HWAHAK KONGHAK Vol. 28, No. 6, December, 1990, pp. 684-690
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

$Ca(OH)_2/CaO$계 열화학 반응사이클을 이용한 축열에 관한 연구
– 반응특성에 미치는 출발 물질의 영향 –

이수각 · 김종식* · 이영세* · 架谷 昌信**

경북산업대학 공업화학과
*계명대학교 화학공학과
**나고야대학 화학공학과
(1990년 7월 2일 접수, 1990년 10월 11일 채택)

A Study of Heat Storage Utilizing $Ca(OH)_2/CaO$ Thermochemical Reaction Cycle
—The Effect of the Starting Materials on the Reaction Characteristics—

Soo-Kag Lee, Jong-Shik Kim*, Young-Sei Lee* and Hasatani Masanobu**

Dept. of Ind. Chem., Kyungpook Sanup Univ., Daegu, Korea
**Dept. of Chem. Eng., Keimyung Univ., Daegu, Korea*
***Dept. of Chem. Eng., Nagoya Univ., Nagoya, Japan*
(Received 2 July 1990; accepted 11 October 1990)

요 약

화학적 열저장을 할 목적으로 본 연구에서는 기초적인 관점에서 반응 출발물질로 여러 가지 석회석을 시료로 사용하여 $Ca(OH)_2/CaO$계 열화학 반응사이클에 있어서 반응성에 대한 연구를 수행하였다. 이 열화학 반응사이클의 반응속도는 수증기 발생장치가 부착된 미량 열천칭에 의해 측정하였다. 실험 데이터는 반응온도 75-450℃, 시료의 평균입경 5 μm이하, 수증기 농도 25 vol.% 이하의 실험조건에서 얻은 결과이다.

본 연구의 실험범위내에서는 소성된 dolomite중 산화 마그네슘이 수화과정중에 수화되지 않음을 알았다. 따라서 소성된 dolomite중 산화마그네슘은 반응과정의 수학적 모델링에서 불활성 물질로 취급할 수 있었다. 또한 소성 dolomite중 CaO의 수화반응에 대한 반응속도 상수는 다른 소성된 석회석중의 그것에 비해 약 1.5배 정도 높은 값을 나타내었으며, $Ca(OH)_2$ 탈수반응의 반응속도는 모든 종류의 석회석이 거의 일정함을 알 수 있었다.

Abstract—For the purpose of chemical heat storage, in this study, the reactivities of $Ca(OH)_2/CaO$ thermochemical reaction cycle were studied from a fundamental point of view with various kinds of limestone. The reaction rate of the thermochemical reaction cycle was measured using a micro-thermobalance equipped with steam generator. The experimental data was obtained at conditions: the reaction temperature 75-450°C, the reactant particle size under 5 μm and the steam concentrations under 25 vol.%.

In the present study, it was found that the magnesium oxide of the calcined dolomite was not hydrated during the hydration process under the studied experimental conditions. The magnesium oxide of the calcined dolomite was regarded as an inert material for modelling reaction kinetics. The reaction rate constant for the hydration of CaO in the calcined dolomite was about 1.5 times higher than that for the hydration of CaO in other calcined limestones, but the reaction rate for the dehydration of $Ca(OH)_2$ is almost constant for all kinds of limestones.

1. 서 론

최근들어 대기의 오존층 파괴문제가 대두되면서 열펌프에 사용되는 CFC(Chloro Fluoro Carbon)냉매를 규제하려는 세계적인 움직임이 일어나고 있으며 환경훼손이 없는 새로운 대체냉매 또는 열펌프의 개발은 필수적이다. 이와 관련하여 화학축열법은 잠재적으로 화학열펌프에 응용이 가능하고 축열밀도가 현열 및 잠열 축열법에 비해 대단히 크므로 많은 연구가 수행되고 있는 실정이며, 본 연구에서는 여러 가지 장점을 가진 $Ca(OH)_2/CaO$ 가역 열화학 반응계를 선택하였다. [1].

이에 관련된 연구는 Matsuda 등[2]이 $Ca(OH)_2/CaO$계 가역 열화학 반응에 있어서 CaO 수화반응 및 $Ca(OH)_2$ 탈수반응의 반응속도론적인 해석과 실험을 수행하였으며, 열중량 분석을 근거로 한 실험결과로부터 두 반응에 대하여 반응중간체가 존재하는 복합반응이 일어난다고 가정하고 grain model에 의한 화학반응속도식 및 반응속도 상수를 결정하였다. 또한 Lee 등[1,3]은 입경의 증대에 따른 수증기의 확산 영향에 대하여 총괄반응속도(overall reaction rate)해석 및 실험치를 비교 분석과 동시에 화학열펌프에 응용할 목적으로 감압상태에서의 $Ca(OH)_2$ 열분해에 대한 연구가 보고되고 있다. 본 반응계는 우리나라의 부존자원인 석회석, dolomite 등으로부터 탈탄산시켜서 만들어지고 있으며, 이들은 산지에 따라 석회석, dolomite의 화학성분이 조금씩 다르기 때문에 이에 대한 반응특성은 화학축열재로 사용할 경우를 대비하여 검토할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 dolomite 및 여러 가지 석회석을 시료로 사용하였으며, 이들 시료를 열분해시켜서 생성된 물질과 수증기와의 수화반응 및 수화반응에 의해 생성된 물질의 탈수반응의 반응특성에 대하여 검토하였다. 또 석회석 성분 차이에 따라 반응특성에 미치는 영향과 그 요인에 대한 고찰도 기술하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 실험한 실험장치는 Lee 등[1]이 사용한 TGA(Shimazu Co. Ltd., TGA-30)이며, 그 개략도는 Fig. 1에 도시하였다. 실험장치의 전체는 micro 열천칭과 수증기 발생기로 되어 있으며, 수증기는 수증기 발생장치내의 니크롬선 가열기(heater)로 공급되는 전력과 냉각기(condenser)의 냉각수 온도를 조절하므로서

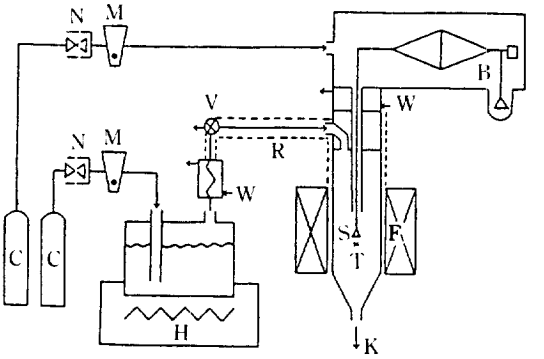

Fig. 1. Schematic drawing of the experimental apparatus employed.

B: Balance C: N_2 cylinder
F: Furnace H: Heater
K: Moisture content measurement
M: Flow meter N: Needle valve
R: Ribbon heater S: Sample holder
T: Temperature measurement point
V: Triangular valve W: Cooling water

Table 1. Percent of CaO for various limestone

Sample No.	Wt % of CaO	Name
I	64.7	Dolomite
II	86.4	Limestone
III	97.9	Limestone
IV	95.9	Limestone
V	59.4	Limestone + SiO_2

일정한 양의 수증기가 발생된다. 발생된 수증기는 운반가스(carrier gas)로 질소를 사용하여 열천칭(thermo balance)의 석영(quartz) 반응관에 유입하도록 되어 있다. 반응관을 통과하는 수증기 분압은 반응관 출구에서 흡습제(본 연구에서는 무수 과염소산 마그네슘을 사용했다)를 사용하여 무게 증가량으로부터 구하였다. 반응속도는 천칭내 백금으로 만든 시료통의 밑에 설치되어 있는 Pt/Pt-13% Rh 열전대에 의해 검출 및 측정을 하였으며 온도제어용 프로그램 조절기(controller)에 의해 일정한 온도를 유지하였다.

먼저 반응물질의 시료는 Table 1에 도시한 물질을 사용하여 체(sieve)의 크기가 5 μm인 체를 사용하여 습식 체질법으로 체질하여 석회석 시료를 만들었고 시료의 양은 건조기(250℃)에서 약 3시간 정도 건조시킨 시료 약 10 mg씩 취하였다[2].

실험은 일정한 입경의 석회석을 sample holder에 넣은 후, 약 900℃에서 탈탄산시킨 것(CaO)을 시료로

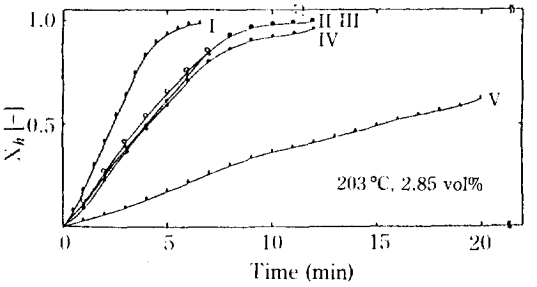

Fig. 2. Conversion against time for hydration of CaO with various kinds of limestone.

사용하였다. 먼저 CaO 수화반응은 열분해에 의해 생성된 CaO를 설정된 반응온도까지 온도를 내린 후 일정한 농도의 수증기를 반응관에 도입시킴으로써 시작하였다. 이 때 수증기 농도는 운반가스(carrier gas)로 질소를 사용하여 조절하였으며, 유입 가스의 유량은 CaO수화반응 및 $Ca(OH)_2$ 탈수반응의 경우 모두 100 ml/min로 하였다. 수화반응이 완료된 $Ca(OH)_2$ 생성물은 반응관의 수증기 농도를 높여서 가열시 $Ca(OH)_2$ 열분해가 일어나지 않도록 하여 $Ca(OH)_2$의 반응속도를 설정하였다. 설정된 반응온도에서 곧 일정한 수증기 농도로 감소시켜서 $Ca(OH)_2$ 탈수반응을 시작하였다. CaO 수화반응 및 $Ca(OH)_2$ 탈수반응중 반응속도는 시간에 따른 시료무게 변화를 근거로 하여 결정하였으며, 시료의 무게변화는 반응이 끝날 때까지 연속적으로 측정 기록하였다.

본 연구의 실험조건은 다음과 같다.

반응온도 수화반응 : 75-350℃

탈수반응 : 400-450℃

수증기 농도 : 25 vol.% 이하, N_2=balance

3. 실험결과 및 고찰

본 반응해석에 있어서 CaO 수화반응의 전화율(conversion) X_h 및 $Ca(OH)_2$ 탈수반응의 전화율 X_d는 다음과 같은 식으로 나타내며 실험을 근거로 한 무게변화로부터 구하였다.

$$X_h = \frac{(W - W_o)/W_{CaO}}{M_{Ca(OH)_2}/M_{CaO} - 1}$$

$$X_d = \frac{(W_o - W)/W_{Ca(OH)_2}}{1 - M_{CaO}/M_{Ca(OH)_2}} \qquad (1)$$

여기서 M과 W는 각각 분자량과 시료의 무게를 나타내고, o는 초기치를 표시하고 있다.

Table 2. Constituent analysis of dolomite

Materials	I.g. loss	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3
wt%	46.81	0.71	34.4	18.00	0.08

3-1. 여러 가지 석회석의 수화반응특성

Fig. 2에는 여러 가지 석회석을 사용하여 열분해시켜서 만든 CaO의 수화반응에서 얻은 실험결과를 나타낸 것이다. 이 그림에서 시료 번호가 II, III, IV인 석회석의 경우에는 거의 같은 반응속도를 나타내고 있다. 한편 시료번호가 I인 dolomite의 경우는 다른 석회석에 비하여 반응속도가 큰 편이나 시료번호가 V이며 SiO_2가 많이 포함된 석회석의 경우에 반응속도가 적은 편임을 알 수 있다. 이와 같이 석회석 성분에 따라 나타나는 반응특성의 차를 조사하기 위하여 본 연구에서는 우선 Fig. 2를 근거로 하여 축열밀도는 보통의 석회석에 비해 적지만 반응속도론적인 측면에서 축열재로 가장 유망할 것으로 생각되는 dolomite에 대하여 검토하기로 하였다. 따라서 본 연구에서는 Table 2에 나타낸 화학조성을 가진 dolomite를 이용하여 dolomite와 석회석의 반응특성을 주로 검토함과 동시에 시료차에 따라서 반응특성이 다른 요인과 여러 가지 석회석에 대한 화학 축열재로서의 적용성 등에 대하여 서술하고자 한다.

3-2. Dolomite의 반응특성

3-2-1. 수화반응

Dolomite의 반응특성을 조사하기 위해서는 먼저 열분해시켜서 생성된 dolomite중에 포함된 CaO와 MgO 성분의 반응특성을 각각 하나씩 별개로 검토할 필요가 있다. 일반적으로 MgO의 수화반응속도는 CaO의 수화반응속도에 비하여 매우 느리다는 것으로 알려져 있으며[4,5], $Mg(OH)_2$/MgO의 평형온도는 수증기 압력이 대기압의 경우에는 378℃[6]로서 $Ca(OH)_2$/CaO의 평형온도 510℃보다 낮은 편이다.

본 연구에서는 MgO 수화반응의 반응속도가 느리다는 것을 확인하기 위하여 magnesite의 탈탄산 열분해반응에 의해 생성된 magnesia(MgO)와 수증기와의 수화반응을 본 실험조건하에서 수행해 본 결과 수화반응이 일어나지 않았다. 이 결과가 dolomite에도 적용되는가를 검정하기 위한 방안으로 열분해시켜서 생성된 소성 dolomite를 사용하여 여러 가지 실험조건에서 수화반응을 시킨 후 생성물질을 X-ray diffraction(X선 회절)에 의해 측정해 보았다. 그 결과의 한 예를 Fig. 3

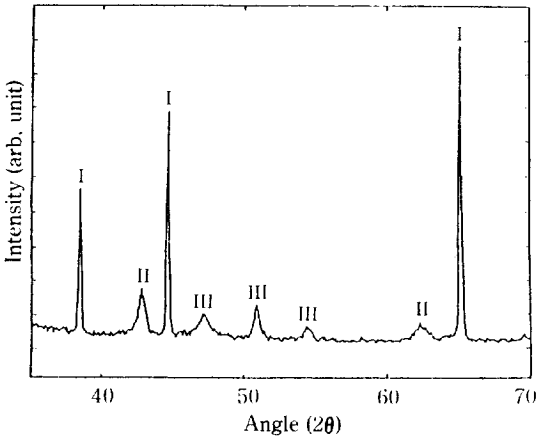

Fig. 3. XRD spectra of the sample after the hydration of calcined dolomite.

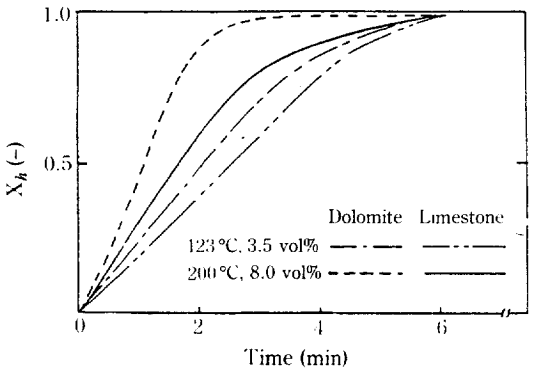

Fig. 4. Conversion against time for the hydration of dolomite as compared to limestone.

에 도시하였다. 이 그림에서 I는 Al, II는 MgO, III은 $Ca(OH)_2$를 나타내고 있으며, Al은 시료통으로 사용하였기에 나타나나 MgO는 수화반응이 전혀 일어나지 않았음을 알 수 있다. 따라서 열분해된 dolomite중의 MgO는 본 반응조건에 있어서 사실상 불활성 물질(inert material)로 생각하였다.

이상과 같은 전제하에서 Fig. 4에는 열분해하여 생성된 dolomite중의 CaO와 수증기와의 반응을 예로 나타내었다. 이 그림에는 비교를 위하여 석회석에 의한 실험결과도 함께 나타내었다. 이 그림으로부터 본 실험하에서는 어느 경우에도 dolomite중의 CaO 수화반응속도가 다른 석회석중의 CaO 수화반응속도보다 상대적으로 큰 요인을 생각해 보기로 한다. 먼저 dolomite중에 존재하는 MgO가 촉매작용을 하는지, 하지 않는지 여부를 조사할 목적으로 다음과 같이 수행하

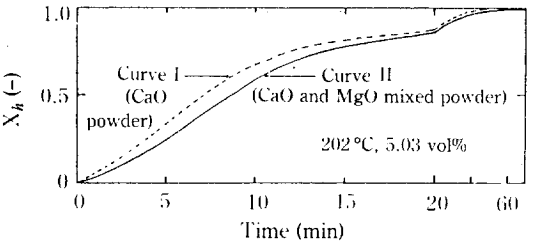

Fig. 5. Conversion against time for the hydration of calcined $Ca(OH)_2$ as compared to synthetic dolomite, the mixture of $Ca(OH)_2$ and $Mg(OH)_2$.

였다. 즉 본 실험에 사용한 dolomite를 가상해서 석회석 및 magnesite 원석의 분말(<5 μm) 시료를 정량비로 혼합해서 가상의 dolomite를 만들어 시료로 사용하였다. Fig. 5에는 이와 같이 수행한 실험결과를 도시한 것이다. 이 그림으로부터 CaO만의 경우와 CaO · MgO 혼합물의 경우 모두가 수화반응속도는 Fig. 4에서와 같은 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 따라서 dolomite중의 MgO는 CaO 수화반응에 대한 특별한 촉매작용을 나타내지 않는 것으로 생각된다. 석회석 자체는 여러 가지 결정형태(예를 들면 六方, 斜方 및 單斜型)가 존재하고 있으며 여러 가지 결정을 가지는 석회석으로부터 열분해 탈탄산에 의해 생성된 CaO는 단일의 等軸型 결정구조를 가지고 있다[7]. 한편 Fig. 2에서 도시한 dolomite와 仙化 석회석은 각각 $CaCO_3$와 $MgCO_3$ 및 $CaCO_3$와 SiO_2가 주성분이며 $CaCO_3$가 다른 구성물질과 혼합해 있는 경우에는 이들을 열분해시켜서 생성된 CaO는 통상의 $CaCO_3$ 만으로 된 석회석을 열분해시켜서 생긴 CaO와는 결정구조상 다른 형태를 나타낼 것이라 생각된다. 이 때문에 여러 가지의 석회석중 CaO 수화반응에 있어서 반응특성이 다른 것은 주로 열분해에 의해 생성된 CaO를 구성하는 석회석의 결정구조가 달라서 CaO 수화반응의 반응활성의 차이가 나타난다고 추측할 수도 있다.

여기서는 앞서 서술한 바와 같이 반응활성이 비교적 높은 것으로 생각되는 dolomite에 대하여 설명하기로 한다. Dolomite중의 CaO 수화반응에 대해서는 수증기 분압 P가 평형수증기 분압 P_e보다 큰 영역($P>P_e$)에서 반응중간체가 존재하며 복합반응 모델로 진행한다라고 Matsuda 등[2]이 가정한 것을 이용하고, MgO는 반응불활성 물질이라고 본다면 다음과 같은 반응 모델을 생각하므로써 반응속도론적 고찰을 하기로 하였다.

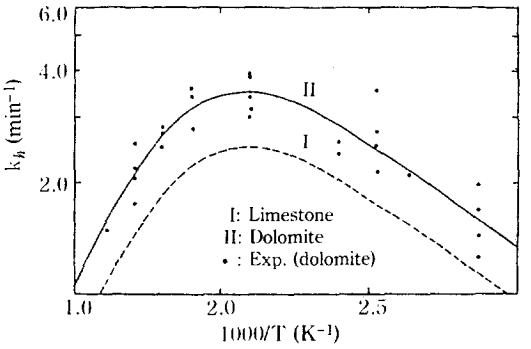

Fig. 6. Plots of ln k_h vs. 1/T.

$$\underset{\cdot}{CaO}_{MgO} + H_2O \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{\cdot}{CaO\cdot H_2O^*}_{MgO} \xrightarrow{k_3} \underset{\cdot}{Ca(OH)_2}_{MgO} \quad (2)$$

이 때의 반응속도식은 grain model[2]을 근거로 하여 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{dX_h}{d\theta} = \frac{k_1'}{1+k_2/k_3}(1-X_h)^{2/3}(P_e-P) \quad (3)$$

여기서 $k'_1 = 3k_1/r_g$(r_g : grain 반경, k_j : j반응속도 상수), θ, X_h, P 및 P_e는 각각 시간, 전화율, 수증기 분압 및 평형수증기 분압을 나타낸다.

Fig. 6에는 식(3)에서의 반응속도 상수 $k_h = \{k'_1/(1+k_2/k_3)\}$를 Arrhenius형으로 도시한 것이다. 그림에서 실선(solid line)은 실측 실험결과를 근거로 한 추산식을 Matsuda 등[2]과 같은 방법으로 결정한 반응속도 상수의 계산 결과로서 아래와 같은 상관식을 얻었다.

$$k_1' = 76.6\ \exp\left(\frac{11200}{R_g\cdot T}\right)$$

$$k_2/k_3 = 52500\ \exp\left(-\frac{48100}{R_g\cdot T}\right)$$

또한 파선(dot line)은 석회석의 상관식[2]으로부터의 계산결과이다. 이 그림으로부터 dolomite 중의 CaO와 석회석중의 CaO에 대한 수화반응의 속도 상수는 모두 거의 동일한 경향을 나타내고 있으며 약 200℃ 정도에서 극대치를 가지고 있는 것으로 나타내고 있다. 극대치의 값은 dolomite가 석회석에 비하여 약 1.4-1.5배 정도로 큰 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 실험치와 계산치를 비교해 본 결과 Matsuda 등[2]과 같은 재현성이 있음을 알 수 있었다.

3-2-2. 탈수반응

3-2-1의 CaO 수화반응의 경우와는 역으로 수증기

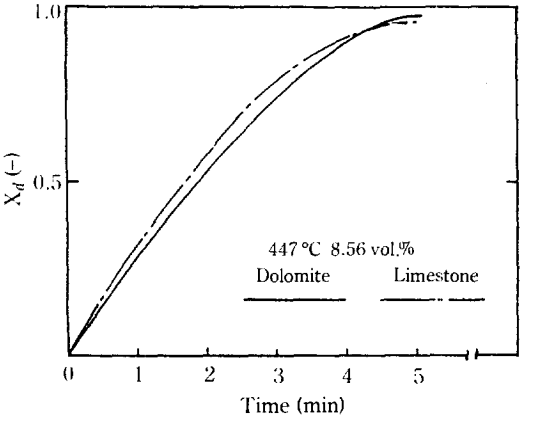

Fig. 7. Conversion against time for the dehydration of dolomite as compared to limestone.

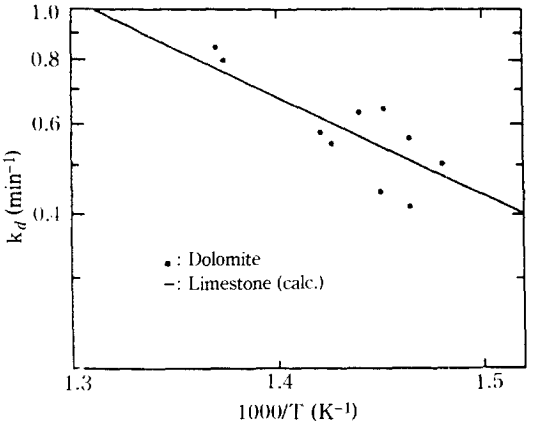

Fig. 8. Plots of ln k_d vs. 1/T.

분압 P가 평형수증기 분압 P_e보다 적은 경우($P<P_e$)에는 $Ca(OH)_2$의 탈수반응이 일어난다. Dolomite중의 $Ca(OH)_2$ 탈수반응에 대해서는 CaO 수화반응과 거의 같은 방법으로 다음과 같은 모델을 생각하였다.

$$\underset{\cdot}{Ca(OH)_2}_{MgO} \underset{k_3}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} \underset{\cdot}{CaO\cdot H_2O^*}_{MgO} \xrightarrow{k_2} \underset{\cdot}{CaO}_{MgO} + H_2O \quad (4)$$

이 때 반응속도식은 grain model에 의거하여 정리하면 식(5)로 표시된다.

$$\frac{dX_d}{d\theta} = \frac{k_4'}{1+k_3/k_2}(1-X_d)^{2/3}(P_e-P) \quad (5)$$

여기서 $k'_4 = 3k_4/r_g$

Fig. 7은 dolomite와 석회석에 대하여 $Ca(OH)_2$ 열분해 탈수반응 과정에서 전화율을 시간에 따라 나타낸

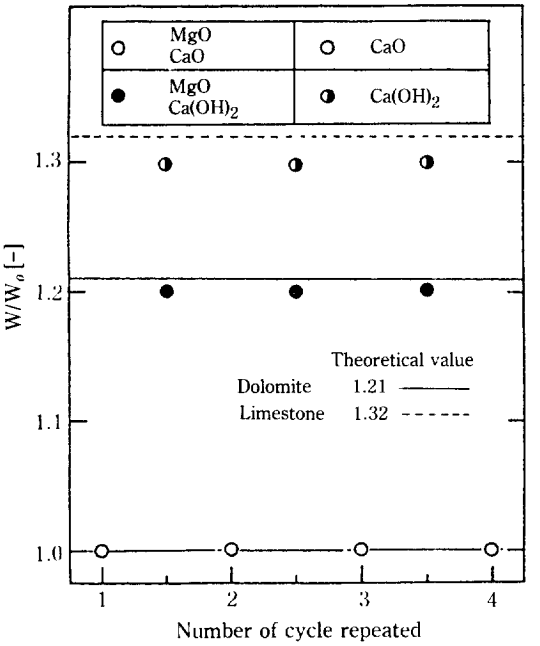

Fig. 9. W/W_o vs. Number of cycles when $CaO \rightleftharpoons Ca(OH)_2$ reactions repeated.

것이다. 또 Fig. 8에는 Fig. 7과 같은 dolomite의 탈수반응의 실험결과를 반응속도 상수, $k_d(=k'_4/1+k_3/k_2)$로 계산하여 Arrhenius형으로 나타낸 것이다.

Fig. 8에서 실선은 석회석에서 얻은 상관식의 계산한 결과를, 검은 점(•)은 dolomite의 실험결과를 나타낸다. 이들 그림(Fig. 7,8)으로부터 $Ca(OH)_2$ 탈수반응에 대해서는 CaO 수화반응의 경우와는 달리 dolomite와 석회석의 반응활성의 차이를 거의 찾아 볼 수 없음을 알았다.

3-3. $Ca(OH)_2/CaO$ 반응사이클 특성

Fig. 9에는 dolomite 및 석회석에 대한 CaO의 수화반응 및 $Ca(OH)_2$의 탈수반응, 즉 축열 및 방열과정을 반복하는 과정에 있어서 반응활성의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림으로부터 dolomite 및 석회석 어느 경우도 본 반응계에 있어서 CaO 및 $Ca(OH)_2$는 화학양론치를 만족하고 있고 또 가역성이 우수한 것으로 판단된다. 또 본 실험 범위에 있어서는 반응사이클을 반복하므로서 반응속도의 저하도 나타나지 않고 내구성은 충분할 것으로 생각되었다.

이상을 정리해 보면 $Ca(OH)_2/CaO$계 반응을 화학축열 또는 화학열펌프에 응용할 때에 가장 기본이 되는 CaO 수화반응 및 $Ca(OH)_2$ 탈수반응의 반응특성을 주로 dolomite를 중심으로 해서 설명하였고, 여러 가지 석회석에 따라 반응특성을 비교해 보았다. 그 결과 CaO 수화반응에 대해서는 dolomite가 다른 석회석에 비해 유리하지만 $Ca(OH)_2$ 탈수반응에 대해서는 석회석 및 dolomite에 의한 반응속도 차이는 거의 없음을 알았다. 또 $Ca(OH)_2/CaO$계 가역반응사이클은 dolomite 및 석회석 모두가 충분한 내구성을 가지고 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 $Ca(OH)_2/CaO$계 반응에 대하여 출발물질인 여러 가지 석회석 원석을 사용하여 CaO 수화 및 $Ca(OH)_2$ 탈수 반응특성을 열중량 분석계(TGA)를 사용, 실험한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CaO 수화반응에 대한 결과는 석회석 성분에 따라 다음과 같은 경향을 나타내었다.
   - 가. MgO성분이 많이 함유된 dolomite의 CaO 수화반응의 반응속도는 석회석에 비해 약 1.4-1.5배 정도 빠르다.
   - 나. SiO_2성분이 많이 함유된 석회석의 CaO 수화반응의 반응속도는 석회석에 비해 상당히 느리다.
2. $Ca(OH)_2$ 탈수반응의 반응특성은 석회석의 종류에 관계없이 거의 일정하다는 것을 알 수 있다.
3. $Ca(OH)_2/CaO$계 반응사이클의 반복사용에 따른 특성은 dolomite 및 석회석의 반응활성 저하를 볼 수 없으며 어떠한 석회석이든지 좋은 내구성을 가지는 것으로 생각되었다.
4. 소성된 dolomite중의 MgO 수화반응은 CaO 수화반응에 비해 매우 느려서 본 실험조건하에서는 수화반응이 일어나지 않았다.
5. Dolomite가 석회석에 비해 축열밀도(또는 열용량) 면에서 약간 적으나 수화반응특성이 우수하므로 화학축열재 또는 화학열펌프의 매체로 적용할 경우에는 적용할 시스템에 따라 선택하는 것이 바람직 할 것이다.

후 기

본 연구는 과학기술처 특정과제인 "가역 화학 반응 열회수 장치개발"에서 일부 수행된 것임.

NOMENCLATURE

k_j : reaction rate constant [min]

k_j : reaction rate constant [m·min^{-1}]
M : molecular weight [kg]
P : dimensionless partial pressure of water vapor [-]
R_g : gas constant [kJ·mol^{-1}K^{-1}]
r_g : radius of a solid grain [m]
T : absolute temperature [K]
W : weight of a sample [kg]
X_i : conversion of reaction [-]
θ : reaction time [min]

Subscripts

e : equilibrium
i : d(dehydration) or h(hydration)
j : j-th species (j = 1-4)
0 : initial

REFERENCES

1. 이수각, 이종호, 架谷昌信 : 화학공학, **26**, 503 (1988).
2. 松田仁樹, 石津貴, 李壽珏, 架谷昌信 : 日本化學工學 論文集, **11**, 542(1985).
3. 李壽珏, 松田仁壽, 架谷昌信 : 日本化學工學 論文集, **16**, 165(1986).
4. Fujii, I. and Tsuchiya, K.: *Alternative Energy Sources*, **9**, 4021 (1978).
5. Raymond J. Brotton and Brindly, G.W.: *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1017 (1965).
6 Bauerle,G., et al.: Proc. Joint Conf. American Section Solar Energy Soc. and the Solar Energy Soc. Can. Inc., **8**, 192 (1976).
7. 石膏石灰 ハソドブック, 技報堂(1986).