

축열조 소형화를 위한 잠열축열 기술

일반적인 잠열축열조의 문제점을 대체하기 위해 제안된 축열방식으로 잠열축열재에 CNT 및 Graphene 첨가에 따른 열전달 촉진을 평가한다.

서론

축열시스템의 종류로서, 수동축열에는 구체축열과 능동축열에는 현열축열, 잠열축열, 화학축열로 나눈다. 현열축열에는 다시 수축열과 고체축열로 나눌 수 있다. 고체축열로는 지반축열이 주가 되고 있으며, 수축열에는 지하수와 같은 대수층축열과 수축열조에 의한 축열이 있다.

잠열축열에는 빙축열과 그 외 상변화물질(Phase change material, PCM) 축열 및 화학축열로 나눌 수 있다. 빙축열방식에는 냉각면 주위로부터 얼음을 성장시키는 ice-on-coil형과 같은 정적 제빙방식, 캡슐 방식, 냉매 축열재가 직접접촉하여 슬러리형으로 제빙하는 직접접촉 방식과 제빙부와 저장부가 분리된 동적 제빙방식으로 나눌 수 있으며, 상변화물질(PCM) 축열방식으로 파라핀계열, 유기물, 무기물로 나누어질 수 있다(표 1, 표 2, 표 3 참조). 잠열축열재(PCM)가 갖추어야 할 일반적인 조건은 다음과 같다. 적합한 상변화 온도 및 높은 잠열밀도와 열전달률의 열적 특성을 가지며, 순조로운 상평형을 갖고, 낮은 기체압력, 작은 부피팽창률의 물리적 특성을 갖고, 과냉각 현상이 없고, 높은 결정성장률을 가져야 한다. 화학적 특성으로는 장기간의 주기적인 동결·해빙 과정에서 변형이 없고, 화학적으로 안정적이며, 독성이 적고 저장용기 물질과의 안정성을 갖고, 폭발성이 없어야 한다. 경제적으로는 물질구입이 용이하고, 가격이 저렴해야 한다.

현재 일반적으로 축열재로는 얼음이 주로 사용이 되고 있다. 물은

강용태

경희대학교 기계공학과
교수
ytkang@khu.ac.kr

〈표 1〉 n-Paraffin계의 물성치

물질명	융점 T _m [°C]	융해열 ΔH [kJ/kg]	열전도율 λ [W/(m·K)] 고체(액체)	밀도 ρ [× 102 kg/m ³] 고체(액체)	비열 C [kJ/kg·K] 고체(액체)	온도전도율 α [mm ² /S] 고체(액체)
C ₃₀ H ₆₂	65.4	251		0.78~0.81		
C ₂₈ H ₅₈	61.4	164		0.81(0.78)		
C ₂₇ H ₅₆	59.5	159		(0.78)		
C ₂₆ H ₅₄	56.3	162		0.80(0.78)		
C ₂₄ H ₅₀	50.6	162	0.37	0.80(0.78)	1.8(2.3)	0.27
C ₂₂ H ₄₆	44.0	157	0.79			
C ₂₁ H ₄₄	40.5	161	0.79			
C ₂ O ₄ H ₂	36.4	247	0.34(0.15)	0.83(0.78)	1.9(2.3)	0.22(0.084)
C ₁₉ H ₄₀	32.1	171	0.78			
C ₁₈ H ₃₈	28.2	243	(0.15)	0.85(0.78)	1.8(2.3)	(0.087)
C ₁₆ H ₃₄	18.2	229	(0.16)	0.83(0.78)	1.8(2.2)	(0.093)
C ₁₄ H ₃₀	5.9	229	(0.14)	0.81(0.77)	1.8(2.1)	(0.087)
C ₁₂ H ₂₆	-9.6	210			1.8(2.1)	

〈표 2〉 유기물 상변화물질의 물성치

물질명	융점T _m [°C]	융해열 ΔH [kJ/kg]	열전도율 λ [W/(m·K)] 고체(액체)	밀도 ρ [× 102kg/m ³] 고체(액체)	비열 C [kJ/kg·K] 고체(액체)
Pentaerythritol	188	285	0.221[470K]		2.77[480K]
Polyethylen	120~140		0.46~0.53	0.940~0.970	1.89
Acet amide	82.3	214	(0.25)	1.16(1.00)	
Propyl amide	81.3	168		1.0(0.93)	
나프탈렌	78.2	148	0.35(0.13)	1.03(0.97)	1.4(1.6)
스테아린산	71	203	0.33(0.16)	0.94	2.0(2.3)
Poly glycol E6000	66	190	0.36	1.20(1.08)	
왁스(시판상품)	64	174	0.35(0.17)	0.88	(2.1)
3-헥타데카논	48	218			
시안 아미드	44.0	208.41	0.33(0.21)	1.28	1.6(2.1)
d-유산	26	184			
Glycerol	18.2	200.62			
아세트산	16.6	192.09		(0.15)	
에틸렌디아민	11.1	375.77	(0.17)		
Poly glycol E400	8.3	276.35			

〈표 3〉 무기물 상변화물질의 물성치

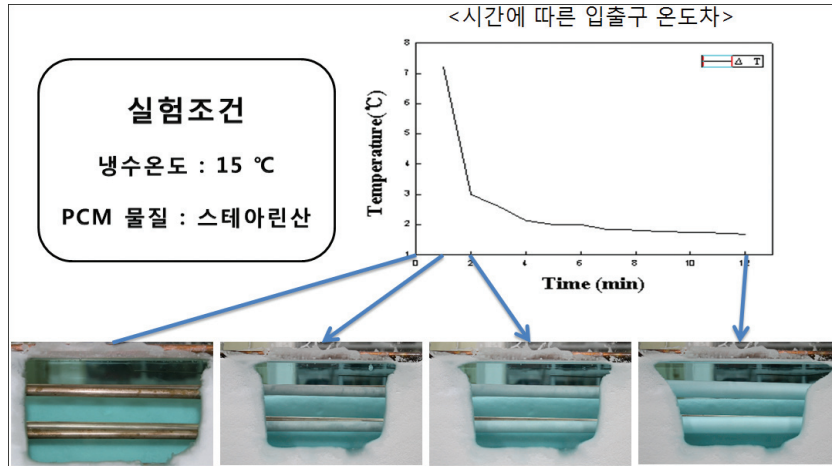
물질명	융점 T _m [°C]	융해열 ΔH [kJ/kg]	열전도율 λ [W/(m·K)] 고체(액체)	밀도 ρ [×102kg/m ³] 고체(액체)	비열 C [kJ/kg·K] 고체(액체)	온도전도율 α [mm ² /S] 고체(액체)
MgCl ₂ ·6H ₂ O	116~118	172	2.1(1.08)	1.57(1.50)	2.1(2.8)	0.64(0.26)
NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	93.5	269		1.64	1.8(3.1)	
KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	92.5	238		1.76(1.68)		
Mg(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	89	160	1.6	1.64		
SrBr ₂ ·6H ₂ O	89			2.39	1.6(2.8)	
Sr(OH) ₂ ·8H ₂ O	88	343	1.8(0.862)	1.90	1.8	0.53
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	78	266	1.3(0.657)	2.18	1.5(2.0)	0.40
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	73.5	155				
Fe(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	60.5			1.62		
NaCH ₃ S ₂ O ₂ ·5H ₂ O	58	264		1.48		
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	56.7			2.05	1.6	
Na ₂ S ₂ O ₂ ·5H ₂ O	48	197	1.2(0.598)	1.73(1.67)	1.5(2.0)	0.46(0.15)
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	38.9				1.3	
CaBr ₂ ·6H ₂ O	38.2	115		2.30		
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	36	147	1.0(0.477)	1.92(1.83)	1.6(2.1)	0.33(0.12)
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	35	281	0.514(0.476)	1.52(1.44)	1.7(1.9)	0.20(0.17)
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	32.5~34.5	247		1.44	1.9	
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	32.4	251	(0.490)	1.46(1.33)	1.9(2.9)	(0.13)
LiNO ₂ ·3H ₂ O	30	255	1.6	1.55(1.45)	2.1	0.49
CaCl ₂ ·6H ₂ O	29.9	192	1.1(0.540)	1.71(1.62)	1.5(2.1)	1.43(0.16)

축열매체로서 갖추어야 할 조건을 잘 만족하고 있다. 구체적으로 축열재로서의 물은 조달비용이 저렴하고, 입수가 용이하며, 비교적 축열용량이 크고, 독성 및 폭발성이 없다. 더구나 얼음은 잠열축열재로서 80 kcal/kg(333.6 kJ/kg)이라는 타 잠열 축열재에 비하여 큰 잠열량을 갖고 있는데다가 극히 안정적이고 융점이 불변하여 냉각 시의 과냉각 현상을 제외하고 상변화가 쉬운 특성을 가지고 있다. 하지만 잠열 축열재로서 물은 냉열 저장뿐이 할 수 없다는 단점을 가지고 있다.

여기에서는 유기물 상변화물질인 Stearic acid(SA)를 이용한 축열(고온)시스템에서 축열조의 소형화를 위한 잠열축열 기술 개발에 대하여 소개하고자 한다.

본론

고온의 잠열축열 시스템을 통한 열에너지의 효율적인 저장, 활용 및 소형화에 관해 다양한 연구가 진행되고 있다. 고온의 잠열 축열 시스템의

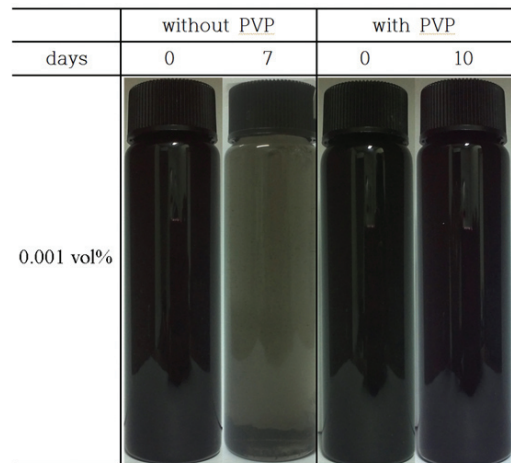


[그림 1] 시간에 따른 PCM 상변화에 의한 관외 결정화에 따른 입출구 온도차

경우 잠열을 이용한 열에너지 저장을 통한 과잉 열원의 회수, 에너지의 공급과 수요의 시간적 불일치 및 에너지 손실량 감소 등의 장점을 가지고 있으며, 관련 분야에 상업적인 목적으로도 널리 응용된다.

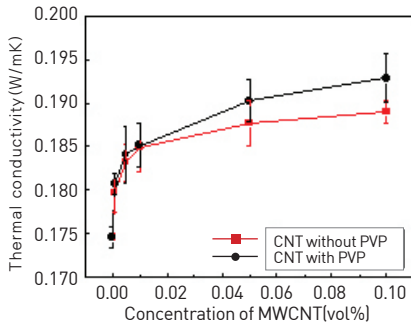
그러나 PCM의 상변화 에너지를 이용하는 잠열축열방식의 축열시스템에서 열교환을 할 때 PCM에서 축열조 내의 저온 관으로 잠열이 방출되는데 이때 관 외벽부터 PCM의 결정화가 시작된다. 이 결정화현상으로 인하여 아직 액체상태로 열을 내포하고 있는 PCM과 관 내부와의 열교환에 있어서 열교환율이 감소하게 된다(그림 1 참조). 또한 PCM의 낮은 열전도도는 축열/방열률의 저하를 야기시킨다. 지금까지 유체의 낮은 열전도도를 향상시키기 위해 나노 입자를 첨가하여 모유체의 낮은 열전도도를 향상시키는 방법이 제안되고 연구되어왔다. 또한, 이것을 응용하여 PCM의 낮은 열전도도를 향상시키기 위해 열전도도가 높은 나노입자를 첨가한 방법도 보고되었다.

실험과정 동안 작동온도가 71 °C인 축열시스템에 알맞은 PCM으로서 유기물 상변화물질인 Stearic acid (SA)를 사용하였고, SA에 MWCNT

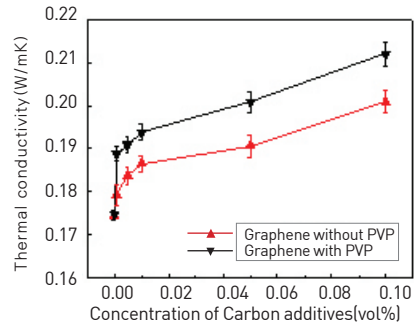


[그림 2] 분산안정제 첨가 유무에 따른 분산안정성 평가

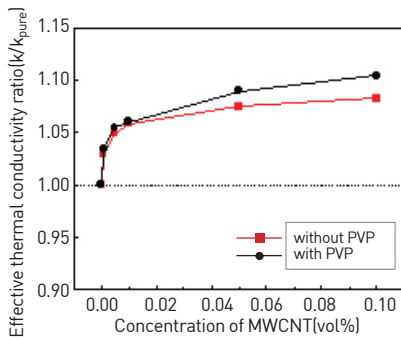
및 Graphene의 첨가량에 따라 초음파분쇄기를 이용하여 분산시킨 후에 지속적인 액상에서의 분산안정도와 반복적인 상변화를 거친 후의 분산안정도를 판단하였다. 또한, 비정상열선법을 이용하여 MWCNT 및 Graphene 첨가량에 따른 열전도도 변화를 측정하였다. 본 연구는 71 °C에서 작동하는 실제 축열시스템에서의 적용을 목적으로 저온 축관 외벽의 결정화 현상으로 인한 열교환율 감소를 보완하기 위해서 낮은 열전도도를 갖



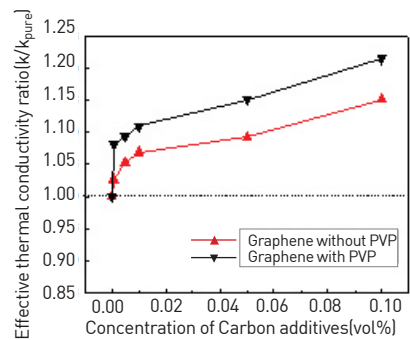
[그림 3] MWCNT 첨가량에 따른 열전도도



[그림 4] Graphene 첨가량에 따른 열전도도



[그림 5] MWCNT 첨가량에 따른 유효열전도도



[그림 6] Graphene 첨가량에 따른 유효열전도도

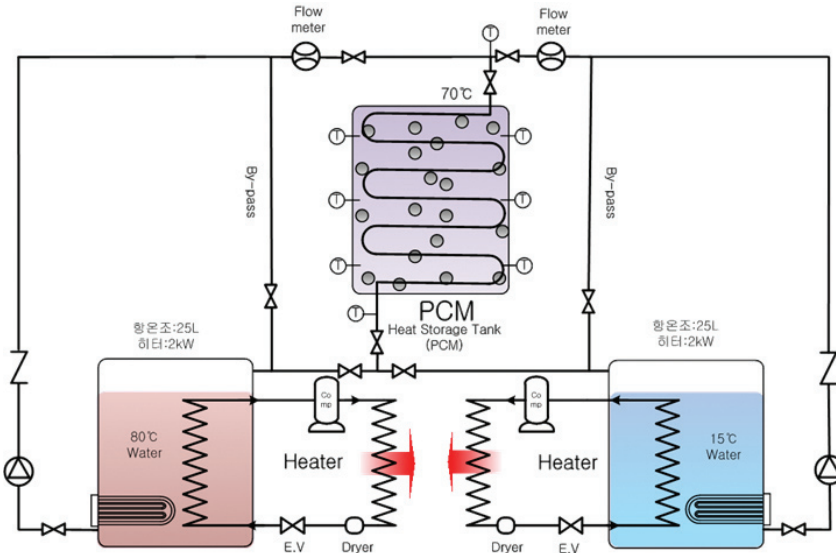
는 SA에 MWCNT 및 Graphene을 첨가하여 열전도도를 향상시키는 데에 목적이 있다.

그림 2는 Stearic acid에 MWCNT 0.001 vol%인 경우에 분산안정제인 PVP 첨가 유무에 따른 분산안정성을 나타낸 그림이다. 분산안정제인 PVP가 첨가되지 않은 SA+MWCNT 혼합물의 경우 제조 7일 이후에 층분리가 일어나는 것을 육안으로 관찰할 수 있었고, 분산안정제 PVP가 첨가된 SA+MWCNT 혼합물의 경우 제조 10일 이후에도 층분리가 일어나지 않는 것을 확인했다.

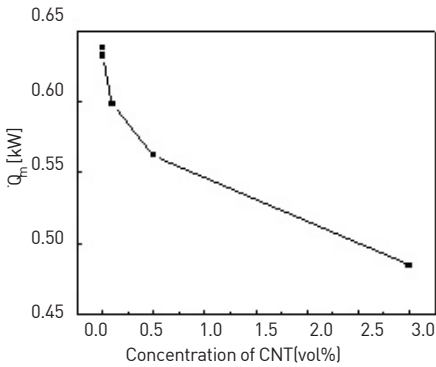
그림 3~6에 각각 Straric acid(SA)에 첨가물인 MWCNT 및 Graphene의 첨가량에 따른 열전도도 증가 그래프를 나타내었다. MWCNT와 Graphene의 첨가량이 증가함에 따라 열전도도는 증가하는 경향을 나타내었다. 또한, 분산안정제인 PVP를 첨가한 경우에 동일한 첨가량에서 더

높은 열전도도 상승을 나타내었다. MWCNT의 경우 첨가량이 0.1 vol%이고 분산안정제를 첨가한 경우에 열전도도는 모유체 대비 10.4% 증가하였으며, Graphene의 경우 첨가량이 0.1 vol%이고 분산안정제를 첨가한 경우에 열전도도는 모유체 대비 21.5% 상승하였다. Graphene이 MWCNT보다 높은 열전도도를 갖는 이유로는 Graphene이 MWCNT보다 더 높은 열전도도를 갖기 때문으로 판단된다.

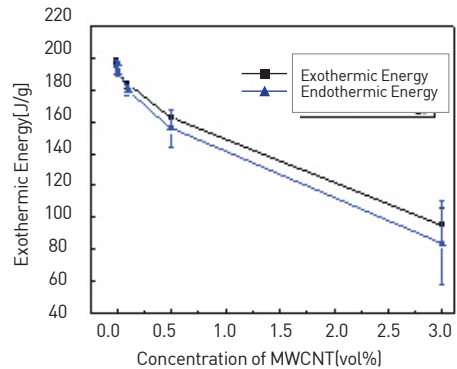
다음 연구는 PCM의 시간에 따른 냉각수 입출구의 온도 변화(ΔT) 측정을 조사하기 위한 실험 장치를 **그림 7**에 나타내었다. PCM의 가열 및 냉각을 위해 축열조(Heat Storage Tank)에 동(Cu)으로 된 곡관을 설치하고, 25 L 용량의 두 개의 항온조에서 열전달 유체(HTF: Heat Transfer Fluid)로 각각 80°C와 15°C의 물을 흐를 수 있도록



[그림 7] 실험장비 개략도



[그림 8] MWCNT 첨가량에 따른 냉각수 열량 변화



[그림 9] MWCNT 첨가량에 따른 응고 및 용해 열량 변화

록 하였다. 열전달 유체의 온도는 15°C에서 80°C 사이의 온도 범위에서 조절되었으며, PCM과 열전달 유체의 온도의 측정은 축열조의 입구와 출구 외부에 열전대를 부착하여 측정하였다.

Stearic acid의 단점인 열전도도를 높인다면 잠열을 보다 빨리 이용할 수 있고 실생활에도 적용될 수 있을 것이다. 본 실험에 이용한 나노입자는 열전도도가 매우 높은 물질이다. 따라서 Stearic acid에 나노입자를 첨가하고 용해 과정에

서의 시간에 따른 온도변화를 측정하여 성능을 평가하였다.

그림 8은 MWCNT의 첨가량에 따른 냉각수 측 입출구 온도차를 이용한 열량값이 나타낸 그래프이다. MWCNT의 첨가량이 증가함에 따라 냉각수 측에서 얻은 열량 값은 감소하는 것을 확인할 수 있다. 감소 원인으로서는 Stearic acid에 MWCNT를 첨가함에 따라 SA+MWCNT의 열전도도는 증가하게 되지만, 관표면에 MWCNT가 차지하는 체적

만큼 PCM의 양이 줄어들게 되어 열전달량이 감소하게 되는 것을 확인할 수 있으며, CNT 첨가에 따른 용해열 및 응고열 측정 결과에서도 확인할 수 있다(그림 9 참조). MWCNT의 첨가량이 증가함에 따라 용해열과 응고열의 확연한 감소를 확인할 수 있다. 열전도도가 증가하는 비율에 비해 열량 감소에 의한 열전달량 감소에 의해 전체 시스템의 열전달률이 감소하게 되었다.

결론

가정용 소형 축열조에 적용하기 위한 잠열 축열재에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다. 본 연구에서는 유기물 상변화물질인 Stearic acid를 사용하였고, 열전도도가 높은 첨가물인

MWCNT 및 Graphene을 첨가하여 SA+MWCNT 및 Graphene의 열전도도가 증가함을 확인하였으나, 실제 시스템에 적용한 경우에 MWCNT의 경우 첨가물의 첨가량의 증가에 따라 잠열량 감소에 따른 실제 시스템에서의 열전달량의 감소를 확인하였다. 따라서 나노입자를 첨가하는 경우 그에 해당하는 PCM의 양을 추가하는 것이 바람직하다.

참고문헌

1. artemis.kitech.re.kr.
2. www.kemco.or.kr.
3. 박중현, 1991, 축열시스템에 대한 잠열축열재의 이용, 대한설비공학회, 20(2), pp. 95-97. 