

TMA-물계 포접화합물의 냉각특성과 과냉각 개선에 대한 연구

A Study on the Cooling Characteristics and Subcooling Improvement of TMA-Water Clathrate Compound

박설현* · 김창오**†

Park Seul-Hyun* and Kim Chang-Oh**†

(Submit date : 2014. 11. 3., Judgment date : 2014. 11. 5., Publication decide date : 2014. 12. 24.)

Abstract : This study carried out experimental on the cooling characteristics of clathrate compound including TMA(Tri-Methyl-Amine ; $(\text{CH}_3)_3\text{N}$) as a low temperature latent heat storage material. And additive was used for subcooling improvement of TMA-water clathrate compound. The conclusion of above study is as following ; TMA 25wt%-water clathrate compound is shown stable phase change and low subcooling degree. The subcooling was improved in the case ethanol($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 0.5wt% is added to TMA 25wt%-water clathrate compound.

Key Words : Low temperature latent heat storage material(저온잠열저장물질), TMA-water clathrate compound(TMA-물계 포접화합물), Subcooling(과냉각), Additive(첨가제)

1. 서 론

축냉설비는 하절기에 전력부하 평준화를 위하여 심야시간대 전력을 이용하여 저온의 열을 생산하여 저장하였다가, 이것을 주간냉방에 이용하는 건물 냉방공조 시스템이다. 이러

한 축냉설비에는 심야전력을 저온축열물질의 현열 또는 잠열 형태로 축열하는 방법이 있다. 이중 저온잠열축열방식은 물질의 상이 액체에서 고체로 변할 때 발생하는 잠열을 저장하고 이를 주간에 녹여 용해잠열을 냉방에 이용하는 방법이다. 이는 단위질량당 축열밀도가 현

**† 김창오(교신저자) : 조선이공대학교 자동차과
E-mail : cokim@cst.ac.kr, Tel : 062-230-8330
*박설현 : 조선대학교 기계시스템공학과

**† Kim Chang Oh(corresponding author) : Department of Automobiles,
Chosun College of Science & Technology.
E-mail : cokim@cst.ac.kr, Tel : 063-230-8330
*Park Seul-Hyun : Department of Mechanical System Engineering,
Chosun University.

열저장보다 크기 때문에 에너지를 효율적으로 이용할 수 있다.

잠열축열은 이용온도에 따라 고온잠열물질과 저온잠열물질로 나눌 수 있다. 이 중 저온잠열저장물질은 축냉설비에 적용하여 냉방에 이용할 수 있는 물질을 말한다. 저온잠열을 저장할 수 있는 물질은 물과 유·무기화합물, 공융염계 그리고 포접화합물 등이 있다.¹⁾ 현재 축냉설비에서 주로 이용되고 있는 물은 순수 물질이므로 일정한 상변화온도(phase change temperature)와 잠열량(latent heat)을 가지고 있다. 그러나 물은 액체에서 고체로 상변화하는 과정에서 과냉각(subcooling) 현상에 의하여 냉동기의 냉동용량 증가와 성능계수(COP)가 감소하는 원인이 되고 있다. 이로 인한 축냉설비의 운전비 상승과 에너지 이용효율을 저하하는 요인이 되고 있다. 이에 따라 물의 과냉각을 억제 또는 제거하기 위한 연구와 물 이외의 물질을 저온잠열저장물질로 적용하기 위한 연구가 수행되고 있다.

물 이외의 저온잠열을 저장할 수 있는 물질 중에서 포접화합물(clathrate compound)은 수소결합의 물분자(host)가 공동(cage)을 형성하여 그 안으로 기체분자(guest)가 포접되어 클러스터(cluster) 형태로 응고되는 물질이다.²⁾ 포접화합물의 상변화온도는 물보다 높은 온도에서 응고되지만 과냉각이 여전히 문제로 남아있다. 따라서 이를 억제하기 위한 조핵제나 축열방식의 변화 등에 대하여 다각적인 연구가 필요하다.

포접화합물에 관한 연구로는, 1930년대 Felsing 등과 Patterson 등이 25°C에서 클로로포름과 물중에서 TMA(Tri-Methyl-Amine ; $(\text{CH}_3)_3\text{N}$)의 분포도와 열용량 그리고 용해열을 실험적으로 측정하여 결과를 발표하였다. 1940년대에 Day 등은 TMA의 증기압력, 임계온도 및 임계압력을 측정하여 실험결과를 발표하였다. 국

내에서는 Yun 등이 THR(Tetra-Hydro-Furan ; $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) 및 R-141a의 포접화합물을 이용한 저온축열특성에 대한 연구를 수행하였다.³⁾ Chung 등은 R-141b 포접화합물에서 첨가제가 과냉각에 미치는 효과에 대하여 연구하였다.⁴⁾ 그리고 저온잠열축열물질로서 TMA-물계 포접화합물(TMA-water clathrate compound)에 대한 연구로서 Kim 등은 TMA의 농도에 따른 냉각특성과 이에 첨가제를 첨가하였을 때의 과냉각 개선정도를 실험적으로 연구하였다.⁵⁻⁷⁾

본 연구는 저온잠열을 저장할 수 있는 물질로서 TMA-물계 포접화합물에 대하여 TMA 농도 20~25 wt%의 냉각특성과 에탄올에 의한 과냉각 현상의 개선정도를 실험적으로 연구를 수행하였다. 먼저 TMA를 농도별로 포함하고 있는 TMA-물계 포접화합물을 일정한 냉열원온도에서의 정적제빙 실험을 통하여 상변화온도와 과냉각도 등과 같은 냉각특성을 분석하였다. 그리고 앞선 실험에서 분석한 TMA 농도별 냉각특성을 바탕으로 저온잠열축열물질로서 적용 가능성이 높은 TMA-물계 포접화합물에 에탄올(ethanol ; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)을 질량농도별로 첨가하여 냉각특성과 과냉각의 개선정도를 분석하였다.

2. 실험 장치 및 방법

본 연구에서는 저온잠열축열물질의 냉각과정과 상변화온도, 과냉각 등 냉각특성을 측정하기 위하여 Fig. 1과 같은 실험장치를 제작하였다. 냉각실험장치의 저온실험조는 두께 10mm인 아크릴로 제작한 후 두께 100mm의 단열재를 사용하여 외부온도의 영향을 최소화 하였다. 저온 실험조는 왕복압축식냉동기와 저온항온조, 원심식 순환펌프를 연결하여, 냉열원 매체인 부동액이 연속적으로 순환되도록 구성하였다.

저온잠열축열물질을 충전하기 위한 용기는 파이렉스 병(pyrex bottle)을 사용하였으며 용기 내에는 K-type 열전대를 설치하여 온도를 측정하였다. 파이렉스 병 12개는 아크릴판에 같은 간격으로 고정하여 냉열원온도가 일정하게 유지된 실험조 내에서 냉각이 안정적으로 이루어 질 수 있도록 하였다.

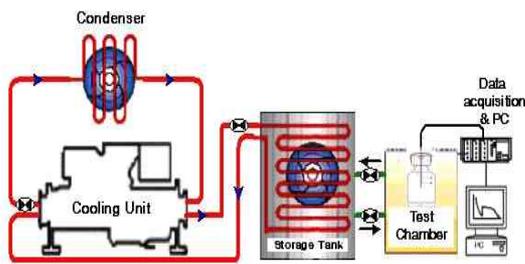


Fig. 1 Schematic diagram of cooling system

냉각과정 동안 Data Acquisition System으로 온도를 계측하여 PC에 데이터를 기록하고, 모니터에서 관찰할 수 있도록 구성하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 TMA 농도별 냉각특성

본 연구는 TMA-물계 포접화합물에 대하여 그 냉각특성을 TMA의 농도에 따라 실험적으로 연구하였다. 파이렉스 병에 TMA가 20~25 wt%로 포함된 TMA-물계 포접화합물을 60g씩 충전하여 고온실험조에서 20℃의 온도로 유지시킨 후, 냉열원온도가 -5℃로 일정하게 유지된 저온실험조에서 냉각하였다. 그리고 냉각과정을 30회 반복하는 동안 데이터를 수집하여, Fig. 2와 같은 TMA-물계 포

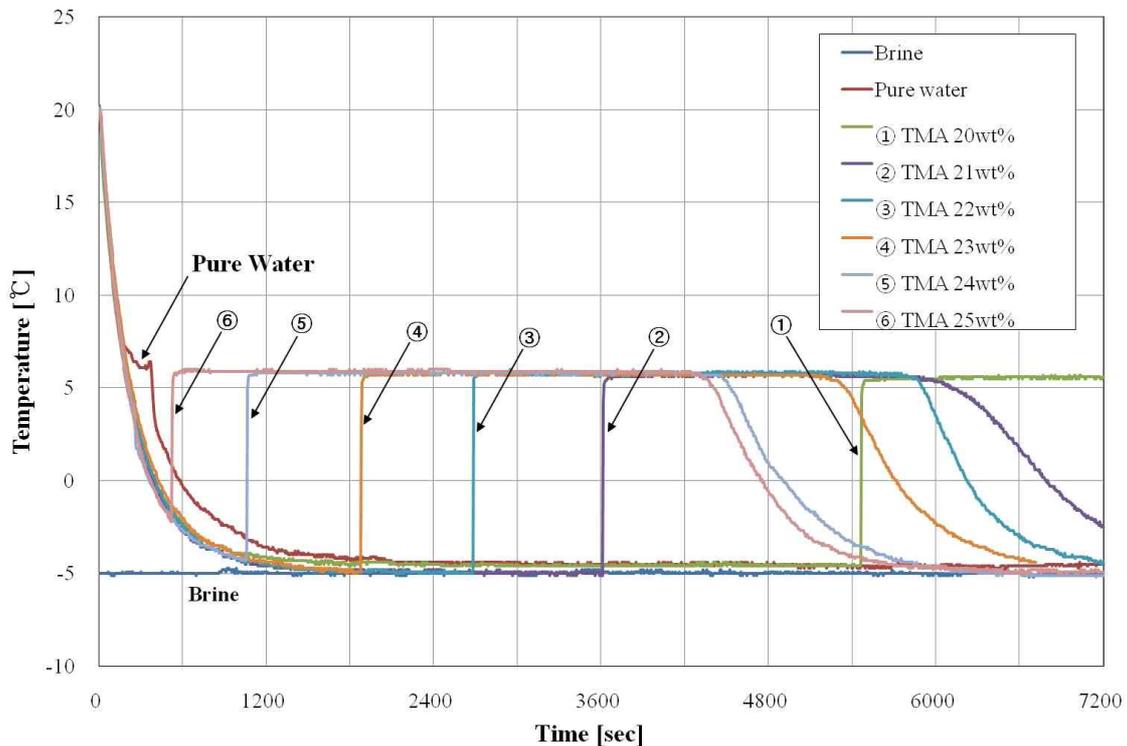


Fig. 2 The cooling curves of TMA-water clathrate compound at cooling temperature of -5°C.

접합물의 냉각곡선으로부터 상변화온도와 과냉각도, 액상유지시간 등을 분석하였다.

TMA를 질량농도별로 포함하고 있는 TMA-물계 포접화합물들의 냉각곡선은 초기온도 20°C 부터 과냉각 최저온도(T_S ; subcooling temperature) 까지 급격한 온도변화를 보였으며, 냉열원온도 -5°C까지 냉각된 후 상변화를 시작하였다. 그리고 TMA-물계 포접화합물을 저온실험조에서의 냉각과정과 고온실험조에서의 방열과정을 반복실험하는 동안 용기 내에서 상분리와 온도성층화 현상은 나타나지 않았다. 이는 포접화합물을 이루는 물질간에 합치녹음(congruent melting)을 하기 때문이라 판단된다.

(1) 상변화온도

상변화온도(T_p)는 Fig. 3과 같이 TMA의 질량농도에 따라 순수한 물보다 높은 평균 5.4~5.8 °C를 나타내었으며, TMA의 질량농도가 높을수록 상변화온도가 높게 나타났다. TMA 20wt%의 경우 5.4°C의 가장 낮은 상변화온도를 나타내었으며, TMA 25wt%는 5.8°C로 가장 높게 나타났다. 냉각과정을 30회 반복하면서 TMA 20~24 wt%를 포함한 포접화합물은 30~57 % 상변화를 하였지만 TMA 25wt%의 경우에는 94%로서 상변화율이 높게 나타났다.

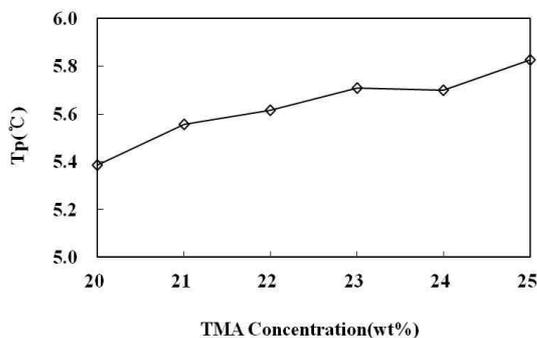


Fig. 3 The phase change temperature as weight concentration of TMA at cooling source temperature of -5°C.

(2) 과냉각도

과냉각 현상은 상변화온도에서 잠열변화가 유보된 채 액체상태로 현열변화를 하게 되어 저온잠열축열물질의 열출입 속도가 그만큼 늦어지게 된다. 그리고 상변화온도에서 상변화하지 않고 과냉각도(ΔT ; subcooling degree) 만큼 냉각된 후 결정을 생성함에 따라 냉동기의 운전시간 증가에 따른 전력사용량이 늘어나게 되고 COP 저하의 원인이 된다.

정지상태의 저온잠열축열물질의 과냉각과 액상유지시간은 충전용량, 용기의 재질 및 안쪽 표면의 거칠기와 형상 등에 의해 영향을 받을 수 있다. 그리고 충전용기 내의 물질과 전열유체간의 열전달률에 영향을 줄 수 있는 냉각속도 및 냉열원온도와 축열탱크 내에서의 유동에 의한 충전용기의 진동 및 충격 등과 같은 외적 요인들이 과냉각도에 영향을 미칠 수 있다.⁸⁻⁹⁾

상변화물질은 액체에서 고체로의 상변화과정에서 물질내의 이(異)물질에 의한 불균질빙핵(不均質氷核) 생성으로 과냉각이 해소될 수 있다. 순수한 물(pure water)의 경우에는 균질빙핵(均質氷核)에 의하여 얼음결정화 되지만 과냉각수의 상변화 대부분은 부유물질에 의한 불균질빙핵에 의한 것이라 할 수 있다.⁸⁻⁹⁾ 이처럼 과냉각은 물질이 갖은 고유한 열적특성이라기보다는 냉각과정에서의 외적요인들에 의한 것이다.

본 논문에서는 일정한 냉열원온도에서 냉각시킨 TMA-물계 포접화합물의 과냉각도(ΔT)를 아래와 같은 식으로 정의하였다.

$$\Delta T = T_p - T_S$$

과냉각도는 상변화온도와 과냉각 최저온도와의 차로써, 대부분의 과냉각 현상을 보이는

저온잠열축열물질은 전열유체의 온도 즉 냉열원온도까지 낮아지고 어느 정도의 시간을 과냉각 액체 상태를 유지하게 되고 이후 과냉각 상태가 해소된 후 상변화를 하게 된다. 이는 실제 저온축열시스템에서 냉동기를 가동하는 시간과 전력 사용량을 결정하는데 중요한 데이터라 할 수 있다.

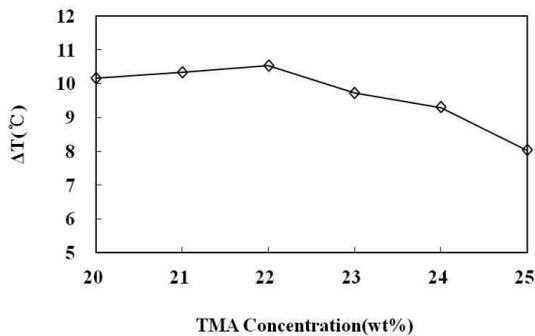


Fig. 4 The subcooling degree as weight concentration of TMA at cooling source temperature of -5°C .

순수한 물은 과냉각 상태가 해소되지 않고 냉열원온도까지 냉각되었으나, TMA를 질량농도별로 포함한 포접화합물의 경우에는 어느 정도의 시간동안 액체 상태를 유지한 후 과냉각 상태가 해소되면서 상변화를 시작하였다. TMA 20~24 wt%가 포함된 포접화합물이 상변화한 경우에는 평균 $9.3\sim 10.5^{\circ}\text{C}$ 의 과냉각도를 나타내었으며, TMA 25wt%-물계 포접화합물은 평균 8.0°C 의 최소 과냉각도를 나타내었다. Fig. 4에서 보는바와 같이 TMA의 질량농도가 높을수록 과냉각도가 작아지는 경향을 보였다. 이는 과냉각도가 큰 물의 비율이 낮아질수록 상변화율이 증가하고, 과냉각 최저온도가 높아지기 때문이라 판단된다.

Fig. 5는 TMA 20~25 wt%를 포함하고 있는 포접화합물의 냉각초기온도부터 과냉각 최저온도까지의 액상유지시간(t_L ; time of liquid

phase retention)을 냉각과정동안 얻은 데이터로부터 분석하여 농도별로 평균시간을 나타낸 것이다.

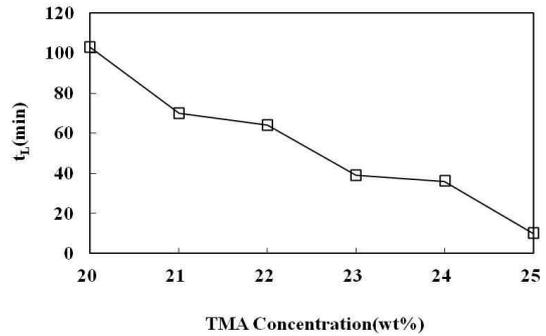


Fig. 5 The time of liquid phase retention as weight concentration of TMA at cooling source temperature of -5°C .

TMA 20~25 wt%를 각각 포함하고 있는 포접화합물은 과냉각도가 작을수록 상변화직 전까지의 액상유지시간이 짧게 나타났다. Fig. 5와 같이 TMA 20~24 wt%가 포함된 포접화합물의 액상유지시간은 평균 36~103 분이였다. TMA 25wt%-물계 포접화합물은 평균 10 분 동안 액체 상태를 유지한 후 상변화를 시작하여 가장 짧은 액상유지시간을 나타내었다.

3.2 첨가제에 의한 TMA-물계 포접화합물의 과냉각 개선

TMA 질량농도별 냉각실험에서 상변화율이 높고 과냉각도가 작았던 TMA 25wt%-물계 포접화합물의 과냉각을 개선하기 위하여 첨가제인 에탄올을 질량농도별로 첨가하여 일정한 냉열원온도에서 냉각특성에 대한 실험적 연구를 수행하였다. TMA가 25wt%로 포함된 TMA-물계 포접화합물과 이에 에탄올을 0.1wt%, 0.3wt와 0.5wt%를 첨가하여 파이렉스 병에 60g씩 충전하여 고온실험조에서 20°C 의 온도로 유지시킨 후, 냉열원온도가 -6°C 로 일정한

계 유지된 저온실험조에서 30회 반복 냉각실험을 수행하였다. 이와 같은 냉각실험을 통하여 에탄올이 질량농도별로 첨가된 TMA 25wt%-물계 포접화합물의 냉각과정동안의 데이터로부터 냉각곡선과 상변화온도, 과냉각도, 액상 유지시간을 분석하였다.

(1) 상변화온도

TMA 25wt%-물계 포접화합물에 에탄올 0.1wt%를 첨가한 경우에는 평균 5.4℃를 나타내었고, 에탄올 0.3wt%를 첨가한 경우에는 5.3℃를 나타내었다. 그리고 에탄올 0.5wt%를 첨가한 경우에는 평균 5.1℃의 상변화온도를 나타내었다.

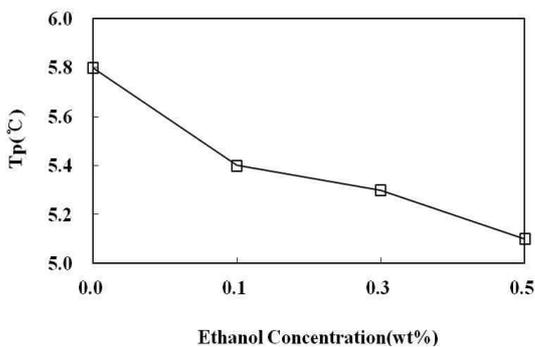


Fig. 6 The phase change temperature of TMA 25wt%-water clathrate compound as weight concentration of ethanol at cooling source temperature of -6℃.

에탄올을 첨가한 TMA 25wt%-물계 포접화합물의 상변화온도는 낮아지는 경향을 보였다. 포접화합물의 상변화는 클러스터의 분절 운동 제한으로부터 시작되는데 위와 같이 상변화온도가 낮아지는 것은 완전한 결정이 형성될 때까지 물분자와 TMA 분자간의 반응유도시간과 클러스터들의 크기가 다르기 때문이라고 사료된다. 그리고 결정화 된 물분자의 수소결합에 의한 포접화합물은 상변화온도가 높

은 특성을 가지고 있지만, Fig. 6과 같이 첨가제인 에탄올을 첨가함으로써 용액의 총괄성에 의한 어는점 내림현상이 나타나기 때문에 상변화온도가 낮아지는 것으로 판단된다.

(2) 과냉각도

에탄올을 첨가하지 않은 TMA 25wt%-물계 포접화합물의 과냉각도는 평균 8.0℃를 나타내었다. 이에 에탄올 0.1wt%와 0.3wt%를 각각 첨가한 경우에는 평균 11.1℃와 8.3℃를 나타내었다. 에탄올 0.5wt%를 첨가한 경우에는 평균 2.3℃의 최소 과냉각도를 나타내었다. 그리고 에탄올을 첨가하지 않은 TMA 25wt%-물계 포접화합물의 평균 액상유지시간은 12분이 소요되었으며, 과냉각도가 가장 작게 나타난 에탄올 0.5wt%를 첨가한 경우에는 평균 7분의 최소 액상유지시간을 나타내었다.

과냉각도는 Fig. 7과 같이 TMA 25wt%-물계 포접화합물에 에탄올 0.5wt%를 첨가한 경우에 다른 첨가농도보다 작았으며, 첨가제를 첨가하지 않은 경우보다 평균 5.7℃가 감소되었다. 그리고 액상유지시간은 Fig. 8과 같이 최소 과냉각도 나타낸 에탄올 0.5wt%를 첨가한 경우에 첨가제를 첨가하지 않은 경우보다 5분이 단축되었다.

TMA 25wt%-물계 포접화합물은 물분자의 수소결합에 TMA 기체분자가 포접되어 클러스터를 형성하며 상변화를 하게 된다. 이때 첨가제인 에탄올 0.5wt%를 첨가한 경우, 에탄올 분자가 host분자인 물 분자의 수소결합을 활성화시켜 guest 분자인 TMA 기체분자가 이에 포접되면서 클러스터를 형성하는 속도가 증가되기 때문에 냉각초기온도부터 과냉각 최저온도까지 이르는 액상유지시간이 단축되고, 과냉각이 개선되어지는 것으로 사료된다.

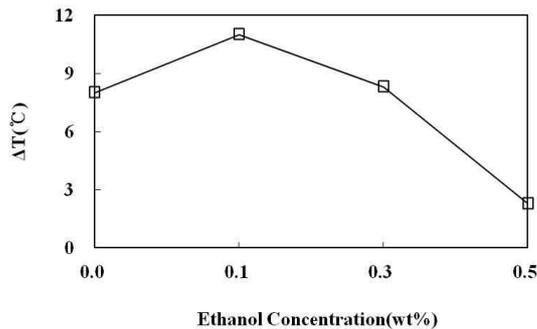


Fig. 7 The subcooling degree of TMA 25wt%-water clathrate compound as weight concentration of ethanol at cooling source temperature of -6°C .

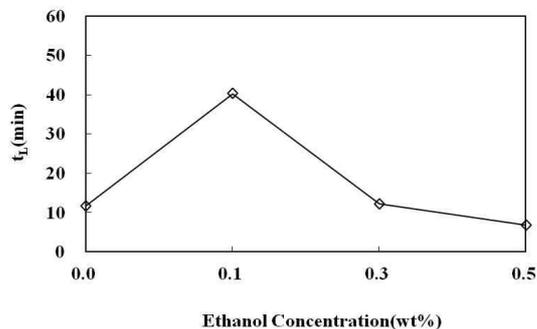


Fig. 8 The time of liquid phase retention of TMA 25wt%-water clathrate compound as weight concentration of ethanol at cooling source temperature of -6°C .

4. 결 론

저온잠열축열을 위한 TMA-물계 포접화합물의 TMA 농도에 따른 냉각특성을 분석하여 TMA 25wt%-물계 포접화합물을 선정하였다. 그리고 이에 에탄올을 0.1, 0.3, 0.5 wt%로 첨가하였을 때의 과냉각 개선에 대한 실험적 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) TMA 농도별 냉각실험에서는 TMA 25wt%을 포함하고 있는 포접화합물의 경우에 안정적인 냉각특성과 상변화율이 94%로 다른 농도일 때보다 높게 나타났으며, 평균 5.8°C 의 상변화온도와 8.0°C 의 과냉각도를

나타내었다.

(2) TMA 25wt%-물계 포접화합물에 에탄올 0.5wt%를 첨가한 경우에 평균 5.1°C 의 상변화온도를 나타내었으며, 에탄올을 첨가하지 않은 경우보다 낮아졌다.

(3) 과냉각 현상은 TMA 25wt%-물계 포접화합물에 에탄올 0.5wt%를 첨가한 경우에는 평균 2.3°C 의 최소 과냉각도를 나타내었으며, 평균 7분의 최소 액상유지시간을 나타내었다. 이는 에탄올을 첨가하지 않은 경우보다 과냉각도는 5.7°C 가 작아졌으며, 액상유지시간은 5분이 단축되어 과냉각이 개선되어지는 것을 확인하였다.

References

1. Jeon Myung-Seok, Latent Heat Storage Technology Using Phase Change Material, KSES, THE MAGAZINE OF KOREAN SOLAR ENERGY SOCIETY, Vol. 5, No. 1, pp. 12-29, 2006.
2. Lee Dong-Won, Low Temperature Thermal Energy Storage Technology Trends, KSES, THE MAGAZINE OF KOREAN SOLAR ENERGY SOCIETY, Vol. 5, No. 2, pp. 20-30, 2006.
3. Yun, J. H. and Yun, C. H. and Yoo, J. I., Development of clathrate cool storage system, Report of Ministry of Commerce, Industry and Energy, 1993.
4. Chung, I. S., Kim, Y. G., Lee, J. S. and Ro, S. T., An Experimental Study on the Performance of Cool Storage System using R141b Clathrate, Korean Journal of Air Conditioning and Refrigeration Engineering, Vol. 6, No. 4, pp. 354-364, 1994.
5. Kim, C. O., Kim, J. H. and Chung, N. K., A Study on Supercooling Characteristics of Clathrate Compounds with Concentration of TMA, Materials Science Forum, Vols. 544-545, pp. 645-648, 2006.

6. Kim, C. O., Kim, J. H. and Chung, N. K., A Study on the Cooling Characteristics of TMA Clathrate Compound with Additives, Key Engineering Materials, Vols. 326-328, pp. 1275-1278, 2006.
7. Kim, Chang-Oh, Kim, Jin-Heung, Chung, Nak-Kyu., A Study on Supercooling Improvement of TMA-Water Clathrate Compound for Low Temperature Latent Heat Storage, Proceeding of the KSES 2007 Spring Annual Conference, pp. 119-123, 2007.
8. Hideo INABA, Kengo TAEYA and Shigeru NOZU, Effect of Various Parameters on a Supercooling Phenomenon of Still Bulk Water and Water Solution, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers(B), Vol. 59, No. 560, pp. 200-207, 1993.
9. Hideo INABA and Kengo TAKEYA, Influence of Factors on Supercooling Phenomenon of Still Water, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers(B), Vol. 59, No. 567, pp. 255-262, 1993.