

가스흡수식 냉방기용 4성분계 작동매체의 물성 향상 연구

백 영 순[†] · 오 영 삼 · 이 용 원 · 박 달 령 · 구 기 갑*

한국가스공사 연구개발원, *서강대학교 화학공학과
(1998년 11월 17일 접수, 1999년 1월 25일 채택)

A Study on Improvement of the Physical Properties of 4 Component Working Fluid in Gas Fired Absorption Chillers

Young-Soon Baek[†], Young-Sam Oh, Yong-Won Lee, Dal-Ryung Park, and Ki-Kap Koo*

Korea Gas Corporation R&D Center 638, Ansan 425-150, Korea

*Department of Chemical Engineering, Sogang University, C.P. Box 1142, Korea

(Received November 17, 1998; accepted January 25, 1999)

요 약: 고효율 가스흡수식 냉방기를 위한 신 작동매체로 기존의 LiBr-H₂O 용액에 LiNO₃, LiCl, LiI 성분을 첨가하여 4성분 용액을 제조하였다. 본 연구를 통하여 제조된 4성분계의 작동매체에 대한 용해도와 증기압을 측정하여 기존의 LiBr-H₂O계와 비교 분석하였으며, 이들에 대한 최적혼합 물비를 각각 구하였다. 용해도 측면에서 LiBr-LiNO₃-LiCl계는 5:1:1~2, LiBr-LiNO₃-LiI계는 5:1:1, LiBr-LiI-LiCl계의 경우 5:1:0.5~1로 나타났다. 한편 LiBr-LiNO₃-LiCl-H₂O계를 제외하고 모두 증기압이 LiBr-H₂O계에 비해 높게 나타났다. LiBr-LiNO₃-LiCl-H₂O 계를 이용한 흡수성능 실험시 LiBr-H₂O 계 보다 우수한 특성을 지녔다.

Abstract: In an effort to obtain high efficiency in gas fired absorption chillers, a new working fluid has been developed with the addition of the component of LiNO₃, LiCl and LiI to the conventional solution of LiBr-H₂O. The solubility and vapor pressure of the 4 component working fluid developed in this work were measured and compared to the results of LiBr-H₂O solution. It was observed that there exists an optimal mole ratio of the inorganic salts in terms of solubility. The mole ratio of LiBr, LiNO₃ and LiCl was found to be around 5:1:1~2 in the LiBr-LiNO₃-LiCl-H₂O mixture, and in the case of LiBr-LiNO₃-LiI-H₂O and LiBr-LiI-LiCl-H₂O mixtures, the mole ratio of LiBr, LiNO₃ and LiI/ LiBr, LiI and LiCl were found to be around 5:1:1 and 5:1:0.5~1 respectively. The vapor pressure of the 4 component working fluid of the optimal mole ratio was increased with adding the component of LiNO₃, LiCl and LiI except for LiBr-LiNO₃-LiCl-H₂O mixture. The absorption capacity of LiBr-LiNO₃-LiCl-H₂O mixture was obtained higher than that of LiBr-H₂O mixture.

Key words: Absorption Chiller, Lithium Bromide, Refrigeration, LiBr, Working Fluid

1. 서 론

최근 쾌적한 생활추구에 의한 전기냉방기 수요의 급격한 증가로 국가 차원에서 제한 송전을 검토해야 할 단계에 이르렀고, 냉매로 사용되는 프레온 가스는 지구환경의 오염원으로 비프레온 가스 냉방기 개발의 필요성이 절실히 요구되었다. 더불어 도시가스 수요는 전력수요와 상반되는 동고하저(冬高夏低) 현상으로 인한 국가에너지 수급 및 합리적인 이용 차원에서 정부는 여름철 냉방기의 동력원을 전기로부터 가스로 전환시키기 위한 개발 및 보급에 이르렀다.

H₂O-LiBr계 가스흡수식 냉방기는 국내외적으로 중대형 건물 냉방을 위해 개발되어 이미 상당히 보급되어 있을 뿐만 아니라 동력원을 청정연료인 천연가스를 사용하는 직화식 냉난방기에 대한 연구가 더욱 활성화되고 있다. 최근엔 가스흡수식 냉방기의 편리성 향상, 고효율화 및 소형화를 위해 고효율 열교환기 개발, 초진공 유지 및 시스템, 운전 자동화 기술, 용액펌프 개발, 고온 내부식성 재료개발, 그리고 고성능 신 작동매체 개발에 박차를 가하고 있다.

특히 가정용 흡수식 냉난방기를 보급 확대하기 위해 시스템의 흡수기와 응축기 냉각을 기존 중대형 흡수식 냉난방기의 수냉(水冷) 방식과는 달리 공기 냉각방식을 도입하는 노력과 수냉방식의 냉각탑을 본체와의 일체형으로 개발함으로써 공간 문제로 인해 발생된 문제점을 해결하는 연구가 수행하고 있다. 이 가운데 가정용이나 중대형용 흡수식 냉난방기의 고효율과 소형화를 피하는데 있어서 가장 절실히 요구되는 분야로 흡수식 냉난방기의 작동매체 개발을 꼽을 수 있다.

흡수식 냉난방기 시스템은 고 진공 하에서 수용성 작동매체를 지닌 폐쇄회로로 구성되어 있는데, 시스템의 증발기 코일 외부에 흐르는 냉매는 코일 내부의 냉수로부터 증발잠열을 빼앗아 증발하므로서 냉각되어진다. 생성된 냉매 증기는 흡수기로 유입되어 코일 외부의 작동매체 흐름에 흡수되어진다. 즉 흡수기의 작동매체에 의한 생성된 낮은 압력은 증발기에 전달되어 활발한 냉매 증발이 이루어진다. 이와 같이 흡수기의 운전온도에서 흡수용액은 낮은 증기압을 지녀야 하고, 낮은 흡수기 압력을 얻기 위해서 고농도의 작동매체가 사용되나 결정화되려는 경향이 적어야 한다.

세계적으로 흡수식 냉난방기용 작동매체 개발에 대한 최근 연구 동향은 크게 두 분류로 나누어지는데, CH₃NH₂, C₂H₅NH₂와 같은

[†] 주 저자 (e-mail: ysbaek@kogas.re.kr)

아민계나 CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 등의 알코올계를 냉매로 하는 새로운 냉매-흡수제 쌍을 개발하려는 연구로 일본, 미국에서 상당히 활발히 이루어지고 있다. 그러나, 이 용액들은 일반적으로 점도가 높고, 고농도에서 결정 생성 가능성이 크며, 고온에서의 화학적 불안정성 등을 해결해야 할 문제가 많기 때문에 아직까지는 연구 단계에 머물러 있다. 다른 연구방향은 경제적인 측면에서 H_2O 를 냉매로 하는 흡수식 냉난방기용 H_2O -LiBr 계이며 현재 실용화되어 있으나, 흡수성능향상, 용해도 및 COP 성능개선을 위해서 무기물이나 유기물을 첨가한 다성분 혼합계에 대한 연구가 전세계적으로 활발히 진행되고 있다. Uemura 등은 H_2O -LiBr계를 주성분으로 하여 다양한 무기물을 첨가한 후 물리적, 열적인 물성들을 측정하였으며[1], 이러한 작동매체들에 대한 성능특성을 고찰하였다. Teja 등은 고온, 고농도의 H_2O -LiBr 용액에 관한 열적전도도, 밀도 및 점도 등과 같은 물성을 측정, 보고하였으며[2], Perez-Blaco 등은 H_2O -LiBr 용액에 첨가한 알코올의 효과 영향을 조사하였다[3]. Holland 등은 H_2O -LiBr 용액에 Ethylene glycol 첨가하여 만든 작동매체로 사용시 흡수식 냉난방기의 운전 특성에 관한 연구[4], Takigawa 등은 공냉형 흡수식냉난방용 H_2O -LiBr 용액에 Ethylene glycol을 첨가하여 열역학적 성질, 이동특성, 부식성 등 폭넓은 물성 연구를 수행하였다[5].

앞서 언급했듯이, 흡수식 냉난방기 작동매체의 중요한 물성중 하나인 수증기 흡수성 향상은 매우 필요하다. 즉 작동매체가 고농도일수록 수증기 흡수성은 증가하나 이에 수반되는 안전성 문제가 발생되므로 수증기 흡수성 저하가 없는 고용해성 작동매체의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 H_2O -LiBr에 증기 흡수성, 내식성, 안전성 특성을 지닌 LiNO_3 , LiCl 와 LiI 를 첨가하여 H_2O -LiBr- LiNO_3 - LiCl 계, H_2O -LiBr- LiNO_3 - LiI 계, H_2O -LiBr- LiI - LiCl 계의 용액에 대하여 농도 58~62 wt % 범위에서 용해도가 가장 좋게 나타나는 최적의 물비를 구하였고, 이들에 대한 증기압 측정하였다. 또한 최적 모델 용액인 H_2O -LiBr- LiNO_3 - LiCl 계의 용해도와 증기압 곡선으로부터 Dühring 선도를 작성하여 신 작동매체로서 가능성을 확인하였으며, 흡수성능 시뮬레이터를 이용하여 수증기 흡수능력을 기존 용액과 비교 분석하였다.

2. 실험 장치 및 방법

본 실험에 사용된 시료의 농도범위는 58~62 wt %에서 각각의 물비를 변화시키면서 H_2O -LiBr- LiNO_3 - LiCl 계, H_2O -LiBr- LiNO_3 - LiI , H_2O -LiBr- LiI - LiCl 계의 용해도와 증기압 특성을 고찰하였다. 가장 우수한 4성분계 용액을 사용하여 흡수식 냉난방기의 시뮬레이터에서 수증기 흡수성능 측정하여 기존 용액과의 비교 분석하였다.

2.1. 용해도 측정장치 및 방법

시료의 용해도는 visual polythermal method[1]을 이용하여 측정하였다. 본 연구에 사용된 측정 기기는 Figure 1에 나타난 것처럼 온도조절이 가능한 항온조 (Polyscience 제품)와 결정 생성온도를 관측할 수 있는 삼중관으로 이루어졌다. 삼중관의 체적은 약 30 cm^3 Pyrex glass로 만들어졌으며, 삼중관의 용기 내부는 측정 용액을 넣어 첫 번째 자켓관의 항온조 열매체를 순환을 시켜서 용액의 온도를 일정히 유지하였다. 한편 두 번째 자켓은 진공상태를 유지하므로 대기로부터 수분의 응축을 막아 용액의 결정석출을 확인할 수 있도록 제작하였다. 삼중관 내부 용액온도는 RTD 디지털 온도계를 사용하여 측정하였다.

결정화 온도 측정은 용액 속에 용질의 클러스터 (cluster)가 잔존하게 되면 결정 석출이 용이하므로 LiBr 및 첨가 무기물을 완전

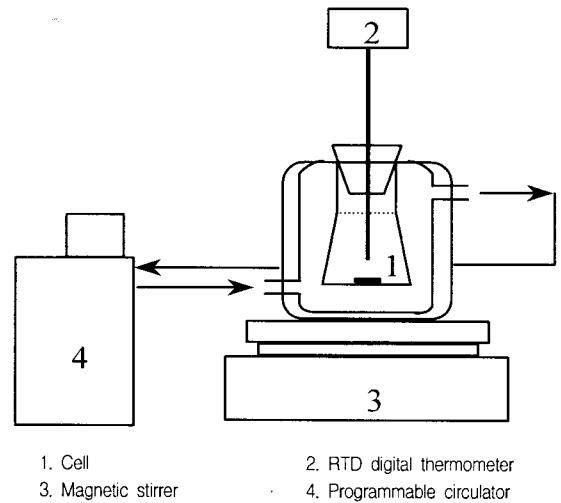


Figure 1. Experimental apparatus for measurement of solubility.

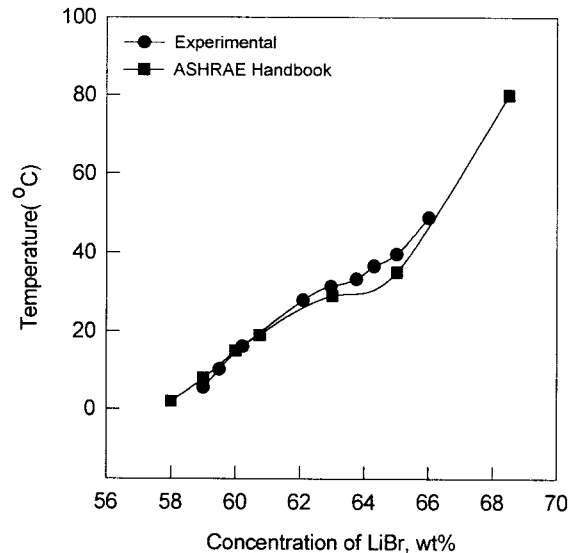


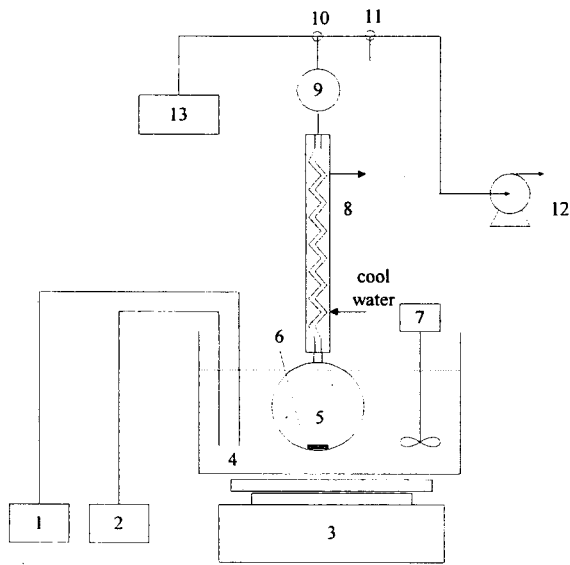
Figure 2. Comparison of ASHRAE handbook data with experimental crystallization temperature of LiBr solution.

히 용해시키기 위하여 자석 교반기를 이용하여 적절히 혼합하면서 결정화 온도보다 약 10~15 °C 정도 높은 상태로 1시간 동안 유지시켰다. 이렇게 완전 혼합이 이루어진 용액의 온도를 냉각 속도 0.1 °C/min으로 제어하면서 최초 결정의 생성을 관찰하였고, 최초의 결정이 생성되는 순간의 온도가 주어진 용액의 결정화 온도로 하였다. LiBr 수용액은 탁도가 높기 때문에 최초의 결정 생성을 관찰하기는 대단히 어려우므로 많은 경험이 요구된다.

본 연구에서 제작 사용한 용해도 측정장치의 신뢰도 확인을 위하여 LiBr 수용액을 비교 측정한 결과를 Figure 2에 나타내었으며, 결과에서 보듯이 ASHRAE Handbook의 데이터 결과[6]와 매우 잘 일치하고 있음을 확인하였다.

2.2. 증기압 측정장치 및 방법

본 연구에서 사용된 증기압 측정 장치는 Figure 3에 나타내었다. 본 장치를 이용한 증기압 측정 방법은 boiling point method[7]에 근거한 것으로 다음과 같은 절차에 의해 증기압을 측정하였다.



- 1. Cooler
- 2. Heater
- 3. Magnetic Stirrer
- 4. Thermostat
- 5. Solution
- 6. Thermometer
- 7. Mechanical Stirrer
- 8. Condenser
- 9. Bulb
- 10, 11. Three way valves
- 12. Vacuum Pump
- 13. Pressure Gauge

Figure 3. Experimental apparatus for measurement of vapor pressure.

1) 원하는 농도 (± 0.05 wt %)의 용액 200 mL를 플라스크(5)에 채우고, 급격한 비등을 방지하기 위해 소량의 비등석 (glass 소재)을 첨가한 후 자석교반기를 이용하여 용액을 충분히 교반시킨다. 항온조(4)의 온도를 약 5 °C로 고정하고 냉각수를 공급하는 항온조의 온도는 0 °C로 고정한다. 용액의 온도를 Thermolyne thermometer사 (PT100 Ω , ± 0.05 °C)(6)를 이용하여 측정하면서 용액의 온도와 항온조의 온도가 평형에 도달하면 진공 펌프를 이용하여 전체 계 내에 있는 공기를 배기시킨다.

2) 진공 게이지 (피라니 게이지)를 이용하여 계의 압력이 1 Torr 이하로 감소하면 밸브를 조절하여 증기압 측정 영역을 외부와 차단한다. 항온조의 온도를 10 °C 높인 후 항온조의 온도와 용액의 온도가 평형에 도달함을 확인 후 피라니 게이지로 측정한다. 동일한 방법으로 용액의 온도를 5 °C 간격으로 높이면서 용액의 온도와 증기압을 측정한다.

3) 용액의 온도가 항온조의 온도에 도달하지 못하고 낮은 값에서 유지되기 시작하면 이 때의 용액의 온도와 증기압을 5분 간격으로 측정하여 그 값이 시간에 따라 변하지 않음을 확인 후 기록하고 두 삼방밸브(10)와 (11)사이의 공기를 계 내로 주입시킨다. 이때 밸브(9)는 계의 부피를 크게 하여 결과적으로 유입되는 공기에 의한 압력 상승을 작게 만든다. 공기를 주입 후 계를 외부와 단힌 상태로 유지하고, 다시 밸브 사이에 미량의 공기를 채운다. 미량의 공기를 주입시킨 후 용액의 온도가 항온조의 온도에 도달함을 확인한다. 다시 용액의 온도가 항온조의 온도보다 낮은 값에서 유지될 때까지 항온조의 온도를 10 °C 간격으로 높인다. 용액의 온도가 항온조의 온도보다 낮은 값에서 유지될 때 용액의 온도와 증기압을 5분 간격으로 측정하여 그 값이 시간에 따라 변하지 않음을 확인 후 기록한다.

본 연구에서 제작 사용한 증기압 측정장치의 신뢰도 확인을 위하여 측정된 순수한 물의 증기압 데이터와 Perry's handbook에 제

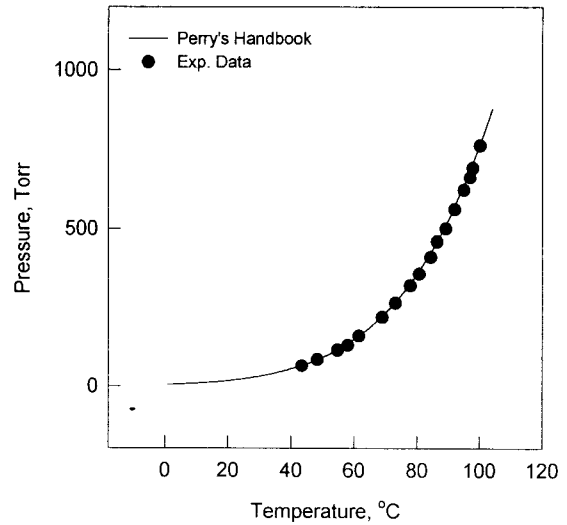


Figure 4. Comparison of Perry's Handbook data with experimental vapor pressure of water.

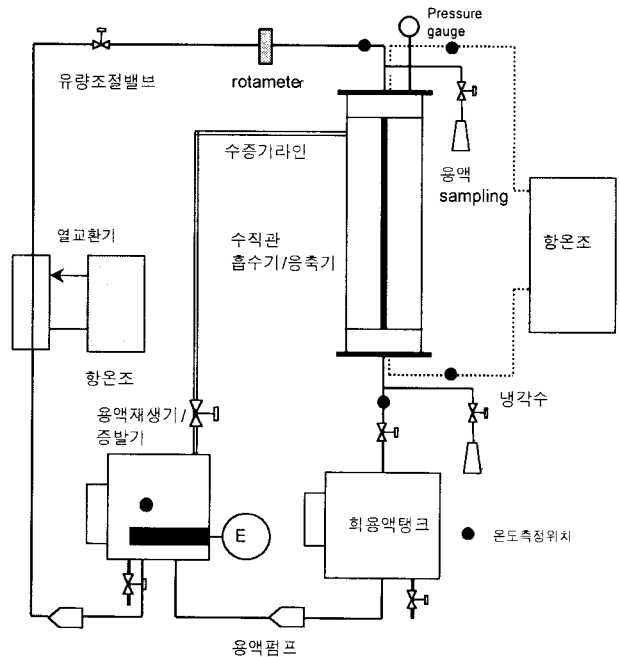


Figure 5. Experimental apparatus for measurement of absorption capacity.

시한 데이터를 비교하여 Figure 4에 나타냈다. 결과에서 보듯이 매우 잘 일치하고 있음을 확인하였다[8].

2.3. 흡수성능시험 장치 및 방법

본 연구에서 사용된 LiBr, LiCl, LiNO₃, LiI로 이루어진 4성분계 용액과 LiBr-H₂O의 흡수성능 측정을 위한 시험 장치를 Figure 5에 나타냈다. 흡수기는 이중관으로 이루어져 있는데, 냉각수가 흐르는 내부관은 평활 형태의 구리 재질로 제작되었으며, 외부관은 내부관 표면에서의 용액 흐름과 흡수 현상을 관찰할 수 있도록 유리로 만들어 사용하였다. 내부 구리관에 흐르는 냉각수는 흡수기내의 수증기가 용액에 흡수되는 과정에서 발생된 열을 제거하였고,

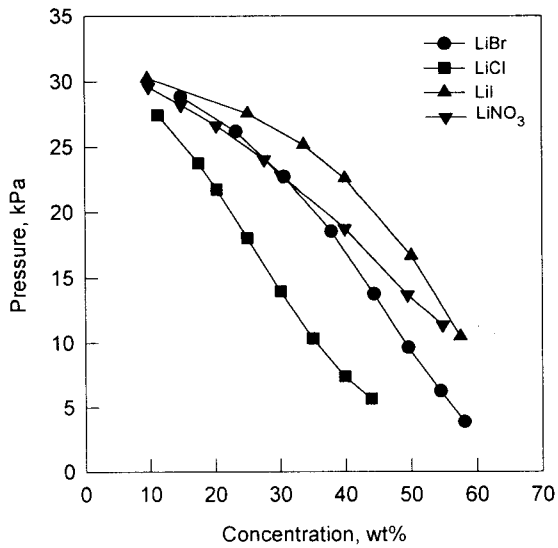


Figure 6. Vapor pressure of pure solutions at 343.15 K.

항온조와 열교환기를 사용하여 용액의 입구온도를 조절하였다. 또한 흡수기 입구 유량조절을 위하여 유량 조절밸브와 rotameter를 사용하였다.

2.4. 시료의 제조 및 물성

본 연구에서 사용된 시약은 99%+ LiBr, 99%+ LiCl, 97%+ LiNO₃와 99%+ LiI를 사용하였고, 시약 용해에 사용된 물은 증류수를 사용하여 제조하였다. 전자저울 (METTLER사)을 이용하여 원하는 농도의 시료 무게를 정량하여 농도오차 ±0.05 wt % 시료를 제조한다. 제조된 시료는 즉시 결정 석출온도 관측 삼중관에 옮기고 비활성인 실리콘 마개로 용액의 증발을 최대한 차단한다.

본 연구에서 사용된 LiBr, LiCl, LiNO₃, LiI에 대한 증기압을 Figure 6에 나타냈다[9,10].

3. 실험결과 및 고찰

흡수식 냉방기의 흡수용액 중 가장 중요한 물성인 물에 대한 용해도와 증기압의 물성 향상을 위해 LiBr 성분에서 제2, 제3의 성분인 LiNO₃, LiCl, LiI를 첨가하여 제조한 H₂O-LiBr-LiNO₃-LiCl, H₂O-LiBr-LiNO₃-LiI와 H₂O-LiBr-LiI-LiCl 4성분계 용액을 제조하였다. 기존 LiBr 성분에서 비해 부식성과 용해도의 특성이 좋은 LiNO₃, 저렴한 가격과 증기압 특성이 좋은 LiCl, 용해도의 특성이 좋은 LiI 성분을 일부 대체 첨가하여 제 4성분계 용액의 최적 혼합비를 찾고, 이들의 용해도와 증기압 물성을 측정하여 기존 시스템과의 비교 분석하여 이들 4성분계 용액 중에서 가장 우수한 모델 용액을 선정하였다. 이들을 이용하여 simulator에 넣어 흡수기에서의 수증기 흡수력을 측정 비교하였다.

3.1. 최적몰비 선정실험

앞서의 논문[11]에서 기존 용액인 LiBr 용액에 부식효과에 우수한 LiNO₃ 첨가한 실험을 통하여 최적몰비 5:1로 이루어진 3성분계 H₂O-LiBr-LiNO₃에 각각 LiCl와 LiI를 첨가하여 만든 H₂O-LiBr-LiNO₃-LiCl, H₂O-LiBr-LiNO₃-LiI 4성분계 용액과 H₂O-LiBr-LiI 용액의 최적몰비인 5:1에 LiCl를 첨가하여 만든 H₂O-LiBr-LiI-LiCl 4성분계 용액에 대하여 결정 석출온도를 기준으로 각각의 최적몰비를 구하였다.

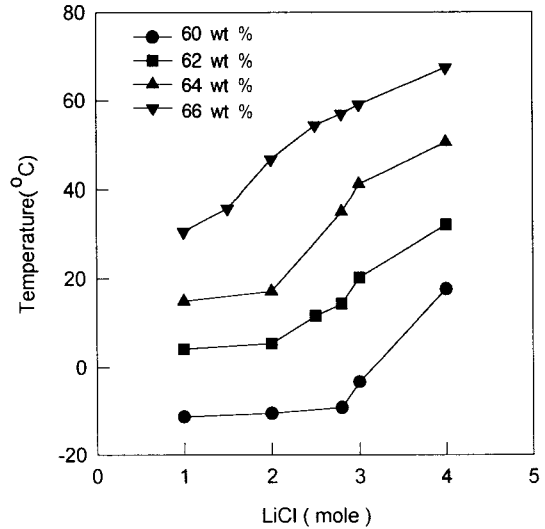


Figure 7. The effect of LiBr/LiCl mole ratio of solution on crystallization temperature.

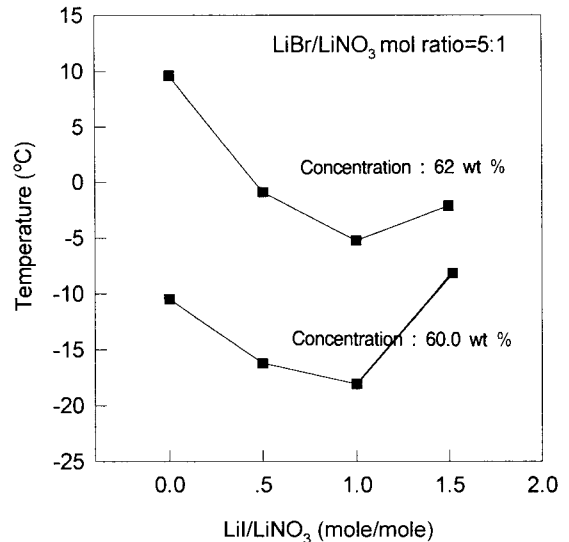


Figure 8. The effect of LiI/LiNO₃ mole ratio of LiBr+LiNO₃+LiI+H₂O solution on crystallization temperature.

Figure 7은 H₂O-LiBr-LiNO₃-LiCl 4성분계 용액의 농도 60~66%에서 LiCl 변화량에 따른 결정 석출온도를 나타낸 것으로서 LiCl 첨가량이 증가함에 따라 결정 석출온도는 증가하는 경향을 보이고 있으며, 고농도 용액일수록 LiCl 첨가량에 대한 결정 석출온도에 민감하게 영향을 미치는 것으로 나타났고, 특히 실험한 전 농도범위에서 LiCl의 최적량은 LiBr/LiCl 몰비가 5:1~2에서 결정 석출온도가 최저점을 나타내고 있어 LiBr-LiNO₃-LiCl의 최적몰비는 5:1:1~2로 사료된다.

또한 H₂O-LiBr-LiNO₃-LiI 4성분계 용액에 대해 LiI 첨가량에 따른 결정 석출온도 변화를 Figure 8에 나타냈다. 이 때 실험한 용액의 농도는 60, 62%로서 LiI /LiNO₃ 몰비 1.0에서 결정 석출온도가 최저점을 나타내고 있어 LiBr-LiNO₃-LiI의 최적 몰비는 5:1:1로 사료된다.

한편 농도 60%의 H₂O-LiBr-LiI-LiCl 4성분계 용액으로 측정된 LiCl/LiI 몰비 변화에 따른 결정 석출온도 영향을 Figure 9에 나타

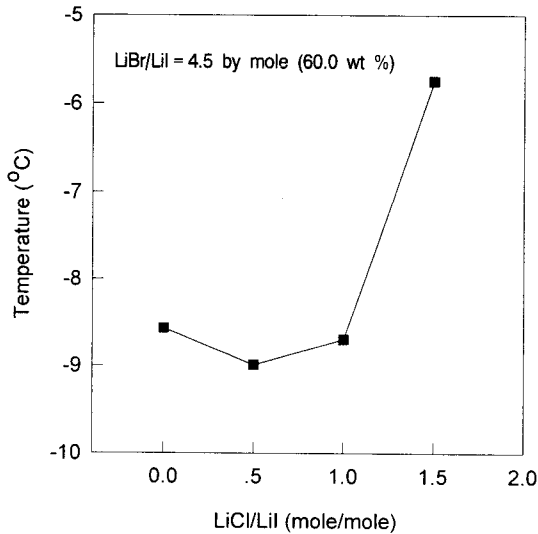


Figure 9. The effect of LiCl/LiI mole ratio on crystallization temperature of LiBr+LiCl+LiI+H₂O solution.

났다. 결과에서 보듯이 LiCl/LiI 몰비 0.5~1.0 부근에서 결정 석출 온도가 최저점을 나타내는 현상을 보이고 있어 LiBr-LiI-LiCl의 최적 몰비는 5:1:1~0.5로 나타났으나, LiCl 첨가량 0.5~1.5 몰비에서 큰 영향을 주지 못하는 것으로 나타났다.

3.2. 용해도에 미치는 영향

앞서 언급하였듯이 흡수용액의 가장 중요한 물성 중의 하나인 용해도를 증가시키기 위하여 LiBr계에 LiNO₃, LiCl, LiI 첨가한 4성분계 용액에 대하여 실험한 결과를 Figure 7~8에 나타냈다. LiBr-LiNO₃-H₂O 성분계 용액에 각각 LiCl과 LiI를 첨가한 4성분계 용액에서 LiCl 첨가 보다는 LiI를 첨가하는 것이 결정 석출온도를 낮추는 효과가 있어서 용해도가 높은 것으로 나타났으며, 그 효과는 저농도 보다는 고농도에서 현저한 경향을 보이는데, 60% 농도에서 약 7 °C, 62%농도에서 약 10 °C 낮게 나타났다. 이러한 결과는 LiCl에 비해 용해도 큰 LiI 첨가로 인한 용해도가 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 또한 Figure 7, 9는 LiBr-LiNO₃-LiCl-H₂O와 LiBr-LiI-LiCl-H₂O 성분계 용액의 결정석출 온도를 나타낸 것이다. 즉 3성분계 용액인 LiBr-LiI-H₂O와 LiBr-LiNO₃-H₂O에 LiCl 성분을 첨가한 효과로서 용해도가 큰 LiI 성분이 포함된 LiBr-LiI-LiCl-H₂O 성분계 용액이 결정 석출온도가 낮게 나타났다. 이는 3성분계 용액의 LiBr-LiI-H₂O와 LiBr-LiNO₃-H₂O 차이와 유사한 경향을 보이고 있어 첨가한 각 물질들이 독립적으로 결정 석출온도에 영향을 주는 것으로 보여진다. 따라서 4성분계 용액의 결정 석출온도 실험으로부터 용해도는 LiBr-LiNO₃-LiI-H₂O > LiBr-LiNO₃-LiCl-H₂O ≥ LiBr-LiI-LiCl-H₂O 순으로 향상되었다.

이러한 4성분계 용액의 용해도 증가는 이온과 물분자 사이의 분자간 인력에 의해 나타난 공수화 효과(co-hydration effect)로 물분자는 극성을 가진 물질로서 서로간에 쌍극자 힘으로 결합을 하고 있지만, 이온과 결합을 할 때는 물분자들간의 전기적인 힘인 쌍극자간의 힘보다 4배정도의 강한 쿨롱 힘에 의해서 결합하게 된다. 이 쿨롱 힘은 이온의 원자가가 크고, 전하간의 거리가 줄수록 커지게 된다. 다시 말해서, 이온 반지름이 작고, 원자가가 클수록 세진다. 하지만, 본 연구에서 사용된 첨가제들은 모두 원자가가 1이기 때문에 그 쿨롱 힘은 모두 중심 전하간 거리만의 함수로 예측할 수 있다.

극성의 물분자들은 반지름이 1.38 Å으로 약 4배위수의 쌍극자

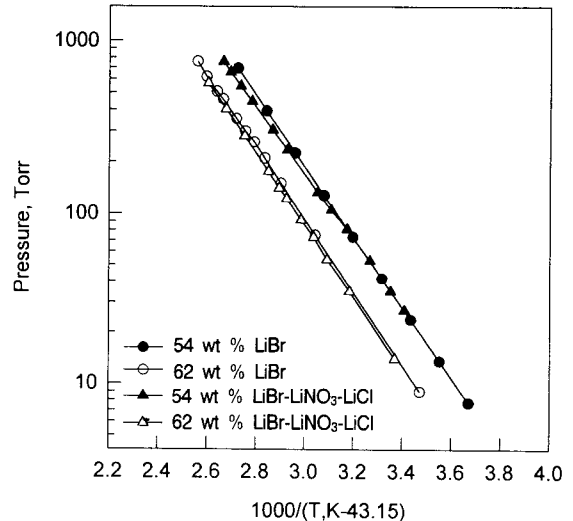


Figure 10. Vapor pressure of LiBr and LiBr-LiNO₃-LiCl solutions at the concentration of 54 and 62%.

결합을 형성한다. 이런 성질의 물분자와 Li⁺이온 같은 무기의 단원자 이온은 4배위 (Na⁺, K⁺) 또는 6배위 (Cl⁻)를 형성하지만, 본 실험의 해석을 위해서 모든 이온들이 모두 같은 4배위수를 갖는다고 가정할 때 이온의 수화수는 그 중심이온과 물분자간의 쿨롱 힘, 즉 거리의 제곱에 반비례하는 함수이다. 물분자의 분자 반지름 (1.38 Å)보다 반지름이 작은 이온 (Li⁺, Na⁺)은 물분자와의 결합에서의 쿨롱 힘이 물분자-물분자 사이의 수소결합보다 강하기 때문에 결합된 물분자의 병진 운동을 비롯한 회전운동은 느려진다. 그러나, 물분자보다 반지름이 큰 이온 (Cl⁻, Br⁻, Rb⁺, NH₄⁺)은 그 쿨롱 힘이 물분자들간의 수소결합보다 작기 때문에 결합된 물분자의 회전운동이 비교적 활발하며, 결합된 물분자 주위에 접근하는 다른 물분자의 쌍극자 모멘트에 의해서 근접 물분자간의 이동은 빈번하게 된다. 다시 말해서, 물분자보다 반지름이 큰 이온에서는 결합된 물분자가 그 중심이온 주위에 머무르는 시간이 짧아지게 된다. 본 연구에서 첨가제로 사용되는 음이온들 (Br⁻, NO₃⁻, I⁻, Cl⁻)을 생각했을 때 물분자보다 반지름이 큰 음이온들간에는 이온 근접에서의 물분자 상호교류가 계속적으로 이어지면서, 각 이온들은 각각의 수화수 합보다 적은 수화수로 Structure Making Region[12] (SMR)을 형성하여 용해도 상승 효과를 얻어낼 수 있는 것으로 해석할 수 있다. 그러나, LiCl을 첨가제로 사용한 4성분계에서는 그 음이온 Cl⁻의 이온 반지름이 다른 첨가제 음이온 (NO₃⁻, I⁻)의 반지름보다 작아서 물분자와의 결합 쿨롱힘이 비교적 커지므로, Cl⁻이온 주위에 있는 물분자는 자유도를 잃고 SMR내에 위치하게 되는 물분자의 수가 많아지게 되어, 첨가제 LiNO₃, LiI의 혼합에서와 같은 용해도 상승 효과가 발생하지 않는 것으로 해석된다.

3.3. 증기압에 미치는 영향

4성분계 용액인 LiBr-LiNO₃-LiCl-H₂O의 증기압을 54~66% 농도에서 측정하여 Figure 10에 나타냈다. 그림에서 보듯이 용액의 농도가 증가함에 따라 증기압이 낮아지는 일반적인 경향을 보이고 있다. 이들 증기압의 차이는 낮은 농도에 비해 높은 농도에서 명확한 차이를 보이고 있는데, 3, 4성분 용액의 54 wt % 경우 온도 373.15 K에서 증기압 차가 13.8 Torr을 나타내는 반면 62 wt %에서는 65.15 Torr 차이가 나타났다. 이와 같은 현상은 Figure 11에서 보듯이 동일한 온도에서 증기압은 물분자에 비례한다는 Raoult 법칙에서 음의 편차 (negative deviation)를 지닌 LiNO₃, LiBr,

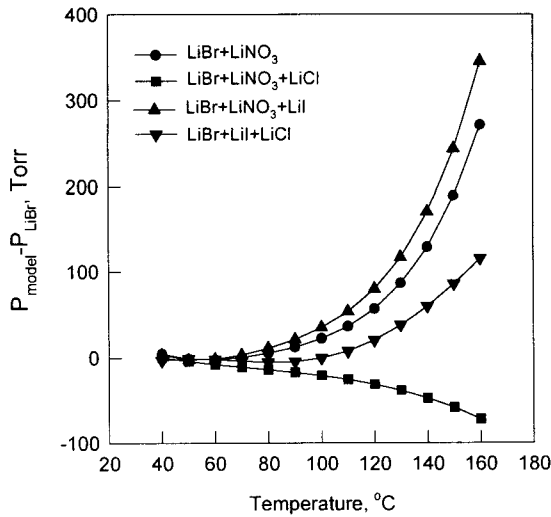


Figure 11. Vapor pressure difference between LiBr solution and model solution at the concentration of 60 wt %.

LiCl 용액들이 물과 단일 성분 분자간의 인력으로 증기압이 $LiI > LiNO_3 > LiBr > LiCl$ 순으로 감소하기 때문에 LiBr 수용액에 LiI, $LiNO_3$ 의 첨가는 증기압 상승을, LiCl의 첨가는 증기압 감소를 가져온다. 이들의 효과를 알아보기 위해 4성분계 모델용액들을 온도에 따른 증기압차 (모델용액의 증기압에서 H_2O -LiBr 용액의 증기압을 뺀 값)로 Figure 11에 나타냈다. 온도가 높을수록 증기압 차는 더 크게 나타나는 경향을 보이고 있으며, $LiBr$ - $LiNO_3$ - $LiCl$ - H_2O 성분계 용액의 증기압을 제외하고 기존 용액인 $LiBr$ - H_2O 에 비해 증기압이 크게 나타났다. 따라서 4성분계 용액의 증기압은 $LiBr$ - $LiNO_3$ - $LiCl$ - $H_2O < LiBr$ - LiI - $LiCl$ - $H_2O < LiBr$ - $LiNO_3$ - LiI - H_2O 순으로 감소되었다. 특히 LiBr 용액에 비해 $LiNO_3$, LiI 성분의 첨가는 증기압 상승을 초래하는 용액의 물성에 역효과를 내는 반면, LiCl 성분의 첨가는 증기압을 낮춤으로서 용액의 물성에 좋은 영향을 주는 것으로 나타났다.

염의 첨가에 따른 증기압 변화는 미시적인 관점에서 Br^- 이온을 기준으로 I^- 이온과 NO_3^- 이온과 같이 쿨롱힘이 작고 이온 반경이 큰 이온을 첨가할 때, Br^- 이온에 수화되어 있던 SMR의 일부 물분자는 수화력이 저하되고 첨가된 이온에 공통으로 수화되어 용해도는 증가하게 된다. 하지만 I^- , NO_3^- 의 작은 쿨롱 힘으로 감쇠된 수화력 때문에 SMR과 Structure Breaking Region[9] (SBR)의 전체 수화도 함께 감소하게 되므로, 증기압은 증가하게 된다. 이러한 이유로 LiBr 수용액에 첨가한 LiI와 $LiNO_3$ 는 증기 흡수 능력을 감소시키지만, 반면 용해도 증대 효과가 있는 것으로 사료된다.

반대로, Br^- 이온보다 큰 쿨롱힘의 Cl 이온을 첨가하면 그 수화력이 증가하여, 물분자의 운동이 비교적 자유로웠던 Br^- 이온의 SMR과 SBR내 물분자들마저도 자유도가 감소하게 된다. 따라서, 혼합용액의 전체 수화수는 증가하게 되어 증기압 강하 효과를 얻을 수 있지만, Br^- 이온의 SMR에서는 쿨롱힘이 큰 Cl 이온과 공유하기 위하여 오히려 SBR내의 일부 수분자를 필요로 할 것이다. 이와 같은 공수화 효과로 LiCl을 첨가했을 때의 Br^- 이온에서는 혼합전의 Br^- 이온과 비교하여 SMR내의 수화수가 증가하게 되어, 용해도 증가 효과를 얻을 수 없게 되는 것으로 해석된다.

3.4. Duhring 선도의 해석

앞서 측정된 용액의 용해도와 증기압 물성을 동시에 고려한 4성

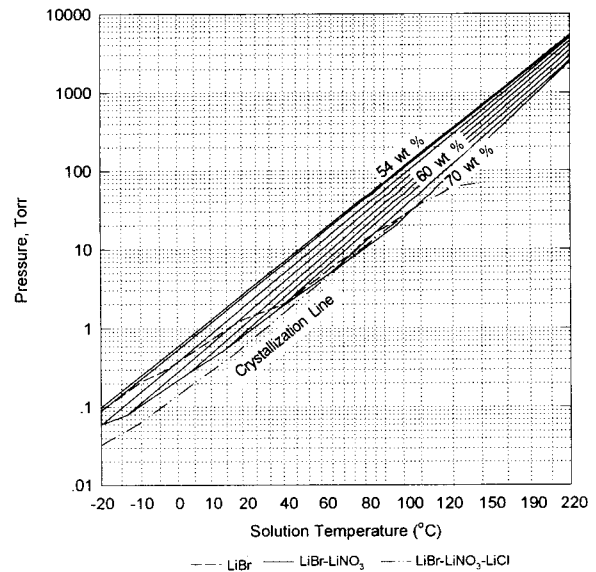


Figure 12. Duhring chart of various lithium salts solutions.

Table 2. Coefficients for the Equation of Vapor Pressure Correlation (LiBr-LiNO₃-H₂O)

	Constant		Constant
A0	4.293×10^2	B0	-2.071×10^2
A1	-1.177×10	B1	0.917×10
A2	8.193×10^{-2}	B2	-8.796×10^{-2}
A3	3.004×10^{-3}	B3	-7.009×10^{-4}
A4	1.408×10^{-3}	B4	-4.347×10^{-6}
A5	-1.145×10^{-6}	B5	4.051×10^{-7}
A6	7.927×10^{-9}	B6	-2.907×10^{-9}

분계 용액중에서 물성이 가장 우수한 $LiBr$ - $LiNO_3$ - $LiCl$ - H_2O 성분계 용액의 용해도와 증기압 곡선으로부터 작성된 Duhring 선도를 Figure 12에 나타냈다. 흡수식 냉난방기의 사이클 및 시스템 설계 시 매우 중요한 데이터를 도출하는 선도로써 흡수용액의 작동범위를 정하는데 사용된다. 다양한 온도에서 측정된 증기압 데이터는 최소 자승법에 의한 Antoine-Type 방정식(1)로부터 상수 (A_i , B_i)를 구하였고, 이런 데이터로부터 작동매체의 운전 가능한 온도 및 압력 범위의 P-T-X Duhring 선도를 작성하였다[13].

$$\log(P) = \sum_{i=0}^6 (A_i + \frac{1000B_i}{T(K) - 43.15}) X^i \quad (1)$$

A_i 와 B_i 는 최소 자승법에 의해 구하여진 상관 관계수들로서 본 실험에서의 결과는 Table 2, 3에 나타내었다. 이와 같은 결과와 용해도 곡선으로부터 작성된 Duhring 선도는 전 영역에서 H_2O -LiBr 용액에 비해 H_2O -LiBr- $LiNO_3$ 과 H_2O -LiBr- $LiNO_3$ -LiCl 모델 용액의 결정 석출라인이 아래로 내려감으로서 용액의 작동범위가 넓어졌고, 특히 저온 영역에서 넓게 나타나 결정 생성 방지에 우수한 흡수식 냉난방기의 설계 및 운전이 가능한 것으로 보여진다.

3.5. 흡수성능에 미치는 영향

앞서 언급한 4성분계 용액인 $LiBr$ - $LiNO_3$ - $LiCl$ - H_2O 를 흡수성능

Table 3. Coefficients for the Equation of Vapor Pressure Correlation (LiBr-LiNO₃-LiCl-H₂O)

	Constant		Constant
A0	50.883×10^2	B0	-9.247×10^2
A1	-3.631×10^2	B1	5.933×10
A2	9.567	B2	1.240
A3	-1.006×10^{-1}	B3	3.505×10^{-3}
A4	7.288×10^{-6}	B4	2.140×10^{-4}
A5	7.261×10^{-6}	B5	-2.858×10^{-6}
A6	-3.763×10^{-8}	B6	1.112×10^{-8}

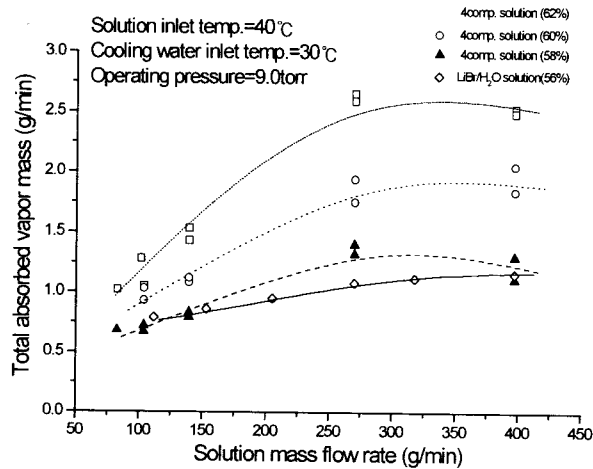


Figure 13. Effect of solution mass flow rate on vapor absorption rate (inlet temp. is 40 °C and cooling water is 30 °C).

측정장치에 넣어 기존 흡수용액과의 수증기 흡수력을 측정 비교하였다. 사용된 용액의 유량을 변화시키면서 흡수량을 측정하였고, LiBr 용액과 4성분계 용액을 용액 입구온도 40 °C, 냉각수 입구온도 30 °C 조건하에서 흡수력을 측정한 결과를 Figure 13에 나타냈다. LiBr-LiNO₃-LiCl-H₂O 4성분계 용액의 결정 석출온도의 낮아짐으로 3~4%의 작동범위 확장으로 인한 수증기 흡수량은 0.7~1.0 g/min에서 1.0~1.8 g/min.으로 흡수력 향상을 보여 흡수식 냉난방기 적용할 때 성능계수 (COP)를 향상시킬 것으로 사료된다.

4. 결 론

LiBr, LiNO₃, LiCl, LiI 성분으로 이루어진 4성분계 용액의 물성과 흡수력 측정실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 용해도 측정 결과로부터 4성분계 용액의 최적몰비는 LiBr-LiNO₃-LiCl-H₂O의 경우, 5:1:1~2, LiBr-LiNO₃-LiI-H₂O의 경우 5:1:1, LiBr-LiI-LiCl의 경우 5:1:0.5~1로 나타났으며, 실험 결과로부터 용해도는 LiBr-LiNO₃-LiI-H₂O > LiBr-LiNO₃-LiCl-H₂O ≥ LiBr-LiI-LiCl-H₂O순으로 증가되었다. 반면 증기압은 LiBr-LiNO₃-LiCl-H₂O < LiBr-LiI-LiCl-H₂O < LiBr-LiNO₃-LiI-H₂O 순으로 낮아졌다.

2) 용해도와 증기압 물성을 동시에 고려한 4성분계 용액 중에서 물성이 우수한 계는 LiBr-LiNO₃-LiCl-H₂O 용액이며, 몰비 5:1:2 농도에서 작성한 Duhring 선으로부터 H₂O-LiBr 용액에 비해 결정 석출선이 아래로 내려감으로서 용액의 작동범위가 약 3~4% 넓어졌고, 특히 H₂O-LiBr-LiNO₃-LiCl 용액이 저온 영역에서 넓게 나타나 결정 생성 방지에 우수한 신 작동매체를 얻었다.

3) 4성분계 용액의 3~4%의 작동범위 확장으로 인한 기존 용액의 수증기 흡수량은 0.7~1.0 g/min에서 1.0~1.8 g/min.으로 흡수력 향상을 보여 흡수식 냉방기의 성능계수 (COP)를 향상시킬 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. S. Iyoki, R. Yamanaka, and T. Uemura, *J. Chem. Eng. Data*, **38**, 3, 396(1993).
2. R. J. Lee, R. M. DiGiulio, and A. S. Teja, ASHRAE Research Project 527-RP, 709(1986).
3. S. H. Jung, C. Sgamboti, and H. Perez-Blanco, Int. Absorption Heat Pump Conference, **31**, 49(1993).
4. M. A. R. Eisa, P. J. Diggory, and F. A. Holland, *International Journal of Energy Research*, **12**, 459(1988).
5. H. Iiwuka, J. Takhashi, and Takigawa, Int. Gas Research Conference, 868(1989).
6. ASHRAE Handbook Fundamentals, SI Edition, 17.81-17.83 (1993).
7. S. Iyoki, S. Iwasaki, and T. Uemura, *J. Chem. Eng. Data*, **35**, 4, 429(1996).
8. H. Robert and Don Green Perry, *Perry's Handbook 6th edition*, McGraw-Hill International Edition, 3-45~3-46(1984).
9. R. Patil Kashinath and A. D. Tripathi, G. Pathak, and S. S. Katti, *J. Chem. Eng. Data*, **35**, 2, 166(1990).
10. R. P. Kashinath and S. K. Chaudhari, and S. S. Katti, *J. Chem. Eng. Data*, **37**, 1, 136(1992).
11. 주우성, 김희택, 오영삼, 백영순, 한국공업화학회, **9**, 82(1998).
12. 小關康雄, 高橋樸吉, 化學工學論文集 第17卷 第2號, 281(1991)
13. 박 영, 김진수, 이 혼, *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **2**, 1, 753(1996).