

팽창밸브 개폐용 감온통 혼합가스의 첨가제 연구 A Study on the Additives of mixed Gas charged in Thermostatic Bulb for Expansion Valve

김시영**† · 주창식** · 구수진***

Si-Young Kim**†, Chang-Sik Ju** and Su-Jin Koo***

(접수일 : 2014년 월6일, 수정일 : 2014년 월 일, 채택확정 : 2014년 월 일)

Abstract: The P-T characteristics of mixed refrigerant in thermostatic expansion valve sensing bulb were studied using R-134a and R-410A refrigerant. The characteristics of mixed refrigerant were investigated according to pressure variation and the variation of composition ratio of R-134A and R-410A in the temperature range of $-15^{\circ}\text{C} \sim 15^{\circ}\text{C}$. The Thermodynamic characteristic values of the mixed refrigerants were identified using the characteristic value analysis program of mixed refrigerant(Refrop v9.0, NIST). The P-T characteristics in the case of the mixing ratio of 90:10 for R-410A and R-134A were the same result as R-22. And the physical properties showed similar results with R-22. The Maximum operating pressure(MOP) of mixed refrigerant showed a tendency to decrease with decreasing the mixing ratio of additive gases(N_2 or He) gases. The characteristics in the case of the mixing ratio of 80:1 for mixed refrigerant and additive gases were the similar result as Reference refrigerant.(R-22 MOP, Sporlan company) In addition N_2 and He, both showed the same results. It was able to confirm that a MOP on the thermostatic expansion valve sensing bulb can be maintained by adjusting the mixing ratio of mixed refrigerant gases and additive gases.

Key Words : P-T diagram, Mixed Gas, R-134a, R-410A, R-22, Maximum operating pressure(MOP)

1. 서 론

소형 냉동 공조장치에 널리 사용되고 있는 냉매인 HCFC-22(R-22, chlorodifluoromethane)¹⁻³⁾는 기계적, 물리적, 화학적 특성상 현존하는 가장 우수한 대표적 냉매이며 50년 이상 사용되어 사용이 쉽고 시스템 구축비용이 저렴하지만 누설된 냉매

가 오존층을 파괴하기 때문에 국제협약(몬트리올 의정서)에 의해 2016년부터 2040년까지 단계적 감축하기로 되어 있다.⁴⁾ R-22 냉매 대체품으로 HFC계 물질인 단일냉매 R-134a와 공비 혼합냉매인 R-410A, R-407C가 가장 많이 검토되고 있으며, 일부 선진국에서는 이를 적용한 냉동 공조장치를 생산하고 있다. 또한 유럽에서는 R-290을 적용한

*† 김시영(교신저자) : 부경대학교 기계시스템공학과

E-mail : kimsy@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6191

**주창식 : 부경대학교 화학공학과

***구수진 : 부경대학교 방위과학연구소

*† Si-Young Kim(corresponding author) : Dept. of Mechanical

System Engineering, Pukyong National University,

E-mail : kimsy@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6191

**Chang-Sik Ju : Dept. of Chemical Engineering,

Pukyong National University.

***Su-Jin Koo : Institute of Defense Science & Technology,

Pukyong National University.

소형 이동형 냉방기 및 가정용 냉동기를 생산하고 있다.⁵⁻⁹⁾ R-407C 냉매는 R-22와 유사한 압력특성을 갖는 비공비 혼합냉매로 부품의 큰 설계 변경 없이 적용 가능한 냉매이다. 그러나 온도글라이드가 6°C 정도이고 냉매의 열전달계수의 저하로 인하여 성능의 감소현상이 발생하며 조성변화에 의한 여러 가지 문제점이 생길 수 있다.

R-410A 냉매는 R-32, R-125 냉매가 50:50wt%로 혼합된 유사공비 혼합냉매로 온도글라이드가 매우 작으며(0.1°C) 응축압력이 R-22에 비해 60%정도 높은 고압냉매이다.⁵⁻⁷⁾ R-410A를 적용할 경우 냉매의 열전달특성이 R-22에 비해 우수하며 비체적이 작아 압력강하도 비교적 작아 시스템의 소형화가 가능하며, 단일냉매와 같이 거동하여 취급이 유리 하고 성능이 좋은 우수한 냉매이나, 사용압력이 높다는 단점이 있다. 또한 R-410A를 시스템에 적용하기 위하여서는 고압냉매의 사용에 따른 내압특성을 충분히 검토하여 신뢰성을 확보하는 것이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 이러한 단점을 보완하고자 R-410A를 기준물질로 정하고 여기에 R-134a를 소량씩 투입 하여 R-134a/R-410A의 혼합비(3상 혼합물, R-134a/R-32/R-125)를 변화 시키면서 온도변화에 따른 압력변화를 측정하고, 혼합냉매 특성치 분석 프로그램(Refrop v9.0, NIST)을 이용하여 열역학적 특성치를 분석 하였다. 또한 R-22 냉매와 온도-압력거동이 유사한 혼합냉매에 첨가제(N₂, He gas)를 첨가하여 혼합냉매/첨가제의 혼합비를 변화시키면서 온도변화에 따른 최대조작압력(MOP, maximum operating pressure)^{10,11)} 변화를 조사하였다.

2. 실험

2-1. 혼합냉매의 제조원료

본 연구에서 혼합냉매를 제조하기 위하여 사용한 냉매는 R-410A(FUMING, purity 99.99%, China), R-134a(Honeywell, purity 99.8%, USA)를 사용하였으며, 첨가제는 질소(Praxair, purity 99.999%, Korea)와 헬륨(Praxair, purity 99.999%,

Korea)을 사용하였다. 주요특성은 Table 1,2와 같다.

Table 1 Physical properties of the R-134a/R-410A used in the experiment

Division		Refrigerants	
item	unit	R-134a	R-410A
Chemical Formula	-	CF ₃ CH ₂ F	CF ₂ H ₂ -CF ₃ CHF ₂
Classification	-	HFC	HFC
Molecular Weight	kg/kmol	102.03	72.58
Boiling point(1atm)	°C	-26.5	-40.8
Critical density	kg/cm ³	511	488.90
Critical temperature	°C	101.03	72.13
Critical pressure	bar	41.35	49.02
Latent heat of vaporization	kJ/kg	216.5	273
Specific heat(Vapor, 25°C)	kJ/kg · k	0.851	0.832
Thermal Conductivity(Vapor,25°C)	W/ · k	0.0138	0.01339
COP/COP(R-11)	-	0	0

Table 2 Physical properties of the N₂ / He gases used in the experiment

Division		불활성 가스	
item	unit	N ₂	He
Molecular Weight	-	28.013	4.003
Color	-	-	-
Spec. Gravity	-	0.967	0.138
Density	g/L	1.251	0.178
Boillig Point	°C	-195.64	-268.78
Melting Point	°C	-209.85	-272.05
Critical Pressure	psi	429.9	32.2
Heat of fusion	kJ/mol	0.720	0.0138
Heat of vaporization	kJ/mol	5.57	0.0829
Heat capacity	J/mol · K	29.124	20.786
Charging Pressure	psig	1984.5	1984.5

2-2. 실험장치 및 방법

R-134a/R-410A를 이용한 3상 혼합냉매의 온도-압력 특성치 및 혼합냉매/첨가제의 최대조작압력 측정을 위한 실험을 수행하기 위해, 본 연구에서 사용한 고압반응기 및 장치의 개요를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 제시된 장치는 압력게이지가

장착된 고압 반응조와 냉각장치(Chiller, 50 vol% ethylene glycol)로 구성되어 있다. 고압반응기는 SUS 304 재질로 직경 65mm, 높이 120mm로 부피가 680cm³이며, 최대허용압력은 30kg/cm² 이다. 온도를 낮추기 위해 사용한 냉매는 50 vol% ethylene glycol을 사용하여, 냉매온도를 -15℃~15℃로 유지하였다.

혼합냉매의 제조는 Table 3과 같은 혼합비로 R-134a와 R-410A를 충전 하고 상온에서 120분간 방치 한 후 -15℃~15℃ 범위에서 압력변화를 측정 하였다. 또한 혼합냉매/첨가제 혼합비에 따른 MOP 측정은 Table 4와 같이 혼합냉매(R-134a/R-410A)를 고압반응기 부피의 80% 정도 충전 한 후 첨가제를 주입하고 서로 잘 혼합이 될 수 있도록 상온에서 120분 정도 방치 후 -15℃~15℃ 범위에서 압력변화를 측정하여 표준물(Sporlan, MOP)¹²과 비교하였다.

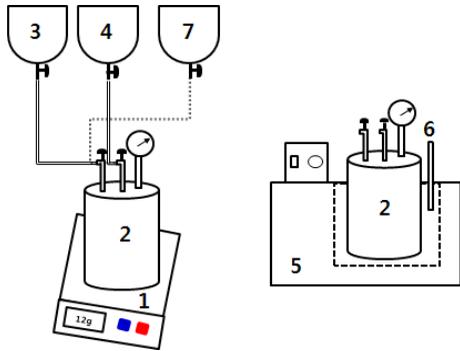


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus;

- 1) Electronic balance 2) High-pressure reactor
- 3) R-134a Refrigerant 4) R-410A Refrigerant
- 5) Chiller 6) Thermometer 7) N₂(He) gas

Table 3 Composition ratio and Mixing ratio R-134a/R-410A

	Refrigerant	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
Mixing Ratio(wt%)	R-134a	10	30	50	70	90
	R-410A	90	70	50	30	10
Composition Ratio(wt%)	R-134a	10	30	50	70	90
	R-32	45	35	25	15	5
	R-125	45	35	25	15	5

Table 4 Mixing ratio of mixed refrigerant gases vs. additive gases (wt.%)

Type	Refrigerant	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
Mixing Ratio(wt%)	mixed gases	70	80	90	70	80	90
	N ₂ gas	1	1	1	-	-	-
	He gas	-	-	-	1	1	1

3. 실험결과

3-1. 혼합냉매의 온도-압력 특성

R-134a/R-410A를 여러 가지 혼합비(조성비)로 완전히 혼합 후 온도변화에 따른 압력변화를 측정 한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 의하면 R-410A 투입량이 감소 될수록 측정온도구간에서 기준물질(R-22, 1.86kg/cm² ~ 4.11kg/cm²)과 유사한 경향을 보였다.

R-134a와 R-410A의 혼합비가 50:50wt%인 경우는 압력분포가 1.83kg/cm² 에서 6.95kg/cm² 으로 비공비 혼합냉매인 R-407C(R-32/R-125/R-134a = 23/25/52)의 압력분포(1.50kg/cm² ~ 6.41kg/cm²)와 비슷한 결과를 나타내었다. 그리고 혼합비가90:10wt%인 경우압력은 최소 1.62kg/cm²에서 최대 4.36kg/cm² 으로 R-22와 유사한 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 R-410A의 허용압력이4.80kg/cm² 에서 12.5kg/cm²로 매우 높아 R-134a 냉매와 반응하지 않고 압력만 중간 시킨 결과로 추측된다.

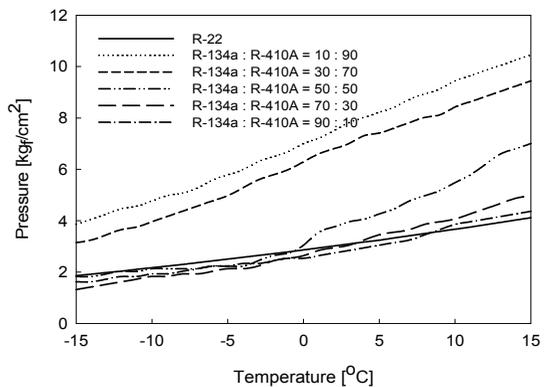


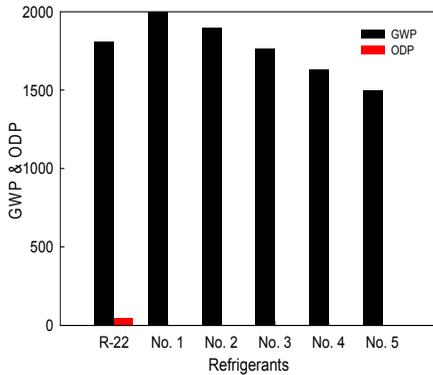
Fig. 2 P-T diagram of the Reference Refrigerant (R-22) and Mixed Refrigerant(R-134a:R-410A)

상기의 실험결과를 바탕으로 R-134a 냉매와 R-410A를 혼합비(조성비)를 변화시키면 압력분포 및 열역학적 특성치가 서로 다른 3상의 비공비 혼합냉매의 조성을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

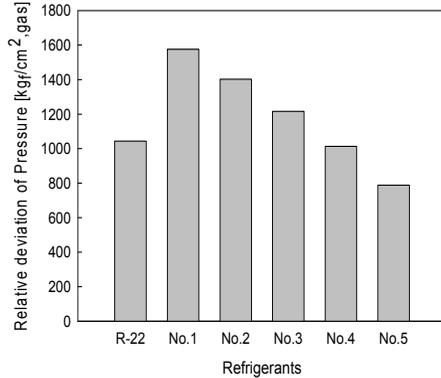
3-2. 혼합냉매의 열역학적 특성치

혼합냉매의 열역학적 특성치의 전산모사(Refprop v9.0, NIST) 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

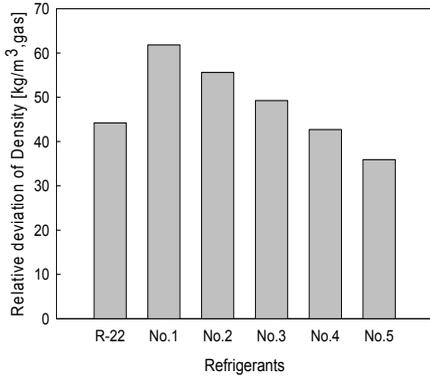
Fig. 3(a)을 보면 지구온난화지수(GWP, global



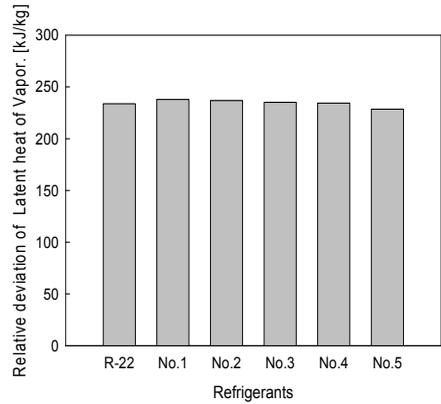
(a) GWP & ODP



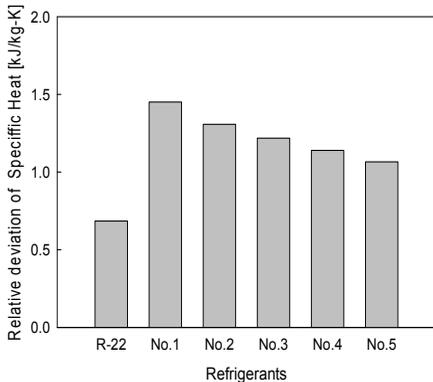
(b) Vapor phase Pressure(kPa)



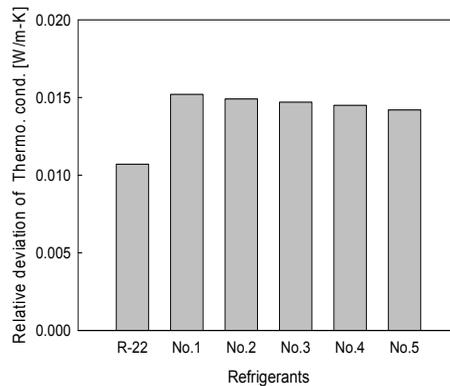
(c) Vapor phase Density(kg/m³)



(d) Latent Heat of Vapor(kJ/kg)



(e) Vapor Specific Heat(Cp, kJ/kg-K)

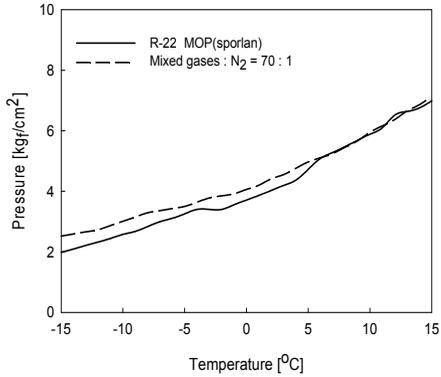


(f) Vapor phase Thermal conductivity(W/m-K)

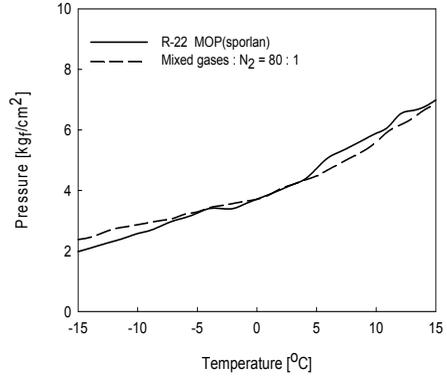
Fig. 3 Relative deviation of the Thermodynamic characteristics of Mixed refrigerant with R-22 refrigerant.

warming potential)는 R-22에 비해 상대적으로 낮은 값을 나타냈으며, 오존층파괴지수(ODP, ozone deplet potential)는 0으로 나타났다.

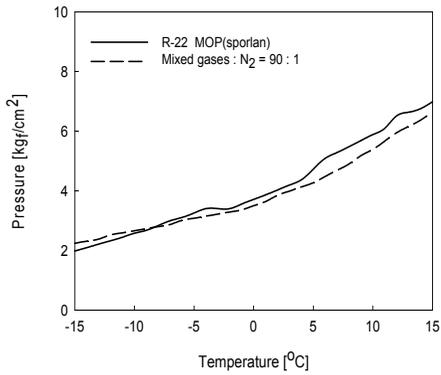
Fig. 3(b)에서 최대 허용압력은 R-22보다 25% 정도 낮아 냉동시스템 중 압축기에 소요되는 동력을 줄일 수 있을 것으로 판단된다.



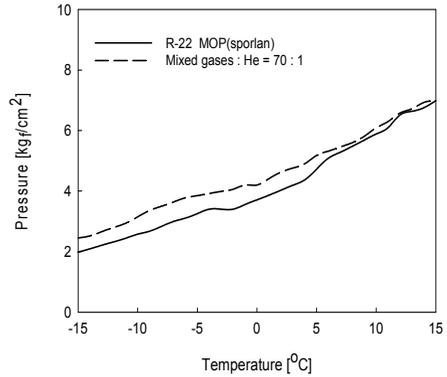
(a) Mixing ratio(Mixed gases:N₂=70:1wt%)



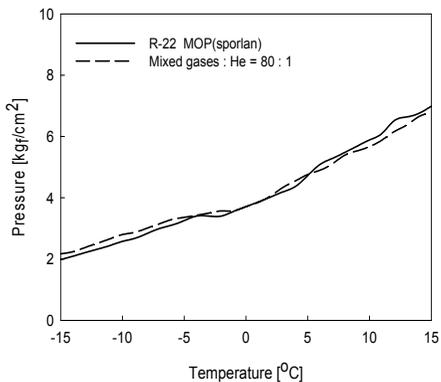
(b) Mixing ratio(Mixed gases:N₂=80:1wt%)



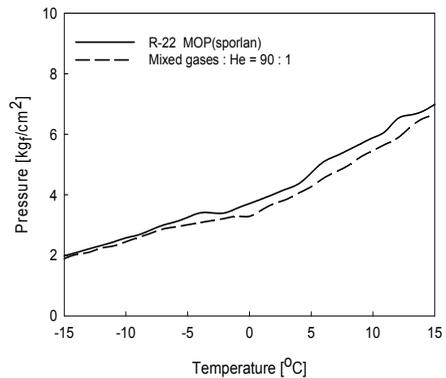
(c) Mixing ratio(Mixed gases:N₂=90:1wt%)



(d) Mixing ratio(Mixed gases:He=70:1wt%)



(e) Mixing ratio(Mixed gases:He=80:1wt%)



(f) Mixing ratio(Mixed gases:He=90:1wt%)

Fig. 4 P-T diagram of the Reference Refrigerant(R22 MOP) vs. Mixed refrigerant plus N₂(He) gas at -15°C~15°C

Fig. 3(c)은 혼합냉매의 밀도를 나타내고 있다. R-134a와 R-410A의 혼합비가 90:10wt%인 경우 밀도가 가장 낮다. 밀도가 낮으면 체적이 작아지므로 냉동시스템의 소형화가 가능하다. Fig. 3(d)에서 증발잠열은 R-22보다 낮게 나타났다. 증발잠열이 낮다는 것은 단위 질량당 흡수할 수 있는 열량이 적다는 것을 의미한다. Fig. 3(e)는 비열을 비교한 것으로 R-22보다 다소 높게 나타났다.

Fig. 3(f)는 열전도도를 비교한 것이다. 열전도도는 R-22와 거의 유사한 것으로 나타났다.

이상의 결과를 종합하면 혼합냉매의 지구온난화 지수 및 오존층과피지수는 매우 낮거나 0이므로 친환경적인 냉매로써 최대 허용압력 및 밀도가 낮아 냉동시스템의 소형화 및 동력소비량을 줄일 수 있지만, 증발잠열이 낮고, 비열이 높아 단위질량당 흡수할 수 있는 열량이 적은 단점도 나타났다.

3-3. 혼합냉매/첨가제의 혼합비에 따른 온도-압력 특성

R-22와 온도-압력 특성이 유사한 혼합냉매를 제조하고 Sporlan 사의 R-22 냉매의 최대조작압력(MOP)¹²⁾과 동일한 결과를 얻기 위하여 혼합냉매(R-134a/R-410A=90/10)에 냉매와 화학적으로 반응하지 않고 압력만 증가시킬 수 있는 불활성 기체인 질소(N₂)와 헬륨(He)가스를 첨가하여 혼합냉매/N₂(또는 혼합냉매/He) 혼합비율을 Table 4에서 제시한 혼합비로 혼합 후 측정온도구간에서 압력변화를 측정한 결과를 Fig. 4에 나타 내었다.

Fig. 4를 보면 질소가스의 경우 투입량을 1wt%로 고정하고 혼합냉매의 투입량을 70 ~ 90wt%로 증가시켜 측정온도구간에서 압력변화를 측정한 결과 70wt%인 경우는 5℃ 이하에서는 기준물질보다 다소 높게 나타났으며, 5℃ 이상의 온도에서는 기준물질과 동일한 결과를 나타냈다. 80wt%는 최소 2.38kg/cm²에서 최대 6.86kg/cm²로 -5℃ 이하에서는 다소 높게 나타나지만 전반적으로 기준물질(R22 MOP, 1.99kg/cm² ~ 7.02kg/cm²)과 유사한 경향을 보였다. 90wt%의 경우는 -8℃ 이상에서 기준물질보다 낮은 압력을 나타냈다.

헬륨가스를 질소가스와 동일한 조건으로 실험

한 경우는 70wt%는 측정온도 전 구간에서 기준물질보다 높은 압력을 나타 내었으며, 80wt%는 최소 2.17kg/cm²에서 최대 6.80kg/cm²로 기준물질과 거의 유사한 결과를 나타냈다.

90wt%의 경우는 -6℃ 이상의 온도에서는 기준물질보다 높게 나타났다. 이러한 결과는 첨가제로 첨가되는 불활성기체(질소, 헬륨)의 충전압력이 135kg/cm²으로 매우 높아 혼합냉매 전체의 압력을 증가 시킨 것으로 추측된다.

상기의 실험 결과를 종합하면 측정구간에서 온도변화에 따른 압력의 변화는 첨가되는 불활성기체의 함량에 의존하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

R-134a/R-410A 냉매를 사용하여 R-22 냉매와 온도-압력 거동이 같은 혼합냉매를 제조하여 열역학적 특성치를 분석하고, 혼합냉매에 불활성기체인 질소(헬륨)를 첨가하여 R-22 MOP와 동일한 온도-압력 거동을 확인한 결과 아래와 같은 결과를 얻었다.

- 1) R-134a 냉매와 R-410A 냉매의 혼합비율이 90:10wt% 인 경우 조작온도구간에서 R-22 냉매와 동일 결과를 나타냈다.
- 2) 혼합냉매의 열역학적 특성치는 지구온난화 지수, 오존층과피지수, 최대허용압력, 밀도 및 증발잠열은 R-22 냉매 보다 낮게 나타났으며, 비열은 높게 나타났다. 그리고 열전도도는 유사하게 나타났다.
- 3) 질소가스를 1wt%로 고정하고 혼합냉매의 첨가량을 70, 80, 90wt%로 증가시키면 조작온도구간에서 압력변화량은 감소하였으며, 80wt%인 경우 기준물질(R22 MOP, Sporlan) 거의 일치하는 값을 보였다.
- 4) 첨가제로 헬륨가스를 사용한 경우 질소가스와 동일한 결과를 나타냈다.

후 기

이 논문은 (주) 에센테크의 지원을 받아 수행된 연구 결과입니다.

참고문헌

1. James M. Calm, 2008, "Properties and Efficiencies of R-410A, R-421A, R-422B and R-422D compared to R-22", JMC/RMS-0807a, pp. 1-10.
2. T. J. Park, M. K. Lee, J. H. Jeong, and K. S. Chang, 2002, "Comparison of Performance Variation between R-22 and R-410A Refrigeration Systems", Kor. J. Air-conditioning and Refrigeration Eng., pp. 166-176
3. G. J. Park, 2005, "An Experimental Study on the Flow Condensation Heat Transfer of R-22 Alternative Refrigeration in a Multi-Channel flat Tube", IHU master dissertation, pp. 1-7.
4. United Nations Environment Programme, 1987, "Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer", Final Act.
5. H. S. Chang, 2007, "Condensation Heat Transfer Characteristics of R-410A as an Alternative R-22 in the Condenser with Small Diameter Tubes", Clean Technology, Vol. 13, No. 2, pp. 151-158.
6. J. D. Kim, J. S. Lim and B. G. Lee, 2002, "CFC Alternative Refrigerants", Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 13, No. 6, pp. 491-501.
7. H. J. Kim, Y. K. Jung, H. S. Lee, J. I. Yoon and C. H. Son, 2014, "Numerical Study for the Optimal Design of Plate Heat Exchanger Using at Sea Water Air Conditioning", Journal of the Society for Power System Engineering, Vol. 18, No. 4, pp. 29-35.
8. Wijaya, H. and Spatz, M. W., 1994, "Two-phase Flow Condensation Heat Transfer and Pressure Drop Characteristics", Proceedings of 1994 International Refrigerant Conference at Purdue, USA., pp. 305-310.
9. Burns, L. D., Hoffman, L., and Schuster, D., 1996, "R-410A Experiences in Unitary Air-conditioner Systems", Proceedings of the International Symposium on HCFC Alternative Refrigerants, Kobe, Japan, pp. 61-66.
10. www.kvc.com, 1999, "Data sheet danfoss termostatische ekspansjonsventiler".
11. D. Andrew et. al., 1968, "Modern Refrigeration and Air Conditioning", Goodheart Willcox. p. 343.
12. www.spolan.com, 2000, "Refrigerant Pressure Temperature Table"