

암모니아 냉동장치용 상용성 냉동기유



윤 정 인

· 출처 : Refrigeration, Feb., 2000
 · H. Takahashi, Japan Energy Corporation Lubricants Laboratory
 (Japan Society of Refrigeration and Air Conditioning Engineers)

최 근 환경보호에 대한 인식이 크게 진전되어 시장에 출시되는 제품은 어떤 형태로든지 환경보호를 고려하는 것이 이미 자연스러운 것으로 생각되어지고 있다. 냉동분야에서는 주위환경에 미치는 영향이 없거나 적은 냉매를 사용함으로써 환경보호에 대해 모색하고 있다. 특히 온존층 보호를 위해 개발된 HFC계 냉매가 지구온난화에는 적지않은 영향이 있어 교토회의 이후 지구온난화 가스로 분류되어, 온존층 뿐만 아니라 지구온난화에도 영향이 없는 자연냉매가 자연스럽게 주목을 받게 되었다.

자연냉매로는 R600a(이소부탄)가 냉장고용으로 독일, 북유럽을 중심으로 사용되고 있다는 것은 잘 알려진 사실이다. 또 최근에는 R744(탄산가스)를 자동차 에어컨이나 온수기 등의 히터펌프용으로 사용하는 검토가 이루어지고 있다. R717(암모니아)은 유럽에서는 옛날부터 산업용으로 사용되고 있던 냉매로서 한국과 일본에서도 제빙용 등으로 사용되었지만 악취, 독성, 가연성 때문에 프레온 냉매로 대체되었다. 냉장창고 등에서 아직 사용하고는 있으나 설비가 노화되었다. 최근들어 다시 환경보호 차원에서 재평가되어 상당수의 설비가 신설되고 있다.

암모니아 상용성 냉동기유의 필요성

암모니아는 냉매로서는 우수한 특성을 가지

고 있지만 악취, 독성, 가연성 등 취급이 쉽지 않은 성질도 함께 가지고 있어 냉매로서 상용하기에 장애요인으로 작용한다는 것은 잘 알려져 있다.(표 1) 암모니아를 냉매로 사용할 경우에는 안전성을 고려하여 냉매량이 적은 건식 증발기를 사용하는 것이 좋을 것이라 생각된다.

그러나 종래의 냉동기유로 사용되던 광유는 암모니아와 상용성이 부족하여 증발기의 효율 저하나 압축기내 냉동기 오일 부족을 초래하여 건식증발기 사용의 큰 장애 요인이었다. 또 잘 녹지않는 냉동기유를 사용하기 때문에 냉동설비에 유분리기나 유순환기를 설치하여야 하므로 설비가 대형화되고, 정체된 냉동기유를 제거하기 위해 정기적인 관리도 필요하였다. 따라서 이러한 문제는 프레온 냉동설비에서 암모니아 냉동설비로의 전환을 고려하는 경우 큰 부담이 된다. 위와 같은 암모니아 냉매의 단점을 보완

〈표 1〉 암모니아 냉매의 특징

장 점	단 점
<ul style="list-style-type: none"> · 환경에 대한 영향이 없다 (ODP=0, GWP=0) · COP가 높다 · 열전달률이 높다 · 임계온도, 압력이 높다(사용 가능한 범위가 넓다) · 증발잠열이 크다 	<ul style="list-style-type: none"> · 악취 · 독성 · 가연성 · 부식성, 반응성이 높다 (특히 동관 재료) · 광유계 냉동기유와의 상용성이 부족하다.

윤 정 인 부경대학교 기계공학부(yoonji@dolphin.pknu.ac.kr)

하기 위해서는 상용성 냉동기유가 불가결하다.

● 암모니아 상용성 냉동기유 개발

상용성 문제를 해결하기 위해서 HFC 냉매 개발과정이 많은 도움이 되었다. 오존층 보호를 위해 개발된 HFC냉매는 기존에 사용되어 온 광유계 냉동기유와의 상용성이 없기 때문에 냉동기유로 합성 윤활유가 사용되고 있다. 암모니아도 광유계 냉동기유와 상용성이 없다는 것에 착안하여 합성 윤활유 중에서 암모니아와 상용성이 있는 것이 존재할 가능성이 있다는 생각에 암모니아 상용성 냉동기유를 탐색하게 되었다.

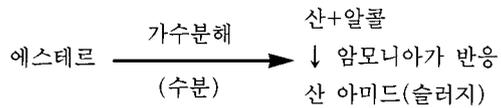
표 2는 암모니아와의 상용성을 2층분리온도 및 암모니아 용해시의 저온유동성으로 비교한 결과를 나타낸 것이다. 검토 샘플은 HFC 자동차 에어컨용 냉동기유로 사용되고 있는 PAG, HFC 냉장고용 냉동기유로 사용되고 있는 에스테르(POE), 그리고 비교를 위해 광유 및 알킬벤젠을 이용하였다. PAG는 양호한 상용성을 나타내고 있지만 광유, 알킬벤젠은 상용성이 없고, 암모니아와 분리되기 때문에 저온에서 응고하여 유동성이 없었다. 에스테르는 상용성이 PAG에 미치지 못하고 탁해지지만 저온에 있어서는 암모니아와 함께 유동하였다.

〈표 2〉 암모니아와 각종 냉동기유의 상용성

냉동기유	광 유	알킬 벤젠	PAG	POE
-50℃에서의 외관	분리	분리	용해	탁함
-30℃에서의 유동성	103초/50mm	201초/50mm	1초이하/50mm	1초이하/50mm
-50℃에서의 유동성	유동성이 없음	유동성이 없음	1.5초/50mm	3초/50mm

〈표 3〉 오토크레브 테스트

냉 동 기 유	PAG	POE
색 (ASTM)	L3.0	L1.5
전산가(kgKOH/g)	0.03	0.17
슬러지의 유무	없음	있음



〈그림 1〉 에스테르와 암모니아의 반응

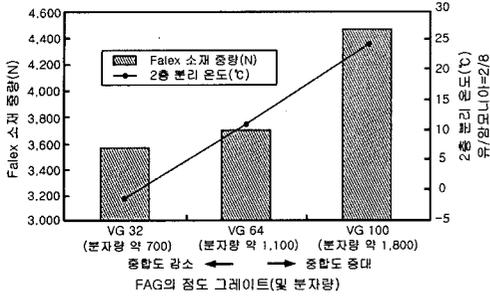
암모니아는 반응성, 부식성이 높기 때문에 냉동기유는 암모니아와 섞여 있을 때에도 안정적이어야 한다. 따라서 표 3에 나타낸 것과 같이 오토크레브 테스트에 의해 안정성을 평가하였다. PGA는 문제가 없었지만 에스테르는 슬러지가 발생하였다. 이것은 에스테르가 가수분해하여 산 아미드를 발생시키고, 이 산과 암모니아가 반응하여 슬러지가 발생된 것이다.(그림 1) HFC 냉매에는 이러한 것이 없어 사용에 문제는 없지만 암모니아 냉매의 경우는 냉매의 반응성이 높기 때문에 에스테르 냉동기유는 적합하지 않은 것을 알았다.

이상의 검토를 통하여 암모니아용 상용성 냉동기유로는 PAG가 적합하다는 것을 알 수 있었고, 이것을 기본재료로 하여 냉동기유가 개발되었다. 상용성 냉동기유를 이용한 암모니아 냉동장치는 이미 실용화되고 있고 전식 팽창기구의 사용, 기기의 효율화, 냉매 잔여량의 저감 등에 따라 개발 당초에는 1/10, 최근에는 1/50까지 냉매량이 감소하였고, 안전성은 단계적으로 향상되고 있다. 일본에서는 고압가스 안전관리법의 허용 냉동능력이 완화되고 있으며, 암모니아 냉동기가 보다 다루기 쉽고 환경보호에 적합한 냉동설비라는 인식이 높아지고 있다.

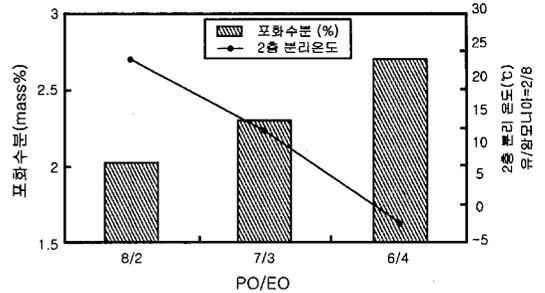
● PAG의 구조와 냉동기유로서의 특성

PAG는 폴리에틸의 일종으로서 광유계 등의 일반적인 윤활유와 비교하여 점도지수가 높고, 흡습성이 높은 특징이 있다. 암모니아 상용성 냉동기유에는 옥틸에틸렌(EO)과 옥틸프로필렌

신기술 소개



〈그림 2 중합도의 영향〉



〈그림 3〉 EO의 영향(PAG:VG68)

〈표 4〉 PAG의 구조와 특성 영향

구조 특성	장점	단점
중합도가 크다	점도가 높고, 윤택성이 양호	암모니아와의 상용성 저하
EO의 비율이 높다.	암모니아와의 상용성이 양호 금속표면에 흡착하기 쉬워지고, 윤택성이 좋아진다.	흡습성 증대 안정성 저하
말단에 수산기가 있다.	암모니아와의 상용성이 좋아지고, 금속표면에 흡착하기 쉬워지며, 윤택성이 좋아진다.	흡습성 증대 안정성 저하
블록 중합체	금속표면에 흡착하기 쉬워져, 윤택성이 좋아진다.	저온에서의 유동성 저하

(PO)의 공중합체가 사용되고 있다. 합성유는 특정한 구조로 하여 사용목적에 맞는 특성을 가지게 할 수 있지만, PAG의 경우도 중합도, 분자중의 EO와 PO의 비율, 말단에 수산기가 있는가 없는가 등 합성 방식에 따라 여러 가지 용도에 맞는 구조의 PAG를 얻을 수 있다. 따라서 구조와 특성에 대하여 충분히 파악하여 두지 않으면 암모니아 냉동기유로 사용할 때 이상이 발생할 수 있다. 표 4에 구조와 특성이 주

는 영향을 나타내었다

중합도의 영향

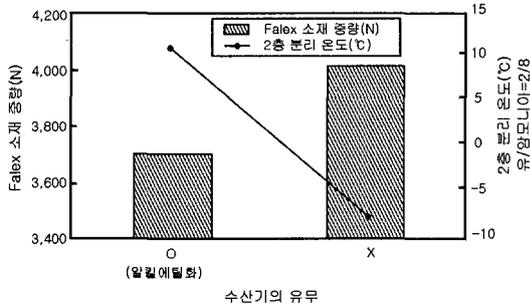
중합도라는 것은 1개의 분자 내에 얼마만큼의 EO나 PO가 포함되어 있는가를 나타내는 것으로 중합도가 높으면 분자가 커져, 점도가 높은 PAG가 얻어진다. 점도가 높게 되면 암모니아와의 상용성이 나빠지는 경향이 있기 때문에 고점도의 상용유가 필요한 경우는 상용성을 고려하여 점도를 높일 필요가 있다.

EO/PO 비율의 영향

그림 2에 나타난 것과 같이 EO의 비율이 높으면 암모니아와의 상용성이 양호하지만 흡습성도 높게된다. 암모니아가 친수성이므로 냉동기유에 상용성을 가지게 하는 것은 흡습성을 높이는 꼴이 된다. 필요한 상용성이 확보가능한 범위에서 흡습성이 낮은 구조를 파악하고, 취급 시에는 수분관리를 철저히 하는 등의 방안이 필요하다. 또 EO가 많을수록 윤택성이 양호해지는 데이터도 얻어졌다.(그림 3)

말단 수산기의 영향

보통 PAG는 말단에 수산기를 가지는 구조가 일반적이지만 말단을 알킬에테르화하는 공정을 거쳐 수산기를 가지지 않는 구조로 만들 수 있다. 이와 같은 공정을 하는 것은 안정성을 높이



〈그림 4〉 수산기의 영향(PAG:VG46)

기 위한 것이 주목적이며, 수산기 부분은 산화하면 지방산이 되어 암모니아와 반응이 염려되기 때문이다. 한편 수산기가 있으면 상용성이나 윤활성이 양호하게 되는 효과도 확인할 수 있었다. 반응성이 높은 암모니아와 사용되기 때문에 안정성이 충분히 높아야 하므로 말단 수산기는 적을수록 좋다.(그림 4) 현재 사용되고 있는 상용성 냉동기유는 주로 안정성을 중시하여 필요한 상용성, 윤활성을 확보하는 구조를 선정한다.

첨가제

암모니아용 냉동기유에 대한 첨가제의 선정은 매우 어렵다. 일반적으로 첨가제는 용질에 비하여 반응하기 쉬운 화합물을 사용하기 때문에 암모니아와 반응하여 첨가제의 효력이 상실되고, 경우에 따라서는 슬러지의 원인이 될 염려가 있다. 또 PAG 중에는 유성제 등의 마찰방지제가 효과가 없다고 알려져 있다. PAG 자신이 금속표면에 흡착하기 때문에 첨가제의 흡착이 저해되는 원인이 된다.

PAG는 윤활유로서의 성능이 우수하여 약간의 안정제를 첨가하면 냉동기유로서 충분한 성능을 발휘한다. 따라서 슬러지 발생 염려가 있는 첨가제는 가능한 사용하지 않는 것이 좋다.

사용상의 주의점

PAG는 흡습성이 높고, 포화수분이 1%를 초과한다. 출하시의 저수분으로 관리되지만, 개방한 채 방치하면 수천 ppm까지 흡습한다. 흡습된 냉동기유를 사용하면 냉동기유의 조기노화, 압축기의 부식마찰, 냉동장치 내부의 부식 등 장치의 수명에 영향을 미치기 때문에 암모니아 상용성 냉동기유의 사용에 있어서는 수분관리를 철저히 하여야 한다. 구체적으로는 습도가 낮은 실내에 보관하고, 개방은 장치에 충전하기 직전에 하고, 개방한 채로 방치하지 않는 점 등에 주의하면 흡습을 꽤 방지할 수 있다. 암모니아 냉매용 드라이어도 검토되고 있지만 암모니아와 물의 분자는 크기가 거의 동일하기 때문에 실용화는 어려울 것으로 생각된다. 따라서 수분관리를 철저히 하는 것이 가장 현실적인 대처이다.

오염에도 충분한 주의가 필요하다. 특히 주의가 필요한 것은 에스테르계의 윤활유 오염으로 에스테르의 가수분해에 의한 산화와, 암모니아와의 반응에 의한 슬러지로 장치 운전이 문제가 발생할 수 있다. 광유계의 윤활유라도 장치 내에서 정제하면 효율의 저하 등으로 상용성 냉동기유를 사용하는 이점을 살리지 못하게 된다. 또 노화된 광유가 냉동기유의 수명을 저하시키는 요인인 것도 주의하여야 한다.

결론

암모니아 상용성 냉동기유에 관한 필요성, 개발경위, 특성 및 사용상의 주의점 등에 대해서 서술하였다. PAG를 이용한 암모니아 상용성 냉동기유에 의해 암모니아에 있어서도 건식 증발기를 사용할 수 있어, 대폭적으로 냉매량을 줄인 장치가 개발되었다. 이전보다도 취급이 용이하게 된 암모니아는 앞으로도 환경보존에 적합한 냉매로서 수요가 크게 늘 것이라 생각된다. ☼