

공냉형 흡수식 냉동기를 위한 3성분계 작동매체의 용해도 특성

노 삼용, 구 기갑, 정 시영*, 김 용원**, 김 수경**
 서강대학교 공과대학 화학공학과, 기계공학과*
 대성 중앙 연구소**

Solubility of The Working Fluids with 3 Components for
 Air-Cooled Absorption Refrigerator

S.-Y. No, K.-K. Koo, S.-Y. Jeong*, Y.-W. Kim** and S.-K. Kim**
 Dept. of Chem. Eng., Dept. of Mech. Eng., Sogang Univ.
 Daesung Research and Development Center**

1. 서론

흡수식 냉동기는 1855년 프랑스의 Ferdinand Carre가 아황산가스(SO₂)를 이용하여 최초로 제작하였으나, 1915년 이후 전동기로 구동되는 증기압축식 암모니아 냉동기의 급격한 발달로 인하여 큰 발전이 없었다. 그러나, 세계 2차대전 후 미국의 Carrier사에서 물을 냉매로 하고 LiBr을 흡수제로 하는 대형의 공기조화용 흡수식 냉동기를 개발함으로써 다시 주목 받기 시작하였다. 흡수식 냉동기의 성능은 작동매체중 흡수제의 흡습성에 크게 좌우되며 흡수제의 흡습성은 매체내 흡수제의 농도에 비례하기 때문에 성능을 향상시키기 위해 흡수제의 냉매에 대한 용해도의 증대가 필요하다. 그러나, 용해도를 증가시키면 냉동기 내에서의 결정 석출이 정상 운전에 결정적인 방해 요소가 된다. 따라서 작동매체의 용해도 증가에 대한 연구는 흡수식 냉동기의 성능 향상 및 개발에 중요한 부분을 차지해 왔다.

최근 소득의 증가에 따라 주거환경의 고급화가 가속되면서 냉방설비의 수요가 급증하고 있다. 또한 기존의 냉방설비의 주를 이루고 있는 압축식 냉동기 체계는 환경보호를 위한 Freon계 냉매의 사용규제와 여름철 전력의 수요가 폭증하여 전력 수급에 불균형을 야기시킨다. 이와 같은 문제점을 개선하기 위한 한 방법으로 최근 소형의 흡수식 냉동기의 연구와 개발이 활발히 이루어지고 있다. 자연적으로 용량의 소형화에 따라 기존의 수냉형 흡수식 냉동기의 공냉형으로의 전환에 대한 연구가 요구되고 있다.

지난 20년간 외국에서는 많은 작동매체가 제시되고 연구되어 왔지만 현재 실용화되어 있는 냉매/흡수제 쌍은 H₂O/LiBr이다. 그러나 수냉형에서 사용되는 H₂O/LiBr계 용액을 수정없이 공냉형에 적용할 경우, 수냉형에 비하여 흡수제의 온도가 높아지기 때문에 LiBr의 결정석출 가능성이 높아진다. 따라서, 기존의 H₂O/LiBr계의 장점을 살리고 고용해성을 얻기 위해 H₂O/LiBr계에 제 3의 성분을 첨가한 혼합 흡수제에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 제 3의 성분으로써 CaCl₂, LiSCN, LiCl, ZnBr, ZnCl₂, C₂H₆OH₂, LiNO₃ 등 많은 무기물이 연구되고 있다.

본 연구에서는 용해도 상승효과가 보고된 바 있는 혼합 흡수제 LiBr+CaCl₂계와 용해도 상승이 기대되고 경제성, 안전성등이 우수한 LiBr+LiCl계의 실용화 가능성을 검증하고자 한다.

2. 실험

실험장치

본 실험에서는 작동매체가 실제 흡수식 냉동기의 냉매로 사용될 때 가장 중요한 물성치인 용해도와 증기압을 측정하였다. 각각에 대한 실험 장치는 그림 1과 2에 나타내었다.

용해도 측정

$H_2O/LiBr$ 계의 용해도는 다음과 같은 절차에 따라 측정하였다⁽¹⁾. 먼저 원하는 농도의 용액을 제조하여 반응조에 넣은 후 용액을 충분히 교반시키면서 용액의 온도를 높인다. 둘째, 용액의 온도를 예측되는 결정화 온도보다 $20^\circ C$ 높은 상태로 1시간 유지시킨 후 $0.1^\circ C/min$ 의 속도로 냉각시키면서 초기 결정 생성 온도를 측정한다. 결정이 다량 생성될 때 까지 용액을 냉각시킨 후 $0.05^\circ C/min$ 의 속도로 가열시키면서 최후결정의 소멸 온도를 측정한다. 이와 같은 방법으로 55wt%에서 65wt%까지 용액의 농도를 변화시키면서 결정화 온도 및 결정 소멸 온도를 관측한다.

$H_2O/(LiBr+CaCl_2)$ 계와 $H_2O/(LiBr+LiCl)$ 계에 대해서는 salt의 조성비와 용액의 농도를 달리해 가면서 위와 동일한 방법으로 결정화 온도 및 결정 소멸 온도를 관측한다.

증기압 측정

본 실험에 앞서 실험장치의 재현성을 확인하기 위해 보편적 시약인 증류수와 에탄올의 온도에 따른 증기압을 측정하여 문헌치와 비교하였다. $H_2O/LiBr$ 의 증기압은 다음과 같은 절차에 따라 측정하였다⁽²⁾. 먼저 원하는 농도의 용액을 제조하여 300ml를 반응조에 채운다. Oil bath의 온도를 $0^\circ C$ 로 고정한 후 일정시간 유지시켜 bath와 반응조내의 용액이 열적 평형에 도달하게 한다. 열적 평형을 확인한 후 three-way 밸브와 진공펌프를 이용하여 반응기와 응축기 영역에 포함되어있는 공기를 배기시킨다. 이 때 용액내에 녹아있는 공기의 배기를 관찰하면서 배기시간을 정한다. 다음으로 수은 마노미터와 유리관 영역에 공기를 배기시키고 마노미터의 수은주 높이가 일정하게 유지될 때 전체 시스템을 외부와 단힌 상태로 만들고 일정시간 유지시킨다. 이 과정에서 수은주의 높이 변화를 이용하여 시스템의 leak여부를 확인한다.

leak가 없음이 확인된 후 전체 시스템에 일정량의 공기를 투입하고 그때의 압력을 측정한 후 bath의 온도를 높이면서 용액의 온도와 boiling의 여부 및 수은주의 높이 변화를 관찰한다. 용액이 끓는점에 도달하면 boiling이 시작되며 이것은 용액의 표면상태의 변화나 용액의 온도가 일정하게 유지됨을 통하여 알 수 있다. 이 때 bath의 온도는 용액의 온도보다 $5^\circ C$ 높게 유지시키고 10분 간격으로 용액의 온도와 수은주의 높이를 시간에 따라 변하지 않을 때까지 측정한다. 이와 같은 방법으로 53wt%에서 65wt%까지 농도를 변화시키면서 용액의 농도와 온도에 따른 증기압을 측정한다.

$H_2O/(LiBr+CaCl_2)$ 계와 $H_2O/(LiBr+LiCl)$ 계에 대해서 이와 동일한 방법으로 증기압을 측정한다.

3. 결과 및 토의

용해도

용질은 수용액상에서 이온으로 존재하며 각 이온은 많은 물 분자로 둘러싸여 이른바 수화(hydration) 상태로 존재한다. 수화는 structure making region(SMR, 구조 생성 영역)과 structure breaking region(SBR, 구조 파괴 영역)으로 구성되고 용질의 용해도는 SMR의 hydration number가 작을수록 큰 값을 갖는다. 두 가지 성분 이상의 혼합 용질이 존재하게 되면, co-hydration이 일어나게 되고, 수용액상에서 각 단일 성분의 수화수보다 작은 수화수를 갖는다면 이것은 두 성분을 혼합하였을 때 용해도 상승을 기대할 수 있음을 의미한다^{(3),(4)}.

H₂O/LiBr계와 H₂O/(LiBr+CaCl₂)계의 결정화 온도 측정 결과는 그림 3에 나타내었다. LiBr에 CaCl₂를 첨가함으로써 흡수제의 용해도가 크게 증가하며 용해도 상승의 정도는 LiBr과 CaCl₂의 조성비에 따라서 변화함을 알 수 있었다. H₂O/(LiBr+CaCl₂)계의 용해도 상승이 LiBr와 CaCl₂의 조성비에 대해서 비선형적이며 특정 조성비에서 최대치를 갖음을 관찰할 수 있었다. 따라서, 이 실험 결과는 두 성분이 수화하는 과정에서 해리된 이온들의 상호 작용이 용해도 상승을 초래하고 특정 조성비에서 이온들의 상호 작용의 정도가 최대임을 의미한다. 열역학적 관점에서 이러한 상호작용이 규명되면 기존의 혼합 흡수제보다 뛰어난 특성을 지닌 흡수제의 개발에 큰 기여를 할 것이다. 본 발표에서는 이상의 H₂O/(LiBr+CaCl₂)계의 결과와 현재 진행 중인 H₂O/(LiBr+LiCl)계의 용해도를 비교 검토하여 3성분계 흡수제로서의 가능성을 토의하려고 한다.

증기압

증류수, 에탄올 및 H₂O/LiBr계의 증기압 측정 결과는 문헌치와 잘 일치함을 확인함으로써, 본 실험에 사용된 증기압 측정 장치의 신뢰성을 확보하였다. H₂O/(LiBr+CaCl₂)계 혹은 H₂O/(LiBr+LiCl)계의 증기압은 co-hydration의 영향을 받을 것이다. 즉 용해도가 증가할수록 증기압은 감소하게 된다. 본 연구에서는 첨가된 CaCl₂와 LiCl이 H₂O/LiBr계의 증기압에 어떤 영향을 미치는지 비교 발표할 예정이다.

4. 참고문헌

- (1) Diniel A. Boryta, *J. Chem. Eng. Data* **15**, 142(1970)
- (2) Shigeki Iyoki, Shozo Iwasaki, and Tadashi Uemura, *J. Chem. Eng. Data* **35**, 429(1990)
- (3) Y. Koseki, S. Takahashi, *화학공학 논문집*, **17**(2), 281(1991)
- (4) Yasuo Koseki, *Refrigeration* 1993, **68**(789), 728-730
- (5) Unpublished data from Lithium Corporation of America, Inc.

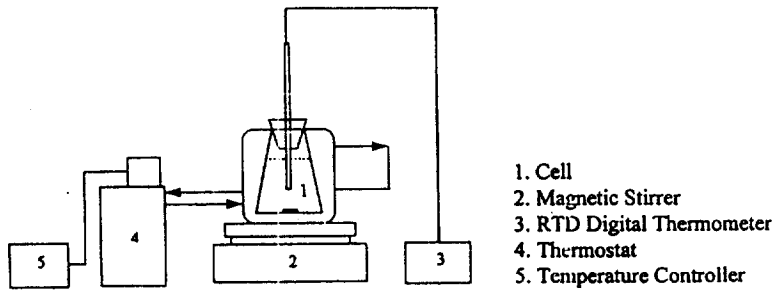


Figure 1. Experimental Set-up for Solubility Measurement

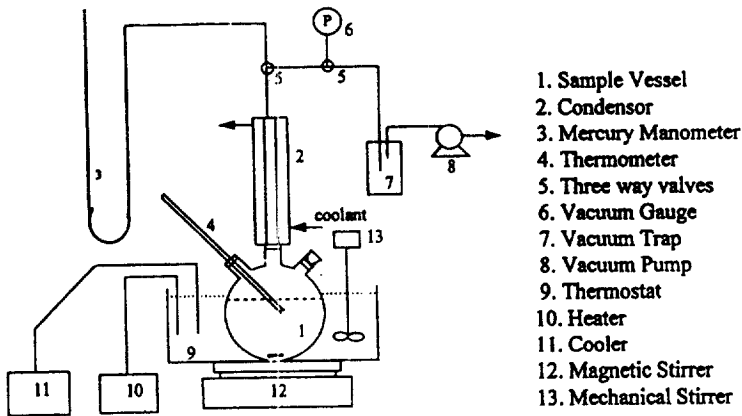


Figure 2. Experimental Set-up for Vapor Pressure Measurement

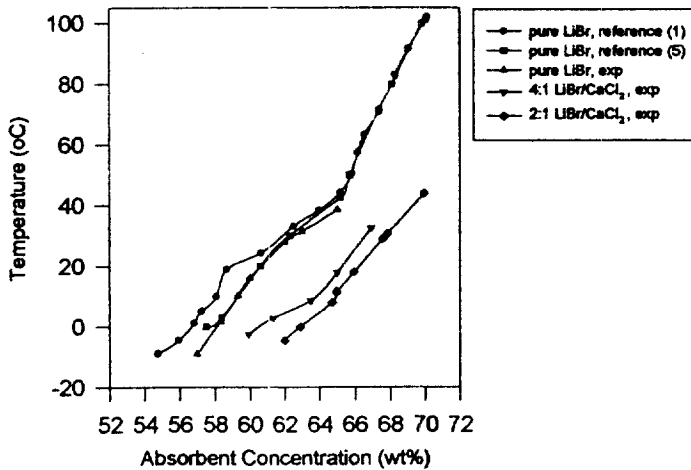


Figure 3. Crystallization Temperature of $H_2O/LiBr$ and $H_2O/(LiBr+CaCl_2)$