

새로운 시각의 빙축열 재료

아이스슬러리형 빙축열을 위한 축열재료를 소개하고 시스템에 도입하기 위한 축열재료의 연구 및 개발성과를 개괄적으로 소개하기로 한다.

강재동

빙축열 시스템에서의 축열재료

개요

빙축열은 심야전력을 이용하여 냉열을 얼음의 상태로 저장하고 얼음을 용해시킬때 발생하는 용해열을 전력부하가 증가하는 주간에 건물의 냉방열원으로서 이용하는 일종의 잠열축열이다. 빙축열 시스템 개발에 있어서 축열재료의 선정은 가장 초보적 단계에서 이루어지는 부분이 되며 열원기기의 사양 및 시스템의 용량결정에도 직접 영향을 준다. 여기서는 아이스 슬러리 방식의 동적형 빙축열을 위해 현재 일본에서 개발 중에 있는 축열재료에 대해서 연구 및 개발 성과를 중심으로 간략히 살펴보기로 한다.

축열재료의 특징

일반적으로 축열재료는 다음과 같은 특성이 요구조건으로 널리 알려져 있다. 즉, 물성 측면-단위질량당 축열량이 클 것, 열전달이 용이할 것, 취급이 용이할 것
신뢰성 측면-화학적 안정성이 뛰어날 것, 비부식성일 것
안전성 측면-무독성일 것, 연소/폭발의 위험성이 없을 것
경제성 측면-저렴할 것, 폐기처분이 가능할 것(환경친화적일 것), 안정된 가격일 것(구입이 용이할 것, 자원이 풍부할 것)
등이다. 특히 잠열축열 재료로서는 큰 잠열, 뛰어난 열전달 특성, 적절한 상변화 온도, 안정된 상평형 특성, 상변화시 작은 체적변화 그리고 낮은 증기압 등이 요구된다.

이들 조건들을 전부 만족하는 축열재료는 찾아 보기가 힘들으나 물은 좋은 축열재료의 하나라 할 수 있다. 기존 빙축열 시스템에는 물 또는 물을 근간으로 한 수용액계, 포집화합물 등을 사용해 왔으며 대부분의 시스템이 주로 수도물이나 EG계 수용액을 축열재로 사용하고 있다.

축열재의 분류

물-무기화합물계

장점으로 ①용해 및 응고를 자유롭게 설정할 수 있다 ②잠열량이 물에 가깝다 ③저렴하다.

단점으로는 ①금속에 대해 부식성을 가진다 ②공용점 이외의 농도에서는 부분적으로 고형화가 진행되어 잠열이 분리된다 ③동결/용해의 반복으로 인해 농도분포가 발생하여 용해 및 응고점의 불균일이 나타난다. 대표적인 예로 탄산수소칼륨, 염화칼슘, 염화나트륨 수용액을 들 수 있다.

물-유기화합물계

장점으로 ①농도와 용해 또한 농도와 응고점의 관계곡선이 완만하여 일정한 열출입온도를 선정하기 쉽다 ②금속에 대해 부식성이 적다 ③소재에 따라 얼음의 결정상태를 바꿀 수 있다.

단점으로 물-무기화합물계에 비해 ①잠열량이 작다 ②고가이다 ③동결/용해의 반복으로 인해 농도분포가 일어난다 ④유기화합물에 따라 부패할 수 있다. 대표적인 예로 EG, PG, 글리세린, 에탄올, 폴리에틸렌글리콜, 암모니아 수용액 등을 들 수 있다.

포집화합물

기체수화물이라고도 하며 많은 냉매가 적절한 온도 및 압력하에서 물과 반응하여 눈이나 유동성의 미세한 얼음(평균경:10~1000 μ m)결정을 생성한다. 이 결정은 밀도나 용해잠열에 있어서 얼음과 비슷하고 가열 혹은 감압에 의한 물과 냉매로의 분리과정을 통해 냉열을 얻게 된다. 따라서 지역 냉난방을 위한 에너지 수송에 기체수화물 슬러리를 이용할 수도 있다. 그러나 혼합과정에서 결정핵의 생성이 지연되는 과냉각현상이 나타나고 있으며 이를 개선하기 위해 조핵제를 첨가하고 있다.

수화염

수화염(염산염, 황산염, 탄산염, 인산염, 초산염 등)의 공용혼합물로부터 유기물의 용해/용고 잠열을 이용하여 약 10℃ 전후의 온도를 산출시켜 사용되고 있다. 또한 종래의 수화염에서 문제점으로 나타난 과냉각현상 및 염기와 물의 분리현상을 각각 핵 생성물질 및 증점제나 마이크로캡슐을 사용하여 개선하고 있다. 이들 축열재료를 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 염화비닐 등의 용기에 주입하여 사용하고 있다.

축열재료와 빙축열시스템 설비와의 관련성

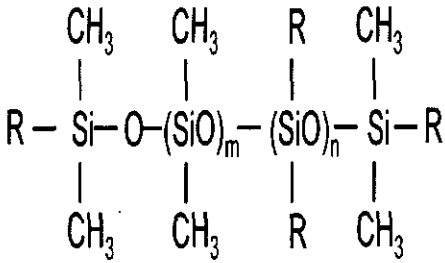
축열재료의 특성은 축열조에 제약을 가져온다. 축열재료가 물만으로 구성될 경우, 축열조 내부는 좀처럼 0℃ 이하로 내려가지 않는다. 그래서 건물의 지하공간의 수조를 사용할 수 있다. 한편 수용액이나 브라인 용액을 축열 매체로 사용하는 시스템 (예를 들면 리퀴드아이스 시스템이나 캡슐시스템)의 경우, 용액을 0℃이하까지 냉각시켜야 하므로 건물 지하의 수조를 사용할 경우 벽면동결에 주의해야 하고 벽면단열을 피하거나 패널식 탱크나 철관수조를 별도로 설치할 필요가 있다. 빙축열 시스템은 축열밀도가 높고 축열조도 그다지 크지 않지만 시스템이 대형일수록 축열조의 설치공간 및 건축비가 증가하기 때문에 공간의 유효활용이라는 점에서도 지하의 수조 이용에 의한 건설비용의 절감효과는 크다고 할 수 있다.

일본의 경우, 개조한 건물에서는 기존 설치된 축열 수조 및 유휴수조를 빙축열 수조로 쉽게 전환하고 있고 개조시에 발생하는 경제적 공간적 완화효과로부터 물만을 축열재료로 사용하는 빙축열 시스템의 도입사태가 증가하고 있다.

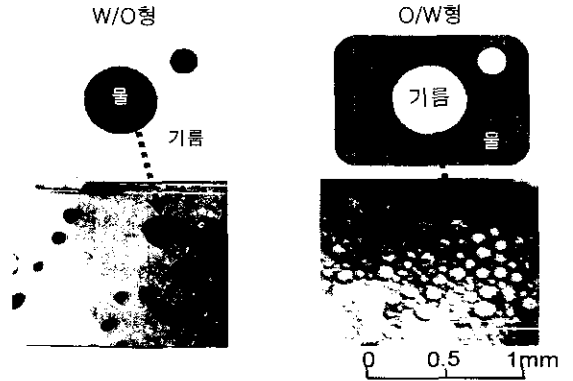
새로운 개념의 축열재료

물/기름 에멀션을 이용한 축열재료

현재 다이나믹형 빙축열의 제빙과정을 통해 돌발적 혹은 지속적으로 발생하는 냉각면상에서의 얼음의 부착현상은 축열재료에 대해 유동성 및 열전달 저하를 가져오는 주된 요인이며 시스템 성능에 직접적으로 영향을 끼친다. 냉각관 방식의 경우 심하면 관내 폐색까지 발생하여 시스템 가동을 중단시키고 막힌 관 속의 얼음을 제거하기 위해 히터로 가열하거나 온수를 흘려보내는 등 시스템 유지에 적지 않은 영향을 끼친다. 이에 대한 개선책의 하나로 표면장력이 작은 기름을 축열재료인 물에 분산시킨 에멀션을 이용한 축열재료가 제안되었다 (일본에서 특허 출원된 상태임). 화학적으로 비활성에 가깝고 비위험 물질로 취급되고 있는 실리콘유는 물과 밀도차가 작아 혼합 및 교반 후에 쉽게 분리하지 않는 특징을 지니고 있다. 실리콘유의 화학식을 그림 1에 나타내었다. 실리콘유는 중합구조를 형성하고 있는 유기물이다. 간단한 물성치를 표 1에 나타내었다. 실리콘유를 물과 혼합할 경우 기름이 물보다 점점 많아짐에 따라 기름이 연속상인 W/O 형이, 또한 그 반대로 물이 많아지면 O/W 형이 된다. 그림 2에 W/O 형과 O/W 형 에멀전을 나타낸 것으로 수용성 잉크로 검게 나타난 부분이 물에 해당한다. 그러나 물과 실리콘유 만으로는 벽면과 물 사이에 유막을 균일하게 형성시키기 어렵다. 이러한 물-기름 에멀션에 첨가제-소위 계면활성제라고도 부름-를 소량 혼입시키면 에멀션의 동결 시에 첨가제가 얼음의 재결정화 및 냉각벽면에서의 부착을 한층 억제한다. 이러한 조건을 만족시키는 첨가제의 하나로서 시레인커플링제(silane-coupling agent)가 알려져 있고 물에 녹아 분자 구조 상



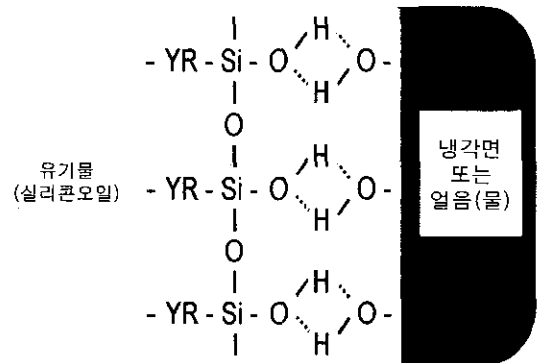
[그림 1] 실리콘오일의 화학식



[그림 2] 에멀전의 분산상태

<표 1> 물과 실리콘오일의 물성치

	온도(°C)	밀도(kg/m³)	점도(mPa·s)
물	20	997.4	0.98
	0	999.8	1.79
실리콘 오일	20	965.0	100.0
	0	991.0	176.0



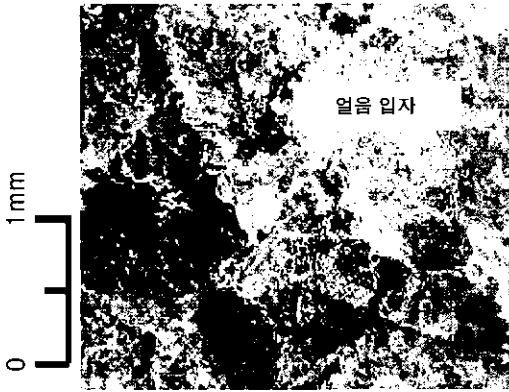
[그림 3] 시레inker플링제의 예상되는 역할

에서 변화를 가져와 한 쪽에서는 물과 다른 한 쪽에서는 유기물과 결합할 수 있는 독특한 구조를 갖추게 된다. 즉 물(얼음)이나 무기물로 구성된 벽과 기름사이에 안정된 형태로 개재하기 쉬워지므로 계면 상에서의 얼음의 부착 혹은 얼음 입자간의 결합을 억제하는 효과를 기대할 수 있다. 그림 3은 계면 상에서의 첨가제를 개략적인 분자배치 형태로 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 친수성(hydrophilic)기의 부분은 물(얼음)이나 무기질의 계면과 결합하기 쉽고 소수성(hydrophobic)기의 부분은 기름 등의 유기물과 결합하기 쉽게 되어 있다.

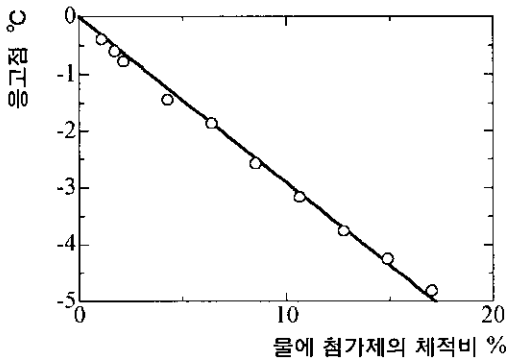
제빙실험에 의한 빙 생성형태

제빙실험을 소개키로 한다. 물-기름 에멀션을 만들기 위해 소량의 첨가제를 물에 녹인 혼합액 300 ml에 함수율이 80vol%가 되도록 실리콘유를 넣어 냉각용기에 넣고 회전날개로 혼합액을 교반한다. 충분히 혼합된 상태에서 용기 외측으로부터 브라인으로 냉각한다. 냉각과 함께 혼합액 온도가 저하하여 응고점보다 낮은 과냉각

상태에서 빙핵을 투입시켜 얼음을 생성하였다. 그와 함께 용기 벽면과 과냉각 상태의 혼합액 속에서 슬러리 상태의 얼음이 발생하였고 계속되는 교반과 냉각에 의해 용기 내부의 얼음이 변화하는 과정을 살폈다. 그림 4는 과냉각 평형온도를 -2°C로 유지한 상태에서 빙핵 투입에 의해 얼음을 생성시킨 후 혼합액의 응고점이 -1.4°C가 되었을 때의 얼음의 상태를 나타낸 것으로 0.5 mm이하의 미세한 얼음을 얻을 수 있었다. 이 과정동안 얼음량은 계속 증가하고 그와 함께 혼합액의 농도가 증가하여 응고점 강하가 발생한다. 따라서 실제 시스템의 경우 농도를 일정하게 유지하기 위한 방법도 고려되고 있다. 참고로 첨가제의 농도에 따른 응고점 강하를 측정한 결과



[그림 4] 생성된 아이스 슬러리



[그림 5] 시레놀 수용액의 농도변화에 따른 응고점 변화

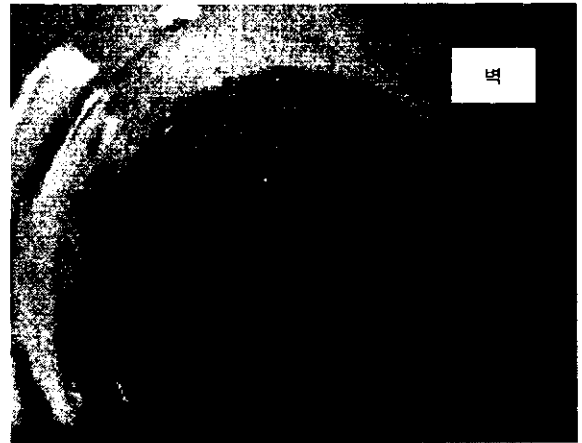
그림 5와 같이 약 15% 까지의 농도 증가에 대해서 선형적인 응고점 강하를 볼 수 있다. 또한 이때 얻어진 얼음을 채취하여 시사미분열량계 (DSC)를 이용하여 용해잠열을 산출한 결과 표 2와 같이 246.5~274 kJ/kg의 값을 보였다. 이에 대한 평균치 246.5 kJ/kg은 실제 얼음의 용해잠열치 333.7kJ/kg의 70%를 상회하며 축열재료로서 매우 유효함을 알 수 있다.

냉각면 상의 빙부착 형태

벽면재질의 영향을 파악하기 위해 스테인레스강 (SUS304), 열경화성 유리(Pyrex), 폴리카아보네이트 (PC) 그리고 불소수지계(PFA) 등의 네 종류의 용기를

<표 2> 물 - 기름에밀션의 응고잠열 (측정치)

No.	1	2	3	4	5
L (kJ/kg)	246.1	273.7	237.8	240.3	234.8
L_{mean}	246.5 (kJ/kg)				



[그림 6] 불소수지 용기에 의한 제빙후의 벽면상태

갖는 물-기름 에밀션에 대해 각기 냉각 및 교반을 행하였다. 그 결과 용기 재질의 변화에 따른 빙생성 형태에 있어서 차이는 거의 없었으나 냉각속도의 변화로 인해 빙생성 시점과 생성량에서 차이를 보였다. 그림 6은 혼합액의 빙생성 직전의 과냉각온도 -2°C 의 조건에서 빙생성 후 응고점이 -1.4°C 일 때의 불소수지계 용기 내부를 나타내고 있다 (슬러리아이스는 떨어진 상태임). 그림으로부터 냉각면에 얼음이 부착하고 있지 않음을 알 수 있다. 즉 실험을 통해 네 종류의 용기 모두에 대해서 냉각면 상에서 얼음이 부착되지 않는 냉각속도가 존재하였다. 물이나 EG 수용액을 사용했을 경우, 같은 조건 하에서 냉각면 상에서 얼음이 강하게 부착하는 사실로 미루어 물-기름 에밀션은 냉각면 상에서의 빙 부착을 억제함을 알 수 있다. 또한 스테인레스강 벽면에 불소수지계 피막을 입힘으로써 표면개질과 동시에 열전달 향상도 가능하여 냉각능력이 개선되었다. 그림 8은 제빙 후 아이스슬러리를 쏟아냈을 때 빙부착이 없는 상태의



[그림 7] 불소수지피막을 갖는 SUS용기에 의한 제빙후의 벽면상태

용기 벽면을 나타내고 있다.

높은 방충전율(IPF)의 기대 및 과제

흥미로운 점은 제빙발생 후 교반을 멈춘 채 계속 냉각 상태를 유지할 경우 얼음입자 간의 재결합이 멈춘 채 결국 뽕송뽕송한 얼음으로 바뀐다는 점이다. 이는 액체상태의 기름 또는 수용액이 입자 상태의 얼음사이로 스며들어 입자간의 움직임을 원활화시킴으로써 나타난 현상



[그림 8] 저온에서 약 10시간 방치된 상태의 아이스 슬러리

으로 보고 있다. 또한 기존의 물이나 수용액 만의 제빙 시에 나타난 재결빙의 문제점을 해결할 수 있을 지도 모른다. 그러나 사용하고 있는 실리콘유 및 첨가제는 현재 고가이며 환경친화적이라고는 보기 어려운 점이 있다. 따라서 기름 및 첨가제에 대체될 수 있고 동시에 저가인 물질을 발견할 필요가 있다. ●