

〈技術論文〉

# 혼합냉매의 열역학적 물성치 추산에 관한 연구

김민수\* · 김동섭\* · 노승탁\*\* · 김육중\*\*\* · 윤재호\*\*\*

(1990년 5월 8일 접수)

## Studies on the Estimation of Thermodynamic Properties for the Non-Azeotropic Refrigerant Mixtures

M.S. Kim, T.S. Kim, S.T. Ro, W.J. Kim and J.H. Yoon

**Key Words :** Refrigerant Mixture(혼합냉매), Thermodynamic Property(열역학적 물성치), Equation of State(상태방정식), Vapor Liquid Equilibrium(기액 평형), Interaction Coefficient(상호작용 계수)

### Abstract

Estimations of the thermodynamic properties are made for the selected binary non-azeotropic refrigerant mixtures including R13B1/R114, R22/R114, R12/R114, R152a/R114, R13B1/R152a and R13B1/R12 using the Peng-Robinson equation of state and mixing rules. In this study, we find that the binary interaction coefficients for the above mixtures have an effect upon the vapor-liquid equilibria and the thermodynamic properties. As the binary interaction coefficient becomes larger, the deviation from the idealized model, say, Raoult's rule, is obvious. A correlation is proposed to relate the binary interaction coefficient to the difference between the dipole moments of each pure refrigerant. Vapor-liquid equilibria are also accurately estimated using the binary interaction coefficient. Pressure-enthalpy and temperature-entropy relations are plotted for a certain composition ratio of each refrigerant mixture. Results show that the estimating method in this study can be applied to the investigation of the thermodynamic properties for the binary non-azeotropic refrigerant mixtures.

### 기 호 설 명

- $a$  : 상태방정식에 관련된 계수
- $b$  : 상태방정식에 관련된 계수
- $c_i$  : 계수
- $f$  : 후가시티 (fugacity)
- $h$  : 엔탈피
- $k_{ij}$  : 상호작용 계수
- $m$  : 상태방정식에 관련된 계수

- $n$  : 상태방정식에 관련된 계수
- $P$  : 압력
- $R$  : 기체상수
- $s$  : 엔트로피
- $T$  : 온도
- $v$  : 비체적
- $x_i$  : 포화액의  $i$ 성분의 몰비
- $y_i$  : 포화증기의  $i$ 성분 몰비
- $Z$  : 압축성 계수

\* 정회원, 서울대학교 대학원

\*\* 정회원, 서울대학교 공과대학 기계공학과

\*\*\* 한국기계연구소

### 회람문자

- $a$  : 상태방정식에 관련된 계수

$\mu$  : 쌍극자 모멘트

#### 하첨자

$c$  : 임계값  
 $f$  : 포화액  
 $g$  : 포화증기  
 $i, j$  : 성분  
 $l$  : 액체상태  
 $o$  : 기준점  
 $v$  : 기체상태

## 1. 서 론

혼합냉매는 일반적으로 순수한 단일 성분의 냉매를 혼합한 것을 말하며 non-azeotropic 혼합냉매와 azeotropic 혼합냉매로 구분된다. 관심의 대상인 non-azeotropic 혼합냉매는 등압하에서 액상과 기상간에 액화 또는 기화가 일어날 때 온도가 변하는 특징이 있으며, 상변화하면서 기상 및 액상의 성분비도 변하게 된다. 이러한 혼합냉매(non-azeotropic refrigerant mixtures, NARMs)를 이용하는 열펌프 또는 냉동기에서는 응축, 증발 과정이 수반되는 열교환 과정에서 외부 열원과의 유한온도차를 줄일 수 있으므로 비가역 손실이 감소하게 되며 성능이 향상되는 이점이 있다<sup>(1)</sup>. 이러한 성능면에서의 장점 이외에도 냉난방 부하 변동에 따른 부하조절이 가능하다<sup>(2)</sup>.

혼합냉매를 사용하는 열펌프 또는 냉동기의 성능예측을 위해서는 열수송 매체의 열역학적 물성치를 정확하게 추산하는 것이 필요하며, 이러한 추산을 위해서는 신뢰성 있는 실험 자료와 물질의 상태 방정식이 필요하다. 단일 성분 물질의 상태량을 계산하는데에는 여러가지 형태의 상태 방정식이 이용되었으나<sup>(3,4)</sup>, 혼합냉매에 관한 연구에서는 비교적 단순한 형태의 Redlich-Kwong-Soave 상태방정식<sup>(5,6)</sup> 및 Peng-Robinson 상태 방정식<sup>(7,8)</sup> 등이 많이 사용되었다. 이러한 상태 방정식으로 혼합물의 물성치를 예측하는 데에는 혼합 법칙이 필요하며, 식의 형태가 복잡해질수록 혼합 법칙을 적용하는데 어려움이 있으므로, 간단한 형태의 비교적 정확한 상태 방정식이 이용되고 있다.

특히 최근에 들어서 부각되고 있는 오존층 파괴 문제와 더불어 CFC(chlorofluorocarbon)에 대한 관심이 집중되고 있으며, CFC의 사용을 규제하러

는 세계적인 움직임이 일고 있다. 혼합냉매에 대한 연구가 의미 있는 것은 진술한 바와 같이 사이클의 성능 향상, 부하 조절 등에서 얻을 수 있는 이점뿐만 아니라 CFC사용규제로 인해 사용이 제한되는 냉매의 대체품을 규제 대상에 들지 않는 다른 냉매의 적절한 혼합을 통하여 찾을 수 있기 때문이며, 오히려 더 좋은 성능을 낼 수 있는 혼합냉매도 찾아질 수 있는 가능성이 높기 때문이다<sup>(9)</sup>.

본 연구에서는 Peng-Robinson 상태 방정식을 기본으로 하여 먼저 단일 성분의 냉매에 대한 열역학적 물성치를 구한 뒤 그 정확도를 검증하고, 동일한 형태의 상태식과 적절한 혼합 법칙을 통해 혼합냉매의 기액 평형 상태와 냉동 및 열펌프 사이클 해석에 필요한 엔탈피와 엔트로피 등의 열역학적 물성치를 추산하고자 한다. 단일 성분의 냉매로서는 R13B1, R22, R12, R152a, R114를 택하였고, 혼합냉매로서는 앞의 단일성분 냉매를 혼합한 것 중에서 그 기초적인 실험 자료가 이미 알려진 R13B1/R114, R22/R114, R12/R114, R152a/R114, R13B1/R152a 및 R13B1/R12를 택하였다. 이는 추후 상이한 냉매를 단일식으로 나타낼 수 있는 대응상태의 원리를 사용한 열물성 계산의 기반이 될 수 있을 것이다.

## 2. 혼합냉매의 상태방정식 및 물성치 계산식

물질의 열역학적 상태를 기술하는 상태 방정식은 여러 가지 형태로 표시되나, 각각의 상태방정식마다 장단점이 있고, 국소적으로 적용이 타당하지 않은 부분이 존재하는 것이 상례이다. 응축액, 포화 영역 및 과열증기 영역에 걸쳐 열역학적 상태를 잘 나타내는 상태 방정식을 선정하기란 무척 어려운 일이다.

본 연구에서는 두 개의 매개 변수만 포함되었지만 물질의 열역학적 상태량을 비교적 잘 기술하는 방정식으로, 수정된 Peng-Robinson 상태 방정식을 채택하였다. 이 식을 선정한 이유는 특히 많은 계산항을 필요로 하는 혼합물의 경우에도 이용이 편리하기 때문이다. Peng-Robinson 상태 방정식은 다음과 같이 표시된다<sup>(7)</sup>.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (1)$$

$$a(T) = a_c(T_c) \cdot \alpha(T) \quad (2)$$

$$b(T) = b_c(T_c) \quad (3)$$

$$a_c(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}, \quad (4)$$

$$b_c(T_c) = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (5)$$

위의 상태방정식 (1)을 무차원화시켜 압축성 계수  $Z$ 로 표시하면 다음과 같은 3차방정식 형태가 된다.

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0, \quad (6)$$

여기서

$$Z = \frac{Pv}{RT}, \quad A = \frac{aP}{R^2 T^2}, \quad B = \frac{bP}{RT} \quad (7)$$

이다. 식 (6)의 해 중에서 가장 작은 값은 액체 상태의 압축성 계수  $Z_l$ 이고, 가장 큰 값은 기체 상태의 압축성 계수  $Z_v$ 이다.

상태 방정식의 두개의 변수  $a, b$ 에서,  $b$ 는 임계 값들의 함수로서 상수로 취급하며,  $a$ 는 온도의 함수로 표시한다. 본 연구에서는 Soave<sup>(10)</sup>가 Redlich-Kwong 상태방정식을 수정하였을 때의 방법을 이용하여 위 식에서의 계수  $a(T)$ 를 다음과 같은 형태로 표시하였다.

$$a(T) = 1 + \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \left(m + n \frac{T_c}{T}\right) \quad (8)$$

따라서 두 개의 매개변수  $m, n$ 을 결정하면 물질의 상태를 예측할 수 있게 된다. 물질마다 다르게 주어지는  $m, n$  값은 Soave의 단순화된 방법<sup>(10)</sup>을 이용하여 포화상태에서 액체와 기체의 후가시티(fugacity)가 같다는 조건을 맞추도록 온도별로  $a(T)$ 를 구한 뒤 포화압력의 편차가 최소가 되도록 최소오차 자승법에 의해 구할 수 있다. 본 연구에서 선정한 혼합냉매의 물성치를 예측하는데에는 이를 구성하는 단일 성분 물질의 상태를 나타내는데 필요한 계수  $m, n$ 의 값이 요구된다. 각각의 단일

성분 물질들에 대한 계수들을 구하여 Table 1에 나타내었다. 이때 필요한 포화상태에서의 포화온도와 포화압력 사이의 자료는 ASHRAE<sup>(11)</sup>의 증기압 관계를 이용하였다.

열역학적 관계식<sup>(12)</sup>을 이용하여 유도된 엔탈피, 엔트로피 계산식은 다음과 같이 표시되며, 계산에 필요한 물질의 이상기체 상태에서의 정압비열은 ASHRAE<sup>(11)</sup> 자료를 이용하였다.

$$h = h_o + \frac{1}{2\sqrt{2}b} \left[ a(T) - T \frac{da(T)}{dT} \right] \ln \frac{v - (2-1)b}{v + (2+1)b} + RT(Z-1) + \int c_p^g dT, \quad (9)$$

$$s = s_o + R \ln \frac{v-b}{RT} - \frac{1}{22b} \frac{da(T)}{dT} \ln \frac{v - (2-1)b}{v + (2+1)b} + \int \frac{c_p^g}{T} dT, \quad (10)$$

$$\frac{da(T)}{dT} = a_c(T_c) \left( -\frac{m}{T_c} - n \frac{T_c}{T^2} \right). \quad (11)$$

본 연구에서 선정한 단일 성분 냉매에 대하여, 추산한 물성치들의 정확도를 검증하기 위해 포화상태에서 포화액과 포화증기의 엔탈피 및 엔트로피를 ASHRAE 자료<sup>(11)</sup>와 비교하여 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 각각의 단일 성분 냉매에 대한 편차는 고온 영역 및 저온 영역으로 갈수록 커지며 실용적인 범위 내에서의 편차는 약 2% 이내라고 말할 수 있다. 특히 R13B1, R12, R114의 경우에는 고온 영역으로 갈수록, R22, R152a의 경우에는 저온 영역으로 갈수록 포화액의 열물성치의 편차가 심해지는 것을 알 수 있는데 이는 Peng-Robinson 상태 방정식이 액상영역에 대한 물성치를 기상 영역보다는 덜 정확하게 예측하기 때문이다. 이는 3차식 형태의 상태방정식을 사용할 때 야기되는 문제이며, 비슷한 형태의 Redlich-Kwong-Soave 상태 방정식은 더욱 편차가 크게 나타나는 것을 확인하였다.

앞에서 기술한 상태 방정식은 주로 단일 물질에 대한 상태량들의 관계를 나타내고 있으나, 본 연구의 경우와 같이 두 가지의 물질을 섞었을 때에도 적절한 혼합 법칙을 이용하여 혼합물의 상태를 기술하는 방정식으로 이용할 수 있다. 혼합물의 상태를 기술하는데 필요한 혼합 법칙은 다음과 같다<sup>(13)</sup>.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}, \quad (12)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}, \quad (13)$$

Table 1 Calculated values of  $m$  and  $n$  in equation (8) for several refrigerants

Refrigerant	$m$	$n$
R13B1	0.4380	0.1992
R22	0.4909	0.2212
R12	0.4666	0.1887
R152a	0.6990	0.1212
R114	0.5129	0.2424

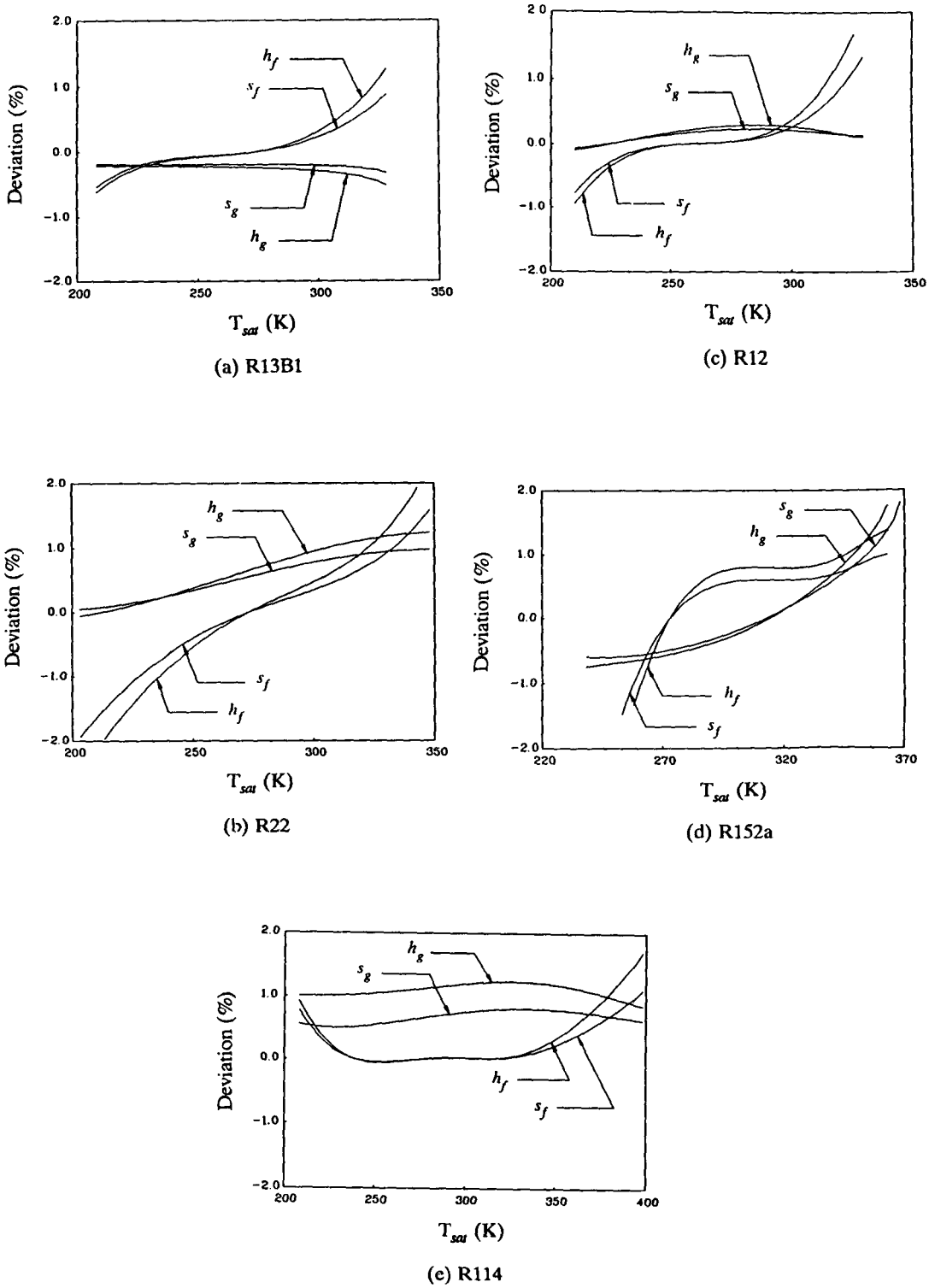


Fig. 1 Deviation of the estimated enthalpy and entropy values from ASHRAE data ((Estimated-ASHRAE)/ASHRAE)

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{a_i a_j}, \quad (14)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (15)$$

여기서  $k_{ij}$ 의 값은 온도, 압력 및 성분비에 무관한 상수로 취급한다<sup>(13)</sup>. 이러한 관계를 이용하였을 때 혼합물에 대한 엔탈피 및 엔트로피는 위의 식 (9), (10)의 계수  $a, b$ 를 식 (12), (13)로 대치하여 계산할 수 있다.

### 3. 혼합냉매의 기액 평형

순수 물질의 경우에 포화 상태에서 포화 압력과 포화 온도와의 관계가 열역학적 물성치로서 구해지는 것과 마찬가지로 순수 물질을 섞어서 만든 혼합물 특히, 두 가지의 물질을 섞은 2성분 혼합물 (binary mixture)의 경우에는 포화 상태에서 포화 온도와 포화 압력, 그리고 액상 및 기상에서 물비의 관계가 주어진다. 즉, 기액 평형 (VLE, vapor liquid equilibrium) 자료는 이론적으로 포화 상태에서 액체 상태의 후가시티와 기체 상태의 후가시티가 같다는 관계로부터 얻어질 수 있다<sup>(14)</sup>. 각 성분 에 대하여 기상과 액상의 후가시티가 같다는 구속 조건으로부터 상법칙 (phase rule)을 적용하여 반복 계산에 의하여 구한다. 후가시티 계산식과 이에 따른 구속조건을 표시하면 식 (16), (17)과 같다.

$$\ln \frac{f_i}{x_i P} = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \cdot \left( \frac{2\sum_j x_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left( \frac{Z + (\sqrt{2}+1)B}{Z - (\sqrt{2}-1)B} \right), \quad (16)$$

$$f_i^l = f_i^v, \quad f_j^l = f_j^v. \quad (17)$$

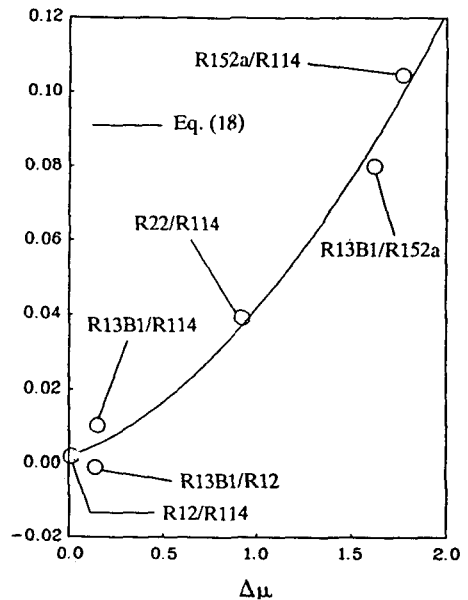
기액 평형 상태의 예측에 필요한 상호 작용 계수,  $k_{ij}$ 는 실험자료를 이용하여 구할 수 있으며, 실험에서 구한 압력과 계산으로 구한 압력과의 절대오차를 최소로 하여 계산한다. 계산에 필요한 실험 자료로서는 이미 발표된 실험 자료들을 이용하였으며, 본 연구에서 선정된 혼합물은 R13B1/R114<sup>(15)</sup>, R22/R114<sup>(16,17)</sup>, R12/R114<sup>(1)</sup>, R152a/R114<sup>(18)</sup>, R13B1/R12<sup>(19)</sup>, R13B1/R152a<sup>(6)</sup> 등이다. 상호작용계수가 물질의 조합에 따라 달라지며, 이에 영향을 주는 인자 중의 하나로 쌍극자 모멘트를 고려할 수 있으므로, 구한  $k_{ij}$  값 및 혼합냉매를 이루는 단일 성분 냉매들의 쌍극자 모멘트 차이를

**Table 2** Calculated values of binary interaction coefficient,  $k_{ij}$  for the selected refrigerant mixtures

Mixture	$k_{ij}$	$ \Delta\mu $
R13B1/R114	0.0104	0.15
R22/R114	0.0393	0.92
R12/R114	0.0020	0.01
R152a/R114	0.1047	1.77
R13B1/R152a	0.0802	1.62
R13B1/R12	-0.0009	0.14

Table 2에 나타내었다.

여러가지 혼합냉매의 상호 작용 계수  $k_{ij}$ 를 고찰한 결과  $k_{ij}$ 는 두 단일물질 사이의 쌍극자 모멘트 차이에 비례하는 값을 갖는 것을 알 수 있다. 즉, 쌍극자 모멘트의 차이가 큰 냉매를 혼합하였을 때의 상호 작용 계수는 크게 나타났으며 쌍극자 모멘트의 차이가 가장 큰 R152a/R114의 경우의  $k_{ij}$ 의 값이 가장 크게 나타났다. 따라서 상호작용계수는 물질간의 고유 성질의 차이로부터 그 정도를 짐작할 수 있으며, 혼합냉매의 물성치 추산시 고유성질의 차이가 클수록 상호작용계수가 커진다고 볼 수 있다. 쌍극자 모멘트의 차이와 상호작용 계수의 관계를 Fig. 2에 나타냈으며 Fig. 2에서의 곡선은



**Fig. 2** Relation between  $\Delta\mu$  and  $k_{ij}$  ( $\Delta\mu$ : difference between dipole moments (Debye),  $k_{ij}$ : Binary interaction coefficient)

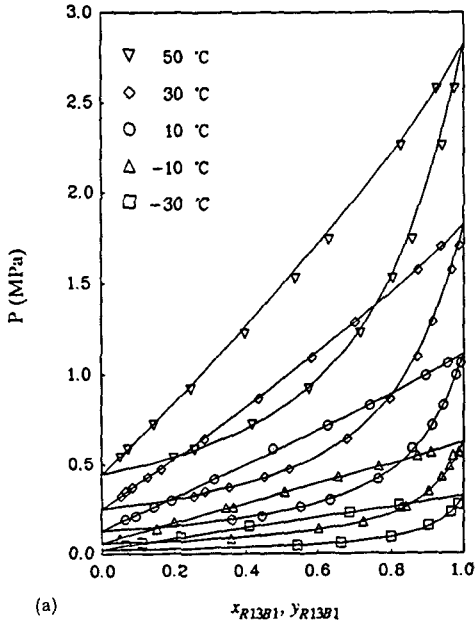
다음식으로 표시한 것이다.

$$k_{ij} = c_1(\Delta\mu)^2 + c_2|\Delta\mu| + c_3, \quad (18)$$

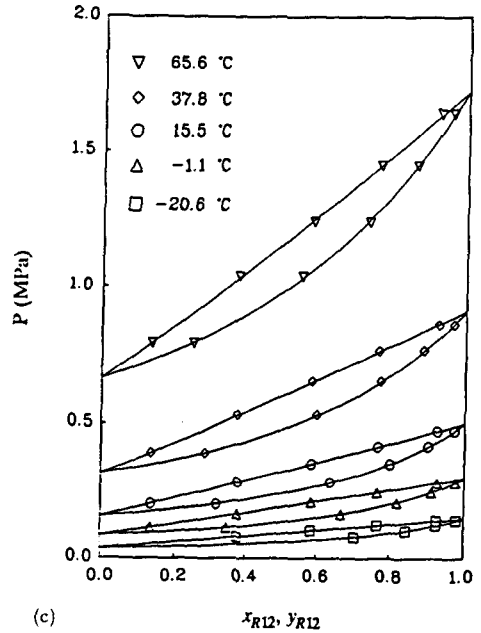
$$\begin{aligned} c_1 &= 0.0197931, \quad c_2 = 0.0204207, \\ c_3 &= 0.0016696. \end{aligned} \quad (19)$$

기액 평형 상태에서의 온도, 압력 그리고 액상 및 기상에서의 몰비의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 실험값들과 비교적 잘 일치하고 있으며, 그 경

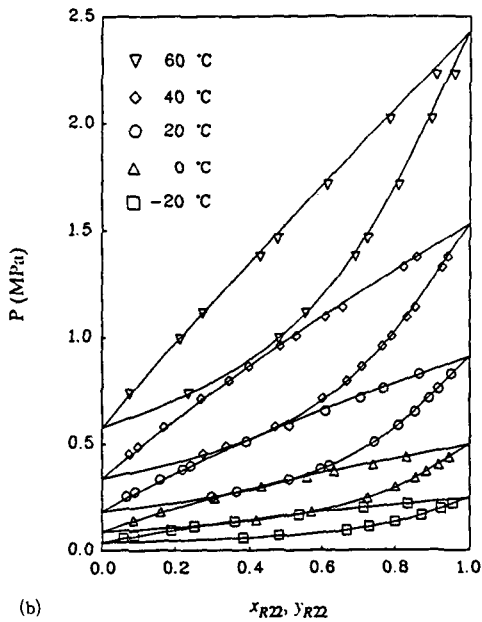
향도 잘 맞음을 알 수 있다. 상태 방정식이 간단한 형태로 되어 있음에도 불구하고 정확하게 노점 (dew point)과 비점 (bubble point)을 예측하고 있다고 말할 수 있다. 기액 평형 상태에서 이상화된 가정에 의한 Raoult의 법칙과 본 연구에서 구한  $k_{ij}$ 값을 적용했을 때의 결과 및  $k_{ij}$ 값을 0으로 하였을 때의 결과를 Fig. 4에 나타내었다.  $k_{ij}$ 가 0인 경우는 Raoult의 법칙과 거의 비슷한 결과를 보여주



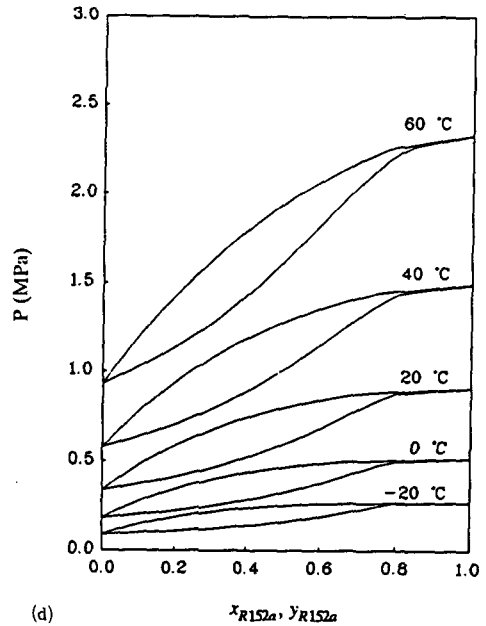
(a)



(c)



(b)



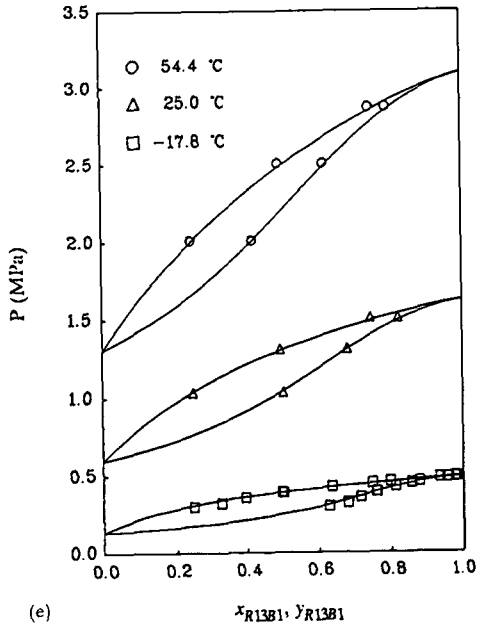
(d)

며  $k_{ij}$  값이 커질수록 Raoult의 법칙에서 예측한 값과 큰 차이를 보이는 것을 알 수 있다. 특히 큰  $k_{ij}$  값을 가지는 R152a/R114, R13B1/R152a의 경우

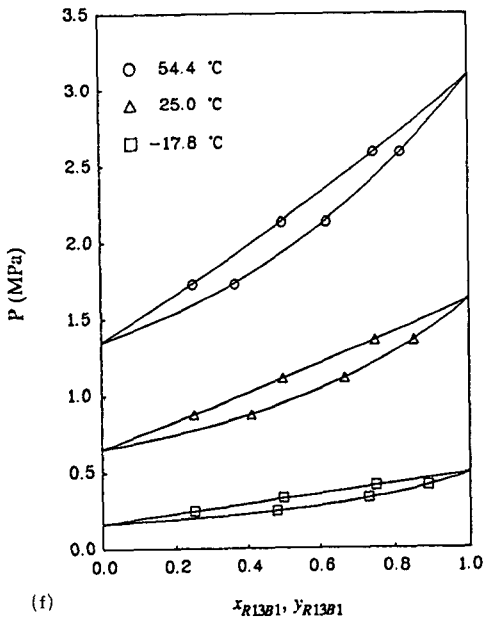
는 그 이탈 정도가 크며, R22/R114의 경우도 무시하지 못할 정도의 편차를 보였다. 일반적으로 자료가 없거나 충분하지 못한 혼합물의 경우  $k_{ij}$  값을 선정할 때에는 식 (18)을 이용하여 두 물질의 쌍극자 모멘트의 차이에서 유추할 수 있을 것이다.

#### 4. 혼합냉매의 물성치

상태 방정식과 적절한 혼합 법칙을 이용하여 구한 기액 평형 상태는 비교적 정확하게 그 값이 재현된다. 혼합법칙을 적용하는데 필요한 상호작용계수  $k_{ij}$ 를 혼합냉매의 기액 평형 상태로부터 구하고, 식 (9), (10)을 이용하여 혼합냉매에 관한 열역학적 물성치로서 엔탈피와 엔트로피의 값을 계산

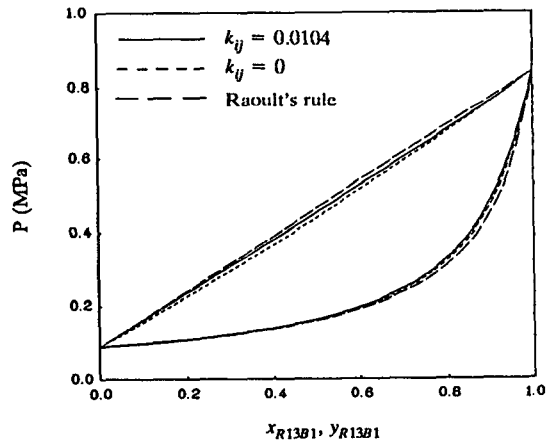


(e)

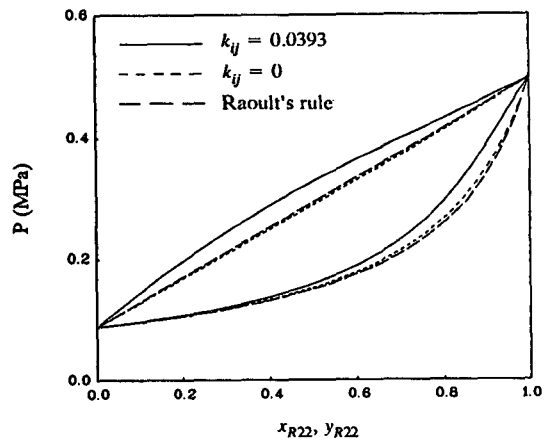


(f)

(a) R13B/R114<sup>(15)</sup> (b) R22/R114<sup>(16,17)</sup>  
 (c) R12/R114<sup>(1)</sup> (d) R152a/R114<sup>(18)</sup>  
 (e) R13B1/R152a<sup>(9)</sup> (f) R13B1/R12<sup>(19)</sup>

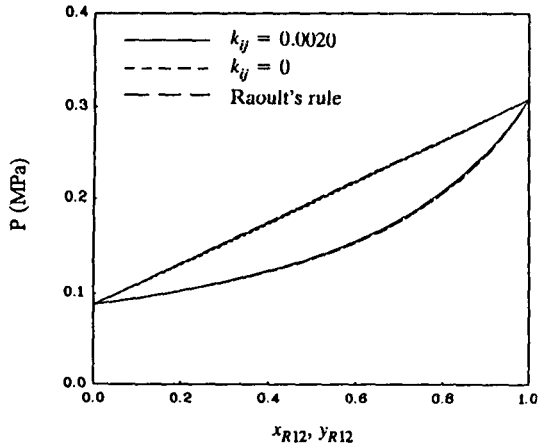


(a) R13B1/R114

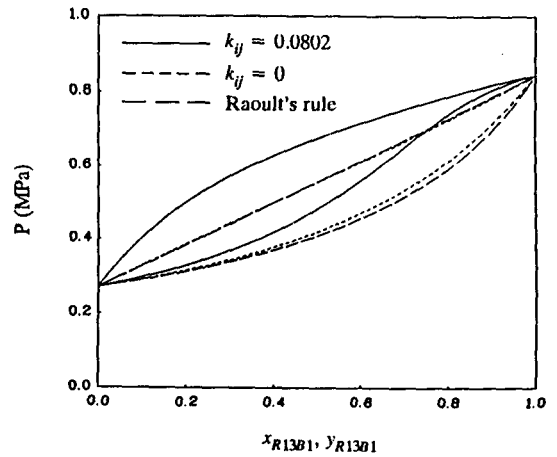


(b) R22/R114

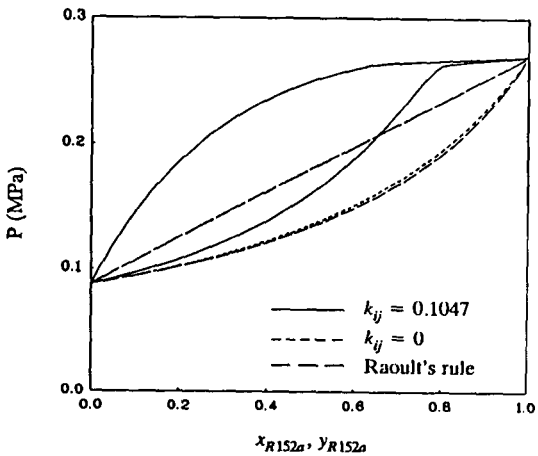
**Fig. 3** Vapor-liquid equilibria for the nonazeotropic refrigerant mixtures (Marks represent experimental data. Data sources are as follows)



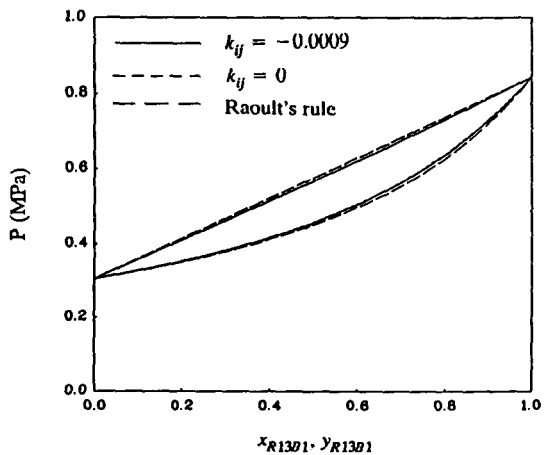
(c) R12/R114



(e) R13B1/R152a



(d) R152a/R114



(f) R13B1/R12

Fig. 4 Comparison of vapor-liquid equilibria with Raoult's rule

하였다. 기준점으로는 온도가 0°C일 때 비점 (bubble point)에서의 엔탈피 값을 200kJ/kg, 엔트로피 값을 1.0kJ/kgK로 설정하였다. 이러한 기준점을 바탕으로 본 연구에서 선정한 혼합냉매로서 R13B1/R114의 경우를 Fig. 5에, R22/R114의 경우를 Fig. 6에, R12/R114의 경우를 Fig. 7에, R152 a/R114의 경우를 Fig. 8에, 그리고 R13B1/R12와 R13B1/R152a의 경우를 각각 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 5~10에 표시한 P-h 및 T-s선도는 두 단일 성분 냉매의 혼합비에 따라 각각 다르게 구성되므로 모든 성분비에 대한 P-h 및 T-s선도를 그리는 것은 불가능하다. 본 연구에서는 편의상 두 물질을 중량비로 50%씩 섞은 혼합물에 대한

선도를 보였다. 다른 성분비에 대한 계산은 전술한 식(9)~(17)을 사용하여 수행할 수 있다. 모든 혼합냉매에 대하여 기액 평형 상태에서 등온선을 따른 압력은 일정하지 않고 엔탈피가 증가함에 따라 감소하며, 등압선을 따른 온도도 일정하지 않으며 엔트로피가 증가함에 따라 상승하는 것을 알 수 있다. 이는 앞에서 제기한 혼합냉매의 특징이며 물질에 따라 그 정도는 많은 차이가 남을 수 있다.

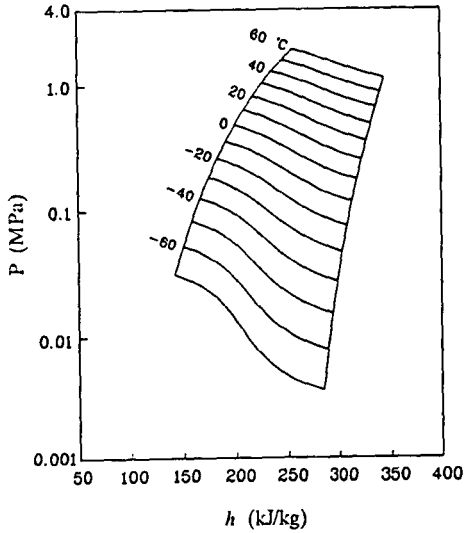
### 5. 토론 및 제언

물질의 상태 방정식으로 사용한 Peng-Robinson (PR) 상태 방정식은 Redlich-Kwong(RK) 방정식

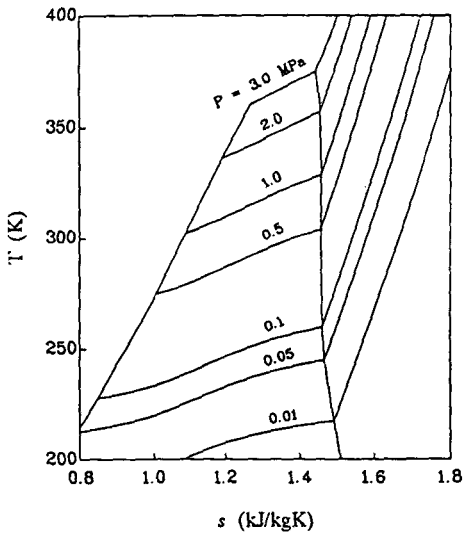


을 수정한 형태로서 Redlich-Kwong-Soave(RKS) 상태 방정식과 더불어 혼합냉매의 물성치 연구에 널리 사용되고 있다. RKS 방정식과 PR 방정식은 과열 증기 영역 및 포화증기 부분의 물성치를 비교적 잘 예측하나 포화액 근처의 물성치는 RKS 방정식 보다는 PR 방정식이 잘 예측함을 알 수 있기 때문에 본 연구에서는 PR 방정식을 이용하여 혼합

냉매의 물성치를 계산하였다. 다만 PR 방정식의 계수  $a$ 는 RKS 방정식을 구하면서 Soave가 제안한 방법을 이용하였다. 여기서  $m, n$ 의 값은 포화상태에서 포화액과 포화증기의 후가시타가 같다는 조건을 만족시키도록 결정하였으며 이 값은 이용한 실험자료에 의존하여 조금씩 차이가 있으리라 생각된다. 3차 방정식 형태로 주어지는 상태 방정식은

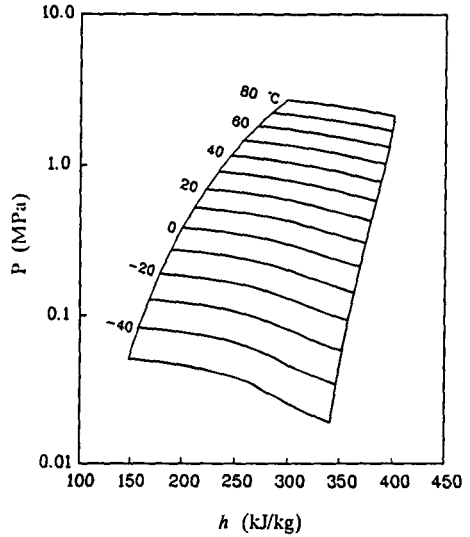


(a) P-h diagram

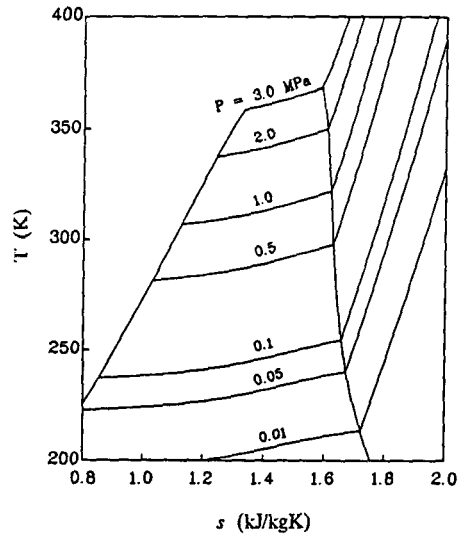


(b) T-s diagram

Fig. 5 Pressure-enthalpy and temperature-entropy diagram for the refrigerant mixture R13B1/R114(weight percent 50/50)

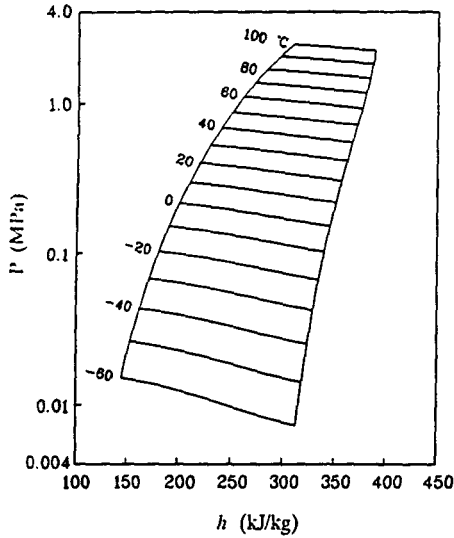


(a) P-h diagram

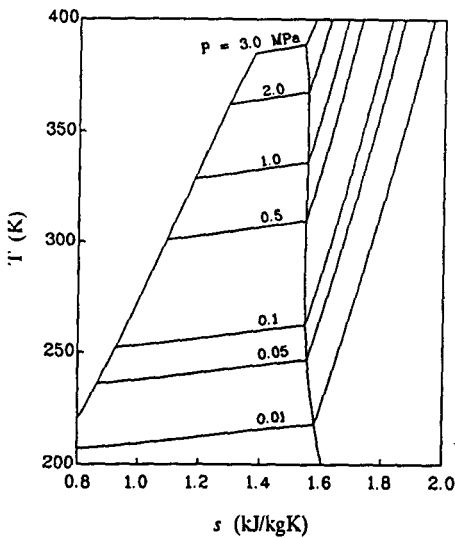


(b) T-s diagram

Fig. 6 Pressure-enthalpy and temperature-entropy diagram for the refrigerant mixture R22/R114 (weight percent 50/50)



(a) P-h diagram

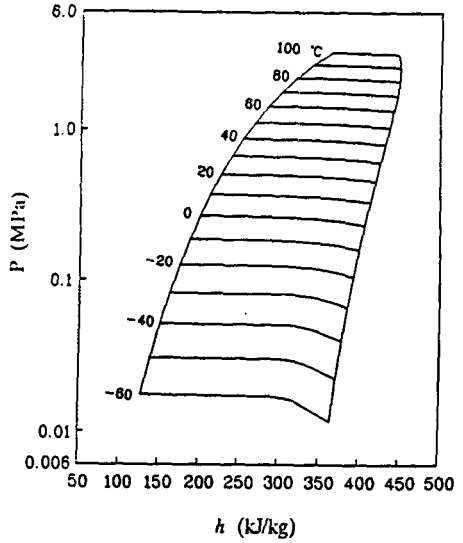


(b) T-s diagram

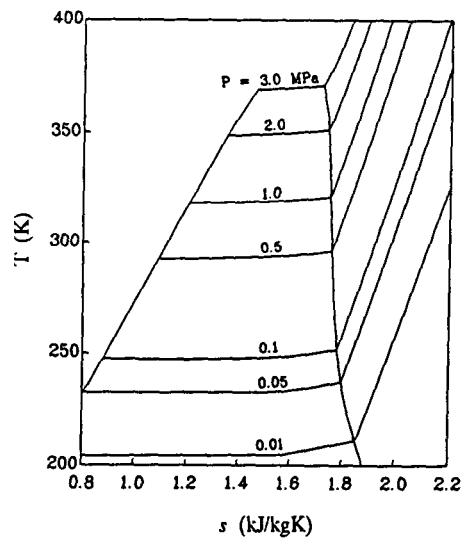
Fig. 7 Pressure-enthalpy and temperature-entropy diagram for the refrigerant mixture R12/R114 (weight percent 50/50)

액상 영역에서의 상태를 예측하는데 문제점 및 어려움이 있으므로 액상 영역의 상태를 잘 기술하는 간단한 형태의 방정식이 요구된다.

혼합물을 구성할 때 분자간의 상호작용을 나타내는 계수인  $k_{ij}$ 의 값은 비점(bubble point)에서의 측정압력과 계산압력의 편차를 최소화하는 값으로 결정하였으나, 최소화하는 대상의 변화에 따라 그 값



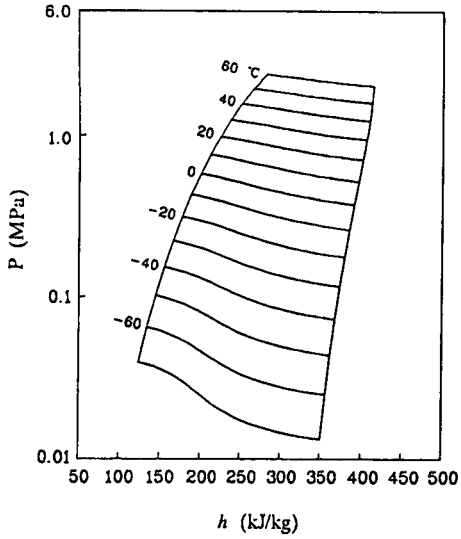
(a) P-h diagram



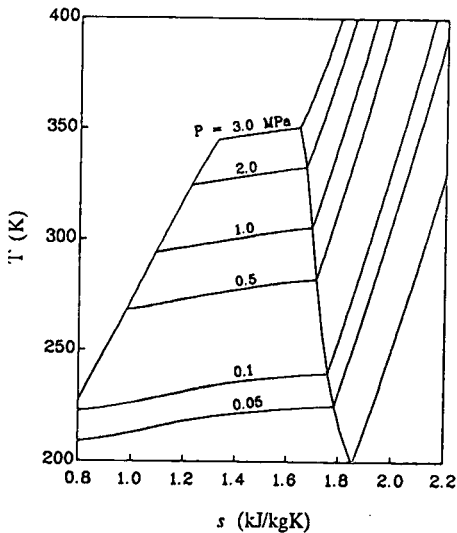
(b) T-s diagram

Fig. 8 Pressure-enthalpy and temperature-entropy diagram for the refrigerant mixture R152a/R114 (weight percent 50/50)

이 다소 차이가 난다. 대부분의 연구에서 상호 작용 계수  $k_{ij}$ 의 값을 온도, 압력 및 성분비에 무관한 상수로 취급하나, 온도 변화에 따른 영향을 고려하는 것도 정확한 물성치 추산에 도움이 되리라 본다. 포화상태에서의 상태 및 물성치를 규정짓기 위해서는 기액 평형 자료들이 주어져야 하고 실험에 의한 충분한 자료가 요구된다. 또한 혼합냉매의

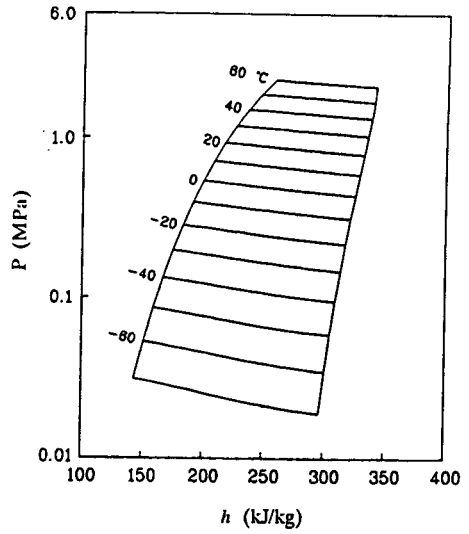


(a) P-h diagram

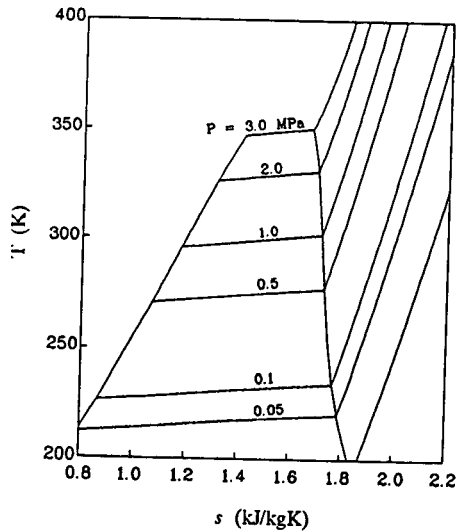


(b) T-s diagram

Fig. 9 Pressure-enthalpy and temperature-entropy diagram for the refrigerant mixture R13B1/R152a (weight percent 50/50)



(a) P-h diagram



(b) T-s diagram

Fig. 10 Pressure-enthalpy and temperature-entropy diagram for the refrigerant mixture R13B1/R12 (weight percent 50/50)

열역학적 물성치 추산에 있어서 그 값을 비교할 수 있는 실험자료들도 필요하다.

### 6. 결론

두 가지의 단일 성분 냉매를 혼합하여 구성된 혼

합냉매의 열역학적 물성치를 추산하기 위하여 Peng-Robinson 상태 방정식을 택하고 적절한 혼합 법칙을 이용하여 R13B1/R114, R22/R114, R12/R114, R152a/R114, R13B1/R152a 및 R13B1/R12에 대한 열역학적 물성치를 추산하였다.

혼합냉매에 있어서 두 물질 사이의 상호 작용 계

수  $k_{ij}$ 가 물성치에 미치는 영향은 크며 이 값이 클수록 이상용액 가정으로부터의 이탈이 심해지는 것을 알 수 있다. 여러가지 혼합냉매의 상호 작용계수를 고찰하여 두 물질의 쌍극자 모멘트 차이로부터  $k_{ij}$ 값을 유추하는 관계식을 제시하였다. 또한 상호 작용 계수를 이용하여 혼합냉매에 대한 기액 평형 상태를 비교적 정확하게 예측하였다.

각각의 혼합냉매에 대하여 여러가지 성분비에 대한 압력-엔탈피 관계 및 온도-엔트로피 관계를 도출하였고, 본 연구에서의 추산 방법을 이용하면 혼합냉매에 대한 열역학적 물성치를 비교적 정확하게 추산할 수 있음을 보였다.

### 참 고 문 헌

- (1) Kruse, H., Küver, M., Quast, U., Schroeder, M., and Upmeier, B., 1985, "Theoretical and Experimental Investigations of Advantageous Refrigerant Mixture Applications", ASHRAE Technical Data Bulletin, Advances in Nonazeotropic Mixture Refrigerants for Heat Pumps, pp. 96~131.
- (2) Vineyard, E.A. and Sand, J.R., 1988, "Evaluation of Nonazeotropic Refrigerant Mixtures for Capacity Modulation", DOE/ORNL Heat Pump Conference Proceedings, April, pp. 47~54.
- (3) Benedict, M., Webb, G.B. and Rubin, L.C., 1940, "An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures", J. Chem. Phys., Vol. 8, pp. 334~345.
- (4) Martin, J.J. and Hou, Y., 1955, "Development of an Equation of State for Gases", A.I.Ch.E. Journal, Vol. 1, pp. 142~151.
- (5) Soave, G., 1972, "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State", Chem. Eng. Sci., Vol. 27, pp. 1197~1203.
- (6) Connon, H.A. and Drew, D.W., 1983, "Estimation and Application of Thermodynamic Properties for a Non-azeotropic Refrigerant Mixture", Int. J. Refrig., Vol. 6, pp. 203~208.
- (7) Peng, D.Y. and Robinson, D.B., 1976, "A New Two-Constant Equation of State", Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 15, pp. 59~64.
- (8) Meskel-Lesavre, M., Richon, D. and Renon, H., 1982, "Bubble Pressures and Saturated Liquid Molar Volumes of Trichlorofluoromethane-Chlorodifluoromethane Mixtures. Representation of Refrigerant-Mixtures Vapor-Liquid Equilibrium Data by a Modified Form of Peng-Robinson Equation of State", Fluid Phase Equilibria, Vol. 8, pp. 37~53.
- (9) McLinden, M.O. and Didion, D.A., 1987, "CFCs: Quest for Alternatives", ASHRAE J., Vol. 29, No. 12, pp. 32~42.
- (10) Soave, G., 1980, "Rigorous and Simplified Procedures for Determining the Pure-Component Parameters in the Redlich-Kwong Equation of State", Chem. Eng. Sci., Vol. 35, pp. 1725~1729.
- (11) Stewart, R. B., Jacobsen, R. T. and Renoncello, S. G., 1986, ASHRAE Thermodynamic Properties of Refrigerants, ASHRAE.
- (12) 노승탁, 1987, 최신 공업열역학, 문운당, 제9장.
- (13) Asselineau, L., Bogdanic, G. and Vidal, J., 1978, "Calculation of Thermodynamic Properties and Vapor-Liquid Equilibria of Refrigerants", Chem. Eng. Sci., Vol. 33, pp. 1269~1276.
- (14) Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N. and Azevedo, E.G., 1986, Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, 2nd ed., Prentice-Hall, Chap. 2.
- (15) Küver, M. and Kruse, H., 1986, "The Application of Refrigerant Mixtures in Two Temperature Refrigerators", I.I.F.-I.I.R.-Commissions B1, B2, E1, E2, Purdue, U.S.A., pp. 47~53.
- (16) Kruse, H., Gerdsmeyer, K. -D., Küver, M. and Amemann, M., 1989, "Measurement and Calculations of Thermodynamic Data for the Binary Refrigerant Mixture R22/R114", Int. J. Refrig., Vol. 12, pp. 62~70.
- (17) Gallagher, J.S., McLinden, M.O. and Morrison, G., 1988, "Thermodynamic Diagrams for Refrigerant Mixtures", ASHRAE Trans., Vol. 94, Part 2, pp. 2119~2136.
- (18) Yada, N., Uematsu, M. and Watanabe, K., 1988, Trans. JAR, Vol. 5, pp. 107~116 (in Japanese).
- (19) Wright, E.G., 1985, "Prediction of Refrigerant Ternary Mixture Properties Using the Redlich-Kwong-Soave Equation of State", ASHRAE Technical Data Bulletin, Advances in Nonazeotropic Mixture Refrigerants for Heat Pumps, pp. 37~51.