

망초를 이용한 잠열축열재의 첨가제에 의한 영향

이 윤 석, 강 채 동*, 홍 희 기†

경희대학교 대학원, *전북대학교 기계공학과, † 경희대학교 기계산업시스템공학부

Effect by Additives on Latent Heat Storage Materials

Based on Sodium Sulfate Decahydrate

Yoonsuk Lee, Chaedong Kang*, Hiki Hong†

Graduate School, KyungHee University, Yongin 449-701, Korea

* Dept. of Mechanical Engineering, Chonbuk University, Jeonju 561-756, Korea

† School of Mechanical and Industrial System Engineering, KyungHee University, Yongin 449-701, Korea

ABSTRACT: The purpose of the present work is finally to find out the optimum ratio of additives and sodium sulfate decahydrate ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: SSD) as phase change material, which can be used in a latent heat storage system, particularly ondol. In general, the pure material is apt to degrade in view of reduced heat-of-fusion and increased supercooling when used repeatedly. To prevent such a degradation of performance, surfactant is additionally included to the material together with nucleating and thickening agent. Through cycle tests, we can conclude that the surfactant included as much as 1% functions in keeping the latent heat and the nucleating agent should be mixed over than 2% owing to losing its role partially.

Key words: PCM(상변화물질), Latent heat storage(잠열축열), Supercooling(과냉각), Sodium sulfate decahydrate(망초), Degradation(퇴화현상), Surfactant(계면활성제)

1. 서 론

주거 구조가 현대화되고 있음에도 바닥난방 방식인 온돌이 여전히 대부분의 주거용에 사용되고 있다. 좌식문화가 이어지는 한 큰 변화는 없을 것으로 보이며, 에너지 절약 및 건강 면에서 유리하다는 보고도 적지 않다. 난방시 쾌적한 온돌 표면온도는 $27\sim 36^\circ\text{C}$ ⁽¹⁾ 정도를 유지하는 것이 일반적이다. 유입되는 온수에 의해서 온돌이 가열

되기 때문에, 중앙난방 및 온·오프의 작동이 빈번한 경우의 개별난방에서는 열용량이 그다지 크지 않은 현대의 온돌 구조상 지나친 가열과 냉각이 반복되어 연속난방에 비해 쾌적감이 저하되는 문제점이 지적된다. 심지어는 지나친 가열로 실내 온도가 급상승하는 경우에는 창문을 열어 실내 온도를 조절해야 하는 상황도 발생하여 에너지 낭비로 이어진다.

과거의 구들에 의한 온돌과 달리 아파트 등의 온돌로는 두께의 제약 등으로 충분한 열용량의 확보가 어렵기 때문에 필연적으로 수반되는 문제이다. 이에 잠열재 즉 상변화물질(Phase Change Material, PCM)를 이용하여 열용량의 증대를 생각할 수 있으며 이를 위한 기초연구 및 특허가

† Corresponding author

Tel.: +82-31-201-2925; fax: +82-31-202-2625

E-mail address: hhong@khu.ac.kr

다수 발표된 바 있다.⁽²⁻⁹⁾

많은 잠열재가 존재하나 상변화온도 및 잠열량, 가격 등을 고려해볼 때 무기수화물 중에서도 용융점이 32.4℃인 황산나트륨10수화물(Sodium sulfate decahydrate : $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: 이하 망초라 함)이 실용화를 전제로 하면 비교적 적합한 편이다. 그러나 망초 역시 무기수화물의 공통적인 특징인 과냉각과 상분리 현상이 심각하다. 즉, 축열과 방열을 반복하면서 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 형성함으로써 고체와 액체의 상분리가 일어나고, 축열기능의 저하로 직결되는 단점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 잠열축열재 제작시 조핵제, 증점제 등의 첨가제를 포함시키게 된다. 하지만 이와 같은 첨가제는 무기수화물의 문제점인 과냉각과 상분리를 억제하는 역할은 하나 그 자체는 잠열과 무관하기 때문에 많이 포함될수록 잠열량 저하를 초래하게 된다.

잠열축열재를 온돌 등에 실용화하기 위해서는 대량생산과 제작의 표준화가 정립되어야 한다. 현재까지 잠열축열재의 기본 물성과 건물구조체에 대한 연구는 다수 이루어졌으나, 그 제작방법에 대하여 연구 발표한 결과는 거의 없는 실정이다. 이에 본 연구에서는 PCM과 첨가제의 최적비율에 대한 실험을 수행하기 전에 제작방법 및 순서에 대해 검토하였다. 그 결과 어느 정도 잠열축열재의 제작시간 단축과 대량생산, 제작의 표준화를 기할 수 있었다.

실용화에 이를 정도의 검증된 성능을 갖는 잠열재를 개발하는 데는 많은 시간이 소요되며 시행착오가 반복된다. 발표된 논문 및 특허에 제시된 결과를 재현하는 것이 사실상 불가능한 것을 보면 여전히 다수의 문제점이 해결되지 않은 것으로 판단된다. 저자들은 기초연구를 통해서 이에 대한 어려움으로, 장기간의 반복사용을 통해 나타나는 퇴화현상과 용이하지 않은 잠열량의 측정으로 결론지었다.

적절히 첨가제를 포함시켜 제작한 직후의 잠열축열재는 과냉각과 상분리가 없는 우수한 성능을 보인다. 그러나 수십 번에서 수백 번 가열과 방열을 반복하는 과정에서 급격히 혹은 서서히 잠열량이 감소하는 퇴화를 겪게 되며 심한 경우에는 거의 잠열을 갖지 못하는 상황에까지 이르게 된다. 따라서 실제의 난방을 상정하여 가열과 방열을 24시간 주기로 수천 번 실험하는 것은 사실

상 불가능하고 주기를 단축시키는 스티मु레이션(stimulation) 기법을 사용해도 단기간 내에 현상을 밝히기는 쉽지 않다. 이로 인해 연구비 확보의 어려움이 뒤따르고 문제점을 보완하는 후속연구가 이어지지 못하는 악순환이 이어지게 된다.

한편 선행연구에서 조핵제와 증점제만을 첨가하여 반복실험을 한 결과 잠열량이 서서히 감소하는 퇴화현상이 관찰되었다. 해결책으로 계면활성제를 추가하는 방안을 모색하였고 이의 억제에 어느 정도 효과가 있음을 정성적으로 보이기는 하였으나 반복실험 도중에 샘플을 채취해서 잠열량을 측정하는 것이 부정확하면서도 대단히 번거로웠다. 원활한 연구수행을 위해 시료 튜브에 잠열축열재가 봉입된 상태로 잠열량을 측정할 수 있는 T-history법⁽¹⁰⁾을 이용하기도 하였으나 측정 정확도에 문제가 있어 이를 개선한 방법^(11,12)을 제시한 바 있다.

본 연구에서는 기존의 연구결과를 토대로 잠열축열재에 들어가는 첨가제의 양을 변화시켜 제작하고, 반복실험장치와 T-history법을 이용하여 열적 성능감소를 최소로 하면서도 반복사용에도 잠열량의 저하 및 과냉각 심화 등의 퇴화가 없거나 적게 하는 첨가제의 최적비율을 제시한다.

2. 실험방법

2.1 시료의 제작

본 연구에서 제작한 잠열축열재의 구성비는 Table 1과 같다. 실제로는 이보다 훨씬 다양한 구성비의 시료를 만들었으며 예비실험 및 기존문헌을 통해, 예를 들어 증점제는 3wt%, 조핵제는 1~2wt%에서 충분히 효과를 발휘하는 것을 확인한 후에 가능성 있는 후보로 압축한 것이다. 첨가제 간의 교호작용은 무시할 만한 수준이었다.

Table 1 Composition of PCM

case	main material	nucleating agent	surfactant	thickening agent
A	92	2	3	3
B	95	1	1	3
C	94	1	2	3
D	94	2	1	3

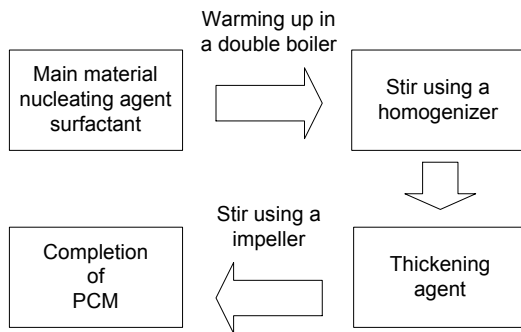


Fig. 1 Process to make latent heat storage materials.

이로부터 주재료인 망초와 조핵제, 증점제, 계면활성제의 비율은 기존의 문헌값⁽²⁾을 참조하여 다양한 실험을 한 결과 Table 1의 4가지 경우가 적합한 것으로 판단되었다. 그 중에서도 시료 A가 가장 이상적인 비율이라 예상하여 4개, B, C, D의 경우는 각각 2개씩 총 10개의 시료를 제작하였다.

축열재의 제작시 첨가제의 균일한 혼합은 대단히 중요하다. 균일한 시료가 될 수 있도록 신중을 기하여 혼합하였다. 제작순서 및 방법은 선행연구에서 개발한 것⁽¹³⁾과 유사하나 망초와 첨가제의 혼합순서 및 교반방법·속도를 개선하였다. 제작순서를 개략적으로 Fig. 1에 나타내었다. 주재료인 망초와 조핵제, 계면활성제를 균일하게 혼합한 후 용기에 담아 45℃ 정도의 물에서 완전히 녹을 때까지 중탕을 시킨다. 그리고 첨가제가 더욱 균일해지도록 호모게나이저(homogenizer)로 3,000 rpm의 회전속도로 30분간 교반한 후 증점

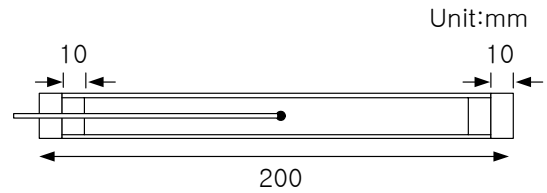


Fig. 2 Test tube of PCM.

제를 투입하였다. 증점제를 투입한 후에는 시료가 젤상태로 변화하여 점도가 매우 커져 더 이상 호모게나이저로는 작업이 불가능하다. 임펠러형 교반기로 500 rpm에서 10분간 교반함으로써 잠열축열재를 완성시켰다.

이렇게 제작된 시료를 Fig. 2와 같이 직경 15 mm의 폴리에틸렌 재질의 튜브에 채워 넣고 같은 재질의 마개로 밀봉하였다. 시료의 내부온도를 측정하기 위하여 튜브의 중심에 K형 열전대가 장착된 스테인리스 세관(직경 1.2 mm)을 설치하였다.

2.2 반복실험

반복사용에 따른 잠열축열재의 퇴화의 진행여부를 파악하기 위하여 Fig. 3과 같은 장치를 구성하였다. 반복실험장치는 냉동유닛, 히터, 릴레이보드, 데이터로거 및 항온조로 구성되었고, 자동으로 가열과 냉각을 반복시키기 위한 제어프로그램으로는 LabVIEW를 사용하였다.

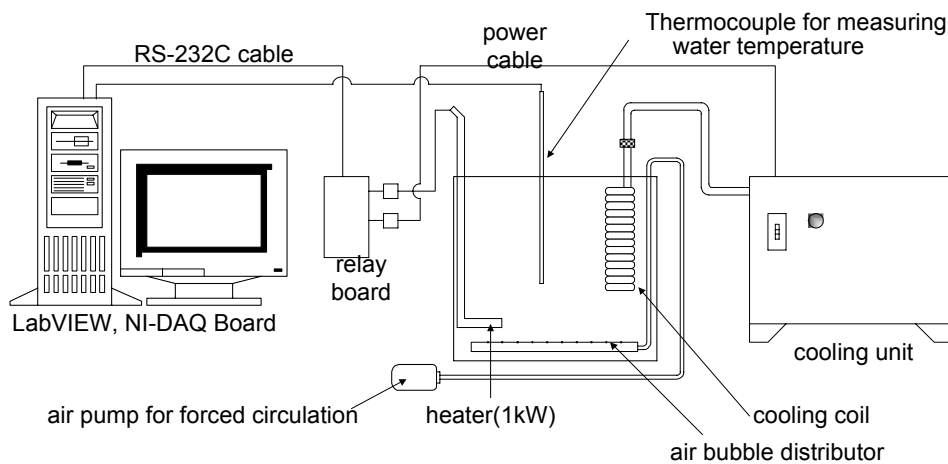


Fig. 3 Schematic of cycle tester.

항온조 온도를 측정하면서 일정한 패턴의 온도 변화를 유지·제어하며 실험을 진행하였다. 망초의 상변화온도(32.2℃)를 기준으로 항온조 최고온도는 40℃, 최저온도는 17℃로 설정을 하였다. Fig. 4와 같이 히터와 냉동기를 이용하여 잠열측 열재가 원활히 축·방열을 할 수 있도록 가열시간은 1시간, 냉각시간은 2시간으로 한 사이클을 이루게 된다. 10초 간격으로 시료와 항온조 수온 및 대기의 온도를 K형 열전대를 사용하여 측정하였다. Fig. 4에 항온조의 온도와 동시에 실험 중인 여러 시료의 온도를 함께 보였는데, 실험 도중에 이 온도분포를 모니터 상에서 수시로 확인하여 시료의 파손 및 잠열량의 급격한 저하 등 실험이 적절히 진행되는지의 여부를 파악할 수 있도록 하였다.

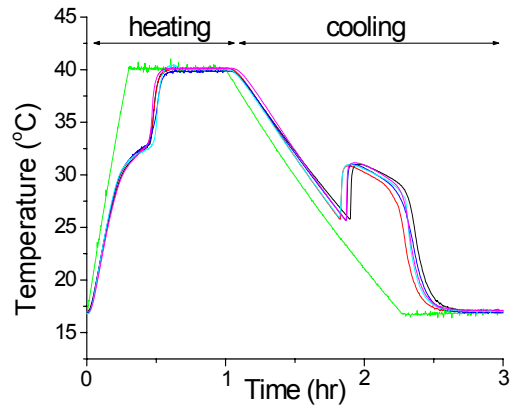


Fig. 4 Typical pattern of temperatures in one cycle test.

3. 실험결과 및 고찰

제작된 시료 A, B, C, D에 대해 각각 총 399회의 반복실험을 하였다. 반복실험 도중에 시료를 잠시 꺼내 대기중에서 T-history법을 이용하여 잠열량을 측정하였다. 측정값의 신뢰도를 높이기 위해 연속 3번 측정하여 평균한 것을 정리한 것이 Table 2이다. 단 잠열측정과정에서도 가열과 냉각이 이루어지기 때문에 반복횟수에 포함시켰다. Fig. 5에 반복실험에 따른 시료의 잠열량 변화를 나타내고 있다.

과거의 경험에 비추어 보면 첨가제의 비율이 적절하지 않거나 제대로 혼합되지 않은 경우에는 불과 수 차례의 반복실험을 통해서 현저하게 잠

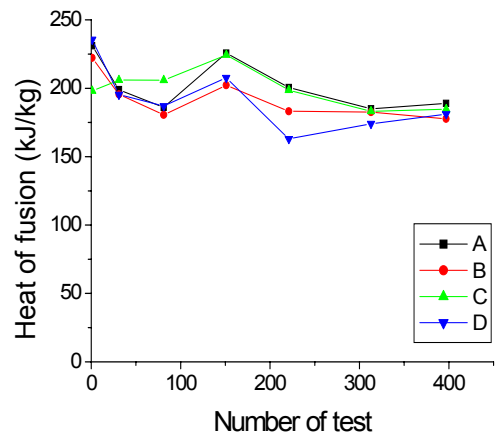


Fig. 5 Timewise variation of latent heat.

Table 2 Latent heat of specimens (kJ/kg)

number of test	A	B	C	D
1	231.0	222.2	198.1	235.6
31	198.9	195.5	206.0	195.4
81	186.0	180.5	205.9	187.0
151	225.7	202.2	224.4	207.6
221	200.6	183.2	198.6	163.0
313	185.0	182.6	183.2	174.0
397	188.9	177.7	184.6	181.1

열량이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같이 문제의 소지가 있는 시료는 50회 이내의 반복실험을 통해 대체로 판가름나며 동일한 조성비의 시료에도 제작이 적합하지 않은 것으로 판단하고 새로이 제작토록 하였다. 이때 동일한 현상이 유사하게 나타나면 더 이상 제작상의 문제가 아니고 조성비의 부적합으로 판정하였다. 즉 제작방법이 어느 정도 정립되기는 하였으나 여전히 제작자의 개인차 등의 영향이 완전히 배제되었고 단정지을 수는 없다. 특히 대량생산으로 연결되기 위해서는 후에 제작방법의 표준화가 절실히 요구된다.

시료 A, B, D의 경우에는 반복이 진행될수록 80회까지는 잠열량이 감소되는 경향을 보이다가

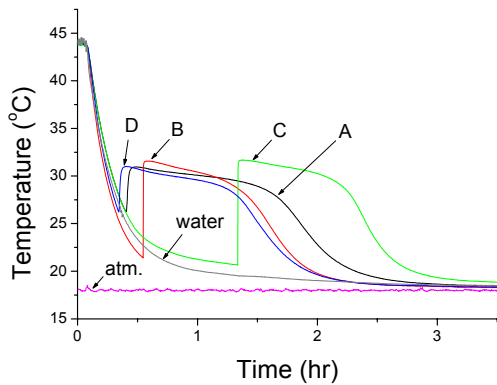


Fig. 6 Degree of supercooling according to specimens.

반복횟수가 150회 근처에서 잠열량이 전반적으로 증가되었다. 일시적으로 잠열량이 상승한 것은 측정오차에 기인하는 것으로 봐야 할 것이다. 150회의 반복실험 이후 잠열량은 점차적으로 감소하였다.

잠열축열재의 성능이 떨어지는 퇴화현상에는 특히 잠열량 저하와 과냉각 심화가 심각하며 이 둘을 조합하여 잠열축열재로 적합한가를 판단해야 한다. 전반적으로 이번 실험에서 급격한 잠열량 저하를 보이는 시료는 없었지만 221회째의 실험결과인 Fig. 6에서와 같이 조핵제가 1% 첨가된 시료 B, C가 10°C 이상의 과냉각을 보였다. 처음 제작시의 평균 5°C에 비해 2배 정도 증가한 결과이다.

Fig. 5에서 계면활성제가 1% 포함된 B, D에 비해 2% 이상인 A, C의 잠열량이 다소 큰 듯 보였으나 반복횟수가 300 이후부터 그 차이는 매우 작아 구분하기 어려울 정도이다. 따라서 단정짓기는 어려우나 1% 이상 포함되면 거의 영향을 주지 않은 것으로 분석되나, 계면활성제가 전혀 포함되지 않은 과거의 시료⁽⁹⁾에 비해 그 효과가 탁월함은 명백하다.

Fig. 6의 과냉각 심화는 조핵제의 조성비가 2%인 A, D에 비해 1%인 B, C가 현저하게 심각함을 알 수 있다. 초기에는 거의 차이가 없던 것이 150회 넘으면서 2%가 거의 변화가 없는데 반해 1%는 확연히 과냉각이 커진 것을 알 수 있다. 이는 조핵제의 일부가 기능을 잃거나 침전, 결집 등으로 인해 역할을 제대로 수행하지 못하는 것으로 생각된다. 따라서 초기성능만으로 적절한

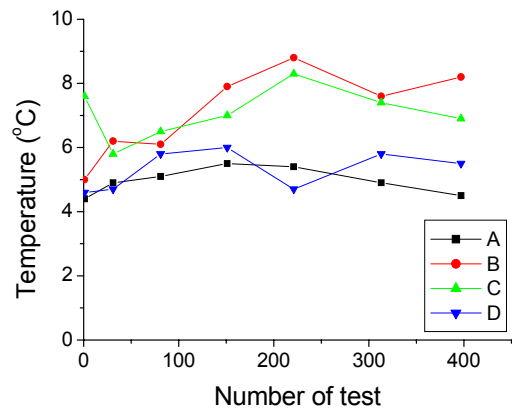


Fig. 7 Timewise variation of supercooling.

비율을 결정짓는 것은 부적절하며 본 연구를 통해 조핵제의 경우 2% 정도 포함되어야만 장기적인 반복사용에도 안정적임을 알 수 있다.

순수한 망초를 난방용 축열시스템에 적용시키기 위해서 많은 연구가 진행되었고, 가장 적합한 방법은 첨가제를 첨가함으로써 망초가 갖는 문제점 등을 해결하는 것이다. 하지만 순수한 망초에 첨가제를 넣을 경우 잠열량의 감소는 피할 수가 없다. 관련되는 연구 결과를 살펴보면 순수한 망초에 조핵제와 증점제 등의 첨가제가 포함되면 잠열량이 20% 정도 감소되는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서도 400회의 반복실험 후에 잠열량이 순수한 망초에 비해 약 22~27%의 감소를 보였다. 결과적으로 어느 정도의 잠열량 저하는 부득이하나 망초가 갖는 과냉각현상과 상분리로 인한 잠열량저하를 해소할 수 있었다.

4. 결론

망초를 주재료로 한 안정적인 난방용 잠열축열재를 개발하기 위해 첨가제의 최적비율을 살펴보았다. 특히 초기에 적절한 비율이라도 응고와 용융이 반복되면서 성능저하를 초래할 수 있으므로 반복실험을 통해 그 영향을 분석하였다.

우선 계면활성제를 포함시킴으로써 잠열량 저하가 확연히 감소함을 알 수 있었다. 그러나 1%와 2, 3% 포함된 시료에 거의 차이가 없음을 보여 1%로 충분하다고 판단된다. 과냉각 해소를 위한 조핵제는 초기에 1%와 2%의 시료에 거의 차이가 없던데 반해 150회 이상에서 1%의 시료에

서 현격히 과냉각이 커지는 현상을 보였다. 이는 조핵제의 일부가 제 기능을 수행하지 못하는 것으로 간주되며 장기적으로 안정적인 성능을 유지하기 위해서는 다소 여유있게 포함시켜야 한다.

400회의 반복실험을 실시한 결과 잠열량 저하와 과냉각 심화의 퇴화현상이 적은 적절한 조성비는 망초 : 조핵제 : 계면활성제 : 증점제의 비율이 94 : 2 : 1 : 3이다.

참고문헌

1. Ahn, B. W., Shin, Y. T., 1996, The Development of the Applied Technique of Phase Change Material for the Improvement of the Thermal Performance in Ondol Structure, J. Korean. Soc. Living. Environ. Sys., Vol. 3, No. 1, pp.45~54.
2. Park, W. H., 1989, A System Development of Thermal Energy Storage, KIST.
3. Kim, B. H., 1990, Fundamental Study on the Storage Medium for Thermal Storage System, KIER.
4. You, J. I., 1989, Development of Latent Heat Storage Materials: Studies on the Phase Change Characteristics of Calcium Chloride Hexahydrate, KIER.
5. Kwon, Y. B., 1991, Technical development of Heat storage, KIMM.
6. Yim, J. S., 1993, Study on Characteristics and Basic Design Data for Thermal Energy Storage Systems, Inha Univ.
7. Cho, S., Yoo, J. I, Chung, H. S., 1990, The characteristics of heat storage and emission of PCM in Ondol system, Solar Energy, Vol. 10, No. 2, pp.38-43.
8. Han, S. K., Han, G. Y., 1995, Study on heat transfer characteristics in a latent heat storage system using $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Theories and applications of Chem. Eng., Vol. 1., No. 2, pp.769-772.
9. Sohn, K. and Hong, H., 2000, Improvement on Thermal Property of Sodium Sulfate Decahydrate for Latent Heat Storage Materials, SAREK '2000 Winter Annual Conference, Vol. I, pp. 261-265.
10. Zhang, Y. and Jiang, Y., 1999, A simple method, the T-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials, Measurement and Science Technology, Vol. 10, pp. 201-205.
11. Park, C. H., Choi, J. H. and Hong, H., 2001, Consideration on the T-history method used as Measurement Method of Heat of Fusion and Specific Heat of PCMs, SAREK '2001 Summer Annual Conference, Vol. III, pp. 1193-1197.
12. Park, C. H., Peck, J. H., Kang, C. and Hong, H., 2003, Accuracy Improvement for measurement of Heat of Fusion by T-history Method, Korean J. Air-Conditioning and Refrigeration Eng., Vol. 15, No. 8, pp. 652-660.
13. Ryu, K. Y., 2003, A Study on the Optimum Ratio of Additives and Phase Change Materials for Application of Building Structure, MS thesis, KyungHee University, Yongin, Korea.