

H₂O/(LiBr+CaCl₂) 3성분계 작동매체의 용해도, 증기압 측정 및 듀링 선도, 엔탈피-농도 선도 작성

Solubility, vapor pressure, duhring and enthalpy-concentration charts of H₂O/(LiBr+CaCl₂) solution as a new working fluid

이 형 래*, 구 기 갑**, 정 시 영***
H. R. Lee, K. K. Koo, S. Jeong

Key words : LiBr(리튬 부로마이드), Working fluid(작동매체), P-T-X chart(P-T-X 선도), H-T-X chart(H-T-X 선도), Duhring chart(듀링선도)

Abstract

Solubilities of (LiBr+CaCl₂) in water were measured at temperatures from 267.51 to 306.17K for CaCl₂/(LiBr+CaCl₂)=0.24 by mole. Experimental data were correlated with polynomial equations. Average absolute deviations between the measured and calculated values were 0.31% at concentration smaller than 60wt% and 0.41% at concentration larger than 60wt%, respectively. Vapor pressures were measured at temperatures from 296.75 to 436.75K and concentrations from 40 to 70wt%. Vapor pressure data were fitted to a Antoine-type equation and average absolute deviation was 2.98%. The P-T-X chart and H-T-X chart of H₂O/(LiBr+CaCl₂) system were constructed by using the correlation equations of solubility, vapor pressure, and heat capacity. The P-T-X chart indicates that H₂O/(LiBr+CaCl₂) system has potential as a possible working fluid for air-cooled absorption chillers.

1. 서 론

가정용 소형 흡수식 냉난방기는 흡수기와 응축기의 냉각을 기존의 수냉방식이 아닌 공냉 방식으로 개발되어 소형화 된다면 상업성이 있는 것으로 관련 업계는 예상하고 있다. 그러나, 흡수기의 운전온도

가 공기 냉각방식에 의해 상승하게 되면 수증기에 대한 흡수 능력을 보상하기 위해 고농도의 LiBr 용액을 사용하여야 한다. 따라서 공냉형 소형 흡수식 냉동기의 개발을 위해서 냉동기의 구동 사이클 특성상 현재 수냉형에서 사용되고 있는 H₂O/LiBr계 보다 흡수 사이클 구성 영역이 고농도 영역으로 확장되고 흡수제의 결정화 위험이 없는 새로운 작동매체의 개발도 병행되어야 함은 주지의 사실이다. 최근의 작동매체에 대한 연구동향은 이상적인 새로운 냉매/흡수제 쌍의 개발보다는 경제적인 면에서 현재

* 서강대학교 대학원

** 정희원, 서강대학교 공과대학 화학공학과

*** 정희원, 서강대학교 공과대학 기계공학과

실용화되어 있는 H₂O/LiBr계 작동매체에 유기물 혹은 무기물을 첨가하여 용액의 성능을 향상시키는 연구에 많은 투자가 이루어 지고 있다.⁽¹⁾

무기물 첨가제 중 CaCl₂는 H₂O/LiBr계를 기본으로하여 용해도, 수증기 흡수성, 내식성, 안전성 등 일반적으로 흡수제로서 요구되는 기본 물성을 가장 충족하는 물질로 알려져 있고, 현재에도 많은 연구가 되고 있다. Koseki와 Takahashi⁽²⁾는 H₂O/(LiBr+CaCl₂)계 흡수 용액을 공냉형 단일 효용 흡수 사이클에 적용하여 그 사용 가능성을 보고한 바 있다. 이들은 CaCl₂ 첨가에 따른 증기압 및 부식 실험 결과도 발표하였으나, 운전 온도 범위가 100℃ 이내이다. 그러나, 최근 경제적인 측면에서 공냉형 흡수 사이클은 이중 효용으로 개발되고 있으며, 따라서 그 운전 조건도 상당히 가혹해지게 된다. 노 등⁽³⁾은 H₂O/(LiBr+CaCl₂)계에 대하여 CaCl₂의 함량에 따른 흡수 용액의 물성치와 비교 검토 결과를 보고하였다. 그 결과 특정한 농도 범위에서 적절한 흡수제의 혼합비로 구성된 H₂O/(LiBr+CaCl₂)계가 H₂O/LiBr계에 비하여 용해도가 대단히 크게 향상됨을 확인하였으며, 최대 용해도를 갖는 흡수제의 혼합비(CaCl₂/(LiBr+CaCl₂))는 용액의 농도가 57%에서 65%까지 증가함에 따라서 0.07에서 0.35로 증가함을 보고 하였다.

정상적으로 그 적용 가능성이 확인된 H₂O/(LiBr+CaCl₂)계의 용액의 흡수식 냉동 사이클에 대한 최종 해석을 위해서는 작동매체의 농도와 온도의 함수로 표현되는 증기압과 엔탈피 데이터 즉, P-T-X 선도와 H-T-X 선도가 필수적으로 요구된다. P-T-X 선도는 작동매체의 결정화 온도곡선을 첨가한 Duhring 선도를 바탕으로 사이클 전반적인 운전 온도, 운전 압력의 설정에 이용된다. 그리고 H-T-X 선도는 장치 내에서 운전 조건(농도, 온도, 압력등)이 변화하는 작동 매체의 에너지 상태를 추정할 수 있는 자료로서 농도와 온도에 따른 계의 엔탈피를 나타내고 있다. 이를 이용하여 에너지 수치를 계산할 수 있으며, 이론적인 COP(coefficient of performance : 성적계수)를 추정할 수 있다.

본 논문에서는 공냉형 흡수식 냉동기의 작동 매체로서 이용 가능할 것으로 예상되는 60wt%이상의 고농도 H₂O/(LiBr+CaCl₂)계 용액에 대하여 용

해도, 증기압 및 열용량 측정 결과와 이들의 근사식을 바탕으로 작성된 P-T-X 선도 및 H-T-X 선도를 작성 보고하고자 한다.

2. 실험 장치 및 방법

용해도 및 증기압 : 본 실험에서는 99%의 LiBr(Aldrich)와 97%의 CaCl₂(Aldrich)를 이용하였으며, H₂O는 증류수(deionized distilled water)를 사용하였다. 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℃ 높은 상태에서 1시간 가량 용액을 균질화한 후 최종 냉각 속도를 0.1℃/min으로 조절하여 결정 생성 온도를 측정하였으며(비주얼 폴리서멀 법(visual polythermal method)⁽³⁻⁵⁾), 증기압 측정은 비등점 법(boiling point method)^(3,5,7)을 이용하였다. 결정화 온도 측정 장치는 시험 용액이 주입되어 있는 반응 cell과 항온조(LAUDA, RK20KS)와 항온조의 온도 제어기(LAUDA, PM351-1)로 구성된 온도 제어부 및 온도 감지부(RTD digital thermometer : FLUKE, 2180A)로 구성되어 있다. 증기압 측정 장치는 250ml의 플라스크와 웅축기, 항온조, 진공펌프, 진공계 및 커시토펜타(cathometer)로 구성되어 있다. 이들 장치를 이용한 용해도 및 증기압 측정 절차는 참고문헌 3에 상세히 설명되어 있다.

열용량(heat capacity) : 열용량은 용액 열량계(isoperibol solution calorimeter ; model 4300, Calorimetry Sciences Co.)를 이용하여 측정하였다. 열량계는 은으로 표면 처리된 25ml 부피의 듀워 용기(dewar vessel), 히터(heater), 써미스터(thermistor), 뷰렛(burette), 교반기와 항온조로 구성되어 있다. 본 기기를 이용한 작동 매체의 열용량 측정 절차는 다음과 같다. 시료의 질량을 정확히 측정하여 이를 듀워 용기에 주입하고, 히터(heater), 써미스터(thermistor), 교반기가 부착되어 있는 열량계에 설치한 후 측정하고자 하는 온도로 일정하게 유지되고 있는 항온조 속에 담근다. 시료 용액의 온도를 측정하고자 원하는 온도까지 가열한 다음 일

정 시간이 경과한 후 실제 측정 과정이 시작된다. 측정 과정은 열량 유입이 없는 일정 시간, 일정한 열량이 유입되는 시간, 그리고 또 다시 열량 유입이 없는 시간 등의 각 시간 간격으로 구성되어 있다. 가열 과정에서 유입된 열량은 정확히 계산될 수 있으며, 이 열량과 컴퓨터를 통하여 계산된 온도 변화는 다음 식(1)을 통하여 용액의 열용량을 계산한다.

$$Q = (mC_p + \epsilon)\Delta T \quad (1)$$

이때 Q는 가열과정에서 가해진 총열량, ΔT 는 이때의 온도 변화, m은 용액의 질량, C_p 는 열용량, ϵ 는 히터, 교반기, 써미스터 및 듀워 용기들의 열용량이다. ϵ 는 비열을 알고 있는 물 등을 이용하여 측정하고자 하는 온도에서의 사전 실험을 통하여 구한 값을 사용한다. 실험 과정은 시료의 특성에 맞게 프로그래밍되어 자동으로 제어된다.

3. 결과 및 고찰

3.1 용해도 및 증기압

흡수식 냉동기의 작동 매체는 발생기와 흡수기를 순환하는 과정에서 냉매의 증발 및 흡수에 의하여 작동 매체의 농도가 달라지기 때문에 실제로 흡수식 냉동기의 장치 내에서 $H_2O/(LiBr+CaCl_2)$ 계의 거동 및 운전 가능성을 검토하기 위해서는 흡수제인 LiBr과 $CaCl_2$ 의 혼합비가 일정한 상태에서 용액의 농도에 따른 용해도 곡선이 요구된다. 본 실험에서는 모델 용액의 농도를 소형 공냉형 흡수식 냉동기에 적용 가능할 것으로 추정되는 60wt%로 설정하였다.

$H_2O/(LiBr+CaCl_2)$ 계의 용해도 특성으로 전체 용질(LiBr+ $CaCl_2$)의 양이 57wt% 이상일 때에 LiBr과 $CaCl_2$ 의 조성비에 따라 평형 포화온도가 변화한다. 용액 농도가 57~65wt% 범위에서는 농도가 증가함에 따라 본 연구의 주 관심사인 최고 용해도를 조성비 $CaCl_2/(LiBr+CaCl_2)$ 도 점차 증가하는 경향을 나타내며, 이 결과로부터 $H_2O/(LiBr+CaCl_2)$ 계의 흡수제의 전체 농도가 정해지면, 결정화 온도 및 LiBr과 $CaCl_2$ 의 조성비를 예측할 수 있는 도표가 보고되어 있다.⁽³⁾이 결과로부터 본 연구에서 선택한 농도인 60wt%에서 흡수제의 최적 혼합 물비

Table 1 Solubilities of $H_2O/(LiBr+CaCl_2)$ system ($CaCl_2O/(LiBr+CaCl_2)=0.24$ by mole)

Temperature(K)	Absorbent Concentration(wt%)
267.51	54.99
270.80	56.00
273.03	57.00
273.34	58.00
273.61	58.95
274.04	59.98
276.12	60.97
282.70	61.96
286.12	62.98
291.64	61.99
292.95	65.01
298.49	66.04
306.17	66.99

Table 2 Calculated values of parameters of equation(2)

A_n	$T < 274.04(K)$	A_n	$T \geq 274.04(K)$
A_0	1.21952×10^4	A_0	-1.21050×10^2
A_1	-9.03351×10^1	A_1	1.05538×10^0
A_2	1.68043×10^{-1}	A_2	-1.43925×10^{-3}

($CaCl_2/(LiBr+CaCl_2)$)를 0.24로 고정하였다.

$H_2O/(LiBr+CaCl_2)$ 계 ($CaCl_2/(LiBr+CaCl_2)=0.24$)의 농도에 따른 결정화 온도 측정 결과를 Table 1에 나타내었다. 본 실험 결과를 다음 식(2)를 이용하여 최소 자승법으로 근사하였으며 근사식의 계수들은 Table 2에 나타내었다.

$$S = \sum_{n=0}^2 A_n T^n \quad (2)$$

이 식에서 S는 용해도(wt%), T는 온도(K)이다. Fig.1은 용해도 실험 결과와 근사식의 결과를 $H_2O/LiBr$ 수용액의 용해도 결과⁽⁸⁾와 비교한 것이다. 실험치와 근사식에 의한 절대 오차는 용액의 농도가 60% 이하일 때는 0.13%, 용액의 농도가 60% 이상일 때는 0.41%로 실험 결과에 양호하게 접근하고 있음을

• Table 3 Vapor pressures of H₂O/(LiBr+CaCl₂) system (CaCl₂/(LiBr+CaCl₂)=0.24 by mole)

Temp. (K)	Pressure (kPa)	Temp. (K)	Pressure (kPa)	Temp. (K)	Pressure (kPa)	Temp. (K)	Pressure (kPa)
<i>40.0wt%</i>		<i>48.0wt%</i>		<i>52.0wt%</i>		<i>56.0wt%</i>	
313.65	2.9824	301.05	0.9359	296.75	0.4706	306.35	0.6279
321.55	4.8236	308.95	1.3626	308.75	0.9999	314.55	1.0666
327.05	6.9941	314.45	1.8852	324.25	2.4865	329.95	2.4598
343.75	15.8480	341.65	8.7966	326.45	2.6478	339.85	4.1117
354.45	25.6099	347.95	11.9590	333.35	4.0917	354.85	9.6792
365.85	39.6914	350.55	13.5802	339.85	5.8889	369.65	18.7745
375.35	59.4458	360.25	20.9050	344.05	7.3447	375.05	24.7086
385.85	87.6115	366.85	27.7204	353.95	11.8137	388.65	41.3966
		371.95	34.2879	364.45	19.1838	399.95	60.2097
		379.75	46.2789	371.25	25.5579	405.05	70.6995
		387.05	60.1924	376.85	32.0054	410.55	83.2878
		389.75	67.5785	384.95	43.4791	417.15	98.8279
		392.95	75.3485	392.55	58.0459		
		395.25	81.9213	398.55	72.1008		
		396.95	85.7876	402.15	81.4893		
		400.45	96.0721	405.75	92.3578		
<i>60.0wt%</i>		<i>65.0wt%</i>		<i>70.0wt%</i>			
305.65	0.3453	314.55	0.3853	357.05	2.4745		
319.85	0.8866	327.95	0.9626	368.85	4.4210		
330.55	2.0052	384.55	16.3240	377.25	6.3781		
342.75	3.7677	393.65	23.1474	384.05	8.4113		
351.25	5.5595	403.15	33.7212	393.25	13.9402		
358.25	7.6100	416.65	54.6329	404.25	23.1501		
366.65	11.2737	425.85	73.6300	416.85	39.7461		
371.65	14.5481			427.95	53.2770		
378.65	19.2988			436.75	70.2609		
383.25	23.4487						
388.05	28.9896						
393.65	35.5811						
406.55	57.0393						
417.05	80.8534						
423.55	94.0203						
427.35	104.5821						

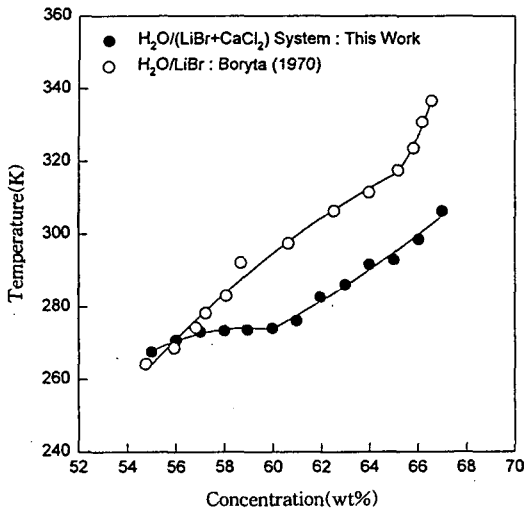


Fig.1 Solubilities of $\text{H}_2\text{O}/(\text{LiBr}+\text{CaCl}_2)$ system ($\text{CaCl}_2/(\text{LiBr}+\text{CaCl}_2)=0.24$ by mole)

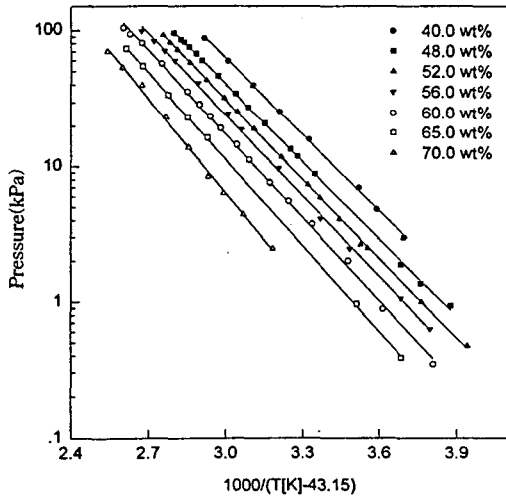


Fig.2 Vapor pressures of $\text{H}_2\text{O}/(\text{LiBr}+\text{CaCl}_2)$ system ($\text{CaCl}_2/(\text{LiBr}+\text{CaCl}_2)=0.24$ by mole)

확인하였다. 계의 결정화 온도는 용액 농도 60wt% 이상에서 급격히 상승하는 반면에 57~6wt%에서는 완만한 형태를 보이고 그 이하의 농도에서는 급격히 하강하는 경향을 보여주고 있음을 알 수 있었다. 공냉형 흡수식 냉동기에 적용할 수 있는 60wt% 이상의 고농도에서, $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ 계 용액의 결정화 온도와 비교해 볼 때 그 작동 영역이 상당히 확장되

Table 4 Calculated values of parameters of equation(3)

A_n	Value	B_n	Value
A_0	6.39740×10^4	B_0	-2.17087×10^4
A_1	-4.30925×10^0	B_1	1.52767×10^0
A_2	1.22007×10^{-1}	B_2	-4.35099×10^{-2}
A_3	-1.52476×10^{-3}	B_3	5.44939×10^{-4}
A_4	7.10412×10^{-6}	B_4	-2.55119×10^{-6}

었음을 알 수 있다. 또한 이 근사식을 이용하여 P-T-X 선도와 H-T-X 선도상의 결정화 온도 곡선을 얻게 된다.

용액의 농도 40에서 70wt%까지 $\text{H}_2\text{O}/(\text{LiBr}+\text{CaCl}_2)$ 계 ($\text{CaCl}_2/(\text{LiBr}+\text{CaCl}_2)=0.24$)의 증기압을 온도 296.75에서 436.75K 범위에서 측정하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Fig.2는 $\text{H}_2\text{O}/(\text{LiBr}+\text{CaCl}_2)$ 계의 증기압 측정 결과와 Antoine type 근사식을 비교한 것으로 근사식의 신뢰성을 확인하였다. 여기서 Antoine type 증기압 근사식 (3)의 계수는 최소 자승법을 이용하여 구하였으며, 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

$$\log P = \sum_{n=0}^4 [A_n + 1000B_n / (T - 43.15)] X^n \quad (3)$$

이 식에서 P는 압력(kPa), T는 온도(K), 그리고 X는 용액의 농도(wt%)이다.

3.2 열용량

용액의 열용량은 일반적으로 온도와 농도의 함수이나, 본 연구에서는 $\text{H}_2\text{O}/(\text{LiBr}+\text{CaCl}_2)$ 계 ($\text{CaCl}_2/(\text{LiBr}+\text{CaCl}_2)=0.24$)의 열용량을 농도 64.06wt%에서 측정하였다(Fig.3). 본 실험 데이터는 Table 5에 나타내었으며, 식 (4)와 같이 온도의 1차 함수로 근사하였다.

$$C_p(T) = A_0 + A_1 T \quad (4)$$

여기서 $[C_p]=\text{kJ}/\text{kg} \cdot \text{K}$ 이다. A_0 와 A_1 의 값은 각각 1.6820과 0.00044였다. 열용량 근사식 (4)는 H-T-X선도 작성시 기준 상태의 엔탈피 값을 계산할 때 이용된다.

Table 5 Heat capacities of H₂O/(LiBr+CaCl₂) system (Concentration : 64.06wt%, CaCl₂/(LiBr+CaCl₂)=0.24 by mole)

Temperature(K)	Heat Capacity(kJkg ⁻¹ K ⁻¹)
293.15	1.8130
303.15	1.8150
313.15	1.8190
323.15	1.8190
333.15	1.8330

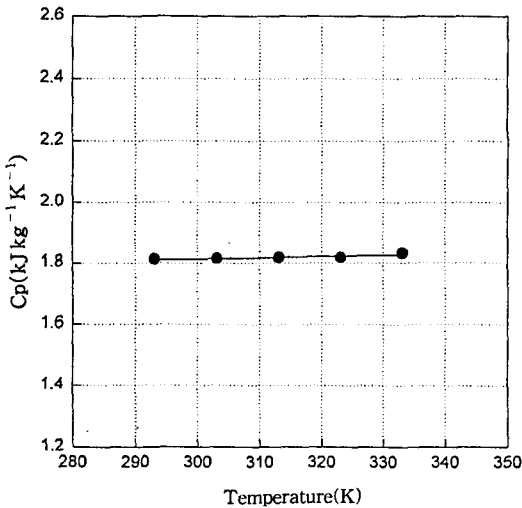


Fig.3 Heat capacities of H₂O/(LiBr+CaCl₂) system (Concentration : 64.06wt%, CaCl₂/(LiBr+CaCl₂)=0.24 by mole)

3.3 P-T-X 선도

H₂O/(LiBr+CaCl₂)계 (CaCl₂/(LiBr+CaCl₂)=0.24)의 증기압 곡선을 46~74wt% 농도 범위에서 Antoine type 근사식을 이용하여 구하였다. 여기에 용액의 결정화 온도 곡선을 첨가하여 Fig.4와 같은 P-T-X 선도를 작성하였다. Fig.4의 H₂O/(LiBr+CaCl₂)계는 H₂O/LiBr계⁽⁸⁾와 비교해 볼 때 결정 생성의 문제 없이 더 넓은 농도 범위에서 운전이 가능함을 확인할 수 있었다. 예를 들어, 흡수식 냉방기의 흡수기내 실제 증발 온도는 5℃로 설계되고 이때의 증기압은 0.872kPa이다. 공냉형의 경우 흡수기의 운전온도가 45~50℃로 가정하면, 기존의 H₂O/LiBr

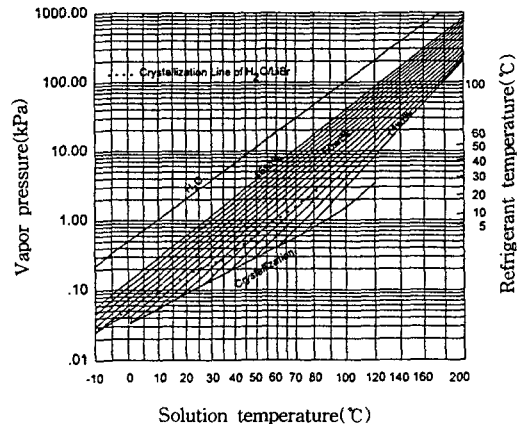


Fig.4 P-T-X chart for H₂O/(LiBr+CaCl₂) system (CaCl₂/(LiBr+CaCl₂)=0.24 by mole)

계 작동매체는 58℃부근에서 결정이 생성되기 때문에 흡수사이클을 안전하게 구성할 수 있는 가능 온도 영역은 약 10K로 대단히 좁다. 반면에 Fig.4에서 볼 수 있듯이 H₂O/(LiBr+CaCl₂)계는 85℃까지 결정 생성 가능성이 없으므로 흡수 사이클 구성 온도 영역이 25~30K로 확장되어 적절한 흡수 사이클을 구성할 수 있을 것으로 해석된다.

3.4 H-T-X 선도

흡수식 냉동기의 이론적인 성능(coefficient of performance)평가를 위한 에너지 수지식의 기초 자료로 필수적으로 요구되는 H-T-X 선도를 작성함에 있어 Haltenberger는 용액의 증기압과 열용량 데이터, 그리고 용매의 물성치를 이용하여 용액의 상대 엔탈피를 계산하는 방법을 제시하였다.^(9,10) 용액과 용액내 존재하는 용매의 증기압과 온도의 관계를 정량적으로 나타낼 수 있는 Clapeyron-Clausius 관계식으로부터, Duhring 선도의 기울기는 평형 조건하에서 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$\frac{dT}{dT'} = \frac{\Delta H \Delta V T}{\Delta H \Delta V T} = D \quad (5)$$

일정한 농도와 압력하에서

T = 용매의 포화 온도, K

T' = 용액의 포화 온도, K

ΔH = 온도 T에서의 용매의 잠열

$\Delta H'$ = 온도 T' 에서의 용액내 용매의 잠열
 ΔV = 온도 T 에서의 용매의 기-액간 부피차
 $\Delta V'$ = 온도 T' 에서의 용매의 기-액간 부피차
 D = 듀링 선도의 기울기

식 (5)는 단일 휘발성분으로 구성된 모든 용액에 대하여 적용이 가능하며, $H_2O/(LiBr+CaCl_2)$ 계의 경우도 여기에 포함된다. 용매의 액상부피를 무시하여 $\Delta V = V_{vap}$ 라 가정하고, 등압하에서의 이상 기체 상태 방정식을 이용하면, 식 (5)에서의 Duhring 선도의 기울기와 용액의 상대 엔탈피와의 관계는 다음과 같이 간단히 표현될 수 있다.

$$\Delta H' = \Delta HD \left(\frac{T}{T'} \right)^2 \quad (6)$$

$H_2O/(LiBr+CaCl_2)$ 계 용액 온도 T'_0 에서의 초기 질량 m_0 로부터 물의 증발에 관하여 용액의 미소 변화를 dm , H_2O 기체의 미소 변화를 $-dm$ 이라 할 때 계의 열 수지식은 다음과 같다.

$$\int_{m_0}^m \Delta H' dm + \int_{m_0}^m H_v (-dm) = Hm = H_0 m_0 \quad (7)$$

위 식에서 $\Delta H'$ 는 온도 T'_0 의 용액내 용매(H_2O)의 잠열이고, H_v 는 온도 T'_0 에서의 증기의 엔탈피이다. 또한 H 는 임의의 기준 상태, $H_0 = H(m_0, T'_0)$ 에 대한 온도 T'_0 에서의 용액의 상대 엔탈피이다. 용액 내 용질의 질량을 m_s 라 하고 용액의 농도를 $X = 100m_s/m$ 으로 표현하면 식 (7)은 다음과 같이 변환된다.

$$H(X, T'_0) = H_0 \frac{X}{X_0} + X \int_{X_0}^X \frac{\Delta H' - H_v}{X^2} dX \quad (8)$$

이 식에서의 $\Delta H'$ 는 식 (6)에서 주어지며, 결과적으로 식 (8)을 통하여 등온(T'_0)에서 용액의 농도에 따른 엔탈피의 변화를 알 수 있다. 앞서 언급하였듯이 엔탈피 값은 임의의 농도와 온도, 즉 용액의 임의 기준 엔탈피로부터의 상대적인 값을 나타낸다. 따라서 $H_2O/(LiBr+CaCl_2)$ 계 용액의 열용량 실험 데이터를 이용하여 아래 식 (9)의 과정으로, 임의 기준이 되는 H_0 값을 계산하여 용액의 엔탈피 계산

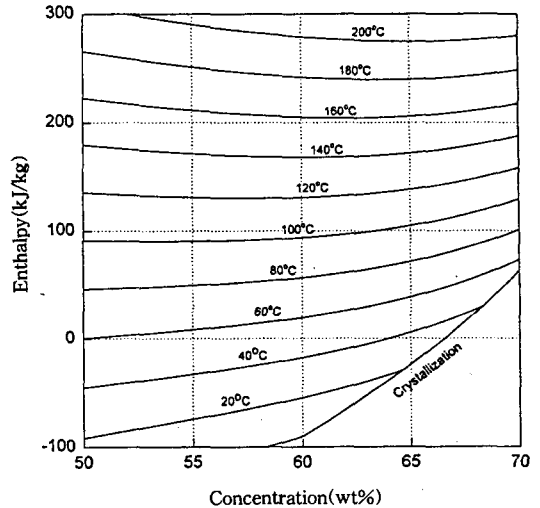


Fig.5 H-T-X chart for $H_2O/(LiBr+CaCl_2)$ system ($CaCl_2/(LiBr+CaCl_2)=0.24$ by mole)

에 기준 값으로 활용하였다.

$$dH = C_p dt \quad (9)$$

본 연구에서는 열용량 실험에서 사용하였던 64.06wt% 농도의 $H_2O/(LiBr+CaCl_2)$ 계 흡수 용액을 이용하여 엔탈피의 기준 상태를 아래와 같이 설정하였으며, 위의 관계식들을 이용하여 $H_2O/(LiBr+CaCl_2)$ 계 용액의 H-T-X 선도를 작성하여 이 결과를 Fig.5에 나타내었다.

$$\begin{aligned}
 H_0 &= 0 \\
 X_0 &= 64.06\text{wt}\% \\
 T_0 &= 40^\circ\text{C} (313.15\text{K})
 \end{aligned}$$

4. 결 론

용해도 상승 효과 및 흡수 능력이 우수한 것으로 확인된 $H_2O/(LiBr+CaCl_2)$ 계 작동 매체에 대하여 온도 267.51-306.17K 범위에서 용해도를, 온도 296.75-436.75K 및 농도 40-70wt% 범위에서 증기압을 측정하였다. 용액 농도 60wt% 흡수제의 최적 혼합비($CaCl_2/(LiBr+CaCl_2)$)가 0.24인 조건에서 P-T-X 선도를 작성하였다. 이 선도를 이용하여 결정 생성 위험없이 60wt% 이상의 고농도에서의

흡수사이클을 구성할 수 있음을 확인하였고, H₂O/(LiBr+CaCl₂)계는 공냉형 흡수식 냉동기의 새로운 작동 매체로 개발 가능성이 있음을 알 수 있었다. 또한 H₂O/(LiBr+CaCl₂)계를 이용한 사이클의 에너지 수지 및 성적 계수를 추정하는 기본 자료로서 *H-T-X* 선도를 작성 제시하였다.

후 기

본 연구는 부분적으로 1998년도 서강대학교 교내 연구비 지원에 의해 이루어졌음.

참 고 문 헌

- Hirara, E., 1993, "Current status of thermo-physical properties research on new working fluids", *Refrigeration*, Vol. 68, No. 789, pp. 15~20.
- Koseki, Y. and Takahashi, S., 1991, "Mechanism of solubility elevation in aqueous mixed solution of LiBr and CaCl₂", *化學工學 論文集*, Vol. 17, No. 2, pp. 281~287.
- 노상용, 장영훈, 구기갑, 정시영, 김용원, 김수경, 1997, "3성분계 흡수용액의 용해도 및 증기압 특성 평가", *공기조화 냉동공학 논문집*, Vol. 9, No. 2, pp. 163~170.
- 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-H₂O at 1 atm", *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 28, pp. 390~393.
- Scatchard, G., Raymond, C. L., and Gilman, 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.
- Boryta, D. A., 1970, "Solubility of lithium bromide in water between -50° and +100°C (45 to 70% lithium bromide)", *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 15, pp. 142~144.
- W. Haltenberger, JR., 1939, "Enthalpy-concentration charts from vapor pressure data", *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 31, pp. 783~786.
- Langeliers, J., T. Chandler and U. Rockenfeller, 1990, "Aqueous absorption fluids", Report No. GRI-90/0323, Gas Research Institute.