

## 첨가제에 의한 TMA의 냉각특성에 대한 연구

정낙규<sup>†</sup> · 김진흥\* · 김창오 · 강승현\*\*

조선대학교 기계공학과, \*조선대학교 기계설계공학과, \*\*조선대학교 대학원 기계설계공학과  
(2005년 0월 0일 접수, 2005년 0월 0일 채택)

### A Study on the Cooling Characteristics of TMA by an Additive

Nak-Kyu Chung<sup>†</sup>, Jin-Heung Kim\*, Chang-Oh Kim and Seung-Hyun Kang\*\*

Department of Mechanical Design Engineering, Chosun University

\*Department of Mechanical Engineering, Chosun University

\*\*Department of Mechanical Design Engineering, Graduate School, Chosun University

(Received 0000000 2005, Accepted 0000000 2005)

#### 요 약

본 연구에서는 TMA 25 wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가하여 상변화온도, 과냉도, 비열 그리고 체적변화율의 냉각특성에 대한 실험적 연구를 수행하였다. 사용된 첨가제는 에탄올이며, 냉열원온도는  $-7^{\circ}\text{C}$ 이다. 실험결과들은 다음과 같다. 1) 상변화온도는 TMA 25 wt%-물계 포접화합물에 에탄올을 첨가하여 냉각과정동안  $0.32\sim 0.96^{\circ}\text{C}$ 가 상승되었다. 2) 과냉도는 TMA 25 wt%-물계 포접화합물에 에탄올 0.5 wt%를 첨가한 경우에  $0.9^{\circ}\text{C}$ 가 억제되었다. 3) 비열은 TMA 25 wt%-물계 포접화합물에 에탄올 0.1 wt%를 첨가한 경우에  $0.19\text{ kJ/kg}^{\circ}\text{C}$ 가 증가하였다. 4) 체적변화율은 TMA 25 wt%-물계 포접화합물에 에탄올을 첨가한 경우에 1.15~1.5%가 감소하였다.

**주요어** : TMA 25 wt%-물계 포접화합물, 상변화온도, 과냉도, 비열, 체적변화율

**Abstract** — This study is performed to investigate the cooling characteristics of TMA 25 wt% clathrate compound with an additive; the phase change temperature, the degree of supercooling, specific heat and the rate of volume change. The used additive is ethanol and the heat source temperature is  $-7^{\circ}\text{C}$ . Experimental results are as follows: 1) The phase change temperature is increased by  $0.32\sim 0.96^{\circ}\text{C}$  during the cooling process of TMA 25 wt% clathrate compound with ethanol. 2) The degree of supercooling is repressed by  $0.9^{\circ}\text{C}$  in case of TMA 25 wt% clathrate compound with 0.5 wt% ethanol. 3) The specific heat is increased by  $0.19\text{ kJ/kg}^{\circ}\text{C}$  in case of TMA 25 wt% clathrate compound with 0.1wt% ethanol. 4) The rate of volume change is decreased by 1.15~1.5% in case of TMA 25 wt% clathrate compound with ethanol.

**Key words** : TMA 25 wt% clathrate compound, Phase change temperature, Supercooling, Specific heat, Rate of volume change

#### 1. 서 론

우리나라와 같이 에너지 자원이 부족한 나라에서는

에너지의 효율적인 이용에 대한 기술개발이 매우 중요하고 시급한 상황이다<sup>[1][2]</sup>. 에너지를 효율적으로 이용하는 방법 중의 하나는 에너지 저장 시스템을 이용하여 에너지를 적당한 형태로 저장한 후 용도에 맞게 변환시켜 사용하는 것이다<sup>[3][4]</sup>. 이러한 열저장을 위한 방법 중 현재 주로 이용하고 있는 빙축열시스템은  $0^{\circ}\text{C}$ 의 상변화온도를 갖는 물을 사용하여 얼음이 녹을 때의 잠열을 냉방에 이용하는 방식으로써, 축열물질로서 물을

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
Department of Mechanical Design Engineering, Chosun University  
Tel: 062-230-7175  
E-mail: nkchung@chosun.ac.kr

사용하고 있다. 그러나, 냉방온도보다 현저히 낮은 빙점 때문에 축냉과정동안 냉동기의 성능이 저하되거나, 상변화과정에서 발생하는 과냉각 현상에 의해 냉동기의 냉동용량이 증가하게 된다. 또한 별도의 저온용 냉동기가 필요할 뿐 아니라 얼음의 낮은 열전도율로 인하여 방냉시 열교환이 미흡한 문제가 있다. 따라서 물의 장점을 유지하면서 상변화온도가 높은 값을 갖고 있는 물 이외의 물질을 저온축열물질로 적용하기 위한 연구가 필요하며, 이에 본 연구에서는 상변화온도가 물보다 높은 5~12°C에서 수화물 결정이 생성되는 TMA 25 wt%-물계 포접화합물에 대하여 연구하였다. 포접화합물은 최근에 심야의 잉여전력을 이용한 저온축열시스템의 적용을 위해 주목을 받고 있으나 포접화합물 또한 상변화 과정에서 발생하는 과냉각 현상이 여전히 문제로 남아있고 장치효율에 큰 영향을 주기 때문에 과냉각을 최소화 할 필요가 있으며, 이를 억제하기 위한 조해제나 축냉방식의 변화 등이 다각적으로 연구되어야 한다.

TMA(Tri-Methyl-Amine,  $(CH_3)_3N$ ) 포접화합물은 수소결합된 물분자의 구조 속에 기체분자가 포접된 구조를 하고 있으며, 생성열은 얼음의 잠열량과 비슷한 335~419 kJ/kg 정도이며, 일정한 온도와 압력에서 5~12°C로 비교적 높은 온도에서 클러스터(Cluster) 상태로 생성된다<sup>[4][5]</sup>. 그리고 온도에 따른 물성이 안정하고 상분리현상 없이 합치녹음 현상을 보이는 기체수화물로서 포접화합물은 새로운 에너지 자원으로서 관심이 증가되고 있다. 현재 일부 선진국(미국, 일본 등)을 중심으로 포접화합물의 연구와 적용이 증가되고 있으나, 국내의 경우에는 아직까지 포접화합물에 대한 상용화 또는 연구결과 등이 현재까지 활성화되지 못하고 있으며, 그 근본원인을 살펴보면 다음과 같은 요인들로 요약할 수 있다. ① 포접화합물에 대한 이해 부족, ② 포접화합물 모듈 설계 및 제작기술 부족, ③ 타 시스템과 연계된 통합 설계기술 부족, ④ 물 이외의 새로운 물질로써 실용화를 위한 체계적 연구 부족 등 이다. 따라서 포접화합물의 이용기술에 대한 인식을 새롭게 하고 진일보된 신기술의 자리 매김을 위해서는 보다 지속적이고, 중장기적인 안목에서의 기술개발 및 연구에 대한 접근이 필요하다.

이에 본 연구에서는 저온축열물질로서 TMA 25 wt%-물계 포접화합물의 냉각특성을 개선하기 위하여 냉열원 온도 -7°C에서 에탄올 0.1, 0.3, 0.5 wt%를 첨가한 경우의 상변화온도와 과냉도 및 비열 그리고 체적변화율 등의 냉각특성에 대하여 첨가제에 의한 개선효과를 실험적으로 고찰하여 건물 공조용 저온축열물질로서의 적용가능성을 검토하고자 한다.

Table 1. Composition of cool storage materials.

Cool storage material		TMA 25 wt% [g]	Ethanol [g]
Base	Additive [wt%]		
TMA 25 wt%	none	50	-
	ethanol 0.1	49.95	0.05
	ethanol 0.3	49.8	50.15
	ethanol 0.5	49.7	50.25

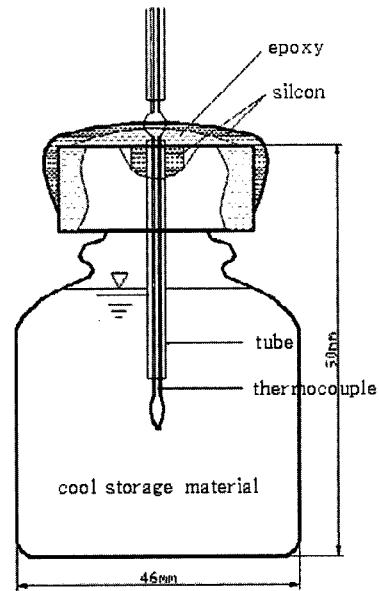


Fig. 1. Test pyrex bottle of cool storage materials.

## 2. 실험방법

### 2-1. 시료의 제작

본 연구에서 제작한 저온축열물질의 구성비는 Table 1과 같다. 실제로는 이보다 훨씬 다양한 구성비의 시료를 만들었으며 예비실험 및 기존문헌의 검토를 통해 선정된 것이다. 이로부터 주재료인 TMA 25 wt%-물계 포접화합물과 첨가제의 비율은 선행연구<sup>[8]</sup>를 참조하여 다양한 실험을 한 결과 Table 1과 같은 경우에 적합한 것으로 판단되었다.

저온축열물질의 제작시 첨가제의 균일한 혼합은 대단히 중요하므로, 균일한 시료가 될 수 있도록 신중을 기하여 혼합하였다. 제작순서는 주재료인 TMA 25 wt%-물계 포접화합물의 시약병을 5°C로 유지된 항온조에 넣어 조성변화를 최소화하였다. 그리고 항온조에서 5°C로 냉각시킨 상태의 TMA 25 wt%-물계 포접화합물에 첨가할 첨가제의 질량농도(wt%)별 충전량

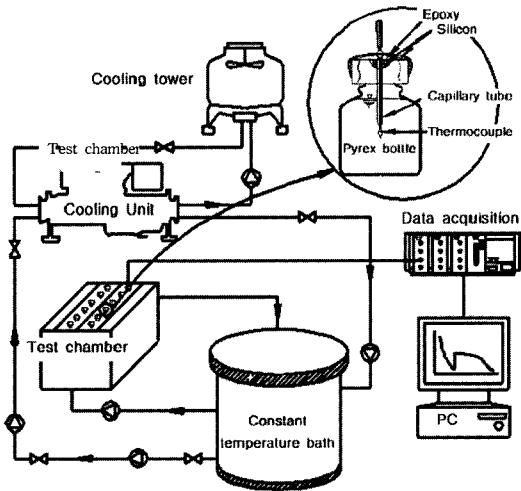


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

은 전자저울을 사용하여 정확하게 충전한 후 항온조에서 교반시켰다.

이렇게 제작된 저온축열물질을 Fig. 2와 같은 파이렉스 병에  $50\text{ g} \pm 0.01\text{ g}$ 씩을 정확하게 충전하였다. 저온축열물질의 내부온도를 측정하기 위하여 파이렉스 병의 중심에 K-type 열전대( $-200 \sim 1200^\circ\text{C}$ )를 설치하였다.

2-2. 반복실험

반복실험에 따른 저온축열물질의 상변화온도, 과냉도를 측정하기 위해 Fig. 2와 같은 실험장치를 구성하였다. 실험장치는 냉동유닛, 히터, 온도 콘트롤러, 데이터 로거, 항온조 및 저온실험조로 구성하였다. 먼저 항온조에 브라인을 충분히 충전한 다음, 저온실험조와 순환펌프를 연결하여 실험조 내의 온도가 일정하게 유지 될 때까지 브라인을 순환시킨다. 질량 50 g의 증류수와 TMA 25 wt%-물계 포접화합물, TMA 25 wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가한 저온축열물질을 4개의 파이렉스 병(Pyrex Bottle)에 충전하여 실험조에 고정하였다. 그리고 히터와 냉동기를 이용하여 저온축열물질이 원활히 축·방열을 할 수 있도록 가열시간은 1시간, 냉각시간은 3시간으로 한 사이클을 이루게 된다. 5초 간격으로 저온축열물질과 항온조의 수온 및 대기의 온도를 K-type 열전대를 사용하여 측정하였으며, 냉각실험 과정동안 DAQ32 Software를 이용하여 냉각곡선을 취득한 후 상변화온도, 과냉도 등을 취득하였다. 체적변화율은 저온축열물질을 삼각 플라스크와 0.1 ml 피펫(측정 정도 0.01 ml)으로 제작한 실험용기에 25 m<sup>3</sup>씩 충전하고 20°C로 유지하였을 때의 체적과 -7°C에서 냉열원 온도까지 충분히 냉각시켜 이 때의 체적을 측정하여 그 비(比)로서 체적변화율을 구한다.

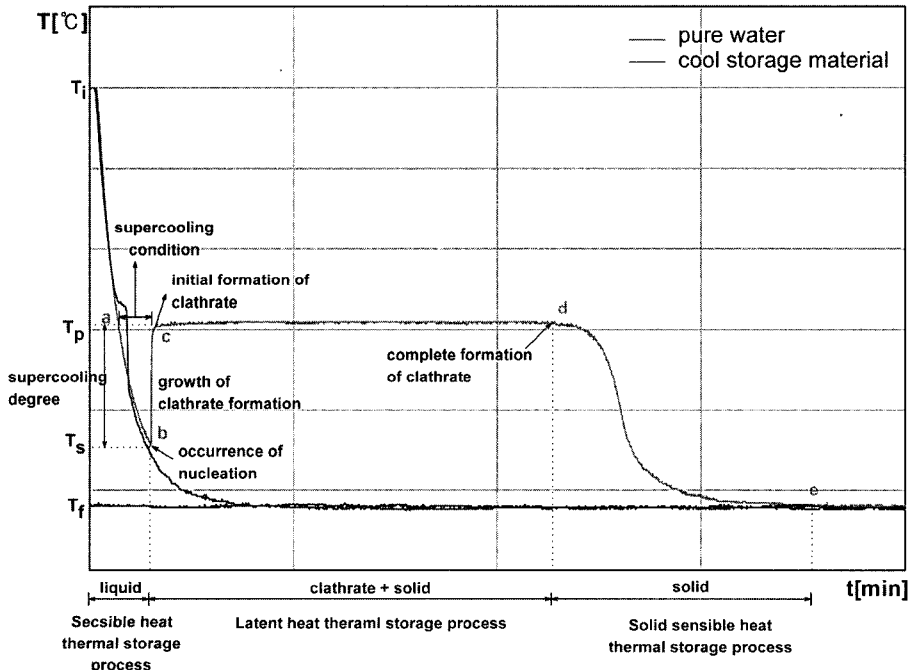


Fig. 3. Temperature history curve for cool storage material during a cooling process.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3-1. 상변화온도와 과냉도

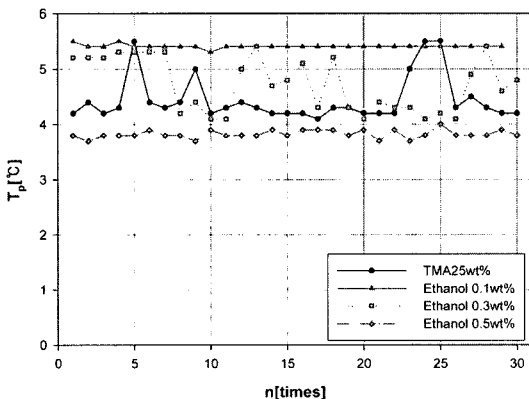
Fig. 3은 저온축열물질의 시간경과에 따른 온도변화를 그래프로 표시한 것이다. 냉각과정 동안 포접화합물은 과냉각 상태를 나타내며, 과냉각 최저온도  $T_p$ 에서 과냉각이 해소되어, 고체의 석출(析出)에 따른 응고잠열의 방출에 의하여 그 온도가 급격하게 상승되며, 클러스터 형성과정을 거쳐 상변화를 하게된다. 상변화온도는 동결이 시작되는  $\circ$ 점의 온도, 즉 고체 $\leftrightarrow$ 액체 또는 액체 $\leftrightarrow$ 고체로 상이 변할 때 일정하게 유지된 온도를 말하며, 본 연구에서는 TMA의 기체분자가 물분자와 결합하여 클러스터 형태의 포접화합물을 생성할 때 온도를 상변화온도라 정의하였다. 과냉도  $\Delta T$ 는 Fig. 3에서 보는바와 같이 저온축열물질의 상변화온도  $T_p$ 와 과냉각 최저온도  $T_s$ 의 온도차로 식(1)과 같이 나타낸다.

$$\Delta T = T_p - T_s \tag{1}$$

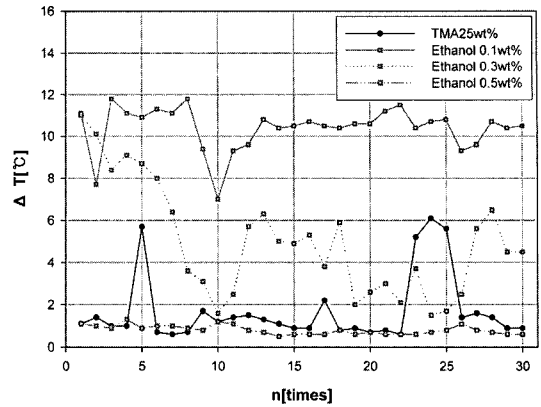
첨가제로서 에탄올 0.1, 0.3, 0.5 wt%가 TMA 25 wt%-물계 포접화합물의 냉각특성에 미치는 영향을 알아보았다. Table 2는 이들 실험 결과를 정리하여 나타낸 것으

**Table 2. Cooling characteristics of TMA 25 wt% clathrate with an ethanol.**

Cool storage material		$T_p$ [°C]	$\Delta T$ [°C]	$\Delta t$ [min]
Base	Additive [wt%]			
TMA 25 wt%	none	4.44±0.41	1.71±1.62	6
	ethanol 0.1	5.40±0.03	10.39±1.06	13
	ethanol 0.3	4.72±0.49	4.99±2.65	6
	ethanol 0.5	3.82±0.07	0.81±0.21	7



**Fig. 4. Phase change temperature of TMA 25 wt% clathrate with an ethanol.**



**Fig. 5. Degree of supercooling of TMA 25 wt% clathrate with an ethanol.**

로써, 에탄올 0.5 wt%를 첨가한 경우 평균 과냉각도는  $0.81 \pm 0.21^\circ\text{C}$ 로 가장 낮은 온도를 나타내었고, 에탄올 0.1 wt%를 첨가한 경우 평균 상변화온도가  $5.4 \pm 0.03^\circ\text{C}$ 로 가장 높은 온도를 나타내어, TMA 25 wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가함으로써 상변화온도와 과냉도가 상승하였음을 알 수 있었다. 신뢰구간은 95%이다.

Fig. 4, 5는 TMA 25 wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가하였을 때의 냉각특성을 나타내었으며, 실험시작 후 과냉도는 점차 낮아지는 경향을 보인 후 간헐적으로 과냉도가 감소하였으며, 상변화온도는 큰 변화없이 거의 일정하게 첨가제가 클러스터 형성을 지속하는 것으로 나타나, 첨가제가 클러스터 형성을 촉진시키는데 매우 유용하는 것을 알 수 있었다.

이와 같이 TMA 25 wt%-물계 포접화합물은 상분리 현상이 없이 녹는 현상을 보이는 혼합물로서 상변화온도가 높은 것은 기체분자들이 수소결합에 포접됨으로서 물보다 높은 온도에서 수화물결정을 생성하기 때문이다. 그리고 첨가제를 첨가함으로써 상변화온도의 변화가 있는 것은 용액의 성질에 기인하며, 상변화는 클러스터의 분절운동 제한으로부터 시작되어 완전한 결정이 형성될 때까지 유도시간과 클러스터들의 크기가 다르기 때문이라고 사료된다. 또한 수소결합에 의한 TMA 25 wt%-물계 포접화합물은 상변화온도가 높은 특성을 가지고 있지만, 이것에 첨가제를 첨가함으로써 어는점 낮아지는 현상이 나타나기 때문에 위와 같이 상변화온도가 낮아지는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 과냉각 유지시간에 대한 결과를 분석한 그래프이다. 그래프에서 보는 바와같이 TMA 25 wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가하였을 때 과냉각 유지시간을 평균 5~16분을 나타내었으며, 그 중 에탄올 0.3

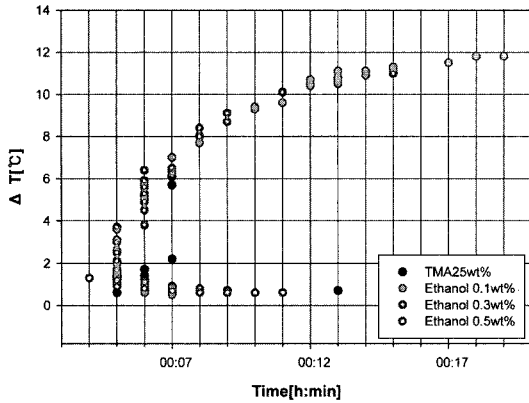


Fig. 6. Distribution of supercooling for TMA 25 wt% with an ethanol.

wt%를 첨가한 경우에 과냉각 유지시간이 TMA 25 wt%-물계 포접화합물 보다 평균 1분이 단축되었다.

이는 순수한 물은 균질핵 또는 불균질핵 생성에 의하여 액체에서 고체로 상변화를 하지만, TMA 25 wt%-물계 포접화합물은 물분자의 수소결합에 TMA 기체분자가 포접되어 클러스터를 형성하게 된다. 이때 첨가제인 에탄올에 의하여 host분자의 수소결합이 활성화되어 guest 분자의 포접현상과 클러스터를 형성하는 속도가 증가되기 때문에, 냉각초기 온도부터 상변화온도까지 이르는 과냉각 유지시간이 단축된 것으로 사료된다.

3-2. 비열

본 연구에서는 TMA 25 wt%-물계 포접화합물과 TMA 25 wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가한 저온축열물질

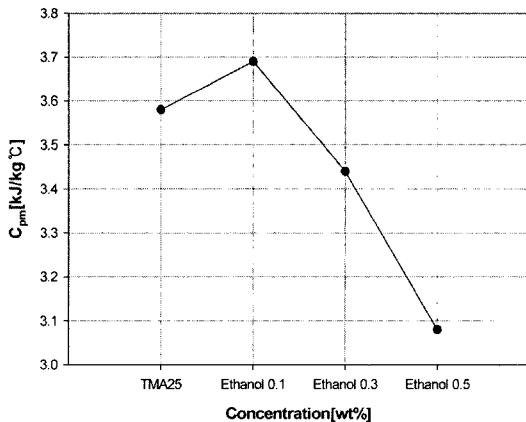


Fig. 7. Specific heat of TMA 25 wt% clathrate with an ethanol.

질 그리고 증류수를 -7°C에서 냉각시켜 얻은 냉각곡선 Fig. 3로부터 15°C부터 10°C까지의 온도변화 동안의 시간을 측정하여 다음과 같은 식(2)에 의하여 구하였다. Fig. 7은 첨가제에 의한 비열의 실험결과를 나타내었다.

$$C_{pm} = \frac{m_w c_{pw} + W_{Bw}}{m_m} \cdot \frac{\Delta t_m}{\Delta t_w} \frac{W_{Bm}}{m_m} \quad (2)$$

여기에서,  $m_w$ 와  $m_m$ 은 파이렉스 병에 충전한 증류수와 저온축열물질의 질량이며,  $W_{Bw}$ 와  $W_{Bm}$ 은 각각 증류수와 저온축열물질을 충전한 파이렉스 병의 물당량이다. 그리고  $c_{pw}$ 는 물의 평균비열이며,  $\Delta t_w$ 와  $\Delta t_m$ 은 증류수와 저온축열물질이 15°C부터 10°C까지 냉각되는 동안의 시간변화이다.

실험결과 에탄올 0.1 wt%를 첨가한 경우에는 비열값이 TMA 25 wt%-물계 포접화합물 보다  $0.19 \pm 0.05$  kJ/kg°C로 미소하게 향상되었으며, 첨가제를 첨가함으로써 물의 비열 4.186 kJ/kg°C보다 0.496~1.106 kJ/kg°C 낮았다. 그리고 저온축열물질의 비열은 첨가제의 질량농도가 낮을수록 증가하였다. 이와같이 첨가제를 첨가한 경우에 TMA 25 wt%-물계 포접화합물보다 비열값이 향상된 것은 액상 냉각과정에서 냉원인과 저온축열물질의 첨가제와의 엔탈피와 비열이 증가하여 액상유지시간이 단축되고, 과냉도가 감소되어 물분자의 수소결합과 TMA 기체분자에 의한 포접수화물 생성이 빨라지는 것으로 사료된다.

3-3. 체적변화율

저온축열물질의 체적변화율은 액체상태일 때의 체적과 고체상태일 때의 체적을 비교하기 위한것으로서 축열조의 설계를 위해서 고려해야 할 중요한 요소이다. 본 연구에서 체적변화율은 TMA 25 wt%-물계 포접화합물

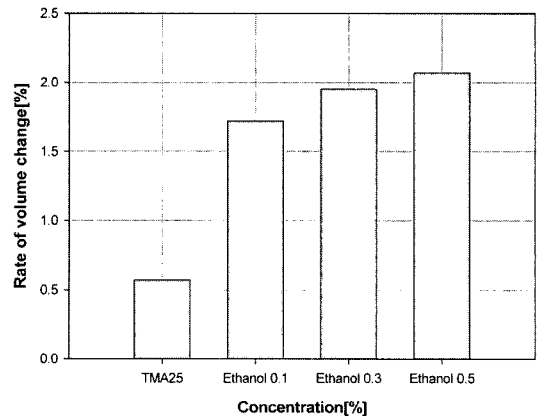


Fig. 8. Rate of volume change for TMA 25 wt% clathrate with an ethanol.

과 TMA 25 wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가하였을 때의 체적변화율을 Fig. 8에 나타냈다. 실험결과 중 에탄올 0.5 wt%를 첨가한 경우에  $2.07 \pm 0.15\%$ 로 가장 큰 체적감소 효과를 나타내었다. 이와같이 물이 상변화시 체적이 증가하는 현상과 달리 체적이 감소하는 이유는 TMA 25 wt%-물계 포접화합물이 상변화과정에서 물 분자가 수소결합의 공동(cage)을 형성하고 이 공동 안으로 TMA 기체분자가 포위 또는 포접되기 때문에 포접된 기체분자만큼의 체적이 감소하는 것으로 판단된다. 그리고 TMA 25 wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가함으로써 체적변화율이 감소되었는데, 이는 첨가제에 의해 분자량이 증가하여 물분자의 수소결합과 기체분자 사이의 인력이 상승하기 때문이라고 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 첨가제의 질량농도[wt%]에 따른 TMA 25 wt%-물계 포접화합물의 냉각특성에 관한 연구를 수행하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

(1) 상변화온도는 에탄올을 첨가함으로써  $0.32 \sim 0.96^\circ\text{C}$ 가 상승되었고, 에탄올 0.1 wt%를 첨가한 경우에  $5.4 \pm 0.03^\circ\text{C}$ 로서 가장 높은 상변화온도를 나타내었다.

(2) 과냉도는 에탄올 0.5 wt%를 첨가한 경우에  $0.9^\circ\text{C}$ 의 과냉각 억제효과를 나타내었고,  $0.81 \pm 0.21^\circ\text{C}$ 로서 가장 낮은 과냉도를 나타내었다. 과냉각 유지시간은 에탄올 0.3 wt%를 첨가한 경우에 TMA 25 wt%-물계 포접화합물 보다 평균 1분의 단축효과를 나타내었다.

(3) 비열은 에탄올 0.1 wt%를 첨가한 경우에 TMA 25 wt%-물계 포접화합물보다  $0.19 \pm 0.05 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$ 가 향상되었다.

(4) 체적변화율은 첨가제를 첨가함으로써 1.15~1.5%가 향상되었고, 에탄올 0.5 wt%를 첨가한 경우에  $2.07 \pm 0.15\%$ 로 가장 큰 체적변화율을 나타내었다.

#### 후 기

본 연구는 2003년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었습니다. 관계자 여러분께 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Kim, J.D. "To Society Serious Energy Efficiency Conversion", Journal of Energy Management, Korea Energy Management Corporation, 1998, 2, 36-39.
2. Im, D.H. "Ice Thermal Storage System", Korean Association of Air Conditioning Refrigerating and Sanitary Engineers, 1998, 34-41.
3. Yang, Y.S. "Local Energy Practical Use Base Technical Development", Korea Institute of Energy Research, KE-93002G, 1993.
4. Yang, Y.S.; Bak, N.C.; Lee, D.W.; Park, Y.H. "Energy System Supporting Research of Green House", Korea Institute of Energy Research, KIER-971232, 1997.
5. Tanino, M.; Kozawa, Y. Ice-water two-phase flow behavior in ice heat-storage systems. Int. J. Ref., 2001, 24(7), 639-51.
6. Sloan ED. Clathrate hydrates of natural gases. New York: Marcel Dekker; 1997.
7. OGOSHI Hidemasa, et al. Air-Condition-ing System Using Clathrate Hydrate Slurry. JFE TECHNICAL REPORT No.3 (July 2004).
8. Kim, J.H.; Chung, N.K.; Han, Y.O. "A Study on Cooling Characteristics of Clathrate Compound for Cold Storage Applications", Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, 2000, 12(8), 725-734.