[논문] 한국태양에너지학회 논문집
Journal of the Korean Solar Energy Society
Vol. 24, No. 1, 2004

식·의약품 저온 저장을 위한 H_2O-NaOH 혼합형 잠열재의 냉축 열특성

송현갑*, 노정근**, 문영모***

* 21 대체에너지 연구소(hyunkapsong@yahoo.co.kr)
** 충북대학교 농업기계과(jeonguen@chungbuk.ac.kr)
*** 충북대학교 물리학과(ymmoon@chungbuk.ac.kr)

Thermal Characteristics of H_2O-NaOH Mixtures Type PCM for the Low Temperature Storage of Food and Medical Products

Song, Hyun-Kap*/ Ro, Jeong-Geun**/ Moon, Young-Mo***

* 21 Alternative Energy Institute
** Dep't of Agricultural Machinery Engineering, Chungbuk National Univ.
*** Dep't of physics, Chungbuk National Univ.

Abstract

Mixtures type PCM, H_2O-NaOH that has relatively large capacity of the latent heat and long duration of phase change temperature was developed and experimentally analyzed for the low temperature storage of the food and medical products. The results could be summarized as follows;

1. Borax as nucleating agent and acrylic polymer as thickening agent were added to H_2O to prevent the supercooling and phase separation.
2. Phase change (solid⇆liquid) duration of H_2O added with NaOH was prolonged longer 50% than that of pure H_2O.
3. Phase change temperature of the latent heat material, H_2O-NaOH was 1.5~2℃, the maximum latent heat was 279 kJ/kg at the NaOH addition of 1.3 wt.%.
4. The specific heat of H_2O-NaOH at the solid and liquid state was increased in proportion to the wt.% of NaOH, when NaOH of 1.15~1.60 wt.% was added to H_2O, the specific heat of the solid state was increased from 3.19 kJ/kg to 5.84 kJ/kg and that of liquid state from 7.8 kJ/kg to 10.28 kJ/kg.

5. When NaOH of 1.15~1.60 wt.% was added to H_2O, the total heat storage capacity composed of sensible and latent heat was 313~331.3 kJ/kg and the maximum heat storage capacity was occurred at NaOH addition of 1.30 wt. %

Keywards : 잠열(Latent Heat), 상변화물질(PCM),저온저장(Low Temperature Storage)

기 호 설 명

$q_{(-3℃\sim6℃)}$ = -3℃에서 6℃ 온도 범위에서의 단위 질량당 냉축열량 (kJ/kg)

q_{LH} = 단위 질량당 상변화 잠열량 (kJ/kg)

CP_s = H_2O-NaOH의 고체상태 비열 (kJ/kg.℃)

CP_l = H_2O-NaOH의 액상비열 (kJ/kg.℃)

ΔT_1 = 고상에서 상변화 직전까지의 온도 변화(K)

ΔT_2 = 상변화 온도와 액상 온도와의 차(K)

T_m = 상변화 온도 (melting temperature)

1. 서 론

식품이나 의약품은 너무 낮은 온도나 높은 온도에 보관, 운반하는 경우 냉해를 받거나 부패하게 되어 중요한 구성 요소가 파괴된다. 농산물 중 채소와 과일, 그리고 특수 의약품, 특히 전혈에서 분리한 적혈구(Red Cell)는 2~4℃에서 저장, 운반하여야 그 신선도가 유지된다.

이와 같은 식·의약품 그리고 적혈구를 저장, 운반하기 위하여 본 연구에서는 다음과 같은 연구를 수행하였다.

(1) 잠열량이 크고 상변화 온도가 0℃인물(H_2O)를 저온 잠열재로 선택하였고,

(2) 물의 상변화 온도는 그 상태에 따라 결빙(상변화) 온도가 일정 하지 않기 때문에 안정된 저온 잠열 축열재로 이용하기 위하여 과냉 현상 조절제로 Borax를, 상분리 현상 조절제로 고분자 물질인 Acrylic Polymer를 사용하였으며,

(3) Borax 와 Acrylic Polymer를 첨가함으로서 물의 상변화 현상을 안정시킬 뿐만 아니라 결빙 온도 조절제 역할을 할 수 있도록 하였고,

(4) 상변화 온도 유지 시간을 증가시키기 위하여 물성이 안정된 물에 NaOH를 첨가하고 상변화 유지 시간을 실험적으로 규명하였다.

2. 재료 및 실험방법

H_2O-NaOH 혼합형 상변화 잠열재의 열특성 분석을 위한 가열, 냉각 시스템과 잠열량 분석 시스템을 구성하였다. 혼합 잠열재의 재료로 수돗물과 순도 99.5% 이상의 NaOH, Borax, Acrylic Polymer 등을 혼합하였으며, 상변화 온도 구간 조절제의 함량에 따른 온도와 잠열량에 관한 실험적 분석을 수행하였다.

2.1 실험장치

(1) 가열, 냉각 실험 장치

냉각을 위하여 -20±5℃의 냉동고를 이용하였고, 냉각 후 가열을 위하여 20±1℃의 항온조를 이용하였으며, 폴리에틸렌 필름에 알루미늄 필름을 합지한 0.01㎜ 필름으로 만든 240㎜×200㎜×5㎜ (W×D×H)의 봉지에 잠열재를 충진 밀봉하였다.

가열, 냉각 온도와 잠열재의 온도 변화는 Hybrid-Recorder(다점 온도 기록장치)를 이용하였으며, 측정 간격은 20분으로 하여 자동 기록 되도록 하였다. 온도센서는 접촉형 T-type 열전대(Copper-Constantan Thermo couple)를 잠열재가 충진된 봉지 표면에 부착하여 다점온도 기록계에 연결하였다. (**그림 1**)

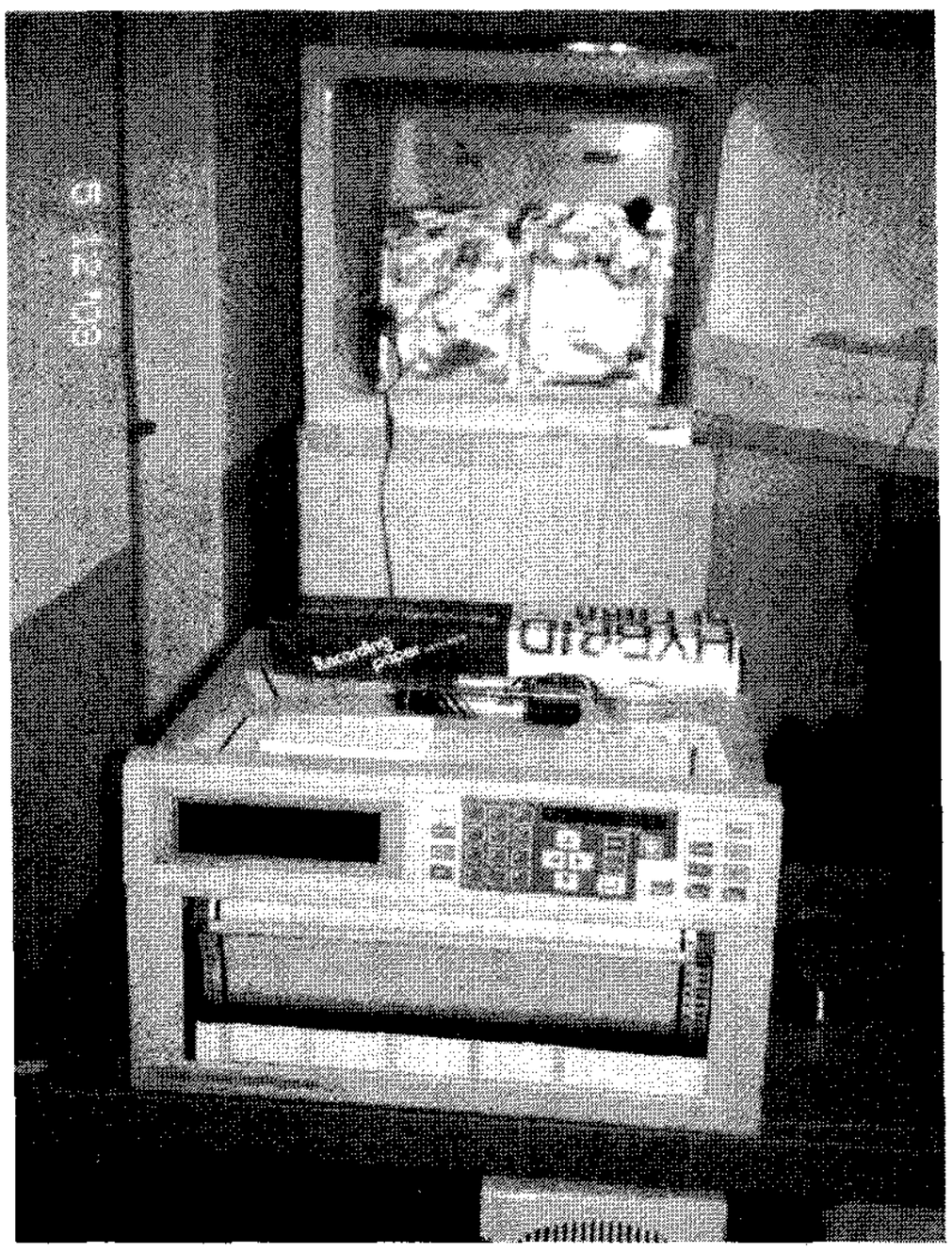


그림 1. 다점온도 기록계 및 냉각시스템

(2) 열특성 분석 장치(DSC-92)

물의 상변화 불안정성을 Borax 와 Acrylic Polymer로 안정시킴과 동시에 물의 결빙온도(상변화 온도)를 조절하였고, 상변화 온도에서 지속적으로 잠열을 방출 할 수 있도록 하기 위한 상변화 온도 구간 조절제로서 NaOH를 첨가하여 제조한 H_2O-NaOH, 혼합 잠열재의 잠열량과 고상 및 액상의 비열을 **그림 2**와 같은 DSC-92를 사용하여 분석하였다.

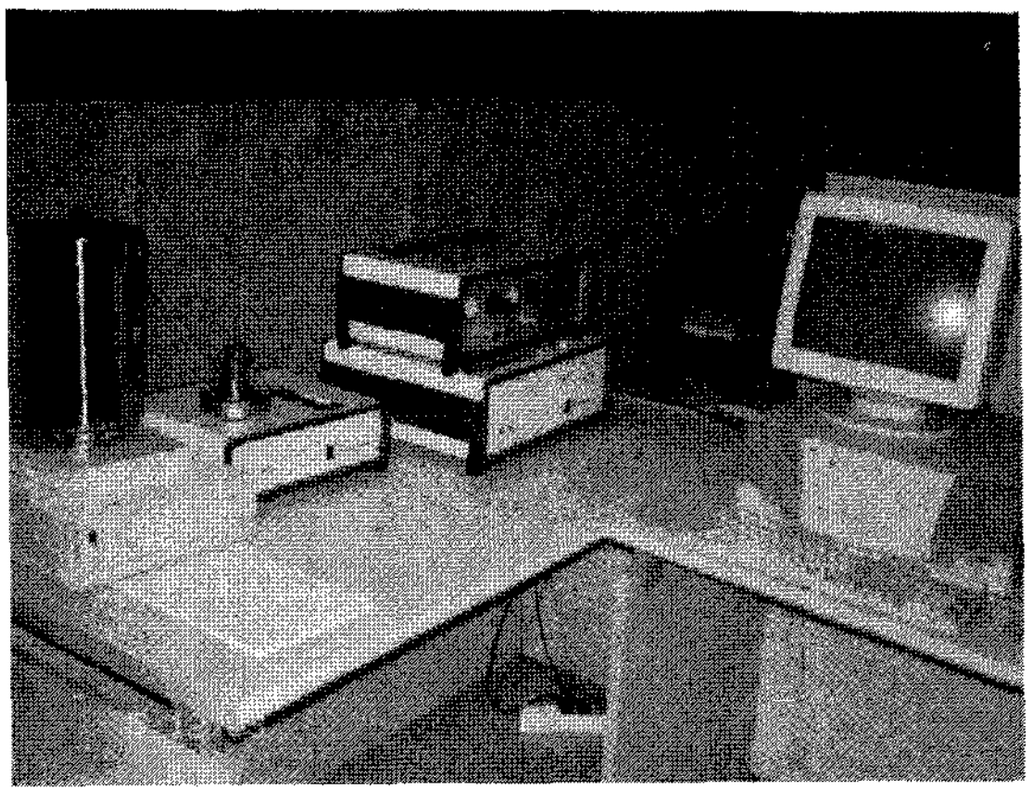


그림 2. 열량분계 (DSC-92)

2.2 실험 방법

앞에서 설명한 바와 같이 물의 상변화 불안정성을 안정시키고, 지금까지 실용화되고 있는 Ice-pack의 축냉 기간보다 더 길게 연장하기 위하여 NaOH 함량을 단계별로 증가 시켰다. NaOH 첨가량 변화에 따른 열특성 변화를 분석하기 위하여 **표 1**과 같이 실험 변수를 설정하여 실험 조건 및 분석 아이템을 조합하였다.

표 1. 실험 변수조합

상변화 물질	첨가제		분석 아이템
	안정제	상변화 온도 구간조절물질	
H_2O	-Acrylic Polymer -Borax	NaOH(wt,%) 1.0 1.15 1.30 1.45 1.60	Tm Latent Heat CP_s CP_l

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 구성한 H_2O-NaOH의 혼합형 냉축

열 잠열재의 열특성을 실험적으로 분석 하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

3. 1 H_2O-NaOH 혼합형 잠열재의 DSC 에서의 잠열량 및 비열

(1) 잠열량

그림 3은 H_2O-NaOH(98.5%:1.5%)잠열재를 Capsule 에 담은 후 DSC-92 분석기 내에서 Dryice 로 결빙하였다가 녹이면서 고상에서 액상으로 상변화가 일어나는 동안 DSC-92 에 의하여 분석한 Time- Temperature-Heat-Flow 곡선이다.

이 곡선의 내부 면적이 잠열량으로서 321 J/g로 분석되었다.

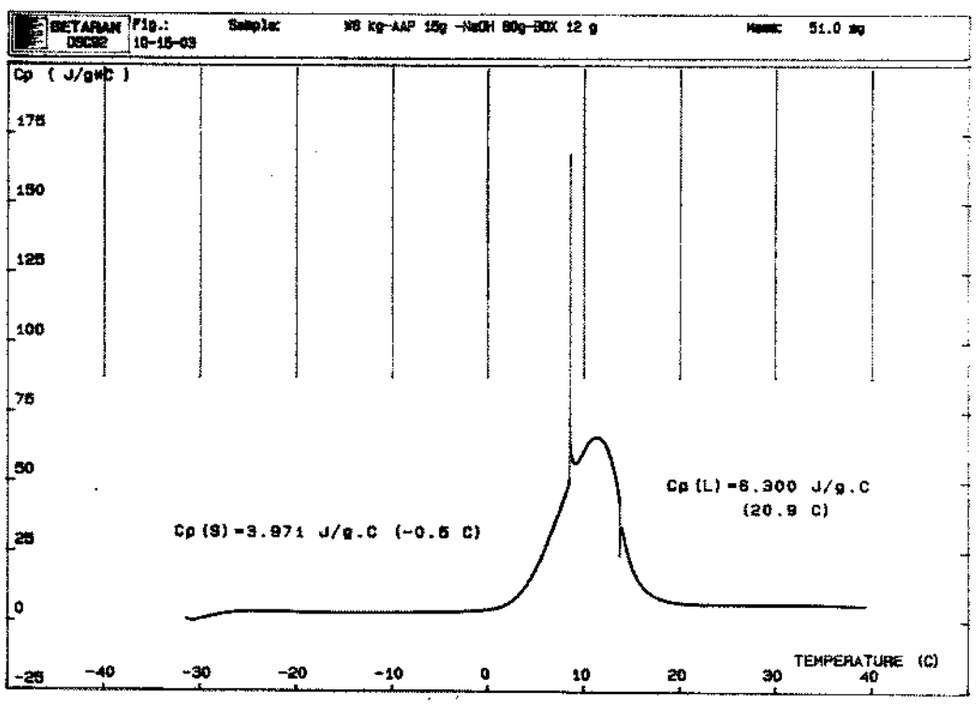


그림 3. DSC-92에 의한 H_2O-NaOH의 잠열량 분석 곡선

(2) 비열

그림 4는 H_2O-NaOH 혼합형 잠열재의 고상과 액상에서의 비열을 DSC-92로 분석한 곡선이다.

이 그림에서 -30 ℃에서 2℃까지의 좌측 곡선은 고상에서의 비열 분석 부위이며, 15℃에서 40℃까지의 우측 곡선은 액상에서의 비열 분석 부위이다.

이 경우 고상 비열, CP_s = 3.971 J/g.℃, 액상 비열, CP_l =6.300 J/g.℃로 분석되었다.

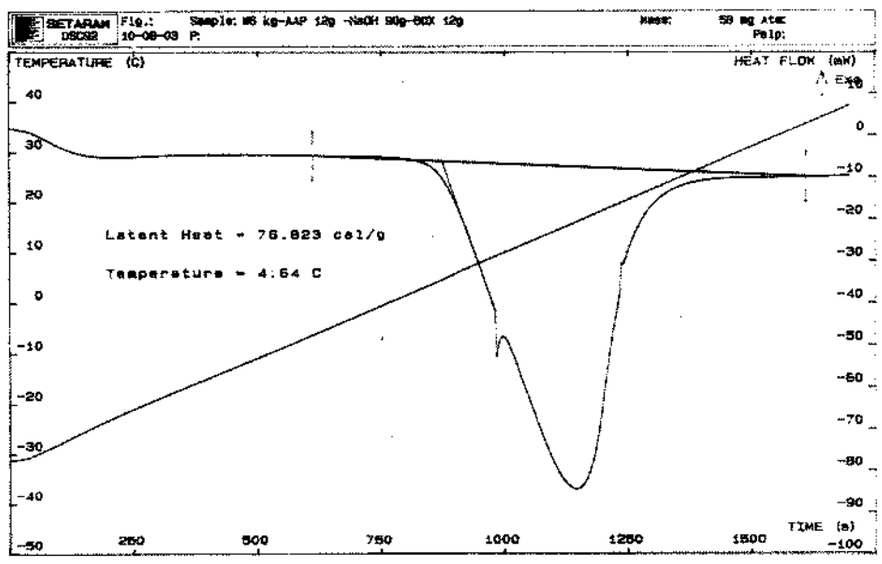


그림 4. DSC-92에 의한 H_2O-NaOH의 비열 분석 곡선

3. 2 H_2O-NaOH 의 열특성 분석

(1) H_2O-NaOH의 상변화 온도(고상↔액상)

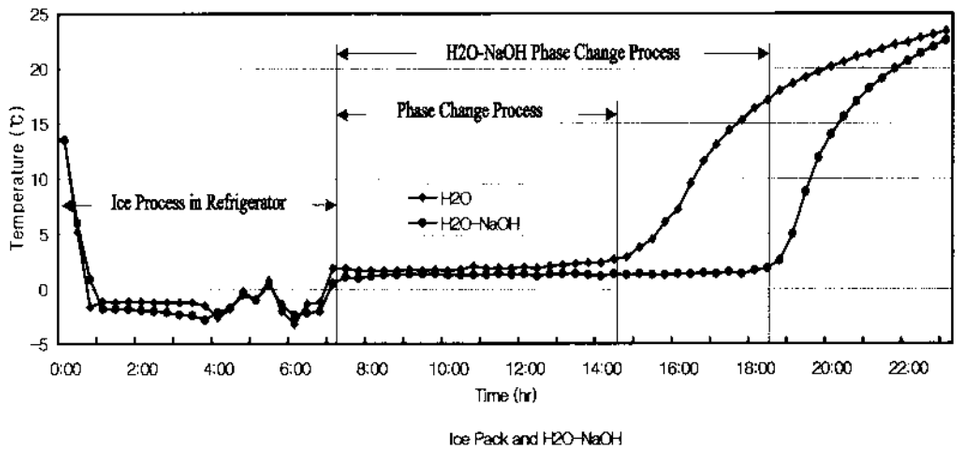


그림 5. H_2O 와 H_2O-NaOH PCM의 상변화 온도 및 잠열 기간의 비교

그림 5에서 보는 바와 같이 액상의 물과 H_2O-NaOH를 -20~-15℃ 냉동고에서 고체 상태로 냉각시키는데 두 경우 모두 7시간이 소요되었으나, 고체 상태의 물과 H_2O-NaOH를 24℃의 항온조에서 가열하는 경우 물은 7시간 30분 후에 액상으로 상변화가 일어났으며, H_2O-NaOH의 경우는 같은 조건의 가열상태에서 고상에서 액상으로 상변화 하는데 소요 시간은 11시간 30분으로 물의 경우보다 4시간 더 긴 상변화 시간을 가졌다.

이와 같은 현상은 잠열량 크기에 따른 결과라기 보다 상변화 물질 자체의 열확산 계수의 크기에 따른 것으로 판단된다. 왜냐하면 물의 잠열량이 H_2O-NaOH 의 것 보다 약 12.5J/g 크기 때문이다.

그러나 실용화 문제에서 고상에서 액상으로 변하는 상변화 기간이 길게 나타나는 것은 냉축열 기간이 길게되는 결과를 가져오기 때문에 축냉제로서는 바람직한 결과이다.

그리고 축냉제 이용은 상변화 잠열재를 중심으로 볼 때 고상에서 액상으로 변화하는 가열 구간이기 때문에, 이때의 상변화 온도는 냉 저장 식품이나 의약품에 중요한 영향을 준다. **그림 5**에 나타난바와 같이 H_2O-NaOH의 냉각과정 상변화 온도는 -3~-2 ℃이었으며, 가열과정 상변화 온도는 2~2.5℃이었다. 2~2.5 ℃의 가열과정 상변화 온도는 식·의약품 특히 채소와 과일 저장에 적정한 온도이며, 이 온도는 적혈구 (red cell) 저장 운반에 잘 맞는 온도이다.

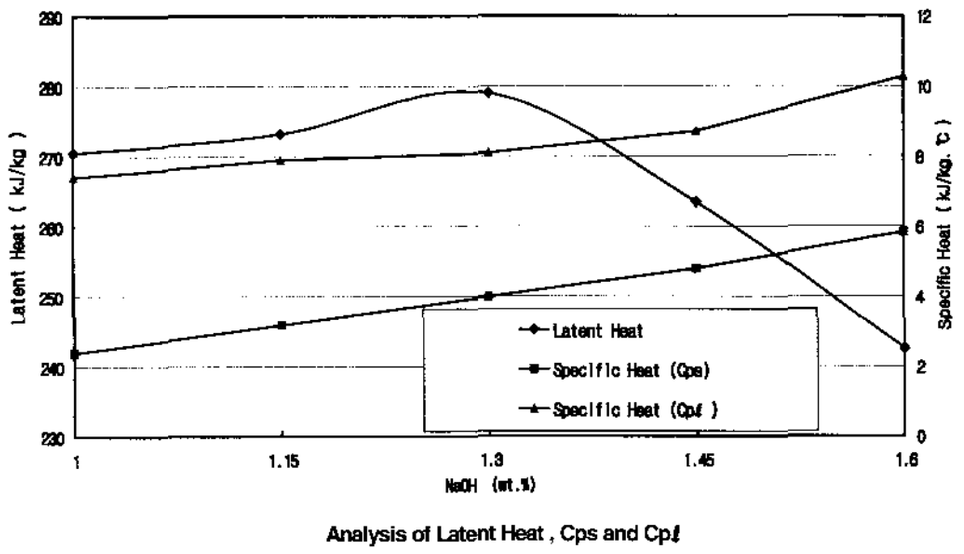
(2) H_2O-NaOH의 잠열량과 비열

H_2O-NaOH, 혼합형 잠열재의 잠열량과 비열은 DSC에서 분석한 결과, NaOH 의 함량에 따라 **그림 6**과 같은 분석 결과를 얻을 수 있었다.

그림 6에서 볼 수 있는 바와 같이 잠열량이 NaOH wt. %를 1.0~1.6 wt. % 로 증가 함에 따라 곡선적인 증감 현상을 나타내고 있다. NaOH가 1.0wt. %에서 1.3 wt. % 로 증가함에 따라 잠열량이 270 kJ/kg에서 279 kJ/kg으로 증가하였으며, NaOH 농도가 1.3 wt. %에서 잠열량이 최대치를 보인 것은 실용화에 중요한 결과이다.

H_2O-NaOH 혼합 잠열재에서 NaOH 농도가 증가함에 따라 고체 상태에서의 비열, CP_s 와 액상 상태에서의 비열 CP_l 이 직선적인 증가를 **그림 6**에서 보였다.

H_2O-NaOH 혼합형 PCM에서 NaOH 농도가 1.15 wt.%에서 1.6 wt.% 로 증가함에 따라 고체 상태에서의 비열, CP_s 는 3.19 kJ/kg℃에서 5.84 kJ/kg℃로 증가하였으며, 액상에서의 비열 CP_l 는 7.80kJ/kg.℃에서 10.28 kJ/kg.℃ 로 증가하였다.

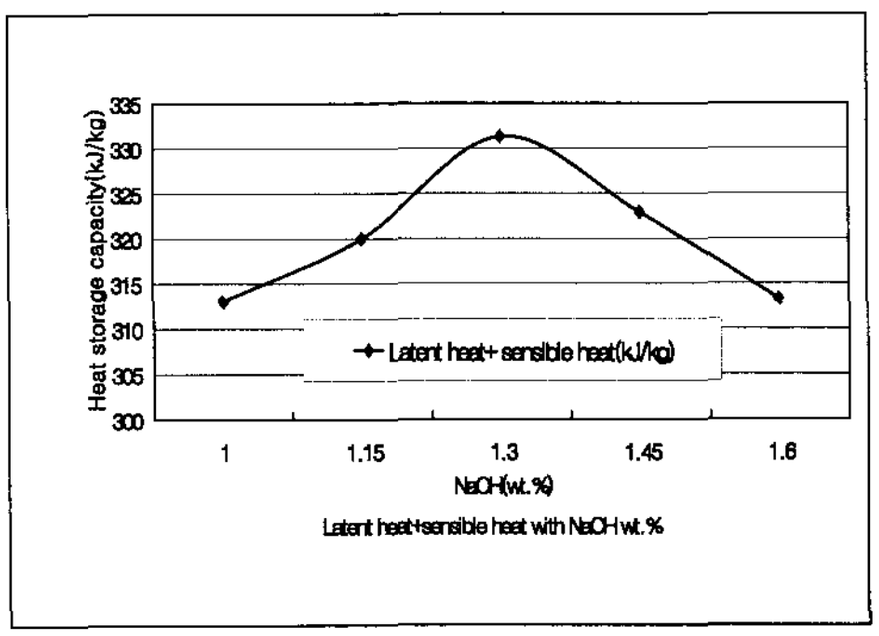


Analysis of Latent Heat , Cps and Cpℓ

그림 6. NaOH 첨가량(wt.%)증가에 따른 H_2O-NaOH PCM의 잠열량및 비열 변화

잠열 구간에서의 잠열량은 NaOH 농도의 증가에 따라 증가. 감소하였으나, 비열에 의하여 계산되는 현열의 열용량은 NaOH 농도 증가에 따라 증가하는 결과를 얻을 수 있으므로서, 잠열과 현열을 합한 전체 가용열량은 NaOH 농도 증가에 따른 감소량이 완화 될 것으로 판단된다. (**그림 7**참고)

(3) 전 냉축열 용량



Latent heat+sensible heat with NaOH wt.%

그림 7. NaOH 첨가량(wt. %) 증가에 따른H_2O-NaOH PCM의 열저장 용량 변화

그림 7에서 보여 주고 있는 H_2O-NaOH 혼합형 잠열재의 단위 질량당 전체 냉축열 용량은 -3℃에서 6℃까지의 온도 범위에서 고상과 액상의 현열과 상변화 잠열량을 합한 값으로 다음 식으로 계산된다.

$$q_{(-3℃\sim6℃)} = q_{LH} + CP_s \Delta T_1 + CP_l \Delta T_2 \quad \cdots\cdots (1)$$

그림 7에서 보는바와 같이 전 냉축열량은 NaOH의 첨가량 변화에 따라 313 kJ/kg에서 331.3 kJ/kg 까지 증가, 감소하는 현상을 보였으나, 상변화 잠열량 변화 폭에 비하여 작은 변화를 보였다.

이 그림에서 보는바와 같이 전 냉축열량 변화가 잠열량 변화 보다 크지 않은 이유는 H_2O-NaOH 의 CP_s와 CP_l 값이 크기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

식·의약품과 전혈에서 분리한 적혈구(red cell)을 적정온도에서 저장 운반하기 위하여 잠열량이 크고 깨끗하며, 구하기 쉬운 H_2O을 주 잠열재로 선택하고 과냉 현상과 상분리 현상으로 인한 물성의 불안정성을 안정시키고, 상변화 온도 구간을 증가시키는 방안을 구명하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) H_2O 에 Borax 0.2 wt.%을 첨가 시켜 과 냉 현상에 의한 상변화의 불안정성을 해소 하였고, 점도가 높은 Acrylic Polymer 고분자 화합물을 0.2wt.% 첨가함으로서 상분리 현상을 제거하였다.
2) 과냉과 상분리 현상을 안정시킨 후 NaOH를 첨가함으로서 상변화 잠열 구간을 기존의 Ice pack 보다 4 시간 더 길게 함으로서 잠열 구간을 50% 증가시킬 수 있었다.
3) H_2O-NaOH 혼합형 잠열재의 상변화 온도는 1.5~2℃이었으며, 잠열량은 NaOH 1.3 wt.% 첨가 한 경우 가장 큰 279 kJ/kg 으로 나타났고, NaOH 첨가를 그 이상으로 증가시킴으로서 잠열량은 감소 현상을 보였다.
4) H_2O-NaOH 혼합형 잠열재의 비열은 NaOH 용액 첨가를 1.15 wt.%에서 1.60 wt.%로 증가시킴으로서 고체 상태의 비열, CP_s 는 3.19 kJ/kg.℃에서 5.84 kJ/kg.℃로 직선적 증가를 보였고, 액체 상태의 비열 CP_l 는 7.8 kJ/kg.℃에서 10.28 kJ/kg.℃로 역시 직선적 증가를 보였다.
5) 현열과 잠열을 모두 고려한 전열저장 용량은 NaOH 용액첨가를 1.0wt.%에서 1.60 wt.%로 증가시킴으로서 313kJ/kg에서 331.3kJ/kg 으로 증가하였으며 NaOH 1.30 wt.%에서 최대 값을 보였고 그 이상으로 NaOH 첨가량을 증가시킴에 따라 전열저장 용량은 감소하는 현상을 보였다.

참 고 문 헌

1. 송현갑. 1997. 자연에너지를 이용한 온실 난방시스템개발. 농수산 현장 애로 기술 개발 최종보고서.
2. 송현갑외 3인, 1997. "농산물 저온 저장을 위한 H2O-NaCl 혼합물의 축열특성", 한국태양에너지학회지,Vol. 17. No. 3.pp.23-34.
3. 이욱균외 2인, 2001. "3중관 튜브형 잠열 축열조에서의 열전달 특성 연구", 한국태양에너지학회지,Vol. 21. No. 1.pp.71-82.
4. 스스끼외 1인, 199.2. 2 "에너지 저장 시스템", 일본에너지자원학회
5. 한국전력공사 영업처, 1992. 12. "빙축열 세미나자료",
6. 빙축설비제조업체 기술자료, 대우케리어 외 4개사.
7. George A. Lane, "Solar heat storage latent heat material", Co:CRC Press, Vol. I, pp.115~152, 1983.
8. Turnbull, D., Phase change solid state phys, 3, 225, 1956.
9. Reiss, H., The statistical mechanical theory of irreversible condensation. I, J. Chem. phys, 20, 1216, 1952