

중온축열의 연구개발 현황과 전망

미활용에너지·대체에너지를 난방, 급탕 및 흡수식 열펌프의 열원으로 효율적으로 이용하기 위해 필수적인 중온축열의 국내 연구개발 현황과 앞으로의 과제에 대해 고찰해 본다.

홍 희 기

지난 6월호에는 열에너지 저장 방식 중에서 제도적인 뒷받침으로 보급이 활발한 냉방용 빙축열 시스템을 특집으로 다룬 적이 있다. 1년 중 가장 전력 소비량이 많을 때는 혹서기의 오후 3시 경으로 그 기간도 1주일 정도에 불과하다. 이때의 전력피크의 일부를 심야시간대로 돌리려는 시도는 발전소의 신규 건설을 대체할 수 있을 만큼 충분한 타당성이 있어, 전력수요 조절의 일환으로 시행되고 특히 1990년대 이후 괄목할 만한 성장이 이루어져 왔다.

반면에 난방용으로서의 축열은 이보다 빠른 1980년대 중반부터 태양열 및 산업폐열·배열 등의 효율적인 이용을 위한 목적으로 잠열계의 개발로부터 연구가 수행되어 왔으며, 1990년대 이후의 연구는 저렴한 심야전력을 난방에 적용하기 위한 응용연구로 변천되어 왔다. 그러나 최근 몇 년 사이에 겨울철 심야전력을 이용하는 기기의 대량도입으로 심야에 최대부하가 걸리는 기현상이 발생, 제도적인 지원은 물론 심야전기의 할인도 폐지될 상황에 처하게 되었다. 따라서 난방용 축열은 본래의 취지인 태양열, 폐열원과 같은 간헐적인 열에너지의 효율적 이용에 돌려져야 할 것이다.

본 고에서는 1980년대 이후의 국내 연구동향을 정리함으로써 관련된 주요 연구결과와 향후 보급을 위해 해결해야 할 사항을 다루기로 한다.

중온축열의 개요

열에너지를 저장하는 축열시스템은 그 사용온도에

따라 다소 차이가 있으나 120℃ 이하의 저온과 그 이상의 고온으로 구분하는 것이 가장 일반적이다. 그러나 상온 이하의 냉방용과 그 이상의 난방·급탕용으로 용도가 구분되고, 이용할 수 있는 열도 상이하므로, 본 고에서는 상온 이하의 저온, 상온에서 140℃ 정도의 중온, 그리고 산업용·발전용으로 사용될 수 있는 고온 축열로 구분하기로 한다. 지금까지 국내의 많은 연구는 주로 저온 축열분야를 대상으로, 응용도 역시 이를 중심으로 이루어져 왔다. 난방용·산업용으로 활용이 기대되는 중·고온 축열분야에 대해서는 상대적으로 연구 및 응용개발이 미미한 실정이다. 산업체의 배열 등으로 버려지기 쉬운 미활용에너지의 대부분이 이 중온의 범위에 포함되기 때문에 에너지 절약 및 효율적인 이용을 위해서는 그 중요성이 다른 온도 범위보다도 더욱 강조되어야 하며, 대체에너지의 다양화를 위해 연구개발이 지속되어야 한다.

중온용 축열재로서는 무기수화염(무기염의 수화물), 공융혼합물, 파란편류 및 유기물 그리고 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 등이 있으며, 각각은 모두 장점과 단점을 가지고 있어 사용온도 등의 용도에 맞추어 사용하는 경향이 있다. 표 1에 중온용 잠열축열재의 후보를 정리하였다.

중온용은 전술한 바와 같이 주로 난방, 급탕 및 흡수식 열펌프의 열원으로 사용하기 적합한 범위이다. 민생용으로 이용되는 중온용 축열기기 중 심야전기를 활용하는 축열식 전기보일러 이외에도 축열식 온풍기가 있는데, 내화벽돌 계통의 현열축열재를 심야시간에 500℃ 이상으로 가열시킨 후 주간의 난방부하에 대응하게 된다. 고온축열에 의한 열손실과 축열재의 비열이 낮다는 단점은 있으나, 공기를 이용해 방열을

<표 1> 중온용 잠열축열재

물질명 화학식	용점 (°C)	잠 열		비 열 (kJ/kg°C)		밀 도 (kg/m ³)		비 고	
		kJ/kg	J/m ³	고체	액체	고체	액체		
파라핀	C ₁₆ H ₃₄	16.7	229	200	1.80	2.18	930	780	인화성, 열전도율이 낮음
	C ₁₈ H ₄₂	28.0	243	188	1.84	2.22	850	780	인화성, 열전도율이 낮음
	C ₂₀ H ₄₂	36.7	247	191	1.88	2.30	830	730	인화성, 열전도율이 낮음
	C ₃₀ H ₆₂	65.4	251						
	C ₂₈ H ₅₈	61.4	164						
	C ₂₆ H ₅₄	56.3	162						
	C ₂₄ H ₅₀	50.6	162		1.84	2.34			
폴리에틸렌글리콜 600 H(OCH ₂ CH ₂) ₂ OH	20.3		161						
염화마그네슘 MgCl ₂ · 6H ₂ O	117		268						
아세트산 CH ₃ COOH	16.7		196					인화성, 체적변화 15%	
methyl fumarate (CHCO ₂ CH ₃) ₂	102		435					체적변화 20%	
tristearin (C ₁₇ H ₃₅ CH ₂) ₃ C ₃ H ₅	56		164						
myristic acid CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	58		168					좋은 동결행동을 함	
stearic acid CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	69.4		168						
elaidic acid C ₈ H ₇ C ₉ H ₁₆ COOH	47		185					Si에 적합	
acetamida CH ₃ CONH ₂	81		280					증기압이 큼	
질산리튬 LiNO ₃ · 3H ₂ O	29.9		460					과냉각 방지용 촉매 있음	
수산화바나듐 Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O	78		656			2188			
염화칼슘 CaCl ₂ · 6H ₂ O	30				2.5	2.9	1680		고흡수성 폴리머의 증점제 효과가 없다
피로인산나트륨 Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	36	264			1.6	1.9	1520	1450	증점제: 고흡수성폴리머(3.5 wt%) 조해제: Borax(3~4 wt%)

<표 1> 계속

물질명 화학식	융점 (°C)	잠열		비열 (kJ/kg°C)		밀도 (kg/m³)		비고
		kJ/kg	J/m³	고체	액체	고체	액체	
Lauric acid	42~44	177.1		1.6	2.1	870		
Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	48.4	200		1.63		1730		증점제: 고흡수성폴리머(3.5 wt%) Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O/NO ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O (10:1)로 상평형유지 조해제: SrSO ₄ 5wt%(mp38.5-41°C)
초산염 CH ₃ COONa · 3H ₂ O	58	206		3.1		1450	1280	증점제: CMC-Na(2wt%) + 고흡수 성폴리머(1wt%) 조해제: 2wt% K ₂ SO ₄
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	69					1730		
Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	77					1710		
Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O	82			1.51		2050		
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 10H ₂ O	112	182						
MgCl ₂ · 6H ₂ O	116	168.6		1.72		1570	1442	
Urea	133	251				1335		
Polyethylene	135	209				960		
AlCl ₃	192	262				2440		

하기 때문에 시스템이 복잡하지 않고 부분난방에 적합하여 많이 보급되고 있다. 그러나 저렴한 심야전기를 전제로 하기 때문에 이에 대한 제도적 혜택이 없어지는 상황에서 더 이상 효율적인 에너지 기기로서 존립기반을 잃게 될 것이다.

따라서 중온용 축열 시스템은 심야전력을 이용한 난방에서 탈피하여, 중온용 태양열 시스템을 비롯한 산업체의 각종 공정열 공급과 산업폐열의 회수·이용 시스템, 대규모의 지역 난방 시스템 등에 그 잠재적인 수요를 창출해 나감과 동시에 효율적인 에너지 절약방식으로 제 위상을 찾아가야 할 상황이다. 그러나 실제 주택용이나 산업체에서 활용되고 있는 중온용 축열 시스템은 많지 않으며, 그 이유는 물, 내화벽돌이나 세라믹 계통을 제외하고는 현열축열재라 할지라도 안정적이고 신뢰성 있는 축열물질이 거의 개발되지 않았기 때문이다. 기름 등의 유기열매체는 압력용기를 사용하지 않고 약 350°C 정도까지의 열을 저장할 수 있는 장점이 있지만, 비교적 고가이고 열산화반응이 일어나는 등 몇 가지 단점이 있어 역시 사용에

주의와 제약이 따른다.

중온용 잠열축열재의 종류

무기수화염

무기염에 물이 결합하여 생긴 화합물로서, 용융잠열이 커서 축열매체로서의 기본요건을 갖추고 있으나, 열역학적 특성이 좋지 않아 평형관계가 복잡하고 상분리의 원인이 된다. 또한 과냉각 현상이 심하기 때문에 이에 대한 대책이 수반되어야 한다. 화학적 성질로도 금속에 대한 부식성이 있어 용기의 선택에 어려움이 있다. 실용화 가능성이 높은 물질로는 Na₂SO₄ · 10H₂O, CaCl₂ · 6H₂O, CH₃COONa · 3H₂O, KF · 4H₂O, Na₂S₂O₃ · 5H₂O 등을 들 수 있다.

파라핀계

C_nH_{2n+2}로 표시되는 포화지방족 탄화수소를 주성분으로 하는 물질로서 탄소수는 12~50 정도이고, 용융점은 6~80°C의 분포를 갖는다. 가격이 저렴하고

반응성이 없으며 사용온도에 따라 그 선택의 폭이 넓다. 무기수화염과 달리 과냉각 현상이나 상분리 현상이 없는 것이 큰 장점이다. 액체 상태에서 상당량의 공기가 용해되어 있어 열전달을 방해하는 단점이 있다.

유기물

지방산과 같은 유기물은 용융잠열이 작고, 가격이 파라핀의 2배 이상으로 비싸며, 화재의 위험이 있어 축열매체로는 그다지 적합하지 않다. 그러나 조화용 용점을 가지며 과냉각 현상이 없으므로 반복되는 축열·방열에도 축열 기능은 거의 변화가 없다.

혼합물

MgCl₂·6H₂O는 거의 독성이 없는 물질로서 53 mol%의 Mg(NO₃)₂·6H₂O와 47 mol%의 MgCl₂·6H₂O로 구성된 공용혼합물은 융점이 59.1℃이고 잠열은 34.5 cal/g이다. 이 물질은 상당히 안정하여 반복적인 실험에도 축열기능이 저하되지 않는다. 과냉각은 약 7℃ 정도로서 조핵제로 MgCl₂·6H₂O와 결정구조가 유사한 Ba(OH)₂·8H₂O를 1wt% 정도 첨가하면 1~2℃로 줄일 수 있다.

단일성분의 무기염들은 용융온도가 너무 높기 때문에 사용목적에 맞는 상전이 온도를 맞추기 위해서 공용혼합물을 이용하게 된다.

고밀도 폴리에틸렌(HDPE)

HDPE는 용융점이 135℃이고, 밀도는 0.96g/cm³으로 가벼운 편이며 잠열량도 40cal/g 이상이다. 또한 화학적으로 안정할 뿐 아니라 가교화를 시킬 경우 상변화시에도 형상의 변화가 거의 없이 안정된 고체 형태를 그대로 유지하기 때문에(고체-고체 상변화) 용기가 필요 없게 된다. 따라서 전열유체와 잠열재가 직접접촉 열교환을 하여 열효율이 높을 뿐만 아니라, 경제적이며 안전하다는 등의 장점을 가지고 있다. 고분자의 특성상 분자설계가 가능하므로 원하는 물성과 용융점을 갖는 물질의 합성이 가능하나, 가교화된 HDPE의 경우에도 잠열특성의 열화, 응축 및 형상변화에 따른 기능저하 등의 과제해결이 이루어져야 한다.

화학축열

화학축열법에 의한 증온 축열은 매우 다양한 반응계가 있으나, 기술적으로 해결해야 할 문제가 많기 때문에 실용화를 위해서는 체계적인 연구개발이 선행되어야 한다.

국내의 연구동향 및 주된 연구결과

한국과학기술연구원(KIST)

‘열저장 시스템의 개발에 관한 연구’의 1차년도 보고서(1987)를 통하여 에너지 저장기술에 대한 문헌 조사와 축열재료의 특성조사를 체계적으로 수행하였다. 현열저장, 잠열저장으로 구분되는 에너지의 열적 저장방법을 위시하여 에너지의 화학적·기계적·전자기적 저장 방법에 대하여 개발된 기술들을 광범위하게 조사 정리하였다. 그리고 잠열저장에 관한 기초 실험 및 열저장 시스템의 예비 기본실험을 통하여 실용화의 가능성이 높은 유망한 잠열재를 선별하였다. 주요한 연구결과로는, 에너지 저장밀도가 높은 불화염을 비롯하여 탄산염, 질산염 등에 대해 기초적인 물성을 조사한 결과 고온축열재로서는 탄산염이 여러 면에서 유망한 축열재료로 판단하였다. 또한 잠열저장 시스템의 개발을 위한 기초연구로서 잠열저장 장치의 열전달 현상에 대한 실험과 해석을 수행하였다.

3차년도 보고서(1989)에서는 망초(Na₂SO₄·10H₂O)와 인산염(Na₂HPO₄·12H₂O)를 최적의 축열재로 선정하였고, 축열재의 과냉각 및 상분리 현상 및 축열조 내에서의 열전달현상을 조사하였다. 그러나 과냉각 및 상분리 현상을 억제하기 위하여 조핵제와 고흡습성 고분자를 증점제로 사용함으로써 이를 해결하였다고 보고하였다. 망초에는 조핵제로 2.9wt%이상의 고흡습성 고분자(K-SAM)를, 조핵제로 2.8wt% 이상의 Borax가 최적임을 보였다. 반면에 인산염의 경우에는 첨가제를 포함시켜도 상전이온도가 넓어 잠열재로 이용하기 위해서는 보다 많은 연구개발이 필요한 것으로 결론지었다.

한편 ‘폴리에틸렌 축열재의 개발에 관한 연구(1986)’를 통하여 축열재로 사용가능한 가교 폴리에

틸렌을 제조하기 위해 성형가공공정과 가교공정을 분리시켰다. 일종의 화학적인 가교방법으로 유기 실란(silane)을 사용하여 고밀도 폴리에틸렌을 가교하였고, 폴리에틸렌 성형품의 표면가교를 목적으로 코로나 방전(corona discharge)법을 시도하여 그 특성을 파악하였다.

한국에너지기술연구원(구, 한국동력자원연구소)

‘잠열저장재 개발(1987)’에서 잠열재로 우수한 잠열특성을 갖는 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 대상으로 하여, 과냉현상과 반복사용에 따른 퇴화현상을 해결하기 위한 연구를 수행하였다. 조핵제인 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 손가락냉각기(cold finger)를 사용하여 과냉도를 3°C 정도로 억제할 수 있었다. 또한 과량의 물을 첨가하여 실험용 온도에 적용하여 150회의 반복사용에도 퇴화현상을 억제하는 것으로 보고하였다. 3차 보고서(1989)에서는 실증실험으로 공업용 염화칼슘을 잠열재로 5000회까지 반복사용한 결과 퇴화현상은 없었다. 실증실험에서 염화칼슘수화물을 장치한 온돌패널은 실내온도의 변화폭을 줄이고 가열시간의 2~4배 정도의 시간 동안 상변화온도 구간에서 방열을 계속하는 것으로 나타났다. 이후 ‘열저장시스템용 잠열재에 대한 기초연구(1990)’에서는 파라핀을 대상으로 온돌의 열적 특성에 대한 기초실험을 수행하기도 하였다.

‘가교화된 HDPE를 이용한 중온용 축열시스템(2000)’에서는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)의 형상변화를 최소화시키기 위하여 파이프 형상으로 성형·가교화시키고 열적 안정성 및 내구성 등을 분석하였다. 축열 및 방열성능을 알아보기 위해 160급의 소형 잠열축열 시스템을 제작하여 성능분석하였다. 그 결과 융착으로 인한 유로 폐쇄문제가 해결되었고, 열전달 특성도 우수함을 확인하였으며, 중온용 태양열 이용 시스템에의 적용을 계획하고 있다.

한국기계연구원(KIMM)

‘난방을 위한 축열기술 개발(1991)’에서 축열식 온돌난방의 축열기술에 관련된 축열재, 전기히터, 온

돌난방공간의 열환경특성 및 방바닥으로의 방열량 계산 방법 등에 대하여 고찰하였고, 축열식 온돌난방 공간의 쾌적한 실내환경조건과 관련하여 축열식 온돌시스템의 설계특성치 도출을 위한 시험을 수행하였다. 연구결과로서 온돌축열용 전기히터를 개발하였고, 방열량 계산을 위한 실험식을 도출하였다.

한국과학기술원(KAIST)

‘수화염을 이용한 잠열저장 시스템에서의 열전달 특성(1992)’에 관한 연구를 수행하였다. 잠열재의 개발보다는 이를 튜브에 충전시킨 상태에서 축열 및 방열 과정에서의 열전달 특성을 파악하는 데 주안점을 두었으며, 튜브에 핀 부착 여부에 대한 비교실험을 수행하고, 실험식 형태로 열전달 관계식을 제시하였다. 사용된 잠열 축열재로는 무기수화염으로 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 과 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 에는 조핵제로서 0.5wt% $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 과냉도를 거의 없었으며, 상분리 현상은 관찰되지 않은 것으로 보고하였다.

$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 에는 조핵제로 2wt%의 K_2SO_4 를, 증점제로는 2wt%의 CMC-Na를 사용하였으며 과냉도를 10°C 이하로 억제하였으나, 상분리에 대한 언급은 없었다.

충북대학교

‘겨울철 시설농업 보온을 위한 태양에너지 고농축 잠열저장 시스템 개발(1991)’에서 잠열재로 망초($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)를 선택하였다. 조핵제로는 붕소비료(Agriculture-Borax)를 2~3wt% 첨가하는 것으로 효과를 본다고 하였다. 증점제로는 고분자물질인 acrylic acid polymer를 1~2.4wt% 첨가함으로써 상분리 현상이 나타나지 않는 것으로 보고, 이를 온실에 적용한 실증실험을 수행하였다. ‘잠열재를 이용한 축열형 온돌시스템 개발(1993)’에서는 개발된 망초를 온돌의 축열매체로 하여 실증실험을 수행하였다. 이밖에도 심야전력 및 폐열의 회수이용을 목적으로 파라핀류의 $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$, 무기염 수화물로서 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 에 대한 잠열특성을 연구한 결과를 발표하기

도 하였다(1991).

인하대학교

‘축열시스템의 특성과 설계에 관한 기초연구(1993)’를 통하여 원통관(shell & tube)형 잠열축열조를 제작하였다. 열축열재로서 파라핀류의 C₂₈H₅₈, 무기염 수화물로서 Na₄P₂O₇ · 10H₂O을 각각 사용하여 시간 경과에 따른 순환수의 유출입온도, 상변화물질의 온도분포 등을 측정하고 잠열축열조의 축열량 및 방열량을 측정하였다.

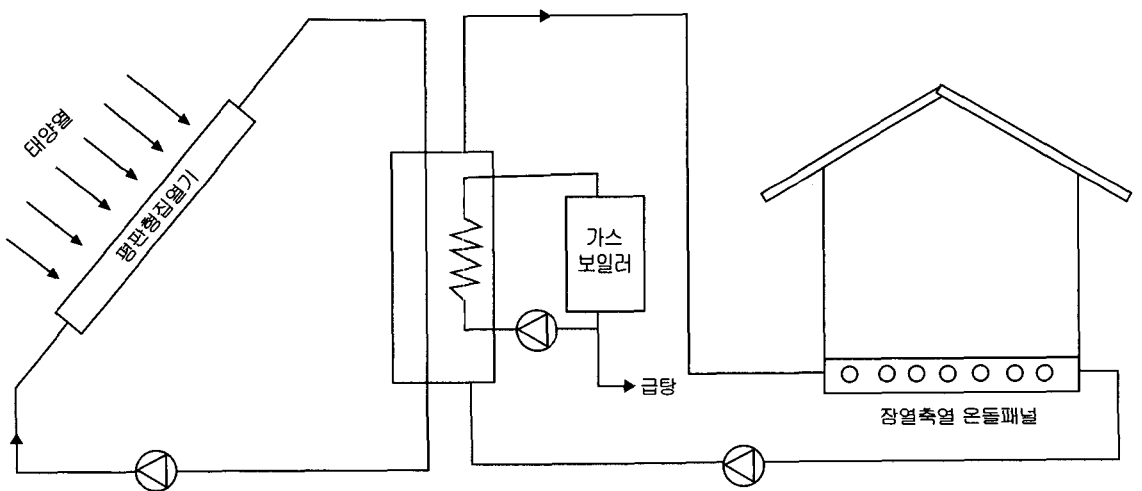
경희대학교

‘난방용 잠열축열재의 열적·열전달 특성에 관한 연구(2001)’에서 무기수화물 계통인 망초의 실용화 시 가장 큰 저해 요인인 열적 퇴화를 방지하기 위한 연구를 수행하였다. 그 결과 계면활성제를 추가함으로써 열화방지 효과를 확인하였고, ‘태양열 난방시스템의 잠열축열에 대한 기초연구(2000)’에서는 개발된 잠열재를 온돌축열매체로 사용하여 적합성 분석 및 기초설계자료를 확보하고, 태양열을 이용한 난방용 잠열축열시스템에 적용 중이다.

앞으로의 과제

에너지수입 억제를 통한 무역수지 개선과 국제적 압력인 기후변화협약에 대비하기 위한 에너지분야에서의 연구개발은, 그 동안 화석에너지의 이용효율 향상기술에 치중하여 왔다. 그러나 앞으로는 대체에너지 이용 활성화, 미활용 에너지 회수·이용, 그리고 집단에너지 공급과 부하 평준화를 통한 에너지원의 효율적 활용에 관한 기술개발이 더욱 필요하다. 축열기술은 태양에너지와 같이 시간적 또는 양적 변동이 심한 대체에너지원, 그리고 폐열, 산업배열과 같이 저밀도 미활용 에너지원을 이용하려는 시스템에서 반드시 필요로 하는 주요 요소기술이다. 향후 집단에너지 공급 시스템으로 보급이 확대될 코제너레이션 시스템에서는, 중온 축열기술이 독립적인 에너지 이용기술로서 활용될 수 있다.

그럼에도 1990년대에는 석유 가격이 안정되고 태양열 등의 대체에너지 개발 보급의 정체기라 할 수 있을 정도로 활동이 적었다. 보급량이 가장 많았던 태양열 급탕시스템조차도 실제로는 거의 심야전기에 의존할 정도이었다. 국내의 전체 에너지 비율 중 대체에



[그림 1] 태양열 복합시스템의 개념도

너지는 1% 남짓이며, 그 중에서도 쓰레기소각에 의한 것이 90% 정도를 차지하는 명색뿐인 수치이다. 이는 대체에너지가 5%를 상회하는 유럽의 환경친화 에너지 정책과는 극히 대조적으로 취약한 에너지 구조를 단적으로 드러내는 것으로서, 정부의 대체에너지에 대한 소극적인 지원책과 더불어 영세업자의 난립으로 인한 사후처리의 미비 등으로 일반에게 대단히 나빠진 인식이 악순환되고 있는 실정이다. 집열판, 펌프 등의 성능저하 및 잦은 고장뿐 아니라 한국에 적합한 시스템의 개발이 뒤따르지 못한 점도 한 원인이 될 것이다. 이에 대한 해결안으로 다음을 생각해 볼 수 있다.

- (1) 단순하면서도 유지보수가 용이하며 연중 활용도가 높은 저렴한 태양열 시스템의 개발
- (2) 열적 퇴화 현상이 없는 안정된 잠열재의 개발과 신뢰성 있는 축열시스템의 구축
- (3) 인증제도의 강화 등을 통해 영세업자 난립 방지 및 판매후 서비스의 강화

이밖에도 온돌에 직접 잠열재를 적용한 기초연구도 수행된 바 있으므로, 이 결과를 활용하면 별도의 축열조를 사용하지 않는 태양열 난방시스템의 실용화에도 도움이 될 수 있을 것이다.

중온축열기술에 대해서는 그 동안 중요성이 간과되어 단편적인 연구개발이 산발적으로 진행되어 왔을 뿐이었으며, 유가가 안정된 1990년 대 중반 이후는 거의 연구결과가 보고되지 않을 정도로 기초연구비의 확보조차도 여의치 않다. 그러나 위에서 열거한 과제를 해결하기 위해서는 지속적인 관심·노력과 더불어, 이제는 산·학·연 전문가의 공조아래 수요개발과 체계적인 연구개발이 절실이 필요한 시점이다.

마지막으로 태양열과 가스보일러 및 온돌축열재로 구성된 한국형 난방·급탕 복합시스템을 구상해보며, 중온축열과 더불어 대체에너지의 전성기가 도래하기를 기대해 본다. ㉔