

흡수식 냉동기의 첨가제 효과

Effects of Heat Transfer Additives in Absorption Machinery

김 광 진
K. J. Kim
미국 메릴랜드 주립대학
환경에너지 연구소



- 1962년생
- 다중효과 리튬부로마이드/ 암모니아 흡수식 냉방기, Advanced Cycle(GAX), Diffusion-Absorption Heat Pump, 新흡수액 개발 및 물성 측정에 관심을 갖고 있음.

1. 서 론

새로운 흡수제(absorption fluids)의 선택 또는 흡수기의 설계 경우에 다음과 같은 기본적인 문제를 고려해야 하는데, 첫째로, 기체상태의 냉매와 흡수기를 떠나는 흡수액의 압력이 예상 평형치에 도달치 못하는 것 둘째로, 흡수액의 열전달계수가 상대적으로 매우 낮다는 것이다.

1960년대에 미국에서 우연히 발견된 에틸헥사놀(2-Ethyl-1-Hexanol)의 소량첨가는 위에서 지적한 문제들을 해결함에 결정적인 공헌을 하여 리튬부로마이드식 흡수냉동기(Lithium-Bromide absorption chiller)의 제품화 과정에 결정적인 공헌을 하였다. 즉 약간 양의 에틸헥사놀 첨가로 액막열전달계수(film heat transfer coefficient, h_f)가 첨가하지 않았을 경우에 비하여 약 3배 가량 증가하는 효과를 보여주고 있다.(대략 h_f 값이 0.5 kW/m²-K로 부터 1.5kW/m²-K로의 증가, 이는 흡수기 면적을 실질적으로 절감시켜주는 효과를 갖고 있다). 이러한 첨가제에 대한 연구는 그동안 업계를 중심으로 혹시 더 좋은 첨가제를 발견할 수 있나하는 막연한 기대 또는 다른 흡수제의 선택사용시 에틸헥사놀 사용의 어려움 등의 문

제를 해결하고자 함이었다. 따라서 보다 과학적인 견지에서 이러한 현상의 발생요인을 정확히 이해하고 흡수기를 설계해야 한다고 판단된다.

2. 문제제기 및 문헌연구

2.1 문제제기

만약 흡수기내의 열물질 전달계수가 매우 낮은 경우, 다음과 같은 부적합한 결과를 유발한다.

- (1) 흡수기 과냉(absorber subcooling)이라 불리는 현상, 즉 실제 흡수기를 떠나는 흡수액과 기체상태의 냉매가 이상적으로 평형을 이루고 있을 것이라는 가정과 달리 흡수액과 기체냉매 사이의 실제의 온도차이로 인하여 계산치보다 실제적으로 흡수기 면적을 과대하게 제작해야 하는 부적합 현상을 초래하곤 한다.
- (2) 주어진 흡수액의 흡수기내의 체류시간(residence time) 동안에, 열물질전달로 인하여 결국 총열전달량이 결정되므로, 사실상 전체흡수기의 열전달계수(overall heat transfer coefficient)는 용액의 서행정도(slow rate)에 반대영향을 받게 된다. 때론, 용액

체류시간을 증가시킴으로 열물질 이동의 가속이 가능하지만 이러한 방법에는 기능적이나 또는 흡수기 면적증가에 따른 경제적인 한계가 있다.

- (3) 사이클 시뮬레이션을 통한 해석 결과는 이런 흡수기 과냉효과가 결국은 열적손실, 즉 성능계수(coefficient of performance)의 감소와 용량감소를 초래하며 더 나아가 체생기의 운전온도를 증가시킴으로서 용액 안정도(chemical stability) 문제라는 또 하나의 문제점을 발생시킨다.

2.2 문헌연구

2.2.1 첨가제 관련부분

일본 동경농공업대학의 가시와기(柏木孝夫)교수는 1985년 일본냉동학회지에서 “고성능 흡수기에서의 계면활성제의 역할 및 흡수촉진”이라는 제목아래 옥타놀(n-octanol)의 흡수기 기능촉진 현상에 대하여 기술하였다. 그는 첫째로 녹지 않는 계면활성제(또는 가속제)가 흡수액 표면에 있어야만(대략 계면활성제 농도가 0.1% 이상인 경우) 흡수증가 현상이 일어나며 정성분석을 통하여 마랑고니효과(the Marangoni Effect)가 흡수증가현상의 주된 요인이라고 설명하였으나 사실상 다른 첨가제의 효과에 대해선 만족할만한 설명을 하지 못하였다. 미국 텍사스주립대학의 게리브리트(Gary Vliet)교수는 수평관 실험에서 에틸헥사놀 첨가시 막열전달계수가 약 3배 가량 증가됨을 밝혔으며, 흡수증가시 나타나는 유체의 유동현상을 “a ropy or rivulet moving back and forth laterally along the tubes”라고 기술하였다. 이외에도 여러 편의 논문과 특허가 70년대부터 90년대까지 발표되었으나 아직까지 이런 첨가제의 흡수기내에서의 효과와 발생현상을 개괄적으로 다룬 논문은 발표되지 못하고 있다.

2.2.2 계면활성제

계면활성제(surfactant or surface active agent)는 일종의 특수화학 구조, 즉 친수기(hydrophilic part)와 소수기(hydrophobic chain)를 함께 갖고 있는 경우를 지칭하는 데, 주로 계면막(surface film), 에멀션용액(emulsifier), 막부착제(wetting

agents), 세제(detergents), 등등에 이용되며, 계면을 활성화(surface active) 시키는 목적으로 사용되고 있다. 이런 계면활성제는 종종 액막에 첨가되는데 이는 고체와 액체의 접촉면적에서의 계면장력(interfacial tension)을 감소시킴으로서 접촉능력(wetting condition)을 증가시켜준다. 계면활성제 첨가시 계면의 조건은 온도나 농도의 구배(gradient)로 인하여 탄젠셜 스트레스(tangential stress)의 변화로 인하여 계면 운동현상(interfacial movement)을 변화시킬 수 있다(증가 혹은 감소).

2.2.3 마랑고니효과(The Marangoni Effect)

마랑고니효과 또는 계면난류(interfacial turbulence)라 불리는 이 현상은 계면의 물질전달 프로세스, 특히 증류(distillation), 흡수(absorption)등에서 자주 나타나는 중요한 전달과정(mechanism)이다. 이는 표면 또는 계면장력의 온도 및 농도구배 때문이다. 이런 현상은 물질전달이라는 측면에서 볼 때엔 외부로부터의 힘을 시스템에 가하지 않고 이 시스템이 갖고 있는 확산(diffusion)만의 한계를 극복하여 물질전달 능력의 획기적인 증가를 가능케하는 특성을 지니고 있다. 이 효과의 특성은 대략 표면장력의 정도구배에 따라 다른데,

- (1) 정도구배가 작은 경우엔 아주 규칙적인 동태(structured flow)를 보이지만
- (2) 정도구배가 큰 경우엔 아주 혼탁한 동태(chaotic flow)를 보인다.

3. 실험

3.1 개요

흡수용액/냉매인 리튬부로마이드/물의 열역학적/동적 특성을 고찰해보면 루이스수(lewis number, $Le = \alpha/D$), 즉 열점도(thermal diffusivity, α)에 대한 물질점도(mass diffusivity, D)가 약 100배 이상의($Le \sim 10^2$) 차이를 보이므로, 열전달 속도에 비하여 물질 전달 속도가 매우 느림을 보여주고 있다. 이런 특성은 실제적으로 용액자체가 ion-cluster 구조를 통해 아주 밀집된 구조를 갖고 있으므로 물질전달이 힘들 수 밖에 없는 화학구

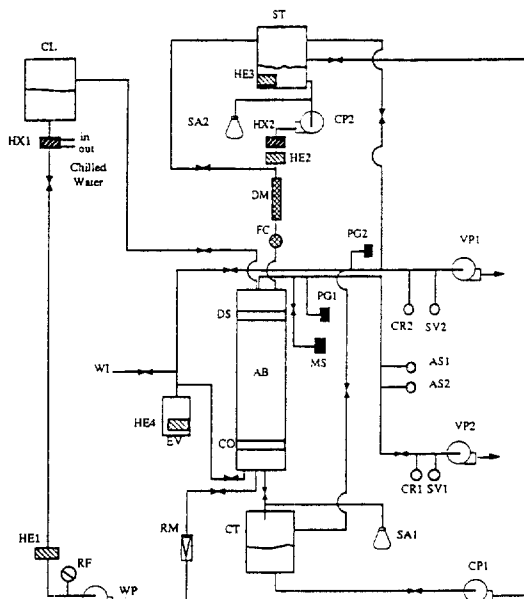
조를 갖고 있기 때문이다. 그러므로, 가능한 여러 가지 방법으로 물질전달의 취약점을 극복함이 가장 중요한 문제라고 생각된다. 이런 관점에서 통상 사용되는 수평관 형식에서 수직관으로의 전환으로, 즉 hydrodynamic inatibility를 이용한 물질전달의 가속 및 첨가제를 가함으로서 보다 강력한 와류를 형성시키려함이 가장 중요한 이 실험의 내용이다. 또한 부수적으로 얻어지는 얇은 막류(film flow)는 열전달의 서항을 작게 해주는 효과가 있음을 인지하여야 한다. 이런 유하액막(vertical falling film) 실험을 통하여 가속제의 물질전달 효과에 대한 영향 및 적절한 물질전달 관계식을 취함을 이 실험의 주목적으로 하고 있다.

3.2 실험장치

실험은 배치(batch)방법으로 수행되었으며, 장치는 크게 5개 부문으로 구성되어 있는데, 이는 흡수기(absorber), 증발기(generator), 냉각기부문(cooling water system), 운송기부문(circulation system), 진공(vacuum) 생성부문 등이다. 이 논문에서는 가장 중요 부분인 흡수기에 대해서만 설명하기로 한다.

흡수기는 두개의 동심튜브(two concentric tubes), 즉 안쪽에는 스테인레스스틸 튜브, 바깥쪽에는 파이렉스(Pyrex) 튜브를 사용하였으므로 유체운동의 가시화(flow visualization)를 가능하도록 하였다. 수증기의 흡수는 안에 있는 스테인레스스틸 튜브의 외측면을 따라 내려오는 리튬브로마이드 용액의 표면에서 일어나도록 설계하였다. 흡수열은 스테인레스 스틸튜브 안으로 흐르는 냉각수로 냉각시켰다. 대략의 장치도는 그림 1에서 설명되어있다.

또 하나의 중요한 부분은 용액 입하장치(solution distributor)인데 약 11cm의 길이와 11cm의 외부지름을 갖는 프렉시 글라스로 제작하였으며 약 1리터의 흡수용액이 약 20초 가량 저장 상태를 유지함으로써 관의 입구에서 일어날 수 있는 액면의 흔들림현상(perturbation)을 극소화할 수 있었다. 그림 1에서 처럼 흡수액은 중력의 효과로 흘러 내려오는데 용액 입하장치와 스테인레스스



AB: Absorber	DS: Solution Distributor	RM: Rotameter
CL: Cooling Tank	EV: Evaporator	SA1,2: Sampling Bottle
CO: Collector	FC: Flow Controller	ST: Strong Solution Tank
CP1,2: Circulation Pump	HE1-4: Heater	SV1,2: Sieve Trap
CR1,2: Cold Trap	HX1,2: Heat Exchanger	VP1,2: Vacuum Pump
CT: Collecting Tank	MS: Mass Spectrometer	WI: Water Inlet
AS1,2: Air Samples	PG1,2: Pressure Gauge	WP: Water Pump
DM: Mass Flow Meter	RF: Water Flow Meter	

그림 1 실험 장치도

틸 튜브 사이간격은 대략 0.35mm 즉 대부분의 운전조건시의 액막 평균 두께 보다 약간 크도록 정밀 가공하였고, 편심을 제거하기 위하여 작은 3개의 나사를 이용하여 정확히 간격을 유지하였다. 흡수기의 효과길이(effective absorber length)는 추출기의 높이를 움직이므로써 가능하도록 하였으며, 최고 길이는 85cm 이었다.

3.3 측정장비

이 실험에선 흡수기의 유량, 냉각수의 유량, 흡수기입구의 농도 및 온도, 흡수기내의 압력 및 가속제의 농도를 실험장치의 곳곳에서 측정하였다. 우선 흡수액의 유량은 질량유속기(Micro Motion D12)를 사용하였는데 상대오차가 약 0.3% 이내인 아주 정밀한 장치이다. 리튬브로마이드 농도는 우선 비중병(pychnometer)을 이용하여 비중을 잰 후 농도로 환산하는 간접방법을 사용하였는데, 이는 섭씨 30도의 항온조(constant tem-

perature bath)를 먼저 설치한 후 비중병을 충분한 시간동안 이 항온조안에 놔두었다가 다시 때낸 뒤에 비중을 잴으로서 온도차이로 인한 측정오차를 제거할 수 있었다. 와스번의 리튬브로마이드 비중 측정값을 사용하였다. 실질적인 불확실정도(uncertainty)는 첫째로 농도차의 측정, 둘째로 동일비중계의 사용, 셋째로 항온조의 사용으로 인하여 매우 낮아졌다.

압력측정은 Balzera사 외 직접압력계(APG 010 total pressure gauge)를 사용하였는데, 선택 이유는 측정 방식으로 piezoelectric 현상을 이용하였고 부식방지가 좋은 합금을 사용하였기 때문에 통상 건조 진공(dry vacuum)에 사용되는 피라니식(pirani gauge)의 단점인 drift를 제거할 수 있었다. 또한 McLEOD 게이지를 이용하여 정기적인 확인(calibration)을 함으로서 보다 정밀한 실험이 가능하였다. 대략 1%미만의 상대오차를 유지할 수 있었다. 이외에 온도는 K-type thermo-

couple를 사용하였으며 가스 분석기(mass spectroscopy) 및 표면장력 측정기(De Nouy Ring)를 사용하여 흡수기 내의 공기 농도(air concentration)와 표면장력(surface tension)을 측정하였다.

3.4 실험조건

리튬브로마이드식 흡수냉동기는 실제적으로 60%미만 용액농도를 사용하는데 이는 부식과 리튬브로마이드의 결정화(crystallization) 방지 등의 이유에서이다. 하지만 이 실험에선 60% 리튬브로마이드를 기본실험 조건으로 선정하였다. 이유는 이 농도에선 비교적 충분한 물질전달(mass transfer driving potential) 능력을 지니고 있기 때문이었다. 흡수액의 유속은 대략 막레이놀즈수(film Reynolds number, Re_f) 60을 유지하였는데 이 유량속도가 대략의 실제 작동조건과 유사한 까닭에서였다. 기타의 기본작동조건(operation condition)들은 표 1에 기술하였다.

표 1 흡수기의 전형적인 작동조건

Solution Concentration(C_{sin})	60wt% LiBr/H ₂ O*
Solution Temperature(T_{sin})	40°C*
Evaporator Temperature	7°C(7.6Torr H ₂ O vapor)*
Cooling Water Temperature(T_{cin})	30°C
Absorber Length(L)	85cm
Solution Flow Rate(Re_f)	$Re_f=60$
Air Concentration(C_{air})	less than 2%
Additive Concentration(C_{add})	0ppm(2-ethyl-1-hexanol)

4. 실험결과 및 해석

4.1 첨가제의 농도 효과

이 실험은 물질전달의 가속시발점을 찾기 위하여 첨가제(에틸헥사놀)의 농도를 0부터 200 ppm으로 변화시켰다. 그림 2에서 보여주듯이 대체적으로 2-6ppm에서부터 물질전달이 증가되기 시작하였고 20-30ppm에서 최고치에 이르고 있다. 이는 더 이상 첨가제의 양을 증가시키더라도 흡수효과에는 더 이상의 영향이 없음을 나타내고

있다. 이 현상은 독일 문헌대학의 Alefeld교수 그룹이 최근 추가적으로 학계에 보고함으로써 추인되었다. 대체적으로 이 조건하에선 첨가제를 사용하지 않았을 경우에 비하여 약 1.8배 가량의 총물질 전달이 증가되었다. 또한 유체운동의 가시화를 통하여 밝혀진 현상을 보면 증가된 혼합 효과는 유해액막의 길이를 따라서 다른 효과를 보이고 있음이다. 즉 액막 상부에선 아주 강한 효과를 보이지만 액막의 하부에선 별다른 효과를 보여주지 못하고 있다.

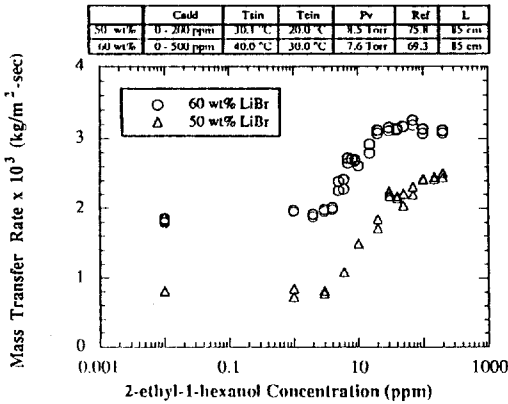


그림 2 물질전달율에 미치는 첨가제농도의 효과

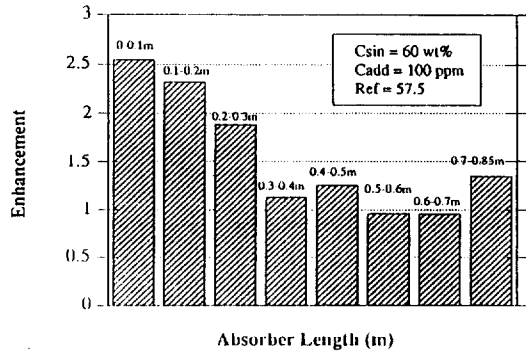
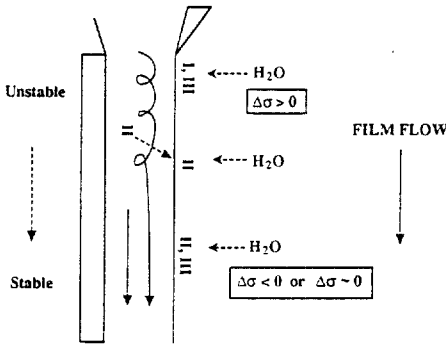


그림 4 흡수기 길이에 따른 물질전달 증가효과 (60Wt% LiBr)

가시와기 교수는 첨가제가 용해점 이상일 때 이런 흡수증가 현상이 발생한다고 하였으나 이번 실험에선 용해점 이하에서도 충분한 증가현상을 보여주고 있음이 밝혀졌다. 이는 기체/액체 면에서 독립된 액상의 필요성을 부인할 수 있다.

Time Dependence of Enhancement



At Surface

- Area I: Equilibrium Area, Lower surface tension
- Area III: Water rich area due to absorption, high surface tension
- Area II: Area that just come from the bulk, higher surface tension

$$\sigma_I < \sigma_{II} < \sigma_{III}$$

그림 3 계면와류현상 개념도

4.2 유체운동의 가시화(Flow Visualiaization)

에틸 헥세놀의 첨가는 사실상 액/고체면에서의 계면장력을 낮춤으로써 표면 접촉정도(wetting condition)를 증가시켰다. 이는 hydrodynamic instability를 감소시켰으나, 수증기의 흡수시엔 hydrodynamic instability를 증가시킴으로써 강한 계면와류를 형성시켰다. 이런 강한 계면와류는 관의 상부에서 주로 일어났으며, 하부에선 미약한 효과를 나타내었다. 이는 그림 3에서 설명하였다. 즉, 관의 상부에선 강한 표면장력의 구배로 강한 와류가 생성되었고, 하부로 감에 따라 액/기면으로 올라오는 새로운면(newly born surface)의 영향으로 표면장력의 구배가 약해짐으로서 더 이상의 계면와류 생성을 가능하지 못하게 함이다. 즉 이런 강한 계면와류는 생성 즉시 소멸하는 특성을 보여주고 있다. 대략의 특성 시간(characterlatic time scale)은 2-3초 가량이였다. 이런 효과를 흡수정도로 비교하여보면 그림 4에서 불수 있듯이 물질 전달 효과가 흡수기 상부에선 약 2.5배 가량의 효과를 보이지만 흡수기 하단부에선 거의 증가 효과를 보이지 못하고 있다.

4.3 흡수기 설계 제안

이번 실험에서 얻어진 결과는 리튬브로마이드/에틸헥사놀식 흡수액/첨가제의 사용한 흡수기 설계에 적용할 수 있다. 아래의 물질전달 일반식으로부터 대략의 총물질전달계수를 추정후 총냉동 부하에 따른 면적 계산으로 가능하다. 즉

$$Sh_{ft} - Sh_o = -0.376 + 1.566 \times 10^{-7} Ma Sc^{-0.5} \dots (1)$$

$$Sh_{ft} = h_{ft}L/D \dots (2)$$

$$Sh_o = h_oL/D \dots (3)$$

$$Ma = Ma_{LiBr} + Ma_{add} \dots (4)$$

$$Sc = \nu/D \dots (5)$$

- Where h_{ft} = mass transfer coefficient under the Marangoni Effect
 h_o = mass transfer coefficient without the Marangoni Effect
 Sh_{ft} = Sherwood number under the Marangoni Effect
 Sh_o = Sherwood number without the Marangoni Effect
 L = characteristic length
 D = mass diffuaivity
 Ma_{LiBr} = LiBr Marangoni number, $-(\partial\sigma/\partial C)/(\Delta C/\mu D)$
 Ma_{add} = additive Marangoni number, $-(\partial\sigma/\partial C_{add})/(\Delta C/\mu D_{add})$

한 예로, 8.5mmHg의 흡수기 압력(대략 섭씨 8도의 증발기 온도), 섭씨 40도의 흡수기입구 흡수액온도, 섭씨 30도의 냉각수온도, 60% 리튬브로마이드, 흡수기 길이 0.4m, 유속이 0.11kg/m.sec의 경우, 대략 0.27m²의 흡수면적이 1RT에 해당한다. 이 경우 에틸헥사놀의 첨가는 약 40%의 흡수 면적을 절감시켜주는 극적인 효과를 갖고 있다.

4. 결 론

지금까지 기술한 바와 같이, 흡수기에서의 첨가제의 역할은 흡수면적의 절감 및 부수되는 난제를 풀어가는데 중요한 역할을 하고 있다. 더불어 이런 열/물질증가 현상을 대략 기술하였다. 이런 기본 이해를 바탕으로 보다 효과적인 흡수기의 설계는 흡수식 냉동기의 제품화 과정에서 필수적인 과정임을 인지해야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. Bierman, W.B., Personnel Communication(1994).
2. Chau, D.S., B.D. Wood, N.S. Berman, and K.J. Kim, "Solubility of Oxygen in Aqueous Lithium-Bromide Using Electrochemical Technique", *Int. Conim. Heat Mass Transfer*, 20, 643 (1993)
3. Cosenza, F, and G.C. Vliet, "Absorption in Falling Water/LiBr Film on Horizontal Tubes", *ASHRAE Transactions*, 96, 3379(1990).
4. Greier, L, A. Wagner, V. Weiss, and G.Alefold, "Experimental Investigation on Heat and Mass Transfer in a Horizontal-Tube Falling-Film Absorber with Aqueous Solutions", *Proceedings of the International Absorption Heat Pump Conference*, 225(1994).
5. Kashiwagi, T., "The Activity of Surfactant in High-Performance Absorber and Absorber Enhancement", *Reito*, 60, 72(1985).
6. Rabinovich, L.M., "Problems in Modeling and Intensification of Mass Transfer with Interfacial Instability and Self-Organization", in *Mathematical Modeling of Chemical Processes*, CRC Press, Florida(1992).
7. Kim, K.J., B.D. Wood, and N.S. Berman, "Experimental Investigation of Enhanced Heat and Mass Transfer Mechanisms Using Additives for Vertical Falling Film Absorber", *Proceedi-*

ngs of the International Absorption Heat Pump Conference, 41(1994).

8. Kim, K.J., N.S. Berman, and B.D. Wood, "Surface Tension of Aqueous Lithium Bromide+2-Ethyl-1-Hexanol", *Journal of Chemical and Engineering Data*, January(1994).