

# 낮은 오일 농도에서 CO<sub>2</sub>-Oil 혼합물의 밀도와 점성예측

윤 린<sup>†</sup>

한밭대학교 기계공학과

## Prediction of density and viscosity for CO<sub>2</sub>-oil mixture at low oil concentration

Rin Yun

Department of Mechanical Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

(Received May 16, 2008; revision received May 26, 2008)

**ABSTRACT:** Due to environmental concerns CO<sub>2</sub> has been reintroduced as a potential candidate to replace HFCs in refrigeration systems since 1990s. In a refrigeration cycle, oil is utilized in lubricating a compressor. However, although oil separators are installed after a compressor oil is prone to leak to the whole system. The mixing of CO<sub>2</sub> and oil, even a small amount of oil, the heat transfer performance in heat exchanger deteriorated and the pressure drop inside tube increases. Therefore, it is needed to precisely estimate the mixture thermodynamic properties of CO<sub>2</sub>-lubricant oil to correctly design a CO<sub>2</sub> refrigeration system. The commonly used method in estimating the mixture properties is the mole based weighting model. However, the accuracy of the method can not be assured. In the present study, CO<sub>2</sub>-lubricant oil mixture properties including viscosity and density were estimated by using the mixture models, based on the equation of state (EOS).

**Key words:** CO<sub>2</sub>-Oil mixture(이산화탄소-오일 혼합물), Density(밀도), Viscosity(동점성계수), EOS(상평형 방정식)

### 기 호 설 명

### 그리스 문자

- a, b : 상평형 방정식 인수
- b' : 점성계수 방정식 인수, [Pa · s]
- k, l, m : 상호작용계수
- P : 압력, [kPa]
- R : 기체상수 [kJ/kg · K]
- T : 온도 [K]
- V : 부피 [m<sup>3</sup>]
- x : 몰분율

- $\alpha, \beta$  : 상평형방정식 a의 계수
- $\mu$  : 동점성 계수 [ $\mu Pas$ ]
- $\tau$  : 상호작용계수 식(3), 환산온도와 환산압력의 함수 식(13)
- $\phi$  : 환산온도와 환산압력의 함수 식(15)
- w : 이심인자

### 하첨자

- b : 끓는점
- c : 임계값
- i, j : 순수물질의 인덱스
- m : 혼합물의 물성

<sup>†</sup> Corresponding author

Tel.: +82-42-821-1732; fax: +82-42-821-1587

E-mail address: yunrin@hanbat.ac.kr

r : 환산값

## 1. 서론

HCFC 혹은 CFC 계열의 냉매는 냉매로서 열·물리학적 성능은 우수하나 오존층 파괴 및 지구온난화에 미치는 영향이 크기 때문에 90년도 중반부터 천연냉매인 CO<sub>2</sub>에 대한 연구가 전 세계적으로 활발히 진행되었다. 이산화탄소 시스템은 기존 냉매시스템과 비교할 때 외부로의 열배출시 초임계상태의 열전달이 발생하기 때문에 시스템의 전체 효율이 떨어지고 고압시스템에 맞는 각 요소기기를 개발해야 하는 어려움이 있었으나, 이산화탄소 시스템에 맞는 압축기 및 열교환기를 개발하고 익스팬더와 같은 부가적인 장치를 설치함으로써 효율적인 면에서는 기존 냉동시스템과 거의 비슷한 기술수준까지 발전하였다. 그러나 아직도 시스템을 개선해야 할 여지가 많이 남아있고 현재 중요한 문제로서 이산화탄소와 적합한 오일을 개발하고 찾는 것이라고 할 수 있고 이를 위해서는 이산화탄소와 오일혼합물의 정확한 열역학적 물성을 알아야 할 것이다. 특히, 냉동기용 오일의 종류는 용도와 형식 그리고 사용 냉매에 따라 달라지는데 기존 냉매인 염화불화탄소계(CFC)와 염화불화탄화수소계(HCFC)에는 나프텐계와 파라핀계의 오일이 사용되었다. HFC 냉매인 R-134a 등은 PAG와 폴리올에스테르(Polyol Ester; POE) 알킬벤젠 등과 같은 극성합성유를 사용한다. 현재 이산화탄소 시스템에 사용되는 오일은 polyalkylene glycol (PAG), polyolester (POE), 그리고 alkylbenzene (AB) 등을 들 수 있다.

증기압축 시스템에서 오일은 압축기의 윤활을 위해 사용된다. 그러나 압축기의 원활한 작동을 위해 사용된 오일은 시스템 전체를 순환하게 되는데 이는 두 가지 중요한 문제를 가져온다. 하나는 열교환기의 성능을 저하시키는 문제인데, 이는 열교환기 관 벽면에 오일막이 형성되어 이것이 열저항과 압력강하증가의 원인으로 작용하기 때문이다. 다른 하나는 압축기 출구를 통해 토출된 오일이 압축기로 원활히 회수되지 않는 문제인데, 압축기의 초기 기동 시나 운전초기에서 오일이 원활히 압축기에 회수되지 않는다면 결국 압축기의 고장으로 이어지게 된다. 특히 미

세채널을 적용한 다채널 열교환기의 경우 열전달과 압력강하 측면에서 실제 열교환기를 순환하는 오일의 농도가 매우 낮음에도 불구하고 오일의 영향이 기존 열교환기에 비해 상대적으로 커지기 때문에 열교환기의 올바른 설계를 위해서는 이산화탄소와 오일혼합물의 물성을 파악하는 것이 반드시 필요하다.

Pensado et al.<sup>(1)</sup>은 이산화탄소의 질량분율 조건으로 83.8 wt.%와 92.2 wt.%에서 세 가지 종류의 POE오일을 이용하여 CO<sub>2</sub>-POE 혼합물의 밀도와 점성을 vibrating-wire 센서를 이용하여 동시에 측정하였다. 압력조건은 10 - 60 MPa이고 온도조건은 303.15K에서 10K 간격으로 353K 까지 측정하였다. 한편 이들은 혼합물의 밀도와 점성을 예측할 수 있는 실험상관식을 실험결과를 바탕으로 제시하였다. Yokozeki<sup>(2)</sup>는 이산화탄소와 오일사이의 용해도를 실험을 통해 측정하고, Redlich-Kwong(RK) 형태의 3차 EOS (equation of state)방정식의 이용하여 계산하였다. 실험에 사용된 오일은 PAG와 POE이고 각 오일의 대표적인 임계온도와 임계압력 그리고 상호작용계수(binary interaction parameter)등을 사용하여 계산을 수행하였다. 실험과 예측결과는 비교적 잘 일치하는 결과를 나타냈다. 국내연구로는 박 등<sup>(3)</sup>이 유동중인 CO<sub>2</sub>와 오일 혼합물의 비중과 농도를 측정하고 이를 예측하는 실험상관식을 개발하였다. 그들의 실험상관식은 혼합물의 농도, 비중, 그리고 온도에 관한 함수로서 주어진다.

본 연구의 목적은 CO<sub>2</sub>-오일 혼합물의 열역학적 물성을 EOS를 이용하여 예측하는 데 있다. 대표적인 열역학적 물성으로는 밀도, 점성, 열전도계수, 열용량 등이 있는데 특히 이들 물성은 열교환기 내 혼합물의 열전달계수와 압력강하를 예측하는데 반드시 필요한 값들이다. 본 연구에서는 우선 밀도와 점성의 예측을 EOS를 이용하여 예측하였다.

## 2. CO<sub>2</sub>-Oil 혼합물의 밀도와 점성예측

EOS(equation of state)를 이용한 이산화탄소-오일 혼합물의 열역학적 물성을 예측하기 위해서는 이산화탄소와 오일 각각의 정확한 열역학적 물성과 이들 사이의 상호작용계수가 필요하다. Table 1에서 3까지는 본 연구에서 이용한 CO<sub>2</sub>와

PAG 그리고 POE오일 중 대표적인 물질의 물질량과 임계온도, 임계압력, 이심계수 그리고 끓는점을 나타낸다. Table 4는 CO<sub>2</sub>와 대표 POE오일 사이의 상호작용계수를 나타낸다.

Table 1 Physical properties of CO<sub>2</sub>

Compound	Mass (g/mol)	$T_c$ (K)	$P_c$ (kPa)	$\omega$
CO <sub>2</sub>	44.01	304.13	7377	0.2249

Table 2 Physical properties of PAG oil

Oil	Mass (g/mol)	$T_b$ (K)	$T_c$ (K)	$P_c$ (MPa)	$\omega$
HEXG	118.18	470.65	623.9	3.9	1.15
TRIG	150.17	565.88	723.9	3.7	1.49
TETG	194.23	634.06	793.4	2.9	1.59
TEGDME	222.28	547.46	712.8	2.5	0.92

Table 3 Physical properties of POE oil

Oil	Mass (g/mol)	$T_b$ (K)	$T_c$ (K)	$P_c$ (MPa)	$\omega$
PEC5	472.62	501.32	585.22	0.973	1.52
PEB6	528.73	514.29	599.01	0.867	1.43
PEB8	640.94	516.77	594.09	0.692	1.39
PEC9	697.05	537.97	597.05	0.620	2.07

Table 4 Binary interaction parameters between CO<sub>2</sub> and POE oil

CO <sub>2</sub> /oil	$l_{12}$	$l_{21}$	$m_{12}$	$\tau_{012}$	$\tau_{112}$ (K)	$\tau_{212}$ (K <sup>-1</sup> )
CO <sub>2</sub> /POE	0.065	0.0017	0	1	2.553	0

## 2.1 CO<sub>2</sub>-oil 혼합물의 밀도 예측모델<sup>(2)</sup>

혼합물의 밀도는 기본적으로 식(1)에서 부피, 즉 V를 계산하면 된다. 식 (1)에서 a(T)와 b는 각각 식 (2)와 식 (3)으로 주어진다. 식 (2)에서  $a_i$ 와  $a_j$ 는 각각 순물질의 값으로 식 (4), (5), 그리고 (6)를 통해 계산한다. 식 (3)의  $b_i$ 와  $b_j$  또한 식 (7)을 통해 각각 계산한다. 혼합물의 상호작용계수는 식 (8)과 (9)를 통해 계산하며, 이 때  $f_{ij} = f_{ji}$ 이고  $f_{ii} = 1$ 을 만족한다. 특히 식 (1)을 계산하

는데 있어서 해(root)의 존재는 초기 V의 가정에 따라 민감하게 변하기 때문에 이에 대한 주의가 요한다.

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

$$a = \sum_{i,j=1}^N \sqrt{a_i a_j} f_{ij}(T)(1 - k_{ij})x_i x_j \quad (2)$$

$$b = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (b_i + b_j)(1 - k_{ij})(1 - m_{ij})x_i x_j \quad (3)$$

$$a(T) = 0.427480 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (4)$$

$$\alpha(T) = \sum_{k=0}^{\leq 3} \beta_k (1/T_r - T_r)^k, \quad T_r \leq 1 \quad (5)$$

$$\alpha(T) = \beta_0 + \beta_1 [\exp\{2(1 - T_r)\} - 1], \quad T_r > 1 \quad (6)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (7)$$

$$f_{ij} = \tau_{0ij} + \tau_{1ij}/T + \tau_{2ij}T, \quad (8)$$

$$k_{ij} = \frac{l_{ij}l_{ji}(x_i + x_j)}{l_{ji}x_i + l_{ij}x_j}, \quad k_{ii} = 0 \quad (9)$$

## 2.2 CO<sub>2</sub>-oil혼합물의 점성 예측모델

물질의 점성(viscosity)을 이론적으로 예측하는 방법으로는 P-v-T와 T- $\mu$ -P사이의 유사관계가 성립함을 이용하여 T- $\mu$ -P방정식의 해를 구하는 방법과 전단력이 유체에 작용하는 수직방향 힘, 즉 압력에 비례하여 증가한다는 마찰이론(f-theory)에 따른 계산법<sup>(4)</sup>이 있다. 그러나 마찰이론을 이용한 혼합물의 점성예측은 오일과 이산화탄소에 대해 각각 광범위한 압력과 온도범위에서 실험을 통해 점성을 얻어야 하는 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서는 T- $\mu$ -P방정식을 통해 해를 구하는 방법<sup>(5)</sup>을 선택하였다. 실제로 원유정제 산업에서 다양한 탄화수소 혼합물의 점성을 예측하는 것은 중요하고 이를 위해 다양한 T- $\mu$ -P방정식이 이용되고 있다. 식 (10)은 혼합물의 T- $\mu$ -P 방정식을 나타낸다. 식 (10)의 각각의 변수들은 식 (11)에서 식 (16)까지의 관계식으로부터 구한다. 식 (10)에서 아래첨자 m은 혼합물을 나타내고 식 (16)의  $b'_m$ 을 제외한 혼합물의

인수는 각 순물질의 몰분율의 비율에 따라 계산한다. 식 (13)과 식 (14)의  $Q_1, Q_2, Q_3$ 는  $\omega$ 에 따라 달라지는데  $\omega = 0.3$ 을 기준이 된다.

$$T = \frac{r_m P}{\mu_m - b'_m} - \frac{a_m}{\mu_m(\mu_m + b_m) + b_m(\mu_m - b_m)} \quad (10)$$

$$a = 0.45724 \frac{r_c^2 P_c^2}{T_c}, \quad b = 0.07780 \frac{r_c P_c}{T_c} \quad (11)$$

$$r = r_c \tau(T_r, P_r), \quad r_c = \frac{\mu_c T_c}{P_c Z_c} \quad (12)$$

$$\tau(T_r, P_r) = [1 + Q_1(P_r T_r)^{0.5} - 1]^{-2} \quad (13)$$

$$b' = b\phi(T_r, P_r) \quad (14)$$

$$\phi(T_r, P_r) = \exp[Q_2(\sqrt{T_r} - 1)] + Q_3(\sqrt{P_r} - 1)^2 \quad (15)$$

$$b'_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{b_i b_j} (1 - k_{ij}) \quad (16)$$

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 CO<sub>2</sub>-oil혼합물의 밀도 예측결과

Fig.1은 식 (1)을 통해 계산한 온도와 압력변화에 따른 CO<sub>2</sub>와 POE오일 혼합물의 밀도변화를 나타낸다. Fig. 1에 나타난 실험결과는 Pensado 등<sup>(1)</sup>의 결과를 나타냈다. 혼합물의 밀도는 압력의 증가에 따라 증가했으며 온도의 증가에 따라서는 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 초임계상태에 위치한 이산화탄소의 온도와 압력의 변화경향과 일치한다. 또한 혼합물의 밀도는 압력의 증가에 따라 온도의 영향이 점점 작아짐을 볼 수 있다. 실험값을 기준으로 실험값과 이론적 예측값의 차이는 모든 데이터 기준으로 7.93%의 평균오차를 나타냈다. Fig. 2는 이산화탄소의 질량분율 차이에 따른 혼합물의 밀도의 변화를 나타낸다. 이산화탄소의 질량분율은 각각 83.8 wt.%와 92.2 wt.%이다. 실험결과를 살펴볼 때 313.15K 기준으로 CO<sub>2</sub>(83.8 wt.%)의 혼합물의 밀도가 CO<sub>2</sub>(92.2 wt.%)의 혼합물의 밀도에 비해서 평균 1.9%정도 큰 값을 나타냈고, 이론적인 예측결과에서는 약 1.7%정도 큰 값을 나타냈다. Fig. 2에서 나타냈듯이 오일의 질량분율이 혼합물의 밀도에 미치는 영향은 압력이 증가함에 따라 감소함을 실험결과와 이론적 예측 모두에서 관찰 할 수 있다.

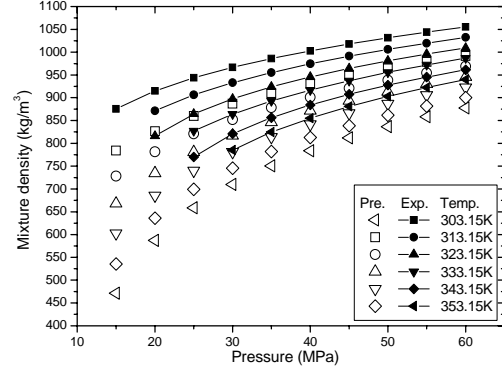


Fig. 1 The mixture density of CO<sub>2</sub>(92.2 wt.%) + PEC9 with temperature and pressure variation.

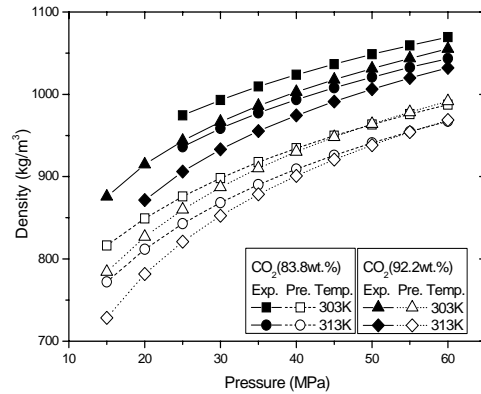


Fig. 2 Comparison of mixture densities between CO<sub>2</sub>(92.2wt.%) and CO<sub>2</sub>(83.8wt.%).

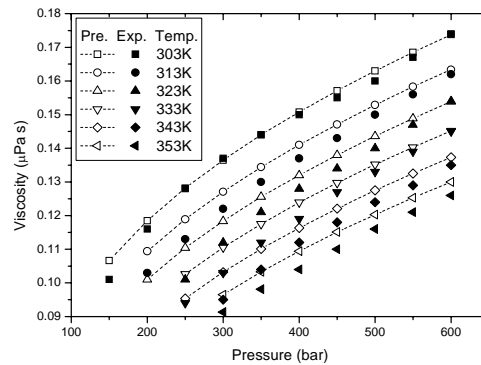


Fig. 3 The mixture viscosity of CO<sub>2</sub>(92.2 wt.%) + PEC9 with pressure variation.

### 3.2 CO<sub>2</sub>-oil혼합물의 점성 예측결과

Fig. 3은 CO<sub>2</sub>(92.2 wt.%)와 PEC9 혼합물의 동점성계수를 식 (10)을 통해 계산한 값과 Pensado 등<sup>(1)</sup>의 실험결과와의 비교를 나타낸다. 압력의 증가에 따라 그리고 온도의 감소에 따라 동점성계수는 실험결과와 예측결과 모두 증가하는 경향을 나타낸다. 점성의 경우 분자들 사이의 인력과 척력에 비례하는 특성을 보이는데 두 힘은 압력의 향으로 나타나게 되고 압력에 따라 점성은 증가하게 된다. 실험값과 예측값을 비교해 볼 때 실험값을 기준으로 평균오차는 대략 4%를 나타냈고 압력의 증가에 따라 오차가 줄어들고 있음을 볼 수 있다. Fig. 4는 CO<sub>2</sub>(83.8 wt.%)와 PEC9 혼합물의 점성을 나타낸다. 압력과 온도의 영향은 Fig. 3과 동일한 경향을 나타내나, 실험값과 예측값의 평균오차는 10%로서 식 (10)의 예측 능력이 크게 떨어지고 있음을 볼 수 있다. 이는 아직까지 CO<sub>2</sub>와 PEC9의 상호작용계수가 정확하게 결정되지 않아서 PEC9의 농도가 증가할수록 오차가 커진다고 판단된다. 한편 본 시험온도범위에서는 313K과 323K에서 가장 좋은 예측능력을 나타내고 있다. Fig. 5는 CO<sub>2</sub>(92.2 wt.%)–PEC9 혼합물과 CO<sub>2</sub>(83.8 wt.%)–PEC9 혼합물의 점성의 예측값들 사이의 비교를 나타낸다. 실험결과를 살펴볼 때 PEC9의 농도가 7.8 wt.%에서 16.2 wt.%로 증가함에 따라 본 실험조건에서 전체 실험결과를 고려할 때 34.7%의 점성의 증가를 나타냈고, 예측 결과의 경우에는 33.7%의 증가를 나타내고 있어, 예측모델이 PEC9의 농도증가에 따른 점성의 변화를 비교적 정확하게 예측하고 있음을 볼 수 있다.

### 4. 결론

이산화탄소와 오일(PEC9) 혼합물의 밀도와 동점성계수를 상평형방정식과 T- $\mu$ -P방정식을 이용하여 이론적으로 계산하고 이를 Pensado 등<sup>(1)</sup>이 제시한 실험결과와 비교하여 다음 결론을 얻었다.

(1) CO<sub>2</sub>-oil 혼합물의 밀도는 압력의 증가에 따라 온도의 영향이 점점 작아지고 실험값을 기준으로 실험값과 이론적 예측값의 차이는 CO<sub>2</sub>의 질량분율이 92.2 wt.% 조건에서 7.93%의 평균오

차를 나타냈다. 한편 오일(PEC9)의 질량분율이 혼합물의 밀도에 미치는 영향은 압력이 증가함에 따라 감소하였다.

(2) T- $\mu$ -P 방정식의 해를 통해 계산된 CO<sub>2</sub>-oil 혼합물의 예측점성은 CO<sub>2</sub>의 농도가 92.2 wt.%인 경우 실험결과 기준으로 4%의 평균오차를 나타냈고 CO<sub>2</sub>의 농도가 83.8 wt.%인 경우에는 10%의 평균오차를 나타냈다. PEC9의 증가에 따라 오차가 커지는 이유는 CO<sub>2</sub>-Oil 혼합물사이의 상호작용계수의 부정확성에 기인한다고 판단된다.

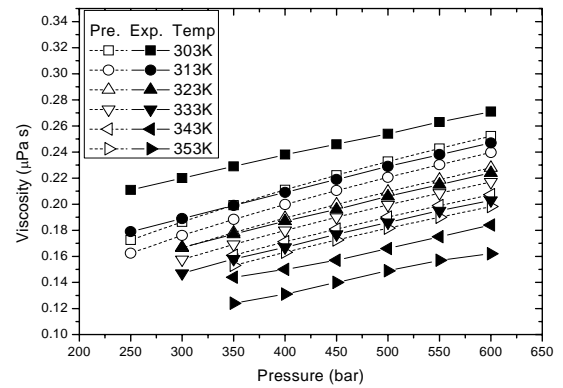


Fig. 4 The mixture viscosity of CO<sub>2</sub>(83.8 wt.%) + PEC9 with pressure variation.

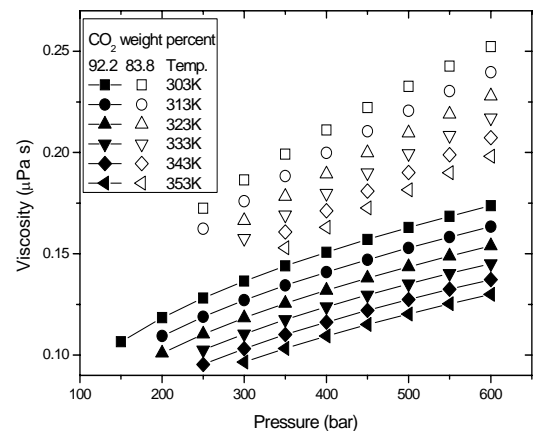


Fig. 5 Comparison of mixture viscosities between CO<sub>2</sub>(92.2wt.%) and CO<sub>2</sub>(83.8wt.%) mixture.

## 후 기

본 논문의 계산을 수행하는데 도움을 준 Dr. Yokozeki에게 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. Pensado, A.S., Pádua, A.A.H., Comuñas, J. Fernández, M.J.P., 2008, Viscosity and density measurements for carbon dioxide + pentaerythritol ester lubricant mixtures at low lubricant concentration, *J. of Supercritical Fluids*, Vol. 44, pp. 172 - 185.
2. Yokozeki, A., 2007, Solubility correlation and phase behaviors of carbon dioxide and lubricant oil mixtures, *Applied energy*, Vol. 84, pp. 159 - 175.
3. Park, K.S., Kang, B.H., Park, K.K., Kim, S., 2007, Correlations of oil concentration prediction during in-line flow of CO<sub>2</sub>/Oil mixtures, *Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering*, Vol. 19, No. 10, pp. 718 - 725.
4. Quiñones-Cisneros, S.E., Zéberg-Mikkelsen, C.K., Stenby, E.H., 2000, The friction theory(f-theory) for viscosity modeling, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 169, pp. 249 - 276.
5. Guo, X.-Q., Sun, C.-Y., Rong, S. -X., Chen, G. -J., Guo, T.-M., 2001, Equation of state analog correlations for the viscosity and thermal conductivity of hydrocarbons and reservoir fluids, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 30, pp. 15 - 27.