

## 흡수식 냉동기의 흡수제 및 냉매

### Absorbent and Refrigerant of Absorption Chiller

송 덕 용  
D. Y. Song  
대우캐리어(주)  
시스템개발부



- 1959년생
- 각종 냉동사이클을 이용한 열펌프 시스템의 기술 개발에 관심을 가지고 있다.

#### 1. 서론

최근들어 세계적인 문제가 되고 있는 CFC에 의한 오존층 파괴, 지구 온난화 문제등의 지구환경문제, 여름철 전력의 피크 수요 억제 문제등에 대응하기 위하여 작동매체로 프레온을 사용하지 않는, 또 전기 사용이 작은 열구동 (또는 직접 일차에너지를 공급하는)식 흡수식 냉동기가 주목받고 있다. 또한 우리나라도 세계추세에 발맞추고, 보다 청정한 에너지를 사용하고자 하는 정책에 힘입어 흡수식 냉동수기의 사용이 급격히 증대되고 있다.

현재 흡수식 냉동기의 작동매체는 물/LiBr 과 암모니아/물의 2종류가 주로 상용화되어 있으나, 국내에서는 대부분이 물/LiBr이 쓰이고 있다. 여기서는 실제 흡수식 냉동기에 쓰이는 물 및 LiBr수용액을 보다 잘 이해 활용할 수 있도록 하는데 목적을 가지고 설명하였으나, 인용된 여러문헌의 데이터가 서로 달라 문제점이 있다고 생각한다.

이러한 문제점은 실험적인 방법으로 검증되어야 한다.

#### 2. 흡수제

##### 2.1 흡수제의 특징

흡수제는 저온저압의 냉매를 흡수하여 냉매와 함께 순환되며, 열원에 의한 가열에 의해 냉매를 고온고압으로 분리하여 재생하는 중요한 작동매체이다. 흡수제로는 각종의 물질이 이용될 수 있지만, 흡수제로서 필요한 특징은

- ① 냉매의 용해도가 높을것
- ② 열전도도가 높을것
- ③ 점도가 낮을것
- ④ (흡수열/냉매증발잠열) 비가 작을것
- ⑤ 냉매와의 비점차가 클것
- ⑥ 결정되기 어려울것
- ⑦ 화학적으로 안정되어 있어서 급속동역 반응하지 않을것

- ⑧ 독성 및 자극성이 없을것
- ⑨ 가연성 및 폭발성이 없을것
- ⑩ 가격이 싸고, 구입이 용이할것

이러한 성질을 대체적으로 만족시켜, 현재 재 공조용으로 사용되는 흡수제는 리튬브로마이드(LiBr) 수용액(냉매로는 물) 및 물(냉매로는 암모니아)이며, 암모니아의 경우 자극성, 폭발성의 문제로 국내에서는 사용이 규제되고 있기 때문에, 현재 공조용등으로 사용되는 대다수의 흡수식 냉동기에는 물/LiBr수용액이 쓰이고 있다. 이하 LiBr수용액에 대하여 설명한다.

2.2 LiBr수용액의 일반적인 성질

LiBr은 Lithium Bromide의 화합물로, 대체로 식염과 비슷한 특징을 가지며, 안정되고 독성이 없는 물질이다. 또한 무기염류의 공통된 성질로서 금속에 대하여 큰 부식성을 가지며, 실제 흡수식 냉동기에는 부식억제제를 첨가하여 부식을 방지하고 있다. LiBr은 물에 큰 용해도를 가지며, 수용액의 증기분압이 낮아 흡습성이 우수하다. LiBr 무수물의 특성은 표 1과 같다.

표1 LiBr의 특성

화 학 식	LiBr
분 자 량	88.845
성 분	Li : 7.99%, Br : 92.01%
외 관	무색·결정립
용 점	547°C
비 등 점	1265°C
밀 도	3,464 g/cm <sup>3</sup> (25°C 고체)
	2,370g/cm <sup>3</sup> (800°C 액체)
비 열	0.1428kcal/kg·k (25°C 고체)
물에 대한 용해도	184kg/100kg (25°C 고체)

2.3 LiBr수용액의 성질

다음은 흡수식 냉동기를 이해하는데 도움이 되는 LiBr 수용액의 성질 및 선도를 나타낸다.

(1) 용해도

LiBr은 쉽게 물에 용해되며, 예를 들어 상온에서 포화용액 농도는 약 60%이다. LiBr용해도곡선의 횡축은 농도를, 종축은 온도를 나타내고 있다(그림 1 참조). 용해도는 100g의 포화용액중에 용해되어 있는 LiBr무수물의 중량(gr)이다. 이것은 LiBr 수용액의 %로 표시한 농도가 된다. 수용액으로 부터 물을 증발시키거나, 온도를 낮추면 그림 1과 같이 1, 2, 3 또는 5수염이 된다. 따라서 흡수식 냉동기를 취급할 경우 운전상태에 있어서 용액의 농도범위에 대하여 충분히 주의할 필요가 있다. 이렇게 용해도 곡선에서 벗어나 염이 발생하는 것을 결정된다라고 부르며, 이러한 상태에서는 용액이 순환할 수 없어 냉동기의 기능이 정지된다.

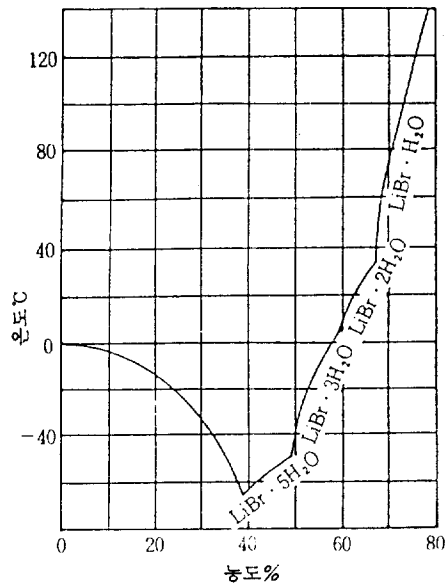


그림1 LiBr 용해도곡선

(2) 증기압

LiBr수용액은 수증기 분압이 작다. 즉 흡습성이 매우 강하다. 이것이 LiBr수용액이 흡수식 냉동기의 흡수제로 사용되는 큰 이유이다. 그림 2에 농도에 따른 수용액의 온도와 수증기압의 그래프를 나타낸다.

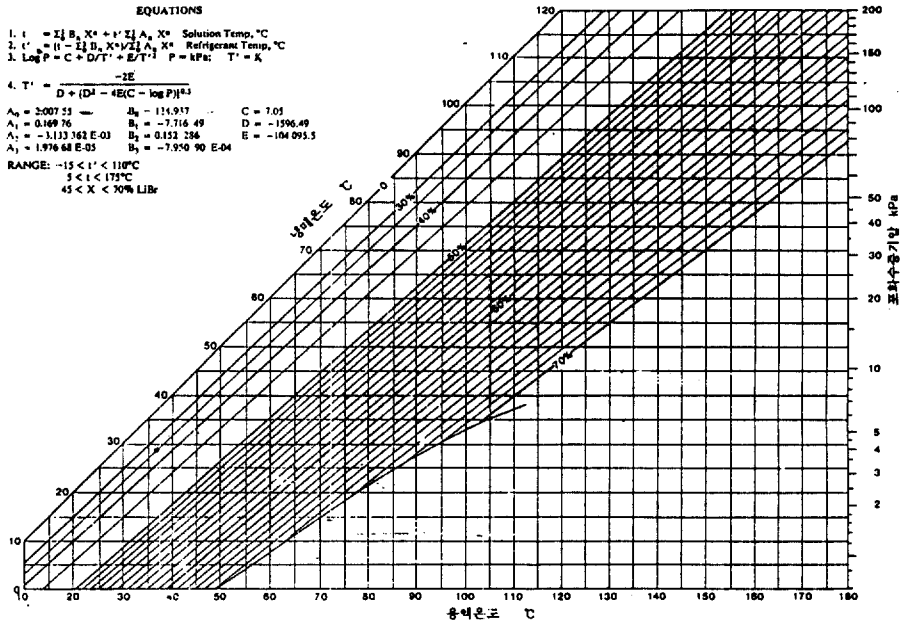


그림2 농도에 따른 수용액의 온도와 수증기압의 관계

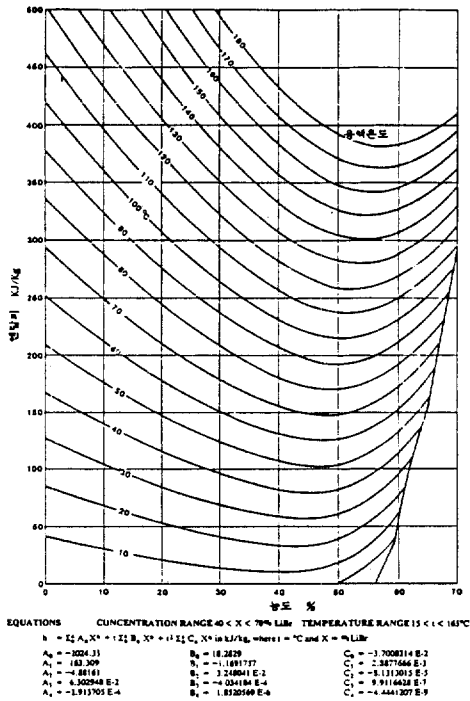


그림3 엔탈피-농도곡선

### (3) 엔탈피

냉동장치 각 부분에서의 열교환량, 열손실 등을 계산하기 위하여 필요한 것이 엔탈피-농도선도이다. 이것을 이용하여 열역학적인 검토가 가능하다.

### (4) 비중

LiBr 수용액은 비중이 비교적 크다. 일반적으로 현장에서 수용액 농도를 직접 측정할 수는 없으므로, 실제로는 수용액의 온도와 비중을 측정하여 그 농도를 읽는다. (표2 참조)

그림 4에 나타낸 농도-수증기 포화온도 선도는 흡수식 냉동기 내부에 존재하여 냉동능력의 감소 및 부식을 발생시키는 불응축가스의 존재를 파악하는데 쓰이는 중요한 선도이다. 운전중인 냉동기에서 추출한 샘플 LiBr 수용액의 비중 및 온도를 측정하여 이 선도에서 읽은 포화온도와 이 때 측정된 냉매(물)온도와의 차가 많으면 냉동기 내부에 불응축가스가 존재한다는 것을 뜻한다.

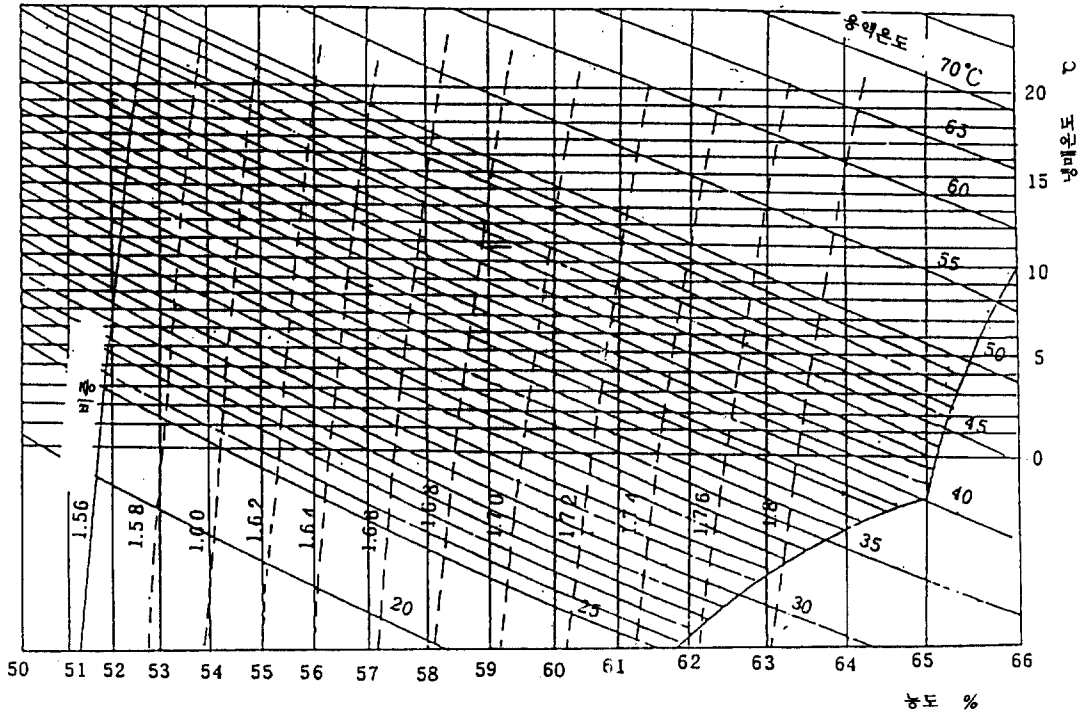


그림 4. 농도-수증기 포화온도

표2 LiBr 수용액의 비중

온도[°C] LiBr [wt%]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
10	1.0862	1.0823	1.0778	1.0722	1.0674	1.0622	1.0578	1.0522	1.0473	1.0425	1.0383
15	1.1295	1.1251	1.1203	1.1154	1.1100	1.1052	1.1002	1.0903	1.0855	1.0795	1.0795
20	1.1740	1.1690	1.1640	1.1590	1.1540	1.1490	1.1440	1.1390	1.1340	1.1290	1.1240
25	1.2213	1.2159	1.2110	1.2063	1.2006	1.1959	1.1908	1.1868	1.1817	1.1762	1.1708
30	1.2730	1.2680	1.2635	1.2585	1.2535	1.2480	1.2432	1.2388	1.2335	1.2282	1.2231
35	1.3340	1.3308	1.3235	1.3200	1.3145	1.3095	1.3045	1.3000	1.2942	1.2900	1.2845
40	1.3990	1.4660	1.3890	1.3840	1.3790	1.3740	1.3690	1.3640	1.3590	1.3540	1.3490
45	1.4705	1.4660	1.4615	1.4560	1.4515	1.4460	1.4400	1.4350	1.4300	1.4245	1.4190
50	1.5530	1.5480	1.5430	1.5380	1.5330	1.5280	1.5220	1.5170	1.5120	1.5060	1.5010
55	1.6370	1.6320	1.6270	1.6210	1.6160	1.6110	1.6050	1.6000	1.5950	1.5900	1.5850
60			1.7160	1.7105	1.7065	1.6960	1.6910	1.6905	1.6855	1.6800	1.6745

2.4 LiBr수용액의 제조방법

LiBr은 hydrobromic acid (HBr)와 lithium carbonate (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)를 반응조에서 합성하여 농도 및 알칼리도를 조정한후 부식억제

제제를 첨가하여 제조한다.

다음에 LiBr 수용액의 제조공정도를 나타낸다.

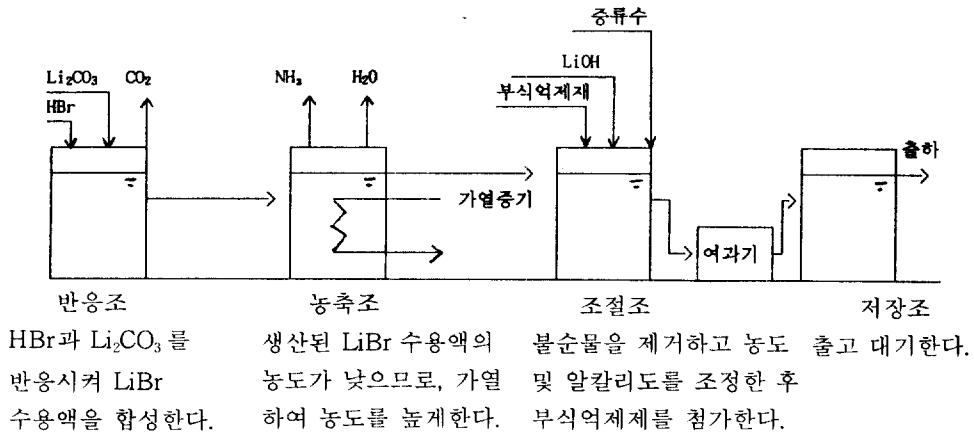


그림 5 LiBr 수용액의 제조공정도

국내에서 사용되는 LiBr수용액의 규격은 냉동기 제조사마다 각각 다르지만 일반적으로는 표3의 범위에 해당한다.

실제로는 각 사마다 규제하는 값이 다르므로 각 사의 규격에 따라야 한다.

표3 LiBr 수용액의 규격

항 목		단 위	규 격
LiBr		wt%	53~55
알칼리도 (LiOH)		N	0.002~0.09
부식억제제	LiCrO <sub>4</sub>	wt%	0.22~0.29
	LiNO <sub>3</sub>	mg /ℓ	370~490
	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	ppm	150~180
불순물	Ca	wt%	0.01 이하
	Mg	wt%	0.01 이하
	SO <sub>4</sub>	wt%	0.05 이하
	Cl	wt%	0.1 이하
	NH <sub>4</sub>	ppm	0.1 이하

### 2.5 LiBr수용액의 관리

LiBr 수용액은 흡수식 냉동기에서 가열·흡수·재생 등의 중요한 역할을 하면서 기내의 급속 등과 접촉하여 서서히 열화되어간다. 때문에 용액을 추출하여 분석하여 보면 표 3의 LiBr 수용액 규격에 비하여 불순물이 증가하기도 하고 알칼리도 및 부식억제제의 수치가 변하기도 하며, 이물질이 보이기도 한다. 따라서 용액을 주기적으로 분석하고 필요한 조치를 취하여야 한다. LiBr 수용액은 적어도 1년

에 1번 화학적인 분석을 하여야 한다.

#### (1) 용액 샘플 채취방법

기계를 운전하는 동안 용액펌프의 토출배관에 있는 용액 취출밸브로부터 쉽게 채취할 수 있다. 만약 기계를 장기간 정지하고 있는 동안 용액을 채취하려면, 기계를 질소가스로 0.2~0.3kg/cm<sup>2</sup>으로 가압한 후 용액 취출밸브를 열어 채취한다. 용액의 화학적인 조성을 분석하기 위하여는 적어도 500cc 정도의 샘플이 필요하다.

(2) 분석방법

용액은 현장에서 분석하기 어려우므로, 용액을 채취하여 제조업체로 보내어 분석한다. 분석항목은 기본적으로 LiBr수용액의 농도, 부식억제제의 농도, 알칼리도 등이며, 채취한 용액이 오염이 되었으면 부가적으로 구리 및 철 이온도 분석되어야 한다.

(3) 부식억제제의 조정

부식억제제는 LiBr수용액이 가지는 강한 부식성을 억제하여 냉동기의 금속을 보호하기

위해 첨가되는 용액이며 표3과 같이 여러 종류의 부식억제제가 냉동기 제조회사마다 다르게 쓰이고 있다.

부식억제제는 냉동기 운전시 서서히 분해되어 수소가스를 발생시키며 소모되어진다. 그림 6에 온도에 따른 LiBr 수용액의 부식성을, 그림 7에 부식억제제의 일반적인 소모경향을, 그림 8에 온도에 따른 수소가스 발생량을 나타내었다.

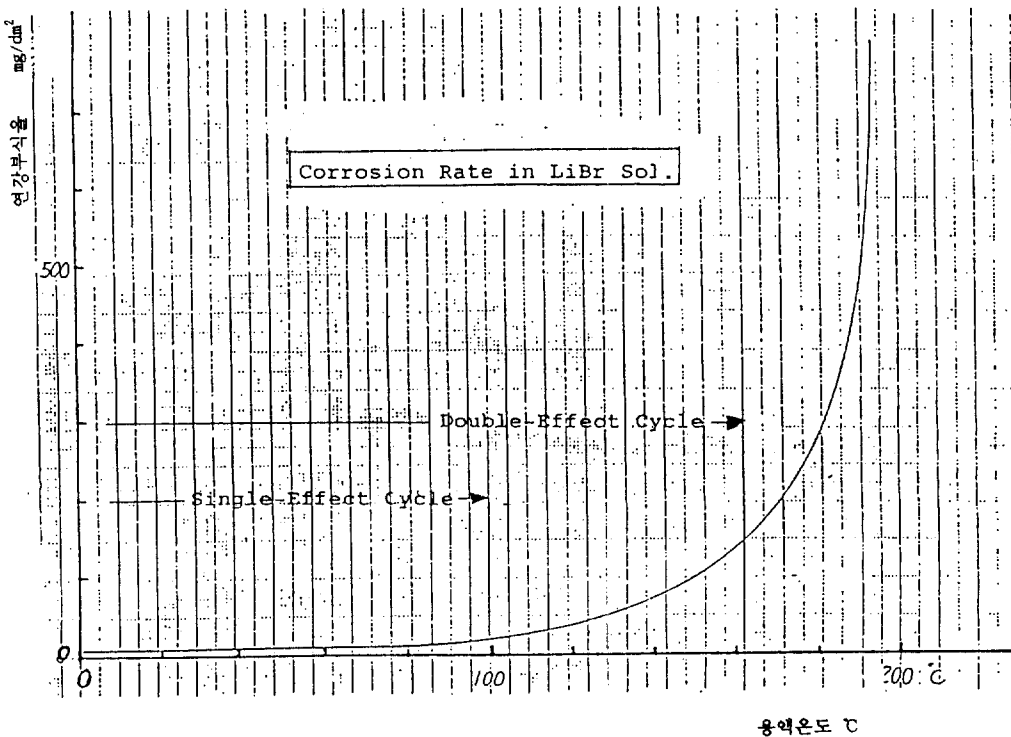


그림 6 온도에 따른 부식율

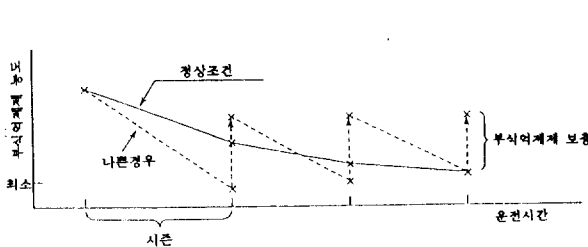


그림 7 부식억제제 소모경향

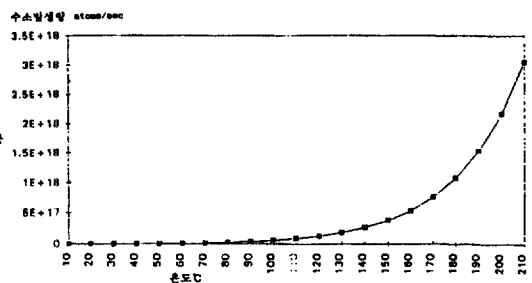


그림 8 온도에 따른 수소가스발생량

부식억제제는 샘플 LiBr 수용액중의 부식억제제 농도 및 LiBr 수용액의 농도 분석을 기준하여, 아래 기준식을 이용·첨가량을 계산한 후 기계로부터 부식억제제 첨가량의 5~10배의 LiBr 수용액을 추출하여 부식억제제를 섞어 다시 기계에 충전한다. (Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>에 대하여 기술한다)

$$X = \frac{W}{23} \cdot (A - B \times \frac{D}{C})$$

여기서 X=첨가하여야 할 부식억제제량 (ℓ)

W=기계내 LiBr 충전량 (kg)

A=부식억제제 관리 목표 농도 (%)

B=분석된 부식억제제 농도 (%)

C=채취된 LiBr 수용액 농도 (%)

D=초기 충전된 LiBr수용액 농도(%)

#### (4) 알칼리도의 조정

일반적으로 알칼리도는 기계를 운전하는 동안 증가한다. 이를 적정수준으로 맞추기위하여는 아래의 식에 의해 계산된 HBr 용액을, 비닐커버로 내부가 코팅된 드럼통에 110ℓ 이상의 LiBr 수용액을 기계로부터 빼내어 담은 후 계산된 량의 HBr 용액을 넣고 잘 저어준 후 다시 기계에 충전한다. 이때 LiBr 수용액량 110ℓ 마다 HBr 용액을 최대 8kg까지 섞을 수 있다.

$$Y = \frac{W}{d} \times (E - F) \times 172$$

여기서 Y=첨가하여야 할 47% HBr수용액량(g)

W=기계내 LiBr 충전량 (kg)

d=채취된 LiBr 수용액의 밀도 (kg/ℓ)

E=분석된 LiBr 수용액의 알칼리도 (N)

F=알칼리도 관리목표 (N)

### 3. 냉매의 성질

#### 3.1 냉매의 일반적인 성질

냉매가 구비해야할 성질로는 아래와 같은 것을 들 수 있으며 현재 흡수식 냉동기용으로는 물이 가장 많이 쓰이고 있다.

- ① 성적계수가 높을것
- ② 비체적이 작을것

- ③ 증발압력 및 응축압력이 적당할것
- ④ 증발잠열이 클것
- ⑤ 기타 (흡수제의 필요한 특징 참조)

#### 3.2 냉매로 사용되는 물의 규격

흡수식 냉동기의 냉매로 사용되는 물은 이온교환수지법이나 증류법에 의해 제조된 순수이어야하며, 아래와 같은 규격을 만족하여야 한다. (단, 냉동기 제조사에 따라 약간 다를 수 있음.)

- 1) 비저항  $5 \times 10^5 \Omega \text{cm}$  이상 (25°C)
- 2) 규 산 0.2ppm 이하
- 3) 경도(CaCO<sub>3</sub>) 2.0ppm 이하
- 4) 암모니아 검출되지 않을것
- 5) pH 7.0±0.2

#### 3.3 냉매의 관리

냉동기의 운전시 LiBr 수용액이 서서히 냉매로 혼입되어 극단적으로는 냉동능력을 잃게 된다. 이를 방지하기 위하여 적어도 년 1회 진공용기를 이용하여 냉매추출밸브에서 샘플을 채취하여 비중을 측정한다. 만약 비중이 1.02를 넘게되면 냉매 재생운전을 하여 냉매를 초기상태로 유지하여준다.

### 4. 흡수제 및 냉매의 개발동향

현재 많이 이용되고있는 흡수식 냉온수기는 이중효용 흡수식 냉동기의 한종류로서 냉방 COP가 약 1정도이다. 이를 같은 용량대의 원심식 냉동기와 비교하면 일차에너지 기준 COP가 1.4~1.5 정도 되어야 에너지 효율면에서 경쟁이 가능하므로 보다 효율이 높은 사이클의 개발이 요구되고 있다.

또 LiBr 수용액이 가지는 특징으로서 금속 탕에 매우 큰 부식성을 들 수 있으며, 이를 방지하기 위하여 Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, LiNO<sub>3</sub> 및 Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 등의 부식억제제가 사용되고 있으나, Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>는 공식 발생문제로, LiNO<sub>3</sub>는 부식억제효과 미비 문제로, 또 Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>는 침전물 발생등의 문제등이 완전히 해결되지 못하고 있다. 따라서

환경에 친밀하고 부식억제효과가 우수한 부식억제제의 개발이 요구되고 있다.

LiBr수용액이 가지는 또 하나의 불리한 특징으로는 농도가 높아지면 쉽게 결정이 석출된다는 것이다. 즉 어떤 농도에서 결정이 석출되는 온도가 높다는 말로 바꾸어 설명할 수 있다. (그림1 참조) 이것은 흡수식 냉동기의 공냉화를 지연시키는 원인이 되고 있다. 따라서 가급적 결정이 석출되는 온도를 낮게 유지할 수 있는 연구가 진행되고 있다. 여기서는 구분하기는 곤란하지만 이해를 보다 쉽게하기 위하여 다음 세가지 방향으로 분류하여 간단히 살펴보고자 한다.

4.1 용해도 개선 방향

흡수식냉동기용 냉매로서는 물, 암모니아류, 알칼류 및 프레온류가 검토되고 있고 이러한 냉매를 잘 용해하고, 수증기압이 낮으며 내열성을 갖는 흡수제가 각각의 냉매에 맞도록 검토되고 있다. 이 중 물을 냉매로 하는 시스템의 용해도 개선방향의 연구로는

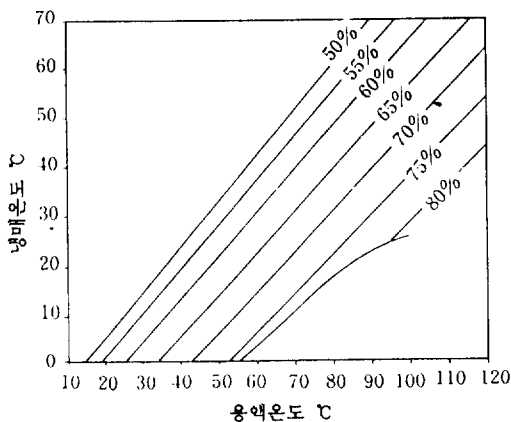
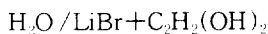
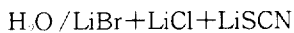
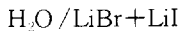


그림 9  $H_2O / LiBr + C_2H_5(OH)_2$  DUHRING 선도

등의 연구가 이루어지고 있으며, 흡수식 냉동기의 공냉화 및 히트펌프에의 응용이 기대되고 있다.

그림 9에  $H_2O / LiBr + C_2H_5(OH)_2$ 의 DUHRING 선도를 그림 10에  $H_2O / LiBr + ZnCl_2$ 의 DUHRING 선도를 나타내었다. 앞의 그림 2 LiBr 수용액의 DUHRING 선도와 비교바란다.

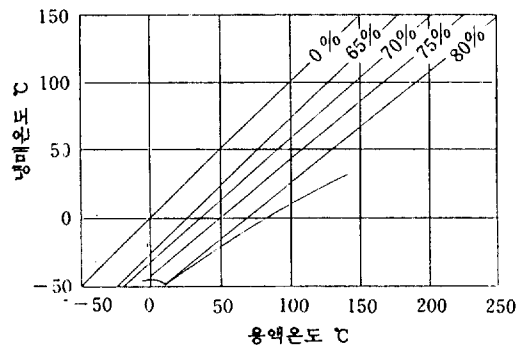


그림 10  $H_2O / LiBr + ZnCl_2$  DUHRING 선도

4.2 부식억제 능력향상 방향

흡수식 냉동기에서의 부식은 진공하에서 LiBr 수용액에 의한 고온상태의 부식이며 부식되는 물질도 강 및 동이라고 하는 복잡한 양상을 갖고 있다. 현재 사용되고 또 검토되고 있는 부식억제제로는  $Li_2CrO_4$ ,  $LiNO_3$ ,  $Li_2MoO_4$  등이 대표적이며, 알칼리도가 LiBr 수용액의 부식억제의 효과에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 일부 업체에서는 냉동기 운전초기에 기계 내부에 내식성 산화피막 ( $3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$ )을 형성하기 위한 Aging운전을 시행하여 주는 경우도 있다.

4.3 COP 성능향상 방향

COP의 성능향상을 위하여는 냉매 및 흡수제의 개발과 함께 이를 사용하는 사이클의 개발이 필수적이다. 현재 고려되고 있는 사이클 및 작동매체를 두가지만 간단히 소개한다.



(1) 삼중효용 사이클

작동매체가 다른 또는 같은 2개의 고온측과 저온측 1중효용 사이클을 조합한 사이클로, 고온 사이클의 응축기와 흡수기에서의 배열로 저온 사이클의 재생기를 가열하고, 양사이클의 증발기는 같은 온도에서 동작한다. 이 사이클은 냉방시 COP=3, 난방시 COP=4를 목표로 하며 실제 예상되는 냉방 COP는 1.45 이상이 기대되고 있어, 에너지 기준으로 원심 냉동기에 필적되는 에너지효율이 기대되고 있다. 이의 작동매체로는 물/LiBr 수용액계, 암모니아/물계, TFE-DMETEG 등이 검토되고 있다. 현재 미국 등지에서 상당히 활발히 실용화 연구가 진행되고 있으며, 문제점으로는 압력상승, 고온에 따른 부식문제 및 소형, 경량화의 문제가 예상되고 있다.

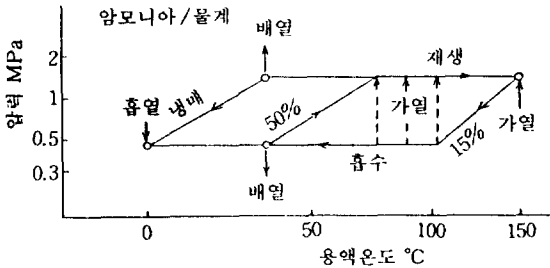


그림 11 삼중효용 사이클

(2) GAX 사이클

흡수기배열의 일부로 재생기를 가열하여 재생기의 가열량을 줄인 사이클로, Generator-Absorber Heat Exchange 사이클이라 하며 생략하여 GAX 사이클이라 한다.

흡수기에 들어오는 용액의 온도가 재생이 시작되는 온도보다 높을 수록, 또 재생기와 흡수기에서 작동하는 용액의 농도폭이 클수록 그 흡수열을 이용하는 비율이 커지게 되고, 냉방시 또 난방시 재생기에 공급하는 열량이 줄어들어 COP가 향상되게 된다.

이 사이클의 작동매체로는 암모니아/물계가 대표적이며 암모니아의 고압가스관련 법규가 완화되면, 가정용 heat pump air conditioner로 기대되는 사이클이다. 현재

Philips사 등에서 생산되고 있으며 냉방 COP가 1이상이 될 수 있도록 연구되고 있다.

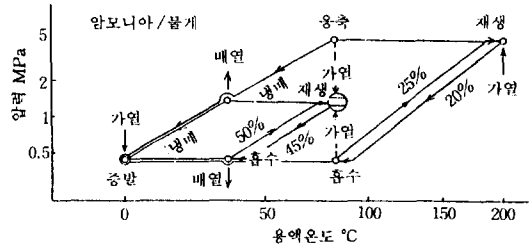


그림 12 GAX 사이클

5. 결론

현재 사용되고 있는 LiBr 수용액에 관하여 논하였고, 또 흡수식 냉동기의 작동매체 개발 동향을 간단히 소개하였지만, 우리나라의 경우 LiBr 수용액의 제조 및 관리는 하고 있으나 선진각국에서 개발하는 작동매체등의 개발·시험·연구는 요원해 보인다. 우리나라에 흡수식 냉동기가 소개된지도 15년이상이 흘렀음에도 연구 개발에 대한 투자가 미흡하였던 탓인 것으로 보이나 선진각국에서도 이제 시작하는 단계이므로 우리의 노력 여하에 따라서는 선진국의 기술에 접근하는 것이 가능하다고 판단되어 우리 업계의 공동 대응이 필요하다고 믿는다.

참고문헌

1. ASHRAE Handbook, 1989, Fundamentals, Chapter 17.
2. Technical report (LiBr), 旭硝子
3. 16DF Service Engineering Data, Carrier
4. 2<sup>nd</sup> Absorption Engineering Council Meeting, 1994, Carrier
5. Iizuka, H., 1993, "The Corrosion Inhibitors", Refrigeration, Vol 68, No 789, pp. 35~40
6. Kunugi, Y., 1993, "Advanced Absorption Cycles and Working Fluids", Refrigeration, Vol 68, No 789, pp.5~13.