

## HFC125/134a계의 기-액상평형에 관한 연구

### Investigation of vapor-liquid equilibrium of HFC125/134a system

김 참 년\*, 박 영 무\*\*  
C. N. Kim, Y. M. Park

**Key words :** Vapor-liquid equilibrium(기-액상 평형), Thermodynamic consistency(열역학적 일관성), Equation of state(상태 방정식), HFC125/134a system(HFC125/134a계), Binary interaction parameter(2성분 상호작용계수), Activity coefficient(활동도 계수), Fugacity coefficient(퓨가시티 계수)

#### Abstract

Vapor-liquid equilibrium apparatus is designed and set up. The vapor-liquid equilibrium data of the binary system HFC125/134a are measured in the range between 258.15 and 283.15K at five compositions. Twenty-five equilibrium data are obtained. To verify consistency of these data, they are tested for thermodynamic consistency. Based upon the present data, the binary interaction parameter for CSD and RKS equation of state is calculated at five isotherms and comparison with the data in the open literatures is made. Results of Nagel and Bier are in very good agreements with those from this study within 0.32~1.11% for bubble point pressure and -0.66~0.18% for vapor mole fraction.

#### 기 호 설 명

$a, a_0, a_1, a_2, A$	: 상태방정식에 관련된 계수	$g$	: 함수
$A_{12}, A_{21}$	: 활동도 계수 상관식의 상수	$G$	: Gibbs 에너지, kJ
$A'$	: 활동도 계수 상관식의 상수	$k$	: 지수
$b, b_0, b_1, b_2, B$	: 상태방정식에 관련된 계수	$n$	: 몰수
$B'$	: 활동도 계수 상관식의 상수	$P$	: 압력, kPa
$D'$	: 활동도 계수 상관식의 상수	$R$	: 일반기체상수, kJ/kgK
$f$	: 퓨가시티	$T$	: 온도, K
$f_{12}$	: 2성분 상호작용계수	$v$	: 비체적, $m^3/kg$
		$V$	: 체적, $m^3$
		$x$	: 액상 물분율
		$y$	: 기상 물분율
		$y$	: $b/4v$
		$z$	: 임의 변수

\* 정회원, 아주대학교 대학원 기계공학과

\*\* 정회원, 아주대학교 기계 및 산업공학부

Z : 압축성인자

### 그리스 문자

$\alpha$  : 상태방정식에 관련된 계수  
 $\gamma$  : 활동도 계수  
 $\Gamma$  : 목적함수  
 $\tau$  : 온도에 대한 무차원수  
 $\varphi$  : 퓨가시티 계수  
 $\Phi$  : 퓨가시티 계수의 비  
 $\omega$  : 이심인자

### 상첨자

E : 과잉 성질  
 $l$  : 포화액체 상태  
 sat : 포화상태  
 v : 포화증기 상태

### 하첨자

1 : 성분1  
 2 : 성분2  
 bub : 기포점  
 cal : 계산  
 i : 임의 성분  
 j : 임의 성분  
 exp : 측정

## 1. 서 론

최근 HCFC계열 냉매의 사용이 규제되면서 대체냉매의 개발을 위해 활발한 연구가 진행되고 있다. 특히, 냉동 및 냉방장치에서 기존에 사용하던 냉매와 유사한 성질을 가지면서 더욱 우수한 성능을 발휘할 수 있는 단일냉매 뿐만아니라 혼합냉매도 대체냉매로서 대두되고 있다. 현재 대체냉매로는 HFC(hydrofluorocarbon)계열 냉매와 천연물질인 HC(hydrocarbon)계열 냉매 및 이들의 혼합물이 가장 많이 검토되고 있으며 제품으로 생산되고 있다.<sup>(1,2)</sup>

대체냉매가 새롭게 개발되면 냉동시스템의 재설계 및 성능평가를 수행하여야 한다. 이런 재설계 및 성능평가를 수행하기 위해서는 냉매의 열역학적 물성 및 전달 물성이 기본적으로 필요하게 된다.

보통 냉매의 열역학적 물성치는 기본적인 실험자료를 이용하여 계산한다. 냉매의 열역학적 물성치를 계산하기 위해서는 냉매의 적당한 상태방정식을 선정하고 선정된 상태방정식에 포함된 여러 계수값들을 기본 실험자료를 이용하여 계산한다. 기본 실험자료로는 순수냉매의 경우 증기압 및 PVT자료, 그리고 임계자료이며, 혼합냉매의 경우 기-액상평형과 PVT<sub>x</sub> 자료 및 임계자료들이다.

따라서 현재 냉방장치의 대체냉매로 대두되고 있는 HFC 혼합냉매에 대한 기-액상평형 실험과 PVT<sub>x</sub> 실험 및 임계점 측정실험이 활발히 진행되고 있다. 그 중 대표적인 기-액상평형 실험에 대한 연구는 Table 1과 같으며 그 내용을 살펴보면 다음과 같다.

Fujiwara 등<sup>(3)</sup>은 273.15K에서 HFC32/125, HFC32/134a, HFC32/143a, 그리고 HFC32/152a 4종류의 2성분 혼합냉매에 대한 상평형실험을 수행하여 HFC32/125의 혼합냉매가 최적공비혼합물이고 HFC32/143a가 최대 공비혼합물이라는 것을 밝혀내었다. 또한 Peng-Robinson(PR) 상태방정식과 Soave-Redlich-Kwong(SRK) 상태방정식중 PR 상태방정식이 실험자료와 더 잘 일치하는 것을 발견하였다. Higashi<sup>(4)</sup>는 283.15~313.04K의 온도 범위에서 HFC32/134a의 2성분 혼합냉매의 기-액상평형 실험을 수행하였으며 PR 상태방정식, SRK 상태방정식, 그리고 Carnahan-Starling-DeSantis(CSD) 상태방정식을 이용하여 각각의 상호작용계수를 온도에 따라 계산, 비교하였다. Nagel과 Bier<sup>(5,6)</sup>는 HFC32/125/134a 및 HFC125/143a/134a의 2성분 및 3성분 혼합물의 기-액상평형 실험을 205K에서 임계온도까지 넓은 온도범위에서 수행하였으며 여러 상태방정식을 이용하여 각각의 상호작용계수를 계산 비교하였다. 그러나 Nagel과 Bier는 넓은 온도범위에서 실험을 수행하였으나 등온조건에서 실험을 수행하지 않아 온도에 따른 상호작용계수의 영향을 살펴볼 수 없었다. 정의엽<sup>(7)</sup>은 263.15~323.15K의 온도범위에서 HFC32/134a

Table 1 Vapor-liquid equilibrium data from available data

Mixtures	Author(year)	Temperature range	No. of data points
R32/134a	Fujiwara et al.('92)	273.15K	6
	Higashi('95)	283.05~313.06K	12
	Nagel and Bier('95)	203~369K	50
	Jung('97)	263.15~323.15K	21 + 14*
	Kim and Park('97)	258.15~283.15K	22
R125/134a	Nagel and Bier('95)	206~364K	31
R143a/134a	Nagel and Bier('95)	205.02~360.73K	12
	Kubota('93)	278.15~333.15K	31 + 10*
R32/125	Nagel and Bier('95)	205~345K	34
	Higashi('95)	283.07~313.04K	14 + 8*
	Fujiwara et al.('92)	273.15K	8
	Zhelezny et al.('95)	280.15~337.65K	17
R32/143a	Fujiwara('92)	273.15K	6
R125/143a	Nagel and Bier('96)	205.33~343.12K	19
	Zhelezny et al.('95)	282.01~331.14K	10
R32/152a	Fujiwara et al.('92)	273.15K	6

\* Number of data points of pure refrigerants

의 2성분 혼합냉매에 대한 기-액상평형 실험을 수행하였다. 또한 PR 상태방정식과 RKS 상태방정식을 이용하여 상호작용계수를 계산하였으며, 온도 변화에 따른 상호작용계수의 변화를 제시하였다. 김창년과 박영무<sup>(8)</sup>는 258.15~283.15K의 온도범위에서 HFC32/134a의 2성분 혼합냉매에 대한 기-액상평형 실험을 수행하였으며 CSD 상태방정식을 이용하여 상호작용계수를 계산하였다.

Table 1에서 알 수 있듯이 HFC계열 혼합냉매의 기-액상평형 실험자료가 아직 충분하지 않으며 특히 HFC125/134a의 실험자료는 거의 없는 상태이다.

따라서 본 연구에서는 HFC125/134a의 기-액상평형 실험을 263.15~303.15K의 온도범위에서 수행하여 보다 더 많은 상평형 자료를 제시하고, 기존의 자료와 함께 보다 정확한 혼합물의 열역학적 물성치를 추산할 수 있는 상호작용계수를 제시하려 한다.

## 2. 기-액상평형 실험

상평형 실험방법에는 정지법, 유동법, 순환법<sup>(9)</sup> 등이 있다. 본 연구에서는 순환법으로 실험장치를 구성하였으며 이 방법은 평형셀 내에 있는 혼합물의 기상과 액상을 순환펌프를 이용하여 순환시켜 줌으로써 평형에 이르는 시간을 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다. 자세한 실험장치 구성과 실험방법은 김창년과 박영무<sup>(8)</sup>의 기존연구에 기술되어 있다. 실험장치는 크게 평형장치, 시료 채집 및 분석장치, 냉매공급장치로 구성된다. 이 중 가장 핵심 부분은 평형장치이며, 평형셀과 마그네틱 펌프로 구성되어 있다.

평형셀은 셀내부를 관찰할 수 있도록 특수유리관으로 제작하였다. 셀의 내경은 20mm, 길이는 80mm로 체적이 약 25ml이다. 마그네틱 펌프는 혼합냉매의 평형이 빠르게 그리고 잘 이루어지도록 기체와 액체 냉매를 순환시켜주는 역할을 한다. 평형셀

과 마그네틱 펌프는 항온조에 설치되어 있으며 항온조의 온도는 외부 온도제어장치에 의해 조절된다. 항온조내의 열전달 매체로는 실리콘 오일이 사용되었다.

온도는 25Ω 표준백금저항온도센서 (ISOTECH)를 온도측정브리지(Model F700, Automatic Systems Laboratories)에 연결하여 측정하였다. 온도측정의 불확도는 ±2mK이다. 압력은 압력변환기(Model ATS, Heise, Dresser)를 이용하여 측정하였다. 압력계의 정밀도는 0.1kPa이며 압력측정의 불확도는 약 ±0.02%이다.

기상와 액상 시료를 분석하기 위하여 채집실린더를 설치하였으며, 시료의 물분율은 가스분석기(HP 5890 II)를 이용하여 계산하였다. 가스분석기는 순수냉매를 이용하여 교정하였으며 물분율 측정의 불확도는 ±0.3mole%로 평가된다.

### 3. 열역학적 검증

기-액상평형 실험에서 측정된 실험자료의 신뢰성을 높이기 위하여 열역학적 일관성(thermodynamic consistency)에 대하여 실험자료를 검증하였다.

검증방법에는 Gibbs-Duhem 방정식에 의한 방법, 데이터 축소(data reduction)에 의한 방법 그리고 Gibbs-Helmholtz 방정식에 의한 방법등 여러 방법들이 있다.<sup>(10)</sup> 본 연구에서는 이들 방법중 데이터 축소에 의한 방법을 사용하였다.

같은 온도, 같은 압력에서 다성분계의 기-액상평형 조건은 다음과 같다.<sup>(11)</sup>

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

평형상태에서 증기혼합물의 성분 i의 퓨가시티 계수(fugacity coefficient)는 다음과 같이 정의된다.<sup>(12)</sup>

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (2)$$

그리고 액체용액의 성분 i의 활동도 계수(activity coefficient)는 다음과 같이 정의된다.<sup>(12)</sup>

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (3)$$

따라서 식(1)로부터 식(2)와 (3)은 같아야 한다. 즉,

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i f_i \quad (4)$$

또한 압축액체 성분 i의 퓨가시티는 다음과 같이 정의된다.<sup>(12)</sup>

$$f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left[\frac{V_i^l(P - P_i^{sat})}{RT}\right] \quad (5)$$

여기서, 지수함수는 Poynting인자이다. 식(5)을 식(4)에 대입하여  $\gamma_i$ 에 관하여 정리하면 다음과 같다.

$$\gamma_i = \frac{y_i \hat{\phi}_i P}{x_i P_i^{sat}} \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (6)$$

여기서

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} \exp\left[-\frac{V_i^l(P - P_i^{sat})}{RT}\right] \quad (7)$$

물론 낮은 압력 VLE조건에서 식(7)로부터  $\hat{\phi}_i$ 를 계산하고 P, T,  $x_i$  및  $y_i$ 의 실험값과 결합하여 식(6)에 의해 활동도계수를 계산할 수 있다. 그러나 보통 저압에서 중간압력까지는 Poynting인자가 무시될 수 있으므로 식(7)는 다음과 같이 간략하게 된다.<sup>(12)</sup>

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} \quad (8)$$

식(6)과 식(8)은 다성분계의 기-액상평형 조건을 나타낸 것이다. 여기서, 순수성분의 증기압,  $P_i^{sat}$ 는 온도의 함수로 제시하는 증기압식으로 계산된다. 본 연구에서는 McLinden 등<sup>(13)</sup>이 제시한 다음과 같은 증기압식을 사용한다.

$$\ln(p/p_c) = \frac{1}{(1-\tau)} \sum_{i=0}^n a_i \tau^i \quad (9)$$

여기서,  $\tau = (1 - T/T_c)$ 이고,  $P_c$ 는 임계압력이다. Table 2는 식(9)에 필요한 각 냉매의 상수값

Table 2 Vapor pressure coefficients to Equation(9)

Fluid	n	k <sub>1</sub>	a <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	a <sub>2</sub>	k <sub>3</sub>	a <sub>3</sub>	k <sub>4</sub>	a <sub>4</sub>	k <sub>5</sub>	a <sub>5</sub>
R23	4	1	-7.331225	1.5	1.454741	3	-2.876237	6	-1.446653	-	-
R32	4	1	-7.368346	1.5	1.348312	3	-2.488136	6	-1.717491	-	-
R125	4	1	-7.390496	1.5	1.243800	3	-3.210086	6	-2.091729	-	-
R134	4	1	-7.475494	1.5	1.880554	3	-8.021970	6	83.583759	-	-
R134a	5	1	-7.684890	1.5	2.312816	2	-2.051899	4	-3.528461	6.5	-0.130941
R143a	4	1	-7.310777	1.5	1.499193	3	-2.936954	6	-1.510775	-	-
R152a	5	1	-7.481531	1.5	2.342874	2	-1.953010	4	-2.389405	6.5	-1.438490

들을 나타낸다.

또한, 퓨가시티 계수  $\phi_i$ 와  $\phi_i^{sat}$ 는 RKS 상태방정식으로 계산한다. RKS 상태방정식의 퓨가시티 계수 계산식은 다음과 같다.<sup>(14)</sup>

$$\begin{aligned} \ln \phi_i &= \ln \frac{f_i}{y_i P} \\ &= \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln(Z-B) \\ &\quad - \frac{A}{B} \left[ 2 \sum \frac{x_i a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right] \ln \left( 1 + \frac{B}{Z} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

여기서  $A = \frac{aP}{RT^2}$ ,  $B = \frac{bP}{RT}$ 를 의미한다.

그리고, 활동도계수  $\gamma_i$ 는 과잉 Gibbs에너지  $G^E/RT$ 에 관한 상관관계식으로부터 계산된다. 대표적인 과잉 Gibbs에너지는 다음과 같은 Margules 식<sup>(11)</sup>이다.

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A_{21} x_1 + A_{12} x_2 \quad (11)$$

또한 Van Ness 등<sup>(15)</sup>은 Margules 식보다 복잡하고 정확한 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A' x_2 + B x_1 - D x_1 x_2 \quad (12)$$

과잉 Gibbs에너지와 활동도계수와의 관계식은 다음과 같다.<sup>(10)</sup>

$$\ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial (n G^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j} \quad (13)$$

Margules식에 의한 활동도계수 계산식은 다음

과 같다.

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \quad (14)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \quad (15)$$

또한 Van Ness 등에 의한 식은 다음과 같다.

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A' + 2(B - A')x_1 - D(2 - 3x_1)x_1] \quad (16)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [B + 2(A' - B)x_2 - D(2 - 3x_2)x_2] \quad (17)$$

식(6)을 이용하여 기-액상평형 실험에서 측정된 실험자료의 열역학적 검증을 할 수 있다. 검증방법은 기-액상평형 실험에서 측정된 자료를 이용하는 것이다. 즉, 실험에서 측정된  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $P$  그리고  $T$ 를 이용하여 식(6)으로 부터 계산된 값들과 비교하는 것이다. 본 연구에서는  $T$ ,  $x_i$  그리고  $P$ 를 이용하여 식(6)으로 부터 기포점 압력을 계산하는 방법으로 기-액상평형 실험자료의 열역학적 검증을 수행하였다.

기포점 반복계산법은 Smith 등<sup>(12)</sup>의 저서에 자세히 기술되어 있다. 반복계산의 최종수렴은 다음과 같은 목적함수가 최소화될 때이며, 이 때  $P$ ,  $y_i$ , 그리고 활동도 계수 상관식의 상수들,  $A_{12}$ 와  $A_{21}$  (또는  $A'$ ,  $B'$ ,  $D'$ )를 계산한다.

$$\Gamma(T, x_1, A_{12}, A_{21}) = \sum \left( \frac{P_{cal, i} - P_{exp, i}}{P_{exp, i}} \right)^2 \quad (18)$$

#### 4. 상태방정식

본 연구의 목적은 혼합냉매의 열역학적 물성치를 추산하는 데 필요한 기본적인 기-액상평형자료를

제공하는 것이다. 따라서 본 연구에서는 대상물질의 거동을 잘 예측하기 위해서 적절한 상태방정식을 선정하는 것과 혼합물의 특성을 가장 잘 나타낼 수 있는 상호작용계수를 최적화하는 것이 가장 중요하다 할 수 있다.

#### 4.1 상태방정식 선정

본 연구에서는 혼합물의 물성을 추산할 수 있는 상태방정식으로 RKS 상태방정식과 CSD 상태방정식을 선정한다.

RKS(Redlich-Kwong-Soave) 상태방정식은 다음과 같다.<sup>(14)</sup>

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (19)$$

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (20)$$

$$a_c = \frac{1}{9(2^{1/3}-1)} \frac{RT_c^2}{P_c} \quad (21)$$

$$\alpha(T) = \left[ 1 + (0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2) \left( 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \right) \right]^2 \quad (22)$$

$$b = \frac{2^{1/3}-1}{3} \frac{RT_c}{P_c} \quad (23)$$

또한, CSD(Carnahan-Starling-DeSantis) 상태방정식은 다음과 같다.<sup>(16)</sup>

$$\frac{Pv}{RT} = \frac{1+y+y^2-y^3}{(1-y)^3} - \frac{a}{RT(v+b)} \quad (24)$$

$$y = \frac{b}{4v} \quad (25)$$

$$a = a_0 \exp(a_1 T + a_2 T^2) \quad (26)$$

$$b = b_0 + b_1 T + b_2 T^2 \quad (27)$$

위의 상태방정식들을 혼합물에 적용할 때에는 혼합물의  $a$ ,  $b$ 가 그 혼합물과 PVT 특성이 같은 가상적인 순수물질의  $a$ ,  $b$ 와 같다는 가정하에서 순수물질에 적용한 상태방정식과 같은 형태의 식을 혼합물에 적용한다. 따라서 혼합물의  $a$ 와  $b$ 를 추산하려면 다음과 같은 혼합법칙이 필요하다.<sup>(11)</sup>

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (28)$$

$$b = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad (29)$$

$i=j$ 인 경우,  $a_{ii}$ ,  $b_{ii}$ 의 값은 순수물질의 값이며,  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ 의 값은 해당 혼합물의 실험자료로부터 구할 수 있다. 두 개의 구형강성체가 가장 근접할 수 있는 거리는 이들의 반경의 합이므로 변수  $b_{ij}$ 의 물리적 의미로부터 Lorentz 법칙을 이용하여 다음 식으로 표시할 수 있다.<sup>(17)</sup>

$$b_{12} = \frac{(b_1^{1/3} + b_2^{1/3})^3}{8} \quad (30)$$

$a$ 의 값은 분자사이의 인력과 관련이 있으므로  $a_{12}$ 에 대한 혼합법칙은 분자의 양자역학모형에서 유추할 수 있다. 즉 상호작용에너지는 순수성분의 힘-에너지 상수의 기하학적 평균으로 표시할 수 있으므로 Morrison과 McLinden은  $a_{12}$ 를 다음과 같이 표시하였다.<sup>(16)</sup>

$$a_{12} = (1 - f_{12})(a_{11} a_{22})^{1/2} \quad (31)$$

#### 4.2 상호작용계수

혼합법칙의 상호작용계수  $f_{12}$ 는 기-액상평형 자료를 이용하여 다음과 같은 목적함수를 최소화하도록  $f_{12}$ 를 결정한다.

$$\Gamma(T, x_1, f_{12}) = \sum \left( \frac{P_{cal,i} - P_{exp,i}}{P_{exp,i}} \right)^2 \quad (32)$$

위의 목적함수를 최적화하기 위해서는 압력을 계산하여야 한다. 혼합물의 압력계산방법은 두 가지가 있다. 즉,  $T$ 와  $x_i$ 를 입력하고  $P$ 와  $y_i$ 를 계산하는 기포점 압력계산법과  $T$ 와  $y_i$ 를 입력하고  $P$ 와  $x_i$ 를 계산하는 이슬점 압력계산법이 있다. 본 연구에서는 전자인 기포점 압력 계산법을 이용하여 압력 및 기체물분율 그리고 상호작용계수를 계산한다.

### 5. 결과 및 토론

#### 5.1 열역학적 검증

기-액상평형 실험자료의 신뢰성을 높이기 위해

Table 3 Constants in equation of activity coefficient of Margules for HFC125/134a system

Temperature(K)	A <sub>12</sub>	A <sub>21</sub>
263.15	0.0660	0.0576
273.15	0.0363	0.0684
283.15	0.0490	0.0771
293.15	-0.0029	0.0899
303.15	0.0407	0.0700

Table 4 Constants in equation of activity coefficient of Van Ness et al. for HFC125/134a system

Temperature(K)	A'	B'	D'
263.15	-0.1735	-0.0610	-0.1204
273.15	-0.1433	-0.0240	-0.0926
283.15	-0.0600	0.0198	-0.0574
293.15	-0.2709	-0.0621	-0.1455
303.15	-0.0233	0.0438	-0.0320

Table 5 Relative deviation between calculated and measured data for HFC125/134a system from thermodynamic consistency

Equation of activity coefficient	R.M.S.			
	$\Delta P_{\text{bub}}(\text{kPa})$	$P_{\text{bub}}(\%)$	$\Delta y$	$y(\%)$
Margules	2.5484	0.37	0.0096	1.96
Van Ness et al.	2.1719	0.32	0.0119	2.27

여 열역학적 일관성에 대하여 실험자료를 검증하였다. 검증방법은 앞서서도 기술하였듯이 데이터 축소방법으로 하였다. 기-액상평형 실험으로부터 측정된 온도 T, 압력 P 그리고 액체 물분율 x<sub>1</sub>를 이용하여 식(6)과 (18)로부터 기포점 압력, P<sub>bub</sub>, 기체물분율, y, 및 활동도 계수 상관식의 상수값들을 계산하였다. Table 3과 4에는 Margules와 Van Ness 등의 활동도 계수 상관식의 상수값들을 온도별로 나타내었다. Fig.1은 열역학적 검증을 통하여 구한 기-액상평형자료를 측정자료와 비교하여 보여주었으며, Table 5에는 기포점 압력과 기체 물분율의 오차를 각각 나타내었다.

여기서 오차계산은 다음과 같다.

$$R.M.S.(%) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{z_{i, \text{cal}} - z_{i, \text{exp}}}{z_{i, \text{exp}}} \right)^2} \quad (33)$$

$$R.M.S.(\Delta) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (z_{i, \text{cal}} - z_{i, \text{exp}})^2} \quad (34)$$

Table 5에서 기포점 압력의 평균오차를 살펴보면 활동도 계수를 Margules식으로 계산한 경우 0.37%, Van Ness 등의 식으로 계산한 경우 0.32%

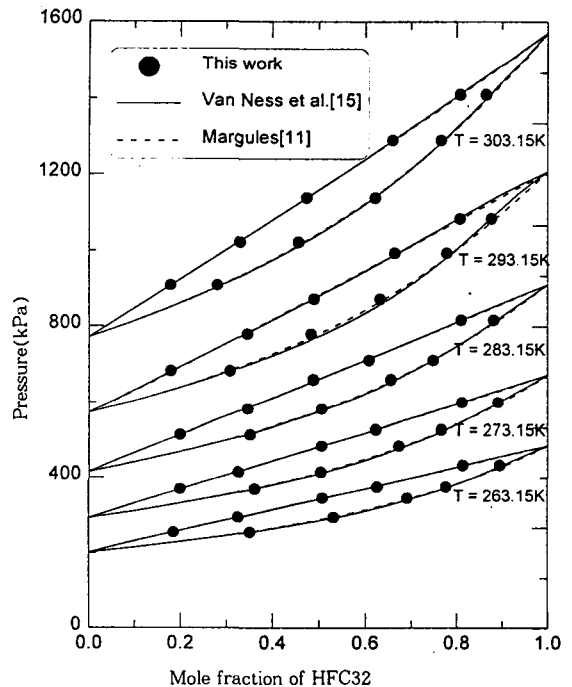


Fig.1 Vapor-liquid equilibrium for HFC125/134a system from thermodynamic consistency

이었다. 반면, 기체 물분율의 평균오차는 활동도 계수를 Margules식으로 계산한 경우 1.96%, Van Ness 등의 식으로 계산한 경우 2.27% 이었다.

위의 결과를 보면 기포점 압력의 평균오차보다 기체 물분율의 평균오차가 더 큰 것을 알 수 있다. 이것은 앞에 기술되었듯이 기포점 압력 계산법으로 계산할 때 최종 수렴조건이 측정된 기포점 압력과 계산된 기포점 압력사이의 오차가 최소화될 때므로 계산된 기포점 압력은 측정된 기포점 압력과 오차가 거의 없다. 따라서 검증의 판단기준은 기포점 압력의 오차보다 기체 물분율의 오차에 있다.

기체 물분율의 오차를 살펴보면, 앞에서의 언급한 내용과 다르게 활동도 계수를 Van Ness 등의 상관식으로 계산한 경우보다 Margules식으로 계산한 경우가 오차가 오히려 더 작다. 그러나 일반적으로 활동도 계수 계산을 Van Ness 등의 상관식으로 사용하는 경우가 더 정확하다고 알려져 있으므로<sup>(11)</sup> 본 연구에서도 Van Ness 등의 상관식으로 계산한 결과를 기준으로 하겠다. 따라서 본 연구에서 측정된 실험자료의 기체 물분율의 평균오차가 2.27%로써 신뢰성이 있다고 간주한다.

5.2 상태방정식

혼합물의 열역학적 물성치를 추산하기 위한 적절한 상태방정식으로 CSD 상태방정식과 RKS 상태방정식을 선택하였으며, 이들 상태방정식에 실험자료를 적용하여 상호작용계수를 계산하고 그것을 토대로 다른 연구결과 및 REFPROP<sup>(18)</sup>의 계산결과와 비교 검토하였다.

5.2.1 상호작용계수

기-액상평형 실험에서 측정된 온도, 압력 및 각 상의 물분율을 식(32)에 적용하여 상호작용계수를 계산하였다. Fig.2와 Table 6은 그 결과를 보여주고 있다.

Fig.2를 살펴보면, CSD 상태방정식으로 계산한 상호작용계수는 온도에 따라 어떤 경향을 보이지 않고 일정한 값(대략 -0.0002)을 기준으로 진동하고 있으나, RKS 상태방정식으로 계산한 상호작용계수는 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보이고 있다.

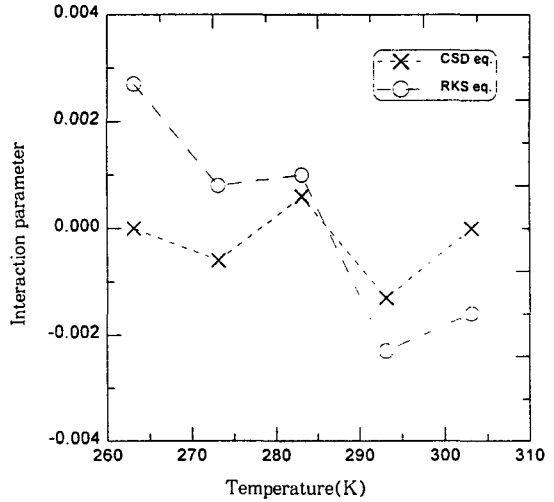


Fig.2 The binary interaction parameter of CSD and RKS equation of state for HFC125/134a system

Table 6 Interaction parameters for HFC125/134a system from CSD and RKS equation of state

Temperature(K)	Interaction parameters( $f_{12}$ )	
	CSD	RKS
263.15	0.0000	0.0027
273.15	-0.0006	0.0008
283.15	0.0006	0.0010
293.15	-0.0013	-0.0023
303.15	0.0000	-0.0016

5.2.2 기-액상평형

본 연구에서는 HFC125의 액체 물분율을 대략 18%, 34%, 50%, 64%, 81%로 변화시켜 가면서 263.15~303.15K 온도범위에서 10K 간격의 등온 과정에서 포화압력과 각 상의 물분율을 총 25점 측정하였다. 측정결과는 Table 7와 같으며, Fig.3에 그 결과를 나타내었다. 그림에서 실선은 CSD 상태방정식으로 그리고 점선은 RKS 상태방정식으로 계산한 것이다.

Table 8에는 CSD 상태방정식 및 RKS 상태방



Table 7 Vapor-liquid equilibrium data for HFC125/134a system

T(K)	P(kPa)	Mole fraction of HFC125	
		Liquid	Vapor
263.15	253.732	0.1853	0.3513
	294.551	0.3258	0.5324
	345.038	0.5084	0.6921
	374.961	0.6265	0.7770
	431.725	0.8136	0.8947
273.15	368.922	0.2000	0.3622
	413.794	0.3258	0.5043
	483.250	0.5061	0.6734
	527.251	0.6228	0.7663
	600.363	0.8120	0.8910
283.15	513.862	0.1992	0.3516
	582.588	0.3466	0.5064
	659.685	0.4884	0.6562
	709.878	0.6084	0.7482
	816.401	0.8102	0.8819
293.15	681.304	0.1794	0.3081
	779.253	0.3461	0.4836
	871.814	0.4898	0.6324
	993.449	0.6646	0.7782
	1,083.778	0.8078	0.8767
303.15	908.287	0.1786	0.2802
	1,021.985	0.3298	0.4562
	1,138.136	0.4737	0.6215
	1,288.985	0.6597	0.7657
	1,408.670	0.8075	0.8648

Table 8 Relative deviation between calculated and measured data for HFC125/134a system from CSD and RKS equation of state

Equation of state	R.M.S.			
	$\Delta P_{bub}(kPa)$	$P_{bub}(\%)$	$\Delta y$	$y(\%)$
CSD	3.2545	0.41	0.0081	1.93
RKS	3.7541	0.63	0.0099	1.86

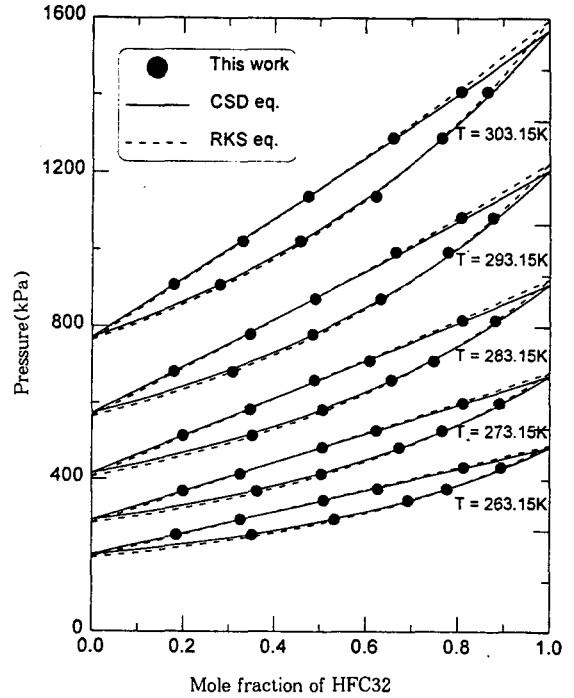
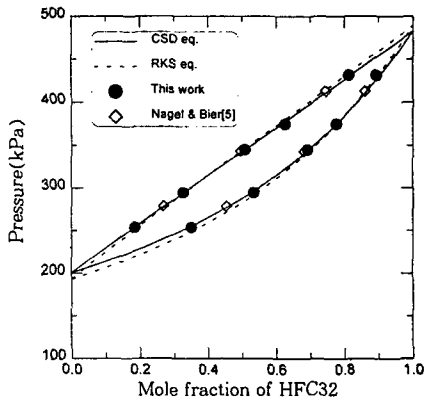


Fig.3 Vapor-liquid equilibrium for HFC125/134a system in the temperature range of 263.15~303.15K

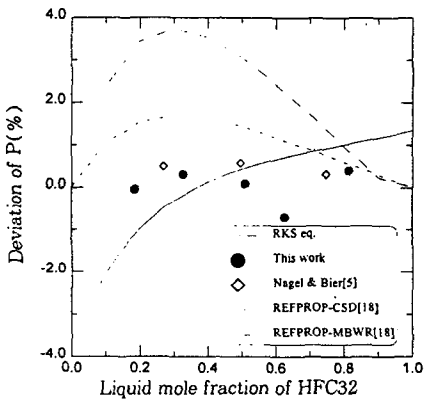
정식으로 계산한 값과 실험값의 오차를 나타내었으며, Fig.4~6에는 각 온도별로 기존 연구결과 및 REFPROP 계산결과와 실험자료와의 비교를 나타내었다.

Table 8에서 CSD 상태방정식으로 계산한 값과 실험값의 오차를 살펴보면 기포점 압력의 경우 그 오차가 0.41%이며, 기체 몰분율은 1.93%로 비교적 잘 일치하고 있다. 또한 RKS 상태방정식의 경우 기포점 압력의 오차가 0.63%이며, 기체 몰분율은 1.863%로 실험값과 잘 일치하고 있으므로 두 상태방정식이 거의 비슷한 결과를 보이고 있다. 따라서 이후 모든 계산값의 기준은 CSD 상태방정식으로 계산한 값으로 한다.

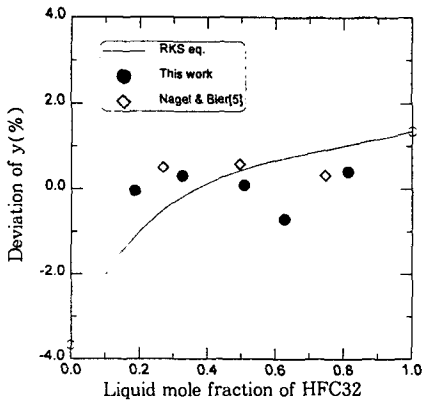
Fig.4~6에서 (a)는 온도별로 CSD 및 RSK 상태방정식으로 계산한 값과 기존 연구결과를 본 연구에서 측정된 실험결과와 비교 제시하였고 (b)는



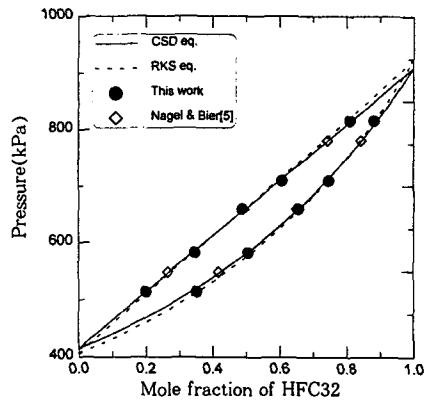
(a) pressure-composition data



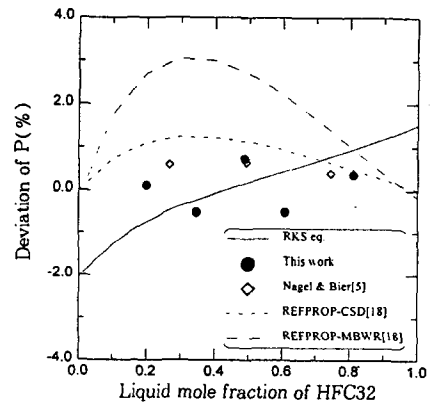
(b) relative deviation of bubble point pressure from CSD equation of state



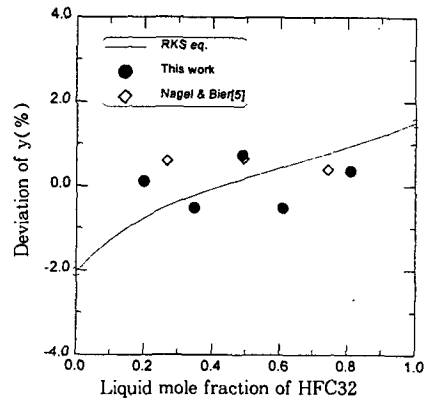
(c) relative deviation of vapor mole fraction of HFC125 from CSD equation of state



(a) pressure-composition data



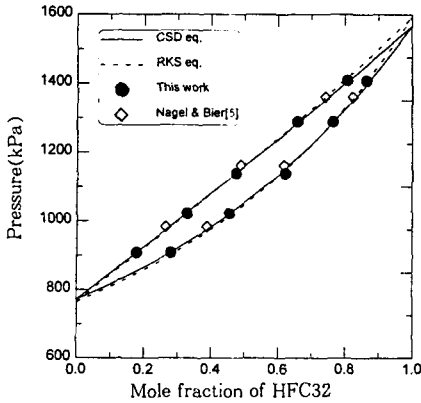
(b) relative deviation of bubble point pressure from CSD equation of state



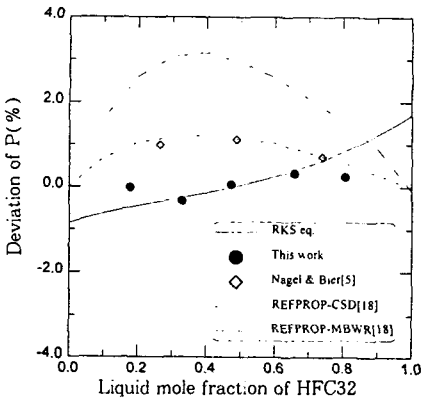
(c) relative deviation of vapor mole fraction of HFC125 from CSD equation of state

Fig.4 Vapor-liquid equilibrium for the HFC125/134a system at 263.15K

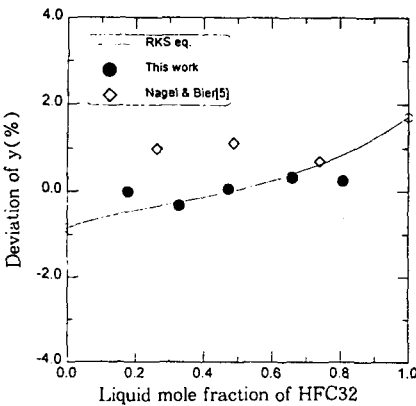
Fig.5 Vapor-liquid equilibrium for the HFC125/134a system at 283.15K



(a) pressure-composition data



(b) relative deviation of bubble point pressure from CSD equation of state



(c) relative deviation of vapor mole fraction of HFC125 from CSD equation of state

Fig.6 Vapor-liquid equilibrium for the HFC125/134a system at 303.15K

CSD 상태방정식으로 계산한 기포점 압력을 기준으로 기존 연구결과와 본 연구에서 측정된 결과 그리고 RKS 상태방정식 및 REFPROP으로 계산한 결과의 상대오차를 보여주고 있다. 또한 (c)는 CSD 상태방정식으로 계산한 기체 물분율을 기준으로 기존 연구결과와 본 연구에서 측정된 결과 그리고 RKS 상태방정식으로 계산한 결과의 상대오차를 보여주고 있다.

HFC125/134a의 경우에는 기존연구가 거의 없기 때문에 단지 Nagel과 Bier<sup>(5)</sup>의 연구결과와만 비교하였다. Fig.4~6에서 오차를 살펴보면, Nagel과 Bier의 경우, 기포점 압력의 오차는 0.32~1.11%이며, 기체 물분율은 -0.66~0.18%로 본 연구결과와 매우 잘 일치한다.

REFPROP 프로그램을 이용하여 기포점 압력을 계산하는 방법에는 상태방정식의 선정에 따라 두 가지가 있다. 그 하나는 프로그램상에서 CSD 상태방정식을 선택하여 계산하는 방법이며, 다른 하나는 MBWR(Modified-Benedict-Webb-Rubin) 상태방정식을 선택하여 계산하는 방법이다.

실험결과와 REFPROP의 계산결과를 비교해 보면, REFPROP의 CSD 상태방정식의 경우 그 오차가 -0.03~1.72%이며, MBWR 상태방정식의 경우에는 -0.22~3.74%로 오차가 다소 크다. 또한 모든 등온과정에서 동일한 형태의 오차 분포를 보여주고 있으며 특히 HFC125의 액체 물분율이 0.3일 때 최대 오차가 발생하였다.

이 오차의 원인은 상호작용계수의 영향이라고 생각한다. 즉, 본 연구에서 CSD 상태방정식으로 구한 상호작용계수는 약 -0.0002이며 REFPROP에서 CSD 상태방정식으로 계산할 때 사용하는 상호작용계수는 0.0050이다. 따라서 이 상호작용계수의 차이에 의해 REFPROP의 계산결과와 본 연구의 계산결과에 오차가 발생했다고 본다.

따라서 앞으로 더 많은 HFC125/134a계의 기-액상평형 실험데이터를 이용하여 위의 사실을 검증해야 할 것이다.

6. 결 론

본 연구에서는 기-액상평형 실험장치를 구성하

여 HFC125/134a의 기-액상평형 실험을 5가지 물분율에 대하여 263.15~303.15K 온도범위에서 수행하였으며 그 결과를 토대로 CSD 및 RKS 상태방정식으로 상호작용계수를 계산하여 제시하였다. CSD 상태방정식으로 계산한 상호작용계수는 온도에 따라 어떤 경향을 보이지 않고 일정한 값(대략  $-0.0002$ )을 기준으로 진동하였으나 RKS 상태방정식으로 계산한 경우에는 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다.

측정한 실험자료의 신뢰성을 높이기 위하여 열역학적 일관성에 대하여 실험자료를 검증한 결과 기체 물분율의 평균오차가 2.27%이었다.

실험자료를 이용하여 CSD 상태방정식으로 계산한 결과와 기존 연구결과를 비교하였다. Nagel과 Bier의 경우, 기포점 압력의 오차는 0.32~1.11%이며, 기체 물분율은  $-0.66\sim 0.18\%$ 로 본 연구결과와 잘 일치하였다. 또한, REFPROP의 CSD 상태방정식으로 계산한 결과의 경우, 기포점 압력의 오차가  $-0.03\sim 1.72\%$ 이며, MBWR 상태방정식의 경우  $-0.22\sim 3.74\%$ 로 오차가 다소 컸다.

## 후 기

본 연구는 교육부 기계공학분야의 지원(과제번호 ME97-A-08)으로 수행되었습니다. 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 정동수, 1996, "신냉매 개발 동향", 공기조화 냉동공학지, Vol. 25, No. 6, pp. 479~489.
- 김만희, 박운서, 1996, "신냉매 개발 동향", 공기조화 냉동공학지, Vol. 25, No. 6, pp. 489~505.
- Fujiwara, K. Momoto, H., and Noguchi, M. 1992, "Vapor-Liquid Equilibria of HFC-32 Mixtures", Proc. of the 13th Japaness Symp. on Thermophys. Prop., pp. 61~64.
- Higashi, Y., 1995, "Vapor-liquid equilibrium, coexistence curve and critical locus for binary R-32/134a mixture", Int. J. of Thermophysics, Vol. 16, No. 5, pp. 1175~1184.
- Nagel, M. and Bier, K., 1995, "Vapor-liquid equilibrium of ternary mixtures of the refrigerants R32, R125 and R134a", Int. J. Refrig., Vol. 18, No. 8, pp. 534~543.
- Nagel, M. and Bier, K., 1996, "Vapor-liquid equilibrium of ternary mixtures of the refrigerants R125, R143a and R134a", Int. J. Refrig., Vol. 19, No. 4, pp. 264~271.
- 정의엽, 1997, "HFC-32/134a 혼합냉매의 기상-액상 평형에 관한 실험적 연구", 석사학위논문, 서울대학교.
- 김창년, 박영무, 1997, "HFC32/134a계의 기-액상평형", 대한기계학회, 춘계학술대회 논문집 B, pp. 411~416.
- 김선욱, 1989, "고압 상평형 측정 실험", 화학공업과 기술, 제7권, 제4호, pp. 10~18.
- Malanowski, S., Anderko, A., 1992, Modeling Phase Equilibria: Thermodynamic Background and Practical Tools, John Wiley & Sons, Inc
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and de Azevedo, E. G., 1986, Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, 2nd ed., Prentice-Hall.
- Smith, J. M. and Van Ness, H. C., 1987, Introduction to chemical engineering thermodynamics, 4th ed., McGraw-Hill.
- McLinden, M. O., Huber, M. L., and Octcalt, S. L., 1993, "Thermophysical properties of alternative refrigerants: Status of the HFCs", ASME Winter Annual Meeting, Nov. 28 - Dec. 3, New Orleans, Louisiana.
- Soave, G., 1972, "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State, Chem. Eng. Sci., Vol. 27, pp. 1197~1203.
- H. C. Van Ness and M. M. Abbott, 1975, "Vapor-liquid equilibrium: Part III. Data reduction with precise expressions for  $G^E$ ",

- AIChe J., Vol. 21, No. 1, pp. 62~71.
16. Morrison, G. and McLinden, M. O., 1986, "Application of a hardsphere equation of state to refrigerants and refrigerant mixtures", NBS Technical Note, 1226.
  17. Knoler, C. M., 1978, "Volumetric properties of gaseous mixtures, in specialist periodical reports", Chemical Thermodynamics, Vol. 2, pp. 199~237.
  18. Huber, M. Gallager, J., McLinden, M., and Morrison, G., 1996, "NIST thermodynamic properties of refrigerants and refrigerant mixture(REFPROP), Version 5.0", National Institute of Standards and Technology, Boulder, CO, U.S.A.