

Alternative Refrigerants

대체 냉매

Definition

Refrigerants that do not destroy the earth's protective ozone layer.

정 의

지구의 오존층을 파괴하지 않는 냉매

Building Use

- highrise office
- lowrise office
- highrise apartment
- lowrise apartment
- retail
- food service
- institutional
- arena

Building Type

- new
- retrofit

Development Status

- new technology

적용건물

- 고층 사무실
- 저층 사무실
- 고층 아파트
- 저층 아파트
- 소규모 상점
- 음식점
- 교육기관
- 경기장

건물종류

- 신축
- 리트로핏

개발단계

- 신기술

Description

Until recently, most refrigeration (air-conditioning) systems used CFCs (typically R11 and R12). In addition, foam insulations were installed with CFCs as the blowing agent. As a result of the Montreal Protocol to protect the earth's ozone layer, the use of CFCs in these two applications has been eliminated. In most cases, the replacements are HCFCs (typically R22 and R123). Although HCFCs have only 1/20th the ozone depleting potential of CFCs, the use of HCFCs does reduce the ozone layer. International agreements put limits on the production of HCFCs and their use will be phased out, beginning in 2004.

There are several classes of refrigerants that have zero ozone-depletion potential. The most common replacement for HCFCs are HFCs (R134a), and many refrigeration systems (such as refrigerators) are available with this new refrigerant. However, R134a is a greenhouse gas and its release contributes to global warming.

개 요

최근까지, 대부분의 냉동(air-conditioning)은 CFCs(typically R11 and R12) 시스템을 사용했다. 게다가, 폼 단열재는 blowing agent처럼 CFCs와 같이 사용하였다. 지구의 오존층을 보호하기 위한 몬트리올 의정서로 인하여, 이러한 두가지 용도로의 CFCs 사용이 제외되었다. 대부분의 경우, HCFCs(typically R22 and R123)로 교체되었다. 비록, HCFCs는 CFCs 보다 오존층 파괴를 1/20 정도로 고갈시킨다 할지라도, HCFCs의 사용은 오존층을 줄이게 된다. 2004년 초부터, 국제적 합의가 HCFCs의 생산을 제한하고, HCFCs의 사용을 단계적으로 제거할 것이다.

오존층 파괴를 하지 않는 냉매에는 몇 가지 종류가 있다. HCFCs의 가장 일반적인 대체 물질은 HFCs(R134a)이고, 많은 냉동 시스템(냉장고와 같은)에서 이 새로운 냉매의 이용이 가능하다. 그러나, R134a는 온실가스이고, 이 냉매의 방출은 온실효과를 유발한다.

There are alternates to R134a. Lithium bromide, a salt solution, is often used in absorption chillers. It is non-toxic, non-flammable and does not contribute to global warming. Ammonia is often used in low-temperature refrigeration applications such as ice-rinks; however, ammonia is very toxic. Research continues into other non-ozone depleting refrigerants. Fluoridocarbons (FICs) are a promising replacement for CFCs and HCFCs, but as yet are not commercially available.

Benefits

- conserves atmospheric ozone
- lowers greenhouse gas emissions

Limitations

- may lower operating efficiency of refrigeration equipment
- may be less stable, more toxic or flammable than conventional refrigerants

Application

Most new commercial building refrigeration systems use HCFCs as the refrigerant, with absorption chillers being the notable exception. Most refrigerators are now HFC based.

Experience

Alternative refrigerants work very well in the HVAC and building industry in both new and retrofit applications. Refrigeration systems that use HFCs as a direct replacement for HCFCs are slightly less energy efficient than those which use CFCs, and thus they require more operating energy. This efficiency shortfall can be met through improved equipment design.

Cost

The conversion from ozone-depleting chemicals to non-ozone depleting chemicals has had little effect on the price of equipment or materials that use them.

R134a를 대체할 수 있는 여러 물질이 있다. Lithium bromide, a salt solution는 흡수식 냉동기에 주로 사용된다. 이러한 물질은 무독성이고, 비가연성이고, 지구 온난화에 영향을 주지 않는다. 암모니아는 아이스링크와 같은 저온 냉동에 주로 사용된다; 그러나 암모니아는 매우 독한 독성을 가지고 있다. 오존층을 줄이지 않는 다른 냉매의 연구가 계속 진행되고 있다. FICs는 CFCs 그리고 HCFCs를 대체할 잠재성 있는 냉매이지만, 아직까지 상업용으로 이용할 수 없다.

장점

- 대기의 오존 보호
- 온실가스 방사 감소

문제점

- 냉동기의 작동 효율을 낮출 수 있다.
- 기존의 냉매들과 비교하여 안정적이지 못하고, 더 유독성이 있으며, 가연성일 수 있다.

적용방안

대부분의 새로운 상업건물의 냉동시스템으로 HCFCs가 냉매로 사용된다. 대부분의 냉장고들은 현재 HFC를 기초로 한다.

사례

대체 냉매들은 신축과 리트로핏 모두에서 HVAC와 건물 산업에 잘 적용된다. HCFCs를 사용하는 대신 HFCs를 사용하는 냉동 시스템은 CFCs를 사용하는 시스템과 비교하여 에너지의 효율이 작으며, 더 많은 운전에너지가 필요하다. 이러한 부족한 효율은 설비장비 설계 향상을 통하여 극복할 수 있다.

비용

오존층을 파괴하는 냉매에서 오존층을 파괴하지 않는 대체냉매로의 전환은 냉매를 사용하는 장비나 재료의 가격에는 영향이 적다.

Information Sources

ASHRAE Handbook of Fundamentals, Chapter 18, American Society of Heating, Refrigeration and Air Conditioning Engineers, 1997

1791 Tullie Circle NE

Atlanta GA

USA 30329-2305

tel 1 800 527 4723

fax 1 404 321 5478

www.ashrae.org/book/bookshop.htm

The R-22 Alternative Refrigerants Education Program

American School and Hospital Mainframe Magazine

자료출처

ASHRAE Handbook of Fundamentals, Chapter 18, American Society of Heating, Refrigeration and Air Conditioning Engineers, 1997

1791 Tullie Circle NE

Atlanta GA

USA 30329-2305

tel 1 800 527 4723

fax 1 404 321 5478

www.ashrae.org/book/bookshop.htm

The R-22 Alternative Refrigerants Education Program

American School and Hospital Mainframe Magazine

[보충자료-1]

http://dragon.inha.ac.kr/~dsjung/t_main.html

1. 냉매의 정의

냉매란 넓은 의미에서 냉각작용을 일으키는 모든 물질을 가리키며, 특히 냉동장치, 열펌프, 공기조화장치 및 소온도차 열에너지 이용기관 등의 사이클 내부를 순환하면서 저온부(증발기)에서 증발함으로써 주위로부터 열을 흡수하여 고온부(응축기)에서 열을 방출시키는 작동유체를 가리킨다. 일반적으로 증발 또는 응축의 상변화 과정을 통하여 열을 흡수 또는 방출하는 냉매를 1차냉매라 하고, 단상상태에서 감열 열전달을 통하여 열을 교환하는 냉매를 2차냉매라 한다. 그러나 기체사이클에 적용하는 공기, 헬륨, 수소 등은 1차냉매로 분류하며, 주요 2차냉매로는 브라인 및 부동액 등이 있다. 이 장에서는 일반적으로 냉매라 부르는 1차냉매에 대하여 주로 설명하려 하며 또한, 오존층 붕괴 및 지구온난화 등 환경에 대한 악영향으로 인해 사용이 규제되고 있는 CFC 및 HCFC 냉매의 문제점 및 대체냉매 등에 대하여 기술하고자 한다.

1.1 냉매의 종류

냉매는 일반적으로 할로카본, 탄화수소, 유기화합물, 무기화합물 등 네 종류의 화합물 중 하나이다. 할로카본 냉매는 1930년 Midgley와 Henne에 의해 처음으로 개발되었으며⁽¹⁾, 메탄(CH₄) 및 에탄(C₂H₆)의 수소를 불소, 염소 또는 브롬으로 치환하여 만든 화합물이다. 이 때에 치환한 할로겐 원자의 종류나 수에 따라 물리적, 화학적 성질이 순차적으로 변하기 때문에 사용조건에 따라 그에 알맞은 냉매를 선택할 수 있다.

그림 1.1은 메탄계 냉매인 CH₄(R50), CCl₄(R10), CF₄(R14)를 정점으로 하여, 할로카본 냉매의 구성을 체계적으로 나타낸 그림으로, 그 속의 번호는 서로 다른 냉매의 번호이다. 에탄계 냉매도 이와 같은 방법으로 구성하여 묘사할 수 있다.

그림에서 볼 수 있듯이, 비등점 및 임계온도는 변 50→10에서 염소 수가 증가함에 따라 상승하며, 변 10→14에서 염소가 불소로 치환됨에 따라 연속적으로 내려간다. 또 변50→14에서는 R32가 최대되며, 삼각좌표의 내부에서도 각 변과 비슷한 경향을 나타낸다. 가연성은 메탄을 정점으로 하여, 수소 수가 많은 물질일수록 높기 때문에 그림의 밑으로 갈수록 불연성이 된다. 한편 독성 및 마취성은 염소의 수가 많은 R10과 R20이 강하며, 열분해에 대한 안정성은 R14를 정점으로 하여 불소가 많을수록 크며, 이 경향은 수소를 포함하지 않는 밀번 10→14로 갈수록 강해진다. 밀번 10→14에 속한 냉매들은 완전히 할로겐화 된 냉매로서 대기권내에서 잘 분해되지 않고 그 수명이 매우 길기 때문에 성층권 오존 붕괴의 원인이 되고 있다. 그림 1.2는 이와 같은 할로카본 냉매의 특성을 잘 요약하여 보여주며 특히 대체냉매의 영역을 보여주고 있다.

냉매로 주로 활용되고 있는 할로카본은 크게 CFC, HCFC, HFC로 분류할 수 있는데, CFC는 염소, 불소 및 탄소로 구성된 '염화불화탄소'로서 R11, R12, R113, R114 및 R115 등이 이에 포함된다. HCFC는 구성 원자 중에 최소한 수소가 한 개 이상 포함되어 있는 '수소염화불화탄소'로서 R22, R123, R124, R141b 및 R142b 등이 여기에 포함된다. 성층권의 오존을 파괴하는 주요 인자가 염소임을 감안하면 CFC의 오존층붕괴지수가 이들 중에서 가장 높음을 쉽게 알 수 있다. 염소의 일부를 수소로 대체한 HCFC의 경우에는 CFC에 비해 오존층붕괴지수는 작지만 여전히 염소가 존재하므로 성층권 오존을 전혀 파괴시키지 않는 것은 아니

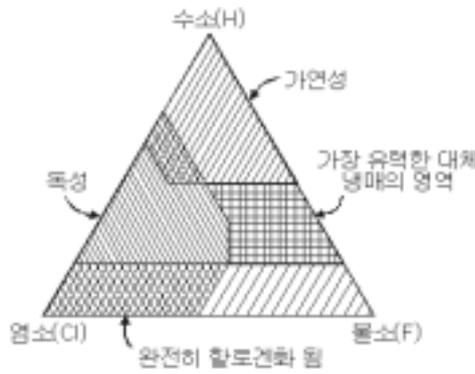


그림 1.1 할로카본(메탄 계열) 구성도

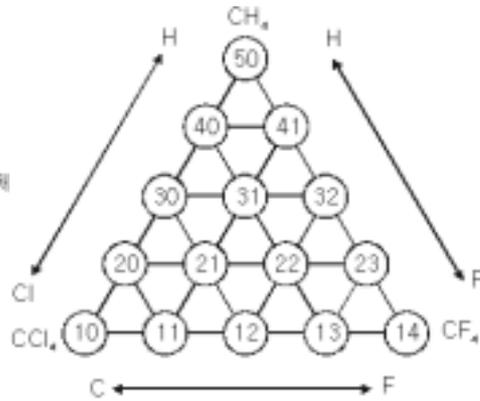


그림 1.2 할로카본의 일반적 특성

오존층붕괴지수는 작지만 여전히 염소가 존재하므로 성층권 오존을 전혀 파괴시키지 않는 것은 아니다. 반면에 HFC는 수소, 불소 및 탄소로 구성된 '수소화불화탄소'로서 염소가 없으므로 오존층을 전혀 파괴시키지 않는다. 주요 HFC로는 R32, R125, R134a, R143a 및 R152a 등을 들 수 있으며, 그 특징

은 번호를 다 더하면 항상 5나 8이 된다는 점이다.

할로카본은 개발되자마자 냉동/공조기의 냉매로 거의 독점적으로 사용되어 왔으며, 특히 미국의 듀폰사에서 자체적으로 '프레온'이라는 이름을 붙여 '프레온 가스'로 널리 알려져 왔지만 현재에는 여러 회사가 동일한 냉매들을 제조하여 다양한 상품명으로 시장에 내고 있다.

한편, 단일 화합물의 순수냉매로 원하는 시스템 특성을 얻을 수 없는 경우에는 두 성분 이상의 혼합물을 이용한 혼합냉매를 적용하여 적절한 열역학적 물성치를 얻을 수 있으며, 혼합냉매는 크게 공비 혼합냉매와 비공비 혼합냉매로 구분한다.

2. 흡수식 냉동기용 냉매와 흡수제

흡수식 냉동기용 냉매/흡수제 중에서 현재 실용화된 것은 H₂O/LiBr와 NH₃/H₂O의 2종류뿐이다. H₂O/LiBr는 비등점이 높은 물이 냉매이기 때문에 시스템의 공냉화가 어려우며, 0℃ 이하의 저온을 얻을 수가 없고, 부식성이 강하기 때문에 용액관리가 어렵다. 한편 NH₃/H₂O에서는 냉매인 암모니아가 유독성, 가연성 및 폭발성 등의 치명적 결점을 지니고 있기 때문에 적용시 이 점에 유의하여야 한다. 그러나 최근 들어 환경 문제가 크게 대두되고 있고 흡수기/발생기 열교환기(GAX) 사이클 같이 온도 중첩 원리를 이용하는 신기술이 개발됨에 따라 NH₃/H₂O가 크게 각광을 받고 있으며, 특히 소형 공냉 흡수식 공조기의 개발에 NH₃/H₂O가 사용되고 있다. 위의 두 가지 냉매/흡수제의 결점을 보완하려고 알코올 및 할로카본 등을 냉매로 사용하는 연구도 진행되고 있으나 아직까지 실용화된 것은 없다.(6)

2.1 흡수식 냉동기 냉매의 성질

냉매와 흡수제의 조합시 요구되는 성질을 살펴보면 다음과 같다.

- ① 잠열이 크고, 임계압력이 충분히 높을 것.
- ② 흡수제와 냉매의 비등점 차가 크고, 열용량(흡수액순환량×비열)이 작을 것.
- ③ 냉매와 흡수제의 동결점이 실온보다 낮고, 냉동기 정지 시에도 용액이 응고하지 않을 것.
- ④ 철판 및 배관재료에 대한 부식성이 없고, 열 안정성이 있을 것.
- ⑤ 가격이 저렴하고, 손쉽게 구입할 수 있을 것.

2.2 물을 냉매로 사용하는 시스템

H₂O/LiBr를 기본으로 하는 2성분계와 이것을 개선하기 위한 3성분계, 4성분계 등이 있다. 물은 증발잠열이 크고, 성적계수가 좋으며, 어디서나 쉽게 구할 수 있는 우수한 냉매이다. 그러나 H₂O/LiBr를 사용하는 경우 빙점 및 결정석출의 문제점을 해결해야 한다. 최근 들어서는 H₂O/LiBr-LiSCN이 태양열을 이용한 냉난방용 흡수냉동기의 냉매/흡수제로서 주목되고 있다.

2.3 암모니아를 냉매로 사용하는 시스템

암모니아를 냉매로 하는 경우 작동압력이 높아서 압력용기를 필요로 하지만, 암모니아가 냉매로서 좋은 특성을 가지고 있기 때문에 NH₃/H₂O가 실용화되고 있다. 1922년에 엔탈피/농도선도가 작성된 이래 다수의 냉동기가 제작되었으며, 현재에도 공업용의 대형 흡수식냉동기는 물론, 공기조화용의 소형 흡수식 냉동기 및 냉장차 등에도 이 계통의 냉매/흡수제가 사용되고 있다. 이 외에 아민/물(CH₃NH₂/H₂O)이 암모니아보다 독성 및 가연성이 약하며, 증기압이 낮기 때문에 제2종 열펌프용으로 주목을 받고 있다.

2.4 알코올을 냉매로 사용하는 시스템

알코올류는 물, 암모니아 다음으로 증발잠열이 크며 또 물에 비해 동결점이 낮다. 그러나 일반적으로 알코올류(메탄올, 에탄올)는 가연성이 있기 때문에 바람직하지 못하다. 최근에는 불화알코올인 3불소 에탄올(CF₃CH₂OH)이 주목을 받고 있다. 불화알코올류는 일반적으로 알코올보다 증발잠열이 작지만 가연성, 독성 및 부식성이 적으며 결정석출의 가능성이 적어서 H₂O/LiBr의 대체물로 쓰인다. 흡수제로서는 N-메틸-2-피롤리돈, TEGDME, DEGME 등이 있다.

2.5 할로카본을 냉매로 사용하는 시스템

할로카본 냉매로서는 R21, R22, R124, R31, R123, R133a 등이 있으며, 흡수제로는 디메틸포르마이드(DMF) 외에 여러 종류가 있다. 할로카본 냉매 중 R22, R124는 열안정성이 높고, 효율도 좋아서 열펌프용으로 유망하다. R21은 열역학적 특성이 뛰어나지만 열적, 화학적 안정성이 나쁘다.

4. CFC/HCFC 사용규제 및 대체냉매

4.1 몬트리얼 의정서

CFC/HCFC 화합물은 우수한 열역학적, 화학적 성질과 높은 안정성 등으로 인해 지난 반세기 동안 여러 분야에서 다양하게 사용되었다. 그런데 1974년 Rowland 및 Molina가 CFC계 화합물이 성층권의 오존층을 파괴한다는 이론을 발표한 이래, 이러한 가설을 증명하는 항공관측이 이루어졌으며 국제환경기구인 UNEP를 중심으로 1987년에 몬트리얼 의정서를 제정하여 전세계적으로 CFC의 사용 및 생산의 규제에 대한 법적인 기준의 틀을 마련하였다.(12)

오존층 파괴의 주된 이유로는 CFC가 염소를 함유하고 있다는 사실과 이 화합물이 시스템 외부로 누출되었을 때 그 구조의 안정성이 크므로 파괴되거나 소멸되지 않고 약 100년 정도의 오랜 기간 동안 존재한다는 사실이다. 즉, 대기 중으로 방출된 CFC/HCFC는 화학적으로 안정되어 분해되지 않고 성층권에 도달하며, 태양의 자외선에 의해 그 화학적 구조가 분해된다. 이 때 분해된 구성원자 중에서 염소는 오존과 반응하여 일산화염소를 생성시키고, 또한 촉매반응에 의하여 염소는 다시 분리되어 다른 오존과 반응하며 염소원자가 불활성화되거나 안정한 대류권으로 돌아가기까지 계속해서 오존층을 파괴하게 된다. 이러한 성층권 오존층 파괴는 지구 표면에 도달하는 유해한 자외선의 양을 증대시킴으로 인류와 생태계에 중대한 영향을 끼칠 수 있다.

오존층 파괴와 더불어 인류가 안고 있는 또 하나의 커다란 환경문제는 지구온난화현상이다. 지구온난화를 일으키는 주요 인자는 석탄, 석유 및 천연가스의 연소시 발생하는 이산화탄소이지만, 미량 가스인 메탄, 산화질소 및 CFC의 영향도 무시할 수 없다. 특히, CFC는 이산화탄소와 비교해서 수천/수만 배의 적외선 흡수능력을 가지고 있고 대기 중에서 수명이 길기 때문에 이로 인한 문제가 심각하다 할 수 있다. 기본적으로 지구온난화를 방지하기 위한 대책은 온난화가스의 생성 및 방출을 줄이는 것이다. 지구온난화에는 냉매 자체로 인한 직접효과와 냉동/공조기를 구동하기 위한 전력 생산시 발생하는 이산화탄소로 인한 간접효과가 있다. 따라서 온난화지수가 낮은 냉매를 사용하였지만 시스템의 에너지 성능이 기존 시스템에 비해 저하되었다면, 직접 효과는 줄겠지만 에너지 소비가 늘어나므로 간접효과는 늘어나게 된다. 냉동/공조기의 경우에는 간접효과가 직접효과보다 훨씬 커서 전체 효과의 95% 이상을 차지한다. 그러므로 온난화 문제를 해결하기 위해서는 에너지 효율의 증대에 큰 관심을 기울여야만 한다.

전 세계의 많은 국가들은 CFC 화합물에 의한 지구환경문제를 국지적인 논의나 규제만으로 해결할 수 없다는 인식을 하게 되었고, 1985년 3월에는 오존층 보호를 위한 비엔나조약을 체결하여 국제적 협력의 기본 틀을 마련하였다. 그 후 국제보건기구 회의(1985년), 미항공우주국(NASA) 보고서(1986년) 등은 오존층 파괴와 온실효과의 원인 중 CFC의 비중이 상당하다고 보고하였으며, 1987년 3월에는 오존층 파괴물질의 생산, 사용 및 무역을 금지시키는 것을 주요 내용으로 하는 몬트리얼 의정서가 세계 24개국과 구주공동체 등에 의해 조인되었다. 이 의정서에서는 일부 CFC의 연차적 생산감소계획을 수립하였고, 비가입국의 규제대상물질과 규제대상물질이 함유된 제품에 대한 수출 및 수입 규제를 결정하였다. 1990년 6월의 런던 회의에서는 종래의 계획을 수정하여 모든 CFC를 규제할 것을 결정하였고, 2000년 이후에는 CFC의 생산을 중단하고 사용을 규제하도록 하였다. 1992년 11월 코펜하겐에서 열린 제 4차 몬트리얼 의정서 가입국 회의에서 CFC의 소비 및 생산규제의 일정을 앞당겼고, 경과물질로 규정한 HCFC도 규제대상에 포함시켰다. 그 결과 선진국의 경우에는 1996년 1월 1일 이후로 CFC의 생산이 중단되었고, 개발도상국은 10년간의 유예기간을 갖고 CFC를 전폐하게 되었다.

4.2. 대체냉매의 개발

CFC/HCFC의 대체냉매는 앞서 열거한 바와 같이 **우수한 열역학적, 물리화학적 특성을 가짐과 동시에 환경친화적**이어야만 한다. 다시 말해, 궁극적으로 채택될 대체냉매는 에너지 효율이 높아야 하며, 오존층파괴지수가 0.0이고 지구온난화지수가 낮아야 하고, 독성 및 가연성이 없어야 한다. 1987년 McLinden과 Didion 등은 현재 인류가 개발한 860종의 산업용 액체 중 냉매의 기준조건을 만족하는 물질은 51개가 있으며 그 중 가연성과 유독성이 높은 물질을 제외하면 단지 20여 개만을 냉매로 쓸 수 있다고 보고하였다.(13)

메탄계 및 에탄계 할로카본 화합물 중에서 독성 및 가연성이 없으며, CFC가 아닌 냉매는 R22, R23, R134a, R123, R124 및 R125 등 소수가 있다. 이 중에서 R22, R123 및 R124 등은 HCFC이므로 규제대상이며 또한 R23은 HFC이지만 열역학적 성질이 좋지 않아 냉매로 활용하기 어렵다. 이상에서 살펴본 것처럼 할로카본 중에서 대체냉매로 사용할 수 있는 HFC 순수냉매는 극히 제한되어 있다. 그러므로 2개 또는 3개의 순수물질을 적절한 조성비로 혼합하여 순수물질이 가지고 있는 단점을 보완하여 좋은 환경지수를 나타낼 수 있는 혼합냉매가 대체냉매로 많이 개발되었고 연구되고 있는 실정이다.

가정용 냉장고 및 자동차 에어컨 등에 널리 사용되어온 R12를 대체할 수 있는 냉매로는 R134a, R152a 및 사이클로 프로판(RC270) 등이 있다. 저온냉매로 주로 많이 사용되고 있는 R502의 대체냉매로는 R404A 및 R507 등의 HFC 혼합냉매가 고려되고 있다. 열펌프 및 각종 공조기기에 사용되고 있는 R22의 대체냉매로는 R32를 포함한 HFC 혼합냉매들이 고려되고 있으며 이에 대한 많은 연구가

진행중이다. R22 대체냉매로서 고려되고 있는 주요 HFC 혼합냉매로는 R407C 와 R410A 등을 들 수 있다. 이 외에도 많은 종류의 혼합냉매 및 자연냉매에 대한 연구가 진행중이며, 제3세대 대체냉매로 탄소, 불소, 수소 이외에 산소, 질소, 요오드, 규소 등이 더 포함되어 환경친화성이 높은 화합물에 대한 연구가 활발히 진행중이다.

[보충자료-2]

CO₂냉매이용 냉동사이클

출처 : 설비저널 제 31권 제 7호 2002년 7월호

환경문제에 대한 관심이 높아짐에 따라, 냉동공조 산업에서 다양하게 이용되는 냉매에 대하여도 많은시각이 집중되고 있다. 특히, 몬트리얼 의정서와 교토의정서에 의한 지구 온난화 물질에 대한 규제로 CFCs와 HCFCs냉매를 사용하지 못하게 됨에 따라 냉동공조업계에서는 열역학적 물성치가 우수하고 환경친화적인 대체냉매의 개발에 관한 연구를 활발히 진행하고 있다. 이러한 문제의 근본적인 해결책은 자연상태로 존재하는 자연냉매를 이용하는 것이다. 이산화탄소, 암모니아, 탄화수소계열, 물, 공기 등이 대표적으로 거론되고 있는 자연냉매이다. 이 중에서도 이산화탄소는 인체에 무해하며, 독성이 화학적으로 안정하며, 기존의 냉동기 재료를 그대로 사용할 수 있는 장점이 있다. 또한 열역학적 성질 및 전달물성이 우수하고, 냉동기에 적용할 때 성능이 개선될 가능성이 많다는 점도 매우 고무적이다. 본 고에서는 최근 가장 주목을 받고 있는 이산화탄소를 이용한 냉동사이클의 특성과 성능향상 방안에 대하여 기존 연구결과를 정리하여 설명하고자 한다.

CO₂의 환경친화적 특성

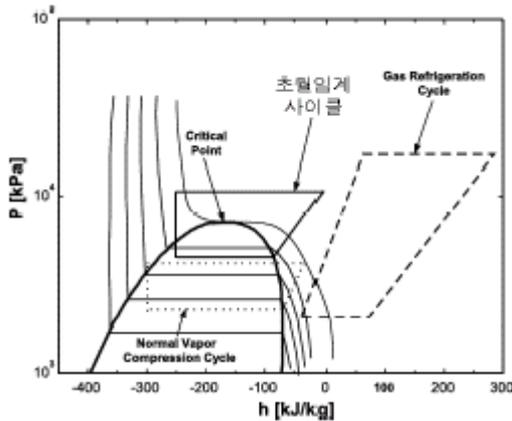
이산화탄소가 증기압축식 사이클의 냉매로 사용되기 시작한 것은 1866년 Thaddeus가 제빙기를 만들면서 부터이다. 1880년에는 Windhausen이 최초로 이산화탄소용 압축기를 개발하였고, 효율 향상을 위한 지속적인 노력의 결과로 1889년에는 영국의 Hall에 의해 2단 시스템이 개발되었다. 이산화탄소 냉동시스템의 사용은 이후 계속 증가하였다가 1931년 CFC-12가 상용화되면서 그 사용이 감소되었고, 1949년부터 대부분이 CFC로 대체되었다. 이후 약 60년간 대부분의 냉동공조산업의 독보적인 냉매로 CFCs와 HCFCs가 사용되어 왔으나 1990년대의 대체냉매 개발에 대한 연구는 이산화탄소를 비롯한 자연냉매를 대체냉매의 후보로서 다시 거론하기 시작하였다. 1993년 노르웨이의 Lorentzen에 의해 이산화탄소 냉동시스템이 본격적으로 연구되

기 시작하였다.

일반적으로 냉매는 열역학적인 물성치가 우수해야 하며 비가연성, 비독성 및 화학적으로 안정한 특성을 갖추어야 한다. 대체냉매로 선정되기 위해서는 위의 조건들을 만족해야 함은 물론이고 오존층 파괴지수(ODP)와 지구온난화지수(GWP)가 거의 0에 가까워서 환경친화성이 높아야 한다. HFCs에 대한 규제로 인하여 자연냉매에 대한 관심이 증가하였는데, 자연냉매는 환경친화적이지만 이 중 암모니아와 프로판은 각각 독성과 가연성을 가지고 있어 적용에 어려움이 존재한다. 따라서 냉매로서 갖추어야 할 요건을 대부분 만족하면서 열역학적 물성치가 뛰어난 냉매는 이산화탄소뿐이다. 이산화탄소는 비등온도와 임계온도가 다른 냉매들에 비해 낮다. 특히 임계온도는 냉방기 설계 외기 조건인 35°C보다도 낮아 초월 임계 사이클이 되지만, 단위 용적당 냉각능력은 다른 냉매보다 다섯배 이상 큰 특성을 가지고 있다.

초월임계(Transcritical)냉동사이클

일반적으로 증기압축식 냉동사이클은 액상을 전형 사용하지 않는 가스사이클(gas cycle), 기존의 아이계 상태에서만 운전되는 역랭킨 사이클(reverse rankine cycle), 그리고 아이계와 초임계 상태를 오가며 운전되는 초월임계 사이클(transcritical cycle)로 나누어진다. 이상(two-phase)의 유체는 임계점과 포화선으로 둘러 쌓여있고 상변화시 잠열을 이용하여 기존의 역랭킨(reverse rankine)사이클의 증발 및 응축과정으로 이용된다. 임계점에서 등온압축성(isothermal compressibility), 열팽창계수(thermal expansion coefficient), 등압비열, 열전도도가 이론상으로 무한대이다. 이러한 급격한 열물성의 변화는 열전달과 압력강하 특성에 크게 영향을 미치게 된다.



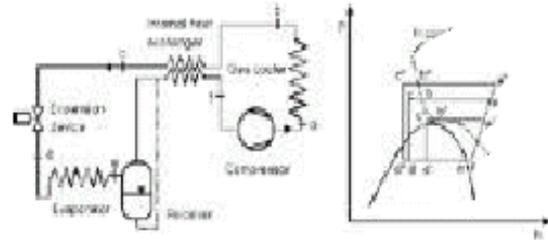
(그림 1) 초월임계 사이클

이산화탄소의 임계압력은 7.4Mpa이고, 임계온도는 31°C이다. 따라서, 일반적인 시스템의 운전 조건에서 이산화탄소를 이용한 냉동사이클은 그림 1에서 보여주듯 초월임계 사이클을 이루게 된다.

초월임계 사이클은 가스사이클과 역랭킨사이클의 복합체이므로 이 두 사이클의 특성을 잘 이해하고 설계해야 한다. 초월임계 사이클은 가스 압축, 가스냉각, 단열팽창, 2상 증발의 네단계로 구성되며 이는 기존의 역랭킨 사이클과 비교하여 볼때 열방출과정이 초임계 상태에서 일어난다는 점에서 차이가 있다. 2상 증발이나 응축의 경우에는 포화온도나 포화압력과 같이 하나의 열역학적 물성만 알면 다른 포화 물성들도 알 수 있지만, 초임계 상태의 가스냉각 과정은 온도와 압력과 같이 두 개의 열역학적 물성을 알아야만 다른 물성들을 구할 수 있다.

CO₂ 이용 냉동사이클의 특성

이산화탄소 냉동사이클에는 기존 냉동시스템의 4대 요소인 압축기, 증발기, 가스냉각기, 팽창밸브와 이외에도 고온성능 향상에 필수적인 흡입관 열교환기(suction line heat exchanger)와 냉동유의 회수를 위하여 압축기 토출구에 설치되는 오일분리기의 사용이 거의 필수적이라고 할 수 있다. 일반적으로 사용되고 있는 이산화탄소를 이용한 냉동사이클의 개념도와 압력-엔탈피 선도를 (그림 2)에 나타내었다.

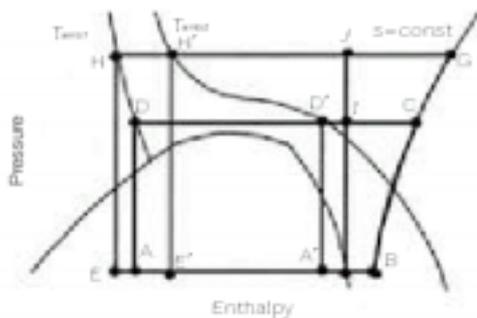


(그림 2) 냉동시스템의 개념도와 압력조절밸브의 개도변에 따른 고압측 압력 및 증발엔탈피의 변화

압축기에서 고압으로 압축된 이산화탄소는 초임계 영역하에서 가스냉각기에서 냉각되고, 팽창과정을 통하여 형성되는 저온, 저압의 2상상태 냉매와 2차 유체와의 열전달을 통하여 냉동효과를 얻는다. 증발기에서 냉각된 2차 유체를 냉방에 이용할 수 있으며, 가스냉각기에서 가열된 고온의 2차 유체를 이용하여 난방 및 급탕을 할 수 있다.

이산화탄소를 이용한 냉동사이클은 저압부가 약 3.5-5.0Mpa이고, 고압부는 12.0-15.0Mpa에서 작동하는 고압시스템으로 구성되어 있다. 따라서, 이산화탄소 냉동사이클을 실제 제품에 적용시키기 위해서는 고압시스템에 대한 충분한 안전도가 요구되며, 일반적인 경우 저압부에는 22.0Mpa, 고압부는 32.0Mpa정도를 견딜 수 있도록 설계되어야 한다. 또한 각 구성요소들과 이를 연결하는 부분들은 이에 견딜수 있도록 제작되어야 한다. 이산화탄소 압축기의 압력비 (Pout/Pin)는 2.5-3.5 정도인 반면에 CFC-12를 사용하는 압축기는 압력비는 5-7 정도이므로, 이산화탄소를 이용하는 시스템이 더 좋은 성능을 낼 수 있다. 그리고, 이산화탄소 압축기에서의 평균 유효압력은 대략 CFC-12 압축기보다 10배정도 높게 나타난다. 따라서 흡입 및 배기 밸브의 압력강하로 인한 효율 저하가 기존 시스템에서 보다 더 작게 형성된다. 또한 이산화탄소 사이클은 초월임계과정을 겪는 가스냉각과정 중에 온도의 변화가 크므로 내부 열교환기를 사용하는 경우 시스템의 성능이 향상될 소지가 많다. 가스냉각 과정의 압력은 초월임계 사이클의 성능을 결정하는 매우 중요한 인자인데 이는 각 운전조건에 따라 다음과 같은 이유로 개별적인 최적의 압력이 존재하고 이에 의해 사이클의 성능이 크게 변화하기 때문이다. 낮은 외기온도

(T_{amb1})에서 낮은 가스냉각 압력과 높은 가스냉각 압력인 경우의 초월임계 사이클은 그림 3에서 사이클 ABCD와 사이클 EBGH로 각각 나타내어진다. 이 두 사이클을 비교하면 높은 가스냉각 압력의 경우, 냉각능력이 D-H만큼 증가되지만, 압축일도 G-C만큼 증가되어 사이클의 성능계수는 낮은 가스냉각 압력을 가진 경우보다 낮게 형성된다. 한편 높은 외기온도 조건인 T_{amb2} 에서 낮은 가스냉각 압력과 높은 가스냉각 압력인 경우의 초월임계 사이클은 (그림 3)에서 사이클 A'B'C'D'와 사이클 E'B'G'H'로 나타내어진다.



(그림 3) 가스냉각 압력의 영향

이 두 사이클을 비교하면 높은 가스냉각 압력의 경우, 냉각 능력이 D'-H'만큼 증가되고 압축일은 G-C만큼 증가되어 낮은 가스냉각 압력을 가진 경우보다 사이클의 성능계수가 매우 높게 나타난다. 이와같이 사이클의 성능계수는 주어진 외기온도에서 가스냉각 압력에 의해 크게 영향을 받으며, 주어진 외기온도에서 사이클의 성능계수가 최대가 되는 가스냉각 압력이 존재한다. 따라서, 이산화탄소를 이용한 시스템의 경우 외기온도의 변화에 따라 최적의 가스냉각 압력으로 조절해 주는 것이 매우 중요하다. 최근에 보급이 확산되고 있는 전자팽창밸브(EEV)를 이용하면 이러한 가스냉각 압력을 쉽게 조절할 수 있다.

CO₂ 이용 냉동사이클의 용량제어

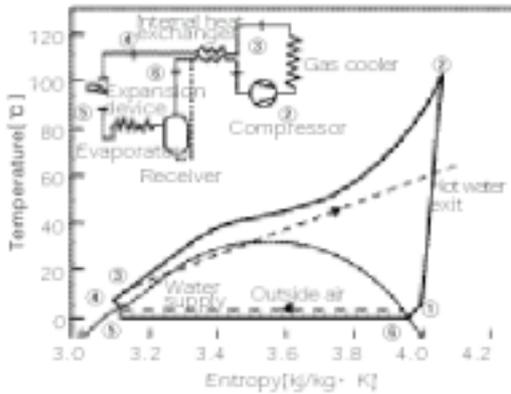
이산화탄소를 이용한 냉방시스템에서 냉방용량을 조절하기 위한 방법으로는 다음의 두 가지가 고려되고 있다. 압축기의 회전수를 변경하여 질량유량을 제어하는 방법이다. 압축기 회전수의 변화에 의한 질량유량의 제어는 냉방용량과 밀

접한 관계가 있다. 이산화탄소는 체적효율이 압축기 회전속도에 영향을 크게 받지 않고 일정한 값을 유지하는 것이 알려져 있으므로 압축기의 효율 저하 없이 회전수의 제어를 통하여 유량조절이 가능하다. 압축기 토출압력이 일정할 때, 압축기 회전수와 유량은 선형적인 관계를 가진다. 따라서 압축기 회전수의 변화에 따른 질량유량의 조절로 냉방용량과 성능을 제어하게 된다. 이와같은 냉방용량의 제어를 구현하기 위해서는 압축기의 주파수를 변화시켜줄 수 있는 별도의 장치가 필요하다. 다른 방법으로는 압력조절밸브의 개도를 조절함으로써 고압측 압력을 조절하는 방법이 있다. 압력조절밸브에서 개도를 변화시키면 고압측의 냉매 충전량이 순간적으로 변하게 되고, 이로써 고압측의 압력이 변화하게 된다. 압력조절밸브의 개도를 줄이면 냉매의 흐름이 짧은 시간내에 급격히 감소된다. 실제적으로 압축기 입구유량이 일정하다고 가정하면, 가스냉각기측의 압력은 증가하게 된다.(그림2)에서 보면, 사이클 a-b-c-d-e-f에서 사이클 a'-b'-c'-d'-e-f로 변하게 된다. 가스 냉각기 출구의 온도는 공기측 입구 온도보다 약간 높으며 거의 일정한 온도로 유지된다. 압력조절밸브의 개도를 조금 더 열면, 가스 냉각기측의 압력이 감소할 것이다.(그림2)에서 사이클은 a'-b'-c'-d'-f로 된다. 이러한 유량조절을 통하여 Pettersen등은 대기상태의 냉동성능과 성능계수를 RACE 프로젝트에서의 중형 크기의 자동차 제한설계조건인 냉방용량 3.4kW, 성능계수 1.9보다 각각 약 15% 및 30% 향상된 냉방용량 3.8kW, 성능계수 2.5를 얻은 것으로 보고하였다. 외기온도변화에 따른 최적의 가스 냉각 압력을 조절하는 것은 전자팽창밸브(EEV)와 같은 가변형 팽창장치를 이용함으로써 쉽게 실현시킬 수 있다.

CO₂이용 온수제조 냉동사이클

최근 이산화탄소를 이용한 냉동사이클의 응용분야에서 가장 관심있게 연구되고 있는 분야가 온수제조용 냉동사이클이다. 이산화탄소를 이용한 열펌프에서 가스냉각기의 열교환 매체로 물을 사요하고 열교환기를 대향류로 설계하면 2차 유체와 냉매와의 평균온도차를 줄이고 온도차를 비교적 고르게 할 수 있어서 열교환기의 비가역성을 줄일 수 있는 소지가 많다. 일반적으로 가

스냉각기에서 이산화탄소 온도가 감소하면서 상태가 변화하므로 상대적으로 고온의 온수를 얻을 수 있다. 이산화탄소를 이용한 초월임계 열펌프 시스템의 운전선도를 (그림 4)에 나타내었다.



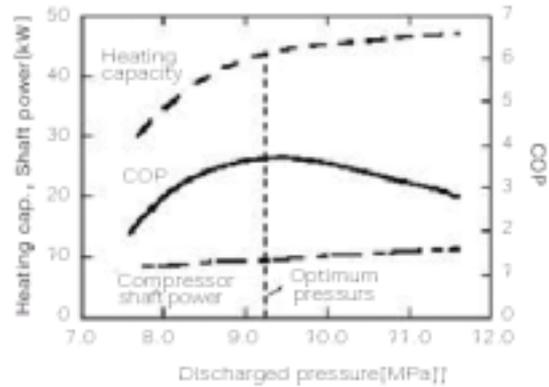
(그림4)온수제조 이산화탄소 사이클의 T-s 선도

압축기 출구의 이산화탄소는 90°C이상의 고온상태이고, 방열을 하면서 점차적으로 온도가 낮아진다. 이와같은 온도변화는 가스냉각기에서 열을 흡수하는 2차유체를 높은 온도까지 가열할 때 매우 적합하며, 경사진 점선으로 표시된 온수의 상태와 같이 매우 높은 온도까지 효과적으로 열교환하는 시스템을 설계할 수 있다.

이산화탄소를 적용한 열펌프시스템은 운전 압력이 상대적으로 높으므로 구성 부품의 내압성을 고려해 설계해야 하고, 이산화탄소용 고압 압축기를 이용해야 한다. 또한, 온수 가열용 열펌프의 경우 효율적인 운전을 위해서 가열된 온수를 일정시간 저장 가능한 저장조가 필수적으로 설치되어야 한다. 이산화탄소를 이용한 온수제조 시스템에 있어서도 효과적인 시스템 운전을 위해 적절한 운전상태의 설정이 매우 중요하다. Neksa 등은 이산화탄소 열펌프의 최적의 압축기 출구압력을 결정하기 위한 시뮬레이션을 수행하였으며, 그 결과로 산출된 난방용량, 성능계수, 압축일 등을 (그림 5)에 나타내었다. 압축기 입구압력이 3.5MPa, 온수공급온도를 60°C로 했을 때 압축기 출구 압력을 변화시키며 비교한 결과, 압축기 출구 압력이 9.0Mpa정도일때 성능계수(COP)의 최대값을 보여주므로, 이 때 최적의 운전 조건이 됨을 알 수 있다. 또한 Hwang 등은 개발된 사이클 모델을 이용하여 실험을 실시하였는데 여러 외기조건에서 HCHC-22에 비해 열교환기의 체적이 같을 경우 이산화탄소의 수

난방 성능이 10% 이상 우수하며, 외기온도가 낮을수록 이산화탄소의 수난방 성능이 더욱 우수해짐을 보였다.

일본의 경우 Sanyo, Daikin, Mitsubishi, Sekisui, Corona, Denso 등의 회사에서 2000년 이후부터 이산화탄소를 이용한 온수제조기를 출시하고 있다. 개발된 제품들은 주로 300-400리터의 용량을 가지며 연평균효율 3.0 이상을 유지하고 짧은 시간내에 온수의 온도를 90°C이상으로 올릴 수 있는 능력을 가지고 있다고 보고되고 있다. 이산화탄소를 이용한 열펌프 온수 제조기는 전기 가열방식의 온수기에 비하여 약 3배 이상의 효율을 가지며, 30% 정도의 에너지 절감효과를 나타내는 것으로 알려져 있다.



(그림 5) 이산화탄소를 냉매로 사용하는 온수 제조 사이클의 작동특성

CO₂ 냉동사이클의 성능 향상 방안

고온의 외기온도에서 이산화탄소 냉동사이클의 성능 향상을 위해서는 가스냉각기의 출구와 증발기의 출구사이에 흡입관 열교환기를 사용하여 가스냉각기의 출구온도를 낮추어야 한다. 흡입관 열교환기의 적용에 따라 단위 냉매 유량당의 가용 엔탈피차를 증가시켜 시스템의 성능을 향상시킬 수 있다. 그러나, 압축기의 입구온도 냉동기에 증가되므로 압축기의 출구온도가 설계 범위 내에서 조절되도록 관리를 하여야 한다. Rozhentsev 등의 시뮬레이션 연구에 의하며, 흡입관 열교환기를 사요함에 따라 15-20%의 성능을 향상시킬 수 있으며, 열교환기의 열교환 정도에 따라 5-6% 정도 시스템 효율이 변화하는 것으로 보고되었다.

이산화탄소 사이클의 높은 압력차를 줄여주고

또한 가스냉각기 출구와 압축기 출구의 온도를 감소시키기 위하여, 2단 사이클의 사용이 제안되었다. 2단 사이클의 경우 압축기의 각 단별 압력차가 낮아져 내부 누설량의 감소가 기대되고, 압축기 내의 압력도 낮출 수 있어 용기 설계에도 유리하다. 또한 여러 종류의 2단 사이클 구성이 가능하며, Hwang등의 연구에 의하면 기준조건에 대하여 약 15-23%의 성능향상이 기대되는 것으로 알려져 있다.

이산화탄소의 경우 높은 압력차로 인하여 팽창과정중의 비가역성이 크게 나타나고 있으므로 이를 감소시키기 위하여 팽창기의 사용이 제안되었다. 팽창기를 적용하면 기존의 등엔탈피 과정을 등엔트로피 팽창과정으로 변화시킬 수 있다. 따라서 증발기에 공급되는 냉매의 건도 및 엔탈피를 낮출 수 있어 성능향상이 가능하다. 또한 팽창기에서 회수된 에너지는 기계적 에너지로 압축기에 직접 공급되거나 전기적 에너지로 변환되어 사용될 수도 있다. 이러한 팽창기의 사용으로 약 15-18%정도의 성능향상이 기대된다. 그러나, 팽창기를 적용할 경우, 경제성 및 시스템의 크기 등이 문제점으로 지적되어 이에 대한 연구가 요구된다.

맺음말

본 고에서는 환경규제의 강화로 인하여 관심이 고조되고 있고 많은 연구가 진행되고 있는 이산화탄소를 냉매로 하는 냉동사이클의 특성 및 성능향상 방안에 대하여 서술하였다. 아직까지 연구되고 있는 이산화탄소 사이클의 성능은 기존 시스템에 비하여 다소 저조하지만, 현재 첨단 기술의 접목을 통하여 계속 개발이 진행중인 상태임을 고려하면 향후 기존 냉매의 성능과 동등하거나 그 이상을 확보할 수 있을 것으로 예상된다.

이산화탄소를 적용한 사이클에서 이산화탄소 사이클의 열방출 과정인 가스냉각기의 열역학적인 장점과 높은 열교환 성능을 고려하면 기존 냉매 대비 우수한 난방성능이 예측된다. 또한 위에서 검토한 바와 같이 사이클의 성능을 향상시킬 수 있는 여러방안들을 조건에 맞게 적용한다면 기존의 냉매를 이용한 사이클과 비슷한 정도의 성능을 얻을 수 있을 것이다. 하지만 아직도 이산화탄소를 사용하는 시스템의 경우 작동압력이 너무 높다는 단점이 존재한다. 따라서 고압 시스

템을 유지하며 운전하는 데에 신뢰성을 확보하기 위해서는 많은 노력이 필요하다. 또한 사이클의 효율이 기존의 HFC냉매를 이용한 증기압축 사이클의 효율 보다 낮다는 것도 개선해야 할 부분이다. 결론적으로 이산화탄소를 이용하는 사이클의 상용화가 성공하려면, 사이클이 고압으로 작동할 때 신뢰성을 확보하는 것과 사이클의 효율을 증가시키는 것의 두가지 요소를 모두 고려하여야만 한다.

[보충자료- 4]

Motor Vehicle Air Conditioning substitutes for CFC-12 Reviewed
Under EPA's SNAP Program as of May 1, 2001

<http://www.epa.gov/ozone/snap/refrigerants/macssubs.html#note2>

Acceptable Subject to Use Conditions (2)

Name (1)	Date	Manufacturer	Components						
			HCFC-22	HCFC-124	HCFC-142b	HFC-134a	Butane (R-600) (3)	Isobutane (R-600a) (3)	HFC-227ea
HFC-134a	3/18/94	Several	-	-	-	100	-	-	-
FRIGC FR-12	6/13/95	Intercool Distribution 800-555-1442	-	39	-	59	2	-	-
Free Zone/ RB-276 (4)	5/22/96	Refrigerant Management Services of Georgia 800-347-5872	-	-	19	79	-	-	-
Ikcon-12	5/22/96	Ikcon Corp. 601-868-0755	Composition claimed as confidential business information						
R-406A/ GHG(5) 6	10/16/96	People's Welding 800-382-9006	55	-	41	-	-	4	-
GHG-H P (5) 6	10/16/96	People's Welding 800-382-9006	65	-	31	-	-	4	-
GHG-X4 / Autofrost/ Chill-It (5) 6	10/16/96	People's Welding 800-382-9006 McMullen Oil Products 800-669-5730	51	28.5	16.5	-	-	4	-
Hot Shot/ Kar Kool (5) 6	10/16/96	ICOR 800-357-4062	50	39	9.5	-	-	1.5	-
Freeze 12 6	10/16/96	Technical Chemical 800-527-0885	-	-	20	80	-	-	-
GHG-X5 (5) 6/3/97	6/3/97	People's Welding 800-382-9006	41	-	15	-	-	4	40
SP34E 0	12/18/00	Solpower 888-289-8866	Composition claimed as confidential business information						

Unacceptable Substitutes (2)

Name (1)	Date	Manufacturer	Reason
OZ-12®	3/18/94	OZ Technology	Flammable blend of hydrocarbons; insufficient data to demonstrate safety
R-176	3/18/94	Arctic Chill	Contains CFC-12, which is inappropriate in a CFC-12 substitute
HC-12a®	6/13/95	OZ Technology	Flammable blend of hydrocarbons; insufficient data to demonstrate safety
Duracool 12a	6/13/95	Duracool Limited	This blend is identical to HC-12a® in composition but is manufactured by a different company
R-405A	6/13/95	Greencool	Contains a perfluorocarbon, which has extremely high global warming potential and lifetime

- Many refrigerants, including R-401A (made by DuPont), R-401B (DuPont), R-409A (Elf Atochem),
- Care 30 (Calor Gas), Adak-29/Adak-12 (TACIP Int'l), MT-31 (Millenia Tech), and ES-12R (Intervest), have not been submitted for review in motor vehicle air conditioning, and it is therefore illegal to use these refrigerants in such systems as an alternative to CFC-12.
- See text for details on legality of use according to status
Acceptable Subject to [Use Conditions](#) regarding fittings, labeling, no drop-in, and compressor shutoff switches.

[Unacceptable](#); illegal for use as a CFC-12 substitute in motor vehicle air conditioners

4. Although some blends contain flammable components, all blends that are Acceptable Subject to Use Conditions are nonflammable as blended.
5. Freezone contains 2% of a lubricant HCFC-22 content results in an additional use condition: must be used with barrier hose