

이산화탄소 냉매와 오일 혼합물의 특성

강 병 하 · 국민대학교 기계자동차공학부, 교수

_e-mail : bhkang@kookmin.ac.kr

CO₂를 냉매로 사용하여 신뢰성 있는 냉방시스템을 개발하기 위하여 CO₂냉매에 적합한 냉동기용 오일을 개발하는 것이 반드시 필요하다. 냉동기용 오일이 기본적으로 갖추어야 할 조건과 냉동기용 오일 중에서 CO₂ 냉매에 적합한 오일을 선정하기 위하여 CO₂ 냉매와 오일 혼합물의 특성 중 가장 중요한 요소인 혼합물의 증기압, 상용성, 용해도 등에 대하여 소개하고자 한다.

냉동기용 오일의 조건

시스템의 운전 시 냉동기용 오일은 압축기 부위에서는 고온, 증발기 부위에서는 저온이 되는 가혹한 조건을 만족하여야 한다. 냉매와 희석하여도 화학적인 반응을 일으키지 않고 실린더나 베어링 등의 윤활을 원활히 하여야 한다. 또한 인화점이 높고 응고점은 낮으며 불순물이 없고 절연내력이 크며 냉매와 용해성이 좋아 저온에서 왁스(wax)성분이 분리되지 않아야 한다.

냉동기의 장기간 정지 시 상용성이 나쁜면 압축기 내에서 냉매와 오일이 2층으로 분리된다. 이

경우 압축기를 구동하면 원활한 윤활이 되지 않아 압축기 파손의 원인이 되기도 한다. 따라서 오일은 큰 폭의 온도·압력 범위에서 기능하여야 한다. 그리고 장기 휴지 중에 방청능력이 있고 오일 소포성이 있어야 장기간 안정적으로 사용할 수 있다. 따라서 냉동기용 오일은 저온특성, 화학안정성, 열안정성, 윤활성 등의 성능이 균형적으로 유지되어야 하며 이러한 성능이 우수할수록 장기간 안정적인 운전과 함께 냉동 효율을 극대화할 수 있다.

냉동기용 오일의 선정 기준은 오일이 냉매에 적절히 용해되어야 하며 냉매와 오일은 전체 운

전온도 및 압력에서 서로 상용성(miscibility)을 가져야 한다. 상용성이란 냉매와 오일이 용화하는 성질이다. 또한 윤활과 유동이라는 두 가지 조건을 만족하는 점성을 가져야 하며 압축기의 특성 및 오일이 노출되는 환경을 고려해야 한다. 이처럼 냉매/오일 혼합물의 용해도 및 상용성 자료는 냉동기용 오일을 선정하는 기준이 되며, 열교환기의 정확한 해석 및 압축기의 파손을 예방할 수 있는 중요한 자료이다.

냉동기용 오일의 특성

냉동 시스템에서 오일은 항상 냉

매와 접촉하여 혼합된다. 따라서 오일의 비중, 점도, 인화점 및 유동점 등의 물리적 특성 파악이 필요하다.

가. 비중

오일의 비중은 동일한 부피의 15°C 오일과 4°C 순수한 물의 중량비를 말한다.

나. 점도

점도는 윤활유의 물리화학적 성질 중 가장 기본이 되는 성질 중의 하나로서 액체가 유동할 때 나타나는 내부 저항을 말한다. 따라서 기계 윤활에 있어서 기계의 조건이 동일하다면 마찰손실, 마찰열, 기계적 효율이 점도에 의해 결정된다. 점도는 온도가 상승하면 점도는 떨어지고 반대로 온도가 떨어지면 점도는 커진다. 온도에 따른 점도의 변화를 지수로 나타낸 것이 점도 지수이다. 점도 지수(Viscosity Index; VI)는 온도의 변화에 따른 윤활유의 점도 변화를 나타내는 수치이다.

다. 인화점

윤활유를 가열해서 발생한 증기와 공기의 혼합가스에 불을 가까이 하면 순간적으로 타버린다. 이때의 온도를 인화점이라 한다. 가열을 계속하면 증기발생이 심해지고 그것에 점화하면 연소가 계속하게 된다. 이때의 온도를 발화점 또는 연소점이라 한다. 발화점은 일반적으로 인화점보다 높

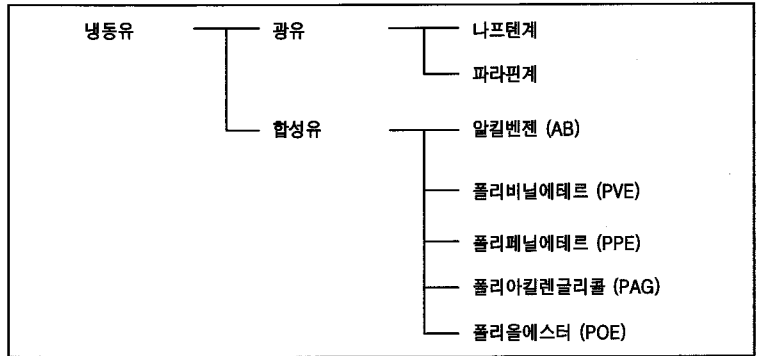


그림 1 냉동기용 오일의 종류

으며 그 온도 이상에서 윤활유를 사용할 수 없다.

라. 유동성

윤활유를 냉각시키면 점도가 증가되어 유동성을 잃게 되고 굳어지기 시작한다. 입 때의 온도를 응고점이라 한다. 응고점에 도달하기 전까지 유동성을 갖는 온도를 유동점이라 한다.

마. 극성

물질은 분자구조로 극성물질 또는 비극성물질로 나눈다. 극성 분자는 분자 내에 전자들이 편재화되어 쌍극자가 존재하는 분자로, 정전기적 인력이 작용한다. 비대칭 구조로, 중심 원자에 비공유 전자쌍이 있다. 비극성 분자는 분자 내의 전자가 고르게 분포되어 쌍극자가 존재하지 않는 분자이다. 즉 원자의 전기음성도에 의한 극성이 상쇄되어 벡터합이 0인 분자이다. 대칭 구조로, 중심 원자에 비공유 전자쌍이 없다. 이

산화탄소(CO₂)는 C와 O원자 사이에 있는 두 개의 전자쌍을 한 개로 취급하고 선형분자 모양을 하고 있는 비극성 분자이다. 일반적으로 극성 분자는 극성 분자끼리 비극성 분자는 비극성 분자끼리 잘 섞이는 특성이 있다. 따라서 극성 오일은 극성 냉매에, 비극성 오일은 비극성 냉매에 잘 섞이는 성질을 가지고 있다.

냉동기용 오일의 종류

냉동기용 오일의 종류는 용도와 형식 그리고 사용냉매에 따라 달라진다. 냉동기용 오일은 광유와 합성유로 나누며 그 종류는 그림 1과 같고, 냉동기용 오일의 물성치는 표 1과 같다. 기존 냉매인 염화불화탄소(CFC)와 염화불화탄화수소(HCFC)에는 일반적으로 광유를 사용한다. 광유는 나프텐계와 파라핀계를 기본으로 한 것이다. 또한 파라핀계에 알킬벤젠(Alkyl Benzene; AB)을 혼합

표 1 냉동기용 오일의 물성치

항 목	물 성				
	광유	POE 오일	AB 오일	PAO 오일	PAG 오일
종 류	광유	POE 오일	AB 오일	PAO 오일	PAG 오일
업체명	ESSO	MOBIL	ESSO	Japan Energy	Laporte
모델명	ZERICE 68	EAL Arctic 68	ZERICE S 68	FREOL C68NL	RFL 100-X
비중 (15℃)	0.8939	0.971	0.865	0.836	-
유동점 (℃)	-37	-43	-33	-50	-43
인화점 (℃)	224	254	-	-	200
점도 40℃(cSt)	65	63	64	69.37	107.3
점도 100℃(cSt)	7	8.3	6.5	10.61	20.0

하여 사용한다. CFC 냉매와 HCFC 냉매는 비극성 물질이며 비극성인 광유와 혼합이 잘 된다. 이러한 광유는 윤활성이 양호하고 수분관리에 장점을 가지고 있다. 따라서 시스템에서 순환하는데 문제가 없다.

그러나 탄화수소계(hydro-fluorocarbon; HFC)냉매의 특성은 극성물질이다. 따라서 비극성인 광유와 잘 혼합되지 않는다. 상용성을 높이기 위해 산소분자가 들어있는 폴리알킬렌글리콜 (Poly Alkylene Glycol; PAG), Esters 등의 극성 합성유가 새로 도입되었다. 오일의 윤활성 문제에서도 HFC 냉매는 염소원자가 배제되어 냉매 자체의 윤활성이 상당히 저하된다. 따라서 마모방지제 등과 같은 첨가제를 넣어 윤활성을 개선했다. HFC 냉매인 R-134a 등은 PAG, 폴리올에스테르(Polyol Ester; POE), 알킬벤젠 등과 같은 극성 합성유를 사용했다. HFC 냉매는 극성을 띄어 기존 CFC, HCFC 냉매에 사용되었던 비극성 광유와 나쁜

상용성을 가지기 때문에 오일 순환성에 문제가 있었고 용해도가 낮아 열전달 효율이 떨어졌다. 따라서 상용성이 좋은 합성유 중에서 POE 오일이 일반적으로 사용되고 있으나 수분관리, 윤활성의 문제가 있었다. 또 HFC 냉매와 PAG오일 혼합물은 R-22와 광유 혼합물에 비해 화학적 안정성과 윤활성은 우수하나 수분 흡수성이 높고 상분리현상 등의 문제가 있어, 수분 흡수가 낮고 가수분해 안정성이 높은 POE 오일의 사용이 요구되었다.

혼합냉매인 R-410A, R-407C 등은 합성유인 POE, 폴리비닐에테르(Poly Vinyl Ether; PVE), PAG 등을 사용하였다. R-502 냉매에는 광유를 사용하기도 했고 탄화수소냉매인 R-290에도 광유를 사용했다.

CO₂/오일 혼합물의 증기압 특성

이산화탄소 냉매와 광유, AB, PAO, PAG 오일 혼합물의 경우

증기압 특성은 -10℃부터 10℃까지 온도 범위에서 농도에 따른 영향이 크게 없는 것으로 측정되었다(그림 2). 이산화탄소 냉매와 POE 오일 혼합물의 증기압 특성은 실험 온도범위에서 농도가 증가함에 따라 증기압이 감소함을 보였다. 혼합물의 오일 농도가 20wt%와 30wt%일 때는 비슷한 증기압 특성을 보였으며 특히 50wt%일 때는 증기압이 현저히 떨어지는 특성을 보였다. 이렇게 증기압이 현저히 감소하는 특성은 POE 오일이 이산화탄소와 완전히 섞이면서 오일의 영향을 많이 받는 것으로 판단된다.

CO₂/오일 혼합물의 상용성

평형셀에서 CO₂/오일 혼합물의 상용성

이산화탄소 냉매와 오일 혼합물에 대하여 오일의 농도를 질량 비로 5wt%부터 50wt%까지 5, 20, 30, 50wt%일 때 온도는

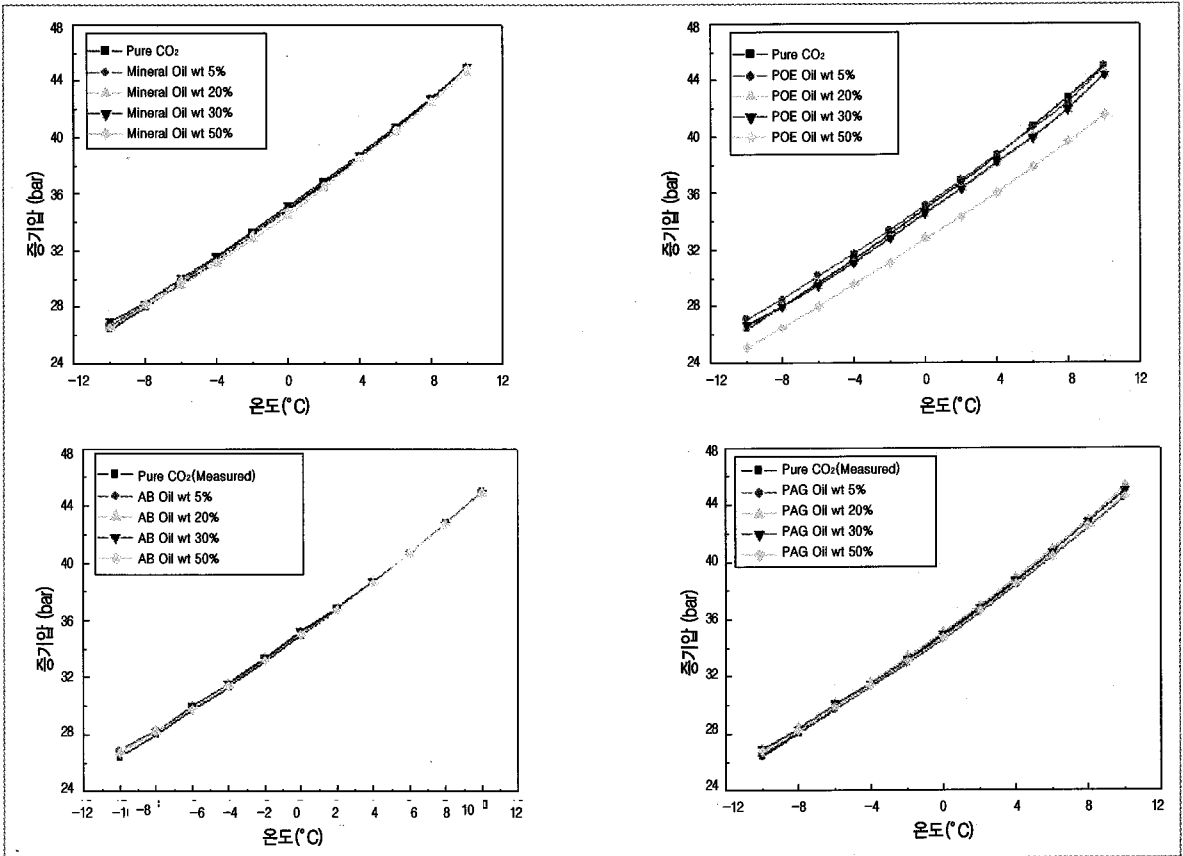


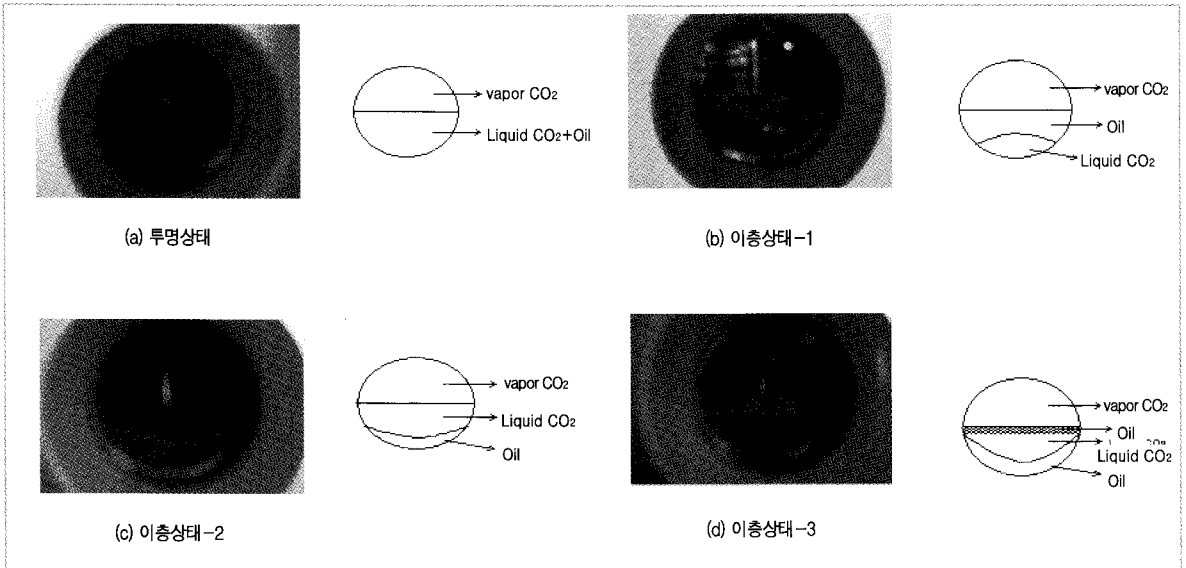
그림 2 CO₂/오일 혼합물의 증기압 곡선

-10°C부터 10°C까지 2°C씩 증가하며 상용성 실험을 수행하였다. 혼합물의 상용성 상태를 크게 투명한 상태(clear)와 이층상태(2-Phase)로 구분한다. 여기서 이층상태는 다시 이층상태1(2-Phase-1), 이층상태2(2-Phase-2), 이층상태3(2-Phase-3)으로 구분한다. 그림 3은 각 상태에 대한 사진을 나타낸다. 그림 3(a)는 투명한 상태로 냉매와 오일이 잘 혼합되어 혼합물의 포화액 영역이 한 개의 층으로 이루어져 냉매와 오일이 완

전한 섞이는 상태를 말한다. 그림 3(b), (c), (d)는 이층상태1, 2, 3으로서 혼합물의 포화액 영역이 층분리가 일어난 상태이다. 액체 냉매와 오일이 잘 혼합되지 않고 액체 냉매에 오일이 용해된 층과 오일에 일부의 냉매가 용해된 층으로 분리된 경우이다. 이 중 이층상태1의 경우는 액체 냉매가 많은 층위에 오일이 많은 층을 이룬 상태이고 이층상태2의 경우는 오일의 층위에 액체 냉매의 층이 이루고 있는 상태이다. 또한 이층상태3의 경우

는 오일의 층위에 액체 냉매의 층을 이루고 있는 상태에서 오일이 액체 냉매 위로 기포가 형성된다.

이산화탄소 냉매와 광유, AB, PAO, PAG 오일 혼합물은 실험 조건에서 모두 비상용성을 보인다는 것을 알 수 있었다. 반면에 이산화탄소 냉매와 POE 오일 혼합물은 모든 실험 온도와 오일 농도에서 투명한 상태를 보임으로써 상용성이 좋다는 것을 알 수 있었다.

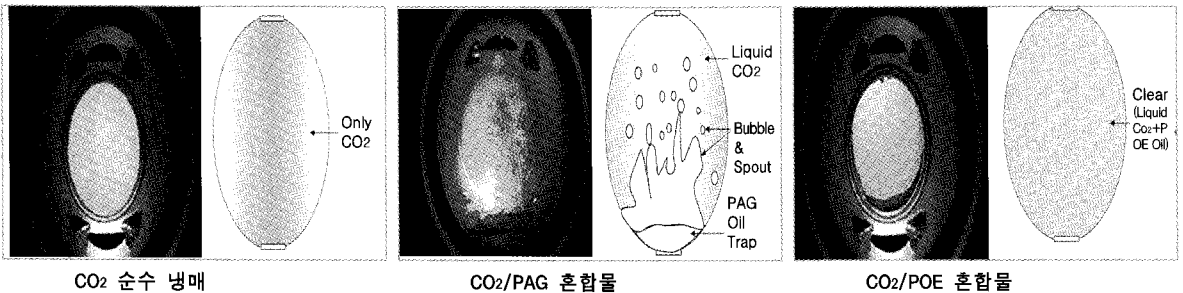


평형셀에서 CO₂/오일 혼합물의 상태

유동 중 CO₂/오일 혼합물의 상용성
순수 CO₂ 냉매의 유동상태를 그림 4에 나타내었다. 유동관내에서 CO₂ 냉매는 포화액체 상태로 유동하고 있으며, 무색이므로 실험 온도 범위 내에서 CO₂ 냉매가 가시화부 내에 가득차 있는 상태인 것처럼 보인다. 그림 5는 CO₂ 냉매와 PAG 오일을, 그림 6은 CO₂ 냉매와 POE 오일을 혼합하였을 경우의 유동상태를 나타낸 것이다. 그림 5에서 보는 바

와 같이 CO₂와 PAG 오일 혼합물의 경우는 CO₂ 냉매가 PAG 오일과 혼합되지 않아 가시화부 입구면에 오일경계층(oil trap)이 형성되면서 액적(bubble) 형태로 분출되는 유동상태를 나타내어 시스템 내부에 오일이 잔류할 가능성을 준다. 이것은 장배관 시스템에서는 압축기에서 유출된 오일이 회수되지 않을 가능성을 내포하는 결과라 할 수 있어 최종적으로 윤활불량으로 압축기의

파손을 가져올 우려가 있다. 그림 6은 CO₂ 냉매가 POE 오일과 혼합되어 투명(clear)한 유동상태를 나타낸다. 냉매와 오일의 밀도 차이에 의한 빛의 굴절현상으로 아지랑이와 유사한 유동 흐름을 관찰할 수 있다. 평형셀에서 CO₂ 냉매와 오일 혼합물의 상용성에 관한 결과와 마찬가지로 PAG 오일은 냉매와 분리된 이층상태로 유동하는 것으로 관찰되며, POE 오일은 혼합되어 투명하게 유동



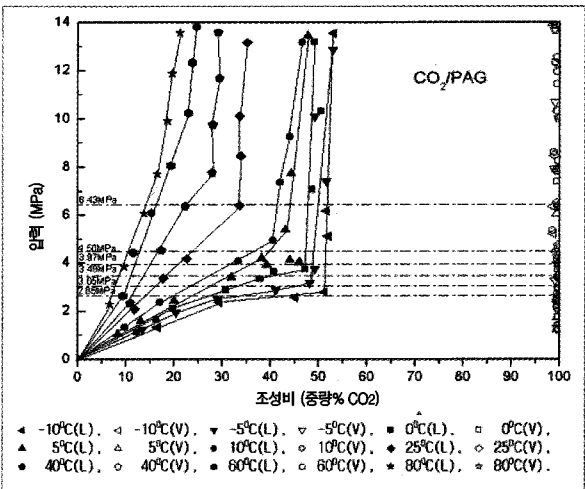
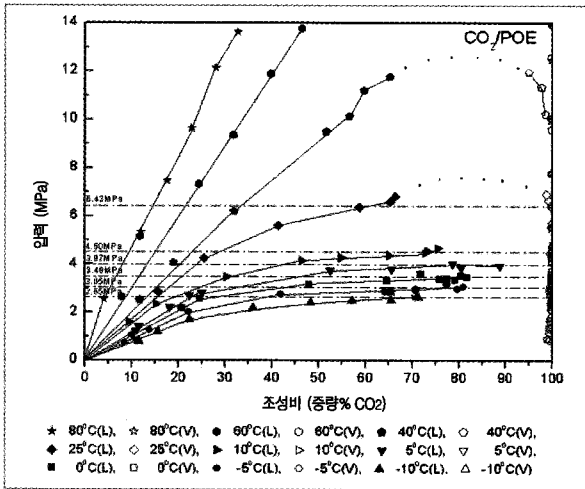


그림 7 온도 조건에 따른 CO₂/POE 오일 혼합물의 전체 조성

그림 8 온도 조건에 따른 CO₂/PAG 오일 혼합물의 전체 조성

하는 것으로 나타나 상용성 있음이 확인된다.

CO₂/오일 혼합물의 용해도 곡선 온도 조건에 따른 CO₂/POE 오일 혼합물의 전체 조성을 그림 7에 나타내고, CO₂/PAG 오일 혼합물의 전체 조성을 그림 8에 나타내었다. 그림의 곡선은 각 온도에 따른 액상 중 오일에 녹아 있는 CO₂ 조성을 나타내며 오른

편에는 각 온도에 따른 기상 중 CO₂ 조성을 나타낸다. 두 가지 혼합물의 경우 모두 같은 온도에서 압력이 높을수록 같은 압력에서 온도가 낮을수록 용해도가 증가하는 경향을 보인다. 두 혼합물의 용해도를 비교해보면 상부(기상 또는 액상)에서는 모두 대부분 CO₂가 차지하고 있다. 하부 액상에서 같은 온도와 압력의 경우를 비교해 보면 CO₂ 용해도는

CO₂/POE 혼합물의 경우가 더 높게 나타난다. 또한 두 혼합물 모두 저온에 비하여 고온에서 압력에 따른 CO₂ 용해도 증가율이 줄어든 것을 알 수 있다. 고압에서 CO₂/POE 혼합물은 단상(L)으로 존재하는 온도가 있지만 CO₂/PAG 혼합물에서는 2상(LL)이 유지된다. 즉 상용성은 CO₂/POE 혼합물의 경우에만 나타난다.