dimethyl ether를 포함한 대체혼합냉매의 냉동공정모사

이강원, 임지훈, 차두환[1], 김화용*
서울대학교 화학생물공학부
[1]삼성엔지니어링
(hwayongk@snu.ac.kr*)

Refrigerator process simulation of an alternative mixed refrigerants included dimethyl ether

Gangwon Lee, Jihoon Im, Doohwan Cha[1], Hwayong Kim*
School of Chemical Engineering , Seoul National University
[1]Samsung Engineering
(hwayongk@snu.ac.kr*)

서론

1987년 국제협약인 Montreal Protocol에 의해 오존층 파괴의 주요인으로 밝혀진 CFC 화합물의 생산 및 사용이 규제되기에 이르렀다. 이에 따라 오존층 파괴지수가 높은 CFC 계열 대신 Cl이 없는 HFC 계열의 대체냉매가 개발 및 사용되기 시작하였다. 한편 오존층 파괴뿐만 아니라 지구 온난화에 기여하는 물질에 대한 경각심도 높아지면서 보다 환경친화적인 대체냉매 물질을 찾자는 일환으로 혼합냉매에 관심을 가지게 되어 본 연구실에서는 HFC와 냉매로서 가져야 할 우수한 물성 및 청정연료로도 각광을 받고 있는 dimethyl ether(DME)의 총 4개 시스템의 이성분 상평형을 측정해왔다. 본 연구에서는 기액 상평형 데이타를 가지고 실제 냉동공정을 모사해봄으로써 이들을 순수물질 및 혼합물로 사용할 경우 각각의 냉동성능을 비교해보고 혼합물의 경우 냉매성능에 따른 에너지 절감 및 환경친화성의 관점에서 혼합냉매의 최적의 몰비율을 고찰해보았다. HFC는 우수한 물성을 지니고 있으며 인화점의 척도인 폭발하한이 비교적 높기 때문에 안전성면에서는 좋은 장점을 지니고 있으나 지구온난화지수가 비교적 높은 물질들이 다소 있기 때문에 환경적인 측면에서는 약간의 단점을 가지고 있다. 또한 비록 폭발하한이 낮아서 안전성 측면에서는 단점이 있지만 오존층 파괴 지수와 지구 온난화 지수가 0인 환경 친화적인 dimethyl ether을 혼합해서 쓸 경우 서로의 장점은 더욱 살리고 단점은 서로 보완될 수 있는 좋은 대체물질로 사용될 수 있을 것이다.

이론

1. 냉동사이클 모델링

본 내용에서는 Aspen Plus를 이용하여 정상상태의 냉동공정을 모사하였다. 열역학 모델식은 Peng-Robinson 상태방정식을 사용하였고 이성분계 혼합물계산을 위해 NRTL을 적용한 Wong-Sandler mixing rule을 사용하였다. 냉매로 선정한 성분들은 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a)(1)+dimethyl ether(2), pentafluoroethane(HFC-125)(1)+dimethyl ether(2), 1,1,1-trifluoroethane(HFC-143a)(1)+dimethyl ether(2), difluoroethane(HFC-32)(1)+dimethyl ether(2)로서 총 4개의 이성분 시스템을 선정하여 기액 상평형 실험을 하였고 본 연구에서는 이 실험 결과들을 통해 얻은 열역학 모델식의 최적화된 이성분 매개변수를 이용하여 냉동공정모사를 수행하였다. 공정모사로부터 구한 4개 시스템의 냉동성능은 현재까지는 여러 용도로 사용되고 있지만 앞으로 사용이 전면 금지될 CFC-12를 모사하여 구한 냉동성능과 비교해보았다.

냉동기는 기본적으로 응축기, 팽창밸브, 증발기, 압축기로 구성하여 증기 압축 사이클로

나타낼 수 있다. 간단하게 개략도를 살펴보면 다음과 같다. 그림1에서 냉각매체를 공기로 사용할 경우 응축기를 나온 냉매는 노점인 포화액체이며 등엔탈피공정인 교축밸브를 거쳐 온도 및 압력이 감소하게 된다. 저온 저압 상태인 냉매는 증발기를 지나면서 등온가열

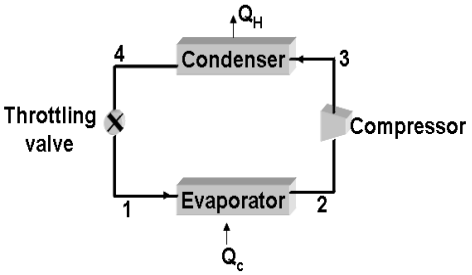

그림1. 증기압축사이클

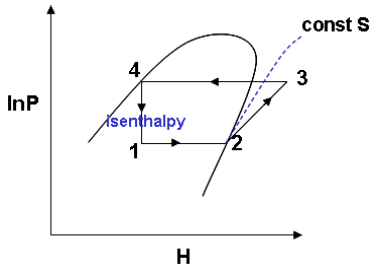

그림2. PH 선도

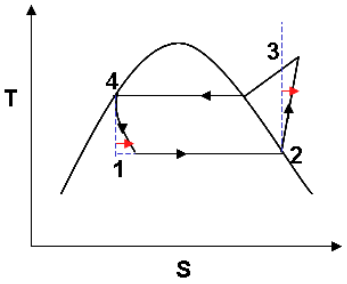

그림3. TS 선도

되어 상변화에 따른 잠열만 빼앗아 이슬점의 포화증기상태에 이르게 된다. 압축기에서는 외부에서 등엔트로피의 효율로 일을 받아 고온 고압의 과열 증기 상태의 냉매가 되면서 위의 사이클을 반복 순환하게 된다. 여기에서 구하는 냉동성능은 압축기에서 행해지는 일로 증발기에서 얼마만큼의 잠열을 빼앗을 수 있는지에 대한 비이므로 냉동 시스템의 성능을 쉽게 나타낼 수 있다. 또한 그림2에서 선4→1은 교축과정으로 등엔탈피공정이 되며 압축기는 실제 압축에서 그림3의 선2→3으로 엔트로피가 증가하므로 이러한 비가역성을 고려해주기 위해 효율을 도입한다. 기존의 CFC-12 대비 대체혼합냉매의 성능 비교를 위해 위의 1단 증기 압축 사이클을 base case로 하여 에너지 효율을 높이기 위한 2단 및 3단의 다단 압축 공정으로 case study를 수행하였다. 그리고 공기 냉각기를 사용하여 얻을 수 있는 온도를 50℃로 하여 사용처의 온도를 -20℃로 설정하고 600kW(170usRT로서 약 1400평정도 냉방할 수 있는 능력)의 열량을 제거할 수 있는 압축기의 소요 동력을 각 단에 대해서 각 4개 시스템과 기준 시스템인 CFC-12에서 공정모사하여 냉동성능을 구해보고 비교하였다.

2. 냉매선정

본 연구에서는 대체냉매 개발의 일환으로 앞서 본 연구실에서 일련으로 수행된 4개 시스템의 상평형실험의 결과로부터 공정모사를 하였다. 4개 시스템을 구성하는 냉매들을 선정한 이유는 다음 표1에서 알기 쉽게 정리하였다.

표1.

Substance	R-number	Chemical formula	ODP[1]	GWP[2] (100yrs)	Safety data		
					LFL[3]	UFL[4]	ASHRAE 34
Dimethyl ether	RE-170	CH_3OCH_3	0	0	3.4	18	-
Difluoromethane	R-32	CH_2F_2	0	650	12.7	33.4	A2
Pentafluoroethane	R-125	CHF_2CF_3	0	2800	None	None	A1
1,1,1,2-Tetrafluoroethane	R-134a	CF_3CH_2F	0	1300	None	None	A1
Trifluoroethane	R-143a	CH_3CF_3	0	3800	9.5	19	A2
Dichlorofluoromethane	R-12	CF_2Cl_2	1	7300	None	None	-

냉매를 선정하는 데 있어서 고려해야 할 특성은 독성, 가연성, 부식성, 비용, 증기압 등이 있다. CFC는 이 모든 특성을 훌륭하게 만족을 시키는 열역학적 물성과 경제성을 가지고 있지만 결정적으로 오존을 파괴시키는 물질로 밝혀져 이를 대체할 새로운 냉매를 개발하는 과정에서 HFC(Hydrofluorocarbon)라는 신 냉매가 나오게 되었다. 인화점의 척도인 폭발하한이 없거나 비교적 높아 안전성이 있고 오존파괴지수가 0이라는 상당한 장점

을 가지고 있지만 지구온난화 문제를 여전히 안고 있어 HFC도 점차적으로 규제될 물질이다. 여기에 새로운 차세대 냉매로서 각광을 받고 있는 dimethyl ether에 관심을 가지게 되어 순수 물질 뿐만 아니라 HFC와 섞어 혼합냉매를 사용할 경우 비록 폭발하한이 낮은 단점을 가지지만 환경친화적인 최대의 장점을 살려 서로의 단점은 보완하고 장점은 극대화할 수 있을 것 이라는 기대가 있어 이 물질들을 선정하게 되었다.

모사결과 및 토론

1단 공정은 그림4와 같이 가장 기본적인 증기 압축 사이클로서 응축기에서 나오는 흐름 조건이 50℃, 포화액체 상태로서 홀래쉬 드럼을 거쳐 팽창밸브를 지나면서 저온 저압으로 사용처의 설정온도 -20℃가 된다. 증발기에서 목표한 증발잠열 600kW를 주어 초기 냉매 유입 유량이 결정되고 포화액체상태로 압축기로 들어가 필요한 압축일이 계산되고 고온 고압 흐름으로 응축기로 들어가 공기로 냉각되어 한 사이클이 끝나게 된다. 정상상태로서 사이클이 반복 순환하게 된다. 2단 및 3단의 다단 압축 공정은 사용처가 2개 이상일 경우 그 목적에 맞는 설정온도로 분산 압축하여 효율을 높여 에너지를 절감함으로써

냉매응축온도(℃)				50
증발기압력강하(kPa)				7
응축기압력강하(kPa)				35
압축기등엔트로픽효율				0.72
증발열량 (kW)/사용 처온도(℃)	1단	600 / -20		
	2단	300 / 0	300 / -20	
	3단	100 / 0	200 / -10	300 / -20

표2. 공정입력변수

		CFC-12	dimethyl ether	HFC-134a	HFC-125	HFC-143a	HFC-32
구조식		CCl_2F_2	CH_3OCH_3	CH_2FCF_3	CHF_2CF_3	CH_3CF_3	CH_2F_2
분자량(kg/kmol)		120.9	46.1	102.0	120.0	84.0	52.0
임계온도(℃)		112.0	126.9	101.1	66.2	72.9	78.1
임계압력(MPa)		4.136	5.320	4.059	3.629	3.776	5.782
비점(℃)		-29.75	-24.85	-26.07	-48.14	-47.22	-51.65
소요동력(kW)(1단)		338.6	315.5	355.6	591.7	441.5	365.8
압축비(1단)		8.14	9.54	10.16	7.70	7.90	7.31
성능계수	1단	1.77	1.90	1.69	1.01	1.36	1.64
	2단	2.42	2.19	2.01	1.31	1.63	1.88
	3단	2.27	2.40	2.22	1.63	1.89	2.09

표3. 순수성분의 물성 및 성능계수

성능을 개선시킬 수 있다. 표2에 공정변수를 입력변수로 하여 1단 및 다단 공정을 모사하였고 표 3에 순수물질의 경우 성능계수를 나타내보았다. CFC-12와 비교했을때 HFC계열은 성능이 모두 낮았고 DME의 경우 1단과 3단이 보다 높게 나왔다. 다음은 각 단별로 DME을 고정성분으로 한 4개 시스템에서 냉매들의 mol%를 10% 간격으로 증가시켜 성능과 폭발하한을 나타내보았다. 4개 시스템모두 DME을 순수성분으로 사용할 경우 혼합물보다 성능이 더 크게 나왔으며 시스템 중에서는 HFC-134a+DME이 가장 우수한 성능을 나타내었다. 다단으로 갈수록 성능이 증가하기는 하지만 HFC-32+DME는 2단과 3단의

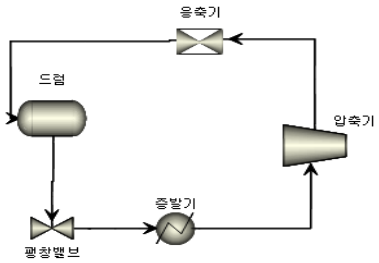

그림4. 1단 공정

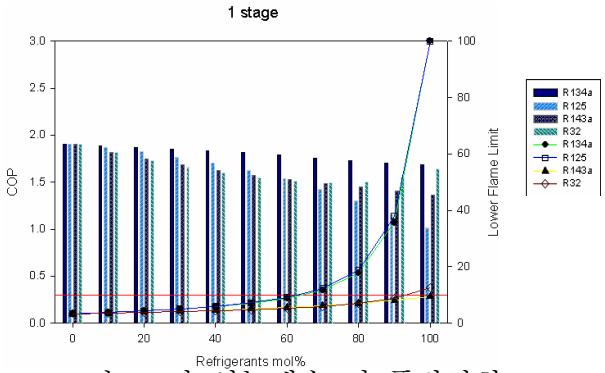

그림5. 1단 성능계수 및 폭발하한

성능 차이가 거의 없었다. 안전성면에서는 주어진 각 성분들의 폭발하한으로부터 혼합비율에 따른 폭발하한을 구하여 비교한 결과 일반적으로 폭발하한이 10%이하일 경우 가연성가스라고 할 수 있으므로 R134a, R125에서는 60mol%이상일 경우 안전성이 있다는 것을 알 수 있었다. 하지만 DME 몰 함량이 많을수록 성능이 높으므로 에너지와 환경 및

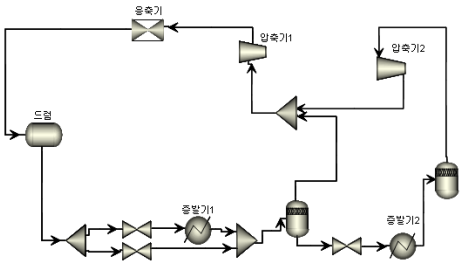

그림6. 2단 공정

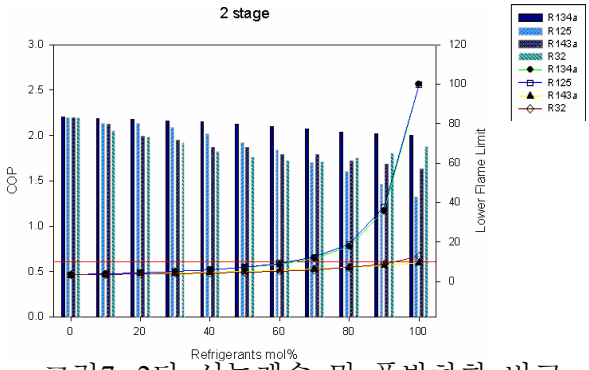

그림7. 2단 성능계수 및 폭발하한 비교

안전성을 적절하게 고려하여 최적비율을 찾는 것이 중요하게 된다. 누설을 확실히 차단할 수 있다면 안전성보다는 에너지 효율과 환경 친화적인 DME의 비율이 크게 하는 것이 낫고 인화위험성이 높은 공장일 경우는 에너지 효율보다는 안전성을 확보하는 것이 적절할 것이다.

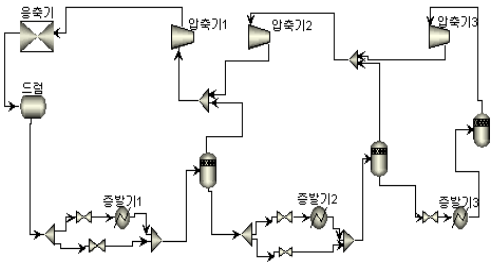

그림8. 3단 공정

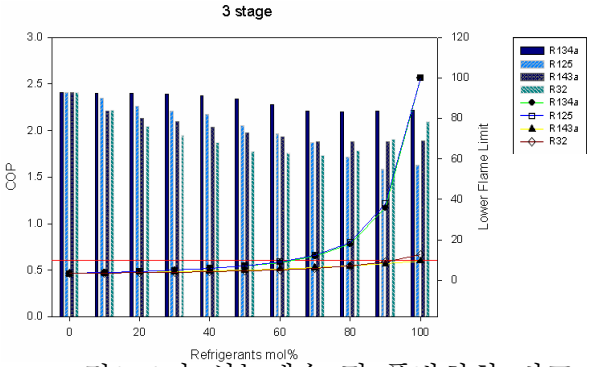

그림9. 3단 성능계수 및 폭발하한 비교

참고문헌

1. Gas Processors Suppliers Association., "Engineering Data Book Volume Ⅰ,Ⅱ" Revised Tenth Edition(1994).
2. Jihoon Im, Gangwon Lee, and Hwayong Kim., "Vapor-Liquid Equilibria of the Difluoromethane + Dimethyl Ether and 1,1,1,2-Tetrafluoroethane + Dimethyl Ether Systems", J. Chem. Eng. Data.,*51,* 1126-1129(2006)
3. Jihoon Im, Gangwon Lee, Jongcheon Lee, Hwayong Kim., "Vapour-liquid equilibria of the pentafluoroethane (HFC-125) + dimethyl ether (DME) system", J. Chem. Thermodynamics, In press(2006).
4. Jihoon Im, Gangwon Lee, Jongcheon Lee, and Hwayong Kim., "Vapor-liquid equilibria of the 1, 1, 1-trifluoroethane (HFC-143a) + dimethyl ether(DME) System", Fluid Phase Equilibria., submitted.
5. http://www.refrigerants.com/msds/
6. Dongsoo Jung, Chong-Bo Kim, Kilhong Song, Byoungjin Park., "Testing propane/isobutane mixture in domestic refrigerators", International Journal of Refrigerants 23, 517-527(2000).