

CH₃COONa · 3H₂O-based PCM과 유기물 PCM의 열 저장 특성에 관한 비교 연구

송윤섭 · 강민필 · 이효송 · 이영우[†] · 오인환*

충남대학교 화학공학과

*한국과학기술연구원

(2001년 7월 6일 접수, 2001년 9월 18일 채택)

A Study on Heat Storage Characteristics of CH₃COONa · 3H₂O-based PCM and Organic PCM

Yun-Seob Song, Min-Pil Kang, Hyo-Song Lee, Young-Woo Rhee[†] and In-Hwan Oh*

Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University, Gungdong 220, Yousung, Daejeon 305-764, Korea

*Environment and Process Technology Division, Korea Institute of Science and Technology,

P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 136-791, Korea

(Received 6 July 2001; accepted 18 September 2001)

요 약

본 연구에서는 가정용 잠열저장시스템에 적용하기 위하여 잠열축열제로 CH₃COONa · 3H₂O를 주잠열제로 사용하고, CMC-Na(carboxymethyl cellulose-Na)와 고흡수성 고분자(super-absorbent polymer)를 증점제로 사용한 시료에 대해, 여러 가지 물질들에 대한 조핵 능력을 조사하였고, 안정적인 열저장 특성을 보인 시료에 대한 장기 사이클 실험을 수행하였다. 또한 유기물 PCM(phase change material)으로는 stearic acid에 대한 열저장 특성을 조사하였다. CH₃COONa · 3H₂O의 경우 조핵제로 Na₄P₂O₇ · 10H₂O, 증점제로 SAP와 CMC-Na를 사용할 경우 과냉각 및 상분리 문제를 해결할 수 있었지만, 200회의 장기 성능 실험 후에는 과냉각 및 상분리 현상이 나타났다. 유기물 PCM은 공업용과 시약용 stearic acid에 대해 15 사이클 실험을 수행하였으며, 공업용 시료에 대해 300 사이클 동안의 열저장 특성을 조사한 결과, 안정적인 열저장 특성을 보였다.

Abstract – The heat storage and release characteristics of CH₃COONa · 3H₂O as the main PCM(Phase Change Material) and CMC-Na, SAP(super-absorbent polymer) as the thickener were investigated to apply them to the house heating system. Several materials were added as the nucleating agent. The samples showing the adequate heat storage characteristics were further tested in the long-term cycle of heat storage and release. As an organic phase change material, stearic acid was also investigated. It was found that the phase separation and supercooling problems of the CH₃COONa · 3H₂O were solved by adding Na₄P₂O₇ · 10H₂O as the nucleating agent and SAP, CMC-Na as the thickener. However, supercooling and phase separation problems appeared after the 200th thermal cycle. Commercial-grade and extra pure-grade stearic acids were investigated as the organic PCM during 15 thermal cycle. Commercial-grade stearic acid showed relatively stable heat storage characteristics during 300 cycling test.

Key words: Heat Storage, Phase Change Material, CH₃COONa · 3H₂O, Stearic Acid

1. 서 론

우리 나라는 최근 고도산업사회로의 전환에 따른 경제 사회적 변화로 에너지수요가 크게 증가하고 있으며, 에너지 소비의 시간 및 장소적 불일치를 해결하기 위해 에너지 저장에 관한 연구가 대두되고 있다. 이를 해결하기 위한 여러 가지 방법 중에 물질의 상(phase)이 변하게 될 때, 즉 잠열을 이용한 에너지 저장 방법이 단위부피 및 단위무게당 열 에너지의 저장용량이 커서 최근 많은 연구가 진행되고 있다[1-6]. 이러한 잠

열 저장 방법은 사용되는 잠열제의 상전이가 거의 일정한 온도에서 축열 및 방열을 하므로 균일한 에너지를 회수할 수 있다는 장점이 있다. 0-120 °C 영역의 온도범위에서 용융점을 갖는 PCM(Phase Change Material)으로는 높은 잠열량을 갖는 수많은 유기 및 무기물이 존재하지만, 열저장 물질로 사용되기 위해서는 적절한 열역학적, 반응 속도론적, 그리고 화학적 특성을 가지고 있어야만 한다[6].

무기염 수화물 PCM 중 CH₃COONa · 3H₂O는 가정용 난방 시스템에 적합한 상전이 온도와 상대적으로 높은 열저장 밀도를 가지고 있지만 심각한 과냉각 및 상분리 현상이라는 큰 문제점을 가지고 있어 이를 해결하고자 하는 연구가 많이 이루어져 왔다[7, 9-10]. 이러한 CH₃COONa · 3H₂O PCM을 안정화시키기 위한 많은 방법이 연구되고 있으나 그 중에서 침

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ywrhee@cuvic.cnu.ac.kr

가제를 사용하여 PCM의 점도를 증가시키는 증점법이 상분리 현상을 방지하는 가장 효과적인 방법으로 알려져 있으며, PCM에 적절한 증점제가 첨가되었을 때, 무수염은 용융액 내부에 균일하게 분산되고 이것은 물과 훨씬 더 많은 접촉기회를 가지게 되어 염의 재수화가 증가되게 된다. 또한 이는 용융액의 과냉각을 방지하기 위한 불용성 조핵제의 분산도 도와 주게 된다[9-11]. 송과 유[10] 그리고 유 등[11]의 연구에 의하면 고수화 무기염과 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 혹은 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 상분리 현상을 제어하는데 가장 효과적인 증점제로 고흡수성 고분자(super-absorbent polymer)와 CMC(carboxymethyl cellulose)가 제안되었으며, 이 등[12]의 연구에 의하면 3 wt%의 CMC를 첨가하였을 때 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 상분리 현상을 해결할 수 있었다. 또한 무기염 수화물의 상전이시에 발생하는 심각한 과냉각 현상은 결정 형성시 결정핵 역할을 하는 조핵제(nucleator)의 사용을 통해 효과적으로 과냉각 온도를 줄일 수 있다. $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 과냉각 현상을 효과적으로 제어할 수 있는 조핵제로는 K_2SO_4 [8, 11], $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [10, 12] 등의 물질들이 제안되었다. 무기염 수화물과는 달리 심각한 과냉각 및 상분리 현상을 보이지 않는다는 장점[6, 13]이 있는 유기물 PCM으로는 SA(stearic acid), acetamide, capric, lauric 등의 지방산(fatty acid)이 제안되고 있다[14-16].

따라서 본 연구에서는 저온 축열 물질로서 적절한 온도범위를 갖는 무기 수화물 PCM 중 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 이용하여 여러 종류의 첨가제 영향을 조사한 후, 안정적인 열저장 특성을 보인 시료를 선정하여 장기적인 축열 특성을 조사하였다. 그리고 상분리 현상 등의 문제점이 없는 유기물 PCM 중 상전이 온도와 경제성 면에서 가정용 난방 시스템에 유리한 stearic acid에 대해 열저장 특성을 조사하여 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -based PCM과의 비교 연구를 수행하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치

잠열 축열재와 여러 가지 종류의 첨가제를 균일한 분포로 혼합하기 위한 시료의 혼합 및 제조 장치를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 1의 가열 용기는 직경 95 mm, 높이 150 mm이고 시료의 가열을 위해 heating band를 감아 용기 전체가 고르게 가열되도록 하였고, 주 잠열재와 첨가제의 혼합을 균일하게 하기 위해 교반기를 설치하였다.

선정된 유기물 PCM과 첨가제를 각기 달리한 수화물계 PCM의 기초적인 열저장 특성을 조사하기 위한 온도변화 측정 장치를 Fig. 2에 나타내었다. 1의 가열/냉각 용기는 냉동 향온 순환 구조(Model: RBC-20)를 구입하여 실험 목적에 맞도록 장치를 개량한 것이다. 또한 내부의 온도를 균일하게 유지하기 위해 유체의 순환 속도를 25 l/min으로 고정하였다.

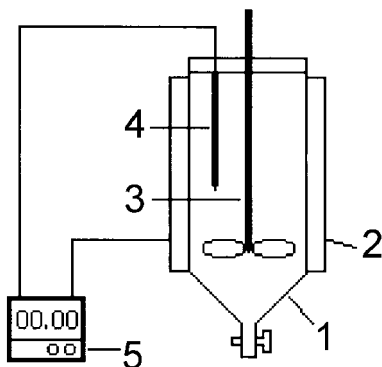


Fig. 1. Schematic diagram of PCM mixing and preparation apparatus.

- | | |
|-------------------|---------------------------|
| 1. Heating vessel | 4. Thermocouple |
| 2. Heating band | 5. Temperature controller |
| 3. Stirrer | |

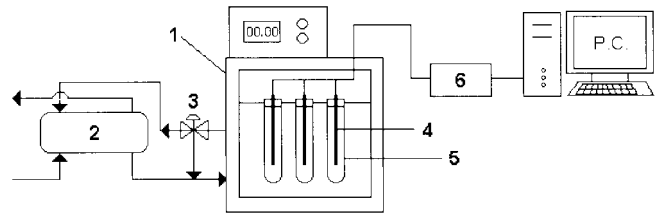


Fig. 2. Temperature change test unit for PCMs.

- | | |
|---------------------------|-----------------------------|
| 1. Heating/Cooling vessel | 4. Thermocouple |
| 2. Heat exchanger | 5. Glass tube |
| 3. 3-way valve | 6. Temperature read-out box |

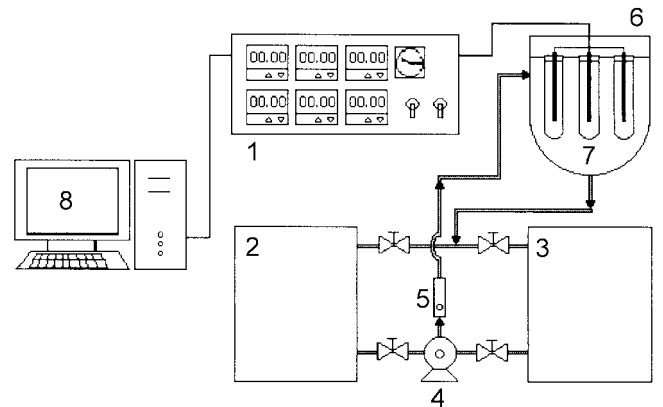


Fig. 3. Temperature change test unit for PCMs(long term test unit).

- | | |
|--------------------|---------------------------|
| 1. Control panel | 5. Flowmeter |
| 2. Cold water tank | 6. Heating/Cooling vessel |
| 3. Hot water tank | 7. P.C. tube |
| 4. Pump | 8. Personal computer |

4의 열전쌍은 용기 내에 설치된 시험관 및 유체의 온도 변화를 측정하여 6의 temperature read-out box를 통해 컴퓨터에 기록, 저장된다. 열전달 유체는 열교환기에서 상온의 냉각수에 의해 냉각되도록 하였다.

Fig. 3은 잠열 축열재의 장기 성능을 시험하기 위한 장치의 개략도를 나타낸 것으로, 2의 냉각기와 3의 가열기를 통해 열전달 유체의 온도를 조절하였다. P.C. 관(7) 내에 잠열재 및 열전달 유체의 온도 변화는 열전쌍을 통해 측정하였다. 실험에 사용된 각 시료의 용융점 및 잠열량은 TA-instrument사의 DSC(Model: DSC-2010)를 사용하여 측정하였다.

2-2. 실험방법

용융점 100 °C 이하의 가정용 난방 시스템에 적합한 용융온도를 갖는 무기염 수화물의 PCM 중 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 주 잠열재로 선정하였고, 여기에 첨가되는 조핵제와 증점제의 종류 및 조성은 Table 1에 나타내었다.

시료의 제조 시 먼저 각 성분비에 따라 대상물질인 주 잠열재와 첨가제를 정확한 무게로 섞은 다음 Fig. 1에서 1의 가열 용기에 넣고 수화물의 경우에는 70 °C, 유기물의 경우에는 90 °C에서 약 2시간정도 가열하여 시료를 용융시킨다. 시료가 완전히 녹은 후 교반기를 400-500 rpm으로 30분간 작동시켜 시료가 완전히 혼합되도록 한다. 이렇게 제조된 용융상태의 PCM을 내부직경 30 mm, 길이 150 mm의 P.C.(polycarbonate) 시험관에 100 mm 높이로 담는다.

이렇게 제조된 시료를 Fig. 2에 나타난 1의 가열/냉각 용기 내부에 설치된 격자 형태의 틀에 넣고 가열 및 냉각을 통해 HTF(Heat Transfer Fluid)의 온도(시료 용융온도의 ± 20 °C 이상)를 변화시켜 시료의 온도변화, 상분리 현상, 부피변화 등을 관찰하여 각 시료의 기초적인 열저장

Table 1. Composition of $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -based PCMs

Sample	Nucleating agent		Thickener	
	Material	Content(wt%)	Material	Content(wt%)
NP-S	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	5	CMC-Na	3
NP-1	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	5	SAP	3
NP-2	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	5	SAP	5
NP-3	K_2SO_4	5	SAP	3
NP-4	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5	SAP	3
NP-5	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5	SAP	3
NP-6	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NNaS}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5	SAP	3
NP-7	$\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5	SAP	3
NP-8	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	SAP	3

Table 2. Properties of nucleating agent candidates

Nucleating materials	Melting point($^{\circ}\text{C}$)	Heat of fusion(J/g)
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	76.9	145.6
K_2SO_4	1067	-
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	114.7	66.3
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	89.2	115.7
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NNaS}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	91.0	295.2
$\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	128.6	61.47
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	118.2	388.0

특성을 파악한다. 이렇게 실험된 시료 중 성능이 안정적으로 나타난 시료에 대해 Fig. 3의 장기 성능시험 장치를 통해 장기 성능을 시험하게 되는데 6에 표시된 가열/냉각 용기는 2와 3의 항온조로부터 각각 낮은 온도의 열전달 유체와 높은 온도의 열전달 유체를 공급받아 시료의 온도를 변화시킨다. 여기서 열전달 유체로는 증류수가 사용되었다. 가열 및 냉각이 끝난 후 각 시료에 대해 상분리, 과냉각 정도, 부피 변화 등을 측정하고 DSC를 사용해 용융점과 잠열량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

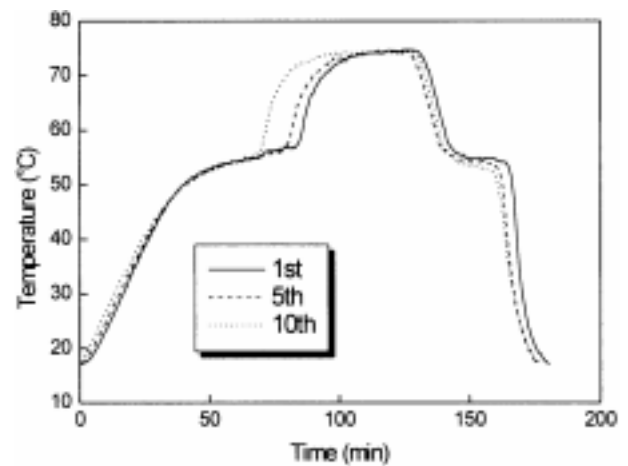
3-1. $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -based PCM에 대한 첨가제의 영향

$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 과냉각 현상 제어를 위한 연구로 여러 가지 대상 물질에 대한 조핵 기능에 대해 실험을 하였다. Table 2에 조핵제 대상물질들과 대상물질들에 대한 용융점 및 잠열량을 나타내었다. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Sodium Pyrophosphate Decahydrate)와 K_2SO_4 는 문헌조사를 통해 조핵기능 역할을 한다고 알려져 있다[8, 10-12]. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 잠열 축열 물질 중에서 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 보다 용융점이 높은 물질들이다. 그리고 그 외의 물질들은 Na계 수화물 중 상대적으로 독성이 적고 안정성이 높으며 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 보다 용융점이 높은 물질을 선정한 것이다. 증점제로는 CMC-Na와 고흡수성 고분자(SAP: Super-Absorbent Polymer)를 사용하였다.

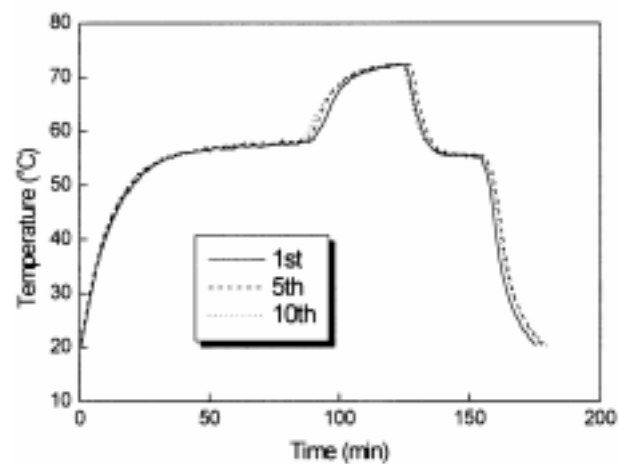
Fig. 4의 (a)는 증점제로 사용된 SAP의 성능을 시험해 보기 위해 SAP를 증점제로 사용하여 제조한 NP-1의 가열 및 냉각 실험결과를 나타낸 것이고, Fig. 4(b)는 증점제로 CMC-Na를 사용한 NP-S의 10 사이클 실험결과이다.

SAP와 CMC-Na를 증점제로 사용한 시료에 대해 10 사이클의 가열 및 냉각 실험결과 시료는 안정적인 열 저장과 방출 곡선을 나타내고 있으며, 실험이 진행되는 동안 상분리 현상도 관찰되지 않았다. 따라서 SAP와 CMC-Na는 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -based PCM의 상분리 현상을 제어하기 위한 적절한 증점제로 판단된다.

각 시료에 대해 10 사이클의 가열 및 냉각 실험을 실시하는 동안 나타난 과냉각 온도를 정리하여 Table 3에 나타내었다.



(a) NP-1



(b) NP-S

Fig. 4. Temperature change of the samples(1st-10th thermal cycle).

Table 3. Supercooling temperature of candidate for nucleating agent

Sample	Nucleating agent	Supercooling($^{\circ}\text{C}$)	
		After 5 cycle	After 10 cycle
NP-S	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0.5-1.5	0.5-1.5
NP-1	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1	1.7
NP-2	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1	1-1.5
NP-3	K_2SO_4	no solidification	-
NP-4	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	27-28	no solidification
NP-5	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	no solidification	no solidification
NP-6	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NNaS}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2-3	no solidification
NP-7	$\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	32-33	25-26
NP-8	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	no solidification	no solidification

5 wt%의 K_2SO_4 를 조핵제로 사용하고 3 wt%의 SAP를 증점제로 사용하여 제조한 NP-3의 경우, 첫 번째 사이클부터 과냉각 현상이 제어되지 않았으며 5 사이클 이후에 열 방출이 일어나지 않아 시료의 잠열 저장 성능이 완전히 상실되었다. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 조핵제로 사용한 NP-4는 5 사이클 이후 25°C 이상의 과냉각 온도를 보이고, 10 사이클 이후에는 전혀 열 방출이 일어나지 않았다. 즉, 5 사이클 이후에 시료가 잠열 저장 능력이 감소되어 10 사이클 이후에는 열 방출 구간이 전혀 나타나지 않았다. NP-5, NP-8의 시료는 각각 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 조핵제로 사용한 시료로서, 첫 번째 사이클에서부터 저장되었던 잠열의

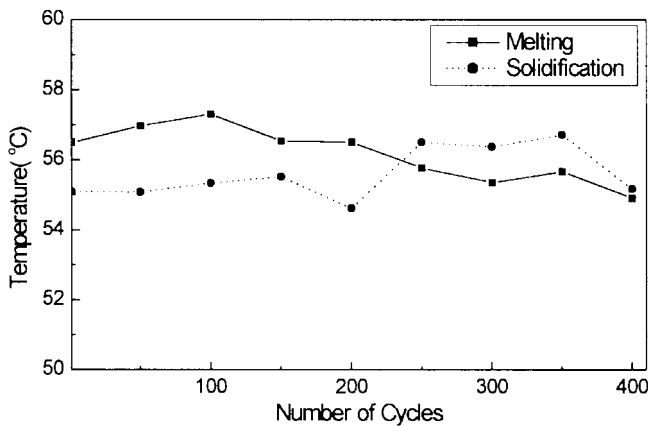


Fig. 5. Heat storage and release temperature change of NP-S during 400 thermal cycling test.

방출이 전혀 나타나지 않고, 10 사이클까지 과냉각 상태가 계속 유지되었다. 5 wt%의 $C_5H_{10}NNaS_2 \cdot 3H_2O$ 를 조핵제로 사용한 NP-6은 5 사이클까지는 과냉각 현상이 제어되는 것처럼 보이지만, 5 사이클 이후 전혀 과냉각 현상을 제어할 수 없었다. 또한 $C_5H_{10}NNaS_2 \cdot 3H_2O$ 는 자극적인 냄새를 가지고 있으며, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ 및 SAP와 반응하여 시료를 노란색으로 변질시켰다. Table 3에 나타난 NP-7의 경우, 가열 및 냉각 사이클의 반복에 따라 $NaClO_4 \cdot H_2O$ 자신이 무수물로 분해되어 20 °C 이상의 불규칙한 과냉각 현상이 나타났다.

3-2. $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ -based PCM의 장기 성능시험

단기 성능 시험 장치(Fig. 2)를 가지고 기초 실험을 수행한 후, 가장 우수한 성능을 보인 NP-S, NP-1, NP-2에 대한 장기 성능을 시험하였으며, 각 시료의 조성은 Table 1에 나타내었다.

NP-S는 5 wt%의 $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ 를 조핵제로 사용하였고, 3 wt%의 CMC-Na를 증점제로 사용하였다. Fig. 5는 400 사이클 동안의 용융 및 고화 온도의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 시료의 열저장은 56.5 °C 부근에서 일어나며, 저장된 열에너지의 방출은 약 55 °C 부근에서 일어난다. $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ 의 용융점은 약 58 °C 이지만 $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$, CMC-Na 등 첨가제의 영향으로 주 잠열제의 용융점 강하가 일어나서 56-57 °C 부근에서 시료의 용융이 일어나고 있다.

NP-S 시료의 경우 200 사이클의 실험이 진행되는 동안 안정적인 열저장 특성을 보였다. 그러나 200 사이클을 넘어가면서 약간의 과냉각 현상이 나타나기 시작한다. 이때 과냉각의 정도는 약 2-3 °C 정도이며, 약 2-5 사이클 간격으로 과냉각 현상이 관찰되었다. 이렇게 간헐적으로 나타났던 과냉각 현상은 약 250 사이클을 지나면서부터 그 정도가 5 °C 이상으로 커지게 되고, 발생 횟수도 증가하게 된다. 그리고 PCM의 성능저하가 일어나게 되어 사이클 초기와 비교할 때 열저장과 방출이 일어나는 시간도 짧아지게 된다. 이러한 과냉각 현상은 265번째 사이클 부근에서부터 과냉각 온도가 점점 증가하여 그 정도가 더 심해진다. Fig. 6은 NP-S의 과냉각 현상이 심해지기 시작한 251 사이클부터 300 사이클까지 시료의 온도변화 중 대표적인 것을 나타낸 것이다. 300 사이클 이후 시료의 과냉각 온도는 더욱 커지게 되고, Fig. 5에 나타난 400 사이클 동안의 열저장과 방출온도의 변화를 살펴보면 약 250 사이클 이후부터는 시료의 열저장 온도가 열방출온도보다 약간 높게 나타난다.

조핵제로 $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ 를 사용하고 증점제로 SAP를 사용한 NP-1은 기초실험동안 안정적인 열저장과 방출곡선을 나타내었고, 상분리 현상이 발생되지 않아 잠열 저장재로서 가능성을 보였다. Fig. 7에 나타난 200 사이클 동안의 열저장과 방출곡선 변화를 살펴보면 NP-S에서는

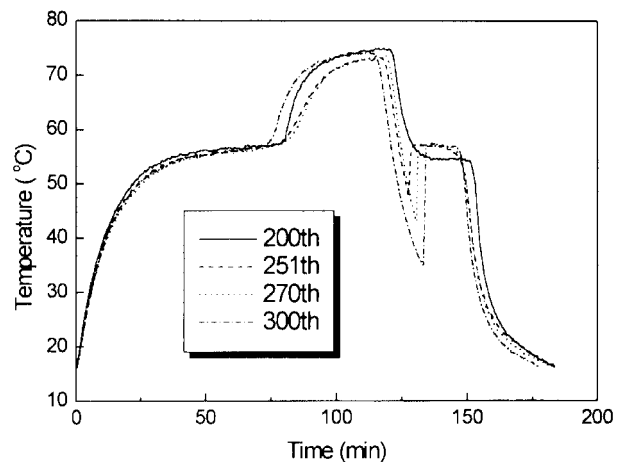


Fig. 6. Temperature change of NP-S at 200, 251, 270 and 300th thermal cycle.

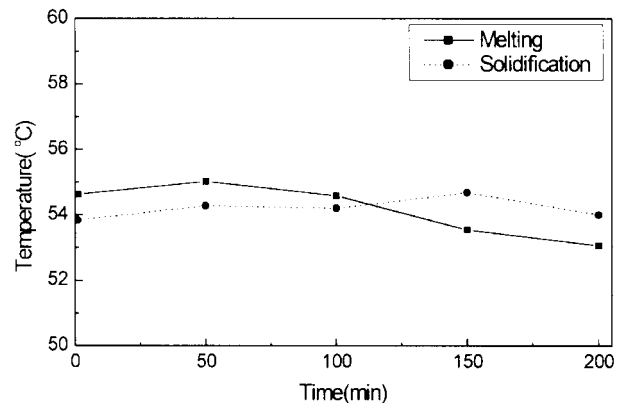


Fig. 7. Heat storage and release temperature change of NP-1 during 200 thermal cycling test.

잠열제의 성능저하와 함께 약 250 사이클 이후에 관찰되던 용융 온도와 고화 온도의 역전현상이 약 110 사이클 이후에서 관찰된다. 또한 약 200 사이클 이후에는 시료의 상분리 현상이 시료 전체적으로 진행되어 시료 자체가 무수염과 물 층으로 완전히 분리되었음을 알 수 있었다. 이 실험결과로부터 SAP는 단기적으로는 $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ 의 상분리 현상을 방지할 수 있지만 약 70회의 가열 및 냉각 이후에는 그 성능이 떨어지기 시작한다. 따라서 3 wt% SAP의 첨가는 $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ -based PCM의 상분리 현상을 제어하기에 적절하지 못한 증점제와 증점제의 함량이다.

NP-1과 같은 성분의 조핵제를 사용하고 증점제의 함량을 5 wt%로 증가시킨 NP-2도 기초실험 동안에 좋은 열저장 특성을 가지는 것으로 조사되었다. 따라서 NP-2를 사용한 장기 성능시험이 실시되었으며, 그 결과는 Fig. 8에 정리하여 나타내었다. NP-2의 경우에도 약 100번째 사이클부터 약간의 과냉각 현상이 나타나기 시작하였고, 100번째 사이클 이후부터 상분리 현상이 나타나며 시험관 상부의 농도가 약간 묽어지는 것이 관찰되고 200회 이후에는 그 정도가 심해지는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 시료의 상분리 현상과 과냉각 현상이 진행되고 있음을 알 수 있었다.

3-3. Stearic acid의 열저장 특성

다양한 유기물 PCM 중 본 실험에서는 가정용 난방 시스템에 적합한 용융점을 갖는 stearic acid(시약용, 공업용)를 잠열제로 선정하여 기초

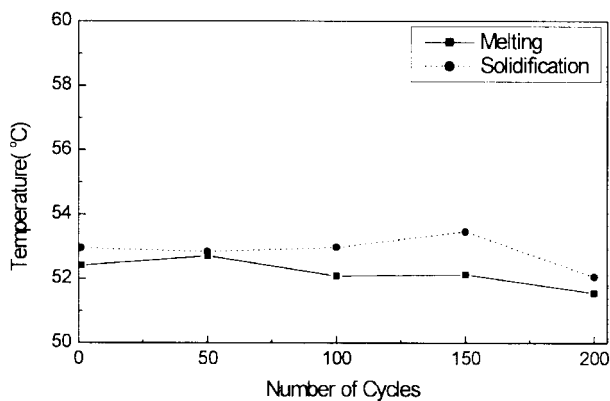


Fig. 8. Heat storage and release temperature change of NP-2 during 200 thermal cycling test.

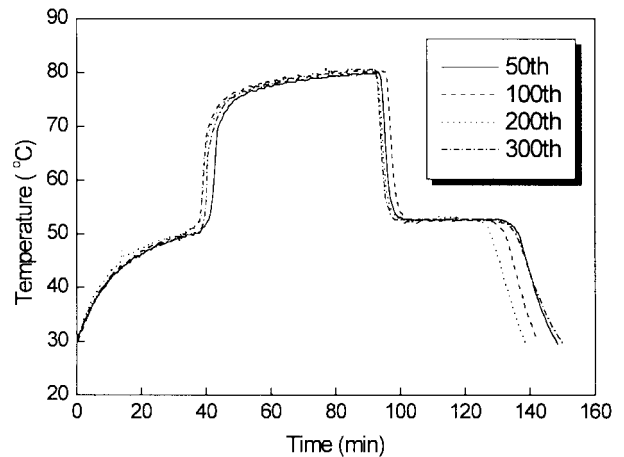


Fig. 10. Temperature change of commercial stearic acid at 50, 100, 200 and 300th thermal cycle.

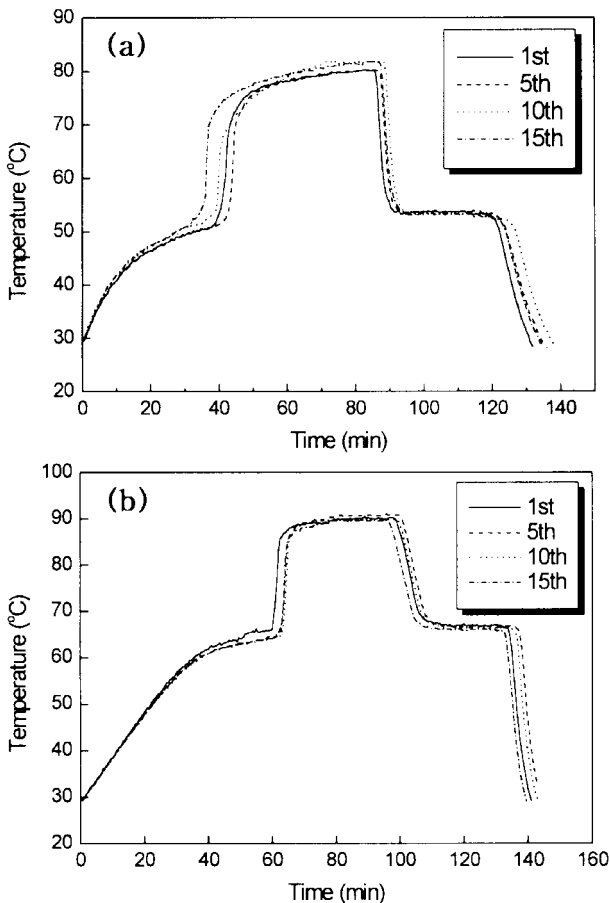


Fig. 9. Temperature change of (a) commercial-grade and (b) pure stearic acid.

성능시험을 통해 열저장 특성을 조사하였다.

공업용 stearic acid에 대한 DSC 분석 결과 용융점은 57°C 이고, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -based PCM에 비해 낮은 206 J/g 의 잠열량을 갖는다. 본 시료에 대한 가열 및 냉각 실험결과를 Fig. 9(a)에 나타내었으며, 열전달 유체의 온도는 $30\text{--}80^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 조작하였다. 실험결과에서 볼 수 있듯 15 사이클 동안 큰 축열성능의 저하는 없음을 알 수 있다. 실험결과 시료의 축열 과정이 일정한 온도 범위에서 상전이 온도를 보이며 용융된다. 방열 과정에서는 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -based PCM에서 큰 문제점

으로 지적되고 있는 과냉각 현상이 나타나지 않고 상전이가 54°C 근처에서 일정하게 일어나게 된다. 10회의 가열 및 냉각 실험 후 측정된 잠열량은 208 J/g 으로 초기 잠열량과 거의 동일한 값을 보이며, 15 사이클 후의 시료 역시 207 J/g 을 보여 15 사이클 동안 축열 성능의 저하는 일어나지 않았음을 알 수 있다. 15 사이클 동안의 잠열량은 초기의 값과 비교했을 때 1% 미만의 변화를 보이고, 이는 DSC 분석의 오차 범위에 해당되는 값이기도 하다. 10 사이클 후 측정된 용융점은 초기의 용융점과 동일한 57°C 로 나타났으며, 15 사이클의 축열 후에는 56°C 로 나타났다. 또한 15 사이클 후에 측정된 시료의 부피변화도 거의 일어나지 않았다. 따라서 15회의 축열 및 방열과정 동안 공업용 stearic acid의 축열 성능은 저하되지 않았음을 알 수 있다.

시약용 stearic acid는 70°C 의 용융 온도를 보이며, 260 J/g 의 잠열량을 가지고 있고, 이는 공업용 stearic acid보다 불순물의 함량이 적어 높은 용융점과 잠열량을 갖는다. 열전달 유체의 온도를 $30\text{--}90^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 변화시켜 가며 수행한 시약용 stearic acid의 가열 및 냉각 실험결과를 Fig. 9(b)에 나타내었다. 공업용 stearic acid와 마찬가지로 15 회 사이클 동안 일정한 온도범위에서 안정적으로 축열 및 방열 과정이 일어남을 확인할 수 있었다.

Fig. 10은 공업용 stearic acid에 대한 장기 사이클 실험결과를 나타낸 것이다. 300회의 가열 및 냉각 실험 동안 상분리 혹은 과냉각 현상이 발생하지 않았으며, 또한 부피변화를 관찰한 결과 5% 미만의 변화를 보였다.

이상에서 살펴본 바와 같이 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -based PCM과 stearic acid에 대한 열저장 특성을 비교하여 살펴보았다. $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 과냉각 현상을 제어하기 위해 몇 가지 물질에 대한 조핵 능력이 테스트 되었으며, 조핵제로서 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 를 사용할 경우, 단기적인 성능에서 조핵기능을 충분히 수행할 수 있지만, 300회 이상의 장기적인 열 저장에 있어 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 과냉각 현상을 제어할 수 없었다. 하지만 유기물 PCM으로서 사용된 stearic acid는 비록 잠열량이 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 보다 낮은 단점을 가지고 있지만, 300회의 축열 과정에서 과냉각 및 상분리 현상 등을 보이지 않고 안정적인 열저장 특성을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서 수화물계 PCM으로 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -based PCM과 유기물 PCM으로서 stearic acid에 대한 기초성능 실험과 장기 사이클 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 새로운 조핵제를 찾기 위해 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 와 결정 구조가 비슷하면서 용융점이 높은 물질들과 유사한 구조의 수화염이면서 잠열재료로서 연구되고 있는 물질들이 시험되었으나 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 가 과냉각 현상을 제어하는데 가장 효과적인 물질이다. 또한 SAP(고흡수성 고분자)는 기초 성능시험을 통해 CMC-Na와 마찬가지로 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -based PCM의 상분리 현상을 제어할 수 있다.

(2) 장기 성능 시험에서 NP-S, NP-1 그리고 NP-2의 열저장 특성이 시험되었다. NP-S는 약 250 사이클까지는 안정적인 열 저장과 방출을 나타냈지만 그 이후 열 저장 성능이 감소되기 시작하였으며, NP-1과 NP-2는 각각 70, 100번째 사이클 부근에서부터 과냉각 현상과 상분리 현상이 시작되었다. 장기 성능 시험에서 관찰되는 이러한 현상들은 첨가된 증점제가 사이클의 반복에 따라 성능을 잃기 때문이라 판단되며, 과냉각과 상분리 현상이 독립적으로 나타나지 않고 상호 연관되어 발생함을 알 수 있다.

(3) $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -based PCM과 비교대상으로 유기물 PCM 중 공업용, 시약용 stearic acid에 대한 기초 성능 시험을 하였다. 시약용 stearic acid는 15 사이클 실험동안 70 °C에서 일정한 상전이가 관찰되었으며, 공업용 stearic acid 또한 54 °C 부근의 온도에서 일정하게 용융되며 잠열량의 변화가 거의 없는 등 안정적인 열 저장 성능을 보였다.

(4) 공업용 stearic acid에 대한 장기 성능 시험 결과, 300회의 축열 및 방열 과정동안 56-57 °C의 온도에서 일정한 축열 및 방열 특성을 보였다.

감 사

이 연구는 과학기술부 지원으로 수행하는 중점국가연구개발사업(온실가스저감기술연구)의 일환으로 수행되었기에 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. Schröder, J. and Gawron, K.: *Energy Research*, **5**, 103(1981).
2. Hasnain, S. M.: *Energy Conversion & Management*, **39**(11), 1127(1998).
3. Telkes, M.: *Solar Energy Materials*, **2**, 381(1980).
4. Lane, G. A.: "Solar Heat Storage: Latent Heat Materials, Technology," CRC Press, Boca Raton, **2**(1986).
5. Kim, J. K., Yoon, W. S., Jung, K. T., Shul, Y. G., Joo, H. K., Jeon, M. S. and Lee, T. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 151(1999).
6. Abhat, A.: *Solar Energy*, **30**(4), 313(1983).
7. Wada, T., Yamamoto, R. and Matsuo, Y.: *Solar Energy*, **33**(3), 373(1984).
8. Choi, J. C., Kim, S. D. and Han, G. Y.: *Korean J. Chem. Eng.*, **12**, 258(1995).
9. Kimura, H. and Kai, J.: *Solar Energy*, **35**(6), 527(1985).
10. Song, H. K. and Ryou, Y. S.: *Solar Energy*, **11**(3), 53(1991).
11. Ryu, H. W., Woo, S. W., Shin, B. C. and Kim, S. D.: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **27**, 161(1992).
12. Lee, M. H., Song, Y. S., Rhee, Y. W. and Oh, I. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 429(2000).
13. Feldman, D., Shapiro, M. M., Banu, D. and Fuks, C. J.: *Solar Energy Materials*, **18**, 201(1989).
14. Buddhi, D. and Sharma, S. D.: *Energy Conversion & Management*, **40**, 1979(1999).
15. Feldman, D., Banu, D. and Hawes, D.: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **36**, 311(1995).
16. Sharma, S. D., Buddhi, D. and Sawhney, R. L.: *Solar Energy*, **66**(6), 483(1999).