

## 포집화합물을 이용한 축냉시스템에 대한 이론적 해석

### Theoretical analysis on the cool storage system using clathrates

정재등\*, 정인성\*\*, 유호선\*\*\*, 이준식\*\*\*\*  
 J. D. Chung, I. S. Jung, H. Yoo, J. S. Lee

**Key words :** Clathrate(포집화합물), Cool storage system(축냉시스템), Formation rate(생성율)

#### Abstract

This paper presents a theoretical model for predicting transient behaviors during storage process of the cool storage system using the R141b clathrate. Introduction of the lumped capacitance method along with a brine reservoir having large thermal capacity yields a set of simplified energy equations. Based on the Arrhenius equation and the known experimental findings, the formation rate of clathrate for which the degree of subcooling is properly accounted is newly developed. An effective nondimensionalization of the model equations facilitates the closure of modeling as well as parametric study. Calculated results for a specific case not only simulate a typical pattern of temperature variation in the tank successfully, but also agree reasonably well with available data. The effect of each characteristic parameter on the system performance is also investigated. It is revealed that the dominant among relevant parameters are the activation energy of reaction, the degree of subcooling and the initial mass fraction of refrigerant. Finally, the uncertainty associated with modeling of the shaft work variation appears to need further studies.

#### 기호 설명

$A_1$  : 단위몰당 표면적 [ $m^2/mol$ ]  
 $A_2$  : 단위질량당 표면적 [ $m^2/kg$ ]  
 $C$  : 몰농도 [ $mol/mol$ ]  
 $C_p$  : 비열

$C_1, C_2$  : 상수  
 $f$  : 무차원 질량, 식 (17)  
 $h$  : 포집화합물의 생성열  
 $J$  : 무차원 일, 식 (24)  
 $k_1$  : 물질전달률 [ $mol/m^2s$ ]  
 $k_2$  : 물질전달률 [ $kg/m^2s$ ]  
 $m$  : 질량  
 $M$  : 분자량 [ $kg/kmol$ ]  
 $NTU$  : 전달단위수(number of transfer units)  
 $Q$  : 열량 [ $J$ ]

\* 한국과학기술연구원 기전연구부  
 \*\* 서울대학교 대학원  
 \*\*\* 정회원, 숭실대학교 기계공학과  
 \*\*\*\* 정회원, 서울대학교 기계공학과

$R$	: 물/수화물 분자량비
Ste	: Stefan수
$t$	: 시간
$T$	: 온도
$T_w$	: 포접화합물의 임계생성온도
$T_w$	: 과냉이 파괴되는 온도
$U$	: 총합열전달계수
$W$	: 교반일

### 그리스문자

$\alpha$	: 활성화에너지
$\beta$	: 질량비, 식 (19) 및 (20)
$\gamma$	: 무차원 활성화에너지, 식 (21)
$\theta$	: 무차원 온도, 식 (15) 및 (16)
$\tau$	: 무차원 시간, 식 (18)

### 하첨자

0	: 초기상태
$b$	: 브라인
$c$	: 포접화합물
$r$	: 냉매(수화제)
$w$	: 물

## 1. 서 론

하계 냉방부하의 증가로 인한 전력수요의 편중을 해결하는 방안의 하나로서 축냉의 필요성이 인식됨에 따라 다양한 종류의 축냉시스템이 연구, 개발되어 왔다. 축냉재로서 물의 우수한 성질을 이용하는 빙축열시스템은 그 대표적인 예로서 이미 실용화되고 있으나, 냉방온도보다 현저히 낮은 빙점때문에 축냉과정동안 냉동기의 성능이 저하되거나 별도의 저온용 냉동기가 필요할 뿐 아니라 얼음의 낮은 열전도율로 인하여 방냉시 열교환이 미흡한 문제가 있다. 이점을 개선하기 위하여 물의 장점은 유지하되 생성온도가 빙점보다 높은 고온빙을 이용한 축냉시스템이 모색되고 있다. 고온빙은 저급탄화수소류, 할론화메탄과 같은 수화제와 물의 혼합물이 저

온에서 결정형태의 수화물로 생성되는 포접화합물을 통칭한다. 포접화합물의 생성열은 물과 비슷하지만, 임계생성온도는 수화제의 종류에 따라 대략 5~15°C로서<sup>(1)</sup> 냉방에 적합한 범위이며 슬러리상태이므로 열교환이 용이하다. 연구초기에는 수화제로서 CFC계열 냉매를 주로 사용하였으나 그 규제에 따라 근래에는 대체냉매류로 전환되는 추세이다.

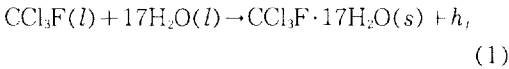
실제 축냉시스템의 설계를 위해서는 성능예측이 선행되어야 한다. 빙축열시스템의 경우, 축냉제인 물이 안정하고 그 열역학적 성질이 잘 알려져 있으므로 체계적인 성능해석이 가능하다.<sup>(2-3)</sup> 이에 비하여, 포접화합물을 포함하여 화학반응을 이용하는 축냉시스템의 경우, 반응 자체가 불안정하고 광범위한 조건 및 인자에 따라 변화하기 때문에, 이론적으로 시스템의 종합적인 성능을 예측하기는 쉽지 않다. 지금까지 수행된 연구도 수화물의 축냉 또는 축열재로서의 타당성,<sup>(6-10)</sup> 반응의 안정성과 재현성, 반응조건에 따른 관련계수의 결정,<sup>(6,7)</sup> 반응 또는 생성물의 경험식화<sup>(11)</sup> 등 주로 생성반응의 기본 특성 규명에 치중하였을 뿐 시스템의 포괄적인 성능해석을 시도한 경우는 거의 없었다.

본 연구는, 수화제로서 대체냉매인 R141b를 취하여 정교하게 수행된 실험<sup>(12)</sup>에 기초하여, 포접화합물을 이용한 축냉시스템의 축냉과정에 대하여 단순화된 해석모델을 정립하고 이론적인 성능예측의 가능성을 보이기 위하여 시도되었다. 실제 축냉조에서 물과 수화제의 혼합을 위하여 교반하는 점을 감안하여 집중용량법(lumped capacitance method)에 의존하여 접근한다. 냉각유체의 온도변화와 교반일이 포함된 에너지방정식과 화학반응이론에 근거하여 과냉이 고려된 형태로 공식화된 수화물의 생성열을 과도적인 축냉특성이 효과적으로 표시될 수 있도록 무차원화 한다. 공식화 과정에 도입된 미정계수를 상기 선행연구<sup>(12)</sup>에서 획득된 실험자료로부터 적절히 결정함으로써 모델방정식을 완결한다. 정립된 해석모델을 검증하고 그 유용성을 확인하기 위하여 모델방정식의 해와 실험자료를 비교할 것이다. 또한 시스템의 성능에 대한 특성인자의 영향을 포괄적으로 고찰함으로써 지배적인 인자를 도출하고자 한다.

2. 해석

2.1 해석대상 모델

본 연구의 해석대상은, Fig.1에 개략적으로 도시된 바와 같이, 물과 수화제(냉매 R141b)의 균일한 혼합물이 수화물의 임계생성온도  $T_c$ (상평형선도 Fig.2 참조)보다 높은 초기온도  $T_0$ 상태로 충전되어 있다가 시간  $t=0$ 에서  $T_0$ 보다 낮은 온도  $T_b$ 인 브라인으로 열을 방출함으로써 포접화합물이 생성되는 축냉과정이다. 축냉조로부터 열추출을 위하여 냉동기 대신 브라인저장조를 도입한 이유는 후술될 것이다. 브라인저장조를 포함한 전체시스템은 잘 단열되어 외부로의 열손실은 무시될 수 있으며, 열교환기를 통한 열전달에 의해 축냉조내의 온도와 브라인의 평균온도는 동시에 변화한다. 축냉과정동안 시스템의 압력을 포화증기압보다 높게 유지하면 포접화합물은



인 반응을 통하여 액체상태로부터 생성된다. 여기서  $h_f$ 는 포접화합물의 생성열이다. 해석영역은 Fig.2에 음영부분으로 표시된 선행연구<sup>(12)</sup>의 실험조건과 같게 취하였다. 이때 압력 및 온도변화는 각각 10kPa 및 9°C 정도로서 포접화합물의 경우는 그 물성치가 잘 알려져 있지 않으므로 냉매 R141b와 브라인(ethylene glycol + water)을 대상으로 살펴

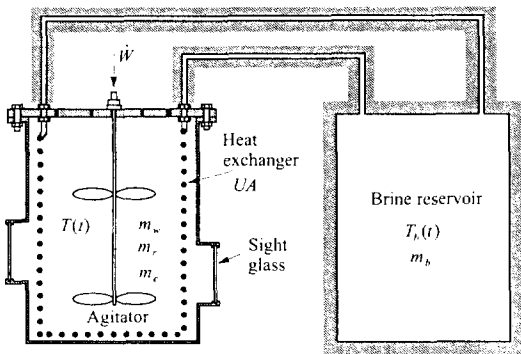


Fig.1 Schematic diagram of the present system

볼 때 물성치의 압력변화에 따른 영향과 온도의존성은 크지 않으므로 해석시 상수로 취급한다.

포접화합물이 생성되기 위해서는 물과 냉매의 접촉이 지속적으로 유지되어야 한다. 본 연구의 냉매 R141b는 물에 대한 용해도가 극히 작고(약 0.066%) 밀도는 물보다 상당히 크기(15°C에서 1259kg/m<sup>3</sup>) 때문에 교반시키지 않으면 쉽게 물과 분리, 성층화된다. 성층화된 상태에서 생성반응은 일단 계면에서 일어나지만, 포접화합물의 밀도는 물과 냉매의 중간크기이므로 양자사이에 고체층이 형성됨으로써 이후의 접촉을 방해한다. 따라서 포접화합물의 생성열을 이용하는 축냉시스템에서는 생성반응을 지속시켜 축냉량을 극대화하기 위한 강제적인 교반은 필수적이다.<sup>(10,12)</sup> 이에 근거하여 이상적인 교반을 가정한다면, 해석시 축냉조내 냉매액적은 균질(homogeneous)하게, 포접화합물의 농도와 혼합물의 온도는 균일(uniform)하게 분포된 것으로 간주될 수 있다. 실험적 관찰<sup>(12)</sup>에 의하면, 생성반응 시작후 실제 축냉조내의 상태는 조의 벽면과 열교환기 주변에 포접화합물이 집중적으로 분포하며 물과 냉매는 조의 중심의 교반기 주변에 주로 분포하는 비균질인 발견된다. 그러나, 2.3절에서 취급되었듯이 포접화합물 생성반응 자체에도 상당한 불확실성이 내포된 상태에서 유동, 온도 및 농도상을 비롯한 다차원적 해석은 무의미하기 때문에, 본 연구에서는 추후 정교한 모델링을 위한 1차

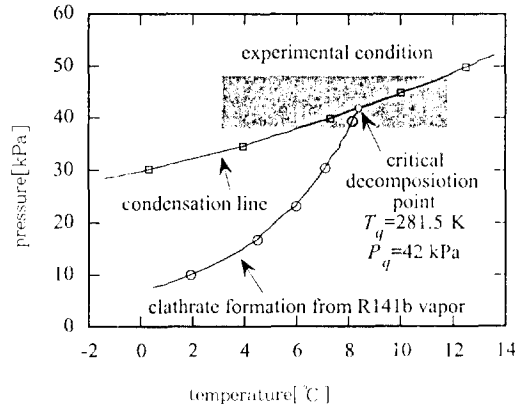


Fig.2 Equilibrium phase diagram of R141b clathrate

근사로서 축냉조내부가 균질하고 균일하다고 전제된 집중용량법에 의존하여 시스템 거동의 시간에 따른 변화만을 고려하기로 한다. 비록 단순화되었지만 해석결과로부터 시스템의 특성에 주도적인 영향을 미치는 인자가 파악될 수 있다면 나름대로 의미있는 모델임이 분명하다.

2.2 에너지방정식

축냉시스템의 단순화된 모델에 대한 에너지 방정식은 외부로의 열손실을 무시하면 열교환기를 통한 브라인으로의 방출열량, 축열조내 현열변화, 포집화합물의 생성열 및 교환을 위한 축일의 향으로 다음과 같이 표현된다.

$$-\dot{Q} = m_r C_r \frac{dT}{dt} - h_r \frac{dm_c}{dt} - \dot{W} \quad (2)$$

여기서 우변 제1항은 물, 냉매 및 포집화합물의 비열이 같다는 가정하에서 유도되었다. 이들의 비열이 서로 다른 경우도 합인 형태로 쉽게 공식화될 수 있으나, 실제로 유사한 크기이므로 불필요한 복잡성을 피하기 위함이다. 또한 식 (2) 우변 제2항에 나타난 포집화합물의 생성열  $dm_c/dt$ 는 다음절에서 공식화될 것이다. 생성열에 의해 시간  $t$ 에서 포집화합물의 질량  $m_c$ 가 알려지면, 물과 냉매의 질량  $m_w$ 와  $m_r$ 은 생성반응식 식 (1)과 질량보존

$$m_r = m_{r0} + m_{w0} = m_w + m_r + m_c \quad (3)$$

으로부터 결정된다. 식 (3)의 하첨자 0은 초기상태를 표시한다.

실제 시스템에서는 축냉과정동안 냉동기를 운전하여 열교환기를 통한 브라인으로의 방출열량  $\dot{Q}$ 을 외부로 추출하지만, 전술하였듯이 본 연구에서는  $\dot{Q}$ 을

$$\dot{Q} = m_r C_r \frac{dT_b}{dt} = UA(T - T_b) \quad (4)$$

와 같이 브라인의 평균온도 변화만으로 나타내었다. 여기서  $UA$ 는 열교환기의 총합열전달계수이다. 열용량이 충분히 큰 브라인저장조를 도입한 이유는 증발기의 온도변화에 민감한 냉동기의 성능특성을 해석에 포함시킬 필요가 없으며, 브라인의 열교환

기 입구온도를 고정하고 출구온도 측정과 유량조절을 통하여 추출열량을 결정한 실험의 상태를 브라인의 평균온도 및 질량의 향으로 쉽게 대치시킬 수 있기 때문이다. 이러한 접근방법은 집중용량법에 의존한 축냉조 모델과도 근사의 정도에 있어서 일관성이 있다. 브라인유량이 비교적 큰 조건에서 냉동기를 계속 운전하면서 수행한 실험<sup>(12)</sup>에서 열교환기 출입구의 온도가 미소한 차이만을 보인 결과도 브라인저장조 도입의 타당성을 뒷받침한다. 요약하면, 냉동기에 의한 외부로의 추출열량을 브라인저장조가 흡수하는 형태로 모델링한 것이다.

포집화합물의 생성반응을 지속시키기 위하여 교반은 필수적이지만, 소요되는 교반일  $W$ 은 열로 소산되므로 축냉에는 역행한다. 더욱이 포집화합물은 슬러리 상태로 존재하므로 축냉조내의 균질성을 유지하기 위해서는 반응의 진행에 따라 교반일이 증가되어야 한다. 이점을 해석에 고려하기 위하여 본 연구에서는 교반일  $W$ 가 포집화합물의 질량  $m_c$ 에

$$W = C_1(T_q - T_u)UA \times \exp(C_2 m_c / I) \quad (5)$$

와 같이 지수함수의 형태로 비례하는 모델을 채용하였다. 여기서  $C_1$ 과  $C_2$ 는 실험적으로 결정되어야 할 상수이며,  $T_q$  및  $T_u$ 는 각각 임계생성온도 및 과냉이 파괴되는 즉 포집화합물의 생성이 시작되는 온도이다. 식 (5)는 교반일의 증가를 반영한 하나의 예로서, 해석방법의 골격을 유지하면서 다른 모델을 도입하는 것도 항상 가능하다.

식 (2)와 (4)는 종속변수인 시스템온도 및 브라인온도의 향으로 다음과 같이 재정리된다.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{UA}{m_r C_r} (T - T_b) + \frac{h_r}{m_r C_r} \frac{dm_c}{dt} + \frac{\dot{W}}{m_r C_r} \quad (6)$$

$$\frac{dT_b}{dt} = \frac{UA}{m_r C_r} (T - T_b) \quad (7)$$

2.3 포집화합물의 생성열

포집화합물을 이용한 축냉의 쫓점은 현열이 아니라 생성열  $h_c$ 에 맞추어져 있기 때문에 식 (2)에 나타난 생성열  $dm_c/dt$ 의 공식화가 본 연구의 핵심요소이다. 축냉과정동안 생성열과 시스템의 과도기동의 연관성을 확인하고 공식화

에 반영하기 위하여 실험적으로 관찰된 축냉조 내의 전형적인 온도변화를 개관하기로 한다(후술될 Fig.3의 실험자료 참조). 초기상태에서 열교환기를 통하여 지속적인 열방출이 이루어지면 물-냉매 혼합물의 온도는 포접화합물의 임계생성온도  $T_q$  이하까지 과냉을 경험하면서 급격히 하강한다. 여기서 과냉도는 임계생성온도와 시스템온도의 차이이다. 냉매종류, 실험조건, 조해제(additives)의 첨가여부 등에 따라 정도의 차이는 있지만 일정한 온도  $T_c$ 에서 포접화합물이 생성되기 시작하면 급격한 생성열의 방출에 따라 물-냉매-포접화합물 혼합물의 온도는 급상승한다. 생성열이 둔화되면 다소 불안정한 상태를 거친 후 생성열과 열방출의 평형이 유지되면서 시스템의 온도는 임계생성온도 부근에서 완만하게 변화하게 된다. 결과적으로 축냉과정을 지배하는 생성열에 본질적인 영향을 미치는 인자는 과냉도임을 알 수 있다.

서론에서 고찰하였듯이 생성반응의 기본특성에 관한 연구는 어느 정도 수행되었으나, 생성열의 과냉도 의존성이 타당하게 고려된 모델은 별무하다. 일례로서 생성열이 과냉도의 지수승( $T_q - T$ )<sup>9</sup>에 비례하는 형태인 Kawasaki<sup>10)</sup>의 실험식은 이론적 근거가 미약할 뿐 아니라 차원을 일치시키기 곤란한 문제가 있다. 이러한 배경에서, 본 연구는 화학반응이론을 원용하여 생성열의 과냉도 의존성을 공식화한 독자적인 모델을 개발하고, 시스템의 성능해석에 적용하고자 한다. 여타 인자의 효과는 실험적으로 확립된 사실에 기초하여 모델링에 고려한다. 화학반응은 몰(mol)수를 기준으로 표현하는 것이 편리하므로 포접화합물의 질량대신 몰농도의 변화율을 Arrhenius식 형태로<sup>11)</sup> 다음과 같이 공식화하였다.

$$\frac{dC_i}{dt} = k_1 A_i C_i \exp\left(-\frac{\alpha}{T_q - T}\right) \quad (T_q \leq T < T_c)$$

$$= 0 \quad (T_q \leq T) \quad (8)$$

여기서 활성화에너지  $\alpha$ 는 포접화합물의 경우 보고된 바 없기 때문에 종류에 따라 실험자료로부터 결정되거나 무차원인자의 형태로 해석에 포함된다.

식 (8)은 포접화합물이 과냉도 ( $T_q - T$ )에는 지수적으로, 물과 냉매의 반응표면적  $A_i$  및 미반응 냉매농도  $C_i$ 에는 선형적으로 비례하여 생성됨을 표현하며, 이때 물질확산율  $k_1$ 은 비례상수이다. 먼저, 1차 비가역과정(first-order irreversible process)으로 근사화된 생성열의 과냉도 의존성은,  $T_c \leq T < T_q$ 인 구간이라도 온도가 상승할 때만 반응이 진행된다는 의미로서, 반응속도론에 근거하였다.<sup>11)</sup> 다음으로 생성열-냉매농도의 선형관계는, 구조적으로 냉매분자가 포접화합물의 핵이됨을 감안할 때, 물리적으로도 납득될 수 있을 뿐 아니라 Oowa<sup>10)</sup>의 실험을 통해서도 규명된 사실이다. 마지막으로, 생성열-반응표면적의 관계는 포접화합물의 생성경로와 연관되어 있다. 포접화합물은 증기상태 냉매와 물의 반응(Fig.2의 아래곡선) 및 액적상태 냉매와 물의 표면접촉(Fig.2의 윗곡선)에 의해 각각 생성된다. 그러나 전자는 후자에 비하여 극히 미미하므로 생성열이 반응표면적 즉 냉매액적의 표면적에 비례한다는 가정은 타당한 것으로 보인다.

에너지 방정식과의 연계를 위하여 물기준인 식 (8)을 질량기준으로 변환한다. 관련인자 및 계수를

$$k_2 = M_i \times 10^{-3} k_1 \quad (9)$$

$$A_2 = \frac{A_1}{M_i \times 10^{-3}} \quad (10)$$

$$R = \frac{M_i}{M} \quad (11)$$

와 같이 적절히 도입하거나 정의하면 식 (8)은 다음으로 귀결된다.

$$\frac{dm_i}{dt} = k_2 A_2 R m_i \exp\left(-\frac{\alpha}{T_q - T}\right) \quad (12)$$

식 (11)로 정의된 분자량비  $R$ 은 식 (1)로부터 쉽게 계산될 수 있다. 식 (12)에 포함된 냉매질량  $m_i$ 은 식 (3)을 이용하여 포접화합물의 질량  $m_i$ 의 항으로

$$m_i = m_{i,0} - \frac{m_i}{R} \quad (13)$$

와 같이 표시하는 것이 편리하다. 결국 최종적인

생성율은 다음식으로 정리된다.

$$\frac{dm_i}{dt} = k_2 A_2 (Rm_{i,0} - m_i) \exp\left(-\frac{\alpha}{T_q - T}\right) \quad (14)$$

여기서 우변 괄호안의  $Rm_{i,0}$ 는 초기상태의 냉매가 모두 반응하였을 때 생성되는 포집화합물의 이론최대질량이다.

## 2.4 무차원화

식 (6), (7) 및 (14)로 공식화된 모델방정식의 종속변수는 포집화합물의 질량, 시스템온도 및 브라인온도이며 독립변수는 시간이다. 해석의 일반화 및 특성인자의 영향을 현시적으로 파악하기 위하여 모델방정식을 무차원화한다. 적절한 무차원화는 모델링과정중에 도입된 미정계수를 용이하게 취급하는데도 유용하다. 본 연구에서는 아래와 같이 정의된 무차원변수 및 인자를 도입하여 모델방정식을 무차원하기로 한다.

$$\text{무차원 시스템 온도 } \theta \equiv \frac{T - T_q}{T_q - T_s} \quad (15)$$

$$\text{무차원 브라인온도 } \theta_b \equiv \frac{T_b - T_s}{T_q - T_s} \quad (16)$$

$$\text{무차원 질량 } f \equiv \frac{m_i}{m_i} \quad (17)$$

$$\text{무차원 시간 } \tau \equiv k_2 A_2 t \quad (18)$$

$$\text{초기 냉매의 질량비 } \beta \equiv \frac{m_{i,0}}{m_i} \quad (19)$$

$$\text{브라인 질량비 } \beta_b \equiv \frac{m_b}{m_i} \quad (20)$$

$$\text{무차원 활성화에너지 } \gamma \equiv \frac{\alpha}{(T_q - T_s)} \quad (21)$$

$$\text{Stefan number } Ste \equiv \frac{C_p(T_q - T_s)}{h_f} \quad (22)$$

$$\text{전달단위수(NTU)} \quad NTU \equiv \frac{UA}{k_2 A_2 C_p m_i} \quad (23)$$

$$\text{무차원 일 } J \equiv \frac{W}{UA(T_q - T_s)} = C_1 \cdot \exp(C_2 f) \quad (24)$$

여기서  $T_s$ 는 과냉이 파괴되면서 포집화합물이 생성되기 시작하는 온도로서 생성반응의 조건에 따라 변화한다. 핵생성이론의 도입에 의한 엄밀한 해석을 수행함이 타당하나 본 연구에서는 실험에서 제공하는 값을 사용한다. 조해제 등의 첨가에 의해 반응을 촉진시키는 여타 과정을 생략한 경우에 실험<sup>[12]</sup>에서 보고하는 값은 약 3°C이다. 식 (23)은 그 형태의 유사함으로 전달단위수로 지칭하기로 한다. 식 (5)로 가정한 교반일  $W$ 는 식 (24)의 형태로 무차원된다.

식 (15)~(24)를 이용하여 모델방정식 (6), (7), (14)를 재정리하면 각각 다음과 같다.

$$\frac{d\theta}{d\tau} = -NTU(\theta - \theta_b) + \frac{1}{Ste} \frac{df}{d\tau} + NTU \cdot J \quad (25)$$

$$\frac{d\theta_b}{d\tau} = \frac{NTU}{\beta_b} (\theta - \theta_b) \quad (26)$$

$$\frac{df}{d\tau} = (R\beta - f) \exp\left(-\frac{\alpha}{1 - \theta}\right) \quad (27)$$

무차원화된 모델방정식 식 (25)~(27)은 시간  $\tau$ 에 대한 1차 연립상미분방정식으로서 대응하는 초기조건이 잘 정의되어 있으므로 Runge-Kutta 방법을 적용하면 쉽게 수치해를 구할 수 있다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 미정계수의 결정

포집화합물 생성시 전형적인 시스템 온도변화를 나타낸 실험결과<sup>[12]</sup>와 비교함으로써 미지의 무차원 인자의 값을 결정한다. R141b의 경우 결합질량비,  $R$ 이 3.615이며 실험조건은 초기냉매질량비  $\beta = 0.333$ , Stefan수  $Ste = 0.078$ , 무차원 초기온도  $\theta_0 = 1.698$ , 무차원 브라인온도  $\theta_{b0} = -0.188$ 이다. 실험적으로 브라인 온도변화가 거의 나타나지 않으므로, 열교환기 브라인 질량비는 매우 크게 설정하였다. 그 외 실험조건에서 정의되지 않은 4가지 무차원수, 즉 열교환기 특성을 나타내는 NTU, 생성반응의 활성화에너지와 관련된 계수  $\gamma$  그리고 교반일의 특성을 나타내는 상수  $C_1$ ,  $C_2$ 는 실험적으로

결정되어야 할 미정계수이다. 이들 각각은 실험결과인 시스템 온도변화곡선으로부터 결정될 수 있다. 즉, 포접화합물이 생성되기 전에는  $f=0$ 이므로 교반일은 상수이며 이 구간에서의 온도변화곡선으로부터 NTU와  $C_1$ 을 최소승승법(least square method)으로 결정할 수 있다. 또한 과냉이 파괴되면서 생기는 급속한 온도상승구간은 활성화에너지  $\gamma$ 를 결정한다. 교반일과 관련된 또 다른 상수  $C_2$ 는 포접화합물의 생성이 상당히 진행된 후인 반응 후반부에만 그 의미가 있는 값으로 교반일이 주도적인 영향을 미치는 반응 후반부의 온도변화로부터 결정한다. 이러한 과정으로 결정된  $NTU=7.936$ ,  $\gamma=0.0566$ ,  $C_1=0.125$ ,  $C_2=2.0$ 을 사용하여 실험과 해석결과를 비교하여 Fig.3에 나타내었다. 포접화합물 생성 특성과 경향을 전체적으로 잘 예측하며 이는 각 인자의 영향을 살펴보기에 충분한 수준으로 판단된다.

3.2 특성인자의 영향

포접화합물의 생성에 영향을 미치는 다양한 인자들의 정성적, 정량적 예측은 체계적으로 이루어진 바 없다. 본 연구에서는 다양한 인자를 무차원화 하였으며 이들 무차원인자는 실험조건으로 설정된 기준값으로 고정시키고 고려하고자 하는 특정 무차원인자의 값만을 변화시킴으로써 그 영향을 살펴보았다.

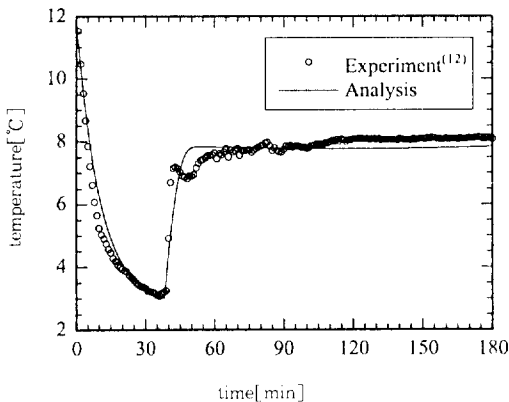
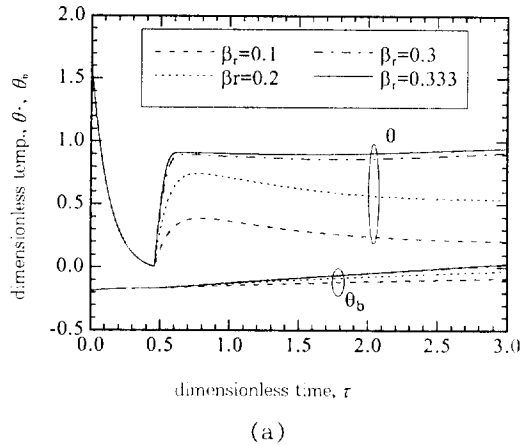
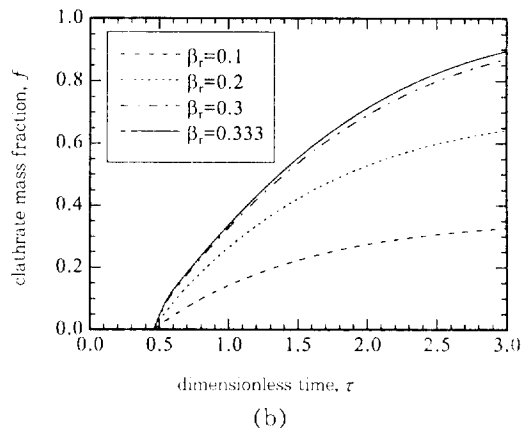


Fig.3 Comparison of temperature variation between the previous experiment and the present analysis

초기 냉매량의 영향을 Fig.4에 도시하였다. 포접화합물의 생성 초기에는 냉매량과 과냉각도가 크므로 생성열 또한 크게 된다. 큰 생성열은 급속히 시스템의 온도를 높이기 되고 열교환기에서 이 열을 추출하는데는 한계가 있으므로 시스템의 온도는 순간적으로 급격하게 상승한다. 실험적으로 보고된 바와 같이 이 과정은 수초 동안에 이루어지는 순간적인 과정이다.<sup>(12)</sup> 이후 열교환기에서 추출하는 열과 생성열이 균형을 이루면서 온도 상승은 멈추게 되고 이후 생성열은 감소하는 데 비하여 열교환기로부터의 열추출은 거의 일정하게 유지되므로 온도는 지속적인 하강 곡선을 그린다. 교반이 없을 경



(a)



(b)

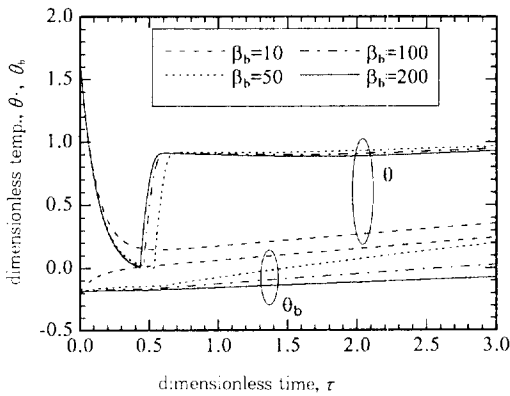
Fig.4 Effect of the initial mass fraction of refrigerant on (a) the system and brine temperature, and (b) the clathrate mass fraction

우 최종 온도가 0으로 접근하여야 하지만 교반기에 의한 교반일이 열로 소산되면서 이 열과 열교환기의 열추출이 균형을 이루므로 일정 수준 이하의 온도로는 떨어지지 않는다. 초기냉매량이 비교적 큰  $\beta_b=0.333$ 의 경우 반응 후반부의 온도는 거의 일정하거나 약간 상승하는 경향을 보이나 초기냉매량이 작아짐에 따라 반응 후반부에 온도가 감소하는 경향을 보인다. 이는 초기냉매량이 작을 경우 생성 포집화합물의 양도 따라서 작아지기 때문이다. 교반일에 의한 생성열이 생성 포집화합물의 양에 지수함수적으로 비례하므로 이럴 경우 상대적으로 교반일에 의한 열의 발생이 작게 되어 시스템의

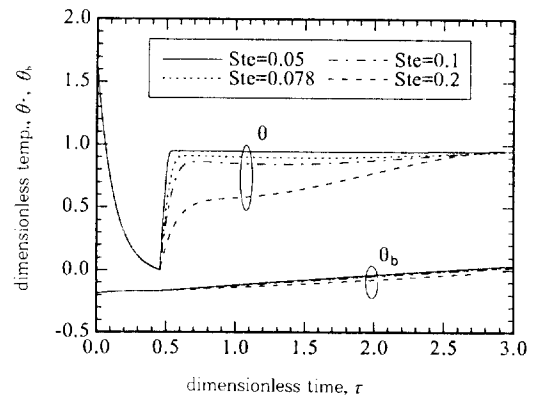
온도는 열교환기를 통한 방열이 주도적인 역할을 하여 감소하게 된다.

브라인 질량비에 따른 영향을 Fig.5에서 살펴보았다. 브라인 양이 작아질수록 포집화합물의 생성시점이 늦어지고 극단적으로  $\beta_b=10$ 의 경우 반응을 일으키지 못하게 된다. 이는 열교환기로의 방열에 의해 설정 과냉도인  $3^\circ\text{C}$ 까지 시스템의 냉각이 이루어지지 않은 것이다. 물론 브라인의 양을 크게만 결정할 수는 없으므로 전체적인 시스템의 성능 입장에서 최적화시켜야 한다.

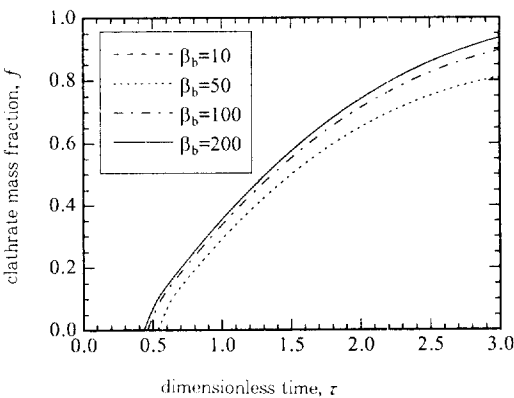
Stefan수는 물질에 따라 정해진 값으로 잠열에 대한 현열의 비를 말한다. Stefan수가 작을수록 축



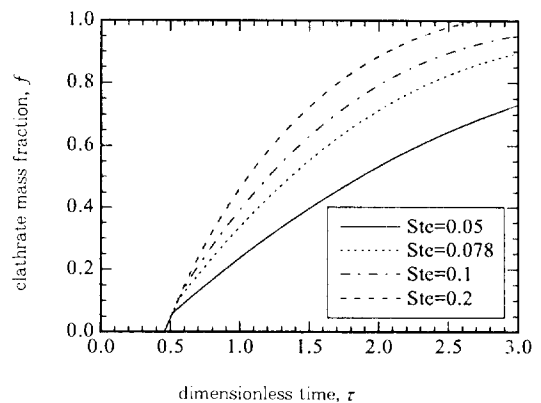
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig.5 Effect of the brine mass ratio on (a) the system and brine temperature, and (b) the clathrate mass fraction

Fig.6 Effect of the Stefan number on (a) the system and brine temperature, and (b) the clathrate mass fraction

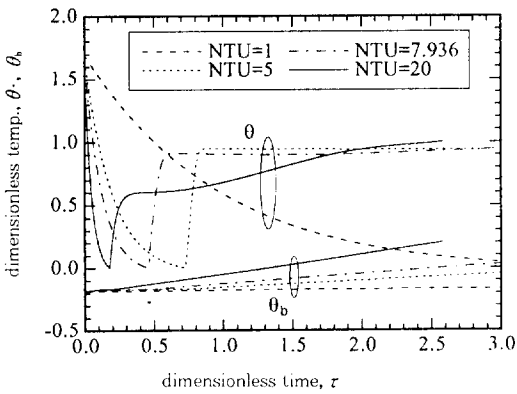


냉에는 유리한데 이는 잠열이 보통 현열보다 커서 단위체적당 열저장량을 크게 할 수 있기 때문이다. Fig. 6에 Stefan수에 따른 영향을 도시하였다. Stefan수가 작을수록 온도변화는 크게 나타나는데 이는 반응열이 온도변화에 큰 영향을 주기 때문이다. 냉매의 선정요건중 작은 Stefan수, 즉 큰 생성열은 중요한 요건일 것이다.

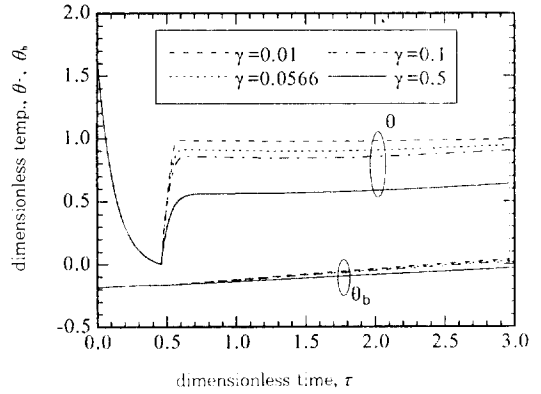
Fig.7에 전달단위수(number of transfer units)인 NTU의 영향을 도시하였다. 큰 NTU는 열교환기의 성능이 좋음을 의미하며 이런 이유로 NTU가 큰 값을 가질 때는 포집화합물 생성 시점이 빨라지고 시스템의 최고 온도는 낮아진다. 하지만 전달단

위수는 전반적인 온도특성을 변화시키는 것이 아니라 단지 반응시점에만 영향을 미칠 뿐이다. 동일한 시간에서 NTU가 클수록 시스템내에 포집화합물이 많이 존재하므로 보다 큰 교반일을 경험하게 된다. 따라서 반응 후반부를 살펴보면(특히 NTU=20) 교반일에 의해 발생한 열로 시스템의 온도가 상승함을 알 수 있다.

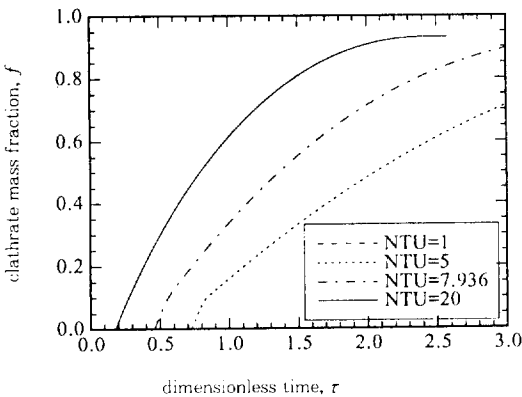
무차원 활성화에너지에 따른 영향은 Fig.8에 도시하였다. 전반적인 특성은 각 경우에서 동일하나 무차원 활성화에너지의 값이 클수록 반응을 일으키기 위한 장벽이 높으므로 생성율이 작게 되어 시스템의 최고 온도는 낮게 나타난다. 무차원 활성화에



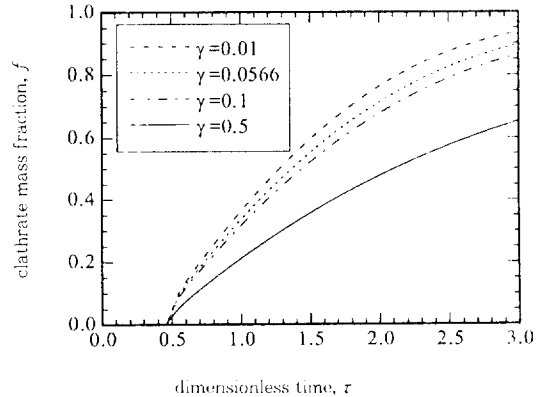
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig.7 Effect of the number of transfer units on (a) the system and brine temperature, and (b) the clathrate mass fraction

Fig.8 Effect of the activation energy on (a) the system and brine temperature, and (b) the clathrate mass fraction

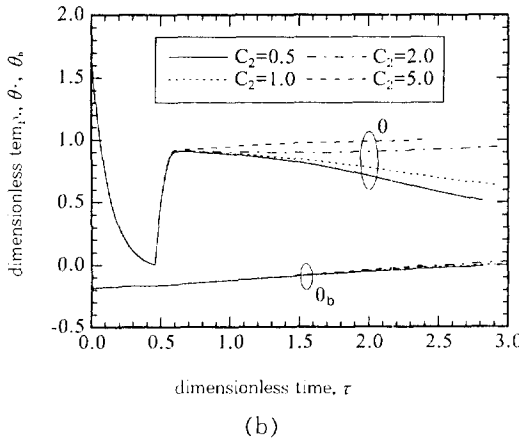
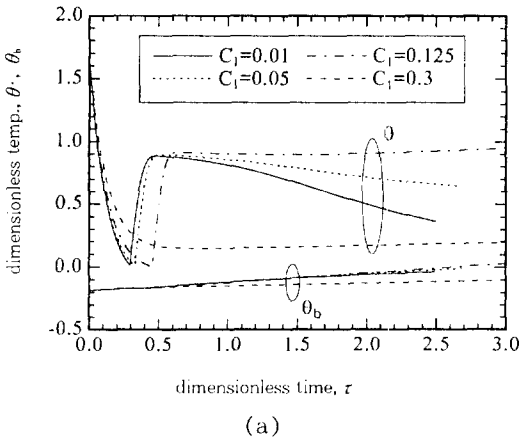


Fig.9 Effect of the shaft work coefficients on (a)  $C_1$ , and (b)  $C_2$ .

너지는 물성값  $\alpha$ 와 과냉각도에 의존한다. 여기서 과냉각도는 계면활성제 등의 첨가에 의해 조절될 수 있는 값이며 그 값이 클수록 반응을 촉진시킬 수는 있다. 이점에서 무차원 활성화에너지의 중요성이 부각될 수 있다. 냉매가 선정되면 결정되는 물성치인 Stefan수나 온도특성의 변화없이 단지 반응시점에만 영향을 미치는 브라인 질량비와 전달 단위수에 비해 비교적 조절이 용이하면서 포집화합물 생성에 큰 영향을 미치기 때문이다. 이에 대한 관심은 Oowa등<sup>(10)</sup>과 정인성등<sup>(12)</sup>이 실험적으로 연구하였다.

교반일의 영향을 Fig.9에 도시하였다. 진술하였듯이 교반은 포집화합물 생성을 위한 반응을 일으키는데 필수적이나 이로부터 발생하는 교반일의 열

로 소산됨으로써 축냉에 악영향을 미치게 된다. 교반일이 작을수록( $C_1=0.001, C_2=0.5$ ) 시스템의 온도는 낮게 유지된다. 교반일이 아주 큰 경우에는 시스템의 온도가 포집화합물이 존재할 수 있는 온도 한계에 접근한다. 이는 최악의 경우 생성된 포집화합물이 교반일에 의한 열발생으로 다시 분해될 수 있음을 뜻한다. 이러한 일이 일어나는 것을 막기 위해서는 효과적인 교반방법에 대한 연구가 필수적이라 하겠다. 특히  $C_1=0.3$ 일 경우는 교반일에 의해 발생하는 열이 충분히 열교환기로 방출되지 않아 반응에 필요한 온도까지 내려가지 않은 경우이다.

#### 4. 결 론

포집화합물을 이용한 축냉시스템을 이론적으로 해석하였다. 축냉과정은 Arrhenius형태의 반응모델링과 열전달식으로 표현하였다. 실험과 비교하여 미정계수를 결정하였고 포집화합물의 생성에 영향을 미치는 다양한 인자들의 영향을 정성적, 정량적으로 예측하였다. 이로부터 초기냉매양과 무차원 활성화에너지가 가장 중요한 인자로 판단되었다. 특히 무차원 활성화에너지는 첨가제 등에 의해 조절될 수 있는 값이며 그 값이 클수록 반응을 촉진시킬 수 있으므로 이에 대한 보다 깊은 연구가 필요할 것이다. 열교환기의 특성을 나타내는 전달단위수, 브라인질량비는 시스템특성변화 없이 단지 반응시점에만 영향을 미쳤다. 교반일은 반응이 진행함에 따라 그 영향이 점차로 커지게 되어 반응 후반부에서는 주도적인 열발생원이 되었다. 교반일을 생성 포집화합물의 함수로 가정함은 합리적이나 지수함수적으로 설정함은 시험적이며 이에 대한 추후의 연구가 필요한 것이다. 본 연구는 비록 단순화된 모델이고 실험적으로 검증되어야 할 상수를 포함하는 형태이나 시스템의 1차 근사적인 성능해석에는 충분히 적용가능할 것으로 기대한다.

#### 참 고 문 헌

1. Nakazawa, K., Kanzawa, A., Sato, M., Akiya, T. and Ogaya, S., 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. Sparrow, E. M. and Geiger, G. T., 1986, "Melting in a Horizontal Tube with the Solid either Constrained or Free to Fall under Gravity", Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 29, pp. 1007~1019.
  3. Rieger, H. and Beer, H., 1986, "The melting Process of Ice inside a Horizontal Cylinder : Effects of Density Anomaly", J. Heat Transfer, Vol. 108, pp. 166~173.
  4. Yoo, H. and Ro, S. T., 1991, "Melting Process with Solid-Liquid Density Change and Natural Convection in a Rectangular Cavity", Int. J. Heat and Fluid Flow, Vol. 12, pp. 365~374.
  5. Roy, S. K. and Sengupta, S., 1989, "Melting of a Free Solid in a Spherical Enclosure : Effects of Subcooling", J. Heat Transfer, Vol. 111, pp. 32~36.
  6. Fahim, M. A., Al-sabbahf, T. A. and Hamam, S. E. M., 1989, "Energy Storage Using the Reaction Cycle : Methyl Alcohol/Acetaldehyde", Int. J. Energy Research, Vol. 13, pp. 289~296.
  7. Chadda, D. and Ford, J. D., 1989, "Chemical Energy Storage by the Reaction Cycle  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ ", Int. J. Energy Research, Vol. 13, pp. 63~73.
  8. Kimura, H. and Kai, J., 1985, "Feasibility of Trichlorofluoromethane( $\text{CCl}_3\text{F}$ , R11) Heptadecahydrate as a Heat Storage Material", Energy Convers. Mgmt., Vol. 25, No. 2, pp. 179~186.
  9. Englezos, P., Kalogerakis, N., Dholabhai, P. D. and Bishnoi, P. R., 1987, "Kinetics of Formation of Methane and Ethane Gas Hydrates", Chemical Engineering Science, Vol. 42, No. 11, pp. 2647~2658.
  10. Oowa, M., Kawasaki, S., Akiya, T. and Nakaiwa, M., 1987, "Experimental Study on the Formation of R11 Hydrate( $\text{CCl}_3\text{F} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ )-Utilized as a Cool Storage Material-I. Experimental Study", Trans. JAR, Vol. 4, No. 3, pp. 19~24(in Japanese).
  11. Kawasaki, S., Oowa, M., Akiya, T. and Nakaiwa, M., 1988, "The Formation Rate of R11 Hydrate( $\text{CCl}_3\text{F} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ) Utilized as a Cool Storage Material-(2) The Equation on the Formation Rate", Trans. JAR, Vol. 5, No. 1, pp. 27~31(in Japanese).
  12. 정인성, 김양규, 이준식, 노승탁, 1994, "R141b 포집화합물을 이용한 축냉시스템의 성능에 관한 실험적 연구", 공기조화냉동공학 논문집, 제6권, pp. 354~364.
  13. Steinfeld, J. I., 1989, Chemical Kinetics and Dynamics, Chap. 1, Prentice-Hall, Inc.