

낮은 오일 농도에서 CO₂-PEC9 혼합물의 밀도와 점성예측

윤 린[†]
한밭대학교 기계공학과

Prediction of Density and Viscosity for CO₂-PEC9 Mixture at Low Oil Concentration

Rin Yun[†]

Department of Mechanical Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

(Received July 7, 2008; revision received September 29, 2008)

ABSTRACT: Due to environmental concerns CO₂ has been reintroduced as a potential candidate to replace HFCs in refrigeration systems. Oils are always required in a vapor-compression cycle, and thus it is necessary to precisely estimate the thermodynamic mixture properties of CO₂-lubricant oil. In the present study, the density and the viscosity of the mixture was calculated by the Redlich and Kwong type EoS and the modified Peng and Robinson type viscosity EoS, respectively. The viscosity model was based on the similarity between P-v-T and T-μ-P relationships. The predicted results were compared with the experimental data of Pensado et al. whose test conditions were 100~650 bar of pressure and 303 K~353 K of temperature with the CO₂-POEs mixtures under 92.2 wt.% and 83.3 wt.% of CO₂ concentration. The mean deviations of the mixture density were 7.93% and 8.32% for 92.2 wt.% and 83.3 wt.% of CO₂ concentration, respectively. Concerning the viscosity, the mean deviations were 4% and 10% for 92.2 wt.% and 83.3 wt.% of CO₂ concentration under the Pensado et al.'s test conditions.

Key words: CO₂-oil mixture(이산화탄소-오일 혼합물), Density(밀도), Viscosity(점성계수), EoS(상태방정식)

———— 기 호 설 명 ————	
a, b	: 상태방정식 인수 [-]
b'	: 점성계수 방정식 인수, [Pa · s]
M	: 분자량 [g/mol]
k, l, m	: 상호작용계수
P	: 압력, [kPa]
R	: 기체상수 [kJ/kg · K]
r	: 점성모델의 변수, [Ks]

T	: 온도 [K]
V	: 부피 [m ³]
x	: 몰분율

그리스 문자

α	: 상태방정식 중 환산온도함수 [-]
β	: 식(5)와 식(6)의 실험계수
Ω_v	: collision integral [-]
μ	: 점성 계수 [μPas]
τ	: 상호작용계수 [K, K ⁻¹], 점성모델의 변수
σ	: 강구 반경 [Angstrom]

[†] Corresponding author
Tel.: +82-42-821-1732; fax: +82-42-821-1587
E-mail address: yunrin@hanbat.ac.kr

w : 이십인자 [-]

하첨자

b : 끓는점
 c : 임계값
 i, j : 순수물질의 인덱스
 m : 혼합물의 물성
 r : 환산값

1. 서 론

HCFC 혹은 CFC 계열의 냉매는 냉매로서 열·물리학적 성능은 우수하나 오존층 파괴 및 지구온난화에 미치는 영향이 크기 때문에 1990년도 중반부터 천연냉매인 CO₂에 대한 연구가 전세계적으로 활발히 진행되었다. 이산화탄소 시스템은 기존 냉매 시스템과 비교할 때 외부로의 열배출시 초임계상태의 열전달이 발생하기 때문에 시스템의 전체 효율이 떨어지고 고압 시스템에 맞는 각 요소기기를 개발해야 하는 어려움이 있었으나, 이산화탄소 시스템에 맞는 압축기 및 열교환기를 개발하고 익스팬더와 같은 부가적인 장치를 설치함으로써 효율적인 측면에서는 기존 냉동시스템과 거의 비슷한 기술수준까지 발전하였다. 그러나 아직도 개선해야 할 여지가 많이 남아있고 현재 중요한 문제로서 이산화탄소와 적합한 오일을 개발하고 찾는 것이라고 할 수 있다. 또한 이를 위해 이산화탄소와 오일혼합물의 정확한 열역학적 물성을 알아야 할 것이다. 냉동기용 오일의 종류는 용도와 형식 그리고 사용냉매에 따라 달라지는데 기존 냉매인 염화불화탄소계(CFC)와 염화불화탄화수소계(HCFC)에는 나프텐계와 파라핀계의 오일이 사용되었다. HFC 냉매인 R-134a 등은 PAG와 폴리올에스테르(Polyol Ester; POE) 알킬벤젠 등과 같은 극성 합성유를 사용한다. 현재 이산화탄소 시스템에 사용되는 오일은 poly-alkylene glycol(PAG), polyolester(POE), 그리고 alkylbenzene(AB)등을 들 수 있다.⁽¹⁾

중기압축 시스템에서 오일은 압축기의 윤활을 위해 사용된다. 그러나 압축기의 원활한 작동을 위해 사용된 오일은 시스템 전체를 순환하게 되는데 이는 특히 열교환기의 성능을 저하시키는 문제를 가져온다. 이산화탄소 시스템의 열교환기로

서 널리 적용되는 미세채널을 이용한 다채널 열교환기의 경우 열전달과 압력강하 측면에서 실제 열교환기를 순환하는 오일의 농도가 매우 낮음에도 불구하고 오일의 영향이 기존 열교환기에 비해 상대적으로 커지기 때문에 열교환기의 올바른 설계를 위해서는 이산화탄소와 오일혼합물의 물성을 파악하는 것이 반드시 필요하다.⁽²⁾

Pensado et al.⁽³⁾은 이산화탄소의 질량분을 조건으로 83.8 wt.%와 92.2 wt.%에서 세 가지 종류의 POE 오일을 이용하여 CO₂-POE 혼합물의 밀도와 점성을 진동-와이어 센서를 이용하여 동시에 측정하였다. 압력조건은 10~60 MPa이고 온도 조건은 303.15 K에서 10 K 간격으로 353 K까지 측정하였다. 한편 이들은 혼합물의 밀도와 점성을 예측할 수 있는 실험상관식을 실험결과를 바탕으로 제시하였다. Yokozeki⁽⁴⁾는 이산화탄소와 오일 사이의 용해도를 실험을 통해 측정하고, Redlich-Kwong(RK) 형태의 3차 EoS(equation of state)를 이용하여 계산하였다. 실험에 사용된 오일은 PAG와 POE이고 각 오일의 대표적인 임계온도와 임계압력 그리고 상호작용계수(binary interaction parameter)등을 사용하여 계산을 수행하였다. 실험과 예측결과는 비교적 잘 일치하는 결과를 나타냈다. 국내 연구로는 박 등⁽⁵⁾이 유동중인 CO₂와 오일 혼합물의 비중과 농도를 측정하고 이를 예측하는 실험상관식을 개발하였다. 그들의 실험상관식은 혼합물의 농도, 비중, 그리고 온도에 관한 함수로서 주어진다.

본 연구의 목적은 CO₂-오일 혼합물의 열역학적 물성을 상태방정식을 이용하여 예측하는 데 있다. 대표적인 열역학적 물성으로는 밀도, 점성, 열전도계수, 열용량 등이 있는데 특히 이들 물성은 열교환기 내 혼합물의 열전달계수와 압력강하를 예측하는데 반드시 필요한 값들이다. 본 연구에서는 우선 밀도와 점성의 예측을 상태방정식을 이용하여 계산하였다.

2. CO₂-PEC9 혼합물의 밀도와 점성예측

EoS(equation of state)를 이용한 이산화탄소-오일 혼합물의 열역학적 물성을 예측하기 위해서는 이산화탄소와 오일 각각의 정확한 열역학적 물성과 이들 사이의 상호작용계수가 필요하다. Table 1은 본 연구에서 사용한 CO₂와 POE 오일

중 대표적인 PEC9의 분자량과 임계온도, 임계압력, 이심계수 그리고 정상끓는점을 나타낸다.⁽⁶⁾

2.1 CO₂-PEC9 혼합물의 밀도 예측모델

이산화탄소와 오일 혼합물의 밀도는 Yokozeki⁽⁴⁾가 제시한 CO₂-오일 혼합물의 용해도 모델의 일부를 이용하여 계산하였다. 즉, 식(1)에서 체적 V를 계산하면 된다. 식(1)에서 a(T)와 b는 각각 식(2)와 식(3)으로 주어진다. 식(2)에서 a_i와 a_i, 식(3)의 b_i와 b_j는 순물질에서의 값으로 식(4)를 통해 계산한다. 식(4)에서의 변수 α는 식(5)와 식(6)에 나타낸 바와 같이 온도만의 함수로서 일반적으로 혼합물의 종류에 따라 실험적으로 결정하게 된다. 식(2)의 f_{ij}와 k_{ij}는 식(7)를 이용하여 계산하며 각각은 Table 2에 나타낸 CO₂와 대표 POE오일 사이의 상호작용계수를 이용하여 계산한다.⁽⁴⁾

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \tag{1}$$

$$a = \sum_{i,j=1}^N \sqrt{a_i a_j} f_{ij}(T) (1 - k_{ij}) x_i x_j \tag{2}$$

$$b = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (b_i + b_j) (1 - k_{ij}) (1 - m_{ij}) x_i x_j \tag{3}$$

$$a_i = 0.427480 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \alpha_i(T), \quad b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \tag{4}$$

$$\alpha(T) = \sum_{k=0}^3 \beta_k (1/T_r - T_r)^k, \quad T_r \equiv T/T_c \leq 1 \tag{5}$$

$$\alpha(T) = \beta_0 + \beta_1 [\exp 2(1 - T_r) - 1], \quad T_r \geq 1 \tag{6}$$

$$k_{ij} = \frac{l_{ij} f_j(x_i + x_j)}{l_{ix} + l_{jx}}, \quad f_{ij}(T) = \tau_{0ij} + \tau_{1ij}/T + \tau_{2ij}T \tag{7}$$

Table 1 Physical properties of CO₂ and oil

Fluids	M(g/mol)	T _b (K)	T _c (K)	P _c (MPa)	ω
CO ₂	44.01	-	304.13	7.377	0.23
PEC9	697.05	537.97	597.05	0.620	2.07

Table 2 Binary interaction parameters between CO₂ and POE oil

CO ₂ /oil	l ₁₂	l ₂₁	m ₁₂	τ ₀₁₂	τ ₁₁₂ (K)	τ ₂₁₂ (K ⁻¹)
CO ₂ /POE	0.065	0.0017	0	1	2.553	0

2.2 CO₂-PEC9 혼합물의 점성 예측모델

점성(viscosity)이란 전단력에 의한 유체 내 속도의 기울기와 단위면적당 전단력의 비로 나타내지는 값이고 단위는 N·s/m²이다. 점성을 이론적으로 예측하는 방법으로는 식(8)의 Chapman-Enskog 이론에 바탕을 둔 방법과 점성을 대응상태(corresponding states), 즉 Pr, T_r, v_c등으로 결정하는 방법이 있다.

$$\mu = \frac{26.69(MT)^{1/2}}{\sigma^2 \Omega_v} \tag{8}$$

그러나 아직까지 위 두 방법을 바탕으로 개발된 다양한 모델들은 액상과 기상이 동시에 존재하는 2상상태의 점성을 예측하기에는 무리가 있다. 따라서 본 연구에서는 P-v-T와 T-μ-P 사이에 유사관계가 성립함을 이용하여 T-μ-P 방정식의 해를 구하는 방법을 이용하였는데 이는 액상(liquid)과 기상(vapor)에 모두에 적용가능하다. 실제 원유정제 산업에서는 다양한 탄화수소 혼합물의 점성을 예측하는 것은 중요하고 이를 위해 다양한 T-μ-P 방정식이 이용되고 있는데 이 중 본 CO₂-오일 혼합물의 점성특성을 가장 잘 반영하는 모델을 선정하였다.⁽⁷⁻¹⁰⁾ 식(9)는 본 모델에서 이용한 혼합물의 T-μ-P 방정식을 나타낸다.⁽⁷⁾ 아래첨자 m은 혼합물을 나타내고 b'_m을 제외한 혼합물의 인수는 식(10)과 식(11)에 나타낸 바와 같이 각 순물질의 몰분율의 비율에 따라 계산한다. 식(11)의 r_c는 임계점성(μ_c)의 향으로 표시되며 τ는 환산압력과 환산온도의 함수다. 식(12)에 나타낸 b'은 식(10)과 같이 환산압력과 환산온도의 함수인 φ를 통해 계산하고 상호작용계수 k_{ij}는 식(7)의 정의를 이용하였다.

$$T = \frac{r_m P}{\mu_m - b'_m} - \frac{a_m}{\mu_m(\mu_m + b_m) + b_m(\mu_m - b_m)} \tag{9}$$

$$a_m = \sum_i x_i a_i, \quad b_m = \sum_i x_i b_i, \quad b' = b\phi(T_r, P_r) \tag{10}$$

$$r = r_c \tau(T_r, P_r), \quad r_m = \sum_i x_i r_i \tag{11}$$

$$b'_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{b'_i b'_j} (1 - k_{ij}) \tag{12}$$

3. 결과 및 고찰

3.1 CO₂-PEC9 혼합물의 밀도 예측결과

Fig. 1은 식(1)을 통해 계산한 온도와 압력변화에 따른 CO₂와 POE 오일 혼합물의 밀도변화를 나타낸다. Fig. 1에 나타낸 실험결과는 Pensado 등⁽³⁾의 결과를 나타냈다. 혼합물의 밀도는 압력의 증가에 따라 증가했으며 온도의 증가에 따라서는 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 초임계상태에 위치한 이산화탄소의 온도와 압력의 변화경향과 일치한다. 또한 혼합물의 밀도는 압력의 증가에 따라 온도의 영향이 점점 작아짐을 볼 수 있다. 실험값과 예측값의 절대편차를 실험값을 기준으로 백분율화한 절대평균편차는 7.93%의 값을 나타냈다. 한편, CO₂의 질량분율이 83.3%인 CO₂-PEC9 혼합물의 경우에는 8.32%의 절대평균편차를 나타냈다. Fig. 2는 이산화탄소의 질량분율 차이에 따른 혼합물의 밀도의 변화를 나타낸다. 이산화탄소의 질량분율은 각각 83.8 wt.%와 92.2 wt.%이다. 실험결과를 살펴볼 때 313.15 K 기준으로 83.8 wt.%의 CO₂-오일 혼합물의 밀도가 92.2 wt.%의 CO₂-오일 혼합물의 밀도에 비해서 평균 1.9% 정도 큰 값을 나타냈고, 이론적인 예측결과에서는 약 1.7% 정도 큰 값을 나타냈다. Fig. 2에서 나타냈듯이 오일의 질량분율이 혼합물의 밀도에 미치는 영향은 압력이 증가함에 따라 감소함을 실험결과와 이론적 예측 모두에서 관찰 할 수 있다.

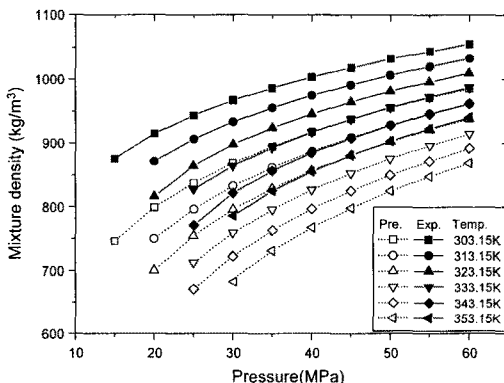


Fig. 1 The mixture density of CO₂(92.2 wt.%) + PEC9 with temperature and pressure variation.

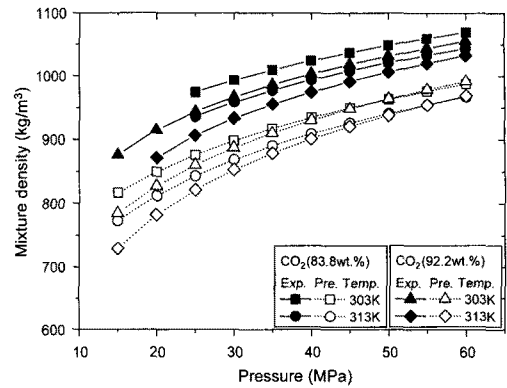


Fig. 2 Comparison of mixture densities between CO₂ of 92.2 wt.% and CO₂ of 83.8 wt.%.

3.2 CO₂-PEC9 혼합물의 점성 예측결과

Fig. 3은 92.2 wt.%의 CO₂와 PEC9 혼합물의 동점성계수를 식(7)을 통해 계산한 값과 Pensado 등⁽³⁾의 실험결과와의 비교를 나타낸다. 압력의 증가에 따라 그리고 온도의 감소에 따라 동점성계수는 실험결과와 예측결과 모두 증가하는 경향을 나타낸다. 온도가 점성에 미치는 영향은 기상과 액상에 따라 달라지는데 액상의 점성은 온도의 증가에 따라 감소하고 기상의 점성은 증가한다. 그러나 높은 환산압력에서는 기상의 특성은 액상의 그것에 접근하는데, 본 혼합물의 상태는 액상에 가까운 초임계상태이고 온도가 점성에 미치는 영향은 액상의 그것과 동일한 경향을 나타낸다. 한편 매우 높은 환산온도에서는 온도의 증가에 따라 기상의 점성이 증가하는 영역도 존재한다.⁽¹¹⁾ 점성의 경우 분자들 사이의 인력과 척력에 비례하는 특성을 보이는데 두 힘은 결국 압력의 향으로 나타나게 되고 압력에 따라 점성은 증가하게 된다. 실험값과 예측 값을 비교해 볼 때 실험값을 기준으로 절대평균편차는 대략 4%를 나타냈고 압력의 증가에 따라 오차가 줄어들고 있음을 볼 수 있다. Fig. 4는 83.8 wt.%의 CO₂와 PEC9 혼합물의 점성을 나타낸다. 압력과 온도의 영향은 Fig. 3과 동일한 경향을 나타내나, 실험값과 예측값의 절대평균편차는 10%로서 식(7)의 예측 능력이 크게 떨어지고 있음을 볼 수 있다. 그러나 실제 이산화탄소 냉동시스템의 경우 압축기 이후에 설치된 오일분리기를 거쳐 오일의 순환농도가 5 wt.%보다 작음을 고려할 때 본 모델은 적용가능하다.

한편 본 시험온도범위에서는 313 K과 323 K에서 가장 좋은 예측능력을 나타내고 있다. Fig. 5는

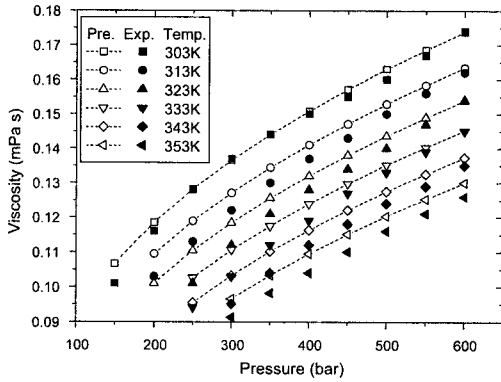


Fig. 3 The mixture viscosity of CO₂(92.2 wt.%) + PEC9 with pressure variation.

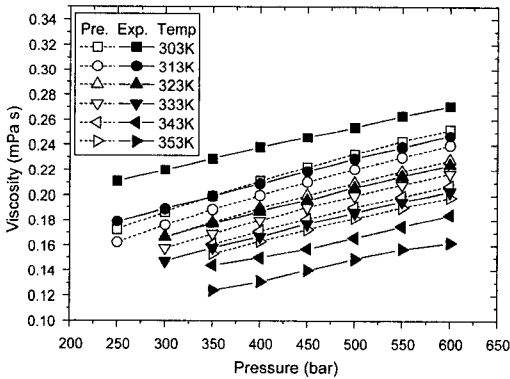


Fig. 4 The mixture viscosity of CO₂(83.8 wt.%) + PEC9 with pressure variation.

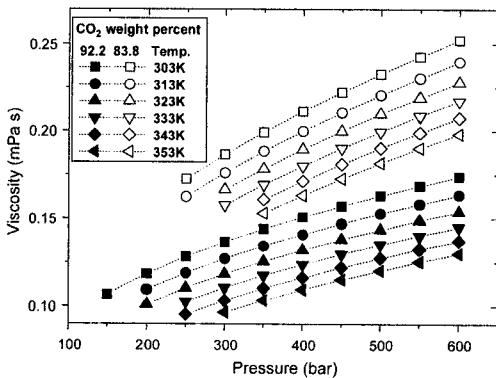


Fig. 5 Comparison of mixture viscosity between CO₂(92.2 wt.%) and CO₂(83.8 wt.%) mixture.

92.2 wt.%의 CO₂-PEC9 혼합물과 83.8 wt.%의 CO₂-PEC9 혼합물의 점성의 예측값들 사이의 비교를 나타낸다. 실험결과를 살펴볼 때 PEC9의 농도가 7.8 wt.%에서 16.2 wt.%로 증가함에 따라 본 실험 조건에서 전체 실험결과를 고려할 때 평균 34.7%의 점성의 증가를 나타냈고, 예측 결과의 경우에는 평균 33.7%의 증가를 나타내고 있어, 예측모델이 PEC9의 농도증가에 따른 점성의 변화를 비교적 정확하게 예측하고 있음을 볼 수 있다.

4. 결론

이산화탄소와 오일(PEC9) 혼합물의 밀도와 동점성계수를 상태방정식과 T- μ -P 방정식을 이용하여 이론적으로 계산하고 이를 Pensado 등⁽⁴⁾이 제시한 실험결과와 비교하였다. 특히, CO₂-오일의 전달물성은 현재 각 성분의 질량분율에 따른 가중평균으로 계산하고 있는데 본 모델을 적용하여 이를 계산해 본 결과 점성의 경우 실험값과 비교하여 실험조건에 따라 5배~10배 정도 크게 예측하는 결과를 얻었다. 따라서 본 모델은 실제 응용에서 CO₂-오일 혼합물의 정확한 전달물성을 제공할 것으로 판단한다. 본 논문의 결론을 요약하면 다음과 같다.

(1) CO₂-oil 혼합물의 밀도는 압력의 증가에 따라 온도의 영향이 점점 작아지고 실험값을 기준으로 실험값과 이론적 예측값의 차이는 CO₂의 질량분율이 92.2 wt.%, 83.3 wt.%인 조건에서 각각 7.93%, 8.32%의 절대오차를 나타냈다. 한편 오일(PEC9)의 질량분율이 혼합물의 밀도에 미치는 영향은 압력이 증가함에 따라 감소하였다.

(2) T- μ -P 방정식의 해를 통해 계산된 CO₂-oil 혼합물의 예측점성은 CO₂의 농도가 92.2 wt.%인 경우 실험결과 기준으로 4%의 절대오차를 나타냈고 CO₂의 농도가 83.8 wt.%인 경우에는 10%의 절대오차를 나타냈다.

후 기

본 논문의 계산을 수행하는데 도움을 준 Dr. Yokozeki에게 감사드립니다.

참고문헌

1. Kang, B. H., 2008, Characteristics of the

- CO₂-oil mixture, *Journal of KSME*, Vol. 48, No. 1, pp. 53-58.
2. Yun. R., Hwang, Y. and Rademacher, R., 2007, Convective gas cooling heat transfer and pressure drop characteristics of super-critical CO₂/oil mixture in a minichannel tube, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 50, pp. 4796-4804.
 3. Pensado, A. S., Pádua, A. A. H., Comuñas, J. and Fernández, M. J. P., 2008, Viscosity and density measurements for carbon dioxide + pentaerythritol ester lubricant mixtures at low lubricant concentration, *J. of Supercritical Fluids*, Vol. 44, pp. 172-185.
 4. Yokozeki, A., 2007, Solubility correlation and phase behaviors of carbon dioxide and lubricant oil mixtures, *Applied energy*, Vol. 84, pp. 159-175.
 5. Park, K. S., Kang, B. H., Park, K. K. and Kim, S., 2007, Correlations of oil concentration prediction during in-line flow of CO₂/Oil mixtures, *Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering*, Vol. 19, No. 10, pp. 718-725.
 6. Teodorescu, M., Lugo, L. and Fernández, 2003, Modeling of Gas Solubility Data for HFCs-Lubricant Oil Binary Systems by Means of the SRK Equation of state, *International Journal of Thermophysics*, Vol. 24, No. 4, pp. 1043-1060.
 7. Guo, X.-Q., Sun, C.-Y., Rong, S.-X., Chen, G.-J. and Guo, T.-M., 2001, Equation of state analog correlations for the viscosity and thermal conductivity of hydrocarbons and reservoir fluids, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 30, pp. 15-27.
 8. Guo, X.-Q., Wang, L.-S., Rong, S.-X. and Guo, T.-M., 1997, Viscosity model based on equations of state for hydrocarbon liquids and gases, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 139, pp. 405-421.
 9. Fan, T.-B. and Wang, L.-S., 2006, A viscosity model based on Peng-Robinson equation of state for light hydrocarbon liquids and gases, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 247, pp. 59-69.
 10. Al-Syabi, Z., Danesh, A., Tohidi, B., Todd, A. C. and Tehrani, D. H., 2001, A residual viscosity correlation for predicting the viscosity of petroleum reservoir fluids over wide ranges of pressure and temperature, *Chemical Engineering Science*, Vol. 56, pp. 6997-7007.
 11. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E., 1988, *The properties of gases and liquids*, Mcgraw-hill, pp. 388-473.