

# R12 및 R22 대체 냉매의 열역학적 물성치 및 냉동기의 성능비교

Thermodynamic Properties of Alternatives for R12, R22 and Performances of Refrigerator

장 세 동\*, 신 지 영\*, 노 승 탁\*\*  
S. D. Chang, J. Y. Shin, S. T. Ro

Key words : Alternative(대체 냉매), CFC(염화불화탄소), Coefficient of performance(성능계수), Volumetric capacity for refrigerant(냉매의 단위 체적당의 열량).

## ABSTRACT

Thermodynamic properties of alternatives for R12 and R22 were estimated and performances of refrigerating cycle using these refrigerants were compared. In this study, we adopt R134a, R22/R142b, R22/R152a, R22/R152a/R124 as alternatives for R12 and R32/R134a for R22. Thermodynamic properties of these refrigerants were estimated using modified CSD equation of state. Cycle simulations of the refrigerating system considering heat source were carried out in order to compare the performance of the system. R134a shows relatively lower COP than R12 but very similar VCR. R22/R142b(50/50 mass fraction), R22/R152a(10/90), R22/R152a/R124(30/25/45) are good for the substitutes of R12 and R32/R134a(30/70) is appropriate for that of R22 in view of COP and VCR.

## 기호설명

(로마문자)

*a* : 상태방정식에 관계된 계수  
[kPa(m<sup>3</sup>/kg)<sup>2</sup>]

*b* : 상태방정식에 관계된 계수 [m<sup>3</sup>/kg]

*COP<sub>R</sub>* : 냉동기의 성능계수,  $COP_R = \frac{Q_{ref}}{W}$

*C<sub>p</sub>* : 이상기체의 정압비열 [kJ/kgK]

*E* : 오차

*h* : 엔탈피[kJ/kg]

*h<sub>f</sub>* : 증발잠열[kJ/kg]

*k<sub>ij</sub>* : 혼합법칙에 관계되는 상호작용계수

*m* : 냉매의 질량유량[kg/s]

*P* : 압력[kPa]

*Q<sub>ref</sub>* : 냉방용량[kW]

*R* : 기체상수[kJ/kgK]

*R<sub>p</sub>* : 압력비

*s* : 엔트로피[kJ/kgK]

\* 서울대학교 대학원 기계공학과

\*\* 서울대학교 공과대학 기계공학과

$T$	온도[K]
$\Delta T_{LM}$	열교환기의 대수평균온도차[K]
$UA$	총열관류율[kW/K]
$VCR_R$	냉매의 단위체적당의 열량 [kJ/m <sup>3</sup> ],
	$VCR_R = \frac{\dot{Q}_{evap}}{v_{1sup} \cdot m} \text{ or } \frac{h_k}{v_k}$
$v$	비체적 [m <sup>3</sup> /kg]
$W$	압축기의 소요동력[kW]
$x$	성분비
$y$	상태방정식에 관계된 파라미터, $y=b/4v$

## (하침자)

0	기준상태
1, 2, 3, 4, 5	사이클의 각 상태점
<i>cal</i>	계산값
<i>cond</i>	응축기
<i>evap</i>	증발기
<i>f</i>	포화액 상태
<i>g</i>	포화기체 상태
<i>given</i>	계산 조건
<i>i</i>	혼합냉매의 성분
<i>j</i>	혼합냉매의 성분
<i>m</i>	혼합물
<i>ref</i>	기준자료
<i>sub</i>	파냉상태
<i>sup</i>	파열상태

## 1. 서 론

1985년 오존층 보호를 위한 비엔나조약 이래 1992년 리우 회담에 이르기까지 지구의 환경보호를 위한 다방면의 노력이 계속되고 있다. 냉동, 공조 산업 및 기타 산업분야에서 냉매 및 발포제 등으로 사용되고 있는 CFC(chlorofluorocarbon)는 오존층파괴 뿐 아니라 지구 온난화의 원인이 된다는 사실이 밝혀졌고, 이에 따라 그 사용에 대한 규제가 강화되고 있다. 따라서, 그 대체에 대한 연구가 최근 활발히 진행되어 이미 몇몇 CFC 계열 냉매는 그 대체가 실용화 단계에 있다.

대체냉매는 우선 우수한 열역학적 성질, 안정한 물리, 화학적 성질, 독성, 가연성 등의 안정

성등 기준의 냉매선정기준을 만족해야 한다.

이와 같은 선정기준에 적합한 새로운 냉매가 결정되면 기존 규제대상 냉매의 대체 가능성이 검토되어야 한다. 즉, 열역학적 사이클 측면의 성능, 증발잠열, 포화압력 등이 기존의 냉매와 유사한 성질을 가져야 한다. 또한 증발잠열을 포화증기의 비체적으로 나눈 값인 냉매의 단위체적당의 열용량(volumetric capacity for refrigerant : VCR)은 압축기의 재설계 없이 기존냉매를 대체할 수 있다는 면에서 오히려 성능계수보다 더 중요한 인자가 될 수도 있다.

한편 규제대상 냉매의 대체 방법으로 혼합냉매의 사용 또한 연구되고 있다. 혼합냉매를 사용하는 이점은 상변화시의 온도변화로 인해 열교환과정의 비가역성을 줄일 수 있기 때문에 성능향상을 기대할 수 있다는 것이다. 또한, 냉매대체의 관점에서 성분비를 조절함으로써 규제대상 냉매와 유사한 성능계수 또는 VCR을 갖게 할 수 있다는 면에서 그 사용이 적극 검토, 연구되고 있다.

본 연구에서는 순수냉매와 혼합냉매의 열역학적 물성치를 추산하고, 이 물성치를 이용한 사이클 모사를 통해 혼합냉매와 대체냉매를 사용하는 시스템의 성능을 예측, 비교하였다.

## 2. 열역학적 성질 계산

## 2.1 상태방정식의 선정

본 연구에서는 분자간의 척력항과 인력항으로 구성된 van der Waals 형태의 상태방정식을 근간으로 하여 분자간의 척력을 기술하는 관계식은 Carnahan-Starling-De Santis 상태방정식<sup>(1,2)</sup>과 동일한 형태를 이용하였고, 인력을 기술하는 관계식에는 동일한 압력에서의 비체적으로 기준자료와 더욱 근사하게 예측할 수 있도록 인력항의 분모에 한 항을 추가한 다음과 같은 형태의 상태방정식을 채택하였다.<sup>(3)</sup>

$$P = \frac{RT}{v} \frac{1+y+y^2-y^3}{(1-y)^3} - \frac{a}{v^2 + bv - \frac{b^2}{4}} \dots\dots (1)$$



$$h_{0,m} = \sum_i x_i h_{0,i} \quad (10)$$

$$S_{0,m} = \sum_i x_i S_{0,i} \quad (11)$$

$$C_{p,m}^0(T) = \sum_i x_i C_{p,i}^0(T) \quad (12)$$

이 때  $h_{0,i}$ ,  $S_{0,i}$ ,  $C_{p,i}^0(T)$ ,  $x_i$ 는 각각 순수성분 물질에 대한 엔탈피 기준값, 엔트로피 기준값, 이상기체 상태의 비열 및 성분비를 나타낸다.

#### 2.4 열역학적 물성치 비교

앞절에서 나타낸 식들을 사용하여 최근 관심의 대상이 되고 있는 몇 가지 냉매에 대하여 온도의 변화에 따른 포화압력, 증발점열, VCR의 변화를 계산하여 Fig.1, Fig.2, Fig.3에 나타내었다. 여기서 VCR은 증발점열을 포화기체의 비체적으로 나눈 값으로, 식(13)으로 계산한 값이다.

$$VCR_R = \frac{h_f}{v_g} \quad (13)$$

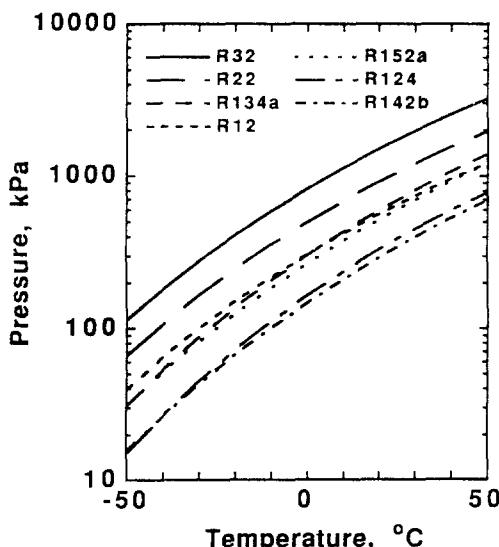


Fig.1 Estimated vapor pressure of several refrigerants

R12의 대체냉매로 각광받고 있는 R134a는 R12와 포화압력은 거의 비슷하고 단위질량당 증발점열이 약 30% 가량 크며 VCR 또한 크게 나타난다. 그러나 VCR은 기체상태의 비체적이 보상작용을 하므로 증발점열처럼 차이가 크지는 않

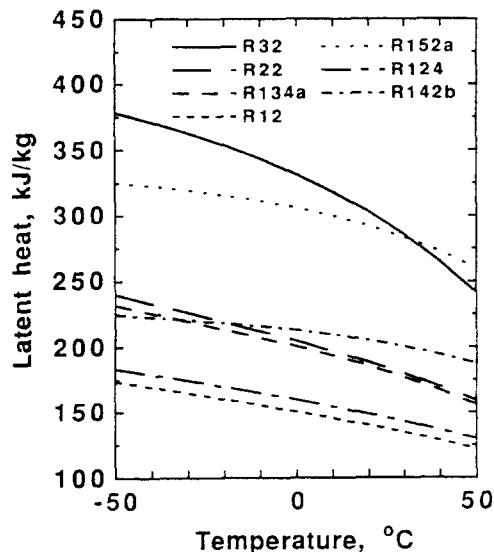


Fig.2 Estimated latent heat of several refrigerants

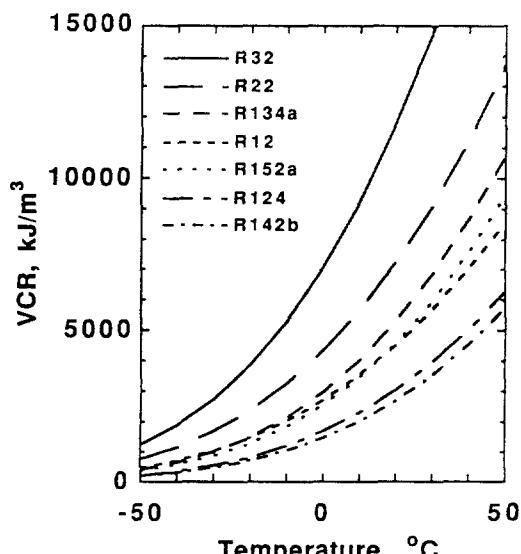


Fig.3 Estimated VCR of several refrigerants

다. 한편 R12의 대체냉매로 혼합냉매를 고려한다면 포화증기압이 R12의 포화증기압보다 높은 냉매와 낮은 냉매의 혼합으로 일단 선정기준을 생각할 수 있다. 이 경우 R22/R142b, R22/R152a를 고려할 수 있겠으며, 삼원혼합물로 R22/R152a/R124의 사용도 고려되고 있다. 그러나 R142b, R152a는 자연성물질이므로 그 성분비를 최대한 줄이면서 대체효과를 충분히 이용할 수 있어야 한다.

R134a와 R22/R142b, R22/R152a/R124의 혼합냉매를 R12와 비교하기 위해서 이들 4가지 냉매의 압력-엔탈피 선도를 Fig.4에 나타내었다. 이 때 혼합냉매의 성분비는 질량비를 나타내며, 3장의 사이클모사에서 R12와 VCR이 같은 경우의 성분비이다. 저온영역에서는 R12의 포화증기압이 R134a, R22/R142b, R22/R152a/R124의 포화증기압보다 높으며, 고온영역에서는 반대로 R12의 포화증기압이 낮음을 알 수 있다. 그러나  $-20^{\circ}\text{C}$ 와  $30^{\circ}\text{C}$ 사이에서는 네 가지 냉매의 포화증기압선이 거의 일치한다. VCR과는 달리 잠열은 R12를 제외한 세 가지 냉매가 모두 R12보다 큰 값을 가지고 있다.

장기적으로 볼 때, R22 또한 지구온난화에 영향을 많이 끼쳐 환경측면에서 규제대상이 될 가능성이 크므로 R32/R134a 등의 혼합냉매로의 대체가능성이 연구되고 있다. R12와 마찬가지로 R22와 R32/R134a를 비교하기 위해 Fig.5에 압력-엔탈피 선도를 나타내었다. 이 때 혼합냉매의 성분비는 질량비를 나타내며, 3장의 사이클모사에서 R22와 VCR이 같은 때의 성분비이다.  $0^{\circ}\text{C}$  이하에서는 R22의 포화증기압선이 R32/R134a의 포화증기압선과 교차하는 것을 볼 수 있으며, 모든 온도범위에서 R32/R134a의 잠열이 R22의 잠열보다 큰 값을 가지고 있다.

### 3. 시스템의 성능 비교

#### 3.1 사이클 모사 조건

혼합냉매와 단일냉매를 사이클 모사를 통하여 비교할 때 가장 문제가 되는 것은 비교기준이다. 왜냐하면 혼합냉매는 증발, 응축시 동일압력하

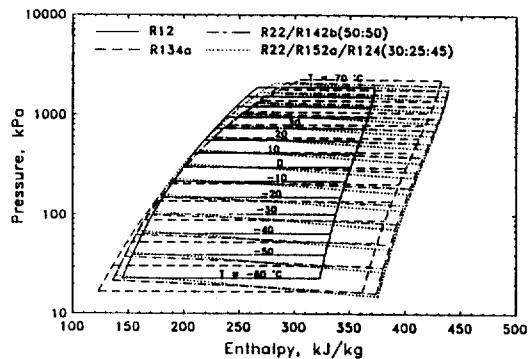


Fig.4 Pressure-enthalpy diagram of R12, R134a, R22/R142b and R22/R152a/R124

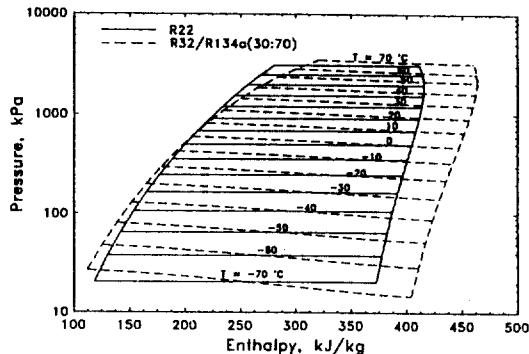


Fig.5 Pressure-enthalpy diagram of R22 and R32/R134a

에서도 온도가 변화하므로 냉매의 증발기나 응축기의 온도를 비교기준으로 정하고 사이클 모사를 할 때, 기준이 되는 온도를 입구, 출구 또는 입구와 출구의 평균중 어느 것을 선택하는가에 따라 사이클의 성능이 많은 영향을 받으며 때로는 반대의 결과를 얻기도 한다.<sup>11,12,13)</sup>

따라서 실제열원인 2차유체의 응축기와 증발기의 입출구의 온도를 비교기준으로 삼아 사이클 모사를 하는 것이 가장 합리적이라고 생각한다. 본 연구에서 택한 계산 조건은 아래와 같다.

2차유체의 응축기 입구온도 :  $25^{\circ}\text{C}$

2차유체의 응축기 출구온도 :  $35^{\circ}\text{C}$

2차유체의 증발기 입구온도 :  $15^{\circ}\text{C}$  또는  $5^{\circ}\text{C}$

2차유체의 증발기 출구온도 :  $5^{\circ}\text{C}$  또는  $-5^{\circ}\text{C}$

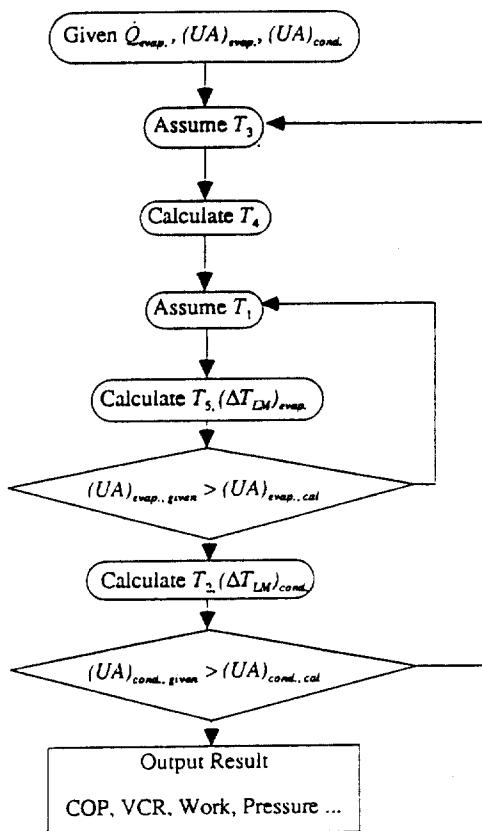


Fig.6 Flow chart for cycle simulation considering heat source and sink

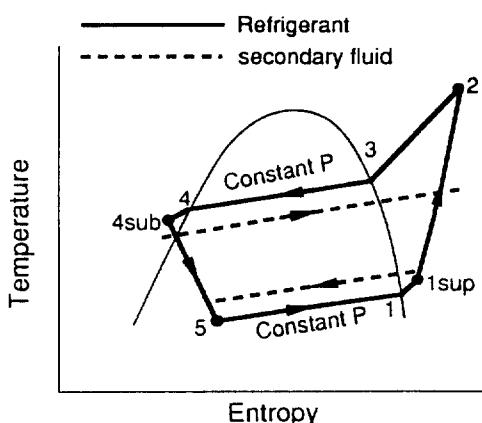


Fig.7 Temperature-entropy diagram of non-zeotropic refrigerant mixture and operating cycle of refrigerating system including secondary fluids

냉방 용량	: 2kW
증발기의 총열관류율(UA)	: 0.20kW/K
응축기의 총열관류율(UA)	: 0.24kW/K
응축기에서의 과냉도	: 5°C
증발기에서의 과열도	: 5°C
압축기 효율	: 0.8

이 때 R22, R32/R134a를 계산할 때는 2차 유체의 증발기 입, 출구 온도조건을 15°C, 5°C, R12, R22/R142b, R22/R152a, R22/R152a/R124를 계산할 때는 2차유체의 증발기 입, 출구 온도조건을 5°C, -5°C로 하였다. 사이클 모사는 Fig.6에 나타낸 순서도와 같이 응축기에서 전도가 1인 점의 온도( $T_3$ )를 가정하고, 그 온도에서의 포화압력을 구하여 응축기 출구의 상태를 결정하고, 증발기에서의 총열관류율이 주어진 조건과 같아질 때까지 증발기에서 전도가 1인 점의 온도( $T_1$ )를 반복계산으로 구하고, 그 온도에서의 압축기 출구의 상태를 결정하여  $T_3$ 를 변화시키며 반복계산을 행하였다. 이 때 성능계수, VCR과 압력비등을 계산 하였다. 압축기 효율은 등엔트로피효율만을 고려하였다. 순서도에 표시된 숫자는 Fig.7에 표시된 사이클 선도상의 각 상태점을 나타낸다.

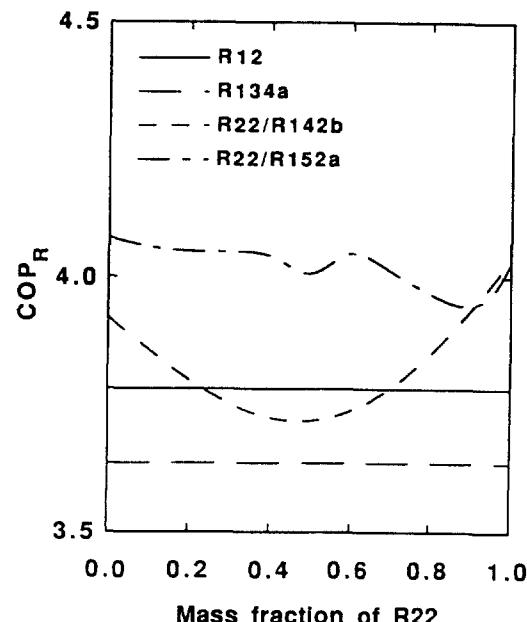
### 3.2 사이클 모사 결과

#### 3.2.1 R12의 대체냉매

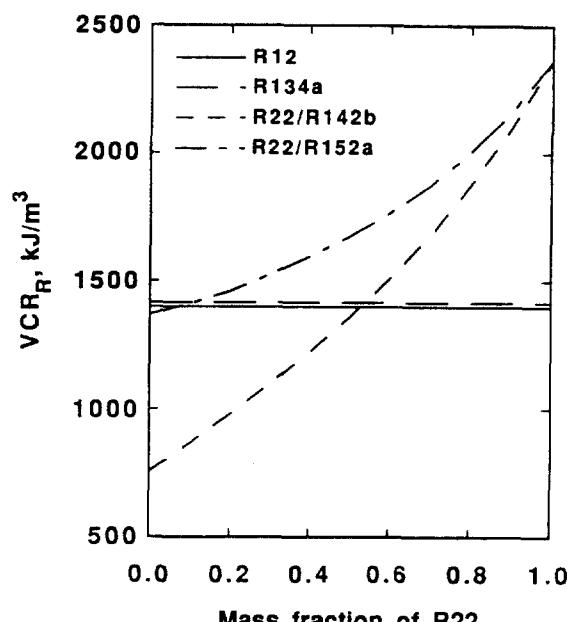
냉매 R12를 사용하는 시스템과 이를 대체하기위한 순수냉매와 혼합냉매를 사용하는 시스템의 특성을 비교하기위하여 R12, R134a, R22/R142a, R22/R152a와 R22/R152a/R124의 성능계수, VCR, 압력비를 Fig.8, Fig.9, Fig.10에 각각 나타내었다. 여기서 VCR은 식(14)와 같이 냉방용량을 압축기 입구에서의 비체적과 질량유량의 합즉 냉매의 체적유량으로 나눈 값이다.

$$VCR_R = \frac{\dot{Q}_{evap}}{v_{1sup} \cdot m} \quad \dots \dots \dots (14)$$

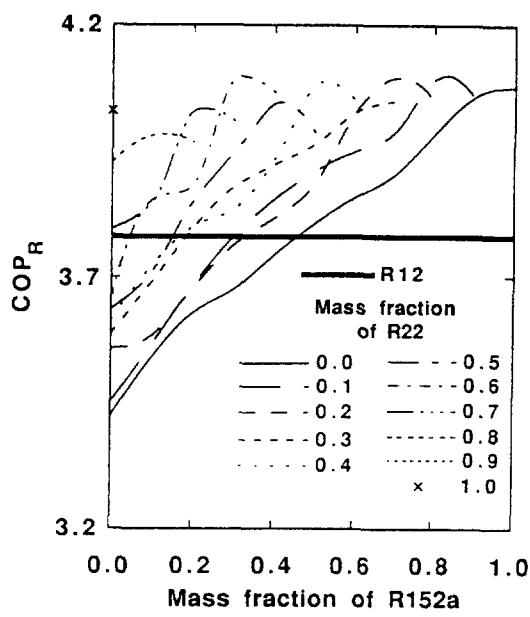
R134a의 경우 성능계수는 R12보다 작지만 VCR은 R12와 매우 유사한 값을 가져 오일 등의 문제를 해결한다면 R12의 가장 이상적인 대체



(a) R134a, R22/R142b, R22/R152a

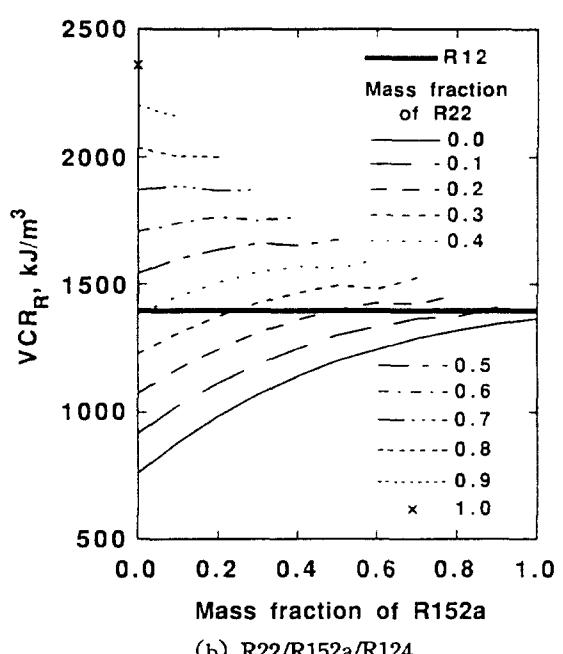


(a) R134a, R22/R142b, R22/R152a



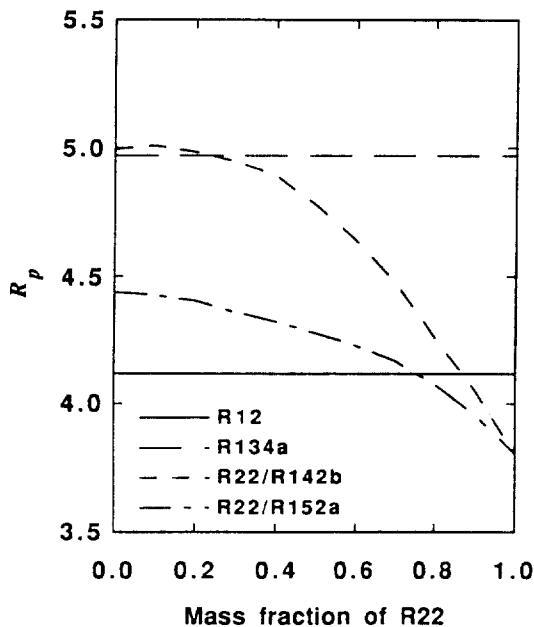
(b) R22/R152a/R124

Fig.8 Coefficient of performance compared with that of R12

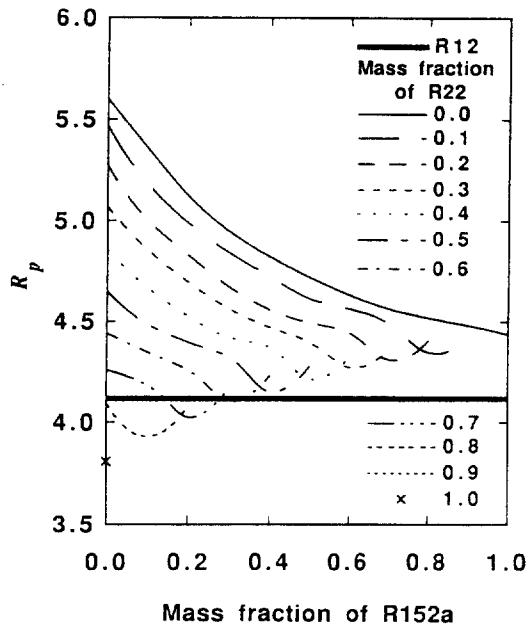


(b) R22/R152a/R124

Fig.9 VCR compared with that of R12



(a) R134a, R22/R142b, R22/R152a



(b) R22/R152a/R124

Fig.10 Pressure ratio compared with that of R12

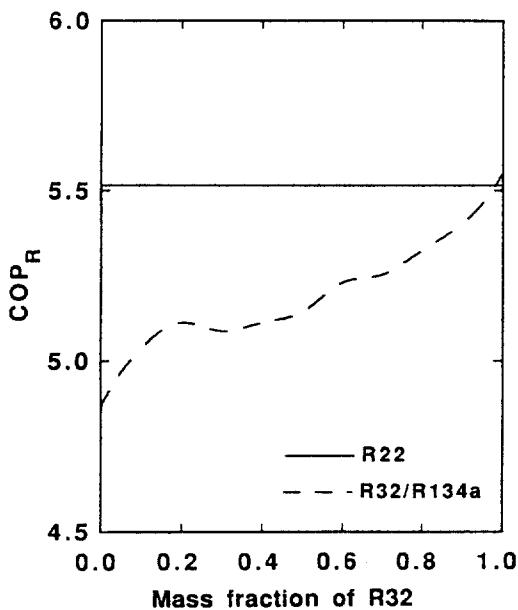


Fig.11 Coefficient of performance of R22 and R32/R134a

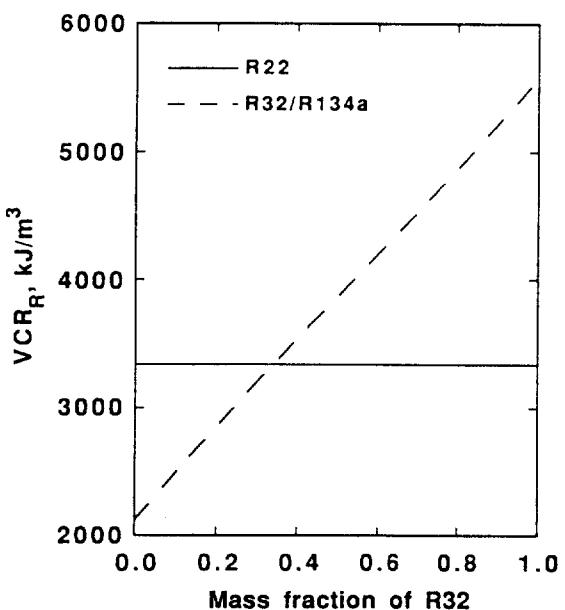


Fig.12 VCR of R22 and R32/R134a

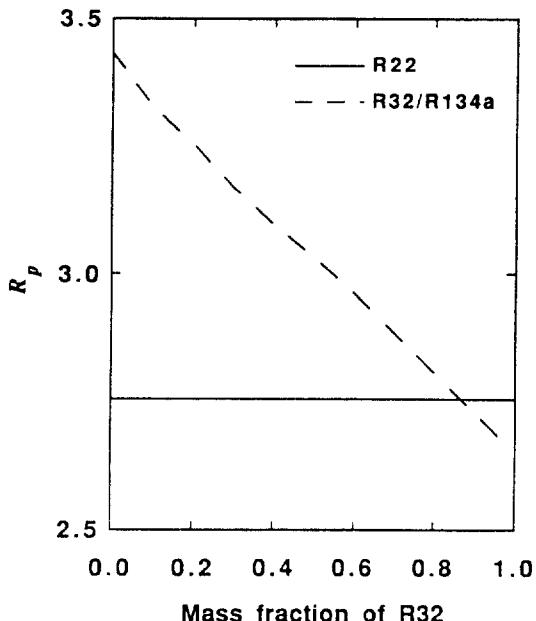


Fig.13 Pressure ratio of R22 and R32/R134a

냉매라고 생각한다. 압력비는 R12보다 큰 값을 보이고 있다.

R22/R142b 혼합냉매의 경우에는 R22의 성분비가 증가할수록 성능계수가 감소하다가 최소치를 지나서 다시 증가하는 것을 볼 수 있으며, 대부분의 성분비에서 R12보다 성능계수가 작음을 알 수 있다. 반면 R22/R152a의 경우에는 전성분비에 대해서 성능계수가 거의 일정한 값을 가지며 그 값들이 R12보다는 커진다. 이처럼 성능상의 관점에서만 보면 R22/R152a의 혼합물이 R22/R142b의 혼합물보다 우수한 대체물로 생각되나 안정성을 고려한다면 R22/R142b의 경우 R142b 질량비 68% 이상, R22/R152a의 경우 R152a 질량비 24% 이상이면 가연성이 있다고 보고된 바와 같이<sup>[14,15]</sup>, R152a가 R142b보다 가연성이 큰 물질이므로 신중히 선택하여야 할 혼합냉매로 생각된다.

VCR이 같다는 것은 동일한 압축기 배제체적에서는 같은 용량을 가진다는 것을 의미하므로, 대체냉매의 관점에서 본다면 성능계수 보다는 오히려 VCR을 기준의 냉매와 비교해 보는 것이 의미가 있다. R22/R142b는 질량비 50:50 근처

에서, R22/R152a는 약 10:90의 성분비에서 R12와 VCR이 같아지며, 이 때 압축비는 모두 R12보다 크다.

R22/R152a/R124의 삼원혼합물은 R22의 성분비가 증가할수록 VCR이 증가하며, R22의 성분비가 80, 90%인 경우를 제외하고는 R22의 성분비가 일정할 때 R152a의 성분비가 증가할수록 VCR은 증가한다. 이 때 압력비는 VCR과 반대의 경향을 보이고 있다. R22/R152a/R124의 삼원혼합물의 경우에 R12와 VCR이 비슷한 질량성분비는 10:90:0, 20:50:30, 30:25:45, 40:0:60이다. 이 4가지 혼합물 중에서 R152a의 성분비가 큰 혼합물은 안정성을 고려할 때 사용하기 어려우며, 성능계수를 고려하면 30:25:45 성분비의 혼합물이 R12의 대체물로 적절하다.

### 3.2.2 R22의 대체냉매

R22를 대체하기 위한 혼합냉매는 포화증기압을 비교한다면 R22의 포화증기압보다 높은 냉매와 낮은 냉매를 한쌍으로 혼합하여야 한다. 그러한 조건을 만족시키는 것이 R32/R134a, R32/R12, R32/R152a 등이다. 그러나 R12는 환경문제로, R152a는 안정성 문제로 사용에 제한이 있으므로 본 연구에서는 R32/R134a의 혼합냉매에 대하여 사이클모사를 행하였고, 계산결과 중에서 성능계수, VCR, 압력비의 변화를 Fig.11, Fig.12, Fig.13에 각각 나타내었다.

R32의 질량성분비가 증가할수록 성능계수는 증가함을 볼 수 있다. 이는 R32의 잠열이 크므로 냉방용량을 일정하게 유지하기 위해선 R32의 질량성분비가 증가할수록 냉매의 질량유량이 감소하고, 이로 인해 압축기 소요동력이 감소하기 때문이다. 사이클 모사결과에서도 R32의 질량성분비가 증가할수록 냉매의 질량유량이 감소함을 확인할 수 있었다. VCR은 Fig.3에서 볼 수 있듯이 R32, R22, R134a의 순으로 감소하며 따라서 R32와 R134a를 혼합하면 R22와 같은 값의 VCR을 얻을 수 있음을 예측할 수 있다. 역시 VCR은 R32의 질량성분비에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보이고 있으며, R32의 질량성분비가 30% 근처에서 R22의 VCR과 같아진다.

이 때의 성능계수는 R22를 사용하는 경우보다 조금 감소한 것을 알 수 있지만 앞에서 언급한 바와 같이 VCR이 같은 이 질량성분비의 혼합 냉매를 대체냉매로 택하여야 한다고 생각된다. 압력비는 R32의 질량성분비가 증가하면 VCR과는 반대로 거의 선형적으로 감소한다.

#### 4. 결 론

수정된 CSD 방정식을 이용하여 순수냉매와 혼합냉매의 열역학적 물성치를 계산하였고, 이를 모사를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) R12의 대체냉매로서 R134a를 사용한 시스템은 성능은 조금 감소하지만 VCR은 R12와 거의 같다.
- (2) R22/R142b는 R22의 질량비가 50% 근처일 때 R12와 VCR이 같아지며, R22/R152a의 경우 모든 성분비에서 성능계수와 VCR이 R12보다 크다. 따라서 R22/R142b는 R22의 질량성분비가 50% 일 때 R12의 대체냉매로 가능하다고 할 수 있으며, R22/R152a는 가연성과 안정도를 고려하여 그성분비가 선택되어야 하겠다.
- (3) R22/R152a/R124는 질량성분비가 약 30 : 25 : 45일 때 R12와 VCR이 같아지며, 이 때 성능계수도 조금증가한다.
- (4) R32/R134a의 혼합냉매의 경우 R32의 질량비가 증가할수록 VCR과 성능계수가 증가한다. 그리고 R32의 질량성분비가 약 30% 일 때 R22와 VCR이 같아지며, 따라서 이 성분비의 혼합냉매를 R22의 대체냉매로 사용할 수 있다.

#### 후 기

본 연구는 한국과학재단의 지원하에 수행하였으며 이에 대하여 재단 관계자에게 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. Carnahan, N.F. and Starling, K. E., 1969, "Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres", *J. Chem. Phys.*, Vol.51, pp.635-636.
2. De Santis, R., Gironi, F. and Marrelli, L., 1976, "Vapor-Liquid Equilibrium from a Hard-Sphere Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol.15, pp.183-189.
3. 김민수, 김동섭, 노승탁, 1991, "수정된 Carnahan-Starling 상태방정식을 이용한 혼합냉매의 물성계산", 대한기계학회 논문집, 제15권, 제6호, pp.2189-2205.
4. Stewart, R. B., Jacobsen, R. T. and Penoncello, S. G., 1986, ASHRAE Thermodynamic Properties of Refrigerants, ASHRAE.
5. Wilson, D.P. and Basu, R. S., 1988, "Thermodynamic Properties of a New Stratospherically Safe Working Fluid-Refrigerant 134a", *ASHRAE Trans.*, Vol.94, pp.2095-2118.
6. Malbrunot, P.F., Meunier, P.A., Scatena, G.M., Mears, W.H., Murphy, K.P., Sinka, J.V., 1968, "Pressure-Volume-Temperature Behavior of Difluoromethane", *J. Chem. Eng. Data*, Vol.13, pp.16-21.
7. Shankland, I. R., Basu, R.S. and Wilson, D.P., 1990, "Thermophysical properties of HCFC-124 : An environmentally acceptable refrigerant", *ASHRAE Trans.*, Vol.2, pp.317-322.
8. McLinden, M.O., 1990, "Thermodynamic properties of CFC alternatives : A survey of the available data", *Int. J. Refrig.*, Vol.13, pp.149-162.
9. 노승탁, 1986, 최신 공업열역학, 문운당.
10. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and de Azevedo, E. G., 1986, Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, 2nd ed., Prentice-Hall.
11. McLinden, M.O. and Radermacher, R., 1987, "Methods for comparing the performance of pure and mixed refrigerants in the vapour

- compression cycle”, *Int. J. Refrig.*, Vol.10, pp. 318-325.
12. A. Miyara, S. Koyama and T. Fujii, 1992, “Consideration of the performance of a vapour-compression heat-pump cycle unsing non-azeotropic refrigerant mixtures”, *Int. J. of Refrig.*, Vol.15, No.1, pp.35-40.
13. P. A. Domanski and M. O. McLinden, 1992, “A simplified cycle simulation model for the performance rating of refrigerants and refrigerant mixtures”, *Int. J. of Refrig.*, Vol.15, No.2, pp.81-88.
14. Kenji Ushimary, 1990, “Impact of CFC curtailment on refrigeration and mitigation research in Japan”, *Int. J. of Refrig.*, Vol.13, March, p.131-141.
15. D. A. Didion and D. B. Bivens, 1990, “Role of refrigerant mixtures as alternatives to CFCs”, *Int. J. of Refrig.*, Vol.13, May, p.163-175.