

김 만 회 경북대학교 기계공학부 교수

| e-mail : manhoe.kim@knu.ac.kr

이 글에서는 Low GWP 냉매의 열물성과 냉매-오일의 상용성, 화학적 안정성 및 재질 적합성에 대해 소개하고자 한다.

### Low GWP 냉매와 열물성

현대는 생활수준의 향상과 기술의 고도화로 냉동 공조기기의 사용이 지속적으로 증가하고 있으며 이에 따른 에너지 및 환경 문제가 중요한 이슈로 부각되고 있다. 현재 가정 및 산업용 냉동공조기기의 냉매로 널리 사용되고 있는 HFC 계열 냉매는 오존층파괴지수(ODP: Ozone Depletion Potential)는 영이나 지구온난화지수(GWP: Global Warming Potential)가 상대적으로 높다. 따라서 선진국을 중심으로 HFC 계 냉매에 대한 사용 규제가 진행되고 있어서 GWP가 낮은 low GWP 냉매의 개발과 응용기술에 대한 연구 개발이 활발히 진행되고 있다. 그러나 냉동공조 시스템이 환경에 미치는 영향은 냉매의 누설로 인한 직접적인 문제와 시스템을 운전하는 데 필요한 전력을 생산할 때 발생하는 환경 영향 등도 동시에 고려해야 한다. 이를 나타내는 지표가 총등가 온난화지수(TEWI: Total Equivalent Warming Potential) 또는 생애주기 기후성능(LCCP: Life Cycle Climate Performance)이다. 냉매의 직접적인 영향과 간접영향에 대한 예는 아래와 같으며 냉동공조 응용분야에 따른 냉매의 총등가 온난화지수를 표 1에 나타내었다.

#### ◆ 직접영향

- 제조단계: 냉매 제조/운송, 냉매 봉입 시 누설
- 사용단계: 일반누설, 부품결함, 서비스 시

- 폐기단계: 냉매 미회수 시

#### ◆ 간접영향

- 냉동공조기 운전 에너지
- 냉매, 부품 및 시스템 제조공정에서의 에너지
- 시스템 운반 설치 시

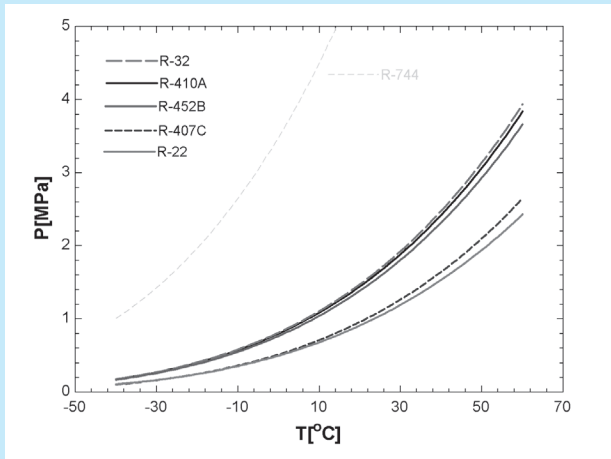
HCFC와 HFC의 대체냉매로 개발되고 있는 대부분의 low-GWP 냉매는 HFO(Hydrofluoroolefins) 계열인 R-1234yf, R-1234ze(E), R-1233zd(E), R-1336mzz 등과 HFC 계열 냉매(R-32, R-125)와의 혼합물이 주로 검토되고 있다. 현재 가정용 공조기의 R-410A 대체냉매로는 R-32와 R-452B(R-32/125/1234yf: 67/7/26 wt%)가 많이 연구되고 있으며, 차량냉동기에 사용되고 있는 R-404A의 대체냉매로는 R-452A(R-32/125/1234yf: 11/59/30 wt%), R-455A(R-744/32/1234yf: 3/21.5/75.5 wt%), R-448A(R-32/125/134a/1234yf/1234ze: 26/26/21/20/7 wt%) 등이 개발되고 있다(그림 1 참조).

표 1 TEWI의 직간접 영향

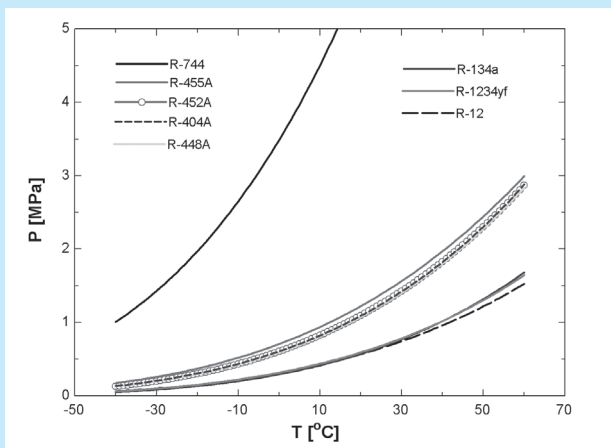
	직접영향 [%]	간접영향 [%]
밀폐형 냉공조시스템	4	96
자동차 에어컨	70	30
상업용 제품	56	44

표 2 R-123 대체냉매의 특성

Refrigerant	R-123	R-1233zd(E)	R-1234yf	R-1234ze(E)
Flammability	Non(1)	Non(1)	Slight(2L)	Slight(2L)
Toxicity	Higher(B)	Lower(A)	Lower(A)	Lower(A)
Molar mass (g/mol)	153	130	114	114
Capacity Change	1	35% gain	5% Drop	25% Drop
GWP	76	1	4	6
ODP	0.012	0	0	0
Atmospheric Life	475 days	26 days	14 days	14 days
Vapor Pressure	Low	Low	Medium	Medium



(a) R-410A 대체냉매



(b) R-404A 대체냉매

그림 1 대체냉매의 증기압곡선

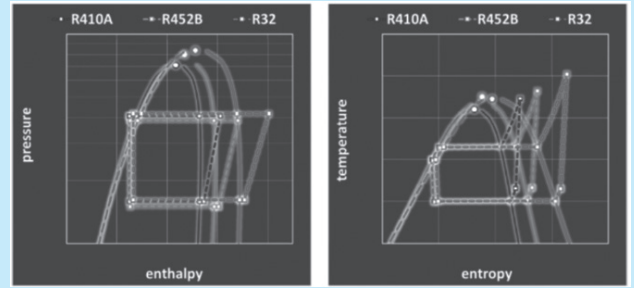


그림 2 R-410A 대체냉매에 대한 압력-엔탈피, 온도-엔트로피 선도

상업용 칠리에 사용되고 있는 R-123의 대체냉매로는 R-1234ze(E), R-1233zd(E)와 R-1336mzz 등이 검토되고 있으며(표 2 참조), 차량용 에어컨의 냉매로 사용되고 있는 R-134a의 대체냉매로는 이미 R-1234yf와 R-744가 적용된 시제품이 개발되고 있다.

그림 2에는 가정용 에어컨의 대체냉매에 대한 압력-엔탈피 선도와 온도-엔트로피 선도를 나타내었는데, 그림에서 볼 수 있듯이 R-32와 R-452B의 비엔탈피가 R-410A보다 상대적으로 커서 동일한 냉동능력을 내는데 필요한 냉매질량유량은 낮게 되며 이에 따른 냉매 봉입량도 적을 것으로 예측된다. 실제로 표 3에 R-410A 대체냉매를 포함한 low-GWP 냉매들의 특성과 열역학적 이론 성능을 요약하여 나타내었다.

### 냉매-오일의 상용성

새로운 low-GWP 냉매가 개발되면 냉매에 적합한 압축기의 윤활유를 개발 또는 선정하는 일은 압축기를 포함한 시스템의 성능과 신뢰성에 있어서 매우 중요한 일이다. 냉동기 오일의 기본적인 역할은 압축기 구성 부품의 마모를 감소시키는 윤활작용, 압축과정에서 발생하는 열 제거, 여러 비접촉 부품 간(피스톤 벽과 실린더 등)의 밀봉 작용 등이 있으며 이를 통하여 압축기의 성능 향상과 신뢰성을 확보하는 것이다. 냉동 시스템에서 압축기 오일은 냉매와 함께 냉동 사이클을 순환하며 열교환기에서의 열전달 성능에 영향

을 미치고 사이클 구성 부품과의 재질적합성 측면에서도 중요한 역할을 한다. 따라서 대체냉매 시스템의

개발에 있어서 냉매와 적합한 오일을 선정하고, 냉매-오일 혼합물의 용해도 및 상용성에 대한 자료를 확보하는 것은 시스템의 설계 및 신뢰성 확보 차원에서 매우 중요한 일이다.

표 3 대체냉매의 특성과 성능

냉매	R-22	R-407C	R-410A	R-32	R-452B	R-1234yf	R-1234ze	R-744
화학 성분	CHClF <sub>2</sub>	HFCs	HFCs	CF <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	HFO/HFC	CF <sub>3</sub> CF=CH <sub>2</sub>	CHF=CHCF <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
ODP/GWP (IPCC4)	0.05/1810	0/1770	0/2090	0/650	0/676	0/4	0/6	0/1
독성	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1
가연성	A1	A1	A1	A2L	A2L	A2L	A2L	A1
분자량 [kg/kmol]	86.5	86.2	72.6	52.0	63.5	114.0	114.0	44.0
비등점 [°C]	-40.8	-43.8	-52.7	-51.6	-51.0	-29.5	-19.3	-78.5
임계온도 [°C]	96.2	87	72.1	78.1	79.7	94.7	109.4	31.1
임계압력 [MPa]	4.99	4.60	4.95	5.78	5.50	3.32	3.63	7.38
체적냉동능력* [kJ/m <sup>3</sup> ]	4982	4771	7713	7956	7170	3319	2519	24642
냉매질량유량* [kg/h]	179	176	167	117	144	255	199	167
윤활유	광유	POE	POE	POE	POE	POE	POE	광유
상용화/규제시점	1936/2029	1998/ -	1998 / -	1990/-	2015/-	2011/-	2011/-	1869/ -

\* 증발온도 5°C와 냉동능력 10kW에서의 질량유량을 나타냄.

표 4 R-1234ze(E) POE68 오일과의 상용성 결과

wt% POE/Temp (°C)	-35	-30	-20	-10	0	10	20	30	40	50	60	70	80
5	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
10	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
20	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
30	M	M	M	M	M	M	M	N	N	N	N	N	M
50	M	M	M	N*	N*	N*	N*	N*	N*	N*	N*	N*	N*
70	N*	N*	N*	N*	N*	N*	N*	N*	N*	N*	N*	N	N

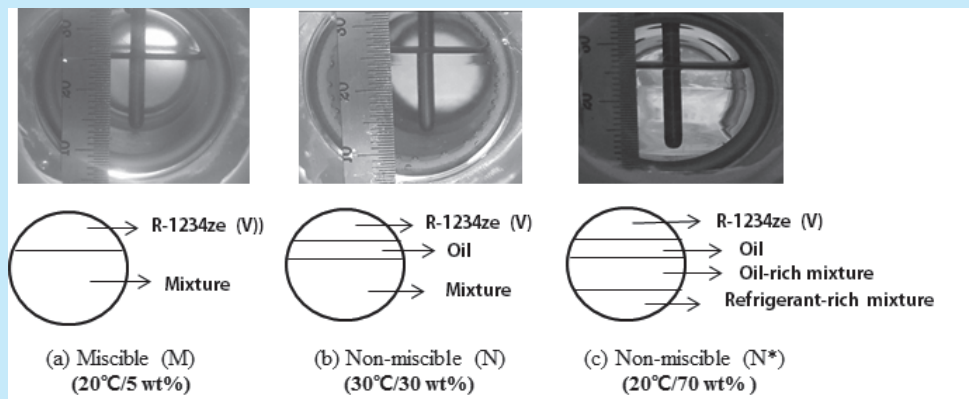
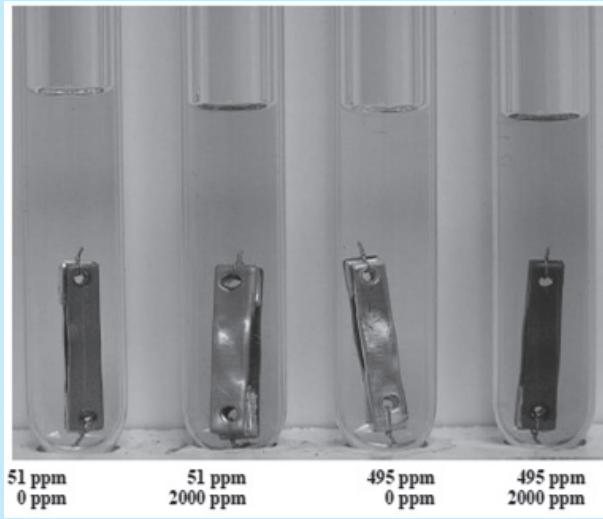
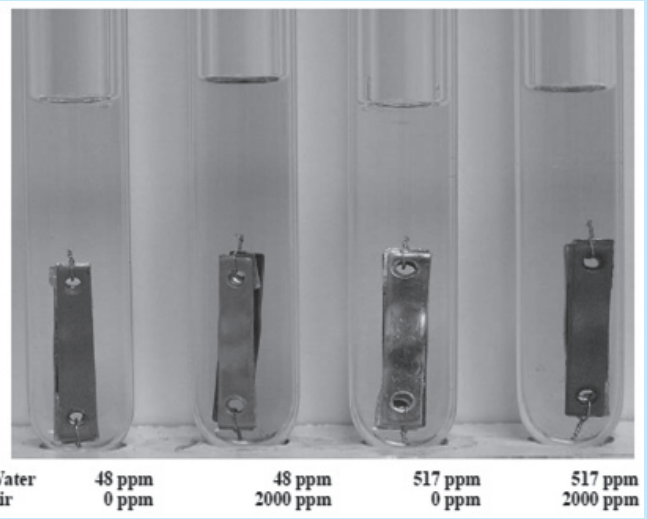


그림 3 대체냉매 R-1234ze(E)와 POE68 오일과의 상용성

냉매와 오일은 화학적 성질, 혼합비율, 온도 등에 따라 용해도 및 상용성이 다르게 나타난다(그림 3과 표 4 참조). 냉매의 물성도 오일의 혼합비에 따라 변화하게 되며 오일의 혼합률이 비교적 작을 경우에는 오일의 영향이 미미하나 30% 이상이 되면 오일의 영향이 매우 크다. 그림 3과 표 4에는 low-GWP 대체냉매인 R-1234ze(E)와 POE68 오일과의 상용성 실험결과를 냉매와 오일의 혼합비와 온도에 따라 나타내었다. 그림과 표에서 M는 상용성 우수, N과 N\*는 상용성이 나쁨을 나타낸다. 그림 3(a)의 경우는 상부에 냉매 증기가 하부에는 냉매와 오일의 혼합물이 위치하



(a) R-1234yf/ISO 32 oil



(b) R-1234ze/ISO 32 oil

그림 4 low-GWP 냉매의 유리 밀봉관 시험결과

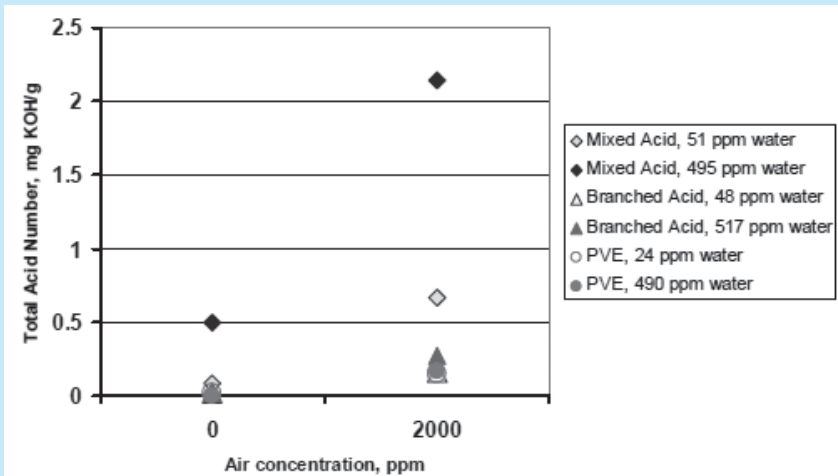


그림 5 R-1234ze 냉매-오일과의 TAN

고 있으며 상용성이 우수한 것을 나타낸다. 그러나 (b)의 경우는 상부에 냉매증기, 중간층에 오일, 그리고 하부에는 냉매와 오일의 혼합물이 존재하는 오일과 냉매가 상분리가 일어나고 있음을 알 수 있으며 상용성이 좋지 않다. 또한 (c)의 경우도 3층의 상분리가 일어나는 경우로 상부에 냉매 증기, 중간층 상하부에는 오일과 오일이 많은 혼합물, 그리고 하부에는 냉매

가 많은 혼합물이 존재하는 경우를 나타낸다.

### 냉매/오일의 안정성 및 재질 적합성

냉동 공조시스템의 장기 신뢰성은 냉매/오일 혼합물의 열적 안정성과 압축기 구성 부품과의 재질적합성에 크게 영향을 받게 되므로, 냉매/오일의 안정성과 재질적합성은 매우 중요한 연구 분야이다. 냉매-오일의 안정성과 재질적합성 관련 시험 규격은 미국

의 냉동공조학회(ASHRAE: American Society of Heating, Refrigerating and Air-conditioning Engineers) 표준 ANSI/ASHRAE STANDARD 97-2007)에 잘 기술되어 있는데, 밀봉유리관 시험으로 시험관 제작과 냉매, 오일, 시험재료(냉동기 구성 부품 재료) 등의 밀봉 및 시험방법 등이다. 유리 밀봉관에 시험자재를 냉매-오일과 함께 봉입한 후 온도

175℃에서 14일간 Aging 후 냉매의 성분 분석, 오일의 TAN(Total Acid Number), 시험자재의 변화량 등을 측정한다.

최근에 미국의 AHRTI(Air-conditioning, Heating and Refrigeration Institute)에서는 low-GWP 냉매인 R-1234yf, R-1234ze 및 R-1234yf/R-32 혼합냉매(50/50 wt%)와 POE/PVE 오일의 안정성과 재질적합성에 대한 최종 보고서(Phase I & II)를 출판하였다. Phase I에는 냉매-오일의 열적 화학적 안정성을 Phase II에는 냉매/오일과 냉동기 구성부품과의 화학적/재질 적합성 평가가 기술되어 있다. 그림 4에 low-GWP 냉매(R-1234yf, R-1234ze)

와 ISO 32 오일과 압축기 부자재와의 유리 밀봉관 시험결과(175℃에서 14일간 Aging 후)를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 공기의 유무에 따라 시험결과가 다르게 나타나는 것을 관측할 수 있다. 즉 공기가 존재는 수분의 존재 여부와 관계없이 냉매와 오일의 분해에 크게 영향을 미치며, 공기가 없을 경우는 냉매와 오일의 분해가 비교적 작다. 그림 5에는 R-1234ze의 오일의 종류와 혼합비에 따른 TAN 값을 나타내었는데, PVE 오일을 사용하는 경우는 수분과 공기의 존재 여부와 관계없이 오일의 분해가 매우 작게 나타나고 있음을 알 수 있다.(TAN < 0.5)