

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 12280 号
------	---------------

氏 名 桑田 和輝

論 文 題 目

加圧条件下における化学蓄熱の放熱促進と蓄放熱反応の可逆性に関する研究

(Discharging promotion and charging/discharging reversibility of thermochemical heat storage under pressurized condition)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	准教授	小林 敬幸
委員	名古屋大学	教授	川尻 喜章
委員	名古屋大学	准教授	小島 義弘
委員	名古屋大学	教授	長野 方星

論文審査の結果の要旨

桑田和輝君提出の学位論文「加圧条件下における化学蓄熱の放熱促進と蓄放熱反応の可逆性に関する研究」は、エネルギー利用プロセスで多量に排出される未利用熱の利用拡大に貢献する有望な技術の一つである化学蓄熱を構築するための主な設計要因の一つである物質移動速度に着眼し、反応気体を加圧して物質移動を促進し、放熱速度と蓄放熱反応の可逆性に及ぼす効果に関する研究を実施し、当該技術の成立可能性について、実験と理論解析の両面から明らかにしている。各章の概要は以下の通りである。

序章では、本研究の背景を述べるとともに、研究目的を記した。

第1章では、100~170°Cの熱貯蔵に適應するCaCl₂/H₂O系化学蓄熱を対象とし、加圧条件下における放熱促進と蓄放熱反応の長期可逆性について検討した。常温で反応媒体である水の蒸気圧は数kPa程度と低く、低い物質移動速度が放熱性能の低下の一因となる一方、物質移動抵抗と蒸気密度の観点から性能向上につながる装置工学的な知見は少ない。本研究では、供給蒸気圧が10kPa以上となる条件を加圧条件と定義し、加圧条件下における反応器の放熱性能の評価に加え、数値シミュレーションによる装置設計のための性能予測手法の構築を試みた。大きな伝熱面積を有する1.1Lのアルミ製コルゲートフィン付熱交換器を反応器として用い、659gのCaCl₂を充填した。この反応器を用いて、供給蒸気圧33, 58, 100kPaの加圧条件で放熱性能を評価した。次に、反応器内の物質移動、粒子の反応、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あるいは推定した。また、構築したシミュレータを用いて供給蒸気圧が放熱性能の及ぼす影響を予測した。結果として、本研究で使用した反応器で680~860sの比較的短時間で500kJ/L-reactorの放熱量を実証した。平均熱出力に換算すると580~730 W/L-reactorの放熱性能である。また、性能予測シミュレータと上記の実験結果を比較して精度検証を行ったところ、構築したシミュレータは反応器の放熱性能を良好に再現し、装置設計に向けた放熱性能の予測を可能とした。また、シミュレータを用いた性能予測により、用いた反応器では、水蒸気圧が10kPaを超えると放熱性能が向上する結果となり、加圧条件下における放熱操作の優位性を確認した。次に、蓄放熱反応の長期可逆性の実証を目的として、上記の実験結果より優れた放熱性能を示した反応器を用いて、1000回の長期繰返し実験を実施した。その結果、長期サイクル中の蓄放熱性能のわずかな低下が確認されたものの、500回目以降の放熱時の到達反応率は、放熱時間1200sで0.7程度の性能を維持し、蓄放熱反応の長期可逆性を実証した。

第2章では、90°C以下の低温熱の貯蔵に適應するSrCl₂/NH₃系化学蓄熱を対象とし、放熱操作の実証と高圧NH₃利用による放熱促進効果を検討した。氷点以下でも高い蒸気圧を有するアンモニアを反応気体として利用することは、物質移動の促進につながると同時に、特に水系ではほとんど蒸気圧を得ることができない寒冷条件での熱供給が期待できる。本研究では、充填層型反応器を用いた放熱性能の評価と反応器内部現象の解明を実施した。反応器として、135gのSrCl₂を充填した充填層型反応器を用い、蒸発器温度-20, -10, 0°Cの条件で放熱性能を評価した。次に、反応器内の物質移動、反応、熱移動の各現象をそれぞれ個別の実験系で評価し、放熱性能の向上に最も寄与する律速過程を同定した。結果として、低温の蒸発器条件における放熱操作を実証した。反応器内の現象に対する個別の検討により、層内の物質移動は速やかに進行することを確認した。また、熱・物質移動抵抗をなるべく低減した条件では、粒子の反応は短時間内で進行した。一方、熱移動抵抗となる層厚みを0.5, 1.5, 2.5mmと長くするのに伴い、充填層の総括反応速度が大きく低下し、現状の充填層型反応器では熱移動が放熱速度に対する律速過程となることを明らかにした。

第3章では、450~600°Cの高温熱の貯蔵に適應するCaO/H₂O系化学蓄熱を対象とし、加圧蒸気供給による蓄放熱反応の可逆性維持および向上の可能性を検討した。高温域に適應する反応系では、一般に固体粒子の焼結が懸念される。焼結が進行すると、粒子の合一と緻密化につながり、これによって、粒子内の物質移動抵抗が増加することにより、反応の進行が極端に低下する可能性がある。これに対して、供給蒸気圧の加圧は、粒子内の物質移動を促進し、放熱促進につながるため、焼結が進行する状況においてもより可逆性を維持することが期待できる。また、高温域の反応系は、集中太陽光発電などの大規模なプロセスへの導入が期待されており、装置の大型化が想定され、それに比例して充填層体積も大きくなる。体積が大きい充填層では、その分大きな焼結粒子が形成される可能性があるため、実装プロセスを考慮した条件で、蓄放熱反応の可逆性に関する知見の蓄積が必要である。本研究では、1kgのCa(OH)₂を充填した充填層型反応器を用いて、蓄放熱反応可逆性を評価した。供給蒸気圧を150kPaと加圧して蓄放熱操作を繰返し、繰返し操作が反応器内部の反応材へ及ぼす影響や反応器の放熱挙動を評価した。その結果、蓄放熱反応の繰返し後では、焼結が進行して39μmの反応材粒子が最大50mmの塊状物に変化した様子が観察された。繰返し後の反応材をサンプリングし、窒素ガス吸着装置と熱重量天秤を用いて分析した結果、反応材の表面構造や反応活性が繰返し中に低下する傾向を確認した。また、繰返しに伴って放熱挙動が変化し放熱時間や到達反応率の低下した。上記分析の結果から、この原因は焼結による反応材の反応速度の低下であると考えられる。しかし、放熱性能は低下したものの到達反応率は60分間で0.6に達する性能を維持した。これは、供給蒸気圧の加圧が、焼結により粒子径が増大した状態においても放熱促進につながり、可逆性を維持したためと考えられる。さら

論文審査の結果の要旨

に54回目の放熱操作で供給蒸気圧を300kPaとし、55回目で再度150kPaの条件としたところ、その後の放熱操作では、放熱性能が性能低下前のレベルまで回復した。このことから、繰返し蓄放熱反応の途中でさらに蒸気圧を加圧することにより、蓄放熱反応の可逆性が回復する現象も見出し、長期にわたる繰返し耐久性を得る可能性を示した。

終章では、本論文の結論を与えるとともに、今後の展望が記されている。

以上のように本論文では、化学蓄熱の放熱操作時において供給蒸気圧を加圧し物質移動を促進することにより、放熱速度と蓄放熱反応の可逆性の向上に貢献する可能性を見出し、化学蓄熱技術の成立の可能性を理論と実験の両面から明らかにしている。これらの成果は、エネルギー利用効率の向上と低炭素社会の構築に資するものであり、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である桑田和輝君は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格があると判断した。