

저온축열용 포접화합물의 열물성에 관한 실험적 연구

한 영 옥, 정 낙 규*, 김 진 흥*

조선대학교 대학원, * 조선대학교 공과대학 기계공학부

An Experimental Study on Thermal Properties of Clathrate for Cold Storage Applications

Y. O. Han, N. K. Chung*, J. H. Kim*

Graduate School, Chosun university, Kwangju 501-600, Korea

*Department of mechanical Engineering, Chosun university, Kwangju 501-600, Korea

(Received February 29 2000; revision received June, 8, 2000)

ABSTRACT: The objective of this paper is to investigate the thermal properties of TMA clathrate 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 concentrations and temperature of heat source in TMA clathrate. The results are summarized as follows; 1) temperature of phase change is dropped as the temperature of heat source is lower, 2) the effect of subcooling suppression with about 9.3°C is confirmed when the temperature of heat source is -10 °C in case of 30wt%, while the temperature of subcooling is about 0°C when the temperature of heat source is -15°C in case of 25, 29wt% and 30wt%. 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 has proper properties as the cold storage medium for building air-conditioning.

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

기 호 설 명

C_{pm} : 축냉물질 비열 [kJ/kgK]

C_{pw} : 증류수 비열 [kJ/kgK]

m_m : 축냉물질 질량 [kg]

m_w : 증류수 질량 [kg]

T_1 : 초기 온도 [°C]

T_2 : 최종 온도 [°C]

t_1 : T_1 에서 T_2 까지의 증류수 냉각소요시간 [s]

t_2 : T_1 에서 T_2 까지의 축냉물질의 냉각소요시간 [s]

W : 시험관의 몰당량 [kJ/K]

하첨자

m : 축냉물질

† Corresponding author

Tel.:+82-62-230-7046; fax:+82-62-230-7046

E-mail address: jhbkim@mail.chosun.ac.kr

w : 증류수

1. 서 론

경제성장을 거듭하면서 에너지 사용이 급속히 증가하여 에너지 자원의 고갈은 물론 21세기에 진입하면서 에너지 값 상승을 우려하고 있는 상황이다. 또한 에너지를 사용할 때 발생하는 부산물이 지구환경을 오염시키고 있다. 이에 세계 각국은 심각한 지구환경 파괴를 막기 위하여 몬트리올 의정서에 의해 환경파괴 물질들을 규제하고 있다. 이 문제 해결과 에너지의 효율적인 사용을 위하여 많은 연구가 진행되고 있다. 더욱이 에너지 자원 빈국인 우리 나라는 에너지의 효율적 이용이 더욱 중요하다고 하겠다.

경제규모의 확대에 의한 생활환경의 향상과 더불어 질적 삶의 욕구가 증가하면서 거주 환경은 물론 산업현장에서도 쾌적한 환경을 추구하는 것이 사회적 추세이며, 빠른 속도로 확장되어 가는 것이 현실이다.

최근 급격히 증가한 하계 냉방수요는 전력수급 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 될 것이며, 이를 해결하기 위한 축냉식공조시스템에 대한 연구가 주목을 받고 있다. 축냉식공조시스템은 심야의 값싼 전력에너지를 사용하여 냉열에너지로 저장하였다가, 주간에 필요한 냉방부하를 처리하도록 설계한 시스템이다.

축냉방식에는 축냉물질의 현열을 이용하는 현열방식과 상변화에 관련되는 잠열을 이용하는 잠열축냉방식이 있다. 이 중 잠열축냉방식인 빙축냉방식에서 사용되는 물은 액-고상간의 상변화 잠열이 크고 무독성 등 여러 가지 장점을 가지고 있어 잠열축냉방식에서 가장 널리 사용되어 왔다. 그러나 상변화온도가 0°C인 빙축냉방식은 제빙을 위한 냉동기의 저온운전으로 인한 성적계수(COP) 저하 등의 문제점을 피할 수 없다^(1,2). 이와 같은 문제점을 보완하기 위하여 건물공조용 냉열원 온도로 적합한 5~7°C정도에서 상변화하는 물질을 축냉시스템에 도입하고자 하는 노력이 진행되고 있다.

이러한 잠열축냉재가 갖추어야 할 중요한 열특성 조건으로 상변화온도와 과냉각 등을 들 수 있다. 건물 공조용으로 요구되는 온도범위에서 상변화하는 저온잠열재는 해당 온도에서 산소와 수소로 결합된 물분자의 격자중에 기체분자가 들어가서 공동(cage)형성을 유발하는 물질인 포접화합물(clathrate)을 들 수 있다. 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 힘에 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 포접화합물은 물질에 따라 상변화온도 등 물성이 다양하며 이미 수종이 실용화되거나 제안되고 있다.

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 특성 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 McCormack⁽⁸⁾와 Kawasaki⁽⁹⁾ 및 Yun 등⁽¹⁰⁾은 포접화합물 축냉장치를 실용화 보급하는데 노력하였다.

TMA-물계 포접화합물에 대한 연구로는 1982년 川崎 등에 의하여 $(CH_3)_3N \cdot 10 \cdot 1/4H_2O$ 로 조성된 기체수화물로서 $mp=5.2^\circ C$, $\Delta H_f=41cal/g$ 이 보고되었다⁽¹¹⁾.

이와 같이 국내외에서 활발한 연구가 이루어지고 있으나 포접화합물은 또한 다른 상변화물질과 같이 상변화과정에서 생기는 과냉현상이 여전히 문제로 남아 있고 장치효율에 큰 영향을 주기 때문에 이를 최소화할 필요가 있어서 이를 억제하기 위한 조해제나, 축냉방식의 변화 등에 관한 연구가 다각적으

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

로 이루어지고 있다^(12,13).

본 연구에서는 트리메틸아민(Tri-Methyl-Amine, TMA, (CH₃)₃N)-물계 포접화합물의 냉열원 온도 변화에 대한 열물성을 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⁽¹⁴⁾.

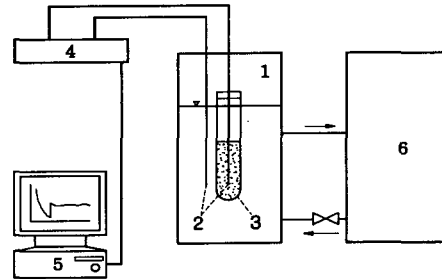
25wt%TMA-물계 포접화합물의 비등점은 37°C정도, 30wt%TMA-물계 포접화합물의 비등점은 33°C정도로서 축열조 설계에 어려움이 없으며⁽¹⁵⁾, 국내 제품도 시판되고 있다.

본 연구에서는 열물성 측정물질로 시약용 1급품인 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°C, 정도±0.01°C, 용량 : 20 l) 및 순환펌프로 구성하였다. 그리고 일정한 온도의 냉열원 공급을 위하여 40wt% 에틸렌글리콜 수용액 브라인을 사용하였다.



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

Fig. 1 Schematic diagram of thermal properties tester

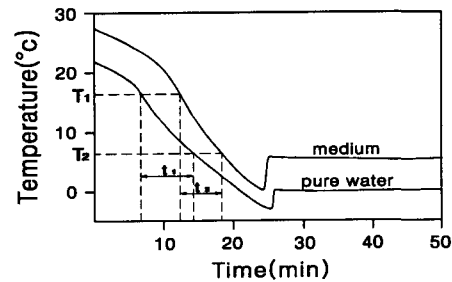


Fig. 2 Phase change curves for specific heat determination.

데이터 처리용 A/D변환기는 데이터 에퀴지션 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 구동하는 윈도우즈용 소프트웨어 등의 3부분으로 구성되어 있고 외부의 간섭 현상을 억제할 수 있도록 설계되어 있다.

Fig. 2는 비열을 구하기 위한 가상 냉각 모형 곡선이다. 같은 양의 축열물질(TMA-물계 포접화합물)과 증류수를 동일 온도 T₁에서 T₂까지 냉각되는 동안의 시간 변화량을 이용한 식(1)를 이용하여 비열을 구하였다⁽¹⁶⁾.

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

여기서, t_1 은 T_1 에서 T_2 까지의 증류수 냉각 소요시간이며, t_2 는 T_1 에서 T_2 까지의 축냉물질의 냉각 소요시간이다. 그리고 $C_{p,m}$ 과 $C_{p,w}$ 는 각각 축냉물질 및 증류수의 비열을, W 는 시험관의 물당량(kJ/K)을, 그리고 m_m 및 m_w 는 축냉물질과 증류수의 질량을 각각 나타낸다.

3.2 실험방법

본 연구의 실험방법은 TMA-물계 포접화합물(축냉물질)의 상변화온도와 과냉도 및 비열 등의 열물성을 측정하기 위하여 Fig. 1의 실험장치를 사용하였다. 저온 항온조에 브라인을 충분히 충전한 후, $\phi 0.25\text{mm}$ 인 K형 열전대가 설치된 아크릴 실험조와 순환장치를 연결하여 일정한 온도가 유지될 때까지 브라인을 순환시킨다. 실험장치가 일정한 온도로 유지되면, 증류수와 15, 18, 20, 24, 25wt%와 26, 27, 28, 29wt% 및 30wt%의 10가지 농도의 TMA-물계 포접화합물을 질량농도별로 12g이 충전된 10개의 시험관 내와 아크릴 실험조 내에 $\phi 0.25\text{mm}$ 인 K형 열전대를 설치하여 아크릴 실험조 내에 시험관 세트를 투입하고, 아크릴 실험조의 브라인 온도를 -5°C , -10°C 및 -15°C 로 변환시키면서 A/D변환기에 연결하여 시간 경과에 따른 TMA-물계 포접화합물의 온도변화를 측정하여 냉각곡선을 구하였으며, 이 냉각곡선으로부터 상변화온도와 과냉도, 비열, 체적변화율 및 밀도변화율을 구하였다. K형 열전대는 TMA-물계 포접화합물에 대하여 안정하므로 K형 열전대의 영향은 무시하였다. 그리고 시료 제조는 시료인 TMA가 증발로 인하여 유출하는 것을 방지하기 위하여 5°C 로 냉각시킨 상태에서 30wt% TMA수용액에 증류수를 혼합하여 15, 18, 20, 24, 25wt%와 26, 27, 28, 29wt% 및 30wt% TMA-물계 포접화합물을 농도별로 시료를 제조하여 충분히 교반하여 안정시킨 후 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 상변화온도

상변화온도는 동결개시 온도로 나타내었으며,

Table 2는 15, 18, 20, 24, 25wt%와 26, 27, 28, 29wt% 및 30wt% 농도의 TMA-포접화합물을 15g용 시험관에 12g 충전하여 20°C 에서 안정시킨 후 냉열원 온도 -5°C , -10°C 및 -15°C 로 실험 조건을 변화시키면서 각각 30회씩 반복 실험한 결과로부터 얻은 Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5와 같은 냉각곡선들로부터 상변화온도, 과냉도, 비열 및 체적변화율 밀도변화율을 구하였으며, 그 평균값을 결과치로 나타내었다.

Fig. 3은 15, 18, 20, 24, 25wt%와 26, 27, 28, 29wt% 및 30wt% 농도의 TMA-물계 포접화합물 12g이 충전된 시험관 세트를 아크릴 실험조 내에 완전히 잠기게 한 후 외부 영향을 제거한 정적인 상태에서 냉열원 온도를 -5°C 로 하고, 데이터 취득 시간 간격을 5초로 하여 시간 경과에 따른 온도변화로부터 얻어진 냉각곡선이다. Fig. 6은 Table 2와 냉열원 온도 -5°C , -10°C , -15°C 에서 구한 냉각곡선 Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5로부터 TMA-포접화합물의 질량농도별 상변화 온도 특성을 나타내었다.

TMA-포접화합물을 12g 충전하였을 때 Table 2와 Fig. 3과 Fig. 6으로부터 냉열원 온도 -5°C 에서는 24wt% 농도에서는 상변화온도는 4.5°C 정도였으며, 25, 26, 27, 28wt% 및 30wt% 농도의 상변화온도는 $5.4^\circ\text{C} \sim 5.8^\circ\text{C}$ 정도로 1.3°C 의 상변화온도 차를 나타내었으며, 각 질량농도별로 고찰하여 보면 28wt% 농도의 상변화온도는 5.8°C 로서 최고치를 나타내었으며, 24wt% 농도는 4.5°C 정도로서 최저치를 나타내었다. 30회의 반복 실험 결과 평균 과냉각 유지시간은 질량농도에 따라 3~11분 정도였으며, 실험 실시시간은 30분이 경과할 때까지 계속하였다. 각 질량농도별로 고찰하여 보면 25wt% 농도의 경우는 과냉각 유지시간이 3분 정도가 경과한 후 상변화가 일어났으며, 28wt% 농도의 경우는 과냉각 유지시간이 11분이 경과한 후에 상변화가 일어났다. 24, 25, 26, 27wt% 농도에서 상변화율은 100%였으며, 과냉각 유지시간이 3~5분 정도 경과한 후 상변화가 일어났다. 28wt%와 30wt% 농도의 경우 상변화율은 70% 정도였고 과냉각 유지시간은 8~11분 정도로서 상변화가 일어날 때까지는 많은 시간이

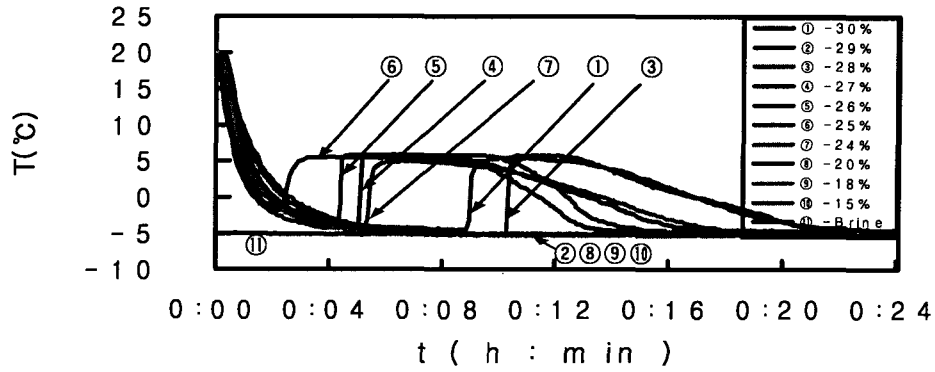


Fig. 3 Phase change curves of TMA clathrate for various concentration in heat source of -5°C .

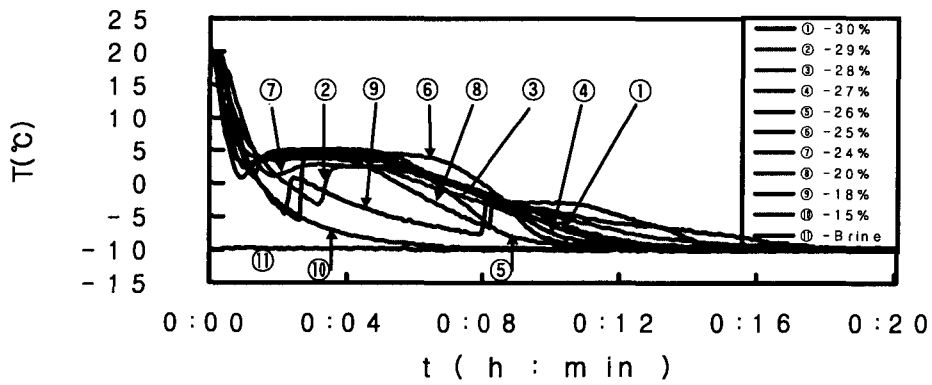


Fig. 4 Phase change curves of TMA clathrate for various concentrations in heat source of -10°C .

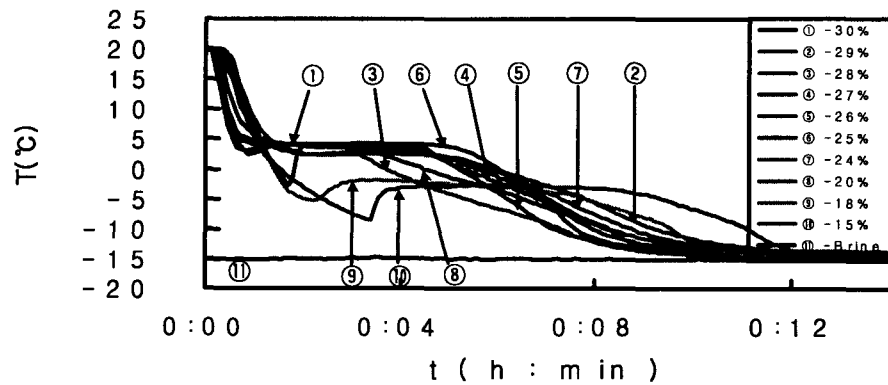


Fig. 5 Phase change curves of TMA clathrate for various concentrations in heat source of -15°C .

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

TP	THS	C	15%	18%	20%	24%	25%	26%	27%	28%	29%	30%
Pt	-5°C	/	/	/	/	4.5	5.6	5.7	5.7	5.8	/	5.4
(°C)	-10°C	/	0.1	3.9	2.9	4.5	4.9	4.2	4.9	2.5	3.7	
	-15°C	-3	-2	3.6	2.7	4.1	4.3	4	4.3	2.4	3.5	
Δt	-5°C	/	/	/	7.8	8	10.1	10.1	10.9	/	9.5	
(°C)	-10°C	/	5.2	9.3	1.9	1.9	4.1	0.9	4.1	6.4	0.2	
	-15°C	5.4	3.1	6.2	0.5	0	1.2	0.3	0.4	0	0	
C _{pm}	-5°C	3.5	2.5	2.8	4	2.4	2.3	2.3	2.3	2.9	3.3	
(kJ/	-10°C	3.2	3.5	2.1	3.1	2.4	2.5	2.5	2	3.7	3.7	
kgK)	-15°C	3.3	3.1	2.7	2.9	2	2.1	2.4	2.9	4.2	3.3	
ρ	-5°C	0.5	1.5	2.6	2.3	2.2	2.1	2.3	2.1	2.3	2.3	
(%)	-10°C	1.1	0.4	0.2	3	2.2	1.9	2.2	2.2	2.4	2.5	
	-15°C	/	/	/	3	2.5	2.8	3.1	3.1	3.1	2.8	

※TP :Thermal properties.

※THS :Temperature of heat source.

※C(Cwt(%)) :Concentrations.

※ ρ (%) :Density variation rate.

소요되었다. 그러나 15, 18, 20wt% 및 29wt% 농도에서는 상변화가 일어나지 않고 실험 종료시까지 과냉상태를 유지하였다.

Table 2와 Fig. 4 및 Fig. 6으로부터 냉열원 온도 -10°C에서 TMA-포접화합물의 질량농도별 상변화온도는 0.1°C~4.9°C정도로 각 질량농도에 따라 4.8°C의 상변화온도 차를 나타내었다. 각 질량농도별로 고찰하여 보면 26wt%와 28wt% 농도에서 평균 상변화온도는 4.9°C로서 최고치를 나타내었으며, 18wt% 농도에서 상변화온도는 0.1°C 정도로 최저치를 나타내었다. 특히 30wt% 농도에서 상변화온도는 3.7°C 정도로서 과냉각 유지 최저온도와 동결개시 온도와의 차를 구별할 수 없는 상태에서 동결이 진행되었으며, 27wt% 농도의 경우 상변화온도는 4.2°C 정도로서 30회의 반복실험 중 70% 정도 상변화를 하였으며, 30wt% 농도의 경우와 같이 과냉각 정도를 구별할 수 없는 상태에서 동결이 시작되었으며, 15wt% 농도에서 상변화는 일어나지 않았다. 냉열원 온도 -10°C에서 TMA-포접화합물의 질량농도별 과냉각 유지시간은 1~4분 정도였다. 각 질량농도별로 고찰하여 보면 25, 26wt% 및 27wt% 농도에서 과냉각 유지시간은 1분 정도였으며, 24wt%와 28wt% 농도는 1분 30초 정도였다. 상변화온도가 0.1°C 정도로서 가장 낮은 상변화온도를 나타내는 18wt% 농도는 과냉각 유지시간이 4분 정도

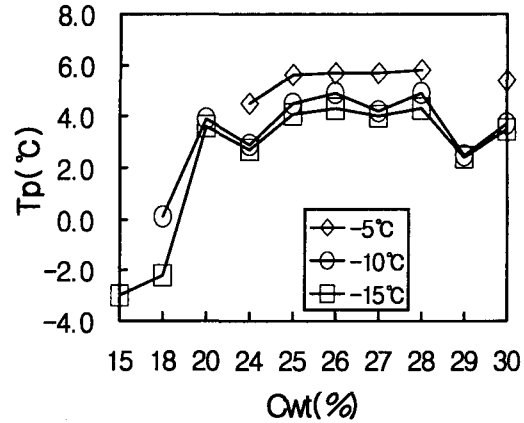


Fig. 6 Phase change temperature of TMA clathrate for various concentrations.

경과한 후에야 상변화가 일어났다. 실험 실시시간은 20분이 경과할 때까지 계속하였다. 그리고 15wt% 농도 이외의 각 질량농도 포접화합물의 상변화 발생율은 100%를 나타내었다. 또한 냉열원 온도 -10°C에서는 상변화 과정이 끝나는 시점에서 18wt%와 20wt%의 농도는 다시 상변화가 일어나는 현상을 보였다. 이는 물분자들이 공동을 형성하여 TMA기체가 물분자에 포접되어 TMA-포접화합물을 생성한 후 농도가 변화된 상태에서 재 결정화가 된 것으로 생각된다.

Table 2와 Fig. 5 및 Fig. 6으로부터 냉열원 온도 -15°C일 때 TMA-포접화합물의 각 질량농도별 상변화온도는 -3°C~4.3°C정도로 7.5°C의 상변화온도 차를 나타내었다. 각 질량농도별로 고찰하여 보면 26wt%와 28wt% 농도는 평균 상변화온도 4.3°C 정도로 최고치를 나타내었으며, 15wt% 농도는 -3°C정도로 최저치를 나타내었다. 특히 25, 27wt% 및 28wt% 농도는 상변화온도 4°C 정도로, 그리고 29wt% 와 30wt% 농도는 2.4°C와 3.5°C 정도에서 동결개시 온도와 과냉각 유지 최저온도와의 차를 구별할 수 없는 상태에서 동결이 진행되었다. 냉열원 온도 -15°C에서 TMA-포접화합물의 질량농도별 과냉각 유지시간은 1~3분 정도였다. 각 질량농도별로 고찰하여 보면 24, 25, 26wt%와 27, 28, 29wt% 및 30wt% 농도에서 과냉각 유지시간은 1분 정도였으며, 18wt% 농도의 과냉각 유지시간은 2분 정도였다. 상변화온도가 -3°C 정도로서 가장 낮은 상변화

온도를 나타낸 15wt% 농도는 과냉각 유지시간이 3분 정도 경과한 후에야 상변화가 일어났다. 실험 실시시간은 14분이 경과할 때까지 계속하였다. 그리고 냉열원 온도 -15°C 에서 TMA-포접화합물의 모든 질량농도에서 상변화 발생율은 100%를 나타내었다.

4.2 과냉각 특성

과냉도는 냉각과정 동안 과냉각 상태를 유지한 최저온도와 동결을 시작하는 온도인 동결개시 온도와의 차로 나타내었다. 15, 18, 20, 24, 25wt%와 26, 27, 28, 29wt% 및 30wt% TMA-포접화합물을 충전량 12g을 냉열원 온도 -5°C , -10°C 및 -15°C 의 실험 조건에서 각각 30회씩 반복 실험한 결과로부터 구한 과냉도를 평균하여 그 결과치를 Table 2와 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7은 Table 2와 냉열원 온도 -5°C , -10°C , -15°C 에서 구한 냉각곡선 Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5로부터 구한 과냉각 특성을 나타낸 것이다.

TMA-포접화합물을 15, 18, 20, 24, 25wt%와 26, 27, 28, 29wt% 및 30wt% TMA-포접화합물을 12g을 충전하여 냉열원 온도 -5°C 에서 냉각시켰을 때 Table 2와 Fig. 3 및 Fig. 7로부터 TMA-포접화합물의 질량농도별 과냉도는 24, 25, 26, 27, 28wt%와 30wt% 농도의 경우 7.8°C ~ 10.9°C 정도로서 각 질량농도별로 3.1°C 차를 나타내었다. 24wt% 농도의 과냉도는 7.8°C 정도로 최저치를 나타내었으며, 28wt% 농도의 과냉도는 10.9°C 정도로서 최고치를 나타내었다. 15, 18, 20wt%와 29wt% 농도는 상변화가 발생되지 않고 실험이 종료될 때까지 과냉상태가 유지되었다.

Table 2와 Fig. 4 및 Fig. 7로부터 냉열원 온도 -10°C 에서 TMA-포접화합물의 각 질량농도별 과냉도는 0.2°C ~ 9.3°C 정도로서 각 질량농도별로 9.1°C 정도의 큰 과냉도 차를 나타내었다. 30wt% 농도의 과냉도는 0.2°C 정도로 최저치를 나타내었으며, 20wt% 농도의 과냉도는 9.3°C 정도로서 최고치를 나타내었으며, 15wt%는 상변화가 발생하지 않고 실험이 종료될 때까지 과냉상태가 유지되었다. 특히 27wt%와 30wt% 농도의 경우는 냉열원 온도 -5°C 에서 과냉도는 10.1°C 와 9.5°C 정도였으나 냉열원 온도 -10°C 에서 과냉도는 0.9°C 와 0.2°C 정도로서 9°C 정도의 큰 과냉

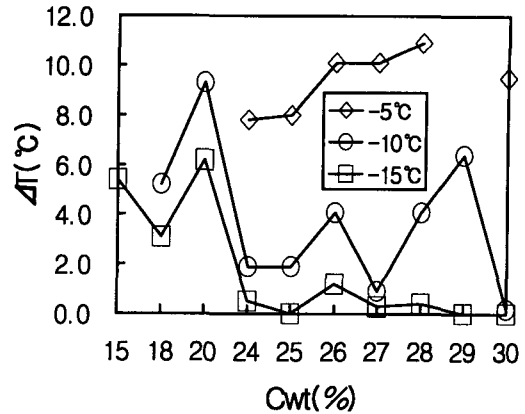


Fig. 7 Subcooling of TMA clathrate for various concentrations.

각 현상을 나타내었다. 24, 25, 26, 27wt% 및 28wt% 농도는 5°C 이상의 과냉각 억제 현상을 나타내었다.

Table 2와 Fig. 5 및 Fig. 7로부터 냉열원 온도 -15°C 에서 TMA-포접화합물의 각 질량농도별 과냉도는 0°C ~ 6.2°C 정도로서 각 질량농도별로 6.2°C 정도의 과냉도 차를 나타내었다. 24, 27wt% 및 28wt% 농도에서 과냉도는 0.5°C 정도 이하로서 과냉각 억제 현상을 나타내었으며, 25, 29wt% 및 30wt% 농도일 때 과냉도는 0°C 정도로서 과냉각 유지시간 최저온도와 동결개시 온도와의 온도차 없이 상변화가 시작되었다. 그러나 각 질량농도에서 냉열원 온도 -10°C 와 -15°C 의 과냉도 차는 4°C 정도로서 냉열원 온도 -5°C 와 -10°C 의 과냉도 차인 9°C 정도와 비교하면 과냉각 억제 효과는 작았다.

4.3 비열

비열은 15, 18, 20, 24, 25wt%와 26, 27, 28, 29wt% 및 30wt%의 TMA-포접화합물과 3차 증류수를 시험관에 12g을 충전한 후 냉열원 온도 -5°C , -10°C 및 -15°C 의 실험 조건에서 각각 30회씩 반복 실험한 결과로부터 구한 냉각곡선 Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5에서 12°C ~ 7°C 까지 냉각되는 동안의 소요시간을 조사하여 식 (1)로부터 구한 비열을 평균하여 그 결과치를 Table 2와 Fig. 8에 나타내었다.

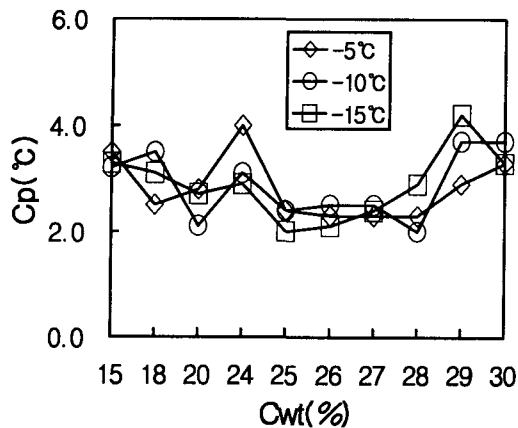


Fig. 8 Specific heat of TMA clathrate for various concentrations.

Table 2와 Fig. 3 및 Fig. 8로부터 냉열원 온도 -5°C 에서 TMA-포접화합물의 각 질량농도별 비열은 $2.3\sim 4\text{kJ/kgK}$ 정도의 비열을 나타내었다. $24\text{wt}\%$ 농도의 비열은 4kJ/kgK 정도로 최대치를 나타내었으며, $26, 27\text{wt}\%$ 와 $28\text{wt}\%$ 는 2.3kJ/kgK 정도로서 최소치를 나타내었다.

냉열원 온도 -10°C 에서 TMA-포접화합물의 각 질량농도별 비열은 $2\sim 3.7\text{kJ/kgK}$ 정도를 나타내었다. $28\text{wt}\%$ 농도의 비열은 2kJ/kgK 정도로 최소치를 나타내었으며, $29\text{wt}\%$ 와 $30\text{wt}\%$ 농도는 3.7kJ/kgK 정도로서 최대치를 나타내었다.

냉열원 온도 -15°C 의 경우 TMA-포접화합물의 각 질량농도별 비열은 $2\sim 4.2\text{kJ/kgK}$ 정도였다. $25\text{wt}\%$ 농도는 2kJ/kgK 정도로 최소치를 나타내었으며, $29\text{wt}\%$ 농도는 4.2kJ/kgK 정도로서 최대치를 나타내었다.

4.4 밀도 변화율

밀도변화율은 5ml 용 피펫(눈금 0.02ml)에 TMA-포접화합물을 각 질량농도별로 4g 을 충전하고 TMA가스의 증발을 방지하기 위하여 측정장치를 밀폐한 후 20°C 에서 체적을 측정하고 냉열원 온도 -5°C , -10°C 및 -15°C 까지 냉각시킨 후의 체적을 측정하여 그 체적변화를 이용하여 구한 결과를 Table 2와 Fig. 9에 나타내었다. 냉열원 온도 -5°C 에서 각 질량농도별 밀도 변화율은 $0.5\%\sim 2.6\%$, -10°C 에서는 $0.2\%\sim 3\%$, 냉열원 온

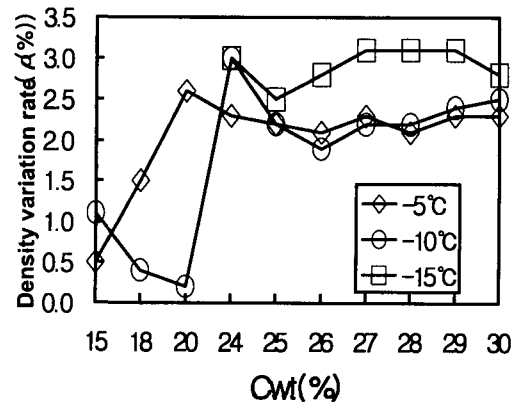


Fig. 9 Density variation rate in TMA clathrate for various concentrations.

도 -15°C 에서는 $2.5\%\sim 3\%$ 정도로서 밀도는 증가하는 현상을 나타내었으며, 동결이 시작될 때 형성된 슬러리는 시험관의 아래쪽에 침전하는 현상을 나타내었다. 이로부터 축냉물질인 TMA-물계 포접화합물은 동결시 밀도의 증가 즉, 체적이 감소함으로 축열조의 설계가 용이할 것으로 생각된다. 그러나 $15\text{wt}\%$, $18\text{wt}\%$ 및 $20\text{wt}\%$ 농도의 경우 냉열원 온도 -15°C 에서는 측정용 피펫이 파손되어 측정할 수 없었다. 이는 축냉물질인 TMA기체와 물분자들이 TMA-포접화합물을 생성하고 남은 물분자들의 동결로 인한 체적 팽창 즉, 밀도가 감소하는 현상을 나타낸 것이라고 생각된다.

실험 결과를 검토한 결과 냉열원 온도가 낮으면 낮을수록 즉, 냉각속도가 크면 클수록 상변화온도는 강하하는 현상을 나타내었다. 그러나 냉열원 온도 -5°C 의 경우 상변화온도 5.8°C 정도로서 가장 높은 상변화온도를 나타내는 $28\text{wt}\%$ TMA-포접화합물의 과냉각 유지시간은 11분 정도로서 동결이 시작할 때까지 많은 시간이 소요되었다. 이는 온도차가 작아 과냉각 유지시간이 길어진 때문으로 생각되며, 상변화온도가 높은 것은 온도차가 작아 과냉각 유지시간이 길어지면서 동결이 시작될 때 일시에 큰 에너지를 방출하기 때문이라고 생각된다. 또한 냉열원 온도가 저온일수록 상변화온도가 강하하는 것은 온도차가 크면 클수록 엔탈피 변화가 증가하여 동결 속도가 증가하기 때문이라고 생각된다. 특히 Fig. 4에 나타난 바와 같이 냉열원 온도 -10°C 에

서는 동결이 진행되는 동안 8분 정도의 시점에서 다시 동결이 시작되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 물분자들이 공동을 형성하여 TMA기체와 물분자들이 TMA-포접화합물을 생성하고 남은 물분자들이 상변화를 일으킨 것으로 생각된다.

냉열원 온도 -5°C 의 경우 과냉도가 큰 이유는 온도차가 작아 과냉각 유지가 장시간 유지되면서 축적된 에너지가 동결을 시작할 때 일시에 큰 에너지를 방출하면서 상변화온도가 5°C 정도 높아지기 때문이라고 생각되며, 냉열원 온도가 저온일수록 과냉도가 작아지는 것은 온도차가 크면 클수록 에너지 공급이 충족되어 엔탈피 변화가 증가하여 동결속도가 증가하기 때문이라고 생각된다.

충전량 12g 경우에 냉열원 온도 -5°C 의 경우 29wt% 농도를 제외한 25wt% 농도 이상의 TMA-포접화합물의 상변화온도는 5.4°C 정도 이상으로서 상변화온도는 적절하나 과냉각 유지시간이 질량농도에 따라 3~11분 정도로서 많은 시간이 소요되었다. 과냉도는 24wt%의 경우 7.8°C 정도로서 최소치를 나타내었으나 과냉도는 너무 크다고 생각된다. 냉열원 온도 -10°C 에서 25wt%~28wt% 농도의 상변화온도는 4.2°C ~ 4.9°C 정도를 나타내었으며, 과냉도는 0.9°C ~ 4.1°C 정도로서 현저한 과냉억제 효과를 나타내었다. 냉열원 온도 -15°C 에서 25wt%~28wt% 농도의 상변화온도는 4°C ~ 4.3°C 정도를 나타내었으며, 과냉도는 0°C ~ 1.2°C 정도로서 냉열원 온도 -10°C 와 비교하면 큰 과냉억제 효과는 나타나지 않았다.

이와 같은 결과로부터 적절한 상변화온도를 유지하는 냉열원 온도 -5°C 에서 축냉하는 것이 타당하다. 그러나 과냉각 유지 소요시간이 길어져 냉동기를 장시간 운전하게 되므로 운전비가 높게 되며 과냉도가 크다는 문제점이 있다. 본 실험결과로부터 과냉각을 억제하는 것은 냉열원 온도를 낮게 하는 방법이 유리하지만, 냉동기의 저온 운전으로 인한 성능계수 저하를 초래하게 된다. 그러므로 과냉도를 줄이기 위한 최적의 충전량과 냉열원 온도 및 첨가제, 조해제 등을 이용한 연구가 지속적으로 이루어져야 할 것이다.

5. 결 론

본 연구에서는 축냉제로서 에너지의 합리적 이용을 위한 건물 공조용 축냉시스템에 적용이 가능한

TMA-물계 포접화합물의 질량농도별 냉열원 온도 변화에 따른 상변화온도, 비열 및 과냉특성, 밀도변화율 등을 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) TMA-포접화합물의 상변화온도는 냉열원 온도가 낮을수록 강하하는 것을 확인하였다.

(2) 냉열원 온도 -10°C 의 경우 27wt% TMA-포접화합물에서 9.2°C 의 과냉억제 효과를 나타내었으며, 냉열원 온도가 낮을수록 과냉억제 효과가 크다는 것을 확인하였다.

(3) 밀도 변화율은 각 질량농도의 TMA-포접화합물을 각 냉열원 온도에서 냉각시킬 때, 2% 이상의 밀도 증가로 인하여 동결을 시작할 때 형성된 슬러리가 침전하는 것을 확인하였다.

(4) 축냉물질인 TMA-물계 포접화합물은 동결시 밀도가 증가 즉, 체적이 감소함으로 축열조의 설계가 용이하다.

위의 실험결과로부터 TMA-물계 포접화합물은 건물 공조용 축냉제로서 열물성을 갖는다고 판단되며, 25wt%~30wt% 농도에서는 냉열원 온도 -10°C 에서부터 과냉억제 효과가 크다고 생각된다.

후 기

이 논문은 1997년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었습니다. 이에 관계자 여러분들에게 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Ice Storage Research Group KAITECH, 1994, Systematic Effects of Ice Storage System, Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, Vol. 23, No. 2, pp. 143-148.
2. Yoo, J. I., Yun, J. H. and Kang, H. G. 1995, Development of Ice storage system Technologies for Utilization of Night Electric Power. IT 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. Phy., 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, Preceding of the intersociety energy conversion energy conference. Vol. 4, publ by IEE. NJ, US. pp. 300-305.
9. Kawasaki, S. and Akiya, T., 1982, Cold Thermal Energy Storage by Crystallization of Gas Hydrates, *J. of Japan Ind. & Eng. Chemistry* Vol. 46, No. 7, pp. 339-342.
10. Yun, J. H., Yun, C. H. and Yoo, J. I., 1993, Development of Clathrate Cool Storage System, Ministry of Trade, Industry and Energy.
11. Hideo INABA, Kengo TAKEYA and shigeru NOZU., 1993, Effect of Various Parameters on a Supercooling Phenomenon of Still Bulk Water and Water Solution, *JSME, Series B.*, Vol. 59, No. 560. pp. 1202-1209.
12. Hideo INABA, Hideo OTAKE, shigeru NOZU and Takeyuki FUKUDA., 1992, A Study on Latent Heat Storage Using a Supercooling Condition of Hydrate., *JSME, Series B.*, Vol. 58, No. 553, pp. 2848-2856.
13. Moon, S. H., 1978, *Chemical Production Dictionary The 2nd volume*, Ga Na Da Chemical Books Co, p. 1337.
14. Editorial committee of Chemical Dictionary 1975, *Chemical Dictionary vol. 6*, Gong Rip Inc., p. 520.
15. Gallant, R. W., 1969, *Physical Properties of Hydrocarbons*, Hydrocarbon processing, pp. 151-162.
16. Ha, S. J., Lee. C. S., Kim. J. H. and Kim. S. H., 1995, A Study on Subcooling Characteristics of Clathrate Cold Storage Medium., *SAREK 95-w-063*, pp. 403-408.