

그린하우스 열환경 조절을 위한 파라핀계
화합물(C_nH_{2n+2})의 잠열 축열 특성

Latent Heat Storage Characteristics of Some Paraffins(C_nH_{2n+2})
for Thermal Environment Control of Greenhouse

송현갑* 유영선**

정희원 정희원

H. K. Song. Y. S. Ryou

ABSTRACT

Several paraffins(C_nH_{2n+2}) can be used as the thermal energy storage medium because of their large amount of latent heat and their flexibility of phase change temperature. But they have not been used in the thermal energy storage system because their long term stability have not been verified. Paraffins(C_nH_{2n+2}) which the values of n are 23, 24, 26 and 28 were selected for this experimental research. And this research was performed to apply them to the practical systems.

The results were summarized as follows.

- (1) The increase of phase change cycles had no effect on their phase change temperatures.
- (2) According as the values of n increased from 23 to 28, the specific heats of paraffins(C_nH_{2n+2}) increased, and were in the range of 0.47 0.75 kcal/kg $^{\circ}C$.
- (3) Thermal conductivities of them were in the range of 0.14 0.17 W/m $^{\circ}C$ and specific gravities of them were in the range of 765 800 kg/m 3 .
- (4) The density of paraffins was in the range of 765 800kg/m 3 , and the density of solid phase was larger than that of liquid phase.
- (5) When the number of phase change cycles was 1,500 cycles, the latent heat of paraffins was 90% of the initial value.

주요 용어(Key Words) : 파라핀(Paraffin), 잠열(Latent Heat), 열전도율(Thermal Conductivity), 비열(Specific Heat)

+ 본 연구는 한국학술진흥재단의 1993년도 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

* 충북대학교 농업기계공학과

** 농업기계화연구소 시설기계과

1. 서론

우리가 살고 있는 이 시대에 가장 많이 사용되고 있는 에너지는 화석에너지임에 틀림없다. 그러나 이 에너지 자원은 사용하기가 편리한 대신 크게 두 가지 문제점이 있다. 그 하나는 자원의 유한성에 의한 수급 및 가격의 불확실성이며, 다른 하나는 과도한 사용에 의한 환경의 오염이다. 공업분야와 가정 난방에서 뿐만 아니라 농업분야에서는 시설 농업의 재배 면적이 최근 14년 동안 21배(1,746ha에서 36,656ha)로 증가함에 따라 겨울철 시설 농업 보온에 화석 에너지를 대량으로 소비하고 있다.

더욱이 금년부터 시작되는 농업 생산 구조 개선 사업에 의하여 시설 농업의 재배 면적이 급증함에 따라 겨울철 시설 농업 보온을 위한 화석 에너지의 사용량이 급증할 것이라는 예측은 어렵지 않다. 앞에서 지적한 바와 같이 가격의 불

안정성과 환경 오염의 문제를 가지고 있는 화석 에너지원에만 시설 농업 보온을 의존하는 것은 앞으로 기술 자본 집약 농업의 중추적 역할을 할 시설 농업에 심각한 문제를 가져올 수 있는 악성 잠재력을 배양하는 격이 된다. 농업은 본질적으로 식물체(농작물)내에서 태양 에너지를 생물 에너지(식량)로 변화하는 산업이라는 개념에서 농업 에너지 문제를 해결하여야 할 것으로 사료된다. 이런 차원에서 농업 에너지 문제를 해결하기 위해서는 화석 에너지 이용 영역에서 벗어나 깨끗하고 풍부한 태양 에너지를 가용 에너지로 유도해내는 방법과 기술을 개발하여야 할 것으로 판단된다. 태양 에너지는 깨끗한 자연 에너지로 그 잠재력이 무한한 에너지원이지만 그 밀도가 작고 주기적이며 간헐적이기 때문에 이를 가용 에너지로 유도하기 위해서는 집열 및 저장 시스템과 열에너지 저장 매체를 개발하여야 한다.

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

Alkane	No. of C atoms	Chemical Formula	Melting Temp. (°C)	Latent Heat (kcal/kg)	Cp (kcal/kg°C) (S:Solid, L:liquid)	Density (kg/m ³)	Unit cost (\$/kg)
Tetradecane	14	C ₁₄ H ₃₀	5.6	55.00	0.400(S) 0.520(L)	771	15.62
Pentadecane	15	C ₁₅ H ₃₂	10.0	49.44	-	768	30.13
Hexadecane	16	C ₁₆ H ₃₄	18.2	56.70	0.394(S) 0.523(L)	774	20.08
Heptadecane	17	C ₁₇ H ₃₆	22.0	51.10	-	778	30.13
Octadecane	18	C ₁₈ H ₃₈	28.2	58.30	0.418(S) 0.530(L)	774	30.13
Nonadecane	19	C ₁₉ H ₄₀	31.9	52.80	-	-	27.93
Eicosane	20	C ₂₀ H ₄₂	37.0	58.90	0.471(S) 0.497(L)	755	41.15
Heneicosane	21	C ₂₁ H ₄₄	41.0	51.10	-	758	-
Docosane	22	C ₂₂ H ₄₆	44.0	59.40	-	763	-
Tricosane	23	C ₂₃ H ₄₈	47.0	55.60	-	764	-
Tetracosane	24	C ₂₄ H ₅₀	51.0	60.60	-	765	-
Pentacosane	25	C ₂₅ H ₅₂	54.0	56.70	-	769	-
Hexacosane	26	C ₂₆ H ₅₄	56.0	61.10	-	770	-
Heptacosane	27	C ₂₇ H ₅₆	59.0	56.10	-	773	-
Octacosane	28	C ₂₈ H ₅₈	61.0	60.60	-	775	2.25
Nonacosane	29	C ₂₉ H ₆₀	64.0	57.20	-	776	-
Triacotane	30	C ₃₀ H ₆₂	65.0	60.00	-	-	-

이와 같은 필요성에 부응하여 본 연구에서는 축열용량이 큰 저온 잠열재(C_nH_{2n+2})를 개발하여 고밀도화한 태양 에너지를 저장함으로써 주기적이며 간헐적인 문제를 해결하려 하였으며, 태양 에너지 뿐만 아니라 기타 폐열을 저장할 수 있는 축열 매체로 몇가지 파라핀(C_nH_{2n+2})을 선택하고, 이 물질들의 상변화에 따른 잠열 축열 특성을 분석하였다.

2. 문헌개요

가. 파라핀의 특성

Paraffin wax는 보통 직쇄(straight chain) 파라핀의 혼합 혹은 노르말 알칸(normal alkanes : $CH_3-(CH_2)_n-CH_3$) 혼합으로 되어 있으며, 이들 파라핀은 메틸렌기($-(CH_2)_n-$)의 결정화 작용으로부터 잠열효과(latent heat effect)를 낸다. Chain이 짧은 alkanes은 낮은 융점을 가지며, chain이 길어질수록 융점이 높아지지만, 그 길이가 어느 정도 증가한 후에는 융점의 증가가 한계에 이른다. 예를 들면 hexane(C_6H_{14})은 $-95.4^\circ C$ 의 융점을, decane($C_{10}H_{22}$)은 $-29.7^\circ C$ 의 낮은 융점을 갖는다. Chain의 길이가 증가함에 따라 처음에는 융점이 빠르게 증가하고, chain의 길이가 더 길게 증가하는 경우에는 융점 증가율이 둔화된다. 예를 들면 triacontane($C_{30}H_{62}$)은 $65.4^\circ C$ 의 융점을, tetracontane($C_{40}H_{82}$)은 $81.6^\circ C$ 의 비교적 높은 융점을 갖는다. 그러나 이보다 더 긴 chain을 갖는 alkanes은 일정한 융점에 이른다. Chain의 길이가 증가함에 따라 잠열량도 증가하는 경향이며, steric effect에 의하여 탄소원자수가 기수 혹은 짝수에 따라 잠열량 차가 존재한다. 대부분의 경우 탄소원자수가 짝수인 경우 더 큰 잠열량을 갖는다. 그리고 chain의 길이가 더 길어짐에 따라 융점의 경우와 같이 잠열량 증가가 둔화된다.

표 1은 paraffin wax의 열특성을 나타내고 있다. 표 1에 나타내고 있는 paraffin의 열특성중 융점과 잠열량을 탄소원자수에 따라 표시하면

그림 1과 같다.

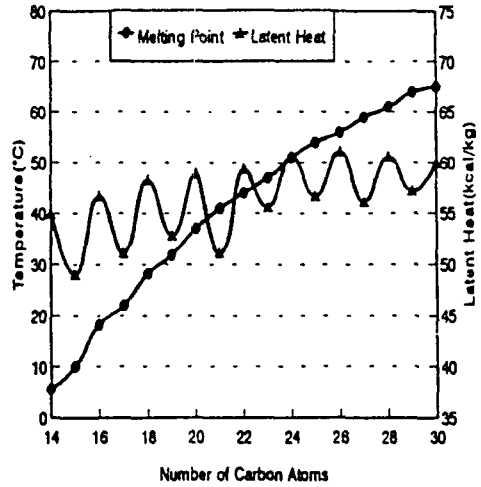


Fig. 1. Melting point and latent heat of some kinds of paraffins.

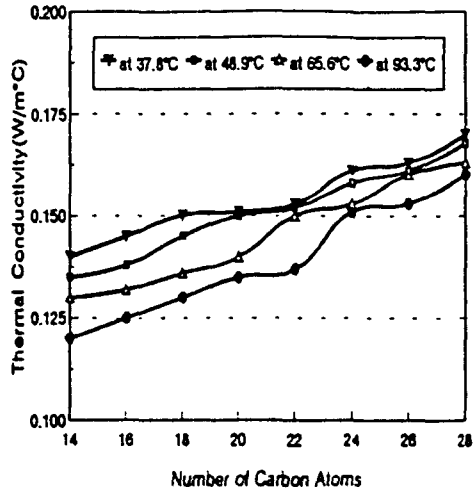


Fig. 2. Correlation of thermal conductivity for normal paraffins.

NASA Technical Paper 1074를 참고로 열전도율을 정리하면, 그림 2와 같이 n이 증가함에 따라 열전도율이 직선적 증가를 보였으며, 고온에서 보다 저온에서 열전도율이 크게 나타났다. 그림 2에서 $n=14\sim 16$ 에서의 열전도율은 실험분석이며, $n=19\sim 28$ 에서의 열전도율은 n수 증가

에 따른 열전도율의 직선적 증가 특성을 기초로 한 추정치이다.

나. 파라핀의 열흡수 이론

상변화 paraffin에 관한 열특성을 분석하고, 상변화 사이클 증가에 따른 물성변화를 실험적으로 연구하는 목적이 열에너지 저장이용을 위한 것이기 때문에 paraffin이 어떤 형태로 열을 흡수하여 저장하는 가를 열에너지 평형이론을 적용하여 분석·정리하는 것은 바람직하다.

$$\begin{aligned} \Sigma Q_{TK(paraff.)} &= \text{Sensible Heat in Solid Phase} \\ &+ \text{Latent Heat in Phase Change} \\ &+ \text{Sensible Heat in Two Phase} \\ &+ \text{Sensible Heat in Liquid Phase} \\ &= \Sigma Q_s + \Sigma Q_{LH} + \Sigma Q_{Two, Phase} + \Sigma Q_l \end{aligned} \quad \dots(1)$$

식(1)의 각 항을 구체적으로 표현하면, 식(2)와 같다.

$$\begin{aligned} \Sigma Q_s &= M_{Paraff.} \sum_{i=1}^{ns} C_{p_s} \Delta T_i^s \\ \Sigma Q_L &= M_{Paraff.} \sum_{i=1}^{nl} C_{p_l} \Delta T_i^l \\ \Sigma Q_{LH} &= M_{Paraff.} \sum_{i=1}^{ns} (\lambda_i - \lambda_{i-1}) \Delta LH \\ \Sigma Q_{Two} &= M_{Paraff.} \left\{ \sum_{i=1}^{ns} \lambda_i C_{p_s} \Delta T_i^s + \lambda_i C_{p_l} \Delta T_i^l \right\} \end{aligned} \quad \dots(2)$$

(1)식 우측 각 항에 (2)식에서 전개한 식을 대입 함으로서 paraffin이 열을 흡수하여 저장하는 열 평형식을 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\begin{aligned} \Sigma Q_{TK(Paraff)} &= M_{Paraff.} \left\{ \sum_{i=1}^{ns} C_{p_s} \Delta T_i^s + \sum_{i=1}^{nl} \lambda_i C_{p_s} \Delta T_i^s \right. \\ &+ \sum_{i=1}^{nl} \lambda_i C_{p_l} \Delta T_i^l + \sum_{i=1}^{ns} (\lambda_i - \lambda_{i-1}) \Delta LH \\ &+ \left. \sum_{i=1}^{nl} C_{p_l} \Delta T_i^l \right\} \end{aligned} \quad \dots(3)$$

여기서

- $M_{Paraff.}$ = $M_{Paraff.s} + M_{Paraff.l}$
- l = $\frac{M_{Paraff.s}}{M_{Paraff.}} + \frac{M_{Paraff.l}}{M_{Paraff.}}$
- 1 = $\lambda_1 + \lambda_2$
- $M_{Paraff.}$ = Mass of paraffin
- C_{p_s} = Specific heat of solid phase PCM
- C_{p_l} = Specific heat of liquid phase PCM
- ΔT_i^s = Temperature difference for the time interval Δt_i in solid phase PCM
- ΔT_i^l = Temperature difference for the time interval Δt_i in liquid phase PCM
- ΔT_i = Temperature difference for the time interval Δt_i in solid phase PCM of solid-liquid equilibrium
- ΔT_i = Temperature difference for the time interval Δt_i in liquid phase PCM of solid-liquid equilibrium
- λ_i = $\frac{M_i}{M_{PCM}}$: Phase change rate of solid phase PCM in solid-liquid equilibrium
- λ_i = $\frac{M_i}{M_{PCM}}$: Phase change rate of liquid phase PCM in solid-liquid equilibrium
- ΔLH = Latent heat of PCM
- i = Number of time interval in solid phase
- j = Number of time interval in liquid phase
- ns = Total number of time intervals in solid phase
- nl = Total number of time intervals in liquid phase
- nt = Total number of time intervals from initial to final heating process

표 1에 의하면 paraffin의 Cps는 0.40~0.47 kcal/kg°C 정도이고, Cpl은 0.52~0.53 kcal/kg°C 정도로 작은 값을 가지고 있는데 반하여, 잠열량 (ELH)은 49.0~61.0 kcal/kg의 큰 값을 가지고 있으므로 축열용량에 큰 영향을 주는 것은 (3)식 중 4째항이다.

4째항은 상변화가 일어나고 있는 동안에 누적되고 있는 잠열량을 나타내고 있다. 나머지항은 모두 액상 혹은 고상에서의 현열량을 나타내고 있으며, 이 현열량은 잠열량에 비하여 대단히 작은 값이다.

3. 실험 재료 및 방법

본 연구에서 선택한 paraffins의 열특성이 상변화 사이클에 따라 변화되는 상태를 실험적으로 분석하기 위하여 상변화 사이클 실험 장치(그림 3)와 열특성 분석 장치(그림 4)를 사용하였다.

가. 축열재의 선택

태양 에너지 저장 이용과 주택 온돌 난방용 열에너지 저장이용에 알맞는 온도 수준을 기준

으로 앞에서 정리된 paraffin의 상변화 온도와 잠열량을 고려하여 $C_{23}H_{48}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$, $C_{28}H_{58}$ 을 분석 대상 물질로 선택하였다.

앞에서 선택한 paraffin중에 $n=26, 28$ 을 상변화 사이클 실험장치(그림 3참고)를 이용하여 상변화 횟수를 증가시키면서 100 사이클 마다의 열특성을 DSC-92(그림 4참고)로 분석하기 위하여 표 2와 같은 실험조건을 구성하였다.

Table 2. Combination of experimental conditions.

Materials	Phase Change Cycle Test				DSC-92 Anaylsis Items
	Heating temp.(°C)	Cooling temp.(°C)	Duration time(hours)	No. of cycles	
$C_{23}H_{48}(IG)$	80	15	1.5	0~5	* LH
$C_{24}H_{50}(IG)$	80	15	1.5	0~5	* Cp
$C_{26}H_{54}(IG)$	80	15	1.5	0~500	* Tm
$C_{28}H_{58}(IG)$	80	15	1.5	0~500	
$C_{28}H_{58}(RG)$	80	15	1.5	0~500	

* IG : Industrial grade

RG : Reagent grade

표 2에서 가열 온도 80°C는 가열과정에서의 상변화 사이클 실험장치내 가열매체(공기)의 온도이며, 냉각 온도 15°C는 냉각과정에서의 열매체(공기)의 온도이고, Duration time 1.5시간은 가열과 냉각유지시간을 의미한다.

상변화 사이클 횟수를 $n=23$ 과 $n=24$ 의 경우에 5 사이클로 한정된 것은 상변화 사이클에 따른 열특성 변화 추이가 $n=26$ 과 $n=28$ 의 경우와 큰 차이가 없기 때문이다.

나. 실험장치

1) 상변화 사이클 실험 장치

상변화 사이클 실험장치는 상변화 온도를 중심으로 일정온도수준에서 가열·냉각하여 정해진 시간을 유지할 수 있도록 구성하였고, 공기를 열매체로 하는 완전자동제어 시스템으로 하였다. Paraffin은 stainless tube에 밀봉하고, 가열·

냉각의 온도변화를 측정하기 위하여 thermocouple을 tube 중앙에 삽입하였으며, hybrid recorder에 연결하여 자동측정되도록 하였다.(그림 3참고)



Fig. 3. Phase change cycle tester.

2) 잠열량 및 비열 분석 장치(DSC-92)

본 연구에서 선택한 C_nH_{2n+2} ($n=23, 24, 26, 28$)중에서 $C_{26}H_{54}$ 를 phase change cycle tester에서 상변화 처리를 계속하면서 상변화에 따른 잠열량과 비열의 변화 추이를 규명하기 위하여 100 cycle 마다 잠열량 및 비열을 그림 4와 같은 DSC-92를 사용하여 분석하였다.



Fig. 4. Differential Scanning Calorimeter.

4. 결과 및 고찰

태양열 저장과 주택온도 난방열에너지 저장을 위한 축열매체로 선택한 paraffin의 열특성을 상변화 사이클별로 분석한 결과를 정리하면 다음과 같다.

가. DSC에 의한 잠열량 및 비열 분석

DSC-92에 의한 C_nH_{2n+2} ($n=23, 24, 26, 28$)의 잠열량 분석을 위한 temperature-time curve는 그림 5와 같은 형태를 가지며, 탄소원자수 n 과 상변화 사이클수에 따라 약간씩 변형된 곡선을 나타내고 있으나, 큰 차이는 없었다. 그리고 직선과 곡선으로 둘러싸인 내부면적은 잠열량을 나타내고 있으며, 이 곡선은 상변화가 일어나는 동안 열을 흡수하는 현상이며, paraffin의 경우 상변화가 일어나는 시간은 약 13~17분으로 짧은 시간이었다.

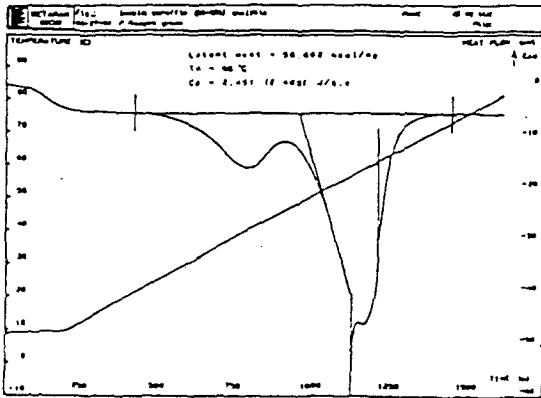


Fig. 5 Temperature-time curve before the phase change cycle for the latent heat of $C_{28}H_{58}$ analyzed by DSC-92.

이 그림에서 나타내고 있는 곡선의 아래 부분에 나타난 돌출(peak) 부위는 순수한 물질일수록 뚜렷하게 나타나고, 공업용 수준의 불순물이 함유되어 있거나, 순수한 물질이라도 상변화 사이클을 50회 이상 반복한 후에는 이 뾰족한 부분

이 둔화되어 그림 6과 같이 매끄러운 곡선을 나타내는 것이 보통이다.

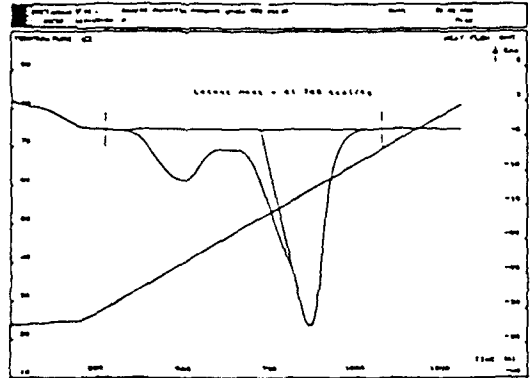


Fig. 6. Temperature-time curve after 500 phase change cycles for the latent heat of $C_{28}H_{58}$ analyzed by DSC-92.

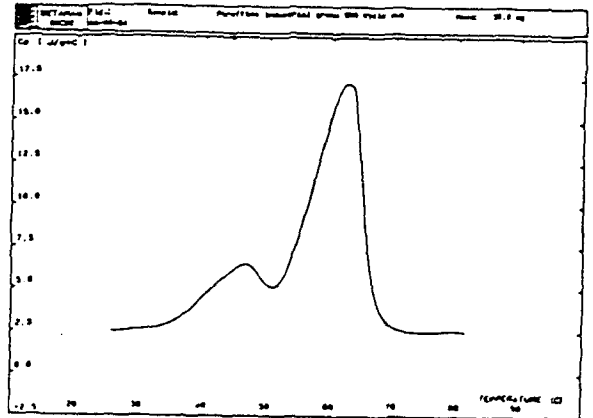


Fig. 7. Temperature-Cp curve for specific heat of $C_{26}H_{54}$ analyzed by DSC-92.

그림 7에서 $51^{\circ}C$ 이하 영역은 고상구간이고 $51^{\circ}C$ 에서 $69^{\circ}C$ 까지의 구간은 상변화 구간이며, $69^{\circ}C$ 이상의 영역은 액상구간을 나타낸다. 이 그림에서 고상구간의 비열 $Cp(S) = 0.718 \text{ kcal/kg}^{\circ}C$ 이며, 액상구간의 비열 $Cp(L) = 0.598 \text{ kcal/kg}^{\circ}C$ 로 고상에서의 비열이 액상에서의 비열보다 큰 값을 보였으며, 상변화 구간에서 최대비열 $Cp(p) = 4.16 \text{ kcal/kg}^{\circ}C$ 로 액상에서의 비열보다 7배 큰

값을 보였다. 상변화 구간에서 비열이 크게 나타남으로서 이 구간에서 비교적 큰 상변화 잠열이 존재하는 것으로 판단되었다. 그림 7은 paraffin의 비열분석 temp-Cp 곡선을 $C_{26}H_{54}$ 를 예로 제시하고 있으며, 대부분의 paraffin의 비열분석 temp-Cp 곡선형태가 이와 유사하게 나타난다.

나. 가열 및 냉각 과정에서의 상변화 온도

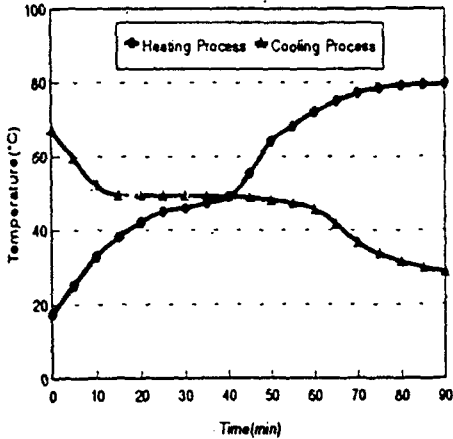


Fig. 8. Phase change temperature of $C_{24}H_{50}$ (industrial grade) in heating and cooling process.

그림 8은 paraffin의 상변화 온도 변화 형태를 $C_{24}H_{50}$ 을 예로 제시하고 있으며, 대부분의 paraffin의 온도 변화가 이와 유사하게 나타난다. 그림 8에서 보는 바와 같이 가열과정에서의 상변화 온도는 45~51°C 사이에서 변하고 있으나, 냉각 과정에서의 상변화 온도는 49.4°C로 일정한 값을 보였다. Paraffin에서 뿐만 아니라 대부분의 PCM에서 가열과정에서의 상변화 온도 변화는 일정하지 않으나, 냉각과정에서의 상변화 온도는 일정하게 유지되는 것이 일반적이다.(George, 1986) 다. C_nH_{2n+2} 의 열특성 분석 결과 1) 공업용 수준 $C_{26}H_{54}$ 의 열특성 $C_{26}H_{54}$ (Hexacosane)를 0~500의 상변화 사이클을 진행하면서 100 사이클 마다 열특성을 분석하였고, 500 사이클에서 1,500사이클까지는 500 사이클 마다 열특성을 분석하여 표 3과 같은 결과를 얻을 수 있

었다.

Table 3. Thermophysical properties of $C_{26}H_{54}$ with phase change cycle.

No. of Phase change cycle	n=26, $C_{26}H_{54}$ (Hexacosane, Industrial grade)							
	Tm (°C)	LH (kcal/kg)	Cp(kcal/kg°C)		k(W/m°C)		ρ(kg/m3)	
			Solid	Liquid	Solid	Liquid	Solid	Liquid
0	56.7	46.4	0.718	0.598	0.163	0.152	800	780
100	56.6	46.2	-	-	-	-	-	-
200	56.5	45.8	-	-	-	-	-	-
300	56.4	44.5	-	-	-	-	-	-
400	56.5	43.8	-	-	-	-	-	-
500	56.7	43.2	0.598	0.570	-	-	-	-
1,000	56.6	42.9	0.582	0.565	-	-	-	-
1,500	56.5	42.7	0.587	0.563	-	-	-	-

표 3에서 보는 바와 같이 상변화 사이클이 증가함에 따라 상변화 온도는 거의 일정하게 유지되었으나, 1500 사이클의 상변화에 의한 잠열량 감소는 약 8.0%를 나타내었다.

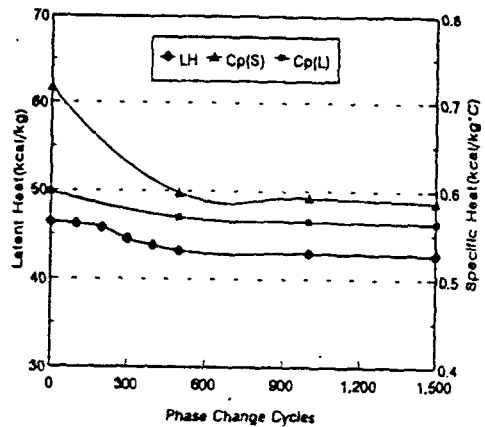


Fig. 9. Variation of thermophysical properties of $C_{26}H_{54}$ (industrial grade) with phase change cycles.

한편 열전도율 k와 밀도 ρ는 상변화 사이클 증가에 영향을 받지 않았으나, 고상비열 Cp(S)와 액상비열 Cp(L)은 상변화 사이클 증가에 영향을 받아 감소하는 경향을 보였다.

표 3에 정리된 C₂₆H₅₄에 대한 열특성의 상변화 사이클의 영향을 그림으로 나타내면 그림 9와 같다. 그림 9에서 보는 바와 같이 C₂₆H₅₄의 잠열량은 상변화 사이클 증가에 따라 크게 감소하지는 않았으나, 고상비열 Cp(S)는 1500 사이클 후 약 18.2%의 감소율을 보였으며, 액상비열 Cp(L)은 1500 사이클 후 약 5.9%의 감소를 보였다.

2) 시약수준 C₂₈H₅₈의 열특성

공업용 수준 Octacosane(C₂₈H₅₈)의 열특성도 비교하기 위하여 시약수준 Octacosane의 열특성을 상변화 사이클의 증가에 따라 분석하여 표 4와 같은 결과를 얻었다. 실용화 측면에서 공업용 수준 Octacosane의 열특성 분석 결과가 주목된다.

Table 4. Thermophysical properties of C₂₈H₅₈ with phase change cycle.

No of Phase ch ange cycle	n=28, C ₂₈ H ₅₈ (Octacosane, Reagent grade)							
	T _m (°C)	LH (kcal/kg)	Cp(kcal/kg°C)		k(W/m°C)		ρ(kg/m ³)	
			Solid	Liquid	Solid	Liquid	Solid	Liquid
0	60	562	0.586	0.594	0.170	0.160	810	780
100	60	554	-	-	-	-	-	-
200	60	542	-	-	-	-	-	-
300	60	523	-	-	-	-	-	-
400	60	512	-	-	-	-	-	-
500	60	501	0.598	0.598	-	-	-	-
1,000	60	500	0.586	0.583	-	-	-	-
1,500	60	500	0.582	0.587	-	-	-	-

표 4에서 보는 바와 같이 시약수준 C₂₈H₅₈은 상변화를 반복함에 따라 잠열량의 감소현상을 나타내고 있으나, 다른 열특성은 상변화 사이클에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 상변화 사이클을 1500회 이상 반복함으로써 약 11.0%의 잠열량이 감소하는 결과를 보였으나, 최저 50.0kcal/kg을 유지하였다.

3) 공업용 수준 C₂₈H₅₈의 열특성

표 5는 공업용 수준 octacosane(C₂₈H₅₈)의 상변화 반복에 따른 열특성을 나타내고 있다. 표 5에서 보는 바와 같이 상변화 증가에 따라 상변화

온도는 거의 변하지 않았으나, 잠열량과 비열은 약간의 감소현상을 나타내었다. 1500회의 상변화 사이클을 반복함으로써 잠열량은 약 5.7%의 감소를 보였으며, 비열의 경우에는 약 30%의 감소현상을 나타내었다.

Table 5. Thermophysical properties of C₂₈H₅₈ analyzed by DSC-92 with phase change cycles.

Number of phase change cycles	C ₂₈ H ₅₈ (Industrial grade)			
	T _m (°C)	LH (kcal/kg)	Cp(kcal/kg°C)	
			Solid	Liquid
0	62.4	52.2	0.750	0.690
100	62.3	51.8	0.706	0.653
200	62.2	51.3	0.661	0.615
300	62.1	50.9	0.617	0.578
400	61.9	50.5	0.572	0.540
500	61.8	50.1	0.530	0.503
1,000	61.0	49.5	0.524	0.501
1,500	60.3	49.2	0.521	0.501

표 4에서 나타난 바와 같이 시약 수준 octacosane의 경우에는 여러 가지 열특성 중 잠열량만이 상변화 사이클 증가에 따라 감소현상을 나타내었으며, 공업용 수준 octacosane의 경우에는 잠열량 뿐만 아니라 비열도 약간의 감소현상을 보였다.

4) 시약 수준과 공업용 수준

C₂₈H₅₈의 열특성 비교 시약 수준 C₂₈H₅₈과 공업용 수준 C₂₈H₅₈의 열특성이 상변화 사이클 증가에 따라 변화하는 경향을 비교하면 그림 10과 같다. 그림 10에서 보는 바와 같이 시약 수준 C₂₈H₅₈의 잠열량이 공업용 수준의 잠열량 보다 큰 값을 보였으나, 상변화 사이클 증가에 따른 잠열량 감소율은 큰 차이가 없었으며, 두 경우 모두 상변화가 500 사이클까지 증가하는 동안에는 잠열량이 직선적으로 감소하였으나, 그 이상의 상변화 사이클에서는 거의 변화가 없었다.

시약 수준 C₂₈H₅₈의 비열 Cp(S)와 Cp(L)은 상변화 사이클 증가에 따른 감소율이 적었으나, 공

업용 수준 $C_{28}H_{56}$ 의 비열 $C_p(S)$ 와 $C_p(L)$ 은 상변화 사이클 증가에 따른 감소율이 시약수준의 경우보다 컸다. 이상과 같은 현상은 공업용 수준의 $C_{28}H_{56}$ 을 상변화 잠열축열재로 사용할 경우 현열부분 축열용량이 오래 사용할 경우 크게 감소하게 된다는 것을 제시해주고 있다. 그러나 잠열량 감소율이 적기 때문에 전체 축열량 감소는 크지 않을 것으로 판단된다.

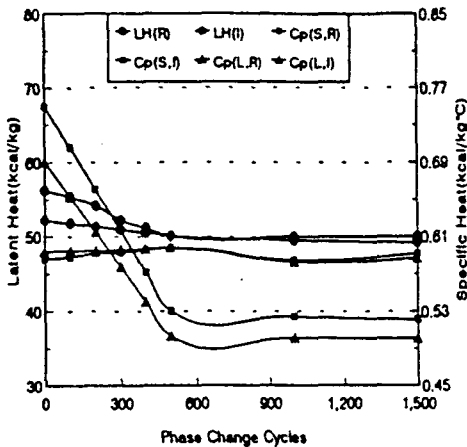


Fig. 10. Variation of thermophysical properties of $C_{28}H_{56}$ (reagent and industrial grade) with phase change cycles.

5) 공업용 수준 $C_{23}H_{48}$ 과 $C_{24}H_{50}$ 의 열특성 분석

공업용 수준 paraffin을 구입할 때 탄소원자수 n값이 주어지지 않는 것이 보통이다. 본 연구에서 구입한 2가지 paraffin의 n값을 결정하기 위하여 상변화 온도 T_m 과 잠열량 LH를 분석하고, 탄소원자수 n별로 정리된 paraffin의 열특성표 1과 이들 분석치를 비교함으로써 본 연구에서 구입한 공업용 수준의 두가지 paraffin이 $C_{23}H_{48}$ 과 $C_{24}H_{50}$ 임을 알 수 있었다.

(표 6 참고) 표 6에서 보는 바와 같이 비열 C_p 는 0.470~0.606 kcal/kg°C로 비교적 작은 값을 보였으며, 잠열량은 n=23과 24에서 46.0~47.0 kcal/kg으로 비교적 큰 값을 나타내고 있으므로 잠열축열재로서 바람직한 물질이며, 특히 상변

화 온도 수준이 n=23과 24에서 45.0~49.0°C이므로 주택온돌난방 축열재로서 바람직한 물질인 것으로 판단된다. 그러나 열전도율 k값이 n=23과 24에서 0.14~0.16 W/m°C로 비교적 작은 값을 가지고 있기 때문에 축열 및 방열시스템 설계에 세심한 주의를 기울여야 할 것으로 판단된다.

Table 6. Thermophysical properties of $C_{23}H_{48}$ and $C_{24}H_{50}$ (Industrial grade).

Alkane	n	T_m (°C)	LH (kcal/kg°C)	C_p (kcal/kg)		k (W/m°C)		ρ (kg/m ³)	
				S	L	S	L	S	L
Tricosane	23	45.0	47.33	0.530	0.470	0.160	0.145	775	765
Tetraacosane	24	49.4	46.10	0.573	0.606	0.161	0.144	800	780

5. 결론

겨울철 시설 농업 보온과 주택 온돌 난방용 화석 에너지를 절약하고, 화석 에너지를 이용하는 난방기의 연소 가스에 의한 공기 오염을 억제하기 위하여 태양 에너지와 기타 폐열을 고농축 저장·이용할 수 있는 축열재로 몇가지 파라핀(n=23, 24, 26, 28)을 선택하였으며, 이를 실용화 하기 위한 기초 자료를 얻기 위하여 1,500회까지 상변화 사이클을 증가시켜 가며 선택한 축열재의 열특성을 DSC-92로 분석하였다. 분석결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 파라핀의 상변화 온도는 상변화 사이클 증가에 따라 큰 변화가 없었다.
- (2) 탄소원자수 n값이 클수록 파라핀의 잠열량이 컸으며, 상변화 사이클이 증가 할수록 잠열량이 감소하는 경향을 보였 으나, 그 감소율은 적었다.
- (3) 비열은 탄소원자수 n값이 클수록 큰 값을 보였으며, 본 연구에서 선택한 파라핀의 비열은 0.47~0.75 kcal/kg°C의 범위내에 있었으며, 대부분의 경우 고 상에서의 C_p 값이 액상에서의 C_p 값보다 약간 큰 값을 보였다.
- (4) 축열조 내부구조의 형태를 지배하는 열전도율 k는 0.14~0.17 W/m°C로 작은 값을 나타내

고 있으며, 고상에서의 k 값 이 액상에서의 k 값 보다 약간 큰 값을 보였다.

(5) 밀도 ρ 는 765~800 kg/m³ 범위내의 값을 보였으며, 이와 같은 현상은 고상에서는 액상에서 보다 체적이 줄고 있음을 나타내고 있다.

(6) 1,500회의 상변화 사이클을 수행하는 동안 잠열량은 약 10% 정도의 감소를 보였다.

참 고 문 헌

1. 송 현 갑 외 2인, 1993, 온실보온을 위한 상변화 물질의 축열특성 연구, 1992년 산학협동 연구보고서.
2. 송 현 갑 외 4인, 1990, 잠열재를 이용한 태양에너지 저장 system 연구, 한국학술진흥재단 연구보고서.
3. George A. Lane, 1986, Solar Heat Storage : Latent Heat Materials Vol. 2, pp. 1-50.
4. William R. Humphries et al, 1977, A design handbook for phase change thermal control and energy storage devices, NASA Technical paper 1074, pp. 9-51.
5. H. P. Garg et al, 1985, Solar Thermal Energy Storage, D. Reidel publishing company, pp. 154-271.
6. J. Casanova, G. Pourcelly, 1987, Le stockage de L'energie Solaire : Chaleur Sensible, Chaleur Latente et Chaleur de Reaction RID, France, pp. 37-48.
7. N. Sokolov and Y. Keizman, 1991, Performance indicators for solar pipes with phase change storage, Solar Energy 47(5), pp. 339-346.