

(51) 국제특허분류:
C09K 5/16 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2014/010639

(22) 국제출원일: 2014년 11월 6일 (06.11.2014)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2014-0085377 2014년 7월 8일 (08.07.2014) KR

(71) 출원인: 한국과학기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 136-791 서울시 성북구 화랑로 14길 5, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김광호 (KIM, Kwang Ho); 136-791 서울시 성북구 화랑로 14길 5, Seoul (KR). 황경엽 (HWANG, Kyung Yub); 136-791 서울시 성북구 화랑로 14길 5, Seoul (KR). 조복희 (CHO, Bok Hee); 136-791 서울시 성북구 화랑로 14길 5, Seoul (KR). 이윤표 (LEE, Yoon Pyo); 136-791 서울시 성북구 화랑로 14길 5, Seoul (KR).

(74) 대리인: 박장원 (PARK, Jang-Won); 135-814 서울시 강남구 강남대로 566, 2층-3층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

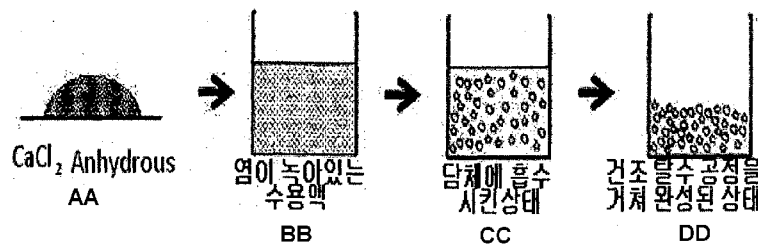
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: HEAT STORAGE MATERIAL FOR STORING HYDRATION HEAT ENERGY, AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 수화열 에너지 저장용 축열재 및 이의 제조방법

[Fig. 1]

AA ... CaCl₂ Anhydrous

BB ... Aqueous solution in which salt is dissolved

CC ... State of being absorbed in support

DD ... Finished state by drying and dehydration step

(57) Abstract: A heat storage material of the present invention comprises a porous support and a salt impregnated into the porous support, the hydration heat energy is stored in the heat storage material, and a preparation method therefor comprises the steps of: preparing a salt solution by mixing a salt and a solvent; impregnating the salt into the porous support by dipping the porous support in the salt solution; and drying the salt-impregnated porous support. A prepared heat storage material has high material transfer and heat transfer efficiency and can be environmentally friendly by enabling the semi-permanent use thereof.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



본 발명의 축열재는 다공성 담체 및 상기 다공성 담체에 함침된 염을 포함하고, 상기 축열재는 수화열 에너지가 저장된 것이며, 이의 제조방법은 염과 용매를 혼합하여 염 용액을 제조하는 단계; 상기 염 용액에 다공성 담체를 담지하여, 상기 다공성 담체에 염이 함침되는 단계; 및 상기 염이 함침된 다공성 담체가 건조되는 단계;를 포함한다. 제조된 축열재는 물질전달 및 열전달 효율이 높고, 반영구적으로 사용이 가능하여 친환경적일 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 수화열 에너지 저장용 축열재 및 이의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 수화열 에너지를 이용하는 방법에 관한 것으로, 다공성 담체에 염을 함침시킴으로써 수화열 에너지를 저장하여, 반영구적으로 재생되며, 반응 계면이 큰 축열재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 실내 난방을 위해서는 난방용 배관설비와 방열기를 갖추고 공급되는 온수의 열량을 이용하거나 석탄, 석유, 가스 등의 화석연료의 연소열을 이용하거나 전열기구 등으로 전기를 이용하는 것이 대부분이다. 최근 유가가 지속적으로 폭등하고 있고, 앞으로도 유가 하락이 전망되지 않을 뿐만 아니라, 한정된 자원을 이용하는 것으로, 이미 상당한 관심을 끌고 있는 환경문제와도 직결되는 부분이라 할 수 있다. 이와 관련하여 대체연료를 이용하는 기기 또는 고효율의 난방기기를 개발하는 것이 필요하다.
- [4] 또한, 현재 소형의 보조 난방방식으로는 손난로, 핫팩 등이 사용되고 있지만 소용량이며 한번 사용 후 재생이 불가능한 제품이다(철 분말, 활성탄, 염화나트륨 등의 혼합물을 사용한 제품). 일회용으로 쓰이고 폐기될 경우, 그 폐기물 처리도 문제가 되고, 비용적인 손실도 크며, 핫팩의 경우 재생이 가능한 방식이지만 액체상태로 되어있어 취급이 불편하고 저장, 이동시에 충격 등으로 인하여 반응이 원치 않는 시간에 일어나는 단점이 있다. 그리고 내용물의 응고열만을 이용하여 발열량이 작아 효율이 상당히 낮다는 단점이 있다.
- [5] 나아가, 특정 화학반응을 이용하여 발열 시키는 경우에도, 발열량이 매우 커 400°C 이상의 열을 발생시켜 난방으로의 이용이 부적합하고, 이러한 고온을 이용하기 위해 열전달 매체인 물이나 기타 열전도체를 사용하여 열 효율이 낮으며, 추가적인 장치 등이 필요하다는 단점이 있다.
- [6] 이러한 단점을 해결하기 위해, 수화물을 형성하는 염을 사용하여 수화반응으로부터 발생하는 수화열을 이용하는 방법이 있다. 일 예로 염화마그네슘과 같이 수화물을 형성하는 염들은 무수상태에서 수화물을 형성하는 과정에서 수화열을 발생시킨다. 이러한 염의 특성을 이용하면, 태양열이나 공장 등지에서 발생하는 폐열 등으로 염이 함유하고 있는 수분을 제거하고 밀봉하여 저장한 후, 추후 필요한 시간과 필요한 장소에서 수분을 첨가하면 열을 얻을 수 있다. 특히 태양열 이용의 경우, 하절기의 태양열을 비축하여 동절기에 사용할 수 있는 등 에너지 이용에 많은 가능성을 제공할 수 있다.
- [7] 그러나, 이러한 염들을 사용하는 데에는 여러 가지 제약사항이 있다. 우선 이

염들은 공기 중의 수분을 흡수하는 특성이 있어 장기간 동안 열을 비축한 후 적정시점에 사용하려면 외부와 차단된 밀폐공간에 저장되어 탈수와 수화가 진행되어야 한다.

- [8] 또한, 이러한 염들은 탈수 및 수화과정에서 서로 결합하여 큰 덩어리로 뭉침으로써 열전달 및 물질전달이 매우 불리하여 탈수와 수화 즉, 열을 저장하고 저장된 열을 이용하는 데에 큰 장애요인이 된다.
- [9] 또한, 탈수과정에서 열전달 계면을 덮고 있는 염으로 인해 국부적 과열현상이 동반되며 이로 인해 온도가 과다하게 높아지면서 염이 열분해되는 문제가 발생한다. 일 예로 염화마그네슘의 경우 탈수 온도가 120°C를 상회하면 분해되어 염화수소가스를 배출함으로써, 염이 점차적으로 소실되는 문제 이외에 염화수소가스에 의한 부식문제가 대두된다.
- [10] 이에, 이러한 염을 열저장 매체로 사용하려면 물질(예, 수분) 및 열이 큰 저항 없이 이동할 수 있도록 계면이 충분히 큰 상태가 되어야 할 필요가 있다.

[11]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 본 발명의 목적은 수화열 에너지를 이용함에 있어서 염을 다공성 담체에 함침시킴으로써, 염의 뭉침 현상을 제거하여, 국부적 과열현상으로 인한 염의 열분해 문제를 방지하고 물질전달 및 열전달의 계면을 증대시킨 축열재 및 이의 제조방법을 제공하기 위함이다.

[13]

과제 해결 수단

- [14] 본 발명의 일 실시예에 따른 축열재는 다공성 담체; 및 상기 다공성 담체에 함침된 염;을 포함하고, 수화열 에너지가 저장된 것이다.
- [15] 상기 다공성 담체는 펄라이트(pearlite), 제올라이트(zeolite), 활성탄 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [16] 상기 다공성 담체는 비표면적이 0.001 내지 10.0 m²/g인 것일 수 있다.
- [17] 상기 염은 염화금속염, 황산금속염, 질산금속염 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [18] 상기 축열재는 가습에 의해 수화열이 발생되어 저장된 수화열 에너지가 낮아질 수 있다.
- [19] 상기 축열재의 낮아진 수화열 에너지는 가열 탈수에 의해 회복될 수 있다.
- [20] 상기 가열 탈수반응은 태양열, 폐열 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 열에 의해 수행될 수 있다.
- [21] 상기 축열재는 평균 겉보기 직경이 0.5 mm 내지 50 mm 일 수 있다.
- [22] 상기 축열재는 가습에 의한 단위 부피당 발열량이 700 내지 1700 MJ/m³인 것일 수 있다.

- [23] 상기 축열제는 블록, 벌집 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 형태일 수 있다.
- [24] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 축열제의 제조방법은, 염과 용매를 혼합하여 염 용액을 제조하는 단계; 상기 염 용액에 다공성 담체를 담지하여, 상기 다공성 담체에 염이 함침되는 단계; 및 상기 염이 함침된 다공성 담체가 건조되는 단계;를 포함하고, 상기 축열제에는 수화열 에너지가 저장된다.
- [25] 상기 용매는 끓는점이 130°C 이하일 수 있다.
- [26] 상기 염 용액의 농도는 50% 내지 80%일 수 있다.
- [27] 상기 건조는 가열 건조, 열풍 건조, 자연 건조, 진공 건조 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나에 의해 건조될 수 있다.
- [28] 상기 건조는 50 내지 250 °C의 온도 조건에서 수행될 수 있다.
- [29]
- [30] 본 발명에서는 수화열 에너지가 저장된 축열제 및 이의 제조방법을 제공하고자 하며, 이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [31] 본 발명의 일 실시예에 따른 축열제는, 다공성 담체와 상기 다공성 담체에 함침된 염을 포함하고, 상기 축열제는 수화열 에너지가 저장된 것이다.
- [32] 상기 염은 염화금속염, 황산금속염, 질산금속염 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다. 예를 들면, 상기 염화금속염은 염화마그네슘, 염화칼슘, 염화아연, 염화알루미늄 등이 적용될 수 있고, 상기 황산금속염은 황산마그네슘, 황산칼슘, 황산아연, 황산알루미늄 등이 적용될 수 있으며, 상기 질산금속염은 질산알루미늄, 질산칼슘, 질산마그네슘, 질산아연 등이 적용될 수 있다.
- [33] 상기 염은 바람직하게 염화마그네슘 또는 염화칼슘일 수 있고, 염으로써 염화마그네슘 또는 염화칼슘을 적용하면 축열제의 발열량이 증대될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 염으로써 제올라이트 또는 실리카겔이 적용될 수도 있다.
- [34] 상기 다공성 담체는, 기공이 충분하여 반응 계면을 증가시킬 수 있는 것이라면 제한 없이 적용이 가능하고, 예컨대 펄라이트(pearlite), 제올라이트(zeolite), 활성탄, 또는 이들의 혼합물 등이 적용될 수 있다.
- [35] 상기 다공성 담체는, 비표면적이 0.001 내지 10.0 m²/g, 바람직하게는 0.5 내지 10.0 m²/g일 수 있고, 비표면적이 0.001 m²/g 미만이면 반응 계면이 충분하지 못하여 물질 및 열의 전달이 원활하지 못할 수 있고, 비표면적이 10.0 m²/g를 초과하면 반응기 등에 적용될 때에, 습공기의 경로 형성이 원활하게 이루어지지 않을 수 있으며, 축열제의 강도를 저하시킬 수 있다.
- [36] 이와 같이, 상기 염을 다공성 담체에 함침시킴으로써, 염의 탈수 및 수화시 큰 덩어리로 뭉치는 현상을 방지할 수 있고, 염이 큰 덩어리로 뭉치면, 반응 계면이 크게 축소되어 발생하는 국부적 과열 현상을 방지할 수 있어 염이 열분해 되는 문제를 막을 수 있으며, 이에 따라 유독 가스 방출 및 염의 손실 문제도 더불어

방지될 수 있다. 또한, 공기 중의 수분 흡수로 인한 자가 뭉침 현상이 없어 장기간 보관될 수 있고, 가열 탈수에 의해 쉽게 무수 상태로 회복될 수 있어 밀폐되지 않은 공간에서도 보관이 가능할 수 있다.

- [37] 상기 축열재에 저장된 수화열 에너지는 수화열을 발생시킬 수 있는 능력, 즉 수화열 발생 포텐셜(potential)이라고 이해될 수 있으며, 상기 수화열 발생 포텐셜은 상기 축열재가 무수 상태일 때에 최대값을 가지며, 상기 축열재에 함침된 염이 가습으로 최대한 수화되었을 때, 예를 들어 염화마그네슘의 경우 6 수화물이 되었을 때 최소값을 가질 수 있다.
- [38] 가습에 의해 수화반응이 진행된다면, 상기 축열재는 반응물로 참여하여 수화열을 발생시킬 수 있고, 그에 따라 축열재에 저장된 수화열 에너지가 낮아질 수 있다. 이 때, 상기 축열재가 발생시킬 수 있는 열량, 즉 발열량은 축열재 단위 체적당 700 내지 1700 MJ/m³일 수 있으나, 상기 축열재가 발생시킬 수 있는 열량이 이 범위에 한정되는 것은 아니며, 축열재의 용도나 크기 등에 따라 발생시킬 수 있는 열량은 차이가 있을 수 있다.
- [39] 이는 일반 화석연료에 비한다면 낮은 수치일 수 있으나, 상기 축열재는 화석연료와 같이 유해물질의 배출이 없고, 일회성이 아닌 반영구적으로 재생이 가능할 수 있으며, 단순한 방법으로 제조될 수 있다는 장점을 가진다.
- [40] 상기 축열재의 반영구적인 재생은, 가열 탈수함으로써 낮아진 수화열 에너지가 회복될 수 있다. 수화반응으로 수화된 축열재를 다시 탈수시킴으로써 무수 상태, 즉 수화열 발생 포텐셜을 최초의 상태로 회복시키는 것으로서, 이와 같은 수화열 에너지의 소모 및 회복 과정은 반영구적으로 진행될 수 있다.
- [41] 이 때 수행되는 가열 탈수는 태양열, 폐열 또는 이들의 조합 등에 의해 수행될 수 있다. 상기 수화된 축열재를 하절기에 강한 태양열로 수화열 에너지를 회복시켜 이를 동절기에 사용할 수 있고, 수화된 축열재를 제조공장이나 발전소 등의 플랜트에서 열교환 후 발생하는 열공기 또는 수증기 등의 폐열로 수화열 에너지를 회복시킬 수 있다. 이처럼 상기 축열재의 수화열 에너지의 회복에 있어서도 잉여 에너지를 사용하기 때문에, 상기 축열재는 화석연료에 비하여 보다 친환경적일 수 있다.
- [42] 상기 축열재는 평균 겉보기 직경이 0.5 mm 내지 50 mm, 바람직하게는 0.5 내지 20 mm 일 수 있다. 상기 축열재의 평균 겉보기 직경이 50 mm 를 초과하면 난방기기나 반응기 등에 적용될 때, 수화반응이 일어나는 공간 내에서 충분한 반응 계면을 확보하지 못할 수 있고, 이에 수화열 발생량 및 효율이 저하될 수 있다. 또한, 평균 겉보기 직경이 0.5 mm 미만이면 난방기기나 반응기 등에 적용될 때, 통기성이 확보되지 못하여 수분의 통과 경로가 원활하게 형성되지 않을 수 있다.
- [43] 다만, 축열재가 대량으로 충전되어 사용되는 대용량의 난방기 등의 열 발생 장치의 경우에는 축열재의 강도 유지를 위하여, 50 mm 보다 큰 크기의 축열재를 사용하는 예외적인 경우도 있을 수 있다.

- [44] 또한, 상기 축열제 입자의 형상은 불규칙하여, 각각의 입자들이 서로 다른 형상을 가질 수 있고, 구형이나 육면체형 등의 정형화된 형태가 아닐 수 있다. 상기 축열제 입자가 불규칙한 형태를 가짐으로써 난방기나 반응기 등에 적용시 습공기 등의 수분과의 접촉 면적, 즉 반응 계면을 크게 증대시킬 수 있다.
- [45]
- [46] 상기 축열제가 적용될 수 있는 난방기는, 예컨대 공기 난방기 일 수 있고, 상기 공기 난방기는 수분과 접촉하여 수화반응을 일으키는 발열물질을 외부와 차단된 상태로 포함하는 반응부; 및 상기 반응부와 연결되어 상기 반응부로 수분을 포함하는 유체를 공급하는 공급부;를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 축열제는 난방기의 발열물질로 적용될 수 있다.
- [47] 상기 난방기의 반응부는 서로 분리되어 외부와 차단된 2 이상의 서브반응부들을 포함하고, 상기 서브반응부들의 내부에는 각각 발열물질을 포함하며, 상기 공급부는 상기 서브반응부들에 연결되어 각각의 서브반응부들에 유체를 공급하는 서브공급부를 포함할 수 있다.
- [48] 상기 난방기 내 반응부가 2 이상의 서브반응부들을 포함하고 있으므로, 발열물질이 수화반응을 일으키는 반응부가 여러 개가 되어 일정 공간의 온도를 빠르게 올리거나, 오랜 시간 동안 난방을 유지하는 기능을 수행할 수 있다.
- [49] 상기 반응부의 외면을 이루는 소재, 또는 상기 서브반응부들의 격벽 또는 외면을 이루는 소재는 유연성(flexible) 소재인 것일 수 있다. 이러한 반응부 등의 소재는 난방기의 용도에 따라 선택적으로 적용시킬 수 있는데, 온열매트와 핫팩의 경우에는 유연성 있는 소재를 사용하는 것이 바람직할 수 있고, 공간을 난방하여 공기를 덥히는 난방기로 사용시에는 보관, 이동, 관리 등의 측면에 있어서 단단한 소재를 사용하는 것이 바람직할 수도 있다.
- [50] 상기 난방기는 상기 반응부와 연결된 배출부를 더 포함할 수 있고, 상기 배출부는 상기 반응부 내부에서 상기 난방열에 의하여 덥혀진 온공기가 배출되는 것일 수 있다. 상기 난방기의 배출부는 난방기의 용도에 따라 선택적으로 포함될 수도 있고, 포함되지 않을 수도 있다.
- [51] 즉, 핫팩이나 온열매트와 같은 용도로 사용시에는 부피팽창을 고려하여 적절한 크기로 반응부를 제조하고, 배출부를 제거하여 내부 빈 공간을 더운 공기로 채워 사용하는 것일 수 있고, 공간을 난방하여 공기를 덥히는 난방기로 사용시에는 덥혀진 공기가 즉시 외부로 배출될 수 있도록 배출부를 포함하여 사용하는 것일 수 있다.
- [52] 또한, 상기 난방기에 반응부 또는 공급부가 2 이상의 서브반응부 또는 서브공급부들을 포함하는 난방기인 경우에는 배출부 역시도 각각에 상응하도록 서브배출부를 포함하는 것일 수 있다.
- [53]
- [54] 상기 축열제는 공기를 이용한 난방 방법에도 적용될 수 있는데, 상기 난방 방법은, 전술한 난방기를 이용하고, 상기 반응부 내로 유입되는 수분을 함유하는

유체와 상기 발열물질이 접촉하여 수화 반응을 일으키고, 상기 수화반응에 의하여 상기 발열물질이 수화물로 변하는 과정에서 발생하는 수화열을 포함하는 난방열을 이용하여 반응부 내의 공기를 덥히며, 덥혀진 공기를 이용하여 난방기 외부로 열을 전달하는 난방단계를 포함할 수 있다.

[55] 상기 발열물질로 본 발명의 일 실시예에 따른 축열재가 적용될 수 있고, 상기 반응부 내로 유입되는 유체는, 반응속도 증진 및 균일한 반응을 유도하기 위한 액적 형태의 분사된 물이나 응축열을 추가로 이용하기 위한 수증기를 포함하는 공기일 수 있다.

[56] 이와 같이 수증기가 수분의 공급원이 되어 난방효율을 더 극대화 시키기 위해서 상기 공기에 포함되는 수증기의 양은 전체 공기 대비 60 중량%, 즉 상대습도가 약 60% 이상일 수 있고, 70% 이상이면 더 바람직할 수 있다.

[57] 상기 공기를 이용한 난방 방법은, 상기 난방단계 이전 또는 난방단계의 실시와 동시에 습공기생성단계를 더 포함할 수 있다. 상기 습공기생성단계는 물을 수증기로 증발시키고, 상기 수증기를 상기 공급부를 통하여 상기 반응부에 전달하는 단계일 수 있다.

[58] 습공기생성단계를 더 추가함으로써, 상기 공기를 이용한 난방 방법에 있어서 주위 공기의 습도에 대한 의존성을 보다 낮출 수 있어 상기 난방 방법에 이용되는 난방기의 성능을 보장할 수 있는 수단이 될 수 있다.

[59] 상기 습공기생성단계에서 물을 수증기로 증발시키는 방법으로는 다양한 방식이 사용될 수 있는데, 예를 들면 진공 증발방식, 가열에 의한 증발방식 등이 있을 수 있고, 진공에 의한 증발방식이 본 발명에서는 적절할 수 있다. 즉, 진공펌프를 이용하여 압력 강하를 통해 물을 수증기로 증발시키고, 이렇게 생성된 수증기는 상기 진공펌프와 연결된 유체가 공급되는 상기 공급부를 통하여 상기 반응부로 전달되는 것일 수 있다.

[60] 상기 공기를 이용한 난방 방법은, 상기 난방단계 이후에 건조단계 및 보관단계를 더 포함할 수 있다. 상기 건조단계는 상기 발열물질의 수화물을 건조하여 발열물질로 재생하는 단계일 수 있다.

[61] 상기 공기를 이용한 난방 방법은, 이러한 보관단계를 거친 후에, 다시 난방단계로 되돌아가 발열물질의 수화반응을 일으키고, 배출부를 통해 난방기 외부로 열을 전달하는 방식 또는 반응부 내에 덥혀진 공기를 품은 채로 난방에 이용하는 방식으로 재사용되는 것일 수 있다.

[62] 이러한 난방, 건조 및 보관의 순환 방식을 통해서 상기 난방 방법을 반영구적으로 적용시킬 수 있기 때문에, 에너지를 크게 절감할 수 있고, 화석연료를 이용하지 않고 발열물질과 물만을 이용하여 환경오염문제 및 자원부족문제에도 적극적으로 대처할 수 있는 난방 방법이라 할 수 있다.

[63] 상기 축열재가 상기 공기 난방기나 공기를 이용한 난방 방법에 적용되는 것으로 한정하는 것은 아니지만, 본 발명의 축열재를 적용함으로써, 상기 난방기나 난방 방법의 효율을 더욱 극대화 할 수 있고, 발열물질로서 염을

사용하였을 때에 발생하는 문제점을 모두 해결할 수 있기 때문에, 더욱 유용할 수 있다.

[64]

[65] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 축열재의 제조방법은 염과 용매를 혼합하여 염 용액을 제조하는 단계; 상기 염 용액에 다공성 담체를 담지하여, 상기 다공성 담체에 염이 함침되는 단계; 및 상기 염이 함침된 다공성 담체가 건조되는 단계;를 포함하고, 상기 축열재는 수화열 에너지가 저장된 것일 수 있다.

[66] 상기 염, 다공성 담체, 축열재 및 수화열 에너지에 관한 설명은 전술한 바와 중복되므로 그 기재를 생략한다.

[67] 상기 용매는 끓는점이 130°C 이하일 수 있다. 건조시 염의 열분해 온도 보다 낮은 온도에서 용매를 증발시키기 위함으로, 130°C 이하에서 증발될 수 있는 용매라면 적용이 가능하고, 예를 들면 증류수 또는 탈이온수 등의 물, 메탄올 또는 에탄올 등의 알코올류 등이 적용될 수 있다.

[68] 상기 염 용액을 제조하는 단계에서, 상기 염 용액의 농도는 50% 내지 80%의 포화수용액일 수 있다. 상기 농도 범위는 담지되는 다공성 담체에 염이 충분히 함침되기 위한 염의 농도일 수 있다. 염 용액의 농도가 낮으면 같은 양의 다공성 담체에 함침되는 염의 양이 줄어들 수 있고, 따라서 발열량이 감소할 수 있으며, 염 용액에 함유된 물을 증발시키는 데에 필요한 열량이 과다해져서 전체적으로 에너지 효율이 저하될 수 있다.

[69] 상기 건조는 예컨대, 가열 건조, 열풍 건조, 자연 건조, 진공 건조 또는 이들의 조합 등에 의해 건조될 수 있다. 용매를 기화시켜 축열재를 무수 상태로 만들 수 있는 방법이라면 특별한 제한 없이 적용할 수 있다.

[70] 상기 건조는 50 내지 250°C, 바람직하게는 50 내지 150°C의 온도 조건에서 수행될 수 있다. 건조 온도가 50°C 보다 낮으면, 건조에 소요되는 시간이 상당히 비효율적일 수 있고, 축열재가 균일하게 건조되지 않을 수 있으며, 건조 온도가 250°C 보다 높으면, 염이 열분해 될 가능성이 있고 에너지 소비가 과다하여 비경제적일 수 있다. 즉, 에너지 사용 효율의 향상이라는 측면에서, 충분히 가열될 수 있다면 가능한 한 낮은 온도에서 건조시키는 것이 바람직할 수 있다.

[71]

발명의 효과

[72] 본 발명의 축열재는 수화반응 과정에서 발생할 수 있는 염의 뭉침 현상을 방지하여 국부적 과열현상으로 인한 염의 열분해 및 손실을 방지할 수 있고, 염이 다공성 담체에 함침됨으로 인해 반응 계면이 증가되어 물질전달 및 열전달 효율이 증대될 수 있으며, 염 용액에 담지시키는 등 단순한 방법으로 제조할 수 있고, 반영구적으로 재생하여 사용할 수 있어 친환경적이라는 장점을 가진다.

[73] 이에, 난방기나 난방 방법에 염을 사용하는 대신에 본 발명의 축열재를 사용할

경우 효율이 증대될 수 있으며, 기존에 존재하던 문제를 해결할 수 있다.

[74]

도면의 간단한 설명

[75] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 축열재의 제조방법을 나타낸 개략도이다.

[76] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 축열재를 도식적으로 나타낸 것이다.

[77] 도 3은 염 분말과 본 발명의 일 실시예에 따른 축열재에 있어서 습공기의 이동경로를 나타낸 모식도이다.

[78] 도 4는 염 분말과 본 발명의 일 실시예에 따른 축열재가 반응기에 충전된 경우를 나타낸 모식도이다.

[79] 도 5는 염 분말(TC2)과 본 발명의 일 실시예에 따른 축열재(TC1)의 수화반응의 시간에 따른 온도의 변화를 각각 나타낸 그래프이다.

[80]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[81] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 첨부한 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[82]

제조예: 축열재의 제조

[84] 도 1을 참조하여 축열재의 제조하는 일 실시예에 대하여 설명한다.

[85] 우선 용매로 증류수와 염 분말로 염화칼슘 무수물(CaCl_2 Anhydrous)을 준비하였다. 상기 증류수 200 g과 상기 염화칼슘 무수물 600 g을 혼합하여 도 1의 두 번째 상태와 같이 농도가 75% 인 염 수용액을 제조하였다.

[86] 다음으로, 다공성 담체로서 펄라이트를 준비하여, 이를 도 1의 세 번째 상태와 같이 상기 염 수용액에 담지 하였다. 이후, 약 100°C 로 상기 염 수용액을 가열하여 물을 모두 증발시킨 후, 약 120°C 의 열풍을 이용하여 펄라이트에 함침된 염을 무수 상태로 만들어 도 1의 네 번째 상태와 같은 축열재를 제조하였다.

[87]

[88] 도 2 및 3을 참조하면, 펄라이트의 불규칙한 형상으로 인해 습공기를 비롯한 수분과 접촉할 수 있는 면적이 일반 염 분말에 비하여 상당히 넓음을 확인할 수 있으며, 뭉쳐진 염 분말에 비하여 불규칙한 형태인 펄라이트에 함침된 염의 경우가 습공기의 경로 형성이 원활하고 통기성이 우수하여, 수화반응에 더 유리하며 균일한 반응을 유도할 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

[89]

실시예: 축열재를 이용한 수화반응

[91] 발열물질로 상기 제조예에서 제조한 축열재를 반응기에 투입하였다. 여기에 온도가 약 30°C 이고, 수증기를 약 70%로 포함하는 공기를 투입해주면서, 상기

축열재의 수화반응을 유도하였다. 상기 수화반응에 제공된 물은 약 70 g이었다. 상기 반응기 내에 습공기를 제공한 시점으로부터 반응기 내의 공기의 온도가 상승하고 그 온도가 유지되는 것을 측정하여 그 결과를 표 1과 도 5에 나타냈다.

[92]

[93] 비교예: CaCl_2 무수물을 이용한 수화반응

[94] 발열물질로 CaCl_2 무수물 600 g을 반응기에 투입한 것 외에는 상기 실시예와 동일하게 수화반응을 유도하였다. 상기 반응기 내에 습공기를 제공한 시점으로부터 반응기 내의 공기의 온도가 상승하고 그 온도가 유지되는 것을 측정하여 그 결과를 표 1과 도 5에 나타냈다.

[95] 표 1

[Table 1]

	최대온도 상승량	최대온도 도달 소요시간	온도 유지시간
실시예 (축열재)	40°C 이상	10 분	70 분
비교예 (CaCl_2 무수물)	11°C 이상	15 분	60 분

[96] 표 1과 도 5를 참조하면, 비교예(TC2)의 경우, 15 분 후에 반응기 내의 온도가 약 11°C 정도 상승하였고, 이렇게 상승된 온도가 약 60 분 이상 유지됨을 확인할 수 있는 반면, 실시예(TC1)의 경우, 10 분 이내에 반응기 내의 온도가 약 40°C 이상 상승하였고, 이렇게 상승된 온도가 약 70 분 이상 약 32°C 이상으로 유지됨을 확인할 수 있었다. 이를 통해, 발열물질로서 축열재를 사용할 경우, 난방 효율이 증대됨을 확인할 수 있다.

[97] 이와 같이 축열재를 사용하였을 때에 최대온도에 도달하는 데에 소요된 시간이 더 짧고, 최대온도 상승량도 더욱 큰 것은 도 4에 도시된 바와 같이, 일반 열입자에 비하여 축열재가 통기성이 좋고 입자크기가 크기 때문임을 확인할 수 있다.

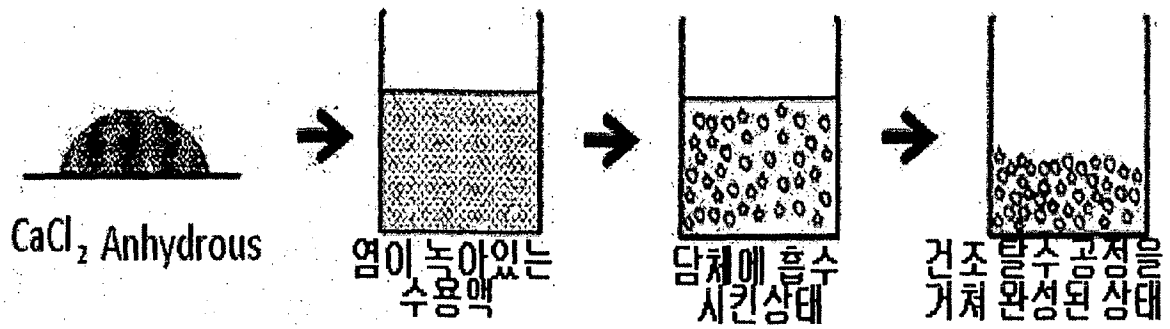
[98]

[99] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

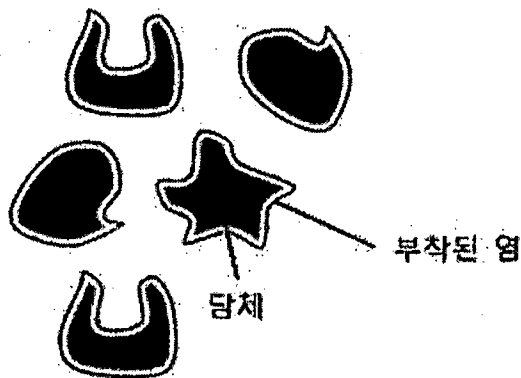
청구범위

- [청구항 1] 다공성 담체; 및 상기 다공성 담체에 함침된 염;을 포함하고, 수화열 에너지가 저장된 축열재.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 다공성 담체는 비표면적이 0.001 내지 10.0 m²/g인 축열재.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 염은 염화금속염, 황산금속염, 질산금속염 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것인 축열재.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 축열재는 가습에 의해 수화열이 발생되어 저장된 수화열 에너지가 낮아지는 것인 축열재.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 축열재의 낮아진 수화열 에너지는 가열 탈수에 의해 회복되는 것인 축열재.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 가열 탈수반응은 태양열, 폐열 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 열에 의해 수행되는 것인 축열재.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 축열재는 평균 겉보기 직경이 0.5 mm 내지 50 mm인 것을 포함하는 축열재.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 축열재는 블록, 벌집 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 형태인 것인 축열재.

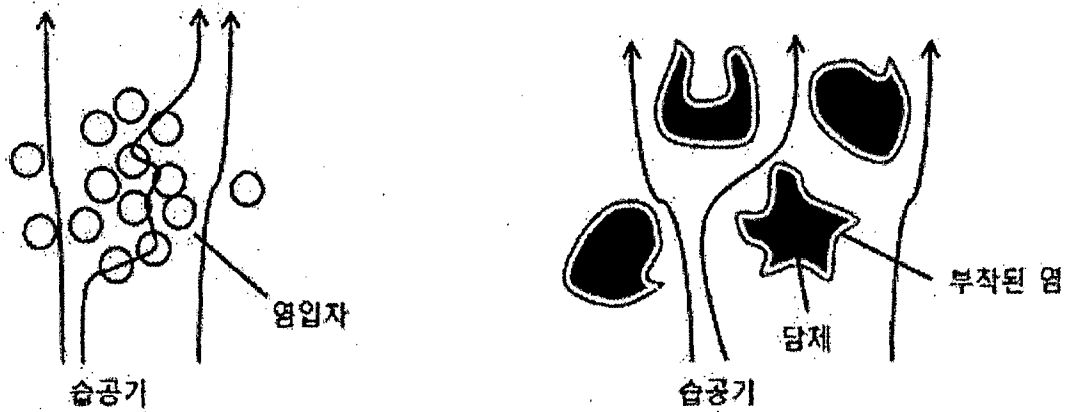
[Fig. 1]



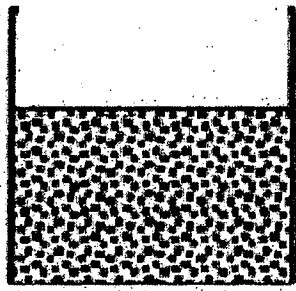
[Fig. 2]



[Fig. 3]

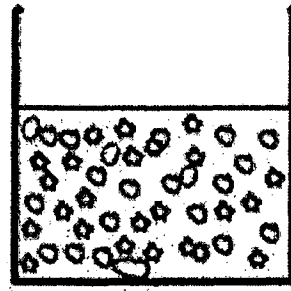


[Fig. 4]



염 입자

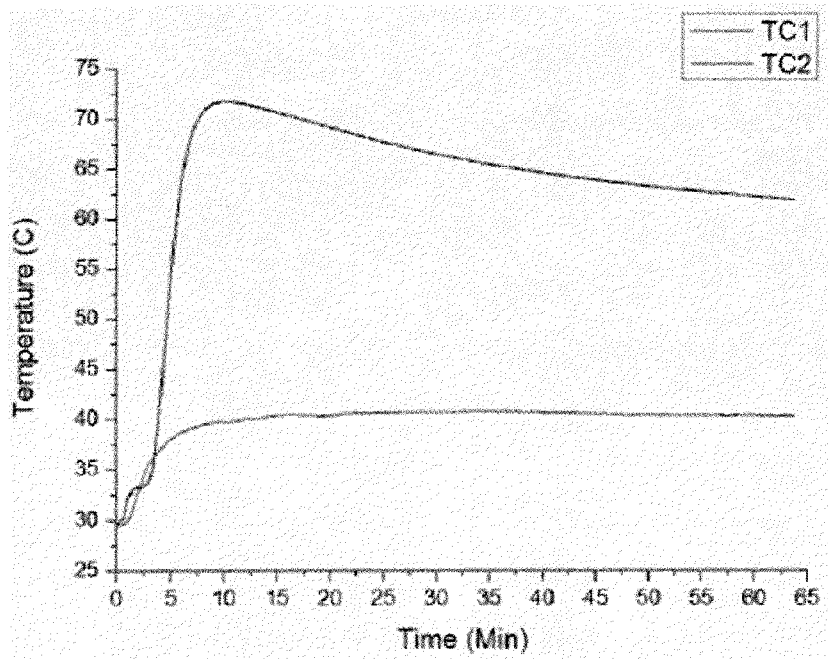
일반적인 입자크기 작다
(통기성 X)



담체에 코팅된 염, 불규칙한 형태

입자크기 크다
(통기성 O)

[Fig. 5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/010639**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C09K 5/16(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 5/16; A62D 1/00; C09K 3/18; C09K 5/08; C09K 5/06; C09K 5/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: heat storage material, heat of hydration, porosity, carrier, chloride metal salt, sulfate metal salt, nitrate metal salt

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 03033041 B2 (INSTITUT KATALIZA SIBIRSKOGO OTDELENIA AKADEMII NA et al.) 17 April 2000 See claims 1, 3, 4; examples 6, 8.	1-8
A	KR 10-2013-0063465 A (KOREA INSTITUTE OF CIVIL ENGINEERING AND BUILDING TECHNOLOGY) 14 June 2013 See abstract; claims 1-3, 12, 13, 15.	1-8
A	KR 10-2007-0029311 A (HYOSUNG CORPORATION) 14 March 2007 See abstract; claims 1, 5, 6; page 2, lines 24-27.	1-8
A	US 4273667 A (KENT, P. J. C. et al.) 16 June 1981 See abstract; claim 1.	1-8
A	US 4537695 A (HAWE, M. et al.) 27 August 1985 See abstract; claim 1.	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 MARCH 2015 (26.03.2015)

Date of mailing of the international search report

27 MARCH 2015 (27.03.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/010639

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 03033041 B2	17/04/2000	AU 667289 B2 AU 8431791 A JP 08-505411 A PT 101203 A RU 2042695 C1 WO 93-04137 A1	21/03/1996 16/03/1993 11/06/1996 31/08/1994 27/08/1995 04/03/1993
KR 10-2013-0063465 A	14/06/2013	KR 10-1326735 B1 US 2013-0139995 A1	08/11/2013 06/06/2013
KR 10-2007-0029311 A	14/03/2007	NONE	
US 4273667 A	16/06/1981	EP 0011411 A1 EP 0011411 B1 JP 55-066984 A JP 57-048027 B KR 10-1982-0002160 B1	28/05/1980 23/12/1981 20/05/1980 13/10/1982 20/11/1982
US 4537695 A	27/08/1985	EP 0087859 A1 EP 0087859 B1 EP 0133803 A2 EP 0133803 A3 EP 0133803 B1 JP 04-072871 B JP 05-070676 B JP 58-157885 A JP 60-063271 A US 4470917 A US 4673520 A US 4740325 A	07/09/1983 20/10/1999 06/03/1985 10/04/1985 20/04/1988 19/11/1992 05/10/1993 20/09/1983 11/04/1985 11/09/1984 16/06/1987 26/04/1988

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09K 5/16(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09K 5/16; A62D 1/00; C09K 3/18; C09K 5/08; C09K 5/06; C09K 5/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 축열재, 수화열, 다공성, 담체, 염화금속염, 황산금속염, 질산금속염

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 03033041 B2 (INSTITUT KATALIZA SIBIRSKOGO OTDELENIA AKADEMII NA 외) 2000.04.17 청구항 1, 3, 4; 실시예 6, 8 참조.	1-8
A	KR 10-2013-0063465 A (한국건설기술연구원) 2013.06.14 요약; 청구항 1-3, 12, 13, 15 참조.	1-8
A	KR 10-2007-0029311 A (주식회사 효성) 2007.03.14 요약; 청구항 1, 5, 6; 제2쪽, 제24-27줄 참조.	1-8
A	US 4273667 A (KENT, P. J. C. 외) 1981.06.16 요약; 청구항 1 참조.	1-8
A	US 4537695 A (HAWE, M. 외) 1985.08.27 요약; 청구항 1 참조.	1-8

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 03월 26일 (26.03.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 03월 27일 (27.03.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 ++82 42 472 7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 03033041 B2	2000/04/17	AU 667289 B2 AU 8431791 A JP 08-505411 A PT 101203 A RU 2042695 C1 WO 93-04137 A1	1996/03/21 1993/03/16 1996/06/11 1994/08/31 1995/08/27 1993/03/04
KR 10-2013-0063465 A	2013/06/14	KR 10-1326735 B1 US 2013-0139995 A1	2013/11/08 2013/06/06
KR 10-2007-0029311 A	2007/03/14	없음	
US 4273667 A	1981/06/16	EP 0011411 A1 EP 0011411 B1 JP 55-066984 A JP 57-048027 B KR 10-1982-0002160 B1	1980/05/28 1981/12/23 1980/05/20 1982/10/13 1982/11/20
US 4537695 A	1985/08/27	EP 0087859 A1 EP 0087859 B1 EP 0133803 A2 EP 0133803 A3 EP 0133803 B1 JP 04-072871 B JP 05-070676 B JP 58-157885 A JP 60-063271 A US 4470917 A US 4673520 A US 4740325 A	1983/09/07 1999/10/20 1985/03/06 1985/04/10 1988/04/20 1992/11/19 1993/10/05 1983/09/20 1985/04/11 1984/09/11 1987/06/16 1988/04/26