

GOVP 12018126

621.042

73732

99-J-CG-01-B-10

온실가스저감기술개발사업

National Research Group on Greenhouse Gas Reduction

잠열미립자를 이용한 열 저장 및 열 공급 기술

A Study on the Heat Storage and Transportation with
Microencapsulated Phase Change Material

연구기관

한국에너지기술연구소

과학기술부

제 출 문

과학기술부장관 귀하

본 보고서를 “잠열미립자를 이용한 열 저장 및 열 공급 기술”과제의 보고서로 제출합니다.

2000. 9. 31.

주 관 연 구 기 관 : 한국에너지기술연구소

주 관 연 구 책 임 자 : 이 재 구

연 구 원 : 김 재 호, 박 태 준
손 성 근, 홍 재 창
김 용 구, 김 철 암
신 도 근, 성 준 희
최 준 규, 이 승 우

위탁연구기관명 : 대전산업대학교

위탁연구책임자 : 이 효 진, 김 상 현

참 여 기 업 명 : (주) 해천국민솔라

요 약 문

I. 제 목

잠열미립자를 이용한 열 저장 및 열 공급 기술

II. 연구개발의 목적 및 필요성

산업자원부의 통계결과에 의하면 1998년 중 우리 나라 최종 에너지 소비는 125,569.5천 TOE에 이르러 115,213.8천 TOE로 조사된 95년의 에너지 소비량을 기준으로 할 때 연평균 2.9%씩 증가한 것으로 나타났다. 이러한 가운데 최근의 유류가 동향은 국제 정세의 불안으로 상승 국면에 있고 국내 경제 여건도 상당히 악화되어 정부는 高油價 정책을 통한 에너지 소비 억제로 원유 수입 부담을 절감하는 노력을 기울이고 있다. 또한 에너지 소비의 상당한 부분을 차지하고 있는 화석 연료의 사용에 따른 문제점인 지구 온난화와 관련된 국제 협약 사항도 에너지 절약의 필요성을 더욱 증가시키고 있다.

본 연구는 효율적인 열 저장 및 열 공급을 위하여 새로운 형태의 열 수송매체인 잠열미립자를 혼합한 슬러리 유체에 관하여 연구를 수행함에 그 주목적이 있다. 상변화물질은 건물의 공조용이나 냉열저장 등에서 많이 이용되어 왔으나, 현재까지의 열 저장 혹은 수송은 온도차에 의존하는 현열수송방식이므로 수송배관이나 저장조 크기가 증가하게 되며, 온도차가 작은 경우에는 동일열량 공급을 위하여 보다 많은 양의 작동유체를 공급하여야 하므로 소요동력이 크게 증가하게 된다. 잠열미립자 슬러리는 고밀도로 열을 저장할 수 있음은 물론 동적으로 수송할 수 있는 역할까지도 함께 수행할 수 있다. 이러한 잠열미립자 슬러리의 사용을 통하여 상변화 시의 물질간 상 분리를 방지하고 열 전달속도를 촉진시킬 수 있는데, 열 전달속도가 증가하는 요인은 단위 부피당의 표면적이 증가하여 입자 내부와 외부간의 열 전달을 증가시킬 수 있기 때문이다. 본 연구에서는 고효율의 열 저장 및 수송능력을 가지는 잠열미립자의 제조기술을 개발·최적화하고 이를 이용한 열 저장 및 공급시스템을 개발함으로써 새로운 개념의 에너지 절약형의 냉·난방 시스템을 구현하고자 하였다.

- 에너지 절약을 위하여 폐열 회수나 태양열, 심야전기 등과 같은 냉난방용 열에너지를 효율적으로 이용할 수 있는 기술의 필요성이 증가됨

- 도심화에 따른 냉·난방 수요증가로 기존의 장치변경 없이 시스템 내에서 많은 양의 열 에너지를 저장 및 공급할 수 있는 기술이 필요함
- 에너지 절약과 동시에 급격히 증가하고 있는 에너지 수요를 보다 효과적으로 충족시킬 수 있도록 하는 열 저장 및 수송용 고밀도 축열 매체개발의 필요성 증가

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구에서는 냉·난방열 저장 및 수송을 위한 최적의 잠열 미립자 제조기술을 개발하고, 잠열미립자의 물성과 열 저장 및 열 전달특성, 내구성을 검증함과 동시에 제조된 잠열미립자를 사용하여 시스템 적용 특성에 대한 실험을 수행하였다. 연구의 범위는 다음과 같다.

1) 냉난방용 잠열미립자 제조 기술개발

- 입경 $10\mu\text{m}$ 이하의 잠열미립자 (외부물질 : 멜라민, 요소수지)
- 내부물질 : Tetradecane, Paraffin Wax
- 회수율 : 95% 이상, 슬러리 농도 : 40wt.% 이상

2) 잠열미립자 물성 평가

- 밀도, 상변화특성, 열전도도, 입도 변화특성
- 슬러리 균일 분산 및 안정성 평가
- 마이크로캡슐의 내구성 평가

3) 냉난방용 잠열미립자 대량 생산기술 개발

- Bench Scale 반응기에서 제조 기술확보 : 반응기 Scale up(200리터)
- 교반기의 종류에 따른 영향 실험
- 소형 분무건조 기술 확보(증발량 : 1 kg/hr)

4) 잠열미립자 열 저장 및 열 전달성능 실험

- 소형 축열조(1.5 liter)에서 물, 파라핀오일, 잠열미립자의 축열 및 방열 특성 비교
- 첨가제에 의한 잠열미립자 균일 분산 특성
- $1/4" \times 1\text{m}$ 튜브에서 유체역학 및 열 전달특성 평가
- 1m^3 축열냉방기에서 심야전기를 이용한 축열 냉방 특성 평가

IV. 연구개발 결과

새로운 형태의 잠열미립자와 이러한 잠열미립자에 물이 혼합된 슬러리 형태의 활용성에 관한 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 in-situ 중합법에 의해 멜라민 수지를 벽물질로 하는 평균 입경 $10\mu\text{m}$ 이하의 잠열미립자를 제조하였는데, 유화제 용액의 초기 pH를 적절히 조절함으로써 신축적이면서도 견고한 벽을 가지는 잠열미립자의 제조기술 최적화가 가능하였다. 이와 동시에 제조된 잠열미립자의 열적 특성과 밀도 및 열 전도도 등의 물리적 특성, 점도 및 유체역학적 특성에 대한 평가와 잠열미립자 슬러리를 이용한 축열 냉방 시스템의 실제적인 성능평가 실험을 수행하였다.

(1) 잠열미립자 내부 상변화물질로의 이용을 위하여 냉방용으로는 테트라데칸을, 난방용으로는 파라핀 왁스를 선정하였다. 선정된 상변화물질은 음이온성의 수용성 고분자 유화제 용액을 사용하여 매우 작은 크기의 유화액적으로 분산되었는데, 이 과정에서 다양한 유화제를 선정하여 실험함으로써 유화제의 종류에 따른 영향을 함께 검토하였다. Arabic gum을 이용하는 coacervation법 및 멜라민 수지를 이용하는 in-situ 중합법을 통하여 평균 입경이 $10\mu\text{m}$ 에 이르는 잠열미립자를 제조할 수 있었는데, 제조된 잠열미립자의 입도분포는 유화시의 교반속도 및 유화제 농도, 반응시간 및 반응온도 등에 직접적인 영향을 받음을 알 수 있었다.

(2) 유화공정의 다음단계에 해당되는 멜라민-포르말린 축합반응에 있어서의 반응속도 및 중합정도는 반응용액의 pH에 크게 영향받는 것으로 나타났는데, 다양한 조건에서의 반복실험 결과 유화제 수용액의 초기 pH를 적절히 조절함으로써 멜라민-포르말린 프리폴리머에 의한 고분자 축중합 반응조건을 최적화하는 것이 가능함이 확인되었다. 멜라민-포르말린 프리폴리머의 양을 적당히 조절함으로써 형성된 캡슐 외벽에 신축적이면서도 견고한 물리적 특성을 부여할 수 있었는데, 이러한 과정을 통하여 형성된 잠열미립자는 coacervation법에 의하여 제조된 잠열미립자보다 우수한 물리적·화학적 특성을 나타냄을 알 수 있었다.

(3) 잠열미립자 슬러리의 온도 및 농도가 열전도도와 밀도 등의 물리적 특성에 미치는 영향을 측정하였다. $5\sim 25^{\circ}\text{C}$ 의 일정 온도범위와 $5\sim 50\text{wt.}\%$ 의 농도범위에서 측정된 각 결과들을 일반식에 적용하여 비교한 결과 열전도도는 대략 20%정도의 편차를 보였으며, 밀도변화 정도는 약 $\pm 1.2\%$ 의 범위에서 관찰되었다.

(4) 특정 온도 및 농도에서의 잠열미립자 슬러리 점도변화를 측정하고 각 경우에 측정된 점도 값을 토대로 각 변수간의 상관관계식을 적용한 결과, 적용된 모델과의 표준편차 값은 0.8068로 나타나 비교적 잘 일치함을 확인할 수 있었다.

(5) 잠열미립자가 나타내는 열 저장매체로서의 성능을 평가하기 위하여 소형 축열조에서의 축열실험을 수행하였다. 각각의 축열매체로서 증류수, 테트라데칸 및 본 연구에서 제조된 잠열미립자를 선정하고 잠열미립자의 농도를 일정비율로 변화시켜 실험한 결과, 물이나 테트라데칸의 경우 냉각수 도입 후 냉각코일의 외부에서 20분만에 응고가 시작하였으나, 잠열미립자 슬러리의 경우에는 보다 많은 시간이 소요되었다. 이는 유체 내에 분산되어 있는 잠열미립자의 내부 잠열물질이 상변화하기 위하여 대류 및 전도과정을 이용, 다량의 열을 흡수하기 때문이며 이러한 현상에 의해 축열조 내부의 열 전달 특성이 달라지는 것으로 파악되었다.

(6) U자관 마노메타를 사용하여 유동시의 압력손실을 측정하고 이를 바탕으로 마찰계수를 산출하였다. 유체 흐름 시의 압력손실은 잠열미립자 내부 상변화물질의 상태에는 무관하지만 유체 내 입자의 농도가 증가함에 따라 물과 달리 그 값도 현저하게 증가하는 것으로 나타났는데, 증류에서의 작동 유체는 물에 혼합된 입자에 무관하게 선형적인 관계를 보였다.

(7) Re수가 1100이상의 증류범위에서의 열 전달특성 평가를 위하여 열 교환기, 펌프, 마노메타 및 항온조 등으로 구성된 열 전달계수 측정장치를 제작하였다. 해당범위에서의 잠열미립자 열 전달계수는 물에 비하여 현저하게 큰 폭으로 증가된 것으로 나타났으며 잠열에 의한 열 전달계수 증가정도는 35%이상에 이르는 것으로 확인되었다.

(8) 제조된 캡슐의 내구성 평가를 위하여 다양한 펌프에서의 잠열미립자 슬러리 순환실험을 시행하였다. 잠열미립자 캡슐의 파쇄율은 순환횟수 10000cycle 이상에서도 대부분의 펌프에 대하여 10% 이내인 것으로 나타나 매우 우수한 내구성을 가지는 것으로 확인되었다.

(9) 자체 설계·제작된 축열 냉방설비를 통하여 20wt%의 잠열미립자 슬러리를 열 매체로 하는 축냉실험 및 일정온도(12℃)까지의 방냉실험을 수행하였다. 심야전기를 이용하여 동일 전력량에 해당되는 열량으로 축열된 축열조로부터 실내 냉방을 위해 방냉되는 유효 냉방시간은 물에 의한 현열 저장에 비하여 대략 180분 가량 긴 것으로 나타났으며, 이는 잠열미립자에 의한 축열량이 물의 경우보다 1.8~2.0배 이상 높은 것임을 보여주는 결과이다.

V. 연구개발 결과의 활용계획

☐ 심야전기를 이용한 고밀도·고효율 냉방 축열조 시스템

잠열미립자를 활용하는 분야에 있어 심야전기를 이용한 고밀도·고효율 냉방 축열조 시스템으로의 적용이 일차적으로 가장 효과가 클 것으로 보여짐. 본 연구에서 개발된 축열온도 5℃ 기준의 축열시스템은 축열온도 0℃를 기준으로 하는 기존의 방식에 비하여 그 축냉밀도

가 3배 이상 높은 것으로 평가되었으므로, 고밀도 축열에 의한 축열조 부피 감소효과로 일반 주택의 집약식(compact) 소형 냉방장치뿐만 아니라 통신시설 등의 냉각수단으로도 널리 활용될 수 있을 것으로 기대됨.

☒ 집단 냉난방을 위한 대량의 고밀도 냉·난방열 수송

집단 냉난방을 위한 열 수송매체로 이용하는 경우 일정한 열량 수송을 위한 수송유량 감소로 배관 크기와 펌프소요동력이 감소하는 효과를 볼 수 있음. 발전소나 LNG 기화로부터 발생하는 폐열을 이용하기 위한 열 수송분야에서도 활용이 기대됨.

☒ 소재의 박막화를 통한 축열재료의 이용

잠열미립자 제조를 위하여 본 연구에서 최적화된 마이크로캡슐화 기술은 잠열미립자 제조뿐만 아니라 의약, 농약, 식품분야에도 널리 이용될 수 있을 것으로 기대되며, 건조된 잠열미립자의 입도가 10 μm 이하의 매우 미세한 크기범위에서 균일한 분포를 보이므로 이를 장판재, 벽지, 의류 소재 등에 혼합하여 새로운 축열소재로서 이용하는 것이 가능할 것으로 보임.

SUMMARY

I. Title

A Study on the Heat Storage and Transportation with Microencapsulated Phase Change Material

II. Objectives and Necessity

This study is to investigate the new type of working fluid consisting of microencapsulated phase change material(MPCM) and water for energy saving from the effective heat storage and transportation. PCM that adsorbs a large quantity of heat when it changes from solid to liquid state has been utilized for applications of solar energy utilization, night electricity storage, the air conditioning of buildings and the refrigeration of warehouse. In the other side, conventional heat transportation systems have long and large pipe size in diameter to pump the working fluids between heat exchangers for source and sink. In such systems, thermal energy is transferred by the sensible heat of a single phase working fluid, being proportional to temperature differences. When systems are often operated with small temperature differences, the amount of fluid and pumping power should be increased.

MPCM slurry can serve as both the energy storage and heat transfer media due to high energy storage density. Since the ratio of surface area to volume of MPCM is relatively large, the heat transfer rate per unit volume to or from the material in the particle is high. And MPCM slurry systems require no additional equipment for generating the particles because MPCM can be apply to every conventional systems.

III. Contents and Scope

The contents of the present study was to prepare the optimum MPCM for cooling and heating and to perform the experiments in order to confirm the enhancement of heat storage and transportation and reliability, etc. This work can be splitted into four

parts as follows ;

- 1) Preparation of microencapsulated phase change material
 - particle size less than 10 μm with polymer wall material
 - phase change material : tetradecane, paraffin wax
 - yield : up to 95%, solid conc. : up to 40wt.%
- 2) Evaluation of MPCM properties
 - density, characteristics of phase change, thermal conductivities, particle size etc.
 - stability and dispersion of slurry
 - durability of MPCM
- 3) Production for cold thermal energy storage system
 - reactor scale up for MPCM production
 - emulsification and polymerization with the type of agitator
 - standardization of overall process for production
- 4) Experiments for heat storage and transportation performance with MPCM slurry
 - charging and discharging in small storage unit with fluids
 - characteristics of fluid dynamics and heat transfer
 - evaluation of thermal storage performance in cold energy storage unit

IV. Results

A new type of working fluid consisting of two component suspensions of microencapsulated phase change materials(MPCM) in water has been studied. In this study, the microcapsules less than 10 μm by in situ polymerization technique with melamine-formaldehyde resin have been prepared. It was possible to produce the reliable microcapsules with the emulsification of core material by anionic emulsifiers and the adjustment of pH and temperatures in polymerization process. And the characteristics of microcapsules such as thermal property, physical properties(density, thermal conductivity, and etc.), viscosity and fluid mechanics of slurry was also evaluated. Finally, we have studied the heat storage and transportation with the microencapsulated phase change material slurry from bench scale unit cooling system using night electricity.

- (1) Among lots of phase change material, tetradecane (m.p. : 6°C) was selected as cold

energy storage material and paraffin wax as hot energy storage material. The selected PCMs have been emulsified by using anionic water-soluble polymers which were used in the conventional microencapsulation process and compared the characteristics of emulsification with the surfactants. Microcapsules with the average particle size of less than $10\mu\text{m}$ were prepared by coacervation with arabic gum and in-situ polymerization with melamine-formaldehyde(MF) resin. The size of produced MPCM was determined by the size of oil droplets under the emulsifying conditions such as RPM, the concentration of surfactant, time and temperature.

(2) The reaction rate and the degree of polymerization in melamine-formalin condensation can be largely affected by the pH of solution. Replicate experiments under various reaction condition showed that reaction condition could be optimized by initial pH control of surfactant solution. From the results of experiments, we have found that in-situ polymerization with MF can be controlled with the operating conditions and is superior to coacervation method.

(3) The thermal conductivity and density of slurries mixed with the particles of MPCM were measured with respect to its temperatures as well as concentrations. For the thermal conductivity of slurries, a device made from P.A. Hilton (Model No. H470) was adopted. There was a well-scaled 0.3 mm gap between shells into which the slurry was injected. The temperatures of the slurry were changed to $5^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$, for which it was controlled by the supplied voltage and cooling water circulated around the outer shell. The concentrations of MPCM slurries were varied from 5 wt% to 50 wt%. Some general equations such as Maxwell's equation, were evaluated for their applicability with Micro-PCM slurry. As a result, there was about 20% discrepancy between the experiment and the applied equations.

(4) The density measurements of MPCM slurry to its temperature and concentration were performed by hydrometer. The temperature changes of tetradecane were applied for 0°C to 20°C and a mixed wax for 20°C to 60°C , and its concentrations were changed from 5 wt% to 30 wt%. The experimental results had good correspondence with a general equation.

(5) To evaluate the characteristics and performance of MPCM as a thermal storage and

transportation medium, the concentrations of slurries were prepared for 20 wt%, 30 wt%, and 40 wt%. The results were compared with those of water and 100% tetradecane oil. The pure water and tetradecane start solidifying within 20 minutes after introducing cooling water into the thermal storage tank whose flow rates were varied by 125, 250, and 500 cc/min. However, MPCM slurries were required relatively longer period for their phase change than pure phase change materials. That was, the entrained MPCM particles control its heat transfer in terms of natural convection and conduction to them.

(6) The viscosity of MPCM slurry were measured as the functions of its concentration and temperature. A rotary type viscometer, equipped with temperature control system was adopted. The slurry was mixed with water and sodium lauryl sulphate as a surfactant where its suspended particles were homogeneously dispersed without the segregation of particles during the experiment. The viscosity was increased with the concentration of MPCM. The surfactant increased 5% of the viscosity over the working fluid without particles. Experiments were proceeded by changing parameters such as PCM particles concentration as well as the temperature of working fluid. As a result, a model as the function of temperature for the working fluid and its particle concentration was proposed. The model, for which its standard deviation shows 0.8068, was agreed well with the reference data.

(7) The pressure drop was measured by U-tube manometer, and then the friction factor was obtained. It was noted that the pressure drop was not influenced by the state of PCM phase, that was solid or liquid in its core materials at their same concentration. On the other hand, it was described that the pressure drop was much increased over the working fluid without particles. A friction factor was placed a straight line in all working fluids of the laminar flow regardless of existing particles as expected.

(8) For the experiments of the heat transportation in laminar flow of MPCM up to 1100 of Reynolds number, the experimental system that consists of a diaphragm pump, a liquid coupled heat exchanger, a manometer, a data logger, two isothermal baths, two flow meters and thermocouples was used. Concentrations of MPCM particle were varied in 5, 10, 15, 20, 25 and 30 weight percent. The Hausen correlation corresponding to the uniform wall temperature and the Willson plot were used to determine the value of the thermal

conductivity of MCPM slurries. Results show that heat transfer coefficient, thermal conductivity and heat transfer rate of MPCM slurry were significantly augmented. According to the results, the augmentation of heat transport has indicated its dependence upon the particle concentration and Reynolds number. Heat transfer coefficient and thermal conductivity of the MPCM slurry under phase change process have been seen to be higher than those under sensible heat transfer process over 36% and 56%, respectively. Experimental data were analyzed by a model proposed by Ahuja based on the particle rotations and the entrained fluid. The overall accuracy of the results was within 10%.

(9) We have performed the experiments for transportation durability in a closed circulation loop using several kinds of pumps. As a results, it was shown that the ratios of breakage of MPCM were less than 10% over 10,000cycles.

(10) In order to confirm the performance of MPCM for night electricity storage, we have charged and discharged cold energy to 12°C by using 20% slurry. The effective time for discharging was longer than sensible heat storage of water (more than 180min), the capacity of heat storage was increased 1.8~2.0 times than sensible water.

V. Application Plan

Compact cold energy storage using the night electricity

It may be very useful to utilize the night electricity for cold energy storage in air conditioning. From the results of this study, it was shown that the heat storage capacity of MPCM system was up to 3 times higher than that of sensible water at 5°C, can be utilized for compact thermal storage units for air conditioning or cooling media for telecommunication unit.

High dense and massive heat transportation for house heating and cooling

For the effective utilization of MPCM slurry for waste heat transportation media, the pipe size, the flow rate of working fluid and the pumping power should be decreased.

Special heat storage material with thin layer matrix

Microencapsulation can be utilized in the fields of drug, pesticides and foods etc. Also, owing to the fine particle of less than $10\mu\text{m}$, it may be possible to apply for thin layer matrix for wall paper, special insulating cloths, and etc.

Contents

Chapter 1. Introduction	1
Section 1. Background	1
Section 2. Objectives and significance of the study	4
1. Selection of the optimum phase change material	4
2. Optimization for MPCM production	4
3. Evaluation of heat storage performance	4
4. Heat storage and transportation system	5
Section 3. Contents and scopes	6
Chapter 2. Developmental status in microencapsulation	8
Section 1. Utilization of latent heat storage material	9
Section 2. Microencapsulation of PCM	10
Section 3. MPCM utilization for heat storage and transportation	11
Chapter 3. Results and recommendation	14
Section 1. Latent heat storage materials	14
1. Technology for heat storage	16
1-1. Concentration difference	18
1-2. Chemical reaction	19
2. Technology for heat transportation	20
2-1. Sensible heat transportation media	22
2-2. Latent heat transportation media	22
Section 2. Microencapsulation of phase change material	30
1. General methods	35
1-1. Coacervation	35
1-2. Interfacial polymerization	35
1-3. In-situ polymerization	36

2. Preparation of MPCM by coacervation method	38
3. Preparation of MPCM by in-situ polymerization	47
3-1. Materials	48
3-2. Experimental apparatus	48
3-3. Analyzer	50
3-4. Theoretical consideration	52
3-5. MPCM with urea-formalin shell	53
3-6. MPCM with melamine-formalin shell	56
4. Characteristics of microencapsulation with the reaction parameters	58
4-1. Effects of surfactants	59
4-2. Microencapsulation of PCM with shell materials	61
4-3. Microencapsulation of PCM with reactor size	68
4-4. Characterization of MPCM with internal materials	71
Section 3. Characteristics of MPCM	73
1. Structure and morphology of microcapsule	73
2. Physical and chemical characteristics	73
2-1. Viscosity and pressure drop	74
2-2. Thermal conductivity	88
2-3. Density	95
Section 4. Scale up of reactor for MPCM preparation	102
1. Reactor and control system	102
2. Experimental procedure	103
3. Experimental results	105
Section 5. Fluid dynamics and heat transfer	107
1. Experimental apparatus	107
1-1. MPCM feed storage tank	108
1-2. Pump	108
1-3. Flow meter	109
1-4. Pipes	110
1-5. Heat exchanger	111

1-6. Thermocouple and manometer	111
1-7. Constant water bath	112
2. Experiments	112
2-1. Heat storage and pressure drop	112
2-2. Heat transfer coefficient with the MPCM heat capacity	113
2-3. Heat transfer coefficient with the mass flow rate of coolant	114
2-4. Data analysis	115
3. Results and discussion	117
3-1. Heat transfer with MPCM concentration	117
3-2. Pressure drop with MPCM concentration	125
3-3. Heat transfer with MPCM slurry flow rate	129
3-4. Pressure drop with MPCM slurry flow rate	140
3-5. Performance of latent heat storage and transfer	142
3-6. Experimental equation for MPCM slurry	147
3-7. Correlation and experimental deviation between Hausen equation and Willson plot	148
Section 6. Experiments in small heat storage unit	151
1. Experiments	151
2. Results and discussion	153
Section 7. Cold energy storage system for evaluating the performance	169
1. Evaluation of capsule durability	170
1-1. Background and objectives	170
1-2. Experimental procedure	172
1-3. Experimental results	172
2. Development of the bench scale heat storage system	176
2-1. Heat storage unit using night electricity	177
2-2. Experimental apparatus	179
2-3. Experimental procedure	181
2-4. Results	182

Chapter 4. Results and future works	185
Section 1. Results	186
Section 2. Future plans and applications	187
References	189

여 백

목 차

제1장 서 론	1
제1절 연구배경	1
제2절 연구개발의 목적	4
1. 최적의 잠열물질 선정	4
2. 잠열 미립자 제조기술 최적화	4
3. 축열특성 평가	4
4. 냉·난방 시스템 상용화	5
제3절 연구개발의 범위	6
제2장 국내·외 기술개발 현황	8
제1절 잠열(潛熱)축열재 활용기술	9
1. 국내	9
2. 국외	9
제2절 마이크로캡슐 제조기술	10
1. 국내	10
2. 국외	10
제3절 잠열미립자 이용기술	11
1. 국내	11
2. 국외	12
제3장 연구개발수행 내용 및 결과	14
제1절 잠열(潛熱)축열재	14
1. 축열재를 이용한 열 저장기술	16
가. 농도차이를 이용한 축열재	18
나. 화학반응형 축열재	19
2. 축열재를 이용한 열 수송기술	20

가. 현열을 이용한 열 수송매체	22
나. 잠열형 열 유체	22
제2절 마이크로캡슐화에 의한 미립자 제조	30
1. 마이크로캡슐 제조방법	35
가. Coacervation	35
나. 계면중합법	35
다. In-situ 중합법	36
2. Coacervation 중합법에 의한 잠열 미립자 제조	38
3. In-situ 중합법에 의한 잠열 미립자 제조	47
가. 시약 및 재료	48
나. 반응실험장치	48
다. 특성 분석장비	50
라. 캡슐 제조실험 개요	52
마. 우레아-포르말린 잠열 미립자 제조방법	53
바. 멜라민-포르말린 잠열 미립자 제조방법	56
4. 잠열 미립자 제조특성	58
가. 계면활성제의 종류에 따른 영향	59
나. 벽물질의 종류에 따른 마이크로캡슐 비교	61
다. 반응기 크기에 따른 캡슐화 특성	68
라. 내부물질 변화에 따른 잠열미립자 제조특성	71
제3절 마이크로캡슐 특성분석	73
1. 마이크로캡슐의 구조 및 형태	73
2. 잠열 미립자의 물리·화학적 특성	73
가. 점도 및 압력강하	74
나. 열전도도	88
다. 밀도	95
제4절 잠열 미립자 대량제조	102
1. 대량제조설비 제작	102
2. 실험방법	103
3. 대량제조 실험결과	105

제5절 유동 및 열 전달실험	107
1. 실험장치	107
가. 잠열미립자 슬러리 저장탱크	108
나. 펌프	108
다. 유량계	109
라. 배관	110
마. 열 교환기	111
바. 열전대 및 마노메타	111
사. 항온조	112
2. 실험방법	112
가. 유동상태의 열 전달 및 압력강하 실험	112
나. 잠열미립자 열용량 변화에 대한 냉각수측 열 전달계수 실험	113
다. 냉각수 유량변화에 따른 열 전달계수 실험	114
라. 자료해석	115
3. 결과 및 고찰	117
가. 슬러리 농도가 열 전달에 미치는 영향	117
나. 슬러리 농도가 압력강하에 미치는 영향	125
다. 슬러리 유량이 열 전달에 미치는 영향	129
라. 슬러리 유량이 압력강하에 미치는 영향	140
마. 잠열미립자 슬러리의 잠열전달 성능	142
바. 잠열미립자 슬러리에 관한 경험식	147
사. Hausen equation과 Willson plot과의 관계 및 실험오차	148
제6절 소형축열조 실험	151
1. 실험방법	151
2. 축열실험결과 및 고찰	153
제7절 냉방 성능검증용 시스템	169
1. 잠열 미립자 내구성 평가	170
가. 내구성 평가실험의 배경	170
나. 실험방법	172
다. 실험결과	172

2. 잠열 미립자를 이용하는 상용화 냉·난방 시스템 개발	176
가. 축열조 설계·제작	177
나. 실험장치	179
다. 실험방법	181
라. 실험결과	182
제4장 결론 및 향후계획	185
제1절 결론	186
제2절 향후 활용계획	187
참고문헌	189

그림 목 차

[그림 1-1] 마이크로캡슐형 잠열 미립자를 열매(熱媒)로 하는 시스템 개념도	5
[그림 2-1] 잠열미립자 입도별 유속에 따른 열 전달계수	13
[그림 2-2] 잠열미립자 슬러리를 이용한 열 수송시스템	13
[그림 3-1] 흡수식 냉각장치 공정 개략도	18
[그림 3-2] 아이스슬러리 열 수송시스템	25
[그림 3-3] 얼음 충전율과 배관 직경 비	25
[그림 3-4] 유속에 따른 압력구배	26
[그림 3-5] 상변화물질로부터 형성된 Micelle	27
[그림 3-6] 잠열미립자 표면사진	28
[그림 3-7] 마이크로캡슐의 열적 거동특성	28
[그림 3-8] 수화물슬러리 제조 및 열 수송시스템	29
[그림 3-9] 마이크로캡슐의 내부/벽 구조모델	34
[그림 3-10] Coacervation법을 이용한 마이크로캡슐화 공정	39
[그림 3-11] Gelatin/arabic gum을 이용한 마이크로캡슐화 공정도	40
[그림 3-12] Coacervation에 의한 캡슐화 방법(I)과 (II)를 통하여 제조된 캡슐	42
[그림 3-13] 교반장치 (A : 8000 rpm 교반 장치, B : 150 rpm 교반장치)	43
[그림 3-14] 캡슐화 방법(III)에 의하여 제조된 마이크로캡슐의 입도분포	43
[그림 3-15] 마이크로캡슐의 입도분포(1), m.p. 6°C, SMD = 16.5 μ m	44
[그림 3-16] 마이크로캡슐의 입도분포(2), m.p. 50°C, SMD = 26.2 μ m	44
[그림 3-17] 방법(III)에 의해 제조된 캡슐 슬러리의 형태	45
[그림 3-18] 방법(III)에 의해 제조된 캡슐의 개별적 형태	46
[그림 3-19] Gelatin/arabic gum 캡슐의 현미경 사진	46
[그림 3-20] 1L급 Dual jacket batch reactor	49
[그림 3-21] 7L급 Dual jacket batch reactor	49
[그림 3-22] BROOKFIELD DV-II+ Viscometer	50
[그림 3-23] DSC(Instrument Specialists Inc.)	51
[그림 3-24] 광학현미경(Olympus, BX50)	51

[그림 3-25] FA입도분석기(FRITSCH Inc., USA)	52
[그림 3-26] 계면활성제에 종류에 따른 유화특성 비교(Homomixer, 10000rpm, 10분)	59
[그림 3-27] 최종 마이크로캡슐의 입도 크기 분포도	61
[그림 3-28] 벨라민을 벽물질로 하는 마이크로캡슐	62
[그림 3-29] 벨라민 마이크로캡슐의 건조 후 응집형태	62
[그림 3-30] 우레아-포르말린 피막을 가지는 마이크로캡슐	64
[그림 3-31] 우레아-포르말린 캡슐의 자연건조 형태	64
[그림 3-32] 벨라민-포르말린 마이크로캡슐의 열 분석결과	66
[그림 3-33] 우레아-포르말린 마이크로캡슐의 열 분석결과	66
[그림 3-34] 우레아-멜라민-포르말린 마이크로캡슐 슬러리	67
[그림 3-35] 우레아-멜라민-포르말린 캡슐의 자연건조형태	68
[그림 3-36] 1L 반응기에서 제조되어진 MF 마이크로캡슐	69
[그림 3-37] 7L 반응기에서 만들어진 MF 마이크로캡슐	70
[그림 3-38] PSSA를 사용하여 제조된 냉·난방용 잠열미립자 표면특성	72
[그림 3-39] SMA를 사용하여 제조된 냉·난방용 잠열미립자 표면특성	72
[그림 3-40] 다양한 형태를 가지는 미립자 모델의 형태학적 구조	74
[그림 3-41] DSC 분석결과 : (a) 파라핀왁스(융점 50°C), (b) 테트라데칸(융점 6°C)	75
[그림 3-42] 잠열미립자 슬러리 점도 측정장치 구성도	77
[그림 3-43] 잠열미립자 슬러리 수송에 따른 압력강하 측정장치 구성도	78
[그림 3-44] 잠열미립자 슬러리의 점도($t_m = 50^\circ\text{C}$, $\phi_m = 5\%$)	79
[그림 3-45] 잠열미립자 슬러리의 점도($t_m = 50^\circ\text{C}$, $\phi_m = 30\%$)	80
[그림 3-46] 계면활성제 종류 및 농도에 따른 점도측정 실험결과	82
[그림 3-47] 농도와 온도의 함수로 표시된 점성계수의 실험 값과 이론 값 비교결과	85
[그림 3-48] 레이놀즈 수와 압력강하의 상관관계($\phi_m = 15\%$)	87
[그림 3-49] 잠열미립자 슬러리에 대한 레이놀즈 수와 마찰계수와의 상관관계	88
[그림 3-50] 잠열미립자의 열 전도도를 측정하기 위한 실험장치	90
[그림 3-51] 열전도도 측정실험에서의 손실열량	92
[그림 3-52] 열전도도 실험에서의 실제 측정값과 일반식, Maxwell식에 의한 결과 비교	94
[그림 3-53] 다양한 농도와 온도범위에서의 잠열미립자 밀도변화	96
[그림 3-54] 밀도 측정결과 ($t_m = 50^\circ\text{C}$)	98
[그림 3-55] 캡슐 슬러리의 다양한 농도 및 운전온도에서의 밀도변화 실험결과	99

[그림 3-56] 10L급 유화장치	103
[그림 3-57] 30L급 유화장치	103
[그림 3-58] 잠열미립자 대량 제조설비	103
[그림 3-59] 대량 제조설비를 통하여 생산된 잠열미립자	106
[그림 3-60] 대량 제조된 잠열미립자의 입도분포	106
[그림 3-61] 대량제조설비로 제조된 마이크로캡슐의 열 분석결과	107
[그림 3-62] 잠열미립자 슬러리의 유동 및 열 전달실험 장치	108
[그림 3-63] 잠열미립자 슬러리 저장탱크	109
[그림 3-64] 대향류형 이중 동심원관 열 교환기의 구조	111
[그림 3-65] 열 용량 값에 따른 물의 열 전달계수 변화	115
[그림 3-66] Willson plot	117
[그림 3-67] 농도에 따른 물과 잠열미립자 슬러리의 입·출구 온도차이	118
[그림 3-68] 열 교환기 입·출구에서의 온도차 변화	119
[그림 3-69] 잠열미립자 농도가 LMTD에 미치는 영향	120
[그림 3-70] 농도와 총체 열 전달계수와의 관계	120
[그림 3-71] 다양한 농도로부터 결정되는 물의 열 전달계수	122
[그림 3-72] 농도 증가에 따른 잠열미립자의 열 전달계수 변화	123
[그림 3-73] 잠열미립자 슬러리 농도증가에 따른 열전도계수의 변화	124
[그림 3-74] 잠열미립자 슬러리의 농도증가에 따른 열 전달율의 변화	124
[그림 3-75] 잠열미립자 슬러리 농도가 Nu수에 미치는 영향	125
[그림 3-76] 잠열미립자 슬러리의 농도변화에 따른 압력강하 효과	126
[그림 3-77] 잠열미립자 슬러리의 농도증가에 따른 동점성계수의 변화	127
[그림 3-78] 잠열미립자 슬러리 농도변화에 따른 관내 마찰계수의 변화	128
[그림 3-79] 슬러리의 농도가 열 전달계수와 마찰계수의 비에 미치는 영향	128
[그림 3-80] 유량변화에 따른 슬러리 및 물의 입·출구간 온도차	129
[그림 3-81] 잠열미립자 슬러리의 유량증가에 따른 대수평균온도차의 변화	130
[그림 3-82] 슬러리 유량증가에 따른 열 교환기의 총체 열 전달계수의 변화	131
[그림 3-83] Re수 변화에 따른 잠열미립자 슬러리의 총체 열 전달계수 변화	132
[그림 3-84] 잠열미립자 슬러리 유량증가에 따른 물 측 열 전달계수의 변화	133
[그림 3-85] Re수의 증가에 따른 물 측 열 전달계수 변화	134
[그림 3-86] 유량 변화에 따른 잠열미립자 슬러리의 열 전달계수 변화	134

[그림 3-87] Re수의 증가에 따른 잠열미립자 슬러리의 열 전달계수 변화	135
[그림 3-88] 잠열미립자 슬러리의 유량변화에 따른 열전도계수의 변화	136
[그림 3-89] Re수 변화에 따른 잠열미립자 슬러리의 열전도계수 변화	136
[그림 3-90] 유량변화에 따른 잠열미립자 슬러리의 열 전달량 변화	137
[그림 3-91] Re수 변화에 따른 열 전달율의 변화	138
[그림 3-92] 유량 변화에 따른 잠열미립자 슬러리의 Nu수 변화	139
[그림 3-93] Re수 변화에 따른 잠열미립자 슬러리의 Nu수 변화	139
[그림 3-94] 잠열미립자의 유량변화에 따른 압력강하	140
[그림 3-95] Re수 변화에 따른 잠열미립자 슬러리의 압력강하 변화	141
[그림 3-96] 잠열미립자 슬러리의 마찰계수와 Re수와의 관계	141
[그림 3-97] 잠열미립자 슬러리의 열 전달율과 압력강하의 관계	142
[그림 3-98] 실험구간 내 MPCM50 슬러리의 온도분포	143
[그림 3-99] 구간별 총체 열 전달계수	144
[그림 3-100] 구간별 열 전달계수	144
[그림 3-101] 구간별 열 전도계수	145
[그림 3-102] 잠열미립자에 의한 열 수송에서 관측되는 구간별 열 전달율	146
[그림 3-103] 잠열 수송 시 잠열미립자가 나타내는 구간별 Nu수	146
[그림 3-104] 15% MPCM50 슬러리에 대한 Willson plot	149
[그림 3-105] Willson plot(h_w)과 Hausen equation(h_H)에 의한 열 전도계수 비교	150
[그림 3-106] 열 교환기에서의 열 분배 전달량	150
[그림 3-107] 실험용 소형축열조	152
[그림 3-108] 축열성능 평가를 위한 축열시스템 개략도	152
[그림 3-109] 다양한 축열물질에 의한 축열성능 평가결과	154
[그림 3-110] 초기 현열 전달과정에서 발생하는 열 전달계수의 변화	155
[그림 3-111] 축열과정에서 소형 축열조에 전달되는 총 공급열량	156
[그림 3-112] 다양한 상변화물질에 의한 온도변화	158
[그림 3-113] 공급유량 250cc/min에서의 관찰된 각 잠열물질들의 온도변화	161
[그림 3-114] 공급유량 500cc/min에서의 관찰된 각 잠열물질들의 온도변화	162
[그림 3-115] 축열조 내부의 열 전달 계수가 작업유체의 유량변화에 미치는 영향	165
[그림 3-116] 작동유체의 유량변화에 따른 열 전달계수 및 냉열 회수율	169
[그림 3-117] 캡슐 파쇄율 및 잠열미립자 슬러리의 층 분리 모식도	171

[그림 3-118] 잠열미립자 내구성 평가를 위한 순환실험장치	173
[그림 3-119] 잠열미립자 슬러리 순환횟수(cycle)에 따른 캡슐파쇄율 변화	174
[그림 3-120] 다양한 펌프를 통한 10000 cycle 순환실험 후의 캡슐파쇄율 비교	175
[그림 3-121] 잠열미립자 슬러리 순환실험에서의 캡슐파쇄율 변화	176
[그림 3-122] 축열식 냉방설비의 장치 개념도	177
[그림 3-123] 잠열미립자 순환형 축열식 냉방설비 개념도	180
[그림 3-124] 잠열미립자 순환형 축열식 냉방시스템	181
[그림 3-125] 1RT급 냉동기를 이용한 축·방냉 실험결과	183
[그림 3-126] 물과 잠열미립자를 순환매체로 하는 축·방냉실험 결과비교	184

표 목 차

<표 2-1> 국내·외 연구개발 동향 및 기술수준 비교	8
<표 3-1> 축열원에 따른 축열재의 종류	14
<표 3-2> 냉·난방용 이용 온도범위	15
<표 3-3> 잠열축열재(PCM)의 종류 및 특성	17
<표 3-4> 흡수식 냉동기에 이용되는 냉매 및 흡수제	19
<표 3-5> 화학반응형 축열재로 이용되는 반응	20
<표 3-6> 열 수송매체의 분류 및 응용	24
<표 3-7> 냉열 매체별 특성 비교	30
<표 3-8> 화학적·기계적 특징에 의한 캡슐화 공정의 분류	31
<표 3-9> 상업적 캡슐화공정에 의하여 제조된 미립자의 크기분포	32
<표 3-10> 마이크로캡슐 제조를 위한 액적(droplet) 형성기구	33
<표 3-11> 마이크로캡슐의 내부/벽물질을 기술하는 용어들	34
<표 3-12> 기초 연구 단계의 캡슐화 조건	40
<표 3-13> 캡슐화 방법(I)과 (II)를 토대로 수립된 캡슐화 방법(III)	41
<표 3-14> 슬러리 점도에 관한 경험식	84
<표 3-15> 유동 및 열 전달실험에 사용된 펌프의 사양	109
<표 3-16> OVAL micro motion 질량 유량계의 사양	110
<표 3-17> 열 전달실험용 항온조의 제원	112
<표 3-18> 증류수 및 테트라데칸에 대한 냉열 회수율 및 분당 평균 회수율	166
<표 3-19> T/C-3 영역 상변화 시의 냉열 회수율 및 분당 평균 회수율	166
<표 3-20> 상변화 완료시점에서의 총 회수열량 및 평균 회수율	167
<표 3-21> 잠열미립자를 구성하고 있는 각 성분의 물리적 특성	171
<표 3-22> 내구성 평가실험에 사용된 펌프의 종류 및 형태	172

제1장 서론

제1절 연구배경

산업자원부의 통계결과에 의하면 1998년 중 우리 나라 최종 에너지 소비는 125,569.5천 TOE에 이르러 115,213.8천 TOE로 조사된 95년의 에너지 소비량을 기준으로 할 때 연평균 2.9%씩 증가한 것으로 나타났다.¹⁾ 동일 기관으로부터 발표된 95년까지의 연평균 증가율이 10%이상이었다는 것을 감안하면 최근 수년간의 에너지 소비증가율이 다소 둔화된 것으로 생각할 지 모르겠으나, 1998년이 IMF 외환위기로 인하여 국민경제에 많은 위축이 있었던 시기였으며 이로 인해 에너지 소비구조면에서도 많은 변화가 있었다는 사실을 전제하면 이러한 에너지 소비증가율 감소는 지극히 일시적인 현상으로 보여진다. 실제로 에너지원별 소비량 증가비율을 95년도와 비교하여 살펴보면 이러한 단정 가능성이 더욱 커지는데, 석탄 및 기타 에너지에 대한 소비량이 17.1% 감소한 반면 석유, 가스 및 전력의 경우 18.3%의 높은 소비 증가율을 보여 전체 에너지 소비량 증가율의 감소에도 불구하고 고효율의 에너지로 각광받고 있는 주(主)에너지원에 대한 소비량은 오히려 증가되는 추세를 확인할 수 있다. 특히 연평균 증가율이 5.8% 감소된 가정부분의 에너지 소비량에 있어서도 가스 및 전력에 대한 소비 증가율은 각각 10.4%와 4.4% 상승되었으며, 대형건물의 전력 소비량은 총 에너지가 5.3% 감소되었음에도 불구하고 오히려 23.4%나 증가된 것으로 나타났다. 이러한 가운데 최근의 국제 유류가(油類價) 동향마저 산유국의 불안정한 정책적 요인들에 영향받아 상승국면에 놓여있는 실정인데다 구조조정 및 기업구조개선 등의 과도기적 정책집행에 압박 받고있는 국내 경제 여건도 상당히 악화되어 있는 상황이다. 이에 정부는 고유가(高油價) 정책을 통한 에너지 소비 억제로 원유 수입부담을 절감하려는 등 국가적인 노력을 계속하고는 있으나, 지구 온난화 및 이에 따른 기상이변 등에 자극 받은 국제사회가 국내 에너지 소비의 상당한 부분을 차지하고 있는 화석연료 등의 사용을 규제하는 국제 협약사항의 이행까지도 요구하고 있는 실정이어서 그 어느 때보다도 자구(自求)적인 에너지 절약 필요성이 절실하여졌다. 이에 따라 화석연료의 사용을 최소화하면서 대체연료와 도시 및 산업 폐열을 새로운 에너지원으로 활용하기 위한 연구가 다방면에서 활발히 진행되고 있는데, 새로운 에너지 개발의 개념보다는 기존 에너지를 보다 효율적으로 이용하도록 하는 에너지 절약 개념의 설비들이 계속적으로 개발되고 있으며,

이렇게 얻어진 에너지를 장기간 저장하기 위한 축열시스템 개발 노력이 두드러지고 있다.

한편, 국내의 에너지 이용현황을 공급측면에서 살펴보면 국내 전력생산이 원자력 발전설비 및 대형 발전소에 집중되어있는 부하 추종형태이므로 설비운전 및 생산공급 등에 많은 어려움이 있게 되며, 수요측면에서는 하절기 냉방 및 동절기 난방사용의 급격한 증가로 인해 전력부하가 일정시기에 집중·편재되는 문제점을 가지고 있다. 따라서 전력부하 평준화를 위한 열저장기술의 필요성이 심각하게 대두되고 있는 한편, 냉·난방수요의 현격한 증가에 따라 기존 시스템의 변경 없이도 공급열량을 보다 증가시킬 수 있는 신기술의 개발도 함께 요구되는 실정이다. 현재의 냉·난방 시스템에서는 현열에 의한 축열 및 열 수송방식을 채택하고 있으므로 그 효율 면에서는 어느 정도의 한계에 이르렀는데, 이러한 현열 온도차를 이용하는 수축열 방식은 이송 배관내부의 기술적인 문제점은 적은 반면, 축열밀도가 작아 수송 및 저장량이 증가하게 되면 저장조 대형화 및 배관크기 증가에 따른 설비비용의 증가가 동반될 수밖에 없다는 문제를 가진다.

현열사용에 따른 이러한 한계점들을 극복하기 위하여 높은 효율을 가지는 잠열매체의 개발 및 시스템 적용에 관한 연구가 최근 대학 및 연구소를 중심으로 활발하게 진행되고 있는데, 이를 통하여 각종 냉·난방 시스템에 값싼 심야전력을 이용하는 것이 가능하게 되며 재활용 없이 처리되어왔던 폐열을 회수·활용하는 것 또한 가능하다. 그러나 현재까지 시도되어지고 있는 대부분의 잠열재 활용기술은 정적(靜的)인 축열개념에 국한되어 있으며 열 수송 측면에 있어서는 여전히 물을 주 매체로 하는 현열수송 체계를 따르고 있어 냉·난방 효율을 획기적으로 향상시키는 데에는 기술적인 한계가 있다. 한편, 이러한 한계를 극복하기 위하여 특정 온도범위에서 상변화를 일으키는 잠열물질을 열 수송매체와 혼합하여 직접 순환시키는 방법을 생각할 수 있으나, 대부분의 잠열물질이 운전온도 범위에서 높은 점도를 가지고 있어 수송 과정에 막대한 동력손실이 수반되며 반복되는 상변화를 통하여 자체 응집 및 상 분리현상 등이 발생되거나 관 내벽에 고착되어 장치의 부식을 촉진시키는 등의 문제점들이 야기될 수 있어 실용화에 많은 어려움이 있다. 따라서 기존의 냉·난방 시스템에 잠열에 의한 열 저장 및 수송의 개념을 성공적으로 도입하기 위해서는, 1) 잠열물질이 가지고 있는 높은 축열특성을 그대로 유지하는 동시에 2) 수송시의 응집발생 및 운전시의 동력손실 증가를 최소화하며, 3) 사용되는 잠열물질을 외부 환경으로부터 보호하여 장시간에 걸친 운전에도 물성의 변화나 열적 특성의 저하를 유발하지 않도록 하는 새로운 기술의 개발이 전제되어야 하는데, 이러한 요구에 가장 잘 부합되는 기술이 바로 본 연구의 핵심인 마이크로캡슐화 기술이다.

마이크로캡슐화(Microencapsulation)란 작은 부피의 고체입자나 액체방울 또는 기포형태의

활성물질을 적당한 소재의 외부 피막(皮膜)물질로 둘러싸아 미세한 캡슐을 형성시키는 공정을 말한다. 캡슐화된 내부 염료물질이 외압에 감응(感應)하도록 설계된 감압복사지가 1950년대에 Green과 Schleicher에 의하여 최초로 개발되어진 이래 다양한 분야에 걸쳐 캡슐화에 관한 지속적인 연구가 활발히 진행되어져 왔으며, 최근에는 식품과 제약분야에 관련된 연구활동 및 연구성과에 관심이 집중되면서 고기능성의 캡슐제품과 그 제조방법 등이 새롭게 개발되어 소개되고 있다. 캡슐화공정을 통하여 형성된 마이크로캡슐은 내부의 활성물질을 외부환경으로부터 보호하는 기능을 가지는 한편, 사용용도에 따라 필요한 시기에 적절히 방출시키는 목적 등으로 사용될 수 있는데 감압(減壓)형 복사지(carbonless copy paper), 압력 측정시트 및 감압형 접착제 등이 전자의 예에 해당되며 방출지속성 의약품 및 지효(持效)성 농약 등이 후자의 예에 속한다. 흔히 사용되는 캡슐의 크기 분포범위는 $1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 정도에 이르며 그 이용목적에 따라 다양한 소재들이 캡슐화에 이용되고 있는데, 특히 피막형성을 위한 외부물질로는 합성 또는 천연고분자 물질이 주종(主從)을 이루고 있다.

캡슐화공정에 사용되는 단량체(monomer) 및 고분자물질은 마이크로캡슐화 형태 및 목적, 중합방법 등에 따라 적절히 선정되며, 사용된 원료물질들의 고유한 특성과 캡슐화를 통하여 부여되는 새로운 기능성들이 조합되어 최종 캡슐제품의 물리·화학적 특성을 결정한다. 따라서 두 개 이상의 상이(相異)한 공정을 통하여 제조된 캡슐들이라 할 지라도 출발물질의 종류 및 조성을 적절히 조절함으로써 서로 유사한 특성을 지니도록 하는 것이 가능하며, 이와 반대로 동일한 공정을 통하여 현저히 다른 특성을 가지는 다종(多種)의 캡슐제품들을 생산하는 것도 가능하다. 캡슐화공정상의 이러한 특성을 바탕으로 특정 온도범위에서 상변화를 일으키는 잠열물질(PCM, Phase Change Material) 및 견고한 피막의 형성 및 이를 통한 열 전달이 용이한 고분자 물질을 내·외부물질로 각각 선정하고, 이러한 물질들의 물리·화학적 거동에 잘 부합되는 효과적인 캡슐화방법을 선택하게 되면 열 전달 및 수송 면에서 높은 효율을 나타내는 잠열미립자(MPCM, Microencapsulated PCM)를 제조할 수 있는데, 이렇게 제조된 잠열미립자를 기존 냉·난방시스템에 이용함으로써 내부물질이 지니는 잠열특성과 캡슐화에 의한 미세 대류효과를 열 저장·수송매체 상에 동시에 부여할 수 있어 기존의 에너지 활용패턴 변화나 생활환경 저해 등의 부수적인 문제점을 야기하지 않으면서도 보다 효율적인 에너지 절약효과를 기대할 수 있다. 이러한 기술을 통하여 제조된 잠열미립자 슬러리를 매체로 하는 냉·난방기술은 열 저장 및 동적인 열 공급측면에서 현열방식보다 2배 이상의 고효율을 기대하는 것이 가능한 것으로써, 축열시스템에 의한 전력부하 평준화 촉진은 물론, 운전시의 열 손실 최소화를 보장하므로 경제적인 에너지 이용과 동시에 온실가스 저감을 위한 새로운 열

저장 및 이송매체로 활용될 수 있다.

제2절 연구개발의 목적

본 연구개발의 목적은 높은 열 저장 및 수송효율을 가지는 고기능성의 잠열 미립자 제조기술을 개발함과 동시에 최적화된 제조기술을 바탕으로 경제성이 높은 고부가가치의 대량 생산 기술 및 설비를 확립·표준화하고, 이를 통하여 제조된 냉·난방용 잠열 미립자를 매체로 하는 고효율의 심야전력용 축열식 냉·난방 시스템을 구축, 상용화함으로써 증가하는 냉·난방 에너지 수요에 효율적으로 대처하는 한편 새로운 에너지 절약 기술의 보급 가능성을 널리 확대시켜 가는데 있다. 이를 위하여 수행된 연구개발 각 단계의 세부목표 및 연구내용은 기술된 다음의 요약과 같다.

1. 최적의 잠열물질 선정

냉·난방용 운전온도 범위(용점: 냉방용 5℃, 난방용 60℃ 수준)에서의 물리적·화학적 안정성이 우수하고 상변화 시 수반되는 단위질량 당의 잠열량이 상대적으로 큰 물질을 선정하도록 하는데, 선정과정 전반에 걸쳐 벽 형성물질의 열 전달효율 및 미립자화를 위해 요구되는 물리적 특성 등이 함께 고려되어야 한다.

2. 잠열 미립자 제조기술 최적화

다양한 조성 및 제조방법에 의한 캡슐화반응을 반복·수행하고 제조된 캡슐의 물성 분석치를 제조공정 상에 피드백(feed back)함으로써 내부물질로 선정된 잠열물질 및 벽물질의 물리·화학적 특성과 잘 부합되며 캡슐제품의 열적·화학적 안정성이 보장되는 최적의 캡슐화 조건을 결정한다. 이러한 과정을 통하여 최적화된 공정변수들을 토대로 잠열 미립자 제조설비를 단계적으로 스케일-업(scale-up)함으로써 경제성이 확보된 대량 제조설비를 구축하여 잠열 미립자 상용화의 기초를 마련하고자 한다.

3. 축열특성 평가

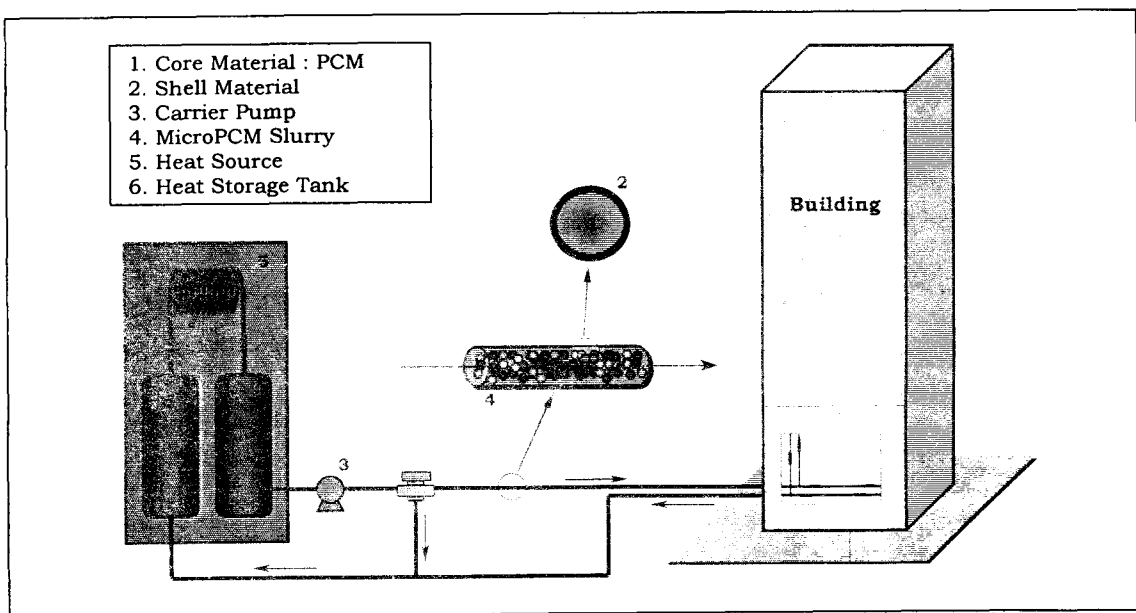
자체 설계된 1L급 소형축열조를 통하여 제조된 잠열 미립자 슬러리의 축열특성을 평가한

다. 다양한 슬러리 농도 및 운전온도 범위에서의 축·방열(냉)실험을 수행함으로써 냉·난방 시스템에서의 실제 적용가능성을 검토하고 획득된 실험자료를 바탕으로 최적의 운전조건 및 슬러리 조제조건을 예측·평가하는 한편, 실제 냉·난방 설비 운전 시에 발생할 수 있는 부수적인 문제점들을 파악함으로써 그 해결방안 및 발전방안을 모색하고자 하였다.

4. 냉·난방 시스템 상용화

소형 축열조를 통한 축열특성 평가자료를 바탕으로 5~6평 규모의 심야전력용 고정식 잠열 축열형 냉방설비 및 잠열 미립자 순환식 냉·난방설비를 설계·제작한다. 본 연구단계에서는 단독주택 및 연립주택, 공장, 음식점, 사무실 및 온실 등에 광범위하게 설치할 수 있는 범용의 축열조 및 냉·난방 설비의 상용화에 주목적을 두며 심야전력을 적극 활용함으로써 얻을 수 있는 전력부하 평준화 효과 및 피크타임 수요에 필요한 추가 발전소 건립의 억제효과 등에 따른 경제성 검토가 함께 이루어졌다.

따라서 본 연구에서는 프레온 가스를 일차 열 교환매체로 사용하고 잠열 미립자 슬러리를 축열재로 하여 이차 열 교환매체로 순환시키는 냉·난방 설비를 상용화함으로써 단순 잠열축열식 냉·난방 설비에서 발생될 수 있는 잠열재간의 응집 및 상 분리효과를 감소시키는 동시에 열 교환 및 열 전달효율을 극대화하는데 연구개발의 중점목표를 두었다.



[그림 1-1] 마이크로캡슐형 잠열 미립자를 열매(熱媒)로 하는 시스템 개념도

제3절 연구개발의 범위

1) 최적의 냉·난방용 잠열물질 선정

- 다양한 상변화 온도를 가지는 잠열물질 비교·검토
- 캡슐화 반응에 요구되는 물리적·화학적 특성분석
- 높은 잠열량 및 우수한 안정성을 가지는 최적의 잠열물질 선정

2) 냉·난방용 잠열 미립자 제조기술 개발

- 각종 유화제의 유화능(乳化能) 평가실험 및 유화제 선별
- 잠열물질-유화제 상호간의 물리적 유화특성 및 안정성 분석
- 분산성 및 액적 안정성이 확보되는 최적의 물질조성 결정
- 화학적 방법에 의한 잠열 미립자 제조기술 개발
- 물리·화학적 방법에 의한 잠열 미립자 제조기술 개발
- 캡슐화 반응시의 각종 첨가제 영향 분석
- 벽물질 종류에 따른 최적의 캡슐화 반응조건 결정 및 열 전달효율 분석
- 중합방법 및 벽물질 종류에 따른 최종 캡슐의 물리·화학적 특성 비교
- 잠열 미립자 제조기술 최적화
- 냉·난방용 열 수송 시스템으로의 잠열 미립자 적용성 검토

3) 경제성 확보를 위한 대량 제조기술 개발

- 대량 제조설비 구축을 위한 공정변수 최적화
- 대량 제조기술 개발을 위한 반응설비의 단계적 확장(Scale-up)
- 설비확장에 수반되는 문제점 파악 및 기술개선을 통한 상업화 추진
- 공정최적화에 의한 대량제조 경제성 검토

4) 잠열 미립자 축열성능 평가

- 축열성능 평가를 위한 소형 축열조 설계·제작
- 잠열 미립자 균일 분산 및 압력강하를 위한 첨가제 영향 분석
- 잠열 미립자 슬러리 농도 및 열 수송 매체 유량에 따른 열 전달특성 고찰

- 열 저장 시의 입자 전열성능 및 열 저장 성능 평가
- 잠열 미립자를 이용한 열 저장 시스템 구축 및 확장 가능성 검토

5) 잠열 미립자를 열매로 하는 냉·난방 설비 상용화

- 장기 순환실험을 통한 잠열 미립자 내구성 평가
- 수송 동력손실 최소화를 위한 최적 농도의 미립자 슬러리 조제
- 잠열 수송방식을 통한 경제성 향상효율 검토
- 잠열 미립자를 이용한 심야전력용 열 저장 시스템 개발
- 실제 운전조건에서의 문제점 검토 및 개선
- 장기 성능 실험에 의한 시스템 최적화
- 소규모 사업장에서의 냉·난방 공급을 위한 현장 적용성 검토

제2장 국내·외 기술개발 현황

마이크로캡슐의 다양한 활용분야 가운데 특히 열 저장 및 수송에 이용되는 마이크로캡슐형 잠열미립자에 관한 연구는 1) 잠열물질 및 미립자의 열 전달에 관한 연구, 2) 마이크로캡슐화 공정, 3) 마이크로캡슐형 잠열미립자 슬러리 제조 및 4) 잠열 미립자를 통한 잠열축열식 냉·난방 시스템 구축 등의 과정을 통하여 단계적으로 이루어졌다. 마이크로캡슐형 잠열미립자는 다른 활용분야의 마이크로캡슐과는 달리 내부 상변화 물질을 잘 보호할 수 있는 적절한 내구성 및 내구성이 보장되어야 하며 제조상의 경제성이 동시에 보장될 수 있는 최신 기술의 확보를 전제한다. 이와 더불어 적절한 시스템 적용기술의 개발이 연구의 주된 내용을 차지하게 되는데, 관련된 국·내외 연구개발 동향 및 기술 수준을 비교하여 요약하면 <표 2-1>의 내용과 같다.

<표 2-1> 국내·외 연구개발 동향 및 기술수준 비교

	국 내	국 외
연구 개발 동향	잠열미립자 제조기술 · 식품 및 의약 분야에서 국한되어 있음 · 특정분야에서 수입대체용으로 연구	잠열미립자 제조기술 · 다양한 기능의 마이크로캡슐제조기술 보유 · 다양한 기능성 적용에 대한 연구
	잠열미립자 이용 시스템 기술 · 불(Ball)형태의 캡슐로 냉난방에 이용 · 난방시스템은 현열 축열이 지배적임 · 냉방시스템은 수축열에서 빙축열로 대체되는 추세	잠열미립자 이용 시스템 기술 · 발전소 폐열회수 이용시스템 적용성 연구 · LNG 냉열 회수 이용 방안에 대한 적용성 연구 · 소규모 및 통신기기류로의 적용 연구
기술 수준	잠열미립자 제조기술 · 잠열미립자로의 활용을 위하여 요구되는 탄력적이며 높은 내구성의 마이크로캡슐 제조 사례는 보고된 바 없음	잠열미립자 제조기술 · 기 확립된 잠열미립자 제조기술에 대한 경제성 확보 및 고기능성 부여에 관한 연구가 활발히 진행중임
	잠열미립자 이용 시스템 기술 · 시스템에 국한된 많은 기술력 확보 · 잠열미립자를 이용하는 시스템 관련기술은 보고된 바 없음	잠열미립자 이용 시스템 기술 · 소규모 Unit에 대한 다수의 적용사례 확보 · 대규모 폐열회수 체계에 대한 연구·개발 단계에 있음

제1절 잠열(潛熱)축열재 활용기술

1. 국내

국내 잠열 축열재 이용기술은 한국전력의 심야전력 보급촉진을 위한 지원제도에 따라 주로 축열식 냉방 및 난방기에 관한 연구로 국한되고 있다. 현재 개발되어 있는 축열 시스템은 수축열식 냉·난방 시스템 및 물을 잠열재로 이용하는 각종 빙축열 냉방시스템, 공융염 및 포접화합물 등의 잠열재를 이용하는 빙축열시스템, 기타 잠열재를 이용하는 잠열축열식 난방 시스템 등이 있으며, 새로운 타입의 축열식 냉·난방기기에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

그러나 축열식 냉·난방기기의 설계기술은 대부분의 업체가 독자적인 설계기술을 확보하지 못하고 외국기술에 종속되어있는 상태이며, 단순 축열식 냉·난방기기 이외의 축열시스템에 대해서는 연구개발이 극히 저조한 상태에 있다. 다만 빙축열 시스템에 대해서는 한전을 중심으로 하여 평가프로그램을 개발하고 있는 단계이며, 다른 분야에 있어서는 광범위한 데이터베이스의 구축과 축열시스템의 열적 성능 및 경제성을 비교·분석할 수 있는 평가프로그램이 절실히 요구되고 있는 실정이다. 참고적으로 현재 개발되어 상용화되어있는 국내 축냉식 시스템을 제빙기술별로 분류하면 관외착빙형, 캡슐형, 빙박리형, 잠열축열형 등이 있다.

2. 국외

잠열 축열재(PCM, Phase Change Material)의 활용기술은 1932년에 Douglas가 파라핀, 나프탈렌, 스테아르산 및 황산마그네슘, 티오황산염 수화물 등을 심야전기를 이용한 주거 및 소규모 산업용 난방용 열 저장시스템에 활용하면서부터 처음으로 소개되기 시작되었다. 이 때 사용되어진 잠열 축열재들은 주로 무기물의 수화물 형태를 가지는 것으로써, 소규모 난방시스템을 대상으로 전력 사용의 집중시간(peak time)이 아닌 경우에서의 열 저장을 목적으로 사용되었다. 1944년에 Newton은 냉·난방시스템에서 Wood's metal, Pentadecane 및 Undecylalcohol 등과 물을 매체로 한 태양열 저장기술을 개발하여 특허 등록하였으며, MIT의 Telkes는 1946년에 수산화염, 특히 황산나트륨 무수물(Glauber's salt)을 사용하는 열 저장기술에 관해 광범위한 연구결과를 발표하였는데 이 때 과냉각 방지를 위한 조해제로는 붕사를 사용하고 부식억제제로는 크롬산나트륨 등을 사용하였음이 보고되었다.

또한 1951년에는 disochloride hexahydrate를 이용하는 열 저장방법이 Swanton에 의하여

발표되었으며, 1960년대에는 NASA의 지원을 바탕으로 우주선의 열 환경을 제어하는 잠열 축열재 활용기술에 관한 많은 연구가 이루어졌다. Telkes, Shlosinger, Bentilla 등은 우주선 본체와 전자장치의 온도제어 및 태양전지 시스템용 열 저장장치에 잠열 축열재를 적용하고자 하는 연구를 수행하였으며, 1965년 Fixler는 인공위성의 온도제어에 잠열 축열재를 활용함으로써 시스템 온도 변동을 75%정도 감소시키는 성과를 거둘 수 있었다.²⁾ Grodzka은 1968년에 유기물질 및 무기물 잠열 축열재의 우주공간 내 성능실험에 관한 연구결과를 발표하였으며, Hale, Hoover 및 O'neill 등은 1971년에 잠열 축열재를 이용한 유인달착륙선 및 우주선에서의 열 전달시스템을 설계하여 그 결과로 잠열 축열재 자료집을 출판하였다.

이와 더불어 1975년 이후에는 Bailey와 Mulligan에 의해 파라핀계 탄화수소 및 무기염을 사용한 태양열 냉난방 시스템에 관한 열 저장 연구가 이루어져 많은 물질에 대한 특성이 발표된 바 있으며,³⁾ North Carolina주립대학의 항공기계공학과에서는 잠열 축열재를 이용한 열 저장기술에 대하여 계속적인 연구를 수행하고 있다. 1977년 Bailey와 Mulligan은 파라핀계 탄화수소 및 유기물 염류를 PCM으로 태양열 냉난방 시스템에 관한 연구를 수행하였으며 Mulligan 등은 이들을 열 펌프에 적용시키는 연구를 수행한 바 있다.

제2절 마이크로캡슐 제조기술

1. 국내

현재 국내에서도 제약, 식·음료 및 감압지(感壓紙)와 방향산업 등에서 마이크로캡슐화 기술이 일부 실용화되었으나, 이러한 경우에는 내부물질인 약물이나 영양분 등의 흡수효과 극대화를 위한 서방성 조절기능이나 외압에 의해 벽물질이 터지도록 하는 감압기능을 주로 갖는다는 점에서 잠열미립자와는 그 일반적인 기능이 다르다. 축열의 목적으로 잠열미립자를 이용하기 위해서는 장기적인 온도변화 및 강제순환 시에도 내부물질의 방출이 없도록 하는 물리·화학적 안정성의 지속적인 유지가 요구되는데, 현재까지 이러한 상변화물질의 미립자화기술로써 마이크로캡슐화 기술이 적용된 사례는 보고된 바 없으며, 캡슐의 크기가 5mm~90mm정도에 이르는 볼(ball)형태의 축열재만이 개발되어 일부 축열 저장조에 활용되고 있다.

2. 국외

마이크로캡슐화는 전 세계에 걸쳐 연간 제품 총 매상이 수십 억 달러에 이르는 중대한 경

제 활동이며, 현재 지구상의 마이크로캡슐화 제품 매상고는 70억 달러에 달하는 감압 복사지 매상을 포함하여 연간 120~140억 달러에 이르는 것으로 평가되고 있다. 1988년에는 감압 복사지가 세계 마이크로캡슐 매상의 80% 이상을 차지하는 것으로 평가되었는데 이러한 추세를 감안할 때 2000년대에 이르러서는 한해동안의 수요가 4,750,000 톤에 이를 것으로 예상되는 감압 복사지 공급을 위하여 280,000 톤의 감압 복사지 캡슐이 요구되어질 것이라고 추산(推算)된다. 이러한 수치들의 정확성에 대한 어떠한 확신도 할 수는 없으나 마이크로캡슐 계 제품의 수요가 매우 크며 계속해서 증가되고 있다는 것만은 중요한 사실이다.

이러한 세계적인 추세에 발맞추어 이미 선진 각국을 통하여 마이크로캡슐의 종류 및 기능에 따라 고유한 제조기술이 보유하고 있으며 다양한 물리·화학적 방법들이 광범위하게 이용되고 있다. 이러한 마이크로캡슐을 그 기능에 따라 분리하여 보면 내부물질을 외부환경으로부터 보호하는 감압형 복사지, 압력측정시트, 감압형 접착제, 액정 표시재료 등이 있고, 내부물질의 외부 방출속도를 조절하는 특수 방출성 의약품, 지효성 농약 등이 있다. 대표적으로 다양한 분야의 마이크로캡슐 제조기술이 미국(Thies Technology, Frisby, 3M 등), 일본(Japan Capsular, 미쓰비시제지) 및 독일(Institute of Polymer Chemistry) 등의 선진국가 및 각국의 다양한 업체들에 의하여 보유하고 있으며, 이들은 다양한 품종개발 및 경제성이 보장되는 고품질의 캡슐 제조기술 개발에 주력하고 있다.

제3절 잠열미립자 이용기술

1. 국내

상변화물질에 관한 국내 이용기술은 주로 태양열 및 심야전기 활용을 위한 열 저장방법에 관련된 것으로서 1980년대부터 KIER 및 KIST 등의 연구기관을 통하여 많은 연구개발이 활발히 이루어져온 상태이다. 상변화물질에 의한 축열 방법은 볼(ball)형태의 캡슐에 상변화물질을 넣은 것들이 주종을 이루는데, 이러한 캡슐의 경우 그 크기가 상대적으로 크기 때문에 상변화 시의 수반되는 부피팽창에 의해 자체응력이 발생하여 상변화물질이 외부로 유출되는 등의 문제점을 야기하게 되므로 이를 억제할 수 있는 개선방안에 대하여 부분적으로 많은 대안들이 도출되어왔다.

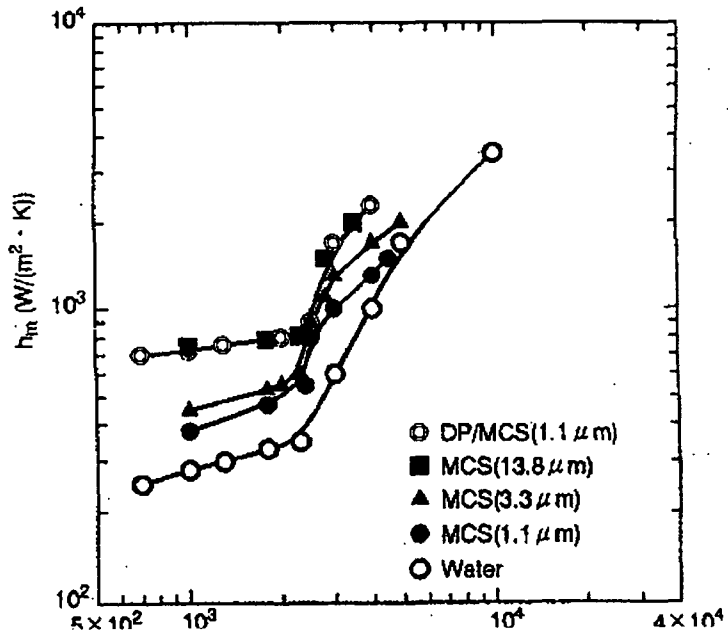
1990년대 들어서는 빙축열을 이용하는 냉방기술 개발에 많은 관심이 모아지기 시작하였으며 KIST, 생산기술연구원, KIER 등과 기타 대기업을 주축으로 많은 연구개발 또는 기술도입

이 이루어져 온 것이 사실이다. 그러나 잠열미립자를 이용한 축열 및 열 수송에 대한 연구는 잠열 미립자 제조기술의 부족으로 아직까지 이루어지지 못하였으며, 다만 파라핀 슬러리를 이용한 냉열 수송에 관한 연구만이 일부 대학을 통하여 수행된 바 있다.

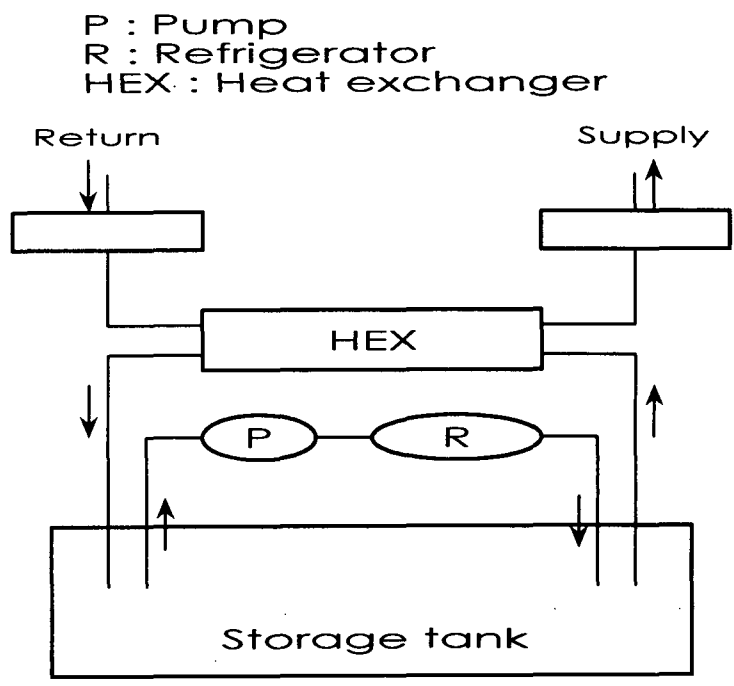
2. 국외

마이크로캡슐형 잠열 미립자에 대한 연구는 상변화물질의 개발과 미립자 열 전달특성이 규명된 다음 단계에 해당되므로 마이크로캡슐화 제조기술이 개발되어진 시점으로부터 비로소 본격적인 잠열 미립자 및 미립자 슬러리 관련연구가 시작될 수 있었다. 잠열 미립자에 관한 구체적인 연구는 1983년 이후 TRDC(Triangle Research and Development Corporation), Argon 연구소 및 Drexel 대학 등에서 잠열미립자를 이용한 냉각 시스템 연구를 시작하면서 비롯되었고, 현재 입자 크기가 1~수백 μm 에 이르는 다양한 종류의 상변화 물질을 사용하여 이들이 나타내는 열 저장 및 수송능력, 열 전달성능 등에 관한 연구를 수행하고 있다. 잠열 미립자의 개발단계에 해당되는 1970년대 초기, GE사에서는 미국 DOE의 지원 하에 잠열 미립자를 활용하는 태양열시스템을 개발하였는데, 당시에는 입자의 내구성이 현저히 낮고 미립자 제조가격이 상대적으로 높아 보급화 시키는데 많은 문제점이 수반되었다. 경제성 및 응용성과 연관시켜 Colvin등은 NASA 및 USAF의 지원 하에 군용 항공기 및 우주선에 탑재하는 전자기기의 냉각용으로 잠열미립자 슬러리를 순환 매체로 활용하도록 설계된 열 교환시스템과 종류 하에서 나타내는 잠열 미립자의 열 전달특성에 관한 연구결과를 발표하였고, 이러한 연구개발 사업이 Mulligan과 Colvin 등으로 이어지면서 종류 열 전달에 대한 부분적인 실험 결과가 발표되면서 실험적인 연구측면에서 다양한 접근이 이루어지게 되었다.

가까운 일본에서는 잠열미립자 슬러리를 냉방용 열 매체로 이용하는 기술의 개발을 위하여 HNIRI, Daido Hoxane Inc., Okayama 대학 등을 중심으로 한 연구가 NEDO의 New Sunshine Project 일환으로 수행되어 오고 있다.^{4~5)} 폐열회수 이용과 열 수송에 마이크로캡슐형 축열물질을 사용함으로써 냉열 밀도가 낮은 현열 수송 방식을 대체하기 위한 목적으로 1990년부터 시작된 연구과정을 통하여 다양한 재질을 사용하는 마이크로캡슐 제조기술 및 이들의 과냉각 특성, 내구성 및 축열조 적용 시의 경제성 등에 관한 고찰 및 평가가 이루어졌고, 현재 이를 실제 냉방 시스템에 이용하기 위한 상용화 연구를 계속적으로 수행 중에 있다.



[그림 2-1] 잠열미립자 입도별 유속에 따른 열 전달계수



[그림 2-2] 잠열미립자 슬러리를 이용한 열 수송시스템

제3장 연구개발수행 내용 및 결과

높은 열용량을 가지는 잠열물질을 마이크로캡슐화함으로써 고효율의 잠열 미립자를 제조하고 잠열 미립자 슬러리 직접 순환식 냉·난방 설비 및 축열·순환식 냉·난방 설비를 자체 설계·제작함으로써, 실제 운전을 통한 상용화 가능성 및 에너지 절감 효과를 확인하고자 하였다. 각 반응 및 적용단계에서 높은 경제성이 보장되는 최적의 조건을 도출함으로써 모든 단위공정을 표준화하고, 제조된 잠열 미립자 슬러리의 물리적·화학적 물성 및 유동특성, 열 저장 및 수송특성 등을 파악하여 실제 시스템 적용 시 발생할 수 있는 문제점을 최소화하는 한편, 획득된 자료들을 바탕으로 높은 효율과 경제성이 보장되는 새로운 개념의 냉·난방 설비로 적용을 시도하였다.

제1절 잠열(潛熱)축열재

물은 응고 시 부피가 증가하고 과냉각 특성을 보이지만, 쉽게 얻을 수 있고 안전하며 저장조나 배관 내부에서 기술적인 문제가 작아 가장 많이 이용되는 축열 물질이다. 그러나 냉방에서 물을 이용한 현열 저장은 5~7℃ 온도차에 의해 열이 저장되므로 냉열 밀도가 낮아 시설면에서는 저장조와 배관이 커지게 되고, 운전 시에는 펌프에 의한 수송량 증가가 불가피하다. 축열재의 필요성은 낮은 열에너지 밀도를 갖는 물의 단점을 극복하기 위해서 시작되었다.

<표 3-1> 축열원에 따른 축열재의 종류

축 열 원	축 열 재
현 열	액체) 물, Brine, 열 매체, 용융염 고체) 암석, 모래, 흙, 금속
잠 열	수화염, 파라핀왁스, 지방산, 얼음, 초산염, 수산화물, HDPE, 다가알코올
농 도 차	LiBr용액 흡수식, 실리카겔, 제올라이트 흡착식
화학반응	수화반응, 수산화물, 암모니아화합물의 열분해반응, 금속수소화물, Clathrate
기 타	광이성화, Biomass형

고밀도의 축열재를 사용하게 되면 시간적, 공간적으로 열 저장 및 수송 효율을 획기적으로 향상시킬 수 있으므로 심야전기와 폐열 회수 이용을 위해서는 필수적인 요소기술로 인식되고 있다. 축열재의 개발은 현열 이용기술의 여러 가지 단점을 해결하기 위하여 필수적으로 요구되는 선결과제이며, 이에 관한 연구가 고-액상 변화물질을 이용한 잠열축열, 화학축열 및 반응열 저장 등과 같은 여러 분야를 통하여 활발하게 진행되어 왔다.⁶⁾

축열재는 적용온도 범위에 따라 광범위한 물질들이 이용되고 있으며, 건물의 냉·난방을 위한 각 용도별 온도범위는 <표 3-2>에 기술된 바와 같다.

<표 3-2> 냉·난방용 이용 온도범위

용도	온도범위(℃)
냉동기용 열원	80~120
급탕	70~80
난방	40~60
자연형 태양열	15~50
히트펌프 열원	15~30
냉방	0~15

일반적으로 특정 목적을 위하여 사용되는 축열재를 선정하기 위해서는 경제성 문제를 포함하여 다음의 사항들이 우선적으로 검토되어야 한다.

- 경제성 : 단위축열량 당 축열재 및 저장조 가격이 저렴할 것
- 고밀도 축열 : 단위체적 당 축열량이 클 것
- 내구성 : 장시간 운전 시에도 물성 변화가 없을 것
- 전열특성 : 열 흡수 및 방출속도가 빠를 것
- 안전성: 독성, 가연성, 악취가 없고 사용 후 폐기가 용이할 것
- 재료 안정성 : 장치에 대한 부식성이 없을 것
- 원료수급 : 물질의 대량수급이 용이할 것

그러나 상기의 조건을 전부 만족하는 이상적인 축열 재료를 확보하기란 쉽지 않은 것이 현실이므로, 축열재 및 시스템의 성능을 평가하기 위해서는 난방, 온수용 또는 냉방용으로 이용

되고 있는 수축열 방법을 일차적인 비교 대상으로 하여 검토되어야 할 것이며, 적용 후 나타날 수 있는 환경적인 유해성의 문제 등도 병행하여 검토되어야 한다.

1. 축열재를 이용한 열 저장기술

현열(Sensible Heat)원에 의한 축열재료는 일상생활에서 흔히 접촉하는 것으로 열 저장과 보온의 기능을 가진다. 현열 축열재료는 세라믹 재료 및 콘크리트 등과 같은 고체상태 재료들과 물, 기름 등과 같은 액체상태의 물질들이 이용되고 있다. 현열 축열재료의 특징으로는 열의 입·출력이 가역적이어서 열화현상이 적게 발생하는 동시에 화학적·기계적인 안정성이 높다는 것을 들 수 있는데, 이와 함께 쉽게 구할 수 있는 물질이며, 가연성, 독성 및 부식성이 없을 뿐만 아니라 열 전도도가 높아 열의 흡수·방출이 쉽다는 특징도 함께 가진다.

잠열(Latent Heat) 축열재는 물질의 기화, 용융, 승화 현상과 같은 상변화 시에 열을 방출하거나 흡수하는 성질을 이용하는 것으로, 특히 고체-액체 상변화 시에 출입하는 열을 이용하는 축열재 형태를 흔히 PCM(Phase Change Material)이라 한다. 잠열을 이용하면 현열보다 장시간 일정온도를 유지할 수 있는데, 예를 들어 음식을 적정온도 이하로 보관하기 위하여 아이스박스를 이용하게 되면 얼음이 상변화 하면서 용융될 때 많은 양의 열(334 J/g)을 필요하게 하므로 그만큼 오랜 기간동안 용융점(0℃) 근처의 온도를 유지할 수 있게 되는 것이다. 용융을 위해 필요한 잠열은 열 저장에서 중요한 역할을 하는 물리적 특성치이며, 우수한 잠열 효과를 얻기 위해서는 이러한 용융 잠열이 큰 축열재는 사용하는 것이 유용하다.⁷⁾

잠열 축열재는 물질의 특성에 따라 유기물, 무기물, 공유염 등으로 분류된다. 무기물은 수화물 형태, 염, 금속 등이 있고, 유기물은 파라핀 및 지방산, 폴리알코올 등이 있다. 대표적으로 사용되고 있는 상변화물질 중 유기물의 잠열량은 125~220 J/g임에 비하여 무기염수화물들의 잠열량은 250~400 J/g의 비교적 높은 값을 지니고 있다. 일반적으로 무기수화물이 함유하고 있는 잠열량이 유기물질에 비하여 약 2배 가량 높다는 장점에 반하여, 균일한 용융이 어렵고 (incongruent), 용융 시 액상과 고상의 상 분리현상이 나타난다는 단점 또한 수반하고 있다.

상 분리현상은 비가역적 특성이 있어 특정 잠열물질을 반복하여 사용하게 되면 고유 물성의 저하를 유발하기도 하며, 과냉각현상의 발생으로 불균일한 응고현상이 발생하여 많은 열 손실을 초래하기도 한다. 이를 제거하기 위해서는 사용하고자 하는 염 수화물의 결정구조와 비슷한 구조를 가지는 조핵제(nucleating agent)나 과냉각 억제제를 첨가하기도 하며, 경우에 따라서는 금속 열 교환기 표면과 접촉시킴으로써 핵 생성이 촉진되도록 하는 방법 등이 이용

되기도 한다. 무기수화물은 금속에 대한 부식성이 있어 저장조나 배관의 재질을 선정할 때 주의가 필요하며, 파라핀계 잠열물질들은 반복적인 상변화를 수백 회 이상 반복·수행시키는 경우에도 용해 및 응고현상이 균일하게 발생되어 잠열량의 변화가 심하지 않다는 장점을 지니지만 단위 질량당의 잠열량이 비교적 작다는 단점을 함께 가진다. 대표적인 잠열물질의 예와 상변화 온도범위를 <표 3-3>에 분류하여 열거하였다.

<표 3-3> 잠열축열재(PCM)의 종류 및 특성

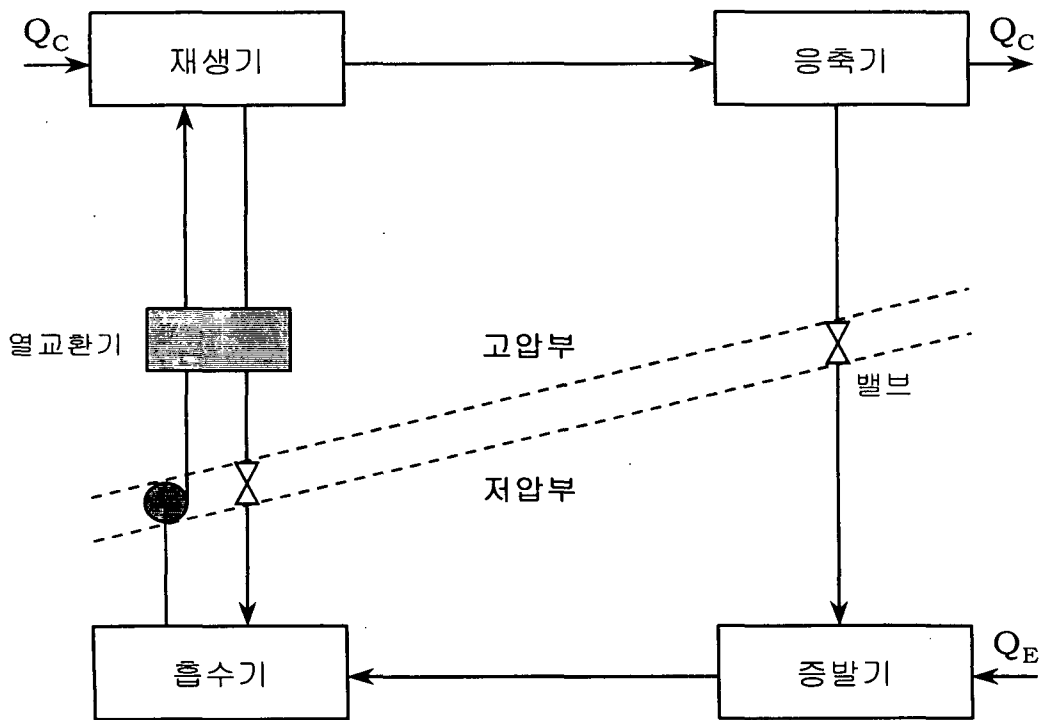
	PCM	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\lambda(\text{J/g})$
Organic Compounds	Pentaerythritol	187	305
	Propionamide	84	168
	Pentaglycerine	81	193
	Stearic Acid	69.4	199.2
	Tristearin 133	56	191.3
	Paraffin Wax	47.2	210
	N-Octodecane	27.8	245
	PEG 600	20-25	147
Salt Hydrates	Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	82	266
	Na ₂ S ₂ O ₂ ·5H ₂ O	49	200
	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	32	254
Crystalline Polymers	Teflon	327	
	Cellulose acetate	229	
	Nylon : Type 6/6	265	105-185
	Polyethylene	100-140	
	HDPE	132	160-180
Pure Element	Si	1415	1654
	MgF ₂	1271	979
	Be	1265	1210
	NaF	933	750
	LiF	868	930
	LiH	699	2680
	46LiF/44NaF/10MgF ₂	634	848
	KClO ₄	527	1254
	Na ₂ O ₂	349	315
	LiNO ₃	252	370
	AlCl ₃	192	280

가. 농도차이를 이용한 축열재

1) 흡수식

흡수식 냉동기는 외부로부터 열을 받아 재생기로부터 증발되어 나온 수증기가 응축기에서 식혀져서 물이 된 후 조절밸브를 거쳐 증발기로 들어와 기화하는 원리를 따른다. 기화단계에 요구되는 증발잠열은 외부로부터 공급되어야 하는데 이를 위하여 열 교환튜브로 주입된 물이 열을 공급하며 열을 빼앗긴 물은 다음 단계에 냉각되어진다. 이러한 원리로 얻어진 냉열은 냉각된 물이 건물 내부에서 공기와 열 교환하면서 냉방작용을 하는데 사용된다. 증발기에서 증발한 수증기는 흡수기로 흡수되면서 묽은 수용액을 만들게 되고 재생기에서 다시 열을 받으며 생성된 수증기가 응축기에서 물이 됨으로써 하나의 냉동 사이클을 구성한다.

흡수기에 사용되는 흡수제로는 LiBr 외에 많은 종류가 알려져 있는데 이러한 흡수제의 몇 가지 예가 <표 3-4>에 나열되어 있다.⁸⁾



[그림 3-1] 흡수식 냉각장치 공정 개략도

<표 3-4> 흡수식 냉동기에 이용되는 냉매 및 흡수제

냉 매	흡 수 제
물	LiBr, LiI, LiSCN, LiCl, NaOH
암모니아	H ₂ O
알코올계(CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, CF ₃ CH ₂ OH)	LiBr, LiI, ZnBr, NMP, TEGDME, TrEGDME, TEG, Chi
프레온계(R123a, R133a)	NMP, ETFE, TrEGDME, TEGDME

주) NMP : N-methyl pyrrolidone TEG : Tetra-ethylene glycol
 TEGDME : Tetra-ethylene glycol dimethylether
 TrEGDME : Tri-ethylene glycol dimethylether
 Chi : Chinolin ETFE : Ethyl-tetrahydrofurfuryether

2) 흡착식

흡착식 냉동기는 흡수식보다 낮은 온도의 냉열을 발생시킬 수 있다. 온도 및 유량변동에 따른 냉동능력은 비교적 안정적이라는 장점을 가지지만, 흡·탈착에 따른 연속적인 냉방이 어려워 연속적인 출력을 얻기 위해서는 여러 대의 냉동기를 설치하여 교대로 운전해야 한다는 단점도 함께 지닌다.

나. 화학반응형 축열재

화학반응형 축열재 분야는 축열밀도가 크고, 장시간의 축열 및 열 회수에 이용할 수 있어 최근 많은 연구가 활발히 이루어지고 있는 분야이다. 화학반응 축열기술의 예로는 여러 가지가 보고되어 있지만 수화물의 탈수 및 수화반응, 수산화물의 분해반응, 암모니아 화합물의 생성 반응, 금속수소화물의 생성반응 등을 이용한 기술들이 비교적 실용화에 근접하고 있는데, 사용되는 주요 반응들은 <표 3-5>와 같다.

수화 반응계는 비교적 저렴하며 수급이 쉽고, 독성 및 부식성이 없으며, 작동매체로 응축이 잘되는 물을 사용함으로써 많은 분야의 연구대상이 되고 있는 반응들이다. 암모니아 계의 경우 가연성 및 독성, 부식성 등의 결점이 있지만, 증발열이 크고 증발 응축이 쉽게 이루어지는 특성이 있다. 금속 수소화 물질은 반응을 위해 미분화시키는 과정이 요구되며 열 전달을 빠르

계 유지할 수 있는 기술의 개발이 여전히 해결해야할 과제로 남아 있다.

<표 3-5> 화학반응형 축열재로 이용되는 반응

작동매체	반응물질	반응열(kJ/mol)	온도(K)
물	흡착물질		
	Zeolite 13X	79.4	
	Silica Gel	46.8	
	수화물		
	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$	62.3	460
	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 + 1/2\text{H}_2\text{O}$	32.4	
수산화물			
	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	81	531
	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	109	752
암모니아	암모니아화합물		
	$\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$	51	388
	$\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + 2\text{NH}_3$	42	303
수소	금속수소화물		
	$\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg} + \text{H}_2$	76	560
	$\text{CaNi}_5\text{H}_4 \rightarrow \text{CaNi}_5 + 2\text{H}_2$	32	315
기타	탄산화합물		
	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	178	1110
	유기물		
	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{CH}_3\text{OH}$	51.9	410
	CCl_3F	148	280

2. 축열재를 이용한 열 수송기술

열 수송매체에 기능성을 부여하고자 하는 연구는 수송 시 발생하는 배관 내 마찰저항의 감소를 통하여 소비동력을 저감하기 위한 첨가제 이용연구로부터 시작되었다. 최근에는 고밀도 축열기능을 열 수송 매체에 부여하기 위해 고-액상변화 물질을 작동유체와 혼합한 형태로 이용하는 이동성 열 매체에 관한 기술개발에 관심이 집중되고 있다.

아이스슬러리를 이용하는 방법이 이러한 기술의 대표적인 예로써 이는 얼음을 미세한 조각

으로 조제하여 물과 혼합한 형태의 슬러리 매체를 사용하는 기술인데, 얼음 농도가 25%정도인 슬러리를 사용하는 경우 얼음의 잠열과 물의 현열을 합치면 수축열 방식보다 2~4배의 열을 수송할 수 있게 된다. 동일한 원리로 에멀전화된 파라핀 슬러리를 사용하는 경우 축열 및 열 수송온도의 선정이 자유롭다는 특징을 부여할 수 있는데, 이러한 기술은 계면활성제를 사용함으로써 수용액상에서 파라핀오일 화합물을 유화·분산한 다음 응고시켜 이동성의 열 매체로 이용하는 원리를 따른다.

마이크로캡슐형 잠열미립자 슬러리에 관한 연구는 에멀전화 슬러리의 취약점을 보완하는데서 출발되었다. 캡슐화 기술을 이용하여 고-액 상변화물질을 캡슐 내부에 포함시킴으로써 반복되는 상변화 과정에서도 물질간에 뭉쳐지는 것을 방지할 수 있으며, 슬러리 제조를 위한 별도의 설비가 요구되지 않아 얼음이나 파라핀을 이용한 시스템보다는 장치가 간단해질 수 있기 때문이다. 이 외에 포접화합물의 분해 생성열을 이용한 축열 및 수송 기술도 최근 많은 연구가 이루어지고 있는 분야이다.

이러한 축열재들을 열 수송매체로 이용함으로써 냉열 저장 및 열 수송분야에서 얻을 수 있는 대표적인 장점들은 다음과 같다.

- 고밀도 축열 및 수송
- 열 교환기에서의 전열 촉진
- 마찰저항 및 열 손실의 감소
- 축열이용 온도영역의 확대
- 관련 기기류의 설비 소형화

대형 업무용 빌딩에서는 냉수나 얼음으로 냉열을 축열조에서 저장한 다음 냉수를 냉열수송의 매체로 사용하여 공조기로 공급하는 시스템이 주로 이용되고 있다. 축열 매체 온도에서 볼 때, 실내 공조기에서의 출구 공기온도는 15℃정도로 조정되므로, 공기를 냉각하는 열 교환기에 필요한 온도차를 3℃로 보면 냉열 매체의 온도는 대략 12℃ 이하로 유지되어야 한다. 냉동기에서 냉열 매체를 냉각시키기 위해서 소비되는 에너지는 냉동기 형식, 용량, 외기 조건에 따라 결정되며 각 경우에 따라서 냉열 매체의 온도가 달라지게 된다. 따라서, 열 저장 및 수송매체를 물 및 다른 소비온도와 근접할 수 있도록 함으로써 에너지를 절약하고자 하는 방안에 대한 연구가 이루어졌다.

300RT급 터보냉동기에서 냉열매체의 온도를 0℃로 고정할 때 냉동기성적계수(COP)는 2.9인 반면, 이 온도를 5℃로 하여 제조하는 경우에는 4.97로 현격히 향상되어진다. 따라서, 연간

축열조 가동일을 150 일로 하고 축열량을 117MJ/일로 가정하여 COP향상에 따른 에너지 절감량을 계산하여 보면, 0℃로 열 매체를 제조할 때의 전력량이 1,684kWh, 5℃인 경우 983kWh가 되어 대략 48%의 에너지 절감 효과를 얻을 수 있게 된다. 이러한 관점에서 보면 5℃부근에서 상변화하는 축열재를 수송매체로 이용하는 기술은 에너지 절약형 기술로의 이용이 크게 증가할 것으로 보여진다.

가. 현열을 이용한 열 수송매체

현열을 사용하는 수송매체에 관한 연구는 작동유체에 첨가제를 투입하여 열 수송동력을 감소시키거나 열 전달특성을 향상시키는데 주목적을 두고있다. 원유의 장거리 수송이나 소방수를 분사 시 유체 내에 고분자 수용액을 소량 투입하면 유동할 때 고분자와 발생하는 와류 사이에서 'Toms effect'가 형성되어 마찰저항이 감소되는 것을 볼 수 있는데, 이러한 원리와 유사하게 수용액상에서도 적절한 계면활성제를 사용하면 친수기의 배열에 의해 구형 또는 막대(Rod)형의 'micelle'이 형성되어 열 전도도와 열 전달특성을 증가시키게 된다.

마찰저항을 감소시키기 위한 열 유체 관련 기술로는 'Kraft Pulp'와 같은 섬유상 물질을 혼합하는 방법이나 저속으로 기포를 첨가하는 방법, 고밀도 자장을 형성하는 방법 등이 이용되기도 한다. 마찬가지로 유체 내부에 입자를 혼합하면 큰 입자와 작은 입자들에 의해 'Sorting Effect'가 형성되어 마찰저항이 감소되며, 얇은 열 전달 경계층에 의해 미세 대류효과 및 열 전도특성도 증가한다.

나. 잠열형 열 유체

1) 아이스슬러리

얼음은 공기조화 및 냉동분야에서 많이 이용되고 있는 잠열 축열재로써 이는 용융열이 크고 환경에 대한 유해특성이 매우 적다는 장점 때문이다. 아이스슬러리는 공조기 코일 벽에 얼음을 부착시켜 이용하는 정적인 기존 방식(ice on coil)과는 달리 유동성을 지닌 것으로 [그림 3-2]와 같은 방법으로 공조 시스템에서 이용되어진다.

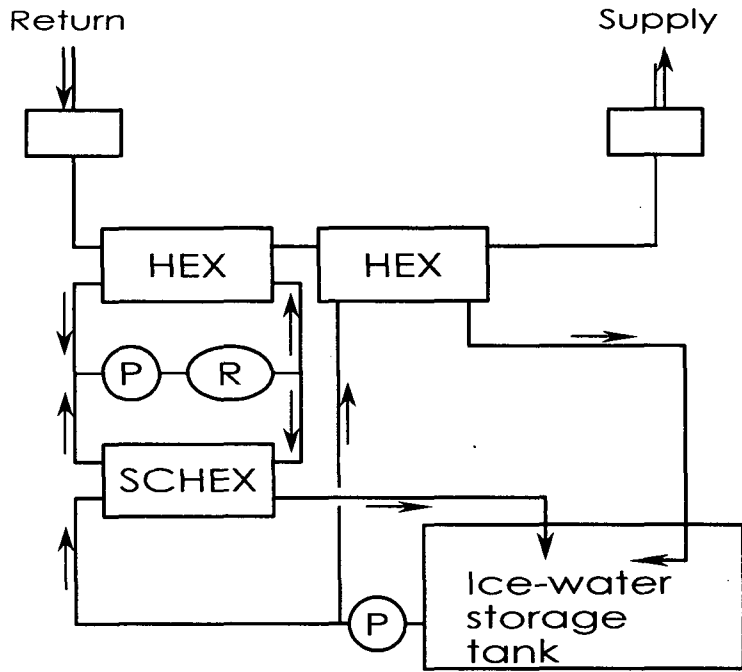
순수한 물로부터 냉각된 미세한 얼음 입자로 제조된 아이스슬러리는 매우 부착성이 높다는 문제점을 지닌다. 그러나 이러한 아이스슬러리를 에틸렌글리콜 수용액과 같은 유체와 혼합하면 얼음 주위로 수용액이 둘러 쌓여 얼음 간의 부착을 방지하고 얼음 충전율을 높여 수송하는 것이 가능하다. 아이스슬러리를 이용하는 냉열 수송방식은 배관크기나 배관 공사비 및 펌

프 소요동력을 현저히 감소시킬 수 있는데, [그림 3-3]과 같이 얼음의 충전율(IPF : Ice Packing Factor)이 40%인 경우 동일한 냉열수송을 위한 배관크기는 냉수에 비하여 1/2로 감소함이 밝혀졌다.⁹⁾

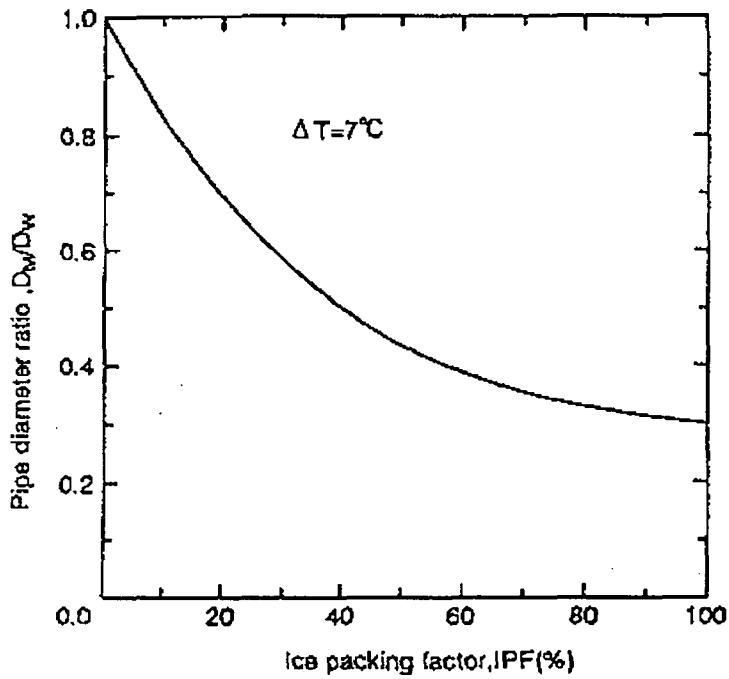
얼음 농도가 낮은 경우(IPF < 10%)에서의 유속에 따른 압력구배를 살펴보면, 낮은 유속에서는 얼음 입자와 물 층이 분리됨으로써 얼음 입자와 물 사이의 마찰손실로 감소하게 된다. 유속이 점차 증가하면 얼음 입자가 물 속으로 확산되어 배관내부에서의 압력구배는 최저치를 보이다가 증가하게 되는데, 이는 얼음 입자가 물 속에서 균일상으로 혼합되어 있는 이러한 경우에 있어서 슬러리의 특성은 물과 유사함을 보여주는 것이다. 얼음 농도가 높은 경우, 배관 중심부에는 얼음 입자의 흐름(ice plug)이 형성되고 관 벽으로는 물 층의 흐름이 형성되는 특성을 보이게 된다.

<표 3-6> 열 수송매체의 분류 및 응용

	Fluids	Temp. (°C)	Materials	Application
Sensible heat type thermal fluid	Hot water	40~200	Saturated water at high pressure	Heating, Hot water supply
	Cold water	0~10		Cooling, Air Conditioning
	Coolant	-50~0	Alcohol, Brine	Refrigeration
	Absorbent for refrigerating	40~100	Aqueous lithium bromide solution	Refrigeration
	Additives for flow drag reduction	-	Polymer, Surfactant, Fibrous material, Electromagnetic material, Air bubbles	Pumping power reduction
	Compound materials mixed with solid particles	-	Polymer slurry	Enhancement of heat transfer, Drag reduction
Solid-liquid phase change material	Ice slurry	0	Ice, Water solution	Cooling, Refrigeration
	Latent heat microemulsion	0-60	Paraffin wax	Air conditioning
	Clathrate slurry	0-10	Gas hydrate, Liquid hydrate	Air conditioning
	Microcapsule Slurry	0-60	Microencapsulated PCM	Air conditioning
	Shape stabilized latent heat material	-	Ext.crosslinked polyethylene, Int.crosslinked paraffin wax, Crystal transition material	Heating, Hot water supply
Vapor-liquid phase change material	Steam	100~200	High pressure transportation	Heating, Hot water supply
	Coolant vapor	-40~20	Forced or Natural circulation	Air conditioning, Refrigeration

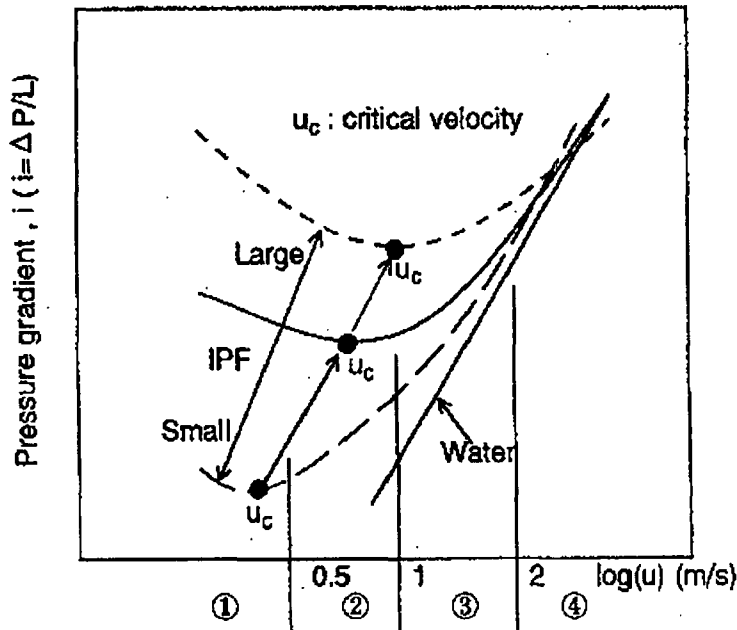


[그림 3-2] 아이스슬러리 열 수송시스템



[그림 3-3] 얼음 충전율과 배관 직경 비
(D_M : 아이스슬러리, D_w : 물)

아이스슬러리를 사용하는 시스템의 배관 내에서 얼음 입자가 재응고되면 배관이 폐쇄되는 문제점이 발생되므로 이의 해결을 위해서는 적절한 재응고 방지제의 개발이 선결되어야 할 과제로 보여진다.



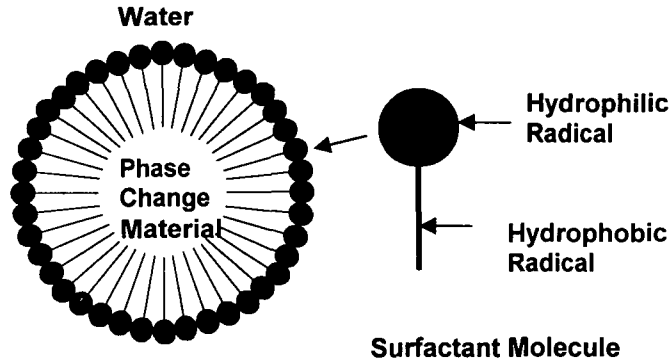
[그림 3-4] 유속에 따른 압력구배

2) 마이크로 에멀전

물과 혼합되지 않는 N-alkane계열의 잠열 축열물질을 수용액상에서 분산하여 얻은 것을 마이크로에멀전이라 한다. 물에 소수성 물질을 분산시키기 위해서는 소량의 유화제를 사용하게 되는데, 이러한 유화제는 [그림 3-5]와 같이 친수성기(머리부분)와 소수성기(꼬리부분)로 구성되어 연속상 물질인 물 내부에서 소수성물질을 내부물질로 하는 안정된 분산상을 형성하게 된다. 마이크로에멀전의 안정성과 유동성은 얇은 유화제 피막의 손상으로 인해 덩어리가 형성되거나 배관 벽에 부착되는 것을 방지함으로써 가능해진다.^{10~11)}

소수성인 N-alkane의 에멀전 제조성능은 유화장치(homogenizer)의 회전수와 사용되는 유화제의 양이 증가함에 따라 향상된다. 유화제는 PEG(Poly Ethylene Glycol)와 같은 비이온성 물질이 주로 사용되며, 에멀전이 파괴되어 응집된 형태로 뭉쳐지게 되면 재교반하여 적절한

유화상태를 유지시킬 수 있다.



[그림 3-5] 상변화물질로부터 형성된 Micelle

3) 마이크로캡슐형 잠열축열재 슬러리

마이크로캡슐이란 미세하게 분산된 물질의 외부에 고분자 피막을 형성시킨 것으로 대표적인 제조방법으로는 계면중합법, In-situ 중합법, Complex coacervation 법, 분사건조법, 회전법 등이 있다. 이러한 캡슐화방법들을 통하여 특정 온도범위에서 상변화를 일으키는 잠열물질 및 견고하면서도 신축적인 피막의 형성이 용이한 고분자 물질을 내·외부물질로 각각 선정하고, 이러한 물질들의 물리·화학적 거동에 잘 부합되는 효과적인 캡슐화공정을 선택하게 되면 열 전달 및 수송 면에서 높은 효율을 나타내는 잠열 미립자(MPCM, Microencapsulated PCM)를 제조할 수 있는데, 그 대표적인 예가 테트라데칸(Tetradecane)에 멜라민 수지를 외부 피막으로 하는 냉방용 잠열 미립자이다. 테트라데칸을 내부물질로 하여 In-situ 중합법으로 제조된 마이크로 캡슐형 잠열 미립자의 표면 형태와 열적 거동특성을 [그림 3-6]과 [그림 3-7]에 각각 나타내었다.

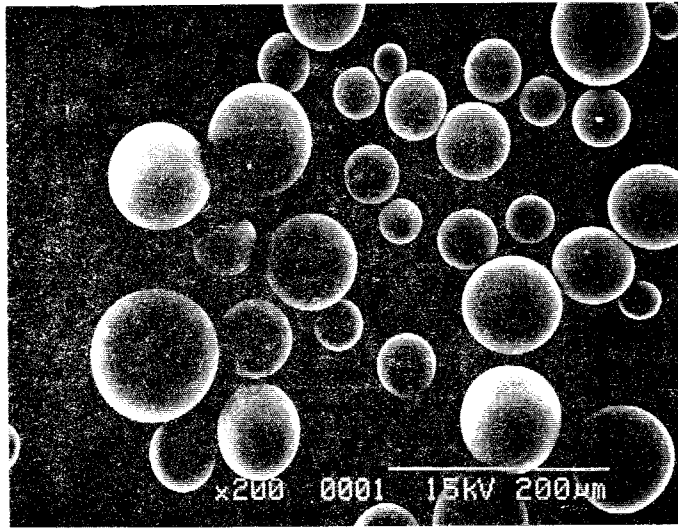
마이크로캡슐형 축열재는 외피가 고분자 물질로 구성되어 유체 속에서 반복적으로 상변화 되는 경우에도 축열재끼리의 뭉침 현상을 방지함으로써 미립자 상태를 지속적으로 유지할 수 있다. 장기간에 걸쳐 열 저장 및 수송의 용도로 마이크로캡슐형 잠열미립자를 이용하기 위해서는 내구성 확보가 무엇보다 중요한데, 이를 위하여 외부 피막물질은 적절한 내구성과 상변화에 따른 부피변화를 수용할 수 있는 우수한 신축성을 동시에 지니고 있어야 한다. 외부 피막물질로 사용되는 대표적인 고분자 물질로는 Urea, Melamine, Teflon, Nylon 및 Gelatin 등이 있으며, 대부분 다음과 같은 조건을 만족한다.

내부 잠열물질의 부피변화를 수용할 수 있는 신축성이 있어야 한다.

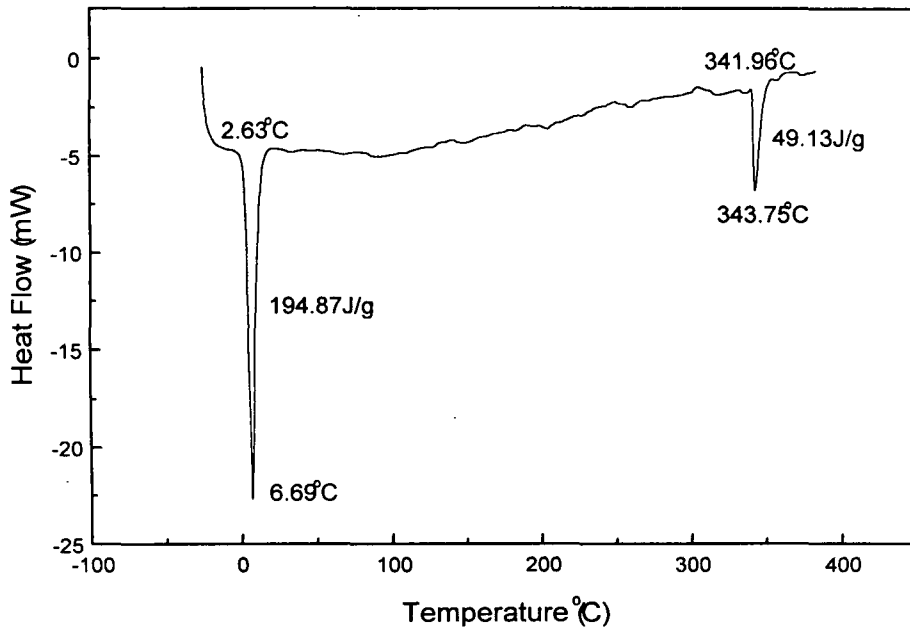
내부 잠열물질과의 화학적인 반응이 없어야 한다.

이송유체와 용화되어 수송이 용이해야 한다.

장시간에 걸쳐 표피물질의 파괴 없이 고유물성을 유지할 수 있는 안정성을 가져야 한다



[그림 3-6] 잠열미립자 표면사진

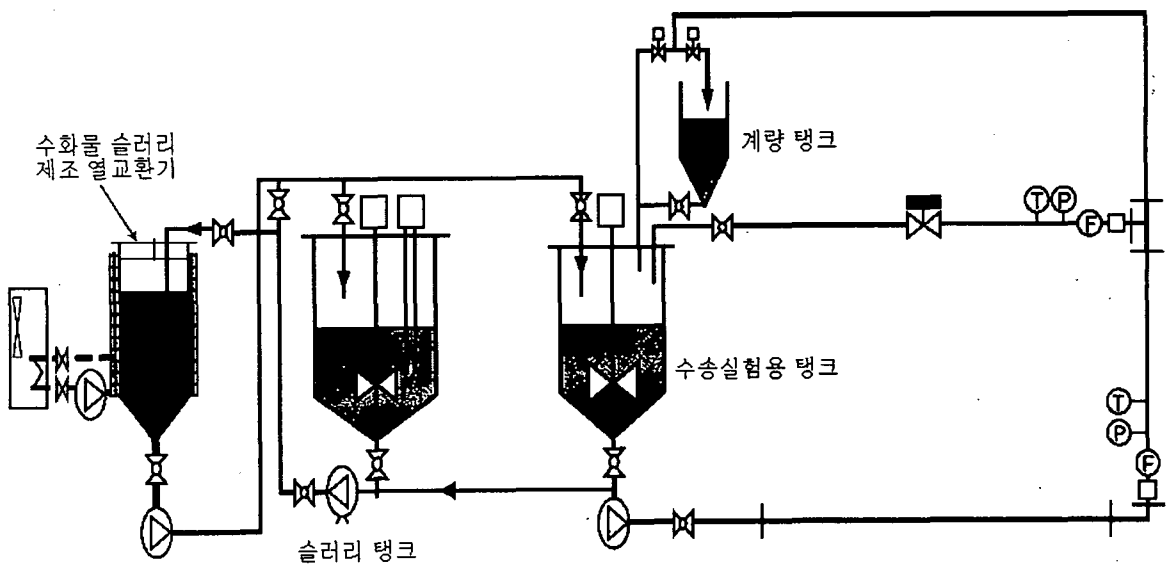


[그림 3-7] 마이크로캡슐의 열적 거동특성

4) 액체수화물 슬러리

Tetra-n-butyl ammonium염을 45 vol%로 물과 혼합, 제조된 슬러리를 사용하여 117J/g의 열량을 얻을 수 있다. 슬러리 조제과정을 통하여 40~70 μ m 크기로 조절된 수화물 슬러리 입자를 얻을 수 있는데, 냉각된 슬러리를 [그림 3-8]과 같은 시스템에 적용함으로써 열 수송이 가능하다.

이러한 경우 입자간의 응집으로 저장조에 침전이 발생되거나 배관이 막히는 등의 현상을 예방하는 것이 중요한데, 이는 축열재를 슬러리 형태로 혼합하여 이용하는 다른 경우와 마찬가지로 하겠다. 다음의 <표 3-7>에는 축열재를 혼합한 대표적인 냉열 매체의 종류별 이용특성에 관한 비교·분석결과를 나타내었다.¹²⁾



[그림 3-8] 수화물슬러리 제조 및 열 수송시스템

<표 3-7> 냉열 매체별 특성 비교

	물	아이스슬러리	액체수화물	마이크로캡슐 슬러리
축열온도(℃)	5	0	5	5
잠열(J/g)	-	334	193	229
밀도(g/cm ³)	-	0.92	1.08	0.81
슬러리농도(%)	-	15	45	25
열 매체 열 밀도(J/g)	29	100	117	54
COP	4.5	2.4	4.0~4.5	4.0
냉동기 증발온도(℃)	2	-10	0~2	0
기 타	폐기문제 없음	수질관리 필요 응집방지	캡슐파괴 우려 수질처리 필요	응집·부착이 적음 재(再)이용이 가능

제2절 마이크로캡슐화에 의한 미립자 제조

마이크로캡슐화(microencapsulation)란 작은 고체, 액체 방울 또는 기포 등의 물질 외부에 피막을 형성시켜 내부물질을 감싸는 방법을 말한다.

Complex coacervation이라고 불리는 공정에 의하여 최초의 상업적인 마이크로캡슐이 제조되어진 이후로 마이크로캡슐 제조를 위한 다양한 공정들이 개발되어져 왔다. 이러한 공정 가운데 일부는 오직 물리적인 현상에만 기초하고 있으나 다른 몇몇 공정에서는 캡슐 벽 형성을 위하여 고분자 중합반응을 이용하기도 하며, 이외의 다른 공정에서는 물리적인 현상들과 화학적인 현상들이 함께 조합되어 응용된다. 마이크로캡슐 분류를 위하여 각기 다른 형태의 다양한 구분들이 가능하게 되는데, 공정상의 화학적 또는 기계적 특징에 근거하여 캡슐을 분류하

는 것이 일반적이다.

그러나, 기계적 방법에 의한 캡슐화(Mechanical encapsulation)공정 내에도 실제적으로는 특정한 화학적 반응들이 포함되어질 수 있으며 화학적 방법에 의한 캡슐화(chemical encapsulation)공정 또한 오직 물리적인 현상에만 의존되어질 수도 있게 된다. 두 가지 형태로 분류된 이러한 캡슐화공정의 대표적인 예들이 <표 3-8>에 나열되어 있다.

<표 3-8> 화학적 · 기계적 특징에 의한 캡슐화 공정의 분류

<u>화학적(Chemical)공정</u>	<u>기계적(Mechanical)공정</u>
Complex coacervation	Spray drying
Polymer/polymer incompatibility	Spray chilling
Interfacial polymerization in liquid media	Fluidized bed
<i>In-situ</i> polymerization	Electrostatic deposition
In-liquid drying	Centrifugal extrusion
Thermal and ionic gelation in liquid media	Spinning disk or Rotational Suspension Separation
Desolvation in liquid media	Polymerization at liquid/gas or solid/gas interface
	Pressure extrusion or spraying into solvent extraction bath

화학적 공정에 의하여 제조된 캡슐은 주로 액체가 채워진 교반탱크나 관형 반응기 내에서 형성되어지며, 기계적 공정의 경우에는 캡슐화 단계 내의 특정단계에 존재하게 되는 기체 상(gas phase)을 이용하게 되는데, 이는 기계적인 캡슐화 공정들이 캡슐화 되어지는 내부물질(core material) 상에 코팅 물질의 액적(droplet)을 분무하거나 액상용액 내에 교질(膠質)화된 액적을 분사하는 방법에 의하여, 혹은 고체/기체 계면 상에서의 중합반응을 통하여 캡슐을 형성한다는 것을 의미한다.

현재까지의 어떠한 발전된 캡슐화공정도 캡슐을 사용하고자 하는 잠재적 수요자들의 요구

를 만족시키는 모든 범위의 캡슐을 생산해낼 수는 없다. 일반적으로 잘 알려진 공정들이 고체상을 내부물질로 하는 비교적 큰 크기의 캡슐을 생산하는데 반하여 몇몇의 공정들에 의해서만이 액체로 채워진 작은 크기의 캡슐을 생산하는 것이 가능하다. 특정한 응용분야에 대하여 가장 적합한 제조공정을 선택하도록 하기 위해서는 여러 공정들에 대한 일반적인 원리들을 개괄적으로 이해하는 과정이 필요하게 된다. 현재까지 상업화된 공정들에 의하여 제조되어온 몇 가지 캡슐들의 전형적인 크기범위가 <표 3-9>에 명시되어 있다.

<표 3-9> 상업적 캡슐화공정에 의하여 제조된 미립자의 크기분포

상업화된 캡슐화공정	캡슐크기범위
Spray Drying	5~500 μm
Fluidized Bed (Wurster)	> 100 μm
Engulfing (2-fluid nozzle) Processes	> 250 μm
Rotational Suspension Separation	> 50 μm
In-Liquid Drying or Solvent Evaporation	< 1~1000 μm
Polymer Phase Separation of Coacervation	20~1000 μm

위에 언급된 캡슐화 공정들이 조작법에 있어서는 큰 차이를 보일지 모르겠으나, 모든 경우에 있어서 1) 분산(Dispersion) 또는 에멀전형성(emulsion formation), 2) 벽 형성(Capsule wall deposition), 그리고 3) 캡슐분리(Capsule isolation)의 세 가지 공통된 단계를 포함하고 있다.

마이크로캡슐화 공정의 정립을 위하여, 많은 연구자들은 액체방울 형성기구(drop forming device)들을 통하여 미립자를 생산할 수 있도록 하는 획기적인 장치들을 개발·이용하여 왔다. 이러한 장치들에는 고속으로 회전할 수 있는 정밀한 다중-유체(multi-fluid) 노즐, 고정형 다중-유체 노즐, 단일 모세관 바늘(simple capillary needle), 단순 오리피스(simple orifice), 분사 노즐(spray nozzle)과 회전 디스크(rotating disk) 등이 포함된다. 이러한 공정들은 주로 분류된 기계적 공정들이지만, 몇몇의 화학적 캡슐화 공정들도 이러한 액체방울 형성기구들을 이용한다. <표 3-10>에 몇몇 액체방울 형성방법을 기초로 하는 캡슐화 기술들의 목록이 개발 연대순으로 나열되어 있다.

일단 마이크로캡슐 형태로 전환되어진 액체방울들이 형성되면, 이들은 마이크로캡슐 생산을 위한 응결 또는 겔화단계를 거치게 된다. 기계적 공정들의 경우 이러한 액체방울들의 응결(solidification)은 뜨거운 용융상태에 있는 벽 조직(hot melt shell formulation)이 기체 상에서 냉각되거나 벽물질 용액 상의 용매가 기체 상으로 증발하면서 주로 발생된다. 화학적 공정들에서의 응결은 액체방울들이 액체 상에 부유(浮游)되어 있는 동안 발생되는데 이는 뜨거운 용융상태의 벽 조직이 냉각되거나 벽물질 용액이 탈(脫)용매화 되는데 그 원인이 있다.

캡슐화 되어지는 액체의 액적크기는 캡슐화 공정의 이전 혹은 진행과정 상에 수반되는 유화작용에 의해서 안정화되며 캡슐화 되어지는 고체입자의 크기와 모양은 고체가 캡슐화반응기 내에 유입되기 이전에 기계적인 조작에 의하여 우선적으로 결정된다. 일단 원하는 입자 혹은 액적의 크기가 안정되면 캡슐 벽물질은 캡슐화 반응기 내에서 각각의 액적 또는 입자 상에 침적(deposition)되어지며, 이러한 코팅의 침적방법과는 관계없이 코팅물질이 캡슐화되는 물질의 표면에 농축될 수 있게 하는 추진력이 요구된다. 따라서, 마이크로캡슐을 형성하기 위하여 사용되어지는 벽물질의 계면 거동특성이 캡슐제조의 일차적인 관심사이다.

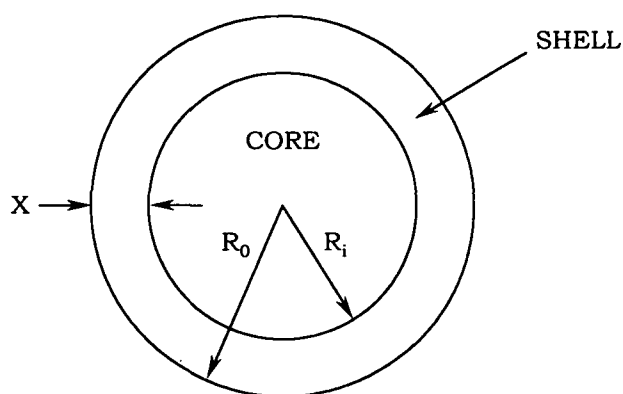
<표 3-10> 마이크로캡슐 제조를 위한 액적(droplet) 형성기구

Time	Technology	Early Developer
1930's	Spray Drying	Flavor Enhancement and Protection
1939~1942	Centrifugal Extrusion	Vitamin Protection (Atlantic Fisheries)
1950's	Wurster (Fluidized Bed)	Pharmaceutical Coatings
1960's	Centrifugal Orifice	General Encapsulation
1980's	"Spinning Disk" (Rotational Suspension Separation)	General Encapsulation

[그림 3-9]에 전형적인 마이크로캡슐의 개략도를 나타내었다. 이 그림에서는 중앙에 위치한 연속상의 내부(core)물질을 연속상의 벽(shell)물질이 둘러싸고 있는 마이크로캡슐을 보여주고

있는데, 여기서 캡슐의 지름 d_0 는 캡슐의 외부 반경 R_0 의 두 배에 해당한다. 캡슐 벽의 두께 X 는 $(R_0 - R_i)$ 로 나타내며 여기서 R_i 는 캡슐의 내부 반경을 의미한다. d_0 , R_0 , R_i 및 X 의 값들은 μ 단위로 표현하는 것이 일반적이다. 한편, 캡슐의 벽과 내부를 표현하기 위하여 다양한 슬어들이 사용되어지는데 이는 폭넓은 과학분야에 걸쳐있는 연구자들이 마이크로캡슐 기술의 발전에 기여해왔기 때문이다. <표 3-11>에 캡슐의 벽과 내부를 서술하는데 사용되는 다양한 슬어들이 나열되어 있다. 지금까지는 표준 용어 제정에 관한 어떠한 공식적인 노력도 이루어지지 않았으며, Arsady에 의하여 다양한 슬어들의 채택이 제안되기는 했으나, 이러한 용어들을 수용하는 것에 대한 논의는 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 캡슐화 되어지는 물질을 내부물질(core material)로 호칭하고 캡슐피막 형성에 사용되어지는 물질은 벽물질(shell material)이라 부르하고자 한다.



[그림 3-9] 마이크로캡슐의 내부/벽 구조모델

<표 3-11> 마이크로캡슐의 내부/벽물질을 기술하는 용어들

외부의 피막물질 영역	중심의 내부물질 영역
Shell	Core
Wall	Internal Phase (IP)
Membrane	Fill
Coating	Payload
	Active Agent
	Nucleous

1. 마이크로캡슐 제조방법

마이크로캡슐 제조를 위해 일반적으로 잘 알려진 공정으로는 물리적 방법과 기계적 방법 및 물리화학적 방법 등이 있는데, 가장 많이 이용되고 있는 방법으로는 계면 축중합과 in-situ 중합 등을 들 수 있다. 특히 이들 가운데 in-situ 중합법은 높은 수율을 나타내며 고농도의 캡슐화가 가능할 뿐만 아니라 제조비용이 저렴하고 캡슐화 단계를 쉽게 조절할 수 있다는 장점을 지니는 것으로 알려져 있다.

가. Coacervation

중전까지 가장 범용으로 사용하였던 Complex coacervation 마이크로캡슐화법은 수용액에서의 상 분리법, 젤라틴 마이크로캡슐화법 또는 coacervation이라 불린다. Coacervation이라는 용어는 고분자의 상호침전을 말하는데 많은 용도를 가지고는 있으나 여러 면에서 한계가 있다. 이러한 방법은 물 매개체 상에서 고분자를 상전이하여 수행되기 때문에 캡슐화될 물질은 수용액 상에 불용성이어야 하며 입자의 범위는 $1\mu\text{m}$ 이하에서 $3000\mu\text{m}$ 이상에 이른다. 이 방법은 수율이 용기 또는 탱크의 사이즈와 일정한 부피의 물로 제조될 수 있는 마이크로캡슐의 양에 의하여 제한되는 회분식으로 주로 수행된다.

나. 계면중합법

계면중합은 계면에서 서로 다른 상에만 용해특성을 보이는 단량체들끼리 축합하는 반응을 말하며, 실제적인 축중합은 계면을 중심으로 한쪽에서만 일어난다. 기름으로 이루어진 연속상에 수용액을 분산시켜 제조한 마이크로캡슐은 동일한 단량체를 사용하여 제조된 유기용액의 캡슐과 비교할 때 캡슐간의 응집현상이 보다 심하게 일어나며 캡슐 피막의 기계적 강도가 현저히 떨어지는 등의 양상을 보이게 된다. 이러한 현상들은 수용액상을 마이크로캡슐화한 경우 피할 수 없는 것으로, 계면중합이 주로 유기용매 상에서 우선적으로 일어나기 때문에 발생하는 현상이다. 즉, 수용액 분산상에 녹아있는 단량체가 유기용액 연속상으로 확산되어 유기용액 상에 존재하는 다른 단량체와 반응하여 계면에 고분자막을 형성시키게 되는 것이다. 유기용액 캡슐인 경우에는 분산상인 유기용액 방울의 부피가 압축되기 어려우므로 단량체의 확산 및 피막 형성이 좁은 계면에서 일어나 구조가 치밀하고 기계적 성질이 우수한 피막이 만들어지며, 분산제가 고분자 피막과 연속상 사이에 존재함으로써 고분자 형성 시 응집현상 즉 입자간의 접착을 억제하는 역할을 하게된다. 그러나 이러한 유기용매는 후처리가 곤란하다는 단점

을 지니며 다른 응용분야에 적용이 힘들다는 문제점도 함께 지니고 있다. 수용액이 핵 물질이 되는 캡슐의 경우에는 연속상이 유기용액이므로 피막 형성의 계면 층이 넓어지고 피막도 치밀하지 않는 형태로 생성되며, 특히 분산제가 고분자 피막과 수용액상 사이에 존재하여 캡슐의 응집현상을 막는데 기여하지 못하게 된다.

다. In-situ 중합법

마이크로캡슐화에 있어서 in-situ 방법은 반응이 계면에서 이루어진다는 점에서는 계면중합과 유사하나 반응물들이 모두 연속상에만 용해된 다음 반응이 일어난다는 점에서 차이점이 있다. 화학적 방법에 의한 in-situ 중합법은 내부물질을 다양하게 선정할 수 있고 높은 수율과 저렴한 비용이 보장되는 동시에 캡슐화 단계의 제어가 편리하다는 장점을 지니고 있다. 그러나 에멀전 안정성을 우수하게 유지시킬 수 있는 수용성 계면활성제를 적절히 선정해야 하는 어려움이 있으며, 외부물질을 prepolymer로 조제하여 합성하는 경우 캡슐화 반응온도의 상승에 의해 부수적인 문제점들이 나타날 수 있게 된다.

In-situ 중합에 계면활성제로 이용되는 수용성고분자로는 maleic anhydride와 ethylene monomer의 copolymer(MAEM), poly styrene sulfonic acid(PSSA) 등이 있는데, 이러한 수용성 고분자는 내부물질을 유화하여 에멀전을 형성하는 한편, 반응물의 수용액 또는 프리폴리머(prepolymer)와 혼합된 후에는 pH 및 온도제어에 의한 캡슐화 과정 유도역할을 함께 수행한다. 즉, 수용성 고분자는 1) 내부물질의 유화 촉진, 2) 에멀전 안정화, 3) 캡슐 벽 형성 촉진 및 4) 캡슐의 분산제로써의 기능을 동시에 수행하며, 이들 가운데 에멀전 안정화 기능이 가장 중요하다. 계면활성제 선정 시 고려해야 할 또 다른 내용은, 비교적 우수한 유화안정성을 갖는 수용성 고분자일지라도 캡슐화를 촉진시키기 위해 온도를 높이거나 pH를 낮추어야 한다면 에멀전의 안정성을 감소시키고 내부물질이 부유하거나 상대적으로 큰 입자를 형성하는 등의 문제점을 야기할 수도 있다는 점이다. 한편, 에멀전의 안정성 감소를 막기 위하여 점도를 낮추는 한편 비용절감을 위해 사용할 수 있는 수용성 고분자의 양은 극히 적은 양으로 제한되게 된다. 또 다른 문제점은 캡슐용액의 점도가 높다는 것인데, 이것은 사용되고 있는 고분자의 점도에 주로 기인된다. 그러나 캡슐용액의 점도를 낮추기 위하여 낮은 분자량의 고분자물질을 사용하거나 첨가된 고분자의 양을 감소시키게 되면 에멀전의 안정성은 더욱 저하되고 내부물질간의 막 형성과 상대적으로 큰 입자의 형성을 초래하는데, 에멀전의 저장기간이 장기화되고 캡슐화 온도가 높아지면 이러한 현상이 더욱 촉진되므로 각별한 주의가 요구된다.

유화에 의해 제조된 액적 주위로 형성된 반응성 보호콜로이드는 두 개의 부분을 포함하는

데 그 첫 번째는 계면에 대하여 친화력을 가지고 내부상 주위에 균일하게 배향하는 계면활성제 부분이며 이러한 배향(orientation)에 의하여 외부상 내에 내부상이 존재하도록 하는 안정한 에멀전이 형성된다. 두 번째는 축중합 및 가교반응이 일어나는 부분인데, 반응성 콜로이드의 이러한 부분은 캡슐 벽의 형성과정에서 수용성 고분자와 연결됨으로써 내부상 바깥쪽으로 배향되며 벽 형성 precondensate와 결합함으로써 캡슐 벽 형성을 위한 반응장소를 만든다.

멜라민-포르말린 마이크로캡슐화의 경우에 있어서 제조방법에 상관없이 가장 중요한 공정은 에멀전을 파괴하지 않으면서 상 분리된 멜라민-포르말린 공중합 프리폴리머(prepolymer)를 내부상 액적 주위에 균일하게 모이도록 하는 것이다. 일반적으로 계면활성제는 소수성인 내부 핵 물질을 기준으로 하여 약 0.1~3.0 wt% 사용하는데, 이러한 계면활성제는 보호콜로이드 역할로써 내부상/외부상 계면에서 배향하여 각 액적 주위에서 입체 및 전하 경계층을 만들어 에멀전을 안정하게 한다. 이 층은 액적-액적간의 장애물로 작용하여 접촉에 의한 응집을 방지함으로써 균일한 크기의 액적을 보존할 수 있는 역할을 한다. 한편으로 보호콜로이드는 상 분리된 멜라민-포르말린 공중합 고분자가 내부상과 외부상의 계면을 자유로이 통과하거나 모이도록 도와주어야 하며 적어도 일부분의 출입은 허용할 수 있어야 한다.

보호콜로이드의 기능에 따라 최종 마이크로캡슐 슬러리는 고농도의 액적, 젤 상태, 입자 덩어리의 마이크로캡슐 또는 불균일한 크기의 마이크로캡슐로 형성될 수 있다. 적절한 마이크로캡슐 형성을 위해서는 낮은 pH에서 멜라민-포르말린 축합의 약한 양이온성(부분적인 양전하) 특성을 이용하게 되며 이에 따라 에멀전 안정화를 위해서는 음이온성(음전하를 띤) 보호콜로이드를 사용한다. 액적주위에서 음전하를 띤 보호콜로이드는 반대전하를 띤 멜라민-포르말린 축합입자를 입자 계면 상으로 유도하며 유도된 멜라민-포르말린 전구체는 중합에 의해 성장해 가면서 내부상과 외부상의 계면으로부터 보호콜로이드를 대신하게 되어 빠른 속도로 캡슐 벽을 형성하기 시작한다. 이 경우 마이크로캡슐 벽물질로 사용한 멜라민-포르말린 고분자는 3차원적인 가교형태를 지닌 것으로써 낮은 pH에서 양전하를 띄므로 음전하를 띤 보호콜로이드에 이끌려 결합하게 된다. 한편 이러한 결합은 pH가 낮아져 멜라민-포르말린의 자가 축합반응을 시작할 때 액적 주위의 전하층을 감소시켜 에멀전을 파괴시키는 문제점을 발생시킬 수 있다. 또 다른 문제로는 상 분리된 멜라민-포르말린 고분자가 내부상의 각 액적 주위에서 중합·가교됨에 따라 보호콜로이드가 마이크로캡슐을 분리시키지 못한 채 덩어리진 마이크로캡슐을 형성시킨다는 것이다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 멜라민-포르말린 축합과 음이온성 보호콜로이드사이의 결합으로 야기되는 불안정화를 최소화하는 공정개선이 수행되어야 한다.

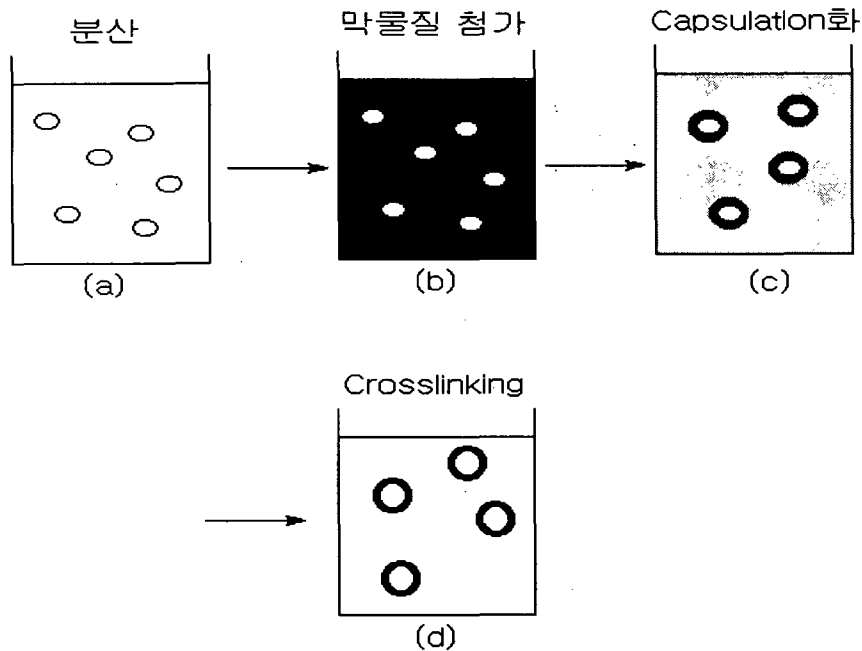
멜라민-포르말린(MF)의 축중합반응을 일으키기 위하여 반응계의 pH값은 7.0 이하로 조절할 필요가 있는데, pH가 4.0에 근접함에 따라 반응속도가 현저히 증가함을 볼 수 있다. 그러나, 특정 경우에 반응속도가 지나치게 증가하게 되면 응집이 발생되어 교반이 거의 불가능하게 된다. 그러므로 이러한 수용성 고분자의 성질을 고려할 때 4.0~6.5 범위내에서 가장 적당한 pH를 선택하고 온도는 50~95℃로 조절함이 바람직하다. 멜라민-포르말린 캡슐 벽의 출발물질로서 멜라민과 포르말린 혼합물 또는 메틸올멜라민이 사용된다. 멜라민과 포르말린을 약알칼리상태에서 가열하면 메틸올멜라민을 실험실적으로 얻을 수 있게 되는데, 이 때 멜라민과 포르말린의 조성은 벽의 견고성 및 형태에 크게 영향을 미치게 된다. 적절한 중합을 위한 멜라민과 포르말린의 몰 비는 대략 2~3 정도가 적당한 것으로 나타났다. 멜라민-포르말린의 전구체는 pH 6~10에서 멜라민-포르말린 혼합용액을 가열함으로써 제조할 수 있는데, 가열온도는 대략 40℃ 이상이며 가급적이면 메틸올멜라민이 부분적으로 형성되어 투명한 용액을 제조하는 것이 용이한 50~70℃ 범위가 적합하다.

우레아-포르말데히드(UF)는 20~85℃, pH 3.8~9의 조건에서 약 40분에 걸쳐 반응된다. 캡슐제조 중이나 후처리를 통해 캡슐 벽이 경화되면 내부물질의 침투현상을 방지할 수 있으며, 캡슐 벽의 경화를 위해 사용되는 경화제는 벽물질에 존재하는 반응성 관능기와 반응하여 가교를 일으키게 된다. 따라서 사용되는 경화제는 벽물질에 존재하는 반응성 관능기의 화학적 구조에 따라 달라지게 된다. 적절한 경화제를 사용하면 다른 알데히드류(類)를 사용하여 경화시킬 때의 단점을 없앨 수 있는 동시에 기존의 경화공정보다 침투성 방지효과를 우수하도록 하는 방법도 알려져 있다.

2. Coacervation 중합법에 의한 잠열 미립자 제조

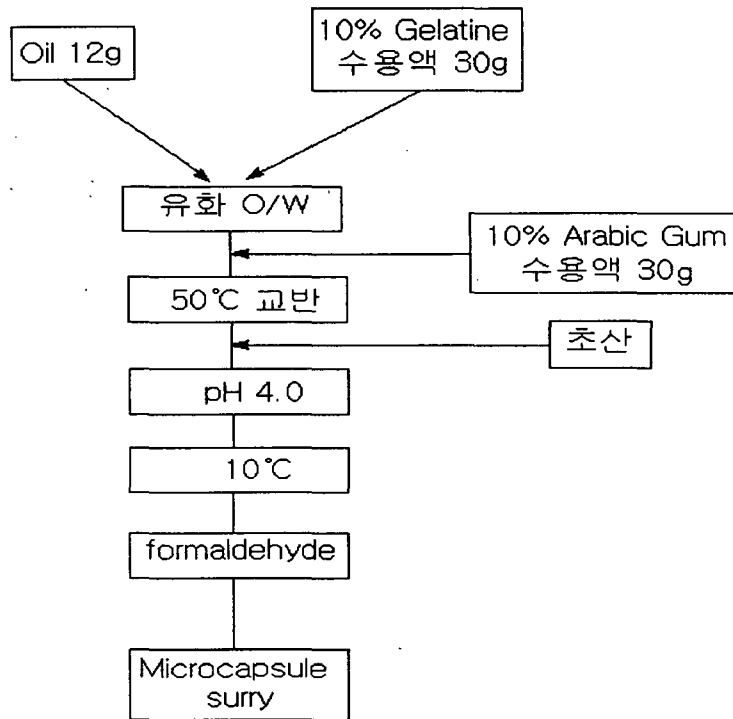
마이크로캡슐화를 위하여 벽물질로서 젤라틴(gelatin)과 아라비아고무(arabic gum, Aldrich)를 선정하였고, 경화제로는 포르말린(37%-formaldehyde)을 이용하였는데, [그림 3-10]에 본 연구에서 수행된 마이크로캡슐화 공정을 개략적인 그림으로 나타내었다.

내부물질을 물에 분산하는 분산과정을 거친 용액에 벽을 형성하는 물질인 gelatin 및 arabic gum의 1:1 균일 혼합수용액(10~11 wt%)을 첨가하여 pH와 온도를 감소시키면 겔(gel)상태로 변화되면서 캡슐을 형성하게 된다. 이 상태의 캡슐은 벽물질의 기계적 물성이 약하고 온도 및 pH 상승에 의해 쉽게 수용액으로 전환되므로, 이러한 문제점 해결을 위하여 경화제를 투입, 벽물질을 가교시킴으로써 기계적 물성이 한층 향상된 마이크로캡슐을 얻을 수 있다.



[그림 3-10] Coacervation법을 이용한 마이크로캡슐화 공정

Gelatin과 arabic gum을 이용하여 캡슐화를 수행하는 기존의 방법에서는 [그림 3-11]과 같은 공정을 제안하고 있는데, 이를 토대로 기초실험에 착수하여 최적화된 제조방법을 도출하고자 하였다. 도시된 [그림 3-11]에 제시된 방법을 근거로 하여 <표 3-12>와 같은 기초 연구단계의 캡슐화방법을 설정하였다. <표 3-12>에 근거하여 얻은 마이크로캡슐의 형태를 [그림 3-18]에 나타내었는데, 그림에서 보여지는 바와 같이 슬러리상태에서조차 입자간의 심한 응집을 나타내었다. 이를 개선할 목적으로 50℃에서 10℃로의 냉각속도를 2℃/min으로 고정하고 제시된 캡슐화 방법(Ⅰ)과(Ⅱ)를 통하여 제조실험을 반복하였으나 얻어진 마이크로캡슐의 별다른 개선효과를 가져오지 못하였다. 이의 개선을 위하여 다음 실험단계에서 고안한 방법은 보다 정확한 산술을 통하여 gelatin과 arabic gum의 투입량을 결정함으로써 반응조건을 최적화하는 것이었다. 계산에 전제된 기본 가정으로 획득되는 마이크로캡슐의 크기를 10 μm의 지름을 가진 완전 구(sphere)로 간주하고 캡슐 벽의 두께를 0.5 μm으로 설정하였다. 이 때의 내부물질 대 벽물질의 부피비는 91.13 : 33.87이며 내부물질의 밀도 0.763과 벽물질의 밀도 1.074를 고려하여 내부물질 대 벽물질의 질량비를 계산하여 구하게되면 69.53 : 36.38이 된다.



[그림 3-11] Gelatin/arabic gum을 이용한 마이크로캡슐화 공정도

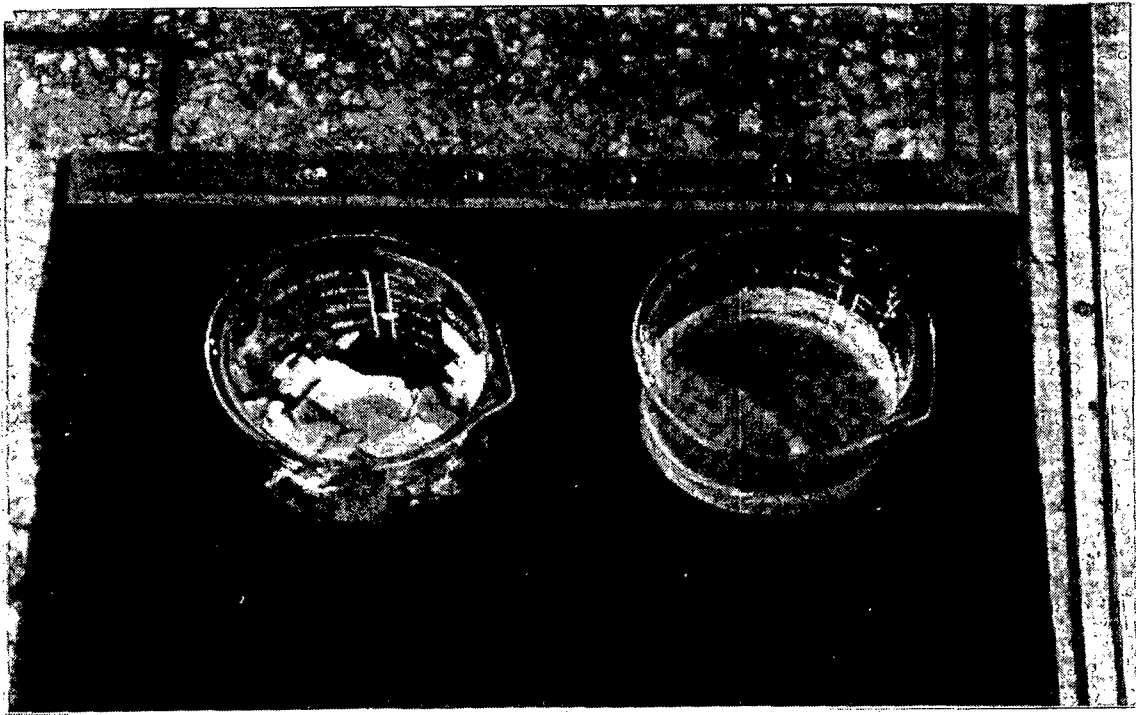
<표 3-12> 기초 연구 단계의 캡슐화 조건

	캡슐화 방법(I)	캡슐화 방법(II)
Gelatin	11% 수용액 30g	11% 수용액 30g
Arabic Gum	11% 수용액 30g	11% 수용액 30g
내부물질	Tetradecane 12g	Tetradecane 12 g
초기 분산온도	50℃	50℃
초기 분산 rpm	100	200
pH 변화	pH 7(50℃) → pH 4(10℃) → pH 4(23℃)	pH 7(50℃) → pH 4(10℃) → pH 4(23℃)
경화초기 온도 및 시간	10℃, 1 hr	10℃, 1 hr
경화 초기 rpm	100	200
경화말기 온도 및 시간	23℃, 24 hr.	23℃, 24 hr
경화 말기 rpm	50	100
경화제	Formalin	Formalin
마이크로캡슐 상태	[그림 3-12] (A), cake 상태	[그림 3-12] (B), lump 상태

이러한 산술식을 바탕으로 내부물질의 질량을 12g으로 고정하게 되면 벽물질의 질량은 6.28g이 된다. 11 wt% gelatin과 11 wt% arabic gum은 같은 양으로 투입되므로 계산에 의하여 각각 3.14g 정도의 실효무게(net weight) 벽물질이 필요하게 된다. 11 wt% gelatin과 11 wt% arabic gum을 각각 28.5g 투입하면 벽물질 6.28g을 충분히 공급하게 되는 셈이다. 이렇게 계산된 양은 [그림 3-11]에 근거하여 제시되었던 초기 연구단계의 마이크로캡슐화 조성에서 크게 벗어나지 않음을 알 수 있었다. 따라서 입자간의 응집이 심하게 발생하는 이유는 교반시의 혼합능력이 충분하지 않은 상태에서 상대적으로 큰 입도로 생성된 테트라데칸 액적에 벽물질이 접근되면서 경화반응이 진행되기 전에 자체 응집이 발생된 까닭으로 해석할 수 있다. 이에 대한 개선방법으로서 (1) 테트라데칸 12g을 8000 rpm의 homogenizer에 의해 10 μ m의 크기로 수용액 200 mL상에 분산시키고, (2) 경화 초기온도를 10°C에서 7°C로 낮추어 입자간 응집을 최소화하도록 하며, (3) 이 때의 pH를 3.5로 조절하여 겔화된 벽물질 gelatin과 arabic gum이 1:1의 조성을 가진 채로 서로 반대 전하를 띄도록 함으로써 최대의 정전기적 인력에 의해 서로 결합하도록 유도하는 것이 필요하였다. 또한 (4) 경화 초기의 교반속도를 8000 rpm으로 계속 유지하여 경화 초기단계에서의 입자간 응집을 방지하는 작업도 함께 요구되었는데, 이상과 같은 개선사항을 토대로 <표 3-13>과 같은 캡슐화 방법(III)이 수립되었다.

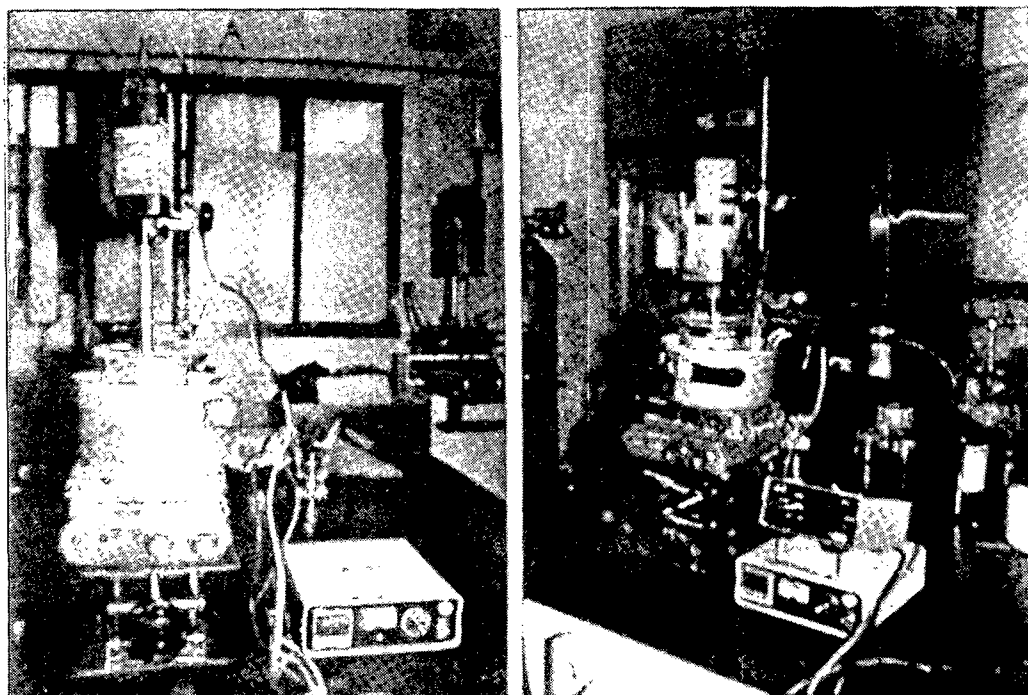
<표 3-13> 캡슐화 방법(I)과 (II)를 토대로 수립된 캡슐화 방법(III)

	캡슐화 방법(III)
Gelatin	11 wt% 수용액 28.5g
Arabic Gum	11 wt% 수용액 28.5g
내부물질	Tetradecane 12g
초기 분산온도	50°C
초기 분산 rpm	8000
pH 변화	pH 7(50°C) → pH 3.5(7°C) → pH 3.5(23°C)
경화초기 온도 및 시간	7°C, 1 hr
경화 초기 rpm	8000
경화말기 온도 및 시간	23°C, 24 hr
경화 말기 rpm	150
경화제	Formalin
얻어진 마이크로캡슐 상태	40 μ m이하(50% 입자)

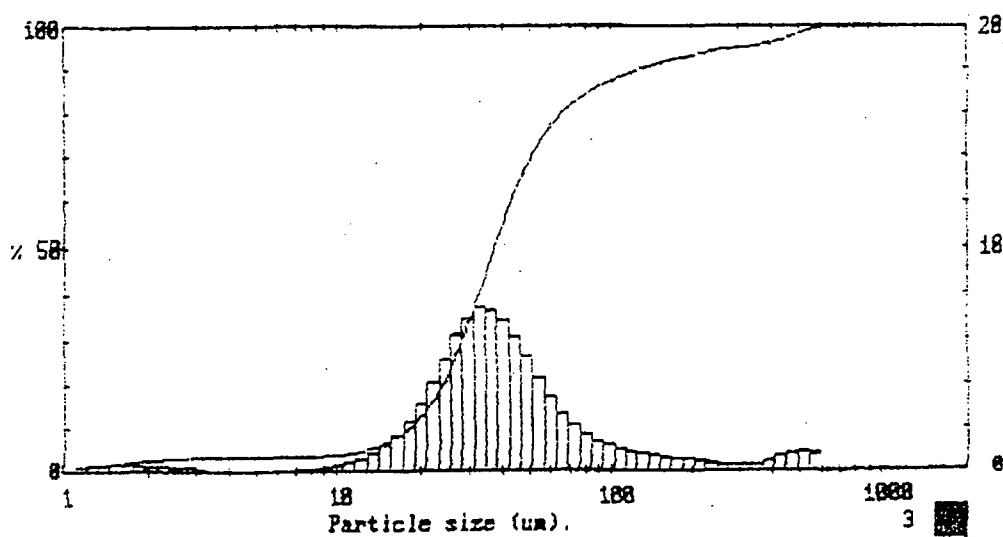


[그림 3-12] Coacervation에 의한 캡슐화 방법(I)과 (II)를 통하여 제조된 캡슐

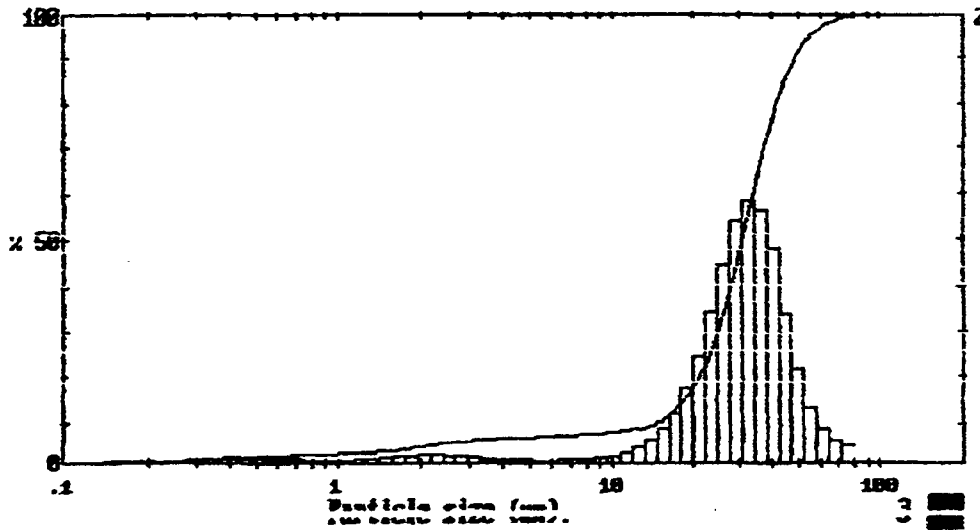
[그림 3-13]은 캡슐화 방법(III)에 의한 캡슐화 반응수행 시 사용된 교반장치를 나타낸다



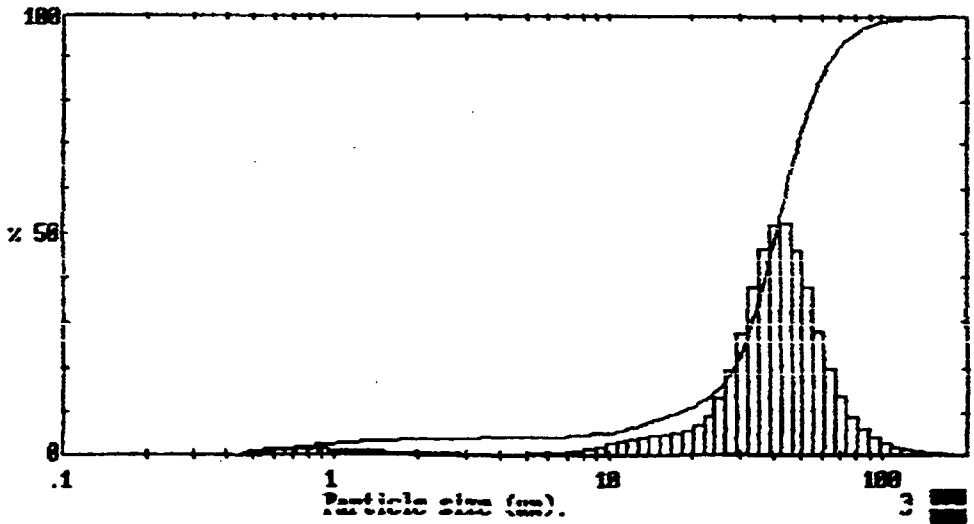
[그림 3-13] 교반장치 (A : 8000 rpm 교반 장치, B : 150 rpm 교반장치)



[그림 3-14] 캡슐화 방법(III)에 의하여 제조된 마이크로캡슐의 입도분포



[그림 3-15] 마이크로캡슐의 입도분포(1), m.p. 6°C, SMD = 16.5 μm



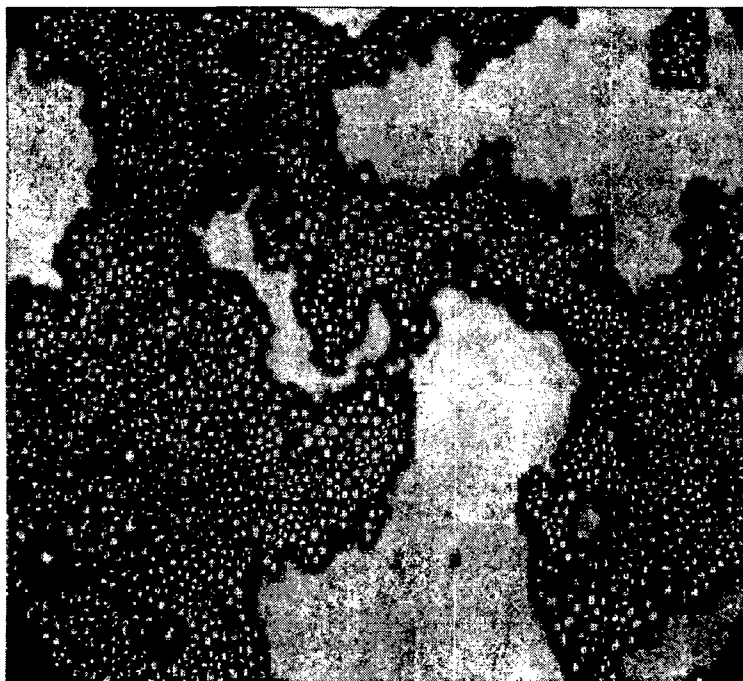
[그림 3-16] 마이크로캡슐의 입도분포 (2), m.p. 50°C, SMD = 26.2 μm

캡슐화 방법(III)에 의해 얻어진 슬러리 상태의 마이크로캡슐의 표면 및 응집상태를 분광 현미경을 통하여 살펴보았다. [그림 3-17]에서 볼 수 있듯이 얻어진 마이크로캡슐의 형태는 대체적으로 구형으로 관찰되었으며, 500배의 배율로 관찰된 [그림 3-18]에서와 같이 완전 구

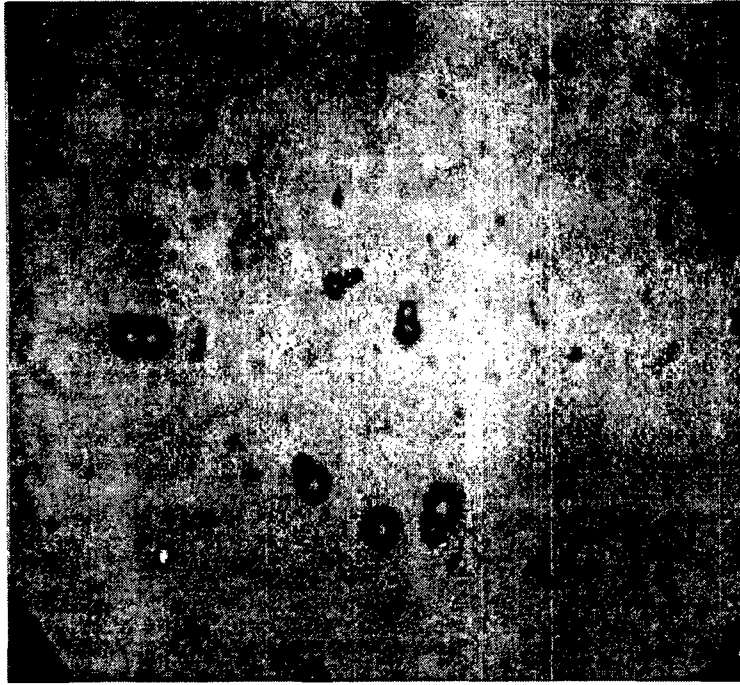
형의 형태로 독립되어 있는 입자 혹은 두 개이상의 입자가 붙은 모양(snow-man) 등으로 관찰되었다.

전자주사현미경(SEM)을 통하여 제조된 캡슐 내부물질의 녹는점 이상에서의 표면상태 및 녹는점 이하에서의 표면상태를 관찰하고자 하였으나 촬영에 요구되는 전자선 주사(scanning)가 이루어지는 동안 전자충돌에 의한 충격으로 벽물질이 터지면서 내부물질의 방출로 인한 관측장비 내부 오염유발 가능성이 제기되어 원활히 진행하지 못하였다.

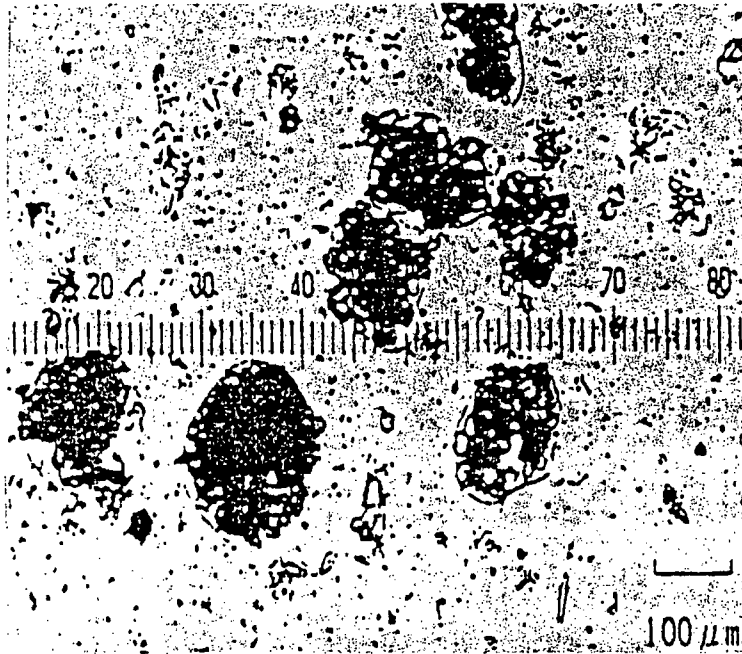
고분자 화학적인 관점에서 볼 때 gelatin과 arabic gum으로 이루어진 캡슐 벽의 재질은 매우 부드러운 형태를 취하고 있으므로 슬러리 상으로 제조된 마이크로캡슐의 건조과정에서 상당한 입자응집을 나타내게 된다. 이 때문에 특정조건에서의 활용을 목적으로 일정 농도의 캡슐 슬러리를 재조제(再調劑)하게 되는 경우, 제조당시의 캡슐 슬러리와 비교하여 입자응집이 현저히 증가하게 되는 것을 볼 수 있는데, [그림 3-19]에 나타낸 gelatin/arabic gum 마이크로캡슐의 현미경 사진에서도 이러한 입자간의 응집이 심하게 발생하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 효율적인 캡슐활용을 위해서는 보다 견고한 벽물질을 가지는 새로운 캡슐의 제조기술 개발이 필요하게 된다.



[그림 3-17] 방법(Ⅲ)에 의해 제조된 캡슐 슬러리의 형태



[그림 3-18] 방법(III)에 의해 제조된 캡슐의 개별적 형태



[그림 3-19] Gelatin/arabic gum 캡슐의 현미경 사진

이러한 문제점을 개선하기 위하여 미국의 Frisby Technologies사는 벽물질로서 우레아(urea)를 이용하였으며, 일본의 Japan Capsular Product사에서는 멜라민(melamine)을 사용하고 있다. 재료의 특성상 벽물질의 강도는 본 실험에서 사용되어진 gelatin/arabic gum이 가장 약하며 우레아, 멜라민의 순서로 점차 강해진다.

우레아와 멜라민은 gelatin/arabic gum에 비해 상당히 강도가 큰 물질들이므로 이들을 벽물질로 이용하게 되면 마이크로캡슐 슬러리 건조 시의 입자 응집현상 및 슬러리 재조제 시의 입자 응집현상 증가를 최소화할 수 있을 것으로 예상된다. 따라서 본 연구에서는 우레아와 멜라민을 벽물질로 하는 In-situ 중합 마이크로캡슐화 기술의 개발 및 최적화에 관한 연구를 병행하여 수행하였다.

한편, 캡슐화 방법(III)을 통하여 캡슐화반응을 수행할 때 내부물질인 테트라데칸이 외부물질을 형성하게 되는 gelatin과 arabic gum에 의하여 성공적으로 캡슐화 되는지의 여부를 살펴보기 위하여 가시적인 입증실험을 시도하였다. 실험의 착안점은 일정 색깔의 친액성(親液性, lyophilic) 안료물질이 캡슐화되었을 때 외부 피막물질에 의하여 고유의 색깔을 나타내지 못한다는 예측에 기초하였으며, 이를 위하여 Oil Blue N으로 명명된 안료물질을 선정하고 이를 일정량의 테트라데칸 수용액에 함께 분산시켰다. 이렇게 분산된 수용액 상에 벽 형성물질인 gelatin과 arabic gum을 투입하고 겔화시키면서 색깔변화를 관찰하면 파란색의 내부물질이 점점 흰색의 벽물질로 둘러싸여 그 색깔을 잃어가는 것을 살펴볼 수 있다.

캡슐화 반응이 종결되면 테트라데칸과 함께 분산되었던 파란색 내부물질은 흰색의 벽물질에 둘러싸여 완전히 사라지며 캡슐 표면에 어떠한 파란색의 흔적도 나타나지 않는다. 이를 근거로 캡슐화 방법(III)에 의하여 얻어진 캡슐은 그 내부에 테트라데칸을 내부물질로 포함하고 있다는 것을 확인할 수 있으며, 연속상 내에 잔류된 내부물질의 흔적이 관찰되지 않는 것으로 보아 그 조성 면에서도 비교적 적합한 비율을 유지하고 있음을 알 수 있다.

3. In-situ 중합법에 의한 잠열 미립자 제조

본 연구의 최종 목적인 잠열 축열·수송식 냉·난방설비의 상용화를 위하여 냉방 및 난방용 포화 탄화수소계 잠열물질을 각각 선정하고 최적화된 In-situ 중합법을 사용, 고효율의 열저장·수송용 잠열 미립자를 제조하였다. 제조된 잠열 미립자는 물리적·화학적 특성 및 내구성, 열적 특성분석 등을 거쳐 자체 설계·제작된 소형 축열조 및 냉·난방설비에 실제 적용됨으로써 경제성 및 상용화 가능성이 평가·고찰되었다.

가. 시약 및 재료

테트라데칸 및 파라핀오일이 내부 잠열물질로 각각 사용되었다. 냉방용 잠열물질로 사용된 테트라데칸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$)은 상온에서 액상으로 존재하며 용융점이 5.8°C 내외인 포화 탄화수소계 선형 화합물이며, 난방용 잠열 물질로 사용된 파라핀오일은 상온에서 고상으로 존재하며 용융점이 55°C 내외인 파라핀계 화합물($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)이다.

· 마이크로캡슐의 외부 피막을 형성하게 되는 벽물질로는 아미노수지의 일종인 멜라민 수지(MF, Melamine-Formalin Resin)와 우레아 수지(UF, Urea-Formalin Resin)를 사용하였는데, 최종 화합물은 포르말린의 축합에 의해 가교된 형태를 형성한다.

MF와 UF의 전구체(Prepolymer)는 일정 조건의 산성 하에서 반응하면 축합반응에 의하여 3차원적인 가교구조를 형성함으로써 신축적이면서도 견고한 벽물질이 된다. 이러한 반응을 위하여 멜라민 단량체 및 우레아 단량체, 37%-포름알데히드(포르말린)를 사용하여 각 경우의 고분자 프리폴리머(prepolymer)를 형성시킨다.

유화공정에서 적절한 유화제로 사용된 수용성 음이온성 계면활성제로는 PSSA(Polystyrene Sulfonic Acid), SMA(Styrene Maleic Anhydride copolymer), citric acid solution, PVA(PolyVinyl Alcohol), SDS(Sodium Dodecyl Sulfate) 등이 있으며, 이들을 사용하여 각 경우의 유화정도를 비교하고 이 결과를 바탕으로 최적의 계면활성제를 선정, 캡슐화공정 및 대량 제조공정에 적용하였다.

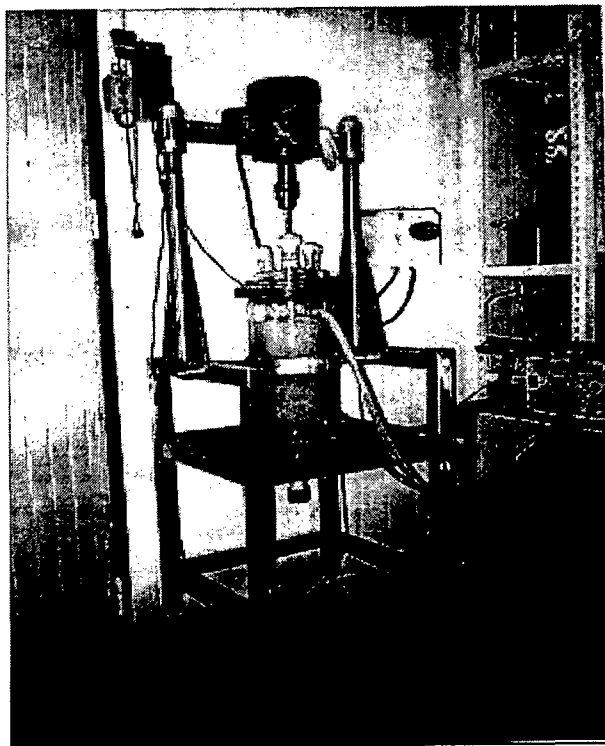
나. 반응실험장치

[그림 3-20]은 실험실 규모의 마이크로캡슐화를 위하여 사용된 이중자켓(dual jacket)형 회분식반응기이다. 내부 반응물의 반응여부를 관찰하기 위하여 투명한 강화 유리소재를 사용하여 제작되었으며, 반응물 교반을 위하여 기계적 교반기(mechanical stirrer)를 장치하고 반응 온도 유지를 위해서는 별도의 항온조를 연결·설치하였다.

[그림 3-21]은 대량제조를 위한 중간 단계로써 7L급으로 확장된 회분식반응기를 나타낸 것이다. 반응온도 유지를 위하여 별도의 항온조를 사용하였으며 소형 회분식 반응기에 비하여 반응물질의 양이 증가되기 때문에 중합에 소요되는 시간이 다소 길어지며 보다 강력한 출력의 교반기가 요구되었다.



[그림 3-20] 1L급 Dual jacket batch reactor



[그림 3-21] 7L급 Dual jacket batch reactor

다. 특성 분석장비

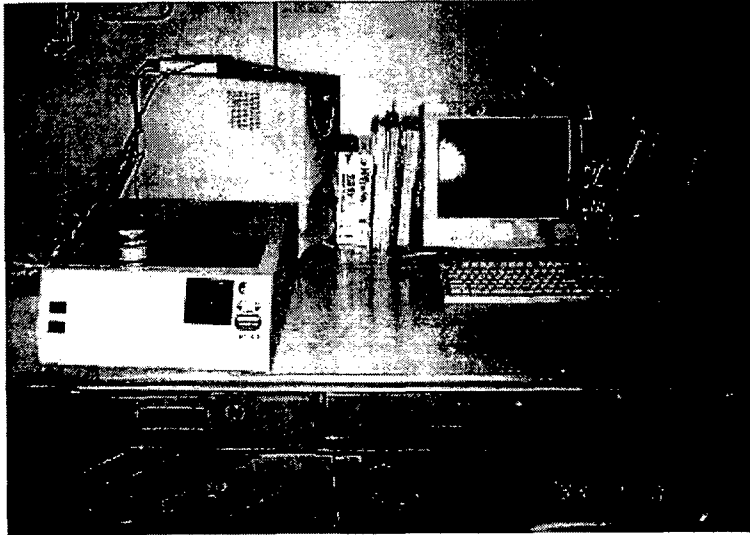
반응물질들의 반응속도와 전환율은 반응계의 pH에 달라지는데, 반응용액의 최적 pH는 음이온성 고분자 전해질의 종류와 농도에 의해 결정되어진다. 점도가 높은 연속상에서의 고분자 반응물질 확산속도에 따라 내부물질의 액적 표면에 침적되는 벽물질의 양 및 침적속도가 달라지는데, 이러한 반응성에 미치는 pH의 영향이 현저히 크므로 반응전반에 걸쳐 반응계의 pH를 적절히 조절하는 것이 성공적인 중합과정에 매우 중요한 관건이 된다. 따라서 본 연구에서는 사용된 모든 경우의 반응기에 pH-meter를 장착함으로써 반응계의 pH를 적절히 조절할 수 있도록 하였다.

한편, 각 반응경우에 있어서의 유화제수용액 점도 및 최종 슬러리 점도 등이 반응성에 미치는 영향을 수치적으로 고찰하기 위하여 [그림 3-22]에 나타난 것과 같은 형태의 회전형 점도계(BROOKFIELD, DV-II+ Viscometer)를 사용, 일정조건에서 각 경우에 대한 점도를 측정하였다.



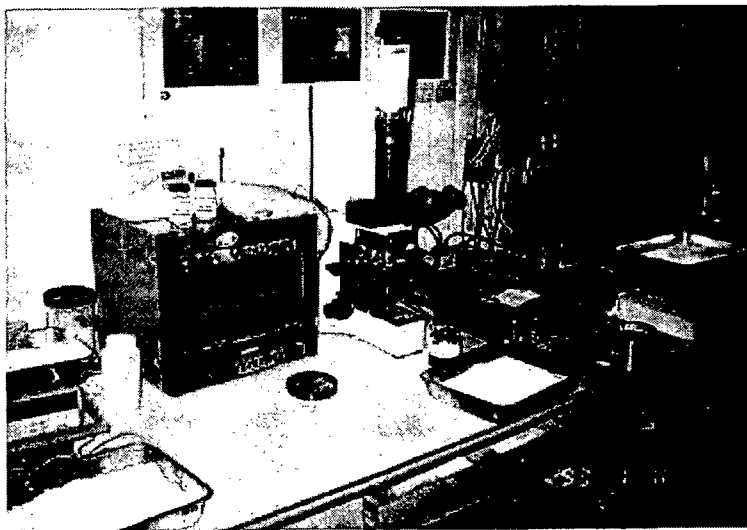
[그림 3-22] BROOKFIELD DV-II+ Viscometer

제조된 최종 캡슐의 열적인 특성변화 분석은 [그림 3-23]에 나타난 DSC(시차주사열량분석기, Instrument Specialists Inc.)를 사용하여 수행되었으며, 캡슐의 표면모양 및 크기분석을 위하여 다음의 [그림 3-24]와 같은 광학현미경(Olympus, BX50)을 사용하였다.



[그림 3-23] DSC (Instrument Specialists Inc.)

광학현미경을 이용한 입도 분석의 장점은 이러한 분석장치가 입자의 크기 측정뿐만 아니라 캡슐의 형태와 구조에 대한 정보까지 함께 제공한다는 사실에 있는데, 이러한 분석을 통하여 입자들의 응집을 탐지하게 되며 샘플과 코팅물질이 유리(遊離)여부 및 유리된 약제(藥劑) 결정 등의 검출이 가능하게 된다. 따라서 캡슐화 반응전반에 걸쳐 광학현미경을 통한 반응물 관찰을 수시로 행하는 것이 좋으며 이를 바탕으로 적절한 조치가 수행될 수 있다.



[그림 3-24] 광학현미경 (Olympus, BX50)

제조된 캡슐의 크기분포를 보다 정밀하게 분석하기 위해서 미국 FRITSCH사의 FA입도분석기를 사용하였는데, 그 사진을 [그림 3-25]에 나타내었다.



[그림 3-25] FA입도분석기(FRITSCH Inc., USA)

라. 캡슐 제조실험 개요

반응온도의 적절한 조절을 위하여 승온 및 냉각이 가능하도록 설계된 유리소재 이중자켓형 반응기(D×H : 100×184)를 사용하였다. 유화(乳化)단계에서 유화제의 종류 및 농도가 미치는 영향을 살펴보기 위하여 5 wt% PSSA, 5 wt% SMA, 10% citric acid, 10% PVA 및 0.01 M SDS수용액 200g을 각각 조제하고 내부 잠열물질 120g과 혼합한 후 homomixer를 사용, 10000rpm에서 10분간에 걸쳐 유화시켜 관찰한 후, 도출된 최적의 유화조건을 바탕으로 적절한 계면활성제를 선정한다.

적절한 유화조작이 끝나면 일정 반응조건에서 벽물질인 멜라민-포르말린 및 우레아-포르말린 프리폴리머와 반응시킴으로써 마이크로캡슐화 반응을 실시하게 된다. 본 연구에서 최종 벽물질로 선정되어 캡슐화공정에 사용되어진 멜라민-포르말린 프리폴리머(MF-Prepolymer)는 멜라민 22g, 포르말린(37%-포름알데히드) 38g의 혼합물로부터 제조되며 이 때의 출발물질 몰 비 1 : 2.75는 대량합성공정에서의 반응물 조성비 결정에 그대로 적용되었다. 멜라민-포르말린 혼합물에 60g을 첨가하고 반응온도 60℃에서 30~40분에 걸쳐 혼합·교반 시키면 부분적인 메틸올멜라민 구조를 가지는 반투명의 MF-프리폴리머가 형성된다.

실제적인 캡슐화반응은 반응온도 60℃에서 3~4시간동안 걸쳐 진행되는데, 이 때의 교반속

도는 600rpm으로 유지되며, 이를 통하여 유화용액 및 출발물질의 농도에 따라 일정한 고형분 농도를 가지는 캡슐화 잠열 미립자 슬러리가 최종적으로 제조된다. 중합 반응이 실시되는 동안 물리적인 혼합을 위하여 프로펠러(propeller)형 교반기가 사용되었으며, 반응계의 pH에 조절을 위하여 별도의 실린더형 적가깔대기(dropping funnel)가 장착되었다.

반응용액의 pH는 음이온성 고분자 전해질의 종류와 농도에 의해 결정되어지는데, 캡슐 피막을 형성시키는 프리폴리머의 계면방향 확산·침적속도가 반응계의 pH에 큰 영향을 받음과 동시에 최종 캡슐의 물성에도 지대한 영향을 미치게 되므로 적량의 산을 첨가하여 초기 pH와 반응경과에 따른 반응계 pH를 적절하게 조절하는 조작이 필요하게 된다.

이 후 다양한 반응조건에서의 캡슐화조작을 반복함으로써 반응계의 최적 반응조건을 결정하는 반응물 농도 및 pH조건이 도출되었으며, 이를 바탕으로 초기 유화제 수용액의 pH를 적절히 조절함으로써 불안정한 pH조절단계를 배제하고 반응공정을 단순화시켜 잠열 미립자의 대량제조를 위한 제조공정 표준화를 도모하고자 하였다.

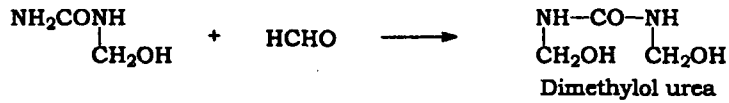
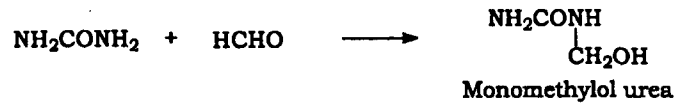
최종적으로 1) 계면활성제 종류 및 2) 유화제 수용액 조제조건, 3) 반응물 혼합비와 4) 캡슐화 반응조건 등이 결정되면 대량제조를 위한 공정변수 최적화가 검토된다.

마. 우레아-포르말린 잠열 미립자 제조방법

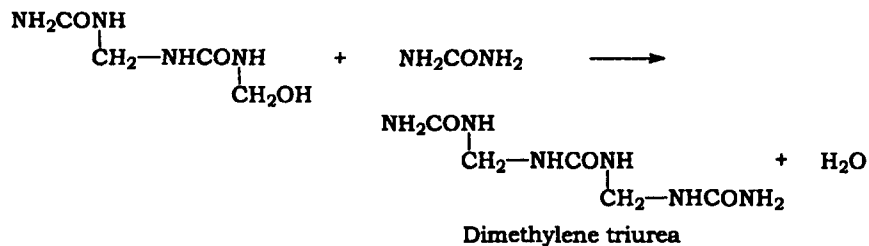
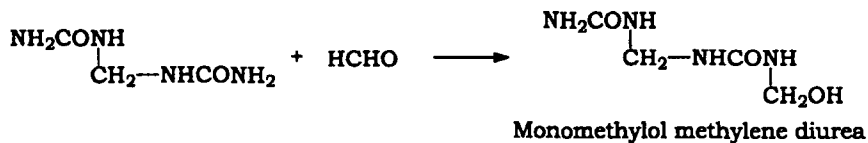
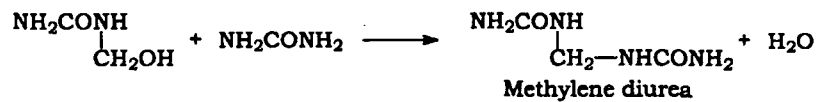
1) 우레아수지의 일반적인 합성법

우레아(urea), 멜라민(melamine) 등과 같이 아미노기(-NH₂)를 가지고 있는 화합물과 포름알데히드(formaldehyde)의 반응으로 얻어지는 열경화성수지를 총괄하여 아미노수지(amino resin)라 한다. 우레아-포름알데히드 수지는 값이 싸고 무색 투명하며 착색이 용이하다는 등의 장점 때문에 목재용 접합재(binder), 종이 및 섬유 처리제, 식기 및 일용품 등의 주물 화합물(molding compound) 및 코팅재료 로 널리 사용되고 있다. 우레아-포름알데히드 수지는 우레아와 포름알데히드의 부가반응(addition), 축합반응(condensation) 및 경화반응을 통하여 얻게 되는 열경화성수지로서 반응전체에 걸쳐 pH의 영향을 크게 받는다.

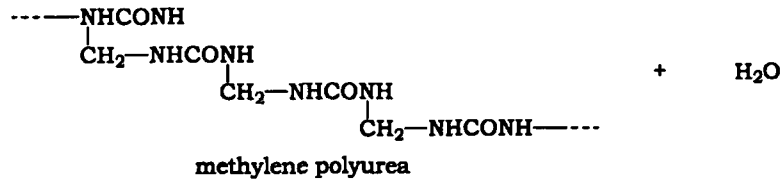
① 부가반응 : 알칼리성 혹은 중성 하에서 반응시키게 되면 수용성인 monomethylol urea와 dimethylol urea가 생성된다. 부가반응에서의 반응속도는 강산 산성이나 알칼리성에서 매우 빠르게 진행되며, pH가 7인 중성부근에서 가장 반응하기 어렵게 된다. 그러나 실제로 우레아 수지를 제조할 경우에는 pH가 7~8인 중성범위에서 반응시키게 되는데, 이는 축합반응보다 부가반응이 우세하게 진행되기 때문이다.



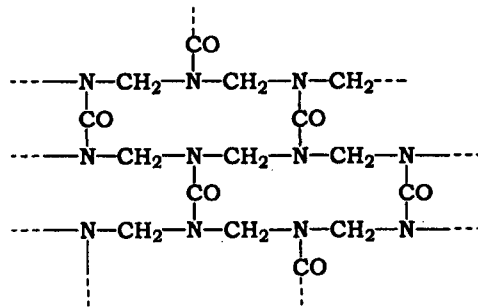
② 축합반응 : 산성조건 하에서 우레아와 포름알데히드를 반응시키면 축합반응이 빨리 일어나기 때문에 monomethylol urea가 천천히 생성되지만, 이는 생성즉시 우레아와의 축합반응을 일으켜 높은 용융점을 가지는 불용성의 methylene diurea로 된다. 또한 methylene diurea는 포름알데히드와 반응하여 monomethylol methylene diurea를 만들게 되며, 이것은 산성 하에서 곧바로 우레아와 반응하여 dimethylene triurea로 전환된다



계속해서 이러한 반응이 반복되면 아래와 같은 선상구조의 methylene polyurea가 형성된다.



③ 경화반응 : 우레아수지는 보통 암모니아를 촉매로 사용하여 제조되므로 methyol urea가 주로 생성되며, 여기에 산을 가하여 가열하면 불용·불용성인 삼차원적 구조의 수지(resin)를 이룬다. 한편, 포름알데히드의 비가 극히 작을 때는 가용·가용성의 수지가 생성되는 반면, 이 비가 클 때에는 불용·불용성의 수지가 생성된다. 아래 그림에 경화된 가교구조의 우레아 수지를 개략적으로 나타내었는데, 축합단계의 중간체가 가열되어 탈수 및 포름알데히드반응을 일으키면서 경화반응이 완료된다.



2) 우레아수지를 벽물질로 하는 잠열 미립자 제조

- ① 10g의 PSSA와 증류수 190g을 혼합한 후 반응온도 80℃에서 약 1시간에 걸쳐 용해시킨 후 상온에서 서서히 냉각시켜 5wt%의 PSSA 수용액 200g을 조제한다.
- ② 제조된 유화제 용액 내에 내부 잠열물질 120g을 넣은 후 homomixer를 사용하여 10000rpm에서 10분간 분산·유화시켜 균일한 액적의 유화용액을 조제한다.
- ③ 벽물질에 해당하는 우레아-포르말린의 경우 우레아 단량체가 상온에서도 잘 용해되기 때문에 포르말린과 혼합하는 조작만으로도 반투명한 프리폴리머를 얻을 수 있다. 선형구조를 갖는 우레아는 산의 분위기에서 열을 가해주면 가교되는 특성을 나타내지만, 가교

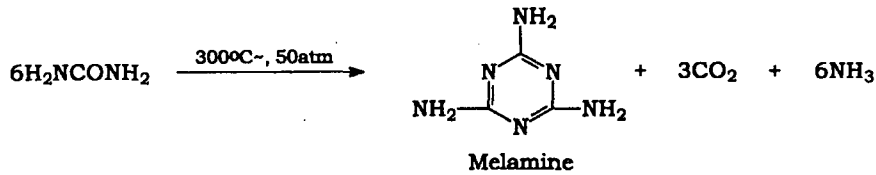
에 소요되는 시간이 비교적 길기 때문에 효율적인 반응을 위해서 일정량의 레조시놀을 첨가하는 과정이 필요하다.

- ④ 유화용액 ②에 ③의 우레아-포르말린 프리폴리머를 넣은 후 0.5N의 HCl 수용액을 첨가하여 전체 수용액 pH를 4로 맞추어준다. 우레아-포르말린 프리폴리머는 그 자체가 산성을 나타내므로 매우 적은 양의 HCl을 필요로 하며, 전체적인 분위기를 산성으로 고정시킴으로써 우레아-포르말린의 중합속도와 중합율을 증가시켜 견고한 가교구조의 마이크로캡슐을 얻을 수 있다.
- ⑤ 반응온도 60°C, 교반속도 550rpm에서 3~4시간동안 교반하면서 반응시키면 일정농도의 캡슐 슬러리를 얻게된다.

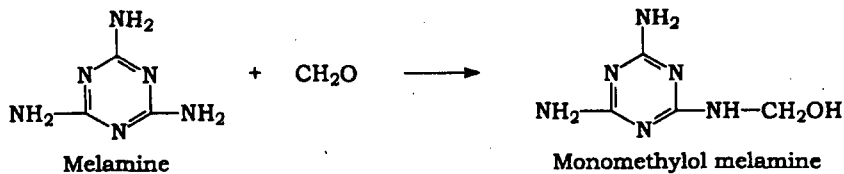
바. 멜라민-포르말린 잠열 미립자 제조방법

1) 멜라민수지의 일반적인 합성법

멜라민의 제조에는 dicyandiamide법과 우레아의 열분해를 통한 urea법 등이 있다.

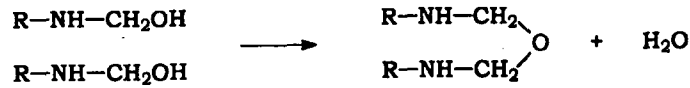


멜라민과 포름알데히드의 반응도 우레아와 마찬가지로 부가(addition)-축합(condensation)중합이며, 이 가운데 부가반응은 산성과 알칼리성에서 모두 일어난다. 대표적인 부가반응은 다음의 그림과 같은 형태로 진행된다.



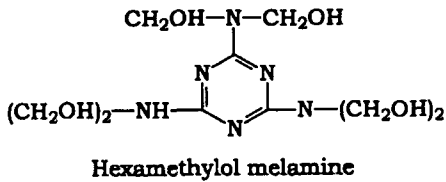
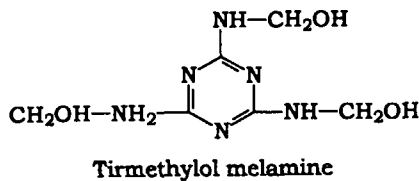
Monomethylol melamine을 R-NH-CH₂OH, 첨가되는 다른 멜라민을 R-NH₂로 표시하면 이

어지는 축합반응은 다음과 같이 일어나며, 반응속도는 산성일수록 빠르고 알칼리성에서는 일어나지 않는다.



산성에서는 methylene polymelamine이 생성되는데, 이것은 보통 용매에 녹지 않으며 가열하는 경우 용해하지 않고 분해된다. 한편, 알칼리성에서는 polymethylol melamine으로 된다.

멜라민에는 아미노기가 세 개 있으므로 최대 여섯 개까지의 methylol기가 들어갈 수 있다. 따라서 멜라민 1몰과 포름알데히드 3.3몰을 혼합하여 탄산나트륨 또는 암모니아를 사용하여 약알칼리성에서 80℃ 정도로 가열하면 monomethylol melamine에서 hexamethylol melamine까지의 각종 methylol melamine의 혼합물이 생성된다. 결국 전체 혼합물은 화합물 단위 분자당 평균 3개의 methylol기가 들어있는 형태를 띠게 되는데, 이 methylol기를 기점으로 가교구조가 발생되므로 우레아와 비교하여 한층 쉽게 경화반응이 진행될 수 있게 되며 이에 따라 더욱 높은 가교밀도를 가지는 높은 정도의 수지가 형성될 수 있다. 가교점이 되는 메틸올(methylol)기가 세 개 및 여섯 개로 치환된 멜라민의 구조를 아래에 각각 나타내었다.



2) 멜라민을 벽물질로 하는 잠열 미립자 제조

■ PSSA 수용액을 사용하는 경우

- ① 10g의 PSSA와 증류수 190g을 혼합한 후 반응온도 80℃에서 약 1시간에 걸쳐 용해시킨 후 상온에서 서서히 냉각시켜 5wt%의 PSSA 수용액 200g을 조제한다.
- ② 제조된 유화제 용액 내에 내부 잠열물질 120g을 넣은 후 homomixer를 사용하여 10000rpm에서 10분간 분산·유화시켜 균일한 액적의 유화용액을 조제한다.

- ③ 멜라민 단량체 22g 과 포르말린 38g, 증류수 60g을 혼합하고 반응온도 60℃에서 30~40분동안 혼합·반응시켜 반투명한 메틸올멜라민 프리폴리머를 얻는다.
- ④ 60℃로 고정된 이중자켓형 반응기에 미리 조제된 ③항의 유화용액과 ④항의 프리폴리머를 넣은 다음 0.5N의 HCl 수용액을 사용하여 전체 반응계의 pH를 4로 맞추어준다. 반응계의 분위기를 산성으로 유지하게 되면 멜라민-포르말린의 중합속도와 중합율을 촉진시키는 것이 가능하며, 이를 통하여 견고한 마이크로캡슐을 얻을 수 있다.
- ⑤ 상기 반응조건 ④에서 3~4시간동안 교반하며 반응시키면 일정 농도의 잠열 미립자 슬러리를 얻게 되는데, 반응 전반에 걸쳐 기계적 교반기의 회전속도는 600rpm로 일정하게 유지하였다.

■ SMA 수용액을 사용하는 경우

- ① SMA 10g 과 0.8wt% NaOH 수용액 190g을 혼합한 후 90℃이상에서 2시간이상 교반하여 용해시킨 후 상온에서 냉각하여 5wt%의 SMA수용액 200g을 조제한다.
- ② 제조된 유화제 용액 내에 내부 잠열물질 120g을 넣은 후 homomixer를 사용하여 10000rpm에서 10분간 분산·유화시켜 균일한 액적의 유화용액을 조제한다.
- ③ 멜라민 단량체 22g 과 포르말린 38g, 증류수 60g을 혼합하고 반응온도 60℃에서 30~40분동안 혼합·반응시켜 부분적으로 메틸올멜라민을 포함하는 반투명의 프리폴리머를 얻는다.
- ④ 60℃로 고정된 이중자켓형 반응기에 미리 조제된 ③항의 유화용액과 ④항의 프리폴리머를 넣은 다음 기계적 교반기를 사용, 600rpm으로 교반하면서 3시간 이상 반응시켜 일정 농도의 잠열 미립자 슬러리를 얻는다.

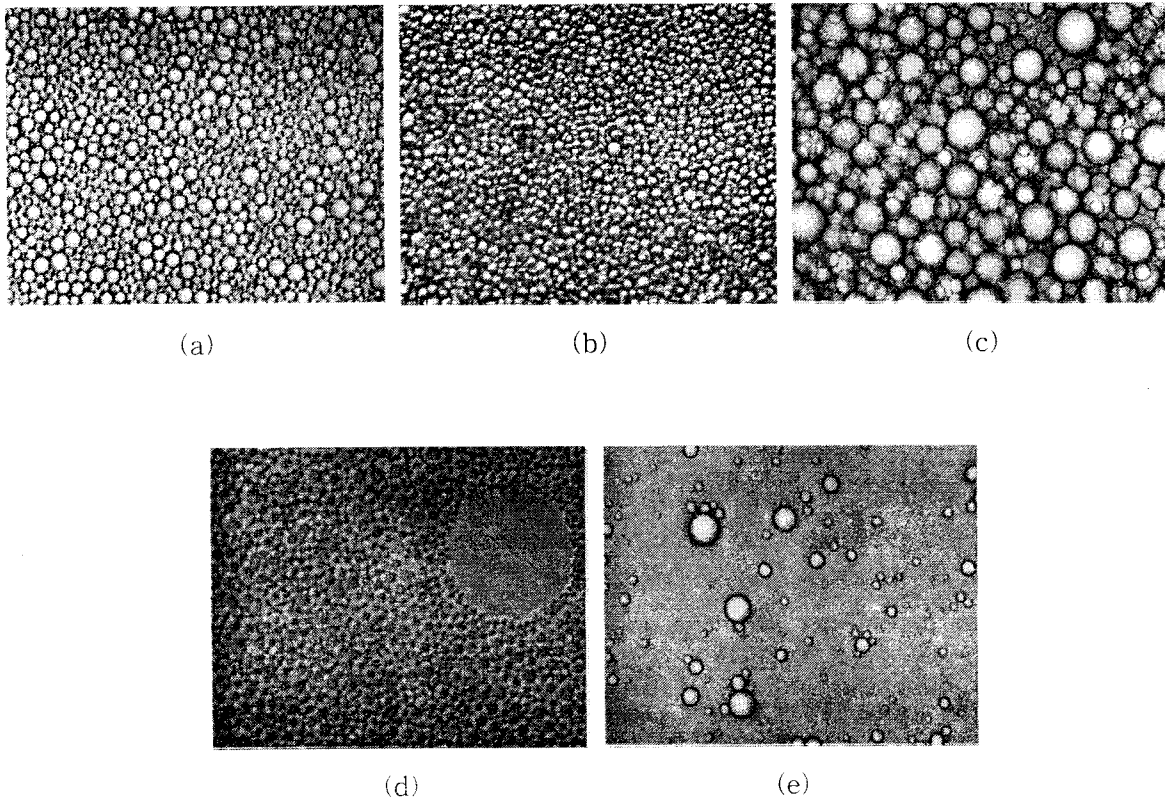
4. 잠열 미립자 제조특성

In-situ 중합에서는 사용된 음이온성 고분자 전해질의 종류와 농도에 따라서 용액의 pH가 결정되므로 사용되어질 유화제를 적절히 선정하고 반응조건을 적당히 변화시킴으로써 반응의 진행여부와 중합속도를 조정할 수 있다. 일반적으로 벽을 형성하는 공정은 점도가 높은 연속상에서 중합이 된 고분자 물질이 확산기구에 의하여 오일 액적의 표면에 침적하여 흡착되는 과정으로 설명될 수 있는데, 본 연구에서는 기본적으로 in-situ 중합에 의한 캡슐화공정을 따르면서 유화에 사용되는 계면활성제 종류 및 농도, 내부 상변화 물질 및 외부 고분자물질들을

변화시켜 그 제조특성을 비교·분석하는 한편 반응기 크기의 변화에 따른 중합특성도 함께 고찰하였다.

가. 계면활성제의 종류에 따른 영향

내부물질을 수용액상에서 유화 및 분산시킬 때 음이온성 계면활성제를 사용하는 것이 바람직하며 이것은 계면활성제가 유화를 촉진하고 반전(W/O)의 에멀전 형성을 방지하기 때문이다. 수용성 음이온성 계면활성제로 본 연구에서 사용된 5가지의 계면활성제 역할을 하는 물질들을 비교하여 실험을 실시하였다. [그림 3-26]에서 가시적으로 볼 수 있듯이 PSSA와 SMA에 의한 유화상태는 다른 계면활성제를 사용하는 경우보다 균일하고 안정한 액적을 형성시키는 것을 볼 수 있다.



(a) 5wt% PSSA (b) 5wt% SMA (c) 10wt% PVA (d) 0.01M SDS (e) 10% citric acid

[그림 3-26] 계면활성제에 종류에 따른 유화특성 비교(Homomixer, 10000rpm, 10분)

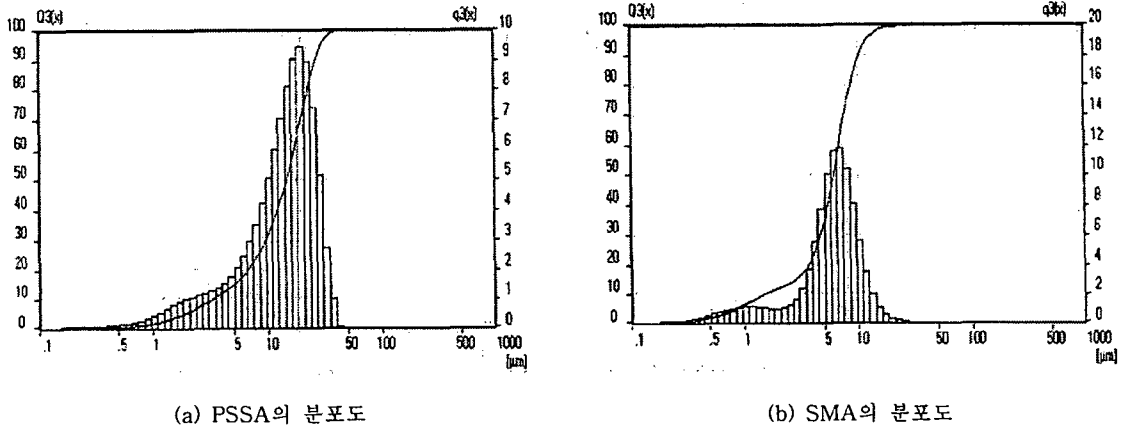
사용된 10wt%의 citric acid solution의 경우 균일하고 안정한 액적을 얻는데는 어려움이 있었으며, 10wt% PVA의 경우 범용으로 사용되는 음이온성 계면활성제임에도 불구하고 용융 과정에서 다량의 기포가 발생되고 형성된 액적의 안정성이 떨어지는 등의 문제점들이 발생되어 마이크로캡슐화를 위한 계면활성제로는 그리 적합하지 못한 것으로 판단되었다. 0.01M의 SDS의 경우 CMC값이 0.083M의 값을 가지므로 이러한 CMC이상의 농도에서 유화단계를 수행하였는데, 앞의 예들과 마찬가지로 기포 발생량이 너무 많아 유화자체가 이루어지지 않는 것으로 관찰되었다. 일단 깨어진 캡슐은 고속교반 시의 물리적 힘에 의해 다시 액적을 형성하기는 하지만 다량의 기포들과 상호인력이 작용되면서 액적 자체가 불안정하여 쉽게 터지는 현상을 볼 수 있는데, 이는 일반 고분자 전해질보다 액적의 안정성이 현저히 떨어지는 것으로써 결과적으로 액적의 불균일한 분포 및 안정성 저하 등의 커다란 문제점을 보이게 된다.

수용성 고분자 계면활성제로써 사용되는 PSSA의 경우 뛰어난 균일 분산성을 가지며 자체 점도 뿐 만 아니라 최종 마이크로캡슐 슬러리의 점도가 비교적 낮다는 특성을 갖는다. 다만 PSSA의 유화안정성이 다소 불안한 것을 볼 수 있는데 이는 유화제의 농도를 적절히 조절함으로써 증가시킬 수 있으며, 형성된 액적의 입도분포에 있어서는 SMA와 비슷한 액적 크기와 비슷한 정도의 균일 분산성을 나타내는 것으로 확인되었다.

비교적 우수한 유화능력을 가지는 PSSA와 SMA의 특성비교를 위하여 유화용액 자체의 점도를 측정하였는데, PSSA의 경우 상온에서 80cP의 값을 가지며 SMA의 경우 동일조건에서 120cP의 값을 나타낸다. 측정결과에서 예측되는 바와 같이 SMA의 경우 용액자체의 점도가 높아 유화단계 및 중합단계에서 균일 혼합을 위한 정교한 조작이 요구되지만, 유화시의 액적 형성에 있어서는 PSSA보다 우수한 유화결과를 보여준다. 결국, 제조된 잠열 미립자 최종슬러리의 점도가 다소 높음에도 불구하고 우수한 유화능력과 균일한 액적 크기 분포, 높은 액적 안정성을 나타내는 SMA의 사용이 잠열미립자 제조에 가장 적합할 것으로 생각된다. 일반적으로는 내부물질의 종류 및 외부 벽물질의 종류, 중합방법 및 조건에 따라서 계면활성제 선정 기준이 적절히 달라지게 된다.

상기의 유화제 비교실험을 통하여 우수한 유화능력을 가지는 것으로 확인된 PSSA와 SMA를 사용하여 제조되어진 테트라데칸(내부물질)-멜라민(벽물질) 마이크로캡슐의 입도 분석결과를 [그림 3-27]에 나타내었다. 단순 비교실험을 위하여 유화단계의 교반속도 및 교반시간은 각각 10000rpm과 10분으로 동일하게 고정하였으나 중합단계의 반응시간은 3시간에서 1시간으로 줄이도록 하여 실험상의 편의를 도모하고자 하였고 반응종료 즉시 입도분석을 실시함으로써 반응조건 변화에 의해 발생할 수 있는 캡슐의 안정성 저하를 막을 수 있도록 하였다. 그

림의 (a)에 나타낸 입도분포도는 PSSA 수용액을 유화제로 사용하여 캡슐화한 경우를 나타내고 있는데, 측정된 마이크로캡슐의 평균 직경은 $15\mu\text{m}$ 정도인 것으로 확인되었다.

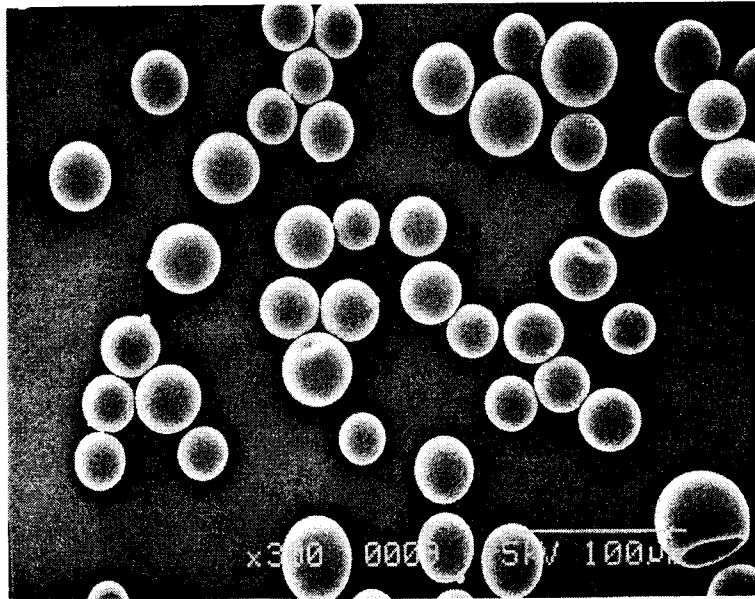


[그림 3-27] 최종 마이크로캡슐의 입도 크기 분포도

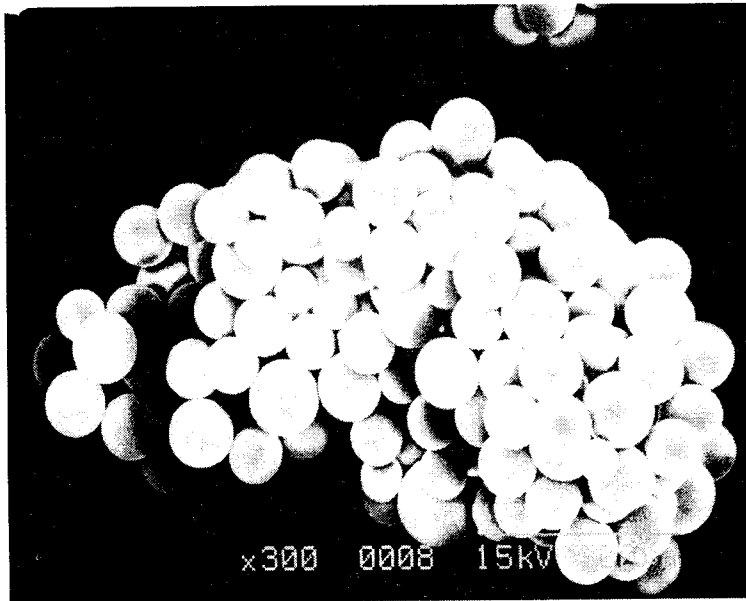
[그림 3-27]의 (b)는 유화단계에서 SMA 수용액을 유화제로 사용한 경우의 캡슐 입도분포를 나타낸 것으로써 평균 직경은 $6.3\mu\text{m}$ 에 이르는 것으로 나타나 PSSA를 사용한 (a)의 경우보다 현저히 작은 것을 알 수 있으며 입도분포 또한 매우 균일한 범위에 걸쳐있는 것으로 확인되었다.

나. 벽물질의 종류에 따른 마이크로캡슐 비교

캡슐화공정에서 일반적으로 많이 사용되는 음이온성 계면활성제 PSSA(Polystyrenesulfonic acid)를 사용하여 벽물질의 종류에 따른 캡슐화 특성을 살펴보았다. PSSA 수용액의 경우 오일 분산에 우수한 특성을 보이면서도 SMA의 경우보다 비교적 낮은 점도를 나타내므로 반응시의 조작성이 용이하다는 장점을 가진다. [그림 3-28]은 멜라민-포르말린 프리폴리머를 사용하여 만들어진 마이크로캡슐형 잠열 미립자의 SEM(Scanning Electron Microscopy)사진이다. 수용액 상에 분산되어진 오일 액적은 친수성 부분이 연속상 방향으로 배향된 계면활성제에 의하여 둘러싸인 형태를 유지하게 되는데, 이러한 음이온성 수용액 상에 부분적인 양전하를 나타내는 멜라민-포르말린 프리폴리머가 첨가되면 이온간의 인력에 의해 프리폴리머가 유화된 액적표면으로 접근하면서 중합반응을 일으켜 캡슐 벽을 형성하게 된다.



[그림 3-28] 멜라민을 벽물질로 하는 마이크로캡슐



[그림 3-29] 멜라민 마이크로캡슐의 건조 후 응집형태

[그림 3-29]는 [그림 3-28]에 나타낸 마이크로캡슐이 일정 조건에서 건조되면서 서로 엉켜 뭉쳐있는 모양을 보여주고 있는 그림이다. 촬영을 위하여 사용되어진 캡슐 시료는 최종 건조가 끝난 상태이며, 그림에서와 같이 서로 응집된 형태를 취하고는 있으나 각 캡슐이 독립적으

로 명확히 구분되어지며 간단한 외부 조작에 의하여 쉽게 흩어지는 것으로 확인되었다.

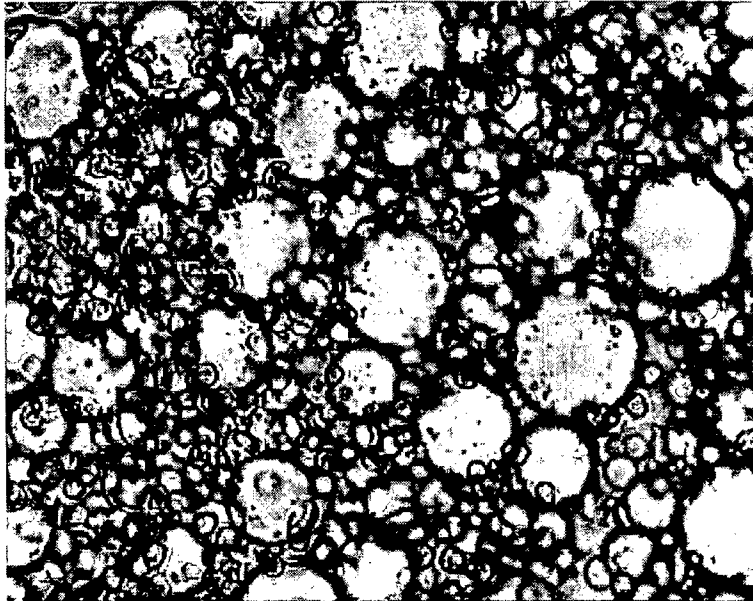
캡슐화 반응에 사용되는 고분자 계면활성제는 단순히 수용액 내에서 오일 액적을 분산시키는 역할만을 담당하는 것이 아니라 용액 상으로 첨가되는 프리폴리머 형태의 벽물질이 유화된 액적표면으로 침적되도록 유도하는 역할까지도 함께 수행할 수 있어야 한다. 한편, 계면활성제에 의하여 유화된 오일 액적의 유화 안정성도 캡슐화공정에 큰 영향을 미치게 되는데, 유화공정이 성공적으로 수행되었다 하더라도 이들 액적의 유화안정성이 일정수준 이상으로 보장되지 않으면 중합단계에서 상 분리가 일어나 캡슐형성이 원활히 이루어지지 않는 등의 문제점이 발생하게 된다. 또한 사용된 계면활성제의 양이 충분하지 못하여 액적을 둘러싸고 있는 계면활성제의 층이 지나치게 얇게 형성되면 벽 형성을 위하여 계면 상으로 침적되는 프리폴리머의 양이 상대적으로 적어지므로 견고한 캡슐 피막을 이루지 못하게 되어 최종 건조단계나 제품 저장단계에서 캡슐이 파괴되는 결과로 나타나게 된다.

[그림 3-30]에 우레아-포르말린 프리폴리머를 사용하여 제조된 마이크로캡슐 슬러리의 광학현미경사진을 나타내었는데, 멜라민-포르말린 캡슐 벽을 가지는 잠열 미립자와의 거시적인 비교를 위하여 촬영시의 배율을 300배로 동일하게 고정하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 캡슐의 전체적인 크기분포가 매우 넓은 범위에 걸쳐있는 것으로 나타났는데, 내부물질 및 벽물질, 계면활성제의 조성을 다양하게 변화시켜 캡슐화반응을 반복·수행하였음에도 형성된 캡슐의 크기분포에는 큰 차이가 관찰되지 않았다. 따라서 불균일한 크기의 캡슐이 형성되는 원인은 우레아-포르말린 프리폴리머의 계면침적속도가 유화된 액적이 안정하게 유지되는 시간에 비하여 상대적으로 느리기 때문에 유화된 일부 액적들이 중합초기에 서로 합쳐져 보다 큰 액적을 형성하기에 충분한 시간을 제공하기 때문으로 판단되며, 침적속도가 상대적으로 빠른 멜라민-포르말린 마이크로캡슐의 경우 매우 균일한 크기분포를 나타낸다는 사실로부터 이러한 가설의 간접적인 증거가 가능하다.

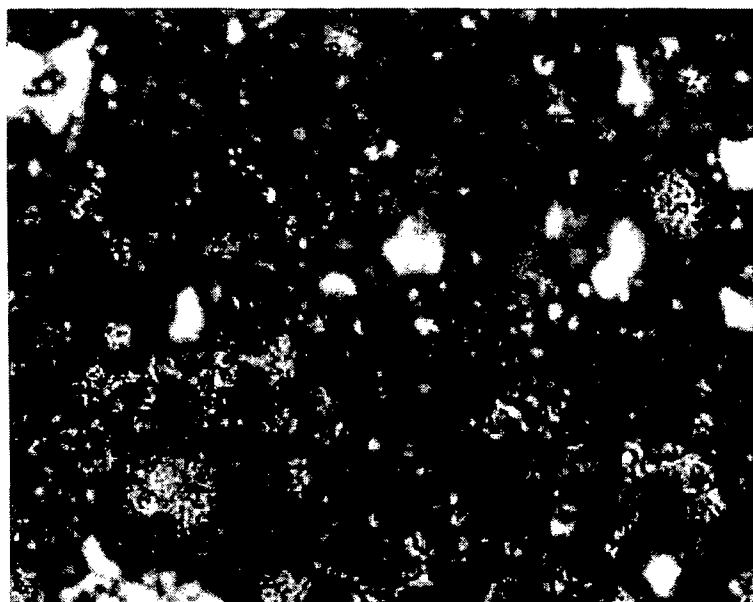
우레아-포르말린 수지를 벽물질로 하는 마이크로캡슐은 캡슐 자체의 안정성도 상당히 낮은 것으로 나타났는데, 이러한 우레아-포르말린 마이크로캡슐의 자연건조 후 사진을 [그림 3-31]에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 상대적으로 크기가 큰 캡슐들은 그 대부분이 파괴된 후 서로 뭉쳐진 형태로 존재하며, 상대적으로 작은 크기의 캡슐들만이 그 형태를 유지하고 있는 것으로 확인되었다.

결국, 벽물질만을 변화시켜 동일한 반응조건에서 수행된 멜라민-포르말린 및 우레아-포르말린 마이크로캡슐화 공정에 있어서 초기 유화상태에 특별한 차이점이 관찰되지 않았음에도 불구하고 그 결과에서는 현저히 다른 특성을 나타내는 것으로 확인되었다. 이러한 차이점이

발생되는 근본적인 원인으로써 앞서 언급한 바와 같은 계면으로의 침적속도 차이 및 자체 증합속도의 차이 등을 들 수 있는데, 본 연구에 있어서도 유화단계에서 형성된 오일 액적으로의 침적속도와 자체 증합속도가 상대적으로 모두 낮은 우레아-포르말린 마이크로캡슐화 공정에서 안정된 캡슐의 형성에 많은 어려움이 있었음을 확인하게 된다.



[그림 3-30] 우레아-포르말린 피막을 가지는 마이크로캡슐



[그림 3-31] 우레아-포르말린 캡슐의 자연건조 형태

우레아, 즉 요소는 포르말린과의 반응에 있어서 장시간에 걸친 경화시간이 요구되며 최종적으로 형성되는 수지는 비교적 양호한 내수성을 지니는 한편 연질의 성질을 갖게된다. 우레아가 반응하여 우레아수지형태를 취하게 되는 반응의 일반적인 경로를 살펴보면, 우선 포르말린의 부가(addition)반응이 발생된 후 다시 축합(condensation)반응을 일으키면서 최종적으로 경화(hardening)되는 단계를 거치게 되는데, 이러한 반응은 전체적으로 중성 분위기에서 진행된다. 이 때 사용되는 우레아와 포르말린의 비율에 따라 모노메틸우레아와 디메틸우레아의 생성비율이 달라지게 되어 다양한 혼합비의 축합체들이 생성되며, 온도 상승에 따른 가교경향은 멜라민이 나타내는 성질과 유사하지만 메틸레이트화된 우레아를 형성하기 위해서는 보다 긴 시간이 필요하다.

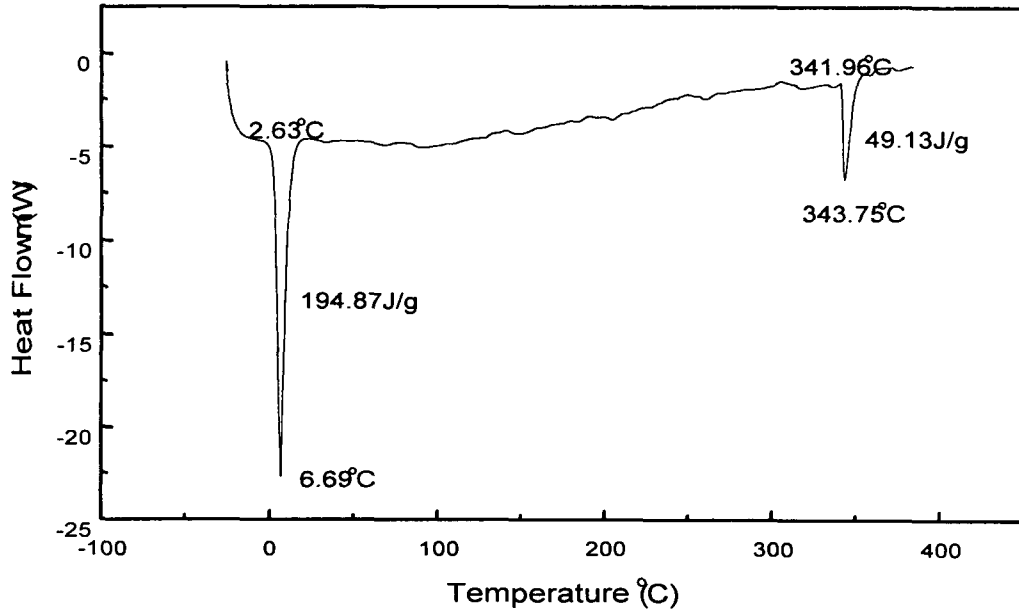
우레아는 물에 잘 녹는 물질로써 수용액상에서 산성범위의 pH를 보이는데, 반응속도를 높이기 위해서는 일정량의 레조시놀(resorcinol, $C_6H_4-1,3-(OH)_2$)을 첨가하게 된다. 레조시놀과 포르말린이 축합반응을 일으키는 경우 벤젠 핵에 대해 meta 위치에 -OH기를 2개 가지는 레조시놀의 특성상 *ortho-*, *para-* 위치의 반응성이 페놀보다 월등히 우수하여 상온에서 경화반응이 진행되는 것이 특징이다. 이러한 작업을 통하여 캡슐화를 수행하는 경우에 있어서 그 반응속도를 향상시키는데는 다소 기여할 수 있으나 우레아-포르말린 수지가 벽물질로 완전한 적합성을 가지도록 하는 것에는 여전히 많은 문제점이 있는 것으로 보인다.

멜라민 및 우레아와 포르말린의 가교구조로 형성된 벽물질을 가지는 각 캡슐들의 캡슐화 여부와 열적 특성분석을 위하여 시차주사열량분석기(DSC)를 사용, 동일조건에서의 열 분석을 시행하고 그 결과를 비교·검토하였다. [그림 3-32]에 멜라민-포르말린 마이크로캡슐의 열 분석결과를 나타내었는데, 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 6.69°C에서 내부물질에 의한 강한 흡열피크가 관찰되었으며 340°C부근에서 멜라민에 해당되는 또 하나의 특성피크를 확인함으로써 내-외부물질의 이중구조를 가지는 캡슐형태가 성공적으로 형성되었음을 확인할 수 있다.

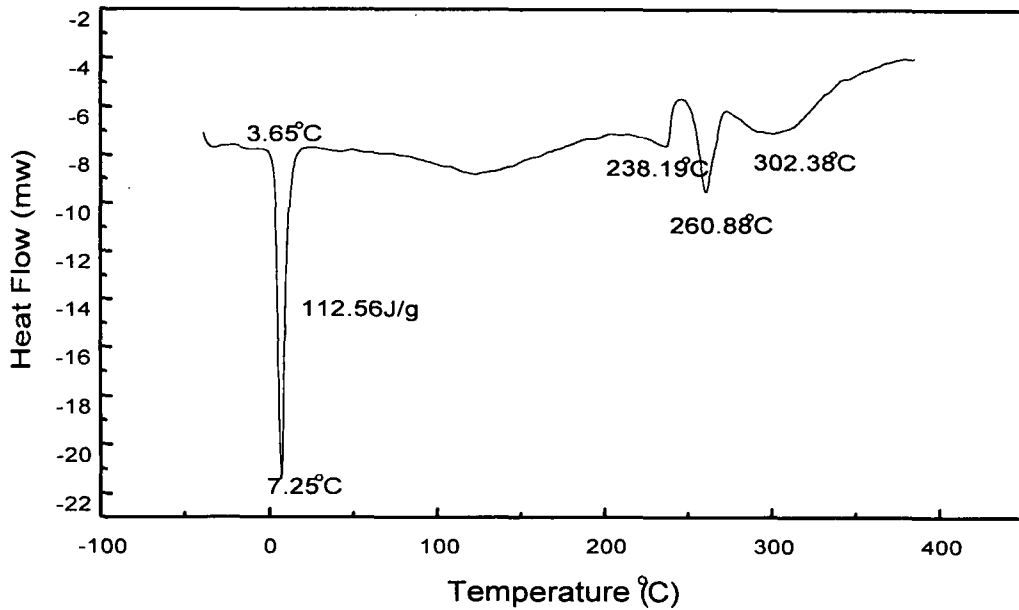
[그림 3-33]는 우레아-포르말린 마이크로캡슐의 열 분석 결과이다. 내부물질에 의한 흡열피크가 멜라민의 경우에서와 비슷한 7°C 근방에서 나타나는 데 반해 벽물질에 의한 특성피크는 멜라민의 경우보다 낮은 260°C 근방에서 관찰되었다.

한편 캡슐이 지니는 열용량을 비교하여 보면 내부물질에 의한 열용량 값이 멜라민-포르말린 캡슐에 비하여 현저히 작은 것을 알 수 있는데, 이러한 결과로부터 우레아-포르말린 캡슐의 경우 캡슐화된 내부물질의 양이 멜라민의 경우보다 훨씬 적다는 것을 확인하게 된다. 또한 벽물질에 해당되는 우레아-포르말린의 특성피크 부분에 이산된 여러 개의 피크가 함께 존재하는데 이는 반응시의 불균일한 피막형성에 의하여 각기 다른 가교밀도를 가지는 우레아-포

르말린 축합체가 형성되었기 때문으로 생각할 수 있다.



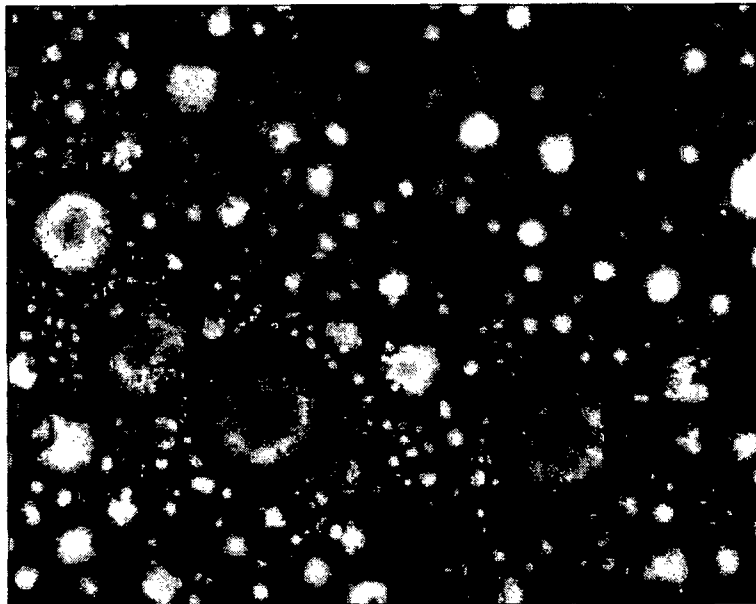
[그림 3-32] 멜라민-포르말린 마이크로캡슐의 열 분석결과



[그림 3-33] 우레아-포르말린 마이크로캡슐의 열 분석결과

멜라민-포르말린과 우레아-포르말린을 각각 벽물질로 하는 마이크로캡슐들을 비교해본 결과 멜라민-포르말린의 경우에 보다 견고성이 우수한 마이크로캡슐 벽물질이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 우레아-포르말린 프리폴리머에 의하여 제조된 마이크로캡슐의 경우 안정성이 현저히 낮은 것으로 나타나 실제 캡슐 벽물질로의 응용여부에 다소 문제점이 제기되었는데, 이러한 안정성 문제를 개선시키고자 우레아-포르말린 프리폴리머에 멜라민 단량체를 일정량 혼합하여 우레아-멜라민-포르말린(UMF) 벽물질을 갖는 마이크로캡슐을 제조하고 그 반응특성 및 최종 캡슐제품의 특성을 살펴보았다.

[그림 3-34]는 우레아-포르말린 프리폴리머에 첨가된 우레아 양의 1%에 해당되는 멜라민 단량체를 혼합하고 동일조건에서의 캡슐화 시킨 최종 캡슐 슬러리 사진이다. 일정량의 레조시놀을 첨가하여 우레아의 가교속도를 증진시키고자 하였으며, 상대적으로 반응속도가 빠른 멜라민-포르말린 축합반응에 의하여 반응개시속도를 향상시키고자 하였다. 그림에서 살펴볼 수 있듯이 입도분포는 다소 불균일하였으나 우레아-포르말린 수지를 벽물질로 하는 마이크로캡슐에 비하여 그 형태 및 안정성 면에서는 월등히 우수한 특성을 나타내는 것으로 확인되었다.



[그림 3-34] 우레아-멜라민-포르말린 마이크로캡슐 슬러리

[그림 3-35]는 우레아-멜라민-포르말린 마이크로캡슐 슬러리의 자연 건조시킨 후 형태를 나타낸 그림이다. 건조시의 경화·탈수작용으로 캡슐 표면이 약간 울퉁불퉁한 것을 볼 수 있었으나 우레아-포르말린 마이크로캡슐보다는 견고한 피막을 형성하고 있는 것을 볼 수 있다.



[그림 3-35] 우레아-멜라민-포르말린 캡슐의 자연건조형태

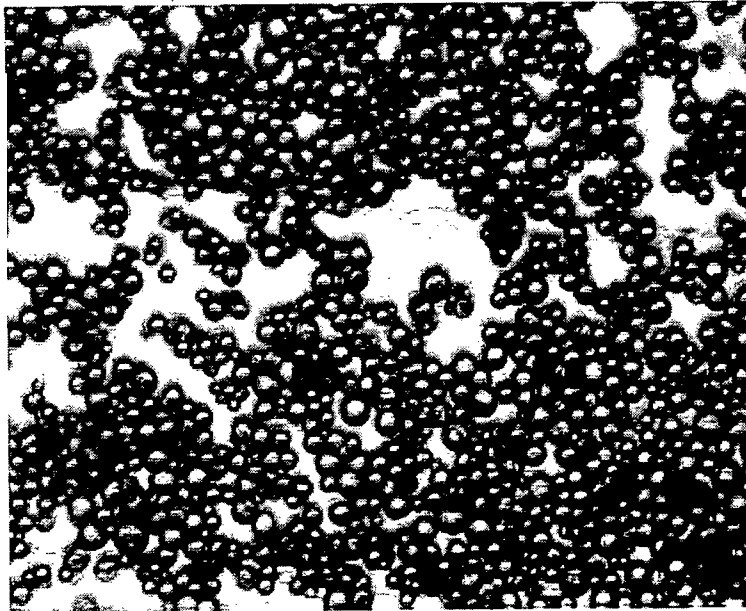
다. 반응기 크기에 따른 캡슐화 특성

캡슐 대량생산을 위한 중간단계로서 7L용량의 중형반응기를 설계·제작하였다. 반응물의 적절한 혼합을 위해서 반응기 내부지름의 40%에 해당되는 크기의 기계적 교반기(mechanical stirrer)를 사용하였으며 교반속도는 1700rpm정도로 고정하였다. 내부물질의 균일한 유화를 위해서는 1L급 반응기와 동일한 형태의 homomixer 및 ROSS사의 대용량 homomixer를 사용하였는데, 이를 통하여 제조된 캡슐의 경우 그 입도분포가 매우 균일하였으며 10μ 이하의 크기를 가지는 것으로 확인되었다. [그림 3-37]은 7L급 반응기에서 제조된 멜라민-포르말린 마이크로캡슐을 나타낸 그림이다. 한편 비교실험을 위하여 기존의 1L급 반응기를 통해 동일조건에서의 캡슐화를 수행하였는데, 이를 통하여 제조된 멜라민-포르말린 마이크로캡슐의 슬러리 사진이 [그림 3-36]에 먼저 나타나있다.

■ 1L 반응기에서의 캡슐화

5%의 SMA 수용액 200g에 70g의 테트라데칸을 넣고 상온에서 10000rpm의 교반속도로 유화시킨다. 멜라민 단량체 18g, 포르말린 33g, 물 149g을 혼합하고 60°C 에서 약 10분간 교반시켜 반투명한 멜라민 프리폴리머를 제조하고 이를 내부물질이 유화되어있는 유화용액 내에 첨가시킨다. 기계적 교반기를 이용하여 600rpm의 속도로 교반하면서 반응온도 60°C 에서 세시간

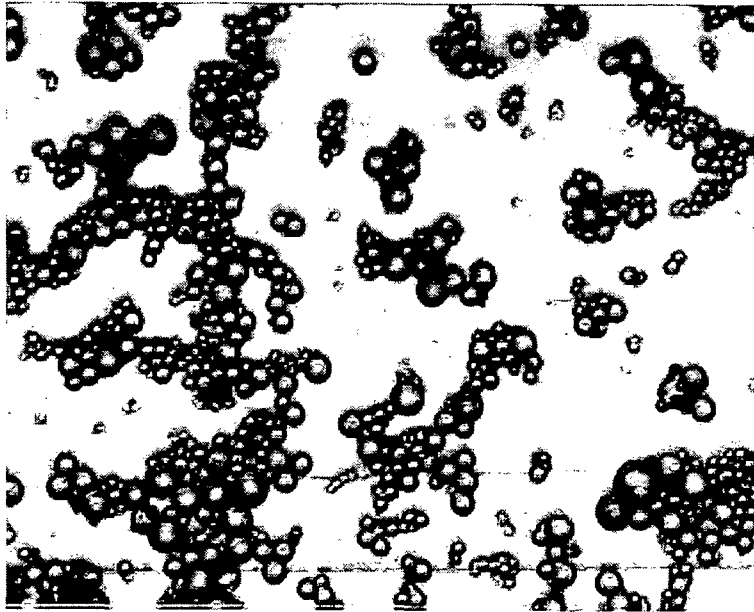
이상 반응시키면 최종 마이크로캡슐 슬러리를 얻게되는데, 최종 캡슐의 벽물질이 신축적이면 서도 견고한 특성을 나타내도록 하기 위하여 멜라민 프리폴리머를 구성하는 성분물질들의 물 비를 적절히 변화시키면서 중합을 실시하였다. 이러한 방법을 통하여 제조된 마이크로캡슐은 멜라민 단량체를 직접 첨가하는 방법에 비하여 보다 균일한 입도를 나타내는 것으로 확인되었다.



[그림 3-36] 1L 반응기에서 제조되어진 MF 마이크로캡슐

■ 7L 반응기에서의 캡슐화

반응기의 용량이 증가하게 되면 반응물간의 열 전달 및 물질전달 속도가 달라지게 되므로 1L 반응기를 사용하여 마이크로캡슐화를 수행했을 때의 반응환경 및 조건에 적당한 변화가 수반되어야 하며 균일한 혼합을 위해서 교반기의 운전용량을 적절히 증가시켜야 한다. 따라서 반응기에 장착하여 사용하게 되는 교반날개(impeller)를 반응용량 각 1/3 지점에 각각 두 쌍으로 제작하여 설치하였으며, 유화에 사용되는 유화장비의 경우에도 ROSS사에서 제작된 대용량의 homomixer 두 기(機)를 동시에 사용하였다. 사용된 교반날개는 중심 축을 기준으로 약 15° 가량 비틀려진 길이 4cm 폭 2.8cm의 타원형 날(blade) 세 개를 가지고 있다. 7L 반응기를 기준으로 수행된 마이크로캡슐화 공정은 다음과 같으며, 원활한 캡슐화 반응을 위하여 작업용량(working volume)은 전체 반응기 용량의 50% 수준으로 한정하였다.



[그림 3-37] 7L 반응기에서 만들어진 MF 마이크로캡슐

5% SMA 수용액 1400g에 테트라데칸 1100g을 혼합하고 homomixer를 사용하여 10000rpm의 속도로 12분 동안 유화시킨다. 멜라민 단량체 190g과 포르말린 320g, 물 510g을 섞은 다음 반응온도 60℃에서 600rpm으로 교반하면서 30분 가량 반응시키면 벽물질에 해당되는 반투명의 멜라민-포르말린 프리폴리머가 제조된다. 캡슐화 반응은 유화된 테트라데칸-SMA 용액에 제조된 멜라민-포르말린 프리폴리머를 첨가하면서 시작되는데, 반응기 용량증가에 따른 열전달 효율감소를 고려하여 이 때의 반응온도를 소형 반응기보다 다소 높은 70℃로 고정하였다. 상술된 반응조건에서 3시간 이상 반응시킴으로써 최종 캡슐 슬러리를 얻게되는데 전환율 100%를 가정하여 산출된 캡슐슬러리의 고형분 농도는 대략 43%에 이른다. 제조된 캡슐의 크기는 1L 반응기에서 제조된 캡슐보다 비교적 작은 것으로 확인되었으며 입도분포 또한 좁은 영역에 걸쳐있는 것으로 나타났는데 이는 유화단계에서 사용된 homomixer의 고정자(stator) 부분이 작은 그물(mesh)형태로 되어있어 미립자화가 용이하며 유화 및 중합단계에 사용된 각 교반기들의 혼합효율이 소형반응기에 비하여 우수하기 때문으로 생각된다.

마이크로캡슐의 제조에서 중요한 부분을 차지하는 두 가지 공정, 즉 유화공정과 중합공정을 고찰하여 보면 다음과 같은 특징들에 주목하게 된다.

첫째, 유화공정에서는 오일 액적이 얼마만큼 균일한 크기를 가지며 다음공정에 이어지는데 요구되는 적절한 안정성을 가지고 있는지의 여부가 중요한 문제로 대두된다. 따라서 유화능력이 우수한 유화제의 선정이 중요한 관건이며 유화액적의 안정성을 높일 수 있는 조성의 결정

과 유화장비의 선택이 선결되어야 할 과제로 남는다. 특히, 본 연구결과를 살펴보면 초기에 균일하지 못한 오일 액적은 상대적으로 낮은 안정성을 가지게 되며 다음공정으로 이어지는 과정에서 액적 자체가 파괴되거나 다른 액적과 응집되는 등의 문제가 발생되기도 한다. 동일한 계면활성제를 사용하는 경우에는 교반기 날개의 모양과 크기가 중요한 역할을 하게 되는데, 반복된 실험의 결과로는 homomixer를 사용하는 경우에 가장 안정적이고 균일한 액적이 형성되는 것으로 나타났다. Homomixer를 사용하여 제조된 마이크로캡슐은 크기 분포가 거의 균일하며 상대적으로 큰 마이크로캡슐의 생성이 발생되지 않아 액적간의 응집이나 불균일한 캡슐 형성이 매우 적게 나타나는 것으로 확인되었다.

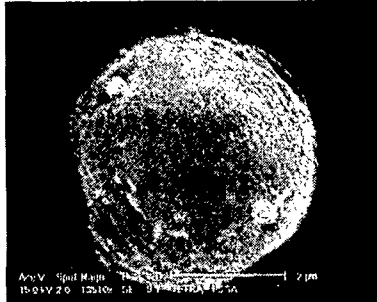
둘째, 중합공정에서는 벽물질을 구성하게 되는 물질들의 화학적 특성이 중요하게 고려되어야 할 사항으로 나타났으며 동일한 물질을 사용하는 경우에 있어서는 벽물질의 생성 속도와 가교 정도가 미치는 영향이 매우 크다는 것을 확인할 수 있었다. 벽물질이 유화된 오일 액적에 접근하여 중합하는데 소요되는 시간을 단축하는 것이 보다 우수한 강도의 마이크로캡슐을 제조하는데 중요한 요인이 되는데, 이는 유화된 오일 액적의 안정성과 관계되는 특성이기도 하며 결과적으로는 계면으로의 침적속도 및 중합속도가 빠른 멜라민 수지의 경우에서 보다 견고한 마이크로캡슐을 얻어지는 것으로 관찰되었다.

라. 내부물질 변화에 따른 잠열미립자 제조특성

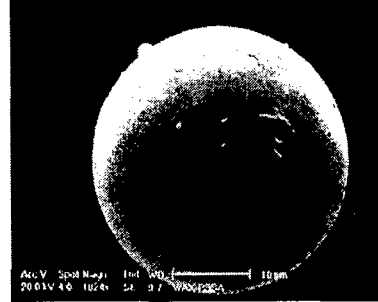
동일한 조건에서 계면활성제의 종류에 따른 유화특성 및 중합특성을 비교해본 결과 고분자 전해질의 형태를 지니는 수용성·음이온성 계면활성제 PSSA와 SMA가 가장 적합한 것으로 판별되었음을 기초로 하여 냉·난방 용도에 따라 각기 다른 내부물질을 가지는 멜라민-포르말린 캡슐화공정을 수행하였다. 캡슐화에 사용되어질 내부물질에 있어서 냉방용으로는 테트라데칸을, 난방용으로는 파라핀왁스를 각각 선정하였으며 기타 반응환경 및 조건은 상기 기술되어진 캡슐화공정이 그대로 적용되었다.

제조되어진 최종 캡슐은 직경 $10\ \mu\text{m}$ 이내의 작은 크기를 나타내었으며 비교적 균일한 입도 분포를 가지는 것으로 관찰되었다. [그림 3-38]은 PSSA를 계면활성제로 하여 제조된 캡슐의 표면 SEM사진을 나타낸 것으로 [그림 3-39]에 도시된 SMA의 경우보다 한결 매끄러운 구형 구조를 가짐을 보여주고 있다. 이러한 경우에서와 같이 계면활성제로 PSSA 수용액을 사용하고 내부물질로 테트라데칸을 선정하여 캡슐화한 냉방용 잠열 미립자의 경우 중합단계에서의 가교반응 및 경화반응이 충분하지 못하여 외부 피막이 매우 약한 상태임을 확인할 수 있었는데, 사진 상에 일부 찌그러진 형태로 보여지는 부분은 SEM 분석 시 주사되는 전자선에 의한

여 변형된 것으로 피막을 형성하는 벽물질이 현저히 낮은 강도를 나타내고 있음을 보여준다.



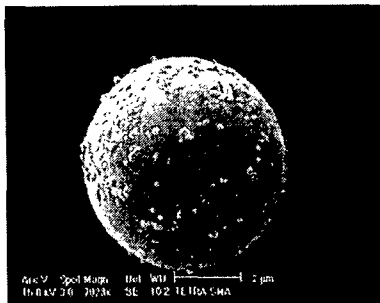
(a) 냉방용



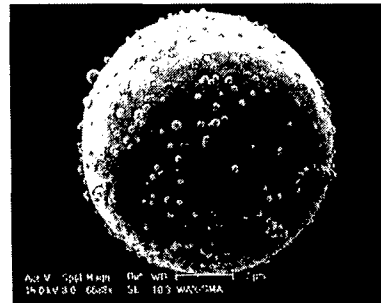
(b) 난방용

[그림 3-38] PSSA를 사용하여 제조된 냉·난방용 잠열미립자 표면특성

한편 계면활성제로 SMA를 사용하는 경우 테트라데칸을 내부물질로 하는 냉방용 잠열 미립자의 경우뿐만 아니라 파라핀왁스를 내부물질로 하는 난방용 잠열 미립자의 경우에서까지 비교적 견고한 피막이 형성되어있는 것을 확인하게 되는데, 표면 구조에 있어서는 PSSA를 사용한 경우와는 달리 많은 돌출부분이 형성된 것을 볼 수 있었다. 이는 멜라민-포르말린 프리폴리머가 계면 상에 위치하고 있는 SMA에 의하여 빠른 속도로 침적되어, 반응함으로써 부분적인 반응성 차이가 발생하여 국부적인 다층구조(multi-layer structure)를 형성하고 있는 것으로 추정할 수 있는데, 이는 유화단계에서 유화제 입자가 불균일한 층을 형성하게 되는 경우 상대적으로 유화제의 농도가 높은 부분에 보다 강한 정전기적 인력이 발생함으로써 동일 시간동안 보다 많은 양의 멜라민 입자가 침적될 수 있다는 사실로부터 확인할 수 있다.



(a) 냉방용



(b) 난방용

[그림 3-39] SMA를 사용하여 제조된 냉·난방용 잠열미립자 표면특성

제3절 마이크로캡슐 특성분석

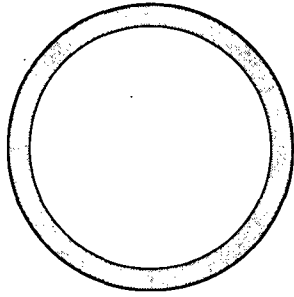
1. 마이크로캡슐의 구조 및 형태

단일 캡슐 하나의 부피와 무게에 관련된 논의는 벽/내부물질 구조의 구형 입자만을 가정함으로써 가능하다. 반면 다양한 캡슐화기술들에 의하여 넓은 범위에 걸친 다양한 구조의 입자 생산이 가능한데, 이러한 구조 가운데 대표적인 네 가지 형태를 [그림 3-10]에 도시하였다.

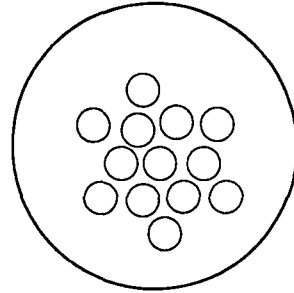
Case A는 연속적인 벽/내부물질의 구조를 가지는 고전적인 캡슐을 나타낸다. 내부의 상이 다수의 분리된 구역들로 나누어져있다는 점을 제외하면 Case B의 형태 또한 Case A의 형태와 유사한데, 각각의 구역들은 담체기질(carrier matrix) 내에 파묻혀 있으며 이 기질은 연속적인 코팅에 의하여 둘러싸여 있다. 구조 A와 B의 경우 뚜렷이 구별되는 막을 가지고 있기 때문에, 이러한 형태의 입자들을 마이크로캡슐이라 언급하고자 한다. Case C는 내부물질 입자들이 모든 부분에 걸쳐 균일하게 분산되어 있는 기질 구조인데, 내부물질 입자들을 둘러싸고 있는 일정두께의 어떠한 막들도 존재하지 않는다. 따라서 이러한 입자들을 일컬어 micromatrix particle이라 말한다. Case D는 내부물질이 분자들처럼 입자 전체에 분산되어 있다는 점에서 Case C의 극단적인 한 예로 볼 수 있다. 활성물질 또는 내부 분자들은 용매(solvent)가 고분자(polymer)와 상호 작용하는 것처럼 담체와 강한 상호작용을 일으킬 수도 있는가하면 본질적으로 아무런 상호작용을 하지 않을 수도 있는데, 본질상 후자의 경우에 해당되는 polymer는 불활성 담체로 작용하게 될 것이다. 어떤 경우든 Case D와 같은 구조를 가지는 입자를 microsphere라 부른다.

2. 잠열 미립자의 물리·화학적 특성

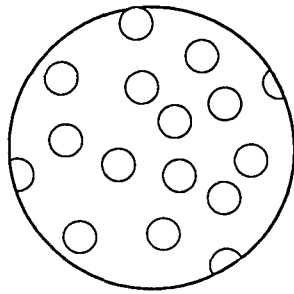
열 전달 현상과 유체역학적인 특성을 이해하기 위한 중요한 물성을 살펴보면 점도, 전도도, 밀도 등이 있으며, 이 밖에도 비열 등이 중요한 물성으로 여겨지고 있다. 이러한 물성은 온도에 따라 변화하는 특성을 가지고 있다. 특히 물질이 혼합형태인 경우에는 매우 복잡한 특성을 보이고 있기 때문에 실험식과 경험식과의 상당한 오차를 유발하고 있다. 잠열미립자 슬러리의 점도에 관한 물성의 변화특성은 이미 연구 발표한 바 있으며,¹³⁾ 본 연구에서는 열전도도 및 밀도가 온도 및 입자의 농도에 미치는 영향을 실험을 통하여 해석하였다.



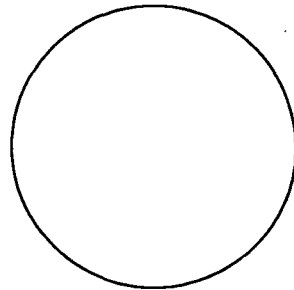
Case A : Continuous shell/core microcapsule



Case B : Multinuclear microcapsule



Case C : Micromatrix particle



Case D : Microsphere

[그림 3-40] 다양한 형태를 가지는 미립자 모델의 형태학적 구조

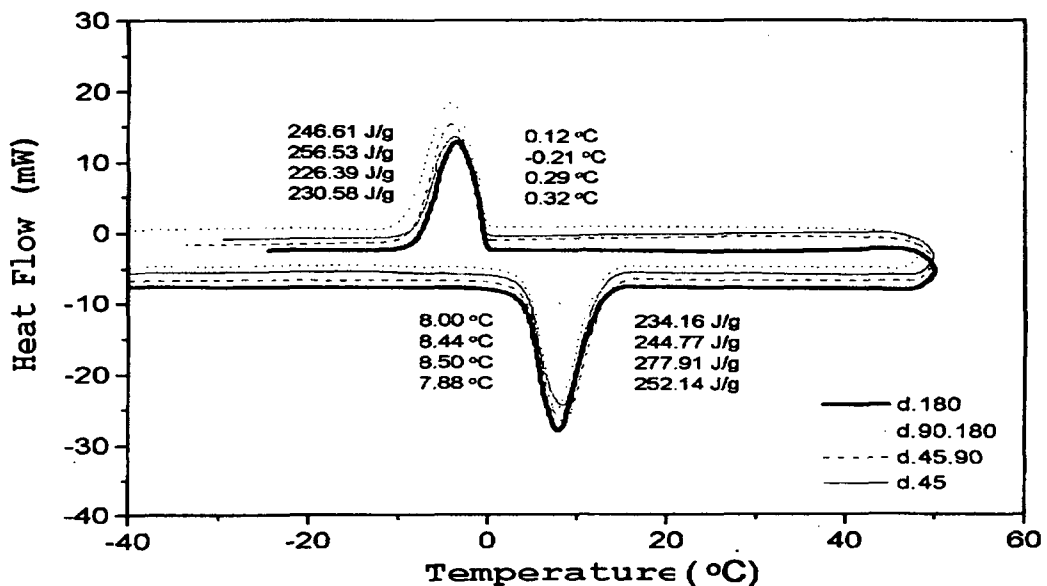
가. 점도 및 압력강하

Goel 등¹⁴⁾은 잠열미립자를 직접 수송할 때 얻어지는 열적·유체학적 특성을 수치 해석적인 방법으로 접근하였는데, 수치해석을 위한 기초 물성은 주로 고체입자를 이용한 경험식에 대입하여 풀이하였다. 그러나 잠열 미립자는 상변화 전후에 내부의 상 물질이 고상이나 액상의 형태로 존재하기 때문에 이에 대한 정확한 영향 평가가 이루어져야 해석적인 방법의 신뢰도를 높일 수 있을 것이다. 한편, 실제적인 응용을 위한 실험적인 기초연구로서 Inaba 등¹⁵⁾은 잠열 미립자를 작동 유체인 물과 혼합하여 밀도, 잠열, 및 열전도율을 온도의 함수로서 측정해 왔으며, Yamagishi 등¹⁶⁾은 잠열재 상변화 시 일어나는 과냉각현상을 실험적으로 측정하였다.

열 수송 시 가장 먼저 고려하여야 할 물성은 점도인데, 이러한 점도는 잠열미립자가 혼합된 슬러리의 온도뿐만 아니라 미립자농도의 함수로서 함께 표기된다. 점도 변화에 관한 특성은

상변화물질이 고상일 경우뿐만 아니라 액상인 경우에 있어서도 함께 파악되어야만 하는데 이러한 과정이 선결되어야만 잠열미립자를 이용하는 경우에 있어서의 정확한 해석이 가능해질 수 있다. 본 연구에서는 입자의 크기가 30~50 μm 범위에 있고, 각각이 나타내는 융점이 6 $^{\circ}\text{C}$, 18 $^{\circ}\text{C}$, 50 $^{\circ}\text{C}$ 인 미립자의 농도 및 온도변화에 따른 점도변화 특성을 측정하였다. 또한 세가지 다른 융점을 갖는 잠열미립자의 점도를 표현하는 방정식을 온도와 농도에 관한 비선형 접합법(Non-linear Curve Fitting)을 이용하여 한 개의 식으로 도출하였다. 이를 위하여 자체 설계·제작된 실험장치를 통하여 압력강하를 측정하고, 획득된 데이터를 이용하여 마찰계수를 구함으로써 잠열미립자를 포함한 슬러리 수송 시 층류상태를 가정하였을 때 나타나는 특성들을 평가하였다.

잠열 미립자의 제조에는 다양한 방법들이 적용되고 있으나 상변화 물질의 캡슐화를 위해서는 In-situ 중합법과 계면중합법을 이용하는 방법이 가장 적합한 것으로 판단되며, 본 연구에서는 이들 두 가지 방법을 모두 이용하여 잠열미립자를 제조하고 있으나 특성실험을 위하여 다양한 온도범위에서 상변화를 일으키는 잠열미립자를 다량으로 동시 제조하기에는 다소 무리가 있어 일부는 외부에서 주문 제조하였다. 내부의 상변화 물질은 냉방과 난방을 함께 고려하여 6 $^{\circ}\text{C}$, 18 $^{\circ}\text{C}$, 50 $^{\circ}\text{C}$ 의 융점을 가지는 물질을 각각 선정하였으며, 외부 벽물질은 아미노 수지계의 고분자물질을 사용하였다.



[그림 3-41] DSC 분석결과 : (a) 파라핀왁스(융점 50 $^{\circ}\text{C}$), (b) 테트라데칸(융점 6 $^{\circ}\text{C}$)

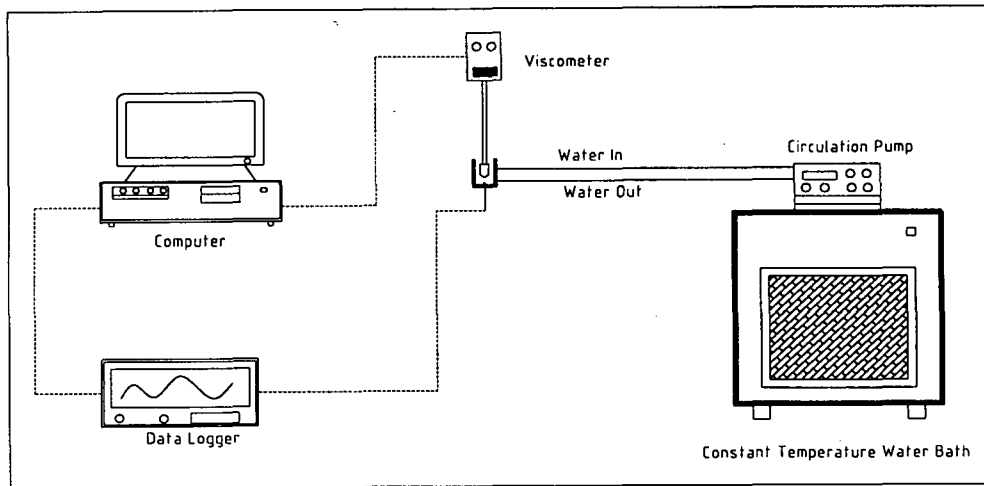
입자의 응고와 용해온도 및 상변환 입자의 잠열량을 파악하는 것은 잠열 미립자를 이해하는데 매우 중요한 요소이다. 이미 앞에서 언급한 바와 같이 이번 연구에서는 용점이 각기 다른 세 가지의 잠열미립자를 이용한 실험을 수행하였다. 열적특성 분석을 위하여 DSC를 이용, 각 물질의 응고 및 용해온도와 잠열에너지를 확인하였는데 이에 대한 결과를 [그림 3-41]에 나타내었다.

1) 실험용 슬러리 조제

점도측정 실험에서는 세 종류의 잠열미립자 슬러리에 계면활성제를 넣은 경우와 그렇지 않은 경우에 대하여 온도와 농도를 변화시키면서 점성계수의 변화를 측정하였는데, 이 때의 온도는 각 잠열재의 상 변화온도 전·후로 선택하였다. 계면활성제를 넣는 이유는 잠열재의 비중이 약 0.9 정도로 물 보다 가볍기 때문에 물과 분리되는 현상이 발생되기 때문이며, 이 때 분산성의 지속시간은 첨가하는 계면활성제의 종류에 따라 달라진다. 본 연구에서는 11가지의 원료를 사용하여 첨가량 및 종류를 다양하게 조합함으로써 28가지의 각기 다른 계면활성제를 제조하여 실험의 신뢰도를 높이고자 하였는데, 기초실험을 통하여 점도에 영향을 가장 적게 미치면서도 장시간 고르게 분산시키는 것이 가능한 계면활성제로 Sodium Lauryl Sulfate를 선정하였다. 입자의 분산정도는 정지된 유체 내에서는 약 50분간 지속되었으며, 이 후에도 외부에서 자극을 주는 즉시 우수한 분산성을 회복하였는데 점도변화나 압력 강하정도를 측정하기 위하여 슬러리를 순환하는 중에는 전혀 상 분리현상이 일어나지 않았다.

2) 점도측정 실험장치

잠열미립자 슬러리의 온도에 따른 점도변화를 측정하기 위하여 BROOKFIELD사의 로터리 타입 점도계(모델명 : LDVD-II)를 이용하였다. 실험장치의 구성은 [그림 3-42]에 나타나 있는 바와 같이 점도계, 항온순환수조, 자료 수집기(data logger) 및 컴퓨터로 되어있다. 점도계는 낮은 점도측정을 위하여 길이가 91mm이고 직경이 23mm인 실린더형태의 추를 사용하였으며, 시료의 온도를 조절하기 위하여 항온순환수조와 연결되어 일정온도 유지가 가능한 실린더형 용기를 사용하였다. 이 점도계는 측정실린더와 냉각순환부로 구성되어 있으며, 측정실린더의 내경은 25mm이고 길이가 133mm이다. 점도측정용 추와의 여유는 1mm의 공간을 가지고 있다. 냉각 순환부는 측정실린더의 외부 주위에 일정한 온도로 유지하기 위하여 제어된 온도의 물이 순환하도록 제작하였다. 사용된 측정장치는 제작사로부터 주문 제작된 제품으로 표준용액을 이용한 점도 측정결과 $\pm 0.5\%$ 의 오차를 갖는 정확도를 나타내는 것으로 확인되었다.



[그림 3-42] 잠열미립자 슬러리 점도 측정장치 구성도

점도측정 슬러리의 온도조절을 위하여 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 까지 정밀 제어가 가능한 항온순환수조를 사용하였고, 항온수는 순환펌프를 이용하여 공급하였는데, 낮은 온도에서의 순환수 동결을 방지하기 위하여 물과 에틸렌글리콜을 혼합하여 사용하였다. 점도측정장치가 소형이기 때문에 어느 정도 시간이 경과한 후에는 공급수와 회수된 냉각수의 온도차가 거의 없이 안정된 상태를 유지하는 것으로 관찰되었으며, 이 시점에서 점도측정을 시작하였다. 슬러리의 온도는 실린더 하부에 삽입된 K-type의 열전쌍 온도계(thermocouple)를 이용하여 측정하였다.

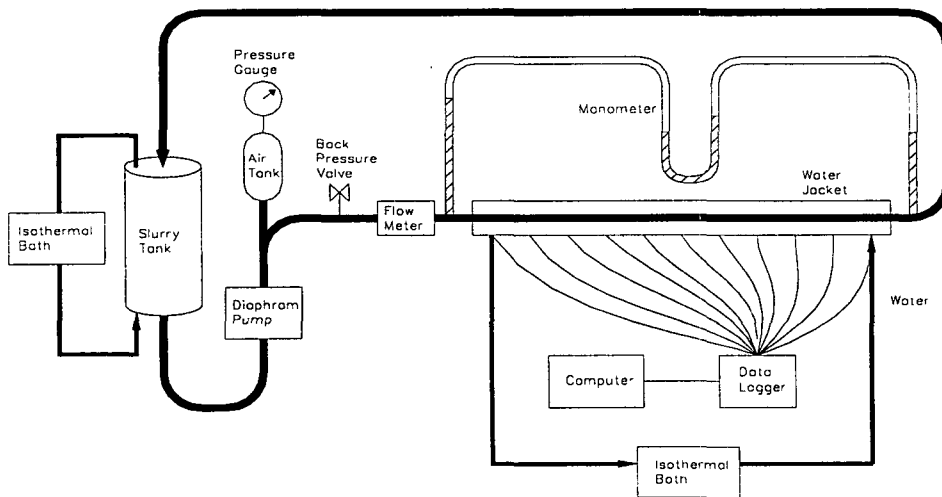
3) 압력강하 측정장치

유동상태 잠열슬러리의 압력강하 실험장치는 용액 저장탱크, 펌프, 배관, 항온장치 및 계측장치로 이루어졌으며 이에 대한 구성도를 [그림 3-43]에 나타내었다.

슬러리를 저장하기 위하여 직경이 400mm이고 높이가 800mm인 원통형의 아크릴 탱크를 제작하였다. 탱크내부에는 나선형 배관을 설치하고 이 배관과 항온조를 연결시켜 잠열미립자 슬러리가 항상 일정한 온도를 유지할 수 있도록 하였다. 또한 슬러리의 균일한 농도분포를 유지할 수 있도록 탱크 중앙에 교반기를 설치하였다. 잠열슬러리는 탱크의 하부를 통하여 공급되고 상부를 통하여 회수되도록 제작하였다.

입자상태의 잠열미립자를 함유하고 있기 때문에 일반적인 펌프를 사용하면 입자의 파손우려가 있다. 이를 방지하기 위하여 본 연구에서는 다이어프램 펌프를 사용하였다. 다이어프램 펌프는 용량펌프의 일종인데 내부 격판의 움직임으로 유동을 발생시키는 것으로 유량조절은

격판의 변위를 조절나사로 이동시킴으로써 가능하다. 다이어프램 펌프의 단점은 유동 시 맥동 현상이 나타난다는 것이다. 맥동현상은 격판의 움직임으로 인한 것으로, 이를 최소화시키기 위하여 펌프 토출 측에 공기탱크와 후압밸브(back pressure valve)를 설치하였으며, 설치결과 이러한 맥동현상이 현저히 줄어드는 것이 관찰되었다.



[그림 3-43] 잠열미립자 슬러리 수송에 따른 압력강하 측정장치 구성도

본 연구에서는 슬러리의 냉각수 또는 가열수 용으로 두 개의 유량계를 사용하였다. 잠열슬러리의 특성을 고려하여 세척의 필요성이 없는 열선방식의 유량계를 사용하였는데, 이는 독일의 Weber Sensor Technik사의 Model No : D-2201 제품이다. 한편, 냉각수용으로는 OVAL 사(Model No : D012S-22-200)의 질량유량계를 사용하였는데, 이러한 질량유량계는 진동의 원리로 유량을 측정하는 장치로서 정확성이 매우 높은 것으로 알려져 있다.

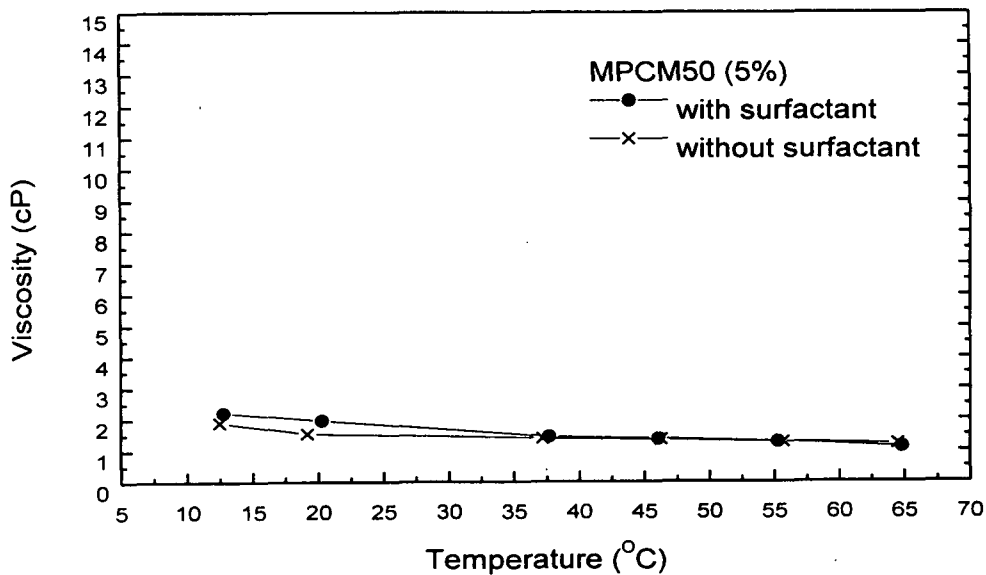
배관은 잠열슬러리의 압력강하 및 열 전달실험을 함께 수행할 수 있도록 제작되었으며 실험부위의 재질은 스테인리스스틸 튜브로 하였고 그 외의 부분에서는 주로 유연성과 내열성이 좋은 타이콘 튜브를 사용하였다. 실험부 배관의 내경은 4.4mm이고 외경은 4.5mm이며 길이는 2000mm이다.

잠열 슬러리에 열을 공급(또는 제거)하기 위하여 대향류형 이중 동심원관 열 교환기를 사용하였는데, 설치된 냉각수용 튜브의 내경은 40.4mm이고 외경은 55.4mm이며 길이는 2030mm

이다. 냉각수를 일정한 온도로 유지하면서 공급할 수 있도록 항온조와 연결하여 사용하였으며, 배관내의 압력강하를 측정하기 위해서 [그림 3-43]에 나타낸 U자형 마노메타(manometer)를 설치하였다.

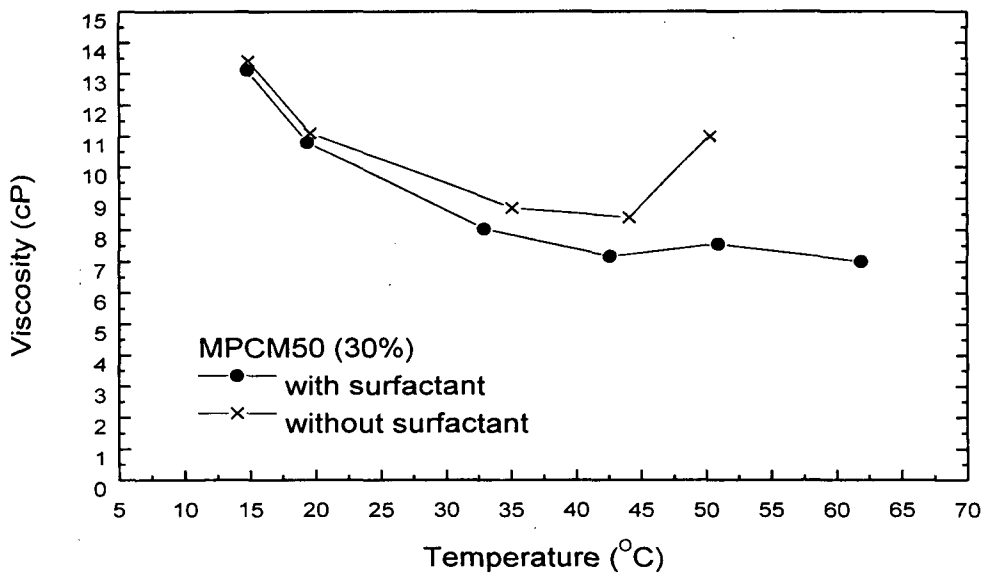
4) 계면활성제 첨가로 인한 영향

[그림 3-44]에는 계면활성제를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 용점이 50℃이고 농도가 5% 용액(이하 중량기준)의 온도변화에 따른 점성계수의 변화를 나타내었다. 두 경우 모두 온도가 상승함에 따라 점성계수는 약간 감소하는 것으로 나타났다. 온도의 상승에 따라 점성계수가 감소하는 것은 일반적으로 알려져 있는 유체의 성질과 일치하는 결과이다. 그림에서 온도가 15℃에서 60℃까지 변화하는 동안 점성계수는 2cP에서 1cP 정도로 변화하고 있는데 이는 슬러리의 농도가 5%에 불과하여 물의 성질에 가까운 성향을 나타내기 때문인 것으로 생각된다. 그림으로부터 10℃에서 40℃사이에서는 계면활성제를 첨가한 슬러리의 점성계수가 첨가하지 않은 것에 비하여 약간 높은 것으로 나타났다. 이로부터 40℃ 이하의 5% 용액은 계면활성제를 첨가함으로써 점성계수가 미미하게 상승하고 40℃이상의 온도에서는 계면활성제의 영향이 거의 없는 것을 알 수 있다.



[그림 3-44] 잠열미립자 슬러리의 점도($t_m = 50^\circ\text{C}$, $\varphi_m = 5\%$)

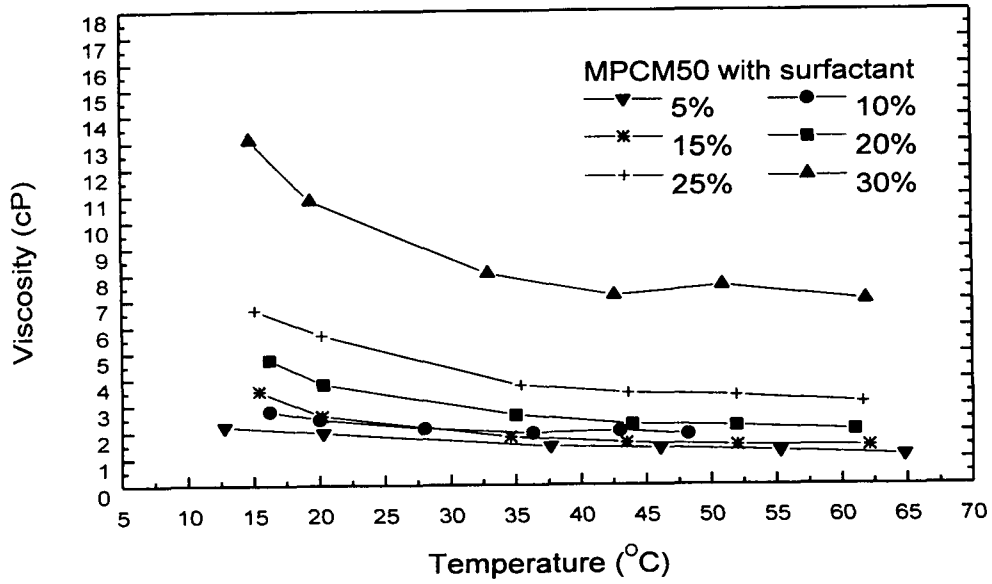
[그림 3-45]에는 용점이 50°C이고 농도가 30% 슬러리의 온도변화에 따른 점성계수의 변화를 나타내었다. 그림에서 온도가 15°C에서 60°C까지 변화하는 동안 점성계수는 13cP에서 7cP로 변화하고, 낮은 농도의 용액에 비하여 매우 상승하였음을 알 수 있다. 이 경우 15°C에서 60°C의 구간에서는 온도 전환점이 존재하지 않으며 온도의 증가에 따라 점성계수를 감소시키는 계면활성제의 영향이 더욱 증대됨을 알 수 있다. 한편 이 경우에도 50°C부근에서의 상변화과정을 전후로 하여 용액의 점성계수가 증가하는 효과가 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 50°C이상의 온도에서 입자간의 응결(agglomeration)현상이 관측되었으며, 이로 인한 점도의 상승이 발생한 것으로 여겨지고 있다. 반면에 농도가 25%이하에서는 응결현상이 나타나지 않았다. 이에 대한 가장 큰 원인으로 생각할 수 있는 것은 농도가 30%이상에서는 희석용액(dilute solution)의 개념을 벗어난 상태로 볼 수 있다. 즉 입자간의 상호작용에 의한 영향이 급격히 증대하는 것으로 생각된다.



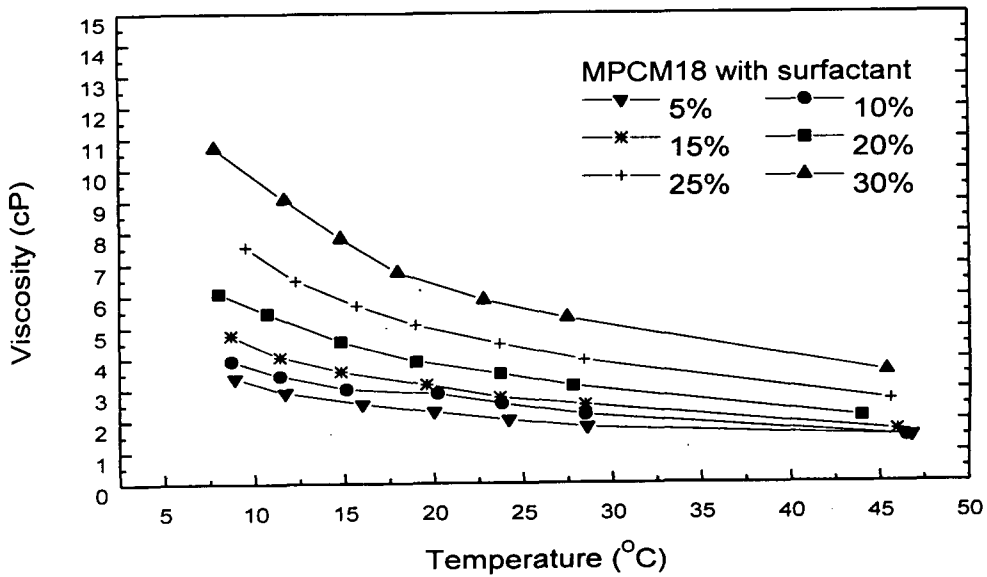
[그림 3-45] 잠열미립자 슬러리의 점도($t_m = 50^\circ\text{C}$, $\phi_m = 30\%$)

실험에 사용된 최적의 계면활성제 양으로는 물에 대한 중량비 5%인 것으로 확인되었다. 이러한 비율로 혼합된 슬러리에서는 입자의 친수성을 증대시켜 고른 분산을 시키고 있는 것으로 판명되었다. 이러한 원인은 25%이하의 농도에서 계면활성제의 첨가로 인한 점도에 미치는 영향은 [그림 3-44]에 나타난 바와 같이 극히 미미한 정도의 점도상승을 유발하는 것으로 확

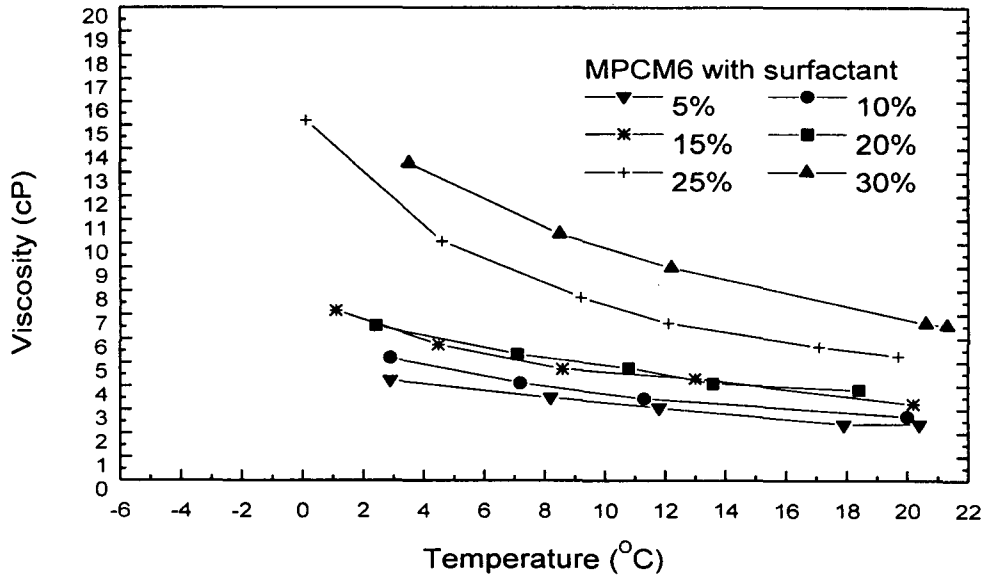
인되었으며, 계면활성제를 첨가하지 않았을 때는 30% 이상의 농도에서 입자간의 응결현상이 발생하였는데, 이는 입자간의 분산성 악화로 인해 발생하는 것으로 추측된다.



(a) $t_m = 50\text{ }^\circ\text{C}$



(b) $t_m = 18\text{ }^\circ\text{C}$



(c) $t_m = 6^\circ\text{C}$

[그림 3-46] 계면활성제 종류 및 농도에 따른 점도측정 실험결과

5) 점도에 관한 실험결과

[그림 3-46]에는 계면활성제를 첨가한 경우의 융점이 50°C , 18°C , 6°C 인 잠열미립자 슬러리의 온도변화에 따른 점성계수의 변화를 나타내었다. 모두 온도가 상승함에 따라 점성계수는 약간 감소하는 것으로 나타났으며 이 또한 일반적인 유체의 성질과 일치하는 결과이다. [그림 3-46]의 (a)에서 융점이 50°C 인 슬러리의 점도특성을 살펴보면 다음과 같다. 농도가 10%인 경우 15°C 에서 60°C 까지 변화하는 동안 측정된 점성계수는 3cP에서 2cP로 변화하고 있는데 이는 [그림 3-44]에서 확인된 5%의 경우에 비하여 모든 온도에 걸쳐 약 1cP 정도 상승한 결과이다.

실험결과로부터 10%의 경우가 5%의 경우에 비하여 보다 큰 폭으로 점도가 증가한 사실을 알 수 있는데 이러한 것은 2상 유체에서 농도 증가에 따라 예상되는 결과와 일치하는 것이다. 그러나 이 경우에도 15°C 에서 60°C 사이의 온도범위에서 점성계수의 변화 폭은 1cP로 5%에서의 경우와 동일한 결과를 나타내고 있다. 10°C 에서 50°C 의 범위에서 계면활성제를 첨가한 슬러리의 점성계수는 첨가하지 않은 슬러리에 비하여 약간 높은 것으로 나타났다.

농도가 15% 용액의 온도변화에 따른 점성계수의 변화에서도 온도가 상승함에 따라 점성계수가 감소하는 경향은 5% 및 10%의 경우와 동일하지만 감소의 폭이 약간 증가하였다. 그림에서 온도가 15℃에서 60℃까지 변화하는 동안 점성계수는 3.5 cP에서 1.5 cP로 변화하고 있다. 35℃이상의 구간에서는 5% 및 10%용액의 경우와 비슷한 값을 나타내고 있으나 35℃이하의 범위에서는 상승한 값을 나타내고 있다. 이로부터 농도가 증가함에 따라 전반적으로 점성계수가 증가하며 온도가 낮을수록 증가폭이 상승함을 알 수 있다.

농도가 20%, 25% 슬러리의 온도변화에 따른 점성계수의 변화에서도 온도가 상승함에 따라 점성계수가 감소하는 경향은 5%, 10% 및 15%의 경우와 동일하게 나타났다. 25% 농도의 슬러리에서 온도변화에 따른 점성계수의 변화를 살펴보면 15℃에서 60℃까지 변화하는 동안 점성계수는 6.5 cP에서 3 cP로 변화하고, 농도의 증가에 따라 점성계수도 증가함을 확인할 수 있다. 여기서도 35℃이하의 온도범위에서 증가의 폭이 크고 35℃이상의 구간에서는 비교적 낮은 증가율을 나타내고 있다.

[그림 3-46]의 (b)는 융점이 18℃의 실험결과를 보여주고 있다. 5~30% 슬러리의 온도변화에 따른 점성계수의 변화를 나타내었다. 10℃의 점성계수는 4.2 cP를 나타내고 20℃에서는 3.2 cP가 됨을 알 수 있다. 이로부터 10% 슬러리는 5% 경우에 비하여 점성계수가 전반적으로 상승하며, 상온인 경우 물에 비하여 점성계수가 약 2.2배 증가함을 알 수 있다. 이 수치는 융점이 50℃인 슬러리의 경우와 거의 일치하는 값이다. 이로부터도 융점이 50℃와 18℃의 두 물질의 종류에 따른 점성계수의 변화는 없음을 알 수 있다. 15% 용액의 온도변화 따른 점성계수는 10℃에서 5.2 cP를 나타내고 20℃에서는 4.2 cP가 됨을 알 수 있다. 이로부터 MPCM18 15% 용액은 10%용액의 경우에 비하여 점성계수가 전반적으로 1 cP 상승하며, 상온인 경우 물에 비하여 점성계수가 약 3.2배 증가함을 알 수 있다. [그림 3-46]의 (c)에 계면활성제를 넣은 경우의 융점온도가 6℃이고, 농도가 5~30% 용액의 온도변화에 따른 점성계수의 변화를 나타내었다. 그림으로부터 2.5℃의 낮은 온도에서 점성계수는 5.5 cP를 나타내고 온도증가에 따라 감소하여 20℃에 이르면 2.5 cP가 됨을 알 수 있다. 이로부터 5% 용액은 상온에서 물에 비하여 점성계수가 약 1.5배 증가함을 알 수 있다.

10% 슬러리의 온도변화에 따른 점성계수의 변화를 살펴보면 2.5℃의 점성계수는 8 cP를 나타내고 20℃에서는 3.3 cP가 됨을 알 수 있다. 이로부터 10% 슬러리는 상온의 물에 비하여 점성계수가 약 2.3배 증가함을 알 수 있다. 계면활성제를 첨가한 용액은 첨가하지 않은 용액에 비하여 대략 0.5 cP 정도 낮은 점성계수를 나타내고 있었다.

농도가 15%인 경우 0.5℃의 점성계수는 11 cP를 나타내고 20℃에서는 4.5 cP가 됨을 알 수

있다. 5°C 이하의 저온에서는 점성계수의 증가가 특히 두드러짐을 알 수 있었다. 계면활성제를 첨가한 용액은 첨가하지 않은 용액에 비하여 대략 1cP 정도 낮은 점성계수를 나타내고 있었다. 농도가 20% 이상의 경우 6°C 이하의 저온상태에서 점성계수의 증가폭이 매우 크다는 것을 알 수 있었다.

실험결과에 의하면 입자 내에 포함된 잠열재가 고체상태에 있는 슬러리와 액체상태인 슬러리 사이에 점도의 특별한 변화를 발견하지 못하였다. 즉 점성의 변화에 미치는 요소로는 단지 온도 및 농도에 좌우됨을 알 수 있었고, 또는 계면활성제나 저온에서의 작동유체에 대한 동결방지를 위하여 첨가되는 에틸렌글리콜의 농도에 영향을 받음을 알 수 있었다.

6) 점성계수에 관한 경험식 도출

슬러리 상태의 용액에 대한 점성계수 경험식^{17~22)}은 매우 다양한 형태로 제안되어 오고 있다. 그러나 이들의 대부분은 <표 3-14>에 주어진 바와 같이 고체의 구상입자를 이용한 농도만의 함수로서 경험식을 유도한 것이다. 즉 잠열 미립자의 상변화를 동반한 점성계수에 이용하기에는 여러 가지 문제가 있으며, 이를 일반화하기 위해서는 농도와 온도의 함수로서 표기하여야 보편적으로 이용이 가능하게 될 것이다.

<표 3-14> 슬러리 점도에 관한 경험식

Equation	Source
$\mu_s = \mu_l (1 + 2.5 \phi_v)$	Einstein
$\mu_s = \mu_l \exp\{2.5 \phi_v / (1 - s \phi_v)\}$ s (crowding factor) : $1.35 < s < 1.91$	Mooney
$\mu_s = \mu_l / (1 - \phi_v)^{2.5}$	Brinkman
$\mu_s = \mu_l \{1 + 2.5 \phi_v + 10.05 \phi_v^2 + 0.00273 \exp(16.6 \phi_v)\}$	Thomas
$\mu_s = \mu_l (1 - \phi_v - 3.4 \phi_v^2)^{-2.5}$	Core

최근에 Inaba 등²³⁾은 용점이 약 10°C이고 크기가 0.1~3.0 μm인 펜타데칸(C₁₅H₃₂)을 이용한 점성계수의 경험식을 다음과 같이 제안하였다.

$$\mu_s = A \times \exp(2666/T) \quad \text{(Eq.1)}$$

$$\text{여기서, } A = 1.49 \times 10^{-7} \psi_m^3 - 7.61 \times 10^{-6} \psi_m^2 + 1.42 \times 10^{-4} \psi_m - 6.35 \times 10^{-4}$$

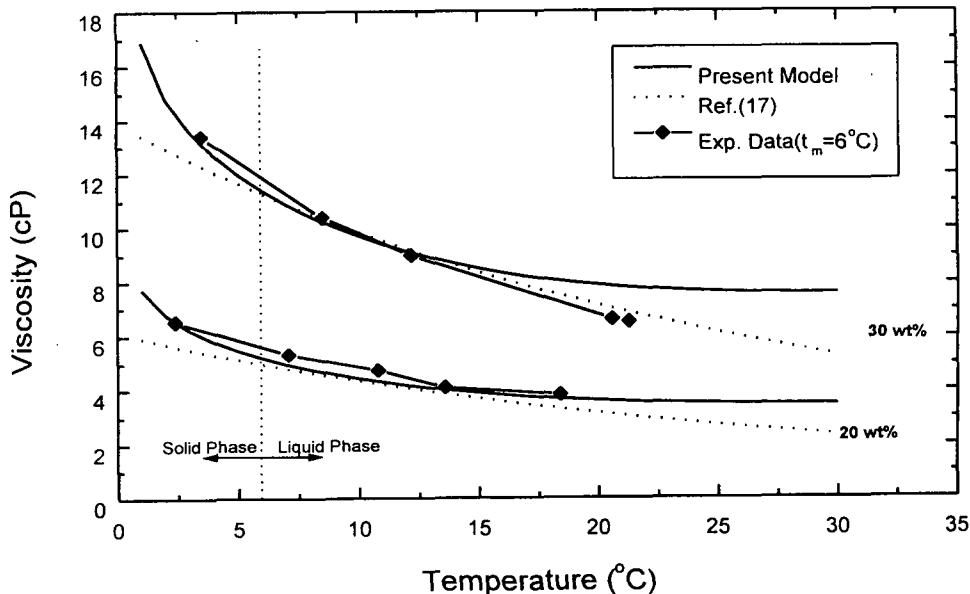
상기에서 유도된 경험식은 한 가지 잠열재만을 이용하여 얻어진 식인데 반하여, 본 연구에서는 미립자 내부 잠열물질의 용점이 각기 다른 세 가지 종류를 이용하여 농도와 온도를 모두 포함하는 경험식을 유도하였다. 이를 위하여 비선형 곡선맞춤법(Non-linear curve fitting)을 이용하였다. 구해진 경험식을 살펴보면 다음과 같다.

$$\mu_s = \mu_l \{1 + B \exp(12.6 \varphi_v)\} (1 + C \times t^{-0.2489}) \quad \text{(Eq.2)}$$

여기서, B = 0.0347, C = 1.226이다. 또는,

$$\mu_s = \mu_l \{1 + B' \exp(14.4 \varphi_m)\} (1 + C' \times t^{-0.2554}) \quad \text{(Eq.3)}$$

여기서, B'=0.0327, C'=1.281이고, 점성계수의 단위는 cP (centi-Poise)로 구해진 값이다. 식 (Eq.2)와 (Eq.3)에서 구해진 경험식의 표준편차(Standard deviation)는 각각 0.8068과 0.8223으로 [그림 3-47]에서 보는 바와 같이 실험결과와 비교적 일치하고 있음을 보여준다.



[그림 3-47] 농도와 온도의 함수로 표시된 점성계수의 실험 값과 이론 값 비교결과

상기에 제시된 경험식과 비교하면 식(Eq.1)의 경험식은 10 wt%이하에서 마이너스의 결과가 초래되므로 적용이 불가능하다. 또한 본 실험은 5~30 wt%의 범위에서 실험이 수행되었으며, 적용온도 범위에 있어서도 융점이 6°C인 경우에는 모두 20~25°C 이하에 대하여 경험식을 구한 값이다. [그림 3-47]에서 보여지듯이 25°C 이후에 실험결과와 모델의 오차가 증대되는 이유는 3가지의 다른 융점과 각 융점별 6가지의 농도변화를 종합한 모델링의 결과로서 추측이 된다. (Eq.1)의 결과에 이용된 물질은 펜타데칸으로 융점이 10°C이고 크기가 0.1~3.0 μm인 매우 미세한 크기로 본 실험에서 사용된 것과는 차이가 있다. 또한 (Eq.1)의 유체에는 물을 사용하였기 때문에 물에 계면활성제를 첨가한 본 실험과는 약간의 차이가 있을 것으로 여겨지기 때문에 정확한 정량적인 비교는 어려움이 있다.

7) 압력강하 실험결과

압력강하에 대한 실험을 하기 위하여 앞에서 언급된 바와 같이 [그림 3-43]에 주어진 형태의 실험장치를 이용하였다. 본 실험은 층류조건이 되도록 유속을 조절하여 Reynolds수가 2000이하로 한정하였다. 압력강하는 점도에 직접적인 영향을 받는다는 사실을 다음과 같은 층류의 파이프 흐름을 정의한 Poiseuille²⁴⁾식에 의해 유도할 수 있다.

$$\Delta P = 8 \mu_s \frac{L}{\pi R_i^4} Q_s \quad (\text{Eq. 4})$$

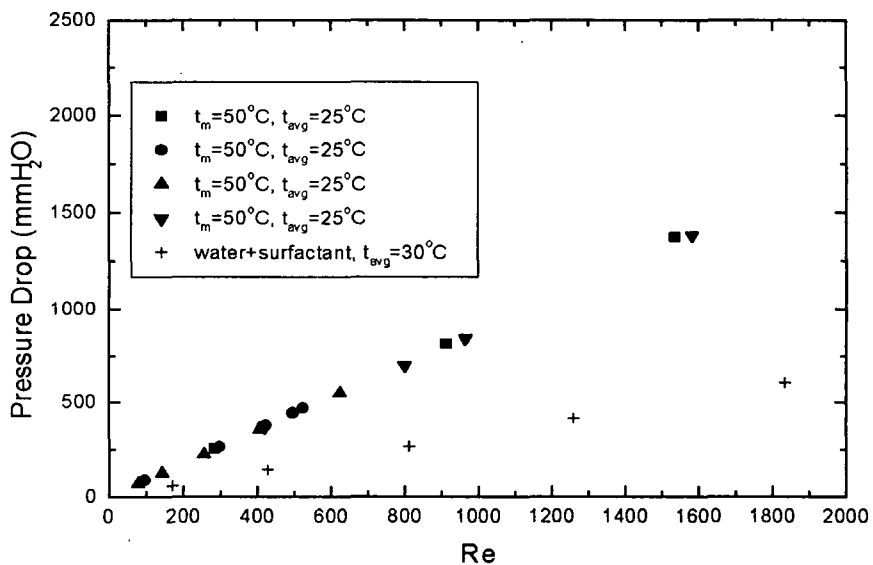
$$Q_s = \pi R_i^2 u_{avg} \quad (\text{Eq. 5})$$

즉, 정확한 점도에 의하여 압력강하를 평가할 수 있다. 본 실험에서는 주어진 장치로부터 압력강하(ΔP)를 직접 구하고, (Eq. 4)와 (Eq. 5)를 이용하여 u_{avg} 를 구한 후 다음 식에 의하여 마찰계수를 구하였다.

$$f = \frac{\Delta P}{L/D_i \frac{u_{avg}^2}{2} \rho_s} \quad (\text{Eq. 6})$$

[그림 3-48]은 실험에 의하여 얻어진 결과로서 Reynolds 수에 따른 압력강하 변화를 보여주고 있다. 이 그림의 실험조건으로는 융점이 50°C와 6°C인 두 종류의 미립자와 30°C의 미립

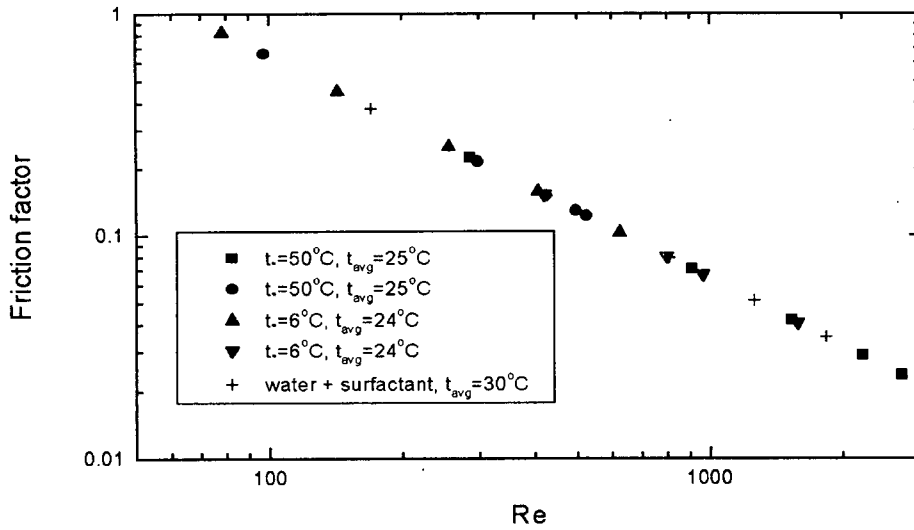
자를 포함하고 있지 않은 작동유체의 압력강하를 마노메타에 의해 측정하였다. 실험에 사용된 미립자는 용점이 50°C 인 경우 내부 잠열물질이 고체상태이고 6°C인 경우는 액체상태인 것을 알 수 있다. 이들 각 각의 상태가 압력강하에 미치는 영향을 알아보기 위하여 실험조건이 가급적 일치하도록 조절하였다. 사용된 미립자의 농도는 모두 15wt%이고 작동유체의 평균온도가 24~30°C의 범위에서 실험을 수행하였다. 그림에서 나타난 바와 같이 압력강하는 내부상 변화물질의 상태에 영향을 받지 않는 것으로 판명되었다. 그러나 입자가 포함된 작동유체가 포함하고 있지 않은 작동유체에 비하여 상당히 높은 압력강하가 일어나고 있음을 보여주고 있으며, 이는 수송을 위한 펌프의 소비전력을 가중시키는 원인으로 작용됨을 알 수 있다.



[그림 3-48] 레이놀즈 수와 압력강하의 상관관계 ($\phi_m = 15\%$)

실험에서 얻어진 압력강하 데이터를 기초로 하여 (Eq. 6)에 의한 각각의 마찰계수를 구한 다음 그 결과를 [그림 3-49]에 표시하였다.

그림에서 보는 바와 같이 미립자의 포함여부에 관계없이 마찰계수는 거의 일정한 값을 나타내는 것으로 나타났다. 이는 실험을 층류조건이 유지되도록 조절한 결과로서 마찰계수의 기본 특성을 잘 보여주고 있는 결과라 할 수 있을 것이다. 이에 대한 결과는 Yamagishi 등이 제시한 층류범위에서의 실험적 결과와 잘 일치함을 볼 수 있다.



[그림 3-49] 잠열미립자 슬러리에 대한 레이놀즈 수와 마찰계수와의 상관관계

나. 열전도도

액체의 열전도도를 측정하기 위한 장치는 자체의 대류현상으로 인하여 정확한 값을 측정하기가 매우 어렵다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 Kaye and Higgins²⁵⁾는 여러 종류의 액체(물, 오일류, 파라핀계 등)에 대한 열전도도를 측정하는 실험을 하였다. Li²⁶⁾는 두 가지의 혼합액에 대한 열전도도를 예측하기 위한 모델을 제시하고 실험치와 비교하고 있다.

상기에 언급된 논문에서는 주로 순수 액체나 혼합액체에 대한 결과이며, 본 논문에서는 잠열미립자를 포함한 슬러리에 대해서는 최근에 연구가 시작되었으나, 열전도도가 표피의 재질, 상변화 물질의 종류, 미립자의 함유량, 혼합액에 대한 온도가 영향을 미치는 함수로서 작용되기 때문에 간단한 식으로써 표현되기가 매우 어려운 실정이다. 이러한 이유로 대부분의 연구 논문에서는 주로 미립자 함유량에 대한 함수로서 표현된 일반식을 이용하고 있다.²⁷⁻²⁸⁾ 이들 논문에서 도입된 일반식은 Maxwell²⁹⁾에 의하여 제시된 다음 식을 이용하여 계산하고 있다.

$$k_f = k_l \cdot \frac{2k_l + k_p + 2\phi(k_p - k_l)}{2k_l + k_p - \phi\phi(k_p - k_l)} \quad (1)$$

식(1)은 전기장에 대한 전도도에 적용하기 위해 유도된 식으로 이 식을 적용하기 위해서는 입자간에 상호 작용을 무시한 희박용액(dilute solution)에 국한하여 적용이 가능한 것으로 알려져 있다. 잠열미립자를 활용한 열 수송장치는 대부분이 체적비가(ϕ)가 15~20%가 이용되고 있으며, 이러한 농도에서는 입자간의 상호작용이 무시할 정도로 작은 것으로 알려져 식(1)의 적용이 가능하나, 이 보다 높은 농도의 수송이나 축열을 위한 장치에서는 식(1)을 적용하기에는 무리가 있는 것으로 판단되어 이에 대한 적절한 경험식이 요구되는 실정이다. 열전도도는 열 매체의 열적 물성치로 일컬으며, 일반적인 식인 Fourier's Law에 의해 표기된다. 즉,

$$Q = -kA \frac{dT}{dx} \quad (2)$$

여기서 Q 는 x 방향으로의 열전달율을 나타내며, 비례상수 k 는 주어진 물질의 열전도도를 나타낸다. 식(2)에서 주어진 열전도도는 무수한 자료에서 발표되고 있으나, 주로 단일 상이나 순수한 물질에 대한 실험적인 결과를 발표하고 있다. 반면에 두 가지 이상의 상변화물질이 혼합된 경우에는 보편적인 관계식으로 유도하기에 어려움이 있어 극히 제한적인 용도에 관련하여 연구가 수행되어 오고 있다. 즉 분산유체(emulsion fluid)나 잠열미립자(Microencapsulated PCM)가 함유된 혼합유체 혹은 고체입자를 함유하고 있는 혼합유체 등이 그 예가 될 수 있다. Kasza and Chen³⁰⁾는 2개의 혼합 상변화 물질의 열전도도를 다음의 식으로 표현하였다.

$$k_e = k_f K e^n \quad (3)$$

여기서 k_e 는 입자의 와류작용(eddy motion)에 의한 미세대류현상(microconvection)을 포함한 유효 열전도도이다. 그러나 식(3)에서 상수인 K 와 지수 n 은 실험적으로 얻어질 수 있는 값으로 각 각의 특수한 조건에 맞게 구해진 일반적인 값이 없는 실정이다. Torquato³¹⁾는 유사한 열전도도를 갖는 두 개의 혼합유체에 대한 경험식을 다음과 같이 표현하였다.

$$k_f = \frac{k(1 + C_1\beta + C_2\beta^2)}{(1 + C_3 + C_4\beta^2)} \quad (4)$$

식(4)에서 β 는 상변화 물질의 열전도도인 k_p 와 유체의 k_f 의 함수로서 다음의 관계식으로 표현된다.

$$\beta = (k_p - 2k_f) + 1 \quad (5)$$

식(4)에 주어진 상수인 $C_1 \sim C_4$ 의 값도 실험적으로 구해야 하는 값으로 이에 대한 일반적인 값은 알려져 있지 않다. 단지 두 개의 물질의 열전도도가 매우 유사할 때 $\beta \rightarrow 0$ 에 접근하

고 식(4)에서 $k_f = k_l$ 가 된다.

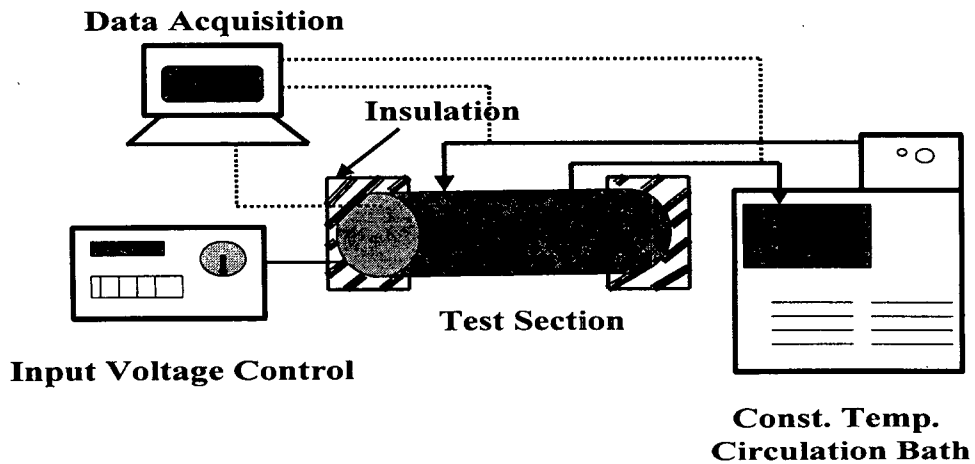
상기에서 언급된 바와 같이 도출된 경험식을 일반화하기 위하여 실험을 통한 상수의 결정이 필요하지만 이들의 자료가 도출되지 않은 상태에서 두 개의 혼합유체에 대한 물성치를 예측하기 위한 일반식으로서 다음의 관계식을 활용할 수 있다.³²⁾

$$k_f = \phi_m k_p + (1 - \phi_m) k_l \quad (6)$$

본 연구에서는 식(6)과 실험을 통하여 얻어진 혼합유체의 열 전도도를 비교하고, 이들의 활용 가능성을 진단해 보고 잠열 미립자를 포함한 슬러리의 온도 및 농도에 대한 함수와의 관계를 관찰해 보고자 한다. 입자의 농도 및 온도의 변화를 주어 정제된 상태에서의 열전도도를 측정하였다. 열전도도를 측정하기 위하여 입자의 농도를 5~30%의 질량농도를 변화시켜가면서 농도, 온도, 입자에 포함된 상변화 물질의 종류에 따른 영향을 알아보기 위한 실험을 수행하였다.

1) 실험방법

[그림 3-50]에 나타난 바와 같이 실험 장치의 구성은 열전도도를 측정하기 위한 장치(test section)와 냉각수 순환장치, 데이터 처리시스템, 일정한 전압(voltage)을 조절하기 위한 정압 유지장치로 구성되어 있다.



[그림 3-50] 잠열미립자의 열 전도도를 측정하기 위한 실험장치

열전도도는 P. A. Hilton사(Model No. : H470)에서 제작된 액체 및 가스용 열전도도 측정장치를 이용하였다. 본 장치의 개략적인 특징을 살펴보면 [그림 3-50]에서 보는 바와 같이 외경이 45mm이고 길이가 108mm인 원통으로 제작되었으며, 내부는 중심에 반경이 19.6mm의 크기인 알루미늄 재질로 만들어져 있으며, 중심실린더 가운데에는 저항이 33.6Ω인 히터가 내장되어 있다. 중심실린더와 0.3mm의 간격이 떨어져 있는 반경이 19.9mm인 청동(Brass)으로 제작된 외부를 감싸고 있는 외부실린더가 있으며, 외부실린더 밖으로 냉각수를 순환하도록 구성되어 있다. 중심실린더와 외부실린더 사이의 온도차를 측정하기 위해 K-type의 열전대가 삽입되어 있다. 본 장치는 쉽게 분해하여 청소를 할 수 있도록 조립식으로 제작되어 있다.

실험은 20volt에서 60volt에 이르는 범위에서 전압을 10volt씩 증가시키면서 온도를 달리함으로써 진행된다. 총 공급전력이 일정하게 유지하면서 시스템의 온도가 안정이 되기 위해서는 상당한 시간이 소요되기 때문에 제작사에서 추천한 냉각수 순환 방식을 사용하였다. 앞서 나타낸 [그림 3-50]의 개략도에서와 같이 항온수조를 이용하여 일정한 온도를 유지시켰는데, 항온수조의 온도 정밀도는 ±1℃를 나타내었다. 그러나 시편에 펌프로 공급되는 공급수의 온도는 거의 일정한 온도로 유지되었다. 원통형의 실험장치는 안쪽에 위치한 알루미늄(208 W/m℃)원통과, 그 외부에는 황동(107 W/m℃)소재인 또 다른 원통이 감싸고있는 3개의 복합 구조체로 구성되어 있으며, 이에 대한 열전도도 값은 다음 식으로 계산할 수 있다.³³⁾

$$Q_{corr} = \frac{2\pi L(T_1 - T_4)}{\frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{k_{12}} + \frac{\ln\left(\frac{r_3}{r_2}\right)}{k} + \frac{\ln\left(\frac{r_4}{r_3}\right)}{k_{34}}} \quad (7)$$

식(7)으로부터 구하고자 하는 전도도 k를 구할 수 있다.

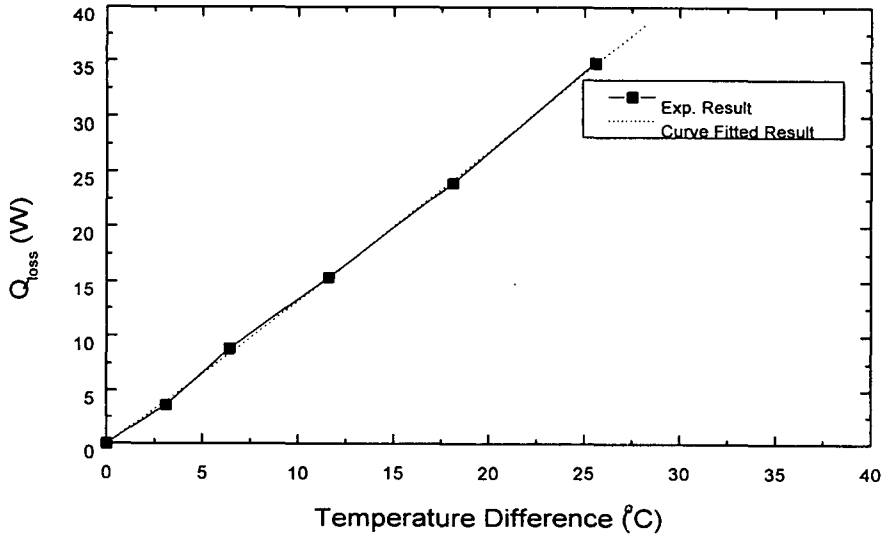
실험장치의 열 손실 보정을 하기 위하여 제작사에서는 이미 알려진 공기에 대한 값을 측정하여 실제 열전도도를 구하기 위한 보정을 하였다. 즉 공기는 열 전달과 관련된 자료에서 보편적으로 얻을 수 있는 값으로 본 실험에서 적용된 총 열량은 다음 식에서 계산한다.

$$Q = Volt^2 / R \quad (8)$$

식(8)의 계산에서 주어진 열량과 주어진 공기의 열 전도도를 계산한 식(8)과의 차로써 손실된 열량을 계산할 수 있다. 이 차이는 온도차 ΔT에 비례하므로 이에 대한 손실을 추후 계산에서 빼준 후 시료의 실제 열전도도를 계산하면 된다. 여기에서 구해진 손실열량 Q_{loss}가 온

도차 ΔT 에 대하여 도시된 자료가 [그림 3-51]에 나타나있다.

$$Q_{corr} = Q - Q_{loss} \tag{9}$$



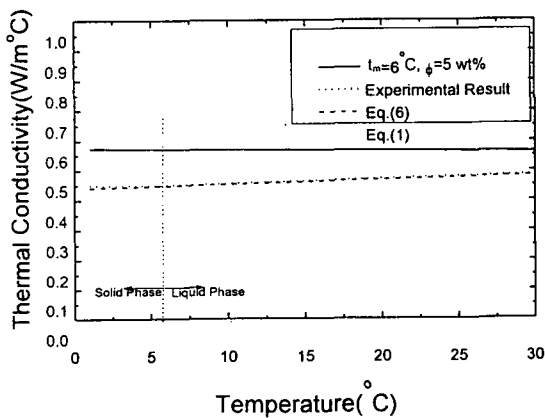
[그림 3-51] 열전도도 측정실험에서의 손실열량

2) 측정결과

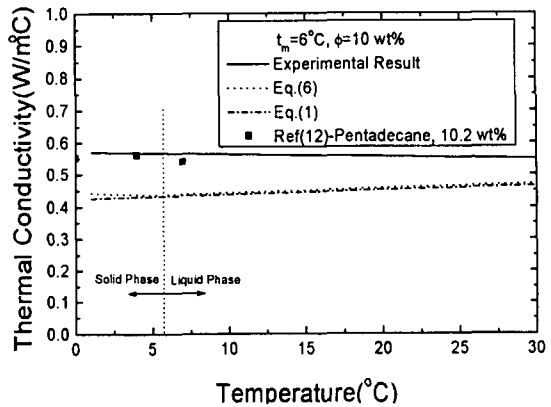
[그림 3-52]의 (a)~(h)는 융점이 6°C인 테트라데칸(Tetradecane)을 이용한 잠열미립자의 열전도도를 측정한 결과이다. 그림에 나타난 결과는 실험한 각 데이터를 온도에 대한 1차 선형 적합(1st order linear curve fitting)으로 처리함으로써 만들어진 결과이다. 직선적합의 결과 표준편차가 크게는 0.03946이었고 적게는 50 wt%인 축열입자의 경우 표준편차가 0.02625이었다. 실험한 결과를 식(6)과 식(1)을 이용한 결과와 비교하였다. 유사한 실험이 Inaba and Morita³⁴⁾에 의하여 실시된 바 있다. 그러나 실험 대상이 $t_m=10^\circ\text{C}$ 인 펜타데칸을 이용하였으며, 본 실험결과와 비교하기 위하여 실험조건이 유사한 실험결과만을 발표된 논문으로부터 직접 발췌하여 비교하였다. 실험결과와 일반식의 결과가 크게는 0.12 W/m°C에서 적게는 0.06 W/m°C의 차이가 모든 농도 변화에서 나타나고 있음을 [그림 3-52]에서 보여주고 있다. 이러한 차이는 식(1)과 식(6)의 적용이 물리적인 특성의 차이에서 발생하고 있음을 예측할 수 있다. 미립자는 단일의 물성을 갖는 입자로 구성되어 있지 않기 때문이다. 즉 내부에는 파라핀계의 상변화 물질이 존재하고 있고 외부에는 전체의 약 10~20%의 중량을 차지하고 있는 멜라민

수지의 외피물질이 감싸고 있기 때문에 순수한 상변화 물질이 작동유체와 혼합된 유화(emulsion)상태의 2상 유체와는 다른 3상의 물질이 존재하는 형태의 혼합액이기 때문인 것으로 여겨진다. 실험결과는 온도가 점차 상승함에 따라 열전도도가 약간의 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 Kaye and Higgins는 100% 순수 파라핀 및 오일의 경우 온도가 증가함에 따라 열전도도가 감소하는 결과와 일치함 보여주고 있다. 반면에 식(1)과 식(6)에 의한 예측결과들은 두 가지 모두가 온도의 상승에 따라 점차 증가하는 것을 보여 주고 있다. 즉, 작동유체의 온도에 따른 상승률이 테트라데칸의 감소율보다 훨씬 크기 때문에 이러한 현상이 발생하는 것으로 예상된다.

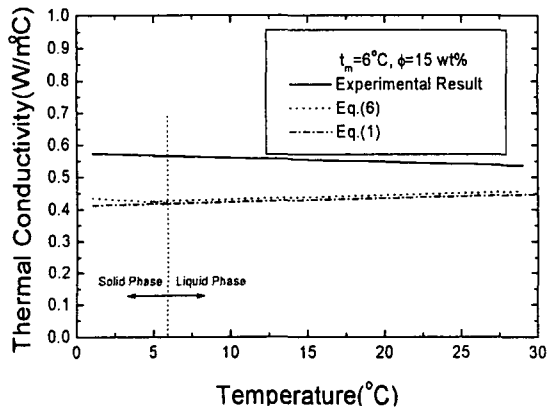
Inaba and Morita는 용융점을 중심으로 열 전도도의 변화가 상변화 물질이 고상일 때가 액상일 때보다 높은 열전도도가 있음을 보여주고 있다. 그러나 본 실험결과는 이러한 뚜렷한 경향이 나타나지 않았으며 단지 식(6)을 적용한 결과에서만 확실한 차이가 나타나고 있다. 즉, 실험 결과를 분석할 때 전체 온도구간에 관하여 1차 선형접합법에 실시한 결과이기 때문이다. 즉 본 연구의 열전도도 실험결과의 오차범위가 약 $\pm 5\%$ 정도로 나타났으며, 이는 고체와 액체의 융점온도를 사이에 두고 다른 전도도를 보이고 있는지를 분석하기에는 무리가 따르기 때문에 전체 온도구간에 대한 분석을 실시하였다. 결과적으로 전 구간에서 감소하는 경향을 보이고 있다. [그림 3-52]의 (a)~(h)에서 나타난 바와 같이 모든 농도에 대하여 비슷한 경향을 보이고 있다. 결과적으로 식(1)과 (6)를 잠열미립자를 이용한 혼합 슬러리의 상변화 물질에 적용하기에는 문제가 있으며, 실험결과는 일반식을 적용할 경우에 약 20%의 오차가 발생하는 것으로 확인되었다. 이는 Inaba and Morita에 의한 결과에서도 5~25%의 오차를 보이고 있음을 확인하였으며, 향후 이에 대한 체계적인 일반식이 요구되는 바이다.



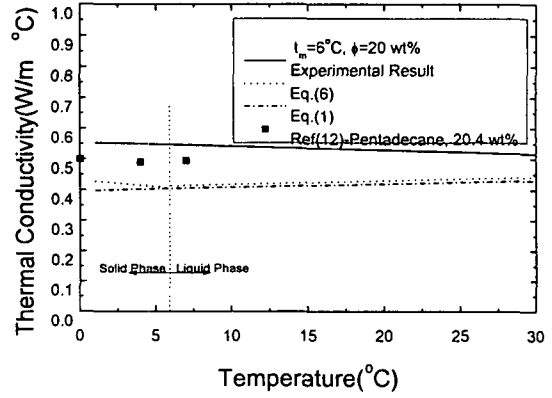
(a) $t_m = 6^\circ\text{C}$, $\phi = 5 \text{ wt}\%$



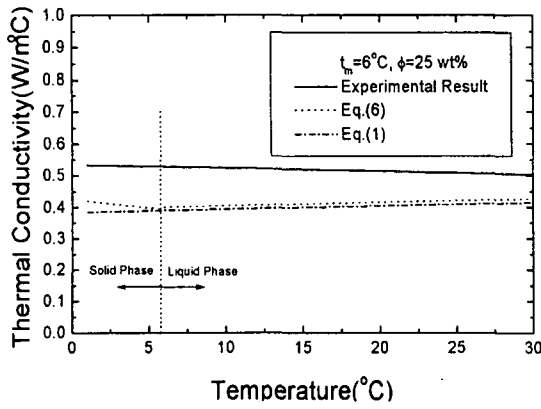
(b) $t_m = 6^\circ\text{C}$, $\phi = 10 \text{ wt}\%$



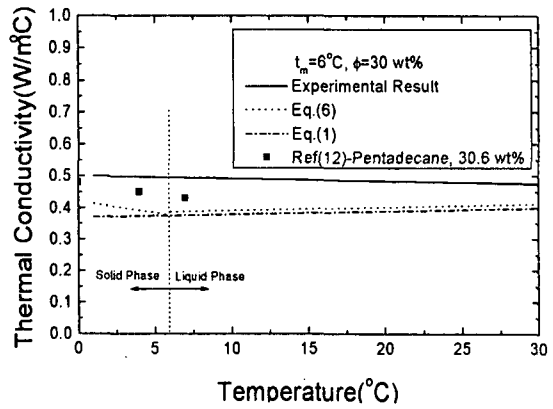
(c) $t_m = 6^\circ\text{C}$, $\phi = 15 \text{ wt}\%$



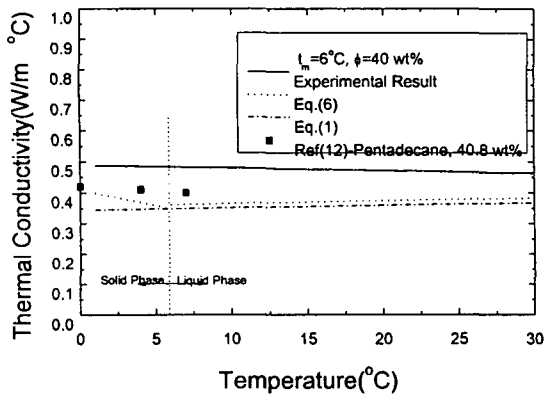
(d) $t_m = 6^\circ\text{C}$, $\phi = 20 \text{ wt}\%$



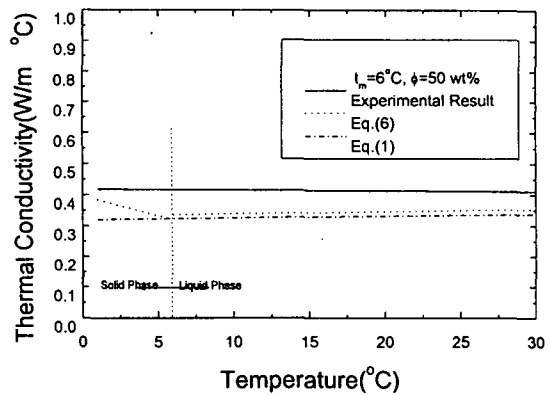
(e) $t_m = 6^\circ\text{C}$, $\phi = 25 \text{ wt}\%$



(f) $t_m = 6^\circ\text{C}$, $\phi = 30 \text{ wt}\%$



(g) $t_m = 6^\circ\text{C}$, $\phi = 40 \text{ wt}\%$



(h) $t_m = 6^\circ\text{C}$, $\phi = 50 \text{ wt}\%$

[그림 3-52] 열전도도 실험에서의 실제 측정값과 일반식, Maxwell식에 의한 결과 비교

다. 밀도

밀도는 앞에서 서술된 열전도도나 점성계수에 비하여 소홀히 취급되어져 오고 있는 유체역학적인 변수이다. 상기 두 개의 변수에 대하여는 많은 연구와 결과에 대하여 논의되고 경험식을 도출하기 위하여 노력하고 있으나, 밀도는 비교적 단순변수로서 적용되어 오고 있는 실정이다. 그러나 밀도는 무 차원수인 레이놀즈 수에 직접 활용되고 있으며, 통상적으로 측정되고 있는 부피유량을 질량유량으로 환원하기 위해서는 반드시 적용되어야 할 중요한 변수이다. Kasza and Chen³⁵⁾에 의해 분석된 밀도에 대한 펌프동력의 영향은 레이놀즈 수와 질량유량 등이 영향을 미치는 인자로서 압력강하는 $(\rho_f A v)^{1.8}$ 에 비례하고 펌프동력은 $(\rho_f A v)^{2.8}$ 에 비례하며 마찰계수는 $Re^{-0.2}$ 에 대한 함수로서 입증하고 있다. 그러나 물의 예를 보면 사용온도의 범위가 적은 곳(0°C ~ 100°C)에서의 밀도의 변화는 최대 4%의 오차를 나타내므로 다른 인자에 비하여 영향은 비교적 적은 것으로 판단된다. 가령 물의 점성계수는 0°C때와 100°C때의 차이가 약 84%까지 변화를 하고 열전도도는 약 20%의 증가를 나타내므로 펌프의 동력 및 열 전달 특성을 이해하기 위해서는 무엇보다도 선행되어야 할 변수인 것으로 판단된다. 그러나 밀도가 모든 유체역학적인 분석에 필수적으로 활용되기 때문에 이에 대한 체계적인 분석이 요구되는 바이다.

일반적인 혼합용액에 대한 밀도는 상기 식(6)에서 주어진 형태와 같이 다음 식으로 주어진다.

$$\rho_f = \varphi_m \rho_p + (1 - \varphi_m) \rho_l \quad (10)$$

본 연구에서는 실제 실험결과와 현재 일반적으로 사용하고 있는 식(10)을 적용했을 때와의 차이를 분석하고 문제점을 토의 하고자 한다. 즉, 밀도가 미립자의 농도 및 적용온도에 따라 어떻게 변하는지를 실험적으로 입증하고, 현재 일반적으로 사용되는 식을 적용하여 밀도를 구하였을 때 발생하는 오차의 정도를 파악하여 활용여부를 판단하는 자료로 삼고자한다.

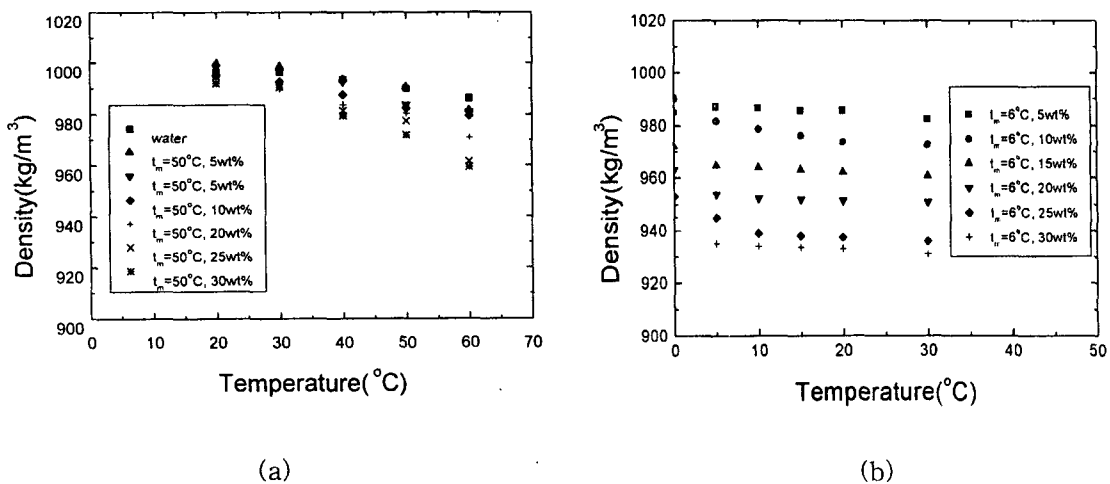
1) 실험방법

실험은 0.0005까지 정밀도를 갖춘 비중계를 이용하여 측정하였으며, $\pm 1^\circ\text{C}$ 의 정밀도를 갖춘 항온조 내에 담가서 시험액의 온도를 조절하였다. 미립자 농도를 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%, 20 wt%, 25 wt%, 30 wt%로 각각 나누어 실험을 수행하였으며, 각 농도별로 온도의 변화를 융점이 50°C인 경우 각각의 농도에 대하여 20°C에서 60°C까지 매 10°C 간격으로 측정하였으

며, 융점이 6°C인 경우 0°C ~ 30°C의 6단계의 온도별로 실험을 실시하였다.

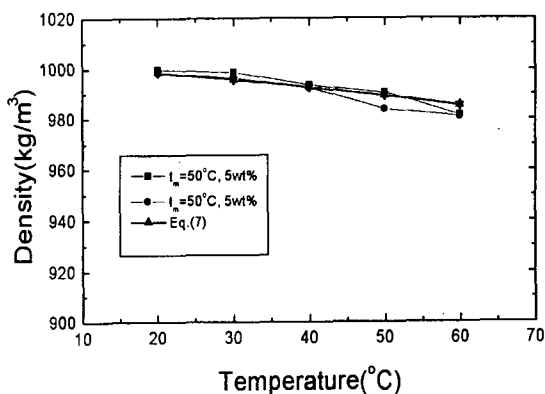
2) 측정결과

[그림 3-53]의 (a) 및 (b)는 상변화 물질의 융점이 각각 50°C와 6°C인 잠열미립자의 온도 변화에 따른 밀도변화를 보여주고 있다. 상변화 물질에서 질량농도가 5 wt%~30 wt%를 6단계로 분류하여 실험을 실시하였다. [그림 3-53]의 (a)와 (b)에서 밀도의 변화가 온도에 따라 다른 경향을 보이고 있다. 융점이 50°C인 (a)에서 온도가 상승함에 따라 미립자 농도에 대한 밀도 차가 점차 크게 확대되고 있다. (b)에서는 초기부터 미립자 농도의 변화에 대한 뚜렷한 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 (a) 경우 대부분이 융점이하에서 존재하므로 상변화 물질의 상당부분이 고체상태임을 알 수 있으며, 반면에 (b)인 경우는 융점 이상의 온도이기 때문에 거의 모두가 액체 상태로 존재하고 있음이 확인되는 바이다. 즉 잠열미립자가 고상 혹은 액상의 차이에서 야기되는 변화로 여겨진다. 이는 얼음의 경우 고상이 액상보다 밀도가 적은 반면 상변화 물질은 고상이 액상에 비하여 밀도가 크기 때문에 입자가 고상일 때는 작동유체에 근접하는 밀도를 보인 반면 액상일 때는 작동유체보다 훨씬 낮기 때문에($t_m = 50^\circ\text{C}$ 에서는 925.5 kg/m^3 , $t_m = 6^\circ\text{C}$ 에서는 899.5 kg/m^3) 농도에 따른 뚜렷한 차이를 보이는 것으로 추정할 수 있다. 또한 융점이하에서 고상일 때는 온도의 변화에 대한 상변화가 없어 밀도의 변화가 거의 나타나고 있지 않지만 융점온도 이상에서는 온도에 따른 액체 상 물질의 밀도변화가 뚜렷하게 나타나고 있음을 입증해주고 있다.

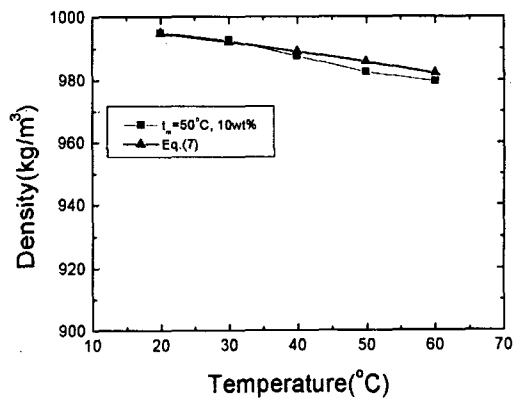


[그림 3-53] 다양한 농도와 온도범위에서의 잠열미립자 밀도변화

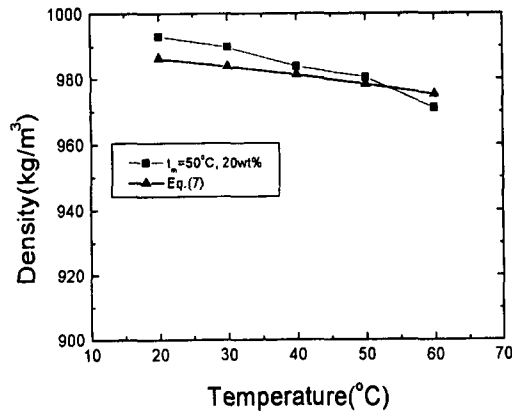
이미 앞에서 언급한대로 혼합유체의 밀도를 구하기 위하여 통상적으로 식(10)을 이용하고 있다. 본 연구에서는 미립화된 잠열 슬러리 용액의 경우에도 식(10)을 활용할 수 있는지를 확인하기 위하여 실험한 결과와 비교하여, 어느 정도의 오차가 발생하는지를 확인하고자 하였다. [그림 3-54]의 (a)~(d)는 각 질량농도에 대하여 온도에 따른 밀도의 변화를 융점이 50°C 인 미립자에 대하여 비교한 결과를 나타낸 것으로 실험결과와 상당히 일치함을 알 수 있다. 농도가 5wt%로 낮은 상태이기 때문에 미립자의 밀도가 전체의 밀도에 큰 영향을 미치지 않은 결과이다. [그림 3-54]의 (b)도 (a)의 경우와 같이 매우 근사한 경향을 보이고 있음을 확인할 수 있다. 그러나 (c)~(e)의 결과는 앞의 (a)와 (b)의 결과와 비교하여 비교적 차이가 발생함을 보여 주고 있다. (c)의 경우를 살펴보면 초기에는 차이를 보이다가 점차 줄어들면서 융점부근에서 교차한 후 차이가 다시 벌어지는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 (d)에서도 확인이 되고 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 잠열미립자의 상이 고상일 때와 액상인 경우에 뚜렷한 밀도의 변화를 보이고 있음을 확인할 수 있다. [그림 3-54]의 결과만을 보면 미립자의 상이 고체일 때와 액체일 때의 일반식인 식(10)을 적용하는데는 최대 1.2%의 차이가 발생한다. 여기서 얻어진 차이인 1.2%는 일반적인 실험의 오차범위에 속하는 값으로 무시할 수 있는 크기이다. 식(10)에서 ρ_p 를 적용할 때 미립자의 약 20wt% 가량을 차지하고 있는 외피를 고려해야 실험결과와의 차이를 줄일 수 있을 것으로 여겨진다. [그림 3-54]의 결과로부터 두 개의 서로 다른 상변화 물질이 미립자 형태로 존재할 경우 각각의 밀도에 질량농도를 곱해주는 일반식을 적용해도 실험결과와의 차가 $\pm 1.2\%$ 의 범위 내에 들어가기 때문에 양적인 결과만을 볼 때는 식(10)을 사용하는데는 문제가 없을 것으로 판단된다. 단지 융점을 전후해서 밀도의 변화가 증대하는 것에 주지할 필요가 있다. 이는 비중이 큰 고체에서 비중이 작은 액체로 변화하는 과정에서 얻어지는 결과로 여겨진다.



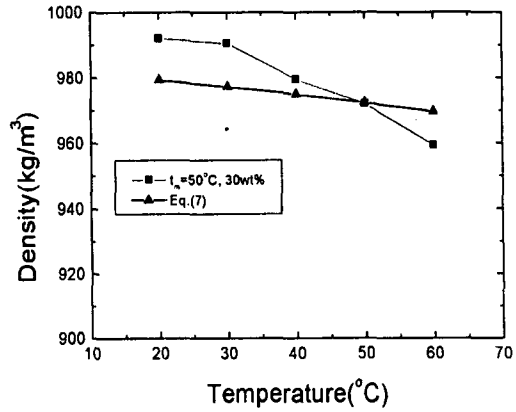
(a)



(b)



(c)



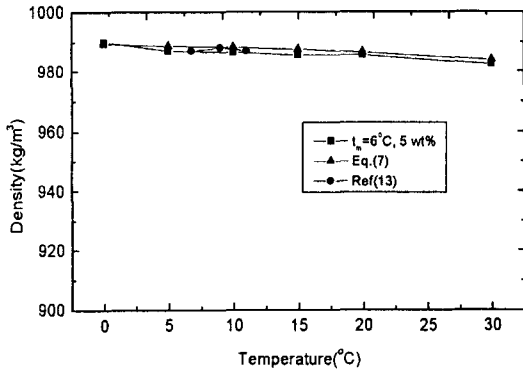
(d)

[그림 3-54] 밀도 측정결과 ($t_m = 50^\circ\text{C}$) : (a) 5wt%, (b) 10wt%, (c) 21wt%, (d) 30wt%

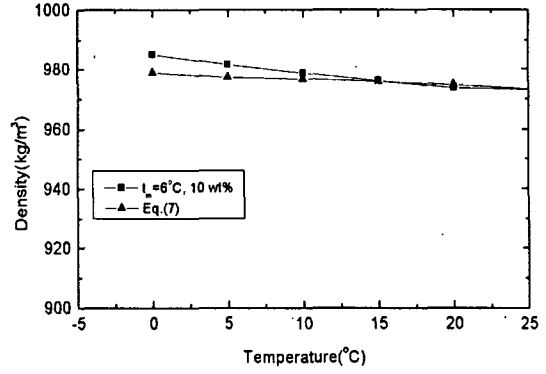
[그림 3-55]의 (a)~(f)는 융점이 6°C 인 테트라데칸을 내부물질로 하는 캡슐화 잠열미립자 슬러리의 온도 및 농도변화에 따른 밀도변화 실험결과와 식(10)에 의한 결과를 비교한 자료인데, 그림을 통하여 알 수 있듯이 두 개의 결과가 전반적으로 잘 일치하고 있음을 확인하게 된다. 융점이 6°C 의 경우에는 융점 이하의 온도에서는 상변화 물질이 고체상태로 존재하고 있기 때문에 0°C 에서 측정된 밀도는 액체 상태로 존재하는 5°C 이상에서의 밀도보다 상당히 증가하고 있음을 알 수 있다.

이 결과는 [그림 3-54]에서 50°C 를 기점으로 밀도의 급격한 감소가 나타나는 현상에서도 잘 나타나고 있으며 온도의 증가에 따라 밀도가 감소한다는 사실을 명백히 보여주고 있다. 또한 Inaba 등³⁶⁾에 의하여 측정된 분산유체의 일부 결과를 발췌하여 비교·분석한 결과 잠열미립자를 대상으로 실험한 본 연구결과와 상당히 일치하고 있음이 확인되었다.

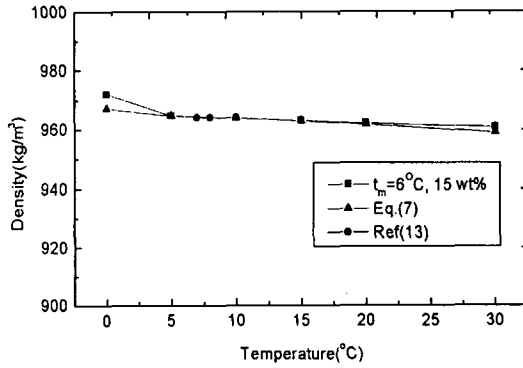
결과적으로 유화형태로 혼합된 경우와 잠열미립자가 혼합된 두 경우 모두에 있어서 혼합으로 인하여 발생하는 밀도변화는 무시할 수 있을 정도의 현저히 작은 값으로 보여진다.



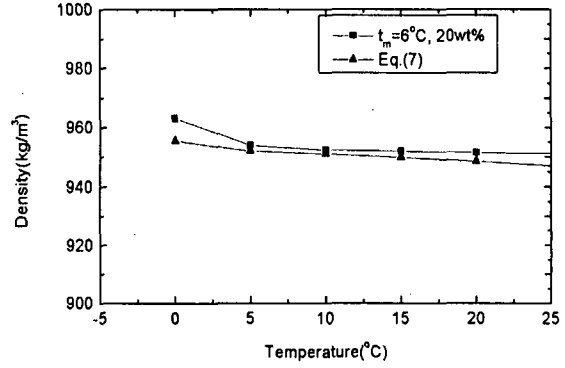
(a)



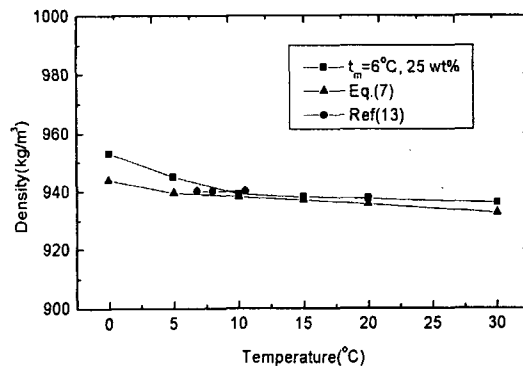
(b)



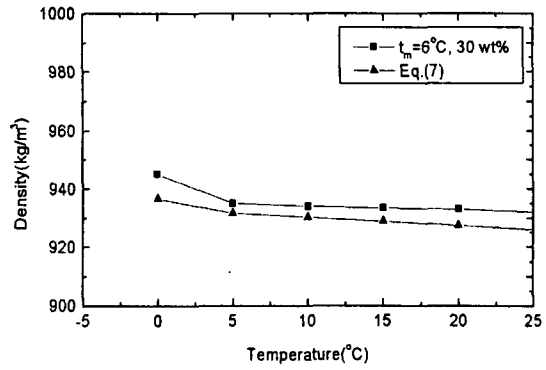
(c)



(d)



(e)



(f)

[그림 3-55] 캡슐 슬러리의 다양한 농도 및 운전온도에서의 밀도변화 실험결과 ($t_m = 6^\circ\text{C}$)

(a) 5wt%, (b) 10wt%, (c) 15wt%, (d) 20wt%, (e) 25wt%, (f) 30wt%

3. 마이크로캡슐 구면기하학

마이크로캡슐의 구면 기하학을 통하여 독립된 마이크로캡슐의 부피와 무게를 계산해내는 것은 유용한 일인데, 이러한 작업은 매우 작은 각각의 캡슐 한 개에 의하여 전달되는 물질의 부피와 질량을 알고자 하는데 그 취지가 있다. 더욱이, 많은 캡슐들이 매우 얇은 껍질을 가지고 있는데, 이러한 얇은 껍질들이 캡슐에 강도를 부여하는 등의 캡슐 질량 수송 특성을 제어한다. 따라서 캡슐 벽의 두께, 캡슐의 직경, 그리고 캡슐에 의하여 수송되는 내부물질의 양 등에 관계되는 식들을 유도해내는 것이 적절하다.

우선, 하나의 독립된 구형 캡슐의 총 무게 W_T 를 고려해보자.

$$W_T = W_C + W_W \quad (11)$$

여기서, W_W 는 독립된 캡슐 하나의 무게를 나타내며 W_C 는 독립된 캡슐 한 개가 가지는 내부영역의 무게를 나타낸다.

캡슐 하나에 의하여 수송되는 내부물질의 질량비(θ)를 정의해보면,

$$\theta = \frac{W_C}{W_T} = \frac{W_C}{W_C + W_W} \quad (12)$$

실제 캡슐들의 θ 값은 전형적으로 0.1~0.5의 범위에 있으나, 이러한 범위를 벗어나는 값들도 존재한다. θ 를 사용하여 W_C 와 W_W 의 값을 표현하면 다음과 같다.

$$W_C = \theta W_T \quad (13)$$

$$W_W = (1 - \theta) W_T \quad (14)$$

캡슐의 총 부피 V_T 는 다음의 식으로 주어진다.

$$V_T = \frac{4}{3} \Pi (R_0)^3 \quad (15)$$

한편, V_T 는 두 개의 성분들로 구성된다.

$$V_T = V_C + V_W \quad (16)$$

여기서 V_C 는 캡슐 내 내부물질의 부피이며 V_W 는 캡슐 벽의 부피이다.

$$V_C = \frac{4}{3} \Pi (R_i)^3 \quad (17)$$

$$V_w = \frac{4}{3} \Pi [(R_0)^3 - (R_i)^3] \quad (18)$$

식 (17)에 내부영역의 밀도 ρ_C 를 곱하고 식 (18)에 캡슐 벽의 밀도 ρ_W 를 곱하여 주면 W_C 와 W_W 에 관한 식들이 각각 다음과 같이 얻어진다.

$$W_C = V_C \cdot \rho_C = \frac{4}{3} \Pi R_i^3 \rho_C \quad (19)$$

$$W_W = V_W \cdot \rho_W = \frac{4}{3} \Pi (R_0^3 - R_i^3) \rho_W \quad (20)$$

한편, W_W/W_C 의 비는 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{W_W}{W_C} = \left[\left(\frac{R_0^3 - R_i^3}{R_i^3} \right) \right] \left(\frac{\rho_W}{\rho_C} \right) \quad (21)$$

여기서 $(R_0^3 - R_i^3)/R_i^3 = (R_0^3/R_i^3) - 1$ 이므로, 식 (21)은 다음과 같이 재정리된다.

$$\frac{W_W}{W_C} = \left(\frac{R_0^3}{R_i^3} - 1 \right) \left(\frac{\rho_W}{\rho_C} \right) \quad (22)$$

상기의 식으로부터 R_0/R_i 에 대한 다음의 식이 얻어진다.

$$\frac{R_0}{R_i} = \left[\left(\frac{W_W}{W_C} \right) \left(\frac{\rho_C}{\rho_W} \right) + 1 \right]^{1/3} \quad (23)$$

W_C 와 W_W 항에 식 (13)과 (14)식을 각각 대입함으로써 식을 다음과 같이 재정리할 수 있다.

$$R_0 = R_i \left[\left(\frac{1}{\theta} - 1 \right) \left(\frac{\rho_C}{\rho_W} \right) + 1 \right]^{1/3} \quad (24)$$

$X = (R_0 - R_i)$ 와 $R_0 = d_0/2$ 이므로, 식 (24)는 아래의 식으로 표현될 수 있다.

$$X = \frac{d_0}{2} \left\{ 1 - 1 / \left[\left(\frac{1}{\theta} - 1 \right) \left(\frac{\rho_C}{\rho_W} \right) + 1 \right]^{1/3} \right\} \quad (25)$$

식 (15)는 캡슐 벽의 두께 X 를 다음의 네 개 파라미터로 표현하고 있다.

$$d_0, \theta, \rho_C, \rho_W$$

여기서 ρ_C 와 ρ_W 가 같다고 가정하면, 식 (25)는 다음과 같이 정리된다.

$$X = \frac{d_0}{2} \left[1 - 1/\left(\frac{1}{\theta}\right)^{1/3} \right] \quad (26)$$

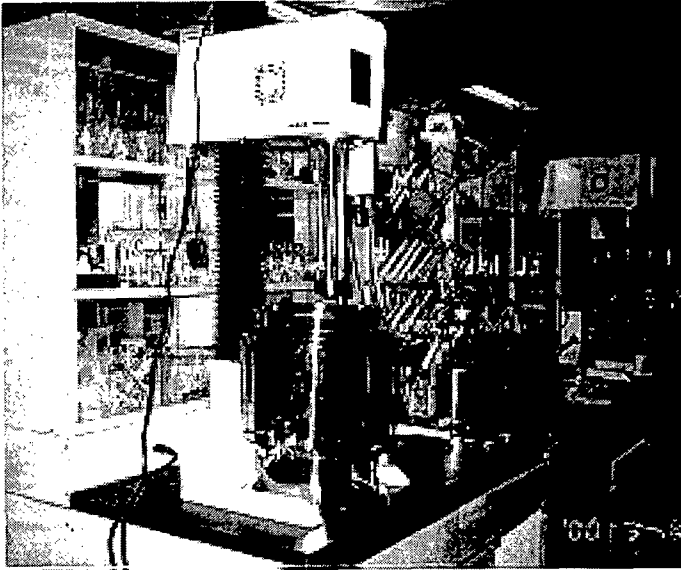
제4절 잠열 미립자 대량제조

본 연구에서 사용된 여러 계면활성제 가운데 PSSA의 경우는 유화단계에서 비교적 우수한 유화성능을 나타내기는 하지만 반응전반에 걸쳐 pH값을 정밀하게 조절하여야 하는 어려움이 수반되며 낮은 pH 범위에서의 반응성이 지나치게 높아 자체중합(homopolymerization) 및 입자응집(aggregation) 등의 부수적인 문제점이 발생하게 된다. 반면 SMA를 사용하는 경우 일정농도로 조제된 수용액 상의 pH를 일정한 값으로 고정시키면 중합과정에서 별도의 조작과정이 요구되지 않는다는 장점을 지니는 동시에 보다 균일한 입도의 유화액적을 생성시키는 것이 가능하므로 여러 관점에서 권장할만한 유화제로 확인되었다. 따라서 초기 반응조건의 표준화 단계 이후의 모든 캡슐화 공정에서는 초기단계에서 사용되었던 많은 종류의 유화제 가운데 가장 우수한 성능을 가지는 것으로 확인된 SMA만을 사용하여 잠열미립자를 제조하였으며 표준화된 이러한 공정은 잠열미립자의 대량 제조공정에 그대로 확장·적용되었다.

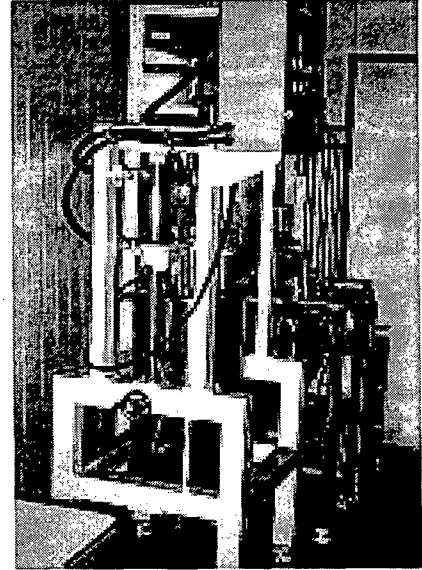
1. 대량제조설비 제작

잠열미립자의 대량생산을 위해 실험실 규모의 반응기를 확장시키는 데에는 선결해야 할 여러 가지 고려사항들이 산재하게 된다. 작업용량 증가에 의한 열 전달효율의 감소를 고려하여 보다 높은 용량의 가열시스템을 설계하여야 하며, 보다 큰 용량의 펌프 및 외부 순환수의 온도 유지를 위한 높은 효율의 이중 자켓형 반응조가 새롭게 요구된다. 이 외에도 반응조의 외부 면적이 넓어짐에 따라 열 손실을 최소화하기 위한 별도의 단열작업이 수반되며, 반응물들 간의 물질전달 효율의 증가시키기 위해 교반기의 형태 및 크기, 교반축의 위치 및 교반용 모터의 선정 등이 심각하게 고려되어야 한다. 한편, 유화단계에서의 용량증가를 감안하여 유화장비의 작업용량 또한 적절히 확대되어야 하는데, 이러한 요구를 충실히 만족시키기 위하여 [그림 3-56]에 나타낸 10L용량의 homomixer를 별도로 설치하였으며 국내에 유통되지 않는 30L용량의 homomixer는 자체 설계하여 주문·제작하였다. 자체 설계로 제작된 30L급 유화

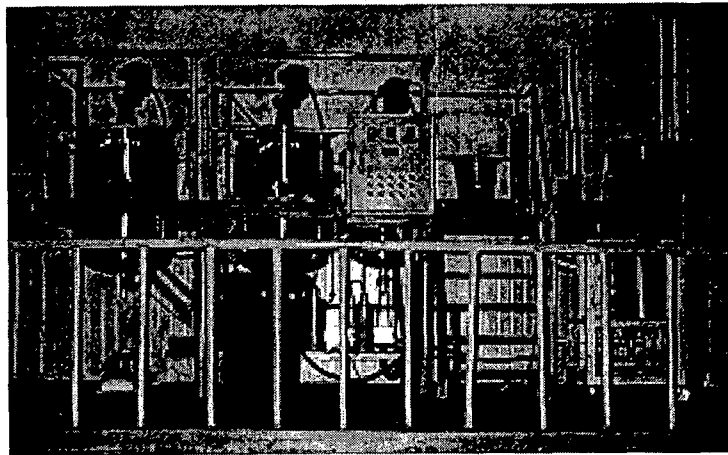
장치는 [그림 3-57]과 같다. 한편, 이제까지 언급된 모든 공정변수와 작업환경을 고려하여 제작된 잠열미립자 대량 제조설비를 [그림 3-58]에 나타내었다.



[그림 3-56] 10L급 유화장치



[그림 3-57] 30L급 유화장치



[그림 3-58] 잠열미립자 대량 제조설비

2. 실험방법

냉방용 잠열물질로써 용융온도가 5℃ 내외인 테트라데칸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$)을 선정하고 아미노 수지의 일종인 멜라민 수지를 벽물질로 하여 잠열미립자를 제조하였다. 유화공정에서 사용된 음이온성 수용성 계면활성제로는 SMA(styrene-maleic acid anhydride copolymer)가 선정

되었으며 반응조건 조절이 용이한 In-situ 중합법을 기초로 하여 캡슐화 공정을 수행하였다.

250L(600W×940H)의 이중 자켓형 반응기에 5kg의 SMA와 0.8wt%의 NaOH 수용액 95kg을 첨가하고 85~90℃에서 일정시간 반응시켜 5wt%의 SMA 수용액을 제조한다. 교반에 의하여 다량의 기포가 생성되므로 완전히 녹여진 계면활성제 수용액은 상온에서 일정시간 방치하여 반응온도 이하로 안정된 후에 사용하게 되는데, 이러한 SMA 수용액은 상온에서의 자체 점도가 높아 내부 잠열물질의 유화에 많은 어려움이 따르므로 반응 직전에 30~40℃로 예열하여 사용하는 것이 보다 유리하다.

상기 공정을 통하여 제조된 SMA 수용액 25kg과 내부물질에 해당되는 테트라데칸 15kg을 혼합하고 10L급 homomixer 및 30L급 homomixer를 사용하여 10000rpm의 교반속도로 12분에 걸쳐 유화공정을 수행하였다. SMA 수용액의 경우 유화액적의 안정성이 매우 높은 것으로 확인되었으므로 보다 균일한 유화액적을 얻기 위해서는 전체 유화용액의 양을 일정비율로 나누어 유화시키는 것이 좋은데, 본 연구에서는 homomixer의 효율을 극대화하는 한편 균일하고 안정성이 높은 유화액적을 형성시키기 위하여 다섯 번에 나누어 유화공정을 실시하였으며 각기 다른 형태의 고정자(stator)를 가지는 10L급 homomixer 두 기(機)를 동시에 사용함으로써 혼합과 파쇄의 두 기능을 동시에 수행하도록 하였다.

대량 제조공정에서 고려해야할 또 하나의 요인은 벽물질에 해당되는 멜라민-포름알린의 프리폴리머 제조시간을 적절히 조절하여야 한다는 것이다. 일단 프리폴리머 형태가 이루어지고 나면 일정온도 이상에서 중합반응이 급격히 진행되게 되므로 프리폴리머 제조공정보다 유화공정이 지연되는 경우 경화된 멜라민 수지로 전환되어 벽물질로의 효용을 잃게되는 반면, 프리폴리머를 제조하는 공정이 유화공정에 비하여 상대적으로 지연되는 경우 유화된 액적의 안정성이 시간에 따라 저하되므로 최종 캡슐제품의 입도가 불균일해지거나 안정성이 크게 떨어지는 등의 문제점이 발생하게 된다. 따라서 유화공정과 프리폴리머 제조공정이 동일한 시간에 종료되고 두 공정에 의한 생성물들이 곧바로 중합공정에 투입될 수 있도록 반응온도와 반응시간, 반응환경을 적절히 조절하는 것이 대량 제조공정에 매우 중요한 관건이 된다. 총 용량 7.5L(25W×30H)의 반응기에 멜라민 1.9kg과 포르말린 3.1kg, 물 5kg을 넣고 반응온도 60℃에서 2시간정도 반응시키면 반투명의 멜라민-포르말린 프리폴리머가 생성된다.

앞서 언급한 바와 같이 다섯 회로 나누어 유화된 유화용액을 반응온도 60℃로 고정된 대형 반응기에 넣고 미리 제조해 둔 멜라민-포르말린 프리폴리머를 첨가한다. 반응용기가 대형화됨에 따라 반응물 내부로의 열 전달효율이 감소하게 되므로 실제 반응기의 제어온도는 고정 온도보다 약간 높은 62~63℃ 정도로 유지하며 최종 캡슐제품에 요구되는 물성을 고려하여

반응시간은 3시간 이상의 범위에서 적절한 시간만큼을 선택하도록 한다. 교반기는 세 개의 타원형 날(blade)을 가진 프로펠러형의 날개바퀴(impeller)가 반응용량 각 1/3 지점에 두 개 장착된 형태를 사용하였으며 반응전반에 걸쳐 교반속도는 400~500rpm으로 유지시킨다.

3. 대량제조 실험결과

상업용의 잠열미립자 대량 생산체계 구축을 위하여 100L급의 대형 제조설비를 자체 설계·제작하고 수용성·음이온성 계면활성제인 SMA 수용액을 유화제로 사용하여 In-situ 중합법을 이용, 테트라데칸 및 멜라민 수지를 각각 내·외부물질로 하는 냉방용의 잠열미립자 슬러리를 제조하였다.

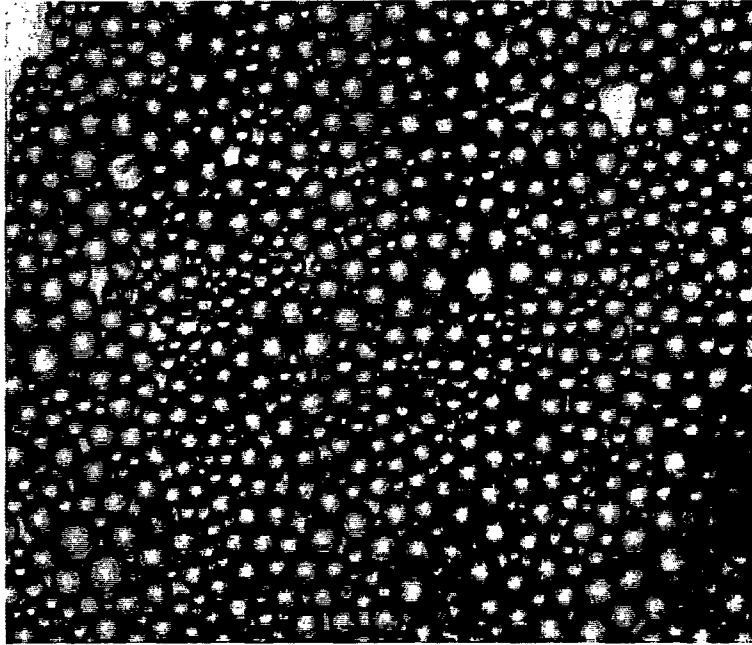
반응기의 규모확장을 위하여 열 전달효율을 극대화할 수 있는 새로운 가열시스템을 채택하였으며 높은 물질전달 효율을 기대할 수 있는 교반기 및 펌프, 모터 등의 제반설비들을 선별하여 반응시의 최대 혼합효과를 꾀하는 한편, 반응기 외부에 이중 단열재를 설치함으로써 반응기 외부면적 증가에 따라 발생할 수 있는 열 손실을 최소화하였다.

1L급 소형반응기 및 7L급 중 소형 반응기를 통하여 최적화된 캡슐화 반응조건을 기초하여 잠열미립자 대량 제조공정을 표준화하였는데, 이러한 공정을 바탕으로 대량 제조된 잠열미립자의 경우 평균직경이 대략 $5\mu\text{m}$ 정도로 매우 작았으며 입도분포 또한 극히 좁은 범위에 걸쳐있는 균일한 입자들로 확인되었다. 또한 캡슐의 안정성도 현저히 높은 것으로 나타나 실제 냉·난방 시스템으로의 적용에 매우 적합할 것으로 판단되었다.

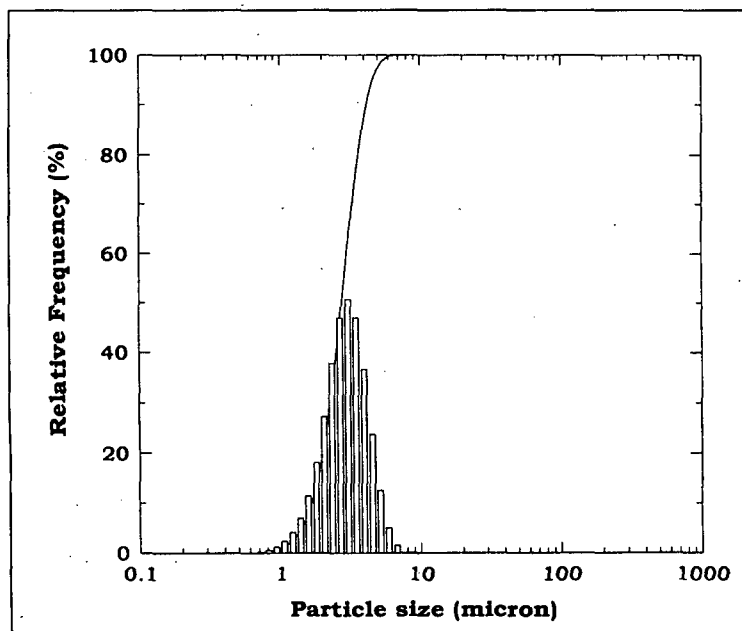
[그림 3-59]에 이러한 대량 제조설비를 통하여 생산된 잠열미립자 슬러리의 광학현미경 사진을 나타내었다. 가시적으로 관찰되는 입자의 크기는 대략 $1\sim 10\mu\text{m}$ 범위를 취하며 매우 균일한 크기분포를 가지는 것으로 판단된다. [그림 3-60]에 동일한 제조조건에서 생산된 잠열미립자 슬러리의 입도분석 결과를 도시하였다. [그림 3-59]의 광학현미경 사진으로부터 유추되어진 바와 같이 입자의 평균 직경은 $5\mu\text{m}$ 로 확인되었으며 입도분포 또한 매우 균일한 것으로 나타났다.

[그림 3-61]은 이러한 대량 제조설비를 이용, 표준화된 반응조건에서 생산된 잠열미립자의 열 분석결과를 나타낸 그림이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 코팅된 내부물질의 흡열피크가 외부 피막을 형성하고 있는 멜라민 수지에 의한 열 전달 지연에 의하여 약간 이동되어 7°C 근처에서 나타나며 벽물질에 해당되는 멜라민-포르말린 수지의 흡열 특성피크가 340°C 부근에서 나타나는 것으로 확인되었다. 내·외부물질의 특성피크에 해당되는 이러한 흡열피크들의

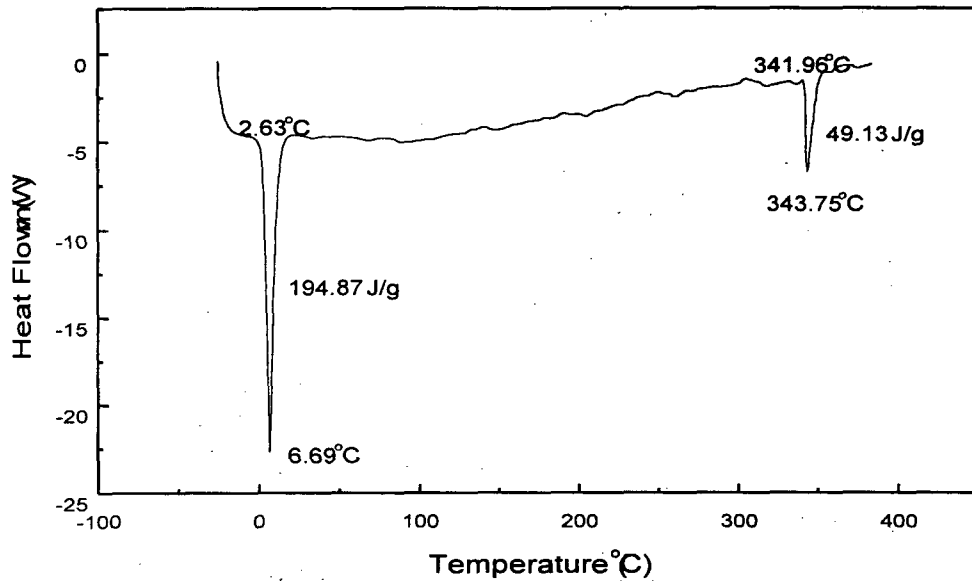
조합으로 분석에 사용된 시료가 내부 및 외부물질의 이중구조를 취하는 잠열미립자 캡슐을 형성하고 있음을 확인할 수 있다.



[그림 3-59] 대량 제조설비를 통하여 생산된 잠열미립자



[그림 3-60] 대량 제조된 잠열미립자의 입도분포



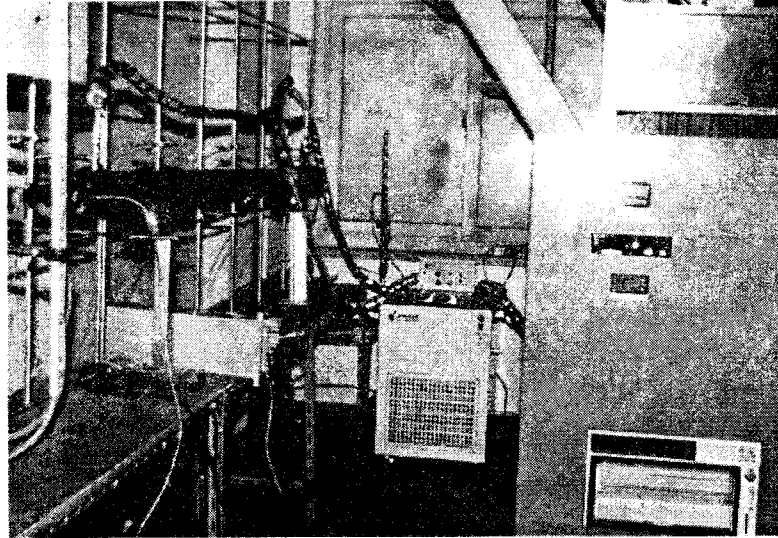
[그림 3-61] 대량제조설비로 제조된 마이크로캡슐의 열 분석결과

제5절 유동 및 열 전달실험

이미 본문의 제3장 3절을 통하여 다양한 내부물질 을 가지는 잠열미립자 슬러리가 나타내는 점도 및 열 전도도, 유동시의 압력 강하현상 등에 대하여 고찰한 바 있다. 기술된 일반적인 고찰과는 별도로 본 연구에서는 실제 시스템으로의 적용성 검토를 목적으로 자체 제조된 잠열미립자를 사용하여 다양한 조제조건 및 반응환경에서의 유동 및 열 전달실험을 제조실험과 병행하여 수행하였다. 따라서 본 절에서는 앞서 사용되었던 압력강하 실험장치를 적절히 보완하여 잠열미립자 슬러리의 유동성을 중심으로 한 특성실험을 수행함으로써 실제 시스템 적용 시 최적의 운전조건을 결정하는 데 기초하고자 하였다.

1. 실험장치

유동상태 잠열미립자 슬러리의 열 전달 및 압력강하 실험장치는 용액 저장탱크, 펌프, 열 교환장치, 배관, 항온장치 및 계측장치로 이루어졌으며 이에 대한 구성도는 앞서 언급된 바 있는 [그림 3-43]의 그림과 같으며, 보다 정밀한 실험을 위해 적절히 보완된 실제 장치 및 잠열미립자 슬러리 저장탱크는 [그림 3-62]와 [그림 3-63]에 각각 도시되어 있다.



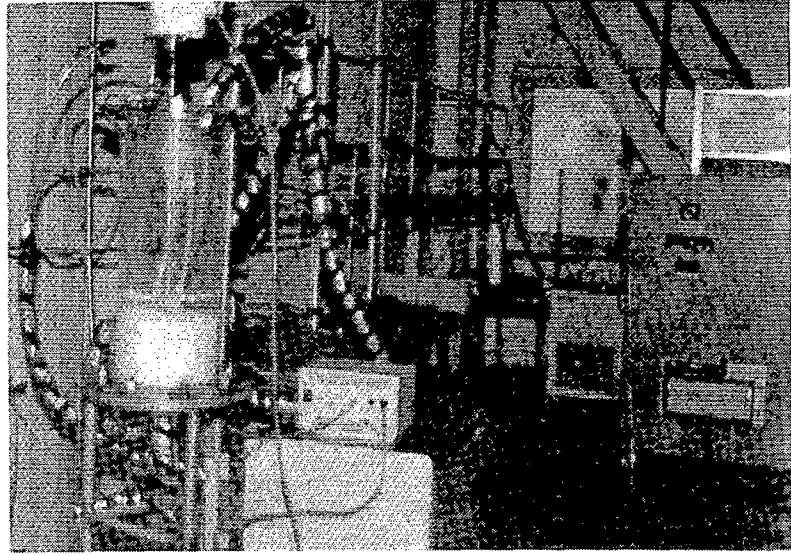
[그림 3-62] 잠열미립자 슬러리의 유동 및 열 전달실험 장치

가. 잠열미립자 슬러리 저장탱크

잠열미립자 슬러리를 저장하기 위하여 직경이 400mm이고 높이가 800mm인 원통형의 아크릴 탱크를 제작하였다. 탱크내부에는 나선형 배관을 설치하고 나선형 배관은 항온조와 연결시켜 잠열미립자 슬러리가 항상 일정한 온도를 유지할 수 있도록 하였다. 또한 잠열미립자 용액이 균일한 농도분포를 유지할 수 있도록 탱크 중앙에 교반기를 설치하였으며, 사용되는 잠열미립자 슬러리는 탱크의 하부를 통하여 공급되고 상부를 통하여 회수되도록 제작하였다.

나. 펌프

잠열미립자 슬러리는 미립자 상태의 잠열미립자를 함유하고 있기 때문에 일반적인 펌프를 사용하면 미립자의 파손우려가 있으므로 이의 방지를 위하여 다이어프램 펌프를 사용하였는데, 다이어프램 펌프는 용적펌프의 일종으로 격판의 움직임으로 유동을 발생시키게 되며 유량 조절은 격판의 변위를 나사로 조절함으로써 가능하다. 다이어프램 펌프의 단점은 유동 시 맥동현상이 나타난다는 것인데, 이러한 현상의 최소화를 위하여 펌프토출 측에 공기탱크와 후압밸브(Back pressure valve)를 설치하였다. <표 3-15>에 본 연구에서 사용된 펌프의 기본 사양을 기술하였다.



[그림 3-63] 잠열미립자 슬러리 저장탱크

<표 3-15> 유동 및 열 전달실험에 사용된 펌프(vertical metering pump)의 사양

형식	VX-13	
최대토출량	1020	
최고토출압(kg/cm ²)	PVC	10
	PTPE	10
	SUS	10
스트로크수(spm)	58	
접속구경 [내경×외경(mm)]	호스	φ 13×φ 18
	후렌지	KS10K 15A (VX-13. 23 PTFE:KS 10K 20A)

다. 유량계

본 연구에서는 잠열미립자 슬러리 수송용과 냉각·가열수 용으로 두 개의 유량계를 사용하였다. 잠열미립자 슬러리용으로는 잠열미립자 슬러리의 특성을 고려하여 세척의 필요성이 없는 열선방식의 유량계를 사용하였다. 냉각수용으로는 질량유량계를 사용하였다. 질량유량계는 진동의 원리로 유량을 측정하는 장치로 정확성이 매우 높은 것으로 알려져 있다. <표 3-16>에 본 연구에서 사용되어진 질량유량계의 사양을 나타내었다.

<표 3-16> OVAL micro motion 질량 유량계의 사양

OPERATING CONDITION	TAG NO.			
	Q'TY		1 set	
	FLUID			
	VISCOSITY /Sp. Gr.			
	FLOW RATE	FULL SCALE		0~5 kg/min
		MAX.		
		NOR.		
		MIN		
	TEMPERATURE		100℃	
PRESSURE				
SIZE CONNECTION				
SENSOR UNIT	1	MODEL	D012S-SS-200	
	2	FLOW RANGE	0.26-5.2	
	3	FULL SCALE		
	4	ZERO-STABILITY	0.0018 kg/min	
	5	ACCURACY	0.2% of Reading	
	6	CONNECT/NOMINAL SIZE	RC 1/4 SCREW TYPE	
	7	TEMP. RANGE	-240 - 177℃	
	8	MAX.ALLOWED PRESSURE	317Kg/cm ²	
	9	MATERIAL	HOUING	SUS304
			TUBE	SUS316L
	SPECIAL CABLE		10m	
ELECTRONICS	1	MODEL (PANEL TYPE)	MT9712-3AF110	
	2	POWER	110V AC 60Hz	
	3	ENCLOSURE	EExib llb T4	
	4	AMBIENT TEMP.	-10-55℃	
	5	OUTPUT SIGNAL	DEGITAL	0.01 Kg/P
ANALOG			4~ 20mA AT 0-F.S	
RECEIVER	9	MODEL	EL0122 - 332110	
	#	POWER	110V AC 60Hz	
	#	FLOW INDICATOR		
	#	TATALIZER		

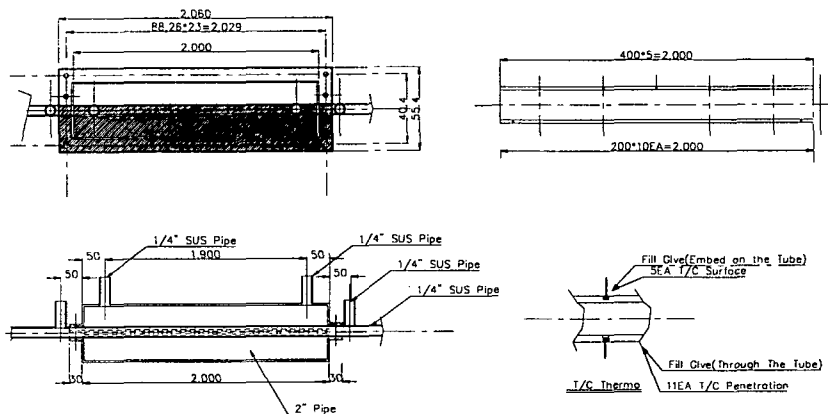
라. 배관

잠열미립자 슬러리의 열 전달실험이 진행되는 부분은 스테인리스 스틸 소재를 사용하였고 그 외의 부분에서는 유연성과 내열성이 좋은 타이콘 튜브를 주로 사용하였다. 실험부 배관의

내경은 4.4mm이고 외경은 4.5mm이며 길이는 2000mm이다.

마. 열 교환기

잠열미립자 슬러리에 열을 공급(또는 제거)하기 위하여 대향류형 2중 동심원관 열 교환기를 사용하였다. 냉각수용 튜브의 내경은 40.4mm이고 외경은 55.4mm이며 길이는 2030mm이다. 냉각수는 일정한 온도로 공급되도록 항온조와 연결하였다. [그림 3-64]에 열 교환기의 구조 및 치수를 나타내었다.



[그림 3-64] 대향류형 이중 동심원관 열 교환기의 구조

바. 열전대 및 마노메타

본 연구에서는 온도측정을 위하여 T-type 열전대를 사용하였다. 잠열미립자 슬러리의 온도를 측정하기 위하여 11개의 열전대를 200mm 간격으로 관 내부에 구멍을 뚫어 설치하였다. 한편, 잠열미립자 슬러리가 수송되는 관 외벽의 온도측정을 위하여 400mm 간격으로 6개의 열전대를 설치하였으며 모든 열전대는 데이터수집기를 거쳐 컴퓨터에 연결하였다. 본 연구에서 사용한 잠열미립자 슬러리는 물과 미립자의 혼합물이기 때문에 마노미터의 액체물질과 직접 접촉할 경우 희석되어 조제농도가 변화될 우려가 있으므로 마노미터 내의 액체와 잠열미립자 슬러리 사이에 일정한 공기층을 두어 두 액체의 혼합을 방지하도록 하였다. 이러한 공기층으로 인하여 발생하는 측정오차는 대기압에 노출시킨 채 정압상태를 측정하여 보정하였다.

사. 항온조

본 연구에서는 잠열미립자 슬러리용과 냉각수용으로 두 대의 항온조를 사용하였는데, 이러한 항온조의 제원이 <표 3-17>에 기술되어 있다.

<표 3-17> 열 전달실험용 항온조의 제원

SPEC.	MODEL	RBC-30
BATH & EXTERNAL	BASIC	Cubic Type Bath, Urethane 30t insulation Specially Designed Cock Double Paint & Baked Spcc. External
	Bath Size	30×45×23 (cm)
	Bath Volume	30
	Top Open	30×28
	Ext. Size	58×46×80
	Pump	4m, 25l max at 0 head
TEMP	Range	-25℃~120℃
	Control	Digital P.I.D Control with pt-100Ω
	Accuracy/ Uniformity	±0.02℃ without cooling ±0.05℃ with cooling
	Ext. Sensor	Yes
REFRIGERATOR	Cooling Capacity	550 kcal/hr
	HBP System	1550 kcal/hr
ELECTRIC	Basic	220V AC, 1PS 60Hz
	Consumption	2.7 kW

2. 실험방법

본 연구에서 잠열미립자 슬러리의 유동 시 열 전달 및 압력강하 특성을 파악하기 위하여 실시한 실험과정은 다음과 같다.

가. 유동상태의 열 전달 및 압력강하 실험

- ① 특정 농도의 잠열미립자 슬러리를 저장탱크에 준비한다.

- ② 두 개의 항온조를 가동하여 잠열미립자 슬러리와 냉각수의 온도를 각각 실험하고자 하는 온도에 도달시킨다.
- ③ 유량을 설정한 후 펌프를 가동시켜 잠열미립자 슬러리를 유동시킨다.
- ④ 미립자 슬러리 측정부 온도가 정상상태에 이르렀을 때 온도, 압력 및 유량을 측정한다.
- ⑤ 실험에 사용한 잠열미립자 슬러리를 회수하고 배관계통을 청소한다.
- ⑥ 다음에 실험할 잠열미립자 슬러리를 준비하고 위의 과정을 반복하여 실험한다.

나. 잠열미립자 열용량 변화에 대한 냉각수측 열 전달계수 실험

열 교환기의 내관을 유동하는 잠열미립자 슬러리의 열 전달계수의 계산에는 외관을 유동하는 물 측의 열 전달계수가 필요하다. 따라서 잠열미립자 슬러리의 열 전달계수 계산에 앞서 외부 관을 유동하는 물 측의 열 전달계수를 구하여야 할 필요가 있다.

열 교환기에서 내부 주관에는 잠열미립자 슬러리가 유동하고, 외부 관에는 냉각수가 흐를 때 내부 관 외벽의 온도는 위치에 따라 변화한다. 이는 외부 관을 통하여 유동하는 물의 열 저항이 0이 아님을 의미한다. 즉, 외부 관을 유동하는 물의 평균 열 전달계수가 유한한 값을 나타내는데, 이 값은 내부 관을 유동하는 유체의 열용량에 따라 변화하게 된다. 따라서 열 전도계수를 쉽게 알 수 있고, 층류유동에서 열 전도계수가 유량에 무관한 것으로 알려져 있는 물을 이용하면 외부 관을 유동하는 물 측의 열 전달계수를 계산할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 점을 이용하여 내부 관에 물을 유동시키는 동시에 외부 관을 유동하는 물의 열 전달계수를 구하였으며 그 계산과정 및 관련된 유도식들은 다음과 같다.

이중 동심원관 열 교환기의 내관에서 잠열미립자 슬러리가 취득하는 열량은 다음과 같다.

$$q = \dot{m}_s c_{p,s} (t_{so} - t_{si}) \quad (27)$$

한편, 관 벽을 통해 전달되는 열량은 다음과 같다.

$$q = h \pi d_m L \left(\frac{\Delta t_i - \Delta t_o}{\ln \frac{\Delta t_i}{\Delta t_o}} \right) \quad (28)$$

위의 두 식으로부터 구한 다음 식을 이용하여 총체 열 전달계수 h 를 계산한다.

$$h = \frac{\dot{m}_s c_{p,s}}{\pi d_m L} \frac{(t_{so} - t_{si})}{(\Delta t_i - \Delta t_o)} \ln \frac{\Delta t_i}{\Delta t_o} \quad (29)$$

한편 다음과 같은 등은 벽 조건에서의 Hausen equation에서 k_l 대신 k_w 값을 대입하여 내부 관에 물을 유동시킨 경우의 h_s 값을 계산한다.

$$h_1 D = 3.65 k_1 + \frac{0.27 \dot{m} c_p / \pi L}{1 + 0.04 (4 \dot{m} c_p / \pi L k_1)^{2/3}} \quad (30)$$

b 와 k_{ss} 값을 알고 있는 경우, 이상에서 구한 h 및 h_s 값을 다음 식에 대입하면 특정한 열용량 $\dot{m}_s c_{p,s}$ 에 대한 $\frac{1}{h_w}$ 값을 구할 수 있게 된다.

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{h_s} + \frac{b}{k_{ss}} + \frac{1}{h_w} \quad (31)$$

이러한 계산을 위하여 수행한 실험과정은 다음과 같다.

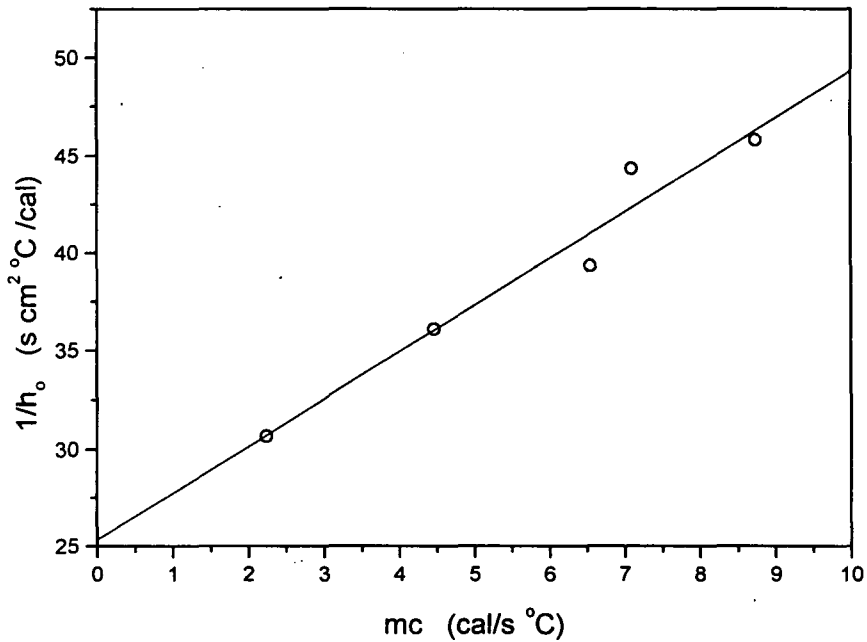
- ① 열 교환기의 내부 관에 물을 유동시킨다.
- ② \dot{m}_s , \dot{m}_w , $t_{s,i}$ 및 $t_{w,i}$ 를 고정시키고 각 부위에서의 온도 및 유량을 측정하여 전체 열 전달계수를 구할 수 있도록 한다.
- ③ \dot{m}_w , $t_{s,i}$ 및 $t_{w,i}$ 는 위의 값으로 고정시키고 \dot{m}_s 만 변화시켜 각 부위에서의 온도 및 유량을 측정한다.
- ④ 정해진 \dot{m}_s 의 범위에 대해서 위의 과정을 반복한다.

위의 과정을 여러 유량에 대하여 반복함으로써 얻어진 결과를 기준으로 $\dot{m}_s c_{p,s}$ 에 대한 $\frac{1}{h_w}$ 관계를 그래프를 [그림 3-65]에 나타내었다.

다. 냉각수 유량변화에 따른 열 전달계수 실험

Wilson plot을 작성하기 위해서는 냉각수 유량을 변화시킬 때의 전체 열 전달계수 값이 필요하다. 다음에 이러한 실험의 과정을 나타내었다.

- ① \dot{m}_s , \dot{m}_w , $t_{s,i}$ 및 $t_{w,i}$ 를 고정시키고 각 부위에서의 온도 및 유량을 측정한다.
- ② 위의 상황에서 \dot{m}_s , $t_{s,i}$ 및 $t_{w,i}$ 는 이전 단계에서의 값을 유지시킨 채 \dot{m}_w 값만 변화시켜 각 부위에서의 온도 및 유량을 측정한다.
- ③ 정해진 \dot{m}_w 범위까지 위의 과정을 반복한다.



[그림 3-65] 열 용량 값에 따른 물의 열 전달계수 변화

라. 자료해석

1) 기초자료

본 연구에서는 잠열미립자 슬러리 대 물의 유동 열용량 비교 및 잠열미립자로 인하여 전체 용액의 열 전달성능이 향상되는 정도를 파악하고자 하였다. 따라서 모든 실험은 먼저 물을 대상으로 실시하여 그 결과를 기본자료로 활용하였다.

이미 3절에 언급된 실험에서와 같이 잠열미립자 슬러리의 점성계수 측정실험에서는 상변화 온도가 6°C(MPCM6), 18°C(MPCM18) 및 50°C(MPCM50)인 세 종류의 잠열미립자를 사용하였고, 농도는 5~30%까지 6단계로 변화시켰으며 각각의 농도에 대하여 6개의 온도에 대하여 실험하였다. 따라서 점성측정의 경우 3(잠열미립자)×2(계면활성제 첨가여부)×6(농도)×6(온도)에 의하여 총 216 회의 실험을 실시하였다.

농도변화에 따른 열 전달성능실험의 경우에는 2(잠열미립자)×6(농도)에 의한 총 12 회의 실험을 실시하였다. 현열실험에서는 냉각과 가열의 열 매체로 활용될 경우를 가정하여 상변화온

도가 각각 6°C와 50°C인 잠열미립자를 사용하였다. 이 실험에서는 3(잠열미립자)×5(유속)에 의거하여 총 15회의 실험이 실시되었으며, 잠열실험에서는 상변화온도가 50°C인 잠열미립자를 사용하여 1회의 실험을 수행하였다. Willson Plot 실험에서는 상변화온도가 50°C인 잠열미립자를 사용하였는데, 총 실험은 3(잠열미립자 유속)×3(물 유속)에 의해 9회에 걸쳐 실시되었다.

2) 잠열미립자 슬러리의 열 전달계수 및 열 전도계수의 계산

잠열미립자 슬러리의 열 전달계수를 계산하기 위한 과정은 다음과 같다.

$$\textcircled{1} \dot{m}_s c_p \rightarrow \textcircled{2} h\omega \rightarrow \textcircled{3} h \text{ 계산} \rightarrow \textcircled{4} h_s \text{ 계산} \rightarrow \textcircled{5} k_s \text{ 계산}$$

3) Wilson plot

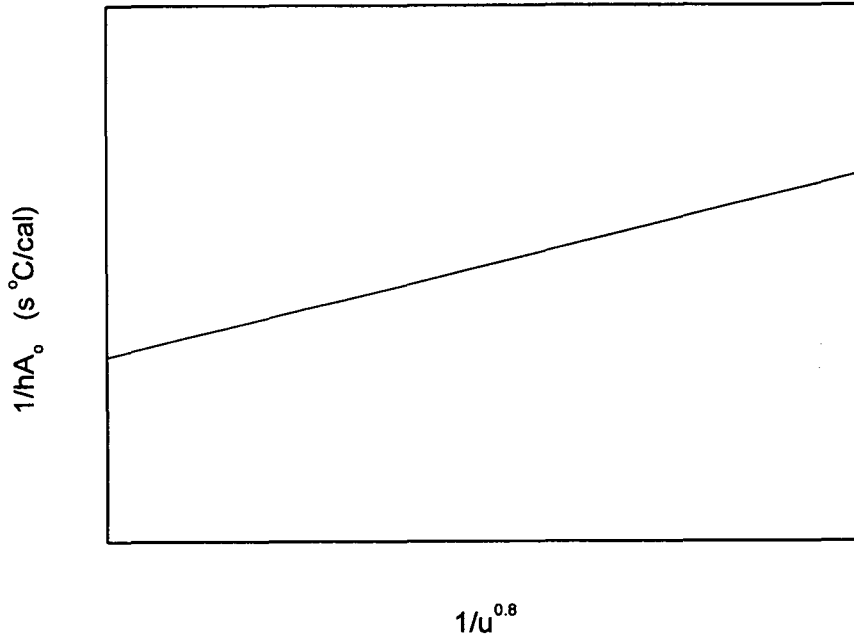
Wilson plot은 열 교환기에서 어느 한 유체의 열 전달계수를 결정할 때 사용되는 방법이다. 이 방법은 응축 및 증발의 열 교환형태에도 적용가능하며, 열 교환매체로서 공기와 물 양자에 모두 적용 가능하다. 내부 관에 잠열미립자 슬러리가 흐르고 외부 관에는 물이 유동하는 경우 물의 열 전달계수는 주로 온도의 함수이기 때문에, 실험전반에 걸쳐 온도변화가 크지 않다면 물의 열 전달계수는 일정하다고 볼 수 있으며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{h_w} = \text{const} \frac{1}{u^{0.8}} \quad (32)$$

식 (32)을 이용하면 식 (31)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{h_s} + \frac{b}{k_{ss}} + \text{const} \frac{1}{u^{0.8}} \quad (33)$$

식 (33)으로부터 $1/h$ 는 $1/(u^{0.8})$ 의 함수임을 알 수 있다. 이러한 관계를 이용하여 $1/(u^{0.8})$ 의 값을 x 축에 나타내고 $1/h$ 를 y 축에 나타내어 보면 [그림 3-66]과 같은 형태로 나타나게 되는데, 특히 이러한 그래프를 'Wilson plot'이라 한다. 본 연구에서는 실험결과로부터 물과 각 잠열미립자 슬러리에 대한 Wilson plot을 작성하였다. 작성된 Wilson plot으로부터 y 축 상의 절편을 구하고 이로부터 $1/(h_s)$ 값을 계산하였다.



[그림 3-66] Willson plot

3. 결과 및 고찰

다양한 농도로 조제된 잠열미립자 슬러리의 유동특성 평가실험을 통해 얻어진 실험결과들을 기술하면 아래 내용과 같다.

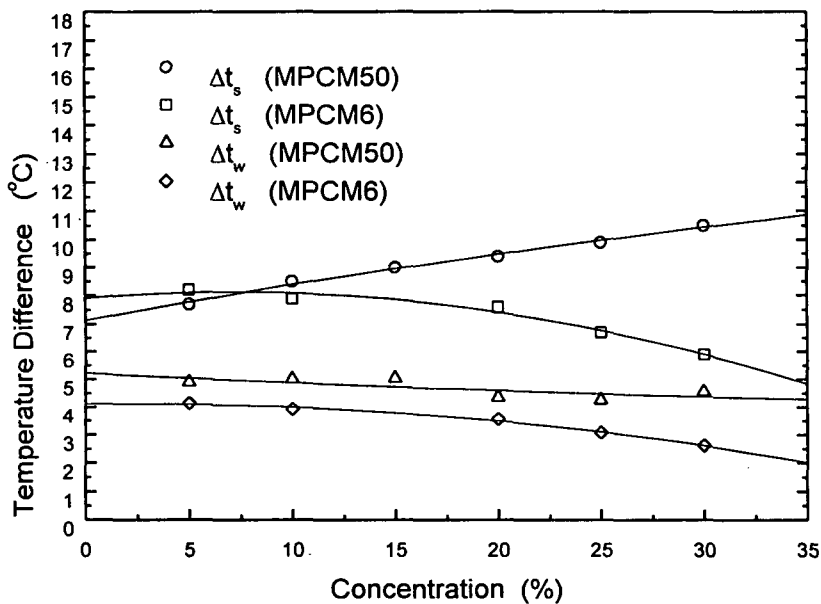
가. 슬러리 농도가 열 전달에 미치는 영향

잠열미립자 슬러리의 농도가 열 전달에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 잠열미립자 슬러리 유입부의 온도를 20℃, 물의 입구온도를 40℃로 일정하게 유지시키고 잠열미립자의 유량을 6.5 g/s, 물의 유량은 13~16 g/s의 범위로 고정시킨 상태에서 잠열미립자 농도를 5~30%으로 변화시켜 잠열미립자 슬러리와 물의 출구온도를 측정함으로써 열 전달성능을 구하였다.

[그림 3-67]은 MPCM50의 농도변화에 따른 잠열미립자 슬러리의 입·출구 온도차 및 물의 입·출구 온도차의 변화를 나타낸 것이다. 그림으로부터 MPCM50 슬러리의 농도가 증가함에 따라 용액의 입·출구 온도차가 증가함을 알 수 있는데 이는 농도가 증가함에 따라 열 전달

이 향상됨을 의미한다. 농도가 5%에서 30%로 변화함에 따라 MPCM50 슬러리의 입·출구 온도차는 7.5℃에서 10℃로 거의 선형적으로 증가하고 있다.

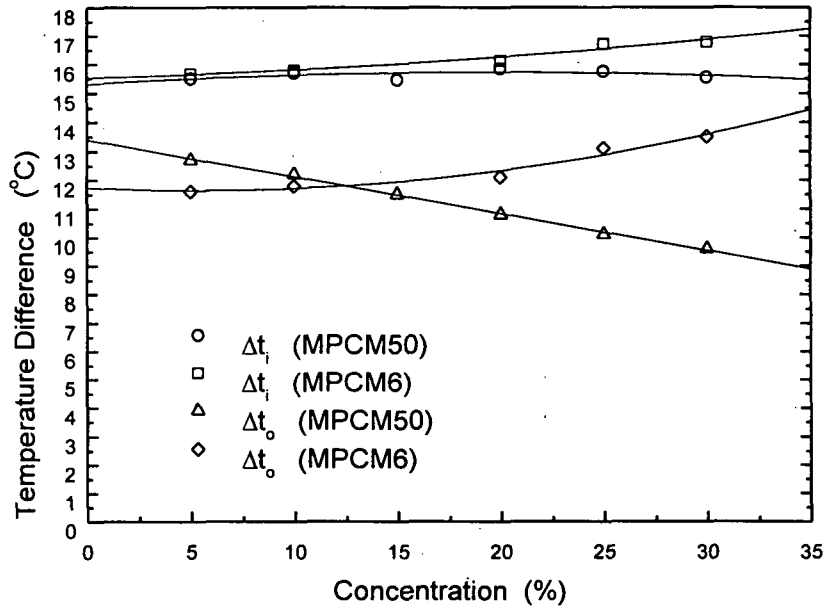
한편, MPCM50의 농도가 증가함에 따라 물의 입·출구 온도차는 대략 1℃ 정도 감소하는 것으로 나타났는데 이는 물의 유량을 일정하게 유지되지 않아 저농도에서 시험하는 경우보다 고농도에서 시험하는 경우에 유량이 더 커지기 때문이다.



[그림 3-67] 농도에 따른 물과 잠열미립자 슬러리의 입·출구 온도차

MPCM6 슬러리는 농도가 증가함에 따라 용액의 입·출구 온도차가 감소하는 것으로 나타났는데, 이러한 현상은 농도의 증가에 따라 열 전달이 감소하는 것을 의미한다. 이는 MPCM6 입자의 상변화온도가 6℃이기 때문에 실험온도인 20℃에서는 입자 내 상변화물질이 액체상태로 존재하여 열 전달향상에 기여하지 못하기 때문인 것으로 생각된다.

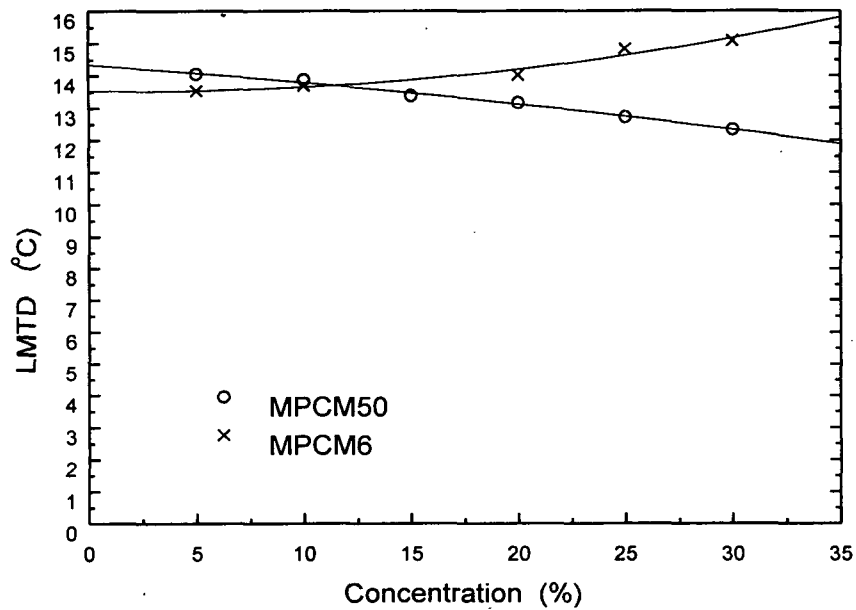
본 실험에서 사용한 열 교환기는 잠열미립자 슬러리와 물이 서로 반대방향으로 유동하는 대향류 이중관식이므로 대수평균온도차를 구하기 위하여 열 교환기의 좌·우측에서의 두 유체간의 온도차를 구하여야 한다.



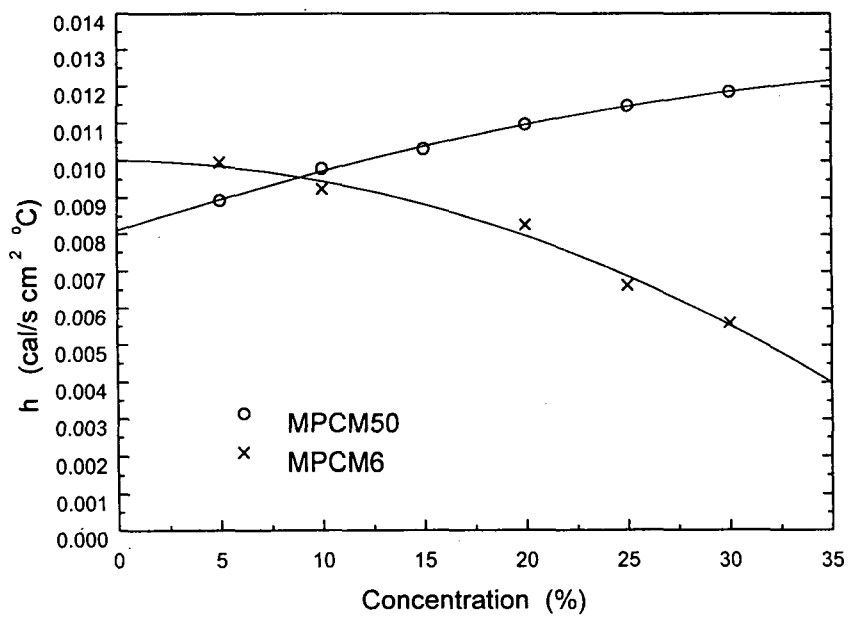
[그림 3-68] 열 교환기 입·출구에서의 온도차 변화

[그림 3-68]에서 Δt_i 는 잠열미립자 슬러리의 입구 측에서 측정된 물의 출구온도와 용액의 입구온도와의 차를 나타내며, Δt_o 는 잠열미립자 슬러리의 출구 측에서 측정된 물의 입구온도와 용액의 출구온도와의 온도차이를 나타내고 있는데, 그림에서 볼 수 있듯이 MPCM50 슬러리의 농도에 따라 Δt_i 는 거의 변화가 없으나 Δt_o 는 선형적으로 감소하고 있음을 알 수 있다. 즉, 농도가 증가하게 되면 열 전달능력이 향상되며 이에 따라 MPCM50 슬러리의 출구온도가 보다 높게 되기 때문에 물과의 온도차가 감소하게 되는 것을 알 수 있다. 한편 MPCM50 슬러리 출구 측에서 측정된 Δt_i 의 경우 물의 온도변화가 크지 않기 때문에 온도차이의 변화도 작게 되는 것이다. MPCM6 슬러리는 전술한 바와 같이 농도증가에 따른 열 전달 향상효과가 없기 때문에 입·출구 온도차에서도 그에 따른 경향이 상관되어 나타났다.

[그림 3-69]는 MPCM50 슬러리 농도변화에 따른 열 전달실험에서 구하여진 MPCM50 슬러리와 물과의 대수평균온도차를 도시한 것이다. 대수평균온도차는 농도의 증가에 따라 감소하는 것으로 나타났으며 변화의 경향도 거의 선형적인 것을 알 수 있다.



[그림 3-69] 잠열미립자 농도가 LMTD에 미치는 영향



[그림 3-70] 농도와 총체 열 전달계수와의 관계

대수평균온도차로부터 총체 열 전달계수(overall heat transfer coefficient)를 구하여 도시한 결과가 [그림 3-70]에 나타나 있다. 산술된 값을 살펴보면 MPCM50 슬러리의 농도가 5%일 때에는 $0.0089 \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{C}$ 이고, 농도가 30%일 때에는 $0.0118 \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{C}$ 로 증가하여 약 32.5%의 증가율을 보였다. 반면 MPCM6 슬러리의 경우 농도가 5%에서 30%로 증가함에 따라 총체 열 전달계수가 오히려 45% 감소하는 결과로 나타났다.

앞에서 언급한 바와 같이 총체 열 전달계수의 계산에는 잠열미립자 슬러리와 관 및 물의 열 전달저항을 포함하고 있으므로, 잠열미립자 슬러리만의 열 전달계수를 구하기 위한 예비실험을 통하여 물의 열 전달계수를 구하였다. 이러한 결과를 이용하여 잠열미립자의 열용량에 해당하는 물의 열 전달계수를 구하고 그 값을 [그림 3-71]에 나타내었는데, 그림에서 알 수 있듯이 농도가 증가하면 물의 열 전달계수는 감소하는 것으로 확인되었다. 전술한 바와 같이 잠열미립자 슬러리의 비열은 물의 비열에 대하여 대략 52% 수준에 불과하기 때문에 잠열미립자 슬러리의 농도가 증가하면 슬러리 전체의 비열은 감소하게 된다. 따라서 동일 유량조건에서 용액의 비열이 감소하게 되면 열용량도 함께 감소하게 되고 이에 따라 $1/h_w$ 가 증가하므로 최종적으로는 h_w 가 감소하는 결과로 나타나는 것이다.

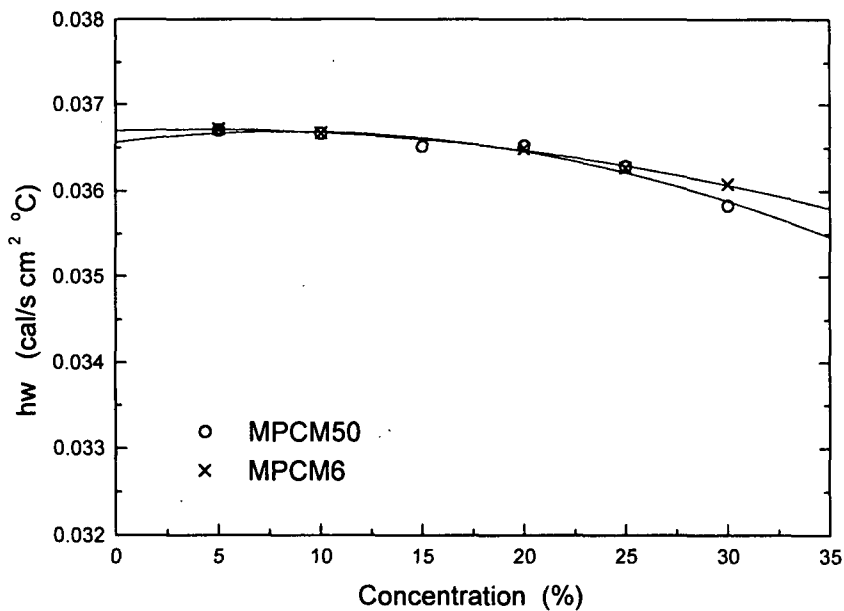
[그림 3-72]에는 농도증가에 따른 잠열미립자 슬러리의 열 전달계수 변화를 나타내었는데, 이로부터 MPCM50 슬러리의 농도가 증가할수록 열 전달계수도 선형적으로 증가함을 알 수 있다. MPCM50 슬러리는 입자가 유발시키는 미세한 대류 및 천이운동으로 인하여 물보다 높은 열 전달 향상효과를 나타낼 것으로 기대되어 왔다. 다양한 실험을 통해 얻어진 결과들로부터 이러한 사실을 확인할 수 있었는데, 농도가 5%에서 30%로 증가함에 따라 열 전달계수는 $0.017 \text{ cal/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{C}$ 에서 $0.026 \text{ cal/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{C}$ 범위까지 증가되어 약 52%의 향상효과를 보인다는 것이 입증되었다. 반면 MPCM6 슬러리의 경우에는 농도가 5%에서 30%로 증가함에 따라 열 전달계수는 55% 감소하는 것으로 측정되었다.

잠열미립자 슬러리의 농도증가에 따른 열 전도계수 변화를 [그림 3-73]에 나타내었다. 이 그림으로부터 알 수 있듯이 정지상태에 있는 경우에 비하여 유동 시에 나타내는 MPCM50 슬러리의 열전도계수가 보다 높음을 알 수 있다.

MPCM50 입자가 물에 고체상태로 부유한 채로 이송관 내 유동을 계속할 경우 관내에 형성되는 전단장(shear field)으로 인하여 입자의 상·하면에 속도차이가 존재하게 되는데, 이러한 속도차이는 내부 미립자의 회전운동을 유발시키게 되고 이로 인하여 미세 대류효과가 발생됨으로써 결과적으로는 열 전달의 촉진을 돕게 된다. 또한 슬러리 내의 입자들은 관성력을 추진력으로 하여 축 방향의 천이운동을 하게 되는데 이러한 효과들도 열 전달을 향상시키는 데

크게 기여하는 것으로 알려져 있다. 그림에서 볼 수 있는 변화경향들은 이러한 연구결과들과 일치하는 것이며, 결국 농도가 증가함에 따라 열 전달의 향상정도 또한 더욱 큰 폭으로 증가함을 알 수 있다.

MPCM50 슬러리의 농도가 증가하게 되면 앞에서 언급한 바와 같이 열 전달 증대의 원인이 되는 회전 및 천이운동을 하는 입자의 수가 증가되므로 열 전달향상이 증대됨을 기대할 수 있다. 또한 MPCM50 슬러리의 농도가 증가하게 되면 회전 및 천이운동 외에도 입자간의 충돌로 인한 이차적인 열 전달촉진 효과가 존재하게 된다. 이러한 충돌결과의 여러 가지 형태 가운데 한 종류로서 마치 아령과 같은 형상을 한 두 입자의 결합현상이 나타날 수 있는데 이는 독립적으로 존재하는 두 개 입자의 경우에 비하여 열 전달상승 효과를 오히려 저하시키는 결과로 나타나게 된다.



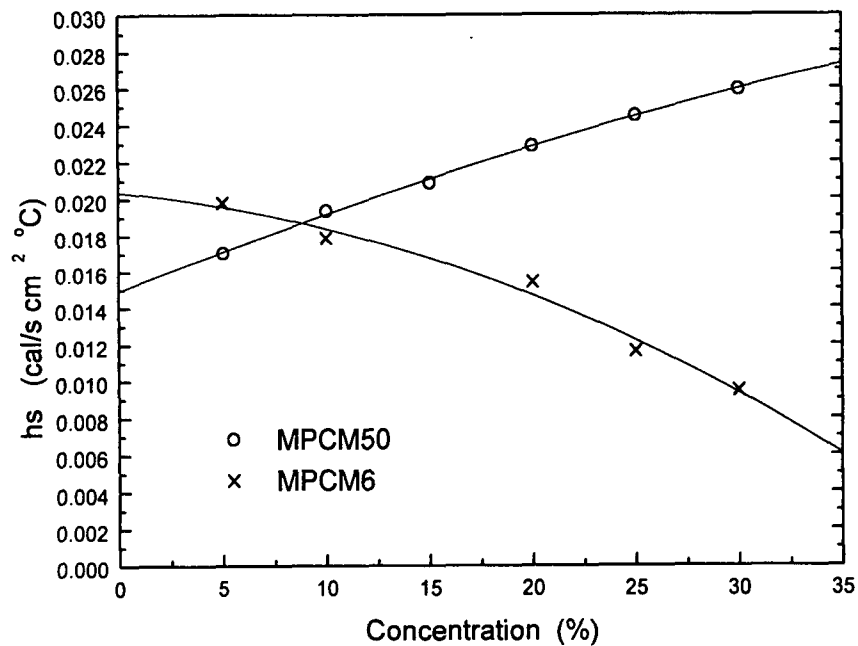
[그림 3-71] 다양한 농도로부터 결정되는 물의 열 전달계수

MPCM50 슬러리의 농도가 증가하게 되면 열 전달효율을 증가시키는 효과 이외에도 상기에 언급된 바와 같이 열 전달을 오히려 저하시키는 효과도 함께 존재하게 된다. 그러나 본 연구 결과에 의하면 열 전달 저하효과에 비하여 회전 및 천이운동으로 인한 열 전달 상승효과가

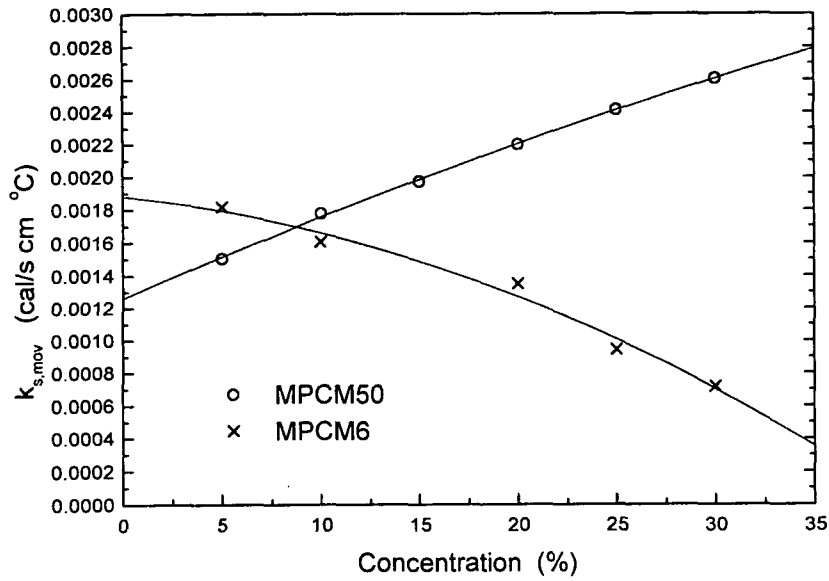
지배적으로 작용하게 되어 열 전달계수는 전반적인 증대효과로 나타남이 확인되었다. 이러한 현상은 층류운동을 대상으로 연구가 진행되었기 때문에 입자간의 충돌로 인한 효과가 난류유동에 비하여 훨씬 작았던 까닭으로 생각된다. 반면 농도가 5%에서 30%로 증가함에 따라 MPCM6 슬러리의 열 전달계수는 61% 감소하였다.

[그림 3-74]에는 잠열미립자 슬러리의 농도증가에 따른 열 전달율의 변화를 나타내었다. 농도가 5%에서 30%로 증가함에 따라 MPCM50 슬러리의 열 전달율은 7.5cal/s에서 9cal/s로 20%가량 증가하였음을 알 수 있다. 반면 MPCM6 슬러리의 열 전달율은 동일정도의 농도증가에 따라 37.5% 감소하였다.

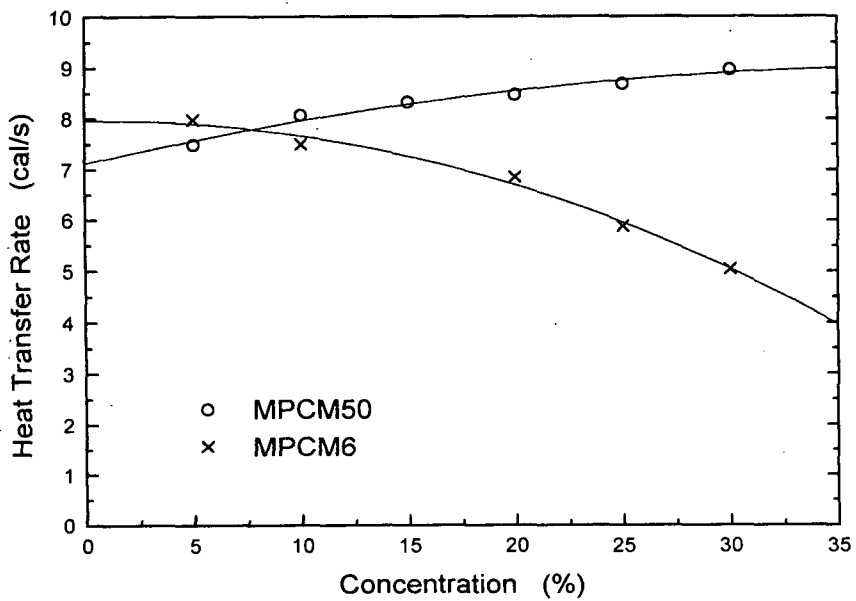
잠열미립자 슬러리의 농도가 Nu 수에 미치는 영향을 [그림 3-75]에 나타내었는데, 여기서 Nu 수는 대류 열 전달율과 전도 열 전달율의 비를 의미한다. 지금까지 언급된 실험의 결과로부터 MPCM50의 농도가 증가하면 열 전달계수와 열 전도계수 값이 모두 증가하는 것으로 나타났는데, 이러한 열 전달계수와 열전도계수의 증가율에 따라 Nu수의 증감이 결정된다.



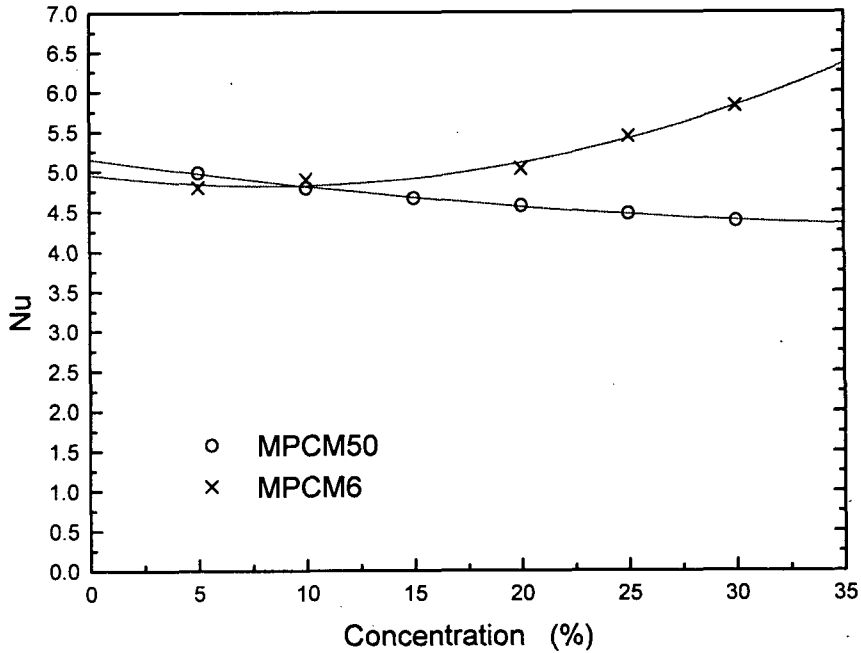
[그림 3-72] 농도 증가에 따른 잠열미립자의 열 전달계수 변화



[그림 3-73] 잠열미립자 슬러리 농도증가에 따른 열전도계수의 변화



[그림 3-74] 잠열미립자 슬러리의 농도증가에 따른 열 전달율의 변화



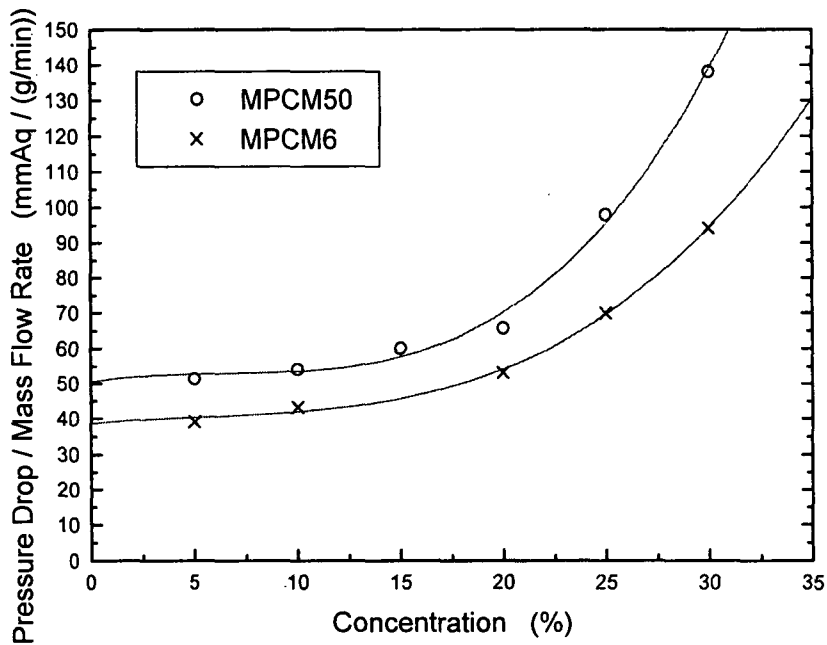
[그림 3-75] 잠열미립자 슬러리 농도가 Nu수에 미치는 영향

본 실험의 결과를 살펴보면 MPCM50 슬러리의 농도가 증가함에 따라 Nu수는 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 MPCM50 슬러리의 농도가 증가하면서 대류에 의한 열 전달에 비하여 전도에 의한 열 전달이 전체 열 전달에 있어 보다 큰 비중을 차지함을 의미하는 것이다. 결론적으로 MPCM50 입자에 의한 열 전달향상 원인은 열전도계수의 향상에 더 크게 의존하고 있음을 알 수 있는데, MPCM6 슬러리의 경우 농도가 증가함에 따라 Nu수도 함께 증가하는 것으로 나타나 MPCM50과는 반대 경향을 가지는 것으로 확인되었다.

나. 슬러리 농도가 압력강하에 미치는 영향

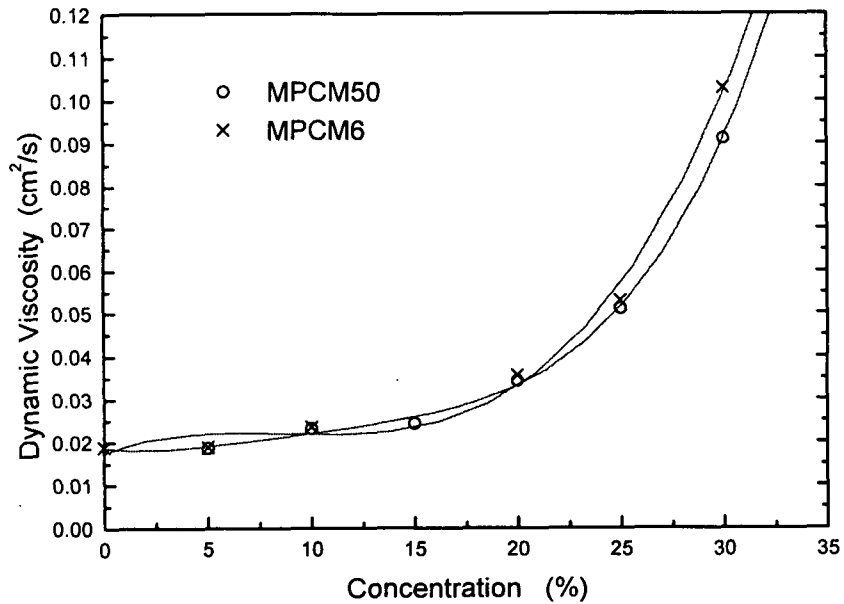
[그림 3-76]에는 잠열미립자 슬러리의 농도변화에 따른 압력강하 효과를 나타내었는데, 그림에서와 같이 y축에 단위 유량당의 압력강하를 나타냄으로써 실험 시 발생하였던 미소한 유량편차를 감안하여 각 경우의 압력강하를 비교하고자 하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 잠열미립자 슬러리의 농도가 증가함에 따라 전반적으로 압력강하도 증가하는 것으로 확인되었는데, 잠열미립자 슬러리의 농도가 20% 이내에서는 농도증가로 인한 압력강하 상승률이 10% 미만

의 완만한 증가를 나타내었으나 20% 이상으로 농도가 증가하게 되면 압력강하 정도가 급격히 상승함을 알 수 있다. 이로부터 잠열미립자 슬러리는 특정한 농도까지는 압력강하의 상승률이 매우 완만하나 그 농도 이후로는 급격히 상승하는 변곡점이 존재하게 되며 그 농도는 20% 부근임을 유추할 수 있다. 입자가 고체상태로 존재하는 MPCM50 슬러리의 경우 액체상태의 입자로 존재하는 MPCM6 슬러리에 비하여 전반적으로 큰 압력강하를 나타내었다.



[그림 3-76] 잠열미립자 슬러리의 농도변화에 따른 압력강하 효과

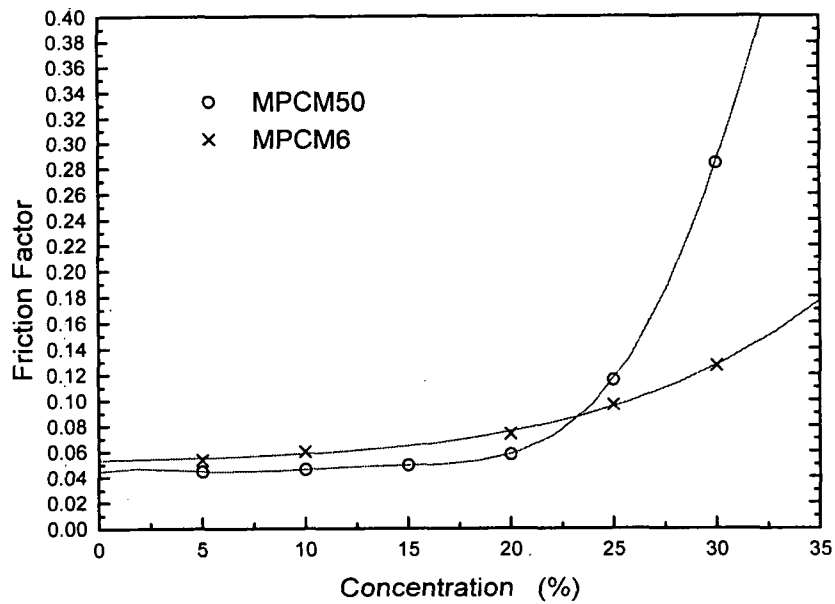
[그림 3-77]에 잠열미립자 슬러리의 농도증가에 따른 동점성계수의 변화를 나타내었다. 도시된 그림으로부터 잠열미립자 슬러리의 동점성계수가 농도의 증가에 따라 전반적으로 증가함을 알 수 있으며, 잠열미립자 슬러리의 농도가 20% 미만에서는 동점성계수의 상승이 그다지 크지 않으나 20% 이상의 농도에서는 급격한 증가율을 나타내고 있음을 관찰할 수 있다. 잠열미립자 슬러리의 압력강하에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 바로 점성계수이므로 잠열미립자 슬러리의 압력강하는 동점성계수와 유사한 경향을 나타내게 되며 본 연구에서 수행된 실험결과는 이러한 내용을 잘 뒷받침하고 있다. 동점성계수에 있어서도 압력강하의 경우와 마찬가지로 농도 20%를 전후로 증가율의 변화가 확연히 구분된다.



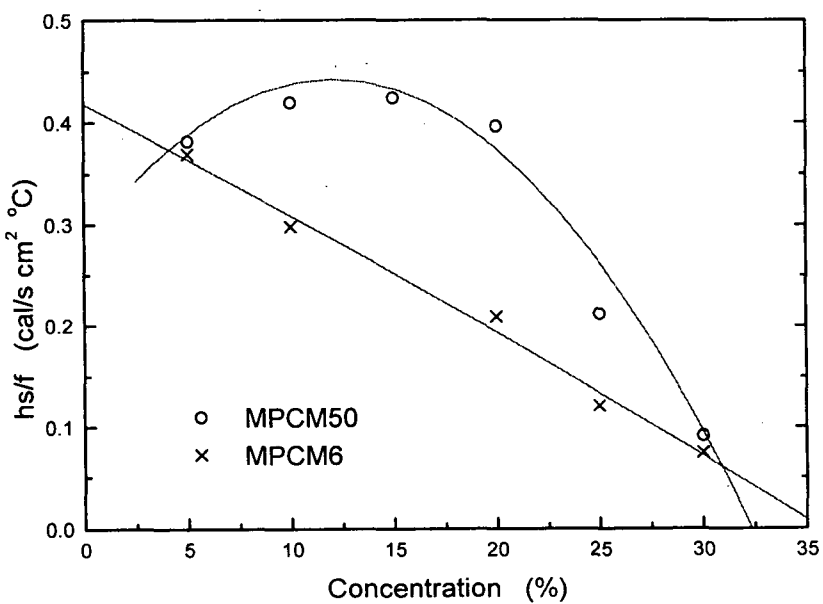
[그림 3-77] 잠열미립자 슬러리의 농도증가에 따른 동점성계수의 변화

잠열미립자 슬러리의 농도변화에 따른 관내 마찰계수의 변화를 [그림 3-78]에 나타내었다. 이러한 마찰계수는 압력강하와 점성계수의 함수로 표현되며 이들 값들에 직접적인 영향을 받게되며, 따라서 농도변화에 따른 압력강하 및 점성계수의 변화에서 관찰된 경향들이 마찰계수의 경우에는 더욱 극명히 나타나게 된다. 그림에서 확인되는 바와 같이 MPCM50 슬러리의 마찰계수가 임계농도인 20% 전에는 거의 변화가 없는데 반하여 그 이상의 농도에서는 급격히 상승함을 알 수 있다. 따라서 열 전달성능을 고려하지 않는 유동학적인 측면에 있어서 농도 증가에 따른 마찰손실증가에 따른 영향은 임계농도에 해당되는 20%까지의 농도범위 내에서 무시될 수 있다는 것을 알 수 있다. 반면 MPCM6 슬러리의 경우에는 농도가 증가함에 따라 마찰계수가 완만히 증가하는 것으로 나타났다.

[그림 3-79]는 잠열미립자 슬러리의 농도가 열 전달계수와 마찰계수의 비에 미치는 영향을 보여주고 있다. 이러한 비 값은 잠열미립자 슬러리의 단점으로 작용하는 마찰계수가 열 전달계수 값의 결정에 함께 고려되고 있음을 의미하게 된다. 그림에서 보여지는 MPCM50 슬러리의 경우 이 값은 15%의 농도에서 최대치를 나타내고 있으며, 이로부터 압력손실을 감안하는 경우의 MPCM50 슬러리 최적효율 농도는 15%임을 알 수 있다. 반면 MPCM6 슬러리의 경우에는 농도증가에 따른 최적농도 결정시점이 존재하지 않는 것으로 나타났다.



[그림 3-78] 잠열미립자 슬러리 농도변화에 따른 관내 마찰계수의 변화

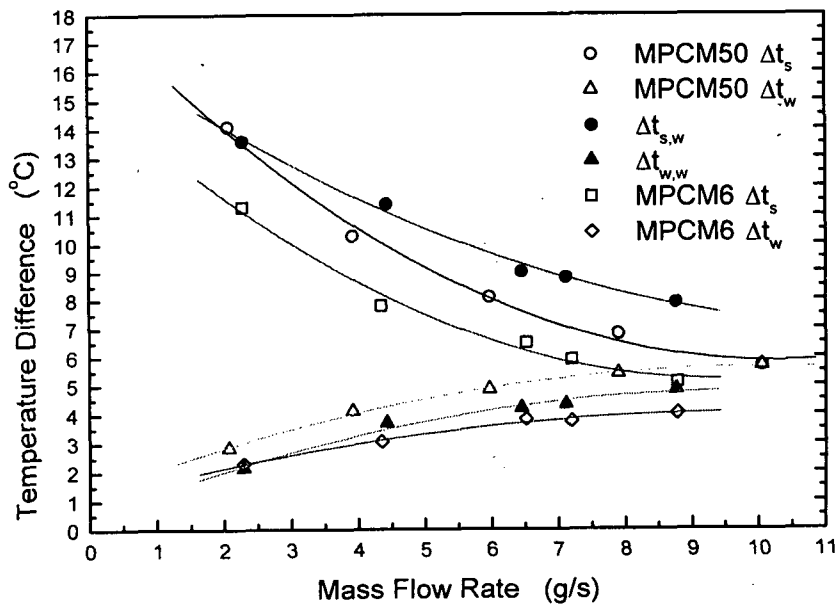


[그림 3-79] 슬러리의 농도가 열 전달계수와 마찰계수의 비에 미치는 영향

다. 슬러리 유량이 열 전달에 미치는 영향

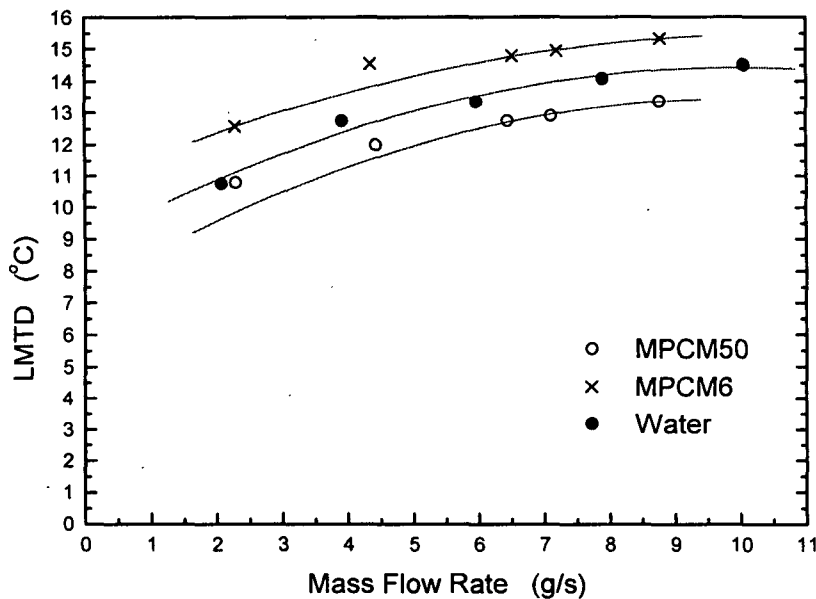
잠열미립자 슬러리의 유량변화가 열 전달성능에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 이를 위하여 15%의 농도로 조제된 잠열미립자 슬러리에 대하여 수송유량을 2g/s에서 10g/s의 범위 내에서 5단계로 변화시키고 각 단계별로 실험한 결과를 정리하였다. 이 때 잠열미립자 슬러리의 입구온도는 20℃로 고정하고 외부 관의 물 측 입구온도는 40℃로 일정하게 유지시켜 잠열미립자 슬러리의 현열전달 성능을 층류 조건에서 분석하고자 하였다.

[그림 3-80]에 잠열미립자 슬러리의 유량을 변화시켰을 때의 잠열미립자 슬러리 입·출구간 온도차와 물의 입·출구간 온도차를 함께 나타내었다. 잠열미립자 슬러리의 유량이 2g/s에서 8.5g/s로 증가함에 따라 입·출구 온도차는 14℃에서 8℃정도로 감소하는 것이 확인되었는데, 이는 유속의 증가로 인하여 잠열미립자 슬러리의 열용량이 커지기 때문으로 생각된다. 또한 잠열미립자 슬러리의 유량증가에 따라 물의 입·출구간 온도차는 상승하는 것으로 나타났으며, 이러한 원인은 잠열미립자 슬러리의 유량이 증가함에 따라 열 전달량이 증가하고 이로 인하여 물 측의 출구온도가 낮아지는 데에서 찾을 수 있다.



[그림 3-80] 유량변화에 따른 슬러리 및 물의 입·출구간 온도차

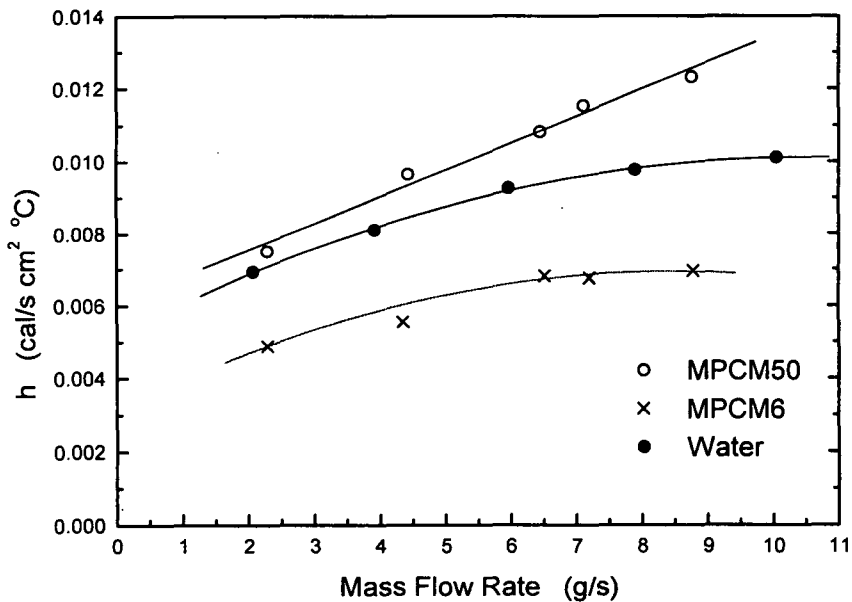
[그림 3-81]은 잠열미립자 슬러리의 유량증가에 따른 대수평균온도차의 변화를 나타낸 것이다. 유량을 증가시키면 열 전달량이 증가하여 물 측의 출구수온이 낮아지기 때문에 잠열미립자 슬러리의 입구 측에서 온도차는 증가한다. 한편 열 전달량이 증가하는 동시에 잠열미립자 슬러리의 유량도 증가하였기 때문에 잠열미립자 슬러리의 출구온도는 낮아지게 되고 그 결과 잠열미립자 슬러리의 출구 측 온도차는 감소하게 된다. 이상에서 언급한 바와 같이 유량이 증가하면 입구 측에서의 온도차는 증가하고 출구 측에서의 온도차는 낮아지게 되므로 대수평균 온도차의 변화는 일률적으로 예측할 수 없게 된다. 본 연구에 사용된 잠열미립자 슬러리의 경우에 있어서는 결과적으로 잠열미립자 슬러리의 유량 증가에 따라 대수평균온도차도 함께 증가하는 것으로 나타났다.



[그림 3-81] 잠열미립자 슬러리의 유량증가에 따른 대수평균온도차의 변화

잠열미립자 슬러리의 유량증가에 따른 열 교환기의 총체 열 전달계수의 변화를 [그림 3-82]에 나타내었다. 유량이 증가하면 열 전달능력도 상승하게 되므로 총체 열 전달계수는 증가하게 된다. 그림에서 유량이 2g/s에서 9g/s로 증가하는 경우 MPCM50 슬러리와 MPCM6 슬러리의 총체 열 전달계수가 각각 70% 및 75%로 증가하는 것으로 나타났는데, 그 크기에 있어서는 MPCM50 슬러리가 가장 큰 것으로 확인되었으며 불과 MPCM6 슬러리가 그 다음 순서

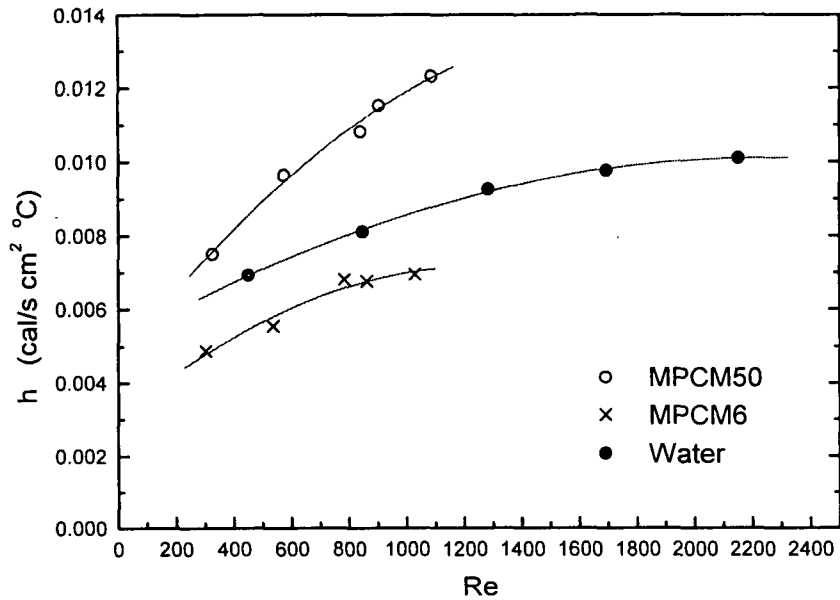
를 따르는 것으로 나타났다. 초기 실험조건에서 언급한 대로 MPCM50은 상변화 온도가 50℃이고 MPCM6은 6℃인데 본 실험에 사용된 슬러리의 온도조건은 20℃에서 40℃ 사이에 있으므로 두 용액 모두 상변화를 동반하지 않는 현열전달만을 수행하는 경우에 해당한다. 이 때 MPCM50은 슬러리 내에서 고체상태로 존재하는 한편, MPCM6은 액체상태로 존재하게 된다. 이와 같은 경우 슬러리 내에서 고체상태로 존재하는 MPCM50이 물 및 MPCM6에 비하여 총체 열 전달계수를 보다 크게 증가시키는 것을 확인할 수 있다. 반면 슬러리 상에서 액체상태로 존재하는 MPCM6의 경우는 물에 비하여 총체 열 전달계수가 오히려 낮은 것으로 나타났다. 따라서 현열전달을 수행하는 경우 고체상태로 존재하는 MPCM50 슬러리가 다른 형태의 슬러리나 물보다 한층 우수한 효과를 나타내게 되며, 이 때 총체 열 전달계수는 물과 비교하여 최소 7%에서 최대 20%까지 증가함을 알 수 있다.



[그림 3-82] 슬러리 유량증가에 따른 열 교환기의 총체 열 전달계수의 변화

[그림 3-83]은 Re수의 변화에 따른 잠열미립자 슬러리의 총체 열 전달계수 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 확인되는 바와 같이 동일한 Re수일 경우의 총체 열 전달계수 크기를 비교하여 보면 MPCM50 슬러리 > 물 > MPCM6 슬러리의 순서인 것으로 나타나 [그림 3-82]에서 관찰된 바와 동일한 경향성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 다만, Re수가 300에서 1000까지

변화할 때 MPCM50 슬러리의 총체 열 전달계수 증가정도는 물과 비교하여 최소 16%에서 최대 41%에 이르러 그 증가폭이 한층 높아졌음을 알 수 있다.

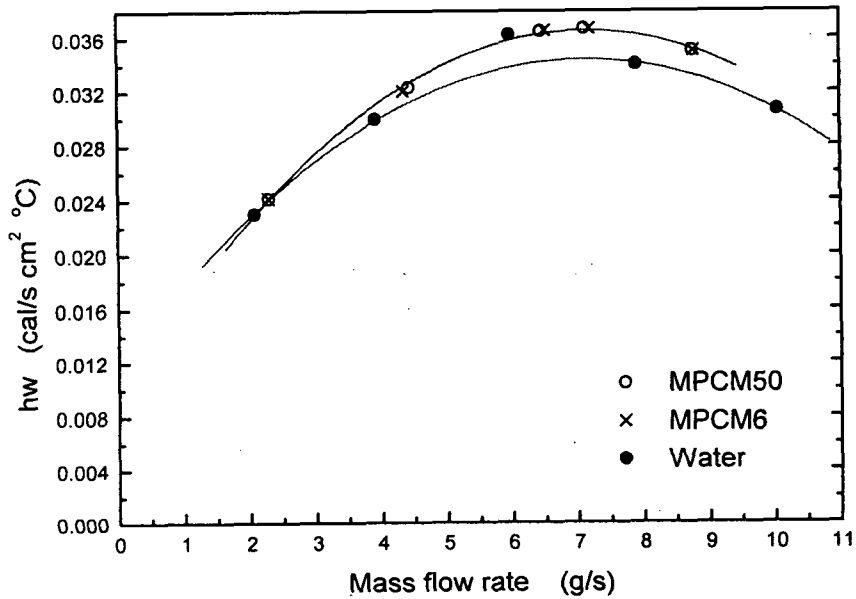


[그림 3-83] Re수 변화에 따른 잠열미립자 슬러리의 총체 열 전달계수 변화

잠열미립자 슬러리의 유량증가에 따른 물 측의 열 전달계수 변화를 [그림 3-84] 나타내었다. 열 교환기에서 내부 관의 유량증가가 외부 관의 열 전달계수에 미치는 영향은 열 교환기의 구조 및 특성에 따라 다양하게 관찰되는 데, 그림에 나타난 열 교환기의 경우 잠열미립자 슬러리의 유량이 증가함에 따라 물 측의 열 전달계수가 일정 수준까지 상승하다가 특정 변곡점 이후로는 감소하는 것으로 관찰되었다. 한편 MPCM50 슬러리와 MPCM6 슬러리가 내관에서 유동할 때의 물 측 열 전달계수는 동일한 값을 나타내고 있으며, 물이 유동하는 경우에는 MPCM50 슬러리 및 MPCM6 슬러리의 경우에 비하여 약간 작은 열 전달계수를 나타내고 있음이 관찰된다.

[그림 3-85]에는 Re수의 증가에 따른 물 측 열 전달계수의 변화를 나타내었다. 동일한 수치 of Re수에서는 [그림 3-84]의 예에 비하여 잠열미립자 슬러리와 물간의 차이가 다소 증가함을 알 수 있다. 유량이 증가함에 따른 잠열미립자 슬러리의 열 전달계수 변화를 도식적으로 나타낸 [그림 3-86]에서 알 수 있듯이 유량이 증가하면 잠열미립자 슬러리 및 물의 열 전달

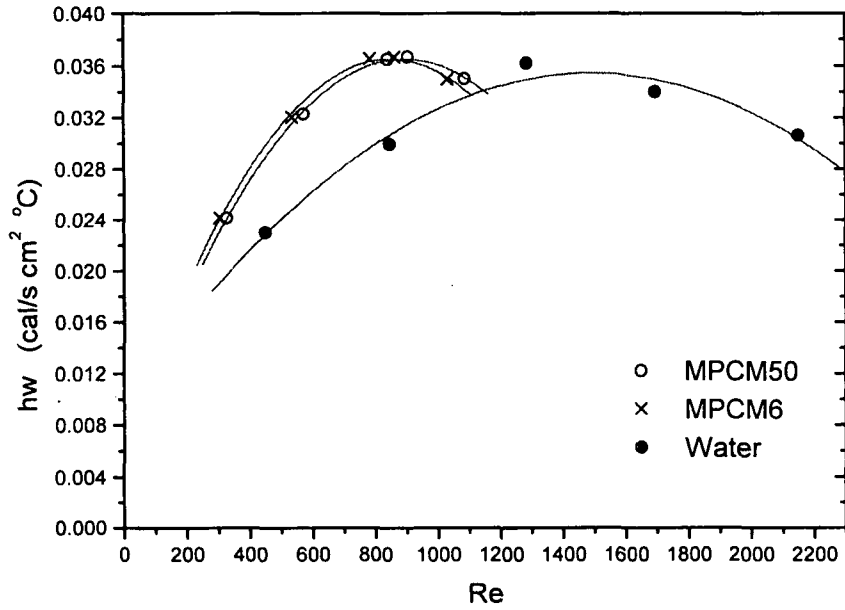
계수 또한 증가하는 것으로 나타나는데, 이는 관내의 유속이 증가하면 열 전달계수도 증가한다는 일반적인 원리와 잘 부합되고 있다. 특히 잠열미립자 슬러리의 경우에는 유속증가에 따라 벽면 전달율이 증대되고 이로 인하여 잠열미립자입자의 회전운동이 더욱 활발하게 되므로 결과적으로는 동일한 유량 및 온도조건하에서 MPCM50 슬러리의 열 전달계수가 물의 열 전달계수에 비교하여 14%에서 28%까지 향상되는 효과로 나타난다.



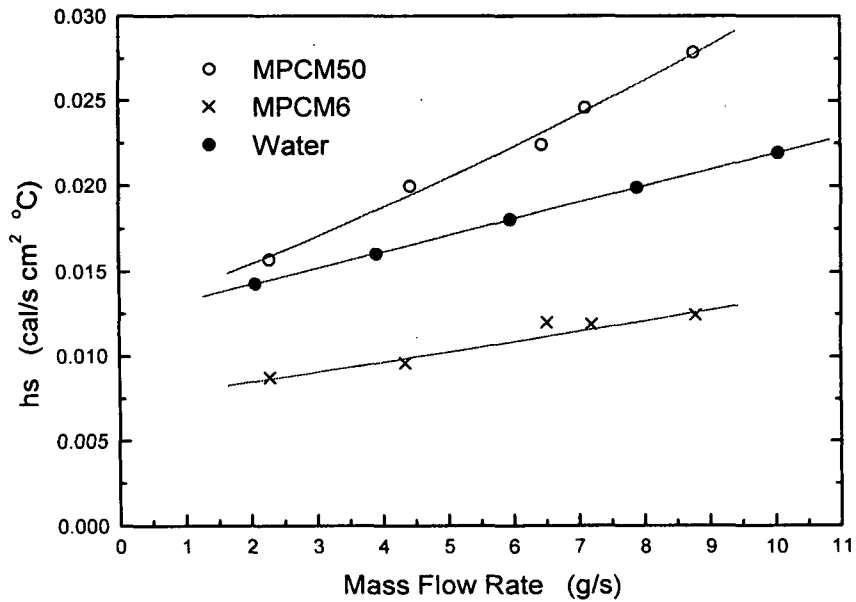
[그림 3-84] 잠열미립자 슬러리 유량증가에 따른 물 측 열 전달계수의 변화

MPCM6 슬러리의 경우에는 유량증가에 따른 열 전달계수의 증가경향이 MPCM50 슬러리와 물과 표면적으로는 동일한 것으로 나타났으나 그 증가율은 물과 같은 반면 열 전달계수의 실제적인 절대값은 물보다 작은 것으로 나타났는데, 이러한 결과로부터 잠열미립자입자로 인한 열 전달증진 효과는 고체상태가 액체상태에 비하여 큰 것으로 유추할 수 있다.

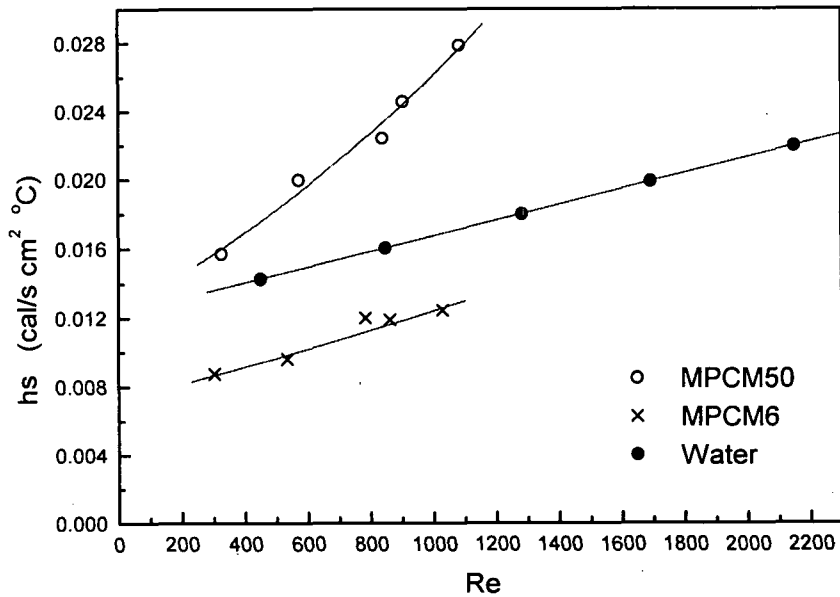
[그림 3-87]에는 Re수의 증가에 따른 잠열미립자 슬러리의 열 전달계수 변화를 나타내었는데, 이로부터 Re수 증가에 따른 열 전달계수의 증가경향은 [그림 3-86]과 동일한 것을 알 수 있다. 그러나 잠열미립자 슬러리의 열 전달계수 증가율은 물의 증가율에 비하여 그 폭이 크며, 특히 MPCM50 슬러리의 경우에는 Re수가 300에서 1100으로 증가함에 따라 물에 비교하여 열 전달계수가 14%에서 65%까지 증가하는 것을 확인할 수 있다.



[그림 3-85] Re수의 증가에 따른 물 측 열 전달계수 변화



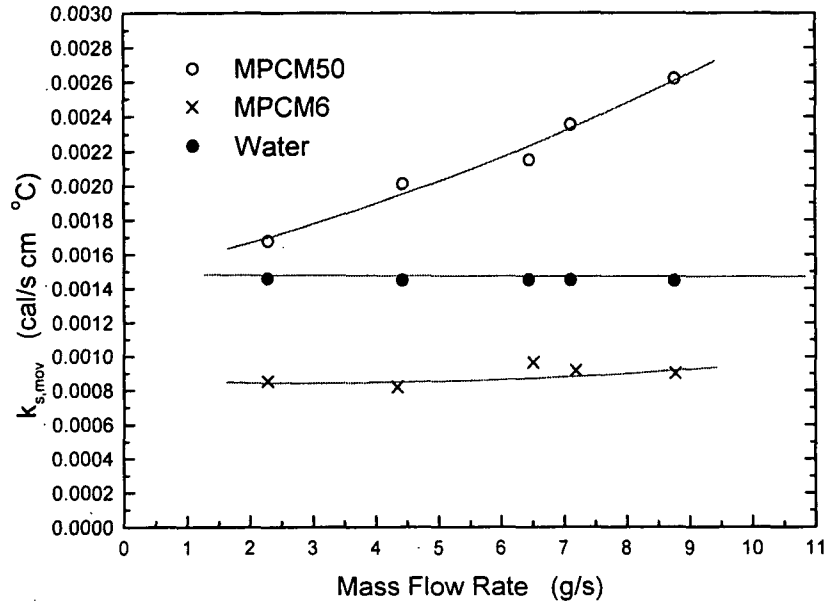
[그림 3-86] 유량 변화에 따른 잠열미립자 슬러리의 열 전달계수 변화



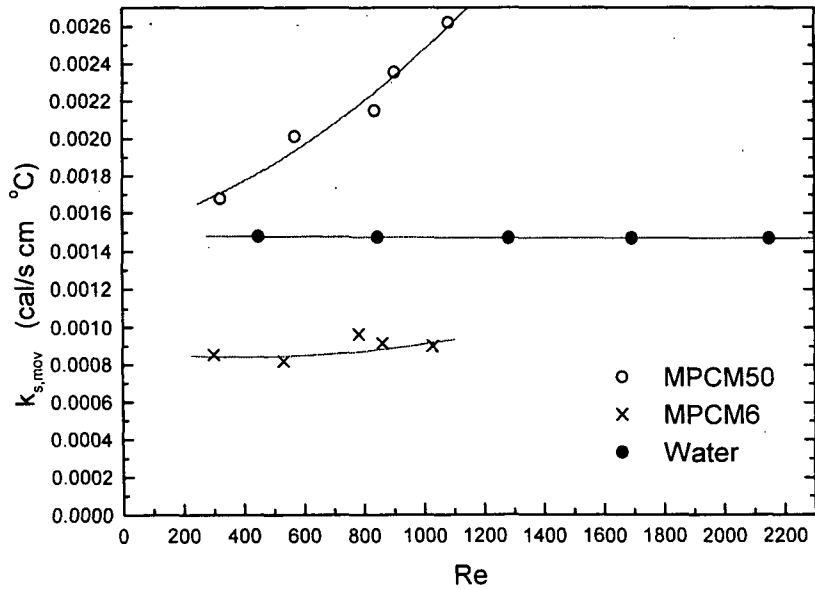
[그림 3-87] Re수의 증가에 따른 잠열미립자 슬러리의 열 전달계수 변화

[그림 3-88]은 잠열미립자 슬러리의 유량변화에 따른 열전도계수의 변화를 나타낸 것이다. 유량이 2g/s에서 9g/s로 변화할 때 MPCM50 슬러리의 열전도계수는 정지상태의 열전도계수에 비하여 63%까지 증가하였다. 이러한 결과는 유동하는 유체 내에서 발생하는 입자의 회전 및 천이운동이 열전도계수 향상의 중요한 요인이 되고 있음을 보여주는 것으로서, 유동하는 슬러리 내에서 잠열미립자 입자로 인하여 발생하는 대류 효과는 유속이 증가할수록 커지게 된다. 이는 속도증가로 인한 벽면 전단율의 증가가 잠열미립자입자의 회전운동을 증대시켜 결과적으로 열전도계수의 향상을 더욱 증진시키기 때문인 것으로 생각되며, 본 실험결과에 의하면 유속이 증가함에 따라 MPCM50 슬러리의 열전도계수 증가율도 점차 커지는 것으로 나타났다. MPCM50 슬러리의 열 전도계수는 물에 비하여 73%까지 증가되었다.

한편, MPCM6 슬러리는 물보다 열 전도계수가 작으며 유속의 증가 시에도 열 전도계수가 일정한 것으로 나타났는데, 이로부터 잠열미립자가 액체상태로 유동하는 경우에는 벽면전단율에 의한 입자의 회전운동효과를 기대할 수 없음을 알 수 있다. [그림 3-89]에는 Re수의 변화에 따른 잠열미립자 슬러리의 열전도계수 변화를 나타내었다. 전반적인 경향은 [그림 3-88]과 같으며 Re수가 300에서 1100까지 변화하는 구간에서 MPCM50 슬러리의 열 전도계수 증가율이 상승되는 것을 확인할 수 있다.

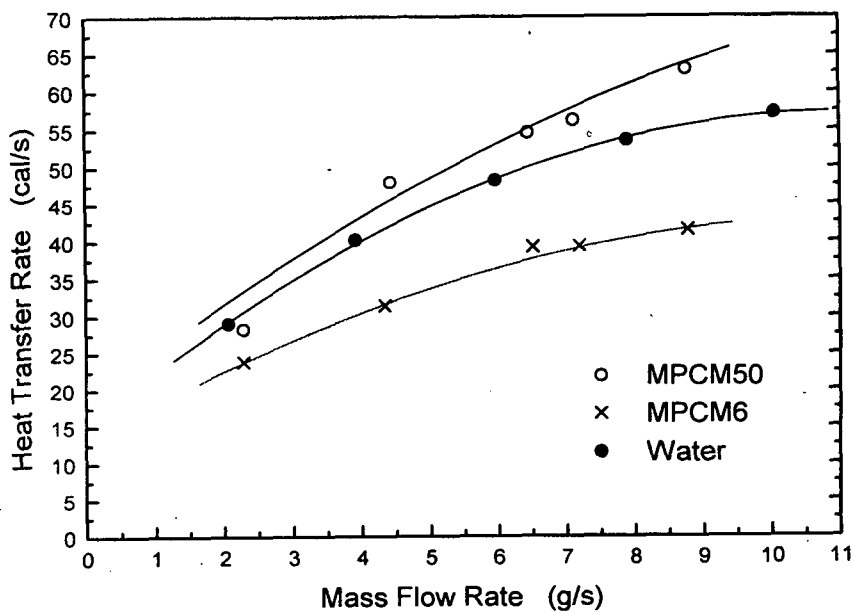


[그림 3-88] 잠열미립자 슬러리의 유량변화에 따른 열전도계수의 변화



[그림 3-89] Re수 변화에 따른 잠열미립자 슬러리의 열전도계수 변화

[그림 3-90]에 유량변화에 따른 잠열미립자 슬러리의 열 전달량 변화를 나타내었다. 잠열미립자 슬러리의 유량이 증가함에 따라 열 전달량도 증가하는 것으로 나타났으며 열 교환기에 물을 유동시켰을 경우에 비하여 잠열미립자 슬러리가 유동하는 경우 18% 정도의 열 전달량 증가를 가져오는 것으로 확인되었다. 이는 앞서 밝혀진 바와 같이 잠열미립자 입자의 대류현상에 의하여 슬러리의 열 전달계수가 물의 경우보다 증가하였기 때문에 나타나는 결과이다. 한편 MPCM6 슬러리는 물의 경우보다 열 전달량이 25% 감소하였다.

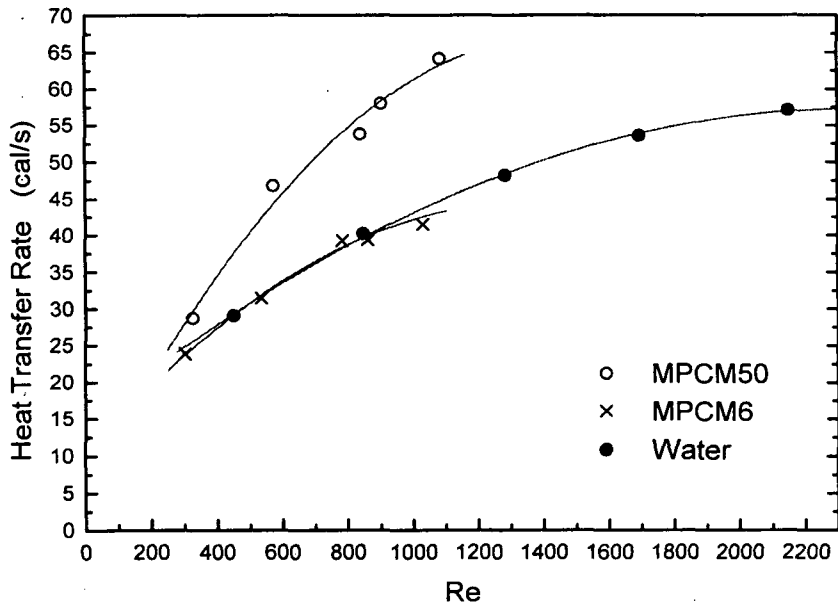


[그림 3-90] 유량변화에 따른 잠열미립자 슬러리의 열 전달량 변화

Re수 변화에 따른 열 전달율의 변화를 [그림 3-91]에 나타내었다. 이 경우 Re수가 300에서 1100에 이르는 구간에서 MPCM50 슬러리의 열 전달율이 물 대비 10%에서 40%까지 증가되었으나 MPCM6 슬러리는 동일한 Re수에서 물과 같은 열 전달율을 나타내었다. 이는 점성이 고려되는 경우에 있어서는 MPCM6 슬러리의 용액의 열 전달성능이 물이 나타내는 값보다 감소되지 않음을 의미하는 것이다.

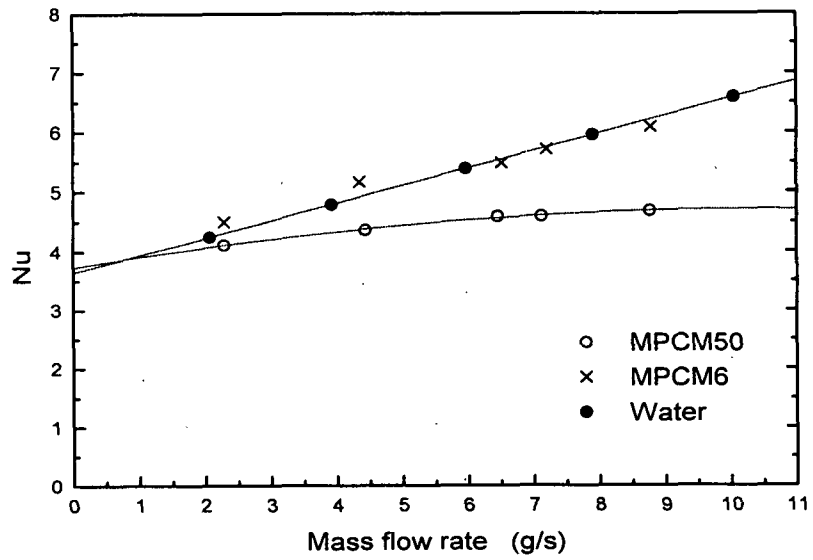
[그림 3-92]는 유량 변화에 따른 잠열미립자 슬러리의 Nu수 변화를 나타낸 것이다. 그림에

서 살펴보면 MPCM6 슬러리와 물의 경우 유량이 증가함에 따라 Nu수가 선형적으로 증가하며 일정 유량에서의 Nu값이 동일하게 나타나는 것을 알 수 있는 반면, MPCM50 슬러리는 MPCM6 슬러리와 물보다 다소 작은 Nu값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 사실로부터 MPCM6 슬러리는 잠열미립자 입자의 전도에 의한 열 전달의 증대효과를 나타내지 않음을 알 수 있는데, 이는 실험조건에서의 MPCM6 입자가 액체상태로 존재하기 때문에 입자의 회전운동 시 벽면전달율에 의한 관성력 부족으로 그 효과를 전혀 발휘하지 못하기 때문이다. 이에 반하여 고체상태로 분산된 MPCM50 슬러리의 경우에는 벽면전달율에 의한 회전 및 천이 운동이 활발하여 전도열 전달을 증폭시킬 수 있으므로 결과적으로 작은 Nu를 나타내게 된다.

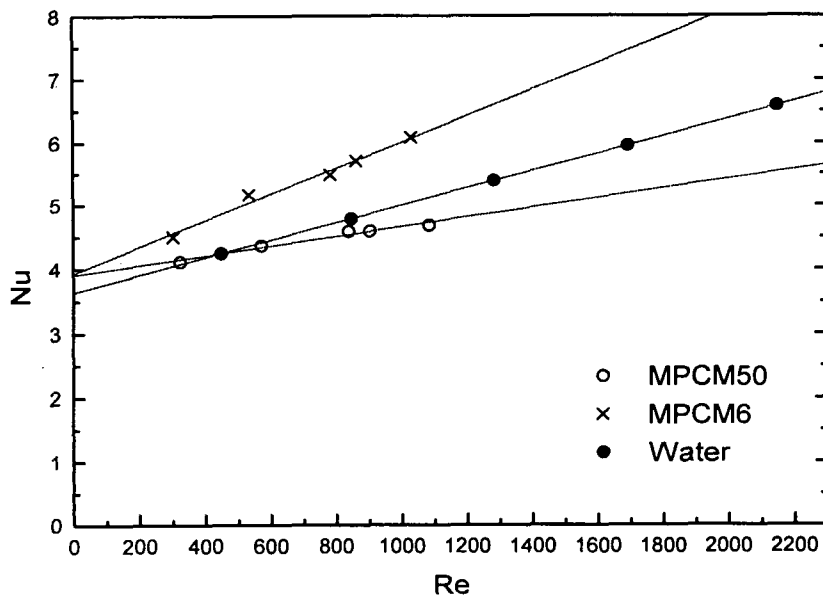


[그림 3-91] Re수 변화에 따른 열 전달율의 변화

[그림 3-93]에는 Re수의 변화에 대한 잠열미립자 슬러리의 Nu수 변화를 나타내었다. 동일한 Re수에서 살펴보면 MPCM6 슬러리의 Nu수가 가장 크고 MPCM50 슬러리의 Nu수는 가장 작은 것으로 나타났는데, 점성계수를 고려한 상태에서는 MPCM6 슬러리의 Nu수가 물의 Nu수에 비하여 커지며 이는 그에 상응하는 만큼의 MPCM6 슬러리 열 전도계수 감소에 기인한 것임을 언급한 바 있다.



[그림 3-92] 유량 변화에 따른 잠열미립자 슬러리의 Nu수 변화

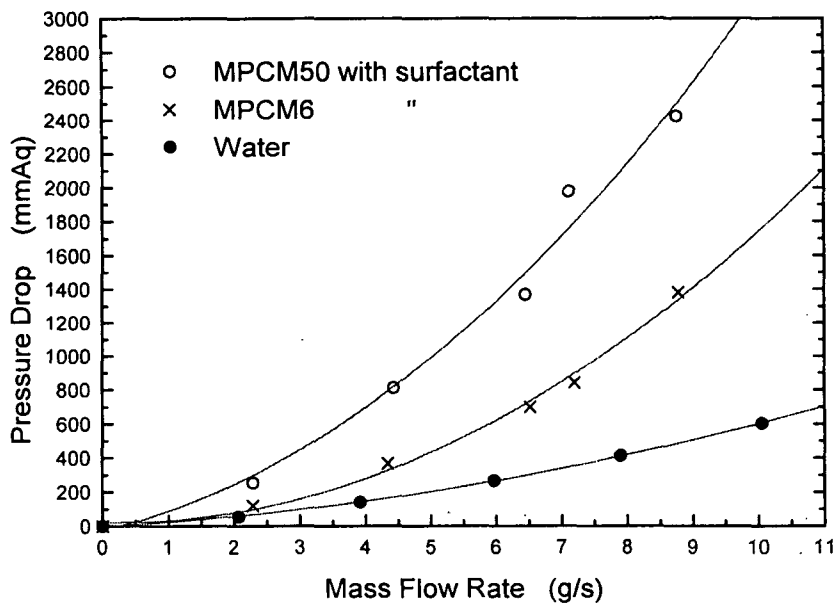


[그림 3-93] Re수 변화에 따른 잠열미립자 슬러리의 Nu수 변화

라. 슬러리 유량이 압력강하에 미치는 영향

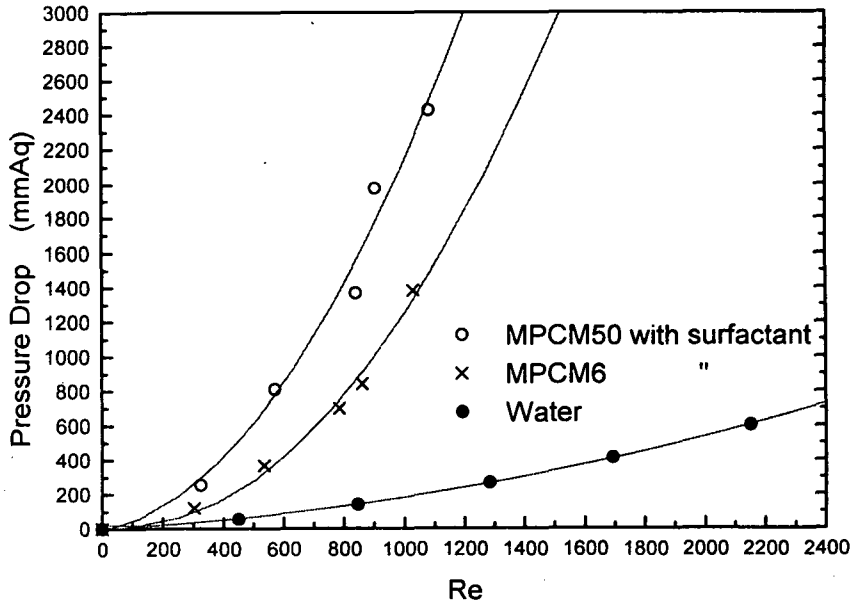
[그림 3-94]는 잠열미립자의 유량변화에 따른 압력강하를 나타낸 것이다. 동일유량에서 살펴본 바에 의하면 MPCM50 슬러리의 압력강하가 가장 크며 물의 압력강하가 가장 작게 나타나는 것으로 관찰되었는데, 이는 입자의 분산으로 인하여 잠열미립자 슬러리의 점성이 증가하기 때문에 나타나는 결과이다. 한편 MPCM50 슬러리가 MPCM6 슬러리에 비하여 상대적으로 큰 압력강하를 나타내는 것으로 이는 고체상태의 MPCM50 입자가 액체상태의 MPCM6 입자에 비하여 더욱 큰 압력강하 요인으로 작용하였기 때문이다.

Re수 변화에 대한 잠열미립자 슬러리의 압력강하 변화를 [그림 3-95]에 나타내었다. 잠열미립자 슬러리의 압력강하가 물에 비하여 크게 나타나는 것은 [그림 3-94]와 같은 경향으로 생각되며 동일한 Re수에서는 잠열미립자 슬러리의 압력강하 증가폭이 크게 나타났다.

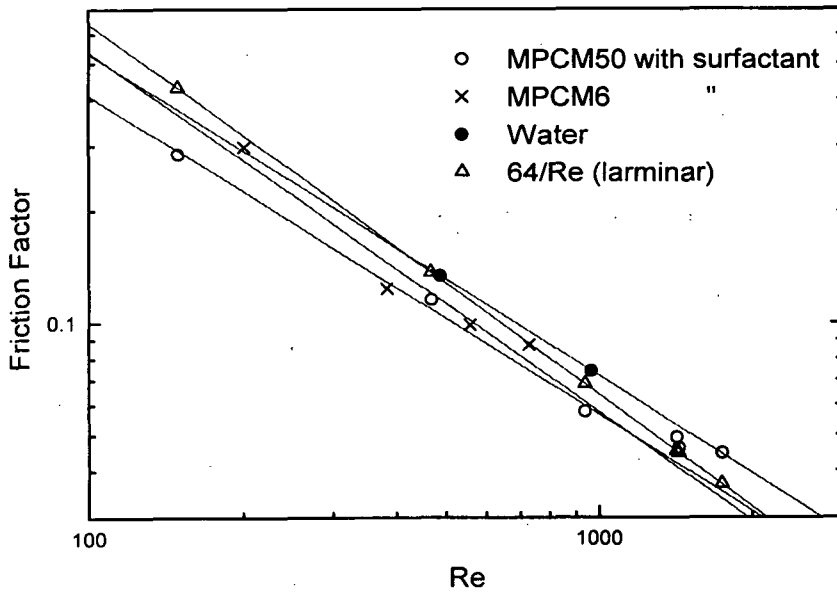


[그림 3-94] 잠열미립자의 유량변화에 따른 압력강하

[그림 3-96]은 잠열미립자 슬러리의 마찰계수와 Re수와의 관계를 나타낸 것이다. 층류인 경우의 물은 이미 알려져 있는 $64/Re$ 선과 거의 일치하는 것으로 나타났으며, 잠열미립자 슬러리는 이보다 약간 낮은 선을 나타내는데, 이는 Ahuja의 연구발표와 잘 부합되는 결과이다.

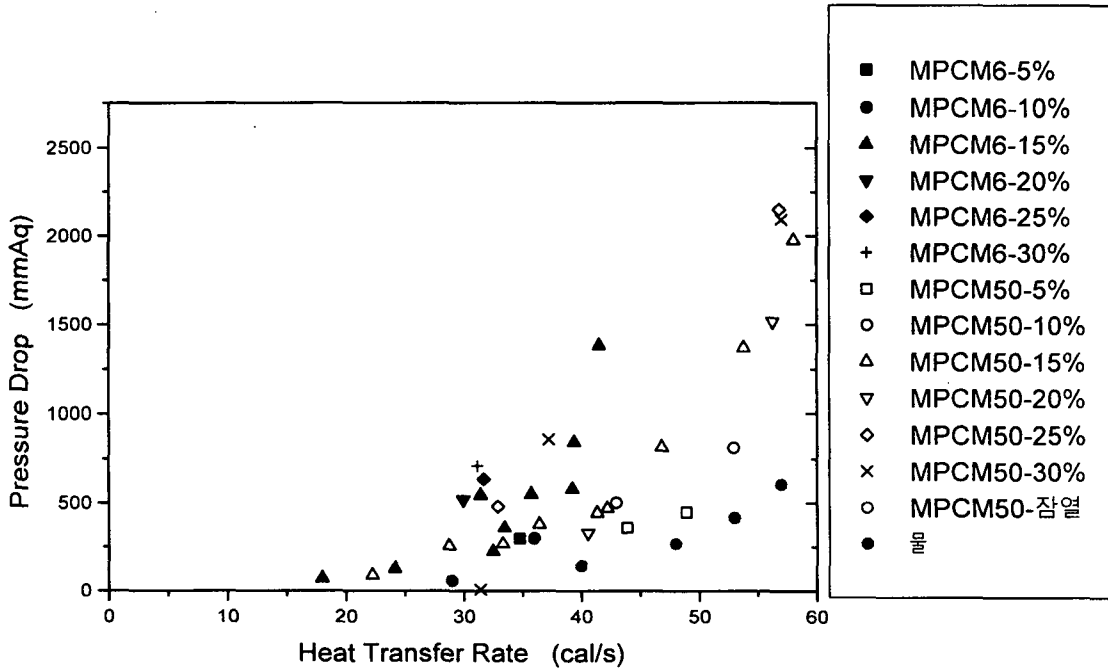


[그림 3-95] Re수 변화에 따른 잠열미립자 슬러리의 압력강하 변화



[그림 3-96] 잠열미립자 슬러리의 마찰계수와 Re수와의 관계

[그림 3-97]에는 잠열미립자 슬러리의 열 전달율과 압력강하의 관계를 나타내었는데, 그림에서 살펴볼 수 있듯이 동일한 열 전달율일 경우의 압력강하는 잠열미립자 슬러리가 물보다 큰 것으로 나타났으며, 잠열미립자 슬러리만을 비교하였을 경우에는 그 농도가 클수록 압력강하도 한층 큰 것으로 나타났다.



[그림 3-97] 잠열미립자 슬러리의 열 전달율과 압력강하의 관계

마. 잠열미립자 슬러리의 잠열전달 성능

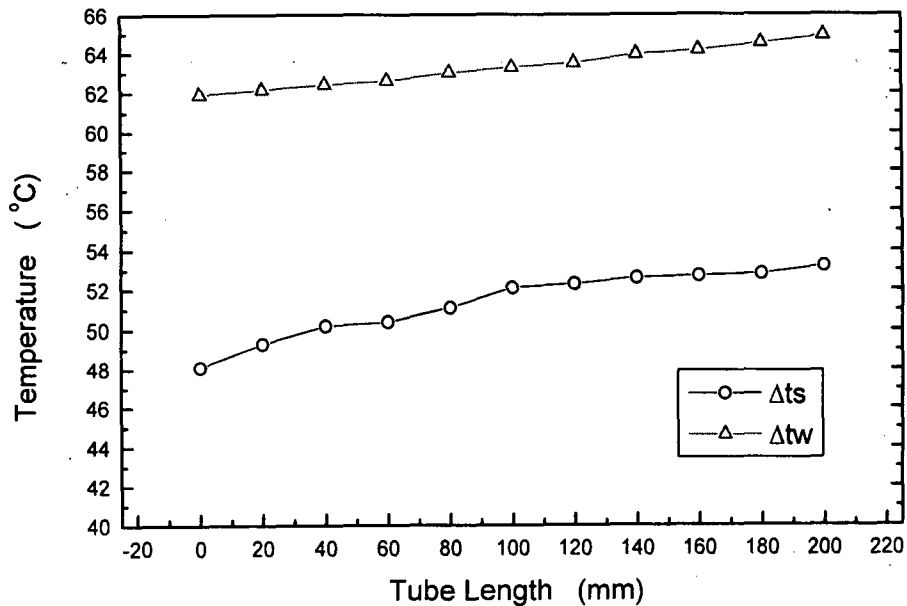
MPCM50 슬러리의 잠열전달시의 열 성능과 현열전달시의 열 성능을 비교하기 위해 행하여진 실험결과를 나타내었다. 본 실험에서는 표준 슬러리로서 15% 농도로 조제된 MPCM50 슬러리를 사용하였다. 상변화 온도(50℃)를 고려하여 MPCM50 슬러리의 입구온도는 48℃로 유지시키고, 물 측의 입구온도는 65℃로 고정시켰다.

[그림 3-98]에는 MPCM50 슬러리의 실험구간 내 온도분포를 나타내었다. MPCM50 슬러리는 48℃로 유입되어 전체 실험구간의 중간에 해당되는 100cm 지점에 이를 때까지 현열전달을 계속하며 지속적으로 온도가 상승하다가 이 후로는 비교적 일정한 온도를 유지한 채 잠열

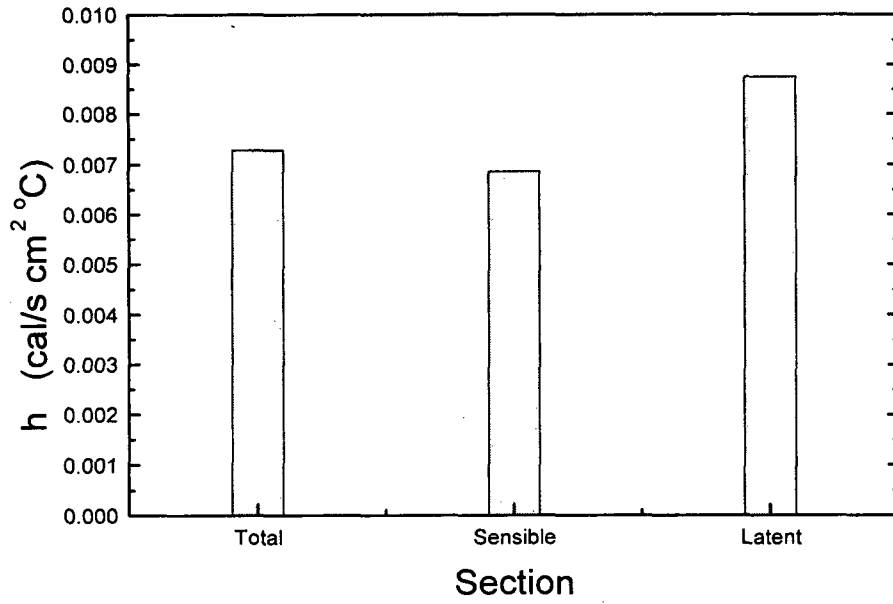
전달을 하는 것으로 나타났다. 기 발표된 MPCM50의 상변화 온도는 50°C이나 본 실험의 결과에 따르면 MPCM50 슬러리의 경우 이보다 2°C 높은 52°C 근처에서 상변화를 하는 것으로 나타났다. 상변화 이후 구간에서는 잠열전달뿐 아니라 약간의 현열전달도 동반하는 형태로 열전달이 진행되었는데, 이는 알려진 바와 같이 일반적인 잠열 변화과정에서 동일하게 관찰되는 현상이다. MPCM50 슬러리의 잠열변화는 실험구간의 출구에 이를 때까지 완료되지 않은 채 지속되었으며, 계산결과 MPCM50 슬러리의 잠열변화량은 전체의 76%에 해당하는 것으로 확인되었다.

구간별 총체 열 전달계수를 [그림 3-99]에 나타내었다. 그림에서 잠열구간에서의 총체 열 전달계수는 현열구간에 비하여 26%가량 증가하였고 이로 인하여 전구간에서의 총체 열 전달계수 또한 5%가량 증가하였다. 이는 MPCM50의 상변화로 인하여 열 전달효율이 향상되어진 결과로 해석된다.

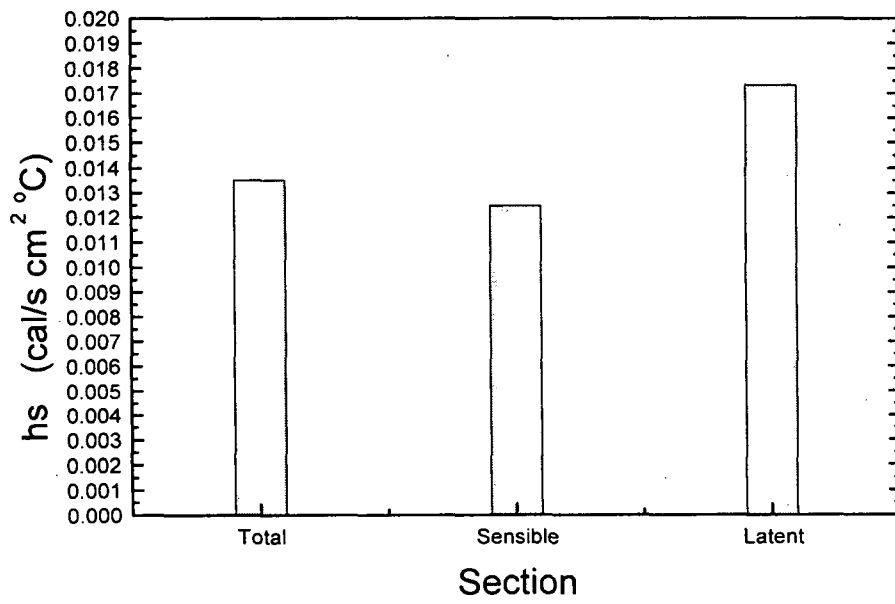
[그림 3-100]은 구간별 열 전달계수를 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 잠열구간에서의 열 전달계수는 현열구간에 비하여 36% 증가되었으며 전구간을 고려하였을 때의 열 전달계수 증가는 대략 8%인 것으로 관찰되었다.



[그림 3-98] 실험구간 내 MPCM50 슬러리의 온도분포

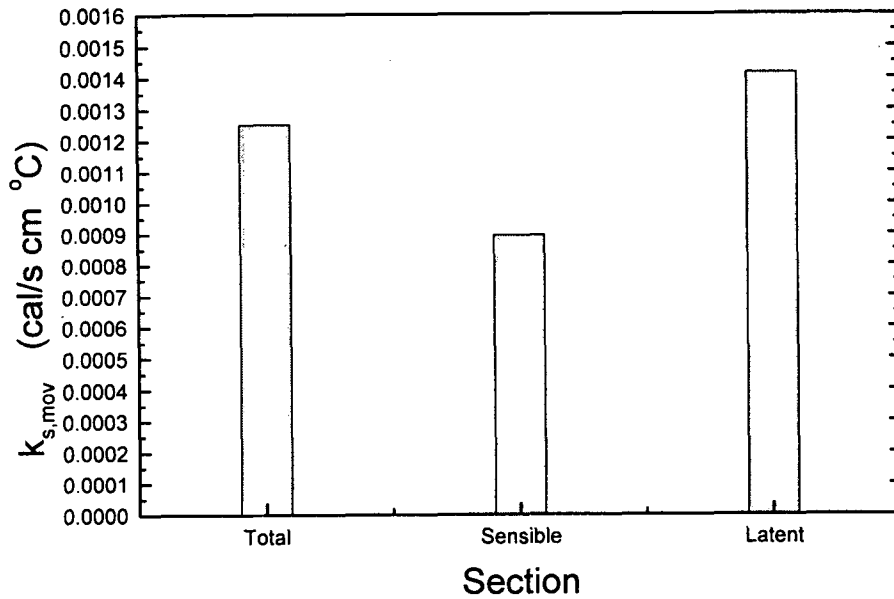


[그림 3-99] 구간별 총체 열 전달계수



[그림 3-100] 구간별 열 전달계수

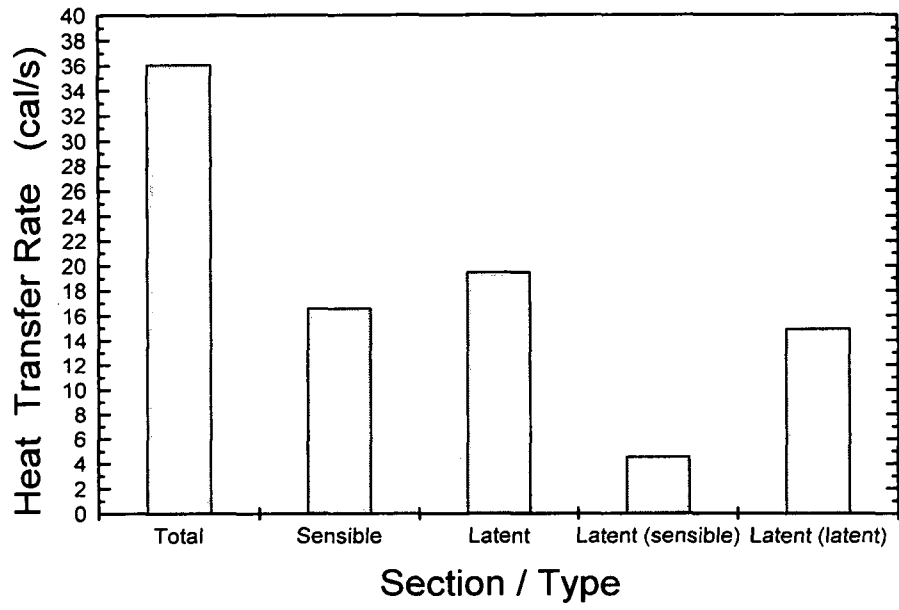
[그림 3-101]에 나타난 구간별 열 전도계수를 바탕으로 살펴보면, 잠열구간에서의 열 전달 계수는 현열구간에 비하여 56% 증가하였으며 전구간에서의 열 전달계수 증가는 38%에 이르는 것으로 확인된다.



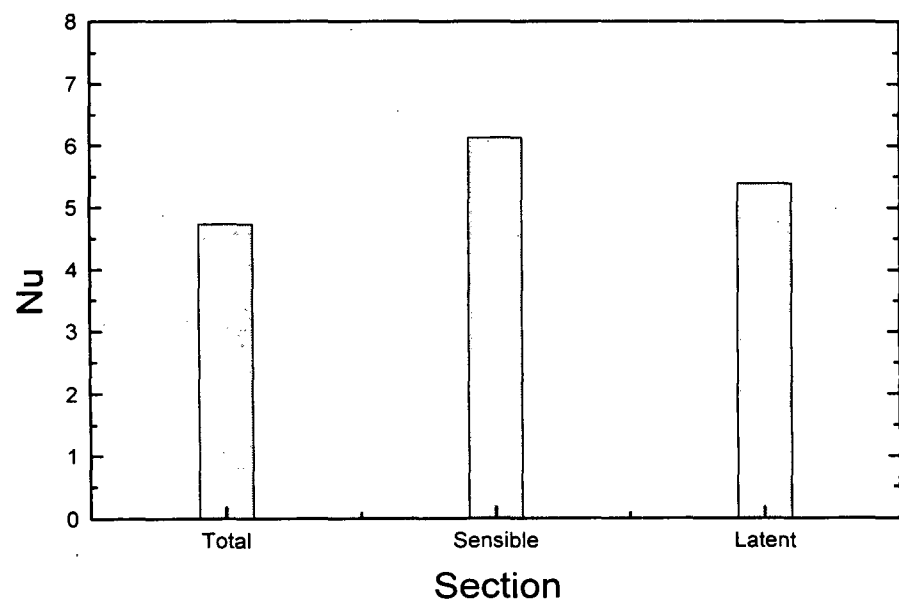
[그림 3-101] 구간별 열 전도계수

구간별 열 전달율을 [그림 3-102]에 도시하였다. 실험조건 상의 잠열구간과 현열구간을 비교하여 볼 때 그 길이는 동일하지만 그림을 통해 확인되는 실제 열 전달율은 잠열구간의 경우가 현열구간인 경우보다 12% 높은 것을 알 수 있다. 한편 잠열구간 내에서는 전술한 바와 같이 잠열전달과 현열전달이 동시에 이루어지며, 이 때 잠열전달율과 현열전달율의 비율은 대략 3 : 1 인 것으로 나타났다.

[그림 3-103]은 구간별의 Nu수를 나타낸다. 잠열구간에서의 Nu수는 현열구간을 기준으로 약 12% 가량 감소하는데, 이는 잠열구간에서 MPCM50 입자의 상변화로 인하여 열전도가 대류에 의한 열 전달보다 크게 발생하기 때문이다.



[그림 3-102] 잠열미립자에 의한 열 수송에서 관측되는 구간별 열 전달율



[그림 3-103] 잠열 수송 시 잠열미립자가 나타내는 구간별 Nu수

바. 잠열미립자 슬러리에 관한 경험식

본 연구의 결과로부터 얻은 경험식에 대하여 간략히 기술하고자 한다. 아래에 서술되는 경험식들은 15% 농도로 조제된 잠열미립자 슬러리를 대상으로 도출된 것이며 슬러리의 입구온도 및 물 측 입구온도는 각각 20℃와 40℃로 고정된 경우에 해당된다.

[그림 3-87]에 나타낸 MPCM50 슬러리의 열 전달계수와 관의 직경을 이용하여 정의한 레이놀즈 수 사이의 관계식은 다음과 같다.

$$h_s = 0.0016 Re^{0.45} \quad (34)$$

[그림 3-87]의 MPCM6 슬러리에 대해서는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$h_s = 0.0014 Re^{0.31} \quad (35)$$

입자의 직경이 열 전달계수에 미치는 영향을 파악할 목적으로 입자의 직경을 이용하여 정의한 Re_p 수와 Pr 수 및 [그림 3-87]의 MPCM50 슬러리의 열 전달계수 간의 관계를 구하면 다음과 같다.

$$h_s = 0.04 (Re_p Pr)^{0.31} \quad (36)$$

MPCM6 슬러리에 대해서는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$h_s = 0.011 (Re_p Pr)^{0.3} \quad (37)$$

[그림 3-73]에서 MPCM50 슬러리가 나타내는 열 전달계수와 농도의 관계는 다음과 같다.

$$h_s = 0.011 \phi^{0.45} \quad (38)$$

다음에는 열 전도계수와 무차원수와의 관계를 나타내었다. [그림 3-88]로부터 관의 직경을 이용하여 MPCM50 슬러리에 대해 정의한 Re 수와 잠열미립자 슬러리의 열전도계수와의 관계식은 다음과 같다.

$$k_s = 0.00023 Re^{0.34} \quad (39)$$

한편, MPCM6 슬러리에 대해서는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_s = 0.00053 \text{Re}^{0.08} \quad (40)$$

한편, [그림 3-88]에서 입자의 직경이 열 전도계수에 미치는 영향을 파악하기 위하여 입자 직경을 이용, 정의한 Re_p 수와 Pr 수 및 MPCM50용액의 열전도계수와의 관계를 나타낸 식은 다음과 같다.

$$k_s = 0.0034 (\text{Re}_p \text{Pr})^{0.43} \quad (41)$$

마찬가지로 MPCM6 슬러리에 대해서는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_s = 0.00089 (\text{Re}_p \text{Pr})^{0.066} \quad (42)$$

[그림 3-73]에서 MPCM50용액의 열전도계수와 농도의 관계는 다음과 같다.

$$k_s = 0.0009 \phi^{0.3} \quad (43)$$

[그림 3-78]에서 MPCM50 슬러리인 경우 20% 미만의 범위에서 마찰계수와 농도간의 관계를 나타내면 아래와 다음과 같다.

$$\lambda = 0.033 \phi^{0.16} \quad (44)$$

20%이상의 농도에 대해서는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\lambda = 4.59 \times 10^{-7} \phi^{3.9} \quad (45)$$

사. Hausen equation과 Willson plot과의 관계 및 실험오차

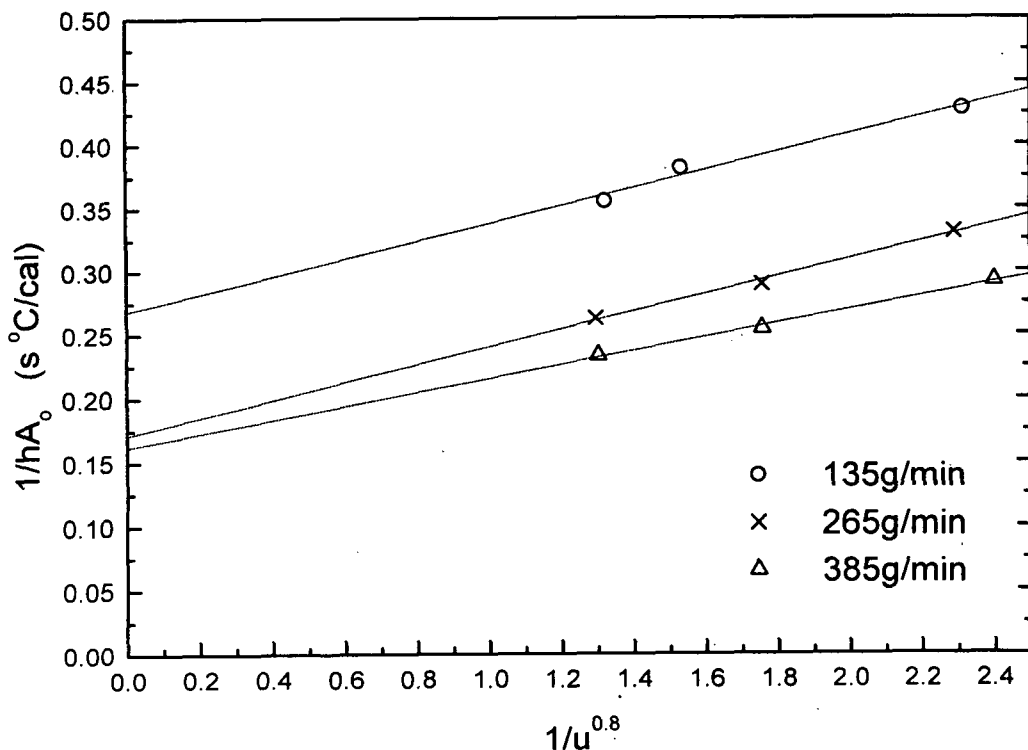
본 연구에서는 열 교환기의 외부 관을 유동하는 물의 열 전달계수로부터 내부 관을 흐르는 잠열미립자 슬러리의 열 전달계수를 구하고 그 결과로부터 열 전도계수를 계산하였는데, 이러한 과정에서 등온의 벽을 가정한 Hausen equation을 이용하였으며 이에 대한 타당성을 확인하기 위해서는 Willson plot을 사용하였다. 즉, 동일한 조건에서 Hausen equation으로부터 계산한 열 전도계수 값과 Willson plot으로부터 구한 열 전도계수 값을 비교하였다.

내부관측의 MPCM50 슬러리 유량을 일정하게 유지시키고 외부관측 물의 유량을 변화시켜

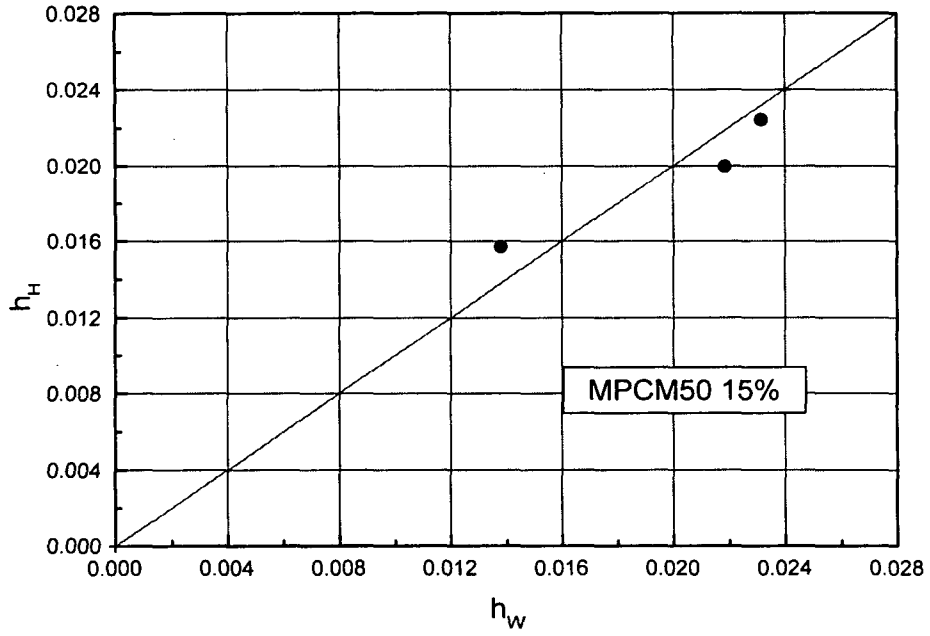
계산한 각 경우의 열 전달량을 $1/(u^{0.8})$ 값으로 x 축에 대응시키고 y 축에는 $1/hA_0$ 를 나타냄으로써 직선으로 표현되는 선형함수를 도시하였는데, 동일한 과정을 거쳐 각기 다른 유량으로 유동되어진 세 개의 직선을 얻을 수 있었다.

[그림 3-104]에 MPCM50 15% 용액에 대한 Willson plot을 나타내는 한편, [그림 3-105]에는 Willson plot으로부터 구한 열 전도계수와 Hausen equation으로부터 계산한 열 전도계수와의 관계를 나타내었다. 그림으로부터 관측된 이들 두 방법간의 차이는 대략 10% 내외의 오차범위를 가지는 것으로 확인되었다.

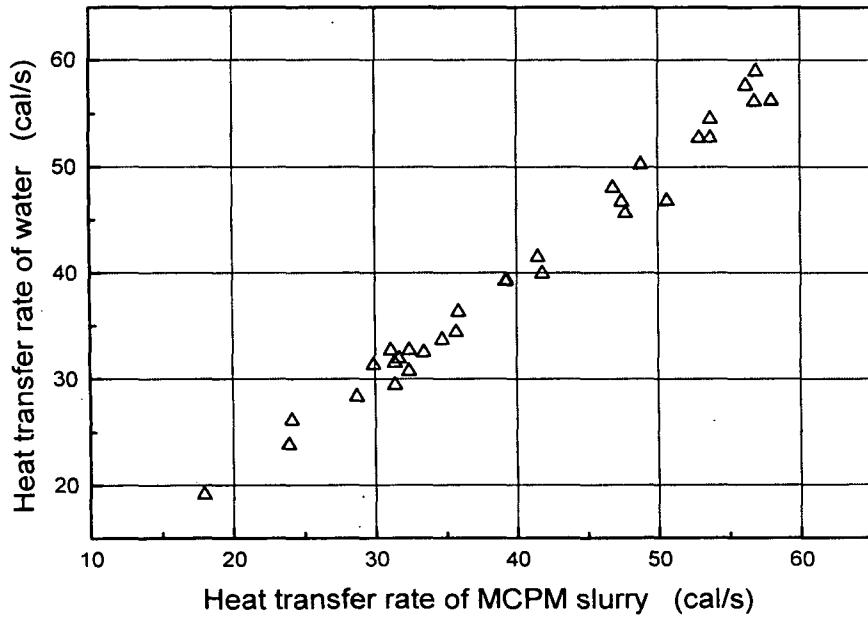
[그림 3-106]은 본 연구에서 사용한 열 교환장치에서 내부 관을 유동하는 잠열미립자 슬러리의 열 전달량과 외부 관을 유동하는 물의 열 전달량을 나타낸 것이다. 연구과정에서의 전체적인 실험은 대략 10% 이내의 오차범위를 가지고 진행되었음을 알 수 있는데, 이러한 실험오차는 대부분 관에 부착된 열전대의 위치편차에서 기인하는 것으로 생각된다.



[그림 3-104] 15% MPCM50 슬러리에 대한 Willson plot



[그림 3-105] Willson plot(h_w)과 Hausen equation(h_H)에 의한 열 전도계수 비교



[그림 3-106] 열 교환기에서의 열 분배 전달량

제6절 소형축열조 실험

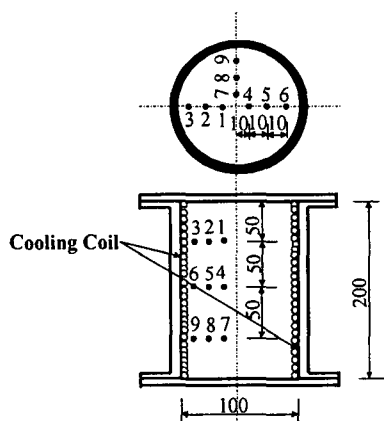
현재 잠열미립자를 활용하는 기술은 전자부품의 냉각시스템에^{37~38)} 주로 활용되고 있으나 이를 축열조에 활용하여 냉난방에 이용하는 기술은 여전히 초보수준에 머물러 있다. 잠열미립자의 효율적인 이용을 위해서는 이들이 가지는 여러 가지 특성들에 대한 전문적인 지식과 기술이 조합되어야 하며, 잠열미립자에 의해 얻어지는 열의 유체역학적인 특성을 해석하는데 있어서도 기초 물성을 나타내는 많은 요소들을 필요로 하게 된다. 이러한 연구에 있어서 Goel 등은 상변화물질 수송시의 열량관계를 수치 해석적인 방법으로 접근하고자 하였으나 상변화 전후에서 물질이 고상이나 액상의 형태로 존재하기 때문에 이에 대한 정확한 해석은 여전히 이루어지지 않은 상태이다. 이와 관련하여 Inaba 등은 잠열미립자를 작동유체인 물과 혼합하여 일정농도의 슬러리를 제조하고 이들이 나타내는 밀도, 잠열 및 열전도율 등을 온도의 함수로써 측정하였으며, Yamagishi 등³⁹⁾은 상변화 시 일어나는 과냉각현상을 실험적으로 측정해 왔다.

한편, 특정 조건에서 제조된 잠열미립자를 상업적 용도에 적용하기 위해서는 여러 연구자들에 의하여 고찰되어진 잠열미립자 기본 특성에 관한 이러한 연구 이외에 상업용 시스템과 근접된 실험환경에서의 실제적인 연구가 더욱 필요하게 된다. 따라서 본 연구에서는 표준화된 캡슐화 공정 및 대량 제조공정을 통하여 $10\mu\text{m}$ 이하의 균일한 크기로 제조된 냉방용 잠열미립자를 대상으로 하여 다양한 농도 조건 및 온도 조건에서 축열 및 방열실험을 수행하였다. 이를 위하여 자체기술로 제조된 잠열미립자를 물과 혼합하여 20 wt%, 30 wt%, 40 wt% 등의 농도를 가지는 잠열미립자 슬러리를 제조하였고, 이들이 가지는 축·방열성능을 평가하기 위하여 실험실 규모의 소형 축열조를 자체 설계·제작하는 한편, 다양한 조건에서의 평가실험을 반복·수행함으로써 실제 냉·난방 설비 적용시의 최적 조건을 도출하고자 하였다.

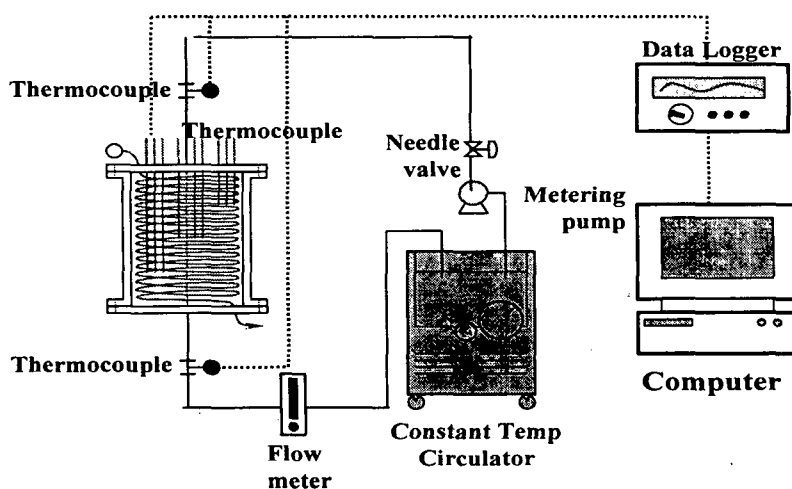
1. 실험방법

실험을 위하여 제작된 축열장치는 직경이 10cm이고 길이가 20cm인 아크릴 용기로 제작되었으며 냉각수의 순환을 위하여 용기 내부에는 1/4인치 직경의 구리튜브를 코일형태로 설치하였다. 정밀한 온도측정을 위하여 축열조 위로부터 5cm, 10cm, 15cm 위치에 각 1cm간격으로 3개씩 총 9개의 T-type 열전대를 설치하였다. 축열조 외부는 2cm 두께의 유리섬유 단열재를 사용하여 단열함으로써 열 손실을 최소한으로 억제하고자 하였으며, $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 의 오차범

위까지 조절이 가능한 항온조로부터 순환되는 26 vol% 에틸렌글리콜 수용액을 통하여 내부온도를 정밀하게 조절하고자 하였다. [그림 3-107]은 본 연구에 사용된 축열 시스템의 모식도를 나타낸 것으로서 축열조에 위치한 각각의 열전대는 하나의 점으로 표시되어 있다. 축열 및 방열실험은 순수한 테트라데칸과 물을 비롯하여 20 wt%, 30 wt%, 40 wt%로 조제된 각각의 잠열미립자 슬러리를 대상으로 수행되었으며, 다양한 조건에서의 성능평가를 위하여 순환 냉각수의 공급유량을 각각의 상 물질에 대하여 125 cc/min, 250 cc/min 및 500 cc/min 등으로 변화시키면서 실험하였다. 얻어진 결과의 신뢰성 획득을 위하여 수회에 걸친 반복실험을 수행하였으며, 최종적인 모든 실험결과는 95%의 신뢰도 범위를 벗어나지 않는 범위에서 채택되었다.



[그림 3-107] 실험용 소형축열조



[그림 3-108] 축열성능 평가를 위한 축열시스템 개략도

냉각수에 의하여 공급되고 회수되는 열량은 코일 입구와 출구에 설치된 T-type의 열전대를 통하여 수집된 결과를 기초로 다음과 같은 식에 의하여 환산하였다.

$$Q = UA\Delta\bar{T} \quad (46)$$

여기서 대수평균온도차(Log Mean Temperature Difference)는 다음 식에 의하여 계산할 수 있다.⁴⁰⁾

$$\Delta\bar{T} = \frac{(T_3 - T_{inlet}) - (T_9 - T_{out})}{\ln\{(T_3 - T_{inlet})/(T_9 - T_{out})\}} \quad (47)$$

식(46)에 의하여 순환 냉각수가 축열조에 공급한 총 열량을 환산하고, 계산된 총 열량, Q를 이용하여 열 관류계수 U값을 구할 수 있다.

$$UA\Delta\bar{T} = G_c C_{pc}(T_{inlet} - T_{out}) \quad (48)$$

$$U = \frac{G_c C_{pc}(T_{inlet} - T_{out})}{2\pi r_1 L \Delta\bar{T}} \quad (49)$$

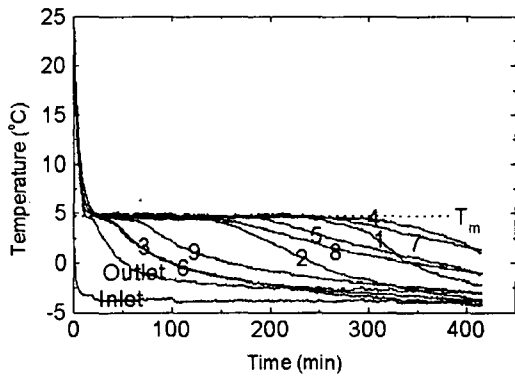
상기 식에서 G_c 는 냉각코일 순환수의 유량(kg/s), C_{pc} 는 냉각코일 순환수의 비열(J/kg $^{\circ}$ C), L 은 축열조 길이를 각각 나타내므로 주어진 각각의 값을 대입함으로써 코일에서 내부로 전달되는 열 전달계수를 계산할 수 있다.

$$h = \frac{1}{\frac{1}{U} - \frac{r_1 \ln(r_2/r_1)}{k_{coil}} - \frac{r_1}{r_2 h_c}} \quad (50)$$

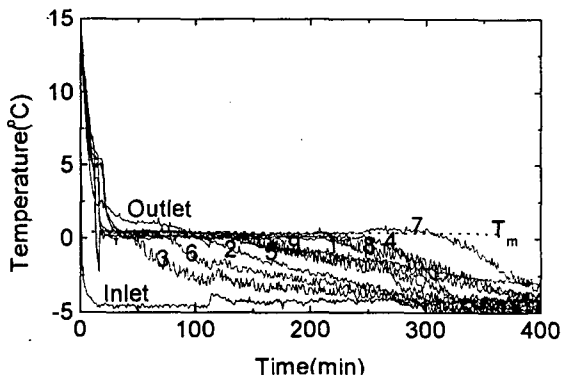
2. 축열실험결과 및 고찰

[그림 3-109]는 순환 냉각수의 공급유량을 125 cc/min로 고정시키고, 100% 테트라데칸 및 증류수, 20 wt%, 30 wt% 등의 일정농도로 제조된 잠열미립자 슬러리에 대한 실험결과를 온도 변화에 따른 시간의 함수로서 도시한 결과이다. 공급된 순환 냉각수의 온도는 -4 $^{\circ}$ C로 고정되었으며, 이는 물($T_m=0^{\circ}$ C)이나 테트라데칸의 응고점($T_m=5.5^{\circ}$ C)보다 훨씬 낮은 온도이기 때문에 [그림 3-109]에서 나타난 바와 같이 실험이 시작된 후 일정한 시간이 경과하면 과냉각상태(supercooled)에 해당되는 온도분포를 나타내고 있다. [그림 3-109]의 (a)와 (b)는 순수한 테트라데칸과 물의 온도변화를 나타내고 있는데, (a)의 경우 하부에 위치한 T/C-7, 8, 9에서부

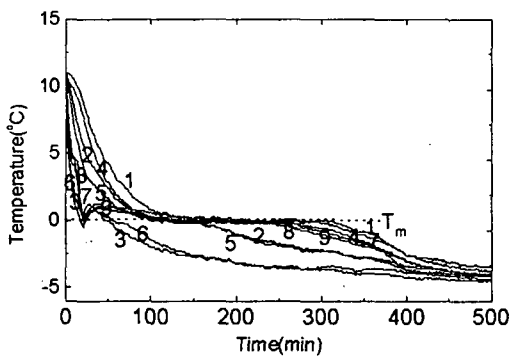
터 서서히 응고가 시작되는 것을 볼 수 있다. 과냉각현상은 냉각코일에 가장 근접해 있는 T/C-3, 6에서 가장 먼저 시작되는 반면 중심부에서는 비교적 늦게 발생하고 있는데, 실험 개시 후 약 200분이 경과한 후에야 중심에 위치한 T/C-1, 4, 7에서의 과냉각이 비로소 시작 되는 것으로 관찰되었다.



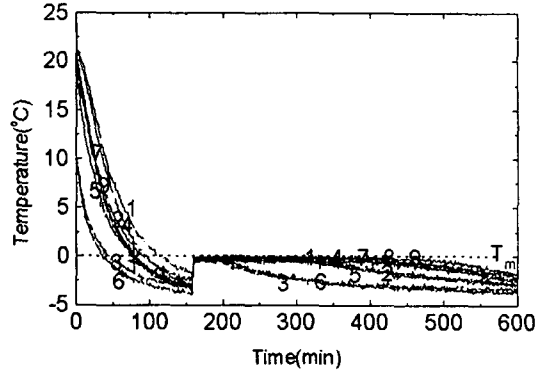
(a) Tetradecane 100%



(b) Water



(c) 잠열미립자 20 wt%



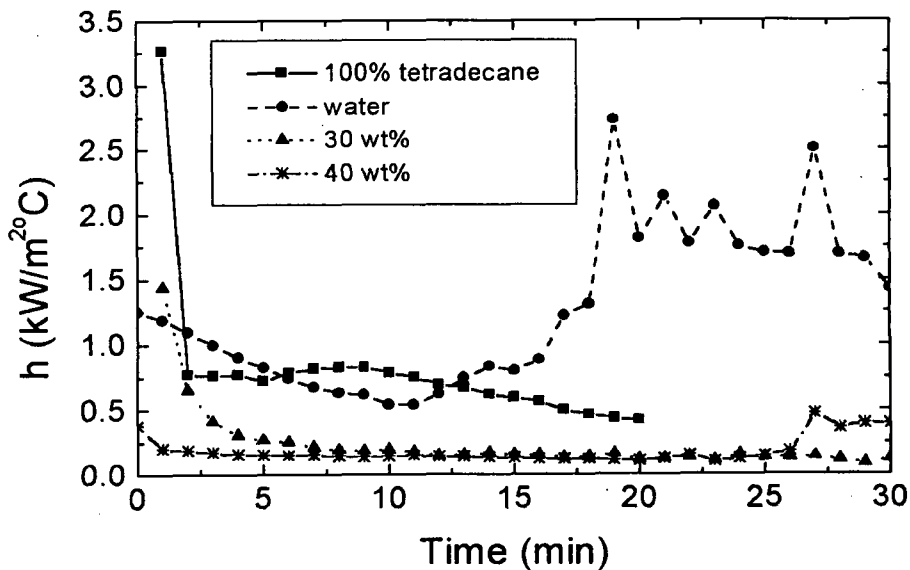
(d) 잠열미립자 30 wt%

[그림 3-109] 다양한 축열물질에 의한 축열성능 평가결과(냉각수 공급유량 125cc/min)

[그림 3-109]의 (a) 및 (b)에서 관찰되는 온도변화를 살펴보면 실험이 시작되고 약 20분 가량이 경과되는 시점에서 응고온도에 도달하는 것으로 나타났다. 반면에 (c)와 (d)의 중심에 위치한 열전대 T/C-1을 살펴보게 되면 100~180분이 지난 후에야 응고점에 도달하고 있다. 한편 T/C-4, 7의 경우도 중심에 위치하고는 있지만 자연대류에 의한 냉각류 특성상 비교적 빨리 응고점에 도달하는 것을 알 수 있다.

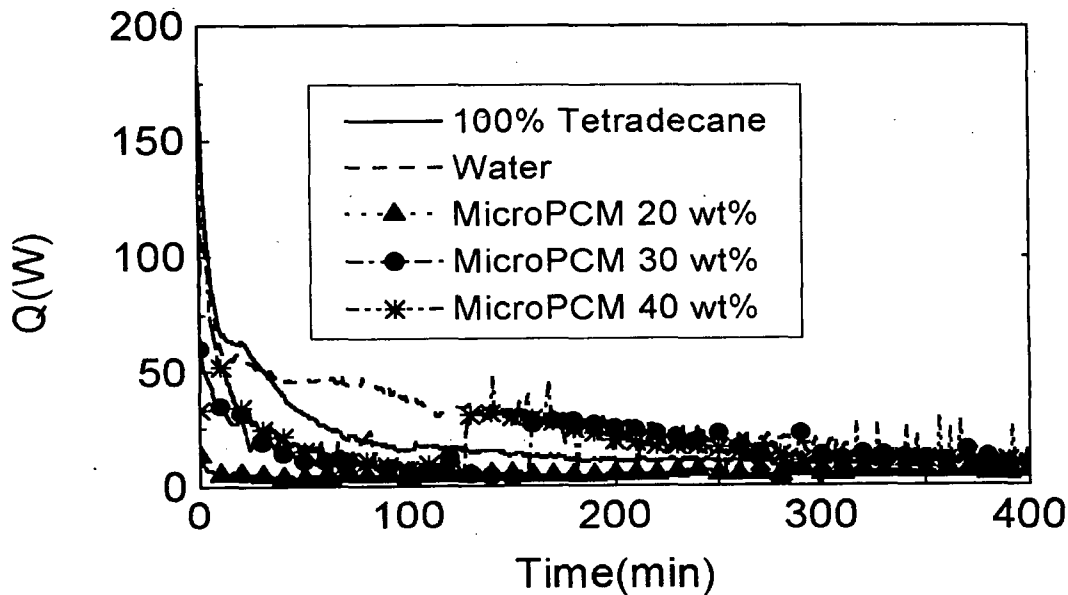
순환 냉각수의 유량변화에 의한 영향을 알아보기 위하여 125cc/min 이외에 250cc/min 및 500cc/min의 조건에서도 동일한 실험을 실시하였는데 이러한 경우에 있어서도 온도분포의 형태는 [그림 3-109]의 형태와 거의 유사한 것으로 관찰되었으나, 유량이 125cc/min인 경우 축열에 요구되는 소요시간은 다른 경우에 비하여 1.5~4 배정도 긴 것으로 확인되었다.

[그림 3-110]은 초기 현열 전달과정에 해당되는 약 20 분간의 운전시간동안 발생하는 열 전달계수의 변화를 보여주고 있다. 이는 초기 상변화가 일어나기 전 단계에서는 대류에 의한 열 전달이 지배적인 일반적 특성과는 달리 잠열미립자의 첨가에 의해 이러한 대류효과가 상당히 억제되고 있음을 나타내고 있는 것이다. [그림 3-110]에서 나타난 열 전달계수의 변화를 보면 이러한 사실이 더욱 명백해지는데, 100% 테트라데칸과 물의 경우 슬러리의 초기상태에 비하여 월등히 높은 열 전달 특성을 보여주고 있음을 알 수 있다. 테트라데칸의 경우 초기에 상당히 높은 열 전달계수를 보이다가 일정시간 경과 후 급격한 감소를 보이는 것이 관찰되었는데, 이는 저온(-3°C ~ -4°C)의 코일표면에 테트라데칸이 응고되어 점착되면서 원활한 열 전달을 저해하는 요소로 작용하기 때문인 것으로 판단된다. 반면에 물은 현열 흡수기간인 초기 20 분간에 걸쳐 점차적인 열 전달계수의 감소가 나타나다가 이 시간 이후 다시 상승을 시작하는데, 이는 코일 주위에 형성된 얼음이 열 전달을 상승시키는 역할을 하기 때문으로 여겨진다. 슬러리의 경우 전반적으로 낮은 열 전달 계수를 나타내고 있는데, 이는 순수 작동유체에 비하여 대류에 의한 열 전달효과가 상당히 낮아졌음을 입증한다.



[그림 3-110] 초기 현열 전달과정에서 발생하는 열 전달계수의 변화

[그림 3-111]에 축열 시작시점에서 최종 완료시점까지 축열조에 전달되는 총 공급열량을 분 단위로 측정된 결과를 도시하였다. 물과 20 wt%의 잠열미립자 슬러리의 경우 축열 초기인 약 20분 경과 후 급격히 축열율이 상승하였고, 30 wt% 및 40 wt%의 잠열미립자 슬러리는 150분과 120분 가량이 각각 경과한 시점에서 축열율의 급격한 상승이 관찰되었는데 이러한 원인은 [그림 3-110]에 도시된 바와 같이 과냉각이 일어나다가 어느 순간 급격한 상변화가 일어나면서 흡열반응이 빠르게 진행됨으로써 공급열량이 크게 증가하기 때문으로 생각된다. 물이 공급 유체로 작용하는 경우를 살펴보면 150~250분 가량의 시간이 경과한 후 대부분의 잠열 흡열이 종료되는 것으로 나타났으나, 잠열미립자 슬러리의 경우에 있어서는 20 wt%인 경우 약 200분, 30 wt% 및 40 wt%의 경우에는 약 300분이 지난 후에야 잠열 흡열 과정이 종료되는 것으로 나타났다. 100% 테트라데칸의 경우 반응시작 후 약 150분이 경과하면 이미 잠열 흡열을 끝마치는 단계에 도달하게 되며, 40 wt%의 잠열미립자 슬러리가 30 wt%의 슬러리에 비하여 다소 높은 축열율을 나타내고 있음도 알 수 있다. 결론적으로, 슬러리를 작동유체로 사용하는 경우 초기의 과냉각을 방지할 수 있도록 하는 적절한 조작을 거쳐야만 동일열량 축열을 위한 소요시간을 줄일 수 있게 된다. 40 wt%의 잠열미립자 슬러리가 가장 높은 축열율을 보이는 것으로 관찰되었는데, 인위적인 합성공정을 통하여 제조할 수 있는 잠열미립자 슬러리의 최대 농도가 40 wt% 정도임을 감안하면 이러한 농도가 공정의 단순화 및 효율증대를 위한 최적의 값임을 확인할 수 있다.



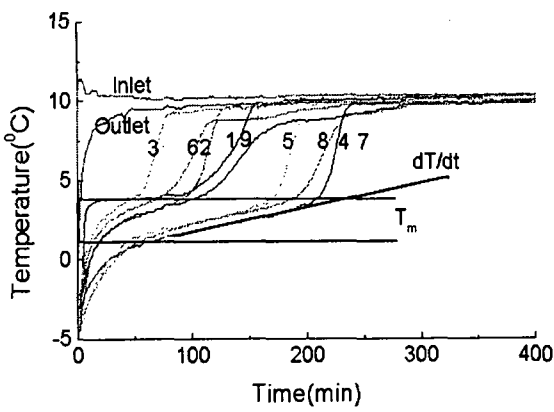
[그림 3-111] 축열과정에서 소형 축열조에 전달되는 총 공급열량

[그림 3-112]는 순환 냉각수의 온도를 약 10℃로 고정된 후 냉각수 유량을 125 cc/min로 하였을 때 상변화 물질의 온도변화를 시간별로 나타낸 그림이다. [그림 3-112] (a)~(e)에 나타난 각 상변화 물질의 종류에 따른 온도 변화의 차이를 살펴보면, 물과 100% 테트라데칸이나 기타 잠열미립자가 혼합된 슬러리의 온도변화에서 명확한 차이를 발견할 수 있다. 물의 경우 1℃~0℃에서 상변화가 발생하는 것이 뚜렷하게 관찰되며, 상변화가 완료되는 시점에서 온도가 급상승하는 현열 방열과정 또한 명확히 구분된다. 그러나 테트라데칸의 경우 T/C-3, 6, 2, 1, 9와 같이 열 교환코일의 근처나 상부에 있는 온도에서는 잠열변화의 과정이 거의 관찰되지 않은 채 바로 온도가 상승하고 있으며, 다른 영역에서도 일정한 온도차이를 가지는 상태로 온도가 상승하면서 잠열 방출이 이루어지고 있음을 알 수 있었다. 이는, 전자의 경우 용해된 용액의 밀도가 고상보다 작기 때문에 상부로의 급격한 대류작용에 의해 온도가 상승되고 있으나, 후자의 경우에는 잠열재의 낮은 열전도도에 의하여 열 전달이 원활히 발생되지 않는다는 것을 설명하는 결과이다. 이러한 현상은 잠열미립자 슬러리의 경우 혼합 농도에 관계없이 유사한 결과를 나타내고 있는데 이는 낮은 열전도도의 영향 때문에 발생한 현상으로 보인다.

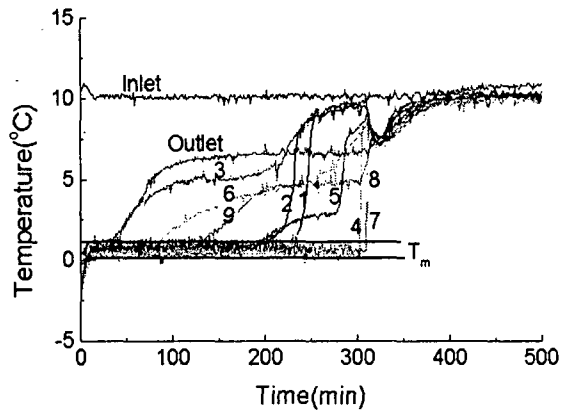
공급되는 열량이 축열재에 전달됨으로 인해 용해작용이 발생되면서 현열에 의한 온도상승이 수반되는 것은 전도와 자연대류 현상을 원인으로 설명할 수 있는데, 여기서 방열과정은 잠열재가 함유하고 있는 잠열을 용해과정에서 방출시키는 현상을 말한다.

초기의 열 전달에 있어서는 전도작용이 지배적인 역할을 하는 반면, 용해가 본격적으로 이루어지는 상태에서는 자연대류의 지배를 주로 받음이 알려져 있다.^{41~42)} 본 연구의 경우에서도 마찬가지로, 초기에는 액상이 차지하는 비율이 많지 않아 축열조의 전체적인 열 전달과정이 주로 전도에 의해 지배받게 되지만 시간이 지나면서 용해된 액상의 비중이 커져 시스템 전체를 자연대류에 의해 열 전달현상이 우선적으로 지배하게 된다.

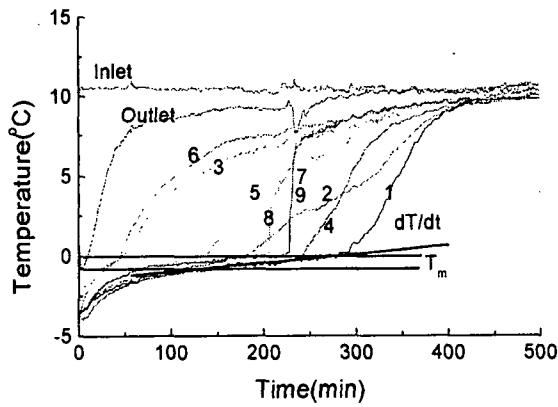
[그림 3-112]에서 용해가 시작되는 순서, 즉 열 전도도의 역할이 종료되고 자연대류가 시작되는 현상이 발생하는 순서는 100% 테트라데칸, 물, 잠열미립자 슬러리의 순서로 약간의 차이를 나타내고 있다. 우선 100% 테트라데칸은 T/C-3, 6, 2, 1, 9 등의 단계로 용해작용이 관찰되며, 증류수는 T/C-3, 6, 9, 2, 1 등의 단계를 거쳐 잠열방출을 끝내고 현열 공급으로 전환되고 있다. 테트라데칸의 경우 고상이 액상에 비하여 밀도가 높기 때문에 높은 온도의 액상이 위로 상승하게 되지만, 얼음의 경우 물에 비하여 낮은 비중을 가지는 까닭에 테트라데칸(T/C-2, 1, 9) 및 증류수(T/C-9, 2, 1)와는 어느 정도 차이를 나타내는 것으로 여겨진다.



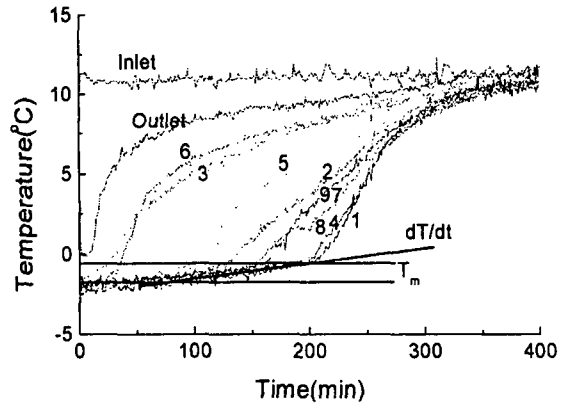
(a) 100% 테트라데칸



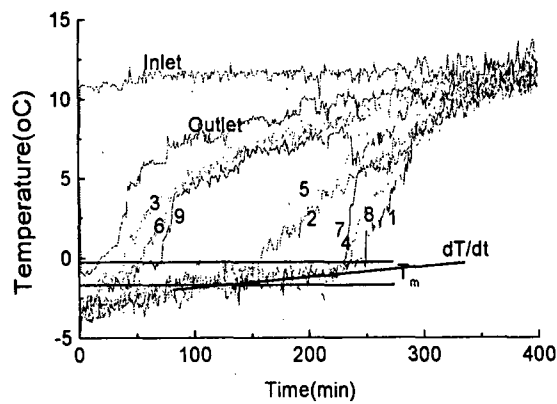
(b) 물



(c) 20 wt% 잠열미립자 슬러리



(d) 30 wt% 잠열미립자 슬러리



(e) 40 wt% 잠열미립자 슬러리

[그림 3-112] 다양한 상변화물질에 의한 온도변화 (냉각수 유량 125 cc/min, 온도 10°C)

[그림 3-112]의 (a)와 (b)를 살펴보면 테트라데칸과 증류수의 온도변화가 다른 잠열미립자 슬러리의 온도변화경향과 약간의 차이를 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 그림에서 관찰되는 사실에 의하면 (c)~(e)의 경우 T/C-6번의 온도가 가장 위에 위치한 T/C-3보다 온도가 높게 나타나고 있는데, 이는 잠열미립자의 비중이 0.89~0.95 범위의 값을 나타내고 있기 때문에 유체가 정지상태에서 장시간 멈춰있는 경우 낮은 비중의 물질들이 상부로 부상하기 때문인 것으로 관찰되었다. 즉, 상단 부분의 잠열미립자 농도가 하단 부분의 농도보다 대략 10~20% 가량 높은 것으로 관찰되었는데, 결국 이러한 현상들은 열 전도도를 저하시키는 하나의 원인으로 작용하게 된다. 자연대류에 의하면 T/C-3에서 측정되는 온도가 T/C-6을 통하여 측정되는 온도보다 높게 분포되어야 하지만 이와 같은 작용들에 의하여 실제 축열조에서는 정반대의 현상이 보여지고 있다. 잠열미립자가 함유된 축열조의 온도가 T/C-1 부분에서 가장 늦게 상승하는 것도 이와 같은 이유에서 함께 설명할 수 있다.

각각의 농도에 따른 잠열량 산출을 위해서는 다음의 식을 사용한다.

$$L_{\text{잠열미립자}} = L_w(1 - \varphi_m) + L_{pcm} \varphi_t \quad (51)$$

여기서, L_w 는 증류수의 잠열량(80 kcal/kg)을 나타내며 L_{pcm} 은 내부물질인 테트라데칸의 잠열량(55 kcal/kg)을, φ_m 은 잠열미립자 슬러리의 중량 퍼센트를 각각 나타낸다. 한편, 미립자의 약 50~80 wt%를 테트라데칸이 차지하고 있기 때문에 실제 잠열량 계산을 위해서 약 50wt%가 테트라데칸에 의하여 점유되는 것으로 가정하고 $\varphi_t = \varphi_m \times 0.5$ 를 대입하여 계산하였다. 상기식을 통한 계산결과 20 wt% 잠열미립자 슬러리의 잠열량은 69.5 kcal/kg, 30 wt%의 경우에는 64.25 kcal/kg, 그리고 40 wt%의 경우에는 59 kcal/kg인 것으로 나타났으며, 이로부터 결정지어진 잠열량 순서는 증류수 > 20 wt% > 30 wt% > 40 wt%의 순서를 따랐다. 이러한 경향과 비교하여 [그림 3-112]에서 최종적으로 잠열방출이 종료되는 시점을 살펴보면, 테트라데칸은 약 240 min 경과 후 T/C-7 부분을 통하여 이러한 현상이 발생되고 있으며, 증류수는 T/C-7, 8에서 약 310 min 후에 잠열방출이 종료되고 있다. 잠열미립자 슬러리의 경우를 함께 살펴보면, 40 wt%와 30 wt%는 약 240 min에서, 20 wt%는 290 min에서 T/C-1를 기준으로 잠열 방출이 종료되는 것으로 나타났다. 각 물질들의 잠열 방열순서를 나열해보면 다음과 같다.

테트라데칸 < 40 wt% 잠열미립자 < 30 wt% 잠열미립자 < 20 wt% 잠열미립자 < 증류수

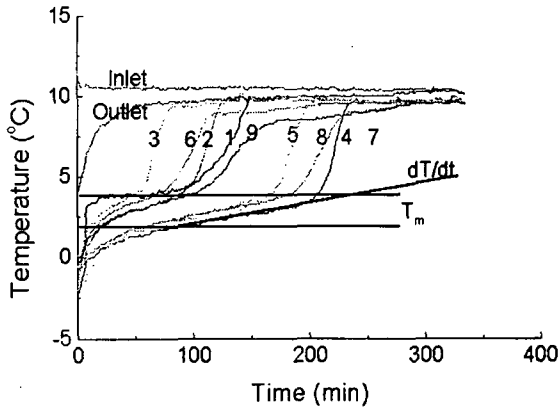
결론적으로, 단순 축열량만을 고려하는 경우에 있어서는 증류수가 가장 좋은 잠열재로서 그 활용가치가 매우 높으나, 잠열슬러리를 직접 수송하는 경우에는 미립자가 나타내는 잠열량에 의해 전체 잠열량이 크게 향상되기 때문에 증류수보다 더 높은 효율을 기대하는 것이 가능하

게 된다.

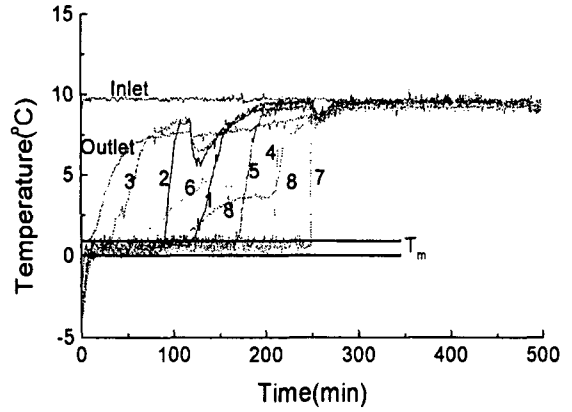
한편, 잠열미립자 슬러리의 직접 수송을 위해서는 입자의 파괴현상 및 응집현상 등이 최소화되어 수송저항이나 압력강하가 크게 발생하지 않도록 하는 슬러리의 적정 농도를 각 유량 별로 결정할 필요가 있게 된다. 이를 위하여 아래 [그림 3-113]과 [그림 3-114]에 유량이 250 및 500cc/min일 때의 각 부분 온도변화를 각각 나타내었다.

[그림 3-112~114]에서 각각 다른 유량 공급을 통한 초기 열 전달은 대부분 전도에 의한 것으로 가정하고 dT/dt 형태에 관한 고찰을 실시하였다. 각 온도의 차이가 열전대의 위치에 따라 크기 때문에 그래프에서 직접 기울기를 계산하는 방법으로 대략적인 기울기를 추정하였는데, 그 결과 열전도도가 낮은 100% 테트라데칸은 0.015~0.017의 값을 나타내었으며 열 전도도가 가장 높은 물은 0을 나타내고 있다. 20 wt%는 0.005~0.007, 30 wt%는 0.01, 40 wt%는 0.01을 각각 나타내고 있는데, 이와 같은 결과는 [그림 3-112]에서 논의 한 바와 동일한 결과로 30 wt%와 40 wt%에서의 열 전도경향이 매우 유사함을 설명하고 있다. 공급유량의 변화에 관계없이 두 경우에 있어서의 dT/dt 값은 거의 비슷한 수치를 나타내고 있으며, 잠열 종료까지 걸리는 시간도 공급유량변화에 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

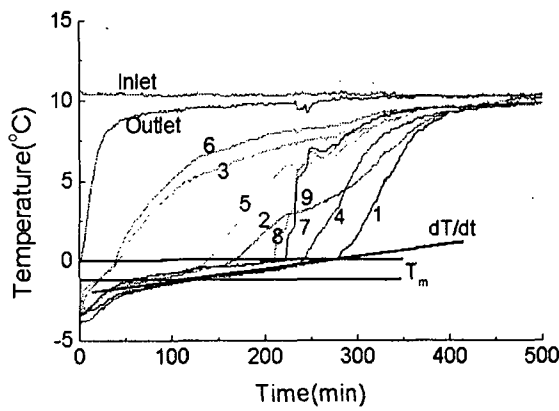
[그림 3-112~114]에서 잠열이 방출되는 온도범위를 살펴보면 순수 테트라데칸은 약 3.7°C (DSC 분석결과 6.99°C로 나타남,⁴³⁾ 증류수는 약 1~0°C 범위였으며 20 wt%는 0.1~-1°C, 30 wt%는 -0.5~-1.7°C, 40 wt%는 -0.5~-1.7°C인 것을 알 수 있다. 본 연구 결과에 의하면 슬러리의 농도가 증가할수록 융점이 상대적으로 낮아지는 것으로 나타났으며, 30 wt% 이상에서는 더 이상 변화를 보이지 않고 있는 것으로 나타났다. 결과적으로 물리적인 특성이 약 30 wt%에서 더 이상 영향을 받지 않는 것으로 확인되었다. 결과적으로 축열과 열 수송 시에 가장 적합하다고 생각되는 농도는 30 wt%~40 wt%의 범위 내에 있는 것으로 판단된다.



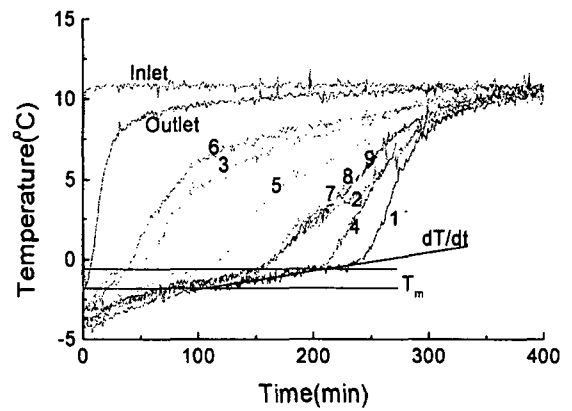
(a) 테트라데칸



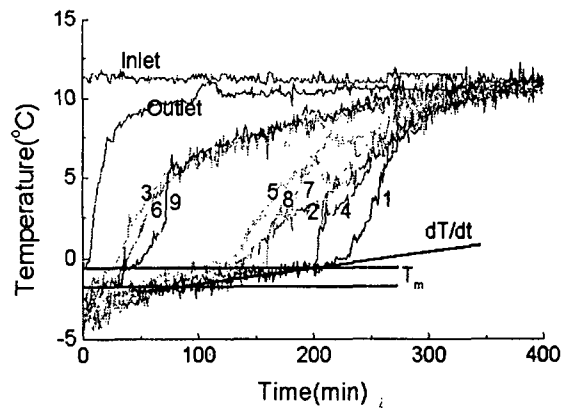
(b) 물



(c) 20 wt% 잠열미립자 슬러리

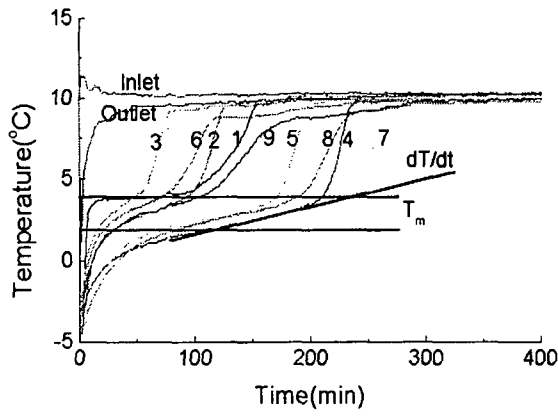


(d) 30 wt% 잠열미립자 슬러리

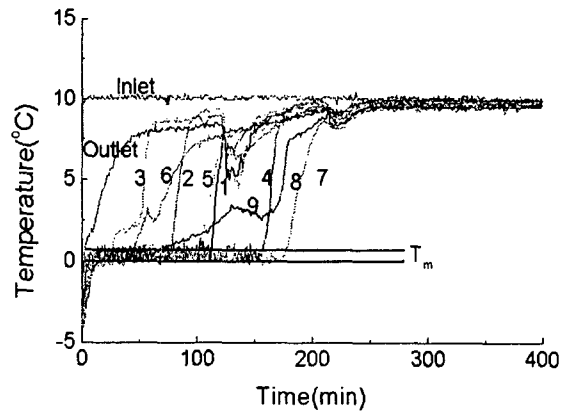


(e) 40 wt% 잠열미립자 슬러리

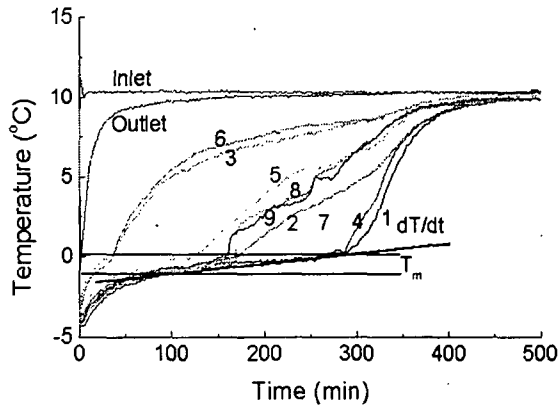
[그림 3-113] 공급유량 250cc/min에서의 관찰된 각 잠열물질들의 온도변화



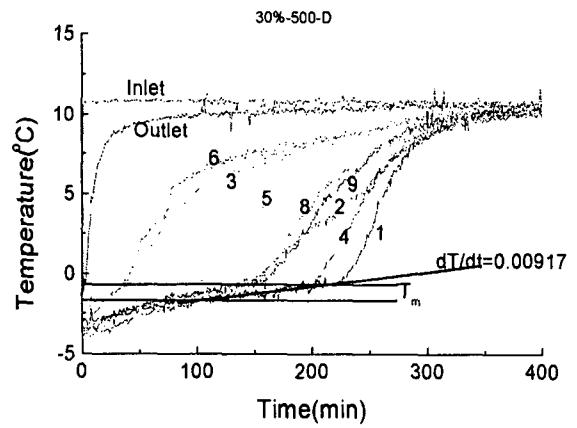
(a) tetradecane



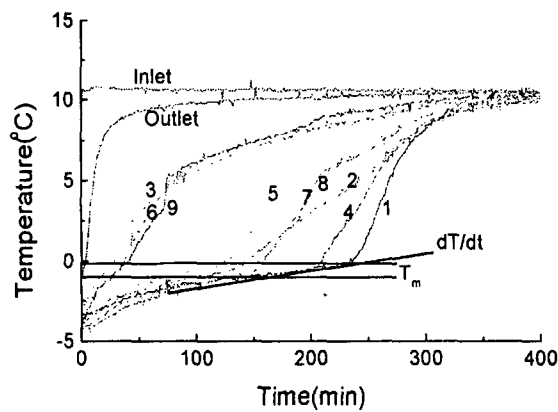
(b) water



(c) 20 wt% 잠열미립자 슬러리



(d) 30 wt% 잠열미립자 슬러리



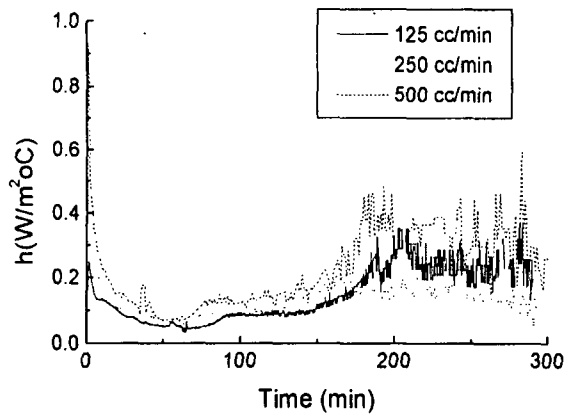
(e) 40 wt% 잠열미립자 슬러리

[그림 3-114] 공급유량 500cc/min에서의 관찰된 각 잠열물질들의 온도변화

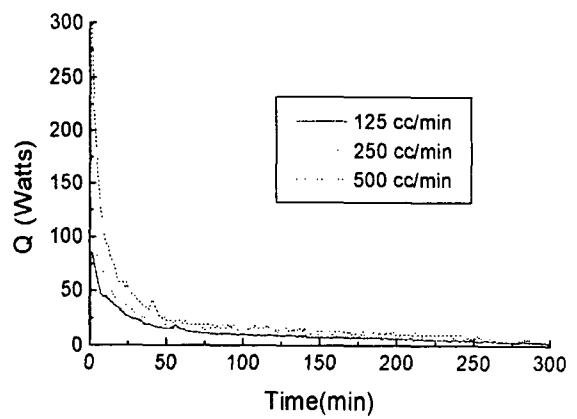
열 전달계수는 초기 50분에 최소값을 기록한 후 계속적으로 약간의 변화를 보이다가 약 200분이 경과하고 나서 극심한 불안정 상태를 보이고 있다. 초기 50분은 T/C-3이 잠열에 대한 방열과정을 종료하고 고체 상태에서 액체상태로 변화하면서 현열에 의한 급격한 온도상승을 유발하는 시점이며 이는 곧 T/C-3을 기준으로 하였을 때 [그림 3-112]의 (a) 및 [그림 3-114]의 (a)에서 전도현상이 대류 열 전달현상으로 바뀌는 시점이기도 하다. 이 후의 열 전달계수는 작동유체의 유량에 대하여 매우 미미한 편차를 보이고 있는데 이러한 추세가 약 100분에 걸쳐 지속되다가 어느 순간 급격한 불안정 상태로 변화하게 된다. 이는 [그림 3-112]~[그림 3-114]의 (a)에서 T/C-9에 해당되는 부분이 고상에서 액상, 즉 잠열에서 현열에 의한 온도변화로 전환되는 시점이기 때문인데, 이로부터 열 전달이 이루어지고 있는 전열코일 주변의 모든 영역에서 활발한 대류현상이 발생하게 된다. 방열율을 나타내는 [그림 3-115]의 (b)를 살펴보면 50분 이전까지 전체 방열량의 대부분이 회수되고 있음을 알 수 있으며, 회수된 열량의 크기는 500cc/min, 250 cc/min, 125cc/min의 순서를 따르고 있다. 예측한 바와 같이 전도에 의한 잠열회수가 회수 열량의 대부분을 차지하고 있으며, 거의 모든 양이 방열시작 후 약 50분 정도에서 이루어지고 있다.

[그림 3-115]의 (c), (d)는 증류수에 대한 열 전달계수와 방열율을 나타내고 있다. [그림 3-112]~[그림 3-114]의 각 (b) 그림에서의 온도변화를 참고로 살펴보면 T/C-3의 잠열종료가 약 30분 경과시점에서 이루어지고 있으며, 이는 테트라데칸에서 논의한 바와 같이 잠열회수의 상당부분이 이 시기에 모두 이루어지고 있음을 설명하는 것이다. 이 두 잠열물질의 냉열회수에 대한 양적 비교를 살펴보면 증류수를 사용한 경우가 테트라데칸의 경우에 비하여 약 2~3배 빠른 속도의 회수효과를 나타내고 있으며 열량 면에서는 대략 1.4배에서 1.7배에 이르는 것으로 나타났다. 이는 각 물질의 열 전도도 및 잠열량을 기초하여 해석될 수 있는데, 증류수의 열전도도가 약 $0.56 \text{ W/m}^2\text{C}$ 인데 반하여 테트라데칸은 약 $0.2 \text{ W/m}^2\text{C}$ 로서 대략 2.5배 정도의 차이가 발생하며, 잠열량 또한 증류수의 경우 80 kcal/kg(336 kJ/kg)에 이르는 반면 테트라데칸은 55 kcal/kg(231 kJ/kg)으로 약 1.4가 높다. 증류수에 대한 30분간의 냉열 회수율 및 분당 평균 회수율과 테트라데칸에 대한 50분간의 동일 항목 값들이 <표 3-18>에 나타나있다.

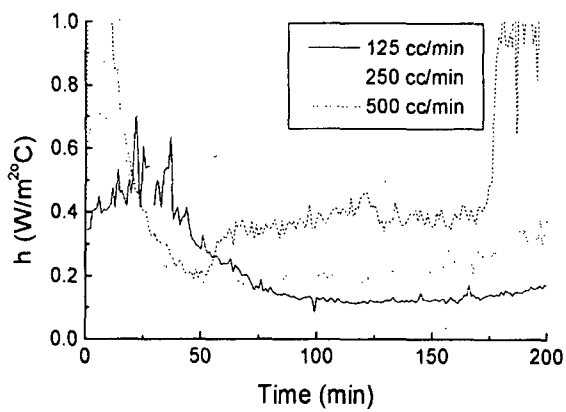
본 연구에서는 축열조에 축열된 열량을 활용하기 위하여 충분한 양의 냉열을 회수할 수 있도록 하는 것이 중요한 과제 중의 하나이다. 이를 위하여 [그림 3-115]에 축열조 내부의 열 전달 계수가 작업유체의 유량변화에 대한 영향 평가결과를 도시하였으며, 냉열 회수율에 대한 실험적 결과를 각각의 상변화 물질 및 잠열미립자의 농도에 대하여 비교하였다.



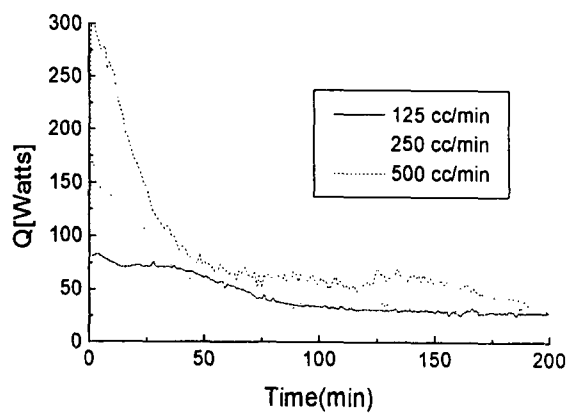
(a) tetradecane



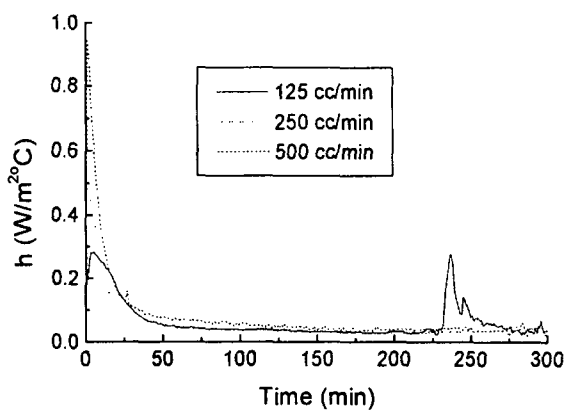
(b) tetradecane



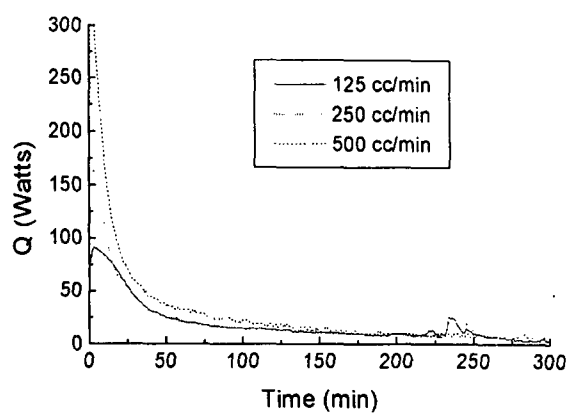
(c) water



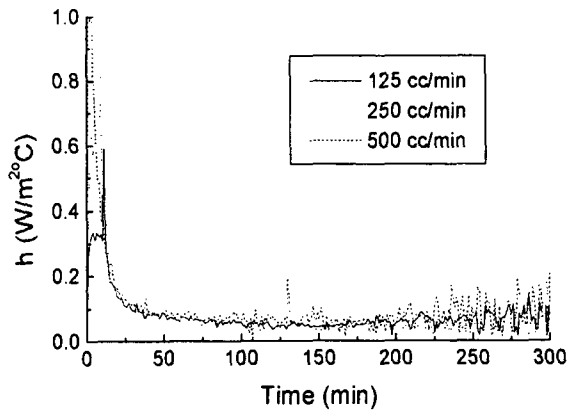
(d) water



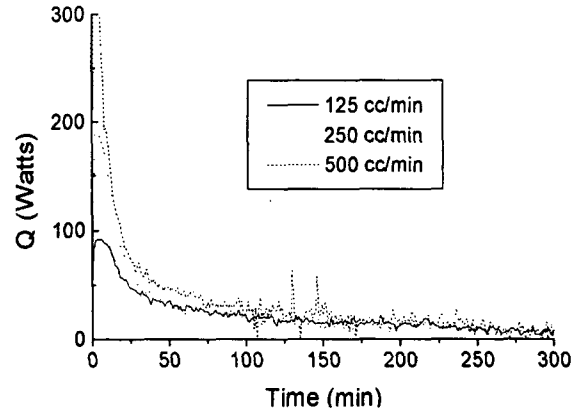
(e) MicroPCM 20wt%



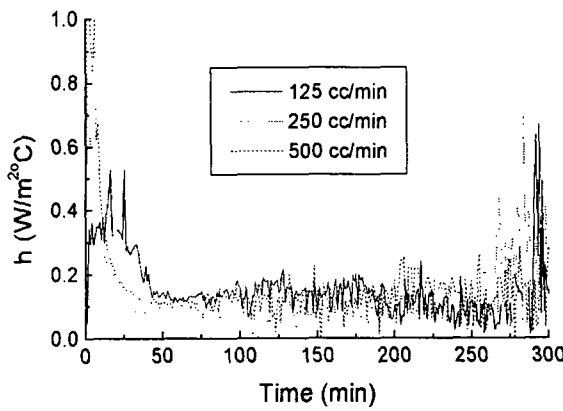
(f) MicroPCM 20wt%



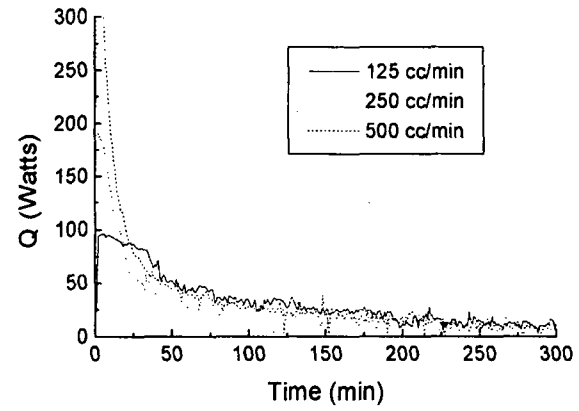
(g) MicroPCM 30wt%



(h) MicroPCM 30wt%



(i) MicroPCM 40wt%



(j) MicroPCM 40wt%

[그림 3-115] 축열조 내부의 열 전달 계수가 작업유체의 유량변화에 미치는 영향

그림에서 살펴보면 T/C-3에서의 상태가 고체에서 액체로 바뀌는 시점이 대략 30분~50분에 이르는 것을 알 수 있는데, <표 3-18>의 결과와 이를 비교하기 위하여 50분을 기준으로 냉열 회수량과 평균 회수율을 정리한 결과가 <표 3-19>에 나타나 있다. <표 3-19>에서 초기에 회수된 총 열량과 평균 회수율은 <표 3-18>의 테트라데칸과 비교할 때 20 wt%의 잠열 미립자 슬러리 경우 각 유량 125, 250, 500 cc/min에 대하여 74%, 47% 및 45%씩 상승하고 있으며, 30 wt%에서는 74%, 91% 및 37%, 그리고 40 wt%에서는 143%, 93% 및 64%의 증가율을 각각 보이고 있다.

<표 3-18> 증류수 및 테트라데칸에 대한 냉열 회수율 및 분당 평균 회수율

		125 cc/min	250 cc/min	500 cc/min
Tetradecane (up to 50min)	Released Heat(Watts)	1617	2222	3797
	Mean Releasing rate(Watts/min)	32	44	76
Water (up to 30min)	Released Heat(Watts)	2239	3825	6332
	Mean Releasing rate(Watts/min)	74	128	211

<표 3-19> T/C-3 영역 상변화 시의 냉열 회수율 및 분당 평균 회수율

		125cc/min	250cc/min	500cc/min
MPCM 20 wt% (up to 50 min)	Released Heat(Watts)	2815	3275	5504
	Mean Releasing rate(Watts/min)	56	65	110
MPCM 30 wt% (up to 50 min)	Released Heat(Watts)	2821	4248	5193
	Mean Releasing rate(Watts/min)	56	84	118
MPCM 40 wt% (up to 50 min)	Released Heat(Watts)	3926	4287	6225
	Mean Releasing rate(Watts/min)	79	86	125

<표 3-20>에는 거의 모든 위치에서 상변화가 완료되는 시점인 방열 시작 후 300분까지의 총 회수된 열량과 평균 회수율을 나타내고 있는데, 테트라데칸을 이용하여 회수된 열량을 기준으로 비교하여 보면 다음과 같다. 각기 다른 유량 125 cc/min, 250 c/min, 500 cc/min에 대하여 동일시간동안 물에 의하여 회수된 열량은 테트라데칸과 비교하여 약 110%, 159% 및 163% 가량 증가하였다. 잠열미립자 슬러리의 경우에 있어서는 20 wt%에서 3.3%, 37% 및 34.5%의 증가가 관찰되었으며, 30 wt%에서 23%, 67% 및 64%, 그리고 40 wt%에서는 76%,

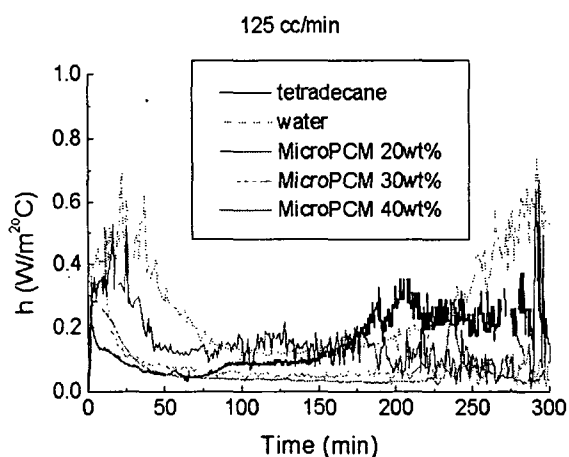
73%, 64%의 축열 회수량 증가율을 각각 나타내었다.

증류수를 제외한 나머지 부분에서 상기 결과를 바탕으로 초기 회수열량 측면을 비교하여 보면 회수량과 회수효율 면에서 40 wt%의 농도로 제조된 잠열미립자 슬러리가 월등히 우수한 효과를 나타냄이 확인되었으며, 또한 장기적인 걸친 회수량에서도 높은 증가율을 보이고 있다. 한편 회수시의 작동유체 유량은 250cc/min인 경우가 500 cc/min 혹은 125cc/min인 경우보다 우수한 것으로 확인되었다. 결국 이와 같은 실험결과들을 바탕으로, 축열조 적용을 위한 잠열미립자 슬러리의 농도는 40 wt%가 가장 적합하며, 작동유체의 유량은 250cc/min인 경우가 가장 효율적임을 결론지을 수 있었다.

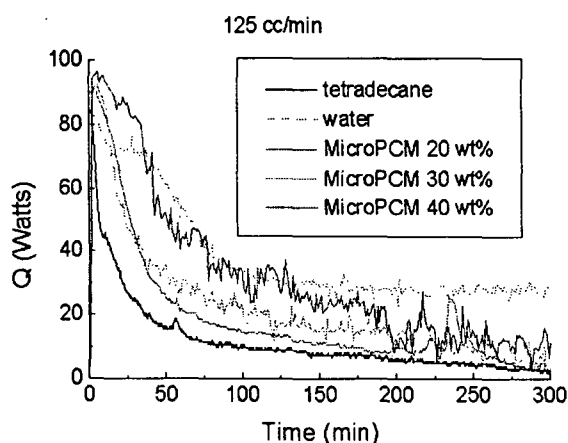
<표 3-20> 상변화 완료시점에서의 총 회수열량 및 평균 회수율

		125 cc/min	250 cc/min	500 cc/min
Tetradecane	Released Heat(Watts)	5487	4546	6704
	Mean Releasing rate(Watts/min)	18	15	22
Water	Released Heat(Watts)	11536	11775	17664
	Mean Releasing rate(Watts/min)	38	39	59
MPCM 20 wt%	Released Heat(Watts)	5672	6241	9020
	Mean Releasing rate(Watts/min)	19	21	30
MPCM 30 wt%	Released Heat(Watts)	6749	7594	11020
	Mean Releasing rate(Watts/min)	22	25	37
MPCM 40 wt%	Released Heat(Watts)	9655	7851	11014
	Mean Releasing rate(Watts/min)	32	26	37

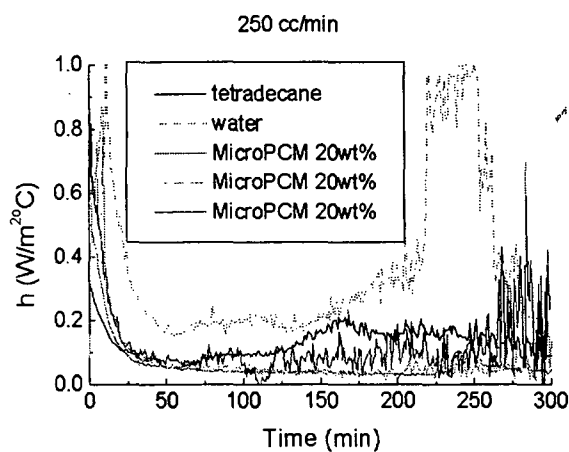
[그림 3-116]은 작동유체의 유량변화에 따른 각각의 열 전달계수 및 냉열 회수율을 나타내고 있는데, 각 유량에 대하여 열 전달계수는 증류수 > 테트라데칸 > 40 wt% > 30 wt% > 20 wt%의 순서로 나타났다. 그림 (b), (d), (f)에 나타난 냉열회수율을 비교하여 살펴보면 증류수, 40 wt%, 30 wt%, 20 wt%, 테트라데칸의 순서를 따르고 있음을 알게되는데, 이는 100%의 테트라데칸을 직접 사용하는 것보다도 20 wt%로 혼합한 잠열미립자 슬러리를 사용하는 것이 더욱 효과적임을 말하여 주는 것이다.



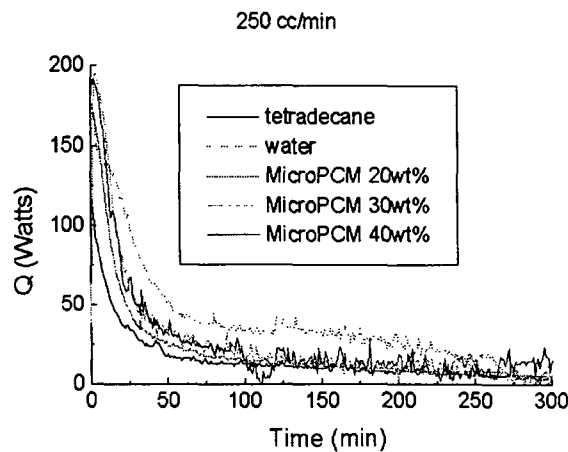
(a) 125 cc/min



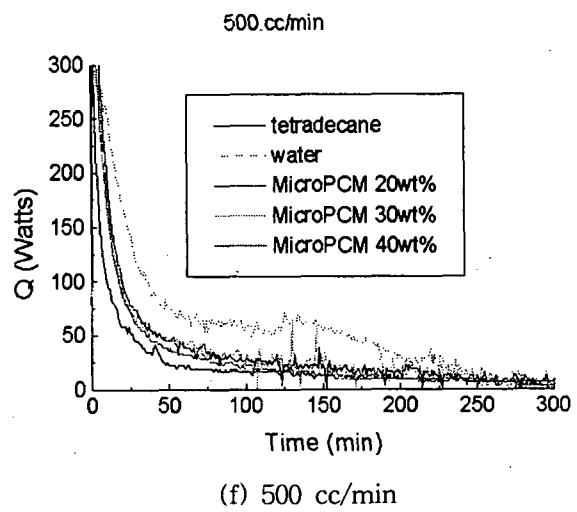
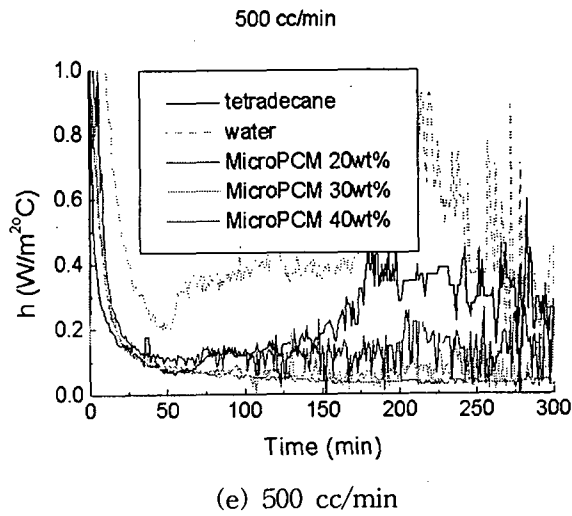
(b) 125 cc/min



(c) 250 cc/min



(d) 250 cc/min



[그림 3-116] 작동유체의 유량변화에 따른 열 전달계수 및 냉열 회수율

제7절 냉방 성능검증용 시스템

소형 축열조를 통한 축열특성 평가자료를 바탕으로 5~6평 규모의 심야전력용 고정식 잠열 축열형 냉방설비 및 잠열 미립자 순환식 냉·난방설비를 각각 설계·제작하였다. 대량 제조설비에서 제조된 냉방용 잠열미립자를 열매(熱媒)로 하는 이러한 심야전력용 냉·난방 시스템의 실제적인 운전결과를 토대로 단독주택 및 연립주택, 공장, 음식점, 사무실 및 온실 등에 광범위하게 설치할 수 있는 범용의 축열조 및 냉·난방 설비의 상용화 가능성을 평가하였으며, 대부분의 기존 시스템에서 열 이송매체로 사용되는 물을 이용, 동일조건에서의 비교실험을 수행함으로써 본 연구에서 개발된 잠열미립자형 축열 및 수송 시스템이 나타내는 냉·난방효율 증대효과 및 에너지 절감효과가 함께 평가되었다.

특히, 본 연구에서는 잠열미립자가 가지는 높은 축열효율 및 열 수송효율을 최대한 활용하기 위하여 프레온 가스를 일차 열 교환매체로 사용하고 잠열 미립자 슬러리를 축열재로 하여 이차 열 교환매체로 순환시키는 고정식(static type) 냉·난방 설비의 상용화를 목표로 중점적인 연구가 수행되었으며, 이 경우 단순 잠열축열식 냉·난방 설비에서 발생할 수 있는 잠열재간의 응집 및 상 분리효과를 감소시키는 동시에 열 교환 및 열 전달효율을 극대화시킬 수 있게 된다. 한편, 이와 함께 잠열 미립자 슬러리를 축열재로 사용하는 동시에 순환 열매(熱媒)로

서 직접 사용하도록 제작되어진 순환식(dynamic type) 냉·난방설비를 설계·제작함으로써 현열 수송방식의 기존 냉·난방설비 및 단순 잠열축열식 설비의 운전한계 개선 가능성을 제시하였다. 심야전력을 이용하는 단순 축열식 시스템의 열 매체를 잠열 미립자 슬러리로 대체하게 되면 수송 시 발생하는 열 손실을 최소화하고 미세 대류효과를 극대화하여 높은 효율을 가지도록 하는 것이 가능하게 되며, 이러한 잠열미립자 순환설비를 일체형으로 제작함으로써 고효율의 냉·난방 설비 상용화 가능성이 현실화된다.

1. 잠열 미립자 내구성 평가

기 수행된 잠열미립자 제조실험 및 소형축열조 실험 등을 통하여 잠열미립자의 다양한 제조방법과 이들이 가지는 높은 축열성능 및 열 수송특성에 관해 언급된 바 있다. 이러한 잠열미립자를 실제 냉·난방 시스템에 원활하게 활용하기 위해서는 상술된 제조조건 및 실험결과 의 표준화가 우선적으로 요구되는 한편, 다양한 특성 분석실험을 통하여 입증된 우수한 열적 특성 및 물리적·화학적 특성 등을 장기간에 걸쳐 유지할 수 있도록 하는 잠열미립자의 높은 내구성이 실제 운전조건을 기준으로 전제되어야만 한다.

따라서 본 연구에서는 고유한 유동방식 및 유동용량을 가지는 각기 다른 세 종류의 상업용 펌프를 선정하여 잠열미립자 슬러리 실제 순환시스템을 구축하였으며, 이를 통하여 일정 농도로 조제된 잠열미립자 슬러리를 실제 조건에서 장기간에 걸쳐 순환시킴으로써 제조된 잠열미립자의 내구성을 평가하는 동시에 실제 냉·난방 시스템으로의 적용 시 발생할 수 있는 입자 응집 및 수송효율 저하 등의 문제점을 파악하고자 하였다.

가. 내구성 평가실험의 배경

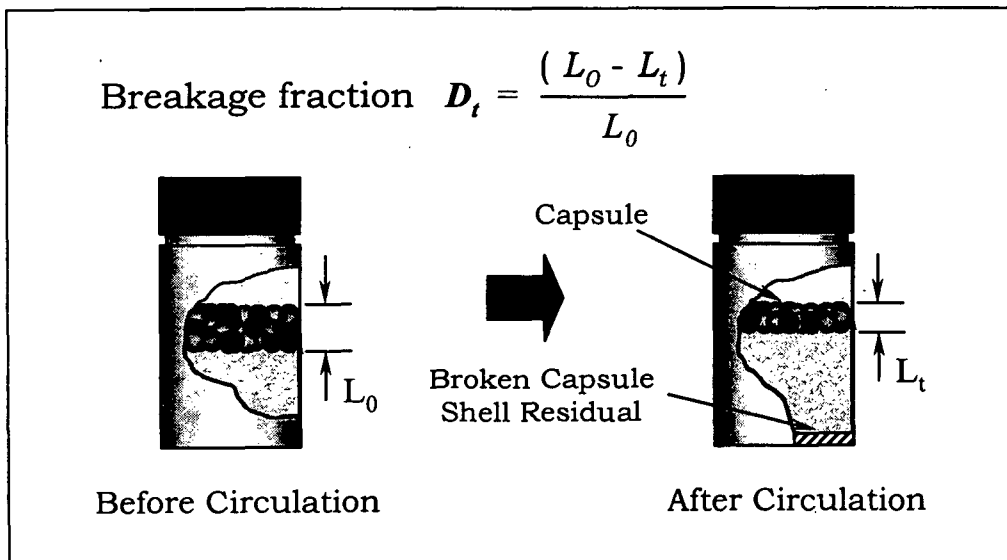
잠열미립자를 구성하고 있는 각 성분의 물리적 특성을 살펴보면 [표 3-21]과 같다. 분사건조장치(spray dryer)를 통하여 완전 건조된 냉방용 잠열미립자의 비중을 측정한 결과 대략 0.87~0.91 g/cc의 범위의 값을 가지는 것으로 확인되었는데, 캡슐화에 사용되어진 각 성분들의 비중 측정값과 비교하여 볼 때 이는 내부물질의 비중보다는 크고 벽물질 및 분산매질로 사용되는 물의 비중보다는 작은 값을 알 수 있다. 따라서 일정량의 잠열미립자를 물과 혼합하여 슬러리를 제조하고 일정시간 방치하게 되면 잠열미립자 캡슐과 물의 비중 차이에 의하여 슬러리 용액이 두 층으로 분리되는 것을 관찰할 수 있게 된다. 한편, 잠열미립자 캡슐이 외부의 물리적 충격 및 열 충격 등으로 인하여 파괴되는 경우 슬러리 상부에 부유하고 있던 캡슐이 각각의 내·외부 물질로 재 분해되면서 슬러리 하부 층에 새로운 침전된 층을 형성하

게 되는데, 이는 잠열미립자 각 구성성분의 물리적인 특성을 고려할 때 가장 비중이 높은 멜라민-포르말린 공중합체의 파편임을 알 수 있다.

<표 3-21> 잠열미립자를 구성하고 있는 각 성분의 물리적 특성

Physical Properties	Shell Materials		Core Material	Medium
	Melamine	Formalin	Tetradecane	Water
Melting Point (°C)	345.0	-118.0	5.9	0.0
Boiling Point (°C)	-	-19.5	253.7	100.0
Specific Gravity (g/cc)	1.573	1.090	0.763	1.000

이러한 물리적 특성 차이를 바탕으로 실제시스템에 적용되었던 잠열미립자 슬러리를 회수하여 일정기간 방치한 후 분리된 각 층의 두께를 비교함으로써 잠열미립자의 내구성을 간접적으로 측정하는 것이 가능한데,⁴⁴⁾ 이러한 캡슐 내구성의 상대적인 크기 비교를 위하여 정의된 캡슐 파쇄율(breakage fraction, %)과 시스템 순환 전·후의 잠열미립자 슬러리 층 분리 모식도를 [그림 3-117]에 함께 나타내었다.



[그림 3-117] 캡슐 파쇄율 및 잠열미립자 슬러리의 층 분리 모식도

나. 실험방법

대량제조설비를 통하여 제조된 잠열미립자 슬러리에 물을 첨가하여 특정 농도로 희석시킨 후 각기 다른 형태의 펌프를 통하여 일정시간동안 순환시킨다. 각 경우에서의 순환실험이 종료되면 실험 전·후의 잠열미립자 슬러리를 동일한 양으로 채취한 다음 동일한 조건에서 원심 분리하여 잠열미립자-분산매체-침전된 벽물질 층으로 완전 분리하고 혼합 슬러리 상부에 부유(浮游)된 잠열미립자 층의 두께를 측정하게 되는데, 이러한 두께 변화정도를 기초로 정의된 식에 의한 캡슐파쇄율을 산출하고 그 결과를 비교·평가하였다. <표 3-22>에는 순환실험에 사용되어진 펌프들의 제조회사 및 모델명, 구동형태를 각각 나타내었다.

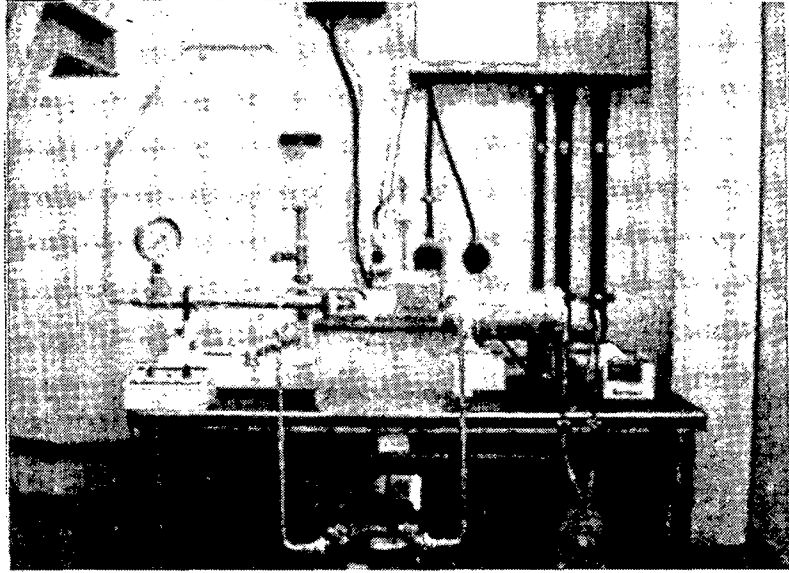
<표 3-22> 내구성 평가실험에 사용된 펌프의 종류 및 형태

Classification	Company	Model No.	Pump Type
Type A	HANIL	PDB-40	Centrifugal
Type B	MASTERFLex [®]	L/S 7553-70	Peristaltic
Type C	CHEON SEI	MONAS 3LB-08	Mono

다. 실험결과

[그림 3-118]은 잠열미립자 내구성 평가를 위해 구성된 실험장치를 보여준다. 실제 냉·난방 시스템의 설비형태에 따라 다양한 종류의 펌프가 적용될 수 있다는 사실을 고려하여 현재 냉·온수 순환용으로 제작되어 시판·사용되고 있는 펌프 가운데 가장 대표적인 세 가지 종류를 선정하여 내구성 평가실험에 사용하였다.

내구성 평가를 위하여 사용된 마이크로캡슐은 in-situ 중합법을 사용하여 대량제조설비에서 제조된 냉방용 잠열미립자로서, 내부물질로는 테트라데칸을 사용하였으며 외부 벽물질은 멜라민-포르말린 프리폴리머에 의해 형성된 고분자 공중합체로 구성되어 있다. 입도분석결과에 의거한 캡슐의 평균직경은 $3.6 \mu\text{m}$ 에 이르며 제조시의 슬러리 내 고형분 농도는 대략 45% 정도로 산출된다. 한편, 순환실험 장치에 설치된 배관의 직경이 실제 시스템에 사용되는 일반 배관의 약 1/3 수준에 해당되므로 수송시의 배관 내 저항증가 및 이에 따른 압력강하 등을 고려하여 잠열미립자 슬러리 농도를 배관직경 감소정도와 동일한 수준의 10%로 희석하여 조제하였다.



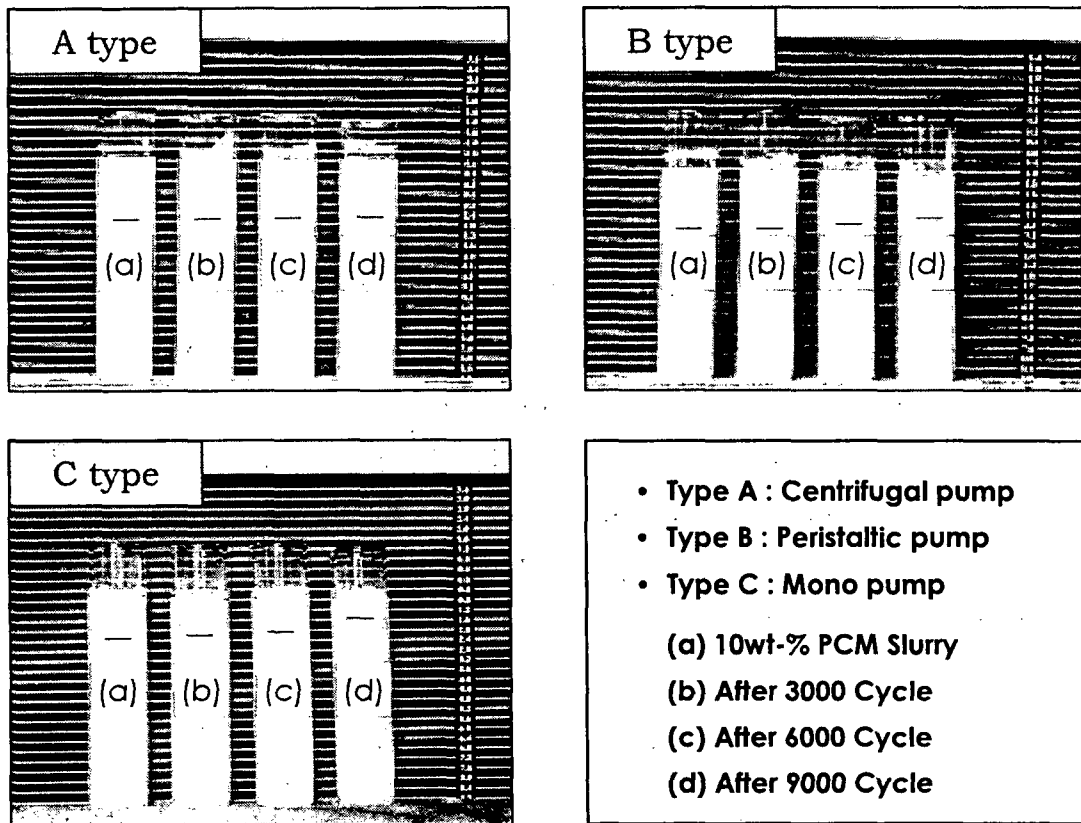
[그림 3-118] 잠열미립자 내구성 평가를 위한 순환실험장치

앞서 기술한 바와 같이 잠열미립자 슬러리를 조제하여 일정시간동안 방치하게 되면 그 비중 차이에 의하여 상대적으로 작은 비중의 잠열미립자와 상대적으로 큰 비중의 물 및 파괴된 캡슐의 벽물질이 각각 상·하부의 층으로 나뉘어 분리된다. 그러나 <표 3-21>에 나타낸 것처럼 잠열미립자를 구성하고 있는 각 성분의 비중이 매우 근소한 차이만을 나타내고 있는 경우 층 분리에 소요되는 시간이 매우 길어 단시간에 걸친 실험결과 도출에 많은 어려움이 있게되며 층의 경계 또한 명확하지 않아 정확한 실험결과를 얻어내기 힘들다. 따라서 본 연구에서는 단시간에 걸친 반복실험을 가능하게 하는 동시에 보다 정확한 실험결과를 도출하기 위하여 원심분리기(HANIL, Model No. : HA-50)를 이용, 순환실험 전·후의 잠열미립자 슬러리 층을 빠른 속도로 분리한 후 내구성 평가실험에 임하였는데, 원심력에 의한 별도의 캡슐손상을 최소화하기 위하여 회전속도 3000 rpm, 분리시간 30 min의 온화한 분리조건에서 각각의 원심분리조작을 시행하였다.

[그림 3-119]는 제조된 잠열미립자를 10% 농도의 슬러리로 조제한 후 다양한 펌프를 통해 일정시간동안 순환시킨 후 각 경우의 캡슐파쇄율을 비교하여 나타낸 그림이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 모든 경우에 있어서 펌프를 통한 슬러리 순환횟수가 증가할수록 상부에 부유되어있는 캡슐의 층이 점점 더 얇아지는 것을 볼 수 있는데, 이는 펌프 순환 시에 파괴된 캡슐의 벽물질들이 원심분리에 의하여 슬러리 하부 층으로 침전되면서 관찰되는 현상이며, 이때 유출된 내부 테트라데칸의 경우 가시적으로는 관찰되지 않으나 분산매체 상에 불균일하게

섞여있게 된다.

결과적으로, 순환실험 전·후의 경우에 있어서 상부 잠열미립자 층의 두께 변화정도가 작은 경우일수록 잠열미립자의 파쇄율이 낮게 나타남을 알 수 있게 되는데, 이러한 기준을 바탕으로 그림에 나열된 각각의 경우를 비교하여 보면 원심펌프(A type, centrifugal pump)의 경우 캡슐의 파쇄율이 가장 작음을 알 수 있다. 반면, 모노펌프(C type, mono pump)의 경우 그 파쇄율이 가장 큰 것으로 확인되었는데 이는 나선형 고정자(stator)와 회전자(rotor)가 맞물려 회전하면서 유체를 이동시키도록 설계된 모노펌프의 구조적 특성상 유동 시 잠열미립자가 받게되는 마찰저항이 다른 경우보다 크기 때문으로 생각된다.

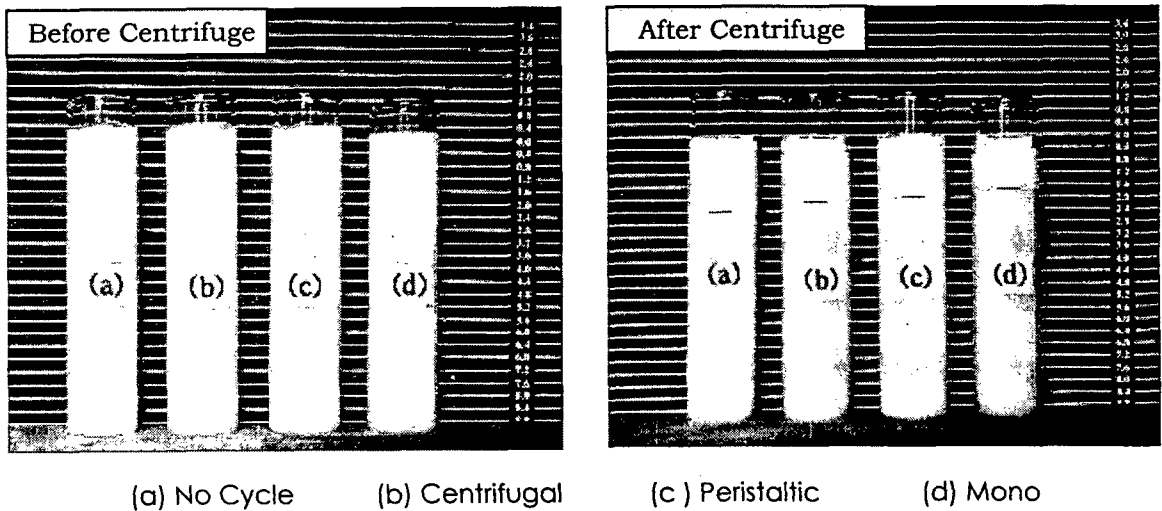


[그림 3-119] 잠열미립자 슬러리 순환횟수(cycle)에 따른 캡슐파쇄율 변화

펌프 종류에 따른 캡슐파쇄율을 보다 가시적인 방법으로 비교·확인하기 위하여 동일조건에서 제조된 냉방용 잠열미립자를 사용, 10%의 잠열미립자 슬러리를 조제한 후 각각의 펌프

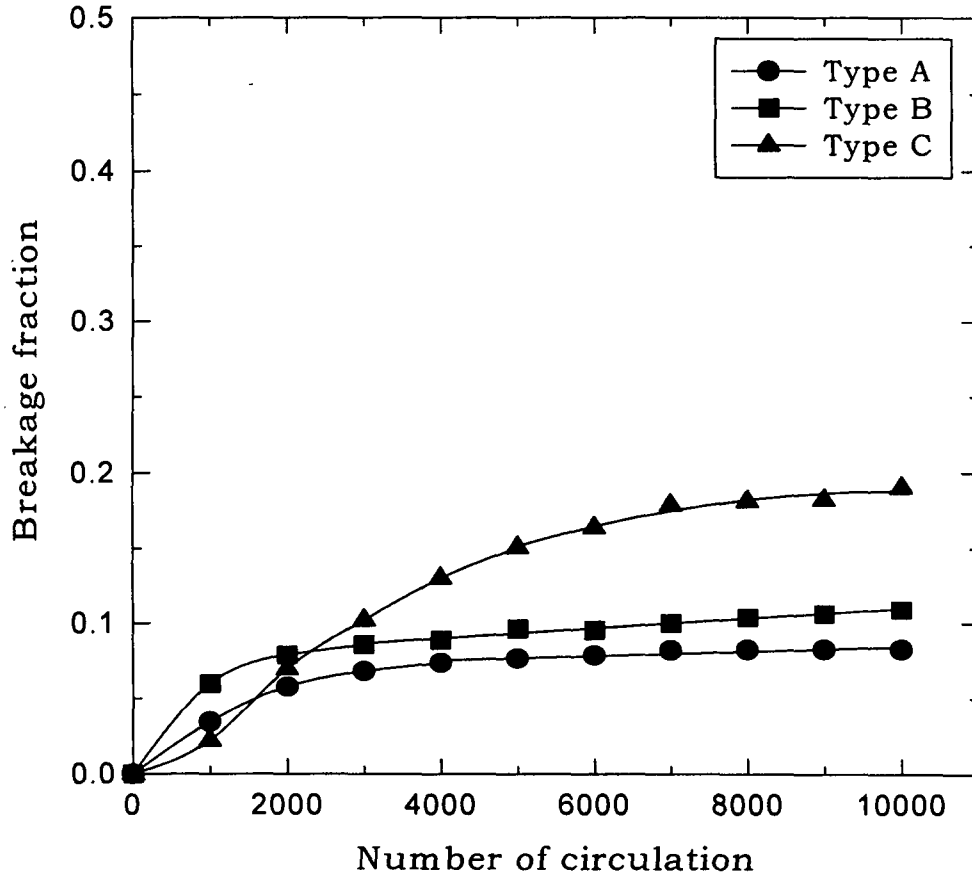
를 통해 10000회의 순환실험을 수행한 비교결과가 [그림 3-120]에 나타나있다. 그림에서 볼 수 있듯이 원심분리 조작이 이루어지기 전에는 모든 경우에 있어서 슬러리 상의 분리된 층이 관찰되지 않는 균일한 상태로 혼합되어 있으나 원심분리가 이루어진 후에는 각각의 캡슐 파괴정도에 따라 각기 다른 두께의 상부 캡슐 층이 형성되는 것을 확인할 수 있다.

펌프의 종류에 따른 캡슐파쇄율 정도를 살펴보면 (a)의 원심펌프 및 (b)의 연동펌프의 경우 비교적 낮은 파쇄율을 나타낸 반면, (c)의 모노펌프의 경우 상대적으로 높은 파쇄율을 나타내는 것으로 관찰되었는데, 이는 앞서 언급한 [그림 3-119]의 결과로부터 예상되어진 바 있다.



[그림 3-120] 다양한 펌프를 통한 10000 cycle 순환실험 후의 캡슐파쇄율 비교

[그림 3-117]로부터 정의된 캡슐파쇄율을 바탕으로 하여 각 경우에 있어서의 캡슐 파괴정도를 산술한 후 그 결과를 [그림 3-121]에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 가장 높은 파쇄율을 나타낸 모노펌프의 경우에도 10000회 순환실험 이후에 이르기까지 20% 이하의 낮은 파쇄율을 보였으며, 원심펌프 및 연동펌프의 경우에는 이보다 더욱 낮은 10% 미만의 파쇄율을 나타냄을 알 수 있다. 이러한 결과는 원심펌프를 사용하는 실제 냉·난방 시스템에 잠열미립자 슬러리를 적용시키는 경우 하루 8시간을 기준으로 한 여름철 냉방 운전조건에서도 그 내구성이 10년 가까이 지속되어짐을 의미하는 것으로, 제조된 잠열미립자가 높은 축열효율 및 열 수송효율 등의 우수한 열적·화학적 성질을 지니는 동시에 물리적으로도 매우 우수한 내구성을 가지고 있음을 입증하는 결과이다.

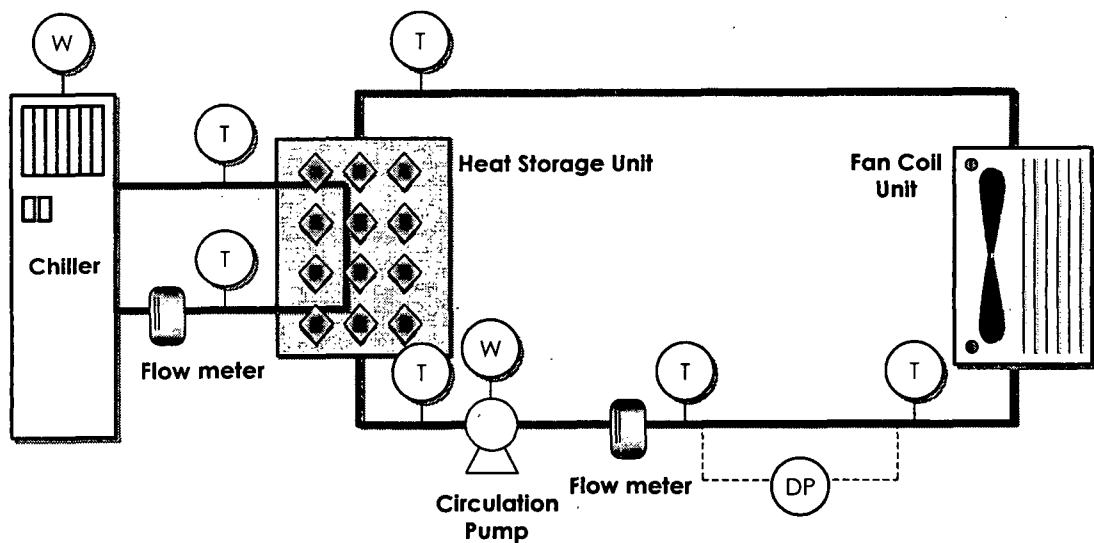


[그림 3-121] 잠열미립자 슬러리 순환실험에서의 캡슐파쇄율 변화

2. 잠열 미립자를 이용하는 상용화 냉·난방 시스템 개발

마이크로캡슐 제조방법에 관한 기초연구 및 다양한 잠열 축열재의 물리·화학적 특성 연구를 바탕으로 상변화 시 높은 잠열량을 나타내는 잠열물질을 선정, 다양한 조건에서의 반복실험을 통하여 이들의 마이크로캡슐화 공정을 최적화한 바 있는데, 이러한 캡슐화 공정을 통하여 도출된 최적의 공정변수들은 상업화를 위한 대량제조설비를 구축하는데 그대로 적용되었다. 최적화된 조건에서 제조되어진 잠열미립자는 축열 및 열 수송매체로의 활용을 목적으로 시행된 유동 및 열 전달실험과 소형 축열조에서의 축열실험과정을 통하여 우수한 열적·물리

적 특성을 가지는 것으로 입증되었으며, 실제 냉·난방 시스템에 활용되는 경우 높은 경제성도 함께 기대할 수 있는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 잠열미립자를 열매(熱媒)로 하는 새로운 개념의 냉·난방 설비 상용화를 목표로 심야전력을 활용하는 5~6평 규모의 실내 냉방용 축열조를 설계·제작하였으며, 이를 통하여 실제 운전조건에서의 축·방냉실험을 반복·수행함으로써 실제 운전 시 발생할 수 있는 문제점들을 개선하는 동시에 잠열미립자를 활용함으로써 기대할 수 있는 에너지 절약효과 및 경제성 증대효과 등을 살펴보고자 하였다. 잠열미립자를 활용함으로써 얻을 수 있는 다양한 효과들을 평가·분석하기 위하여 열 매체로서 물을 사용하는 경우와 일정농도의 잠열미립자 슬러리를 사용하는 경우에 있어서의 비교실험을 중점적으로 시행하였다. [그림 3-122]에 축열식 냉방설비를 구성하고 있는 각 장치들의 개괄적인 배치도를 나타내었는데, 여기서 T는 온도계를 뜻하며 W는 전력량계를 의미한다.



[그림 3-122] 축열식 냉방설비의 장치 개념도

가. 축열조 설계·제작

축열식 냉·난방설비 구축을 위해서는 물 또는 잠열미립자 등의 축열매체를 저장함과 동시에 이를 통해 순환하는 외부 열 매체와의 높은 열 교환효율을 유지할 수 있는 고효율의 축열조 제작이 가장 우선적으로 고려되어야 한다. 본 연구에서는 이러한 축열조 및 내·외부 배관

의 제작소재로서 구리(copper)를 선정하였는데, 이는 구리소재가 나타내는 높은 열 전달효율과 우수한 내부식성을 고려한 결과이다. 동일한 크기의 축열용기 8개가 수직방향으로 쌓여진 형태의 스택형 축열조 설계·제작과정은 다음과 같다.

1) 축열용기 기본조건

축열용기의 크기는 80×80×10cm(가로×세로×높이)로 제작되었으며 축열용기 내부로 3개의 냉매코일이 직접 통과하도록 설계되었다. 열 전달효율을 극대화하기 위하여 축열용기 내부를 통과하도록 한 fin-tube는 normal size가 12.7mm에 해당되는 middle fin size의 제품규격으로 선정되었는데, fin-tube의 외경(OD, Outer Diameter) 및 내경(ID, Inner Diameter)은 각각 19.09 및 10.92mm, 관 벽의 두께는 0.89mm이다. 또한 열 전달효율의 기초자료로 사용하기 위하여 계산되어진 fin-tube의 단위 표면적은 $17.71 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{m}$ 인 것으로 나타났다.

2) 축열조에 요구되는 축열용기 수

상기 기술된 축열용기의 기본조건을 바탕으로 내부 fin-tube들에 의하여 차지되는 부피를 계산하게 되면 냉방 운전조건에서 요구되는 실제 축열조 내 축열용기 수를 근사적으로 결정하는 것이 가능하다. 선택된 fin-tube의 형태는 인치당 11개의 fin을 가지는 것이므로 이를 환산하면 10cm당 44개의 fin이 위치하고 있음을 알게된다. Fin-tube의 단위표면적을 기준으로 10cm에 해당되는 표면적을 계산하여 보면 다음과 같다.

$$17.71 \times 10^{-2} \text{m}^2 / \text{m} \times 0.1 \text{m} = 1.771 \times 10^{-2} \text{m}^2 \quad (51)$$

여기서 주어진 fin 한 개의 폭을 대략 1.2mm로 가정하면 선정된 튜브의 평균직경 및 외경은 각각 12.7 및 19.05mm이므로

$$V_{fin} = \pi/4 \times (0.01909^2 - 0.0127^2) \times 0.0012 = 1.9 \times 10^{-7} \text{m}^3 / \text{fin} \quad (52)$$

따라서 44개의 fin이 차지하게 되는 총 부피는 $8.361 \times 10^{-6} \text{m}^3$ 이 된다.

한편, fin 사이의 space 폭이 fin의 폭과 동일하다는 가정을 바탕으로 fin이 없는 부분의 외부 표면적을 계산하여 보면

$$V_{tube} = \pi/4 \times [0.0127 (D_{O.D.})]^2 \times 0.0012 = 1.517 \times 10^{-7} \text{m}^3 / \text{tube} \quad (53)$$

앞서 계산된 것처럼 fin tube 10cm 당 44개의 fin이 존재하므로 동일한 길이 내에 위치하고 있는 space의 수는 총 45개이며 이들이 차지하게 되는 총 부피는 $6.841 \times 10^{-6} \text{m}^3$ 이 된다. 결국, fin tube 한 개가 차지하는 총 부피는 다음과 같다.

$$V_{fin-tube} = V_{fin} + V_{tube} = 1.520 \times 10^{-5} \text{m}^3 / fin-tube \quad (54)$$

한편, 하나의 축열용기 내에 총 180개의 수직 fin-tube가 존재하므로 이들이 차지하는 총 부피는 $180 \text{ tubes} \times V_{fin-tube}$ 의 식으로부터 $2.736 \times 10^{-3} \text{m}^3$ 이 됨을 알 수 있다.

따라서 수평으로 삽입되는 3개의 냉매 코일에 의해 차지되는 총 부피는 코일에 존재하는 346개의 fin과 347개의 space를 기준으로 상기 시행된 것과 동일한 계산을 반복함으로써 산출될 수 있으며, 그 값은 $3.554 \times 10^{-4} \text{m}^3$ 이 된다.

결국 한 개의 축열용기에서 fin tube 전체가 차지하는 총 부피는

$$V_{tube-in-stack} = (0.277 + 3.554) \times 10^{-4} \text{m}^3 = 3.831 \times 10^{-4} \text{m}^3 \quad (55)$$

이 값을 알 수 있으며, 이를 바탕으로 계산된 축열용기 내 잠열물질의 총 부피는 축열용기가 수용할 수 있는 전체부피에서 축열용기 내 fin tube가 차지하는 전체 부피를 뺀 값으로 주어지게 되므로 계산된 값은 $6.090 \times 10^{-2} \text{m}^3$ 이 됨을 알 수 있다.

여기서 4시간에 걸친 축열운전 시 필요한 잠열물질의 양은 0.4m^3 이 되므로 실제 냉·난방 설비 구축에 요구되는 축열용기의 개수는 $0.4/0.0609 = 6.6$ 개로 계산되어지지만 본 연구에서는 각종 계산상의 오차 및 열 손실을 고려하여 총 여덟 개의 축열용기를 가지는 냉·난방 설비를 구축하였다.

나. 실험장치

설계과정에서 예측되어진 바를 토대로 1m^3 용량의 축열조 내에 $800 \times 800 \times 100 \text{mm}$ 크기로 제작된 축열용기(stack) 8개를 수평으로 쌓은 후 그 내부에 총 400L의 tetradecane을 채워 넣었다. 한편, 축열용기와 외부 축열조 사이의 빈 공간에는 실제 냉·난방 시의 열 수송을 담당하게 되는 잠열미립자 슬러리를 충전하였는데, 기존 열 매체와의 비교실험을 위하여 실제 실험에 있어서는 잠열미립자 대신 물을 사용하는 실험도 함께 병행되었다.

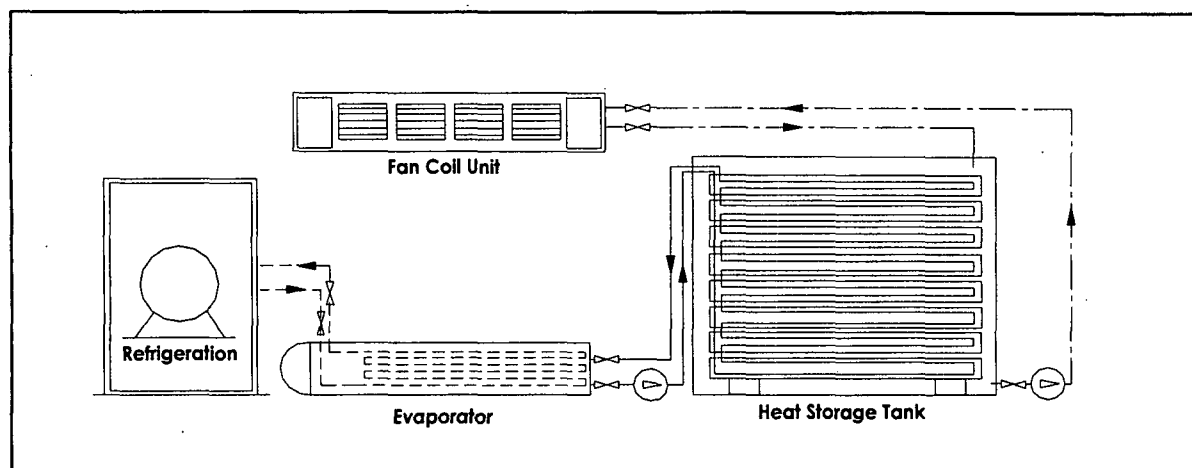
냉열 축열을 위하여 축열조 내부의 냉매코일과 연결된 별도의 냉각기를 설치하였으며, 방냉 실험을 위하여 열 수송매체가 순환할 수 있도록 설계된 fan coil unit이 단열된 실험공간 내

에 설치되었다. 또한 냉매순환을 위해서는 20 L/min의 양수 량에 8m의 흡상능력을 지닌 원심 펌프를, 물 또는 잠열미립자 슬러리를 fan coil unit으로 수송하기 위해 동일 능력을 지니는 별도의 원심 펌프를 각각 부착하였으며, 유량 측정을 위해서 축열조의 입구와 출구 측에 각각 두 개의 유량계를 설치하는 한편, 냉동기 온도조절 및 펌프/fan coil unit의 원활한 운전조작을 위해서 집약식 control box를 설치하였다.

축열조 내의 온도측정을 위하여 축열용기의 각 부분에 T-type의 열전대를 부착하였으며, 냉동기 및 축열조, fan coil unit의 입·출구 배관에도 열전대를 부착하여 운전 및 축열조작시의 각 장치 입·출구 온도를 측정하였다. 이와 동시에 fan coil unit으로 열 매체 수송 시 압력강하를 측정할 수 있는 차압계를 설치하였으며, 열전대 및 차압계 설치가 완료된 축열조 및 모든 배관은 열 손실의 최소화를 위하여 단열재로 각각 덧씌워졌다.

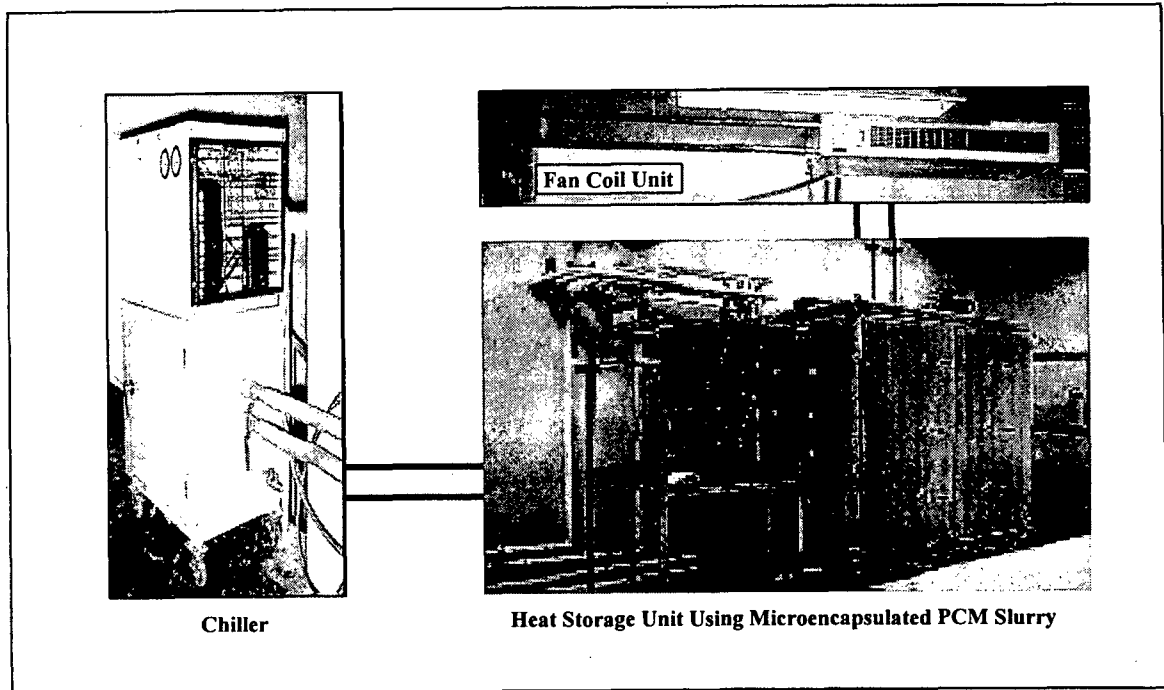
초기 실험에서 사용된 냉동장비는 1RT(1RT=3320 kcal/h)의 냉동능력을 가진 냉동기였으며, 실제 냉·난방 시스템 적용 시의 기초자료 확립을 목표로 냉동능력이 2RT에 이르는 냉동기에 걸쳐서도 동일조건에서의 실험을 실시하였다.

[그림 3-123]에 이러한 실험장치의 개략도를 나타내었는데, 여기서 점선은 냉매로 사용된 프레온가스의 이동경로를, 일점쇄선 및 실선은 이차냉매로 사용된 에틸렌글리콜 수용액 및 잠열미립자 슬러리(또는 물)의 이동경로를 각각 나타낸다.



[그림 3-123] 잠열미립자 순환형 축열식 냉방설비 개념도

[그림 3-124]에는 이러한 개념을 바탕으로 설계·제작된 잠열미립자 순환형 축열식 냉방설비의 실제 사진을 나타내었다.



[그림 3-124] 잠열미립자 순환형 축열식 냉방시스템

다. 실험방법

심야전기를 활용, 오후 10시부터 익일 오전 8까지의 전력을 이용하여 물 및 20 wt% 잠열미립자 슬러리를 담고 있는 축열조 내에 냉열을 축열시킨다. 일단 축냉된 열량은 냉방이 요구되는 시간대에 fan coil unit을 통하여 실내 냉방에 사용되며 이러한 과정을 통하여 물 및 잠열미립자 슬러리가 지나는 현열 및 잠열 저장·수송능력을 평가하게 된다. 즉, 동일시간에 걸쳐 냉동기를 통하여 얻어진 냉열을 얼마만큼 저장할 수 있는지를 우선적으로 고찰하게 되며, 이를 바탕으로 두 물질간의 열 효율 및 경제성을 평가·비교하게 된다. 이와 동시에 축냉된 냉열을 사용하여 일정 면적의 실내공간을 유효 냉방온도로 유지할 수 있는 냉방능력을 평가하게 되는데, 결과적으로는 동일열량을 기준으로 한 유효 냉방시간을 비교함으로써 현재 냉매로써 거의 유일하다고 말할 수 있는 물과의 열 저장 및 수송능력을 비교하고 주어진 결과를 바탕으로 잠열미립자를 사용하는 냉방시스템의 효율성을 평가하게 된다. 이를 위해 본 연구에서 시행된 축·방냉 실험조건은 다음에 기술된 내용과 같다.

1) 축열(냉) 실험조건

실험에 앞서 두 열 매체의 초기 온도를 12℃로 일정하게 조정하였으며, 축열과정은 심야전

기를 사용할 수 있는 오후 10시부터 익일 오전 8까지 총 10시간에 걸쳐 진행되었다. 냉동기 가동시간 및 정지시간은 control box에 부착된 24시간 타이머에 의하여 조절되는데, 일단 축열조작이 시작되면 일차 냉매로 사용되는 프레온가스에 의해 떨어진 온도가 증발기를 통과하는 이차 냉매(20% 에틸렌글리콜 수용액)와 열 교환되면서 온도를 낮추어주게 되며, 이러한 과정을 통하여 냉각된 냉매는 일차 배관을 통하여 축열조내의 축열용기 외부를 순환하면서 축열용기 내부의 tetradecane과 외부 잠열미립자 슬러리의 온도를 떨어뜨리게 된다. 이러한 과정이 일정 시간동안 진행되면 상변화를 일으킨 잠열재의 내부에 잠열 형태의 냉열이 일정량 저장되게 되는데, 이러한 냉열은 방열과정에서 현열과 함께 방출되어 실내공기를 적절히 냉각시키는 역할을 수행한다. 참고로, 축열조작시의 냉동기 온도는 -1°C 로 조절하였다.

2) 방열(냉) 실험조건

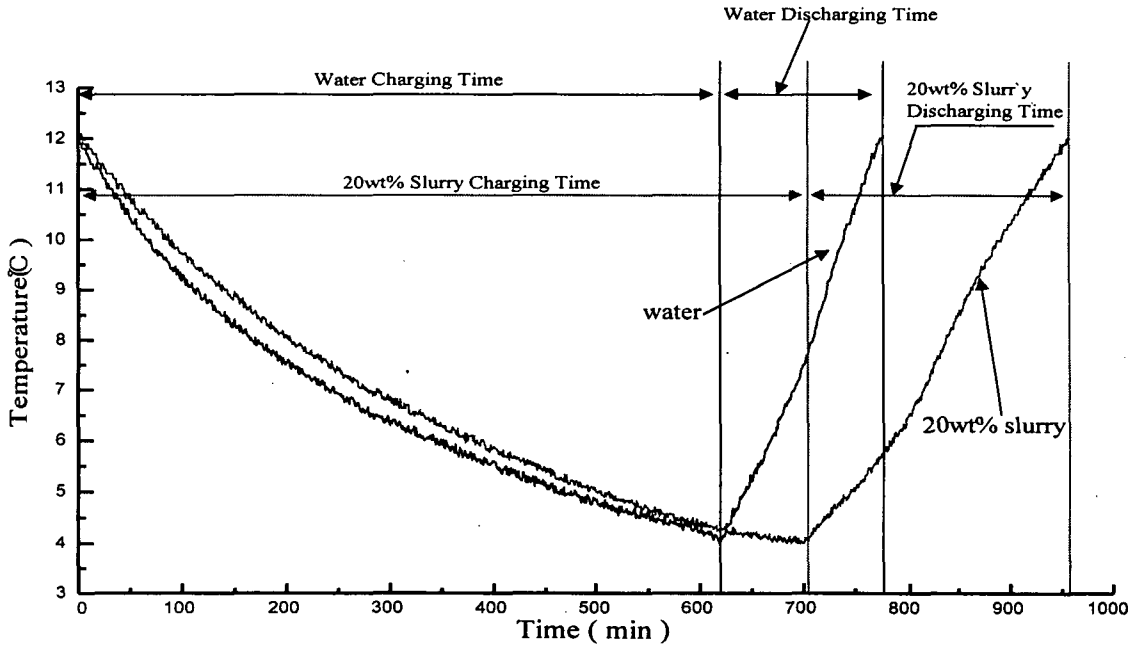
방냉조작은 축냉조작이 끝나는 시점 즉, 익일 오전 8시를 기점으로 시작되는데, 일단 방냉이 시작되면 축열조 내의 온도가 12°C 까지 상승하는 시점까지 유지하였다가 축열조 내 온도가 12°C 에 이르면 모든 운전조작을 종료하였다. 방냉조작 시 외부 냉동기는 정지하게 되며 축열조작을 통하여 냉열이 저장된 축열조 내 물 및 20wt% 잠열미립자 슬러리는 이차측 펌프를 통하여 fan coil unit으로 순환되면서 열 교환되어 온도가 상승한다. 이러한 과정을 통하여 fan coil unit을 통한 냉방작용이 수행되며 결과적으로는 물 및 잠열미립자가 잃게 되는 냉열만큼의 열량이 송풍되는 바람을 통하여 실내를 냉방시키게 되는 것이다.

라. 실험결과

초기단계에서 수행된 1RT 냉동기를 통한 축·방냉 실험결과가 [그림 3-125]에 도시되어 있다. 그림에서 알 수 있듯이 물 및 20wt% 잠열미립자 슬러리 축냉조작 시 잠열이라고 추정되는 온도변화 부분은 두 가지 경우 모두 관측되지 않았다. 또한 방냉단계에 있어서도 잠열방출에 의하여 관찰되는 고유한 온도변화 곡선은 나타나지 않았는데, 이는 주어진 축열조의 크기나 축열 물질의 양에 비하여 냉동기의 냉동능력이 상대적으로 낮아 상변화에 필요한 충분한 열 교환을 이루지 못하기 때문으로 판단된다. 즉, 심야전기를 이용하여 축냉하는 냉방방식에 있어서는 그 축냉시간이 일정범위로 한정되어 있으므로 일정시간 내에 상변화에 요구되는 충분한 열량을 공급할 수 있는 적정 냉동용량 이상의 냉동기가 필요하게 되며, 결국 이러한 필요조건에 따라 현열방식에서 계산되어진 수치보다 더 큰 냉동용량의 냉동기가 요구되는 것이다. 따라서 본 연구에서는 2RT(6640 kcal/h)급의 냉동능력을 지닌 냉동기를 교체·설치하였으며 이를 통하여 동일조건에서의 축·방냉실험을 반복하여 수행하였다.

Charging-Discharging Data

(Water & 20wt% Slurry)-1RT



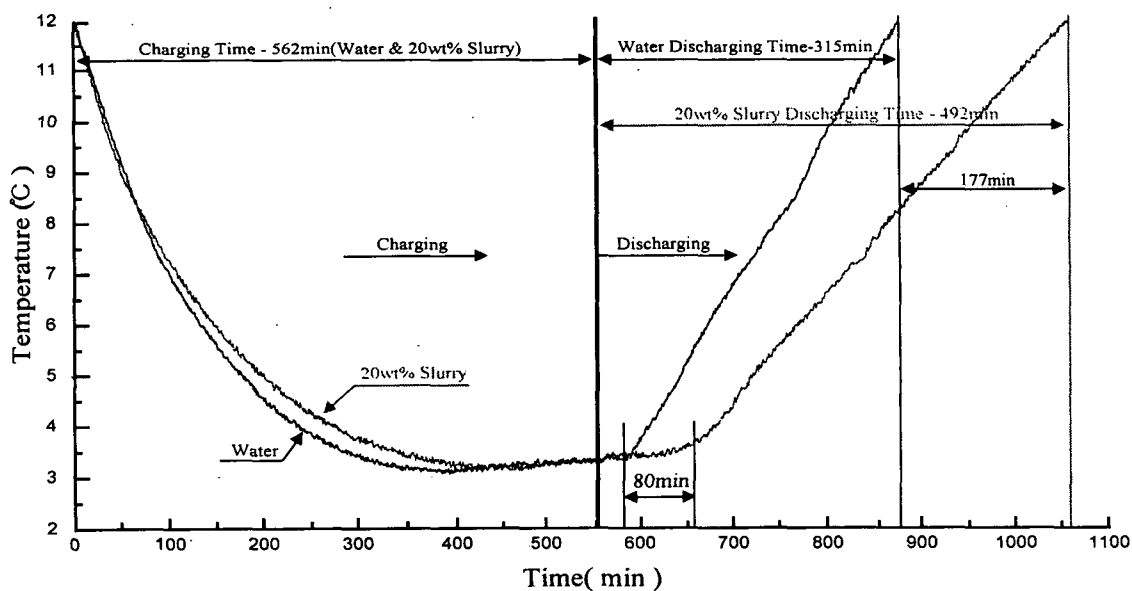
[그림 3-125] 1RT급 냉동기를 이용한 축·방냉 실험결과

[그림 3-126]에 나타낸 바와 같이 보다 큰 냉동용량의 냉동기를 통하여 실험하는 경우, 축냉조작 시 물질의 상변화에 필요한 열량이 각 물질에 충분히 공급되므로 상변화과정에서 관찰되는 고유의 온도변화 곡선이 관찰된다. 본 연구에서는 동급의 냉동기를 통하여 일정시간에 걸친 축냉조작을 수행함으로써, 축열조에 저장되는 축열량은 각 경우에 걸쳐 모두 일정하다는 전제하에서 축·방냉실험을 실시하였는데, 이러한 경우 방냉이 시작되는 시점에서 유효온도 범위의 냉방능력을 평가하는데 냉방시간이 중요한 판단기준이 된다. 아래 그림에서 알 수 있듯이 물과 잠열미립자 슬러리를 열 매체로 하여 동일한 조건에서의 방냉실험을 수행한 결과 상변화에 의하여 일정온도를 유지하게 되는 시간이 잠열미립자 슬러리의 경우에서 물보다 약 80분 정도 길게 나타나는 것이 관찰되었는데, 이는 방냉이 시작된 시점에서 일정 시간동안은 축열물질이 나타내는 잠열만으로 방냉이 이루어짐을 의미하며 일정한 열량이 공급된 경우 실제 냉방에 이용될 수 있는 시간이 잠열미립자에서 상대적으로 길게 나타남을 확인시켜주는 결과이다. 실제로 상용화를 위하여 본 연구진에 의하여 제작된 냉방설비의 운전과정에 있어서 상기 조건으로부터 동일한 열량을 공급받아 축냉이 이루어진 경우에 있어서 방냉조작 시작시점을 오전 10시로 하고 방냉조작 완료온도 12℃로 하여 산술한 결과, 물은 약 5시간 15분, 슬

러리는 8시간 12분에 걸쳐 실내 냉방을 할 수 있다는 계산결과를 얻을 수 있었다. 결국, 동일한 조건하에서 같은 전력량을 사용하여 얻어진 냉열을 통하여 축열조작이 이루어진 축열식 냉방설비의 경우 그 매체로써 물을 사용하는 경우보다 잠열미립자 슬러리를 사용하는 경우 한층 우수한 냉방효율을 얻을 수 있으며 보다 높은 경제성의 확보 또한 기대할 수 있다는 결론에 도달하게 된다. 또한 본 연구에서 개발된 냉방설비가 값싼 심야전력을 이용하는 심야전력용 축열식 냉방설비임을 감안하면 실제 냉·난방 설비로의 상용화 시 보다 높은 에너지 절약효과를 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

Charging & Discharging Data

(Water & 20wt% Slurry)



[그림 3-126] 물과 잠열미립자를 순환매체로 하는 축·냉방실험 결과비교

제4장 결론 및 향후계획

열 저장기술을 활용하는데 있어서 특정온도 범위에서 상변화를 일으키는 잠열물질을 이용하게 되면 축열 밀도의 증가에 따라 축열조 크기를 감소시킬 수 있게 되므로 냉·난방 시스템상의 여러 가지 이점을 얻을 수 있지만, 이러한 상변화 물질만을 사용하게 되면 반복되는 용융·응고과정에서 물질간의 응결이 발생되거나 시스템 내부에 부착되는 등의 문제점들이 발생될 확률이 높다. 또한 이러한 상변화 물질들은 대부분의 운전조건에서 높은 점성 및 부식 특성을 보이게 되므로 이들의 우수한 열적특성은 그대로 유지하면서 앞서 언급된 기타의 문제점들은 효과적으로 개선시킬 수 있는 새로운 기술의 개발이 요구되는데, 이러한 방법들 가운데 대표적인 예가 바로 마이크로캡슐화 기술을 이용하여 상변화물질을 캡슐 용기 내에 저장하는 방법이다.

마이크로캡슐형 잠열미립자라 함은 특정온도에서 상변화를 일으키는 잠열물질을 신축성이 뛰어나고 화학적으로 안정성이 높은 고분자 물질로 코팅하여 대략 10 μm 이하의 크기로 제조한 캡슐 미립자를 말하며, 이러한 미립자를 물과 같은 작동유체에 혼합함으로써 슬러리 형태로 사용하게 되면 매우 우수한 열 저장기능을 나타낼 수 있는 것은 물론 수요처까지 고밀도의 열을 직접 수송하는 것이 가능하게 되어 새로운 에너지 절약 기술로의 활용을 크게 기대할 수 있다. 본 연구에서는 높은 효율을 가지는 보다 진보된 개념의 열 수송매체 개발 및 응용을 목적으로 마이크로캡슐형 잠열미립자 제조기술을 개발하여 이를 최적화·표준화하고 이들이 가지는 우수한 기능성을 바탕으로 새로운 개념의 열 저장 및 수송시스템을 개발하고자 하였다.

잠열미립자를 제조하는 방법은 여러 가지가 있을 수 있겠으나 본 연구에서는 비교적 높은 수율을 나타내며 고농도의 캡슐화가 가능할 뿐만 아니라 제조비용이 저렴하고 캡슐화 단계를 쉽게 조절할 수 있다는 장점을 지니는 것으로 알려져 있는 in-situ 중합법을 선정하여 캡슐화를 수행하였으며, 이들 공정상의 각 단위공정을 구성하는 유화단계 및 중합단계에서의 공정변수들을 적절히 조절하고 최적화함으로써 상용화를 위한 대량 생산설비 구축을 현실화하였다.

한편, 상용화된 냉·난방 설비로의 실제적인 적용성 평가를 목적으로 제조된 잠열미립자의 열적특성을 고찰하는 한편 점도와 같은 유체역학적 특성 및 밀도, 열전도도 등의 물리적 특성들에 대한 평가도 함께 수행되었으며, 내구성 평가실험을 통하여 확인된 우수한 물성들을 바탕으로 축열 냉방기로의 실제 적용실험을 실시하였다.

제1절 결론

본 연구를 통하여 확인된 다양한 실험결과들을 요약하면 다음과 같다.

(1) 잠열미립자 내부 상변화물질로의 이용을 위하여 냉방용으로는 테트라데칸을, 난방용으로는 파라핀 왁스를 선정하였다. 선정된 상변화물질은 음이온성의 수용성 고분자 유화제 용액을 사용하여 매우 작은 크기의 유화액적으로 분산되었는데, 이 과정에서 다양한 유화제를 선정하여 실험함으로써 유화제의 종류에 따른 영향을 함께 검토하였다. Arabic gum을 이용하는 coacervation법 및 멜라민 수지를 이용하는 in-situ 중합법을 통하여 평균 입경이 10 μm 에 이르는 잠열미립자를 제조할 수 있었는데, 제조된 잠열미립자의 입도분포는 유화시의 교반속도 및 유화제 농도, 반응시간 및 반응온도 등에 직접적으로 영향받음을 알 수 있었다.

(2) 유화공정의 다음단계에 해당되는 멜라민-포르말린 축합반응에 있어서의 반응속도 및 중합정도는 반응용액의 pH에 크게 영향받는 것으로 나타났는데, 다양한 조건에서의 반복실험 결과 유화제 수용액의 초기 pH를 적절히 조절함으로써 멜라민-포르말린 프리폴리머에 의한 고분자 축중합 반응조건을 최적화하는 것이 가능성이 확인되었다. 멜라민-포르말린 프리폴리머의 양을 적당히 조절함으로써 형성된 캡슐 외벽에 신축적이면서도 견고한 물리적 특성을 부여할 수 있었는데, 이러한 과정을 통하여 형성된 잠열미립자는 coacervation법에 의하여 제조된 잠열미립자보다 우수한 물리적·화학적 특성을 나타냄을 알 수 있었다.

(3) 잠열미립자 슬러리의 온도 및 농도가 열전도도와 밀도 등의 물리적 특성에 미치는 영향을 측정하였다. 5~25 $^{\circ}\text{C}$ 의 일정 온도범위와 5~50wt.%의 농도범위에서 측정된 각 결과들을 일반식에 적용하여 비교한 결과 열전도도는 대략 20%정도의 편차를 보였으며, 밀도변화 정도는 약 $\pm 1.2\%$ 의 범위에서 관찰되었다.

(4) 특정 온도 및 농도에서의 잠열미립자 슬러리 점도변화를 측정하고 각 경우에 측정된 점도 값을 토대로 각 변수간의 상관관계식을 적용하여 보았는데, 적용된 모델과의 표준편차 값은 0.8068로 나타나 비교적 잘 일치되는 상관관계식임을 확인할 수 있었다.

(5) 잠열미립자가 나타내는 열 저장매체로서의 성능을 평가하기 위하여 소형 축열조에서의 축열실험을 수행하였다. 각각의 축열매체로서 증류수, 테트라데칸 및 본 연구에서 제조된 잠열미립자를 선정하고 잠열미립자의 농도를 일정비율로 변화시켜 실험한 결과, 물이나 테트라데칸의 경우 냉각수 도입 후 냉각코일의 외부에서 20분만에 응고가 시작하였으나, 잠열미립

자 슬러리의 경우에는 보다 많은 시간이 소요되었다. 이는 유체 내에 분산되어 있는 잠열미립자의 내부 잠열물질이 상변화하기 위하여 대류 및 전도과정을 이용, 다량의 열을 흡수하기 때문이며 이러한 작용을 통하여 축열조 내부의 열 전달을 조절하는 것으로 파악되었다.

(6) U자관 마노메타를 사용하여 유동시의 압력손실을 측정하고 이를 바탕으로 마찰계수를 산출하였다. 유체 흐름 시의 압력손실은 잠열미립자 내부 상변화물질의 상태에는 무관하지만 유체 내 입자의 농도가 증가함에 따라 물과 달리 그 값도 현저하게 증가하는 것으로 나타났는데, 층류에서의 작동 유체는 물에 혼합된 입자에 무관하게 선형적인 관계를 보였다.

(7) Re수가 1100이상의 층류범위에서의 열 전달특성 평가를 위하여 열 교환기, 펌프, 마노메타 및 항온조 등으로 구성된 열 전달계수 측정장치를 제작하였다. 해당범위에서의 잠열미립자 열 전달계수는 물에 비하여 현저하게 큰 폭으로 증가된 것으로 나타났으며 잠열에 의한 열 전달계수 증가정도는 35%이상에 이르는 것으로 확인되었다.

(8) 제조된 캡슐의 내구성 평가를 위하여 다양한 펌프에서의 잠열미립자 슬러리 순환실험을 시행하였다. 잠열미립자 캡슐의 파쇄율은 순환횟수 10000cycle 이상에서도 대부분의 펌프에 대하여 10% 이내인 것으로 나타나 매우 우수한 내구성을 가지는 것으로 확인되었다.

(9) 자체 설계·제작된 축열 냉방설비를 통하여 20wt%의 잠열미립자 슬러리를 열 매체로 하는 축냉실험 및 일정온도(12℃)까지의 방냉실험을 수행하였다. 심야전기를 이용하여 동일 전력량에 해당되는 열량으로 축열된 축열조로부터 실내 냉방을 위해 방냉되는 유효 냉방시간은 물에 의한 현열 저장에 비하여 대략 180분 가량 긴 것으로 나타났으며, 이는 잠열미립자에 의한 축열량이 물의 경우보다 1.8~2.0배 이상 높은 것임을 보여주는 결과이다.

제2절 향후 활용계획

잠열미립자를 활용하는 분야에 있어 심야전기를 이용한 고밀도·고효율 냉방 축열조 시스템으로의 적용이 일차적으로 가장 효과가 클 것으로 보여진다. 본 연구에서 개발된 축열온도 5℃ 기준의 축열시스템은 축열온도 0℃를 기준으로 하는 기존의 방식에 비하여 그 축냉밀도가 3배 이상 높은 것으로 평가되었으며, 고밀도 축열에 의한 축열조 부피 감소효과로 일반 주택의 집약형(compact) 소형 냉방장치뿐만 아니라 통신시설 등의 냉각수단으로도 널리 활용될 수 있을 것으로 보여진다.

또한 슬러리 형태의 이용도 크게 기대할 수 있는데, 잠열미립자 슬러리를 집단 냉·난방

설비에서의 열 수송매체로 이용하게 되면 일정 열량 수송에 소요되는 수송유량의 감소효과로 배관 크기 및 펌프 소요동력을 크게 감소시킬 수 있다.

한편, 잠열미립자 제조를 위하여 본 연구에서 최적화된 마이크로캡슐화 기술은 잠열미립자 제조뿐만 아니라 의약, 농약, 식품분야에도 널리 이용될 수 있을 것으로 기대되며, 건조된 잠열미립자의 입도가 $10\ \mu\text{m}$ 이하의 매우 미세한 크기범위에서 균일한 분포를 보이므로 이를 장판재나 벽지, 의류 소재 등에 혼합하여 새로운 축열소재로서 이용하는 것도 가능할 것으로 보여진다.

참고문헌

1. 산업자원부, “에너지총조사보고서” (1999)
2. Telkes, M. *U.S. Patent*, No.2,595,905 (1946)
3. Douglas, A.A.H., *British Patent*, No.398,927 (1933)
4. H. Takeuchi, A. Pyatenko, Y. Yamagishi, T. Sugeno and T. Ishige, “Characteristic of microencapsulated phase change materials slurry as energy transportation refrigerant”, *Thermal Science & Engineering*, Vol.6, No.1, 163~167 (1998)
5. Y. Yamagishi, “Characteristics of Microencapsulated PCM Slurry as a Heat-Transfer Fluid”, *AIChE Journal*, Vol.45, No.4, 696~707 (1999)
6. Hale, D.V., Hoover, M.J., and O'Neill, M.J., “Phase-Change Materials Handbook”, *Marshall Space Flight Center, Alabama, NASA CR-61363* (1971)
7. “에너지저장시스템- II부 熱 Energy 저장System”, *일본에너지자원학회* (1992)
8. 이재성, “에너지와 환경”, *서울대출판부* (1998)
9. Hideo Inaba and Kengo Takeya, “Behavior of Spherical Ice Particle in Flowing Supercooled Water”, *日本機械學會論文集(B編)*, 60卷 580号 173~180 (1995)
10. H. Inaba, “Current Status of Research on Functionally Thermal Fluid”, *Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics*, 417~427 (1997)
11. Y.I. Choi and E. Choi, “Development of Advanced Low-Temperature Heat Transfer Fluids For District Heating and Cooling”, *DOE/CE/26602-1* (1991)
12. 柵澤一郎, “エコ・エネ 都市 시스템”, *21C 都市Energy 熱利用技術*, NEDO (1999)
13. Lee, H.J., Lee, S.W., & Lee, J.G., “Fluid dynamical characteristics of microencapsulated phase change materials”, *Korean Journal of Air conditioning and Refrigeration Engineering*, Vol.11, No.4, 549~559 (1999)
14. Goel, M., Roy, S.K., and Sengupta, S., “Laminar forced convection heat transfer in

- microencapsulated phase change material suspensions", *Int. J. Heat Mass Transfer*, **Vol.37**, No.4, 593~604 (1994)
15. Inaba, H., Fujisaki, M., and Morita, A., "Evaluation of thermophysical properties of fine latent heat storage and water mixture", *The 16th Japan Symposium on Thermophysical Properties*, **Vol.16**, 245~248 (1995)
 16. Yamagishi, Y., Sugeno, T., Ishige, T., Takeuchi, H., and Pyatenko, A., "An experimental study of the melting and freezing process in microencapsulated PCM", *The 16th Japan Symposium on Thermophysical properties*, **Vol.16**, 241~244 (1995)
 17. Einstein, A., "Investigation the theory of the Brownian movement", *Dover, New York* (1956)
 18. Mooney, M., "The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles", *J. Colloid Sci.*, **Vol.6**, 161~170 (1951)
 19. Brinkman, M.C., "The viscosity of concentrated suspensions and solutions", *J. Chem. Phy.*, **Vol.20**, 571 (1952)
 20. Rutgers, R., "Relative viscosity of suspensions of rigid spheres in Newtonian fluid", *Rheol. Acta*, **Vol.2**, 202~210 (1962)
 21. Thomas, D.G., "Transport characteristics of suspension : VIII. A note on the viscosity of Newtonian suspensions of uniform spherical particles", *J. Colloid Sci.*, **Vol.20**, 267~277 (1965)
 22. Core, K.L., "The use of microencapsulated phase change materials to enhance heat transfer in liquid-coupled heat exchange systems", *M.S. thesis, North Carolina State University, Raleigh, USA*
 23. Inaba, M. and Morita, S., "Physical properties of water system with fine latent heat storage materials", *The 15th Symposium on Thermophysical properties*, 203~206 (1994)
 24. Schlichting, H., "Boundary layer theory", *McGraw-HILL 7th ed., New York*, 85~87 (1985)
 25. Kaye, W.C. and Higgin, W.F., "The thermal conductivities of certain liquids", *Proc. Roy. Soc., London*, **Vol.117**, No.459, 459~470 (1928)
 26. Li, C.C. "Thermal conductivity of liquid mixtures", *AIChE J.*, **Vol.22**, No.5, 927~930 (1976)

27. Charunyakorn, P., "Forced Convection Heat Transfer in Microencapsulated Phase Change Materials Slurry", *Thesis, University of Miami* (1989)
28. Lee, S.W., Min, M.K., Lee, H.J., Lee, J.G., and Han, C.S., "An Experimental study on the enhancement of heat transfer in liquids with microencapsulated phase change materials", *Renewable and Advanced Energy Systems for the 21st Century, Hawaii*, April 11~15 (1999)
29. Maxwell, J.C., "A Treatise on electricity and magnetism", *3rd ed. Dover Pub., New York*, 440~441. (1954)
30. Kasza, K.E. and Chen, M.M., "Improvement of the performance of solar energy or waste heat utilization systems by using phase-change slurry as an enhanced heat transfer storage fluid", *J. Solar Energy Engineering, Vol.107*, 229~23 (1985)
31. Torquato, S., "Thermal Properties of Heterogeneous Media", *Physics of Fluids, Vol.3*, (1986)
32. Romesberg, L.J., "Enhancement of heat transfer in liquids with microencapsulated Phase Change Materials", *M. Sc. Thesis, North Carolina State University* (1988)
33. Chapman, A.J., "Heat Transfer", *4th ed., Macmillan Publishing Co., New York* (1974)
34. Inaba, H. and Morita, S., "Physical properties of water solution with fine latent heat storage materials", *15th Japan Symposium on Thermophysical Properties*, 203~206 (1994)
35. Kasza, K.E. and Chen, M.M., "Development of Enhanced Heat Transfer/Transport/Storage Slurries for Thermal-System Improvement", *DE83009688* (1983)
36. Inaba, H., Morita, S., and Nozu, S., "Fundamental study of cold heat-storage of O/W-type emulsion having latent-heat-dispersion material. Part 1.", *Heat Transfer Japanese Research, Vol.23*, No.3, 292~312 (1994)
37. Pal, D. and Joshi, Y.K., "Application of phase change materials to thermal control of electronic modules : A Computational study", *Advances in Electronic Packaging, Vol.10*, No.2, 1307~1315 (1995)
38. Mulligan, J.C., Colvin, P.D., and Bryant, Y.G., "Use of two component fluids of micro-encapsulated phase-change materials for heat transfer in spacecraft thermal systems", *AIAA paper*, 94~2004 (1994)

39. Yamagishi, Y., Sugeno, T., Ishige, T., Takeuchi, H., and Pyatenko, A., "An evaluation of microencapsulated PCM for use in cold energy transportation medium", *IECEC-96*, 2077~2082 (1996)
40. El-Dessouky, H.T., W.S. Bouhamra, H.M. Ettouney, and M. Akbar, "Heat transfer in vertically aligned phase change energy storage system", *J. of Solar Energy Engineering*, Vol.121, 98~109 (1999)
41. E.M. Sparrow, J.W. Ramsey, and R.G. Kemink, "Freezing controlled by natural convection", *J. of Heat Transfer*, Vol.101, 578~584 (1979)
42. E.M. Sparrow, J.W. Ramsey, and J.S. Harris, "The transition from natural-convection-controlled freezing to conduction-controlled freezing", *J. of Heat Transfer*, Vol.103, 7~12 (1981)
43. 성준희 외, "열 저장 매체로써 잠열미립자의 특성연구", 한국 공기조화냉동공학회 하계 학술대회 (2000)
44. Yamagishi, Y., Ishige, T., Sugeno, H., Takeuchi and A.T. Pyatenko, "An Evaluation of Microencapsulated PCM for Use in Cold Energy Transportation Medium", *Proc. of IECEC-96, Washington DC, USA*, 2077 (1996)

서 지 정 보 양 식		1. 보고서번호 1999 -J-CG-01-B-10 / KIER-996812/5
2. 서명 : 부서명 잠열미립자를 이용한 열저장 및 열공급 기술		
3. 보고서 종류 최종보고서	4. 수행 부서명 가스화활용연구팀	
5. 연구수행자(연구책임자 맨 앞에 기재) 이재구; 박태준; 김재호; 손성근; 홍재창; 김용구		
6. 보고서 발행일 2000. 9. 30.	7. 페이지(서문, 본문) xxvi, 192	8. 참고사항 도표(23)개/그림(129)개/참고문헌(44)개
9. 위탁기관 과학기술부	10. 공개여부 공개 (○) 비공개 (까지)	
11. 초록 (250단어 내외) <p>새로운 열저장 및 열공급 매체로 잠열미립자와 물이 혼합된 슬러리 이용에 관한 연구를 수행하였다.</p> <p>냉방용으로는 테트라데칸을 난방용으로는 파라핀 왁스를 사용하여, in-situ 중합법에 의해 멜라민 수지를 이용한 10μm 이하의 잠열미립자를 제조하였다. 내부물질의 유화공정과 벽을 구성하는 물질의 중합공정의 운전조건을 제어하여 적절한 잠열미립자를 제조할 수 있었다.</p> <p>제조된 잠열미립자의 열특성, 점도 및 유체역학적 특성과 내구성 평가를 수행하였다. 다양한 펌프에서의 슬러리 순환실험에 의한 내구성 결과로부터 잠열미립자 파쇄율은 대부분의 펌프에 대해서 10000cycle 이상에서 10% 이내로 매우 우수한 것으로 나타났다.</p> <p>Re수 1100이상의 층류범위에서 측정된 열전달 계수는 물보다 잠열미립자가 현저하게 증가함을 보였으며 잠열에 의한 열 전달계수는 35% 이상 증가함을 보였다.</p> <p>축열 냉방기에서 20wt%의 잠열미립자 슬러리를 이용하여 축열실험과 일정온도(12℃)까지의 방열실험을 수행하였다. 심야전기를 이용한 동일한 축열조로부터 방냉되는 유효시간은 물에 의한 현열 저장보다 1.8~2.0배 이상 증가함을 알 수 있었다.</p> <p>잠열미립자의 이용기술은 심야전기를 이용한 고밀도·고효율 냉방 축열조 시스템이나 집단 냉난방을 위한 대량의 고밀도 냉난방열 수송에 이용효과가 클것으로 보여지며, 심야전기를 이용한 냉열 축열 시스템은 잠열미립자를 이용한 부분에 있어서 가장 효과가 클 것으로 보여짐. 잠열미립자의 제조기술은 마이크로캡슐화 방법을 통하여 가능하며 개발된 마이크로캡슐화 기술은 의약, 농약, 식품분야에 이용할 수도 있으며, 건조된 잠열미립자는 장판지, 벽지, 의류 소재등에 혼합 이용이 가능할 것으로 보여진다.</p>		
12. 주제코드 250600; 250903; 142000; 140901		
13. 키워드(10개 내외) 열저장; 열수송; 상변화; 마이크로캡슐; 냉열		

KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET		1. REPORT NO. 1999 -J-CG-01-B-10 / KIER-996812/5
2. TITLE : SUBTITLE A study on the heat storage and transportation with microencapsulated phase change material		
3. TYPE OF REPORT Final Report		4. PERFORMING LAB. Gas Application Research Team
5. RESEARCHER Jae Goo Lee; Tae Jun Park; Jae Ho Kim; Sung Geun Shon; Jae Chang Hong; Yong Goo Kim		
6. REPORT DATE 2000. 9. 30.	7. TOTAL PAGES xxvi, 192	8. REFERENCE Tabs.(23) / Figs.(129) / Refs.(44)
9. SPONSORING ORGANIZATION Ministry of Science & Technology		10. CLASSIFIED OPEN (<input type="radio"/>) NOT OPEN (<input type="radio"/>)
11. ABSTRACT (About 250 words) A new type of working fluid consisting of two component suspensions of microencapsulated phase change materials(MPCM) in water was studied. Among lots of phase change material, tetradecane (m.p.:5.5°C) was selected as cold energy storage material and paraffin wax as hot energy storage material. In this study, we have made the microcapsules less than 10 μ m by in situ polymerization with melamine-formaldehyde resin. It was possible to produce the reliable microcapsules with the emulsification of core material by anionic emulsifiers and the adjustment of pH and temperatures in polymerization process. The characteristic of microcapsules such as thermal property, viscosity, fluid mechanics of slurry and transportation durability was also evaluated. From the closed circulation loop test using several kinds of pumps, it was shown that the ratios of breakage of MPCM were less than 10% over 10,000cycles. For the experiments of the heat transport in laminar flow of MPCM up to 1100 of Reynolds number, the results show that heat transfer coefficient, thermal conductivity and heat transfer rate of MPCM slurry are significantly augmented. Heat transfer coefficient and thermal conductivity of the MPCM slurry under phase change process have been seen to be higher than those under sensible heat transfer process over 36% and 56%, respectively. In order to confirm the performance of MPCM for night electricity storage, we have charged and discharged cold energy to 12°C by using 20% slurry. The capacity for cold energy storage was increased 1.8~2.0 times than sensible water. It was expected from the utilization of MPCM slurry for the compact cold energy storage using the night electricity and the high dense and massive heat transportation for house heating and cooling. The technology of microencapsulation can be applicable in the fields of drug, pesticides and foods etc.		
12. SUBJECT CATEGORY 250600; 250903; 142000; 140901		
13. KEYWORD Thermal storage; Heat transportation; Phase change; Microencapsulation; Cold energy		

KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH