# 저온잠열저장을 위한 TMA-물계 포접화합물의 냉각특성에 대한 연구

김 창 오†, 김 진 흥*, 정 낙 규**

# A Study on Cooling Characteristic of TMA-Water Clathrate Compound for Low Temperature Latent Heat Storage

Chang-Oh Kim† , Jin-Heung Kim* , Nak-Kyu Chung**

**Key Words:** Low temperature latent heat storage material(저온잠열저장물질), Supercooling(과냉각), TMA-water clathrate(TMA-물계 포접화합물)

**Abstract**

Clathrate compound is the material that host in hydrogen bond forms cage and guest is included into it and combined. Crystallization of hydrate is generated at higher temperature than that of ice from pure water. And physical properties according to temperature are stable and congruent melting phenomenon is occurred without phase separation. But clathrate compound still had supercooling problem occurred in the course of phase change and supercooling should be minimized because it affects efficiency of equipment very much. Therefore, various studies on additives to restrain this or heat storage methods are needed. In this study was investigated the cooling characteristics of the TMA-water clathrate compound including TMA (Tri-methyl-amine, $(CH_3)_3N$) of 20~25 wt% as a low temperature latent heat storage material. And ethanol($CH_3CH_2OH$) was added and its cooling characteristics were studied experimentally to restrain supercooling of TMA-water clathrate compound.

기호설명

$T_P$ : 상변화온도
$T_S$ : 과냉각 최저온도
$\Delta T$: 과냉도

하첨자

$P$ : Phase change
$S$ : Supercooling

† 조선대학교 대학원 기계설계공학과
E-mail : cokim@stmail.chosun.ac.kr
TEL : (062)230-7837
* 조선대학교 기계공학과
** 조선대학교 기계설계공학과

## 1. 서 론

우리나라와 같이 에너지 자원이 부족한 나라에서는 에너지의 효율적인 이용에 대한 기술개발이 매우 중요하고 시급한 상황이다. 에너지를 효율적으로 이용하는 방법 중의 하나는 에너지 저장 시스템을 이용하여 에너지를 적당한 형태로 저장한 후 용도에 맞게 변환시켜 사용하는 것이다. 이러한 열저장을 위한 방법 중 현재 주로 이용하고 있는 빙축열시스템은 0℃의 상변화온도를 갖는 물을 사용하여 얼음이 녹을 때의 잠열을 냉방에 이용하는 방식으로써, 축열물질로서 물을 사용하고 있다. 그러나, 냉방온도보다 현저히 낮은 빙점 때문에 축냉과정동안 냉동기의 성능이 저하되거나, 상변화과정에서 발생하는 과냉각 현상에 의해 냉동기의 냉동용량이 증가하게 된다. 또한 별도의 저온용 냉동기가 필요할 뿐 아니라 얼음

의 낮은 열전도율로 인하여 방냉시 열교환이 미흡한 문제가 있다. 따라서 물의 장점을 유지하면서 상변화온도가 높은 값을 갖고 있는 물 이외의 물질을 저온축열물질로 적용하기 위한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 상변화온도가 물 보다 높은 온도에서 수화물 결정이 생성되는 TMA 25wt%-물계 포접화합물에 대하여 연구하였다. 포접화합물은 최근에 심야의 잉여전력을 이용한 저온축열시스템의 적용을 위해 주목을 받고 있다.[1-2] 그러나 포접화합물도 상변화 과정에서 발생하는 과냉각 현상이 여전히 문제로 남아있고 장치효율에 큰 영향을 주기 때문에 과냉각을 최소화 할 필요가 있으며, 이를 억제하기 위한 조핵제나 축냉방식의 변화 등이 다각적으로 연구되어야 한다.[3]

TMA(Tri-Methyl-Amine, $(CH_3)_3N$) 포접화합물은 수소결합된 물분자의 구조 속에 기체분자가 포접된 구조를 하고 있으며, 생성열은 얼음의 잠열량과 비슷한 335~419kJ/kg 정도이며, 일정한 온도와 압력에서 5~12℃로 비교적 높은 온도에서 클러스터(Cluster) 상태로 생성된다.[4] 그리고 온도에 따른 물성이 안정하고 상분리현상 없이 합치녹음 현상을 보이는 기체수화물이다. 포접화합물은 새로운 에너지 자원으로서 관심이 증가되고 있으며, 현재 일부 선진국(미국, 일본 등)을 중심으로 포접화합물의 연구와 적용이 증가되고 있으나 국내의 경우에는 아직까지 포접화합물에 대한 상용화 또는 연구결과 등이 현재까지 활성화되지 못하고 있다.

이에 본 연구에서는 저온축열물질로서 TMA-물계 포접화합물의 TMA 농도에 따른 냉각특성을 실험적으로 연구하고, 이에 과냉각을 개선하기 위하여 첨가제인 에탄올(ethanol, $CH_3CH_2OH$)을 질량농도별로 첨가하여 상변화온도와 과냉각의 개선효과를 실험적으로 고찰하였다.

## 2. 실험 장치 및 방법

본 연구에서 TMA-물계 포접화합물의 상변화온도, 과냉각 등을 측정하기 위하여 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같으며, 실험조건을 Table 1에 정리하였다. 파이렉스(Pyrex) 병 세트는 K-type 열전대를 설치하여 기밀을 유지시키기 위하여 에폭시와 실리콘으로 밀봉하였다.

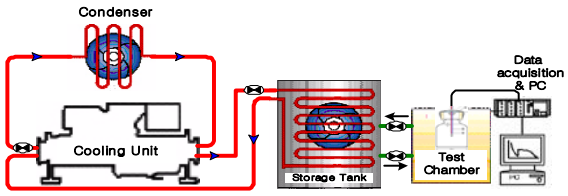


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 1 Experimental conditions

| Items | Conditions |
|---|---|
| Heat source | -5℃, -6℃ |
| Test chamber | 146 L |
| Bottle Capacity | 50 mL |
| Pyrex test tube | 46㎜×88㎜ (diameter×height) |
| Mass of test material | 60g(D=41㎜, H=65㎜) |
| Test times | 30 times |
| Test material | Pure water<br>TMA 20~25 wt%<br>TMA 25wt% + Additive[wt%] |
| Additive | ethanol 0.1, 0.3, 0.5 wt% |

이러한 파이렉스 병에 TMA가 20~25 wt%로 포함된 TMA-물계 포접화합물을 60g씩 충전하여 고온실험조에서 20℃의 온도로 유지시킨 후, 냉열원온도가 -5℃로 일정하게 유지된 저온실험조에서 냉각하여, TMA 농도별 냉각특성을 측정하였다. 그리고 파이렉스 병에 TMA가 25wt%로 포함된 TMA-물계 포접화합물과 이에 에탄올(ethanol ; $CH_3CH_2OH$)을 0.1wt%와 0.3wt% 및 0.5wt%를 첨가하여 파이렉스 병에 60g씩 충전하여 고온실험조에서 20℃의 온도로 유지시킨 후, 냉열원온도가 -6℃로 일정하게 유지된 저온실험조에서 냉각하였다. 그리고 냉각과정동안의 데이터는 Data acquisition system과 PC를 이용하여 취득하였다.

이와 같이 본 연구에서 제작하여 실험에 이용한 저온실험조는 실험의 신뢰도 확보를 위하여 파이렉스 병보다 충분히 크게 제작하였으며, 왕복압축식냉동기의 저온항온조와 원심식 순환펌프로 연결하여 실험과정동안 냉열원온도가 일정하게 유지되도록 하였다. 그리고 외부의 영향을 100mm 단열재로 단열하여 최소화하였으며, 실험조 내의 냉열원온도를 측정하기 위하여 열전대를 설치하였다. 그리고 TMA-물계 포접화합물이 충전된 파이렉스 병 세트는 아크릴판에 등간격으로 고정하여 저온실험조 내에서 냉각이 안정적으로

Table 2 The cooling characteristics as concentration of TMA at cooling source temperature of -5℃.

| TMA-water concentration (wt%) | Cooling Characteristics | | |
|---|---|---|---|
| | $T_P$ (℃) | $\Delta T$ (℃) | $t_l$ (sec) |
| 20 | 5.4±0.082 | 10.2±0.095 | 6180 |
| 21 | 5.6±0.054 | 10.3±0.125 | 4200 |
| 22 | 5.6±0.022 | 10.5±0.077 | 3840 |
| 23 | 5.7±0.172 | 9.7±0.892 | 2340 |
| 24 | 5.7±0.119 | 9.3±0.876 | 2160 |
| 25 | 5.8±0.033 | 8.0±0.388 | 600 |

Table 3 The cooling characteristics of TMA 25wt%-water clathrate compound with ethanol at cooling source temperature of -6℃.

| TMA 25wt%-water clathrate compound with ethanol (wt%) | Cooling Characteristics | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $T_P$ (℃) | $\Delta T$ (℃) | $t_l$ (sec) | $c_{Pm}$ (kJ/kgK) |
| 0 | 5.5±0.41 | 8.0±1.62 | 698 | 3.519±0.079 |
| 0.1 | 5.4±0.03 | 11.1±1.06 | 2415 | 3.518±0.042 |
| 0.3 | 5.3±0.49 | 8.3±2.65 | 731 | 3.344±0.081 |
| 0.5 | 3.8±0.07 | 0.9±0.21 | 406 | 3.013±0.088 |

이루어 질 수 있게 하였다. 이와 같이 취득한 TMA-물계 포접화합물의 데이터와 냉각곡선으로부터 상변화온도와 과냉도, 액상유지시간 등과 같은 냉각특성을 측정하여 반복실험에 따른 평균값을 Table 2와 Table 3에 표시하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 상변화온도

본 연구에서는 TMA-물계 포접화합물이 물분자와 결합하여 클러스터 형태로 응고되는 일정한 온도를 상변화온도로 정의하였다.

TMA를 20~25 wt%로 포함하고 있는 TMA-물계 포접화합물을 냉열원온도 -5℃에서 냉각초기온도 20℃부터 냉각하는 동안 취득한 데이터와 냉각곡선을 얻었으며, 이를 분석하여 상변화온도를 측정할 수 있었다. 그리고 냉각실험을 반복하여 취득한 냉각특성에 대하여 평균값을 구하였으며, 평균 상변화온도는 Table 2에 표시하였다. 그리고 TMA 농도에 따른 평균 상변화온도를 Fig. 2와 같이 나타내었다.

TMA를 20~25wt%로 포함하고 있는 TMA-물계 포접화합물의 온도변화는 냉각초기온도부터 과냉각 최저온도까지 급격한 변화를 보였으며, 냉열원온도에 가까워질수록 온도변화가 둔화되는 경

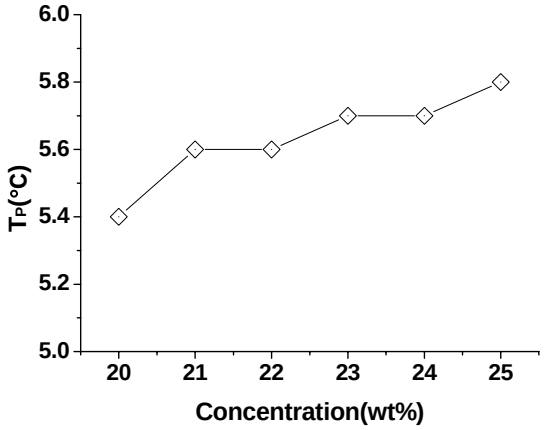


Fig. 2 The phase change temperature as weight concentration of TMA at cooling source temperature of -5℃.

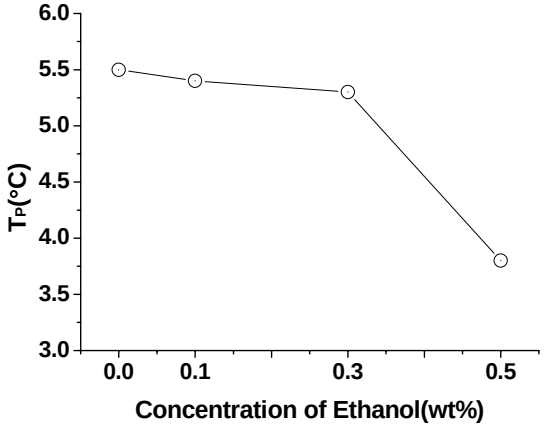


Fig. 3 The phase change temperature of TMA 25wt%-water clathrate compound as weight concentration of ethanol at cooling source temperature of -6℃.

향을 나타내었다. 그리고 과냉각 최저온도에 도달한 TMA-물계 포접화합물은 거의 수직에 가까운 온도 변화를 보인 후, 상변화온도에 도달하여 TMA 기체분자와 수소결합의 물분자가 결합하여 클러스터 형태의 포접화합물을 이루며 응고되었다. 이때의 상변화온도는 TMA의 질량농도에 따라 순수한 물보다 높은 평균 5.4~5.8℃를 나타내었으며, Fig. 2와 같이 TMA의 질량농도가 높을수록 상변화온도가 높게 나타내었다. 특히, TMA 25wt%를 포함한 포접화합물은 평균 5.8℃의 상변

화온도로서 가장 높게 나타났다. 그리고 TMA를 질량농도별로 포함하고 있는 물계 포접화합물은 상변화 과정동안 상분리 현상이 나타나지 않았으며, 이는 TMA가 물에 잘 녹아 안정한 수용액을 형성하기 때문이라 사료된다. 그리고 TMA-물계 포접화합물의 상변화온도는 기체분자들이 물분자의 수소결합에 포접되어 수화물결정을 생성하기 때문에 물의 어는점보다 높게 나타나는 것으로 사료된다.

그리고 상변화온도가 가장 높았던 TMA 25wt% -물계 포접화합물에 에탄올 0.1wt%와 0.3wt% 및 0.5wt%를 각각 첨가하여 파이렉스 병에 60g씩 충전하여 냉열원온도 -6℃에서 냉각하였다. Fig. 3과 같이 에탄올을 첨가하지 않은 TMA 25wt%-물계 포접화합물의 상변화온도는 평균 5.5℃를 나타내었으며, 이에 에탄올 0.1wt%와 0.3wt%를 첨가한 경우에는 각각 평균 5.4℃와 5.3℃를 나타내었

다. 또한 에탄올 0.5wt%를 첨가한 경우에는 평균 3.8℃의 가장 낮은 상변화온도를 나타내었다. 이는 수소결합에 의한 TMA 25wt%-물계 포접화합물에 첨가제인 에탄올을 첨가함으로서 어는점 내림현상이 나타나기 때문이라 사료된다.

### 3.2 과냉도

과냉각이란 저온축열물질이 상변화온도 이하의 온도가 되어도 결정화되지 않고 한동안 액상으로 존재하는 현상이다. 이로 인하여 액체에서 고체로의 상변화가 유보된 채 액상으로 존재하게 되므로 저온축열물질로부터의 열전달이 그만큼 늦어지게 되어 본래의 상변화온도에서 결정화되지 않고 과냉도만큼 냉각된 후 결정화됨으로서 냉동기 가동시간이 길어지게 된다. 그리고 과냉각은 용액의 부피, 순도, 냉각속도, 용기표면의 상태, 용액의 교반상태 등에 따라서 달라지기 때문에 정확한 실험을 위하여 동일한 용기인 파이렉스 병과 질량을 유지하였으며, 일정한 냉각속도를 위하여 냉열원온도를 일정하게 유지시켰다.

본 연구에서는 TMA-물계 포접화합물과 이에 에탄올을 0.1wt%와 0.3wt%, 0.5wt%를 첨가하여 일정한 냉열원온도에서 냉각초기온도 20℃부터 냉각하는 동안 취득한 데이터와 냉각곡선으로부터 과냉각 최저온도($T_S$) 및 상변화온도($T_P$)를 분석하여 식 (1)에 의하여 과냉도($\Delta T$)를 구하였다.

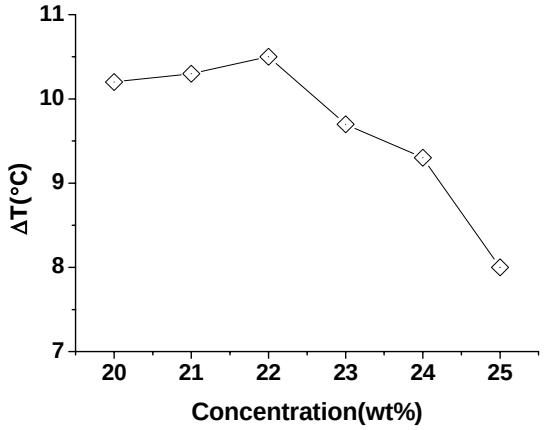


Fig. 4 The supercooling degree as weight concentration of TMA at cooling source temperature of -5℃.

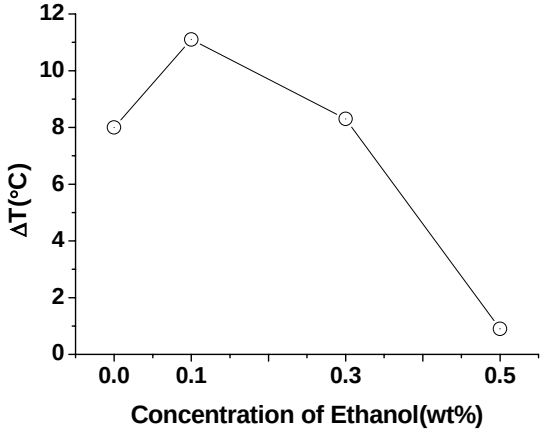


Fig. 5 The supercooling degree of TMA 25wt%-water clathrate compound as weight concentration of ethanol at cooling source temperature of -6℃.

$$\Delta T = T_P - T_S \quad (1)$$

TMA를 20~25wt%로 포함하고 있는 포접화합물을 냉열원온도 -5℃에서 냉각한 경우, 순수한 물은 과냉각 상태를 유지하며 상변화되지 않았으며 냉열원온도까지 냉각되었으나, TMA를 포함한 경우에는 어느 정도의 과냉각 상태를 유지되었으나 이를 해소한 후 상변화가 되었다. 그리고 TMA의 질량농도가 높을수록 평균 과냉도가 감소하였으며, 특히 TMA 25wt%를 포함하고 있는 포접화합

물의 경우에 평균 8.0℃로서 가장 낮은 과냉도를 나타내었다.

Fig. 4와 같이 TMA의 질량농도가 높을수록 과냉도가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 TMA의 질량농도가 물분자와 TMA 기체분자의 포접화합물 생성에 영향을 미치는 것으로 판단되며, 특히 TMA의 질량농도가 23 wt% 이상으로 포함된 포접화합물의 경우에 과냉각 억제효과가 크며, 포접화합물 생성에 대한 활성도가 증가하는 것으로 사료된다. 그리고 TMA의 질량농도가 증가할수록 엔탈피가 증가하여 물분자의 수소결합이 활성화되어 TMA분자의 포접현상과 클러스터를 형성하는 속도가 증가되기 때문이라 사료된다.

그리고 냉열원온도 -5℃에서 과냉도가 가장 낮았던 TMA 25wt%-물계 포접화합물을 냉열원온도 -6℃에서 냉각한 경우 8.0℃의 과냉도로서 변화가 없었다. 그러나 이에 에탄올 0.1wt%와 0.3wt%를 첨가하여 냉열원온도 -6℃에서 냉각한 경우에는 각각 11.1℃와 8.3℃를 나타내었으며, 에탄올 0.5wt%를 첨가한 경우에는 0.9℃의 과냉도를 나타내었다.

Fig. 5와 같이 에탄올의 질량농도가 높을수록 과냉도가 감소하고, 액상유지시간이 단축되는 경향을 확인할 수 있었다. 특히, TMA 25wt%-물계 포접화합물에 에탄올 0.5wt%를 첨가함으로서 과냉각이 개선되는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 순수한 물은 균질핵 또는 불균질핵 생성에 의하여 액체에서 고체로 상변화를 하지만, TMA 25wt%-물계 포접화합물은 물분자의 수소결합에 TMA 기체분자가 포접되어 클러스터를 형성하게 된다. 이때 첨가제인 에탄올 0.5wt%를 첨가한 경우, 다른 질량농도로 첨가한 경우보다 host분자의 수소결합이 활성화되어 guest분자의 포접과 클러스터를 형성하는 속도가 증가되기 때문에, 냉각초기온도부터 과냉각 최저온도까지 이르는 액상유지시간이 단축되고, 과냉도가 감소되어 과냉각이 억제되는 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

본 논문은 TMA(Tri-Methyl-Amine, $(CH_3)_3N$)를 20~25wt% 포함하고 있는 포접화합물의 냉각특성과 TMA-물계 포접화합물에 첨가제인 에탄올(ethanol, $CH_3CH_2OH$)을 0.1wt%와 0.3wt%, 0.5wt%를 첨가한 경우에 과냉각 개선효과를 실험적으로 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 상변화온도는 TMA의 질량농도가 높을수록 증가하였으며, TMA 25wt%를 포함한 포접화합물을 냉열원온도 -5℃에서 냉각한 경우 평균 5.8℃의 상변화온도로서 가장 높게 나타났다. 그리고 TMA 25wt%-물계 포접화합물에 에탄올 0.5wt%를 첨가하여 냉열원온도 -6℃에서 냉각한 경우에는 어는점 내림현상에 의하여 3.8℃를 나타내었다.

(2) 과냉도는 TMA의 질량농도가 높을수록 감소하였으며, TMA 25wt%를 포함한 포접화합물을 냉열원온도 -5℃에서 냉각한 경우 평균 8.0℃의 과냉도를 나타내었으며, TMA 25wt%-물계 포접화합물에 에탄올 0.5wt%를 첨가하여 냉열원온도 -6℃에서 냉각한 경우에는 0.9℃의 최소과냉도를 나타내어 과냉각을 억제하였다.

## 참고문헌


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

(2) Chung, I. S. and Kim, Y. G. and Lee, J. S. and Ro, S. T., 1994, “An experimental study on the performance of cool storage system using R141b clathrate.”, Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, Vol.6, No.4, pp. 354-364.

(3) J. H. Kim, N. K. Chung, S. H. Kim and C. O. Kim, 2005, “The Effects of Additives on the Cooling Characteristic of a Clathrate Compound”, Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, Vol.17, No.2, pp.125-130.

(4) Gallant, R.W., 1969, “Physical Properties of Hydrocarbons”, Hydrocarbon processing, pp. 151-162.