

첨가제를 포함한 TMA 포접화합물의 열물성에 관한 기초적 연구

고 광 옥, 정 낙 규^{*†}, 김 진 흥^{*}
 조선대학교 대학원, ^{*}조선대학교 공과대학 기계공학부

A Basic Study on Thermal Properties of TMA Clathrate with Additives

G. O. Ko, N. K. Chung^{*†}, J. H. Kim^{*}

Graduate School, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

^{*}Department of Mechanical Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

(Received May 28, 2001; revision received September 18, 2001)

ABSTRACT: The purpose of this study is to investigate the propriety of TMA clathrate as a cold storage medium. Particularly, this is to examine the extent of subcooling improvement when the additives are added to the TMA clathrate, because water used cold storage material has low phase change temperature and subcooling. This study has been analyzed and compared with TMA 30 wt% clathrate how phase change temperature, subcooling and specific heat in the various concentrations are changed. This results view to be improved phase change temperature and subcooling of TMA 30 wt% as a cold storage medium, when it had some additive. Additionally, it is found that the additive must be controlled under available solution limit and study for new additive must be lasted to know its effect.

Key words: Clathrate(포접화합물), Cold storage medium(축냉재), Phase change(상변화), Sub-cooling(과냉도), Thermal properties(열물성)

기 호 설 명

c_p : 정압비열 [kJ/kgK]

m_m : 축냉물질 질량 [kg]

m_w : 증류수 질량 [kg]

ΔT : 과냉도 [°C]

T_1 : 초기온도 [°C]

T_2 : 최종온도 [°C]

T_f : 과냉온도 [°C]

T_p : 상변화온도 [°C]

t_1 : T_1 에서 T_2 까지 증류수 냉각소요시간 [s]

t_2 : T_1 에서 T_2 까지 축냉재 냉각소요시간 [s]

W : 시험관의 물당량 [kJ/K]

하첨자

m : 축냉물질

W : 증류수

1. 서 론

앞으로의 산업발전 방향은 성장 위주의 산업이 아닌 환경친화적이고 에너지의 효율적 이용과 관련된 산업이 부각될 것이라고 한다. 최근 과학기술부에서 발행한 “2025년을 향한 과학기술발전 장기비전”⁽¹⁾이라는 보고서에서도 환경오염문제에 대응하고 지속성장을 유지하기 위한 환경기술, 에

[†] Corresponding author

Tel: +82-62-230-7175; fax: +82-62-230-7175

E-mail address: nkchung@mail.chosun.ac.kr

너지 고갈문제를 해결하기 위한 에너지 기술 등이 포함되어 있으며, 이와 관련하여 최근 급격히 증가하는 하계 냉방수요에 대한 전력수급의 불균형 문제는 이미 위협수위를 넘어서 시급한 대책을 요구하고 있다. 이에 대한 대안의 하나로써 냉방 시스템에 대한 연구는 국가 정책적인 차원에서 하절기 전력수급의 안정화를 주목적으로 금융지원, 법적 강제규정(건축법시행령 제87조 및 건축물의 설비기준 등에 관한 규칙 제23조) 등의 여러 가지 장려책하에 활발하게 진행되고 있다.

현재 사용중인 냉매로서의 물은 액-고상간의 상변화 잠열이 크고 무독성이라는 점에서 환경친화적인 냉매로서의 조건을 충족시키고 있으나, 상변화온도가 낮고 과냉각현상 때문에 제빙을 위한 냉동기의 저온운전으로 인한 성능계수(COP) 저하 등의 문제점을 피할 수 없다.^(2,3) 이와 같은 문제점을 보완하기 위하여 상변화온도와 과냉각 등의 중요한 열특성 조건을 갖춘 건물공조용 냉매물질을 냉방 시스템에 도입하고자 하는 노력이 진행되고 있으며 본 연구의 목적도 그 범주 안에서 기초적인 열물성 특성을 실험적으로 고찰하여 냉매로서의 타당성을 검토하고자 한다.

본 연구에서 채택하고자 하는 냉매인 포접화합물(clathrate)은 한 개의 분자나 몇 개의 분자가 집합해서 일정한 형태를 가진 집합체가 형성되는 물질로 알려져 있으며, 이 집합체의 내부에는 적당한 크기의 공동이 있고 그 공동 가운데 다른 원자나 분자가 일정 조성비율로 끼워져 전체적으로 일정한 구조를 만든다. 공동을 가진 분자 또는 집합체를 호스트 분자라 하고 공동에 끼워지는 분자를 게스트 분자라 하며, 호스트 분자와 게스트 분자 사이에는 특별한 화학적 결합은 존재하지 않는다. 이것은 기체분자가 주위의 물 분자와 약한 Van der Waals 힘에 구속되어 있으므로 분자의 크기나 형태가 쌍방이 서로 합치하고만 있는 화합물이라고 할 수 있다. 그러므로 순수한 얼음보다 높은 온도에서 수화물 결정을 생성하며, 상분리현상 없이 비교적 큰 잠열을 가지고 있어 냉방 시스템에 적용이 크게 기대되고 있다. 냉방용 냉매장치에 적용이 가능한 포접화합물은 물질에 따라 상변화온도 등 물성이 다양하며 이미 수종이 실용화되거나 제안되고 있다.⁽⁴⁾

트리메틸아민(Tri-Methyl-Amine, TMA (CH_3)₃N)에 관한 연구로는 1930년대 Felsing 등과 Patter-

son 등이 25°C에서 클로로포름과 물 중에서 TMA의 분포도와 열용량 그리고 용해열을 실험적으로 측정된 결과를 발표하였고, 1940년대에 Day 등은 TMA의 증기압력, 임계온도 및 임계압력을 측정된 실험결과를 발표하였다.

국내에서는 Yun et al.⁽⁴⁾과 Chung et al.⁽⁵⁾이 테트라하이드로퓨란(Tetra-Hydro-Furan, THF $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) 및 R-141a의 포접화합물을 이용한 냉매 특성에 대한 연구를 수행한 바 있으며, Chung et al.⁽⁵⁾은 R-141b 포접화합물에서 첨가제가 과냉각에 미치는 효과에 대한 연구를 하였다. 그리고 Han et al.^(6,7)은 저온 축열용 포접화합물인 TMA-물계 포접화합물의 냉열원 온도와 충전량 변화에 대한 냉각특성과 열물성을 실험적으로 연구하였다.

본 연구에서는 기존의 적용물질 중 트리메틸아민(TMA)-물계 포접화합물에 대하여 계면활성작용에 의한 과냉각제를 목적으로 TMA가 용해될 수 있다고 알려져 있지만 아직 실험적으로 연구되지 않은 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)과 메탄올(CH_3OH) 및 톨루엔($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) 등의 첨가제⁽⁸⁾를 소량 첨가했을 때의 상변화온도와 과냉도의 개선효과에 대하여 실험적으로 고찰하여 건물 공조용으로서의 포접화합물의 잠열축열재로서의 타당성을 검토하고자 한다.

2. TMA-물계 포접화합물 및 첨가제

TMA-물계 포접화합물은 $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot 10 \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁰⁾로 조성된 기체수화물이며 녹는점이 5.2°C, $\Delta H_f = 41 \text{ cal/g}$ 로 알려져 있다. 특히 상온에서는 기체이나 암모니아 기체와 같이 물에 녹아 안정한 용액을 형성한다. 30 wt% TMA-물계 포접화합물의 비등점은 33°C 정도로서 축열조 설계에 어려움이 없으며 국내 제품도 시판되고 있다.

본 연구에서는 열물성 측정물질로서 시약용 1급품인 30 wt% TMA 수용액을 사용하였으며 부식성을 고려하여 K형 열전대를 사용하였다. 그리고 과냉개선효과를 알아보기 위해서 TMA-물계 포접화합물에 대해 가용성을 나타내는 알콜계(에탄올, 메탄올)와 방향족 탄화수소계인 톨루엔을 첨가제⁽⁷⁾로 선정하여 30 wt% TMA 용액에 무계백분율 %비로 각각 1%, 3%, 5%, 7%, 9%의 농도로 혼합하여 10회씩 반복 실험을 실시하였다.

3. 실험

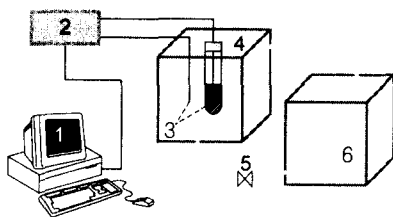
3.1 실험장치

본 연구에 사용된 포접화합물 잠열축열재의 상변화온도, 비열, 과냉도 등을 측정하기 위한 열물성 실험장치는 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 시험관 세트와 아크릴제 실험조, 저온 항온조, 순환펌프, 그리고 계측장치로 구성되었다. 그리고 잠열축열재의 상변화온도, 비열, 과냉도를 계측할 수 있는 data acquisition system이 설치된 컴퓨터의 모니터상에서 관찰할 수 있도록 연결하였으며 잠열재의 온도를 측정하기 위해 $\phi 0.25$ 의 K형 열전대가 설치된 시험관 세트와 이것을 냉각시키기 위해 단열된 아크릴제 실험조(300×200×250 mm)를 제작하여 사용하였다.

아크릴로 제작된 실험조(300×200×250 mm)는 단열을 시켜 외부의 온도영향을 최소화하였으며 설정한 온도가 자동으로 조정되는 저온 항온조와 연결하여 브라인이 일정한 속도와 유량으로 순환될 수 있도록 순환펌프를 사용하였다. 또한 TMA와 일정비율의 첨가제를 첨가한 시험관(정량 15g) 세트는 TMA의 높은 압력과 부식성을 고려하여 TMA가 누출되는 것을 방지하기 위해 완전 밀봉을 하여 실험의 정확도를 기하였으며 시험관 세트가 안정되게 유지될 수 있도록 지지판에 고정되도록 설계하였다.

같은 양의 축열물질(TMA-물계 포접화합물)과 증류수가 동일 온도 T_1 에서 T_2 까지 냉각되는 동안의 시간변화량은 식(1)을 이용하여 비열을 구하였다.⁽⁸⁾



- | | |
|------------------|------------------------|
| 1. Computer | 4. Test Chamber |
| 2. A/D converter | 5. Valve |
| 3. Thermocouple | 6. Constant Temp. bath |

Fig. 1 Schematic diagram of thermal properties tester.

$$c_{\beta_m} = \frac{m_w c_{\beta_w} t_2 + W(t_2 - t_1)}{m_m t_1} \quad (1)$$

여기서, t_1 은 T_1 에서 T_2 까지의 증류수 냉각 소요 시간이며, t_2 는 T_1 에서 T_2 까지의 축냉물질의 냉각 소요시간이다. 그리고 c_{β_m} 과 c_{β_w} 는 각각 축냉물질 및 증류수의 비열을, W 는 시험관의 물당량(kJ/K)을, 그리고 m_m 및 m_w 는 축냉물질과 증류수의 질량을 각각 나타낸다. 과냉도는 상변화 온도 T_p 와 과냉온도(과냉각 상태를 유지한 최저온도) T_f 의 온도차로 표시되므로 다음과 같이 구한다.

$$\Delta T = T_p - T_f \quad (2)$$

3.2 실험방법

잠열축열재의 상변화과정 및 열물성을 측정하기 위해 $\phi 0.25$ 의 K형 열전대가 설치된 시험관 세트와 이것을 냉각시키기 위해 단열된 아크릴제 실험조 및 시스템 온도를 일정하게 유지하기 위하여 저온 항온조 내의 브라인을 냉열원으로 하여 시험관 내의 잠열축열물질을 냉각시키면서 상변화하는 과정을 PC와 A/D 변환기 및 Data Acquisition System을 이용하여 냉각곡선을 취득한 후 열물성을 측정하였다.

3.2.1 상변화곡선, 과냉도 및 비열

잠열축열재의 상변화온도, 비열, 과냉도 등을 측정하기 위해 Fig. 1과 같은 실험장치를 사용하였다. 실험조 내의 온도는 50 wt%의 에틸렌글리콜 수용액의 브라인이 충전된 저온 항온조와 실험조 및 순환펌프를 연결한 시스템을 구성하여 온도를 변화시켜 가면서 각 온도에 따른 냉각곡선을 얻도록 하였다. 잠열축열재를 넣은 시험관과 브라인 순환조 내에 열전대를 각각 설치하고 A/D 변환기에 연결하여 각 온도에서의 시간에 따른 상변화곡선을 얻었다. 잠열축열재의 구성에 따른 상변화온도와 과냉도 및 비열은 PC에 설치된 DAQ32 Software에 저장되어 이것을 Excel로 변화하여 Fig. 2~16과 같이 얻어지는데 이 그림들을 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 TMA 30 wt% 포접화합물의 첨가제로서 에탄올과 메탄올 및 톨루엔을 농도에 따라 첨가했을 때의 열물성에 관한 실험적 연구를 수행하였다. 실험결과는 냉열원별 및 첨가량별로 상변화 온도와 과냉도 및 비열의 변화를 분석하였다. 냉열원의 온도는 -7°C , -8°C , -10°C 로 하여 TMA 30 wt% 용액에 무게백분율(%)로 첨가제를 각각 1%, 3%, 5%, 7%, 9%의 농도로 혼합하여 파이렉스 시험관에 각각 15 g을 충전한 후 매 냉열원의 온도마다 10회씩 반복하여 취득한 실험한 결과를 Table 1~3과 Fig. 2~16으로 나타내었다. 사용된 데이터는 평균값과의 오차범위 ± 0.05 이내로 하였다.

4.1 상변화온도

상변화온도는 동결 개시온도로 나타내었으며 Data Acquisition System을 통하여 5초 간격으로 기록된 값들을 Excel로 변환하여 Fig. 2~10과 같은 상변화곡선을 얻었다.

Table 1 Physical properties for TMA 30 wt% clathrate with additives at heat source temperature -7°C

| Substance | | c (%) | T_p ($^{\circ}\text{C}$) | ΔT ($^{\circ}\text{C}$) | $c_{p,m}$ (kJ/kgK) |
|---------------|---|-------|------------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| Base | Additives | | | | |
| TMA 30 wt% | C ₂ H ₅ OH | 0 | 4.9 | 6.9 | 3.6 |
| | | 1 | 3.5 | 3.8 | 2.7 |
| | | 3 | 3.4 | 7.7 | 2.4 |
| | | 5 | | | 3.5 |
| | | 7 | | | 2.4 |
| | | 9 | | | 2.8 |
| | CH ₃ OH | 0 | 4.9 | 6.9 | 3.6 |
| | | 1 | 4.7 | 10.4 | 4.0 |
| | | 3 | 2.1 | 8.8 | 3.1 |
| | | 5 | | | 2.9 |
| | | 7 | | | 3.2 |
| | | 9 | | | 2.9 |
| | C ₆ H ₅ CH ₃ | 0 | 4.9 | 6.9 | 3.6 |
| | | 1 | 4.0 | 5.0 | 3.8 |
| | | 3 | 3.3 | 1.4 | 4.4 |
| | | 5 | 4.5 | 9.7 | 4.3 |
| | | 7 | 3.1 | 0.9 | 5.1 |
| | | 9 | 3.2 | 1.9 | 5.1 |

Table 2 Physical properties for TMA 30 wt% clathrate with additives at heat source temperature -8°C

| Substance | | c (%) | T_p ($^{\circ}\text{C}$) | ΔT ($^{\circ}\text{C}$) | $c_{p,m}$ (kJ/kgK) |
|---------------|---|-------|------------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| Base | Additives | | | | |
| TMA 30 wt% | C ₂ H ₅ OH | 0 | 4.4 | 5.9 | 3.6 |
| | | 1 | 4.1 | 8.1 | 2.9 |
| | | 3 | 1.4 | 3.0 | 2.4 |
| | | 5 | | | 2.8 |
| | | 7 | | | 2.1 |
| | | 9 | | | 2.9 |
| | CH ₃ OH | 0 | 4.4 | 5.9 | 3.6 |
| | | 1 | 3.6 | 6.3 | 2.8 |
| | | 3 | 1.6 | 5.7 | 2.9 |
| | | 5 | | | 2.6 |
| | | 7 | | | 2.8 |
| | | 9 | | | 2.4 |
| | C ₆ H ₅ CH ₃ | 0 | 4.4 | 5.9 | 3.6 |
| | | 1 | 3.2 | 1.0 | 4.3 |
| | | 3 | 3.2 | 1.1 | 4.2 |
| | | 5 | 4.7 | 11.1 | 4.0 |
| | | 7 | 3.1 | 0.1 | 5.3 |
| | | 9 | 3.2 | 0.3 | 5.4 |

Table 3 Physical properties for TMA 30 wt% clathrate with additives at heat source temperature -10°C

| Substance | | c (%) | T_p ($^{\circ}\text{C}$) | ΔT ($^{\circ}\text{C}$) | $c_{p,m}$ (kJ/kgK) |
|---------------|---|-------|------------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| Base | Additives | | | | |
| TMA 30 wt% | C ₂ H ₅ OH | 0 | 4.2 | 3.9 | 3.4 |
| | | 1 | 3.7 | 4.8 | 3.1 |
| | | 3 | 0.8 | 2.0 | 2.8 |
| | | 5 | 0.5 | 10.3 | 3.0 |
| | | 7 | 0.8 | 10.8 | 2.3 |
| | | 9 | | | 3.3 |
| | CH ₃ OH | 0 | 4.2 | 3.9 | 3.4 |
| | | 1 | 3.2 | 3.3 | 3.8 |
| | | 3 | 1.2 | 3.2 | 3.9 |
| | | 5 | | | 3.4 |
| | | 7 | -3.2 | 6.8 | 3.5 |
| | | 9 | | | 3.1 |
| | C ₆ H ₅ CH ₃ | 0 | 4.2 | 3.9 | 3.4 |
| | | 1 | 3.0 | 0.0 | 3.2 |
| | | 3 | 3.0 | 0.0 | 3.1 |
| | | 5 | 2.8 | 0.1 | 3.6 |
| | | 7 | 2.9 | 0.3 | 3.8 |
| | | 9 | 2.5 | 3.6 | 3.7 |

Fig. 2는 냉열원의 온도를 -7°C 로 하여 에탄올을 첨가한 경우로서 1%, 3%에서 각각 3.5°C , 3.4°C 의 상변화온도를 나타내었으며 첨가제를 첨가하지 않은 경우에 비해서 상변화온도가 $1.4\sim 1.5^{\circ}\text{C}$ 정도로 낮았다. 또한 에탄올 1%의 경우 냉각속도는 더 크고 상변화온도는 더 낮게 나타났다.

Fig. 3은 냉열원의 온도가 -8°C , 첨가제는 에탄올인 경우로서 1%, 3%에서 각각 4.1°C , 1.4°C 의 상변화온도를 나타내었으며 첨가제 첨가하지

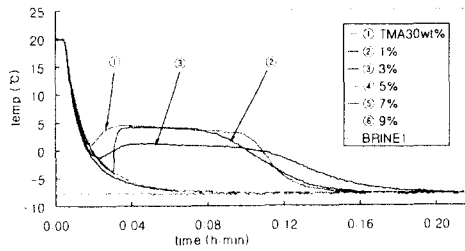


Fig. 2 Phase change curves of TMA clathrate with $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in heat source of -7°C (mass 15 g).

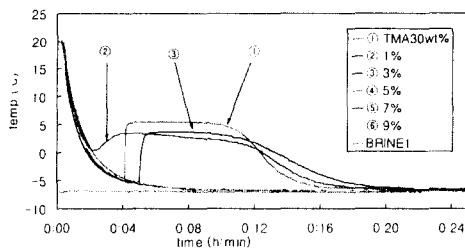


Fig. 3 Phase change curves of TMA clathrate with $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in heat source of -8°C (mass 15 g).

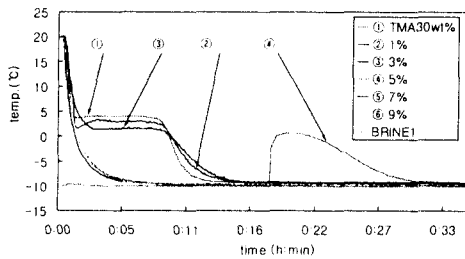


Fig. 4 Phase change curves of TMA clathrate with $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in heat source of -10°C (mass 15 g).

않은 경우에 비해서 $0.3\sim 3.0^{\circ}\text{C}$ 정도의 차이를 나타내었다. 여기에서는 3%의 경우 냉각속도는 약간 크고, 상변화온도는 더 낮게 나타났다.

Fig. 4는 냉열원의 온도가 -10°C , 첨가제는 에탄올인 경우로서 1%, 3%에서 각각 3.7°C , 0.8°C 의 상변화온도를 나타내었으며 첨가제를 첨가하지 않은 경우에 비해서 $0.5\sim 3.4^{\circ}\text{C}$ 정도 감소하였다. 그리고 3%의 경우 냉각속도는 비슷하고, 상변화온도는 더 낮게 나타났다.

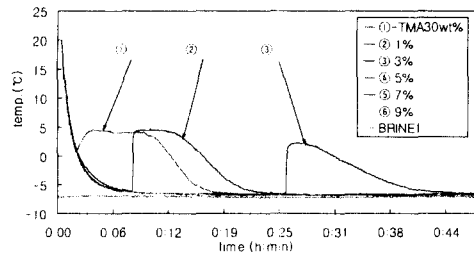


Fig. 5 Phase change curves of TMA clathrate with CH_3OH in heat source of -7°C (mass 15 g).

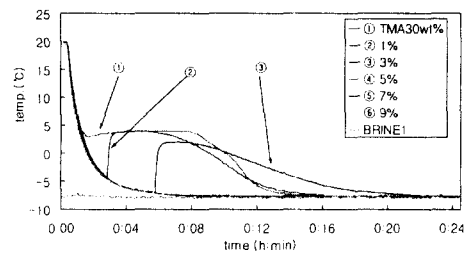


Fig. 6 Phase change curves of TMA clathrate with CH_3OH in heat source of -8°C (mass 15 g).

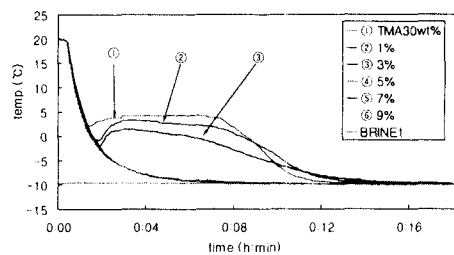


Fig. 7 Phase change curves of TMA clathrate with CH_3OH in heat source of -10°C (mass 15 g).

Fig. 5는 냉열원의 온도가 -7°C , 첨가제는 메탄올인 경우로서 1%, 3%에서 각각 4.7°C , 2.1°C 의 상변화온도를 나타내었으며 첨가제를 첨가하지 않은 경우와 $0.2\sim 2.8^{\circ}\text{C}$ 정도의 차이를 나타내었다. 그리고 1%의 경우 냉각속도가 더 작고, 상변화온도는 더 낮게 나타났다.

Fig. 6은 냉열원의 온도가 -8°C , 첨가제는 메탄올인 경우로서 1%, 3%에서 각각 3.6°C , 1.6°C 의 상변화온도를 나타내었으며 첨가제를 첨가하지 않은 경우와 $0.8\sim 2.8^{\circ}\text{C}$ 정도의 차이를 나타내었다. 그리고 1%의 경우 냉각속도가 더 작고, 상변화온도가 더 낮게 나타났다.

Fig. 7은 냉열원의 온도가 -10°C , 첨가제는 메탄올인 경우로서 1%, 3%에서 각각 3.2°C , 1.2°C 의 상변화온도를 나타내었으며 첨가제를 첨가하지 않은 경우보다 $3\sim 1^{\circ}\text{C}$ 정도 감소함을 보여주었다. 그리고 1%의 경우 냉각속도는 비슷하였지만 상변화온도는 더 낮게 나타났다.

이상의 결과로부터 에탄올과 메탄올을 첨가한 경우, 1%와 3% 이외에는 특별한 반응을 보이지 않는 것으로 보아 가용한계가 3% 이내인 것으로 사료되며, 가용한계 이상의 농도에서는 첨가제가 용질로서 용액에 남아 있게 되어 오히려 활성작용을 저하시키는 것으로 판단된다.

Fig. 8은 냉열원의 온도가 -7°C , 첨가제는 톨루엔인 경우로서 1%, 3%, 5%, 7%, 9%에서 각각 4.0°C , 3.3°C , 4.5°C , 3.1°C , 3.2°C 의 상변화온도를 나타내었으며, 첨가제를 첨가하지 않은 경우와 $0.4\sim 1.8^{\circ}\text{C}$ 의 차이를 나타내었다. 3%, 7%, 9%의 경우 첨가제를 첨가하지 않은 경우에 비해서 냉각속도의 개선효과를 비슷하게 보여주었으며, 3%의 경우가 상변화 지속시간이 더 길게 나타났다.

Fig. 9는 냉열원의 온도가 -8°C , 첨가제는 톨루엔인 경우로서 1%, 3%, 5%, 7%, 9%에서 각각 3.2°C , 3.2°C , 4.7°C , 3.1°C , 3.2°C 의 상변화온도를 나타내었으며 첨가제를 첨가하지 않은 경우에 비해서 $0.3\sim 1.3^{\circ}\text{C}$ 의 차이를 나타내었다. 이 경우도 앞의 -7°C 의 경우와 비슷한 경향을 나타냈다.

Fig. 10은 냉열원의 온도가 -10°C , 첨가제는 톨루엔인 경우로서 1%, 3%, 5%, 7%, 9%에서 각각 3.0°C , 3.0°C , 2.8°C , 2.9°C , 2.5°C 의 상변화온도를 나타내었으며 첨가제를 첨가하지 않은 경우와 $1.7\sim 1.2^{\circ}\text{C}$ 정도 감소함을 보여주었다. 이 경우에서도 3%, 7%, 9%에서 냉각속도는 비슷하게 나

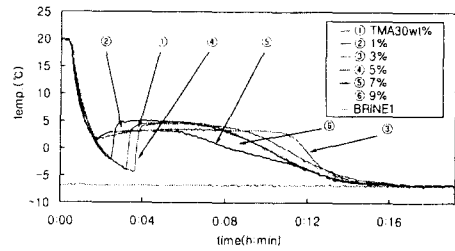


Fig. 8 Phase change curves of TMA clathrate with $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ in heat source of -7°C (mass 15g).

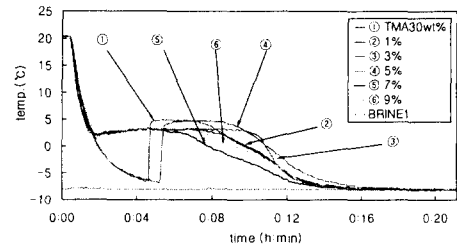


Fig. 9 Phase change curves of TMA clathrate with $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ in heat source of -8°C (mass 15g).

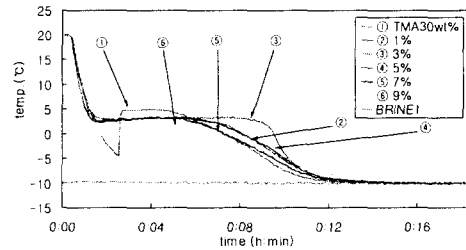


Fig. 10 Phase change curves of TMA clathrate with $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ in heat source of -10°C (mass 15g).

타났지만 3%의 경우가 첨가제를 첨가하지 않은 경우에 비해서 상변화가 지속되는 시간이 더 길게 나타남을 알 수 있었다.

이상과 같이 톨루엔을 첨가한 경우, 에탄올과 메탄올을 첨가한 경우와는 다른 결과를 보이는 것은 톨루엔의 TMA에 대한 가용성이 크기 때문이라 사료되지만, 이에 대한 더욱 정확한 결론을 얻기 위해서는 좀더 많은 연구가 필요하다고 판단된다.

이상의 결과로부터 냉열원의 온도가 낮을수록 상변화온도가 강하하는 것을 보여주었으며, 그 이유는 온도차가 크면 클수록 엔탈피 변화가 증가하여 냉각속도가 증가하기 때문이라고 사료된다. 또한 첨가제의 양이 적은 경우 냉각속도가 커짐을 알 수 있었다.

4.2 과냉각 특성

과냉도는 에탄올, 메탄올, 톨루엔을 첨가제로 하여 각각 1%, 3%, 5%, 7%, 9%를 TMA 30 wt% 용액에 혼합하여 총진량 15g과 냉열원 -7°C , -8°C , -10°C 의 실험조건에서 실험한 결과를 식(2)로 계산하여 과냉도를 평균한 값을 Fig. 11~13까지 나타내었다.

Fig. 11은 에탄올을 첨가제로 사용한 경우로서 냉열원의 온도가 -7°C 일 때는 1%, 3%에서 각각 3.8°C , 7.7°C 의 과냉도를 나타내었다. 첨가제를 첨가하지 않은 경우와 $1.1\sim 3.1^{\circ}\text{C}$ 정도의 차이를 보였다. 그리고 1%의 경우가 첨가제를 첨가하지 않았을 경우에 비해서 3.1°C 의 과냉도 감소 효과를 보였다.

냉열원의 온도가 -8°C 일 때는 1%, 3%에서 각각 8.1°C 와 3.0°C 의 과냉도를 나타내었으며, 첨가제를 첨가하지 않은 경우와 $2.2\sim 2.9^{\circ}\text{C}$ 의 차이를 나타내었다. 그리고 3%의 경우가 2.9°C 의 과냉도 감소 효과를 보였다. 냉열원의 온도가 -10°C 인 경우에서도 3%에서 1.8°C 정도의 과냉도 감소 효과를 보였다.

Fig. 12는 메탄올을 첨가한 경우로서 냉열원의 온도가 -7°C 일 때는 1%, 3%에서 각각 10.4°C , 8.8°C 의 과냉도를 나타내었으며, 첨가제를 첨가하지 않은 경우에 비해서 $2.2\sim 3.5^{\circ}\text{C}$ 의 증가를 나타내었다.

냉열원의 온도가 -8°C 일 때는 1%, 3%에서 각각 6.3°C , 5.7°C 의 과냉도를 나타내었으며 첨가제를 첨가하지 않은 경우와 $0.2\sim 0.4^{\circ}\text{C}$ 의 차이를 나타내었다. 그리고 3%의 경우에 0.2°C 의 과냉도 감소를 보였다.

냉열원의 온도가 -10°C 인 경우에는 1%, 3%, 7%에서 각각 3.3°C , 3.2°C , 6.8°C 의 과냉도를 나타내었으며, 첨가제를 첨가하지 않은 경우와 $0.7\sim 2.9^{\circ}\text{C}$ 의 차이를 보였다. 그리고 1%와 3%의 경우에 약 $0.6\sim 0.7^{\circ}\text{C}$ 의 과냉도 감소 효과를 나타내었다.

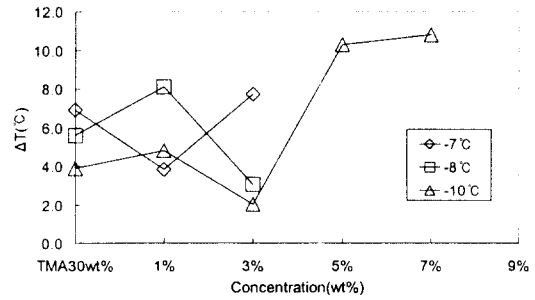


Fig. 11 Subcooling of TMA clathrate with C₂H₅OH in various heat sources.

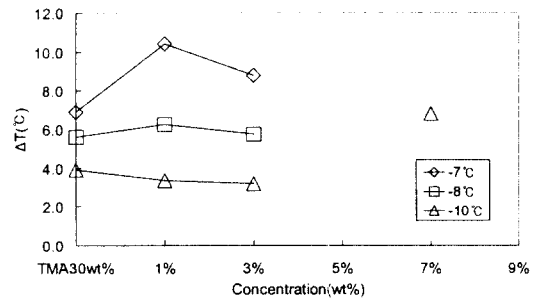


Fig. 12 Subcooling of TMA clathrate with CH₃OH in various heat sources.

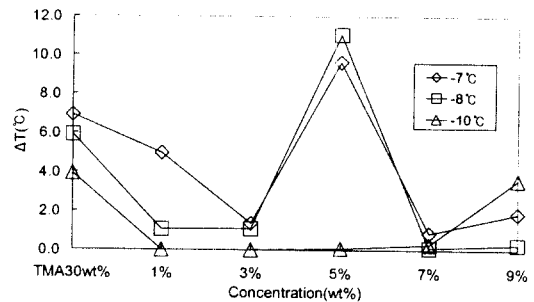


Fig. 13 Subcooling of TMA clathrate with C₆H₅CH₃ in various heat sources.

Fig. 13은 톨루엔을 첨가한 경우로서 냉열원의 온도가 -7°C 일 때는 1%, 3%, 5%, 7%, 9%에서 각각 5.0°C , 1.4°C , 9.7°C , 0.9°C , 1.9°C 의 과냉도를 나타내었으며, 첨가제를 첨가하지 않은 경우와 $3.8\sim 6.0^{\circ}\text{C}$ 의 차이를 나타내었다.

냉열원의 온도가 -8°C 일 때는 1%, 3%, 5%, 7%, 9%에서 각각 1.0°C , 1.1°C , 11.1°C , 0.1°C , 0.3°C 의 과냉도를 나타내었으며 첨가제를 첨가하지 않은 경우와 $5.2\sim 5.8^{\circ}\text{C}$ 의 차이를 나타내었다.

그리고 냉열원 온도가 -10°C 일 때는 1%, 3%에서는 과냉도를 보이지 않았으며, 5%, 7%, 9%

에서 각각 0.1°C, 0.3°C, 3.6°C의 과냉도를 나타내었으며 첨가제를 첨가하지 않은 경우와 0.3~3.9°C의 차이를 나타내었다.

과냉도에 대한 분석결과 냉열원의 온도가 낮을수록 과냉도가 강하하였는데 이것은 온도차가 크면 클수록 에너지 공급이 충족되어 동결속도가 증가하기 때문이라고 사료된다.

그리고 첨가제를 첨가하지 않은 경우에 비해서 첨가량 3% 이하인 경우에서 약간의 과냉도 감소효과를 볼 수 있었다. 그 이유는 첨가제의 특성이나 가용한계 때문이라 추측되며, 이에 대한 정확한 결론을 얻기 위해서는 지속적인 연구가 요구된다.

4.3 비 열

비열은 TMA 30 wt%와 에탄올, 메탄올, 톨루엔을 첨가제로 하여 각 농도별로 혼합한 용액과 증류수를 각각 15g씩 충전한 후 냉열원을 -7°C, -8°C, -10°C까지 변화시키면서 10회씩 반복 실험하여 얻은 상변화 곡선으로부터 12°C에서 7°C까지 냉각되는 소요시간을 조사하여 식(1)을 사용하여 비열을 구하였다. 그리고 평균하여 얻은 비열값을 각 첨가제의 종류별로 Fig. 14~16에 나타내었다.

Fig. 14는 에탄올을 첨가한 경우로서 냉열원의 온도가 -7°C일 때 3%와 7%에서 2.4 kJ/kgK로 최소치를 나타내었으며, 5%에서 3.5 kJ/kgK로 최대치를 나타내었다. 냉열원의 온도가 -8°C일 때 7%에서 2.1 kJ/kgK로 최소치를 나타내었으며, 1%와 9%에서 2.9 kJ/kgK로 최대치를 나타내었다. 냉열원의 온도가 -10°C일 때 7%에서 2.3 kJ/kgK로 최소치를 나타내었으며, 9%에서 3.3 kJ/kgK로 최대치를 나타내었다.

Fig. 15는 메탄올을 첨가한 경우로서 냉열원의 온도가 -7°C일 때 5%와 9%에서 2.9 kJ/kgK로 최소치를 나타내었으며 1%에서 4.0 kJ/kgK로 최대치를 나타내었다. 냉열원의 온도가 -8°C일 때 9%에서 2.4 kJ/kgK로 최소치를 나타내었으며, 3%에서 2.9 kJ/kgK로 최대치를 나타내었다. 그리고 냉열원의 온도가 -10°C일 때 9%에서 3.1 kJ/kgK로 최소치를 나타내었으며, 3%에서 3.9 kJ/kgK로 최대치를 나타내었다.

Fig. 16은 톨루엔을 첨가한 경우로서 냉열원의 온도가 -7°C일 때 1%에서 3.8 kJ/kgK로 최소치

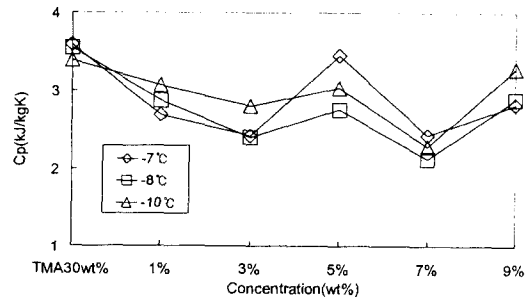


Fig. 14 Specific heat of TMA clathrate with C₂H₅OH in various heat sources.

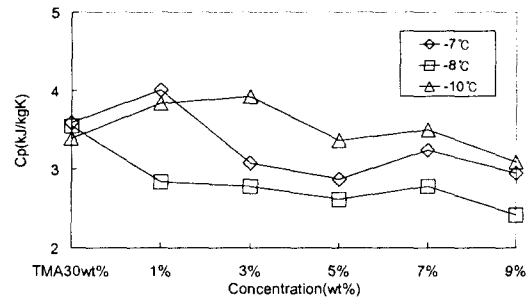


Fig. 15 Specific heat of TMA clathrate with CH₃OH in various heat sources.

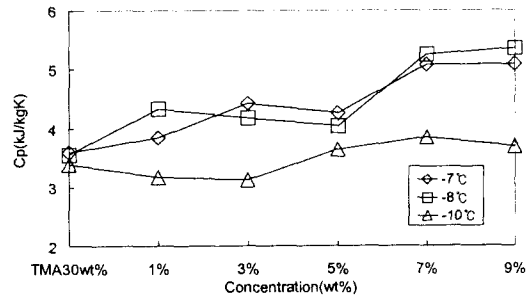


Fig. 16 Specific heat of TMA clathrate with C₆H₅CH₃ in various heat sources.

를 나타내었으며, 7%와 9%에서 5.1 kJ/kgK로 최대치를 나타내었다. 냉열원의 온도가 -8°C일 때 5%에서 4.0 kJ/kgK로 최소치를 나타내었으며, 9%에서 5.4 kJ/kgK로 최대치를 나타내었다. 냉열원의 온도가 -10°C일 때 3%에서 3.1 kJ/kgK로 최소치를 나타내었으며, 7%에서 3.8 kJ/kgK로 최대치를 나타내었다.

이상과 같이 첨가제를 첨가하지 않은 경우와 비교한 결과, 냉열원의 온도가 낮아질수록 비열은 다소 낮아지는 경향을 보여주었으며, 첨가량에 따라서는 비열의 변화는 감소 또는 증가를 보였다.

이는 첨가제의 영향이 다르기 때문이라고 사료된다. 또한 비열에 대해서는 잠열량의 연구와 함께 앞으로 좀더 많은 연구가 필요하다고 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 에너지의 합리적 이용과 대안으로서 주목받고 있는 공조용 잠열축열재로서 TMA-물계 포집화합물의 열물성에 미치는 첨가제의 영향에 대하여 비교·분석하였다. 첨가제의 농도에 따른 상변화온도, 과냉도, 그리고 비열을 통하여 상변화 과정과 과냉역제 특성의 개선효과가 어느 정도인지 검토해 보았고 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 첨가제가 에탄올과 메탄올인 경우 첨가량 1%와 3%에서 냉각속도가 증가하고 과냉도가 감소하였으며, 냉열원의 온도가 낮을수록 냉각속도가 증가하였고, 상변화온도 및 과냉도는 감소하였다.

(2) 첨가제가 불루엔인 경우 3%, 7%에서 냉각속도가 증가하고 과냉도가 감소하였다. 그리고 냉열원의 온도에 따라 상변화온도 및 과냉도는 큰 차이를 보이지 않았다.

(3) 비열에 대해서는 첨가제를 첨가하지 않은 경우와 비교하였을 때 냉열원의 온도가 낮아질수록 비열은 다소 낮아지는 경향을 보였다. 첨가량에 따라서는 비열의 변화는 감소 또는 증가를 보였으나 이에 대한 지속적인 연구가 요구된다.

이와 같은 결과로 보아 첨가제가 과냉과 상변화온도에 미치는 영향은 다소 개선의 여지를 보이고 있으며 적절한 가용한계 내에서의 첨가제를 첨가하는 것과 새로운 첨가제의 효과에 대해 지속적인 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

후 기

본 논문은 1999년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었습니다. 이에 관계자 여러분들에게 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Ministry of Science & Technology, 1999, Dream, Opportunity and Challenge of S&T toward the year 2025, Report of Ministry of

Science & Technology.
 2. Ice storage reseach group KAITECH, 1994, Systematic effects of ice storage system, Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, Vol. 23, No. 2, pp. 143-148.
 3. Yoo, J. I., Yun, J. H. and Kang, H. K., 1995, Development of ice storage system technologies for utilization of night electric power, IT No. 1, pp. 10-19.
 4. Yun, J. H., Yun, C. H. and Yoo, J. I., 1993, Development of clathrate cool storage system, Report of Ministry of Commerce, Industry and Energy.
 5. Chung, I. S. et al., 1994, An experimental study on the performance of cool storage system using R141b clathrate, Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, Vol. 6, pp. 354-364.
 6. Han, Y. O. and Kim, J. H., 1999, A study on cooling characteristics of clathrate compound for cold storage applications, Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, Vol. 11, No. 2, pp. 205-214.
 7. 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.
 8. Mun, S. M., 1986, Chemicals Dictionary, Korean Society for the Study of Ditionary, p. 1337.
 9. Shigeertake Kawasaki and Takafi Akiya, 1982, Cold storage on gas hydrate, JSME, Vol. 46, pp. 339-342.
 10. Takemoto Kiichi, 1969, Chemistry of clathrate, Tokyo Chem. Inc., pp. 142-148.
 11. Kim, J. H., 1995, Phase change characteristics of a clathrate compounds for cold storage applications, Ph.D. thesis, Kukmin University, Seoul, Korea.
 12. Lee, S. S., 1994, New surfactant, 1st ed., Shehwa Publishing Co., pp. 46-47.