

ハロゲン化アルカリ塩の溶解現象を用いた
蓄熱技術に関する研究

丹羽 亜衣

目次

序章

1	本研究の背景	1
1-1	エネルギー利用と外交問題	1
1-2	エネルギー利用の高効率化	3
1-3	求められる蓄熱技術	6
2	固液反応を用いた熱エネルギーの蓄熱技術への応用	7
2-1	自動車のエネルギー利用	7
2-1-1	自動車のエネルギーフロー（熱マネジメント）	7
2-1-2	自動車の冷間始動時の環境負荷への影響	9
3	化学蓄熱の開発状況	12
3-1	水和反応蓄熱	12
3-1-1	反応系の選択	12
3-1-2	固液反応の提案	13
3-2	化学蓄熱の適用温度域	13
3-3	化学蓄熱システムの原理および特徴	14
3-4	固液反応の選択	16
3-4-1	反応系の選択	16
3-4-2	無機溶液反応の反応速度と圧力	16
3-4-3	水蒸気脱着型化学蓄熱材の選択	18
4	本研究の目的および概要	20
	参考文献	21

第1章 $\text{CaCl}_2(\text{s})$ /水系の放熱特性の実験的検討

	緒言	22
1	蓄熱材料の基礎特性	23
1-1	CaCl_2 の熱サイクル	23
1-2	粘性の評価	25
1-3	比熱の評価	26
2	実験装置および方法	28

2-1 実験装置	28
2-2 実験装置の熱回収能力	30
3 実験結果	31
3-1 CaCl_2 の放熱回収量	31
3-2 出力特性評価	33
3-3 温水蓄熱システムと化学蓄熱システムの出力評価	35
4 繰り返し性能	37
5 システム検討	38
結言	39
Nomenclature	40
参考文献	41

第2章 3系の溶解反応を用いた選定評価

緒言	43
1 蓄熱材料選定	45
2 実験装置	48
3 実験結果	49
3-1 実験結果	49
3-2 蓄熱密度評価	50
結言	55
付録	56
Nomenclature	60
参考文献	61

第3章 CaBr_2 構造体の水和反応

緒言	62
1 蓄熱システムと溶解反応	62
2 熱重量分析装置を用いた好的条件下での再生	64
3 再生速度に影響を与える容器形状の調査実験	66
4 再生と放熱特性評価のための実験装置	68
5 再生時間と放熱特性評価	70
6 繰り返し反応	75

6-1 繰り返し反応による放熱特性評価	75
6-2 CaBr_2 未使用試料と 10 回繰り返し後の構造体 SEM 観察比較	76
7. 伝熱面積を確保した水平型システム	79
7-1 $\text{CaBr}_2(\text{aq})$ の再生時間短縮化	79
7-2 実験概要	79
7-3 実験結果	80
結言	82
Nomenclature	83
参考文献	84

終章

1 本研究で得られた成果	85
2 今後の展望	86
謝辞	88

ハロゲン化アルカリ塩の溶解現象を用いた 蓄熱技術に関する研究

序 章

1 本研究の背景

1.1 エネルギー利用と外交問題

近年、各国のエネルギー権益の争奪による外交・領土問題が、日々のニュースを騒がすようになり、エネルギーに関する議論のテーマが化石資源の枯渇問題から地球環境、特に地球温暖化問題になり、ここ数年は外交・領土問題を伴う安全保障問題へとシフトしている。日常生活の中では、冷暖房や照明等の電気エネルギー、給湯や調理のための熱エネルギー、移動や輸送のために大量のエネルギーが消費されているが、生活の根本を支える衣料、食料、住居等においても、それらの製造にエネルギーの恩恵なくして現在のレベルを保つことは困難である。地球環境問題はもちろん、外交、領土問題を伴う他国からのエネルギー供給に対する圧力が現実姿を現しつつある現在、さまざまな方面からエネルギーの有効利用、そして開発に取り組む姿勢が必要となっている。

Fig. 1は、過去13年の世界の1次エネルギー消費の変化実績である[1]。全世界の1次エネルギーの消費量は、重油換算をすると約129億 t-oil/yearとなる。5年間では約0.9%の増加率となり、ここ数年で最も低い増加率となった。しかし、中国・インドを含むアジア諸国の急速な経済発展、人口増加等の要因による顕著な増加は続いている。国際エネルギー機関（IEA）によると、世界の一次エネルギー需要は、主に運輸部門の需要増によって2011年から2035年にかけて約35%増大することが予測されている。この需要増加分のうち、天然ガスと再生可能エネルギーが全体の約3分の2を占めるとしている。石油、天然ガス及び石炭といった化石燃料が一次エネルギー需要に占める割合は、2011年の82%から2035年には76%へと低下するものの、化石燃料は引き続き主要な役割を担っていくとされている [2]。

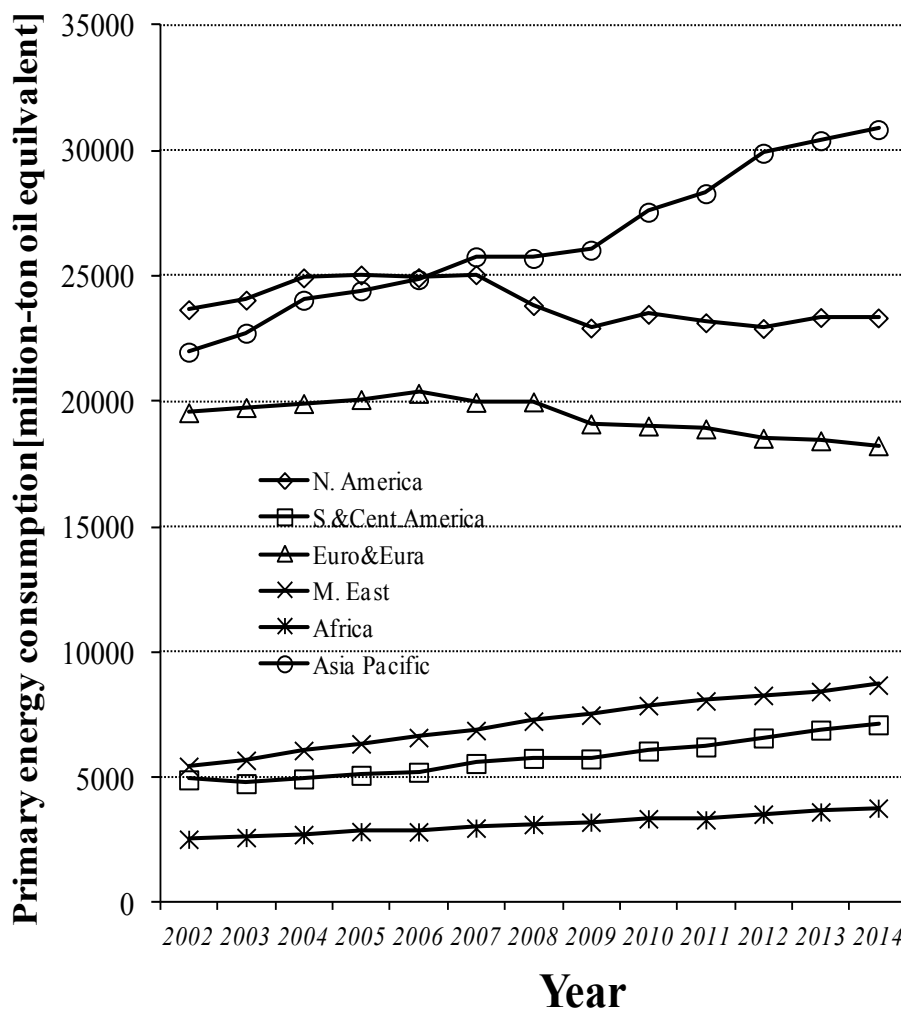
Fig. 2は、世界のエネルギー供給構造である[1]。世界の1次エネルギー消費の構成内訳(2015年)を見ると、石炭30%、石油33%、天然ガス24%と約87%が化石燃料が占めている。

残りの13%は、原子力や水力、また風力や太陽光など再生可能エネルギーである。アジア・アフリカ地域では、CO₂排出量の多い石炭の消費が大きい。天然ガスは全世界で利用されており、石油依存からの脱却に大きく貢献している。特に、化石資源の中では天然ガスを用いた発電システムは発電効率も高いことから今後も更に需要が見込まれる。そして、原子力発電、再生可能エネルギーはその使用量に増加の傾向は見られるが、割合としては未だ少なく、

有限である化石資源に対する依存脱却には長い時間が必要であるのが現状となる。

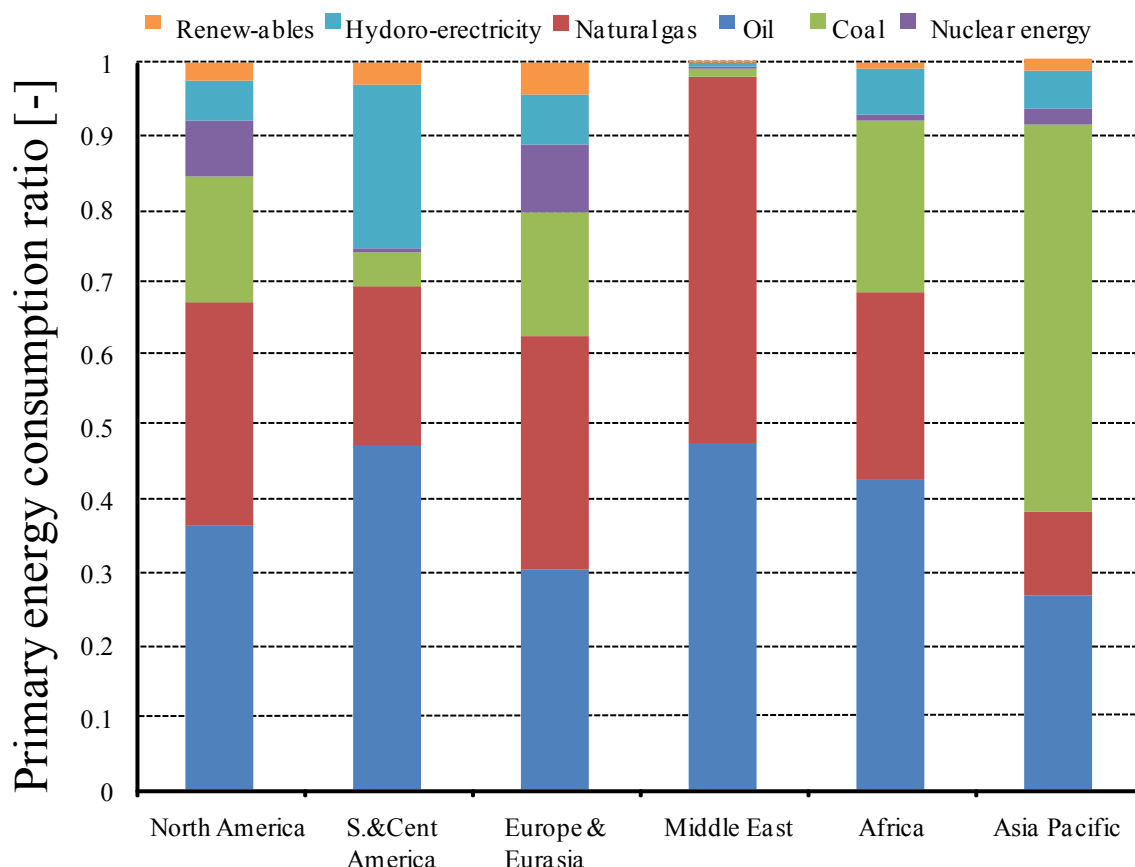
これらの点から、今後ともエネルギー資源の有限性を認識した一層の省エネルギーの強化ならびにエネルギーの高効率利用政策の展開が不可欠な状況にある。また、冒頭に述べたエネルギーの大量消費によるもう一つの課題となる地球環境問題、近隣国との領土問題を伴う安全保障も、エネルギー埋蔵量との駆け引きとなり看過出来ない重要な課題となる。

人類の進化の歴史の中で、わずか 100 年未満の大量のエネルギー消費による文明に伴った、環境汚染物質による環境破壊の影響は深刻化し、それに伴う我々の生活や健康に与える影響に対する不安も周知の通りである。二十一世紀となり、我々人類には、エネルギーと環境の 2 つの大きな問題に対して、新しい省エネルギー・資源循環型社会を積極的に構築していくことが強く求められている。そして、我が国が、その省エネルギー問題に尽力し、指導力を持つことにより、科学技術力として安全保障問題にも大きく貢献していくことになる。



Source: BP Statistical Review of World Energy 2015 [1]

Fig. 1 Change in global consumption of primary energy



Source: BP Statistical Review of World Energy 2015[1]

Fig. 2 Annual world primary energy consumption ratio

1.2 エネルギー利用の高効率化

エネルギー効率化・再生エネルギーの発展は、エネルギー安全保障のみならず、気候変動対策、低炭素社会、世界的なエネルギー・アクセスの向上等の観点から、益々重要となっている。さらに、近年、世界的にエネルギー価格は歴史的な高水準となっている。これは、冒頭に述べたように近年、新興国を中心としたエネルギー資源の需要の上昇、資源獲得競争の激化、資源ナショナリズム、資源供給国の情勢不安等、各国の地政学的、気候変動対策、経済競争力など様々な要因がある。再生可能エネルギー分野において優れた技術・知見を有する日本として、リーダーシップを発揮していかなければいけない。また、世界最高水準のエネルギー効率を誇る日本は、省エネルギーや高効率石炭火力発電などのクリーン・エネルギーに関する知見などを通じて世界に貢献していくことが期待される。日本は、とりわけアジア各国との対話を促進し、アジア地域のエネルギー安全保障を強化するとともに、アジアにおけるエネルギー利用の効率化に取り組む方針である。エネルギーを取り巻く問題の対策として、新エネルギーと呼ぶ自然エネルギーを利用する風力発電や太陽光発電、廃棄物発電などの開発、および省エネルギーの

促進が検討されている。将来、再生エネルギーをエネルギー源の中心に据えようと考えた場合、中小規模の技術開発では、ほぼ不可能で、大規模開発をも進めなければならない。そして、我が国だけではなく、グローバルな規模で行わなければならない[3]。

日本国の各エネルギーの供給源の割合は、91.9%が化石エネルギーである。残る 8.1%が非化石エネルギーである。化石エネルギーの内訳は、石油 41.3%、石炭 25.3%、天然ガス 25.3%が占めている。非化石エネルギーは、長らく、我が国のエネルギー政策上、重要な推進施策であった原子力であるが、2014年度では原子力が0%となった。水力は3.4%を占める。残りは水力を除いた自然エネルギー(太陽光発電、太陽熱利用、バイオマス利用、風力発電、地熱発電等)と未活用エネルギー(廃棄物発電等)を合わせ、1次エネルギー総供給比4.6%を占める[4]。以上、現在のエネルギーの供給システムは化石エネルギーへの依存過多であり、エネルギー資源の枯渇や獲得競争、環境問題の対策として、自然エネルギーを利用した風力発電や太陽光発電、廃棄物発電などの新エネルギーの開発と普及が積極的に促進されている。また、原子力の事故以来、非化石エネルギーのなかでも自然エネルギーに注目が集まっている。近年注目を浴びているメタンハイドレートは、その採掘コストと、メタンガスの放出による地球温暖化の可能性から、実用化には課題が多い。しかし、先に述べた自然エネルギーの多くは、エネルギー密度が小さい。現段階では既存のエネルギーに比べてコストが割高であるため、今後普及拡大を目指すためには経済性の改善が必要不可欠である。現状では、急激なエネルギーへの転換は難しいが、市場原理のみに依存して、枯渇性資源に代わる代替案の開発を進めることは非現実的であり、政策的に代替エネルギー・新エネルギーの開発に力を入れる必要がある[4]。それとともに、各プロセスの省エネルギー化に並行して、自然エネルギーの利用割合を増やす方向性が妥当と考える。

Fig. 3 は、日本のエネルギーの流れである[5]。一次エネルギーから、利用目的別にエネルギー転換を行う際に、全体で 31.3%の転換損失が発生する。特に、電気エネルギーへの転換時に一次エネルギーの 63.5%のエネルギーが排熱として大気に放出され、多くの一次エネルギーは、有効利用されることなく捨てられている。各部門の消費過程を見ても、多くのエネルギーは有効に使われることなく、エネルギーは排熱として大気に排出されている。このように排熱となったエネルギーが、十分に利用されていないことによって、最終的には、一次エネルギー消費量が増加し、過剰な一次エネルギー消費となる。これらのエネルギー転換、消費時に発生する未利用排熱を有効利用することによって、一次エネルギーの消費の抑制が可能と考える。未利用排熱の有効利用のための課題は、発生側と需要側のエネルギー形態・時間・地理の不整合である[6]。これらの不整合を解決することができる有効な熱エネルギーの貯蔵技術、変換技術、輸送技術の開発を実現することにより、エネルギー利用効率を向上

単位: $10^{15}(\text{J})$



1-3 求められる蓄熱技術

投入資源の高効率利用ならびに投入資源の削減が、エネルギー社会の継続、構築には重要であることを述べてきた。世界的にも環境保全・低炭素社会の構築が求められる。こと、人口が密集する都市部では人類の繁栄による環境汚染が進んだ。さまざまな汚染問題の中でも、世界の都市部の大気圏の環境が問題視されている。ヒートアイランド現象による都市部の気温上昇、光化学スモッグ、酸性雨等の問題が挙げられるが、その原因は燃焼ガス等により排出される窒素酸化物である。都市部では移動体等、燃焼ガスを排出する機器が分散して存在している。移動体の燃焼ガスの規制は年々厳しく制限されつつある。対応するべく、移動体等の分散した小型燃焼ガスの浄化・再利用には、小型で高性能のデバイスが必要となってくるため、技術的には高度な最適化が必要となってくる。その一つに排熱や余剰の熱を貯めて、必要な時に使うことができる蓄熱システムが求められる。現状では1-2節で述べたように、一次エネルギーのエネルギー変換の中で60%以上捨てられている排熱を蓄熱することに着目をする。

現在求められているシステムは

- ・熱出力[kW/L]の高出力化
- ・蓄熱ユニットの小型化、軽量化
- ・伝熱性の高い蓄熱ユニットの開発
- ・移動体などの燃焼ガスの蓄熱技術の開発

そして、

- ・日本の誇る低炭素技術を展開し、温暖化対策と経済成長を同時実現する達成可能な蓄熱技術が求められている[5][6].

これらを踏まえて、エネルギーの移動体・日本の家屋での利用の観点から、

- ・溶媒と溶質の反応化学エネルギーが高密度、高出力かつ、小型である。
- ・プロセスで生成する排熱の損失を低減する。

上述の蓄熱エネルギーシステムを達成するために、本研究では高出力高密度な化学蓄熱を利用した水和反応を提案する。

この課題を達成するために、移動体への搭載を想定した蓄熱装置の開発を提案する。これらの技術の現状と課題を説明していく。

2. 固液反応を用いた熱エネルギーの蓄熱技術への応用

2-1 自動車のエネルギー利用

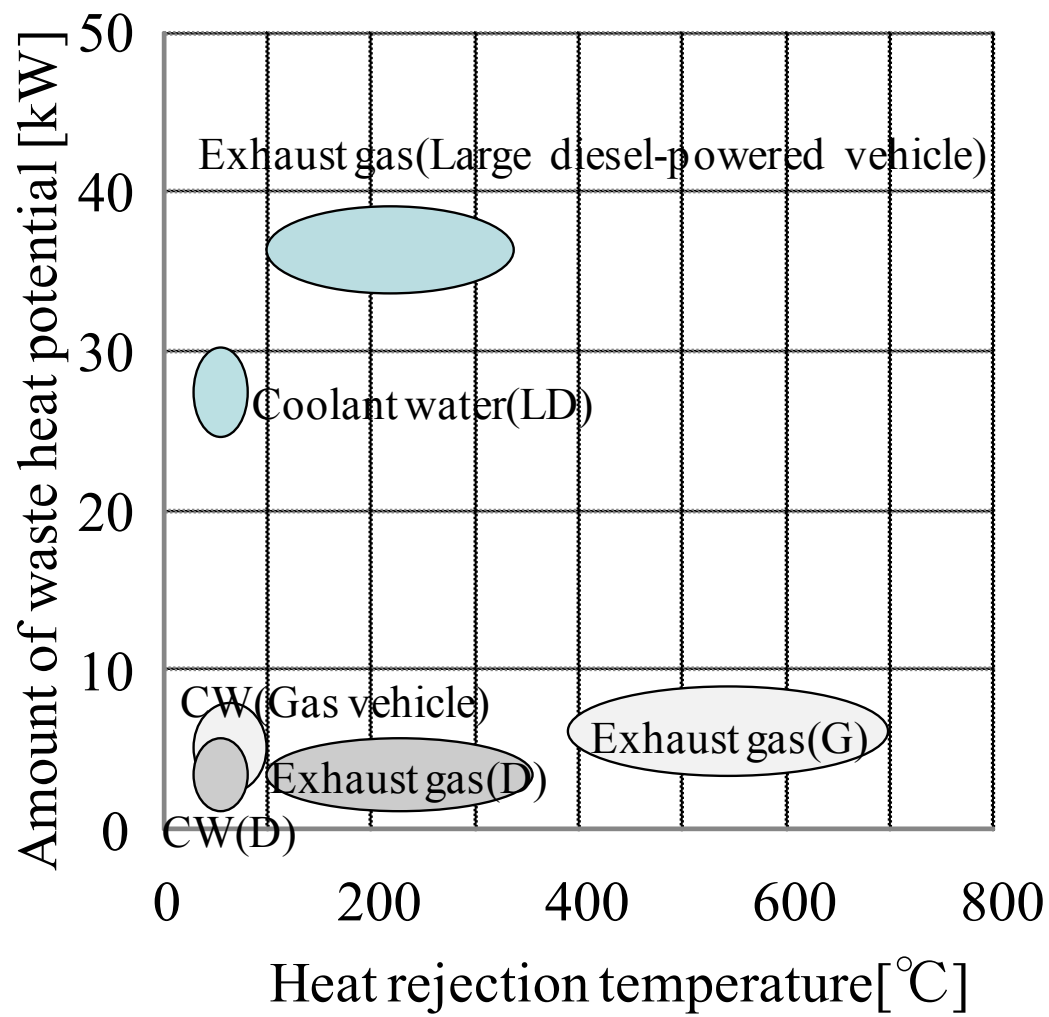
2-1-1 自動車のエネルギーフロー（熱マネジメント）

我が国経済において、自動車産業はリーディング産業である。高い国際競争力を有し、貿易黒字の約5割を占める外貨の稼ぎ頭でもある。国内において、広大な裾野産業と雇用を抱え地域経済を支えている[7]。

自動車のエネルギー消費量を低減する技術を検討する上で、本稿では、自動車のエネルギー利用について検討する。**Fig.4**にエンジン廃熱エネルギーの熱量ポテンシャル、**Fig.5**に自動車のエネルギーフローを示す[8]。燃料のもつ燃焼エネルギーを100%と置いたとき、実際の仕事として有効なエンジン軸出力は約20%程度であり、投入エネルギーに対し非常に低いことが伺える。特に、冷却水損失熱量、排気損失熱量は約60%もあり、これらの廃熱を有効利用する事により自動車の燃費向上につながる。また、ディーゼル自動車では、100～300℃の低中温域、ガソリン車400～700℃の中高温域の排ガスが多く存在する。

自動車の熱技術は、個々の要素を適正温度に維持するための加熱・冷却と言った伝熱技術から、自動車トータルでの熱の有効活用を目指した熱技術、熱管理技術へとニーズが拡大してきている。これは、ハイブリッド車や電気自動車でも同様である。ハイブリッド車では、エンジン効率の低い走行条件ではモータのみで走行し、エンジン効率の高い条件ではエンジンによる走行や発電など、自動車トータル効率が高く保たれるような高効率運転制御をとっている。このためエンジン冷却水への放熱が少なくなり、冬場の暖房熱源不足や暖機遅れが懸念される。また、エンジンのような高温排熱源を持たない電気自動車では、エネルギー負荷の小さな空調方式を含め、熱管理技術の重要度はさらに大きいものになる。

このように、車両の各要素機器の熱需要は温度レベル、過熱・冷却を必要とする場所、必要とする時間が様々である。そのため、蓄熱技術、排熱回収技術や熱輸送技術を含めて熱を余すことなく使うための自動車というもののすべてに関する熱管理技術が重要となってきた。



LD: Large diesel-powered vehicle, CW: Coolant water, G: Gas vehicle, D: Diesel-powered automobile

Fig. 4 Heat potential energy of engine waste heat [8]

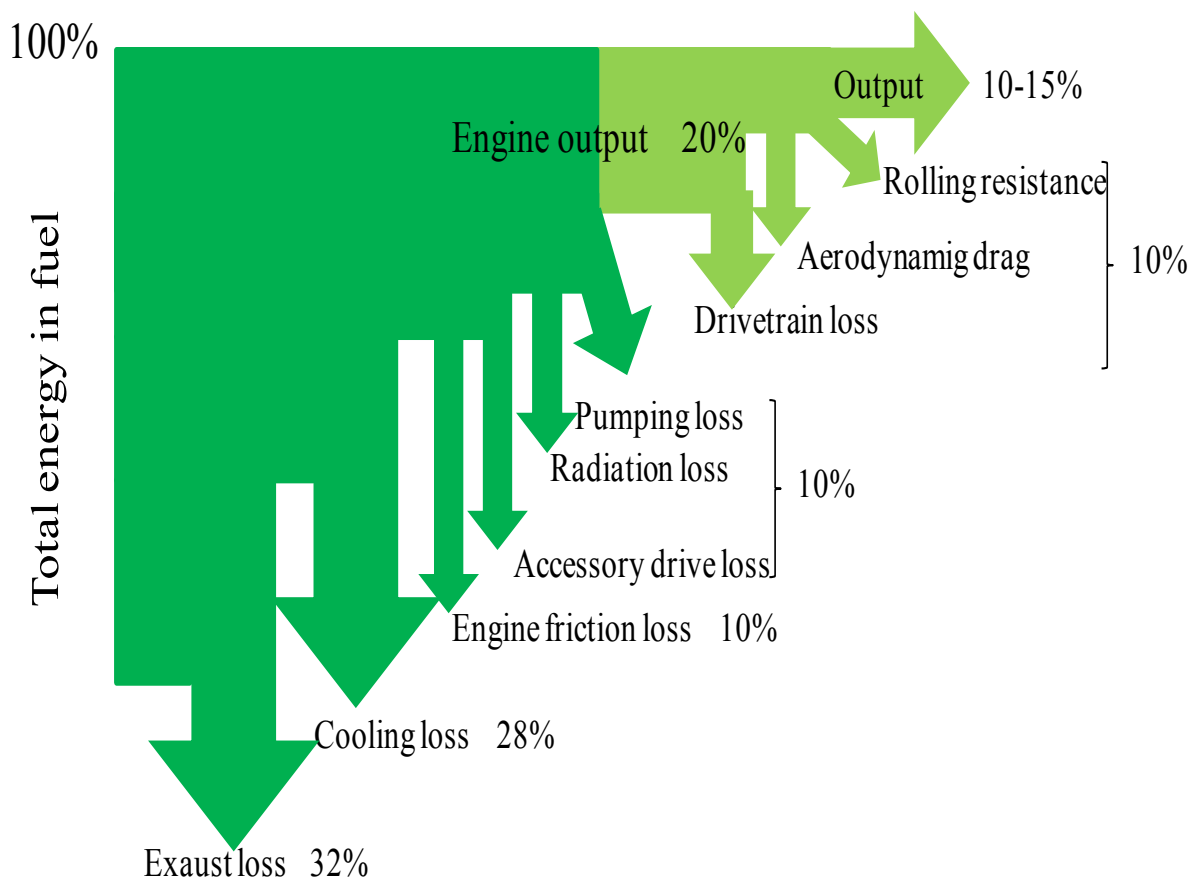


Fig. 5 Energy balance rate of car [7]

2-1-2 自動車における冷間始動時の環境負荷への影響

エンジン始動直後の自動車は、エンジンやトランスミッションオイル、エンジン冷却水の温度が低いため、各部位の摩擦による損失が大きな割合を占めており、いかに早期にオイル、冷却水を暖気するかが課題となっている。

早期に暖気する方法として、以下の方法が考えられる。

1. 排気の熱を回収しオイルや冷却水を暖気する廃熱回収技術
2. 熱を動力や電気に変換する廃熱回生技術
3. 走行中に温水廃熱を蓄えておき始動時に冷却水を暖気する蓄熱技術

車両の廃熱の中でも排気ガスの熱は、高温（100℃～500℃）であり、エネルギー量も多いため、排気ガスの熱を回収して、エンジン暖気と車室内の暖房補助を行うシステムで、排気管路の触媒の下流に熱交換器を配置し、エンジン冷却水を熱交換器に導くことで、排気ガスの熱を回収してエンジン冷却水に伝えるものである。エンジン暖機や車室内暖房のために熱が必要なとき

は、排気ガスを外周部の熱交換器へ導き、エンジン冷却水を加熱する。一方、エンジン冷却水が高く熱が必要ないときは、排気ガスをバイパス部へ導き、熱交換部へ排気ガスを導かないようにしている。

排気ガスの熱を回収することにより、エンジン冷却水温度の上昇が早くなり、エンジン暖機促進による燃費向上を行うことができるのと同時に、車室内の暖房性能を向上させることができる。しかし、エンジン始動開始、一分以内にHCの発生量が多いことを考慮すると、廃熱再生技術の性能はオンタイムのエンジンの廃熱に依存するため、エンジン起動初期への適用は厳しいと考えられる。

蓄えた熱を冷間始動時に活用することは、エネルギー効率が向上するため、重要な省エネルギー技術の1つである。蓄熱方式としては、媒体の熱容量を利用した顕熱蓄熱、相変化を利用した潜熱蓄熱、化学反応を応用する化学蓄熱があるが、車両に应用する場合は搭載性と安全面から冷却水をそのまま利用するのが一般的であり、温水を利用した顕熱蓄熱は既に搭載されている。

ここで、既存技術の温水蓄熱のシステム概要図及び蓄熱タンクの要図を **Fig.6** 及び **Fig.7** に示す[10]。タンクは2重構造で内と外のタンクの間に真空部を形成することで保温性を確保している。**Fig.8** はレイアウトの変更による温水蓄熱の保温能力に対する効果を示す。温水をエンジンに排出する際は、ウォーターポンプを駆動してタンク内に冷水を注入しながら温水をエンジンに排出する。この際に冷水がショートサーキットをしないように混合防止版を設置し、温水だけを有効に排出する。また、車両搭載時の耐振性確保のために、タンク上部に支持ピンを設けてタンク内の振動を防止している。

このシステムは、走行時に温められたエンジン冷却水の一部(3L)を魔法瓶の保温技術を活用したタンクに蓄え、次の始動時に65℃以上の温水(85℃の冷却水を外気温20℃の環境で車両を24時間放置した場合)を供給してエンジンを迅速に暖めるものであり、従来、捨てられていた熱エネルギーの有効利用によりエンジン再始動時の排出ガス中のHCを14%削減することができた。また、暖房性能についても、暖気時間を約1/2まで短縮することができ、排出ガス規制以外の効果も同時に確認されている。

しかし、水の顕熱蓄熱は最も安価という最大の特徴を有するが、蓄熱密度が小さく長期蓄熱に不向きのため、自動車への適用では少量の熱の蓄熱ニーズに限定される。潜熱蓄熱、化学蓄熱では蓄熱密度も大きくなり一定温度の放熱も可能となり、材料選定により所望の温度での熱回収・熱放熱が可能となる。3節で詳しく述べるが、潜熱蓄熱は、100℃以下にその反応候補が多い。また、その高出力化に課題がある。200~400℃(500~700K)の中温域で、蓄熱密度が大

きく長期蓄熱が可能な化学蓄熱に本研究では着目し、蓄熱システムの小型化及び高出力化を図る。

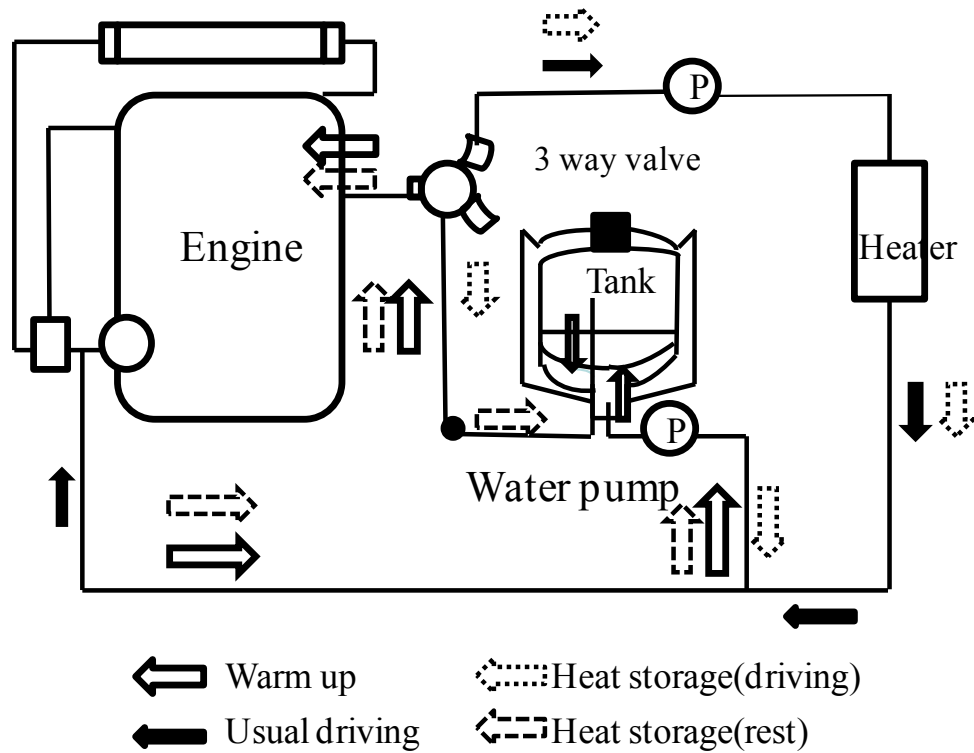


Fig. 6 Heat storage system[8]

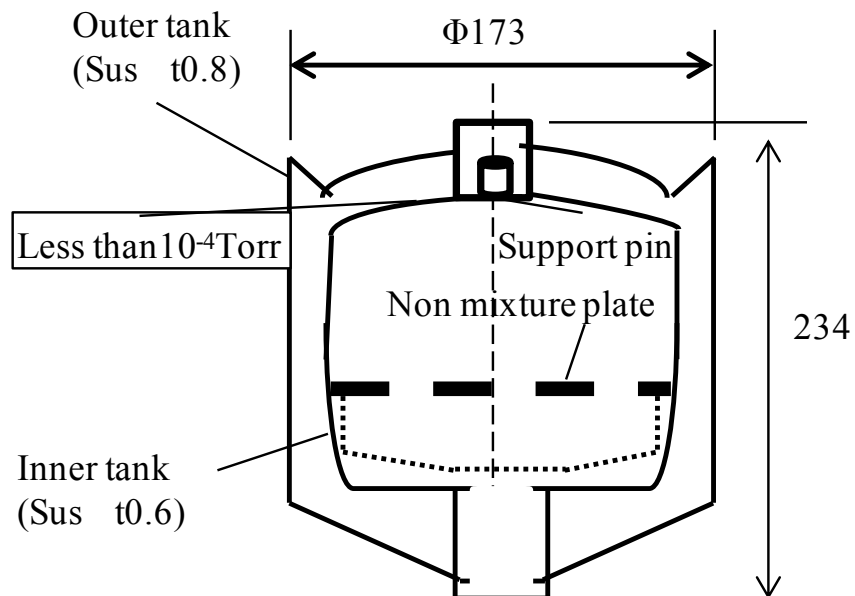


Fig. 7 Heat storage tank [8]

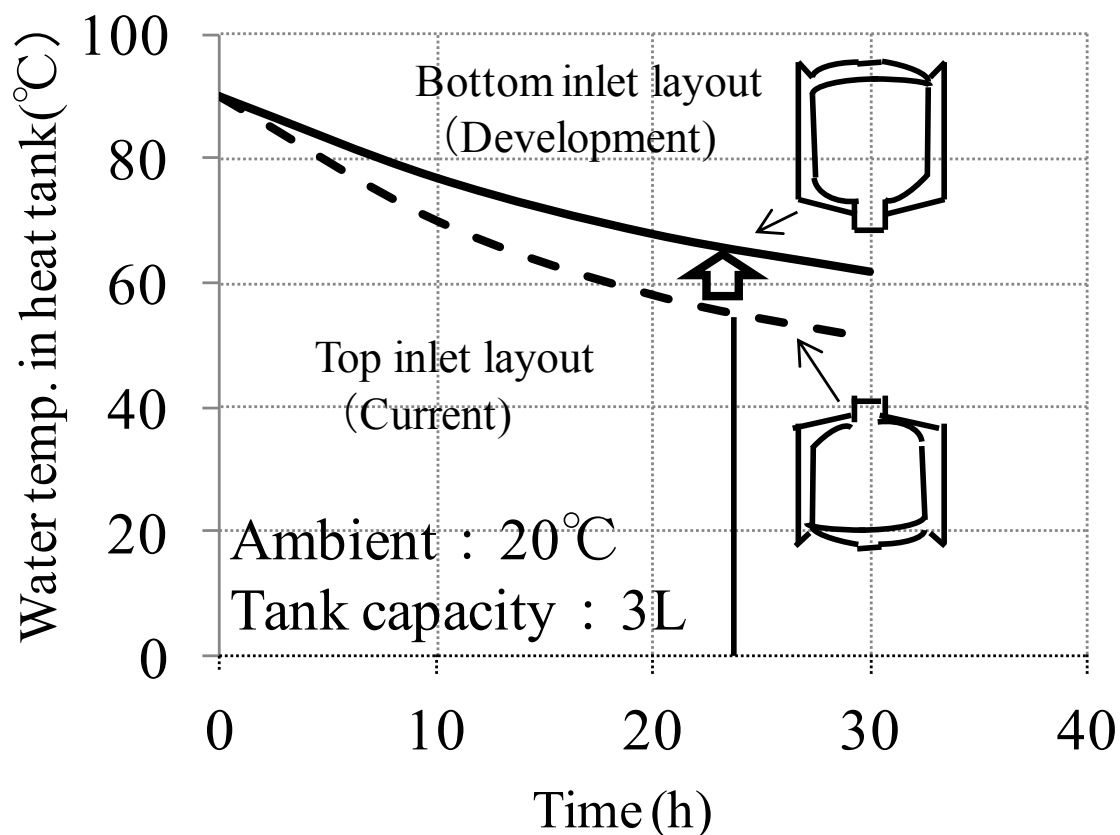


Fig. 8 Heat storage tank – performance [8]

3 化学蓄熱技術の開発状況

3-1 水和反応蓄熱

3-1-1 反応系の選択

化学蓄熱の基本的性能は、用いる化学反応に依存する。まず熱力学手法により、中温蓄熱向けの候補反応を選定する。反応の種類は、固体+凝縮反応体、または固体+気体の系が候補と考えられる。反応物の分離により蓄熱を行うとすれば、不均一系反応が望ましい。化学蓄熱においては、固体と反応させる凝縮・気体成分の選択が特に重要である。化学的に安定し、安全で、安価であることが条件になる。凝縮系としては、水、アンモニアの相変化が候補である。

アンモニアは化学反応性が優れ魅力的な材料であるが、日本では利用が限定され、汎用的な蓄熱利用に制限がある。以上から、中温蓄熱には凝集系、さらには水反応系すなわち水蒸気脱着型の化学反応系が有力な候補となる。

3-1-2 固液反応の提案

固液反応単独の溶解, 水和反応を用いた蓄熱は実用システムでは現在, 見られない. 現在, 蓄熱システム, ヒートポンプなどのシステムは装置の大規模化や, 熱媒体の熱抵抗や結晶化速度, 融解速度などが律速となることから, 数分オーダーの高出力を要求されるが, 対応することは困難である.

小型で車載可能な蓄熱器の用途の一つとして, 自動車の走行開始後に必要な能力から目標出力を設定し, それに従った形でこれまでの知見及び実験により溶媒と溶質の選定を行う. また, 気固反応を用いるヒートポンプを含めた蓄熱器は, 蒸発器を持ち, 装置の大型化及びコスト高の原因となっている. そこで, 蒸発器を持たない固液反応の蓄熱システムを目的に溶液をそのまま蓄熱対象に与えることを提案し, 全体の装置構成を検討する.

3-2 化学蓄熱の適用温度域

Fig.9 に種々の固液相エネルギー媒体の作動温度域と, エネルギー体積密度の関係を示す[6]. 図では, 化学蓄熱, 潜熱蓄熱, 吸着系, 金属水素化物系, 燃焼, 蓄電池系の各値を比較している.

ここで, 化学反応系は生成物の基準で, 固体粒子利用の際は空隙率($=0.6$)を考慮した値である. また, 適用温度は大気圧での反応物分解温度としている. 燃焼熱, 蓄電池は 1000°C 相当と仮定して概算値を示している. また, 吸着式, 金属水素化合物の吸着熱は文献値より試算している. それぞれのエネルギー現象には固有の特徴があり, 実用条件下では, より厳密な比較が必要である. 化学蓄熱技術はほかのエネルギー貯蔵技術に対し, 相対的に広い温度域で, 概ねエネルギー密度が高い領域に分布しているといえる. 100°C 以下では, 吸着式, 潜熱蓄熱, 顕熱蓄熱技術の候補が多い. 色分けした中温域 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ (約 $400\sim 600\text{K}$) では, 吸着式, 潜熱蓄熱技術にやはり対応可能性はあるが, 化学蓄熱が蓄熱密度の点でより適していることがわかる. 化学蓄熱には, その特長である長期貯蔵性, 広い温度域への温度変換(ヒートポンプ)性などが利点である. 特に中温域以上の温度域では, 相対的にほかの蓄熱技術に対して利点が活かせると期待できる. よって, 大量に存在する未利用の中温熱向けの化学蓄熱の利用は, 新しい市場を開拓することが期待できる. また, 化学反応として水蒸気脱着型化学反応の事例が多い. 次章では, 中温熱の蓄熱・熱輸送に主眼をおいて, 水蒸気脱着型の化学蓄熱の可能性を示す.

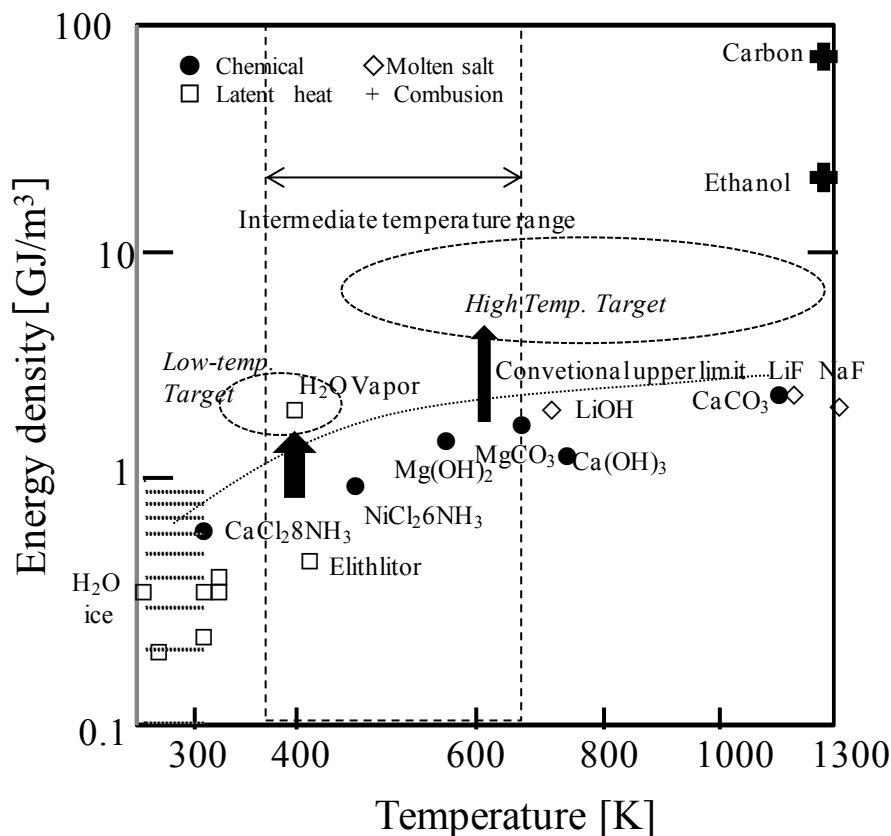


Fig.9 Relationship energy material of the thermodynamic properties of energy storage density and operating temperature [6]

3-3 化学蓄熱システムの原理および特徴

化学蓄熱システムは、化学反応を用い、相変化に伴う潜熱、溶解熱を用いて熱貯蔵をおこなう。一般に潜熱蓄熱材は固体-液体間の相変化を利用することが多く、相変化材料の意味でPCM(Phase Change Material)と称される。潜熱蓄熱システムは、高密度、一定温度で熱貯蔵できることが特徴である。現在、貯湯槽の小型化、自動車の排熱利用、 0°C 以上での冷熱蓄熱、室温付近でのパッシブ蓄熱などの用途で潜熱蓄熱材の利用が期待されている。近年では、新しい都市づくり政策の一環として、横浜のみなとみらい 21 のセンタープラントでは、大規模潜熱蓄熱システムが採用されている[11]。簡便性に利点のある潜熱蓄熱システムに対して、化学反応が伴う化学蓄熱システムは基本的に **Fig.10** に示す一対の反応容器、凝縮器、蒸発器及びそれらをつなぐ配管とバルブとで構成される。駆動熱源には高温熱源(温度 T_H)、環境熱源(温度 T_M)、低温熱源(温度 T_L) の3熱源を用いる。

ここで、**Eq.(1)**に可逆反応式を示す。



水蒸気脱着型の蓄熱装置の構成には、水蒸気分圧を上げ、反応速度の向上を求める場合には、一般的には閉鎖系を用いる。

Fig.15 に閉鎖系の水蒸気脱着型の化学蓄熱装置の構成を示す。構成は化学反応器と蒸発器、凝縮器からなる。回分式で(a)蓄熱操作、(b)熱出力操作がおこなわれる。水蒸気脱着型蓄熱材を充填する。排熱にて蓄熱材を加熱し、脱水吸熱反応(**Fig.10** の①)を進行させ、得られた蒸気の凝縮熱(同②)を別途利用し、最終的には、脱水物と水を分離して貯蔵することで蓄熱になる。熱出力時には蒸発器にて低質熱で水を蒸発させ(同③)、その水蒸気を反応器に導いて水和発熱反応を進行させ、反応熱(同④)を得る。閉鎖系の場合、密閉性の高い容器と、熱媒体と反応層、または水の間には熱交換器が必要である。また、熱出力操作時の水蒸気発生のための熱源を考慮する必要がある。水の蒸発を水和反応による吸引で積極的に行う事で、冷熱を製造することも可能であり、CaO/H₂O 系で事例がある [6] [9]。

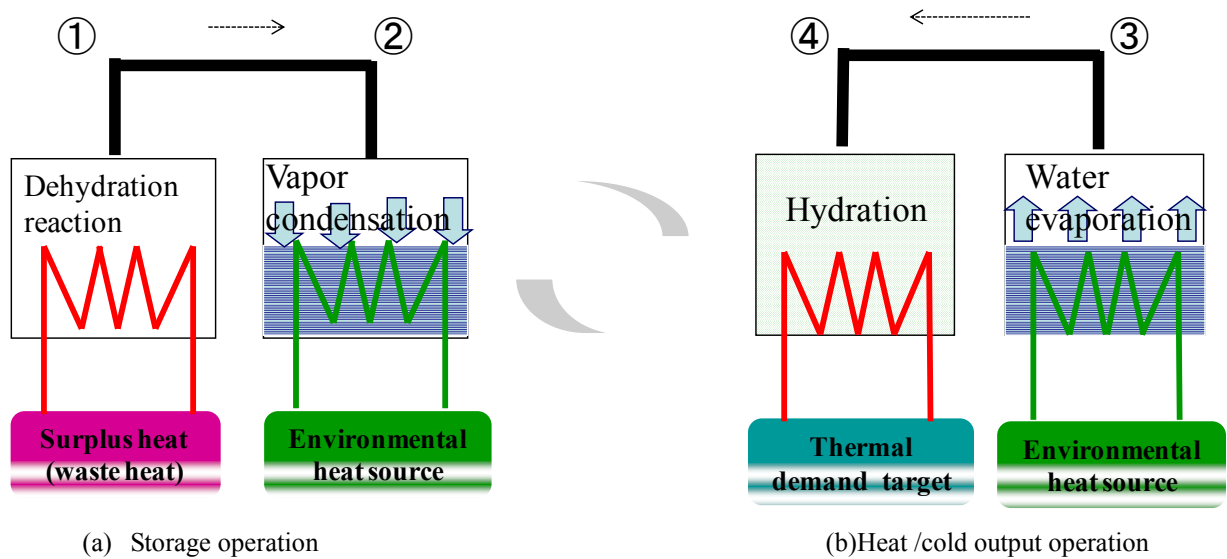


Fig.10 Operation principle of chemical heat pump[9]

今後、化学蓄熱に求める特性としては、

- 1) 高い蓄熱密度
- 2) 機械的動力をほとんど必要としない
- 3) 高い繰り返し耐久性
- 4) 安全性

5) 技術目標として 10 kW/L 以上

があげられる.

これらの特徴から化学蓄熱システムは,熱エネルギー回収・利用型の脱フロン熱製造機器であり安全性が高いと考える,低温熱エネルギー有効利用技術に位置付けられている. 上記の躯体体積及びコストの問題が解決すれば、エネルギー問題に対するひとつの有用な解決手段になり得ると考えられる.

3-4 固液反応の選択

3-4-1 固液反応の課題

従来, 固液反応は気/液/固反応として, 工業的なプロセスに用いられているが, 工業的に使われている反応には濃厚水溶液が多い. 工業的な規模で濃厚溶液反応を用いるときに会う問題として高粘性の状態がある. また, 重質油の水添脱硫でも気液固反応が用いられているが, 充填層で行なうと油に含まれている重金属類が触媒表面に析出し, 触媒活性の低下と充填層の目づまりを起こす. そのため, さまざまな装置の改良と工夫がおこなわれている[11]. また, 固体と液体の反応速度にも課題があり, 攪拌機を用いる場合が多い.

しかし, 熱化学反応に対象を限り, 錯体反応の最近の研究を除き, 研究は少なく, 特に濃厚溶液反応では, 研究が極めて乏しい[12].

3-4-2 無機溶液反応の反応速度と圧力

ここで, Fig. 11にイオンの水和水の模式図を示す.

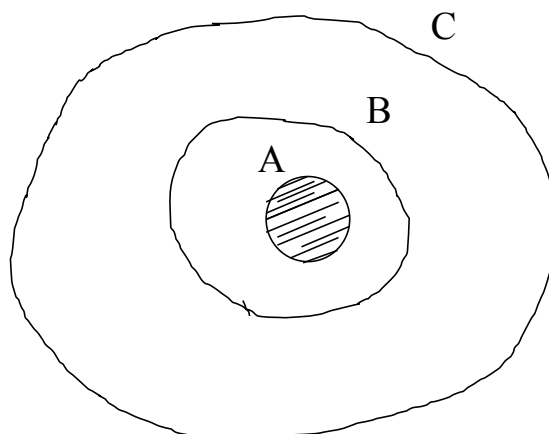


Fig.11 イオンの外側に配向する水分子 [13]

イオンの水和水は常温で4配位から6配位の間にある. イオンの外側に配向する水分子の数は

Ca^{2+} や K^{+} のときは6個、 OH_3^{+} のときは4個であると報告されている。この外側にまた水分子がある程度の配向を持って集まり、さらにその外側には遊離水が集まっている。このことを簡略化した模型図が**Fig.11**である。斜線の丸部分がイオン、Aがイオンに接する水分子部分、Cが水本来の氷的な構造部分で、BはAとCの中間にあつてある程度の配向をしている部分である。イオン間反応で特に著しいことは、頻度因子がイオンの電荷により大きな影響をうけることである。ここでは、絶対反応速度理論の基本式を **Eq.(2)**に示す[13]。

$$K = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G^*/RT) \quad (2)$$

K : 反応速度定数, k : ボルツマン定数, T : 絶対温度, h : プランクの定数

ΔG^* : 活性化自由エネルギー, R : 気体定数

溶媒の誘電率が非常に小さい時は、濃厚溶液の反応の場合で、イオン間反応は複雑な過程になる。

速度定数 K と活性化状態の平衡定数 K_e^* の間には、次の関係がある。

$$K = \frac{kT}{h} K_e^* \quad (3)$$

熱力学的には次の式が成り立つ。

$$\left(\frac{\partial \ln K_e^*}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V^*}{RT} \quad (4)$$

(ΔV^* : 活性化体積)

活性化体積は、反応の始原状態から活性化状態に移るときの体積変化である。**Eq.(3)**と**(4)**から **Eq.(5)**を得た[12]。

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V^*}{RT} \quad (5)$$

また $\ln K$ と P の間に直線関係のある反応が多い。そのときは次式をえる。

$$\ln K = \ln K_0 - \left(\frac{\Delta V^*}{RT} \right) P \quad (6)$$

遅い反応は、圧力により著しい影響をうけ、圧力が大きくなると速度が増大する。速い反応は、圧力により反応が遅くなる。また、 ΔV^* が0に近い反応、活性化エントロピーが0に近い

反応，頻度因子が普通程度の反応では圧力の影響を受けにくい[13].

3-4-3 水蒸気脱着型化学蓄熱材の選択

水蒸気脱着型化学蓄熱材に適した金属酸化物，金属塩化物の金属元素としては，周期表第二族の Be, Mg, Ca まで，概ね第 4 周期の遷移金属および両性金属の Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn などが候補といえる．これら金属の周期表における近傍の金属元素にも，可能性が期待できる．これらの範囲で反応系を検索し，さらに低毒性，低価格を基準に材料選定を絞り込むことが可能である．3-2 節 Eq.(1)式を用いた場合，これらの反応系群の期待できる利点は，以下のとおりである．

①副反応がなく，高い可逆の反応選択制を有する．

②凝縮成分は水であるため，安全，無害，安価

金属酸化物と水に分離しておくことで，長時間蓄熱が可能

二価の金属(M)イオンに対して，**Eq.(1)**をもとに材料候補を検討する．熱の貯蔵（蓄熱）操作に対応するのは，脱水吸熱反応である．よって，脱水反応温度域が中温域である反応材料を選択することが第一目標になる．求める化学蓄熱の操作温度域は，反応材料の熱力学的性質で定まる．金属酸化物/水系の熱力学的平衡関係は，**Eq.(7)**に示す[9].

$$K = \frac{[\text{MO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{M}(\text{OH})_2]} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_0} \times P_0 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \quad (7)$$

ここで， K ， $[\text{成分}]$ ， $P_{\text{H}_2\text{O}}$ はそれぞれ反応平衡定数，反応成分の活量，反応平衡水蒸気圧[kPa]を表す． K はギブスの自由エネルギー $\Delta G[\text{J/mol}]$ と反応温度 T の関数でもある．**Eq.(8)**に示す．

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad (8)$$

以上の関係から， $P_{\text{H}_2\text{O}}[\text{Pa}]$ は，反応温度 $T[\text{K}]$ に対し **Eq.(9)** の関係となる．

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{-\Delta G}{R} \frac{1}{T} = P_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R}\right) \quad (9)$$

反応圧力 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ が大気圧 (P_0) になる温度を，分解温度と呼ぶ．分解温度の領域が，反応温度が実用的に可逆であると期待できる．よって，概ね分解温度付近が，その反応の化学蓄熱の作動域と見積もられる．

Fig.12 に、種々の金属酸化物/水系の反応平衡線の計算結果を示す[6][9]。横軸が温度の逆数 ($1/T$)、縦軸が、水蒸気圧力の対数である。従来この系では、 $\text{MgO}/\text{H}_2\text{O}$ 系が蓄熱利用可能であることが示されている。200 ~400°Cを中温域と本稿では定義すると、中温域蓄熱システムを $\text{MgO}/\text{H}_2\text{O}$ 系を含めて新たな系の選定が求められる。

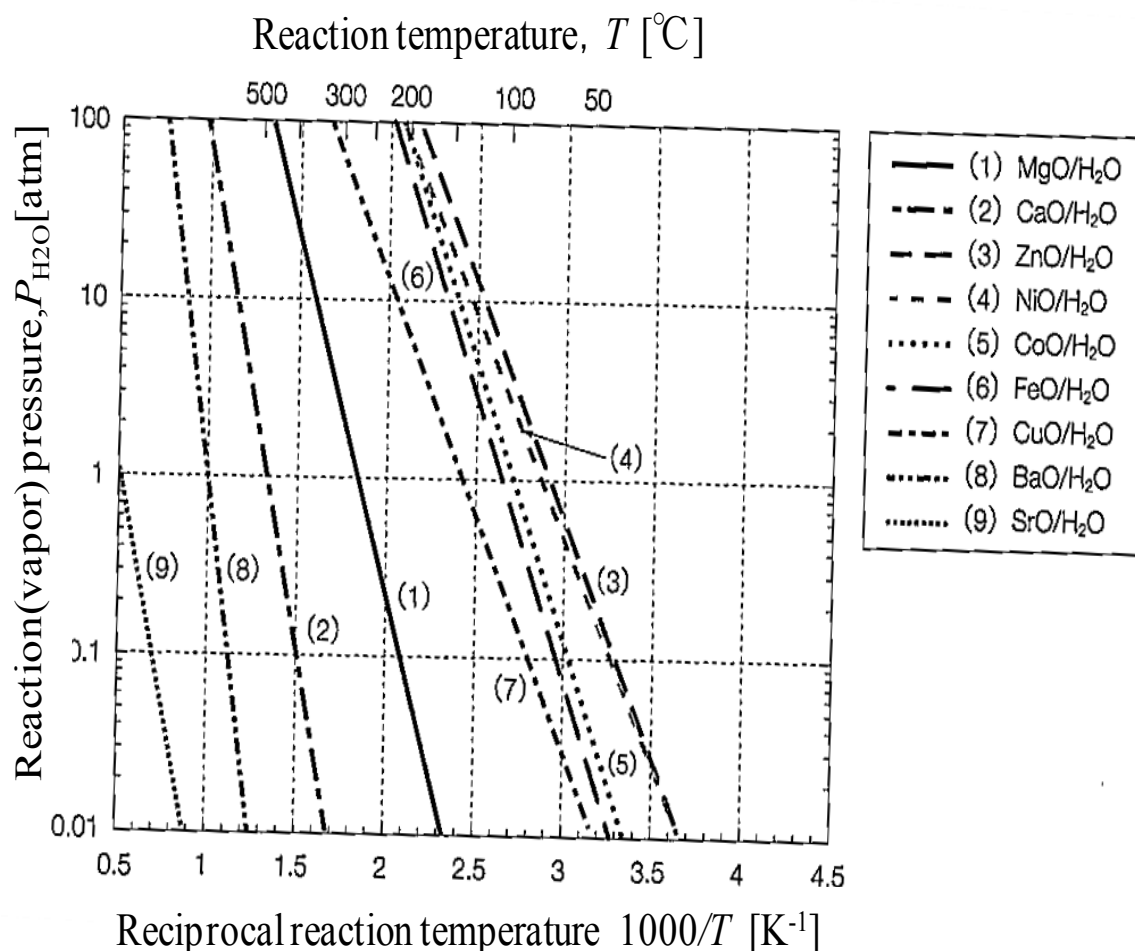


Fig.12 Reaction equilibrium line of metal oxide/ H_2O [6]

固液反応では、大気圧下でも生じた反応熱を加熱対象物に供給することが可能であり、また周囲の熱を再生熱として受け取ることも可能である。

本稿では、固液反応による水和反応、溶解反応による蓄熱技術への応用に着目した。将来的に省エネルギーであり、環境親和性が高く、汎用性の高い蓄熱技術により、環境負荷の低いエネルギーを求める国際社会への貢献を目指した。

4 本研究の目的および概要

本研究では、以上の背景に基づいて、今後、需要と実用化が望まれる 200～400℃の中温域の熱エネルギーに着目し、熱エネルギーの有効利用促進技術の一つとして、熱エネルギーの高密度、高出力変換、貯蔵を可能とし、加えて小型化を可能とする固液反応、中でも水和反応蓄熱システムの基礎研究を目的とした。まずは、ケミカルヒートポンプ等で、既往研究の多い $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 系を含めた金属塩/ $\text{H}_2\text{O}(\text{L})$ を対象とし、排熱を貯蔵する移動型に対応できる小型蓄熱システムの放熱特性、繰り返し反応の定量的把握をおこなった。

以下に、各章の目的と概要を述べる。

第1章は、反応・再生を繰り返す可逆システムを持つ水系固液反応蓄熱システムの課題である溶解速度、出力に関する基本特性評価を目的として、 $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 系を用いた水和反応の放熱特性評価を行った。反応材の選定には、金属塩の中でも、ケミカルヒートポンプで研究が盛んな CaCl_2 ・水系を選定した。選定した CaCl_2 と水を用いて、実機を想定した密閉系の実験装置を用い、環境温度下で、その出力特性を実験的に評価した。また、連続的に再生・放熱過程を繰り返す 50 回のサイクル試験により、その出力の安定性及び耐久性を評価した。

第2章は、200～400℃程度の熱源により再生可能な化学蓄熱による暖気システムの開発を目的として、反応材と水の組み合わせの中から、 H_2O 系 CaCl_2 , LiBr , CaBr_2 に着目した。3 つの反応系における出力と放熱回収量の実験的な検討と物性値に関する比較検討を行った。また、実験装置にてモル濃度別による出力特性と連続的な放熱・再生過程を繰り返した連続サイクル実験により出力の安定性及び耐久性を評価した。加えて、3 系の希薄・溶液と濃厚溶液の熱物性値を溶解度・比熱・密度・粘度から評価した。

第3章は、250℃程度の熱源により再生可能となる水和反応を用いた化学蓄熱による昇温モードの開発を目的とし、水と反応材の組み合わせとして、2 章で選定した $\text{CaBr}_2/\text{H}_2\text{O}$ を反応させた後に、再生時間毎に、放熱回収をした。含水量による放熱特性を評価し、本反応系においての再生・放熱出力特性の一体型の実験的な検討を行った。本章では、通常、固液反応で用いられる攪拌機を用いず、ジャケット型熱交換器と縦型反応器を用いた実験装置を使用した。放熱・再生過程を繰り返す 100 回のサイクル実験により出力の安定性及び耐久性の評価をした。

終章は、本研究で得ることができた成果をまとめ、今後の課題について述べた。

References

- [1] BP Statistical Review of World Energy June 2015 :
<https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2015/bp-statistical-review-of-world-energy-2015-full-report.pdf>
- [2] 外務省 HP：日本のエネルギー外交, http://www.mofa.go.jp/mofaj/ecm/es/page1w_000075.html
- [3] エネルギー・資源学会編：「エネルギー・資源ハンドブック」, オーム社出版局 (1997)
- [4] 資源エネルギー庁：平成 26 年度(2014 年度)エネルギー需給実績
- [5] 資源エネルギー庁：2015 年度エネルギーに関する年次報告 第 2 部エネルギー動向①
- [6] 化学工学会エネルギー部会編：「骨太のエネルギーロードマップ」, 化学工業社 (2005)
- [7] 自動走行ビジネス検討会：中間とりまとめ報告書 平成27年 自動走行ビジネス検討会
<http://www.meti.go.jp/press/2015/06/20150624003/20150624003-2.pdf>
- [8] 吉田隆：「エネルギーの貯蔵・輸送 電気・熱・化学」, 株式会社NTS (2008)
- [9] 宮田喜夫, 森川敏夫, 伊藤茂雄, 豊島敬：エンジン暖機用蓄熱システムの開発 デンソーテクニカルレビューVol.10 (1) pp.88-95 (2005)
- [10] みなとみらい21熱供給会社：<http://www.mm21dhc.co.jp/index.html>
- [11] 橋本 健治, 寺本 正明：気液および気液固反応装置, 化学工学 vol.36(7) pp.722-728 (1972)
- [12] 井上嘉亀：「液体物性と無機溶液反応」, 共立出版 (1969)

第 1 章

CaCl₂(s)/水系の放熱特性評価

緒 言

低炭素化社会実現に向けた化石燃料消費量の低減化が求められている中、エネルギーの最終形態である排熱の利用拡大が重要課題として挙げられる。また、排熱利用の現状として熱の需要と供給の時間・空間の不整合が問題となっており、その解決手段の一つとして蓄熱技術が考えられる。

蓄熱技術の高性能化を目的に、理論的、実験的に多くの研究がなされてきているが、最も重要な課題として装置起動後の出力最大値までの時間短縮化と装置の省体積化が挙げられる。また一方で、放熱時間と蓄熱時間が大きく異なる要件に対応することが求められる場合が多く、そのため、蓄熱システムの設計には、蓄熱材の選定が重要となる[1]。

化学蓄熱は、一般に高い蓄熱量を有し、多くの研究がなされてきた。中でも CaCl₂ を用いた水系の化学蓄熱は、多くの報告がなされている。藤岡ら(2001,2006)によりケミカルヒートポンプの反応材としての伝熱性能や冷熱生成などの報告がされている^{2, 3)}。冷熱サイクルに比べれば CaCl₂ の昇温サイクルシステムの報告は少ないが、ケミカルヒートポンプに江崎ら(2012)の例がある[4]。これらは、固-気反応を用いるため、蒸発器が必要であり、蒸発潜熱分、放熱量が大きい、装置全体の体積が増加する。

一方、反応熱に関する基礎化学的研究に関しても、古くから盛んであり、イオンと水の構造や熱運動に関し、多くの研究がなされている[5][6]。CaCl₂ の水和反応によるエントロピーや物性値は明らかになった部分が多いが、技術的観点による出力や蓄熱密度の観点からの報告はみられない[7][8][9]。

そこで、本研究では、水と金属塩の水和反応を固-液反応にすることにより、蒸発器を用いない CaCl₂ を用いた移動体向け高出力・高密度小型蓄熱システムの放熱特性を検討した。固-液反応を利用した蓄熱の実用化は、小型民生用以外では、蓄熱量や放熱速度に課題があるため工業的に例を見ない。小型、高出力、高密度の水和蓄熱システムが可能となれば、移動体向け蓄熱器として、その需要が見込める。たとえば、自動車への適用を想定すると、走行開

始後数分間に 5~10kW 程度[10]の蓄熱器より放熱することを求められるため気固反応を用いる蓄熱器では、それに応じた大きな蒸発器が必要となる。そのため、蒸発器を必要としないシステム、すなわち固液反応を用いた蓄熱システムを提案する。再生熱に対する発熱量の割合は気固反応を用いたものに比べて小さいが、現在、再利用されていない車などの排熱の利用先としては、必要な場所に、必要な時に必要な速度で供給できる移動体向けの蓄熱として固液反応は有用であると考える。

本研究は、安全で容易に利用することが可能な水と CaCl_2 の水和熱を利用することにより、環境に配慮した新たな蓄熱エネルギーシステムを提案するものである。

本研究は、放熱モードにおいて伝熱速度及び発熱速度が速いシステムを想定し、従来にない固-液反応を用いた蓄熱システムによる CaCl_2 の放熱特性を報告する。

1. 蓄熱材料の基礎特性

1-1 CaCl_2 の熱サイクル

本研究では、 CaCl_2 溶質質量当たりの放熱量に加え、体積当たりの放熱量の大きさも評価する。

Eq. (1-1)に、 CaCl_2 の無限希釈水への溶解熱を示す[11]。



最大 100℃の溶液出熱を用い、被加熱体に熱供給をしたあと、反応容器に回収した溶液を 200~400℃の排熱を用いて、再生させる。

再生熱量を計算するにあたり、 CaCl_2 の水和エンタルピー値を Pitzer の論文[12]をもとに、作成した CaCl_2 の 6 水和熱サイクル図を **Fig.1-1** に示す。図中の放熱過程を **Eq.(1-2)**に示す。



その結果、**Eq. (1-1)** と **Eq. (1-2)** は、ほぼ同値となった。これは、**Eq. (1-1)**の状態は、**Eq. (1-2)**の状態とほぼ同じであると考える。

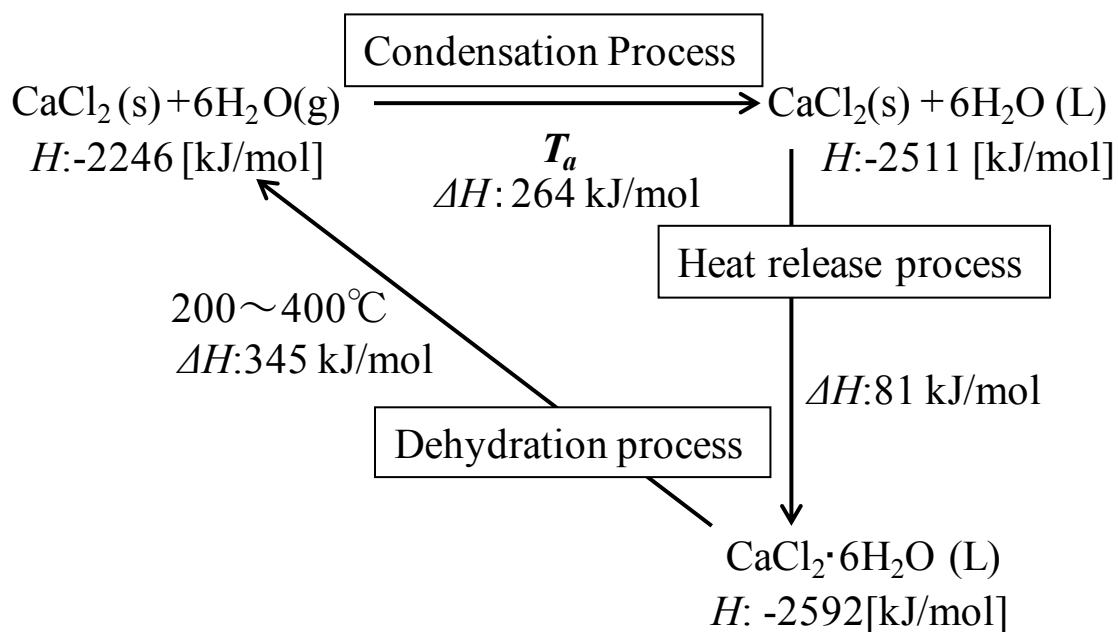


Fig. 1-1 Proposed hydration reaction cycle of CaCl_2 with $6\text{H}_2\text{O}$

Fig. 1-1 より, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{L})$ の, 無水物化処理する際の再生熱に対する水和による発熱量の割合を熱効率と定義する. その結果, $81 / 345 = 0.235$ となり, CaCl_2 1mol 当たりの 6 水和の熱サイクルの排熱に対する熱効率は, 23.5%である.

Fig.1-2 に CaCl_2 の潮解平衡線を示す. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ の大気圧での水和融解温度は, 29.9°C である.

Fig.1-3 に CaCl_2 の気固液反応の $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ の 3 相のエンタルピーの状態図を示す.

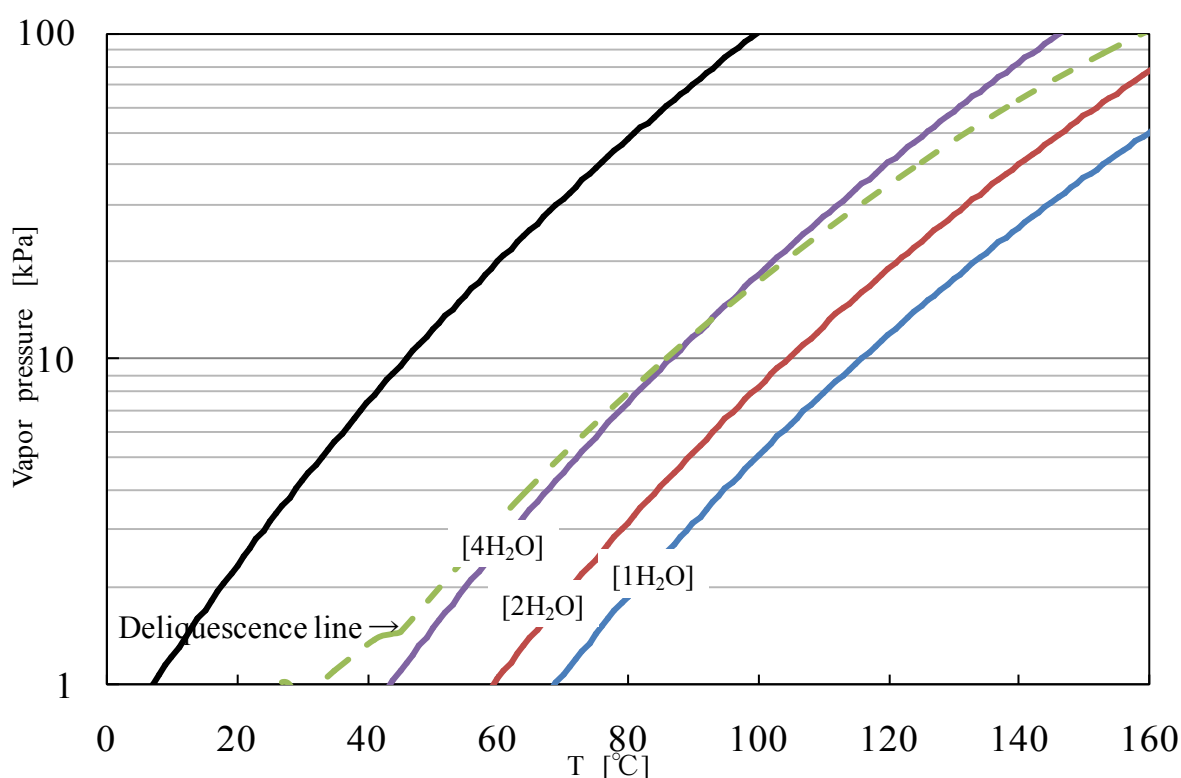


Fig.1-2 Deliquescence line of CaCl_2

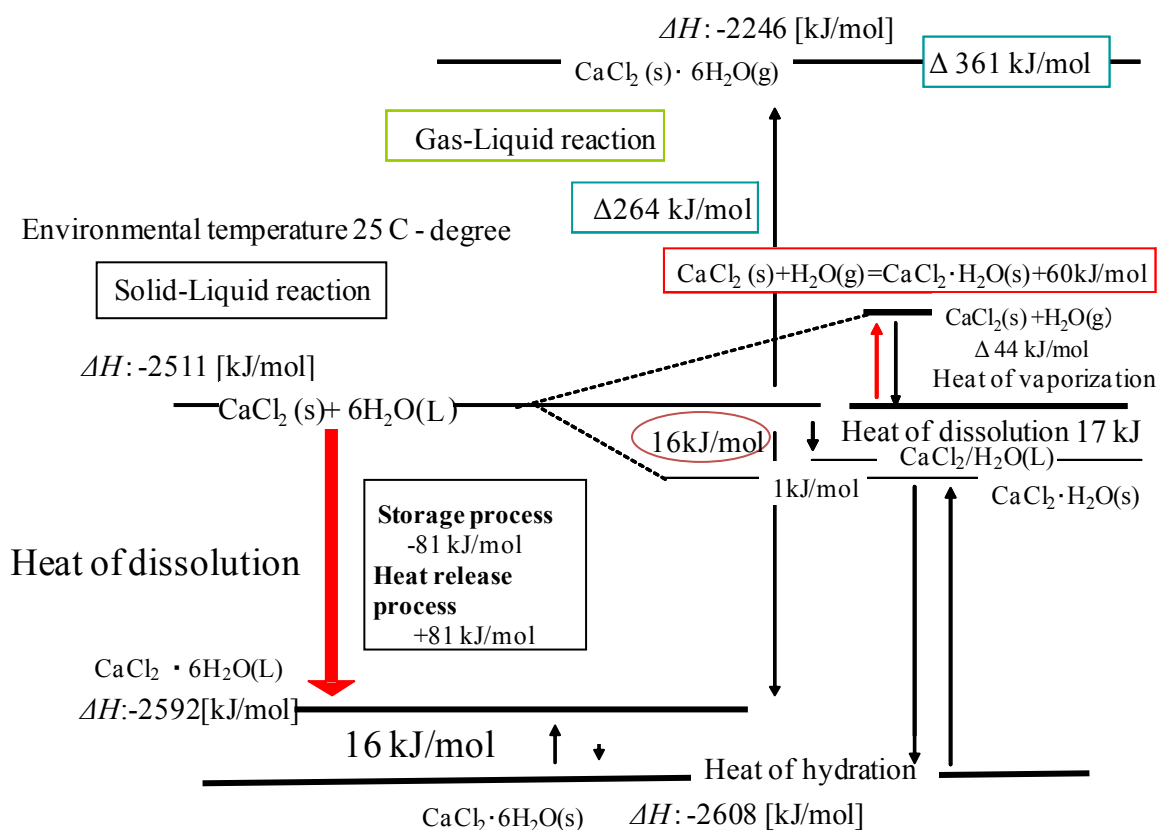


Fig. 1-3 Proposed hydration reaction cycle of CaCl_2 with $6\text{H}_2\text{O}$

1-2 粘性の評価

Fig. 1-4 は、計算データベース[13] と文献値[14]を用いて、濃度別に CaCl_2 溶液の粘度 $[\text{mPa} \cdot \text{s}]$ と温度 $T [^\circ\text{C}]$ の関係を示した。いずれも温度上昇に従い、粘度低下を示す。低温になるに従い、高濃度ほど、粘度が大きく変化することを示している。蓄熱ターゲットに、高出力、高密度を目的にした CaCl_2 の 20°C 下の飽和濃度 43 wt% の濃厚溶液を流すことを想定している本システムに関しては、Fig. 1-3 と 3 章の実験結果による Fig. 1-10 を合わせよむと、43wt% では、1 分後に約 50°C ・粘度 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、放熱回収量 65% となる。2 分後は 30°C 程で粘度 $8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることから、高濃度であっても、ポンプの許容範囲内であると考ええる。

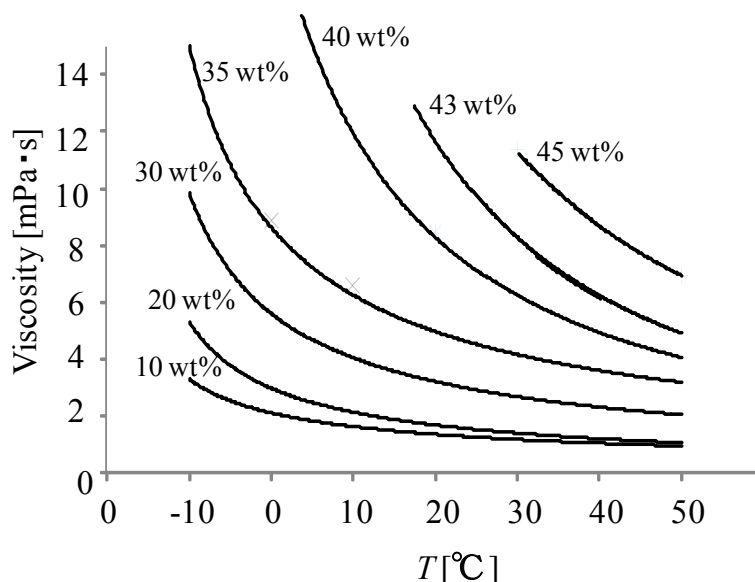


Fig.1-4 Viscosity of CaCl_2 .aq concentration versus temperature

1-3 比熱の評価

Fig.1-5 に、 CaCl_2 の比熱を濃度別の比較として示す。1-2 節、Fig.1-4 と同じ計算データベースの計算値を用いた。各濃度とも温度増加に伴って、緩慢な比熱の増大が認められる。それ以上に、希薄状態 10 wt% に対し、濃厚溶液 40 wt% は 30 % ほどの比熱値低下が認められる。比熱が低いほど、素早く温度が上昇すると予測できる。環境温度で素早い熱の放出を目的とし、 100°C 近くまで上昇した熱を蓄熱ターゲットに放出後は、素早く溶液を反応容器に回収するシステムには、溶液の比熱が小さいほうが有利であるため、濃厚溶液を使うほうが妥当で

あると考える.

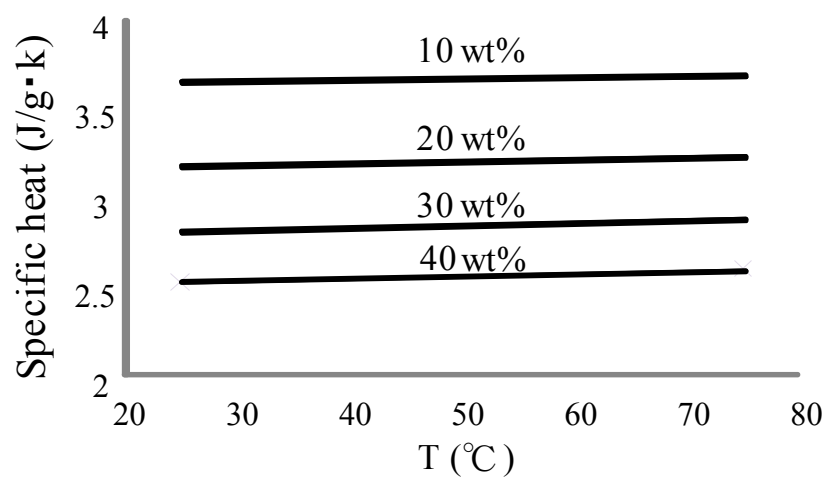


Fig. 1-5 Relationship between CaCl₂.aq with specific heat and concentration versus temperature

2. 実験装置及び実験方法

2-1 実験装置

発熱量を測定し，溶解熱を得る実験のために 製作した装置の概要を **Fig. 1-5** に示す．

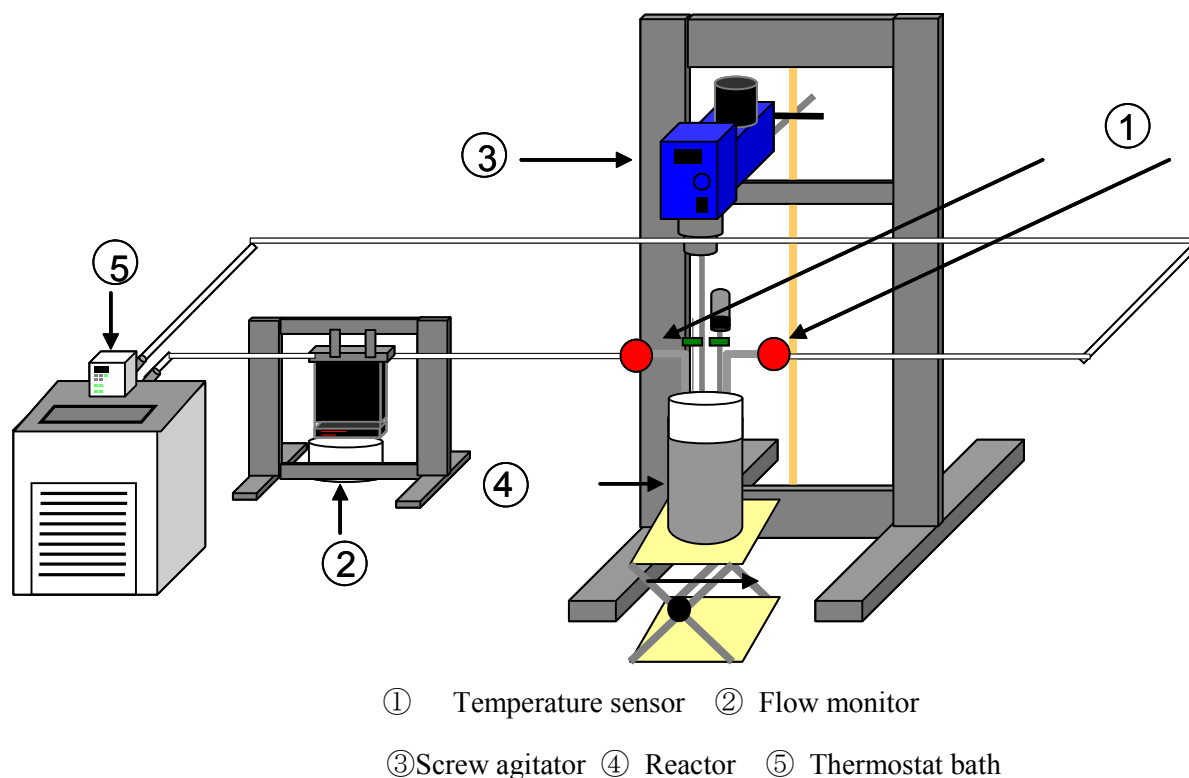


Fig. 1-6 Illustration of experiment device diagrammatic

実験条件

室温 25℃，大気圧

塩化カルシウム 関東化学 特級

流量約 250 mL/min

反応容器内の熱が外部に放出することを避けるために，反応容器はステンレス製デュワー瓶真空断熱容器を用いた．反応容器内に 250℃下で保温した未使用の CaCl_2 を充填後，密閉性に配慮して，反応容器を熱交換器，攪拌機，熱電対，水の投入管と一体型のシリコン栓で，密閉した．水の投入弁を開け，20℃，100 g の水を投入した．水は水の重力のみによって供給した．熱電対は，反応容器中央に一本と熱交換器外側と反応容器の間に一本設置した．放熱測定は各濃度別におこなった． **Fig. 1-7** に反応容器詳細図を示す．

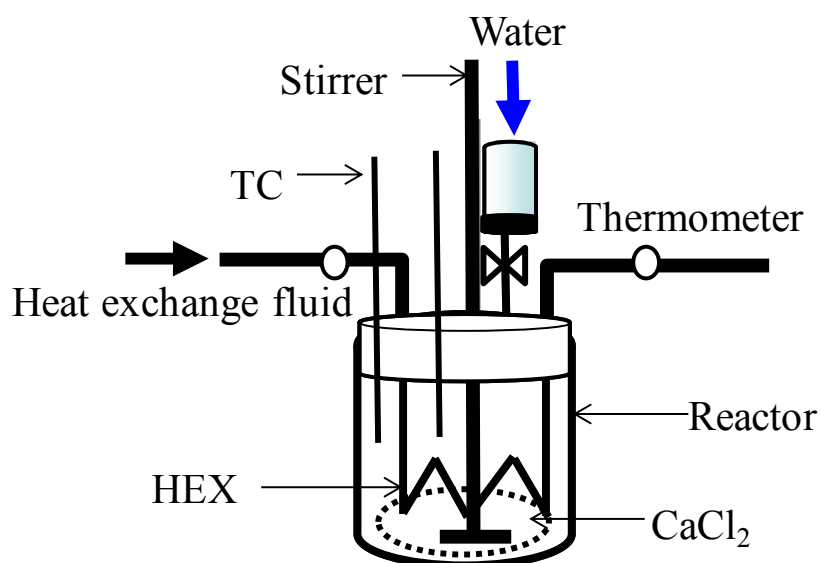


Fig. 1-7 Detailed drawing of a reactor

Fig. 1-8 に反応容器を上から見た図を示す. 4 枚羽の攪拌器の上に熱交換器がくるように設置した.

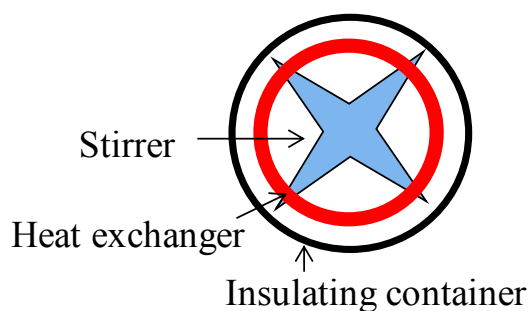


Fig. 1-8 Overhead view of a reactor

攪拌機の回転速度は 650 rpm で攪拌することにより反応容器内の反応熱を回収し、評価した. 反応容器内には管径 3.18 mm, 長さ 1 m, 材質 SUS304 のチューブから成る内径 40 mm のコイル状の熱交換器内に 20°Cの水を流量約 250 mL/min で流した. 熱交換器で回収した熱量は, Fig.1-6 中④に取り付けられた熱交換器の入口と出口に設置した①の白金測温抵抗体で測定した温度から計算した. 出入り口温度差と, 熱交換器流体入口に設置した流量計の値は,

データロガーを用いて 1 秒毎に測定した．回収熱量は入口温度(T_{in})と出口温度(T_{out})の温度差(ΔT) が 0.1°C 以下となるまでの計測値を用いて **Eq.(1-3)**から求めた．

$$Q = \int_0^{\tau} FC_p \rho \Delta T_{out-in} dt \quad (1-3)$$

2-2 実験装置の熱回収能力

この装置の熱回収能力を評価するために、温度を変えた温水の熱回収実験を試みた． 20°C を基準とした場合の温水の顕熱量を投入熱量と定義する． $\theta_{in}=50^{\circ}\text{C}$ ， 60°C ， 70°C ， 80°C の温水 200 ml を用いて、その熱回収量から、熱交換効率を求めた．温水の各温度の投入熱量に対する回収熱量の比を熱交換率とし、各温度につき 3 回、熱回収実験をおこなった．投入熱量を求める式を **Eq.(1-4)**に示す．

$$Q = VC_p \rho (\theta_{in} - 293) \quad (1-4)$$

この温水の顕熱を投入熱量とし、それに対する回収熱量の比を平均したところ、平均熱交換率は $93.6 \pm 3.5\%$ であった．**Table 1-1** に、その温水熱交換実験結果の割合を示す．

Table1-1 Efficiency of heat exchange of hot water

Temperature of Hot water [$^{\circ}\text{C}$]	Heat-exchange efficiency[%]
50	93.6
50	95.6
50	96.4
60	94.5
60	94.8
60	91.2
70	95.2
70	92.0
70	93.3
80	90.3
80	93.2
80	93.6
Average heat-exchange efficiency	93.6

3. 実験結果及び考察

3-1 CaCl_2 の放熱回収量

無限希釈を対象とする CaCl_2 イオン水和の熱量は既知であるが，本研究では，工業的に利用可能な放熱値を検討するため，希薄溶液から，飽和溶解度近くまでの水体积当たりの放熱回収量，出力を測定した．数多い水和研究の中でも，飽和溶液に近い濃厚溶液中の固-液反応に伴う発熱について報告した例はない．実験は，2 章に示した装置，手法でおこなった．各濃度における熱回収量を各濃度にて 3 点平均して，溶媒単位体積当たり，溶質単位質量当りに換算し，それぞれ Figs. 7, 8 の左軸，右軸に示す．各濃度別の本実験における熱回収量の標準誤差は希薄溶液では，0.33 であるが，飽和溶液では，3.3 となる．この値は測定値に対して十分に小さく，本実験の再現性が良いことと，熱回収量の信頼性が示されたといえる．

Fig.1-9 より，溶質単位質量基準の発熱量は，濃度が低いほど高くなるが，溶媒単位体積当たりの放熱回収量は，濃度が高いほど高くなることが分かる．10 wt%における溶質単位質量基準の熱回収量は 0.78 kJ/g- CaCl_2 である．水単位体積基準に換算した発熱量は，飽和溶解度までは溶質の量に比例して増加した．

43 wt%(20°C の水に対する飽和濃度)で，477 kJ/L- H_2O の熱回収量を得た．

Fig. 1-10 に， CaCl_2 の水和実験による熱回収量と，理論発熱量を示す．理論発熱量は，式(2)で得られた 81 kJ/mol に 6.75 mol/L-water を乗じた値 547 kJ/L- H_2O である． CaCl_2 濃度 10~30wt%では，熱回収量の実験値と理論発熱量がほぼ一致した．33 wt%以上では，実験値が理論発熱量を下回った． CaCl_2 43wt%の飽和溶解度での熱回収量値は，477 kJ/L-water と，理論発熱量に対して 87 %の回収値となった．

飽和溶解度に近い濃厚溶液では，1 g 当たりの CaCl_2 の溶質の発熱量が低下し，熱回収量が理論値よりも下がるのは，イオン水和の相互作用と溶液濃度との関係によるものと考えられる．また，攪拌していても，イオン分子が水分子と完全に水和，溶解せずに 87%程度で擬定常状態となるとと思われる．

また，理論値よりも実験値が上回ったのは，攪拌機によるジュール熱が含まれていると考えられる．

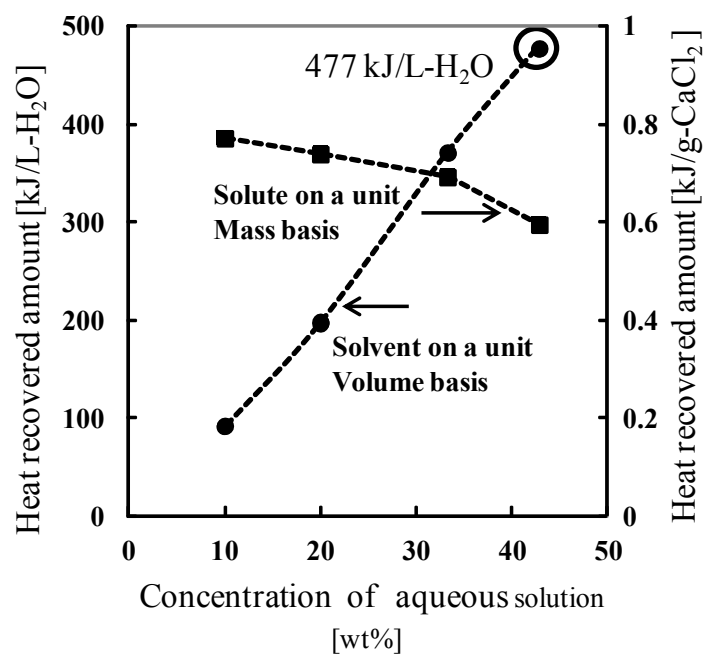


Fig. 1-9 Relationship between heats recovered amount and concentration

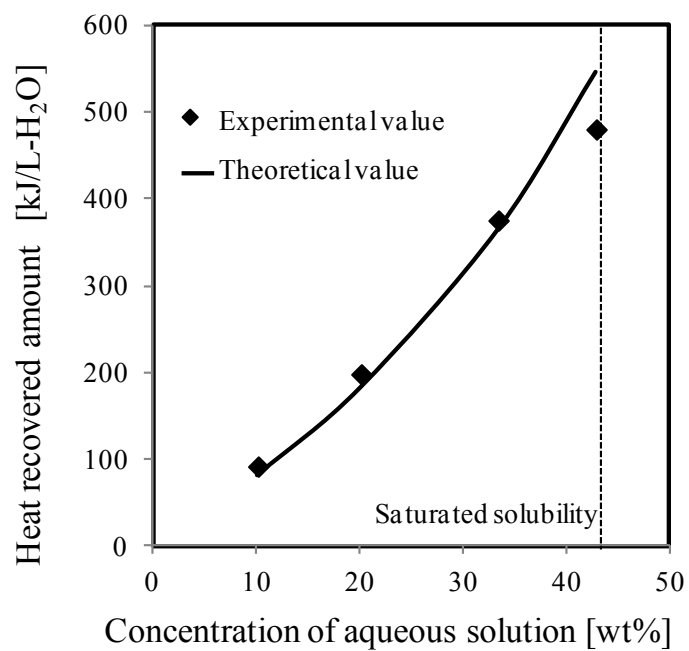


Fig. 1-10 Comparison of theoretic heat value per $\text{CaCl}_2 / \text{L-H}_2\text{O}$ and experimental heat recovered amount of the system

3-2 出力特性評価

CaCl_2 の溶解熱反応の応答性を見るために、実験にて、放熱の温度の時間変化を観察した。実験は、3 章に示す同一実験装置、実験条件、実験方法とした。43wt%溶液の水和による反応熱の時間経過と温度履歴の結果を **Fig. 1-11** に示す。反応容器中央部の熱電対の温度履歴を実線、反応容器側部の熱電対を破線、熱交換器の熱交換流体の入り口、出口温度の差 ΔT_{out-in} を点線で表す。反応容器中央部は、水和反応後、約 2 秒で最高温度 99.3°C を計測した。反応容器側部は、5 秒後、95.3 度のピークを記録し、速やかに CaCl_2 は水に溶解し、拡散し、その反応は阻害されなかったと考える。また、熱交換流体は、水を投下後、8 秒後に 38°C 上昇した。反応容器内の熱は、理論発熱量に対し、1 分で約 65 %、2 分で約 87 % を回収した。この値は、熱交換器、反应用器、攪拌翼の熱容量を含んでいる。また、この出力評価における 2 分後の発熱量の理論発熱量に対する割合は、4.1 節における飽和溶液の熱回収量の平均値の割合と同じである。**Fig.1-12** に溶液濃度別と反応速度の関係として、溶液の温度上昇グラフを示す。溶質の量に比例して、温度上昇率は高くなり、いずれも速やかな発熱反応が見られた。

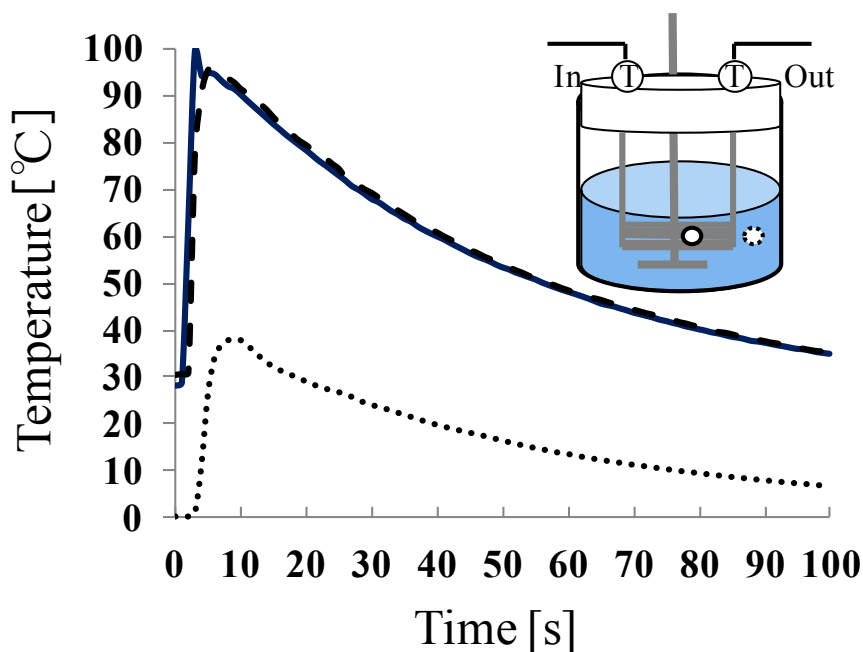


Fig. 1-11 Heat release temperature of CaCl_2 hydration reaction

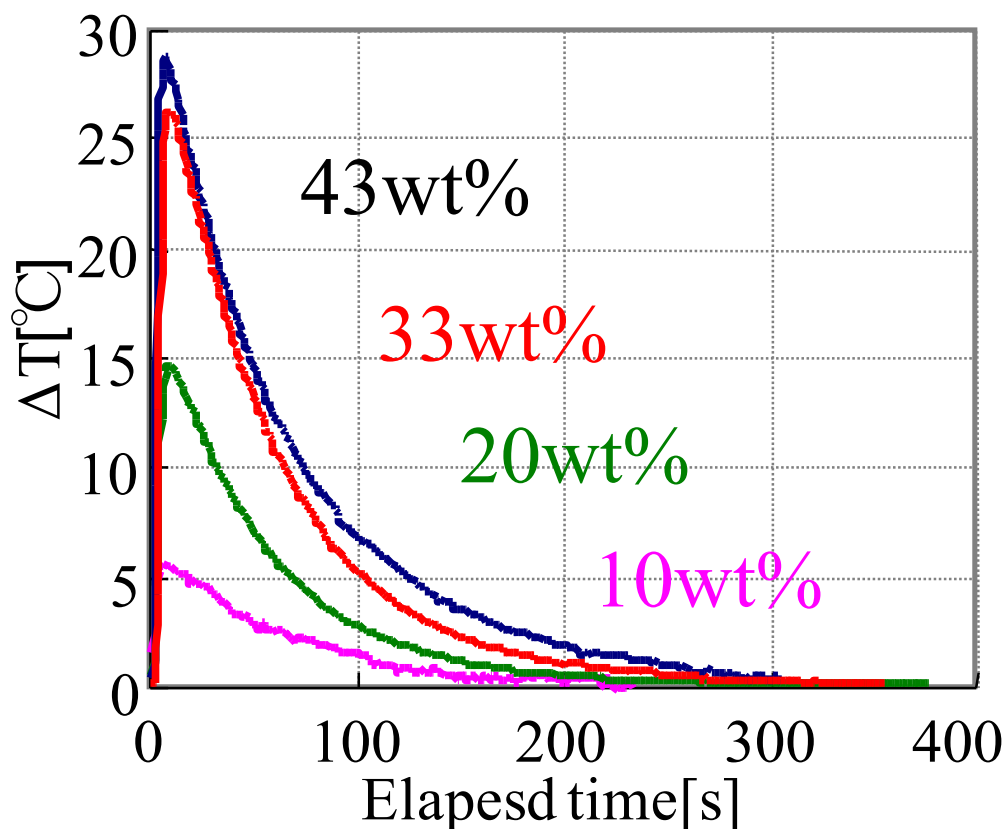


Fig. 1-12 Relationship between reaction speed and concentration

Fig. 1-13 には、水溶液濃度と水和開始後各濃度別の初期 1 分間の熱出力の関係を示す。熱出力は、水和開始後、1 分間の熱回収量を 60 秒で割った値である。CaCl₂ の飽和溶解度である、43 wt% (6.7mol/L-water)での実験の値をもとに、出力を見積もると、初期 1 分間の平均出力は、最大 5.06 kW /L-H₂O となり、車載を考えた時、1 分間で 5 kW 以上の放熱が求められる蓄熱器の反応系として、実用的な放熱速度と出力が得られると考える。

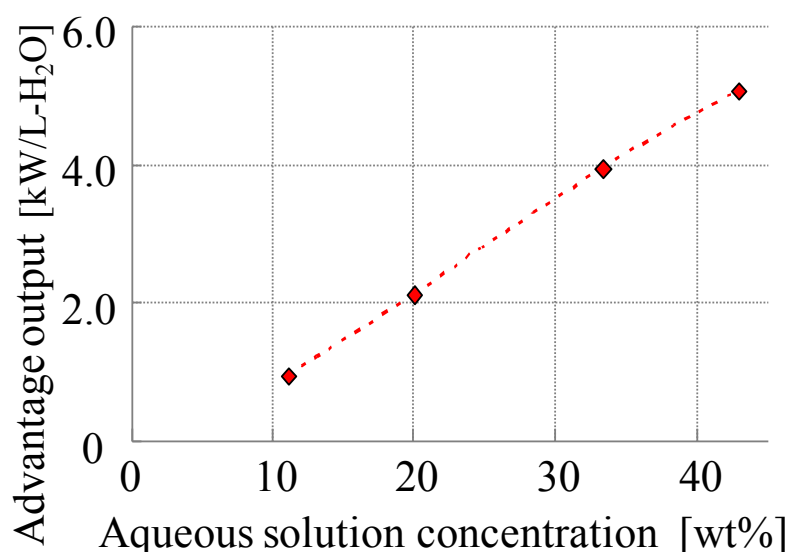


Fig. 1-13 Advantage output versus aqueous solution concentration during first 1 minute

3-3 温水蓄熱システムと化学蓄熱システムの出力評価

Table 1-2に、実用化された温水貯蔵システム¹⁰⁾を想定する温水評価実験とCaCl₂を用いた化学蓄熱の装置体積当たりの蓄熱密度と平均出力の比較評価結果を示す。この評価は、温水、CaCl₂ (aq)ともにFig.1-6と同じ実験装置、実験条件とした。温水蓄熱システムの評価は、温水は80℃、100 mlを投入し、熱回収することで、温水の放熱性能を評価した。本評価では温水蓄熱システムと化学蓄熱システムは共に水1Lを利用する蓄熱システムとして実験値を換算した。序章Fig.7 で図示した3Lのタンクを持つ真空保温型蓄熱装置は総体積5.5Lであることから、1Lのタンクを持つ真空保温型温水蓄熱装置の総体積はタンク容量に比例すると仮定して1.8 L程度と試算した。

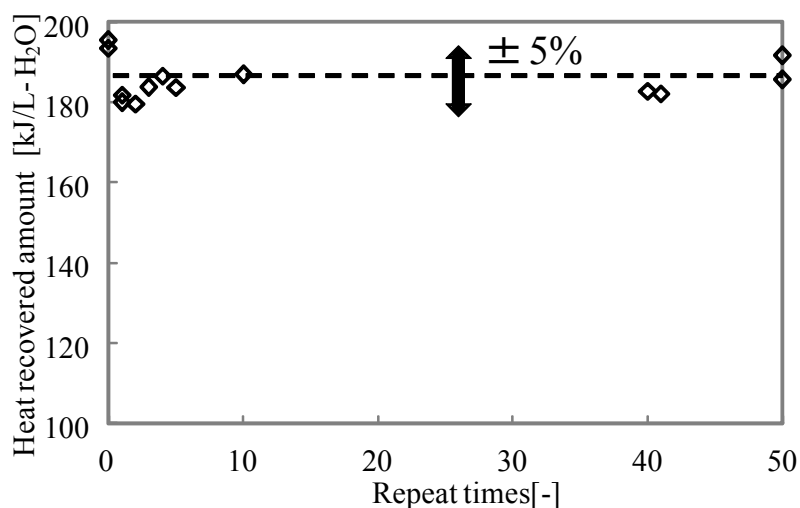
対して、本稿で提案する化学蓄熱装置は、水1Lを納めるタンクと水 1LのときのCaCl₂飽和水溶液体積1.26Lを納める反応容器を1.26Lとした合計2.26 Lを装置体積として仮定した。その結果、本研究で得られたCaCl₂を用いた溶解反応による蓄熱密度に対し、温水蓄熱システムの装置体積当たりでみた蓄熱密度は1.4倍となった。また、初期1分間の平均出力は温水蓄熱の出力の1.5倍となった。結果より、本システムは温水顕熱蓄熱に対し、体積基準では優れた性能を有すると評価した。

Table 1-2 The comparison of chemical storage and hot water storage of CaCl_2

	Storage density [kJ/L- equipment]	First 1 min output average per device size [kJ/L-equipment]
CaCl_2 .aq	191	2.24
Hot water	136	1.31

4. 繰り返し性能

CaCl_2 の水和時の放熱量の繰り返し性能について、実験した結果を **Fig.1-14** に示す。水 200ml に 50g の無水物 CaCl_2 を反応させ、溶解状態の $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ を 250°C 下で 24 時間加熱再生をした。50 回の繰り返し実験を行ったところ、放熱量の低下は確認されなかった。変動範囲は、5% 以内であった。また、**Fig.1-15** に示すように XRD による成分分析でも実験前と繰り返し実験後に成分の変化も認められなかった。繰り返し反応と再生時の加熱により、 CaH_2 を含む副成分のピークが見られなくなり、より純化したようにも考えられる。

**Fig. 1-14** Replayed heat recovered amount of CaCl_2

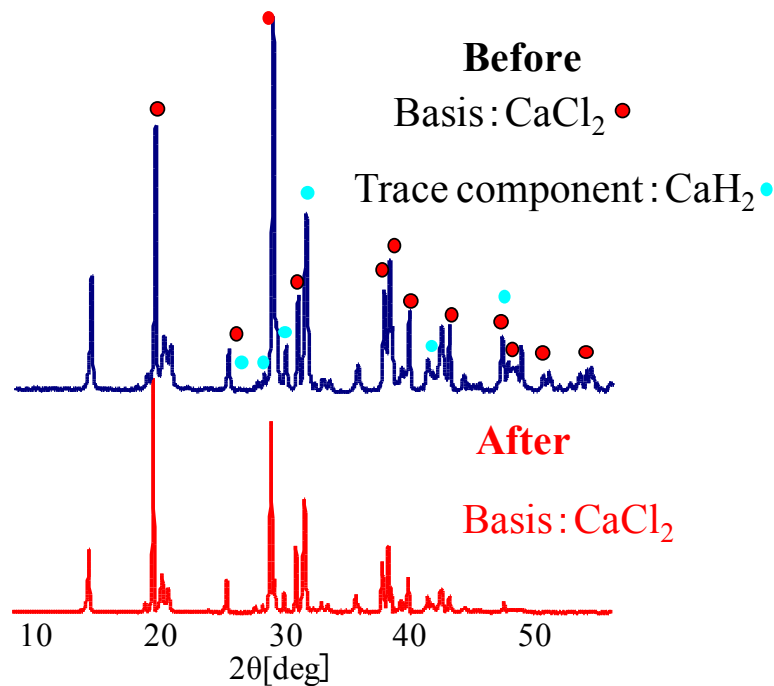


Fig. 1-15 XRD assay of fresh CaCl_2 and CaCl_2 after 50 cycles

5. システム検討

Fig. 1-16 に、提案する移動体向け蓄熱システム概略図を示す[15]．本研究では、小型高出力・高密度の装置をめざすが、ここでの検討では、簡単のため凝縮器や配管などの付属設備の体積は考慮せず、反応器の体積のみを装置体積として考える．

Fig.1-16 は、蒸発器を排除し、物質を充填した反応容器に水を投入し、イオン結晶 (CaCl_2) を溶解させ、水溶液をポンプで被加熱物に送り込み放熱させるシステムである．

水槽から $\text{H}_2\text{O}(\text{L})$ を、無水 $\text{CaCl}_2(\text{s})$ を設置した反応容器へ供給し、溶解させる．2 分程度で溶解熱を回収し、排熱 (200~400℃) を用い、20 分での再生をおこなうことを目標とする．溶解熱は熱媒体として蓄熱ターゲットに直接供給する．その後、反応容器まで、 CaCl_2 溶液を戻す．戻った溶液は、排熱によって、無水 CaCl_2 にまで再生させる．

このとき、 $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ は無水 $\text{CaCl}_2(\text{s})$ と $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ に分離し、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ は環境下 T_a でコンデンサーを用いて液体に凝縮させる．環境温度を使って凝縮させるため、凝縮エネルギーを考えないとする．凝縮した液体を、再生した無水 $\text{CaCl}_2(\text{s})$ に投下することで、高い溶解出力を得る．

373K 程に温度上昇した溶液の熱を、直接、熱交換器を通して蓄熱目的物に与えるシステムとなる。

排熱と環境温度による凝縮を利用し、溶解熱を取り出すことにより、熱の有効利用となる。反応して生じた水溶液自体を熱交換流体として用いるため、熱回収用の熱交換器を必要としない。故に、蒸発器の体積・熱回収用の熱交換器の体積削減によって装置を小型化することができ、かつ蒸発器の蒸発律速・熱交換器の熱交換律速に影響を受けないため出力の向上を可能にする。そして、熱交換流体として戻ってきた溶液を排熱によって再生するシステムとした。また、本システムは、直接、被加熱物に熱媒体を送り込むため、温度低下時の溶質の析出も考えられるが、送液ポンプの工夫など素早い熱媒体回収を確保することにより、実用上問題にならないと考える。

装置体積は、既存した真空保温型温水蓄熱装置が5.5Lであるため、さらに小型化を目指すため、3-3節で試算した反応容器と水のタンクで2.26Lとすると、凝縮器を含め総体積4Lは可能な数字とする。

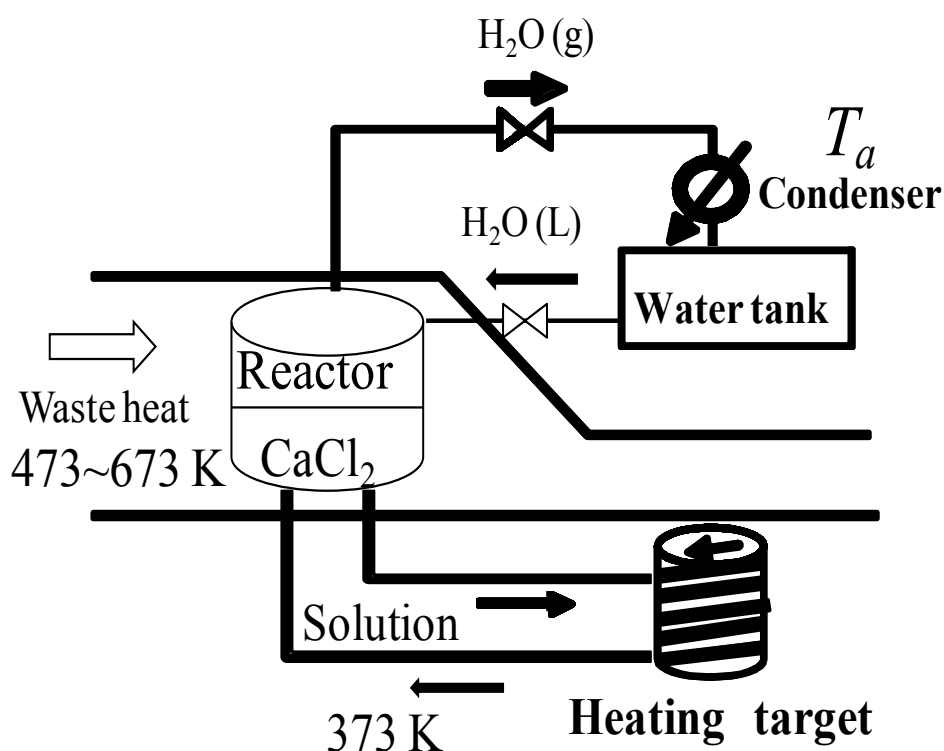


Fig. 1-16 Schematic drawing of the heat storage system

結言

移動体用の高効率蓄熱システムとして化学蓄熱システムを提案し、 CaCl_2 水和反応の放熱特性を実験値と物性値により評価した。飽和溶解度の濃厚溶液を用いた実験の結果、 CaCl_2 43 wt%の放熱量は5 kW/L- H_2O 以上あることが確認され、装置体積換算すると、平均出力2.24 kW/L-eq.と本蓄熱材が温水蓄熱より有効な蓄熱性能をもつことが示された。

本実験により CaCl_2 による水単位体積基準発熱量は飽和溶解度まで水溶液の濃度に比例するが、単位質量当たりの発熱量は低下することを示した。また、本システムで用いた縦型反応器による出力評価では蓄熱材の熱的応答性は2秒であった。さらに、50回の繰り返し実験後、溶質の材料劣化は確認されなかった。43 wt%の飽和溶解度時に水1L体積当たり477 kJ/L- H_2O の発熱量を見込めることが予測できた。出力特性評価としては、飽和溶解度43wt%で、初期1分間で5.06 kW /L- H_2O の平均出力が見込まれる。物性値とあわせて検討した結果、移動体向けの蒸発器のないシステムにおいての CaCl_2 溶解熱は、適用可能と考える。

Nomenclature

C_p	=	Specific heat	J/kg/K
F	=	Flow rate	m ³ /s
Q	=	Quantity of heat	J
T	=	Temperature	°C or K
T_a	=	Ambient temperature	°C
V	=	Volume	m ³
$\Delta T_{\text{out-in}}$	=	Water temperature differential between the inside and the outside of a reactor	°C

Greek alphabet

θ_{in}	=	Temperature of heat exchange fluid at inlet of reactor	°C
ρ	=	Density	g/m ³

Brevity code

HEX	=	Heat exchanger
TC	=	Thermocouple

References

- [1] Saito, Y. : Proposal of A New Chemical Heat Pump, *Monthly J. Inst. of Industrial Science*, **38** (10), pp.459-465. (in Japanese) (1986)
- [2] Yoshino.H., Hidenori.I, Fujioka.K., and Hirata, Y. : Development of multipurpose chemical Heat Pump for Cold-heat Generation and Low Temperature Condensation using Hydration Reaction, *J. Soc. Mechanical Eng*, No.01-9, Nov, 3-4, (in Japanese) (2001)
- [3] Fujioka, K. : High Thermal Conductive Reactant for Chemical Hat Pump, *J.HTSJ*,**45**, pp.40-44 (2006)
- [4] Esaki, T., Kito, K. and Kobayshi, N. : Evaluation of output performance of Heat Upgrading Operation with Hydration Chemical Heat pump, *Proceedings of 2012 JSRAE annual conference*, Tokyo, pp. 247-248. (in Japanese) (2012)
- [5] Samoilov, O. Ya. (Translated from Russian by Uedaira,H.) : “Hydration of Ions in Aqueous Solution” , pp. 1,82, Chijinsyokan (1976)
- [6] Neveu, P., and Casting. J. : Solid-Gas Chemical Heat Pumps: Field of Application and Performance of The Internal Heat of Reaction the Internal Heat of the Internal Heat of Reaction Recovery Process *Heat Recovery systems & CHP*, **13**(3), pp.233-251(1993)
- [7] Meunier, F. : A comarativ thermodynamic study of sorption systems: second low analysis, *Int.J.Reflig*, **19**(16), pp. 414-421(1996)
- [8] Christv, C., Velikova, S. and Ivanova, K. : Study of ($m_1\text{LiX} + m_2\text{CaX}_2$)(aq) where m_i denotes molality and X denotes Cl, or Br at the temperature 298.15 K, *J.Chem.Thermodyn.*, **32**, pp. 1505-1512 (2000)
- [9] Zheng, D., Wenfang, X., Voigt, W. and Yin,X. : Thermodynamic study of the system ($\text{LiCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$) *J.Chem.Thermodyn*, **40**, pp.1157-1165 (2008)
- [10] Miyata, Y., Morikawa, T. : Ito, S. and Toyoshima, T., Denso Tec. review, **10**(1), pp. 88-95, (in Japanese) (2005)
- [11] Sinke, G.C. and Mossner. E.H. : Enthalpies of solution and chloride and its lower hydrates, *J.Chem*, **17** , pp. 893-8 (1985)
- [12] Pitzer, K.S. : Thermodyna,ocs of Calcium Chloride in Highly Concentrated Aqueous Solution and in Hydrated Crystals, *J.sol.Chem, J. Solution Chem.*, **22**, pp. 99-105 (1993)
- [13] Fukui, H. : “Physical properties of chemical substances used on Excel CD-ROM” , Maruzen Syuppan (1999)
- [14] CaCl_2 HANDBOOK,
<http://www.prog-univers.com/IMG/pdf/CalciumChloridHandbook.pdf#search='CaCl2HANDBOOK+DO>
[W](#) (June,2014)

- [15] Fuse, T., Inoue, S., Kobayashi, N., Osaka, Y., Kito, T., Takahashi, K., and Hayase, T., “Storage System”
(Chikunetsu Souchi), Japanese Patent Publication number 2010-223575 (2010)

第 2 章

水系 $\text{CaCl}_2, \text{CaBr}_2, \text{LiBr}$ を用いた固液水和反応蓄熱システムの放熱基礎特性

緒 言

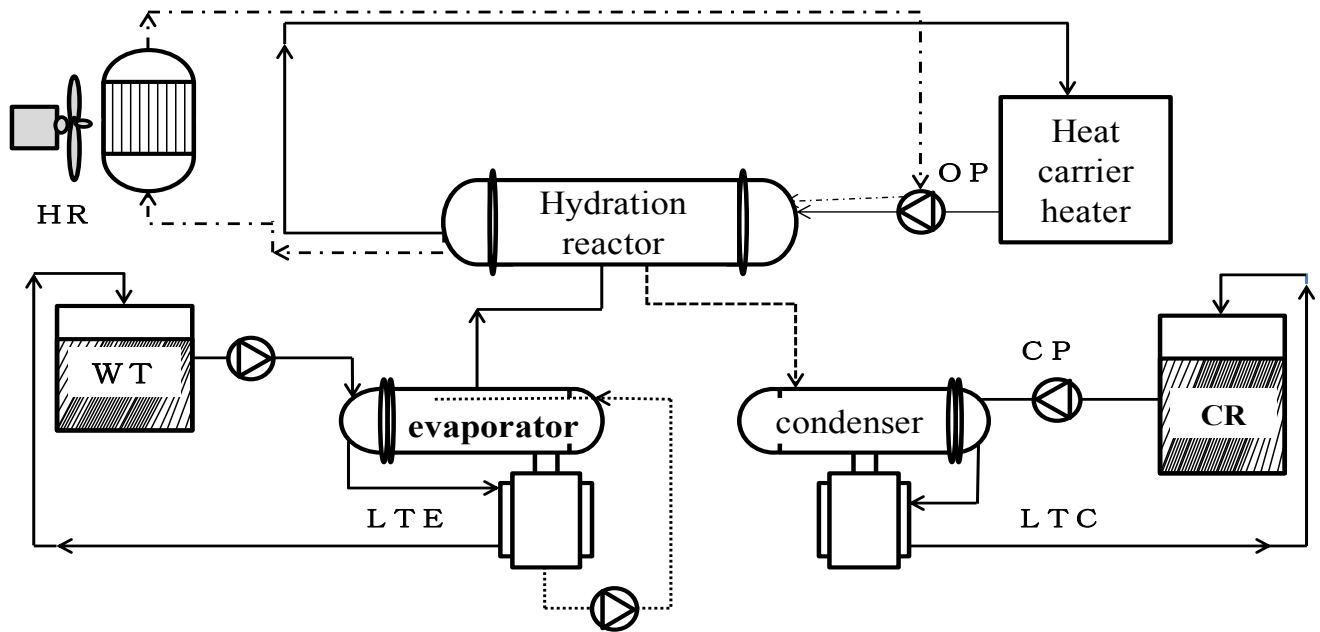
排熱有効利用技術の 1 つとして蓄熱技術があり，高蓄熱密度・高熱出力が要求される．蓄熱容積の占める割合の少ない固－液相変化を利用した蓄熱の需要はますます見込まれる [1]．蓄熱研究の中でも，気－固反応を用いた水蒸気脱着式型蓄熱材の研究は，従来から行われ，その研究は進んでいる [2][3][4]．しかし，そのいずれも，水の潜熱を利用し，蓄熱操作時の脱水反応をした水の凝縮器と出力操作時の蒸発器の体積が大型化する可能性がある．市販されている家庭用給湯器の中でも小型の給湯器を例にすると，貯水タンク 370 L に対し，145L 換算のヒートポンプユニットを設置し，総体積 515L となる．ヒートポンプ重量は約 50 kg となる [5]．これらヒートポンプなどの蓄熱装置は水などの溶媒の相変化を利用するため，蒸発器と凝縮器を用いている．**Fig. 2-1** に蒸発器を持つ水和反応蓄熱技術のフロー概念図を示す [6]．これは，気固反応を含んだ水和反応施設のモデルである．水和反応は一般的に水蒸気圧下で進行するため，反応器での熱交換は伝熱面を介した蓄熱媒体との間接熱交換になる．したがって，熱交換速度は固体の熱伝導に支配され，拡大伝熱面を採用した反応器構造が一般的である．蓄熱は，高温熱源から，熱媒体を用いて，反応容器中の蓄熱媒体を加熱し，凝縮器の飽和圧力より反応容器内の蓄熱媒体の圧力が高くなった時点で蒸気導通管のバルブを開き蓄熱媒体を脱水させる．脱離した水蒸気は，凝縮器で液化し，貯留槽に蓄える．放熱は，貯留槽の水を補助熱源によって蒸発器で蒸発させ，反応器でその水蒸気と蓄熱媒体を水和反応させて発熱させ，反応器の熱交換流体で熱を回収する [6]．水と金属塩との固液反応のみによる化学蓄熱は，携帯式カイロなどの小型民生用を除き，工業的に実用化された例はない．これは，水の潜熱を用いないこと，固体と液体の反応速度が遅いことに要因があると考えられる．高出力や再生時間短縮化を実現するためには，蒸発器を含む装置体積が大きくなるのが通常である．装置体積が大きいと，顕熱ロスが大きくなり，単位装置容積あたりの出力が小さくなるという問題がある [7]．

本研究では，移動可能な小型蓄熱システムを実現するために固液反応を採用することにより，蒸発器を排除した新しいシステムを提案した．

Fig. 2-2 は，被加熱物に直接溶媒を送り，蒸発器を有しないシステムである [8]．水を常温

状態で金属塩に与え、放熱後、溶解液を被加熱物に配管で供給し、放熱後、反応容器に溶液を回収する。回収した溶液は、排熱によって、再生させる。再生時に放出される水蒸気は、環境条件下で凝縮させ、水槽に戻る。可逆的な固液反応を利用することにより、溶解熱で対象を加熱し（放熱）、熱で溶液を再生させる（蓄熱）ことが繰返し可能であり、以下の点が期待できる。

- (1) 固液反応後に生成される溶液自体を熱交換流体とすることで、小型化（高密度化）できる。
- (2) 固液反応で作動するため、蒸発器が不要で装置全体が小型化する。



WT : Water tank OP : Operation pump LTE: Liquid storage tank with evaporator

LTC: Liquid storage tank with condenser HR : Heat radiator WP : Cooling water pump

Fig. 2-1 Flow sheet of high-temperature heat storage system with hydration

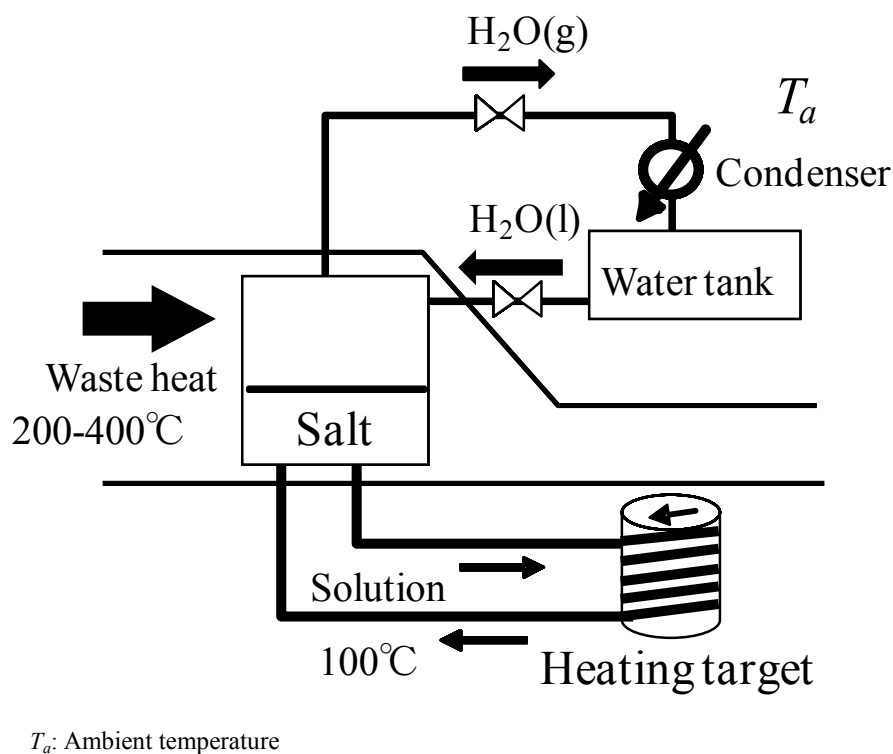


Fig. 2-2 Schematic of storage system

本研究では，上記システムの実現に向けて，固液反応による熱応答性が速く，高密度・高出力化が実現可能，繰り返し性能を持ち，蓄熱ターゲットに直接熱供給をおこなうため，析出しにくい飽和溶解度の高い物質を選定した．ついで，エンタルピー値による理論計算と放熱特性実験の両面からその反応系について，固液混合比と得られる熱量との関係を明らかにしたので報告する．

1. 蓄熱材料選定

溶解熱を用いた小型高密度蓄熱システムにおいて，発熱量の観点から反応系の理論計算をおこなった．固液反応の溶解熱の理論計算にエンタルピーのデータベースを持つ熱力学計算ソフト Factsage を使用し算出した．今回は，コスト面や取り扱いの安全面にも優れており，すでに乾燥材として市販されている， CaCl_2 の理論発熱量を基準に，その発熱量を上回る物質を調査した．溶質の理論発熱量は，モル発熱量と溶解度の積で得られる．

本システムは，加熱対象に溶解した水溶液を直接供給する．配管内での水和物析出・凝固を防ぐため，環境温度 20°C ・飽和溶解度以下で理論発熱量を推算した．今回の検討では，実験による評価をする反応系を選択するにあたり，以下の3つを条件にした．

- (1) 水 1L あたりの発熱量が CaCl_2 より大きい
- (2) 200-400°C の温度域で熱分解が起こらないこと
- (3) 安全性

以上の条件を考慮し、複数の溶融塩を検討した結果を **Table 2-1** に示す。

ZnCl_2 は飽和溶解度での 1L 当たりの発熱量が非常に大きいですが、融点が 275 °C であり、作動条件での固体融解が考えられるため、選定からはずした。

MgBr_2 , MgCl_2 は、理論発熱量は CaCl_2 を上回るが、無水物を得るのに単純な加熱脱水反応では困難なため選定からはずした。

この結果、 CaCl_2 , CaBr_2 , そして、3 点を満たしており、吸収式冷凍機にすでに用いられている LiBr は、水溶液から水和物が析出することが知られている。そのため、蓄熱システムに適した材であるか LiBr も含めて放熱特性評価をおこなうことにした。

Table 2-1 Heat storage material selection chart with hydrated salt

	CaCl_2	ZnCl_2	AlCl_3	FeCl_3	ZnSO_4	CaBr_2	MgBr_2	MgCl_2	LiBr
Solubility 【mol/L-water】	6.7	22	3.4	5.7	3.3	7.1	5.8	5.7	20.3
Heat value 【kJ/L-water】	531	1558	793	630	242	710	923	596	991
MP (°C)	772	275	192	282	740	730	700	714	552
Safety	A	D	A	C	D	A	A	A	A

また、繰り返し性能確認の例として、 $\text{CaBr}_2(\text{s}) \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ の10回繰り返し反応後の XRD 結果を **Fig. 2-3** に示す。

CaBr_2 は試薬純度 96 %のものを用了。10回繰り返し反応後、副成分の検出ピークが繰り返し反応前より見られなくなった。 CaBr_2 ピークの位置を確認し、10回の繰り返し反応による分解はないと考えた。

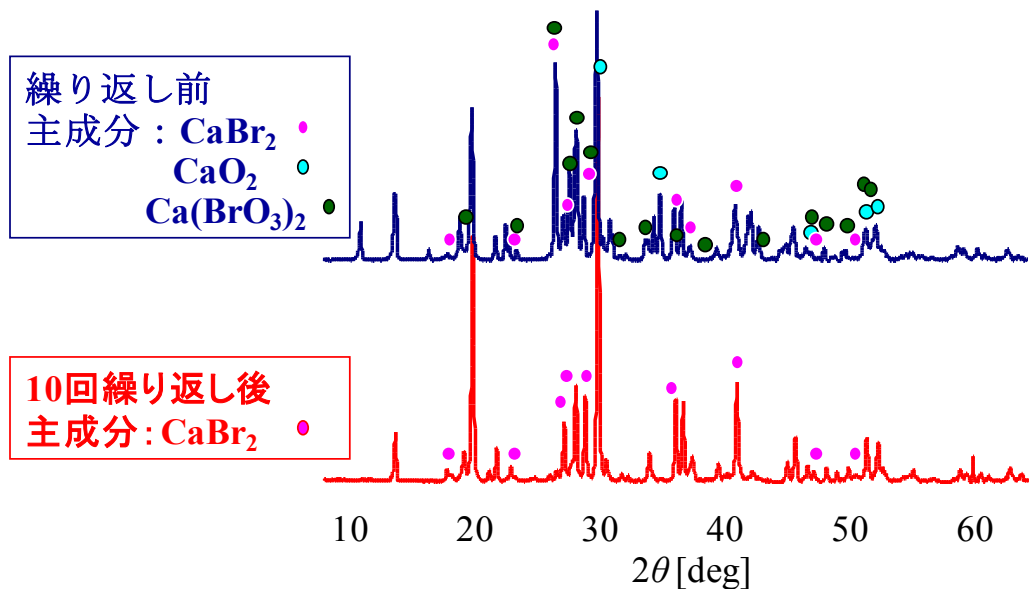


Fig. 2-3 CaBr_2 of XRD chart with repeatability measurement

Fig. 2-4 に水和熱の反応サイクルを示す．無水の水和塩は，溶媒中で 6 水和し，加熱再生によって，脱水するとして計算した．

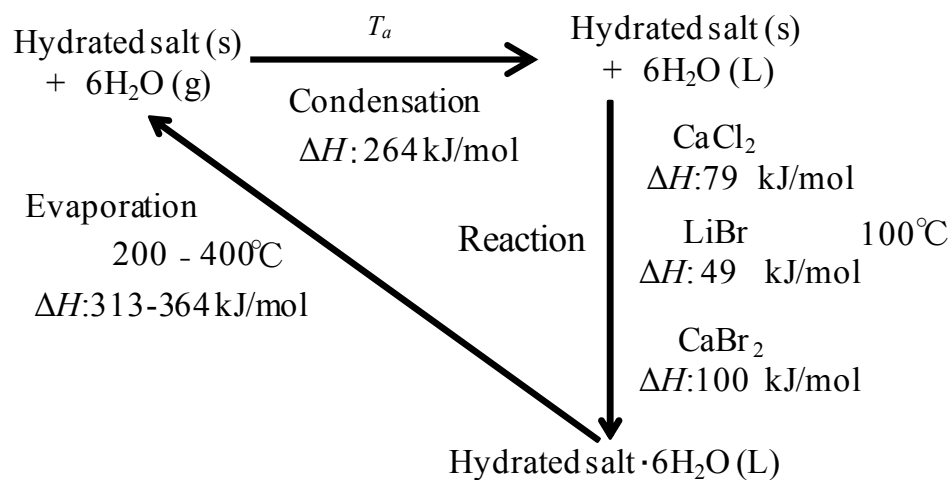


Fig. 2-4 Cyclical reaction with heat of hydration

水和サイクルシステムを用いて排熱を水和熱へ変換したとき，理論熱交換効率は， CaBr_2 : 0.27, LiBr : 0.16, CaCl_2 : 0.24 となる．

2 . 実 験 装 置

前節で, CaBr_2 , LiBr , CaCl_2 と水の飽和溶解度時の水和熱の理論計算を行ったが, 本節では, 実験により反応熱量を計測した.

本研究で使用した薬品と実験の試薬投入量について示す.

CaCl_2 関東化学 特級 >95%

$\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 関東化学 特級 >97%

$\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 関東化学 特級 >98%

Table 2-2 Condition of Sample

Concentration [wt%]	CaCl_2 input [g]
10.0	11.11
20.0	25
33.4	50
42.9	75
Concentration [wt%]	CaBr_2 input [g]
16.7	20
33.4	50
42.9	75
50.0	100
56.6	130
58.4	140
Concentration [wt%]	LiBr input [g]
8.0	8.68
33.3	50
50.0	100
54.5	120
61.5	160

これらの試薬は 250 °C 下で 24h 加熱し, 無水物としたものを利用した.

Fig. 2-5 の反応容器は, 直径 65 mm, 深さ 180 mm のステンレス製デュワー瓶であり, 上部

開口より水を加えスターラーで混合する構造とした．水を熱交換媒体とし，反応容器内部に設置された熱交換器により，反応熱を回収した．反応熱量の測定として，反応物の固液混合を開始した時点から，熱交換器の出入口 ($T_{\text{out-in}}$) における熱流体 325 mL/min の温度は白金測温抵抗体を用いて，1 Hz の速度で記録した．出入口温度差に基づいて回収した熱量を算出し，反応熱量と定義した．**Table 2-1** に示した固液反応熱を，混合比（溶質 [kg] / 溶質 + 溶媒 [kg]）を変えて逐次測定した．反応容器は Thermos 社製の真空断熱容器を用い，熱交換効率は $93.7 \pm 3.5\%$ である．本体容器顕熱は，77.7 J/K である．回収熱量に容器顕熱を含めたものを実測発熱量とした．水和発熱による温度上昇は 3 系ともに 40°C 程度であることから，本システムでは，発熱量の 3% ほどが容器顕熱ロスになると見積もられた．

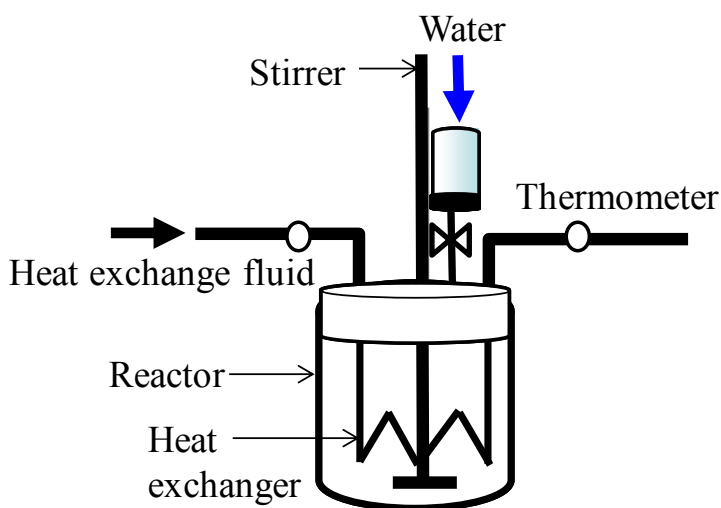


Fig. 2-5 Detail of a reactor

3. 実験結果

3-1 実験結果

本研究では，移動体に搭載可能な蓄熱器を開発することを目的としているため，体積当たりの蓄熱量が重要である．そこで実験による反応熱回収量に容器の熱交換効率を考慮した値を水 1L 当たりのモル発熱量に換算し，評価した．

$$\text{体積当たりの蓄熱 [kJ/L-water]} = \text{濃度に対する発熱量} / \text{熱交換効率}$$

CaBr₂ と LiBr では，飽和溶解度溶液による放熱実験の際，それぞれ析出・スラリーが見られ

ため、 $\text{CaBr}_2 \cdot 56 \text{ wt\%}$ 、 $\text{LiBr} \cdot 54.5 \text{ wt\%}$ を本システムでの放熱特性実験のための飽和状態とした。

Fig. 2-6 に、3つの反応系の混合比と $\text{H}_2\text{O (L)}$ 単位体積当たりの水和熱との関係を示す。これによれば、全ての系において、混合比が大きくなるほど、発熱量が大きくなった。また、混合比当たりの発熱量では、 CaCl_2 の飽和溶解度である 6.7 mol/L-water 、つまり混合比 42.9 wt\% までは CaCl_2 の発熱量が最も大きい。しかし、溶液供給時における、配管内での析出を防止するために、溶解度を考慮すると、飽和溶解度当たりの混合比が大きい CaBr_2 が、混合比 57 wt\% にて最も大きい熱量 $622 \text{ kJ/L-H}_2\text{O}$ を得ることができた。

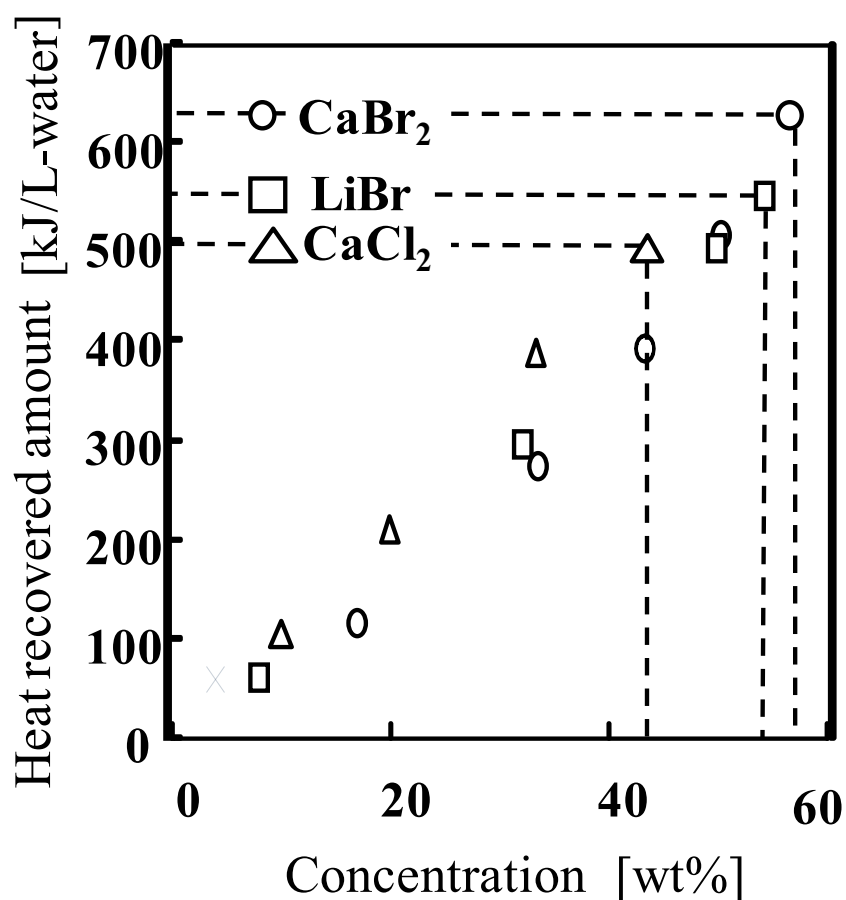


Fig. 2-6 Relationship between hydration mix ratio and heat value for CaBr_2 , CaCl_2 and LiBr saturated

3-2 蓄熱密度評価

Fig. 2-7 は各溶液の飽和溶解度での水 1L 当たりの水溶液体積を縦軸にとった水溶液体積と、各溶質の水 1L 当たりの発熱量を示す。Table 2-2 に示すように、水溶液体積で換算すると、理

論発熱量では，LiBr が最も高いと推測したが，実測発熱量を評価すると，LiBrは溶解度が高く，1 L 当たりの濃厚溶液の溶質モル濃度も高くなるため，1 L 当たりの溶質モル数が小さい CaBr₂ が最も蓄熱密度が大きくなった．このように実験値では飽和溶解度の溶質モル濃度が多いほど発熱量が低下する．1 min の平均熱出力と水溶液体積当たりの蓄熱密度も，CaBr₂が最も優れる結果となった．CaBr₂ が最も蓄熱密度が高く，Table 2-2 で示した理論計算で，理論発熱量が最も大きかった LiBr の蓄熱密度が最も小さい結果となった．

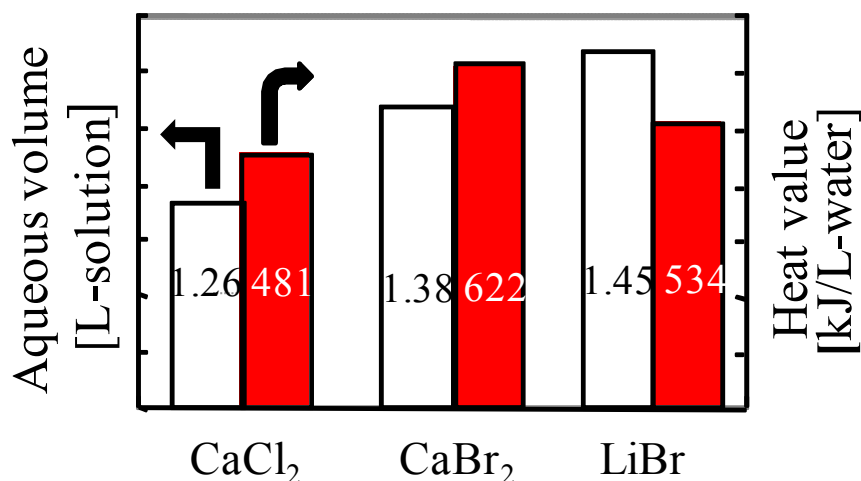


Fig. 2-7 Volumetric heat value of water solution in saturated solubility of CaBr₂, LiBr, CaCl₂

Table 2-2 Volumetric heat storage density or heat output per unit volume

	CaCl ₂	LiBr	CaBr ₂
Solubility [mol/L-water]	6.7	13.8	6.5
Water solution volume [L-solution]	1.26	1.45	1.38
Theoretical heat value [kJ/L-water]	531	678	650
Actual measurement heat water [kJ/L-water]	481	534	622
Heat storage density [kJ/L-solution]	382	368	451
Average output for a minute after mixing [kW/L-water]	5.32	4.93	6.03
Average output for a minute after mixing [kW/L-solution]	4.22	3.4	4.37

Fig. 2-8 に CaCl_2 , CaBr_2 , LiBr の mol/ $\text{H}_2\text{O}(\text{L})$ 当たりの反応熱量とその熱量の低下を示す。飽和溶解度に近づくにしたい CaBr_2 , CaCl_2 , LiBr ともに、溶質モル発熱 [kJ/mol-solute] は低下した [8]。

発熱の低下量 [kJ/L-water] は、モル発熱量に希薄溶液 1 mol/L から濃厚溶液までの発熱量の低下量に溶質のモル数を乗じて計算した。

CaBr_2 は、希薄水溶液 1 mol では放熱回収量 109 kJ/mol，飽和溶解度 6.5 mol/L-water での放熱測定では、96 kJ/molの熱回収量を計測した。 CaBr_2 は、希薄溶液から濃厚溶液まで 12 % の発熱量低下がみられた。 CaCl_2 はモル濃度が 1 mol から飽和溶解度まで、濃度が飽和溶解度に近づくにつれ、発熱量は23 %低下した。溶質モルが 1 mol 時には、発熱量は93 kJ/molであるが、飽和溶解度下では71 kJ/molの放熱を回収した。 LiBr も混合比が増大するにつれモルあたりの発熱量が低下し、水 1L に溶質 1 mol 分を溶かした希薄溶液の水和反応では、48 kJ/molの放熱回収に対し、飽和溶解度の放熱回収量は19 %低下し、39 kJ/molとなった。

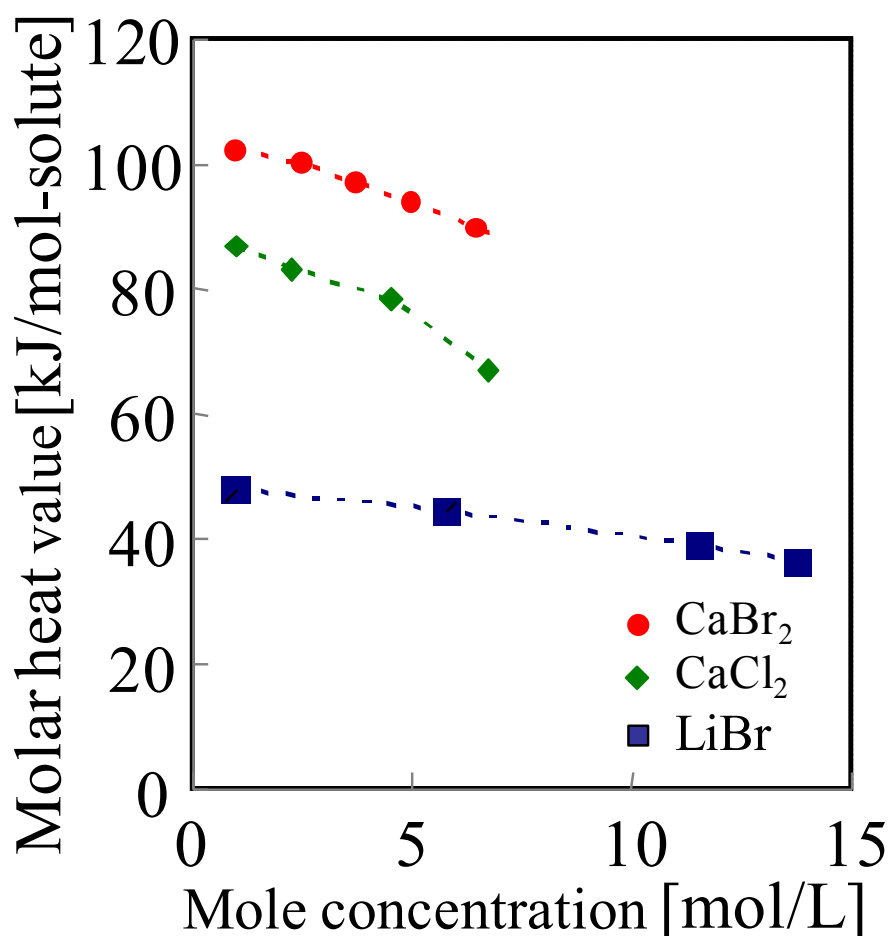


Fig. 2-8 Relationship between molar heat value and molar number for CaBr_2 , CaCl_2 and LiBr

Fig. 2-9 にモル濃度別の 3 系の反応率を示す． CaBr_2 と CaCl_2 は，希薄溶液では反応率 1 を示すが，飽和溶解度下では， CaBr_2 の反応率は 0.8 を上回り， CaCl_2 は 0.8 を下回った． LiBr は，希薄溶液下においても 0.8 程であった．

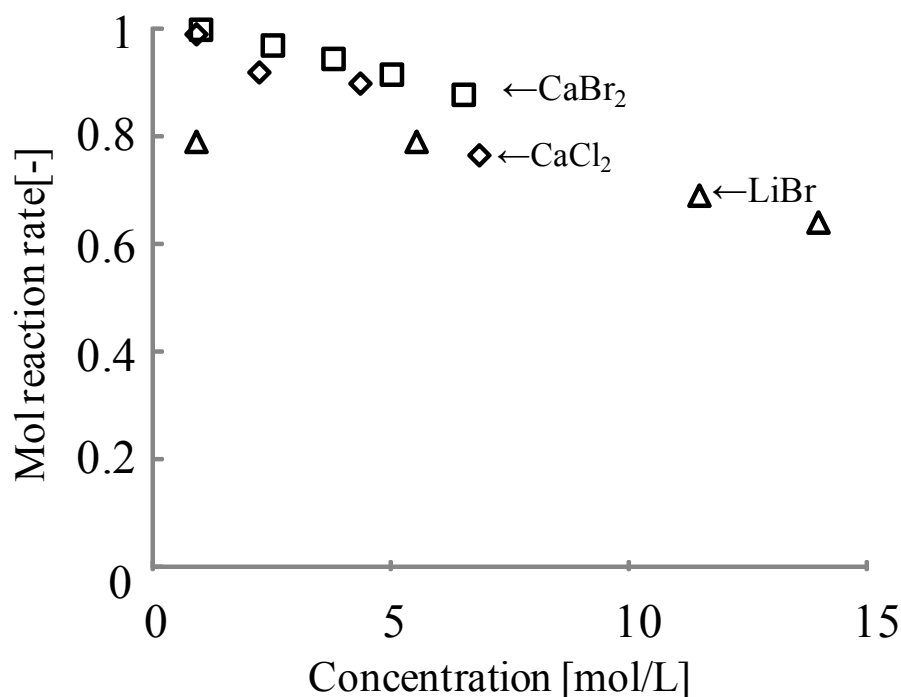


Fig. 2-9 Relationship between relation rate and molar number for CaBr_2 , CaCl_2 and LiBr

希薄水溶液から濃厚溶液の発熱量のモル低下率は CaBr_2 ・ 12 %， LiBr ・ 19 %， CaCl_2 ・ 23 % の順になり，希薄溶液(1 mol)から飽和溶解度下までの体積換算したモル当たりの 1 L 水溶液の希薄時から，飽和溶解度までの放熱性能の低下は発熱量[kJ/L-water]に換算すると， CaBr_2 :85 kJ/L-water, CaCl_2 :143 kJ/L-water, LiBr_2 :124 kJ/L-water である．

CaCl_2 が濃度の増大によって，発熱量は最も低下した．理論計算では，1 mol 当たりの理論発熱量に体積当たりの溶解度で飽和溶液の理論発熱量を見積もったが，実際には濃度に対する各水和塩の，温度依存に伴う比熱・粘度の変化がイオンの水和に影響していると考ええる．

本実験データは，3 系を，工業実用化を目指し希薄溶液から飽和溶解度下の発熱量を測定したものであり，その発熱量低下率を実験により示し比較したものとして，重要であると考ええる．

Fig. 2-10 に飽和溶解度における瞬時熱出力の経時変化を示す． CaBr_2 は約 10s で最高出力 10 kW/L-water に達した．3 つの試料ともに 1 min 以内で，その最高出力を記録した．この結果

から，水和反応の応答性の速さが確認できた．

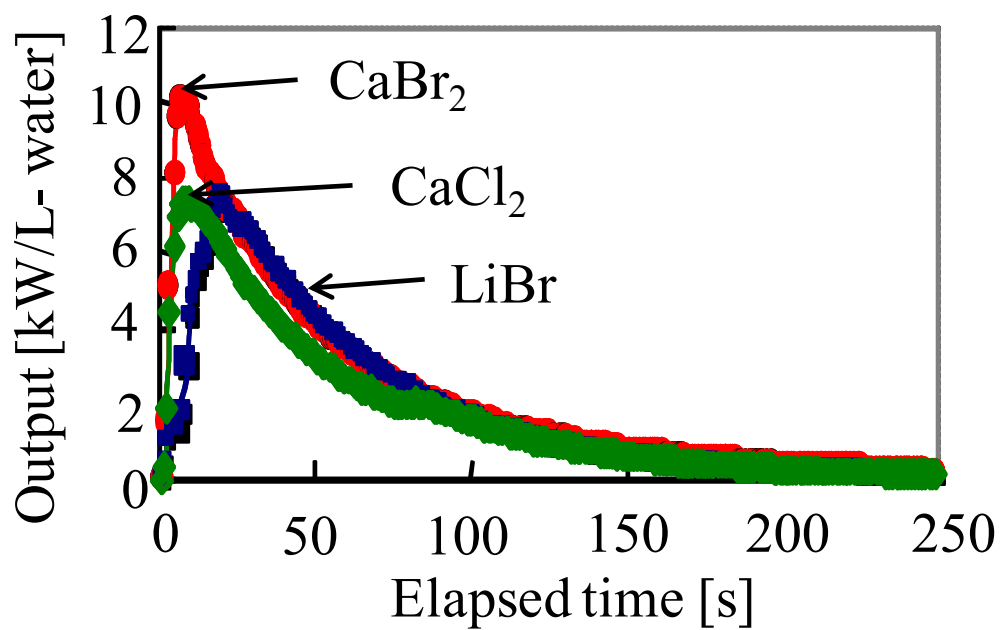


Fig. 2-10 Change in heat output with time in saturated solubility

結 言

本研究では、潜熱を用いず、水和熱のみを用いることにより、蒸発器のない小型蓄熱システムを提案した。可逆的な化学反応を利用し、小型化および装置起動時の高出力化が可能であることを示した。理論計算により選定した CaBr_2 , LiBr , CaCl_2 の 3 系の金属塩を実験により検討した結果、本蓄熱システムに適用する固液反応系においては、その熱量が混合比に大きく依存することが明らかとなった。システム設計には、混合比の依存性のみならず、溶解度によるモル発熱量を考慮して得られる発熱量を反映させることが必要である。理論と実験の両面による検討により、混合比実験値で飽和溶解度下の発熱量 $622 \text{ kJ/L}_{\text{-water}}$ と、理論値 $650 \text{ kJ/L}_{\text{-water}}$ の 96% を得た。また、モル溶解度による発熱量も、 CaBr_2 が 3 系の中で発熱量が一番高く、析出が少なく、発熱量の低下も 12 % と、3 系の中でも低下率は一番少なかった。蓄熱密度は 3 系の中で最も高く $451 \text{ kJ/L}_{\text{-solution}}$ と最も優れていた。

また、今回選定したアルカリ金属は 3 系とも 1 min 以内に出力のピークを迎え、特に CaBr_2 は 10s でそのピークを得た。このことより、水和反応の応答性の速さを確認した。最大出力は、 $10 \text{ kW/L}_{\text{-H}_2\text{O}}$ に達し、初期 1 分間の平均出力は $6.03 \text{ kW/L}_{\text{-H}_2\text{O}}$ であった。

また、物性値の観点から、水溶液の溶解度・比熱・密度・粘度と比較検討し、付録に示した。いずれも、 CaBr_2 は、他の 2 系と比べて有位または、ほぼ遜色ない数値であった。これらの点を考え、 CaBr_2 が最も本システムにおいて、優れていると評価した。

付 録

計算データベースと、論文報告値より、 CaCl_2 、 LiBr 、 CaBr_2 の溶解度、比熱、密度、粘度の温度と濃度の依存性を比較した。

(1) 溶解度特性

Fig. 2-11 に International Critical Tables (1927,1928) を参考に、計算データベースより求め CaCl_2 、 LiBr 、 CaBr_2 の水への溶解度曲線を示す。いずれも、横軸の温度上昇にともない、溶解度の上昇を示す。特に CaCl_2 は、 $30\text{--}40^\circ\text{C}$ 付近で急速な上昇がみられる。また、 40°C 以下では、最も低い溶解度である。 CaBr_2 と LiBr は、 30°C 以下では、 LiBr が CaBr_2 に対して若干の優位性 (25°C で 4.17 wt\% の差) を認められるが、 40°C を超えると、 60°C まで、その差はほぼみられなくなる。

したがって、環境温度域での溶解質量が大きいほど、高濃度での理論発熱量は高くなるため、 LiBr 、 CaBr_2 、 CaCl_2 の順に適していると考えられる。

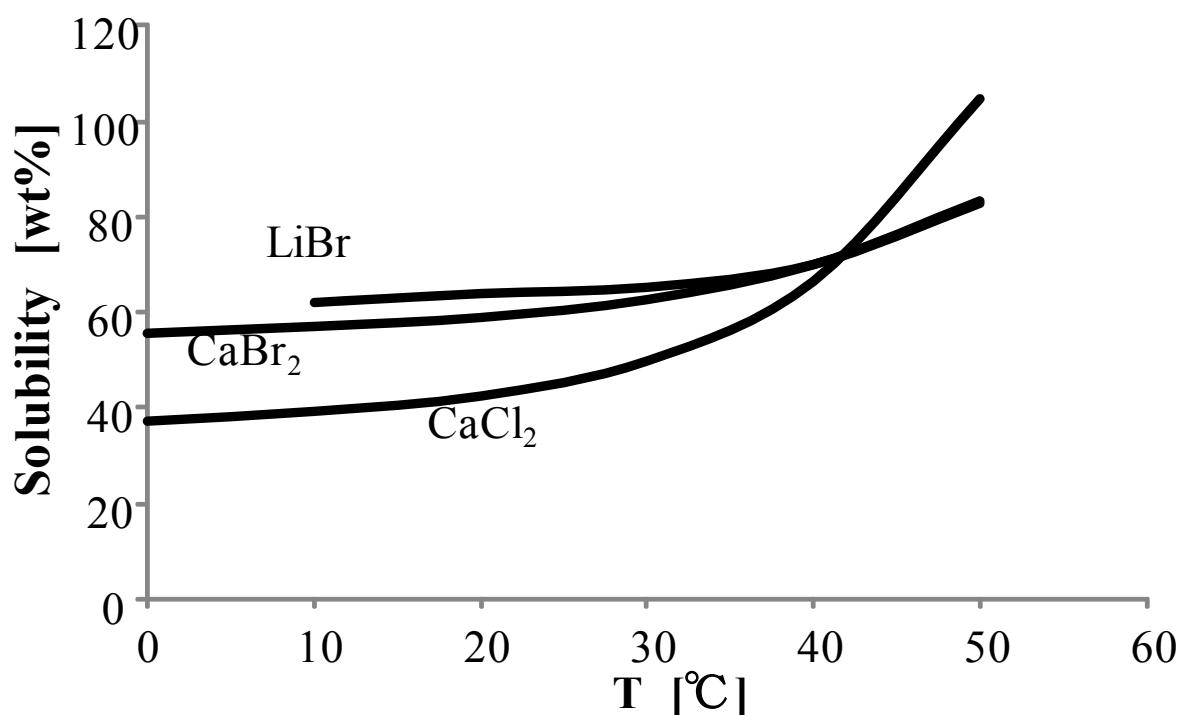


Fig. 2-11 Temperature dependency of solubility on CaBr_2 , LiBr , CaCl_2

(2) 比熱特性

CaCl_2 , CaBr_2 , LiBr の水溶液の比熱特性について、文献値 [10] を参考に、熱計算データベースの値を用いて、Figure 11 に示す。

環境温度域での即時の熱出力を求めるため、反応材の比熱は、より低いことが求められる。

Fig. 11 より、 CaBr_2 , CaCl_2 , LiBr とともに濃厚溶液は希薄溶液に比べ、比熱は低い値を示す。温度上昇につれて、比熱はいずれも上昇傾向を示すが、特に LiBr は、希薄溶液、濃厚溶液共に CaCl_2 , CaBr_2 に比べて温度依存性が見られる。濃厚溶液では、比熱値の上昇率が希薄溶液に比べても大きくなるため、溶液中の LiBr 粒子が温度上昇時にも温まりにくく放熱回収が律速となることが予測でき、 LiBr は、本システムには、不向きであると考えることができる。環境温度域では、 CaBr_2 が濃厚溶液の値が最も低く、希薄溶液の比熱から 4% 程、濃厚溶液の比熱値は低下する。 CaCl_2 が次いで濃厚溶液の比熱が低いが、 $70^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$ の付近ではほぼ同値である。即時の熱回収という点では、 CaBr_2 と CaCl_2 に差はないが、環境温度で水を投下し、瞬時の熱放出を考えると、 CaBr_2 , CaCl_2 , LiBr_2 の順に適合すると考える。希薄溶液の比熱は、温度上昇しても CaBr_2 も CaCl_2 も緩慢な上昇にとどまる。迅速な熱回収という点では、利点であるが、濃厚溶液と比べても比熱値は高く、比熱の観点から見ても本システムには濃厚溶液が適していると考えることができる。

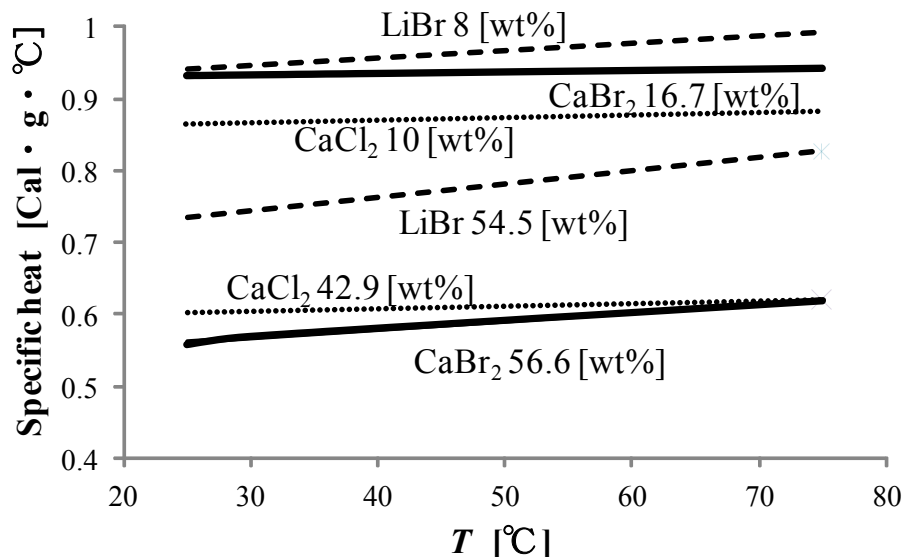


Fig. 2-12 Variation of specific heat with temperature of dilute solution and concentrated solution on CaBr_2 , LiBr , CaCl_2

(3) 水溶液の溶質密度と温度・濃度の特性

小型、高密度で、熱を直接、被加熱物に供給する蓄熱システムに有用な水和塩を選定するために、水溶液の溶質密度と温度・濃度の関係性を比較した。 International Critical Tables (1927,1928) を参考に、熱計算データベースの値をもとに **Fig. 2-13** を作成した。

その結果、温度が高くなるにつれ、溶質密度は緩やかな低下を示す。環境温度基準で密度設計をする昇温蓄熱システムの場合、温度による体積変化は問題ないといえる。濃厚溶液、希薄溶液の質量wt%あたりで見ると、 CaBr_2 は、3系の中で、最も密度が高い。小型であり、被加熱物に水溶液を直接流す本蓄熱装置を設計するにあたり、水溶液の溶質密度の観点では、 CaBr_2 がもっとも適していると考ええる。

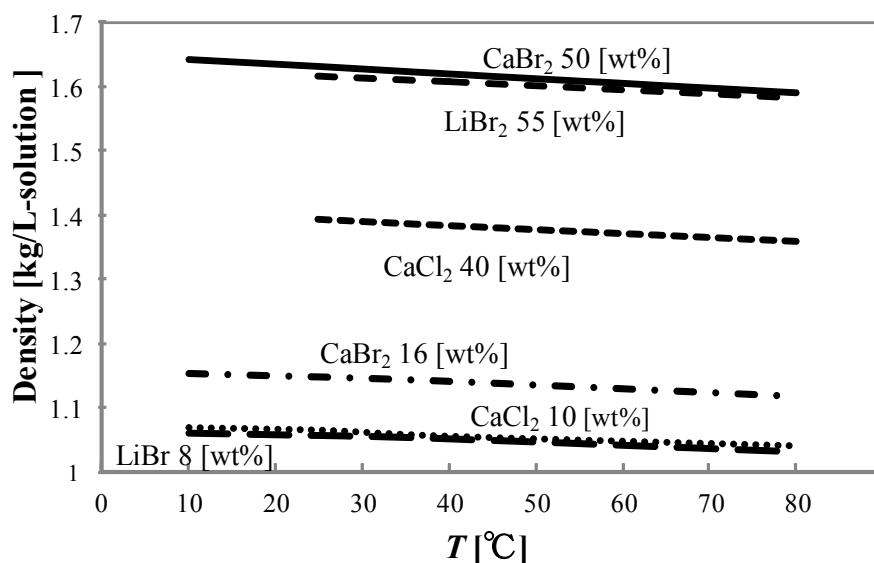


Fig. 2-13 Variation of density with temperature of dilute solution and concentrated solution on CaBr_2 , LiBr , CaCl_2

(4) 粘度特性

水溶液密度と温度・濃度の関係性を比較した。文献値 [10] を参考に、熱計算データベースの値をもとに **Fig. 2-14** を作成した。 CaBr_2 は、Jonson,D.N [11] のデータと CaCl_2 と LiBr の値をもとに予測し、作成した。その結果、3物質ともに飽和溶解度に近い状態では、温度依存性が見られた。20°Cにおいては、 LiBr と CaBr_2 にそれほどの差は見られないが、質量当たりの観点で見ると、 CaBr_2 が質量当たりの粘度が最も低いことを示す。また、希薄溶液下では、急激な温度の依存性は見られず、 CaCl_2 と LiBr においては、濃厚溶液でみられたような粘度の差は見られない。これにより、20~100°Cの高濃度の蓄熱媒体をすばやく流通させることが求められる本システムでは、質量当たりの粘度が最も低い CaBr_2 が適していると考えた。

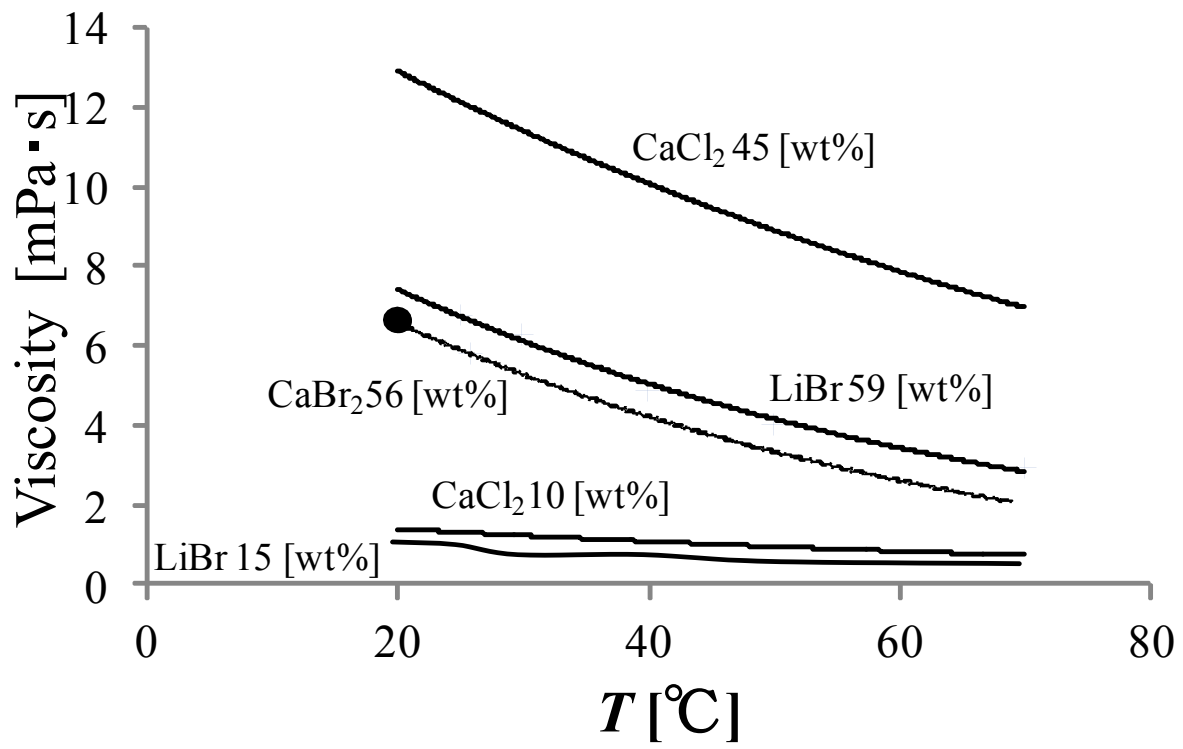


Fig. 2-14 Variation of viscosity with temperature of dilute solution and concentrated solution on CaBr₂, LiBr, CaCl₂

Nomenclature

$\Delta T_{\text{out-in}}$	=	Water temperature differential between the inside and the outside of a reactor	°C
ΔH	=	Enthalpy change	kJ/mol
T_a	=	Ambient temperature	°C

References

- [1] Inaba. H, H. Otake, S. Nozu and T. Fukuda; “A Study on Latent Heat Storage Using a Supercooling Condition on Hydrate”, *The Japan Society of Mechanical Eng*, **58**, 553(1992)
- [2] Belen. Z, J. M Marin, L. F. Cabeza and H. Mehling; “Review on Thermal Energy Storage with Phase Change Materials,” *Heat Transfer Analysis and Appl.*, **23**, 251 - 283. (2003)
- [3] Sharonov.V.E., and Yu. I. Aristov; “ Chemical and Adsorption Heat Pumps, Comments on the Second Law Efficiency,”*Chem. Eng. Journal*, **136**, 419 - 424 (2007)
- [4] Ishitobi. H., K. Uruma, M.Takeuchi, J. Ryu and Y. kato; “Dehydration and Hydration Behavior of Metal-salt-modified Materials for Chemical Heat Pumps,” *Appl. Thermal Eng.*, 1 - 6 (2011)
- [5] Saikawa .M;“The Development Circumstances of Home CO₂ Coolant Heat Pump Hot-water Supply Machine "ECO CUTE", and the Latest Trend,”*Maline Eng.*, **44**, 5, 702 - 706 (2009)
- [6] Kashiwagi. T., H. Kameyama and A. Sakota; “The Collection of Highly Efficient Chemical Heat Pump Application Examples (Kouseinou Chemical Heat Pump no Ouyou Jireisyu) , pp.197, Science Forum, (1991)
- [7] Kobayashi.N; “Development of heat pump water heater driven by adsorption cycle combined with gas-fired boiler,” *The Hibi science foundation*, 18, pp.153 - 165
- [8] Fuse. T, S. Inoue, N. Kobayashi, Y. Osaka, T. Kito, K. Takahashi and T. Hayase; “Storage System” (Chikunetsu Souchi) Japanese Patent Publication number 2010-223575 (2010)
- [9] Samoilov. O. Ya. ; “Hydration of Ions in Aqueous Solution, ” pp.1,82, Chijinsyokan (1976)
- [10] Edward W. W. et al. ; “ International Critical Tables of numerical data, physics chemistry and technology, New York Mcgraw. Hill **2,3** (1927,1928)
- [11] Johnson,D.N., J.A.PEDIT and C.T.MILLER; “Efficient, Near-complete Removal of DNAPL from Three-DimensionalTechnologies,” *Environ.Sci.Technol.***38**,5149 - 5156 (2004)

第 3 章

CaBr₂ 構造体の再生と出力特性

緒言

第 1 章では、CaCl₂(s)/6H₂O(L)の水和反応、2 章では、CaCl₂ よりも高い放熱特性を持つ反応系を物性値と実験により選定、評価した[1]。中でも、CaBr₂ は、放熱特性から見た実験値と物性値、繰り返し性能ともに、他の材より優れていると判断した [2]。化学蓄熱システムについては、理論的および実験的研究の対象となっている[3] [4]。近年では、CaBr₂ に関しては、鬼頭がケミカルヒートポンプに応用した場合のサイクル特性に関する報告をしている[5]。また、Paulik, F. and Paulik, J.らが CaBr₂ の再生に関する TGA 実験をおこなっている[6]。しかし、移動体にも対応できる水和反応という観点による CaBr₂ 単体での出力特性と再生両面からの研究は見られない。

本研究の目的は、移動型にも対応できる小型蓄熱システムを開発することである。固液反応の持つ課題として、再生時間の短縮化がある。そこで、本章では、一度、水和反応をしたあとの CaBr₂ 溶液を、時間別に再生させ、その再生時間別の放熱特性変化から、含水量が放熱特性に及ぼす影響を検討した。

1.蓄熱システムと溶解反応

化学蓄熱として、水和化合物が使用される場合は特に、高い蓄熱密度を持つ。通常、大容量の蒸発器は、蒸発の潜熱によって放出される熱を増加させるために使用する。いくつかの場合には、水蒸気を供給するために、迅速に蒸発器を加熱することが必要である。この問題を回避するために、本蓄熱システムは、蒸発器を使用せずに、溶解熱を使用する。溶液は、加熱対象に熱媒体として形成され、転送される。蒸発器を持たない蓄熱システムは、蓄熱システムの小型化を実現し、固液反応により高い蓄熱密度と高出力を有し、自動車のエンジンを予熱するために有用であると考えられる。このシステムに有効な反応材として、2 章までに述べた実験評価結果より、CaBr₂ を選択した。本章では、2 章までに利用した攪拌機の実験装置と新品の試料ではなく、一度、溶解再生をした試料を用いて、CaBr₂ の出力と再生時間の相関関係より、最適な再生時間を評価することが重要であると考えた。

Fig. 3- 1 に CaBr₂(s)・6H₂O (L)のサイクル反応を示す。

反応サイクルは三相であり，無水 CaBr_2 と水の状態を $\text{CaBr}_2(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{L})$ ①とする．溶解反応をさせることにより $\text{CaBr}_2(\text{aq.}) = \text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ②と考え，①→②を放熱過程とした．水溶液となった $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を目標値 20 分間で 473–673 K の排熱（周囲温度）により蒸発させ再生過程とする． $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は無水 $\text{CaBr}_2(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ に分離させて③状態とする． $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ は，環境温度によって液体に凝縮させる．

このサイクルに従い，1 章 Fig.1-15 で提案したように，①→②の溶解熱は，蓄熱対象に直接供給し，溶液を反応器に戻した後，中温域の熱（排熱）により③に再生する．

Fig. 3-2 に CaBr_2 の気液固反応のエンタルピー状態図を載せる．

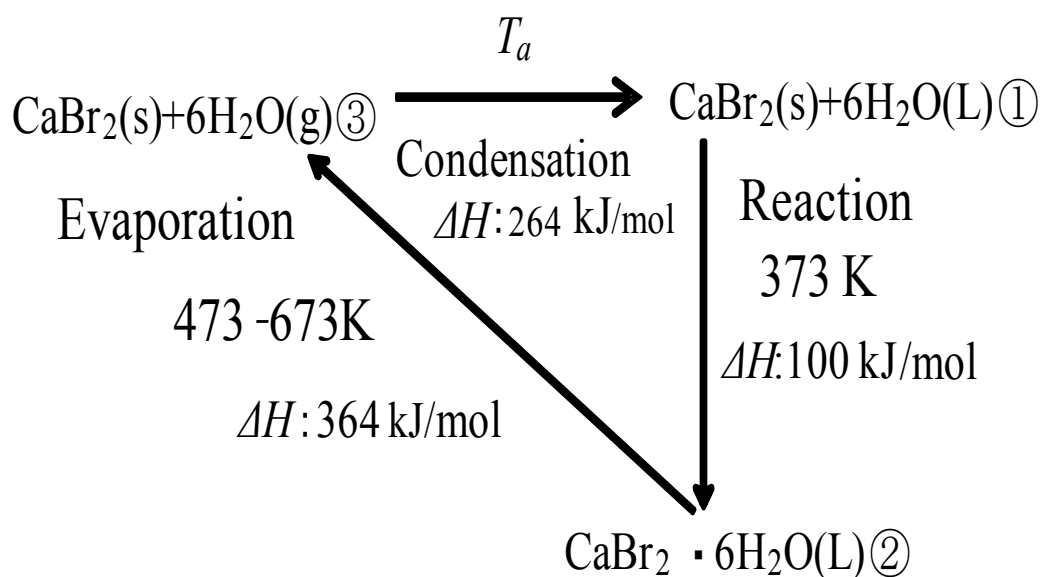


Fig. 3-1 Proposed hydration reaction cycle of CaBr_2 with $6\text{H}_2\text{O}$

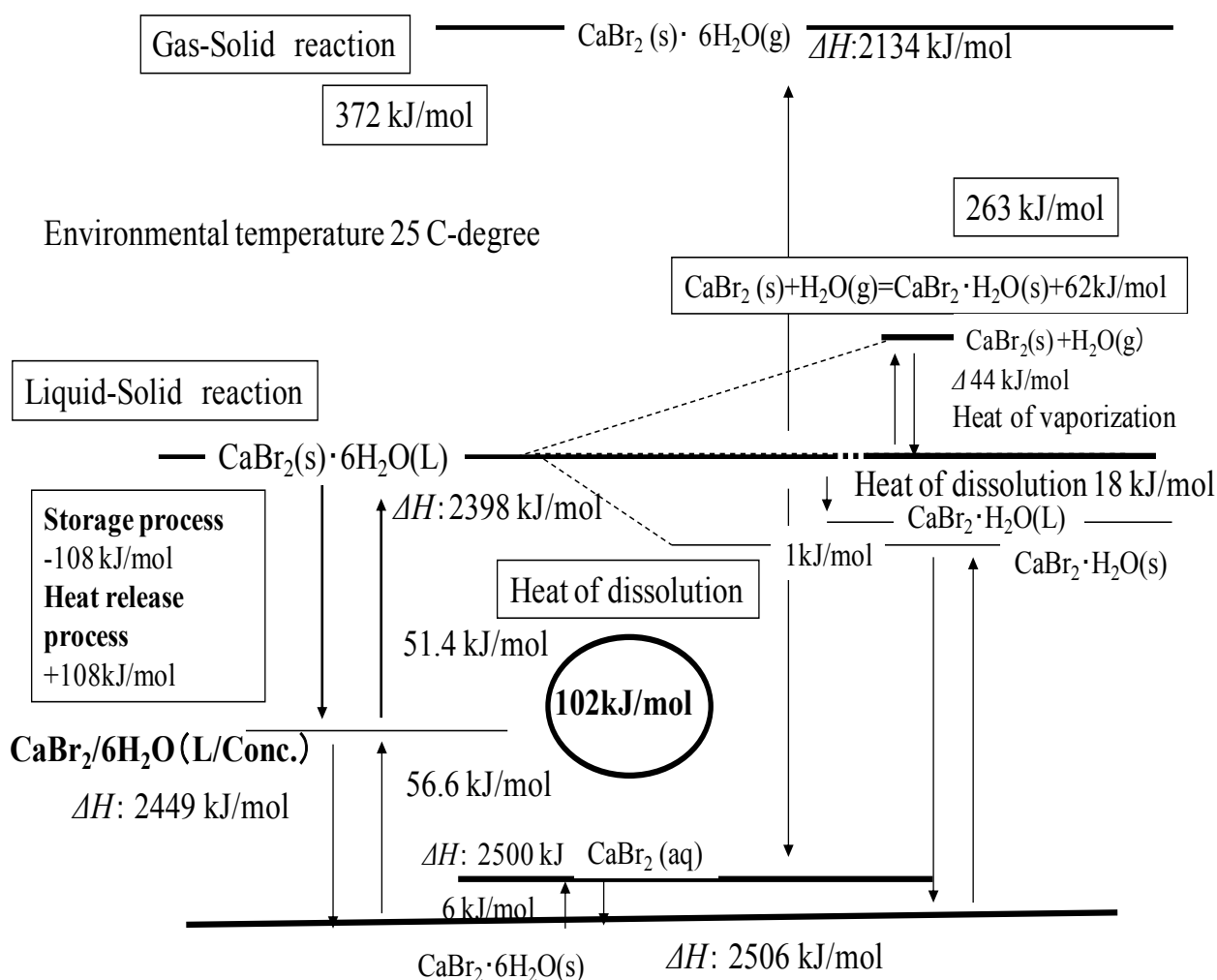


Fig. 3-2 Proposed hydration reaction cycle of CaBr_2 with $6\text{H}_2\text{O}$ 3stated

2. 熱重量分析装置を用いた好条件下での再生

熱重量分析装置（島津製作所，日本，TGA-50）を用いた好適条件下の実験を行った．再生速度に影響を与える要因として，反応率，熱伝導率，及び蒸気の拡散速度が考えられる．TGA は対流雰囲気場で，微少量(数十 mg)の試料の重量変化を評価するため，蒸気の拡散および試料への伝熱を好適条件下で再生速度を評価できる．Fig. 3-3 に， CaBr_2 (6.23 mg)と水 (13.8 mg)を用いて生成した水溶液(CaBr_2 重量分率 31)を TGA 内で再生した際の再生速度の経時変化を示す．再生速度 $[\text{g/s} \cdot \text{g}]$ を瞬時の平均重量に対しての重量低下速度とし，Eq.(3-1)を用いて示した．

$$\text{Dehydration rate [g/sg]} = \left(\frac{m_{t^1} - m_{t^2}}{(m_{t^1} + m_{t^2})/2} \right) \left(\frac{1}{t_2 - t_1} \right) \quad (3-1)$$

TGAは、473Kに設定した。Fig.3-2は、CaBr₂·6H₂O (L)が、7分以内に再生したことを示す。提案する実用化に向けたシステムでは、20分以内に473 K下での再生完了を目指す。この結果は、その可能性を示唆する。好条件と比較するために、大気温下で、メスシリンダーを反応容器として使用し、ヒーターを巻き100Wで熱出力供給をする再生実験をおこなった。CaBr₂ 85g、水64 gの飽和溶解度水溶液を用いた。結果として、再生時間は24時間以上であった。主な理由は、低い熱伝導率および高い蒸気拡散抵抗である。熱供給が遅く、水溶液内での沸騰・拡散が起こらないこと、蒸発界面に析出した固体により蒸気の拡散抵抗が大きくなったことがあげられる。このことから、溶液高さが再生速度に影響を与えると考えた。比較の結果、蒸気拡散速度の向上、熱伝導率の向上が、実際の反応容器の設計時に必要である。

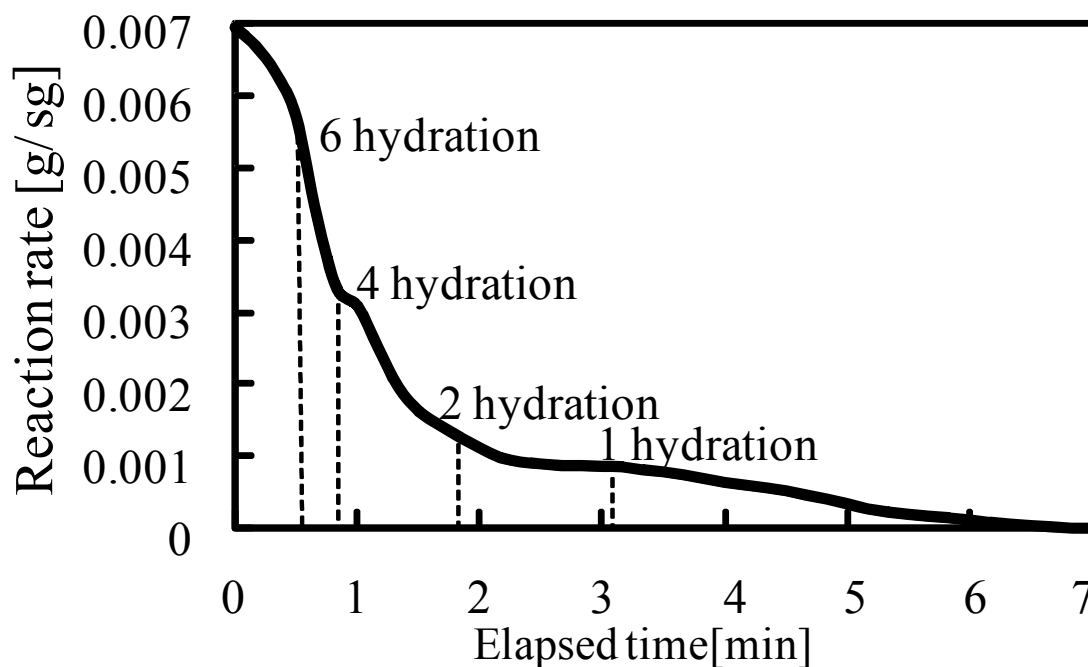


Fig. 3-3 Change in dehydration rate with respect to time

3. 再生速度に影響を与える容器形状の調査実験

CaBr₂·2H₂O (関東化学, 特級, 日本)を6時間以上523 Kにて乾燥庫で乾燥させ無水CaBr₂に調製した. 再生速度は, 加熱面積と蒸発面積及び溶液高さに依存すると推測した. 円筒型の容器を用いて, 各因子の影響を面積で表現し, 再生時間当たりの溶質の含水量により各因子の再生速度への影響を確認した. 含水量で評価する理由は, 容器ごとの溶液量が異なるためである. 各結果を比較するために, 溶質単位質量当たりで含水量を用いて評価した. **Eq.(3-2)**は, 円筒型の溶液体積当たりの加熱面積を定義した. 加熱は, 容器側面からのみでおこなった.

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi RH}{\pi R^2 / 4H} = \frac{4}{R} \quad (3-2)$$

Eq.(3-2)は, 溶液の体積あたりの加熱面積が縦型反応容器内の溶液の高さに依存しないことを示す. **Eq.(3-3)**は, 溶液の体積あたりの蒸発面積を定義した.

$$\frac{S}{V} = \frac{(\pi R^2 / 4)}{(\pi R^2 / 4)H} = \frac{1}{H} \quad (3-3)$$

Table 3-1 に, 6 個の反応容器規格と実験条件を示す. 再生条件はいずれも 523K である.

Fig. 3-4 に溶質の加熱時間毎の含水量を示す. 本予備実験では, 蒸発面積および蒸気移動抵抗が向上するほど再生速度が向上することを確認した.

本実験は, すべて CaBr₂ (85 g)と H₂O (64 g) (飽和溶解度)を用いた. 反応容器は, 内径 2.84 cm と 1.66 cm のものを使用した. 反応器の底部を加熱し, 再生速度に及ぼす影響を調べた. 結果は, 管内径 Φ1.66 cm は, 再生開始 1 時間後では底部加熱の効果は見えなかったが, 1 時間を超えると, 再生率が改善した. 加熱 3 時間で 0.01 g_{-H₂O} / g_{-solute} 以下となった. また, 管の内径 2.84 cm 容器では, 再生開始後一時間までは, 管内径 1.66 cm の再生率に劣るが, 再生開始から 1 時間を超えると再生速度が同じとなった. これより, 再生初期は, 側面加熱の影響が大きい, 反応器底部の溶融物の再生にあまり寄与しないと考えた. すべての結果を比較して, 再生開始一時間以降は, 熱供給だけではなく, 蒸気移動抵抗の影響が課題になる. すべての溶質を無水化するには, より蒸気移動抵抗の影響が少ない水平形状の反応容器を設計することも考えられる.

Table 3-1 Conditions of preliminary experiment selecting dimension of reactor

	Solution height	Reactor bore	Heating area	Evaporation area
	[cm]	[cm]	[cm ² /cm ³]	[cm ² /cm ³]
Bench mark (side heating)	6	2.84	1.41	0.17
Half bench mark height (side heating)	3	2.84	1.41	0.33
Quarter bench mark height (side heating)	1.5	2.84	1.41	0.67
Upgrading side on heat area	6	1.66	2.41	0.17
Banch mark plus side and bottom heating	6	2.84	1.58	0.17
Upgrading side heating and bottom heating	6	1.66	2.58	0.17

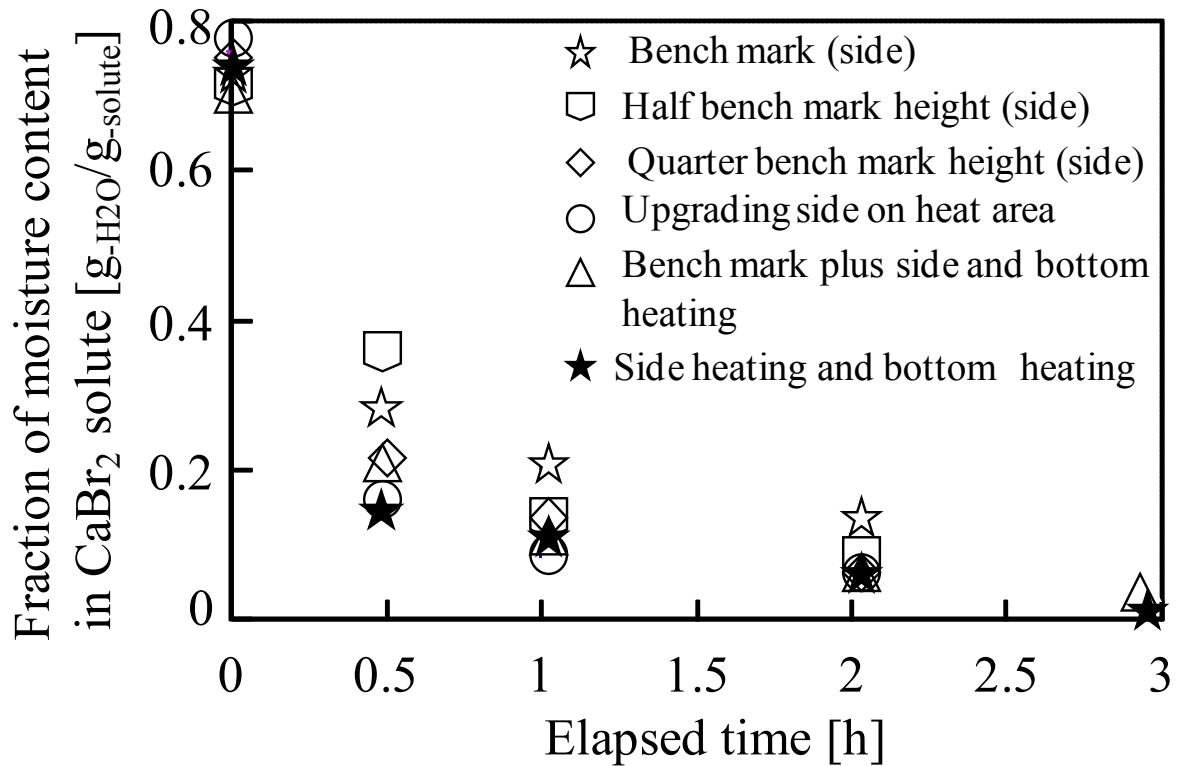


Fig.3-4 Comparison of dehydration time for each reactor dimension.

4. 再生と放熱回収一体型の反応器とジャケット式熱交換器による実験

Fig. 3-5 は、再生状態を把握する為のプロセス図である．再生 $\text{CaBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は、飽和溶解度の水溶液を収容した反応容器を再生することで得た．溶質を充填した容器の重量を再生前と再生後に測定し、溶質単位質量当たりの含水量で再生状態の評価をおこなった．リボンヒーターは 523K に設定し、容器の側面と底面を加熱した．

Fig.3-6 に、2 つの温度センサー、流量計、およびジャケット型熱交換器で構成する熱回収測定装置の概要図を示す．

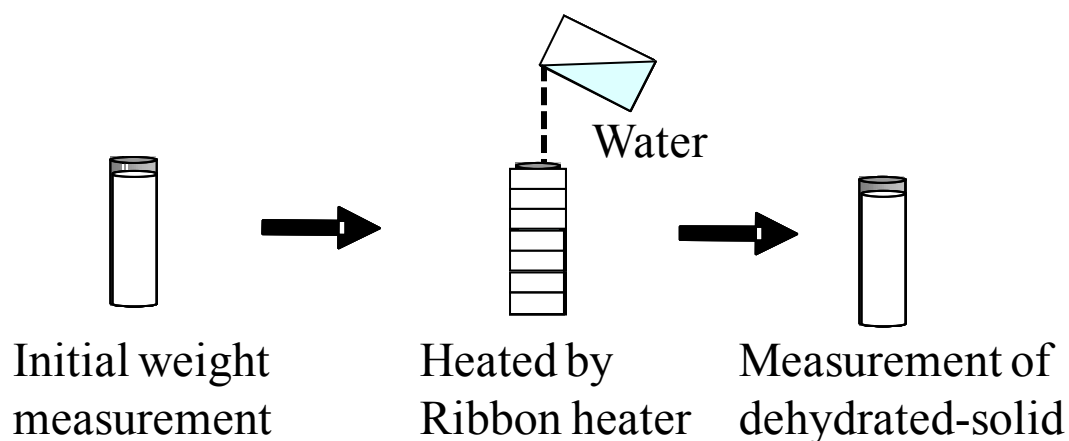


Fig. 3-5 Making process of dehydrated sample

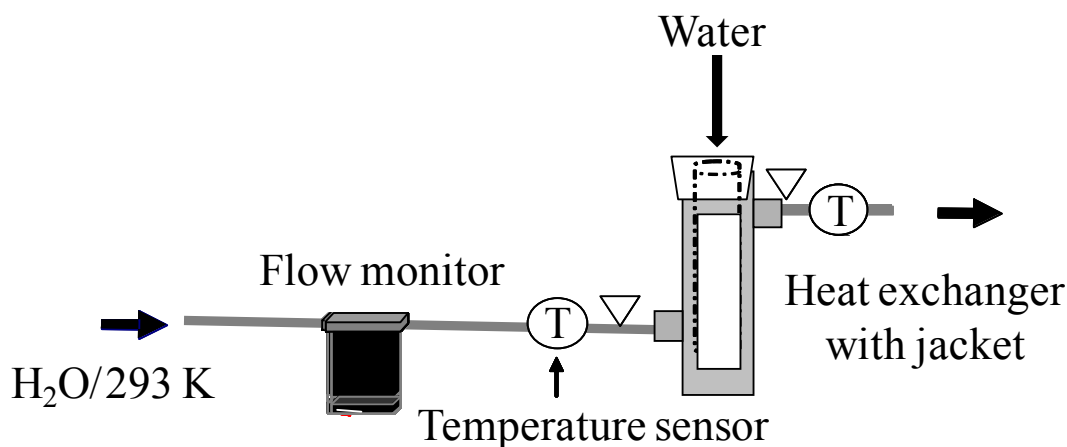


Fig. 3-6 Schematic drawing of experimental set up for quantifying heat recovery

反応材を充填した反応容器を，ジャケット式熱交換器に装着し，293 K の熱交換流体で冷却する．このとき，反応容器は熱交換流体と直接接触し，冷却がおこなわれる．熱交換器の入口と出口との間に温度差がないことを確認した後，充填した溶質が飽和溶解度の水溶液になる量の超純水を供給し，反応させる．反応熱をジャケット式熱交換器により回収する．溶解開始後，1 分間マイクロサーテルで攪拌した．反応熱量は，固液混合を開始した時点から 1 秒ごとに記録した．出入り口温度差より回収熱量を **Eq.(3-4)** によって算出し，反応熱量とした．

$$Q = FC_p \rho \Delta T_{\text{out-in}}, \quad (3-4)$$

Fig. 3-7 に，ジャケット型の熱交換器の仕様を示す．固体の正味熱出力は，この実験で評価した．熱交換流体の温度上昇は，約 99% の熱交換効率を示した．この実験は，0.5, 1, 2, 3 時間以上の再生加熱時間で行い， $\text{CaBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ となった試料の再生状態別の熱回収量を測定した．

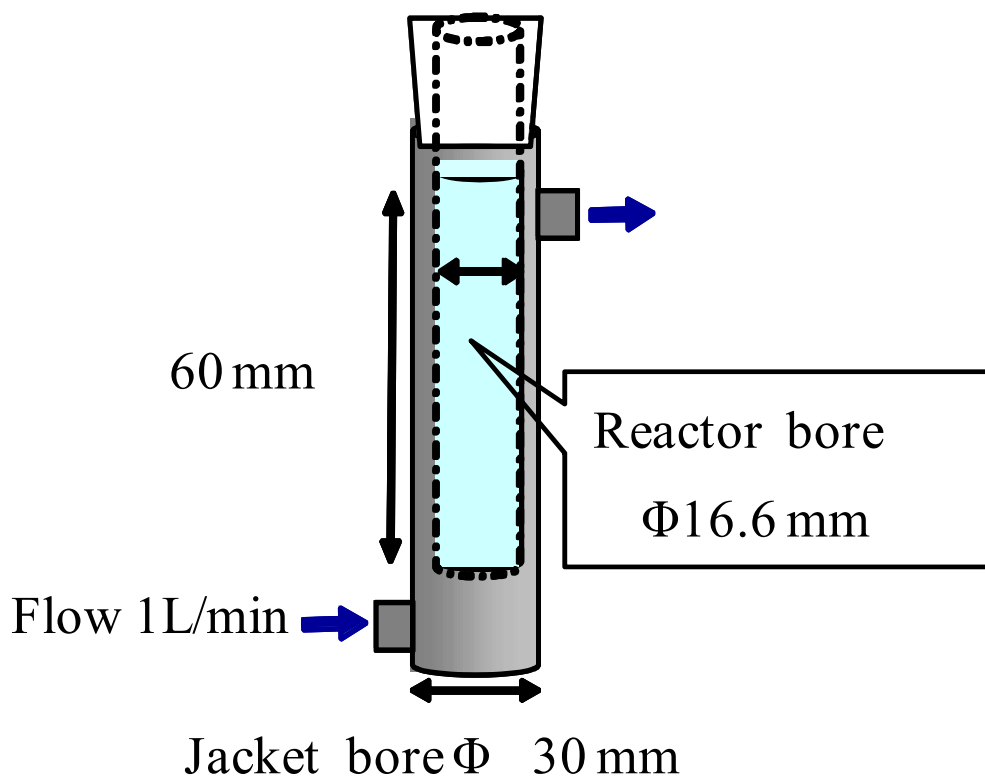


Fig. 3-7 Details of a reactor with heat exchanger

5. 再生時間と放熱特性評価の実験結果

本実験では、 CaBr_2 (11.7 g) および H_2O (9 g) (飽和溶解度) の条件で、発熱量と出力を測定した。**Fig.3-8** は、再生時間と含水率の変化を示す。プロットは、0.5, 1, 2, 3 時間での再生を示す。この時間に対する含水率の曲線から乾燥の特性を検討した。 $\text{CaBr}_2(\text{aq})(0.768 \text{ g-}\text{H}_2\text{O} / \text{g-solute})$ の含水率は、再生開始後 30 分間で大きく低下した。再生初期 30 分で含水率は 0.16 g/g-solute 程となり、これは、 CaBr_2 の 2 水和相当に脱水したことを示している。2 水和までの脱水期間では、その速度が大きく、それ以降では減率乾燥期間での挙動と似ている[7]。2 水和に脱水された後は加熱開始から 3 時間後、平衡含水率 $W_e = 0.009$ に達した。この結果より、ほぼ完全な無水物試料の再生には本システムでは 3 時間の加熱を必要とした。**Fig.3-9** は、発熱量の発熱量と含水率を示す。**Fig. 3-9** の左の y 軸は放熱回収量、右側の y 軸は熱回収割合を示す。発熱量割合は、第 2 章で測定した未使用の飽和溶解度の $\text{CaBr}_2 / \text{L-H}_2\text{O}$ の発熱量 : 622 kJ/L-water を 100 % とし、それにたいする CaBr_2 構造体の放熱回収量を発熱量量割合とした。

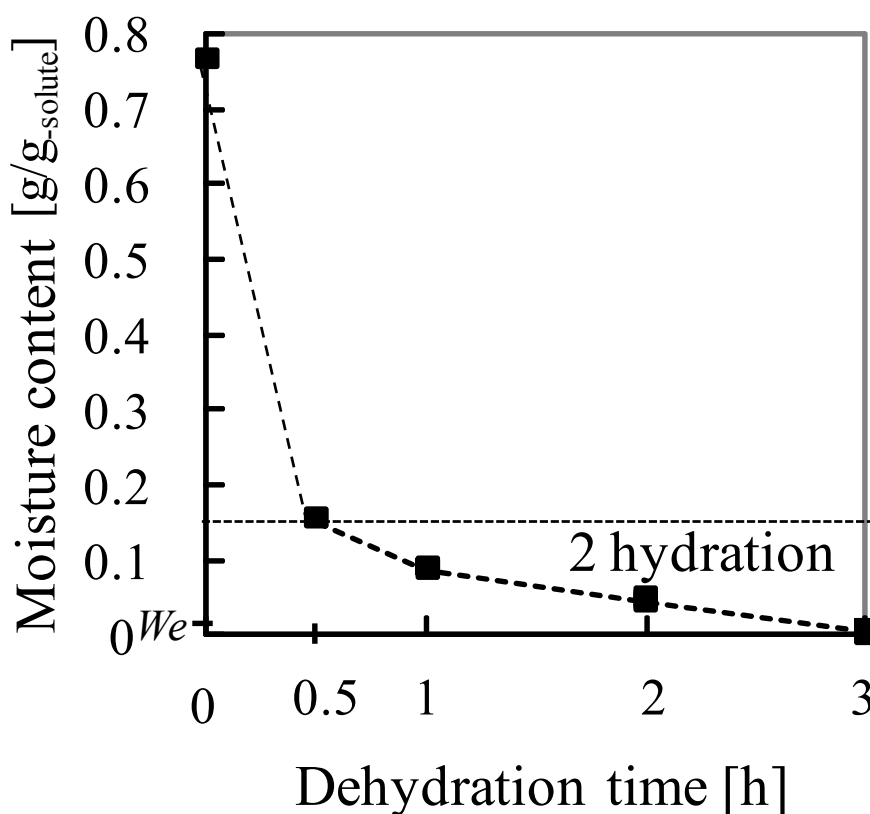


Fig. 3- 8 Moisture content versus dehydration time

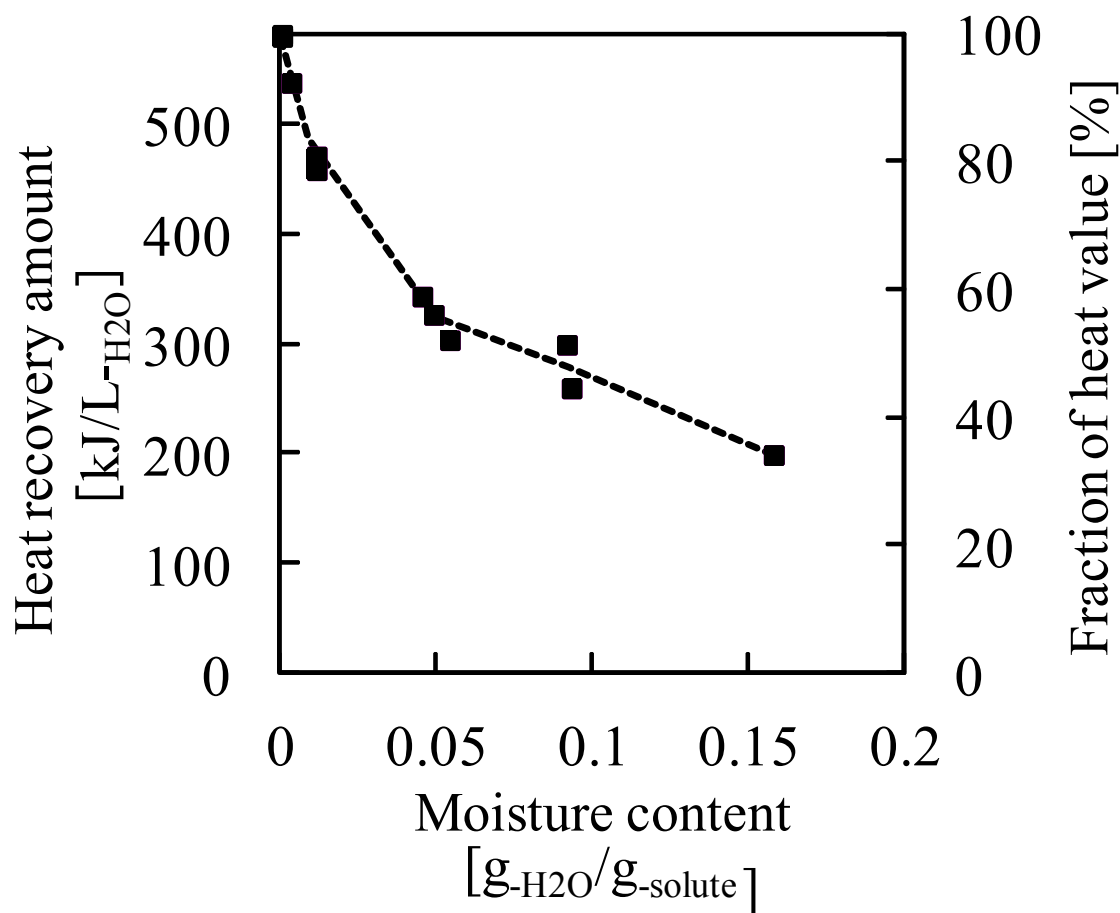


Fig.3- 9 Moisture content versus heat value and fraction of heat value

Fig. 3-10 に、再生した試料の含水率と熱出力の関係を示す．含水率が $0.1 \text{ g-H}_2\text{O/g-solute}$ 以下になると、熱出力は大幅に増大した．再生 3 時間後の含水率は $0.05 \text{ g-H}_2\text{O/g-solute}$ 以下になり無水物に近い平衡含水率と考えられる状態になった．その固体 $\text{CaBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を溶解反応させ、ジャケット式熱交換器により溶解熱の放熱を回収した．初期 1 分間の平均出力は、 $5.78 \text{ kW/L-H}_2\text{O}$ となり、攪拌機を用いた未使用試料による実験の熱出力値 $6.03 \text{ kW/L-H}_2\text{O}$ に及ばなかった [2]．

この $\text{CaBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の放熱回収量は $582 \text{ kJ/L-H}_2\text{O}$ となった．攪拌機なしで 3 時間かけて再生させた $\text{CaBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は、2 章の攪拌機を用いた場合の放熱回収値の 94 %の値である．これは、攪拌器がなくても、沸騰反応により伝熱が促進したと考えることができ、攪拌器を用いなくても垂直型反応容器とジャケット型熱交換器は、小型蓄熱システムに対して可能性を示した．しかし、含水率が $0.05 \text{ g-H}_2\text{O}$

/g-solute(1/2 水和) になると, 理論発熱量の 50~60%の放熱回収量となった.

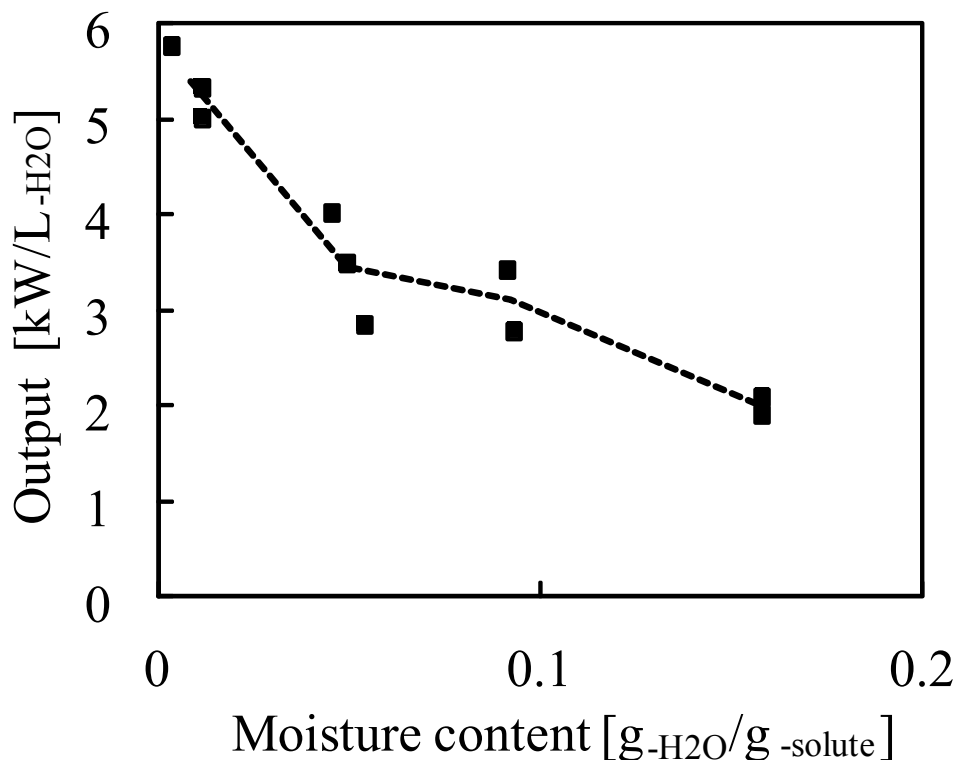


Fig. 3-10 Heat output of $\text{CaBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

ここで, 熱交換器の設計条件を示す. CaBr_2 水溶液の最高温度は, 反応器内の溶液の状況下では 369 K だったことから, 容器内を 369 K 温水の物性値を用いて, 自然対流熱伝達 (熱回収が悪い条件) を模擬した. 管壁は, 厚さ 0.5mm の SUS304 を用いた. 容器外は, 293 K の水の物性値を用いて, ジャケット式熱交換器の相関式 Eq.(3-5)により設計した [8]. 容器内部の自然対流熱抵抗 0.0839 K / W, 容器壁の伝導熱抵抗 0.0036 K / W, 容器外の強制対流伝熱抵抗は 0.0211 K / W である. 自然対流伝熱抵抗が支配因子である. 上記の条件下での熱回収の最大熱出力を 460 W と計算した.

$$\frac{h_0 D}{k} = \frac{0.03 \text{Re}^{0.75} \text{Pr}}{1 + 1.74 \text{Re}^{-0.125} (\text{Pr} - 1)} \quad (3-5)$$

Fig.3-11 は, 再生時間が 3 時間の時の $\text{CaBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O(s)}$ の放熱出力である. 最大熱出力は約

120 W(Max12kW/L- H_2O , 初期 1 分間平均出力 5.79 kW/L- H_2O)であった。そのため、熱回収が律速ではなく、正味の熱出力と考えた。

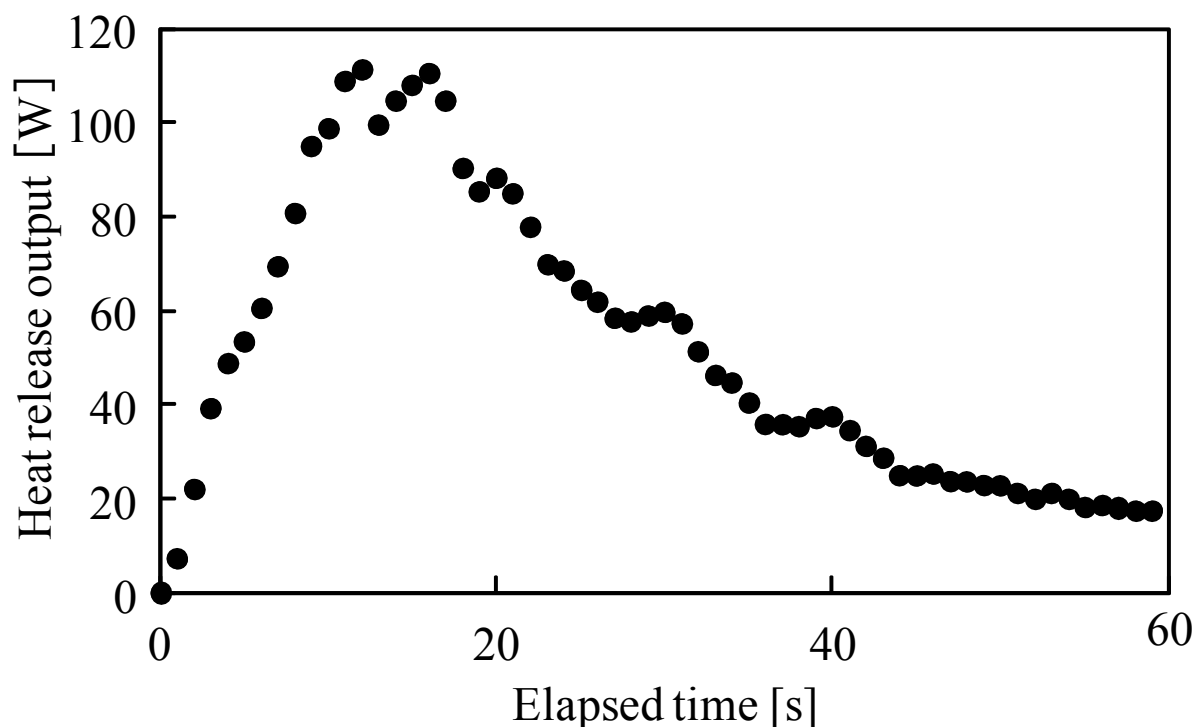


Fig.3- 11 Heat release output versus elapsed time with aqueous CaBr_2 dehydration over 3 hours.

CaBr_2 6.5 mol/L- H_2O の水和反応の理論発熱量から計算した 1 分間の理論平均出力は、11 kW/L- H_2O である。

Fig. 3-12 に、再生時間別の $\text{CaBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の実験による出力値の結果を示す。

3 時間再生させた試料は、最大出力 18 kW/L- H_2O となった。初期 1 分間平均出力は 5.1 kW/L- H_2O となった。縦型反応器は下から沸騰した溶液が管壁を伝って水が蒸発する。その結果、溶液の体積以上に、蒸発面積が増加した。しかし、平均出力は、理論値の半分となった。これは、飽和溶解度の $\text{CaBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が水に溶解し、再生する際、 $\text{CaBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 試料と水の溶解反応が進むよりも速く、溶解した試料が急激に沸騰し、乾燥に移行したと考える。本実験装置により、反応開始直後では大きな出力は得られるが、平均して高出力を得るためには反応制御のシステム形態を考える必要があ

る。1 水和の理論発熱量は $108\text{kJ/L-H}_2\text{O}$ とすると、水和反応率は 5.4 水和となった。

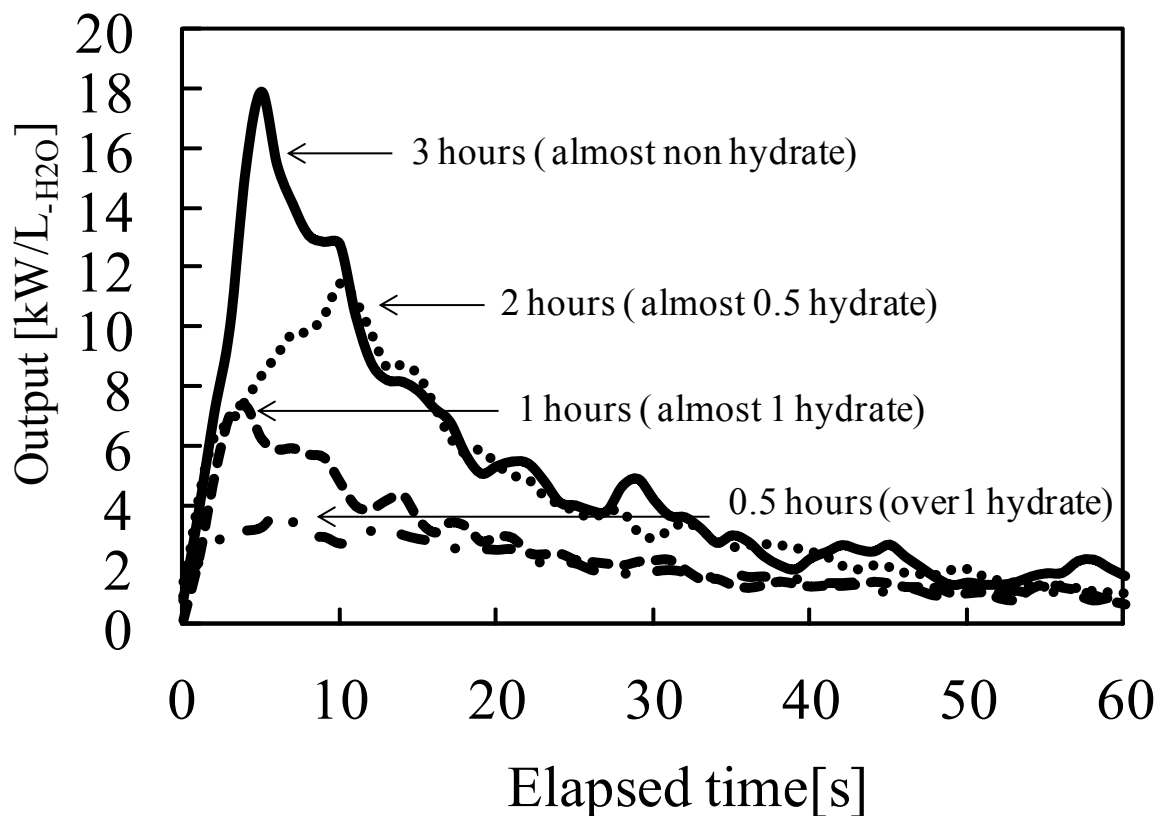


Fig. 3-12 Time course of heat release output at different regeneration

再生した $\text{CaBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の放熱性能と、水和物が残った再生状態の放熱性能から、実用化に向けた知見を得ることを目的に、再生・溶解を一体とする溶解熱の測定実験をおこなった。その結果、目標値を達成するためには、 CaBr_2 を無水に近い状態に再生することが重要であると考えた。実験結果より、固体の放熱性能は、加熱再生した CaBr_2 の含水率に比例した。そのため、繰り返し再生利用する蓄熱システムの放熱性能を向上させるには、水溶液の再生速度が向上する必要がある。2章で用いた攪拌機を用いず、溶解時の沸騰を利用した再生により、縦型反応器を用いた CaBr_2 無水構造体により得た熱は、攪拌機を使用した未使用の CaBr_2 の溶解熱量に対し、94%であった。縦型反応器を用いることにより、装置体積の削減、攪拌機動力なしでの放熱性能が見込めることを確認した。6.5 mol/L- H_2O の理論上の出力は、60秒間、11 kW/L- H_2O であった。初期1分間の平均出力は

6.5 kW/L- H_2O となり，理論平均出力の約 60%となった．**Fig. 3-13** は，蓄熱密度と重量分率の評価を示す．一水和物は無水 CaBr_2 の発熱量の半分の蓄熱密度・放熱回収割合である．反応容器は，再生速度を向上させるように設計し，無水和物での溶解熱を利用することが目的に合致する．

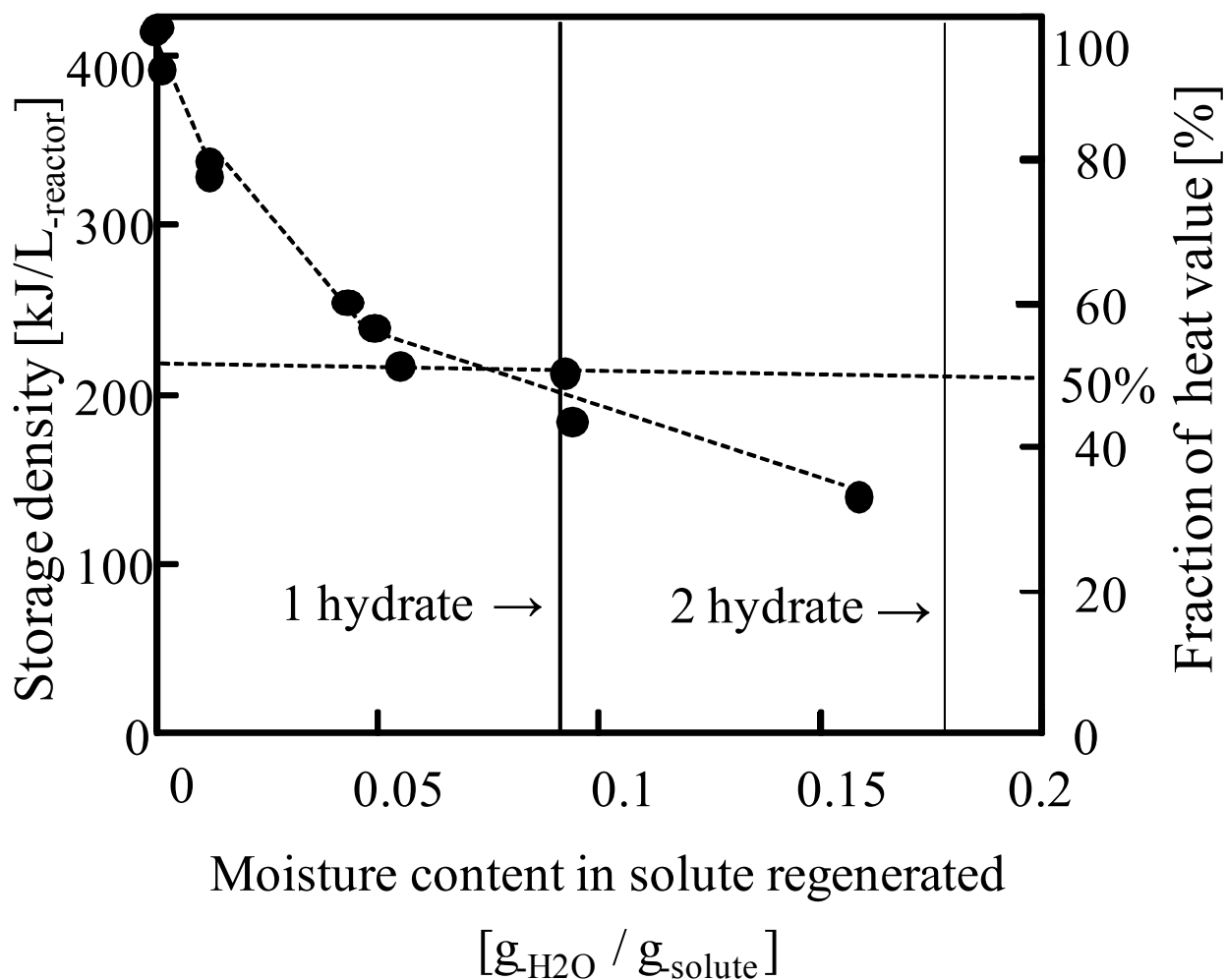


Fig. 3-13 Relationship between moisture content in solute and heat storage density of CaBr_2 or CaBr_2 hydrate

6 繰り返し反応

6-1 繰り返し反応による放熱特性評価

Fig. 3-14 に CaBr_2 の 100 回の繰り返し溶解再生試験による放熱回収量の結果を示す．恒温槽内に

て 523 K で再生させた CaBr_2 粉末 30 g を H_2O 0.1 L に溶解させ、発熱量を測定した。放熱回収量は 100 回の繰り返し再生後も、低下が見られなかった。

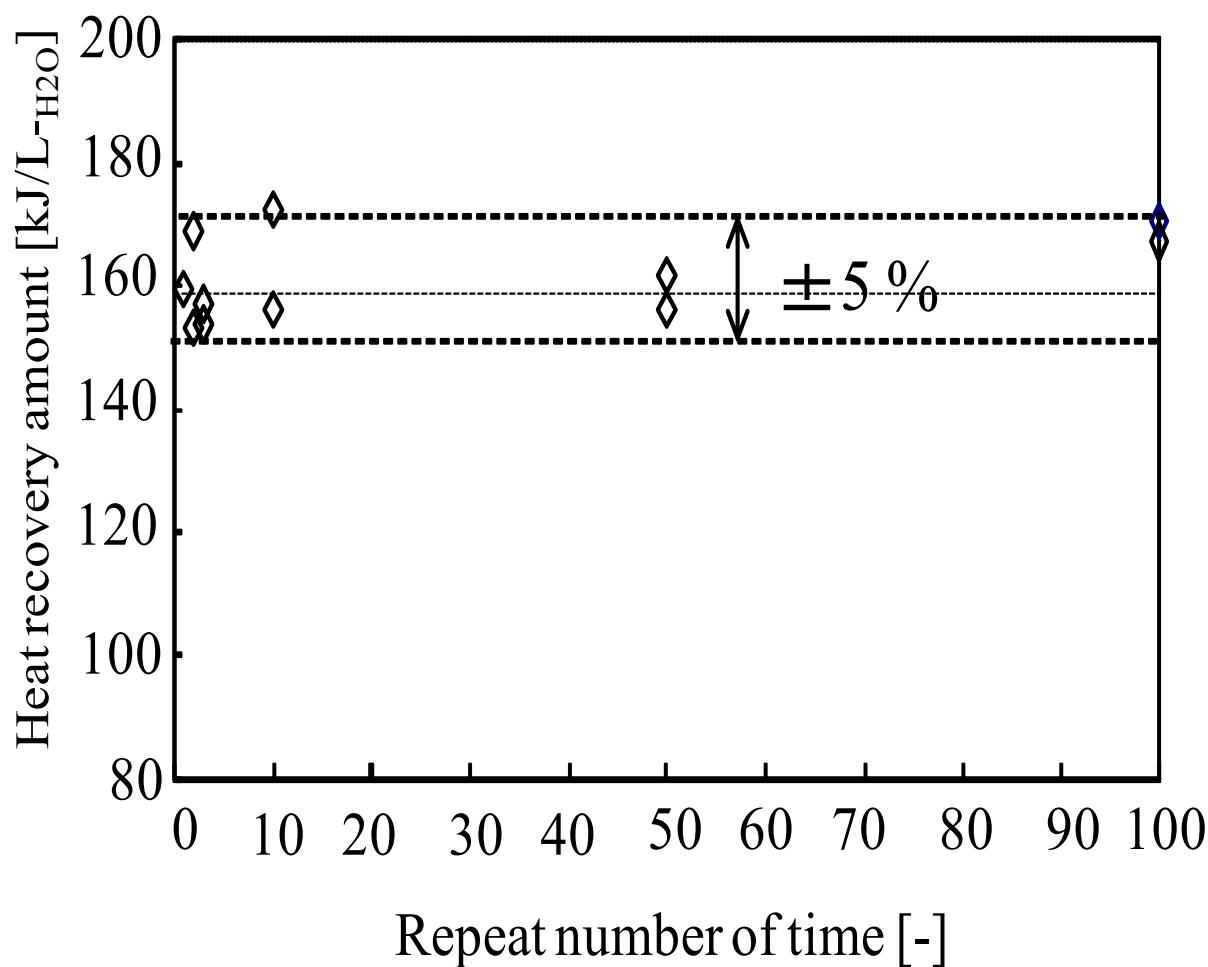


Fig. 3-14 Amount of recycled heat recovered using regenerated $\text{CaBr}_2\cdot\text{aq}$.

6-2 CaBr_2 未使用試料と 10 回繰り返し後の構造体 SEM 観察比較

CaBr_2 未使用品と 10 回の水和反応を繰り返し後の試料の SEM による観察をし、単純な水投入のみの操作による溶解反応だが、繰り返すとわずかではあるが、溶け残りが見られ、一部、攪拌が必要になる。XRD、繰り返し反応による放熱回収量ともに、劣化、分解と見られる結果はなかったが、SEM によって、その表面状態を確認した。

比較確認したところ、繰り返し反応後は、試料塊表面に空孔が見られ表面が粗く不均一な凹凸が見られる。未反応試料塊は繰り返し反応後の構造体に比べ、粒子が細かく塊も崩れやすい。繰り返

し反応後のものは、固く、砕くのも難しくなる。

Fig. 3-15 に CaBr_2 試料の未使用と繰り返しの外観を載せる。 **Fig. 3-16** に示す SEM 写真は、未使用、10 回繰り返しとともに 500 倍、2000 倍、10000 倍と撮影した。

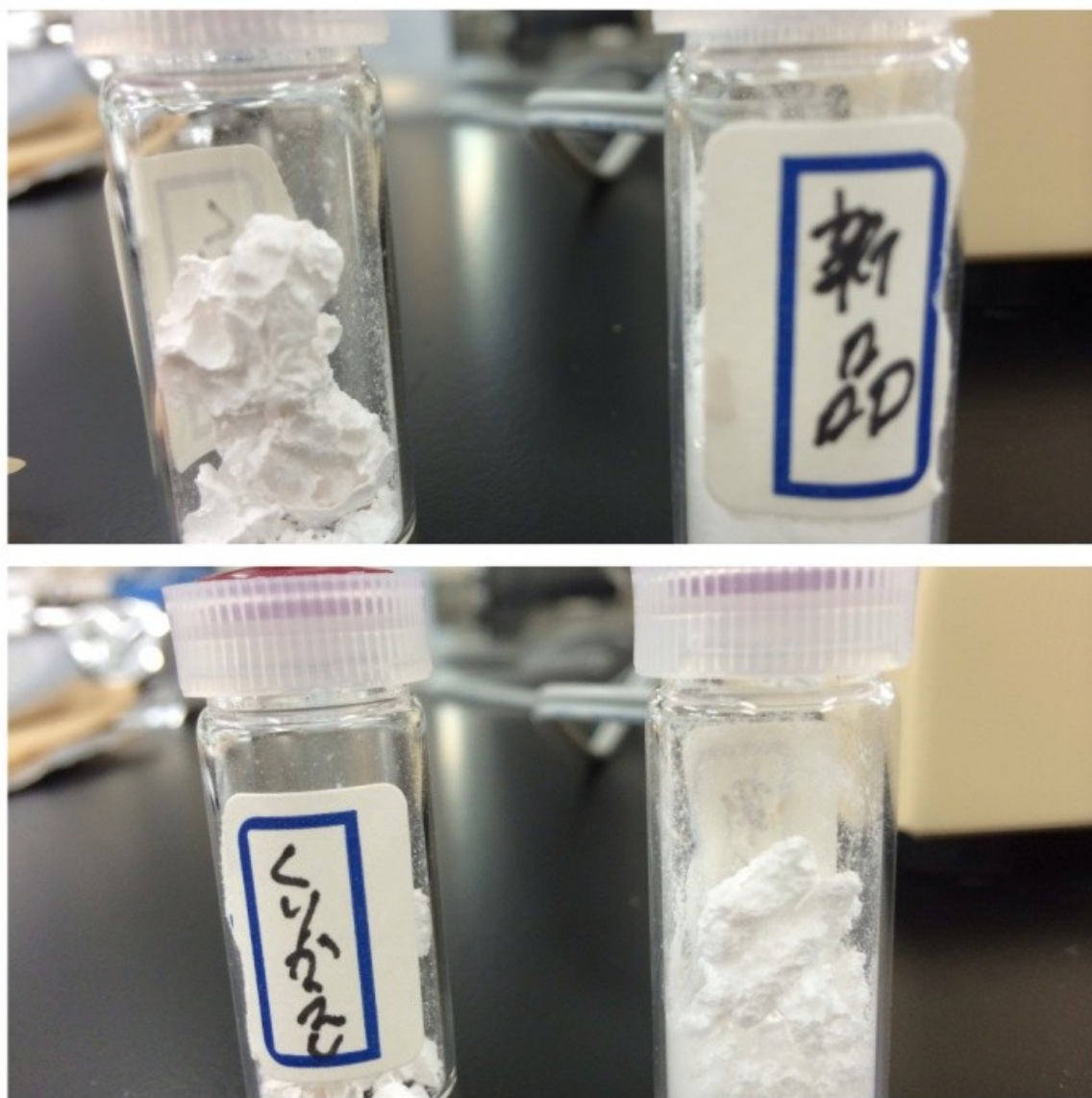
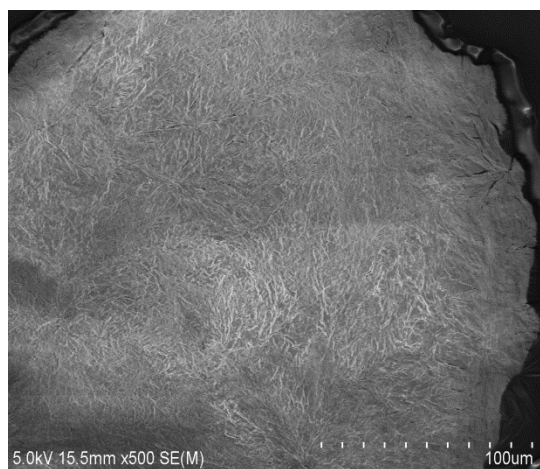
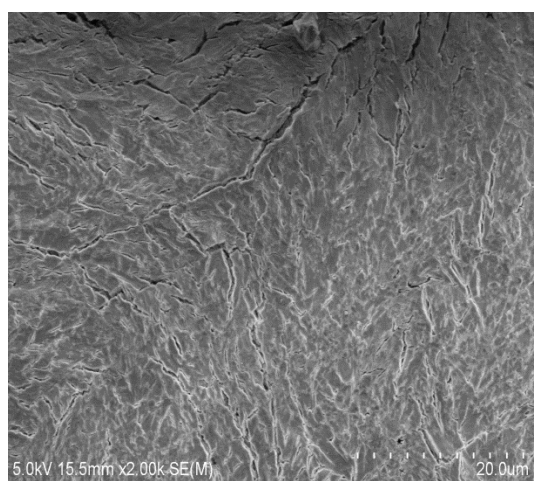


Fig.3-15 CaBr_2 sample L : After 10 cyclic reaction R : Fresh

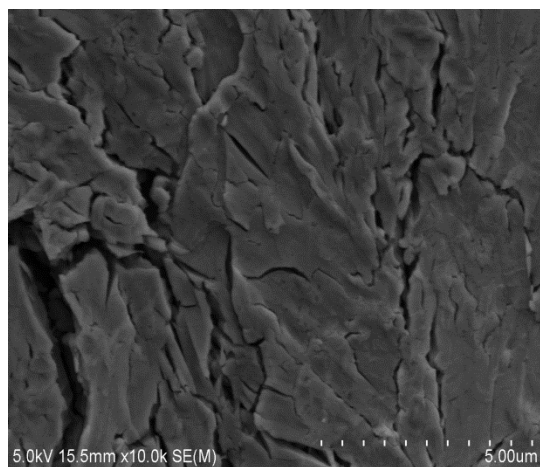
Fresh CaBr_2



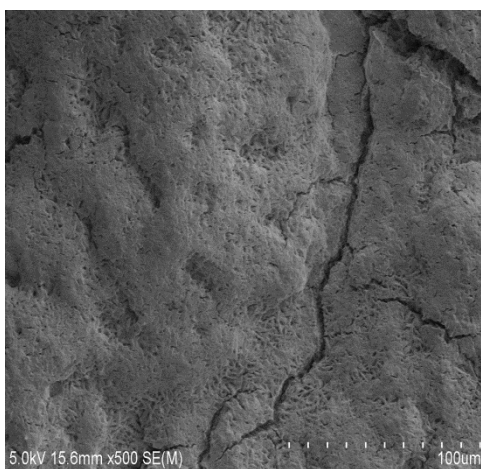
5.0kV ×500



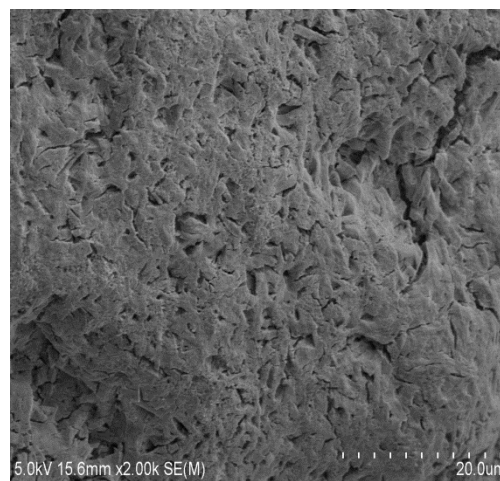
5.0kV ×2000



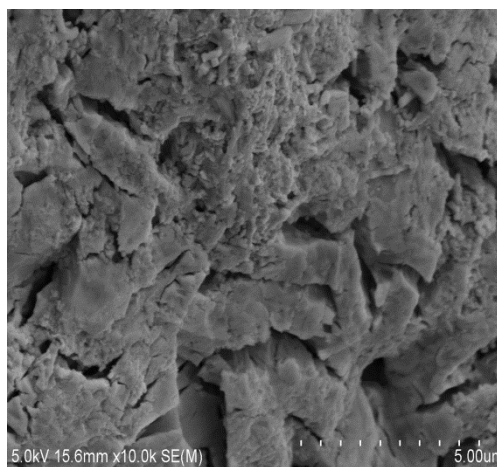
After 10 cyclic reaction (CaBr_2 Structure)



5.0kV ×500



5.0kV ×2000



5.0kV ×10,000

5.0kV ×10,000

Fig.3-16 Sample SEM of CaBr₂

7. 伝熱面積と蒸発面積を確保した水平型システム

7-1 CaBr₂の再生時間短縮化

3章6節まで、縦型反応器による放熱特性面からの出力評価をおこなってきたが、出力の高い無水物に近い状態にするためには、飽和溶解度の溶液 12.4 ml 中の 1 g 当たりの溶質の無水化に加熱が 3 時間程必要となった。

そこで、蒸発面積と伝熱面積を広くとった場合の再生のための簡易実験をおこなった。

容器は、側面積の高い容器と低い容器の 2 種類を用意した。水の溶解沸騰による飛散防止のため、上部からの加熱も可能な電気炉内で均一加熱をおこなった。

7-2 実験概要

実験条件：CaBr₂=5.75g 水=4.5 ml ⇒ 水溶液体積=6.21 ml

容器材質=SUS304

再生温度： 250℃

Fig.3-16 に容器図と Table3-2 に容器規格を示す。Fig.3-17 に乾燥炉の中の、熱伝達イメージを示す。

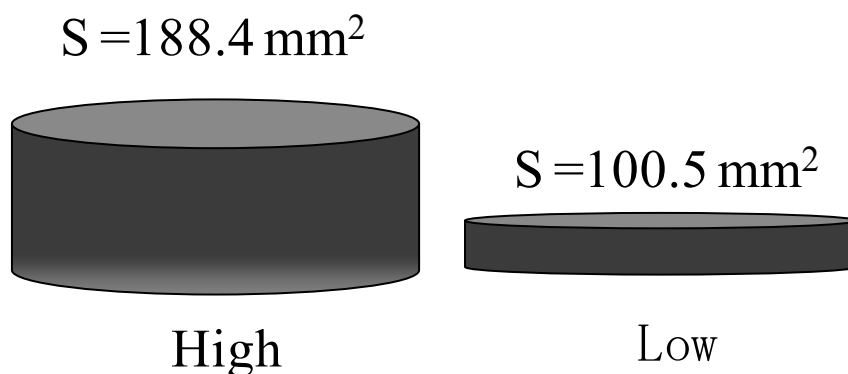


Fig.3-16 Horizontal reactor shape

Table 3-2 Reactor size

	D [cm]	H [cm]	Evaporating area[cm ²]	Side heating area[cm ²]
Low	8	2	50.2	50.3
High	8	5.5	50.2	138.2

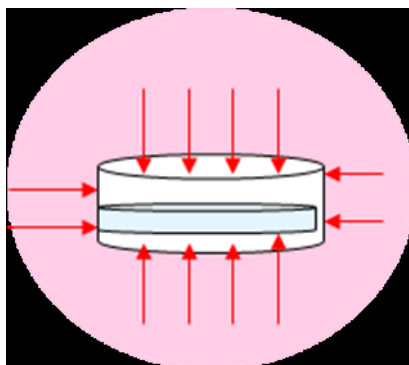


Fig.3-17 Thermal input image of a sample in thermostatic oven

7-3 実験結果と考察

Table 3-15 に実験結果を示す. CaBr_2 5.75g/水 4.5ml の飽和溶液は, 20 min 間で, Low タイプの容器が無水物に完全再生した. CaBr_2 を 20min で再生するために必要な水平型容器面積は,

溶液体積当たりの蒸発面積 = $10[\text{cm}^2/\text{cm}^3]$

溶液体積当たりの加熱面積 = $10.5[\text{cm}^2/\text{cm}^3]$

となった. すなわち, 1 ml 水溶液に対し, 10 cm^2 前後の蒸発面積と加熱面積が必要であった. 再生は側面からの伝熱による影響が大きいが, 側面積の大きい容器は, 20 min で, 0.5 水和以下であり, 無水に近い状態とはいえ, 水和物が残った. これは, 蒸気拡散抵抗の影響と考える. 完全に再生するときに, 底部溶液中の水が吹きあがって乾燥する.

Fig.3-18 に再生中の溶液写真を載せる.

Table 3-3 Moisture contents of CaBr_2

Low [g-H ₂ O/g-solute]	High [g-H ₂ O /g-solute]
0	0.002
0	0.03



CaBr_2 (aq) (Solubility)



Dehydrating process

(Semiliquid state)



Done dehydration

Fig.3-18 Dehydrated of CaBr_2 .aq

結言

本研究の目的は、水和反応を用いて、高出力小型蓄熱システムを開発することである。本研究では、有効な反応系として、 CaBr_2 の水和反応に着目した。放熱特性と、実用化に際し、課題となる再生時間に関して、実験より評価した。まず、 CaBr_2 の再生速度を評価する為、熱重量測定装置を用い、好条件下での再生評価をおこなった。その結果、好適条件下では、7分以内に6水和状態から無水物に再生することを知見として得た。また、飽和状態の水溶液から、再生時間別に放熱回収実験の測定を行った。ジャケット式熱交換器と縦型反応器を用いた実験により、 CaBr_2 の含水量別の放熱を回収、測定した。その結果、理論値 $650 \text{ kJ/L-H}_2\text{O}$ に対して、 $582 \text{ kJ/L-H}_2\text{O}$ の反応熱を回収した。この値は、理論発熱量の 90 % である。水和反応初期 1 分間の熱回収は、理論値の 73% に達した。 CaBr_2 の $6.5 \text{ mol/L-H}_2\text{O}$ の理論出力を 60 秒間平均 $11 \text{ kW/L-H}_2\text{O}$ とすると、それに対し、実験値の溶解反応の初期 1 分間の平均出力は、 $5.79 \text{ kW/L-H}_2\text{O}$ であった。これは、理論的な平均出力の約 52% である。100 回繰り返し再生後の CaBr_2 の放熱回収量には低下は見られなかった。

Nomenclature

C_p	=	Specific heat	J/kg/K
F	=	Flow rate	m ³ /s
Q	=	Quantity of heat	J
T	=	Temperature	K
T_a	=	Ambient temperature	K
$\Delta T_{\text{out-in}}$	=	Water temperature differential between the inside and the outside of a reactor	K
V	=	Solution volume	m ³
S	=	Heating area	m ²
D	=	Diameter of reactor	m
H	=	Solution height	m
m_{t1}	=	Weight at time	g
m_{t2}	=	Weight at time	g
t_1	=	Time of the first measurement	s
t_2	=	Time of the first measurement	s
h_0	=	Outside heat transfer coefficient	W/(m ² K)
k	=	Thermal conductivity	W/(m K)
Re	=	Reynolds number	-
Pr	=	Prandtl number	-

Greek

P	=	Density	kg/m ³
-----	---	---------	-------------------

References

- [1] Niwa, A., and Kobayashi, N.: Study on Compact and High Power Storage system by means of a liquid-solid reaction system using CaCl_2 and water for a motive use, *Trans.of the JSRAE*, **32**,NO1,pp1-10 (2015)
- [2] Niwa, A., Kobayashi, N., Hayase, T. and Fuse, T.: Basic Characteristics of Heat Discharge in a Heat Storage System using Solid-Liquid Hydration Reaction of CaCl_2 , CaBr_2 or LiBr . *Kagaku Kougaku Ronbun-syu*, **40**, 486-491 (2014)
- [3] Kubota, M., Kyaw, K., Watanabe, F., Matsuda, H. and Hasatani, M.: Study of Decarbonation of CaCO_3 for High Temperature Thermal Energy Storage. *Journal of Chemical Engineering*, **33**, 797-800. (2000)
- [4] Weber, R.: Long-term Heat Storage with NaOH , *Vacuum*, **82**, pp 708-716 (2008)
- [5] 鬼頭毅, 小林敬幸: $\text{CaBr}_2/\text{H}_2\text{O}$ ケミカルヒートポンプの昇温操作における入出力特性評価, エネルギー・資源, **33**,No.3, pp1-8, (2012)
- [6] Paulik, F. and Paulik, J.: Thermogravimetric Examination of the Dehydration Process of Calcium Bromide Hydrate under Quasiiso Thermal and Quasi-isobaric Conditions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **27**, pp 409-418 (2005)
- [7] 多田豊編: 化学工学 改訂第3版-解説と演習- 朝倉書店(2008)
- [8] Robert, F. and Dream, P.E.: Heat Transfer in Agitated Jacketed Vessels. *Chemical Engineering*, Jan, pp 90-99(1999)

終 章

1 本研究で得られた成果

本研究は、溶解現象を用いて、需要と供給が見込まれるものの未だ実用化の方策が見出されていない 200~400 °C の中温域の熱エネルギーの有効利用促進技術の開発を目指した。エネルギー高効率化社会の構築に貢献することを目指して、溶解現象の中でも水を溶媒とした反応熱を用いる蓄熱技術の基礎研究を行ってきた。移動体にも搭載可能な蓄熱反応系の確立を目指し溶解現象を伴った小型高出力化学蓄熱システムを目指した。結果以下の知見を得た。

第 1 章 $\text{CaCl}_2(\text{s})$ / 水系の溶解放熱特性の実験的検討

第 1 章では、 $\text{CaCl}_2(\text{s})$ / 水系蓄熱システムの放熱特性の実験的評価を目的とした。溶解現象時に溶質が水に取り囲まれた時に、最も放熱に適し、余分な再生熱を必要としない状態を 6 水和として整理し、説明をした。高濃度の水溶液では、溶質の析出や、放熱量の低下が懸念される。しかし、本研究で実験結果と物性値を用いて検討した結果、希薄溶液に比べ濃厚溶液の CaCl_2 1g 当たりの放熱回収量は低下したが、水 1L 当たりの放熱回収量、出力は上昇した。43 wt% 当たりの初期 1 分間の平均出力は 5.06 kW/L- H_2O であった。このことにより、実用的な発熱速度が得られることが考えられる。

CaCl_2 50 回の繰り返し反応後の放熱回収量に低下は見られなかった。XRD による分析結果も、分解は見られなかった。

第 2 章 3 系の溶解反応による放熱特性評価

第 1 章で得られた CaCl_2 の水和反応の知見を基準値とし、複数の材料と比較し、さらに、高出力、高密度の蓄熱が達成できる反応系を模索した。本研究では、実験値とは別に、従来の文献検索とともに熱データベースを用いて、液固反応による物性値、エンタルピー値を導出した。選定した 3 つの材、 CaCl_2 、 CaBr_2 、 LiBr の放熱実験から蓄熱システムに応用可能か評価した。中でも、 CaBr_2 は、比熱・溶解度・密度・粘度による物性値、放熱回収実験値からも、高出力、高密度の水和反応蓄熱システムにふさわしい反応材であることを明らかにした。

第 3 章 CaBr_2 構造体の水和反応

第 3 章では、再生熱投入量を削減し、高いエネルギー利用効率を得る観点から、再生時間と

熱出力の関係の知見を得るために、アルカリ塩が水に溶解後、加熱再生させた溶質の再生時間をパラメーターとして、溶解現象時の放熱実験をおこない、評価した。水と溶質の組み合わせとして、2章で選定した CaBr_2 を適用した。また、小型化、動力源の投入量削減を目的として、攪拌器を用いない加熱再生・溶解時出力を一体とした実験装置を用いた。その結果、放熱回収量、出力ともに、2章の攪拌器を用いた実験に対して、94%の結果を示した。これは、溶解時の動力削減と小型化が見込める縦型反応容器とジャケット式熱交換器の放熱回収能力を示したと考える。放熱と再生時間に関する実験の結果、縦型の反応器を用いることにより最大 18 kW/L の出力と初期1分間の平均出力値 $5.79 \text{ kW/L-H}_2\text{O}$ を得た。沸騰による溶解現象の促進と、沸騰に伴い溶液が管壁を伝って液膜を形成し再生熱が溶液に伝熱する蒸発面積が増加することにより、反応開始直後では大きな出力は得られたが、平均して高出力を得るためには反応制御のシステム形態を考える必要がある。再生に関しては、6水和の状態から2水和までは短時間で脱水したが、2水和から無水物に再生するのにはより長時間を要した。また、放熱・再生過程を繰り返す100回のサイクル実験により出力の安定性及び耐久性の評価をした。また、SEMにより、反応前の溶質と10回反応後の溶質の表面の状態を観察し比較した。10回反応後の CaBr_2 表面には初期試料には見られない脱水によると思われる空孔亀裂が見られた。溶質を溶解・加熱再生を繰り返すことにより、溶解特性に影響がある可能性を示唆していると考えた。

2 今後の展望

エネルギーをとりまく人々の視線は、震災後、さらに安全・安心・クリーンであることを求めている。世界的にも大気汚染、水質汚染、資源の採掘に関して、エネルギーをとりまくあらゆる問題が起きている。本研究で要素技術の検討を行った水和反応蓄熱技術は、安心・安全な蓄熱技術の中でも、重要であり、実行しやすいテクノロジーである。本稿では、1章で、ケミカルヒートポンプ等で研究されている CaCl_2 を用いて昇温型小型蓄熱システムの放熱特性を提案した。2章では、種々の金属塩の水和反応の物性値を比較調査し、選定した3系の水和反応の放熱特性を実験値により明らかにした。3章では、小型蓄熱システムの作動媒体として有効である $\text{CaBr}_2/\text{H}_2\text{O(L)}$ 系の再生状態と放熱特性の関係に着目し、 CaBr_2 構造体の放熱再生特性を実験で明らかにした。今後は再生反応と放熱回収の一体型の反応容器を設計し、評価していくことで、水和反応技術が工業的に応用されていくことを期待している。また固液反応という広い反応系の観点で考えれば移動体に限らず、小型暖房機や、食品用の小型急速冷凍機などにも

応用可能である．

しかし，再生時間の高速化，再生温度の低温化に向け多くのブレイクスルーが必要であると考ええる．

今後，省エネルギー技術の開発だけでなく，日本が世界に貢献できる科学技術立国としての社会システムの構築に少しでも関わっていくことができればと考えている．

謝辞

本研究は，名古屋大学大学院工学研究科化学・生物工学専攻 小林敬幸准教授のご指導の元に行われたものであります．小林敬幸准教授には終始一貫して懇切丁寧なご指導を賜りました．ここに御礼申し上げます．

本論文を作成するにあたり名古屋大学大学院工学研究科化学・生物工学専攻 後藤元信教授，山本徹也准教授，名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻 小橋眞教授には有益なご示唆，ご助言を賜りました．ここに謹んで御礼申し上げます．

丹羽亜衣