

## 열저장 물질로써 잠열재의 제조 및 특성 연구

권기현 정진웅 최창현

### Study on Manufacturing and Characteristics of Phase Change Materials for Having Latent Heat

K. H. Kwon J. W. Jeong C. H. Choi

#### Abstract

The purpose of this study is to develop the cold chain system by developing optimal phase change materials (PCM). There are some benefits from developing this system such as keeping freshness of agriculture products, saving energy, etc. The major results are as follows. To decide a latent heat material, the characteristics of water, sodium, polyacrylate, ethanol and N-tetradecane are analysed. Also, an insulating material is made by mixing water, nucleating agent and latent heat material, using cementing method. In addition, the sensitivity analysis for developed latent heat material ( $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ) is conducted.

For  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  which cans keep latent heat temperature, ranging from 0 to 5°C, 5 to 10°C, 10 to 15°C. it can keeps latent heat temperature at radiant heat (5, 12, 17°C) and transportation latent heat container both melting temperature and amount of latent heat of  $K_1$  are  $-1.6 \pm 1.0^\circ\text{C}$ , 326.51 J/g, respectively and freezing temperature and latent heat are  $-7.98 \pm 1.5^\circ\text{C}$  and 174.18 J/g. and  $K_2$  are  $7.41 \pm 1.5^\circ\text{C}$ , 89.80 J/g, respectively and freezing temperature and latent heat are  $-2.14 \pm 1.5^\circ\text{C}$  and 83.90 J/g. and  $K_3$  are  $9.54 \pm 1.0^\circ\text{C}$ , 145.42 J/g, respectively and freezing temperature and latent heat are  $0.21 \pm 1.0^\circ\text{C}$  and 152.48 J/g.

**Keywords :** PCM, Thermal storage, Latent heat, Freezing system

## 1. 서 론

산지에서의 예냉, 저장 및 수송 기능과 소비자에서의 배송 기능까지를 모두 구현할 수 있는 단위 시스템을 개발하고 저 에너지형 저온유통 체계를 구축함으로써 농산물의 품질유지를 용이하게 하고, 기존의 유통과정에 큰 변화 없이 유통체계의 효율성을 극대화 할 수 있을 것이다. 현존하는 열저장 및 수송시스템에서 보다 효율적인 저에너지형 열저장 물질을 이용하기 위한 관련 연구로는 저온 상변화 물질의 축열특성(송 1994) 연구와 미립 잠열재를 이용한 축열특성에 관한 연구(이 2000)가 있으나 농산물의 수확 후 소비자까지를 연계하여 시

스템을 연구한 사례가 거의 없는 실정이다.

상변화 물질(PCM : Phase Change Material)은 냉·온열을 저장할 수 있는 물질을 총칭하는 말이다. 현재 많은 분야에서 활용되고 있는 축열 물질로는 망초( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), 파라핀(Paraffin) 계 물질 등이 있으며 축열 물질을 소형, 경량, 대량생산 등을 실현하기 위해 계면활성제를 첨가한 유상액(Emulsion) 형태와 1~10  $\mu\text{m}$  사이의 크기로 캡슐화한 잠열재(PCM-C, Phase Change Material- Capsuled) 등이 개발되었거나 개발 중에 있다.

일반적으로 가장 널리 사용 중인 축열 물질인 물은 상변화 시 얻어지는 잠열을 가장 쉽게 이용할 수 있는 특징을 가진다. 이와 같이 물은 원물에 대한 조달비용이 저렴하고, 쉽게

This article was submitted for publication in April 2006, reviewed and approved for publication by the editorial board of KSAM in June 2006. The authors are Ki Hyun Kwon, Researcher, KSAM member, J. W. Jeong, Principle Researcher, C. H. Choi, Professor, KSAM member, of Biomechatronic Engineering, Sungkyunkwan University. The corresponding author is K. H. Kwon, Researcher, Korea Food Research Institute, Seongnam, 463-746, Korea; Fax : +82-31-780-9258; E-mail : <kkh@kfri.re.kr>

구할 수 있으며, 독성, 폭발성이 없는 잠열재로서 우수한 성질을 내포하고 있으나 온열을 저장하는 온수의 경우 온열에 의한 저장배관의 부식을 유발 시킬 수 있다. 냉열을 저장하는 열음은 충진이나 수송시 유동이 어렵다. 한편, 재사용을 하기 위한 필요한 설비를 갖추기 위해서는 많은 비용이 투자 되어야 하며, 설비를 이동하면서 활용하기는 매우 어려운 형편이다. 또한 빙점이하에서 생성되기 때문에 생산비용 상승과 생산시간 소요가 많이 필요하다. 물은 잠열에너지가 큰 반면에 상변화 시 과냉각현상이 크게 나타나고 부피의 변화가 심하다.

따라서 이러한 문제의 해결 방안으로 효율적인 냉·온열 저장을 위한 새로운 축냉열 물질 개발뿐만 아니라 취급의 용이성을 위해 생산, 유통, 회수과정에서 편리함, 간편함, 경제성이 갖추어질 수 있는 연구가 필요하다. 대표적인 잠열재 제조 방법은 아이스슬러리, 마이크로 에멀젼, 액체수화물 슬러리, 마이크로캡슐 등이며, 아이스슬러리는 가장 대표적인 잠열형 열 유체기술로서 생성된 열음을  $\mu\text{m} \sim \text{mm}$  단위의 미세한 조각으로 제조하여 물과 혼합한 형태이고 슬러리를 사용하는 기술이다.

그러나 아이스슬러리는 운전온도 범위에서 높은 점도를 가지고 있고 수송과정에서 막대한 에너지(동력)손실이 동반되며 재사용 시 반복되는 상변화를 통하여 응집 및 상 분리현상 등이 발생되거나 제조시 관 내벽에 고착되어 장치를 부식시키기 때문에 실용화에 많은 어려움이 있다.

따라서 본 연구의 목적은 저에너지형 축냉식 저온유통체계를 확립하기 위하여 유동유체 및 형태별 잠열재를 이용한 온도대별 단위물질 PCM을 선정하고 그 제조 조건 및 특성을 분석하여 농산수산물 유통 온도영역대의 PCM을 개발을 하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 가. 실험재료

#### 1) 충진팩 및 이동용기

그림 1은 실험에 사용한 용기로써 포장재질은 PP와 PP+Ny, 크기는  $168 \times 240 \times 0.1 \text{ mm}$ , 용기는 Styrofoam(동성 이피스, 한-

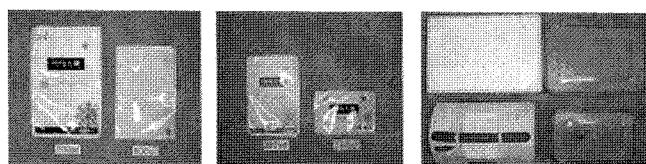


Fig. 1 View of PCM-pack.

국), Icebox(아이스비, 한국), 수·배송 Cabinet(리우스, 한국) 등을 사용하였으며, 잠열재는 Sodium polyacrylate, Ethanol, Paraffin계열 등을 구입·제조하여 사용하였다.

### 2) 잠열재

Ethanol 잠열재의 제조 조건은 3, 5, 7, 10, 25, 50%로 혼합하여 400 mL, 300 mL, 150 mL로 제조하였으며, sodium polyacrylate, ethanol, paraffin등의 잠열재 중 고내에서 잠열온도가 5, 10, 15°C에서 수·배송하기위해 5°C는 sodium polyacrylate+조핵제, 10°C는 파라핀계열인 C<sub>14</sub>+조핵제, 15°C는 파라핀계열인 C<sub>14</sub>+C<sub>18</sub>+조핵제 등으로 잠열재를 제조한 후 슬러리 농도 K<sub>1</sub>(10, 15, 20%), K<sub>2</sub>(20, 25, 30%), K<sub>3</sub>(10, 15, 20%)의 마이크로캡슐화 하여 밀도 영향을 최소화하고 엉침 방지를 위해 크기를 15  $\mu\text{m}$ 로 제조하였고, K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>로 명명하였다.

### 나. 실험방법

본 실험에 사용된 잠열재의 5°C의 Sodium polyacrylate+조핵제, 10°C는 C<sub>14</sub>+조핵제, 15°C는 C<sub>14</sub>+C<sub>18</sub>+조핵제 등으로 제조하였으며, 이때 C<sub>14</sub>, C<sub>18</sub>의 크기는 15  $\mu\text{m}$ , 비중은 내부 0.80, 외부 1.15로 나타났다. 온도측정은 0.3 mm $\phi$  copper-constantan 열전대와 다점용 Hydra data acquisition(2625A, Fluke, USA) 장치를 사용하였다. 잠열재의 제조공정은 In-situ 중화법을 통하여 파라핀 계열(C<sub>14</sub>)을 내부 물질로 하고, 외부에 멜란린 수지를 벽 물질로 하는 마이크로캡슐을 제조하였다. 온도대별 PCM 특성시험은 각각의 PCM 빙점과 용해점을 측정하여 축냉온도 0°C, -3°C, -5°C, 방열온도 20°C, 25°C, 잠열온도 0~

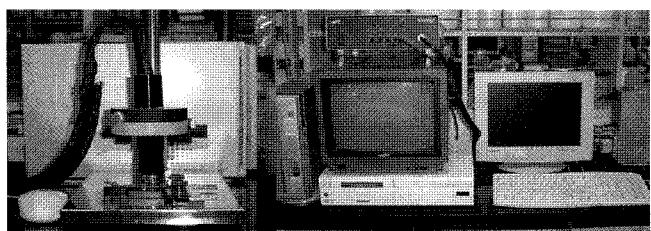


Fig. 2 Microencapsulated phase change materials reflection unit.

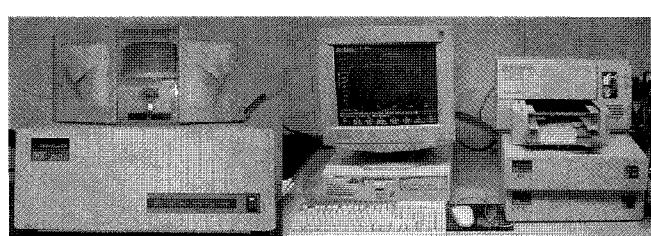


Fig. 3 Differential Scanning Calorimeter unit.

5°C, 5~10°C, 10~15°C 수준으로 선정한 후 특성을 각각 비교 분석하였다.

#### 다. 측정 및 분석

온도 분포도와 잠열재 온도유지 특성을 측정하고 분석하기 위한 측정 지점을 택배형은 상, 중, 하와 측면부로 구분하였으며, 이동식은 상부 2지점, 중간 3지점, 하부 1지점을 구분하여 측정한 위치를 선정하였고, 이때 측정지점에서 측정위치가 임의로 변화되는 것을 최소화 하기 위해 안정장치를 설치하였고, 센서는 오차범위를 최소화 하기 위해 동일 측정 점에 동일 센서를 사용하였으며 사용 전에 보정작업을 통해 오차를 최소화 하였다. 미립 잠열재의 캡슐형태, 응집정도 등의 표면 특성은 Micro World 현미경으로 관찰 하였고, 미립 잠열재의 열적 특성분석은 실험에서 사용한 잠열재별 시차주사 열량분석기를 사용하여 측정하였으며, 형상은 SEM을 사용하여 분석하였으며, 분석장치는 그림 2와 3에 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 가. 잠열재 개발 및 선정

##### 1) 잠열재 제조

축냉 물질로는 현재 국내 유통에서 잠열재로 사용중인 water, sodium polyacrylate, ethanol, paraffin 등이 있다. 이중 water 및 ethanol은 잠열재 개발을 위해 비교구로 사용하였고, 파라

핀계 축냉 물질은 C<sub>14</sub>, C<sub>18</sub> 등을 사용하였으며, 0~5, 5~10, 10~15°C 잠열온도특성의 잠열재를 개발하기 위해 water, sodium polyacrylate, ethanol, paraffin 의 융점, 융해열, 밀도, 비열, 점도, 비중 등의 표 1과 같은 특성을 갖는 다양한 잠열재를 선정하여 총 100여회 제조, 축냉, 방열 등의 기초 실험을 수행하였다. 농산물의 수·배송에 필요한 5, 10, 15°C의 상변화 특성이 가능한 물질을 1차적으로 표 2와 같이 선정하였으며, 최소 150여회의 동결·해빙을 반복해서 실험을 수행한 후 제조하여 특성을 분석하였다.

##### 2) 형태별, 온도별에 따른 PCM특성

그림 4는 국내에서 유통 및 택배에 사용중인 아이스 팩 제조 단위 잠열재와 알콜계열 잠열재를 나타낸 것으로 water, sodium polyacrylate, ethanol 등 단위 잠열재를 혼합하였다.

그림 5는 ethanol의 상변화 특성을 나타낸 것으로 축냉온도 -20°C, 방열온도 27°C에서 ethanol 3, %가 잠열온도 -1, 0°C에서 잠열온도유지시간이 240, 300분으로 나타났으며, 7, 10, 25, 50%는 잠열 온도가 상변화 시점부터 상승하는 것으로 나타났다. ethanol 3, 5% 중 잠열 온도특성이 비교적 우수한 5%를 선정하여 용량별로 실험한 결과 상변화 온도유지시간이 55, 45, 20분으로 유의적인 차이가 없었다.

그림 6에 보여지는 바와 같이 sodium polyacrylate 첨가량 (중량 환산치) 0.13, 0.17%, 축냉온도 -0.5, 0.5°C, 충진 용량 400, 300 ml, 방열 온도 25°C 조건에서 상변화 온도 0~5°C, 5~10°C의 상변화 온도 범위를 갖고 있으며, 이때 잠열온도

Table 1 Properties of 1<sup>th</sup> PCM (water, ethanol, sodium polyacrylate, C<sub>14</sub>, C<sub>18</sub>)

Item	Water	Ethanol	C <sub>14</sub>	C <sub>18</sub>	Sodium polyacrylate
물질명(Chemical Formula)	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	CH <sub>2</sub> CHCOONa
융점Tm(°C)	0		5.9	28.2	-
융해열ΔH(kJ/kg)	339.9	109.1	229.8	243.7	280
밀도ρ(×10 <sup>2</sup> kg/m <sup>3</sup> )	Solid 1.000		0.840	0.850	1.45
	Liquid 0.917	0.79	0.763	0.780	-
비열C(kJ/kg·K)	Solid 4.21		1.8	1.8	-
	Liquid 2.41	2.1	2.1	2.3	-
점도(at 20°C)	1.0cP	1.201	2.5cP	2cP	-
비중	1	0.789	0.88	0.88	-

Table 2 Latent heat properties of K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>

Treatment	Phase change temperature (°C)		Latent heat quantity(J/g)		Synthetic
	freezing point	Melting point	freezing point	Melting point	
K <sub>1</sub>	-7.98±1.5	-1.6°C±1.0	174.18	326.51	2components
K <sub>2</sub>	-2.14±1.5	7.41±1.5	83.90	174.18	2components
K <sub>3</sub>	0.21±1.0	9.54±1.5	-	89.80	3components

유지시간은 0.13%가 200분 이상, 0.17%가 60분으로 나타났다.

표 3은 선행 실험결과로 온도대별 잠열재를 개발하기위해 수·배송 보냉고에  $C_{14}(w\cdot t 30\%)$ 를 총 충진량에 30%를 제조하여 축냉온도 0, -3°C, 잠열온도 10°C, 외기온도 20°C의 조

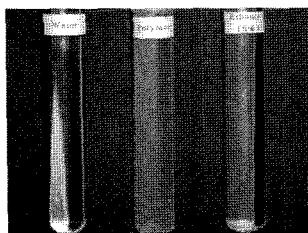


Fig. 4 PCM of water, sodium polyacrylate, ethanol.

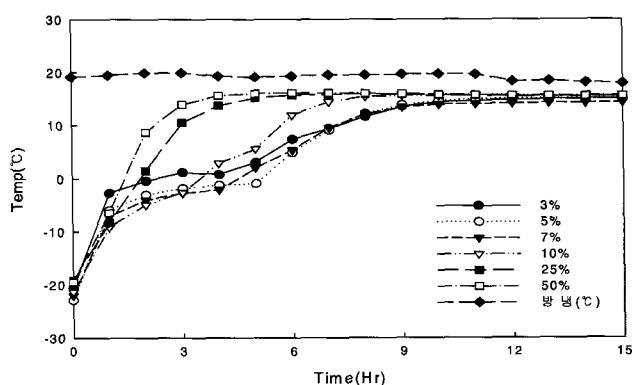


Fig. 5 Changes of melting point for ethanol consistency (20°C).

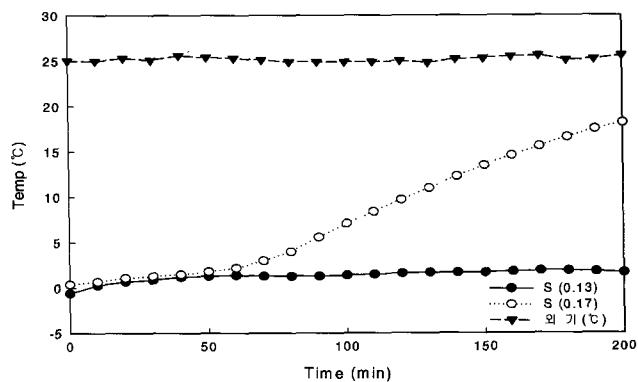


Fig. 6 Changes of melting point for sodium polyacrylate consistency (25°C).

건에서 잠열재의 빙점은 5, 2°C, 융해점은 5~10°C일 때 잠열온도유지시간은 14, 22시간으로 나타났으며, 따라서 본 실험에서 요구되는 잠열온도특성을 가지는 잠열재 개발이 가능하였다. 형태별 비교시험에 있어 슬러리 처리구가 분말처리구보다 잠열 특성이 우수한 것으로 나타났다. 이는 분말 형태의 잠열재를 슬러리화 시키면 미립자들이 결합현상이 일어나면서 잠열량이 감소하는 것으로 판단되며, 분말형태는 모든 조건별 처리에서도 잠열 특성이 효과적으로 관찰되지 않았다. 택배형 용기를 이용하여 축냉 및 방열 실험결과  $C_{14}(w\cdot t 30\%)$ 에 충진량 30%가 잠열 가능성이 있음을 알 수 있었다.

### 3) 유동유체 및 농도에 따른 PCM 특성

그림 7, 8, 9는 잠열재의 상변화 특성을 각 잠열 온도유지 특성별로 제조한 잠열재를 나타낸 것으로  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ 의 슬러리 상태, 현미경 사진, SEM 사진을 나타내었다.

그림 10은 water, ethanol, sodium polyacrylate 등으로 제조한 잠열재를 축냉온도 10°C, 방열온도 25°C에서 잠열온도 특성을 나타낸 것으로 잠열온도 0°C에서 water는 5시간 30분, sodium polyacrylate는 6시간, ethanol은 약 30분으로 나타났다.

그림 11은 방열온도가 5, 12, 17°C일 때 스치로폼 용기를 이용하여,  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ 의 잠열온도특성을 나타낸 것으로  $K_1$ 의 경우 방열온도 5°C일 때 모든 처리구에서 17시간 이상으로 잠열온도를 유지하였으며,  $K_2$ 의 경우 방열온도 12°C에서 7시간,  $K_3$ 는 방열온도 17°C일 때 6시간 이상으로 각각 나타났다.

그림 12는 방열온도가 5, 12, 17°C일 때 아이스박스 용기를 이용하여  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ 의 잠열온도특성을 나타낸 것으로  $K_1$ 의 경우 방열온도 5°C일 때 모든 처리구에서 17시간 이상으로 잠열온도를 유지하였으며,  $K_2$ 의 경우 방열온도 12°C에서  $K_2(20\%)$ ,  $K_2(25\%)$ ,  $K_2(30\%)$ 가 각각 6, 9, 11시간으로  $K_2(30\%)$ 가 잠열 특성이 우수한 것으로 나타났으며,  $K_3$ 는 방열온도 17°C일 때  $K_3(10\%)$ ,  $K_3(20\%)$ ,  $K_3(15\%)$ 가 각각 12, 8, 7시간으로  $K_3(10\%)$ 가 우수한 것을 알 수 있었다.

그림 13은 병열온도가 25°C일 때 수·배송 보냉고를 이용하여  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ 의 잠열온도특성을 나타낸 것으로  $K_1$ 의 경우

Table 3 Characteristics on cooling and melting point for MPCM( $C_{14}$ ) slurry

Treatment	$C_{14}$ contents (%)	Freezing temp. (°C)	Freezing point (°C)	Freezing time (hr)	Melting temp. (°C)	Melting time. (hr)	Phase Change Time (hr)	Total Amount (%)
$C_{14}$	30	0	5	5	10	14	14	30
		-3	2	5	10	22	22	

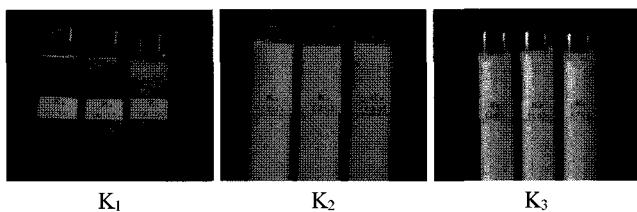


Fig. 7 Manufacturing of MPCM slurry ( $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ).

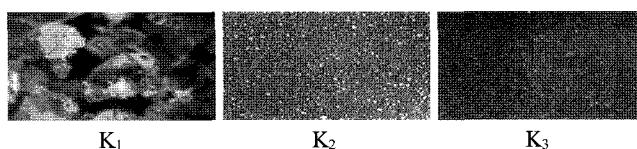


Fig. 8 PCM slurry surface image.

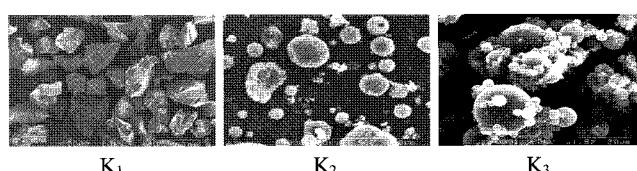


Fig. 9 Particle size of the nucleating agents and the thickener.

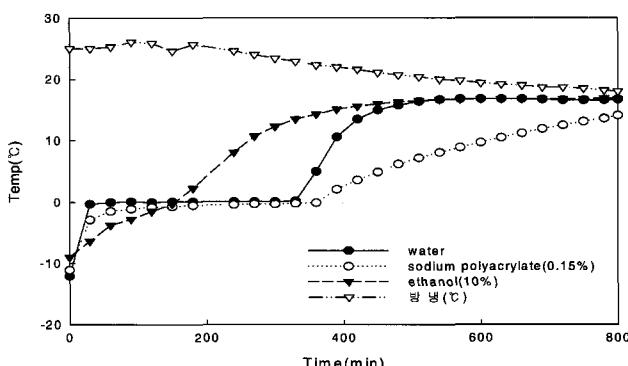
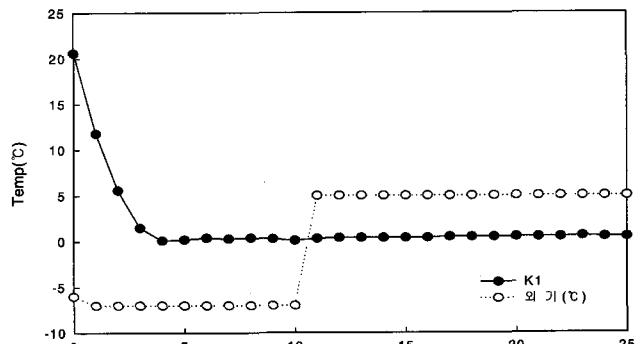
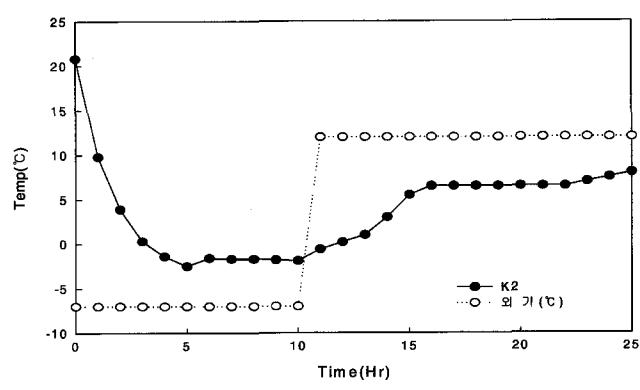


Fig. 10 Property of phase change time for water, sodium polyacrylate, ethanol.

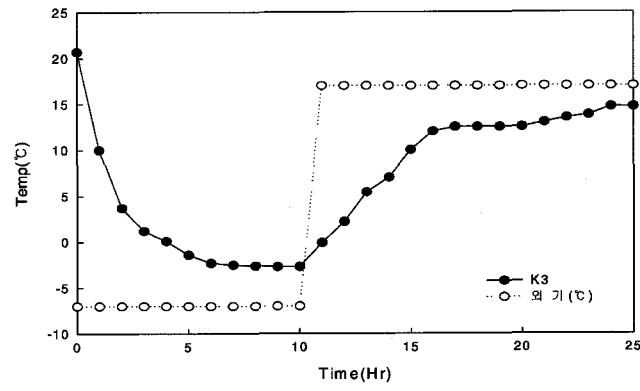
모든 처리구에서 23시간이상으로 잠열온도를 유지하였으며,  $K_2$ 의 경우 8시간으로 나타났으며,  $K_3$ 는 21시간 나타났다. 방열온도 및 이동용기 재질별 실험결과에서 잠열 온도특성은 잠열재의 상변화 특성뿐만 아니라 이동 용기별 특성에 따라서 잠열 온도유지시간이 증가 하였고 특히, 내부 공기를 유동 시킬 수 있는 펜이 부착되어 있는 수·배송 보냉고 경우 스치로폼이나 아이스박스보다 잠열 온도 시간이 증가함을 알 수 있었다. 이때  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ 잠열재의 융해점은 각각  $-1.6 \pm 1.0^\circ\text{C}$ ,  $7.41 \pm 1.5^\circ\text{C}$ ,  $9.54 \pm 1.5^\circ\text{C}$ , 잠열량은 각각  $326.51 \text{ J/g}$ ,  $174.18 \text{ J/g}$ ,  $89.80 \text{ J/g}$ 였으며, 빙점은 각각  $-7.98 \pm 1.5^\circ\text{C}$ ,  $-2.14 \pm 1.5^\circ\text{C}$ ,  $0.21 \pm 1.0^\circ\text{C}$ 이였고, 잠열량은 각각  $174.18 \text{ J/g}$ ,  $83.90 \text{ J/g}$ ,  $145.22 \text{ J/g}$



(a)  $K_1$



(b)  $K_2$



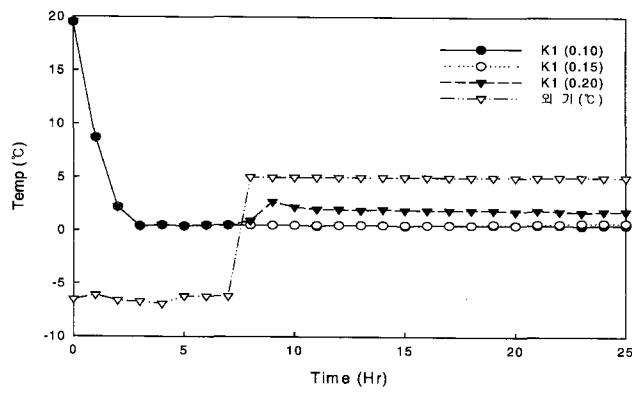
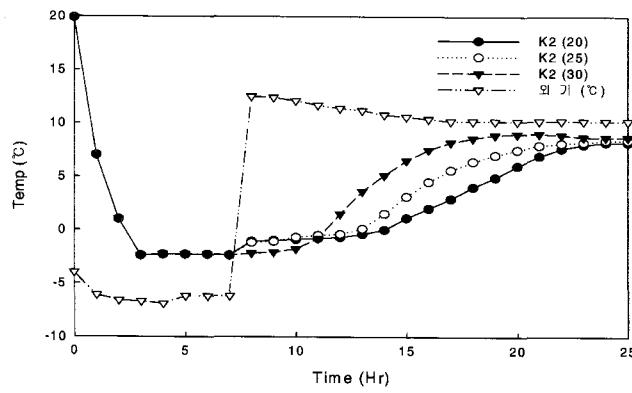
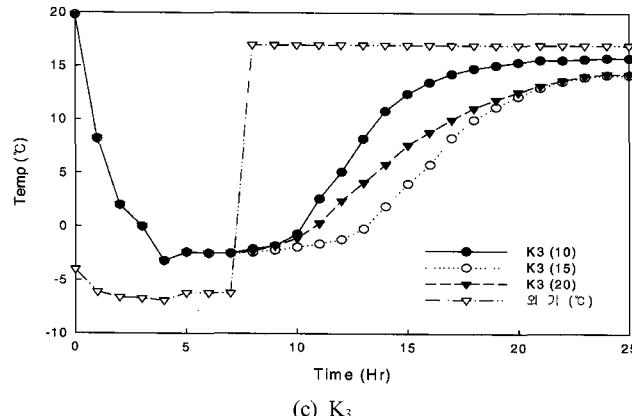
(c)  $K_3$

Fig. 11 Phase change time for melting temperature of 5, 12, 17°C (Styrofoam).

이었다.

#### 4. 요약 및 결론

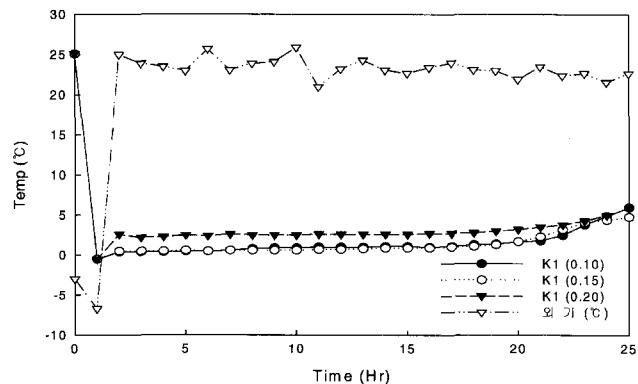
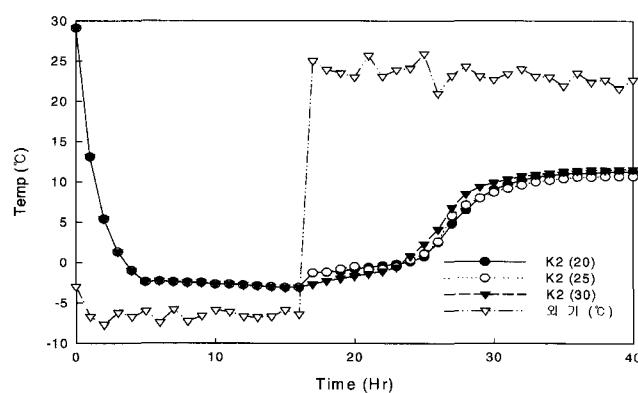
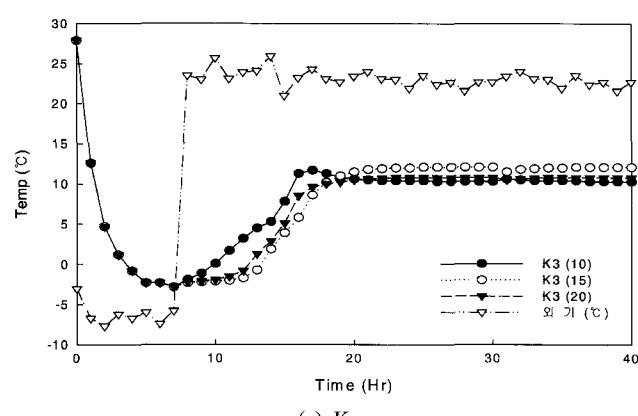
본 연구는 국내산 농축산물의 신선도 유지 및 에너지 절약을 위하여 저온유통 온도대별 PCM 개발을 통한 축냉식 저온 유통 시스템을 개발하고자 하였다. 주요 연구결과를 요약하

(a) K<sub>1</sub>(b) K<sub>2</sub>(c) K<sub>3</sub>

**Fig. 12** Phase change time for melting temperature of 5, 12, 17°C (Ice box).

면 다음과 같다.

잠열재 제조 및 선정은 water, sodium polyacrylate, ethanol, 파라핀 계열 등의 특성을 분석하여 선정하였고 단위 잠열재를 시멘팅 공법으로 물과 조핵재, 잠열재 등으로 혼합 제조하였다. 제조한 잠열재를 다양한 방법과 조건으로 실험한 결과 0~5°C, 5~10°C, 10~15°C의 잠열 온도를 유지할 수 있는 잠열재 K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub> 잠열재를 개발하였다. K<sub>1</sub>은 모든 처리구에서 잠열 온도유지특성을 나타났고, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>는 방열 온도 5, 12,

(a) K<sub>1</sub>(b) K<sub>2</sub>(c) K<sub>3</sub>

**Fig. 13** Phase change time for melting temperature of 25°C (Cabinet).

17°C와 수·배송 보냉고에서는 잠열 특성을 유지하였으며, 이 때 K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub> 잠열재의 융해점은  $-1.6 \pm 1.0^\circ\text{C}$ ,  $7.41 \pm 1.5^\circ\text{C}$ ,  $9.54 \pm 1.5^\circ\text{C}$ , 잠열량은 326.51 J/g, 174.18 J/g, 89.80 J/g였으며, 빙점은  $-7.98 \pm 1.5^\circ\text{C}$ ,  $-2.14 \pm 1.5^\circ\text{C}$ ,  $0.21 \pm 1.0^\circ\text{C}$ 이였고, 잠열량은 174.18 J/g, 83.90 J/g였다.

## 참고문헌

1. Inaba, H. 1997. Current status of research on functionally fluid, Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics. 417-427.
2. Lee, H. J., J. K. Choi and J. G. Lee. 2003. An Experimental Study for Manufacturing MPCM Slurry and Its Application to a Cooling System. J. of SAREK. 15(5):352-359. (In Korean).
3. Study on quality parameters and sensing technologies for quality inspection of agricultural products. 1996. 한국식품개발연구원 보고서.
4. Thompson, J.F., F. G. Michell, T. R. Rumsey, R. F. Kasmire, C. H. Crisosto. Commercial cooling of fruits, vegetables, and flowers. University of California-Division of Agriculture and Natural Resources publication 21567.
5. 박상민. 고흡수성 수지의 특성과 연구개발동향. 1994. 한국목재공학회지. 22(1):91-112.
6. 백종현. 축열분야기반기술 구축을 위한 PCM 개발 연구보고서. 2003. 한국생산기술연구원.
7. 이재구, 최영찬, 이시훈, 김용구, 이원복. 잠열미립자 슬러리를 이용한 열저장 및 수송특성. 2004. 대한설비공학회 논문집.:382-387.
8. 이효진, 홍재창. 미립잠열재를 활용한 축열조로 부터 방열특성 연구. 2001. 한밭대학교 산업기술연구보고서.:223-234.
9. 이효진, 이승우, 이재구. 미립잠열슬러리의 유체역학적 특성연구. 1999. 공기조화냉동공학 논문집. 11(4):549-559.