

## 첨가제를 첨가한 TMA 물계-포접화합물의 열물성 연구

김광일† · 정낙규\* · 김진흥\*\* · 김창오

### The Study of Thermal Properties of TMA Clathrate on Additives

K. I. Kim† , N. K. Chung\* , J. H. Kim\*\* , C. O. Kim

Key Words : Clathrate(포접화합물), Cold storage medium(축냉재), Phase change(상변화), Subcooling (과냉도), Thermal Properties(열물성)

#### Abstract

TMA clathrate that is used as PCM of low temperature thermal storage system in this research creates hydrate crystallization at higher temperature than pure water, and its application is expected as PCM because of comparatively big latent heat without phase separation phenomenon. Acetone, Ethylen Glycol, and Ethanol is used as additive and evaluated experimentally for the purpose of the improvement in subcooling of TMA clathrate. In view of the results so far achieved subcooling is improved, the running time of the refrigerator is reduced. Thus the results are expected to use for the increase of coefficient of performance of low temperature thermal storage system in the building.

#### 기호설명

$\Delta T$  : 과냉도 [°C]

$T_b$  : 과냉온도 [°C]

$T_f$  : 상변화온도 [°C]

#### 1. 서 론

현재 우리가 사용하는 에너지의 80%는 석탄, 석유, 가스에너지로 그 양이 한정되어 있어서 대체에너지 개발과 에너지 절약 정책이 시급한 실정이다. 대체에너지로서는 태양열, 태양광, 바이오에너지, 풍력, 소수력, 지열 등의 에너지가 있으며, 에너지 절약기술에는 공조시스템, 열교환기, 건조기, 방축열시스템 등이 있다.

에너지 절약기술중 하절기 주간 냉방수요 급증에 따라 국가 기간산업인 발전설비의 비효율적인 운전을 초래하는 주된 요인이 되고 있으며, 이를 심야 시간대로 전이하여 전체전력의 부하평준화를 이룰 수 있는 저온축열시스템의 연구가 강조되고 있다. 저온축열시스템은 국가 정책적인 차원에서 하절기 전력수급의 안정화를 주목적으로 금융지원, 법적 강제규정(건축법시행령 제87조 및 건축물의 설비기준 등에 관한 규칙 제23조) 등의 여러가지 장려정책 등으로 활발하게 진행되고 있다.

본 연구에서 사용된 트리메틸아민 (Tri-Methyl-Amine ; TMA(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N)에 관한 연구는 1930년대 Felsing<sup>(1)</sup> 등과 Patterson<sup>(2)</sup> 등이 25°C에서 클로로포름과 물 중에서 TMA의 분포도와 열용량 그리고 용해열을 실험적으로 측정한 결과를 발표하였고, 1940년대에 Day<sup>(3)</sup> 등은 TMA의 증기압력, 임계온도 및 임계압력을 측정한 실험결과를 발표하였다.

국내에서는 윤<sup>(4)</sup> 등이 테트라-하이드로-퓨란 (Tetra-Hydro-Furan ; THF, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) 및 R-141a의

† 조선대학교 일반대학원 기계설계공학과

E-mail : jhbkim@chosun.ac.kr

TEL : (062)230-7046 FAX : (062)230-7046

\* 조선대학교 기계정보공학과

\*\* 조선대학교 기계공학과

포접화합물을 이용한 축냉특성에 대한 연구를 수행한 바 있으며 Chung<sup>(3)</sup> 등은 R-141b 포접화합물에서 첨가제가 과냉각에 미치는 효과에 대한 연구를 하였다. 그리고 본 실험실에서는 TMA-물계 포접화합물의 농도와 냉열원의 온도 및 첨가제의 농도에 따른 열물성에 대한 실험을 통해 건물공조용 저온축열시스템의 저온잠열축열물질로서의 적용 가능성에 대한 실험적 연구를 수행하였다.

본 연구는 TMA30wt%-물계 포접화합물의 과냉각억제 효과를 연구할 목적으로 첨가제를 사용하였으며, 첨가제의 종류는 Ethylen Glycol 0.1wt%, Ethanol 0.08wt%, Acetone 0.08wt%를 첨가하여 각각 냉열원온도 -6, -7, -8℃로 유지시킨 저온항원조에서 냉각시키면서 상변화온도와 과냉도 개선효과를 실험적으로 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험장치

본 연구에서는 첨가제를 TMA30wt%-물계 포접화합물에 첨가하여 상변화온도, 과냉도 등을 측정하기 위하여 Fig 1과 같은 실험장치를 사용한다.

Fig. 1과 같이 아크릴제 실험조, 저온항원조, 순환펌프, 그리고 계측장치로 구성되었다. 저온실험조는 두께 10mm인 아크릴제 실험조(720×520×390mm)를 제작한 후 단열을 하여 외부의 영향을 최소화하였으며, 실험조내의 온도가 일정하게 유지

되는지를 확인하기 위하여  $\phi 0.25\text{mm}$  K-type 열전대를 설치하였다.

Pyrex Bottle은  $\phi 0.25\text{mm}$  K-type 열전대가 설치된 용량 50ml인 Pyrex Bottle 12개를 아크릴판에 등 간격으로 고정되도록 구성하여 실험조내에서 실험이 안정적으로 이루어 질 수 있게 하였다. 그리고 왕복압축식냉동기(10R/T), 저온항원조( $\phi 820 \times$  높이1000mm), 원심식 순환펌프(90ℓ/min)를 실험조와 연결되게 시스템을 구성·제작하였다. 저온축열물질을 50g씩 충전한 Pyrex Bottle 세트가 장치된 실험조에서 일정온도로 유지된 냉열원매체인 부동액을 연속 순환시키면서 냉각곡선을 구하였다. 이와 같은 냉각곡선은 Data Acquisition System으로 계측하여 이와 연결된 PC에 데이터를 기록하고, 모니터에서 관찰할 수 있도록 구성하였다.

### 2.2. 포접화합물(Clathrate)

포접화합물은 수소결합된 물분자의 공동(cage) 속에 기체분자가 포위 또는 포접된 구조를 하고 있다. 기체분자는 주위의 물분자와 약한 van der Waals force에 의해 구속되어 있어 순수한 얼음보다 높은 온도에서 수화물 결정이 생성된다. 생성열은 얼음의 잠열량(335KJ/Kg)과 거의 같은 335~419KJ/Kg정도이며 5~20℃의 비교적 높은 온도에서 슬러리 상태의 결정을 생성한다.

### 2.3 TMA (Tri-Methyl-Amine)

분자량 59.11의 제3아민의 일종인 TMA ( $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ )는 액체일 때의 비중은 0.6709이며 임계온도는 161℃, 증기밀도 2이다. 본 연구에 사용된 TMA30wt%-물계 포접화합물은  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 과 10/14 $\text{H}_2\text{O}$ 로 조성된 기체수화물이며, 녹는점은 5.3℃, 생성엔탈피는  $\Delta H_f=41\text{cal/g}$ 으로 알려져 있다. 특히 상온에서는 기체이나 암모니아기체와 같이 물에 녹아 안정한 용액을 형성하며 비등점은 30℃ 정도로 축열조 설계에 어려움이 없고, 국내에서 공급이 용이하다.

### 2.4 첨가제

Acetone( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )은 대표적인 케톤(ketone)이

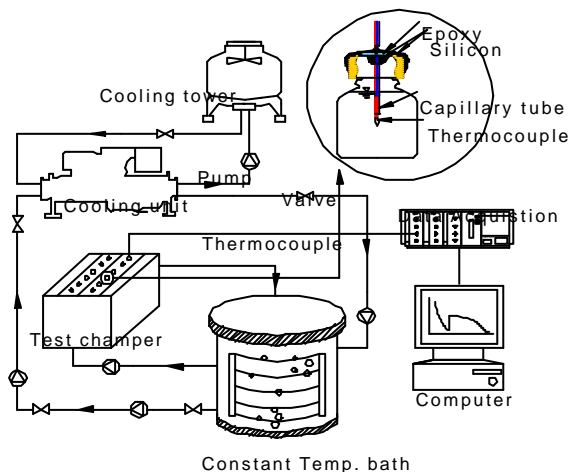


Fig 1 Schematic diagram of thermal properties test.

며 특이한 냄새가 있는 무색 액체이며 휘발성 물질이다. 융점  $-94.3^{\circ}\text{C}$ , 비등점  $56.5^{\circ}\text{C}$ , 비중  $d_4^0=0.792$ , 증발열  $125\text{cal/g}(56.5^{\circ}\text{C})$ 이다.

Ethanol( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )은 일반적으로 에틸 알코올이라고 하며, 알코올 또는 주정(酒精)이라고도 한다. 융점  $-114.15^{\circ}\text{C}$ , 비등점  $78.3^{\circ}\text{C}$ , 비중  $d_4^0=0.789$ ,  $d_4^0=0.806$ , 점성율(黏性率)  $1.20 \times 10^{-2} \text{ g/cm} \cdot \text{sec}(20^{\circ}\text{C})$ , 표면장력( $20^{\circ}\text{C}$  공기)와  $22.3\text{dyn/cm}$ , 액체의 비열  $0.547\text{cal/g}^{\circ}\text{C}$ , 기체의 정압비열  $c_p=0.454\text{cal/g}^{\circ}\text{C}$ ,  $c_p/c_v=1.13$ , 열전도도  $0.46 \times 10^{-3}\text{cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^{\circ}\text{C}$ , 증발열( $0^{\circ}\text{C}$ )  $229\text{cal/g}$ ,  $n_D^{20}=1.3623$ , 유전율(誘電率) 25 이다.

Ethylene Glycol( $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ )은 가장 간단한 2價 알코올이며, 단순히 글리코올(glycol)이라고도 한다. 무색점조(無色粘稠)한 감미(甘味)가 있는 액체이다. 융점  $-11.5^{\circ}\text{C}$ , 비등점  $197.5^{\circ}\text{C}$  이다. 물, 알코올에 가용성(可溶性)을 갖으며, 에테르에 난용성(難容性)을 갖는다.

#### 2.4 실험방법

저온축열물질의 상변화온도, 과냉도, 비열을 측정하기 위해 Fig. 1의 실험장치를 사용하였다. 저온항온조에 브라인을 충분히 충전한 다음, 두께 100mm의 단열재로 단열된 아크릴제 저온실험조와 순환펌프를 연결하여 실험조내의 온도가 일정하게 유지 될 때까지 브라인을 순환시킨다. 실험조내의 온도가  $20^{\circ}\text{C}$ 로 일정하게 유지되면, 증류수와 TMA30wt%-물계 포접화합물, TMA30wt%-물계 포접화합물에 Ethylen Glycol 0.1wt%, Ethanol 0.08wt%, Acetone 0.08wt% 를 첨가한 저온축열물질 50g을 Pyrex Bottle세트에 충전하여 측정하였다. 실험조내의 브라인 온도를  $-6, -7, -8^{\circ}\text{C}$ 로 각각 변환시키면서 TMA30wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가한 저온축열물질을 냉각시키면서 상변화하는 과정을 Data Acquisition System과 PC에 설치된 DAQ32 Software를 이용하여 냉각곡선을 취득한 후 상변화온도, 과냉도, 비열을 측정하였다. 각 냉열원의 온도에서 취득한 실험데이터는 상변화온도와 과냉도 등을 분석하여 그 값의 평균으로 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 상변화온도

냉각곡선은 Fig. 2, 3, 4,와 같이 나타내었다. 상변화 온도는 냉각과정이 진행되는 동안에 동결이 시작된 동결개시온도로 나타냈으며, 상변화개시온도는 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 2는 냉열원온도  $-6^{\circ}\text{C}$ 에서 TMA30wt%-물계 포접화합물과 TMA30wt%-물계 포접화합물에 Ethylen Glycol 0.1wt%, Ethanol 0.08wt%, Acetone 0.08wt%를 첨가하였을 때 냉각곡선을 나타낸 그래프이다. TMA30wt%-물계 포접화합물의 상변화온도는  $5.3^{\circ}\text{C}$ 를 나타냈으며, 냉각초기온도  $20^{\circ}\text{C}$ 부터 상변화개시온도까지의 소요시간은 60분이 소요되었다. TMA30wt%-물계 포접화합물에 Ethylen Glycol 0.1wt%, Ethanol 0.08wt%, Acetone 0.08wt%를 각각 첨가한 경우의 상변화온도는 각각  $5.3^{\circ}\text{C}$ ,  $5.6^{\circ}\text{C}$ ,  $5.0^{\circ}\text{C}$ 를 나타냈으며, 냉각초기온도에서부터 상변화개시온도까지의 평균 소요시간은 각각 16분, 48분, 14분을 나타냈다. TMA30wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가하였을 때 상변화개시온도까지의 소요시간을 약 12~45분 단축되었음을 알 수 있다.

Fig. 3는 냉열원온도  $-7^{\circ}\text{C}$ 에서 TMA30wt%-물계 포접화합물과 TMA30wt%-물계 포접화합물에 Ethylen Glycol 0.1wt%, Ethanol 0.08wt%, Acetone 0.08wt%를 첨가하였을 때 냉각곡선을 나타낸 그래프이다. TMA30wt%-물계 포접화합물의 상변화온도는  $5.1^{\circ}\text{C}$ 를 나타냈으며, 냉각초기온도  $20^{\circ}\text{C}$ 부터 상변화개시온도까지의 평균 31분이 소요되었다. TMA30wt%-물계 포접화합물에 Ethylen Glycol 0.1wt%, Ethanol 0.08wt%, Acetone 0.08wt%를 첨가하였을 때 상변화온도는 각각  $4.7^{\circ}\text{C}$ ,  $5.1^{\circ}\text{C}$ ,  $5.2^{\circ}\text{C}$ 를 나타냈으며, 냉각초기온도에서부터 상변화

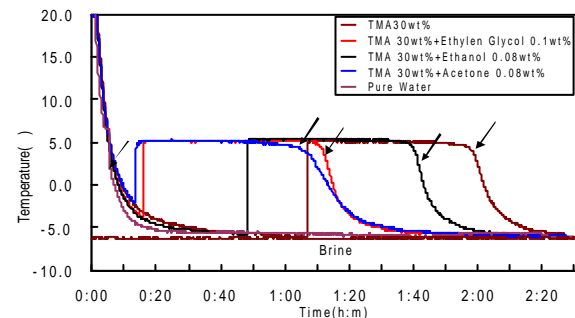


Fig. 2 Phase change curves of TMA clathrate with additives in heat source of  $-6^{\circ}\text{C}$ .

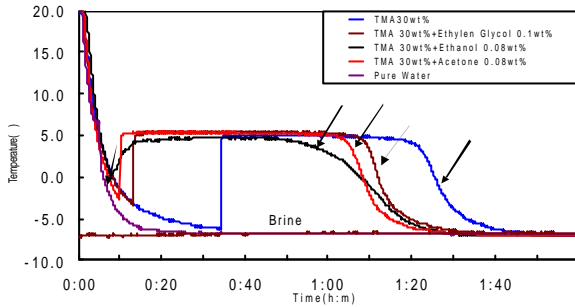


Fig 3 Phase change curves of TMA clathrate with additives in heat source of -7°C.

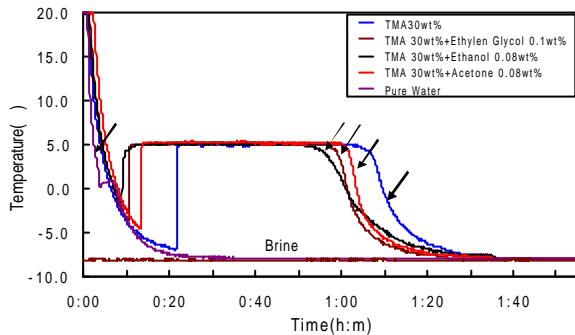


Fig 4 Phase change curves of TMA clathrate with additives in heat source of -8°C.

개시온도까지의 평균 소요시간은 각각 13분, 8분, 9분을 나타내었다. TMA30wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가하였을 때 상변화개시온도까지의 소요시간을 약 19~24분 단축되었음을 알 수 있다.

Fig. 4는 냉열원온도 -8°C에서 TMA30wt%-물계 포접화합물과 TMA30wt%-물계 포접화합물에 Ethylen Glycol 0.1wt%, Ethanol 0.08wt%, Acetone 0.08wt%를 첨가하였을때 냉각곡선을 나타낸 그래

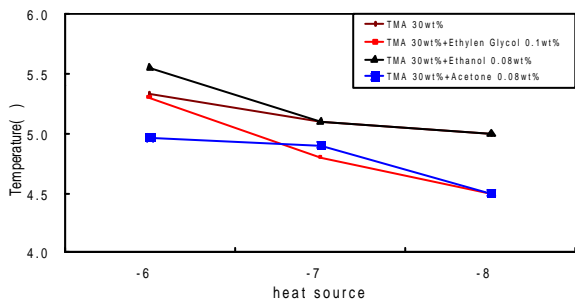


Fig 5 Phase change temperature of TMA30wt% clathrate with additives in variant heat source.

프이다. TMA30wt%-물계 포접화합물의 상변화온도는 5.3°C를 나타냈으며, 냉각초기온도 20°C부터 상변화개시온도까지 60분이 소요되었다. TMA30wt%-물계 포접화합물에 Ethylen Glycol 0.1wt%, Ethanol 0.08wt%, Acetone 0.08wt%를 첨가하였을 때 상변화온도는 각각 5.3°C, 5.6°C, 5.0°C를 나타내었다. 냉각초기온도에서부터 상변화개시온도까지의 평균 소요시간은 각각 16분, 48분, 14분을 나타내었다. TMA30wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가하였을 때 상변화개시온도까지의 소요시간을 약 12~9분 단축되었음을 알 수 있다.

이는 첨가제별로 상변화개시온도까지의 소요시간이 차이가 나는 것은 각각의 첨가제가 갖는 TMA30wt%-물계 포접화합물과 용해도의 물리화학적 상호작용이 다르기 때문이라 사료된다.

### 3.2 과냉도

과냉도는 수용액의 부피, 순도, 냉각속도, 용기 표면의 상태, 용액의 교반 상태 등에 따라서 달라진다. 그리고 저온축열물질의 상변화온도에서 상변화하지 않고 과냉도만큼 냉각된 후 결정을 생성하므로 냉동기의 COP 저하 요인이 된다.

Fig. 6은 상변화 온도  $T_p$ 와 과냉온도  $T_f$ (과냉각 상태를 유지한 최저온도)의 온도차로서 식(1)에 의하여 과냉도를 구하여 그래프로 나타내었다.

$$\Delta T = T_p - T_f \quad (1)$$

냉열원온도 -6°C에서 냉각하였을 때 TMA30wt%-물계 포접화합물의 과냉도는 10.9°C로서 가장 크게 나타났으며, TMA30wt%-물계 포접화합물에

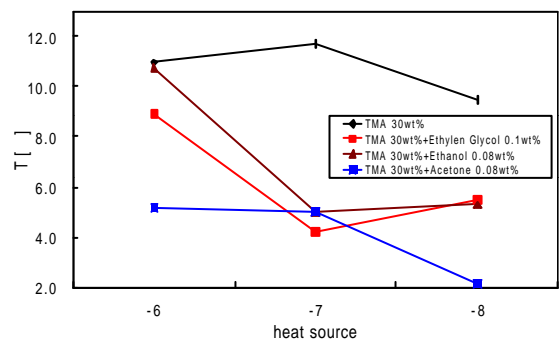


Fig 6 Subcooling of TMA30wt% clathrate with additives in variant heat source.

Ethanol 0.08wt%, Ethylen Glycol 0.1wt%를 첨가한 경우 10.8℃와 8.9℃를 나타내었다. TMA30wt%-물계 포접화합물에 Acetone 0.08wt%를 첨가한 경우 5.2℃로 가장 큰 과냉각억제효과를 나타내었다.

냉열원온도 -7℃에서 냉각하였을 때 TMA30wt%-물계 포접화합물의 과냉도는 11.7℃로서 가장 크게 나타났으며, TMA30wt%-물계 포접화합물에 Ethanol 0.08wt%, Acetone 0.08wt%를 첨가한 경우의 과냉도는 5℃, 5℃를 나타내었다. TMA30wt%-물계 포접화합물에 Ethylen Glycol 0.1wt%를 첨가한 경우의 과냉도는 4.2℃로서 가장 큰 과냉각억제효과를 나타내었다.

냉열원온도 -8℃에서 냉각하였을 때 TMA30wt%-물계 포접화합물의 과냉도는 9.4℃로서 가장 높았으며, TMA30wt%-물계 포접화합물에 Ethanol 0.08wt%, Ethylen Glycol 0.1wt%를 첨가한 경우 5.3℃와 5.5℃를 나타내었다. TMA30wt%-물계 포접화합물에 Acetone 0.08wt%를 첨가한 경우 2.2℃로 가장 큰 과냉각억제효과를 보였다.

이렇게 TMA30wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가하였을 경우 과냉각억제효과를 나타낸 것은 TMA30wt%-물계 포접화합물과 첨가제가 분자간 물리화학적 상호작용에 의하여 엔탈피가 증가하여, cluster의 크기가 달라지기 때문에 상변화온도까지의 소요시간이 단축되어 과냉도가 감소하였다고 사료된다. 또한 냉열원온도가 낮을수록 과냉도가 감소한 것은 축열물질과 냉열원과의 온도차의 증가로 열전달율이 커져 상변화온도까지의 소요시간이 단축되었다고 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 에너지의 효율적인 운전과 여름철 전력사용을 평준화할 수 있는 건물 공조용 저온축열용 TMA30wt%-물계 포접화합물에 Ethylen Glycol 0.1wt%, Ethanol 0.08wt%, Acetone 0.08wt%의 첨가제를 각각 첨가하였을 때 상변화온도와 상변화개시온도까지의 소요시간 및 과냉도 등의 열물성에 대한 실험적 연구를 통하여 다음과 같이 결론을 얻었다.

(1) 냉열원 초기온도 -20℃에서부터 상변화개시온도까지의 소요시간은 TMA30wt%-물계 포접화합물에 Acetone 0.08wt%를 첨가한 경우

에 각각 냉열원온도 -6, -7, -8℃의 경우 각각 14분, 9분, 7분이 소요되었다.

(2) 과냉도는 냉열원온도 -6℃에서는 TMA30wt%-물계 포접화합물에 Acetone 0.08wt%를 첨가한 경우에 5.2℃를 나타내었으며, 냉열원온도 -7℃에서는 TMA30wt%-물계 포접화합물에 Ethylen Glycol 0.1wt%를 첨가한 경우 4.2℃를 나타내었다. 냉열원온도 -8℃에서는 TMA30wt%-물계 포접화합물에 Acetone 0.08wt%를 첨가한 경우에 2.16℃를 나타냈다.

이와 같은 결과로부터 TMA30wt%-물계 포접화합물에 Acetone 0.08wt%를 첨가한 경우 상변화개시온도까지의 소요시간이 단축되어 과냉도가 개선되었으며, 냉동기 가동시간의 단축과 성적계수의 향상 및 축열물질에 대한 연구와 건물공조용 축냉시스템의 저온축열물질로서의 적용에 중요한 자료가 될 것으로 기대된다.

#### 후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R05-2002-000-00881-0(2002)지원으로 수행되었음.

#### 참고문헌

1. Felsing, W. A. and Jessn, F. W., 1933. "The heat capacities of gaseous mono- and dimethylamines." *J. of American Chemical Society* 55:4418-4422.
2. Patterson, A. and Felsing, W. A., 1946. "The heats of solution of gaseous di- and trimethylamine." *Journal of the American Chemical Society* 60:2693-2695.
3. Day, H. O. and Felsing, W. A., 1950. "Some vapor pressures and the critical constants of trimethylamine." *Journal of the American Chemical Society* 72:1698-1699.
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.