

증발기 작동 압력 범위에서 CO₂/오일 혼합물의 기상-액상 평형 실험

이 치 석, 이 경 렬, 강 병 하*, 박 경 근**
국민대학교 대학원 기계공학과, *국민대학교 기계·자동차공학부

An Experimental Study on Vapor-Liquid Equilibria of CO₂/Oil Mixtures in the Range of Evaporator Working Pressure

Seok Chi Lee, Kyoung Youl Lee, Byung Ha Kang* Kyoung Kuhn Park**
Graduate School of Mechanical Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea
*School of Mechanical and Automotive Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

ABSTRACT: An experimental apparatus was constructed to obtain vapor-liquid equilibrium data for CO₂/oil mixtures using mass analysis method with sample cylinder. Lubricants employed were POE(Polyol Ester) oil and PAG(Poly Alkylene Glycol) oil. The phase equilibria of CO₂/oil mixtures formed in high pressure equilibrium cell are observed through sight glasses at the opposite ends. Data were measured over the temperature range from -10 to 10°C with 5°C intervals under pressures up to 14 MPa. Mole fractions were calculated for CO₂/POE and CO₂/PAG, respectively and were compared with each other.

Key words: CO₂, POE, PAG, Vapor-liquid equilibrium(기상-액상 평형)

기 호 설 명

- X_1 : 오일 질량 [kg]
- X_2 : 추출 질량 [kg]
- W_1 : 샘플 실린더 질량 [kg]
- W_2 : 각 추출 상 + 샘플 실린더 질량 [kg]
- W_3 : 오일 + 샘플 실린더 질량 [kg]
- Y : 오일 질량 분율 [wt%]

- P : 압력 [MPa]
- T : 온도 [°C]

그리스 문자

- ϵ : 저울 부정확도

1. 서 론

이미 냉매로 사용하였거나 현재 사용하고 있는 CFC 및 HCFC 계열 냉매는 오존층 파괴(ozone depletion)의 원인이 된다. 그 대안으로 개발된 HFC 계열 냉매 또한 지구 온난화(global warming)의 원인이 되어 2005년 2월 교토의정서의 발효에 따라 사용에 제약을 받게 되었다. 그

† Corresponding author
Tel.: +82-2-910-4679; fax: +82-2-910-4839
E-mail address: pkk@kookmin.ac.kr

러므로 다른 대체냉매로서 자연냉매(natural refrigerant)인 CO₂(R-744), 암모니아(R-717), 이소부탄(R-600a) 등이 고려되고 있다. 그중에서도 CO₂는 독성과 악취가 없고 가연성면에서도 안전하며 냉매로서 열물성이 뛰어나고 초임계 사이클 특성으로 소형화가 가능하기 때문에 관심이 높아지고 있다.⁽¹⁾

대체냉매로서 CO₂를 작동유체로 사용할 경우 초임계 사이클로 인한 고압 설계가 필요하다. 그중 압축기 개발에 있어 압축기내의 윤활 작용을 하는 냉동기유의 선정은 중요한 문제이고 이에 냉동기유로 합성오일인 POE, PAG, AB, PAO, PVE 오일과 광유 등이 검토되었다. CO₂/오일 혼합물에 대한 기존의 측정사례를 살펴보면 다음과 같다. Choi et al.⁽²⁾은 실험을 통하여 AB 오일과 PAO 오일은 CO₂에 적합하지 않은 냉동기유라고 보고하였다. 또한 Choi et al.⁽³⁾은 POE 오일과 PAG 오일 및 광유에 대하여도 CO₂/오일 혼합물에 대한 상용성을 파악하여 비상용성을 보이는 PAG와 광유에 비하여 POE 오일이 냉동기유로 적합하다고 보고하였다. Seeton et al.⁽⁴⁾은 CO₂와 PAO, AB, PAG, POE 오일 혼합물의 윤활성 실험에서 PAG 오일이 가장 뛰어나다고 보고하였다.

한편 Tsuji et al.⁽⁵⁾은 오일 선정에 중요한 요소인 기포점 압력과 포화 액체 밀도 자료를 344.3 K일때 CO₂/PAG 오일 혼합물에 대하여 제시하였다

본 연구에서는 POE 오일(상용성이 좋은)과 PAG 오일(윤활 마모 특성이 우수한)을 선택하여 CO₂와 압축기 입구 압력인 증발기 작동 압력 범위에서 기-액 상평형 측정을 하여 CO₂ 냉동시스템에 적합한 오일 선정에 기여하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

기-액 상평형(vapor-liquid equilibrium, VLE) 상태에서 CO₂/오일 혼합물의 성분 분석을 위해 사용된 실험장치를 Fig. 1에 개략적으로 나타내었다. 실험장치는 평형셀(equilibrium cell), 온도 제어장치, 진공펌프, 저울, 온도계, 압력계, 정밀 저울, 샘플 실린더(sample cylinder), 초음파세척

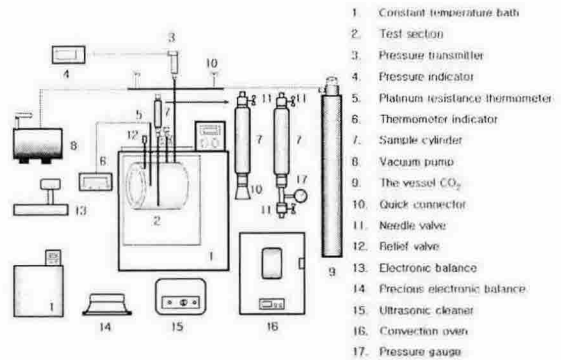


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

기(ultrasonic cleaner), 강제순환오븐(forced convection oven) 등으로 구성되었다.

평형셀은 CO₂/오일 혼합물의 기-액 상평형이 이루어지는 곳으로써 화학반응 및 부식을 방지하기 위하여 SUS 316을 사용하여 제작하였다. 평형셀의 내부크기는 직경 50.0 mm, 길이 123.4 mm로 체적은 약 242.3 ml이다. 평형셀 전후면에는 내부를 관찰할 수 있도록 15 mm 두께의 강화유리를 각각 설치하였다. 셀 내부 압력 측정, 진공 유지, 냉매 주입, 오일 주입 등을 위한 구멍을 각각 뚫었다. 또한, 기-액 상평형 상태에서 기상과 액상 성분을 추출하기 위한 구멍을 각각 뚫었다. 평형셀은 항온조(Jeio Tech, Korea)에 완전히 잠겨져 있으며, 항온조는 온도제어장치에 의하여 0.1℃ 이내에서 온도가 유지된다.

평형셀 온도는 셀 상부에 구멍을 뚫어 삽입한 백금저항센서(Hart Scientific, USA)와 디지털 온도 표시기(Model 1502A)로 측정하였다. 온도 측정 장치의 오차범위는 ±0.12℃ 이다. 압력은 압력 변환기(Keller, Switzerland)와 디지털 압력계(Ism LTD., Korea)로 측정하였고 오차범위는 ±0.01 MPa 이며, 자중검사기(Ametek, USA, 오차범위 ±0.1%)로 보정하였다. 평형셀에 주입하는 CO₂와 오일의 질량을 측정하기 위한 저울(AND, Japan)과 기상과 액상을 추출한 샘플 실린더의 질량 변화를 측정하기 위한 저울(Precisa, Switzerland)을 각각 사용하였으며 오차범위는 각각 ±0.1 g, ±0.0027 g 이다.

기상과 액상을 추출하는 샘플 실린더의 체적은 40 ml이고 니들밸브(Parker, USA)와 샘플 실린더(Swagelok, USA), 콕넥터(Swagelok, USA)

3부분으로 나뉘어져 있으며, 모두 SUS 316 재질로 제작되었다. 기상과 액상 추출 시 각각 별도의 전용 샘플 실린더를 사용하였다. 샘플 실린더는 초음파 세척기(금성 초음파, Korea)로 세척하고 강제순환오븐(조선계측기, Korea)에서 건조하였다.

2.2 실험 방법 및 조건

CO₂/오일 혼합물의 성분 분석을 위하여 CO₂ (순도 99.995%)와 POE(ISO 점도등급 68) 그리고 PAG(ISO 점도등급 100) 오일을 사용하였다. 실험은 다음과 같은 방법으로 수행하였다.

먼저, 아세톤을 이용하여 평형셀 내부 및 기상 추출관을 세척하고 강제순환오븐을 이용하여 건조하였다. 오일을 비이커에 담아 평형셀 내부에 주입 후 주입량을 확인하였다. 모든 불활성 가스를 제거하기 위해 평형셀 내부를 진공시킨 후에 평형셀을 항온조 속에 넣어 온도를 내린 후 일정량의 CO₂를 주입하였다. CO₂와 오일의 주입과 질량 측정이 끝나면 평형셀을 실험온도에 맞춰진 항온조 속에 넣었다. 항온조 속의 평형셀 내부가 평형 상태에 도달했다고 판단 될 때 온도와 압력을 기록하였다. 평형 상태는 같은 온도에서 평형셀 내부 압력변화가 1시간 동안 0.01 MPa 이하일 경우에 도달한 것으로 간주하였다.

평형셀 내부가 평형 상태 도달 후 먼저 기상용 샘플 실린더를 이용하여 추출 후 질량 분석을 하였다. 그 후 다시 평형셀이 평형 상태에 도달하면 액상을 다른 샘플 실린더로 추출하여 질량 분석을 하였다. 평형셀 내부 조성을 변화시키기 위하여 상부의 유체를 CO₂ 주입관을 통하여 방출시켰다.

이상과 같은 절차로 설정 온도(-10℃, -5℃, 0℃, 5℃, 10℃)에서 CO₂/오일 혼합물 각 상의 조성을 파악하였다.

2.3 샘플 실린더를 이용한 CO₂/오일 혼합물의 질량 분석

CO₂/오일 혼합물의 질량 분석 과정은 다음과 같다. 먼저 진공시킨 샘플 실린더의 무게(W₁)를 정밀 저울을 이용하여 측정하고 기록하였다. 평형셀에서 각각 기상과 액상을 추출한 샘플 실린더의 무게(W₂)를 정밀 저울을 이용하여 측정하고

기록하였다. 각 상을 추출한 샘플 실린더에 보조 샘플 실린더를 부착하여 CO₂를 방출시키고, 오일에 녹아있는 CO₂와 불활성 기체의 제거를 위하여 샘플 실린더를 진공시킨 후 샘플 실린더의 무게(W₃)를 측정하였다.

CO₂ 방출 시 샘플 실린더 내의 압력과 대기압의 차이 때문에 오일이 CO₂와 함께 방출되는 것을 최소한으로 하기 위하여 샘플 실린더 앞에 적절한 압력의 CO₂가 충전된 보조 샘플 실린더를 부착하여 압력차를 줄인 후 CO₂를 방출시켰다. 보조 샘플 실린더는 2 개의 니들밸브와 압력계로 구성되어 있다.

이와 같은 CO₂/오일 혼합물의 질량 분석 방법은 대부분 ASHRAE Standard(41.4-1996)⁽⁶⁾를 따른 것이다.

2.4 질량 분율 계산

CO₂/오일 혼합물 중 액상과 기상의 오일 질량 분율을 계산하고 각각의 오차를 분석하였다. 오일 질량 분율 계산식은 다음과 같다.

$$Y = \frac{W_3 - W_2}{W_2 - W_1} = \frac{X_1}{X_2} \quad (1)$$

여기서 Y는 오일 질량 분율, X₁은 추출 상 중 오일 질량, X₂는 각 추출 상 질량이다.

질량 분율 오차 해석 관계식은 다음과 같다.

X₁ ≅ 0일 경우 :

$$Y = \frac{X_1 \pm \epsilon_1}{X_2 \pm \epsilon_2} = 0 \pm \frac{\epsilon_1}{X_2} \left(1 + \frac{\epsilon_2}{X_2} \right) \quad (2)$$

X₁ ≠ 0일 경우 :

$$Y = \frac{X_1}{X_2} \left(1 \pm \frac{\epsilon_1}{X_1} \pm \frac{\epsilon_2}{X_2} \right) \quad (3)$$

여기서 ε₁과 ε₂는 각각 X₁과 X₂의 질량을 측정할 저울 부정확도이다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 CO₂/POE 오일 혼합물

Fig. 2에 온도에 따른 CO₂/POE 오일 혼합물의 조성 변화를 나타내었다. Fig. 2의 기호(▶▼■●▲)는 온도에 따른 액상 중 POE 오일에 녹아 있는 CO₂ 조성이며 오른쪽에 기호(▷▽□○△)는 온도에 따른 기상 중 CO₂ 조성이다. 왼쪽 y축 옆에 표시된 압력 값은 각 온도에서 순수 CO₂ 포화압력이다. 액상에서는 압력이 증가할수록, 그리고 온도가 감소할수록 CO₂ 용해도가 증가하는 것으로 나타났다. 기상에서는 온도의 전체 압력 범위에서 CO₂가 대부분을 차지하고 있다.

Fig. 3은 0°C일 때 CO₂/POE 오일 혼합물의 상평형 사진이다. (a)는 0°C의 순수 CO₂ 포화압력 (3.49 MPa)보다 낮은 압력인 3.39 MPa로 2상(VL)이다. 2상 중 기상은 CO₂가 대부분을 차지하고 액상은 CO₂와 POE로 구성되어 있다. (b)는 0°C의 순수 CO₂ 포화압력(3.49 MPa) 근처 압력인 3.60 MPa로 3상(VLL)이다. 3상 중 기상은 CO₂가 대부분을 차지하고 있다. 중간 액상은 CO₂가 대부분을 차지할 것으로 추측되며, 하부 액상은 CO₂와 POE로 구성되어 있다. (c)는 0°C의 순수 CO₂ 포화압력(3.49 MPa)보다 높은 압력인 4.64 MPa로 CO₂와 POE 단일액상이 나타나며 이는 일부 혼합물을 방출하여도 평형셀 내 상변화가 없는 것으로부터 확인할 수 있었다.

3.2 CO₂/PAG 오일 혼합물

Fig. 4에 온도에 따른 CO₂/PAG 오일 혼합물의 조성 변화를 나타내었다. Fig. 4의 기호(▶▼■●▲)는 온도에 따른 액상 중 PAG 오일에 녹아 있는 CO₂ 조성이며 오른쪽에 기호(▷▽□○△)는 기상(각 온도의 순수 CO₂ 포화압력 미만인 경우) 및 액상(각 온도의 순수 CO₂ 포화압력 이상인 경우) 중 CO₂ 조성이다. 왼쪽 y축 옆에 표시된 압력 값은 각 온도에서 순수 CO₂ 포화압력이다. CO₂/PAG 오일 혼합물인 액상은 각 온도의 순수 CO₂ 포화압력보다 낮은 압력에서는 압력이 증가할수록, 그리고 온도가 감소할수록 CO₂ 용해도가 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 각 온도의 순수 CO₂ 포화압력 이상인 경우 압력이 증가할수록, 그리고 온도가 감소할수록 역시 증가하지만

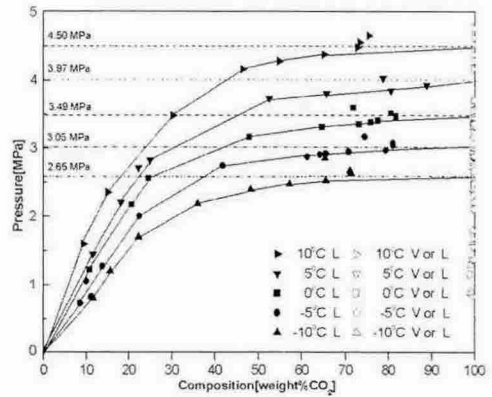
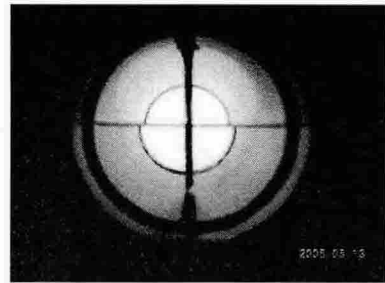
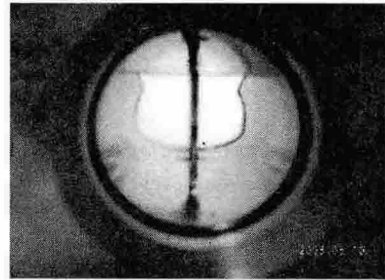


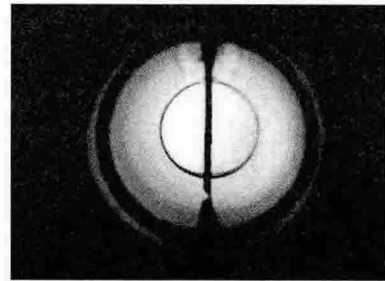
Fig. 2 Pressure-composition diagram of the system CO₂/POE.



(a) P : 3.39 MPa, 2-phase(VL)



(b) P : 3.60 MPa, 3-phase(VLL)



(c) P : 4.64 MPa, 1-phase(L)

Fig. 3 Phase equilibrium of CO₂/POE (T=0°C).

그 양은 미미했다. 오른편 기호가 나타내는 기상 또는 액상은 CO₂가 대부분이며, 기상보다는 액상이 미미했지만 PAG 오일이 많았다.

Fig. 5는 10°C일 때 CO₂/PAG 오일 혼합물의 상평형 사진이다. (a)는 10°C의 순수 CO₂ 포화압력(4.50 MPa) 미만 압력인 4.15 MPa로 2상(VL)이다. 2상 중 기상은 CO₂가 대부분을 차지하고 액상은 CO₂와 PAG로 구성되어 있다. (b)는 10°C의 순수 CO₂ 포화압력(4.50 MPa) 근처 압력인 4.92 MPa로 3상(VLL)이다. 3상 중 기상은 CO₂가 대부분을 차지하고 있다. 중간 액상은 CO₂가 대부분을 차지할 것으로 추측되며, 하부 액상은 CO₂와 PAG로 구성되어 있다. 3상 상태에서 평형 셀 내에 CO₂를 주입하면 상부 액면이 점차 증가하여 기상이 사라진다. Fig. 5의 (b)는 기상이 사라지기 직전 상태로 기상은 상부 기포로 나타나 있다. 또한, 3상 상태에서 2상(LL)이 나타날 때까지는 평형 셀 내 CO₂를 주입하여도 압력증가는 크지 않다. (c)는 10°C의 순수 CO₂ 포화압력(4.50 MPa) 이상 압력인 7.36 MPa로 2상(LL)이다. 2상 중 상부 액상은 CO₂가 대부분을 차지하고 하부 액상은 CO₂ 및 PAG로 구성되어 있다.

3.3 CO₂/POE와 CO₂/PAG 오일 혼합물 특성 비교

CO₂/POE 혼합물에서 POE는 압력증가에 따라 80%까지 용해도가 증가 하였다. CO₂/PAG 혼합물에서 PAG는 시스템 압력이 순수 CO₂ 포화압력 미만인 경우 압력증가에 따라 50%까지 용해도가 증가하였다. CO₂/POE 혼합물은 시스템 압력이 순수 CO₂ 포화압력 이상인 경우 단상(L)이 되지만 CO₂/PAG 혼합물은 2상(LL)이 유지되었다. 시스템 압력이 순수 CO₂ 포화압력 근처인 경우에는 두 혼합물 모두 3상이 되었다. 이때 평형 셀을 흔들어 주면 POE는 중·하부 액상이 잠시 섞인 후 다시 3상으로 회복되지만 PAG는 중·하부 액상이 섞이지 않았다.

4. 결 론

CO₂/오일 혼합물의 기-액 상평형을 연구하기 위한 실험장치를 구성하였다. CO₂/POE와 CO₂/PAG 혼합물에 대하여 압축기 입구 압력인

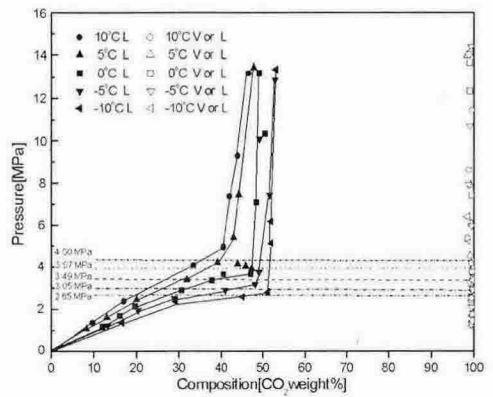
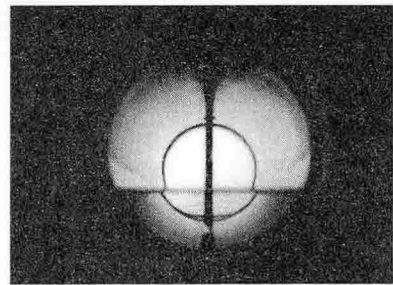
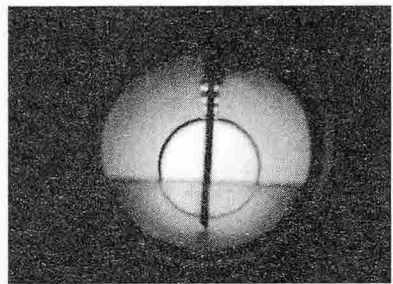


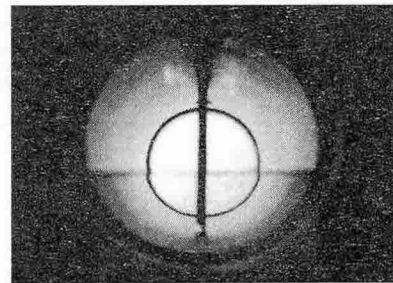
Fig. 4 Pressure-composition diagram of the system CO₂/PAG.



(a) P : 4.15 MPa, 2-phase(VL)



(b) P : 4.92 MPa, 3-phase(VLL)



(c) P : 7.36 MPa, 2-phase(LL)

Fig. 5 Phase equilibrium of CO₂/PAG(T=10°C).

증발기 작동 압력 범위에서 기-액 상평형 자료를 측정하고 조성을 계산하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) CO₂/POE 오일 혼합물: 시스템 압력이 순수 CO₂ 포화압력 미만인 경우 2상(VL), 순수 CO₂ 포화압력 근처인 경우 3상(VLL), 순수 CO₂ 포화압력 이상인 경우 단상(L) 상평형이 각각 관찰되었다. 2상 상평형에서 액상은 압력이 증가할수록, 그리고 온도가 감소할수록 CO₂의 용해도가 증가하였다. 기상은 설정 온도에 따른 전체 압력 범위에서 CO₂가 대부분을 차지하고 있었다.

(2) CO₂/PAG 오일 혼합물: 시스템 압력이 순수 CO₂ 포화압력 미만인 경우 2상(VL), 순수 CO₂ 포화 압력 근처인 경우 3상(VLL), 순수 CO₂ 포화 압력 이상인 경우 2상(LL) 상평형이 각각 관찰되었다. 2상(VL)과 3상(VLL) 상평형 상태에서 기상은 CO₂가 대부분이었다. 액상은 압력이 증가할수록, 그리고 온도가 감소할수록 CO₂의 용해도가 증가했다. LL 2상 상태에서 상부 액상은 CO₂가 대부분이었다. 하부 액상은 압력이 증가할수록, 그리고 온도가 감소할수록 CO₂의 용해도가 증가했지만 그 양은 미미했다.

후 기

본 연구는 산업자원부 차세대 신기술 개발 사업 중 “환경친화적 자연냉매인 CO₂를 적용한 고효율 냉방시스템 개발” 과제의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Devotta, S., Padalkar, A. S., Joshi, S. N., Sawant, N. N., and Sane, N. K., 2000, Comparative assessment of CO₂ for window air-conditioners, Preliminary Proceedings of the 4th IIR-Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids, Purdue, pp. 17-24.
2. Choi, H. S., Kang, B. H., Park, K. K., and Kim, S. H., 2003, Study on vapor pressure and miscibility of R-744/AB and PAO oil mixtures, Proceedings of the SAREK 2003 Summer Annual Conference, pp. 822-827.
3. Choi, H. S., Kang, B. H., Park, K. K., and Kim, S. H., 2004, An experimental study on miscibility and vapor pressure of R-744/oil mixtures, Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, Vol. 16, No. 2, pp. 150-157.
4. Seeton, C., Fahl, J., and Henderson, D., 2000, Solubility, viscosity boundary lubrication and miscibility of CO₂ and synthetic lubricants, Preliminary Proceedings of the 4th IIR-Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids, Purdue, pp. 417-424.
5. Tsuji, T., Tanaka, S., Hiaki, T. and Saito, R., 2004, Measurement of bubble point pressure for CO₂+decane and CO₂+lubricating oil, Fluid Phase Equilibria, Vol. 219, pp. 87-92.
6. ANSI/ASHRAE Standard 41.4-1996 Standard Method for Measurement of Proportion of Oil in Liquid Refrigerant.