

## H<sub>2</sub>O/(LiBr+CaCl<sub>2</sub>) 3성분계 흡수용액의 용해도 및 증기압 특성 평가

### Evaluation on solubility and vapor pressure of H<sub>2</sub>O/(LiBr+CaCl<sub>2</sub>) solution as a working fluid

노상용\*, 장영훈\*, 구기갑\*, 정시영\*\*, 김용원\*\*\*, 김수경\*\*\*  
 S. Y. No, Y. H. Jang, K. K. Koo, S. Jeong, Y. W. Kim, S. K. Kim

**Key words :** LiBr(리티움부로마이드), absorption solution(흡수용액), solubility(용해도), crystallization(결정화), vapor pressure(증기압)

#### Abstract

Solubility on (LiBr+CaCl<sub>2</sub>) in water has been measured systematically and compared with those of pure LiBr. It has been observed that there exists optimum value of CaCl<sub>2</sub>(LiBr + CaCl<sub>2</sub>) in solubility when total(LiBr + CaCl<sub>2</sub>) concentration is higher than 57wt%. As total concentration increases up to 65wt%, it is found that the optimum value also increases monotonically. From the experimental results, a master plot has been constructed, with which optimum ratio of LiBr to CaCl<sub>2</sub> can be found in terms of total concentration.

Vapor pressure of H<sub>2</sub>O/(LiBr + CaCl<sub>2</sub>) solution with optimum contents of CaCl<sub>2</sub> has been observed to be changed negligibly at relatively low temperature. However, as temperature increases, it is found that increasement in vapor pressure is significant.

#### 1. 서 론

국내에서 H<sub>2</sub>O/LiBr계의 작동매체를 이용하는 수냉형 흡수식 냉난방기는 주로 30RT 이상의 중 대형으로 단위 건물 냉방을 위해 개발되어 이미 상당히 보급되어 있을 뿐 아니라, 최근 하절기 냉방기 사용의 급증에 따른 전력 수급 불균형 문제의 해결과 지구환경 보호 차원에서 동력원을 청정연료인 가스를 사용하는 흡수식 냉난방기에 대한 연구

가 더욱 활성화되고 있다<sup>[1]</sup>. 그러나, 2RT급 정도의 가정용 소형 흡수식 냉동기의 경우에 수냉형으로 개발되면 가정에서 냉각탑 설치에 따른 공간 확보 문제뿐만 아니라 그 유지 관리에 어려움이 따른다. 따라서 가정용 소형 흡수식 냉방기 개발은 공냉형으로의 전환에 대한 연구가 필수적이다.

수냉형에서 사용되는 H<sub>2</sub>O/LiBr계 흡수용액을 수정 없이 공냉형에 적용할 경우, 수냉형에 비하여 흡수기의 온도가 높아지기 때문에 상대적으로 흡수제의 흡수 능력은 감소하게 된다. 따라서 이를 보완하기 위해서 고농도의 작동매체가 요구된다. 그러나, LiBr의 농도를 증가시키면 결정 생성 가능

\* 서강대학교 화학공학과

\*\* 정회원, 서강대학교 기계공학과

\*\*\* 대성그룹 중앙 연구소

성이 높아진다는 것은 주지의 사실이므로, 고농도에서 결정화 문제가 없는 안정한 새로운 흡수용액의 개발은 소형 공냉형 흡수식 냉난방기의 실용화에 대단히 중요한 요소중의 하나이다.

일본의 경우 일본가스협회(Japan Gas Association) 주관으로 4대 가스공급업체(Tokyo Gas Co., Osaka Gas Co., Toho Gas Co., Saibu Gas Co.)와 12개 공조기기 제조업체에서 1992년부터 4년 동안 약 \$40,000,000을 가스 흡수식 냉난방기 개발에 투자한 것으로 알려져 있다. 그 결과 Tagaki, Yazaki, Ebara 등의 업체에서 개발한 소형 가정용 공냉형 냉난방기는 1997~8년경 실용화 단계에 있는 것으로 알려지고 있다. 그러나, 국내에서는 소형 공냉형 흡수식 냉동기 설계에 있어서 주요 요소에 대한 열 및 물질전달에 관한 실험연구는 공조 관련 전문가들을 중심으로 부분적으로 이루어지고 있으나<sup>(2)</sup>, 흡수용액에 대한 연구는 그 중요성에 비추어 그리 활발하지 못한 실정이다.

흡수식 냉난방기용 작동매체 개발에 대한 최근 연구 동향<sup>(3)~(7)</sup>은 다음과 같이 크게 두 분야로 구분할 수 있다. 한 방향은  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 와 같은 아민(amine)계나  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  등의 알코올계를 냉매로 하는 새로운 냉매/흡수제 쌍을 개발하려는 연구로 일본, 유럽에서 상당히 활발히 이루어지고 있다. 그러나, 이 용액들은 일반적으로 점도가 높고, 고농도에서 결정 생성 가능성이 크며, 고온에서의 화학적 불안정성 등 해결해야 할 문제가 많기 때문에 아직까지는 연구 단계에 머물러 있다. 또 다른 연구 방향은 경제적인 측면에서 현재  $\text{H}_2\text{O}$ 를 냉매로 하는 흡수식 냉난방기용 작동매체 중  $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ 계만이 실용화되어 있으므로,  $\text{LiBr}$ 의 용해도 증대를 위해(용액의 결정화 온도를 낮추기 위해)  $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ 계에 무기물이나 유기물을 첨가한 3성분 혹은 4성분 이상의 혼합계에 대한 연구로 전 세계적으로 더욱 활발하게 진행되고 있다.

본 연구에서도  $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ 계를 기본으로 하고 용해도, 수증기 흡수성, 내식성, 안전성 등 일반적으로 흡수제로서 요구되는 기본 물성을 가장 충족하는 물질로 알려져 있고 현재에도 많은 연구가 되고 있는  $\text{CaCl}_2$ <sup>(8)~(10)</sup>를 첨가제로 천정하여,  $\text{H}_2\text{O}/(\text{LiBr} + \text{CaCl}_2)$ 계에 대한 정량적인 용해도 특성 실험 결과에 대하여 논하기로 한다.

Koseki와 Takahashi<sup>(9)</sup>는  $\text{H}_2\text{O}/(\text{LiBr} + \text{CaCl}_2)$  계 흡수용액을 공냉형 단일 효용 흡수 사이클에 적용하여 그 사용 가능성을 보고한 바 있다. 이들은  $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ 계에  $\text{CaCl}_2$  첨가에 따른 용해도 상승 현상을 수화 공유 기작(mechanism)으로 설명하였다. 또한  $\text{CaCl}_2$  첨가에 따른 증기압 및 부식 실험 결과도 발표하였으나, 용해도 측정은 제한된 범위에서만 이루어졌고, 운전 온도 범위가 100°C 이내이다.

그러나, 최근 효율적인 측면에서 공냉형 흡수 사이클은 이중효용으로 개발되고 있으며, 그 운전 조건도 상당히 가혹해지므로 이에 대한 용액의 기초 연구가 더욱 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 모델 용액인  $\text{H}_2\text{O}/(\text{LiBr} + \text{CaCl}_2)$ 용액 내 무기계 첨가물의 함량에 따른 흡수용액의 용해도는 65wt% 까지, 증기압은 150°C 까지 확장 측정하였고, 국내 시판용 흡수용액의 물성치와 비교 검토하였다. 즉, 순수한  $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$  용액, 상업용  $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ 계 흡수 용액과  $\text{H}_2\text{O}/(\text{LiBr} + \text{CaCl}_2)$ 계 모델 용액의 용해도 및 증기압에 대한 차이점을 정량화함으로서 소형 공냉형 흡수식 냉난방기 설계시 새로운 작동매체 개발에 활용할 수 있는 기초 자료를 제공하고자 한다. 물론 첨가제 혼합에 의해 용해도가 향상된 흡수용액이 개발되어도 실용화를 위해서는 고농도에서 점도가 낮아 유동 특성이 좋아야 하고, 금속에 대한 부식성 등 장기간의 물리화학적, 열역학적 물성 평가가 이루어져야 할 것이다.

## 2. 실험 장치 및 방법

### 2.1 용해도 측정

일반적으로 주어진 용액으로부터의 결정화 특성을 관찰할 때, 실험 조건에 따라 용액의 특성이 달라지며, 결정화 온도도 변하게 된다. 본 연구에서는 실험 결과의 일관성을 위하여 모든 용액에 대하여 결정화 온도보다 10~15°C 높은 상태에서 1시간 간 가량 용액을 균질화한 후 냉각속도 0.1°C/min 으로 결정생성온도를 측정하였고, 최종 승온속도를

0.003°C/min으로 한 비주얼 폴리써멀 법(visual polythermal method)<sup>(11), (12)</sup>을 이용하여 평형포화온도를 측정하였다.

흡수용액으로서 관심 농도 영역인 55~65wt% 범위에서 H<sub>2</sub>O/LiBr계만의 용해도 곡선을 구한 후 LiBr와 무기 첨가제의 함량 비에 따른 용해도의 변화를 관찰하였다. 실험 장치의 주요 부분인 항온조(Lauda, RM20S) 및 온도 제어기(Lauda, PM351-1), 결정 생성 및 평형 포화 온도 관측 셀(cell)을 Fig.1에 나타내었다 결정 관측 셀은 삼중관으로 내측에는 흡수 용액이 주입되고 두 번째는 관으로 항온조로부터 열전달 매체를 순환시켜 용액의 온도를 제어하게 된다. 최외측은 외부와의 열전달을 막기 위해 진공상태로 제작하였다. 결정 관측 셀의 온도는 RTD 디지털 온도계(FLUKA, 2180A)를 이용하여 측정된다. 이상의 실험 장치를 이용해서 본 연구에서 채택한 용해도 측정 방법은 다음과 같다.

용액의 제조 : 본 연구에서는 순도 99 + % LiBr (Aldrich)와 첨가제로서 순도 97% CaCl<sub>2</sub> (Aldrich), 그리고 초순수(deionized distilled water)를 사용하였다. 마이크로밸런스(microbalance; OHAUS, AP210-S)를 사용하여 원하는 농도의 용액을 제조한다. 제조된 용액은 즉시 결정 관측 셀에 옮기고 셀의 용액 주입부를 용액과 비활성인

실리콘 코크(silicon coak)로 실링하여 용액의 증발을 최대한 차단한다.

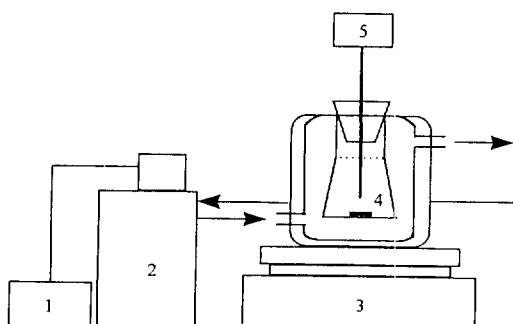
평형포화온도 측정 : 이렇게 준비된 용액을 항온조의 냉매 순환에 의해 냉각시키면서 대강의 결정화 온도를 측정한다. 다시 셀의 온도 상승율을 서서히 줄이면서 최종 결정이 소멸되는 예상 온도 부근에서는 결정 관측 셀의 온도 상승율을 약 0.003 °C/min으로 하여 최종 결정 소멸 온도, 즉 평형포화온도(equilibrium saturation temperature)를 측정한다. 그러나, 이 상태에서 용액의 온도를 다시 내려도 결정은 즉시 생성되지 않고 과냉각 상태가 유지되며, 이 과냉각 상태는 용액의 상태에 따라 달라진다. 즉, 가시적으로 용질이 완전히 용해된 것처럼 보이는 용액도 용액 속에 용질의 분자군(cluster)이 잔존하게 되면 결정 석출이 용이하여 실제 결정화 온도보다 높은 온도에서 결정이 생성된다. 그러므로, LiBr 및 첨가제를 완전히 용해시키기 위하여 마그네틱 바(magnetic bar)를 이용하여 적절히 교반하면서 결정화 온도보다 약 10~15 °C 정도 높은 상태로 1시간동안 유지시킨다.

결정화 온도 측정 : 이렇게 완전혼합이 이루어진 용액의 온도를 냉각 속도 0.1°C/min로 제어하면서 최초 결정의 생성을 관찰한다. 최초의 결정이 생성되는 순간의 온도가 주어진 용액의 결정화 온도이다. LiBr 수용액은 탁도가 높고 최초 결정의 크기는 대단히 작기 때문에 최초의 결정 생성을 관찰하기는 대단히 어려우므로 많은 경험이 요구된다.

본 실험 장치의 개연성을 평가하기 위하여 흡수용액으로서의 관심 농도 범위인 57~65wt%에서 측정한 LiBr의 결정화 온도를 문현상의 데이터와 비교하였다<sup>(9), (13), (14)</sup>. 기 발표된 데이터사이에서도 상당한 차이가 있음을 알 수 있으며, 본 실험의 결과도 기존 데이터사이에 존재함을 확인하였으며 따라서 본 실험장치에 의한 결과는 신뢰할 수 있는 것으로 해석된다.

## 2.2 증기압 측정

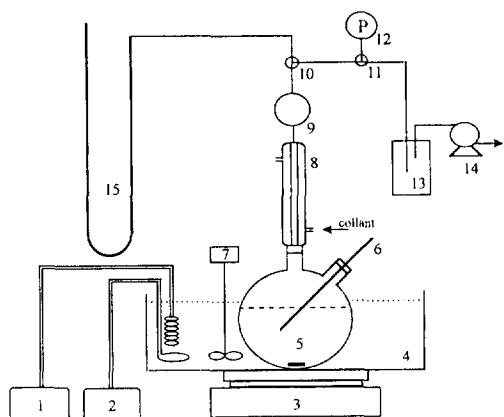
본 연구에서 비등점법(boiling point method)<sup>(15), (16)</sup>에 근거하여 제작, 사용된 증기압 측정 장치는 Fig.2에 나타내었다. 본 장치를 이용한 증기압 측정 방법은 다음과 같다.



- |                           |                            |
|---------------------------|----------------------------|
| 1. Temperature controller | 4. Cell                    |
| 2. Circulation bath       | 5. RTD digital thermometer |
| 3. Magnetic stirrer       |                            |

Fig.1 Crystallization temperature measuring system

- 원하는 농도의 용액 200ml를 플라스크(5)에 채우고, 급격한 끊음을 방지하기 위해 소량의 비동석(glass소재)을 첨가한 후 마그네틱 바를 이용하여 용액을 충분히 교반시킨다. 항온조(4)의 온도를 0°C로 고정하고 냉각수를 공급하는 순환조(LAUDA, RM20S)의 온도는 4°C로 고정한다. 용액의 온도를 저항온도계(PT100Ω, ±0.05°C)(6)을 이용하여 측정하면서 용액의 온도와 항온조의 온도가 평형에 도달하면 진공펌프를 이용하여 전체 계 내에 있는 공기를 배기시킨다.
- 진공계(vacuum gauge; Macloed)(12)를 이용하여 계의 압력이  $10^{-4}$  torr 이하로 감소하면 밸브(10)과 (11)를 조절하여 증기압 측정 영역(5-8-9-15 부분)를 외부와 차단한다 항온조의 온도를 5°C 높인 후 항온조의 온도와 용액의 온도가 평형에 도달함을 확인후 수은 마노메터(manometer)(15)의 높이 차를 0.01 mm까지 측정할 수 있는 커시톱타(cathetometer)를 이용하여 측정한다. 동일한 방법으로 용액의 온도를 5°C 간격으로 높히면서 용



- |                       |                        |
|-----------------------|------------------------|
| 1. Cooler             | 8. Condenser           |
| 2. Heater             | 9. Bulb                |
| 3. Magnetic stirrer   | 10.11. Three way valve |
| 4. Thermostat         | 12. Pressure gauge     |
| 5. LiBr solution      | 13. Vacuum trap        |
| 6. Thermometer        | 14. Vacuum pump        |
| 7. Mechanical stirrer | 15. Mercury manometer  |

Fig.2 Vapor pressure measuring system

액의 온도와 증기압을 측정한다. 단 이 방법은 용액의 온도가 항온조의 온도에 도달 가능한 경우까지 사용하였다.

- 용액의 온도가 항온조의 온도에 도달하지 못하고 낮은 값에서 유지되기 시작하면 이때의 용액의 온도와 증기압을 5분 간격으로 측정하여 그 값이 시간에 따라 변하지 않음을 확인 후 기록하고 3방밸브(three way valve) (10)과 (11) 사이의 공기를 계 내로 주입시킨다. 이때 볼브(bulb)(9)는 계의 부피를 크게 하여 결과적으로 유입되는 공기에 의한 압력 상승을 작게 만든다. 공기를 주입 후 계를 외부와 닫힌 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 5°C 간격으로 높힌다. 용액의 온도가 항온조의 온도보다 낮은 값에서 유지될 때 용액의 온도와 증기압을 5분 간격으로 측정하여 그 값이 시간에 따라 변하지 않음을 확인 후 기록한다. 본 실험 장치를 이용하여 증류수와 본 실험에서 제조한 LiBr 수용액의 증기압을 측정한 결과 문헌치<sup>(14), (17)</sup>와 일치함을 확인함으로써 본 실험결과의 신뢰성을 확보하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 혼합 흡수용액의 용해도

LiBr와 같은 전해질은 물 속에서 해리되어 이온으로 존재하며 각 이온은 극성인 물분자와 쿨롱힘(Columb force)이 작용하게 되고 이 힘이 물분자 간의 수소결합보다 강하면 물분자들은 이온 주위로 배향되어 이온바 수화(hydration) 현상을 보인다. 이때 이온주위의 물의 구조를 3영역으로 나눌 수 있다. 바로 이온 주위에 배향된 물분자들은 자신의 병진에너지를 잃고 이온과 같이 병진운동을 하게 된다. 이 영역을 1차 영역(primary region)이라고 하고, 이온의 영향을 받아 약간의 배향은 되어 있

지만 이온과 병진운동은 하지 않는 영역을 2차영역(secondary region)이라 하며 마지막으로 이온의 영향이 없는 영역으로 구분할 수 있다. 이때 1차 영역의 이온과 결합되어 있는 물분자 수를 수화수(hydration number)라 한다.

$\text{Li}^+$  이온과 같이 이온 반경이 작아질수록, 혹은 다전하를 갖는 이온일수록 이온과 물분자사이의 인력이 물분자 사이의 수소 결합보다 상당히 커지게 되어 강한 수화 현상을 보이는데 이 이온들을 구조형성(structure making) 이온이라 하고 그 영역을 구조형성 영역(structure making region : SMR)이라 한다. 반면  $\text{Br}^-$  이온과 같이 반경이 커질수록 쿠лон힘가 약해지지만 이 이온들은 물분자사이의 수소 결합을 방해하게되고 따라서 이온 주위의 물분자의 운동을 증가시키므로 구조파괴(structure breaking) 이온이라고 한다. 그러므로 전해질의 용해도는 구조형성 이온이면서 수화수가 작을수록 큰 값을 갖는 경향이 있다. 본 실험에서와 같이 두 가지 성분 이상의 혼합 용질이 존재하게 되면, 특정한 경우에 공수화(co-hydration)가 일어나게 되고, 혼합 수용액이 SMR에서 각 단일 성분의 수화수보다 작은 수화수를 갖는다면 이것은 두 성분을 혼합하였을 때 용해도 상승을 기대할 수 있음을 의미한다.

특정한 농도 범위, 적절한 용질의 혼합비에서 공수화에 의한 용해도 상승 특성을 보이는 H<sub>2</sub>O/(LiBr+CaCl<sub>2</sub>)계의 최적의 LiBr와 CaCl<sub>2</sub>의 조성비를 찾기 위하여 용액 농도 55~65wt%에서 용질의 조성비를 변화시키면서 용액의 결정화 온도 및 결정 소멸 온도를 측정하였다. Fig.3은 최초의 결정생성 온도(crystallization temperature : T<sub>c</sub>)와 다시 온도를 올리면서 용액내 최후의 결정이 소멸되는 평형 포화 온도(equilibrium saturation temperature : T<sub>s</sub>)를 측정한 결과이다.

모델용액의 농도가 57wt% 이상에서는 CaCl<sub>2</sub>/(LiBr+CaCl<sub>2</sub>)의 분율에 따른 결정화 온도는 용액내의 CaCl<sub>2</sub>함량이 증가함에 따라 감소하다가 다시 증가하는 아래로 볼록한 형태로, 각 용액 농도의 특정한 조성비에서 최저의 결정화 온도가 존재함을 확인해 보여주고 있다. 아마도 첨가된 Ca<sup>2+</sup>이온의 구조형성 효과가 증가된 Cl<sup>-</sup>이온의 구조파괴 작

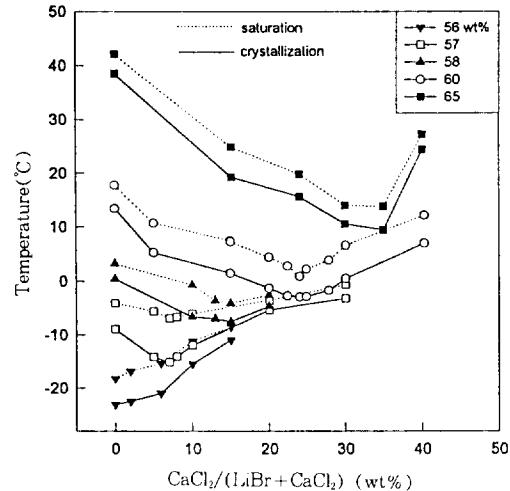


Fig.3 Equilibrium saturation and crystallization temperature of H<sub>2</sub>O/(LiBr+CaCl<sub>2</sub>) solutions

용 보다도 효과적이기 때문에 해석된다. 혼합물의 조성비 범위인 0~45wt%에서 결정화 온도와 결정소멸온도(평형포화온도)의 차이,  $T_s - T_c$ 는 대체적으로 4~6°C 정도를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이 영역이 일반적으로 알려진 준안정 영역(metastable zone)이다. 준안정 영역에서는 자발적으로 결정화가 일어나지 않지만, 결정핵이 존재하면 결정성장이 가능한 영역이다. 결정화가 전혀 일어나지 않는 영역은 평형포화온도 이상이므로 흡수 사이클 설계시 용액의 준안정영역도 충분히 고려하여야 할 것으로 사료된다.

본 실험 결과에서 흥미로운 현상은 일정 농도에서 순수한 LiBr 수용액의 결정화 온도와 동일한 농도의 H<sub>2</sub>O/(LiBr+CaCl<sub>2</sub>)계에서 측정된 결정화 온도와의 차는 용액 농도가 증가함에 따라 증가하며, CaCl<sub>2</sub>/(LiBr+CaCl<sub>2</sub>)의 값도 유사한 경향으로 증가한다는 것이다. H<sub>2</sub>O/(LiBr+CaCl<sub>2</sub>)계의 전체 농도가 65wt%인 경우, 결정화 온도의 저하폭은 30K 정도로 60wt% H<sub>2</sub>O/LiBr계와 유사한 결정화 온도를 갖음을 알 수 있다. 이상의 실험 결과로부터 Fig.4에 나타낸 바와 같이 흡수 용액의 농도가 주어지면 CaCl<sub>2</sub> 첨가에 따른 결정화 온도의 최고 감소폭( $\Delta T$ )과 그때의 첨가제의 조성비(CaCl<sub>2</sub>/(LiBr+CaCl<sub>2</sub>))를 쉽게 예측할 수 있는 그림을

작성하였다. 예를 들어, 61%wt%의 흡수용액의 경우, Fig.4로 부터  $H_2O/LiBr$  용액대신  $H_2O/(LiBr+CaCl_2)$  용액을 사용할 경우 결정화 온도는 20K 정도 낮아지고, 이때 흡수제의 적정 조성비는 약 27~28wt%임을 예측할 수 있다.

용액 농도 약 55~56wt%에서는 57wt% 이상에 서와는 달리  $CaCl_2/(LiBr+CaCl_2)$ 의 어떤 조성비에 대해서도 용해도 상승 효과가 나타나지 않았다. 오히려  $CaCl_2$ 의 함량을 높임에 따라 용액의 결정 소멸온도도 증가하므로 용해도는 감소하다고 판단된다.

### 3.2 혼합 흡수용액의 증기압

현재 시판중인 흡수용액은 부식 방지제 등 미량의 첨가제가 포함되어 있지만 55wt% LiBr 수용액으로 본 연구의 물성 평가 기준으로 국내 H사의 제품을 선정하였다. 본 연구에서 측정한 LiBr 수용액의 증기압과 H사 흡수 용액의 증기압을 Fig.5에 나타내었다. 이 그림에서 H사 LiBr 수용액의 증기압 데이터는 53wt%와 57wt%의 사이에 위치하면서 용액의 농도가 약 55wt%임을 시사하고 있다.

증기압에 대한  $CaCl_2$ 의 영향을 평가하기 위하여  $H_2O/LiBr$  2성분계 용액의 LiBr 농도가 57, 59,

60wt%인 경우와 같은 농도에서 최고 용해도를 갖는 것으로 측정된(Fig.4 참조)  $H_2O/(LiBr+CaCl_2)$  3성분계 혼합 용액에 대한 증기압을 비교하였다. 즉 각 농도에서의  $CaCl_2/(LiBr+CaCl_2)$ 의 값은 0.07, 0.20, 0.24이다. Fig.6은 이와같이 선정된 6종의 용액에 대한 증기압을 측정하고, 증기압 데이터를 최소자승법을 이용하여 주어진 온도에서 2성분계 및 3성분계의 증기압을 계산한 다음 결과들을 상대 비교하여 작성된 것이다. 따라서 용액의  $CaCl_2$  농도가 증가할수록  $CaCl_2$ 의 영향을 크게 받게될 것임은 자명하다. 이와 같은 예측과 같이 흡수 용액의 농도가 57w%에서는 130°C까지, 59w%에서는 약 110°C까지, 60w%에서는 90°C까지  $CaCl_2$  첨가에 따른 증기압 상승은 5% 내외로 무시할 수 있음을 확인하였다. 그러나, 고온 영역에서는 용액의 농도가 57wt%에서 60wt%로 증가함에 따라 증기압은 10% 이상 증가하였다. 일반적으로 어떤 수용액의 용해도가 높다는 것은 역으로 증기압이 작다는 것을 의미한다. 그러나, 용해도 증가 현상을 보이는  $H_2O/(LiBr+CaCl_2)$ 계의 증기압이 오히려 높은 이유는 Fig.7에서 볼 수 있듯이  $H_2O/CaCl_2$ 계의 증기압이  $H_2O/LiBr$ 계의 증기압보다 고온에서는 대단히 크기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 흡수용액의 일반적인 사용 온도 범위에서는

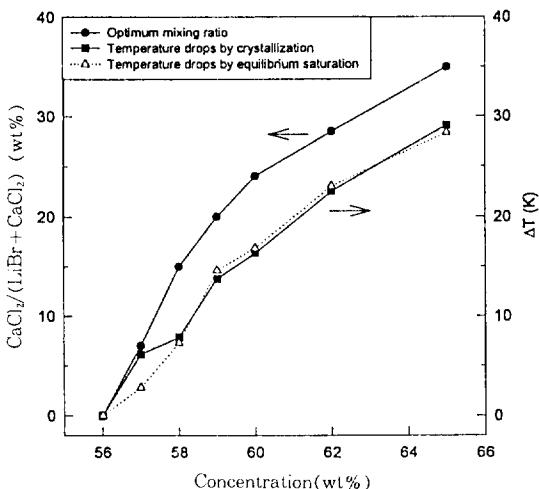


Fig.4 Optimum mixing ratio and crystallization temperature drop of  $H_2O/(LiBr + CaCl_2)$  solutions

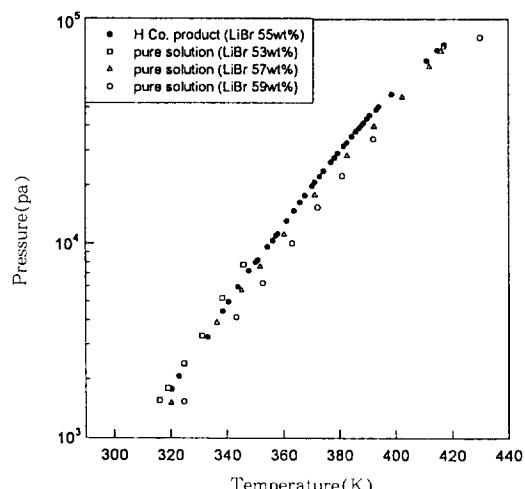


Fig.5 Vapor pressure of  $H_2O/LiBr$  solutions

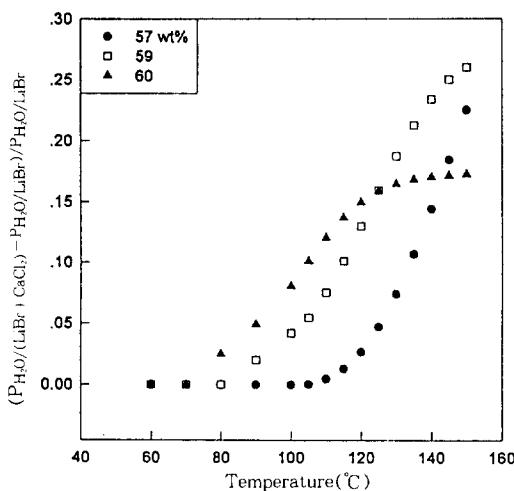


Fig.6 Vapor pressure difference between H<sub>2</sub>O/(LiBr+CaCl<sub>2</sub>) and H<sub>2</sub>O/LiBr solutions

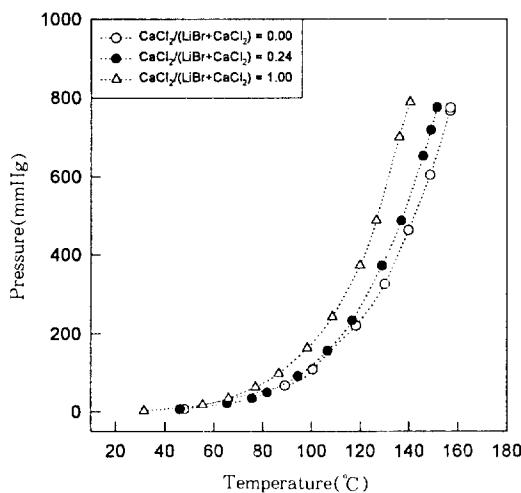


Fig.7 Vapor pressure of H<sub>2</sub>O/(LiBr+CaCl<sub>2</sub>) solutions.(total concentration=60wt%)

CaCl<sub>2</sub> 첨가에 의한 증기압 변화에 의한 영향은 무시할 수 있다고 판단되나, 현재 이중 효용 사이클에서 고압부가 대기압을 넘지 않도록 설계하는 것이 일반적이므로 증기압이 10% 이상 상승하는 고온에서는 흡수 사이클 설계시 증기압 상승이 전체의 성능에 미치는 영향에 대한 평가가 검토되어야 할 것이다.

#### 4. 결 론

H<sub>2</sub>O/(LiBr+CaCl<sub>2</sub>)계의 용해도 특성으로 전체 용질(LiBr+CaCl<sub>2</sub>)의 양이 57wt% 이상일 때에 LiBr와 CaCl<sub>2</sub>의 조성비에 따라 평형포화온도가 변화함을 확인하였다. 용액 농도가 57~65wt% 범위에서는 농도가 증가함에 따라 본 연구의 주관심 사인 최고 용해도를 보이는 조성비 CaCl<sub>2</sub>/(LiBr+CaCl<sub>2</sub>)도 점차 증가하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었으며, 이 결과로부터 H<sub>2</sub>O/(LiBr+CaCl<sub>2</sub>)계의 흡수제의 전체농도가 정해지면, 결정화 온도 및 LiBr와 CaCl<sub>2</sub>의 조성비를 예측할 수 있는 도표를 제시하였다.

CaCl<sub>2</sub>첨가에 따른 LiBr 흡수용액의 용해도 상승 효과는 일반적으로 공수화 현상으로 설명할 수 있으나, 정량적인 기작은 계속 연구되어져야 할 것이다. 그러나, 용질 함량이 56wt% 이하일 때는 CaCl<sub>2</sub>를 첨가해도 용해도가 최저값을 갖는 특성이 나타나지 않음을 확인하였다. 따라서 LiBr농도가 55wt% 인 기존 흡수용액에 CaCl<sub>2</sub>이 첨가되면 오히려 용해도를 감소시키는 역효과를 낼 것으로 판단된다.

흡수용액의 증기압은 LiBr 및 첨가제 등 흡수제 함량에 따라 변하므로 새로운 사이클의 시스템 설계시 고려되어야 함은 당연하다. 그러나, H<sub>2</sub>O/(LiBr+CaCl<sub>2</sub>)계의 증기압 특성 실험 결과 전체 용질의 함량이 57~60w%에서는 CaCl<sub>2</sub>의 첨가에 따른 증기압의 변화는 저온에서는 H<sub>2</sub>O/LiBr계와 큰 차이가 없음을 확인하였다. 그러나, 온도가 증가함에 따라 57wt%에서는 140°C에서 10%, 59~60wt%에서는 120°C 이상의 온도에서 15% 정도 증기압이 상승되므로 고온에서 H<sub>2</sub>O/(LiBr+CaCl<sub>2</sub>)계 흡수용액을 사용할 경우에는 흡수 사이클의 전체 성능에 대한 평가 검토가 있어야 할 것으로 판단된다.

결론적으로 소형 공냉형 흡수식 냉난방기의 설계에 있어서 수냉형에 비하여 흡수기의 온도가 높아지게 되므로 기존 LiBr 55wt% 흡수용액은 적어도 60wt% 이상의 용액으로 전환되어야 한다는 것이 공조학의 일반적인 견해이다. 따라서 본 연구에서 수행한 흡수용액의 용해도 및 증기압에 대한 기초 연구 결과는 냉동기설계에 기본자료로 유용하

게 활용될 것으로 판단된다. 공냉형 흡수식 사이클의 작동 매체 개발은 실제 흡수 용액에 사용되는 부식 방지제, 계면 활성제 등 각종 첨가제의 의한 용액의 결정화, 용해도, 점도, 비열 등 시스템의 성능 평가에 필수적인 물리화학적 물성 변화에 대한 정량적인 관찰 및  $H_2O/(LiBr+CaCl_2)$ 계의  $CaCl_2$  함량에 따른 장단기 부식에 대한 정량적인 실험이 필요하며, 이중 일부는 현재 본 연구실에서 수행 중에 있다.

### 후 기

본 연구는 1995년도 대성산업(주) 중앙연구소의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

### 참 고 문 헌

- 정종연, 1994, “가정용 소형 가스 냉방기 기술 개발 현황과 보급 전망”, 에너지 저널, 제6권, pp. 85~95.
- 조현철, 김종보, 정시영, 강상우, 이춘식, 1995, “LiBr계 용액을 사용한 수직관 흡수기의 열 및 물질 전달에 관한 연구”, 공기조화 냉동공학 논문집, 제7권, 제2호, pp. 916~206.
- Hirara, E., 1993, “Current Status of Thermophysical Properties Research on New Working Fluids”, Refrigeration, Vol. 68, No. 789, pp. 15~20.
- Uemura, T., 1993, “Working Medium-Absorbent System for Absorption Refrigerating Machine, Absortion Heat Pump and Heat Transformer”, Refrigeration, Vol. 68, No. 789, pp. 21~31.
- 류진상, 송덕용, 김광제, 김태주, 권영규, 라종래, 백영신, 양희순, 1996, 흡수식 냉동기 실무, 한국냉동공조기술협회, 서울, pp. 98~102.
- Inoue, N., 1993, “ $H_2O/LiBr+C_2H_2(OH_2)$  System and  $H_2O/LiBr+ZnCl_2$  System”, Refrigeration, Vol. 68, No. 789, pp. 41~45.
- Iyoki, S., 1993, “Water/Lithium Bromide + Lithium Chloride + Zinc Chloride”, Refrigeration, Vol. 68, No. 789, pp. 46~49.
- Koseki, Y. and Takahashi, S., 1991, “Mechanism of Solubility Elevation in Aqueous Mixed Solution of LiBr and  $CaCl_2$ ”, 化學工學論文集, Vol. 17, No. 2, pp. 281~287.
- 최순식, 1994, “흡수제(Lithium Bromide)에 대하여”, 냉동 공조 기술, 제11권, 제4호, pp. 91~97.
- Koseki, Y., 1993, “LiBr-CaCl<sub>2</sub> Mixture Aqueous Absorbent”, Refrigeration, Vol. 68, No. 789, pp. 50~52.
- Clynee, M. A. and Potter II, R. W., 1979, “Solubility of Some Alkali and Alkaline Earth Chlorides in Water at Moderate Temperatures”, J. Chem. Eng. Data, Vol. 24, pp. 338~340.
- Chou, I-M. and Lee, R. D., 1983, “Solubility Relations in the Ternary System NaCl-CsCl-H<sub>2</sub>O at 1 atm”, J. Chem. Eng. Data, Vol. 28, pp. 390~393.
- Boryta, d. A., 1970, J. Chem. Eng. Data, Vol. 15, pp. 142~144.
- Orthmer-Kirk, 1967, Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed., Vol. 12, pp. 529~556.
- Scatchard, G., Raymond, C. L., and Gilmann, H. H., 1938, “Vapor-Liquid Equilibrium (I)”, J. Am. Chem. Soc., Vol. 60, pp. 1275~1287.
- Scatchard, G., Wood, S. E., and Mochel, J. M., 1940, “Vapor-Liquid Equilibrium (V)”, J. Am. Chem. Soc., Vol. 62, pp. 712~716.
- Shugar, G. J., Ballinger, J. T., 1995, Chemical Technicians' Ready Reference Handbook, 3rd ed., McGraw-Hill, pp. 93.