

저온축열물질의 열물성에 미치는 첨가제의 영향

강승현[†] (조선대학교 대학원) · 김진흥^{*} (조선대학교) · 정낙규^{**} (조선대학교)
· 김창오^{***} (조선대학교 대학원)

The Effects of Additives on the Thermal Properties of a Low Temperature Thermal Storage Material

S. H. Kang[†], J. H. Kim^{*}, N. K. Chung^{**}, C. O. Kim^{***}

Key Words: Clathrate(포접화합물), Supercooling(과냉도), Thermal storage material(축열물질), Phase change temperature(상변화온도)

Abstract

The purpose of this study is to investigate the supercooling improvement of TMA30wt% clathrate when the chloroform is added to it. For this purpose, phase change temperature and supercooling are measured and evaluated experimentally in heat source of -7°C . The results show that phase change temperature and supercooling are improved. From the results, this research can provide an important data for the low temperature thermal storage.

기호설명

ΔT : 과냉도 [$^{\circ}\text{C}$]

T_p : 상변화온도 [$^{\circ}\text{C}$]

T_s : 과냉각 최저온도 [$^{\circ}\text{C}$]

1. 서 론

에너지 자원의 제약과 편재성, 아시아권역을 중심으로 매년 에너지수요가 급증하고 있는 현실에서 정부는 이에 대응하기 위한 정책발표와 에너지수급의 불확실성을 제거하는데 주력하고 있다. 그러나 산업자원부의 통계에 의하면 에너지 소비는 여전히 높은 수준을 유지하고 있으며, 금

년도 에너지 소비는 전년대비 4.5% 증가할 것으로 전망되고 있다. 우리나라의 에너지 소비 총량은 세계 10위, 석유소비 세계 6위이며 에너지 수입량은 세계 4위 수준에 이르고 있다. 특히, 소비수준의 향상과 차량이용의 증가 등으로 가정, 산업체 등 생활에너지와 수송에너지의 소비가 계속 증가하고 있어 에너지효율화 시책은 에너지소비 증가와 환경문제가 대두됨에 따라 그 중요성을 더하고 있는 실정이다.

국내 경제발전과 국민소득의 향상에 따른 하절기 냉방수요의 급격한 증가는 국가의 기간산업인 발전설비의 비효율적인 운영을 초래하는 주된 원인이 되고 있다. 이러한 하절기 주간전력의 침투부하를 심야 시간대로 전이하여 전체전력의 부하평준화를 이룰 수 있는 저온축열시스템의 필요성이 강조되고 있다. 환경 친화적이며 에너지절약에 관련된 저온축열시스템의 연구는 국가 정책적인 차원에서 하절기 전력수급의 안정화를 주목적으로 금융지원, 법적 강제규정(건축법시행령 제87조 및 건축물의 설비기준 등에 관한 규칙 제23조)등의 여러 가지 장려정책 등으로 활발하게 진

[†] Dep. of Mechanical Design Eng., Graduate School, Chosun University, Gwangju, Republic of Korea.

E-mail : ds4ksh@stmail.chosun.ac.kr

TEL : (062)230-7768 FAX : (062)230-7175

* Chosun Uni., Gwangju, Republic of Korea.

행되고 있다. 그러나 저온축열시스템은 비축열식(非蓄熱式) 냉방시스템에 비하여 초기 투자비용이 많이 소요되므로 주요 구성요소의 용량 감소를 위해 최적설계에 대한 연구가 진행되고 있으며, 이 중 냉동기의 용량 감소를 위한 연구가 주로 이루어지고 있다.

현재 주로 이용하고 있는 저온축열시스템은 물이 얼 때 얻어지는 응고잠열을 저장하는 빙축열시스템이다. 빙축열시스템은 현열저장방식에 비해 물의 응고잠열을 저장함으로써 단위체적당 축열밀도가 높고 일정한 온도로 방열할 수 있다는 장점과 저소음, 저진동이라는 시스템의 특징을 가지고 있다. 그러나 현재 물의 응고잠열을 저장하는 빙축열시스템은 액체에서 고체로 상변화하는 과정에서 물의 과냉각 현상에 의해 냉동기의 냉동용량 증가와 COP감소의 원인이 되고 있으며, 이로 인한 전체적인 시스템의 운전비 상승과 에너지 이용효율을 저하하는 요인이 되고 있다. 따라서 이러한 물의 과냉각 현상을 억제 또는 제거하기 위한 연구와 물 이외의 물질을 저온축열물질로 적용하기 위한 연구가 필요하다.

응고잠열을 축열할 수 있는 물질 중에는 물 이외에 유기·무기화합물과 공융염계 및 포접화합물계 등이 있다. 이 중 포접화합물은 수소결합된 물분자의 구조 속에 기체분자가 포위 또는 포접된 구조를 하고 있다. 포접화합물 중의 기체분자는 주위의 물분자와 약한 van der Waals' force에 의해 구속되어 있으므로 상변화온도는 순수한 물의 얼음보다 높은 5~7°C에서 수화물 결정이 생성된다. 그리고 온도에 따른 물성이 안정하고, 상분리현상 없이 합치녹음(congruent melting)현상을 보이면서 비교적 큰 잠열을 가지고 있다.

포접화합물을 저온축열시스템에 적용할 경우 응고잠열을 이용하므로 축열조의 크기를 줄일 수 있고, 축열조의 크기가 작아지므로 설치 소요면적이 적어 열손실이 감소한다. 그리고 물의 응고잠열을 저장하는 빙축열시스템에 비해 상변화온도가 높기 때문에 제빙 운전시 냉동기의 COP를 향상시킬 수 있으며, 고효율의 시스템 구성이 가능하다. 그러나 포접화합물은 상변화 과정에서 생기는 과냉각 현상이 여전히 문제로 남아있고 장치효율에 큰 영향을 주기 때문에 과냉도를 최소화 할 필요가 있으며, 이를 억제하기 위한 대책이나 축냉방식의 변화 등이 다각적으로 연구되

어야 한다.

본 연구에서는 저온축열물질로서 TMA30wt%-물계 포접화합물⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾에 Chloroform 0.08, 0.1, 0.3 wt%의 질량농도로 첨가하여 냉각 초기온도 20°C부터 냉열원온도 -7°C까지 냉각시키면서 상변화온도, 과냉도의 열물성에 대하여 첨가제에 의한 개선효과를 실험적으로 고찰하여 건물공조용 저온축열물질로서의 실용화에 기여하고자 한다.

2. 연구방법 및 이론

2.1 연구이론

2.1.1 상변화온도

Fig. 2-1는 상변화온도, 과냉도를 표시한 선도이다. 상변화온도는 Fig. 2-1에서 보는바와 같이 동결이 시작되는 온도 T_p 를 말한다. 본 연구에서는 저온축열물질인 TMA30wt%-물계 포접화합물 수용액과 첨가제가 첨가된 TMA30wt%-물계 포접화합물 수용액의 냉각과정 동안 동결이 시작되는 온도를 측정하여 상변화온도를 구하였다.

2.1.1 과냉도

과냉도는 Fig. 2-1에서 보는바와 같이 냉각과정 동안 과냉각 상태를 유지한 최저온도 T_s 와 동결을 시작하는 온도인 상변화온도 T_p 와의 온도차로 식 (2-1)과 같이 나타낸다.

$$\Delta T = T_p - T_s \quad (2-1)$$

과냉도는 수용액의 부피, 순도, 냉각속도, 용기

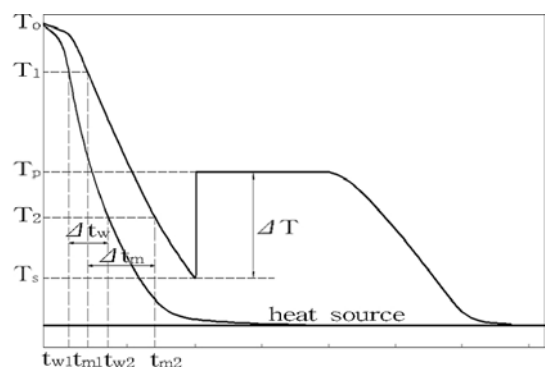


Fig. 2-1 Cooling curves for phase change temperature and supercooling

표면의 상태, 용액의 교반 상태 등에 따라서 달라진다. 그리고 저온축열물질의 상변화온도에서 상변화하지 않고 과냉도만큼 냉각된 후 결정을 생성함에 따라 냉동기의 COP 저하 요인이 된다.

2.2 연구방법

2.2.1 실험장치

본 연구에서는 건물공조용 저온축열물질로서 적용이 가능한 TMA30wt%-물계 포접화합물과 T-MA30wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 각 질량농도별로 첨가한 저온축열물질의 냉각곡선을 이용하여 상변화온도, 과냉도를 측정할 수 있는 Fig. 2-2의 실험장치를 고안 설계 제작하여 연구를 수행하였다.

Fig. 2-2는 냉각곡선을 구하여 상변화온도 및 과냉도를 측정하기 위한 실험장치로서 두께 10mm인 아크릴제 실험조(720×520×390mm)를 제작한 후 단열을 위하여 두께 100mm의 단열재로 실험조를 단열시켜 외부의 영향을 최소화하였으며, 실험조내의 온도가 일정하게 유지되는지를 확인하기 위하여 K-type(0.25mm, 온도범위 : -200~300℃) 열전대를 설치하였다. 실험용 Pyrex Bottle 세트는 K-type 열전대가 설치된 용량 50ml인 Pyrex Bottle 5개를 아크릴판에 등간격으로 고정되도록 구성하여 실험조내에서 실험이 안정적으로 이루어 질 수 있게 하였다. 그리고 왕복압축식냉동기(10R/T

, 저온항온조(Ø820×높이1000mm), 원심식 순환펌프(90ℓ/min)를 실험조와 연결되게 시스템을 구성·제작하였다. 저온축열물질을 50g씩 충전한 Pyrex Bottle세트가 장착된 실험조에 일정온도로 유지된 냉열원 매체인 부동액을 연속 순환시키면서 냉각곡선을 구할 수 있게 하였다. 이와 같은 냉각곡선은 Data Acquisition System(DA100 : Yokogawa Electric Co.)으로 계측하여 이것과 연결된 PC에 데이터를 기록하고, 모니터에서 관찰할 수 있도록 구성하였다.

2.2.2 실험방법

본 연구에서는 건물공조용 저온축열물질로서 적용이 가능한 TMA30wt%-물계 포접화합물과 TMA30wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가하여 냉각곡선을 구하여 상변화온도, 과냉도를 분석할 수 있는 실험방법을 고안하여 연구를 수행하였다.

(가) 시약제조

시약제조시 시료의 증발 방지를 위하여 TMA-30wt%-물계 포접화합물의 시약병을 5℃로 유지된 항온조에 넣어 조성변화를 최소화하였다. 항온조에서 5℃로 냉각시켜진 상태의 TMA30wt%-물계 포접화합물에 첨가할 첨가제의 질량농도(wt%)별 충전량은 Electronic Balance을 사용하여 Pyrex Bottle에 50g씩을 정확하게 충전하였다.

(나) 상변화온도, 과냉도 측정

저온축열물질의 상변화온도, 과냉도를 측정하기 위해 Fig. 2-2의 실험장치를 사용하였다. 저온항온조에 브라인을 충분히 충전한 다음, 저온실험조와 순환펌프를 연결하여 실험조내의 냉열원 온도가 일정하게 유지 될 때까지 브라인을 순환시켜 증류수와 TMA30wt%-물계 포접화합물 및 첨가제를 각 질량농도별로 첨가한 TMA30wt%-물계 포접화합물을 50g씩 Pyrex Bottle에 충전하여 아크릴 실험조에 고정하여 냉각실험을 수행하였다. 냉각실험은 실험조내 브라인의 온도를 -7℃로 냉각시키면서 냉각과정을 Data Acquisition System과 PC를 이용하여 데이터를 취득하여, 냉각과정 동안의 상변화온도, 과냉도를 분석하였다. 위와 같이 본 연구에서 사용한 상변화 측정법은 실제로 isothermal DSC와 원리적으로 유사하다. 즉,

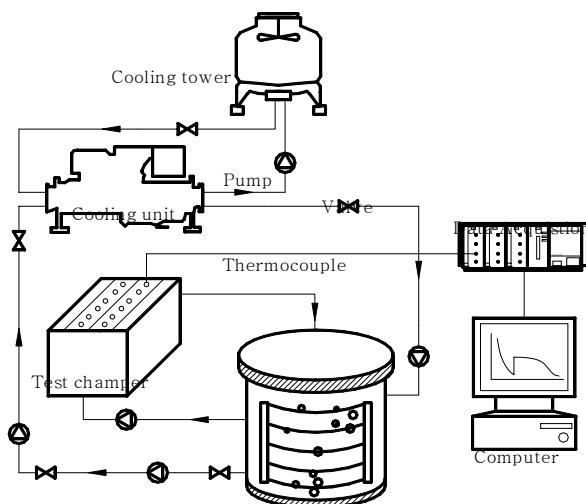


Fig. 2-2 Schematic diagram of thermal properties test.

TMA30wt%-물계 포접화합물의 상변화를 등온에서 시간함수로 측정 한 것이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상변화온도

상변화온도는 냉각과정이 진행되는 동안에 동결이 시작되는 동결개시온도로 나타내었다. 그리고 TMA30wt%-물계 포접화합물에 Chloroform를 각 질량농도로 첨가하여 냉열원온도 -7℃에서 각각 30회 이상의 예비실험을 통하여 첨가제로서 활용 가능성이 있다고 판단되는 Chloroform 0.08, 0.1, 0.3wt%를 선택하여 첨가제로 사용하였다.

TMA30wt%-물계 포접화합물과 TMA30wt%-물계 포접화합물에 Chloroform 0.08, 0.1, 0.3wt%를 첨가하여, 각각의 Pyrex Bottle 세트에 50g씩 충전하고 20℃로 일정하게 유지시킨 후 냉열원온도 -7℃로 유지된 저온실험조에서 1시간 40분 동안 냉각하였다. 반복실험을 위하여 고온항온조에서 1시간 40분 동안 가열하여, 20℃로 일정하게 유지시킨 후 냉각과정의 실험을 반복하였다. 이와 같은 방법으로 냉각과정 반복실험을 수행하였으며, 오차신뢰구간은 95%이다.

냉열원온도 -7℃에서 냉각한 경우에는 Fig. 3-1 및 Fig. 3-2에서와 같이 첨가제를 첨가하지 않은 TMA30wt%-물계 포접화합물의 상변화온도는 $5.1 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 이었으며, 냉각초기온도(20℃)로부터 상변화온도까지의 평균 소요시간은 34분이었다. TMA 30wt%-물계 포접화합물에 Chloroform 0.08wt%를 첨가한 경우에 상변화온도는 $5.2 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 를 나타내었고, 상변화온도까지의 평균 소요시간은 13분

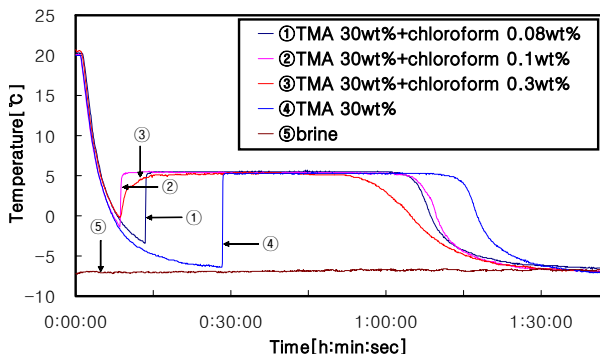


Fig. 3-1 Phase Change curves of TMA30wt% clathrate with CHCl_3 in heat source of -7°C

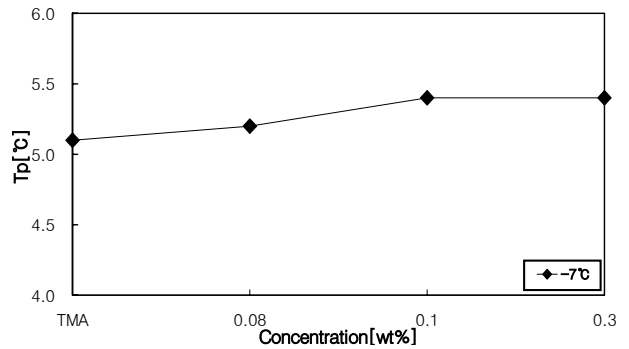


Fig. 3-2 Phase change temperature of TMA30wt% c-lathrate with CHCl_3 in variant heat source

으로 나타났다. Chloroform 0.1wt%를 첨가한 경우에는 상변화온도는 $5.4 \pm 0.04^\circ\text{C}$ 를 나타내었으며, 상변화온도까지의 평균 소요시간은 8분으로 나타났다. Chloroform 0.3wt%를 첨가한 경우에 상변화온도는 $5.4 \pm 0.03^\circ\text{C}$ 를 나타내었으며, 상변화온도까지의 평균 소요시간은 8분으로 나타났다.

이와 같이 냉열원온도 -7℃에서 냉각한 경우에는 TMA30wt%-물계 포접화합물에 Chloroform 0.08wt%를 첨가한 경우에는 상변화온도는 $5.2 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 로서 TMA30wt%-물계 포접화합물보다 $0.1 \pm 0.03^\circ\text{C}$ 정도 낮게 나타났다. 그리고 15분 이내에 상변화온도까지 도달하는 경우가 90%로서 안정된 상변화개시 소요시간 분포율을 나타내었으며, 초기 냉각온도에서 상변화온도까지의 평균 소요시간이 13분으로서 TMA30wt%-물계 포접화합물의 34분보다 평균 21분 단축시키는 효과를 나타내었다. Chloroform 0.1wt%를 첨가한 경우의 상변화온도는 $5.4 \pm 0.04^\circ\text{C}$ 로서 TMA30wt%-물계 포접화합물보다 $0.3 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 높게 나타났으며, 상변화온도까지 도달하는 평균시간을 26분 정도 단축시키는 효과를 나타내었다. 그리고 상변화온도까지 도달하는 시간은 15분 이내가 95%로서 물리화학적으로 안정성이 높게 나타났다.

Fig. 3-2와 같이 -7℃의 냉열원에서 냉각한 TMA30wt%-물계 포접화합물의 상변화온도는 $5.2 \sim 5.4^\circ\text{C}$ 정도로서 빙축열시스템의 저온축열물질인 물의 상변화온도 0°C 보다 높게 나타났다. 이는 TMA30wt%-물계 포접화합물은 상분리 현상이 없이 합치녹음 현상을 보이는 혼합물로서 상변화온도가 높은 것은 기체분자들이 수소결합에 포접됨으로서 물보다 높은 온도에서 수화물결정을 생성하기 때문이다. 그리고 첨가제를 첨가함으로써

상변화온도에 변화가 있는 것은 용액의 총괄성에 기인하며, 상변화는 cluster의 분절운동 제한으로부터 시작되어 완전한 결정이 형성될 때까지 유도시간(induction period)과 cluster들의 크기가 다르기 때문이라고 사료된다. 또한 수소결합에 의한 TMA30wt%-물계 포접화합물은 상변화온도가 높은 특성을 가지고 있지만, 이것에 첨가제를 첨가함으로써 어느점 내림현상이 나타나기 때문에 위와 같이 상변화온도가 낮아지는 것으로 사료된다.

Fig. 3-1과 같은 냉각곡선에서 TMA30wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가한 경우에는 각 냉열원에서의 냉각과정동안 상변화 구간에서 일정한 온도가 유지되지 않고 불규칙하게 변하는 구간이 발생하였는데, 이는 TMA30wt%-물계 포접화합물과 물이 입체 혹은 수소결합에 의하여 host-guest 계를 형성하고 cluster 형태의 슬러리를 만들어 마치 고분자처럼 거동할 수 있기 때문이라고 사료된다. 그리고 각 냉열원에서의 냉각과정 중 상분리 현상은 나타나지 않았으며, 이는 TMA30wt%-물계 포접화합물은 $(\text{CH}_3)_3\text{N} + 10 \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ 로 구성되어 있어, TMA30wt%-물계 포접화합물은 물에 잘 녹아 안정한 수용액을 형성하여 합치녹음을 하기 때문에 반복실험과정 중에 상분리 현상은 나타나지 않았다. 그리고 첨가제에 따른 상변화온도에 대한 영향을 알아보기 위해 일반선형모형으로 분산분석 하였으며, 유의수준은 5%이고, 검정결과 -7°C 에서 모두 $P < 0.05$ 를 나타내었다. 따라서 첨가제에 따른 상변화온도에 영향을 주었다고 할 수 있다.

3.2 과냉도

과냉도는 과냉각 최저온도와 상변화온도와의 차로써 식(2-1)에 의해 구하였으며, TMA30wt%-물계 포접화합물과 TMA30wt%-물계 포접화합물에 Chloroform 0.08, 0.1, 0.3wt%를 첨가하여 각각의 Pyrex Bottle에 50g씩 충전하여 -7°C 의 냉열원에서의 냉각과정 동안의 과냉도를 측정하였다. Fig. 3-3는 첨가제별 냉열원온도에 따른 과냉도를 나타낸 선도이다.

TMA30wt%-물계 포접화합물과 TMA30wt%-물계 포접화합물에 첨가제들을 첨가하여 20°C 로 일정하게 유지시킨 후 냉열원온도 -7°C 에서 동시에

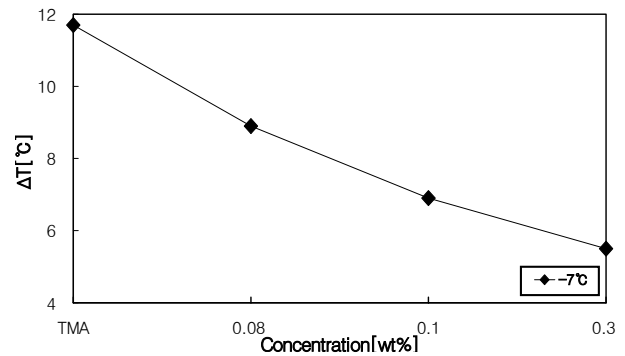


Fig. 3-3 Supercooling of TMA30wt% clathrate with CHCl_3 in variant heat source

냉각시킨 경우, Fig. 3-1과 Fig. 3-3에서 보는바와 같이 각각의 저온축열물질들은 시간이 경과함에 따라 온도가 감소하면서 상변화온도 이하까지 냉각되는 과냉각현상이 나타났다. TMA30wt%-물계 포접화합물은 상변화온도까지의 평균소요시간이 49분경과할 때까지 과냉각현상을 나타내었으며, 냉열원온도인 -7°C 까지 하강한 후 상변화를 시작하여 $10.9 \pm 0.23^\circ\text{C}$ 의 과냉도를 나타내었다. 이와 같이 TMA30wt%-물계 포접화합물에 Chloroform 0.08, 0.1, 0.3wt%를 각각 첨가한 경우에는 $8.9 \pm 0.71^\circ\text{C}$, $6.9 \pm 0.55^\circ\text{C}$, $5.5 \pm 0.52^\circ\text{C}$ 의 과냉도를 나타내었으며, TMA30wt%-물계 포접화합물에 비하여 $2.0 \pm 0.52^\circ\text{C}$, $4.0 \pm 0.32^\circ\text{C}$, $5.4 \pm 0.29^\circ\text{C}$ 의 과냉각 억제효과가 있었다.

Fig. 3-3에서 보는바와 같이 TMA30wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가하여 냉각한 경우에서 과냉도가 감소하는 것은 TMA30wt%-물계 포접화합물과 첨가제의 분자간 물리화학적 상호작용에 의하여 엔탈피가 증가하여, cluster들의 크기가 달라지기 때문에 상변화온도까지의 소요시간이 단축되어 첨가제를 첨가하지 않은 경우보다 낮은 과냉도를 나타내었다. 또한 냉열원온도가 낮을수록 과냉도가 감소하는 것은 축열물질과 냉열원과의 온도차의 증가로 열전달률이 커져 상변화온도까지의 소요시간이 단축되기 때문이라고 사료된다. 그리고 첨가제에 따른 과냉억제 효과를 알아보기 위해 일반선형모형으로 분산분석하였으며, 유의수준은 5%이고, 검정결과 -7°C 에서 $P < 0.05$ 를 나타내었다. 따라서 첨가제에 따른 과냉억제 효과가 있다고 할 수 있다.

4. 결론

저온축열시스템의 효율을 향상시키기 위한 저온축열물질의 개발을 위해 얼음보다 높은 온도에서 상변화를 일으키며 얼음과 비슷한 잠열량을 갖는 TMA30wt%-물계 포접화합물에 대하여 상변화온도, 과냉도의 열물성에 대한 선행연구⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾를 바탕으로 냉열원온도 -7℃에서 TMA30wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 소량 첨가하였을 때의 상변화온도와 과냉도의 개선효과와 열물성에 대한 실험적 연구를 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) TMA30wt%-물계 포접화합물에 chloroform 0.08, 0.1, 0.3wt%를 각각 첨가하여 냉열원온도 -7℃에서 냉각한 경우의 상변화온도는 TMA30wt%-물계 포접화합물보다 약 0.1~0.3℃ 높아졌다.
- 2) 상변화온도까지의 소요시간은 chloroform 0.08wt%를 첨가한 경우에 반복실험 중 90%가 15분 이내에 상변화를 시작함으로써 TMA30wt%-물계 포접화합물 보다 약 20분이 단축되었다.
- 3) 과냉도는 Chloroform 0.3wt%를 첨가한 경우에 평균 5.5℃로서 최소 과냉도를 나타내어, TMA30wt%-물계 포접화합물의 과냉각 현상을 약 5.4℃ 억제하는 효과를 나타내었다.

이상의 결론으로부터 저온축열시스템의 저온축열물질로서 적용 가능한 TMA30wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가함으로써 열물성이 개선되어 냉동기 가동시간의 단축과 냉동기 가동효율의 증가, 설치비의 절감 및 시스템효율의 향상이 기대된다.

참고문헌

1. Felsing, W. A. and Jessn, F. W.. "The heat capacities of gaseous mono- and dimethylamines." J. of American Chemical Society 55:4418-4422, 1933.
2. Patterson, A. and Felsing, W. A.. "The heats of solution of gaseous di- and trimethylamine." Journal of the American Chemical Society 60:2693-2695, 1946.
3. Day, H. O. and Felsing, W. A.. "Some vapor pressures and the critical constants of trimethylamine." Journal of the American Chemical Society 72:1698-1699, 1950.
4. Kim, J. H., Chung, N. K., Han, Y. O., 2000, "A study on cooling characteristics of clathrate compound for cold storage applications", Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, Vol.12, No.8.
5. Kim, J. H., Chung, N. K., Han, Y. 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.
6. Kim, J. H., Chung, N. K., Kim, S. H., 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.