가 있고, 외부와의 상호 열전달없이 증발부에서 생성된 증기를 응축부로 이동시키는 통로역할을 하는 단열부가 있고, 끝으로 냉각작용에 의하여 증기를 응축시켜 외부로 전달하는 응축부로 구성되어 있다. Heat Pipe의 작동온도는 Heat Pipe내에 주입 작동유체의 종류에 따라 결정된다. 이 작동온도는 작동유체의 액체상과 기체상이 공존하는 온도 범위내에 필연적으로 존재하여야 한다. 그 이유는 Heat Pipe는 증발과 응축현상을 이용하여 열전달하므로 항상 액체상과 기체상이 Heat Pipe내에 존재하여야 하기 때문이다. Heat Pipe의 작동 온도 범위는 삼중점(Triple Point)과 임계점(Critical Point)사이에 있어야 된다. 그러나 작동유체에 따라서는 임계점 근방에서 대단히 높은 증기압을 갖는 경우가 있다. 이와 같은 경우에는 용기 재료의 강도를 고려하여 임계점보다 낮은 온도로 제한시킨다. 또한 삼중점 근방에서 유체의 밀도가 대단히 적은 경우도 있다. 이런 상황에서는 Heat Pipe는 대량의 열수송을 행하는데 적합하지 않게 되므로 삼중점보다 높은 온도로 국한시킬 수도 있다. 열역학적 관점에서는 액체상과 기체상이 공존하는 경우의

열전달은 준 정적 과정으로 고려되어 온도차가 없이 열전달할 수 있다. 그러나 이러한 경우는 이상적인 Heat Pipe의 열전달이고, 실제로는 증발수와 응축부의 열전달 계수값은 한계가 있고, 따라서 이에 따른 열저항이 존재하게 된다. Heat Pipe내에는 위크가 존재하게 되므로 액체를 함유한 위크를 통하여 고체 및 액체의 혼합 형태의 열전도 방식으로 열전달하게 되므로 증발부 및 응축부에서는 온도차($T_e - T_v$), ($T_v - T_c$)에 따른 열저항이 존재하게 된다.

(2) Two Phase Closed Thermosyphon

Heat Pipe의 초기 연구에는 우주 항공용으로 개발되었기 때문에 중력의 영향이 없어 위크의 존재는 필연적으로 되었다. 그러나 이후, 지상용으로 적용할 경우에는 위크형 Heat Pipe에는 다음과 같은 몇가지 단점이 있다.

- 1) Heat Pipe 내의 열저항이 크다.
- 2) 모세관력 한계의 제한을 받는다.
- 3) 비등한계에 의한 제한을 받는다.
- 4) 위크의 제조 및 조립등에 의한 제조단가가 높다.

이와 같은 결점으로 인해 지상용으로 사용되고, 특히 하부 가열방식으로 작동시킬 경우에는 위크를 제거하고 중력을 이용하여 작동하는 Thermosyphon이 적용되기 시작하였다. 이 Thermosyphon의 정확한 명칭은 Two Phase Closed Thermosyphon으로 기존에 존재하는 Thermosyphon과는 구별되는 것이다. 그 구성은 용기와 작동유체만으

로 구성되어 있고, 작동 원리는 하부 가열방식으로 증발한 작동유체는 상부로 유동하고 여기서 응축된 응축액은 다시 하부 증발부로 환류하게 된다. 그 원리는 위크형 Heat Pipe와 같으나 환류 방법으로 중력을 이용하므로 위크가 없다는 것이 특징이다.

Thermosyphon에서는 위크형에서 나타날 수 있는 증발기포가 위크의 세공을 막아 증발현상을 저하하는 비등 한계의 제한을 받지 않는다. 그러나 Thermosyphon에서는 비등 열전달로 인하여 복잡한 현상을 야기시킬 수 있다.

나. Heat Pipe의 작동유체

Heat Pipe를 제작할 때, 가장 중요한 것 중 하나는 Heat Pipe내부의 작동유체의 선정이다. Heat Pipe가 적용되어질 조건(작동 온도, 주위환경)에 따라 적절한 작동유체가 선정될 것이며, Heat Pipe용기의 재질이 결정되어질 것이다. 이 때, 주의할 것은 Heat Pipe의 밀폐용기 재질과 작동유체와의 적합성 여부이다. 작동유체와 Heat Pipe의 밀폐용기 재질과는 장기간의 사용으로도 화학적인 부식이 없어야 한다. Heat Pipe와 작동유체와의 적합성 여부가 표5.3에, 작동유체의 작동온도 범위가 표5.4에 나타나 있다.

표 5.3 Heat Pipe와 작동유체와의 적합성
(Low Temperature Working Fluids)

Wick Material	Working Fluids					
	Water	Acetone	Ammonia	Methanol	Dow-A	Dow-E
Copper	RU	RU	NU	RU	RU	RU
Aluminium	GNC	RL	RU	NR	UK	NR
Stainless Steel	GNT	PC	RU	GNT	RU	RU
Nickel	PC	PC	RU	RL	RU	RL
Refrasil Fibre	RU	RU	RU	RU	RU	RU

RU : Recommended by Past Successful Usage

RL : Recommended by Past Literature

PC : Probably Compatible

NR : Not Recommended

UK : Unkown

ENG ; Generation of Gas at All Temperatures

GNT : Generation of Gas at Elevated Temperatures, When Oxide Present

표 5.4 Heat Pipe의 작동유체

(The useful operating temperature range is indicative only)

Medium	Melting Point	Boiling Point at atm. press.	Useful range
Helium	-272	-269	-272 ~ -269
Nitrogen	-210	-196	-203 ~ -160
Ammonia	-78	-33	-60 ~ 100
Freon 11	-111	24	-40 ~ 120
Pentane	-130	28	-20 ~ 120
Freon 113	-35	48	-10 ~ 100
Acetone	-95	57	0 ~ 120
Methanol	-98	64	10 ~ 130
Fluted pp2*	-50	76	10 ~ 160
Ethanol	-112	78	0 ~ 130
Hepthane	-90	98	0 ~ 150
Water	0	100	30 ~ 200
Toluene	-95	110	50 ~ 200
Flutec pp9*	-70	160	0 ~ 225
Thermex**	12	257	150 ~ 395
Mercury	-39	361	250 ~ 650
Caesium	29	670	450 ~ 900
Potassium	62	774	500 ~ 1000
Sodium	98	892	600 ~ 1200
Lithium	179	1340	1000 ~ 1800
Silver	960	2212	1800 ~ 2300

* : Included for cases where electrical insulation is a requirement.

** : Also known as Dowtherm A, an eutectic mixture of diphenyl ether and diphenyl.

다. Two Phase Closed Thermosyphon의 작동유체 양과 각도 변화에 따른 열전달 특성

본 연구의 흡착식 Heat Pump는 작동범위가 약 50~500°C이므로 이 작동범위 내에서 적절하게 작동될 수 있는 Heat Pipe의 작동유체를 선정하여야 한다. 더구나 본 연구의 Heat Pump 모델은 회전형이므로 Heat Pump의 회전에 따라 Thermosyphon 역시 회전하여 Thermosyphon의 열 단속(Thermal Diode)기능을 요하는 위치에서는 Thermosyphon의 작동이 멈추어야 한다. 따라서 Thermosyphon의 각도에 따른 작동유체의 양과 이에 따른 열전달 양을 고려하여야 한다.

그러나 Two Phase Closed Thermosyphon에 대한 연구는 수직인 경우의 것이 대부분으로 Two Phase Closed Thermosyphon의 경사진 각도에 따른 연구는 거의 없는 상태이다. 다행히 Nigishi와 Sawada가 Two Phase Closed Thermosyphon의 각도 변화와 작동유체의 양의 변화에 따른 좋은 연구 결과를 보고한 바가 있어 이들의 연구 결과를 살펴보기로 하자(이하의 Thermosyphon은 Two phase Closed Thermosyphon을 의미함).

이들의 실험 장치의 개략도가 그림5.9에 나타나 있고, 실험 조건은 작동유체를 물과 에탄올을 사용하였고, 작동유체의 양을 증발부의 내부 체적의 5~100%로 변화를 주었으며, 진공도는 10^{-3} Torr이며, Thermosyphon의 각도는 수직(90°)에서 -10°사이의 변화를 주었고, Thermosyphon에서 증발부의 열 공급을 위하여 Thermosyphon의 증발부를 감싸고 있는 수통(Water Jacket)내부로 85°C의 물

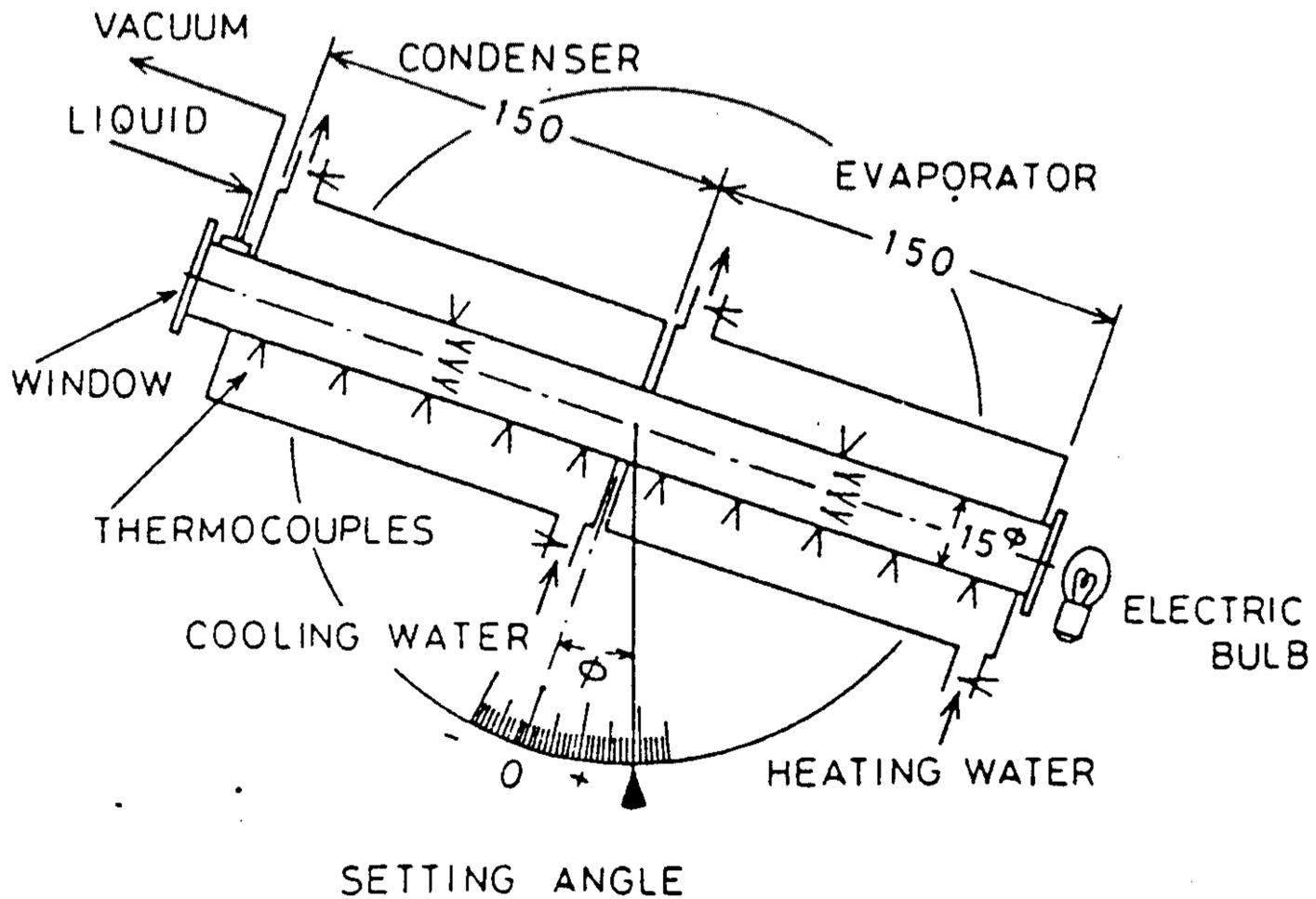


그림 5.9 Thermosyphon의 각도 변화에 따른 전열량 실험장치 (Negishi등)

이 흐르게 하였으며, 역시 Thermosyphon의 응축부에서의 응축을 위하여 Thermosyphon의 응축부를 감싸고 있는 또하나의 수통에 25°C의 물을 흐르게 하였다. 그리고 열전달 양을 측정할 수 있도록 증발부와 응축부를 감싸고 있는 2개의 수통(Water Jacket) 각각의 입출구에 열전쌍들을 설치하였다. 또한 이들은 Thermosyphon 작동중 작동유체의 증발과 응축 그리고 운동을 관측할 수 있도록 유리관을 이용하여 Thermosyphon을 제작하였다.

이들의 실험 결과는 다음과 같다.

i) 물의 경우

일반적으로 증발부 내부 체적의 25%이상의 작동유체와 각도

는 5° 이상이 되어야 좋은 열전달 성능을 얻을 수 있으며 최대 열유속은 각도 $20\sim 40^\circ$ 사이에서 얻었다.

그림 5.10은 작동유체가 물일때, 작동유체 비의 변화와 Thermosyphon의 각도 변화에 따른 Thermosyphon의 열전달 성능을 보여주고 있다.

작동유체의 비가 5%이고, Thermosyphon의 각도가 9° 일때, Thermosyphon의 작동은 불안정하게 되며, 7.5° 에서부터 비등이 일어나지 않으므로 thermosyphon의 작동은 멈추게 되어 열 전달 기능이 나타난다. 음의 각도에 이르면, 작동유체는 응축부에 모여 있으며 증발부는 완전히 말라 버린다.

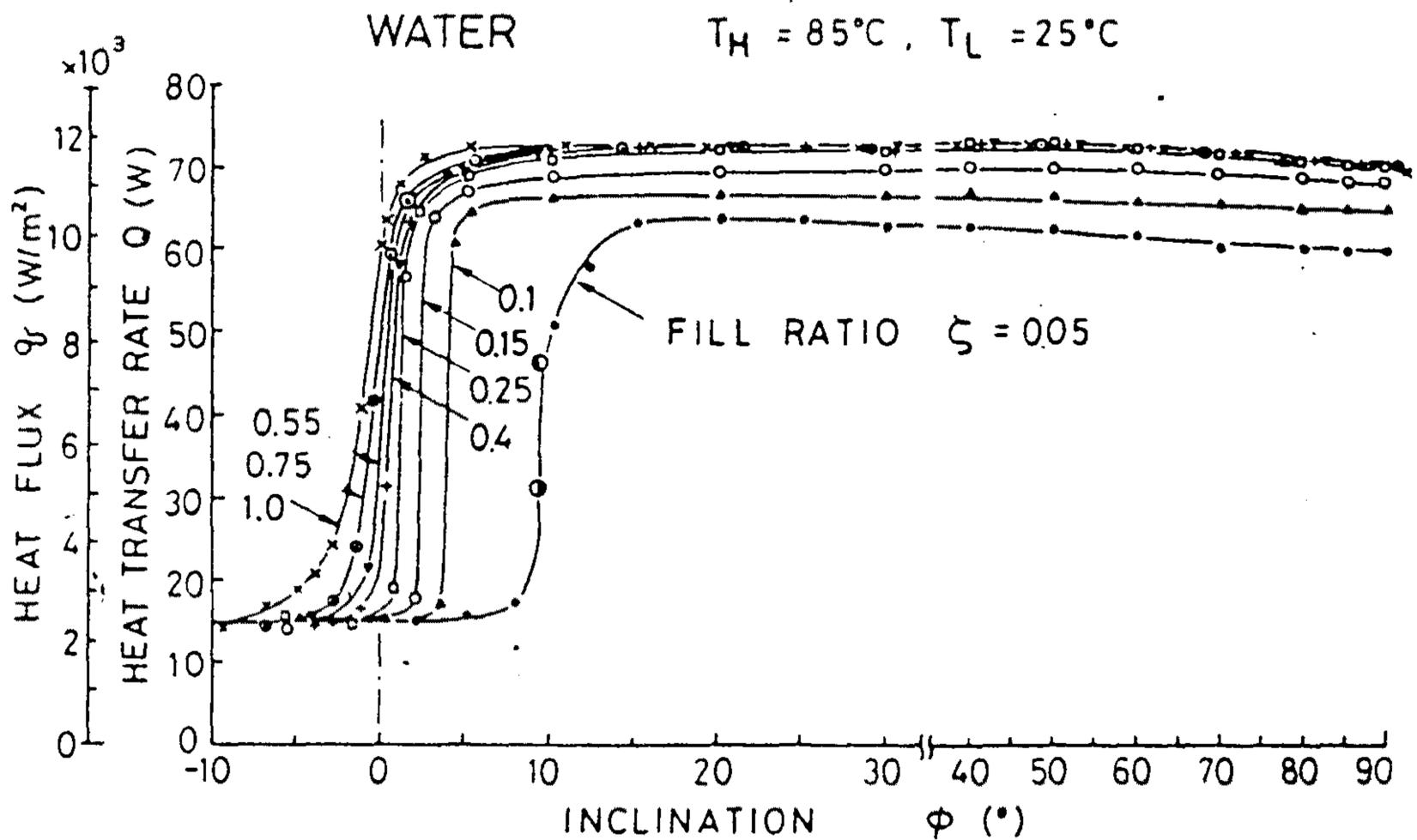


그림 5.10 Thermosyphon의 경사 각도에 따른 전열 성능

작동유체의 비가 25%일때, 2°에서 액체의 운동과 열전달이 감소 되기 시작하여, 1°에서 액체의 운동은 사라지고 증발부는 말라버려 열전달율은 더욱 감소한다. 0°에서 비등이 사라져 열 단속 기능이 나타난다. 음의 각도에서는 역시 작동유체가 응축부에만 모여있다.

작동유체는 점차적인 증가는 다소 열전달율을 향상시키지만 55%에 이르게 되면, 0°에서도 액체의 운동은 지속되며, -0.5°가 되어야 증발부가 마르게 되어 Thermosyphon의 기능이 정지된다.

ii) 에탄올의 경우

에탄올의 경우도 물과 그 경향이 비슷하다. 에탄올은 5°에서도 Pool Boiling이 발생하며, 40°에서 액체의 밀립현상이 나타나며, 최대 열전달율은 30%이하일때 나타난다.

각도가 5°이고, 작동유체의 비가 40~75%일때, 안정된 열전달율을 나타낸다. 작동유체의 비가 100%일때는 열전달율은 감소한다.

따라서, 결론적으로 작동유체의 비가 물의 경우에는 25~60%, Thermosyphon의 각도는 20~40°로 유지하며, 에탄올의 경우에는 작동유체의 비를 40~75%, Thermosyphon의 각도는 5°이상일 때가 가장 열전달율이 좋은 것으로 나타났다.

그러나 그림5.11에 나타난 것처럼 열 단속 기능에 대해서는 일반적으로 작동유체의 비가 작을수록 열 단속 기능이 양(+)의 각도에서도 나타나며, 작동유체의 비가 증가함에 따라 열 단속 각도는 급격하게 음(-)의 값으로 떨어진다. 여기에서 열 단속 각도

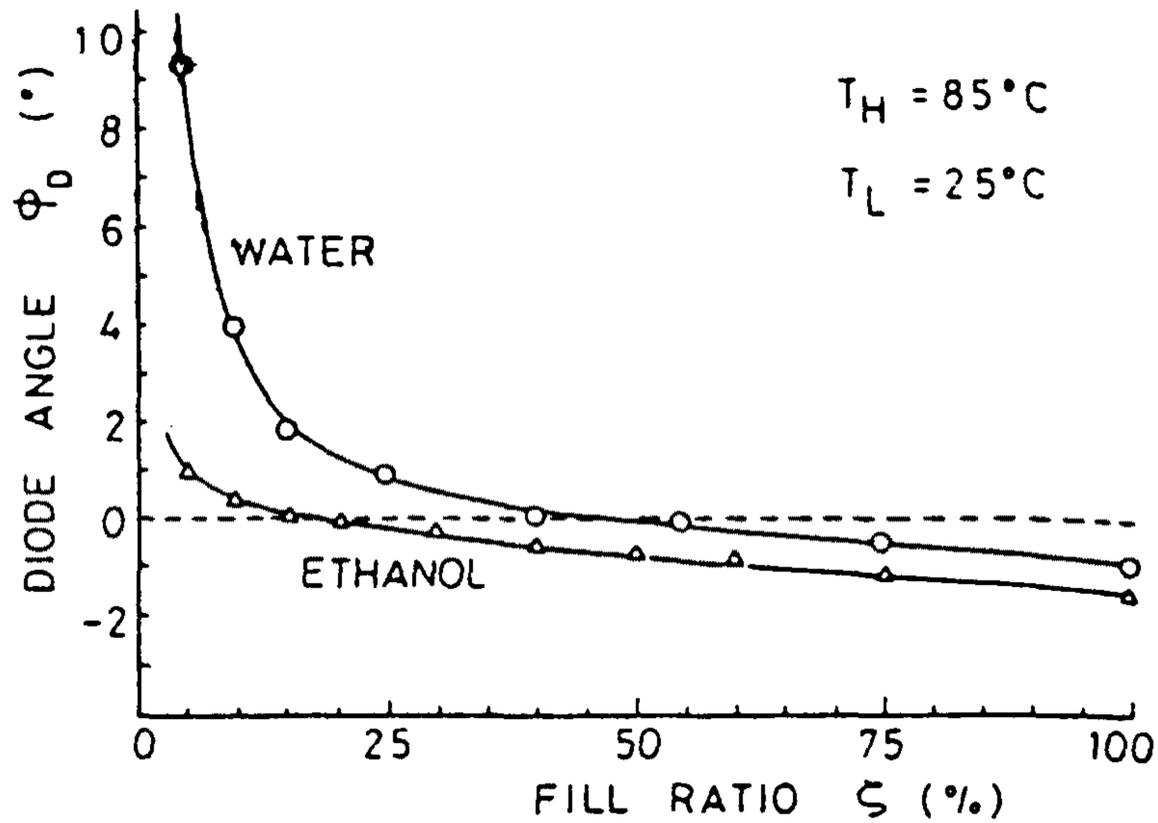


그림 5.11 작동 유체비에 따른 열 단속 각도

는 최저 전열성능과 최고 전열성능의 평균값이 나타나는 각도이다. 작동유체가 물의 경우가 에탄올의 경우보다도 더 커다란 열 단속 기능을 갖는데, 이는 작동유체와 Thermosyphon재료와의 경계 에너지 (Boundary Energy)의 차이에 기인한다.

Negishi와 Sawada의 연구 결과와 본 연구의 작동 온도 범위인 $50\sim 200^\circ\text{C}$ 를 고려하면, 열 단속 기능이 좋은 물을 작동유체로 하고, 작동유체의 비는 증발부 내부 체적의 40%로 유지하는 것이 적당한 것으로 나타났다.

제 6 장 회전형 흡착식 열펌프 모듈과 주변 실험장치의 세부 설계

제 5 장에서의 계산결과와 관련문헌을 참고하여 회전형 흡착식 열펌프의 모듈 1쌍과 이를 실험할 수 있는 주변장치를 설계하였다.

열펌프 모듈을 설계함에 있어서 고려한 주요사항은 다음과 같다.

- 모듈 구조를 개폐식으로 다양한 작동 매체를 사용하는 등의 실험을 수행할 수 있게 하였고 실험도중 문제가 발생하였을때 신속히 처리할 수 있도록 하였다.
- 발생/흡착기는 열교환을 촉진하기 위하여 제올라이트를 핀 사이에 얇게 분포시키는 핀-튜브 열교환기 형식으로 설계하였다.
- 응축/증발기에서는 응축된 액체가 모듈이 회전함에 따라 증발위치에 도달할 때까지 고여있을 수 있는 수평관 형식을 택하였다.
- 두개의 모듈을 연결하는 Thermosyphon은 발생/흡착기내의 핀에 연결되어 고온의 흡착제로부터 저온의 흡착제로 내부 열전달을 원활히 수행하게 하였다.
- 운전 중에 내부 상태를 관찰할 수 있도록 여러 부분에 Sight Glass를 설치하였다.

설계도면은 요약서 뒤에 별도 첨부하였다.

주변 장치를 설계함에 있어서는 아래와 같은 사항을 고려하였다.

- 발생/흡착기의 가열 또는 냉각에는 열매체 Oil을 사용하여 에너지 평형의 계산을 용이하게 하였다.
- 열매체 Oil의 온도를 일정 조건으로 유지시키는 고온용과 저온용 항온조를 설치하여 원하는 실험조건을 얻을 수 있도록 하였다.
- 발생/흡착기는 회전의 위치에 따라 가열, 냉각이 교대로 행하여지므로 이를 위하여 Flexible Tube와 3-Way Valve로 열매체 Oil의 유로를 변화시킬 수 있게 하였다.
- 송풍기 2대를 이용하여 응축/증발기의 열전달은 공기식으로 하였다.
- 전체 열펌프 시스템은 양호하게 단열하여 외부로의 열손실을 최소화하였다.

제 1 절 흡착식 열펌프 모듈(Ts-AHP Module)

제 5 장에 서술하였듯이 발생/흡착기는 열교환을 촉진하기 위하여 제올라이트를 핀 사이에 얇게 분포시킨 핀-튜브 열교환기 형식으로 설계하였다.

그림 6.1에 제작된 발생/흡착기가 나타나 있다. 핀과 튜브를 모두 구리로 제작하였으며 제올라이트를 둘러싸고 있는 내부 Case는 100 Mesh의 스테인레스강 망으로 제작되었다. 내부 Case는 개폐

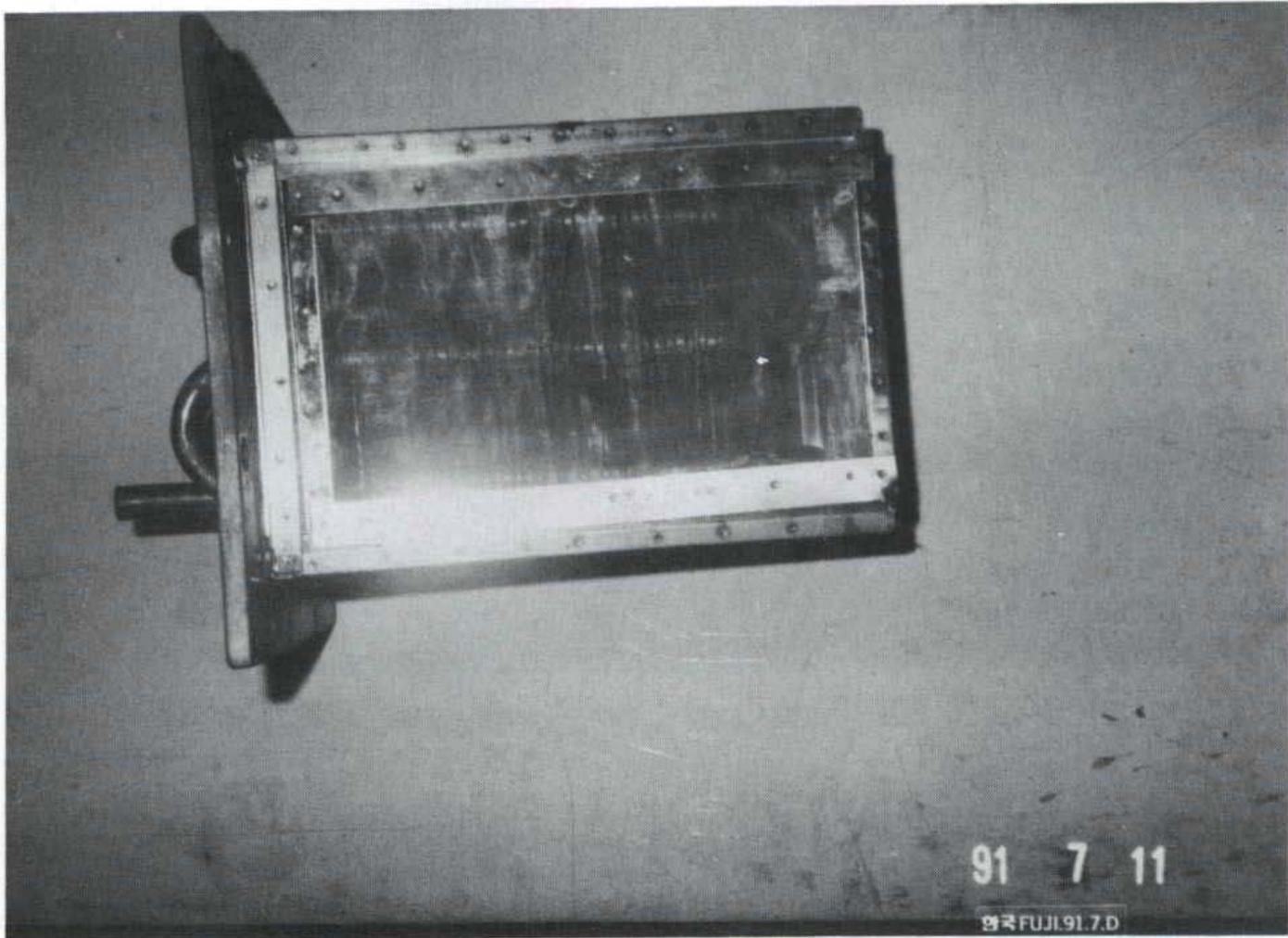
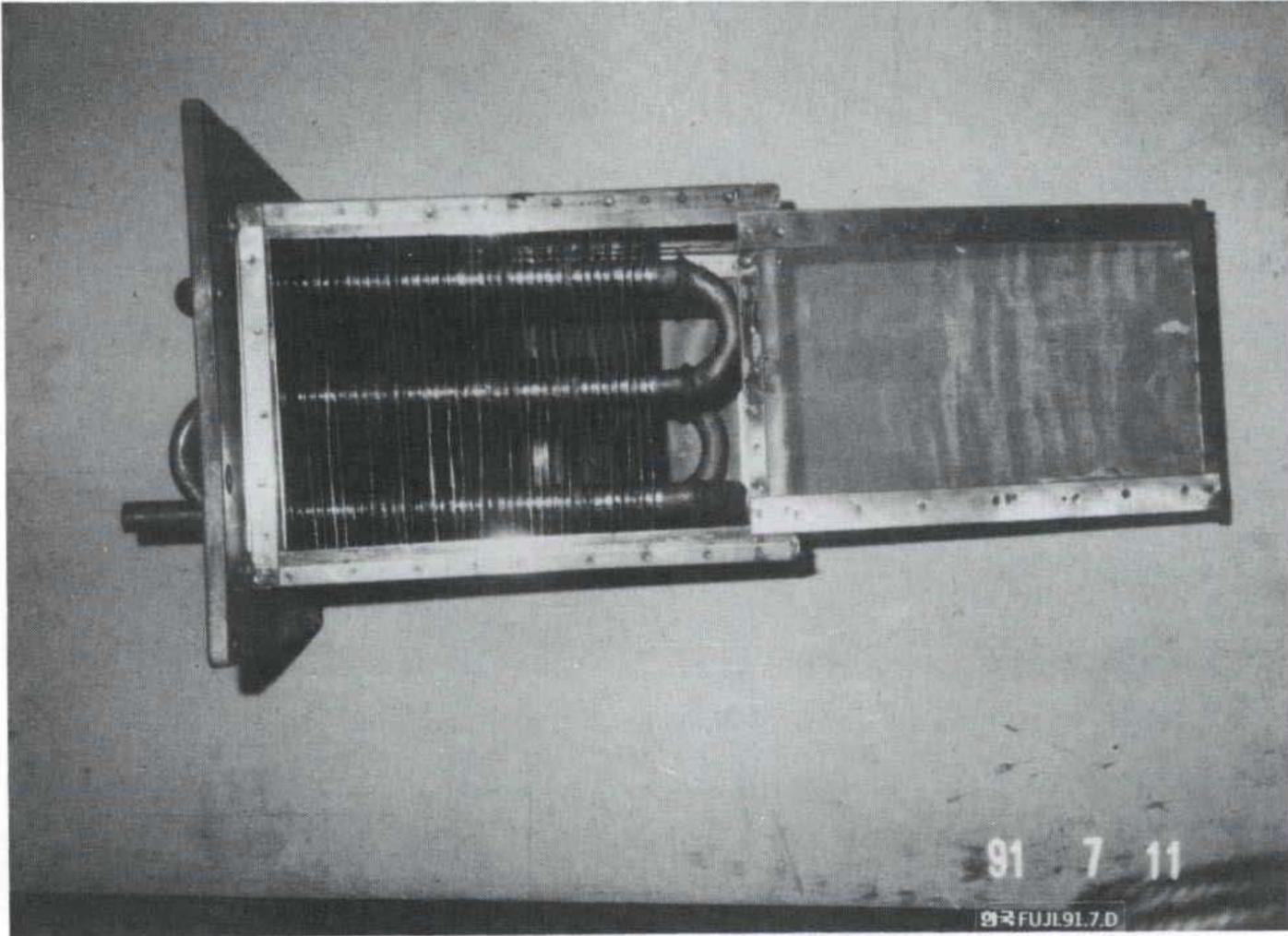


그림 6.1 발생/흡착기의 구조

가 가능하도록 제작하여 흡착제를 교환하기 용이하도록 하였다.

위의 사진은 제올라이트를 투입하기 위하여 내부 Case의 두
껍질이 열린 상태이고 아래의 사진은 내부 Case가 닫힌 상태를 나
타내고 있다. 내부 Case에는 약 4kg의 제올라이트가 들어가게 된다.

그림 6.2은 발생/흡착기를 응축/증발기 부분에 끼워넣는 상태를
나타내고 있다.

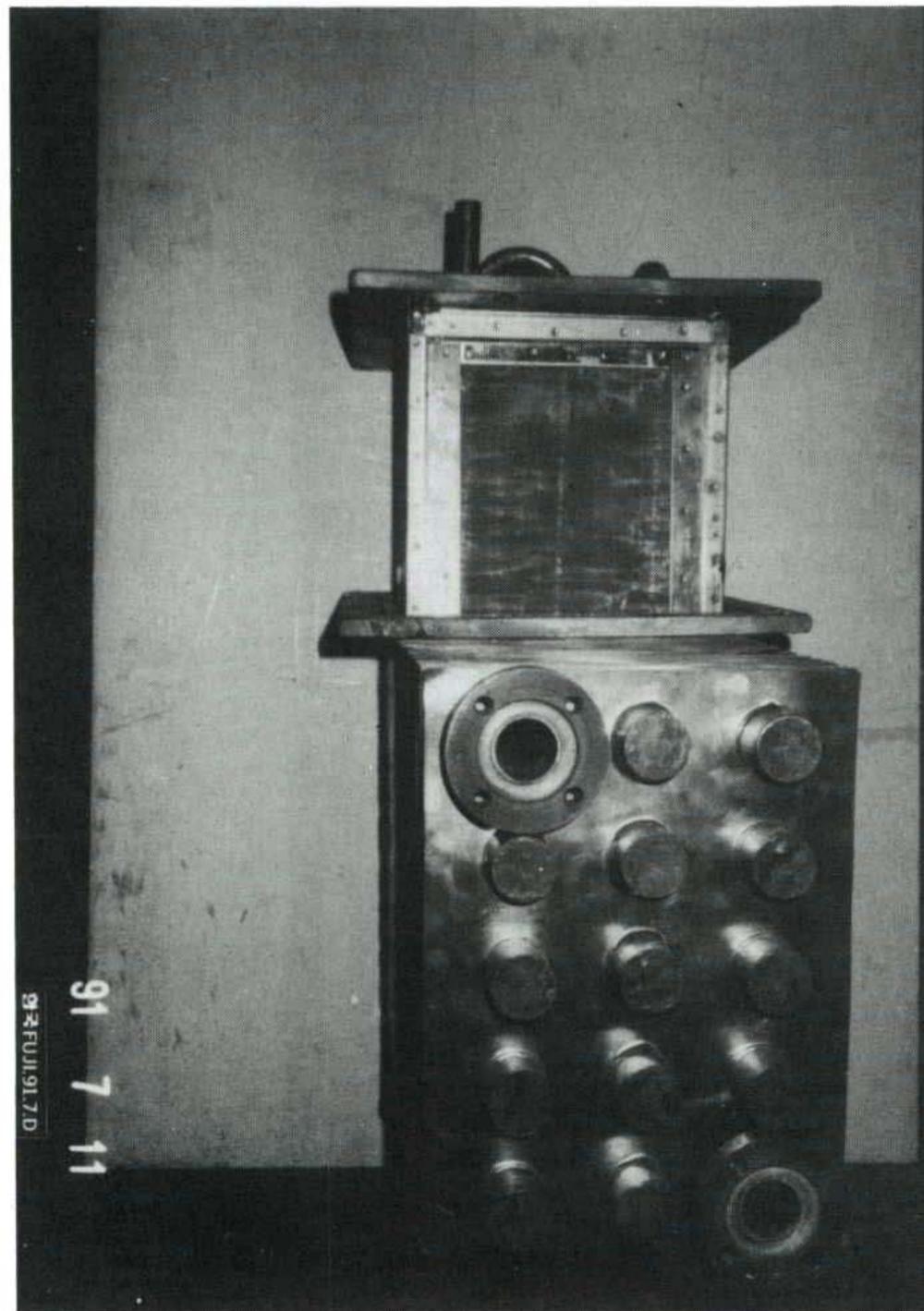


그림 6.2 발생/흡착기와 응축/증발기의 결합

발생/흡착기는 완벽한 밀폐 상태를 유지하여야 하므로 본 실험에서처럼 장치를 분리식으로 제작하였을 때는 Sealing이 크게 문제가 된다. 본 실험 장치에서는 그림 6.2의 상하면 구리판을 10mm 두께로 제작하여 기계적인 강도가 충분하도록 하였고 양면에 ㄷ자 홈을 파고 그 사이에 고온에 견디는 Sealing재를 넣고 판 주변을 돌아가며 볼트 체결하였다.

본 실험장치에서 택한 이러한 분리 가능한 구조는 흡착제의 교환 등의 다양한 실험을 위하여서는 필수적이라 할 수 있다. 그러나 분리부분에서 발생할 수도 있는 누설 문제와 용기의 구조가 복잡해지고 열용량이 증가하는 문제 등이 있다. 그러므로 모델 실험에서의 실험이 끝난후 Prototype의 제작시에는 발생/흡착기의 구조를 일체식으로 하여 흡착제를 용기내에 투입한 후 용기를 용접하여 밀폐시키는 방법이 바람직할 것이다.

발생/흡착기의 열용량에 의한 열펌프의 성적계수 감수는 식 5.12에 의해 계산할 수 있다. 식 (5.12)에서

$M_{C/E}$: 응축/증발기의 질량=10kg

$M_{G/A}$: 발생/흡착기의 질량=20kg

M_Z : 제올라이트의 질량=4kg

$C_{G/A} = C_{C/E} = 0.3831 \text{kJ/kg} \cdot \text{K}$

이므로

$$\eta_{\text{cooling}} = \frac{10 \cdot 0.3831(35 - 5) + 4(2510 - 147)(0.243 - 0.075)}{4(460 - 240) + 20 \cdot 0.3831(200 - 120) + 4 \cdot 2794(0.193 - 0.075)}$$

$$= 0.61$$

이 되어 용기의 열용량을 고려하지 않은 경우보다 약 15%의 성적 계수의 감소가 있음을 알 수 있다.

그림 6.3은 발생/증발기측의 외부 Case와 연결된 응축/증발기를 나타낸다. 응축/증발기는 5장에서 서술하였듯이 Block-fin-tube형으로 제작되었으며 핀과 튜브의 재질을 구리로 선정하였다. 핀의 갯수는 40개이며 튜브의 끝에는 응축현상을 관찰할 수 있는 Sight Glass를 상부와 하부에 하나씩 설치하였다(그림 6.4)

그림 6.5에 Thermosyphon으로 연결된 2개의 모듈(모듈 1쌍)이 나타나 있다. 각 모듈의 윗부분은 응축/증발기이고 아랫부분이 발생/흡착기이다. 앞서 서술하였듯이 Thermosyphon은 내부 열전달위치에서는 원활히 열전달을 수행하고 그 외의 위치에서는 열전달을

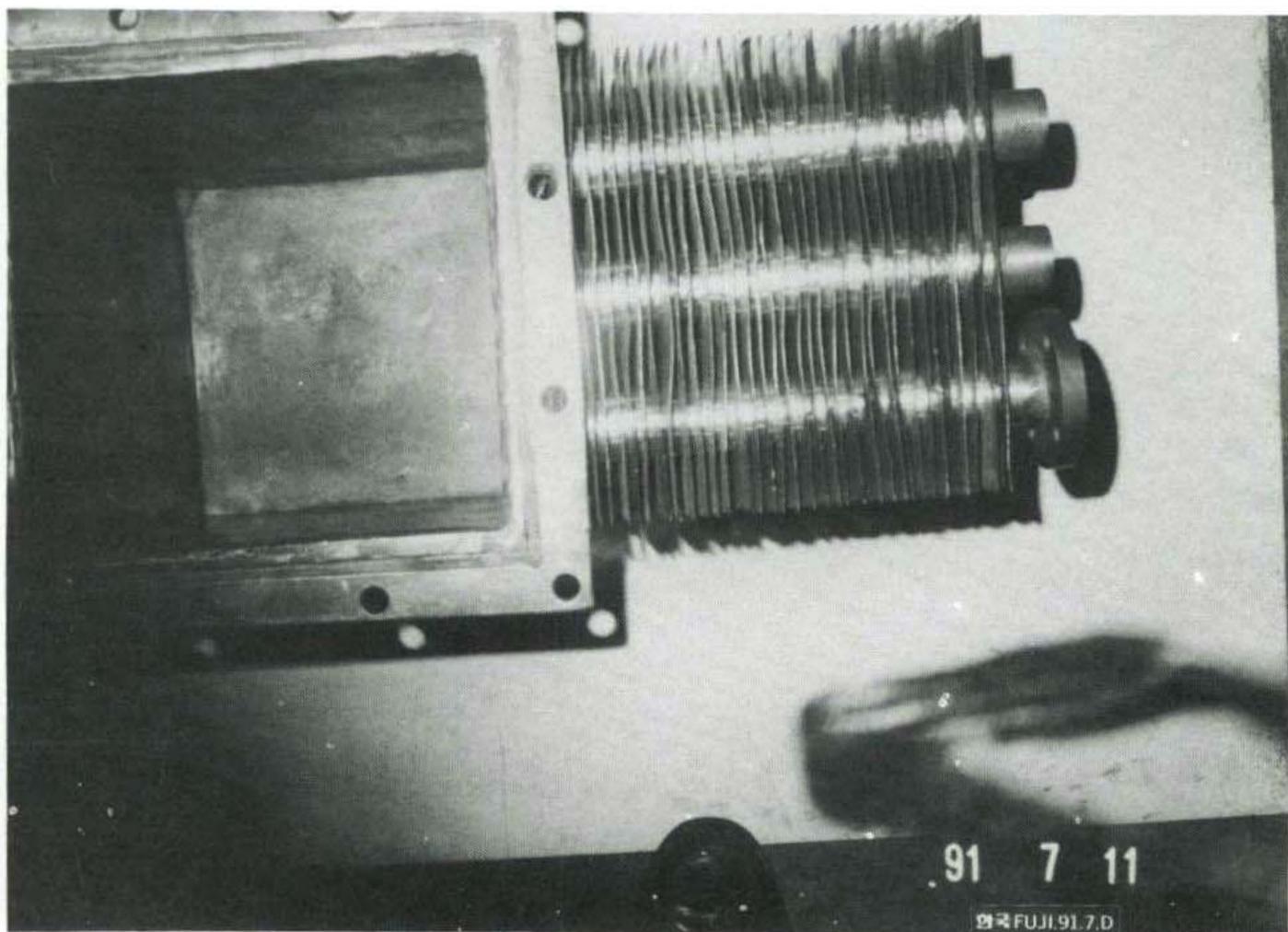


그림 6.3 응축/증발기

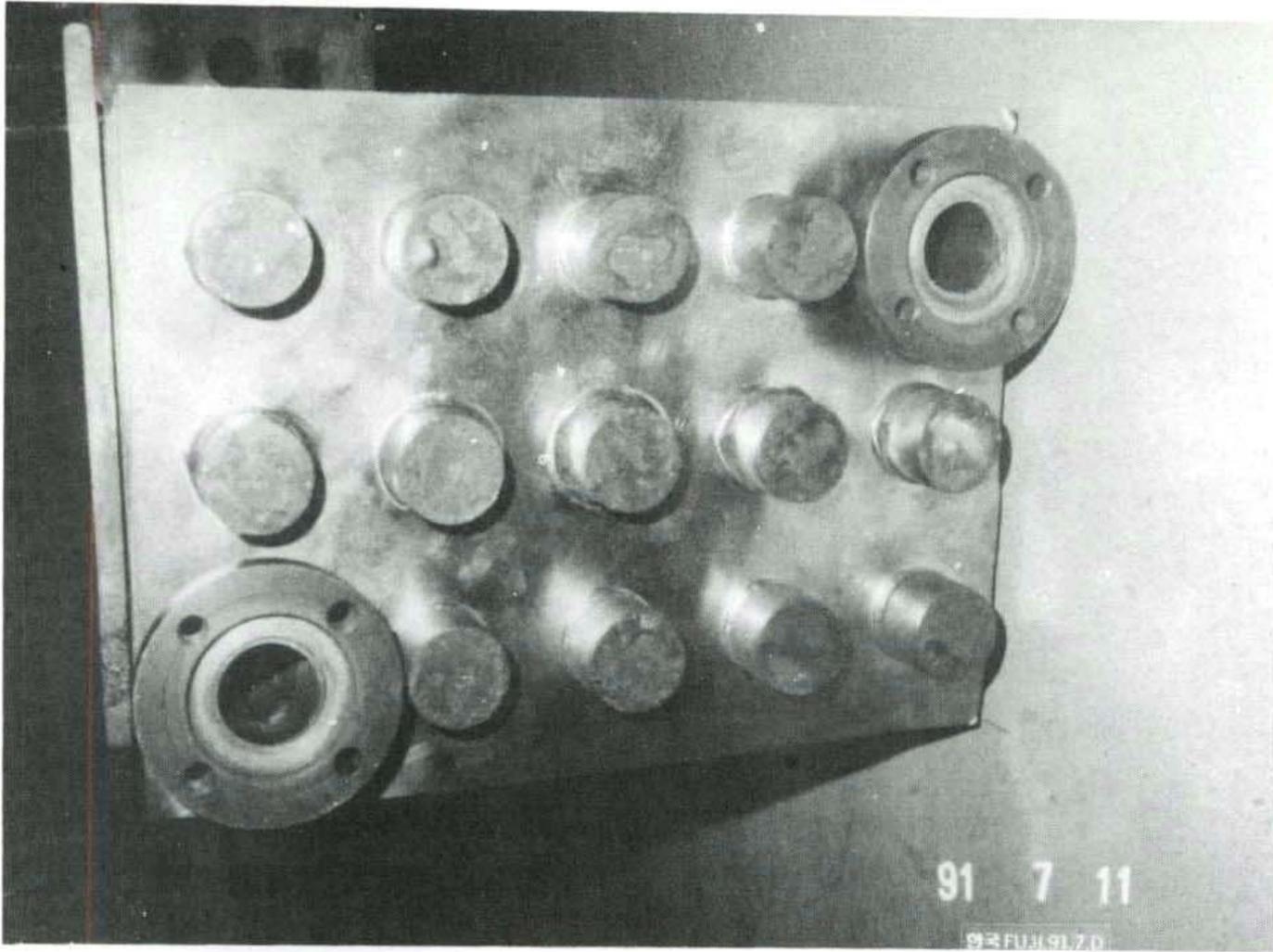


그림 6.4 응축/증발기 끝에 설치된 Sight Glass

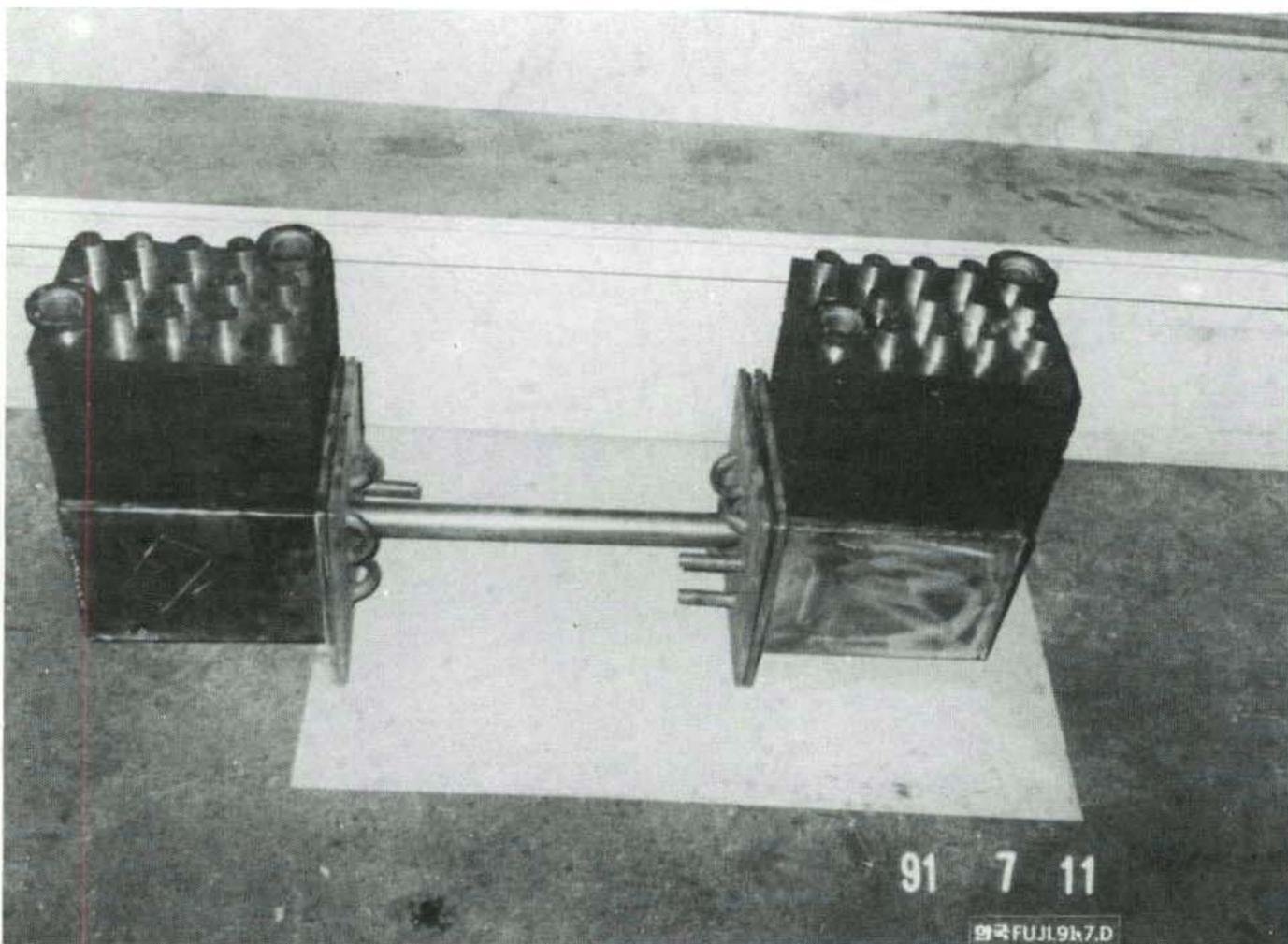


그림 6.5 Thermosyphon으로 연결된 모듈 쌍

막아야 된다. Thermosyphon에 사용된 관은 직경 1 5"/8(41.28mm)의 구리관으로 두께는 1.4mm 정도이다. 두 모듈간의 열전달을 촉진하기 위하여 이 Thermosyphon은 발생/흡착기 내의 핀에 양호하게 접촉되어 있다. 내부 열교환시에는 한쪽 모듈의 제올라이트 열량이 핀을 통하여 증발부까지 전달되고 Thermosyphon 작동유체 증기는 다른쪽 모듈에서 응축되며 이때의 응축열은 핀을 통하여 제올라이트의 가열에 쓰이게 된다.

제 2 절 주변장치

흡착식 열펌프의 일정상태에서의 운전 조건을 가능하게 하기 위해서는 열매체의 조절이 필요하다. 발생/흡착기는 열매체 Oil을 통하여 가열/냉각이 교대로 필요하게 되므로 고온용 항온조와 저온용 항온조 2대를 설치하였다.

고온용 항온조의 재질은 Stainless Steel로서 용적은 10 l이며 가열원으로서 1kW와 0.5kW의 전열기를 사용하였다. 저온용 항온조는 역시 Stainless Steel로 제작하였으며 냉각수와 0.5kW 전열기 2대를 사용하여 온도를 조절할 수 있도록 하였다.

2개의 모듈이 회전위치에 따라 교대로 고온용 항온조와 저온용 항온조에 연결이 되어야 하므로 이를 위하여 Flexible Tube와 3-Way-Valve로 열매체 오일의 유로를 조절할 수 있도록 하였다(그림 6.6).

사용된 열매체 Oil의 물성치는 표 6.1과 그림 6.7에 표시되어

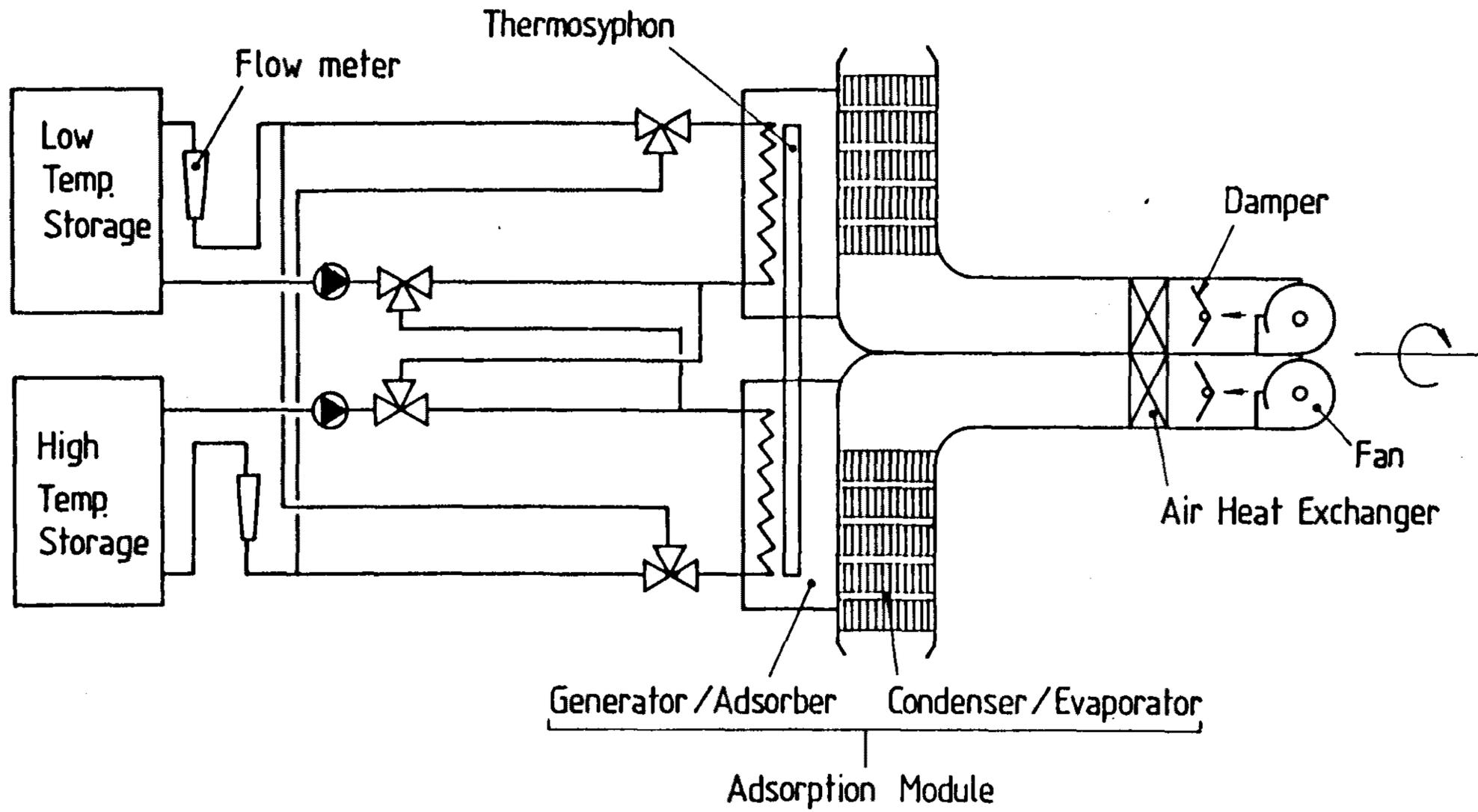


그림 6.6 실험장치의 배치

표 6.1 열매체 Oil(Transcal N)의 물성치

Transcal N의 물리적 특성

	시험방법	단위	Transcal N
상대밀도 15.5°C	ASTM D1298		0.875
인화점 (PMC)	ASTM D93	°C	210
(COC)	ASTM D92	°C	221
발화점	ASTM D92	°C	243
동점도 40°C	ASTM D445	cSt	30
100°C		cSt	5.1
유동점	ASTM D97	°C	-12
자연발화온도	ASTM D2155	°C	350
중화가	ASTM D664	mgKOH/g	< 0.05
잔류탄소 (Ramsbottom)	ASTM D524	%Wt	< 0.05
열팽창계수		per °C	0.00077
별크온도의 정상 운전범위		°C	-10 ~ 320
최대 유막 온도		°C	350

■ 상기한 시험치는 최근의 평균치인 바다소의 편차가 있을 수 있습니다.

Temperature (°C)	Density (Kg/L)	Specific Heat (Kcal/kg°C)	Thermal Conductivity (Kcal/mh°C)	Viscosity (cSt)
20°C	0.868	0.447	0.1151	
40°C	0.856	0.456	0.1138	30
100°C	0.820	0.515	0.1099	5.1
200°C	0.760	0.600	0.1034	1.28
250°C	0.730	0.643	0.1002	
300°C	0.700	0.685	0.0969	0.62

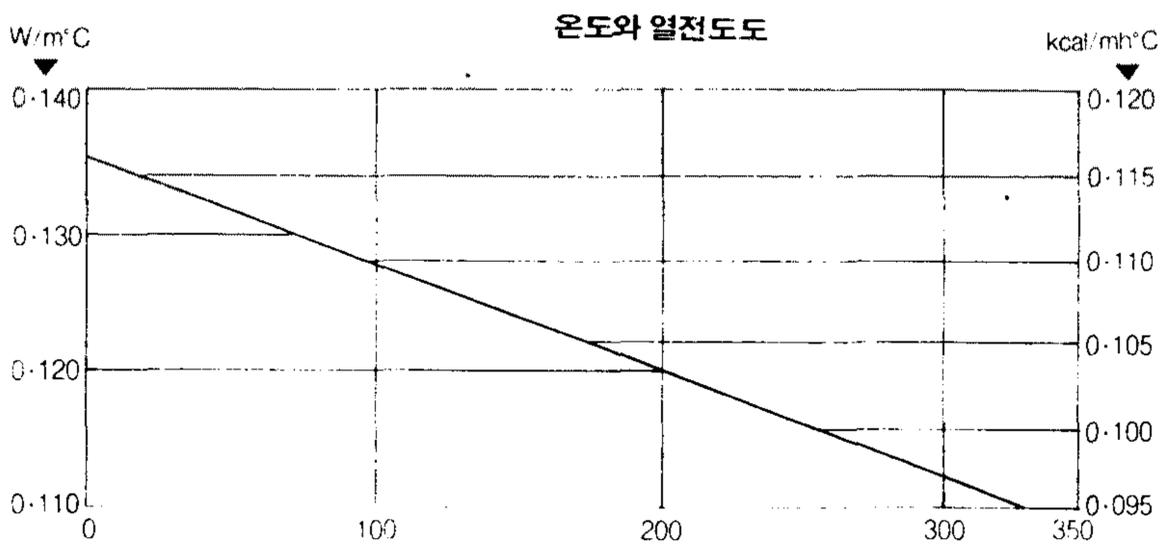
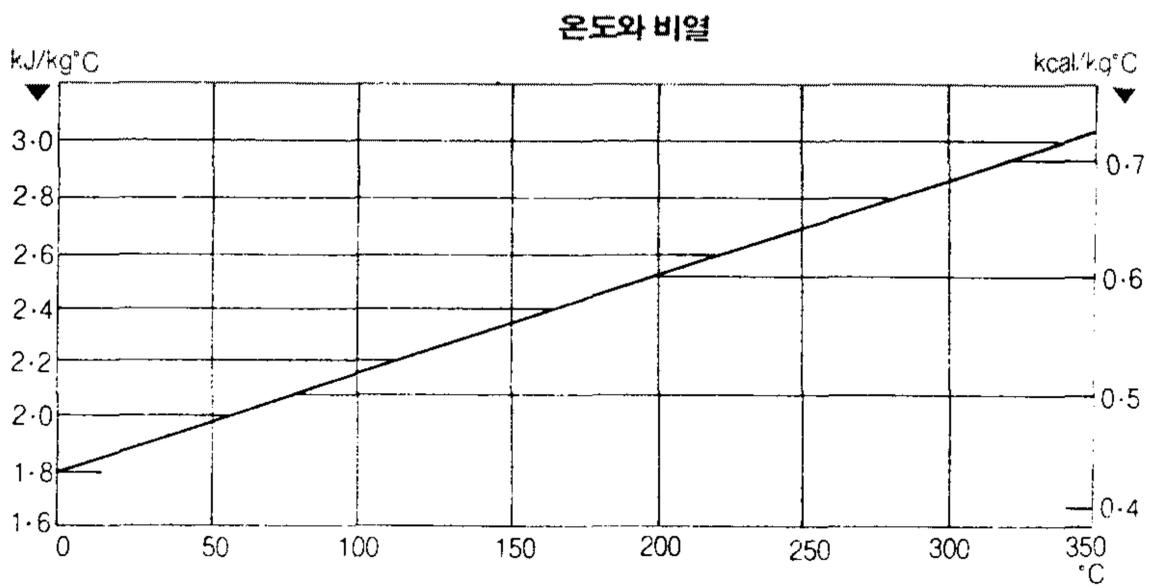
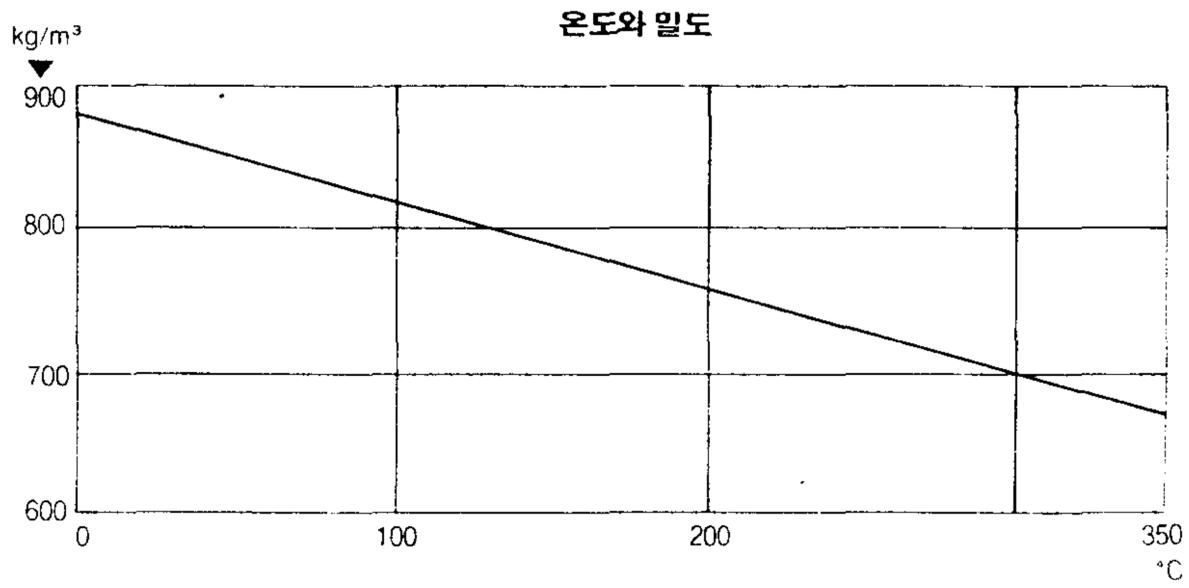


그림 6.7 열매체 Oil의 물성치

있다.

항온조의 열매체 Oil을 발생/흡착기로 순환시키기 위한 열매체 펌프는 고온에서 안정성이 요구된다. 본 연구에서는 약 250°C의 열매체에 안정하며 순환유량의 변화가 적은 펌프를 선택하였다. 열매체 Oil 펌프의 사양이 표 6.2에 표시되어 있다.

표 6.2 열매체 펌프의 사양

	유 량			최고 압력 (kgf/cm ²)	최고 회전수 (rpm)	중 량 (kg)
	cc/rev	l/1500rpm	l/18000rpm			
저온용	8	12.0	14.4	25	2500	4.2
고온용	10	15.0	18.0	25	2500	4.3

응축/증발기의 열공급과 제거는 공기를 통하여 이루어진다. 이를 위하여 송풍기 2대를 설치하였으며 배관내에 냉수 Coil을 설치하여 급·배기의 온도를 부분적으로 조절할 수 있도록 하였다. 회전형 흡착식 모듈과 송풍장치는 같은 Frame에 설치되어 회전이 가능한 대위에 올려져 원하는 위치에서 실험이 가능하도록 하였다. 자세한 장치의 배치는 뒤에 첨부한 설계도면에 표시되어 있다.

제 3 절 측정장치

그림 6.8에 온도와 압력의 측정점이 표시되어 있다. 온도 측정은 열전대 T형(Copper-Constantan)을 사용하였으며 압력 측정은

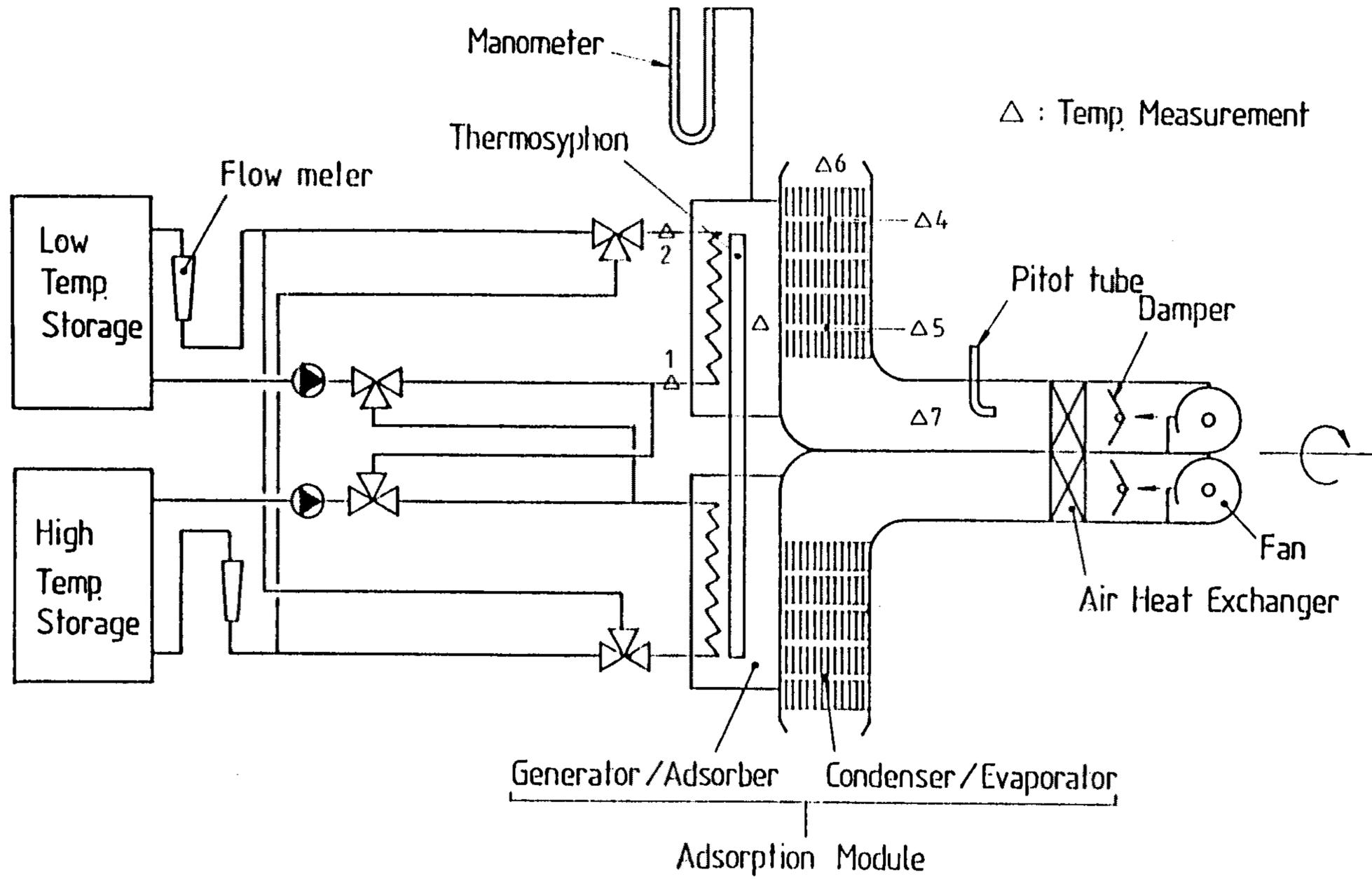


그림 6.8 측정장치

수는 Monometer를 사용하였다. 공기의 유량은 Pitot Tube를 사용하여 Duct내에서 단면적에 대한 Scanning을 통해 평균값을 결정한다. 열매체 Oil의 유량 측정은 열매체가 200℃ 정도의 고온이며 열매체의 물성치에 따른 보정이 어려우므로 일정시간 동안 열매체 Oil을 외부로 받아내어 측정하려고 한다.

제 7 장 결언 및 향후 연구 계획

본 연구의 제 2차년도에는 제 1차년도 연구기간중 개념적으로 연구되어 특허 신청이 된 내부 열교환기로서 Thermosyphon을 이용한 회전 Module형 흡착식 열펌프에 대하여 1개의 Module쌍을 상세히 설계하였다. 현재 이 모듈쌍은 제작중에 있으며 제작이 완료되는 대로 실험을 실시할 예정이다.

이 실험에서 얻어진 데이터는 3차년도에 계획된 전체 열펌프 시스템에 대하여 기초자료로 이용된다.

3차년도에 계획된 전체 열펌프 시스템에 대해서는 부분적으로 설계가 진행되고 있으며 작동 성능 뿐만아니라 형태 및 외관도 고려하여 제품화에 근접하게 연구를 진행하고자 한다.

전기 구동 압축식 열펌프를 대체할 수 있는 흡착식 열펌프가 실용화되는 경우 하절기에 심각한 전력난을 겪고 있는 현실 여건을 크게 개선할 수 있으므로 이 분야에 대해 지속적인 연구를 수행하고자 한다.

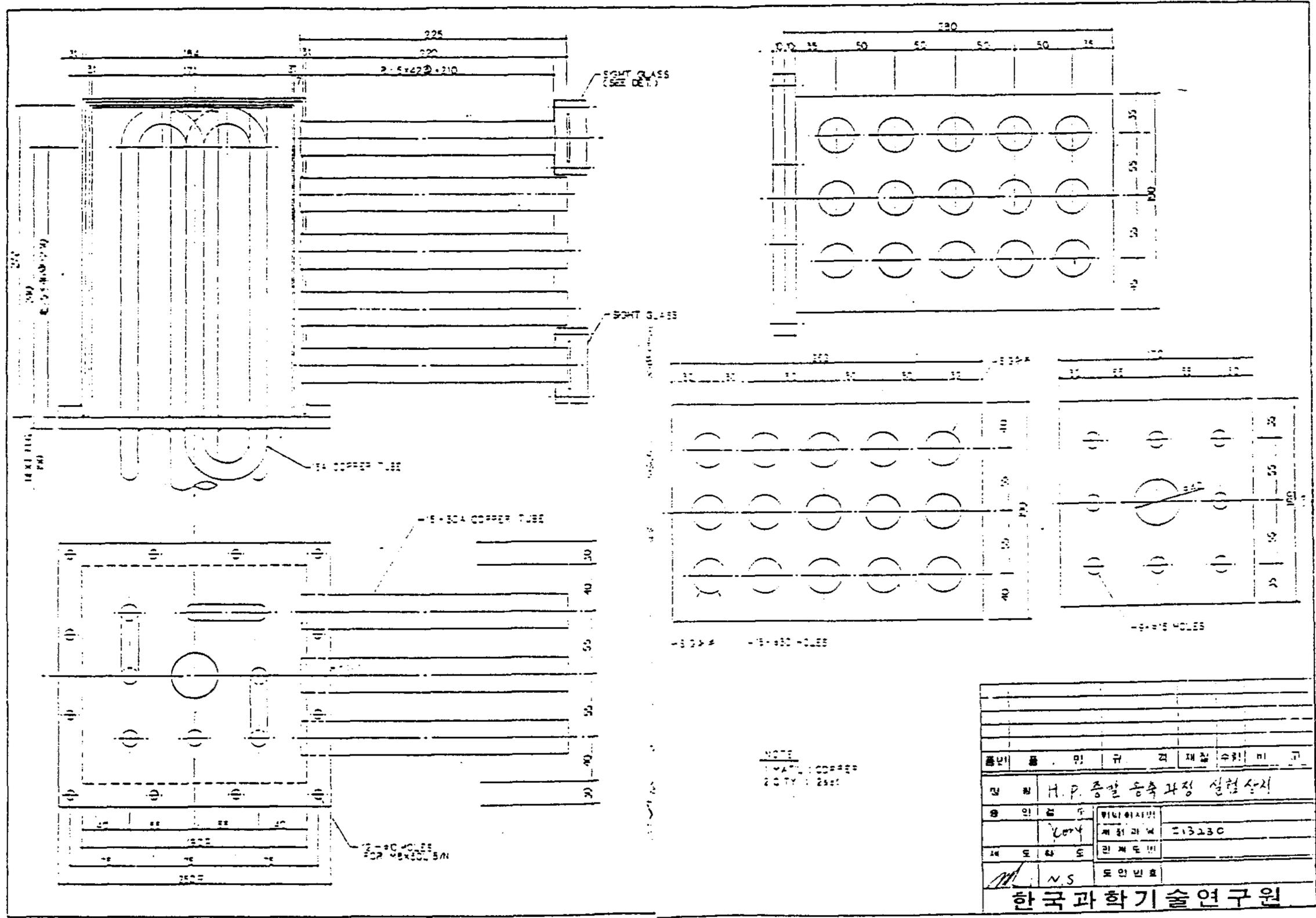
참 고 문 헌

1. 이춘식, 정종수
주기적으로 작동하는 소형 흡수식 열펌프 모듈 개발
제 1차년도 연차보고서, 1990
2. 이춘식, 정시영, 이윤표
써모싸이편을 이용한 회전모듈형 흡착식 히트 펌프
1991년 특허출원 제 748 호
3. K. Negishi, T. Sawada
Heat Transfer Performance of an inclined Two-Phase Closed
Thermosyphon
Int. J. Heat & Mass Transfer, Vol.26, No.8 pp.1207-1213, 1983
4. P.K. Maier-Laxhuber
Sorptionswärmepumpen and Sorptionsspeicher mit dem Stoffpaar
Zeolith-H₂O, Dissertation, Uni München, 1983
5. M. Rothmeyer
Wärmetransformation mit dem Stoffpaar Zeolith-Wasser, Disser-
tation, Uni München, 1985
6. S. Jeong
Simulation des dynamischen Verhaltens einer Periodisch Wir-
kenden Absorptionswärmepumpe mit dem Stoffgemisch Ammoniak/
Wasser, Dissertation, RWTH Aachen, 1990

7. D. Tchernev, D. Emerson
Closed Cycle Zeolite Regenerative Heat Pump, 2nd International
Workshop on Research Activities on Advanced Heat Pumps,
Graz, 1988
8. H. Yamaguchi et. al.
Investigation of a Thermochemical Heat Storage System Using
Zeolites
ASHRAE Transaction 1989, Vol.95, Part 1, No 3226
9. Union Carbide
Molecular Sieves, 상품 소개 자료
10. F. Meunier, N. Douss
Adsorptive Heat Pumps
CEC-British Gas, International Workshop on Absorption Heat
Pumps, London, 1988
11. W. Niebergall
Sorptionskältemaschine
Handbuch für Kältetechnik, 7. Band
Springer-Verlag, 1959.

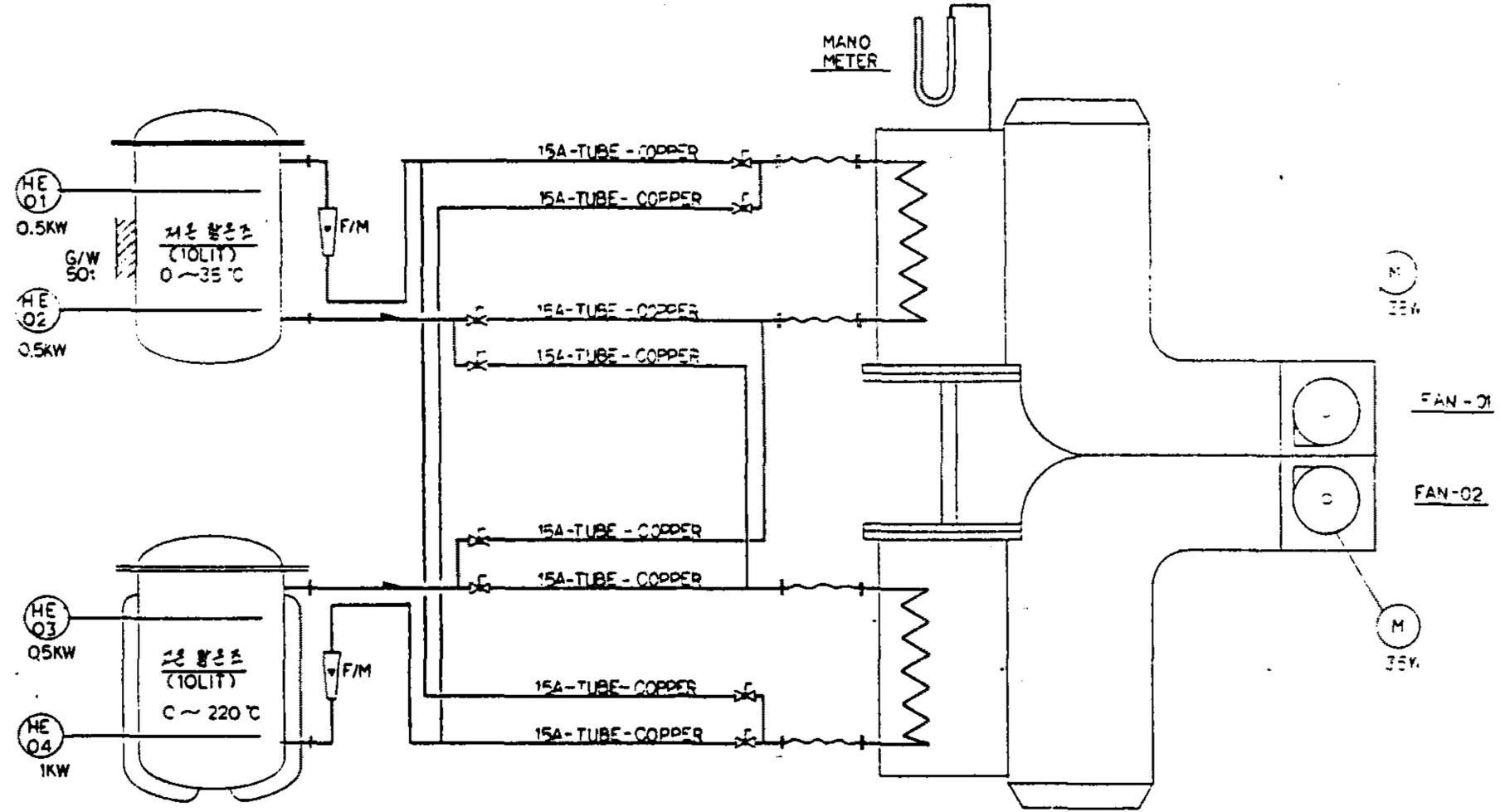
설 계 도 면

여 백

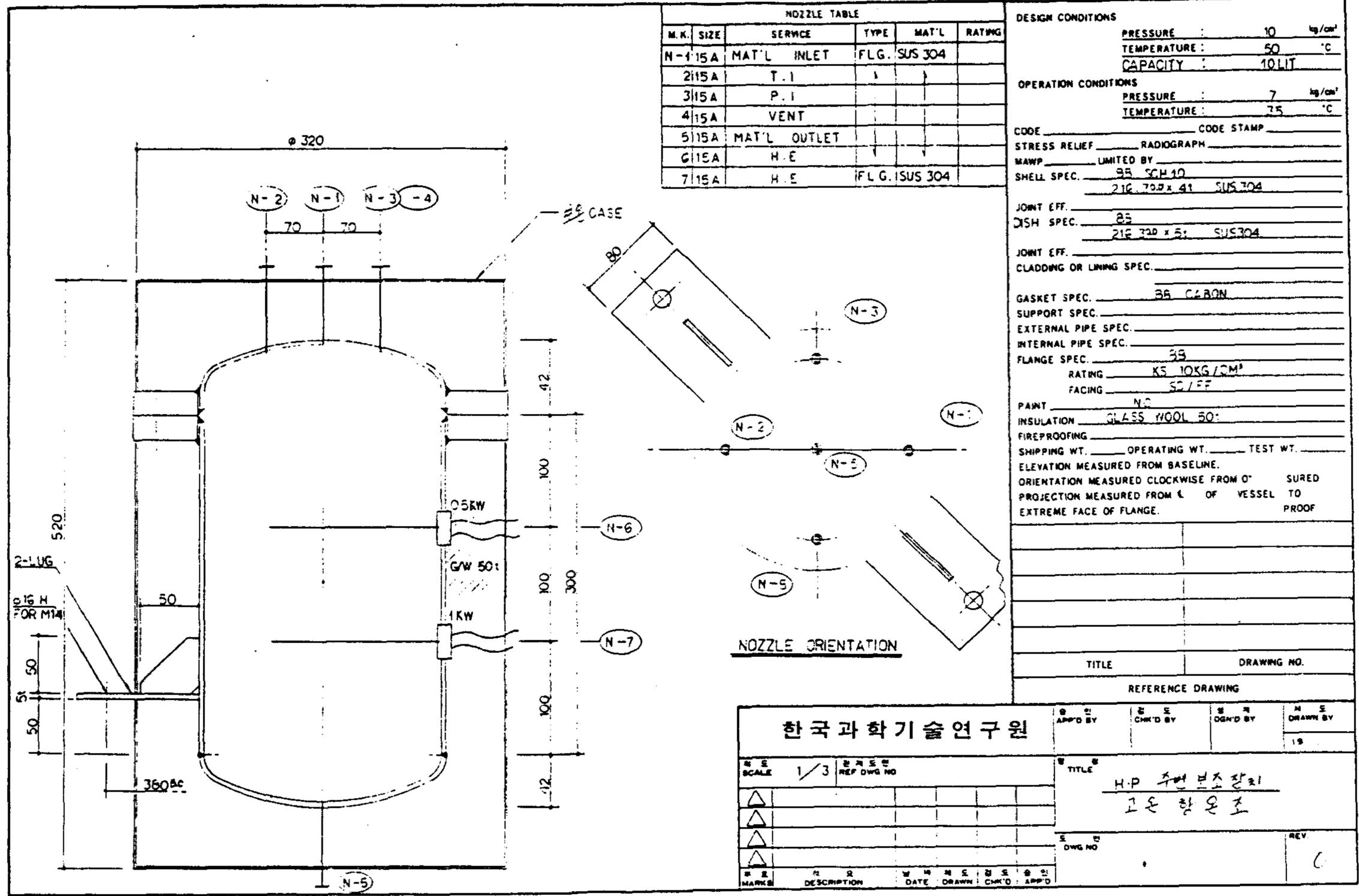


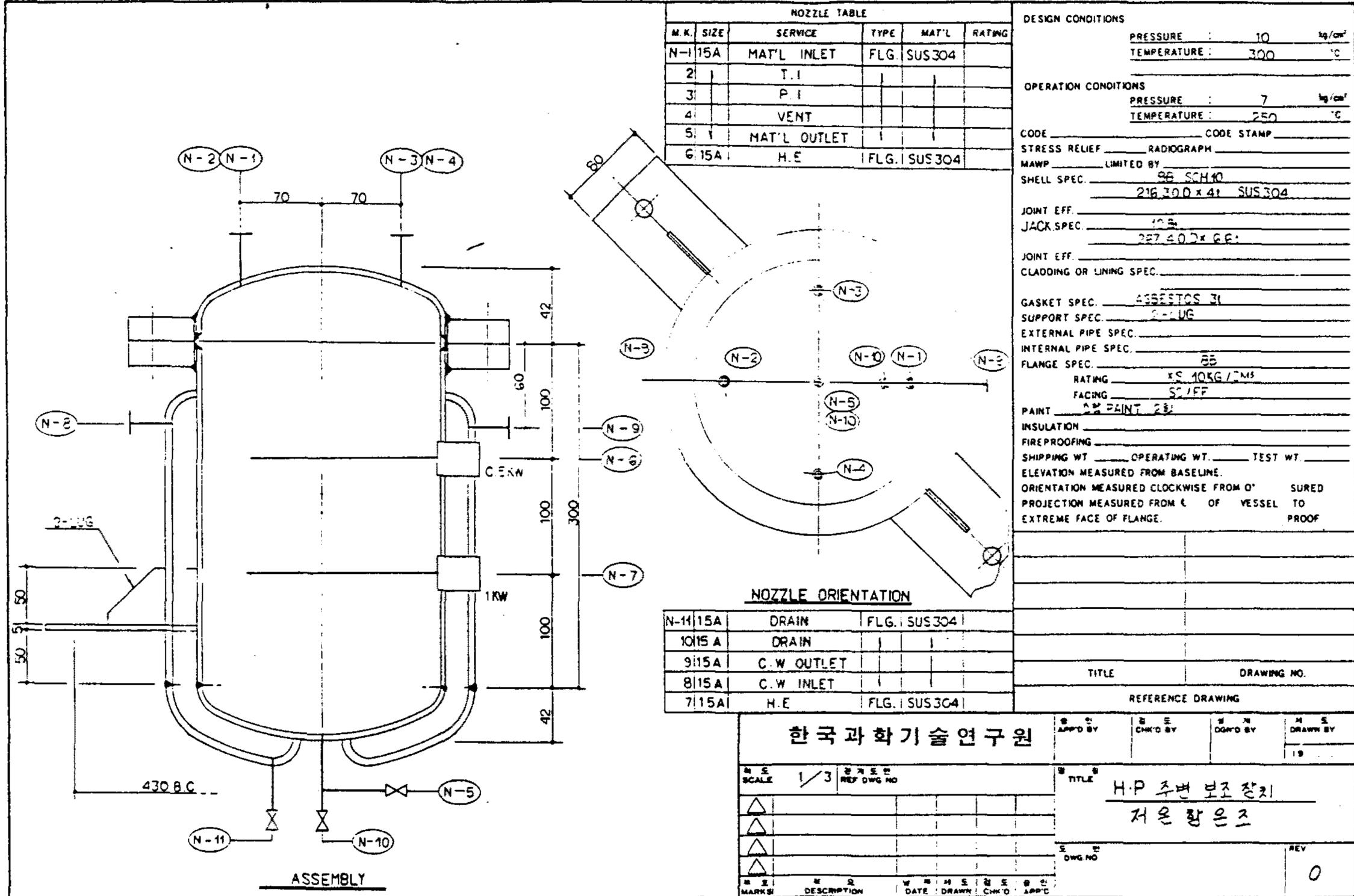
품번	물	명	규	격	재질	수량	비	고
명	번	H.P. 증발 증속 과정 실험 장치						
영	인	검	수	원	이	사	이	비
					제	원	과	번
					213230			
제	도	화	도	인	제	도	번	
					도	인	번	호
한국과학기술연구원								

PLANT	REVISION
CLIENT	CHECKED BY
PROJECT NO	DATE



APP'D BY	CHEK'D BY	PRP'D BY
DATE	DATE	DATE





NOZZLE TABLE				
M.K.	SIZE	SERVICE	TYPE	MAT'L RATING
N-1	15A	MAT'L INLET	FLG.	SUS304
2		T.I		
3		P.I		
4		VENT		
5		MAT'L OUTLET		
6	15A	H.E	FLG.	SUS304

DESIGN CONDITIONS	
PRESSURE	10 kg/cm ²
TEMPERATURE	300 °C
OPERATION CONDITIONS	
PRESSURE	7 kg/cm ²
TEMPERATURE	250 °C
CODE	CODE STAMP
STRESS RELIEF	RADIOGRAPH
MAWP	LIMITED BY
SHELL SPEC.	98 SCH 10 216 30.0 x 4 SUS 304
JOINT EFF.	
JACK SPEC.	105 227 40.0 x 6.6
JOINT EFF.	
CLADDING OR LINING SPEC.	
GASKET SPEC.	ASBESTOS 31
SUPPORT SPEC.	2-PLUG
EXTERNAL PIPE SPEC.	
INTERNAL PIPE SPEC.	
FLANGE SPEC.	88
RATING	KS 105G / 2M3
FACING	SC/FF
PAINT	28 PAINT 28
INSULATION	
FIREPROOFING	
SHIPPING WT	OPERATING WT. TEST WT.
ELEVATION MEASURED FROM BASELINE.	
ORIENTATION MEASURED CLOCKWISE FROM 0°	SURED
PROJECTION MEASURED FROM 1/2 OF VESSEL TO EXTREME FACE OF FLANGE.	PROOF

NOZZLE ORIENTATION				
N-11	15A	DRAIN	FLG.	SUS304
10	15A	DRAIN		
9	15A	C.W OUTLET		
8	15A	C.W INLET		
7	15A	H.E	FLG.	SUS304

TITLE	DRAWING NO.

한국과학기술연구원

APPRO BY	CHK'D BY	DATE	SCALE
			1/3

SCALE 1/3

TITLE H.P 주변 보조 장치
저은 람은즈

MARKS	DESCRIPTION	DATE	DRAWN	CHK'D	APP'D
△					
△					
△					
△					

DWG NO. REV 0