

PCM의 잠열측정을 위한 T-history법에 대한 고찰

박 창 현, 최 주 환*, 홍 희 기**†

경희대학교 대학원 기계공학과, *서울대학교 대학원 기계항공공학부, **경희대학교 기계산업시스템공학부

Consideration on the T-history Method for Measuring Heat of Fusion of Phase Change Materials

Chang Hyun Park, Ju Hwan Choi*, Hiki Hong**†

Department of Mechanical Engineering, KyungHee University, Suwon 449-701, Korea

*School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

**School of Mechanical and Industrial System Engineering, KyungHee University, Suwon 449-701, Korea

(Received May 29, 2001; revision received October 22, 2001)

ABSTRACT: Though conventional calorimetry methods such as differential scanning calorimetry (DSC) and differential thermal analysis (DTA) are used generally in measuring heat of fusion, T-history method has the advantages of a simple experimental apparatus and no requirements of sampling process, which is particularly useful for measuring thermal properties of inhomogeneous phase change materials (PCMs) in sealed tubes. However, random criteria (a degree of supercooling) used in selecting the range of latent heat release and neglecting sensible heat during the phase change process can cause significant errors in determining the heat of fusion. In the present study, it was shown that a 40% discrepancy exists between the original T-history and the present methods when analyzing the same experimental data. As a result, a reasonable modification to the original T-history method is proposed.

Key words: Phase change material(상변화물질), Heat of fusion(용해열), Latent heat(잠열), T-history method(T-history법), Thermal storage(열저장)

기 호 설 명

A_c : 열전달면적 [m^2]

Bi : Biot 수, $hR/(2k)$

C_p : 정압비열 [$kJ/(kg \cdot K)$]

H_m : 용해열 [kJ/kg]

h : 열전달계수 [$W/(m^2 \cdot K)$]

k : 열전도율 [$W/(m \cdot K)$]

m : 질량 [kg]

T : 온도 [$^{\circ}C$]

t : 시간 [sec]

상첨자

' : 증류수(pure water)

하첨자

0 : 초기상태(initial state)

a : 시험관 주위(atmosphere)

f : 종료(final)

† Corresponding author

Tel.: +82-31-201-2925; fax: +82-31-202-8106

E-mail address: hhong@khu.ac.kr

- i* : 변곡점(point of inflection)
- l* : 액상(liquid)
- m* : 융점(melting point)
- p* : 상변화물질(PCM)
- s* : 고상(solid)
- t* : 시험관(tube)
- w* : 물(water)

1. 서 론

태양열, 심야전력 등 에너지의 효율적 이용을 위해 축열제에 대한 연구가 활발히 진행되면서 잠열을 이용한 열에너지 저장방법이 큰 주목을 받고 있다. 우수한 축열제의 구비조건 중 가장 중요한 것은 잠열량 및 비열이 커야 한다는 점이다. 따라서 이의 정확한 측정이 전제되어야 하는데, 일반적으로는 시차주사열량법(DSC), 시차주사열분석법(DTA) 등이 널리 사용된다. 한편 상변화물질 중 무기수화물은 단위체적당 열에너지 저장용량이 크지만, 과냉각이나 상분리현상을 가지고 있기 때문에 반복적으로 사용할 경우 잠열량이 줄어드는 퇴화현상이 일어나게 된다. 이러한 퇴화현상을 막기 위해 증점제나 조해제와 같은 첨가제를 이용한 잠열축열제의 개발이 이루어지고 있다.⁽¹⁻³⁾

그러나 이와 같이 여러 가지 물질이 혼합된 잠열제를 DSC나 DTA로 열적 물성치를 측정하는데는 주의를 요한다. DSC나 DTA는 가장 널리 알려진 잠열측정법으로서 보편화된 방식이나, 시료로서 1~10 mg 정도의 매우 적은 양을 추출하기 때문에 균일하게 혼합되지 않을 경우 그 시료가 상변화물질 전체를 대표한다고 볼 수 없다. 또한 DSC나 DTA는 측정방법도 복잡하고 비용

도 많이 드는 단점을 가지고 있다.

잠열축열제의 경우 기본 물질에 각종 첨가제가 포함될 수 있으므로 DSC나 DTA의 대안으로 제안된 것이 Zhang et al.⁽⁴⁾이 제안한 T-history법이다. 이 방법은 미량의 샘플을 채취하지 않은 상태에서 측정이 가능하므로 밀폐된 용기 내에서 반복실험하는 경우 특히 편리하다. 그러나, 기존의 T-history법에서는 물리적으로 타당하지 못한 가정의 도입과 해석으로 정확한 잠열량 측정에는 한계가 있다.

본 연구에서는 이와 같은 T-history법의 원리와 문제점을 살펴보고 이를 해결할 수 있는 방법에 대해 고찰해 보았다.

2. T-history법의 원리와 문제점

T-history법은 집중용량법을 적용할 수 있는 조건($Bi < 0.1$) 하에서 Fig. 1과 같이 튜브 속에 기준물질(보통 종류수를 사용)과 상변화물질을 상전이온도보다 높은 온도로 유지시키다가 이를 동시에 대기 중으로 방열시키면서 온도를 연속적으로 측정한다. 이러한 실험으로부터 Fig. 2와 Fig.

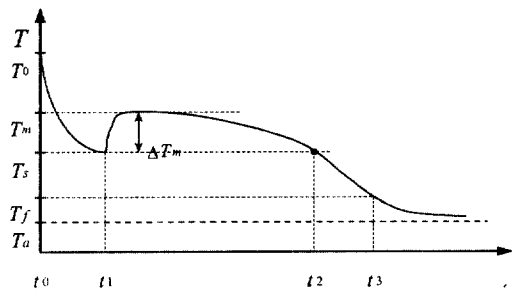


Fig. 2 A typical T-history curve for PCM during a cooling process.

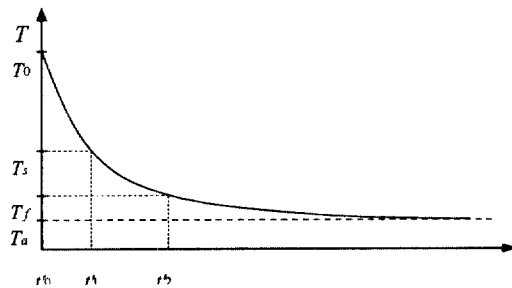


Fig. 3 A typical T-history curve for pure water during a cooling process.

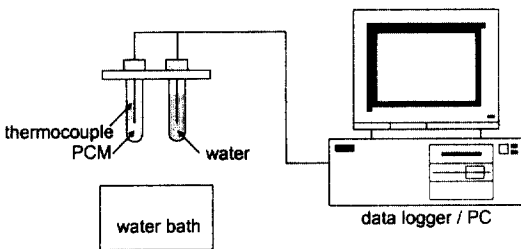


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

3과 같은 상변화물질과 기준물질에 대한 2개의 T-history 곡선(시간에 따른 온도변화)을 얻고 이를 이용하여 잠열량을 계산한다. 이로부터 잠열량을 계산하기 위해서는 잠열구간을 설정해 주어야 한다. 잠열구간에서 일정온도를 유지하다 급격히 온도가 떨어지는 이상적인 경우에는 구간 선택의 어려움이 없으나, Fig. 2와 같은 경우에는 시간 t_2 에 해당하는 점을 선택하는 데 주의가 요구된다. 그러나 T-history법의 해석에서는 잠열구간과 고상 현열구간 사이의 구분을 과냉각 해소온도를 이용하였다. 즉, Fig. 2에서 $t_0 \sim t_1$ 구간이 액상 현열구간, $t_1 \sim t_2$ 구간이 잠열구간으로서 과냉각 해소온도 T_s 까지 하강하였을 때의 시간을 t_2 로 취한 것이다.

그러나 과냉각 해소온도와 잠열구간이 종료되는 온도와는 전혀 상관이 없으며, 더욱이 과냉각이란 물질의 고유한 성질이 아니라 용액의 부피, 순도, 냉각속도, 용기 표면의 상태, 용액의 교반 여부에 따라 그 정도가 다르기 때문에 잠열재의 물성을 측정하기 위한 기준으로 사용하는 것은 타당하지 못하다. 또한 PCM의 잠열 방출구간에서는 잠열만이 존재하는 것으로 간주하였으나, Fig. 2에서 보면 알 수 있듯이 $t_1 \sim t_2$ 의 잠열구간에서도 온도변화가 있으며 이에 따른 현열이 존재한다. 이외에도 튜브의 질량은 튜브의 전체질량이 아닌 PCM과 접하는 튜브의 질량만을 고려해야 한다.

3. Modified T-history법

3.1 측정원리 및 해석

본 논문에서 제시하는 Modified T-history법은

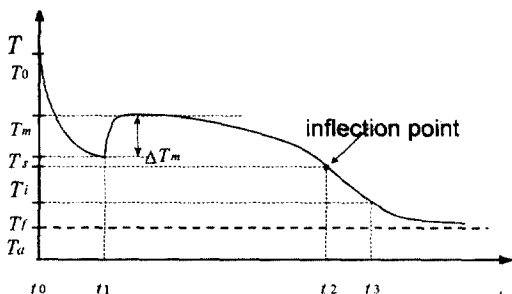


Fig. 4 A typical modified T-history curve for PCM during a cooling process.

원래의 T-history법과 실험방법은 거의 동일하나 해석법을 개선한 것이다.

PCM과 증류수를 충전한 시험관들을 항온조에 넣은 후 시험관과 시험관 내부의 온도가 상전이 온도보다 높은 상태로 균일해지도록 한다. 그 후 Fig. 1과 같이 이들 시험관을 동시에 주위에 노출시켜 시간에 따른 온도변화를 측정하면, Fig. 4 및 Fig. 5와 같은 그래프(T-history 곡선)를 얻을 수 있다.

$Bi (= hR/2k)$, 여기서 R 은 시험관의 반지름, k 는 PCM의 열전도율, h 는 시험관 외부의 대류열 전달계수) 수가 0.1보다 작으면, 시험관 내부의 온도분포를 균일하다고 가정할 수 있으며 집중용량법을 사용할 수 있다.⁽⁵⁾

PCM이 과냉각 현상을 가지고 있으면 액상 현열구간과 잠열구간 사이의 경계를 과냉각이 해소되는 시점(t_1)으로 볼 수 있다. 따라서 PCM의 액상 현열구간($t_0 \leq t \leq t_1$)에서 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$(m_{t,p} C_{p,t} + m_p C_{p,l})(T_0 - T_s) = hA_c A_1 \quad (1)$$

여기서, $A_1 = \int_{t_0}^{t_1} (T_p - T_a) dt$ 이며, m_p 는 PCM의 질량, $m_{t,p}$ 는 PCM과 접하는 부분의 시험관의 질량을 나타내며, $C_{p,l}$ 과 $C_{p,t}$ 는 액상 PCM과 시험관의 평균 비열을 의미한다. A_c 는 PCM이 채워진 부분의 시험관의 대류 열전달면적이며, T_p 는 PCM의 온도, T_a 는 시험관 주위의 온도이다. 시험관의 주위로는 항온조도 가능하나, 본 연구에서는 Bi 수를 가능하면 작게 하기 위해 시험관 주위를 대기로 하였다.

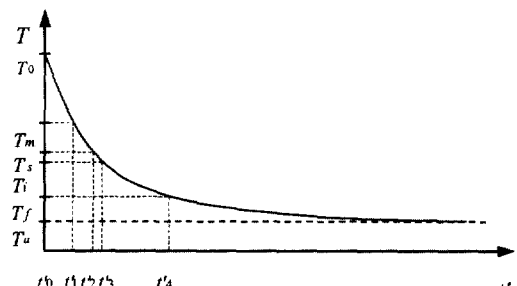


Fig. 5 A typical modified T-history curve for pure water during a cooling process.

본 논문에서 제시하는 잠열구간과 고상 현열구간의 경계는 $t_1 \leq t \leq t_3$ 인 구간에서 PCM에 대한 T-history 곡선의 1차 도함수가 극값을 갖는 지점(즉, T-history 곡선의 변곡점)을 t_2 로 취하는 것이다. 이는 집중용량법을 적용할 수 있는 경우 현열구간에서의 온도가 e^{-4t} 로 감소하는 데 비해 잠열구간에서의 온도는 다른 형태로 감소하기 때문이다.

$t_1 \leq t \leq t_2$ 의 잠열구간에서 PCM의 잠열 H_m 에 대해 다음의 식을 얻을 수 있다. 이때 잠열구간에서의 비열은 고상 비열과 액상 비열의 평균값으로 가정하였다. 또한 원래의 T-history법에서는 고려하지 않은, 상변화시 온도변화에 따른 현열 및 튜브의 현열을 포함하였다.

$$\left(m_{i,p} C_{p,t} + m_p \frac{C_{p,t} + C_{p,s}}{2} \right) (T_m - T_f) + m_p H_m = h A_c A_2 \quad (2)$$

여기서, $A_2 = \int_{t_1}^{t_2} (T_p - T_a) dt$ 를 의미한다.

유사한 방법으로 PCM의 고상 현열구간($t_2 \leq t \leq t_3$)에서 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$(m_{i,p} C_{p,t} + m_p C_{p,s}) (T_i - T_f) = h A_c A_3 \quad (3)$$

여기서, $A_3 = \int_{t_2}^{t_3} (T_p - T_a) dt$ 이며, $C_{p,s}$ 는 PCM의 고상 비열이다. 그리고 T_f 는 실험종료온도로서 $T_a < T_f < T_i$ 를 만족하는 임의의 값이다.

또한, PCM과 마찬가지로 증류수에 대한 T-history 곡선(Fig. 5)으로부터 다음의 식들을 얻을 수 있다. 이 경우에는 잠열이 없으므로 현열구간에 대한 식들로 이루어진다.

$$(m_{i,w} C_{p,t} + m_w C_{p,w}) (T_0 - T_s) = h A_c' A_1' \quad (4)$$

$$(m_{i,w} C_{p,t} + m_w C_{p,w}) (T_m - T_i) = h A_c' A_2' \quad (5)$$

$$(m_{i,w} C_{p,t} + m_w C_{p,w}) (T_i - T_f) = h A_c' A_3' \quad (6)$$

여기서, $A_1' = \int_{t_0}^{t_1'} (T_w - T_a) dt$, $A_2' = \int_{t_1'}^{t_2'}$

$$T_a) dt, A_3' = \int_{t_2'}^{t_3'} (T_w - T_a) dt$$
이다.

또한, m_w 와 $C_{p,w}$ 는 각각 증류수의 질량과 평균비열이며, $m_{i,w}$ 는 증류수와 접하는 부분의 튜브의 질량이고, A_c' 은 증류수와 접하는 튜브의 대류 열전달면적이다.

이상의 식들로부터 최종적으로 다음의 식들이 유도된다.

$$C_{p,t} = \frac{m_{i,w} C_{p,t} + m_w C_{p,w}}{m_p} \frac{A_c}{A_c'} \frac{A_1}{A_1'} - \frac{m_{i,p}}{m_p} C_{p,t} \quad (7)$$

$$C_{p,s} = \frac{m_{i,w} C_{p,t} + m_w C_{p,w}}{m_p} \frac{A_c}{A_c'} \frac{A_3}{A_3'} - \frac{m_{i,p}}{m_p} C_{p,t} \quad (8)$$

$$H_m = - \left(\frac{m_{i,p}}{m_p} C_{p,t} + \frac{C_{p,t} + C_{p,s}}{2} \right) (T_m - T_i) + \frac{m_{i,w} C_{p,t} + m_w C_{p,w}}{m_p} \frac{A_c}{A_c'} \frac{A_2'}{A_2'} (T_m - T_i) \quad (9)$$

3.2 실험 및 결과

상변화온도가 58℃로서 상온보다 높고 과냉각 해소온도가 거의 일정하며, 반복사용에도 상분리 현상이 심하지 않은 초산염($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)을 시료로 사용하였다. 시료의 온도는 예비실험을 통해 길이 방향으로 거의 영향이 없음을 확인한 후 Fig. 1과 같이 시험관의 중앙부에 열전대를 1개소 설치하여 측정하였다.

초산염의 열전도율은 고상에서 0.6 W/m·K이며, 대기중에 수직으로 위치한 시험관 표면(자연 대류가 지배적)의 열전달계수는 상변화온도 근방에서 4 W/m²·K 정도이다. 대기조건하에서 Bi < 0.1을 만족할 수 있도록 반지름이 0.5 cm인 파이렉스(열전도율 : 1.4 W/m·K) 시험관을 사용하였다. 또한 시험관 양끝의 영향을 줄이기 위해 시험관의 길이가 직경의 10배를 충분히 넘는 20 cm의 것을 선정하였다. 실험실의 온도변화는 거의 없는 상태로 유지하였으며, 기류의 속도는 0.1 m/s 이하가 되도록 유지하였다.

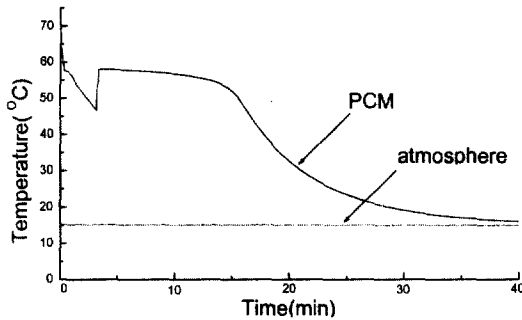


Fig. 6 T-history curve for PCM using $\text{CH}_3\text{-COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as sample.

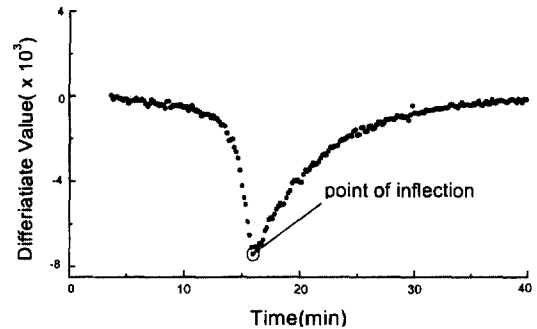


Fig. 8 First derivative curve of Fig. 6 to search a point of inflection.

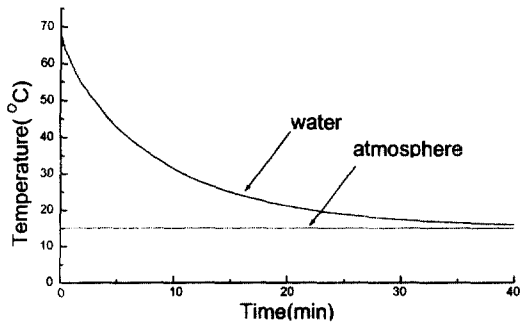


Fig. 7 T-history curve for water using $\text{CH}_3\text{-COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as sample.

실험결과 얻어진 T-history 곡선은 Fig. 6 및 Fig. 7과 같다. Fig. 8은 잠열구간과 고상 현열구간과의 경계를 결정하는 방법을 보인 그림으로 T-history 곡선의 변곡점을 찾기 위해 T-history 곡선의 1차 도함수가 극값을 갖는 지점을 수치미분을 통하여 구한 것이다.

Table 1에 동일한 실험인 경우에도 해석을 달

리함으로써 얼마나 차이가 나는지를 정리하였다. 2장에서도 언급하였듯이 T-history의 주된 오차 요인으로는 잠열구간 내에서 현열의 효과를 무시한 점과 잠열구간의 종료점으로 과냉각 해소온도를 사용한 점 등을 제시한 바 있다. 따라서 각각이 T-history의 오차에 얼마나 영향을 주는가를 파악한 후 이 두 가지에 기타 요인을 포함한 것을 Modified T-history의 결과로서 Table 1에 제시하였다. Table 1에서 Analysis I은 기존의 T-history 해석에 잠열구간 내에서 현열의 효과를 포함한 것이며, Analysis II는 잠열구간의 종료점으로 변곡점을 사용하여 해석한 것이다. Table 2와 같이 총 6회의 실험을 수행하였으며, 95% 신뢰구간을 같이 표시하였다. 잠열량 H_m 은 T-history법과 Modified T-history법 사이에 무려 40%의 차이를 보였으며, 문헌값 $226^{(6)} \sim 263^{(7)}$ [kJ/kg]과 DSC 결과인 253 [kJ/kg]에 비하면 T-history법의 해석결과는 상당히 부정확함을 알 수 있다.

Table 1 Comparison of results according to analysis methods

	$C_{p,l}$ [kJ/kg °C]	$C_{p,s}$ [kJ/kg °C]	H_m [kJ/kg]
T-history	3.41 ± 0.59	1.98 ± 0.45	408 ± 27
Modified T-history	3.77 ± 0.57	2.25 ± 0.24	245 ± 9
Analysis I	3.74 ± 0.60	2.35 ± 0.20	236 ± 11
Analysis II	3.40 ± 0.60	1.53 ± 0.44	423 ± 33
Reference value ⁽⁶⁾	3.05	-	226
Reference value ⁽⁷⁾	3.68	2.11	263
Value of DSC			253

Analysis I : including the effect of sensible heat in the range of latent heat release

Analysis II : using an inflection point in T-history method to determine the range of latent heat release

Table 2 Comparison of T_m , T_s , T_i and their differences

No.	T_m	T_s	T_i	$T_m - T_i$	$T_s - T_i$
1	58.1	46.6	43.8	14.3	2.8
2	57.8	48.2	46.8	11.0	1.4
3	58.1	48.3	42.5	15.6	5.8
4	58.0	48.3	41.1	16.9	7.2
5	57.9	47.2	44.4	13.5	2.8
6	58.1	45.3	45.7	12.4	-0.4
Average	58.0	47.3	44.1	14.0	3.3
	± 0.1	± 1.3	± 2.2	± 2.2	± 2.9

3.3 고찰

Fig. 4 및 Fig. 6과 같이 잠열구간에서도 정도의 차이는 있으나 온도가 떨어지는 것이 일반적이며, 일정온도를 유지하며 잠열을 방출하다가 현열구간이 되는 경우는 드물다. 이는 PCM에 따른 고유성질일 수도 있으며, 일부는 튜브 중심부와 외주부의 온도차에 의한 영향일 수도 있다.

원래의 T-history법에서는 잠열구간의 온도가 일정한 것을 전제로 식이 전개되었으나, 망초 및 초산염을 대상으로 한 다수의 실험을 통하여 명백히 온도강하가 관찰되었다. 따라서 온도강하가 큰 경우 해석과정에서는 이 영향을 반드시 포함해야 하며, Table 1로부터 현열의 포함 여부에 따라 계산된 잠열량 H_m 의 값이 현격히 차이나는 것을 알 수 있다. 즉 원래의 T-history법과 잠열구간에 현열을 고려한 T-history법(Analysis I)의 차이가 40%로서, 초산염의 경우 T-history법의 주된 오차요인을 잠열구간에 현열을 잠열에 포함시킨 것으로 볼 수 있다. Table 2에 용융온도와 잠열방출 종료온도의 차 $T_m - T_i$ 를 나타내었으며, 이 값이 클수록 잠열방출구간 내의 현열의 영향이 커지게 된다.

잠열을 수반하지 않는 냉각과정은 $T \sim e^{h/r}$ 의 형태로 지수식으로 감소하는 데 비해 잠열이 방출되는 구간에서는 이와 다른 양상을 보인다. 따라서 곡선의 곡률반경이 반대로 되는 변곡점을 잠열구간의 종료시점으로 보는 것이 충분한 타당성이 있다. Table 1에 원래의 T-history법에 의한 해석결과와 변곡점을 잠열구간으로 취한 해석결과를 비교해 보면 4%로 예상 외로 작은 차이

가 나는데, 초산염의 경우 과냉각 해소온도와 변곡점의 평균 온도차 $T_s - T_i$ 는 3.3°C로서 $T_m - T_i$ 보다 훨씬 작기 때문이다. 실제로는 이보다 더 큰 온도 차이를 보이는 경우도 적지 않으므로, 물리적인 근거 없이 과냉각 해소온도를 사용하는 것은 측정값의 신뢰성을 떨어뜨리는 요인이 됨을 확인할 수 있다.

한편 원래의 T-history법에서는 PCM 튜브와 증류수 튜브의 전열면적을 같게 하였으나, 이 효과를 해석에 포함시키면 반드시 같을 필요는 없으며 오히려 고액 상변화 과정에서 발생하는 체적변화를 고려하면 같게 하는 것이 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 전열면적을 임의로 취하고, 해석시에 체적팽창까지 고려할 수 있도록 함으로써 계측이 용이하도록 하였다. 그밖에 잠열구간 내의 튜브 자체의 현열 등을 계산에 포함시켰으며 이 영향도 결코 작지 않은 6% 정도이다.

4. 결론

본 연구에서는 잠열축열재로 사용되는 상변화 물질의 잠열량과 비열을 간단하게 측정하기 위해 제시된 T-history법의 문제점을 해결한 Modified T-history법을 개발하였다.

Modified T-history법은 잠열구간과 고상현열구간의 경계의 임의성을 해결하기 위하여 과냉각이 해소되는 점이 아닌 변곡점을 선정하였고, 잠열구간에서 상변화시 온도변화에 의한 현열과 튜브의 현열을 고려하였다. 또한 튜브의 질량을 튜브 전체질량이 아닌 각각 상변화물질과 증류수가 차지하고 있는 면적만을 사용하여 정도 및 신뢰성을 높였다. 이를 이용하여 비열과 잠열을 측정 한 결과 문헌값에 상당히 접근된 타당한 결과를 얻을 수 있었다.

잠열방출 해소온도를 1차 도함수를 이용하여 결정하였지만, 잠열축열재의 특성에 따라 변곡점을 구분하기 힘든 경우가 존재하므로 보다 용이하게 찾을 수 있는 연구, Bi 수가 큰 시험관 등에 대한 해석 및 이에 따른 정도분석 등이 향후 연구로 요구된다.

후 기

본 연구는 1999년 학술진흥재단의 연구비에 의

하여 지원되었음(KRF-99-003-E00094).

참고문헌

1. Sohn, K. and Hong, H., 2000, Improvement on thermal property of sodium sulfate decahydrate for latent heat storage materials, Proceedings of the SAREK 2000 Winter annual conference.
2. Park, W. H., 1989, A System Development of Thermal Energy Storage at High Temperatures, KIST.
3. Kim, S. D., 1992, Heat Transfer Characteristics in Latent Heat Storage Systems Using Salt Hydrates, KIST.
4. Zhang, Y. and Jiang, Y., 1999, A simple method, the T-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials, Measurement and Science Technology, Vol. 10, pp. 201-205.
5. Incropera, F. P. and Dewitt, D. P., 1996, Fundamentals of Heat and Mass Transfer, 4th ed., Wiley, New York, pp. 212-217.
6. Lane, G. A., 1986, Solar Energy Storage: Latent Heat Materials, Vol. II: Technology, CRC press, Florida, pp. 79-90.
7. Ulman, A. and Valentin, B., 1983, Investigations of sodium acetate trihydrate for solar latent heat storage, controlling the melting point, Solar Energy Materials, 9, pp. 177-181.