

# 포접화합물의 열물성에 미치는 첨가제의 효과 (IV)

— TMA 물계 포접화합물에 계면활성제를 첨가한 경우 —

정 낙 규<sup>†</sup>, 김 진 흥<sup>\*</sup>, 김 창 오<sup>\*\*</sup>

조선대학교 기계정보공학과, <sup>\*</sup>조선대학교 기계공학과, <sup>\*\*</sup>조선대학교 대학원 기계설계공학과

## The Effects of an Additive on the Thermal Properties of a Clathrate Compound (IV)

— The Case of TMA Clathrate Compound with Surfactant —

Nak Kyu Chung<sup>†</sup>, Jin Heung Kim<sup>\*</sup>, Chang Oh Kim<sup>\*\*</sup>

*Department of Mechanical Information Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea*

*<sup>\*</sup>Department of Mechanical Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea*

*<sup>\*\*</sup>Department of Mechanical Design Engineering, Graduate School, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea*

*(Received April 16, 2004; revision received October 26, 2004)*

**ABSTRACT:** This study investigated the improvement effect of a small portion of surfactant on the supercooling and the phase change temperature of TMA 30 wt% clathrate compound when surfactant is added to the clathrate compound. The experiments are carried out under various conditions; the concentration of additive ranges between 0.08~0.12 wt% and the temperature of heat source ranges between -8 and -6°C. The experimental results show that the phase change temperature with the surfactant of 0.1 wt% is lower by 1°C than TMA 30 wt% and the supercooling is reduced by 10°C.

**Key words:** Clathrate(포접화합물), Phase change temperature(상변화온도), Supercooling(과냉도)

### 기 호 설 명

$T_P$  : 상변화온도  
 $T_S$  : 과냉각 최저온도  
 $\Delta T$  : 과냉도

### 1. 서 론

최근 전력사용의 증가와 고유가 시대에 맞춰

에너지 절약에 대한 정책이 절실히 필요하게 되었다. 특히, 하절기 냉방수요의 증가는 우리나라의 전력수급 불균형을 초래하여 이에 대한 방안으로서 저온축열시스템에 대한 필요성이 증가하고 있다. 저온축열시스템은 하절기 냉방수요에 의한 주간전력의 부하 평균화를 위한 건물 공조시스템으로서, 심야시간대의 잉여전력으로 냉동기를 가동하여 물 또는 그 외의 저온축열물질에 냉열을 저장하여 주간냉방에 이용하게 된다. 이러한 저온축열시스템은 비축열식(非蓄熱式) 냉방시스템에 비하여 초기 투자비용이 많이 소요되므로 주요 구성요소의 용량 감소를 위하여 최적설계에 대한 연구가 진행되고 있으며, 이 중 냉동기의 용량 감소를 위한 연구가 주로 이루어지고 있다.

<sup>†</sup> Corresponding author  
Tel.: +82-62-230-7175; fax: +82-62-230-7175  
E-mail address: nkchung@chosun.ac.kr

Table 1 Sodium lauryl sulfate (anionic)<sup>(7)</sup>

Product name	Chemical structure	Appearance	pH 1% water solution	Ingredient (%)
EMAL 10 (powder)	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OSO <sub>3</sub> Na	white, powder	7.0~8.0	>90
EMAL 10 (needle)		white, needle		>90
EMAL 2F (paste)		clear light yellow, paste		30

Table 2 AOS ( $\alpha$ -olefin sulfonate)<sup>(7)</sup>

Surfactants	Acronym	Chemical structure	Chain length
$\alpha$ -olefin sulfonate	AOS	R-CH=CH <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> M <sup>+</sup> a.o.	R=C <sub>11-13</sub>

물의 응고잠열을 저장하는 빙축열시스템은 액체에서 고체로 상변화를 하는 과정에서 물의 과냉각에 의하여 냉동기의 냉동용량 증가와 COP 감소의 원인이 되고 있으며, 이로 인한 전체적인 시스템의 운전비 상승과 에너지 이용효율을 저하시키는 요인이 되고 있다. 따라서 이러한 물의 과냉각을 억제 또는 제거하기 위한 연구와 물 이외의 물질을 저온축열물질로 적용하기 위한 연구가 필요하다.

응고잠열을 축열할 수 있는 물질 중, 포접화합물(clathrate)은 순수한 물의 상변화온도보다 높은 5~7℃에서 수화물 결정이 생성된다. 그리고 온도에 따른 물성이 안정하고, 상분리현상 없이 합치녹음(congruent melting)현상을 보이면서 비교적 큰 잠열을 가지고 있다.<sup>(1,2)</sup> 그러나 포접화합물은 상변화 과정에서 발생하는 과냉각이 여전히 문제로 남아 있고, 이것은 장치효율에 큰 영향을 주기 때문에 과냉각을 최소화할 필요가 있으며, 이를 억제하기 위한 조해제나 축냉방식의 변화 등에 대하여 다각적인 연구가 필요하다.

저온축열물질로서 적용 가능한 트리메틸아민(TMA ; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N)은 수소결합된 물분자에 TMA 기체분자가 포접되어 cluster 형태의 슬러리(slurry)를 형성하는 포접화합물이며, 실험에 사용된 TMA 30 wt%-물계 포접화합물은 물 70%와 TMA 30%로 이루어진 용액이다. 그리고 TMA 30 wt%-물계 포접화합물의 과냉도를 개선하기 위하여 이에 대한 첨가제로서 계면활성제를 소량 첨가하였다. 첨가제인 계면활성제는 Table 1,2와 같은 sodium lauryl sulfate와 AOS( $\alpha$ -olefin sulfonate) 화합물을 첨가하였으며, 이는 TMA 30 wt%-물계 포접화합물의 70%을 이루고 있는 물에 대하여 친수성로 알려져 있다.<sup>(6,7)</sup>

본 연구에서는 저온축열물질로서 TMA 30 wt%-물계 포접화합물에 대한 선행연구<sup>(3-5)</sup>를 바탕으로 첨가제로서 계면활성제를 소량 첨가하였을 때의 과냉도의 개선효과와 상변화온도에 대한 연구를 실험적으로 고찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 포접화합물의 상변화온도, 과냉도 등을 측정하기 위하여 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같다. TMA 30 wt%-물계 포접화합물과 TMA 30 wt%-물계 포접화합물에 계면활성제 0.08, 0.1, 0.12 wt%를 각각 첨가한 포접화합물을 K-type 열전대가 설치된 50 mL 정량 파이렉스(Pyrex) 병(D=46 mm, H=88 mm) 세트에 50 g씩 충전하

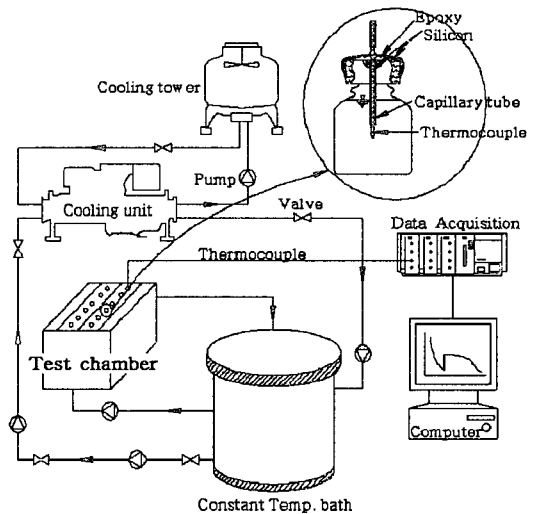
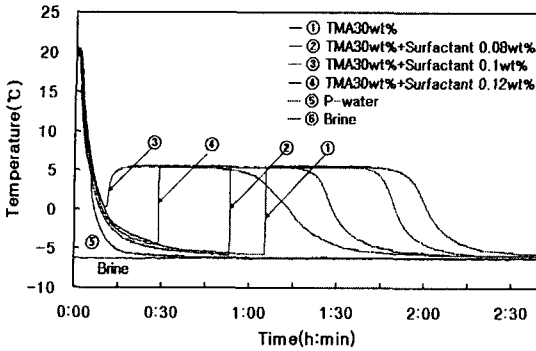
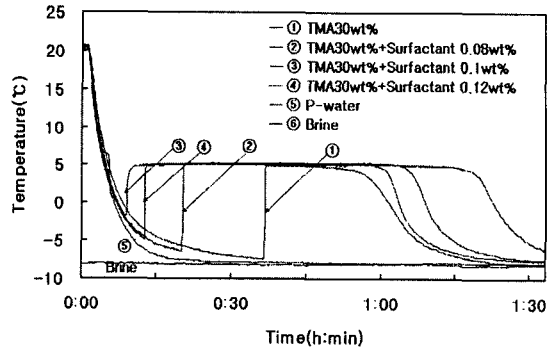


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.



(a) Heat source of  $-6^{\circ}\text{C}$



(b) Heat source of  $-8^{\circ}\text{C}$

Fig. 2 Cooling curve in heat source.

여 20°C로 유지시킨 후, 냉열원온도  $-6^{\circ}\text{C}$ 와  $-8^{\circ}\text{C}$ 가 각각 일정하게 유지된 저온실험조(아크릴, T=10 mm, 720×520×390 mm)에서 냉각하였다. 냉각과정 동안 Data Acquisition System과 PC를 이용하여 데이터를 취득하였다.

저온실험조는 왕복압축식냉동기(10 R/T)의 저온항온조와 원심식 순환펌프(90 L/min)로 연결하여 실험과정 동안 냉열원온도가 일정하게 유지되도록 하였다. 그리고 외부의 영향을 최소화하기 위하여 두께 100 mm의 단열재로 단열하였으며, 실험조 내의 냉열원온도를 측정하기 위하여 열전대를 설치하였다. 그리고 포접화합물이 충전된 파이렉스 병 세트는 아크릴판에 등간격으로 고정하여 저온실험조 내에서 냉각이 안정적으로 이루어질 수 있도록 하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 상변화온도

Fig. 2(a)는 냉열원온도  $-6^{\circ}\text{C}$ 에서의 냉각과정을 나타낸 그래프로서 각 포접화합물들은 냉각 초기 온도 20°C부터 냉각이 시작되어 과냉각상태를 유지한 후 상변화를 시작하였다. TMA 30 wt%-물계 포접화합물의 상변화온도는  $5.3 \pm 0.05^{\circ}\text{C}$ 를 나타내었으며, 계면활성제 0.08, 0.1, 0.12 wt%를 첨가한 경우는 평균 오차  $\pm 0.07^{\circ}\text{C}$ 로서 각각 평균 5.3, 4.5, 5.4°C를 나타내었다. TMA 30 wt%-물계 포접화합물과 계면활성제 0.08, 0.12 wt%를 첨가한 포접화합물의 상변화온도는  $5.0 \sim 5.5^{\circ}\text{C}$  범위에서 상변화를 하였다. 그러나 계면활성제 0.1 wt%

를 첨가한 경우에는  $4.0 \sim 4.5^{\circ}\text{C}$  범위에서 상변화를 하여 TMA 30 wt%-물계 포접화합물보다 약  $1.0^{\circ}\text{C}$  낮은 상변화온도를 나타내었다.

Fig. 2(b)는 냉열원온도  $-8^{\circ}\text{C}$ 에서의 냉각과정을 나타낸 그래프로서, 냉열원온도  $-6^{\circ}\text{C}$ 에서와 같이 과냉각 상태를 유지한 후 상변화를 시작하였다. TMA 30 wt%-물계 포접화합물의 상변화온도는  $5.1 \pm 0.04^{\circ}\text{C}$ 를 나타내었으며, 계면활성제 0.08, 0.1, 0.12 wt%를 첨가한 경우에는 각각 평균  $4.9 \pm 0.06$ ,  $4.2 \pm 0.07$ ,  $5.0 \pm 0.07^{\circ}\text{C}$ 를 나타내었다. TMA 30 wt%-물계 포접화합물과 계면활성제 0.08, 0.12 wt%를 첨가한 경우의 상변화온도는 약  $0.1 \sim 0.2^{\circ}\text{C}$  정도의 차이를 보였으나,  $5.0 \sim 5.5^{\circ}\text{C}$ 의 같은 범위에서 상변화를 하였다. 그리고 냉열원온도  $-6^{\circ}\text{C}$ 에서 냉각한 경우와 마찬가지로 계면활성제 0.1 wt%를 첨가한 포접화합물은 TMA 30 wt%-물계 포접화합물보다 약  $1.0^{\circ}\text{C}$  낮은 상변화온도를 나타내었다.

Fig. 3과 같이 TMA 30 wt%-물계 포접화합물

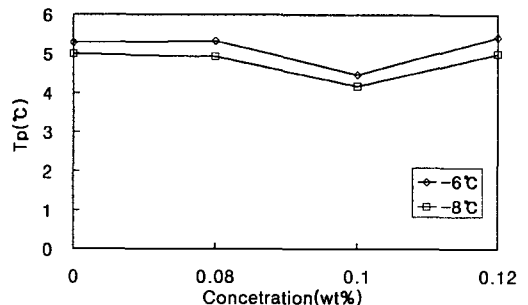


Fig. 3 Phase change temperature in variant heat source.

과 계면활성제 0.08 wt%와 0.12 wt%를 첨가한 포접화합물의 상변화온도는 냉열원온도에 따라 5.0~5.5℃의 범위에서 상변화를 하였으며, 평균 5.2℃의 상변화온도를 나타내었다. 그러나 계면활성제 0.08 wt%를 첨가한 경우는 냉열원온도에 따라 4.0~4.5℃의 범위에서 상변화를 하여 TMA 30 wt% -물계 포접화합물보다 약 1.0℃ 낮아지는 경향을 보였다.

3.2 과냉도

과냉각이란 상변화물질이 상변화온도 이하의 온도가 되어도 결정화되지 않고 한동안 액상으로 존재하는 현상이다. 이로 인하여 상변화가 유보된 채 액상으로 존재하게 되므로 상변화물질로부터의 열출입 속도가 그만큼 늦어지게 된다. 또한, 본래의 상변화온도에서 결정화되지 않고 과냉도만큼 냉각된 후 결정화됨으로써 냉동기 가동시간이 늘어나게 된다. 과냉도는 상변화온도와 과냉각 최저온도와의 차로써 식(1)과 같이 정의할 수 있다.

$$\Delta T = T_P - T_S \quad (1)$$

본 연구에서는 TMA 30 wt%-물계 포접화합물의 과냉각을 억제하기 위하여 계면활성제 0.08, 0.1, 0.12 wt%를 각각 첨가하여 냉열원온도 -6, -8℃에서 냉각하였다. 그리고 Fig. 2와 같은 포접화합물의 냉각곡선과 데이터로부터 상변화온도와 과냉각 최저온도를 분석하여 과냉도를 구하였다.

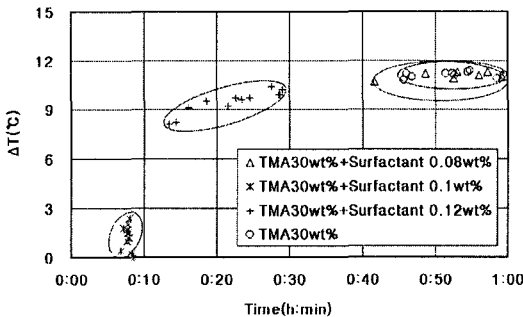
이와 같이 구한 과냉도는 액상유지시간에 따른 과냉도 분포를 각 냉열원온도별로 Fig. 4와 같이

나타내었다. 여기에서 액상유지시간은 냉각 초기 온도에서부터 과냉각 최저온도까지 액체상태를 유지하는 시간을 의미한다. Fig. 5는 TMA 30 wt%-물계 포접화합물과 계면활성제를 첨가한 포접화합물의 과냉도를 비교하기 위하여 나타낸 그래프로써, 평균 데이터에 대한 오차신뢰구간은 95%이다.

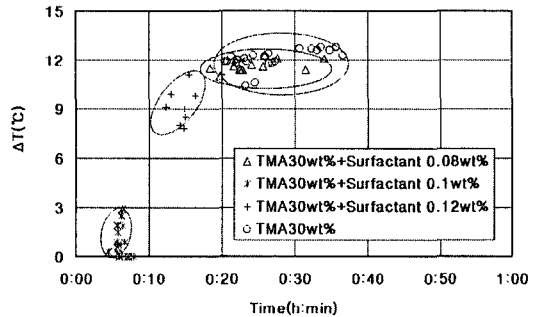
TMA 30 wt%-물계 포접화합물과 계면활성제를 첨가한 포접화합물을 20℃로 일정하게 유지시킨 후 냉열원온도 -6℃에서 동시에 냉각시킨 경우, 시간이 경과함에 따라 온도가 감소하면서 상변화온도 이하까지 냉각되는 과냉각을 나타내었다. TMA 30 wt%-물계 포접화합물의 과냉도는 평균 11.0±0.34℃를 나타내었으며, 냉각 초기 온도부터 과냉각 최저온도까지 이르는 액상유지시간은 평균 48분이 유지되었다. 그리고 계면활성제 0.08, 0.1, 0.12 wt%를 첨가한 포접화합물의 과냉도는 각각 평균 11.2±0.42, 1.9±0.42, 9.4±0.41℃를 나타내었으며, 액상유지시간은 평균 1시간, 8, 23분이 유지되었다.

Fig. 4(a)와 같이 냉열원온도 -6℃에서 TMA 30 wt%-물계 포접화합물은 약 10~12℃의 범위 내에서 과냉도를 나타내었으며, 액상유지시간은 30분~1시간 이상 유지되었다. 최소 과냉도를 나타낸 계면활성제 0.1 wt% 첨가한 포접화합물은 반복실험 중, 약 80%가 0~3.0℃ 범위의 과냉도를 나타내었으며, TMA 30 wt%-물계 포접화합물의 과냉각이 약 10℃ 정도 억제되었다. 또한 계면활성제 0.1 wt%를 첨가한 경우의 액상유지시간은 10분 이내를 나타내어, TMA 30 wt%-물계 포접화합물보다 약 40분이 단축되는 효과를 나타내었다.

냉열원온도 -8℃에서 냉각한 경우, TMA 30



(a) Heat source of -6℃



(b) Heat source of -8℃

Fig. 4 Distributions of supercooling.

wt%-물계 포접화합물의 과냉도는 평균  $12.1 \pm 0.23^\circ\text{C}$ 를 나타내었으며, 액상유지시간은 평균 36분이 유지되었다. 그리고 계면활성제 0.08, 0.1, 0.12 wt%를 첨가한 경우에는 각각  $11.7 \pm 0.38$ ,  $1.7 \pm 0.36$ ,  $9.6 \pm 0.37^\circ\text{C}$ 의 과냉도를 나타내었으며, 액상유지시간은 각각 평균 28, 6, 20분이 유지되었다.

Fig. 4(b)와 같이 냉열원온도  $-8^\circ\text{C}$ 에서 냉각한 TMA 30 wt%-물계 포접화합물은  $10 \sim 12^\circ\text{C}$  범위에서 과냉도를 나타내었으며, 액상유지시간은 20~50분이 유지되었다. 최소 과냉도를 나타낸 계면활성제 0.1 wt% 첨가한 경우에는 냉열원온도  $-6^\circ\text{C}$ 에서와 같이 반복실험 중, 약 80%가  $0 \sim 3.0^\circ\text{C}$  범위의 과냉도를 나타내었으며, 액상유지시간은 10분 이내로 유지되었으며, 약 30분이 단축되었다.

Fig. 5와 같이 TMA 30 wt%-물계 포접화합물에 계면활성제 0.08, 0.1, 0.12 wt%를 각각 첨가하여 냉열원온도  $-6^\circ\text{C}$ 와  $-8^\circ\text{C}$ 에서 냉각한 경우, 과냉각을 약  $2.0 \sim 10^\circ\text{C}$  억제하는 효과를 나타내었다. 그리고 냉열원온도에 따라 액상유지시간은 약 10~40분이 단축되었다. 특히, 각 냉열원온도에서 최소 과냉도를 나타낸 계면활성제 0.1 wt%를 첨가한 포접화합물은 과냉각이 약  $10^\circ\text{C}$  억제되었으며, 액상유지시간은 약 30~40분이 단축되었다.

이와 같이 TMA 30 wt%-물계 포접화합물의 과냉도를 줄이기 위하여 첨가한 액체상태의 계면활성제(sodium lauryl sulfate와 AOS( $\alpha$ -olefin sulfonate))는 TMA 30 wt%-물계 포접화합물의 70%를 이루고 있는 물에 대하여 친수성이다. 이러한 계면활성제는 액체상태의 TMA 30 wt%-물계 포접화합물 내에서 액상 냉각과정 중, 친수성

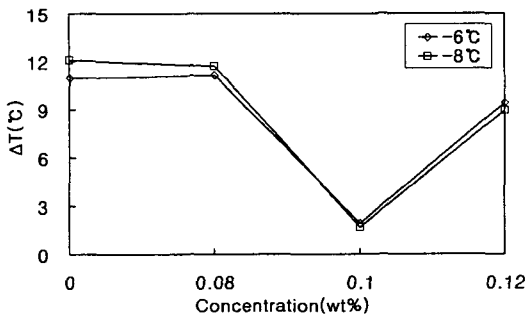


Fig. 5 Supercooling in variant heat source.

에 의하여 포접화합물의 물분자간 인력을 상승시켜 용액 내에서 수소결합을 유도하는 것으로 사료된다. 그리고 계면활성제에 의하여 수소결합이 촉진되며, 물분자와 TMA 분자간의 포접이 활성화되어 냉각 초기온도( $20^\circ\text{C}$ )부터 과냉각 최저온도까지의 액상유지시간이 첨가제를 첨가하지 않은 경우보다 단축되고 과냉도가 감소되는 것으로 사료된다.<sup>(6)</sup> 그리고 계면활성제 0.12 wt%를 첨가한 경우에는 과냉각과 액상유지시간의 개선효과가 작은 이유는 가용한계 이상의 질량농도에서 계면활성제가 용액 속에서 용질로 남아 있게 되어 오히려 계면활성작용을 저하시키는 것으로 사료된다.<sup>(8)</sup>

#### 4. 결론

본 연구에서는 TMA 30 wt%-물계 포접화합물에 친수성의 계면활성제를 0.08, 0.1, 0.12 wt% 첨가하여 냉열원온도  $-6^\circ\text{C}$ ,  $-8^\circ\text{C}$ 에서 냉각하여 상변화온도와 과냉도에 대한 실험적 연구를 수행하여, 다음과 같은 연구결과를 얻었다.

(1) 계면활성제 0.08 wt%와 0.12 wt%를 첨가한 포접화합물은  $5.0 \sim 5.5^\circ\text{C}$  범위에서 상변화온도를 나타내었으며, 계면활성제 0.1 wt%를 첨가한 경우의 상변화온도는 약  $1^\circ\text{C}$  낮아지는 경향을 보였다.

(2) 과냉도는 계면활성제 0.1 wt%를 첨가한 경우 각 냉열원온도에서 최소과냉도를 나타내었고, 과냉각이 약  $10^\circ\text{C}$  억제되었으며, 액상유지시간은 30~40분이 단축되었다.

위와 같이 저온축열물질로서 적용 가능한 TMA 30 wt%-물계 포접화합물에 계면활성제 0.1 wt%를 첨가하였을 때, 상변화온도는  $1^\circ\text{C}$  정도 저하되었으나, 과냉각 억제효과와 액상유지시간이 단축되는 효과를 나타내었다.

#### 후 기

본 연구는 2002년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었습니다. 관계자 여러분께 감사 드립니다.

#### 참고문헌

1. 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.
2. 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, pp. 354-364.
  3. Kim, J. H., Chung, N. K. and Han, Y. O., 2000, A study on thermal properties of clathrate compound for cold storage applications, *Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering*, Vol. 12, No. 8, pp. 725-734.
  4. Kim, J. H., Chung, N. K. and Go, G. O., 2001, A basic study on thermal properties of TMA clathrate with additives, *Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering*, Vol. 13, No. 11, pp. 1097-1105.
  5. Kim, J. H., Chung, N. K., Kim, S. H. and Kim, C. O., 2002, The study on characteristics of TMA clathrate with ethanol to cooling temperature, *Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering*, Vol. 14, No. 8, pp. 634-640.
  6. Nam, G. D., 1991, *Surfactant (1)*, Soo Sour Won, pp. 9-50.
  7. Nam, G. D., 1991, *Surfactant (2)*, Soo Sour Won, p. 290, 338.
  8. Park, G. G., 1994, *Surfactant*, Se Wha, pp. 46-47.