

포집화합물의 열물성에 미치는 첨가제의 효과 (III)

— TMA 물계 포집화합물에 Acetone을 첨가한 경우 —

김 진 흥[†], 정 낙 규^{*}, 김 석 현^{**}, 김 창 오^{***}, 강 승 현^{***}

조선대학교 기계공학과, *조선대학교 기계정보공학과, **국민대학교 기계자동차공학부,

***조선대학교 대학원 기계설계공학과

The Effects of an Additive on the Thermal Properties of a Clathrate Compound (III)

— The Case of TMA Clathrate Compound with Acetone —

Jin Heung Kim[†], Nak Kyu Chung^{*}, Suk Hyun Kim^{**}, Chang Oh Kim^{***}, Seung Hyeon Kang^{***}

Department of Mechanical Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

**Department of Mechanical Information Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea*

***Department of Mechanical & Automotive, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea*

****Department of Mechanical Design Engineering, Graduate School, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea*

(Received March 25, 2004; revision received November 1, 2004)

ABSTRACT: An experimental investigation is conducted to measure phase change temperature and supercooling when acetone is added to TMA 30 wt% clathrate during cooling process in heat source. Also rate of volume change is investigated when acetone is added to TMA 30 wt% clathrate during the cooling process in heat source -8°C. The results show that phase change temperature is about 4.5~5.5°C when acetone is added to TMA 30 wt% clathrate during the cooling process for heat sink temperature of -6, -7°C and -8°C. Supercooling is repressed about 2~10°C when 0.08 wt% acetone is added to it and rate of volume change is decreased about 2.9% when 0.1 wt% acetone is added for the heat sink temperature of -8°C.

Key words: Clathrate(포집화합물), Phase change temperature(상변화온도), Supercooling(과냉도), Rate of volume change(체적변화율)

기호설명

T_p : 상변화온도

R_s : 과냉각 최저온도

ΔT : 과냉도

1. 서 론

저온축열시스템은 하절기 냉방수요에 의한 주간전력의 부하를 심야시간대로 전이하여 전체 전력의 부하 평준화를 이를 수 있는 공조시스템이다. 이러한 저온축열시스템은 비축열식(非蓄熱式) 냉방시스템에 비하여 초기 투자비용이 많이 소요되므로 주요 구성요소의 용량 감소를 위하여 최적설계에 대한 연구가 진행되고 있으며, 이중 냉동기의 용량 감소를 위한 연구가 주로 이루어지

[†] Corresponding author

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

E-mail address: jhbkим@chosun.ac.kr

고 있다. 그리고 물의 응고점열을 저장하는 빙축 열시스템은 액체에서 고체로 상변화를 하는 과정에서 물의 과냉각에 의하여 냉동기의 냉동용량 증가와 COP 감소의 원인이 되고 있으며, 이로 인한 전체적인 시스템의 운전비 상승과 에너지 이용효율을 저하하는 요인이 되고 있다. 따라서 이러한 물의 과냉각을 억제 또는 제거하기 위한 연구와 물 이외의 물질을 저온축열물질로 적용하기 위한 연구가 필요하다.

응고점열을 축열할 수 있는 물질 중에는 물 이외에 유기·무기화합물과 공용염계 및 포접화합물계 등이 있다. 이중 포접화합물(clathrate)의 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 점열을 가지고 있다.^(1,2) 그러나 포접화합물은 상변화 과정에서 발생하는 과냉각이 여전히 문제로 남아 있고, 이것은 장치효율에 큰 영향을 주기 때문에 과냉각을 최소화할 필요가 있으며, 이를 억제하기 위한 조제제나 축냉방식의 변화 등에 대하여 다각적인 연구가 필요하다.

본 연구에서 사용한 TMA 30 wt%-물계 포접화합물은 TMA(Tri-Methyl-Amine ; TMA ($\text{CH}_3)_3\text{N}$; C : 60.95%, H : 15.35%, N : 23.7%) 30 wt%와 물로 조성된 기체수화물이며, 수소결합된 물분자에 TMA 기체분자가 포접되어 클러스터(cluster) 형태의 슬러리(slurry)를 형성하는 포접화합물이다. 그리고 녹는점은 5.3°C, 생성엔탈피 $\Delta H_f = 41 \text{ cal/g}$ 으로 알려져 있으며, 특히 상온에서는 기체이나 물에 녹아 안정한 용액을 형성하며 비등점은 33°C 정도로서 축열조 설계에 어려움이 없고, 국내에서도 공급이 용이하다.^(3,4)

본 연구에서는 저온축열물질로서 TMA 30 wt%-물계 포접화합물의 과냉도, 상변화온도, 비열 등 열물성에 대한 선행연구⁽⁵⁻⁷⁾를 바탕으로 아세톤(Acetone)을 소량 첨가하였을 때의 과냉도의 개선효과와 상변화온도 및 체적변화율 등을 대한 연구를 실험적으로 고찰하여 건물공조용 저온점열 축열물질로의 실용화에 기여하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 포접화합물의 상변화온도, 과냉도

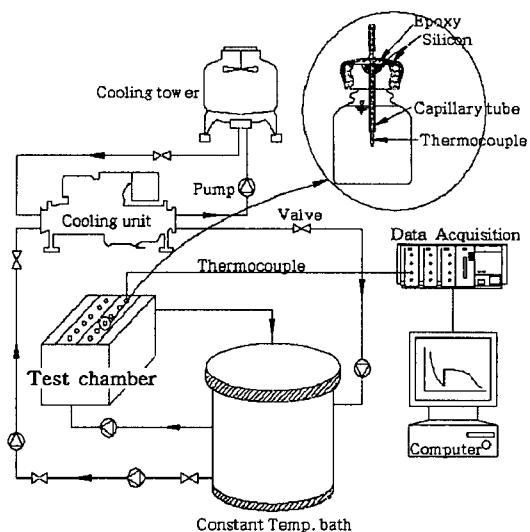


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

등을 측정하기 위하여 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같다. 파이렉스(Pyrex) 병($D=46 \text{ mm}$, $H=88 \text{ mm}$) 세트에 K-type 열전대($\phi 0.24 \text{ mm}$, Omega Engineering, INC)를 설치하여 에폭시와 실리콘으로 기밀을 유지시켰다. 그리고 파이렉스 병에 TMA 30 wt%-물계 포접화합물과 TMA 30 wt%-물계 포접화합물에 아세톤 0.06, 0.08, 0.1 wt%를 각각 첨가한 포접화합물을 50 g씩 충전하여 20°C로 유지시킨 후, 냉열원온도 -6, -7, -8°C가 일정하게 유지된 저온실험조(아크릴, 720×520×390 mm)에서 냉각하였다. 냉각과정 동안 Data Acquisition System(Yokogawa Electric Corporation., DA100 Data Acquisition Unit, measurement accuracy ; $\pm 0.5\%$ of range)과 PC를 이용하여 데이터를 취득하였다.

저온실험조는 왕복압축식 냉동기(10 R/T)의 저온항온조와 원심식 순환펌프(90 L/min)로 연결하여 실험과정 동안 냉열원온도가 일정하게 유지되도록 하였다. 그리고 외부의 영향을 최소화하기 위하여 두께 100 mm의 단열재로 단열하였으며, 실험조 내의 냉열원온도를 측정하기 위하여 열전대를 설치하였다. 그리고 포접화합물이 충전된 파이렉스 병 세트는 아크릴판에 등간격으로 고정하여 저온실험조 내에서 냉각이 안정적으로 이루어 질 수 있게 하였다. 이와 같이 각 냉열원온도에서 취득한 포접화합물의 데이터와 냉각곡선으로

부터 상변화온도와 과냉도를 분석하여 평균값을 구하였다.

체적변화율은 TMA 30 wt%-물계 포집화합물에 아세톤을 각 질량농도별로 첨가하여 열전대가 설치된 삼각플라스크에 20 mL를 충전한 후 0.1 mL 피펫(측정 정도 0.01 mL)을 이용하여 포집화합물의 온도를 20°C로 유지하였을 때의 체적과 냉열원온도 -8°C에서 상변화과정을 거쳐 냉열원온도까지 냉각한 후 체적을 측정하여 그 비로 체적변화율을 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 상변화온도

상변화온도는 각 냉열원온도에서 냉각과정 동안 동결이 진행될 때 상변화물질의 온도로 정의하였다. Fig. 2는 TMA 30 wt%-물계 포집화합물과 TMA 30 wt%-물계 포집화합물에 아세톤 0.06, 0.08, 0.1 wt%를 첨가한 후, 각각 파이렉스 병에 50 g씩 충전하여 냉열원온도 -6, -7, -8°C에서 냉각하였을 때의 냉각곡선이다. 그리고 Fig. 3은 TMA 30 wt%-물계 포집화합물과 아세톤을 첨가한 포집화합물의 상변화온도를 비교하기 위한 그래프로서, 평균 데이터에 대한 신뢰구간은 95%이다.

Fig. 2(a)는 냉열원온도 -6°C에서의 냉각과정을 나타낸 그래프로서 각 포집화합물들은 냉각 초기온도 20°C부터 냉각이 시작되어 과냉각상태를 유지한 후 상변화를 시작하였다. TMA 30 wt%-물계 포집화합물의 상변화온도는 $5.3 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 를 나타내었으며, 아세톤 0.06, 0.08, 0.1 wt%를 첨가한 경우는 표준오차 $\pm 0.07^\circ\text{C}$ 로서 각각 평균 5.3, 5.4°C를 나타내었다. 이와 같이 TMA 30 wt%-물계 포집화합물과 아세톤을 질량농도별로 첨가한 포집화합물의 상변화온도는 5.0~5.5°C 범위에서 상변화를 하였다.

Fig. 2(b)는 냉열원온도 -7°C에서의 냉각과정을 나타낸 그래프로서, 냉열원온도 -6°C에서와 같이 과냉각상태를 유지한 후 상변화를 시작하였다. TMA 30 wt%-물계 포집화합물의 상변화온도는 $5.1 \pm 0.04^\circ\text{C}$ 를 나타내었으며, 아세톤 0.06, 0.08, 0.1 wt%를 첨가한 경우는 각각 평균 5.2 ± 0.06 , 5.0 ± 0.07 , $5.3 \pm 0.07^\circ\text{C}$ 를 나타내었다. 이와 같이

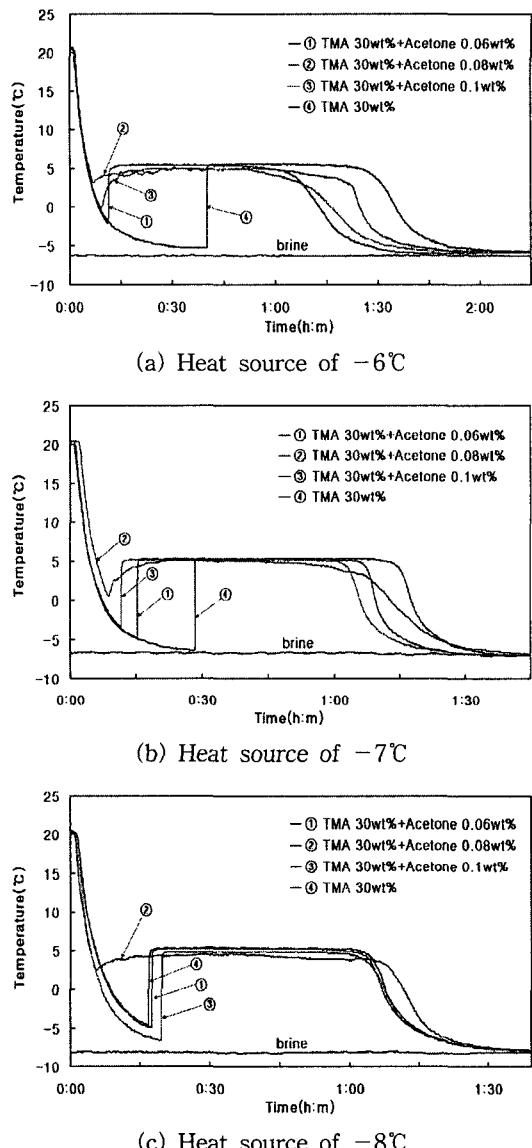


Fig. 2 Cooling curves of TMA 30 wt% clathrate for various heat source.

TMA 30 wt%-물계 포집화합물과 아세톤을 첨가한 경우의 상변화온도는 약 0.1~0.2°C 정도의 차이를 보였으나, 5.0~5.5°C의 같은 범위에서 상변화를 하였다.

Fig. 2(c)는 냉열원온도 -8°C에서의 냉각과정을 나타낸 그래프로서 각각의 포집화합물은 냉열원온도 -6°C와 -7°C에서와 같이 과냉각상태를 유지한 후 상변화를 시작하였다. TMA 30 wt%-

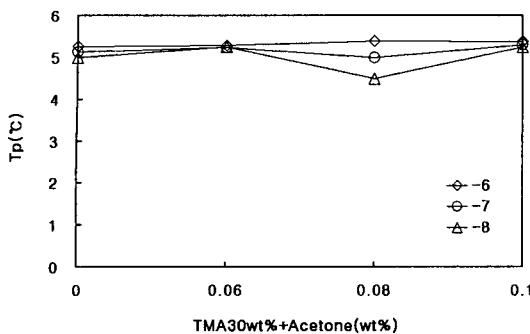


Fig. 3 Phase change temperature in variant heat source.

물계 포접화합물의 상변화온도는 $5.0 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 를 나타내었으며, 아세톤 0.06, 0.08, 0.1 wt%를 첨가한 경우는 5.3 ± 0.07 , 4.5 ± 0.08 , $5.3 \pm 0.07^\circ\text{C}$ 를 나타내었다. 이와 같이 TMA 30 wt%-물계 포접화합물과 아세톤 0.06 wt%와 0.1 wt%를 첨가한 포접화합물의 상변화온도는 약 0.3°C 의 차이를 보였으나, $4.5\sim5.5^\circ\text{C}$ 의 같은 범위에서 상변화를 하였다. 그러나 아세톤 0.08 wt%를 첨가한 경우에는 $4.0\sim5.0^\circ\text{C}$ 범위에서 상변화온도를 나타내어 TMA 30 wt%-물계 포접화합물보다 약 0.5°C 저하하는 경향을 보였다.

그리고 Fig. 3과 같이 TMA 30 wt%-물계 포접화합물과 아세톤 0.06 wt%와 0.1 wt%를 첨가한 포접화합물의 상변화온도는 $5.0\sim5.5^\circ\text{C}$ 로서 같은 범위에서 상변화를 하였으며, 거의 차이를 보이지 않았다. 그러나 아세톤 0.08 wt%를 첨가한 경우는 냉열원온도 -7°C 와 -8°C 에서 상변화온도는 $4.0\sim5.5^\circ\text{C}$ 로서 TMA 30 wt%-물계 포접화합물보다 $0.1\sim0.5^\circ\text{C}$ 저하되는 경향을 보였다. 이는 액상냉각과정에서 TMA 30 wt%-물계 포접화합물과 아세톤의 상호작용에 의하여 과냉각 유지시간이 단축되기 때문에 낮은 온도에서 포접화합물을 형성하는 것으로 사료된다.

3.2 과냉도

과냉각이란 상변화물질이 상변화온도 이하의 온도가 되어도 결정화되지 않고 한동안 액상으로 존재하는 현상이다. 이로 인하여 상변화가 유보된 채 액상으로 존재하게 되므로 상변화물질로부터의 열출입 속도가 그만큼 늦어지게 된다. 또한, 본래의 상변화온도에서 결정화되지 않고 과냉도

만큼 냉각된 후 결정화됨으로서 냉동기 가동시간이 늘어나게 된다. 과냉도는 상변화온도와 과냉각 최저온도와의 차로서 식(1)과 같이 정의할 수 있으며, 용액의 부피, 순도, 냉각속도, 용기 표면의 상태, 용액의 교반상태 등에 따라서 달라진다.

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

본 연구에서는 TMA 30 wt%-물계 포접화합물의 과냉각을 억제하기 위하여 아세톤 0.06, 0.08, 0.1 wt%를 각각 첨가하여 냉열원온도 -6 , -7 , -8°C 에서 냉각하였다. 그리고 Fig. 2와 같은 포접화합물의 냉각곡선과 데이터로부터 상변화온도와 과냉각 최저온도를 분석하여 과냉도를 구하였다. 이와 같이 구한 과냉도는 과냉각 유지시간에 따른 과냉도 분포를 각 냉열원온도별로 Fig. 4와 같이 나타내었다. 여기에서 과냉각 유지시간은 냉각초기온도(20°C)부터 과냉각 최저온도까지 소요된 시간을 의미한다. Fig. 5는 TMA 30 wt%-물계 포접화합물과 아세톤을 첨가한 포접화합물의 과냉도를 비교하기 위하여 나타낸 그래프로서, 평균데이터에 대한 신뢰구간은 95%이다.

TMA 30 wt%-물계 포접화합물과 아세톤을 첨가한 포접화합물을 20°C 로 일정하게 유지시킨 후 냉열원온도 -6°C 에서 동시에 냉각시킨 경우, 시간이 경과함에 따라 온도가 감소하면서 상변화온도 이하까지 냉각되는 과냉각을 나타내었다. TMA 30 wt%-물계 포접화합물의 과냉도는 평균 $11.0 \pm 0.34^\circ\text{C}$ 를 나타내었으며, 냉각 초기온도부터 상변화온도까지 이르는 과냉각 유지시간은 평균 48분 동안 유지되었다. 그리고 아세톤 0.06, 0.08, 0.1 wt%를 첨가한 포접화합물의 과냉도는 각각 평균 10.7 ± 0.42 , 8.2 ± 0.42 , $8.8 \pm 0.41^\circ\text{C}$ 를 나타내었으며, 과냉각은 평균 36, 14, 19분 동안 유지되었다.

Fig. 4(a)와 같이 냉열원온도 -6°C 에서 TMA 30 wt%-물계 포접화합물은 약 $10\sim12^\circ\text{C}$ 의 범위 내에서 과냉도를 나타내었으며, 과냉각은 30분~1시간 이상 동안 유지되었다. 최소 과냉도를 나타낸 아세톤 0.08 wt% 첨가한 포접화합물은 약 $5\sim10^\circ\text{C}$ 범위에서 과냉도를 나타내었으며, 약 2°C 정도 과냉각이 억제되었다. 또한 아세톤 0.08 wt%를 첨가한 경우의 과냉각은 약 $10\sim20$ 분 동안 유지되어 약 30분이 단축되었다.

냉열원온도 -7°C 에서 냉각한 경우, TMA 30

wt%-물계 포접화합물의 과냉도는 평균 $11.7 \pm 0.23^\circ\text{C}$ 를 나타내었으며, 과냉각은 평균 36분 동안 유지되었다. 아세톤 0.06, 0.08, 0.1 wt%를 첨가한 경우에는 각각 10.9 ± 0.38 , 4.4 ± 0.36 , $7.7 \pm 0.37^\circ\text{C}$ 의 과냉도를 나타내었으며, 과냉각은 각각 평균 23, 8, 12분 동안 유지되었다.

Fig. 4(b)와 같이 냉열원온도 -7°C 에서 냉각한 TMA 30 wt%-물계 포접화합물은 $10 \sim 12^\circ\text{C}$ 범위에서 과냉도를 나타내었으며, 과냉각은 20~50분 동안 유지되었다. 최소 과냉도를 나타낸 아세톤

0.08 wt% 첨가한 경우에는 $2 \sim 8^\circ\text{C}$ 범위 내에서 과냉도를 나타내었으며, 약 7°C 정도 과냉각이 억제되었다. 또한 과냉각은 5~10분 동안 유지되었으며, 약 25분이 단축되었다.

냉열원온도 -8°C 에서 냉각하였을 때 TMA 30 wt%-물계 포접화합물의 과냉도는 평균 $12.1 \pm 0.38^\circ\text{C}$ 이었으며, 과냉각은 평균 24분 동안 유지되었다. 아세톤 0.06, 0.08, 0.1 wt%를 첨가한 경우의 과냉도는 각각 10.2 ± 0.69 , 2.1 ± 0.76 , $8.0 \pm 0.63^\circ\text{C}$ 를 나타내었으며, 과냉각은 각각 평균 16, 7, 10분 동안 유지되었다.

Fig. 4(c)와 같이 냉열원온도 -8°C 에서 냉각한 TMA 30 wt%-물계 포접화합물은 $11 \sim 13^\circ\text{C}$ 의 범위에서 과냉도를 나타내었으며, 과냉각은 20~30분 동안 유지되었다. 그리고 최소 과냉도를 나타낸 아세톤 0.08 wt% 첨가한 경우는 $0 \sim 6^\circ\text{C}$ 범위에서 과냉도를 나타내었으며, 약 10°C 정도 과냉각이 억제되었다. 또한 과냉각은 0~10분이 유지되어 약 17분이 단축되었다.

Fig. 5와 같이 TMA 30 wt%-물계 포접화합물에 아세톤 0.06, 0.08, 0.1 wt%를 각각 첨가하여 냉열원온도 -6 , -7 , -8°C 에서 냉각한 경우, 과냉각을 약 $0.3 \sim 10^\circ\text{C}$ 억제하는 효과를 나타내었으며, 과냉각 유지시간은 약 10~30분이 단축되었다. 특히, 각 냉열원온도에서 최소 과냉도를 나타낸 아세톤 0.08 wt%를 첨가한 포접화합물은 과냉각이 $2 \sim 10^\circ\text{C}$ 억제되었으며, 과냉각 유지시간이 17~30분이 단축되었다.

순수한 물은 균질핵 또는 불균질핵 생성에 의하여 액체에서 고체로 상변화를 하지만, TMA-물계 포접화합물은 물분자의 수소결합에 TMA 기체분자가 포접되어 클러스터를 형성하게 된다. 이때 첨가제인 아세톤에 의하여 host 분자의 수

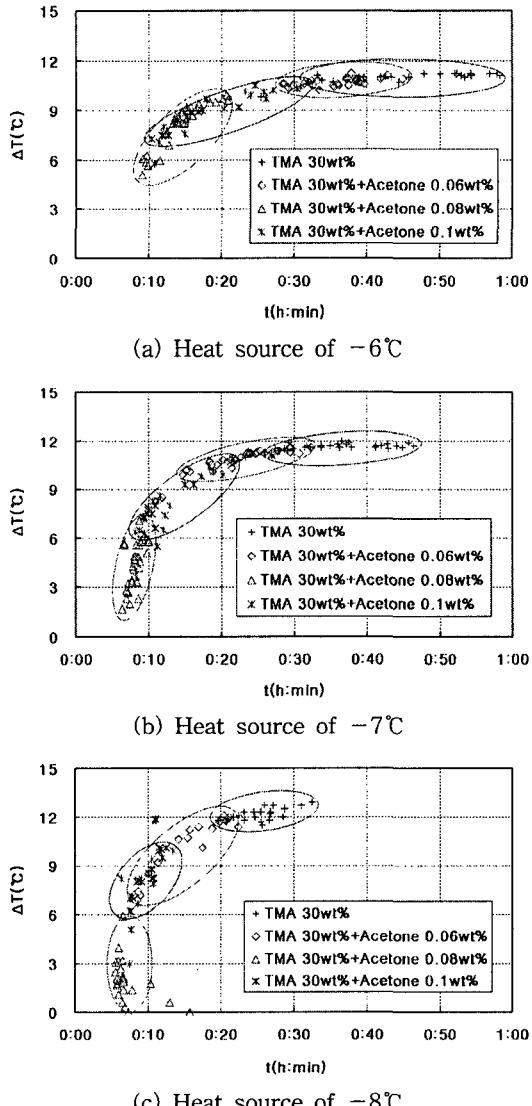


Fig. 4 Distributions of supercooling.

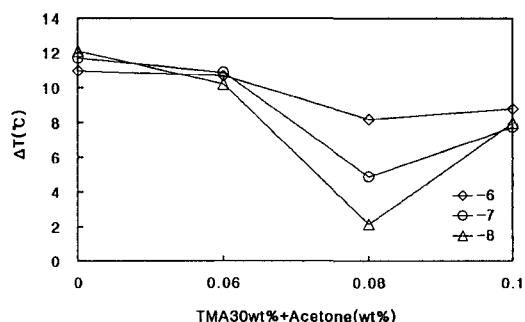


Fig. 5 Supercooling in variant heat source.

소결합이 활성화되어 guest 분자의 포집현상과 클러스터를 형성하는 속도가 증가되기 때문에 냉각 초기온도부터 상변화온도까지 이르는 과냉각 유지시간이 단축되고 과냉각이 억제되는 것으로 사료된다.

3.3 체적변화율

포집화합물의 체적변화율은 축열조의 설계를 위해서는 중요한 요소이다. 본 연구에서의 체적변화율은 TMA 30 wt%-물계 포집화합물 아세톤을 0.06, 0.08, 0.1 wt%를 첨가하여 각각 용량 20 mL 삼각 플라스크에 충전한 후, 20°C로 일정하게 유지시켰을 때의 체적과 냉열원온도 -8°C에서 포집화합물을 생성시킨 후 충분히 냉열원온도까지 냉각시킨 후의 체적을 측정하여 이때의 비를 체적변화율로 정의하였다. 이와 같이 측정된 체적변화율은 아세톤의 질량농도별로 Fig. 6에 표시하였다.

TMA 30 wt%-물계 포집화합물은 20°C에서 측정한 체적보다 -8°C로 냉각시킨 후 체적이 1.4% 감소하였다. 그리고 TMA 30 wt%-물계 포집화합물에 아세톤 0.06, 0.08, 0.1 wt%를 첨가하여 -8°C에서 냉각시킨 경우에는 20°C에서보다 각각 표준오차 $\pm 0.03\%$ 으로서 평균 2.2, 2.4, 2.9%씩 체적이 감소하였다. 이와 같이 아세톤의 질량농도가 높을수록 체적이 감소하는 경향을 보였으며, 물의 상변화시 체적이 증가하는 현상과 달리 체적이 감소하는 것은 TMA 30 wt%-물계 포집화합물이 상변화온도에서 수소결합의 공동안으로 TMA 기체분자가 포위 또는 포집되어 기체분자만큼의 체적이 감소하는 것으로 판단된다. 이는 캡슐형

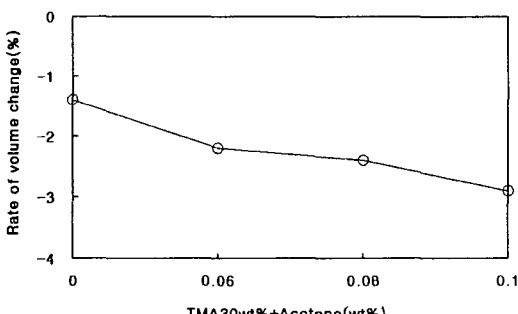


Fig. 6 Rate of volume change in heat source of -8°C.

빙축열시스템에서 얼음을 형성하는 과정에서 체적이 증가하여 캡슐이 파열되는 문제를 해결할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 TMA 30 wt%-물계 포집화합물에 아세톤을 0.06, 0.08, 0.1 wt% 첨가하여 냉열원온도 -6, -7, -8°C에서 냉각하여 상변화온도와 과냉도 및 체적변화율에 대한 실험적 연구를 수행하여, 다음과 같은 연구결과를 얻었다.

(1) 아세톤을 첨가한 포집화합물은 4.5~5.5°C 범위에서 상변화온도를 나타내었다.

(2) 과냉도는 아세톤 0.08 wt%을 첨가한 경우 각 냉열원온도에서 최소과냉도를 나타내었고, 과냉각이 2~10°C 억제되었으며, 과냉각 유지시간은 17~30분이 단축되었다.

(3) 체적변화율은 아세톤 0.1 wt%을 첨가한 포집화합물이 상변화 후에 2.9% 감소하였으며, 아세톤의 질량농도가 높을수록 체적이 감소하는 경향을 나타내었다.

이상의 결론으로부터 저온축열물질로서 적용 가능한 TMA 30 wt%-물계 포집화합물에 아세톤을 첨가함으로서 과냉각이 억제되었고, 과냉각 유지시간이 단축되었다. 이는 냉동기 가동시간의 단축과 냉동기 가동효율의 증가, 설치비의 절감 및 시스템 효율의 향상이 기대된다.

후 기

본 연구는 2002년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었습니다. 관계자 여러분께 감사 드립니다.

참고문헌

- 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.
- Chung, I. S., Kim, Y. G., Lee, J. S. and Ro, S. T., 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.
3. Gallant, R. W., 1969, Physical properties of hydrocarbons, Hydrocarbon Processing, pp. 151-162.
 4. Editorial Committee of Physics-Chemistry Encyclopaedia, 1975, Physics-Chemistry Encyclopaedia, Gong Lip Publishing Company, p. 520.
 5. Kim, J. H., Chung, N. K. and 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, pp. 725-734.
 6. Kim, J. H., Chung, N. K. and Go, G. 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, pp. 1097-1105.
 7. Kim, J. H., Chung, N. K., Kim, S. H. and 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.