

고흡수성고분자가 조핵제로 첨가된 빙축열용 축열재 개발

최형준 · 홍성안 · 박원훈

한국과학기술연구원, 에너지공정연구실

An Evaluation of a super-absorbent polymer as the Nucleating Agent for a Capsule-type Ice Storage System

Hyung-Joon Choi · Seong-Ahn Hong · Won-Hoon Park

Division of Chemical Engineering, Korea Institute of Science and Technology

요약

빙축열의 문제점인 물의 과냉각을 억제 또는 제거하기 위하여 고흡수성 고분자를 조핵제로 사용하는 방법이 고안되었다. 축열재인 물을 25°C에서 -12°C로 냉각시킨 결과 순수한 물의 경우 샘플중 25%의 샘플은 전혀 결빙되지 않았으며 나머지 얼음이 생성된 샘플의 경우도 평균 9.8°C의 과냉각을 보인 반면, 조핵제가 첨가된 경우 35%가 전혀 과냉각을 보이지 않았으며 과냉각이 일어난 샘플의 평균과 냉각온도역시 현저히 감소되었다. 0.5wt%의 고흡수성 고분자가 첨가된 축열재를 사용하여 캡슐타입으로 제작한 축열조에서 열전달 실험을 실시한 결과 과냉각은 전혀 관찰되지 않았으며 이로 인하여 순수물을 축열재로 사용하는 경우보다 축열속도가 증가하였다. 이상의 결과로 부터 고흡수성 고분자가 빙축열 시스템의 조핵제로 사용될 수 있음을 확인하였다.

ABSTRACT

A study was conducted to investigate the feasibility of using a super-absorbent polymer made from a acrylic acid copolymer for a capsule-type ice storage system. In a simple pyrex-tube test, 25% of distilled water samples tested turned out not be frozen at all at -12°C and the average supercooling of the samples frozen was 9.8°C. With the addition of 0.5wt% super-absorbent polymer, however, the supercooling of the distilled water was dramatically reduced and more than 35% of samples tested did not show any supercooling. The heat transfer characteristics of a capsule-type ice storage unit was also investigated with a distilled water as the phase-change material. With the addition of 0.5wt% polymer, the supercooling of water was not observed at all and thus an overall heat transfer was enhanced. Based on these results, it was concluded

that a super-absorbent polymer is a potential candidate as the nucleating agent for an ice-storage system.

1. 서 론

태양에너지, 풍력과 같은 자연에너지 또는 이미 생산된 에너지는 시간에 따라 에너지의 가용량이 크게 변화하기 때문에 수요와 공급간의 균형을 유지하기 위해서 적절한 에너지 저장 시스템이 필요하다. 과잉의 에너지를 냉열의 형태로 저장한 후 필요한 시간에 냉방이나 냉동산업 등에 사용하는 에너지 저장 시스템을 냉축열 시스템이라고 하며, 생활수준의 향상과 더불어 냉열의 수요도 급격히 증가되고 있어 효율적 냉축열 시스템의 개발은 중요하다.

현재 개발이 진행중이거나 이미 상용화 단계에 있는 대표적인 냉축열 시스템으로는 물을 축열재로 한 시스템을 들 수 있다. 물을 냉축열재로 사용할 경우 물의 현열만을 축열에 이용하는 수축열 시스템과 현열과 상변화에 수반되는 잠열을 동시에 사용하는 빙축열 시스템이 있는데 현재로서는 수축열 시스템이 상용제품의 주를 이루며 빙축열 시스템도 일부 개발되어 있다. 현열만을 이용하는 수축열의 경우 에너지 저장에 소요되는 축열재인 물의 부피가 너무 커져 많은 공간을 필요로 하는 문제점이 있어 충분한 공간이 확보되지 않으면 사용이 곤란하며, 잠열을 이용하는 빙축열 시스템의 경우 물의 과냉각현상 때문에 물이 0°C에서 결빙되지 않고 이보다 훨씬 낮은 온도에서 결빙함으로써 냉동기의 COP 감소는 물론 에너지의 효율적 사용에 문제점으로 지적하고 있다.¹⁾

물이외의 무기수화물, 유기물 등을 냉축열재로 사용하려는 연구들도 수행되고 있으나 물과 비교할 때 단위체적당 축열량, 경제성 등의 측면에서 불리하여 아직까지 괄목할 만한 연구 결과는 보고되지 않고 있다.²⁾

본 연구에서는 물을 냉축열재로 사용할 경우 물의 과냉각현상을 억제 또는 제거하는 조해제를 선정, 평가하였으며 빙축열 시스템의 대체 공정으로 상변화에 의한 캡슐형 냉축열 시스템의 개발에 필요한 열전달 특성 자료가 조사되

었다.

2. 실험 장치 및 방법

축열재 개발 실험은 물의 과냉각 억제를 위한 조해제 선정 평가 실험과 선정된 조해제를 사용한 축열재의 열전달 특성 실험의 두 측면에서 수행되었다.

사용된 조해제는 아크릴계 고분자의 가교결합에 의하여 제조된 고흡수성 고분자(코오롱유화제공)와 borax($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)였으며 축열재의 냉각현상은 그림 1과 같은 실험장치를 사용하여 조사하였다. 실험장치는 항온조, 온도기록계, 냉동기 등으로 구성되어 있으며, 직경 4.2cm, 높이 15cm의 유리관 속에 물과 조해제(조해제 농도 0~10wt%)로 이루어진 축열재 약 100cm³을 넣은 후 이를 항온조 속에 넣고 항온조 온도 변화에 따른 축열재의 온도 변화를 축열재 중앙에 설치된 열전대를 통하여 기록계에 기록되도록 하였다.

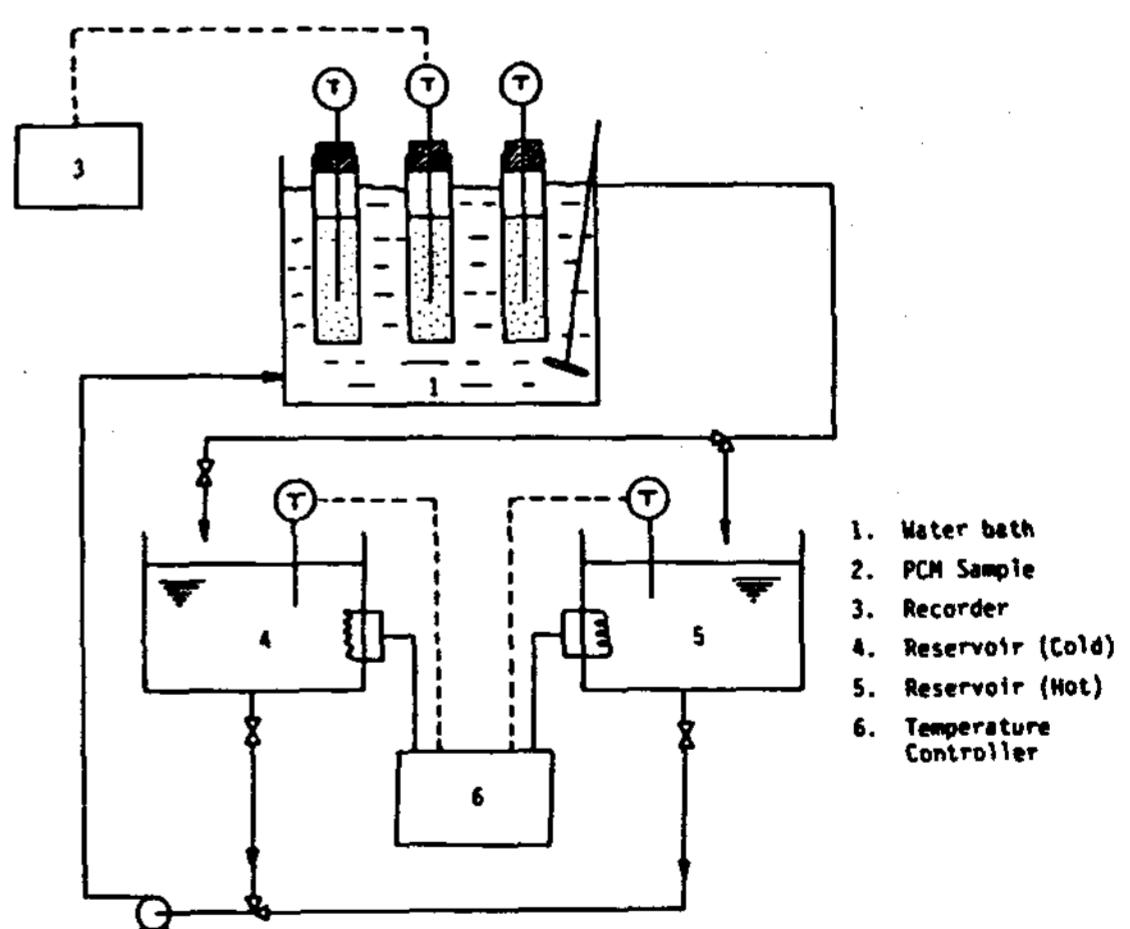


Fig. 1 Apparatus for supercooling tests

조해제 평가 실험은 축열재를 담은 유리관 20개를 25°C로 유지된 항온조에 넣어 축열재의 온도를 25°C로 일정하게 유지시킨 상태에서, 갑자기 항온

조의 온도를 물의 상전이 온도인 0°C 보다 훨씬 낮은 온도인 -12°C 로 바꾸어 축열재의 냉각현상을 관찰함으로써 수행되었다. 항온조의 온도는 교반기와 냉동기를 이용하여 어느 부분에서나 일정하게 유지되도록 하였으며, 설치된 열전대가 조합제나 cold finger로 작용하지 않도록 세심한 주의를 하였다.

본 연구의 목적은 물의 과냉각을 줄이기 위한 조합제 개발이기 때문에 축열재의 조성에 따른 과냉각 현상이 집중조사되었다. 유리관 내에서의 냉각실험은 냉각온도 및 냉각속도등의 실험조건과 주위 환경에 따라 민감하게 영향을 받기 때문에 본 실험에서는 실험의 신뢰도를 높이기 위하여 동일 실험조건하에서 20개의 샘플을 각각 5번의 반복실험을 실시하여 과냉각 정도를 측정하였다.

축열재의 열전달 특성조사는 조합제 평가 실험에서 최적으로 선정된 축열재를 사용하여 실험실에서 제작한 소규모의 캡슐형 축열조에서 수행되었다. 실험에 사용된 축냉실험 장치의 개략도는 그림 2-a와 같다. 축열조는 그림에 도시된 바와

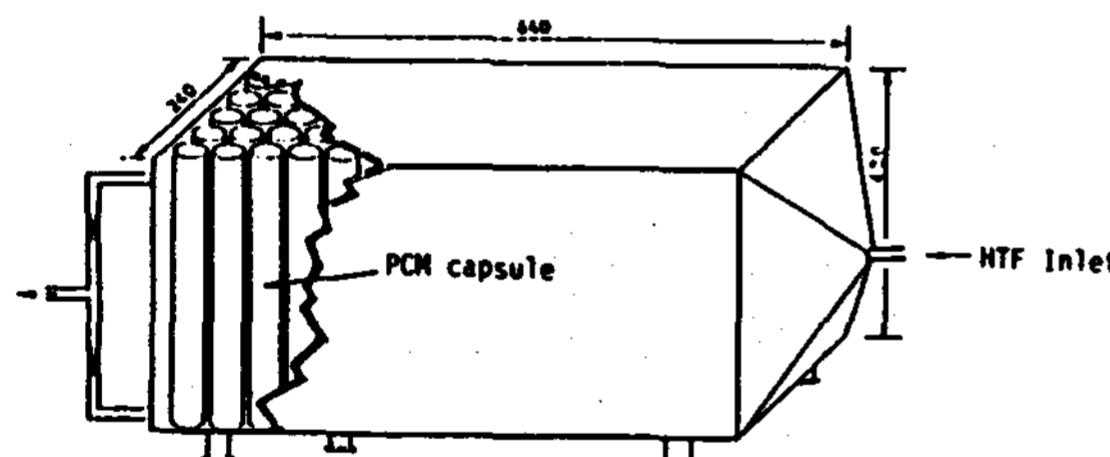
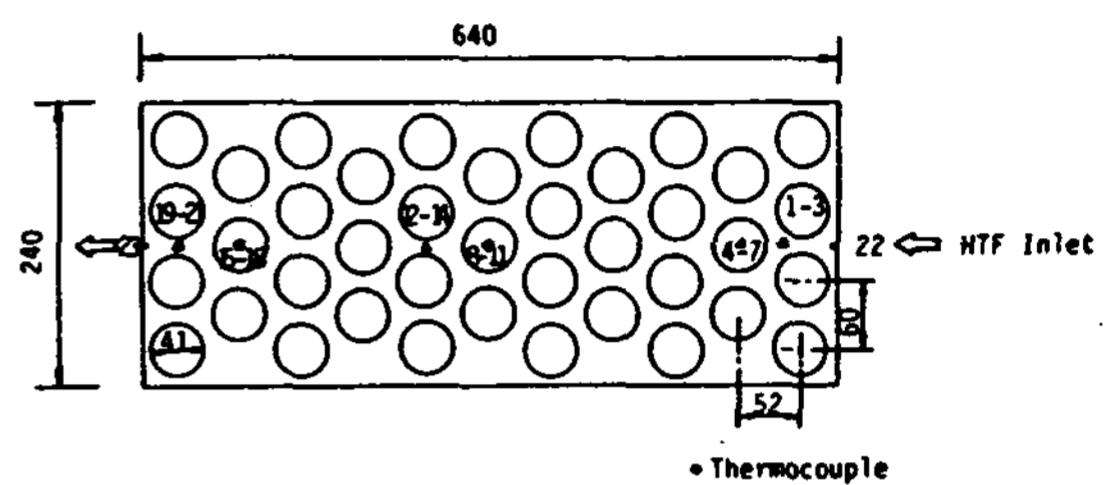


Fig.2-a Heat Storage Tank for Heat Transfer Experiments

같이 길이 $64\text{cm} \times$ 폭 $24\text{cm} \times$ 높이 42cm 의 직육면체형 스테인리스 용기에 축열재가 담겨진 직경 3.9cm, 길이 42cm의 구리로된 캡슐이 수직방향으로 그림 2-b에 도시된 바와같이 4개×3개씩 삼각형의 배열을 이루면서 총 39개가 충진되었다.

축열용기는 외부와의 열출입을 막기 위하여 10cm 두께로 단열하였다. 캡슐은 내경이 3.9cm로서 한개에 430g 씩 총 16.8kg이 충진되었으며, 축열재에 의한 총축열량은 잠열만을 기준으로 할 때 약 1300kcal였다. 축열장치의 열전달 특성을 조사

하기 위하여 그림 2-b에서와 같이 23개의 열전대가 설치되었다. 2개의 열전대는 유입과 유출시 열전달 유체의 온도를 측정하기 위하여 장치입구와 출구쪽에 설치되었으며, 축열재의 온도 변화를 측정하기 위하여 캡슐 하나에 높이방향으로 6, 16, 26, 36cm 되는 지점에 4개가 각각 설치되어 전체적으로는 3개의 캡슐에 총 12개가 설치되었다.



관에 넣은 후 25°C로 유지한 상태에서, -12°C의 항온조속에 넣었을 때의 대표적인 실험결과로서 시간의 경과에 따른 물의 온도변화를 도시한 것이다. 초기 25°C의 물이 시간이 경과함에 따라 급격히 온도가 감소하여 약 8분 경과후 물의 빙점인 0°C에 도달 되었다. 그러나 0°C에서 물의 결정화는 시작되지 않고 계속해서 온도가 감소하여 냉각 시작 40분후에는 -9.8°C까지 온도가 하강하였으며, 냉각시작 40분만에 갑자기 온도가 0°C로 상승하면서 얼음이 생성되기 시작하였다.

그림에서 볼 수 있는 바와같이 얼음이 생성되기 시작한 후 일정기간동안 축열재의 온도는 0°C를 유지 하는데 이는 계속해서 얼음이 생성 되며 잠열이 방출되기 때문이다. 실험시작후 80분이 경과하면 얼음 생성이 모두 끝나고 잠열방출도 정지되어 축열재의 온도가 다시 급격히 하락하여 항온조의 온도까지 냉각되었다.

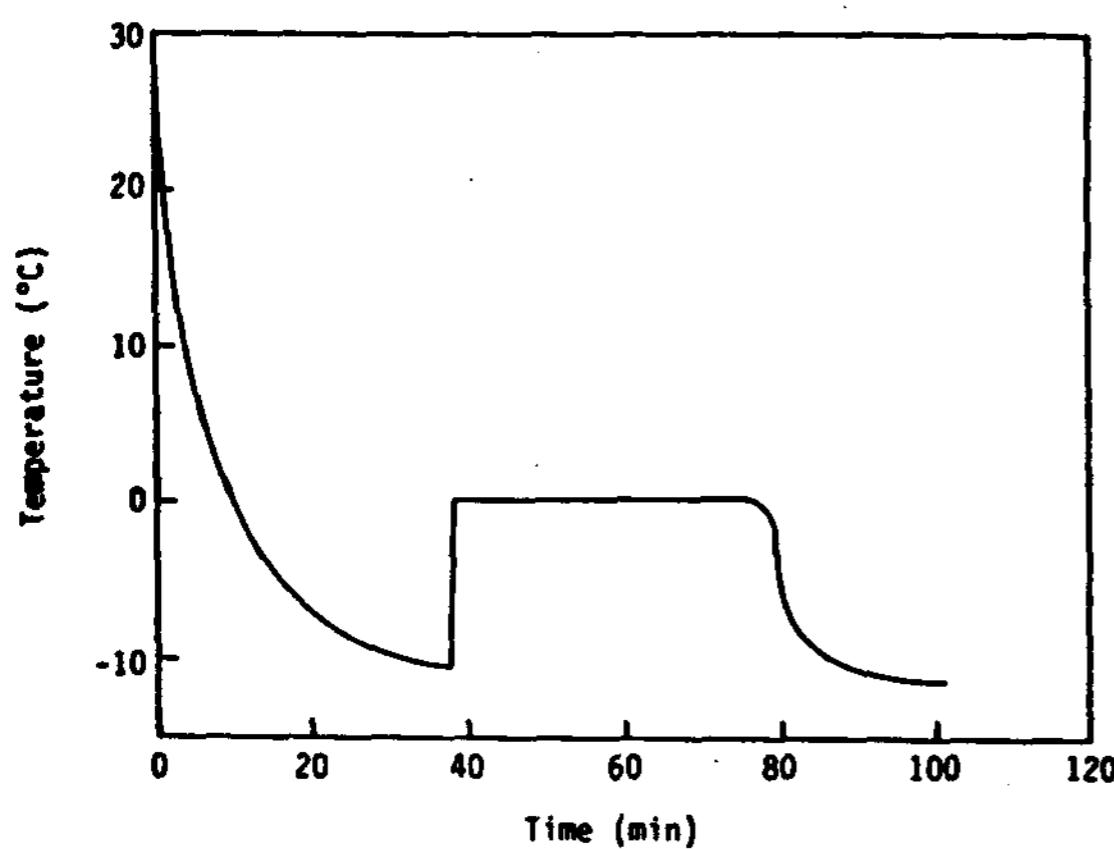


Fig.3 Temperature Profile of Distilled Water as a PCM during a Cooling Period

이와같이 상변화물질이 융점 이하의 온도가 되어도 결정화 되지 않고 한동안 액상으로 존재하는 현상을 과냉각(supercooling)이라고 한다. 과냉각 현상을 열전달 측면에서 보면 냉각시 축열재가 상변화 온도에 이르러 즉시 축열재로부터 잠열방출이 시작되어야만 축열재로부터 신속히 열을 회수 할 수 있으나 과냉각에 의하여 한동안 잠열의 방출이 유보된채로 존재하게 되므로 잠열재로부터의 열출입 속도가 그만큼 늦어지게 된다.

또한 본래의 상변화 온도에서 결정화 되지 않고 과냉각 온도 만큼 냉각된 후 결정화 됨으로써 냉동기 효율을 감소시키는 문제점이 있다. 이와같은 이유때문에 잠열축열 시스템에서는 가능한한 과냉각을 억제시키는 것이 바람직하다.

과냉각의 정도는 실험 조건 즉 물의순도, 축열재와 접촉하는 용기의 상태, 진동의 존재여부, 냉각속도등에 크게 영향을 받으며 동일한 조건 하에서도 반복시마다 조금씩 달라질 수도 있다. 이와같은 이유에서 과냉각 온도의 측정은 매우 세심한 주의를 요하는 실험이라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 가급적 이와같은 영향을 피하기 위하여 20개의 샘플을 5회 반복실험하여 그 평균값을 과냉각 온도로 하였다.

그림 4는 이와같은 실험의 결과로서 100개 샘플에 대하여 물의 과냉각온도의 도수분포를 나타낸 것이고, 그림 3은 이렇게 하여 얻어진 실험결과 중의 하나이다. 항온조의 온조가 -12°C를 유지함에도 불구하고 그림에서 볼 수 있는 바와같이 25% 이상의 샘플에서는 이 조건하에서도 얼음이 생성되지 않았고 나머지 얼음이 생성된 샘플들의 평균 과냉각 온도는 9.8°C였다.

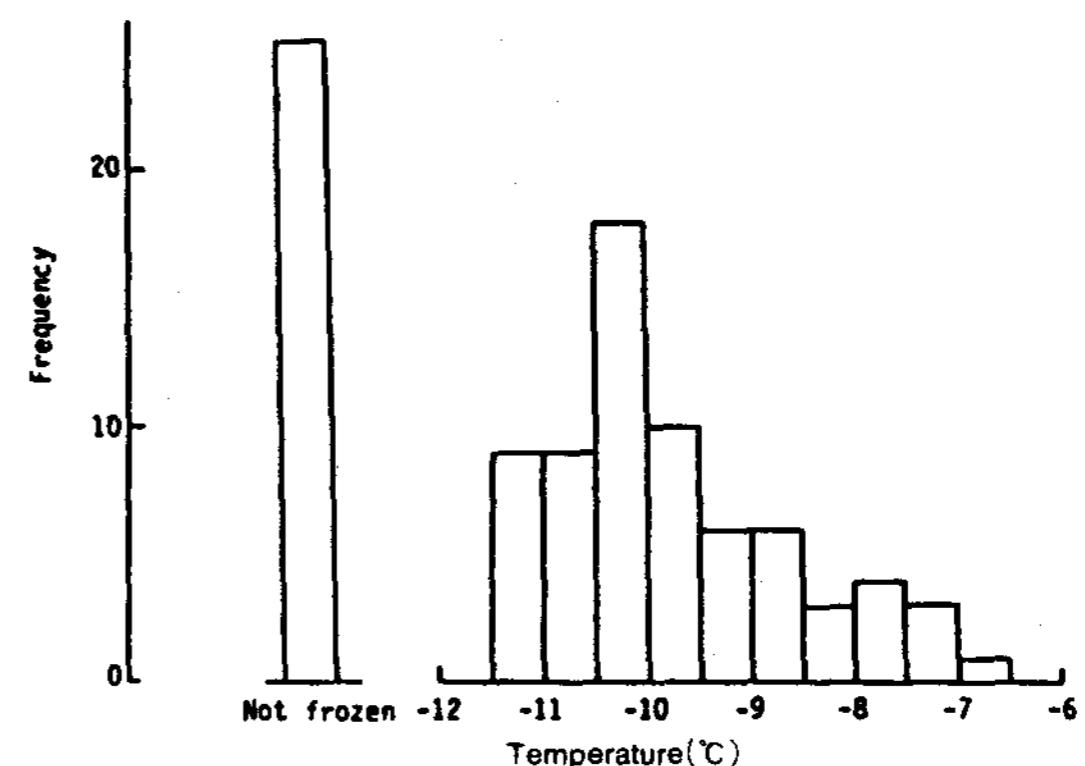


Fig.4 Distribution of the supercooling temperature of distilled water when it is cooled from 25°C to -12°C.(Total Number of Samples:100)

액체에서 고체로의 상전이는 결정의 형성과 이 결정이 대형결정으로 성장하는 두가지 조건을 모두 만족해야 하는데, 어느 하나라도 만족되지 않으면 용융액은 준안정상태인 과냉각 상태로 존재

하게 된다. 한편, 과냉각의 정도는 용액의 부피, 순도, 과냉각속도, 용기표면의 상태, 용액의 교반 상태등에 따라서 달라진다.⁴⁾ 과냉각의 방지를 위해서는 결정핵의 생성을 돋는 조핵제를 (nucleating agent)첨가하기도 하고,^{5,6,7)} cold finger 기법이나⁸⁾, 3V 정도의 약한 전기를 흘려 결정의 형성을 유도하는 방법들이 사용된다.^{9,10)}

적절한 조핵제를 사용하면 과냉각의 정도를 상당히 줄일 수가 있는데, 이는 조핵제가 결정핵을 형성하는 과정에서 촉매작용을 하기 때문이다. 즉, 결정핵 형성의 전초단계인 embryo의 성장기 질로 작용하여 embryo의 안정성을 높여주므로, 결정핵 형성에 필요한 활성화 에너지를 감소시켜 주는 효과가 있다.

축열재의 결정구조와 unit cell의 크기가 거의 같고, 축열재보다 용융점이 약간 높은 물질을 조핵제로 사용하면, 가장 효과적인 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 이와같은 개념은 15% 법칙(15% size factor rule)이라고 하여, Hume-Rothery가 금속재료에 응용하던 것으로 원자의 배열이나 격자의 크기가 15% 이내로 같은 물질을 결정핵으로 사용하는 것이다. 그러나 이와같은 조핵제의 선정조건은 일반적인 방향제시에 불과하며, 지금까지 제시된 각종 잠열 축열재들의 수많은 조핵제들에 대한 원리를 근복적으로 설명할 수 있는 조핵제의 이론은 아직 발표되지 않고 있다. 그러므로 조핵제 발견을 위한 대개의 연구들이 case-by-case식으로 진행되고 있다고 할 수 있다.

과냉각 현상을 줄이는 방법으로는 이와같이 여러가지가 있으나 축열재에 결정 생성시 핵으로 작용할 수 있는 조핵제(nucleating agent)를 첨가하는 방법이 간단하고 효과도 비교적 우수하여 많이 연구되고 있으며, 본 연구에서는 물의 과냉각 현상을 억제하기 위하여 고흡수성 고분자와 무기염을 첨가하는 방법이 시도되었다.

그림 5는 고흡수성 고분자 0.5wt%를 조핵제로 첨가한 축열재를 4.2cm의 유리관에 넣고 25°C로 유지시키다가 t=0인 시점부터 갑자기 항온조의 온도를 -12°C로 변화시켰을 경우 시간의 경과에 따른 축열재의 냉각곡선(샘플 A, B, C)과 조핵제가 첨가되지 않은 순수 물의 경우인 냉각곡선 그림 3(샘플 D)을 비교를 위하여 재 도시한 것이다.

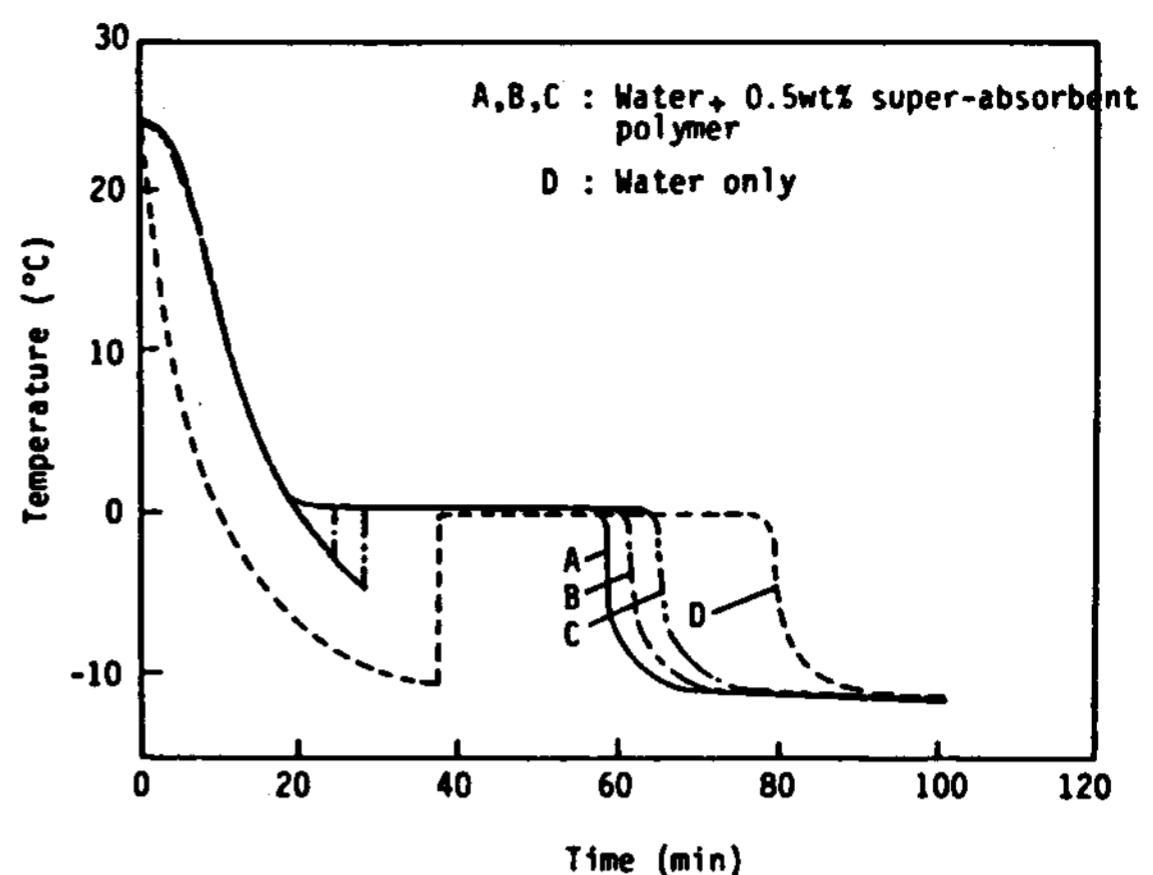


Fig.5 Temperature variations of water with and without 0.5wt% super-absorbent polymer during a cooling period

고흡수성 고분자가 첨가된 축열재의 온도는 초기에 급격히 감소 되기 시작하여 약 20분만에 0°C 근처에 도달되었으며, A번 샘플의 경우 동일 실험조건임에도 불구하고 전혀 과냉각 현상이 보이지 않은 채 일정기간 잠열을 방출하며, B번 샘플의 경우 -2.0°C에서 결정이 생성되기 시작되고, C번 샘플의 경우는 -4.0°C에서 결정이 생성되기 시작하여 일정기간 잠열을 방출하다가 결정화가 완료된 시점부터 급격히 냉각되었다.

이 경우 100개 샘플중 35개 샘플은 전혀 과냉각 현상이 나타나지 않았으며 과냉각이 발생한 나머지 샘플의 평균 과냉각 정도는 5.5°C였다. 이와같이 과냉각 온도가 일정하지 않은 이유는 이미 설명된 바와같이 샘플간의 오차와 주위 환경에 민감하게 반응하기 때문이기도 하지만 근본적으로 과냉각 온도가 확률적 분포를 하고 있기 때문이다. 조핵제가 첨가되지 않은 순수한 물의 냉각곡선과 고흡수성 고분자가 첨가된 잠열재의 냉각곡선을 비교해 볼 때 0.5wt% 고흡수성 고분자의 첨가에 의하여 과냉각 온도는 5-10°C 감소하였다.

또한 물의 냉각시 25%이상의 샘플이 -12°C에서도 얼지 못한 반면에 물에 0.5wt%의 고흡수성 고분자를 첨가함으로써 35%이상의 샘플이 과냉각 현상을 전혀 보이지 않았다. 여기서 첨가된 고흡수성 고분자의 양은 축열재인 물을 모두 흡수할 수 있는 함량이다.

한편 그림 5에 도시한 결과에서 조핵제 첨가가 없는 순수한 물의 경우 0°C 에 도달되는 시간이 8분인 반면 고흡수성 고분자를 첨가한 축열재의 경우 0°C 에 도달되는 시간이 20분 정도임을 알 수 있다. 이와같은 결과는 고분자 물질의 첨가로 인하여 초기 열전달 속도가 상당히 감소되었음을 의미한다. 이러한 이유는 열전도도가 낮은 고분자 물질의 첨가로 인하여 전체적인 열전도도가 감소됨에도 원인이 있지만 주원인은 고분자 물질의 첨가로 액체상의 축열재가 겔상을 형성하여 대류에 의한 열전달이 원활히 이루어지지 않기 때문으로 여겨진다.

그러나 이와같은 현상은 그림 5에서 -12°C 로 냉각이 완료된 시간이 고분자 첨가의 경우가 순수 물의 95분에 비하여 75분 정도로 상당히 단축되었음을 볼 때 초기 열전달 속도의 감소에도 불구하고 전체적인 열전달 속도는 과냉각 현상의 감소로 인하여 고분자 물질이 첨가된 경우가 오히려 증가되었다. 이와같은 사실을 종합하여 볼때 순수한 물에 소량의 고흡수성 고분자 물질을 조핵제로 첨가함으로써 과냉각을 줄일 수 있으며 이로 인하여 냉열의 축열시 전체적 열전달 속도를 증가시켜 축열시간을 단축시킬 수 있다.

무기염을 조핵제로 사용하여 과냉각을 줄이려는 연구는 그 역사도 매우 깊고 일부 저온용 축열재에 대해서는 과냉각 현상을 성공적으로 억제시키고 있다. 본연구에서는 저온용 조핵제로 많이 사용되는 borax($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)와 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 를 각각 1~10wt%씩 첨가하여 물의 과냉각현상을 조사하였다. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 의 경우 10% 수준까지 첨가하여도 물의 과냉각정도는 크게 변화하지 않았다. 반면 borax의 경우는 3wt% 첨가될 경우 첫번째 냉각실험의 경우 과냉각 현상이 거의 나타나지 않았다.

그러나 실험반복회수가 증가될수록 borax첨가에 의한 과냉각감소 효과는 거의 소멸되었다. 이와같이 효과가 감소된 이유는 실험도중 관 밑바닥에 borax가 하얗게 침전된것이 육안으로 관찰된 사실로 미루어 냉각/가열의 반복과정에서 냉각시 borax의 용해도 감소에 의한 borax와 물 사이에 상분리가 일어나 수용액중의 borax농도가 감소되었

기 때문으로 판단된다.

Borax가 첨가될 경우 초기에는 조핵제로서의 효과가 좋지만 반복회수가 증가함에 따라 침전등으로 인하여 효과가 감소되는 현상을 방지할 목적으로 고흡수성 고분자와 borax를 동시에 첨가하는 방안이 실험되었다. 그림 6은 borax와 고분자가

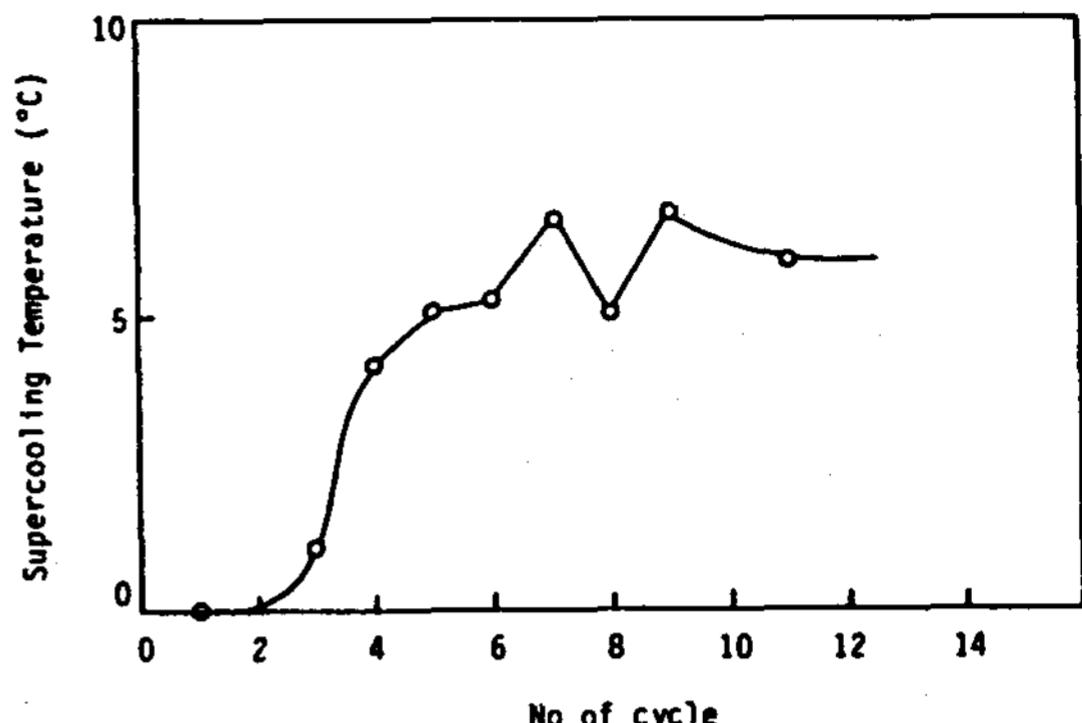


Fig.6 Effect of cyclic operation on supercooling temperature of water with the addition of both Borax and super-absorbent polymer

동시에 첨가될 경우 반복회수 증가에 따른 과냉각 온도분포를 도시한 것이다. 2회 반복시까지는 전혀 과냉각이 없다가 3회 반복시부터 평균 과냉각 온도가 증가하였으며 7회 반복실험에 경과하면 평균과냉각 온도는 더이상 증가하지 않고 일정값에 도달되었다. 한가지 흥미로운 사실은 8회 반복 실험과 같이 반복실험간의 기간이 길어질 경우 즉 방열과정이 끝난후 24~48시간정도 시간이 경과한후 냉각실험을 실시할 경우 조핵효과가 다시 좋아진다는 사실이다. 이와같은 사실은 앞서 설명된 바와같이 조핵제인 borax가 가열/냉각 과정에서 침전되어 조핵효과가 감소되었다가 25°C 로 장시간 방치함에 따라 고분자 사이사이에 침전되었던 borax가 다시 용해되어 조핵효과가 다시 좋아진 것으로 설명될 수 있다.

이상의 실험결과를 종합하면 물에 고흡수성 고분자를 0.5wt% 정도 첨가한 축열재는 순수한 물에 비하여 과냉각이 현저히 감소되어 냉축열재로서 사용가능 하였다. 반면 borax와 고흡수성 고분자를 동시에 첨가한 경우는 초기에는 조핵효과가 좋지만 반복회수의 증가에 따라 조핵효과가 감소되어 고분자만을 첨가한 경우에 비하여 잇점이 없었다.

열전달 실험

앞에서 선정된 냉축열재의 실제 열전달 현상을 고찰하기 위하여 그림 2-a와 같은 소규모의 축열조를 이용하여 열전달 실험을 실시하였다. 그림 7-a는 내경 3.9cm의 구리관에 순수한 증류수 430cm³를 넣어 제조한 캡슐 39개를 수직방향으로 배치한 축열장치에서 초기 15°C의 축열재를 -9°C의 열전달 유체를 5ℓ/min 속도로 흘려보내면서 축냉시킬 때 시간의 경과에 따른 축열재의 온도변화를 축열조 길이에 따라 도시한 것이고, 그림 7-b는 동일 조건하에서 고흡수성 고분자 0.5wt%

가 첨가된 축열재의 경우를 도시한 것이다.

이 경우 열전달 유체의 출구는 축열조 바닥으로부터 40cm 되는 지점에 위치한 것을 사용하였다. 그림에 도시된 축열재의 온도는 열전달 유체의 입구로 부터 각각 8, 29, 50cm 떨어진 곳에, 그리고 축열조 바닥으로부터 16cm 높이에서의 측정값이다. 그림 7-a에서 볼 수 있는 바와같이 8, 29cm 지점에 위치한 축열재는 초기에 급격히 냉각되어 약 15분만에 0°C에 도달되었으며 계속 냉각이 진행되어 실험시작 2시간만에 -6°C까지 온도가 하강되었다.

반면 출구쪽에 위치한 50cm 지점에서의 축열재는 -3.5°C까지 계속해서 온도가 하강하다가 갑자기 온도가 0°C까지 상승한 후 한동안 일정온도를 유지하다가 서서히 온도가 하강 하였다. 이와같은 결과는 물의 과냉각 현상으로 설명될 수 있다. 한편 축열재의 과냉각 크기를 살펴보면 입구쪽은 과냉각 현상이 없거나 매우 작은데 반하여 출구쪽만이 과냉각이 크게 발생하였다.

출구쪽이 상대적으로 열전달 유체의 온도가 약간 높을 것이므로 작은 과냉각이 기대되었으나 이와같이 더 크게 나타난 현상은 아직까지 그 이유는 확실치 않고 다만 축열재 캡슐의 재질이나 축열재와 접촉하는 캡슐표면의 거친 정도와 관계 있는 것으로 생각되고 있다.

한편 고흡수성 고분자가 첨가된 그림 7-b의 경우 초기 15°C의 축열재가 축냉시작 30분만에 0°C 근처까지 냉각된 후 8, 29cm 지점에서는 계속 일정하게 온도가 하강하여 실험시작 2시간만에 -6°C 까지 온도가 하강하였으며, 50cm 지점은 한동안 0°C를 유지하다가 축냉각 90분 되는 시점부터 온도가 급격히 하강하였다. 이와같이 축열조 길이 방향으로 약간의 온도차가 발생한 이유는 열전달 유체가 들어오는 쪽의 축열재로부터 냉각이 진행되기 때문이다.

그림 7-a, b의 두결과를 비교하여 볼 때 한가지 중요한 결론은 조핵제가 첨가되지 않은 물의 경우 과냉각 현상이 관찰되었고 고흡수성 고분자를 조핵제로 첨가한 물의 경우 과냉각이 완전 제거되었다는 사실이다. 고분자를 첨가할 경우 유리캡슐에서는 샘플마다 차이는 있었지만 평균 5°C이하의 과냉각이 있었으나 캡슐의 재질이 구

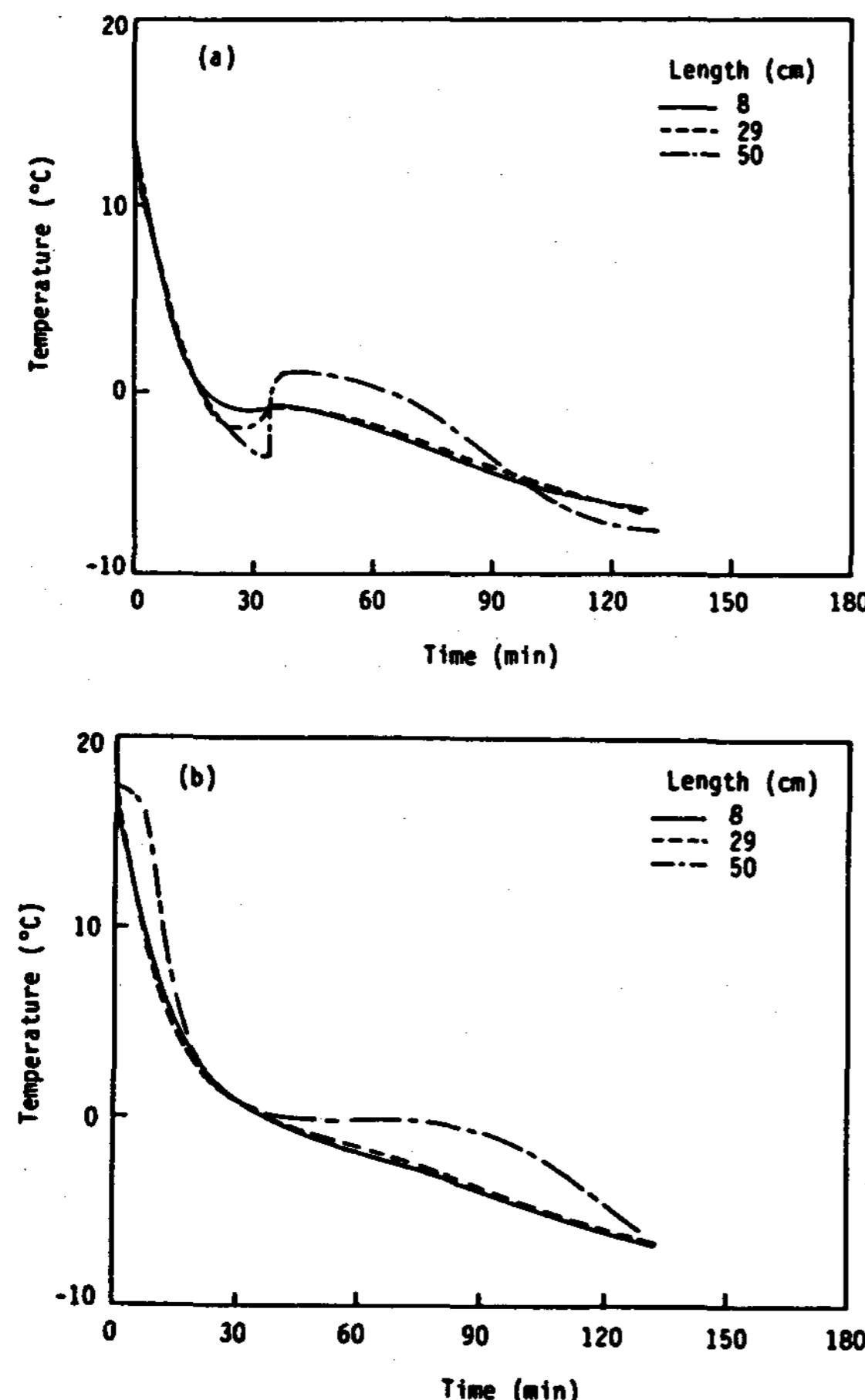


Fig.7 Temperature variations of phase change material (PCM) in horizontal direction during a cooling period (a) Water is used as the PCM, (b) Water with 0.5wt% super-absorbent polymer is used as the PCM

리로 바뀜에 따라 과냉각이 전혀 관찰되지 않은 이유는 캡슐표면이 유리에 비하여 구리의 경우가 더 거칠어 결정형성의 핵으로 작용될 수 있고 또 한 캡슐의 열전달이 더 좋아졌기 때문으로 설명이 가능하다.

그림 8-a, b는 그림 7과 동일한 실험결과를 축열재의 높이 방향 위치에 따라 축열재 온도변화를 도시한 것으로서 높이 방향으로의 온도차는 거의 없음을 보여 주고 있다. 이와같은 현상은 캡슐외부를 흘러가는 열전달 유체의 경우도 마찬가지였으며, 이는 축열조 내부에서 열전달 유체의 혼합

이 매우 효과적이어서 축열조 높이방향으로 온도성층 현상이 전혀없음을 의미한다.

그림 9-a, b는 축열조 길이방향에 따라 열전달유체의 온도변화를 도시한 것이다. 이때 온도의 측정위치는 캡슐의 하단으로부터 높이 방향으로 21cm 되는 지점이었다. 순수한 물을 축열재로 할 경우(그림 9-a) 열전달 유체온도는 초기에 급격히 하강한후 실험시간 30분 경과된 지점에서 유체의 온도가 약간 상승하였다가 다시 천천히 하강하며 냉각시간 2시간 만에 -6.5°C 까지 하강하였다.

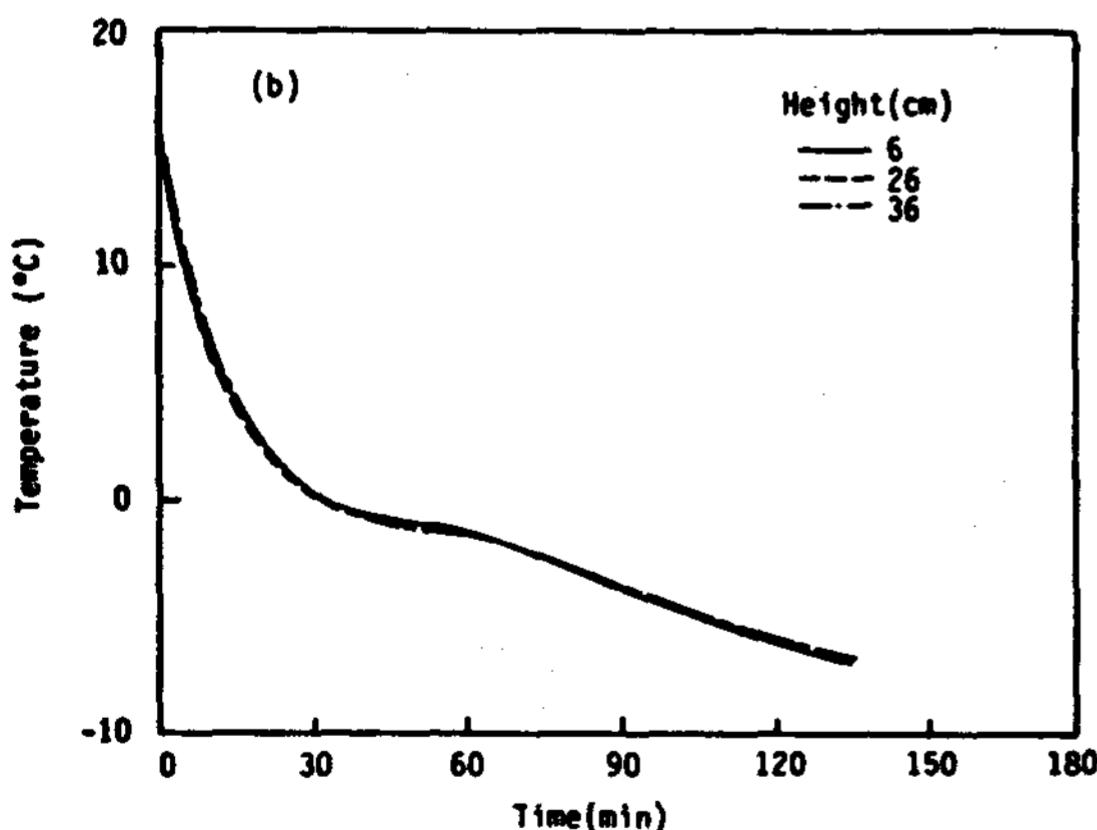
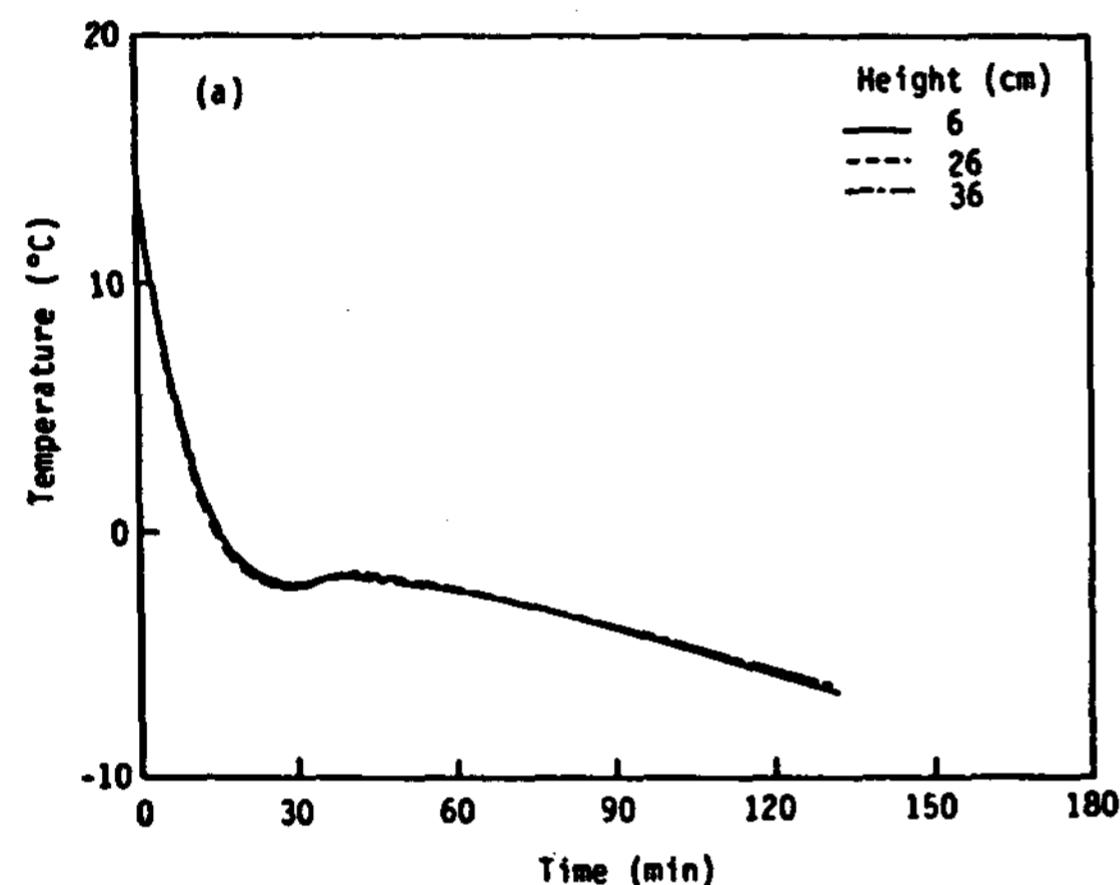


Fig.8 Temperature variations of PCM for 3 different positions during a cooling period (a) Water is used as the PCM, (b) Water with 0.5wt% super-absorbent polymer is used as the PCM

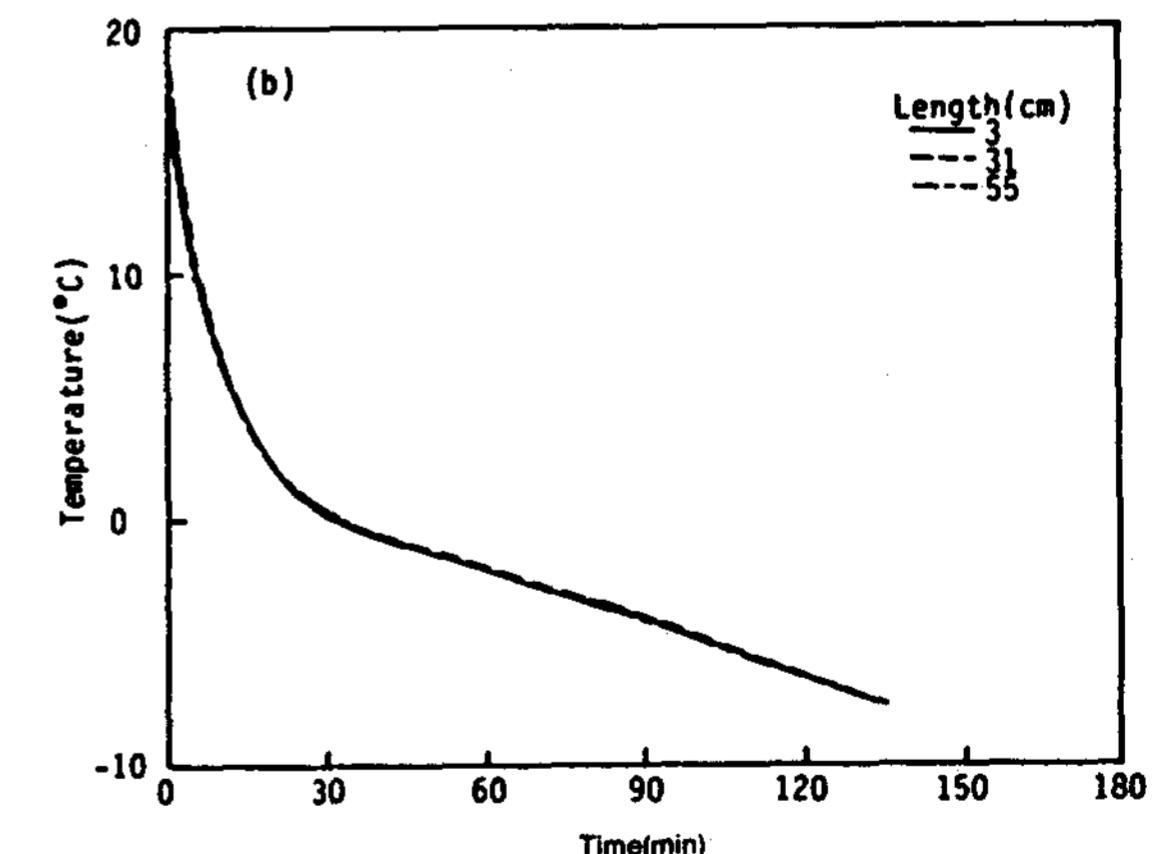
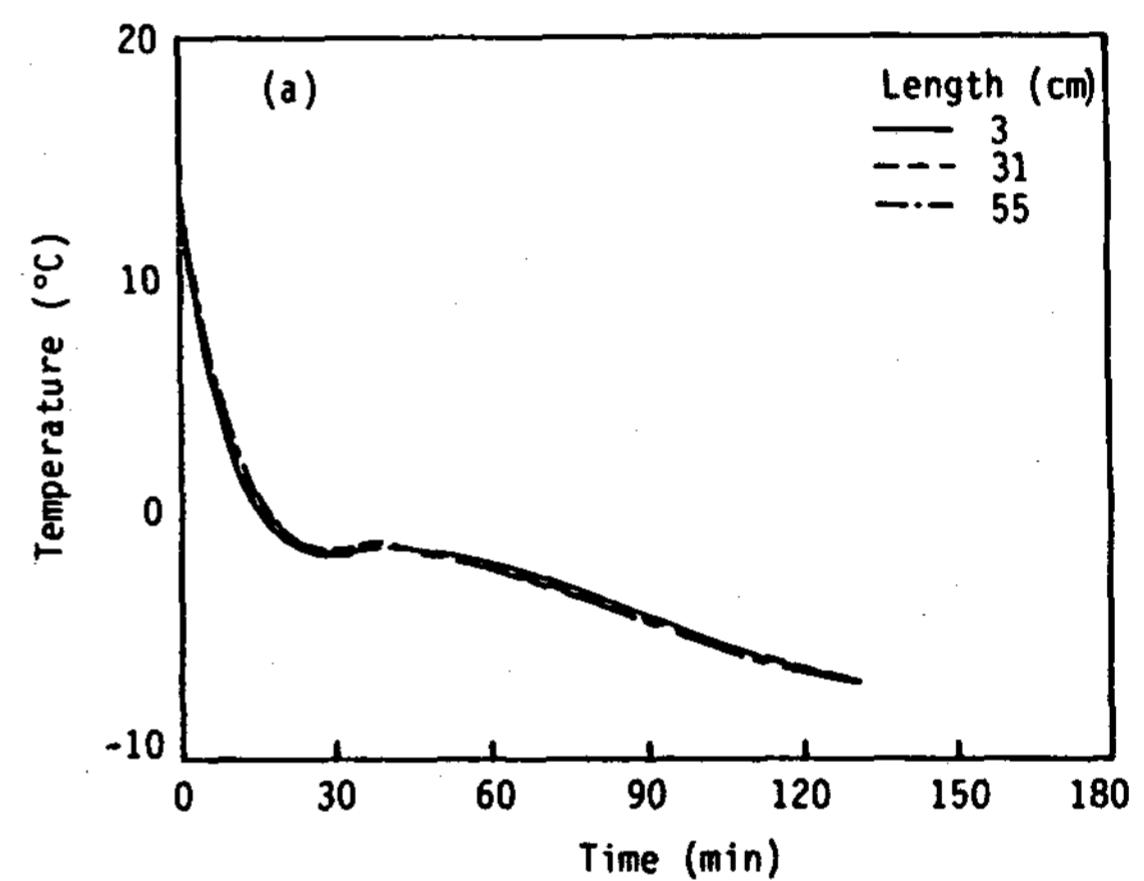


Fig.9 Timeperature variations of heat transfer fluid (HTF) in horizontal direction during a cooling period (a) Water is used as the PCM, (b) Water with 0.5wt% super-absorbent polymer is used as the PCM

냉각초기에는 축열재와 열전달 유체와의 온도차가 크기때문에 축열재의 현열이 급격히 방출되며, 20분이 경과한 시점에서부터는 축열재의 잠열이 방출되어 온도하강속도가 완만해진다. 또한 실험시작 30분이 경과된 시점의 근처에서는 과냉각된 축열재의 결정화가 시작되어 잠열이 방출되기 시작함으로 인하여 온도가 약간 상승하다가 서서히 냉각됨을 보여주었다.

축열조 길이방향 열전달 유체의 온도분포가 그림에 도시된 바와같이 열전달 유체 입구쪽(3cm), 축열조 중간(31cm), 유체 출구쪽(55cm)의 사이에 큰 차가 없는 것으로 미루어 일정 높이에서 축열조 길이방향으로의 온도는 거의 일정한 것으로 관찰되었다. 이와같은 현상은 축열조 길이방향으로 열전달 유체의 혼합이 매우 잘 일어나고 있음을 나타낸 것으로써 이는 물을 사용한 축열조에서 나타나는 일반적인 현상이다.

물에 고흡수성 고분자 0.5wt%가 첨가된 그림 9-b를 순수한 물의 경우와 비교 할때 초기 온도하강 속도는 약간 늦지만 축열재의 과냉각 현상 소멸로 인하여 실험 시작 30분 이후로부터는 물의 경우보다 더 빠르게 축냉됨을 관찰할 수 있었다.

즉 초기 15°C의 축열재를 -9°C로 축냉시키는데 소요되는 시간은 고흡수성 고분자가 첨가된 경우가 순수물의 경우에 비하여 감소되었으며, 이는 고흡수성 고분자를 첨가하므로써 전체적인 축냉 속도 및 축냉효율이 증가되었음을 의미한다.

마지막으로 열전달 유체의 온도성층 및 열전달에 미치는 열전달 유체의 출구위치 영향을 조사하였으며, 그결과는 그림 10에 도시한 바와같다. 그림에서 윗부분에 도시된 3개의 냉각곡선은 출구가 축열조 바닥으로부터 2cm되는 지점에 위치할때의 축열조 길이방향에 따른 열전달 유체의 온도변화이고 아랫부분 냉각곡선은 출구위치를 40cm 되는 지점을 사용했을때 그림 9-b의 결과를 비교를 위하여 재도시한 것이다. 그림에서의 실험조건은 그림 9-b의 경우와 동일하며 열전대의 위치도 그림 9-b와 동일하다.

그림에서 볼 수 있는 바와같이 출구의 위치가 바닥근처에 위치한 경우 열전달 유체의 온도는 초기 15°C에서 서서히 하강하여 실험시작 2시간만에 -1°C근처에 도달 하였으며, 출구가 바닥으로부

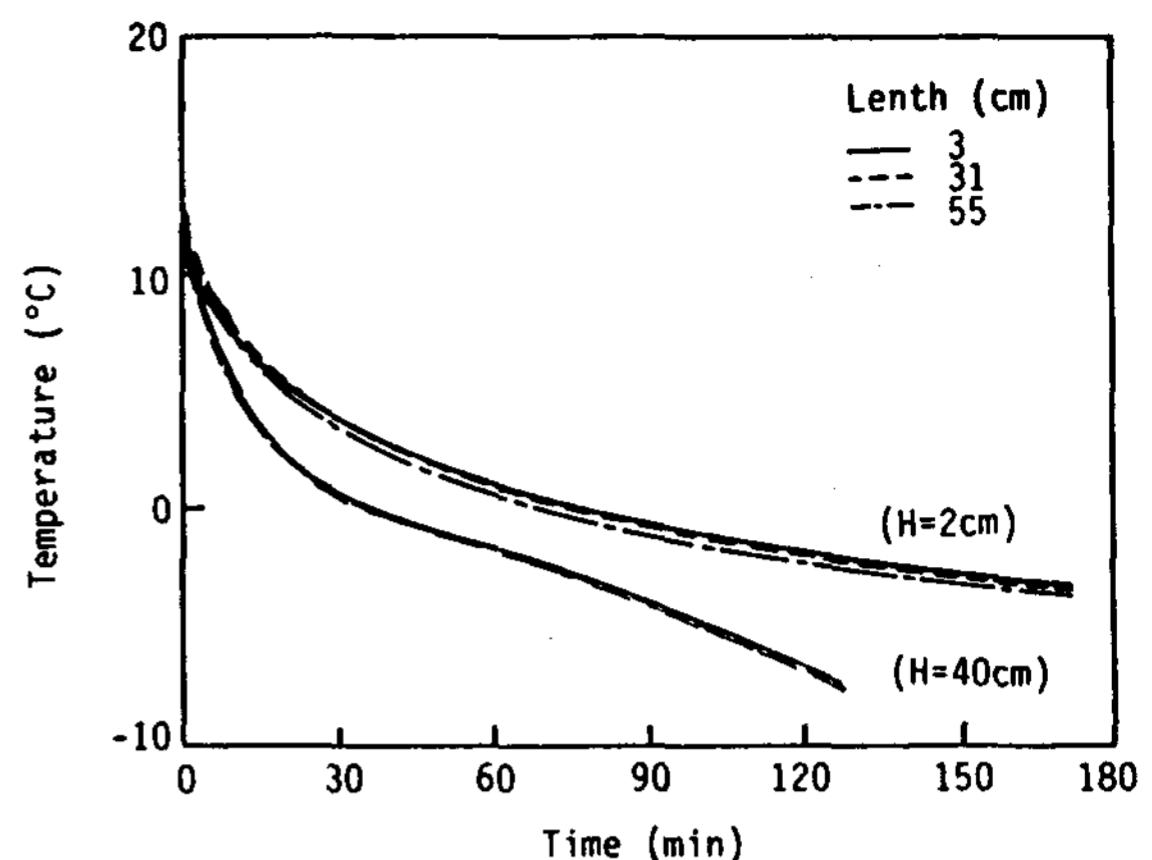


Fig.10 Temperature variations of HTF for 2 different outlets of HTF

터 40cm 떨어진 경우 -6.2°C에 도달되었음을 볼 때 열전달 유체의 출구가 축열조 바닥에 위치함으로써 축냉속도가 현저히 감소되었음을 알 수 있다.

또한 입구로부터 3cm되는 지점과 출구쪽 근처인 55cm 되는 지점 사이에도 1.5°C의 온도차가 존재하였으며, 그림에는 표시되지 않았으나 높이 방향으로 6cm 되는 지점과 21cm 되는 지점사이에 약 3°C정도의 온도차가 발생하였다. 이는 열전달 유체의 출구가 윗부분에 위치하였을때 축열조 높이방향, 길이방향으로 전혀 온도성층현상이 발생하지 않은 결과와는 대조적인 것으로 출구가 축열조 바닥 근처에 위치함으로써 온도에 따른 유체의 밀도차에 의하여 상대적으로 차거운 열전달 유체가 보다 높은 온도의 유체와 혼합되지 못하고 낮은 위치에 존재하는 출구를 통하여 bypassing하기 때문으로 여겨진다.

따라서 축열조의 유체출구역시 온도 성층을 고려하여 선정되어야 하는데 본 실험에서 본바와 같이 축냉시는 열전달 유체의 혼합이 잘 일어나도록 출구의 위치를 축열조 상부에 설치하는 것이 상대적으로 유리하며, 반면 방냉의 경우는 차가운 유체가 유출되어야 하므로 출구의 위치를 축열조 하부에 설치해야 한다.

4. 결 론

이상의 실험결과 부터 다음과 같은 결론을 얻을

수 있다.

1. 물에 0.5wt%의 고흡수성 고분자를 조합제로 첨가함으로써 과냉각을 현저히 억제 또는 제거 시킬 수 있다.
2. Borax와 고흡수성 고분자를 동시에 조합제로 첨가할 경우 초기에는 과냉각이 전혀 없으나 반복사용시는 냉각시의 borax 용해도 감소로 인한 침전으로 과냉각 억제 효과는 소멸되었다.
3. 고흡수성 고분자가 첨가된 물을 축열재로 사용한 열전달 실험결과 고분자가 첨가 됨으로써 초기열전달 속도는 약간 감소하였지만 과냉각의 감소로 인하여 전체적인 축냉속도는 증가하였다.
4. 열전달유체 출구의 위치는 축냉 및 방냉 효율에 영향을 미치므로 축냉 및 방냉시 적절한 위치가 선정되어야 한다.

REFERENCES

1. 柳原隆司, 空氣調和と冷凍, 10, 42, 1988
2. Kauffman, K. and Pan, Y.C., Congruently melt-
- ing materials for thermal energy storage in air conditioning, NSF-RA-N- 73-081, University of Pennsylvania, 1973
3. 박원훈, 홍성안, 열저장 시스템의 개발에 관한 연구, N566-3686-6, 한국과학기술 연구원, 1989
4. Melia, T.P. and Moffitt, W.P., J. Colloid Science, 19, 433, 1964
5. Abhat, A., Solar Energy, 4, 313, 1983
6. Schroder, J. and Gawron, K., Energy Research, 5, 103, 1981
7. Gawron, K. and Schroder, J., Energy Research, 1, 351, 1977
8. Lane, G.A., Solar heat storage: Latent heat materials (Vol. 1), CRC press, Florida, 115, 1983
9. Lorsch, H.G., ASHRAE J., Nov., 47, 1975
10. 甲斐潤二郎, 工業材料, 32, 37, 1984
11. Telks, M., I & EC, 44, 1308, 1952

감 사

*이 연구는 과학기술처 특정연구개발사업의 연구비 지원으로 수행한 연구결과의 일부입니다.

The hot water production through the combination of solar thermal energy and freon gas compression heat

Hyun Chai Jung · Ki Sun Kim · Kyung Ho Sun · Sung Young Nam and Jong Won Lee*

Dept of Chemistry Kyung Hee Univ. Kyung Hee Univ. Institute of Solar Energy.
Dept of Mechanical Engineering, Kyung Hee Univ.*

ABSTRACT

The hot water producer by the combination of the solar thermal energy and freon gas compression heat has been developed. Freon R-12 gas was circulated through the system including the solar absorption panel, which has no glassing and no insulation, and the frozen and burst problems were intrinsically eliminated. The manufacturing and running costs may go further down than the regular solar hot water systems.

An Evaluation of a super-absorbent polymer as the Nucleating Agent for a Capsule-type Ice Storage System

Hyung-Joon Choi · Seong-Ahn Hong · Won-Hoon Park

Division of chemical Engineering, Korea Institute of Science and Technology

ABSTRACT

A study was conducted to investigate the feasibility of using a super-absorbent polymer made from a acrylic acid copolymer for a capsule-type ice storage system. In a simple pyrex-tube test, 25% of distilled water samples tested turned out not be frozen at all at -12°C and the average supercooling of the samples frozen was 9.8°C . With the addition of 0.5wt% super-absorbent polymer, however, the supercooling of the distilled water was dramatically reduced and more than 35% of samples tested did not show any supercooling. The heat transfer characteristics of a capsule-type ice storage unit was also investigated with a distilled water as the phase-change material. With the addition of 0.5wt% polymer, the supercooling of water was not observed at all and thus an overall heat transfer was enhanced. Based on these results, it was concluded that a super-absorbent polymer is a potential candidate as the nucleating agent for an ice-storage system.

The characteristics of heat storage and emission of PCM in Ondol system

Cho, Soo · Yoo, Jein · Chung, Hun-saeng

Korea Institute of Energy and Resources