

초임계조건에서 CO₂-오일 혼합물의 물성예측을 통한 냉각 열전달특성 연구

윤 린

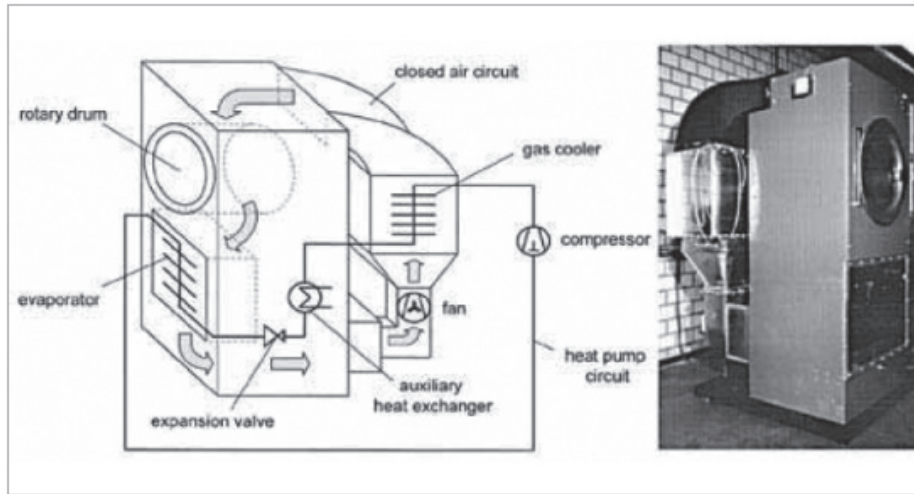
한밭대학교 기계공학과 (yunrin@hanbat.ac.kr)

연구 배경

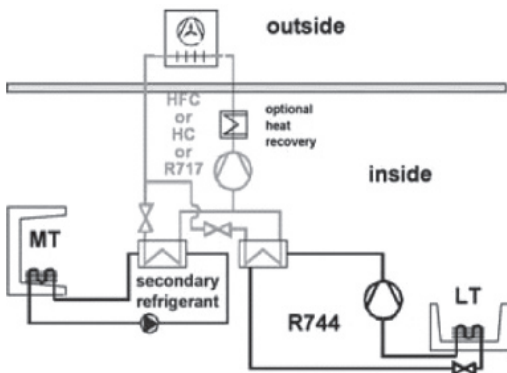
HCFC 혹은 CFC 계열의 냉매는 1930년대 이후 냉동 및 공조시스템에 널리 사용되었으나 대기 중 오존층을 파괴하고 온실가스로서 지구온난화에 미치는 영향이 크기 때문에 범국가적인 규제와 노력이 90년대 이후로 계속되고 있다. 최근 천연냉매인 이산화탄소는 이 점에서 다시 주목을 받고 자동차 내 냉난방용, 가정용 히트펌프, 가정용 및 상업용 급탕기 등에 적용되어 어느 정도 시장성을 확보하고 있다. 최근 새로운 이산화탄소 냉매의 적용처가 꾸준히 개발되고 있는데 **그림 1**에 나타난 세탁물 및 산업용 건조기와 **그림 2**에 나타난 슈퍼마켓 쇼케이스로의 적용이다. 또한 벤딩머신에서 대형 건물 공조 시스템에 이르기까지 천연냉매를 적용하려는 노력이 전 세계적으로 이루어지고 있다.

이산화탄소시스템의 경우 이미 1900년도 초 시스템이 완성되었으나 최근에는 보다 효율적이고 안전한 시스템의 개발을 위해 다양한 시도가 이루어지고 있다. 이산화탄소 시스템은 외부로의 열배출 시 초임계상태의 열전달이 발생하고 작동압력이 매우 높다. 현재 이산화탄소 시스템에 맞는 압축기 및 열교환기를 개발하고 익스팬더와 같은 부가적인 장치를 설치함으로써 효율적인 측면에서는

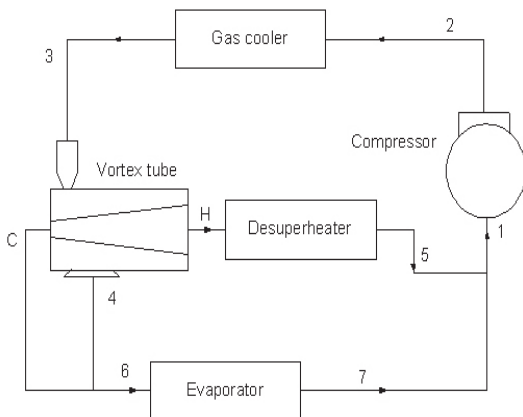
기존 냉동시스템과 거의 비슷한 기술수준까지 발전하였다. **그림 3**은 이산화탄소 시스템의 성능향상을 위한 다단 압축과 추가 열교환기를 설치한 시스템 개략도를 나타낸다. **그림 4**는 최근 시스템의 성능향상을 위해 도입된 익스팬더와 이젝터와는 다른 vortex 튜브를 적용한 시스템을 나타낸다. 그러나 아직도 해결해야 할 분야가 있는데 이산화탄소와 적합한 오일을 개발하고 찾는 것과 순수 CO₂와 다른 오일-CO₂ 혼합물의 열역학적 물성특성을 반영하여 열교환기를 설계하는 것이라 할 수 있다. 특히, 초임계영역에서 발생하는 냉각과정은 열역학적 물성이 임계온도 근처에서 크게 변화하기 때문에 이 부근에서의 순수 CO₂의 열역학적 물성과 크게 다른 오일-CO₂ 혼합물의 열전달계수와 압력강하를 예측하는 것은 CO₂의 가스쿨러를 설계하는데 반드시 필요하다고 할 수 있다. 그러나 현재 초임계영역에서 오일의 영향에 따른 CO₂의 냉각 열전달특성에 관한 연구는 매우 제한적이다. **표 1**은 지금까지 수행된 CO₂-오일에 대한 기존연구를 나타낸다. Dang 등은 내경이 각각 2 mm와 6 mm의 단일관을 이용해 PAG-type (partially miscible)의 오일과 이산화탄소의 초임계조건에서 냉각이 일어나는 과정의 유동양식을 관찰하고 냉각열전달계수를 측정하였다. Mori 등은 실험장치의 제약으로



[그림 1] 이산화탄소 시스템을 적용한 드라이어



[그림 2] 슈퍼마켓적용 이산화탄소 캐스케이드 시스템



[그림 3] Vortex tube를 적용한 이산화탄소 냉동 시스템

인해 정확하게 오일농도를 측정하지 못했지만 초 임계조건에서 오일-이산화탄소 혼합물의 냉각 열 전달계수를 측정하고 내부 유동을 가시화 하였다. Yun등은 마이크로채널을 이용하여 초임계 영역에서 오일의 농도를 최대 4.0 wt.%까지 증가시키면서 압력과 온도의 변화에 따른 냉각 열전달계수와 압력강하를 측정하였다. 표 2는 이산화탄소 냉동 시스템에 적용할 수 있는 오일들의 종류에 이에 대한 특성을 나타낸다. 본 연구에서는 기존에 수행된 CO₂-오일의 물성예측모델을 바탕으로 초임계 영역에서 CO₂-오일 혼합물의 냉각열전달계수를 예측하고자 한다.

연구방법

오일-CO₂의 물성예측

본 연구에서 오일-이산화탄소의 물성은 Redlich-Kwong EOS(Equation of State) 모델을 적용하여 혼합물의 밀도를 계산하고, 이를 바탕으로 TRAPP을 통해 혼합물의 열전도계수와 점성, 그리고 열역학적 방정식을 활용하여 열용량을 계산하였다. 이들 혼합물의 밀도, 열전도계수, 열용량을 사용하여 혼합

〈표 1〉 CO₂-오일의 가스쿨링 연구에 대한 기존 연구

Authors	Fluids	Tube geometry	Experimental conditions
Dang et al.	CO ₂ /PAG	Smooth tube, ID: 1 - 6 mm	T: 100 - 125oC P: 8 - 10 MPa G: 200 - 1200 kg/m ² s Oil concentration: 0 - 5 wt. %
Mori et al.	CO ₂ /PAG	Smooth tube, ID: 4, 6, 8 mm	T: 20 - 70oC P: 9.5 MPa G: 100 - 500 kg/m ² s
Yun et al	CO ₂ /PAG	Multichannel, Port ID: 1.0 mm	Tin:40 - 80oC P: 8.4 - 10.4 MPa G: 200 - 400 kg/m ² s Oil concentration: 1 - 5 wt. %

〈표 2〉 이산화탄소 냉동시스템에 사용되는 오일의 특성

Oil type	Miscibility/Solubility	Lubricity	Suitable system	Challenges of CO ₂ systems
Alkyl naphthalene/alkylbenzene (AN/AB)	Completely immiscible	Good	-	-
Polyalphaolefin (PAO)	Completely immiscible	Normal	Cascade systems	Large oil separator on the compressor discharge is needed
Polyalkylene glycol (PAG)	Partially miscible	Good	Trans-critical system	Oil separation and return systems are needed to avoid long term oil accumulation
Polyol ester (POE)	Miscible	Good	Trans-critical system	Mixture viscosity reduces significantly with temperature increase

물의 열전달계수 및 압력강하에 적용되는 기본 무차원변수를 계산할 수 있을 것이다. 각 물성예측방법을 간단히 요약하면 다음과 같다.

오일-CO₂ 혼합물의 밀도는 식(1)에서 V를 구함으로써 얻을 수 있다. 식(1)의 a와 b는 Redlich-Kwong 형태의 상태방정식의 계수로서 CO₂와 오일의 상호작용계수를 통해 구했다.

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

점도예측은 식(2) - (4)에 나타낸 바와 같이 TRAPP모형을 적용하여 점도를 예측하였다.

$$n_m - n_m^o = F_{nm} [n^R - n^{Ro}] + \Delta n^{ENSKOG} \quad (2)$$

$$F_{nm} = (44.094)^{-1/2} (h_m)^{-2} \sum \sum x_i x_j (f_{ij} M_{ij})^{1/2} (h_{ij})^{4/3} \quad (3)$$

$$\Delta n^{ENSKOG} = n_m^{ENSKOG} - n_x^{ENSKOG} \quad (4)$$

식 (4)에서 Δn^{ENSKOG} 는 강구(hard sphere) 모델에 대한 수정 항으로 분자사이의 거리와 반경방향의 분포에 대한 함수이다.

혼합물의 열전도계수도 점도예측과 마찬가지로 식(5) - (8)에 나타낸바와 같이 TRAPP모형을 사용하였다.

$$\lambda_m - \lambda_m^o = F_{\lambda m} X_{\lambda m} [\lambda^R - \lambda^{Ro}] \quad (5)$$

$$F_{\lambda m} = (44.094)^{-1/2} (h_m)^{-2} \sum \sum x_i x_j (f_{ij} / M_{ij})^{1/2} (h_{ij})^{4/3} \quad (6)$$

$$X_{\lambda m} = \left[1 + \frac{2.1866(\omega_m - \omega^R)}{1 - 0.505(\omega_{mj} - \omega^R)} \right]^{1/2} \quad (7)$$

$$\omega_m = \sum_i y_i \omega_i \quad (8)$$

혼합물의 Cp예측은 식(9)-(12)를 이용하여 계산하였다.

$$\alpha_r = \alpha^* - \alpha = RT \ln \frac{|V-b|}{V} \quad (9)$$

$$- \frac{\alpha(T)}{2\sqrt{2b}} \ln \frac{|V-0.414b|}{V+2.414b} + RT \ln \frac{V}{V^*}$$

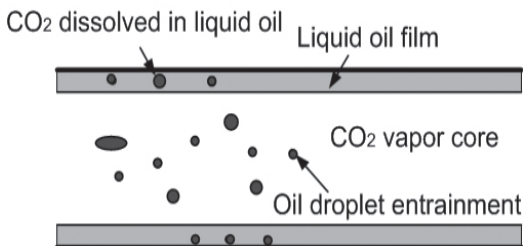
$$s_r = s^* - s = R \ln \frac{|V-b|}{V} - R \ln \frac{V}{V^*} \quad (10)$$

$$h_r = \alpha_r + T s_r + p V^* - p V \quad (11)$$

$$C_{pr} = C_p^* - C_p = \left(\frac{\partial h_r}{\partial T} \right)_p \quad (12)$$

오일-CO₂의 열전달계수 예측

오일-CO₂ 혼합물의 가스쿨링 열전달계수는 오일과 이산화탄소의 유동양식 그리고 오일농후층의 두께에 따라 크게 의존한다. 혼합물의 오일농도가 1 wt.%이하로 낮은 경우에는 오일농후층의 두께가 무시할 만큼 작고 오일 액적의 형태로 CO₂와 섞여서 흘러가기 때문에 오일과 CO₂가 균일하게 섞여있는 균질류형태로 생각 할 수 있다. 한편 오일의 농도가 1 wt.% 이상으로 증가할수록 그림 4에 도식적으로 나타낸 바와 같이 오일농후층이 선명하게 튜브 벽안 쪽으로 나타나게 되는데 이 경우의



[그림 4] 분리모델에 적용한 CO₂-오일 혼합물의 유동양식 선도

유동은 오일농후층과 이산화탄소와 오일액적이 혼합되어 흐르는 중앙부분으로 분리하여 생각할 수 있다. 따라서 초임계영역에서의 오일과 이산화탄소의 열전달계수의 예측을 위해서는 이와 같은 유동특성을 반영해야 할 것이고 본 연구에서는 각각 균질혼합 유동모델(Homogeneous model)과 분리모델(Two-flow model)을 적용하여 열전달계수를 예측하였다.

식 (13)과 (14)는 오일-CO₂ 혼합물의 유동양식이 분무류일 때 적용한 Gnileinski 모델을 나타낸다.

$$N_m = \frac{hD}{\lambda_m} = \frac{f_m}{8} \times \quad (13)$$

$$\left(\frac{(Re_m - 1000) Pr_m}{1 + 12.7 \left(\frac{f_m}{8} \right)^{1/2} \times (Pr_m^{2/3} - 1)} \right)$$

$$f_m = 0.079 \left(\frac{GD}{n_m} \right)^{-0.25} \quad (14)$$

분리모델의 경우 열전달계수는 Kim and Ghajar 모델을 이용하여 식 (15) - (19)를 연립하여 계산하였다. 식 (20)은 이산화탄소의 CO₂-오일 용해도를 압력과 온도에 관한 식을 나타내고, 오일 액적의 entrainment 모델은 식 (21) - (24)를 통해 계산한다.

$$h_{TP} = F_p h_L \left\{ 1 + C \left[\left(\frac{x}{1-x} \right)^m \left(\frac{1-F_p}{F_p} \right)^n \left(\frac{Pr_G}{Pr_L} \right)^p \left(\frac{\mu_G}{\mu_L} \right)^q \right] \right\} \quad (15)$$

$$h_L = 0.027 Re_L^{4/5} Pr_L^{1/3} \left(\frac{kL}{D} \right) \left(\frac{\mu_B}{\mu_W} \right)_L^{0.14} \quad (16)$$

$$Re_L = \frac{4\dot{m}_L}{\pi \sqrt{1-\epsilon} \mu_L D} \quad (17)$$

$$F_p = (1-\epsilon) + \epsilon F_s^2 \quad (18)$$

$$F_s = \frac{2}{\pi} \tan^{-1} \left(\sqrt{\frac{\rho_G(u_G - u_L)^2}{gD(\rho_L - \rho_G)}} \right) \quad (19)$$

$$-10.7424c + 0.4350cT + 64.03c^2 - 0.25941c^2T + 8.02 \times 10^{-6}c^2T^2 - p = 0 \quad (20)$$

$$We = \rho_{CO_2} \dot{\gamma}_{CO_2}^2 D / \sigma(\rho_{oil} - \rho_{CO_2}) / \rho_{CO_2}^{1/3} \quad (21)$$

$$Re_f = G \times (1-x) \times D / \mu_f \quad (22)$$

$$E = \tanh(7.25 \times 10^{-7} \times We^{1.25} \times Re_f^{0.25}) \quad (23)$$

$$\sigma_{mix} = 0.88p - 1.76 \times 10^{-3}T - 0.66p^2 + 3.01 \times 10^{-4}p^2T - 3.89 \times 10^{-7}p^2T^2 \quad (24)$$

결과 및 고찰

CO₂-oil 혼합물의 모델링 결과와 Pensado가 실험한 밀도실험 결과와 비교해 볼 때 실험기준 평균의 오차를 나타냈다. 그림 5에 나타낸 바와 같이 오일 농도가 혼합물의 밀도변화에 미치는 영향은 작동압력이 증가할수록 작게 나타났고, 이는 실험 결과와도 잘 일치한다. 혼합물의 점도의 경우 그림 6에 나타낸 바와 같이 PEC5, PEC7, PEC9의 CO₂ 혼합물과 실험결과의 경우 다양한 실험범위에서 각각 21, 25, 32%의 오차를 보였다. 모델링의 예측정

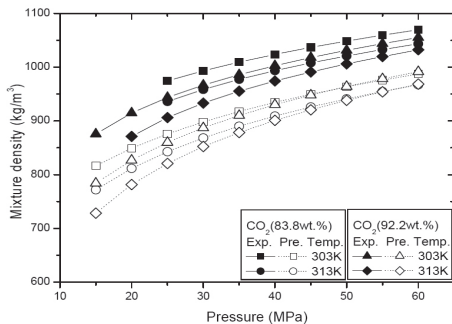


그림 5) CO₂-오일 혼합물의 농도 및 온도에 따른 밀도변화

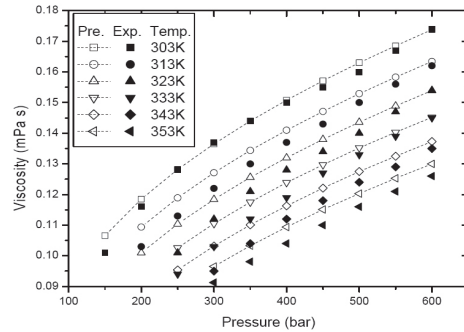


그림 6) 온도와 압력변화에 따른 CO₂-오일 혼합물의 점성변화

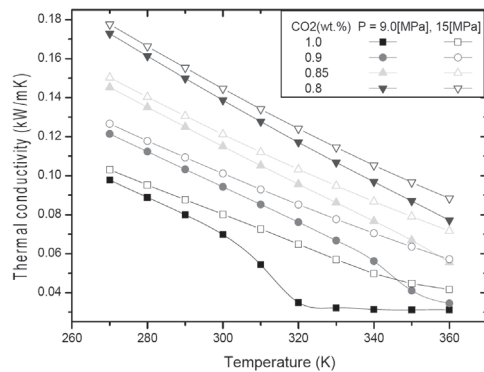
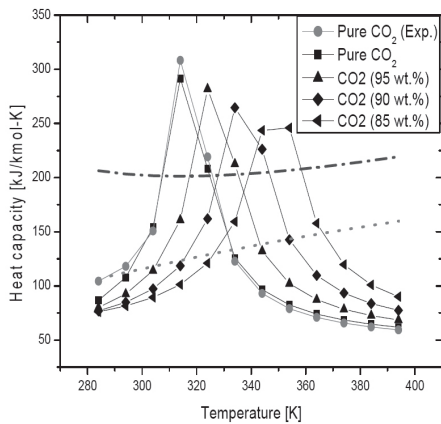
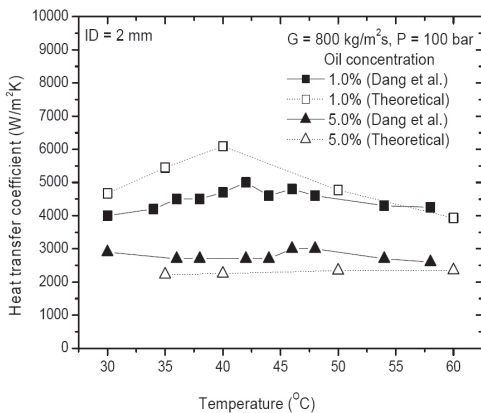


그림 7) 오일농도와 압력변화에 따른 CO₂-오일 혼합물의 열전도계수 변화

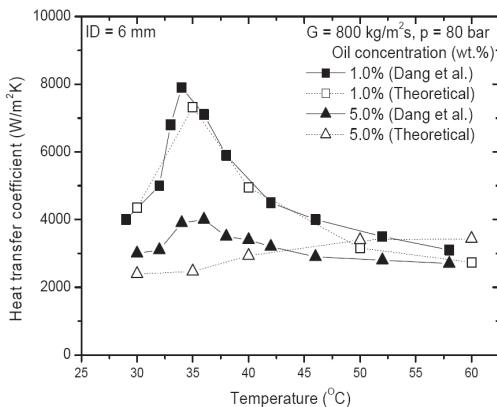
도는 오일농도의 증가에 따라 낮아졌고 이에 대한 원인으로서는 농도증가에 따른 오일과 CO₂의 상호 계수에 대한 정확도가 떨어졌기 때문으로 판단된다. 열전도계수에 대한 실험결과의 부재로 인해 예측 정확도는 TRAPP모델의 정확성에 의존한다고 할 수 있다. 그림 7과 같이 혼합물의 열전도계수는 압력의 증가에 따라 증가한다. 작동압력이 90 bar에서 150 bar로 증가할 때 열전도계수는 18.6% 증가하였다. 순수 CO₂의 정압비열은 가장-임계 온도에서 가장 높게 나타났으나 혼합물의 경우에는 오일농도의 증가에 따라 크게 변함을 볼 수 있다. 그림 8에 나타낸 바와 같이 혼합물 내 오일 농도의 증가에 따라 최대 정압비열은 점차 감소하고 최대 값을 나타내는 온도 또한 오른쪽으로 이동하고 있



[그림 8] 오일농도와 온도변화에 따른 CO₂-오일 혼합물의 정적비열의 변화



[그림 9] Dang 등의 실험결과와 본 모델을 통한 열전도계수의 비교 (G = 800 kg/m²s, P = 100 bar, ID = 2 mm)



[그림 10] Dang 등의 실험결과와 본 모델을 통한 열전도계수의 비교 (G = 800 kg/m²s, P = 80 bar, ID = 6 mm)

음을 볼 수 있다.

균질모델(homogeneous)과 분리모델(separate model)을 적용하여 이산화탄소-오일의 가스쿨링과정에서의 예측결과를 기존 실험결과와 비교하여 그림 9와 10에 나타냈다. 오일농도 1.0 wt.%일 때는 균질모델을 적용하였고, 5.0 wt.%일 때는 분리모델을 적용하였다. 그림 9는 시험부의 내경이 2.0 mm, 작동압력은 100 bar, 그리고 질량유속이 800 kg/m²s인 조건에서 모델을 통한 열전달계수와 Dang 등의 실험결과를 비교하여 나타낸다. 그림과 같이 오일농도가 1.0 wt.%일 때 최대 열전달계수는 가상-임계온도에서 나타났다. 그러나 오일농도 5.0 wt.%일 때는 명확한 최대(peak) 열전달계수는 실험결과 및 모델링 결과에서 나타나지 않았다. 이를 통해 오일농도가 5.0 wt.%일 때는 혼합물의 물성이 순수 CO₂의 물성과 크게 다르게 나타남을 확인할 수 있다. 그림 10은 시험부의 내경이 6.0 mm, 작동압력은 80 bar, 그리고 질량유속이 800 kg/m²s인 조건에서 모델을 통한 열전달계수와 Dang 등의 실험결과를 비교하여 나타낸다. 그림 9와 비슷한 경향을 나타냈고 오일농도가 5.0 wt.%일 때는 역시 가상-임계조건에서의 특성이 나타나지 않음을 볼 수 있다. 질량유속이 혼합물의 열전달계수에 미치는 영향을 살펴볼 때 질량유속의 증가에 따라 이에 비례하여 열전달계수는 증가하였고, 압력의 증가에 따라 열전달계수가 감소함을 모델과 실험결과를 통해 확인할 수 있었다.

결론

본 연구에서는 EOS모델과 TRAPP모델을 이용하여 CO₂-오일 혼합물의 기본물성을 예측하였고, 이를 바탕으로 이산화탄소의 가스쿨링과정에서 오일이 열전달계수에 미치는 영향을 균질모델과 분리모델을 통해 예측하였다.

1) CO₂-오일 혼합물의 밀도, 점성, 열전도계

수, 그리고 정압비열은 실험결과와 비교할 때 본 모델이 비교적 정확한 예측능력을 나타냈다.

2) 오일 농도가 1.0 wt.%로 비교적 낮을 때에는 균질모델을, 5.0 wt.%인 경우에는 분리모델이 실험 결과를 잘 예측한다.

3) CO₂-오일 혼합물의 질량유속이 혼합물의

열전달계수에 미치는 영향을 살펴볼 때 질량유속의 증가에 따라 이에 비례하여 열전달계수는 증가하였고, 압력의 증가에 따라 열전달계수가 감소하였고, 오일농도가 5.0 wt.%일 때는 가상-임계조건에서의 특성이 나타나지 않음을 볼 수 있다. 