

# 垂直管型 蓄熱槽에서의 水化塩類의 相變化를 利用한 熱貯藏에 關한 研究

## A Study on the Heat Storage Utilizing Phase Change of Salt Hydrates in Vertical Piped-Storage System

延 光 錫\* 車 均 度\*

Yon, Kwang Seok Cha, Gyun Do

### Summary

Storage materials for a minimized storage system should be able to store much energy in small quantities, and to solve such a problem, salt hydrates such as CALCIUM CHLORIDE, SODIUM SULFATE, SODIUM PHOSPHATE etc. were considered as most suitable storage media in which phase change phenomena take place at low temperature.

Therefore those salt hydrates were used as storage media in this study, and piped-storage tanks were manufactured vertically for the experiment.

The characteristics of thermal storage media were investigated and the results are summarized as follows:

1. From the experiment of radial temperature distribution of vertical piped-storage system, the latent heat phenomenon did not occur in all storage media during heating process because of generations of heat due to the reduction in the number of water molecules. However, among those storage media CALCIUM CHLORIDE had most remarkable latent heat phenomenon during cooling process. Therefore CALCIUM CHLORIDE was considered as most suitable storage media.
2. Heat quantity transferred to the storage media was the largest in case of CALCIUM CHOLORIDE under the same conditions during heating and cooling process.

### 1. 緒 論

熱을 貯藏하여 두었다가 必要한 時期에 使用할 수 있다는 것은 大段히 重要한 일이다. 物質의 相變化에 따른 潛熱을 利用하여 蓄熱하는 方法으로서는 轉移熱(固体-固体), 溶解熱(固体-液体), 蒸發熱(液体-气体)等を 利用할 수 있는데 本 研究에서는 農産物乾燥에 比較的 알맞는 60°C 以下の 低温에서 相變化를, 隨伴하는 몇가지 水化塩類의 溶解潛熱을 利用하여 蓄熱하는 方法을 模索하였다. 本 研究에 使用된 蓄熱媒体를 選定하는데 다음 事項들을 考慮하였다.

- 溶解溫度가 使用溫度에 適合하고,
- 溶解潛熱이 크고,

- 可燃性, 毒性, 腐蝕性이 적고,
- 相變化에 따른 體積變化가 적으며,
- 熱傳導도가 높을 것.

水化塩을 利用한 蓄熱方法은 Maria Telkes<sup>10)</sup> 가 1940年代 芒硝( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ : Sodium Sulfate: Glauber's salt: 黃酸나트륨)를 처음으로 太陽熱貯藏에 使用한 以來 活潑한 研究가 되고 있다. 潛熱을 利用하는 水化塩類中 大體的으로 蓄熱媒体로 考慮되는 化合物로는 ①  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ②  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ③  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ④  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ⑤  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ⑥  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  等이 있는데 本 研究에서는 ①, ②, ③의 化合物을 使用한 垂直 管型蓄熱槽內에서의 熱貯藏特性을 究明하고자 하였다.

2. 實驗材料 및 方法

가. 實驗材料

本 研究에 使用된 機具 및 蓄熱媒体는 Table 1 및 Table 2와 같다.

나. 實驗裝置 및 方法

垂直管型蓄熱槽에서 半徑方向 伝熱實驗에 使用된 裝置는 Fig. 1과 같고 蓄熱槽의 詳細圖는 Fig. 2와 같다.

Table 1 Specification of measuring instruments.

Nomenclature	Range		Remarks
Flowmeter	31.5~315 ℓ/hr		Turbo No. 30.315
Potentiometer	Galvanometer	- 25 ~ +25	Y. E. W.
	Milivolts	0.1~1.2	
Thermocouple			Cr. Al. sensor

Table 2 Physical and thermal properties of storage media used

Storage media	Melting point (°C)	Heat of fusion (kJ/kg)	Density ρ (kg/m³)		Heat capacity (J/kg°C)		Thermal conductivity k (W/m°C)	
			solid	liquid	solid	liquid	solid	liquid
CaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	29-39	190	1,800	1,560	1,460	2,130	1.09	0.54
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	31-32	225	1,460	1,330	1,760	3,300	2.25	-
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O	36-48	279	1,522	1,420	133.4	-	-	-

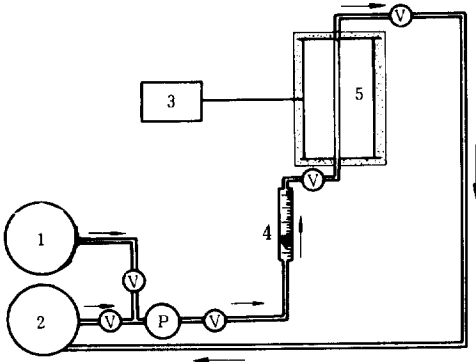


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus in radial heat transfer

- 1. Cold water 2. Heated water 3. Thermocouple
- 4. Flowmeter 5. Storage tank v. Valves
- p. Water pump

内徑이 19mm이고 外徑이 22mm인 銅管과, 内徑이 83mm이고 外徑이 89mm인 PVC管을 同心軸으로 配列하고 두개의 管사이에 蓄熱媒体를 充填하였다. 이들 熱媒体를 加熱하기 爲하여 60°C의 溫水를 銅管内로 通過시켰고 冷却을 爲하여 26°C의 冷水를 通過시켰다.

蓄熱槽外部는 glass wool로 充分히 断熱시켰다. 溫度測定을 하기 爲하여 熱을 傳達하는 銅管壁으로부터 半徑方向으로 蓄熱媒体내에 7.6mm의 等間隔으로 thermocouple을 設置하고 Fig. 2에서 보인 바와 같이 1, 2, 3, 4, 5의 番號를 부여하였다.

3. 結果 및 考察

가. 垂直管型蓄熱槽에서의 半徑方向 溫度分布  
 Fig. 3은 加熱時間에 따른 半徑方向의 溫度測定位置에서 塩化칼슘(CaCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O)의 溫度變化를 나타내고 있다. 加熱始作後 80分까지 溫度가 急上昇한 것은 塩化칼슘의 相變化轉移點인 29.8°C부터 溶解가 始作되며 이때 塩化칼슘은 結晶水가 減少하게 되고 219.09gr當 4.11kcal의 熱을 發生하기 때문에 1) 加熱時에는 潛熱現象이 나타나지 않는 것으로 思料된다. 80分 以後에는 溫度上昇率이 적었으며 内管中心으로부터 가장 먼 5番位置에서는 240分동안 加熱한 後에도 그 溫度가 48°C程度로서 1番位置에서의 59°C에 比하여 相當히 낮은 溫度에 머물렀다. 이는 相當한 程度의 半徑方向 溫度勾配가 있음을 나타내며 240分 以後에도 더 많은 熱을 吸收할 수 있는 潛在

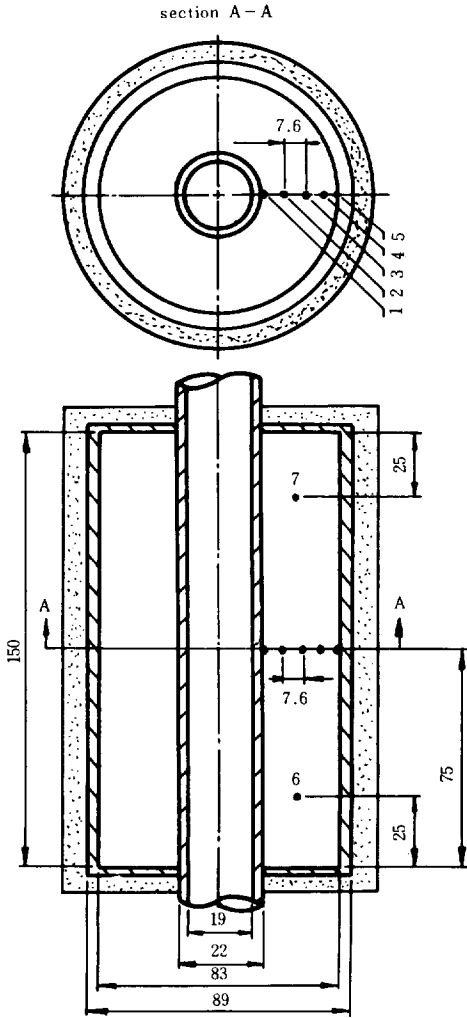


Fig. 2 Details of the pipe arrangement in vertical type storage system

力이 있음을 意味한다.

Fig. 4는 앞에서 加熱한 塩化칼슘을 冷却시킬때의 時間에 따른 溫度變化를 보인것이다. 冷却開始後 80分부터 140分까지 60余分間 潛熱現象이 두드러지게 나타났으며 이로부터 塩化칼슘의 相變化溫度가 29℃~39℃임을 再確認할 수 있었다. 140分以後에는 溫度減少率이 80分以前에서보다 훨씬 적었다. 이러한 現象은 高溫일 때보다 低溫에서 冷却速度가 적은 것을 보여주고 있으며 이는 蓄熱媒体로서의 塩化칼슘은 高溫貯藏에서 보다 低溫貯藏에서 더욱 效果의으로 利用될 수 있음을 示唆하고 있다.

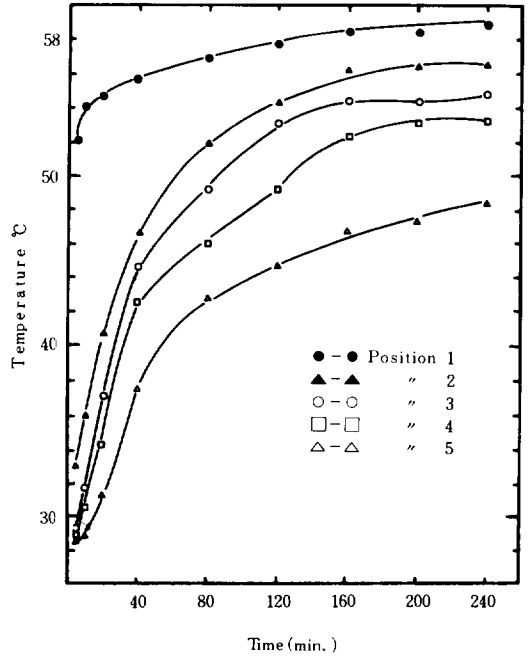


Fig. 3 Temperature variation of CALCIUM CHLORIDE during heating process

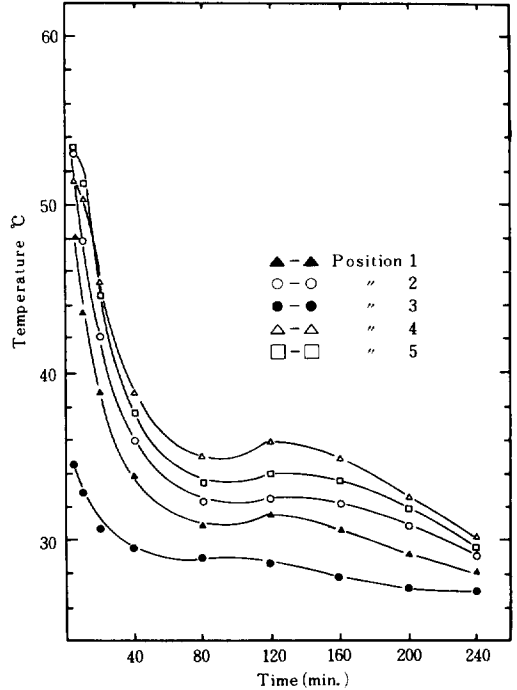


Fig. 4 Temperature variation of CALCIUM CHLORIDE during cooling process

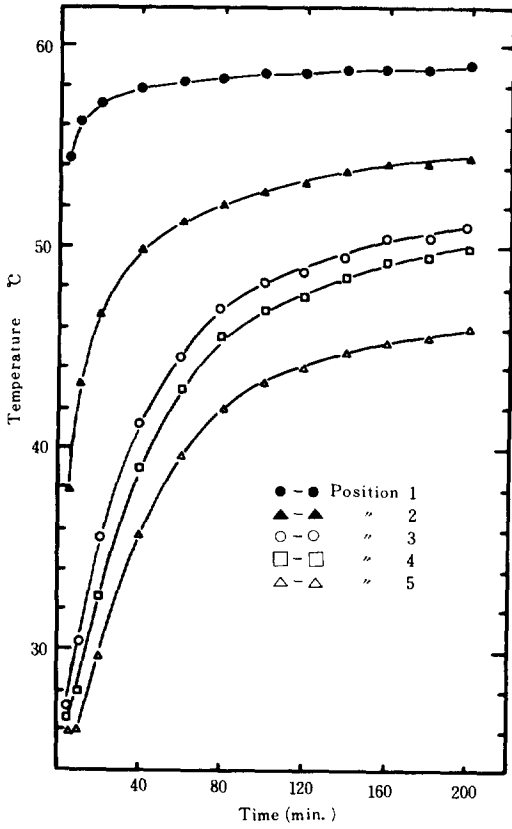


Fig. 5 Temperature variation of SODIUM PHOSPHATE during heating process

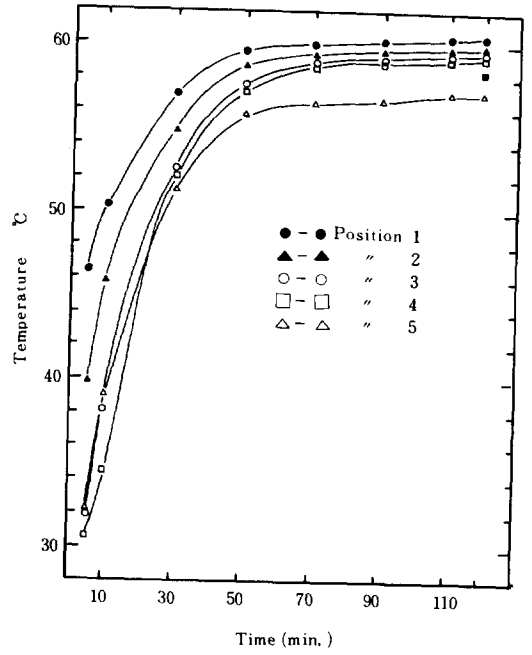


Fig. 7 Temperature variation of SODIUM SULFATE during heating process

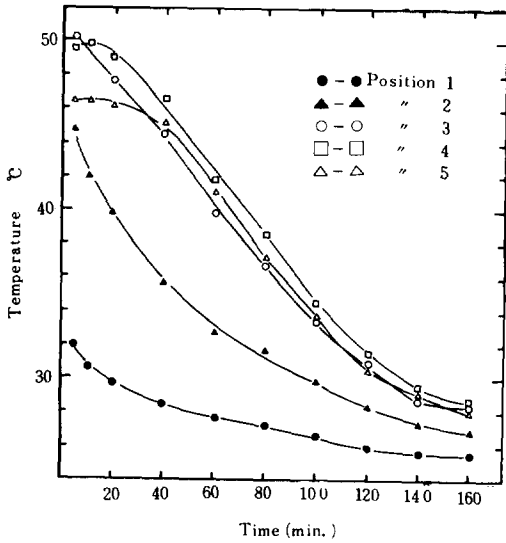


Fig. 6 Temperature variation of SODIUM PHOSPHATE during cooling process

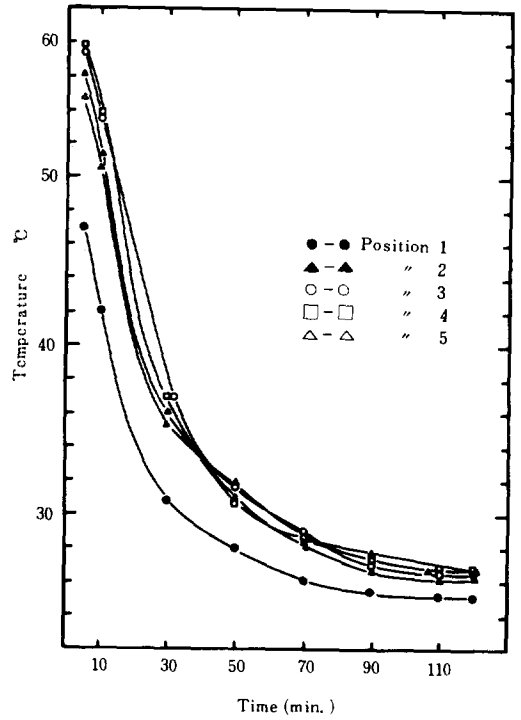


Fig. 8 Temperature variation of SODIUM SULFATE during cooling process.

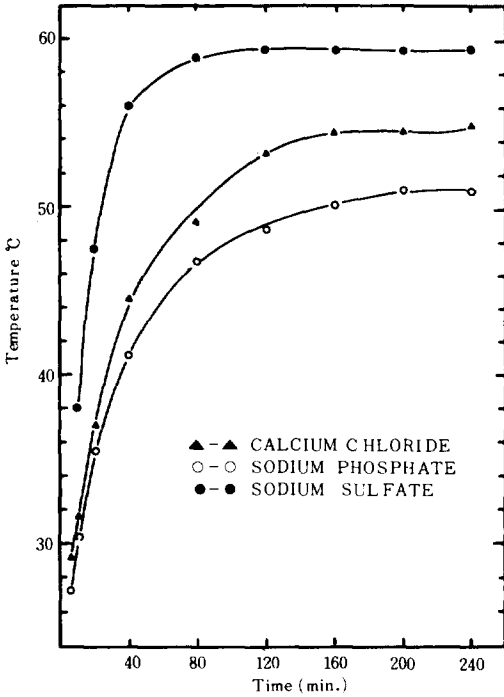


Fig. 9 Temperature variation of storage media during heating process at position 3

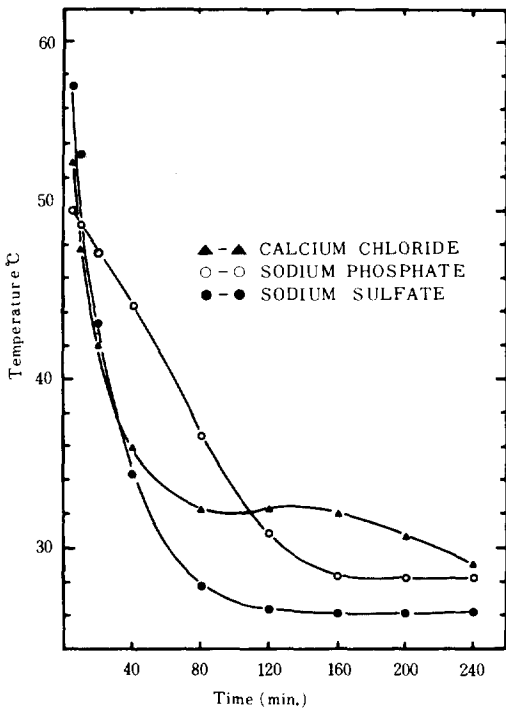


Fig. 10 Temperature variation of storage media during cooling process at position 3

Fig. 5는 酸性磷酸나트륨( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )의 加熱時 溫度變化를 나타낸 것으로서 1, 2番位置에서는 加熱開始後 40分까지, 3, 4, 5番位置에서는 80分까지 溫度가 急上昇하였다. Fig. 6은 加熱된 酸性磷酸나트륨의 冷却過程中 半径方向에서의 溫度變化를 보인 것이다. 熱源中心으로부터 먼 位置인 4, 5番位置에서는 冷却開始後 10分까지에 잠깐 潛熱現象이 보였으나 1, 2, 3番位置에서는 潛熱現象이 보이지 않은채 冷却率이 컸음에 反하여 4, 5番位置에서는 冷却率이 훨씬 적게 나타났다.

Fig. 7은 黃酸나트륨( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )의 加熱時 溫度變化를 보인 것이다. 加熱後 40分까지는 모든 位置에서 溫度가 거의 急上昇 하였다. 이와같은 現象은 黃酸나트륨이 다른 蓄熱媒体보다 熱的 銳敏度가 크기 때문인 것으로 생각되었다. Fig. 8은 黃酸나트륨의 冷却時 溫度變化를 나타낸 것이다. 加熱開始後 40分까지는 모든 位置에서 溫度가 急上昇했던 것과 같이 冷却時에도 40分이 지날 때까지 溫度가 急降下되었다. 그리고 各 測定位置에서의 溫度差는 다른 蓄熱媒体보다 훨씬 적었음을 알 수 있었다.

Fig. 9는 3가지 熱媒体의 蓄熱特性을 比較하기 爲하여 加熱時 蓄熱媒体의 平均溫度가 測定될 수 있는 位置라고 看做되는 3番位置에서의 時間經過에 따른 溫度變化를 나타낸 것으로 溫度 上昇率은 黃酸나트륨이 가장 컸으며 塩化칼슘, 酸性磷酸 나트륨의 順이었다. 그리고 塩化칼슘과 酸性磷酸나트륨의 境遇에는 加熱開始後 50分까지, 黃酸나트륨의 境遇에는 40分까지 溫度上昇率이 比較的 크게 나타났다.

Fig. 10은 3番位置에서의 冷却時 溫度變化를 보인 것이다. 加熱時 溫度變化가 가장 銳敏했던 黃酸나트륨이 冷却時에도 溫度降下率이 컸으며 酸性磷酸나트륨의 境遇에는 이보다 溫度 降下率이 작았다. 特히 塩化칼슘은 冷却開始後 40分까지 溫度가 急降下하였으나 80分後부터 160分까지 80余分동안 潛熱現象을 보였다. 이와같은 現象은 各 蓄熱媒体의 熱的 特性을 나타내는 것으로 酸性磷酸나트륨의 熱的 銳敏度가 가장 적었으며 塩化칼슘, 黃酸나트륨의 順이었다. 그러나 이들 3개의 蓄熱媒体中 塩化칼슘만이 潛熱現象을 뚜렷하게 나타냈으므로 相變化를 利用한 熱貯藏媒体로서 가장 바람직한 物質이라고 思料되었다.

나. 加熱 및 冷却時 蓄熱媒体에 傳達된 熱量比較.  
 加熱時 各 蓄熱媒体別 蓄熱량을 式(1)을 利用하여

求하였다.

$$Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T \dots\dots\dots(1)$$

여기서 Q : 蓄熱量 (kcal / m<sup>3</sup>)

m : 媒体의 質量 (kg)

C<sub>p</sub> : 定圧比熱 (kcal / kg°C)

ΔT : 온도차 T<sub>i</sub> - T<sub>e</sub>

T<sub>i</sub> : 入口溫度

T<sub>e</sub> : 出口溫度

時間이 經過하는데 따른 累積된 蓄熱量을 Fig. 11과 같이 比較하여 보았다.

같은 條件下에서의 蓄熱量은 加熱開始後 180분까지는 塩化칼슘 酸性磷酸나트륨, 黃酸나트륨의 順으로 나타났으나 그 後에는 時間이 經過할수록 酸性磷酸나트륨이 增加하는 現象을 나타냈다.

Fig. 12는 冷却時의 時間經過에 따른 各 蓄熱媒体로부터 放出되는 熱量을 比較한 것이다. 같은 條件下에서 塩化칼슘은 冷却開始後 120분까지 放熱率이 컸으며 酸性磷酸나트륨과 黃酸나트륨은 90분까지는 放熱率이 컸으나 그 後부터는 그 量이 적어졌다. 以上과 같은 考察에서 볼 때 塩化칼슘이 吸熱量이나 放熱量이 比較的 크게 나타났으므로 蓄熱媒体로서 가장 適合하다고 判斷되었다.

#### 4. 摘要

施設規模가 작은 縮小型 熱貯藏裝置를 開發하기 爲한 基礎的인 研究로 比較的 熱吸收能力이 큰 塩化칼슘, 黃酸나트륨, 酸性磷酸나트륨 등의 水化塩類를 蓄熱媒体로 한 垂直管型蓄熱槽를 製作하고 이들 蓄熱裝置를 利用한 蓄熱媒体의 熱貯藏特性을 實驗을 通하여 究明하기 爲하여 遂行되었으며 그 結果를 要約하면 다음과 같다.

가. 垂直管型蓄熱槽에서 半径方向 溫度分布를 檢討한 結果, 本 實驗에 使用된 모든 熱媒体는 加熱過程에서는 結晶水의 減少로 因한 發熱現象 때문에 潛熱現象이 나타나지 않았으나 冷却時에는 이들 蓄熱媒体中 塩化칼슘이 가장 두렷한 潛熱現象을 보였으므로 相變化를 利用한 蓄熱媒体로서 가장 適合하다고 思料되었다.

나. 加熱 및 冷却時 蓄熱媒体에 伝達된 熱量은 같은 條件下에서 塩化칼슘의 境遇가 가장 많았다.

#### 參考文獻

1. 金炳哲. 1983. Solar Thermal Storage를 爲한 熱交換性能의 實驗的 研究. 太陽에너지 第3卷 1号 PP. 37-49
2. 李鍾鎬, 尹慶植, 趙逸植, 吳正茂. 1982. Phase Change를 利用한 太陽熱의 貯藏. 에너지研究(動資研) vol. 5, No. 4, PP. 49-69

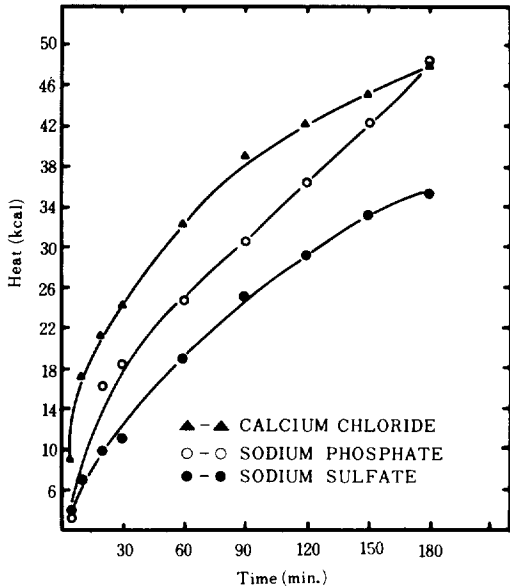


Fig. 11 Accumulated heat quantity stored in storage media during heating process

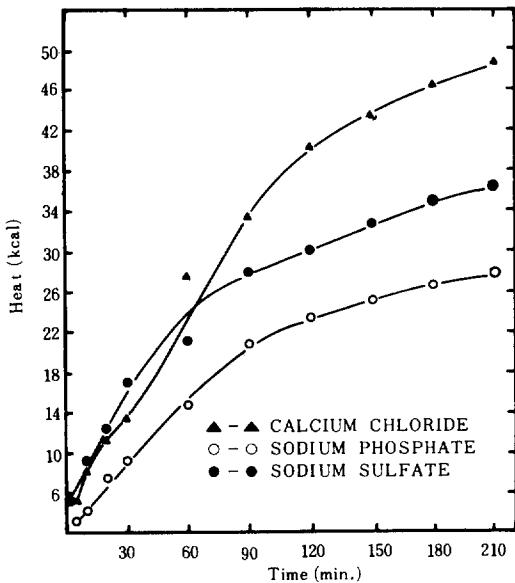
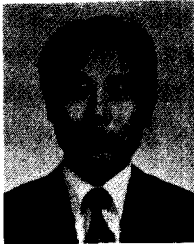


Fig. 12 Accumulated heat quantity discharged from the storage media during cooling process

3. 李澤植, 盧承卓. 1976. 相變化를 同伴하는 熱 伝達 과 蓄熱에 關한 研究. 大韓機械學會誌 第16卷 2号 PP. 218~223.
4. 정현채, 박응빈, 정덕상, 박정실. 1979. 芒硝를 利用한 蓄熱槽. 태양에너지 第2卷 1号 PP. 1-5
5. 車指永, 朴昌泳, 任將淳. 1980. Silicagel의 蓄熱特性. 태양에너지 第3卷 1号 PP. 2-9
6. 韓國動力資源研究所. 1980. 태양에너지 利用 技術開發. 研究報告書, 熱研究部 (SERI-H-80-2) PP. 173-183
7. Holman J. P. 1982. Heat Transfer 5th ed. 徐正潤外譯. 塔出版社
8. Kreider. J.F., Frank Kreith 1981. Solar Energy Handbook (McGraw-Hill)
9. Perry R.H., C.H. Chilton. Chemical Engineer's Handbook 5th ed. (McGraw-Hill)
10. Telkes Maria, 1975. Thermal Storage for Solar Heating and Cooling, Workshop On Solar Energy Storage Subsystems for the Heating and Cooling of Buildings. pp.17-23.



## 學 位 取 得

姓 名 : 李 鎔 國  
生 年 月 日 : 1940年 5月 3日  
勤 務 處 : 成均館大學校 農科大學 農業機械工學科  
取 得 學 位 名 : 工學博士  
學 位 授 與 大 學 : Kansas State University  
學 位 取 得 年 月 日 : 84年 10月 9日  
學 位 論 文 : Effect of Drying on Rice Milling.