

## 에탄올에 의한 TMA-포접화합물의 냉각특성 개선에 대한 연구

이 종 인<sup>1)</sup> · 김 창 오<sup>\*2)</sup>

조선이공대학 자동차과<sup>1)</sup> · 조선대학교 대학원 기계설계공학과<sup>2)</sup>

### A Study on the Cooling Characteristics Improvement of TMA-Water Clathrate Compound by Ethanol

Jong In Lee<sup>1)</sup> · Chang Oh Kim<sup>\*2)</sup>

<sup>1)</sup>Department of Automobile Engineering, Chosun College of Science & Technology, Gwangju 501-744, Korea

<sup>2)</sup>Department of Mechanical Design Engineering, Graduate School, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received 14 February 2006 / Accepted 19 September 2005)

**Abstract** : This study aims to find out cooling characteristics of TMA(Tri-Methyl-Amine,  $(CH_3)_3N$ ) 25wt%-water clathrate compound with ethanol( $CH_3CH_2OH$ ) such as supercooling, phase change temperature and specific heat. For this purpose, ethanol is added as per weight concentration and cooling experiment is performed at  $-6\sim-8^\circ C$ , cooling heat source temperature, and it leads the following result. (1) Phase change temperature is decreased due to freezing point depression phenomenon. Especially, it is minimized as  $3.8^\circ C$  according to cooling source temperature in case that 0.5wt% of ethanol is added. (2) If 0.5wt% of ethanol is added, average supercooling degree is  $0.9^\circ C$  and minimum supercooling is 0.8,  $0.7^\circ C$  according to cooling heat source temperature. The restraint effect of supercooling is shown. (3) Specific heat shows tendency to decrease if ethanol is added. It is  $3.013\sim 3.048$  kcal/kg $^\circ C$  according to cooling heat source temperature if 0.5wt% of ethanol is added. Phase change temperature higher than that of water and inhibitory effect against supercooling can be confirmed through experimental study on cooling characteristics of TMA 25wt%-water clathrate compound by adding additive, ethanol. This can lead to shorten refrigerator operation time of low temperature latent heat storage system and improve COP of refrigerator and efficiency of overall system. Therefore energy can be saved and efficiency can be improved much more.

**Key words** : Low temperature latent heat storage system(저온잠열저장시스템), TMA 25wt%-water clathrate compound(TMA 25wt% 물계-포접화합물), Phase change temperature(상변화온도), Supercooling degree(과냉도), Specific heat(비열)

#### Nomenclature

$t_l$	: retention time of liquid phase [sec]	$c_{Pm}$	: specific heat of material
$T_P$	: phase change temperature [ $^\circ C$ ]	$m_m$	: material of mass
$T_S$	: supercooling temperature [ $^\circ C$ ]	$W_{Bw}$	: water equivalents of pyrex bottle with pure water
$\Delta T$	: supercooling degree [ $^\circ C$ ]	$W_{Bm}$	: water equivalents of pyrex bottle with material
$c_{Pw}$	: specific heat of pure water	$\Delta t_w$	: cooling time of pure water
		$\Delta t_m$	: cooling time of material

\*Corresponding author, E-mail: cokim@stmail.chosun.ac.kr

**Subscripts**

- l* : liquid
- P* : phase change
- S* : supercooling
- w* : water
- m* : material

**1. 서론**

저온 잠열을 얼음과 같은 형태로 저장하여 그 잠열을 주간냉방에 이용하는 저온축열시스템은 경제 성장과 더불어 쾌적한 환경에 대한 욕구의 증가로 인하여 그 보급이 점점 확산되고 있다. 그리고 현재 국내의 유통산업은 규모면이나 질적인 면에서 모두 괄목할만한 성장세를 유지하고 있으며, 특히 국민 생활 수준의 향상과 식생활의 서구화로 인하여 인스턴트식품(fast food)류, 육류, 냉동생선류 및 채소류, 과일류 등의 저온유통이 날로 증가되고 있고, 이에 따라 식품의 장거리 및 단거리 운반수단으로 사용되는 냉동차량 및 냉동·냉장용 저온저장창고, 쇼케이스, 스포츠용 냉동 박스 등에 관련된 산업이 역시 지속적인 성장을 거듭하고 있다.<sup>1)</sup>

이와 같이 저온축열시스템과 냉동차량 등에 사용되고 있는 대표적인 잠열재로서 물(H<sub>2</sub>O)의 경우 단일(순수)물질이므로 여타 다른 대부분의 단일물질과 같이 일정한 상변화온도와 잠열량을 갖고 있다. 그러나 물은 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 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 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 온도에서 수화물 결정이 생성된다. 그리고 온도에 따른 물성이 안정하고, 상분리현상 없이 합

치녹음(congruent melting)현상을 보이면서 비교적 큰 잠열을 가지고 있다.<sup>2,3)</sup> 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 25wt%를 포함하고 있는 포접화합물의 과냉도를 개선하기 위하여 첨가제인 에탄올을 질량농도로 첨가하여 냉열원온도 -6°C와 -7°C 및 -8°C에서의 냉각특성에 대한 실험적 연구를 수행하였다. 제3의 아민계인 TMA(Tri-Methyl-Amine, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N)는, 무색의 기체이며, 물과 에테르 및 알코올에 녹아 기체수화물을 이루며, 물에 혼합된 TMA 기체분자는 상변화온도에서 수소결합의 물분자에 포접되어 클러스터(cluster)형태의 포접화합물을 형성한다.<sup>5)</sup> TMA-물계 포접화합물의 열물성을 Table 1에 표시하였다.

Table 1 Thermal properties of TMA ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N) clathrate compound<sup>4)</sup>

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 <sup>3</sup> /kg]	0.00429

**2. 실험 장치 및 방법**

본 연구에서 TMA-물계 포접화합물의 상변화온도, 과냉각 등을 측정하기 위하여 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같으며, 실험 장치에 대한 주요사양과 실험조건을 Table 2와 Table 3에 정리하였다. 파이렉스(Pyrex) 병 세트는 K-type 열전대를 설치하여 기밀을 유지시키기 위하여 에폭시와 실리콘으로 밀봉하였다. 그리고 파이렉스 병에 TMA가 25 wt%로 포함된 TMA-물계 포접화합물과 이에 에탄올(ethanol ; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)을 0.1wt%와 0.3wt% 및 0.5wt%를 첨가

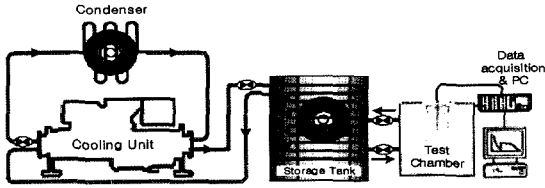


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

Table 2 Specifications of experimental apparatus

Items	Specifications
Refrigerator	10R/T
Test chamber	acrylic resin, 720mm×520mm×390mm (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. Φ0.24mm

하여 파이렉스 병에 60g씩 충전하여 고온실험조에서 20°C의 온도로 유지시킨 후, 냉열원온도가 -6°C와 -7°C로 일정하게 유지된 저온실험조에서 냉각하였다. 그리고 냉각과정동안의 데이터는 Data acquisition system과 PC를 이용하여 취득하였다.

이와 같이 본 연구에서 제작하여 실험에 이용한 저온실험조는 실험의 신뢰도 확보를 위하여 파이렉스 병보다 충분히 크게 제작하였으며, 왕복압축식

Table 3 Experimental conditions

Items	Conditions
Heat source	-6°C, -7°C, -8°C
Test chamber	146 L
Bottle capacity	50 mL
Pyrex test tube	46mm×88mm (diameter×height)
Mass of test material	60g(D=41mm, H=65mm)
Test times	30 times
Test material	Pure water TMA 25 wt%
Additive	ethanol 0.1, 0.3, 0.5 wt%

냉동기의 저온항온조와 원심식 순환펌프로 연결하여 실험과정동안 냉열원온도가 일정하게 유지되도록 하였다. 그리고 외부의 영향을 100mm 단열재로 단열하여 최소화하였으며, 실험조 내의 냉열원온도를 측정하기 위하여 열전대를 설치하였다. 그리고 TMA-물계 포접화합물이 충전된 파이렉스 병 세트는 아크릴판에 등간격으로 고정하여 저온실험조 내에서 냉각이 안정적으로 이루어 질 수 있게 하였다. 이와 같이 취득한 TMA-물계 포접화합물의 데이터와 Fig. 2와 같은 냉각곡선으로부터 상변화온도와 과냉도, 액상유지시간, 비열 등과 같은 냉각특성을 측정하여 반복실험에 따른 평균값을 Table 4에 표시하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 상변화온도

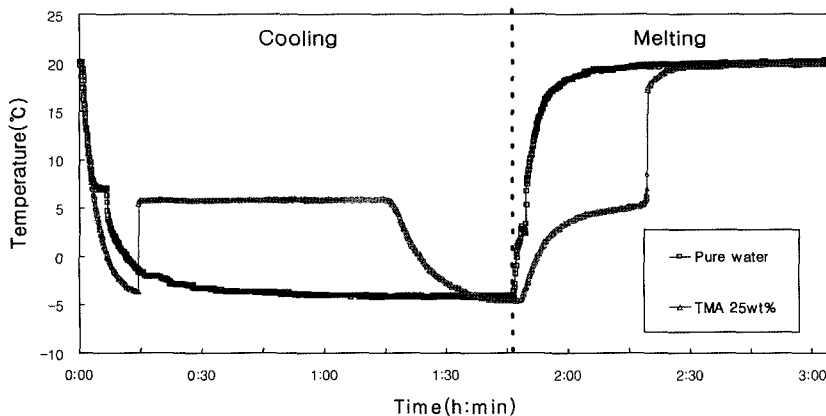


Fig. 2 Temperature history curve for cool storage material during a cooling process

Table 4 Cooling characteristics of TMA 25wt% clathrate compound with ethanol

Heat source (°C)	Ethanol concentration (wt%)	Cooling characteristics			
		$T_p$ (°C)	$\Delta T$ (°C)	$t_f$ (sec)	$c_{pm}$ (kJ/kg°C)
-6	0	5.5	8.0	698	3.519
	0.1	5.4	11.1	2415	3.518
	0.3	5.3	8.3	731	3.344
	0.5	3.8	0.9	406	3.013
-7	0	5.3	5.7	401	3.578
	0.1	5.4	9.5	789	3.677
	0.3	5.2	6.1	415	3.437
	0.5	3.8	0.8	404	3.028
-8	0	5.1	1.8	335	3.648
	0.1	5.1	5.5	405	3.732
	0.3	5.0	2.2	376	3.492
	0.5	3.8	0.7	333	3.048

상변화란 일정한 온도를 유지하며, 기체 ⇌ 액체 또는 액체 ⇌ 고체로 상이 변할 때이며, 이때의 포접 화합물이 물분자와 결합하여 클러스터 형태로 응고되어 일정한 온도를 유지할 때를 상변화온도로 정의하였다.

Fig. 3은 TMA 25wt%-물계 포접화합물과 이에 에탄올 0.1wt%와 0.3wt% 및 0.5wt%를 각각 첨가하여 파이렉스 병에 60g씩 충전하여 냉열원온도 -6~-8°C에서 냉각한 경우의 평균 상변화온도를 나타낸 그래프이다. 에탄올을 첨가하지 않은 TMA 25wt%-물계 포접화합물의 상변화온도는 냉열원온도에 따라 평균 5.5°C와 5.3, 5.1°C를 나타내었으며, 이에 에탄올 0.1wt%와 0.3wt%를 첨가한 경우에는 각각 평균 5.4°C와 5.1, 5.3°C 그리고 5.3°C와 5.2, 5.0°C를 나타내었다. 또한 에탄올 0.5wt%를 첨가한 경우에는 냉열원온도에 따라 평균 3.8°C의 가장 낮은 상변화온도를 나타내었다.

이와 같이 TMA 25wt%-물계 포접화합물은 상분리 현상이 없이 합치녹음 현상을 보이는 화합물로서 상변화온도는 기체분자들이 물분자의 수소결합에 포접되어 물보다 높은 온도에서 수화물결정을 생성하기 때문이다. 그리고 에탄올을 첨가함으로써 상변화온도에 변화가 있는 것은 용액의 총괄성에 기인하며, 상변화는 클러스터의 분절운동 제한으로부터 시작되어 완전한 결정이 형성될 때까지 유도

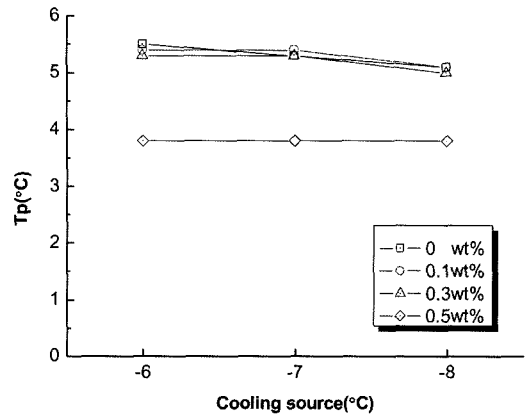


Fig. 3 Phase change temperature of TMA 25wt% clathrate compound with ethanol at cooling heat source temperature

시간과 클러스터들의 크기가 다르기 때문이라고 사료된다. 또한 수소결합에 의한 TMA 25wt%-물계 포접화합물은 상변화온도가 높은 특성을 가지고 있지만, 이것에 첨가제를 첨가함으로써 어느점 내림현상이 나타나기 때문에 위와 같이 상변화온도가 낮아지는 것으로 사료된다.

### 3.2 과냉도 및 액상유지시간

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

본 연구에서는 TMA 25wt%-물계 포접화합물과 이에 에탄올을 질량농도별로 첨가하여 이를 60g씩 충전한 파이렉스병을 냉열원온도 -6~-8°C에서 냉각 초기온도 20°C부터 각각 냉각하는 동안 취득한 데이터와 이에 의하여 그려진 Fig. 2와 같은 냉각곡선

으로부터 액상유지시간과 과냉각 최저온도 및 상변화온도를 분석하였다. 액상유지시간( $t$ )은 포접화합물의 냉각초기온도( $20^{\circ}\text{C}$ )부터 과냉각 최저온도( $T_S$ )까지 유지한 시간을 분석하였다. 그리고 과냉도( $\Delta T$ )는 상변화온도( $T_P$ )와 과냉각 최저온도의 차로써 다음 식에 의하여 구하였다.

$$\Delta T = T_P - T_S \quad (1)$$

위와 같이 분석된 값은 Table 4에 에탄올의 질량농도별로 반복 냉각실험에 따른 평균 과냉도와 액상유지시간을 구하여 표시하였으며 Fig. 4는 냉열원 온도에 따른 질량농도별 평균 과냉도를 나타낸 그래프이다.

에탄올을 첨가하지 않은 TMA 25wt%-물계 포접화합물의 과냉도는 냉열원온도  $-6\sim-8^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 평균  $8.0^{\circ}\text{C}$ 와  $5.7, 1.8^{\circ}\text{C}$ 를 나타내었다. 이에 에탄올 0.1wt%와 0.3wt%를 각각 첨가한 경우에는 냉열원 온도에 따라 평균  $11.1^{\circ}\text{C}$ 와  $9.5, 5.5^{\circ}\text{C}$ , 그리고  $8.3^{\circ}\text{C}$ 와  $6.1, 2.2^{\circ}\text{C}$ 를 나타내었다. 또한 에탄올 0.5wt%를 첨가한 경우에는 냉열원 온도에 따라 평균  $0.9^{\circ}\text{C}$ 와  $0.8, 0.7^{\circ}\text{C}$ 의 최소과냉도를 나타내었다.

이와 같이 에탄올의 질량농도가 높을수록 과냉도가 감소하고, 액상유지시간이 단축되는 경향을 확인할 수 있었다. 특히, TMA 25wt%-물계 포접화합물에 에탄올 0.5wt%를 첨가함으로써 과냉도가 개선되는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 순수한 물은 균질핵 또는 불균질핵 생성에 의하여 액체에서 고체

로 상변화를 하지만, TMA 25wt%-물계 포접화합물은 물분자의 수소결합에 TMA 기체분자가 포접되어 클러스터를 형성하게 된다. 이때 첨가제인 에탄올 0.5wt%를 첨가한 경우, 다른 질량농도로 첨가한 경우보다 host분자의 수소결합이 활성화되어 guest분자의 포접과 클러스터를 형성하는 속도가 증가되기 때문에, 냉각초기온도부터 과냉각 최저온도까지 이르는 액상유지시간이 단축되고, 과냉도가 감소되어 과냉각이 억제되는 것으로 사료된다. 그러나 0.1wt%와 0.3wt%의 에탄올을 첨가한 경우에는 전체 60g의 수용액 내에 각각 0.06g과 0.18g 이어, 그 양이 물분자의 수소결합을 촉진시키기에는 부족한 농도로 사료된다. 또한 냉열원온도가 낮을수록 과냉도가 낮은 것은 저온잠열저장물질과 냉열원 사이의 온도차가 증가하여 열전달률이 커져 액상유지시간이 단축되고, 과냉각이 억제되는 것으로 사료된다.

### 3.3 비열

본 연구에서는 TMA 25wt%-물계 포접화합물과 TMA 25wt%-물계 포접화합물과 이에 에탄올을 질량농도별로 첨가하여 증류수와  $-6\sim-8^{\circ}\text{C}$ 에서 냉각시켜 얻은 냉각곡선으로부터  $15^{\circ}\text{C}$ 부터  $10^{\circ}\text{C}$ 까지의 온도변화 동안의 시간을 측정하여 다음과 같은 식 (2)에 의하여 구하였다.

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

여기에서,  $m_w$ 와  $m_m$ ,  $W_{Bw}$ 와  $W_{Bm}$ 은 파이렉스 병에 충전한 증류수와 저온잠열축열물질의 질량과 충전한 파이렉스 병의 물당량이다. 그리고  $c_{Pw}$ 는 물의 평균비열이며,  $\Delta t_w$ 와  $\Delta t_m$ 은 증류수와 저온축열물질이  $15^{\circ}\text{C}$ 부터  $10^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각되는 동안의 시간변화이다. Fig. 5는 이와 같이 구한 비열을 각 냉열원온도에서 냉각하는 동안 측정하여 에탄올의 질량농도에 따라 그 평균값을 나타낸 그래프이다.

에탄올을 첨가하지 않은 TMA 25wt%-물계 포접화합물의 비열은 냉열원온도에 따라 평균  $3.519\sim 3.648 \text{ kcal/kg}^{\circ}\text{C}$ 이었으며, 에탄올 0.1wt%를 첨가한 경우에는 평균  $3.518\sim 3.732 \text{ kcal/kg}^{\circ}\text{C}$ 를 나타내었다. 그리고 에탄올 0.3wt%와 0.5wt%를 각각 첨가한 경

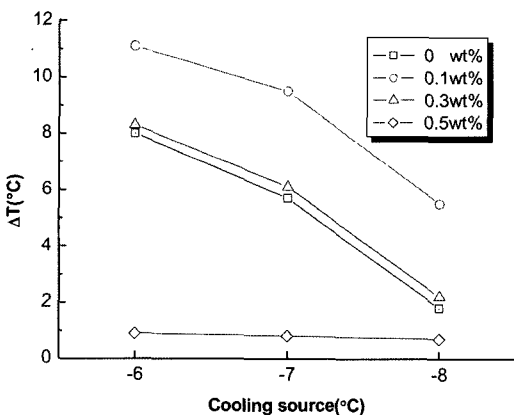


Fig. 4 Supercooling degree of TMA 25wt% clathrate compound with ethanol at cooling heat source temperature

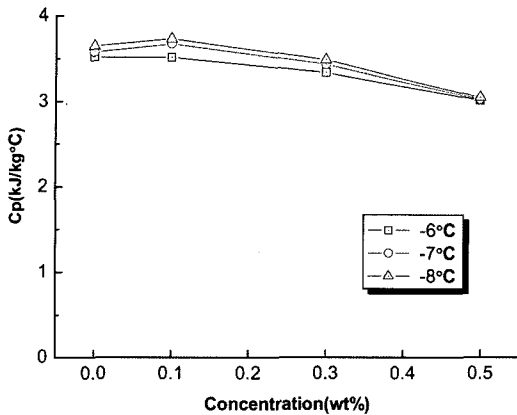


Fig. 5 Specific heat of TMA 25wt% clathrate compound with ethanol at cooling heat source temperature

우의 비열은 냉열원온도에 따라 평균 3.344~3.492 kcal/kg°C와 3.013~3.048 kcal/kg°C를 나타내었다.

에탄올을 첨가한 TMA 25wt%-물계 포접화합물의 비열은 낮아지는 경향을 보였으며, 이는 액상 냉각과정에서 에탄올의 첨가농도에 따라 TMA 25wt%-물계 포접화합물의 엔탈피 변화에 의하여 비열과 액상유지시간, 과냉도가 감소하여 물분자의 수소결합과 이에 TMA 기체분자와의 포접화합물 생성이 빨라지는 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 TMA 25wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가한 경우의 과냉각과 냉각특성을 연구하고자 에탄올을 질량농도별로 첨가하여 냉열원온도 -6~-8°C에서 냉각실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 상변화온도는 에탄올을 첨가한 경우 어는 점 내림 현상에 의하여 감소하였으며, 특히 에탄올 0.5wt%를 첨가한 경우에 냉열원온도에 따라 가장 낮은 3.8°C를 나타내었다.
- 2) 과냉도는 에탄올 0.5wt%를 첨가한 경우에는 냉열원온도에 따라 평균 0.9°C와 0.8, 0.7°C의 최소 과냉도로서 과냉각 억제효과를 나타내었다.
- 3) 비열은 에탄올을 첨가한 경우에 낮아지는 경향

을 보였으며, 에탄올 0.5wt%를 첨가한 경우에 냉열원온도에 따라 3.013~3.048 kJ/kg°C를 나타내었다.

첨가제인 에탄올 0.5wt%를 첨가한 TMA 25wt%-물계 포접화합물의 냉각특성에 대한 실험적 연구를 통하여 물보다 높은 상변화온도와 과냉각 억제효과를 확인할 수 있었으며, 이는 저온축열시스템의 냉동기 가동시간 단축과 냉동기 COP 및 시스템 전체 효율의 증가를 가져올 수 있어, 에너지 절약 및 이용 효율을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

#### Reference

- 1) J. H. Peck and S. S. Park, "Application Case and Possibility on Utilization of Low Melting Temperature PCM Cold-Chain System," Magazine of the SAREK, Vol.32, No.7, pp.22-26, 2003.
- 2) J. H. Yun, C. H. Yun and J. I. Yoo, Development of Clathrate Cool Storage System, Report of Ministry of Commerce, Industry and Energy, 1993.
- 3) I. S. Chung, Y. G. Kim, J. S. Lee and S. T. Ro, "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, 1994.
- 4) R. W. Gallant, "Physical Properties of Hydrocarbons," Hydrocarbon Processing, pp.151-162, 1969.
- 5) J. H. Kim, N. K. Chung, S. H. Kim and C. O. Kim, "The Effects of Additives on the Cooling Characteristic of a Clathrate Compound," Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, Vol.17, No.2, pp.125-130, 2005.
- 6) R. A. McCormack, "Use of Clathrate for Off-peak Thermal Energy Storage," Proceeding the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, No.4, pp.300-305, 1990.