

시설 농업의 열환경조절을 위한 저온 상변화 물질의 축열 특성¹⁾

송현갑 · 유영선* · 노정근 · 박종길

충북대학교 농업기계공학과

*농업기계화연구소 농업에너지연구실

Thermal Storage Characteristics of Low Temperature Phase Change Materials for Thermal Environmental Control of Protected Cultivation System

Song, H. K · Ryou, Y. S.* · Ro, J. G. · Park, J. K.

Chungbuk National University, Dept. of Agricultural Machinery Engineering

*National Agricultural Mechanization Research Institute, Agricultural Energy Lab.

Abstract

In the recent 10 years the protected cultivation area in Korea has been increased rapidly, and now it is very important issue to develop the heating and cooling system using the renewable energy, because the greenhouse heating and cooling cost is increased with the fossil fuel price rises.

Actually the development of the cooling system is more difficult than that of the heating system, since the cooling load of greenhouse in the summer season is 2~3 times larger than the heating load in the winter season.

In this study low temperature phase change materials (LTPCM) for the cold storage system were selected and developed. The theoretical and experimental analysis of thermal characteristics of LTPCM makes it possible to control the phase change temperature and stabilize the thermo-physical properties. LTPCM developed in this study has good advantages to be used as the cold storage not only for the house and working space in factory but also for the cold storage of agricultural and live-stock products.

주 제 어 : 온실, 난방, 냉축열, 열환경, 저온저장

Key words : greenhouse, heating, cooling, thermal environment, thermal storage

서 언

최근 10년간 우리 나라 온실 면적이 급격히

증가하였으며, 이와 더불어 온실의 겨울철 난방과 여름철 냉방 문제가 해결해야 할 어려운 문제로 대두되고 있다. 특히 최근 유류가격

¹⁾ 이 논문은 1994년도 한국과학재단 핵심연구 지원에 의하여 연구되었음.

인상으로 인하여 시설농업생산이 더욱 어려움을 겪고 있다.

여름철 시설농업의 열환경 조절은 겨울철 난방의 경우보다도 훨씬 어려운 문제로 되어 있다. 왜냐하면 여름철 냉방을 위한 열부하가 겨울철 난방 열부하보다 2~3배 더 크기 때문이다.

그러므로 본 연구에서는 여름철 시설농업의 열환경 조절을 자연에너지를 이용하여 보다 쉽게 해결하기 위하여 야간의 저온 열에너지를 축열할 수 있는 저온 상변화 물질을 선택하여, 물성을 안정시키고 냉축열 특성을 정밀 분석할 뿐만 아니라 활용도를 넓히기 위하여 상변화 온도를 조절하므로써 축열용량이 큰 냉축열 매체를 개발하려 하였으며, 개발된 저온 열저장 매체는 본 연구의 주목적인 온실 냉방시스템의 저온 축열 매체로 이용하는 이외에도 여름철 심야전력을 이용한 주거 및 작업공간의 냉방시스템에 활용할 수 있을 뿐만 아니라, 농축산물의 저온저장 시스템의 축열 매체로도 활용 가능하게 될 것이며, 결과적으로 주야간 전력소비량의 불균형 해소는 물론이고 장기적으로는 냉방비 절감 효과가 기대되므로 이에 대한 기초 자료를 제공하려 하였다.

재료 및 방법

본 연구에서 선택한 상변화 냉축열 물질의 상변화 온도 조절과 상변화 사이를 반복에 따른 열특성을 분석하기 위하여 상변화 사이를 실험 장치와 잠열특성 분석 장치를 구성하였으며, 변수 구성에서는 온도 조절제 함량 변화와 상변화 사이를 반복수를 주된 변수로 하여 실험·분석하였다.

1. 실험 장치

1.1 상변화 실험 장치

상변화 사이를 실험 장치는 냉축열 물질의 상변화 온도를 중심으로 일정 영상 온도 수준으로 가열하고, 이 온도에서 일정 시간을 유지한 후에 다시 일정 영하 온도 수준으로 냉

각한 다음, 이 온도 수준에서 일정 시간을 유지할 수 있도록 공기를 열매체로 하여 완전자동 조절할 수 있는 시스템을 구성하였다.

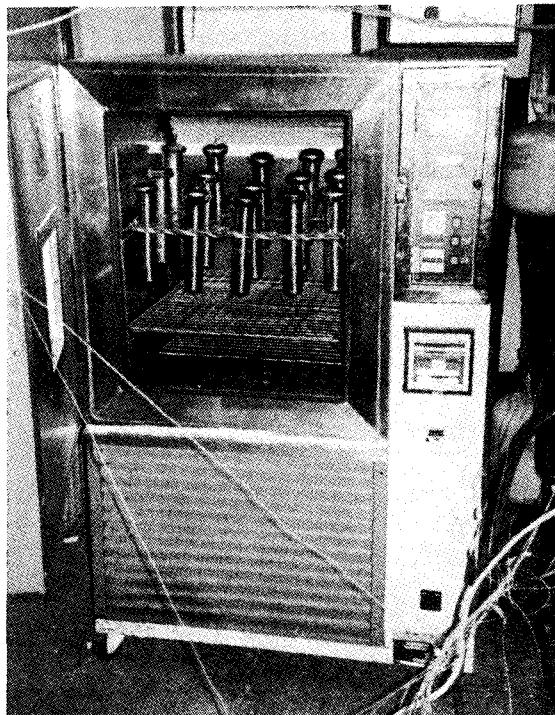


Fig. 1. Phase change cycle tester and hybrid recorder.

냉축열재는 stainless tube에 처리별로 주입·밀봉하고, 가열·냉각될 때 냉축열 물질의 온도 변화를 측정하기 위하여 thermocouple을 tube 중앙에 삽입하였으며, hybrid recorder에 연결하여 온도 변화가 자동 측정되도록 하였다(그림 1).

1.2 열특성 분석 장치 (DSC-92)

본 연구에서 선택한 냉축열재에 상변화 온도를 조절하고, phase change cycle tester에서 상변화 처리를 계속하면서, 온도 조절과 상변화 사이를 반복에 따른 잠열량, 비열과 상변화 온도 변화 추이를 알아내기 위하여 일정 상변화 사이를마다 잠열량, 비열, 상변화 온도

Table 1. Phase change materials for cold storage and phase change temperature control agents.

Phase change material	Nucleating agent	Thickening agent	Phase change temperature control agent
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	BRX	CBP	NH_4Cl KCl

Table 2. Combination of experimental variables.

Material combination	Phase change temperature control agent		Phase change cycle test conditions	Number of phase change cycles	Analysis items
	NH_4Cl (wt%)	KCl (wt%)			
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + NH_4Cl or KCl	0	0		0	• Latent heat
	9	17	Heating temp.: 45°C	400	• Specific heat
	12	19	Cooling temp.: -15°C	600	• Phase change temperature (T_m)
	15	21			
	18	23	Time interval: 90min		
	21	25			

를 그림 2와 같은 DSC-92를 사용하여 분석하였다.

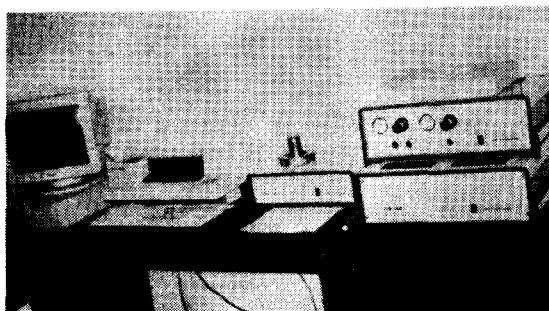


Fig. 2. Differential Scanning Calorimeter(DSC-92).

2. 실험 방법

표 1과 같이 상변화 냉축열재를 선택하여, 물성 안정제를 첨가하여 물성을 안정시킨 후,

상변화 온도 조절제로 냉축열 온도 수준을 조절하였다.

표 1과 같이 냉축열 상변화 물질을 안정시킨 후 표 2와 같이 상변화 온도 조절제를 단계별로 첨가하여 가능한 한 다양한 축열 온도 수준을 얻으려 하였으며, 온도 조절된 잠열재의 축열특성 변화를 분석하기 위하여 표 2와 같은 실험 변수 조합을 구성하였다.

결과 및 고찰

본 연구에서 선택한 상변화 냉축열재, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 의 열특성을 실험·분석하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 의 물성안정

냉축열 잠열재로 선택한 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (시약 수준과 공업용 수준)의 물성을 안정시키기

위하여, 상분리 억제를 위해서는 중점제 CBP를 첨가하였고³⁾, 과냉 방지를 위해서는 조핵제로 BRX를 첨가하였으며, 안정된 물성의 지속성을 보기 위하여 상변화 사이클을 반복해 가며 열특성을 분석하였다.

1.1 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 의 과냉 제어

상변화 냉축열재의 과냉 제어에 앞서 과냉도에 관한 정의를 수식으로 정리하면 다음과 같다³⁾.

- 절대 과냉 : τ

$$\tau = T_m - T \quad (1)$$

- 상대 과냉 : η

$$\eta = \frac{T_m - T}{T_m} = \frac{\tau}{T_m} \quad (2)$$

- 과냉 계수 : ξ

$$\xi = \frac{T_m}{T} \quad (3)$$

- 불안정 과포화 한계온도 : θ

$$\frac{\theta}{T_m} = \frac{T_m - \tau_o}{T_m} = \frac{1}{\xi_0} \approx 0.8 \quad (4)$$

- 최대 과냉 : τ_{max}

$$\tau_{max} = \frac{C}{\Delta H_m T_m \Delta S_m} \quad (5)$$

여기서,

T_m : 상변화 온도($^{\circ}\text{C}$)

T : 과냉 온도($^{\circ}\text{C}$)

τ : 절대 과냉

η : 상대 과냉

ξ : 과냉 계수

τ_{max} : 최대 과냉

$\tau_o = T_m - \theta$: 불안정 과포화 한계온도에서의 과냉

$\xi_o = \frac{T_m}{\theta}$: 불안정한 과포화 한계온도에서의 과냉 계수

θ : 불안정 과포화 한계온도($^{\circ}\text{C}$)

ΔH_m : 액화잠열(kcal/kg)

ΔS_m : 엔트로피(kcal/ $^{\circ}\text{K}$)

C : 상수

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 에 대한 과냉제어 조핵제 BRX의 과냉제어 효과를 식 (1)의 절대 과냉도로 표시하면 그림 3과 같다.

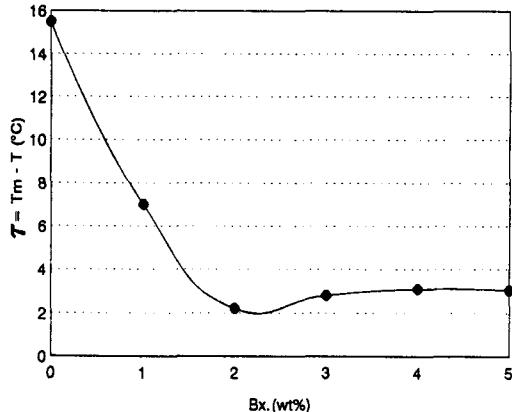


Fig. 3. Supercooling control effect of nucleating agent BRX for $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

그림 3에서 보는 바와 같이 조핵제 1.0wt% 이하를 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 에 첨가한 경우에는 절대과냉도가 7°C 이상이었으나, 2.0wt% 이상의 조핵제를 첨가할 경우에는 절대과냉도가 $2.3 \sim 3.2^{\circ}\text{C}$ 를 나타내고 있는 것으로 보아 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 의 과냉현상을 제어하기 위해서는 조핵제 BRX를 2.0wt% 이상 첨가해야 함을 알 수 있었다.

1.2 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 의 물성 안정성 시험

조핵제와 중점제를 적정량 첨가하여 물성을 안정시킨 잠열축열재가 축열과 방열과정에서 일어나는 상변화 사이클 증가에 대응한 물성의 안정성을 검증하기 위하여 600사이클의 상변화 실험을 수행하였으며, 100사이클에 한번씩 열특성을 분석하였다(표 3).

공업용 수준 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 를 대상으로 상변화 사이클을 반복함에 따른 상변화 온도와 잠열량 변화를 그림으로 나타내면 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는 바와 같이 상변화 사이클을 0에서 600까지 증가시켰을 때 잠열온도는 큰 변화가 없었다. 잠열량에 있어서도 상변화

Table 3. Effect of phase change cycle on the thermophysical properties of SSD ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Grade of SSD ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	Number of phase change cycles	$T_m(\text{ }^\circ\text{C})$	Latent heat (kcal/kg)	Cp (kcal/kg $\text{ }^\circ\text{C}$)	
				Solid	Liquid
Reagent grade	0	29.7	53.08	0.742	1.002
	0	30.3	52.50	0.680	0.779
	100	30.2	52.30	0.635	0.782
	200	29.9	52.00	0.584	0.822
	300	30.0	50.30	0.701	0.885
	400	30.9	48.90	0.703	0.899
	500	30.3	49.50	0.701	0.854
	600	30.5	50.50	0.702	0.855

사이클이 0~200으로 증가할 때까지는 52~53kcal/kg으로 큰 변화가 없었으나, 상변화 사이클이 200 이상으로 증가하는 경우에는 잠열량이 52kcal/kg에서 49kcal/kg까지 감소하는 현상을 보였다. 이와 같은 현상은 결정핵이 상변화 사이클 반복에 따라 상당수 파괴되어 결정입자가 커짐에 따라 결정조직이 치밀하지 못하기 때문에 축열 및 방열능력이 감쇄되는 현상으로 판단된다.

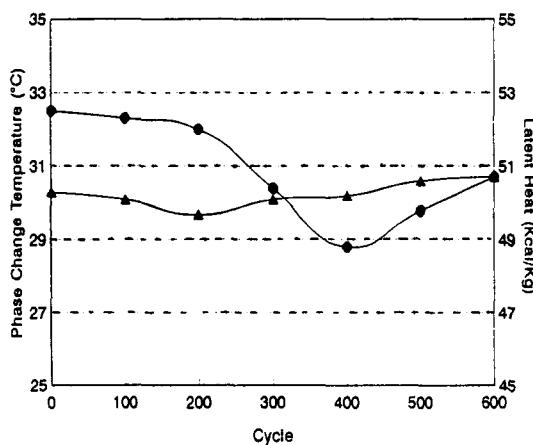


Fig. 4. Variation of phase change temperature (T_m) and latent heat of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{BRX} + \text{CBP}$ according to the phase change cycle.

2. 냉축열재 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 의 상변화 온도조절

「 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{조핵제} + \text{증점제}$ 」로 물성을 안정시킬 수 있었으며, 상변화 사이클 실험을 통하여 이를 확인하였다(표 3, 그림 4).

상변화 온도가 30~32°C인 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 를 10°C 이하의 상변화 온도 수준에서 냉축열재로 활용하기 위하여 NH_4Cl 과 KCl 을 온도조절제로 첨가하여 그림 5와 같은 온도조절효과를 얻을 수 있었다. 그림 5에서 보는 바와 같이 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 에 NH_4Cl 을 9~21wt% 첨가므로써 상변화 온도를 16~−0.3°C까지 조절할 수 있었다.

그림 6은 상변화 조절제로 KCl 을 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 에 17~25wt%를 첨가함에 따라 상변화 온도를 14.8~8°C까지 조절한 결과이다. KCl 을 17wt%에서 20wt%까지 첨가한 경우에는 상변화 온도 감소율이 거의 일정하게 유지되어 직선적인 경향을 보였으나, KCl 을 21wt%에서 25wt%까지 첨가한 경우에는 상변화 온도 감소율이 점차적으로 낮아져 KCl 첨가량과 상변화 온도간에는 곡선적 함수관계를 갖는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 KCl 로서는 SSD 상변화 온도를 8°C 이하로 조절하기에는 어려운 점이 있음을 시사해 주는 것으로 판단되었다. 그러므로 SSD의 상변화 온도

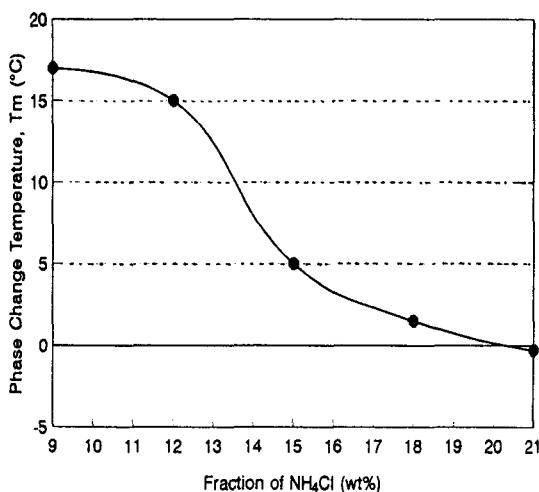


Fig. 5. Melting point variation of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ controlled by the addition of NH_4Cl as phase change temperature control agent.

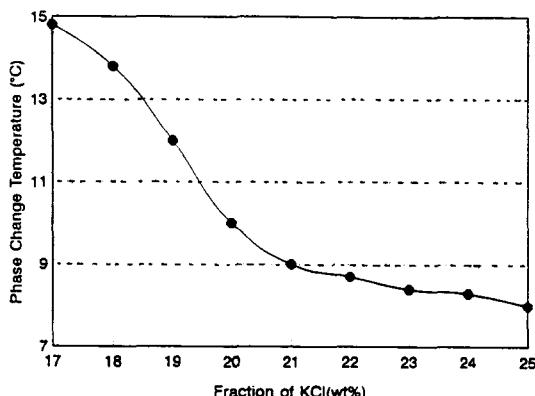


Fig. 6. Melting point variation of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ controlled by the addition of KCl as phase change temperature control material.

조절제로는 KCl보다는 NH_4Cl 이 SSD 온도조절을 더 폭넓게 할 수 있는 것으로 판단되어 SSD를 냉축열재로 사용하기 위한 상변화 온도조절제로는 NH_4Cl 이 적합한 것으로 판단되기 때문에 상변화 사이클 실험에서 KCl을 온

도조절제로 하는 냉축열재는 실험 대상에서 제외하였다.

3. 상변화 사이클이 냉축열재, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ 의 열특성에 미치는 영향

본 연구에서 선택한 냉축열재에 증점재와 조핵제를 첨가하여 물성을 안정시켰고, 온도조절제를 사용하여 상변화 온도를 조절하여 냉축열매체로 사용할 수 있는 온도 수준을 얻을 수 있었다.

이와 같이 물성을 안정시키고 상변화 온도를 조절한 냉축열 잠열재의 상변화 사이클에 따른 물성의 안정성과 축열특성의 변화를 그림 1과 그림 2에 표시한 실험 장치와 표 2에서 제시하고 있는 실험 방법으로 실험한 결과를 다음과 같이 정리하였다.

3.1 상변화 사이클이 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ 의 축열특성에 미치는 영향

상변화 사이클과 온도조절제 NH_4Cl 첨가량이 냉축열재, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ 의 잠열온도, 잠열량, 고상과 액상비열에 미치는 영향을 실험 분석하여 표 4와 같이 정리할 수 있었다.

가. 상변화 사이클과 NH_4Cl 첨가 함량이 $\text{SSD} + \text{NH}_4\text{Cl}$ 의 잠열온도 T_m 에 미치는 영향

표 4에 정리된 상변화 사이클과 NH_4Cl 첨가 함량이 $\text{SSD} + \text{NH}_4\text{Cl}$ 의 잠열온도에 미치는 영향을 그림으로 나타내면 다음과 같다(그림 7).

그림 7에서 보여주고 있는 바와 같이 상변화 온도조절제로 NH_4Cl 을 9.0wt%에서 21.0wt%까지 첨가량을 증가시킴에 따라 상변화 온도는 16°C에서 -0.3°C까지 조절할 수 있었다. NH_4Cl 첨가량을 증가시킴에 따라 상변화 온도는 곡선적 감소 현상을 보였다.

그리고 그림 7에서 보는 바와 같이 잠열온도 T_m 은 상변화 사이클 반복에 의하여 큰 영향을 받지 않았으며, 이와 같은 결과는 $\text{SSD} + \text{NH}_4\text{Cl}$ 의 물성이 안정되어 있음을 시사하는 것이다.

Table 4. Influence of phase change cycle and NH₄Cl content on the phase change temperature (T_m), latent heat (LH) and specific heat (C_p) of SSD+NH₄Cl.

NH ₄ Cl addition (wt%)	Number of phase change cycles	T _m (°C)	LH (kcal/kg)	C _p (S) (kcal/kg °C)	C _p (L) (kcal/kg °C)	Remarks
9	0	16.9	34.7	0.537	0.732	DSC measurement
	400	16.2	32.9	0.494	0.685	
	600	16.1	29.7	0.437	0.879	
12	0	14.2	28.9	0.496	0.807	DSC measurement
	400	15.2	27.5	0.394	0.682	
	600	15.2	25.3	0.468	0.868	
15	0	5.7	27	0.444	0.743	DSC measurement
	400	7.6	25.2	0.422	0.718	
	600	4.8	23.6	0.418	0.765	
18	0	1.3	25.6	0.287	0.736	DSC measurement
	400	1.6	23.8	0.531	0.894	
	600	1.0	22.2	0.266	0.608	
21	0	2.2	24.3	0.411	0.718	DSC measurement
	400	-0.3	23.9	0.349	0.722	
	600	-0.3	23.4	0.372	0.690	

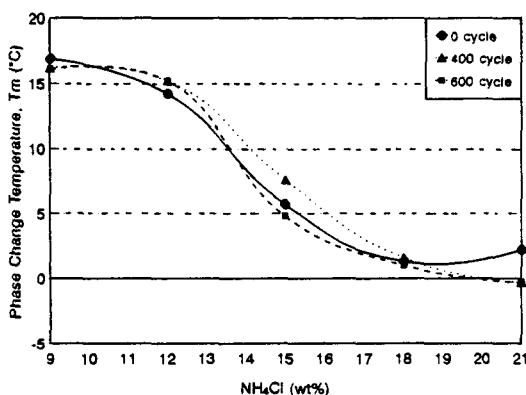


Fig. 7. Influence of phase change cycle and NH₄Cl content on the phase change temperature, T_m of SSD+NH₄Cl.

나. 상변화 사이클과 온도 조절제 첨가량이 잠열량에 미치는 영향

상변화 사이클 반복과 상변화 온도조절제 NH₄Cl의 첨가 함량이 SSD+NH₄Cl 냉축열재

의 잠열량에 미치는 영향을 그림으로 나타내면 다음과 같다(그림 8).

그림 8과 같이 잠열온도 조절제, NH₄Cl을 9.0wt%에서 21.0wt%로 증가시킴에 따라 상

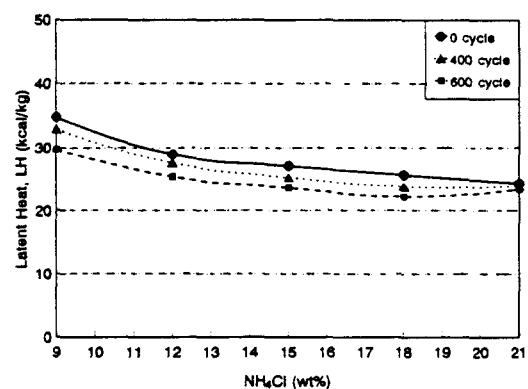


Fig. 8. Influence of phase change cycle and NH₄Cl content on the latent heat of SSD+NH₄Cl.

변화 사이클을 반복하기 전에는 잠열량이 34.7kcal/kg에서 24kcal/kg까지 감소하였다. 이는 잠열재에 잠열온도 조절제를 첨가하는 경우 잠열재내의 화학적 구조 변화에 의한 것이라 기보다 NH_4Cl 이 차지하는 무게비에 의한 물리적 감소량으로 판단된다.

그 감소율이 NH_4Cl 의 무게비(wt%)에 비례하여 일정율로 감소하는 현상이 화학적 변화의 조짐이 아님을 증명해 주기 때문이다. 그리고 상변화 사이클 증가에 따라 잠열량이 약간 감소하였으나, 그 감소율이 크지 않은 것은 역시 물성의 안정성을 시사해 주고 있다.

다. 상변화 600사이클 후 NH_4Cl 첨가량이 비열과 잠열량에 미치는 영향

물성이 안정되고, 잠열온도가 조절된 SSD+ NH_4Cl 을 600사이클의 상변화를 시킨 후 잠열량과 고상·액상의 비열을 분석 정리한 결과를 그림으로 나타내면 다음과 같다(그림 9).

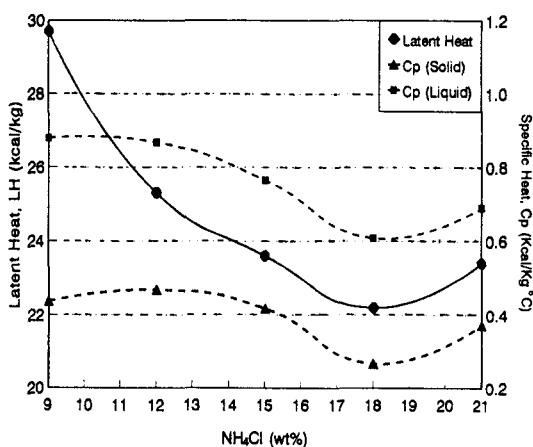


Fig. 9. Influence of NH_4Cl content on latent heat and specific heat of SSD+ NH_4Cl .

그림 9에 나타난 결과를 보면, 잠열온도 조절제 NH_4Cl 의 첨가 함량을 9.0wt%에서 21.0wt%까지 증가시킴에 따라 고상 비열은 0.44kcal/kg °C에서 0.372kcal/kg °C로 곡선적 감소를 보였으며, 액상 비열은 0.879kcal/kg °C에

서 0.69kcal/kg °C까지 곡선적 감소를 보였다. 그리고 NH_4Cl 을 9.0wt%에서 21.0wt%로 증가하여 첨가함으로서 잠열량은 29.7kcal/kg에서 23.4kcal/kg으로 곡선적 감소를 보였다.

이와 같은 수준의 잠열량은 상대적으로 적은 양이지만 축열온도 수준이 16°C에서 0°C 사이에 있는 경우에는 필요한 냉축열재로 활용할 수 있을 것으로 사료된다.

적  요

냉축열 잠열재로 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 를 선정하여 냉축열을 위한 잠열축열 온도 수준을 NH_4Cl 과 KCl을 잠열온도 조절제로 활용하여 16°C에서 -0.3°C까지 조절하였으며, 상변화 사이클에 의한 열특성 변화 추이와 물성의 안정성을 실험 분석하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 냉축열재로 선택한 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 는 물성이 불안정한 상변화 잠열재였으나, 조력제로 BRX를, 중점제로 CBP를 첨가하여 물성을 안정시켰으며, NH_4Cl 과 KCl을 상변화 온도조절제로 선택하여 상변화 온도를 조절할 수 있었다.

2. SSD+ NH_4Cl 에서 NH_4Cl 을 9~21wt%로 증가시킴에 따라 상변화 온도는 16~-0.3°C로 조절할 수 있었으며, 잠열축열량은 30kcal/kg에서 23.4kcal/kg으로 감소하였고, 상변화온도조절제, KCl을 17wt%에서 25wt%로 증가시킴에 따라 상변화온도를 14°C에서 4°C까지 조절할 수 있었다.

인  용  문  헌

1. 김영인, 김윤동. 1991. 4, 심야 전력을 이용한 냉축열 기술개발 1차년도 최종 보고서. 한전기술 연구원/생산기술 연구원.
2. Christopher, M. L. and D. C. Craig Noble. 1991. Making ice thermal storage first – cost competitive. ASHRAE Jou-

- rnal, 33(5) : 19-22.
3. George, A. L. 1983. Solar heat storage latent heat material. Co : CRC Press, Vol. I : 115-152.
 4. Reiss, H. 1952. Theory of the liquid drop model. Ind, Eng. Chem. 44 : 1284.
 5. Reiss, H. 1952. The statistical mechanical theory of irreversible condensation. I, J. Chem. phys. 20 : 1216.
 6. Turnbull, D. 1956. Phase change, solid state phys. 3 : 225.
 7. 스스끼 외 1인. 1992. 2. 에너지 저장 시스템. 일본 에너지자원학회.
 8. 井上良則外. 1992. 水蓄熱の最新技術と導入事例. 設備と管理 26(6) : 41-47.