

TMA 농도에 따른 포접화합물의 냉각특성에 대한 연구

김진홍[†] · 정낙규* · 김창오**

조선대학교 기계공학과, *조선대학교 기계정보공학과, **조선대학교 대학원 기계설계공학과
(2004년 12월 3일 접수, 2005년 1월 5일 채택)

A Study on Cooling Characteristics of Clathrate Compound with Concentration of TMA

Jin-Heung Kim[†], Nak-Kyu Chung* and Chang-Oh Kim**

Department of Mechanical Engineering, Chosun University

*Department of Mechanical Information Engineering, Chosun University

**Department of Mechanical Design Engineering, Graduate School, Chosun University

(Received 3 December 2004, Accepted 5 January 2005)

요 약

본 연구는 저온축열물질로서 TMA(Tri-methyl-amine, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$)를 20~25 wt%로 포함하고 있는 TMA-물계 포접화합물의 냉각특성에 대하여 냉열원온도 -5°C 에서 실험적으로 연구를 수행하였다. 연구결과, TMA의 질량농도가 증가할수록 상변화온도와 비열이 증가하였으며, 과냉도가 감소하고 액상유지시간이 단축되었다. 특히, TMA 25 wt%를 포함한 TMA-물계 포접화합물은 상변화온도 평균 5.8°C , 과냉도 8.0°C , 액상유지시간 10분, 비열 $4.099 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$ 를 나타내었다. 본 연구의 결과로부터 TMA-물계 포접화합물은 물보다 높은 상변화온도를 나타내었으며, 과냉도가 감소하고, 액상유지시간이 단축되는 과냉각 억제효과를 확인할 수 있었다.

주요어: 저온축열물질, 포접화합물 냉각특성, 상변화온도, 과냉도, 비열

Abstract— This study is investigated the cooling characteristics of the TMA clathrate compound including TMA (Tri-methyl-amine, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$) of 20~25 wt% as a low temperature storage material at -5°C heat source. The results showed that as the concentration of TMA is increased, phase change temperature and specific heat are increased, but the supercooling and retention time of liquid phase are decreased. Especially, low temperature storage material containing TMA 25 wt% has the average of phase change temperature of 5.8°C , supercooling of 8.0°C , retention time of liquid phase for 10 minutes and specific heat of $4.099 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$ in the cooling process. From the results of this study, TMA clathrate compound showed higher phase change temperature than water and supercooling repression effect.

Key words: Low temperature storage material, Clathrate compound, Cooling characteristic, Phase change temperature, Supercooling, Specific heat

1. 서 론

저온 잠열을 얼음과 같은 형태로 저장하여 그 잠열을

주간냉방에 이용하는 저온축열시스템은 경제성장과 더불어 쾌적한 환경에 대한 욕구의 증가로 인하여 그 보급이 점차 확산되고 있다. 그리고 저온축열시스템은 하절기 냉방수요에 의한 주간전력의 부하를 심야시간대로 전이하여 전체전력의 부하평준화를 이룰 수 있는 공조 시스템으로 효율적인 에너지 이용을 위한 시스템이다. 그러나 저온축열시스템 중, 물을 저온축열물질로 이용한 빙

[†]To whom correspondence should be addressed.
Department of Mechanical Engineering, Chosun University
Tel: 062-230-7046
E-mail: jhbkim@chosun.ac.kr

Table 1. Thermal properties of TMA ((CH₃)₃N) clathrate compound^[3].

Ideal properties	Boiling pt. [°C]	2.9
	Freezing pt. [°C]	-117.2
	Hydrate number	11
Critical decomposition	Temp. [°C]	5.3
	Pressure [kPa]	-
Critical properties	Temp. [°C]	160.2
	Pressure [kPa]	4090.0
	Specific volume [m ³ /kg]	0.00429

축열시스템은 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 물의 과냉각을 억제 또는 제거하기 위한 연구와 물 이외의 물질을 저온축열물질로 적용하기 위한 연구가 필요하다.

저온응고잠열을 축열할 수 있는 물질 중에는 물 이외에 유기·무기화합물과 공응염계 및 포접화합물계 등이 있다. 이 중 포접화합물(clathrate compound)은 수소결합의 물분자(host)가 공동(cage)을 형성하여 그 안으로 기체분자(guest)가 포접되어 결합되는 물질로서 상변화온도는 순수한 물의 얼음보다 높은 온도에서 수화물 결정이 생성된다. 그리고 온도에 따른 물성이 안정하고, 상분리현상 없이 합치녹음(congruent melting)현상을 보이며서 비교적 큰 잠열을 가지고 있다^[3]. 그러나 포접화합물은 상변화 과정에서 발생하는 과냉각이 여전히 문제로 남아있고, 이것은 장치효율에 큰 영향을 주기 때문에 과냉각을 최소화 할 필요가 있으며, 이를 억제하기 위한 조해제나 축냉방식의 변화 등에 대하여 다각적인 연구가 필요하다.

본 연구에서는 TMA-물계 포접화합물에 대하여 그 냉각특성을 TMA의 농도에 따라 실험적으로 연구하였다. 제 3의 아민계인 TMA(Tri-methyl-amine, (CH₃)₃N)는, 무색의 기체이며, 물과 에테르 및 알코올에 녹아 기체수화물을 이루며, 물에 혼합된 TMA 기체분자는 상변화온도에서 수소결합의 물분자에 포접되어 클러스터(cluster)형태의 포접화합물을 형성한다^[4]. TMA-물계 포접화합물의 열물성을 Table 1에 표시하였다.

2. 실험 장치 및 방법

본 연구에서 TMA-물계 포접화합물의 상변화온도, 과냉각 등을 측정하기 위하여 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같으며, 실험장치들에 대한 주요사양과 실험조건을

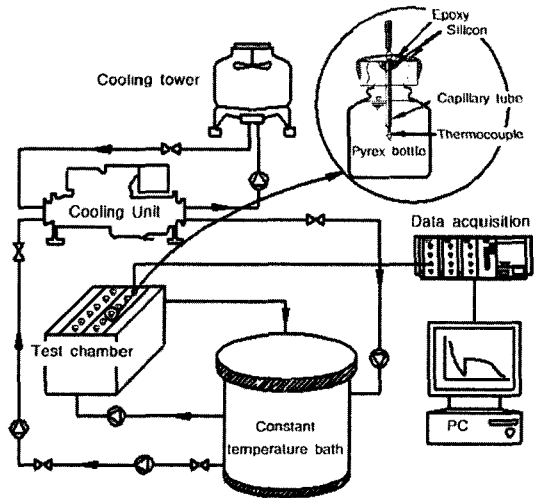


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 2. Specifications of experimental apparatus.

Items	Specifications
Refrigerator	10R/T
Test chamber	acrylic resin, 720 mm×520 mm×390 mm (width×length×height)
Constant temp. bath	LTD : VS-190CS (Range : -20°C~200°C, Accuracy : ± 0.01 °C)
Circulation pump	LG PW-K132M (90 l/min)
Data acquisition system	DA100 (Yokogawa Electric Co. measurement accuracy; ±0.5% of range)
Thermocouple	K-type Omega Engineering, INC. Φ0.24 mm, Range : -200~300°C

Table 3. Experimental conditions.

Items	Conditions
Heat source	-5°C
Test chamber	146 l
Bottle capacity	50 ml
Pyrex test tube	46 mm×88 mm (diameter×height)
Mass of test material	60 g (D=41 mm, H=65 mm)
Test times	50 times
Test material	Pure water TMA 20~25 wt%

Table 2와 Table 3에 정리하였다. 파이렉스(Pyrex) 병 세트는 K-type 열전대를 설치하여 기밀을 유지시키기 위하

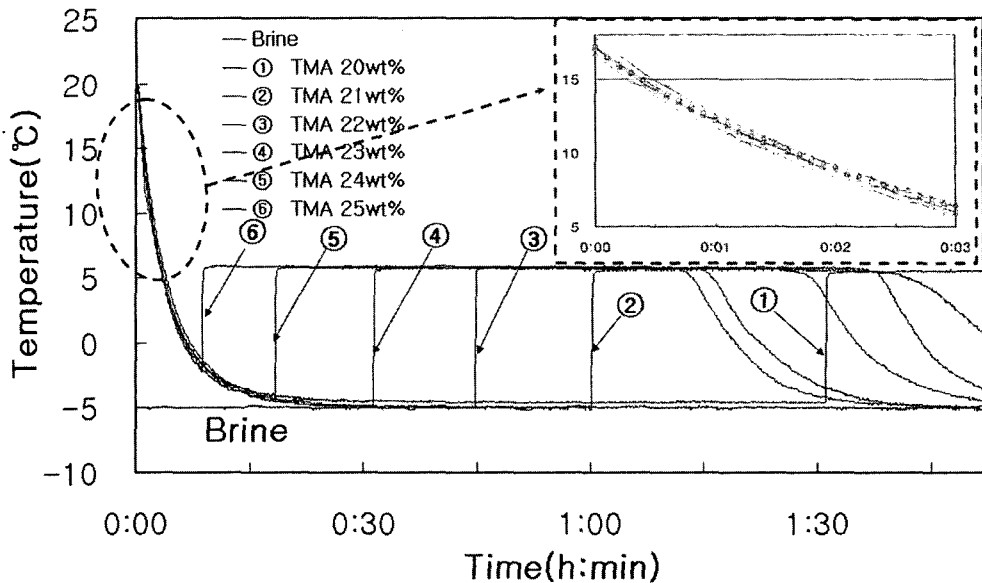


Fig. 2. Cooling curves of TMA clathrate compounds.

여 에폭시와 실리콘으로 밀봉하였다. 그리고 파이렉스 병에 TMA가 20~25 wt%로 포함된 TMA-물계 포접화합물을 60 g씩 충전하여 고온실험조에서 20°C의 온도로 유지시킨 후, 냉열원온도가 -5°C로 일정하게 유지된 저온실험조에서 냉각하였다. 그리고 냉각과정동안의 데이터는 Data acquisition system과 PC를 이용하여 취득하였다.

이와 같이 본 연구에서 제작하여 실험에 이용한 저온 실험조는 실험의 신뢰도 확보를 위하여 파이렉스 병보다 충분히 크게 제작하였으며, 왕복압축식냉동기의 저온 항온조와 원시식 순환펌프로 연결하여 실험과정동안 냉열원온도가 일정하게 유지되도록 하였다. 그리고 외부의 영향을 최소화하기 위하여 두께 100 mm의 단열재로 단열하였으며, 실험조 내의 냉열원온도를 측정하기 위하여 열전대를 설치하였다. 그리고 TMA-물계 포접화합물이 충전된 파이렉스 병 세트는 아크릴판에 등간격으로 고정하여 저온실험조 내에서 냉각이 안정적으로 이루어질 수 있게 하였다. 이와 같이 취득한 TMA-물계 포접화합물의 데이터와 냉각곡선으로부터 상변화온도와 과냉도, 액상유지시간 및 비열 등과 같은 냉각특성을 분석하여 평균값으로 나타내었다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. 상변화온도

상변화란 일정한 온도를 유지하며, 기체·액체 또는 액체·고체로 상이 변할 때이며, 이때의 온도를 상변화

온도라 한다. 본 연구에서는 TMA-물계 포접화합물이 물 분자와 결합하여 클러스터 형태로 응고되는 일정한 온도를 상변화온도로 정의하였다.

TMA를 20~25 wt%로 포함하고 있는 TMA-물계 포접화합물을 냉열원온도 -5°C에서 냉각초기온도 20°C부터 냉각하는 동안 취득한 데이터에 의하여 Fig. 2와 같은 냉각곡선을 얻었으며, 이를 분석하여 상변화온도를 측정할 수 있었다. Fig. 2는 반복실험을 통하여 획득한 데이터 중에서 본 연구의 결과를 잘 나타낼 수 있는 대표적인 냉각곡선을 선택하여 나타낸 것이다. 그리고 냉각실험을 반복하여 취득한 냉각특성에 대하여 평균을 구하였으며, 평균 상변화온도와 다른 냉각특성을 Table 4에 신뢰도 95%에 대한 신뢰구간을 평균값과 함께 표시하였다. 그리고 TMA 농도에 따른 평균 상변화온도를 Fig. 3과 같이 나타내었다.

Table 4. Cooling characteristics of TMA clathrate compounds.

TMA concentration (wt%)	Cooling characteristics		
	t_f (min)	T_f (°C)	ΔT (°C)
20	103	5.4±0.082	10.2±0.095
21	70	5.6±0.054	10.3±0.125
22	64	5.6±0.022	10.5±0.077
23	39	5.7±0.172	9.7±0.892
24	36	5.7±0.119	9.3±0.876
25	10	5.8±0.033	8.0±0.388

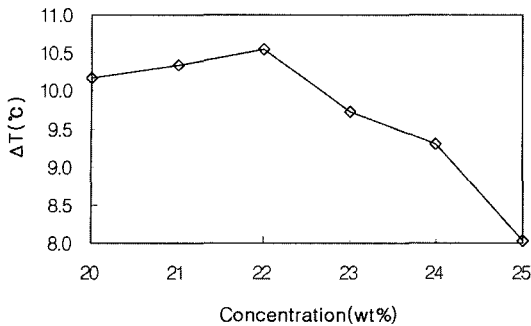


Fig. 3. Phase change temperature (T_p) of TMA clathrate compounds.

TMA를 질량농도별로 포함하고 있는 TMA-물계 포접화합물의 온도변화는 Fig. 2에서와 같이 냉각초기온도부터 과냉각 최저온도까지 급격한 변화를 보였으며, 냉열원온도에 가까워질수록 온도변화가 둔화되는 경향을 나타내었다. 그리고 과냉각 최저온도에 도달한 TMA-물계 포접화합물은 거의 수직에 가까운 온도 변화를 보인 후, 상변화온도에 도달하여 TMA 기체분자와 수소결합의 물 분자가 결합하여 클러스터 형태의 포접화합물을 이루며 응고되었다. 이때의 상변화온도는 TMA의 질량농도에 따라 순수한 물보다 높은 평균 5.4~5.8°C를 나타내었으며, TMA의 질량농도가 높을수록 상변화온도를 높게 나타내었다. 특히, TMA 25 wt%를 포함한 포접화합물은 평균 5.8°C의 상변화온도로서 가장 높게 나타났다. 그리고 상변화 과정동안 상분리 현상이 나타나지 않았으며, 이는 TMA가 물에 잘 녹아 안정한 수용액을 형성하여 온도변화와 상변화에 따른 상분리 현상은 나타나지 않는 것으로 사료된다.

3-2. 과냉도 및 액상유지시간

과냉각이란 저온축열물질이 상변화온도 이하의 온도가 되어도 결정화되지 않고 한동안 액상으로 존재하는 현상이다. 이로 인하여 액체에서 고체로의 상변화가 유보된 채 액상으로 존재하게 되므로 저온축열물질로부터의 열전달이 그만큼 늦어지게 되어 본래의 상변화온도에서 결정화되지 않고 과냉도만큼 냉각된 후 결정화됨으로서 냉동기 가동시간이 길어지게 된다. 그리고 과냉각은 용액의 부피, 순도, 냉각속도, 용기표면의 상태, 용액의 교반상태 등에 따라서 달라지기 때문에 정확한 실험을 위하여 동일한 용기인 파이렉스 병과 질량을 유지하였으며, 일정한 냉각속도를 위하여 냉열원온도를 일정하게 유지시켰다.

본 연구에서는 TMA를 20~25 wt%를 포함하고 있는 TMA-물계 포접화합물을 냉열원온도 -5°C 에서 냉각초기 온도 20°C 부터 냉각하는 동안 취득한 데이터와 이에 의

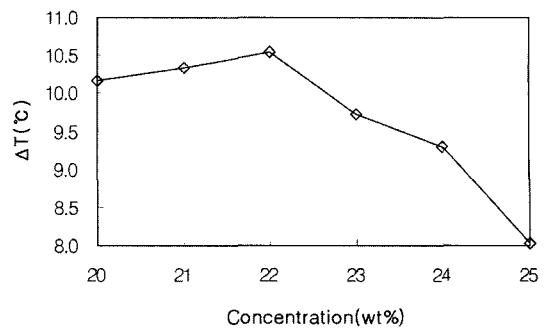


Fig. 4. Supercooling (ΔT) of TMA clathrate compounds.

하여 그려진 Fig. 2와 같은 냉각곡선으로부터 액상유지 시간과 과냉각 최저온도 및 상변화온도를 분석하였다. 액상유지시간(t_s)은 포접화합물의 냉각초기온도(20°C)부터 과냉각 최저온도(T_s)까지 유지한 시간을 분석하였다. 그리고 과냉도(ΔT)는 상변화온도(T_p)와 과냉각 최저온도의 차로서 식(1)에 의하여 구하였다.

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

위와 같이 분석된 값은 Table 4에 TMA의 질량농도별로 반복 냉각실험에 따른 평균 과냉도를 구하여 나타내었다. 그리고 Fig. 4는 TMA의 질량농도에 따른 평균 과냉도를 나타낸 그래프이다.

TMA를 질량농도별로 포함하고 있는 포접화합물을 냉열원온도 -5°C 에서 냉각한 경우, 순수한 물은 과냉각 상태가 해소되지 않고 냉열원온도까지 냉각되었으나, TMA를 포함한 경우에는 어느 정도의 액체상태를 유지한 후 과냉각 상태가 해소되어 상변화를 시작하였다. 그리고 TMA의 질량농도가 높을수록 평균 과냉도가 감소하였으며, 특히 TMA 25 wt%를 포함하고 있는 포접화합물의 경우에 평균 8.0°C 로서 가장 낮은 과냉도를 나타내었다.

액상유지시간은 TMA의 질량농도가 높을수록 단축되었다. 과냉도와 마찬가지로 TMA 25 wt% 경우에 평균 10분 동안 액체상태를 유지하였으며, 다른 TMA 농도의 경우보다 과냉각 억제효과가 있는 것으로 판단된다. 또한 TMA의 질량농도가 23~25 wt%를 포함한 포접화합물의 액상유지시간이 평균 10~39분으로서, TMA 20~22 wt%를 포함한 경우보다 최소 64분에서 최대 93분이 단축되는 과냉각 억제효과를 나타내었다. 이는 저온축열물질로서 적용하기 위해서는 TMA의 농도를 23 wt% 이상으로 첨가하는 것이 유리한 것으로 판단된다. 이와 같이 일정한 냉열원온도에서 냉각하는 동안 TMA의 질량농도가 높을수록 액상유지시간이 단축되었으며, 액상유지시간은 냉각속도와 관계된 냉각특성으로서 이에 대

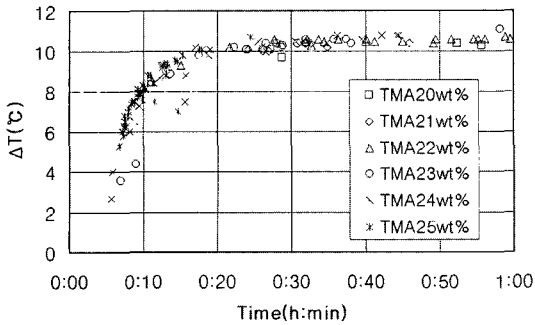


Fig. 5. Distributions of supercooling (ΔT) and retention time of liquid phase (t).

한 연구가 필요하다.

Fig. 5는 반복실험에 따른 과냉도와 액상유지시간을 모두 표시한 분포도로서 TMA의 질량농도가 높을수록 과냉도가 감소하고, 액상유지시간이 단축되는 경향을 확인할 수 있었으며, 액상 냉각과정이 과냉각에 영향을 미치고 있는 것으로 사료된다. 이는 TMA의 질량농도에 따라 물분자와 TMA 기체분자의 포접화합물 생성에 영향을 미치는 것으로 판단되며, 특히 TMA의 질량농도가 23 wt% 이상으로 포함된 포접화합물의 경우에 과냉각 억제효과가 크며, 포접화합물 생성에 대한 활성도가 증가하는 것으로 사료된다. 그리고 TMA의 질량농도가 증가할수록 엔탈피가 증가하여 물분자의 수소결합이 활성화되어 TMA 분자의 포접현상과 클러스터를 형성하는 속도가 증가되기 때문이라 사료된다.

3-3. 비열

본 연구에서는 TMA가 포함된 포접화합물의 냉각특성을 실험적으로 고찰하고자 냉원온도 -5°C 에서 액상 냉각과정의 평균비열을 구하였다. 액상 냉각과정의 평균 비열은 TMA를 20~25 wt% 포함하고 있는 포접화합물과 증류수를 동시에 냉각하여, 15°C 부터 10°C 까지 냉각되는 동안의 시간을 측정하여 식(2)에 의하여 포접화합물의 비열(c_{pm})을 구하였다.

$$c_{pm} = \frac{m_w c_{pw} + W_{Bw} \cdot \Delta t_m}{m_m} - \frac{W_{Bm}}{\Delta t_w \cdot m_m} \quad (2)$$

여기에서, m_w 와 m_m 은 파이렉스 병에 충전한 증류수와 포접화합물의 질량이며, W_{Bw} 와 W_{Bm} 은 각각 증류수와 포접화합물을 충전한 파이렉스 병의 물당량이다. 그리고 c_{pw} ($=4.186 \text{ kJ/kg}^{\circ}\text{C}$)는 물의 비열이며, Δt_w 와 Δt_m 은 증류수와 포접화합물이 15°C 부터 10°C 까지 냉각되는 동안의 시간변화이다. 이와 같은 방법으로 구한 평균 비열과 신뢰도 95%에 대한 신뢰구간 및 Δt_w 와 Δt_m 의 비

Table 5. Specific heat of TMA clathrate compounds.

TMA concentration (wt%)	$\Delta t_m/\Delta t_w$	c_{pm} (kJ/kg $^{\circ}\text{C}$)
20	0.968	4.053 ± 0.074
21	0.972	4.067 ± 0.048
22	0.973	4.071 ± 0.071
23	0.977	4.088 ± 0.052
24	0.978	4.095 ± 0.035
25	0.979	4.099 ± 0.031

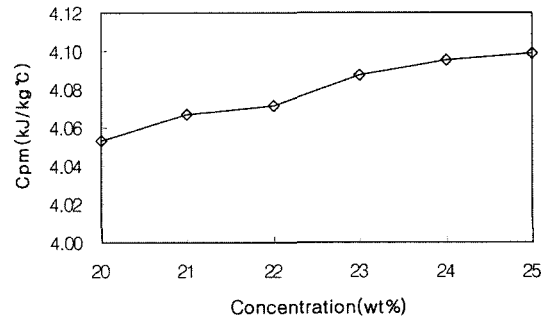


Fig. 6. Specific heat (c_{pm}) of TMA clathrate compounds.

를 Table 5에 나타내었으며, TMA의 질량농도에 따른 평균 비열의 변화를 Fig. 6에 표시하였다.

TMA를 포함하고 있는 포접화합물의 비열은 질량농도에 따라 물의 비열 $4.186 \text{ kJ/kg}^{\circ}\text{C}$ 보다 평균 $0.087 \sim 0.133 \text{ kJ/kg}^{\circ}\text{C}$ 낮았으며, Fig. 6에서 보는 바와 같이 TMA의 질량농도가 높을수록 증가하였다. 이와 같이 TMA의 질량농도가 높을수록 액상 냉각과정에서 TMA-물계 포접화합물의 엔탈피와 비열이 증가하여 물분자의 수소결합과 TMA 기체분자에 의한 포접화합물 생성이 빨라지는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 TMA를 20~25 wt% 포함하고 있는 TMA-물계 포접화합물에 대하여 상변화온도, 과냉도, 액상유지시간 및 비열 등과 같은 냉각특성에 대한 실험적 연구를 수행하여, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 상변화온도는 TMA의 질량농도가 높을수록 증가하였으며, TMA 25 wt%의 경우 5.8°C 의 상변화온도로서 가장 높게 나타났다.

(2) 과냉도와 액상유지시간은 TMA의 질량농도가 높을수록 감소하였으며, TMA 25 wt%의 경우 평균 8.0°C 의 과냉도와 10분의 액상유지시간으로서 가장 좋은 과냉각 억제효과를 나타내었다.

(3) 비열은 과냉도가 가장 작았던 TMA 25 wt%의 경우 4.099 kJ/kg°C로서 최대비열을 나타내었으며, TMA의 질량농도가 높을수록 비열이 증가하였다.

이상의 결론으로부터 TMA-물계 포접화합물의 냉각특성에 대한 실험적 연구를 통하여 물보다 높은 상변화온도와 과냉각 억제효과를 확인할 수 있었으며, 이는 저온축열시스템의 냉동기 가동시간 단축과 냉동기 COP 및 시스템 전체효율의 증가를 가져올 수 있어, 에너지 절약 및 이용효율을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 2003년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었습니다. 관계자 여러분께 감사 드립니다.

참고문헌

1. Yun, J.H.; Yun, C.H.; Yoo, J.I. "Development of Clathrate Cool Storage System", Report of Ministry of Commerce, Industry and Energy, 1993.
2. Chung, I.S.; Kim, Y.G.; Lee, J.S.; Ro, S.T. "An Experimental Study on the Performance of Cool Storage System Using R141b Clathrate", Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, 1994, 6, 354-364.
3. Gallant, R.W. "Physical Properties of Hydrocarbons", Hydrocarbon Processing, 1969, 151-162.
4. Kim, J.H.; Chung, N.K.; Han, Y.O. "A Study on Cooling Characteristics of Clathrate Compound for Cold Storage Applications", Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, 2000, 12(8), 725-734.
1. Yun, J.H.; Yun, C.H.; Yoo, J.I. "Development of