

Water-Lithium bromide-Lithium nitrate계 흡수용액 개발

오영삼, 주우성*, 박달령, 조원일, 백영순, 방효선
한국가스공사 연구개발원, *한양대학교 화학공학과

Development of Absorption fluid with Water-Lithium bromide-Lithium nitrate system

Young Sam Oh, Woo-Sung Ju, Dal Ryung Park, Won Ihl Cho,
Young Soon Baek, Hyo Sun Pang
Korea Gas Corporation R&D Center,
*Dept. of Chemical Engineering, HanYang Univ.

가. 요약

본 연구는 기존의 Water-Lithium Bromide($H_2O/LiBr$) 용액에 비해 부식성이 낮은 Water-Lithium bromide-Lithium Nitrate계($H_2O/LiBr-LiNO_3$)용액의 용해도, 증기압, 점도, 표면장력 등의 물리적 성질을 조사하였다. 또한 용해도가 가장 큰 최적의 혼합 물비를 구하여 증기압 및 점도, 표면장력 등의 물성을 구함으로써 흡수식 냉온수기용 흡수제 개발의 기본 자료를 확보하였다. 이러한 연구 결과로부터 다성분 Lithium 염 혼합물계로 이루어진 흡수용액 개발의 기초자료로 이용하고자 한다.

나. 내용

현재 중, 대형으로 사용되고 있는 LiBr형 흡수용액은 공냉식 소형 흡수식 냉온수기에 적용하기 위해서는 흡수능력의 향상이 필요하다. 이를 위해서는 다성분계 흡수용액개발이 필수적이며 여기에 첨가제 부식억제제의 영향을 고려해야 할 뿐만 아니라 성능을 파악하기 위해서는 용해도, 증기압, 비열 엔탈피 등과 같이 다양한 물리화학적 분석이 필요하게 된다.

본 연구는 공냉형 흡수식 냉온수기에 적용 가능한 LiBr형 흡수용액 개발을 위하여 다양한 Li염과 첨가제를 조합하여 흡수성능 향상 및 부식성이 작은 다성분 계의 흡수용액을 개발하는 데 목적을 두고 있다. 현재 수증기 흡수성 향상을 위해 $H_2O-LiBr-CaCl_2$ 계[1]가 고려되고 있으며, 사이클의 동작범위를 넓히고 성적계수(COP)의 향상을 위하여 $H_2O/LiBr-LiCl-ZnCl_2$ [2]가 제안되고 있으나 전자는 부식에 대한 문제점과 후자의 경우 용해도 증대에 수반된 흡수성의 저하 및 부식에 의해 수소가스가 상당량 발생하는 등 아직까지 만족할 만한 성능을 보유한 흡수제의 개발은 이루어지고 있지 않은 실정이다. 현재 LiBr-LiI-LiCl-LiNO₃계 등의 다성분계 용액을 대상으로 많은 연구가 진행되고 있으나 아직까지 이들 계의 물리화학적 특성 및 열역학적 가동에 대해서는 명확히 밝혀지고 있지 않다. 따라서 부식방지 및 성능향상이 기대되는 LiBr-LiI-LiCl-LiNO₃계 용액을 대상으로 신 흡수용액 개발에 목표를 두고자 한다. 이의 기초자료를 얻기위한 연구의 일

환으로 기존의 H₂O/LiBr계 보다 부식성이 낮다고 알려진 Water/LiBr-LiNO₃계의 용해도, 증기압, 점도, 표면장력등의 여러 가지 물리적 성질을 조사하였다.

- 실험방법

용해도

용해도는 visual polythermal method[3]에 의해 측정하였다. 일정한 농도의 Lithium 염 용액을 항온조내 온도를 0.1K/min 승온 속도로 서서히 증가시켜 결정을 충분히 용해시킨 후, 다시 0.1K/min 의 속도로 냉각하여 첫결정이 생성되는 온도를 측정하여 그때의 온도를 결정화 온도로 하였다.

증기압

매체의 수증기압은 비점법(boiling point method)[4]에 의해 측정하였다. 용액의 온도를 증가시켜 용액이 그 압력에서 끓는점에 도달하여 열적 평형을 이루면, 이 때의 압력및 온도를 읽고, 장치의 압력을 점차로 증가시키는 과정을 통하여 한 농도에서 온도에 따른 증기압을 측정한다.

다. 결과 및 고찰

일정한 흡수제의 농도하에서 결정화 온도를 측정함에 의해 결정된 LiBr와 LiNO₃ 수용액의 최적 혼합비를 Fig.1에 나타내었다. Uemura등의[5]결과와 비교하여 최적 혼합비의 차이가 나타났는데 이는 흡수제의 농도에 따라 최적 혼합비가 달라지며, 이는 용액내의 두성분 주위의 물분자들의 거동이 변화하기 때문으로 사료된다. 따라서 다성분계 용액 설계시 단지 어느 한 농도에서 용해도가 가장 높은 물질의 비를 최적의 농도 비로 확정하기 보다는 증기압, 점도, 부식성 등의 물성을 종합하여 최적의 농도비를 구하는 것이 타당하다고 사료된다.

Fig.2 에 H₂O/LiBr-LiNO₃계의 농도를 변화시키며 실험한 용해도를 나타내었다. 염의 농도가 64%이하에서는 기존의 LiBr형 용액보다 상당히 용해도가 향상되며, 64% 이상에서는 거의 같은 용해도를 나타내었다. 이러한 결과는 LiBr와 같은 전해질은 수용액 상에서 이온으로 존재하며 각 이온은 많은 물 분자로 둘러 쌓여 수화(hydration)상태로 존재하고, 두 가지 성분 이상의 혼합용질이 존재하게 되면, 특정한 경우에 수화공유현상이 일어나게 되어, 용해도 증가가 일어난 것으로 사료된다. 따라서 적절한 이온반경과 수화수를 보유한 Lithium 염 첨가에 의해 수증기 흡수성을 저하하지 않고 용해도를 증가시키는 적절한 물질의 개발이 기대된다.

기존의 상용화된 흡수용액의 농도가 55%정도의 농도를 보유한 것을 감안하면 부식성 향상의 성능을 보유한 H₂O/LiBr-LiNO₃계의 상용화 가능성을 기대할 수 있으며 여기에 용해도 및 열전달계수등이 뛰어난 염들을 첨가한다면 기존용액에 비해 향상된 성능을 보유한 흡수용액의 개발이 기대된다.

라. 결론

$H_2O/LiBr-LiNO_3$ 계를 대상으로 여러 온도와 농도에서 용해도, 증기압, 점도, 표면 장력 등의 물리적 성질을 조사하였다. $H_2O/LiBr-LiNO_3$ 계의 용해도는 염의 농도가 64%이하에서는 기존의 LiBr형 용액보다 상당히 향상되며, 64% 이상에서는 같은 용해도를 나타내었다.

마. 참고문헌

1. 小關康雄, 高橋燦吉 : 化學工學論文集, 第 6卷 第 6号, 1096(1991).
2. 伊与木, 植村 : *Int. J. Refrig.*, 12, 278, (1989).
3. Chou, I. M. Lee. R. D. : *J. Chem. Eng. Data*, 28, 390, (1983).
4. Iyoki, S., Iwasaki, S., Uemura, T. : *J. Chem. Eng. Data*, 35, 429, (1990).
5. Iyoki, S., Yamanaka, R., Uemura, T. : *Rev. Int. Froid*, 16 (3), 191, (1993).

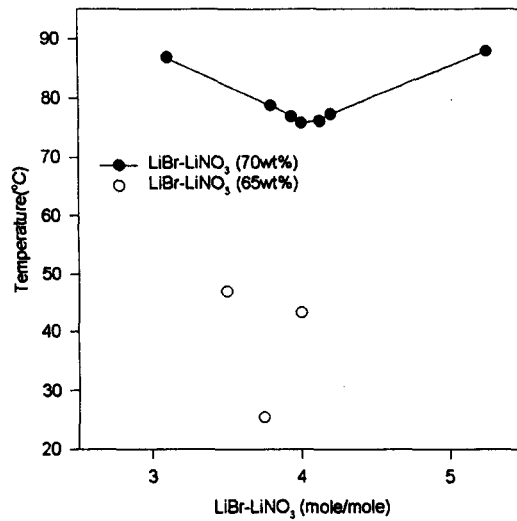


Fig. 1. Relationship between mixing ratio and Crystallization temperature.

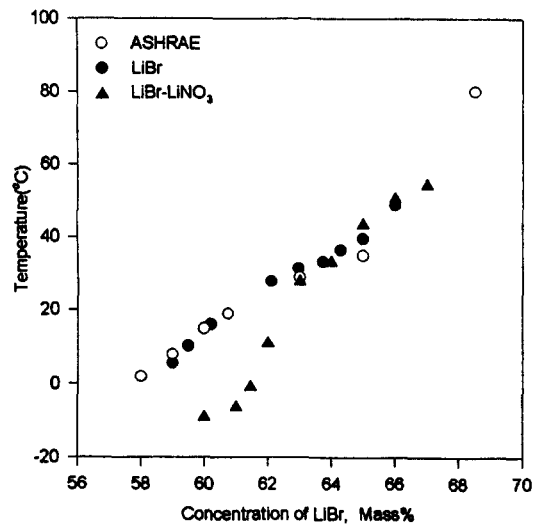


Fig. 2. Crystallization Temperature of Several Solutions.