

## 탄산염 함침에 의한 복합축열재 제조 및 특성

한 인섭, 서 두원, 이 기성, 홍 기석, 배 강, 우 상국  
한국에너지기술연구소 에너지재료연구팀

### Preparation and Properties of Composite Heat Storage Materials by Carbonate Salts Impregnation

In-Sub Han, Doo-Won Seo, Kee-Sung Lee, Kee-Seog Hong,  
Kang Bai, Sang-Kuk Woo  
Korea Institute of Energy Research

#### 1. 서 론

부존자원이 빈약하여 소요에너지의 대부분을 수입에 의존하고 있는 우리나라는 여전히 경제성장을 상회하는 에너지 소비증가 추세가 지속되고 있으며, 산업부문 중 고온을 이용하는 에너지 다소비 부문인 제철·제강업, 요업, 화학공업 및 금속공업 등에 있어서 고온 예열의 낭비 및 잦은 부품의 교체로 인해 가격 상승, 국제 경쟁력 약화 및 에너지 낭비를 초래하고 있어 에너지 이용효율 향상과 소비절약에 대한 필요성이 날로 커지고 있다.

이에 따라 현재 다량으로 배출되고 있는 여러 가지 폐열의 유용한 이용방법을 적극적으로 개발하여 에너지의 효율적인 이용과 에너지 절약을 도모하는 것이 바람직하다고 할 수 있다. 일반적으로 폐열 등의 열에너지는 양적으로나 질적으로 변동이 심하기 때문에 원하는 형태의 균일하고 안정된 열에너지로 이용하기 위해서는 열에너지 공급원과 사용처 사이에 축열 시스템을 설치하여 불규칙하게 공급되는 열에너지를 일단 저장한 후 필요시에 균일하고 안정된 열에너지를 공급할 수 있는 열저장 기술이 필요하다.

열저장 기술은 여러 가지 방법이 있으나, 이 중에서 물질의 상(phase) 변화에 수반되는 용해열 또는 결정전이열 등을 이용하는 잠열축열 방법에 대한 연구가 많이 수행되고 있는데, 이는 현열을 이용한 축열 방법에 비해 축열밀도가 크고 일정시간 동안 일정한 온도를 유지할 수 있다는 장점을 가지고 있기 때문이다.

따라서 본 연구에서는 에너지의 효율적인 이용 및 에너지 절약을 도모하고자 산업 고온 폐열을 저장할 수 있는 복합 축열재를 개발하고자 하였다. 이를 위하여 MgO 원료를 이용한 다공성 세라믹 축열재를 제조한 후, 400~500°C 범위의 용융점을 갖는 무기 탄산염을 잠열재로 하여 MgO 축열재에 함침시켜 그 특성을 조사하고 복합축열재로서의 사용가능성을 검토하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1. 출발원료

MgO 분말을 이용한 세라믹 다공체 제조는 MgO(S95) 분말을 attrition mill(KMC, 국내)

을 사용하여 미분쇄 함으로써 소성후 기계적 특성을 향상시키고 동시에 소결체 내에 매우 작은 개기공을 갖는 다공체가 되도록 하여 탄산염의 용융시 함침이 쉽게 되도록 하였다.

Attrition milling 조건은 분쇄시간을 1시간과 3시간으로 하였으며, 분쇄된 MgO 분말은 소결 후 기계적 특성 향상을 위한 소결조제로  $Al_2O_3$ 를 10wt% 첨가하였다.

성형체 제조를 위한 원료 준비는 MgO와  $Al_2O_3$ 에 성형 보조제인 CMC(#6800, 국내) 2wt%와 1wt%의 분산제(Cerasperse, Japan)를 물과 함께 첨가하여 볼밀에서 24시간 습식혼합을 통하여 분무건조(spray drying)를 위한 슬러리를 제조하였다. 이때 분무건조 조건은 건조기 내의 온도를 190~200℃, atomizer의 회전속도를 10000 rpm, 원료 슬러리의 주입속도를 3ℓ/hr로 하였다.

## 2.2. 다공성 MgO 축열재 제조

3시간 attrition milling하여 분무건조된 분말은 성형체 제조를 위해 50mm의 직경을 갖는 원형몰드에서 일축가압으로 성형하였으며, 이때의 성형압력은  $300kg/cm^2$ 로 하였다.

성형체의 소결은 super kanthal 발열체로 구성된 전기로에 알루미늄나 세터에 알루미늄나 분말을 바닥에 깔고, 그 위에 성형시편을 올려놓고 소성하였으며, 소성온도는 1150℃, 1200℃, 1250℃ 및 1300℃로 변화를 주어 소성온도에 따른 소결특성 변화를 조사하였다. 이때 각 온도에서의 소성조건은 실온에서 600℃까지는 3℃/min, 600℃에서 각각의 최고 소성온도까지는 3℃/min로 하였으며, 유지시간은 600℃에서 30분, 각각의 최고 소성온도에서 60분으로 하여 소결체를 제조하였다.

## 2.3. 복합축열재 제조

열저장용 복합 축열재는 MgO+10wt% $Al_2O_3$  조성을 갖는 축열재 소결체에 32.1wt%  $Li_2CO_3$ +33.4wt% $Na_2CO_3$ +34.5wt% $K_2CO_3$ 와 44.3wt% $Li_2CO_3$ +55.7wt% $Na_2CO_3$  조성을 갖는 탄산염을 [그림 1]과 같은 1000℃,  $7kg/cm^2$ 의 압력까지 가열, 가압할 수 있는 전기로에서 700℃,  $5kg/cm^2$ 의 압력을 가하여 공용시켜 MgO 축열재에 함침시키는 가압함침법을 이용하여 제조하였다.

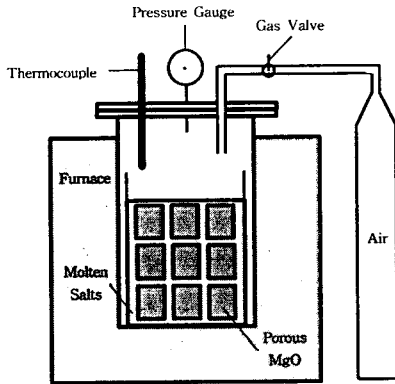
## 2.4. 측정 및 분석

분무건조하여 과립화된 입자, 소성온도에 따른 소결체 및 가압함침에 의한 복합축열재의 미세구조는 SEM(Philips, Model XL-30, Netherlands)을 이용하여 분석하였다.

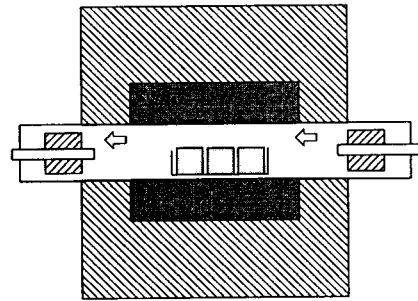
소성온도에 따른 소결체의 결정상과 가압함침에 의한 공용탄산염의 함침 여부는 X-ray 회절분석기(Rigaku, Ultima, Japan)를 이용하였다.

한편 탄산염이 함침된 복합축열재의 축열성능 평가는 공기반응 실험, 내구성 실험을 하였으며, 공기반응 실험은 공용 탄산염이 함침된 시편을 칭량한 후, [그림 2]에서 보는 바와 같이 관상로 내의 알루미늄나 보트 중앙에 넣고 압축공기를  $2kg/cm^2$ 의 압력으로 공급하면서 상온에서 400℃까지 가열하였다. 가열 후의 냉각은 로냉으로 하였으며, 3cycle/day로 실험을 행하였다. 내구성 실험은 siliconit 발열체를 사용한 box형 전기로에 40mmL×40mmW×10mmT 크기로 제조된 복합 축열재를 10단 적층시키고, 이들 축열재의 표면과 적층단 사이에 T-type 열전대를 설치한 후, ceramic fiber module 내에 설치하여 가열/냉각에 따른 내구

성 실험을 수행하였다. 내구성 실험 조건은 상온에서 600℃까지 1.5℃/min의 속도로 승온시키고 최고 온도에서 1시간 유지한 후, 다시 상온까지 1.5℃/min의 속도로 냉각하는 과정을 1사이클로 하였다. 공기반응 및 내구성 실험을 마친 시편은 온도 profile 평가 및 DSC(TA Instrument, DSC2910, U.S.A.)을 이용하여 열량을 분석하여 그 성능을 평가하였다.



[그림 1] 가압함침법을 이용한 복합 축열재 제조장치



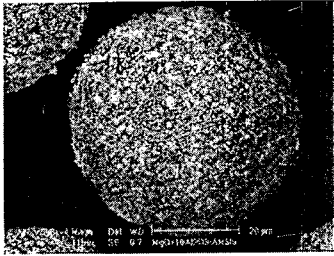
[그림 2] 복합 축열재의 공기반응 실험용 관상로 및 시편 설치

### 3. 결과 및 고찰

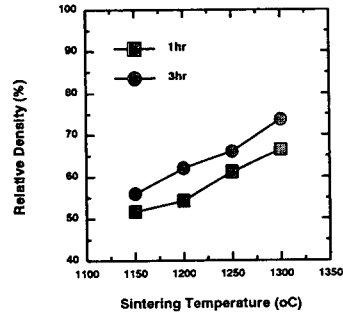
#### 3.1. 소성온도에 따른 기계적 특성 및 미세구조

[그림 3]은 분무건조한 과립의 분말을 주사전자현미경으로 입자의 크기 및 형태를 관찰한 사진이다. 과립의 크기를 보면 약 50 $\mu\text{m}$  전후이며, 그 형태를 관찰해 보면 attrition mill에 의해 미분쇄된 입자들이 서로 응집되어 구형화를 이루고 있으며, 분무건조된 분말에서 대표적으로 나타날 수 있는 결합인 도넛(doughnut) 형태나 오목하게 찌그러진(apple shape) 형태가 없는 균일한 분말로 제조되었음을 알 수 있다. 또한 단일 과립내에서 미분쇄된 입자들 사이에 존재하는 기공도 거의 일정한 크기로 매우 미세하게 형성되어 있음을 알 수 있다.

[그림 4]는 1시간 및 3시간 attrition milling한 MgO+10wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체의 소성온도에 따른 밀도를 Archimedes법으로 측정한 결과이다. 소결밀도는 attrition milling 시간에 관계없이 소성온도 증가에 비례하여 증가되고 있음을 알 수 있다. 한편 분쇄시간에 따른 밀도와 기공율을 계산해 보면 1시간 분쇄한 경우의 소결체는 상대밀도 51~66%에 기공률 45~25%, 3시간 분쇄한 경우의 소결체는 상대밀도 55~73%에 기공률 22~10%를 나타냄으로써 3시간 분쇄하여 소성할 경우에는 약 20% 정도가 폐기공으로 존재할 수 있음을 예측할 수 있었다. 따라서 상대적으로 미분의 원료를 사용하여 과립화하여 소결할 때에는 성형압력의 조절을 통한 성형체내의 기공을 적절히 조절해야 폐기공의 제어에 의한 용융염의 함침을 쉽게 할 수 있음을 알 수 있었다.



[그림 3] 3시간 attrition milling하여 분무건조한 MgO+10wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 과립의 주사전자현미경 사진



[그림 4] MgO+10wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹 다공체의 소성온도에 따른 상대밀도

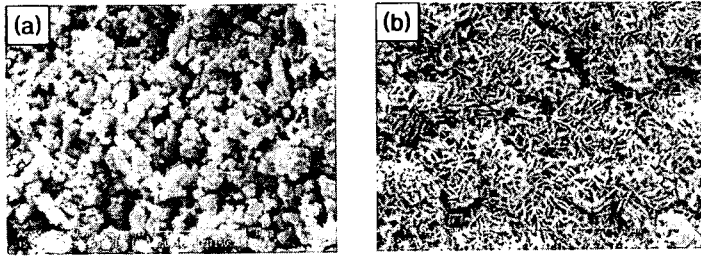
[그림 5]는 3시간 attrition milling하여 소결한 MgO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 다공체의 꺾임강도 측정후 과단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 미세구조는 소성온도에 따라 큰 차이를 보이고 있는데, 1150°C에서 소성한 소결체는 좁은 입도분포를 갖는 1 $\mu$ m 이하의 미분쇄 입자들이 균일하게 형성되어 있으며, 기공의 분포도 약 1 $\mu$ m 이하로 일정하게 분포되어 있는 형태의 다공체를 이루고 있음을 알 수 있다. 그러나 1300°C에서 소성한 소결체의 과단면은 전체적으로 분쇄에 의한 불규칙하고 각진 입자들은 모두 사라지고 3차원적으로 교차되면서 연결되어 매우 치밀하게 결합하고 있는 상태를 나타내고 있다. 이에 따라 이들 입자들에 의해 형성된 기공들도 1 $\mu$ m 이하의 아주 미세한 크기로 조밀하게 산재해 있는 다공체를 이루고 있음을 볼 수 있다.

따라서 MgO를 이용하여 기계적 특성이 향상된 세라믹 다공체를 제조하기 위해서는 전술한 출발원료 입자 크기의 제어와 함께 소성온도를 변화시킴으로써 MgO와 소결조제인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>간의 반응에 의한 결정구조에 변화를 줌으로써 미세기공의 확보 및 기공크기의 제어가 가능함을 알 수 있었다. 또한 이렇게 함으로써 용융염과 같은 잠열재를 기공에 쉽게 함침시키고 실제 장기간 사용시에도 함침된 염이 표면으로 용출되지 않는 안정된 축열성능을 갖는 복합축열재가 제조될 수 있음을 알 수 있었다.

### 3.2. 복합축열재의 특성

<표 1>은 1300°C에서 소성한 MgO+10wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체에 두 가지의 탄산염을 각각 가압함침시킨 복합축열재의 소결밀도를 측정한 결과이다. 표에서 보는 바와 같이 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 공융염을 함유한 MgO 복합 축열재(이하 MgO-Al-Ink라 명명함)와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 공융염을 함유한 복합축열재(이하 MgO-Al-In이라 명명함)가 2.97~2.99g/cm<sup>3</sup>로 거의 유사한 값을 나타내고 있었다.

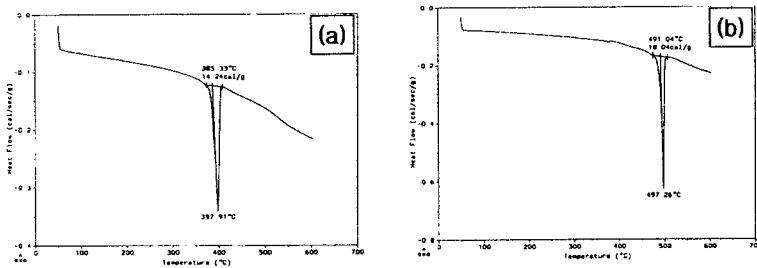
[그림 6]은 MgO-Al-Ink와 MgO-Al-In 복합축열재의 DSC 측정 결과이다. MgO-Al-Ink 복합축열재 내에 함유되어 있는 공융염에 의한 용융점은 약 385°C이며, 이때의 용융 열량은 약 14.24cal/g 정도로 측정되었다.



[그림 5] 3시간 attrition milling하여 소성한 MgO+10wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 소성온도에 따른 파단면 미세구조  
(a) 1150°C (b) 1300°C

<표 1> 가압함침법에 의한 MgO+10wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합축열재의 소결밀도

함침 탄산염 조성	소결밀도 (g/cm <sup>3</sup> )	비 고
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.99	Attrition Milling : 3hr 소 성 온 도 : 1300°C
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.97	

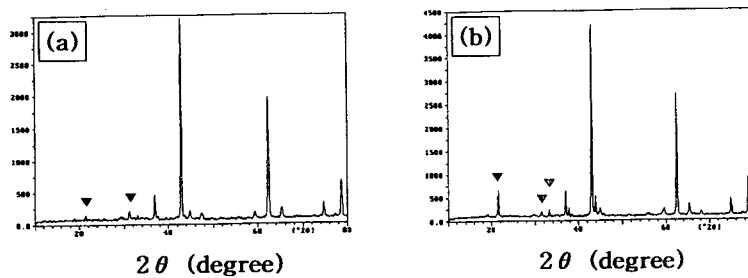


[그림 6] 가압함침법에 의한 MgO+10wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합축열재의 DSC 측정 결과  
(a) MgO-Al-Ink (b) MgO-Al-In

한편 MgO-Al-In 복합 축열재 내에 함유되어 있는 공융염에 의한 용융점은 약 491°C이며, 이때의 용융 열량은 약 18.04cal/g 정도로 측정되어 문헌에 의한 용융점과 거의 동일한 값을 나타내고 있으며, 용융에 의한 흡열 peak도 단일 peak로 나타남으로써 함침법에 의한 균일한 공융염이 형성되고 있음을 알 수 있었다.

[그림 7]은 이들 복합축열재 내에 공융염의 함침 여부를 살펴보기 위해 X-ray 회절 분석한 결과를 나타낸 것으로  $MgO \cdot Al_2O_3$  스피넬 결정의 peak와 공융염에 의한 결정 peak들 (▼ 표시 부분)이 나타나고 있어 가압에 의한 공융염의 함침을 확인할 수 있었다.

따라서 가압함침법에 의한 공융염의 담지 방법이 용융점이 높으면서 균일한 공융 탄산염을 형성함을 알 수 있었으며, 이를 순수한 MgO 다공체에 함침시킨 축열재의 X-ray 회절 분석 결과와 비교한 결과, 공융염의 존재에 의한 결정 peak의 세기가 다소 증가된 것으로 보아  $Al_2O_3$ 의 첨가에 의해 기계적 특성이 향상되면서도 보다 많은 공융염을 담지할 수 있는 복합축열재가 제조되었음을 알 수 있었다.



[그림 7] 가압함침법에 의한  $MgO+10wt\%Al_2O_3$  복합축열재의 X-ray 회절패턴  
(a)  $MgO-Al-Ink$  (b)  $MgO-Al-In$

### 3.2. 복합축열재의 공기반응 실험

공기와의 접촉 실험을 400, 800, 1200시간 행한 후, 이들의 밀도 증감을 측정된 결과, 공기와의 접촉시간이 많을수록 밀도가 약간 감소하는 경향을 나타내었는데, 이것은 복합축열재 내의 공융 탄산염이 장시간 공기와의 접촉으로 인해 산화되어 증발하였기 때문으로 생각된다.

또한 공기와의 접촉 실험 후, 이들의 상변화를 관찰한 결과, [그림 8]에서 보는 바와 같이 가압함침법에 의한 시편 모두 1회시의 peak와는 큰 차이가 없으나, 미확인 peak들이 일부  $2\theta$  (▼ 표시 부분)에서 나타나는 것으로 보아 공기와의 반응으로 인한 퇴화반응을 예측할 수 있었다.

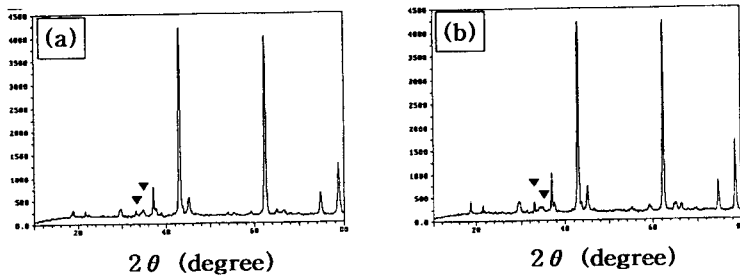
### 3.3. 복합축열 시스템의 구성

본 연구에서는  $MgO+10wt\%Al_2O_3$  축열재에 공융염의 용융온도가 약  $480^\circ C$ 로 가장 높은  $Li_2CO_3/Na_2CO_3$  2성분계 탄산염을 가압함침시킨 복합축열재를 심야전력용 온풍기에 설치하여 복합축열 시스템을 구성하였다.

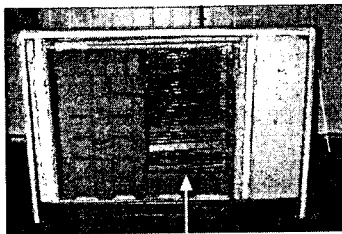
심야전력용 온풍기는 국내 H(주)에서 제조한 축열용량  $2.4kW/h$ , 총 축열시간 10hr, 축열열량  $14,880kcal$ 인 축열식 전기 난방기로서 [그림 9]와 같이 내부에 시즈히터와 축열벽들로

구성되어 있으며, 축열벽들은 산화철( $Fe_2O_3$ )이 주성분인 벽들이 적층되어 있었다.

따라서 본 연구에서는 복합축열 시스템의 구성을 위하여 [그림 10]에서 보는 바와 같이 탄산염을 함유한  $MgO+10wt\%Al_2O_3$  복합축열재를 온풍기 내의 한쪽열에 적층시켜 축열 시스템을 구성하였다. 온풍기의 성능평가는 기존의 산화철 계열 축열벽들만으로 구성된 온풍기와 본 연구에서 개발된 복합 축열재가 장착된 온풍기와의 가열/냉각에 의한 온도 특성을 분석하여 축열효과를 평가하였다.

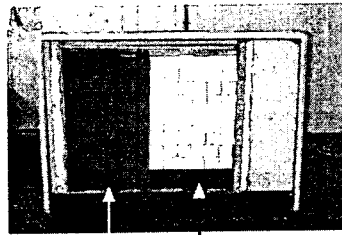


[그림 8] 복합축열재의 1200시간 공기반응 실험 후의 X-ray 분석 결과  
(a)  $MgO-Al-Ink$  (b)  $MgO-Al-In$



시즈히터

[그림 9] 심야전력용 온풍기 내부의 축열벽들 및 시즈히터



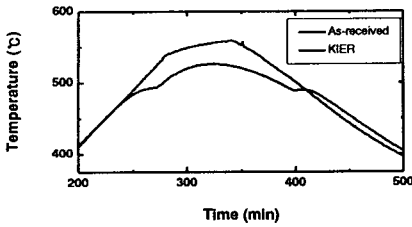
기존 축열벽들 개발된 축열벽들

[그림 10] 개발된 복합축열재를 설치한 심야전력용 온풍기 복합축열 시스템

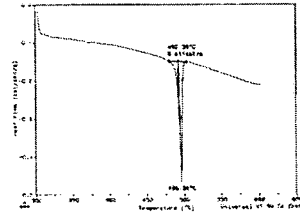
### 3.4. 복합축열재의 내구성 평가 및 시스템 축열성능 평가

복합축열재의 400cycle 후 가열/냉각 특성 곡선을 보면 [그림 11]에서 보는 바와 같이 본 연구에서 개발한 복합 축열재가 기존의 축열벽들에 비해 최고 축열온도는 약  $50^{\circ}C$  정도 낮지만,  $500^{\circ}C$  온도부분을 정밀분석 하면  $490^{\circ}C$  부근에서 잠열재로 함침된 탄산염의 상변화에 의한 축열효과는 더 크고, 이로 인한 유지시간이 상대적으로 우수한 것으로 나타났다.

[그림 12]는 400cycle 내구성 실험을 수행한 복합축열재의 DSC 분석 결과이다. 복합 탄산염의 공융온도가  $492^{\circ}C$ 로  $500^{\circ}C$  부근의 용융/응고 특성을 유지하고 있으며, 그때의 열량은  $8.6cal/g$ 임을 알 수 있었다.

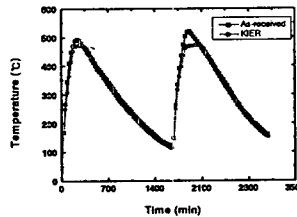


[그림 11] 400cycle 가열/냉각후 기존벽돌과 개발된 복합축열재의 온도 특성



[그림 12] 탄산염 함침 복합축열재의 1500시간 가열/냉각 후 DSC 결과

[그림 13]은 심야전력용 온풍기를 이용한 복합축열 시스템의 가열/냉각에 의한 축열성능을 측정한 결과로서 두 개의 축열 벽돌 모두 유사한 축열 곡선을 나타내고 있다. 그러나 이 결과에서도 본 연구에서 개발된 복합 축열재가 기존의 벽돌에 비해 냉각과정중의 온도유지 시간이 길어지고 있는 것으로 보아 복합 탄산염의 함유에 의한 축열 효과는 우수하다고 볼 수 있다.



[그림 13] 개발된 복합축열재와 기존 축열벽돌의 가열/냉각에 따른 축열성능

#### 4. 결론

MgO+10wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹 다공체를 제조한 후, 열적 성질이 가장 우수한 것으로 판단된 44.3wt%Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+55.7wt%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 공융 탄산염을 가압함침법에 의해 세라믹 다공체에 침투시켜 복합축열재를 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 복합축열재의 소결밀도는 2.97g/cm<sup>3</sup>이었으며, 약 20~30%의 기공률을 나타내었다.

(2) 상온에서 600°C까지 가열/냉각을 반복하면서 150회 내구성 실험을 수행한 결과, 1회 때의 온도곡선보다는 완만해진 결과가 나타나, 가열/냉각의 반복에 의해 공융염의 일부가 퇴화되고 있음을 예측할 수 있었다.

(3) 개발된 복합 축열재를 이용하여 심야전력용 온풍기의 축열시스템에 설치한 후, 기존의 산화철계 축열 벽돌과 가열/냉각에 의한 축열성능을 비교한 결과, 공융 탄산염의 용융온도인 490°C 부근에서 기존의 벽돌에 비해 우수한 온도 지속능력을 나타내어 열적 특성이 우수한 복합 축열재가 제조되었음을 알 수 있었다.