

R-410A/POE 오일 혼합물의 기-액상평형과 상용성에 관한 연구

김 창 년[†], 송 준 석^{*}, 이 은 호^{*}, 박 영 무^{**}, 유 재 석^{**}, 김 기 현^{**}

서울대학교 터보·동력기계연구센터, ^{*}아주대학교 대학원, ^{**}아주대학교 기계 및 산업공학부

Investigation of Vapor-Liquid Equilibrium and Miscibility for R-410A/POE Oil Mixtures

Chang Nyeun Kim[†], Joon Seok Song^{*}, Eun Ho Lee^{*}, Young Moo Park^{**}, Jaisuk Yoo^{**}, Ki Hyun Kim^{**}

Turbo and Power Machinery Research Center, Seoul Nation University, Seoul 151-742, Korea

^{}Graduate School, Ajou University, Suwon 442-749, Korea*

*^{**}School of Mechanical and Industrial Eng., Ajou, University, Suwon 442-749, Korea*

(Received February 22, 2000; revision received April 17, 2000)

ABSTRACT: The vapor-liquid equilibrium and miscibility measurement apparatus was developed and used to obtain data for refrigerant/oil mixture. The vapor-liquid equilibrium and miscibility data for R-410A/POE32 and R-410A/POE46 oil mixtures are obtained over the temperature range from -20 to 60°C with 10°C intervals and the oil concentration range from 0 to 90 wt%. Using the experimental data, an empirical model is developed to predict the temperature-pressure-concentration relations for R-410A/POE oil mixtures at equilibrium. In the R-410A/POE32 oil mixture, the average root-mean-square deviation between measured data and calculated results from the empirical model is 2.00% and in the R-410A/POE46 oil mixture, that is 3.69%. Flory-Huggins theory is also used to predict refrigerant/oil mixture behavior. Miscibility for R-410A/POE32 oil mixture was observed all over the experimental conditions. Immiscibility for R-410A/POE46 oil mixture was observed at the low oil concentrations(10~30 wt%).

Key words: Concentration(농도), Miscibility(상용성), Polyolester(폴리올에스테르), R-410A, Solubility(용해도), Vapor-liquid equilibrium(기-액상평형)

기 호 설 명

$a_1 \sim a_9$: 상관관계식의 계수

f : 농도(질량분율)

m : 체적비

P : 압력 [kPa]

RMS : 제곱근평균

T : 온도 [°C]

w : 냉매액의 농도 [wt%]

[†] Corresponding author

Tel.: +82-331-219-2934; fax: +82-331-213-7108

E-mail address: nyeonkim@hanmail.net

그리스 문자

ρ	: 밀도 [kg/m ³]
\emptyset	: 체적비
χ	: Flory 변수

하첨자

i	: 임의성분
sat	: 포화상태
1	: 성분1
2	: 성분2

1. 서 론

새로운 대체냉매가 개발되면서 대체냉매에 적합한 오일 선정문제가 또 하나의 중요문제로 대두되었다. 오일은 현재 증기 압축식 냉동시스템에서는 없어서는 안될 요소이다. 그러나 불행하게도 새로 개발된 대체냉매는 기존냉매에 사용되었던 광유와 나쁜 상용성(miscibility)을 가지고 있어 대체냉매에 적합한 새로운 오일을 개발하여야 한다.⁽¹⁾

오일이 냉동시스템에 사용되는데 있어 기본적으로 갖추어야 할 조건은 매우 많다.⁽¹⁾ 특히 각각의 냉매와 오일이 혼합되었을 때, 그 혼합물의 기-액상평형 자료(용해도, solubility)와 상용성 그리고 점도는 오일을 선정하는데 있어서 매우 중요한 요소이다.

증기압축식 냉동시스템에서는 압축기를 구동하기 때문에 압축기의 윤활을 목적으로 오일이 사용된다. 대부분의 오일은 압축기내에 존재하나 일부 오일이 냉매의 유동에 의해 냉동시스템 내부를 순환하여 다시 압축기로 되돌아온다. 오일이 다시 압축기로 되돌아오는 과정은 매우 복잡하다. 이것은 냉동시스템의 배관과 각 부품의 형태에도 영향을 받을 뿐만 아니라 냉매/오일 혼합물의 물성 즉 용해도, 상용성 그리고 점성 등에 영향을 받는다. 그래서 압축기를 떠난 오일이 전부 압축기로 다시 되돌아오는 것은 아니다. 압축기를 떠난 오일의 양보다 다시 되돌아오는 오일의 양이 적어지면 압축기 내부에 있는 오일의 양은 줄어들어 압축기를 윤활시키는데 문제가 발생하여 압축기의 파손을 가져올 수 있으며 압축기

를 제외한 다른 부품에 누적된 오일은 각 부품의 성능에 영향을 끼쳐 결국 전체 시스템의 성능을 변화시킨다.⁽²⁾ 따라서 오일은 냉매에 적절히 용해되어야 하며 또한 냉매와 오일은 전체 운전온도 및 압력에서 서로 상용(miscible)되어야 한다. 그리고 윤활과 유동이라는 두 가지 조건을 만족하는 점성을 가져야 한다.⁽³⁾

새로운 대체냉매에 적합한 오일로는 현재 PAG (polyalkylene glycol)와 POE(polyolester) 합성오일이 대두되고 있다. 대체냉매/오일 혼합물에 대한 기존연구를 살펴보면 다음과 같다. Thomas and Pham⁽⁴⁾은 R-134a와 PAG 및 수정된 PAG 오일 혼합물에 대한 용해도와 상용성 자료를 제시하였다. 냉매/오일 혼합물의 증기압은 오일농도 10~90 wt%, 온도 10~70°C 범위에서 측정하였으며 R-134a와 오일의 상용성은 -60~70°C 범위에서 판단하였다. 이들은 측정된 용해도 자료를 Flory-Huggins 이론으로 해석하였으며 Flory 변수는 온도에는 무관하나 오일의 분자량에 따라 변화한다고 하였다. Grebner and Crawford⁽⁵⁾는 R-12/나프텐, R-12/파라핀(paraffinic), R-134a/PAG, R-134a/POE 혼합물에 대하여 압력과 액체 밀도를 3.45 MPa까지 넓은 물분율에서 측정하였다. 이들은 측정된 자료를 이용하여 실험모델을 개발하였으며 이론적 모델로 Raoult의 법칙과 Flory-Huggins 이론을 적용하여 혼합물의 거동을 예측하였다. Eckels et al.⁽⁶⁾은 R-134a/ISO 32와 68 에스테르 혼합물에 대한 용해도 자료를 0~45%의 오일농도범위와 -10~50°C의 온도범위에서 얻었다. 또한 이들은 열전달 실험을 통하여 냉매/오일 혼합물의 용해도 자료가 열교환기 내를 유동하는 냉매/오일 혼합물을 모델화하는데 사용된다는 것을 밝혀내었다. Henderson⁽⁷⁾은 CFC, HCFC, HFC계의 10종류의 단일냉매와 미네랄, 알킬벤젠, 폴리알킬린 글리콜(polyalkylene glycol), 폴리에스테르(polyolester)계 오일을 조합하는 총 35종류의 냉매/오일 혼합물에 대하여 저 냉매농도(0, 10, 20, 30 wt%)와 고 냉매농도(80, 90, 100 wt%)로 농도영역을 나누어 점도, 용해도, 밀도를 측정하였다. 그는 이들 자료를 이용하여 Daniel선도 및 온도와 조성에 따른 밀도선도를 제시하였다. Martz et al.⁽⁸⁾은 R-22, R-125, R-134a, R-410A 각각의 냉매와 POE 68 오일 혼합물에 대한 VLE 자료를 제시하였으며 이상거동

으로부터의 이탈도를 계산하였다. Kim et al.^(9, 10)은 R-134a/PAG46과 R-410A/POE68 오일 혼합물에 대한 VLE 자료를 -20℃에서 60℃까지 10℃ 간격으로 제시하였으며 압력-온도-농도의 관계를 실험적 모델과 Flory-Huggins 모델로 제시하였다. 이들은 또한 R-134a/PAG46과 R-410A/POE 68 오일 혼합물의 상용성도 측정하여 제시하였다.

냉매/오일 혼합물의 기-액상평형 거동을 이론적으로 제시하려는 연구도 시도되고 있다. Tesser et al.⁽¹¹⁾은 냉매 R-134a, R-143a, R-236fa와 오일 혼합물에 대한 기-액상평형 자료를 확장된 Flory-Huggins 모형으로 제시하였다. Elvassore et al.⁽¹²⁾은 Huron-Vidal 혼합법칙을 적용한 3차 상태방정식을 이용하여 HFC계 냉매와 오일 혼합물에 대한 기-액상평형 거동을 제시하였다. Burton et al.⁽¹³⁾은 R-32 및 R-410A 냉매와 POE 68 혼합물에 대한 기-액상평형 자료를 실험으로 얻었으며 6가지의 국소 조성 모형을 이용하여 이들 혼합물의 거동을 예측하였다. 이들이 사용한 6가지 모형 중 Heil 모형이 실험자료를 가장 잘 표현한다고 하였다.

냉매/오일 혼합물의 기-액상평형 자료와 상용성 자료는 오일을 선정하는 기준이 되며, 열교환기의 정확한 해석 및 압축기의 파손을 예방할 수 있는 중요한 자료이다. 따라서 사용되는 냉매/오일 혼합물의 기-액상평형 자료와 상용성 자료를 갖는 것은 냉동시스템을 설계하는 설계자 입장에서는 매우 중요한 일이다. 따라서 본 연구에서는 R-22의 대체냉매인 R-410A와 POE 32 및 46 오일 혼합물에 대하여 기-액상평형 자료와 상용성 자료를 제시하려고 한다.

2. 실험

냉매/오일 혼합물의 기-액상평형 및 상용성 측정 실험을 수행하기 위하여 실험장치를 구성하였다. 실험장치와 실험방법은 이미 발표된 참고문헌^(9, 10)에 자세히 나와 있다.

실험장치는 평형장치, 온도제어장치, 그리고 자료측정장치로 구성되어 있다. 평형장치는 평형셀과 마그네틱 교반기 그리고 항온조로 구성되어 있다. 평형셀은 냉매/오일 혼합물의 평형이 이루어지는 곳으로서 주어진 온도에 대하여 압력과

액의 높이를 측정하게 된다. 평형셀은 부식과 냉매와의 화학적 반응을 방지하기 위하여 SUS 316을 사용하여 제작하였으며 평형셀의 내부크기는 3×3×8 cm로 체적은 약 72 ml이다. 평형셀 내부를 관찰하기 위하여 평형셀 전, 후면에 두께 1 cm의 강화유리를 설치하였고 실험재료는 실험물질들과의 화학적 안정성을 고려하여 테프론을 사용하였다. 그리고 셀 상부에 구멍을 뚫어 RTD를 삽입하였으며 양 측면에는 압력을 측정할 수 있고 셀내부의 진공과 냉매를 주입할 수 있는 구멍을 뚫었다. 셀 전면에는 액주의 높이를 측정하기 위해 0.5 mm 정밀도를 가지는 자를 부착하였다. 마그네틱 교반기는 셀 내부에 있는 냉매/오일 혼합물을 잘 섞어주기 위하여 사용되었다.

온도제어장치는 평형셀 내의 냉매/오일 혼합물의 온도가 일정하게 유지되도록 제어하는 역할을 수행하며 제어가능한 외부항온조와 실험항온조로 구성되어 있다. 실험 항온조의 교반기에는 DC 모터가 연결되어 속도를 제어할 수 있다.

자료측정장치에는 온도측정장치와 압력측정장치가 있다. 온도는 백금 저항온도센서(RTD, Pt-100 Ω)를 정밀 디지털 온도측정기(7563, YOKO-GAWA)에 연결하여 측정하였다. 정밀 디지털 온도측정기의 분해능은 0.01℃이다. 오차해석에 의하면 온도측정의 오차는 0.1℃로 예측되었다. 압력은 압력오차를 줄이기 위해 저압에서는 0~20 bar, 고압에서는 0~60 bar의 압력범위를 가지는 압력 변환기(PDCR 922, Druck)를 디지털 압력 지시계(DPI 420)에 연결하여 측정하였다. 디지털 압력 지시계의 분해능은 0.1 kPa이다. 압력측정장치는 분동식 압력보정기(RUSKA, BUDENBERG)로 보정하였으며 오차범위는 0~20 bar 압력 변환기의 경우 ±0.07%, 0~60 bar 압력 변환기의 경우 ±0.13% 이내였다. 따라서 압력측정의 오차는 3.5 kPa로 예측되었다.

액체냉매 혹은 오일의 농도는 주입한 냉매와 오일의 질량으로부터 계산하였다. 특히 액체냉매의 질량은 혼합물의 액상높이를 측정하여 정확하게 계산하였다.⁽¹⁴⁾ 농도측정의 오차는 0.5%로 예측되었다.

3. 결과 및 고찰

냉매/오일 혼합물의 기-액상평형 및 상용성 측

Table 1 Typical properties of oil

Items	Property	
	ICI Eng.	ICI Eng.
Company	Solest LT-32	Soleast 46
Model		
Molecular weight, g/mol	520	550
Viscosity, cSt @40°C	29.16	50.5
Viscosity, cSt @100°C	5.91	7.0
Density, g/ml @15°C	0.965	0.918
Pour Point °C	-52	-45
Flash Point, C.O.C., °C	243	248
Fire Point, C.O.C., °C	254	276
Specific Gravity @20°C	0.965	0.925

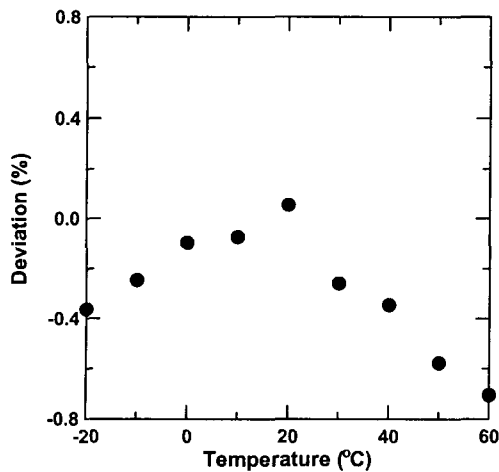


Fig. 1 Relative deviation between the measured vapor pressures and the calculated values by REFPROP 6.01 for R-410A.

정실험에 사용된 냉매는 R-410A이며, 오일은 POE32와 POE46 오일이다. 각 오일의 물성값은 Table 1과 같다.

실험에 앞서 냉매 R-410A의 증기압을 측정하여 REFPROP 6.01⁽¹⁵⁾로 계산한 값과 비교하였다. Fig. 1은 REFPROP 6.01로 계산한 증기압과 측정 증기압 사이의 오차를 보여주고 있다. 오차 비교결과 제공된 평균오차(RMS)는 0.37%이며 제공된 평균압력차는 32 kPa 이었다.

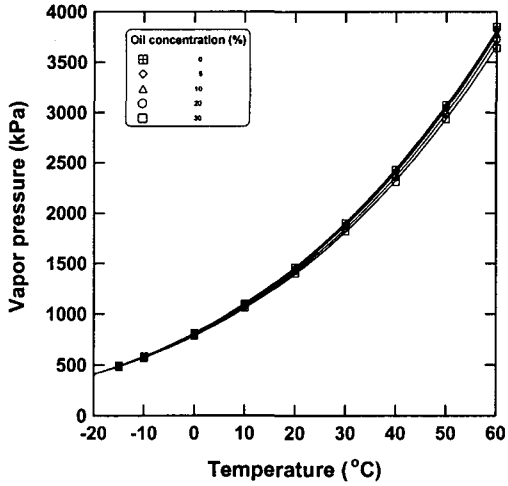
3.1 온도-압력-농도 관계

R-410A/POE 오일 혼합물에 대하여 오일의 농도를 변화시켜 가면서 -20~60°C의 온도범위에서 10°C 간격으로 혼합물의 온도, 압력 그리고 액상의 높이를 측정하였다. 단, R-410A/POE 32 오일 혼합물의 경우는 -20°C에서 실험을 수행하지 못하고 -15°C에서 실험을 수행하였다. 오일농도는 R-410A/POE32 오일 혼합물의 경우 5.143, 10.273, 20.619, 31.016, 51.582, 71.874, 92.681 wt%로, R-410A/POE46 오일 혼합물의 경우 5.166, 10.290, 20.578, 30.912, 51.689, 70.304, 92.086 wt%로 변화시켰다.

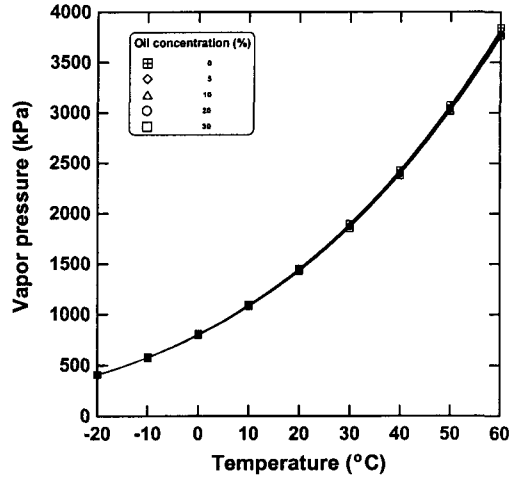
Fig. 2와 Fig. 3은 R-410A/POE32 오일 혼합물과 R-410A/POE46 오일 혼합물에 대하여 온도와 농도변화에 따른 압력의 변화를 보여주고 있다. 두 가지 혼합물 모두 오일농도가 증가할 수록 혼합물의 증기압은 감소하였으며, 특히 오일농도가 0~30 wt% 영역에서는 혼합물 증기압의 감소량이 매우 작았으나 오일농도가 30~90 wt% 영역에서는 감소량이 급격히 증가하는 것을 알 수 있다.

평형조건에서 온도-압력-농도의 관계를 해석할 수 있는 모델을 개발하는 것은 매우 중요한 일이다. 해석모델은 크게 실험적 모델과 이론적 모델로 구분할 수 있다. 이론적 모델은 보통 기본적인 원리와 이론에 기초를 둔 일반적인 모델을 말한다. 따라서 이 모델은 모든 종류의 냉매/오일 혼합물에 적용할 수 있어야 한다. 만약 냉매/오일 혼합물에 대한 이론적인 모델이 개발되면 실험 횟수의 감소와 복잡한 시스템의 해석시간의 단축을 얻을 수 있다. 반면, 실험적인 모델은 이론적 모델과 다르게 실험자료에 기초를 둔 모델이다. 따라서 실험적 모델은 모든 종류의 냉매/오일 혼합물에 적용할 수 없으며 적용할 수 있다고 하여도 각 혼합물에 대한 많은 실험자료를 필요로 하는 단점을 가지고 있다. 그러나 실험적 모델은 각각의 냉매/오일 혼합물의 실험자료를 기초로 하였기 때문에 각각의 냉매/오일 혼합물의 거동을 이론적 모델보다 좀 더 정확히 예측할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

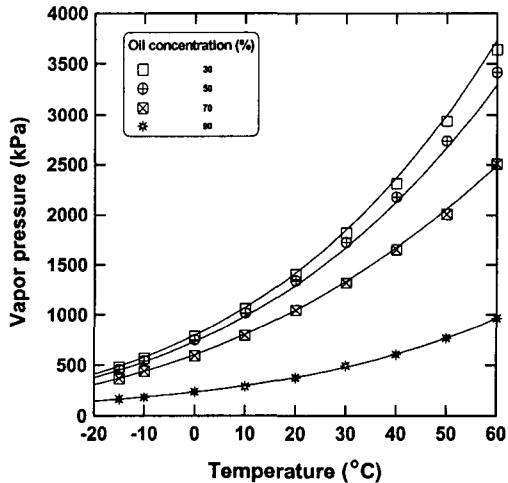
본 연구에서는 상평형 조건에서 온도-압력-농도의 관계를 예측할 수 있는 실험적 모델과 이론적 모델인 Flory-Huggins 고분자 이론을 제시하



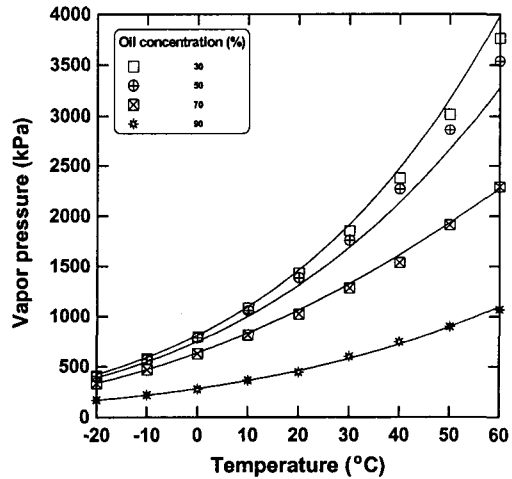
(a) Oil Concentration : 0 - 30 wt%



(a) Oil concentration : 0 - 30 wt%



(b) Oil concentration : 30 - 90 wt%



(b) Oil concentration : 30 - 90 wt%

Fig. 2 Vapor pressure for the R-410A/POE32 oil mixture as function of temperature and oil concentration.

Fig. 3 Vapor pressure for the R-410A/POE46 oil mixture as function of temperature and oil concentration.

었다.

3.1.1 실험적 모델

냉매/오일 혼합물의 평형조건에서 온도-압력-농도 관계를 나타내는 실험적 관계식은 각 냉매/오일 혼합물에 따라 여러 연구자들에 의해서 개발되었다.^(5, 7, 16) 본 연구에서는 R-410A/POE 오일 혼합물에 대하여 실험에서 얻은 자료를 가장

잘 표현하는 새로운 관계식을 다음과 같이 제시한다.

$$\ln P(\omega, T) = (a_1 + a_2/T + a_3/T^2) + (a_4 + a_5/T + a_6/T^2)/\omega + (a_7 + a_8/T + a_9/T^2)/\omega^2 \quad (1)$$

여기서 ω 는 냉매액의 농도이고, $a_1 \sim a_9$ 는 계수

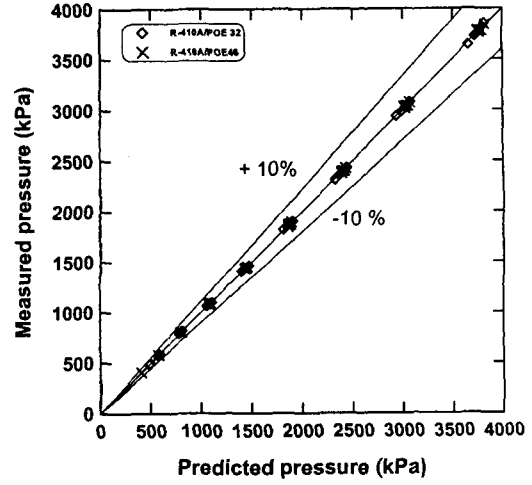
Table 2 Constants in equation (1)

Coeff.	R-410A/POE32 (wt%)		R-410A/POE46 (wt%)	
	0~30	30~90	0~30	30~90
a_1	2.558	7.130	8.302	10.620
a_2	1409.210	-1230.080	-1705.221	-3089.464
a_3	-351755.922	25494.698	63329.071	275169.804
a_4	6.004	-0.460	-3.056	-2.410
a_5	-3542.812	197.279	1332.495	1230.124
a_6	509920.530	-23692.234	-135828.059	-160859.177
a_7	-2.0417	0.040	1.433	0.168
a_8	1186.317	-21.301	-660.886	-88.657
a_9	-168773.946	2862.183	73263.838	11763.333

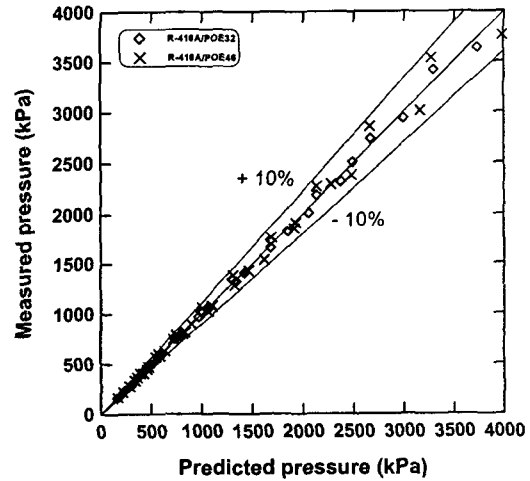
로서 실험자료를 이용해 최소자승법으로 계산하였으며 그 값들은 Table 2에 제시하였다.

위에 제시한 관계식은 오일농도 100 wt%를 제외한 전 오일농도 영역에서 사용가능한 식이다. 그러나 보다 정확한 예측을 하기 위하여 실험 자료를 두 개의 영역으로 나누어 실험 자료로부터 상관관계식의 계수를 계산하였다. 따라서 오일농도 0~30 wt%와 30~90 wt% 범위 각각에 대하여 계수값들을 제시하였다. Fig. 2와 3은 오일농도 0~30 wt%와 30~90 wt% 영역에서 예측된 증기압과 실험에서 측정된 증기압을 각각 나타낸 것이다. 여기서 실선은 예측된 증기압이며 기호는 실험에서 측정된 증기압이다.

오일농도가 0~30 wt% 영역에 대해 예측된 증기압과 측정된 증기압을 비교해 보면, R-410A/POE32 오일 혼합물의 경우 제공된 평균오차와 제공된 평균압력차가 각각 0.39%와 9.06 kPa 이었으며, R-410A/POE46 오일 혼합물의 경우는 각각 0.36%와 8.71 kPa 이었다. 또한 오일농도가 30~90 wt% 영역에 대해 해석한 경우, R-410A/POE32 오일 혼합물의 경우 제공된 평균오차와 제공된 평균압력차가 각각 2.00%와 37.34 kPa 이었으며, R-410A/POE46 오일 혼합물의 경우 각각 3.69%와 82.26 kPa 이었다. 각 범위별로 예측된 증기압과 측정된 증기압을 비교한 결과를 Fig. 4에 제시하였다.



(a) Oil concentration : 0 - 30 wt%



(b) Oil concentration : 30 - 90 wt%

Fig. 4 Comparison of the measured vapor pressure for the R-410a/POE oil mixtures with empirical model.

3.1.2 Flory-Huggins 이론

2성분 혼합물에서 한 성분이 다른 성분보다 매우 큰 분자로 구성되어 있을 경우 즉 두 성분의 분자량의 차가 매우 큰 경우 이들 혼합물의 거동은 Raoult의 법칙으로부터 큰 음의 편차를 보인다. Raoult의 법칙으로부터 음의 편차를 보인다는 것은 액체상태에서 다른 종류의 분자간의 인력이 같은 종류의 분자간의 인력보다 더 강하다는 것

Table 3 Flory interaction parameters and RMS deviations between calculated and measured vapor pressures from Flory-Huggins theory for R-410A/POE oil mixtures

Ref./oil mixture	Flory interaction parameter	RMS	
		$\delta P/P$ [%]	δP [kPa]
R-410A/POE32	1.604	10.85	214.41
R-410A/POE46	1.695	11.40	228.92

을 의미한다. 혼합물이 Raoult의 법칙으로부터 큰 음의 편차를 보이는 거동은 분자량이 큰 고분자 물질을 포함한 용액에서 자주 일어난다.⁽¹⁷⁾ 보통, 용매와 비결정의 고분자로 구성된 혼합물은 주어진 평형조건에서 Flory-Huggins 이론과 잘 일치한다. 따라서 본 연구에서는 R-410A/POE 오일 혼합물을 Flory-Huggins 이론에 적용해 보았다. Flory-Huggins식⁽¹⁷⁾은 다음과 같다.

$$\ln(P/P_{sat,1}) = \ln \Phi_1 + \left(1 - \frac{1}{m}\right) \Phi_2 + \chi \Phi_2^2 \quad (2)$$

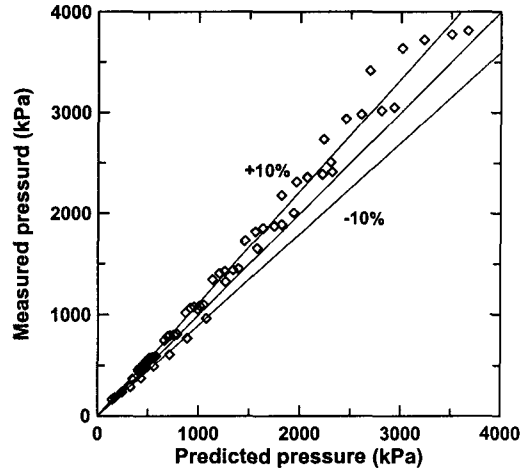
여기서 P는 혼합물의 압력이고 P_{sat,1}은 R-410A의 증기압이며 χ 는 Flory 상호작용 변수(Flory interaction parameter)라 불리는 조절변수이다. 또한 Φ_1 과 Φ_2 그리고 m은 체적비로써 다음과 같다.

$$\Phi_1 = \frac{f_1/\rho_1}{f_1/\rho_1 + f_2/\rho_2} \quad (3)$$

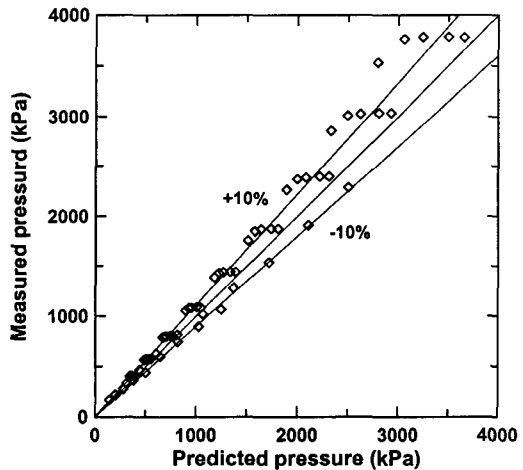
$$\Phi_2 = \frac{f_2/\rho_2}{f_1/\rho_1 + f_2/\rho_2} \quad (4)$$

$$m = \frac{\rho_2^L}{\rho_1^L} \quad (5)$$

여기서 f_i는 성분 i의 농도이고 ρ_i 는 각 성분의 질량밀도이다. Flory 변수 χ 는 실험자료와 예측자료 사이의 오차가 최소가 되도록하여 계산하였다. 각 혼합물의 Flory 변수를 Table 3에 제시하



(a) R-410A/POE32 oil mixture



(b) R-410A/POE46 oil mixture

Fig. 5 Comparison of the measured vapor pressure for the R-410a/POE oil mixtures with Flory-Huggins theory.

였다.

Fig. 5는 R-410A/POE 오일 혼합물에 대하여 Flory-Huggins 이론으로부터 예측된 압력과 측정된 압력을 비교하여 보여주고 있으며 Table 3에는 예측된 압력과 측정된 압력 사이의 제곱근 평균오차와 제곱근 평균압력차가 제시되어 있다. Flory-Huggins 이론으로부터 예측된 압력과 측정된 압력 사이의 제곱근 평균오차를 살펴보면, R-410A/POE32 오일 혼합물의 경우 10.85% 이

Table 4 Miscibility data of the R-410A/POE 32 oil mixture at various oil concentration

Nominal Temp. [°C]	Oil Concentration [%] (Mass fraction)						
	5 %	10 %	20 %	30 %	50 %	70 %	90 %
-20	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear
-10	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear
0	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear
10	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear
20	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear
30	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear
40	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear
50	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear
60	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear

Table 5 Miscibility data of the R-410A/POE 46 oil mixture at various oil concentration

Nominal Temp. [°C]	Oil Concentration [%] (Mass fraction)						
	5 %	10 %	20 %	30 %	50 %	70 %	90 %
-20	Clear	Clear	2-Phase-1	2-Phase-1	Clear	Clear	Clear
-10	Clear	Clear	2-Phase-1	2-Phase-1	Clear	Clear	Clear
0	Clear	Clear	2-Phase-1	2-Phase-1	Clear	Clear	Clear
10	Clear	Clear	2-Phase-1	2-Phase-1	Clear	Clear	Clear
20	Clear	Clear	2-Phase-1	2-Phase-1	Clear	Clear	Clear
30	Clear	Clear	2-Phase-1	Clear	Clear	Clear	Clear
40	Clear	Clear	Clear	2-Phase	Clear	Clear	Clear
50	Clear	Clear	2-Phase-2	Clear	Clear	Clear	Clear
60	Clear	2-Phase-2	2-Phase-2	2-Phase-2	Clear	Clear	Clear

있으며 R-410A/POE46 오일 혼합물의 경우는 11.40% 이었다. 이 오차에 의하면 Flory-Huggins 이론이 R-410A/POE 오일 혼합물의 거동을 정확하게 예측하고 있다고 얘기할 수 없다. 즉, 이것은 냉매 R-410A의 분자량과 POE오일의 분자량의 차가 이들을 고분자 용액으로 취급할 수 있을 만큼 크지 않다는 것을 의미한다. 따라서 R-410A/POE 오일 혼합물의 거동은 Flory-Huggins 이론으로 어느 정도 예측되나 보다 정확한 이론적 해석이 필요한 것 같다.

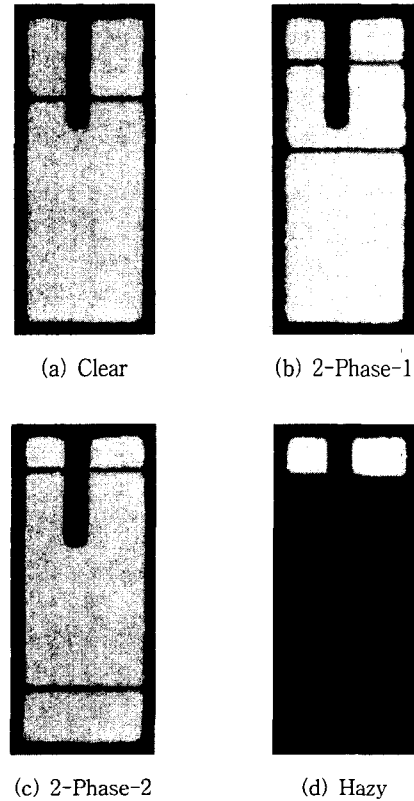


Fig. 6 Miscibility of R-410A/POE oil mixture.

3.2 혼합물의 상용성

R-410A/POE 오일 혼합물에 대하여 오일의 농도와 온도를 변화시켜 가면서 상용성을 측정하였다. Table 4와 5는 그 결과를 보여주고 있다. 여기서 냉매/오일 혼합물의 상용성 상태를 크게 투명한 상태(clear), 이층상태(2-phase), 혼탁한 상태(hazy)로 구분하였으며 이층 상태는 다시 이층상태1(2-phase-1)과 이층상태2(2-phase-2)로 구분하였다. 각 상태의 대한 사진을 Fig. 6에 제시하였다. 투명한 상태는 냉매와 오일이 잘 혼합되어 혼합물의 포화액 영역이 한 개의 층으로 매우 투명한 상태이며 이층상태1과 이층상태2는 혼합물의 포화액 영역이 층분리가 일어난 상태이다. 즉, 액체냉매와 오일이 잘 혼합되지 않고 액체냉매에 일부의 오일이 용해된 층(refrigerant-rich)과 오일에 일부의 냉매가 용해된 층(oil-rich)으로 분리된 경우로 이층상태1은 액체냉매가 많은 층

위에 오일이 많은 층이 층을 이룬 상태이며 이층 상태²는 오일이 많은 층위에 액체냉매가 많은 층이 층을 이룬 상태로서 LLV(liquid-liquid-vapor) 상태이다. 이층상태¹과 이층상태²는 냉매와 오일의 밀도차가 온도변화에 따라 바뀌면서 생겨난 현상이다. 즉, 저온에서는 냉매의 밀도가 오일의 밀도보다 크나 고온에서는 냉매의 밀도가 오일의 밀도보다 작다. 따라서 저온에서는 냉매가 고온에서는 오일이 층분리된 밀부분에 존재한다. 마지막으로 혼탁한 상태는 혼합물의 포화액 영역이 투명하지 않고 우유빛과 같이 뿌연 상태이다.

R-410A/POE32 오일 혼합물의 경우, 실험 오일농도 전 구간과 실험온도 전 구간에 대하여 투명한 상태를 나타내었다. 반면 R-410A/POE46 오일 혼합물의 경우, 오일농도 10%, 20%, 30%에서 비상용성이 나타났으며, 5%, 50%, 70%, 90%에 대해서는 실험온도 전구간에 걸쳐 냉매와 오일이 잘 섞인 투명한 상태를 나타내고 있었다. 특히 오일농도 10% 영역에서는 고온영역에서만 비상용성이 나타났으며, 오일농도 20%, 30% 영역에서는 실험온도 거의 전구간에 걸쳐 비상용성이 나타났으나 냉매와 오일의 밀도차에 의해서 층이 바뀌는 온도부분에서 약간의 상용성을 보이기도 하였다

4. 결 론

본 연구에서는 냉매/오일 혼합물의 기-액상평형 자료와 상용성을 측정할 수 있는 실험장치를 구성하여 R-410A/POE32와 R-410A/POE46 오일 혼합물에 대한 기-액상평형 자료와 상용성을 0~90 wt%의 오일농도 영역에 대해 -20~60℃의 온도범위에서 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 오일농도가 증가할 수록 압력은 감소하였다. 특히 오일농도가 30 wt%이상에서는 그 감소량이 급격히 증가하는 것을 알 수 있었다.

(2) R-410A/POE 오일 혼합물의 증기압을 예측할 수 있는 온도-압력-농도 상관관계식을 제시하였다. 제시한 관계식을 사용할 경우, R-410A/POE32 오일 혼합물의 경우 오일농도 0~30 wt% 영역에서는 실험자료와의 제공근 평균오차가 0.39% 이었으며 오일농도 30~90 wt% 영역에서는 2.00% 이었다. 반면 R-410A/POE46 오일 혼

합물의 경우, 오일농도 0~30 wt% 영역에서는 실험자료와의 제공근 평균오차가 0.36% 이었으며 오일농도 30~90 wt% 영역에서는 3.69% 이었다.

(3) R-410A/POE 오일 혼합물을 Flory-Huggins 고분자 이론에 적용하여 해석해 보았으며 R-410A/POE32와 R-410A/POE46 오일 혼합물에 대한 실험자료와의 제공근 평균오차가 각각 10.85%와 11.40% 이었다.

(4) 상용성 실험결과에 의하면 R-410A/POE32 오일 혼합물의 경우, 실험 오일농도 전 구간과 실험온도 전 구간에 대하여 잘 섞인 상태를 나타내었으나, R-410A/POE46 오일 혼합물의 경우 주로 저 오일농도 영역(10, 20, 30 wt%)에서 층분리 현상이 일어나 비상용성을 보였다.

참고문헌

1. ASHRAE, 1998, Lubricants in Refrigerant Systems, ASHRAE Handbook, Refrigeration, SI ed., Ch. 7.
2. Hughes, D. W., McMullan, J. T., Mawhinney, K. A., and Morgan, R., 1982, Pressure-enthalpy charts for mixtures of oil and refrigerant R 12, Int. J. of Refrigeration, Vol. 5, No. 4, pp. 199-202.
3. Sundresan, S. G. and Radermacher, R., 1996, Oil return characteristics of refrigerant oils in split heat pump system, ASHRAE Journal, Vol. 38, No. 8, pp. 57-61.
4. Thomas, R. H. P. and Pham, H. T., 1992, Solubility and miscibility of environmentally safer refrigerant/lubricant mixtures, ASHRAE Trans., Vol. 98, Part I, pp. 783-788.
5. Grebner, J. J. and Crawford, R. R., 1992, The effect of oil on the thermodynamic properties of dichlorodifluoromethane (R-12) and tetrafluoroethane (R-134a), ACRC TR-13.
6. Eckels, S. J., Zoz, S. C., and Pate, M. B., 1993, Using solubility data for HFC-134a and ester lubricant mixtures to model an in-tube evaporator or condenser, ASHRAE Trans., Vol. 99, Part II, pp. 383-391.

7. Henderson, D. R., 1994, Solubility, viscosity and density of refrigerant/lubricant mixtures, DOE/CE/23810-34.
8. Martz, W. L., Burton, C. M., and Jacobi, A. M., 1996, Vapor-liquid equilibria for R-22, R-134a, R-125, and R-32/125 with a polyolester lubricant: measurements and departure from ideality, ASHRAE Trans., Vol. 102, Part I, pp. 367-374.
9. Kim, C. N., Song, J. S., and Park, Y. M., 1999, Measurement of solubility and miscibility of R-134a/PAG oil mixture, Korean J. of Air-Conditioning and Refrigeration Eng., Vol. 11, No. 4, pp. 518-527.
10. Song, J. S., Kim, C. N., and Park, Y. M., 2000, Measurement of solubility and miscibility of R-410A/POE oil mixture, Korean J. of Air-Conditioning and Refrigeration Eng., Vol. 12, No. 2, pp. 209-217.
11. Tesser, R., Musso, E., Di Serio, M., Basile, G., and Santacesaria, E., 1999, Description of the vapor-liquid equilibrium in binary refrigerant/lubrication oil systems by means of an extended Flory-Huggins model, J. of Fluorine Chemistry, Vol. 99, pp. 29-36.
12. Elvassore, N., Bertuccio, A., and Wahlstrom, A., 1999, A cubic equation of state with group contributions for the calculation of vapor-liquid equilibria of mixtures of hydrofluorocarbons and lubricant oils, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 38, pp. 2110-2118.
13. Burton, C., Jacobi, A. M., and Mehendale, S. S., 1999, Vapor-liquid equilibrium for R-32 and R-410A mixed with a polyolester: non-ideality and local composition modeling, Int. J. of Refrigeration, Vol. 22, pp. 458-471.
14. Song, J. S., 2000, An experimental study of solubility and miscibility of R-410A/POE oil mixtures, MS thesis, Ajou University, Suwon, Korea.
15. McLinden, M., Klein, S., Lemmon, E., and Peskin, A., 1998, Thermodynamic and transport properties of refrigerants and refrigerant mixtures database (REFPROP), Ver. 6.01, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland.
16. Cavestri, C. C., 1995, Measurement of viscosity, density, and gas solubility of refrigerant blends in selected synthetic lubricants, DOE/CE/23810-46.
17. Reid, R. C., Prausnitz, J. M., and Poling B. E., 1988, The properties of gases and liquids, 4th ed., McGraw-Hill, New York, pp. 368-372.