

밀폐캡슐 내 저온 PCM의 잠열측정법

류 경 용*, 박 창 현*, 백 종 현**, 홍 회 기†

*경희대학교 대학원, **한국생산기술연구원, † 경희대학교 기계산업시스템공학부

Measurement Method of Latent Heat of Low Melting Temperature PCM in Closed Capsule

Kyung Yong Ryu*, Chang Hyun Park*, Jong Hyeon Peck**, Hiki Hong†

*Graduate School, KyungHee University, Suwon 449-701, Korea

** Korea Institute of Industrial Technology, Chonan 330-825, Korea

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

ABSTRACT: We studied methods to measure heat of fusion of phase change materials(PCMs) with melting point lower than room temperature. In particular, the purpose of the present study is to obtain latent heat of thermal storage material including several additives in the well-sealed capsule. T-history method and heat-flux meter was used in the experiments where the pure water was selected as specimen. Though those results are not in good agreement with the exact value, the methods can be applied usefully in confirming whether or not the amount of the latent heat reduces through repetitive cycle.

Key words: PCM(상변화물질), Latent heat(잠열), Specific heat(비열), T-history method, Heat of fusion(융해열), Heat-flux meter(열유속계)

기 호 설 명

A_c : 열전달 면적 [m^2]

Bi : Biot 수, $hR/(2k)$

C_p : 정압비열 [$kJ/(kg \cdot K)$]

ΔE : 열유속계 기전력 [mV]

h : 열전달계수 [$W/(m^2 \cdot K)$]

h_m : 잠열 [kJ/kg]

k : 열전도율 [$W/(m \cdot K)$]

m : 질량 [kg]

q'' : 열유속 [W/m^2]

T : 온도 [$^{\circ}C$]

t : 시간 [sec]

상첨자

$'$: 증류수(pure water)

하첨자

0 : 초기상태(initial state)

a : 대기(atmosphere)

f : 종료(final)

i : 변곡점(point of inflection)

l : 액상(liquid)

m : 융점(melting point)

p : 상변화물질

s : 고상(solid)

t : 시험관(tube)

† Corresponding author

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

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

w : 물(water)

1. 서론

에너지의 효율적 이용을 위해 축열재에 대한 연구가 활발히 진행되면서 잠열을 이용한 열에너지 저장방법이 큰 주목을 받고 있다. 우수한 축열재의 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.

DSC나 DTA는 가장 널리 알려지고 보편화된 방식이나, 시료로서 매우 적은 양(1~10 mg)을 추출하기 때문에 여러 물질이 혼합된 잠열재의 경우 주의를 요한다. 잠열축열재의 경우 기본 물질에 각종 첨가제가 포함될 수 있으므로 DSC나 DTA의 대안으로 제안된 것이 Zhang(1999)⁽¹⁾ 등이 제안한 T-history법이다. 이 방법은 미량의 샘플을 채취하지 않은 상태에서 측정이 가능하므로 밀폐된 용기 내에서 반복실험하는 경우 특히 편리하고, 실험이 간단하여 빠른 시간 내에 잠열축열재의 물성치를 구할 수 있는 장점이 있다.

한편 일본에서 岩本⁽²⁾ 등이 발표한 논문에서는 구간을 충분히 넓게 설정한 후 온도를 2℃씩 올리면서 발생하는 열량을 열유속계를 이용하여 측정함으로써 잠열량을 구하였다. 이 방법 역시 장비가 단순하고 샘플 채취가 불필요하나 T-history법보다는 측정이 번거로운 편이다. 그러나 집중용량법의 적용이 가능한 전제하에서 사용해야 하는 DSC, DTA 및 T-history법과 달리 시료내부의 온도가 불균일한 경우에도 비교적 정확한 값을 얻을 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 T-history법을 이용하여 상변화 온도가 상온보다 낮은 저온시료의 잠열 및 비열을 측정하고자 하였다. 지금까지의 연구는 난방용에 사용하기 위해 개발된 상온 이상의 융점을 가지는 물질을 대상으로 하여왔다. 이 경우 융점이상의 시험관 내 시료를 대기 중에 두게 되며, 통상 시험관 바깥쪽부터 응고가 시작된다. 반면에 융점이 상온 이하인 시료의 경우에는 자연대류가 발생하며 바깥 및 상부부터 용융이 시작되고 또한 남아 있는 고상이 움직일 수 있어, 오차가 클 것으로 예상된다. 따라서 본 연구에서는

이와 같은 문제를 해결하고 T-history법의 저온 시료 적용여부를 알아 보았다.

열유속계를 이용한 잠열측정법에서는 기존의 구간을 두면서 단계적으로 가열 혹은 냉각을 시키던 방법에서 연속적으로 가열·냉각함으로써 측정을 용이하게 하였다. 동일한 시료에 T-history법과 열유속계법을 적용하여 T-history법의 정도를 높이는 방안을 강구하였다.

2. T-history법에 의한 잠열의 측정

2.1 T-history법의 개요

T-history법은 Fig. 1에 보인 것과 같이 시료인 PCM과 참고물질인 증류수를 충전한 시험관들을 항온조에 넣은 후 시험관과 시험관 내부의 온도가 상전이온도보다 높은 상태로 균일해지도록 한다. 그 후 이들 시험관을 대기 중에 노출시켜 시간에 따른 온도변화를 측정하면, Fig. 2와 같은 그래프(T-history 곡선)를 얻을 수 있다.

원래의 T-history법은 여러 가지 물질이 혼합된 시료의 열적 물성치를 측정하는 편리한 방법

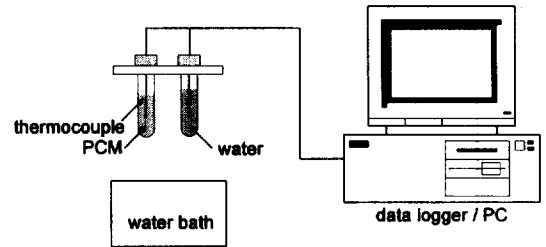


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

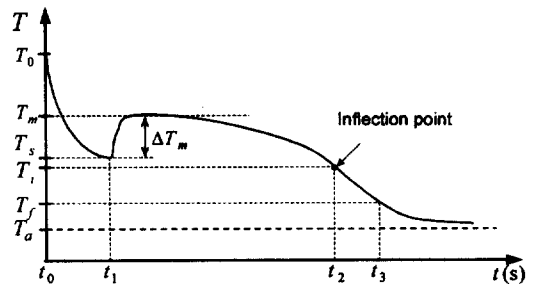


Fig. 2 A typical modified T-history curve for PCM during cooling process.

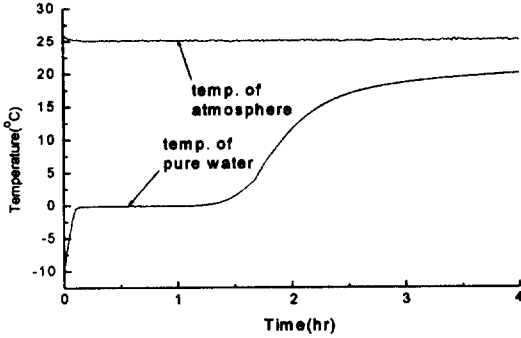


Fig. 3 T-history curve for pure water as test material.

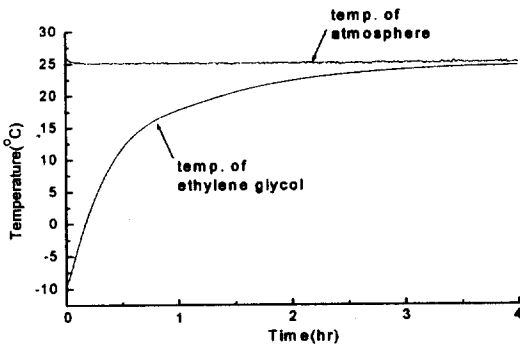


Fig. 4 T-history curve for ethylene glycol as reference material.

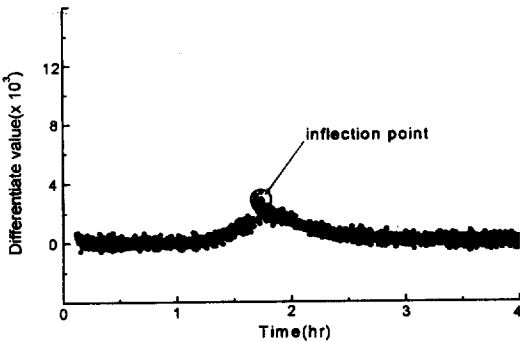


Fig. 5 First derivative curve of Fig. 3 to search a point of inflection.

이지만 해석상의 문제점이 있었다. 저자들은 이러한 T-history법의 문제점을 해결하여 측정값의 신뢰성을 향상시킨 바 있다.⁽³⁾ 즉 원래의 T-history법에서는 잠열방출 종료점을 과냉각이 해소되는 온도로 보았는데, 과냉각은 물질의 고유한 성질이 아니므로 타당하지 못한 해석이다.

따라서 수정된 T-history법에서는 잠열구간과 고상 현열구간과의 경계를 PCM에 대한 T-history 곡선의 변곡점으로 결정하였다. 또한 T-history법에서는 고려하지 않은 상변화시 온도변화에 따른 현열 및 튜브의 현열을 포함시켰으며, PCM 튜브와 참고물질 튜브의 전열 면적을 임의로 취해서 해석시에 체적팽창까지 고려할 수 있도록 하였다.

최종적으로 잠열 및 비열에 관련된 다음과 같은 식들이 유도된다.

$$C_{p,i} = \frac{m_{l,w}C_{p,i} + m_w C_{p,w} \frac{A_c}{A_c'} \frac{A_1}{A_1'}}{m_p} - \frac{m_{l,p}}{m_p} C_{p,i} \quad (1)$$

$$C_{p,s} = \frac{m_{l,w}C_{p,i} + m_w C_{p,w} \frac{A_c}{A_c'} \frac{A_3}{A_3'}}{m_p} - \frac{m_{l,p}}{m_p} C_{p,i} \quad (2)$$

$$H_m = - \left(\frac{m_{l,p}}{m_p} C_{p,i} + \frac{C_{p,i} + C_{p,s}}{2} \right) (T_m - T_i) + \frac{m_{l,w}C_{p,i} + m_w C_{p,w} \frac{A_c}{A_c'} \frac{A_2}{A_2'}}{m_p} (T_m - T_i) \quad (3)$$

2. 2 저온시료의 잠열량 측정

종래의 T-history법은 용점이 상온 이상인 잠열축열재의 비열과 잠열을 측정하는데 많은 연구와 실험이 이루어졌고, 상당 수준의 신뢰성을 갖추어 왔다. 하지만 저온의 용점을 가진 시료에 대한 연구는 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 저온의 용점을 가지는 상변화물질의 열적 물성치를 T-history법으로 구해보았다. 시료는 용점이 0°C인 증류수를 선택하였고, 참고물질은 에틸렌글리콜(용점 -11.5°C)을 사용하였다. 항온조의 온도를 -10°C로 유지시킨 후 참고물질과 시료물질을 대기 중에 동시에 노출시켰다. Fig. 3은 시료인 증류수의, Fig. 4는 참고물질인 에틸렌글리콜의 T-history 곡선이다. Fig. 5는 잠열구간의 경계로서 증류수의 변곡점을 찾기 위한 1차미분 곡선을 나타내고 있다.

증류수의 T-history 곡선 Fig. 3을 보면 상온 이상의 용점을 가진 시료의 T-history 곡선 Fig. 2와 반대의 경향을 보이나, 단순한 반대양상이 아니므로 주의를 요한다. 즉 Fig. 3에서는 Fig. 2에서 관찰된 과냉과 같은 현상이 없으므로, 잠열구간의 시작과 종료 모두 변곡점을 통하여 구해야 한다. 특히 얼음의 경우에는 녹으면서 부력에 의해 표면으로 뜨게 되므로 정확한 잠열의

측정에 더욱 어려움을 준다. 따라서 본 연구에서는 튜브의 중심에 열전대가 설치된 스테인리스 세관을 심어서 그 세관을 중심으로 열음이 부상하지 않도록 하였다.

동일한 시료를 대상으로 총 6회 측정하였으며, Table 1에 그 결과를 정리하였다. 문헌값과의 오차는 2.4%이다. 길이 방향으로 온도차가 있으므로 시험관(반지름 6 mm)의 하부에서부터 35 mm, 105 mm, 175 mm의 3군데에 열전대를 설치하고 이들의 평균값으로부터 시료의 잠열량 등을 구하였다.

3. 열유속계를 이용한 잠열의 측정

3.1 열유속계의 제작 및 보정

사용된 열유속계(heat-flux meter)는 벽면을 통한 열유속 q'' 을 측정하기 위해 열전대열(thermopile)의 원리를 응용한 것으로 열전대를 직렬로 연결하여 기전력을 크게 한 것이다. Fig. 6과 같이 열유속계의 길이는 잠열측열재를 봉입한 폴리에틸렌 파이프의 둘레길이와 같게 제작하였다. 미세한 온도차를 정확히 측정하기 위해 T형 열전대를 두께 1 mm의 실리콘 고무시트에 직렬로 16번, 이음 부분은 납땜으로 연결하였다.

제작된 열유속계에 대해 온도차에 의한 기전력과 열유속 사이의 관계를 구해야 한다.

이를 위해 Fig. 7과 같은 보정장치를 구성하였다. 니크롬 박막히터를 통해 공급된 열이 열유속계를 통해 외부로 배출될 수 있는 구조를 취하고 있다. 충분한 두께의 단열재(isopink)를 사용하여 측면과 하부로의 배출을 억제하였으며, 아랫쪽에 동일한 구조의 히터를 대칭으로 설치하였다. 또한 니크롬 박막히터와 열유속계의 직접접촉을 피하기 위해 실리콘 고무시트를 삽입하였다. 이때 접촉저항을 줄이기 위해 실리콘 고무의 위, 아래에 열전도율이 큰 그리스(thermal grease)를 발라주고 전체를 잘 밀착시켰다.⁽⁶⁾

히터에 가해지는 전압을 설정하고 열유속계에서 나온 전압이 안정화가 될 때까지 기다린 후의 값을 기록하였다. 보정결과를 Fig. 8에 나타내었고, 최소자승법에 의한 식은 다음과 같다.

$$q'' = 1014.6\Delta E \quad (4)$$

Table 1 The fusion of heat and specific heat of pure water obtained by T-history method

	$C_{p,l}$	$C_{p,s}$	H_m
1	4.39	1.56	316
2	3.99	1.54	323
3	4.55	1.31	320
4	4.90	1.55	319
5	4.76	2.42	335
6	4.89	2.33	346
Average	4.58 ± 0.37	1.79 ± 0.49	327 ± 12
Reference ^(4,5)	4.18	2.09	335

3.2 잠열의 측정방법

측열재를 폴리에틸렌 파이프에 충전하고 내부 온도를 측정할 수 있는 열전대와 앞서 제작한 열유속계를 설치하였다.

T-history법에서 사용한 것과 동일한 시료인 증류수를 사용하였다. 실험은 항온조에 시료튜브를 넣고 측열재의 용점보다 낮은 -10°C 로 유지시킨 후 항온조 내부의 온도를 20°C 까지 $0.71^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 비율로 상승시켰다. 이때 데이터로거로 2초마다 각 지점의 온도와 열유속을 측정하였다.

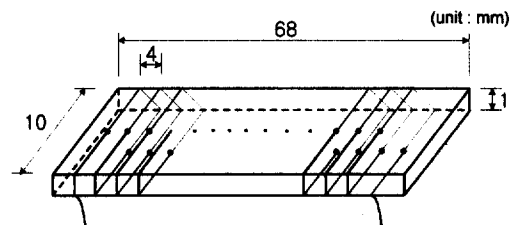


Fig. 6 Heat-flux meter.

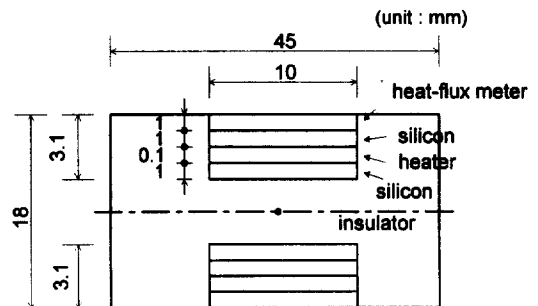


Fig. 7 Calibration for heat-flux meter.

Table 2 The fusion of heat and specific heat of pure water obtained using heat-flux meter

	$C_{p,s}$	$C_{p,l}$	H_m
1	3.80	7.10	352
2	4.14	6.25	355
3	4.16	5.72	355
4	4.41	6.02	354
5	4.29	5.65	356
6	4.13	5.50	364
Average	4.15 ± 0.22	6.04 ± 0.61	356 ± 4
T-history	1.79 ± 0.49	4.58 ± 0.37	327 ± 12
Reference ^(4,5)	2.09	4.18	335

3. 3 실험결과

시간에 따른 온도와 열유속의 변화를 Fig. 9(a)에 나타내었다. 그림으로부터 열유속이 거의 일정한 고상구간을 거쳐 갑자기 증가하는 잠열구간, 다시 열유속이 일정한 액상구간으로 구성된 것을 알 수 있다. 이를 단순화한 그림이 Fig. 9(b)로서 빗금친 부분 A_2 이 잠열에 해당된다. A_1 은 고상의 비열, A_3 은 잠열구간의 비열, A_4 는 액상의 비열에 상당하며, 이들 면적을 수치적으로 구함으로써 잠열과 비열을 구할 수 있다.

$$C_{p,s} = \frac{AA_1}{m_p(T_2 - T_1)} \quad (5)$$

$$C_{p,l} = \frac{AA_4}{m_p(T_4 - T_3)} \quad (6)$$

$$h_m = \frac{AA_2}{m_p} \quad (7)$$

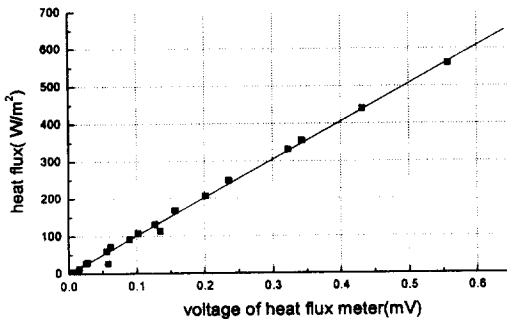
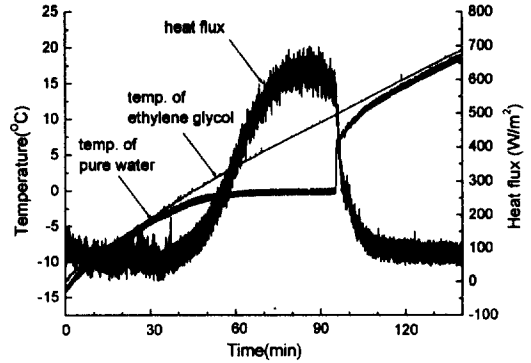
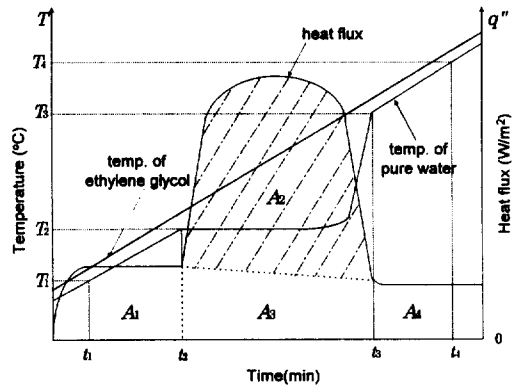


Fig. 8 Calibration for heat-flux meter.



(a) Timewise variation of heat flux and temperatures.



(b) Simplified model.

Fig. 9 Graph for measuring of latent heat.

여기서, A 는 시료튜브의 면적이고, m_p 는 시료의 질량이다.

비열 및 잠열의 계산시 온도로서 $T_1 = -7^\circ\text{C}$, $T_2 = -2^\circ\text{C}$, $T_3 = 17^\circ\text{C}$, $T_4 = 19^\circ\text{C}$ 를 사용하였다. 결과는 Table 2에 나타내었으며, 총 6회 실험을 하였으며 오차신뢰구간은 95%이다.

4. 고찰

잠열측열재의 경우 조핵제나 증점제와 같은 첨가제가 포함될 수 있으며 다소 불균일할 수도 있다. DSC나 DTA로 잠열을 측정하는 경우 소량의 시료를 사용하기 때문에 미소한 양이 잠열측열재 전체를 대표한다고 볼 수 없다. 또한 밀폐되어 있는 시료의 경우 시료의 채취가 어려울 뿐만 아니라 시료의 채취과정에서 시료가 공기와의 반응

으로 물성이 변할 수 있다. T-history법과 열유속계를 이용한 방법은 이러한 문제를 해결하고자 한 것이다. 특히 저온 시료의 경우 DSC는 추가 비용이 소요되고 측정에 번거로움이 따른다. T-history법에 대한 실험결과 Table 1에 보인 바와 같이 실제값에 비해 2.4% 작은 값을 보였다. 그러나 용융이 시험관벽부터 중심부로 진행되면서 반경방향으로 온도분포가 존재하게 되며 이에 따라 원래 T-history법에 도입된 집중용량법을 그대로 적용하기에는 오차가 커질 것으로 예상된다. 즉 같은 단면에서도 측정위치에 따라 온도편차가 존재하며 이는 잠열량의 계산에 적지 않은 영향을 미치게 되기 때문이다. 따라서 이에 대한 해석적인 접근 등을 통해 측정 정도를 높일 수 있는 방안이 강구되어야 할 것이다. 그러나 단순히 측정재의 반복실험을 통한 잠열량의 감소 등을 파악하는 것이 주목적이라면 현재의 방법으로도 충분히 그 목적을 달성할 수 있을 것으로 판단된다.

한편, 열유속계를 이용하여 저온시료의 잠열 및 비열을 측정할 결과를 Table 2에 나타내었다. 시료튜브에 추가로 열유속계를 부착하기는 하나 시료를 채취하지 않고 쉽게 잠열을 측정할 수 있다. 그러나 실제값과 비교하여 6.2% 정도 큰 값을 보였다. 이 오차는 자체 제작한 열유속계의 정도와 밀접한 관련이 있는 것으로 간주된다. 보다 정교한 열유속계 보정장치를 통해서 정도를 높일 수 있으나, 잠열량을 정확히 알고 있는 시료를 통해서도 어느 정도 정확히 보정할 수 있다.

특히 열유속계를 이용하는 방법은 대기중에서 냉각하는 T-history법보다 데이터의 획득시간이 빠르며, 대기와 용점이 비슷한 시료의 열적 물성을 측정하는 데 용이하다. 또한 반경방향으로 온도가 불균일하여 T-history법의 결과에 보정이 요구되는 경우 비교대상으로 사용할 수 있다.

5. 결 론

상온보다 낮은 온도의 용점을 갖는 저온 PCM의 잠열량 등을 측정할 수 있는 방법에 대해 연구하였다. 특히 조해석 등의 다성분으로 구성된 측정재가 밀폐된 캡슐 내에서 반복적인 사용을

통해 측정량 저하의 확인을 용이하게 하는데 연구의 주된 목적이었으며 이를 기존의 T-history법과 열유속계를 응용하여 달성할 수 있었다. 증류수를 시료로 하여 실험한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

(1) T-history법을 통하여 실제값보다 2.4% 작은 결과를 얻었다. 그러나 용융과정에서 수반되는 반경방향의 온도 불균일과 관련되는 오차의 가능성에 대해서는 보다 세밀한 분석이 요구된다.

(2) 열유속계를 이용한 방법은 실제값보다 6.2% 큰 결과를 보였다. 주된 오차요인은 자체 제작한 열유속계의 검정식에 의한 것으로 간주되며, 증류수와 같이 검증된 물질의 잠열량 등과 비교를 통하여 검정하는 경우 더욱 높은 정도가 기대된다. 정도를 높이는 경우 T-history법의 보정용으로도 사용 가능할 것이다.

참고문헌

1. 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.
2. Saito, A. et al., 1996, On the Heat Transfer Characteristics of the Thermal Energy Storage Capsule in the Heat Removal Process, Using an Inorganic Hydrate, *Trans. of JSME*, Vol. 62, No. 604, pp. 4212-4219.
3. Park, C. H. et al., 2001, Consideration on the T-history method used as Measurement Method of Heat of Fusion and Specific Heat of PCMs, *SAREK'2001 Summer Annual Conference*, Vol. III, pp. 1193-1197.
4. Park, W. H. et al., 1989, A System Development of Thermal Energy Storage(III), pp. 173.
5. Choi, I. J., 1996, *Heat Transfer*, pp. 682-683.
6. Park, C. H. et al., 2000, Measure of Heat and Specific Heat Using Heat-Flux Meter, *SAREK'2000 Winter Annual Conference*, Vol I, pp. 272-276.