

R-134a/PAG 오일 혼합물의 용해도 및 상용성 측정

Measurement of solubility and miscibility of R-134a/PAG oil mixture

김 창 년*, 송 준 석**, 박 영 무***
C. N. Kim, J. S. Song, Y. M. Park

Key words: Concentration(농도), Equilibrium(평형), Miscibility(상용성), PAG, R-134a, Refrigerant oil(냉동기유), Solubility(용해도)

ABSTRACT

The solubility and miscibility measurement apparatus has been developed and used to obtain data for refrigerant/oil mixture. The solubility and miscibility data for R-134a/46 ISO VG Polyalkylen Glycol(PAG) oil mixture are obtained over the temperature range from -20 to 6 0°C with a 10°C interval and the oil concentration range from 0 to 90 wt%. Using the experimental data, an empirical model is developed to predict the solubility relations for R-134a/PAG oil mixture at equilibrium. The average root-mean-square deviation between measured data and calculated results from the empirical model is 4.2%. Raoult's rule and Flory-Huggins theory are also used to predict mixture behavior. Immiscibility is observed for R-134a/46 ISO VG PAG oil mixture at low oil concentrations of 4.6, 10.1, and 20.4 wt%.

기 호 설 명

그리스 문자

a : 계수
 f : 질량분율
 k : 지수
 m : 체적비
 P : 압력 [kPa]
 RMS : 제곱근평균오차
 T : 온도 [°C]
 v : 비체적 [m^3/kg]
 w : 냉매농도 [wt%]
 x : 냉매물분율

ρ : 밀도
 τ : $1-T/T_c$
 Φ : 체적비
 χ : Flory 변수

하첨자

1 : 성분1
2 : 성분2
c : 임계점
i : 임의
ref : 냉매
sat : 포화상태

* 정회원, 아주대학교 대학원

** 아주대학교 대학원

*** 정회원, 아주대학교 기계 및 산업공학부

1. 서론

지금까지 공조기와 냉동장치에 널리 사용해 오던 기존의 냉매들이 오존층을 파괴하고 지구 온난화에 영향을 미치는 환경오염물질로 인식되어 이들 냉매들에 대한 생산과 사용이 규제됨에 따라 새로운 대체냉매가 필요하게 되었다. 이들 냉매를 대체할 수 있는 대체냉매에 관한 연구가 많이 수행되었으며 지금도 수행되고 있다. 대체냉매에 대한 연구 결과로 기존 R-12를 주로 사용해 오던 가정용 냉장고 및 자동차 에어컨 산업에서는 대체냉매로 R-134a를 개발하여 사용하고 있다.

대체냉매가 개발되면 그에 따라 수행해야 할 여러 가지 일들이 있다. 그 중에서도 중요하게 수행해야 할 일이 대체냉매에 적합한 냉동기유를 개발하는 것이다.

중기압축식 냉동장치에서 압축기를 구동시키기 위해서는 반드시 냉동기유가 필요하다. 냉동기유는 압축기 작동부위의 마모를 방지하고 수명을 연장하며, 마찰을 줄여서 소요동력을 최소화한다. 이러한 윤활 목적 외에도 압축기 흡입과 토출측 사이에 압축된 가스를 붓입하고 냉각제로서 베어링으로부터 열을 제거하며 크랭크 케이스로부터 압축기 셸 밖으로 열을 전달하는 역할을 수행한다.⁽¹⁾

반면, 냉동기유가 냉매에 용해되어 열교환기나 팽창장치등에 유입되면 용해도에 따라 각 장치의 성능이 변화하게 된다. 특히, 냉매에 용해된 냉동기유가 비상용성에 의해 증발기에 축적되면 증발기에서의 열전달률이 변화하여 냉동장치 전체의 성능이 변화한다. 따라서 냉매/오일 혼합물의 용해도 및 상용성은 냉매에 적합한 냉동기유를 선정하는 데 있어 기준이 되는 요소 중의 하나이다.⁽¹⁾

기존 R-12의 냉동기유로는 광유인 미네랄오일이 사용되었다. 그러나 대체냉매 R-134a는 미네랄오일에 용해되거나 혼화되지 않는다. 따라서 R-134a에 적합한 새로운 냉동기유가 필요하게 되어 그에 따른 연구가 국내외적으로 활발히 진행되어 현재 합성오일인 PAG와 POE 오일이 사용되고 있다. 현재 국내에서는 PAG 오일이 자동차 에어컨에 사용되고 있으나 고온 및 저온상태에서 액체 혼합물이 오일과 냉매로 층 분리되는

현상이 일어나 압축기의 파손이 우려되고 있다고 한다.⁽²⁾ 이는 냉매/오일 혼합물에 대한 용해도와 상용성 자료의 부족으로 기인된 것으로 생각된다.

냉매/오일 혼합물에 대한 연구는 오래전부터 이루어졌으며 최근의 연구결과를 살펴보면 다음과 같다. Van Gaalen 등⁽³⁻⁴⁾은 R-22/나프텐(naphthenic)오일 혼합물의 압력, 온도 그리고 점도를 21~149°C 온도범위와 10~40%의 R-22 농도범위에서 측정하였으며 실험장치에 대하여 자세히 기술하였다. 이들은 또한 38~149°C 온도범위에서 R-22/알킬벤젠(alkylbenzene)오일 혼합물의 용해도와 점도를 측정하였으며 혼합물의 점도, 액체밀도 그리고 증기압에 대한 실험식을 제시하였다. Thomas와 Pham⁽⁵⁾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. Grebner와 Crawford⁽⁶⁾은 R-12/나프텐, R-12/파라핀(paraffinic), R-134a/PAG, R-134a/POE 혼합물에 대하여 압력과 액체밀도를 3.45 MPa까지 넓은 물분율에서 측정하였다. 이들은 측정된 자료를 이용하여 실험모델을 개발하였으며 이론적 모델로 Raoult의 법칙과 Flory-Huggins 이론을 적용하여 혼합물의 거동을 예측하였다. Eckels 등⁽⁷⁾은 R-134a/169 SUS와 369 SUS 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⁽⁸⁾은 CFC, HCFC, HFC계의 10종류의 단일냉매와 미네랄, 알킬벤젠, 폴리알킬린 글리콜(polyalkylene glycol), 폴리올레스테르(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 온

도와 조성에 따른 밀도선도를 제시하였다. Martz 등⁽⁹⁾은 R-22, R-125, R-134a, R-32/R-125 (50%/50%) 각각의 냉매와 68 ISO6 VG POE 오일 혼합물에 대한 VLE 자료를 제시하였으며 이상거동으로부터의 이탈도를 계산하였다.

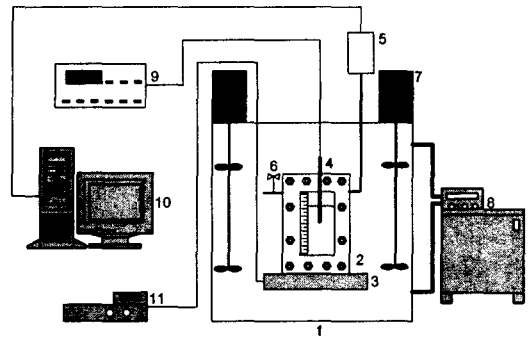
냉매/오일 혼합물의 용해도 및 상용성 자료는 냉동기유를 선정하는 기준이 되며, 열교환기의 정확한 해석 및 압축기의 파손을 예방할 수 있는 중요한 자료이다. 따라서 사용되는 냉매/오일 혼합물의 용해도 및 상용성 자료를 갖는 것은 냉동 시스템을 설계하는 설계자 입장에서는 매우 중요한 일이다. 그러나 현재 사용되고 있는 PAG계 오일의 종류는 구조와 점도 및 제조회사에 따라 매우 다양하다. 따라서 본 연구에서는 다양한 냉매/오일 혼합물 중 R-134a/46 ISO VG PAG 오일 혼합물에 대하여 자세한 용해도와 상용성 자료를 제시하려 한다.

2. 실험

2.1 실험장치

냉매/오일 혼합물의 용해도 및 상용성 측정 실험을 수행하기 위하여 Fig. 1과 같은 실험장치를 구성하였다. 실험장치는 평형장치, 온도제어장치, 그리고 자료측정장치로 구성되어 있다. 평형장치는 평형셀과 마그네틱 교반기 그리고 항온조로 구성되어 있다. 평형셀은 냉매/오일 혼합물의 평형이 이루어지는 곳으로서 주어진 온도에 대한 압력을 측정하게 된다. 평형셀은 부식과 냉매와의 화학적 반응을 방지하기 위하여 SUS 316을 사용하여 제작하였다. 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 냉매를 주입할 수 있는 구멍을 뚫었다. 마그네틱 교반기는 셀 내부에 있는 냉매/오일 혼합물을 잘 섞어주기 위하여 사용되었다.

온도제어장치는 평형셀내의 냉매/오일 혼합물의 온도가 일정하게 유지되도록 제어하는 역할을 수행하며 제어가능한 외부항온조와 교반기로 구



1	Constant temperature bath	7	DC motor and stirrer
2	Equilibrium cell	8	Constant temperature bath (controll)
3	Magnetic stirrer	9	Digital thermometer
4	RTD	10	Personal computer
5	Digital pressure transducer	11	Magnetic stirrer controller
6	Charging valve		

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

성되어 있다. 교반기에는 DC 모터가 연결되어 속도를 제어할 수 있다.

자료측정장치에는 온도측정장치와 압력측정장치가 있다. 온도는 백금 저항온도센서(RTD, Pt-100)를 정밀 디지털 온도지시계(7563, YOKOGAWA)에 연결하여 측정하였다. 정밀 디지털 온도지시계의 정밀도는 RTD의 경우 0.01℃이다. 온도측정장치(백금 저항온도센서와 디지털 온도지시계)는 정밀도 0.1℃의 수은 온도계를 이용하여 보정하였으며 오차범위는 ±1.57%이내였다. 따라서 온도측정의 불확도는 0.29℃로 평가되었다. 압력은 정밀도가 0.07 kPa(0.01 psi)인 압력변환기를 이용하여 측정하였으며 측정된 자료는 RS-232C통신으로 PC에 저장된다. 압력측정장치는 분동식 압력보정기(RUSKA, BUDENBERG)로 보정하였으며 오차범위는 ±0.16%이내였다. 따라서 압력측정의 불확도는 3.24 kPa로 평가되었다.

2.2 실험방법

냉매/오일 혼합물의 용해도와 상용성 측정실험은 다음과 같은 방법으로 수행한다. 먼저, 세척제를 이용하여 평형셀 전체를 세척한 후 평형셀을 조립한다. 조립한 평형셀 내부를 원하는 진공도가 얻어질 때 까지 진공한다. 정밀도 0.1g의 저울(Sartorius Factory F3200)을 사용하여 평형셀의 질량을 측정한다. 주사기를 이용하여 평형셀에 실험대상 오일을 원하는 양만큼 주입한 후 다시 평형셀을 진공한다. 진공 후 평형셀 질량(평형셀 질량+오일의 질량)을 다시 잰다. 다음 실험대상 냉매를 평형셀에 원하는 양을 주입한 후 평형셀의 질량(평형셀 질량+오일의 질량+냉매의 질량)을 잰다. 이 때 포화상태에서 포화액이 차지하는 체적이 전체 셀 체적의 70% 이상이 되도록 주입할 냉매와 오일의 량을 결정한다.

냉매와 오일의 주입과 질량 측정이 끝나면 평형셀을 항온조속에 넣는다. 항온조 온도를 원하는 온도에 설정한 후 냉매/오일 혼합물이 포화상태가 되어 온도가 원하는 온도로 유지될 때 온도와 압력을 측정하고 냉매/오일 혼합물의 액상의 높이를 측정한다. 또한 냉매/오일 혼합물의 상용성을 측정하기 위하여 냉매/오일 혼합물의 변화를 관찰기록 한다. 온도와 압력은 약 15분 동안 수 차례 측정하며 측정에서 얻은 값의 평균값을 온도와 압력값으로 취한다. 설정온도를 변화시켜가면서 각 설정온도에서 온도, 압력, 액상의 높이를 측정한다.

한 농도에 대한 실험이 끝나면 냉매와 오일을 버리고 평형셀을 분해하여 세척한 후 처음부터 다시 다음 농도에 대한 실험을 반복 수행한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 냉매와 오일

냉매/오일 혼합물의 용해도 및 상용성 측정실험에 사용된 냉매는 R-134a이며, 오일은 46 ISO VG Polyalkylene Glycol(PAG)오일이다. 오일의 성질은 Table 1과 같다. 현 R-134a 냉매에 상용하는 냉동기유는 PAG계가 사용중이다. PAG계 오일은 광유와 비교할 때 윤활성이 우수할 뿐 아니라 필요에 따라 자유로이 점성을 조절할 수 있

Table 1 Typical properties of oil

Items	
Company	CPI Eng.
Model	RPAG46
Molecular weight, g/mol	1550
Viscosity, cSt @40°C	46.52
Viscosity, cSt @100°C	9.47
Density, kg/m ³ @15.6°C	975.4
Pour Point °C	-42
Flash Point, C.O.C., °C	157
Fire Point, C.O.C., °C	168
Specific Gravity	0.978

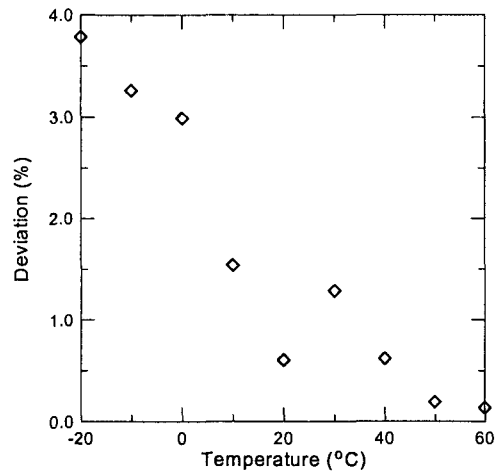


Fig. 2 Comparison of the measured vapor pressure of the R-134a with data in ASHRAE handbook.

다는 특성이 있다. 반면 흡습성이 극히 높을 뿐 아니라 PAG계 냉동기유는 고온 및 저온상태에서 액체 혼합물이 오일과 냉매로 층 분리되기 쉬운 특성이 있다.

냉매/오일 혼합물의 용해도 및 상용성 측정실험에 앞서 순수냉매 R-134a의 증기압을 측정하여 ASHRAE 핸드북⁽¹⁰⁾에 있는 자료와 비교하였다. Fig. 2는 R-134a의 ASHRAE 자료와 측정자료와의 상대오차를 보여주고 있다. 여기서 기준값은 AHSRAE 핸드북의 값으로 하였다. 측정된 압력이 ASHRAE Handbook에 있는 압력보다 높게 측정된 것을 알 수 있다. 측정자료의 제공근 평균오차(RMS)는 2.07%이며 제공근 평균압력차

Table 2 Constants in equation (1)

i	k _i	a _i
1	1	-10.2069
2	1.5	15.2548
3	2	-18.6998
4	4	9.9485
5	6.5	94.3221

는 6.19 kPa이었다.

측정자료를 이용하여 증기압식을 제시하였다. 식의 형태는 기존 McLinden 등⁽¹¹⁾이 제시한 식의 형태를 사용하였다.

$$\ln(P/P_c) = \frac{1}{1-\tau} \sum_{i=1}^5 a_i \tau^{k_i} \quad (1)$$

여기서 $\tau = 1 - T/T_c$ 이며 T_c 와 P_c 는 임계온도와 임계압력이다. 그리고 $a_1 \sim a_5$ 는 계수로서 측정자료를 이용하여 최소자승법으로 계산되며 계산된 계수값은 Table 2와 같다.

3.2 온도-압력-농도 관계

R-134a/PAG 오일 혼합물에 대하여 오일의 농도를 변화시켜 가면서 -20~60℃의 온도범위에서 10℃ 간격으로 혼합물의 온도, 압력 그리고 액상의 높이를 측정하였다. 오일농도는 4.58, 10.12, 20.37, 30.38, 50.91, 71.07, 91.55 wt%로 변화시키면서 실험을 수행하였다. 여기서 오일농도는 냉매액의 질량과 오일의 질량으로 계산하였다. 따라서 일정한 냉매와 오일을 주입하여 실험을 수행하여도 온도가 변화하면 냉매의 포화액과 포화증기의 비체적이 변화하고 그에 따라 혼합물의 건도가 변화하여 포화액과 포화증기의 질량이 미소량 변화한다. 포화액의 질량변화는 냉매액의 질량 변화이기 때문에 오일농도는 온도별로 조금씩 차이가 있다. 따라서 각 온도별로 오일농도를 계산하여 그 평균값을 대표값으로 하였다. Fig. 3은 실험에서 측정된 자료를 이용하여 온도와 농도변화에 따른 압력의 변화를 보여주고 있다. Fig. 3을 보면 오일농도가 증가할 수록 압력은 감소한다. 특히 오일농도가 30 wt%이상에서는 그 감소량이 급격히 증가하는 것을 알 수 있다.

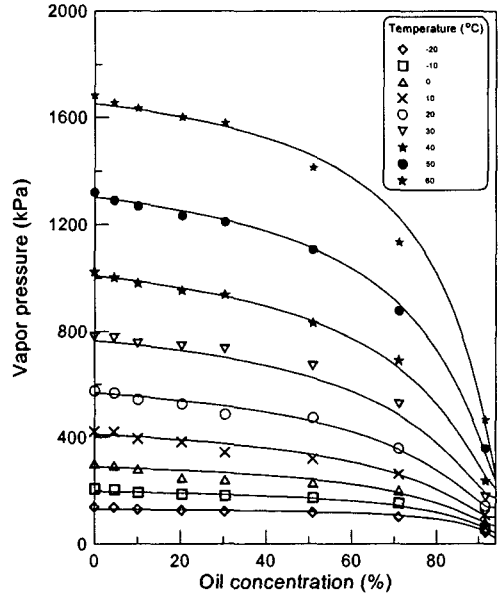


Fig. 3 Vapor pressure for the R-134a/PAG oil mixture as a function of temperature and oil concentration.

온도 20℃이하에서는 오일농도가 0 wt%에서 30 wt%까지 변화하는 동안 압력의 변화량이 매우 작아 이 영역에서는 오일의 영향을 무시할 수 있다.

실험에서 측정된 자료를 이용하여 평형조건에서 온도-압력-농도의 관계를 해석할 수 있는 모델을 개발하는 것이 본 연구의 목적이다. 모델은 크게 실험적인 모델과 이론적인 모델로 구분할 수 있다. 이론적인 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 있을 것이다. 본 연구에서는 이론적 모델로 가장 간단한 Raoult의 법칙과 Flory-Huggins 고분자 이론을 선택하여 R-134a/PAG 오일 혼합물에 적용하였다. 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

Table 3 Constants in equations (2) and (3)

	Equation (2)	Equation (3)
a ₁	3.3277	4.4508
a ₂	872.5562	-0.0189
a ₃	-296967.9754	3.86 × 10 ⁻⁵
a ₄	2.8309	-1.880
a ₅	-1710.4368	3.68 × 10 ⁻⁷
a ₆	249712.5478	6.10 × 10 ⁻⁹
a ₇	-0.1963	
a ₈	116.1194	
a ₉	-16891.8367	

단점을 가지고 있다. 그러나 각각의 냉매/오일 혼합물의 실험자료를 기초로 하였기 때문에 각각의 냉매/오일 혼합물의 거동을 이론적 모델보다 좀 더 정확히 예측할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

3.2.1 실험적 모델

냉매/오일 혼합물의 평형조건에서 온도-압력-농도 관계를 나타내는 관계식은 여러 연구자들에 의해서 개발되었다. 본 연구에서는 실험에서 얻은 자료를 가장 잘 표현하는 관계식을 다음과 같이 제시한다.

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

여기서 ω 는 냉매농도이고, a₁~a₉는 계수로서 실험자료를 이용한 최소자승법으로 계산되며 그 값은 Table 3에 제시되었다.

또한 기존연구 중 본 연구에서 얻은 실험자료를 가장 잘 표현하는 식은 Cavestri⁽¹²⁾가 제시한 관계식이며 본 연구 결과를 관계식에 적용해 보았다. Cavestri가 제시한 식은 다음과 같다.

$$P(\omega, T) = \omega P_{sat}(T) + \omega(1 - \omega) \times (a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 \omega + a_5 \omega T + a_6 \omega T^2) P_{sat}(T) \quad (3)$$

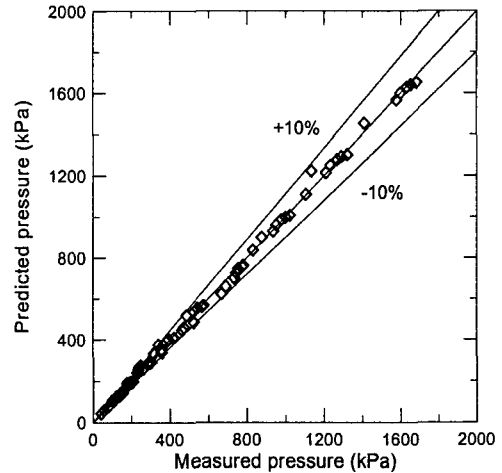


Fig. 4 Comparison of the measured vapor pressure for the R-134a/PAG oil mixture with empirical model.

여기서, P_{sat}(T)는 순수냉매의 증기압이며 식(1)로부터 계산된다. ω 는 냉매농도이며 a₁~a₆은 계수이며 그 값은 Table 3에 제시되었다.

온도와 농도를 변화시키면서 식(2)로 계산된 압력을 Fig. 3에 실험자료와 함께 나타내었다. Fig. 3에서 실선이 식(2)로 계산된 압력이다. 식(2)로 계산된 압력과 실험에서 측정된 압력을 비교한 결과를 Fig. 4와 Table 4에 제시하였다.

Table 4 RMS deviations between calculated and measured vapor pressures for the R-134a/PAG oil mixture from equations (2) and (3)

Oil concentration (%)	Equation (2)	Equation (3)
0	3.41	0.73
4.58	2.64	1.32
10.12	1.15	1.02
20.37	4.26	3.34
30.38	5.89	4.48
50.91	3.77	4.15
71.07	5.45	8.11
91.55	4.68	11.48
Total	4.16	5.62

Table 4에서 실험자료를 이용하여 계산된 압력의 제공근 평균오차는 4.16%이었으며 제공근 평균압력차는 19.78kPa 이었다. 또한 Cavestri가 제시한 식으로 계산된 압력의 대수평균오차는 5.64%이었다. 각 농도별로 대수평균오차를 살펴보면 본 연구에서 제시한 식으로 계산된 압력은 실험자료와 모든 오일농도영역에서 비슷한 오차분포를 보였으나 Cavestri가 제시한 식으로 계산된 압력은 오일농도가 증가할 수록 대수평균오차가 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 저 오일농도 영역에서는 Cavestri가 제시한 식으로 계산된 압력이 더 실험자료와 오차가 적으며 고 오일농도 영역에서는 본 연구에서 제시한 식으로 계산된 압력의 오차가 더 작다. 전체적으로는 본 연구에서 제시한 식으로 계산된 압력이 Cavestri가 제시한 식으로 계산된 압력보다 실험자료와 더 잘 일치한다.

3.2.2 Raoult의 법칙

액체 용액의 거동을 예측할 수 있는 가장 간단한 이론 중의 하나가 Raoult의 법칙이다. 이 법칙은 혼합물에서 각 성분의 분압은 순수성분의 증기압과 액상 물질의 곱과 같다는 것이다. 만약 각 성분의 분자 크기와 극성이 매우 비슷하면 중간압력에서 이 법칙은 매우 잘 맞는다.⁽¹³⁾

냉매/오일 혼합물에서 오일의 증기압이 냉매의 증기압에 비하여 매우 작기 때문에 냉매의 분압은 혼합물의 압력과 같다는 가정을 한다. 따라서

$$P = P_{ref} = x_{ref} P_{sat, ref}(T) \quad (4)$$

여기서 P는 혼합물의 증기압이며, P_{ref} 는 냉매의 분압이며, x_{ref} 는 액상에서 냉매의 물질이며, $P_{sat, ref}$ 는 순수냉매의 증기압이다.

Fig. 5는 R-134a/PAG 오일 혼합물에 대하여 Raoult의 법칙으로부터 예측된 압력과 측정된 압력을 비교하여 보여주고 있으며 Table 5에는 예측된 압력과 측정된 압력의 오차가 각 농도별로 제시되어 있다. Fig. 5를 보면 R-134a/PAG 오일 혼합물은 Raoult의 법칙으로부터 옴의 편차를 보이고 있다. 이것은 순수성분의 분자들 사이의 분자간력보다 냉매/오일 혼합물의 분자들 사이의 분자간력이 더 크다는 것을 의미한다.

Table 5를 보면 예측된 압력과 측정된 압력 사

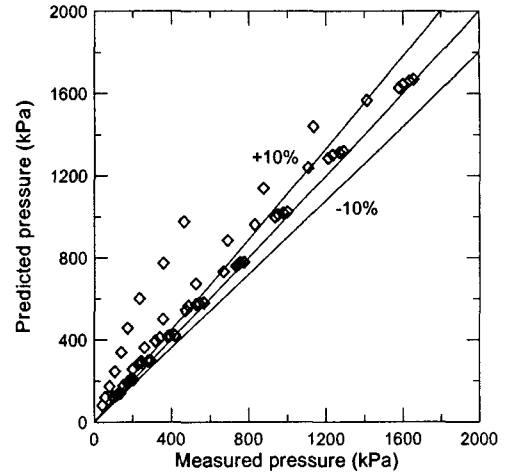


Fig. 5 Comparison of the measured vapor pressure for the R-134a/PAG oil mixture with Raoult's rule.

이의 전체 제공근 평균오차가 46.72%로 매우 큰 것을 알 수 있다. 이것은 앞서서도 기술하였지만 이 Raoult의 법칙은 분자량이 비슷한 성분들에 대해서 잘 맞는 이론이다. 그러나 R-134a/PAG 오일 혼합물의 경우 냉매와 오일의 분자량의 차이가 크다. 본 연구에 사용된 46 ISO VG PAG오일의 분자량은 냉매 R-134a의 분자량보다 약 15배 더 크다. 따라서 Raoult의 법칙으로 R-134a/PAG 오일 혼합물의 거동을 예측하기에는 큰 오차를 가지고 있다.

3.2.3 Flory-Huggins 이론

2성분 혼합물에서 한 성분이 매우 큰 분자로 구성되어 있을 경우에는 Raoult의 법칙과 강함의 편차가 발생한다. 이 비이상적 거동은 분자량이 큰 고분자 물질을 포함한 용액에서 일어난다.⁽¹⁴⁾ 보통, 용매와 비결정의 고분자로 구성된 혼합물의 경우, 주어진 평형조건에서 Flory-Huggins 이론과 잘 일치한다. Thomas와 Pham⁽⁵⁾은 R-134a와 수정된 PAG 혼합물은 이 이론으로 잘 표현된다고 하였다. 따라서 본 연구에서는 R-134a/PAG 오일 혼합물을 Flory-Huggins 이론에 적용해 보았다. 여기서, Flory-Huggins 식⁽¹⁴⁾은 다음과 같으며 이 식은 압력이 저압 혹은 중압일 때만 만족되는 제한조건이 있다.

Table 5 RMS deviations between calculated and measured vapor pressures for the R-134a/PAG oil mixture from Raoult's rule and Flory-Huggins theory

Oil concentration (%)	RMS(%)	
	Raoult's Rule	Flory-Huggins Theory
0	1.91	-
4.58	1.63	2.65
10.12	5.12	3.61
20.37	9.06	6.93
30.38	12.63	8.50
50.91	15.41	8.70
71.07	29.14	8.38
91.55	126.90	11.83
Total	46.72	7.80

$$\ln(P/P_{sat,1}) = \ln \Phi_1 + \left(1 - \frac{1}{m}\right) \Phi_2 + \chi \Phi_2^2 \quad (5)$$

여기서 P는 혼합물의 압력이고 $P_{sat,1}$ 은 R-134a의 증기압이며 χ 는 Flory 상호작용 변수(Flory interaction parameter)라 불리는 조절변수이다. 또한 Φ_1 과 Φ_2 그리고 m은 체적비로써 다음과 같다.

$$\Phi_1 = \frac{f_1/\rho_1}{f_1/\rho_1 + f_2/\rho_2} \quad (6)$$

$$\Phi_2 = \frac{f_2/\rho_2}{f_1/\rho_1 + f_2/\rho_2} \quad (7)$$

$$m = \frac{v_2^L}{v_1^L} \quad (8)$$

여기서 f_i 는 성분 i의 질량분율이고 ρ_i 는 각 성분의 질량밀도이며 v_1 과 v_2 는 냉매와 오일의 액체 비체적이다. Flory 변수 χ 는 실험자료와 예측자료 사이의 오차가 최소가 되도록하여 구하였으며 그 값은 1.384이다.

Fig. 6은 R-134a/PAG 오일 혼합물에 대하여 Flory-Huggins 이론으로부터 예측된 압력과 측

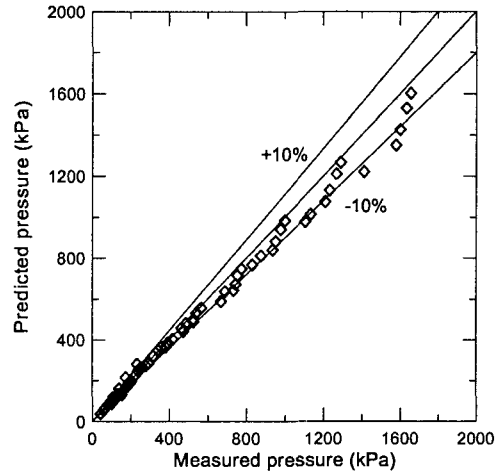


Fig. 6 Comparison of the measured vapor pressure for the R-134a/PAG oil mixture with Flory-Huggins theory.

정된 압력을 비교하여 보여주고 있으며 Table 5에는 예측된 압력과 측정된 압력의 대수 평균 오차가 농도별로 제시되어 있다. Table 5를 보면 Flory-Huggins 이론으로부터 예측된 압력의 대수평균오차가 Raoult의 법칙으로 예측된 압력의 대수평균오차보다 작은 7.80%이다. 그러나 7.80%의 오차는 Flory-Huggins 이론이 혼합물의 거동을 정확하게 예측한다고 얘기할 수 없다는 것을 의미한다. 이것은 R-134a와 PAG오일의 분자량의 차가 이들 혼합물을 고분자 용액으로 취급할 수 있을 만큼 크지 않다는 것을 의미한다. 따라서 R-134a/PAG 오일 혼합물의 거동은 Flory-Huggins 이론으로 어느 정도 예측되나 보다 더 이론적인 해석이 필요한 것 같다.

3.3 혼합물의 상용성

R-134a/PAG 오일 혼합물에 대하여 오일의 농도와 온도를 변화시켜 가면서 상용성을 측정하였다. Fig. 7은 그 결과를 보여주고 있다. Fig. 7에서 영역 (a), (b), (c)는 냉매/오일 혼합물의 상용성 상태를 크게 구분한 것이다. 영역 (a)는 냉매와 오일이 잘 혼합되어 혼합물의 포화액 영역이 매우 투명한 상태이며 영역 (b)는 액체냉매와 오일이 잘 혼합되지 않고 액체냉매에 미소량의 오

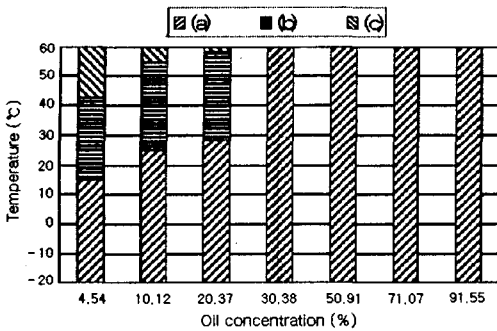


Fig. 7 Miscibility data of the R-134a/PAG oil mixture at various oil concentration.

일이 용해된 층(refrigerant-rich)과 오일에 미소량의 냉매가 용해된 층(oil-rich)으로 분리되어 액체냉매가 많은 층위에 오일이 많은 층이 층을 이룬 상태로서 LLV(liquid-liquid-vapor)상태이다. 영역 (c)는 혼합물의 포화액 영역이 투명하지 않고 우유빛을 내는 혼탁한 상태이다.

Fig. 7을 살펴보면 오일농도 4.58, 10.12, 20.37 wt%에서 냉매가 많은 층과 오일이 많은 층으로 층분리하는 현상과 우유빛을 내는 혼탁한 상태가 발생하였다. 오일농도 4.58 wt%에서는 15~42.5°C의 온도범위에서 냉매가 많은 층과 오일이 많은 층으로 층분리하는 현상이 발생했으며 42.5°C 이상에서 혼합물은 우유빛을 내는 혼탁한 상태가 되었다. 오일농도 10.12 wt%에서는 25~55°C의 온도범위에서 냉매가 많은 층과 오일이 많은 층으로 층분리하는 현상이 발생했으며 55°C 이상에서 혼합물은 혼탁한 상태가 되었다. 오일농도 20.37 wt%에서는 28~58°C의 온도범위에서 냉매가 많은 층과 오일이 많은 층으로 층분리하는 현상이 발생하였으며 58°C 이상에서 혼합물은 혼탁한 상태가 되었다. 오일농도 30.38 wt% 이상에서는 실험 전체 온도범위에서 냉매와 오일이 잘 혼합된 투명한 상태를 유지하였다.

위의 결과를 보면 R-134a/46 ISO VG PAG 오일 혼합물은 저 오일농도에서 비상용성 현상이 일어나는 것을 알 수 있다. 특히 40~50°C의 온도범위는 냉동장치에서 응축기의 작동 온도범위으로써 비상용성에 의하여 응축기내에 오일이 축적될 가능성이 높다.

4. 결론

본 연구에서는 냉매/오일 혼합물의 용해도와 상용성을 측정할 수 있는 실험장치를 구성하여 R-134a/46 ISO VG PAG 오일 혼합물의 용해도와 상용성을 0~90 wt% 오일농도범위와 -20~60°C의 온도범위에서 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

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

(2) 온도 20°C이하에서는 오일농도가 0 wt%에서 30 wt%까지 변화하는 동안 압력의 변화량이 매우 작아 이 영역에서는 오일의 영향을 무시할 수 있다.

(3) R-134a/PAG 오일 혼합물은 Raoult의 법칙으로부터 음의 편차를 보였다.

(4) R-134a/PAG 오일 혼합물의 거동은 Raoult의 법칙보다 Flory-Huggins 고분자 이론으로 더 잘 예측되었다.

(5) R-134a/PAG 오일 혼합물은 저 오일농도 영역(4.6, 10.1, 20.4 wt%)에서 비상용성을 보였다. 특히 40~50°C의 온도범위는 냉동장치에서 응축기의 작동 온도범위으로써 비상용성에 의하여 응축기내에 오일이 축적될 가능성이 높다.

참고문헌

- ASHRAE, 1998, Lubricants in Refrigerant Systems, ASHRAE Handbook, Refrigeration, SI ed., Ch. 7.
- 안휴남, 1996, 자동차용 에어컨에서의 신냉매 사용, 공기조화·냉동공학, 제25권, 제6호, pp. 518-523.
- Van Gaalen, N. A., Pate, M. B., and Zoz, S. C., 1990, The measurement of solubility and viscosity of oil/refrigerant mixtures at high pressures and temperatures: test facility and initial results for R-22/naphthenic oil mixtures, ASHRAE Trans., Vol. 96, Part II, pp. 183-190.
- Van Gaalen, N. A., Pate, M. B., and Zoz, S. C., 1991, The solubility and viscosity of solutions of HCFC-22 in naphthenic and in alkylbenzene at high pressures and temperatures, ASHRAE Trans., Vol. 97,

- Part I, pp. 100-108.
5. 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.
 6. 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.
 7. 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.
 8. Henderson, D. R., 1994, Solubility, viscosity and density of refrigerant/lubricant mixtures, DOE/CE/23810-34.
 9. 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 polyol ester lubricant: measurements and departure from ideality, ASHRAE Trans., Vol. 102, Part I, pp. 367-374.
 10. ASHRAE, 1997, Thermophysical Properties of Refrigerants, ASHRAE Handbook, Fundamentals, SI ed., Ch. 19.
 11. McLinden, M. O., Huber, M. L., and Octalt, S. L., 1993, Thermophysical properties of alternative refrigerants: Status of the HFCs, ASME Winter Annual Meeting, New Orleans, pp. 1-16.
 12. Cavestri, C. C., 1995, Measurement of viscosity, density, and gas solubility of refrigerant blends in selected synthetic lubricants, DOE/CE/23810-46.
 13. Prausnitz, J. M., 1986, Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, 2nd ed., Prentice-Hall, New Jersey, pp. 21-22.
 14. Reid, R. C., Prausnitz, J. M., and Poling B. E., 1988, The properties of gases & liquids, 4th ed., McGraw-Hill, New York, pp. 368-372.