

CO₂/오일 시스템에서 $P-v-T-x$ 관계의 측정 및 예비 해석

유한연, 박경근^{*†}, 강병하^{*}

국민대학교 대학원, ^{*}국민대학교 기계·자동차공학부

Measurement and preliminary analysis of $P-v-T-x$ relation for CO₂/oil systems

Han Yeon You, Kyoung Kuhn Park^{*†}, Byung Ha Kang^{*}

ABSTRACT: This paper is an interim report on the investigation of thermodynamic properties of CO₂/oil mixture refrigerant. First, liquid density of POE (poly-ol ester) and PAG (poly alkylene glycol) were measured and expressed as a function of temperature. Then, a solubility equation was developed which enables us to calculate the weight fraction of CO₂ for the mixture in a liquid state. An experimental apparatus with a cell was constructed to measure $P-v-T-x$ data for CO₂/oil mixture. The volume of the cell was determined using a certain formula considering change in volume as a function of temperature and pressure. Then, experimental data were obtained over the temperatures 40°C, 50°C, 60°C, 70°C and 80°C with various mole fractions. Finally, assuming a primitive model of ideal gas, the volume of CO₂/oil mixture was predicted with a relatively larger error of 5.05% for CO₂/PAG and 8.81% for CO₂/POE. The volume of CO₂/oil mixtures would be better predicted using an appropriate equation of state, of which results will be reported soon.

Key words: Carbon dioxide(이산화탄소), PAG, POE, Thermodynamic property(열역학적 상태량)

기 호 설 명

a : 셀의 외경 [mm]
 b : 셀의 내경 [mm]
 dw : 저울 오차 [kg]
 E : 탄성계수 [MPa]
 n : 데이터의 개수
 P : 압력 [MPa]

\hat{S}^2 : 분산
 T : 온도 [°C]
 V : 셀의 부피 [ml]
 V_0 : 셀의 초기 부피 [ml]
 v : 부피 [m³/kg]
 w : 셀의 질량 [kg]
 x : 액상의 질량 분율 [%]

그리스 문자

α : SUS 316의 열팽창 계수 [1/°C]
 β : SUS 316의 체적팽창 계수 [1/MPa]

[†] Corresponding author

Tel.: +82-2-910-4679; fax: +82-2-910-4839

E-mail address: pkk@kookmin.ac.kr

ϵ : 평균 편차
 ν : 프아송 비
 ρ : 밀도[kg/m³]

상첨자

cal : 계산값
 exp : 실험값

하첨자

CO₂: 이산화탄소

1. 서론

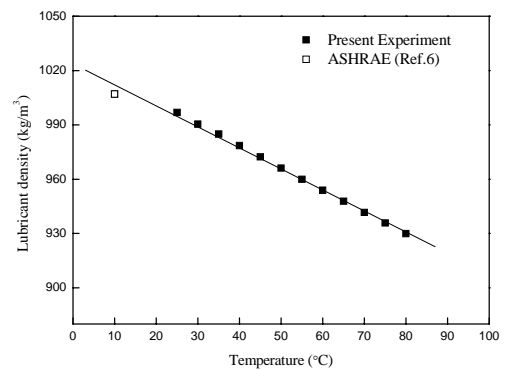
이미 냉매로 사용하였거나 현재 사용하고 있는 CFC 및 HCFC 계열 냉매는 오존층 파괴(ozone layer depletion)의 원인이 된다. 그 대안으로 개발된 HFC 계열 냉매 또한 지구 온난화(global warming)의 원인이 되어 2005년 2월 교토의정서의 발효에 따라 사용제한이 불가피하게 되었다. 다른 대체냉매로서 자연냉매(natural refrigerant)인 CO₂(R-744), 암모니아(R-717), 이소부탄(R-600a) 등이 고려되었다. 그중에서도 CO₂는 독성과 악취가 없고 가연성면에서도 안전하며 냉매로서 뛰어난 열물성 및 초임계 사이클 특성으로 콤팩트화가 가능하기 때문에 관심이 높아지고 있다.⁽¹⁾ 대체냉매로서 CO₂를 작동유체로 사용할 경우 초임계 사이클로 인한 고압 설계가 필요하다. 그 중 압축기 개발에 있어 압축기내의 윤활 역할을 하는 냉동기유의 선정은 중요한 문제라고 할 수 있다. Choi et al.⁽²⁾은 실험을 통하여 AB와 PAO는 CO₂냉매에 적합하지 않은 냉동기유라고 보고하였다. 또한 Choi et al.⁽³⁾은 추가 실험으로 POE와 PAG 및 광유에 대하여도 CO₂/오일 혼합물에 대한 상용성을 보고하여 POE가 상용성이 좋아 냉동기유로 적합하다고 보고하였다. Seeton et al.⁽⁴⁾은 CO₂와 PAO, AB, PAG, POE 혼합물의 윤활 성능을 비교하여 PAG가 가장 뛰어나다고 보고하였다. Tsuji et al.⁽⁵⁾은 오일 선정에 중요 요소인 CO₂/PAG 혼합물이 344.3 K일 때 기포점 압력과 포화 액체 밀도에 대한 자료를 제시하였다.

본 연구에서는 CO₂와 PAG 또는 POE 혼합물의 $P-v-T-x$ 관계를 측정하고 해석하여 CO₂ 냉동 시스템의 성능을 높이는데 기여하고자 한다.

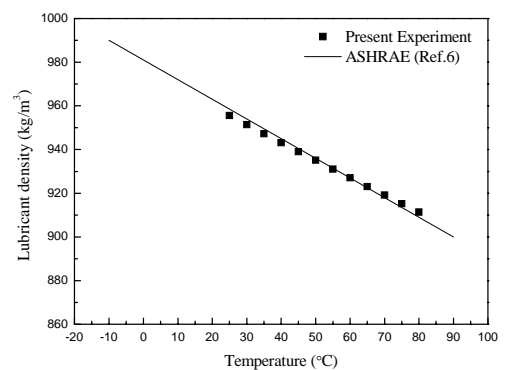
2. 오일의 밀도 측정 실험

2.1 실험장치 및 방법

오일의 밀도를 측정하기 위하여 비커, 온도계와 강제순환오븐으로 실험장치를 구성하였다. 실험에 사용한 오일은 점도등급 100인 PAG, POE이다. 실험방법은 오일을 비커에 일정량을 넣고 초기의 액면 높이와 질량을 측정하였다. 강제순환오븐에서 20℃에서 5℃씩 온도를 변화시키면서 80℃까지 오일 액면의 높이와 질량을 측정하였다.



(a) PAG



(b) POE

Fig. 1 Density of oils.

2.2 실험 결과

실험을 통하여 얻은 PAG와 POE의 온도에 따른 오일밀도의 관계식은 식(1), 식(2)와 같다.

$$\rho_{\text{PAG}} [\text{kg/m}^3] = 1023.7 - 1.1607 T [\text{°C}] \quad (1)$$

$$\rho_{\text{POE}} [\text{kg/m}^3] = 975.41 - 0.8036 T [\text{°C}] \quad (2)$$

오일밀도 관계식의 온도 적용 범위는 10°C에서 80°C이고 편차(3σ)는 PAG는 ±5.9 [kg/m³], POE는 ±4.6 [kg/m³]이다. 두 오일 모두 ASHRAE⁽⁶⁾의 밀도 값과 비교한 결과, 두 밀도값이 편차 범위 안에 있음을 확인할 수 있었다. ASHRAE⁽⁶⁾의 밀도값과 실험의 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

3. CO₂/오일 혼합물 용해도 곡선 개발

3.1 CO₂/오일 혼합물 용해도 곡선

Lee et al.⁽⁷⁾의 데이터에서 CO₂/오일 혼합물 액상의 데이터를 분석하여 다음과 같이 식의 형태를 결정하였다.

$$x_{\text{CO}_2} = AP/(1 + BP) \quad (3)$$

이 식의 계수 A, B에 대한 관계식은 온도의 함수로 식(4), 식(5)와 같다.

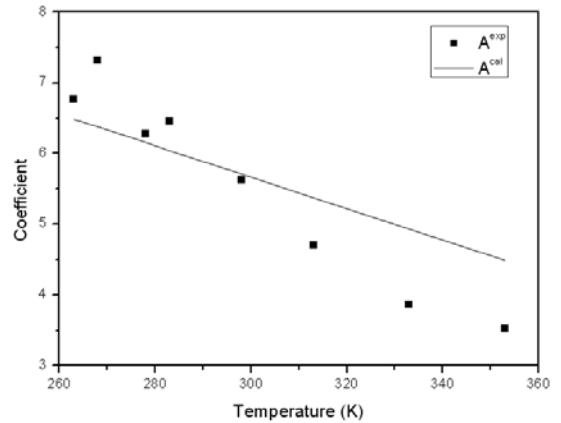
$$A(T) = a_0 + a_1 T \quad (4)$$

$$B(T) = b_0 + b_1/(1 - b_2 T) \quad (5)$$

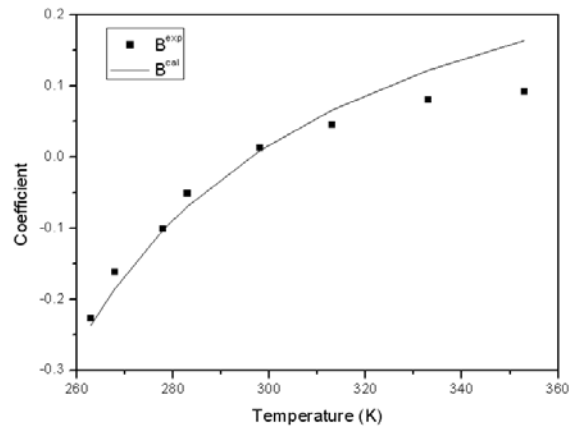
CO₂/PAG 혼합물의 계수는 Fig. 2에, CO₂/POE 혼합물의 계수는 Fig. 3에 각각 나타내었다.

3.2 데이터의 처리

식(4), 식(5)의 최적화는 관계식의 분산이 최소값을 가지게 될 때 계수 a_0 , a_1 , b_0 , b_1 , b_2 를 구하는 방식으로 수행하였다. 목적 함수인 분산(\hat{S}^2)은 식(6)에 나타내었다.



(a) Coefficient A



(b) Coefficient B

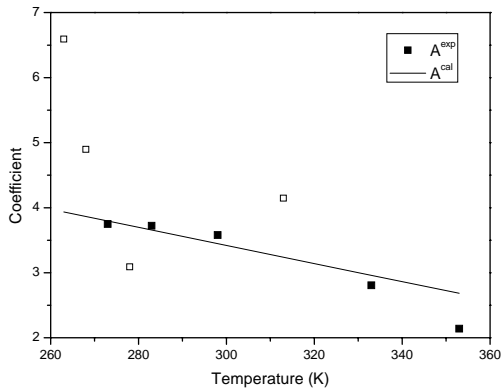
Fig. 2 Coefficients for PAG.

$$\hat{S}^2 = \sum \left| \frac{x_{\text{CO}_2}^{\text{cal}} - x_{\text{CO}_2}^{\text{exp}}}{n-5} \right|^2 \quad (6)$$

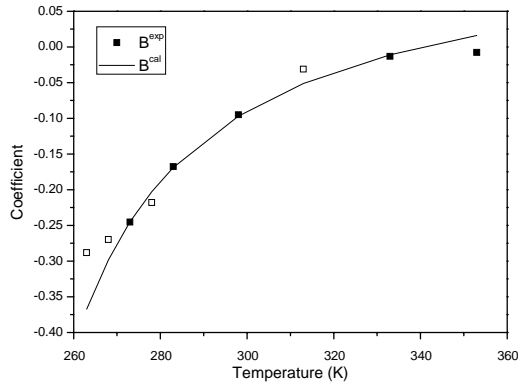
여기서 $x_{\text{CO}_2}^{\text{cal}}$ 는 관계식으로 계산한 CO₂의 질량분율, $x_{\text{CO}_2}^{\text{exp}}$ 는 실험으로 계산한 CO₂의 질량 분율을 각각 나타낸다. n은 데이터의 총 개수이다. 최적화를 통해 결정한 계수를 이용하여 계산된 질량분율의 정확도를 알아보기 위해 다음의 평균 편차(ϵ)를 이용하였다.

$$\epsilon = \sum \left| \frac{x_{\text{CO}_2}^{\text{cal}} - x_{\text{CO}_2}^{\text{exp}}}{n} \right| \quad (7)$$

3.3 해석 및 결과



(a) Coefficient A



(b) Coefficient B

Fig. 3 Coefficients for POE.

CO₂/오일 혼합물의 관계식의 계수는 Table 1에 나타내었다. 이 관계식을 사용할 수 있는 압력범위는 0 MPa 이상 14 MPa 이하, 온도 범위는 -10℃ 이상 80℃ 이하이다. CO₂/PAG 혼합물의 계수 최적화에 따른 분산은 2.68이고 실험데이터와의 평균 편차는 1.05(wt%)이다. CO₂/POE 혼합물은 실험 장치의 오차로 인하여 데이터가 CO₂/PAG 혼합물보다 부정확하였다. 따라서 Fig. 3에 기호(■)로 표시된 0℃, 10℃, 20℃, 60℃, 80℃의 일부 데이터만을 이용하였다. 계수 최적화에 따른 분산은 7.94이고 해석에 이용한 실험데이터와의 평균편차는 1.90(wt%)이다.

4. CO₂/오일 혼합물의 P-ν-T-x 관계

4.1 셀의 부피 측정 방법 및 조건

Table 1 Coefficients of the solubility equation for CO₂/oil mixture

	Values for PAG	Values for POE
a ₀	1.2339 × 10 ¹	7.5925 × 10 ¹
a ₁	-2.2246 × 10 ⁻²	-1.3905 × 10 ⁻²
b ₀	4.3029 × 10 ⁻¹	1.5530 × 10 ⁻¹
b ₁	1.9695 × 10 ⁻¹	7.4069 × 10 ⁻²
b ₂	4.9270 × 10 ⁻³	4.3410 × 10 ⁻³

Table 2 Coefficients of equation(12)

	V ₀ (ml)	α (1/℃)	β (1/MPa)
A	258.39±0.28	16×10 ⁻⁶	20.19×10 ⁻⁶
B	211.72±0.26	16×10 ⁻⁶	19.96×10 ⁻⁶
C	158.35±0.28	16×10 ⁻⁶	19.88×10 ⁻⁶

셀의 부피를 예측하는 방법으로 이론적인 방법과 실험적인 방법 2 가지를 수행하였다.

이론적인 방법으로 셀을 상온 상압 (25℃, 0.1 MPa)에서 부피를 측정하고 온도와 압력에 따른 부피 변화를 이론식으로 예측하였다. 측정된 셀의 초기 부피 V₀는 Table 2에 제시하였다. 온도에 따른 부피의 변화는 다음의 식(8)과 같다.

$$V = V_0(1 + 3\alpha T) \quad (8)$$

여기서 α는 SUS316의 열팽창 계수이며 그 값은 Table 2에 나타내었다. 압력에 따른 부피변화는 Young and Budynas⁽⁸⁾의 식(9)를 이용하였다.

$$V = V_0(1 + 2\beta'_b + \beta'_l) \quad (9)$$

여기서 β'_b는 반경방향의 변화율을 의미하고, β'_l은 길이방향의 변화를 의미하며 다음 식(10), 식(11)과 같다.

$$\beta'_b = \frac{db}{b} = \frac{\Delta P}{E} \left(\frac{a^2(1+\nu) + b^2(1-2\nu)}{a^2 - b^2} \right) \quad (10)$$

$$\beta'_l = \frac{dl}{l} = \frac{\Delta P}{E} \left(\frac{b^2(1-2\nu)}{a^2 - b^2} \right) \quad (11)$$

ν 는 프아송 비, E 는 SUS316의 탄성계수이며, a 는 셀의 외경이고 b 는 내경이다. 온도와 압력변화에 따른 부피 예측식은 식(8)과 식(9)를 이용하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$V = V_0(1 + 3\alpha T + \beta \Delta P) \quad (12)$$

β 값은 Table 2에 제시하였다.

실험적인 방법은 Lee et al.⁽⁷⁾이 사용한 실험장치를 이용하였다. 셀 내부에 증류수를 넣고 정해진 온도에서 압력에서 NIST Chemistry WebBook⁽⁹⁾의 밀도를 이용하여 셀의 내부 부피를 계산하였다. 실험의 정확도를 높이기 위해 각기 부피가 다른 3 가지 크기의 셀을 제작하였다. 편차는 식(13)과 같이 해석되었다.

$$V^{\text{exp}} = \frac{w_2 - w_1}{\rho} = \frac{(w_2 - w_1) \pm (dw_2 + dw_1)}{\frac{\rho \pm d\rho}{\rho}} \quad (13)$$

$$= \frac{w_2 - w_1}{\rho} \left[1 + \left(\frac{\pm (dw_2 + dw_1)}{w_2 - w_1} + \frac{\pm d\rho}{\rho} \right) \right]$$

여기서 w_1 은 순수한 셀의 질량이고 w_2 는 셀 안에 증류수가 가득 차있을 때의 질량이다. dw_1 , dw_2 는 저울의 오차로 0.01% + 0.3 g 이다. 한 시간 동안 온도변화가 0.05°C 이내일 때를 기준으로 평형상태를 판단하였다. 온도는 25°C에서 5°C 간격으로 80°C까지 변화시켰다. 밀도에 대한 오차는 식(14)와 같이 계산 하였다.

$$\sigma_\rho^2 = \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)^2 \sigma_T^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)^2 \sigma_P^2 \quad (14)$$

실험장치중 온도계의 오차는 0.005°C 이고 압력계의 오차는 0.01 MPa 이다.

4.2 데이터의 처리 및 셀 부피 예측 방법 결정

Fig. 4의 그래프는 온도 조건에 따른 셀의 부피 변화에 대한 이론값과 실험값을 보여주고 있다. 실험값에 대한 error bar는 편차분석을 토대로 결정하였다. 편차분석은 스튜던트의 t분포에서 자유도가 11이고 t가 0.975일 때의 값인 2.201을 이용하였다. 분석 결과, 이론값들이 실험값의 편차 안에 존재하는 것을 확인할 수 있다. 따라서

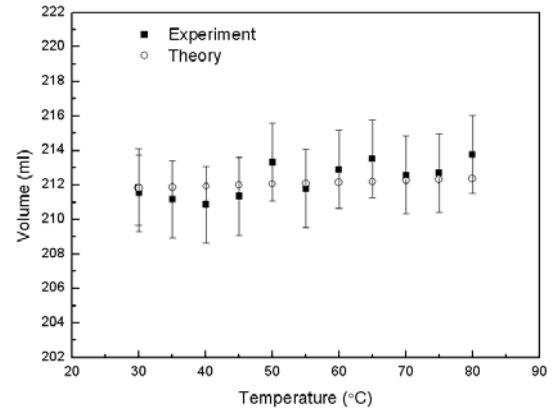


Fig. 4 Comparison of theoretical volume and experimental volume.

셀의 부피를 예측하기 위하여 식(12)를 사용하여도 충분하다고 판단하였다.

4.3 혼합물의 P-v-T-x 관계

Lee et al.⁽⁷⁾에서 소개된 실험장치를 사용하여 CO₂/오일 혼합물의 P-v-T-x 관계 측정을 위한 실험을 수행하였다. 실험방법은 Lee et al.⁽⁷⁾과 같다. 온도 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C에서 실험을 수행하였다. 기상은 CO₂만 존재하는 이상기체라고 가정하여 부피를 계산하였다. 기상의 CO₂양은 용해도 곡선을 이용하여 액상으로 용해된 CO₂의 양을 제외하여 결정하였다. NIST Chemistry WebBook⁽⁹⁾에서 측정된 온도와 압력의 데이터를 이용하여 순수 CO₂의 밀도값을 찾아 기상의 부피를 계산하였다. 액상의 부피는 오일의 밀도식인 식(1), 식(2)를 이용하여 계산하였다. 액상과 기상의 계산된 부피를 단순히 더해줌으로써 CO₂/오일 혼합물의 부피를 결정할 수 있다고 가정하여 계산하였다. 계산된 부피를 검증하기 위하여 식(12)의 셀의 부피 예측식을 이용하였다.

예측한 부피와 계산된 부피를 비교해보면 CO₂/PAG 혼합물의 최대 편차는 5.05%이고, CO₂/POE 혼합물의 최대 편차는 8.81%이다. 두 가지 혼합물 경우 모두 80°C에는 식(12)를 이용하여 부피를 예측 할 수 있었지만 다른 온도에서는 큰 편차가 있음을 알 수 있었다. 좀 더 정확한 부피를 예측하고자 할 때는 상태방정식을 이용한 해석이 필요함을 알 수 있다. 추후 연구에

는 $P-v-T-x$ 관계를 상태방정식을 이용하여 해석할 예정이다.

5. 결론

본 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) PAG, POE의 밀도를 측정하여 온도의 따른 밀도의 변화를 관계식으로 표현하였다. ASHRAE⁽⁶⁾의 밀도값과 비교한 결과, 두 오일의 밀도값이 편차 범위 안에 있음을 확인하였다.

(2) CO₂/오일 혼합물 액상에서의 용해도 곡선을 개발하였다. 실험 데이터와의 평균편차는 CO₂/PAG 혼합물은 1.05(wt%), CO₂/POE 혼합물은 1.90(wt%) 이다.

(3) CO₂/오일 혼합물의 $P-v-T-x$ 관계를 측정하기 위한 실험을 수행하였다. 셀의 특성을 고려한 부피 예측식을 개발하였으며 부피 예측식으로 계산한 결과가 실험값의 편차 안에 있음을 확인하였다. 액상과 기상의 체적의 합을 실험값과 비교한 결과 최대 편차는 CO₂/PAG 혼합물은 5.05%, CO₂/POE 혼합물은 8.81%가 되어 개선이 필요하다.

후 기

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

참고 문헌

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. ASHRAE, 2002, 2002 ASHRAE Handbook-Refrigeration, American Society of Heating, Refrigerating, and Air-Conditioning Engineers, Inc., Atlanta, GA, Ch 7, pp. 7.1-7.6.
7. Lee, C. S., Lee, K. Y., You, H. Y., Kang, B. H. and Park, K. K., Experimental vapor-liquid equilibria for CO₂/oil systems in the range of compressor working pressure, Korea Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, pp. 213-219.
8. Young, W. C. and Budynas, R. G., 2002, Roark's Formulas for Stress and Strain, 7th Ed., McGraw-Hill, p. 683.
9. Linstrom, P. J. and Mallard, W. G. Eds., NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, 2005, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).