



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2018년 2월

석사학위 논문

냉장고의 정온 기능 향상을 위해
적용된 상변화물질의 열적 특성에
관한 실험적 연구

조선대학교 대학원

기계시스템공학과

이 석 준

냉장고의 정온 기능 향상을 위해 적용된 상변화물질의 열적 특성에 관한 실험적 연구

**Experimental Investigation of Thermal Characteristics of
Phase Change Material applied to Improve the Isothermal
Operation of a Refrigerator**

2018년 2월 23일

조선대학교 대학원

기계시스템공학과

이 석 준

냉장고의 정온 기능 향상을 위해 적용된 상변화물질의 열적 특성에 관한 실험적 연구

지도교수 박 설 현

이 논문을 공학석사학위 신청 논문으로 제출함

2017년 10월

조선대학교 대학원

기계시스템공학과

이 석 준

이석준의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 양 인 영 (인)

위 원 조선대학교 교수 오 동 욱 (인)

위 원 조선대학교 교수 박 설 현 (인)

2017년 11월

조선대학교 대학원

목 차

LIST OF TABLES	I
LIST OF FIGURES	II
NOMENCLATURE	IV
ABSTRACT	V
제 1 장 서론	1
1.1 연구 배경 및 필요성	1
1.2 연구 목적 및 내용	5
제 2 장 실험 장치 및 방법	7
2.1 냉장고용 상변화물질 선정을 위한 냉각 특성 실험	7
2.1.1 상변화물질의 제조 및 배합	7
2.1.2 시차주사열량법 실험 장치 및 방법	9
2.1.3 T-History 법 실험 장치 및 방법	12
2.2 상변화물질을 적용한 냉장고의 작동 성능 실험	19
제 3 장 실험 결과 및 고찰	21
3.1 시차주사열량법을 이용한 상변화물질의 열적 특성 측정	21
3.2 T-History 법을 이용한 상변화물질의 열적 특성 측정	30
3.3 냉장실용 상변화물질이 적용된 냉장고의 운전 특성	38
제 4 장 결론	42
【참고문헌】	44

LIST OF TABLES

Table 2.1	List of chemical compositions of PCM	7
Table 2.2	Basic specifications of DSC	10
Table 2.3	Specification of functional duct unit filled with PCM	20
Table 3.1	Total amount of PCM used for DSC analysis (without thickener)	21
Table 3.2	Summary of thermal properties of PCMs measured in DSC (1wt%, 3wt% and 5wt% without thickener)	23
Table 3.3	Summary of thermal properties of pure water measured in DSC (with and without thickener)	24
Table 3.4	Summary of thermal properties of PCMs measured in DSC (1wt%, 3wt% and 5wt% with thickener)	27
Table 3.5	Total amount of PCMs used for T-history method	30
Table 3.6	Summary of phase change characteristics of PCMs with different concentrations (1wt%, 3wt% and 5wt% without thickener)	33
Table 3.7	Summary of phase change characteristics of PCMs with different concentrations (1wt%, 3wt% and 5wt% with thickener)	36
Table 3.8	Summary of temperatures measured at pre-selected locations denoted in Figure 3.9, Figure 3.10 at T_{pe}	40
Table 3.9	Measured temperatures after power off and temperature variation rates for the fridge with and without the functional duct unit	41

LIST OF FIGURES

Figure 1.1	Types of PCM based technology.....	1
Figure 1.2	Schematics of a household refrigerator equipped with PCM back-panel.....	2
Figure 1.3	Schematic of freezer showing positions of the evaporator, defrost heater, and placement of the PCM panels.....	3
Figure 1.4	A functional duct unit (FDU) filled with selected PCMs in the refrigerator.....	6
Figure 2.1	Cooling characteristics of PCM with addition of thickener.....	8
Figure 2.2	Heat flux type DSC used in present the study.....	10
Figure 2.3	A graph of the change in the amount of heat when the tempe- rature of the reference increases in the DSC measurements ..	11
Figure 2.4	A brine refrigeration apparatus used for T-history experiments	12
Figure 2.5	Configuration for Pyrex test tubes containing PCMs in the test chamber	13
Figure 2.6	K-type thermocouple installation onto the Pyrex test tubes.....	14
Figure 2.7	A typical T-history curve of a PCM during a cooling process (with supercooling).....	15
Figure 2.8	Typical T-history curve of PCM during heating process.....	16
Figure 2.9	Typical T-history curve of pure water during heating process	17
Figure 2.10	Pre-selected locations for temperature measurements of refrige- rators equipped with EPS duct unit and functional duct unit	19
Figure 2.11	Top mounted freezer refrigerators equipped with EPS duct unit and functional duct unit.....	20
Figure 3.1	A graph of the caloric change of PCMs (1wt%, 3wt%, 5wt% and pure water) without thickener.....	22

Figure 3.2 A graph of the caloric change of distilled pure water with and without the addition of thickener..... 25

Figure 3.3 A graph of the caloric change of PCMs (1wt%, 3wt%, 5wt% and pure water) with the addition of thickener..... 26

Figure 3.4 A graph of the caloric change of PCMs (3wt% and 3wt%+SAP with the addition of thickener..... 28

Figure 3.5 Measured temperature of PCMs with different concentrations (1wt%, 3wt% and 5wt%) during cooling and phase change period (without thickener)..... 30

Figure 3.6 Measured temperature of PCMs with different concentrations (1wt%, 3wt% and 5wt%) during melting and phase change period (without thickener)..... 32

Figure 3.7 Measured temperature of PCMs with different concentrations (1wt%, 3wt% and 5wt%) during cooling and phase change period (with thickener)..... 34

Figure 3.8 Measured temperature of PCMs with different concentrations (1wt%, 3wt% and 5wt%) during melting and phase change period (with thickener)..... 35

Figure 3.9 Measured temperature as a function of time for the fridge with EPS duct unit..... 38

Figure 3.10 Measured temperature as a function of time for the fridge with the functional duct unit..... 39

NOMENCLATURE

- A_c : Convective heat transfer of test tube [W/K]
 $C_{p,t}$: Specific heat of tube [kJ/kg]
 $C_{p,s}$: Specific heat of solid PCM [kJ/kg]
 $C_{p,l}$: Specific heat of liquid PCM [kJ/kg]
 $C_{p,w}$: Specific heat of pure water [kJ/kg]
 EPS : Expandable Polystyrene
 FDU : Functional Duct Unit
 HDPE : High-Density Polyethylene
 ΔH : Area width of latent heat to DSC curve
 H_m : Melting latent heat [kJ/kg]
 m : Mass [g]
 m_t : Mass of test tube [g]
 m_p : Mass of PCM [g]
 m_w : Mass of pure water [g]
 PCM : Phase Change Material
 T : Temperature [$^{\circ}\text{C}$]
 T_{on} : On set temperature to DSC curve [$^{\circ}\text{C}$]
 T_{end} : End set temperature to DSC curve [$^{\circ}\text{C}$]
 T_{peak} : Peak temperature to DSC curve [$^{\circ}\text{C}$]
 $T_{w,\infty}$: Cooling Temperature [$^{\circ}\text{C}$]
 $T_{\infty,a}$: Atmosphere Temperature [$^{\circ}\text{C}$]
 ΔT_{de} : The amount of temperature change inside the refrigerator during
 defrosting operation [$^{\circ}\text{C}$]
 T_{st} : Maximum temperature in freezer during defrosting operation [$^{\circ}\text{C}$]
 T_{pe} : The freezer internal temperature before operation [$^{\circ}\text{C}$]

ABSTRACT

Experimental Investigation of Thermal Characteristics of Phase Change Material applied to Improve the Isothermal Operation of a Refrigerator

Seok Joon Lee

Advisor : Prof. Seul Hyun Park, Ph.D.

Department of Mechanical System Engineering

Graduate School of Chosun University

This thesis aims to investigate the thermal performance of a refrigerator equipped with a functional duct unit (FDU). The FDU designed and implemented as part of this study is a cold air duct bridging between freezer and fridge compartments just like an EPS (Expandable Polystyrene) duct unit installed in a conventional refrigerator. At the same time, it is a specially designed vessel which can contain PCM as an auxiliary thermal source. Therefore, thermal performance improvements in the refrigerator equipped with the FDU (relative to one with the EPS duct unit) are largely dependent upon thermal properties of PCM. From this standpoint, the thermal properties of PCM was first investigated to systematically justify the thermal functionality of the FDU.

PCMs were manufactured by diluting eutectic salt compounds with water. A thickener, super absorbent polymer (SAP) was also added to prevent the phase separation and supercooling of PCM that commonly takes place during phase change. The concentration of eutectic salt compounds was adjusted to range from 1 wt% to 5 wt%. The thermal properties of PCM were experimentally measured using differential scanning calorimetry (DSC) and T-history method. Measurements of thermal properties of PCM includes latent heat, specific heat, phase change temperature, supercooling temperature, and cold holding time. The most suitable PCM for the FDU was found to be eutectic salt compounds of 1 wt%.

The FDU charged with the selected PCM (1 wt%) was then installed in the 200L top mount freezer. To qualitatively investigate the thermal performance of the FDU implemented, temperature distributions inside the refrigerator equipped with the FDU were

measured and compared to those measured in the refrigerator solely with the EPS duct unit. The experimental results clearly indicate that temperature deviations measured in the refrigerator were much smaller when replacing the EPS duct with the FDU. Moreover, it was found that the FDU prevents the temperature inside the refrigerator from rising rapidly during black out.

제 1 장 서 론

1.1 연구 배경 및 필요성

1973년 ~ 1974년, 1978년 ~ 1980년 두 차례에 걸친 석유과동 이후 세계 각국에서는 석유 가격에 따라 시장의 호황과 위기가 판가름되는 것을 막기 위해, 화석연료를 대체할 수 있는 에너지원 개발에 노력을 경주하고 있다. 우리나라에서는 대체 에너지를 ‘신에너지 및 재생에너지 개발 이용 보급 촉진법’ 제 2조에 의거하여 신에너지와 재생에너지로 구분하여 정의하고 있다. 화석연료를 에너지원으로 이용하여 에너지 변환이 이루어지는 신에너지는 수소, 연료전지, 석탄액화가스가 대표적이다. 이에 반해 햇빛, 물, 지열, 강수, 생물유기체 등과 같이 재생 가능한 에너지원을 이용하여 에너지를 생산하는 재생에너지에는 태양열, 태양광, 바이오 에너지, 풍력, 수력, 지열, 해양폐기물 등이 포함되어 있다. 하지만 기존 화석연료에 비해 상대적으로 낮은 에너지 밀도와 에너지 변환 율로 인해 대체 에너지원으로서 신·재생에너지의 보급률은 그리 높지 않은 편이다. 특히 재생에너지의 경우 화석연료 대비 에너지 저장성이 크게 떨어지기 때문에 대량의 에너지가 일시적으로 공급되어야 하는 시스템에 적용하기에는 많은 제약이 따르게 된다.



Figure 1.1 Types of PCM based technology

이러한 재생에너지의 단점을 극복하고 에너지 변환 효율을 높이기 위한 수단으로 열 교환 과정에서 상변화물질(Phase Change Material, PCM)을 보조 축열재로 사용하는 기술이 주목받고 있으며, 이와 관련된 수많은 연구^[1-11]가 진행되고 있다. 상변화물질을 이용하여 열에너지를 저장하고 재사용하는 축열 기술은 가장 보편적으로 사용되는 전통적인 에너지 저장 기술이다. 상변화물질을 이용한 축열 기술은 에너지를 저장하고 재사용하는 과정에서 무독성, 무공해 및 무소음 등의 친환경적으로 이루어지기 때문에^[12-13] Figure 1.1에서와 같이 건축 산업, 태양 에너지 산업을 비롯하여 섬유산업에 이르기 까지 가장 널리 사용되고 있는 에너지 기술이기도 하다.^[1-2]

최근에는 상변화물질의 축열 기술을 냉장고에 적용하여 작동 효율을 개선하고 냉장고 내부의 온도 편차를 줄여 정온 기능 향상을 시도하는 사례 및 관련 연구^[3-11]가 증가하고 있다. Oró 등^[3]은 냉장고의 선반 위에 10mm 두께의 스테인리스 스틸 용기 내부에 상변화물질을 넣어 장착한 후 운전 성능을 조사 하였고, 3시간 동안 전원 공급이 차단되어도 상변화물질을 사용하면 냉동실의 온도가 $-6^{\circ}\text{C} \sim 4^{\circ}\text{C}$ 이하로 유지되어 식품을 보다 오랫동안 보관하기 유리하다고 보고하였다. Azzouz 등^[4]은 Figure 1.2에 제시된 것과 같이 가정용 냉장고 증발기 후면에 상변화물질이 충전된 패널을 부착하여 운전 효율에 어떠한 영향을 주는지 살펴보았으며, 실험 조건에 따라 기존의 냉장고에 비해 성능계수(coefficient of performance, COP)가 10% ~ 30% 가량 향상되는 것을 확인하였다.

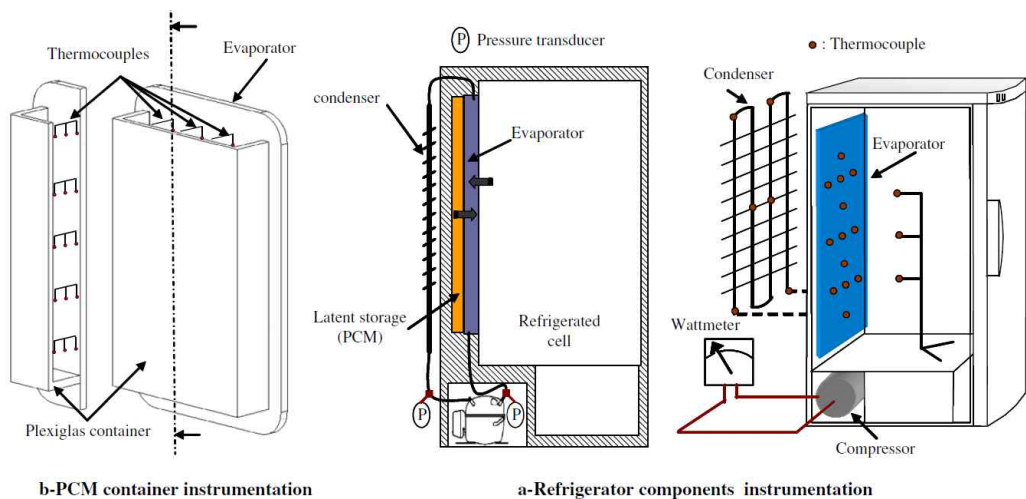


Figure 1.2 Schematics of a household refrigerator equipped with PCM back-panel^[4]

Gin 등^[6]은 Figure 1.3과 같이 냉동고의 문 개폐, 전력의 차단으로 인해 간헐적으로 발생하는 열 손실을 줄이고자 내측 측면과 후면에 상변화물질을 충전된 패널을 부착하여 상변화물질이 냉동고의 보조 냉매로서 에너지 효율 개선에 도움이 되는 것을 확인하였고, Pradip 등^[5]과 Cheng 등^[7]도 유사한 결과를 보고한 바 있다. Choi 등^[9-11]은 상변화물질을 넣은 축냉팩을 김치냉장고의 저장고 외벽과 증발기 사이에 설치하여 김치냉장고의 운전 성능에 어떠한 영향을 주었는지에 실험을 진행하였다. 실험 결과 상변화물질의 적용 위치에 따라 기존 김치냉장고에 비해 압축기의 작동 주기를 감소시켜 냉장고 소음 감소에 유리하며, 운전 시 김치냉장고의 내부 온도편차를 줄일 수 있다고 보고하였다.

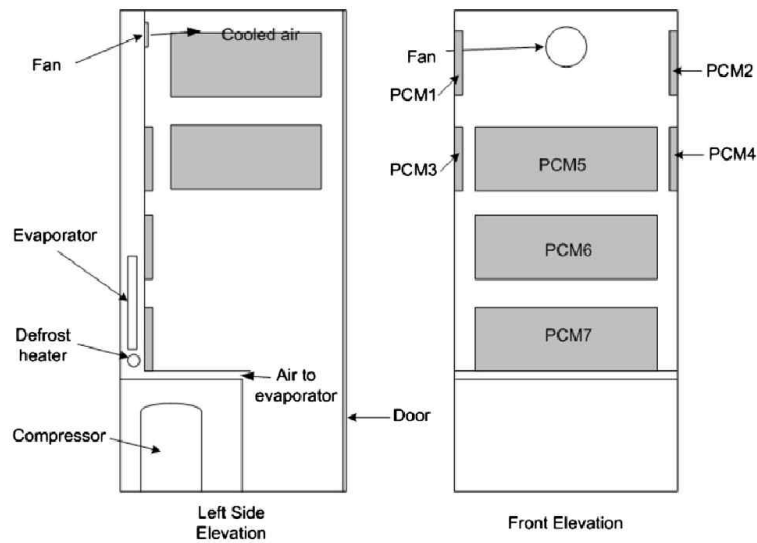


Figure 1.3 Schematic of the freezer showing positions of the evaporator, defrost heater, and placement of the PCM panels^[6]

단 문형 TMF(Top Mounted Freezer) 방식의 냉장고가 보급되기 시작한 이후 상하 양문형 TMF 냉장고가 개발·보급되었고 2000년대에 접어들면서 SBS(Side By Side), FDR(French Door Refrigerator)이 주로 시판되고 있다. 최근에는 인공지능(Artificial Intelligence, AI), 사물인터넷(Internet of Things, IoT)기술이 접목된 냉장고가 보급되고 있는 등 지속적인 발전을 거듭하고 있다. 이러한 발전 속에 냉장고는 점차 대형화되고 있으며, 식품 별로 신선도를 유지할 위해 서로 다른 온도에서 정온 운전을 필요로 하

는 기능이 강화되고 있는 추세이다. 대형 냉장고의 경우 문을 여닫게 될 경우에 원래의 작동 온도로 복귀하기 위해서는 소형 냉장고에 비해 훨씬 많은 시간이 필요하며, 장기간 식품의 신선도를 유지 보관하기 위해서는 정확한 보관 온도 제어가 필요하다.

우리나라에서는 에너지이용합리화법 제15조 및 제 16조에 의거 하여 1992년부터 널리 보급되어 있고 에너지 소비가 많은 제품을 대상으로 에너지 소비효율 또는 에너지 사용량에 따라 효율등급을 1~5등급으로 표시하도록 하는 에너지 소비효율 등급표시 제도를 운영하고 있다. 이 제도에 따라 일정 수준 이하의 소비 효율기준에 미달하는 제품의 생산과 판매를 엄격히 제한하고 있다. 특히, 2017년을 기준으로 시판되고 있는 냉장고의 에너지 소비효율 1, 2등급 비중이 과도해짐에 따라 적정수준의 변별력을 확보하고, 지속적인 기술개발을 유도하기 위해 효율등급 기준을 현행 대비 20% 상향 조정하기로 결정하고 2018년부터 적용할 예정이다. 따라서 본 연구에서는 선행 연구결과의 검토를 바탕으로 냉장고 에너지 효율 향상에 도움을 줄 수 있고, 보관된 식품의 신선도 유지 측면에서 정온 기능을 향상시킬 수 있도록 상변화물질을 보조 축열원으로써 냉장고 적용 가능성을 검토해 보았다.

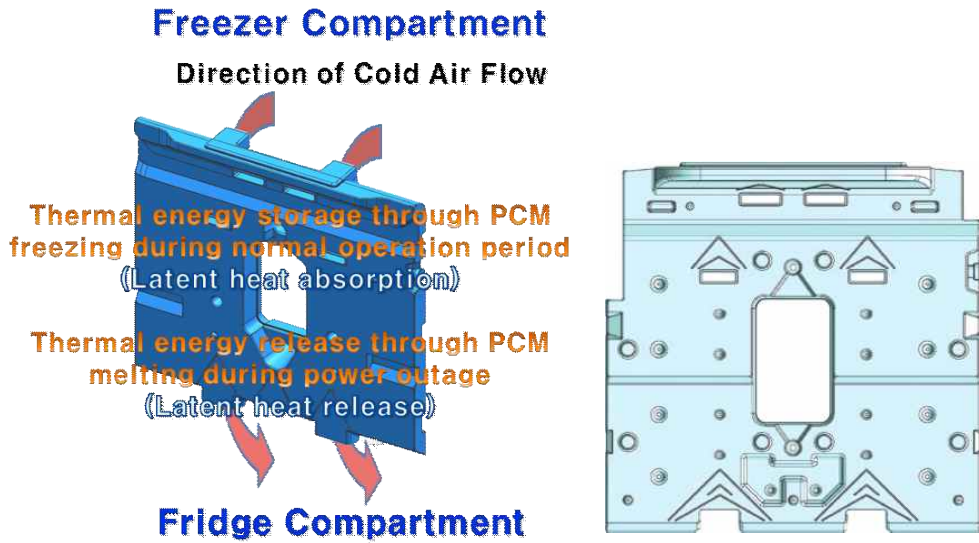
1.2 연구 목적 및 내용

본 연구의 목적은 냉장고의 정온 운전기능을 향상시켜 보관된 제품의 신선도 유지에 도움을 주는 동시에 냉장고 압축기의 작동 부하를 줄여 에너지 소비효율 등급 상향에 유리하도록 상변화물질을 축열원으로써 기존 냉장고에 적용해 보고 그 타당성을 검증해 보는 것이다. 냉장고의 정온 운전기능을 향상시키기 위해서는 우선 제상 운전과 정전 발생 시 냉장고 내부의 급격한 온도 상승을 방어할 수 있도록 상변화물질을 선정하는 것이 필요하다. 이를 위해서 본 연구에서는 우선 선행 연구^{[4][11]}과는 다르게 냉장실의 운전 환경을 고려하여 내부에 직접 적용이 가능한 상변화물질을 우선 제조하고 열적 특성을 분석하고자 하였다. 적합한 상변화물질을 제조하기 위해서 주로 저온 축열에 사용하는 공용계 화합물(Eutectic Salt)을 사용하였다. 즉, 공용계 화합물을 증류수에 희석하여 제조한 염수화물 상변화물질(Eutectic Water-Salt PCM)의 혼합 비율에 따라지는 상변화온도, 과냉각온도, 과냉각도, 액상유지시간, 잠열량 등의 열적 물성 측정결과를 바탕으로 최적의 상변화 특성을 갖는 상변화물질 제조하는 것을 본 연구의 기본 목적으로 설정하였다.

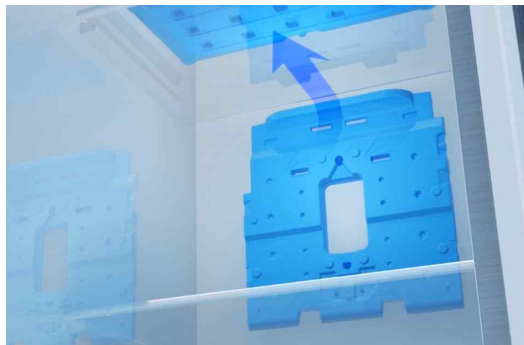
냉장실의 운전 환경에 적합한 열적 특성을 지닌 상변화물질을 기존 냉장고 내부의 가공이나 개조를 최소화 할 수 있는 범위에서 적용할 수 있도록 Figure 1.4a-b에 제시된 것 같은 상변화물질 저장용기를 제작하였다. 상변화물질 저장용기는 Figure 1.4a에 제시되어 있는 바와 같이 선정된 상변화물질을 넣을 수 있도록 제작된 High-Density Polyethylene (HDPE) 블로우 사출성형물이다. 이 용기는 기존 냉장고에 장착되어 있는 EPS (Expandable Polystyrene)방식의 덕트 유닛을 대체할 수 있는 제품이다. 단순히 냉동실의 차가운 공기가 냉장실로 이동하는 통로인 EPS방식의 덕트 유닛을 정전이나 제상 운전 시 수동적(Passive) 제어방식으로 냉장실의 온도를 적정 수준으로 일정 시간 유지할 수 있도록 상변화물질을 충전한 제품이다. 따라서 기존 냉장고에 장착된 EPS방식의 덕트 유닛을 기능을 수행하면서 문의 개폐, 제상 운전 시 냉장실의 내부 온도 상승을 지연시키는 역할을 수행할 수 있도록 설계되어 있는 제품으로 본 연구에서는 기능성 덕트 유닛 (Functional Duct Unit, FDU)으로 명명하였다.

기능성 덕트 유닛은 주로 전력사정이 불안정한 개발도상국에 수출되는 냉장고에 장착할 목적으로 개발되었다. 따라서 본 연구에서는 앞서 기술한 바와 같이 정전이나 제상 운전 시 냉장고 내부의 급격한 온도 상승을 방어하기 위해 냉장고의 운전 환경과 열적 특성을 고려하여 선정한 상변화물질을 기능성 덕트 유닛에 충전한 후 기존 냉장

고와의 운전 성능을 비교·분석하여 상변화물질의 적용 타당성을 검증하는 것도 연구의 부가적 목표로 설정하여 실험을 수행하였다.



(a) Functionality of FDU



(b) A FDU installed in the fridge compartment

Figure 1.4 A functional duct unit (FDU) filled with selected PCMs in the refrigerator

제 2 장 실험 장치 및 방법

2.1 냉장고용 상변화물질의 선정을 위한 실험

2.1.1 상변화물질의 제조 및 배합

연구 및 산업 분야에서 주로 사용하는 상변화물질은 유기물 상변화물질과 무기물 상변화물질로 구분할 수 있다. 유기물 상변화물질은 무기물 상변화물질보다 체적 팽창률이 낮고 부식성이 낮은 장점이 있지만, 일반적으로 잠열량이 작고 밀도가 낮으며 대부분 유해한 물질로 변할 수 있는 휘발성 물질(알코올, 방향제 등)이라는 단점이 있다. 이에 반해 무기물 상변화물질은 대체적으로 밀도가 높고 잠열량이 큰 장점이 있지만, 유기물 상변화물질에 비해 부식성이 강하고 부피팽창이 크다는 단점이 있다. 본 연구에서 적용한 증류수가 포함된 염수화물계 상변화물질은 대부분 무기물 상변화물질에 속한다.

본 연구에서 냉장고용으로 제조한 상변화물질은 공용염계 화합물을 증류수에 희석하여 제조한 염수화물계 상변화물질이며, 제조에 사용된 공용염계 화합물은 Table 2.1에 정리되어 있다. 황산나트륨, 인산나트륨 등 총 7가지 화합물이 증류수에 희석되어 제조된 염수화물 수용액 형태의 상변화물질은 과냉각 온도와 상변화 온도, 잠열량 등과 같은 열적 특성을 최적화하기 위해 증류수와 화합물의 농도를 달리하여 사용 목적에 맞게 제조하였다.

Table 2.1 List of chemical compositions of PCM

Materials name	Chemistry symbols	CAS number
Sodium sulfate	Na ₂ SO ₄	7757-82-6
Sodium phosphate	Na ₃ PO ₄	7632-05-5
Potassium sulfate	K ₂ SO ₄	7778-18-9
Carbamide	CO(NH ₂) ₂	57-13-6
Silica	SiO ₂	10279-57-9
Water	H ₂ O	7732-18-5

증류수에 희석된 화합물의 농도에 따라 달라지는 상변화 특성을 관찰하기 위해 식 (2.1)을 이용하여 화합물의 질량농도(mass concentration, wt%)를 결정하였다.

$$wt\% = \frac{m_{eutectic\ salt}}{m_{total}} \times 100 \quad (2.1)$$

여기서 $m_{eutectic\ salt}$ 은 공융염계 화합물의 질량, m_{total} 은 혼합물의 총 질량을 각각 의미한다. 본 연구에서는 150 ml의 Pyrex 시험관에 공융계 화합물을 증류수에 희석하여 혼합물의 총 질량이 100 g이 되도록 준비하였다.

대부분의 무기물 상변화물질은 상변화과정에서 상분리(Phase separation) 현상을 동반한다. 이 문제를 해결하기 위해 주로 CMC(Carboxy methyl cellulose sodium salt) 또는 고분자 계열의 흡수성 증점제를 사용하여 상변화과정에서 발생하는 고체 덩어리의 성장 및 침강 현상을 억제시킨다. 증점제를 사용하여 점도를 높이면 일단 생성된 고체 덩어리가 존재하더라도 침강하지 않기 때문에 용기 하부에 축적 및 응집되지 않고 고체 성분의 확산이 억제되어 고체상의 성장이 지연되는 효과가 있다.

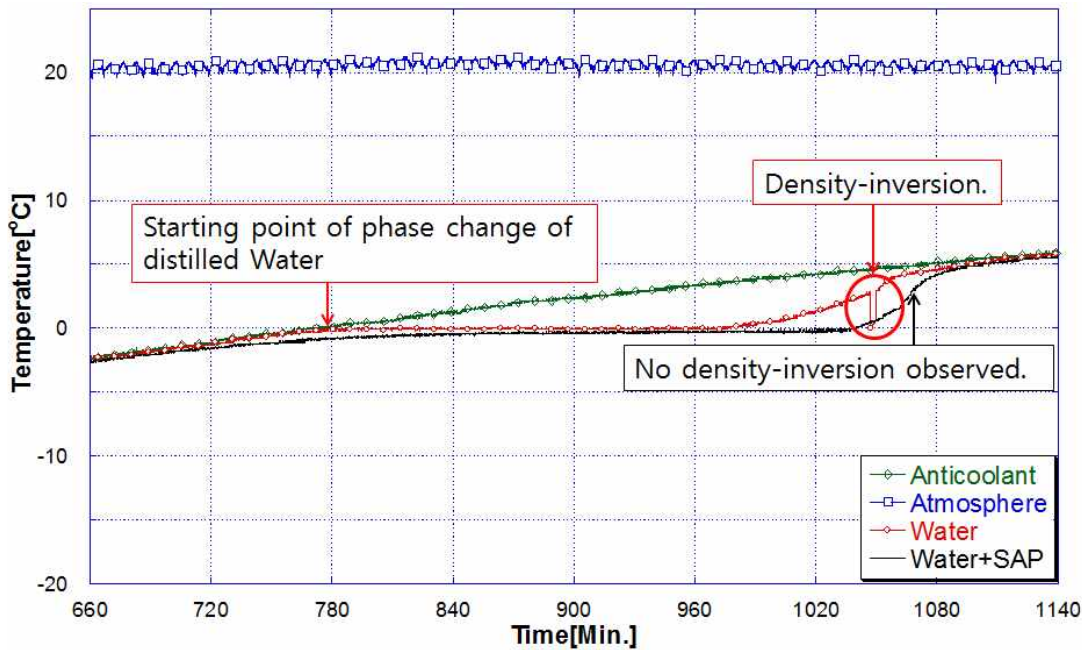


Figure 2.1 Cooling characteristics of PCM with addition of thickener

본 연구에서 사용된 염수화물계 상변화물질에서도 상변화 과정 시 Figure 2.1에 제시되어 있는 바와 같이 상분리 현상(Phase separation)을 관찰할 수 있었다. 용융점에서 상변화가 일어난 후 혼합물의 분자가 온도 및 농도에 따라 상용성이 생겨 두 상으로 분리되고 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 밀도 역전으로 인한 갑작스런 온도 변화를 관찰할 수 있다. 이러한 현상이 반복되면서 고분자의 침전량이 증가하고 축열 성능이 줄어들게 되어 상변화물질로 더 이상 사용할 수 없게 된다. 따라서 본 연구에서는 증점제의 한가지인 고흡수성 중합체(Super Absorbent Polymer, SAP)를 사용하여 상분리 현상을 해결하였다.

2.1.2 시차주사열량법 실험 장치 및 방법

상변화물질의 중요한 열적특성을 측정하기 위해 본 연구에서는 Figure 2.2에 제시된 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSC)를 사용하였다. 이 시차주사열량계(DSC)는 열유속형 타입의 모델(Mettler Toledo 社, DSC 823e)로 주요 사양은 Table 2.2에 정리되어 있다.

DSC 측정을 위해 시료의 무게는 4.0mg ~ 8.0mg 이며, 상변화물질 화합물의 농도별로 최대한 동일한 방법으로 시료를 준비하였다. DSC 측정 챔버에 넣을 시료 팬은 바닥면이 밀착되도록 하여 열전달이 촉진될 수 있도록 하였다. DSC의 온도 보정(temperature calibration)은 인듐을 사용하여 실시하였고, 각각 3회 이상 측정하여 평균값을 취하였다. 또한 모든 보정 과정과 측정은 불활성기체(N₂) 환경에서 진행하였으며, DSC 작동 조건은 아래와 같다.

- Ⓐ 40.0℃ ~ -40.0℃, cooling, -2.00 K/min.
- Ⓑ -40.0℃, 3.00 min., isothermal.
- Ⓒ -40.0℃ ~ 40.0℃, heating, 2.00 K/min.

Figure 2.3은 DSC 분석 중 승온 과정에서 순수물질인 A sample와 본 연구를 통해 제조된 염수화물 상변화물질인 B sample의 열량의 변화를 보여주는 그래프이다. 그래프의 분석을 통해 열량 변화가 시작되는 온도(On set temperature, T_{on}), 열량 변화가 종료되는 온도(End set temperature, T_{end}), 잠열량(Latent heat) 그리고 피크 온도(Peak temperature, T_{peak}) 등의 물질의 열적 특성을 파악 하였다.



Figure 2.2 Heat flux type DSC used in present the study

Table 2.2 Basic specifications of DSC

Temperature Data		Properties
Temperature range	air cooling	RT ... 500°C
	cryostat cooling	-50°C ... 450°C
	Intra cooler	-65°C ... 450°C
	liquid nitrogen cooling	-150°C ... 500°C
Temperature accuracy		±0.2 K
Temperature precision		±0.02 K
Heating rate	RT ... 700°C	0.01 ... 300 K/min.
Cooling rate		0.01 ... 50 K/min.
Cooling Time	air cooling (Maximum ... 100°C)	8 min.
	cryostat cooling (100°C ... 0°C)	5 min.
	Intra cooler (100°C ... 0°C)	5 min.
	liquid nitrogen cooling (100°C ... -100°C)	15 min.

On set 온도(T_{on})에서 물질이 용융을 시작하여 End set 온도(T_{end})에서 완전하게 상변화가 종료되며, 일반적으로 이때의 온도를 용융온도로 표현한다. 피크 온도(T_{peak})는 흡열 엔탈피의 변화 곡선에서 heat flow의 변화가 최저를 나타내는 지점을 의미하며, 대부분의 물질 결정이 녹는 온도를 의미한다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 A sample은 B sample과 달리 하나의 피크 온도를 가지며, T_{on} 과 T_{end} 를 비교적 명확하게 파악할 수 있어 ΔH 을 파악하기 수월하다. 그러나 B sample은 두 가지 이상의 물질이 섞여 있는 혼합물이기 때문에, 두 구간에서 피크 온도를 가지고 있음을 확인 할 수 있으며, 용융이 시작되는 온도(T_{on})가 A sample과는 달리 비교적 일찍 용융이 시작되는 것을 확인 할 수 있다. 본 연구에서는 증류수 또는 염수화물 상변화물질의 잠열량을 구할 때 Figure 2.3에 표시된 ΔH 를 이용하여 구하였다.

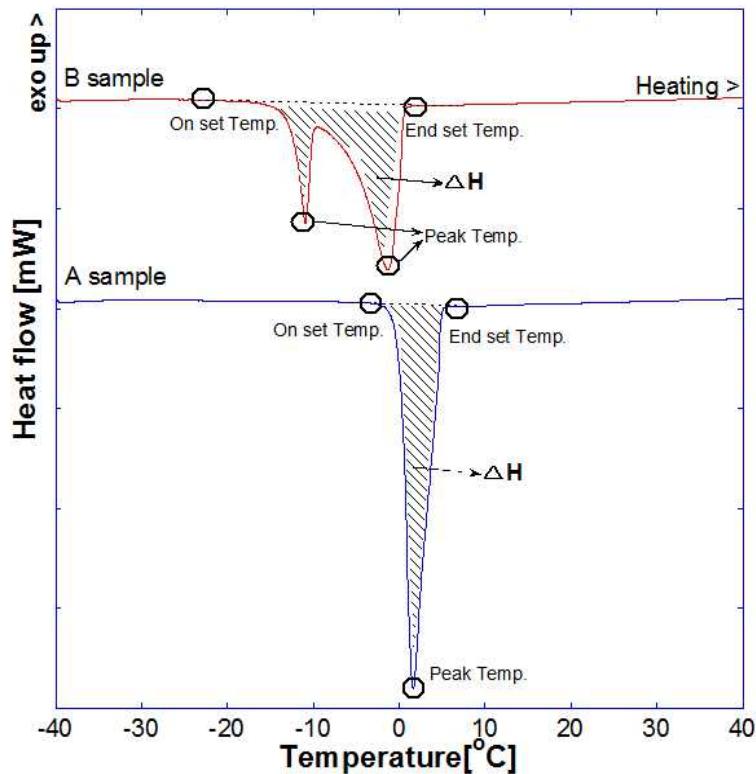


Figure 2.3 A graph of the change in the amount of heat when the temperature of the reference increases in the DSC measurements

2.1.3 T-History 법 실험 장치 및 방법

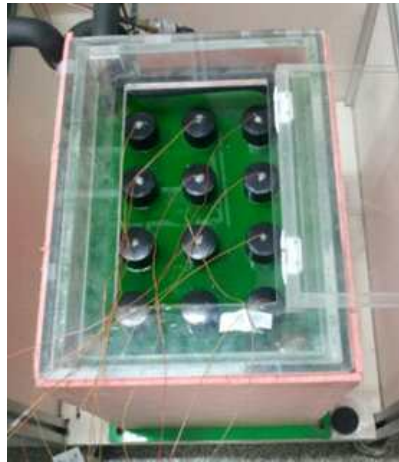
본 연구에서는 상변화물질의 열적 특성을 분석하는데 DSC분석과 아울러 T-History 법을 동시에 사용하였다. T-History 법은 1999년 중국의 Zhang^[14]등에 의해 제안되었으며, 기준물질과 상변화물질을 상변화온도보다 높게 유지하다가 대기 중에 방열 시키면서 두 물질의 온도 변화를 시간에 따라 획득하고 집중용량법(lumped heat capacitance method)을 적용하여 잠열과 비열을 계산하는 방법이다. 이 방법을 사용하면, 소량의 샘플을 사용해야하는 DSC와는 달리 100g정도의 비교적 적당한 양을 이용하여 실험을 진행할 수 있어 물질 전체를 대표하는 잠열량과 비열을 구할 수 있으며, 밀폐된 용기를 이용하여 반복실험이 가능하단 점에서 퇴화 현상 및 상분리 등을 관찰할 수 있어 편리하다.

T-history 법을 적용해 냉장실용 상변화물질의 열적특성을 파악하고자 Figure 2.4에 제시된 것과 같은 빙축열 냉동(Brine refrigeration) 실험 장치를 이용하였다. 이 실험 장치의 테스트 챔버(Figure 2.5a) 내부에는 부동액(Brine)이 채워져 있으며, 냉매가 흐르는 동관과 열 교환을 통해 부동액은 냉각된다.

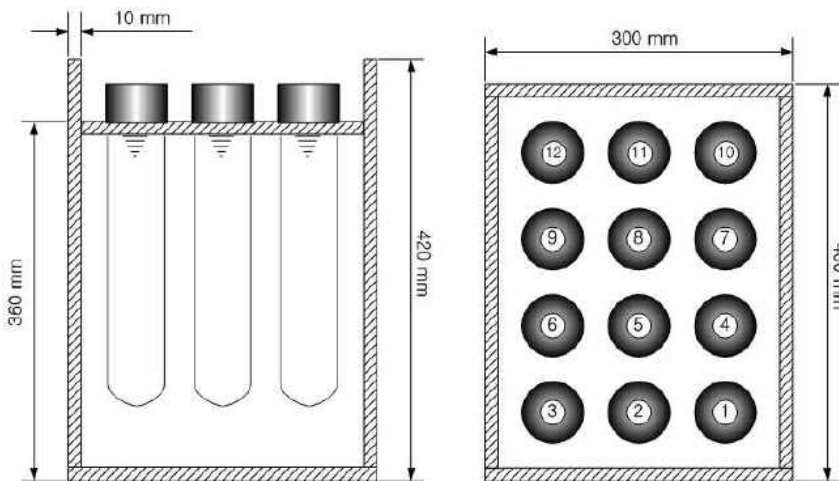


Figure 2.4 A brine refrigeration apparatus used for T-history experiments

챔버 내부의 온도 성층화를 최소화하기 위해 원심식 순환펌프를 이용하여 냉각된 부동액을 강제 순환시켰다. 부동액이 채워진 테스트 챔버(Figure 2.5a)에 상변화물질이 담긴 10개의 Pyrex 시험관을 Figure 2.5b에서 제시된 배열로 넣어 부동액(brine)과 열 교환을 통해 -18°C 냉각시켜 시험관 내의 상변화물질이 부동액의 온도와 열평형을 이루면 가동을 중단하고, 자연 해동시켰다. 실험 과정 중 상변화물질과 부동액의 온도는 K-type 열전대와 데이터 수집 장치 (DAQ)를 이용하여 PC에 기록하였다.



(a) An image of the test chamber of a brine refrigeration apparatus



(b) Side and upper views of the test chamber

Figure 2.5 Configuration for Pyrex test tubes containing PCMs in the test chamber

시험관에 Figure 2.6와 같이 K-type 열전대를 삽입하여 부동액과의 열교환시 상변화 물질의 온도를 측정하였다. 시험관의 용기 뚜껑에 열전대를 설치한 구멍은 epoxy로 마감하여 상변화물질의 누수를 방지하였으며, K-type 열전대를 지지해 줄 수 있도록 PETE 튜브를 사용하였다. 아울러 상변화 과정 및 상변화 특성이 잘 알려져 있는 증류수를 시험관에 넣은 뒤 상변화물질과 동일한 실험 조건에서 온도를 측정함으로써 전체적인 냉동-해동 시스템의 정상 작동여부를 점검하고, T-history 법의 기준물질로 사용하였다.

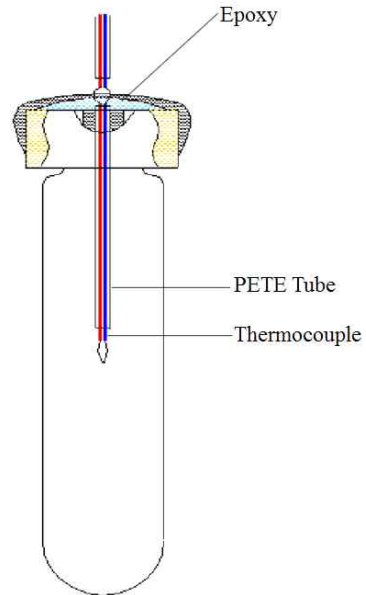


Figure 2.6 K-type thermocouple installation onto the Pyrex test tubes

T-history 법은 Figure 2.7과 같이 상변화물질의 온도를 $T_{w,\infty}$ 로 유지하는 냉동사이클의 냉동부하를 통해 상변화물질의 냉각과정 중 온도를 시간의 함수로 기록하고 이를 바탕으로 비열, 잠열 등을 계산하는 방법이다. 본 연구를 통해 제조된 염수화물계 상변화물질은 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 냉각 구간에서 과냉각이 뚜렷이 관찰되며 이로 인해 잠열량 및 비열의 계산에 오차가 발생할 수 있다. 따라서 상변화물질의 잠열 및 비열 계산을 위해 해동 구간 측정된 시간-온도 그래프를 바탕으로 T-History 법을 적용하였다. 아울러, 해동 구간에는 현열변화와 잠열변화가 동시에 동반되는 상변화 구간이

관찰이 되었으므로 T-history 법의 고찰에 대한 방법^[13-18] 이용하여 해동 곡선에서 변곡점을 정의하고 상변화 구간을 지정하여 T-History 법을 적용해 잠열량을 구하고 DSC 결과와 비교하였다.

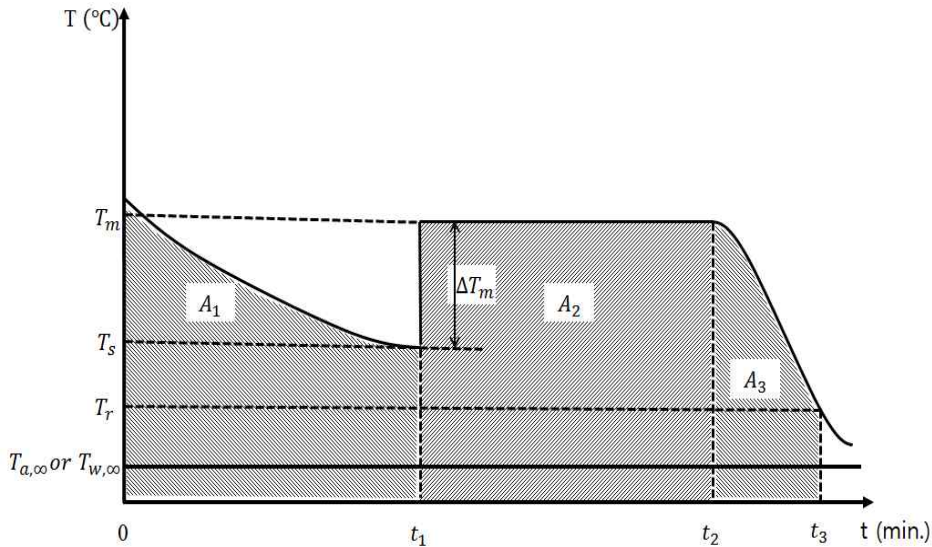


Figure 2.7 A typical T-history curve of a PCM during a cooling process(with supercooling)

해동구간에서 T-history 법을 이용하여 잠열량과 비열을 계산하기 위해 식 2.1에 따라 질량 농도별로 제조한 상변화물질을 상변화 온도보다 낮은 온도에서 얼린 후, $T_{\infty,a}$ 로 유지되는 대기 중에 해동하여 시간에 따른 온도변화를 기록하였다. Figure 2.8은 해동구간에서 측정된 상변화물질의 온도-시간 그래프이다. 이때 상변화물질의 $Bi(=hR/(2k)) < 0.1$ 라고 가정하면, 시험관 내의 온도 분포가 일정하다고 볼 수 있고, 집중용량법을 사용할 수 있다.^[19] Figure 2.8에서 고상 상태 상변화물질의 0에서 t_1 까지의 현열 구간에서는 아래와 같은 식을 이용할 수 있다.

$$(m_t C_{p,t} + m_p C_{p,s})(T_m - T_i) = h A_c A_1 \quad (2.2)$$

여기서 m_t 는 시험관의 무게, m_p 은 상변화물질의 무게, $C_{p,t}$ 는 시험관의 비열, $C_{p,s}$ 는 고상 상변화물질의 비열, A_c 는 시험관의 대류열전달계수이며,

$$A_1 = \int_0^{t_1} (T_{\infty,a} - T_p) dt \quad \text{이다.}$$

t_1 에서 t_2 까지 상변화물질의 상변화가 일어나는 구간에서는 아래 식이 성립한다.

$$m_p H_m = h A_c A_2 \quad (2.3)$$

여기서 H_m 은 잠열량이며, $A_2 = \int_{t_1}^{t_2} (T_{\infty,a} - T_p) dt$ 이다.

액상상태 상변화물질의 t_2 에서 t_3 까지 현열 구간은 아래 식을 이용한다.

$$(m_t C_{p,t} + m_p C_{p,l})(T_r - T_m) = h A_c A_3 \quad (2.4)$$

여기서 $C_{p,l}$ 는 상변화물질의 액상비열이며, $A_3 = \int_{t_2}^{t_3} (T_{\infty,a} - T_p) dt$ 이다.

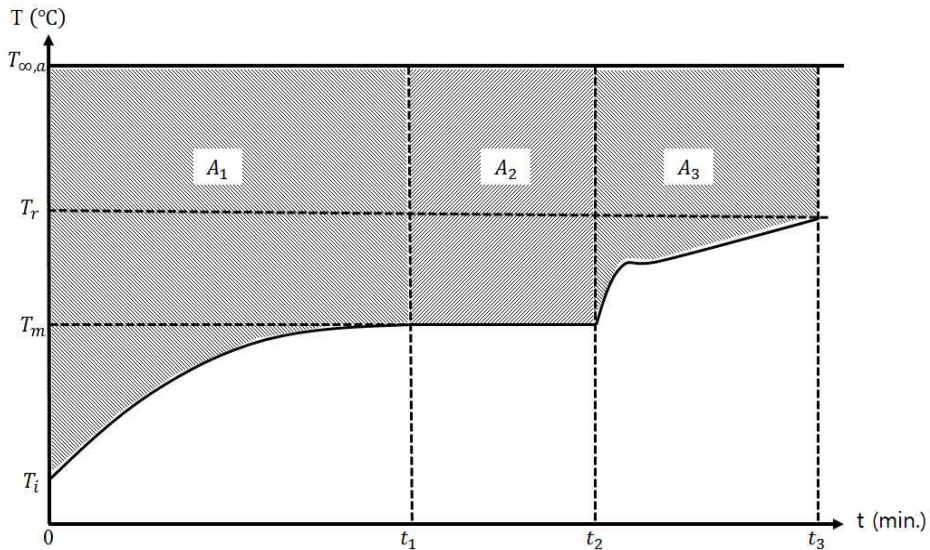


Figure 2.8 Typical T-history curve of PCM during heating process

같은 방법으로 증류수를 넣은 시험관을 대기 중에 해동하면 Figure 2.9와 같이 시간

에 따른 온도 그래프를 얻을 수 있고 아래와 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$(m_t C_{p,t} + m_w C_{p,w})(T_m - T_s) = h A_c' A_1' \quad (2.5)$$

$$(m_t C_{p,t} + m_w C_{p,w})(T_r - T_m) = h A_c' A_2' \quad (2.6)$$

여기서 m_w 는 증류수의 무게, $C_{p,w}$ 는 증류수의 비열이다.

위 식들을 정리하면, 다음과 같이 비열과 잠열에 대한 식을 얻을 수 있다.

$$C_{p,s} = \frac{(m_t C_{p,t} + m_w C_{p,w})}{m_p} \frac{A_c}{A_c'} \frac{A_1}{A_1'} - \frac{m_t}{m_p} C_{p,t} \quad (2.7)$$

$$C_{p,l} = \frac{(m_t C_{p,t} + m_w C_{p,w})}{m_p} \frac{A_c}{A_c'} \frac{A_3}{A_2'} - \frac{m_t}{m_p} C_{p,t} \quad (2.8)$$

$$H_m = \frac{(m_t C_{p,t} + m_w C_{p,w})}{m_p} \frac{A_c}{A_c'} \frac{A_2}{A_2'} (T_r - T_m) \quad (2.9)$$

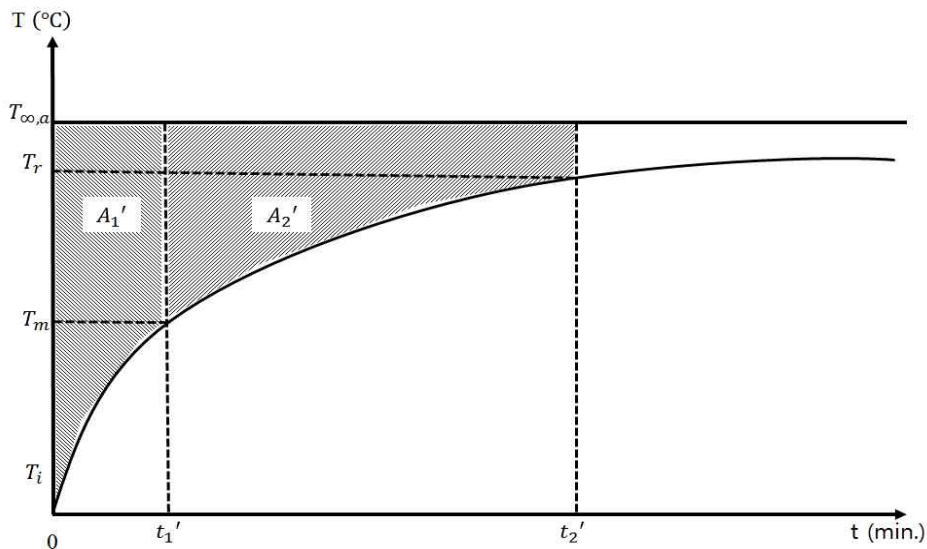


Figure 2.9 Typical T-history curve of pure water during heating process

위 식은 실험 환경 및 조건이 집중용량법의 적용이 가능해야 하며, 증류수와 상변화 물질의 대류 열전달 계수가 같아야 한다. 비열의 경우 A/A' 의 값이 열량의 비이기 때문에, 그 값이 발산하지 않으면서 일정한 기울기를 가지는 구간에서만 그 값을 취하여 계산하였다.

2.2 상변화물질을 적용된 냉장고의 작동 성능 실험

기존 EPS 덕트 유닛이 장착된 냉장고와 기능성 덕트 유닛이 장착된 냉장고의 운전 특성을 비교하기 위해 선정된 상변화물질을 기능성 덕트 유닛에 1,445g을 주입하였다. 아울러 상분리와 과냉각 현상을 개선하기 위해 증점제의 일종인 SAP(Super Absorbent Polymer)을 15g 주입하였고 완성된 기능성 덕트 유닛은 Figure 2.10에서와 같이 EPS 덕트 유닛과 동일한 위치에 설치하였다. Table 2.3에는 기능성 덕트 유닛 사양과 선정된 PCM 주요 사양이 요약되어 있다. 실험에 사용한 냉장고는 S社의 TMF 방식모델이며, 총 체적은 255L이다.

Figure 2.10은 EPS 덕트 유닛과 기능성 덕트 유닛이 장착된 냉장고의 실험 개요도이다. 실험 장치의 열전대 위치는 ①~④와 같이 냉동실, 덕트 표면, 냉장실 그리고 대기 온도를 측정할 수 있도록 선정하였으며, 데이터 수집 장치와 PC를 통해 40시간 동안 기록하였다. 실험 중에는 냉동실과 냉장실의 문은 열지 않았으며, 외기온도는 실생활 조건으로 진행하였다.

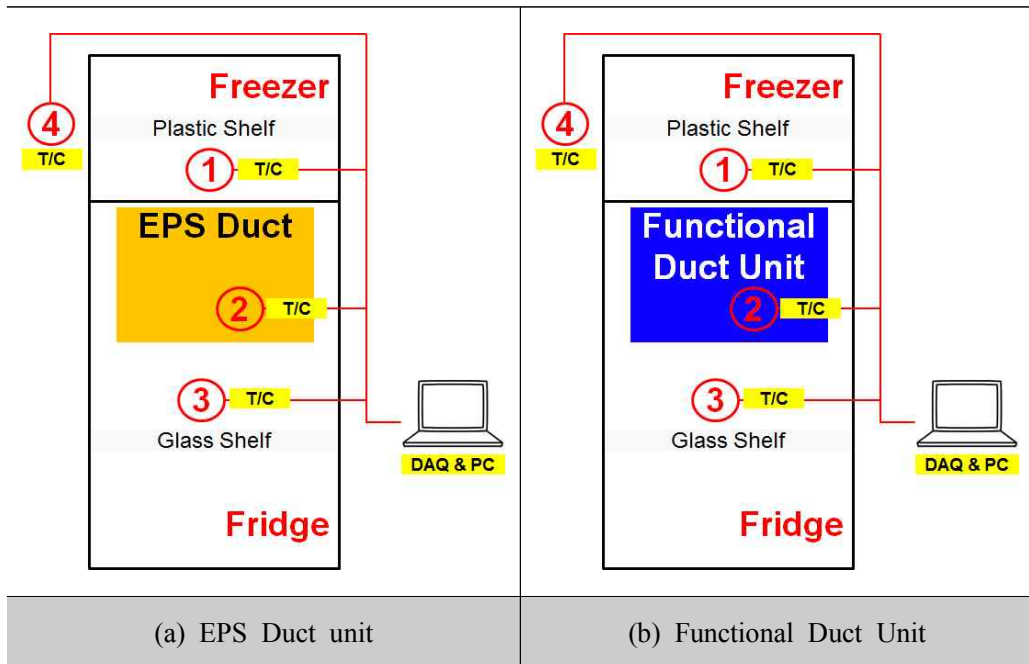


Figure 2.10 Pre-selected locations for temperature measurements of refrigerators equipped with EPS duct unit and functional duct unit

Table 2.3 Specification of functional duct unit filled with PCM

Classifications		Properties
FDU	Size (H*V*L)	363.2*366.8*72 (mm)
PCM	Density (g/cc)	1.001
	Charging amount (g)	1.445
	Phase Change Temperature (°C)	-0.5
SAP	Charging amount (g)	15
Product total weight (g)		2,065g

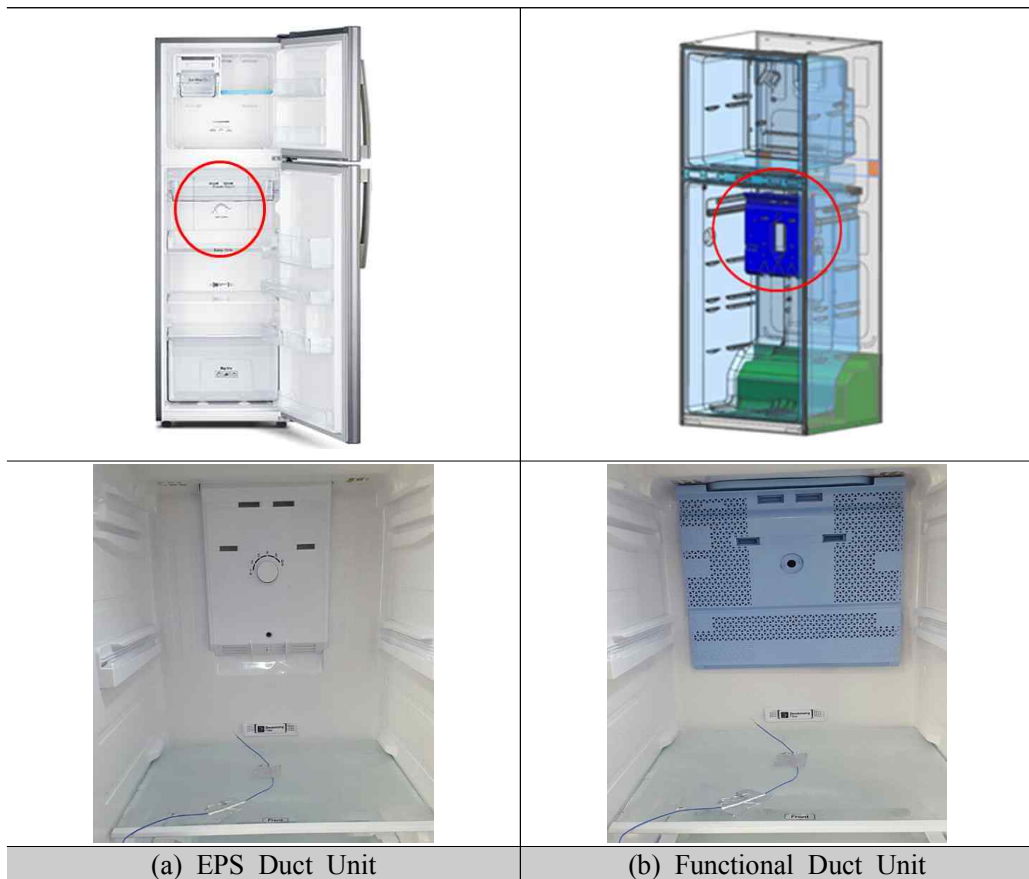


Figure 2.11 Top mounted freezer refrigerators equipped with EPS duct unit and functional duct unit

제 3 장 실험 결과 및 고찰

3.1 시차주사열량법을 이용한 상변화물질의 열적 특성 측정

증류수에 공용계 화합물을 섞어 만든 염수화물 상변화물질을 열적 특성을 분석하기 위해 DSC를 이용하였다. 제조된 상변화물질의 순수한 열적 특성을 확인하기 위해 증점제 첨가 유무에 따른 비교 실험을 진행하였으며, Table 3.1에는 증점제를 첨가하지 않은 상변화물질의 제조 시 적용된 질량비율이 정리되어있다. 상변화물질의 증류수 질량 대비 공용계 화합물의 농도가 낮도록 제조한 이유는 기능성 텍트 유닛의 작동 환경 특성상 적절한 상변화온도 및 과냉각온도가 최저 -7°C 보다 낮으면 안 되기 때문이다. 증류수는 보통 0°C 의 상변화온도를 가지며, 실험방법에 따라 $-7^{\circ}\text{C} \sim -8^{\circ}\text{C}$ 내외의 과냉각 온도를 가진다. 증류수의 열량을 최대한 잃지 않으면서 위의 조건에 만족시키기 위한 상변화물질을 제조하기 위해 증류수의 질량비율이 높도록 상변화물질을 제조하였다.

DSC 실험은 제조한 상변화물질 시료에서 질량농도가 각각 1wt% 일 때 4.72mg, 3wt% 일 때 5.24mg, 5wt% 일 때 4.9mg, 증류수는 5.11mg의 무게로 채취하여 2.1.2 DSC 실험 방법에서 언급된 온도 프로그램으로 분석을 진행하였다.

Table 3.1 Total amount of PCM used for DSC analysis (without thickener)

wt%	Eutectic Salt mass (g)	Pure Water mass (g)	Total mass (g)	Amount of sample used in DSC (mg)
1	0.5	49.5	50	4.72
3	1.5	48.5	50	5.24
5	2.5	47.5	50	4.9
Pure Water (Reference)	0	50	50	5.11

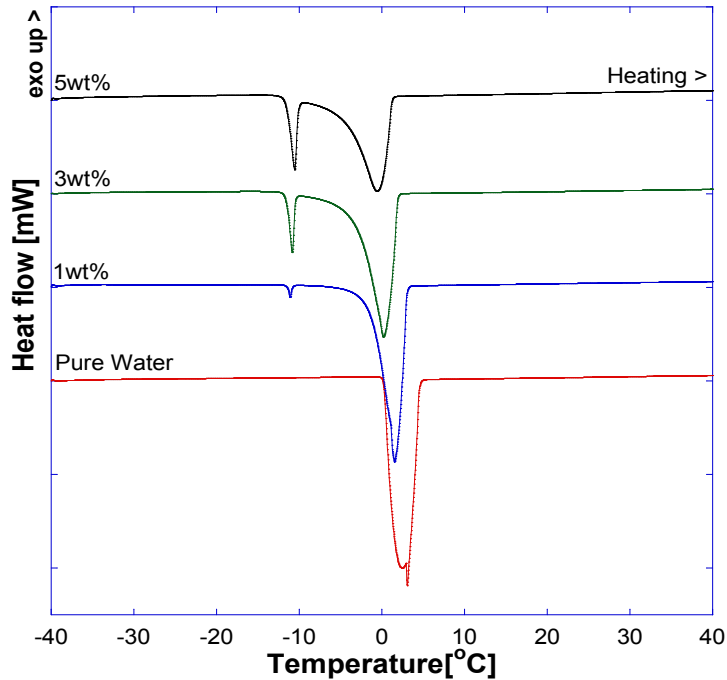


Figure 3.1 A graph of the caloric change of PCMs (1wt%, 3wt%, 5wt% and pure water) without thickener

Figure 3.1은 1wt%, 3wt%, 5wt% 그리고 기준물질인 증류수의 승온과정에서 열량 변화 그래프이다. 증류수의 비율이 상대적으로 높은 1wt%, 3wt%, 5wt%의 농도를 가진 상변화물질은 Figure 3.1에서 확인 할 수 있는 것과 같이 0°C 내외에서 확인 할 수 있는 열량의 값이 훨씬 큼을 확인 할 수 있다. 1wt%의 농도를 가진 상변화물질은 두 개의 피크온도가 관찰되었으며, 이것은 일반적으로 혼합물에서 관찰되는 DSC Curve와 동일하다. 상변화물질의 질량농도가 높아질수록 -11°C 내외에서 발생하는 열량이 증가하는 것을 관찰할 수 있으며, 증류수의 용융이 끝나는 온도(T_{end})가 점차 내려감을 확인 할 수 있다. 이것은 공융계 화합물이 증류수와 희석되어 염수화물 상변화물질이 되면서 상변화 시 어는점 내림이 발생 한 것으로 판단할 수 있다. 냉장실용 상변화물질은 냉동실에서 냉장실로 내려오는 냉기의 온도인 -7°C 이상의 상변화온도를 갖는 상변화 물질이어야 한다. 따라서 T-history 법을 추가적으로 진행하여 물질의 상변화온도를 정확히 파악하여 선정하는 것이 타당하다고 판단된다. 또한, 실험적으로 -7°C 이내의 온도에서 상변화가 진행 되는 여부를 파악해야 한다.

Table 3.2 Summary of thermal properties of PCMs measured in DSC
(1wt%, 3wt% and 5wt% without thickener)

Properties \ wt%	1	3	5	Pure water (reference)
Peak temperature (T_{peak} , °C)	-11.1	-11.0	-10.7	0
	1.2	-0.1	-1.6	
On set temperature (T_{on} , °C)	-11.4	-11.5	-11.5	0
	-7.2	-9.0	-10.2	
End set temperature (T_{end} , °C)	-10.8	-10.5	-10.2	5
	3.0	1.9	1.2	
Latent heat (J/g)	296.3	284.4	247.3	333

Table 3.2는 Figure 3.1의 DSC curve에서 승온 구간 중 확인 할 수 있는 상변화물질의 열적 특성을 정리하였다. 상변화물질은 각각 농도에 따라 약간의 차이가 있으나, -11°C , 0°C 내외에서 피크 온도가 확인되며 각각의 T_{on} , T_{end} 온도를 확인할 수 있다. 상변화물질의 질량농도가 낮아지면서 증류수의 성질을 갖는 피크 온도가 감소하며, 공융계 화합물의 성질을 갖는 피크 온도는 상승함을 확인할 수 있다. 또한, 공융계 화합물이 갖는 T_{on} 은 큰 변화가 없으나, 질량농도가 증가할수록 T_{end} 가 상승함을 관찰 할 수 있다. 이와 같은 특성은 질량농도가 낮을수록 혼합물의 성향을 있음을 확인할 수 있으며, 질량농도가 높아질수록 화합물의 성질을 보여주는 것으로 판단된다. 상변화물질의 질량농도가 높아질수록 -11°C 내외의 heat flow 변화가 증가하고 0°C 내외의 heat flow 변화가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 그리고 상변화물질의 질량농도가 낮아질수록 잠열량이 낮아짐을 확인할 수 있으며, Figure 3.1에서 확인해보면 질량농도가 낮아질수록 0°C 부근에서의 열량이 감소하고, -11°C 부근에서의 열량이 증가함을 확인할 수 있다. 본 실험에서 제조한 상변화물질에 증류수를 제외한 나머지 공융염계 화합물은 -11°C 내외에서 열량을 방열하는 것으로 확인할 수 있다.

Table 3.2를 바탕으로 확인할 수 있는 점은 상변화물질의 질량농도와 상관없이 물질을 냉각할 때 2번의 피크온도가 각각 관찰되었으며, 이것은 제조한 상변화물질이 2번

의 상변화온도가 관찰 될 수 있다고 판단 할 수 있다. 제조한 상변화물질은 증류수의 비율이 높아 T-history 법을 통해 상변화구간을 계산할 때 매우 짧은 시간 동안 상변화가 진행될 수 있어 관찰하기 어려울 수 있다. 이에 반해 DSC 분석을 바탕으로 화합물 형태의 열적 특성을 나타내는 것이 아닌 혼합물의 열적 특성을 나타냄에 따라 지속적인 축열재로 사용 할 경우 상분리 현상 또는 퇴화 현상으로 축열재의 내구성에 문제가 발생 될 수 있음을 확인 할 수 있었다. 그래서 상변화물질에 추가적으로 증점제를 넣어 상변화물질의 열적 특성을 파악하고자 한다.

위의 동일한 농도의 염수화물 상변화물질에 증점제를 첨가하여 DSC 분석을 수행하였다. 증점제는 고흡수성수지(Super Absorbent polymer, SAP)를 사용하였으며, 증점제를 사용한 이유는 냉장고용 상변화물질로 적합한 것은 상변화물질의 퇴화현상과 상분리현상 방지도 있지만, 점도 향상이 필요하기 때문이다. 왜냐하면 냉장고 내부에 사용되는 과정에서 필요 이상의 하중을 받을 시 상변화물질을 넣은 Case가 깨짐, 천공, 찢어짐 등의 불량 발생 될 수 있다. 이때 Case 내부에 상변화물질이 누수 되어 식품을 손상시키는 2차적인 사고를 방지하는 목적을 증점제를 사용하여 동시에 해결 할 수 있었다. 상변화물질에 첨가하는 증점제의 농도는 1%로 선정하였다. 상변화물질에 1% 미만으로 증점제를 첨가 할 경우 상변화물질이 부분적으로 Gel 상태화 되어 일부 시료는 액상상태로 유지되었다. 그래서 증점제를 첨가한 염수화물 상변화물질의 열적 특성을 알아보기 이전에, 기준물질인 증류수의 증점제 첨가 유무에 따라 열적 특성을 선행 실험으로 DSC 분석을 진행하였다.

Table 3.3 Summary in thermal properties of pure water measured in DSC (with and without thickener)

Sample	Pure Water	Pure Water + SAP
Peak temperature (T_{peak} , °C)	0	1.2
On set temperature (T_{on} , °C)	0	-1.9
End set temperature (T_{end} , °C)	5	5.7
Latent heat (J/g)	333	330.3

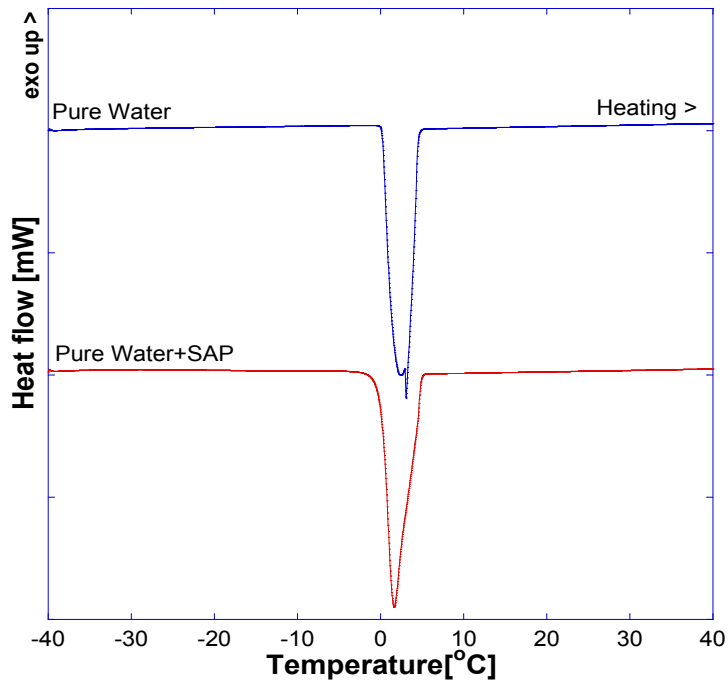


Figure 3.2 A graph of the caloric change of distilled pure water with and without the addition of thickener

증점제의 첨가 여부에 따라 물질의 열적 특성을 알아보기 위해 기준물질인 증류수를 이용하여 선행 실험을 진행하였으며, Figure 3.2과 같이 열량 변화 그래프를 얻었다. Figure 3.2을 바탕으로 질량농도가 다른 상변화물질의 열적 특성을 Table 3.3와 같이 정리하였다. 증점제를 첨가하지 않은 증류수의 T_{on} 은 0°C , T_{end} 는 5°C 그리고 0°C 에서 피크온도가 관찰되었으며, 잠열량은 333J/g 이었다. 증점제를 넣은 증류수의 열적 특성은 T_{on} 이 -1.9°C 로 기존 증류수에 비해 온도가 낮아졌으며, T_{end} 는 5.7°C 로 증점제를 첨가하지 않은 증류수보다 온도가 상승하였으며, 잠열량은 330.3J/g 으로 증점제를 첨가하지 않은 증류수 대비 소폭 낮아졌다. 매우 소량의 샘플량을 채취하여 DSC 실험을 진행하기 때문에 본 선행실험에서 대표성을 가지기 어렵지만, 증점제를 첨가함에 따라 용융이 진행되는 온도의 범위가 넓어지고 피크 온도가 소폭 상승함을 확인할 수 있었다. 증점제를 첨가하지 않은 증류수는 4°C 부근에서 열량이 급격하게 변하는 밀도 역전 현상이 관찰되었지만, 증점제를 첨가한 증류수는 점도가 증진되어 밀도 역전 현상이 발생하지 않은 것으로 판단 할 수 있다. 또한 Figure 3.2의 선행실험으로 증점제의

첨가에 따라 잠열량이 손실되지 않고 유지 될 수 있는 것으로 확인 할 수 있었다. 선행 실험을 바탕으로 Figure 3.1의 실험과 동일하게 기존의 상변화물질의 질량비율에 1%의 증점제를 첨가하여 제조하였으며, 증점제를 첨가하지 않은 상변화물질의 온도프로그램과 동일하게 DSC 분석을 진행하였다. DSC 분석에 사용된 시료는 4.57mg ~ 7.69mg 사이의 무게로 채취하였다.

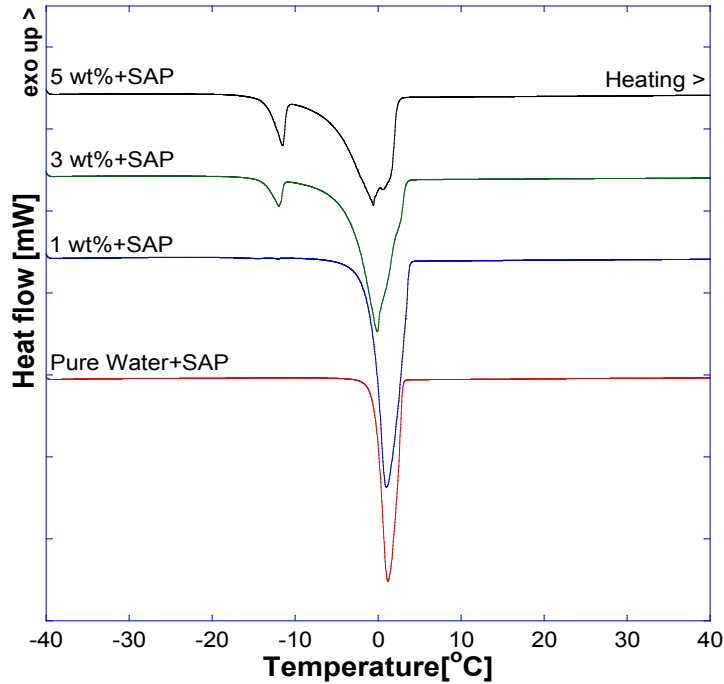


Figure 3.3 A graph of the caloric change of PCMs (1wt%, 3wt%, 5wt% and pure water) with the addition of thickener

Figure 3.3의 그림은 증점제를 첨가한 상변화물질 및 증류수의 열량 변화 그래프이다. 상변화물질의 질량농도가 1wt%일 때 증점제를 첨가하지 않은 1wt%의 상변화물질과는 달리 피크온도가 확인되지 않았다. 그러나 -11°C 내외에서 미시적으로 열량 변화가 확인되었으며, 증점제를 첨가하지 않은 상변화물질과의 잠열량은 비슷하였다. 상변화물질의 농도가 3wt%인 물질은 증점제를 첨가하지 않은 상변화물질과 열량 그래프가 유사한 형태로 나타났으며, 큰 열적 특성의 변화가 없었다. 상변화물질의 농도가 5wt%인 물질은 피크온도 이후 열량 변화 곡선에 변곡이 발생되어 불안정한 열량변화

가 보였다. 이러한 현상은 점도가 높은 혼합물의 비균일 입자의 시료 채취로 인한 오차 또는 측정오차의 경우에 발생할 수 있으며, 아래 Figure 3.4 그림을 통해 이 현상을 분석하였다.

증점제를 첨가한 상변화물질의 열적 특성을 Table 3.4와 같이 정리하였다. 증점제를 넣은 상변화물질의 잠열량은 증점제를 첨가하지 않은 상변화물질 대비 약간씩 감소하는 형태를 보였다. 피크온도는 질량농도가 각각 3wt%, 5wt%인 경우 -11℃, 0℃ 내외에서 관찰되었으나, 1wt%인 경우 0.5℃에서만 피크온도가 관찰되었다. 증점제를 첨가할 때 상변화물질의 T_{on} 은 증점제를 첨가하지 않은 상변화물질 대비 낮아졌으며, T_{end} 는 높아짐을 확인 할 수 있었다. 상변화물질에 증점제를 첨가할 경우 상변화물질의 용융구간이 길어져 넓은 온도 폭에서 상변화가 진행됨을 확인할 수 있었다.

그리고 증점제를 첨가한 상변화물질의 잠열량은 증점제를 첨가하지 않은 상변화물질의 잠열량 대비 낮은 폭으로 감소함에 따라 증점제가 상변화물질의 잠열량에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 확인할 수 있었다. Figure 3.4는 증점제를 첨가한 상변화물질의 시료를 각각 반복 실험하면서 수집한 3wt%+SAP의 열량변화 그래프 및 증점제를 첨가하지 않은 3wt%의 열량 변화 그래프를 비교할 수 있도록 만든 그래프이다.

Table 3.4 Summary of thermal properties of PCMs measured in DSC
(1wt%, 3wt% and 5wt% with Thickener)

Properties \ wt%	1	3	5	Pure water (reference)
Peak temperature (T_{peak} , °C)	0.5	-12.0	-11.6	1.24
		-0.5	-0.8	
On set temperature (T_{on} , °C)	-1.0	-13.5	-13.4	4.7
		-9.6	-10.9	
End set temperature (T_{end} , °C)	3.7	-11.4	-10.9	-1.9
		3.3	4.7	
Latent heat (J/g)	293.4	260.1	242.7	330.3

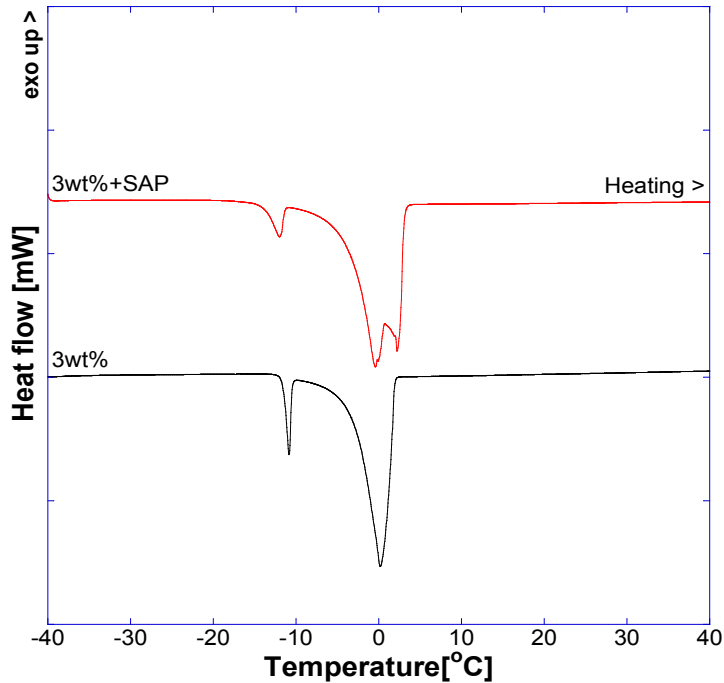


Figure 3.4 A graph of the caloric change of PCMs (3wt% and 3wt%+SAP) with the addition of thickener

Figure 3.4의 DSC 분석으로 측정된 3wt%+SAP과 Figure 3.3의 3wt%+SAP은 동일한 시료에서 채취하였다. 그러나 위 그림으로 볼 수 있듯이 그전의 질량농도에 따라 나타나는 상변화물질의 열량 변화 그래프와는 다소 차이가 난다. 특히, Figure 3.4의 3wt%+SAP의 열량 변화 그래프에선 3개의 피크온도를 확인 할 수 있으며, 피크온도는 각각 -11°C , 0°C , 4°C 내외로 확인할 수 있다. -11°C 의 피크온도는 공용계 화합물의 열적 특성이며, 0°C 의 피크온도는 공용계 화합물과 혼합한 증류수의 어는점 내림현상으로 인한 감소된 피크온도로 파악 할 수 있다. 새롭게 확인되는 4°C 의 피크온도는 순수한 증류수에서 관찰되는 피크온도로서 증점제를 첨가하지 않은 3wt%의 시료일 때는 관찰되지 않는 피크온도이다.

Figure 3.4로 확인할 수 있는 DSC 분석의 문제점은 분석을 위한 시료 채취 무게가 매우 소량(1mg ~ 10mg)이기 때문에 혼합물의 대표성을 가지기 어렵다는 점이다. 본 연구에서 상변화물질의 증점제로 첨가한 SAP은 자체 중량의 수십 내지 수천 배의 물을 흡수한 후 어느 정도의 압력을 가해도 물을 쉽게 방출하지 않는 물질이다.^[20-23] 여기서

확인해야할 부분은 상변화물질에 증점제를 첨가 할 경우 수분을 포함하는 SAP의 입자가 공융계 화합물을 많이 포함하는 입자 또는 수분을 많이 포함하는 입자가 생길 수 있다. 결과적으로 SAP의 각각의 입자마다 균일한 혼합 비율이라고 판단하기 어렵기 때문에 DSC 분석 시 소량의 시료를 이용한 분석은 이러한 현상을 초래할 수 있다.

본 실험을 통해 확인 할 수 있었던 것은 증점제를 첨가하지 않은 상변화물질의 경우 질량농도가 높을수록 피크온도가 감소하고, T_{on} 과 T_{end} 온도의 격차가 좁혀졌다. 그리고 상변화물질의 잠열량을 바탕으로 냉장고용 상변화물질의 최적 배합 비율을 확인할 수 있었으며, 상변화물질의 질량농도가 증가할수록 혼합물의 형태에서 화합물의 형태로 열적 특성이 변화하는 경향을 확인할 수 있었다.

증점제를 첨가한 상변화물질의 경우 증점제를 첨가하지 않은 상변화물질 대비 열량 변화 그래프의 기울기가 크지 않고 완만한 형태로 열량 변화가 관찰되었으며, T_{on} 와 T_{end} 의 격차가 다소 벌어짐을 확인 할 수 있었다. 또한 상변화물질에 증점제를 첨가하였을 경우 Gel 상태화 된 상변화물질 시료 내부의 균일한 배합비율 여부를 확인하기 어렵다. Figure 3.4의 예를 바탕으로 동일한 농도의 상변화물질이라도 채취한 시료 Gel 입자가 가지고 있는 상변화물질 함유량에 따라 잠열량이 달라 질 수 있는 것으로 판단할 수 있었다.

따라서 상변화물질의 열적 특성을 파악하기 위해서는 DSC 분석만을 이용 할 경우 연구의 신뢰성을 확보하기 어렵다고 판단하고 T-history 법을 통해 열적 특성을 파악하고 비교할 수 있는 데이터로 활용하였다.

3.2 T-History 법을 이용한 상변화물질의 열적 특성 측정

DSC에서 분석한 상변화물질의 열적 특성의 신뢰성 확보를 위해 동일한 시료를 제조하여 T-history 법을 사용하기 위한 실험을 진행하였다. 증점제를 첨가하지 않은 상변화물질의 기본 열적 특성을 파악하기 위해 DSC 분석과 동일한 질량비를 가진 상변화물질을 이용하여 실험을 진행하였다. Table 3.5은 T-history 법을 사용하기 위해 제조된 증점제를 첨가하지 않은 상변화물질의 질량비를 정리하였다.

Table 3.5 Total amount of PCMs used for T-history method

wt%	Eutectic Salt mass (g)	Pure Water mass (g)	Total mass (g)
1	1	99	100
3	3	97	100
5	5	95	100
Pure water	0	100	100

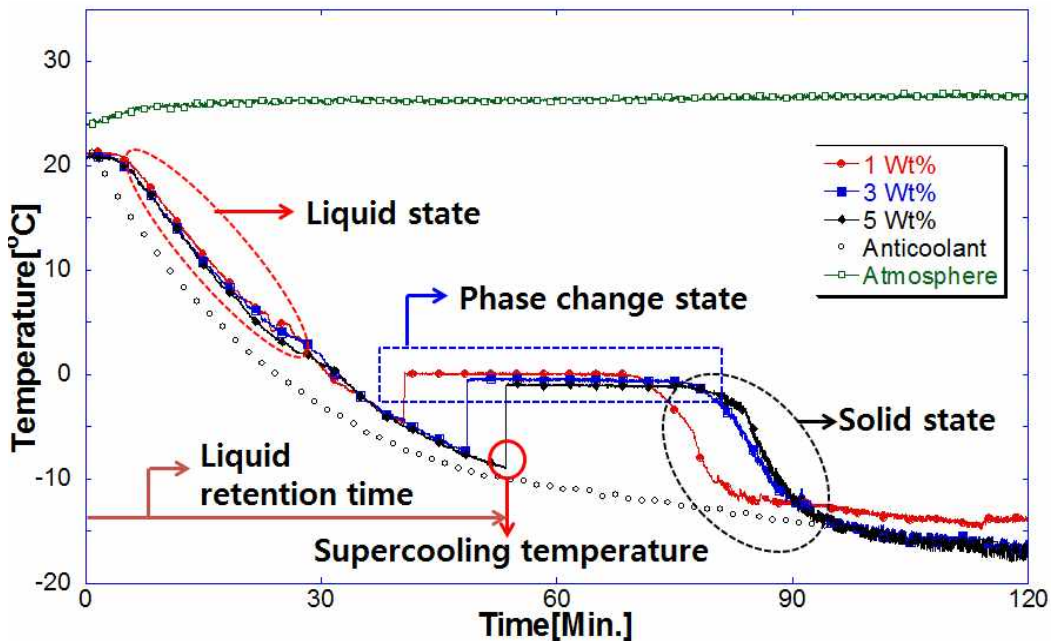


Figure 3.5 Measured temperature of PCMs with different concentrations (1wt%, 3wt% and 5wt%) during cooling and phase change period (without thickener)

Figure 3.5에 제시된 그림은 빙축열냉동시험장치를 이용하여 진행한 상변화물질 냉각 과정 동안에 수집된 시간-온도 그래프이다. 냉각 구간에서의 온도기록을 통해 상(Phase)의 상태, 과냉각온도, 액상유지시간, 상변화온도, 상변화구간 등의 열적 특성을 파악할 수 있다. 냉각 구간에서 상변화물질의 질량농도가 높아질수록 과냉각이 증가함을 관찰 할 수 있으며, 따라서 액상유지시간이 증가함을 확인 할 수 있다.

과냉각현상은 상변화물질이 냉각 과정에서 상변화온도 이하까지 냉각되어도 상변화를 일으키지 않고, 과냉각온도를 도달하여야 상변화가 진행되는 것을 뜻한다. 과냉각온도가 클수록 냉각열량이 증가에 따른 냉동시스템의 성능계수가 감소한다. 과냉각현상은 고유의 상태량이 아니기 때문에 물질의 질량, 체적, 농도, 냉각속도 및 실험 환경에 따라 달라질 수 있다.

상변화물질의 질량농도가 증가할수록 상변화온도가 낮아졌으며, DSC 분석에서 나타난 열적 특성과는 달리 공용계 화합물로 인한 두 번째 상변화는 나타나지 않았다. 이것은 분당 시간의 상변화물질의 온도 변화에 대해 관찰을 진행했기 때문에 증류수의 잠열 대비 공용계 화합물의 잠열량이 매우 작아 본 실험과정에서 관찰되기 어렵다고 판단할 수 있다. 그러나 T-history 법으로 분석하는 열적 특성의 장점은 냉열원 또는 대기와의 온도를 기준으로 실험이 진행되기 때문에, 일정한 승온 또는 냉각으로 측정하는 DSC에서 확인하기 어려운 열적 특성을 알 수 있다. 대표적으로, DSC를 이용하게 될 경우 인덱스, 사파이어와 같은 표준시료를 이용해 온도 및 엔탈피 보정을 수행하여 시료와 비교를 통해 열적 특성을 파악해야 하나, T-history 법은 실험 환경이 동일한 경우 실험 결과의 재현성이 크고, 증류수와 같이 열적 특성이 널리 알려진 기준물질을 사용할 경우 온도 및 엔탈피 보정을 따로 수행하지 않아도 된다는 장점이 있다.

Figure 3.6는 상변화물질의 해동과정 동안에 수집된 시간-온도 그래프이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 냉각 구간과는 달리 상변화가 진행될 때는 현열과 잠열이 동반되어 상변화 구간과 상변화 온도를 명확히 구분하기 어렵다는 단점이 있으나, Peck^[13]이 제시한 현열과 잠열의 기준이 되는 변곡점을 활용하는 방법을 통해 상변화물질의 액상비열, 고상비열 그리고 잠열량을 구하였다. 또한, 기능성 덕트 유닛을 통과하는 냉기의 온도인 -7°C 에서 0°C 까지 도달하는 시간을 냉기유지시간(cold retention time)으로 정의하여 제조된 상변화물질의 성능을 가늠하는 데 활용하였다.

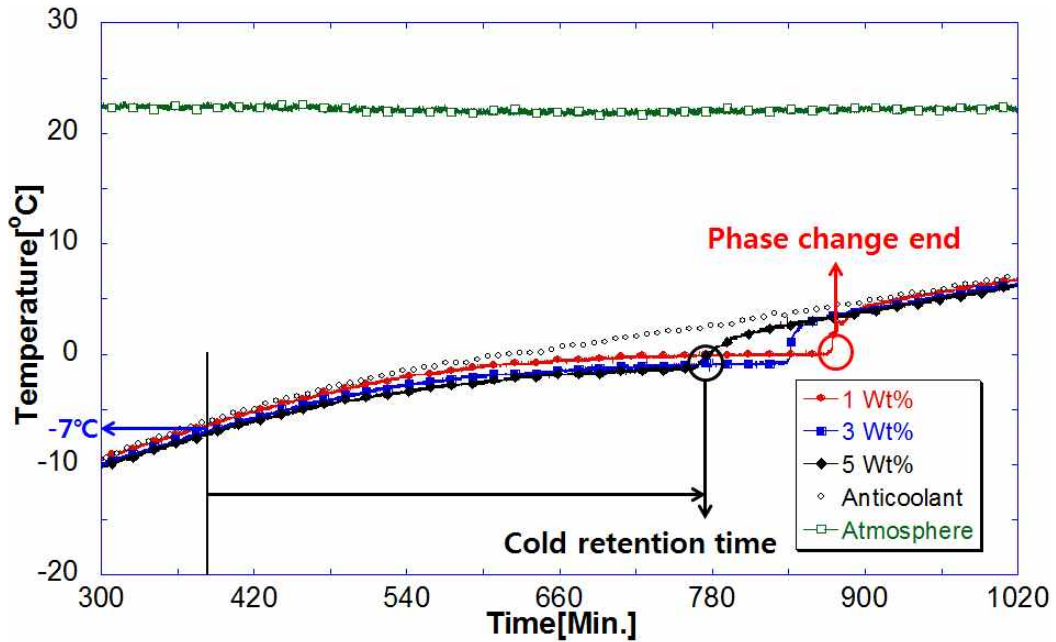


Figure 3.6 Measured temperature of PCMs with different concentrations (1wt%, 3wt% and 5wt%) during melting and phase change period (without thickener)

Table 3.6는 동일 시료로 각각 5번 반복실험을 진행하여 얻은 상변화물질의 냉각과정 (Figure 3.5) 및 해동과정(Figure 3.6)에서 확인 가능한 상변화물질의 열적 특성 및 T-history 법을 이용한 열적 특성을 분석하고 이를 평균값을 취해 정리하였다. 상변화온도는 상변화물질의 농도가 각각 1wt%일 때 -0.1°C , 3wt%일 때 -0.5°C , 5wt%일 때 -1.1°C 이며, 질량농도가 높아질수록 상변화온도가 낮아지는 경향을 확인할 수 있었다. 또한, 동일한 시료를 DSC 분석을 통해 관찰되었던 피크 온도의 감소 및 T_{end} 의 감소를 동일하게 확인 할 수 있었다. 기준물질인 증류수는 상변화온도가 0°C 로 관찰되었다. 과냉각온도는 상변화물질의 농도가 각각 1wt%일 때 -4.6°C , 3wt%일 때 -7.4°C , 5wt%일 때 -8.9°C 이며, 기준물질인 증류수의 과냉각온도는 -8.3°C 이었다. 냉장실용 기능성 덕트 유닛에 넣을 상변화물질의 선정 조건 중 냉동실에서 냉장실로 내려오는 냉기의 온도인 -7°C 보다 높은 온도에서 상변화가 진행되어야 되는 조건에 따라 상변화물질의 농도가 3wt%와 5wt%는 과냉각온도가 -7°C 보다 이하였기 기능성 덕트 유닛용으로 적용하기 어렵다. 또한 상변화물질의 농도가 1 wt%인 경우 과냉각 온도가 가장 높기 때문에 액상을 유지하고 있는 시간이 가장 짧다는 것을 알 수 있다. 액상유지시간은 상

변화물질이 액상에서 상변화구간에 진입하기 전까지의 시간을 의미하며, 상변화 엔탈피량을 확인 할 수 있는 지표이다. 그렇기 때문에 농도가 1wt% 인 상변화물질을 냉장고에 적용하였을 때, 상변화 도달 시까지 필요한 에너지 소모를 줄일 수 있을 것으로 판단된다. 상변화물질의 질량농도가 높아질수록 액상비열, 고상비열 및 잠열량이 감소하는 경향성을 확인 할 수 있으며, DSC 분석을 통해 얻은 잠열량의 경향성과 동일하였다. DSC 데이터를 기준 값으로 가정하고 잠열량의 상대오차를 확인해보면, 상변화물질의 농도가 각각 1wt%일 때 3.3%, 3wt%일 때 1.5%, 5wt%일 때 5.3%의 차이를 보였다.

Table 3.6 Summary of phase change characteristics of PCMs with different concentrations (1wt%, 3wt% and 5wt% without thickener)

wt%	1	3	5	Pure water (reference)
Phase change temperature (°C)	-0.1	-0.5	-1.1	0
Liquid retention time (Min.)	40.5	48.5	53.6	47
Supercooling temperature (°C)	-4.6	-7.4	-8.9	-8.3
Cold retention time (Min.)	543	478	414	-
Solid specific heat (kJ/kg.K)	3.94	3.89	3.81	4.18
Liquid specific heat (kJ/kg.K)	1.93	1.88	1.84	2.04
Latent heat (kJ/kg)	306.2	288.6	260.4	333
Relative error to latent heat (%) (reference DSC)	3.3	1.5	5.3	-

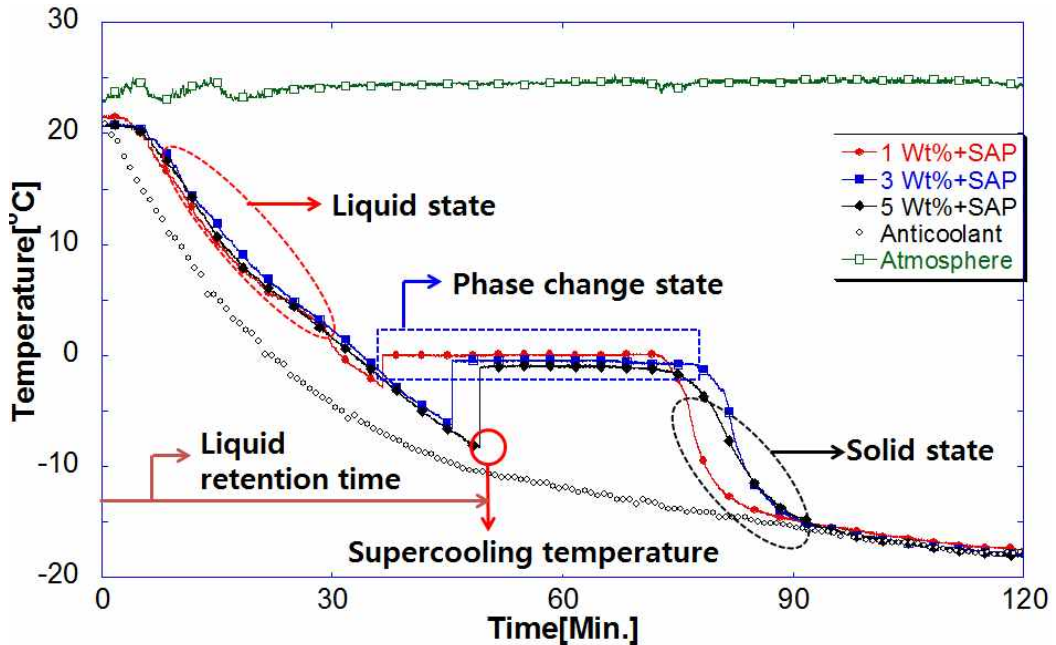


Figure 3.7 Measured temperature of PCMs with different concentrations (1wt%, 3wt% and 5wt%) during cooling and phase change period (with thickener)

증점제를 첨가한 상변화물질의 열적 특성을 확인하기 위해 Table 3.5에 정리된 것과 같이 상변화물질을 제조한 배합비율에 각각 1g의 증점제를 첨가하였다. 실험 방법은 증점제를 첨가하지 않은 상변화물질과 동일하게 진행하였다. Figure 3.7은 증점제를 첨가한 상변화물질의 냉각과정 동안 수집한 시간-온도 그래프이며, Figure 3.8은 증점제를 첨가한 상변화물질의 해동과정에서 수집한 시간-온도 그래프이다.

냉각과정에서 상변화물질의 질량농도가 증가할수록 상변화온도가 낮아졌으며, 과냉각온도가 상승함과 동시에 액상유지시간도 증가함을 확인할 수 있다. 증점제를 첨가하지 않은 상변화물질의 냉각과정 대비 해동과정에서는 상의 상태 및 상변화구간 등의 열적 특성에서 증점제 첨가 유무에 따라 열적 특성의 변화가 미비한 것으로 판단된다. 또한 T-history 법을 이용한 열적 특성을 분석을 진행하였을 때, 해동곡선에서의 큰 변화가 발생하지 않았기 때문에 열적 특성의 큰 변화는 관찰되지 않았다.

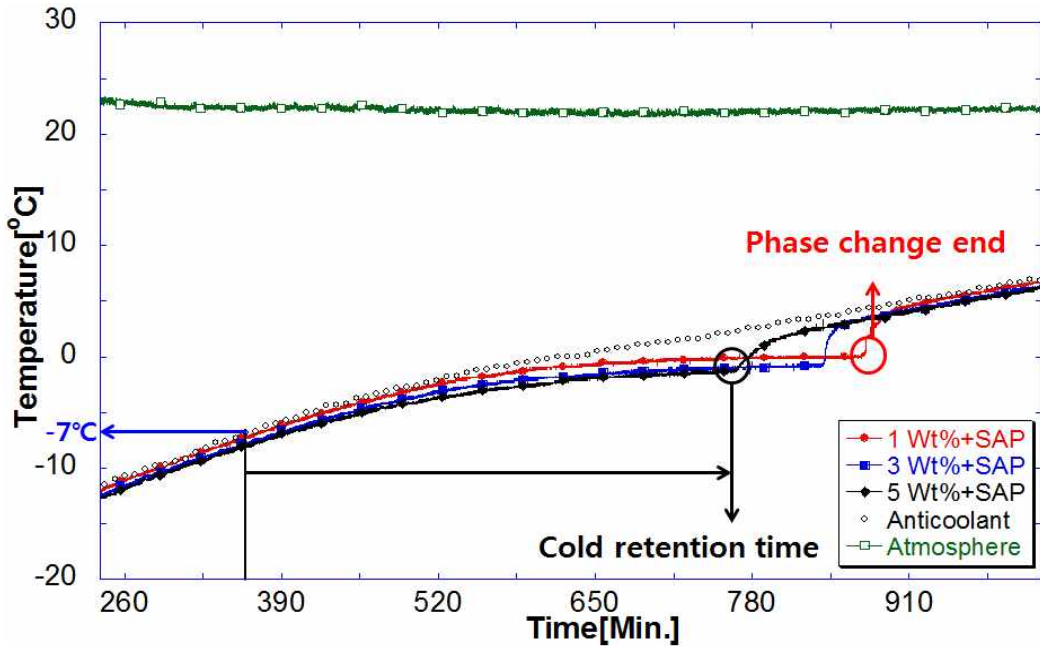


Figure 3.8 Measured temperature of PCMs with different concentrations (1wt%, 3wt% and 5wt%) during melting and phase change period (with thickener)

증점제 첨가 유무에 따른 자세한 열적 특성 분석을 위해 Table 3.7에 증점제를 첨가한 상변화물질의 열적 특성을 정리하였다. Table 3.7에서 정리한 것과 같이 증점제를 첨가한 상변화물질의 상변화온도는 질량농도가 각각 1wt%일 때 -0.5°C , 3wt%일 때 -0.8°C , 5wt%일 때 -1.2°C 로 확인되었다. 증점제를 첨가하지 않은 상변화물질의 상변화온도 대비 약간씩 감소하는 경향성을 확인 할 수 있었다. 과냉각온도는 질량농도가 각각 1wt%일 때 -2.9°C , 3wt%일 때 -6.8°C , 5wt%일 때 -8.6°C 로 증점제를 첨가하지 않은 상변화물질 대비 과냉각이 개선되었다. 특히 질량농도가 1wt%, 3wt%일 때의 상변화물질은 기존 상변화물질 대비 1°C 이상의 과냉각도가 개선되어 액상유지시간까지 큰 폭으로 감소함을 확인 할 수 있다.

상변화물질의 액상비열 및 고상비열은 질량농도가 높아질수록 감소하였으며, 증점제를 첨가하지 않은 상변화물질과 동일한 경향성을 보였다. 상변화물질의 잠열량은 질량농도가 높아질수록 감소하였으며, 증점제를 첨가하지 않은 상변화물질보다는 모든 시료가 약간씩 감소한 것으로 확인되었다. 증점제를 첨가한 상변화물질의 DSC 분석 잠열량과의 상대오차는 3.9% ~ 10.0% 내외로 확인 할 수 있었다.

Table 3.7 Summary of phase change characteristics of PCMs with different concentrations (1wt%, 3wt% and 5wt% with thickener)

Properties \ wt%	1	3	5	Pure water (reference)
Phase change temperature (°C)	-0.5	-0.8	-1.2	0
Liquid retention time (Min.)	36.5	45.5	49.2	48
Supercooling temperature (°C)	-2.9	-6.8	-8.6	-7.2
Cold retention time (Min.)	510	456	390	486
Solid specific heat (kJ/kg.K)	3.91	3.85	3.82	4.18
Liquid specific heat (kJ/kg.K)	1.89	1.84	1.80	2.04
Latent heat (kJ/kg)	304.9	286.1	258.7	333
Relative error to latent heat (%) (reference DSC)	3.9	10.0	6.6	-

증점제를 첨가한 상변화물질의 상대오차가 증점제를 첨가하지 않은 상변화물질 대비 차이가 큰 이유는 DSC 분석으로 확인한 상변화물질의 잠열량이 대표성을 가지기 어려워 상대오차가 다소 커진 것으로 판단된다.

냉장실에 장착되는 기능성 덕트 유닛에 상변화물질을 선정하기 위해 DSC 분석 및 T-history 법을 이용한 열적 특성 파악을 수행하였다. 실험 결과 T-history 법을 이용한 상변화물질의 열적 특성을 파악 할 경우 비교적 일정한 값을 얻을 수 있었다. 특히, 증점제를 첨가 유무에 따른 상변화물질의 잠열량은 DSC 분석과 T-history 법과의 차이가 큰 것으로 확인되었다. 기능성 덕트 유닛에 충전되는 상변화물질을 선정할 때 고려해

야할 사항은 기존 EPS 덕트를 통과하는 냉기의 온도가 최저 -7°C 라는 부분이다. 결국 상변화온도 및 과냉각온도가 -7°C 이하인 상변화물질은 냉장실 내부에서 상변화가 되지 않아 기능성 덕트 유닛용으로 적합하지 않다. 따라서 증류수 및 질량농도가 5wt%인 상변화물질은 기능성 덕트 유닛에 적용하기 어렵다. -7°C 이상의 상변화온도 및 과냉각 온도를 가지는 상변화물질은 질량농도가 각각 1wt%, 3wt%의 두 물질 중 기타 열적 특성을 통해 최적의 상변화물질을 선택해야한다. 또한, 기능성 덕트 유닛에 충전하는 상변화물질은 증점제를 첨가하기 때문에 증점제가 첨가된 상변화물질의 열적 특성을 확인하고 이를 비교하였다.

상변화물질의 냉기유지시간은 기능성 덕트 유닛이 냉장실 내부에 장착 되었을 때 냉장고 내부 체적의 온도를 상승을 막아주는 역할을 확인하는 성능 지표로서 질량농도가 각각 1wt%는 510분, 3wt%는 456분으로, 1wt%가 우수한 것을 확인하였다. 고상비열 및 액상비열은 질량농도가 1wt%인 상변화물질이 질량농도가 3wt%인 물질보다 우수하였으며, 잠열량 또한 1wt%가 우수한 것을 확인하였다.

3.1 DSC 실험 결과 및 3.2 T-history 법을 이용한 실험 결과를 바탕으로 기능성 덕트 유닛용으로 최적의 열적 특성을 가진 상변화물질은 질량농도가 1wt%인 물질이었다.

3.3 냉장실용 상변화물질이 적용된 냉장고의 운전 특성

본 실험에서는 2.2의 실험 장치를 바탕으로 기존 냉장고에 장착되어진 EPS 덕트와 상변화물질의 질량농도가 1wt%를 넣은 기능성 덕트 유닛을 비교하여 냉장고의 운전 특성을 확인하였다. Figure 3.9은 EPS 덕트가 장착된 냉장고의 운전 특성을 나타낸 그래프이며, Figure 3.10은 기능성 덕트 유닛이 장착된 냉장고의 운전 특성을 나타낸 그래프이다. 그림을 통해서 덕트 표면의 온도, 냉장실, 냉동실의 온도를 확인할 수 있다.

그림에서 볼 수 있는 바와 같이 본 연구에 적용된 냉장고의 경우 냉동실의 서리 제거를 위해 일정 시간 간격으로 제상(defrost) 운전을 실시하게 된다. 제상 운전 시 냉동고 내부의 온도 변화를 식 (3.1)로 표현할 수 있다.

$$\Delta T_{de} = T_{pe} - T_{st} \quad (3.1)$$

식(3.1)에서 ΔT_{de} 는 냉장고가 제상 운전 시 냉동고 내부의 온도 변화를 의미하며, T_{pe} 은 냉장고가 제상 운전 시 냉동실의 최고 온도이며, T_{st} 는 냉장고가 제상 운전 시작 직전의 온도이다.

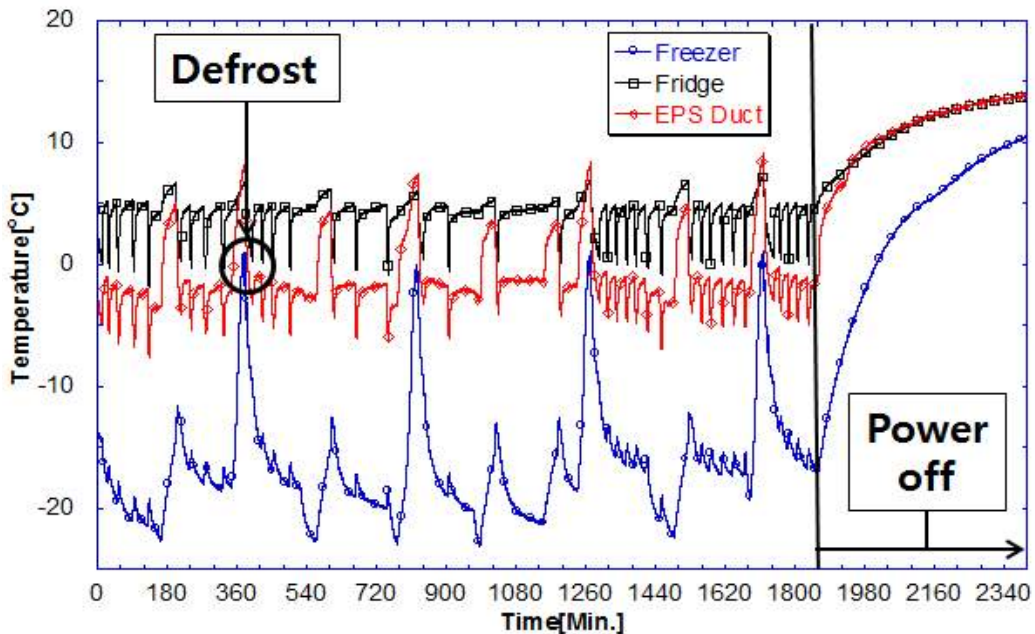


Figure 3.9 Measured temperature as a function of time for the fridge with EPS duct unit

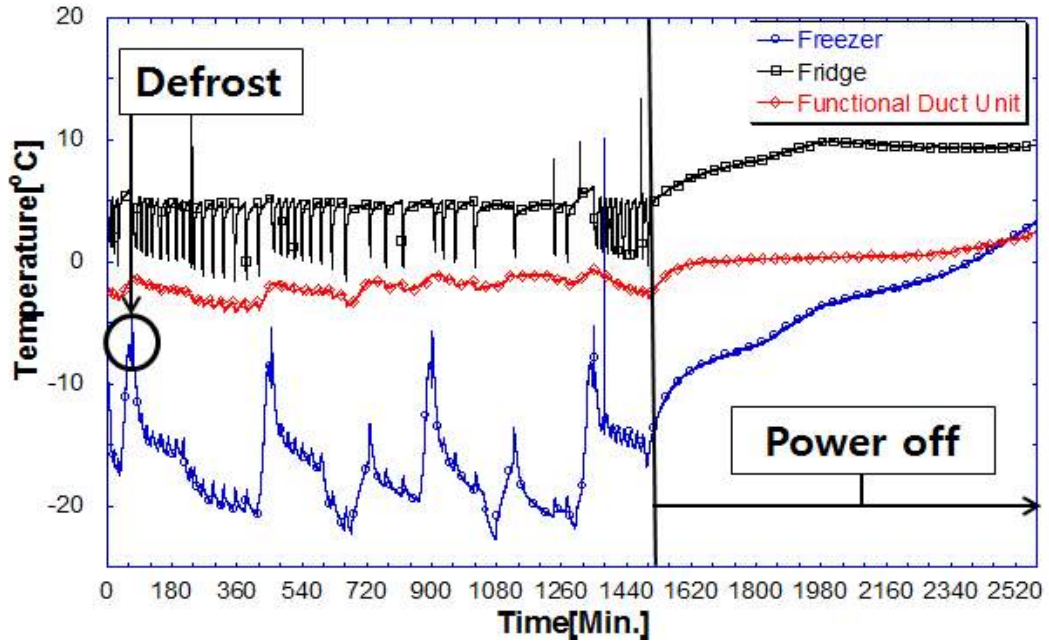


Figure 3.10 Measured temperature as a function of time for the fridge with the functional duct unit.

그림에서 볼 수 있는 것처럼, EPS 덕트와 기능성 덕트 유닛이 장착된 냉동실의 온도는 약 $-14^{\circ}\text{C} \sim -24^{\circ}\text{C}$ 사이에서 비슷하게 유지되지만 제상 운전이 시작된 직후 냉동실의 T_{pe} 는 EPS 덕트 유닛이 장착된 경우 최대 1.8°C 까지 상승하여 ΔT_{de} 가 20.4°C 에 도달하는 반면 기능성 덕트 유닛이 장착된 경우 T_{pe} 가 -5.4°C 에 불과하여 ΔT_{de} 가 13.1°C 로 줄어드는 것을 확인 할 수 있다. 냉장고가 제상 운전 시 EPS 덕트 표면의 최고 온도는 8.8°C 까지 상승하며, 냉장실 체적 내 온도보다 상승함을 확인 할 수 있었다. 그러나 기능성 덕트 유닛 표면의 최고온도는 -1.5°C 로 0°C 이하로 유지하였으며, 기능성 덕트 유닛 내 상변화물질의 고상비열 및 잠열의 영향으로 영하의 온도를 유지한 것으로 판단된다. Table 3.8에는 제상 운전이 시작되어 냉동실의 온도가 최고점에 도달했을 때 Figure 2.10에 표시된 지점 (①~③)에서 측정된 온도결과가 정리 되어있다. 냉장실에 장착된 기능성 덕트 유닛은 제상 운전 시 기존 EPS 덕트 유닛에 비해 모든 측정 지점에서 기록된 온도는 낮음을 알 수 있다. 이는 설계 의도와 동일하게 기능성 덕트 유닛 내 충전된 상변화물질이 상변화온도에 진입하면서 방열함으로써 급격한 온도 상승을 방어해주는 것으로 판단된다.

Table 3.8 Summary of temperatures measured at pre-selected locations denoted in Figure 3.9, Figure 3.10 at T_{pe}

Location	EPS duct unit (T_{EPS})	Functional duct unit(T_{FDU})	$T_{EPS} - T_{FDU}$
Freezer (①)	1.8°C	-5.4°C	7.2°C
Duct Wall (②)	8.8°C	-1.5°C	10.3°C
Fridge (③)	7.4°C	5.9°C	1.5°C

Table 3.8에 정리된 것과 같이 제상 운전 시 EPS 덕트가 장착된 냉장고는 8.8°C까지 온도가 상승하였다. 그러나 기능성 덕트 유닛이 장착된 냉장고는 제상 운전 시 -1.5°C까지 상승하였으며, EPS덕트가 장착된 냉장고 대비 약 10.3°C의 온도 차이를 보였다. 또한, 냉장고의 제상 운전 시 EPS 덕트의 냉장실 내부 온도는 7.4°C였으며, 기능성 덕트 유닛이 장착된 냉장고의 냉장실 내부 온도는 5.9°C로 확인되었다. Figure 3.10 및 Table 3.8의 수집한 온도를 확인해보면 기능성 덕트 유닛 내 상변화물질은 상변화가 진행되지 않았거나, 진행 되는 중 제상 운전이 종료되어 냉장고가 운전이 되었을 것으로 판단할 수 있다. 또한 냉장고의 압축기의 운전 유무에 따라 EPS 덕트 표면의 온도는 -7°C ~ -2°C 사이로 확인 할 수 있었으며, 기능성 덕트 유닛 표면의 온도는 -3.5°C ~ -1°C 사이로 확인되었다. 기능성 덕트 유닛 표면의 온도의 온도변화가 작았던 것은 상변화물질의 고상비열로 인한 온도 변화의 폭이 다소 적었던 것으로 판단할 수 있다.

추가로 기능성 덕트 유닛이 장착된 냉장고의 운전 성능을 자세히 분석하기 위해서 EPS 덕트 유닛이 장착된 냉장고와 동일한 온도 조건에서 전원을 차단하고 온도 변화를 살펴보았다. 전원을 차단하는 시간을 냉장고의 운전 수집이 23시간이 경과된 후 진행하였으며, 실험의 신뢰성을 높이기 위해 냉장고가 제상 운전을 4회 실시하였는지 확인하고 전원을 차단하였다. 그래서 Figure 3.9, Figure 3.10에서 볼 수 있는 바와 같이 냉장고의 온도가 0°C에 도달하였을 때 냉장고의 전원을 차단하고 단위 시간 당 냉장실의 온도변화($\Delta T/Min.$)를 비교해 보았다.

Table 3.9 Measured temperatures after power off and temperature variation rates for the fridge with and without the functional duct unit

Duration	Fridge temperature with EPS duct unit (°C)	Fridge temperature with Functional duct unit (°C)
At power off	0.0	0.0
60 minute after power off	7.5	6.0
120 minute after power off	9.1	6.9
$\Delta T/\text{Minute}$	0.076	0.058

전원 차단 후 측정된 냉장실의 온도와 단위 시간 당 냉장실의 온도변화 측정 결과 Table 3.9에 요약되어 있는 바와 같이 기능성 덕트 유닛 내 충전된 상변화물질은 냉장고의 전원이 차단된 직후 상변화를 시작하여 냉장실의 온도변화를 지연시킨다. 결국 이로 인해 일반 EPS 덕트 유닛이 장착된 냉장실의 시간 당 온도변화율은 기능성 덕트 유닛이 장착된 경우 보다 훨씬 커 전원 차단 시 급격한 온도상승이 발생됨을 확인할 수 있다.

본 실험을 통해 동일한 사양의 냉장고에 EPS 덕트 및 기능성 덕트 유닛과의 성능 비교를 진행하였다. 실험 결과 EPS 덕트가 장착된 냉장고는 제상 운전 시 8.8°C까지 온도 상승을 진행하여 따뜻한 온기가 유입하였으며, 기능성 덕트 유닛이 장착된 냉장고는 제상 운전 시 -1.5°C까지 상승하여 EPS 덕트 대비 냉장실 내부의 온도 상승을 억제하였다.

기능성 덕트 유닛 내부에 충전된 상변화물질은 비열 및 잠열의 영향으로 EPS 덕트 대비 압축기의 작동 유무에 따른 온도 변화가 작았다. EPS 덕트를 장착한 냉장고의 냉장실 내부 온도는 전원 차단 120분 후 9.1°C로 급격한 온도 상승을 확인하였다. 그러나 기능성 덕트 유닛을 장착한 냉장고의 냉장실 내부 온도는 전원 차단 120분 후 6.9°C로 확인되었으며, 기능성 덕트 유닛 내 상변화물질이 상변화를 진행하며 잠열을 방열함에 따라 냉장실 내부의 온도 상승을 방어하였다.

제 4 장 결 론

본 연구에서는 기능성 덕트 유닛용 상변화물질을 선정하기 위해 공용계 화합물에 물을 희석하여 염수화물 상변화물질을 제조하였으며, 상변화물질의 질량농도에 따라 상변화특성(과냉각온도, 상변화온도, 냉기유지시간, 비열, 잠열량 등)을 고려하여 상변화물질을 선정하였다. 그리고 선정된 상변화물질을 기능성 덕트 유닛에 넣은 후 기존 냉장고와 운전 특성에 대한 비교 실험을 진행하였다. 기능성 덕트 유닛용 상변화물질을 선정을 위해 수행 된 실험 결과와 기능성 덕트 유닛이 장착된 냉장고의 운전 특성을 기존 냉장고와 비교분석하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 증점제를 첨가하지 않은 상변화물질의 열적 특성을 알아보기 위해 수행한 DSC 분석 및 T-history 법은 반복실험을 진행하여도 열량 변화 곡선 및 잠열량 등의 열적 특성의 재현성이 큰 것으로 확인하였다. 또한 DSC 분석 및 T-history 법으로 도출한 상변화물질의 잠열량 대한 상대오차는 1.5% ~ 5.3%로 비교적 유사하였다.
- 2) 증점제를 첨가한 상변화물질의 열적 특성을 알아보기 위해 수행한 DSC 분석은 매우 소량의 시료만을 사용하기 때문에 실험 결과의 재현성이 낮았으며, 동일한 시료를 반복실험 하였을 때 ΔH (구간 넓이) 및 피크 온도(T_{peak}) 등 열적 특성의 변화가 큰 것으로 확인할 수 있었다. 그러므로 DSC 분석을 이용한 방법은 증점제를 첨가한 염수화물 상변화물질의 열적 특성에 대한 오차가 비교적 크게 발생함을 확인할 수 있었다.
- 3) 증점제를 첨가한 상변화물질의 열적 특성을 알아보기 위해 수행한 T-history 법을 이용한 실험은 DSC 분석 대비 대용량의 시료를 사용하여 실험을 진행하였기 때문에 비교적 일정한 상변화특성을 확인 할 수 있었다. 따라서 혼합물의 열적 특성을 확인하기 위해선 DSC 분석보다 T-history 법이 실험 결과에 대한 신뢰성이 높았다.

- 4) T-history 법의 열적 특성 분석 자료를 바탕으로 증점제를 첨가할 경우의 상변화 물질은 증점제를 첨가하지 않은 상변화물질 대비 과냉각온도가 $0.3^{\circ}\text{C} \sim 2.3^{\circ}\text{C}$ 사이로 개선되었다. 그리고 증점제를 첨가한 상변화물질의 잠열량은 시료에 따라 각각 2 kJ/kg 내외로 열량이 소폭 감소하였으며, 냉기유지시간은 시료에 따라 각각 약 30분 내외로 감소하였다.

- 5) 공용계 화합물의 농도가 1wt%인 상변화물질이 상변화온도가 -0.5°C , 과냉각온도가 -2.9°C , 냉기유지시간이 510분, 잠열량이 304.9 kJ/kg 으로 다른 농도를 가진 상변화물질보다 열적 특성이 우수하였다. 따라서 기능성 덕트 유닛용 상변화물질은 공용계 화합물의 농도가 1wt%인 물질로 선정하였다.

- 6) 공용계 화합물의 농도가 1wt%인 염수화물 상변화물질로 충전된 기능성 덕트 유닛이 장착된 냉장고는 EPS 덕트가 장착된 냉장고 대비 제상 운전 시 냉장실 체적 내 온도의 급격한 상승을 억제할 수 있다.

- 7) 공용계 화합물의 농도가 1wt%인 염수화물 상변화물질로 충전된 기능성 덕트 유닛이 장착된 냉장고는 EPS 덕트가 장착된 냉장고 대비 냉장고의 전원 차단 시 기능성 덕트 유닛 내 상변화물질이 상변화온도에 진입하면서 방열함으로써 냉장실 체적 내 온도의 급격한 상승을 억제할 수 있다.

【참고문헌】

- [1] Tyagi, V.V. and Buddhi, D., 2007, PCM thermal storage in buildings: a state of the art, *Renewable and Sustainable Energy*, Vol. 11, pp. 1146-1166.
- [2] Sharma, A., Tyagi, V.V. Chen, C.R. and Buddhi, D., 2009, Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, *Renewable and Sustainable Energy*, Vol. 13, pp. 318-345.
- [3] Oró, E., Miró, L., Farid, M. M. and Cabeza, L. F., 2012, Improving thermal performance of freezers using phase change materials, *International Journal of Refrigeration*, Vol. 35, No. 4, pp. 984-991.
- [4] Azzouz, K., Leducq, D., and Gobin, D., 2009, Enhancing the performance of household refrigerators with latent heat storage: An experimental investigation, *International journal of refrigeration*, Vol. 32, No. 7, 1634-1644.
- [5] Pradip, S., Chetan, T., Ramasamy, T. and G, T., 2010, Phase Change Materials For Domestic Refrigerators To Improve Food Quality And Prolong Compressor Off Time, *International Refrigeration and Air Conditioning at Purdue*, Vol. 2192, pp. 1-8.
- [6] Gin, B., Farid, M. M. and Bansal, P. K., 2010, Effect of door opening and defrost cycle on a freezer with phase change panels, *Energy Conversion and Management*, Vol. 51, No.12, pp. 2698-2706.
- [7] Cheng, W. L., Mei, B. J., Liu, Y. N., Huang, Y. H. and Yuan, X. D., 2011, A novel household refrigerator with shape-stabilized PCM (Phase Change Material) heat storage condensers: An experimental investigation, *Energy*, Vol. 36, No. 10, pp. 5797-5804.

- [8] Gil, B. I. and Choi, E. S., 2010, A Study on the Effects of the Cold Heat Storage with Salt Water on the Performance of a Kimchi Refrigerator, Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, Vol. 22, No. 12, pp. 891~896.
- [9] 정동주, 최병권, 최은수, 남기영, 박인규, 2014, 2차냉매로서 상변화물질을 사용한 냉동시스템의 특성에 관한 연구, 대한설비공학회 학술발표논문집, pp. 97.
- [10] Choi, B. K., 2004, A study on the Characteristics of a Kimchi refrigerator with a Phase Change Material as a Secondary refrigerant, M.S. thesis, Myongji University, Republic of Korea
- [11] Kim, J. S., 2005, Development of Kimchi Refrigerator with heat storage, M.S. thesis, Myongji University, Republic of Korea
- [12] Kim, C. O., 2008, A study on Cooling Characteristics of TMA-Water Clathrate Compound for Low Temperature Latent Heat Storage, Ph.D. thesis, Chosun University, Republic of Korea
- [13] Peck, J. H., 2015, A study on Measurement of the Latent Heat for Phase Change Material, Ph.D. thesis, Chonbuk National University, Republic of Korea
- [14] 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.
- [15] Kang, D. H., 2001, An Experimental Study on the thermal property measurement of phase change materials using the T-history method, M.S. thesis, Inha University, Republic of Korea

- [16] 강동훈, 백종현, 박승상, 서대범, 2001, T-history 방법에 의한 잠열재의 열물성치 측정에 대한 실험적 연구, 대한기계학회 춘추학술대회, pp. 226-231.
- [17] Park, C. H., 2002, Measurement Method of Latent Heat and Specific Heat of Phase Change Material, M.S. thesis, Kyunghee University, Republic of Korea
- [18] Park, C. H., Peck, J. H., Kang, C. D. and Hong, H. K., 2003, Accuracy Improvement for Measurement of Heat of Fusion by T-history Method, Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, Vol. 15, No. 8, pp. 652-661.
- [19] Incropera, F. P. and DeWitt, D. P., 1966, Fundamentals of Heat and Mass Transfer, 4th Ed, Wiley, pp. 212-217.
- [20] Buchholz, F. L. and Graham, A. T., 1998, Modern Superabsorbent Polymer Technology, Elsevier, Amsterdam
- [21] Chatterjee, P. K. 1985, Absorbency, Elsevier, New York
- [22] Taylor, N. W. and Bagley, E. B., 1977, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 21, No. 1607
- [23] 안덕교, 윤민중, 2014, 비드형 고흡수성 수지의 제조 및 특성연구. 한국고분자학회, Vol. 38 No. 6, pp. 760-766.