

냉매에 대한 새로운 유형의 포화증기밀도 상관식

A new type of saturated vapor density correlation for refrigerants

박 경 근*
K. K. Park

Key words : Correlation(상관식), Saturated vapor density(포화증기밀도), Refrigerant(냉매)

Abstract

The saturated vapor density correlation proposed here relates logarithmic density to the inverse of temperature. Its performance is examined correlating the data listed in the ASHTAE tables for 40 refrigerants. The correlation equation is valid over the entire range where data point exist and gives better results than a conventional equation with the same number of adjustable coefficients. Number of terms in the equation is a variable so that great flexibility can be given to the representation of data.

기 호 설 명	그리스문자
a : 식(3)의 계수	DEV : 편차, %
B : 제 2 비리얼 계수	MAX : 최대편차, %
c : 밀도 상관식의 계수	RMS : 제곱근 제곱평균 편차, %
k : Boltzmann 상수	
M : 데이터 점의 계수	θ : $1-T_r$
N : 항수	ρ : 밀도, kg/m^3
P : 포화압력	τ : $1/T_r-1$
R : 기체상수	ϕ : 분자간 포텐셜 함수
r : 두 분자의 질량중심 거리	
T : 포화온도, K	상첨자
v : 비체적, m^3/kg	
N_o : Avogadro 수	k : 밀도상관식의 지수
AAD : 평균절대편차, %	
$BIAS$: 바이어스, %	하첨자
* 정회원, 국민대학교 기계공학과	c : 임계점

- g : 포화증기
- i : 데이터점의 번호 또는 항 번호
- r : 환산상대
- cal : 계산값
- min : 최소값
- sat : 포화상대
- tbl : 상태량 표의 값

1. 서 론

냉매의 포화증기밀도는 압력-비체적-온도 면에서 포화곡선 위의 한 점으로 지정된다. 이는 응축이 시작되기 바로 직전의 상태를 나타낸다. 냉매의 포화증기밀도는 냉동사이클의 해석에 있어서 필수적으로 파악해야 할 열역학적 상태량이다. 포화증기밀도는 Clapeyron식을 이용하여 증발엔탈피를 구할 때에 필요하며, 응축열전달의 예측을 위해 사용되는 상관식에는 포화증기밀도가 포함되어 있으므로 포화증기밀도의 정확한 계산은 열전달 계수의 산출에도 영향을 미치게 된다. 실험으로 직접 측정되는 포화액체밀도와는 달리 포화증기밀도는 압력-비체적-온도 실험데이터에 근거하여 만들어진 상태방정식을 이용하고 포화조건을 찾아 간접적으로 그 값을 결정하는 것이 일반적이며 일관성이 있다. 그러나 그 과정이 복잡하므로 별도의 보조 상관식을 이용하여 주어진 온도에서의 밀도값을 계산하는 것이 오히려 유용한 경우가 많다.

Guggenheim⁽¹⁾은 포화증기밀도를 온도의 함수로 나타내었으나 그 상관식은 너무 단순하여 낮은 온도에서는 사용할 수 없었다. Thodos 등^(2,3)은 포화증기밀도 대신에 포화증기의 압축성인자를 포화압력의 함수로 표현하였으며, Thompson과 Sullivan⁽⁴⁾은 포화증기의 비체적을 포화압력으로 표현하였다. 이들의 연구는 포화증기밀도의 거동을 일반화한 것이므로 개개의 물질에 적용하기는 어려우며 압력보다는 온도가 포화상태에 관한 독립변수로 선호되므로 큰 주목을 받지 못하였다. 한편 낮은 온도에서 포화증기는 이상기체에 가깝게 거동하므로 비리얼 계수를 이용하여 포화증기의 비체적을 구한 예⁽⁵⁾도 있으며, 그러한 특성을 변형하여 포화증기의 압축성인자를 포화압력과 특정한 온도함수의 곱으

로 표현한 예로는 McLinden 등^(6,7)이 R-152a와 R-123에 적용한 것을 들 수 있다. 이와 같은 유형의 상관식은 충분히 정확하나 너무 복잡한 것이 단점이며, 2개의 독립변수(포화압력과 포화온도)를 쓰는 것보다는 포화온도 하나만을 독립변수로 쓰는 것이 선호되므로 효과적이지 않다. 다른 유형의 상관식으로 포화증기밀도의 로그값을 온도의 역곱수 형태로 나타내는 상관식도 자주 쓰이고 있다. Saul과 Wagner⁽⁸⁾는 물에, Tillner-Roth와 Baehr⁽⁹⁾는 R-134a에 그와 같은 상관식을 적용하였으며, Platzler 등⁽¹⁰⁾도 유사한 상관식을 냉매에 대하여 제시하였다. 이런 유형의 상관식에는 항이 5~6개가 있어서 포화압력이나 포화액체밀도의 경우 보통 3~4항 상관식으로 충분히 데이터를 나타내는 것에 비하면 항수가 많은 편이다.

본 연구에서는 독립변수로 온도의 역수를 사용하는 새로운 유형의 포화증기밀도 상관식을 제시하고자 하며, 비교적 신뢰도가 높다고 생각되는 미국공조학회(ASHRAE)의 상태량 표에 나와있는 데이터를 사용하여 상관식의 성능을 확인하고자 한다.

2. 독립변수의 선택

비교적 낮은 온도에서 포화증기는 이상기체에 가까운 거동을 하며 이 때 포화증기밀도 ρ_g 는 근사적으로 다음과 같이 표현된다.

$$\rho_g \approx \frac{1}{T} \frac{P_{sat}}{R(1 + B'P_{sat})} \tag{1}$$

여기서 T 는 온도, R 은 기체상수이고, P_{sat} 는 포화압력이며, $B' = B/RT$ 이다. B 는 제 2 비리얼 계수로 다음과 같이 분자간 포텐셜 함수(Intermolecular potential function), ϕ 를 이용하여 적분으로 표현된다.

$$B(T) = 2\pi N_o \int_0^\infty [1 - \exp(-\phi/kT)] r^2 dr \tag{2}$$

여기서 N_o 는 Avogadro수, k 는 Boltzman 상수, r 은 두 분자의 질량중심 거리이다. 식(2)로 얻어지는 제 2 비리얼 계수는 피적분 함수의 형태로 보

아 온도의 역수로 표현하는 것이 바람직 하다. 한편 포화압력을 나타내는 가장 간단한 Clapeyron 식은 다음과 같다.

$$\ln \frac{P_{sat}}{P_c} = -a \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \quad (3)$$

여기서 a 는 상수계수이고 $T_r = T/T_c$ 는 환산온도이며 T_c 는 임계온도이다. 식(3)에 위하면 포화압력도 역시 온도의 역수로 표현된다. 이상의 논의에서와 같이 식 (1)의 우변은 전부 온도의 역수로 표현된다. 이를 고려하여 본 연구에서는 “온도의 역수”를 포화증기밀도 상관식의 독립변수로 선택한다.

3. 새로운 상관식의 제시

포화증기밀도는 온도에 따라 크게 변화한다. 따라서 밀도보다는 밀도의 로그함수를 상관식의 종속변수로 택하는 것이 효과적이다. 앞 절에서와 같이 본 연구에서 제시하는 독립변수는 온도의 역수이므로 포화증기밀도와 온도의 관계를 $\ln(\rho_g/\rho_c) = G(1/T_r)$ 로 한다. 여기서 ρ_c 는 임계비체적이다.

높은 온도 영역인 임계점 근방($T_r \approx 1$)에서는 근사적으로 다음의 관계가 성립한다.⁽¹⁾

$$\rho_g/\rho_c \approx 1 + c_1(1 - T_r)^{1/3} \quad (4)$$

여기서 c_1 은 음수이다. 또한 임계점 근방에서는

$$\begin{aligned} 1 - T_r &= (1 - T_r)/1 \approx (1 - T_r)/T_r \\ &= 1/T_r - 1 \end{aligned} \quad (5)$$

도 성립하므로

$$\ln(\rho_g/\rho_c) \approx c_1(1 - T_r)^{1/3} \approx c_1(1/T_r - 1)^{1/3} \quad (6)$$

이 된다.

이와 같은 임계점 근방에서의 거동을 고려하면 포화증기밀도와 온도의 관계를 $\ln(\rho_g/\rho_c) = G[(1/T_r - 1)^{1/3}]$ 으로 할 수 있을 것이다. 이제 함수 G 를 Hou와 Martin⁽¹¹⁾이 R-23에 대한 포화액체밀도를 표현하기 위해 사용했던 방식과 마찬가지로 멱급수 형태로 전개하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \ln(\rho_g/\rho_c) &= \sum_{i=1}^3 c_i \tau^{i/3} = c_1 \tau^{1/3} + c_2 \tau^{2/3} \\ &+ c_3 \tau + \dots \end{aligned} \quad (7)$$

여기서 $\tau = 1/T_r - 1$ 이고 c_i 는 계수이다($i=1,2,3, \dots$). 이 식 (7)에는 무수히 많은 항이 있으므로 그들 중 일부만으로 식을 구성하면 다음과 같은 새로운 유형의 상관식을 얻을 수 있다.

$$\ln(\rho_g/\rho_c) = \sum_{i=1}^N c_i \tau^{k_i} \quad (8)$$

여기서 N 은 항수이고 k_i 는 각 해당 항의 지수이다. 식(8)은 임계점 근방에서 포화증기밀도의 거동에 대한 근사 관계식 (6)을 포함하는 표현식이다. 첫 항의 지수 k_1 은 실제로는 0.3과 0.4 사이에 있으나 $k_1=1/3$ 로 하여도 무방하며 공조 냉동과 관련된 응용상의 차이는 실질적으로 거의 없다. 각 항의 지수 k_i 는 식 (7)과는 달리 일정한 차이(1/3)로 증가하지 않는다. 그 이유는 식 (8)이 최선의 결과를 나타내도록 항들을 취사 선택하기 때문이다. 우변 항의 개수 N 은 실험 데이터의 정확도, 적용온도 범위 등에 따라서 적절히 제한할 수 있다. 항 수가 많다고하여 반드시 그 상관식의 성능이 우수하지는 않다.

식 (8)은 현재 자주 쓰이고 있는 다음과 같은 유형의 상관식⁽⁸⁻¹⁰⁾과 비슷한 형태이다.

$$\ln(\rho_g/\rho_c) = \sum_{i=1}^N c_i \theta^{k_i} \quad (9)$$

여기서 $\theta = 1 - T_r$ 이다. 식 (8)과 식 (9)의 근본적인 차이점은 취한 독립변수가 서로 다른 것이다. Fig.1과 Fig.2를 비교하면 R-600a에 대한 $\ln(\rho_g/\rho_c)$ 의 거동이 독립변수에 따라 다른 형태로 나타나므로 식 (8)과 식 (9)의 성능이 서로 다를 것이라는 것을 예상할 수 있다. 온도의 역수를 독립변수로 하는 Fig. 2의 경우에 곡선의 기울기가 상대적으로 완만하게 변화하는 편이다.

4. 상관식의 성능비교

본 연구에서는 포화증기밀도를 온도만이 함수로 나타내면서 독립변수가 서로 다른 두 상관식 즉 식 (8)과 식 (9)를 비교하였다. 포화증기밀도는 실험

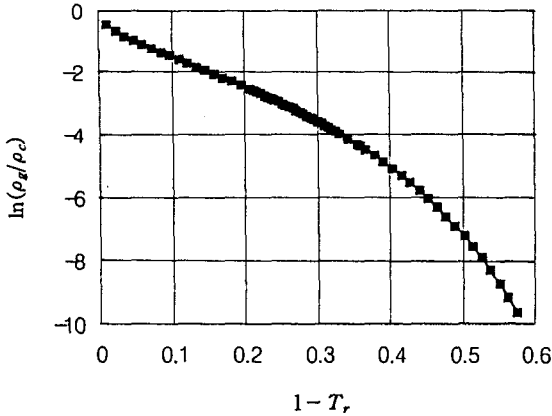


Fig.1 Plot of $\ln(\rho_g/\rho_c)$ vs. $1 - T_r$

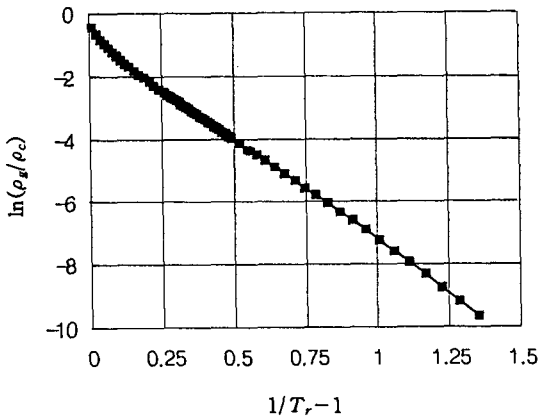


Fig.2 Plot of $\ln(\rho_g/\rho_c)$ vs. $1/T_r - 1$

로는 거의 측정되고 있지않으므로 ASHRAE 상태량 표^(12,13)에 나와있는 40개 냉매에 대한 데이터를 이용하여 상관식의 성능을 파악하였다. Table 1에는 상관식을 결정하는데 필요한 특성치^(12,13)들이 나타나 있다. T_{min} 은 데이터점의 최저 온도값이다. 상관식들을 공평하게 비교하기 위해 첫항의 지수를 1/3로 고정하고 각 상관식의 항수를 3에서 5까지 동일하게 변화시키면서 식 (8)과 식 (9)의 성능을 각각 파악하였다.

각 상관식의 지수는 최적화 절차를 거쳐 확정하였다. 최적화 절차는 항수가 4인 경우를 예로 들어 설명하기로 한다. 항수가 4일 때 식 (8)과 식 (9)는 각각 다음과 같이 표현된다.

Table 1 Critical properties and minimum temperatures for equation (10)

Subst.	$T_c(K)$	$T_{min}(K)$	$\rho_c(kg/m^3)$
R-11	471.11	162.68	554.0
R-12	384.93	183.15	564.6
R-13	302.00	173.15	577.8
R-22	369.29	143.15	523.8
R-23	299.07	173.15	525.0
R-32	351.56	215.15	419.7
R-113	487.55	243.15	570.0
R-114	419.03	193.15	557.0
R-123	456.83	233.15	550.0
R-124	395.62	213.15	553.8
R-125	339.19	203.15	571.2
R-134a	374.18	169.85	513.3
R-142b	410.25	223.15	435.35
R-152a	386.41	154.56	368.0
R-404a	345.65	180.08	574.0
R-407c	359.23	198.20	506.0
R-410a	343.37	184.66	547.5
R-500	378.75	203.15	498.0
R-502	355.35	203.15	561.0
R-503	292.65	148.15	564.0
R-507a	343.89	173.15	492.5
R-717	405.37	195.49	235.0
R-718	647.14	273.16	322.0
R-744	304.13	216.58	467.8
R-50	190.555	90.68	162.2
R-170	305.33	90.35	204.0
R-290	369.85	123.15	220.6
R-600	425.16	173.15	227.8
R-600a	407.85	173.15	224.4
R-1150	282.35	103.99	214.2
R-1270	365.57	123.15	223.4
R-702n	33.19	13.95	30.11
R-702p	32.94	13.80	31.36
R-704	5.20	2.18	69.64
R-720	44.49	24.56	481.9
R-728	126.19	63.15	313.1
R-732	154.58	54.36	436.1
R-740	150.66	83.80	530.9
R-13b1	340.15	173.15	745.0
R-14	227.50	133.15	625.7

Table 2 Comparison of the performances of equations for saturated vapor density*

Subst.	M	N = 3		N = 4						N = 5	
		AAD(%)		AAD(%)		BIAS(%)		MAX(%)		AAD(%)	
		Eq(9)	Eq(8)	Eq(9)	Eq(8)	Eq(9)	Eq(8)	Eq(9)	Eq(8)	Eq(9)	Eq(8)
R-11	67	1.39	1.00	1.36	0.11	-0.01	0.01	4.34	0.62	0.22	0.05
R-12	67	0.60	0.19	0.19	0.06	0.01	0.00	1.10	0.35	0.07	0.05
R-13	65	0.38	0.15	0.05	0.05	0.00	0.00	0.20	0.21	0.03	0.04
R-22	68	0.84	0.52	0.65	0.17	-0.01	0.01	3.62	1.67	0.11	0.04
R-23	63	0.28	0.22	0.06	0.03	0.00	0.00	0.29	0.18	0.03	0.02
R-32	69	0.44	0.10	0.04	0.07	-0.01	0.00	1.06	0.47	0.03	0.04
R-113	67	0.34	0.33	0.12	0.06	0.00	0.00	0.83	0.23	0.03	0.01
R-114	70	0.65	0.61	0.20	0.12	-0.01	-0.01	1.32	1.35	0.08	0.05
R-123	68	0.46	0.41	0.07	0.07	0.00	0.00	0.43	0.43	0.02	0.05
R-124	65	0.30	0.23	0.04	0.02	0.00	0.00	0.30	0.33	0.03	0.03
R-125	69	0.25	0.28	0.25	0.33	-0.03	-0.02	3.99	4.02	0.24	0.26
R-134a	68	0.53	0.27	0.33	0.08	-0.01	0.00	1.48	0.44	0.07	0.03
R-142b	72	0.09	0.11	0.04	0.09	0.00	0.00	0.81	0.56	0.04	0.08
R-152a	69	0.71	1.06	0.33	0.26	0.00	-0.01	2.42	1.39	0.24	0.08
R-404a	63	0.26	0.18	0.07	0.09	0.00	0.00	0.32	0.68	0.04	0.04
R-407c	63	0.48	0.16	0.04	0.04	0.00	0.00	0.15	0.18	0.04	0.02
R-410a	63	0.21	0.05	0.05	0.03	0.00	0.00	0.18	0.39	0.04	0.03
R-500	69	0.38	0.42	0.12	0.11	-0.01	-0.01	1.58	1.59	0.07	0.09
R-502	70	0.35	0.11	0.06	0.02	0.00	0.00	0.22	0.09	0.02	0.01
R-503	68	0.45	0.19	0.16	0.20	0.00	0.00	0.82	1.25	0.05	0.08
R-507a	64	0.40	0.22	0.12	0.05	0.00	0.00	0.42	0.23	0.03	0.02
R-717	72	0.36	0.32	0.13	0.12	0.00	0.00	0.64	0.81	0.05	0.05
R-718	67	0.62	0.57	0.41	0.13	0.00	0.01	1.39	1.17	0.06	0.02
R-744	69	0.06	0.09	0.03	0.03	0.00	0.00	0.19	0.20	0.03	0.03
R-50	65	0.54	0.40	0.12	0.09	0.00	0.00	0.25	0.43	0.07	0.04
R-170	71	3.81	1.18	1.77	0.17	-0.11	0.01	7.21	1.15	0.59	0.09
R-290	66	1.12	0.84	1.20	0.17	0.00	0.01	5.49	1.39	0.23	0.03
R-600	61	0.92	0.50	0.45	0.07	-0.01	0.00	1.90	0.40	0.18	0.03
R-600a	62	0.83	0.23	0.41	0.05	-0.01	0.00	1.51	0.50	0.09	0.02
R-1150	60	0.78	0.56	0.83	0.15	0.00	0.00	3.15	0.76	0.14	0.01
R-1270	64	1.57	1.00	1.38	0.07	-0.03	0.00	5.63	0.24	0.33	0.04
R-702n	21	0.41	0.76	0.37	0.58	0.01	0.06	1.72	3.45	0.33	0.48
R-702p	25	0.40	0.15	0.10	0.07	0.00	0.00	0.25	0.27	0.04	0.05
R-704	31	0.43	0.16	0.21	0.15	0.00	0.00	0.93	0.67	0.09	0.07
R-720	26	0.23	0.14	0.04	0.04	0.00	0.00	0.11	0.13	0.02	0.03
R-728	25	0.47	0.31	0.11	0.04	0.00	0.00	0.31	0.17	0.02	0.01
R-732	21	1.33	0.71	1.08	0.15	0.01	0.00	2.20	0.40	0.16	0.02
R-740	25	0.24	0.12	0.04	0.02	0.00	0.00	0.14	0.04	0.01	0.01
R-13b1	69	0.27	0.19	0.20	0.29	0.00	0.00	0.93	1.83	0.15	0.18
R-14	68	0.28	0.32	0.09	0.12	-0.01	-0.01	0.72	1.59	0.03	0.10
AVE.(%)		0.61	0.38	0.33	0.11					0.10	0.06

* Data source : ref. 12 for R-13b1 and R-14 and ref. 13 for others.

Table 3 Exponents and coefficients for equation (10)

Subst.	c_1	c_2	c_3	c_4	k_2	k_3	k_4
R-11	-1.356 70	-3.475 72	-2.379 82	1.729 07E-2	2/3	5/3	13/3
R-12	-1.540 07	-2.879.19	-0.593 347	-2.122 16	2/3	1	5/3
R-13	-1.795 56	-1.988 21	-3.229 08	-0.105 182	2/3	4/3	14/3
R-22	-1.751 63	-2.257 70	-1.348 63	-2.085 12	2/3	1	5/3
R-23	-1.982 63	-2.640 87	1.586 04	-4.655 97	2/3	1	4/3
R-32	-1.173 36	-5.936 57	5.443 36	-6.098 43	2/3	1	4/3
R-113	-1.767 42	-2.620 21	-1.550 27	-1.697 66	2/3	4/3	5/3
R-114	-1.217 27	-3.982 10	-3.132 99	0.731 612	2/3	2	3
R-123	-1.498 08	-3.666 27	-5.833 89	3.193 94	2/3	2	7/3
R-124	-1.590 64	-3.134 16	-1.048 17	-2.089 47	2/3	4/3	5/3
R-125	-2.653 43	-8.347 43	8.351 79	-5.279 48	4/3	2	7/3
R-134a	-1.753 02	-2.877 37	-0.867 200	-2.676 76	2/3	1	5/3
R-142b	-1.987 65	0.210 734	-5.378 87	-8.339 50E-2	2/3	1	5
R-152a	-2.269 06	-4.952 07	-1.511 14	0.920 721	1	11/3	13/3
R-404a	-3.054 39	1.121 41	-5.230 89	-0.913 037	2/3	1	7/3
R-407c	-2.323 64	-6.244 80	2.439 86	-2.236 16	1	4/3	2
R-410a	-2.682 88	-4.482 24	-1.472 99	0.563 196	1	8/3	10/3
R-500	-1.213 76	-4.514 23	3.374 55	-4.854 66	2/3	1	4/3
R-502	-1.871 25	-2.091 85	-2.965 37	-0.439 766	2/3	4/3	5/3
R-503	-1.642 28	-1.821 65	-2.520 19	-1.332 09	2/3	1	2
R-507a	-1.798 94	-2.665 58	-2.819 44	-0.560 048	2/3	4/3	7/3
R-717	-2.147 82	-7.598 32	6.515 11	-4.463 81	1	4/3	5/3
R-718	-1.868 05	-3.514 88	-3.186 88	0.327 812	2/3	5/3	7/3
R-744	-1.797 31	-1.429 30	-3.105 06	-1.330 41	2/3	1	7/3
R-50	-1.583 10	-1.496 92	-2.204 46	-0.669 108	2/3	1	2
R-170	-1.321 13	-3.260 42	-2.053 11	7.172 58E-2	2/3	5/3	3
R-290	-1.434 59	-3.257 16	-2.344 41	8.421 88E-2	2/3	5/3	3
R-600	-1.485 43	-3.310 86	-2.597 30	0.130 637	2/3	5/3	8/3
R-600a	-1.264 07	-3.785 24	-3.826 17	1.685 17	2/3	2	7/3
R-1150	-1.473 09	-2.773 71	-1.001 92	-1.263 09	2/3	4/3	5/3
R-1270	-1.144 07	-3.609 93	-2.094 42	8.172 14E-3	2/3	5/3	5
R-702n	-1.661 43	-9.662 09	10.861 5	-3.822 70	4/3	5/3	2
R-702p	-1.040 43	-2.648 85	-0.877 986	0.215 362	2/3	5/3	7/3
R-704	-1.167 11	-1.488 34	-0.668 620	-5.187 52E-3	2/3	1	5
R-720	-0.815 716	-3.740 96	-1.978 88	1.020 44	2/3	7/3	3
R-728	-1.604 96	-1.434 61	-2.334 09	-0.775 872	2/3	1	2
R-732	-1.273 16	-3.065 47	-1.889 62	0.182 145	2/3	5/3	7/3
R-740	-1.320 42	-2.632 91	-1.635 55	-0.296 124	2/3	4/3	7/3
R-13b1	-2.281 35	-14.153 9	17.219 0	-7.877 08	4/3	5/3	2
R-14	-1.374 44	-4.179 60	3.615 20	-5.205 33	2/3	1	4/3

$$\ln(\rho_g/\rho_c) = c_1 \tau^{1/3} + c_2 \tau^{k_2} + c_3 \tau^{k_3} + c_4 \tau^{k_4} \quad (10)$$

$$\ln(\rho_g/\rho_c) = c_1 \theta^{1/3} + c_2 \theta^{k_2} + c_3 \theta^{k_3} + c_4 \theta^{k_4} \quad (11)$$

식 (10)과 식 (11)에서 계수 c_i 와 k_i 는 편의상 같은 기호로 나타내었을 뿐 서로 다른 값들이 각각 사용된다. 우선 상관식 즉 다항식에 포함될 수 있는 모든 항을 대표하는 지수를 1/3의 정수 배수로 정하고 그 범위는 1/3에서 5까지로 제한하였다. 다음으로, 가능한 모든 k_i 의 조합(k_1, k_2, k_3, k_4)을 구성하고 (단 $k_1=1/3 < k_2 < k_3 < k_4$ 로 한다), 최소 자승법으로 각 항의 계수값을 구하였다. 단 입계점 근방에서는 거동을 고려하여 식 (8)과 식 (9)에서 c_1 이 양수인 경우는 제외하였다. 그렇게 하여 만들어진 식들 중에서 최적 상관식을 선정하였다. 이와 같이 모든 경우를 검사하여 최적식을 찾는 방법은 식이 복잡한 경우에 적용하는 다중회귀분석법^(14~16)보다 계산 절차가 간단하고 결과가 확실하다. 최적 상관식은 다음과 같이 정의되는 제곱근 제곱평균편차(RMS) 값이 최소인 식이다.

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_i DEV_i^2} \quad (\%) \quad (12)$$

여기서 M 은 입력 데이터 점의 개수이고 편차(DEV)는 다음과 같다.

$$DEV = \frac{\rho_{cal} - \rho_{tbl}}{\rho_{tbl}} \times 100 \quad (\%) \quad (13)$$

40개의 냉매에 대하여, 항수가 3, 4 및 5인 두 최적 상관식의 성능을 Table 2에 나타내어 비교하였다. Table 2에서 평균절대편차(AAD)와 바이어스(BIAS)는 다음과 같이 각각 정의된다.

$$AAD = \frac{1}{M} \sum_i |DEV_i| \quad (\%) \quad (14)$$

$$BIAS = \frac{1}{M} \sum_i DEV_i \quad (\%) \quad (15)$$

그리고 MAX는 최대편차를 나타낸다. 40개 냉매에 대한 평균 AAD는 항수가 3, 4, 5로 증가함에 따라

새로운 식 (8)이 각각 0.38, 0.11, 0.06%로, 식 (9)가 각각 0.61, 0.33, 0.10%로 감소한다. 이는 식 (8)의 성능이 그보다 항수가 하나 많은 식 (9)와 대등함을 의미하므로 식 (8)의 성능이 상대적으로 우수함을 알 수 있다. 각각의 냉매를 기준으로 항수가 4인 상관식의 성능을 비교하면 8개 냉매에 대하여만 식 (9)가 우수하고, 5개 냉매에 대해서는 두 식이 동등하며, 나머지 27개 냉매에 대하여는 식 (8)이 우수하다. 따라서 전반적으로 새로운 식 (8)의 성능이 우수하다고 할 수 있다.

ASHRAE 상태량 표에 나와있는 포화증기밀도의 부정확도는 대체로 0.10% 이상이라고 생각되므로 실제 응용상으로는 4항 상관식 즉 식 (10)을 사용하는 것이 비교적 간단하면서도 충분히 정확한 결과를 줄 것으로 생각된다. 40개 냉매에 대한 식 (10)의 지수와 계수를 Table 3에 나타내었다. 식 (10)은 입계점에서부터 Table 2에 나타낸 최저온도(T_{min})까지 즉 데이터가 있는 전 온도 범위에서 각 냉매의 포화증기밀도를 계산하는데 사용할 수 있다. 한편 식 (9)의 성능이 식 (8)과 비슷하려면 항을 1개 추가하는 것이 필요하므로 식 (9)에서 독립변수로 사용하는 “온도”보다는 식 (8)에서 사용하는 “온도의 역수”가 열역학적 상태를 나타내는 보다 더 기본적인 변수일 가능성이 있다고 생각된다.

5. 결 론

냉매의 포화증기밀도를 계산하기 위한 새로운 유형의 상관식을 제시하였다. 이 상관식은 밀도의 로그함수와 온도의 역수와의 관계를 나타내는 멱급수 형태의 식이다. 상관식의 항수는 실험데이터의 정확도, 온도 범위 등을 고려하여 적절히 제한할 수 있다. 이 상관식은 4항만으로도 ASHRAE 상태량 표에 있는 40개의 냉매에 대한 포화증기밀도 데이터를 평균 AAD 0.11%로 재현하고 있다. 각 냉매에 대한 4항 상관식의 지수와 계수를 구하였으며, 이 상관식들은 정해진 온도 범위에서 사용이 가능하다.

참 고 문 헌

1. Guggenheim, E.A., 1945, "The principle

- of corresponding states", *J. Chem. Phys.*, Vol. 13, No. 7, pp. 253~261.
2. Barlie, R.G. and Thodos, G., 1965, "Saturated vapor and liquid densities of pure substances", *Can. J. Chem. Eng.*, pp. 137~142.
 3. Edwards, M.N.B. and Thodos, G., 1974, "Prediction of saturated vapor densities for nonpolar substances", *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 19, No. 1, pp. 14~18.
 4. Thompson, P.A. and Sullivan, D.A., 1979, "A simple formula for saturated-vapor volume", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 18, No. 1, pp. 1~7.
 5. Hyland, R.W. and Wexler, A., 1983, "Formulations for the thermodynamic properties of the saturated phases of H₂O from 173.15 K to 473.15 K", *ASHRAE Trans.*, Vol. 89, No. 2A, pp. 500~519.
 6. Younglove, B.A., and McLinden, M.O., 1994, "An international standard equation of state for the thermodynamic properties of refrigerant 123 (2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroethane)", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 23, No. 5, pp. 731~779.
 7. Outcalt, S.L., and McLinden, M.O., 1996, "A modified Benedict-Webb-Rubin equation of state for the thermodynamic properties of R152a (1,1-difluoroethane)", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 25, No. 2, pp. 605~636.
 8. Saul, A. and Wagner, W., 1987, "International equations for the saturation properties of ordinary water substance", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 16, No. 4, pp. 893~901.
 9. Tillner-Roth, R. and Baehr, H.D., 1994, "An international standard formulation for the thermodynamic properties of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a) for temperatures from 170 K to 455 K and pressures up to 70 MPa", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 23, No. 5, pp. 657~729.
 10. Platzer, B., Polt, A., Maurer, G., 1990, *Thermophysical Properties of Refrigerants*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, p. 5.
 11. Hou, Y.C. and Martin, J.J., 1959, "Physical and thermodynamic properties of trifluoromethane", *AIChE J.*, Vol. 5, No. 1, pp. 125~129.
 12. ASHRAE, 1993, *ASHRAE Handbook Fundamentals Volume*, Chap. 17, ASHRAE, Atlanta, GA.
 13. ASHRAE, 1997, *ASHRAE Handbook Fundamentals Volume*, Chap. 18, ASHRAE, Atlanta, GA.
 14. Wagner, W., 1973, "New vapour pressure measurements for argon and nitrogen and a new method for establishing rational vapour pressure equations", *Cryogenics*, Vol. 13, pp. 470~482.
 15. Ewers, J. and Wagner, W., 1982, "A method for optimizing the structure of equations of state and its application to an equation of state for oxygen", in Sengers, J.V. (Editor), *Proc. Eighth Symp. on Thermophysical Properties*, ASME, Vol. 1, pp. 78~87.
 16. Setzmann, U. and Wagner, W., 1989, "A new method for optimizing the structure of thermodynamic correlation equations", *Int. J. Thermophysics*, Vol. 10, No. 6, pp. 1103~1126.