

R141b 포접화합물을 이용한 축냉시스템의 성능에 관한 실험적 연구

An Experimental Study on the Performance of Cool Storage System using R141b Clathrate

정 인 성*, 김 양 규*, 이 준 식**, 노 승 탁**
I. S. Jung, Y. G. Kim, J. S. Lee, S. T. Ro

Key words : R141b Clathrate(R141b 포접화합물), Stored Energy(축냉량), Additives(첨가제), Supercooling(과냉각)

Abstract

Experiments have carried out to investigate the effects of parameters, such as mass ratio of R141b-to-water, stirrer speed, brine inlet temperature, brine flowrate, and additives, on the performance of the cool storage system using R141b clathrate. The cool storage system in this experiment was composed of storage tank, refrigerator, and heater. The results show that the mass ratio of R141b-to-water, 1 : 3~1 : 3.5 gives the best performance and the stirring speed has optimum point as 600rpm. At this speed impeller Reynolds number is 1.01×10^5 . The lower the inlet brine temperature and the higher the brine flowrate, the better performance. The addition of metal powder turned out to reduce the degree of supercooling. The supercooling reduction was proportional to the amount of the metal powder. However when metal powder was added more than 0.1wt%, there was no additional supercooling reduction. The surfactants shortened the time consumed for cool storage to the half of no surfactant added case.

기 호 설 명

C_p : 정압비열[kJ/kgK]
 D : 직경[m]
 f : 포접화합물의 질량 분율
 h_m : 포접화합물의 생성열[285kJ/kg]
 M : 총 질량[kg]
 m : 결합하는 질량[kg]
 N : 교반기의 회전속도[rpm]
 Q : 열량[kJ]
 R : 결합 질량비

Re : Reynolds수
 T : 온도[°C]
 t : 시간[s]
 V : 브라인의 체적 유량[m³/s]
 ρ : 밀도[kg/m³]
 μ : 점도[N · s/m²]

하 첨 자

L : 잠열
 S : 현열
 T : 총계(total)
 α : 교반기

* 서울대학교 대학원 기계공학과

** 정회원, 서울대학교 공과대학 기계공학과

- b* : 브라인
c : 포접화합물
cp : 축냉과정(cooling process)
hp : 방냉과정(heating process)
i : 열교환기 입구
o : 열교환기 출구
l : 손실
r : 냉매
t : 축냉조
ω : 물

1. 서 론

부존 에너지원이 빈약한 국내여건에서는 에너지의 효율적인 이용이 중요한 과제이다. 이를 위하여 열·전기 또는 기계적인 형태로 생산된 에너지를 적절한 형태로 저장하였다가 필요한 시간에 이용함으로써 효율적으로 에너지를 관리하는 것이 바람직하다. 특히 여름철 야간에는 많은 전력이 남고 주간에는 냉방부하의 증가 때문에 전력예비율이 위험받을 정도로 전력 부하의 불균형이 심화되었다. 이런 전력부하의 불균형을 해소하기 위해서 심야 전력을 이용하는 축냉시스템의 필요성이 대두되었다. 현재 운전되고 있는 축냉시스템은 대부분 물을 축냉재로 사용한다. 그러나 물을 축냉재로 사용하는 축냉시스템에는 몇가지 문제점이 있다. 빙점이 0℃인 물을 축냉재로 사용하기 위해서는 냉동기의 증발기 온도가 0℃보다 낮아야 한다. 공조용 냉동기의 증발기 온도를 낮추면 냉동기의 성능은 저하된다. 하지만 물과 비슷한 잠열을 가지고 있으면서 빙점이 물보다 높은 물질을 축냉재로 사용하면 증발기의 온도를 높일 수 있어 냉동기의 운전 성능을 개선할 수 있다. 또, 물을 축냉재로 사용하면 축냉량이 증가함에 따라 형성된 얼음의 두께가 증가한다. 얼음의 두께가 증가할수록 열저항이 커져서 단위시간 당 축냉량은 감소한다. 그러나 포접화합물은 빙점이 물보다 높고, 슬러리 상태로 생성되어 유동성을 가진다. 최근에는 포접화합물의 이러한 특징에 주목하여 포접화합물을 축냉재로 이용하는 연구가 진행되고 있다.

포접화합물이란 저급탄화수소류나 할론화메탄 등이 저온의 수용액 속에서 물과 결합하여 결정

형태로 생성되는 수화물을 말한다. 최근에 R11, R12, R141b, R134a, R21 등의 냉매들도 포접화합물을 형성한다는 사실이 알려졌다. 이 포접화합물의 잠열은 물과 비슷하고 상변화온도는 포접되는 물질에 따라 다르나, 대체로 5℃에서 15℃정도이다.¹⁾ 80년대 중반까지는 CFC계열의 냉매를 이용하는 연구가 진행되었으나 전세계적으로 CFC규제가 확산되면서 대체 냉매를 이용하는 연구가 활발히 이루어지고 있다. Sloan 등²⁾은 포접화합물이 형성되는 메커니즘을 분자적 관점에서 해석하였고, Mori 등³⁾은 R12를 사용하는 냉동기와 축냉조가 직접 연결된 장치를 이용하여 조 안에서 냉매를 직접 증발시킴으로써 직접 접촉에 의한 포접화합물 생성 과정을 관찰하였다. Isobe 등⁴⁾은 직접 접촉에 의한 포접화합물 생성 실험을 통하여 대체냉매 R134a가 포접화합물을 생성시킨다는 사실을 보고하였으며 Al, Zn, Cu의 금속분말이 R134a 포접화합물의 생성과정에서 수반되는 과냉각을 억제하는 작용이 있음을 밝혔다. Mori 등⁵⁾도 R134a가 축냉재로 이용 가능한 포접화합물을 형성할 수 있음을 밝혔으며, Akiya 등⁶⁾은 기존의 냉매와 몇가지 대체냉매의 포접화합물의 상평형을 조사하여 R11을 이용하여 포접화합물이 축냉재로 우수한 성능을 가짐을 보였다. Nakazawa와 Akiya 등⁷⁾은 R141b에 의해 생성되는 포접화합물을 이용하는 축냉 설비를 제작하고 시험가동하여 만족스러운 축냉성능을 얻었다. Mori 등⁸⁾은 직접 접촉식 포접화합물 생성 실험 자료를 바탕으로 포접화합물의 축적 현상을 모델링하기도 하였다. 윤재효 등⁹⁾ THF포접화합물을 이용하는 축냉설비의 성능에 영향을 미치는 인자에 대한 실험을 수행한 바 있다.

본 연구에서는 용적이 약 15ℓ인 축냉조를 이용하여 R141b와 물의 포접화합물을 이용한 축냉시스템에 영향을 미치는 인자들에 대해 실험하였다. 본 실험에서는 R141b와 물의 질량비, 교반기의 회전속도, 축냉시 브라인 온도와 유량등의 물리적인 요인에 의한 영향과 축냉재의 특성을 개선하기 위해 첨가하는 Al, Cu, Zn의 금속가루 및 OP(polyoxy ethylene octyl phenylether), NP(polyoxy ethylene nonyl phenylether) 등의 계면활성제의 첨가되는 양에 따른 영향을 고찰하였다.

2. 실험 협

2.1 실험장치

실험을 위한 축냉조는 Fig.1에 나타낸 바와 같이 실린더의 형태로 두께 5mm의 스테인레스로 제작하였으며, 조의 양쪽 측면에 조내의 현상을 관찰하기 위한 지름 110mm의 투시창을 설치하였다. 윗면은 조내의 세척과 열교환기와 교반기, 열전대의 설치 및 조립을 위해 조립과 분해가 가능하도록 설계하였으며, 조의 측면은 유리섬유와 두께 50mm의 발포 폴리스틸렌으로 단열하고 윗면과 아래면도 두께 30mm의 발포 폴리스틸렌으로 단열하였다. 포접화합물이 효과적으로 생성되기 위해서는 물과 R141b의 고른 혼합이 중요하므로 조내에 반경 60mm의 교반날개 두개를 조의 아래쪽으로 유동이 형성되도록 하나는 축냉조의 윗면으로부터 130mm 아래에 다른 하나는 윗면으로부터 230mm 아래로 설치하였다. 이 교반날개는 회전속도를 조절할 수 있는 23W의 직류모터로 구동되며, 용기의 기밀유지를 위해 조와 교반기축 사이를 기계적으로 밀폐하였다. 조내의 상변화물질의 온도를 낮추기 위한 열교환기는 외경이 9.52mm인 동관을 사용하여 제작하였다. 열교환기는 헬리컬코일의 형태로 총 길이는 12.92m이고 전열면적은 0.386m²이다.

축냉과 방냉을 위한 냉동장치와 발열장치, 브라인 순환장치와 브라인의 온도조절기의 개략도를 Fig.2에 나타내었다. 냉동시스템은 2마력의 밀폐형 압축기와 공냉식 응축기 그리고 셀과 관형 증발기로 구성되어 있으며, 방냉을 위한 발열장치로는 브라인 저장탱크 하단에 설치한 2kW의 열선 3개를 사용하였다. 축냉 및 방냉을 위한 열전달 유체는 물과 에틸렌글리콜을 1:1로 혼합한 브라인을 사용하였고, 브라인의 비열은 DSC(differential scanning calorimeter)분석을 통해 구하고 밀도는 질량과 부피를 측정하여 구하였다.

실험시 측정된 자료는 조내의 온도 및 압력, 브라인의 열교환기 입출구 온도, 축냉조의 표면온도와 브라인의 유량, 교반기의 회전속도이다. 조내 온도 변화를 측정하기 위하여 Fig.1에서 볼 수 있듯이 네 곳에 T형 열전대를 설치하였고 브라인의 열교환기 입출구 온도를 알기 위하여 열교환기 입구와 출구에 열전대를 설치하였다. 또 축냉조 자체의

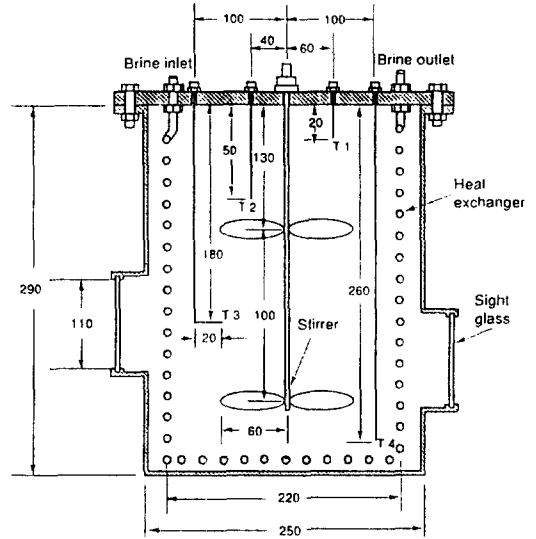


Fig.1 Schematic diagram of storage tank

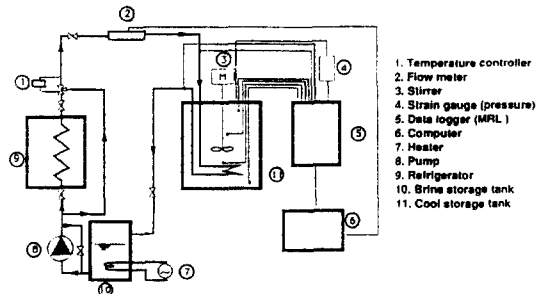


Fig.2 Schematic diagram of experimental apparatus

온도를 축냉조 표면에 부착된 열전대로 측정하였다. 유량은 용적형 적산유량계를 사용하여 측정하였으며, 교반기의 회전속도는 치차와 광센서를 이용하여 측정하였다. 조내의 압력변화를 측정하기 위하여 조의 윗면에 스트레인 게이지타입의 압력변환기를 설치하였다. 각 센서의 신호를 다채널 기록계를 이용하여 처리하고 측정된 자료를 개인용 컴퓨터를 이용하여 계산하고 저장하였다.

2.2 실험방법 및 조건

실험은 먼저 조내를 세척 및 건조시킨 후 공기를 뽑아내어 진공을 만든 다음 순도 99.5% 이상의 R141b와 일정량의 증류수를 충전하고 첨가제를 투입한다. 조내의 충진이 완료된 후 브라인을 순환시켜

조내 온도를 12°C로 유지시킨 뒤 축냉을 시작한다. 축냉 기간 동안 매 1분마다 온도, 브라인의 유량, 조내 압력, 교반기의 회전속도를 측정하였다. 축냉이 완료된 후 방냉과정을 위해서 냉동기의 동작과 브라인의 순환을 중단하고, 교반기도 작동시키지 않은 상태에서 전열기를 가동하여 브라인의 온도를 12°C로 조정한다. 이렇게 온도가 조절되기까지 약 10분이 소요되었다. 브라인의 온도가 조절되면 교반기를 다시 동작시켜 12°C의 브라인을 축냉 때와 같은 유량으로 순환시켜 방냉하고 조내의 온도가 초기 온도인 12°C가 되면 실험을 마친다. 이후 인자를 새로 설정한 후 실험을 반복하였다.

전체 실험은 2단계로 진행되었다. 우선 물리적인 요인의 영향을 실험한 후 첨가제의 영향을 살펴기 위한 실험을 진행하였다. 물리적인 요인의 영향을 밝히기 위한 실험은 R141b와 물의 질량비, 교반기 회전속도, 브라인 온도, 브라인 유량의 영향을 살펴기 위해서 진행되었다. 질량비 실험에서는 축냉제(물+R141b)의 총부피를 13ℓ로 고정시킨 상태에서 R141b와 물의 질량비를 1:1, 1:2, 1:2.5, 1:3, 1:3.5, 1:4, 1:4.5로 변화시켰다. 축냉시스템의 성능에 영향을 미칠 것으로 예상되는 교반의 정도는 축냉조의 크기와 형태, 교반날개의 크기와 형태 및 위치 그리고 교반속도에 의해 영향을 받는다. 그러나 축냉조의 형태와 크기, 교반날개의 형태 및 위치가 고정되어 있는 상황에서는 주로 교반기의 직경과 교반속도가 교반의 정도에 영향을 미친다. 교반속도와 교반날개의 직경, 유체의 물성치 등을 고려할 때 교반의 정도에 영향을 미치는 주요한 무차원 변수는 Reynolds수이다.⁹⁾ 교반기에서 Reynolds수는

$$Re = \frac{\rho N D_a^2}{\mu} \quad (1)$$

로 정의된다. 본 실험에서 사용한 유체는 물과 R141b의 혼합물이다. 두 유체의 혼합물에서 Reynolds수에 사용하는 유체의 물성치는 보통 연속상(continuous phase)의 유체 물성치이다. 관찰 결과, 본 실험에서는 물이 연속상을 이루었다. 그러므로 유체의 물성치로는 10°C에서의 물의 물성치를 사용하였다. Reynolds수를 변화시키기 위해서는 교반

날개의 직경을 변화시키거나 교반기 회전속도를 변화시켜야 한다. 본 실험에서는 교반기의 직경을 120mm로 고정하고 교반기의 회전속도를 바꾸어 Reynolds수를 변화시켰다. 교반의 정도에 따른 영향을 살펴기 위해서 교반기의 회전속도를 200rpm에서 700rpm까지 100rpm씩 증가시키며 실험하였다. 이때 Reynolds수는 3.37×10^4 에서 1.18×10^5 까지 변화한다.

브라인의 열교환기 입구 온도를 0°C에서 4°C까지 1°C씩, 브라인 유량을 1ℓ/min에서 5ℓ/min까지 1ℓ/min씩 변화시켰다. 각각의 인자에 대한 실험에서 냉매와 물의 질량비는 1:3, 교반속도는 600rpm ($Re = 1.01 \times 10^5$), 브라인의 열교환기 입구온도는 1°C, 브라인 유량은 4ℓ/min으로 나머지 인자들을 고정시키고 실험하였다.

첨가제의 영향을 살펴보기 위한 2단계 실험에서는 R141b 2kg, 증류수 7kg, 교반기 회전속도 600rpm ($Re = 1.01 \times 10^5$), 브라인 유량 4ℓ/min, 브라인 온도 1°C로 고정하였다. 금속가루 첨가제로는 Al, Zn, Cu를 사용하였고 축냉제에 대한 무게비를 0.05wt%, 0.1wt%, 0.2wt%, 0.5wt%로 변화시키면서 5번씩 실험하였다. 계면활성제로는 OP(polyoxy ethylene octyl phenylether)와 NP(polyoxy ethylene nonyl phenylether)를 사용하여 그 양을 0.11wt%, 0.62wt%, 1.04wt%로 변화시키면서 실험하였다.

2.3 실험자료의 처리

축냉과 방냉이 진행되는 동안 조에 전달된 열량은 다음 식으로 계산하였다.

$$\begin{aligned} \dot{Q}_b &= \rho_b \cdot \dot{V}_b \cdot C_{p,b} \cdot \Delta T_b \\ \Delta T_b &= T_{b,o} - T_{b,i} \end{aligned} \quad (2)$$

실험에서 온도와 압력은 측정치로부터 직접 알 수 있으며 열의 출입은 위의 식 (2)을 사용하여 파악할 수 있다. 그러나 포집화합물의 생성량은 직접 측정할 수 없다. 그러므로 실험에서 구한 측정값들로부터 포집화합물의 생성량을 간접적으로 계산하였다. 포집화합물의 생성량을 계산하기 위한 식 (9)은 다음과 같이 유도하였다. 우선 식 (2)을 1분의 시간에 대해 적분하여 1분 동안 조에 전달된 열량을 구하면 다음과 같다.

$$4Q_b = \rho_b \cdot \Delta V_b \cdot C_{p,b} \cdot \Delta T_b \tag{3}$$

또, 시스템으로 축냉조 내의 물질과 축냉조 자체를 잡으면 출입한 총 열량은 포접화합물의 생성열과 포접화합물의 현열 변화량, 조 자체의 현열 변화량, 남아있는 물과 냉매의 현열 변화량, 그리고 열손실량과 균형을 이루므로 에너지 방정식을 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} \dot{Q}_b &= \dot{Q}_L + \dot{Q}_s + \dot{Q}_i \\ &= \dot{M}_c \cdot h_{in} - \dot{M}_c \cdot \dot{T}_c \cdot C_{p,c} - \dot{M}_l \cdot \dot{T}_l \cdot C_{p,l} \\ &\quad - (M_w - m_w) \cdot \dot{T}_w \cdot C_{p,w} - (M_r - m_r) \cdot \dot{T}_r \cdot C_{p,r} + \dot{Q}_i \end{aligned} \tag{4}$$

여기서 열손실률 \dot{Q}_i 은 다음과 같이 구하였다.

$$\dot{Q}_i = \frac{Q_{b, \phi} + Q_{b, hp}}{t_T} \tag{5}$$

$Q_{b, \phi}$ 은 식 (3)에 의해 구해진 1분 동안의 열전달량을 전체 축냉시간 동안 합하여 구한 값이며, $Q_{b, hp}$ 은 식 (3)에 의해 구해진 1분 동안의 열전달량을 전체 방냉시간 동안 합한 값으로 출구 온도가 입구 온도보다 낮으므로 음의 부호를 갖는다. t_T 는 축냉시간과 방냉시간을 합한 총 시간이다. 실험은 축냉을 시작하기 전의 상태와 방냉이 끝난 후의 상태가 동일한 온도와 압력이 되도록 사이클과정을 진행되었다. 사이클과정에 열역학 제 1법칙을 적용했을 때 만약 열교환기에서 브라인을 통한 열출입 이외의 다른 열과 일의 출입이 없다면 축냉 시간 동안에 조에 저장된 냉열량과 방냉시간 동안에 조에서 추출한 냉열량은 같다. 하지만 축냉과 방냉 시간 동안 외부에서 축냉조벽을 통하여 열의 유입이 있으며, 교반기는 조내의 유체에 일을 한다. 조내의 유체는 외부에 일을 하지 않으므로 교반기가 유체에 한 일은 열로 변환된다. 이 열은 외부에서 유입된 열과 마찬가지로 축냉량과 방냉량의 차이를 유발한다. 그러므로 열손실량은 외부에서 유입된 열과 교반기 일을 합한 양과 같다. 이 열손실로 인하여 축냉량과 방냉량 사이에 차이가 생기고, 이 축냉량과 방냉량의 차이가 전체 운전시간 동안의 손실에

해당한다. 그리고 포접화합물이 형성될 때의 결합식으로부터

$$m_w = R \cdot m_r \tag{6}$$

$$f = \frac{m_w + m_r}{M} = \frac{M_r}{M} \tag{7}$$

$$m_r = \frac{M}{(1+R)} f \quad m_w = \frac{R \cdot M}{(1+R)} f \tag{8}$$

임을 알 수 있다. 여기서 $M = M_w + M_r$ 이다. 이 식 (6), (7), (8)을 위 식 (4)에 대입하고 시간증분 1분에 대해 적분하여 현시적인 방법으로 정리하면 다음의 식을 얻을 수 있고, 이것으로부터 포접화합물의 생성량을 예측할 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta f &= \frac{1}{M \cdot h_{in}} \cdot \{ 4Q_b - \Delta Q_i + f \cdot M \cdot \Delta T_c \cdot C_{p,c} \\ &\quad + M_l \cdot \Delta T_l \cdot C_{p,l} + (M_w - \frac{R \cdot M}{(1+R)} f) \cdot \Delta T_w \\ &\quad \cdot C_{p,w} + (M_r - \frac{M}{(1+R)} f) \cdot \Delta T_r \cdot C_{p,r} \} \end{aligned} \tag{9}$$

이 식 (9)에서 $4Q_b$ 는 식 (3)로 계산하였으며, ΔQ_i 는 앞의 식 (5)로부터 얻었다. f 는 Δf 의 누적된 값이다. 위 식 (9)을 계산하기 위해서는 포접화합물의 온도 변화와 냉매와 물의 온도 변화, 축냉조 자체의 온도 변화가 필요하다. 조내의 온도 측정 부분은 Fig.1에서와 같이 4곳 뿐이었으므로 각 물질의 온도 변화는 그 물질이 집중적으로 분포하는 곳에 설치된 열전대의 측정치를 사용하였다. 축냉이 진행되는 동안 축냉조의 윗면을 열고 조내의 포접화합물과 냉매, 물의 분포를 관찰한 결과 포접화합물은 조의 벽면과 열교환기 주변에 집중적으로 분포하며, 포접화합물을 형성하지 못한 물과 냉매는 조의 중심의 교반기 주변에 주로 분포하는 것을 알 수 있었다. 포접화합물이 열교환기와 벽면 근처에 주로 형성되나 포접화합물은 성긴 얼음의 형태로 형성되므로 포접화합물은 액체 상태의 물과 냉매의 혼합물과 섞인 상태로 존재한다. 이를 바탕으로 포접화합물의 온도 변화로는 Fig.1에 표시된

4번 열전대의 측정치를 사용하였고, 물과 냉매는 서로 혼합된 상태로 존재하므로 두 액체의 온도는 같은 값을 가진다고 생각하였다. 조내에서 포접화합물을 형성하지 못한 액체는 두 영역에 존재하므로 포접화합물과 섞인 상태로 존재하는 액체의 온도 변화는 포접화합물이 존재하는 지역에 설치된 4번 열전대의 측정치의 변화를 사용하였고, 조의 중심 부근에 있는 액체의 온도변화는 3번 열전대의 측정값의 변화를 사용하였다. 이를 시으로 표현하면 아래의 식 (10)과 같다. 이 식에서 숫자 하첨자는 Fig.1의 열전대 번호이다. 또, 축냉조 자체의 온도 변화는 축냉조의 표면에 부착된 열전대로 측정하였다.

$$\Delta T_c = \Delta T_4$$

$$\Delta T_w = \Delta T_3 = f \cdot \Delta T_4 + (1-f) \cdot \Delta T_3 \quad (10)$$

위의 식 (9)에서 포접화합물의 현열 저장량의 계산을 위해서는 포접화합물의 비열을 알아야 하지만 R141b포접화합물의 비열은 아직 알려진 바가 없다. 그러나 알려진 물질 가운데 상당히 높은 값을 갖는 물의 비열인 4.2kJ/kgK를 포접화합물이 비열로 잡아도 포접화합물의 온도가 1°C 변할 때의 현열 저장량은 포접화합물의 형성에너지인 285kJ/kg에 비교하면 잠열저장량의 1.47%에 불과하다. 실제 위의 식 (9)에서 포접화합물의 비열로 0kJ/kgK를 대입했을 경우와 4kJ/kgK를 대입했을 경우의 결과를 비교했을 때 분율 f 는 2% 차이가 났다. 이로부터 에너지는 주로 잠열의 형태로 저장되어 포접화합물의 비열은 포접화합물의 분율에 큰 영향이 없다고 여겨진다. 그러므로 식 (9)에서 포접화합물의 비열로 얼음의 비열인 2kJ/kgK를 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 물리적 요인의 영향

Fig.3은 조내의 온도변화를 나타낸 것으로 3번 열전대의 측정치이다. 축냉이 시작되면 조내의 교환되고 있는 축냉재(R141b+물)의 온도는 12°C에서 시작해서 급격하게 낮아진다. R141b 포접화합물의 상변화온도는 8.3°C로 알려져 있으나¹⁾ 조내의 온도

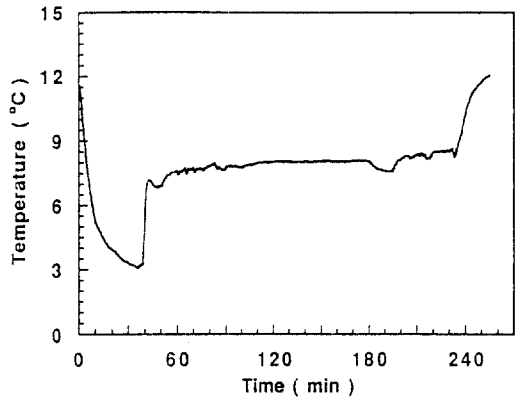


Fig.3 Typical temperature variation in the storage tank.

는 이 상변화온도를 지나쳐서 과냉각상태를 유지하며 하강한다. 온도가 3°C에 다다르면 조내부에 전체적으로 포접화합물이 생성되기 시작하면서 조내의 온도는 순간적으로 7°C에 이른다. 과냉각 현상이 없어지는 온도는 첨가제가 첨가되지 않았을 경우 동일한 조건에서 실험을 진행해도 $\pm 0.7^\circ\text{C}$ 의 편차를 가지며, 평균 온도는 2.4°C였다. 과냉각에 의하여 저장된 현열 에너지는 포접화합물이 순간적으로 형성될 때 포접화합물의 생성에너지로 소비된다. 포접화합물의 생성열로 계산하면 포접화합물의 생성 초기인 이 때 전체 포접화합물의 13.7%가 생성된다. 이 후로는 계속 8.2°C를 유지하며 축냉이 진행되었다. 180분 이후부터 12°C의 브라인이 순환하면서 방냉이 진행되며 조내의 온도는 8.3°C로 일정하게 유지되다가 포접화합물이 분해되면서 상승한다. 일반적으로 냉동기의 증발기 온도가 낮아지면 냉동기의 효율은 저하된다. 포접화합물을 이용한 축냉시스템에서 과냉각 현상은 축냉에 필요한 브라인의 온도를 낮추는 역할을 한다. 낮은 온도의 브라인을 공급하기 위해서는 냉동기의 증발기 온도를 낮추어야 하므로 냉동기의 효율을 떨어뜨리고 전체 축냉시스템의 성능은 저하된다.

포접화합물을 이용하는 축냉시스템에 가장 적절한 R141b와 물의 비를 찾기 위해 그 비를 변화시켰을 때 브라인을 통해서 조에 전달한 열량의 변화를 Fig.4에 나타내었다. 초기에 액체 상태의 축냉재와 축냉조 자체가 낮은 온도의 브라인과 열교환을 하면서 현열형태로 열을 저장한다. 현열

저장량은 12°C에서 2.5°C까지 과냉각될 경우 550kJ이다. 그러나 Fig.4에서 보면 질량비에 따라 다르나 약 700kJ 정도가 현열로 저장된 것으로 나타난다. 이 차이는 현열로 저장되는 동안에 발생한 열손실량이다. 포접화합물이 형성되기 직전에는 브라인과 축냉재 사이의 온도차가 작아져서 축냉속도가 저하된다. 포접화합물이 형성되기 시작하면 축냉속도는 다시 증가하며 어느 한계로 수렴한다. R141b와 물의 비율 변화에 따른 총 축냉량과 방냉 양의 변화를 Fig.5에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 1:3, 1:3.5의 비로 혼합했을 때 축냉량이 크다. 최대 축냉량은 R141b와 물의 혼합비가 1:3일 경우의 2470kJ이었다. 축냉량과 방냉량의 차이는 의부로부터의 열유입과 교반기의 일에 의한 열손실에 해당한다. 이 열손실량은 혼합비가 1:3일 경우 810 kJ로 전체 축냉량의 33%에 이른다. R141b와 물이

결합하여 생성되는 포접화합물의 구조는 R11에 의해 생성되는 포접화합물과 같다고 알려져 있으며⁴⁾ R141b는 분자의 크기로 볼 때 결정구조 II형 포접화합물을 형성한다.^{2, 10, 11)} 결정구조 II형은 수화수가 17이므로 이를 질량비로 환산하면 1:2.6의 비율로 결합한다. 그러나 이 비율은 R141b분자와 물분자의 결합질량비로서 조내의 R141b와 물이 완전히 결합할 때의 질량비이고, 실제 현상에서는 축냉조 안에 있는 R141b와 물이 모두 결합에 참여하지는 않는다. 축냉량은 결합이 일어나기 위한 조건이 얼마나 갖추어져 있는나에 의해 영향을 받는다. 그러므로 축냉량은 축냉조의 크기, 축냉방법과 교반등에 의해서도 영향을 받는다. R141b와 물의 질량비가 1:2.5일 때보다 1:3일 때 축냉량이 더 큰 것은 이에 기인한다고 생각된다.

포접화합물의 형성은 R141b와 물의 반응이므로 이 두 물질이 반응하기 위해서는 두 물질이 접촉해 있어야 한다. 그러나 R141b의 비중은 1.259(15°C)이고 물에의 용해도가 0.066%로 물과는 섞이지 않는 특성을 가지고 있다. 이로 인하여 강제로 교반시키지 않을 경우 R141b는 물과 분리되어 조의 아래쪽에 가라앉는다. 이러한 상태에서는 R141b층과 물층의 경계면에서만 반응이 일어나며 비중이 물과 R141b의 중간 정도의 값을 가지는 포접화합물이 생성되면 포접화합물은 R141b와 물의 계속적인 접촉을 방해한다. 그러므로 축냉을 빠르고 효과적으로 진행시키기 위해서는 이 포접화합물의 층을 없애고 물과 R141b의 계속적인 접촉을 유지시켜 주는 교반이 필요하다. 하지만 교반은 시스템의 성능에 또한 영향을 미칠 것이다. 교반조에서 교반의 정도는 여러가지 요인에 의해서 영향을 받는다. 조의 기하학적 형태, 교반기의 기하학적 형태, 교반속도, 각 부분의 크기, 유체의 물성치 등이 영향을 미친다. 그러나 조의 기하학적 형태와 교반기의 기하학적 형태가 결정되면 교반의 상태는 Reynolds수, Froude수, Weber수 등의 무차원 변수에 의해 영향을 받는다. Reynolds수는 관성력과 점성력의 비를 나타내고, 중력의 영향과 표면장력의 영향을 무시하면 식(1)에서 정의한 Reynolds수가 조내의 상태에 영향을 미친다.⁹⁾ 본 실험에서 사용한 조의 형태와 크기, 교반기의 형태와 크기는 Fig.1에 나타낸 바와 같으며, $D_s/D_c=0.48$ 이었다. 교반속도를

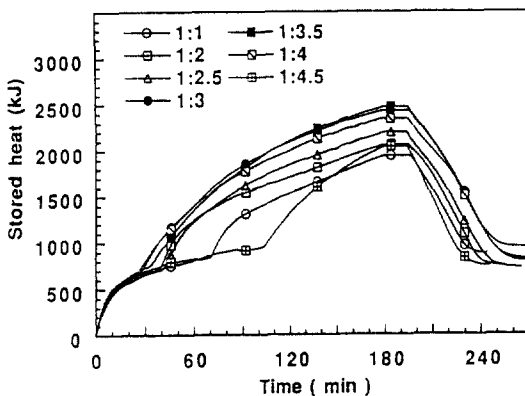


Fig.4 Variation of stored heat with respect to the R141b-to-water ratio.

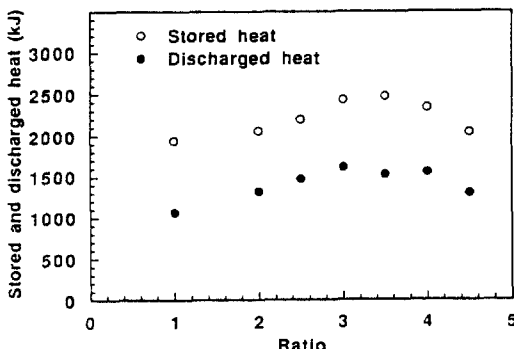


Fig.5 Stored heat and discharged heat with respect to the R141b-to-water ratio.

변화시켜 각각의 Reynolds수에 따른 축냉열량과 방냉열량의 변화를 Fig.6에 나타내었다. Reynolds수가 클수록 조내의 물과 R141b는 고르게 혼합되어 접촉을 활발히 할 수 있게 되며 축냉량은 증가한다. 또, $Re=1.01 \times 10^5$ 이상에서는 축냉량에 큰 변화를 볼 수 없는 것으로 보아 Reynolds수가 $Re=1.01 \times 10^5$ 이상에서는 축냉에는 더 이상의 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다. 하지만 Reynolds수가 1.18×10^5 일 때의 방냉열량이 Reynolds수가 1.01×10^5 일 때의 방냉열량이 작다. 이것은 $Re=1.18 \times 10^5$ 의 경우에 $Re=1.01 \times 10^5$ 인 경우보다 열손실이 증가하였음을 의미한다. 열손실을 살펴보기 위하여 식 (5)로 계산한 단위시간당 열손실을 Fig.7에 나타내었다. Reynolds수가 증가할수록 1분간의 열손실은 증가한다. $Re=1.01 \times 10^5$ 일 경우 손실은 33%인데 반하여 $Re=1.18 \times 10^5$ 의 경우 축냉량 2369kJ중에서 손실은

907kJ로 축냉량의 38%를 차지했다. 결국 교반기의 회전속도의 증가는 축냉량을 늘리는 데 기여하나 교반기와 축냉물질의 마찰에 의한 손실도 동시에 증가하여 최대의 효과를 볼 수 있는 적정 회전속도가 존재한다.

축냉은 브라인과 축냉물질 사이에 열이 전달됨으로써 진행된다. 이 때 열교환기 표면온도와 축냉물질 사이의 온도차가 클수록 축냉은 빠르게 진행된다. Fig.8에서 브라인의 입구 온도가 낮을수록 축냉량은 증가하는 경향을 보이는 것은 이에 기인한다. 그러나 브라인 온도 1°C의 변화에 의한 축냉량의 변화는 3°C이하에서는 큰 영향을 미치지 않았다. 브라인의 유량이 증가할수록 열교환기 입출구 온도차는 감소한다. 식 (2)에서 알 수 있듯이 유량의 증가는 긍정적 요인으로, 입출구 온도차의 감소는 부정적 요인으로 작용한다. 그러나 Fig.9에서

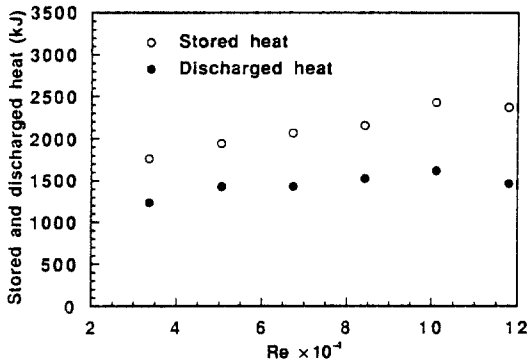


Fig.6 Stored heat and discharged heat with respect to Reynolds number.

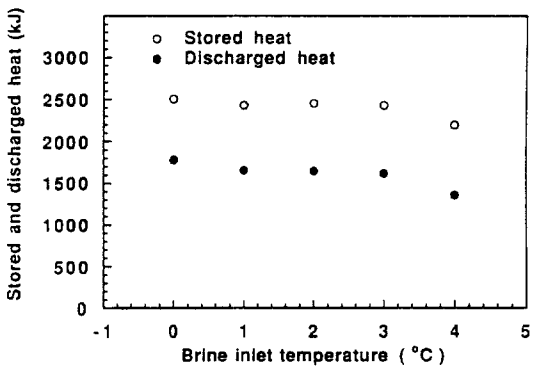


Fig.8 Stored heat and discharged heat with respect to the brine inlet temperature.

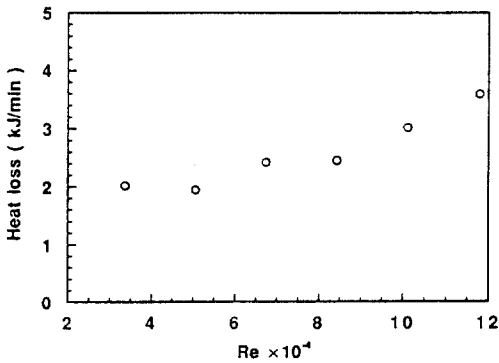


Fig.7 Heat loss with respect to Reynolds number.

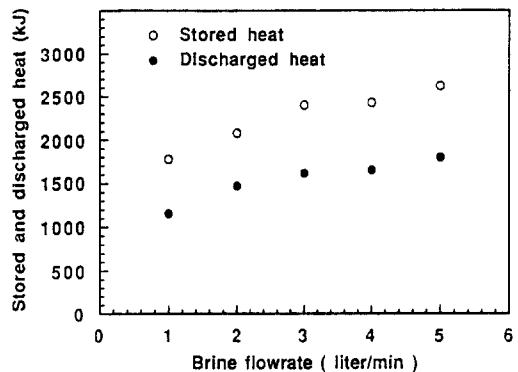


Fig.9 Stored heat and discharged heat with respect to the brine flowrate.

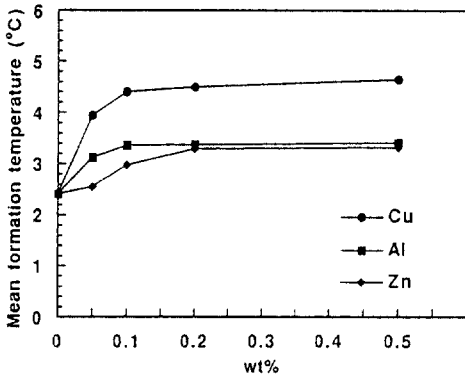


Fig.10 The effect of metal powders on the clathrate formation temperature.

보아 본 실험에서 사용한 시스템의 경우 1ℓ/min에서 5ℓ/min까지의 유량범위에서는 긍정적 요인이 더 컸다. 유량이 증가할수록 축냉량은 증가하는 경향을 보인다.

3.2 첨가제의 영향

포접화합물을 축냉제로 사용할 경우 발생하는 문제점중의 하나가 심한 과냉각 현상이다. 이 과냉각을 줄이기 위해서 포접화합물이 생성되는 핵의 역할을 하는 첨가제가 유용하다.⁴⁾ 이 첨가제의 영향을 살펴보기 위하여 실험에서 첨가제로 사용한 금속가루의 크기와 밀도를 Table 1에 나타내었다. Fig.10은 금속가루의 양에 따른 포접화합물의 형성 온도(다섯번 실험의 평균값)를 나타낸 그림이다. Cu를 0.1wt% 이상 첨가했을 때 포접화합물의 형성 온도는 $4.5 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 였다. 첨가제가 없을 때의 $2.4 \pm 0.7^{\circ}\text{C}$ 보다 2.1°C 의 개선 효과가 있었다. Al을 0.1wt% 이상 첨가했을 때는 평균 형성온도가 $3.4 \pm 0.4^{\circ}\text{C}$ 로 과냉각을 1°C 줄일 수 있었다. Zn은 0.2wt% 이상 첨가했을 때 과냉각을 0.9°C 줄여 주었다. Al, Cu가 0.1 wt%, Zn이 0.2wt% 이하에서 첨가제의 양이 증가함에 따라 포접화합물의 형성온도가 증가하고 그 이상에서는 첨가제의 양이 증가해도 포접화합물이

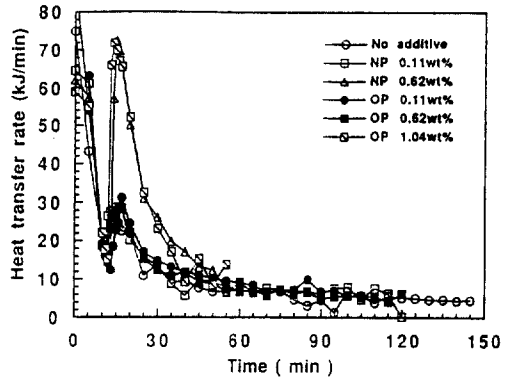


Fig.11 The effect of two surfactants on the heat transfer rate.

형성되는 온도에 영향을 미치지 못하였다. 특히, 이들 금속가루중에서 Cu를 첨가했을 때는 과냉각 억제 효과는 가장 컸으나 포접화합물이 조내 전체에서 생성되지 않고 일부분에서만 극소적으로 형성되어 축냉속도는 금속가루를 첨가하지 않았을 때보다 낮게 나타났다. 이에 반하여 Al이나 Zn을 첨가했을 때는 포접화합물이 조 전체에 고르게 형성되었다.

포접화합물의 형성을 촉진시키기 위한 한가지 방법으로 교반을 생각할 수 있으며 그에 의한 영향은 앞에서 살펴본 바와 같다. 이런 물리적인 방법 이외에도 서로 섞이지 않는 물질의 친화력을 높일 수 있는 물질, 즉 계면활성제의 사용을 고려해 볼 수 있다. 본 실험에서는 물과 냉매 사이에 계면활성작용을 한다고 여겨지는 두가지 계면활성제를 사용하여 그 영향을 살펴보았다. Fig.11은 계면활성제 NP와 OP를 첨가했을 경우, 1500kJ의 에너지를 저장할 때까지 브라인으로부터 축냉조로의 열전달률을 나타낸 그림이다. NP를 0.11wt% 첨가했을 경우는 첨가한 효과가 보이지 않으나 0.62wt% 첨가했을 경우 포접화합물이 형성되면서 열전달률이 급격히 상승한다. OP를 0.62wt% 보다 적게 첨가했을 경우 열전달률은 첨가하지 않았을 경우에 비해서 변화가 없으나 1.04wt% 첨가했을 경우 NP를 0.62wt% 첨가했을 때와같이 열전달률이 상승한다. OP를 1.04wt% 첨가했을 경우 최고 열전달률은 72.4 kJ/min인데 반하여 계면활성제를 첨가하지 않은 경우 최고점에서의 열전달률은 28.4kJ/min으로 계면활성제를 첨가했을 때 열전달률이 2.6배 높았다.

Table 1 Properties of Al, Cu and Zn

| Properties | Al | Cu | Zn |
|-----------------------------|---------|---------|-------|
| Density(kg/m ³) | 2702 | 8933 | 7140 |
| Particle size(μm) | 100~240 | 200~300 | 1~4.5 |

그리고 최고점을 지난 이후에도 NP를 0.62wt% 첨가했을 때와 OP를 1.04wt% 첨가했을 때의 열전달률은 다른 경우의 열전달률보다 큰 수치를 보인다. 이것은 계면활성제가 물과 R141b와의 혼합을 도와서 포접화합물의 형성을 용이하게 하리라는 가정을 뒷받침한다.

첨가제가 조에 전달되는 열량을 변화시키므로 포접화합물의 생성량이 첨가제에 따라 달라진다. 첨가제를 넣었을 때 포접화합물의 생성정도를 식(9)를 이용하여 시스템에 열량적인 해석을 함으로써 살펴본 그림이 Fig.12이다. 이 그림은 각각 1500 kJ의 열량을 저장했을 때의 결과이다. 포접화합물의 생성률의 변화가 금속가루 첨가제인 Al과 Cu, 그리고 계면활성제인 NP0.11wt%, OP0.11wt%의 경우 모두 첨가제를 사용하지 않은 경우와 비슷한 경향을 보이고 있다. 포접화합물을 이용하는 축냉시스템

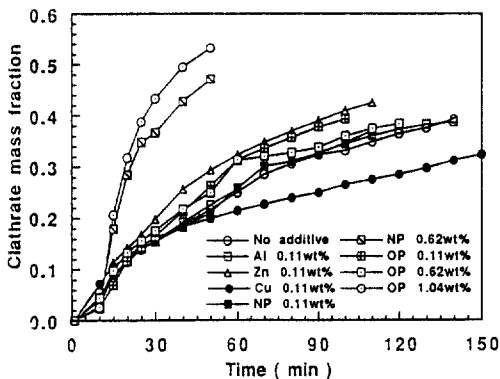


Fig.12 The effect of additives on the fraction of clathrate.

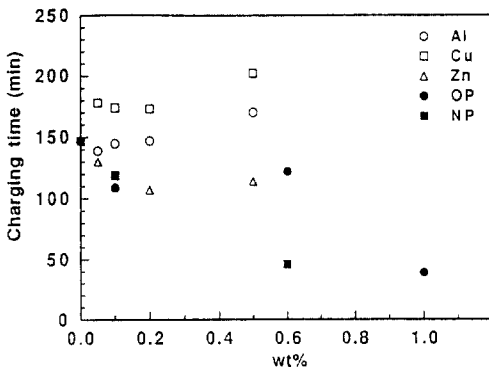


Fig.13 The effect of additives on the charging time.

에서는 저장하는 에너지의 대부분이 포접화합물의 형성열의 형태로 저장되므로 포접화합물의 분율이 높을수록 단위 열량을 저장하는데 필요한 축냉조의 부피가 줄어든다. OP를 1.04wt% 첨가했을 경우 포접화합물의 분율은 0.53으로 가장 큰 값을 갖는다. NP를 0.62wt% 첨가했을 경우 포접화합물의 분율은 0.47이었다. 이 두 경우의 분율이 다른 경우의 분율에 비해 높은 것은 축냉에 소요되는 시간이 짧기 때문에 외부로부터의 열유입과 교반기의 마찰에 의한 열손실이 줄어들었기 때문이다.

Fig.13은 1500kJ을 축냉시키는 데 걸리는 시간을 첨가제의 양에 대하여 나타낸 그림이다. 금속가루 첨가제인 Al, Cu, Zn의 경우 각각의 양에 대하여 Zn, Al, Cu의 순으로 축냉이 빠르다. 금속가루를 첨가했을 때 금속의 종류에 따라 축냉시간에 변화가 있었다. Cu의 경우 축냉시간이 가장 커서 0.5wt% 첨가했을 경우 202분이었으며, Zn의 경우는 114분이었다. 계면활성제의 경우 NP를 0.11wt%, OP를 0.11wt%, OP를 0.62wt% 첨가했을 때 축냉시간은 Zn을 넣었을 경우와 크게 다르지 않았으나 NP를 0.62wt% 첨가했을 때의 축냉시간은 46분이었고, OP를 1.04wt% 첨가했을 때는 축냉시간이 39분이었다. 계면활성제의 첨가로 첨가하지 않았을 때보다 축냉시간을 최대 100분 절약할 수 있었다.

이상으로부터 과냉각을 억제하기 위해서는 금속가루를 사용하고, 축냉시간을 단축시키기 위해서는 계면활성제를 첨가하는 것이 시스템의 성능을 향상시키는데 기여할 것으로 예상된다.

4. 결 론

R141b와 물의 포접화합물을 이용하고 용적이 15 ℓ인 축냉조에서 축냉에 영향을 미치는 여러가지 요소에 대해 실험을 수행하였다.

축냉재로서 사용되는 R141b와 물의 비는 질량비 1:3~1:3.5 일 때 축냉량이 2470kJ로 가장 크며, 교반의 정도가 클수록 축냉에 유리하게 작용하나 마찰에 의한 손실도 증가한다. Reynolds수가 $Re=1.01 \times 10^5$ ($N=600$ rpm)일 때 최대 축냉량은 2428kJ이고 1617kJ을 방냉하여 최대의 방냉량을 보였다. 브라인의 입구온도가 낮을수록 브라인 유량이 클수록 빠르게 축냉할 수 있다.

금속가루를 첨가제로 사용했을 경우 과냉각 억제 효과가 있었다. Cu를 0.1wt% 이상 첨가했을 때 과냉각을 2.1°C 줄일 수 있었으나 1500kJ을 축냉하는데 202분의 시간이 소요되어 축냉시간이 긴 것이 단점이었다. Al과 Zn을 0.2wt% 이상 첨가했을 경우 과냉각이 약 1°C 줄어 들고 축냉시간은 각각 170분, 114분이었다.

계면활성제인 NP를 0.62wt% 첨가함으로써 포접 화합물의 분율을 0.47로 높일 수 있었으며 축냉시간도 46분으로 크게 단축시킬 수 있었다. 계면활성제 OP를 1.04wt% 첨가해서 포접화합물의 분율을 0.53으로 높이고 축냉시간도 39분으로 단축시킬 수 있었다.

참 고 문 헌

1. K. Nakazawa, A. Kanzawa, M. Sato, T. Akiya and S. Ogaya, 1992, "Actual field evaluation tests for super heat pump energy accumulation system carried out at a new building of Kyusyu Electric Power Co. Inc.", *Proc. 2nd JSME-KSME*, Vol.1, pp.117-120.
2. E. D. Sloan, Jr., F. Fleyfel, 1991, "A Molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice", *AIChE Journal*, Vol.37, pp.1281-1292.
3. T. Mori, Y.H.Mori, 1989, "Characterization of gas hydrate formation in direct-contact cool storage process", *Int. J. Refrig.*, Vol.12, pp.259-265.
4. F. Isobe, Y. H. Mori, 1992, "Formation of gas hydrate or ice by direct-contact evaporation of CFC alternatives", *Int. J. Refrig.*, Vol.15, pp.137-142.
5. Y. H. Mori, T. Mori, 1989, "Formation of gas hydrate with CFC alternative R-134a", *AIChE Journal*, Vol.35, pp.1227-1228.
6. T. Akiya, M. owa, M. Nakaiwa and S. Kawasaki, 1987, "Cool Storage using gas hydrate", *Proc. 17th Int. Cong. Refrig.*, Vol.E, pp.166-170.
7. Y. H. Mori, F. Isobe, 1991, "A Model for gas hydrate formation accompanying direct-contact evaporation of refrigerant drops in water", *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, Vol.18, pp.599-608.
8. 윤재호, 유제인, 박승상, 윤성렬, 강한기, 박봉태, 김경호, 1993, "냉열 축열용 포접화합물의 성능 특성에 관한 실험적 연구", 공기조화 냉동공학회 하계학술발표회 강연 및 논문집, pp.82-87.
9. F. A. Holland, F. S. Champman, 1966, *Liquid Mixing and Processing in Stirred Tanks*, Reinhold Publishing Corporation, London.
10. H. Nakayama, M. Hashimoto, 1980, "Hydrates of organic compounds. V. The clathrate hydration of alcohols", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol.53, pp.2427-2433.
11. Y. P. Handa, 1988, "A Calorimetric study of naturally occurring gas hydrates", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.27, pp.872-874.