

## 가스냉난방기용 4성분계 흡수용액의 수증기 흡수특성에 관한 실험적 연구

이 용 원 · 오 영 삼 · 박 달 령 · 백 영 순  
한국가스공사 연구개발원 가스이용기기연구실  
(1998년 12월 21일 접수, 1999년 1월 23일 채택)

### A experimental study of water vapor absorption characteristics using four components solution for gas fired absorption chiller

Yong-Won Lee, Young-Sam Oh, Dal-Ryung Park, Young-Soon Baek  
R&D Center, Korea Gas Corporation, 277-1 Il Dong, Ansan, 425-150  
(Received 21 December 1998; Accepted 23 January 1999)

#### 요 약

수냉식 흡수식 냉동기에 주로 사용되고 있는 LiBr/water 흡수용액을 대체할 수 있는 신흡수용액으로 제안된 흡수용액중 4성분계 흡수용액(LiBr+LiNO<sub>3</sub>+LiCl+H<sub>2</sub>O)의 수증기 흡수성능을 수직관 흡수기를 사용하여 시험하였다. 시험변수로는 입구농도, 입구온도, 냉각수 입구온도, 용액유량을 변경하였다. 수증기 흡수특성 시험 결과 4성분계 용액이 LiBr/water 용액보다 2% 높은 농도에서 대등한 흡수력을 가짐을 알 수 있었다. 그러나 4성분계 흡수용액이 LiBr/water 용액보다 3%정도 용해도가 높으므로 실제 흡수식 냉동기에 적용시 LiBr 용액보다 우수한 흡수능력을 가질 수 있어 소형, 공냉형 흡수식 냉동기에 적용이 가능하다.

**Abstract** - Water vapor absorption performance of four components solution (LiBr+LiNO<sub>3</sub>+LiCl+H<sub>2</sub>O) which could be substituted for commonly used LiBr/H<sub>2</sub>O solution in water cooled absorption chiller is tested using a vertical tube absorber. Inlet solution concentration, inlet solution temperature, solution flow rate and inlet temperature of cooling water is varied as experimental parameters. The results of the experiment of water vapor absorption performance show that four components solution should have 2% higher concentration for equal absorption capacity of LiBr/H<sub>2</sub>O. But considering that four components solution have higher solubility than LiBr solution about 3% high concentration, four components solution (LiBr+LiNO<sub>3</sub>+LiCl+H<sub>2</sub>O) have more absorption capacity than LiBr solution in actual absorption chiller and can be applied to a small or air cooled absorption chiller.

**Key words** : LiBr, LiNO<sub>3</sub>, LiCl, Absorption chiller, Vertical tube absorber

#### 1. 서 론

현재 LiBr/H<sub>2</sub>O 계의 흡수용액은 흡수식 냉동기에서 보편적으로 사용되고 있으나 고농도에서

결정발생 등의 문제점으로 수냉식 흡수식 냉동기에 사용이 한정되어 있다. 따라서 기존 LiBr/H<sub>2</sub>O 계 흡수용액보다 우수한 흡수능력을

보유하여 고성능화를 이룰 수 있으며 소형, 공냉형 흡수식 냉동기에 적용이 가능한 흡수용액 개발을 위한 연구가 현재 국, 내외적으로 활발히 이루어지고 있다. 신흡수용액이 실제로 적용되기 위해서는 용액의 용해도, 증기압, 점도, 표면장력 등의 용액물성이 우수하여야 하지만 흡수기에서의 열·물질전달 특성이 규명되어야 한다. 이에 대한 연구로써 LiBr-CaCl<sub>2</sub>(혼합비 2:1) 혼합흡수제의 열·물질전달 특성에 대한 연구가 수행되었으며 LiBr에 비해 물질전달 특성은 떨어지지만 용해도를 상승시켜 공냉형에 적용이 가능하다고 보고되고 있다[1]. 본 연구에서는 LiBr용액의 용해도 향상을 위한 LiNO<sub>3</sub>와 흡수력증대를 목적으로 LiCl을 첨가한 4성분계 흡수용액(LiBr+LiNO<sub>3</sub>+LiCl+ H<sub>2</sub>O)의 실제 증기흡수능력을 평가하기 위하여 수직관 흡수기를 사용하여 실험을 수행하였다. 주둥[2]의 연구에 의해 발표된 4성분계 흡수용액의 최적몰비인 5:1:2(LiBr: LiNO<sub>3</sub>:LiCl)의 혼합비율로 용액을 제조하였으며 흡수능력에 미치는 실험변수로는 흡수용액 유량, 흡수기 입구온도, 흡수기 입구농도, 냉각수 입구온도를 고려하였다. 4성분계 용액과 LiBr/H<sub>2</sub>O용액의 증기압과 용해도곡선은 Fig. 1 및 Fig. 2와 같다[3].

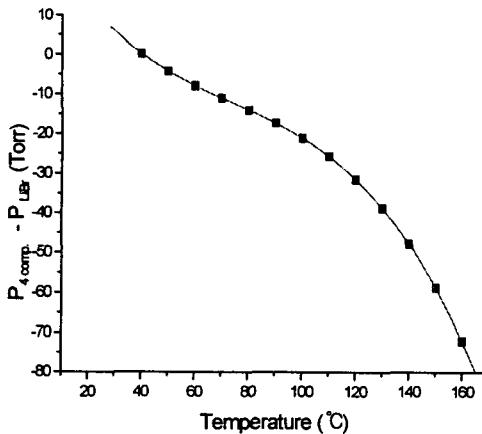


Fig. 1. Vapor pressure difference between LiBr solution and 4 comp. solution at 60%wt

흡수용액의 증기흡수 구동력은 증기와 용액의 증기압 차에 의해 이루어진다[4,6]. 따라서 흡수기에서 용액의 증기압이 낮을수록 흡수능은 향상된다. Fig. 1에서와 같이 흡수기 작동온도 범위인 30~50°C에서 LiBr용액과 4성분계 용액의 증기압차는 4성분계 용액이 약간 낮거나 동

일한 값을 가지며 용해도는 Fig. 2와 같이 흡수기 운전범위인 60~62%범위에서 4성분계 용액이 LiBr용액보다 결정온도가 낮아 농도기준으로 3%정도 용해도가 향상됨을 알 수 있다.

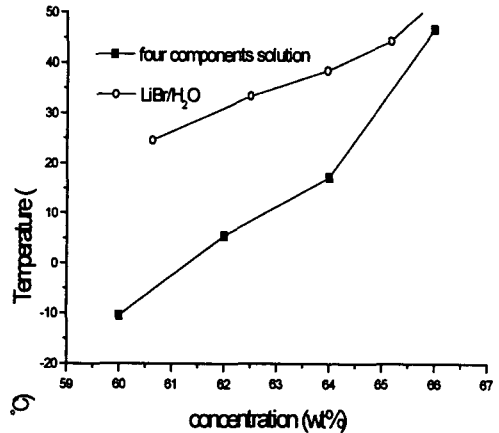


Fig. 2. Crystallization temperature of four comp. solution and LiBr/H<sub>2</sub>O

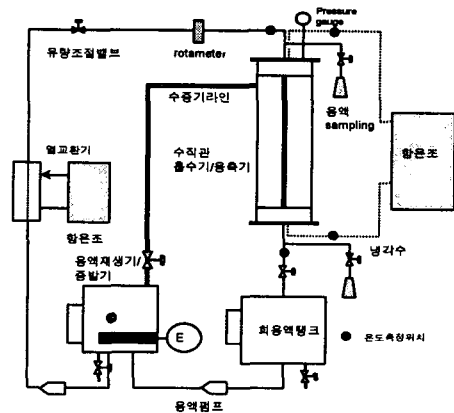


Fig. 3. Experimental apparatus.

## 2. 실험장치

흡수능력 해석을 위하여 Fig. 3과 같이 실험장치를 구성하였다. 흡수기/용축기는 용액의 흐름을 관찰하기 위하여 유리(pyrex)로 제작하였고 전열관은 구리로 제작된 평활관(bare tube)을 사용하였다. 구리관 내부로 냉각수가 흘러 흡수과정중 발생된 흡수열을 제거한다. 수직관

흡수기는 흡수기로 사용될 뿐만 아니라 흡수용액의 농도를 시험조건에 맞추기 위해 재생기에서 발생된 증기를 응축시키는 응축기로도 사용하였다.

재생기/증발기는 증기흡수 시험시 수증기 증발기로 사용하며 흡수용액 농도조정을 위한 용액재생기로도 이용된다. 항온조와 열교환기를 사용하여 용액의 입구온도를 시험조건에 맞게 조정하였고 유량조절밸브와 로타미터로 흡수기 입구 유량을 조절하였다.

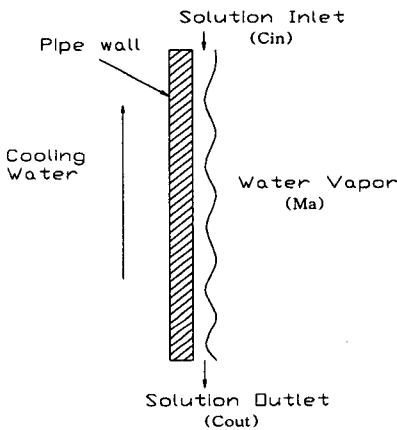


Fig. 4. Vapor absorption model in vertical absorber.

### 3. 흡수용액의 수증기 흡수현상

Fig. 4는 수직관에서 수증기 흡수모델을 나타낸 것이다. 흡수용액은 액막을 형성하며 수직관 외부로 흘러내리며 흡수용액의 증기압력과 수증기의 증기압력차에 의해 외부의 수증기를 흡수하게 된다. 흡수용액의 증기압력은 용액의 농도가 높을수록 온도가 낮을수록 작아진다. 따라서 흡수력을 증가시키기 위해서 용액의 입구 농도를 높게하고 입구온도를 낮게 하여야 하며 또한 증기 흡수과정 중 증기잠열에 의해 발생된 흡수열을 전열관 내부의 냉각수에 의해 제거하여야만 계속적으로 흡수가 유지될 수 있다. 기·액계면(vapor-liquid interface)은 수증기 흡수로 인하여 액막 내부와 비교하여 용액농도가 급격히 낮고 흡수열 발생으로 온도는 매우 높으므로 흡수가 촉진되기 위해서는 액막 내부로 열 및 물질의 확산도가 커져야 한다. 열·물질전달을 높이기 위한 방법으로 기·액계면에서의 혼합 및 산란효과를 높이고 전열면과의 접촉성(wetting)을 향상시키기 위한 계면활성제

첨가등의 연구가 수행되었다[4].

## 4. 실험조건 및 측정

### 4.1. 실험조건

4성분계 흡수용액의 흡수력을 평가하기 위한 실험조건은 Table 1과 같다. LiBr용액과 4성분계 흡수용액에 대한 수증기 흡수능력을 비교하기 위하여 계면활성제는 사용하지 않았다. 흡수용액이 가지고 있는 열·물질전달과 관계되는 용액 특성에 의한 흡수능력을 측정하기 위하여 용액의 입구온도, 입구농도, 유량 및 냉각수 온도를 변화시켰으며 냉각수 유량, 흡수기 압력은 일정하게 유지하였다.

### 4.2. 측정

흡수기의 압력측정은 Capacitance type의 압력 계를 사용하였으며 입, 출구 용액농도는 굴절률측정기(refractor meter)로 측정하였다. 일정 간격의 농도로 용액을 제조하고 굴절률계로 측정하여 굴절률 값과 용액농도와의 교정식을 구하였고 교정식은 다음과 같다.

$$C = 281.48Nd - 354.84 \text{ (LiBr/Water 용액)}$$

$$C = 464.5Nd - 610.2 \text{ (4성분계 용액)}$$

용액농도는 용매인 물과 용질과의 질량비로 다음과 같이 표시된다

$$C = \frac{M_w}{M_s} \times 100 (\%)$$

용액의 입, 출구 온도와 냉각수의 입, 출구 온도는 T-type 열전대로 측정하여 혼성기록계(Hybrid Recorder)로 기록, 표시되게 하였다. 시험수행 중 불응축가스로 인한 수증기 흡수 저하를 방지하기 위하여 시험시작 전 진공펌프로 시험장치를 3.0torr이하로 진공을 유지한 후 실험을 시작하였다.

흡수용액의 수증기 흡수량을 측정하기 위하여 용액재생기로부터 실험조건에 맞게 용액농도를 준비하고 열교환기로 입구온도를 조절한 후 흡수기 입구 및 출구용액을 미소량 추출하여 굴절률계로 용액의 농도를 측정하였다. 일정한 흡수기 압력을 유지하기 위하여 재생기 히터의 전원을 제어하였다.

흡수량 계산은 흡수과정중 질량보전식으로부터 다음식을 사용하여 계산한다[4,5].

$$\dot{M}_{abs} = \dot{M}_{out} - \dot{M}_{in} = \dot{M}_{out} \left(1 - \frac{C_{in}}{C_{out}}\right)$$

Table 1. Operating conditions of experiment

	4성분계	LiBr
용액입구농도 (%)	58, 60, 62	56
용액입구온도 (°C)	30, 40	30, 40
냉각수 입구온도 (°C)	30, 35	30, 35
용액유량 (g/min)	90~520	90~520
흡수기 길이 (m)	0.8	0.8
흡수기 외경 (mm)	15.88	15.88
흡수기 압력 (torr)	9.0	9.0
계면활성제 (ppm)	0	0

5. 결과 및 고찰

Fig. 5는 LiBr흡수용액과의 흡수력 비교를 위하여 4성분계 용액의 입구농도와 용액유량 변화시켜 측정된 흡수량을 나타낸 것이다.

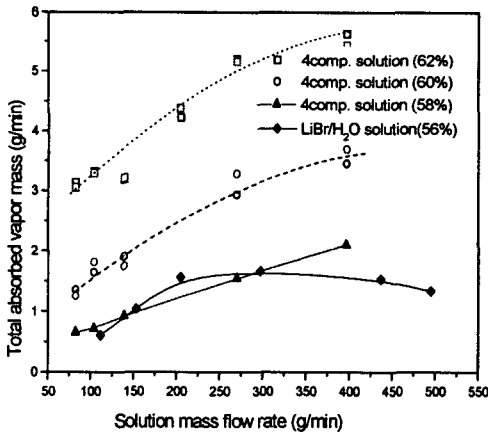


Fig. 5. Effect of solution mass flow rate on vapor absorption rate. (inlet temp.=30°C, cooling water temp.=30°C, operating pressure=9torr)

용액입구온도 30°C, 냉각수 입구온도 30°C에서 56%의 LiBr용액과 동일한 흡수력을 가지는 4성분계 용액의 농도는 58%로 약 2%높은 농도이다. 용액유량 변화에 따른 4성분계 용액의 흡수량은 용액유량이 증가함에 따라 흡수량이 비례적으로 증가하고 있다. 이러한 현상은 기·

액계면에서 액막의 산란효과에 의한 흡수 촉진으로[4,7] 판단된다. Fig. 6은 용액입구온도를 30°C에서 40°C로 증가한 후 용액유량 변화에 따른 흡수량을 나타낸 것이다. 입구온도 30°C에서와 유사한 경향을 나타내고 있으나 용액유량이 증가함에 따라 증기흡수량은 일정하게 유지하거나 약간 감소하고 있다. 용액 입구온도가 높아짐에 따른 용액의 점성(viscosity)이 증가되어 액막의 산란효과에 의한 흡수촉진효과 감소와 유량이 증가에 따른 전열면과의 접촉시간 감소로 사료된다[4,7]. 입구온도 30°C의 경우와 동일하게 56% LiBr용액과 동일한 흡수능력을 가지기 위해서는 4성분계용액의 농도가 약 2%높다.

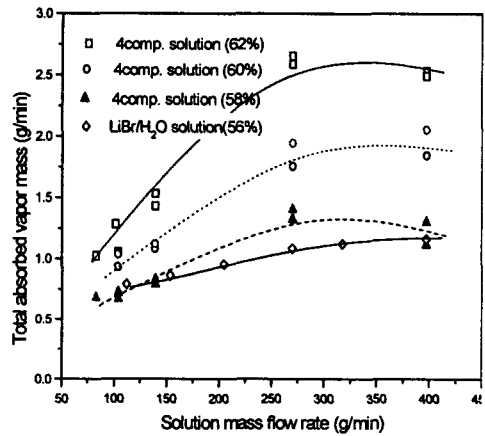


Fig. 6. Effect of solution mass flow rate on vapor absorption rate. (inlet temp.=40°C, cooling water=30°C, operating pressure=9torr).

Fig. 7은 증기 흡수량이 냉각수 입구온도변화에 따른 영향을 나타낸 것으로 냉각수 입구온도가 높아지면 냉각수로의 전열량이 작아져 용액온도와 용액 증기압은 상승하여 흡수량은 감소하게 된다. 용액입구농도가 높을수록 냉각수 온도 상승으로 인한 흡수량 저하율이 크게 나타나고 있다. 용액 입구농도가 높을수록 흡수량은 증가하나 이로 인한 흡수열 상승과 냉각수 온도 증가로 용액온도는 상승하게 되고 따라서 흡수량이 감소하는 것으로 사료된다.

Fig. 8은 용액입구온도 증가에 따른 증기 흡수량 변화를 나타낸 것으로 용액입구온도가 상승하면 수증기 흡수량은 감소하게 된다. 용액농도가 높을수록 감소폭이 커지는 경향을 나타내는데 냉각수 온도변화와 동일하게 용액농도가

높아짐에 따른 흡수량과 흡수열 상승, 높아진 용액입구온도로 인한 용액의 증기압 상승으로 인해 흡수량이 저하하는 것으로 판단된다.

Fig. 8은 용액입구농도 변화에 따른 흡수량 변화를 나타낸 것으로 입구농도가 높아지면 증기 흡수의 구동력인 수증기와 흡수용액과의 증기압 차가 커지고 따라서 흡수량은 일정한 비율로 증가하고 있음을 보여주고 있다.

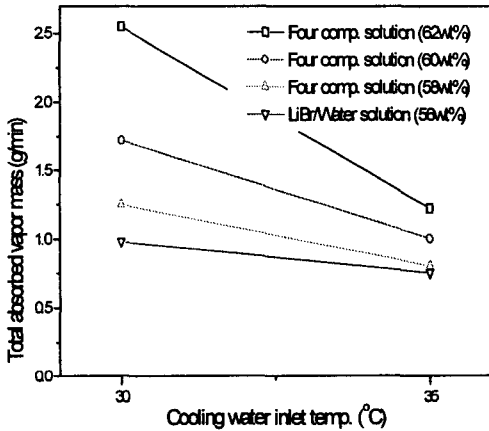


Fig. 7. Effect of cooling water inlet temp. on vapor absorption rate.  
(inlet solution temp.=40°C, absorber pressure=9.0torr)

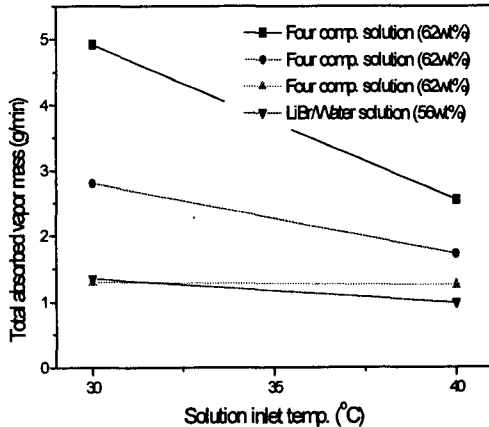


Fig. 8. Effect of inlet solution temp. on vapor absorption rate.  
(cooling water inlet temp=30°C, absorber pressure=9.0torr)

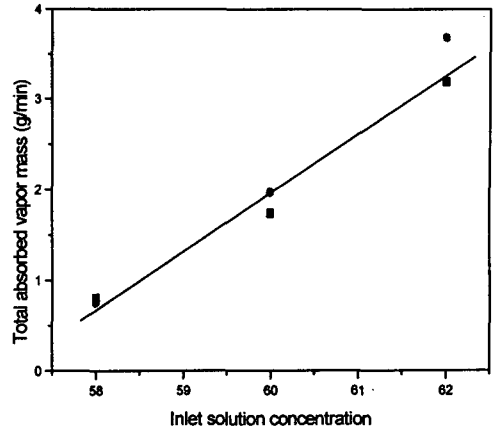


Fig. 9. Effect of inlet concentration on vapor mass absorption.

## 5. 결론

현재 보편적으로 사용되고 있는 LiBr/H<sub>2</sub>O 흡수용액의 성능을 향상시킬 수 있는 신작동매체로 제안된 4성분계 용액(LiBr+LiNO<sub>3</sub>+LiCl+H<sub>2</sub>O)에 대한 적용 가능성을 검토하기 위하여 수직관내에서 흡수능력 시험을 수행하였으며 결과는 다음과 같다.

1) 56% LiBr용액과 대등한 흡수능력을 가질 수 있는 4성분계 용액의 농도는 58%로 나타났으며 4성분계 용액의 농도가 LiBr용액보다 약 2%정도 높다.

2) 4성분계 용액은 LiBr용액보다 용해도가 우수하여 동일한 작동압력 및 온도범위에서 3%정도 결정한계선이 낮기 때문에 실제 흡수식 냉동기에 적용시 3%정도 높은 농도에서 운전이 가능하다. 따라서 실제 흡수능력은 기존 LiBr용액보다 향상될 것으로 판단된다.

3) 4성분계 용액은 LiBr용액보다 용해도가 우수하여 LiBr용액의 문제점인 고농도에서의 결정석출 문제가 해결 가능하므로 소형과 공냉형 흡수식 냉동기에 적용 가능성이 높다.

## Nomenclature

- $\dot{M}$  : mass flow rate (kg/s)
- M : mass (kg)
- C : solution concentration (wt%)
- Nd : refractive index

### subscripts

in : inlet  
out : outlet  
abs : water vapor absorbed  
w : water  
s : solution

### 참 고 문 헌

1. 小關康雄, 伊藤和利, 利道雅彦, 高橋燎吉 : "LiBr-CaCl<sub>2</sub> 混合吸收劑を用いた 吸収冷凍機の 空冷化", 日本空氣調和, 衛生工學會論文集, 10(47), 51(1991).
2. 주우성, 김희택, 오영삼, 백영순 : "흡수식 냉난방기용 리튬염 작동매체의 증기압 및 용해도 측정" : 한국공업화학회, 9(1), 82(1998).
3. 한국가스공사 연구개발원, 흡수식냉난방기용 고성능 흡수용액 개발, 98-KD-GU-계획-199-00, 1998.
4. Kim, K.J et al : "Effect of 2-ethyl-1-hexanol on the absorption of water vapor into lithium bromide solution", AIChE J., 42(3), 884(1996).
5. Kim, K.J. et al : "Performance evaluation of LiCl and LiBr for absorber design application in the open-cycle absorption refrigeration system," : J. of Solar Energy Engineering-Transactions of the ASME ,119(2), 165(1997).
6. Grossman G. : "Simultaneous Heat and Mass Transfer in Film Absorption under Laminar Flow" : Int. J. Heat Transfer, 26(3), 357(1983).
7. P.N. Yoshimura et al. : "Enhancement of mass transfer into a falling laminar liquid film by two-dimensional surface waves -some experimental observations and modelling" : Chemical Eng. Science, 51(8), 1231(1996).
8. 조현철, 김종보, 정시영, 강상우, 이춘식 : "LiBr계 용액을 사용한 수직관 흡수기의 열 및 물질 전달에 관한 연구" : 공기조화냉동공학회 동계학술발표회 강연 및 논문집, 69(1993).