

# 저온잠열축열을 위한 TMA-물계 포접화합물의 냉각특성

김창오\*, 정현호\*\*, 정낙규\*\*\*

\*조선대학교 대학원 기계설계공학과(cokim@stmail.chosun.ac.kr),  
\*\*조선대학교 대학원 첨단부품소재공학과(blackox@chosun-c.ac.kr),  
\*\*\*조선대학교 기계설계공학과(nkchung@chosun.ac.kr)

## TMA-Water Clathrate Compound of Cooling Characteristics for Low Temperature Latent Heat Storage

Kim, Chang-Oh\*, Chung, Hyoun-Ho\*\*, Chung, Nak-Kyu\*\*\*

\*Dept. of Mechanical Design Eng., Graduate School, Chosun University(cokim@stmail.chosun.ac.kr),  
\*\*Dept. of Advanced Parts and Materials Eng., Chosun University(blackox@chosun-c.ac.kr),  
\*\*\*Dept. of Mechanical Design Eng., Chosun University(blackox@chosun-c.ac.kr),

### Abstract

---

The ice storage system uses water for low temperature latent heat storage. However, a refrigerator capacity is increased and COP is decreased due to supercooling of water in the course of phase change from solid to liquid. This study investigates 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. The results showed that the phase change temperature and the specific heat is increased and the supercooling degree is decreased as the weight concentration of TMA increased. Especially, the clathrate compound containing TMA 25wt% has the average phase change temperature of 5.8°C, the supercooling degree of 8.0°C and the specific heat of 3.499 kJ/kgK in the cooling process. This can lead to reduction of operation time of refrigerator in low temperature latent heat storage system and efficiency improvement of refrigerator COP and overall system. Therefore, energy saving and improvement of utilization efficiency are expected.

Keywords : Low temperature latent heat storage, TMA-water clathrate compound, Phase change temperature, Supercooling degree, Specific heat

---

### 기 호 설 명

$\Delta t$ : Cooling times [sec]	$T_p$ : Phase change temperature [°C]
$c_p$ : Specific heat [kJ/kgK]	$T_s$ : Supercooling temperature [°C]
$W$ : Water equivalent [kg]	$\Delta T$ : Supercooling degree [°C]
$m$ : Mass [kg]	$t$ : Time [sec]
	$t_L$ : Time of liquid phase retention [sec]

## 1. 서 론

저온축열설비는 하절기에 전력부하평준화를 위하여 주간의 냉방전력부하를 심야시간대의 잉여전력을 이용하여 저온의 열로 축열하고 이것을 주간냉방에 이용할 수 있는 건물 냉방 및 공조를 위한 시스템이다. 이러한 저온축열설비에는 심야전력을 저온축열물질의 현열 또는 잠열 형태로 축열하는 방법이 있다. 이중 저온잠열축열방식은 물질의 상이 액체에서 고체로 변할 때 발생하는 응고잠열을 저장하고 이를 주간에 녹여 용해잠열 냉방에 이용하는 방법으로서 단위질량당 축열 밀도가 현열저장보다 크기 때문에 에너지를 효율적으로 이용할 수 있다.

이와 같은 잠열축열은 이용온도에 따라 고온잠열물질과 저온잠열물질로 나눌 수 있다. 이 중 저온잠열저장물질은 저온축열설비에 적용하여 냉방에 이용할 수 있는 물질을 말한다. 저온잠열을 저장할 수 있는 물질은 물(H<sub>2</sub>O)과 유·무기화합물, 공융염계 그리고 포접화합물 등이 있다. 현재 저온축열설비에서 주로 이용하고 있는 물은 순수물질이므로 일정한 상변화온도와 잠열량을 갖고 있다. 그러나 물은 액체에서 고체로 상변화를 하는 과정에서 물의 과냉각 현상에 의하여 냉동기의 냉동용량 증가와 COP감소의 원인이 되고 있으며, 이로 인한 저온축열설비의 운전비상승과 에너지 이용효율을 저하하는 요인이 되고 있다. 이에 따라 물의 과냉각을 억제 또는 제거하기 위한 연구와 물 이외의 물질을 저온잠열저장물질로 적용하기 위한 연구가 수행되고 있다.

물 이외의 저온잠열을 저장할 수 있는 물질 중에서 포접화합물(clathrate compound)은 수소결합의 물분자(host)가 공동(cage)을 형성하여 그 안으로 기체분자(guest)가 포접되어 클러스터(cluster) 형태로 응고되는 물질로서 상변화온도는 물보다 높은 온도에서 응고된다.<sup>1)2)</sup> 그러나 포접화합물은 상변화 과정

에서 발생하는 과냉각이 여전히 문제로 남아 있고, 이것은 저온축열시스템의 효율에 영향을 주기 때문에 과냉각을 최소화 할 필요가 있으며, 이를 억제하기 위한 조해제나 축열방식의 변화 등에 대하여 다각적인 연구가 필요하다.

본 연구는 저온잠열축열물질로 적용 가능한 TMA-물계 포접화합물(TMA-water clathrate compound)의 TMA(Tri-Methyl-mine ; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N) 농도에 따른 정적제빙 실험을 통해 냉각특성에 대한 실험적 연구를 수행하여 저온잠열축열물질로서 적당한 TMA의 농도를 실험적으로 고찰하였다.

## 2. 실험 장치 및 방법

본 연구에서는 건물공조용 저온잠열축열물질의 냉각과정에서 상변화온도, 과냉각, 비열 등 열적 특성을 측정하기 위하여 Fig. 1과 같은 실험장치를 제작하였다. 저온실험조는 두께 10mm인 아크릴 재질로 제작한 후 단열을 위하여 두께 100mm의 단열재를 사용하여 외부온도의 영향을 최소화 하였다.

저온잠열축열물질을 충전하기 위한 용기는 Pyrex 재질의 Bottle을 사용하였으며 용기 내에는 K-type 열전대(thermocouple)를 설치하여 온도를 측정하였다. Pyrex Bottle set은 아크릴판에 등간격으로 고정하여 실험조 내에서 실험이 안정적으로 이루어 질 수 있게 하였다. 그리고 왕복압축식냉동기와 저온항온조, 원심식 순환펌프를 실험조와 연결하여 시스템을 구성하여 저온잠열축열물질

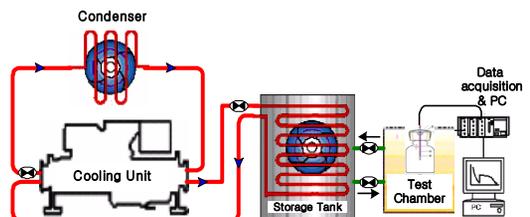


그림 1. 냉각특성 실험장치

을 충전한 Pyrex Bottle set이 장착된 실험조 내에는 일정한 온도의 냉열원 매체인 부동액이 연속적으로 순환되도록 하였다. 이와 같은 실험장치는 Data Acquisition System으로 계측하여 이에 연결된 PC에 데이터를 기록하고, 모니터에서 관찰할 수 있도록 구성하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1 상변화온도

상변화온도는 TMA의 질량농도에 따라 순수한 물보다 높은 평균 5.4~5.8℃를 나타내었으며, 그림 2와 같이 TMA의 질량농도가 높을수록 상변화온도가 높게 나타났다. 냉각 실험을 반복하면서 TMA 20~24wt%를 포함하고 있는 경우에는 상변화율이 30~57%이었으며, TMA 25wt%를 포함한 포접화합물은 평균 5.8℃의 상변화온도로서 가장 높게 나타났고, 반복실험 50회 중 94%가 상변화를 하였다.

TMA를 24wt% 이하로 포함한 포접화합물은 과냉각도가 큰 물의 비율이 높기 때문에 2시간 이상의 냉각과정동안 과냉각을 해소하지 못 하고 상변화하지 못 한 것으로 사료된다. 그리고 동시에 냉각시켰던 순수한 물의 경우에는 반복 냉각실험동안 상변화를 하지 않았는데, 이는 순수한 물은 빙핵(氷核 ; freezing nucleus)에 의한 얼음결정(ice crystallization)이 생성되지만 TMA-물계 포접화합물은 물의 어는점(0℃)보다 높은 온도에서 물분자들이 공동(cage : host molecule)의 공간을 형성하고 이 안에 TMA 기체분자(gas molecule : guest molecule)가 끼어 들어가 포접화합물을 형성하면서 클러스터(cluster) 형태로 응고되기 때문이다.

TMA-물계 포접화합물을 저온실험조(-5℃)에서 냉각과정과 고온실험조(20℃)에서 방냉과정을 반복하는 동안 용기 내에서 상분리와 온도성층화 현상은 나타나지 않았으며

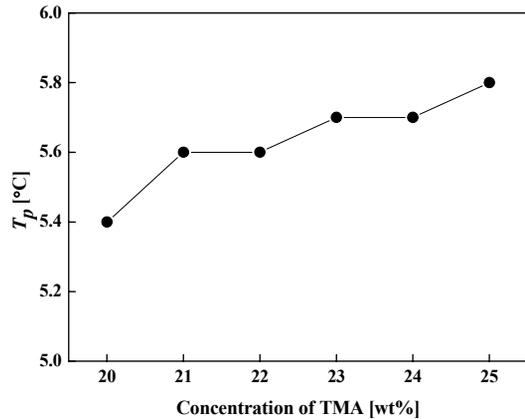


그림 2. TMA 질량농도별 상변화온도

이는 포접화합물을 이루는 물질간에 합치녹음(congruent melting)을 하기 때문이다.

#### 3.2 과냉각 특성

정지상태의 저온잠열측열물질의 냉각과정 동안에서 과냉각과 액상유지시간에 영향을 미친 인자들은 충전용량, 용기의 재질 및 안쪽 표면의 거칠기와 형상, 그리고 충전용기 내의 물질과 전열유체간의 열전달률에 영향을 줄 수 있는 냉각속도 및 냉열원온도, 축열 탱크 내에서의 유동에 의한 충전용기의 진동 및 충격 등의 외적 요인들이 있다. 또한 물질 내의 이(異)물질에 의한 불균질빙핵(不均質氷核) 생성으로 과냉각이 해소되어 응고되는데 순수한 물의 경우에는 균질빙핵(均質氷核)에 의하여 얼음결정이 되는데 과냉각수의 상변화 대부분은 부유물질에 의한 불균질빙핵에 의한 것이라 할 수 있다. 이처럼 과냉각은 물질이 갖은 고유한 열적특성이라기보다는 냉각과정에서의 외적요인들에 의한 것이다.<sup>3,4)</sup>

본 연구에서 과냉각도는 상변화온도( $T_p$ )와 과냉각 최저온도( $T_s$ )의 차로써 식 (1)에 의하여 구하였다.

$$\Delta T = T_p - T_s \quad (1)$$

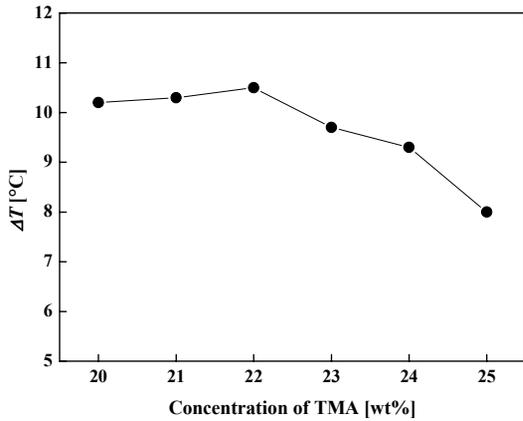


그림 3. TMA 질량농도별 과냉각도

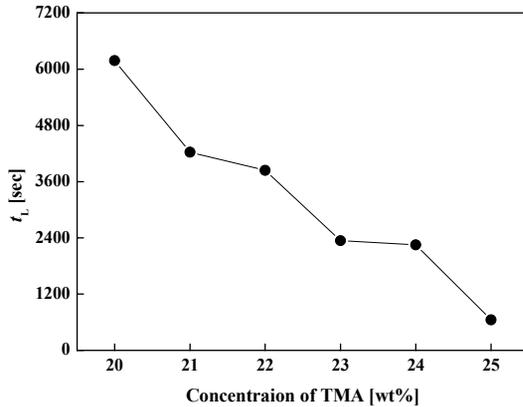


그림 4. TMA 질량농도별 액상유지시간

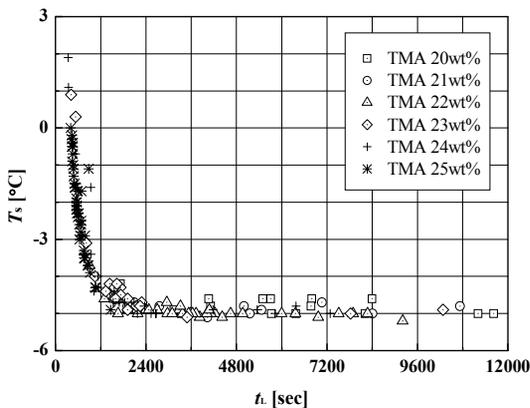


그림 5. TMA 질량농도별 과냉각최저온도와 액상유지시간의 분포

그림 3과 같이 TMA 20~24wt%가 포함된 포접화합물이 상변화를 한 경우에는 평균 9.3~10.5°C의 과냉각도를 나타내었으며, 94%의 상변화율을 보였던 TMA 25wt%-물계 포접화합물은 평균 8.0°C의 최소 과냉각도를 나타내었다. TMA의 질량농도가 높을수록 과냉각도가 작아지는 경향을 보였으며, 이는 과냉각도가 큰 물의 비율이 낮아질수록 상변화율이 증가하고, 과냉각 최저온도가 높아지기 때문이다.

과냉각도는 상변화온도와 과냉각 최저온도와의 차로서, 대부분의 과냉각 현상을 보이는 저온잠열축열물질은 전열유체의 온도 즉 냉열원온도까지 낮아지고 어느 정도의 시간을 과냉각 액체 상태를 유지하게 되고 이후 과냉각 상태가 해소된 후 상변화를 하게 된다. 이러한 액상유지시간은 실제 저온잠열축열시스템에서 심야시간에 냉동기를 가동하는 시간과 전력 사용량을 결정하는데 중요한 데이터이다. 본 연구에서는 TMA 20~25wt%를 포함하고 있는 포접화합물의 냉각초기온도부터 과냉각 최저온도까지의 액상유지시간(t<sub>l</sub>)을 냉각과정동안 얻은 데이터로부터 분석하였다.

TMA 20~25wt%를 각각 포함하고 있는 TMA-물계 포접화합물은 그림 4와 같이 과냉각도가 작을수록 상변화 직전까지의 액상유지시간이 짧게 나타났다. TMA 20~24wt%가 포함된 포접화합물의 액상유지시간은 평균 2251~6181sec가 유지되었으며, TMA 25wt%-물계 포접화합물은 평균 651sec동안 액체상태를 유지한 후 상변화를 시작하였다. 이와 같이 액상유지시간이 짧고 과냉각도가 작은 저온잠열축열물질일수록 냉동기 가동시간을 단축시킬 수 있어 전력사용량을 줄일 수 있다. 따라서 저온잠열축열물질로서 적용하기 위해서는 TMA의 농도를 25wt%로 하는 것이 유리할 것으로 판단된다.

그림 5는 냉열원온도 -5°C에서 50회 반복 냉각실험동안 TMA 20~25wt%를 포함하고

있는 TMA-물계 포접화합물의 과냉각 최저 온도( $T_s$ )와 액상유지시간( $t_L$ )관계를 표시한 분포도이다. TMA 20~24wt%가 포함된 물계 포접화합물은 냉각과정동안 과냉각 최저 온도는  $-5\sim-4^\circ\text{C}$ 에서, 액상유지시간은 1200sec 이상에서 넓게 분포하였다. 그리고 TMA 25wt%-물계 포접화합물은 다른 TMA 농도일 때보다 안정적인 상변화를 하였으며 과냉각 최저 온도  $-3\sim-0.2^\circ\text{C}$  내에서, 액상유지시간은 400~1000sec 내에 주로 분포하였다. 이는 TMA 25wt% 미만으로 포함된 경우에는 과냉각 큰 물분자의 비율이 높기 때문에 과냉각 최저 온도가 낮고 액상유지시간이 오래 걸린 것으로 판단된다. 그러나 TMA 25wt%-물계 포접화합물은 물분자와 TMA 기체분자가 화학적으로 안정된 수용액을 이루면서 상변화율이 높아지고 과냉각 최저 온도와 액상유지시간의 분포가 다른 TMA 농도의 경우보다 크지 않은 것으로 판단된다.

### 3.3 비열

열전달 속도를 크게 향상시키고 저온축열 시스템을 효율적으로 사용하기 위해서는 저온잠열축열물질의 상변화온도 이하부터 그 이상에 걸쳐서 운전시켜야 한다. 그러므로 현열에 의한 축열량도 무시할 수 없으며, 전체적으로 축열용량을 크게 하기 위해서는 축열매체의 비열이 클수록 좋다. 따라서 우수한 저온잠열축열물질의 구비조건 중 가장 중요한 것은 비열이 커야 한다는 점이다. 그리고 결정(crystallization)의 성장속도는 열전달 속도와 비열과 관련이 있고 이는 전체 저온잠열축열시스템의 효율에 상당한 영향을 준다. 상변화온도 이하에서 결정의 성장속도는 과냉각도에 따라서 증가하는데 어느 정도 이상의 과냉각도에서는 결정의 성장속도가 일정해진다. 축열 또는 방냉 속도는 저온잠열축열물질의 열전도도와 비열에 의해 큰 영향을 받는데 이 속도들이 낮으면 결정핵(crystalline germ) 또는 빙핵(freezing nucleus)

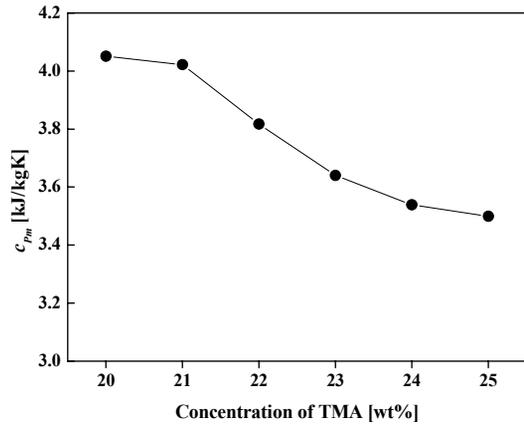


그림 6. TMA 질량농도별 비열

이 잘 형성되지 않으나 일단 형성된 결정은 성장속도가 빠르고 큰 결정으로 자라게 된다. 그러나 냉각속도를 크게 하면 작은 클러스터들이 많이 생기지만 낮은 전열유체의 온도가 필요하기 때문에 냉동기의 냉매 증발온도가 더 낮아지게 되고 이는 저온잠열축열시스템의 냉동기 성능계수를 저하시킬 수 있다.

본 연구에서는 TMA 20~25wt%를 포함한 TMA-물계 포접화합물을 60g씩 Pyrex Bottle에 충전하여 냉열원온도  $-5^\circ\text{C}$ 에서 냉각하는 과정에서 액체상태일 때의 비열( $c_{Pm}$ )을 구하였다. 냉각과정에서 비열은 TMA를 질량농도별로 포함하고 있는 포접화합물들과 증류수를 동시에 냉각하여,  $15^\circ\text{C}\sim 10^\circ\text{C}$ 까지 냉각되는 동안의 시간을 측정하여 식 (2)에 의하여 비열을 계산하였다.

$$c_{P_m} = \frac{m_w c_{P_w} \Delta t_m + W_B (\Delta t_m - \Delta t_w)}{m_m \Delta t_w} \quad (2)$$

물의 비열  $c_{P_w}$ 는  $4.186 \text{ kJ/kgK}$ 이며,  $\Delta t_w$ 와  $\Delta t_m$ 은 각각 증류수와 TMA-물계 포접화합물이  $15^\circ\text{C}$ 부터  $10^\circ\text{C}$ 까지 냉각되는 동안의 시간변화이다. 이와 같은 방법으로 50회 반복 실험동안 구한 TMA 질량농도별 포접화합물의 비열은 그림 6과 같이 나타내었다.

TMA 20~25wt%를 포함하고 있는 TMA-물계 포접화합물의 비열은 TMA의 질량농도에 따라 물의 비열보다 평균 0.135~0.687 kJ/kgK 낮았으며, TMA 25wt%-물계 포접화합물의 평균비열은 3.499 kJ/kgK로서 다른 TMA 질량농도의 경우보다 낮게 나타났다. 그리고 그림 6과 같이 TMA의 질량농도가 높을수록 비열이 감소하였으며, 이는 TMA의 질량농도가 높을수록 액체 상태에서의 냉각과정동안, TMA-물계 포접화합물의 엔탈피가 증가하여 물분자와 TMA 분자의 결합에 의한 클러스터 생성이 빨라지는 것으로 사료된다. 특히, TMA- 25wt% 물계 포접화합물은 다른 TMA 질량농도의 경우보다 비열이 낮기 때문에 전열유체와의 열전달률이 증가하여 저온잠열축열물질 내에 작은 클러스터들의 생성이 빨라지면서 과냉각도가 작아지는 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구는 저온잠열축열을 위한 포접화합물의 TMA 농도별 실험을 통해 저온잠열축열물질로 적용 가능한 TMA의 농도와 냉각특성을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 상변화온도는 TMA 20~25wt%가 포함된 포접화합물의 경우에 평균 5.4~5.8℃를 나타내었으며, TMA의 질량농도가 높을수록 상변화온도가 높게 나타났다.
- (2) 과냉각도는 TMA 20~24wt%가 포함된 포접화합물의 경우에 평균 9.3~10.5℃의 과냉각도를 나타내었으며, 94%의 상변화율을 보였던 TMA 25wt%-물계 포접화합물은 평균 8.0℃의 최소 과냉각도를 나타내었다.
- (3) 비열은 TMA 20~25wt%를 포함하고 있는 포접화합물의 비열은 TMA의 질량농도에 따라 물보다 평균 0.135~0.687 kJ/kgK 낮았으며, TMA 25wt%-물계 포접화합물의 평균비열은 3.499 kJ/kgK로

서 다른 TMA 질량농도의 경우보다 낮게 나타났다.

#### 참 고 문 헌

1. Chung, I. S., Kim, Y. G., 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.
2. Han, Y. O., Chung, N. K. and Kim, J. H., 2000, An Experimental Study on Thermal Properties of Clathrate for Cold Storage Applications, Korean Journal of Air Conditioning and Refrigeration Engineering, Vol. 12, No. 8, pp. 725-734.
3. Inaba. H., Taeya. K. and Nozu. S., 1993, Effect of Various Parameters on a Supercooling Phenomenon of Still Bulk Water and Water Solution, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers(B), Vol. 59, No. 560, pp. 200-207.
4. Inaba. H., Taeya. K., 1993, Influence of Factors on Supercooling Phenomenon of Still Water, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers (B), Vol. 59, No. 567, pp. 255-262.