

이산화탄소와 프로판 혼합냉매의 기상-액상 평형

김 주 혁, 김 민 수[†], 김 만 회^{*}

서울대학교 기계항공공학부, ^{*}한국과학기술원 기계공학과

Vapor-Liquid Equilibria of Carbon Dioxide and Propane Mixtures

Ju Hyok Kim, Min Soo Kim[†], Man-Hoe Kim^{*}

School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

^{*}Department of Mechanical Engineering, KAIST, Daejeon 305-701, Korea

(Received July 14, 2005; revision received October 6, 2005)

ABSTRACT: This paper presents the vapor-liquid equilibrium (VLE) data measured for carbon dioxide and propane mixtures. Their mixtures were considered as promising alternative refrigerants due to good thermophysical properties and negligible environmental impact. The isothermal VLE data were measured at eight temperatures ranging from 253.15 to 323.15 K in the circulation type equipment with a view cell. The binary system was found to be a zeotropic mixture in the tested temperature range and could be correlated with sufficient accuracy by using the Peng-Robinson equation of state (PR EoS) with the van der Waals one fluid mixing rule. A comparison with published experimental VLE data has been carried out by means of the PR equation of state. In addition, the phase behaviors of carbon dioxide and propane mixtures were analyzed based on the measured VLE data.

Key words: Vapor-liquid equilibria(기상-액상 평형), Alternative refrigerant(대체냉매), Carbon dioxide(이산화탄소), Propane(프로판), Peng-Robinson equation of state(Peng-Robinson 상태방정식), Concentration shift(성분비 변화)

기 호 설 명

C_p : 정압비열 [kJ/kgK]
 C_v : 정적비열 [kJ/kgK]
 k_{12} : 상호작용계수
 P : 압력 [kPa]
 q : 건도
 T : 온도 [K]
 x : 액상성분비
 y : 기상성분비

하첨자

bulk : 2상영역 어떤 지점의 평균상태
c : 응축과정
cal : 계산값
charged : 충전상태
cir : 순환상태
e : 증발과정
exp : 측정값

1. 서 론

[†] Corresponding author

Tel.: +82-2-880-8362; fax: +82-2-883-0179
 E-mail address: minskim@snu.ac.kr

지구 온난화 및 오존층 파괴 등의 환경문제가 대두되면서 지구환경 보호에 대한 구체적인 방안

이 마련되고 있다. 그 중에서도 지구의 오존층을 파괴하는 물질의 생산 및 사용에 대한 규제가 대표적이며, 이러한 물질들을 포함하는 제품의 수출을 금지하는 규제가 진행되고 있다. 또한 지구 온난화 효과를 줄이기 위한 전 세계적인 협약이 체결되면서 온실가스에 대한 규제도 강화되고 있다. 이에 따라 기존에 사용되던 CFC(chlorofluorocarbon), HCFC(hydrochlorofluorocarbon) 계열 냉매들의 사용은 제한되고 있으며, 새로운 대체 냉매 개발에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

대체 냉매로 개발된 HFC(hydrofluorocarbon) 계열 냉매들은 직접 지구온난화 지수가 높기 때문에 냉매의 누출이 많은 냉동시스템에 적용될 경우 상당한 지구온난화를 야기할 수 있다. 따라서 직접 지구온난화 지수가 매우 낮은 자연 냉매가 대체 냉매로 주목받고 있다. 그러나 물, 이산화탄소, 탄화수소계열, 암모니아 등의 자연 냉매는 독성, 가연성, 안전문제, 또는 낮은 에너지 효율 등으로 인해 그 사용이 확대되지 못하고 있다. 이러한 단점은 다른 냉매와의 혼합을 통해 개선될 수 있다.

새로운 냉매를 냉동시스템에 적용하여 사용하기 위해서는 대체 냉매의 열역학적 물성치 및 전달 물성치에 대한 정확한 자료가 필요하다. 혼합 냉매의 경우 열역학적 물성을 정확하게 예측하기 위해서는 혼합물을 구성하는 순수물질 상호간의 관계를 이해해야 하며, 특히 기상-액상 평형상태에서의 온도, 압력 및 성분비에 대한 충분한 기초 자료가 필요하다.

본 연구에서는 대체 냉매로의 가능성이 있는 이산화탄소와 프로판 혼합 냉매를 대상으로 상평형 실험을 수행하여 기상-액상 평형 자료를 획득하였다. 또한 물리적 의미를 내포한 상태방정식을 이용하여 측정 자료를 예측하였으며, 다른 연구자들의 기상-액상 평형 자료와 비교하였다. 그리고 측정된 자료를 바탕으로 혼합물의 상평형 특징을 분석하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

혼합물의 기상-액상 평형 자료를 측정하기 위해 제작한 장치의 개략적인 형태를 Fig. 1에 나타내었다. 실험 장치는 크게 평형셀, 항온장치, 순환장치, 온도계 및 압력계, 그리고 성분비 분석을 위한 가스분석기로 이루어져 있다. 150 cm³의 내부 부피를 갖는 평형셀은 10 MPa의 고압에 견딜 수 있도록 SUS316과 강화유리로 제작되었다. 마그네틱 펌프를 이용하여 기상을 액상과 기상으로 순환시킴으로써 셀 내부의 혼합 냉매의 각 상의 성분들을 충분히 섞고 평형에 빨리 도달하도록 하였다. 평형셀 내 온도는 백금저항온도계에 의하여 측정되었으며, 항온유지장치에 의해 ± 0.01 K 이내로 유지되었다. 평형셀의 압력을 정밀하게 측정하기 위해 차압계를 이용하였으며 압력의 측정 오차는 ± 2 kPa 이내였다. 가스분석기에서 분석되

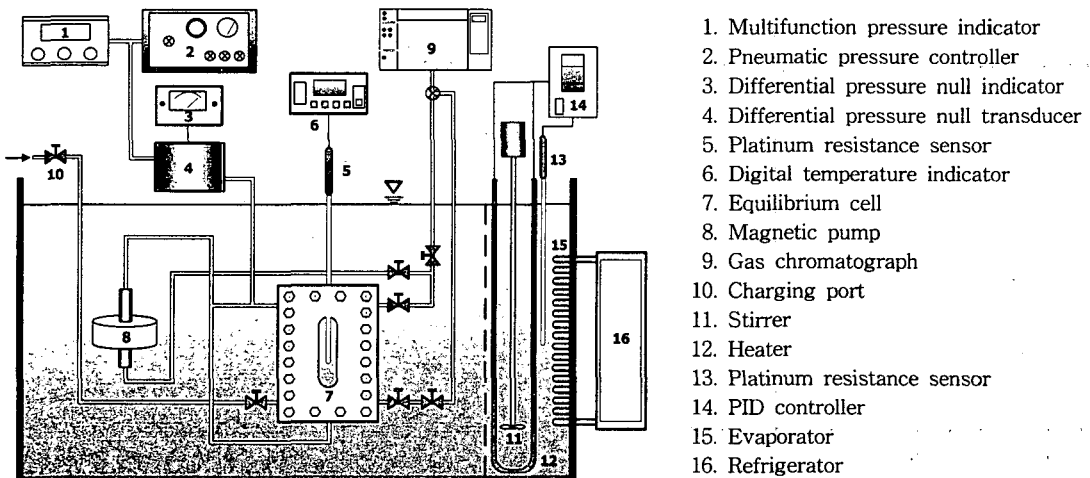


Fig. 1 A schematic diagram of the VLE measurement apparatus.

는 면적비를 물분율로 환산하기 위해 정밀저울을 이용해 고정실험을 수행하였다. 혼합냉매의 성분 측정의 오차범위는 ±0.003 물분율이다.

2.2 실험조건 및 방법

본 연구에 사용된 이산화탄소와 프로판의 순도는 각각 99.995 vol.%와 99.95 vol.%이다. 먼저 평형장치 내부를 진공으로 만들고, 포화압력이 낮은 프로판을 평형셀에 먼저 주입한 뒤 적정량의 이산화탄소를 주입하여 혼합냉매를 만든다. 냉매 주입이 완료되면 항온장치를 이용해 측정온도를 맞추고 순환펌프를 작동시킨다. 평형셀 내부 혼합냉매의 온도와 압력이 정상상태에 도달하면 미량의 액상과 기상을 평형셀로부터 추출하여 가스 분석기로 성분비를 2회 이상 분석하였다. 성분분석을 마치면, 온도를 변화시켜 같은 실험을 행하고, 냉매를 더 주입하여 위와 같은 실험을 반복하여 수행하였다.

이산화탄소와 프로판 혼합냉매의 기상-액상 평형자료를 -20℃부터 50℃까지의 온도범위에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 이산화탄소와 프로판의 열역학적 성질

이산화탄소, 프로판, R22, R407C, R410A의 주요 열역학적 성질을 Table 1에 정리하였다. 먼저, 이산화탄소와 프로판의 액상밀도가 다른 냉매에 비해 작기 때문에 동일 부하 기준으로 이산화탄소와 프로판은 냉동시스템에 적게 충전될 수 있다. 이산화탄소와 프로판의 상대적으로 큰 열전도도, 낮은 점성, 높은 비열은 열전달효율을 향상시키며, 잠열에 대한 낮은 액상비열의 비율은 냉방부하 향상에 유리하게 작용할 수 있다. 또한 프로판은 기상의 정적비열에 대한 정압비열의 비가 작기 때문에 압축기 출구온도가 낮아질 수 있다. 반면, 이산화탄소는 큰 비열비를 갖지만 이산화탄소를 사용하는 냉동시스템의 압축기의 압축비가 작으므로, 큰 비열비의 압축기 출구온도에 대한 영향은 상쇄될 수 있다. 이와 같이 이산화탄소와 프로판은 환경친화적일 뿐만 아니라 냉매로서 좋은 열역학적 성질을 갖는다.

Table 1 Comparison of thermophysical properties of propane, CO₂, and other refrigerants

| Refrigerant | R22 | R407C | R410A | Propane | CO ₂ |
|---|---------|---------|---------|---------|-----------------|
| Molar mass ^a , kg/kmol | 86.47 | 86.20 | 72.59 | 44.10 | 44.01 |
| Critical Temperature ^a , °C | 96.15 | 86.03 | 71.36 | 96.68 | 30.98 |
| Vapor density ^a (at 0°C), kg/m ³ | 21.23 | 19.69 | 30.58 | 10.36 | 97.65 |
| Latent heat of vaporization ^a (at 0°C), kJ/kg | 205.1 | 209.5 | 221.3 | 374.7 | 230.9 |
| C _p of liquid ^a (at 0°C), kJ/kg K | 0.6711 | 0.8782 | 0.8859 | 1.578 | 0.9449 |
| Liquid thermal conductivity ^a (at 0°C), W/m K | 0.09474 | 0.1004 | 0.1099 | 0.1060 | 0.1104 |
| Vapor thermal conductivity ^a (at 0°C), W/m K | 0.00941 | 0.01193 | 0.01233 | 0.01575 | 0.01967 |
| Liquid viscosity ^a (at 25°C), ×10 ⁻⁴ kg/m s | 164.4 | 152.9 | 121.3 | 96.95 | 57.05 |
| Vapor viscosity ^a (at 25°C), ×10 ⁻⁴ kg/m s | 12.51 | 12.82 | 14.50 | 8.271 | 20.16 |
| Surface tension ^a (at 0°C), N/m | 0.01170 | 0.01066 | 0.00907 | 0.01013 | 0.00454 |
| C _p / C _v of vapor ^a (at 0°C) | 1.291 | 1.242 | 1.372 | 1.222 | 2.138 |
| Ozone Depletion Potential ^b | 0.05 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Global Warming Potential ^b (100 year) | 1700 | 1653 | 1975 | 3 | 1 |

^a From Lemmon et al., ⁽¹⁾ ^b From IPCC. ⁽²⁾

3.2 기상-액상 평형 자료

이산화탄소와 프로판 혼합냉매에 대해 측정된 총 124개의 기상-액상 평형자료를 Table 2에 나타내었다. 이산화탄소의 임계온도가 30.98℃⁽¹⁾이기 때문에 40℃와 50℃의 기상-액상 평형실험에서는 이산화탄소의 농도가 높은 혼합물의 경우에는 2상상태가 존재하지 않는다. 따라서 이 두 온도에서는 기상-액상 평형실험이 제한된 성분범위에서만 수행되었다.

3.3 기상-액상 평형에 대한 예측

적절한 상태방정식과 혼합법칙을 이용하여 혼합냉매의 열역학적 성질을 계산할 수 있다. 일반적으로 혼합법칙에는 정확한 열역학적 예측을 위해 성분물질간의 상호작용을 나타내는 계수가 포함된다. 이 상호작용계수는 일반적으로 기상-액상 평형자료를 이용하여 구한다. 따라서 혼합물의 열역학적 성질을 정확하게 예측하기 위해서는 정확하고 충분한 기상-액상 평형자료가 필요하며, 혼합물질에 맞는 적합한 상태방정식을 선택해야 한다. 본 연구에서는 하나의 상호작용계수를 가

진 Peng-Robinson 상태방정식⁽³⁾을 예측 상관식으로 선택하였다.

예측방법으로는 주어진 온도와 액상의 성분비로

압력과 기상의 성분비를 계산하는 방법을 사용하였다. 계산된 상평형 압력과 측정압력의 편차가 가장 작은 경우의 상호작용계수를 각 온도에 대

Table 2 VLE data measured for CO₂ (1) and propane (2) mixtures

| $x_{1,exp}$ | $y_{1,exp}$ | P_{exp} (kPa) | $x_{1,exp}$ | $y_{1,exp}$ | P_{exp} (kPa) | $x_{1,exp}$ | $y_{1,exp}$ | P_{exp} (kPa) | $x_{1,exp}$ | $y_{1,exp}$ | P_{exp} (kPa) |
|-------------|-------------|--------------------|-------------|-------------|--------------------|-------------|-------------|--------------------|-------------|-------------|--------------------|
| T=253.15 K | | | | | | T=293.15 K | | | | | |
| 0.000 | 0.000 | 244.2 | 0.455 | 0.855 | 1403.3 | 0.000 | 0.000 | 836.3 | 0.452 | 0.755 | 3449.3 |
| 0.016 | 0.191 | 309.2 | 0.500 | 0.866 | 1473.4 | 0.022 | 0.139 | 997.7 | 0.477 | 0.764 | 3562.1 |
| 0.042 | 0.388 | 407.5 | 0.536 | 0.875 | 1519.1 | 0.043 | 0.240 | 1128.7 | 0.519 | 0.776 | 3756.6 |
| 0.084 | 0.544 | 556.0 | 0.582 | 0.882 | 1574.6 | 0.083 | 0.380 | 1392.2 | 0.584 | 0.800 | 4035.7 |
| 0.170 | 0.693 | 819.9 | 0.657 | 0.895 | 1656.6 | 0.166 | 0.532 | 1922.0 | 0.694 | 0.840 | 4492.8 |
| 0.279 | 0.783 | 1101.2 | 0.815 | 0.924 | 1804.1 | 0.206 | 0.590 | 2166.6 | 0.803 | 0.885 | 4966.6 |
| 0.305 | 0.798 | 1161.7 | 0.870 | 0.935 | 1848.1 | 0.274 | 0.653 | 2573.9 | 0.851 | 0.910 | 5159.8 |
| 0.385 | 0.834 | 1281.8 | 1.000 | 1.000 | 1964.8 | 0.304 | 0.680 | 2726.7 | 1.000 | 1.000 | 5723.7 |
| T=263.15 K | | | | | | 0.369 | 0.711 | 3004.9 | | | |
| 0.000 | 0.000 | 344.7 | 0.373 | 0.806 | 1631.9 | T=303.15 K | | | | | |
| 0.017 | 0.177 | 423.1 | 0.454 | 0.834 | 1808.3 | 0.000 | 0.000 | 1079.6 | 0.450 | 0.717 | 4142.3 |
| 0.040 | 0.327 | 535.4 | 0.531 | 0.854 | 1963.4 | 0.025 | 0.134 | 1260.5 | 0.518 | 0.747 | 4451.6 |
| 0.082 | 0.498 | 713.9 | 0.575 | 0.864 | 2053.7 | 0.046 | 0.224 | 1411.0 | 0.599 | 0.776 | 4898.7 |
| 0.167 | 0.658 | 1038.0 | 0.648 | 0.885 | 2173.3 | 0.084 | 0.339 | 1702.2 | 0.690 | 0.812 | 5398.9 |
| 0.212 | 0.708 | 1188.3 | 0.701 | 0.893 | 2241.8 | 0.169 | 0.493 | 2310.6 | 0.708 | 0.816 | 5523.0 |
| 0.274 | 0.752 | 1396.2 | 0.820 | 0.918 | 2396.7 | 0.213 | 0.554 | 2588.0 | 0.807 | 0.866 | 6111.5 |
| 0.301 | 0.769 | 1466.7 | 1.000 | 1.000 | 2641.8 | 0.308 | 0.637 | 3214.3 | 0.859 | 0.890 | 6411.7 |
| T=273.15 K | | | | | | 0.356 | 0.670 | 3582.5 | 1.000 | 1.000 | 7206.2 |
| 0.000 | 0.000 | 473.9 | 0.451 | 0.808 | 2281.2 | T=313.15 K | | | | | |
| 0.020 | 0.173 | 582.3 | 0.490 | 0.823 | 2385.9 | 0.000 | 0.000 | 1369.8 | 0.369 | 0.635 | 4253.0 |
| 0.042 | 0.302 | 697.1 | 0.524 | 0.834 | 2479.6 | 0.026 | 0.123 | 1597.2 | 0.409 | 0.655 | 4558.4 |
| 0.085 | 0.459 | 903.8 | 0.582 | 0.844 | 2621.9 | 0.043 | 0.188 | 1750.0 | 0.475 | 0.685 | 5024.7 |
| 0.165 | 0.615 | 1293.1 | 0.656 | 0.868 | 2788.5 | 0.085 | 0.305 | 2079.4 | 0.529 | 0.707 | 5347.1 |
| 0.209 | 0.673 | 1471.6 | 0.699 | 0.880 | 2881.6 | 0.169 | 0.461 | 2777.9 | 0.621 | 0.725 | 5943.6 |
| 0.275 | 0.724 | 1737.0 | 0.814 | 0.915 | 3113.2 | 0.211 | 0.512 | 3102.7 | 0.682 | 0.748 | 6311.4 |
| 0.300 | 0.738 | 1818.0 | 1.000 | 1.000 | 3478.5 | 0.286 | 0.584 | 3650.8 | 0.703 | 0.752 | 6434.3 |
| 0.376 | 0.781 | 2034.5 | | | | T=323.15 K | | | | | |
| T=283.15 K | | | | | | 0.000 | 0.000 | 1714.5 | 0.269 | 0.513 | 4126.9 |
| 0.000 | 0.000 | 636.3 | 0.368 | 0.746 | 2490.2 | 0.021 | 0.088 | 1910.8 | 0.357 | 0.575 | 4842.3 |
| 0.021 | 0.158 | 771.8 | 0.453 | 0.775 | 2829.0 | 0.044 | 0.164 | 2123.9 | 0.416 | 0.602 | 5290.7 |
| 0.041 | 0.265 | 895.0 | 0.483 | 0.793 | 2942.1 | 0.079 | 0.257 | 2458.3 | 0.478 | 0.621 | 5737.5 |
| 0.081 | 0.413 | 1129.0 | 0.521 | 0.809 | 3068.8 | 0.165 | 0.407 | 3230.4 | 0.525 | 0.632 | 6074.5 |
| 0.162 | 0.577 | 1585.9 | 0.590 | 0.829 | 3285.8 | 0.204 | 0.455 | 3563.1 | 0.559 | 0.636 | 6281.3 |
| 0.208 | 0.630 | 1797.2 | 0.675 | 0.852 | 3569.3 | | | | | | |
| 0.273 | 0.687 | 2128.0 | 0.808 | 0.897 | 3965.4 | | | | | | |
| 0.295 | 0.701 | 2222.8 | 1.000 | 1.000 | 4497.8 | | | | | | |

Table 3 Interaction parameter (k_{12}) and average absolute percent deviation (AAD) of P and y

| T (K) | k_{12} | AAD of P^a (%) | AAD of y^b (%) |
|---------|----------|------------------|------------------|
| 253.15 | 0.132 | 1.72 | 0.64 |
| 263.15 | 0.132 | 1.50 | 0.67 |
| 273.15 | 0.130 | 1.22 | 0.65 |
| 283.15 | 0.131 | 1.20 | 0.79 |
| 293.15 | 0.130 | 0.64 | 0.65 |
| 303.15 | 0.127 | 0.47 | 0.63 |
| 313.15 | 0.132 | 0.29 | 0.64 |
| 323.15 | 0.134 | 0.14 | 0.62 |

^a AAD of $P = (100/N) \sum (|P_{exp} - P_{cal}| / P_{exp})$.

^b AAD of $y = (100/N) \sum (|y_{exp} - y_{cal}| / y_{exp})$.

해 구하였다. 이 상호작용계수와 각 온도에서의 압력과 기상성분비에 대한 오차를 Table 3에 나타내었다.

전 온도범위에서 측정된 기상-액상 평형자료를 이용하여 온도에 관계없는 상호작용계수를 구하였다. 이때의 상호작용계수는 0.132이고, 이 상호작용계수를 이용하여 기액 평형자료를 예측하는 경우 예측값과 측정값의 절대평균오차가 압력에 대해 1.03%이고 기상성분비에 대해서는 0.75%였다.

Fig. 2에 이산화탄소와 프로판 혼합냉매의 기

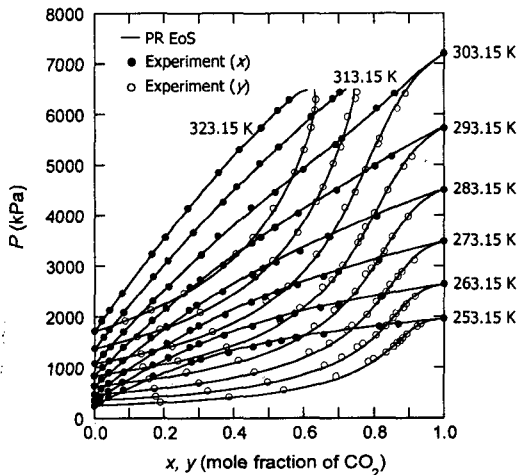


Fig. 2 VLE diagram for CO₂ and propane mixtures.

상-액상 측정자료와 예측결과를 함께 나타내었다. Fig. 2는 측정값과 예측값이 잘 일치하는 것을 보여주며, 하나의 상호작용계수를 가진 Peng-Robinson 상태방정식⁽³⁾이 이산화탄소와 프로판 혼합냉매의 기상-액상 평형을 잘 예측할 수 있다는 것을 보여준다. 이산화탄소의 낮은 임계온도 때문에 40°C의 경우 2상상태가 이산화탄소-물분율 기준으로 0.74까지 존재하며, 50°C의 경우에는 0.63까지 존재한다.

Fig. 3과 Fig. 4에 압력과 기상성분비에 대한 측정값과 예측값의 상대오차를 각각 나타내었다. 압력에 대한 절대평균오차는 0.93%, 최대오차는 3.5

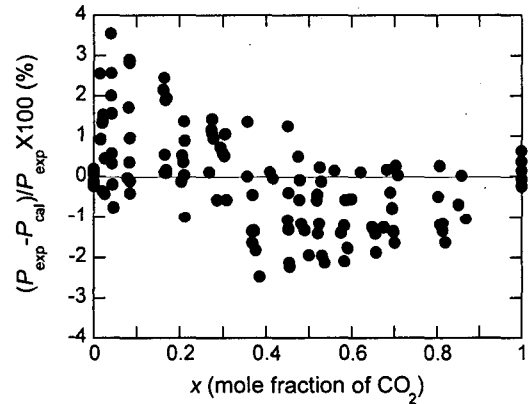


Fig. 3 Relative percent deviations of the measured data from values calculated by the PR EoS for pressure.

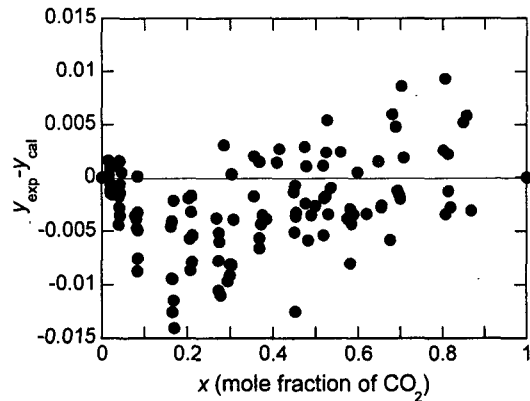


Fig. 4 Relative deviations of measured data from the values calculated by the PR EoS for vapor composition.

%이고, 기상성분비에 대한 절대평균오차는 0.66%, 최대오차는 2.4%였다.

3.4 기존의 기상-액상 평형자료와의 비교

이산화탄소와 프로판 혼합냉매에 대해 다른 연구자들의 기액 평형자료와 본 실험의 측정값을 바탕으로 구한 상호작용계수를 사용하는 Peng-Robinson 상태방정식⁽³⁾의 예측값을 비교하였다. 이산화탄소와 프로판 혼합물에 대한 기상-액상 평형자료는 Reamer et al.⁽⁴⁾과 Akers et al.⁽⁵⁾이 측정하였다. Reamer et al.⁽⁴⁾은 277.59 K부터 344.26 K의 온도범위에서 Akers et al.⁽⁵⁾은 233.15 K에서 273.15 K 사이에서 기상-액상 평형자료를 측정하였다. Hamam and Lu,⁽⁶⁾ Acosta et al.,⁽⁷⁾ Niesen and Rainwater⁽⁸⁾도 상평형 자료를 실험을 통해 획득하였다. 각 연구자의 측정범위는 Hamam and Lu⁽⁶⁾가 244.26 K부터 266.48 K이고, Acosta et al.⁽⁷⁾이 210.9 K에서 349.8 K이며, Niesen and Rainwater⁽⁸⁾가 311.05 K부터 361.15 K에서 측정하였다.

Peng-Robinson 상태방정식⁽³⁾의 예측값을 기준으로 253.15 K부터 273.15 K까지의 Akers et al.⁽⁵⁾의 자료와 241.3 K부터 329.6 K까지의 Acosta et al.⁽⁷⁾의 측정압력의 상대오차를 Fig. 5에 나타내었다. 이 두 자료는 상태방정식의 예측값과 전반적으로 큰 편차를 보였고, 특히 각 자료에 따라 편

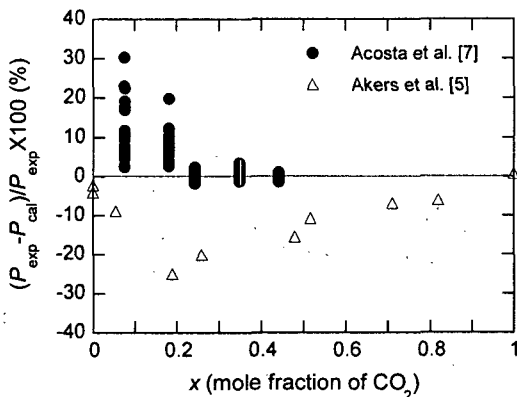


Fig. 5 Relative percent deviations of bubble point pressure from the PR EoS; Acosta et al.⁽⁷⁾ and Akers et al.⁽⁵⁾

차가 크게 다르게 나타났다. 물리적 의미를 갖는 상태방정식으로 상평형 자료를 예측하는 경우 상태방정식의 잘못된 선택 등에 의해 오차는 커질 수 있지만, 각 측정값에 대한 오차의 크기는 비슷한 수준으로 유지된다. 따라서 측정값에 따라서 상태방정식의 예측값과의 차이가 크게 달라지는 것은 그 측정자료의 정확성이 부족하다는 것을 의미한다.

277.59 K부터 327.59 K까지의 Reamer et al.⁽⁴⁾의 자료, 244.26 K와 266.48 K에서의 Hamam and Lu⁽⁶⁾의 자료, 그리고 311.05 K과 327.75 K에서의 Niesen and Rainwater⁽⁸⁾의 측정압력과 상태방정식의 예측값과의 상대오차를 Fig. 6에 나타내었다. 예측값을 기준으로 Reamer et al.,⁽⁴⁾ Hamam and Lu,⁽⁶⁾ Niesen and Rainwater⁽⁸⁾의 측정압력에 대한 절대평균오차는 각각 0.81%, 2.2%, 0.58%였다. 본 실험의 자료를 포함해서 저온과 고온으로 나누어 압력에 대한 예측오차를 살펴보았다. 283.15 K 이하에서 측정된 본 실험의 자료, Reamer et al.,⁽⁴⁾ Hamam and Lu⁽⁶⁾의 측정압력의 절대평균 오차는 각각 1.4%, 1.5%, 2.2%였다. 293.15 K 이상에서 측정된 본 실험의 자료, Reamer et al.,⁽⁴⁾ Niesen and Rainwater⁽⁸⁾의 측정압력에 대한 절대평균오차는 0.41%, 0.68%, 0.58%였다. 따라서 본 연구에서 선택된 Peng-Robinson 상태방정식⁽³⁾은 상대적으로 고온에 비해 저온에서 큰 오차를 가지고 상평형 압력을 예측하는 것으로 나타났다.

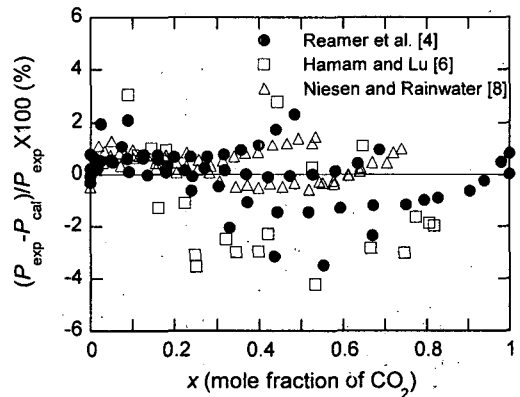


Fig. 6 Relative percent deviations of bubble point pressure from the PR EoS; Reamer et al.,⁽⁴⁾ Hamam and Lu⁽⁶⁾ and Niesen and Rainwater.⁽⁸⁾

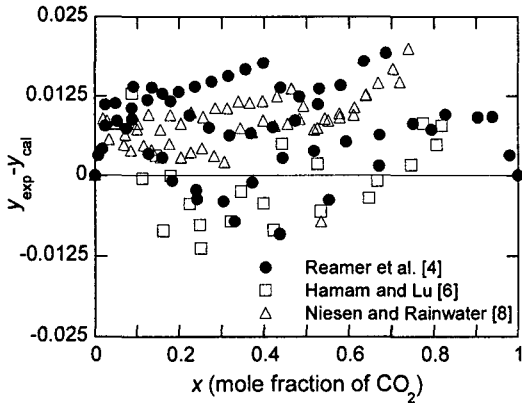


Fig. 7 Relative deviations of vapor composition from the PR EoS; Reamer et al.,⁽⁴⁾ Hamam and Lu⁽⁶⁾ and Niesen and Rainwater.⁽⁸⁾

Fig. 7에 Reamer et al.,⁽⁴⁾ Hamam and Lu,⁽⁶⁾ Niesen and Rainwater⁽⁸⁾에 의해 측정된 기상성분비와 예측값의 차이를 나타내었다. Reamer et al.,⁽⁴⁾ Hamam and Lu,⁽⁶⁾ Niesen and Rainwater⁽⁸⁾에 의해 측정된 기상성분비의 절대평균오차는 각각 1.9%, 0.69%, 1.9%이다.

3.5 상평형 특징

Fig. 8에 이산화탄소와 프로판 혼합냉매에 대한 고정된 압력에서의 온도-조성 선도를 나타내었다. 이산화탄소와 프로판 혼합냉매는 변온증발냉매로 상변화 과정에서 냉매의 온도가 변한다. 이를 일반적으로 상변화시의 온도변화(temperature glide)라고 하며, 이산화탄소와 프로판의 증발온도의 차이가 크기 때문에 두 물질의 혼합냉매는 큰 온도변화를 가질 수 있다. 변온증발냉매의 온도변화 효과가 열교환기에서 냉매와 2차유체의 평균온도 차이를 줄이는데 사용될 수 있다면, 냉동시스템의 성능계수는 향상될 수 있다. 따라서 충분한 면적의 열교환기에서 이산화탄소와 프로판 혼합냉매와 2차유체가 평행한 온도변화를 갖는다면 이산화탄소와 프로판 혼합냉매를 작동유체로 이용하는 냉동시스템의 성능계수는 상당히 향상될 수 있다.

이산화탄소와 프로판 혼합냉매의 증발과정과 응축과정을 Fig. 8에 나타내었다. 그림에 나타난 점

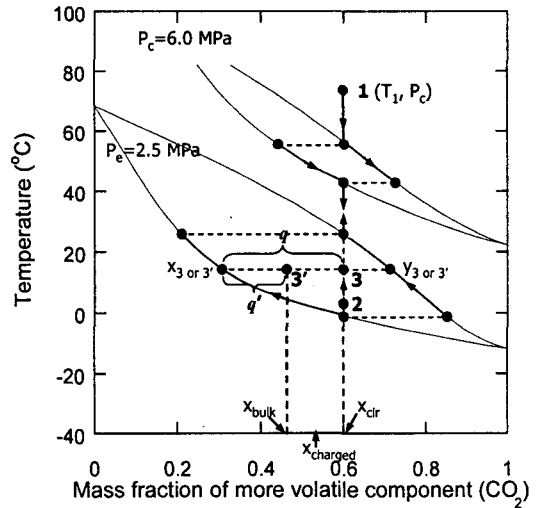


Fig. 8 Temperature-concentration diagram during the evaporation and condensation process.

3은 증발과정에서의 어느 지점의 순환하는 냉매의 상태를 나타낸다. 반면, 점 3'는 시스템 작동 중에 그 지점을 차지하고 있는 냉매의 상태를 나타낸다. 한 지점을 지나는 유속 개념의 순환냉매의 건도 q 와 그 지점을 차지하고 있는 냉매의 건도 q' 는 보통 다른 값을 가지며, 2상 영역에서 액상과 기상의 성분비가 다르기 때문에 작동 중에 2상 영역에 포함되어 있는 냉매의 성분비는 지점에 따라 다르게 나타난다. 결과적으로 2상 영역에 포함된 냉매의 평균 성분비를 계산하면 충전 성분비와 다르다.⁽⁹⁾ 따라서 시스템 작동 중에 단상 영역에 포함되어 있는 냉매의 성분비도 충전 성분비와 다르게 된다. 예를 들어, 2상 영역에 포함되어 있는 냉매의 평균 성분비가 휘발성이 큰 냉매를 기준으로 충전성분비보다 낮은 값을 가지면, 단상 영역에 포함된 냉매는 휘발성이 큰 냉매를 충전성분비에 비해 많이 갖아야 한다. 냉동 시스템 작동 중에 시스템의 모든 지점을 순환하는 냉매의 성분비 x_{cir} 는 시스템 내 단상 영역에 포함되어 있는 냉매의 성분비와 같으므로 냉동 시스템 작동 중에 순환성분비(circulation concentration)는 충전성분비와 다르게 된다.

혼합냉매를 이용하는 경우 충전성분비가 아닌 순환성분비를 적절하게 고려해야 한다. 이산화탄소와 프로판 혼합냉매는 Fig. 8에 보여지는 것처럼

럼 충전성분비에 대해 순환성분비가 달라질 수 있는 가능성이 크다.

4. 결 론

이산화탄소와 프로판 혼합냉매에 대해 253.15 K 부터 323.15 K의 온도범위에서 기상-액상 평형 실험을 수행하였다. 실험방법으로는 순환법을 선택하였다. 하나의 상호작용계수를 가진 Peng-Robinson 상태방정식⁽³⁾을 열역학적 성질을 예측하는 상관식으로 선택하였고, 측정된 자료를 이용하여 상호작용계수를 구하였다.

(1) 이산화탄소와 프로판은 환경친화적인 냉매일 뿐만 아니라 다른 냉매와의 물성 비교를 통째 볼 때 뛰어난 열역학적 성질을 갖는다.

(2) 각 온도에서 구한 상호작용계수를 가지고 Peng-Robinson 상태방정식⁽³⁾으로 실험자료를 예측하는 경우 압력과 기상성분비에 대한 절대평균 오차는 각각 0.93%, 0.66%이다. 온도에 무관한 상호작용계수는 0.132였고, 이 계수를 이용하는 경우 압력과 기상성분비에 대한 절대평균오차는 각각 1.03%, 0.75%이다. 따라서 실험온도범위에서 온도에 무관하게 구한 상호작용계수를 사용할 수 있다.

(3) 이산화탄소와 프로판 혼합냉매는 상변화시 온도가 변하는 변온증발냉매이다. 따라서 이산화탄소와 프로판 혼합냉매를 냉매로 사용하는 경우 열교환기에서 상변화시에 증발 또는 응축 온도가 변화하게 된다. 이 현상을 냉동시스템의 성능향상에 이용하기 위해서는 충분한 열교환 면적과 열교환하는 두 유체의 평행한 온도변화가 가능하도록 냉동시스템을 설계해야 한다.

(4) 변온증발 혼합냉매를 냉동시스템에 사용하는 경우 충전된 성분비와 작동 중의 순환성분비가 다르다. 혼합냉매의 각 성분에 대한 오일의 용해능력의 차이가 부분적으로 영향을 주지만, 대부분은 냉동시스템 작동 중에 2상 영역에 분포되어 있는 냉매의 평균 성분비가 충전성분비와 다르기 때문에 성분비의 차이가 나타난다. 이산화탄소와 프로판 혼합냉매를 이용하는 냉동시스템의 순환성분비는 충전시의 성분비와 크게 다를 수 있는 가능성이 있다.

후 기

본 연구는 특정물질사용합리화기금출연사업 및 마이크로열시스템연구센터의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사하는 바이다.

참고문헌

1. Lemmon, E. W., McLinden, M. O. and Huber, M. L., 2002, Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties (REFPROP), NIST Standard Reference Database 23, Version 7.0, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, USA.
2. IPCC Third Assessment Report - Climate Change 2001.
3. Peng, D. Y. and Robinson, D. B., 1976, A new two-constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 15, pp. 59-64.
4. Reamer, H. H., Sage, B. H. and Lacey, W. N., 1951, Phase equilibria in hydrocarbon systems, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 43, pp. 2515-2520.
5. Akers, W. W., Kelley, R. E. and Lipscomb, T. G., 1954, Carbon dioxide-propane system, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 46, pp. 2535-2536.
6. Hamam, S. E. M. and Lu, J. B. C.-Y., 1976, Isothermal vapour-liquid equilibria in binary system propane-carbon dioxide, *Chem. Eng. Data*, Vol. 21, pp. 200-204.
7. Acosta, J. C., Hevia, E. and Leipziger, S., 1984, Dew and bubble point measurements for carbon dioxide-propane mixtures, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 29, pp. 304-309.
8. Niesen, V. G. and Rainwater, J. C., 1990, Critical locus, (vapour+liquid) equilibria, and co-existing densities of (carbon dioxide+propane) at temperature from 311 K to 361 K, *J. Chem. Thermodyn*, Vol. 22, pp. 777-795.
9. Chen, J. and Kruse, H., 1995, Calculating circulation concentration of zeotropic refrigerant mixtures, *HVAC&R Research*, Vol. 1, No. 3, pp. 219-231.