

T-history 방법에 의한 잠열제의 열물성치 측정에 대한 실험적 연구

강동훈*, 백종현**, 박승상**, 서태범***

An Experimental Study about the Measurement of the Thermal Properties of Phase Change Materials using T-history method

Dong Hoon Kang*, Jong Hyeon Peck**, Seung Sang Park**, Tae Bum Seo***

Key Words: Phase Change Material(상변화 물질), specific heat(비열), heat of fusion(융해 잠열)
T-history method

Abstract

The purpose of this paper is to propose the experimental method of thermal properties of Phase Change Materials (PCMs) by using T-history method. As far, in order to measure the heat of fusion and specific heat of PCMs, conventional thermal analysis methods such as DSC and DTA have been used. Because these methods test very small samples, thermal properties of samples are usually different from those of materials consisting of several components. For these reasons, T-history method, the simple measurement method of the heat of fusion and specific heat of PCMs have been performed. In this paper, we investigated the thermal properties of low temperature PCMs(below 0°C) under the charging process by using T-history method. The results are compared to those of DSC method. The T-history method will be useful for selection of the best PCM from lots of candidates and development of new PCMs.

기호설명

Ac : 대류열전달 면적, [m²]
Bi : Biot 수, $hR/(2k)$
 c_p : 정압 비열, [kJ/(kg K)]
 H_m : 융해 잠열, [kJ/kg]
 h : 대류 열전달 계수, [W/(m² K)]
 k : 열전도율, [W/(m K)]
 m : 질량, [kg]
 T : 온도, [°C]
 T_s : 초기 시작온도, [°C]

T_m : 상변화 온도, [°C]
 T_r : 기준 설정온도, [°C]
 p : 상변화 물질

1. 서론

최근 에너지의 효율적인 이용을 위해 잠열을 이용한 열에너지 저장방법이 주목을 받고 있다. 이를 위해 잠열제에 대한 연구가 활발히 진행되면서, 이들 잠열제의 열적 물성치를 평가하고 측정하는 방법에 대한 연구가 이루어져 왔다. 지금까지는 주로 시차주사열량법(DSC), 시차주사열분석법(DTA) 등이 대표적으로 이용되어 왔다.

위의 방법들은 가장 일반적이고 보편적으로 이용되는 방식이나, 채취하는 시료의 양이 1~10mg 정도의 소량이기 때문에 여러 성분이 불균일하게

* 인하대학교 대학원 기계공학과
** 한국생산기술연구원 냉동공조 연구팀
*** 인하대학교 기계공학과

혼합되어 있는 물질에 대해서는 그 시료가 전체의 특성을 나타낸다고 볼 수는 없다. 또한, 장비와 비용이 고가이고 측정방법이 복잡한 편이다.

잠열재의 경우 열적 성능을 향상시키기 위해 기본 물질에 조핵제, 증점제 등의 첨가제가 포함되는 경우가 많다. 이 경우 DSC나 DTA의 단점을 보완하기 위해 제안된 것이 최근에 중국의 Zhang(1999) 등⁽¹⁾이 발표한 T-history 방법이다.

이 방법은 기준 물질과 상변화 물질을 상변화 온도보다 높은 온도로 유지하다가 대기중에서 방열을 시키면서 시간에 따른 두 물질의 온도 곡선으로부터 잠열과 고체 상태와 액체 상태에서의 비열을 구하는 방법이다. 고가의 장비를 이용하지 않고 비교적 간단하게 잠열과 비열을 구할 수 있으나, 상변화 구간을 결정하는 데 있어서 문제점을 안고 있다. 즉, 상변화가 끝나는 온도를 과냉각이 해소되는 온도와 같다고 보았는데, 과냉각은 물질의 고유성질이 아니기 때문에 실험 조건에 따라 달라질 수 있다⁽²⁾.

이에 본 연구에서는 기존의 T-history 방법의 축열 과정의 문제점을 해결하면서 지금까지 거의 연구가 이루어지지 않은 0℃ 이하의 저온 잠열재에 대해 방열 과정을 통해 잠열과 비열을 측정하였다. 우선 기준 물질을 통해 실험상으로 검증한 후에, 이 방법으로 개발된 저온 잠열재에 대하여 그 물성치를 구하였다.

2. 이론 해석

2.1 T-history 방법

일반적으로 많이 쓰이고 있는 DSC나 DTA는 순수 물질의 열적 물성치 측정에는 상당히 정확한 편이다. 그러나, 여러 혼합물로 이루어져 있는 실제의 잠열재에 대해서는 소량의 시료를 채취하기 때문에 다른 특성을 나타낼 수도 있다. 이러한 이유 때문에 시료를 채취하지 않고도 간단하게 잠열재의 잠열과 비열을 측정할 수 있는 방법에 대한 연구가 이루어졌는데, 이것이 Zhang 등⁽¹⁾이 발표한 T-history 방법이다. T-history 방법은 집중 용량법을 사용할 수 있는 조건($Bi < 0.1$)에서 기준 물질(수은을 사용)과 잠열재를 상변화 온도보다 낮은 온도로 유지하다가 일정 온도로 유지되는 챔버 내에서 방열하면서 온도를 측정한다.

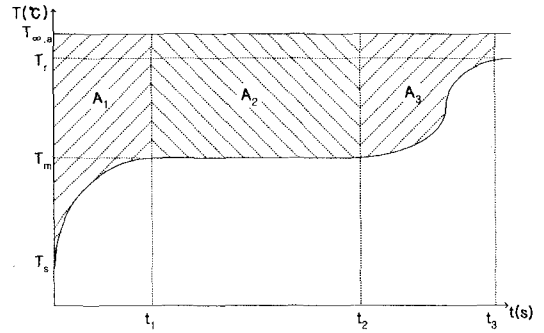


Fig.1 A typical T-history curve of a curve a PCM during a charging process.

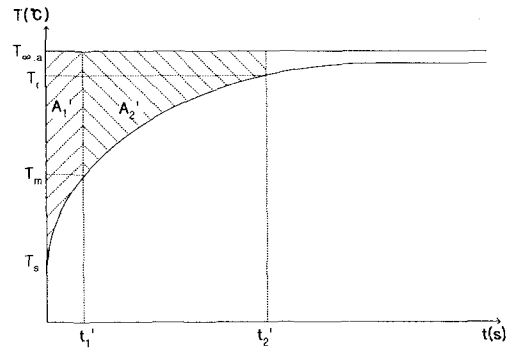


Fig. 2 A typical T-history curve of a mercury during a charging process.

다. Fig.1과 2와 같이 기준 물질과 잠열재에 대한 2개의 T-history 곡선을 얻고 이로부터 잠열과 비열을 계산한다. 방열 과정에 대한 T-history 방법을 소개하면 다음과 같다. PCM과 기준 물질인 수은을 넣은 시험관을 $T_s(T_s < T_m, T_m$ 은 상변화 온도)로 균일해지도록 한 후 $T_{\infty,a}$ 의 외기에 방열하면서 시간에 따른 온도 변화 곡선을 얻는다. $Bi(= hR/(2k))$ 수가 0.1 보다 작으면, 시험관 내부의 온도를 균일하다고 가정할 수 있고 이 경우에 집중용량법을 쓸 수 있다. PCM의 고상 현열 구간과 잠열 구간의 경계를 t_l 으로 보면, 고상 현열 구간($t_0 \leq t \leq t_l$)에서는 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$(m_t c_{p,t} + m_p c_{p,s})(T_m - T_s) = hA_c A_1 \quad (1)$$

$$A_1 = \int_0^{t_l} (T_{\infty,a} - T_p) dt \quad (2)$$

여기서 m_p 와 m_i 는 각각 PCM과 시험관의 질량을 나타내며, $c_{p,s}$ 와 $c_{p,i}$ 는 고상 PCM과 시험관의 평균 비열을 나타낸다. A_c 는 시험관의 대류 열전달 면적을 의미한다.

PCM의 잠열 구간($t_1 \leq t \leq t_2$)에서는 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$m_p H_m = h A_c A_2 \quad (3)$$

$$A_2 = \int_{t_1}^{t_2} (T_{\infty,a} - T_p) dt \quad (4)$$

여기서 H_m 은 PCM의 용해 잠열을 나타낸다. 또한, PCM의 액상 현열 구간($t_2 \leq t \leq t_3$)에서는 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$(m_i c_{p,i} + m_p c_{p,i})(T_r - T_m) = h A_c A_3 \quad (5)$$

$$A_3 = \int_{t_2}^{t_3} (T_{\infty,a} - T_p) dt \quad (6)$$

여기서 $c_{p,i}$ 은 PCM의 액상 비열, T_m 은 PCM의 상변화 온도, T_r 은 기준 설정온도를 나타낸다. 한편, 기준 물질인 수은에 대해 두 구간으로 나누어 보면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$(m_i c_{p,i} + m_{Hg} c_{p,Hg})(T_m - T_s) = h A_c' A_1' \quad (7)$$

$$A_1' = \int_0^{t_1'} (T_{\infty,a} - T_{Hg}) dt \quad (8)$$

$$(m_i c_{p,i} + m_{Hg} c_{p,Hg})(T_r - T_m) = h A_c' A_2' \quad (9)$$

$$A_2' = \int_{t_1'}^{t_2'} (T_{\infty,a} - T_{Hg}) dt \quad (10)$$

m_{Hg} , $c_{p,Hg}$, A_c' 는 기준 물질인 수은의 질량과 평균 비열, 대류 열전달 면적을 나타낸다.

위의 식들로부터 다음의 식들이 유도된다.

$$c_{p,s} = \frac{(m_i c_{p,i} + m_{Hg} c_{p,Hg})}{m_p} \frac{A_c'}{A_c} \frac{A_1'}{A_2'} - \frac{m_i}{m_p} c_{p,i} \quad (11)$$

$$c_{p,i} = \frac{(m_i c_{p,i} + m_{Hg} c_{p,Hg})}{m_p} \frac{A_c'}{A_c} \frac{A_3}{A_2'} - \frac{m_i}{m_p} c_{p,i} \quad (12)$$

$$H_m = \frac{(m_i c_{p,i} + m_{Hg} c_{p,Hg})}{m_p} \frac{A_c'}{A_c} \frac{A_2'}{A_2} (T_r - T_m) \quad (13)$$

이상으로 잠열재의 비열과 잠열을 간단하게 측정할 수 있는 T-history 방법에 대해 살펴 보았다. 유도된 식은 집중용량법의 적용이 가능하고, 기준 물질과 잠열재의 대류 열전달 계수가 같다는 가정에서 시작하였다. 비열의 경우에는 A/A' 의 값이 발산하지 않으면서 일정한 기울기를 가지는 구간에서만 그 값을 취하였다. 또한, 본 연구에서는 액상 비열의 경우 정도를 높이기 위해 액체 상태에서만 따로 실험하여 그 때의 온도변화로 값을 구하였다.

3. 실험 장치 및 방법

3.1 실험 장치

본 연구를 위하여 Fig. 3과 같이 실험 장치를 구성하였다. 실험 장치는 잠열재를 축열하기 위한 저온용 항온조, 공기 중에서 방열하기 위한 항온 항습 챔버, 데이터 취득 시스템으로 나뉘어져 있다. 시료는 한국생산기술연구원에서 자체 개발한 잠열재(상변화 온도 : -12°C (A14), -26°C (A11))를 이용하였다. 시험관 내부의 온도 분포를 관찰하기 위하여 시험관 중앙에 상하방향으로 일정하게 6개의 K-type 열전대를 부착하였다.

각 지점의 온도는 데이터 취득 시스템을 이용하여 5초마다 측정하여 저장하였으며, 데이터 취득 시스템으로는 DA-100(YOKOGAWA)을 이용하였다.

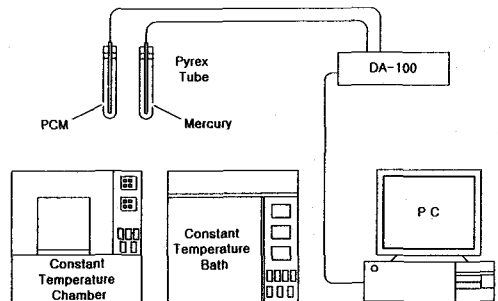


Fig. 3 A schematic diagram of the experimental apparatus.

3.2 실험 방법

기존의 T-history 방법과는 달리 액상 비열을 구하는 실험과 고상 비열과 잠열량을 함께 구하는 두 번의 실험으로 나누어 수행하였다. 우선 액상 비열은 액상 상태에서 온도를 내린 후에 다시 올리는 과정의 실험에서 그 물성치를 구하였다. 고상 비열과 잠열량은 저온용 항온조로 축열한 후, 항온 항습 챔버 내의 설정된 공기온도에서 방열 실험을 수행하여 그 결과를 얻었다. T-history 방법의 검증과 실험의 정확도를 비교하기 위해 물성치^{(3),(4)}를 알고 있는 물과 에틸렌 글리콜에 대하여 실험을 수행하였고, 이 방법을 기초로 이미 개발되어 있는 잠열재에 적용한 후 그 결과를 DSC로 얻은 값과 비교하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 증류수와 에틸렌 글리콜의 측정 결과

4.1.1 대류 열전달 계수

Fig. 4는 액상 비열 실험에서 측정된 물, 수은, 에틸렌 글리콜의 온도 변화에 대한 대류 열전달 계수를 문헌상⁽⁵⁾의 값과 비교하였다. 실험상의 오차를 줄이기 위해서는 일정한 대류 열전달 계수 값이 얻어져야 한다.

4.1.2 액상 비열

Fig. 5와 Fig 6은 온도에 따른 증류수와 에틸렌 글리콜의 액상 비열을 나타낸 것이다. 잠열재의

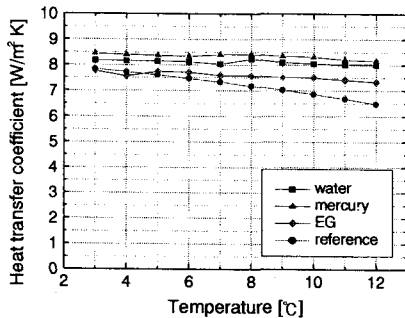


Fig. 4 Variation of heat transfer coefficient according to temperature.

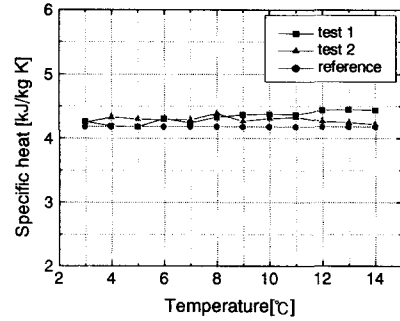


Fig. 5 Specific heat of water.

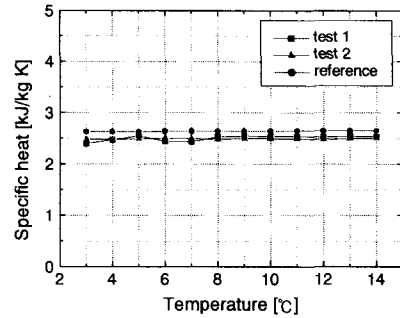


Fig. 6 Specific heat of ethylene glycol.

온도가 설정 외기온도에 가까워지면, Fig. 7에서 처럼 A/A' 의 값이 발산하기 시작한다. 유도된 공식에서 A 와 A' 는 잠열재와 수은의 열량 변화를 나타내기 때문에, 일정한 기울기를 가지는 구간에서만 그 값을 취하여 비열을 계산하였다.

4.1.3 고상 비열

Fig. 8과 Fig. 9은 고상 비열로서, 마찬가지로

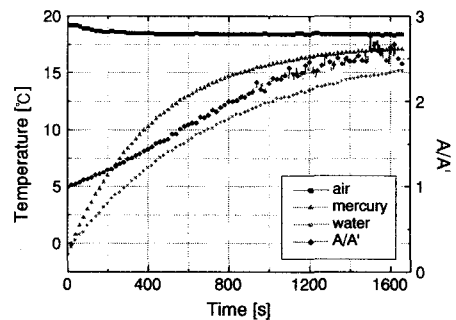


Fig. 7 Variation of A/A' according to time and temperature.

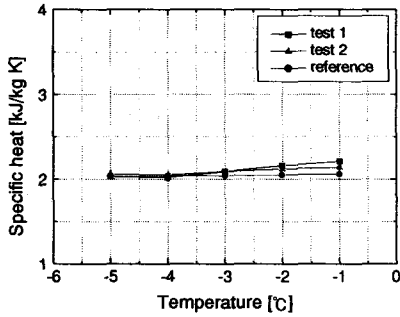


Fig. 8 Specific heat of ice.

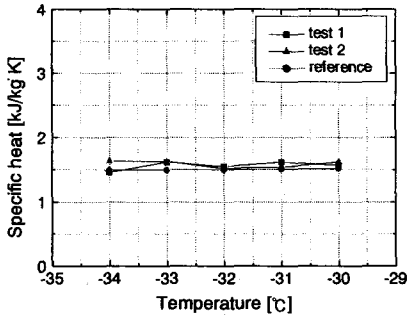


Fig. 9 Specific heat of ethylene glycol.

A/A' 가 일정한 기울기를 가지는 구간에서만 그 값을 얻어서 계산하였다.

4.1.4 잠열량

Table. 1에 기준 물질의 잠열량을 나타내었다. 수은과 잠열재의 대류 열전달 계수가 같다는 가정에서 공식이 유도되었기 때문에, 계산시 기준 설정 온도를 잠열재의 상변화 온도에서 $\pm 2^\circ\text{C}$ 전후로 정하였다. 대류 열전달 계수는 Pr (Prandtl 수)과 Gr (Grashof 수)의 함수이며, 중력의 영향은 무시하고 온도만의 함수로 보았다. 따라서, 상변화가 시작되고 끝나는 온도에서의 수은측 대류

Table. 1 Latent heat of water and ethylene glycol.

| time | Latent heat of Ice(kJ/kg) | Latent heat of Ethylene Glycol(kJ/kg) |
|-----------|---------------------------|---------------------------------------|
| 1 | 337.5 | 179.8 |
| 2 | 340.8 | 168.9 |
| reference | 333.8 | 181.1 |

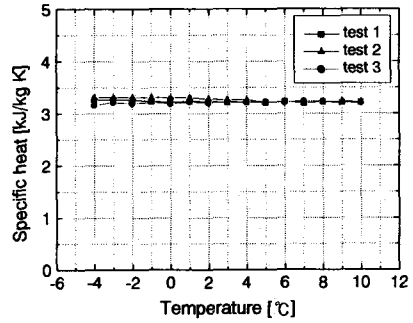


Fig. 10 Specific heat of liquid A11.

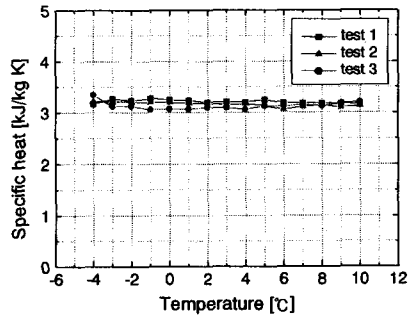


Fig. 11 Specific heat of liquid A14.

열전달 계수를 적용하였다.

4.2 잠열재의 측정 결과

4.2.1 액상 비열

Fig. 10과 11은 두 잠열재의 액상 비열을 나타내고 있으며, 기준 물질의 예비 실험에서와 같은 방법으로 수행하였다. 자체 개발된 잠열재이므로 문헌값과의 비교는 어렵지만, 정성적으로 충분히 타당한 값을 알 수 있다.

4.2.2 고상 비열

Fig. 12와 13은 두 잠열재의 고상 비열을 나타내고 있다. 일반적으로 잠열재의 경우 고상에서 상변화할 때 그 시작 온도가 뚜렷하게 나타나지 않으므로, 고상 비열은 잠열재와 수은의 각 T-history 곡선이 일정한 기울기를 가지면서 A/A' 의 값이 발산하지 않는 부분에서만 그 값을 구하였다.

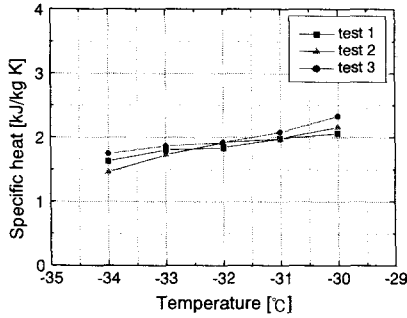


Fig. 11 Specific heat of solid A11.

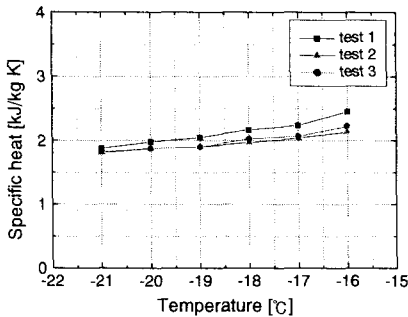


Fig. 12 Specific heat of solid A14.

4.2.3 잠열량

Table. 2는 두 잠열재의 잠열량을 나타내고 있다. 잠열재의 경우, 일정한 상변화 온도를 가지는 순수 물질과는 달리, 일반적으로 온도 구배를 가지면서 상변화를 한다. 본 연구에서는 상변화 온도를 T-history 곡선의 1차 도함수의 변곡점으로 그 온도를 결정하였다. 이는 현열 구간에서의 온도 변화와 상변화 구간에서의 온도 변화는 다른 형태를 나타내기 때문이다⁽²⁾.

Table. 2에서처럼 T-history 방법에 의한 결과는 DSC에 의한 잠열량보다 적게 나타났다. 이는 설정된 방열 온도에 도달해도 잠열재 중에 완전히 용해되지 않고 남아 있는 성분 때문이라고 판단

Table. 2 Latent heat of A11 and A14.

| time | Latent heat of A11(kJ/kg) | Latent heat of A14(kJ/kg) |
|------|---------------------------|---------------------------|
| 1 | 190.2 | 243.4 |
| 2 | 196.1 | 238.9 |
| 3 | 196.3 | 235.0 |
| DSC | 222.4 | 283.9 |

된다. 일반적으로 잠열량을 감소시키는 상분리 현상과는 달리, 주기 실험을 통해서도 그 잠열량은 감소하지 않음을 확인하였다.

5. 결론

본 연구에서는 T-history 방법을 이용하여, 방열 과정에서의 기준 물질의 비열 및 잠열을 측정 한 후, 개발된 잠열재의 비열과 잠열량을 측정하였다. 위 과정에서 일정한 대류 열전달 계수를 갖는 방열 조건에서 실험을 하여야 정확도를 높일 수 있음을 알았다.

상분리와는 다른 현상으로 인해 DSC의 측정 결과보다 잠열량이 적게 나타남을 알 수 있었고, 이 부분에 대해서는 추가적인 연구가 더 필요하다고 하겠다.

또한, 방열 과정에서의 상변화 구간을 뚜렷하게 정하기가 쉽지가 않기 때문에 어느 정도의 오차는 발생하지만, 이 문제가 해결된다면 잠열재의 비열과 잠열을 측정하는 간단하면서도 유용한 방법이 될 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) Choi, J. and Hong, H., 2000, Consideration on the Measurement Method of Heat of Fusion and Specific Heat of PCMs used as Latent Heat Storage Materials, Proceedings of SAREK winter annual conference.
- (3) 1998 ASHRAE Handbook, Refrigeration, Chapter 8.
- (4) Yaws, C. L., 1999, Chemical Properties Handbook.
- (5) Hewitt G. F., Shires G. L. and Bott T. R., 1994, Process Heat Transfer, pp.108-117.