

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C09K 5/06

(45) 공고일자 1985년 12월 18일
(11) 공고번호 특 1985-0001786

(21) 출원번호	특 1982-0004620	(65) 공개번호	특 1984-0002022
(22) 출원일자	1982년 10월 14일	(43) 공개일자	1984년 06월 11일
(30) 우선권 주장	417, 275/82 1982년 09월 13일 미국(US)		
(71) 출원인	더 다우 케미칼 캄파니 리처드 고든 워터맨		
	미합중국 미시간 48640 미들랜드 아보트로우드 다운센터 2030		
(72) 발명자	조지 아셀 레인		
	미합중국 미시간 48640 미들랜드군 미들랜드 윈터그린 드라이브 3802		
	해롤드 에베레트 러소우		
	미합중국 미시간 48640 미들랜드군 미들랜드 포세이빌 로우드 2888		
(74) 대리인	이병호		

심사관 : 송재근 (특허공보 제1123호)

(54) 가역적 액체/고체 상 전이 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

가역적 액체/고체 상 전이 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 가역적 액체/고체 상 전이 조성물(reversible liquid solid phase change compositions)에 관한 것이다. 특히 본 발명은 수화된 염화칼슘과 칼슘과는 거의 용해되지 않는 염을 형성하는 음이온을 갖는 칼륨염과의 혼합물로 이루어진 상 전이 조성물에 관한 것이다.

여러 가지의 수화된 염 조성물의 용해열이 사용되는 상 전이 물질(PCM's)은 문헌에 잘 알려져 있다. 엠텔케스(M. Telkes) 박사는 문헌(ASHRAE Journal of September 1974, SOLAR ENERGY STORAGE)에서 경제성, 응용성, 부식성, 독성 및 대규모 설비에 대한 이용 가능성 등을 토대로 하여, 상 전이 물질의 열적, 물리적 및 기타 적합한 특성을 평가하였다. 평가된 물질중에는 여러 상전이단계를 거쳐 상이한 구조의 물질로 되는(즉, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 29°C 에서, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ 로 된다) $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 포함하는 여러가지의 염 수화물 및 이들의 공융물(eutectics)이 있다.

염 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 33°C 이상의 온도로 가열될 경우, 그 자체의 결정수에 완전히 용해된다. 냉각될 경우, 4가지의 상이한 결정 형태의 형성(즉, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 다른 3가지 형태의 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)이 가능하다. $4\text{H}_2\text{O}$ 결정형태 중 어떤 것이 형성될 경우에도 그 용해열은 46cal/g 보다 훨씬 작다(거의 순수한 형태의 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 약 30°C 에서 g당 약 46칼로리의 열량을 방출하거나 흡수하여 액체/고체 상 전이가 일어난다). CaCl_2 의 제조원가가 비교적 저렴함에도 불구하고, 이 화합물이 4가지 다른 결정형태를 형성하는 것은 유리하지 못한 것으로 간주된다.

칼슨(Carlsson) 등은 스웨덴 특허 제78,01037-8호(공개번호 제410,004호)에서 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 기본으로 하는 계의 반복되는 용융 및 결정화중에 4수화물 형성을 억제하는 방법을 청구하였다. 칼슨 등은 CaCl_2 의 농도 범위가 48 내지 53중량%인 용액에서 가장 순도가 높은 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 결정화 온도는 용액이 불리용융(incongruently melting)되는 온도이며 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 가 결정화되고 용액으로부터 침전됨으로써 그의 열 저장능력을 소실하게 된다고 기술하였다. 불순물로서 NaCl과 KCl을 함유하는 공업용 CaCl_2 (로드염, Road Salt)를 함유하는 동일한 농도의 용액을 사용하면 4수화물의 용해도는 감소되고, 6수화물의 용해도는 증가된다. 그러나 반복된 용융 및 결정화시, 침전이 현저해지고 이계는 다시 그의 열 저장능력을 소실하게 된다. 그러므로 공업용 CaCl_2 (로드염)를 사용하면, 고순도의 CaCl_2 를 기본으로 하는 계에 비하여 4수화물 형성이 상대적으로 증가됨으로 인하여 성능이 더욱 나빠진다는 결론을 내릴 수 있다.

칼슨 등은 또한 약 2중량%의 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 함유하는 하나 또는 그 이상의 화합물을 첨가하면, 용융 및 결정화가 반복될 경우 4수화물의 용해도는 증가되고 4수화물 형성이 억제된다는 것을

발견하였다. 첨가량은 계중에 존재하는 불순물의 양에 따라 좌우되며 실제로 로드염을 사용할 경우 불순물량은 2.2중량%로 측정되었다.

공업용 염(로드염)에서의 각 불순물의 상대적인 양은 측정되지 않으며 수행된 시험결과에 중요하지도 않다. 실제로, 로드염을 사용하는 것은 4수화물 생성의 관점에서 볼 때 고순도의 CaCl_2 에 비하여 덜 바람직한 것으로 나타났다. 칼슘 등은 상기 조성물중의 NaCl 과 KCl 의 불순물이 이러한 상 전이 조성물중에서 4수화물 결정 형성을 감소시키는데 도움이 될 수 있다는 인식은 전혀 하지 못했다.

우리의 계류중인 미합중국 특허원 제364,159호(1982.3.31 출원)에는 KCl 을 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 에 첨가하면 상전이 조성물의 응고시 저장열(stored heat)이 방출(retrieval)되는 동안 바람직하지 않은 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 결정상의 형성 가능성이 크게 감소된다고 기술되어 있다. 놀랍게도 본 발명은 바람직하지 못한 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 결정상 형성을 감소시키는 바람직한 효과는 또한 염화물, 즉 KCl 이외의 염을 사용함으로써 이루어질 수 있음을 기술하고 있다. 특히 사용되는 칼륨염의 음이온이 거의 녹지 않는 칼슘염을 형성하는 칼륨염을 첨가함으로써, 수화된 CaCl_2 조성물의 응고시 저장열이 방출되는 동안 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 결정상 형성을 감소시킬 수 있다.

우리의 계류중인 미합중국 특허원 제364,159호에는 NaCl 및/또는 SrCl_2 를 첨가하면 KCl 을 수화된 CaCl_2 조성물에 첨가하여 얻어진 유리한 효과가 증대되어 유효한 공융(effectively congruently melting) 조성물이 수득된다고 기술되어 있다. 이제 우리는 다른 나트륨염 및/또는 스트론튬염을 사용하여도 동일한 결과를 얻을 수 있다는 것을 발견하였다.

어떤 적용분야에서는 예를 들면 조성물의 pH를 증가시킴으로써 수성 CaCl_2 의 자연산도(natural acidity)를 감소시키기 위해서는 음이온이 염소인 염이 아닌 칼륨, 나트륨 또는 스트론튬염 또는 이들 염의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 계, 즉 칼륨, 나트륨 및 스트론튬염의 음이온이 칼슘과 함께 거의 용해되지 않는 염을 형성하는 상 전이 조성물에서 금속용기의 열 저장 조성물에 대한 적합성은 상당히 개선된다.

열 저장 조성물은 태양가열계(solar heating systems)와 함께 사용할 수 있도록 각 개의 캡셀화 방법으로 포장하는 것이 이상적이다. 본 발명에 기술된 열 저장 조성물에 대한 적절한 공지된 캡셀화 방법의 예로는 볼투수성 플라스틱/금속적층의 필름 또는 박(foil)이 있다. 미합중국 특허 제 4,003,426호에는 발포구조의 기포내에 상 전이 물질이 캡셀화될 수 있는 독립기포형 플라스틱 발포체가 또한 제시되어 있다. 다른 유용한 캡셀화 방법으로는 콘크리트 용기, 금속 용기, 플라스틱 용기, 파이프 등이 있다.

본 발명은 수화된 CaCl_2 및 그의 음이온이 칼슘과 함께 거의 용해되지 않는 염을 형성하는 칼륨염의 혼합물로 이루어진 가역적 액체/고체 상 전이 조성물에 관한 것이며, 여기에서 칼륨염은 혼합물이 공융(congruently melting) 혼합물의 공융 특성을 나타낼 수 있을 정도로 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 반-공융 특성(semicongruent melting behavior)을 변화시키고 혼합물의 결정화에 의해 저장된 열이 방출되는 동안 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 이외의 결정성 CaCl_2 수화물 상이 형성되는 것을 감소시키기에 충분한 양으로 첨가된다.

본 발명은 또한 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 그의 음이온이 칼슘과 함께 거의 용해되지 않는 염을 형성하는 칼륨염의 혼합물로 이루어진 가역적 액체/고체 상 전이 조성물(여기에서 칼륨 이온은 혼합물이 공융 혼합물의 공융 특성을 나타낼 수 있을 정도로 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 반-공융 특성을 변화시키고 혼합물의 결정화에 의해 저장열이 방출되는 동안 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 이외의 결정성 CaCl_2 수화물상의 형성을 감소시키기에 충분한 양으로 존재한다) 및 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 그의 음이온이 칼슘과 함께 거의 용해되지 않는 염을 형성하는 칼륨염의 혼합물(여기에서 칼륨 이온은 혼합물이 공융 혼합물의 공융 특성을 나타낼 수 있을 정도로 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 반-공융 특성을 변화시키고 혼합물의 결정화에 의해 저장열이 방출되는 동안 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 이외의 결정성 CaCl_2 수화물상의 형성을 감소시키기에 충분한 양으로 존재한다)로 이루어지며, 나트륨염 및 스트론튬염으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 염(여기에서 나트륨염 및/또는 스트론튬염의 음이온은 칼슘과 함께 거의 용해되지 않는 염을 형성하며 나트륨염 및/또는 스트론튬염은 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 칼륨염 혼합물을 변형시켜 유효한 공융 혼합물을 형성시키기에 충분한 양으로 존재한다)을 함유하는 가역적 액체/고체 상 전이 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 또한 수화된 CaCl_2 및 그의 음이온이 칼슘과 함께 거의 용해되지 않는 염을 형성하는 칼륨염의 혼합물로 이루어진 가역적 액체/고체 상 전이 조성물로부터 물이 증발되는 것을 억제하기 위하여 이 조성물을 캡셀화 장치중에 밀폐시킨 캡셀화 장치를 포함하는 열 저장장치에 관한 것이며, 여기에서 칼륨염은 혼합물이 공융 혼합물의 공융 특성을 나타낼 수 있을 정도로 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 반-공융 특성을 변화시키고, 혼합물의 결정화에 의해 저장열이 방출되는 동안 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 이외의 결정성 CaCl_2 수화물상의 형성을 감소시키기에 충분한 양으로 칼륨이온이 생성되는 양으로 첨가한다.

본 발명은 또한 수화된 CaCl_2 및 그의 음이온이 칼슘과 함께 거의 용해되지 않는 염을 형성하는 칼륨염을 혼합시켜(여기에서 칼륨염은 혼합물이 공융 혼합물의 공융 특성을 나타낼 수 있을 정도로 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 반-공융 특성을 변화시키고 혼합물의 결정화에 의해 저장열이 방출되는 동안 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 이외의 결정성 CaCl_2 수화물상의 형성을 감소시키기에 충분한 양으로 칼륨이온이 존재할 수 있도록 충분한 양을 가한다).

가역적 액체/고체 상 전이 조성물을 제조하고, 상기 조성물을 열 저장장치로서 사용되는 캡셀화 장치에 도입시킨 후 이 조성물로부터 물이 증발되는 것을 막기 위해 이 캡셀화 장치를 밀폐시키는 단

계를 포함하여, 열을 저장하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 수화된 CaCl_2 /칼륨염 혼합물이 놀라운 정도로 6수화물 형태 이외의 다른 결정형태의 형성을 감소시키지만, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 고유의 과냉각(supercooling) 특성을 여전히 지니고 있음을 발견하였다. 따라서 본 발명은 바람직하게는 CaCl_2 /칼륨염계에서 과냉각을 효과적으로 감소시키기 위해 선택적인 핵 형성제를 첨가할 것을 제안한다.

여러 가지의 핵 형성제를 가함으로써 수화된 CaCl_2 를 결정화시키는 동안 과냉각을 피하는 방법은 문헌[참조 : 1957.3.3일 허여된 U.S.S.R Inventorship Certificete No. 제568,669호 ; 1979.8.31일 허여된 일본국 특허 제969,909호 ; 및 미합중국 특허 제4,189,394호]에 공지되어 있다. 그러나 핵 형성제는 공용염 수화물을 얻기 위한 목적으로 가하는 첨가제는 아니다.

상 전이 조성물이 응고될 경우 바람직하지 않은 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 상을 형성하는 경향을 효과적으로 감소시키기에 충분한 양으로 그의 음이온이 존재하는 칼륨염을 첨가할지라도, 용해한도에서 존재하는 최대량의 칼륨염조차도 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 형성을 완전히 방지하기에는 충분하지 못하다. 따라서 본 발명의 바람직한 형태에서는, 칼륨염을 그의 음이온이 칼슘과 함께 거의 녹지 않는 염을 형성하는 나트륨염 및 또는 스트론튬염과 혼합하여 사용할 경우, 결정화시 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 가 형성되는 것을 완전히 방지할 수 있다.

본 발명은 칼륨염과 혼합된 수화된 CaCl_2 를 기본으로 하며 저렴하면서도 고도로 효과적인 가역적 액체/고체 상 전이조성물 개발 목표에 대한 현저한 진보를 나타낸다.

수화된 염 상 전이물질은 3가지 일반적인 형태의 상 전이특성, 즉 공용, 반-공용 및 분리 용융 특성을 나타낸다. 가장 바람직한 특성은 고체 상 전이조성물(염 : 결합수의 비)이 액체상 조성물과 동일할 때 발생하는 공용이다. 이 경우 수화/탈수화과정은 용융 및 응고과정과 동일하게 나타난다.

본 명세서에서 사용된 용어 "유효 공용 혼합물(effectively congruently melting mixture)"은 융점에서 고상과 액상이 안정한 평형을 이루는 성분들의 혼합물(수성 염화칼슘을 기본으로 함)을 의미한다. 이러한 안정한 평형상태에서 고상은 6수화물 또는 이의 고용체 이외에는 수화된 염화칼슘 물질을 함유하지 않으며, 액상은 염화칼슘 각 몰당 6몰의 물 및 용액내에서 어떤 첨가물질이라도 안정한 수화물을 형성하기에 충분한 물을 함유한다.

반-공용(semi-congruent melting)은 상 전이물질이 상이한 고체조성과 융점을 갖는 둘 또는 그 이상의 수화물 형태를 가질 때 일어난다. 이런 물질은 완전히 용융되거나 응고되기 전에 다른 수화물 형태로 전환될 수 있으며, 그러므로 광범위한 융점 범위를 갖게 된다. 또한 열 저장능력의 일시적인 소실이 있다. 염화칼슘 6수화물은 반-공용 상 전이물질의 한 예이다.

분리 용융(incongruently melting) 상 전이물질은 용융시 두 가지 뚜렷한 상, 즉 포화용액과 불용성 무수염의 침전물을 생성한다. 침전물이 용액으로부터 석출될 경우, 무수염은 냉각시 완전히 수화되지 않으며, 각 응고/용융 사이클에서 약간의 열 저장능력이 소실된다. 예를 들어 황산나트륨 10수화물에서 나타난 바와 같이 분리 용융은 연속적인 잠열(latent heat) 저장능력의 소실을 초래할 수 있기 때문에 더욱 심각한 문제가 된다.

용어 "과냉각(supercooling)"은 정지상태하에서 냉각 또는 가열시, 주어진 액체/고체 상 전이물질의 응고개시 온도와 융점 사이의 불일치(discrepancy)를 의미한다.

용어 "첨가제"는 후술하는 핵 형성제 이외에, 본 발명의 상 전이물질의 작용에 유해하지 않은 첨가제의 전구체를 포함한다. 더욱 특히, 본 발명에서 언급된 첨가제는 무기염의 무수 또는 수화된 조성물이거나 수화된 염화칼슘에 첨가시 염을 생성할 수 있는 전구체 물질이다.

본 발명 조성물은 기본적으로 약 37 내지 약 51중량%의 CaCl_2 , 약 0.5 내지 약 26중량%의 칼륨염 및 나머지 성분으로서 물을 첨가하여 총 100중량%로 한 혼합물을 포함한다. 칼륨염의 예로는 칼륨 아르세네이트, 칼륨 메타보레이트, 칼륨 시트레이트, 불화칼륨, 수산화칼륨, 칼륨 몰리브데이트, 칼륨 옥살레이트, 칼륨 메타포스페이트, 칼륨 피로포스페이트, 규산칼륨, 아황산칼륨 및 칼륨 타트레이트가 있다. 칼륨이온이 조성물 중량의 약 0.2 내지 약 4.2중량%의 양으로 존재하도록 수화된 CaCl_2 에 칼륨염을 첨가한다.

상술한 칼륨염 중에서 황산칼륨, 탄산칼륨 및 인산칼륨이 바람직하다. 이들 염은 약 37 내지 약 51 중량%의 CaCl_2 를 함유하는 조성물중에 존재한다. 황산칼륨은 약 0.5 내지 약 19중량%의 양으로 CaCl_2 와 혼합하고 탄산칼륨은 약 0.5 내지 약 15중량%의 양으로 CaCl_2 와 혼합하고 인산칼륨은 약 0.5 내지 약 23중량%의 양으로 CaCl_2 와 혼합하며 각 경우 나머지는 100중량% 이하의 물이다.

가장 바람직한 상 전이조성물의 예는 다음과 같다 :

CaCl_2 : 약 47 내지 약 50 중량%
 K_2SO_4 : 약 8.4 내지 약 10.8 중량%
 H_2O : 100 중량% 이하의 양
 CaCl_2 : 약 47 내지 약 50 중량%
 K_2SO_4 : 약 8.7 내지 약 10.6 중량%
 H_2O : 100 중량% 이하의 양
 CaCl_2 : 약 48 내지 약 50 중량%
 K_2SO_4 : 약 7.6 내지 9.1 중량%
 H_2O : 100 중량% 이하의 양

본 발명의 바람직한 형태에 있어서, 상 전이 조성물은 또한 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /칼륨염 혼합물을 추가로 변형시켜 유효한 공용 조성물을 얻기 위해 나트륨염 및/또는 스트론튬염도 함유한다. 나트륨이온이 조성물의 약 0.04 내지 약 2.0 중량%의 양으로 존재하도록 수화된 CaCl_2 에 나트륨염을 첨가하고, 스트론튬이온이 조성물 중량의 약 0.05 내지 약 2.0 중량%의 양으로 존재하도록 수화된 CaCl_2 에 스트론튬염을 첨가한다.

나트륨염 및 스트론튬염의 예로는 나트륨 아르세네이트, 나트륨 메타보레이트, 나트륨 시트레이트, 불화나트륨, 수산화나트륨, 수산화스트론튬, 나트륨 몰리브데이트, 나트륨 옥살레이트, 나트륨 메타포스페이트, 나트륨 피로포스페이트, 규산나트륨, 아황산나트륨, 나트륨 타트레이트 및 스트론튬 타트레이트가 있다. 이들 염의 혼합물도 사용할 수 있다.

칼륨염, 나트륨염 및 스트론튬염은 상기 열거한 것으로 제한되는 것은 아니며 본 분야의 전문가가 유사한 유리한 결과를 얻기 위해서 동등한 칼륨염, 나트륨염 또는 스트론튬염을 용이하게 대용할 수 있는 것으로 이해하여야 한다.

본 발명의 수화된 CaCl_2 /칼륨염 혼합물용으로 선택된 핵 형성제의 유효량은 계류중인 미합중국 특허원 제364,159호에서 사용된 방법과 유사한 방법으로 주어진 조성물을 반복적인 상 전이 사이클에 대해 시험하여 측정한다. 계류중인 상기 특허원의 핵 형성제는 본 발명의 CaCl_2 /칼륨염계에서 유사한 현저한 이득을 초래한다고 밝혀졌다. 조성물 중량의 약 2.0 중량% 과량의 핵 형성제는 이점을 전혀 증가시키지 못하므로 핵 형성제는 총중량을 기준하여 약 0.005 내지 2.0 중량%의 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 결정화에 의해 저장된 열이 방출되는 동안 과냉각을 5°C 또는 그 이하로 감소시키기 위해서, 하나 또는 그 이상의 핵 형성제를 약 0.005 내지 약 2.0 중량%, 바람직하게는 약 0.10 내지 약 1.0 중량%의 양으로 조성물에 가한다.

본 발명의 CaCl_2 /칼륨염 혼합물에서 특별한 이익을 주는 것으로 나타난 핵 형성제에는 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaO , BaI_2 , BaS_2O_3 , BaCO_3 , BaCl_2 , BaF_2 , $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, SrO , SrCO_3 , SrF_2 , SrI_2 또는 이들의 혼합물이 있으며 이 중에서 BaCO_3 , BaCl_2 , BaO , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaI_2 , $\text{BaSO}_4\text{Sr}(\text{OH})_2$, SrO 또는 이의 혼합물이 바람직하다.

불순물은 상전이 조성물중에 약 3.0 중량% 이하의 소량으로 존재할 수 있으며, 단 이들 불순물은 후술하는 핵 형성제 및 나트륨염 및/또는 스트론튬염 같은 첨가제를 포함할 수 있는 본 발명의 염기성 수화된 CaCl_2 /칼륨염 상전이 조성물의 작용에 해로운 영향을 미치지 않아야 한다. 불순물로는 예를 들면 LiCl , MgCl_2 , 또는 기타 칼슘염(예 : CaCO_3 또는 CaSO_4)를 들 수 있다.

다음 실시예는 그의 음이온이 본 발명의 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /칼륨염 상전이 조성물에서 바람직하지 못한 수화물형성을 억제하는 칼슘과 함께 거의 용해되지 않는 염을 형성하는 칼륨염의 효과를 설명한다.

우리의 계류중인 미국특허원 제364,159호의 실시예 4에서, H_2O : CaCl_2 의 몰비가 6 : 1인 경우 첨가제 부재하에서도 4수화물은 32.8°C 에서 용융되고 6수화물은 29.6°C 에서 용융된다. 그러므로 이 두 온도 사이의 온도차 3.2°C 의 범위에서 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 는 응고 과정중에 결정화될 수 있다. 다음 실시예들

에서는 여러 가지의 칼륨염을 칼륨이온으로 용액을 포화시키는데 충분한 양으로 수성 CaCl_2 조성물에 첨가하고 그 효과는 4수화물과 6수화물의 융점으로 측정한다.

[실시예 1]

29.5g의 K_2SO_4 를 47%의 CaCl_2 및 53%의 H_2O 의 교반용액 500g에 가한다. 이 첫번째 혼합물을 60°C 로 가열한 후 23.8°C 로 서서히 냉각시키고 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 결정을 뿌려주고 평형에 도달하도록 한다. 31.9g의 K_2SO_4 를 55%의 CaCl_2 및 45%의 H_2O 의 용액 569.7g에 가하고 55°C 로 가열하여 농축물을 제조한다. 이 농축물을 단계적으로 70 내지 150g씩 증가시켜 첫번째 혼합물에 가하는데 각 증가분을 가한후마다 다시 평형이 이루어지도록 한다. 각 증가분을 가하기 전에 평형온도를 측정하고 소량의 액체상 시료를 꺼내어 분석한다. 이들 자료로부터 $\text{H}_2\text{O} : \text{CaCl}_2$ 의 몰비가 6 : 1인 경우 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 융점은 27.1°C 임을 알 수 있다. 농축물을 증가적으로 더 첨가하면 6수화물 결정은 알파 4수화물 결정으로 변화된다. 이 첨가로부터 얻어진 자료로부터, $\text{H}_2\text{O} : \text{CaCl}_2$ 의 몰비가 6 : 1인 경우 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 융점은 29.0°C 임을 알 수 있다.

[실시예 2]

실시예 1과 동일한 방법으로, 23g의 K_2CO_3 를 50% CaCl_2 및 50% H_2O 의 교반용액 500g에 가한다. 농축물에는 17.7g의 K_2CO_3 , 및 55%의 CaCl_2 및 45%의 H_2O 의 용액 385g이 함유되어 있다. 수득된 자료로부터 $\text{H}_2\text{O} : \text{CaCl}_2$ 의 몰비가 6 : 1인 경우 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 융점은 27.0°C 이고 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 융점은 28.0°C 임을 알 수 있다.

[실시예 3]

실시예 1및 2와 동일한 방법으로, 23.6g의 K_2PO_4 를 49.6%의 CaCl_2 및 50.4%의 H_2O 의 교반용액 503.7g에 가한다. 농축물에는 35.6g의 K_3PO_4 및 55%의 CaCl_2 및 45%의 H_2O 의 용액 759g이 함유되어 있다. 자료로부터 $\text{H}_2\text{O} : \text{CaCl}_2$ 의 몰비가 6 : 1인 경우 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 융점은 27.8°C 이고 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 융점은 30.1°C 임을 알 수 있다.

다음 표 1에는 이들 실험결과가 요약되어 있다. 이들 결과로부터 K_2SO_4 , K_2CO_3 또는 K_3PO_4 를 첨가하면 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 가 안정되는 온도범위가 감소되고, 응고 과정에서 바람직하지 않은 결정상 형성 경향이 감소됨을 알 수 있다.

[표 1]

CaCl_2 수화물에 미치는 칼륨염의 효과 a

염	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 융점 $^\circ\text{C}$	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 융점 $^\circ\text{C}$	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 안정된 차이
표 b	32.8	29.6	3.2 $^\circ\text{C}$
K_2SO_4	29.1	27.1	2.0 $^\circ\text{C}$
K_2CO_3	28.0	27.0	1.0 $^\circ\text{C}$
K_3PO_4	30.1	27.8	2.3 $^\circ\text{C}$

a- $\text{H}_2\text{O} : \text{CaCl}_2$ 몰비 6 : 1

b-본 발명의 실시예 아님.

(57) 청구의 범위

청구항 1

수화된 CaCl_2 및 그의 음이온이 칼슘과 함께 거의 용해되지 않는 염을 형성하는 칼륨염의 혼합물로 이루어지며, 여기에서 칼륨염을 혼합물이 공용(congruently melting) 혼합물의 공용 특성을 나타낼 수 있을 정도로 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 반-공용 특성(semi-congruent melting behavior)을 변화시키고 혼합물의 결정화에 의해 저장열리 방출되는 동안 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 이외의 결정성 CaCl_2 수화물상의 형성을 감소시키기 위해 충분한 양으로 함유하는 가역적 액체/고체 상 전이 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 칼륨이온이 조성물의 약 0.2 내지 약 4.2중량%의 양으로 존재하도록 수화된 CaCl_2 에 칼륨염을 첨가한 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 약 37 내지 51중량%의 CaCl_2 , 약 0.5 내지 약 26중량%의 칼륨염 및 나머지는 물

(100중량% 이하)의 혼합물로 이루어진 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 칼륨염이 황산칼륨, 탄산칼륨, 인산칼륨, 칼륨 아르세네이트, 칼륨 메타보레이트, 칼륨 시트레이트, 불화칼륨, 수산화칼륨, 칼륨 올리브데이트, 칼륨 옥살레이트, 칼륨 메타포스페이트, 칼륨피로포스페이트, 규산칼륨, 아황산칼륨 및 칼륨 타트레이트로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 칼륨염이 황산칼륨, 탄산칼륨, 인산칼륨 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 조성물.

청구항 6

제 4 항에 있어서, 칼륨염이 K_2SO_4 이고, 약 37 내지 51중량%의 $CaCl_2$, 약 0.5 내지 약 19중량%의 K_2SO_4 및 나머지는 물(100중량% 이하)로 이루어진 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 약 47 내지 약 50중량%의 $CaCl_2$ 및 약 8.4 내지 약 10.8중량%의 K_2SO_4 그리고 나머지는 물(100중량% 이하)로 이루어진 조성물.

청구항 8

제 4 항에 있어서, 칼륨염이 K_2CO_3 이고, 약 37 내지 약 51중량%의 $CaCl_2$ 와 약 0.5 내지 약 15중량%의 K_2CO_3 그리고 나머지는 물(100중량% 이하)로 이루어진 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 약 47 내지 약 50중량%의 $CaCl_2$ 및 약 8.7 내지 약 10.6중량%의 K_2CO_3 그리고 나머지는 물(100중량% 이하)로 이루어진 조성물.

청구항 10

제 4 항에 있어서, 칼륨염이 K_3PO_4 이고 약 37 내지 약 51중량%의 $CaCl_2$ 및 약 0.5 내지 약 23중량%의 K_3PO_4 그리고 나머지는 물(100중량% 이하)로 이루어진 조성물.

청구항 11

제 10항에 있어서, 약 48 내지 약 50중량%의 $CaCl_2$ 및 약 7.6 내지 약 9.1중량%의 K_3PO_4 그리고 나머지는 물(100중량% 이하)로 이루어진 조성물.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 나트륨염 및 스트론튬염으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 염을 함유하며, 상기 나트륨염 및/또는 스트론튬염의 음이온이 칼슘염과 함께 거의 용해되지 않는 염을 형성하고 나트륨염 및/또는 스트론튬염을 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 및 칼슘염 혼합물을 변형시켜 유효한 공용 혼합물을 형성하기에 충분한 양으로 함유하는 조성물.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 나트륨염 및 스트론튬염이 나트륨 아르세네이트, 나트륨 메타보레이트, 나트륨 시트레이트, 불화나트륨, 수산화나트륨, 수산화스트론튬, 나트륨 올리브데이트, 나트륨 옥살레이트, 나트륨 메타포스페이트, 나트륨 피로포스페이트, 규산나트륨, 아황산나트륨, 나트륨 타트레이트 및 스트론튬타트레이트로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 조성물.

청구항 14

제 12항 또는 제 13항에 있어서, 나트륨이온이 조성물의 약 0.04 내지 약 2.0중량%의 양으로 존재하도록 수화된 $CaCl_2$ 에 나트륨염을 가한 조성물.

청구항 15

제 12항 또는 제 13항에 있어서, 스트론튬이온이 조성물의 약 0.05 내지 약 2.0중량%의 양으로 존재하도록 수화된 $CaCl_2$ 에 스트론튬염을 첨가한 조성물.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 결정화에 의해 저장열이 방출되는 동안 과냉각이 $5^{\circ}C$ 또는 그 이하로 감소되도록 하나 또는 그 이상의 핵 형성제를 약 0.005 내지 약 2.0중량%의 양으로 첨가한 조성물.

청구항 17

제 16항에 있어서, 핵 형성제가 약 0.10 내지 약 1.0중량%의 양으로 함유되어 있는 조성물.

청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서, 핵 형성제가 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaO , BaI_2 , BaSO_4 , BaS_2O_3 , BaCO_3 , BaCl_2 , BaF_2 , $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, SrO , SrCO_3 , SrF_2 및 SrI_2 로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 조성물.

청구항 19

제18항에 있어서, 핵 형성제가 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaO , BaI_2 , BaSO_4 , BaCO_3 , BaCl_2 및 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 중에서 선택되는 조성물.

청구항 20

$\text{CaCl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 및 그의 음이온이 칼슘과 함께 거의 용해되지 않는 염을 형성하는 칼륨염의 혼합물(여기에서 칼륨이온은 혼합물이 공용 혼합물의 공용 특성을 나타낼 정도로 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 반-공용 특성을 변화시키고, 결정화에 의해 저장열이 방출되는 동안 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 이외의 결정성 CaCl_2 수화물상의 생성을 감소시키기에 충분한 양으로 존재한다)로 이루어지며, 나트륨염 및 스트론튬염으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 염(여기에서 나트륨염 및/또는 스트론튬염의 음이온은 칼슘과 거의 용해되지 않는 염을 형성하며, 나트륨염 및/또는 스트론튬염은 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 칼륨염 혼합물을 변형시켜 유효한 공용 혼합물을 형성시키기에 충분한 양으로 존재한다)을 함유하는 가역적 액체/고체 상전이 조성물.

청구항 21

제20항에 있어서, 약 37 내지 약 51중량%의 CaCl_2 , 약 0.5 내지 약 26중량%의 칼륨염 및 나머지는 물(100중량% 이하)로 이루어진 조성물.

청구항 22

제20항에 있어서, 나트륨염 및 스트론튬 염이 나트륨 아르세네이트, 나트륨 메타보레이트, 나트륨 시트레이트, 불화나트륨, 수산화나트륨, 수산화스트론튬, 나트륨 몰리브데이트, 나트륨 옥살레이트, 나트륨 메타포스페이트, 나트륨 피로포스페이트, 규산나트륨, 아황산나트륨, 나트륨 타트레이트 및 스트론튬 타트레이트로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 조성물.

청구항 23

제20항에 있어서, 칼륨이온이 약 0.2 내지 약 4.2중량%의 양으로 함유되어 있는 조성물.

청구항 24

제20항에 있어서, 결정화에 의해 저장열이 방출되는 동안 과냉각이 5°C 또는 그 이하로 감소되도록 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaO , BaI_2 , BaSO_4 , BaS_2O_3 , BaCO_3 , BaCl_2 , BaF_2 , $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, SrO , SrCO_3 , SrF_2 및 SrI_2 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 핵 형성제를 약 0.005 내지 약 2.0중량%의 양으로 함유하는 조성물.

청구항 25

수화된 CaCl_2 및 그의 음이온이 칼슘과 함께 거의 용해되지 않는 염을 형성하는 칼륨염의 혼합물로 이루어진 가역적 액체/고체 상전이 조성물(여기에서 칼륨염은 혼합물이 공용 혼합물의 공용 특성을 나타낼 정도로 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 반-공용 특성을 변화시키고 혼합물의 결정화에 의해 저장열이 방출되는 동안 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 이외의 결정성 CaCl_2 수화물상의 형성을 감소시키기에 충분한 양으로 칼륨 이온이 존재하도록 가한다)로부터 물이 증발되는 것을 방지하기 위해 캡셀화 장치내에 상기 상 전이 조성물을 밀폐시킨 캡셀화 장치를 포함하는 열 저장장치.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 조성물이 나트륨염 및 스트론튬염으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 염을 함유하며, 여기에서 나트륨염 및/또는 스트론튬염의 음이온이 칼슘과 함께 거의 용해되지 않는 염을 형성하며, 나트륨염 및/또는 스트론튬염이 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 칼륨염 혼합물을 변형시켜 유효한 공용 혼합물을 형성하기에 충분한 양으로 함유되어 있는 열 저장장치.

청구항 27

제26항에 있어서, 나트륨염 및 스트론튬염이 나트륨 아르세네이트, 나트륨 메타보레이트, 나트륨 시트레이트, 불화나트륨, 수산화나트륨, 수산화스트론튬, 나트륨 몰리브데이트, 나트륨 옥살레이트, 나트륨 메타포스페이트 나트륨 피로포스페이트, 규산나트륨, 아황산나트륨, 나트륨 타트레이트 및 스트론튬 타트레이트로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 열 저장장치.

청구항 28

제25항 또는 제26항에 있어서, 상기 조성물이 결정화에 의해 저장열이 방출되는 동안 과냉각이 5°C 또는 그 이하로 감소되도록 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaO , BaI_2 , BaSO_4 , BaS_2O_3 , BaCO_3 , BaCl_2 , BaF_2 , $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, SrO , SrCO_3 , SrF_2 및 SrI_2 중에서 선택된 하나 이상의 핵 형성제를 약 0.005 내지 약 2.0중량%의 양으로 함유하는 열 저장장치.

청구항 29

수화된 CaCl_2 및 그의 음이온이 칼슘과 함께 거의 용해되지 않는 염을 형성하는 칼륨염을 혼합시키며, 이 때 상기 칼륨염을 혼합물이 공용 혼합물의 공용 특성을 나타낼 수 있을 정도로 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 반-공용 특성을 변화시키고, 혼합물의 결정화에 의해 저장열이 방출되는 동안 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 이외의 결정성 CaCl_2 수화물상의 형성을 감소시키기 위해 충분한 양으로 가하여 가역적 액체/고체 상전이 조성물을 제조하고 상기 조성물을 열 저장장치로서 사용되는 캡셀화 장치에 도입시킨 후 이 캡셀화 장치를 밀폐시켜 조성물로부터의 물의 증발을 방지하는 과정을 포함하여 열을 저장하는 방법.

청구항 30

제29항에 있어서, 이들의 음이온이 칼슘과 함께 거의 용해되지 않는 염을 형성하는 나트륨염 및/또는 스트론튬염을 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 칼륨염 혼합물을 변형시켜 유효한 공용 혼합물을 형성시키기 위해 충분한 양으로 첨가하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 31

제29항 또는 제30항에 있어서, 결정화에 의해 저장열이 방출되는 동안 과냉각이 5°C 또는 그 이하로 감소되도록 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaO , BaI_2 , BaS_2O_3 , BaCO_3 , BaCl_2 , BaF_2 , $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, SrO , SrCO_3 , SrF_2 및 SrI_2 중에서 선택된 하나 이상의 핵 형성제를 약 0.005 내지 약 2.0중량%의 양으로 첨가하는 단계를 포함하는 방법.