

報告番号	甲 第 13300 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 **硫酸カルシウムの水和反応を用いたケミカルヒートポンプの実用化に向けた研究  
(Study for practical application of chemical heat pump using hydration reaction of calcium sulfate)**

氏 名 **志連 陽平**

## 論 文 内 容 の 要 旨

21 世紀に入って以降、地球環境問題やエネルギー問題への対応がより一層希求されるようになり、2016 年に発効した「パリ協定」において、日本は 2030 年に CO<sub>2</sub> 排出量を 2013 年度比で 26%削減することを目標としている。日本国内において、CO<sub>2</sub> 排出量に相関する最終エネルギーの使用比率が最も大きい産業部門では、排熱のうち、100~150°C の中低温温度帯の排熱量が 8.7% を占める。この熱量をエネルギー源として活用できれば、エネルギー消費量と CO<sub>2</sub> 排出量の大きな削減を見込むことができる。

そこで、150°C 未満の工場排熱を昇温し回生してボイラー蒸気生成を行うことができれば、産業分野で排熱量を大きく低減できると考え、これを実現する技術の中で、昇温式ケミカルヒートポンプに着目した。排熱熱源温度を 130~150°C と想定し、反応系に CaSO<sub>4</sub> の水和反応を適用するケミカルヒートポンプについて実用化に向けて検討した。CaSO<sub>4</sub> の水和反応を用いたケミカルヒートポンプは、中低温排熱活用に適応した駆動温度域を持ち、安全で経済的な材料系、非潮解性、非膨張など実用化に向けた大きなメリットを持つ。一方で CaSO<sub>4</sub> は、高温高水蒸気圧下では水和不活性な II-CaSO<sub>4</sub> に相転移するという耐久性課題が存在する。また、ケミカルヒートポンプ一般として、装置サイズコンパクト化のため、蓄熱材と熱交換器で構成される反応器モジュール単位体積当たりの熱入出力である熱入出力密度の向上も、実用化に向けた課題である。本研究では、耐久性向上、および熱入出力密度の向上という実用化課題を解決すべく、CaSO<sub>4</sub> の材料改質による耐久性向上、およびブロック状 CaSO<sub>4</sub> を充填した反応器モジュール構造を用いた熱入出力の高密度化を検討した。

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、ケミカルヒートポンプの運転時における  $\text{CaSO}_4$  の水和脱水繰り返し反応における耐久性向上を目的とし、添加物による  $\text{CaSO}_4$  の改質を検討した。 $\text{CaSO}_4$  の水和反応不活性化は III-  $\text{CaSO}_4$  がより安定な結晶構造である II-  $\text{CaSO}_4$  に相変化よるものであることに着目し、硫酸化合物を添加剤として結晶構造の安定性を変化させることで II 型化転移進行を抑制可能という仮説を立て、添加剤のスクリーニングおよび水和脱水サイクル試験での耐久性向上を検証した。結果、 $\text{MgSO}_4$  に顕著な II 型化抑制効果が見られ、水和脱水サイクル実験においても、未劣化材料の水和反応熱量に対し 80%以上の熱出力を維持できる繰り返し水和脱水反応の回数は、未改質  $\text{CaSO}_4$  に比べ約 3.6 倍となり、耐久性が向上することを確認した。

耐久性向上の要因を探るため、 $\text{MgSO}_4$  添加による  $\text{CaSO}_4$  の物性変化について分析した。 $\text{MgSO}_4$  添加  $\text{CaSO}_4$  は未改質  $\text{CaSO}_4$  と比較し、III- $\text{CaSO}_4$  から II- $\text{CaSO}_4$  への相転移温度および相転移活性化エネルギーが上昇し、 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  と II- $\text{CaSO}_4$  の結晶格子が小さくなることが確認された。

さらに、 $\text{MgSO}_4$  の  $\text{CaSO}_4$  への混合状態改善および  $\text{CaSO}_4$  の結晶欠陥抑制を狙い、石膏の硬化遅延剤である  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  を混合追加混合した試料を作製し、水和脱水サイクル試験における耐久性向上を検討した。その結果、 $\text{MgSO}_4$  のみの混合よりも高い耐久性が得られ、水和脱水サイクル試験における耐久回数は、未改質  $\text{CaSO}_4$  に比べ、約 6.7 倍に向上した。

第2章では、 $\text{CaSO}_4$  水和反応を利用する昇温式ケミカルヒートポンプに用いる 1L クラスの反応器モジュールでの蓄放熱実験を実施した。化学蓄熱との熱授受を行う反応器モジュールと化学蓄熱材で構成される反応器モジュールの熱出力密度向上は、装置サイズの縮小に必要であり、当該技術の実用化に向けた課題である。本章では、熱入出力密度を向上させるため、従来型の粒子状化学蓄熱材を熱交換器に充填する構造から、ブロック状の化学蓄熱材を熱交換器に担持させる構造の反応器モジュールを試作し、実験した。ブロック状の化学蓄熱材のデメリットである化学蓄熱材層内の水蒸気拡散の低下を考慮し、熱交換器として活用した市販のアルミニウム製コルゲートフィン付きプレート熱交換器に対し、水蒸気拡散を促進する水蒸気流入スリットを導入し、スリットの無いものと比較しつつ熱入出力密度を評価した。

まず、入力熱媒温度 433K, 403K にてそれぞれ放熱、蓄熱出力が得られ、 $\text{CaSO}_4$  系ケミカルヒートポンプで昇温運転を実現できることを示した。また、蓄放熱入力熱媒温度差 10 K において、昇温運転での最大 COP 0.57 を確認した。

水蒸気流入スリットの導入により、蓄熱、放熱出力密度はそれぞれ最大で 3.3, 2.5 倍に向

上した。スリット加工した反応器モジュールの最大熱入出力密度は、放熱工程で入力熱媒温度 403 K において 1497 kW/m<sup>3</sup>、蓄熱工程で入力熱媒温度 433K において 1285 kW/m<sup>3</sup> を示した。

さらに、実験結果を用いて、運転条件に対する排熱 COP、1 時間当たりの熱出力密度を計算することにより、効率的運転条件の指針を得た。すなわち、排熱 COP を高めるには、高い熱回収率で蓄放熱サイクル運転を行うことが望ましく、また、蓄放熱での入力熱媒温度の差が低いほうが良い。一方で、1 時間当たりの熱出力の最大値は、熱回収率と準備時間に応じてピークを持つため、最大熱出力を得る条件と排熱 COP 最大の条件は必ずしも一致せず、蓄放熱運転での工程時間管理は、昇温式ケミカルヒートポンプのパフォーマンスを向上させるために重要なパラメータであることが確認された。

第 3 章では、改質した CaSO<sub>4</sub> 半水和反応を用いた昇温式ケミカルヒートポンプの運転における、蓄放熱過程の熱出力の数値解析を検討した。反応器モジュールの熱出力密度向上に向け、実験的な検証のみで熱交換器を最適化することは、コストが多大にかかるため、効率的な検討のためには、数値解析を併用することが重要である。本章では、シミュレーションを用いた熱交換器の最適化設計に向け、高精度な実験再現シミュレータの開発を試みた。

数値解析においては化学蓄熱材の水和平衡ヒステリシスを考慮することで、高い精度で実験結果を再現することが可能であることを示した。また、反応進行の可視化により、本実験で用いた反応器では水蒸気の拡散速度の影響が大きく、拡散距離を短縮する構造において熱出力密度が向上することを数値解析により確認した。

第 4 章では、実排熱系へのケミカルヒートポンプの導入効果の試算を行う手法を検討した。多様な熱源環境や利用条件に対し、利得を試算し経済性を検討することは、産業において技術の導入を図る際に重要である。本章では、実排熱系への導入効果の試算を行うための実験方法、データ整理、計算手法を検討した。ケミカルヒートポンプ導入効果を考える排熱プロセス装置のモデルとしては、排熱流量と温度が既知とし、ケミカルヒートポンプからの出力熱媒温度を要求値として持つものとした。

まず、流量を変化させた放熱・蓄熱実験を行い、その熱出力温度と熱入出力密度の流量依存性を実験的に求めた。そして、その結果をまとめ、導入効果の試算を行う方法を示した。算出例として、ケミカルヒートポンプ適用先の排熱プロセスとして、排熱流量 100 L/min、排熱温度 423 K、回生要求温度 443 K の場合のケミカルヒートポンプからの回生熱量およびのコスト削減効果を算出した。その結果、ケミカルヒートポンプ導入により、20.9kW の回生熱が得られ、1 日 24 時間、年間 300 日稼働の場合、年間で 814,500 円のコスト削減が可能であると考えられた。

終章では、本研究で得られた研究成果をまとめると共に今後の展望について記した。本研

究では、 $\text{CaSO}_4$  の水和反応を用いたケミカルヒートポンプの実用化に重要な、化学蓄熱材の耐久性向上と、熱入出力密度の向上の検討を行った。耐久性向上の検討については、 $\text{MgSO}_4$  および硬化遅延剤  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  の添加により、未劣化材料の水和反応熱量に対し 80% 以上の熱出力を維持できる繰り返し水和脱水反応の回数が 6.7 倍に向上することを実験的に示した。改質した  $\text{CaSO}_4$  の物性変化を分析した結果、III- $\text{CaSO}_4$  の Ca サイトの一部を Mg 原子が置換することで、III- $\text{CaSO}_4$  母骨格の結晶構造が微小変化するため、III- $\text{CaSO}_4$  から II- $\text{CaSO}_4$  への相転移に必要な活性化エネルギーが上昇し、II 型化を抑制すると推測された。熱入出力密度向上については、ブロック状化学蓄熱材充填型の反応器モジュールを考案するとともに、水蒸気拡散スリットを導入することにより  $1000 \text{ kW/m}^3$  以上の熱入出力密度および  $\text{COP} = 0.57$  での昇温運転が可能であることを実験的に示した。また、水和脱水反応の温度圧力ヒステリシスを考慮することで、反応器設計に活用可能な高精度のシミュレーションが可能であることを示した。最後に、多様な熱源環境や利用条件に対し当該技術の導入効果を試算するため、実験データの整理方法と導入効果推算方法を提示した。