

밀폐캡슐 내 저온 PCM 잠열측정의 정확도 향상

이 윤 석, 백 종 현*, 강 채 동**, 김 용 식***, 홍 희 기†

경희대학교 대학원, *한국생산기술연구원, **전북대학교 기계공학과, ***청운대학교 건축환경설비학과,

† 경희대학교 기계산업시스템공학부

Accuracy Improvement for Measuring of Latent Heat of PCM with Low Melting Temperature in Closed Capsule

Yoonsuk Lee, Jong Hyeon Peck*, Chaedong Kang**, Yong-Shick Kim***, Hiki Hong†

Graduate School, KyungHee University, Yongin 449-701, Korea

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

** Dept. of Mechanical Engineering, Chonbuk University, Jeonju 561-756, Korea

*** Dept. of Acrchitectoral Environment Eng. and Buliding Services, Chungwoon Univ., Hongsung 350-701, Korea

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

ABSTRACT: In this paper, a measurement method of latent heat of low melting temperature PCM has been investigated in a closed capsule used by T-history technique. In the case of PCM with low melting temperature, the volume is influence by the phase change. that cause transformation of heat transfer area. It is shown that, there is temperature difference between upper and lower parts in the material tube when it is installed in vertically, which affect the amount of latent heat calculation. In order to solve the problem, material tube was mounted horizontally and the tube was filled with material without any space to keep same heat transfer area, and a volume expansion tube was set up on the tube, in this investigation. It is proven that, the proposed method is very effective to reduce an error compared to the results in the references.

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

기 호 실 명

A_c : 열전달 면적 [m^2]

Bi : Biot 수, $hR/(2k)$

C_p : 정압비열 [$kJ/(kg \cdot K)$]

h : 열전달계수 [$W/(m^2 \cdot K)$]

H_m : 잠열 [kJ/kg]

k : 열전도율 [$W/(m \cdot K)$]

m : 질량 [kg]

T : 온도 [$^{\circ}C$]

t : 시간 [sec]

상첨자

† Corresponding author

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

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

' : 기준물질(reference material)

하첨자

- 0 : 초기상태(initial state)
- a : 대기(atmosphere)
- f : 종료(final)
- i : 변곡점(point of inflection)
- l : 액상(liquid)
- m : 용점(melting point)
- p : 상변화물질
- r : 기준물질(reference material)
- s : 고상(solid)
- t : 시험관(tube)

1. 서론

PCM의 잠열측정법으로는 시차주사열량법(Differential Scanning Calorimetry, DSC), 시차주사열분석법(Differential Thermal Analysis, DTA) 등이 일반적이다. DSC나 DTA는 시료로서 매우 적은 양을 추출하기 때문에 여러 물질이 혼합된 잠열재의 경우 전체 시료의 물성을 대표하기 위해서는 각별한 주의를 요한다. 잠열측열재의 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 잠열측열재의 물성치를 구할 수 있는 장점이 있다.

지금까지의 연구는 대부분 난방·급탕용에 사용하기 위해 개발된 상온 이상의 용점을 가지는 물질을 대상으로 하여 왔다.^(2,3) 이에 저자들은 기존의 T-history법을 변형하여 상변화온도가 상온보다 낮은 저온 PCM의 잠열 및 비열을 측정할 수 있다.⁽⁴⁾ 그러나 용점이 상온 이하인 시료를 Fig. 1 과 같이 수직으로 배치하는 경우에는 용융과정에서 자연대류가 발생하며 바깥 및 상부부터 용융이 시작되고 또한 남아 있는 고상이 움직일 수 있어, 측정에 실패하는 수도 있고, 오차가 커질 수 밖에 없는 문제가 있었다. 따라서 본 연구에서는 이와 같은 문제를 해결하고 변형된 T-history법을 저온 PCM에 적용하여 잠열량 측

정의 정확도 향상을 기하였다.

2. T-history법에 의한 잠열량의 측정

2.1 T-history법의 개요

T-history법은 집중용량법을 적용할 수 있는 조건($Bi < 0.1$) 하에서 상변화물질과 기준물질(보통 증류수)을 시험관에 충전하여 항온조에 넣은 후 시험관과 시험관 내부의 온도가 상전이온도보다 높은 상태로 균일해지도록 한다. 그 후 이들 시험관을 대기 중에 노출시켜 시간에 따른 온도변화를 측정하면, Fig. 1과 같은 그래프(T-history 곡선)를 얻을 수 있다.

원래의 T-history법은 여러 가지 물질이 혼합된 시료의 열적 물성치를 측정하는 편리한 방법이지만 해석상의 문제점이 있었다. 저자들은 이러한 T-history법의 몇가지 문제점을 해결하여 측정값의 신뢰성을 대폭 향상시킨 바 있다.^(2,3) 즉 원래의 T-history법에서는 잠열방출 종료점(Fig. 1의 a점)을 과냉각이 해소되는 온도로 보았는데, 과냉각은 물질의 고유한 성질이 아니므로 타당하

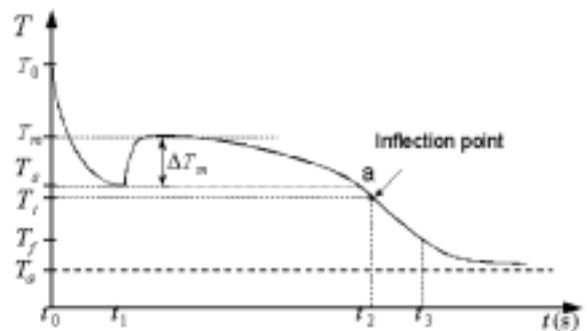


Fig. 1 A typical modified T-history curve for PCM during cooling process.

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

최종적으로 잠열 및 비열에 관련된 다음과 같은 식들이 유도된다. 식 (1), (2), (3)에 포함된 각 구간별 면적을 Table 1에 정리하였다.

$$C_{p,s} = \frac{m_{t,r}C_{p,t} + m_r C_{p,r}}{m_p} \frac{A_c}{A_c'} \frac{A_1}{A_1'} - \frac{m_{t,p}}{m_p} C_{p,t} \quad (1)$$

$$C_{p,l} = \frac{m_{t,r}C_{p,t} + m_r C_{p,r}}{m_p} \frac{A_c}{A_c'} \frac{A_3}{A_3'} - \frac{m_{t,p}}{m_p} C_{p,t} \quad (2)$$

$$H_m = - \left(\frac{m_{t,p}}{m_p} C_{p,t} + \frac{C_{p,t} + C_{p,s}}{2} \right) (T_i - T_m) + \frac{m_{t,r}C_{p,t} + m_r C_{p,r}}{m_p} \frac{A_c}{A_c'} \frac{A_2}{A_2'} (T_i - T_m) \quad (3)$$

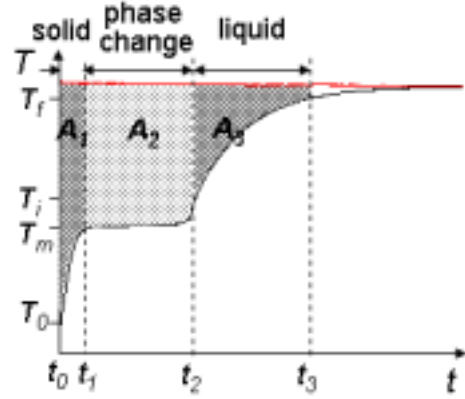
2.2 기존의 저온시료의 잠열 측정법과 문제점

T-history법을 이용하여 저온의 용점을 가진 시료의 잠열량을 구하는 방법은 용점이 상온 이상인 잠열측열재의 비열과 잠열을 측정하는 것과 유사하다. 기준물질과 시료물질을 저온의 용점이 하로 일정시간 유지시킨 후 두 물질을 동시에 대기 중에 노출시킨다. 이 경우 저온의 용점을 가진 시료의 T-history곡선은 Fig. 2처럼 상온 이상의 용점을 가진 Fig. 1의 T-history곡선과 전 반적으로 반대의 양상을 보인다. 그리고 과냉각과 같은 현상이 없으므로 잠열구간의 시작과 종료점을 모두 변곡점을 통하여 구해야 한다.

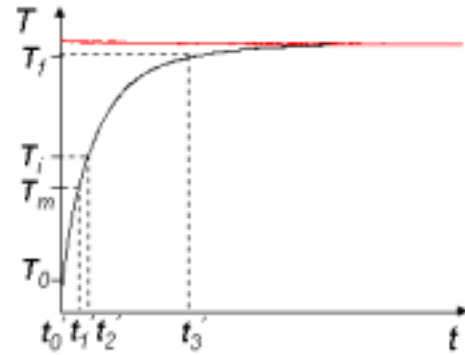
시료로 증류수를 선택하고 시험관을 수직으로 배치한 기존실험의 경우, 용점이하로 낮추기 위하여 항온조에서도 수직으로 배치하였고, 얼음이 녹으면서 부상하는 것을 방지하기 위하여 튜브의 중심에 열전대가 설치된 스테인레스 세관을 심었다. 그리고 증류수가 얼음으로 상변화되는 과정

Table 1 Areas of interval used in equations.

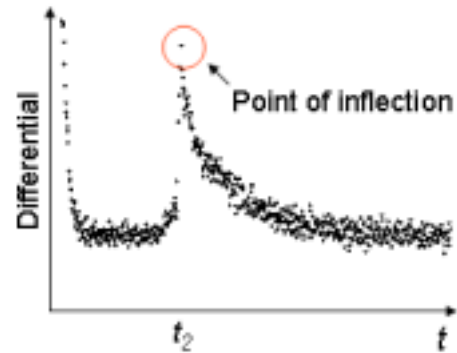
interval	range of temperature	area	range of time	area	range of time
solid	$T_0 - T_s$	A_1	$t_0 \sim t_1$	A_1'	$t_0' \sim t_1'$
phase change	$T_m - T_i$	A_2	$t_1 \sim t_2$	A_2'	$t_1' \sim t_2'$
liquid	$T_i - T_f$	A_3	$t_2 \sim t_3$	A_3'	$t_2' \sim t_3'$



(a) Test material.



(b) Reference material.



(c) First derivative

Fig. 2 A typical T-history curve for materials in low temperature.

에서 약 10%의 체적팽창이 이루어지는데 이를 감안하여 전체 튜브면적의 80%만 증류수를 충전하였다.⁽⁴⁾ 이 경우 Fig. 3과 같이 튜브의 상부와 하부 사이에 온도차가 발생하고, 냉각시 시료로

사용한 증류수가 동결되면서 체적팽창이 일어나 시료가 동결되기 전과 동결된 후의 열전달 면적이 차이를 보이게 된다. 결국 이러한 것들은 잠열량의 계산결과에 영향을 미치게 된다. 따라서 본 연구에서는 시료가 담긴 튜브의 상부와 하부의 자연대류에 의한 온도차를 억제하여 정확도를 향상시킬 수 있도록 강구하였다.

3. 실험방법 및 결과

튜브의 상부와 하부의 온도차를 방지하기 위하여 용점이하로 냉각시 튜브를 수평으로 배치하였다. 이 경우 얼음상태로 튜브에 완전히 충전되어도 용융과정에서 체적이 감소하여 튜브 상부측은 물과 접촉하지 않아 열전달면적이 기준물질과 달라진다. 이를 해결하기 위하여 튜브에 증류수를 가득 채우고 증류수가 얼음으로 상변화할 때 체적팽창분을 튜브 밖으로 밀려나가도록 Fig. 4 처럼 튜브 가장자리에 체적팽창튜브를 설치하였다. 실험에서는 튜브를 완전히 항온조의 브라인에 잠기게 하여 냉각하므로 튜브는 완전히 밀봉되어야 한다. 이러한 상태에서 체적팽창튜브로만 증류수를 충전하기가 쉽지 않기 때문에 튜브의 반대편 가장자리 부분에 별도의 주입구를 만들었다. 처음에 튜브 내부에 시료인 증류수를 가득 채우고 항온조에서 냉각시킨다. 이 과정에서 체적팽창으로 약 10%의 물은 체적팽창튜브로 밀려 올라가며 응고가 이루어진다. 이를 대기 중에서

Table 2 The fusion of heat and specific heat of pure water obtained by T-history method.

	$C_{p,l}$	$C_{p,s}$	H_m
1	3.83	2.82	331
2	3.14	2.86	325
3	4.30	4.10	340
4	3.27	3.15	321
5	3.65	3.28	324
6	3.93	2.84	337
Average	3.70 ± 0.45	3.20 ± 0.52	330 ± 8
Reference ⁽⁵⁾	4.18	2.09	335

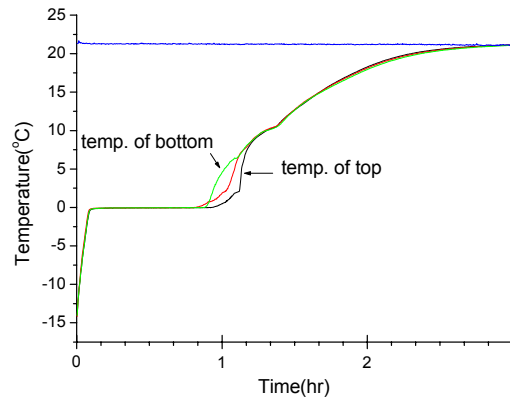


Fig. 3 T-history curve for pure water in vertical tube.

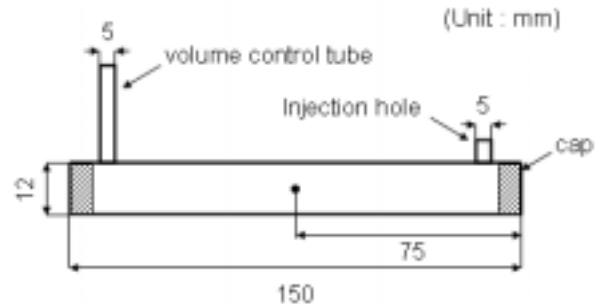


Fig. 4 Schematic of horizontal tube with volume expansion.

용융시키게 되면 밀려나갔던 시료가 다시 튜브 내로 돌아오나 이 분량은 잠열에 영향을 주지 않는다. 따라서 식 (1) ~ (3)의 m_b 는 응고가 이루어진 고상만의 질량을 사용해야 한다. 온도 측정은 튜브의 정중앙에서 하였고 이를 위하여 지름이 1.4 mm인 스테인리스 세관에 열전대를 삽입하였다. 실험은 항온조에 시료튜브를 넣고 축열재의 용점보다 낮은 -15°C 로 유지시킨 후 기준물질과 시료물질을 대기 중에 동시에 노출시켰다. 저온의 용점을 가진 시료로는 용점이 0°C 인 증류수를 선택하였고, 기준물질로는 에틸렌글리콜(용점 -23.8°C)을 사용하였다. 튜브의 재질은 폴리에틸렌이며, 벽 두께는 1.5 mm, 내경은 12 mm, 길이는 150 mm이다.

잠열량 측정은 서로 다른 6개의 튜브를 제작하여 총 6회 실시하였으며, 매 측정시마다 튜브에 기포가 발생하지 않도록 주의하며 시료를 가득 채웠다. Fig. 5는 시료인 증류수의, Fig. 6은 기준

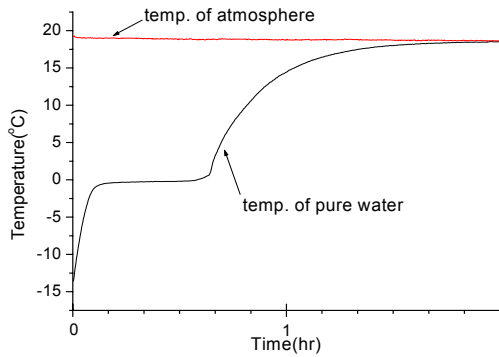


Fig. 5 T-history curve for pure water as test material.

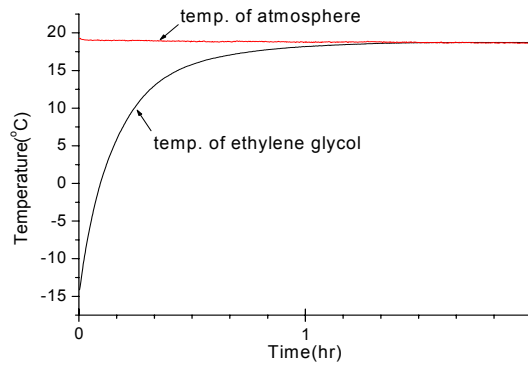


Fig. 6 T-history curve for ethylene glycol as reference material.

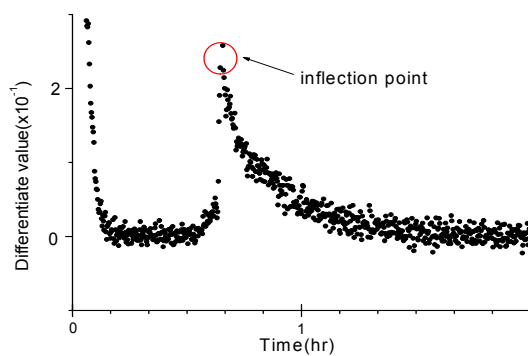


Fig. 7 First derivative curve of Fig. 6 to search a point of inflection.

물질인 에틸렌글리콜의 T-history곡선이다. Fig. 8은 잠열구간의 경계인 증류수의 변곡점을 찾기 위한 1차 미분곡선을 나타내고 있다.

잠열량의 계산결과는 Table 2에 정리하였으며

평균값은 330 kJ/kg, 95%신뢰구간은 ± 8 kJ/kg 이었다. 계산결과와 문헌값과의 차이는 1.5%로서, 기존의 수직배치방식의 결과인 327 ± 12 kJ/kg에 비해 정확도가 향상되었음을 알 수 있다.

4. 고찰

증류수를 대상으로 T-history법을 적용하여 잠열량을 구한 결과, Table 2에 보인 바와 같이 문헌값과 1.5%의 오차를 보임으로써 기존의 수직배치방식의 2.4%에 비해 정확도가 향상되었음을 확인할 수 있었다.

선행연구에서 융점이 상온 이상으로서 응고과정을 거치는 시료의 경우에는 튜브의 길이방향으로 측정된 온도의 차이가 거의 없었으며, 이로부터 산출된 잠열량의 차이도 보이지 않았다. 반면에 용융과정을 거치는 증류수의 경우에는 기존의 수직배치방식으로는 튜브의 길이방향으로 다소간의 온도차가 발생하게 된다. 따라서 이로부터 산출되는 잠열량의 값에도 변화가 있었으며 그 범위는 5% 정도이었고, 상부쪽에서 측정된 값이 다소 크게 나타나는 경향을 보였다.⁽⁴⁾ 그리고 얼음상태의 증류수가 용융과정에서 체적이 10%정도 감소하여 잠열량 계산시 증류수와 튜브의 열전달면적을 고려해 주어야 했다. 이것을 해결하기 위하여 본 연구에서는 튜브를 수평으로 배치하고 시료를 튜브에 가득 충전하였다. 또한 상변화시 체적을 항상 일정하게 유지하기 위하여 체적팽창 튜브를 설치하였다. 이러한 방법은 상변화시에 체적이 변화하는 다른 시료에도 적용이 가능할 것이다.

한편 같은 단면에서도 측정위치에 따라 온도편차가 존재하며 잠열량의 계산에 다소간의 영향을 미치게 될 것으로 예상되나, 이는 상온 이상의 융점을 갖는 PCM에서도 동일하게 적용되는 문제이며, 선행연구에서 지적하였듯이 보다 정교한 결과를 위해서는 해석적인 접근 등을 통해 보완책이 강구되어야 할 것이다. 그러나 축열재의 반복실험을 통한 잠열량의 감소 등을 파악하는 것이 주목적이라면 현재의 방법으로도 충분히 그 목적을 달성할 수 있을 것으로 판단된다.

5. 결론

T-history법을 이용하여 저온의 융점을 가지는 시료에 대한 잠열량 측정의 정확도를 향상시킬 수 있는 방법에 대해 연구하였다. 융점이 상온 이하로서 대기 중에서 용융과정을 거치는 증류수는 튜브를 수직으로 배치할 경우, 튜브의 길이방향으로 온도차가 존재하므로 이로부터 산출되는 잠열량의 산출에 영향을 미치게 된다. 또한 용융 패턴이 일정하지 않아 잠열량의 반복측정시 불규칙한 계산값을 얻었다.

이를 해결하기 위하여 튜브를 수평으로 배치하고, 일정한 용융패턴을 얻기 위하여 튜브에 증류수를 가득 채우고, 체적팽창튜브를 설치하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

(1) T-history법을 이용하여 문헌값보다 1.5% 작은 결과를 얻었다. 용융과정에서 수반되는 반경방향의 온도 불균일과 관련되는 오차를 튜브를 횡으로 배치하면서 줄일 수 있었다.

(2) 체적팽창이 가능한 시료튜브의 제작으로 잠열량 측정의 정확도 향상과 상변화시 체적이 변화하는 시료에도 적용할 수 있는 가능성을 제시하였다.

후 기

본 연구는 산업자원부 에너지기술 학술진흥사

업(과제번호 2002-E-BD03-P-01-0-000)지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

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. Park, C. H., Choi, J. H. and Hong, H., 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.
3. Park, C. H., Peck, J. H., Kang, C. and Hong, H., 2003, Accuracy Improvement for measurement of Heat of Fusion by T-history Method, Korean J. Air-Conditioning and Refrigeration Eng., Vol. 15, No. 8, pp. 652-660.
4. Ryu, K. Y., Park, C. H., Peck, J. H. and Hong, H., 2001, Measurement Method of Latent Heat of Low Melting Temperature PCM in Closed Capsule, SAREK'2001 Winter Annual Conference, pp. 298-303.
5. SAREK, 2001, SAREK Handbook, 2nd ed.