

[논문] 태양에너지

Solar Energy

Vol. 19, No. 2, 1999

냉축열을 위한 H₂O-NaCl 혼합물의 상변화 온도와 잠열 특성분석

송현갑*, 노정근**

* 충북대학교 농기계공학과

** 충북대학교 대학원 농기계공학과

Analysis of the Phase Change Temperatures and the Latent Heat Characteristics of H₂O-NaCl Mixtures for the Cold thermal Energy Storage

H. K. Song*, J. G. Ro**

* *Chungbuk National Univ. Dept. of Agr. Machinery Eng.*

** *Graduate School, Chungbuk National Univ. Dept. of Agr. Machinery Eng.*

요 약

H₂O-NaCl혼합물을 냉축열재로 선택하였으며, 이 혼합물의 상변화온도를 몰농도 변화에 의하여 조절하였다. 그리고 고농도와 저농도의 NaCl과 H₂O가 ion-dipole interaction으로 결합하는 구조를 그림으로 가시화하고 가열, 냉각과정에서 H₂O-NaCl이 동결, 용해하는 현상을 도시하므로서 용해와 동결과정에서 상변화온도가 2단계로 나타나는 구조적 원인을 구명하였으며^{4), 6)}, NaCl의 농도변화에 따른 상변화온도를 이론적으로 분석하므로서 실험 및 이론분석 결과의 타당성을 증명할 수 있도록 하였다.

ABSTRACT

In this study H₂O-NaCl mixture was selected as a cold thermal storage material and its phase

change temperature(liquid \rightleftharpoons solid) was controlled with the molar concentration of NaCl.

Ion dipole interaction mechanism and the fusion and crystallization structure of H₂O-NaCl were visualized^{4), 6)} with the low and high concentration of NaCl in the heating and cooling processes.

In this study, the original cause of the appearance of two steps phase change period in heating and cooling processes were found by the visualization of the ion dipole interaction mechanism⁴⁾ of H₂O-NaCl, and the theoretical equation of the phase change temperature variation in the NaCl high molar concentration was rearranged.

1. 서 론

심야전력으로 값싸게 얻을 수 있는 냉열을 저장하였다가 전력소모가 많은 여름철 주간에 사용하므로 매년 반복되고 있는 전력소모의 피크점을 완화하는 것은 대단히 중요하다.

본 연구에서는 비용이 저렴하고 무공해 하며 냉축열용량이 비교적 큰 H₂O-NaCl 혼합물을 냉축열재로 선택하였으며, 이 혼합물의 상변화온도 변화에 대한 이론적인 모델을 정리하였고, NaCl이 H₂O와 이온결합(ion dipole interaction)⁶⁾하는 구조를 고농도와 저농도로 분리하여 그림으로 가시화하였다.

그리고 가열, 냉각과정에서 H₂O-NaCl이 동결, 용해하는 현상을 도해하므로써 NaCl농도에 따라 동결, 용해과정에서 상변화온도가 2단계로 나타나는 근본적인 원인을 구명하므로써 H₂O-NaCl혼합물을 냉축열매체로 하는 냉축열시스템 개발에 기초자료를 제공하려하였다.

2. H₂O-NaCl의 이온디폴인터랙션구조 및 이론 분석

2.1 H₂O-NaCl의 이온디폴인터랙션(ion dipole interaction)

H₂O-NaCl 혼합물의 ion dipole interaction 결합구조와 상변화현상을 NaCl의 고, 저농도로 구

분하여 Fig. 1과 같이 가시화(可視化)할 수 있었다.

Fig. 1에서 보는바와 같이 NaCl과 H₂O가 ion dipole interaction하는 수화과정에서 NaCl이 고농도로 포화상태가 되는 경우에는 양극으로 된 물분자가 모두 Na⁺와 Cl⁻과 결합하여 자유수가 없기 때문에 가열과 냉각과정에서 ion dipole interaction의 변화에 의한 가열, 냉각과정에서 상변화온도가 2단계로 나타나지 않고 Eutectic point에서의 상변화온도가 1단계로만 나타난다. 그러나 NaCl이 저농도로 비포화상태인 경우에는 양극으로 된 물분자의 일부는 Na⁺와 Cl⁻과 ion dipole interaction을 하지만 나머지 물분자는 자유수로 남게된다. 이때 그림1에서 보는바와 같이 가열과 냉각과정에서 자유수가 먼저 용해, 동결한 후에 Na⁺와 Cl⁻과 ion dipole interaction한 H₂O-NaCl의 Eutectic point에서 용해, 동결하게 됨으로서 상변화온도가 2단계로 나타나는 것으로 해석할 수 있었다.

2.2 상변화온도에 대한 이론⁴⁾

용매A와 용질B를 혼합하는 경우 1기압에서 혼합용액속에 一相(one phase)이 같은 화학적 포텐셜을 갖게 되는데 이때 용해 또는 결정화온도가 강하게 된다.

용매A와 용질B가 혼합된 상태에서 Gibbs energy방정식으로부터 얻어지는 용매 A에 대한 화학적 포텐셜 평형식은 다음과 같다.

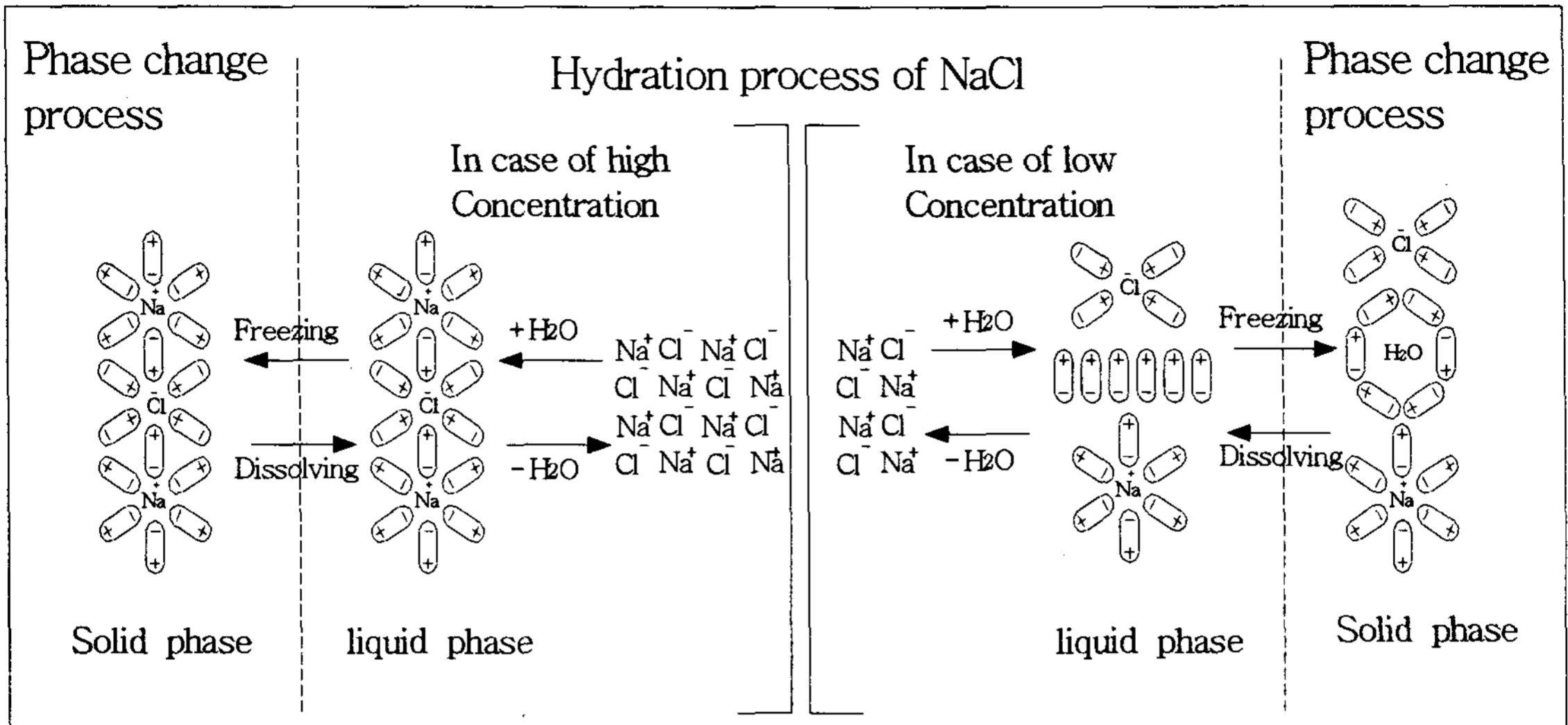


Fig. 1. Ion dipole interaction(hydration) mechanism and phase change process of H₂O-NaCl in case of low and high concentration of NaCl

$$\mu_A^*(S) = \mu_A^*(l) + RT \ln X_A \quad (1)$$

$X_A + X_B = 1$ 을 고려하여 다시 정리하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\ln(1 - X_B) = \frac{\mu_A^*(S) - \mu_A^*(l)}{RT} = \frac{\Delta_{fus}G_m}{RT} \quad (2)$$

Gibbs energy의 기본식,

$\Delta_{fus}G_m = \Delta_{fus}H - T\Delta_{fus}S$ 을 (2)식에 대입하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\ln(1 - X_B) = \frac{\Delta_{fus}H}{RT} - \frac{\Delta_{fus}S}{R} \quad (3)$$

용질B가 혼합되지 않은 순수 용매A에 대한 식은 $X_B=0$ 을 (3)식에 대입하므로써 얻어진다.

$$\ln(1) = \frac{\Delta_{fus}H^*}{RT^*} - \frac{\Delta_{fus}S}{R} \quad (4)$$

순수용매A와 용매A와 용질B가 혼합된 용액의 포텐셜차를 얻기 위하여 (3)식과 (4)식의 차를 구하면 다음과 같이 된다.

$$\ln(1 - X_B) = \frac{\Delta_{fus}H}{RT} - \frac{\Delta_{fus}H^*}{RT^*} \quad (5)$$

· 용질B가 용매A에 대단히 적게 혼합되어 용질 B의 농도가 희박할 경우에는 $X_B \ll 1$ 가 되어 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\ln(1 - X_B) \approx -X_B,$$

$T \approx T^*$ 이고 $\Delta_{fus}H \approx \Delta_{fus}H^*$ 를 (5)식에 적용하면

$$\begin{aligned} X_B &= \frac{\Delta_{fus}H^*}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right) \\ &= \frac{\Delta_{fus}H^* (T - T^*)}{RT^{*2}} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\Delta T = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{fus}H^*} X_B$$

물리화학교과서^{4), 6)}와 이에 관한 문헌에서 낮은 용질농도의 경우만을 고려한 용매와 용질의 혼합전후의 온도차를 이론식으로 나타내고 있으나, 본 연구에서와 같이 용질 B의 농도가 Eutectic point을 초과할 정도로 높은 경우에는 용매와 용질의 혼합된 후 상변화 온도(T)와 잠열량 변화를 이론식으로 정리하지 않고 있다. 본 연구의 경우에는 용질의 농도가 Eutectic point을 초과할 정도로 높은 경우이기 때문에 용매와 용질의 혼합 후 상변화 온도와 잠열량변화를 (7)식과 (8)식으로 정리하고, 실험결과와 비교하여 그 타당성을 실증하였다.

$$T = \frac{\Delta_{fus}H}{\frac{\Delta_{fus}H^*}{T^*} + R \ln(1 - X_B)} \quad (7)$$

$$\Delta_{fus}H = T \left\{ \frac{\Delta_{fus}H^*}{T^*} + R \ln(1 - X_B) \right\} \quad (8)$$

(6)식으로 용질B의 농도가 희박할 경우의 Freezing point 강하를 구할 수 있고, (7)식으로 용질B의 농도가 높은 경우의 Freezing point 강하를 구할 수 있으며 용매A의 열특성만을 분석하면, 용질B의 몰분율에 따라 (8)식으로 혼합물의 잠열량을 이론적으로 분석할 수 있게된다.

여기서 ;

X_A = 용매 A(H₂O)의 mole fraction

X_B = 용질 B(NaCl)의 mole fraction

G_m = molar Gibbs energy

μ_A^{*}(S) = 고상에서 용매 A의 화학적
포텐셜(cal/mol)

μ_A^{*}(l) = 액상에 있는 용매 A의 화학적
포텐셜(cal/mol)

R = 기체상수(1.987 cal/k · mol,
0.082 l · atm/k · mol)

Δ_{fus}H^{*} = 순수 용매 A의 용해
Enthalpy(cal/mol)

Δ_{fus}H = 혼합물의 용해 Enthalpy(cal/mol)

T^{*} = 순수 용매 A의 용해온도(K)

T = 혼합물의 용해온도 (K)

2.3 H₂O-NaCl의 몰분율에 따른 상변화 온도(액상 ↔ 고상)

NaCl의 몰분율이 증가함에 따라 H₂O-NaCl의 상변화 온도(용해온도) 수준이 낮아진다. 앞에서의 식(6)과 식(7)에 실험적으로 분석한 잠열량 Δ_{fus}H를 대입하므로서 Eutectic point 이전의 상변화 온도와 Eutectic point에서의 상변화온도를 구할 수 있으며, 실험적으로 측정된 상변화 온도와 순수용매 A의 잠열량을 (8)식에 대입하므로서 DSC 분석을 통하지 않고도 H₂O-NaCl 혼합물의 잠열량을 분석할 수 있게 된다.

3. 실험장치 및 방법

본 연구에서 선택한 냉축열 상변화물질 H₂O-NaCl의 상변화온도와 잠열특성을 분석하기 위하여 다음과 같은 실험장치를 구성하였다.

3.1 실험장치

3.1.1 상변화 사이클 실험장치

냉축열재에 대한 상변화 물질에 대한 상변화 사이클의 반복가능회수와 상변화 온도를 측정하기 위하여 상변화 사이클 시험장치를 구성하였다. 이 실험장치는 냉축열물질의 예측 상변화 온도를 중심으로 일정 영상온도 수준으로 가열하고 이 온도에서 일정 시간을 유지한 후에 다시 일정 영하온도 수준으로 냉각한 다음, 이 온도 수준에서

Table 1. Combination of experimental variables

Latent heat material	Experimental variables						Measuring items	
	mol NaCl	mol fraction of NaCl ($\times 10^{-3}$)	Phase change cycle			Number of Phase change cycle	Phase change cycle tester-hybrid recorder	DSC-92
			Temp. in the heating cycle(°C)	Temp. in the cooling cycle(°C)	Time interval between heating and cooling cycle(min)			
H ₂ O-NaCl	0.00	0.0	30	-20	250	0~1,500	• Phase change cycle	• Latent heat
	0.25	4.5			(cooling)			
	0.50	8.9			300			
	1.00	17.7			(heating)			
	1.5	26.3	30	-35	250	0~1,500	• Phase change cycle	• Specific heat in the solid and liquid phase
	2.0	34.7			(cooling)			
	2.5	43.0			300			
	3.0	51.0			(heating)			
	3.5	59.2						
	4.0	67.0						

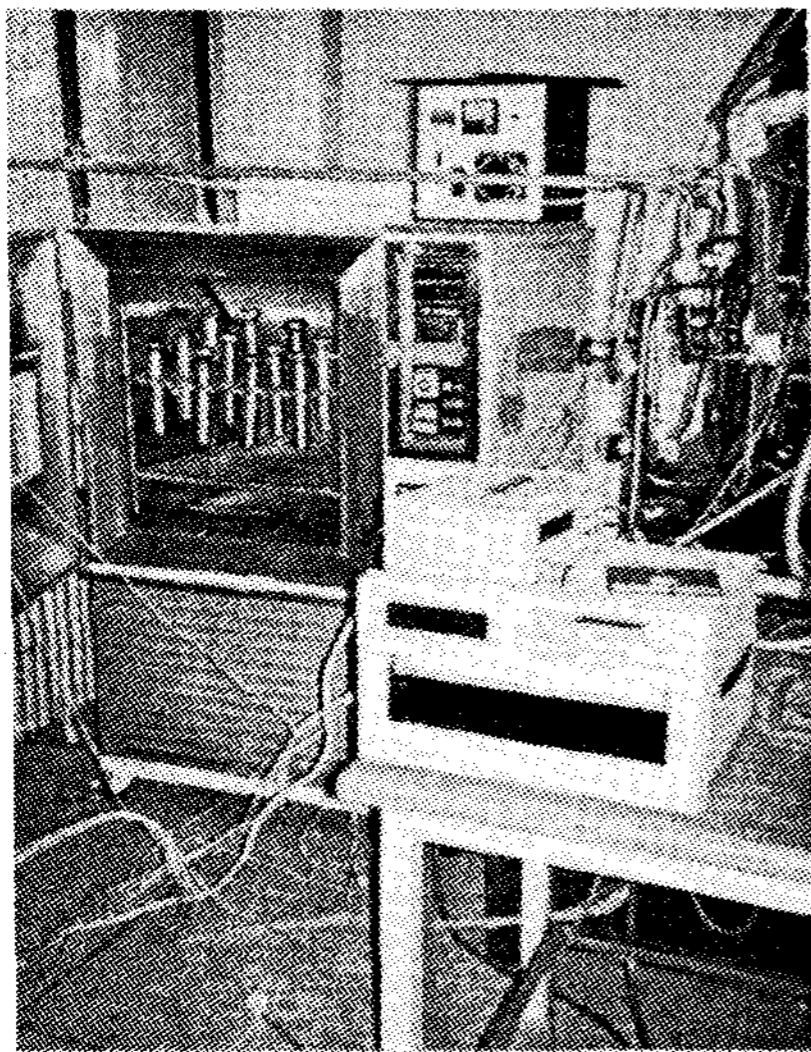


Fig 2. Phase change cycle tester and hybrid recorder

일정 시간을 유지할 수 있도록 공기를 열매체로 하여 가열, 냉각사이클을 자동으로 반복할 수 있도록 하였다.

본 연구에서 NaCl의 몰분율을 변화시킨 냉축 열재 H₂O-NaCl를 stainless tube에 주입·밀봉

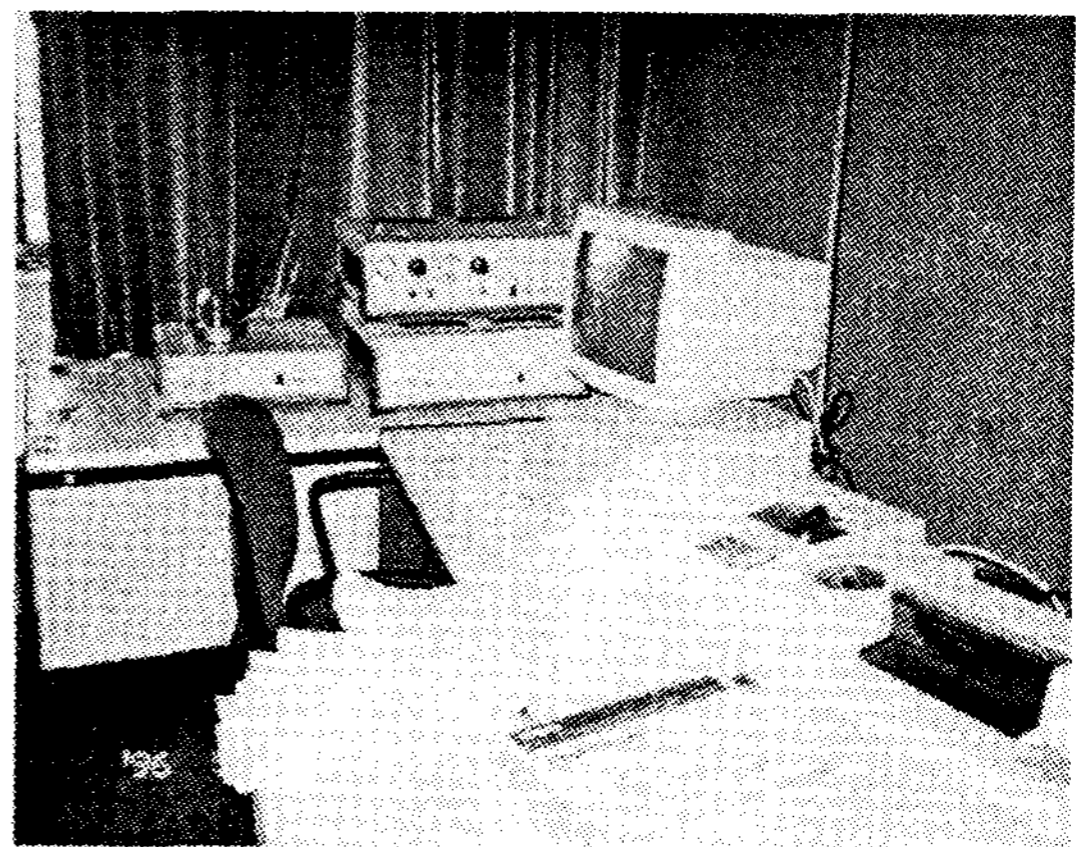


Fig. 3. DSC-92(Differential Scanning Calorimeter)

하고 가열·냉각 될 때 냉축열 물질의 온도 변화를 측정하기 위하여 thermocouple을 tube중안에 삽입하였으며, hybrid recorder에 연결하여 온도 변화가 자동 기록되도록 하였다.[Fig. 2]

3.1.2 열특성 분석장치(DSC-92)

NaCl의 몰분율 수준을 변화시킨 냉축열재의 잠열량과 고상과 액상에서의 비열을 분석하기 위

하여 DSC-92(SETRAM)를 사용하였다.[Fig. 3]

3.2 실험 방법

냉축열잠열재 H₂O-NaCl에서 NaCl의 물분율을 조절하여 상변화온도를 0°C에서 -23°C 수준까지 변화시킴으로서 냉축열재로서의 사용범위를 넓히려고 하였다.

냉축열온도별 잠열축열특성을 분석하기 위한 Table 1과 같이 실험변수를 조합하였다.

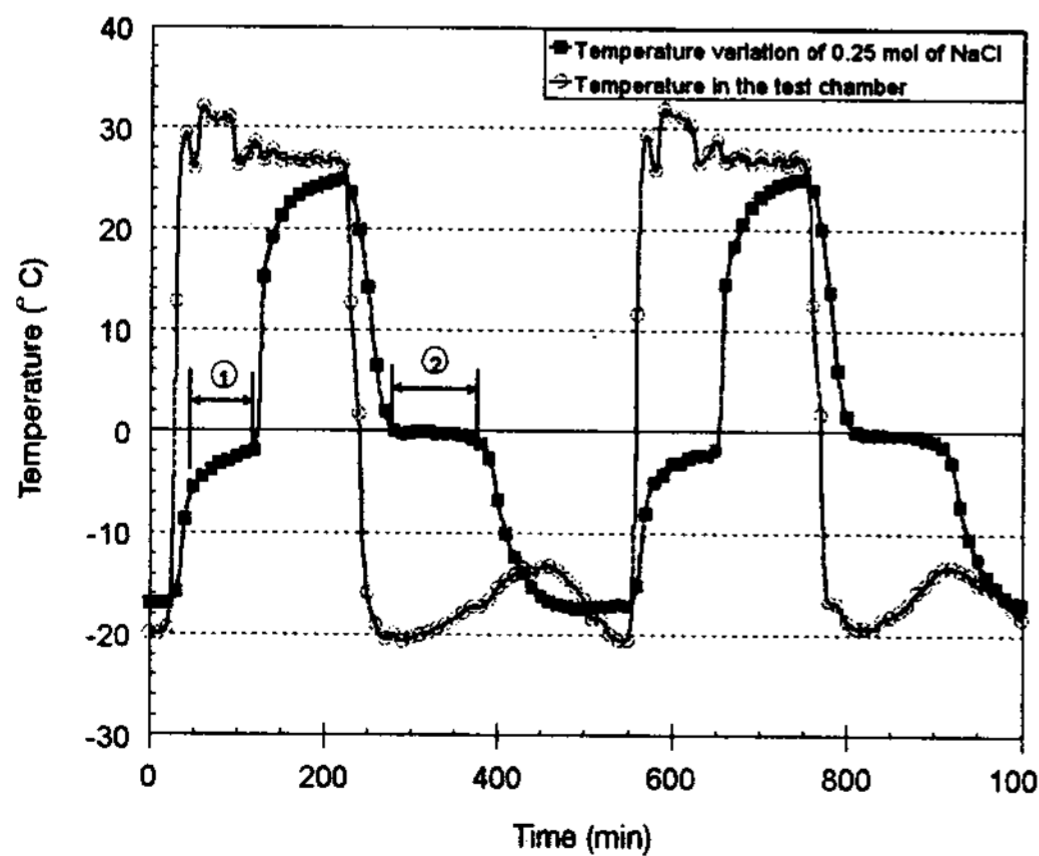
4. 결과 및 고찰

본 연구에서 선택한 냉축열잠열재 H₂O-NaCl의 상변화 온도와 잠열량을 NaCl물분율 변화에 따라 이론 및 실험적으로 다음과 같이 분석할 수 있었다.

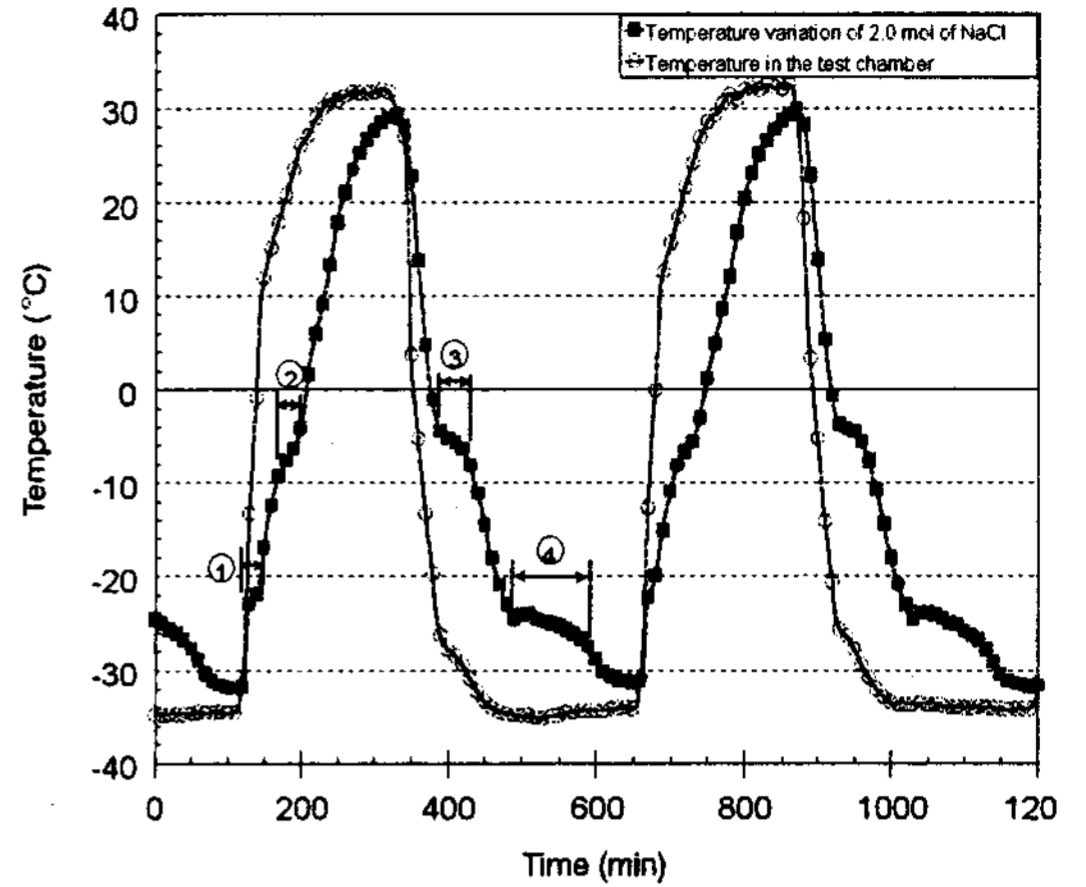
4.1 가열, 냉각과정에서의 상변화 온도

4.1.1 NaCl의 물분율, 4.5×10^{-3} (0.25mol)인 H₂O-NaCl의 온도곡선

Fig. 2와 같은 상변화 사이클 시험장치로 측정

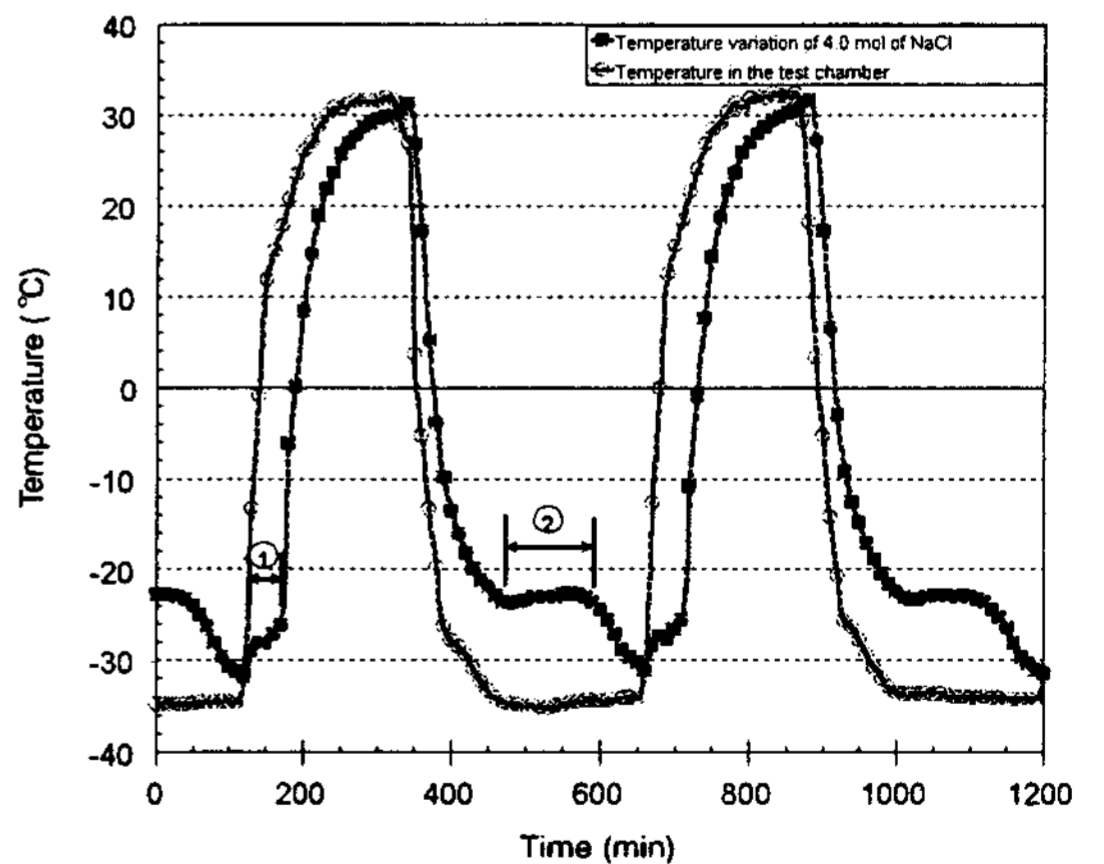


※ ① phase change period in the heating cycle
 ② phase change period in the cooling cycle
 (a) In case of 0.25mol NaCl



※ ① First step phase change period in the heating cycle
 ② Second step phase change period in the heating cycle
 ③ First step phase change period in the cooling cycle
 ④ Second step phase change period in the cooling cycle

(b) In case of 2.0mol NaCl



※ ① phase change period in the heating cycle
 ② phase change period in the cooling cycle

(c) In case of 4.0mol NaCl

Fig. 4. Phase change temperature pattern of H₂O-NaCl with mol NaCl in the heating and cooling cycles

한 NaCl 몰분율 X_B 가 4.5×10^{-3} 인 H₂O-NaCl 혼합물의 상변화온도는 Fig. 4(a)와 같은 온도곡선을 보였다.

이 그림에서 보는바와 같이 가열과정에서의 상변화온도는 -2.0°C로 나타났고, 냉각과정에서 상변화온도는 -0.1°C를 보이고 있다. 대부분의 상변화 잠열재에서는 가열과정 융해온도가 냉각과정 결정화 온도보다 높게 나타났으나 H₂O-NaCl의 경우에는 그와 반대 현상을 보였다.(Fig. 2의 a, b, c)

4.1.2 NaCl의 몰분율, 34.7×10^{-3} (2.0mole)인 H₂O-NaCl의 온도곡선

Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이 0.25mol NaCl의 경우에는 상변화온도가 가열, 냉각과정에서 1단계로 나타났으나, 2.0mol NaCl인 경우에는 Fig. 4(b)에서 보는바와 같이 가열, 냉각과정에서 상변화온도가 2단계로 나타났다. 가열과정에서는 -2.1°C와 -5°C의 상변화온도를 보였고 냉각과정에서는 -24°C와 -6°C에서 상변화온도가 나타났다. -6°C ~ -5°C의 상변화온도는 Fig. 1에서 NaCl의 저농도의 경우로서 NaCl이 H₂O에 포화된 상태가

아니기 때문에 H₂O성분에 의하여 지배된 상변화 온도이고, -24°C ~ -21°C의 상변화 온도는 Fig. 1에서 NaCl의 저농도이지만 NaCl과 H₂O가 ion dipole interaction으로 결합된 상태에서의 Eutectic point였으며, H₂O에 NaCl이 혼합될 경우 증기압 변화에 의한 결정화 온도 변화와 Eutectic point 형성에 의한 상변화 온도 변화가 있음을 보여주었다.

4.1.3 NaCl의 몰분율, 6.27%(4.0mole)의 경우

그림 4(c)에서 보는바와 같이 NaCl, 4.0mole 용액에서는 냉각과정에서 상변화온도가 -24°C, 냉각과정에서 상변화온도가 -22°C에서 단일하게 나타났다. 이 경우는 Fig. 1에서 NaCl의 고농도의 경우에 해당하며, H₂O에 NaCl이 포화됨으로서 Eutectic point를 형성한 경우로 판단되며, 포화되지 않은 경우의 여유수 H₂O의 지배에 의한 상변화 온도는 존재하지 않기 때문에 상변화 온도가 단일하게 나타난 것으로 사료된다.

4.2 NaCl 몰분율에 따른 H₂O-NaCl의 잠열량 분석
DSC-92에 의해 분석한 NaCl 몰농도 변화에

Table 2. Phase change temperature and the latent heat of H₂O-NaCl with molar concentration of NaCl. (A : H₂O, B :NaCl)

molar concentration of NaCl	mole fraction		gram molecule (g)	Latent heat		phase change temp. (T _m)	
	X _A	X _B (×10 ⁻³)		cal/g	cal/mol	high temp. (°C)	low temp. (°C)
0.00	100	0.00	18.0000	80.00	1,440.0	-0.41	-
0.25	0.9955	4.50	18.1820	78.50	1,427.3	-0.49	-
0.50	0.9911	8.90	18.3610	75.00	1,377.1	-0.73	-25.52
1.00	0.9823	17.70	18.7160	73.00	1,366.3	-1.93	-24.04
1.50	0.9737	26.30	19.0700	68.33	1,303.00	-4.58	-23.50
2.00	0.9653	34.70	19.4070	67.00	1,300.3	-6.00	-23.18
2.50	0.9570	43.00	19.7460	65.70	1,297.3	-	-23.15
3.00	0.9490	51.00	20.0770	64.40	1,293.0	-	-23.07
3.50	0.9408	59.20	20.3989	63.20	1,289.2	-	-23.10
4.00	0.9330	67.00	20.7181	62.20	1,288.7	-	-22.94

따른 H₂O-NaCl의 잠열량 분석결과는 Table 2와 같다.

이 표에서 보는 바와 같이 NaCl의 몰농도가 0~4.0 범위에서 증가함에 따라 H₂O-NaCl의 mole당 잠열량은, 1,440cal/mol에서 1,288.7cal/mol로 감소하였다.

이와 같이 실험적으로 분석된 잠열량을 이론식 (6)과 식(7)에 대입하므로서 융점강하 온도를 분석할 수 있다.

4.3 H₂O-NaCl 상변화 온도에 관한 이론 분석치와 실험치의 비교

실험적으로 분석한 순수용매의 상변화 온도와 잠열을 이용하여 용해온도 강하를 예측할 수 있는 이론식(6)은 용질의 희박한 농도 상태에서 적용할 수 있도록 유도된 기존의 이론식이며, (7)식은 용질의 농도가 진한 경우에 상변화 온도를 이론적으로 분석하는데 적용할 수 있도록 본 연구에서 정리한 이론식이다.

여기서 (6)식과 (7)식으로 용질의 농도에 따라 분석한 상변화 온도를 같은 조건에서 실험적으로 분석한 상변화 온도와 비교하므로서 (6)식과 (7)식의 적용영역과 그 타당성을 증명하려 하였다.

NaCl 몰농도에 따라 변하는 H₂O-NaCl의 상변화 온도를 (6)식과 (7)식으로 이론분석하고 그 결과를 실험적으로 분석한 결과와 비교하여 Fig. 5와 같이 정리할 수 있었다.

이 그림에서 보는바와 같이 (6)식에 의하여 분석한 결과는 NaCl농도가 0~2.0mole인 저농도에서 실험결과와 접근하였으며, (7)식에 의하여 분석한 결과는 NaCl농도가 1.5~4.0 mole인 높은 경우의 실험분석 결과와 잘 접근하고 있음을 보였다.

H₂O-NaCl 혼합물에서 NaCl를 소량 혼합하는 경우에는 Fig. 1에서 보여주고 있는 바와 같이 H₂O와 NaCl간에 Ion-Dipole interaction⁶⁾ 결합이 충분하지 않기 때문에 이 혼합물의 상변화 온도

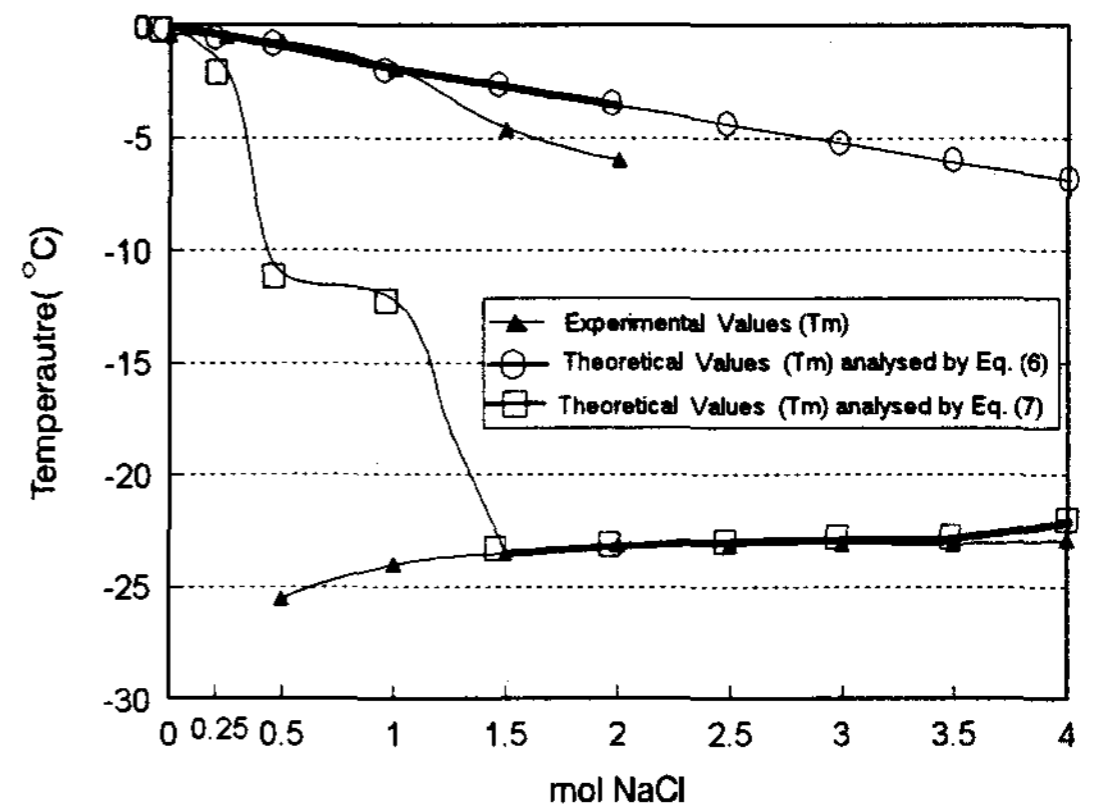


Fig 5. Comparison of theoretical and experimental phase change temperature of H₂O-NaCl with NaCl molar concentrations

와 잠열량이 용매인 H₂O의 물성에 지배를 받는 것으로 판단된다. 그러므로 Gibbs energy의 기본 평형방정식⁴⁾에 NaCl 농도가 낮은 경우의 조건을 가정으로 하여 (6)식을 유도하였기 때문에 당연한 결과로 사료되며, NaCl 농도가 높을 경우에는 그림 1에서 보여주고 있는 바와같이 H₂O와 NaCl 간에 Ion-dipole interaction 결합율이 크기 때문에 혼합물, H₂O-NaCl의 특성인 낮은온도에서 Eutectic point가 형성되어, NaCl의 농도가 낮은 경우와는 달리 상변화 온도와 잠열량이 H₂O와 NaCl이 결합된 상태에서부터 생성되는 것으로 판단된다. 그런데 본 연구에서는 Gibbs energy 평형식에 순수용매 H₂O의 열특성과 H₂O-NaCl 혼합물의 열특성을 차별화 한 조건에서 (7)식을 정리하였기 때문에 용질 NaCl 농도가 높은 경우에 (7)식이 잘 적용하는 것으로 판단된다.

H₂O-NaCl 혼합물의 상변화 온도를 분석하는 경우 NaCl 농도가 낮은 (0~1.5mol) 경우에는 (6)식을, NaCl 농도가 높은(2.0~4.0mol) 경우에는 (7)식을 적용하는 것이 합리적임을 알수 있다. 지금까지는 (6)식만을 적용했기 때문에 고농도로 용질을 혼합한 경우에는 상변화 온도 분석에 어려움이 있었다.

5. 결 론

본 연구에서 냉축열잠열재로 선택한 H₂O-NaCl 혼합물의 NaCl 몰농도에 따른 상변화(액상 ⇌ 고상)온도와 잠열특성을 이론과 실험을 통하여 분석하므로써 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) H₂O-NaCl 혼합물의 ion dipole interaction 결합구조와 상변화 현상을 NaCl의 고, 저농도로 구분하여 문헌^{4), 6)}을 참고로 가시화 하였다.

2) Gibbs energy의 기본 평형식으로부터 용질농도가 높은 혼합물의 상변화온도를 분석할 수 있는 이론식을 정리하였다.

3) 기존의 이론식 $\Delta T = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{fus}H^*} X_B$ 에 의하여

용질농도가 낮은 경우의 상변화온도를 분석하는 것이 합리적이며, 본 연구에서 정리한 이론식 ;

$$T = \frac{\Delta_{fus}H}{\frac{\Delta_{fus}H^*}{T^*} + R \ln(1 - X_B)}$$

에 의하여 Eutectic point가 형성되는 용질농도가 높은 경우의 상변화온도를 분석하는 것이 타당성이 있음을 실험치와 이론치를 비교하므로써 증명할 수 있었다.

4) 냉축열잠열재, H₂O-NaCl 혼합물에서 NaCl 농도가 0~2.0mol 에서는 상변화 온도가

-0.41 ~ -6.0°C 이었으나 2.5~4.0mol에서는 상변화온도가 -25.52 ~ -22.94°C로 낮아졌으며, 이런 결과는 Eutectic point에 의한 것으로 판단되었다.

5) H₂O-NaCl은 ion dipole interaction에 의한 이온결합이기 때문에 1,500회의 상변화 cycle 에도 열특성변화가 없는 안정된 혼합물임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 송현갑, 유영선, 박종길, 노정근. "농산물 저온저장을 위한 H₂O-NaCl 혼합물의 축열특성" 한국태양에너지학회지 Vol. 17(3). pp. 23~33. 1997.
2. "빙축열 냉방시스템 종합기술 자료" 한국전력공사, 1991. 10.
3. 스스끼외 1인, "에너지 저장시스템", 일본에너지 자원학회, 1992. 2.
4. Atkins. P.W. "physical chemistry", 6th/ed, Oxford University press, Oxford Melbourne Tokyo pp. 125~214, 1998
5. George A. Lane, "Solar Heat Storage Latent Heat Materials" co : CRC press, Vol. 7. pp. 115~152, 1983.
6. 이길상. "무기반미량 정성분석" 동명사. 1982. pp. 39~134.