빙축열시스템 PCM용 TMA-포접화합물의 과냉도 개선에 대한 연구

김진흥(조선대학교) · 정낙규(조선대학교) · 김창오† (조선대학교 대학원)

The Study on Improvement in Subcooling of TMA Clathrate for PCM in Ice Storage System

J. H. Kim, N. K. Chung, C. O. Kim†

Key Words: Clathrate(포접화합물), PCM(Phase change material;상변화물질), Subcooling(과냉도)

Abstract

TMA clathrate that is used by PCM of ice storage system in this research creates hydrate crystallization at higher temperature than pure water, and application is expected as PCM because having comparative big dormant temperature without phase separation phenomenon. In case this research uses TMA clathrate by PCM, choose admixture by purpose to control or remove subcooling of TMA clathrate and evaluated experimentally. Subcooling is improved and can expect contraction of freezing machine running time and increase of coefficient of performance as that add admixture to TMA clathrate conclusively. Also, may supply thermal storage system that apply low temperature potential heat thermal storage material that subcooling is improved more extensively laying stress on medium size building and small size building, can expect allowance through localization of ice storage system.

기호설명

ΔT : 과냉도 [℃]

T_p : 상변화온도 [℃]

하첨자

m : 축냉물질

W : 증류수

1. 서 론

빙축열시스템은 여름철 전력수요의 피크부하를 심야시간대로의 이전을 통해 전력수요의 평준화를 위하여 이용되고 있다. 그러나 비축열식 냉방시스템에 비하여 초기 투자비용이 많이 소요되므로 주요 구성요소의 용량 감소를 위해 최적설계에 대한 연구가 진행되고 있다. 이 중 냉동기의 용량 감소와 이용효율을 높이기 위해서는 저온잠열을 저장하기 위한 PCM에 대한 연구가 필요하다.

현재 물을 이용하여 저온잠열을 저장하는 빙축열시스템의 경우 물이 상변화 하기전의 과냉각 현상에 의해 냉동기의 COP 감소로 인한 전체적인 시스템의 에너지 이용효율을 저하하는 요인이 되고 있다. 이러한 효율적인 에너지 사용을 저하시키는 물의 과냉각 현상을 억제 또는 제거하기 위한 연구가 진행되고 있으며, 물 이외의 무기수화물, 유기물 등을 PCM으로 사용하려는 연구도 진행되고 있다.

본 연구에서 물 이외의 PCM으로 적용할 목적으로 사용된 포접화합물(clathrate)은 순수한 얼음보다 높은 온도에서 수화물 결정을 생성하며, 상분리현상 없이 비교적 큰 잠열을 가지고 있어 빙축열시스템의 PCM으로서 적용이 크게 기대되고 있다. 냉방용 축냉장치에 적용이 가능한 포접화합물은 물질에 따라 상변화온도 등 물성이 다양

† Dep. of Mechanical Design Eng., Graduate School, Chosun University, Gwangju, Republic of Korea.
E-mail : cokim@stmail.chosun.ac.kr
TEL : (062)230-7837 FAX : (062)230-7175
* Chosun Uni., Gwangju, Republic of Korea.

하며 이미 수종이 실용화되거나 제안되고 있다.

본 연구의 목적은 빙축열시스템의 PCM으로서 적용 가능한 TMA30wt%의 물계-포접화합물에 대하여 첨가제에 의한 과냉억제 효과를 연구할 목적으로 TMA30wt% 포접화합물의 가용성 물질인 Acetone을 소량 첨가하였을 때의 상변화온도와 과냉도의 개선효과에 대하여 실험적으로 고찰하여 빙축열시스템의 TMA-물계 포접화합물(Tri-Methyl-Amine ; TMA (CH3)3N)의 PCM으로서의 타당성을 검토하고자 한다.

2. 실 험

2.1 실험장치

본 연구에는 첨가제가 첨가된 포접화합물의 상변화온도, 과냉도 등을 측정하기 위해 Fig. 1과 같은 실험장치를 사용하였다.

Fig. 1과 같이 아크릴제 실험조, 저온 항온조, 순환펌프, 그리고 계측장치로 구성되었다. 그리고 PCM의 상변화온도, 과냉도를 계측할 수 있도록 Data Acquisition System을 설치하여 컴퓨터의 모니터로 관찰하면 데이터를 저장 할 수 있도록 하였으며, PCM의 온도를 측정하기 위해 Φ0.25의 K형 열전대가 설치된 Bottle과 이것을 냉각시키기 위해 단열된 아크릴제 실험조(720×520×390 mm)를 제작하여 사용하였다.

아크릴로 제작된 실험조는 단열을 시켜 외부온도의 영향을 최소화하였으며 설정한 온도가 자동으로 조정되는 저온 항온조와 연결하여 브라인이 일정한 속도와 유량으로 순환될 수 있도록 순환펌프를 사용하였다. 또한 PCM이 충전된 파이렉스(pyrex) Bottle(정량 50 g)은 TMA의 증발압력을 고려하여 TMA가 누출되는 것을 방지하기 위해 완전 밀봉하여 실험의 정확도를 기하였으며, 시험관 세트가 안정되게 유지될 수 있도록 지지판에 고정하였다.

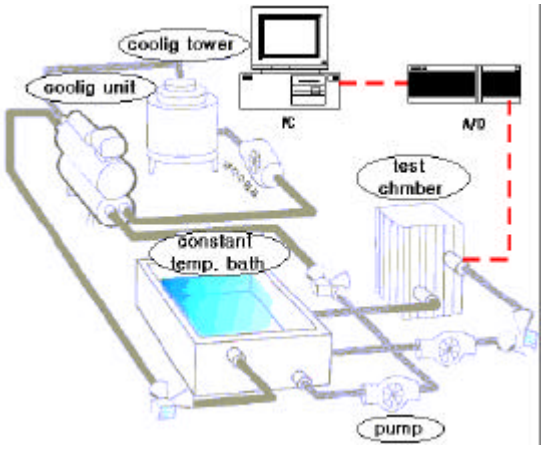

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

2.2 실험방법

Bottle내 PCM의 상변화과정 및 과냉도을 측정하기 위해 열전대가 설치된 Bottle은 20 ℃로 일정하게 유지시킨 상태에서 PCM의 상변화온도보다 낮은 온도의 브라인이 순환하고 있는 실험조에 옮겨 Bottle내 PCM의 상변화하는 과정을 PC와 Data Acquisition System을 통해 관찰하고 데이터를 저장하였다. 그리고 저장된 데이터를 이용하여 냉각곡선을 취득한 후 이것을 분석하여 상변화온도와 과냉도 등을 측정하였다.

본 연구에서는 빙축열시스템의 PCM으로서 적용 가능한 실험물질로서 시약용 1급품인 TMA 30 wt% 수용액을 사용하였다. 그리고 과냉도 개선를 위해서 TMA에 대해 가용성을 갖는 Acetone(CH_3COCH_3)을 TMA30 wt% 용액에 질량농도(wt%)로 혼합하여 파이렉스 Bottle에 50g을 충전한 후 냉열원온도 -7 ℃에서 냉각실험을 수회 반복하였다.

위와 같이 본 연구에서 사용한 상변화 측정법은 실제로 isothermal DSC와 원리적으로 유사하다. 즉, TMA의 상변화를 등온에서 시간함수로 측정한 것이다.

3. 결과 및 고찰

상변화온도는 동결 개시온도로 나타내었으며, Data Acquisition System과 PC를 통하여 5초 간격으로 기록된 값들을 Fig. 2와 같은 냉각곡선으로 나타내었다. 그리고 PCM의 상변화온도와 과냉도를 Fig. 3, 4로 나타내었다.

Fig. 2는 20 ℃로 유지된 Bottle내 PCM을 -7 ℃로 유지된 저온실험조에 넣었을 때의 대표적인 실험결과로서 시간의 경과에 따른 PCM의 온도변화를 나타낸 것이다. 초기 20 ℃의 PCM은 시간이 경과

함에 따라 급격히 온도가 감소하여 약 20분이 경과한 후 Acetone을 첨가한 TMA30wt% 용액은 -4.6℃까지 온도가 하강하고, 곧 평균 5.5℃의 온도에서 상변화를 시작하였다. 그리고 TMA30wt% 용액은 냉각 개시 약 35분 후에 -6.5까지 온도가 하강한 후 평균 5.1℃의 온도에서 상변화를 시작하였다. 그러나 순수한 물은 과냉각 상태가 해소되지 않아 냉각하는 동안 상변화를 하지 않았다.

Fig. 2에서와 같이 상변화가 시작한 후 일정 시간동안 TMA30wt% 용액과 Acetone을 첨가한 TMA30wt% 용액은 각각 평균 5.1, 5.5℃의 온도를 유지하는데 이는 계속해서 얼음이 생성되며, 잠열이 방출되기 때문이다. 본 실험에서는 과냉각 상태가 해소된 이후 45분 동안 얼음을 생성하고, 잠열을 방출하였다. 그러나 본 실험에서 사용된 TMA-물계 포접화합물의 특성상 순수한 물과 같이 일시에 얼음 결정을 생성하지 않고 TMA와 H_2O, Acetone(CH_3COCH_3)은 입체 혹은 수소결합에 의하여 host-guest 계를 형성하고 cluster를 생성하며 잠열을 방출하고 얼음을 생성한다. 따라서 TMA-물계 포접화합물의 상변화 과정은 cluster의 분절(segment)운동 제한으로부터 시작되어 완전한 결정이 형성될 때까지 유도시간(induction period)이 필요하다. 그리고 Acetone을 첨가한 경우 순수한 TMA30wt% 용액의 cluster들의 크기와 다르기 때문에 Fig. 2 Fig. 4와 같은 결과가 나타나는 것으로 사료된다.

그리고 Fig. 2와 Fig. 4에서와 같이 -7℃로 유지되어 있는 실험조내에서 상변화를 한 TMA30wt%와 Acetone이 첨가된 TMA30wt% 용액은 각각 평균 10.1, 11.3℃의 과냉도(subcooling)를 나타내었다.

이와 같이 상변화온도와 과냉각 최저온도의 차로서 나타내는 과냉도는 PCM의 과냉각 현상에 인한 것이다. 과냉각 현상을 열전달 측면에서 생각한다면 냉각시 상변화온도에 이르러 즉시 PCM으로부터 잠열방출이 시작되어야만 PCM으로부터 신속히 열을 회수할 수 있으나 과냉각 현상에 의하여 한동안 잠열방출이 유보된 채 현열을 방출하게되고 PCM의 열출입 속도가 그만큼 늦어지게 된다.그리고 PCM의 상변화온도에서 결정을 생성되지 않고 과냉도만큼 냉각된 후 결정을 생성함에 따라 냉동기의 COP 저하의 요인이 되고 있다. 이와 같이 빙축열시스템의 적용 가능한 PCM은 과냉도를 감소 또는 억제시키는 것이 중요하다.

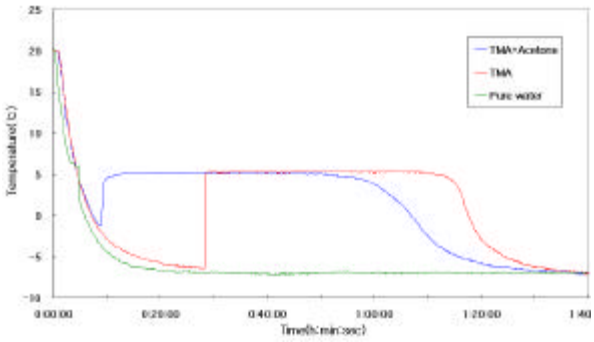

Fig. 2 Cooling curves of in heat source of -7℃.

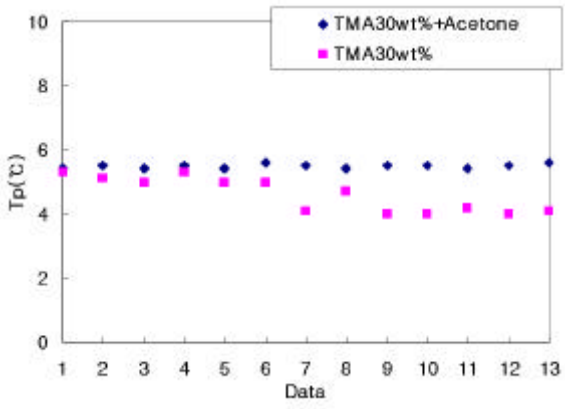

Fig. 3 Phase chage temperature of PCM in heat source of -7℃.

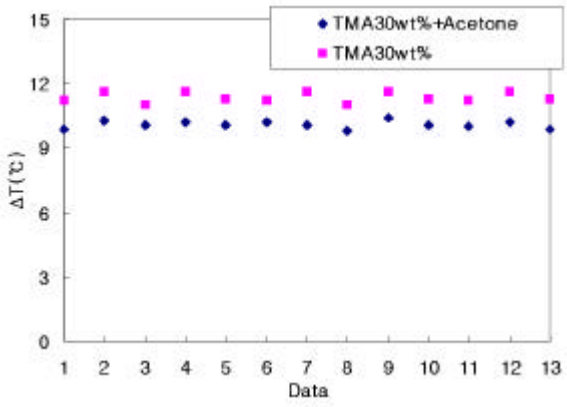

Fig. 4 Subcooling of PCM in heat source of -7℃.

과냉도는 용액의 부피, 순도, 냉각속도, 용기표면의 상태, 용액의 교반 상태 등에 따라서 달라진다. 그리고 상변화를 위한 조건으로서 결정핵의 생성이 중요하다. 따라서 본 연구에서는 빙축열시스템의 PCM으로서 적용 가능한 TMA-물계 포접화합물의 과냉도를 개선하고자 Acetone을 소량 첨가하여 결정핵의 생성을 촉진시키고자 하였다.

TMA30wt%의 용액에 Acetone을 첨가한 경우, 위에서와 같이 평균적으로 10.1℃의 과냉도를 나타내었다. 이는 순수한 TMA30wt%의 과냉도 11.3℃보다 약 1.2℃가 낮은 것이다. 그리고 Acetone을 TMA에 첨가함으로서 과냉각 상태를 단축시키고, 결정핵의 생성을 촉진시켜 TMA에 대한 과냉각을 억제하였다고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 에너지의 합리적 이용과 그 대안으로서 주목받고 있는 빙축열시스템의 PCM으로서 적용 가능한 TMA-물계 포접화합물의 상변화온도와 과냉도를 관찰하였으며, TMA-물계 포접화합물의 과냉각을 억제할 목적으로 소량의 첨가제(Acetone)를 첨가하였다. 이와 같은 실험을 통해 TMA-물계 포접화합물의 PCM으로서의 적용 가능성과 과냉각 억제를 위한 첨가제의 영향에 대해서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) TMA30wt%와 Acetone을 첨가한 TMA30wt% 각각 물의 상변화온도보다 높은 5 5.5℃에서 상변화를 하였다.

2) 동일실험조건에서 TMA30wt%에 소량의 Acetone을 첨가한 경우에 순수한 TMA30wt%보다 낮은 과냉도를 나타내었다.

이와 같은 결과로부터 TMA-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가하여 냉각속도와 과냉도를 개선시켜 빙축열시스템의 PCM으로서의 적용 가능성을 예측할 수 있었으며, PCM의 과냉각 현상을 억제시켜 냉동기 가동시간의 단축과 COP의 개선은 물론 축열물질에 대한 연구와 건물공조용 축냉시스템의 저온축열물질로서의 적용에 대한 중요한 정보가 될 것으로 기대된다.

참고문헌

(1) Choi, Hong, Park., 1990, "An Evaluation of a super-absorbent polymer as the Nucleating Agent for a Capsule-type Ice Storage System." Solar Energy, Vol. 10. No 2.

(2) Yun, J. H., Yun, C. H. and Yoo, J. I., 1993, Development of clathrate cool storage system, Report of Ministry of Commerce, Industry and Energy.

(3) Felsing, W. A. and Jessn, F. W.. "The heat capacities of gaeous mono- and dimethyl- amines." J. of American Chemical Society 55:4418-4422, 1933.

(4) Patterson, A. and Felsing, W. A.. "The heats of solution of gaseous di- and trimethylamine." Journal of the American Chemical Society 60:2693-2695, 1946.

(5) Day, H. O. and Felsing, W. A.. "Some vapor pressures and the critical constants of trimethylamine." Journal of the american Chemical Society 72:1698-1699, 1950.

(6) Yun, J. H., Yun, C. H. and Yoo, J. I., 1993, "Development of clathrate cool storage system.", Report of Ministry of Commerce, Industry and Energy.

(7) Chung, I. S. et al., 1994, "An experimental study on the performance of cool storage system using R141b clathrate.", Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigera- tion Engineering, Vol. 6, pp. 354-364.

(7) Lim, J. K., 2001, "A Study on Phase Change of Clathrate for Cold Sotorage Medium.", A master's thesis, Chosun University, Gwang- ju, Korea.

(8) Kim, C. O., 2002, "The effect of additives on thermal properties of TMA-clathrate.", A master's thesis Chosun University, Gwangju, Korea.