

첨가제를 첨가한 저온축열물질의 냉각특성에 대한 연구

정낙규^{*†} · 김진홍^{*}(조선대학교)
정종현^{**} · 김창오^{**} · 강승현^{**}(조선대학교 원)

A Study on Cooling Characteristics of Low Temperature Thermal Storage Material with Additives

Nak Kyu Chung^{*†}, Jin Heung Kim^{*}
Chang Oh Kim^{**}, Jong Hun Chung^{**}, Seung Hyun Kang^{**}

Key Words: Clathrate(포집화합물), Phase change temperature(상변화온도), Supercooling(과냉도), Thermal storage material(축열물질)

Abstract

The objective of this study is to investigate the effect of supercooling repression on the clathrate compound by adding additives. For this purpose, phase change temperature and supercooling were measured when additives added to TMA30wt% clathrate for heat source temperature of -6°C. The experimental results show that the phase change temperature with the chloroform of 0.1wt% is higher by 0.3°C than TMA30wt% and the supercooling with the surfactant 0.1wt% is reduced by 9.2°C.

기호설명

- ΔT : 과냉도 [°C]
 T_p : 상변화온도 [°C]
 T_s : 과냉각 최저온도 [°C]

1. 서 론

에너지의 가격폭등과 국제환경규제의 강화에 따른 화석연료 사용억제 등의 문제로 인하여 우리나라에는 큰 어려움을 겪고 있다. 특히 최근의 유가상승은 내수 침체로 어려움을 겪고 있는 우리 경제성장에 발목을 잡고 있다. 에너지 해외 의존도가 97.3%에 달하는 우리나라의 경우 주요

선진국보다 에너지를 최고 3배정도 소비하는 산업구조를 갖고 있어 고유가 시대에 큰 경제적 타격을 입고 있다. 궁극적으로는 에너지 절약형 산업구조로의 전환과 대체에너지개발 및 재활용 산업육성이 강조될 수밖에 없는 현실이다.

특히 국내 경제발전과 국민소득의 향상에 따른 여름철 냉방수요의 급격한 증가는 발전설비의 비효율적인 운전을 초래하는 주된 원인이 되고 있다. 이러한 여름철 전력의 불균형을 해소하기 위하여 제시된 저온축열시스템은 야간 잉여전력을 저온에너지로 저장하여 주간전력의 첨두부하시간대에 사용함으로서 전체전력의 부하평준화를 이룰 수 있다. 그러나 저온축열시스템은 비축열식 냉방시스템에 비하여 초기 투자비용이 많이 소요되어 주요 구성요소의 용량 감소를 위해 최적설계에 대한 연구가 진행되고 있으며, 이 중 냉동기의 용량 감소를 위한 연구가 주로 이루어지고 있다.

현재 주로 이용되고 있는 저온축열시스템은 물이 얼 때 얻어지는 응고잠열을 저장하는 빙축열시스템이다. 빙축열시스템은 현열저장방식에 비

[†] Dep. of Mechanical Design Eng., Chosun University, Gwangju, Republic of Korea.

E-mail : nkchung@chosun.ac.kr
 TEL : (062)230-7175 FAX : (062)230-7175
^{*} Chosun Uni., Gwangju, Republic of Korea.

해 물의 응고점열을 저장함으로서 단위 체적당 축열밀도가 높고 일정한 온도로 방열할수 있다는 장점과 저소음 저진동이라는 시스템의 특징을 가지고 있다. 그러나 현재 물의 응고점열을 저장하는 시스템은 액체에서 고체로 상변화하는 과정에서 물의 과냉각 현상에 의해 냉동기의 냉동용량 증가와 COP감소의 원인이 되고 있으며 이로 인한 전체적인 시스템의 운전비 상승과 에너지 이용효율을 저하하는 요인인 되고 있다. 따라서 이러한 물의 과냉각 현상을 억제 또는 제거하기 위한 연구와 물 이외의 물질을 저온축열물질로 적용하기 위한 연구가 필요하다.

응고점열을 축열할 수 있는 물질 중에는 물 이외에 유기·무기 화합물과 공용염계 및 포접화합물계 등이 있다. 이 중 포접화합물은 수소결합된 물분자의 구조 속에 기체분자가 포위 또는 포접된 구조를 하고 있다. 포접화합물 중의 기체분자는 주위의 물분자와 약한 van der Waals' force에 의해 구성되어 있으므로 상변화온도는 순순한 물의 열음보다 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⁾

포접화합물을 저온축열시스템에 적용할 경우 응고점열을 이용하므로 축열조의 크기를 줄일수 있고, 축열조의 크기가 작아지므로 설치 소요면적이 적어 열손실이 감소한다. 그리고 물의 응고점열을 저장하는 빙축열시스템에 비해 상변화온도가 높기 때문에 제빙 운전시 냉동기의 COP를 향상시킬 수 있으며, 고효율의 시스템 구성이 가능하다.^(2, 3) 그러나 포접화합물은 상변화 과정에서 생기는 과냉각 현상이 여전히 문제로 남아 있어 장치효율에 큰영향을 주기 때문에 과냉도를 최소화 할 필요가 있으며, 이를 억제하기 위한 조제제나 축냉방식의 변화등이 다각적으로 연구되어야 한다.

본 연구에서 사용한 TMA30wt%-물계 포접화합물은 TMA(Tri-Methyl-Amine ; TMA ($\text{CH}_3)_3\text{N}$; C : 60.95% H : 15.35% N : 23.7%) 30wt%는 물로 조성된 기체수화물이며, 수소결합 된 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

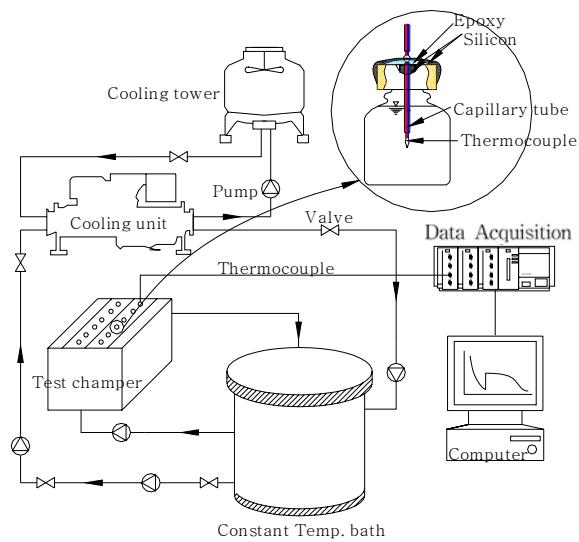


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

물에 녹아 안정한 용액을 형성하며 비등점은 3 3°C정도로서 축열조 설계에 어려움이 없고, 국내에서도 공급이 용이하다.

본 연구에서는 저온축열물질로서 TMA30wt%-물계 포접화합물의 상변화온도와 과냉도 등 열물성에 대한 선행연구⁽⁴⁻⁶⁾를 바탕으로 계면활성제와 클로로포름(chloroform)을 소량 첨가하였을 때의 과냉도의 개선효과와 상변화온도에 대한 연구를 실험적으로 고찰하여 건물공조용 저온점열축열물질로의 실용화에 기여하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 포접화합물의 상변화온도, 과냉도 등을 측정하기 위하여 사용된 실험장치는 Fig. 1 과 같다. 파이렉스(pyrex) 병(D=46mm, H=88mm) 세트에 K-type 열전대(Φ0.24mm, Omega Engineering, INC.)를 설치하여 에폭시와 실리콘으로 기밀을 유지시켰다. 그리고 파이렉스 병에 TMA30 wt%-물계 포접화합물과 TMA30wt%-물계 포접화합물에 계면활성제 0.1wt%와 클로로포름 0.1wt%를 각각 첨가한 포접화합물을 50g(D=41mm, H=55 mm)씩 충전하여 20°C로 유지시킨 후, 냉열원온도 -6°C가 일정하게 유지된 저온실험조(아크릴, 720 × 520 × 390mm, 146 l)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 왕복압축식냉동기(10R/T)의 저온항온조와 원심식 순환펌프(90 l/min)로 연결하여 실험과정동안 냉열원온도가 일정하게 유지되도록 하였다. 그리고 외부의 영향을 최소화하기 위하여 두께 100mm 의 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 TMA30wt%-물계 포접화합물과 TMA30wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가한 물질에 대한 데이터로부터 상변화온도와 과냉도를 분석하여 평균값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상변화온도

상변화온도는 각 냉열원온도에서 냉각과정동안 동결이 진행될 때 상변화물질의 온도로 정의하였다. 그리고 TMA30wt%-물계 포접화합물에 계면활성제와 클로로포름을 각 질량농도로 첨가하여 냉열원온도 -6°C 에서 각각 예비실험을 통하여 첨가제로서 활용 가능성이 있다고 판단되는 계면활성제 0.1wt%와 클로로포름 0.1wt%를 선택하여 첨가제로 사용하였다.

TMA30wt%-물계 포접화합물과 TMA30wt%-물계 포접화합물에 계면활성제 0.1wt%와 클로로포름 0.1wt%를 각각 첨가하여 냉열원온도 -6°C 에서 냉각실험을 반복 수행하여 Fig. 2와 같은 냉각곡선을 취득하였으며, 이를 통하여 측정한 각 상변화온도들의 평균을 구하여, Fig. 3과 같이 나타내었다. 평균값에 대한 신뢰구간 95%의 표준오차를 나타내었다.

냉열원온도 -6°C 에서 첨가제를 첨가하지 않은 TMA30wt%-물계 포접화합물의 상변화온도는 $5.4 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 이었으며, 냉각초기온도(20°C)로부터 상변화온도까지의 평균 소요시간은 1시간이었다. 클로로포름 0.1wt%를 첨가한 경우에는 상변화온도는 $5.7 \pm 0.04^\circ\text{C}$ 를 나타내었으며, 상변화온도까지는 평균 14분이 소요되었다. 그리고 계면활성제

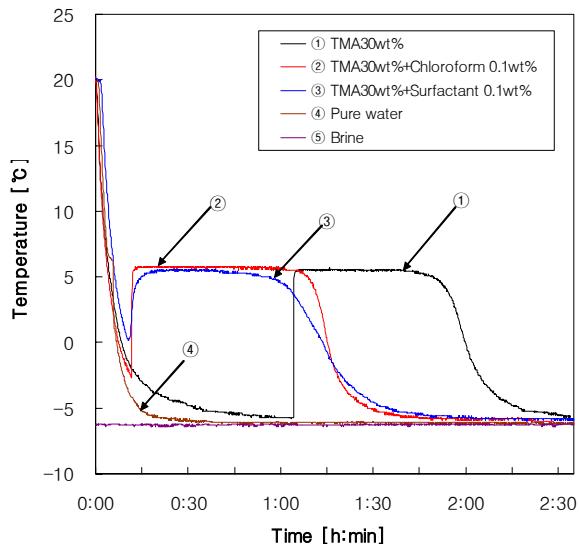


Fig. 2 Cooling curves for heat source of -6°C

0.1wt%를 첨가한 경우의 상변화온도는 평균 $4.5 \pm 0.07^\circ\text{C}$ 를 나타내었으며, 냉각초기온도부터 상변화온도까지 평균 8분이 소요되었다.

냉열원온도 -6°C 에서 냉각한 TMA30wt%-물계 포접화합물의 상변화온도는 평균 5.4°C 정도로서 빙축열시스템의 저온축열물질인 물의 상변화온도보다 높게 나타났다. 이는 TMA30wt%-물계 포접화합물은 상분리 현상이 없이 합치녹음 현상을 보이는 혼합물로서 기체분자들이 수소결합에 포접되어 물보다 높은 온도에서 포접화합물을 생성하기 때문이다.

Fig. 2와 Fig. 3에서 TMA30wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가한 경우에는 냉열원온도 -6°C 에서의 냉각과정동안 상변화 구간에서 일정한 온도가 유지되지 않는 것은 TMA30wt%-물계 포접화합물과 물이 수소결합에 의하여 host-guest 계를 형성하고 클러스터 형태의 슬러리를 만들어 마치 고분자처럼 거동할 수 있기 때문이라고 사료된다. 그리고 냉열원온도 -6°C 에서 냉각과정 중 상분리 현상은 나타나지 않았으며, 이는 TMA-물계 포접화합물이 $(\text{CH}_3)_3\text{N}+10/4\text{H}_2\text{O}$ 로 조성되어, TMA가 물에 잘 녹아 안정한 수용액을 형성하기 때문이다. 그리고 첨가제에 따른 상변화온도에 대한 영향을 알아보기 위해 일반선형모형으로 분산분석 하였으며, 유의수준은 5%이고, 검정결과 -6°C 에서 모두 $P < 0.05$ 를 나타내었다. 따라서 첨가제에 따른 상변화온도에 영향을 주었다고 할 수 있다.

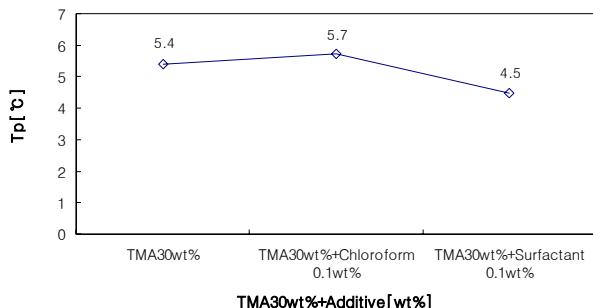


Fig. 3 Phase change temperature for heat source of -6°C .

3.2 과냉도

과냉도는 상변화온도와 과냉각 최저온도와의 차로서 다음 식에 의하여 구하였다.

$$\Delta T = T_p - T_s$$

TMA30wt%-물계 포접화합물과 TMA30wt%-물계 포접화합물에 클로로포름 0.1wt%와 계면활성제 0.1wt%를 첨가하여 각각의 파이렉스 병에 50g씩 충전하여 냉열원온도 -6°C 에서의 냉각과정 동안 과냉도를 측정하였다. Fig. 4는 첨가제에 따른 평균 과냉도를 나타낸 선도이다. 그리고 반복실험으로부터 취득한 과냉도의 평균을 구하였으며, 평균값에 대한 신뢰구간 95%의 표준오차를 나타내었다.

Fig. 2와 같이 각각의 저온축열물질들은 시간이 경과함에 따라 온도가 감소하면서 상변화온도 이하로 냉각되는 과냉각현상이 나타났다. TMA30wt%-물계 포접화합물은 냉열원온도인 -6°C 까지 강하한 후 상변화를 시작하여 $11.1 \pm 0.34^{\circ}\text{C}$ 의 과냉도를 나타내었다. 그리고 TMA30wt%-물계 포접화합물에 클로로포름 0.1wt%를 첨가한 경우에는 평균 $8.1 \pm 0.55^{\circ}\text{C}$ 의 과냉도를 나타내었으며, TMA30wt%-물계 포접화합물에 비하여 3°C 정도의 과냉각 억제효과를 나타내었다. 또한 계면활성제 0.1wt%를 첨가한 경우에는 평균 $1.9 \pm 0.42^{\circ}\text{C}$ 를 나타내어 첨가제를 첨가하지 않은 경우보다 9.2°C 의 과냉각 억제효과를 나타내었다.

Fig. 2와 Fig. 4에서 보는 바와 같이 TMA30wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가하여 냉각한 경우에서 과냉도가 감소하는 것은 TMA30wt%-물계 포접화합물과 첨가제의 물리화학적 상호작용에

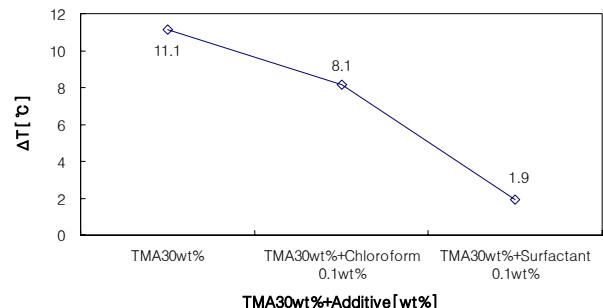


Fig. 4 Supercooling for heat source of -6°C .

의하여 냉각초기온도 20°C 부터 상변화온도까지의 소요시간이 단축되어 첨가제를 첨가하지 않은 경우보다 낮은과냉도를 나타낸 것으로 사료된다. 그리고 첨가제에 따른 과냉억제 효과를 알아보기 위해 일반선형모형으로 분산분석하였으며, 유의수준은 5%이고, 검정결과 냉열원온도 -6°C 에서 클로로포름 0.1wt%와 계면활성제 0.1wt%를 첨가하여 냉각한 경우의 과냉도는 $P < 0.05$ 를 나타내었다. 따라서 첨가제에 따른 과냉각 억제효과가 있다고 할 수 있다.

4. 결론

TMA30wt%-물계 포접화합물에 대하여 클로로포름 0.1wt%와 계면활성제 0.1wt%를 각각 첨가하여 냉열원온도 -6°C 에서 냉각한 경우의 과냉도의 개선효과와 상변화온도 등의 냉각특성에 대한 실험적 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 상변화온도는 클로로포름 0.1wt%를 첨가한 경우에 5.7°C 로서 계면활성제를 첨가한 경우보다 1.2°C 높게 나타났다.
- 2) 과냉도는 계면활성제 0.1wt%를 첨가한 경우에 평균 1.9°C 로서 클로로포름 0.1wt%를 첨가한 경우보다 과냉각 억제효과가 크게 나타났다.

이상의 결론으로부터 저온축열시스템의 저온축열물질로서 적용 가능한 TMA30wt%-물계 포접화합물에 첨가제를 첨가함으로서 상변화온도와 과냉도가 개선되었다.

참고문헌

1. Gallant, R.W., 1969, "Physical Properties of Hydrocarbons", *Hydrocarbon processing*, pp. 151-162.
2. Yun, J. H. and Yun, C. H. and Yoo, J. I., 1993, "Development of clathrate cool storage system.", Report of Ministry of Commerce, Industry and Energy.
3. Chung, I. S. and Kim, Y. G. and 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.
4. Kim, J. H. and 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. and 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. and Chung, N. K. and 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.