

| | |
|------|-------------|
| 報告番号 | 甲 第 13598 号 |
|------|-------------|

主 論 文 の 要 旨

論文題目 化学蓄熱装置の蓄放熱促進に関する研究
(Study on augmentation of heat charge
and discharge in chemical heat storage)

氏 名 市瀬 篤博

論 文 内 容 の 要 旨

持続可能な社会を構築するための課題として、有限である化石燃料の枯渇や地球温暖化がある。未利用排熱の有効利用が以上の課題への対策として期待できる。本研究では、熱エネルギーを高密度かつ長期的に蓄えられる化学蓄熱に着目した。本技術は、熱の発生と需要間の空間的・時間的な不整合さを解決することが可能である。

化学蓄熱の実用化のために、化学蓄熱材が有する高い蓄熱密度を活かしながら、高い蓄放熱速度と装置体積当たりの高蓄熱密度が両立した装置設計技術の構築が求められている。本論文では、その中でも、排熱として最も多量に放出される 200 °C以下の熱を蓄えられ、安価で環境親和性の高い CaCl₂ 水和反応系を選定し、その装置設計と操作手法の構築について検討した。

化学蓄熱材を熱交換器に充填する蓄熱器に関しては、これまで蓄放熱性能の各影響因子の解明や改良が進められており、実験値を再現可能なシミュレータも構築されている。本論文では、蓄熱器を実用化に供するためには、動作性能に影響を及ぼす伝熱促進体の構造、材質、充填層の熱伝導度をはじめとする様々なパラメータを想定し、熱出力の向上が可能な熱交換器の設計方針を提案した。

また、熱源条件、日変動、季節変動に伴う環境温度の変動は、蓄放熱性能に大きく影響を与え、実用化に備えてこれらを想定した性能予測や技術構築が必要である。特に外気条件によって性能の影響が大きい凝縮器内の圧力に関する課題を解決するため、環境温度の変動を想定した脱水反応特性の評価および脱水速度の向上を可能とする手法を提案した。

序章では、本研究の背景を述べるとともに目的を記した。

第1章では、200°C以下の熱を蓄えられる化学蓄熱材 CaCl_2 の水和および脱水反応速度を評価した。未利用排熱を蓄熱しデマンドに対応した時間や場所で熱を必要なプロセスに供給することが可能な蓄熱材料として CaCl_2 は環境親和性が高く安価であることから有力な蓄熱材料の候補である。化学蓄熱装置の放熱性能および蓄熱性能の影響因子として、反応器の構造に起因する熱移動や物質移動に加え、蓄熱材の化学反応速度が影響する。そこで、蓄放熱操作時に想定される反応温度と圧力条件下での水和・脱水反応速度を圧力法により精密に評価した。水蒸気圧力と反応温度の関係で表される反応平衡線付近の条件で水和・脱水反応速度が低下するものの、想定される蓄放熱操作条件下の水和反応では、反応率が 0.9 に到達するのに要する時間は 180 秒以内であり、後述する充填層を有する蓄熱器の放熱速度に対して十分に速いことを示した。また、脱水反応率は時間に対してシグモイド形状に変化した。脱水開始直後には誘導期間が見られ、その期間での反応速度は比較的遅く、一定期間後に脱水速度が加速度的に増加した。脱水反応平衡線付近では誘導期間が顕著に長く、誘導期間内の脱水反応速度は、誘導期間後の脱水反応速度より極めて遅くなった。また、脱水反応速度を速度式を用いて解析的に評価した。凝縮器温度が低い程、相界面反応の活性化エネルギーが表面反応のそれと比べ、顕著に低下していた。誘導期間中のみ低圧条件下にすることで核形成を速め、脱水時間の短縮が可能であると考えた。材料と凝縮器の平衡蒸気圧の差が僅か 1kPa 以下の条件下において、脱水反応速度の向上には脱水反応開始直後の一定期間、低圧条件で操作することにより、誘導期間を顕著に短縮し、蓄熱速度を大幅に向上させることが可能であることを示した。

第2章では、 $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 系化学蓄熱を対象として、アルミ製コルゲートフィン型熱交換器と SiC ハニカム構造を有する熱交換器を用いた放熱性能の評価および、蓄熱装置の放熱性能予測可能なシミュレーションモデルを構築した。シミュレーションモデルの構築にあたり、 CaCl_2 の水和反応、熱交換器内の物質移動、熱移動の各現象をそれぞれ個別の実験系で評価し、それに基づいて各現象を表現する基礎式の速度パラメータを決定した。さらに、シミュレーション時間の短縮のために二次元シミュレーションモデルの構築手法を提案した。SiC ハニカム構造を有する熱交換器およびアルミ製コルゲートフィン型熱交換器を用いた放熱試験では、150 秒以内に平均熱出力が最大値に到達した。また、熱交換器に流入する熱媒による反応熱の熱回収率は 600 秒で 0.8 以下であった。以上より、本装置の放熱性能への影響として、単粒子の水和反応速度は十分に速く、充填層の物質移動または熱移動が律速であることが明らかとなった。次に放熱性能を予測可能なシミュレーションモデルの構築を行い、SiC ハニカム構造を有する熱交換器およびアルミ製コルゲートフィン型熱交換器による放熱過程を表現した結果、実験値と良好な一致を示しており、熱交換器出口の熱媒温度の実験結果とシミュレーション結果の相関係数は 0.97 ± 0.07 に収まった。本研究で構築した計算手法および構築したモデルに使用した物性値や速度パラメータは妥当であり、本モデルを用いることで放熱性能向上のための熱交換器の設計が可能であることを示した。次に、シ

ミュレーション時間の短縮手法について検討した。構築した3次元のシミュレーションモデルは、熱交換器のフィン形状等の構造に合わせてメッシュを作成する必要があり、フィン厚みの薄い構造や複雑な構造になるのに伴いメッシュ数が増加しシミュレーション時間の増大が想定される。そこで、SiCハニカム構造を有する熱交換器の放熱性能の予測可能な二次元のシミュレーションモデルを提案した。円筒状ハニカム構造内の熱移動を表現するために、推算した径方向および軸方向の有効熱伝導度の値をシミュレーションモデルに用いた。計算対象のメッシュ数が少ない二次元のシミュレーションモデルを構築することで、計算時間が三次元モデルと比べ9分の1以下に短縮した。また、実験で用いた熱交換器の放熱性能の表現にあたり、三次元と二次元によるシミュレーションモデルの結果は良好な一致を示した。ただし、SiCハニカム構造のセルサイズが大きくなるにつれて二次元のシミュレーションモデルの平均熱出力は、三次元モデルと比べて小さくなつた。これは、二次元のシミュレーションモデルでは、SiCセル内の温度分布を考慮しないことによるものである。二次元のシミュレーションモデルを用いることで、計算時間の短縮が可能であるが、計算精度の向上のためにシミュレーションモデルの改良が必要である。

第3章では、第2章で構築したSiCハニカム構造を有する熱交換器のシミュレーションモデルに伝熱促進体の構造や充填層の熱伝導度等の様々なパラメータを割り当て、計算を繰り返すことで、ボトルネックを抽出し熱出力の向上が可能な反応器を設計する手法を構築した。伝熱性の向上や、物質移動の促進により熱出力の増加をシミュレーション上で確認した。その中でも本熱交換器で優先的に改善する必要があるボトルネックは熱交換流体側の伝熱抵抗であり、次点はハニカム構造の径方向の伝熱抵抗であることを示した。そこで、以上の伝熱抵抗を下げるうことの可能なSiCハニカム構造内に流体流路を設けた構造を提案した。シミュレーションにより、実用化の目安とされている2000W/L-reactorを実現するための設計条件を見出した。

終章では、本研究で得られた成果および知見をまとめ、今後の展望について述べた。本研究では、熱エネルギーを長期的かつ高密度に蓄えられ、環境親和性の高いCaCl₂水和系を化学蓄熱材として選定した。化学蓄熱の実用化には、高い蓄放熱性能の実現が求められており、その影響因子となる化学反応や物質移動、熱移動を同時に考慮して装置設計することが優れた熱出力密度を実現できることを指摘し、構築したシミュレーションモデルはその設計を効率よく進めるための非常に有効な手段であることを述べた。