

吸收式 冷凍機의 冷媒 - 吸收劑組合의 特性

Characteristics of Refrigerant-Absorbent

尹 在 鎬* · 尹 昌 鉉**

Jae Ho Yoon* Chang Hyun Yoon**

1. 序 言

예로부터 天然의 어름을 使用하여 自然的인 方法으로 低溫을 얻어왔으나, 機械의 힘을 利用하여 人工的으로 低溫을 만든 것은 比較的 近年의 일로, 1775年 William Callen이 排氣 Pump를 使用하여 低溫水를 만든 것이 가장 오래된 것이라고 말하여진다.¹⁾ 이때부터 蒸氣壓縮式 冷凍機에 대한 많은 研究와 開發이 行하여졌다. 그러나 蒸氣壓縮式 冷凍機는 高級에너지 (High-grade energy)를 使用해야 하므로 經濟的으로 不利하다. 따라서 機械的인 에너지 代身 低級에너지 (Law grade energy)를 利用할 수 있는 冷凍機開發에 着眼하여, 1855年 프랑스의 Ferdinand Carré가 암모니아를 使用한 吸收式 冷凍機를 開發하게 되었고¹⁾²⁾³⁾ 以後 여러 分野에 걸쳐 많은 研究가 繼續되어 왔다.

現在까지 實用化되어 使用되어 온 吸收式 冷凍機의 冷媒-吸收劑로서는 물-LiBr와 암모니아-물이다. 그러나 암모니아-물의 경우 有毒

性·可燃性·爆發性 등 人體에 致命的 缺點을 갖고 있으므로, 特殊工業用 以外에는 使用이 極히 制限되어 있고, 물-LiBr는 人體에 無害 安全하나 低溫을 얻을 수 없는 點, 腐蝕發生 및 水冷을 해야 하므로 System이 커지는 등의 短點이 있어 이를 개선하기 위하여 吸收式 冷凍機에 적합한 冷媒-吸收劑 開發에 많은 研究가 수행되고 있다.

本 報告는 吸收式 冷凍機에 實用 可能한 冷媒-吸收劑 組合들에 대한 特性들을 比較·분석하고 이들 組合中에서 현재 使用中인 冷媒-吸收劑의 缺點을 개선하고, 吸收式 冷凍機에 적용할 때 주어지는 조건에 적합한 冷媒-吸收劑의 組合을 選定하는데 목적이 있다.

2. 吸收式 冷凍機의 冷媒 - 吸收劑

吸收式 冷凍機에 사용되는 冷媒는 蒸氣壓縮式 冷凍機에서 사용되는 것과 같은 性質이 요구되나, 특히 吸收劑와의 親和力이 큰 것이 바람직하다. 吸收式 冷凍機의 吸收劑가 지녀야 할 대표적인 特性을 보면 다음과 같다.¹⁾

* 昌原本所 熱流體 機械室, Member of Thermo- & Hydraulic Machinery Lab.

** 昌原本所 熱流體 機械室長, Head of Thermo- & Hydraulic Machinery Lab.

註) ()內的 數字는 參考文獻의 번호임.

- ① 作動狀態에서 結晶化하여 固體로 되지 않을 것.
- ② 冷媒와의 蒸發溫度 차이가 클 것.
- ③ 濃度變化에 따른 蒸氣壓의 變化가 적을 것.
- ④ 再生에 큰 熱을 要하지 않을 것.
- ⑤ 粘度가 높지 않을 것.

이러한 성질을 갖는 吸收式 冷凍機의 冷媒-吸收劑로서 實用 可能한 것은 여러가지 組合이 있겠으나, 冷媒를 기준으로 분류하면 대개 4가지로 나눌 수 있다. 즉, 물을 冷媒로 하는 것, Alcohol을 冷媒로 하는 것, 암모니아를 冷媒로 하는 것, Freon을 冷媒로 하는 것들이다.

2.1 물을 冷媒로 하는 冷媒-吸收劑

물을 冷媒로 하는 조합은 $H_2O-LiBr$ 가 대표적이며 이외에 $H_2O-LiCl$, H_2O-LiI , $H_2O-NaOH$ 또 3成分組合으로는 $H_2O-LiBr-LiCl$, $H_2O-LiBr-HOCH_2CH_2OH$ 의 組合들이 있다. 이들 冷媒-吸收劑에 대한 많은 연구결과가 보고되어 있으나 $0^{\circ}C$ 이하에서 사용이 不可能하여 그 이용이 空氣調和用에 제한되며 吸收劑에 의해 심한 腐蝕性, 高眞空 狀態에서의 작동 및 吸收劑의 結晶으로 因하여 作動溫度範圍가 좁은 결점들을 가지고 있다.

2.2 Alcohol을 冷媒로 하는 冷媒-吸收劑⁴⁾

위의 2.1項에서와 같이 물을 冷媒로 사용할 경우, 저온을 얻을 수 없는 등의 문제를 해결하기 위해 값이 싸며, 화학적으로 안정한 Methanol을 冷媒로 사용한 $CH_3OH-LiBr$, $CH_3OH-LiBr-ZnBr_2$, $CH_3OH-LiI-ZnBr_2$, $CH_3OH-ZnBr_2$ 등의 冷媒-吸收劑의 조합들이 제안되어 이들에 대한 연구결과가 보고되고 있다.

이들 보고에 따르면 成績係數(C.O.P)는 우수하나 前과 마찬가지로 作動溫度範圍가 좁고, 溶液의 粘度가 높기 때문에 Pumping Power를 많이 消費하는 傾向이 있다.

2.3 암모니아類를 冷媒로 하는 冷媒-吸收劑

암모니아類를 冷媒로 하는 吸收式 冷凍機의 冷媒-吸收劑로는 NH_3-H_2O , $CH_3NH_2-H_2O$, $C_2H_5NH_2-H_2O$ 등이 있다. 그러나 물을 吸收劑로 사용하므로 冷媒와의 沸點差가 작아서 精溜器(Rectifier) 및 分離器(Separator)가 필요하게 되어 가격이 비싸지고, 장치가 복잡해지는 短點이 있다. 따라서 이들 결점을 개선하기 위하여 沸點이 높은 有機物인 2,3-Butanediol, 1,4-Butanediol, Tetraethyleneglycol 등을 採用하는 것이 提案되고 있으나,⁵⁾ 冷媒自體의 有毒性·可燃性·爆發性을 甘受해야 한다.

2.4 Freon을 冷媒로 하는 冷媒-吸收劑

成績係數는 다소 떨어지나 물, Alcohol, 암모니아를 冷媒로 할 때의 여러가지 결점을 補完하기 위해 Freon을 冷媒로 하는 冷媒-吸收劑 조합이 사용된다. 현재 보급화되어 사용되는 Freon 冷媒에는 R11, R12, R21, R22, R30, R31, R113, R114, R124a, R133a 등이 있으며, 吸收劑로는 N,N-Dimethylformamide(DMF), Diethylphthalate(DBP), Cyclohexane(CH), Dimethyl ether of tetraethylene glycol(DMETEG: 商品名은 E-181) 등이 있다.

3. Freon 冷媒와 各種 吸收劑의 特性

위에서 제시된 Freon 冷媒中 R11, R12, R113, R114 冷媒는 완전히 Halogen化되어 있어서 Raoult's Law에 따르므로 吸收劑와의 溶解度(Solubility)가 좋지 않다.⁶⁾ 따라서 吸收式 冷凍機의 冷媒로는 적당하지 않으며 이들을 제외한 R21, R22, R30, R31, R124a, R133a에 대한 몇가지 物性を 표 1에 나타내었다.⁶⁾⁷⁾

표1. Freon 冷媒의 物性

性 質 \ 冷 媒	R21	R22	R30	R31	R124a	R133a
分子式	CHCL ₂ F	CHCLF ₂	CH ₂ CL ₂	CH ₂ CLF	CHF ₂ CCLF ₂	CH ₂ CLCF ₃
沸點(°C) at atm	8.9	-40.8	40	-9.1	-10.2	6.1
潛熱(kcal/kg) at 4.44°C	58.44	48.56	83.61	75.89	38.56	44.56

표 1에서 보듯이 비교적 低溫까지 사용할 수 있으며 潛熱이 큰 것으로는 R22와 R31이 있고, 비교적 高溫인 空氣調和用으로는 R21이 적당하다. B.J.Eiseman⁸⁾은 DMETEG를 吸收劑로 사용하여, 同一條件下에서 이들 각 冷媒이 成績係數를 구하였으며, 표 2에 그 결과를 보인다. 표에서 보듯이 R21 冷媒가 가장 우수한

표2. 吸收劑 DMETEG에 대한 各種 冷媒의 C. O. P

冷媒種類	R21	R22	R30	R31	R124a	R133a
C.O.P	0.375	0.268	0.198	0.210	0.195	0.205

成績係數(C.O.P)를 보여 주고 있다. 그러나 高溫에서는 化學적으로 不安定하기 때문에⁸⁾ 成績係數는 R21보다 다소 뒤지나 化學적으로 안정성을 갖는 R22가 吸收式 冷凍機의 適合한 冷媒로 추천되고 있다.

吸收冷凍機에서는 System을 순환하는데 필요한 冷媒에 대해 적은 量의 吸收劑가 사용되는 것이 좋다. 이는 發生器에서의 入熱量을 그만큼 감소시킬 수 있기 때문이다. 이를 위해 吸收器(Absorber)와 發生器(Generator)의 사이에서 冷媒의 吸收劑로의 溶解度(Solability)의 차이가 큰 것이 요구된다. 다시말해 온도가 증가함에 따라서 溶解度가 감소해야 하는데 이를 위해서는 冷媒와 吸收劑의 混合時 큰 열량의 방출이 있어야 한다.⁸⁾ 이를 측정하는 방법은 여러가지가 있겠으나 冷媒와 吸收劑의 混合時 溫度上昇으로 알 수가 있다. B.J.Eiseman은 여러가지 冷媒와 吸收劑를 같은 體積으로 混合했을 때의 溫度上昇量을 측정하였으며 그 결과를 표 3과 4에 각각 보여주고 있다.⁸⁾⁹⁾ 표에서 보

듯이 R22와 DMETEG를 혼합했을 때 溫度上昇이 가장 높은 것으로 나타났으며, 따라서 吸收式 冷凍機에 적합한 것으로 판단된다.

표3. 冷媒 R30과 吸收劑와의 混合時 溫度上昇

吸 收 劑	R30과 同一體積 混合時 溫度上昇 (°C)
Dimethyl ether of tetraethylene glycol (DMETEG)	12.3
N,N-Dimethyl formamide (DMF)	7
Cyclhexanone (CH)	6

또 M.Jelinek 등은 R22-DMF를 冷媒-吸收劑로 사용하면, 비교적 높은 흡수능력을 갖고, 값도 싸며 또한 낮은 粘度를 갖기 때문에 좋은 循環條件을 갖는다고 밝히고 있다.¹⁰⁾¹¹⁾ 同一條件下에서의 R22-DMETEG와 R22-DMF에 대한 成績係數 및 循環比*에 대한 결과를 그림 1에 보여 준다. 그림에서 알 수 있듯이 發生器(Generator) 온도가 90°C인 경우는 Condenser와 Evaporator의 溫度變化에 關係없이 R22-DMF를 사용하는 것이 R22-DMETEG를 사용하는 것보다 成績係數도 우수하며 循環比(Circulation ratio)도 낮은 것으로 나타났다. 또한 Generator 온도가 변화할 때의 Condenser 및 Evaporator의 溫度 範圍에 따른 成績係數와 循環比를 上記 두 Pair에 대하여 표 5에 비교하였다. 표에서 보듯이 Generator 溫度가 80°C

* 循環比(circulation ratio) f
= 溶液의 循環量 / 純粹冷媒의 循環量

표4. 各種冷媒-吸收劑와의 混合時 溫度上昇

吸 收 劑	分子量	沸 點* (C)	氷 點* (C)	冷媒와 吸收劑를 同一體積 混合時 混度上昇(C)			
				R22	R21	R30	R31
Dimethyl ether of tetra- ethylene glycol (DMETEG)	222	275	<-30	13.5	13	12.3	8
N,N-Dimethylformamide (DMF)	73.1	153	-61	-	-	-	-
Cyclohexanone (CH)	98	155	-45	9.5	8.5	6	4.2
Dibuthylphthalate (DBP)	278.3	340	-	-	-	-	-

(* 大氣壓下에서의 값)

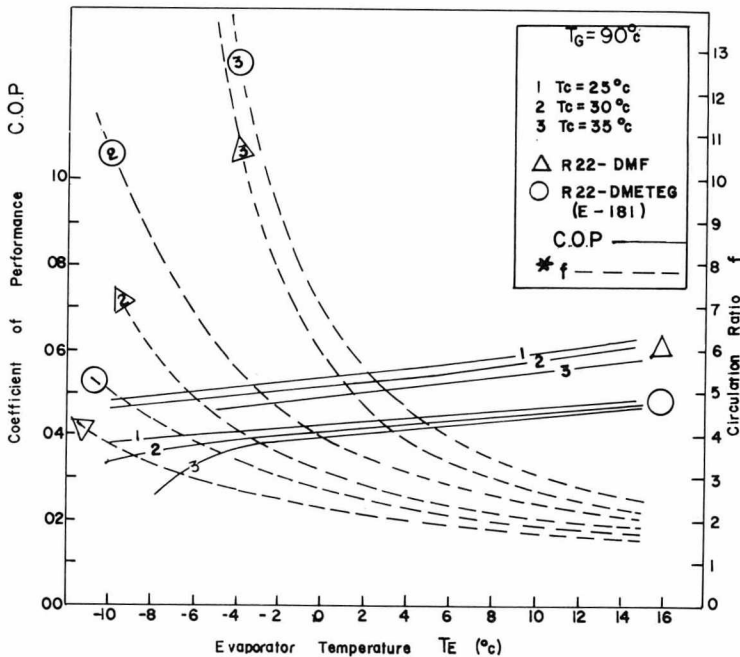


그림1. R22-DMETEG와 R22-DMF를 사용했을 때의 性能特性

(* 循環比 (circulation ratio) f = 溶液의 循環量 / 純粹冷媒의 循環量)

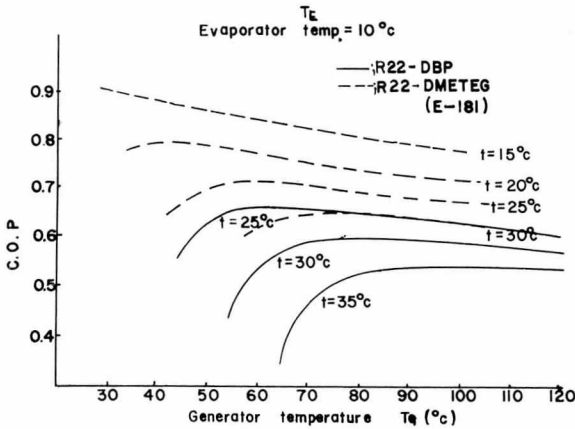
이하에서는 R22-DMETEG의 성능이 우수한 것으로 나타났다.

植村¹²⁾ 등은 R22-DMETEG와 R22-DBP(dibuthylphthalate)를 사용하여 성능에 대한 특성

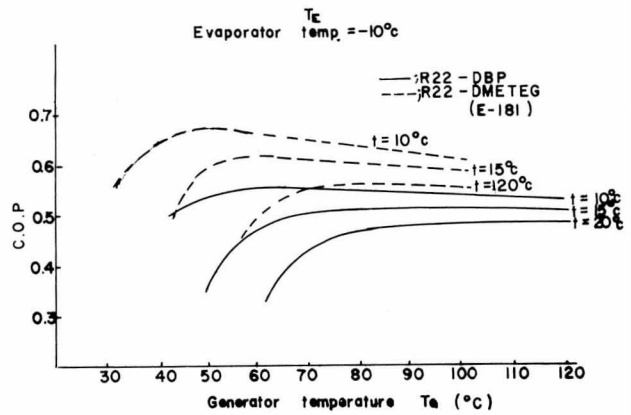
비교를 行하였다. 이를 圖表로 나타내면 그림 2와 같다. 그림에서 볼 수 있듯이 R22-DBP와 R22-DMETEG 모두 Generator의 加熱溫度의 增加와 더불어 C.O.P가 增加하며, 最大值를

표5. R22-DMF와 R22-DMETEG를 사용하는 境遇 各 Element 温度에 따른 C.O.P 및 循環比 比較

Generator 溫度 (°C)	Condenser 溫度 (°C)	Evaporator 溫度 (°C)	R22-DMF	R22-DMETEG	R22-DMF	R22-DMETEG
			C . O . P		Circulation Ratio	
90	FULL RANGE	FULL RANGE	>	>	>	>
80	35	6 BELOW	≐	<	<	<
70	35	FULL RANGE	<	<	<	<
70	30	10 BELOW	<	<	<	<



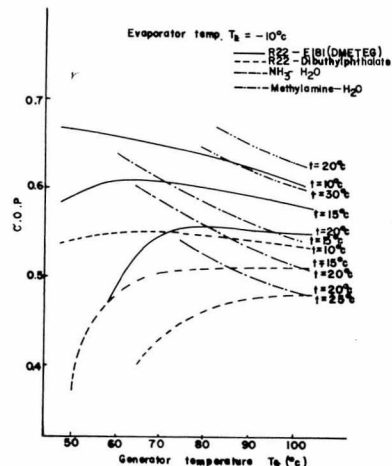
(a) Evaporator Temp. $T_E = 10^\circ\text{C}$



(b) Evaporator Temp. $T_E = -10^\circ\text{C}$

그림2. R22-DMETEG와 R22-DBP를 사용했을 때의 性能特性

넘어서면 서서히 減少하는 傾向이 있으며 R22-DMETEG를 사용하는 것이 R22-DBP를 사용하는 것보다 C.O.P가 다소 우수한 것을 보여주고 있다. 또 植村等은 그림 3 과 같이 R22-DMETEG, R22-DBP를 포함한 여러가지 冷媒-吸收劑에 대한 成績係數를 구하여 이들을 比較하였다.¹²⁾ 그림에서 보듯이 R22-吸收劑는 性能面에서 $\text{H}_2\text{O}-\text{LiBr}$, $\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 보다 다소 떨어지나 0°C 이하의 冷凍目的으로 사용할 수 있으며, Generator 온도도 낮게 취할 수 있다.



(b) Evaporator Temp. $T_E = -10^\circ\text{C}$

4. 結 言

이상에서 본 바와 같이 Freon을 冷媒로 사용하면 지금까지 실용화되어 사용되어 온 冷媒-吸收劑가 가지고 있는 여러가지 결점들을 개선할 수가 있다. Freon系 冷媒들 중에서 화학적으로 안정하며, 비교적 넓은 溫度領域에서 사용할 수 있는 R22(CH₂ClF₂)가 가장 우수한 冷媒이며, 吸收劑로서는 R22와 混合時 親和力이 뛰어나며 冷凍機 性能面에서도 양호한 DM-ETEG(Dimethylether of tetraethylene glycol)과 DMF(Dimethylformamide)를 들 수 있다. 이들 冷媒-吸收劑 組合 중에서 90℃ 이상의 비교적 高溫의 熱源을 갖는 경우에는 R22-DMF의 冷媒-吸收劑를 사용하는 것이 효과적이며, 낮은 온도의 熱源을 갖는 경우에는 R22-DMET-EG 冷媒-吸收劑를 사용하는 것이 효과적이다. 그러나 R22-DMF를 사용할 때에는 冷媒와 吸收劑와의 沸點差異가 작아 암모니아-물과 같이 精溜器(Rectifier)와 分離器(Separator)가 필요하게 되므로, 吸收式 冷凍機에 적합한 冷媒-吸收劑를 選定할 때에는 使用熱源의 종류, 各 Element들의 冷却條件 및 經濟性 등을 고려하여 선택해야 할 것이다.

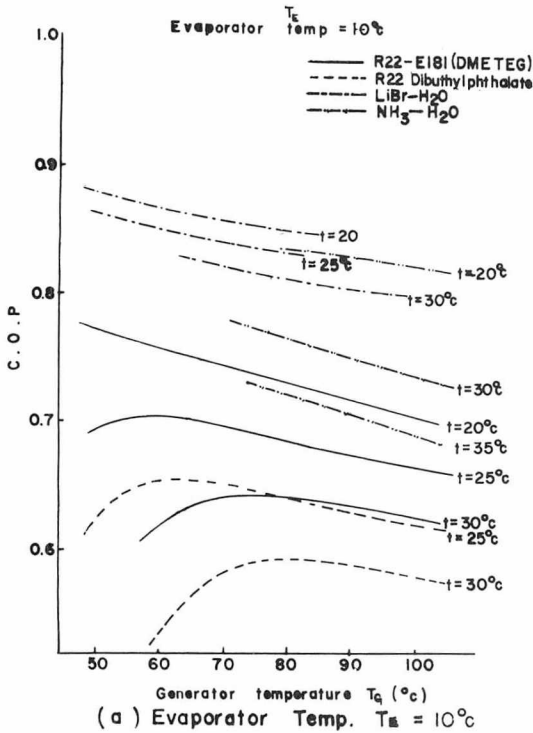


그림3. 各種 冷媒-吸收劑들에 對한 性能特性 比較曲線

參 考 文 獻

- 1) 藤岡 宏: “フロン冷凍機 理論と 實際”, 海文堂, 1979.
- 2) 陳 浩根: “冷 空 氣 調 和”, 大光書林, 1979.
- 3) R. C. Jordan, G. B. Prister; “Refrigeration and Air Conditioning”, 2nd ed., Prantice Hall Inc., 1973.
- 4) 植村 正: “冷凍”, 43-490(1968)
- 5) 植村 正: “冷凍”, 47-532(1972)
- 6) 高田 秋一: “吸收冷凍機”, 日本冷凍協會, 1982.
- 7) ASHRAE HANDBOOK; “1977 FUNDAMENTALS”.
- 8) B.J. Eiseman; ASHRAE Journal, DEC. 1959.
- 9) M. Windholz; “THE MERCK INDEX”, 9th ed., MERCK & Co., Inc., 1976.
- 10) M. Jelinek, I. Borde, I. Yaron; “Research & Development Authority Report”, Paper No. 2493, Ben-Gurion University of Israel.
- 11) A. Thieme, L. F. Albright; ASHRAE Journal, JUL. 1961.
- 12) 植村 正: “冷凍”, 42-478(1967)