

## 溫室保溫을 위한 相變化 物質의 蓄熱特性研究

송현갑\* · 유영선\* · 김영복\*\*

\*충북대학교 농업기계공학과

\*\*경상대학교 농업기계공학과

## Study on the Thermal Storage Characteristics of Phase Change Materials for Greenhouse Heating

Song, Hyun-Kap\* · Ryou, Young-Sun\* · Kim, Young-Bok\*\*

\*Dept. of Agricultural Machinery Engineering, Chung-Buk National University

\*\*Dept. of Agricultural Machinery Engineering, Kyung-Sang National University

### 요 약

자연적인 기후조건하에서 농산물을 생산하는 재래식 농업으로부터 계절을 초월하는 시설 농업이 파생발전함에 따라 태양에너지이외의 화석에너지 사용이 급증하고 있으며, 이로 인한 농산물 가격상승과 품질저하는 물론이고, 농촌환경을 오염시키고 있다. 이와 같은 문제를 근원적으로 해결하기 위해서는 태양에너지 농업이용을 극대화 하여야 하며, 이를 실현하기 위해서는 동적이며, 순간적 공급의 특성을 갖는 태양에너지를 정적이며, 조절이용이 가능한 에너지로 전환하여야 한다. 이런 필요성에 부응하여 본 연구에서는 태양에너지를 저장할 수 있는 상변화 잠열재를 선택하였으며, 축열특성을 분석하므로써 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

유기 잠열재,  $C_{28}H_{58}$ 은 안정된 물성을 가지고 있기 때문에 400 사이클의 상변화 후에도 열특성 변화가 없었으나, 무기 잠열재( $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ ,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ )는 불안정한 물성을 가지고 있기 때문에 조해제와 농화제를 사용하여 400~600 사이클의 상변화 후에 나타나는 열특성 변화를 최소화 하였다. 잠열량이 최대가 되는 결정핵의 임계반경을 수식으로 정리하므로써 잠열량 감소현상을 억제할 수 있는 방법을 찾는 데 도움을 줄 수 있었다. 유기 잠열재,  $C_{28}H_{58}$ 의 상변화 온도는  $62^\circ C$ 였으며, 잠열량은  $50 \sim 52 \text{ kcal/kg}$ 이었고, 고상비열,  $C_{ps}$ 는  $0.572 \sim 0.750 \text{ kcal/kg}^\circ C$ 였으며, 액상비열,  $C_{pl}$ 은  $0.540 \sim 0.690 \text{ kcal/kg}^\circ C$ 였다. 무기 잠열재,  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ 의 상변화 온도는  $61 \sim 62^\circ C$ 였으며, 잠열량은  $64.9 \sim 65.8 \text{ kcal/kg}$ 이었고, 고상 비열,  $C_{ps}$ 는  $0.510 \sim 0.520 \text{ kcal/kg}^\circ C$ 였으며, 액상비열,  $C_{pl}$ 은  $0.83 \text{ kcal/kg}^\circ C$ 였다. 무기 잠열재,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 는 물성안정제를 가한 상태의 시약수준에서는 상변화 온도가  $29.72^\circ C$ 였고, 잠열량은  $53.0 \text{ kcal/kg}$ 이었으며, 고상비열,  $C_{ps}$ 는  $0.742 \text{ kcal/kg}^\circ C$ 이었고,

액상비열,  $C_{pL}$ 은  $1.002 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$ 였다. 공업용 수준에서는 상변화 온도가 시약수준의 경우보다 약간 높은  $30\sim 30.9^\circ\text{C}$ 였으며, 비열은 고상에서  $0.50\sim 0.7 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$ 였고, 액상에서  $0.78\sim 0.89 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$ 였다.  $\text{SSD}(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ 에 urea를 첨가함으로써 상변화 온도와 잠열량이 변하였으며, urea 함량을  $0\sim 7.5\text{wt}\%$ 로 변화시킴에 따라 상변화 온도는  $29.72^\circ\text{C}$ 에서  $25.18^\circ\text{C}$ 로 낮아졌으며, 잠열량은  $53.0 \text{ kcal/kg}$ 에서  $38.5 \text{ kcal/kg}$ 으로 감소하였다. Greenhouse 보온용으로 urea를  $21.85\%$  첨가하고, 상변화를  $0\sim 600$  사이클까지 반복한 경우 상변화 온도는  $16.7^\circ\text{C}$ 에서  $16.0^\circ\text{C}$ 로 낮아졌고, S.V를 첨가하지 않은 경우 잠열량은  $46.22 \text{ kcal/kg}$ 에서  $36.30 \text{ kcal/kg}$ 으로 감소하였으나, 비열은 큰 변화가 없었다. 상변화 사이클의 증가에 의한 열특성의 감소현상을 줄이기 위하여 S.V를  $0\sim 1.5\text{wt}\%$  첨가한 결과 S.V  $0.5\text{wt}\%$  이하에서는 약간의 효과가 있었으나, 그 이상에서는 효과적인 증후가 없었다.

## ABSTRACT

An overdose of fossil fuel for greenhouse heating causes not only the high cost and low quality of agricultural products, but also the environmental pollution of farm village. To solve these problems it is desirable to maximize the solar energy utilization for the heating of greenhouse in winter season.

In this study phase change materials were selected to store solar energy concentratively for heating the greenhouse and their characteristics of thermal energy storage were analyzed. The results were summarized as follows.

The organic  $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$ , and the inorganic  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  were selected as low temperature latent heat storage materials. The equation of critical radius was derived to define the generating mechanism of the maximum latent heat of phase change materials. The melting point of  $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$  was  $62^\circ\text{C}$ , and the latent heat was  $50.0\sim 52.0 \text{ kcal/kg}$ . The specific heat of liquid and solid phase was  $0.54\sim 0.69 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$  and  $0.57\sim 0.75 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$  respectively. The melting point of  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  was  $61\sim 62^\circ\text{C}$ , the latent heat was  $64.9\sim 65.8 \text{ kcal/kg}$  and the specific heat of liquid and solid phase was respectively  $0.83 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$  and  $0.51\sim 0.52 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$ . The melting point of  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  was  $30\sim 30.9^\circ\text{C}$ , the latent heat was  $53.0 \text{ kcal/kg}$  and the specific heat of liquid and solid phase was respectively  $0.78\sim 0.89 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$  and  $0.50\sim 0.70 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$ . When the urea of  $21.85\%$  was added to control the melting point of  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  and the phase change cycles were repeated from 0 to 600, the melting point was  $16.7\sim 16.0^\circ\text{C}$  and the latent heat was  $36.0\sim 28.0 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$ .

## 記號說明

$\Delta F$  : 결정화 작용에서 일어나는 free energy

$\Delta F_s$  : 입자표면 형성에서 일어나는 free energy

$\Delta F_m$  : 새로운 입자표면 mass 형성에서 일어나는 free energy change

$\Delta F_v$  : 상변화시 단위체적당의 free energy cha-

- nge
- $\gamma$  : 결정핵의 임계반경
- $\delta$  : Interfacial surface energy per unit area
- $\gamma_k$  : 결정핵의 임계반경
- $\Delta F_k$  :  $\gamma_k$ 반경의 미립자를 형성하는 free energy change
- $\Delta H$  : Enthalpy change
- $\Delta S$  : Entropy change
- $T_m$  : Melting point( $^{\circ}\text{C}$ )
- $T_{sc}$  : Supercooling temperature( $^{\circ}\text{C}$ )
- $V_k$  : 임계반경,  $\gamma_k$ 인 구형입자의 체적
- $\rho$  : 결정핵의 밀도

$$\eta = \frac{T_{sc} - T}{T_{sc}} : \text{상대과냉도 (Relative supercooling)}$$

$\Delta H_v$  : Heat of fusion per unit volume

## I. 緒 論

농업은 근원적으로 태양에너지가 生體에너지 (Bio-energy)로 변환되는 과정을 사람이 적극적인 방법으로 도와주는 일이라고 말할 수 있다. 그런데 긴 역사를 지닌 자연농업에서 서서히 시설농업이 파생·발전함에 따라 태양에너지 이외의 공해를 수반하는 화석에너지를 이용하고 있으며, 이로 인한 농산물 가격상승, 품질저하는 물론이고, 주위환경까지 오염시키고 있다.

이와 같은 문제를 해결하기 위해서는 가능한 태양에너지의 농업이용을 극대화 하여야 하며, 이를 위해서는 동적이며, 순간적 공급의 특성을 가진 태양에너지를 정적이며, 공급의 조절이 가능한 에너지로 변환할 수 있도록 하는 태양에너지 저장 시스템을 개발하여야 한다. 태양에너지 저장 시스템을 구성하기 위해서는 열저장 용량이 큰 축열매체를 선택·개발하여야 한다.

본 연구에서는 우리나라에 많이 보급되고 있는 겨울철 온실에 태양에너지를 저장·이용하기 위하여 축열용량이 큰 잠열축열재를

선택하고, 물성을 안정시킬 뿐만 아니라, 상변화 사이클의 반복에 따른 잠열량의 감소를 억제하고, 더 나아가 잠열량을 증가시킬 수 있는 방법을 개발하여 시설농업에 태양에너지 이용을 제고하므로서 농업용 에너지절약과 동시에 농촌 환경오염을 방지하는 데 기여하려 하였다.

## II. 實驗裝置 및 방법

### 1. 低溫 相變化 潛熱材 選擇

사용목적에 맞는 상변화 온도 수준을 고려함과 동시에, 잠열용량이 크고, 물성의 안전성과 가격을 고려하여 유기와 무기 저온 잠열재를 다음과 같이 선택하였다.

유기 저온 상변화 물질로는 Paraffin類를 택하였으며, 이 물질의 표준 분자식은  $C_nH_{2n+2}$ 이며, n(number of carbon atoms)이 달라짐에 따라 상변화 온도와 잠열량이 다른 물질을 형성한다(문헌 1 참고). 이 관계를 표와 그림으로 표시하면 다음과 같다(표 1과 그림 1 참고).

온수를 열전달 매체로 하는 경우에 사용할 목적으로 잠열량(LH=60.6 kcal/kg)이 비교적 크고, 값이 싸며, 온도수준이  $61^{\circ}\text{C}$ 인 paraffin( $C_{28}H_{58}$ )을 표 1과 그림 1에서 선택하였다.

무기 저온 상변화 잠열재는 열전달 매체를 공기로 하는 경우를 고려하여 상변화 온도가  $29\sim 31^{\circ}\text{C}$ 와  $58\sim 60^{\circ}\text{C}$ 를 선택온도 수준으로 하였으며, 위와 같은 온도수준에서 잠열량이 크고, 물성안정이 쉬우며, 가격이 저렴하고, 공업용 수준 재료를 쉽게 구입할 수 있는 것을 선택기준으로 하였다.

이상과 같은 기준에 맞는 잠열재를 선택하기 위하여 그림 2를 활용하였다. 이 그림으로부터 온도수준이  $29\sim 31^{\circ}\text{C}$ 이며, 잠열량이 60kcal/kg인  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 를 선택하였고, 온도수준이  $58\sim 60^{\circ}\text{C}$ 이며, 잠열량이 49 kcal/kg인  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 잠열재로 선택하여 축열특성을 분석하였다.

Table 1 Melting point and latent heat of the paraffins( $C_nH_{2n+2}$ ) to the n variation.

n	Chemical Formula	Melting Temperature (°C)	Latent Heat (kcal/kg)	Unit Cost (\$/kg)	Other
14	$C_{14}H_{30}$	5.6	55.00	15.62	
15	$C_{15}H_{32}$	10.0	49.44	30.13	
16	$C_{16}H_{34}$	18.2	56.70	20.08	
17	$C_{17}H_{36}$	22.0	51.10	30.13	
18	$C_{18}H_{38}$	28.2	58.30	30.13	
19	$C_{19}H_{40}$	31.9	52.80	27.93	
20	$C_{20}H_{42}$	37.0	58.90	41.15	
21	$C_{21}H_{44}$	41.0	51.10	—	
22	$C_{22}H_{46}$	44.0	59.40	—	
23	$C_{23}H_{48}$	47.0	55.60	—	
24	$C_{24}H_{50}$	51.0	60.60	—	
25	$C_{25}H_{52}$	54.0	56.70	—	
26	$C_{26}H_{54}$	56.0	61.10	—	
27	$C_{27}H_{56}$	59.0	56.10	—	
28	$C_{28}H_{58}$	61.0	60.60	2.25	
29	$C_{29}H_{60}$	64.0	57.20	—	
30	$C_{30}H_{62}$	65.0	60.00	—	
31	$C_{31}H_{64}$	68.0	57.00	—	
32	$C_{32}H_{66}$	69.5	40.50	—	

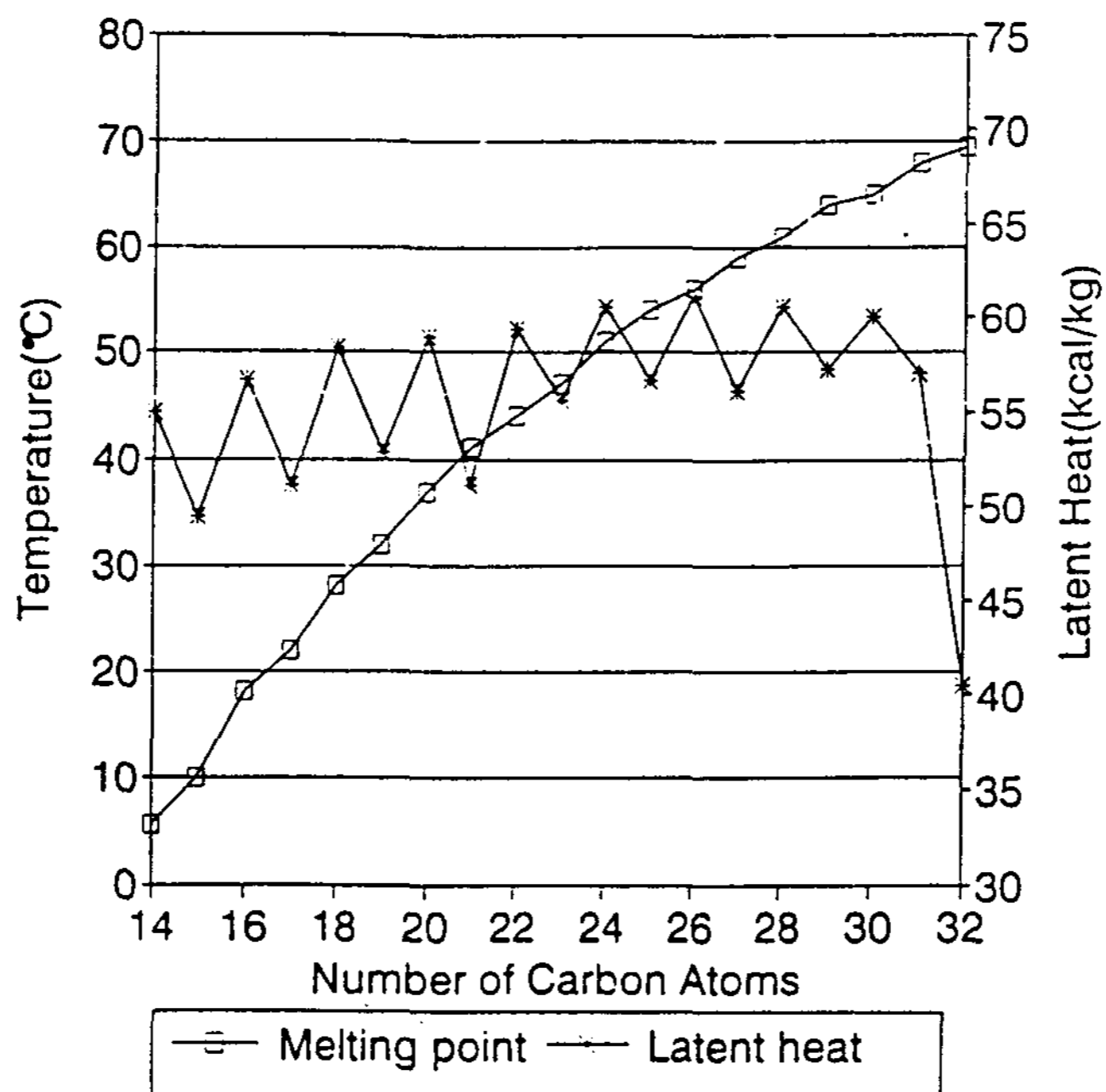
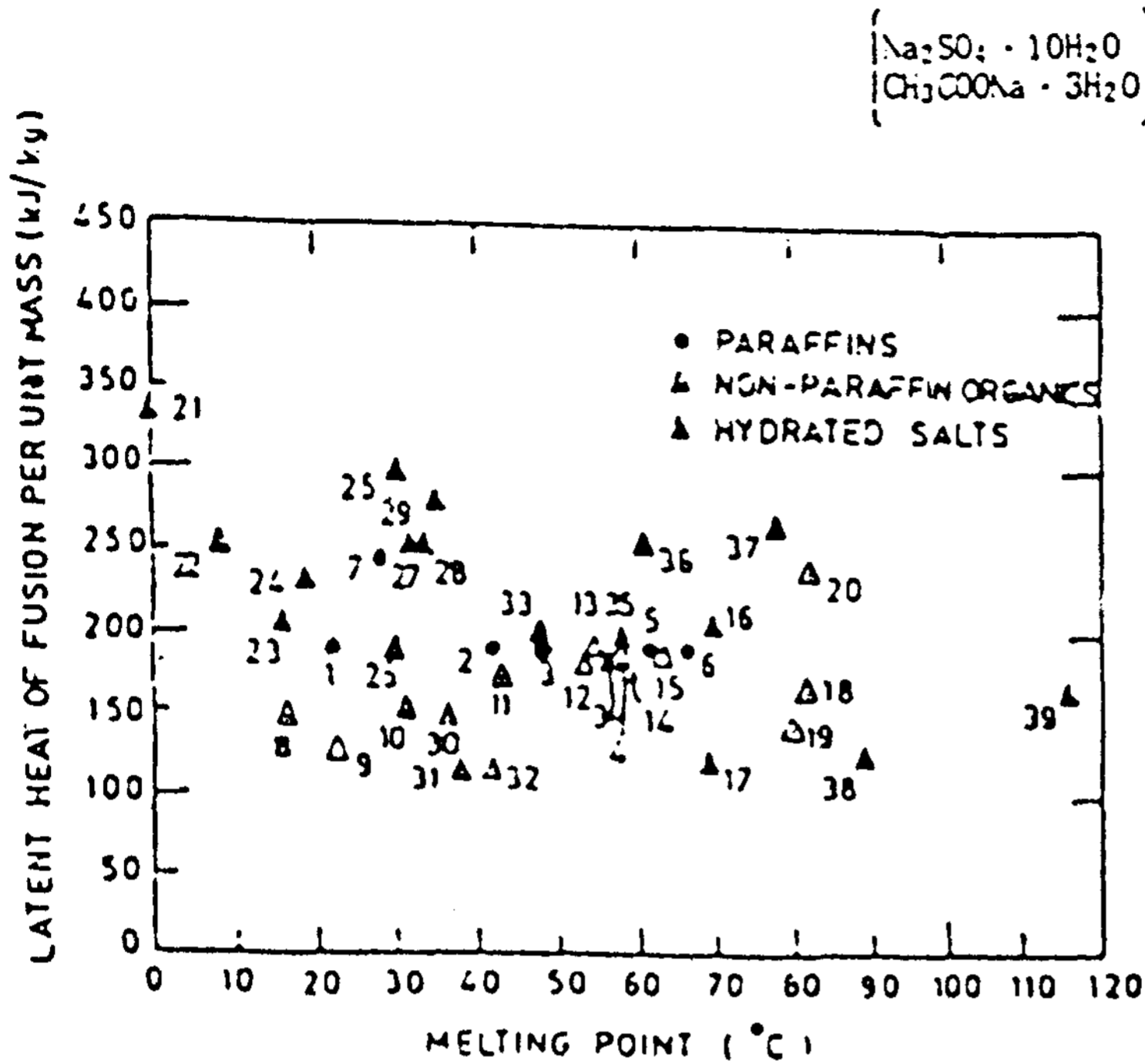


Fig. 1 Melting point and latent heat of some kinds of paraffins.



(a) Latent heat per unit mass

A. PARAFFINS

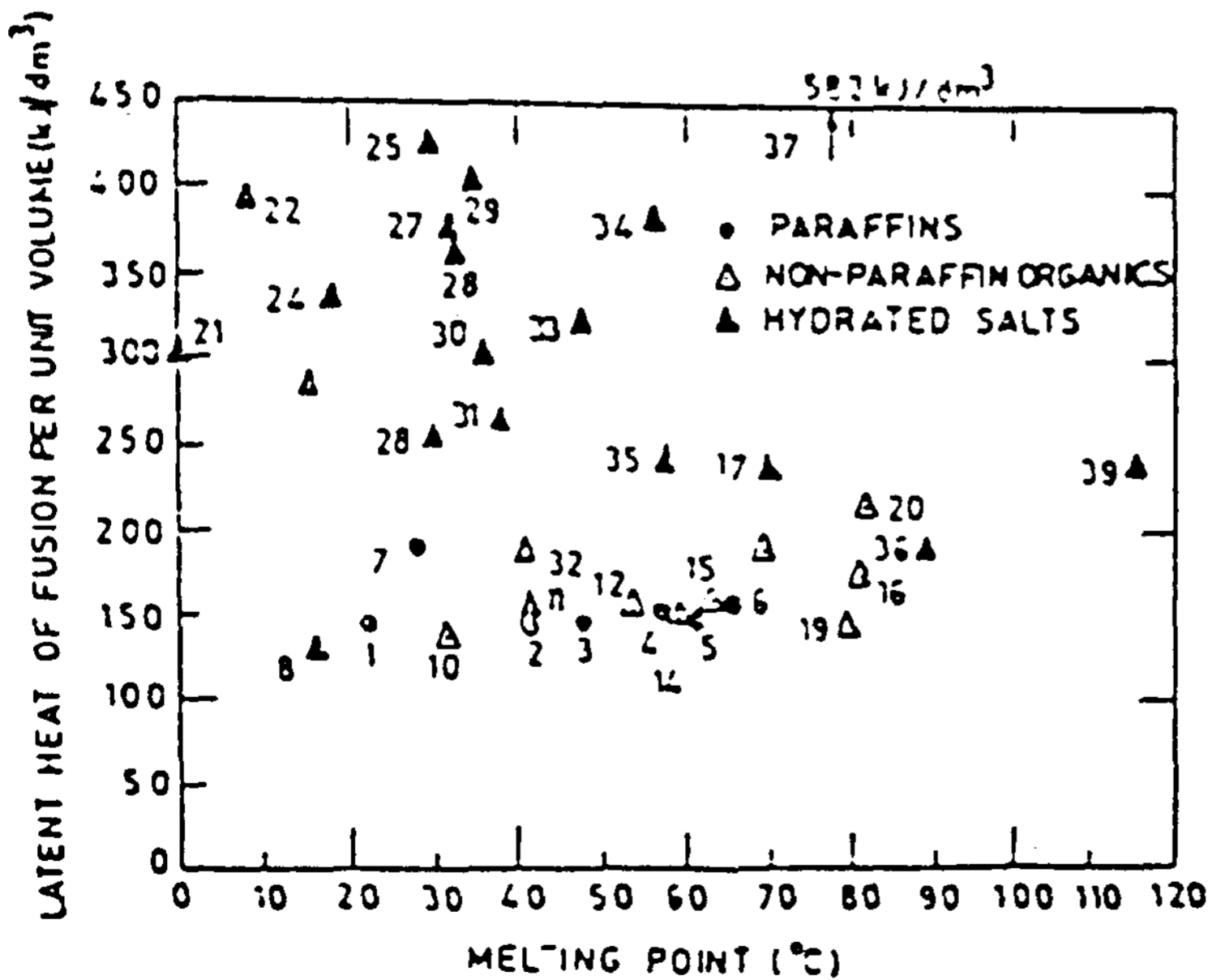
1. PARAFFIN C13-C24
2. PARAFFIN C16-C28
3. PARAFFIN C20-C33
4. PARAFFIN C22-C45
5. PARAFFIN C23-C45
6. PARAFFIN C21-C50

B. NON PARAFFIN ORGANICS

8. CAPRILIC ACID
9. POLYGLYCOL E 600
10. CAPRIC ACID
11. LAURIC ACID
12. MYRISTIC ACID
13. POLYGLYCOL E 6000
14. LOXIOL G 32
15. PALMITIC ACID
16. STEARIC ACID
17. BEPHENYL
18. PROPIONAMID
19. NAPHTHALENE
20. ACETAMIDE

C. HYDRATED SALTS

21. H<sub>2</sub>O
22. LiClO<sub>3</sub> 3H<sub>2</sub>O
23. NaOH 3.1/2 H<sub>2</sub>O
24. KF 4H<sub>2</sub>O
25. LiNO<sub>3</sub> 3H<sub>2</sub>O
26. CaCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O
27. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10H<sub>2</sub>O
28. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10H<sub>2</sub>O
29. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 12H<sub>2</sub>O
30. Zn(NG<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O
31. CaBr<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O
32. KF2H<sub>2</sub>O
33. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SH<sub>2</sub>O
34. Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O
35. NaCH<sub>3</sub>COO 3H<sub>2</sub>O
36. NaCH H<sub>2</sub>O
37. Ba(OH)<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O
38. Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O
39. MgCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O

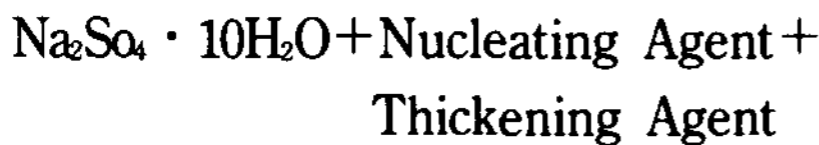


(b) Latent heat per unit volume

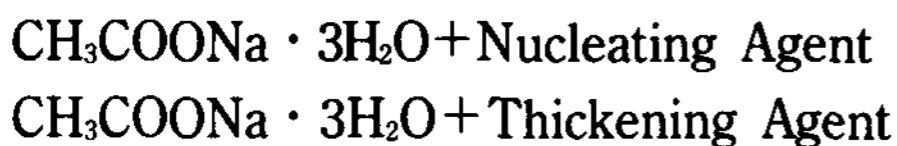
Fig. 2 Latent heat of different phase change materials vs. melting point.

## 2. 物性安定

대부분의 상변화 잠열재는 상변화를 반복함에 따라 상분리와 과냉현상 등이 일어나며, 이를 물성의 불안정성이라 한다. Paraffin(C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>)은 탄소(C)와 수소(H)와의 공유결합을 하고 있는 유기화합물로 안정된 물질이기 때문에 400cycles까지 상변화를 반복하였으나, 물성의 불안정성이 없었다. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O의 과냉현상을 제거하기 위하여 조핵제를 첨가하였고, 상분리현상을 제거하기 위해서는 농화제를 첨가하여 물성을 안정시켰다. 이를 간단히 표시 하면 다음과 같다.



또한, CH<sub>3</sub>COONa · 3H<sub>2</sub>O의 물성을 안정시키기 위하여 다음과 같이 조핵제와 상분리 제거제를 첨가하였다.



위와 같은 처리에 의하여 무기 상변화 잠열재의 물성을 안정시킬 수 있었다.

## 3. 潛熱量 減少 制御

물성이 안정된 상변화 잠열재이지만 상변화 사이클을 반복함에 따라 결정핵이 녹아 소멸되어 그 수가 적어지거나 결정핵의 반경이 커져서 결정화 작용이 둔화 된다. 이렇게 되면 결정핵을 중심으로 한 결정부위들 사이에 액상부분이 존재하게 되어 잠열재와 현열재가 혼합된 결과가 되므로 잠열량 감소현상이 일어나게 된다. 높은 수준의 잠열량을 유지하기 위해서는 결정핵의 임계반경이 존재하게 되며, 그 반경변화를 억제하여야 잠열량 감소를 억제할 수 있게 된다. 결

정핵 형성에 필요한 에너지평형식을 정리하면, 다음과 같다.

$$\Delta F = \Delta F_s + \Delta F_m \quad (1)$$

$$\Delta F_s = 4\pi\gamma_2 \cdot \delta \quad (2)$$

$$\Delta F_m = -\frac{4}{3}\pi\gamma_3 \cdot \Delta F_v$$

(1)에 (2)식을 대입하면 다음과 같다.

$$\Delta F = 4\pi\gamma_2 \cdot \delta - \frac{4}{3}\pi\gamma_3 \cdot \Delta F_v \quad (3)$$

(3)식을 미분하여 0(zero)으로 놓으면, 결정핵의 임의반경,  $\gamma_k$ 를 구할 수 있다.

$$8\pi\gamma \cdot \delta - 4\pi\gamma_2 \cdot \Delta F_v = 0$$

$$\gamma_k = \frac{2\delta}{\Delta F_v} \quad (4)$$

(4)식을 (3)식에 대입하면, 임계반경,  $\gamma_k$ 의 입자형성에너지,  $\Delta F_k$ 를 구할 수 있다.

$$\Delta F_k = \frac{4}{3}\pi\delta\gamma_k \quad (5)$$

• 열역학적 비유동과정의 에너지평형방정식에서

$$T \Delta S = \Delta H - \Delta F \text{ 이므로,}$$

Free energy는 다음과 같이 표현된다.

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S \quad (6)$$

• 융점온도,  $T_m$ 에서 상변화가 느리게 일어날 때,  $\Delta F=0$ 이 되므로, (6)식은 다음과 같이 된다.

$$\Delta S = \frac{\Delta H_v}{T_m} \quad (7)$$

(6)식에 (7)식을 대입하면, 상변화 결과 얻어

지는 자유에너지,  $\Delta F_v$ 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta F_v &= \Delta H_v - T_m \frac{\Delta H_v}{T_{sc}} = \Delta H_v \frac{T_{sc} - T_m}{T_{sc}} \\ &= \eta \cdot \Delta H_v \end{aligned} \quad (8)$$

• (4)식에 (8)식을 대입하면, 결정핵의 임계 반경,  $\gamma_k$ 와 단위체적당 상변화 잠열량,  $\Delta H_v$  관계를 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} \gamma_k &= \frac{2T_{sc}}{(T_{sc} - T_m)} \frac{\delta}{\Delta H_v} = \frac{2\delta}{\eta \cdot \Delta H_v} \\ \Delta H_v &= \frac{2\delta}{\eta \cdot \gamma_k} \end{aligned} \quad (9)$$

• 결정핵 반경이  $\gamma_k$ 보다 작으면, 결정핵이 녹아버리고,  $\gamma_k$ 보다 크면 결정핵이 계속 성장해서 잠열량,  $\Delta H_v$ 를 감소시키는 결과를 가져온다.

• 임계 미립자 형성을 위한 free energy 변화,  $\Delta F_k$ 는 (7)식과 (9)식을 대입하므로써 얻어진다.

$$\Delta F_k = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\delta^3}{\eta^2 \cdot H_v} \quad (10)$$

• 결정핵 구형입자의 임계체적,  $V_k$ 는 (9)식에 의하여 다음과 같이 표현된다.

$$V_k = \frac{32\pi}{3} \cdot \left\{ \frac{\delta}{\eta \cdot H_v} \right\}^3 \quad (11)$$

식(9)에서 보는 바와 같이 결정핵의 표면에너지,  $\delta$ 가 일정한 경우 결정핵 임계반경,  $\gamma_k$ 가 커질수록 잠열량,  $\Delta H_v$ 가 작아지며, 상대과냉도,  $\frac{T_{sc} - T_m}{T_{sc}} = \eta$ 가 클수록  $\Delta H_v$ 가 작아진다. 다시 말해서 절대과냉도,  $\tau = T_{sc} - T_m$ 이 커질수록  $\Delta H_v$ 가 작아진다.

결과적으로 잠열량 감소를 억제하기 위해서는 결정핵은 임계반경,  $\gamma_k$ 에 접근해야 하며, 절대과냉도,  $(T_{sc} - T_m)$ 은 0(zero)에 접근할 수 있도록 하는 것이 바람직하다.

### III. 實驗裝置 및 方法

#### 1. 實驗裝置

본 연구의 실험분석을 위하여 상변화 사이클 실험장치와 PCM의 열특성을 분석할 수 있는 DSC-92가 사용되었다. 상변화 사이클 실험장치는 필요한 온도까지 급가열 또는 냉각하여 일정한 온도를 일정시간 유지할 수 있도록 구성되어 있으며, 공기를 열매체로 하는 완전 자동 제어시스템으로 구성하였다(그림 3 참고). PCM의 비열, 상변화 온도, 잠열량을 정확히 분석하기 위해서 그림 4와 같은 SETARAM-DSC-92를 사용하였다.

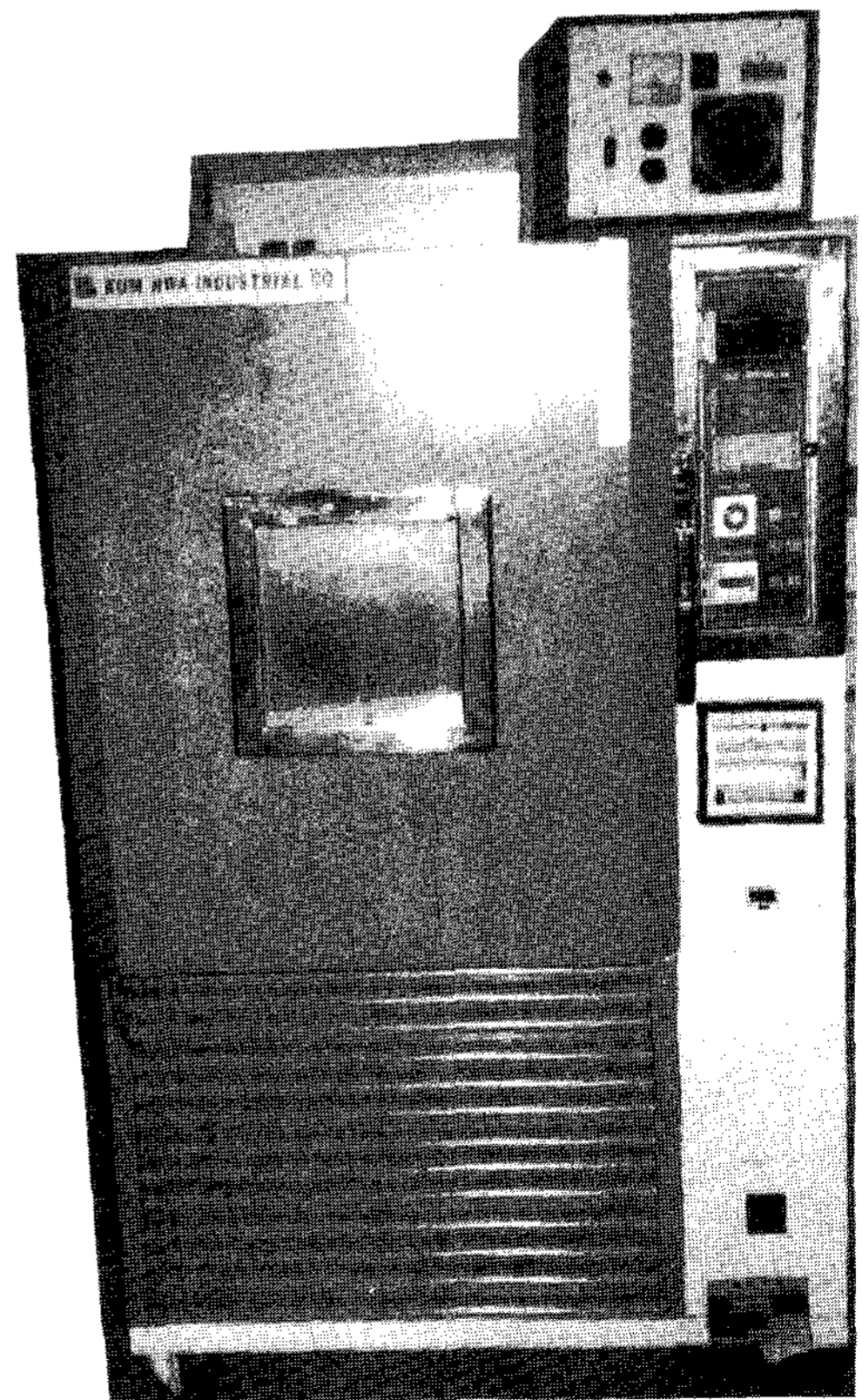


Fig. 3 Phase change cycle tester.

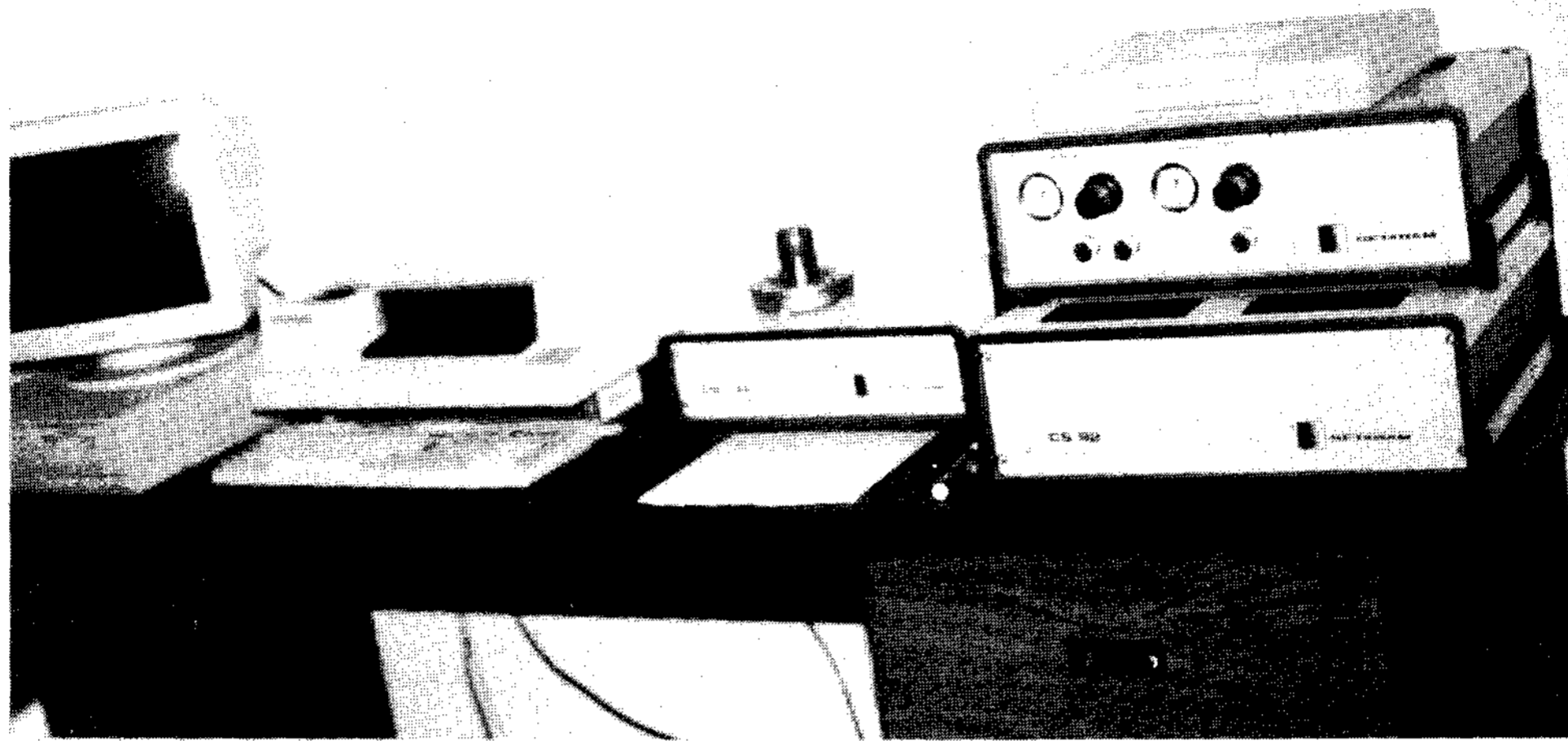


Fig.4 SETARAM - DSC - 92.

Table 2. Combination of experimental variables.

Basic Materials (PCM)	Additives					PCM Cycle Test			Analysis Items
	Nucleating Agent (wt %)	Thickener (wt %)	T <sub>m</sub> Control Agent (wt %)	LH Control Agent (wt %)	Heating Temp. (°C)	Cooling Teme.	Duration	No. of Cycles	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O (Reagent grade)	3.0	1.5	0.0	0.00	45	10	1.5	3	T <sub>m</sub> Cp LH
2.5			0.25						
5.0			0.75						
7.5			1.00						
			1.25						
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O (Industrial grade)	3.0	1.5	21.85	0.00	45	10	1.5	0~600	T <sub>m</sub> Cp LH
			0.25						
			0.75						
			1.00						
			1.25						
	1.50								
C <sub>28</sub> H <sub>58</sub> (Paraffin of industrial grade)	0	0	0	0	80	30	1.5	0~400	T <sub>m</sub> Cp LH
CH <sub>3</sub> COONa · 3H <sub>2</sub> O (Industrial grade)	Na <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O (wt %)	CMC-Na (wt %)	0	0	80	30	1.5	0~400	T <sub>m</sub> Cp LH
	3.0	4.4							



## 2. 實驗材料 및 方法

PCM의 물성을 안정시키고, 잠열량 감소를 억제하기 위해 가해진 첨가물이 상변화 사이클 증가에 따라 PCM의 열특성 특히 잠열량에 미치는 영향을 표 2와 같은 변수조합에 따라 실험하였다.

## IV. 結果 및 考察

표 2의 실험 변수 조합에 따라 유기 상변화 잠열재(C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>)와 무기 상변화 잠열재 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>COONa · 3H<sub>2</sub>O)의 물성을 안정시키고, 잠열재의 열특성을 상변화 사이클에 따라 분석하였다.

### 1. 相變化 사이클에 따른 C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>의 熱特性 變化

표 3에서 보는 바와 같이 상변화 사이클이 0에서 400으로 증가함에 따라 상변화 온도, T<sub>m</sub>은

62.42에서 61.99°C로 약간 감소하는 경향을 보였으며, 비열, C<sub>p</sub>는 상변화 사이클이 0에서 400으로 증가함에 따라 고체에서는 0.75에서 0.572 kcal/kg°C로 감소하는 경향을 보였고, 액상에서도 0.690에서 0.540 kcal/kg°C로 감소하는 경향을 보였다. 그리고 축열용량에 가장 큰 영향을 주는 잠열, LH는 상변화 사이클이 0에서 400으로 증가함에 따라 52.24에서 50.54 kcal/kg으로 약간 감소하는 경향을 보였다.

전체적으로 잠열재의 축열용량에 영향을 주는 열특성이 약간 감소하는 경향이었으나, 사이클 변화에 대한 저항력이 큰 것을 알 수 있었다.

### 2. 相變化 사이클에 따른 CH<sub>3</sub>COONa · 3H<sub>2</sub>O의 熱特性 變化

표 4에서 보는 바와 같이 상변화 온도, T<sub>m</sub>은 상변화 사이클이 0에서 400까지 변함에 따라 거의 변화가 없었으며, 고상에서의 비열, C<sub>p</sub>는 상변화 사이클이 0~400으로 증가함에 따라 0.523에서

Table 3. Thermophysical properties of C<sub>28</sub>H<sub>58</sub> with phase change cycles.

Number of phase change cycles	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub> (Paraffin)			
	T <sub>m</sub> (°C)	LH (kcal/kg)	C <sub>p</sub> (kcal/kg°C)	
			Solid	Liquid
0	62.42	52.238	0.750	0.690
100	62.31	51.813	0.706	0.653
200	62.21	51.387	0.661	0.615
300	62.10	50.962	0.617	0.578
400	61.99	50.536	0.572	0.540

Table 4. Thermophysical properties of CH<sub>3</sub>COONa · 3H<sub>2</sub>O with phase change cycles.

Number of phase change cycles	CH <sub>3</sub> COONa · 3H <sub>2</sub> O(S.A.T.)			
	T <sub>m</sub> (°C)	LH (kcal/kg)	C <sub>p</sub> (kcal/kg°C)	
			Solid	Liquid
0	62.00	65.812	0.523	0.832
100	61.95	65.588	0.520	0.831
200	61.90	65.365	0.516	0.830
300	61.85	65.141	0.513	0.829
400	61.80	64.917	0.509	0.828

0.509 kcal/kg°C로 약간 감소하였으나, 액상에서의 비열은 상변화 사이클이 증가함에 따라 거의 변화가 없었다. 그리고 잠열축열용량에 크게 영향을 주는 잠열량은 사이클이 0~400으로의 증가에서 65.8~64.92 kcal/kg으로 거의 변화가 없었다.

이 결과에서 CH<sub>3</sub>COONa · 3H<sub>2</sub>O와 C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>은 잠열온도가 62°C로 거의 같은 수준이며, 두 잠열재가 상변화 사이클에 대한 저항력이 대단히 큰 물질임을 알 수 있었으며, CH<sub>3</sub>COONa · 3H<sub>2</sub>O가 C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>보다 잠열량이 13~13.5 kcal/kg이 더 큰 것은 주목할만한 분석결과였다.

### 3. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O에 관한 潛熱特性 分析

상변화 사이클을 반복하지 않은 상태에서 시약 수준과 공업용 수준 SSD의 열특성을 비교분석 하므로써 공업용 수준과 시약 수준 SSD의 열 특성이 큰 차이가 없음을 알 수 있었으며, 특히 잠열량은 52.5와 53.08 kcal/kg으로 비슷한 수준 이었다.

실용화를 위해서는 공업용 수준의 것을 사용 하여야 하기 때문에 공업용 수준 SSD만을 600 사이클까지 상변화(고상↔액상)를 반복하였다. 표 5에서 보는 바와 같이 상변화 사이클 반복에 따라 잠열온도, T<sub>m</sub>은 29.9~30.5°C로 큰 변화가 없었고, 고상과 액상에서의 비열도 크게 변하지

않았으며, 잠열량은 600사이클까지 상변화를 반복할때 48.90~53.65 kcal/kg 범위에서 약간의 변화가 있었으나, 오히려 600 사이클에서는 50.5 kcal/kg으로 약간 상승하는 경향을 보였다.

표 6에서 보는 바와 같이 상변화 사이클 반복이 없는 경우 urea함량을 0(zero)에서 7.5%까지 변화시킴에 따라 시약수준 SSD의 잠열온도를 2 9.72~25.18°C까지 약 4.6°C 변화시킬 수 있었으며, 잠열량은 53.0~38.5 kcal/kg까지 14.5 kcal/kg 감소되었고, 비열은 예민한 변화를 나타내지 않았다.

한편 실용화 대상인 공업용 수준 SSD의 경우에는 greenhouse 난방목적으로 상변화 온도를 13~17°C로 낮추기 위하여 urea 함량을 21.85% 첨가하여 상변화 사이클을 0~600회 반복하였다(표 6 참고). 그 결과 상변화 온도는 사이클이 반복됨에 따라 16.7~16.5°C로 큰 변화가 없었으며, 잠열량은 46.22 kcal/kg에서 34.0 kcal/kg으로 많은 감소를 보였다. 이상의 결과로 보아 cycle 변화에 따른 잠열량 감소 억제 연구를 계속하여야 할 것으로 판단되었다.

표 7과 그림 5에서 보는 바와 같이 공업용 수준 SSD에 urea를 첨가하지 않고, S.V를 0~15wt% 첨가하는 경우 S.V 함량이 증가함에 따라 잠열량이 52.5 kcal/kg에서 43.58 kcal/kg까지 8~9 kcal/kg 정도 감소하였으며, 잠열온도는 30.0~

Table 5 Effect of phase change cycle on the thermophysical properties of SSD(Industrial grade)

Grade of SSD	Number of phase change cycles	T <sub>m</sub> (°C)	LH (kcal/kg)	Cp(kcal/kg°C)	
				solld	Liquid
Reagent grade	0	29.72	53.08	0.742	1.002
Industrial grade	0	30.33	52.50	0.680	0.779
	100	30.20	52.30	0.635	0.782
	200	29.90	53.65	0.584	0.822
	300	30.00	50.30	0.701	0.885
	400	30.90	48.90	0.703	0.899
	500	30.30	49.50	0.701	0.854
	600	30.50	50.50	0.702	0.855

Table 6 Effect of urea content and phase change cycle on the thermophysical properties of SSD(Reagent and Industrial grade).

Number of phase change cycles	Urea content (wt %)	SSD(Reagent grade)				SSD(Industrial grade)			
		Tm (°C)	LH (kcal/kg)	Cp(kcal/kg°C)		Tm (°C)	LH (kcal/kg)	Cp(kcal/kg°C)	
				Solid	Liquid			Solid	Liquid
0	0.00	29.72	53.00	0.742	1.002	—	—	—	—
	2.50	29.98	48.51	0.669	0.832	—	—	—	—
	5.00	28.58	42.74	0.746	1.020	—	—	—	—
	7.50	25.18	38.51	0.790	1.002	—	—	—	—
0	21.85	—	—	—	—	16.70	46.22	0.517	0.798
200	21.85	—	—	—	—	16.50	35.75	0.584	0.634
400	21.85	—	—	—	—	16.50	35.50	0.599	0.637
600	21.85	—	—	—	—	16.50	34.00	0.705	0.735

Table 7 Effect of S.V and urea treatment and phase change cycle on the latent heat of SSd(Industrial grade)

P.C. cycles	0				200				400				600					
	0(wt%)		21.85(wt%)		21.85(wt%)		21.85(wt%)		21.85(wt%)		21.85(wt%)		21.85(wt%)		21.85(wt%)			
Thermal Properties	Tm (°C)	LH (kcal/kg)	Tm (°C)	LH (kcal/kg)	Cp (kcal/kg°C)		Tm (°C)	LH (kcal/kg)	Cp (kcal/kg°C)		Tm (°C)	LH (kcal/kg)	Cp (kcal/kg°C)		Tm (°C)	LH (kcal/kg)	Cp (kcal/kg°C)	
					S	L			S	L			S	L			S	L
SV(wt %)																		
0.00	30.33	52.50	16.70	46.22	0.517	0.798	16.00	35.75	0.584	0.822	16.00	29.95	0.703	0.899	16.60	36.30	0.705	0.735
0.25	30.45	50.92	18.80	50.46	0.676	0.833	16.00	35.10	0.598	0.789	15.73	35.57	0.596	0.816	16.00	35.90	0.651	0.825
0.50	32.77	48.50	18.20	45.36	0.715	0.817	16.00	39.16	0.631	0.853	16.50	34.56	0.578	0.825	15.30	32.50	0.523	0.701
0.75	30.87	51.80	17.30	34.43	0.657	0.799	16.00	31.41	0.566	0.794	16.00	31.08	0.678	0.765	15.30	31.00	0.585	0.743
1.00	30.68	46.66	16.60	36.51	0.618	0.687	16.00	37.60	0.582	0.747	16.00	25.90	0.592	0.716	15.00	28.00	0.577	0.851
1.25	30.35	43.58	17.00	35.52	0.604	0.694	16.00	40.37	0.772	0.804	16.00	31.69	0.697	0.776	15.00	29.00	0.583	0.847
1.50	31.63	45.64	16.00	37.36	0.681	0.763	16.00	38.72	0.736	0.785	15.60	26.23	0.729	0.844	15.00	29.70	0.590	0.848

32.8°C로 큰 변화가 없었다. 위와 같은 조건에서 urea를 21.85% 첨가한 경우에는 S.V 첨가 함량이 0.25wt%인 경우에 잠열량이 50.46 kcal/kg으로 가장 큰 값을 보였으며, 전체적으로는 S.V 함량이 증가함에 따라 잠열량은 감소하였다. 그리고 잠열온도는 S.V 0.25wt%에서 18.8°C로 가장 높은

온도를 나타내었다.

공업용 수준 SSD에 urea를 21.85wt% 첨가하고, S.V(0~1.5wt%)를 처리한 후 상변화를 0(zero)에서 600 사이클까지 반복함에 따라 잠열량은 점점 감소하였으며, 잠열온도도 16.0°C까지 감소하였다. 이와같은 감소현상을 억제하기 위한 계

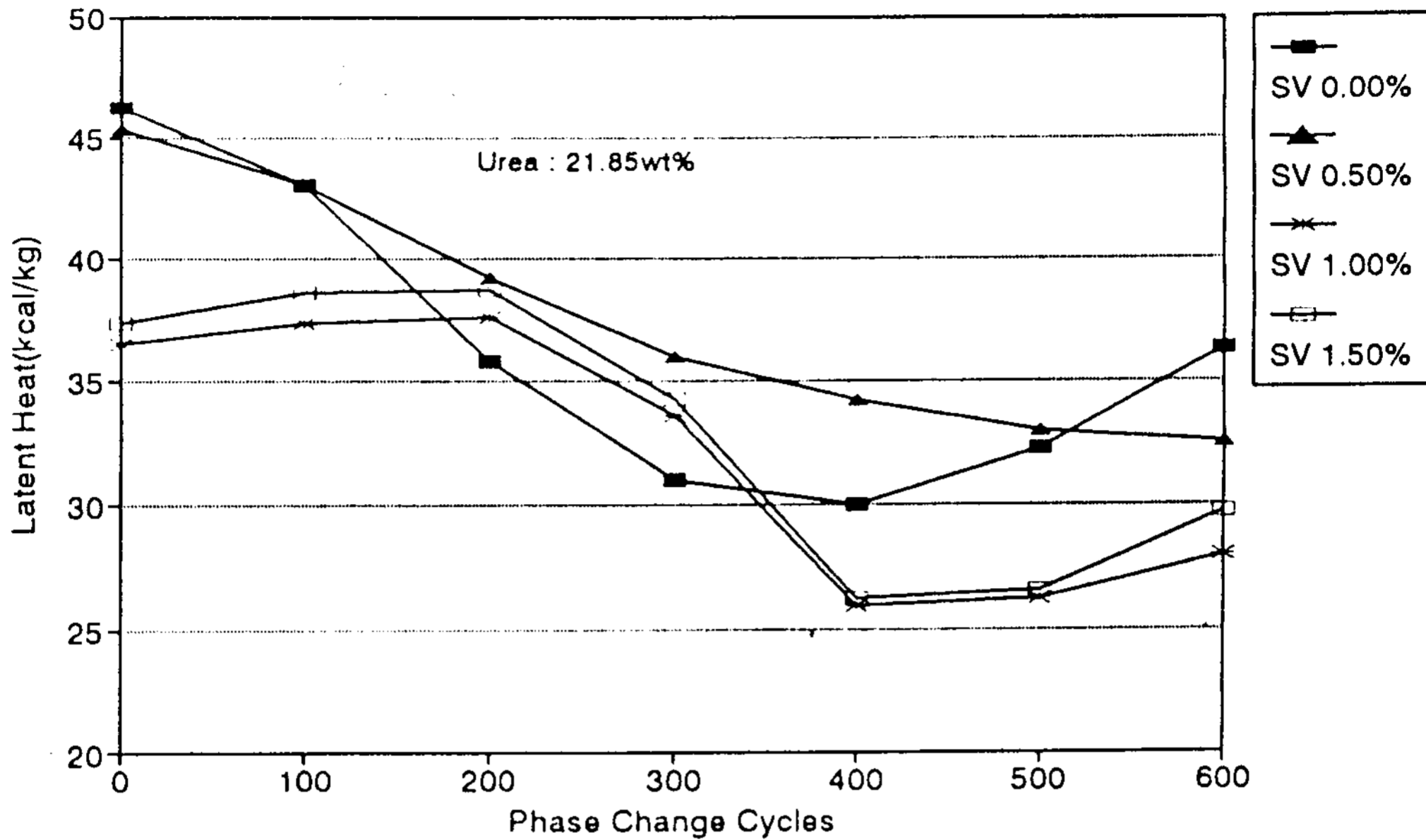


Fig. 5 Effect of S.V treatment and phase change cycle on the latent heat and melting point of SSD(Industrial grade)

Table 8 Effect phase change cycle on the latent heat of SSD treated with S.V(Industrial grade)

P.C. cycles	0				200				400				600			
	Tm (°C)	LH (kcal/kg)	Cp (kcal/kg°C)		Tm (°C)	LH (kcal/kg)	Cp (kcal/kg°C)		Tm (°C)	LH (kcal/kg)	Cp (kcal/kg°C)		Tm (°C)	LH (kcal/kg)	Cp (kcal/kg°C)	
			S	L			S	L			S	L			S	L
0.00	30.33	52.50	0.680	0.779	29.90	53.65	0.584	0.822	30.90	48.90	0.703	0.899	32.09	51.00	0.590	0.827
0.25	30.45	50.92	0.618	0.934	31.53	45.18	0.598	0.789	30.94	51.20	0.596	0.816	30.00	47.00	0.584	0.730
0.50	32.77	48.50	0.684	0.918	29.08	51.19	0.631	0.853	27.10	52.06	0.578	0.825	31.04	53.00	0.584	0.794
0.75	30.87	51.80	0.655	0.842	27.41	54.33	0.566	0.794	31.20	43.49	0.678	0.765	31.20	41.00	0.661	0.843
1.00	30.68	46.66	0.663	0.876	28.87	48.95	0.582	0.747	26.07	44.88	0.592	0.716	27.50	41.60	0.699	0.846
1.25	30.35	43.58	0.664	0.833	28.84	41.19	0.772	0.804	29.14	41.87	0.697	0.776	30.24	40.87	0.711	0.868
1.50	31.63	45.64	0.633	0.850	26.03	44.37	0.736	0.785	26.94	46.60	0.729	0.844	27.00	35.90	0.640	0.944

속적인 연구가 필요한 것으로 사료된다.

표 8과 그림 6에서 보는 바와 같이 S.V로 처리된 SSD의 잠열량은 S.V 0.5wt% 이하에서는 45~53 kcal/kg으로 나타났으며, 상변화 사이클의 증가에

의한 감소현상이 없었으나, S.V 0.75wt% 이상에서는 35.9~53.0 kcal/kg으로 나타났으며, 상변화 사이클의 증가에 의한 감소현상이 크게 나타났다. 이 결과로 보아 S.V 처리는 장기간 사용하는 경

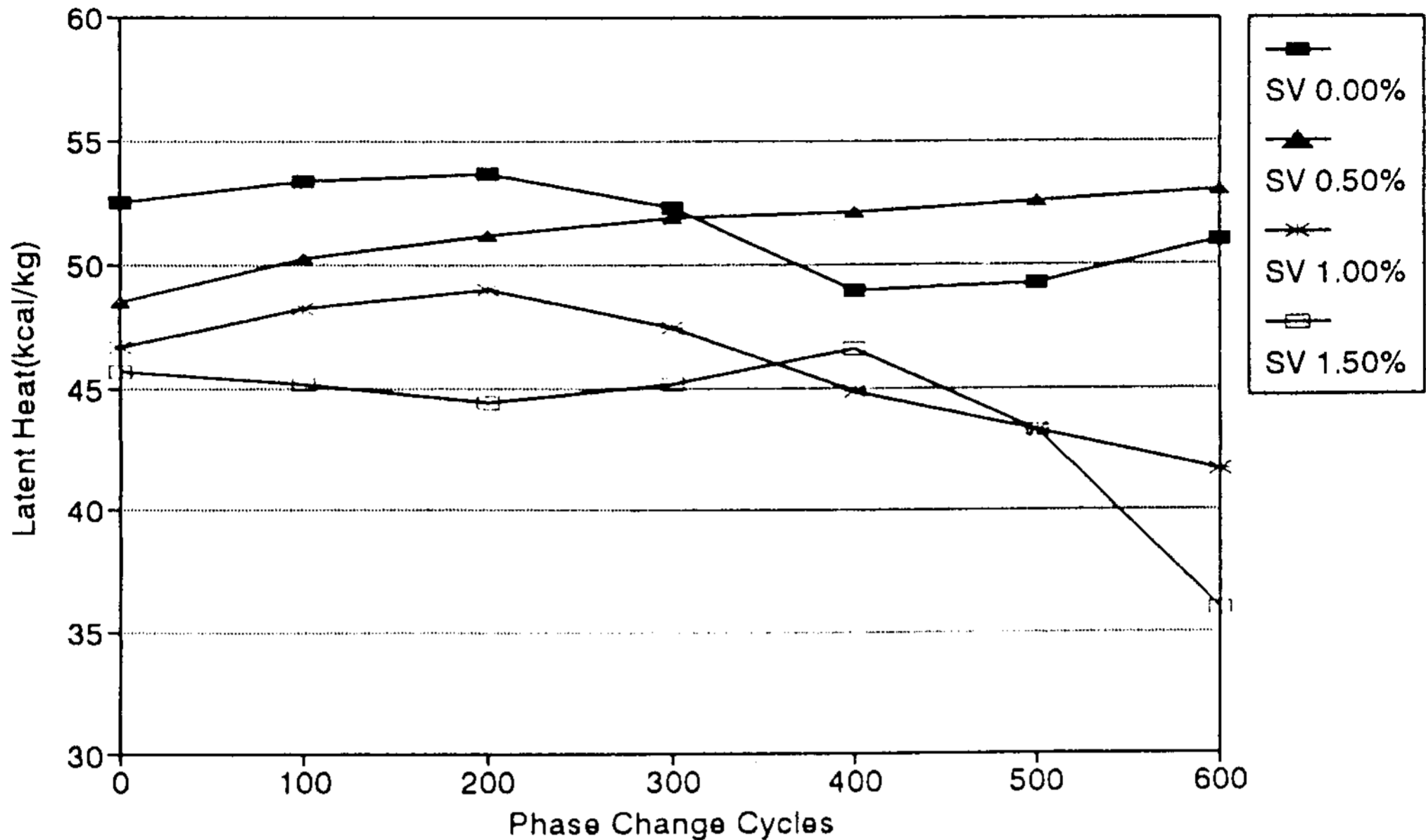


Fig. 6 Effect of phase change cycles on the latent heat of SSD treated with S.V.

우에는 나쁜 영향을 주는 것으로 판단되었다.

상변화 온도도 S.V 0.5wt% 이상에서는 상변화 사이클에 크게 영향을 받지 않았으나, 0.75wt% 이상에서는 상변화 온도가 낮아지는 현상을 나타내었다 그러나 비열은 S.V 함량과 상변화 사이클에 따른 변화가 거의 없었다.

### V. 結 論

자연적인 기후조건하에서 농산물을 생산하는 재래식 농업으로부터 계절을 초월하는 시설 농업이 파생발전함에 따라 태양에너지이외의 화석에너지 사용이 급증하고 있으며, 이로 인한 농산물 가격상승과 품질저하는 물론이고, 농촌 환경을 오염시키고 있다. 이와 같은 문제를 근본적으로 해결하기 위해서는 태양에너지 농업 이용을 극대화 하여야 하며, 이를 실현하기 위해서는 동적이며, 순간적 공급의 특성을 갖는 태양에너지를 정적이며, 조절이용이 가능한 에너지로 전환하여야 한다.

이런 필요성에 부응하여 본 연구에서는 태양 에너지를 저장할 수 있는 상변화 잠열재를 선

택하였으며, 축열특성을 분석하므로서 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 유기 저온 잠열재로는  $C_{28}H_{58}$ 인 paraffin을 선택하였으며, 무기저온잠열재로는  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ 와  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 를 선택하였다.

2. 유기 잠열재,  $C_{28}H_{58}$ 은 안정된 물성을 가지고 있기 때문에 400 사이클의 상변화 후에도 열특성 변화가 없었으나, 무기 잠열재( $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ ),  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ )는 불안정한 물성을 가지고 있기 때문에 조해제와 농화제를 사용하여 400~600 사이클의 상변화 후에 나타나는 열특성 변화를 최소화 하였다.

3. 잠열량이 최대가 되는 결정핵의 임계반경을 수식으로 정리하므로서 잠열량 감소현상을 억제할 수 있는 방법을 찾는 데 도움을 줄 수 있었다.

4. 유기 잠열재,  $C_{28}H_{58}$ 의 상변화 온도는  $62^\circ C$ 였으며, 잠열량은  $50 \sim 52 \text{ kcal/kg}$ 이었고, 고상비열,  $C_{ps}$ 는  $0.572 \sim 0.750 \text{ kcal/kg}^\circ C$ 였으며, 액상비열,  $C_{ol}$ 은  $0.540 \sim 0.690 \text{ kcal/kg}^\circ C$ 였다.

5. 무기 잠열재,  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ 의 상변화 온도는  $61 \sim 62^\circ C$ 였으며, 잠열량은  $64.9 \sim 65.8 \text{ kcal/kg}$ 이었고, 고상비열,  $C_{ps}$ 는  $0.510 \sim 0.520 \text{ kcal/kg}^\circ C$

였으며, 액상비열,  $C_{pl}$ 은 0.83 kcal/kg°C였다.

6. 무기 잠열재,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 는 물성안정제를 가한 상태의 시약수준에서는 상변화 온도가 29.72°C였고, 잠열량은 53.0 kcal/kg이었으며, 고상비열,  $C_{ps}$ 는 0.742 kcal/kg°C이었고, 액상비열,  $C_{pl}$ 은 1.002 kcal/kg°C였다. 공업용 수준에서는 상변화 온도가 시약수준의 경우보다 약간 높은 30~30.9°C였으며, 비열은 고상에서 0.50~0.7 kcal/kg°C였고, 액상에서 0.78~0.89 kcal/kg°C였다.

7. SSD에 urea를 첨가함으로써 상변화 온도와 잠열량이 변하였으며, urea 함량을 0~7.5wt%로 변화시킴에 따라 상변화 온도는 29.72°C에서 25.18°C로 낮아졌으며, 잠열량은 53.0 kcal/kg에서 38.5 kcal/kg으로 감소하였다.

8. Greenhouse 보온용으로 urea를 21.85% 첨가하고, 상변화를 0~600사이클까지 반복한 경우 상변화 온도는 16.7°C에서 16.0°C로 낮아졌고, S.V를 첨가하지 않은 경우 잠열량은 46.22 kcal/kg에서 36.30 kcal/kg으로 감소하였으나, 비열은 큰 변화가 없었다.

9. 상변화 사이클의 증가에 의한 열특성의 감쇠현상을 줄이기 위하여 S.V를 0~1.5wt% 첨가한 결과 S.V 0.5wt% 이하에서는 약간의 효과가 있었으나, 그 이상에서는 효과적인 증후가 없었다.

## 參 考 文 獻

1. 仁科弘重, 高創直, 1985, 潛熱蓄熱方式による

太陽熱暖房溫室に關する研究, 日本氣象學會誌 40(4) pp.313~321.

2. Chinsyre Onwubiko et al, 1984, Experimental investigation of physical characteristics of glauber's salt as a storage medium, ISIS, pp. 365~467.
3. J. casanova, G. poucelly, 1985, Le stockage de L'energie solaire : chaleur sensible, chaleur latente, chaleur de reaction, RID, France, pp.37~48.
4. 송현갑, 1988, 고농축 열저장재의 열특성, 한국 농업기계학회지 13(1)
5. 송현갑 외 5인, 1990, 잠열재를 이용한 태양에너지 저장 시스템 연구, 농촌열에너지 연구소 논문집 6(1), 37~102.
6. George A. Lane, 1983, Solar heat storage : Latent heat materials volume I, II.
7. Hiroshi Kimura, Junjiro Kai, 1984, Phase change stability of  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Solar energy Vol.33(1) : 49-55.
8. Hiroshi Kimura, Junjiro Kai, 1985, Phase change stability of sodium acetate trihydrate and its mixtures, Solar energy Vol.35(6) : 527-634.
9. Jing-hua Li, Gui-en Zhang, Jin-yun Wang, 1991, Investigation of a eutetic mixture of sodium acetate trihydrate and urea as latent heat storage.
10. Marks S. B., 1980, An investigation of the thermal energy storage capacity of glauber's salt with respect to thermal cycling, Solar energy Vol. 25(3) : 255-288.

freezing times but little effect on the these quantities at longer times. On the amount of frozen mass, initial liquid superheating is less affected than tube wall subcooling.

## Study on the Thermal Storage Characteristics of Phase Change Materials for Greenhouse Heating

Song, Hyun-Kap\* · Ryou, Young-Sun\* · Kim, Young-Bok\*\*

\*Dept. of Agricultural Machinery Engineering, Chung-Buk National University

\*\*Dept. of Agricultural Machinery Engineering, Kyung-Sang National University

An overdose of fossil fuel for greenhouse heating causes not only the high cost and low quality of agricultural products, but also the environmental pollution of farm village. To solve these problems it is desirable to maximize the solar energy utilization for the heating of greenhouse in winter season.

In this study phase change materials were selected to store solar energy concentratively for heating the greenhouse and their characteristics of thermal energy storage were analyzed. The results were summarized as follows.

The organic  $C_{28}H_{58}$ , and the inorganic  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  and  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  were selected as low temperature latent heat storage materials. The equation of critical radius was derived to define the generating mechanism of the maximum latent heat of phase change materials. The melting point of  $C_{28}H_{58}$  was  $62^\circ C$ , and the latent heat was  $50.0 \sim 52.0 kcal/kg$ . The specific heat of liquid and solid phase was  $0.54 \sim 0.69 kcal/kg^\circ C$  and  $0.57 \sim 0.75 kcal/kg^\circ C$  respectively. The melting point of  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  was  $61 \sim 62^\circ C$ , the latent heat was  $64.9 \sim 65.8 kcal/kg$  and the specific heat of liquid and solid phase was respectively  $0.83 kcal/kg^\circ C$  and  $0.51 \sim 0.52 kcal/kg^\circ C$ . The melting point of  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  was  $30 \sim 30.9^\circ C$ , the latent heat was  $53.0 kcal/kg$  and the specific heat of liquid and solid phase was respectively  $0.78 \sim 0.89 kcal/kg^\circ C$  and  $0.50 \sim 0.70 kcal/kg^\circ C$ . When the urea of 21.85% was added to control the melting point of  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  and the phase change cycles were repeated from 0 to 600, the melting point was  $16.7 \sim 16.0^\circ C$  and the latent heat was  $36.0 \sim 28.0 kcal/kg^\circ C$ .

## A Theoretical Study for the Design of Solar Air Heaters Using Porous Material

Yong-Ha Hwang\* · Seung-ho Park\*\* · Jong-Eok Kim\*\*

Department of Thermal Engineering, National Chung ju University

Department of Mechanical Engineering, Hong-Ik University