

포접화합물의 냉각특성에 대한 첨가제의 영향

김진홍^{*†}, 정낙규^{**}, 김석현^{***}, 김창오^{****}

^{*}조선대학교 기계공학과, ^{**}조선대학교 기계정보공학과, ^{***}국민대학교 기계자동차공학부

^{****}조선대학교 대학원 기계설계공학과

The Effects of Additives on the Cooling Characteristic of a Clathrate Compound

Jin Heung Kim^{*†}, Nak Kyu Chung^{**}, Sukhyun Kim^{***}, Chang Oh Kim^{****}

^{*}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 November 1, 2004; revision received November 30, 2004)

ABSTRACT : This study was performed to investigate the phase change temperature, the supercooling, the maintenance time of liquid phase and the change rate of volume of TMA 30 wt% clathrate compound with additives. TMA 30 wt% clathrate compound with additive was cooled at heat source temperature of -6°C . The additives are ethylene glycol and chloroform. Their concentration are 0.1 wt% respectively. The experimental results showed that the phase change temperature was not affected by additives and this was average 5.3°C . Also the supercooling and the maintenance time of liquid phase were decreased by additives. Especially, the average value of supercooling showed by 8.8°C and the maintenance time of liquid phase was by 19 minutes in the case of chloroform 0.1wt%. Additionally, the average change rate of volume showed by 1.26~1.31% according to additives and the volume was decreased by the phase change from liquid to solid.

Key words : Clathrate compound(포접화합물), Phase change temperature(상변화온도), Supercooling(과냉도), Maintenance time of liquid phase(액상유지시간), Change rate of volume(체적변화율)

기 호 설 명

ΔT : 과냉도

T_P : 상변화온도

T_S : 과냉각 최저온도

1. 서론

에너지의 대부분을 수입에 의존하는 우리나라는 국가안보와 계속적인 경제성장을 유지하면서 환경보전과 복지향상을 위하여 에너지 수입 의존

[†] Corresponding author

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

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

도를 최대한 감소시킬 수 있는 장기적인 에너지 공급정책의 수립과 근본적으로 지속 가능한 청정 대체에너지의 개발이 절실히 요구된다. 이를 위해서는 국내에 존재하며, 개발 가능한 에너지자원의 신속한 개발과 에너지 이용을 개선하기 위하여 소비패턴을 전환시키고, 에너지 사용의 절약 및 이용효율을 향상시키며, 에너지와 관련된 위생, 복지, 환경을 보호·향상을 위하여 에너지 개발 및 이용에 관한 연구개발 및 실용화를 수행하여야 한다.

이러한 에너지 절약 및 이용효율을 향상시키기 위한 저온축열시스템은 하절기 냉방수요에 의한 주간전력의 부하를 심야시간대로 전이하여 전체 전력의 부하평준화를 이룰 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, 이 중 냉동기의 용량 감소를 위한 연구가 주로 이루어지고 있다. 그리고 물의 응고잠열을 저장하는 빙축열시스템은 액체에서 고체로 상변화를 하는 과정에서 물의 과냉각에 의하여 냉동기의 냉동용량 증가와 COP감소의 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.

응고잠열을 축열할 수 있는 물질 중에는 물 이외에 유기·무기화합물과 공융염계 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 5~7°C에서 수화물 결정이 생성된다. 그리고 온도에 따른 물성이 안정하고, 상분리현상 없이 합치녹음(congruent melting)현상을 보이면서 비교적 큰 잠열을 가지고 있다.^(1, 2) 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 연구에서 사용한 TMA 30 wt%-물계 포

접화합물은 TMA(Tri-Methyl-Amine, (CH₃)₃N) 30 wt%와 물로 조성된 기체수화물이며, 수소결합된 물분자에 TMA 기체분자가 포접되어 클러스터(cluster)형태의 슬러리(slurry)를 형성하는 포접 화합물이다. 그리고 녹는점은 5.3°C, 생성엔탈피 ΔH_f= 41 cal/g으로 알려져 있으며, 특히 상

Table 1 Thermal properties of TMA((CH₃)₃N) clathrate

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

Table 2 Thermal properties of Additives

Additives	Concentration [wt%]	Characteristics		
		melting point [°C]	boiling point [°C]	specific gravity
Ethylene Glycol (HO(CH ₂) ₂ OH)	0.1	-12.6	197.7	1.1131
Chloroform (CHCl ₃)	0.1	-63.5	61	1.492

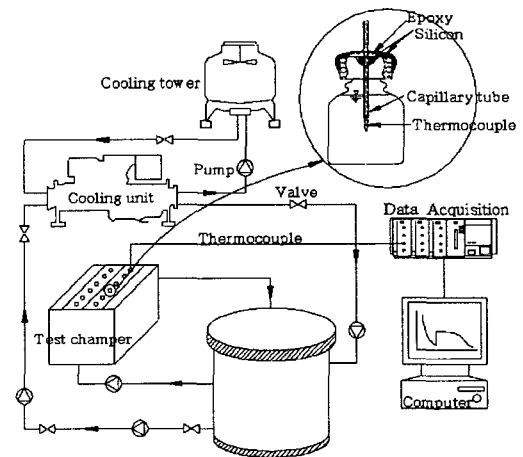


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

온에서는 기체이나 물에 녹아 안정한 용액을 형성하며 비등점은 33℃ 정도로서 축열조 설계에 어려움이 없고, 국내에서도 공급이 용이하다.⁽³⁾ 이 밖의 TMA-물계 포접화합물의 특성을 Table 1에 나타내었다.

본 연구에 앞서 Kim 등⁽⁴⁾은 TMA의 농도에 따른 냉각특성과 TMA 30 wt%-물계 포접화합물에 대한 첨가제(에탄올, 메탄올, 톨루엔)의 영향에 대한 기초적인 연구^(5, 6)를 수행하였다. 본 연구는 TMA 30 wt%-물계 포접화합물의 과냉도, 상변화온도, 비열 등에 대한 선행연구를 바탕으로 이에 Table 2와 같이 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol ; EG), 클로로포름(Chloroform)을 각각 소량 첨가하였을 때의 과냉각의 개선효과와 상변화온도 및 체적변화율에 대한 냉각특성을 실험적으로 고찰하였다.

2. 실험 장치 및 방법

본 연구에서 포접화합물의 상변화온도, 과냉도 등을 측정하기 위하여 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같으며, 실험장치들에 대한 주요사양과 실험조건을 Table 3과 Table 4에 정리하였다. 파이렉스(Pyrex) 병 세트는 K-type 열전대를 설치하여 기밀을 유지시키기 위하여 에폭시와 실리콘으로 밀봉하였다. 그리고 파이렉스 병에 TMA 30 wt%-물계 포접화합물과 TMA 30 wt%-물계 포접화합물에 첨가제인 에틸렌글리콜과 클로로포름을 각 0.1 wt%씩 첨가한 저온축열물질을 50 g씩 충전하여 20℃로 유지시킨 후, 냉열원온도 -6℃가 일정하게 유지된 저온실험조에서 냉각하였다. 냉각과정동안의 데이터는 데이터 로거(Data logger)와 컴퓨터를 이용하여 취득하였다.

이와 같이 본 연구에서 제작하여 실험에 이용한 장치의 저온실험조는 실험의 신뢰도 확보를 위하여 파이렉스 병보다 충분히 크게 제작하였으며, 왕복압축식냉동기의 저온항온조와 원심식 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 저온축열물질이 충전된 파이렉스 병 세트는 아크릴판에 등간격으로 고정하여 저온실험조 내에서 냉각이

Table 3 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℃ ~ 200℃, Accuracy : ±0.01℃)
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. Ø0.24 mm, Range : -200 ~ 300℃

Table 4 Experimental conditions

Items	Conditions
Heat source	-6℃
Test chamber	146 l
Bottle Capacity	50 ml
Pyrex test tube	46 mm × 88 mm (diameter × height)
Mass of test material	50g (D=41 mm, H=55 mm)
Test times	60-80 times
Test material	Pure water TMA 30 wt% TMA 30 wt%+Additive [wt%]

안정적으로 이루어 질 수 있게 하였다. 이와 같이 각 냉열원온도에서 취득한 저온축열물질의 데이터와 냉각곡선으로부터 상변화온도와 과냉도를 분석하여 평균값을 구하였다.

체적변화율은 TMA 30 wt%-물계 포접화합물에 첨가제들을 각각의 질량농도로 첨가하여 50 ml 용량의 실험 용기에 25 ml를 충전한 후, 0.1 ml 피펫(측정정도 0.01 ml)을 이용하여 저온축열물질의 온도를 20℃로 유지하였을 때의 체적과 냉열원온도 -6℃가 일정하게 유지된 저온실험조에서 상변화과정을 거쳐 냉열원온도까지 냉각한 후 체적을 측정하여 그 비로 체적변화율을 구하였다.

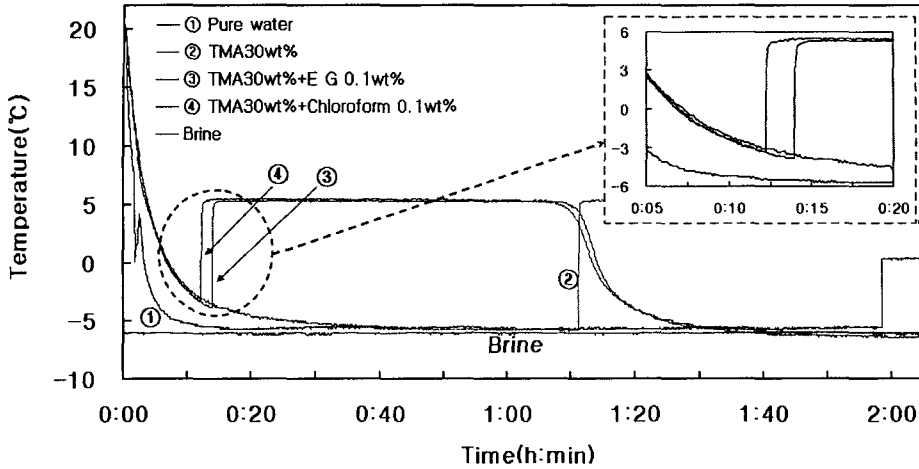


Fig. 2 Cooling curves for TMA30wt% clathrate with additives.

Table 5 Cooling Characteristics for TMA 30 wt% with additives

Base	Additives (wt%)	Maintenance time of liquid phase (min)	ΔT (°C)	T_p (°C)
TMA30wt%	none	51	10.9	5.3
	E G (0.1)	21	8.9	5.3
	Chloroform (0.1)	19	8.8	5.3

3. 실험결과 및 고찰

3.1 액상유지시간 및 과냉도

과냉각이란 저온축열물질이 상변화온도 이하의 온도가 되어도 결정화되지 않고 한동안 액상으로 존재하는 현상이다. 이로 인하여 상변화가 유보된채 액상으로 존재하게 되므로 저온축열물질로부터의 열출입 속도가 그만큼 늦어지게 되어 본래의 상변화온도에서 결정화되지 않고 과냉도만큼 냉각된 후 결정화됨으로서 냉동기 가동시간이 늘어나게 된다. 그리고 과냉도는 액상유지시간과 같이 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 TMA 30 wt%-물계 포접화합

물과 이에 첨가제를 첨가한 저온축열물질을 냉열원온도 -6°C 에서 냉각하는 동안 취득한 데이터와 이에 의하여 그려진 Fig. 2와 같은 냉각곡선으로부터 액상유지시간과 과냉각 최저온도 및 상변화온도를 분석하였다. 액상유지시간은 저온축열물질이 응고가 시작되기 전의 액체상태를 유지한 시간으로서, 저온축열물질이 냉각초기온도(20°C)부터 과냉각 최저온도(T_S)까지 유지한 시간을 분석하였다. 그리고 과냉도(ΔT)는 상변화온도(T_P)와 과냉각 최저온도의 차로써 다음 식에 의하여 구하였다.

$$\Delta T = T_P - T_S$$

위와 같이 분석된 값은 Table. 5에 각각의 냉각특성에 따라 평균값을 구하여 나타내었다.

냉열원온도 -6°C 에서 냉각한 TMA 30 wt%-물계 포접화합물의 액상유지시간은 평균 51 분을 나타내었으며, 각 첨가제를 각각의 질량농도로 첨가한 경우에는 평균 19~21 분 동안 액체상태를 유지하였다. 그리고 TMA 30 wt%-물계 포접화합물의 과냉도는 10.9°C 를 나타내었으며, 각 첨가제를 첨가한 경우에는 평균 $8.8\sim 8.9^{\circ}\text{C}$ 를 나타내어 각 첨가제별로 $2.0\sim 2.1^{\circ}\text{C}$ 의 과냉각 억제효과를 나타내었다.

Fig. 3은 액상유지시간에 따른 과냉도 분포를 나타낸 그래프로서 TMA 30 wt%-물계 포접화합물은 반복실험 중 액상유지시간이 최소 18 분

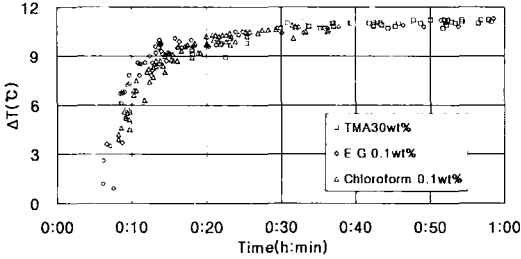


Fig. 3 Distributions of supercooling for TMA 30 wt% with additives.

부터 최대 1 시간 이상이 지난 후 과냉각이 해소되었다. 그리고 에틸렌글리콜 0.1 wt%를 첨가한 경우 액상유지시간이 최대 6 분에서 최대 60 분 동안 액체상태를 유지한 후 과냉각이 해소되었으며, 클로로포름 0.1 wt%를 첨가한 경우에는 8 분에서 52 분이 지난 후에 과냉각이 해소되었다.

이와 같이 TMA-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가한 경우에 평균 과냉도와 액상유지시간이 감소되었다. 특히, TMA-물계 포접화합물에 클로로포름 0.1 wt%를 첨가한 경우에 8.8°C의 최소과냉도를 나타내었으며, 액상유지시간은 19 분으로 단축되어 가장 좋은 과냉각 억제효과를 나타내었다. 이처럼 첨가제를 첨가한 경우 과냉각 억제효과를 나타내는 것은, TMA 30 wt% 물계 포접화합물과 첨가제의 물리·화학적 상호작용에 의하여 물분자의 수소결합이 활성화되어 TMA 기체분자의 포접현상과 클러스터를 형성하는 속도가 증가되기 때문이라 사료된다.

상변화온도는 순수한 물보다 높은 평균 5.3°C를 나타내었으며, 첨가제가 상변화온도에 큰 영향을 주지 않았다. 냉열원온도 -6°C에서 냉각과정 중 상분리 현상은 나타나지 않았으며, 이는 TMA-물계 포접화합물이 $4(\text{CH}_3)_3\text{N}+10\text{H}_2\text{O}$ 로 조성되어, TMA가 물에 잘 녹아 안정한 수용액을 형성하기 때문이라 사료된다.

3.2 체적변화율

저온축열물질의 체적변화율은 액체상태일 때의 체적과 고체상태일 때의 체적을 비교하기 위한 것으로서 축열조의 설계를 위해서 고려해야 할 중요한 요소이다. 본 연구에서의 체적변화율은 TMA 30 wt%-물계 포접화합물에 에틸렌글리콜과 클로로포름을 각 0.1 wt%씩 첨가하여 액체상

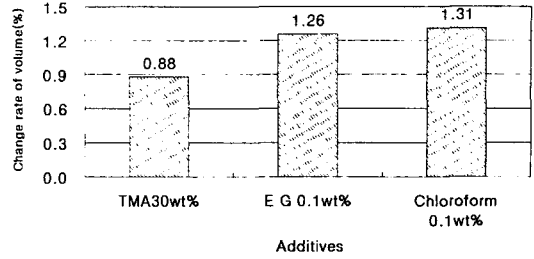


Fig. 4 Change rate of volume for TMA 30 wt% with additives.

태의 저온축열물질들을 25 ml씩 충전한 후, 20°C로 일정하게 유지된 액체상태의 체적과 냉열원온도 -6°C에서 상변화된 후 냉열원온도까지 충분히 냉각시킨 고체상태의 체적을 측정하였으며, 이때의 비를 체적변화율로 정의하였다. 그리고 측정된 체적변화율은 반복실험에 의하여 평균값을 구하였으며, 첨가제별로 Fig. 4에 표시하였다.

Fig. 6에서와 같이 TMA 30 wt%-물계 포접화합물이 액체에서 고체로 상변화된 후 이때의 체적변화율은 0.88%이었고, 체적이 감소하였으며, 그리고 첨가제를 첨가한 경우에도 1.26~1.31%의 체적변화율을 나타내었으며, 체적이 감소하였다. 특히, 과냉각 억제효과가 가장 좋았던 클로로포름 0.1 wt%를 첨가한 경우의 체적변화율은 1.31%로서 최대체적변화율을 나타내었으며, 액체에서 고체로의 상변화 후의 체적이 가장 크게 감소하였다.

이처럼 물은 액체에서 고체로 상변화할 때 체적이 증가되지만, TMA 30 wt%-물계 포접화합물의 체적이 감소되는 것은 액체에서 고체로의 상변화시 물의 수소결합으로 이루어진 공동안으로 TMA 기체분자가 포위 또는 포접되어 이 기체 분자만큼의 체적이 감소되는 것으로 판단된다.

이와 같이 포접화합물이 상변화 후 체적이 감소됨으로서, 캡슐형 저온축열시스템에서 얼음을 형성하는 과정에서 체적이 증가하여 캡슐이 파열되는 문제를 해결할 수 있을 것으로 기대되며, 축열조 설계에 있어 중요한 데이터가 될 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 TMA 30 wt%-물계 포접화합물에 에틸렌글리콜과 클로로포름을 각 0.1 wt%

씩 첨가하여 냉열원온도 -6°C 에서 냉각하였으며, 이때의 첨가제에 의한 과냉도의 개선효과와 상변화온도 및 체적변화율에 대한 냉각특성을 실험적 연구를 수행하였으며, 다음과 같은 연구결과를 얻었다.

- (1) 상변화온도는 첨가제를 첨가한 경우에 물보다 높은 평균 5.3°C 를 나타내었으며, 첨가제와 상변화온도 변화에 거의 영향을 주지 않았다.
- (2) 과냉도와 액상유지시간은 첨가제의 영향으로 감소되었으며, 클로로포름 0.1 wt%를 첨가한 경우의 평균 과냉도는 8.8°C 로서 가장 좋은 과냉각 억제효과를 나타내었고, 액상유지시간은 평균 19분으로 단축되었다.
- (3) 체적변화율은 첨가제에 따라 1.26~1.31%를 나타내었으며, 체적이 감소하였다. 특히, 클로로포름 0.1 wt%를 첨가한 경우에 최대체적변화율을 나타내었으며, 액체에서 고체로의 상변화 후의 체적이 가장 크게 감소하였다.

이상의 결론으로부터 저온축열물질로서 적용 가능한 TMA 30 wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가함으로써 과냉각 억제효과를 나타내었고, 액상유지시간이 단축되었다. 이는 저온축열시스템의 냉동기 가동시간 단축과 냉동기 COP 및 시스템 전체효율이 증가되어 에너지 절약 및 이용효율을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다. 그리고 TMA 30 wt%-물계 포접화합물에 대한 첨가제의 냉각특성에 대한 연구를 지속적으로 수행함으로써 더욱 개선된 저온축열물질을 제시할 수 있을 것으로 사료된다.

후 기

본 논문은 2002년 한국과학재단 지역대학우수 과학자지원연구(R05-2002-000-00881-0(2002))의

지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. 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.
2. 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, No. 4, pp. 354-364.
3. Gallant, R. W., 1969, Physical properties of hydrocarbons, Hydrocarbon processing, pp. 151-162.
4. 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.
5. 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.
6. 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.