

HFC125+Propane 혼합냉매의 기-액 평형에 관한 실험적 연구

강 준 원[†], 박 영 무^{*}, 유 재 석^{*}, 이 중 화^{*}

아주대학교 대학원 기계공학과, ^{*}아주대학교 기계 및 산업공학부

An Experimental Study of Vapor-Liquid Equilibrium for HFC125+Propane Refrigerant Mixtures

Jun-One Kang[†], Young-Moo Park^{*}, Jaisuk Yoo^{*}, Jong-Hwa Lee^{*}

Department of Mechanical Engineering, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

^{*}Division of Mechanical and Industrial Engineering, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

(Received February 21, 2003; revision received May 21, 2003)

ABSTRACT: The forty vapor-liquid equilibrium data of the binary system, HFC125+Propane, were measured between 273.15 and 313.15 K at 10 K interval and the composition range 0.2~0.75, respectively. Experiments were performed in a circulation type apparatus in which the vapor phase was forced through the liquid phase. The composition at equilibrium were measured by gas chromatography, and its response was calibrated using gravimetrically prepared mixtures. Vapor-liquid equilibrium data were calculated by using CSD equation of state and compared with the experimental data.

Key words: Azeotropic refrigerant mixture(공비 혼합냉매), HFC(불화탄화수소), Vapor-liquid equilibrium(기-액 평형)

기 호 설 명

a, b : 활동도계수 상관식의 상수
 a_0, a_1, a_2 : 활동도계수 상관식의 상수
 b, b_0, b_1, b_2 : 상태방정식에 관련된 계수
 c_1, c_2, c_3, c_4 : 활동도계수 상관식의 상수
 f : 퓨개시타 [kPa]
 f_{12} : 2성분 상호작용계수
 IGM : 이상기체 혼합물
 K : 퓨개시타계수의 비
 obj : 목적함수
 P : 압력 [kPa]

R : 일반기체상수 [J/mol · K]

T : 온도 [K]

v : 비체적 [m³/kg]

V : 체적 [m³]

x : 액상 물분율

y : 기상 물분율

Z : 압축성인자

그리스 문자

γ : 활동도계수

μ : 퍼텐셜 에너지

[†] Corresponding author

Tel.: +82-31-219-2934; fax: +82-31-213-7108

E-mail address: tweezer@lycos.co.kr

1. 서 론

최근 HCFC 계열 냉매의 사용이 규제되면서 대

냉매의 개발을 위해 활발한 연구가 진행되고 있다. 현재 대체냉매로는 HFC(hydrofluorocarbon) 계열 냉매와 천연물질인 HC(hydrocarbon) 계열 냉매 및 이들의 혼합물이 가장 많이 검토되고 있다. 이중에서도 본 연구에서 선정된 프로판은 자연물질로서 자연친화적이며 선행연구 결과⁽¹⁾에서 얻은 것과 마찬가지로 공비 혼합물임을 알 수 있었다. 대체냉매가 새롭게 개발되면 냉동시스템의 재설계 및 성능평가를 수행하여야 한다. 이런 재설계 및 성능평가를 수행하기 위해서는 냉매의 열역학적 물성 및 전달물성이 기본적으로 필요하게 된다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

혼합냉매의 기-액 상평형 실험을 수행하기 위한 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 제시하였다. 실험장치는 크게 평형장치, 가열 및 냉각장치, 냉매 공급장치, 시료 채집장치, 온도 및 압력 측정장치, 시료 분석장치로 구성되어 있다.

2.1.1 평형장치

평형셀(equilibrium cell), 순환장치, 그리고 이들을 포함하고 있는 항온조로 구성되어 있다. 평형셀은 혼합냉매의 기-액 상평형이 이루어지는 곳이다. 평형셀 중앙부의 상단과 측면에는 온도와 압력을 측정하기 위한 구멍과 냉매를 순환시키고 각 상의 조성을 분석하기 위하여 미소량의 시료를 추출하기 위한 구멍을 뚫었다. 평형셀은

가시화창과 실링재를 삽입하기 위하여 전면부, 중앙부, 후면부 3부분으로 되어 있으며 가시화창은 평형셀 내에서 일어나는 냉매의 혼합상태, 냉매의 순환상태, 그리고 냉매의 상분리 현상을 육안으로 관찰하기 위하여 평형셀 전면부와 중앙부, 그리고 중앙부와 후면부 사이에 각각 설치하였다. 혼합물을 평형상태에 빨리 도달시키기 위해서 기상과 액상을 순환시키는 마그네틱 순환펌프를 장착하여 사용하였다.

2.1.2 항온장치

상평형 실험장치에서는 일정한 온도를 유지시켜 주는 것이 매우 중요하므로 필요한 온도범위를 제어할 수 있는 항온조를 사용하였다. 항온조의 온도는 항온조 내부에 설치된 열교환기를 통해 저온 항온 순환 수조(RBC-30, Jeio Tech Co.)에서 공급되는 일정한 온도의 냉각수와 항온조 내부 작동유체 사이에 열교환을 시켜서 유지하였다. 이 저온 항온 순환 수조의 냉동용량은 550 kcal/hr이며 사용온도범위는 $-25\sim 110^{\circ}\text{C}$ 이다. 저온 항온 순환 수조 내의 온도는 pt-100 Ω 온도 센서와 PID 제어를 이용하여 냉동기를 작동시켰을 때는 $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ 내에서, 냉동기를 작동시키지 않았을 때는 $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$ 내에서 유지된다. 항온조 내의 작동유체는 실험조건을 고려하여 -15°C 까지도 얼지 않고 투명한 상태가 유지되는 실리콘 오일을 사용하였으며 항온조 내부를 교반시켜 주기 위하여 2개의 교반기를 설치하였다.

2.1.3 온도 및 압력 측정장치

평형셀의 온도는 25 Ω 백금 저항온도 센서를

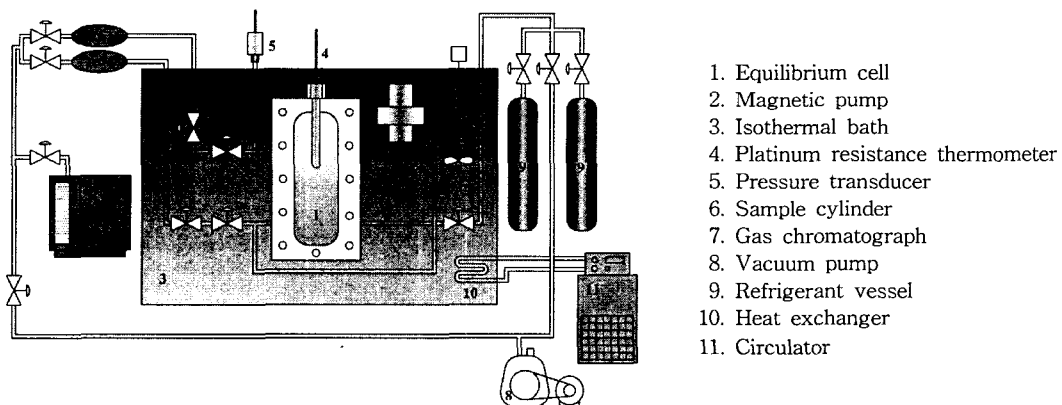


Fig. 1 Schematic diagram of the vapor-liquid equilibrium apparatus for refrigerant mixtures.

정밀 디지털 온도측정기(YOKOGAWA, 7563)에 연결하여 측정하였다. 정밀 디지털 온도측정기의 분해능은 ± 0.01 K이며, 온도측정의 불확실도는 ± 0.02 K로 예측되었다.

평형셀의 압력은 정밀도가 0.1 kPa인 압력변환기(PDCR 922, Druck)를 이용하여 측정되어 디지털 압력지시계에 표시된다. 압력 측정장치는 분동식 압력보정기(dead weight tester, RUSKA, BUDENBERG)로 보정하였다. 그 결과 압력측정의 불확실도는 $\pm 0.1\%$ (± 2 kPa)로 예측되었다.

2.1.4 냉매공급 및 시료 채집장치

실험대상 냉매는 각각의 용기에서 밸브 시스템에 의해 공급된다. 대기온도 이상의 실험조건에서 평형셀에 냉매를 공급할 경우에는 압력 발생장치를 이용하여 냉매를 공급한다.

실험에서 평형이 이루어지면 온도와 압력을 측정하고 각 냉매의 조성을 분석하기 위하여 시료를 액상과 기상 2-밸브 시스템에서 추출한다. 2개의 밸브 사이에 일정한 공간을 두고 평형이 되면 밸브를 잠궈서 그 공간에 있는 냉매를 추출한다. 기상과 액상의 추출된 냉매는 각각 미리 진공된 시료채집용 실린더 속으로 들어간다. 채집 실린더는 스테인레스강으로 되어 있으며 체적은 냉매와 온도조건에 따라 2개의 실린더를 이용하여 40과 80 cm³로 가변하였다. 이 실린더의 체적은 액체시료가 충분히 기화될 수 있도록 선정하였다. 추출된 시료는 채집 실린더에 보관한 후 가스분석기로 각 상을 차례로 분석한다.

2.1.5 시료 분석장치

추출된 각 상의 성분비는 가스분석기(gas chromatograph, Hewlett Packard model 5890 II plus, Photo. 3.3)를 사용하여 해석하였다. 가스분석기에서 검출기는 TCD(thermal conductivity detector)를 사용하였고 컬럼은 Porapak Q(Hewlett Packard) 컬럼을 사용하였다. 컬럼의 사양은 외경 0.318 cm(1/8"), 길이 182.9 cm(6 ft)이며 스테인레스강으로 만들어졌다. 시료 분석조건은 주입부 온도는 121°C, 오븐 온도는 70°C, 검출부 온도는 150°C, 그리고 운반기체(He)의 유량은 15 cm³/min으로 설정하였다. 가스분석기로 혼합물을 분석한 결과를 정량화하기 위해서 기-액 상평형 실험을 수행하기 전에 기지의 물분율을 가진 혼합냉매를 준비하여 가스분석기에서 나오는 신호를

정량화하였으며, 정량분석에 의한 분석의 오차는 0.5 mole%로 예측되었다.

2.2 이론 및 실험원리

2.2.1 혼합냉매의 기-액 상평형

2성분계 혼합물이 서로 다른 상을 이루면서 상평형을 이루고 있을 때 평형의 기준은 다음과 같다.⁽²⁾

$$T_l = T_v \quad (1)$$

$$P_l = P_v \quad (2)$$

$$\mu_i^l = \mu_i^v \quad (3)$$

여기서 첫번째 조건은 기상, 액상 간의 열적 평형을 나타내며, 두번째 조건은 기상, 액상 간의 역학 평형을, 그리고 세번째 조건은 화학적 평형을 나타낸다. 식(3)은 순수물질에 대해서만 의미를 지니므로 화학 퍼텐셜의 정의와 열역학적 관계식에 의하여 일반화하면 다음과 같다.

$$f_i^l = f_i^v \quad (4)$$

따라서 어떤 2성분계가 식(1), (2), 그리고 (4)를 만족시키고 있으면 기-액 상평형 상태에 있다고 말할 수 있다.

2.2.2 상태방정식의 선정

모든 조건의 기-액 상평형 자료를 실험을 통하여 제공하는 것은 경제적으로나 시간적으로 불가능하다. 모든 조건에서 기-액 상평형 자료를 제시하기 위해서는 추산식이 필요하다. 따라서 기-액 상평형 자료를 추산할 수 있는 적절한 추산방법 및 추산식을 선정하여야 한다. 기-액 상평형 자료를 추산하는 방법에는 여러 가지가 있으나 그중에서 상태방정식을 이용한 접근방법은 혼합물을 구성하는 순수물질의 열역학적 상태량들을 이용하고 계수들을 적절히 조절하여 상태량을 추정하는 방법이다. 이것은 순수냉매의 물성을 예측하는 데 사용되었던 것과 동일한 상태방정식을 사용되, 혼합물을 구성하는 순수물질의 특성을 적절히 연관짓는 혼합법칙을 이용하여 혼합물의 물성을 예측하는 방법이다. 그러나 모든 혼합물

에 잘 맞는 혼합법칙을 찾는 것은 불가능하므로 혼합물의 특성을 가장 잘 나타낼 수 있도록 상호작용계수를 최적화하여야 한다.

본 연구에서는 혼합냉매의 물성을 추산할 수 있는 상태방정식으로 강구 모델을 기본으로 한 Carnahan-Starling-De Santis(CSD) 상태방정식을 선정하였다.

CSD 상태방정식은 강구 모형의 상태방정식으로써 De Santis가 Carnahan과 Starling의 척력항을 사용하면 van der Waals 상태방정식 및 유사 van der Waals 상태방정식보다 우수하지만, 인력항에 대한 개선 없이 척력항만 교체하면 인력항의 경험의존성 때문에 반드시 정확도가 개선되지 않을 수도 있다는 점 때문에 Carnahan-Starling의 척력항과 어울리는 인력항을 새로이 제시한 식으로 다음과 같다.⁽³⁾

$$\frac{Pv}{RT} = \frac{1+y+y^2-y^3}{(1-y)^3} - \frac{a}{RT(v+b)} \quad (5)$$

$$y = \frac{b}{4v} \quad (6)$$

$$a = a_0 \exp(a_1 T + a_2 T^2) \quad (7)$$

$$b = b_0 + b_1 T + b_2 T^2 \quad (8)$$

여기서 계수 a , b 는 체적거동과 기-액 상평형 자료를 이용하여 다음과 같은 목적함수를 최소화함으로써 결정된다.⁽⁴⁾

$$\begin{aligned} obj = & \omega_p \sum \left(\frac{P_{sat,e} - P_{sat,c}}{P_{sat,e}} \right)^2 \\ & + \omega_l \sum \left(\frac{V_{l,e} - V_{l,c}}{V_{l,e}} \right)^2 \\ & + \omega_v \sum \left(\frac{V_{v,e} - V_{v,c}}{V_{v,e}} \right)^2 \\ & + \omega_x \sum (X_{v,e} - X_{v,c})^2 \end{aligned} \quad (9)$$

여기서 첨자 e , c 는 실험치와 계산치를 나타내며, w 는 각종 자료의 신뢰도에 따라 부여되는 가중치이다.

2.2.3 혼합법칙

위에서 제시한 상태방정식들을 혼합냉매에 적

용할 때에는 혼합냉매에 의한 계수 a , b 가 그 혼합냉매와 PVT 특성이 같은 가상적인 순수물질의 a , b 와 같다는 가정하에서 순수물질에 적용한 상태방정식과 같은 형태의 식을 혼합물에 적용한다. 따라서 혼합물의 a 와 b 를 추산하기 위한 혼합법칙이 필요하다. 본 실험에서는 다음과 같은 Classical mixing rule를 사용하였다.⁽⁴⁾

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (10)$$

$$b = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad (11)$$

$i=j$ 인 경우, a_{ii} , b_{ii} 의 값은 순수물질의 값이며, a_{ij} , b_{ij} 의 값은 해당 혼합냉매의 실험자료로부터 구할 수 있다. 이 혼합법칙은 탄화수소, 비활성 기체, 비극성 분자와 같은 물질들에 매우 적합한 것으로 알려져 있다. 두 개의 구형 강성체가 가장 근접할 수 있는 거리는 이들의 반경의 합이므로 변수 b_{12} 의 물리적 의미로부터 Lorentz 법칙을 이용하면 다음과 같이 표현될 수 있다.⁽⁴⁾

$$b_{12} = \frac{(b_{11}^{1/3} + b_{22}^{1/3})^3}{8} \quad (12)$$

a 의 값은 분자 사이의 인력과 관련이 있으므로 a_{12} 에 대한 혼합법칙은 분자의 양자역학 모형에서 유추할 수 있고 상호작용 에너지는 순수성분의 힘-에너지 상수의 기하학적 평균으로 표시할 수 있으므로 Morrison and McLinden⁽⁴⁾은 a_{12} 를 다음과 같이 표시하였다.

$$a_{12} = (1 - f_{12})(a_{11} a_{22})^{1/2} \quad (13)$$

$1 - f_{12}$ 는 두 혼합냉매의 극성의 차이와 가장 근접한 거리의 영향을 고려한 상호작용계수이다. Classical mixing rule에서 상호작용계수 f_{12} 는 상호대칭적($f_{ij} = f_{ji}$)이며 조성에 무관하게 일정하거나 최소한의 온도의 함수로 표시되어야 한다. 조성에 따라 f_{12} 가 크게 변하면 측정자료가 부정확하거나 상태방정식이 주어진 조성의 전 영역에서 적절하지 않다는 것을 의미한다.

상호작용계수 f_{12} 는 경험적인 값으로써 기-액 상평형 자료의 회귀분석을 통해 얻을 수 있다. 혼합냉매에 대한 최소한의 기-액 상평형 실험자료만 있으면 f_{12} 를 계산할 수 있으나 실험자료가 많을수록 f_{12} 의 계산의 신뢰도가 더 커진다. 혼합 법칙의 상호작용계수 f_{12} 는 기-액 상평형 자료를 이용하여 다음과 같은 목적함수를 최소화함으로써 결정된다.

$$\Gamma(T, x_1, f_{12}) = \sum \left(\frac{P_{cal,i} - P_{exp,i}}{P_{exp,i}} \right)^2 \quad (14)$$

2.2.4 상태방정식으로부터 기-액 상평형 계산

동일한 T 와 P 의 여러 상들은 평형상태에서 각 성분의 퓨개시티가 모든 상에서 동일하다.

$$f_i^v = f_i^l \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (15)$$

$$\phi_i \equiv f_i/y_iP \quad (16)$$

$$y_iP\phi_i^v = x_iP\phi_i^l \quad (17)$$

$$y_i\phi_i^v = x_i\phi_i^l \quad (18)$$

식(18)을 적용해서 혼합냉매의 기-액 상평형 자료를 결정하는 것은 순수냉매의 기-액 상평형 자료를 계산하는 것과 원리적으로 같지만 훨씬 더 복잡하다. 식(18)은 액상과 기상 퓨개시티계수의 비를 이용하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$y_i = K_i x_i \quad (19)$$

여기서 $K_i = \phi_i^l/\phi_i^v$ 이다.

혼합물 중 한 성분의 퓨개시티계수는 이상기체 혼합물을 기준으로 하여 열역학적 관계식에 의해 다음과 같이 유도된다.⁽⁵⁾

$$\begin{aligned} \phi_i &= \frac{f_i}{x_iP} \\ &= \exp \left\{ \frac{G_i(T, P, x) - G_i^{IGM}(T, P, x)}{RT} \right\} \quad (20) \\ &= \exp \left\{ \frac{1}{RT} \int_0^P (V_i - V_i^{IGM}) dP \right\} \end{aligned}$$

G 는 Gibbs 자유에너지를 나타내며, 상첨자 IGM 은 이상

기체 혼합물을 뜻한다. Z 는 압축성 인자를 표현한다. 많은 상태방정식은 압축성 인자를 체적과 온도의 함수로 표시하고 있다. 따라서 식(20)은 부적합하므로 P 가 아닌 V 가 독립변수가 되도록 변환되어야 한다. 그 결과는 다음과 같다.⁽⁵⁾

$$\begin{aligned} \ln \phi_i &= \ln \frac{f_i(T, P, x)}{x_iP} \\ &= \frac{1}{RT} \int_{V=INF}^{V=\frac{ZRT}{P}} \left[\frac{RT}{V} - N \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} \right] dV - \ln Z \quad (21) \end{aligned}$$

CSD 상태방정식을 이용하여 기포점 압력을 계산하는 방법은 평형조건에서 액상 퓨개시티값과 기상 퓨개시티값이 같다는 조건(식(4)) 대신 액상 화학 퍼텐셜값과 기상 화학 퍼텐셜값이 같다는 조건(식(3))을 이용한다. 식(21)에 연구에서 활용한 상태방정식을 넣어 정리하지만 본 연구에서 선정한 CSD 상태방정식은 퓨개시티계수 계산식을 전개하기가 매우 어려우므로 다음과 같은 화학 퍼텐셜 관계식을 이용하여 기-액 상평형 조건을 만족시킨다.

$$\begin{aligned} \mu(T, P, x_i) &= \mu^o(P^*, T, x_i) + RT \ln \left(\frac{RT}{PV} \right) \\ &+ \frac{RT\beta(4V-3\beta)}{(V-\beta)^2} \\ &+ \frac{RT\beta_i(4V^2-2V\beta)}{(V-\beta)^3} \quad (22) \\ &+ \frac{ab_i}{b^2} \ln \left(\frac{V+b}{V} \right) - \frac{ab_i}{b(V+b)} \\ &+ \frac{2x_i a_i + 2x_j a_{ij}}{b} \ln \left(\frac{V}{V+b} \right) \end{aligned}$$

여기서, $\beta = b/4$ 이다.

CSD 상태방정식을 이용하여 기포점 압력을 계산하는 방법은 평형조건에서 액상 퓨개시티값과 기상 퓨개시티값이 같다는 조건(식(4)) 대신 액상 화학 퍼텐셜값과 기상 화학 퍼텐셜값이 같다는 조건(식(3))을 이용한다.

식(19)와 상태방정식으로 유도된 퓨개시티 계산식 그리고 식(21)을 이용하여 혼합냉매의 기-액 상평형을 추산할 수 있다. 기-액 상평형 자료

Table 1 Coefficient of the CSD equation of state for pure refrigerants

Coefficient	HFC125	Propane
$a_0(\text{kPa} \cdot \text{L}^2/\text{mol})$	3427.9219	2988.277
$a_1(\text{K}^1)$	$-3.1746132 \times 10^{-3}$	-2.629019×10^{-3}
$a_2(\text{K}^2)$	-1.757286×10^{-6}	-1.097062×10^{-6}
$b_0(\text{L}/\text{mol})$	0.14938043	0.1429625
$b_1(\text{L}/\text{mol} \cdot \text{K})$	$-1.8085107 \times 10^{-4}$	$-1.7651912 \times 10^{-4}$
$b_2(\text{L}/\text{mol} \cdot \text{K}^2)$	$-1.1881331 \times 10^{-7}$	-5.785137×10^{-8}

를 추산하기 위해 선정한 CSD 상태방정식을 이용하기 위해서는 각 순수냉매에 대한 계수값들을 알아야 한다.

본 연구에서는 각 순수냉매에 대한 CSD 상태방정식의 계수값은 REFPROP 5.0⁽⁶⁾에서 얻었으며 그 값들을 Table 1에 제시하였으며, 기-액 상평형을 추산하는 방법으로 기포점 압력계산법을 사용한다. 기포점 압력계산법은 온도 T 와 액상 물분율 x_i 를 고정하고 압력 P 와 기상 물분율 y_i 를 계산하는 방법이다.

여기서 온도 T 와 액상 물분율 x_i 는 기-액 상평형 실험계에서 측정된 자료이며 온도와 액상 물분율을 이용하며 식(14)로부터 각 2성분계의 최적의 상호작용계수를 구할 수 있다.

2.3 공비 혼합물

일반적으로 용액을 증류하면 끓는 데 따라 조성이 변하며, 끓는점도 상승 또는 하강하는 것이 보통이다. 그러나 특별한 성분비의 액체는 순수 액체와 같이 일정한 온도에서 성분비가 변하지 않고 끓는데, 이때 용액과 증기의 성분비는 같아진다. 이 경우 계는 공비상태에 있다고 하고, 그 성분비를 공비조성(azeotropes), 그 용액을 공비 혼합물, 그 공비 혼합물의 끓는점인 평형온도를 공비점이라고 한다.

2.3.1 공비 혼합물의 특성

활동도계수를 이용한 Gibbs-Duhem 식은 다음과 같다.

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} + x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} = 0 \quad (23)$$

저압의 이성분계를 생각하면 기상은 이상기체로 거동하므로 $\psi=1$ 이다.

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^o} \quad (24)$$

$$x_1 d \ln \left(\frac{y_1 P}{x_1 P_1^o} \right) + x_2 d \ln \left(\frac{y_2 P}{x_2 P_2^o} \right) = 0 \quad (25)$$

$$d \ln P + \frac{x_1}{y_1} dy_1 - \frac{x_2}{y_2} dy_2 = 0 \quad (26)$$

식(24)를 식(23)에 대입하면 식(25)가 되고, $x_1 + x_2 = 1$ 이고, $dy_2 = -dy_1$ 이므로 식(26)이 된다. 이 식을 $d \ln P$ 에 대하여 풀고 재정렬하여 최종적으로 식(27)을 얻는다.

$$\frac{dP}{dy_1} = \frac{P(y_1 - x_1)}{y_1(1 - y_1)} \quad (27)$$

식(27)로부터 $x_1 = y_1$ 이면 $dP/dy_1 = 0$ 이므로, 공비점은 $P-x-y$ 곡선상의 최대 또는 최소점이 되어야 한다는 것을 알 수 있다.⁽⁷⁾

이와 같이 2성분 혼합물의 경우 온도가 일정한 상태에서 압력의 변화나, 압력이 일정한 상태에서 온도의 변화가 조성범위에서 최대값이나 최소값을 갖는 경우가 있다.

이 경우에 공비혼합물이 존재하게 된다. 공비점에서는 액상과 기상의 평형조성의 값은 서로 같기 때문에 이와 같은 상태에서 상대 휘발도(α ; Relative volatility)는 1이 되며, 이와 같은 혼합물은 순수한 단일 물질처럼 액체의 조성이 증발하면서 변하지 않는다.

3. 실험결과 및 고찰

HFC125+Propane계에서는 HFC125의 액체 물분율을 대략 0.2, 0.4, 0.6, 0.65, 0.7, 0.75로 변화시키면서 273.15~313.15 K 온도범위에서 10 K 간격의 등온과정에서 포화압력과 각 상의 물분율을 총 40점 측정하였으며 Table 2에 제시하였다.

실험으로 얻은 자료를 상태방정식에 적용하여 상호작용계수 및 기포점 압력, 그리고 기상의 물분율을 계산하였다.

Table 2 Vapor-liquid equilibrium data for the HFC125+Propane system

T (K)	P (kPa)	Mole fraction of HFC125	
		Liquid	Vapor
273.15	474.6	0.0000	0.0000
	595.6	0.0979	0.2731
	696.4	0.2180	0.4446
	731.5	0.5942	0.6188
	732.2	0.6628	0.6589
	967.1	0.7105	0.7064
	690.1	0.7466	0.7749
	670.1	1.0000	1.0000
283.15	636.1	0.0000	0.0000
	783.5	0.0992	0.2811
	928.2	0.2415	0.4704
	972.1	0.5837	0.5975
	962.7	0.6311	0.6565
	931.0	0.7118	0.6957
	929.2	0.8343	0.7563
	908.8	1.0000	1.0000
293.15	836.5	0.0000	0.0000
	1010.5	0.0993	0.1923
	1187.2	0.2567	0.4243
	1282.3	0.5969	0.6084
	1288.2	0.6604	0.6565
	1232.2	0.6810	0.7099
	1239.6	0.7669	0.7529
	1205.3	1.0000	1.0000
303.15	1079.6	0.0000	0.0000
	1261.7	0.0974	0.2147
	1482.2	0.2384	0.4094
	1649.2	0.7127	0.6135
	1663.6	0.6685	0.6585
	1596.4	0.7155	0.7083
	1591.0	0.7536	0.7437
	1565.6	1.0000	1.0000
313.15	1368.4	0.0000	0.0000
	1568.5	0.0901	0.1899
	1841.9	0.2140	0.3536
	2154.8	0.6133	0.6177
	2131.8	0.6468	0.6521
	2061.7	0.7154	0.7099
	2050.9	0.7389	0.7566
2003.9	1.0000	1.0000	

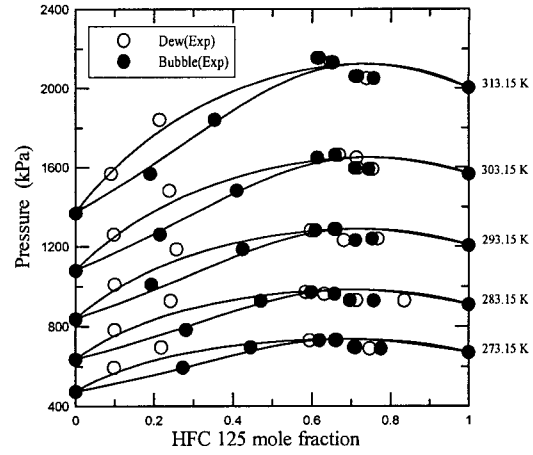


Fig. 2 Vapor-liquid equilibrium data for HFC-125+Propane system from CSD equation of state.

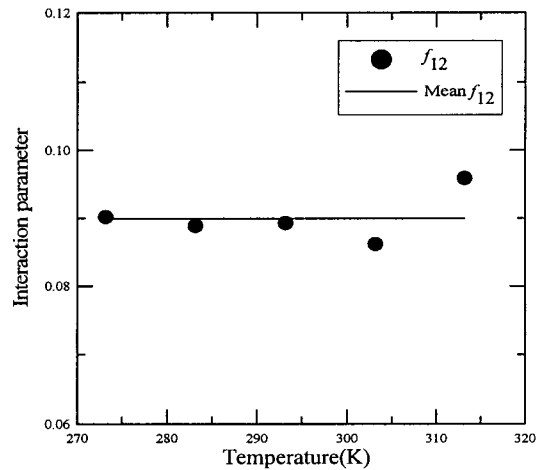


Fig. 3 Interaction parameter of CSD equation of state for HFC125+Propane system.

Fig. 2에 실험값과 상태방정식으로 계산한 값을 도시하였으며 계산한 상호작용계수는 Fig. 3에 제시하였다.

Fig. 3에서 CSD 상태방정식에 의한 상호작용계수를 온도에 대한 1차식으로 다음과 같이 근사화하였다.

$$f_{12} = 0.000087 \times T + 0.06459595 \quad (28)$$

Table 3에는 각 온도별에 대해 근사화한 식을 이용해 구한 상호작용계수를 제시하였으며 그 값

Table 3 Interaction parameter for HFC125+Propane system and deviation of bubble point pressure and vapor mole fraction of HFC125 from CSD equation of state

T (K)	f_{12}	RMS P (%)	RMS y (%)
273.15	0.0902	4.488	3.731
283.15	0.0889	3.890	4.644
293.15	0.0893	2.848	1.960
303.15	0.0862	2.408	4.513
313.15	0.0952	2.186	1.779
Mean value	0.0899	3.164	3.325

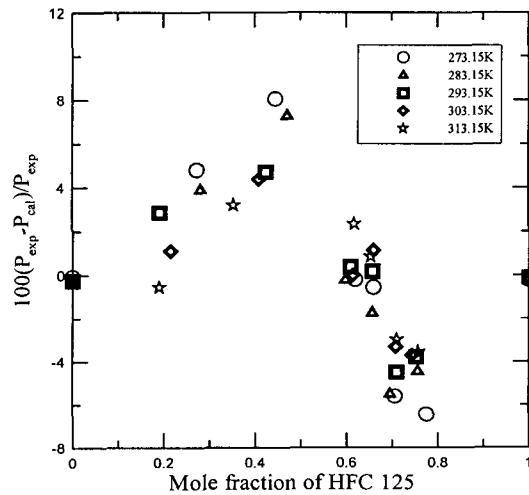


Fig. 4 Comparison of the vapor pressure for HFC125+Propane between the experimental data and the calculated results from the CSD equation of state.

을 이용하여 계산한 기포점 압력과 기상 물분율의 대수평균오차를 제시하였다.

Table 4 Predicted azeotropic composition of HFC125+Propane mixtures using $(y-x) = a_1x^3 + a_2x^2 + a_3x + a_4$

T (K)	a_1	a_2	a_3	a_4	Azotropic composition
273.15	14.9586	-24.0619	11.6664	-1.5205	0.7432
283.15	11.3889	-19.5112	9.8847	-1.3057	0.8544
293.15	7.6993	-11.9345	5.3580	-0.5501	0.7416
303.15	14.3222	-20.8401	8.9083	-0.9746	0.7343
313.15	5.5134	-8.1363	3.4065	-0.2914	0.7147

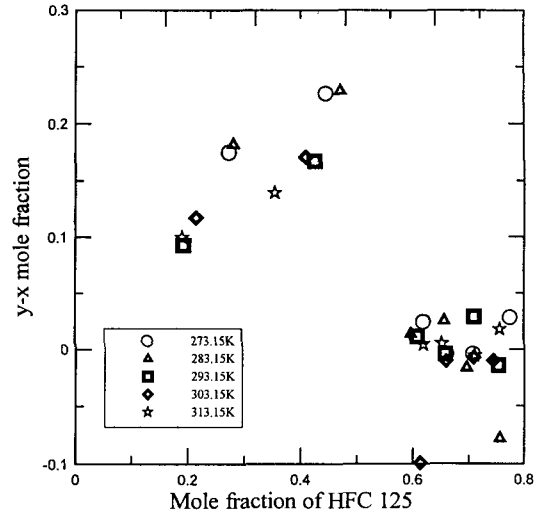


Fig. 5 Plot of the difference between dew-point and bubble-point compositions against bubble-point composition for HFC125+Propane mixture.

Fig. 4는 각 온도와 물분율과 기포점 압력과 상태방정식을 절대평균오차를 나타낸 그래프이다. 상태방정식에 의한 오차를 살펴보면 CSD 상태방정식으로 계산된 압력의 대수평균오차는 3.164%이며 기상 물분율의 대수평균오차는 3.325%이다.

Fig. 5는 기포점 물분율을 기준으로 이슬점 물분율과 기포점 물분율의 차이점을 나타내었다. 또한 각각의 온도에서 공비점 조성은 Fig. 5를 바탕으로 $x_1 = y_1$ 라는 조건을 이용해서 해석적인 방법을 통해 구할 수 있다.

그리고 실험값을 기준으로 등온하에서 이슬점 물분율과 기포점 물분율의 차이를 기포점의 물분율의 3차 함수로 표현하였으며 이 함수를 통해 공비점 조성을 계산하였다. 각 혼합물의 공비점 조성은 Table 4에 제시하였다.

4. 결 론

가정용 에어컨 및 산업용 냉동장치에 사용해 오던 R-22 및 R-502의 대체냉매로 주목받고 있는 혼합냉매의 성분인 HFC125와 Propane를 조합하여 2성분계 혼합냉매에 대한 기-액 상평형 실험을 수행하였다. 기-액 상평형 실험을 수행하기 위하여 순환법으로 실험 장치를 구성하였고, HFC125+Propane계 5개의 등온과정에서 기-액 상평형 자료를 제시하였다.

혼합냉매의 기-액상형 자료를 추산할 수 있는 상태방정식으로 CSD 상태방정식을 선정하였으며 실험자료에서 얻은 기-액 상평형 자료를 이용하여 상태방정식에 대한 상호작용계수를 제시하였다. 상호작용계수는 넓은 실험조건에서 활용할 수 있도록 모든 실험조건을 이용하여 온도에 대한 1차식으로 근사화하여 제시하였다.

후 기

본 연구는 과학기술부 지원 국가지정연구실 사업(기계 열물성 측정에 관한 연구)에 의하여 지원되었습니다.

참고문헌

1. Jung, M. Y. and Park, Y. M., 2002, Vapor-liquid equilibria for the pentafluorethane (HFC-125)+propane (R-290) system, *Journal of Chemical Engineering Data*, Vol. 47, pp. 818-822.
2. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and De Azevedo, E. G., 1986, *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, p. 15.
3. De Santis, R., Groni, F. and Marrelli, L., 1976, Vapor-liquid equilibrium from a hard-sphere equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 15, pp. 183-189.
4. Morrison, G. and McLinden, M. O., 1986, *Application of a Hard Sphere Equation of State to Refrigerants and Refrigerant Mixtures*, NBS Technical Note 1226.
5. Sandler, I. S., 2001, *Chemical & Engineering Thermodynamics*, 3rd ed., John Wiley & Sons Inc., pp. 413-415.
6. Hubber, M., Gallagher, J., McLinden, M. O. and Morrison, G., 1996, *NIST Thermodynamic Properties of Refrigerants and Refrigerant Mixtures Database (REFPROP)*, Ver. 5.0, National Institute of Standards and Technology, Boulder, CO.
7. Smith, J. M. and Van Ness, H. C., 1987, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 4th ed., McGraw-Hill, N.Y., pp. 304-316.