

저온축열용 포접화합물의 냉각특성에 관한 실험적 연구

A study on cooling characteristics of clathrate compound for cold storage applications

한 영 옥*, 김 진 흥**
Y. O. Han, J. H. Kim

Key words : Clathrate(포접화합물), Cold storage system(축냉시스템), Phase change(상변화),
Subcooling(과냉도), Thermal properties(열물성)

ABSTRACT

The objective of this paper is to investigate the thermal properties of TMA clathrate compound applicable to cold storage system for building air-conditioning. Especially, the test tube experiments are performed by comparing and analyzing the temperature of phase change, specific heat and subcooling characteristic according to the variation of density, temperature of heat source and charging quantity in TMA clathrate compound. The results are summarized as follows; 1) -5°C is not proper as the temperature of heat source because the temperature of subcooling is above 8.3°C , 2) temperature of phase change is dropped as the temperature of heat source is lower, 3) the effect of subcooling suppression with about 8°C is confirmed when the temperature of heat source is -10°C in case of 26, 27, and 30 wt%, while the temperature of subcooling is about 0°C when the temperature of heat source is -15°C in case of 25, 26 and 30 wt%. Thus, the effect of subcooling suppression is greater as the temperature of heat source is lower.

Additionally, the concentrative study is needed on mass concentration causing the phase change without subcooling phenomenon when the temperature of heat source is -15°C . Thus, it is concluded that TMA clathrate compound has enough thermal properties as the cold storage medium for building air-conditioning.

1. 서 론

현대 문명사회를 살아가는 인간에게 있어서 삶의 질적 향상 욕구의 절대요소인 거주적 쾌적 환경은 물론 공장 등 산업현장에서도 쾌적한 공조와

환경을 추구하려고 하는 것이 사회적 추세이며 빠른 속도로 확장되어 가고 있는 것이 현실이다.

최근 급격히 증가한 하계 냉방수요는 전력수급의 균형을 크게 위협하는 상황에 이르고 있다. 이 같은 주거 및 공장 등, 건물공조를 위한 전력수요의 지속적인 증가 추세를 미루어 볼 때 현실적으로 한계가 있는 전력 공급량의 불균형은 장래의 에너지 수급계획에 심각한 문제를 야기하게

* 조선대학교 대학원

** 정회원, 조선대학교 공과대학 기계공학부

될 것이며, 이를 해결하기 위한 축냉식 공조시스템에 대한 연구가 주목을 받고 있다. 축냉식 공조시스템은 심야의 값싼 전력에너지를 사용하여 냉열 에너지로 저장하였다가, 주간에 필요한 냉방부하를 처리하도록 설계한 시스템이다.

축냉방식에는 축냉물질의 현열을 이용하는 현열축냉방식과 상변화에 관련되는 잠열을 이용하는 잠열축냉방식이 있다. 잠열축냉방식은 현열축냉방식에 비해 단위 체적당 축냉 열량이 더 많고 방냉과정에서 이용 온도가 일정하며, 주변기기도 소형화할 수 있는 장점을 가지고 있어 현열축냉방식 보다 유리하다. 특히 빙축열 축냉방식에서 사용되는 물은 액-고상 간의 상변화 잠열이 크고 무독성 등의 여러 가지 장점을 가지고 있어 잠열축냉방식에서 가장 널리 사용되어 왔다. 그러나 빙축열 축냉방식은 제빙을 위한 냉동기의 저온 운전으로 인한 성능계수(COP) 저하 등 문제점을 피할 수 없다^(1,2). 이와 같은 문제점을 보완하기 위하여 건물공조용 냉열원 온도로 적합한 5~7°C 정도에서 상변화하는 물질을 축냉시스템에 도입하고자 하는 노력이 경주되고 있다.

이러한 잠열축냉재가 갖추어야 할 중요한 열특성 조건으로 상변화온도와 과냉각 등을 들 수 있다. 건물 공조용으로 요구되는 온도범위에서 상변화하는 저온잠열재는 해당 온도에서 공정(共晶)현상을 나타내는 공융염계와, 산소와 수소로 결합된 물분자의 격자중에 기체분자가 들어가서 공동(cage)형성을 유발하는 물질인 포접화합물(clathrate)로 대별된다. 이중 포접화합물은 한 개의 분자나 몇 개의 분자가 집합해서 일정한 형태를 가진 집합체가 형성된다. 이 집합체의 내부에는 적당한 크기의 공동이 있고 그 공동 가운데 다른 원자나 분자가 일정 조성 비율로 끼워져 전체적으로 일정한 구조를 만든다. 공동을 가진 분자 또는 집합체를 호스트 분자라 하고 공동에 끼워지는 분자를 게스트 분자라 하며, 호스트 분자와 게스트 분자 사이에는 특별한 화학적 결합은 존재하지 않는다. 이것은 기체분자가 주위의 물분자와 약한 Van der Waal's force에 구속되어 있으므로 분자의 크기나 형태가 쌍방이 서로 합치하고만 있는 화합물이라고 할 수 있다. 그러므로 순수한 얼음보다 높은 온도에서 수화물 결정을 생성하며, 상분리 현상 없이 비교적 큰 잠열을 가지고 있어 축냉시스템에 적용이 크게 기대되고 있다. 냉방용 축냉장치에 적용이 가능한 포접

화합물은 물질에 따라 상변화온도 등 물성이 다양하며 이미 수종이 실용화되거나 제안되고 있다.

초창기의 포접화합물에 관한 연구는 1957년 van der Waals^(3,4) 등에 의하여 수행되었으며, 최근에는 Suga⁽⁵⁾와 Belosludov⁽⁶⁾ 등에 의해 얼음-포접화합물계와 포접화합물에 대한 열역학적 열물성 및 이론에 관한 연구를 하였다. 특히 TMA (Tri-Methyl-Amine, $(CH_3)_3N$)에 관한 연구로 Day와 Felsing⁽⁷⁾은 공동연구에 의해 증기압, 임계온도 및 임계압력을 측정하여 연구결과를 발표하였다. 또한 Mc-Cormack⁽⁸⁾와 Kawasaki⁽⁹⁾ 및 윤⁽¹⁰⁾ 등은 포접화합물 축냉장치를 실용화 보급하는데 노력하였다. 이와 같이 국내외에서 활발한 연구가 이루어지고 있으나 포접화합물은 상변화과정에서 생기는 과냉 현상이 여전히 문제로 남아 있고 장치효율에 큰 영향을 주기 때문에 이를 최소화할 필요가 있어서 이를 억제하기 위한 조해제나, 축냉방식의 변화 등에 관한 연구가 다각적으로 이루어지고 있다^(11,12).

본 연구에서는 트리메틸아민(Tri-Methyl-Amine, TMA, $(CH_3)_3N$)-물계 포접화합물의 냉열원 온도와 충전량 변화에 대한 과냉억제 특성에 미치는 영향들에 대하여 실험적으로 고찰하여 건물 공조용 잠열축냉재로서의 가능성을 검토하고, 열물성 자료를 마련함으로써 실용화에 기여하고자 한다.

2. TMA의 특성

Table 1과 같은 물성을 가지는 TMA는 유기물질로서 동물의 조직과 물고기에 널리 분포되어 있는 베타인이 부패하는 동안 변환되어 TMA로 형성된다. 그리고 비린내 및 암모니아 등과 같은 냄새를 가지고 있다. 상온에서는 기체이나, 물에 잘 용해되어 안정한 용액을 형성하며, 또한 강을 부식시키지 않는 장점을 가지고 있다⁽¹³⁾. TMA-물계 포접화합물의 구조는 $C_3H_9N \cdot 11H_2O$ 로 조성된 기체 수화물이며⁽¹⁴⁾, 25wt% TMA-물계 포접화합물의 비등점은 37°C 정도, 30wt% TMA-물계 포접화합물의 비등점은 33°C 정도로서

Table 1 Physical properties of TMA⁽¹³⁾

Molecular Weight	Boiling point (°C)	Freezing point (°C)	Firing point (°C)	Critical temp. (°C)	Critical pressure (MPa)
59.11	2.85	-117.2	190	161	4.02

축열조 설계에 어려움이 없으며⁽¹³⁾, 국내 제품도 시판되고 있다.

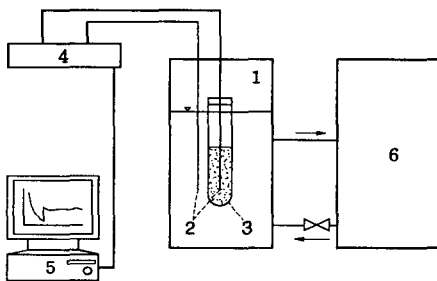
본 연구에서는 열물성 측정물질로 시약용 1급 품인 30wt% TMA 수용액을 질량농도별로 제조하여 사용하였다.

3. 실험

3.1 실험장치

Fig. 1은 TMA-물계 포접화합물의 상변화 과정과 과냉도 및 비열 등의 열물성을 측정하기 위한 실험장치이다. 상변화 과정을 가시화 할 수 있도록 아크릴 실험조(100×210×300 mm)를 제작하였으며, 용량 15g인 시험관 세트, 저온 항온조 (Polyscience 모델 : 9501, -25~200℃, 정도±0.01℃, 용량 : 20 l) 및 순환펌프로 구성하였다. 그리고 일정한 온도의 냉열원 공급을 위하여 40wt% 에틸렌글리콜 수용액 브라인을 사용하였다.

데이터 처리용 A/D변환기는 데이터 에퀴이션 시스템(Strawberry tree co. 모델 : ACPC-12-16/C90, 10kHz) 으로 PC와 호환하는 싱글 어댑터 카드(WMPC -12-16A)와 200kHz로 최대 16채널까지 측정할 수 있는 터미널 패널 (T21B)부분과 이를



- 1. Test chamber
- 2. Thermocouple
- 3. Test tube
- 4. A/D converter
- 5. Computer
- 6. Water bath

Fig. 1 Schematic diagram of thermal properties tester.

구동하는 윈도우즈용 소프트웨어 등의 3부분으로 구성되어 있고 외부의 간섭 현상을 억제할 수 있도록 설계되어 있다.

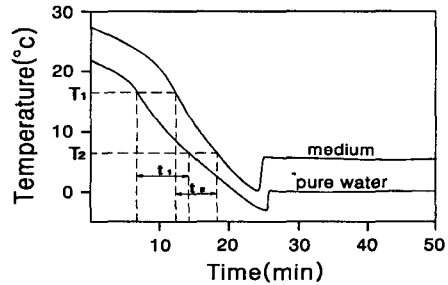


Fig. 2 Phase change curves for specific heat determination.

Fig. 2는 비열을 구하기 위한 가상 상변화 모형곡선이다. 같은 양의 축열물질(TMA-물계 포접화합물)과 증류수를 동일 온도 T_1 에서 T_2 까지 냉각되는 동안의 시간 변화량을 이용하여 식 (1)과 같은 비열식을 구하였다.

$$C_{p_m} = \frac{m_w C_{p_w} t_2 + W(t_2 - t_1)}{m_m t_1} \quad (1)$$

여기서, t_1 은 T_1 에서 T_2 까지의 증류수 냉각 소요시간이며, t_2 는 T_1 에서 T_2 까지의 축열물질의 냉각 소요시간이다. 그리고 C_{p_m} 과 C_{p_w} 는 각각 축열물질 및 증류수의 비열을, W 는 시험관의 물당량(kJ/K)을, 그리고 m_m 및 m_w 는 축열물질과 증류수의 질량을 각각 나타낸다.

3. 2 실험방법

본 연구의 실험방법은 TMA-물계 포접화합물(축열물질)의 상변화온도와 비열 및 과냉도 등의 열물성을 측정하기 위하여 Fig. 1의 실험장치를 사용하였다. 저온 항온조에 브라인을 충분히 충전한 후, $\phi 0.25$ mm인 K형 열전대가 설치된 아크릴 실험조와 순환장치를 연결하여 일정한 온도가 유지될 때까지 브라인을 순환시킨다. 실험장치가 일정한 온도로 유지되면, 증류수와 24, 25, 26, 27 및 30wt%의 5가지 농도 TMA-물계 포접화합물을 질량농도별로 5g, 10g 및 15g이 충전된 6개의 시험관 세트 내에 $\phi 0.25$ mm인 K형 열전대를 설

치하여 아크릴 실험조 내에 시험관 세트를 넣고, 아크릴 실험조의 브라인 온도를 -5, -10 및 -15°C로 변환시키면서 A/D변환기에 연결하여 시간 경과에 따른 TMA-물계 포접화합물의 온도변화를 측정하여 상변화 곡선을 구하였으며, 이 상변화 곡선으로부터 상변화온도와 과냉도 및 비열을 구하였다. K형 열전대는 TMA-물계 포접화합물에 대하여 안정하므로 K형 열전대의 영향은 무시하였다. 그리고 시료 제조는 시료의 증발 방지를 위하여 5°C로 냉각시킨 상태에서 30wt% TMA수용액에 증류수를 혼합하여 24, 25, 26, 27wt% 및 30wt% TMA-물계 포접화합물을 농도별로 시료를 제조하여 충분히 교반한 후 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 상변화온도

상변화온도는 동결개시 온도로 나타내었으며, Table 2는 24, 25, 26, 27wt% 및 30wt%농도의 TMA-포접화합물을 충전량 5g, 10g 및 15g과 냉열원 온도 -5°C, -10°C, -15°C의 실험조건에서 각각 20회씩 반복 실험한 결과로부터 얻은 Fig. 3, Fig. 5 및 Fig. 7과 같은 상변화 곡선들로부터 상변화온도, 과냉도 및 비열을 구하였으며, 그 평균값을 결과치로 나타내었다.

Fig. 3은 24, 25, 26, 27wt% 및 30wt%농도의 TMA-물계 포접화합물 5g이 충전된 시험관 세트를 아크릴 실험조에 완전히 잠기게 한 후 외부 영향을 제거한 정적인 상태에서 냉열원 온도를 각각 -5, -10 및 -15°C로 하고, 데이터 취득 시간 간격을 5초로 하여 시간 경과에 따른 온도변화로부터 얻어진 상변화 곡선이다. Fig. 4는 Table 2와 Fig. 3의 상변화 곡선으로부터 TMA-포접화합물의 질량농도별 상변화온도 특성을 나타내었다. Fig. 5는 TMA-포접화합물을 질량농도별로 시험관 세트에 10g을 충전한 경우의 상변화 곡선이며, Fig. 6은 Table 2와 Fig. 5의 상변화 곡선으로부터 TMA-포접화합물의 질량농도별 상변화온도 특성을 나타내었다. Fig. 7은 TMA-포접화합물을 질량농도별로 시험관세트에 15g을 충전한 경우의 상변화 곡선이며, Fig. 8은 Table 2와 Fig. 7의 상변화 곡선으로부터 TMA-포접화

합물의 질량농도별 상변화온도 특성을 나타내었다.

상변화온도는 24, 25, 26, 27wt% 및 30wt% TMA-포접화합물을 5g씩 충전하였을 때 Table 2와 Fig. 3과 Fig. 4로부터 냉열원 온도 -5°C에서는 26, 27wt% 및 30wt% 농도의 상변화온도는 5.4°C ~ 5.5°C 정도로 0.1°C의 상변화온도 차를 나타내었으며, 30wt% 농도의 상변화온도는 5.5°C로서 최대치를 나타내었다. 20회의 반복실험 결과 과냉각 유지시간이 10분 정도 경과할 때까지 24,

Table 2. Physical properties of TMA clathrate for various temperature of heat source by present investigation

Temp. of heat source	Cwt (%)	Tp (°C)			ΔT (°C)			Cpm (kJ/kgK)		
		5g	10g	15g	5g	10g	15g	5g	10g	15g
-5°C	24	5.6	5.6	5.6	9.9	10	8.3	3.7	3.9	3.6
	25	5.6	5.6	5.6	9.9	10	8.3	3.7	3.8	3.6
	26	5.4	5.6	5.6	9.6	10.6	9.8	3.7	3.8	3.6
	27	5.4	5.6	5.6	9.7	10.4	9.7	3.6	4.3	3.6
	30	5.5	5.4	5.6	8.4	9.0	10.3	3.6	4.3	3.6
	24	5.1	3.3	4.2	7.0	4.1	5.8	3.8	3.9	4.1
-10°C	25	4.3	4.4	4.6	4.3	3.5	4.9	3.5	4.0	4.1
	26	3.9	4.4	4.9	2.4	2.6	4.8	3.7	3.6	4.0
	27	4.1	4.6	5.4	3.0	2.4	6.8	3.6	3.9	3.8
	30	3.8	3.8	4.2	0.3	0.8	3.2	3.8	3.9	3.8
	24	5.1	2.5	3.1	5.1	2.1	1.4	3.4	3.4	3.9
	25	4.9	3.8	3.9	7.0	0	0.4	3.3	3.6	3.7
-15°C	26	3.6	3.9	3.9	0	0	0.6	3.7	3.0	3.8
	27	4.5	4.1	4.0	4.6	1.7	0	3.2	3.8	3.7
	30	4.2	3.5	3.6	2.7	0	0	3.4	4.3	3.3

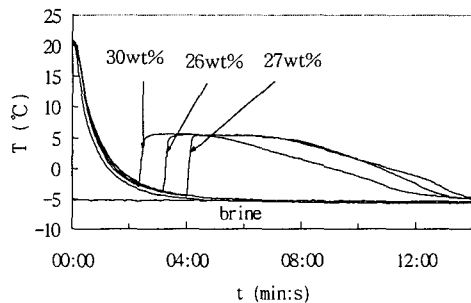


Fig. 3 Phase change curves of TMA clathrate for various concentration in heat source of -5°C (mass 5g).

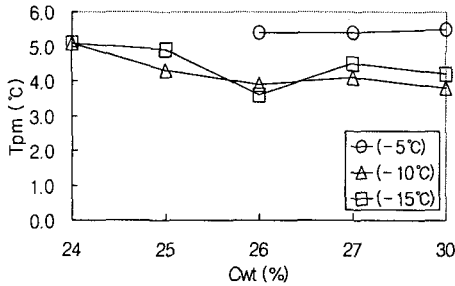


Fig. 4 Phase change temperature of TMA clathrate for various concentrations (mass 5g).

25wt% 농도의 경우는 상변화가 일어나지 않았으며, 27wt% 농도의 경우 상변화율은 50% 정도였으나 26wt%와 30wt% 농도의 경우 상변화율은 100%였으며, 상변화 발생 소요시간은 4분 정도였다. Fig. 4로부터 냉열원 온도 -10°C에서 TMA-포접화합물의 질량농도별 상변화온도는 3.8°C ~ 5.1°C정도로 1.3°C의 상변화온도 차를 나타내었다. 24wt% 농도는 5.1°C로서 최대치를 나타내었으며, 상변화 발생 소요시간은 1분 30초 정도였다. 또한 냉열원 온도 -10°C에서는 상변화 과정이 끝나는 시점에서 24, 25wt% 및 26wt%의 농도에서는 다시 상변화가 일어나는 현상을 보였다. 그리고 냉열원 온도 -15°C일 때 TMA-포접화합물의 질량농도별 상변화온도는 3.6°C ~ 5.1°C정도로 1.5°C의 상변화온도 차를 나타내었으나, 24wt% 농도의 상변화온도는 5.1°C로 냉열원 온도 -10°C와 같은 온도로서 최대치를 나타내었으며, 상변화 발생 소요시간은 1분 정도 소요되었

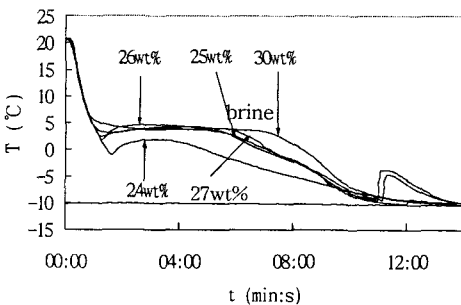


Fig. 5 Phase change curves of TMA clathrate for various concentrations in heat source of -10°C (mass 10g).

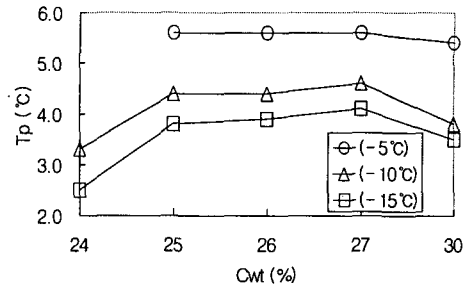


Fig. 6 Phase change temperature of TMA clathrate for various concentrations (mass 10g).

다. 그리고 냉열원 온도 -15°C에서도 상변화 과정이 종료되는 시점에서 24, 25wt% 및 26wt%의 농도에서는 다시 상변화가 일어나는 현상을 나타내었으며, 냉열원 온도 -10°C 이하부터는 질량농도별 상변화 발생율은 100%를 나타내었다.

TMA-포접화합물을 24, 25, 26, 27wt% 및 30wt%의 농도별로 10g씩 충전하였을 때의 상변화온도는 Table 2와 Fig. 6으로부터 냉열원 온도 -5°C에서는 25, 26, 27wt% 및 30wt% 농도의 상변화온도는 5.4°C ~ 5.6°C정도로 0.2°C의 상변화온도 차를 나타내었으며, 25, 26, 27wt% 농도의 상변화온도는 5.6°C로서 최대치를 나타내었다. 24wt% 농도의 경우 상변화는 일어나지 않았으며, 30wt% 농도의 경우 상변화 발생율은 30% 정도였으며, 26, 27wt%농도의 경우는 60% 이상을 나타내었다. 그러나 25wt% 농도에서는 90%이상의 상변화율을 나타내었으며, 상변화 시간은 6분 30초 정도 소요되었다. Table 2, Fig. 5와 Fig. 6으로부터 냉열원 온도 -10°C에서 TMA-포접화합물의 질량농도별 상변화온도는 3.3°C ~ 4.6°C정도로 1.3°C의 상변화온도 차를 나타내었으며, 27wt% 농도의 상변화온도는 4.6°C로서 최대치를 나타내었고, 24wt% 농도의 상변화온도는 3.3°C로서 최소치를 나타내었으며, 상변화 발생 소요시간은 1분 40초 정도였다. 또한, 상변화 과정이 종료되는 시점에서 25, 26wt%의 농도에서는 다시 상변화가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 냉열원 온도 -15°C일 때 TMA-포접화합물의 질량농도별 상변화온도는 2.5°C ~ 4.1°C정도로 1.6°C의 상변화온도 차를 나타내었으며, 27wt% 농도의 상변화온도는 4.1°C로서 최대치를 나타내었다. 24wt% 농도의 상변화온도는 2.5°C로서 최소치를

나타내었으며, 상변화 발생 소요시간은 1분 30초 정도였다.

TMA-포접화합물을 24, 25, 26, 27wt% 및 30wt%의 농도별로 15g씩 충전하였을 때의 상변화온도는 Table 2와 Fig. 8로부터 냉열원 온도 -5°C 에서는 TMA-포접화합물의 질량농도에 관계없이 상변화온도는 모두 5.6°C 로 동일하였다. 상변화 발생율은 27wt% 농도의 경우는 30% 정도였으며, 30wt% 농도의 경우는 50% 정도였다.

24, 25wt% 농도의 경우는 60% 이상으로 나타났고, 26wt% 농도에서는 100%의 상변화 발생율을 보였으며, 상변화 발생 소요 시간은 질량농도별로 차이는 있으나 25wt% 농도의 경우는 18분 정도의 시간이 소요되었다. 그리고 냉열원 온도 -10°C 에서 TMA-포접화합물의 질량농도별 상변화온도는 $4.2^{\circ}\text{C} \sim 5.4^{\circ}\text{C}$ 정도로 1.2°C 의 상변화온도 차를 나타내었으며, 27wt% 농도의 상변화온도는 5.4°C 로서 최대치를 나타내었고, 24wt%와 30wt% 농도의 상변화온도는 4.2°C 로서 최소치를 나타내었으며, 상변화 발생 소요시간은 2분 정도였다. 또한, 상변화가 종료되는 시점에서 30wt%의 농도를 제외한 나머지 질량농도일 때는 다시 상변화가 일어나는 현상을 보였다. 그리고 Table 2, Fig. 7과 Fig. 8로부터 냉열원 온도 -15°C 일 때 TMA-포접화합물의 질량농도별 상변화온도는 $3.1^{\circ}\text{C} \sim 4^{\circ}\text{C}$ 정도로 0.6°C 의 상변화온도 차를 나타내었으며, 27wt% 농도의 상변화온도는 4°C 로서 최대치를 나타내었고, 24wt% 농도의 상변화온도는 3.1°C 로서 최소치를 나타내었으며, 상변화 발생 소요시간은 1분 정도 소요되었다.

4.2 비열

비열은 24, 25, 26, 27wt% 및 30wt%의 TMA-포접화합물과 증류수를 충전량 5g, 10g 및 15g과 냉열원 온도 -5°C , -10°C 및 -15°C 의 실험 조건에서 각각 20회씩 반복 실험한 결과로부터 $15^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각되는 동안의 소요시간을 조사하여 식(1)로부터 구한 비열을 평균하여 그 결과치를 Table 2와 Fig. 9, Fig. 10 및 Fig. 11에 나타내었다.

Table 2와 Fig. 9로부터 TMA-포접화합물을 24, 25, 26, 27wt% 및 30wt%의 농도별로 5g씩 충전하였을 때, 냉열원 온도 -5°C 에서 TMA-포

접화합물의 질량농도별 비열은 $3.5 \sim 3.7 \text{ kJ/kgK}$ 정도의 비열을 나타내었다. 냉열원 온도 -10°C 에서 TMA-포접화합물의 질량농도별 비열은 $3.5 \sim 3.8 \text{ kJ/kgK}$ 정도의 비열을 나타내었다. 그리고 냉열원 온도 -15°C 의 경우 TMA-포접화합물의 질량농도별 비열은 $3.2 \sim 3.8 \text{ kJ/kgK}$ 정도였다. TMA-포접화합물을 24, 25, 26, 27wt% 및 30wt%의 농도별로 10g씩 충전하였을 때, Table 2와 Fig. 10으로부터 냉열원 온도 -5°C 에서 TMA-포접화합물의 질량농도별 비열은 $3.8 \sim 4.3 \text{ kJ/kgK}$ 정도의 비열을 나타내었다. 냉열원 온도 -10°C 에서 포접화합물의 질량농도별 비열은 $3.6 \sim 4 \text{ kJ/kgK}$ 정도의 비열을 나타내었다. 그리고 냉열원 온도 -15°C 의 경우는 TMA-포접화합물의 질량농도별 비열은 $3 \sim 4.3 \text{ kJ/kgK}$ 정도였으며, 충전량 10g, 냉열원 온도 -10°C 에서 27, 30wt%의 경우 비열은 3.9 kJ/kgK 로서 순수물의 비열에 대하여 93% 정도의 비열을 나타내었다.

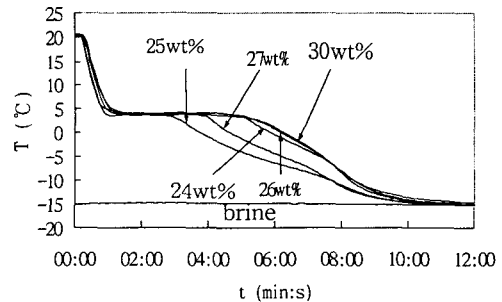


Fig. 7 Phase change of TMA clathrate for various concentrations in heat source of -15°C (mass 15g).

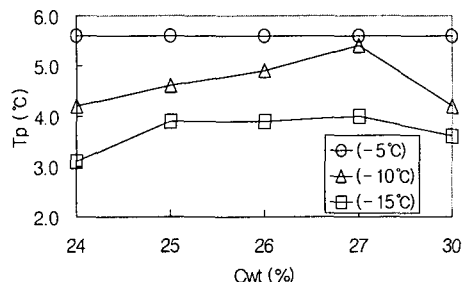


Fig. 8 Phase change temperature of TMA clathrate for various concentrations (mass 15g).

TMA-포접화합물을 24, 25, 26, 27wt% 및 30wt% TMA-포접화합물을 15g씩 충전하였을 때 Table 2와 Fig. 11로부터 냉열원 온도 -5°C 에서 TMA-포접화합물의 질량농도별 비열은 3.6 kJ/kgK 로서 전 농도별로 같은 비열을 나타내었다. 냉열원 온도 -10°C 에서 TMA-포접화합물의 질량농도별 비열은 $3.8\sim 4.1 \text{ kJ/kgK}$ 정도의 비열을 나타내었다. 그리고 냉열원 온도 -15°C 의 경우는

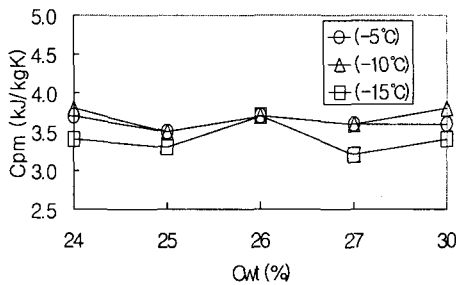


Fig. 9 Specific heat of TMA clathrate for various concentrations(mass 5g).

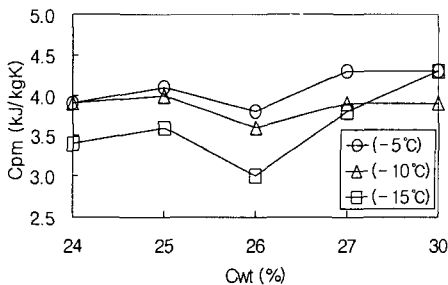


Fig. 10 Specific heat of TMA clathrate for various concentrations(mass 10g)

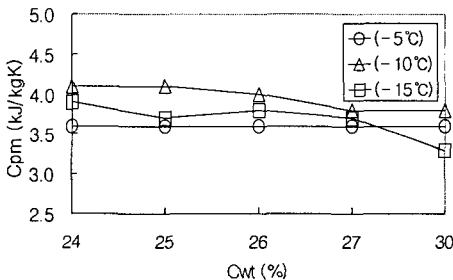


Fig. 11 Specific heat of TMA clathrate for various concentrations(mass 15g).

TMA-포접화합물의 질량농도별 비열은 $3.3\sim 3.9 \text{ kJ/kgK}$ 정도를 나타내었다.

이와 같은 분석 결과 상변화온도는 각각의 충전량에 대하여 냉열원 온도가 낮으면 낮을수록 강하하는 경향을 보였다. 그러나 충전량 5g인 경우 26wt% 이외의 농도에서는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 냉열원 온도 -10°C 일 때 가장 낮은 상변화온도를 나타내었다. 그러나 냉열원 온도 -5°C 의 경우 각각의 충전량별 상변화온도는 $5.4^{\circ}\text{C}\sim 5.6^{\circ}\text{C}$ 로서 가장 높은 상변화온도를 나타내었으나, 상변화 발생 소요시간이 6분 30초 정도로 장시간이 필요하였으며, 질량농도별로 상변화가 일어나지 않는 경우도 있었다. 냉열원 온도 -5°C 에서 상변화가 일어나지 않았고, 소요시간이 지연된 것은 온도차가 작아 과냉각 유지 시간이 길어진 때문으로 생각되며, 상변화온도가 높은 것은 온도차가 작아 과냉각 유지 시간이 길어지면서 상변화시 일시에 큰 에너지 방출을 하기 때문이라고 생각된다. 냉열원 온도가 낮을수록 상변화온도가 강하하는 것은 온도차가 크면 클수록 엔탈피 변화가 증가하여 동결속도가 증가하기 때문이라고 생각된다. 특히 냉열원 온도 -10°C 에서는 충전량 5g, 10g 및 15g일 때 모두 상변화 종료 시점에서 다시 상변화가 일어나는 이유는 물분자들이 공동을 형성하여 TMA와 포접화합물을 생성하고 남은 물분자들이 상변화를 일으킨 것으로 생각된다.

4.3 과냉 특성

과냉도는 냉각과정 동안 과냉각 상태를 유지한 최저온도와 동결개시 온도와의 차로 나타내었으며, 24, 25, 26, 27wt% 및 30wt% TMA-포접화합물을 충전량 5g, 10g 및 15g과 냉열원 온도 -5°C , -10°C 및 -15°C 의 실험 조건에서 각각 20회씩 반복 실험한 결과로부터 구한 과냉도를 평균하여 그 결과치를 Table 2와 Fig. 12, Fig. 13 및 Fig. 14에 나타내었다.

TMA-포접화합물을 24, 25, 26, 27wt% 및 30wt% TMA-포접화합물을 5g씩 충전하였을 때, Table 2와 Fig. 3 및 Fig. 12로부터 냉열원 온도 -5°C 에서 TMA-포접화합물의 질량농도별 과냉도는 26, 27wt% 및 30wt% 농도의 경우 $8.4^{\circ}\text{C}\sim 9.7^{\circ}\text{C}$ 정도로서 질량농도별로 1.3°C 차를 나타내었고, 30wt% 농도일 때는 8.4°C 로서 최소치를 나타내었으며, 24wt%와 25wt% 농도는 상변화가

일어나지 않았다. 냉열원 온도 -10°C 에서 TMA-포접화합물의 질량농도별 과냉도는 $0.3^{\circ}\text{C} \sim 7^{\circ}\text{C}$ 정도로서 질량농도별로는 6.7°C 의 큰 과냉도 차를 나타내었다. $30\text{wt}\%$ 농도일 때 0.3°C 로서 최소치를 나타내었으며, $24\text{wt}\%$ 농도는 역시 상변화가 일어나지 않았다. 냉열원 온도 -15°C 에서 TMA-포접화합물의 질량농도별 과냉도는 $0^{\circ}\text{C} \sim 7^{\circ}\text{C}$ 정도로서 질량농도별로는 7°C 로서 가장 큰 과냉도 차를 나타내었으며, $26\text{wt}\%$ 농도일 때 과냉도는 0°C 정도로서 과냉각 유지시간을 나타내지 않고 상변화가 시작되었다. 한편, 냉열원 온도 -5°C 일 때 평균 과냉도 9.2°C 에 대하여 냉열원 온도 -10°C 일 때 평균 과냉도는 3.4°C 로서 5.8°C 의 과냉역제 효과를 나타내었다.

TMA-포접화합물을 24, 25, 26, 27wt% 및 30wt% TMA-포접화합물을 10g씩 충전하였을 때, Table 2와 Fig. 13으로부터 냉열원 온도 -5°C 에서 TMA-포접화합물의 질량농도별 과냉도는 25, 26, 27wt% 및 30wt% 농도의 경우 $9^{\circ}\text{C} \sim 10.6^{\circ}\text{C}$ 정도로서 질량농도별로 1.6°C 차를 나타내었으며, $30\text{wt}\%$ 농도일 때 9°C 로서 최소치를 나타내었다.

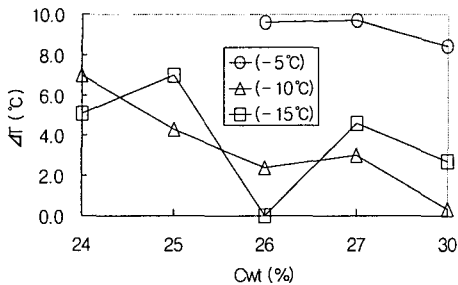


Fig. 12 Subcooling of TMA clathrate(mass 5g).

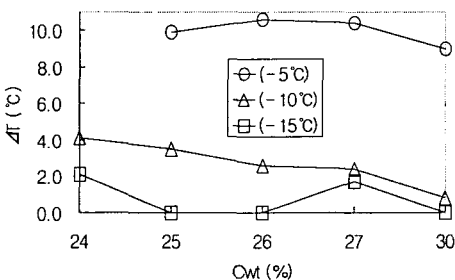


Fig. 13 Subcooling of TMA clathrate(mass 10g).

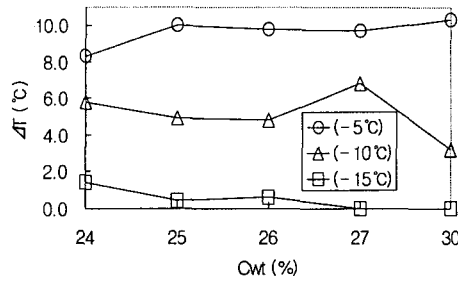


Fig. 14 Subcooling of TMA clathrate(mass 15g).

그러나 $24\text{wt}\%$ 농도는 상변화가 일어나지 않았다. 냉열원 온도 -10°C 에서 TMA-포접화합물의 질량농도별 과냉도는 $0.8^{\circ}\text{C} \sim 4.1^{\circ}\text{C}$ 정도로서 질량농도별로 3.3°C 차를 나타내었으며, $30\text{wt}\%$ 농도일 때 0.8°C 로서 최소치를 나타내었다. 한편, 냉열원 온도 -5°C 일 때 평균 과냉도 9.9°C 에 대하여 냉열원 온도 -10°C 일 때 평균 과냉도는 2.7°C 로서 7.2°C 의 과냉역제 효과를 나타내었다. 냉열원 온도 -15°C 에서 TMA-포접화합물의 질량농도별 과냉도는 $0^{\circ}\text{C} \sim 2.1^{\circ}\text{C}$ 정도로서 질량농도별로 2.1°C 차를 나타내었으며, 25, 26wt% 및 30wt% 농도일 때 과냉도는 0°C 로서 과냉현상을 나타내지 않고 상변화를 완료하였다.

TMA-포접화합물을 24, 25, 26, 27wt% 및 30wt% TMA-포접화합물을 15g씩 충전하였을 때, Table 2와 Fig. 14로부터 냉열원 온도 -5°C 에서 TMA-포접화합물의 질량농도별 과냉도는 $8.3^{\circ}\text{C} \sim 10.3^{\circ}\text{C}$ 정도로서 질량농도별로 2°C 차를 나타내었으며, $24\text{wt}\%$ 농도일 때 8.3°C 로서 최소치를 나타내었다. 냉열원 온도 -10°C 에서 TMA-포접화합물의 질량농도별 과냉도는 $4.8^{\circ}\text{C} \sim 6.8^{\circ}\text{C}$ 정도로서 질량농도별로 2°C 차를 나타내었으며, $26\text{wt}\%$ 농도일 때 4.8°C 로서 최소치를 나타내었다. 냉열원 온도는 -15°C 에서 TMA-포접화합물의 질량농도별 과냉도는 $0^{\circ}\text{C} \sim 1.4^{\circ}\text{C}$ 정도로서 질량농도별로 1.4°C 차를 나타내었으며, $27\text{wt}\%$ 와 $30\text{wt}\%$ 농도일 때 과냉도는 0°C 로서 과냉현상을 나타내지 않고 상변화가 시작되었다.

과냉도에 대한 분석 결과 충전량 5g에서 냉열원 온도 -5°C , -10°C , -15°C 에 대하여 질량농도별로 비교하면 Fig. 12에서 보는 바와 같이 냉열원 온도 -15°C 에서 과냉도는 불규칙적인 현상을 나타내어 냉열원 온도로는 부적합하다고 생각되

며, 이는 용량 15g인 시험관에 5g을 충전량 한 경우 시험관 체적의 2/3가 빈 공간으로 남아있기 때문에 비등점이 낮은 TMA기체가 상온인 20°C에서 수용액으로부터 증발하여 남아있는 공간에 기체층을 형성함으로써 수용액과 분리되어 질량 농도 조성이 변화된 때문으로 생각된다. 또한 충전량 5g, 냉열원 온도 -5°C의 경우 과냉도가 큰 이유는 온도차가 작아 과냉각 유지 시간이 길어지면서 상변화시 일시에 큰 에너지를 방출하기 때문이라고 생각되며, 냉열원 온도가 낮을수록 과냉도가 강하하는 것은 온도차가 크면 클수록 에너지 공급이 충족되어 엔탈피 변화가 증가하여 동결속도가 증가하기 때문이라고 생각된다. 충전량 10g 경우에 냉열원 온도 -5°C, -10°C, -15°C에 대하여 질량농도별 과냉도는 25wt%의 경우 9.9°C, 3.5°C, 0°C로서 냉열원 온도 -5°C와 -10°C에서는 6.4°C 정도의 과냉도 차를 나타내었으나, 냉열원 온도 -10°C와 -15°C에서는 3.5°C 정도로 과냉도 차가 작았다. 26wt%의 과냉도는 10.6°C, 2.6°C, 0°C, 27wt%의 과냉도는 10.4°C, 2.4°C, 1.7°C, 30wt%의 과냉도는 9°C, 0.8°C, 0°C로서 26, 27, 30wt% 경우 냉열원 온도 -5°C와 -10°C에서 과냉도 차는 8°C 정도였고, 냉열원 온도 -10°C와 -15°C에서 과냉도 차는 26wt%의 경우 2.6°C, 27wt%는 0.7°C, 30wt%는 0.8°C 정도로서 냉열원 온도 -10°C에서 8°C 정도의 큰 과냉역제 효과를 나타내었다. 그리고 충전량 15g 경우에도 27wt%의 과냉도는 9.7°C, 6.8°C, 0°C로서 냉열원 온도 -5°C와 -10°C에서 과냉도 차는 2.9°C 정도를 나타내었다.

이와 같은 결과로부터 과냉각 유지시간을 줄이려는 냉열원 온도를 낮게 하는 방법이 유리하지만, 이는 냉동기의 저온 운전으로 인한 성능계수 저하를 초래하게 된다. 그러므로 과냉도를 줄이기 위한 최적의 충전량과 냉열원 온도 및 그 밖의 연구가 지속적으로 이루어져야 할 것이다.

5. 결론

본 연구에서는 축냉제로서 에너지의 합리적 이용을 위한 건물 공조용 축냉 시스템에 적용이 가능한 TMA-물계 포접화합물의 농도와 냉열원 온도 및 충전량의 변화에 따른 상변화온도, 비열 및 과냉특성을 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었

다.

(1) 과냉역제 관점에서 냉열원 온도 -5°C는 과냉도 8.3°C 이상으로 냉열원 온도로서 적절하지 못함을 확인하였다.

(2) 상변화온도는 냉열원 온도가 낮을수록 강하하는 것을 확인하였다.

(3) 냉열원 온도 -10°C에서는 26, 27, 30wt%의 경우 8°C 정도의 과냉역제 효과를 확인하였으며, 냉열원 온도 -15°C에서는 25, 26, 30wt%의 경우 과냉도 0°C 정도로서 냉열원 온도가 낮을수록 과냉역제 효과가 커지는 것을 확인할 수 있었다.

(4) 비열은 27, 30wt%의 경우 15°C에서 5°C까지 냉각될 때 순수한 물에 대하여 평균 93%를 나타내었다.

위의 실험결과로부터 TMA-물계 포접화합물은 건물 공조용 축냉제로서 열물성을 갖는다고 판단되며, 향후 냉열원 온도 -15°C일 때 과냉도 0°C 정도인 25, 26, 30wt%의 농도에 대한 집중적인 연구가 필요하다고 사료된다.

후 기

이 논문은 1996년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었습니다. 이에 관계자 여러분들에게 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. 생산기술연구원 빙축열 연구팀, 1994, "빙축열의 시스템적 효과에 관한 고찰", 공기조화 냉동공학, Vol. 23, No. 2, pp. 143-148.
2. 유제인, 윤재호, 강한기, 1995, "심야전력을 이용한 축냉식 냉방 System 개발", 생산기술, No. 1, pp. 10-19.
3. Van der Waals, J. H. and Platteeuw, J. C., 1957, "Thermodynamic properties of gas hydrates" Mol. Phys., Vol. 1, pp. 91-96.
4. Van der Waals, J. H. and Platteeuw, J. C., 1959, "Clathrate solutions", Adv. In Chem. Phys., Vol. 2, pp. 1-57.
5. Hiroshi Suga, Takasuke Metsuo and Osamu Yamamuro, 1992, "Thermodynamic study of ice and clathrate hydrates", Pure & Appl. Chem., Vol. 64, No. 1, pp.

- 17-26.
6. Belosludov, V. R., Lavrentiev, M. YU. and Dyadin, YU. A., 1990, "Dynamic and Thermodynamic Properties of Clathrate Hydrates", *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* Vol. 8, pp. 56-69.
 7. Day, H. O. and Felsing, W. A., 1950, "Some vapor pressures and the critical constants of trimethylamine", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 72, pp. 1698-1699.
 8. McCormack, Richard A., 1990, "Use of clathrates for "Off-Peak" thermal energy storage", *Proceeding of the intersociety energy conversion energy conference*. Vol. 4, publ by IEE. NJ, USA. pp. 300-305.
 9. Kawasaki, S. and Akiya, T., 1982, "가스水和物による冷熱の蓄熱", *日本機械學會文集B.*, Vol. 46, No. 7, pp. 339-342.
 10. 윤재호, 윤창현, 유제인, 1993, "포접화합물을 이용한 냉열축열 기술의 개발", *상공부*.
 11. 稻葉 英男, 武谷 健吾, 野津 滋, 1993, "靜止狀態におけるバルク狀水および水溶液の過冷却現象に影響を及ぼす諸因子の效果", *日本機械學會論文集B.*, Vol. 59, No. 560, pp. 1202-1209.
 12. 稻葉 英男, 野津 滋, 大竹 秀雄, 福田 武幸, 1992, "水和塩の過冷却狀態を利用した潛熱蓄熱に関する研究", *日本機械學會論文集B.*, Vol. 58, No. 553, pp. 2848-2856.
 13. 문성호, 1978, "化學商品大辭典 下卷", *가나다化學圖書部*, p. 1337.
 14. 化學大辭典編輯委員會, 1975, "化學大辭典 6卷", *共立出版株式會社*, p. 520.
 15. Gallant, R. W., 1969, "Physical Properties of Hydrocarbons", *Hydrocarbon processing*, pp. 151-162.