

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

志連 陽平

目次

序章

1	世界の環境・エネルギー問題と対策	2
1-1	世界の環境・エネルギー問題	2
1-2	CO ₂ 削減に向けた世界の対策	4
1-2-1	日本の最終消費エネルギーの部門別比率	4
1-2-2	排熱の有効利用による省エネ	5
1-3	排熱利用ヒートポンプ	9
2	ケミカルヒートポンプ	12
2-1	昇温式ケミカルヒートポンプの駆動原理	12
2-2	中低温排熱活用に適する水和反応を用いた化学蓄熱材	16
2-2-1	中低温排熱活用に適する水和反応を用いた化学蓄熱材の選定	16
2-2-2	CaSO ₄ の平衡反応曲線	16
2-2-3	CaSO ₄ の水和脱水に伴う膨張収縮	17
2-3	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課題	21
3	本研究の目的および概要	25
	参考文献	27

第1章 化合物添加による硫酸カルシウムの繰り返し水和脱水反応における耐久性向上に関する検討

1	緒言	30
1-1	硫酸カルシウムの相変化とII型化	30
1-2	II型化抑制に関する材料開発的検討	36
2	β III-CaSO ₄ のII型化を進行させる温湿度条件の検証	37
2-1	実験試料	37
2-2	II型化処理実験装置	37
2-3	II型化処理実験手順	38
2-4	II型化処理実験結果	39
2-5	II型化相変化ルートの考察	39
3	CaSO ₄ への添加剤混合によるII型化抑制検討	41
3-1	X線回折を用いたII型化率測定のための検量線作成	41
3-1-1	測定試料	42
3-1-2	検量線の作成	43
3-2	II型化抑制効果を持つ硫酸化合物のスクリーニング	45
3-2-1	試料作製と実験方法	45

3-2-2	CaSO ₄ のII型化抑制効果を持つ硫酸化合物のスクリーニング結果	45
3-3	水和脱水サイクル実験での改質CaSO ₄ の劣化抑制効果確認実験	47
3-3-1	水和脱水サイクル実験試料	47
3-3-2	水和脱水サイクル実験方法	47
3-3-3	水和脱水サイクル実験での改質CaSO ₄ の劣化抑制効果確認結果	49
3-4	改質CaSO ₄ の物性測定	51
3-4-1	分析方法	51
3-4-2	分析試料	51
3-4-3	改質CaSO ₄ の物性分析結果	52
3-4-4	MgSO ₄ 添加によるCaSO ₄ の物性変化に関する考察	58
3-5	硬化遅延剤を用いたMgSO ₄ 添加CaSO ₄ のII型化抑制	59
4	結言	62
	参考文献	62

第2章 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熱出力密度向上と運転効率

1	緒言	64
2	ケミカルヒートポンプ運転実験装置	66
2-1	装置全体の概要	66
2-2	反応器モジュール	70
2-3	蒸発器・凝縮器	74
2-4	凝縮防止のための装置容器加温が熱媒温度に与える影響	76
2-4-1	加温影響計測実験の方法	76
2-4-2	加温影響計測実験の結果	76
3	実験方法	80
3-1	実験手順	80
3-2	実験データの整理方法	81
4	実験結果	82
4-1	放熱工程の実験結果	82
4-2	蓄熱工程の実験結果	83
5	2バッチシステムでの昇温式ケミカルヒートポンプサイクル特性の試算	89
5-1	試算条件	90
5-2	試算結果と考察	91
6	結言	97
	記号・単位	98
	参考文献	99

第3章 改質した硫酸カルシウムを用いる水和反応系ケミカルヒートポンプ用反応器の蓄放熱速度の数値解析と熱出力向上法の探索

1 緒言	102
2 シミュレーションのための物性測定	103
2-1 熱伝導率測定	103
2-2 拡散係数	105
2-2-1 測定方法	105
2-2-2 測定結果	105
2-3 水和脱水反応ヒステリシス	108
3 数値解析	111
3-1 数値解析条件	111
3-2 離散化手法	113
3-3 解析結果	114
3-3-1 解析結果の実験再現性の確認	114
3-3-2 反応器モジュール内の移動現象の可視化	114
4 熱交換器構造検討の事例	118
5 結言	119
記号・単位	119
参考文献	120

第4章 実排熱系への導入効果試算に向けた検討

1 緒言	122
2 熱媒流量を変えた出力特性実験	123
2-1 実験条件	123
2-2 実験結果	123
3 排熱プロセス系への導入効果の算出	135
3-1 実験データの整理	136
3-2 排熱プロセス系への導入効果の算出	139
3-2-1 排熱プロセス系への導入効果の算出手法	139
3-2-2 排熱プロセス系への導入効果の算出例	140
4 結言	146
記号・単位	147
参考文献	147

終章

1 本研究で得られた成果-----	150
2 今後の展望-----	152
謝辞-----	153
論文目録-----	154

序章

1 世界の環境・エネルギー問題と対策

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ってきた。特に，人間の経済活動に伴う CO₂ を代表とする地球温暖化ガスの排出増加により生じる地球温暖化問題が注目され，国際的な課題となっている。本節では，本研究の背景となる世界の環境・エネルギー問題から，日本における対策，および排熱に関する省エネ技術に関して述べる。

1-1. 世界の環境・エネルギー問題

1988 年より発足した国連気候変動に関する政府間パネル（IPCC：Intergovernmental Panel on Climate Change）の第 5 次報告書（2013 年）によれば，現在，地球温暖化が進行していることは観測事実として疑う余地がないという[1]。20 世紀半ば以降の地球温暖化の要因が人間の活動によるものである確度は 95%以上と推定され，第 3 次，第 4 次の 60%，90%よりも確度が上がっている。地球環境の温暖化は，海洋水位の上昇による沿岸生活領域の消滅や耕作適地の変化による食糧難など，目に見える人間活動への影響だけでなく，陸上生態系への影響による病害虫・病原菌の生息範囲変動が引き起こす被害や，CO₂ 溶解による海洋の酸性度向上や海洋深層水の温度上昇などの海洋システムの変動が引き起こす予測不可能で大規模な気候変動も引き起こしかねない。Fig. 1 に示すように，CO₂ の総累積排出量と世界平均地上気温の変化は比例関係にあると結論されており，積極的な CO₂ 排出量の低減策を講じることは，すでに全世界危急の課題となっている。

IPCC の報告書で地球温暖化の人間活動影響がほぼ確定的になってきたことに伴い，それまで CO₂ 排出削減は主に先進国間での目標であったが，近年では先進国・発展途上国の境無く，全世界的に積極的に取り組むという気運が高まってきている。SDGs：Sustainable Development Goals（持続可能な開発目標）は 2015 年 9 月の国連サミットで採択された，国連加盟の 193 ヶ国が 2030 年までの 15 年間で達成するために掲げた目標である[2]。この中にも地球環境やエネルギーに対応した項目が盛り込まれており，17 の大目標のうち，7.

「エネルギーをみんなに そしてクリーンに」，13. 「気候変動に具体的な対策を」，の主に 2 つの項で表現されている。

様々な種類の証拠から得られた
世界のCO₂排出累積総量の関数としての世界の平均気温上昇量

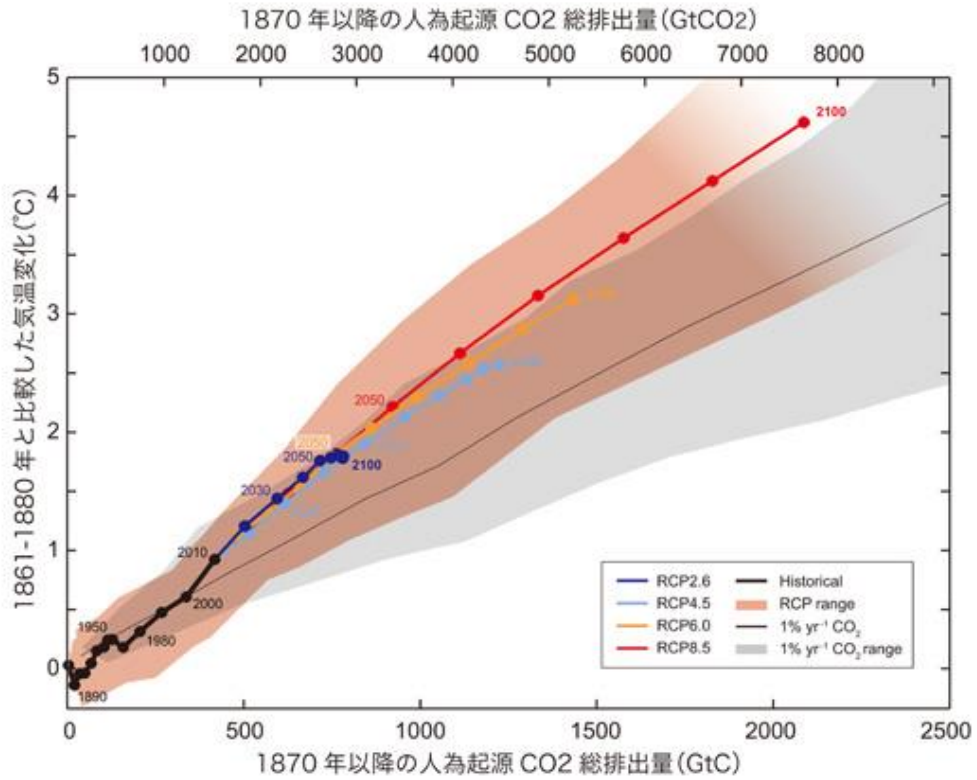


Fig. 1 Relationship between cumulative total global CO₂ emissions and global average temperature rise

1-2 CO₂削減に向けた世界の対策

2015年、パリで開かれた第21回国連気候変動枠組条約締約国会議(COP21)にて、CO₂削減に向けた協定を排出量55%以上の55ヶ国が「パリ協定」を締結し、2016年11月に発効された。パリ協定では、産業革命以降の気温上昇を2°C以下に抑えることを目指して各国が対策を進める。日本は排出量削減と吸収量の確保により、2030年には2013年度の26%削減、2050年には80%削減を目標としている。

2017年時点における日本の温室効果ガス排出割合は、92%がエネルギー利用由来のCO₂である。エネルギー起源CO₂の削減には、エネルギー供給の低炭素化と省エネルギーが必要となる。[3]

現在、日本での1次エネルギー利用割合は発電が半分を占めてることから、直近では発電の非炭素由来化が最も効果が高い。2017年の段階で、日本の非化石電源エネルギーは19%と欧米各国に比べおよそ半分以下の低水準であり、初期はエネルギー供給の炭素化を進行していけば、段階的にCO₂排出量を削減できることから、原子力発電や再生可能電力の割合増加を重点的に進めている。

一方で他国に目を向けると、フランスは原子力発電の割合が7割を超えており、すでに発電の9割を非炭素由来燃料で行っている。そのためCO₂発生は非発電の運輸・家庭・産業での利用の割合が高く、約9割に達しており、省エネルギーでのCO₂削減が必要となっている。日本もこのような段階に達すれば、エネルギーの低炭素化によるCO₂削減の施策は頭打ちになり、2050年80%削減の目標を達成するには消費側での省エネルギー化によるCO₂削減が欠かせないものとなる。

1-2-1. 日本の最終消費エネルギーの部門別比率

消費側の省エネルギーを考えるため、日本の最終消費エネルギーの運輸部門、家庭部門、企業・事業所部門での比率をFig. 3に示す。企業・事業所部門での比率が62%を占める。さらにそのうち製造業の占める割合が70%を占めており、日本の最終消費エネルギーの4割を製造業が消費していることとなる。製造業のうち、鉄鋼、化学、窯業土石、紙・パルプといった素材製造型の業種でのエネルギー消費が8割を占め、省エネルギー化による効果が最も高いターゲットである。これらの業種では、特に熱源としてエネルギーを用いる量が大い。

筆者の所属するリコーグループにおいても、2050年にはバリューチェーン全体での温室効果ガスの排出量ゼロとすることを目標とする、リコーグループ環境目標を定めている[4]。その活動での分析により、CHG スコープ1と呼ばれる、自社の工場・オフィス・車両などから直接排出されるCO₂排出量の割合は生産部門で多いことがわかっている。さらに注目すべき点として、生産部門でのCO₂排出量は半分近くがエネルギーを熱として利用する工程におけるものである。

リコーにおいてCO₂排出割合の高い生産工程である感熱紙製造では、素材製造業である

製紙の工程と同様に、大型ドライヤーでの乾燥工程において、乾燥用空気のボイラー加熱に多くのエネルギーを消費している。

日本全体を見ても、産業用エネルギー利用において、直接加熱やボイラー加熱等の加熱工程に約 5 割のエネルギーを割いており、加熱工程でのエネルギー消費は産業用エネルギー消費の主たるものとなっている[5]。そのため、製造業における加熱工程の省エネルギー化が日本の省エネ対策として効果が高い。

加熱工程での省エネ技術の開発は、日本、ひいては世界の消費エネルギー・CO₂排出量削減への貢献のため、重要である。

1-2-2 排熱の有効利用による省エネ

現在、日本国内の1次エネルギー消費量に対し、三分の二が未利用の排熱エネルギーとして捨てられていると言われており、産業においても、排熱の有効利用による省エネ・CO₂排出削減が有望視されている。

日本の産業における排ガスの温度帯別熱量の表およびグラフを Table 1,2 と Figs.4,5 に示す。産業における排熱は、温水排熱、排ガス排熱、固体顕熱に分類されるが、産業の排熱量全体での推定割合は、それぞれ 78.2%、21.4%、0.4%である[5]。電力事業を含めた温度別排ガス熱量では、100~149℃の温度帯が最も多く、全体の 40%を占め、100~199℃の温度帯で見れば全体の 70%が排出されている。よって、産業排熱のうち、100~149℃の排ガス排熱は、全体の 8.7%を占める。この排ガスの熱量をエネルギー源として活用できれば、大きなエネルギー使用量の削減を見込める。

排熱の活用方法としては、大きく分けて3種類ある。

1. 排熱排出元で利用できない温度域の熱エネルギーを利用先に輸送する(熱輸送)。
2. 排熱を貯めて、後で使う(蓄熱)。
3. 排熱とは異なる温度に変えて使う(ヒートポンプ)。

熱輸送は、工程内や事業所内で行えば熱のカスケード利用ということになり、最も基本的で効果が高い。一方で距離が離れれば離れるほど熱エネルギー損失が起る為、事業所・事業者間での活用は難しい。特に排熱を出す側の事業者からすれば、熱輸送は熱利用側との温度のマッチング問題もあり、導入による経済効果や将来予測を算出しづらいことから、導入は容易ではない。一方で蓄熱やヒートポンプは、自社工程での利用のみを考えればよいため、検討が比較的容易になる。

蓄熱は、排熱の排出時と利用したい時間のずれがある場合に有効である。例えば加熱装置の立ち上げ時の予熱などに、装置運転時の排熱を蓄熱した熱源を用いる場合などである。ただし、連続的な稼働を行う装置では、排熱元装置での利用による大きな省エネ効果を望むのは難しく、蓄熱材の輸送による別設備での利用など、個別のマッチングを検討する必要がある。

連続的な稼働を行う排熱元装置に対し、熱のカスケード利用を除けば、一般的事業者が比

較的利用しやすい形態の省エネ技術はヒートポンプである。ヒートポンプの駆動には冷熱生成駆動・増熱駆動・昇温駆動の 3 種が存在するが、排熱を利用することを視野に入れると、昇温駆動が、排熱元と熱利用側の熱量・温度のマッチングを考える必要が無いため導入しやすい。即ち、加工プロセス温度よりも温度低下したために排出している排ガスを、再度プロセス温度まで昇温し、同じプロセスに回生できれば、加熱プロセスに投入するエネルギーとコストは、回生エネルギー分だけ削減することができる。そのほかの冷熱・増熱駆動では、出力温度帯が異なる他のプロセスへの利用となるため、熱量や温度のマッチング検討が必要になる。

すでに述べた通り、生産における加熱源としてはボイラー加熱の割合が多く、排熱源は 200°C未満の中低温排熱が多い。200°C未満の中低温排熱を熱源として駆動し、ボイラー加熱温度帯まで昇温して、再度加熱エネルギーとして利用できるヒートポンプの検討は、産業における省エネルギー技術として求められるものである。

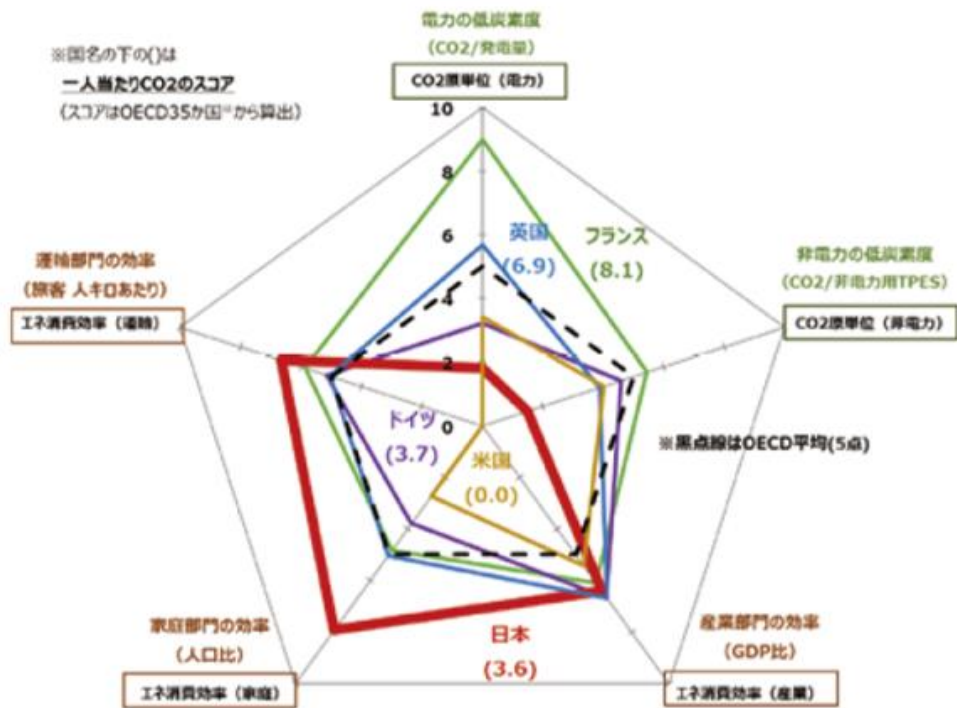


Fig. 2 Comparison of major countries in factorization of CO₂ emissions in 2016

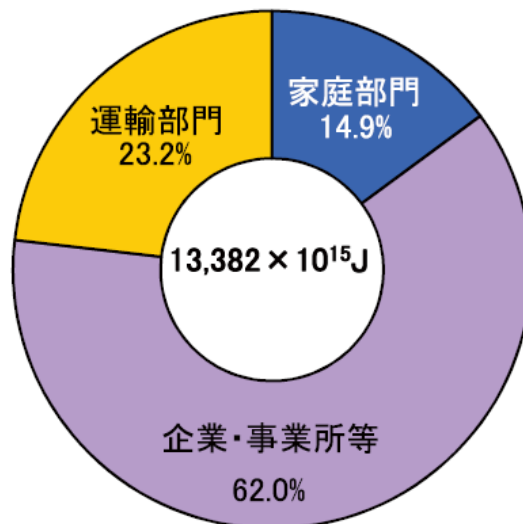


Fig. 3 Composition ratio of final energy consumption in Japan (2017)

Table 1 Exhaust gas heat quantity by temperature zone by industry in Japanese

業種別温度帯別排ガス熱量 (アンケート値) [TJ/year]

		食料品	繊維	パルプ・紙	化学	石油・石炭	窯業・土石製品	鉄鋼	非鉄金属	機械	電気機械	輸送機械	ガス・熱供給	電力	清掃	その他製造業	合計
排ガス温度 [°C]	~99	59.7	15.9	278.6	282.4	37.2	446.8	31.7	64.1	23.3	52.8	37.4	22.9	12787.2	0.0	59.7	14199.7
	100~149	375.1	159.8	1997.6	1106.2	359.1	1948.4	127.3	225.2	56.3	79.0	142.2	854.5	48521.5	296.5	12.4	56261.1
	150~199	764.0	124.2	2554.0	3356.0	245.9	2097.1	277.3	66.5	257.9	126.0	88.5	1051.8	1491.1	1055.0	626.8	14182.1
	200~249	74.2	23.4	167.8	627.8	440.8	695.6	172.4	617.0	115.0	84.7	61.2	217.6	20.9	994.6	629.5	4942.4
	250~299	32.4	2.9	22.6	100.7	57.4	139.3	185.0	361.8	222.7	6.0	215.2	0.6	1443.0	0.0	68.2	2857.7
	300~349	21.0	37.6	70.9	330.3	0.0	10.7	11.9	258.8	16.3	0.0	2.7	13.5	2176.7	109.6	38.4	3098.5
	350~399	69.0	0.0	3.5	94.1	0.0	13.6	98.2	213.3	22.2	0.0	12.3	0.0	1234.9	0.0	0.6	1761.7
	400~449	0.0	0.1	0.1	45.8	0.0	3.7	8.9	73.7	0.3	0.6	22.3	45.6	1.4	6.3	0.0	208.7
	450~499	0.0	0.0	0.0	20.5	0.0	0.0	81.1	44.2	24.1	0.0	63.5	36.5	0.2	0.0	6.4	276.5
	500~	2.7	0.0	3.3	156.2	204.6	0.0	28.3	1247.2	48.1	0.0	208.6	0.1	1.0	0.0	99.4	1999.4
排ガス設備(生産+自家発電設備)からの排ガス熱量 アンケート値合計 [TJ/年]		1398.1	363.9	5098.4	6120.0	1345.0	5355.2	1022.1	3171.8	786.2	349.1	853.9	2242.9	67678.0	2462.0	1541.3	99787.9
設備への投入エネルギー アンケート値 [TJ/年]		14432.0	3534.2	138038.0	73192.0	9685.0	34548.0	8589.0	15059.0	10130.0	4366.7	7114.0	24871.2	916883.3	14515.0	11221.8	1286179.0

Table 2 National estimates of input energy and exhaust gas heat quantity by industry

業種別の投入エネルギー (除く電力) 及び排ガス熱量の全国推定値

	食料品	繊維	パルプ・紙	化学	石油・石炭	窯業・土石製品	鉄鋼	非鉄金属	機械	電気機械	輸送機械	ガス・熱供給	電力	清掃	その他製造業	合計
投入熱量(除く電力)の 全国値 [TJ/year]	180312	99802	468149	913659	—	353186	—	70445	29219	51612	71082	62687	6244853	374028	172820	9091854
投入熱量の全国値に 対するアンケート値の 割合 [%]	5.5	4.5	3.1	4.8	0.0	6.8	0.0	10.9	7.5	8.2	6.4	16.9	17.3	2.2	1.5	13.4
線形近似式の傾き	0.1166	0.0766	0.0552	0.1125	—	0.1333	—	0.2330	0.1584	0.1232	0.1785	0.0906	0.0407	0.1544	0.1375	—
決定係数 R ²	0.7143	0.4056	0.1157	0.6061	—	0.9744	—	0.6992	0.5443	0.7813	0.2970	0.6097	0.6645	0.1586	0.0154	—
排ガス熱量全国推定 値 [TJ/year]	21197	7937	26240	103136	44889	47080	104474	16367	4611	6621	12648	5679	260621	57942	23763	743206
排ガス熱量割合 [%]	11.76	7.95	5.61	11.29	0.00	13.33	0.00	23.23	15.78	12.83	17.79	9.06	4.17	15.49	13.75	8.17

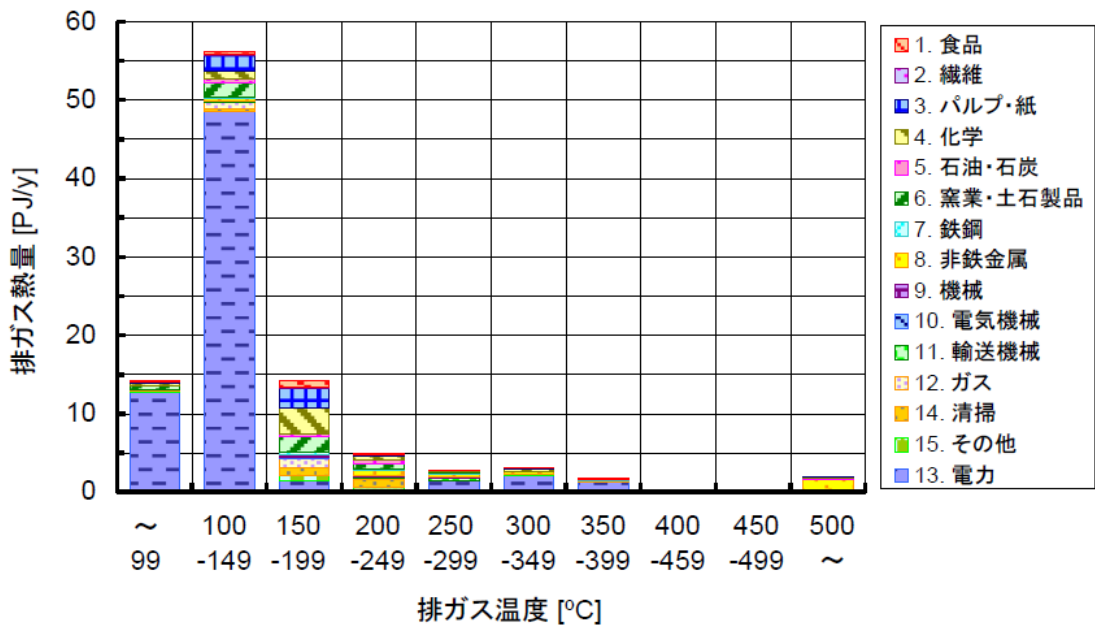


Fig. 4 Industrial exhaust gas heat quantity by temperature zone (questionnaire value)

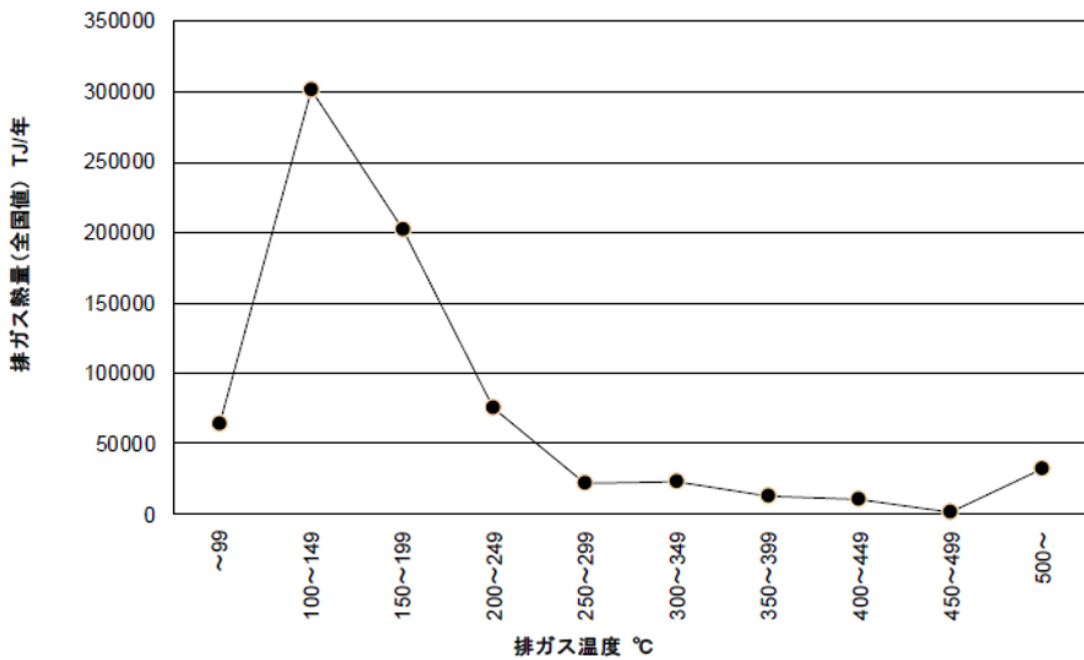


Fig. 5 Industrial exhaust gas heat quantity by temperature zone including electric power (national estimate)

1-3. 排熱利用ヒートポンプ

排熱を利用した昇温式ヒートポンプとしては、大きく分けて機械式、吸収式、化学式の3種類が存在する。前者2つはすでに実用化されているが、現段階ではボイラー熱源にも対応できる160°C以上の出力をもつヒートポンプは実用化されていない。Table 3に、各種昇温式ヒートポンプの特徴をまとめた表を示す。

機械式ヒートポンプは、冷媒の機械的な圧縮・膨張による温度変化を利用したヒートポンプである。高温出力タイプであるCO₂を冷媒として利用した給湯用ヒートポンプはエコキュートとして知られており、90°Cの給湯、120°C程度までの熱風出力を可能とするモデルが市販されている。しかしながら、150°C以上の蒸気生成に対応した高温出力は、高温に対応した環境負荷の低い冷媒が無い、潤滑油や部材の高温耐久性に課題がある、といった理由から、現状は開発段階である。NEDOの未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発活動から助成を受け、前川製作所、三菱重工サーマルシステムズなどが200°C出力を可能とする蒸気ボイラー代替ヒートポンプを開発している[6]。利用排熱温度としては80~100°Cで駆動できる。工業的排熱としては排ガスの3.6倍のエネルギー量を排出している温水排熱を利用できるため、適用性や排熱源確保のため有利である。入力エネルギーに対する出力エネルギーの比率である成績係数(COP)では、上述助成研究開発の中間目標としては、入力電力エネルギーに対する出力熱エネルギー比率である電力COPは3.5程度である。発電効率を45%とすると、使用1次エネルギーに対して1.35倍の熱出力を生むことができる(1次エネルギーCOP)。入力排熱エネルギーに対する出力熱エネルギー比率である排熱COPは1.4程度であり、投入排熱量以上の熱エネルギーを出力することができることから、利用プロセスによってはメインボイラーシステムとして活用することができる。そのため、電力消費量自体は大きいものの、供給電力の非化石化が進むことで、現状のガスボイラを代替することによるCO₂削減効果はより大きなものになることが期待される。

一方、吸収式と化学式ヒートポンプは、駆動にほとんど電力消費を必要としない。

吸収式ヒートポンプは、複数の密閉容器内でLiBr水溶液と水を循環させながら熱交換により蒸発・凝縮・吸収することでLiBr水溶液の濃度調整を行い、濃度に応じた吸収平衡温度の差を利用したヒートポンプである。昇温式の運転形式は第2種ヒートポンプとも呼ばれる。LiBr水溶液の濃縮・吸収機構の昇温ループ数に応じて、単段、2段、3段型という構成があり、段数が多いほど高温を得やすくなるが、入力熱量に対しての出力熱量は低下する。第2種吸着式ヒートポンプでは単段タイプで120°C出力が可能なのが製品化されているが、多段タイプは機構が複雑なため、実用化されていない。単段タイプで150°C以上の出力を実現しようとすると、装置内圧が大気圧以上となり、法規制上毎年の開放点検が必要になるが、大気開放は装置内の腐食を招くため望ましくない。そのため、内圧を大気圧以下で駆動できる3段型での180°C出力が荏原冷熱などで検討され、試験機実証されている[7][8]。利用排熱温度としては機械式と同様に80~100°Cで駆動できる。媒体の温度変化自体に電気エネルギーを用いないため、電力COPは19程度と高く、一次エネルギーCOPも9近い値

となる。一方で、排熱 COP は 0.2 (理論値 0.25)と低く、メインボイラーとしては利用できず、サブシステムとして省エネに寄与する形での活用となる。

化学式ヒートポンプはケミカルヒートポンプ(CHP: Chemical Heat Pump)とも呼び、広義では吸着式や吸収式ヒートポンプも含めるが、ここでは主に、気体と可逆反応する化学蓄熱材を用い、反応圧力を変動させ、圧力に応じた平衡温度差を利用して温度変調出力を得るものについて述べる。入出力温度は化学蓄熱材および化学蓄熱材と反応する凝縮性気体の組み合わせにより決まり、一般的には反応温度は 100°C程度から数百°C程度を超えるものまでさまざまである。ボイラー蒸気生成を鑑み、150°C以下の排熱入力で駆動できる系としては、CaCl₂、CaBr₂、CaSO₄ と水和反応系や、CaCl₂ と NH₃ との反応系などが知られている[9][10][11][12]。ケミカルヒートポンプも吸収式ヒートポンプと同様に媒体の温度変化自体に電気エネルギーを用いないため、電気 COP や 1 次エネルギー COP は高い値を示す。また、排熱 COP についても、単段吸収式ヒートポンプよりも高く、0.5 以上の値が期待できる。

本研究においては、CaSO₄ の水和反応を用いたケミカルヒートポンプについて検討を行う。CaSO₄、すなわち石膏の水和反応を用いたケミカルヒートポンプは、以下のメリットを持つ。

- ・130°C以下での蓄熱と、最大 180°C程度の放熱運転が、大気圧以下での運転条件で可能。
- ・安全で経済的な反応材料のみを使用する。
- ・化学蓄熱材が潮解性を示さず、水蒸気の物質拡散を妨げないで反応が進行する。
- ・水和脱水反応の温度・圧力依存ヒステリシスが小さく、蓄放熱温度差が小さい[13]。
- ・水和脱水による膨張がほとんどなく、熱交換器設計が容易[14]。

一方、CaSO₄ の水和反応を用いたケミカルヒートポンプでは、これまでの研究で高水蒸気圧下での水和による CaSO₄ の不活性化の問題が報告されている[13][21]。繰り返し水和脱水することで蓄放熱能力を失ってしまうという不活性化の問題は、ケミカルヒートポンプ活用ではクリティカルな問題である。本研究ではこの問題に着手し、MgSO₄ などの Mg 化合物の混合で耐久性が向上することを見つけ出した。

すなわち、CaSO₄ は材料開発を通じて耐久性を向上させる可能性が十分あり、ボイラー蒸気生成に適したケミカルヒートポンプシステムのための化学蓄熱材として有望であると言えるだろう。

Table 3 Types of temperature raising heat pumps that utilize waste heat

	機構特徴	入力排熱温度	出力温度目標	高温駆動, 実用化の課題	昇温COP			高温出力の研究状況
					/電気	/一次エネ*	/排熱	
機械式ヒートポンプ	冷媒の機械圧縮・膨張による温度変化を利用	80~100°C	160~200°C (既存 <150°C)	高温に対応した環境負荷の低い冷媒が無い、駆動部の潤滑油などの高温耐久性。	3.5	1.35	1.4	前川製作所：80°C⇒200°C (COP3.5/1.35/1.4) R600熱媒[6] 三菱重工サーマルシステムズ：80-100°C⇒160-200°C 新熱媒[6]
吸収式ヒートポンプ	LiBr水溶液などの濃度に応じた水蒸気圧の差を利用	80~100°C	150~180°C (単段 120°C)	単段では高圧化し開放点検が必要になる(腐食)、多段は構成が複雑になる。	19	8.6	0.2 (理論値: 単段0.5, 2段0.33, 3段0.25)	荏原冷熱：85°C⇒180°C：三段昇温[7][8]
化学式ヒートポンプ (CHP)	化学蓄熱材を用い、反応圧力を変動させることにより生じる平衡温度差を利用する。	100°C~ (化学反応材 に依存)		反応材料劣化、バッチ運転制御、小型高出力化、実用実績無し	~20	~9	~0.5	H ₂ O系： CaO[15], MgO[16], CaCl ₂ [9][17], CaBr ₂ [10], CaSO ₄ [11] NH ₃ 系： CaCl ₂ [12], BaCl ₂ [19]
気固反応式CHP例 CaSO ₄ /H ₂ O系CHP	CaSO ₄ を用いた気固反応式CHP	130°C~	150~180°C	同上	~20	~9	~0.5(理論 0.6)	小倉ら[11]
循環式CHP例 アセトン/水素/2-プロパノール系CHP	触媒可逆反応を用いた循環式CHP	70~80°C	180~230°C	安全性	~20	~9	(理論0.36)	斎藤ら[20]

2 ケミカルヒートポンプ

2-1 昇温式ケミカルヒートポンプの駆動原理

気固反応系ケミカルヒートポンプは、固体 A と凝縮性気体 B の化学反応を利用して蓄熱・放熱を行うものであり、Eqs. (1), (2)で示す可逆反応を用いる。



添え字の(s), (g), (l)はそれぞれ、固体、気体、液体状態を示す。 ΔH_R , ΔH_E はそれぞれ化学反応熱、蒸発潜熱である。

Eq. (1)の平衡反応の温度レベルは、ファントホフの式 Eq. (3)に従い、凝縮性気体 B の圧力 P_B に依存する。

$$\ln \left(\frac{P_B}{P_0} \right) = \frac{\Delta_R S^\ominus}{R\nu} - \frac{\Delta_R H^\ominus}{R\nu T} \quad (3)$$

ここで、 P_0 は基準圧力 (101.3 kPa), $\Delta_R S^\ominus$ と $\Delta_R H^\ominus$ はそれぞれ標準反応エントロピーと標準反応エンタルピーである。R は気体定数、 ν はそれぞれの反応の化学量論的因子、T は温度 (K) を表す。

ケミカルヒートポンプの駆動原理を説明するための平衡線図を Fig. 6 に示す。化学蓄熱材の反応平衡は、Fig. 6 の実線で示すように、絶対温度の逆数 T^{-1} に対する $\ln (P_B/P_0)$ の線で示される。すなわち、化学蓄熱材の反応平衡温度は、凝縮性気体 B の圧力を操作することで調整することができる。用いる化学蓄熱材や反応生成物により $\Delta_R S^\ominus$ と $\Delta_R H^\ominus$ は異なるため、選択する化学蓄熱材と反応によって平衡曲線は異なる。対象とする入出力温度域に適した化学蓄熱材 A と凝縮性気体 B を選択する。

Fig. 6 を用いて、化学蓄熱材の昇温運転を説明する。Fig. 6 では、凝縮性気体 B の蒸気圧曲線が破線でプロットされている。昇温運転とは、蓄熱工程において化学蓄熱材に中低温の排熱を入力して蓄熱状態とし、放熱工程において蓄熱工程より高い蒸気圧を蓄熱材に印加して出力される高温の反応熱を得る運転モードである。

点①, ②を用いて、化学蓄熱材の蓄熱工程を説明する。化学蓄熱材の充填された反応器と凝縮器はバルブを介した流路で接続され、凝縮性気体 B は互いの差圧で容器を行き来することができる。説明のため、初期条件を平衡状態として、両容器の圧力は P_1 , 対応する化学蓄熱材、凝縮性気体の平衡温度をそれぞれ T_s, T_c とする。点①で平衡状態にあった化学蓄熱材に、中低温 $T_{s,in} (>T_s)$ の熱を入力することで、気体の脱離反応が進行し、 $P_1' (>P_1)$ の凝縮性気体 B が発生する。 P_1' の凝縮性気体 B は、差圧 ($P_1' - P_1$) を駆動力として、化学蓄熱材

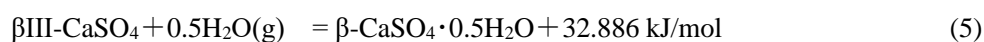
の充填された反応器から凝縮器へ移動する。これにより凝縮器内圧は P_1' に近づくため、凝縮器では P_1 以下になるよう凝縮性気体 B の凝縮が起こる。すなわち、凝縮熱を放出することで凝縮性気体 B は凝縮し、液体となる(点②)。このように、凝縮器での凝縮性気体 B の凝縮により凝縮性気体 B の圧力が平衡圧力 P_1 付近を維持し、点①' の気体脱離反応が進行していく。この工程を蓄熱工程と言う。昇温運転においては、凝縮器での凝縮熱は基本的には利用されず、冷却塔などの環境温度熱源で冷却する。化学蓄熱材の凝縮性気体 B の脱離反応に入力した温度 $T_{s,in}$ の熱媒は、化学蓄熱材への熱入力により、 $T_{s,out}$ まで温度低下して排出される。 $T_{s,out}$ の下限温度は T_s である。排出された熱媒は、続く放熱工程での蒸発器加熱の熱源として、カスケード利用される。

十分に蓄熱した後、放熱工程を行う。蓄熱工程で連結されていた凝縮器とのバルブを閉じ、反応器は蒸発器と連結される。放熱工程についても、蓄熱工程と同様に、説明のため、初期条件を平衡状態として、両容器の圧力は $P_2 (> P_1)$ 、対応する化学蓄熱材、凝縮性気体の平衡温度をそれぞれ $T_r (> T_s)$ 、 $T_e (> T_c)$ とする。凝縮器よりも高温の中低温排熱 T_e が入力された蒸発器は、連結された化学蓄熱材の充填された反応器へ蒸気を蓄熱工程よりも高い圧力 P_2 で供給する(点③)。化学蓄熱材 A は反応器に供給された P_2 の凝縮性気体 B と反応し、 T_s より高い温度 T_r で平衡状態となる(点④)。化学蓄熱材に対し、 $T_{r,in} (< T_r)$ の熱媒を入力すると、熱交換により化学蓄熱材の温度は低下し、その平衡圧力は P_2' に低下する。蒸発器との間の差圧($P_2 - P_2'$)を駆動力として、蒸発器側から凝縮性気体 B が流入し、平衡温度 T_r を維持するように反応を進行させる。このように、放熱工程では、蒸発器から P_2 で供給される凝縮性気体 B と化学蓄熱材 A の反応熱を入力熱媒で回収し、入力熱媒の昇温を行うことで、 $T_{r,out}$ での排熱プロセスへの回生が可能となる。入力熱媒の昇温上限は T_r である。放熱後は、再度蓄熱工程を行うことで、このサイクルを繰り返すことができる。

上記プロセスサイクルの熱入出力をまとめると、中低温 $T_{s,in}$ および T_e の熱入力 (①' , ③) により、高温 $T_{s,out}$ の熱出力 (④) が得られることとなる。すなわち、中低温のプロセス排熱を昇温して高温のプロセス温度に回生し、消費エネルギーの削減に活用することができる。顕熱などの影響を考慮しない場合の排熱成績係数 COP_{ideal} は、Eq. (4) で表される。

$$COP_{ideal} = \frac{Q_{output}}{Q_{input}} = \frac{\Delta H_R}{\Delta H_R + \Delta H_E} \quad (4)$$

$CaSO_4$ の水和反応を用いたケミカルヒートポンプにおいては、水和反応熱 $\Delta H_R = 32.9$ [kJ/mol]、水の蒸発潜熱 $\Delta H_E = 20.8$ [kJ/0.5mol_{80°C}] であり、 $C_{ideal} = 0.61$ である。Eq. (5) に反応式を示す。



Eq. (5) において、 $\beta III - CaSO_4$ 、 $\beta III - CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ はそれぞれ、 βIII 型無水石膏、 β 半水石

膏 (β 焼石膏) と呼ばれ, 他の無水石膏, 半水石膏と結晶構造などにより区別されたものである. 詳細は第 1 章で述べる.

その他, 操作温度と圧力を変更することにより, 中高温熱のインプット ΔH_R を用いてアウトプットとして中低温の反応熱 ΔH_R と凝縮熱 ΔH_E を得る増熱運転や, 気化熱 ΔH_E を冷却に用いる冷凍運転などと言った運転形式をとることもできるが[11], 本研究においては, 中低温工場排熱の高温回生をターゲットに検討を行うため, 個々の具体的説明は省く.

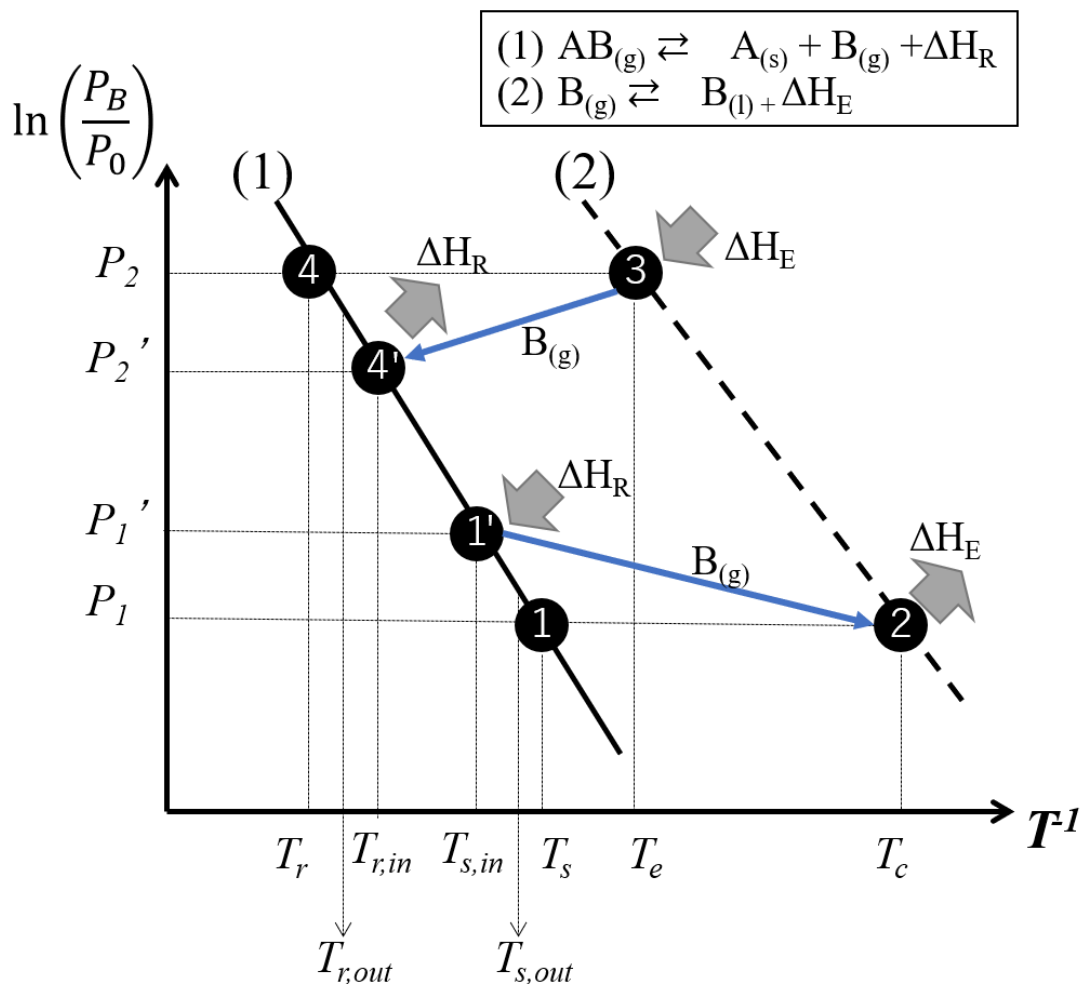


Fig. 6 Equilibrium diagram showing the driving principle of chemical heat pump

2-2 中低温排熱活用に適する水和反応を用いた化学蓄熱材

2-2-1 中低温排熱活用に適する水和反応を用いた化学蓄熱材の選定

凝縮性作動媒体 B として、ケミカルヒートポンプでは H_2O の他、 $\text{NH}_3, \text{CH}_3\text{OH}$ などの系が提案されているが、作動圧力、漏れ、メンテナンス時など、安全性の面から、 H_2O との可逆反応系を用いたケミカルヒートポンプは実用化のハードルが低い。プロセスに導入するには、温度域の適合が第一ではあるが、安全性など、実用化面での課題をクリアする材料系が望ましい。

M. Richter らは、水和反応を用いた化学蓄熱材について実用化に向けた問題や温度域に対して機械的スクリーニングを行い、その結果を整理した[13]。スクリーニングは 150°C 以下の排熱で蓄熱でき、 150°C 以上の放熱出力が可能である化学蓄熱材について行われた。彼らは、これまで焦点が当てられていたエネルギー貯蔵密度ではなく、実用化面で重要な、平衡曲線・入手性と安全性・対象とする温度域での水和脱水能・熱分解性・潮解や相変化・反応ヒステリシス・繰り返し反応による劣化の有無の面で 308 種の化合物を評価した。

毒性を持たず、水和反応を示す化合物の標準生成エントロピー $\Delta_{\text{R}}\text{S}^\ominus$ と標準生成エンタルピー $\Delta_{\text{R}}\text{H}^\ominus$ の文献値あるいはその推定値、および蒸気圧 96 kPa を印加させた場合の推定平衡温度を Table 4 に示す。これらの $\Delta_{\text{R}}\text{S}^\ominus$ と $\Delta_{\text{R}}\text{H}^\ominus$ を Eq. (3) に用いることで、各化合物について平衡温度を推算することができ、適した温度域の化学蓄熱材を選択することに役立てられる。ただし、推算値は実際の値と乖離があることが多く、Table 4 に示された推算放熱温度 θ_{eq} も、実験値とはずれがある。Table 4 のうち、文献上毒性や潮解・分解を示さず推定放熱温度 θ が 150°C 以上となるものについて、印加圧力 96 kPa 下での平衡温度を実験的に測定し、まとめたものが Table 5 である。Table 4 の $\Delta_{\text{R}}\text{S}^\ominus$ と $\Delta_{\text{R}}\text{H}^\ominus$ から算出した値 θ_{eq} と実験値は異なることが見て取れ、水和反応を示さないものも少なくない。Table 5,6 より、 CaSO_4 の水和反応を用いた化学蓄熱は、 122°C ($\text{PH}_2\text{O}=5\text{kPa}$: 凝縮器 33°C) で蓄熱でき、 184°C ($\text{PH}_2\text{O}=96\text{kPa}$: 蒸発器 98.5°C) で放熱できる。

さらに、M. Richter らは水和温度が 150°C を超えるものについて、5 kPa 下で温度を変化させ、放熱・放熱開始温度のヒステリシスを実験的に求めた。結果を Table 6 に示す。また、Fig.7 に CaSO_4 の水和脱水反応ヒステリシスの測定結果を示す。 CaSO_4 の水和脱水反応ヒステリシスは、Table 6 に示される他の化学蓄熱材と比較して群を抜いて小さい。蓄熱時と放熱時の温度差が小さいことは、昇温式ヒートポンプでの昇温幅を確保するうえで非常に重要である。

上記報告から、 CaSO_4 は、耐久性の低下を除けば、中低温排熱の有効利用に最も適した昇温式ケミカルヒートポンプシステムを構成できる化学蓄熱材であると言える。

2-2-2 CaSO_4 の平衡反応曲線

CaSO_4 の水和反応を用いたケミカルヒートポンプの検討に関して、より詳細な平衡曲線や反応速度の検討は Lee らによってなされており、我々の実測ともよく合致する値として、以

下の平衡曲線を基本的に利用する[22].

$$\frac{P_e}{P_0} = 2.32 \times 10^7 \exp\left(\frac{-65.3 \times 10^3}{RT}\right) \quad (6)$$

P_e は水蒸気圧力, P_0 は基準圧力(101.3kPa)を表す. この式によると, 5 kPa, 96 kPa での平衡温度はそれぞれ, 120.2 °C, 188.5 °Cである. 平衡曲線を Fig. 8 に示す.

2-2-3 CaSO₄ の水和脱水に伴う膨張収縮

化学蓄熱材は外部熱媒との熱の授受により駆動を行うため, 一般に熱交換器に充填されて運用される. CaO や MgO, CaCl₂ などの化合物は水和脱水に伴う膨張収縮や凝結により, 充填された熱交換器からの逸脱や, 伝熱接触が低下するなどの課題がある[23].

CaSO₄ では, β-CaSO₄·0.5H₂O, βIII-CaSO₄ の密度はそれぞれ 2.619~2.637 [g/cm³], 2.484 [g/cm³]であり, モル当たりの体積に換算すると 55.42~55.04 [cm³/mol], 54.81 [cm³/mol]と, 水和反応前後での体積変化は1%以下である. 水和脱水に伴い焼結などの収縮挙動も起こさないため, 熱交換器との接触状態を変化させずに運転することができる. このように, 熱交換器設計において膨張収縮の問題を加味する必要がほぼ無いため, 設計が容易というメリットを持つ.

Table 4 Results from thermodynamic calculation (1/2)

Reaction	$\Delta_r H^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_r S^\ominus$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	θ_{eq} (96 kPa) (°C)
Li			
LiCl·H ₂ O = LiCl + H ₂ O	62.15	145.32	153.56
LiBr·H ₂ O = LiBr + H ₂ O	69.55	153.50	178.95
LiI·H ₂ O = LiI + H ₂ O	78.09	152.61	237.44
LiOH·H ₂ O = LiOH + H ₂ O	61.26	160.42	107.94
Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O = Li ₂ SO ₄ + H ₂ O	57.19	140.33	133.43
LiNO ₂ ·H ₂ O = LiNO ₂ + H ₂ O	61.88	163.83	103.80
Na			
1/2NaBr·2H ₂ O = 1/2NaBr + H ₂ O	53.62	142.69	101.76
1/2NaI·2H ₂ O = 1/2NaI + H ₂ O	55.84	139.99	124.77
1/2Na ₂ S·2H ₂ O = 1/2Na ₂ S + H ₂ O	74.00	177.00	144.13
NaOH·H ₂ O = NaOH + H ₂ O	67.12	153.78	162.33
1/7Na ₂ SO ₄ ·7H ₂ O = 1/7Na ₂ SO ₄ + H ₂ O	53.86	151.38	81.82
1/12Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O = 1/12Na ₃ PO ₄ + H ₂ O	55.13	148.22	97.93
Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O = Na ₂ CO ₃ + H ₂ O	58.76	155.70	103.45
K			
1/2KF·2H ₂ O = 1/2KF + H ₂ O	56.36	144.51	115.93
1/2 K ₂ S·2H ₂ O = 1/2 K ₂ S + H ₂ O	55.48		73–188*
KOH·H ₂ O = KOH + H ₂ O	82.32	150.53	272.49
1/7 K ₃ PO ₄ ·7H ₂ O = 1/7 K ₃ PO ₄ + H ₂ O	49.92	147.95	63.48
2 K ₂ CO ₃ ·0.5H ₂ O = 2 K ₂ CO ₃ + H ₂ O	82.36	156.78	251.06
Mg			
1/2MgCl ₂ ·4H ₂ O = 1/2MgCl ₂ ·2H ₂ O + H ₂ O	67.82	146.78	187.83
MgCl ₂ ·2H ₂ O = MgCl ₂ ·H ₂ O + H ₂ O	71.27	146.13	213.47
1/6MgBr ₂ ·6H ₂ O = 1/6MgBr ₂ + H ₂ O	72.47	142.19	235.27
MgSO ₄ ·H ₂ O = MgSO ₄ + H ₂ O	75.38	154.03	215.19
1/2Mg(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O = 1/2Mg(NO ₃) ₂ + H ₂ O	67.46	145.31	190.01
1/3MgCO ₃ ·3H ₂ O = 1/3MgCO ₃ + H ₂ O	52.00	145.51	83.39
Ca			
CaCl ₂ ·H ₂ O = CaCl ₂ + H ₂ O	73.36	136.53	262.87
1/6CaBr ₂ ·6H ₂ O = 1/6CaBr ₂ + H ₂ O	62.08	142.16	162.52
1/8CaI ₂ ·8H ₂ O = 1/8CaI ₂ + H ₂ O	57.69		87–206*
2CaSO ₄ ·0.5H ₂ O = 2CaSO ₄ + H ₂ O (α)	61.18	144.63	148.87
2CaSO ₄ ·0.5H ₂ O = 2CaSO ₄ + H ₂ O (β)	65.88	137.03	206.43
1/2Ca(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O = 1/2Ca(NO ₃) ₂ + H ₂ O	59.37	150.78	119.71

Table 4 Results from thermodynamic calculation (2/2)

Reaction	$\Delta_r H^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_r S^\ominus$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\beta_{eq}(96 \text{ kPa})$ (°C)
Sr			
SrCl ₂ ·H ₂ O = SrCl ₂ + H ₂ O	66.08	131.68	227.42
1/5SrBr ₂ ·6H ₂ O = 1/5SrBr ₂ ·H ₂ O + H ₂ O	58.16	143.63	130.85
SrBr ₂ ·H ₂ O = SrBr ₂ + H ₂ O	71.98	143.93	225.81
SrI ₂ ·H ₂ O = SrI ₂ + H ₂ O	86.68		267-447*
Sr(OH) ₂ ·H ₂ O = Sr(OH) ₂ + H ₂ O	63.98		126-259*
1/4Sr(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O = 1/4Sr(NO ₃) ₂ + H ₂ O	52.33	145.21	86.35
Ba			
BaCl ₂ ·H ₂ O = BaCl ₂ + H ₂ O	60.18	145.61	139.21
BaBr ₂ ·H ₂ O = BaBr ₂ + H ₂ O	69.08	146.55	197.17
Mn			
1/4MnF ₂ ·4H ₂ O = 1/4MnF ₂ + H ₂ O	50.25	146.73	68.55
MnCl ₂ ·H ₂ O = MnCl ₂ + H ₂ O	66.79	132.97	227.90
MnBr ₂ ·H ₂ O = MnBr ₂ + H ₂ O	78.28		215-377*
1/2MnI ₂ ·2H ₂ O = 1/2MnI ₂ + H ₂ O	58.28		89-210*
1/6Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O = 1/6Mn(NO ₃) ₂ + H ₂ O	57.46		85-204*
MnSO ₄ ·H ₂ O = MnSO ₄ + H ₂ O	69.43	146.12	200.93
1/3Mn ₃ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O = 1/3Mn ₃ (PO ₄) ₂ + H ₂ O	59.01		95-217*
Fe			
1/2FeCl ₂ ·2H ₂ O = 1/2FeCl ₂ + H ₂ O	63.84	165.30	112.24
1/6FeCl ₃ ·6H ₂ O = 1/6FeCl ₃ + H ₂ O	62.23	153.81	130.56
Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O = Fe ₂ O ₃ + H ₂ O	51.36	157.40	52.48
FeSO ₄ ·H ₂ O = FeSO ₄ + H ₂ O	73.47	152.05	208.99
1/2FePO ₄ ·2H ₂ O = 1/2FePO ₄ + H ₂ O	53.78	150.06	84.46
Cu			
1/2CuF ₂ ·2H ₂ O = 1/2CuF ₂ + H ₂ O	71.33	151.99	195.11
1/2CuCl ₂ ·2H ₂ O = 1/2CuCl ₂ + H ₂ O	58.78	159.36	94.93
1/4CuBr ₂ ·4H ₂ O = 1/4CuBr ₂ + H ₂ O	54.31	147.90	93.21
CuSO ₄ ·H ₂ O = CuSO ₄ + H ₂ O	72.65	151.83	204.31
1/3Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O = 1/3Cu(NO ₃) ₂ + H ₂ O	62.92		119-250*
1/2Cu ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O = 1/2Cu ₃ (PO ₄) ₂ + H ₂ O	63.58		123-255*
Zn			
1/4ZnF ₂ ·4H ₂ O = 1/4ZnF ₂ + H ₂ O	55.71	151.12	94.67
1/2ZnBr ₂ ·2H ₂ O = 1/2ZnBr ₂ + H ₂ O	62.29	158.70	118.51
ZnSO ₄ ·H ₂ O = ZnSO ₄ + H ₂ O	82.65	160.83	239.70
1/2Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O = 1/2Zn(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O + H ₂ O	52.61	110.78	200.30
Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·H ₂ O = Zn ₃ (PO ₄) ₂ + H ₂ O	73.28		184-336*
Al			
1/6AlCl ₃ ·6H ₂ O = 1/6AlCl ₃ + H ₂ O	89.42	154.27	305.18
Al ₂ O ₃ ·H ₂ O = Al ₂ O ₃ + H ₂ O (boehmite, corundum)	63.18	142.89	167.96
Al ₂ O ₃ ·H ₂ O = Al ₂ O ₃ + H ₂ O (diaspore, corundum)	81.39	169.08	207.26
1/6Al ₂ (SO ₄) ₃ ·6H ₂ O = 1/6Al ₂ (SO ₄) ₃ + H ₂ O	69.99	150.54	190.75
1/6Al(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O = 1/6Al(NO ₃) ₃ + H ₂ O	40.76	169.08	207.28
1/2AlPO ₄ ·2H ₂ O = 1/2AlPO ₄ + H ₂ O	67.91	149.50	180.03

Table 5 Reaction temperature of Dehydration and hydration at 0kPa and 96kPa

Results from experiment I (reversibility of reaction): Values marked with * are estimates using $\Delta_R S^\ominus = 120 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ to $160 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Reaction	$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ kPa } \vartheta_{\text{onset,D}}(^{\circ}\text{C})$	$p_{\text{H}_2\text{O}} = 96 \text{ kPa } \vartheta_{\text{onset,H}}(^{\circ}\text{C})$	$p_{\text{H}_2\text{O}} = 96 \text{ kPa } \vartheta_{\text{eq}}(^{\circ}\text{C})$	Observation in Exp. I
$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{LiCl} + \text{H}_2\text{O}$	n/a	162	153.56	deliquescence
$\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{LiBr} + \text{H}_2\text{O}$	n/a	216	178.95	deliquescence
$2\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	n/a	n/a	n/a	no hydration
$2\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	n/a	134	251.06	low hydration temperature
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	282	154	215.19	reversible reaction
$1/5\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1/5\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$	n/a	n/a	n/a	incomplete hydration
$2\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	n/a	184	149–206	reversible reaction
$\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	n/a	154	227.42	reversible reaction
$\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SrBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$	156	213	225.81	reversible reaction
$\text{Sr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sr}_2 + \text{H}_2\text{O}$	n/a	n/a	267–447*	thermal decomposition
$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	n/a	n/a	126–259*	no hydration
$1/2\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1/2\text{CeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	n/a	n/a	n/a	no hydration
$1/x\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1/x\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$	n/a	n/a	n/a	incomplete hydration
$1/2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1/2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$	161	129	145–284*	incomplete hydration
$1/2\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1/2\text{ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	n/a	n/a	186.69	incomplete hydration
$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zr}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$	120	147	155–297*	deliquescence
$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	n/a	n/a	316.29	no hydration
$\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	n/a	n/a	227.90	thermal decomposition
$\text{MnBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$	n/a	184	215–377*	reversible reaction
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	190	130	200.93	low hydration temperature
$1/3\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1/3\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$	n/a	n/a	95–217*	thermal decomposition
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	200	153	208.99	thermal decomposition
$1/2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1/2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$	n/a	n/a	n/a	thermal decomposition
$1/x\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1/x\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$	121	126	n/a	deliquescence
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	196	142	204.31	low hydration temperature
$1/2\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1/2\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$	n/a	n/a	123–255*	incomplete hydration
$1/x\text{ZnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1/x\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	n/a	n/a	n/a	thermal decomposition
$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	203	157	239.70	reversible reaction
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$	n/a	n/a	184–336*	no hydration
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	n/a	n/a	168–207	incomplete hydration
$1/6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1/6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$	n/a	140	190.75	low hydration temperature
$1/2\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1/2\text{AlPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	n/a	n/a	180.03	no hydration

Table 6 Reaction temperature of Dehydration and hydration at 5kPa

Results from experiment II (reaction hysteresis); # indicates that two different phases have been considered (α , β). Values marked with * are estimates using $\Delta_R S^\ominus \approx 120 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ to $160 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Reaction	$p_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ kPa } \vartheta_{\text{onset,D}}(^{\circ}\text{C})$	$p_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ kPa } \vartheta_{\text{onset,H}}(^{\circ}\text{C})$	$p_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ kPa } \vartheta_{\text{eq}}(^{\circ}\text{C})$
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	n/a	n/a	148.14
$2\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	122	121	88; 134#
$\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	127; 154	89	148.88
$\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SrBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$	174	152	153.20
$\text{MnBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$	140	114	150–267*
$\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	96	76	n/a
$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	203	157	171.86

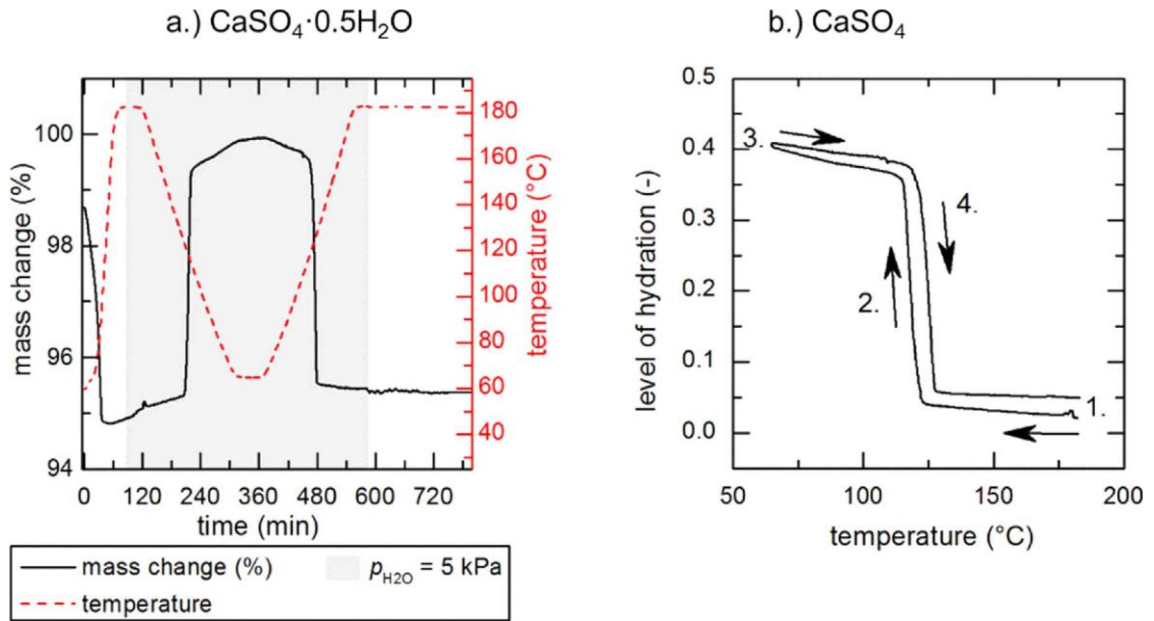


Fig. 7 (a) Hydration and dehydration experimental results by changing the temperature of $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ between 65°C and 185°C (b) Hysteresis plot of the reversible hydration of CaSO_4

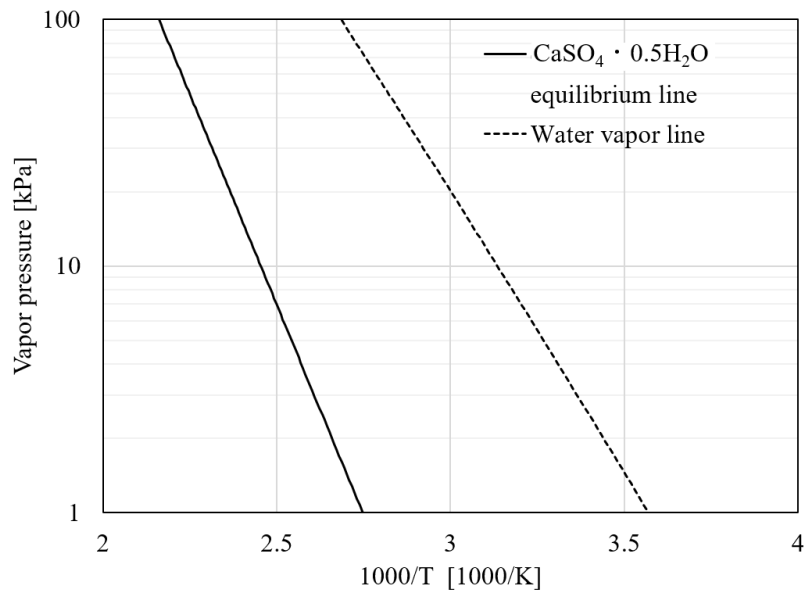


Fig. 8 Equilibrium line of reaction between $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and CaSO_4 and between liquid water and water vapor.

2-3 CaSO₄の水和反応を用いたケミカルヒートポンプの実用化課題

このように 150°C以下の排熱を活用して 150°C以上の熱出力を得る系として、CaSO₄の水和反応を用いたケミカルヒートポンプは有望であるが、一方、実用化に向けて課題が2点存在する。最も大きな課題として、先に述べた化学蓄熱材の劣化の問題があり、もう一つは熱入出力密度の向上である。

水蒸気下加熱での水和能低下問題は、水和脱水サイクル運転を繰り返すことで、水和反応性に富んだ III-CaSO₄(III型石膏)から、化学的に安定で水和不活性な II-CaSO₄(II型石膏)への結晶相転移が起こるといいう問題であり、材料の不活性化という根本的な問題である。詳細と問題解決に向けた検討について第1章にて述べる。

一方で熱入出力密度向上は、実用化に向けたコスト構造の問題である。ここで、熱入出力密度とは、熱交換器に化学蓄熱材を充填した反応器モジュールの体積当たりの熱入出力であり、単位は kW/m³ である。

CaSO₄・0.5H₂Oの蓄熱密度は 0.6 GJ/m³ と、Fig. 9 に示すように他の化学蓄熱材に比べて比較的低い値となっている。反応器モジュールの体積中の化学蓄熱材の充填率を 0.5 とした場合、一回の蓄熱・放熱工程の時間がもし 30 分ずつかかってしまうと、蓄熱・放熱の熱入出力密度は 167 kW/m³ である。これは、フィンチューブ型熱交換器に粒子状の CaSO₄ を充填した場合の一般的な蓄放熱密度の水準である。仮に 100kW の熱出力を実現する CaSO₄ の水和反応を用いたケミカルヒートポンプを考えると、反応器モジュールのみの体積だけで 1.2 [m³] もの容量が必要になる。そのほかにもケミカルヒートポンプシステムの装置容積は、熱交換器やガス拡散流路を加味した反応容器、凝縮器や蒸発器のサイズが加味されるが、特に反応器モジュールが封入される反応容器の体積は、ケミカルヒートポンプシステム全体の装置サイズを決定する。

装置サイズが大きくなれば、装置コストの増大により投資対効果が得られなくなり導入が難しくなるほか、導入先のスペースの問題でそもそも導入できないということも起こりうる。Fig. 10 に示すように、企業にとって、投資対効果は省エネ技術を導入するにあたっての最優先項目である[5]。さらに、CaSO₄ では先に述べた劣化の問題がある為、実用化初期段階では、化学蓄熱材の交換メンテナンスが視野に入ることから、メンテナンス費用の増大も大きな問題である。熱出力の向上のための反応器モジュール設計は実用化に重要な開発要件である。

Eq. (5) で表される CaSO₄ の水和脱水反応の化学反応速度は十分に速いことから、蓄放熱の熱入出力密度は、主に熱伝導と物質拡散により律速される。熱出力の向上のための反応器モジュールの設計に関して、実験的な検討について第2章にて、より効率的な設計のための反応器シミュレーションについて第3章にて述べる。

また、実際の排熱利活用を考えると、ケミカルヒートポンプの導入対象である排熱プロセス装置の排熱温度や排熱量、プロセスへの回生温度は非常に多様である。一方でケミカルヒートポンプの実験的結果報告においては、多くが特定の試験条件での熱入出力を示してい

るのみであり、排熱プロセス装置に適用できるものか判断がつかないことが多い。さらに、そういった排熱プロセス機器に対し、ケミカルヒートポンプを導入することで得られる利得の計算ができるような実験結果の整理や、計算方法についての検討は、これまで十分になされていなかった。そのため、ケミカルヒートポンプ導入を検討する企業にとって最も必要な、実プロセスに導入した場合の回生熱量やコストメリットの試算は非常に難しいものであった。本研究第4章においては、排熱プロセス装置にケミカルヒートポンプを導入する効果について試算するための実験条件の取り方、および実験結果に基づいた導入効果試算例を述べる。

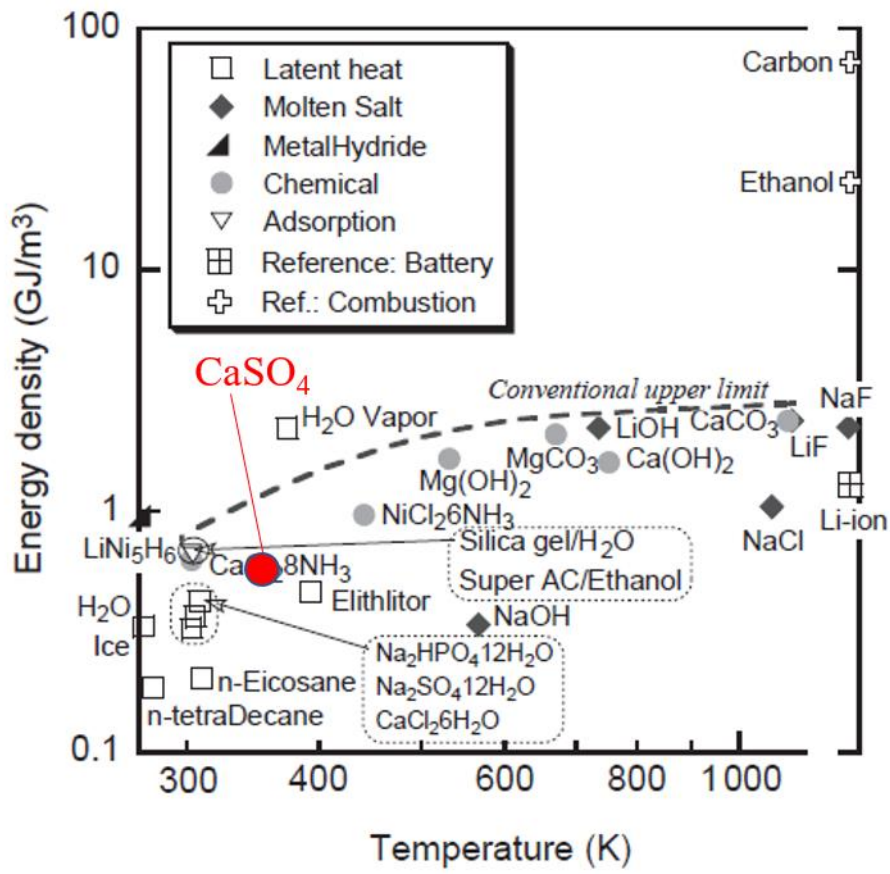


Fig. 9 Relationship between energy storage density and operating temperature of various energy materials

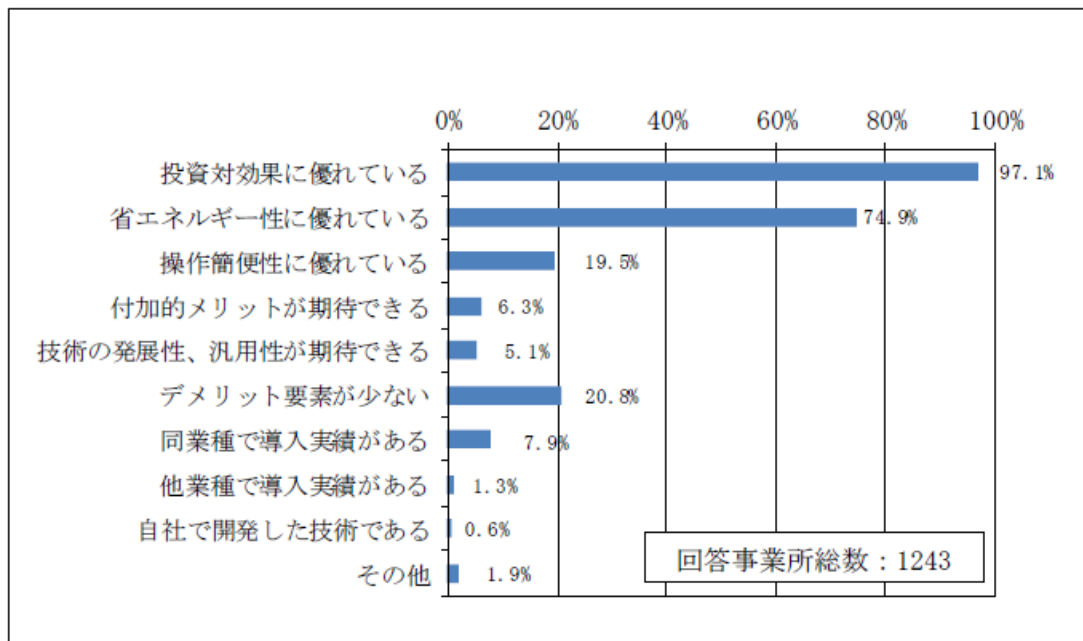


Fig. 10 Essential conditions for introducing new energy-saving technology in business establishments

3 本研究の目的および概要

本研究では、150°C以下の工場排熱を昇温回生してボイラー蒸気生成を行う昇温式ケミカルヒートポンプとして、CaSO₄の水和反応を用いたケミカルヒートポンプについて実用化に向け検討した。

第1章では、CaSO₄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CaSO₄の改質を検討した。CaSO₄の水和反応不活性化はIII-CaSO₄がより安定な結晶構造であるII-CaSO₄に相変化に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する、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、MgSO₄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CaSO₄に比べ、約3.6倍の耐久性向上を確認した。

改質したCaSO₄の物性変化を分析した結果、III-CaSO₄のCaサイトの一部をMg原子が置換することで、III-CaSO₄母骨格の結晶構造が微小変化するため、III-CaSO₄からII-CaSO₄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る。

さらに、MgSO₄のCaSO₄への混合状態改善およびCaSO₄の結晶欠陥抑制を狙い、石膏の硬化遅延剤であるMg(CH₃COO)₂を混合追加混合した試料を作製し、水和脱水サイクル実験による耐久性向上検討を行った。その結果、MgSO₄のみの混合よりも水和脱水繰り返し耐久性が得られ、未改質CaSO₄に比べ、約6.7倍の耐久性向上を確認した。

第2章では、CaSO₄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クラスの熱交換器での蓄放熱実験を実施した。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て実験した。熱交換器として、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を活用し、水蒸気流入スリットの有無での熱入出力密度の差を検証した。

反応器モジュールへの入力熱媒温度433K、403Kにてそれぞれ放熱、蓄熱出力が得られ、CaSO₄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10K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403Kにおいて1497kW/m³、蓄熱工程で入力熱媒温度433Kにおいて1285kW/m³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。

第3章では、改質した CaSO_4 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。

数値解析では、化学蓄熱材の水和平衡における温度・圧力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モジュール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、実排熱系への導入効果の試算を行う手法を検討した。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、排熱流量と排熱温度が既知とし、ケミカルヒートポンプから回生される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える方法を示した。

本算出方法を用い、例として、排熱流量 $F_{\text{total}} = 100$ [L/min]、排熱温度 $T_{\text{exhaust}} = 423$ [K]、ケミカルヒートポンプ出力熱媒温度 $T_{\text{return}} = 443$ [K] の場合の算出を行った。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る。

参考文献

- [1] IPCC, Fifth Assessment Report, (June 2020),
<https://www.ipcc.ch/assessment-report/ar5/>
- [2] 国際連合広報センターHP, (June 2020)
https://www.unic.or.jp/activities/economic_social_development/sustainable_development/sustainable_development_goals/
- [3] 経済産業省資源エネルギー庁, 平成30年度エネルギーに関する年次報告 (エネルギー白書2019)
- [4] リコーグループHP 省エネルギー・温暖化防止中長期目標, (June 2020)
<https://jp.ricoh.com/environment/strategy/target.html>
- [5] NEDO, 15業種の工場設備の排熱実態調査, (2019)
<http://www.thermat.jp/HainetsuChousa/HainetsuReport.pdf>
- [6] NEDO, 未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発_助成事業, 2019 ナノテク展配

布資料

- [7] NEDO, 省エネルギー革新技术開発事業_委託研究 , (June 2020)
https://www.ebara.co.jp/about/technologies/abstract/detail/___icsFiles/afieldfile/2016/04/28/241_P03.pdf
- [8] NEDO, 省エネルギー革新技术開発事業_委託研究 , (June 2020)
<https://www.nedo.go.jp/content/100769222.pdf>
- [9] 江崎丈裕, 2016 年度名古屋大学博士論文
- [10] 鬼頭毅, 2012 年度名古屋大学博士論文
- [11] H. Ogura, A. S. Mujunder, *Drying technology*, **18**(4&5), 1033-1053, (2000)
- [12] K. Fujioka, S. Kato, and Y. Hirata, *J. Chem. Eng. Japan*, **31**, 266-272 (1998)
- [13] M. Richter, E. M. Habermann, E. Siebecke, M. Linder, *Thermochimica Acta*, **659**, 136-150, (2018)
- [14] 無機マテリアル学会編, “セメント石膏・石灰ハンドブック”, 技報堂出版, (1995)
- [15] H. Ogura, T. Yamamoto and H. Kage, *Energy*, **28**, 1479-1493, (2003)
- [16] Y. Kato, N. Yamashita, K. Kobayashi and Y. Yoshizawa, *Appl. Therm. Eng.*, **16**, 853 (1996).
- [17] 藤岡恵子, 久角喜徳, 竹森利和, 岸本章, 我孫子哲夫, *エネルギー・資源*, **29**, 97-101, (2008)
- [18] H. Ogura, M. Haguro, Y. Shibata and Y. Otsubo, *J. Chem. Eng. Japan*, **40**, 1252, (2007)
- [19] Y. Zhong, R. E. Critoph, R. N. Thorpe, Z. Tamainotetto and Yu. I. Aristov, *Appl. Therm. Eng.*, **27**, 2455-2462, (2007)
- [20] H. Saito, H. Kameyama and K. Yoshida, *J. Energy Research*, **11**, 594, (1987)
- [21] J. H. Lee, H. Ogura, S. Sato, *Appl. Therm. Eng.*, **63**, 192-199, (2014)
- [22] S. K. Lee, H. Mastuda, M. Hasatani, *J. Chem. Eng. Japan*, **12**(1), 75-82, (1986)
- [23] Y. Kato, T. Saito, T. Soga, J. Ryu and Y. Yoshizawa, *J. Chem. Eng. Japan*, **40**, 1264 (2007) .

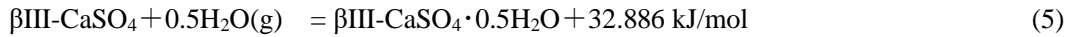
第 1 章

硫酸カルシウムの繰り返し水和脱水反応における

耐久性向上

1 緒言

硫酸カルシウム (CaSO_4 , 通称: 石膏) の水和反応を用いたケミカルヒートポンプケミカルヒートポンプ (Chemical Heat Pump: CHP) で用いる硫酸カルシウムの水和反応は, 序章で示した通り, 以下の式で表される.



CaSO_4 の水和反応を用いたケミカルヒートポンプは, 化学蓄熱材である硫酸カルシウムが 1kg あたり数十円程度と安価である. CaSO_4 自体も石膏ボードや医療用ギプスに使われるなど人体への影響はなく, また, 作動媒体も水であることから安全性が高い. さらに, Eq. (5) で表される熱サイクルにおける無水物 $\beta\text{III-CaSO}_4$ と半水和物 $\beta\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ の膨張収縮差が極少なく, 熱交換器との熱伝達が反応前後でほぼ変わらないことから, 熱交換および熱交換器設計に関しても有利である. これらの特性から, CaSO_4 の水和反応は, ケミカルヒートポンプ実現に有望な反応系であると言える.

一方で, 水和脱水サイクル運転を繰り返すことで, 水和反応性に富んだ III- CaSO_4 (III 型石膏: 六方晶) から, 化学的に安定で水和不活性な II- CaSO_4 (II 型石膏: 斜方晶) への結晶相転移が起こるといふ, 不活性化の問題がある. ケミカルヒートポンプ装置内では II- CaSO_4 を III- CaSO_4 へ再生することはできないため, III- CaSO_4 の II- CaSO_4 への転移は避ける必要がある. ケミカルヒートポンプの運転サイクルにおいて II 型への不活性化の進行がはやければ, 反応出力の低下だけでなく, 化学蓄熱材の交換頻度が上がり, メンテナンスコストの増大に繋がる. そのため, ケミカルヒートポンプの導入によるコストメリット創出には, CaSO_4 の水和脱水における繰り返し耐久性向上が非常に重要になる.

1-1 硫酸カルシウムの相変化と II 型化

Fig. 11 は, 硫酸カルシウム水和物の相変化と温度条件の関係を示す図である[1]. CaSO_4 の水和反応を用いたケミカルヒートポンプに用いる $\beta\text{III-CaSO}_4$ は, 天然に産出される $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2 水石膏) を加熱脱水させたものや, 粉体の $\beta\text{III-CaSO}_4$, $\alpha\text{III-CaSO}_4$, $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ のいずれかを水との混練により硬化させた $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を加熱脱水させたものである.

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を気相雰囲気中の速やかな加熱により脱水した場合, $\beta\text{III-CaSO}_4$ が生成される. CaSO_4 の水和反応を用いたケミカルヒートポンプは, Fig.11 の $\beta\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \beta\text{III-CaSO}_4$ の水和 \rightleftharpoons 脱水反応を繰り返し行う. 不活性化の問題は, この水和 \rightleftharpoons 脱水反応の繰り返しのうちに, II- CaSO_4 が次第に増加していくことにある.

ここで, CaSO_4 の水和反応を用いたケミカルヒートポンプにおいて, 反応に用いる水蒸気の圧力が 1atm 以下の場合, CaSO_4 の反応平衡温度上限は 191°C である (Fig.8). Fig. 11 に示されている乾燥空気下での II 型化転移開始温度 250°C, および Fig. 12 に示す DTA ピーク

330°C程度と比較して低温であるため、温度条件のみ注目すると II 型への相転移は起こらないか、極緩やかであるはずである[1].

しかしながら、Gardet らにより、水蒸気下では II 型への転移温度が低下することが明らかにされている[2]. さらに、Richer らや Lee らによる水和脱水サイクル実験の報告においても、III-CaSO₄ が水和脱水を繰り返すに従って II-CaSO₄ への転移が進行する現象が確認されている[3][4].

筆者の事前検討においても、粒子状の天然 CaSO₄ を用いた水和脱水サイクル運転実験において、水和脱水サイクルを追うごとに水和量が減少することを確認している. 事前検討での実験装置の概要を Fig. 14 に、水和脱水サイクル 2 回目と 5 回目の放熱時の反応率の推移を Fig.15 に示す. 反応率の測定は、蒸発器の水位を測定して行った. 水和脱水サイクルの回数が進むことで、水和反応性が低下していくことが見て取れる. Fig.13 に示すように、II-CaSO₄ と βIII-CaSO₄ の結晶構造が異なることから、X 線回折装置(XRD)を用いることで、水和反応率の低下が II- CaSO₄ への変化であるか否かを確認できる. ピーク水和量減少後の CaSO₄ 粒子の結晶構造変化を XRD で測定した結果を Fig.15 に示す. 水和脱水サイクル前後で、結晶構造が βIII- CaSO₄ から II- CaSO₄ へ変化していることが確認できる.

ケミカルヒートポンプの運転を考えると、水蒸気圧力と化学蓄熱材温度が II- CaSO₄ への結晶構造変化速度に与える関係を把握することは、運転条件を設定するにあたり重要である. また、結晶構造変化が起こるのは放熱運転時なのか、蓄熱運転時なのか、すなわち CaSO₄ と CaSO₄・0.5H₂O の水和脱水平衡圧力より高いときにおこるのか、低いときにも起こりうるのかを知ることは、II- CaSO₄ への結晶構造変化のパスを推定するうえでも重要な指針となる.

そこで本章では最初に、一定水蒸気圧力下での定温加熱実験を行うことで βIII-CaSO₄ あるいは βIII-CaSO₄・0.5H₂O の II-CaSO₄ への転化率を調べた. 結果、II-CaSO₄ への転移は、試料温度が高温であるほど、雰囲気が高水蒸気圧であるほど進行しやすいこと、水和条件・脱水条件にかかわらず進行することが確認された. ケミカルヒートポンプでの利用においては、特に高温での放熱運転や増熱モード運転時の高温での蓄熱運転で問題となる.

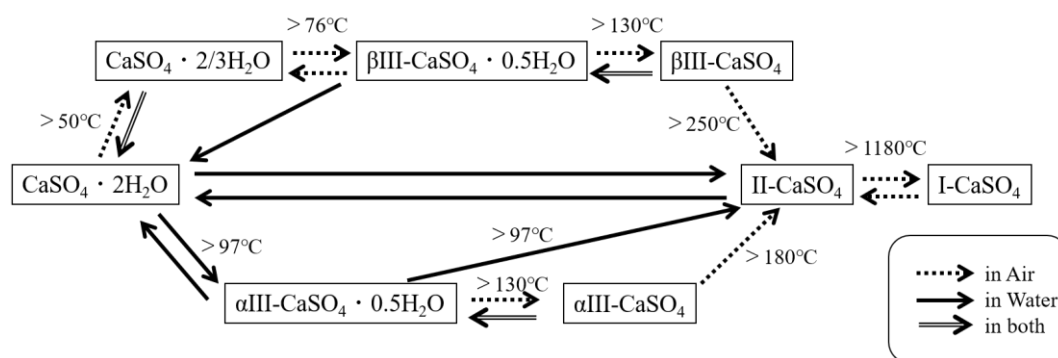


Fig. 11 Relationship between temperature and hydration-dehydration conditions in phase change of calcium sulfate hydrates.

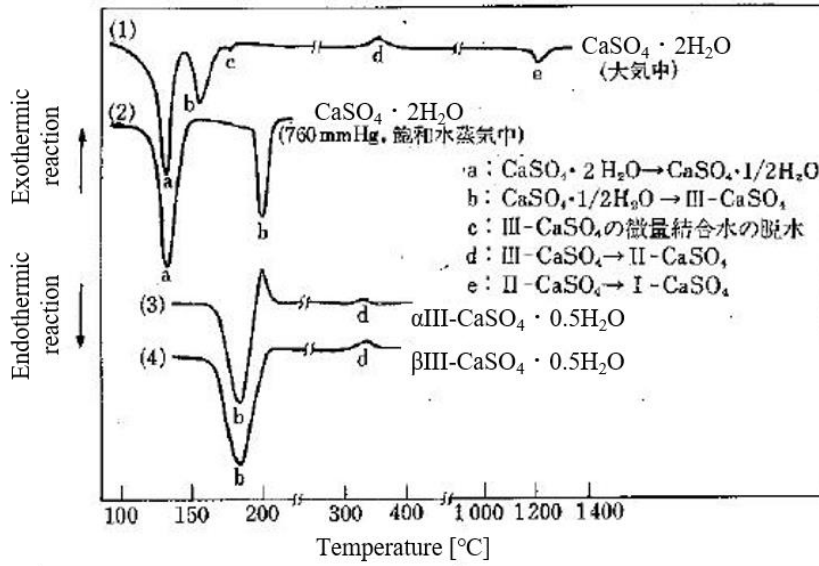


Fig. 12 DTA curves of calcium sulphate hydrates [1]

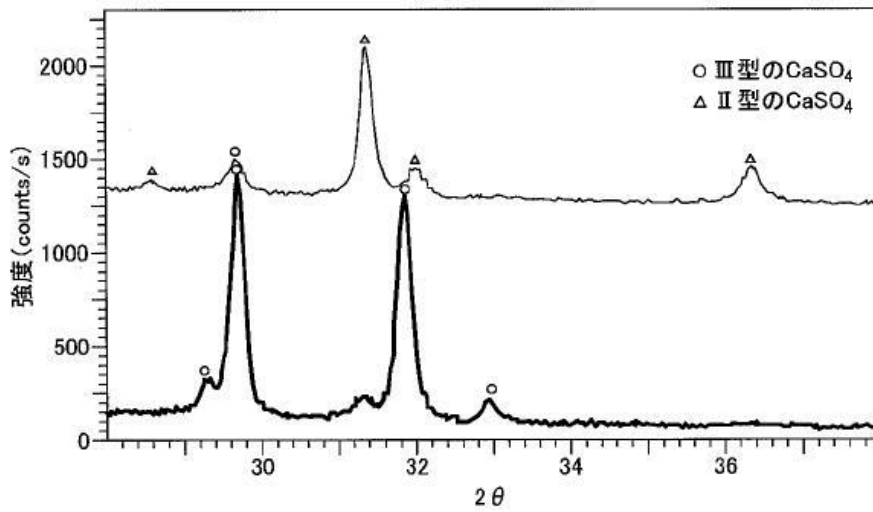
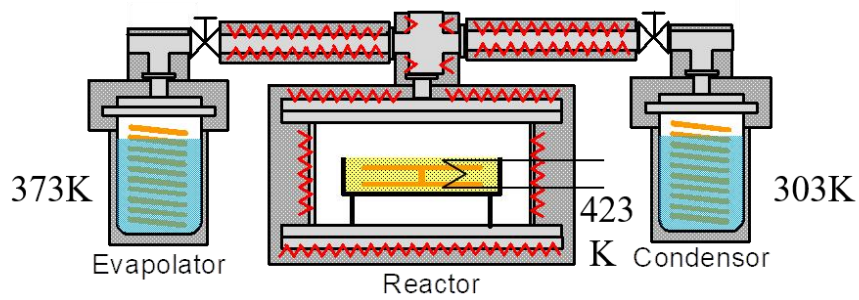
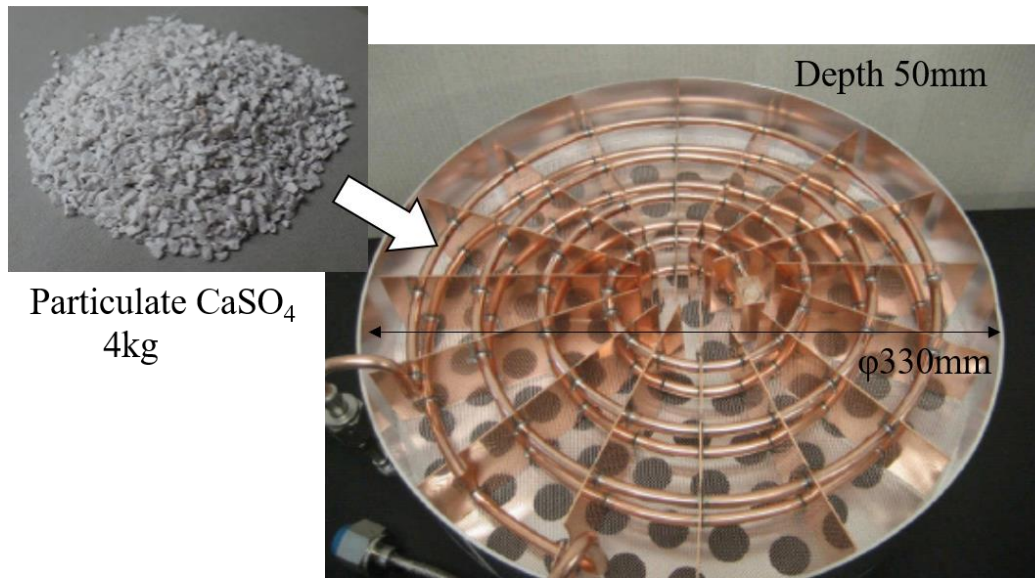


Fig. 13 XRD peaks of III-CaSO₄ and II-CaSO₄ [1]



(a) Overview of experimental apparatus for cyclic hydration experiment preliminary conducted



(b) Heat exchanger for particulate CaSO_4

Fig. 14 (a) Schematic overview of the experimental equipment used for the hydration dehydration cycle experiment preliminary conducted. (b) Photograph of heat exchanger for particulate CaSO_4 .

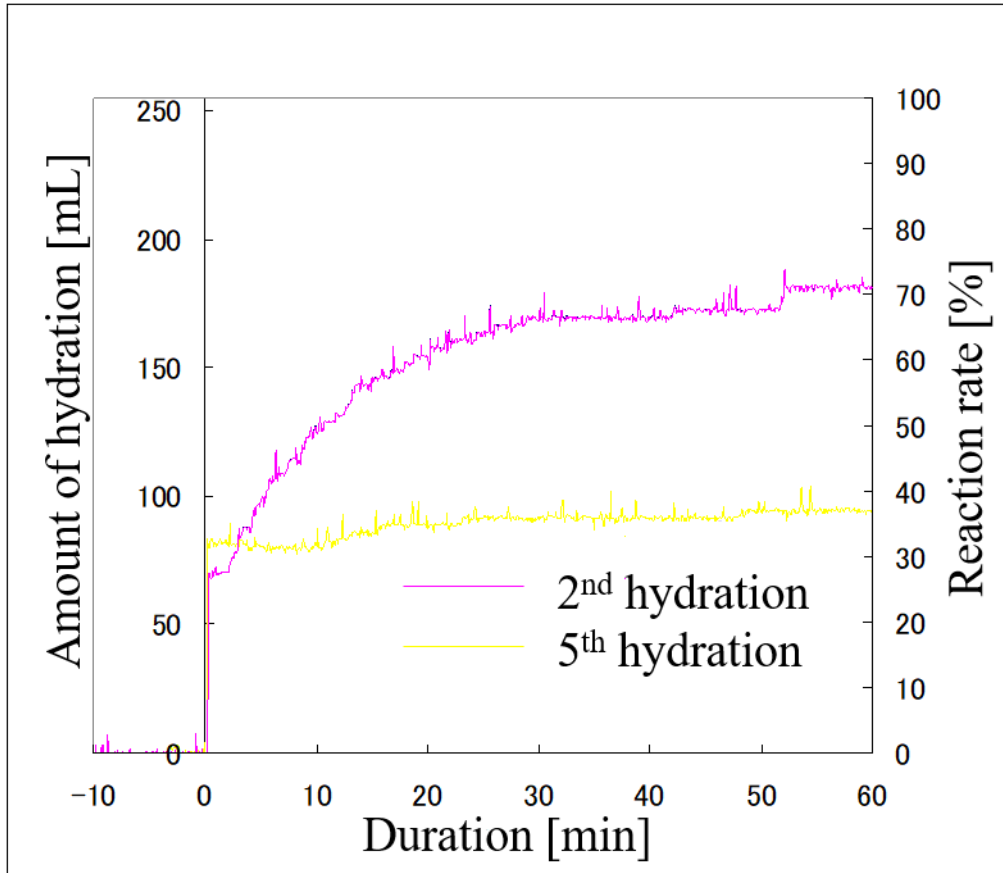


Fig. 15 Changes in hydration rate during hydration-dehydration cycle experiment preliminary conducted

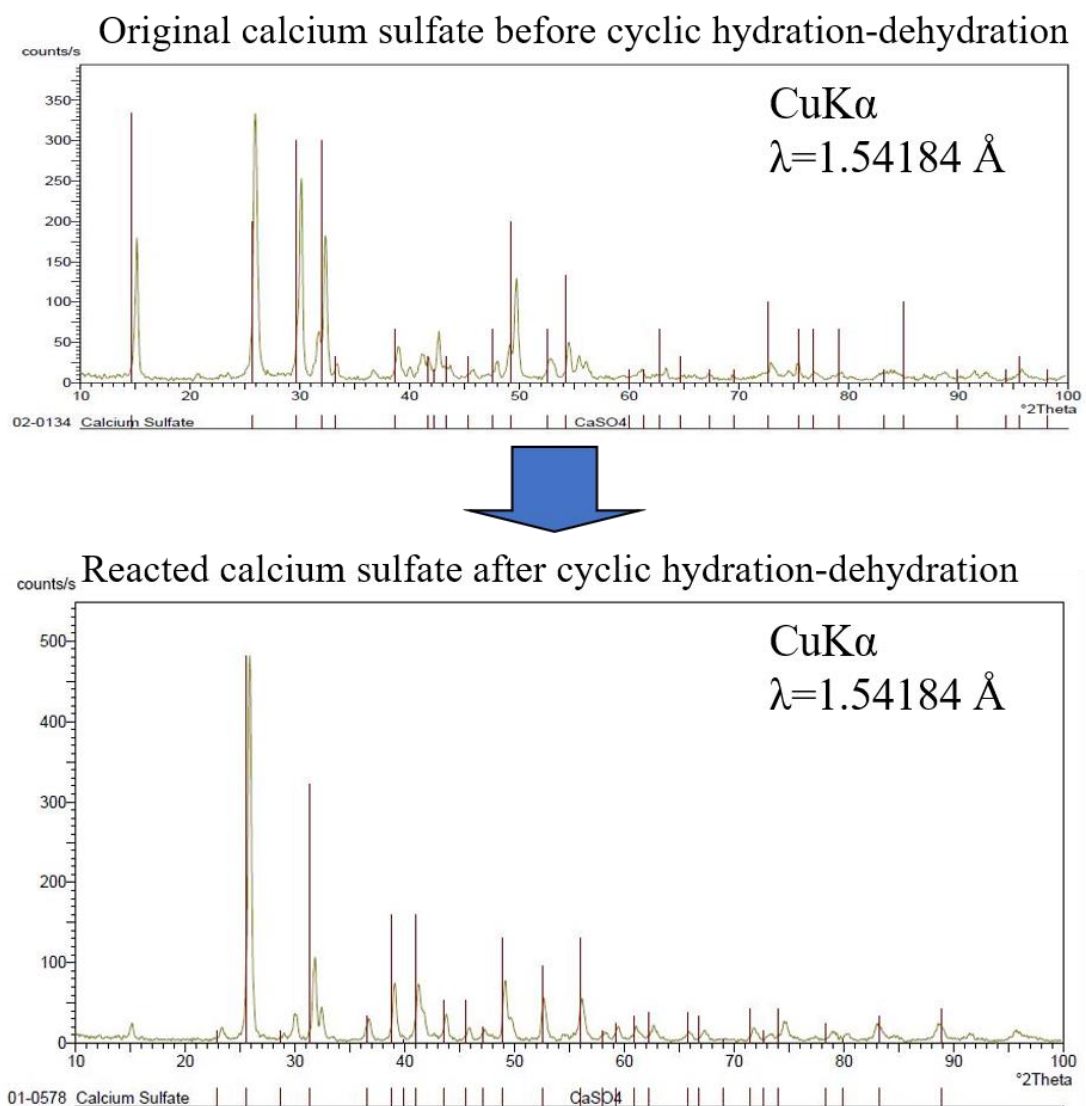


Fig. 16 Change in XRD peaks of calcium sulfate before and after cyclic hydration-dehydration experiment.

1-2 II型化抑制に関する材料開発的検討

上記のように水蒸気雰囲気下での加熱は、 β III型 CaSO_4 のII型化を進行させてしまう。排熱を利用した蒸気生成を行うケミカルヒートポンプでは、高温・高湿での放熱運転が不可避であり、プロセス面でII型化を抑制することは困難である。そのため、 CaSO_4 をケミカルヒートポンプに用いるには、II型への相転移を抑制するための材料開発が必要となる。

ケミカルヒートポンプでの硫酸カルシウム利用について、II型への相変化まで言及している文献は少ない[3][4]。そのためケミカルヒートポンプ特有の繰り返し行われる半水和脱水について、材料面からII型への相変化を抑制する先行検討は見当たらない。工業的な β III- $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ （焼石膏）の製造ではプロセス管理による成分コントロールが主であり、添加剤によるII型率の厳密なコントロールに言及する文献は見当たらない。石膏の加熱による相変化に関する基礎研究に一部、添加物によるII型化抑制の効果の記載があったので、以下に要点を記述する。Bachiorriniらはフッ化物(NaF , CaF_2)の添加がDTA測定におけるII型転移温度を上昇させる効果があることを示した。これはケミカルヒートポンプの運転においてもII型化抑制効果が予想される。また、Bachiorriniらは、フッ化物の添加によるII型転移DTAピークの高温側へのシフトについて調べ、その原因を $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 構造中の空洞を占めるゼオライト水中でのフッ素化合物の移動と溶解によって $\text{CaSO}_4 \cdot \varepsilon\text{H}_2\text{O}$ の分解がおこり、それに伴ってII型化を遅らせると説明している[5][6]。

一方で、 CaSO_4 の水和反応不活性化は β III- CaSO_4 がより安定な結晶構造であるII- CaSO_4 に相変化によるものであることに着目すると、 CaSO_4 のCaサイトの他原子置換により β III- CaSO_4 の結晶構造に歪みを与え、 β III- CaSO_4 の安定化あるいはII- CaSO_4 の不安定化といった形でII型化転移進行を抑制できないかという仮説が立てられる。

本章の後半では、ケミカルヒートポンプの運転時における β III- CaSO_4 の水和反応熱出力低下抑制を目的とし、上述の仮説に基づき硫酸化合物の混合によるII- CaSO_4 への転移抑制効果を調べた。結果、 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、未改質 CaSO_4 に比べ、約3.6倍の耐久性向上を確認した。また、 MgSO_4 を混合した CaSO_4 は未改質 CaSO_4 と比較し、 β III- CaSO_4 からII- 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、 β III- $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ とII- CaSO_4 の結晶格子が小さくなることが確認された。

さらに、硫酸カルシウムの結晶欠陥がII- CaSO_4 への相転移を促進する可能性を考え、石膏の硬化遅延剤であるクエン酸マグネシウムの混合により耐久性向上検討を行い、耐久性の向上を確認した。

2 βIII- CaSO₄の II 型化を進行させる温湿度条件の検証

本節では、一定水蒸気圧力下での定温加熱を行った βIII- CaSO₄ サンプルの II-CaSO₄ への転化率を調べた実験方法および結果を述べる。

2-1 実験試料

下記の手順で実験試料を作製した。

- i) 25°C50%RH の実験室環境で保管された吉野石膏社製サクラ印焼石膏 A 級(βIII-CaSO₄·0.5H₂O)に対して重量比 74%の純水を混合攪拌し、25mm×25mm×5mm のシリコン型に入れ、CaSO₄·2H₂O として硬化させた。
- ii) 硬化後、シリコン型から取り出した試料を 150°C 5 時間の真空焼成により無水物 βIII-CaSO₄ まで脱水し、乾燥直後の重量 M₀ を測定した。その後、25°C50%RH の実験室環境で 1 日以上保管し、重量 M_{III} を測定した。実験室環境下では、CaSO₄ は全て大気中の水蒸気と反応し、βIII-CaSO₄·0.5H₂O となる。
- iii) 下記の II 型化処理直前に再度、150°C 5 時間の真空焼成により無水物まで脱水し、真空炉からの取出し後、室内での水和が進行しないよう速やかに実験用サンプルセルに封入して実験に用いた。

2-2 II 型化処理実験装置

Fig.17 に II 型化処理実験装置の概要を示す。試料が封入されたサンプルセルと、純水の封入された蒸発器が配管およびバルブ V1 を介して接続されており、バルブ V1 を開放することで試料に一定の水蒸気圧を印加させることができる。サンプルセル温度はヒーターおよびサンプルセル容器面に接触させた熱電対で任意の設定温度に保持される。蒸発器は恒温槽で任意の一定温度に保持した。印加水蒸気圧は蒸発器水温から算出した。配管部は蒸気の凝縮が起らないよう、ヒーターにより 120°C に加熱した。

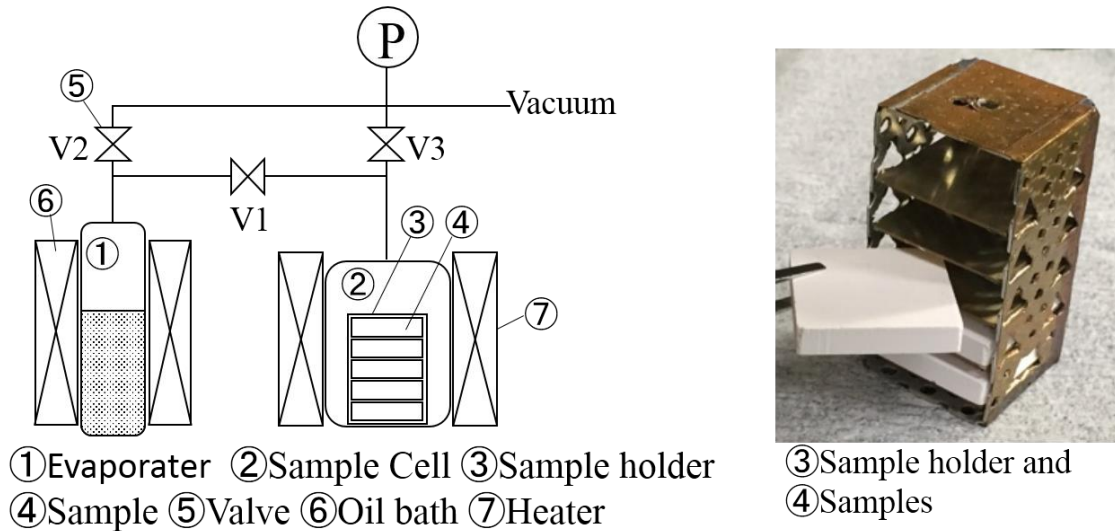


Fig. 17 Schematic of experimental equipment for type II processing, and photograph of sample holder and samples. Sample size is 25 mm × 25 mm × 5mm.

2-3 II型化処理実験手順

以下にII型化処理実験の手順を説明する。

- i) 上述の脱水処理を行った試料をサンプルホルダーにセットし，加熱負荷条件温度に予熱されたサンプルセル内に封入したのち，サンプルセル内の真空引きを30分間行った．真空炉取出しからサンプルセルへの試料封入までの間に実験室内で水和が進行していても，この工程で試料は半水物 $\beta\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ から無水物 $\beta\text{III-CaSO}_4$ に脱水される．その後V3を閉じ密閉する．
- ii) V1を開き，サンプルセルに水蒸気を導入し，設定した水蒸気圧力を試料に150分間印加した．なお，蒸発器内は，恒温槽での加熱前に水が封入された状態で真空ポンプによって十分な真空引きを行い，水蒸気以外のガスがほとんど存在しない条件で水蒸気圧力を印加した．処理条件範囲は水蒸気圧力 0~100 [kPa]，サンプルセル温度 413~453 [K]とした．
- iii) II型化処理終了後，V1を閉じV3を開放して真空引きを15分間行い，試料を無水物 CaSO_4 に脱水した．その後サンプルセルより取り出し，25°C50%RHの実験室条件で1日以上保管したのち，重量 M_D を測定した．
- iv) II型化処理前後の水和重量比から，以下の式を用いてII型化率 P_{II} を概算した．

$$P_{II} = 1 - \frac{M_D - M_0}{M_{III} - M_0} \quad (7)$$

ここで概算と記述したのは，実験室での保管条件において， $\beta\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ は，1molの CaSO_4 に対して，理論等量である1/2molの水の重量以上の重量増加が起こる為である．理論等量の水が反応した時の重量増加を100%としたとき，実験室保管後の重

量増加は 120%程度であった。増分は、 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 構造中の空洞がゼオライトとして働いたためと予想される。ここでは示さないが、少なくとも 1 か月程度の実験室保管では、このゼオライト水が硫酸カルシウムの 2 水物化を進行させないことは、XRD 測定で 2 水和物 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 由来のピークが観測されないことから確認している。

2-4 II 型化処理実験結果

Fig.18 に II 型化処理実験の結果を示す。グラフより、II- CaSO_4 への転移は、試料温度が高温であるほど、雰囲気が高水蒸気圧であるほど進行しやすいことを確認できた。

また、印加圧力条件として、433, 443, 453 K での $\beta\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ の水和脱水平衡圧力である 32.4, 47.2, 69.9 kPa を設定値としており、Fig.18 のグラフ上の点線が $\beta\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ の水和脱水平衡条件となる。この結果より、平衡条件下においても II 型化は進行することが確認できた。また、平衡条件を示す点線よりも高温低圧側か低温高圧側かによらず、II- CaSO_4 が生成されることも確認できる。これはすなわち、 $\beta\text{III-CaSO}_4$ は水蒸気雰囲気下であれば、平衡条件上で半水和物条件でも無水物条件でも II- CaSO_4 に転化することを示す。

本実験により、II- CaSO_4 への転移は、試料温度が高温であるほど、雰囲気が高水蒸気圧であるほど進行しやすいこと、水和条件・脱水条件、すなわち反応平衡上の半水物・無水物条件にかかわらず進行することが確認された。ケミカルヒートポンプでの利用においては、特に高温で出力する放熱運転や増熱モード運転時の高温での蓄熱運転で問題となる。

本研究の目標である、中低温排熱のあるプロセスへの高温出力回生を念頭に置くと、 CaSO_4 を用いたケミカルヒートポンプは 160~190°C での反応温度で運転する必要がある。II 型化進行を抑制するために運転プロセスを調整する、例えば高温高圧条件での反応時間を短くするような設計を行うこともある一定程度は可能であると考えるが、根本的解決のためには CaSO_4 自体の材料改質による II 型化抑制が必要である。

2-5 II 型化相変化ルート of 考察

硫酸カルシウムの相変化が Fig.11 に沿うものとするれば、III- CaSO_4 から II 型が生成されるルートは、以下の 3 つが考えられる。

1. $\beta\text{III-CaSO}_4$ (水蒸気下) \rightarrow II- CaSO_4
2. $\alpha\text{III-CaSO}_4 \rightarrow$ II- CaSO_4
3. $\beta\text{III-CaSO}_4$ (ゼオライト水) \rightarrow $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ II- CaSO_4

1 に示すルートでは、次のようなモデルが考えられる。まず、水蒸気存在下において CaSO_4 の結晶格子内に入り込んだ H_2O 分子が、 CaSO_4 結晶の結合状態を不安定化させる。これにより、乾燥雰囲気下での $\beta\text{III-CaSO}_4 \rightarrow$ II- CaSO_4 の相転移とくらべ、相転移に必要な活性化エネルギーを超えやすくさせ、より安定な II 型へ相変化しやすくなるというものである。ガラス瓶(CaSO_4 骨格)にビー玉(H_2O)を入れて振る(温度をかける)と割れて崩れる、というイメージである。後述する高耐久化改質 CaSO_4 の II 型への活性化エネルギーは、無改質 CaSO_4

に比べ高い値が得られており、このモデルと矛盾しない。

2つ目のルートは、 α III-CaSO₄を起点とするルートである。

III-CaSO₄・0.5H₂O および III-CaSO₄・0.5H₂O には、 α 型、 β 型が存在する。結晶構造自体には違いはないが、微結晶間の欠陥数などで差があるとされており、Fig.12のように、DTA ピークに差が見て取れる。工業的には CaSO₄・2H₂O の脱水条件によって α 型、 β 型が作り分けられる。真空脱水や気相中での高温加熱では、基本的に β III-CaSO₄ あるいは β III-CaSO₄・0.5H₂O (Fig.11 には β -CaSO₄・1/2CaSO₄ と記載)が生成されるため、ケミカルヒートポンプでの水和脱水反応は β 型の生成条件と類似している。Fig.11 に示されるように、 α III-CaSO₄ および α III-CaSO₄・0.5H₂O は、 β 型と比較して低温の条件で II 型化される。

本実験で II 型化処理を行う前の試料について α 型の割合を測定するため、DTA 測定を行った。結果を Fig.19 に示す。作製した試料には α 型特有のピークが観測されず、II 型化処理以前の試料は β III-CaSO₄により構成されていることを確認した。また、何らかの経路で II 型化処理中に α 化が進行していないかを確認するため、II 型化処理後の試料についても DTA 測定を行った。II 型化処理後の試料についても α 由来ピークは観測されなかったことから、少なくとも α 型が残存していないことは確認できた。ただし、本確認では、II 型化処理中に α 型への転化が進行しており、添加後すぐさま II 型化するために検出できなかった可能性は否定できない。

3 つ目に示したのは、 β III-CaSO₄・0.5H₂O に吸着するゼオライト水が、局部的に CaSO₄・2H₂O を生成し、より低温で II 型化の進行する CaSO₄・2H₂O を経て II 型が生成されるというルートである。本実験は本来 CaSO₄・2H₂O はすぐに脱水してしまう条件での実験であったため、負荷実験取出し後の試料を XRD 測定しても CaSO₄・2H₂O のピークは得られなかった。本ルートを確認するためには、実験中の CaSO₄・2H₂O の生成を確認する必要がある為、X 線回折で確認することは困難である。しかしながら、先に記述した通り、ゼオライト水が吸着する条件(25°C50%RH)に保管した試料の XRD 測定では CaSO₄・2H₂O 由来のピークは観測されておらず、ゼオライト水が CaSO₄・2H₂O を生成することについては否定的に考えられる。

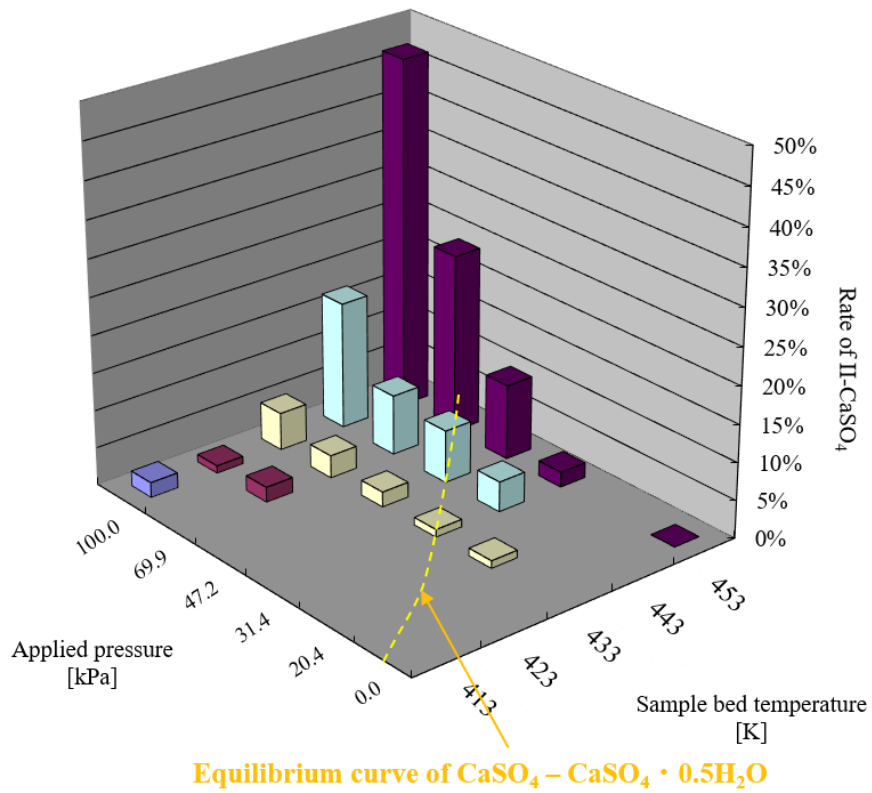


Fig. 18 Results of II-CaSO₄ processing experiment

3 CaSO₄への添加剤混合によるII型化抑制検討

前節で示した通り、水蒸気雰囲気下での加熱はβIII-CaSO₄のII型化を進行させる。そのため、CaSO₄の水和反応を用いたケミカルヒートポンプに用いるには、相転移を抑制するための材料開発が必要となる。

材料開発にあたり、CaSO₄の水和反応不活性化はIII-CaSO₄がより安定な結晶構造であるII-CaSO₄に相変化によるものであることに着目し、以下の仮説を立てた。CaSO₄のCaサイトの他原子置換によりCaSO₄の結晶構造に歪みを与え、III-CaSO₄の安定化あるいはII-CaSO₄の不安定化といった形でII型化転移進行を抑制できないかという仮説である。

本節では、ケミカルヒートポンプの運転時におけるCaSO₄の出力低下抑制を目的とし、上述の仮説に基づき硫酸化合物の添加によるII-CaSO₄への転移抑制効果を調べた。また、顕著なII型化抑制効果が見られたMgSO₄添加CaSO₄について、物性を測定した。

さらに、硫酸カルシウムの結晶欠陥がII-CaSO₄への相転移を促進する可能性を考え、石膏の硬化遅延剤であるクエン酸化合物の混合による耐久性向上を検討した。

3-1 X線回折を用いたII型化率測定のための検量線作成

添加剤の混合によるII型化抑制効果を試験するにあたって、前述実験のような水和率でのII型率同定では、ゼオライト水の吸着や、添加物由来の水和などが要因となり、精度の問題がある。そこで、X線回折(XRD)を用いてII型化率を測定することとした。

βIII-CaSO₄が室温環境で水和したβIII-CaSO₄·0.5H₂OとII-CaSO₄は結晶構造が異なるため、XRD測定で得られる波形の特徴が異なる。そのため、両相が混合した試料ではそれぞれの波形が重なった形で得られる。両相の波形におけるピーク強度比は混合率と相関があるため、既知の混合率をもった混合試料のピーク強度比を測定しておくことで、未知の試料のII-CaSO₄混合比を推定することができる。

混合比を算出するためのピークは、βIII-CaSO₄·0.5H₂OとII-CaSO₄でピークが重ならないものを選択した。すなわち回折X線波長λ=1.54006Åのときそれぞれ、2θ=29.9°と2θ=36.4°付近のピークを選択し強度を比較した。強度比較は、添加剤混合による晶形の微細な変化によるピークシフトがあっても同一ピークとみなすこととし、得られる回折プロファイルのピーク面積を用いて同定した。

3-1-1 測定試料

・II-CaSO₄

前節2の方法で作製した試料に対して、前節で用いたII型化処理手法に基づき、453 K、100 kPaの条件でII型化処理を3回繰り返した試料を完全にII型化が進んだII-CaSO₄試料として用いた。

・βIII-CaSO₄·0.5H₂O

前節2の方法で作製した試料を完全なβIII-CaSO₄·0.5H₂O試料として用いた。

・混合試料

上記 II-CaSO₄, βIII-CaSO₄·0.5H₂O を乳鉢にて粉碎し, 任意の重量比で混合した.

3-1-2 検量線の作成

Fig.19,20 にそれぞれ, 検量線測定時の X 線回折ピークのグラフ, および検量線のピーク強度比と II 型化率の関係を示すグラフを示す. Fig. 20 の横軸である II 型ピーク強度比は, III 型由来のピーク($2\theta = 29.9^\circ$)と II 型由来のピーク($2\theta = 36.4^\circ$)の面積強度の和で II 型由来のピークの面積強度を除いたものになっている. Table 7 に, 数値データを示す.

以下の実験における II 型化率は, XRD 測定したピーク強度比と, Fig.20 に示す検量線グラフから算出した.

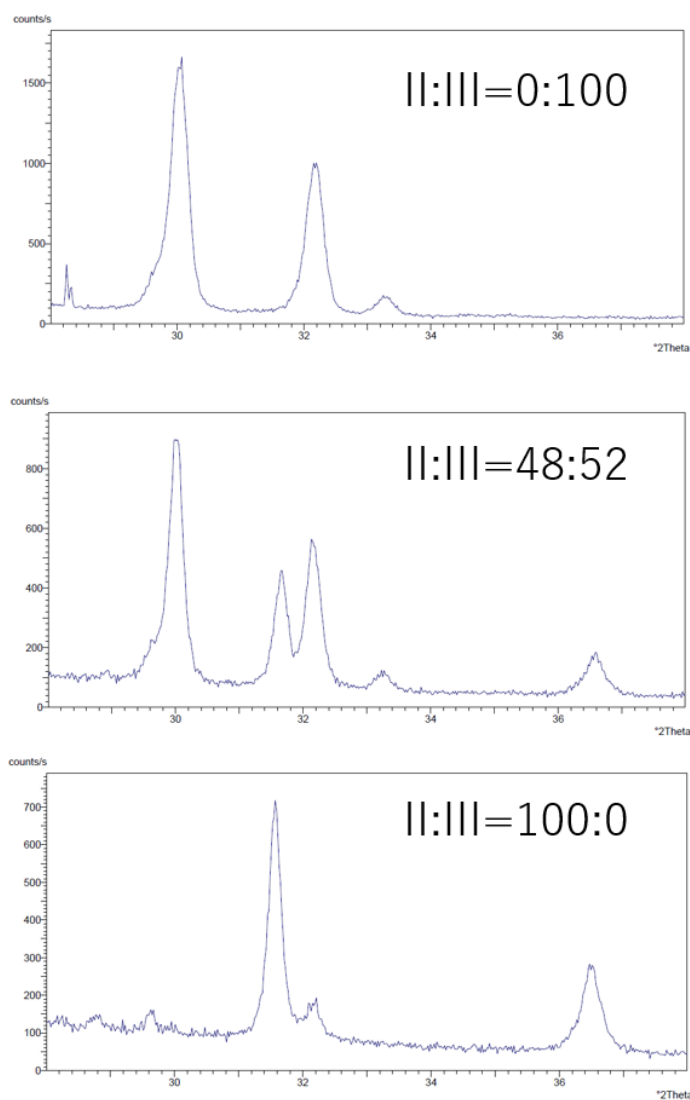


Fig. 19 XRD peaks of samples which are mixed III-CaSO₄ and II-CaSO₄ at each mixing ratio

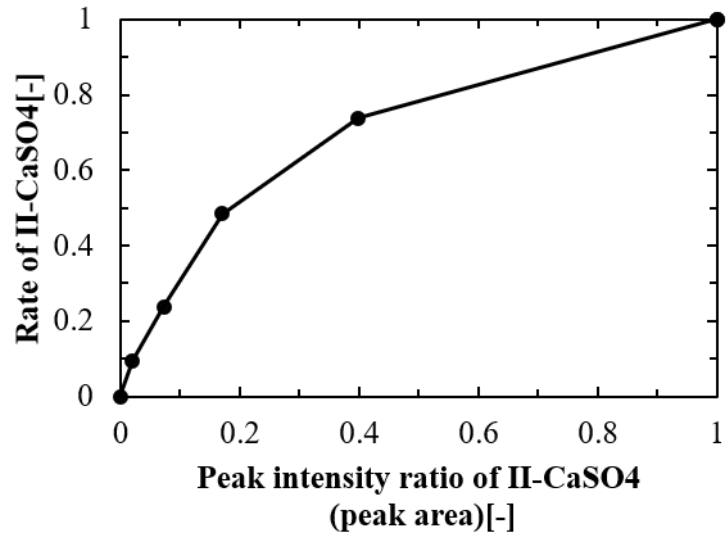


Fig. 20 Calibration curve of II-CaSO₄ conversion rate for XRD measurement

Table 7 Data for creating calibration curve of II-CaSO₄ conversion rate

試料名	Ⅲ型(X線回折ピーク)			Ⅱ型(X線回折ピーク)			Ⅱ型/(Ⅱ+Ⅲ型)		Ⅱ型化率	
	位置	高さ	面積	位置	高さ	面積	高さ比	面積比	wt%	mol%
Ⅱ:Ⅲ=0:100	30.03	1525.39	604	0.00	0.00	0	0.000	0.000	0.0	0.0%
Ⅱ:Ⅲ=10:90	30.03	1324.52	444	36.64	26.15	9	0.019	0.020	10.0	9.4%
Ⅱ:Ⅲ=25:75	30.02	1242.86	436	36.60	75.26	34	0.057	0.072	25.0	23.8%
Ⅱ:Ⅲ=50:50	30.01	827.81	272	36.57	136.44	56	0.141	0.171	50.0	48.4%
Ⅱ:Ⅲ=75:25	30.02	348.50	116	36.59	183.60	77	0.345	0.399	75.0	73.8%
Ⅱ:Ⅲ=100:0	0.00	0.00	0	36.49	227.29	94	1.000	1.000	100.0	100.0%

3-2 II型化抑制効果を持つ硫酸化合物のスクリーニング

II型化は結晶構造の変化であり、 CaSO_4 の結晶状態を添加物により変化させることで、II型化の抑制が可能であると考えられる。 CaSO_4 のCaサイトを添加物により置換し、結晶構造を変化させられないかという仮説のもと、各種硫酸化合物からII型化抑制に有効な添加剤を抽出するスクリーニング実験を行った。

3-2-1 試料作製と実験方法

硫酸化合物を混合した CaSO_4 試料は以下の手順にて作製した。

- i) $\beta\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 1mol に対して 0.5, 1.0, 5.0mol%の重量の硫酸化合物を計量し、 $\beta\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ に対し重量比 74%の水に混合した水溶液を作製した。スクリーニングに使用した添加剤は、安全で比較的安価な硫酸化合物から選択し、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlNa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ を用いた。
- ii) 上記水溶液と $\beta\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 粉末を混合攪拌し、 $25\text{mm} \times 25\text{mm} \times 5\text{mm}$ のシリコーン型に入れ、硬化させた。
- iii) 150°C 5hrs の真空焼成により試料を脱水し、実験室環境下で保管した。実験室環境下では、 $\beta\text{III-CaSO}_4$ は大気中の水蒸気と反応し、 $\beta\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ となる

上記硫酸化合物を混合した CaSO_4 試料について、II型化処理実験を行い、処理後のII型化率を測定した。II型化処理実験は本章第2節と同様の方法で行った。試料はサンプルホルダーに5つずつセットして行い、II型化処理条件はサンプルセル温度 180°C , 蒸発器 100°C , 印加水蒸気圧力 101.3kPa とした。II型化率の測定は、本章第2節に示す水和率での推定ではなく、3-1項で作成した検量線を用い、X線回折によるピーク強度から算出した。

3-2-2 CaSO_4 のII型化抑制効果を持つ硫酸化合物のスクリーニング結果

Fig.21 に CaSO_4 のII型化抑制効果を持つ硫酸化合物のスクリーニング結果を示す。 MgSO_4 , K_2SO_4 , FeSO_4 , $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ にII型化抑制効果が見られ、 MgSO_4 の抑制効果が最も高かった。一方、 Na_2SO_4 , $\text{AlNa}(\text{SO}_4)_2$ ではII型化促進効果が見られた。添加剤を比較すると、元素周期表上でCaと同じ2族であるMg、同周期であるK、Feを含んだ硫酸化合物では効果があり、異族異周期のNaを含んだ硫酸化合物では逆効果となった。このことから、硫酸カルシウムのCaサイト置換が起こりやすい原子を含んだものほど抑制効果があると推定される。特にMgでは効果が高い結果となったことから、同じ2族のBe, Zn, Sr, Baでも効果が期待できる。しかしながら、これらの元素の硫酸化合物は水溶性の低さや毒性、価格と言った問題があり、追加の検討は行わなかった。

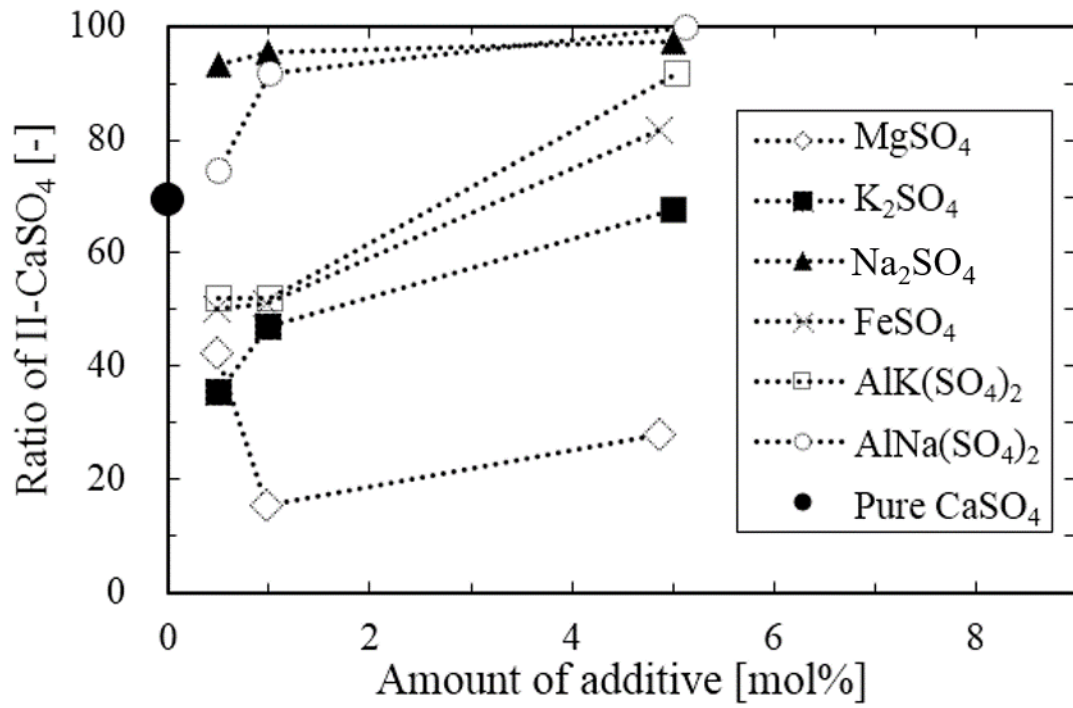


Fig. 21 Result of additives screening experiment for selecting sulfate compounds that suppress change to II-CaSO₄

3-3 水和脱水サイクル実験での改質 CaSO_4 の劣化抑制効果確認実験

次に、スクリーニング実験において最も高いII型化抑制効果の見られた MgSO_4 添加 CaSO_4 について、ケミカルヒートポンプ運転を想定した水和脱水サイクル条件における II 型化抑制効果を確認した。

3-3-1 水和脱水サイクル実験試料

MgSO_4 無添加および 2,4mol% 混合の CaSO_4 試料を上述と同様の手順で作製した。ただし、速やかな水和脱水反応を行うため、以下の2点を変更した。

- ・使用石膏は吉野石膏社製 α 焼石膏 ($\alpha\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) を用い、混水量は $\alpha\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ の 40wt% とした。混水硬化後の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は、混水前の $\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ が α 型 β 型に左右されないが、混水形成時は、 α 型のほうが混水量を少なくできる。そのため、空隙率の低い、密で熱伝導の良いブロックを形成することができる。 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の脱水後は、 $\beta\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ となる。

- ・伝熱距離および水蒸気透過距離を短くするため、試料厚みは 1mm に成型した。

3-3-2 水和脱水サイクル実験方法

サイクル試験は日本ベル(現マイクロトラック・ベル)社製 Belsorp-PVT を用いて行った。装置構成の概要を Fig.22 に、試料を配置するサンプルセルの写真を Fig.23 にそれぞれ示す。試料はサンプルセル内の熱流束センサー上に設置され、予め設定した運転プログラムに従って制御される弁、圧力計および流量計により印加水蒸気圧力を変化させながら水和脱水実験を繰り返し行うことができる。水蒸気はマスフローコントローラーを通じてサンプルセルへ一定流量が供給され、試料への印加水蒸気圧力が一定になるよう制御弁で排出流量が制御される。試料の水和脱水量はマスフローコントローラーとマスフローメーターの水蒸気流入出量差から経時的に得ることができる。また、試料への熱入出量についても、試料直下の熱流束センサーにより経時的に得ることができる。

本実験では、熱流束計での熱検知量変化により繰り返し水和脱水に伴う II 型化の進行度合いを測定する。水和は $\beta\text{III-CaSO}_4$ のみ行われるため、繰り返し初期の出熱量に対する出熱量の減衰を測定することにより、繰り返し反応による II 型化の進行を算出する。

サイクル運転条件は、サンプルセル 150°C 一定、水和工程での水蒸気圧力を 100kPa、脱水工程での水蒸気圧力を 3.2kPa とし、10min ずつ交互に印加圧力を変えながら水和脱水工程を繰り返した。 MgSO_4 無添加 CaSO_4 については水和脱水サイクルを 100 回、 MgSO_4 2,4mol% 添加 CaSO_4 については 400 回行った。

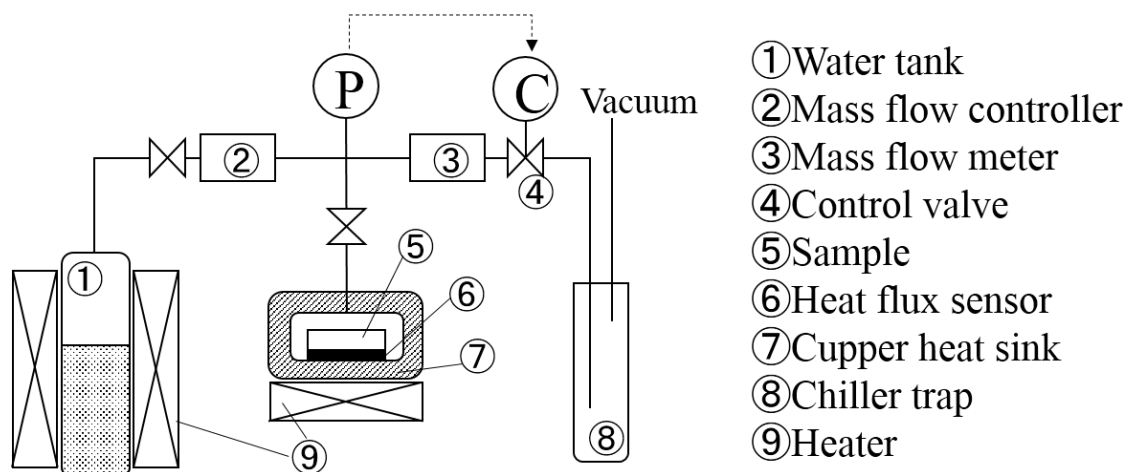


Fig. 22 Schematic of Belsorp-PVT

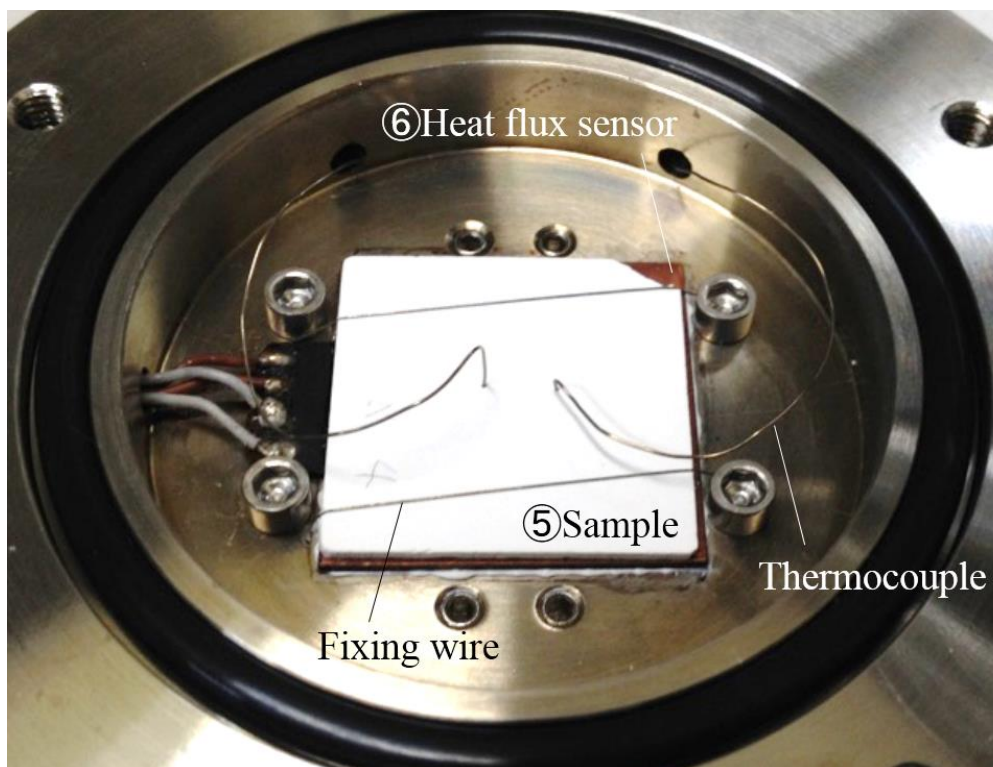


Fig. 23 Photograph of sample cell of Belsorp-PVT and sample fixed

3-3-3 水和脱水サイクル実験での改質 CaSO_4 の劣化抑制効果確認結果

Fig.24 に水和脱水サイクル実験の結果を示す。 MgSO_4 無添加 CaSO_4 に比べ、 MgSO_4 添加 CaSO_4 の出力低下速度は緩やかになっており、ケミカルヒートポンプの運転条件下においても、 MgSO_4 添加は CaSO_4 の II 型化抑制効果があることが確認された。 MgSO_4 添加により、初期出力熱量に対して 80%以上の出力維持が可能なサイクル運転回数までのサイクル運転回数は無添加の 31 回から 112 回と約 3.6 倍となった。 MgSO_4 添加量 2mol% と 4mol% で劣化抑制効果はほぼ同等であった。

また、各水和脱水サイクル実験における水和 3 回目時の水和熱量を表に示す。水和熱量は、 CaSO_4 理論半水和熱量と実験値を比較するため、熱流束計から得られた水和熱量を実水和量 0.5mol あたりの水和発熱量として規格化したものである。 MgSO_4 混合 CaSO_4 と無添加 CaSO_4 の水和熱量は差が $\pm 2\%$ 以内とほぼ変化がみられなかった。

以上より、 CaSO_4 への MgSO_4 の添加は、ケミカルヒートポンプの運転における水和熱量を保ったまま繰り返し耐久性を向上させる手法として、有用であることが確認できた。

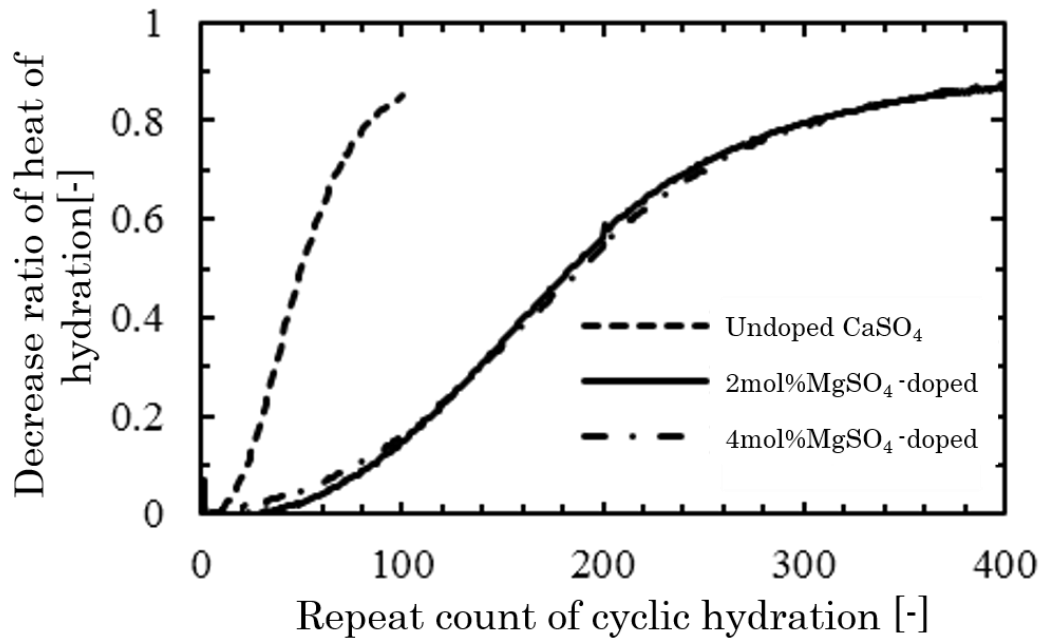


Fig. 24 Decrease ratio of hydration heat output of undoped CaSO₄ and MgSO₄ doped CaSO₄ samples to initial hydration heat output of each samples in hydration/dehydration cycle experiment

Table 8 Heat of hydration heat after 3rd hydration in chemical heat pump operation

	Heat of hydration [kJ/(1/2mol·H ₂ O)]
Undoped CaSO ₄	30.19
MgSO ₄ _2mol%	29.63
MgSO ₄ _4mol%	30.76
Ideal CaSO ₄	32.886

3-4 改質 CaSO₄ の物性測定

MgSO₄ を添加した改質 CaSO₄ について、未改質 CaSO₄ と比較してどのように物性が変化したか、熱分析および X 線回折測定により調べた。

3-4-1 分析方法

MgSO₄ を添加した改質 CaSO₄ に対して行った分析について、以下(a)~(c)に示す。

(a) II-CaSO₄ への転移温度測定

劣化処理を行っていない未改質 βIII-CaSO₄ と MgSO₄ を 2, 4mol% 添加した βIII-CaSO₄ について TG-DTA 測定を用い、乾燥空気中での III 型から II 型への転移温度を測定した。

(b) 活性化エネルギーの推定

(a) と同様の試料について、昇温速度を変化させた DTA 測定を行い、Kissinger の関係式を用いて βIII-CaSO₄ から II-CaSO₄ への相変化に必要な活性化エネルギーを求めた。

Kissinger の関係式は、昇温に伴う発熱/吸熱反応における DTA 波形のピーク温度と活性化エネルギー E の関係を示したものである[7]。Kissinger の関係式では

$$\frac{E}{RT_m} = -\ln\left(\frac{\phi}{RT_m^2}\right) + C \quad (8)$$

が成り立つ。すなわち、昇温速度 φ を変えた DTA 測定を行い、その DTA ピーク温度 T_m を測定することで、活性化エネルギー E が推定できる。R は気体定数、C は積分定数である。

実験では DTA 測定における測定時の昇温速度を 6, 10, 20 K/min とした。

(c) X 線回折測定

MgSO₄ 混合による CaSO₄·0.5H₂O の結晶構造変化、試料内の MgSO₄ の混合状態、MgSO₄ 添加有無での II 型化による結晶構造変化を調べるため、MgSO₄ 添加濃度を変えた試料の X 線回折測定を行った。また、II 型化進行後の回折プロファイルを得るため、サイクル運転を行った後の MgSO₄ 添加 CaSO₄ についても同測定を行った。

3-4-2 分析試料

MgSO₄ 無添加および 1, 2, 4mol% を添加した CaSO₄ 試料を 3-3-1 と同様の手順で作製した。また、水和脱水サイクル実験を行った後の試料として、3-3-2 と同様の条件で 100, 390 回実施したものをを用いた。各試料は、作製後、25°C 50% RH の実験室環境で 1 日以上保管した。CaSO₄ および MgSO₄ 単体は同条件で保管することにより、CaSO₄ · 0.5H₂O および MgSO₄ · 6H₂O に水和する。

3-4-3 改質 CaSO₄ の物性分析結果

(a) II-CaSO₄ への転移温度測定の結果

MgSO₄ 無添加および 2, 4mol% 添加 CaSO₄ について TG-DTA 測定を用い, 乾燥空気中での βIII-CaSO₄ から II-CaSO₄ への転移温度を測定した結果を Fig.25 に示す. DTA 測定結果をみると, MgSO₄ を添加した改質 CaSO₄ の未改質 CaSO₄ に比べ, 180°C 付近に存在する βIII-CaSO₄ · 0.5H₂O → βIII-CaSO₄ の脱水反応のピークがシャープになり, 低温側にシフトしている. また, TG 測定結果では, 青矢印で示した III 型から II 型への相変化を示すピークの位置が, MgSO₄ を添加した改質 CaSO₄ と未改質 CaSO₄ とで異なった. 300°C 以上での重量変化が無いことから, 300°C 以上での DTA ピークに MgSO₄ 由来水和物の脱水の影響が無いことが確認できる. MgSO₄ 無添加 CaSO₄ では 340°C にあった βIII-CaSO₄ から II-CaSO₄ への転移を示す DTA ピークは, 2, 4mol% 添加 CaSO₄ で 408, 415°C と, MgSO₄ 添加によって上昇した.

(b) 活性化エネルギーの推定

昇温速度を変えて DTA 測定を行い, Fig.25 の青矢印で示す II 型への転移ピークが昇温速度によってシフトする様子を測定した. 測定結果から, Kissinger の関係式 Eq. (8) を用いてプロットした結果を Fig. 26 に示す. また, MgSO₄ の各添加量について算出した III-CaSO₄ から II-CaSO₄ への活性化エネルギーを Table 9 に示す. MgSO₄ 無添加 CaSO₄ に比べ, MgSO₄ 添加 CaSO₄ は βIII 型から II 型への活性化エネルギーが上昇する結果となった.

4mol% のほうが 2mol% よりも活性化エネルギーが少し高いという計算結果となったが, DTA による測定では伝熱影響等誤差要因が多く, 有意に高いとは言えないと考える.

Table 9 Activation energy E estimated by Kissinger relation

	E [kJ/mol]
Undoped CaSO ₄	168
MgSO ₄ 2mol%	220
MgSO ₄ 4mol%	229

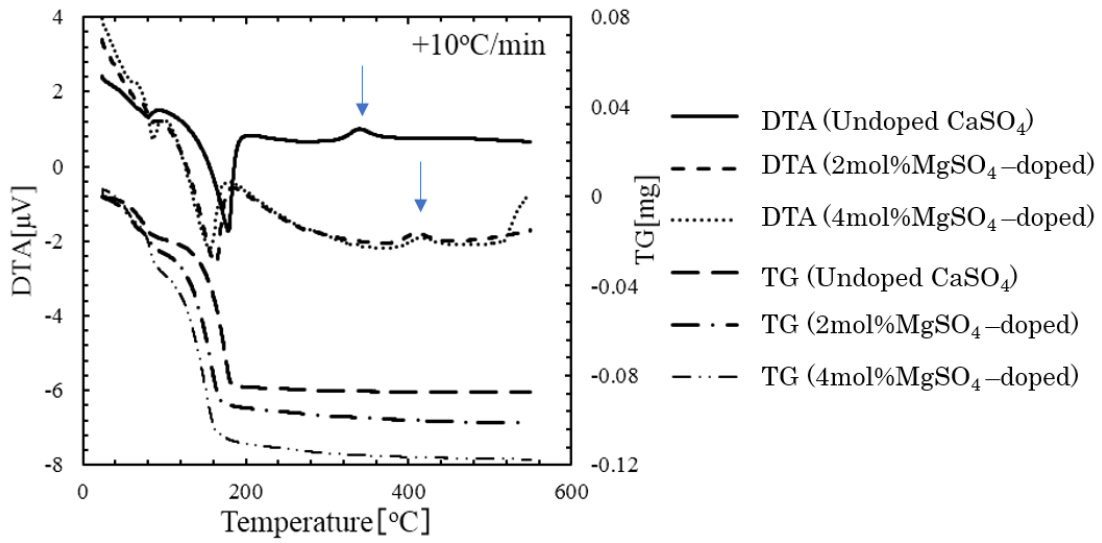


Fig. 25 TG-DTA peaks of CaSO_4 with and without MgSO_4 doping around temperature of phase transition from $\beta\text{III-CaSO}_4$ to II-CaSO_4 in dry air.

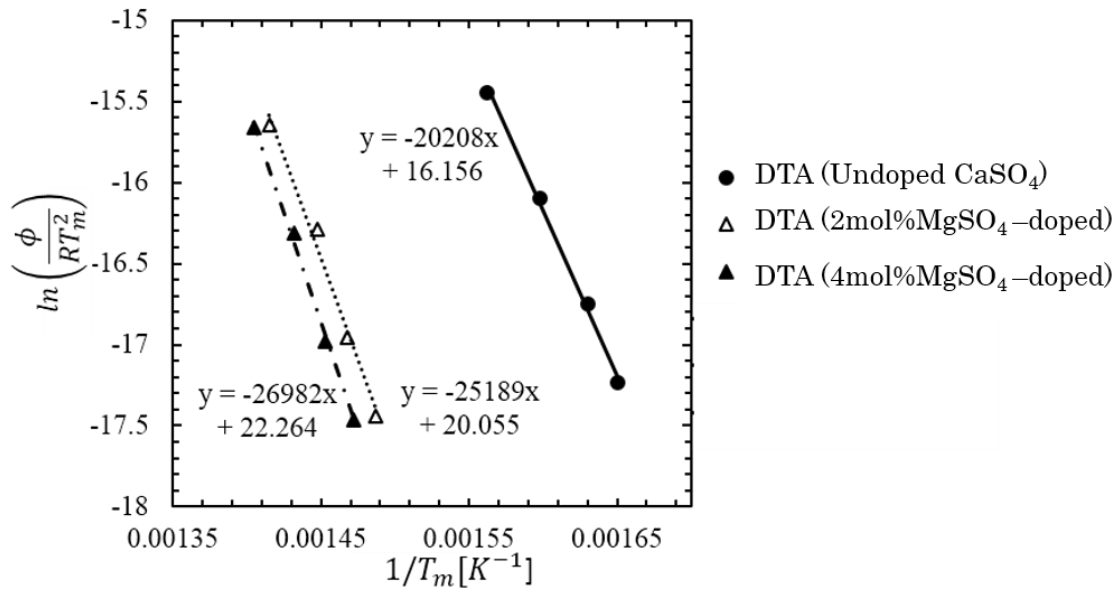


Fig. 26 Plots of Kissinger's relations of CaSO_4 with and without MgSO_4 doping

(c) X線回折測定結果

Fig.27 に示す通り， MgSO_4 添加の有無で XRD 測定でのピーク位置はほぼ同じであり， CaSO_4 の結晶形等の根本的な結晶構造変化は観測されなかった．ただし，わずかながら， MgSO_4 添加による $\beta\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 由来ピーク位置のシフトが見られた．II 型化処理を行っていない MgSO_4 各混合率試料の $\beta\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 由来ピーク ($2\theta \approx 31.7^\circ$) のシフトの様子を Fig.27 にしめす．ピークは MgSO_4 添加量が増加するに従って，回折角が大きくなり，すなわち格子定数が小さくなる方向にシフトした．

また，水和脱水サイクル実験後の II- CaSO_4 由来ピークでも， MgSO_4 添加により格子定数が小さくなる方向のピークシフトが観察された．Fig.28 に 水和脱水サイクルを 100 回行った未改質 CaSO_4 ，水和脱水サイクルを 100 回行った MgSO_4 4mol% 添加 CaSO_4 ，水和脱水サイクルを 390 回行った MgSO_4 4mol% 添加 CaSO_4 の II- CaSO_4 由来ピーク ($2\theta \approx 55.7^\circ$) を示す．各 II 型率はそれぞれ，>90%，37%，>90% である． MgSO_4 混合試料では，比較的低い II 型化率では未改質試料と同じピーク位置であるが，II 型化が進行した試料では，未改質試料に比較して II- CaSO_4 由来ピークの格子定数が小さくなる様子が見られた．ただし，わずかな差であるため測定誤差の可能性も考慮に入れる必要がある．

また， MgSO_4 単体成分の残存も回折プロファイルより確認できた． $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 由来ピーク ($2\theta \approx 16.2, 17.3, 18.1^\circ$) 周辺の回折プロファイルを Fig. 29, 30 に示す．

Fig.29 は水和脱水サイクル実験を行っていない MgSO_4 各添加率試料の回折プロファイルである． MgSO_4 添加率が高いほど $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 由来ピーク強度が高く， MgSO_4 の単体として残存量が増えると推測される．

一方，Fig. 30 は，硫酸マグネシウムの添加率 4%mol の改質硫酸カルシウム試料について，水和脱水サイクル実験による $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 由来ピークの変化を示したものである．II 型率 37% である 100 回のサイクルまでは確認されていた $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 由来ピークは，II 型化率が 90% 以上となった 390 回サイクル後は確認できない強度まで低下した．

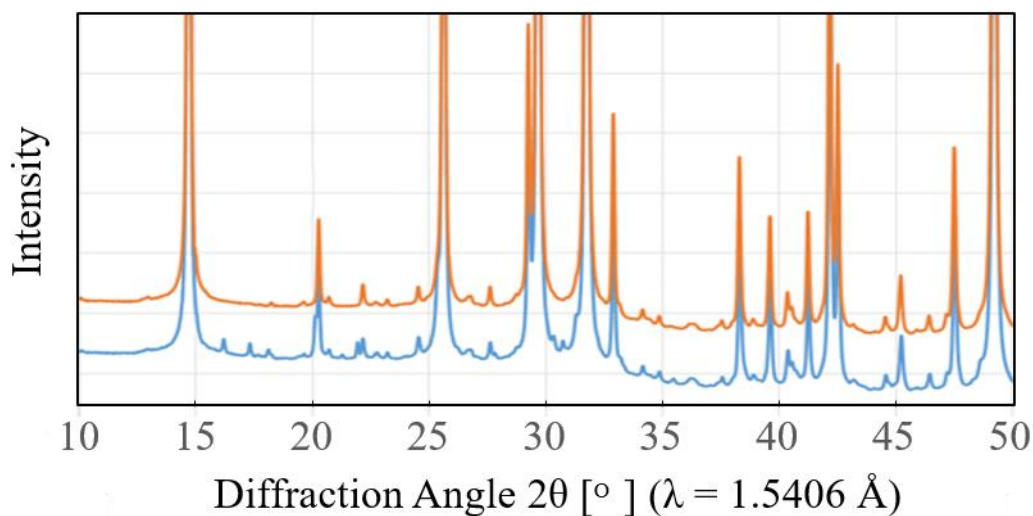


Fig. 27 XRD peaks of undoped- $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (red line) and 2 mol% MgSO_4 doped $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (blue line)

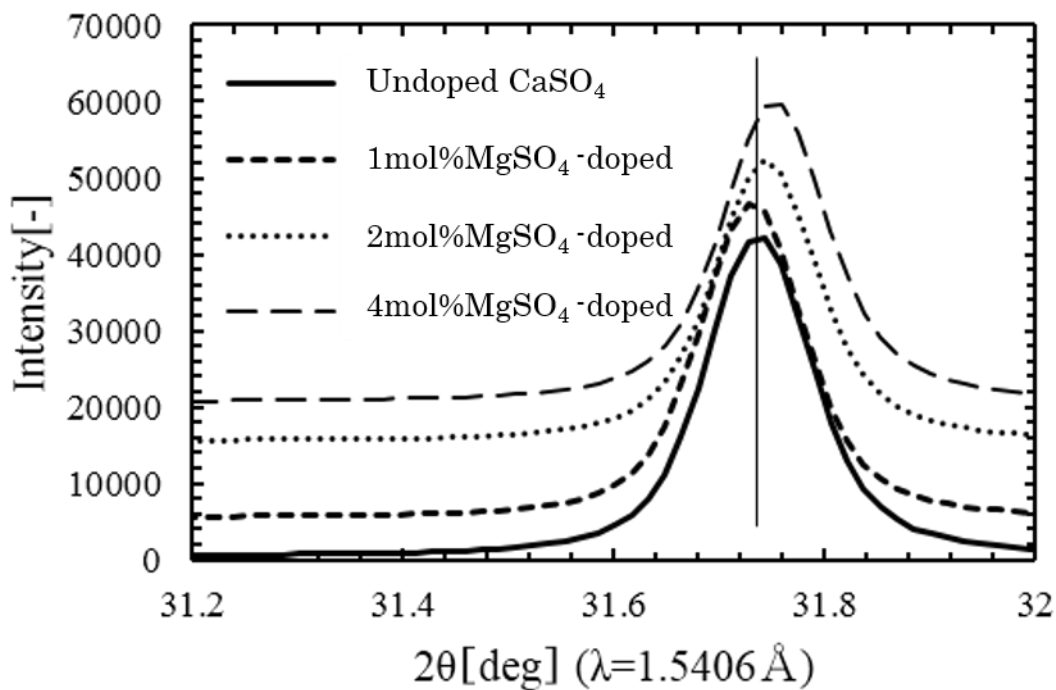


Fig. 27 Shift of XRD peaks around $2\theta = 31.8$ by MgSO_4 doping.

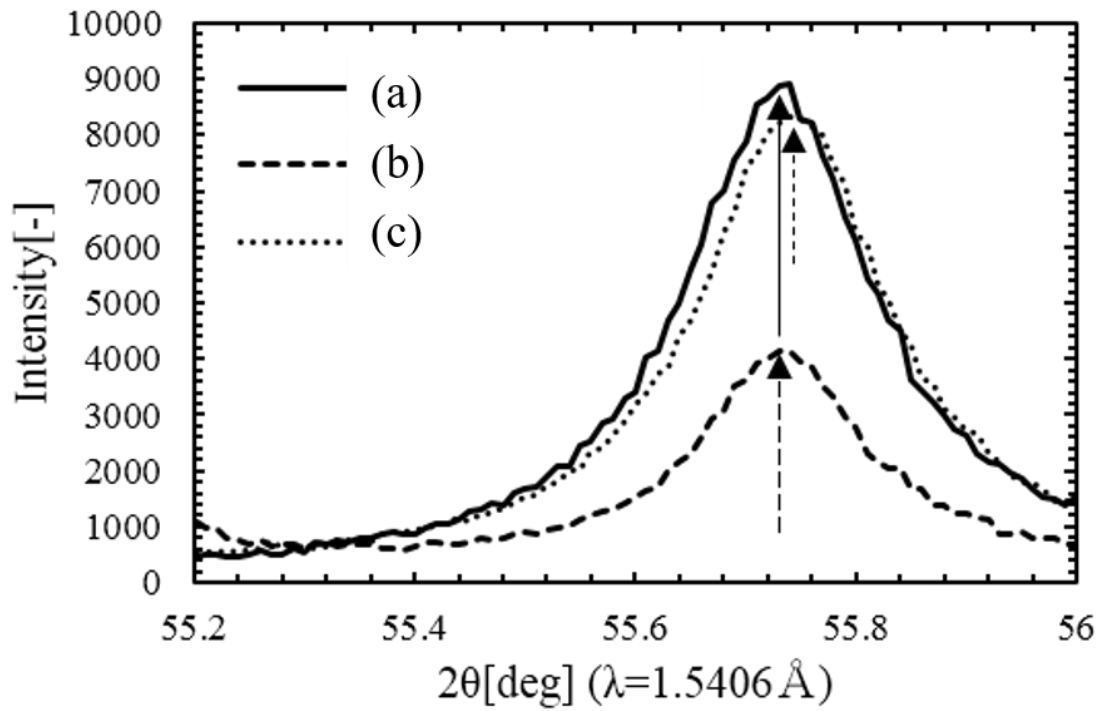


Fig. 28 Differences of XRD peaks of II- CaSO_4 between (a) undoped CaSO_4 after 100 cycles of hydration and 4mol% MgSO_4 doped CaSO_4 after (b) 100 cycles and (c) 390 cycles of hydration.

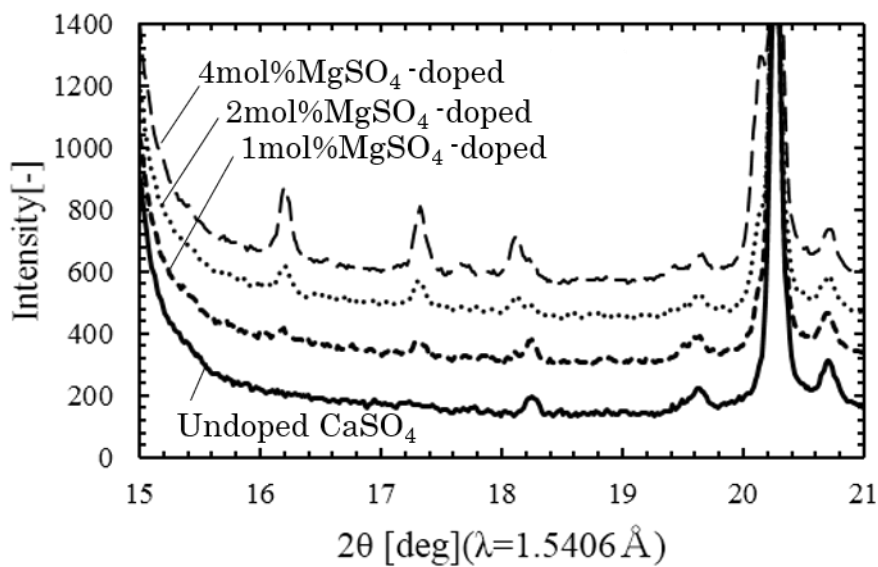


Fig. 29 XRD peaks indicating $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

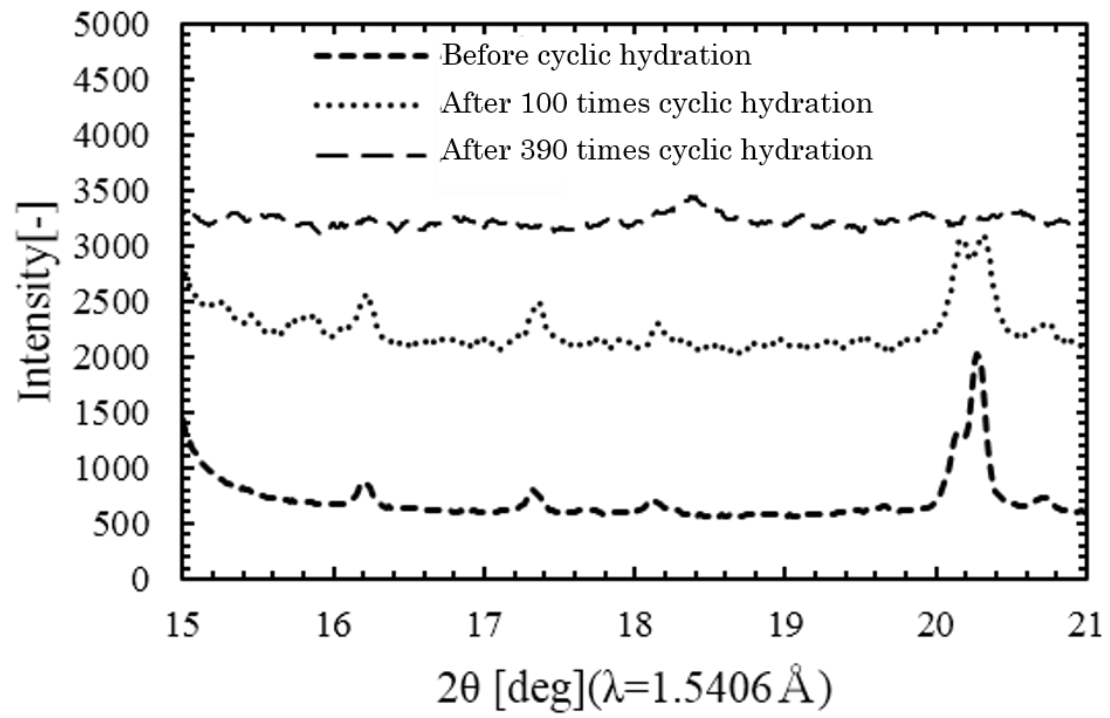


Fig. 30 Extinction of XRD peaks indicating $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ after 390 cycles of hydration for 4 mol% MgSO_4 doped CaSO_4 .

3-4-4 MgSO₄ 添加による CaSO₄ の物性変化に関する考察

II 型化抑制効果と II 型化活性化エネルギー、結晶構造変化の関係について考察を行う。

Fig.24 のサイクル運転において、MgSO₄ の添加率が 2mol% と 4mol% と異なるにもかかわらず、劣化抑制効果が同程度であった。この結果と同じく、Table 9 に示す II 型への活性化エネルギーの値は、MgSO₄ の添加率が 2mol% と 4mol% とで同程度であった。この結果から、MgSO₄ の添加による II 型化活性化エネルギー上昇が、水和脱水サイクル運転における II 型化抑制効果を引き起こしていると考えられる。

また、MgSO₄ 添加による結晶構造の変化について、CaSO₄·0.5H₂O の結晶格子がサイクル運転前においても縮小していることから、試料作製段階で Mg 原子が Ca サイトに置換され取り込まれていることが推測される。格子定数が小さくなるのは、Ca²⁺ に比べ Mg²⁺ のイオン半径が小さいことに起因すると考えられる。

また、Fig. 28 において、II 型格子定数の縮小は十分に II 型化が進んできてからみられることから、次の予想がなされる。まず 1 つは、II-CaSO₄ 構造にも MgSO₄ が取り込まれることであり、もう 1 つは、II 型化は MgSO₄ が十分に混合されていない部分から開始され、MgSO₄ が取り込まれる部分での II 型化は非混合部に次いで行われるということである。後者を鑑みると、CaSO₄ への MgSO₄ の十分な混合、おそらくは Ca サイトの Mg 原子置換が十分かつ均等になされることが、より高い II 型化抑制効果を生むために必要と予想される。

上記のように、MgSO₄ は CaSO₄ の結晶内に取り込まれ、CaSO₄ の構造を変化させており、このことが II 型化抑制効果を発現していると予想される。以上のことから、II 型への活性化エネルギー上昇は、結晶構造が変化することによると予想するのが妥当と考える。すなわち、CaSO₄ の Ca サイトに取り込まれた Mg 原子が、III 型から II 型への遷移を阻害するため、遷移により高いエネルギーが必要となる。これが活性化エネルギーの上昇という形で測定される。

ただし、取り込まれる Mg 原子が多いほど活性化エネルギーが高まるのではなく、ある一定量以上のドーブは逆に結晶構造を不安定にし、II 型への転移を促進する可能性がある。これは、スクリーニングにおいて、他の硫酸化合物では濃度上昇に伴い II 型化が促進されることから懸念される。とはいえ、MgSO₄ 添加においては 2mol% と 4mol% でサイクル運転における II 型化抑制効果が同程度であること、Fig.29 に示される添加量増加に伴う MgSO₄ の単離割合の増加から、CaSO₄ の結晶への Mg 原子取り込み量には制限があり、かつ、単離した MgSO₄ は II 型化を促進させることはないかと予想される。CaSO₄ の結晶への Mg 原子取り込み量には制限があると予想はされるが、一方で、試料作製時の CaSO₄·2H₂O への硬化時に Ca サイトに取り込まれる Mg 原子の量は、よりゆっくりと硬化させることにより増加させることが可能であると予想できる。上述の議論より、Ca サイトの Mg 原子置換が十分かつ均等になされることは II 型化を抑制するうえでのポイントとなり、試料作製時の CaSO₄·2H₂O への硬化を緩やかにいき、Mg 置換率を上げることは、劣化抑制効果を高めると予想される。次項では、Mg 置換率を向上させるために、試料作製において硬化抑制剤を用いた

検討結果を示す。

3-5 硬化遅延剤を用いた MgSO_4 添加 CaSO_4 の II 型化抑制

上述の通り、硫酸マグネシウムの添加量が 2mol% 以上では II 型化の活性化エネルギーに大きな差は見られなかった。また、X 線回折の結果から硫酸マグネシウム水和物由来のピークが添加量増加に従って増加することを確認した。すなわち、単純な添加量増加による硫酸カルシウム結晶内への Mg 置換量には限界があった。

硫酸カルシウム結晶内により多く、より均一に Mg 置換を行うことで II 型化抑制効果が高められる可能性を考え、試料作製時の硬化速度に着目した。 CaSO_4 は水和混練時、一旦水に溶解したのちに、溶解度の低い $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の形で晶出することで硬化する。Mg 原子の Ca サイトへの取り込みは、この時起こっていると考えられる。硬化速度を遅くすることにより、Mg 原子はより多く、均一に取り込まれやすくなると予想される。

さらに、 CaSO_4 自体の結晶性の向上によって、結晶欠陥が減少することによる II 型化抑制効果も見込むことができる。結晶欠陥は局所的なポテンシャルエネルギーが増加するため、II 型化へ活性化エネルギーを超えやすくなり、相変化が起こりやすくなると想定されるためである。

上記のように、Mg 原子の Ca サイト置換は硫酸カルシウムの混水硬化時に行われるため、石膏の硬化遅延剤を併用することで、混水硬化時の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の晶析速度を抑え、Ca サイトへの Mg 置換を均一に取り込みやすくすることができると考えられる。実際に、筆者の所属する株式会社リコーでの検討において、いくつかの硬化遅延剤で II 型化抑制効果の向上が見られた。

Fig.31 に、硬化遅延剤である酢酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を添加した MgSO_4 添加 CaSO_4 の水和脱水サイクル運転の結果を示す。試料作製と実験方法は 3-3 に準じて行った。ただし、試料作製において、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ は、水溶液中に溶解させて混合した。Fig.31 から、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を MgSO_4 と複合添加することで、 MgSO_4 のみを添加したものと比べても、改質 CaSO_4 の出力低下速度は緩やかになっており、水和脱水を繰り返すケミカルヒートポンプ運転条件下においても II 型化抑制効果があることが確認できる。初期熱出力量に対して 80% の出力を維持できるサイクル運転回数をひとつの基準とすると、未改質 CaSO_4 の約 30 回から、 MgSO_4 添加では約 110 回、 MgSO_4 と $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の複合添加では約 200 回となり、複合添加では 6.7 倍のサイクル耐久性向上が見られた。 MgSO_4 と $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を複合添加した試料の反応熱量は、未改質 CaSO_4 に比べ若干低下するものの、その減少割合はおよそ 2.5% 程度と、化学蓄熱材としての機能を保っており、添加材の混合はケミカルヒートポンプ運転時の耐久性向上に有効な手法といえる。

Fig.32 に未改質 $\beta\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 MgSO_4 を添加した $\beta\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 MgSO_4 と $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を複合添加した $\beta\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ の SEM 画像を示す。未改質 $\beta\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ と MgSO_4 を添加した $\beta\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ では、結晶外観に大きな変化は見られない

が、 MgSO_4 と $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を複合添加した $\beta\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ では、針状の結晶サイズが太く成長していることが見て取れる。 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の硬化遅延効果により Mg 原子の Ca サイト取り込みがより行われたことだけでなく、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の混合により、結晶成長方向が変化して結晶構造の安定性が高まり、劣化抑制効果が向上している可能性も示唆される。

また、本論文での記載は行わないが、筆者ら株式会社リコーの研究グループは、さらなる添加剤の選定などにより、未改質 $\beta\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ に比べ、繰り返し耐久性を約 130 倍に向上させることに成功している。

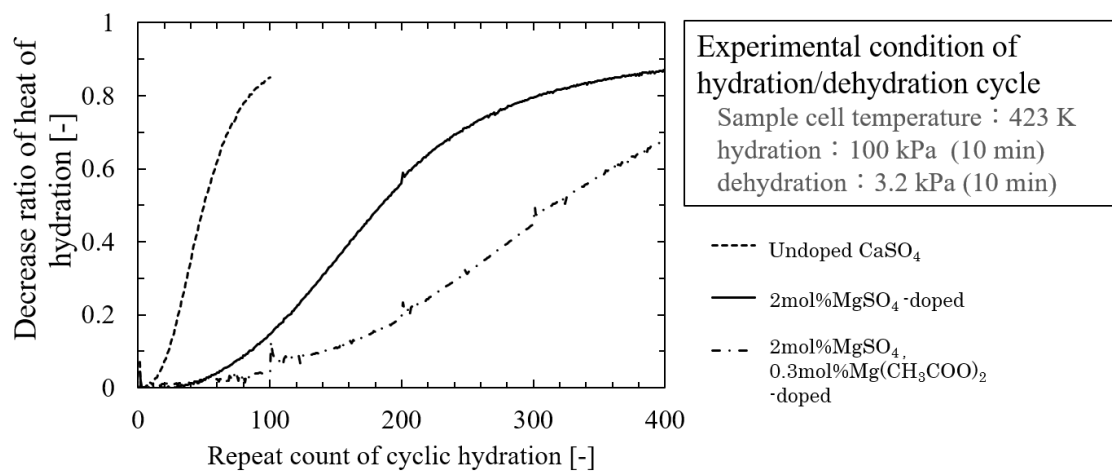


Fig. 31 Decrease ratio of hydration heat output of undoped CaSO₄ and refined CaSO₄ samples to initial hydration heat output of each samples in hydration/dehydration cycle experiment.

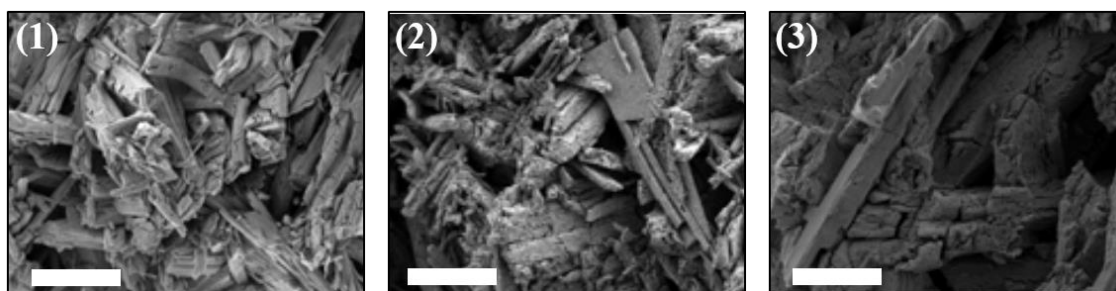


Fig. 32 SEM images of CaSO₄ · 0.5 H₂O samples.

(1) undoped CaSO₄, (2) CaSO₄ mixed with MgSO₄ 2% mol, (3) CaSO₄ mixed with MgSO₄ 2% mol and Mg(CH₃COO)₂ 0.3% mol. All samples were heated at 423K for 5 h in vacuum, and maintained at 298 K and relative humidity of 50% for more than a week for hemi-hydration.

Scale bars are 10 μm.

4 結言

本章では、ケミカルヒートポンプの運転時における 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 CaSO_4 の改質を検討した。 CaSO_4 の水和反応不活性化は $\beta\text{III-CaSO}_4$ がより安定な結晶構造である II-CaSO_4 に相変化に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、 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 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、 MgSO_4 添加による CaSO_4 の物性変化について分析した。 MgSO_4 添加 CaSO_4 は未改質 CaSO_4 と比較し、 $\beta\text{III-CaSO}_4$ から II-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、 $\beta\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ と II-CaSO_4 の結晶格子が小さくなることが確認された。

さらに、 MgSO_4 の CaSO_4 への混合状態改善および 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、 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 CaSO_4 に比べ、約 6.7 倍に向上した。

本章では、 CaSO_4 の繰り返し耐久性を向上させる材料開発手法の足がかりを見つけることができた。この結果は、高温域における CaSO_4 のケミカルヒートポンプ利用への有効な一歩となるだろう。

参考文献

- [1] 無機マテリアル学会編, “セメント石膏・石灰ハンドブック”, 技報堂出版, (1995)
- [2] J. J. Gardet, et.al., *Cement and Concrete Research*, **6**, 193-200, (1976)
- [3] M. Richter, E. M. Habermann, E. Siebecke, M. Linder, *Thermochimica Acta*, **659**, 136-150, (2018)
- [4] J. H. Lee, H. Ogura, S. Sato, *Appl. Therm. Eng.*, **63**, 192-199, (2014)
- [5] A. Bachiorrini, A. Negro, M. Murat, *Tonind.Ztg.*, **99** (10), 254-261, (1975)
- [6] M. Murat., *Gypsum & Lime.*, **162**, 201-206, (1979).
- [7] H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**(11), 1702-1706, (1957)

第2章

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熱出力密度向上と運転効率

1 緒言

緒言で述べた通り、130~150°Cの工場排熱を活用して150°C以上の熱出力を得る昇温式ケミカルヒートポンプとして、CaSO₄の水和反応を用いたケミカルヒートポンプは有望である。しかしながら、実用化に向けての課題として、第1章で述べたCaSO₄の不活性化以外にも、熱入出力密度の向上が求められる。

熱入出力密度向上は、実用化に向けた装置サイズによるコスト構造の問題である。ここで、熱入出力密度とは、熱交換器に化学蓄熱材を充填した反応器モジュールの体積当たりの熱入出力であり、単位はkW/m³である。反応器モジュールを封入した反応容器全体の体積や、あるいはケミカルヒートポンプシステム全体の体積での熱入出力を論じる場合もあるが、本研究においては、反応器モジュールの体積での記述とする。これは、反応器モジュールの熱入出力密度向上のための設計検討において、反応速度の向上に関する比較がしやすくなるためである。

CaSO₄半水和物の蓄熱密度は0.6 GJ/m³と、他の化学蓄熱材に比べて比較的低い値となっている。しかしながら、ケミカルヒートポンプは蓄放熱をいかに早く繰り返すことができるかという熱入出力密度で実際の装置サイズが決定する。そのため、蓄熱材を充填した熱交換器である反応器モジュールの体積当たり・時間当たりの熱入出力を高めることが装置サイズのコンパクト化に重要となってくる。ケミカルヒートポンプシステムの装置容積は、ガス拡散の流路分の空間を考慮して反応器モジュールを封入した反応容器、凝縮器と蒸発器、およびポンプや制御系のサイズにより決定されるが、特に化学蓄熱材の充填される反応器モジュールの体積は、ケミカルヒートポンプシステム全体の装置サイズを決定する。

装置サイズが大きくなれば、装置コストの増大により投資対効果が得られなくなり導入が難しくなるほか、導入先のスペースの問題でそもそも導入できないということも起こりうる。熱出力の向上のための反応器モジュール設計は実用化に重要な開発要件である。

ケミカルヒートポンプの熱入出力は、化学蓄熱材充填層での水蒸気拡散速度、水和・脱水反応速度、化学蓄熱材充填層の熱移動によって決定される総括反応速度に対応する。先行研究においては、高い熱出力を実現するため、特に熱移動の向上に注力されてきた。フィンなどによる熱交換器設計や、化学蓄熱材層自体の熱伝導向上が検討されている[1][2]。化学蓄熱材層自体の熱伝導向上のうち一般的な方法は、化学蓄熱材と高熱伝導率のグラファイトカーボンを混合した複合材料の開発である[3]。グラファイト炭素複合化学蓄熱材の有効熱伝導率は、化学蓄熱材のみの充填層の熱伝導率よりも最大で10倍に増加することが報告されている[4]。

これまでCaSO₄の水和反応を用いたケミカルヒートポンプで報告されてきた研究は、熱交換器へCaSO₄粒子を充填するタイプのものであった[5][6]。粒子充填タイプでは、水蒸気の拡散は確保できる一方、粒子間および粒子と熱交換器間の熱伝達が悪く、低い熱入出力密度しか得られないという問題があった。この問題に対し、CaSO₄はその石膏としての利用方法から、粒子形状ではなく、ブロック状の形状を容易に選択できることに着目する。すなわ

ち、III-CaSO₄ および III-CaSO₄·0.5H₂O は水と混合することによりスラリーになり、CaSO₄·2H₂O として連通孔を持つ多孔質ブロック状に凝固することができる。CaSO₄·2H₂O は加熱脱水により、容易に βIII-CaSO₄·0.5H₂O にすることができる。これにより、熱交換器にスラリーを充填することにより、バインダーなしで熱交換器に簡単に、密着性良く担持することができる。このように、担持させた CaSO₄ ブロックは、粒子タイプと比較して熱交換器との接触熱伝達の向上と、化学蓄熱材層の熱伝導率向上が期待できる。

また、反応に用いる βIII-CaSO₄ および βIII-CaSO₄·0.5H₂O は、分子量当たりの体積の差が1%以下と小さい。そのため、CaSO₄を用いる熱交換器においては、その形状がブロック状であっても、膨張収縮による熱交換器との接触状態の変化による熱出力密度の低下影響を考慮する必要が無く、熱交換器の設計が容易であるというメリットを持つ。一方で、化学蓄熱材層の水蒸気透過性については粒子充填型よりも低いいため、水蒸気の流路を考慮した熱交換器の設計が必要となる。

CaSO₄の水和脱水反応の速度は十分に速く、蓄放熱の熱入出力密度は、主に熱伝導と物質拡散により律速される。熱出力の向上のための反応器モジュールの設計に関して、実験的な検討について本章にて述べる。

本章では、改質した CaSO₄ の水和反応を利用する昇温式ケミカルヒートポンプにおける熱出力特性向上を目指し、熱交換器を作製し、実験により熱入出力密度を測定した。また、実験によって得られた熱交換器の熱入出力密度などの結果から、性能係数 (Coefficient of Performance :COP) および2 バッチシステム運用時の1時間当たりの熱出力密度を算出した。ここで2 バッチシステムとは、反応容器を2つ具備し、2つの反応容器の蓄熱工程、放熱工程を交互に同時切り替えを行い、連続した熱入出力を行うケミカルヒートポンプシステムを示す。

まず、熱交換器として市販の車載用ラジエータを流用して化学蓄熱材層から熱媒への熱伝導性を確保した反応器モジュール、および水蒸気拡散を改善するためのスリット流路を設けた反応器モジュールの熱入出力密度を実験により求めた。

さらに、実験により得られた結果から、2 バッチシステムケミカルヒートポンプ運用時の運転条件を検討した。蓄放熱の切り替えを行う熱回収率、および蓄放熱切り替えにかかる準備時間を運転条件パラメータとして、1時間当たりの熱出力量、および排熱 COP を整理してまとめた。

2 ケミカルヒートポンプ運転実験装置

ケミカルヒートポンプ運転実験のために構築した実験装置について説明する。

2-1 装置全体の概要

Fig.33, 34 に装置概要を示す。実験に用いたケミカルヒートポンプ実験機は、反応容器、蒸発器、凝縮器から構成される。反応容器は全て真空容器となっており、それぞれの容器はNW40配管で接続され、蒸発器、凝縮器の直上にエアバルブが配置される。反応容器内の圧力は、セラミックキャパシタンスマノメータにより測定することができる。

反応容器には、化学蓄熱材の充填された熱交換器が封入される。熱交換器は反応容器外部と熱媒配管でつながっており、熱媒との熱交換により熱エネルギーの授受が可能である。蒸発器、凝縮器は滴下型を採用し、蒸発凝縮器の容器内に、熱媒の流れる蒸発・凝縮配管が配置されている。蒸発・凝縮配管は、蒸発凝縮器の外部と熱媒配管でつながっており、熱媒との熱交換により熱エネルギー授受が可能である。外部熱媒は恒温槽および、インバータ制御可能な流量調整可能なポンプと接続されており、温度と流量がコントロールできる。各熱媒温度は、熱交換器又は蒸発・凝縮配管の熱媒入力直前と直後の配管内に配置された白金測温抵抗体で測定される。流量についても流量計により測定し、実測値を得ることができる。熱媒は、熱交換器にはシリコンオイル、蒸発・凝縮器には純水を用いた。

また、内部の水蒸気圧力が外部環境温度(室温)の飽和水蒸気圧力より高くなる条件では、反応容器、蒸発器、凝縮器や接続配管の内壁に凝縮が発生し、熱ロスとなり熱量計測が正常に行えないばかりでなく、残存する凝縮水により継続した実験が不可能になる。よって、凝縮防止のため装置外部をヒーターで加温する構成とした。装置外壁全体(配管および反応容器・蒸発凝縮器)にシリコンラバーヒーターを配し、断熱材で覆う構成とした。概観を Fig. 35, 36 に示す。

実験装置に使用した機器を Table 10 にまとめる。

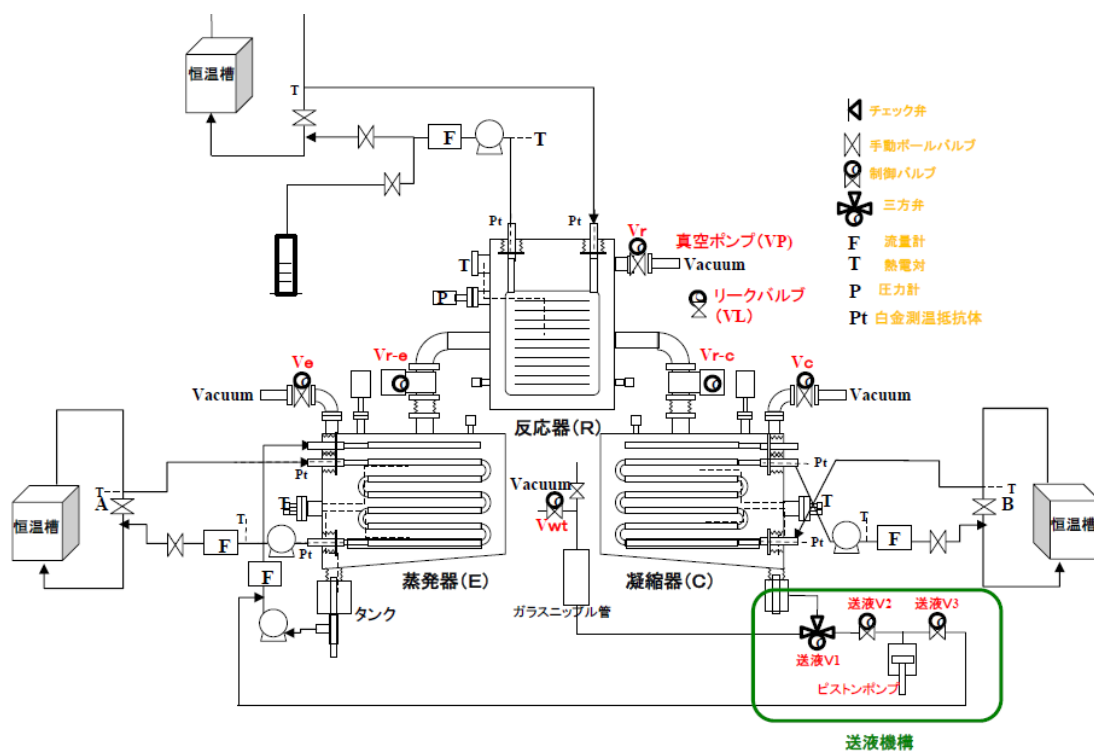


Fig. 33 Schematic of Chemical heat pump apparatus

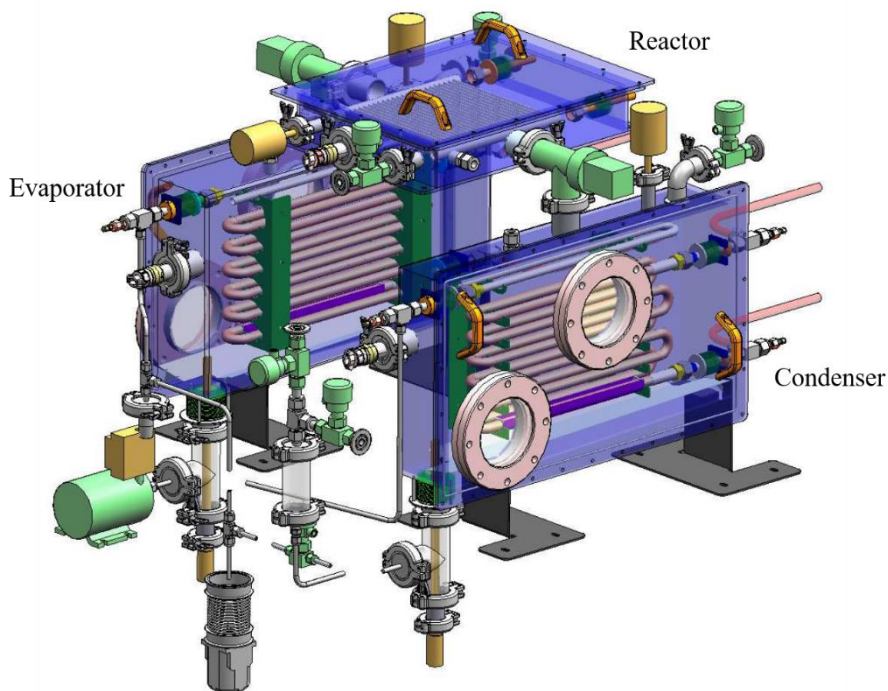


Fig. 34 Illustration of chemical heat pump apparatus

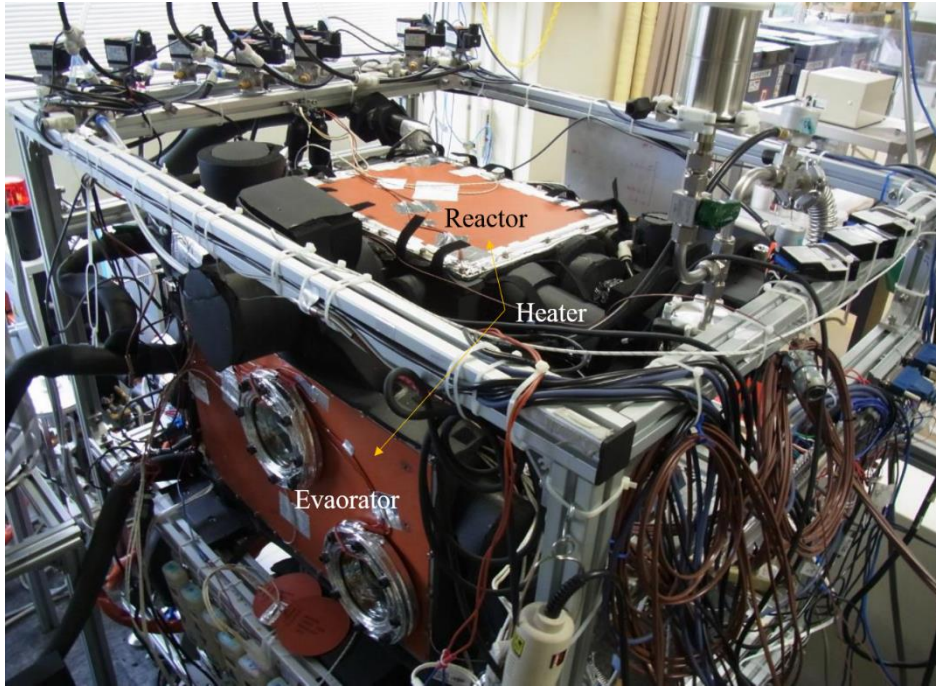


Fig. 35 Photograph of container heating heater

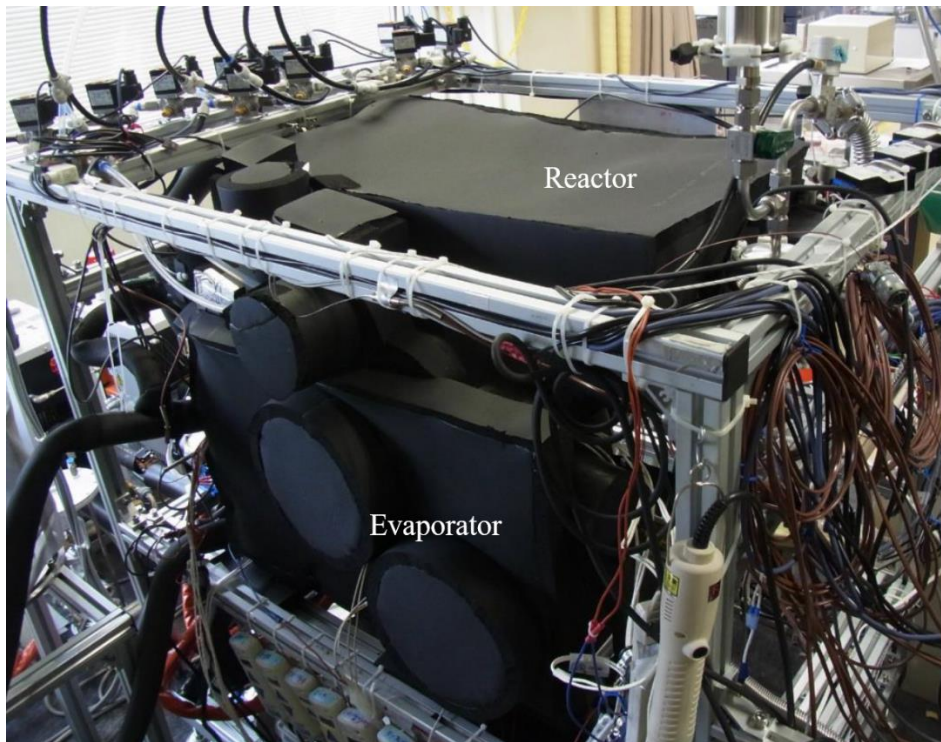


Fig. 36 Photograph of chemical heat pump apparatus with heat insulation

Table 10 Components of chemical heat pump apparatus

Components	Location	Product name · model number (manufacturer)
Constant temperature bath	Reactor	MCAX-20-J (MATSUI MFG)
	Condenser	CFA610 (YAMATO)
	Evaporator	HTC-1000 (AsONE)
Heat medium pump	Reactor	Magnet pump MMP11 (SANWA HYDROTECH)
	Condenser, Evaporator	Magnet pump MA60 (SANWA HYDROTECH)
Inverter	Heat medium piping	FREQROL-E700 series : FR-E710W (MITSUBISHI ELECTRIC)
Flow meter	Heat medium piping	W-3013-R2-FS30-A (TOKYO KEISO)
Vacuum gauge	Container	Ceramic capacitance manometer series : CCM-100D, CCM-1000D (ULVAC)
Thermometer	Inlet and outlet of heat medium of heat exchangers	Platinum resistance temperature detector
	The others	T-type thermocouple
Heater	Outer wall of container	Silicone rubber heater (HAKKO ELECTRIC)
Heater controller	Outer wall of container	Digital fine thermo DG2N-100 (Hakko ELECTRIC)
Insulation	Outer wall of container	Armaflex (ARMACELL)
Heat medium	Reactor	Silicone oil TSF451-50 (MOMENTIVE)
	Condenser, Evaporator	Pure water

2-2 反応器モジュール

化学蓄熱材を充填する熱交換器として、日本軽金属社製の車載ラジエータ用熱交換器 PC137-10-010 (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) を加工して用いた。細かなフィンと複数の並列プレート型熱媒配管により、化学蓄熱材との熱伝達が効率よく行える熱交換器である[7]。

化学蓄熱材を充填した熱交換器である反応器モジュールは、Fig.37 のように反応容器内に配置される。また、反応容器からの伝熱影響を極力避けるため、熱交換器は反応容器下部に配置された 4 本の支持棒上に点受けで設置され、熱媒導入に関しても、ベローズ配管を用いて伝熱抵抗を高めている。細部の概要図を Fig. 38 に示す。

熱交換器は、日本軽金属社製熱交換器 PC137 をそのまま利用したものと、水蒸気拡散流路を確保するためのスリット加工を施したものを利用した。Fig. 39 に、熱交換器の構造を示す。Fig.39(a)は、スリット加工を施していない日本軽金属社製熱交換器 PC137 の外観であり、Fig.39(b)はスリット加工の位置を示している。また、Fig.39(c)は、スリット加工を施した熱交換器に CaSO_4 を担持させた写真である。アルミニウム製のフィンの中央部に深さ方向に貫通するよう、ワイヤーカットにより 1mm 幅のスリットを加工した。ただし、スリット加工を施したものは、端部の L 字金具部と熱媒配管で挟まれたフィン部は全て切り落とし、化学蓄熱材充填も行っていない。そのため、スリット加工を施したものと施していないものは、化学蓄熱材の充填部体積 (Fig. 39(a) Reactor Volume) が異なり、それぞれ 1.059 L, 1.151 L である。充填部体積は、プレート状熱媒配管とフィンで構成される体積とし、プレート状熱媒配管に熱媒を分配する分配配管は体積に含まない。今後の熱交換器の改良設計において、上述した充填部の構造に注目することから、体積当たりの熱入出力、すなわち熱入出力密度を比較しやすくするため、側部の円筒状の熱媒分配配管を抜いて、以降の結果を整理する。

化学蓄熱材は、第 1 章で示した改質 CaSO_4 を用いた。すなわち、 $\alpha\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ に対して MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ をそれぞれ 2 %mol, 0.3 %mol 混合した改質 CaSO_4 を用いた。化学蓄熱材の充填は、上記材料を§1 に記載の方法で混水し 60 秒の攪拌後、 CaSO_4 スラリーを熱交換器に流し込み、硬化させることで行った。改質 CaSO_4 は $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の状態で化学蓄熱材充填部にてブロック状に硬化するため、フィンと良好な熱伝導を持った状態で保持される。スリット加工を施した熱交換器については、スリット部に厚み 1mm のプラスチック製スペーサーを導入したあとスラリーを流し込み、硬化後にスペーサーを除去した。どちらの熱交換器でも、熱交換器下部をテープで封じ、スラリーが流れ落ちないようにしており、硬化後にはテープを除去した。充填後の熱交換器を真空オーブンにて 423K で 5 時間、無水物状態の改質 CaSO_4 となるまで加熱真空脱水した。その後、298 K, 相対湿度 50% で 1 週間以上保管した。これにより、改質 CaSO_4 の半水和が進み、 $\beta\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ となる。スリットのない熱交換器では、反応層の最大水蒸気拡散長は、化学蓄熱材充填の再表面から、深さ方向の中央部までの 11mm であるが、スリットのある熱交換器の反応層の最大水蒸気

拡散長は、スリット面から伝熱配管方向に垂直な方向で 3.5mm に短縮される。スリット加工を施した熱交換器の合計化学蓄熱材充填量は、スリットのないものと比べて少ない一方で、物質拡散は促進される。

熱交換器および化学蓄熱材の寸法や充填量を Table 2-2 にまとめる。

Table 11 Heat exchanger dimensions, etc.

Item	Slits	Dimensions, etc.
CaSO ₄ filling section dimensions	Without slit	244mm×218mm×22mm (1.151 L)
	With slits	224mm×218mm×22mm (1.059 L)
Filling amount of refined CaSO ₄	Without slit	1033 g
	With slits	941 g
Plate tube of heat medium	Both	Tube thickness 1.9 mm, Plate pitch 10 mm, Plate tube number 23, Al thickness 0.5mm, Heat medium flow path 0.9 mm × 20 mm
Aluminum Fins	Both	Width 21.65 mm, Fin pitch 1.5mm, Fin number toward flow path direction 144

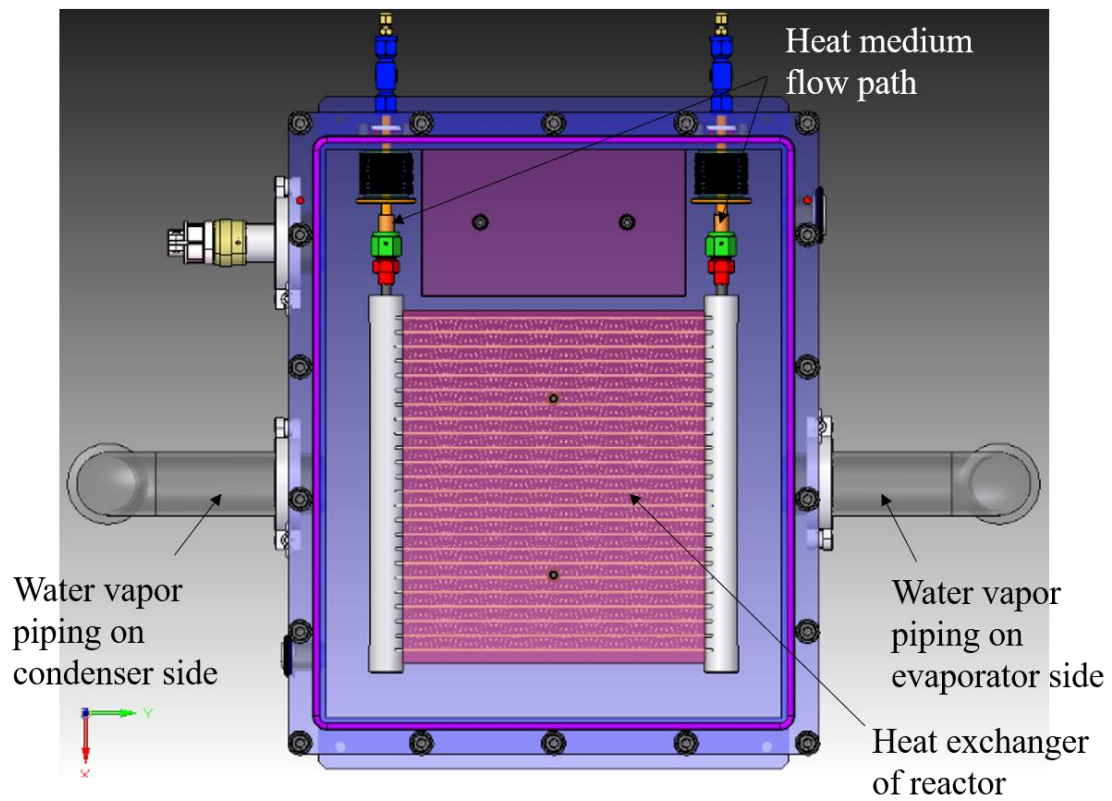


Fig. 37 Position of heat exchanger in reactor container

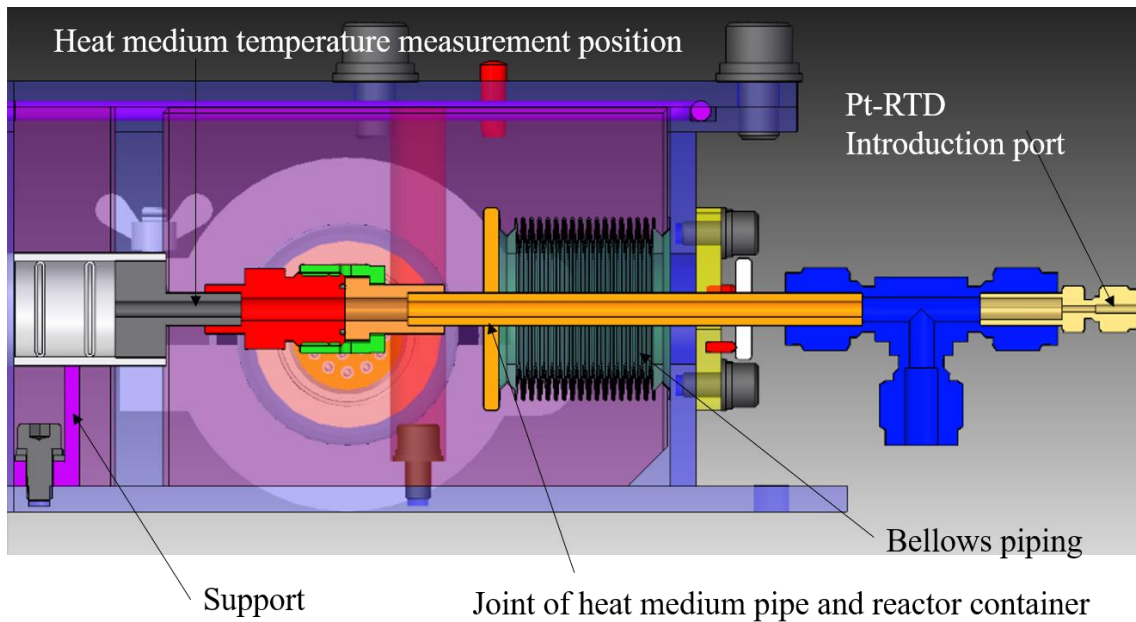


Fig. 38 Installation of heat exchanger and heat medium introduction part in reactor

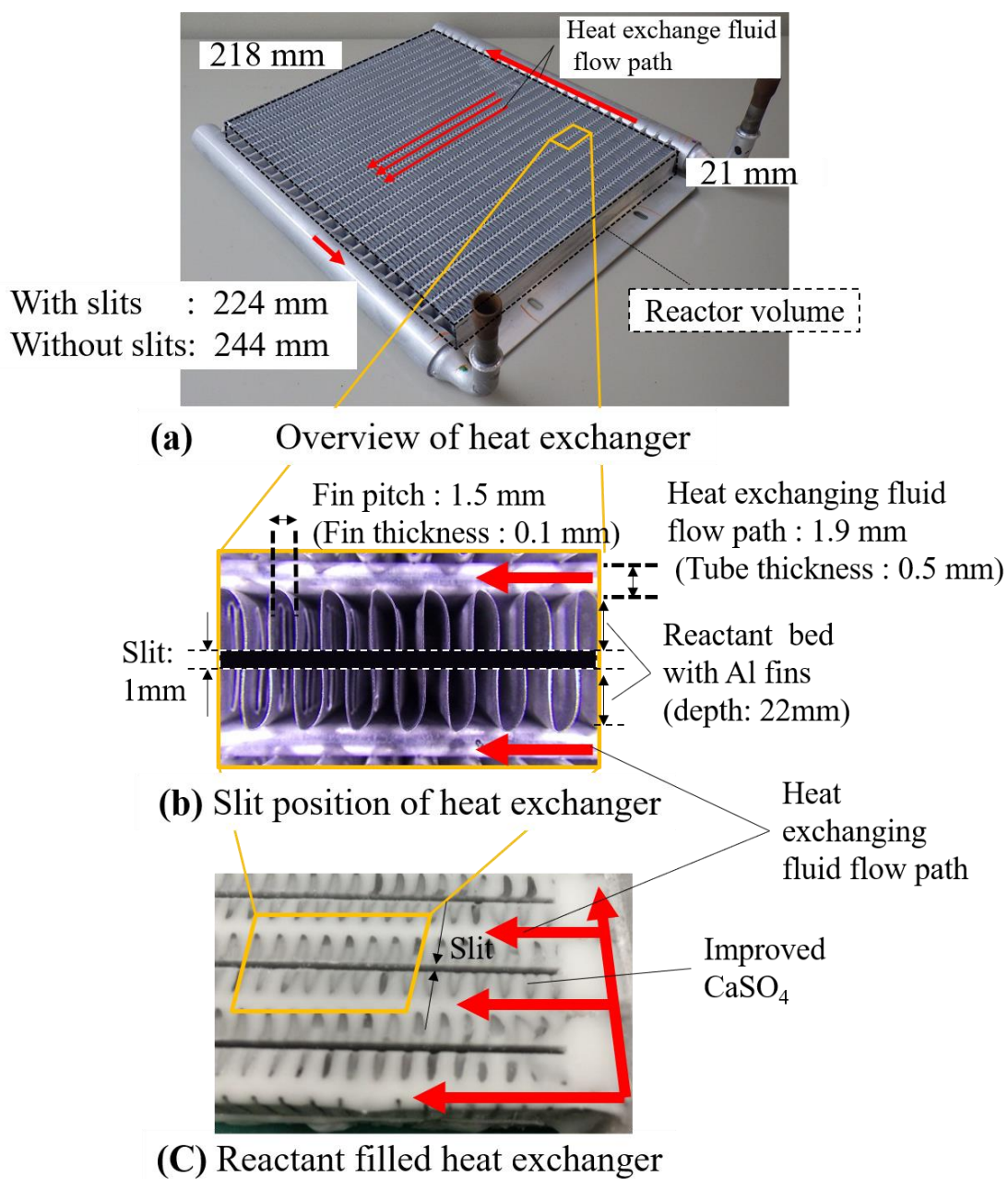


Fig. 39 Photograph of heat exchanger (a) overview of heat exchanger without slit, (b) slit position of heat exchanger and (c) reactant filled heat exchanger

2-3 蒸発器・凝縮器

蒸発器は滴下型を採用し、蒸発・凝縮熱を測定できる形にモディファイして設計した。Fig.40 に構造の模式図を示す。蒸発器容器内に、蒸発用熱交換器として、20cm の高性能凝縮管コンデクロス（コベルコ製）を5往復するよう、U字の銅管でロウ付け接続して配置した。蒸発用熱交換器に対して上部より水を滴下させて表面を濡らし、熱交換器内を流れる熱媒により加熱することで蒸発を行う。蒸発に使われた熱エネルギーは、熱媒配管の出入り口の温度差と流量から算出することができる。滴下配管は SUS チューブ下部に穴をあけた構造で、容器下部に配置された液溜めからポンプにより組み上げられた水が滴下されるようになっている。滴下された水は、熱交換器により構成された熱交換器の表面を濡らしながら流れ落ち、熱交換器下部に設置された滴下水誘導樋によって、蒸発容器内部と直接接触せずに液溜めに誘導される。液溜め部は蒸発容器とベローズ配管を介して接続され、電気ヒーターによる加温はなく、断熱材のみ施工されている。また、熱交換器への滴下時に跳ねた水が蒸発器容器内部に付着することを防ぐため、熱交換器と反応容器の間にアルミニウム製のメッシュを配置した。2-1 で記載した通り、蒸発容器も内壁への凝縮を防ぐため、加温される。そのため、内壁への水の接触は、蒸気圧の変化、熱媒の熱入出力の測定値に大きく影響される。滴下水誘導樋と液はね防止メッシュにより、蒸発容器加熱の影響を大きく低減することができ、熱交換器の出入り口の熱媒温度差の正確性が高まるため、蒸発（凝縮）により得られる熱エネルギーや温度変化を測定することができる。容器内への熱媒管の導入に関しても、反応容器と同様に、ベローズ配管を介して容器と熱媒との熱伝達を抑制することで、熱測定の正確性を高める構造としている。

凝縮器も同様の構成であるが、蓄熱運転中は滴下を行わない。ただし、連続運転を模倣するため、蓄熱実験開始時も凝縮配管は濡れた状態である必要がある。そのため、蓄熱実験直前まで滴下運転を行い凝縮配管は濡れた状態を確保した。これにより、反応容器下部の液溜め部の温度も設定温度とほぼ等しくなり、装置加温による凝縮水の加温で引き起こされる凝縮器圧力上昇の影響を低減することができる。また、蓄熱運転により凝縮器の液溜めにたまる凝縮水は、蓄熱運転終了時に設定水位上限を超えていた場合、送液機構によって蒸発器側の液溜めに送液されるよう構成した。

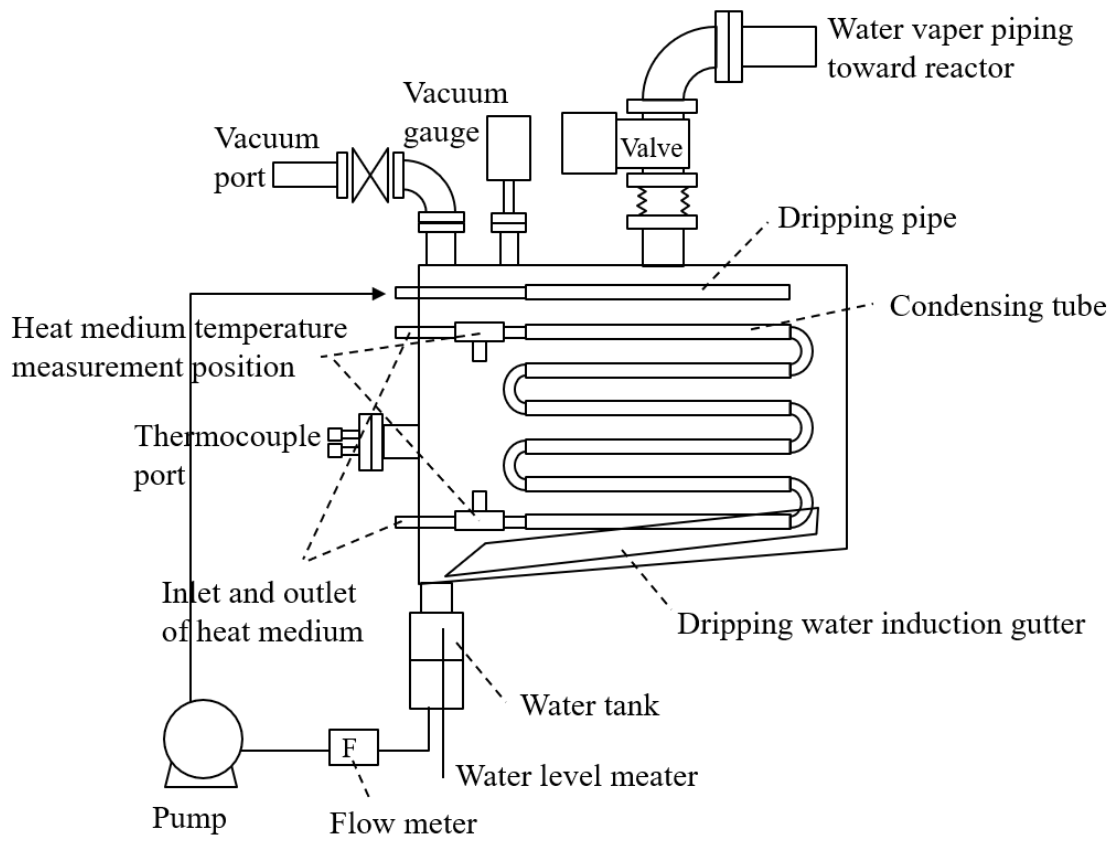


Fig. 40 Schematic of evaporator and condenser

2-4 凝縮防止のための装置容器加温が熱媒温度に与える影響

装置容器は凝縮防止のため加温することになるが、容器と熱媒配管等への熱伝達による影響が大きければ実験の妥当性が大きくそがれてしまう。そのため、容器加温温度と熱媒出入口の温度変化の関係を確かめた。

2-4-1 加温影響計測実験の方法

加温影響測定の実験では、熱媒温度および容器温度を複数設定し、反応器モジュール、蒸発器に 0.5 l/min の熱媒を流した時の熱媒が受ける熱量 Q を測定した。滴下流量は 0.2 l/min とした。

反応容器、蒸発器それぞれについて、容器と熱媒の授受熱量 Q を算出した。

$$Q = (T_{in} - T_{out}) \times C_{pfluid} \times F \quad (9)$$

T_{in} , T_{out} は熱媒の入口、出口温度、 C_{pfluid} は熱媒の比熱、 F は熱媒流量である。

また、蒸発器については、液溜めから滴下までに授受する熱量 q を算出した。

$$q = (T_{TC3} - T_{TC1}) \times C_{pwater} \times f \quad (10)$$

T_{TC3} , T_{TC1} は滴下直後の水温、液溜めの温度であり、 C_{pwater} は滴下水の比熱、 f は滴下水流量である。各温度の測定箇所を Fig.41 に示す。

2-4-2 加温影響計測実験の結果

容器と熱媒の授受熱量 Q について、測定結果を Table 12, 13 に示す。また、熱媒と装置加熱温度の差に対する授受熱量 Q の関係についてまとめたグラフを、Fig. 42, 43 に示す。

条件によるが、外部筐体との授受熱は数十 W である。後述する内容ではあるが、今回の反応器モジュールでの放熱、蓄熱時の熱入出力は、それぞれ、300~1500 W、50~1300 W であった。後述する実験では、容器と入力熱媒との温度差は 20°C 程度となるよう設定した。そのため、30W 程度の影響が存在し、熱出力に対する影響は、放熱、蓄熱それぞれで 10~2%、60~2% 程度である。同様に、蒸発器においては、反応器モジュールでの熱入出力結果から、放熱、蓄熱時の熱入出力は、それぞれ、200~900 W、30~800 W 程度である。熱媒入力温度が 30°C の時、容器と入力熱媒との温度差が 20°C であれば、およそ 20W 程度の影響が存在し、熱出力に対する影響は、放熱、蓄熱それぞれで 10~2%、60~2% 程度である。割合としては大きく見えるが、実験的には数倍もの大きな影響でないことが重要である。実験結果の熱出力算出においては、これらの熱媒と容器との伝熱影響は、定常値であるならばベース値としてひくことで、算出上は影響を除去することができる。ただし、あまりにも加温影響が大きいと、入力した熱媒温度の温度変化により、反応温度や圧力に大きな影響を与え、反応進行に

大きな差異が生じてしまうこととなる。今回の測定では Table 12, 13 に示す通り、温度影響 $\Delta E (=T_{out} - T_{in})$ は多くとも 2°C 以下であり、適切な加温条件により 1°C 以下に抑えられる。さらに、流量が 0.5 l/min と、後述の実験で設定した流量 2 l/min と比較して温度が上昇しやすい条件での確認実験であったことから、実際の実験では温度影響はより少なく、ケミカルヒートポンプ運転実験の結果に大きな影響を与えるものではないと推測される。

また、反応時は、化学蓄熱材温度が変化することも考慮する必要がある。定常的な温度差であれば上記のようにベース値として影響除去可能であるが、反応により生じる熱媒温度上昇は非定常的であり、この時の容器との熱授受は熱出力の算出結果に影響を及ぼす。本実験での放熱運転による熱媒温度変化は最大で 30°C 程度であり、 40W 程度の影響が推定される。しかしながら、大きな温度差が得られる場合は熱入出力も大きくなるため、影響の割合も小さい。実際、放熱熱出力が 1500W と高い場合は、 40W 程度の影響は 3% 以下であり、影響は少なく、反応器モジュールの熱入出力密度実験結果を比較するうえで大きな誤差要因とはならないと考えられる。

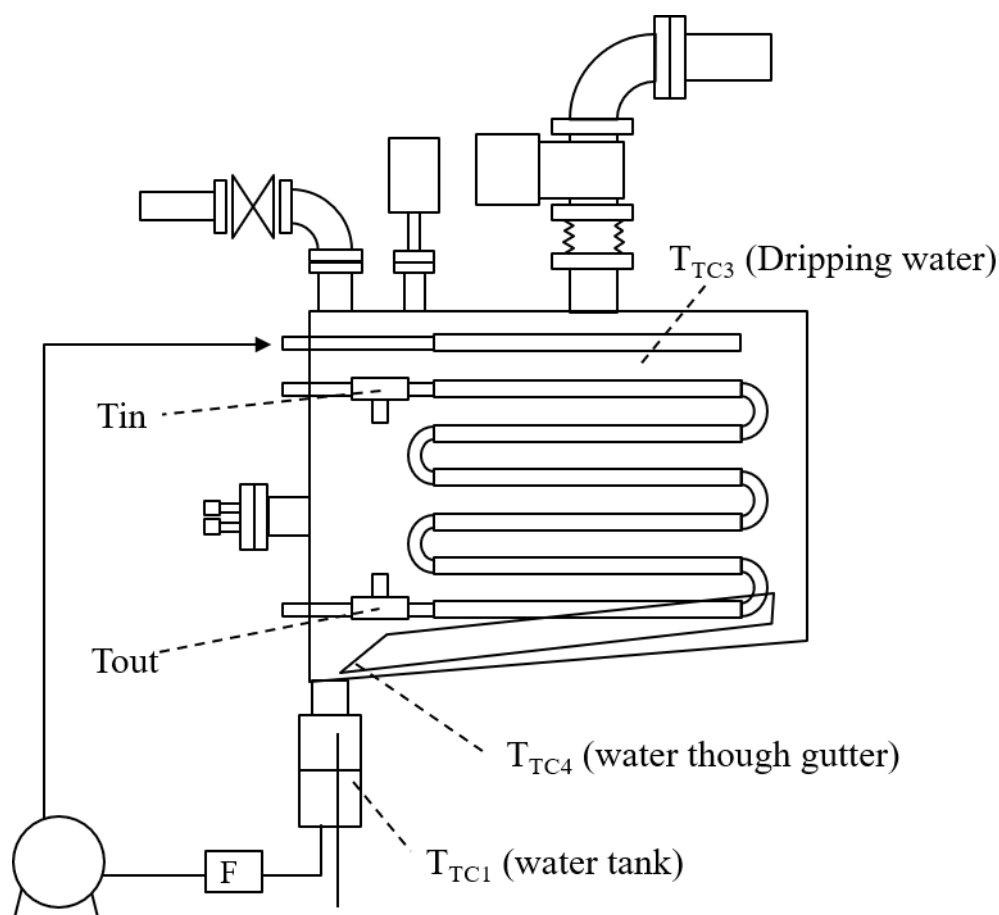


Fig. 41 Temperature measurement positions in evaporator

Table 12 Effect of reactor container heating

熱媒温度[°C]	H加温温度[°C]	温度差 △Th 加温-熱媒 [°C]	Pr [Pa]	平均 Pr [Pa]	熱媒 Rin [°C]	熱媒 Rout [°C]	△E [°C]	平均 Rin [°C]	平均 Rout [°C]	△ Eave [°C]	熱量 Q[W]	内壁実温度 [°C]平均
60	20	20	40.0	-6.0	60.1	59.6	-0.5	60.1	59.7	-0.5	-16.3	32.8
	40	40	60.0	21.3	60.6	60.5	-0.1	60.7	60.4	-0.4	-12.2	40.7
	60	60	70.0	23.3	60.7	60.7	0.0	60.6	60.6	0.0	-0.3	61.6
80	40	40	60.0	37.4	80.0	79.1	-0.9	80.0	79.1	-0.9	-32.0	43.3
	60	60	100.0	54.9	80.4	79.9	-0.6	80.5	79.8	-0.6	-21.5	59.3
	80	80	100.0	41.3	80.5	80.4	-0.1	80.5	80.4	-0.1	-2.6	79.3
100	60	60	110.0	86.8	99.9	98.6	-1.3	99.9	98.6	-1.3	-45.3	61.0
	80	80	110.0	78.8	99.9	99.1	-0.8	99.9	99.1	-0.8	-27.4	79.7
	100	100	100.0	61.7	99.9	99.7	-0.2	99.9	99.7	-0.2	-6.2	99.1

Table 13 Effect of evaporator container heating

熱媒温度[°C]	平衡 Pe [kPa]	H加温温度[°C]	温度差 △Th 加温-熱媒 [°C]	Pe [kPa]	平均 Pe [kPa]	熱媒 Ein [°C]	熱媒 Eout [°C]	△E [°C]	平均 Ein [°C]	平均 Eout [°C]	△ Eave [°C]	熱量 Q[W]	滴下 熱量 q[W]	内壁実温度 [°C]平均
10	1.2	20	10	1.6	1.6	10.0	11.1	1.1	10.1	11.1	1.1	36.9	8.3	26.8
		40	30	1.6	1.6	10.1	11.4	1.3	10.1	11.4	1.3	46.6	9.1	38.9
		60	50	1.6	1.5	10.1	11.8	1.7	10.1	11.8	1.7	59.0	11.7	60.3
30	5.3	40	10	4.6	4.5	30.0	30.4	0.4	30.0	30.4	0.4	12.6	-0.5	38.8
		60	30	4.6	4.5	30.1	30.8	0.7	30.0	30.8	0.7	25.0	0.5	58.9
		80	50	4.6	4.6	30.0	31.2	1.2	30.0	31.2	1.2	40.3	2.0	79.9
50	16.5	60	10	12.0	12.1	49.8	49.4	-0.4	49.9	49.4	-0.5	-15.5	-2.6	58.9
		80	30	12.0	12.3	49.9	50.0	0.0	49.9	50.0	0.0	1.0	-2.9	78.9
		100	50	13.0	12.7	50.2	50.7	0.5	50.4	50.9	0.5	17.5	-2.8	99.0

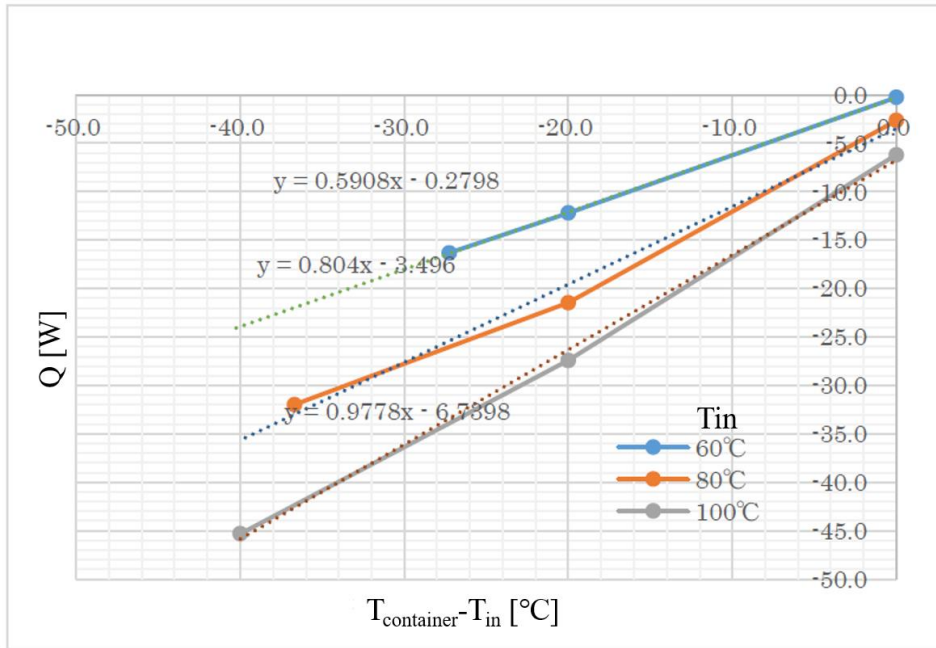


Fig. 42 Relationship between affected heat amount Q on heat medium by heat transfer from ambient and the temperature difference between external heating temperature $T_{\text{container}}$ and input heat medium temperature T_{in} in reactor

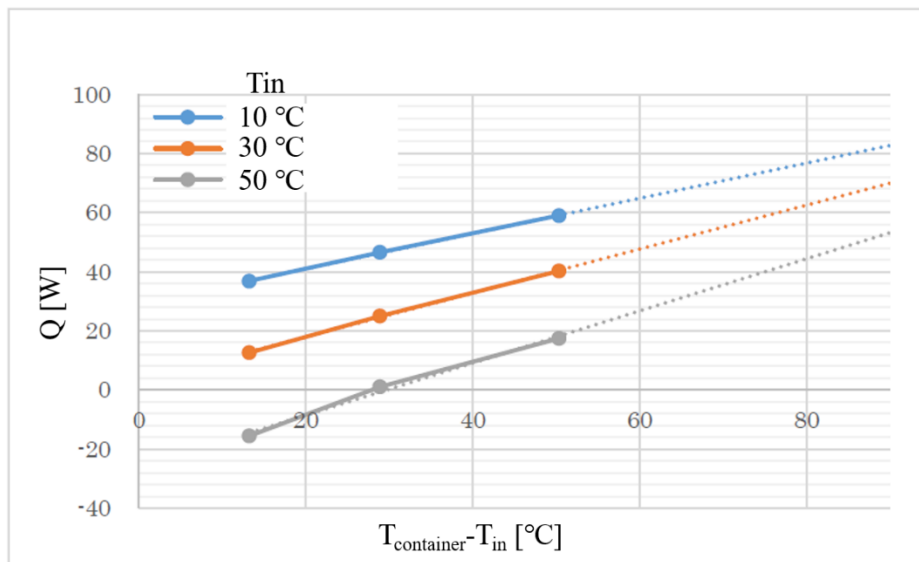


Fig. 43 Relationship between affected heat amount Q on heat medium by heat transfer from ambient and the temperature difference between external heating temperature $T_{\text{container}}$ and input heat medium temperature T_{in} in evaporator

3 実験方法

3-1 実験手順

2-2 で述べたスリット無し、スリット有りの反応器モジュールに対し、以下の条件で実験した。

放熱：蒸発器 353K (CaSO₄ 平衡温度 443 K)

反応器入力熱媒温度 403~433K (10K 刻み)

蓄熱：凝縮器 303K (CaSO₄ 平衡温度 393 K)

反応器入力熱媒温度 403~433K (10K 刻み)

実験は、反応器入力熱媒温度安定を待った後、放熱測定、蓄熱測定、強制蓄熱（真空引きしながら 423K の熱媒入力）を繰り返す形で行った。蓄放熱測定の終了判断は、入出力熱媒温度差および両温度がおおよそ一定に安定することとした。また、反応器モジュールの蓄放熱 1 回目の反応速度は繰返し後と異なった挙動を示すことから、最初の蓄放熱 1 サイクルを除いたデータをまとめた。装置加温温度は、反応容器を 423K、蒸発器 363K、凝縮器 343K に設定した。Table 14 に実験条件をまとめる。

第 1 章に示した通り、CaSO₄ は高温・高湿ほど II 型化による不活性化が進行しやすい。昇温運転では、比較的低压で行われる蓄熱工程での II 型化進行は無視できるレベルと推測されるが、一方で高温・高湿度で行われる放熱工程では、劣化しづらい改質 CaSO₄ でも不活性化による出力低下が起こりうる。そのため、本実験での蒸発器温度は、この実験中の反応物の不活性化による出力低下影響を極力防ぎつつ、昇温運転での反応温度を確保できる温度として 353K とした。

また、強制蓄熱は、放熱工程実験時の脱水条件を一定にするための工程であり、放熱工程前に 423K にて熱交換器および化学蓄熱材を加熱しながらドライポンプでの真空引きを 30 分間行った。これにより、放熱工程実験では十分脱水された状態で熱出力測定実験を行った。蓄熱工程については、直前の放熱工程実験で水和が十分完了するまでの実験時間を置いてから行った。

Table 14 Experimental condition

Composition of reactant material in the reactor	CaSO ₄ 97.7 mol %, MgSO ₄ 2 mol %, Mg(CH ₃ COO) ₂ 0.3 mol%	
Total nonhydrated reactant sample weight (g)	With slits	941
	Without slits	1033
Heat exchanger volume (m ³)	With slits	1.06 × 10 ⁻³
	Without slits	1.15 × 10 ⁻³
Heat exchanger fluid in the reactor	Reactor	Silicone Oil
	Evaporator, Condenser	Water
Evaporator temperature (K)	353	
Condenser temperature (K)	303	
Reactor inlet temperature (K)	Heat Release	403–433
	Heat Storage	403–433
Mass flow rate (L/min)	Reactor	2.0
	Evaporator, Condenser	2.0

3-2 実験データの整理方法

本実験では、反応容器に封入された反応器モジュールへの熱媒の出入り口温度差 ΔT と流量から、蓄放熱工程での熱入出力を算出した。ただし、2-4 で記述した通り、入力熱媒温度 T_{in} と出力熱媒 T_{out} は、反応が起こっていない状態においても、反応容器との熱交換により温度差 ΔT_{base} をもつ。蓄放熱工程での熱入出力による昇温/降温幅 ΔT_{fluid} を算出するにあたっては、ベースの温度差 ΔT_{base} を実際の熱媒温度差から引いて計算する。すなわち

$$\Delta T_{fluid} = T_{out} - T_{in} - \Delta T_{base} \quad (11)$$

ところで、この反応容器への入力熱媒と出力熱媒の温度差は、反応開始時と反応終了近傍では異なる。これは反応によりおこる入出力熱媒温度変動が反応容器の温度変化を引き起こし、反応開始時と反応終了近傍における反応容器との熱交換に差が生じるためである。今回は、反応開始近傍 100 秒の平均熱媒温度差を ΔT_{base} とした。ほとんどの実験において反応開始時と終了近傍での安定温度の差は 0.1°C 以下であり、続く出力算出結果には 1% 前途の影響しかない。

蓄放熱工程での瞬時熱入出力 W は、熱媒の比熱 C_{pfluid} 、密度 ρ_{fluid} 、流量 F_{fluid} と上述温度差 ΔT_{fluid} から以下のように表現される。

$$W = C_{pfluid} \cdot \rho_{fluid} \cdot F_{fluid} \cdot \Delta T_{fluid} \quad (12)$$

熱交換器体積当たりの熱入出力量である熱入出力密度 W_V は、熱媒の平均昇温幅 $\Delta T_{fluid,average}$ および熱交換器体積 $V_{reactor}$ を用いて次のように表現される。

$$W_V = \frac{C_{pfluid} \cdot \rho_{fluid} \cdot F_{fluid} \cdot \Delta T_{fluid,average}}{V_{reactor}} \quad (13)$$

また、ケミカルヒートポンプにおける蓄放熱サイクル運転での熱入出力量 $Q_{input,output}$ は、蓄放熱工程切り替え時間であるサイクル時間 t_{cycle} を用いて、以下のようにあらわされる。

$$Q_{input,output} = C_{pfluid} \cdot \rho_{fluid} \cdot F_{fluid} \cdot \Delta T_{fluid,average} \cdot t_{cycle} \quad (14)$$

さらに、化学蓄熱材の反応率は、熱入出力量 $Q_{input,output}$ 、および、熱交換器に充填された CaSO_4 の重量 g_{CaSO_4} に基づいて算出される理論反応熱量から計算した。そのため計算された反応率には実験的な熱損失の影響による誤差が含まれ、熱回収率と言うべきものであるが、誤差も含めたシステム評価の総合的な反応進行指標として使用した。熱回収率 η は次のように表される。

$$\eta_{\text{release,storage}} = \frac{Q_{\text{input,output}}}{\frac{g_{\text{CaSO}_4} \Delta H}{M_{\text{CaSO}_4}}} \quad (15)$$

M_{CaSO_4} , ΔH はそれぞれ, CaSO_4 の分子量, CaSO_4 の水和反応による理論反応熱量である.

また, 工場排熱回生のための連続的な入出熱運転を想定しているため, 上記計算においては, 起動時の機器加熱に必要な熱量は考慮していない.

4 実験結果

スリット有無の 2 種類の反応器モジュールの放熱, 蓄熱工程の実験結果を以下に示す.

4-1 放熱工程の実験結果

放熱工程の実験結果を Fig.44~46 に示す. 各図において, (a), (b)はそれぞれ, スリット無し反応器モジュール, スリット有り反応器モジュールでの結果である.

Fig.44 は, 放熱工程での熱媒の出力温度の経時変化である. 熱媒温度の立ち上がりはスリットの導入によりシャープになり, 昇温幅も大きくなっていることがわかる. 特に, 入力熱媒温度の低い $T_{\text{in}} = 403 \text{ K}$ でのスリット有無を比べると, 最大昇温幅は 14 K から 28 K と, 2 倍に向上する結果となった. 水和反応の完了時間は昇温幅が高い, すなわち瞬時熱出力が高いほど短い時間であった.

Fig.45 は, 放熱工程での反応開始から経過時間時点までの平均熱入出力密度の経時変化である. 平均熱入出力密度は, 熱媒の入力温度が低いほど高い値を示した. また, 出力熱媒温度と同様に, 平均入出力密度は, ピークに達したのちは徐々に低下した. スリット付き熱交換器を使用して得られた最大の平均入出力密度は, 入力熱媒温度 $403 \text{ K} \sim 433 \text{ K}$ で, それぞれ 1497 kW/m^3 , 1137 kW/m^3 , 761 kW/m^3 , 398 kW/m^3 であった.

スリット有の熱交換器に充填された化学蓄熱材の熱交換器体積当たりの重量は, スリットなしの熱交換器と比べて少ない値であったにもかかわらず, スリット有熱交換器で得られた最大の平均入出力密度は, 各温度条件下でスリットなしの熱交換器の場合と比較して高い値が得られた. 例えば熱媒入力温度が 403 K のとき, スリット有の熱交換器のほうが 2.5 倍の最大の熱出力密度を示した.

一方で, 熱媒入力温度が 433 K と, 放熱工程での化学蓄熱材平衡温度 443 K と温度差が小さい場合においては, スリット有無での出力はほとんど同じ結果となった. スリット無しでの熱出力密度は, 入力熱媒温度が 433 K 以下においてはおよそ頭打ちになっている. 実験中, 反応容器内の蒸気圧は反応開始直前と比較して最大で 5%以下の低下であり, 化学蓄熱材の反応平衡温度の低下は 2 K 以下であった. そのため, 蒸発器の水蒸気圧力に基づいて計算された反応平衡温度は 441 K と 443 K の間であった. したがって, 入力熱媒温度が 433 K と高い場合, 反応器流体温度と平衡温度の温度差は $8 \sim 10 \text{ K}$ しかなく, 熱交換器の充填層の

温度は、すぐに平衡に近い温度に達したと考えられる。このように、反応進行が熱伝達で制限されたため、熱媒入力温度 433K での熱出力が、スリットがある場合とない場合で有意に変化しなかったと考えられる。

この結果より、入力熱媒温度がおよそ 433 K を境に、それ以上では伝熱律速的、それ以下は水蒸気拡散律速的に水和反応が進行していると推測される。よって、化学蓄熱材平衡温度に対して十分低い熱媒入力温度で放熱出力を得ようとする場合は水蒸気の拡散推進のためのスリット加工が有効であり、化学蓄熱材平衡温度と近い熱媒入力温度で放熱出力を得ようとする場合は、より熱伝達を高める反応器モジュール設計が好ましいことが推測される。

Fig. 46 は、放熱工程での熱回収率の経時変化である。熱媒入力温度 403 K では、放熱開始から 600 秒の段階での熱回収率はスリット無し、スリット有りでそれぞれ 0.75, 0.84 の比率が得られており、また、スリット有りの熱交換器では 290 秒で反応が完了した。

全ての熱回収率は 1 に到達していない。この理由として考えられるのは、水和反応の不完全、および反応容器など周囲への熱損失である。改質 CaSO_4 の実験的な水和率確認により、水和が約 10% 低下することが確認されているが[8]、本実験では水和量は実測できる構成になっておらず、正確な反応率は測定できていない。そのため、スリットなしでの回収率はスリット有りと比較して全体的に低い値を示しているが、反応終了までの時間の長さによる熱ロスの増加によるものか、水和の不完全性によるものかは明確ではない。少なくとも、熱媒より得られる熱量が少ければ、ケミカルヒートポンプシステムの COP も低下してしまうため、スリット有りの熱交換器のほうが、ケミカルヒートポンプシステムの効率向上には望ましいと言える。

4-2 蓄熱工程の実験結果

蓄熱工程の実験結果を Fig.47~49 に示す。各図の(a), (b)はそれぞれ、スリット無し反応器モジュール、スリット有り反応器モジュールでの結果である。

Fig.47 は、蓄熱工程での熱媒の出口温度の経時変化を示す。スリットの追加により降温幅が大きくなっていることがわかる。特に、入力熱媒温度の高い 433K でのスリット有無を比べると、最大降温幅は 8K から 24K と、3 倍に向上する結果となった。脱水反応にかかる時間降温幅が高い、すなわち瞬時熱入力が高いほど完了時間が短かった。

Fig.48 は、蓄熱工程での脱水開始から経過時間時点までの平均熱入出力密度の経時変化である。平均熱入出力密度は、熱媒の入力温度が高いほど高い値を示し、平均入出力密度は、ピークに達したのちは徐々に低下した。スリット付き熱交換器を使用して得られた最大の平均入出力密度は、入力熱媒温度 403, 413, 423, 433, 433 K で、それぞれ -405, -715, -1011, -1285 kW/m^3 であった。

各入力熱媒温度条件下で、最大の熱入出力密度はスリットがある熱交換器のほうが高い値を示した。入力熱媒温度が 403K の時、スリット有り熱交換器での最大熱入出力密度はスリット無し熱交換器の 3.3 倍となった。また、 CaSO_4 の平衡温度と入力熱交換媒体の温度差

が同じ条件のもとで、スリットの導入による熱入出力密度の上昇率を比較すると、すべて蓄熱工程の方が高かった。実験に用いた空隙率 0.475 の改質 CaSO_4 のガス拡散係数を N_2 を使用して測定した結果、改質 CaSO_4 の温度が 403 K、蓄熱圧力 4.2kPa と放熱圧力 47.5kPa の条件下でそれぞれ、約 $50 \text{ mm}^2/\text{s}$ と $90 \text{ mm}^2/\text{s}$ であった。このように、蓄熱工程では雰囲気圧力が低いため拡散係数は約半分になっており、スリットの導入により出力向上効果が高かったと考えられる。

Fig.49 は、蓄熱工程での熱回収率（蓄熱率）の経時変化である。蓄熱工程ではスリット有無での熱入力密度に大きな差があり、スリットなしの熱交換器では、入力熱媒温度 433K 以外では 600 秒以内で蓄熱完了しなかった一方で、スリット有りの熱交換器では、すべての条件において 600 秒以内で蓄熱完了した。スリット付きでは、入力熱媒温度が 413~433K においては 300 秒以下で、実験条件中最も低い入力熱媒温度 403K においても 500 秒で、実験上の平衡値 0.75 に達した。蓄熱工程での熱回収率は、放熱工程での熱回収率に比べ、10% 程度低い値となった。

蓄熱・放熱工程の化学蓄熱材平衡温度は、それぞれ 393K、443K であり、それぞれに対して入力熱媒温度 403~433K を入力しているため、平衡温度と入力熱媒温度の温度差がそれぞれで 10~40K となるよう実験を行っている。本系の熱伝達が反応の進行に律速的であれば、平衡温度と入力熱媒温度の温度差が同じである蓄・放熱工程の熱入出力密度の絶対値はほぼ同じ値を示すはずである。しかしながら、実験結果は蓄熱工程の熱入出力密度のほうが低く、このことより、水蒸気の拡散が全体的な反応速度に大きな影響を与えていることが推定される。すでに述べた通り、化学蓄熱材層内の水蒸気拡散速度は、高压であるほど高い値を示す。蓄熱工程での圧力は、放熱工程での圧力の十分の一以下であり、蓄熱工程では、水蒸気の拡散速度の低さが要因となって、平衡温度と入力熱媒温度の温度差が同じ放熱工程と比べて低い熱入出力密度を示したと考えられる。

連続出力を行う基本的なケミカルヒートポンプシステムにおいては、2 つの反応器の蓄熱・放熱を切り替えながら運転することで、連続的な熱入力と熱出力を実現する。このような切り替えを行うため、蓄放熱工程どちらかの反応完了時間がケミカルヒートポンプシステムでの蓄放熱切り替えサイクルタイムを決定する。一般に、蓄熱工程の完了時間は長くなる傾向にある為、特に蓄熱工程での反応完了時間がサイクルタイムを大きく引き伸ばし、全体の熱入出力速度を下げないためにも、蓄熱工程での熱出力密度向上は実用化に重要なファクターとなる。

本実験の結果により、蓄熱工程での熱出力密度には、水蒸気拡散を十分に考慮した熱交換器設計が重要であることが示された。

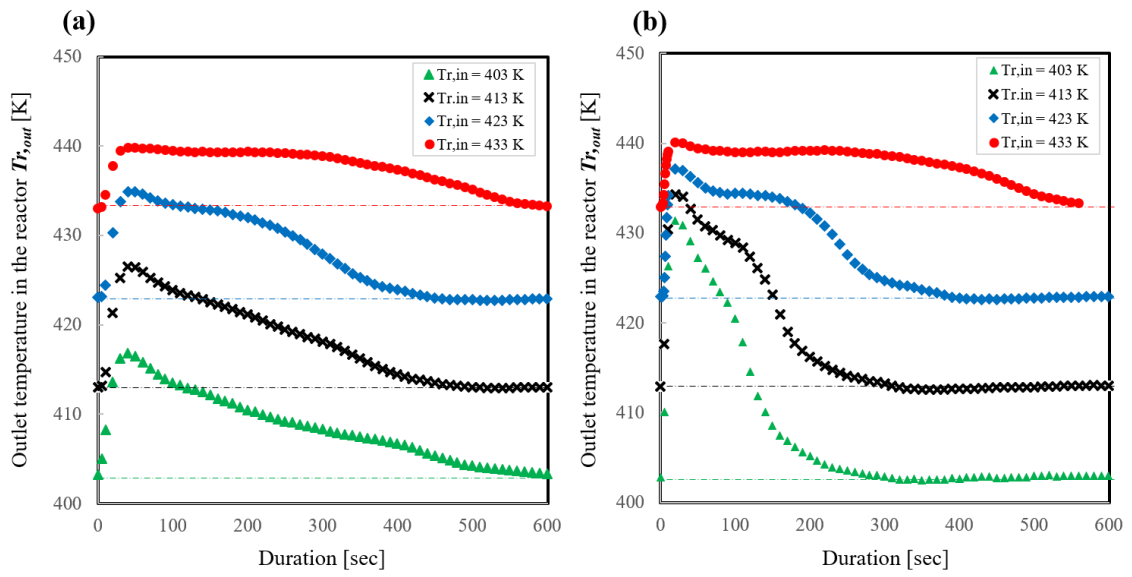


Fig. 44 Change in outlet temperature of the reactor module (a) without gas diffusion slits and (b) with gas diffusion slits during heat release step

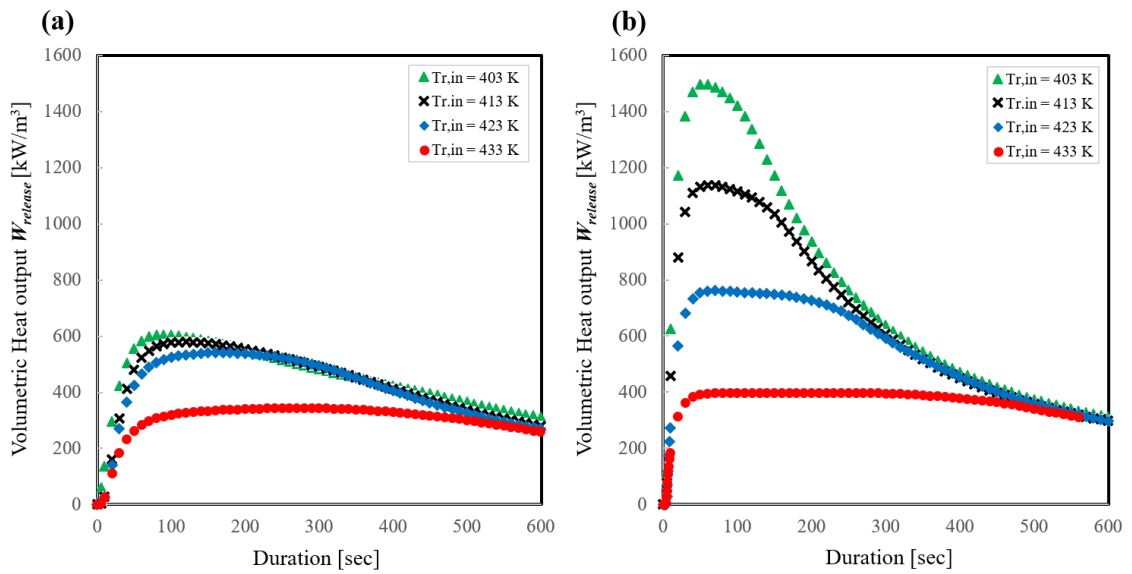


Fig. 45 Volumetric average heat output density of the reactor module (a) without gas diffusion slits and (b) with gas diffusion slits during heat release step.

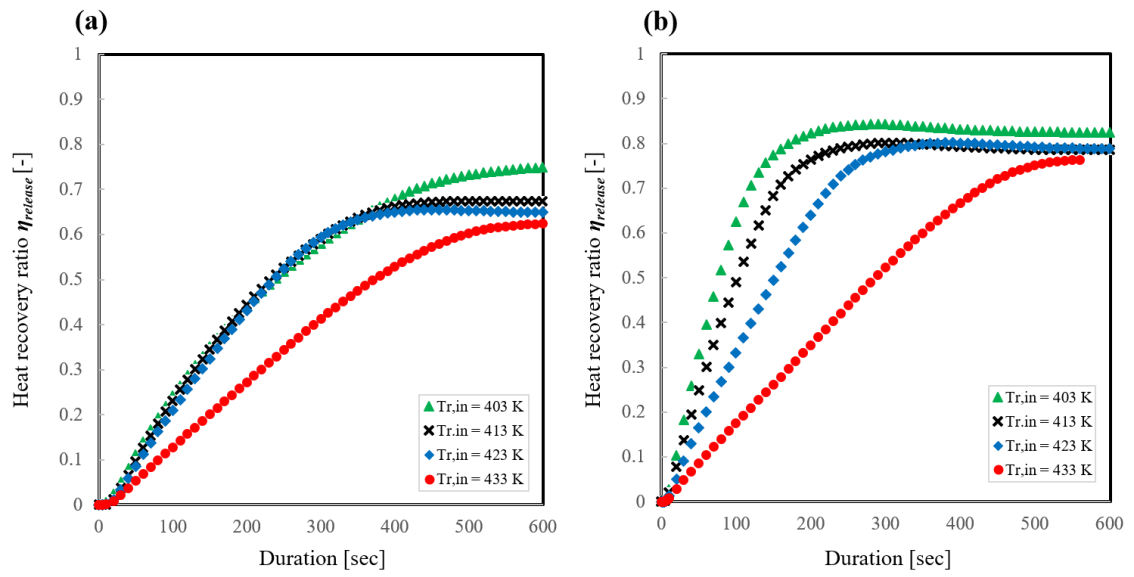


Fig. 46 Heat recovery ratio of reactor module (a) without gas diffusion slits and (b) with gas diffusion slits during heat release step.

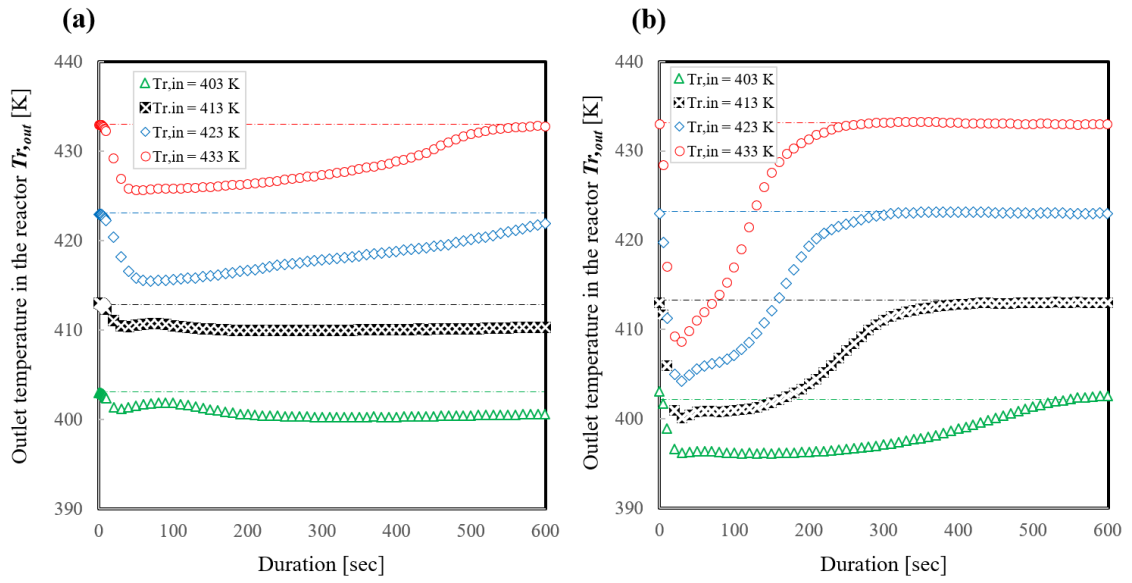


Fig. 47 Change in outlet temperature of the reactor module (a) without gas diffusion slits and (b) with gas diffusion slits during heat storage step

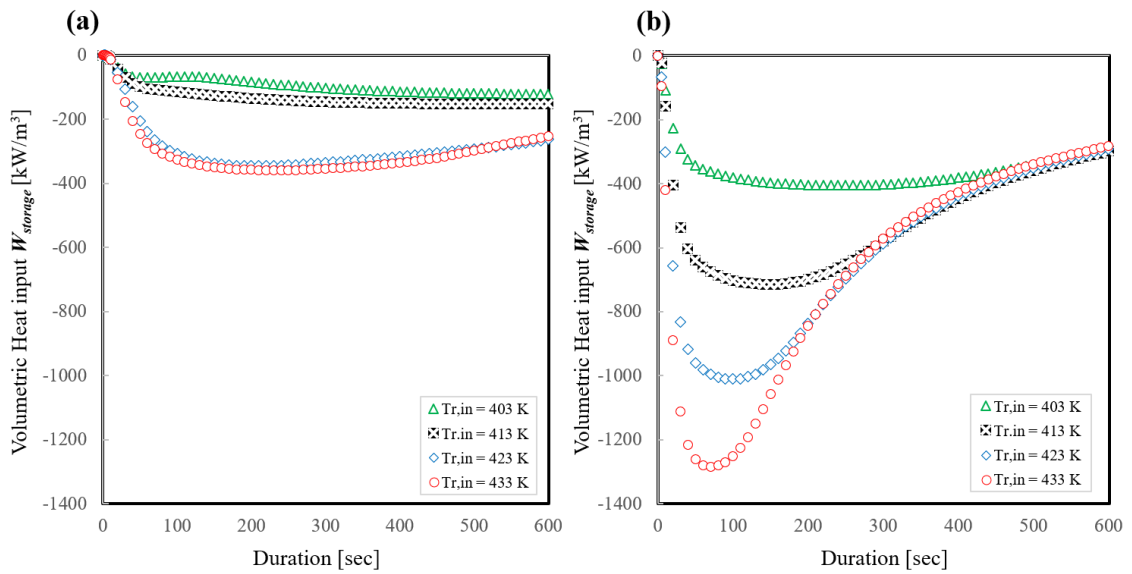


Fig. 48 Volumetric average heat output density of the reactor module (a) without gas diffusion slits and (b) with gas diffusion slits during heat storage step.

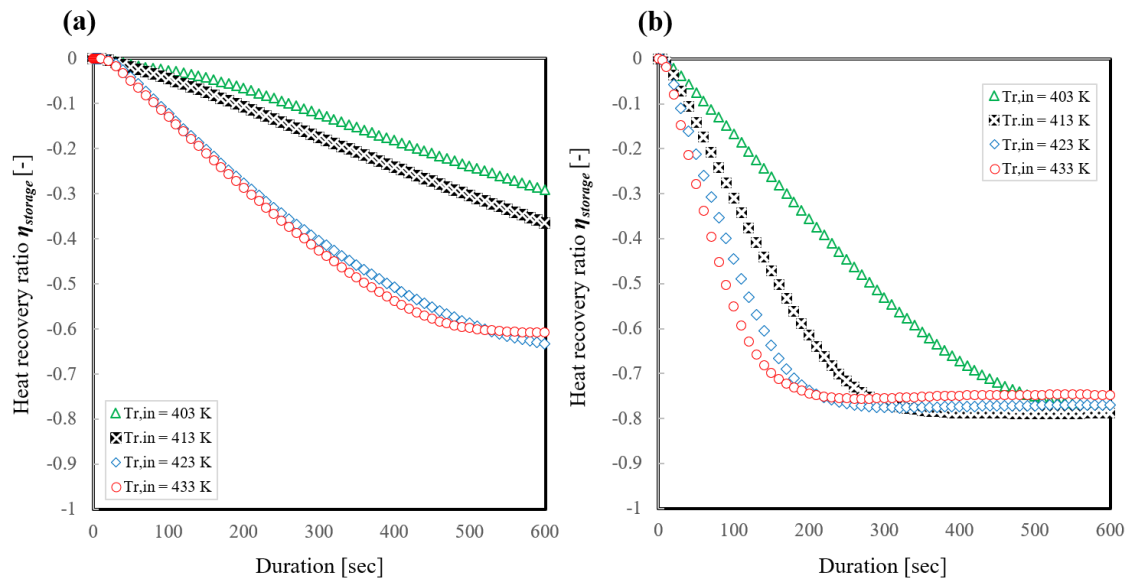


Fig. 49 Heat recovery ratio of reactor module (a) without gas diffusion slits and (b) with gas diffusion slits during heat storage step.

5 2 バッチシステムでの昇温式ケミカルヒートポンプサイクル特性の試算

これまでのスリット付き反応器モジュールでの熱入出力密度の実験結果を踏まえ、本節では、2つの反応器を蓄熱・放熱に割り当て、切り替えて運転することで連続的な熱入出力を行う2バッチシステムでのケミカルヒートポンプサイクルに関して、昇温運転でのサイクル特性について検討・試算を行う。

5-1 試算条件

2バッチシステムでのケミカルヒートポンプにおいて、装置から大きな熱出力を得るには、理想的な蓄放熱切り替え時間 t_{cycle} を設定する必要がある。そのため、蓄放熱切り替え時間と、様々な温度条件での熱入出力量、熱回収率の関係を理解することが重要となってくる。その整理のため、昇温運転の COP と、2バッチシステムでの昇温式ケミカルヒートポンプの1時間あたりの熱出力に対する、温度条件の影響を整理した。計算においては、以下の条件・仮定を定めた。

- 1) 熱回収率 η は、放熱・蓄熱過程の実験で得られた熱回収率に基づいて決定した。
- 2) 蓄放熱切り替え時間 (t_{cycle}) は、想定した蓄熱・放熱工程の条件の組のうち、より長い反応完了時間を必要とする工程の反応完了時間を設定した。蓄熱・放熱工程双方が、 t_{cycle} ごとに放熱・蓄熱工程に切り替えられるものとする。
- 3) 昇温幅 ($\Delta T_{\text{upgrade}}$) は、本検討においては整理のしやすさのため、放熱、蓄熱での熱媒入力温度 T_{release} 、 T_{storage} の差として規定した。何度の熱入力熱媒で駆動させているかで整理しており、熱媒の出力温度ではない。これは、熱媒の出力温度は切り替え時間によって異なる為、温度条件での整理が困難になる為である。
- 4) 放熱工程から蓄熱工程への切り替えにおいて、熱交換器へ入力する熱媒の設定温度差に比例した化学蓄熱材と熱交換器の顕熱が、蓄熱工程での熱入力として利用されるものとして計算した。
- 5) 蓄熱工程から放熱工程への切り替えにおいて、熱交換器へ入力する熱媒の設定温度差に比例した化学蓄熱材と熱交換器の顕熱が、入力熱媒の供給熱あるいは放熱工程での反応熱により与えられるものとして計算した。
- 6) 準備時間 ($t_{\text{preparation}}$) を設定した。準備時間は、蓄放熱完了後に挿入され、実際のバルブ操作などの切り替えや、顕熱交換の時間として設定されるものとした。放熱工程後の準備時間においては、反応器への熱交換媒体を停止し、蒸発器へのバルブを閉じ、凝縮器へのバルブを開く。蓄熱工程後の準備時間においては、反応器に接続されているすべてのバルブを閉じ、放熱工程の熱媒を流す。
- 7) 準備時間中の蓄熱の進行によって、蓄熱時間が短くなり、ケミカルヒートポンプシステムの1時間あたりの熱出力が増加する可能性がありあるが、本計算では考慮しない。
- 8) 放熱工程前の準備時間が足りない場合、顕熱分の予熱が不十分となり、ケミカルヒート

ポンプシステムの 1 時間あたりの発熱量が低下する場合があるが、本計算では考慮しない。

- 9) 蒸発熱については、化学蓄熱材の水和率が実験的な熱回収率と等しいと仮定し、化学蓄熱材水和率に比例した水蒸気が蒸発するのに必要な潜熱量を算出して用いた。
- 10) 熱損失は算出しなかった。実験では、反応容器などへの熱損失や化学蓄熱材の真の反応率を測定することは困難であったためである。これらの不確実性は、熱出力とそこから計算される反応率に畳み込まれるものとして扱った。

COP の計算式を以下に示す。

$$COP = \frac{Q_{output}}{Q_{input}} = \frac{Q_{release} \cdot \eta - Q_{sensible}}{(Q_{EVA} + Q_{storage}) \cdot \eta - Q_{sensible}} \quad (16)$$

ここで Q_{EVA} は水の蒸発潜熱量である。

化学蓄熱材を充填した熱交換器の顕熱 $Q_{sensible}$ は以下の式のようにあらわされる。蓄放熱での入力熱媒温度差と、充填化学蓄熱材と熱交換器の重量に基づき、放熱と保管の切り替え時の顕熱を算出した。各重量と比熱を Table 15 にまとめる。

$$Q_{sensible} = (Cp_{reactor} \cdot g_{reactor} + Cp_{CaSO_4} \cdot g_{CaSO_4}) \cdot (T_{release} - T_{storage}) \quad (17)$$

蓄放熱切り替え時間 t_{cycle} は、関数 $f(\eta)$ の形で示し、特定の反応率 η に到達するまでの必要時間を表す。

$$t_{cycle} = f(\eta_{release, storage}) \quad (18)$$

時間当たりの熱出力密度 $P_{release}$ [kw/m³] は以下の式で算出される。

$$P_{release} = \frac{Q_{output}}{V_{reactor}} \cdot \frac{3600}{(t_{cycle} + t_{preparation})} \quad (19)$$

Table 15 Parameters used in COP and hourly heat output calculations

Specific heat of the heat exchanger [J · g ⁻¹ · K ⁻¹]	0.94
The weight of heat exchanger [g]	759
Specific heat of the CaSO ₄ sample [J · g ⁻¹ · K ⁻¹]	0.85
Weight of CaSO ₄ installed in the heat exchanger [g]	941
Heat release and storage temperatures [K]	403-433

5-2 試算結果と考察

Fig.50 は、スリット有り熱交換器で昇温式ケミカルヒートポンプのサイクル運転を行ったときの、各蓄放熱入力熱媒温度差 $\Delta T_{\text{upgrade}}$ における、蓄放熱切り替えを行う熱回収率と COP の関係を示す。図に示すように、各蓄放熱入力熱媒温度差 $\Delta T_{\text{upgrade}}$ が大きいほど COP は低下した。これは、昇温量が大きくなるほど、蓄放熱切り替え時に寄与する顕熱の影響が大きくなることにより引き起こされる。そのため、同じ蓄放熱入力熱媒温度差 $\Delta T_{\text{upgrade}}$ でも熱回収率 η が低いほど、顕熱影響が熱入出力に相対的に大きくなるため、COP の低下は大きくなる。また、蓄放熱入力熱媒温度差 $\Delta T_{\text{upgrade}}$ が 10K 増加した場合、熱回収率が 0.4, 0.7 の場合、それぞれおよそ 0.09, 0.04 だけ COP が減少する。さらに、蓄放熱入力熱媒温度差 $\Delta T_{\text{upgrade}}$ が 20K, 30K では、熱回収率 0.1 では COP は得られなかった。これは、放熱工程での発熱量が顕熱よりも少なくなり、出力が得られなかったためである。

蓄放熱入力熱媒温度差 $\Delta T_{\text{upgrade}}$ が小さくなるにつれ、熱出力への顕熱影響も少なくなるため、熱回収率と COP は増加した。Fig.51 は、放熱、蓄熱時の入力熱媒温度がそれぞれ 413 K, 403 K での、蓄放熱切り替えを行う熱回収率に対する熱入出力密度および COP の関係を示す。熱入出力密度、COP はともに、蓄放熱切り替えを行う熱回収率が高いほど増加することが確認できた。

Fig.52 は、蓄放熱切り替えを行う熱回収率が 0.1 および 0.7 の時の、蓄放熱量と顕熱量の収支を示している。放熱、蓄熱時の入力熱媒温度はそれぞれ 413 K, 403 K である。化学蓄熱材自体の蓄熱量、放熱量、および水蒸気の蒸発熱量は熱回収率に比例して変化するが、顕熱量は両条件で一定である。そのため、高い熱回収率では COP は高く、低い熱回収率では低下した。より高い熱回収率、すなわち高い蓄熱率での運転が、COP の向上に有効である。また、放熱工程と蓄熱工程との入力熱媒の温度差を小さく設定することも有効である。さらに、顕熱による熱損失を抑制し COP を高めるためには、蓄熱材の熱容量に対して熱交換器の熱容量を小さくすることが重要である。蓄熱材自体のもつ熱容量による顕熱影響は避けられないが、熱交換器側の熱容量を下げることは可能である。本実験で用いた熱交換器は蓄熱材とほぼ同じ熱容量であり、化学蓄熱材と熱交換器の顕熱の半分は熱交換器によるものであることから、顕熱による COP 低下の半分については、熱交換器の熱容量を減らすように設計することで改善できる。ただし、熱交換器の構造を簡素化しすぎ、フィンなどの熱伝達促進部材が少なくなりすぎれば、熱入出力密度が低下するため、如何に効率よく熱の授受を行いながら、熱交換器の熱容量を低減するかという設計が重要となってくる。

Table 16 は、各入力熱媒温度条件下における熱回収率 0.7 での蓄放熱切り替え時間をまとめた表である。蓄放熱切り替え時間は、放熱時の熱媒入力温度が 433K の場合、放熱工程の反応時間により決定され、430 秒であった。そのほかの条件での蓄放熱切り替え時間は、蓄熱工程の反応時間により決定された。蓄放熱切り替え時間が最も短い入力熱媒の組は、放熱・蓄熱入力熱媒温度が 423K, 413K の時で、240 秒であった。2 バッチシステムでのケミカルヒートポンプにおいては、蓄放熱切り替え時間が短くなるほど 1 時間あたりの放熱回

数は多くなる。そのため、放熱・蓄熱入力熱媒温度が 423K, 413K の時の 1 時間当たりの熱出力が最も高い値を示した。

Fig.53 に、様々な蓄放熱入力熱媒温度の組における熱回収率と 1 時間当たりの熱出力の関係を示す。熱回収率に応じて 1 時間当たりの熱出力値は変化したが、COP 最大値の場合と異なり、熱回収率が高いほど 1 時間当たりの熱出力値が高い結果とはならなかった。これは、Fig.45, 46, 48, 49 からわかるように、熱回収率が高くなるにつれて平均熱入出力密度は低下していくため、高い熱回収率でのサイクル運転は、1 時間あたりの熱出力を下げってしまうためである。Fig. 53 で熱出力がピークを持つのは、この影響に加えて、顕熱による熱出力低下の影響が加わる為である。実際の運転条件を選択する場合は、COP を考慮するか、1 時間当たりの熱出力を高めるか、選択する必要がある。排熱などの熱源が潤沢であれば 1 時間当たりの熱出力密度が高い運転方式をとり、排熱量が少なければ、COP を考慮することが望ましい。

さらに、1 時間あたりの熱出力密度に対する準備時間 $t_{\text{preparation}}$ の影響を検証した。Fig. 54 は、放熱・蓄熱入力熱媒温度が 423K, 413K における、準備時間の 1 時間当たりの熱出力密度への影響を示している。準備時間は 0~200 秒と設定した。準備時間が長くなると、1 時間当たりの蓄放熱サイクル数の減少に伴い、1 時間あたりの熱出力密度は減少した。熱出力の最高値を示す熱回収率は、設定される準備時間によって異なり、準備時間が長くなると、1 時間当たりの熱出力の最大値は、蓄放熱切り替えを行う熱回収率が高い方にシフトした。

以上のように、昇温式ケミカルヒートポンプの運転上の性能は、蓄放熱切り替え時間だけでなく、準備時間の影響を受けることが確認された。

Table 17 は、本実験で検証した 2 バッチシステムでの昇温式ケミカルヒートポンプにおいて、各設定準備時間に対応する 1 時間当たりの最大熱出力などのデータをまとめたものである。準備時間が短いほど 1 時間当たりの蓄放熱サイクルの繰り返し数が増加するため、高い熱出力を得るためには基本的に準備時間は短くすることが望ましい。しかしながら、準備時間が長くなってしまふ場合は、蓄放熱時間を長く設定し、1 回の蓄放熱サイクルで高い熱量を得られるようにするべきであることがわかる。このように、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。

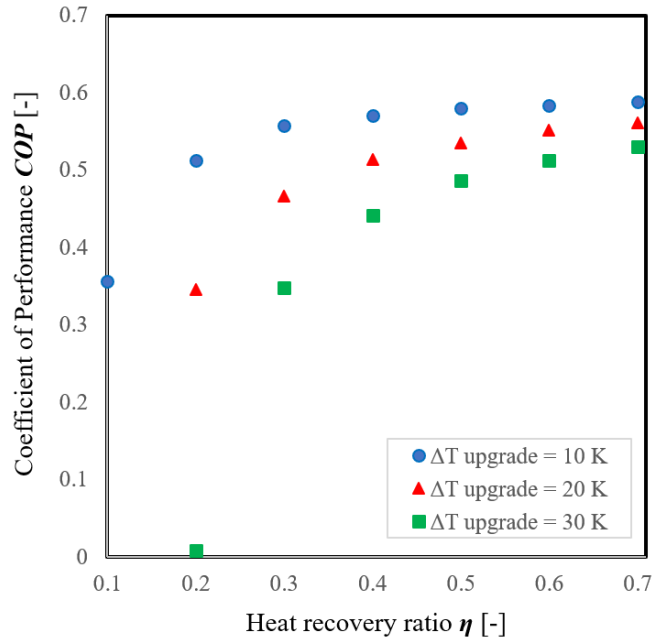


Fig. 50 Effect of heat recovery ratio on COP under heat upgrade temperature conditions

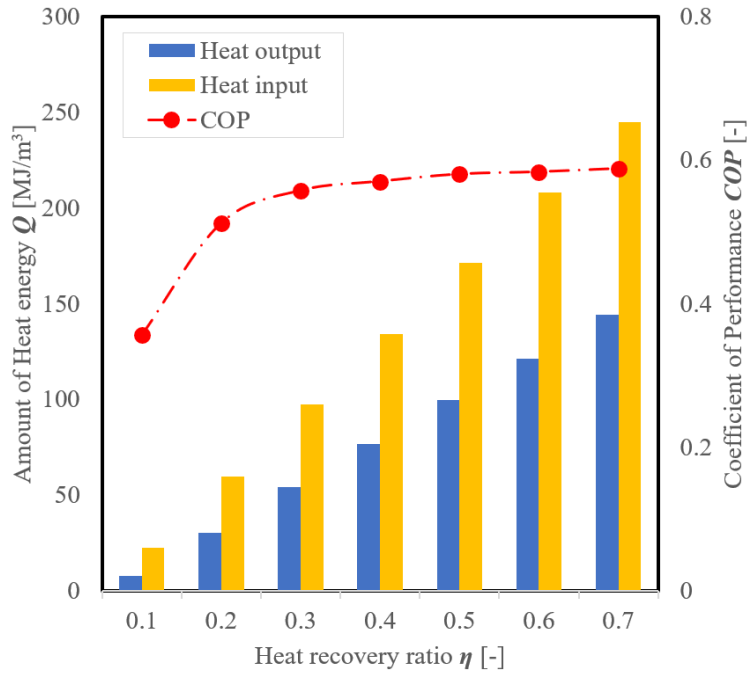


Fig. 51 Variation in heat balance and COP with heat recovery ratio for heat release and storage step ($T_{\text{release}} = 413$ K, $T_{\text{storage}} = 403$ K, $\Delta T_{\text{upgrade}} = 10$ K)

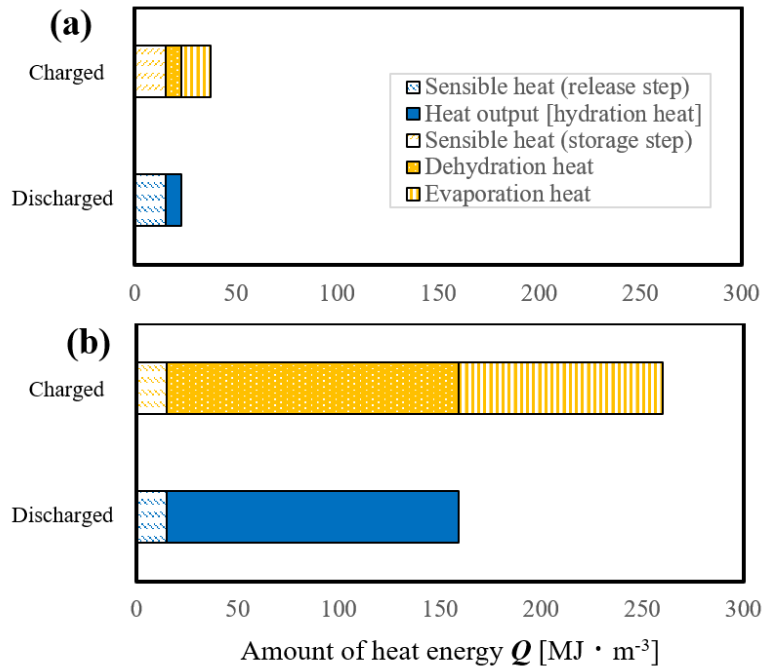


Fig. 52 Amount of heat energy charged and discharged at heat recovery ratios of (a) 0.1 and (b) 0.7

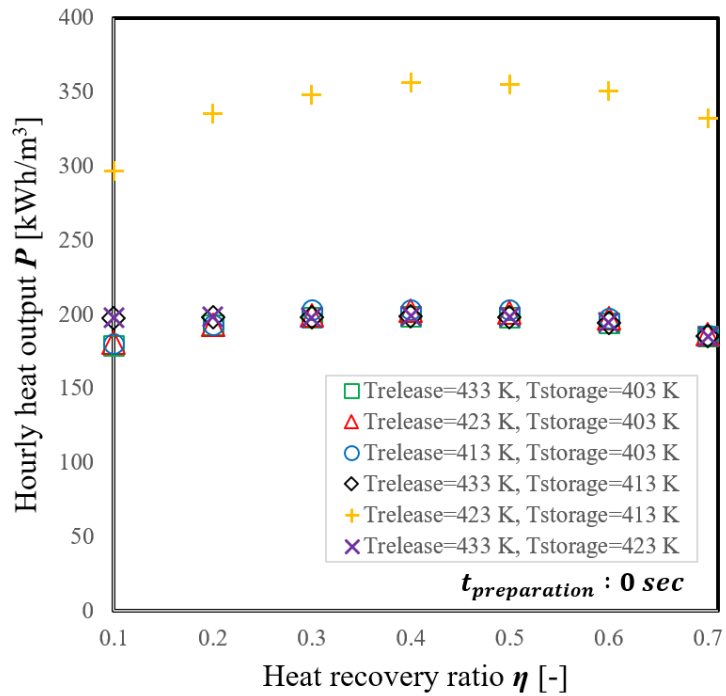


Fig. 53 Effects of heat recovery ratio on hourly heat output for each sets of T_{release} and T_{storage}

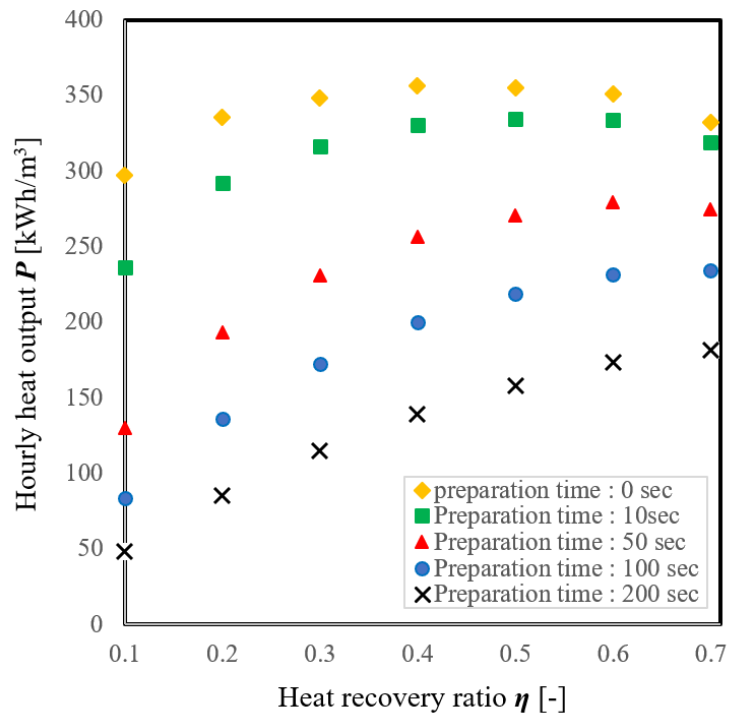


Fig. 54 Effects of heat recovery ratio and preparation time on hourly heat output

($T_{\text{release}} = 413 \text{ K}$, $T_{\text{storage}} = 403 \text{ K}$)

Table 16 Cycle time based on heat recovery ratio $\eta=0.7$ under heat release and storage temperature conditions.

		Heat Release Temperature [K]		
		413	423	433
Heat Storage Temperature [K]	403	427 s	427 s	430 s
	413		240 s	430 s
	423			430 s

The cycle time determined in heat storage step is denoted by the red area and the heat release step is denoted by green area.

Table 17 Effect of preparation time on the maximum hourly heat output for the heat upgrading cycle ($T_{\text{release}} = 423 \text{ K}$, $T_{\text{storage}} = 413 \text{ K}$).

Preparation time $t_{\text{preparation}}$ [s]	0	10	50	100	200
Cycle time t_{cycle} [s]	128	160	195	240	240
Heat recovery ratio η [-]	0.4	0.5	0.6	0.7	0.7
Cycle numbers in an hour [-]	28	21	15	11	11
Amount of heat in heat release step by 1 cycle [$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$]	45.6	56.8	68.4	79.7	79.7
Hourly heat output P [$\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$]	356.2	334.2	279.1	234.4	181.1

6 結言

本章では、 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 1 L 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、 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^3 、蓄熱工程で入力熱媒温度 433K において 1285 kW/m^3 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。

記号・単位

T_{in}	= Input heat medium temperature [K]
T_{out}	= Output heat medium temperature [K]
$T_{release}$	= Input heat medium temperature toward reactor in heat release process [K]
$T_{storage}$	= Input heat medium temperature toward reactor in heat storage process [K]
T_{TC1}	= Temperature of water tank [K]
T_{TC3}	= Temperature of water immediately after dripping [K]
ΔT_{base}	= Average temperature rise affected from environment to heat medium [K]
ΔT	= Temperature difference between inlet and outlet of heat medium [K]
$\Delta T_{fluid,avargae}$	= Average temperature rise of heat medium [K]
$\Delta T_{upgrade}$	= Temperature difference between $T_{release}$ to $T_{storage}$ [K]
C_{pfluid}	= Heat capacity of heat medium for reactor [J/kgK]
C_{pwater}	= Heat capacity of water [J/kgK]
$C_{preactor}$	= Heat capacity of reactor module without CaSO ₄ [J/kgK]
C_{pCaSO4}	= Heat capacity of CaSO ₄ [J/kgK]
ρ	= Density of heat medium [kg/m ³]
$V_{reactor}$	= Volume of reactor module [m ³]
F	= Heat medium flow rate [m ³ /s]
F_{fluid}	= Heat medium flow rate for reactor [m ³ /s]
f	= Dripping water flow rate [m ³ /s]
Q	= Amount of heat that heat medium is affected by environment [w]
q	= Amount of heat that dripping water receives from environment from water tank to dripping [w]
Q_{output}	= Total amount of heat output from chemical heat pump system [J]
Q_{input}	= Total amount of heat input to chemical heat pump system [J]
$Q_{release}$	= Amount of heat output in the heat release process [J]
$Q_{storage}$	= Amount of heat input in the heat storage process [J]
Q_{EVA}	= Latent heat of vaporization of water [J]
$Q_{sensible}$	= Sensible heat of reactor module
W	= Heat input/output of reactor module in heat storage/release process [W]
W_V	= Heat input/output per reactor module volume [kW/m ³]
$P_{release}$	= Heat output density per hour [kw/m ³]
t_{cycle}	= Heat storage and release process switching time [s]
$t_{preparation}$	= Preparation time for process switching [s]
g_{CaSO4}	= Weight of CaSO ₄ filled in reactor module [g]

- g_{reactor} = Weight of reactor module without CaSO_4 [g]
 M_{CaSO_4} = Molecular weight of CaSO_4 [g/mol]
 ΔH = theoretical reaction heat of CaSO_4 hemi-hydration [kJ/mol]
 η_{release} = Heat recovery ratio in heat release step [-]
 η_{storage} = Heat recovery ratio in heat storage step [-]

参考文献

- [1] Y. Zhang and R. Wang, *Energy Storage Materials*, **27**, 352-369, (2020)
[2] S. Wu, T. X. Li, T. Yan and R. Z. Wang, *Energy*, **175**, 1222-1233, (2019)
[3] K. Wang, J. Y. Wu, R. Z. Wang, L. W. Wang, *Energy Convers. Manage.*, **47**, 1902-1912, (2006)
[4] K. Fujioka, K. Hatanaka, Y. Hirata, *Appl. Therm. Eng.*, **28**, 304-310, (2008)
[5] T. Shimizu, H. Ogura, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers. B*, **79**, 2597-2601, (2013)
[6] H. Ogura, H. Mikami, H. Suzuki, *Transactions of the Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers*, **32**, 373-379, (2015)
[7] 江崎丈裕, 2016 年度名古屋大学博士論文
[8] Y. Shiren, M. Masuzawa, H. Ohkura, T. Yamagata, Y. Aman and N. Kobayashi, *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, **9**, 803-807, (2015)

第3章

改質した CaSO_4 の水和反応を用いた

ケミカルヒートポンプ用反応器の蓄放熱速度の数値解析と

熱出力向上法の探索

1 緒言

化学蓄熱との熱授受を行う熱交換器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、化学蓄熱実用化に向けた課題である。しかしながら、実験的な検証のみで熱交換器を最適化することは、経済的にも時間的にもコストが多大にかかるため、効果的な検討のためには数値解析を併用することが望ましい。

反応器モジュールから得られる熱出力は、水蒸気の拡散速度、水和・脱水反応速度、蓄熱材層から熱交換流体への伝熱速度が連成的に進行することで構成される。化学蓄熱材の研究においては、実験結果をシミュレーションにより再現する検討は多くなされてきた。しかしながら、反応器モジュール全体での熱移動・反応進行を可視化して評価した例は少なく、解析結果を活用して熱交換器を設計するための知見の報告例も非常に少ない。また、水和反応系化学蓄熱材の温度-圧力化学平衡関係においては、一般的に水和開始時の水蒸気圧より脱水開始時の水蒸気圧が低いことが多く、到達可能な反応率にも圧力依存性がある[1][2]。このような水和脱水反応のヒステリシスは反応に大きく影響するにもかかわらず、ヒステリシスを考慮した数値解析の事例は見当たらない。高出力の反応器モジュール設計のためには、これらを含めた精度の良い数値解析が求められる。

そこで、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を検討し、また、シミュレータを用いた熱交換器の最適化のための設計検討例を示す。

2 シミュレーションのための物性測定

設計のために活用しうるシミュレータを構築する為には、実際に沿った正確な物性測定が不可欠である。本節では、対象とする改質 CaSO_4 について、熱伝導率、拡散係数を測定した結果を示す。さらに水和脱水反応ヒステリシスについても実測を行い、シミュレータへの導入に向けて、水和率に応じた平衡温度・圧力条件を定式化した。

2-1 熱伝導率測定

試料の熱伝導測定は、定常法熱伝導率測定装置 GH-1 (アルバック理工) を用いて行った。改質 CaSO_4 の熱伝導率、および、Al フィンと改質 CaSO_4 界面の接触熱伝達率を測定するため、以下の試料を作製した。

・改質 CaSO_4 試料

吉野石膏 α 焼石膏 ($\alpha\text{III-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) に対し、混水率 40wt% のとき MgSO_4 2mol%, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0.3mol% となるよう作成した水溶液を混合し石膏スラリーを作製し、25mm×25mm×5mm のシリコーン型にて硬化させた。硬化後、厚みが 4.8mm となるよう切削成型した後、150°C で 5 時間の大気焼成を行い完全に脱水したのち、室温 50%RH 条件下で 1 週間以上安置し、半水和した試料を得た。脱水時の改質 CaSO_4 試料の重量から、試料の空隙率は 0.475 であった。試料外観を Fig.55 に示す。

・Al フィン熱伝達率測定試料

上記改質 CaSO_4 試料作製工程において、石膏スラリーの型への流し込みの工程において、石膏スラリーを型の半分量流し込んだ段階で、25mm×25mm×11 μm のアルミ箔を挟んだのち、さらに石膏スラリーを流し込むことで、試料中央にアルミ箔が配置される形で試料を作製した。硬化後の工程は上記と同様である。

熱伝導測定は、前述の定常法熱伝導率測定装置 GH-1 を用いた。準備した試料の上下に 0.1mm 程度の熱伝導グリス(信越シリコーン製 G777, $\lambda=3.3 \text{ W/mK}$)を塗布し、約 2mm 厚のグラフィートシートではさんだ後、大気圧下 50°C 時の熱伝導率を測定した。Al フィンの熱伝達率は、測定した改質石膏試料の熱伝導率と文献値のアルミニウムの熱伝導率を用いて、界面の接触熱伝達率を算出した。

測定結果を以下に示す。

改質 CaSO_4	熱伝導率	0.20	W/mK
Al フィン- CaSO_4	接触熱伝達係数	1960	W/m ² K



Fig. 55 Photograph of sample for Thermal conductivity measurement (Improved CaSO_4)

2-2 拡散係数

本反応系では CaSO_4 ブロック中の水蒸気拡散が重要な現象であり、シミュレーションにおいても水蒸気拡散を解く必要がある。正確なシミュレーションのため、拡散係数の測定を実測した。

実験においては各温度、圧力に対して CaSO_4 ブロック中の拡散係数を測定した。その中から、シミュレーション精度向上に向けた利用を考え、温度 433K、圧力 40 kPa 程度における拡散係数の推定値を得ることを目的とした。

2-2-1 測定方法

装置構成の概観を Fig.56 に示す。配管でつないだ二つの容器間の配管部分に CaSO_4 ブロックを詰めた。二つの容器に空気を入れて圧力差をつけたのち、容器間のバルブを開放し、空気の移動による圧力の時間変化を測定し、拡散係数を求めた。

本実験装置では、配管部品として 1/2 インチのスウェージロックを用い、 CaSO_4 ブロックは接続部品であるポート・コネクタ内へ充填した。ポート・コネクタへの充填は、混水してスラリー状にした CaSO_4 スラリーをポート・コネクタに流し固め、真空脱水焼成することで行った。測定中の脱水による圧力変化を防ぐため、充填した CaSO_4 ブロックはポート・コネクタごと 150°C にて 2 時間の真空加熱を行った直後に装置に接続し、さらに十分な真空引きを行い脱水したのちに利用した。

本実験においては、装置の恒温化のため、空気恒温槽を利用した。しかしながら、装置の設定温度上限が 130 °C であったため、本来欲しい温度条件 160 °C での拡散係数は実測できなかった。そこで、130 °C 以下での測定結果から拡散係数の温度依存性を求め、160 °C における拡散係数の値を推定した。装置寸法や温度条件を Table 18 にまとめる。

測定手順を述べる。まず、硫酸カルシウムを充填したポート・コネクタを接続し、容器内を真空引きしながら恒温槽温度の安定を待った。その後、高圧側容器に大気を入れ、 P_0 の初期値が 2 kPa となるように調整した。次に容器間のバルブを開放し、圧力 P_0 の時間変化を測定した。測定後バルブを閉じ、再度高圧側に大気を入れて P_0 の初期値を変えながら測定を繰り返した。 P_0 、 P_1 の初期値のパターンを Table 19 に示す。

拡散係数 D は $\exp(-1/T)$ に比例するため、横軸に温度の逆数 $1/T$ 、縦軸に拡散係数 D の対数をとることで線形グラフが得られる[3]。実験結果をこのようにアレニウスプロットすることで、線形性の確認により結果の妥当性を確認し、同時に温度 433K における拡散係数の値を推定した。

2-2-2 測定結果

結果を Fig.57 に示す。グラフは全て線形に乗っていることから、実験結果は妥当だと判断できる。また、40 kPa での外挿線は左端 (433K) において 100 mm²/s 程度と読み取れる。よって、第 2 章で行った昇温運転条件を数値解析するにあたっては、拡散係数は 100 mm²/s

として計算を行うこととする。実際の蓄放熱反応においては、圧力は4.2~4.75 kPa, 温度は393 ~ 443K の範囲で変化ため、本来であればそれら変数に応じた拡散係数を与える計算を行うべきであるが、拡散係数の温度圧力依存をシミュレータに入れ込むことは計算コストが高くなり計算時間が増加するため、オーダーは異ならない範囲であることを確認したうえで、一定値を用いることとした。

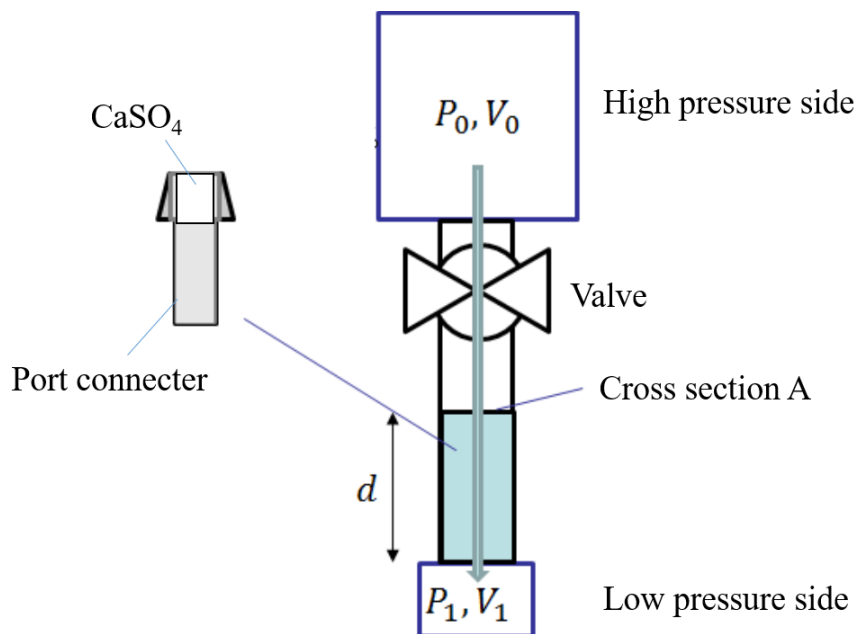


Fig. 56 Schematic of Equipment used to measure diffusion coefficient

Table 18 Equipment dimensions, etc. for diffusion coefficient measurement experiments

Thickness of reactant [mm]	10.0
Reactant cross section A [mm ²]	69.4
Volume of high-pressure container V ₀ [mm ³]	1.04 × 10 ⁶
Volume of low-pressure container V ₁ [mm ³]	6.14 × 10 ⁴
Temperature [K]	343, 363, 383, 403
Porosity of sample ε [-]	0.475

Table 19 Sets of pressure conditions in diffusion coefficient measurement experiments

P_0 (高压側) [kPa]	P_1 (低压側) [kPa]
2	0
4	2
6	4
8	6
10	8
20	10
40	20
60	40
80	60
100	80

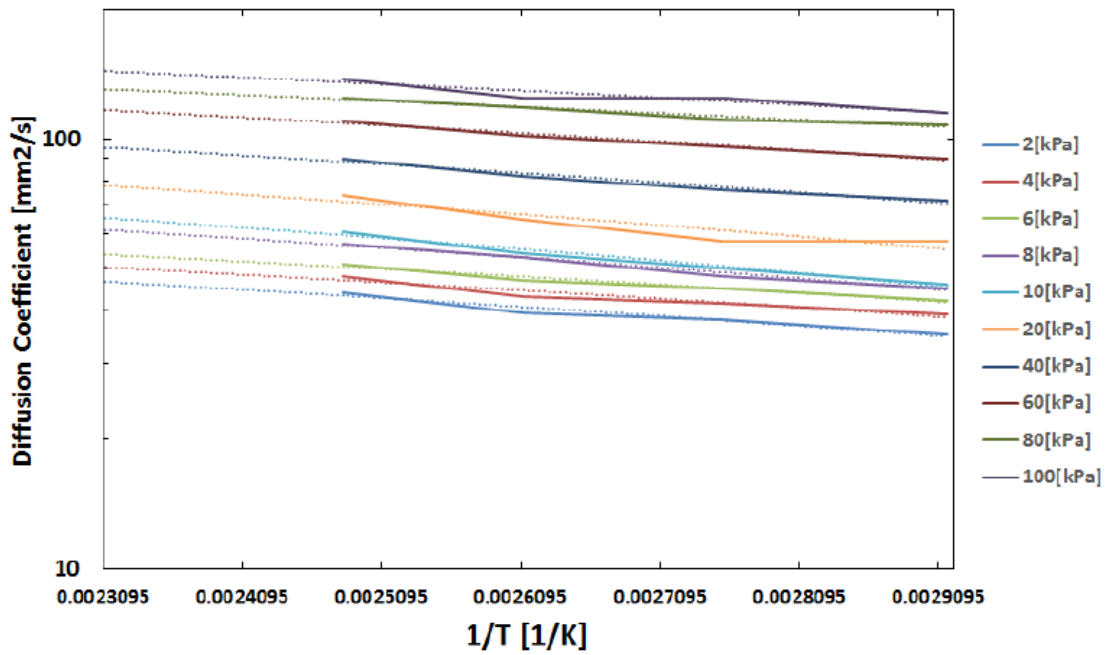


Fig. 57 Temperature and pressure dependence of diffusion coefficient of CaSO₄ block ($\epsilon=0.475$)

2-3 水和脱水反応ヒステリシス

緒言でも述べた通り，水和反応系化学蓄熱材の温度－圧力化学平衡関係においては，一般的に水和開始時の水蒸気圧より脱水開始時の水蒸気圧が低いことが知られており，到達可能な反応率にも圧力依存性がある．このような水和脱水反応のヒステリシスは反応に大きく影響することから，高精度のシミュレーションおよびシミュレーションを活用した反応器モジュール設計のためには，実測した水和脱水反応のヒステリシスの測定と数値解析への導入が重要である．

実験には，第 1 章の水和脱水サイクル実験で用いた実験装置 BELSORP-PVT を用いた．当該装置では，水蒸気流入量が流量計により高精度に測定されるため，印加圧力を一定にした状態で水蒸気流量を測定することで，水和，脱水反応量が測定できる．試料は改質 CaSO_4 を用い，熱伝導測定と同じ方法で $25\text{mm}\times 25\text{mm}\times 1\text{mm}$ に成型したものをを用いた．

実験は，化学蓄熱材温度 $413\sim 433\text{K}$ に設定して一定に保ちながら，印加圧力を徐々に変化させることで，各圧力での水和率推移を測定した．水和反応の場合，反応平衡圧よりも十分に低い水蒸気圧から $0.5\sim 1\text{kPa}$ ごとに段階的に圧力を増加させ，各圧カステップでの水和反応の水和量と反応熱量を測定した．各圧カステップでの水蒸気圧印加時間は 30 分とした．十分に水和が平衡に達した後，脱水反応を測定した．段階的に水蒸気圧力を低下させ，各圧カステップでの脱水反応の脱水量と反応熱量を測定した．測定から得られた各水蒸気圧での反応水量と熱量から，反応率変化を解析した．

Fig.58 に， 423K での測定圧カステップごとの水和率を示す．水和，脱水開始圧力が異なり，水和脱水反応のヒステリシスが見て取れる．さらに，水和，脱水ともに開始から終了までに保持した圧力では反応が完了せず，一定の水和率で保持されることがわかる．Fig.59 に各温度条件での水和率の推移を示す．ただし，測定値は長時間の測定により水蒸気流量計の誤差が大きく出たため，反応率は水和開始前を 0 とし，水和しなくなった段階を 1 とし補正してある．各温度での水和脱水開始圧力をアレニウスプロットしたグラフを Fig.60 に示す．水和脱水の開始圧力は文献値[4]とほぼ同じ値を示しているが，終了圧力は乖離していることがわかる．

以上の結果を踏まえると，水和，脱水の開始圧力と終了圧力には差があること，到達水和率は圧力依存性を持つことが分かった．この結果をシミュレータに導入するため，次の仮定を用いて定式化した．

- Fig. 59 の到達圧力依存性は，開始と終了の間で線形近似する．
- Fig. 60 のアレニウスプロット上で，開始と終了の曲線の傾きはほぼ一定であることから，式においても傾きは一定とする．

上記仮定に基づき，到達水和率を考慮した水和脱水のヒステリシスを表現した反応平衡曲線の式を以下に示す．水和，脱水それぞれの反応平衡圧力 P_e^h ， P_e^d を反応率 $X = 0 \sim 1$ の関数として表現した． P_0 は基準圧力であり， 101.3kPa である．

$$\frac{P_e^h}{P_0} = (1.54 \cdot 10^7 + 4.30 \cdot 10^6 X) \exp\left(\frac{-63.7 \cdot 10^3}{RT}\right) \quad (20)$$

$$\frac{P_e^d}{P_0} = \{1.54 \cdot 10^7 - 3.50 \cdot 10^6(1 - X)\} \cdot \exp\left(\frac{-63.7 \cdot 10^3}{RT}\right) \quad (21)$$

数値解析においては，化学反応平衡式として上記式を用いた．

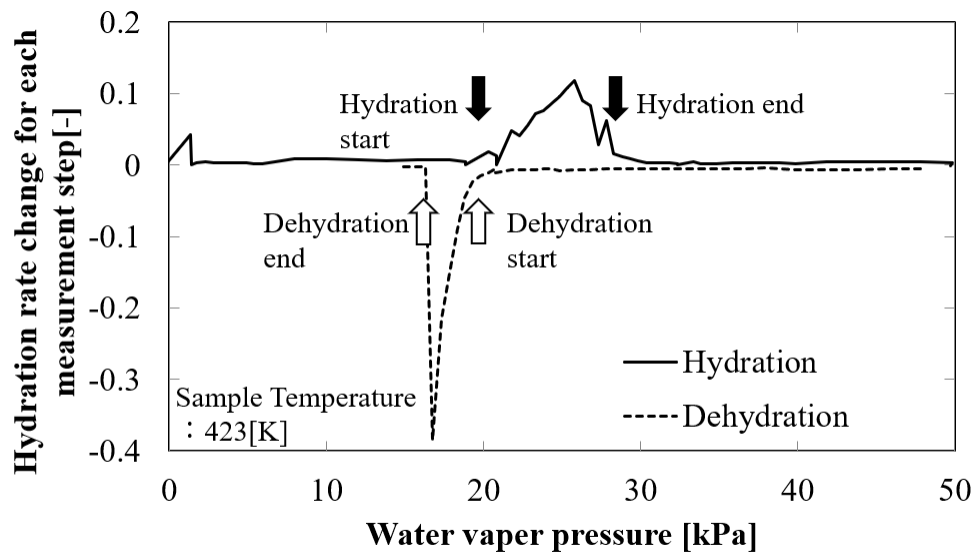


Fig. 58 Reaction rate change for each measurement steps in hydration/dehydration hysteresis measurement

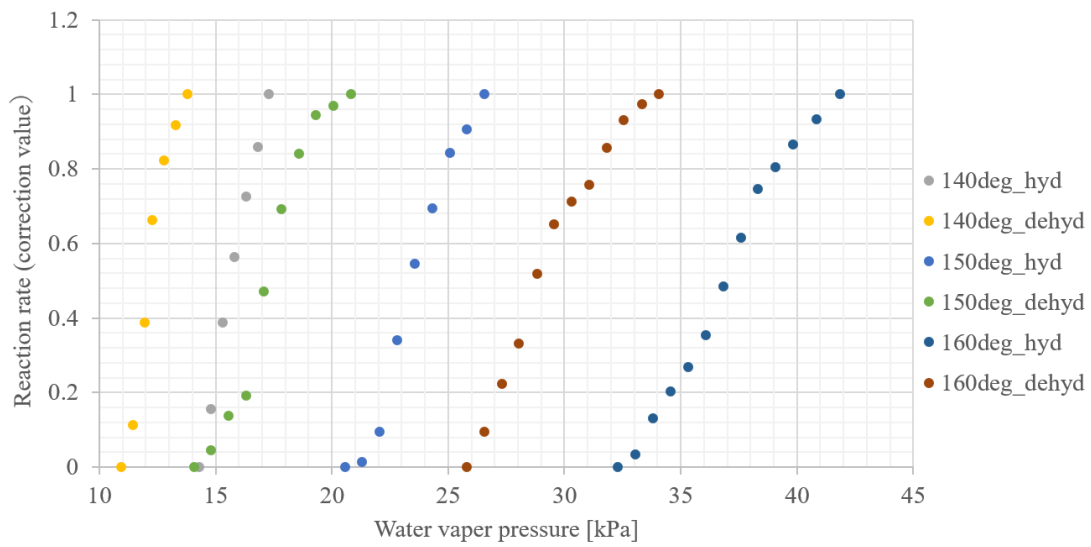


Fig. 59 Temperature and pressure dependence measurement result of hydration reaction rate

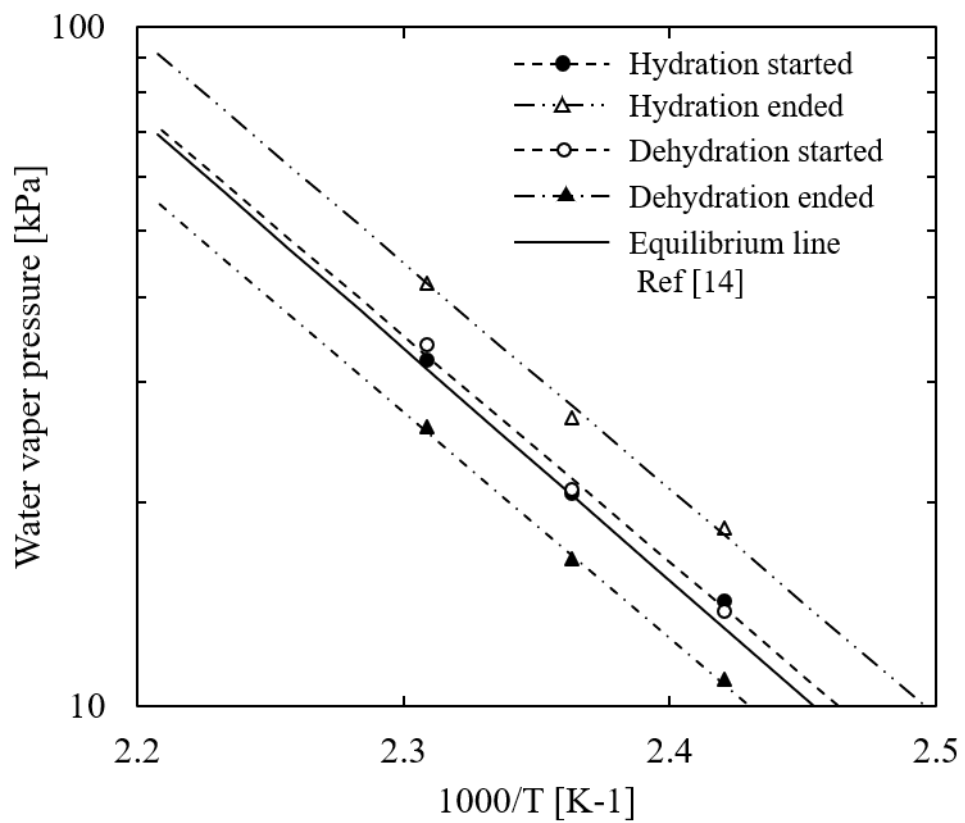


Fig. 60 Equilibrium curves showing hydration/dehydration hysteresis of refined CaSO_4

3 数値解析

測定した物性値を用いて、2章の物質拡散促進スリットを持つ反応器モジュールのシミュレーションを行った。数値解析条件、離散化手法、結果を示す。また、構築したシミュレータを用いた反応器モジュールの構造設計例についても示す。

3-1 数値解析条件

Fig. 61 にモデル化したモジュールの解析領域を示す。熱交換器のプレート熱媒流路 23 本は等価と考え、数値解析においてはそのうちの 1 本のみを解く。図は 3 次元メッシュを上から見たものである。

解析に用いた拡散方程式 Eq. (22)、反応速度式 Eqs. (23) - (25)[4]、熱収支方程式 Eq. (26)を示す。反応平衡式は、Eqs. (20), (21)を用いた。

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \nabla^2 P - \frac{g_{cell} RT}{2\varepsilon V_{cell}} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} \quad (22)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = 3k(1 - X)^{\frac{2}{3}} \Delta P \quad (23)$$

$$k = 9.6 \times 10^6 \exp\left(\frac{-5.36 \times 10^4}{RT}\right) \quad (24)$$

$$\Delta P = (P - P_e) / \{P_s - (P - P_e)\} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} = & v \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\lambda}{\rho C_p} \nabla^2 T + \frac{h S_{cell}}{(1-\varepsilon) V_{cell} \rho C_p} \Delta T \\ & + \left(\frac{\Delta H - 0.5 g_{cell} M_{H_2O(g)} (T - T_{H_2O.in})}{(1-\varepsilon) V_{cell} \rho C_p} \right) \frac{\partial X}{\partial t} \end{aligned} \quad (26)$$

温度境界条件は、熱媒の流入温度に実験値を与え、流量は一定とした。また、その他の温度境界は断熱の Neumann 境界とした。圧力の境界条件は水蒸気流入部を定圧の Dirichlet 境界、それ以外を流入出なしの Neumann 境界とした。設定圧力は放熱過程、蓄熱過程それぞれ 47.5 kPa, 4.2 kPa とし、反応器モジュール温度初期条件を入力熱媒温度と同じ 403 ~ 433 K とした。初期圧力は、放熱過程、蓄熱過程それぞれ 4.2 kPa, 47.5 kPa とした。

また、実験結果から算出した合計熱入出力量は理論熱量に到達せず、0.8 ~ 0.87 程度にとどまった。本シミュレーションでは、改質サンプルでの水和量および発熱量の実測結果をもとに、水和による発熱量を Eq. (5) の 85% として計算した[5]。

使用した各物性値は文献値、製品仕様資料、および別途実験により測定した値を用いた。Table 20 に各値をまとめる。

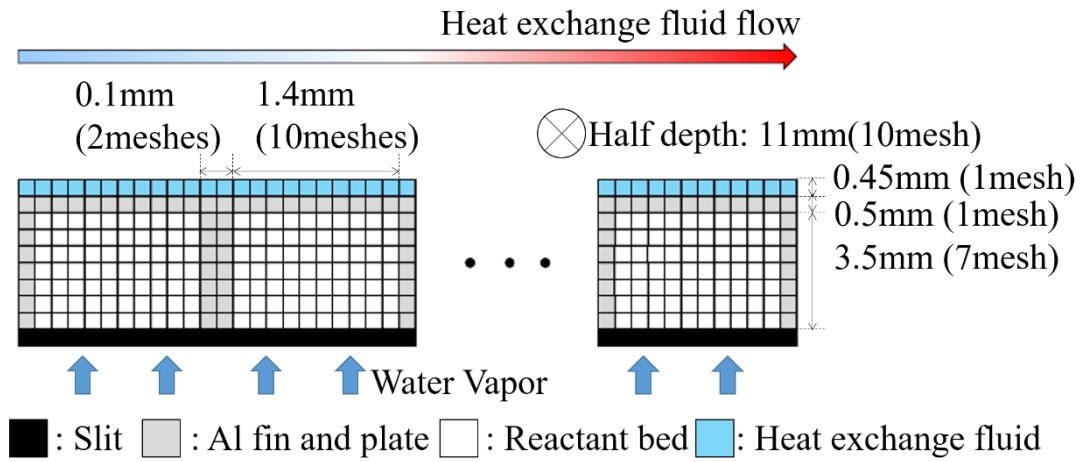


Fig. 61 Modeling of a control volume of reactor module

Table 20 Properties used for calculation model

Property	Symbol	Value
Total amount of Reactant [mol]	g	6.91
Thermal conductivity [W/mK]	$\lambda_{\text{bed,fin,fluid}}$	0.2, 203, 0.15
Porosity of reactant [-]	ε	0.475
Diffusion rate coefficient of reactant [m ² /s]	D	1.0×10^{-4}
Heat capacity [J/kgK]	$Cp_{\text{bed,fin,fluid}}$	850, 960, 1630
Density [kg/m ³]	$\rho_{\text{bed,fin,fluid}}$	2480, 2700, 960
Heat transfer coefficient [W/m ² K]	$h_{\text{bed-fin,fin-fluid}}$	1960, 5220

3-2 離散化手法

数値解析において, Eqs. (22),(26)を時間・空間で離散化する必要がある. そこで, 離散化の手法とそれに伴う安定性条件を示す.

Eq.(27)に1次元の拡散方程式を示す. ここでは簡単のため, 反応項は考えないものとする.

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \quad (27)$$

陽解法では, 2次精度中心差分を用いて

$$\frac{P_i^{k+1} - P_i^k}{\Delta t} = D \frac{P_{i+1}^k - 2P_i^k + P_{i-1}^k}{\Delta x^2} \quad (28)$$

のように離散化する. ただし, 上付きの添え字は時間ステップを, 下付きの添え字は位置を表す. 右辺では時刻 k の値を用い, 左辺の $k+1$ の時刻の値を求める. Eq. (28)において, P_i^{k+1} 以外の値は既知であるため, 次の時刻 $k+1$ の値はすぐに求めることができる.

一方で, 陰解法では, Eq. (27)を

$$\frac{P_i^{k+1} - P_i^k}{\Delta t} = D \frac{P_{i+1}^{k+1} - 2P_i^{k+1} + P_{i-1}^{k+1}}{\Delta x^2} \quad (29)$$

のように離散化する. 時刻 $k+1$ における値 P_i^{k+1} を求めるために, P_{i+1}^{k+1} と P_{i-1}^{k+1} の値が必要であるため, 連立方程式を説く必要がある. 連立方程式の解法には, 非定常反復法であるCG(Conjugate Gradient)法を用いる[6].

本シミュレータでは, Crank-Nicolson法を採用している. Eqs. (28), (29)では空間方向の打ち切り誤差が $\mathcal{O}(\Delta x^2)$ であるのに対して, 時間方向の打ち切り誤差が $\mathcal{O}(\Delta t)$ である. Crank-Nicolson法では,

$$\frac{P_i^{k+1} - P_i^k}{\Delta t} = \frac{D}{2} \left(\frac{P_{i+1}^{k+1} - 2P_i^{k+1} + P_{i-1}^{k+1}}{\Delta x^2} + \frac{P_{i+1}^k - 2P_i^k + P_{i-1}^k}{\Delta x^2} \right) \quad (30)$$

とすることによって, 時間方向の打ち切り誤差を $\mathcal{O}(\Delta t^2)$ とすることができる.

数値計算手法の安定性は, 数値誤差に関係がある. 計算を続けるにあたり誤差が増大しなければ安定となる. 逆に, 誤差が時間ステップとともに増大する場合, 不安定となる.

陽解法では, 以下の式で表される安定条件を満たす必要がある.

$$D \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \leq \frac{1}{2} \quad (31)$$

そのため、陽解法を用いる場合は Eq.(31)から、メッシュ幅の 2 乗に応じて時間刻み幅を小さくしなければならず、計算コストが著しく増大してしまう。一方、Eq(29)の完全陰解法や Eq.(30)の Crank-Nicolson 法では、無条件に安定となることが分かっていたため、時間刻み幅を大きくし、計算コストを削減することが可能となる。

Crank-Nicolson 法では陽解法にくらべ、連立方程式を解く必要がある為、1 ステップ当たりの計算時間は長くなる。その代わりに、無条件安定のため時間刻み幅を 1.0×10^{-3} sec まで大きくとることができ、総合的な計算時間は 10 倍以上の短縮ができる。

3-3 解析結果

上記方法で行ったシミュレーションの結果を以下に示す。

3-3-1 解析結果の実験再現性の確認

Fig. 62 に放熱過程での反応器モジュールの熱出力密度の実験値と数値解析の結果を示す。放熱密度は反応開始後急激に上昇した後、緩やかに減少しており、解析結果は実験をよく再現した。実験と解析との平均誤差は、ピークタイミングが 3 秒、ピーク時の出力が 3%と、定量的にも精度よく一致した。

Fig. 63 に蓄熱過程での反応器モジュールの蓄熱出力密度の実験値と数値解析の結果を示す。また、Fig. 64 は、Eq. (21)の平衡式ではなく、反応率に応じた平衡を加味していない平衡式 Eq. (6)を利用した場合の蓄熱過程の解析結果であり、実験値から大きくずれた結果となった[4]。反応平衡のヒステリシスを加味することで、解析結果は実験をよく再現することがわかる。実験と解析との平均誤差は、ピークタイミングが 2 秒、ピーク時の出力が 6%と、定量的にもよく一致した。

3-3-2 反応器モジュール内の移動現象の可視化

数値解析により反応器モジュール内の状態を推測することが可能になる。Fig. 65 に入力熱媒温度 403K での放熱過程におけるモジュール内の温度、反応率分布を示す。値は Fig. 61 のメッシュを奥行き方向に平均したものである。温度を見ると、主な水蒸気流入口であるスリット側から高温になり、時間を追うごとに最高温度部は熱媒配管側に移行する。反応率をみると、同様に、スリット側から反応率が 1 に近づき、反応が完了していく様が見て取れる。これは、充填層内の伝熱速度よりも物質拡散速度が蓄熱材層内の反応進行に大きく影響することを示しており、さらなる出力密度向上には、拡散距離の短縮が効果的であるという知見を得た。

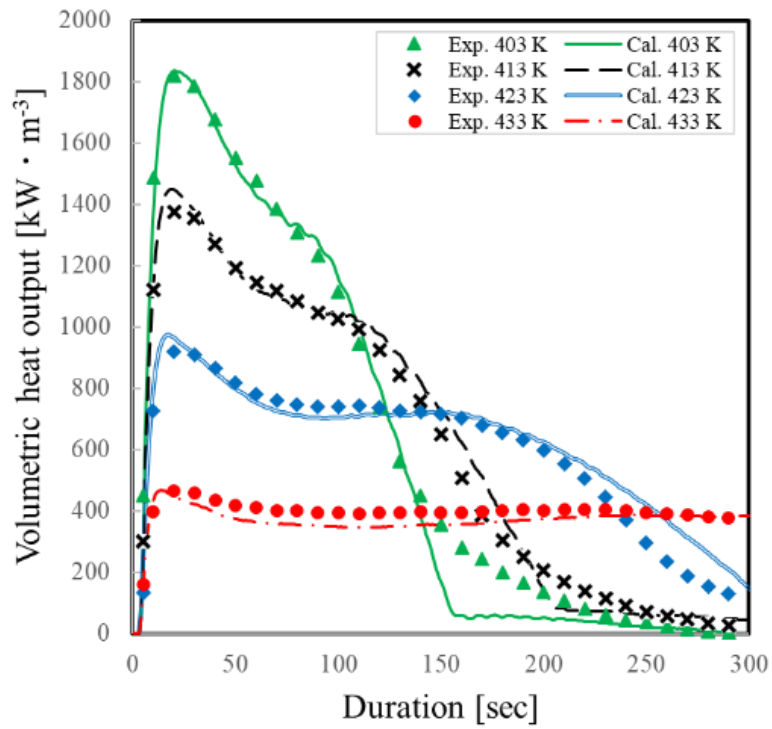


Fig. 62 Comparison of experimental and calculated results in heat discharging process

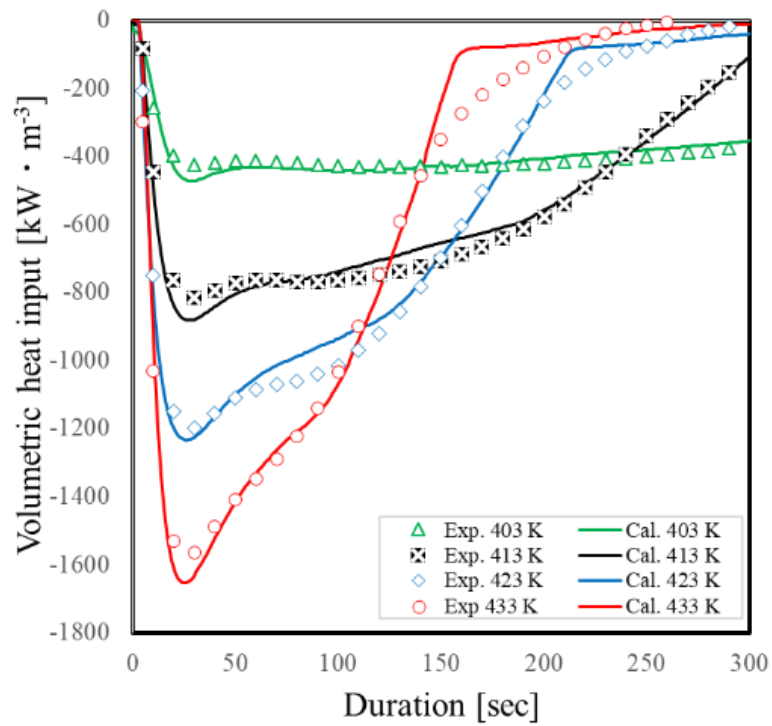


Fig. 63 Comparison of experimental and calculated results in heat charging process

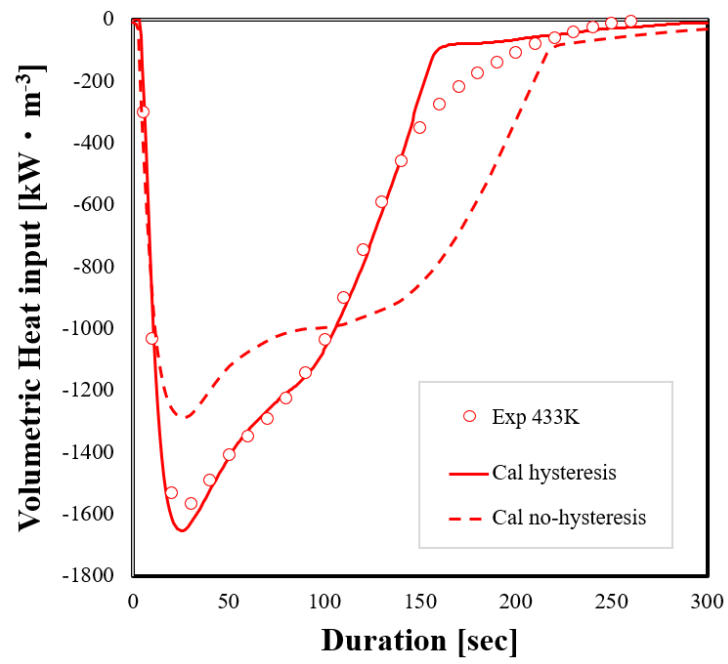


Fig. 64 Comparison of calculated result without considering hysteresis to experimental result

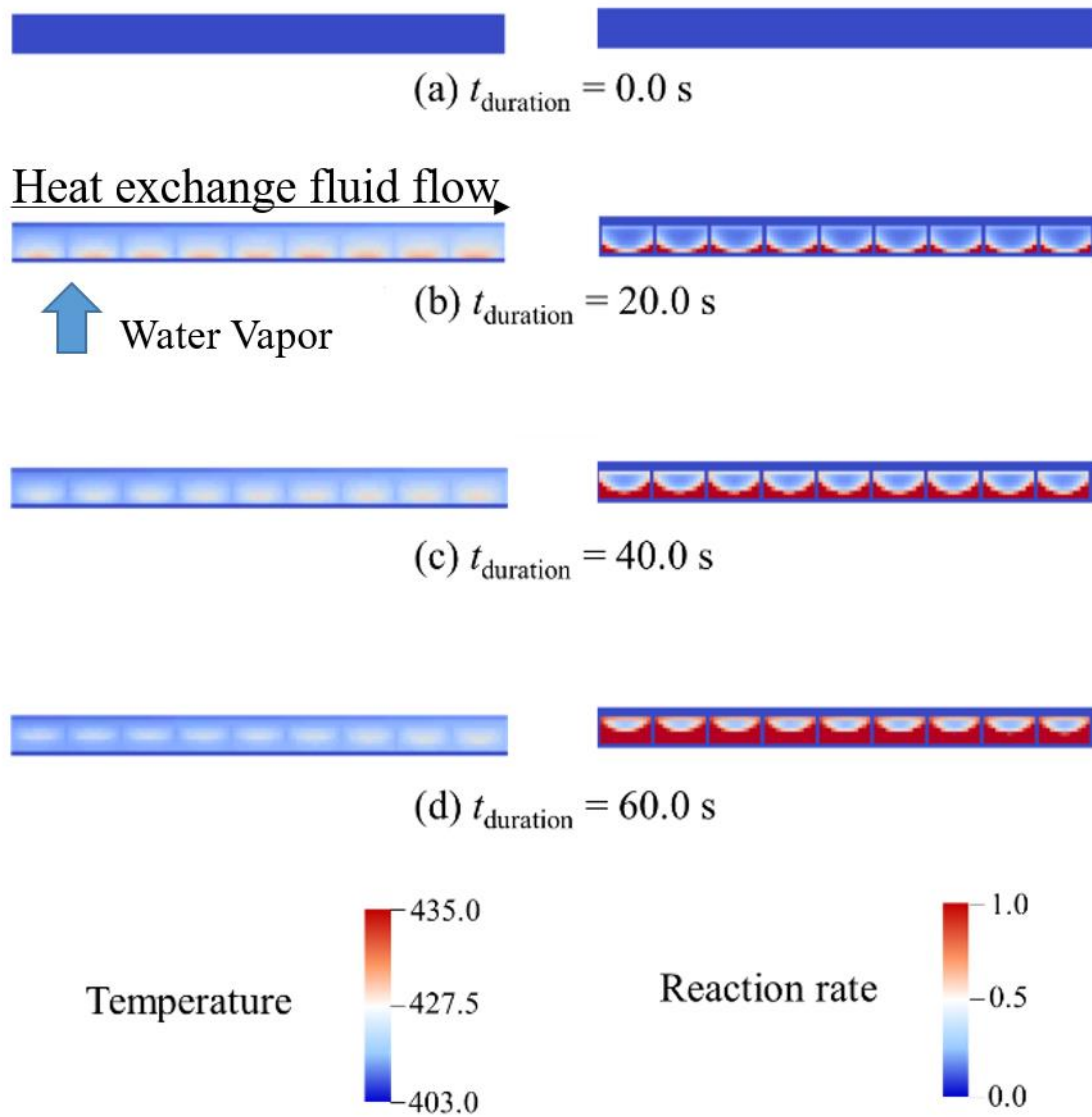


Fig. 65 Change in temperature and reaction rate simulated in the reactor module

4 熱交換器構造検討の事例

3-3 で得られた知見に基づき、スリット面から熱媒配管までの拡散距離のみを変えた場合の熱出力を数値解析した。すなわち、熱交換器の熱媒流路間の幅を変えることで充填厚みを変えて設計した場合の出力密度を推定した。スリットの幅は 1mm から変更していない。この解析では、熱媒入力温度は変動せず 403K で一定とした。

Fig. 66 に放熱出力密度に対する蓄熱材層厚みの影響を示す。層厚み 3.5 mm では前述の実験で評価した反応器モジュール相当の条件である。3.5 mm の層厚みを 2, 7 mm と増減すると出力密度も大きく変化することがわかる。2 mm の条件での最大放熱出力密度は 2403 kW/m³ 得られており、出力密度の増大が確認できた。また、熱回収時間も 100 sec 以内に短縮されている。一方で、層厚みを 7mm に増大すると最大出力密度は小さくなり、熱回収時間は増大することがわかる。層厚みを短くし、拡散距離を短くすることで、物質移動抵抗が低減し、放熱出力密度が増大することが確認できた。

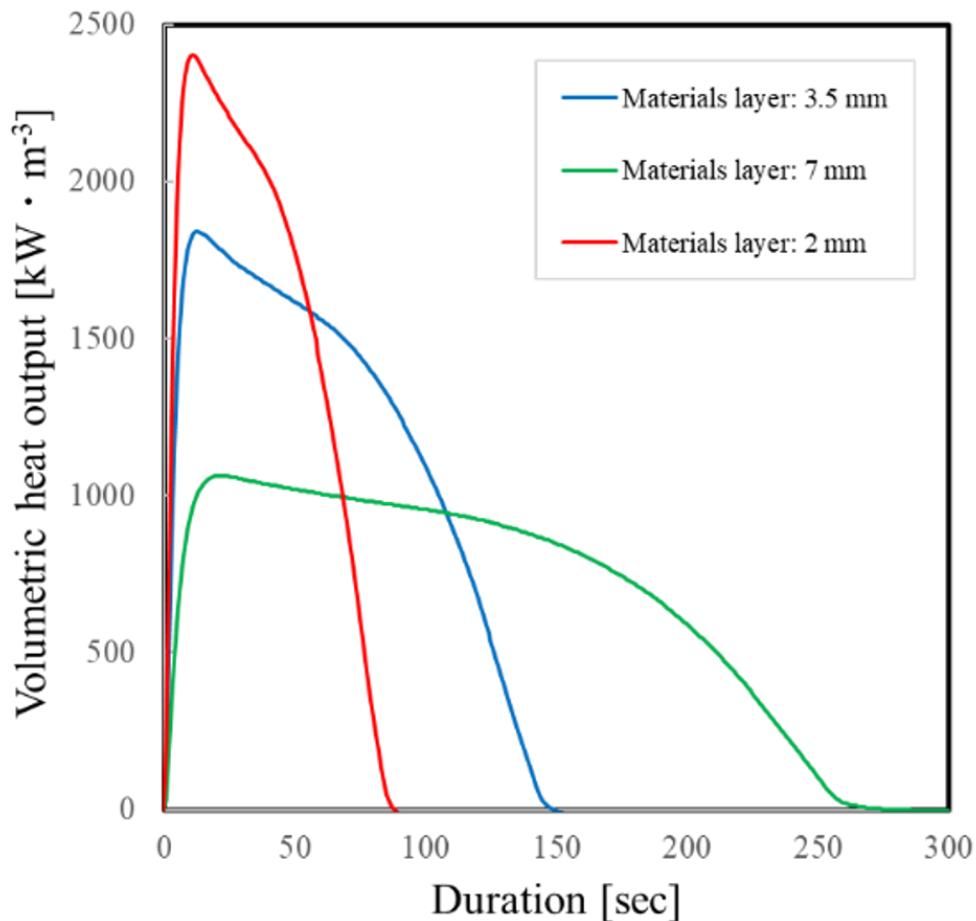


Fig. 66 Effect of material bed layer on variation of volumetric heat output

5 結言

本章では、改質した CaSO_4 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と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。

精度の高い数値解析は、熱交換器を設計するうえで非常に有効なツールであり、ケミカルヒートポンプ実用化に向けた開発速度向上に大きく役立つと考えられる。

記号・単位

A	= Reactant cross section in diffusion coefficient measurement experiment [mm^2]
V_0	= Volume of high-pressure container in diffusion coefficient measurement experiment [mm^3]
V_1	= Volume of low-pressure container in Diffusion coefficient measurement experiment [mm^3]
ε	= Porosity of reactant [-]
D	= Diffusion rate coefficient of reactant [m^2/s]
X	= Reaction rate [-]
P_e	= Reaction equilibrium pressure [kPa]
P_e^h	= Reaction equilibrium pressure during hydration process [kPa]
P_e^d	= Reaction equilibrium pressure during dehydration process [kPa]
P	= Water vapor Pressure [kPa]
P_s	= Saturated Water vapor Pressure [kPa]
R	= Gas constant [$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$]
T	= Temperature [K]
$T_{\text{H}_2\text{O_in}}$	= Temperature of water in evaporator [K]
g	= Total amount of Reactant [mol]

g_{cell}	= Amount of Reactant in target cell [mol]
V_{cell}	= volume of target cell [m ³]
S_{cell}	= Cross section between target cells [m ²]
t	= time [s]
λ	= Thermal Conductivity [W/mK]
λ_{bed}	= Thermal Conductivity of reactant [W/mK]
λ_{fin}	= Thermal Conductivity of fin and tube [W/mK]
λ_{fluid}	= Thermal Conductivity of heat medium for reactor [W/mK]
C_p	= Heat capacity [J/kgK]
$C_{p_{\text{bed}}}$	= Heat capacity of reactant [J/kgK]
$C_{p_{\text{fin}}}$	= Heat capacity of fin and tube [J/kgK]
$C_{p_{\text{fluid}}}$	= Heat capacity of heat medium for reactor [J/kgK]
ρ	= Density [kg/m ³]
ρ_{bed}	= Density of reactant [kg/m ³]
ρ_{fin}	= Density of fin and tube [kg/m ³]
ρ_{fluid}	= Density of heat medium for reactor [kg/m ³]
h	= Heat transfer coefficient [W/m ² K]
$h_{\text{bed-fin}}$	= Heat transfer coefficient between reactant to fin and tube [W/m ² K]
$h_{\text{fin-fluid}}$	= Heat transfer coefficient between fin and tube to heat medium for reactor [W/m ² K]
ΔH	= theoretical reaction heat of CaSO ₄ hemi-hydration [kJ/mol]
$M_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$	= Constant pressure molar specific heat of water vapor [J/molK]

参考文献

- [1] M. Richter, E. M. Habermann, E. Siebecke, M. Linder, *Thermochimica Acta*, **659**, 136-150, (2018)
- [2] 小林敬幸, “蓄熱システム/蓄熱材料の実用化技術”, S&T 出版, (2018)
- [3] 化学工学会編, “化学工学便覧(改定 6 版)”, 149-152, (1999)
- [4] S. K. Lee, H. Mastuda, M. Hasatani, *J. Chem. Eng. Japan*, **12**(1), 75-82, (1986)
- [5] Y. Shiren, M. Masuzawa, H. Ohkura, T. Yamagata, Y. Aman and N. Kobayashi, *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, **9**, 803-807, (2015)
- [6] Gene H. Golub, Charles F. Van Loan, “MATRIX COMPUTATIONS”, 4th Edition, (2012)

第 4 章

実排熱系への導入効果試算に向けた検討

1 緒言

ケミカルヒートポンプを対象の排熱プロセス装置に適用することを考える場合、どれくらいの導入効果が得られるかが重要になる。しかしながら、対象の排熱プロセス装置においては、どのような温度の排熱がどのような量で排出され、かつケミカルヒートポンプの出力としてどのような温度が求められているのかは非常に多様である。そのため、多くの化学蓄熱、ケミカルヒートポンプの研究において提示される特定条件での熱入出力特性のみでは、実際の排熱プロセス系に導入した場合に、どの程度の利得が得られるかがわからず、技術導入検討の俎上に挙げることが困難になっている。ある程度確度の高い利得計算が無ければ、企業とすれば研究開発に投資することは難しい。すなわち、特定の排熱温度・排熱量に対して、所望の温度の熱出力がどれだけ得られるか、導入効果はどれくらいになるかを試算できる結果を示すことが、自らの研究成果を実用化に進めるための重要なポイントになる。

本章では、実排熱系への導入効果の試算を行う手法を検討した。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。前者は測定によって把握できるものとして、後者は排熱プロセス装置でプロセス温度に必要な温度である。排熱流量は、ケミカルヒートポンプに導入する入力熱媒（シリコンオイル、または水）の流量として換算したものをを用いるとした。

排熱熱媒はまず、反応器での化学蓄熱材の蓄熱用と、反応器での放熱出力による昇温加熱用に特定の割合で排熱熱媒の流量が分割されるとし、蓄熱後に温度の低下した熱媒が蒸発器での気化に用いられるとした。凝縮器の冷却は、冷却塔を用い、凝縮器入力熱媒温度は 303K で一定と仮定した。

蓄熱を行う反応器と放熱を行う反応器を 1 つずつ交互に切り替える 2 バッチシステムを考えた場合、蓄熱と放熱にかかる時間は等しくなる必要がある。蓄熱と放熱にかかる時間は、反応器に導入する熱媒の、反応器モジュール体積当たりの流量によって変化する。そのため、蓄熱と放熱にかかる時間は、熱媒流量を適切に設定することで、等しくすることができる。さらに、熱媒の流量は、放熱時の出力熱媒温度にも影響し、所望の出力熱媒温度を得るためには、反応器モジュールにどれだけの熱媒流量を流せばいいかを推定できる。

そこで、本章では、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える方法をまとめた。最後に、本算出方法を用い、仮定した排熱系でのケミカルヒートポンプ回生熱量およびその金額的利得について計算例を示した。

2 熱媒流量を変えた出力特性実験

排熱プロセス装置への導入を考えると、ケミカルヒートポンプを通して昇温回生できる熱媒の温度は重要なファクターとなる。反応器モジュールへの入力熱媒流量を調整することで、回生できる温度をある程度コントロールすることが可能である。本節では、第2章で作製した水蒸気拡散スリット有り反応器モジュールについて、入力流量を変えた場合の出力特性を取得した。

2-1 実験条件

ケミカルヒートポンプ運転を行う実験装置は、第2章にて述べた装置を用いた。また、反応容器に封入する熱交換器および化学蓄熱材は、第2章で述べたスリット有り反応器モジュールを用いた。

実験条件は423 K以下の排熱を利用した昇温運転を想定し、放熱、蓄熱共に反応器への入力熱媒温度を403 K、423 Kの2水準とし、流量を熱交換器1つあたり1, 2, 3 L/minと3水準の実験をおこなった。ただし、熱交換器体積は1.059 Lであったので、熱交換器体積当たりの流量 $f = 0.94, 1.89, 2.83$ [L/min/L-reactor] である。

また、蒸発器への熱媒入力温度 T_{e_in} は、353, 363 Kと2水準とし、凝縮器への熱媒入力温度 T_{c_in} は303 Kと1水準とした。放熱時の化学蓄熱材平衡温度は $T_{e_in} = 353, 363$ K のときそれぞれ $T_r = 443, 453$ K であり、蓄熱時の化学蓄熱材平衡温度は $T_{c_in} = 303$ K のとき $T_s = 393$ K である。蒸発器、凝縮器への熱媒流量はどの条件でも1 L/minとした。また、蒸発器への滴下水流量は0.5 L/minとした。

2-2 実験結果

放熱実験の結果を Figs.(67)-(78)、蓄熱実験の結果を Figs. (79)-(84)に示す。

本実験では、蒸発、凝縮熱量の測定も狙い、第2章で行った実験よりも少ない蒸発凝縮器熱媒流量、滴下水流量を設定している。これにより熱ロス影響などの影響が大きくなったためか、反応器への熱媒条件が第2章の実験と同じ場合でも、出力が低下した結果が得られている。化学蓄熱材の理論熱量に対する反応器の最終的な熱回収量の割合を最終熱回収率とすると、この影響のためか、本実験での最終熱回収率は、全体的に第2章の実験での最終熱回収率（0.8～0.85程度）よりも低い結果であった。最も低い熱回収率は蓄熱工程 $(T_{r_in}, T_{c_in}, f_{storage}) = (403, 303, 0.94)$ での0.56であった。

ケミカルヒートポンプのサイクル運転を行う場合、蓄熱と放熱運転での水和、脱水反応率（≒熱回収率）が等しくなる必要がある。そのため、本検討のケミカルヒートポンプでは、熱回収率が硫酸カルシウムの理論反応熱量の0.5となる条件で蓄放熱を切り替える運転を行うと仮定し、測定結果を整理した。放熱、蓄熱それぞれの測定結果の要点を Table 21, 22 に示す。

蒸発器、凝縮器の出力は、一部容器加温の影響で波形が波立っている。また、放熱運転時、

反応器の放熱出力の応答に比べ、蒸発器の入出力応答に遅れが生じる。これは滴下水の顕熱回収に時間がかかることが要因と考えられる。遅れがあるため、反応器熱回収率 0.5 の時も、蒸発器熱入力率は 0.5 以下となってしまう。

しかしながら、反応器熱回収率と蒸発器熱入力率を単純に比較はできない。本実験においては、反応器の熱回収率も化学蓄熱材の理論発熱量に対して 100%に到達しないうえ、熱ロスや測定誤差の影響のため、反応器の蓄放熱での最終的な熱回収率・熱入力率 η_r は蒸発凝縮器での最終的な熱回収率・熱入力率 $\eta_{e,c}$ と等しくならなかったためである。

そこで、最終熱回収率、最終熱入力率では反応にかかわる水蒸気移動と熱移動が完全に完了しているとして、最終熱回収率、最終熱入力率に対する熱回収率、熱入力率の推移で比較する。反応器の最終熱回収率に対する熱回収率 0.5 の比と、蒸発器の最終熱回収率に対する熱入力率 η_e の比が等しくなる η_e を求め、Table 21 に反応器熱回収率 0.5 に対応した熱入力率としてまとめた。これと反応器熱回収率 0.5 時の熱入力率を比較すると、蒸発器の熱入力率が反応器からの熱出力に対して遅れが生じていることがわかる。蓄熱運転時についても同様に整理し、Table 22 にまとめた。蒸発器の反応器熱入力率 0.5 に対応した熱回収率は、反応器熱入力率 0.5 時点での熱回収率とほぼ一致しており、反応器からの凝縮熱をほぼ遅れなく回収できていることがわかる。

反応器熱回収率 0.5 に対応した熱入力率は、以降の計算において、蓄熱後の熱媒が導入される蒸発器への入力熱エネルギーが不足しないかを判断するために用いる。また、本検討では計算を行わないが、凝縮器への投入エネルギーは、冷却塔のサイズ選択やエネルギー消費の算出に利用することができる。

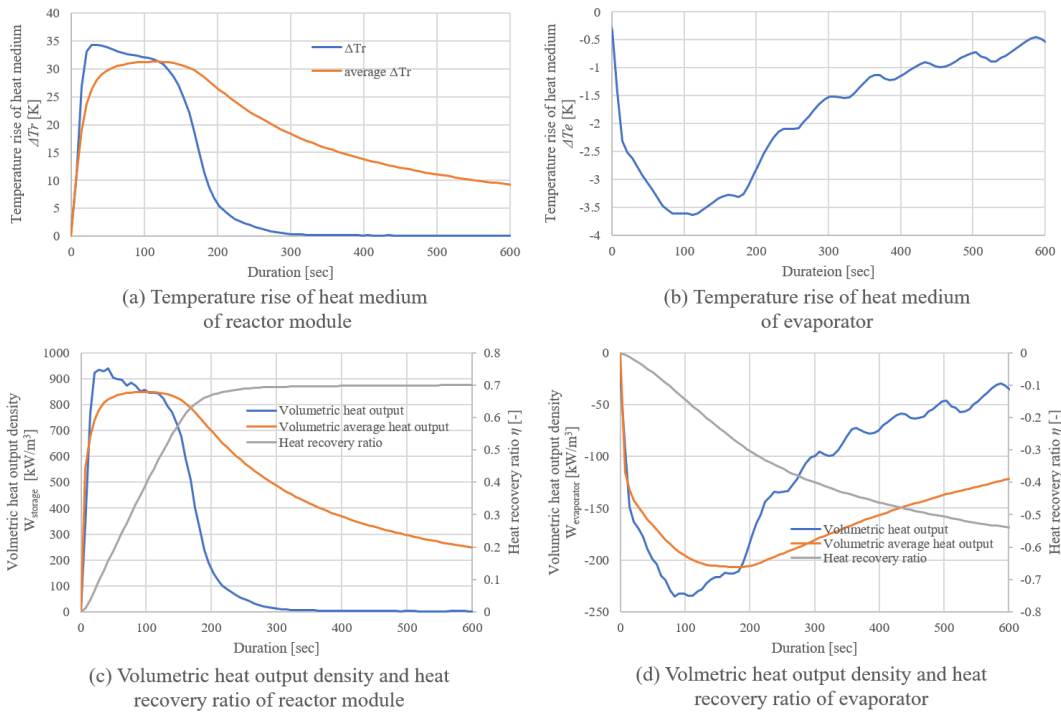


Fig. 67 Results of heat release experiment
 ($T_r = 403$ [K], $T_e = 353$ [K], $f_{\text{release}}=0.94$ [L/min/L_{reactor}])

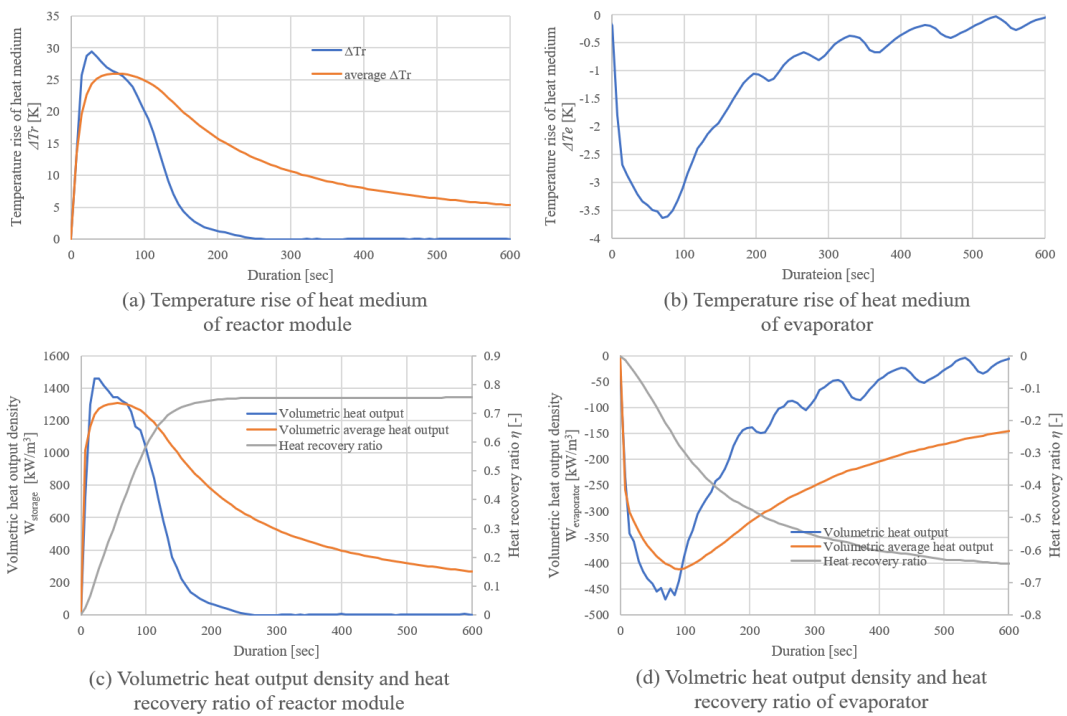


Fig. 68 Results of heat release experiment
 ($T_r = 403$ [K], $T_e = 353$ [K], $f_{\text{release}}=1.89$ [L/min/L_{reactor}])

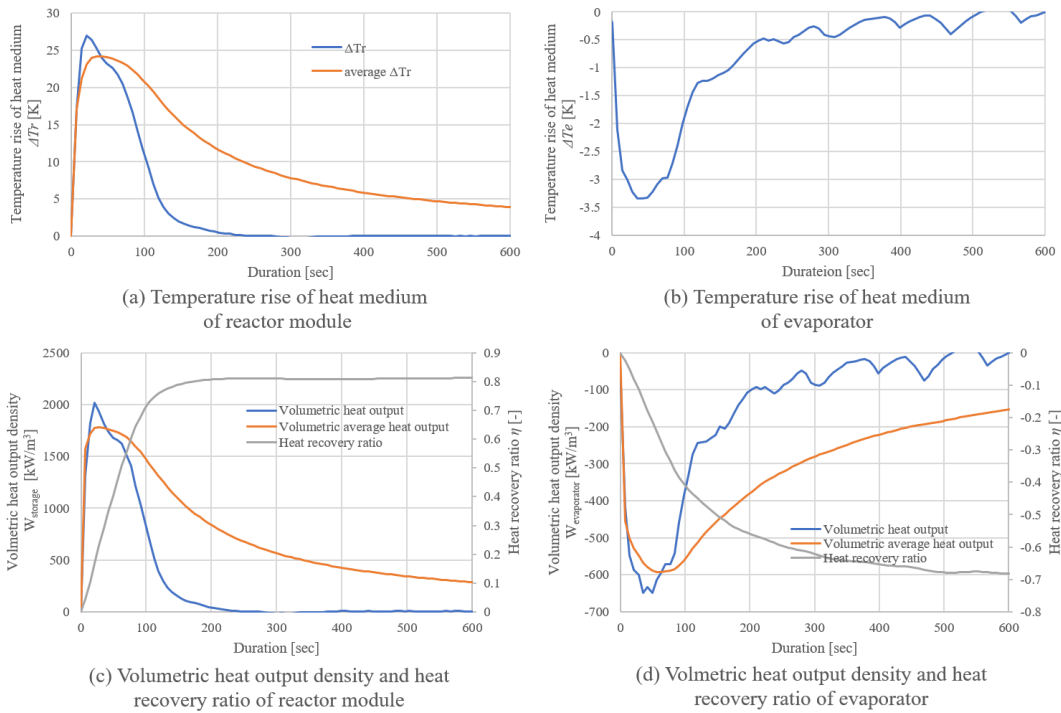


Fig. 69 Results of heat release experiment
 ($T_r = 403$ [K], $T_e = 353$ [K], $f_{release}=2.83$ [L/min/L_{reactor}])

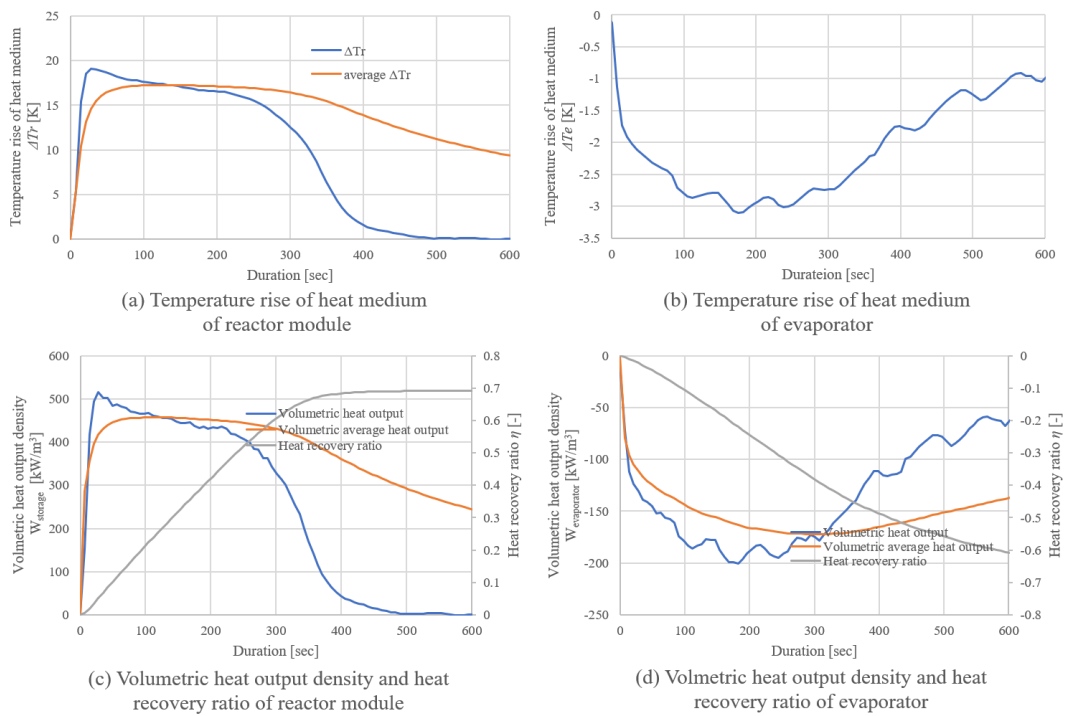


Fig. 70 Results of heat release experiment
 ($T_r = 423$ [K], $T_e = 353$ [K], $f_{release}=0.94$ [L/min/L_{reactor}])

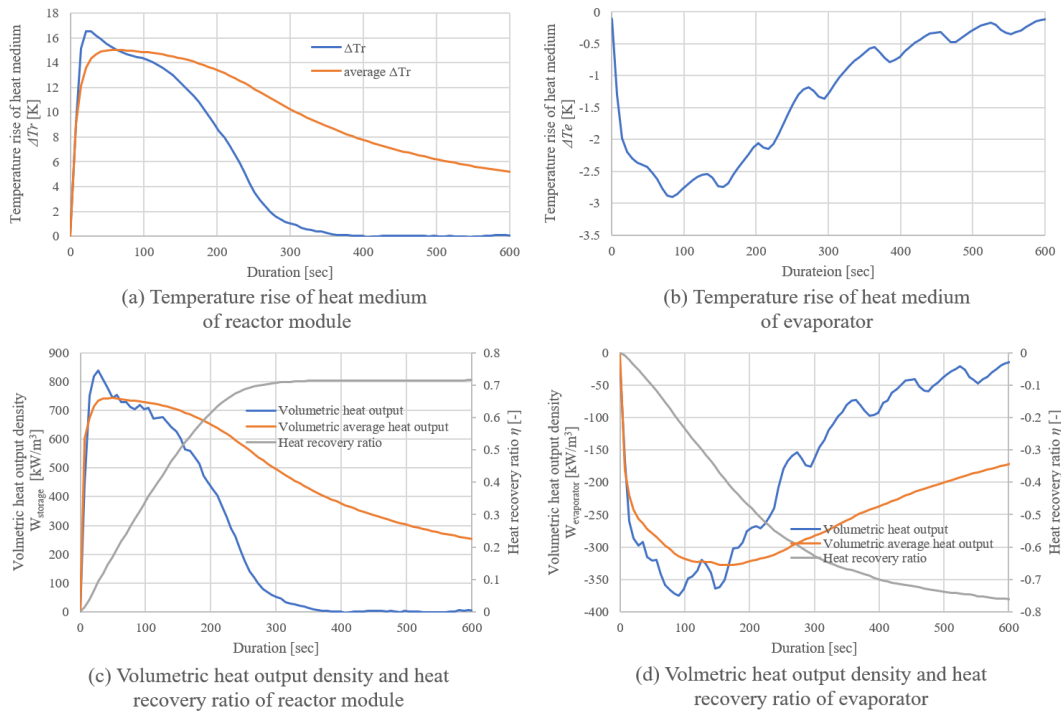


Fig. 71 Results of heat release experiment

($T_r = 423$ [K], $T_e = 353$ [K], $f_{\text{release}} = 1.89$ [L/min/L_{reactor}])

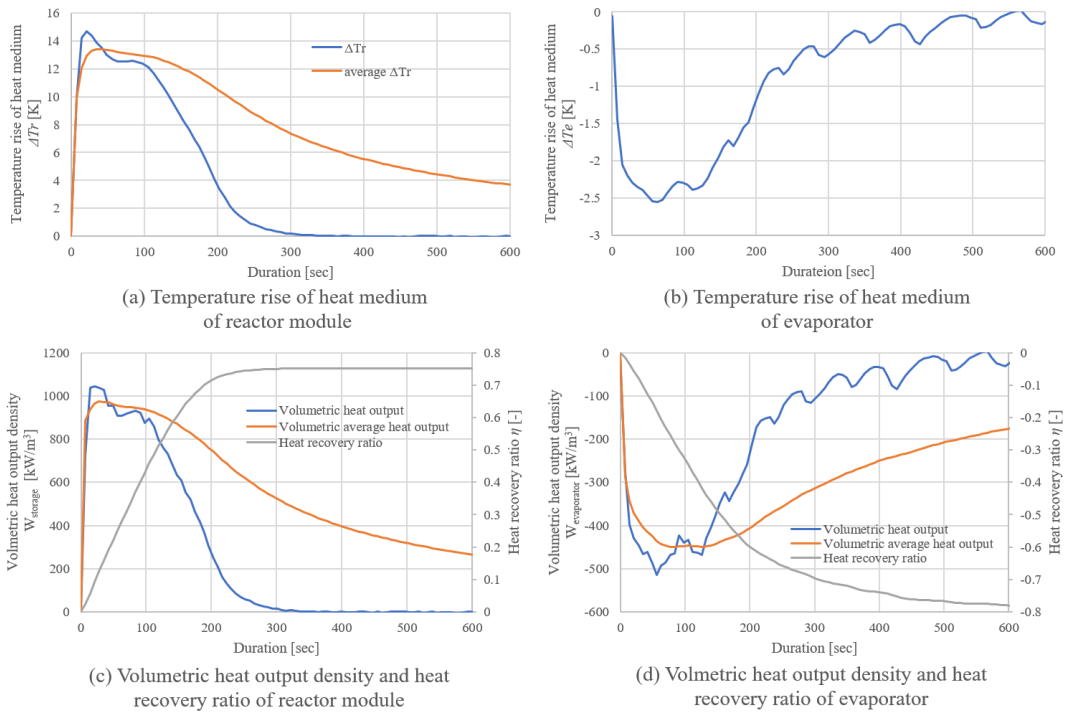


Fig. 72 Results of heat release experiment

($T_r = 423$ [K], $T_e = 353$ [K], $f_{\text{release}} = 2.83$ [L/min/L_{reactor}])

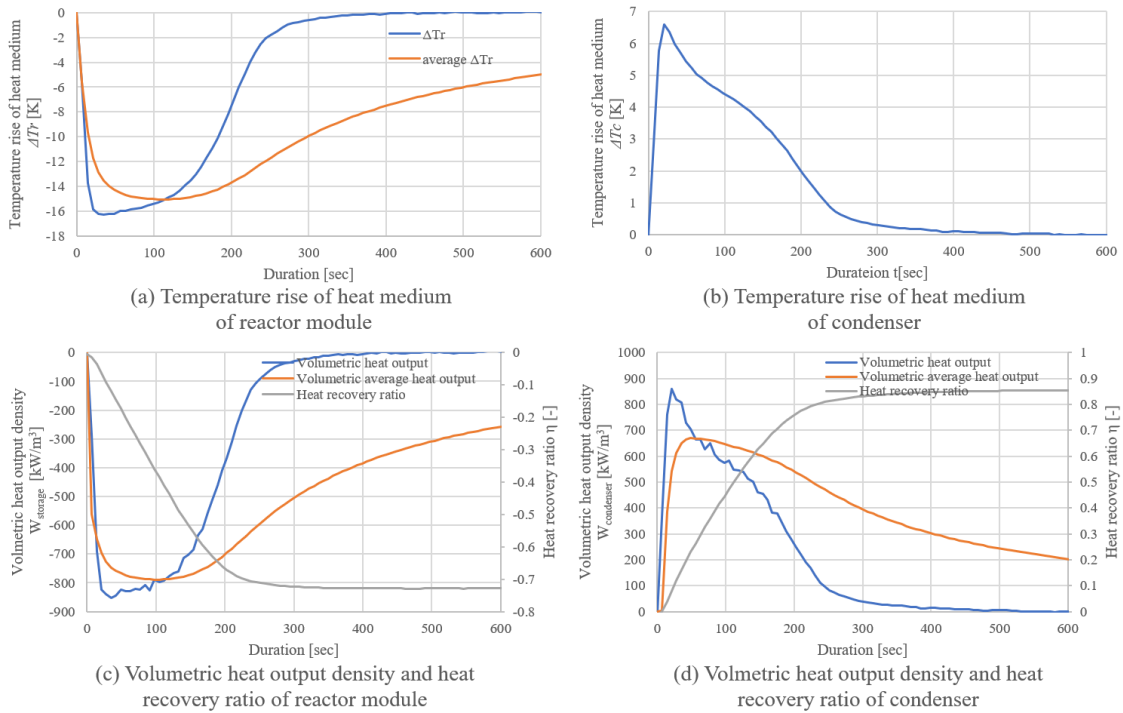


Fig. 73 Results of heat release experiment

($T_r = 403$ [K], $T_e = 363$ [K], $f_{\text{release}}=0.94$ [L/min/L_{reactor}])

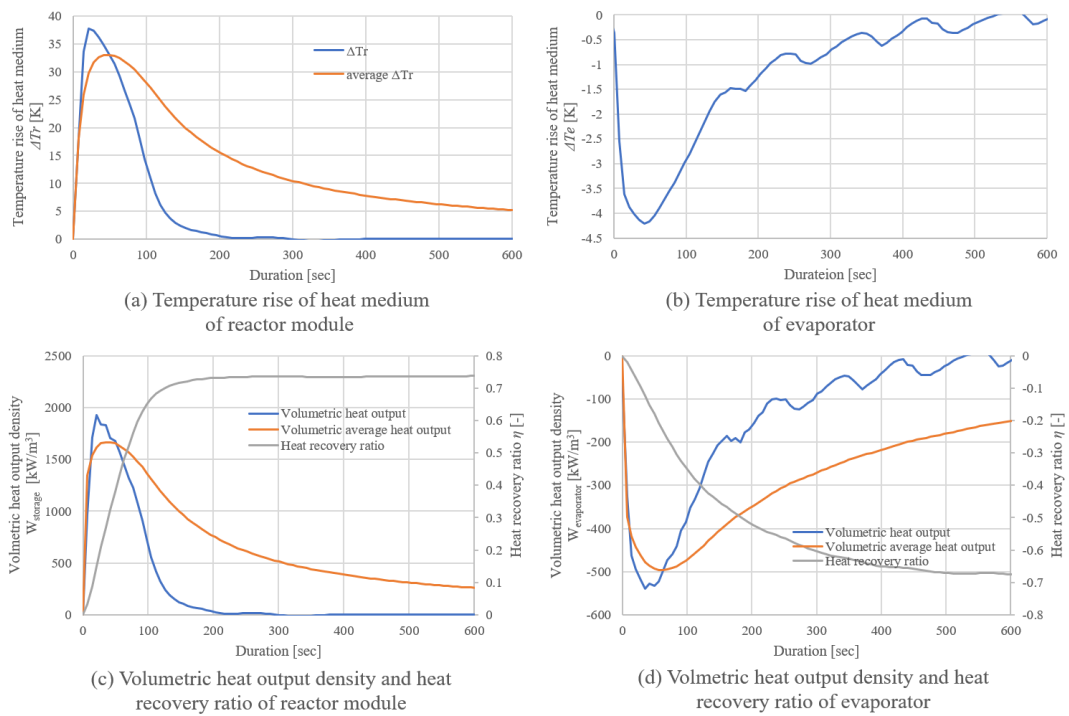


Fig. 74 Results of heat release experiment

($T_r = 403$ [K], $T_e = 363$ [K], $f_{\text{release}}=1.89$ [L/min/L_{reactor}])

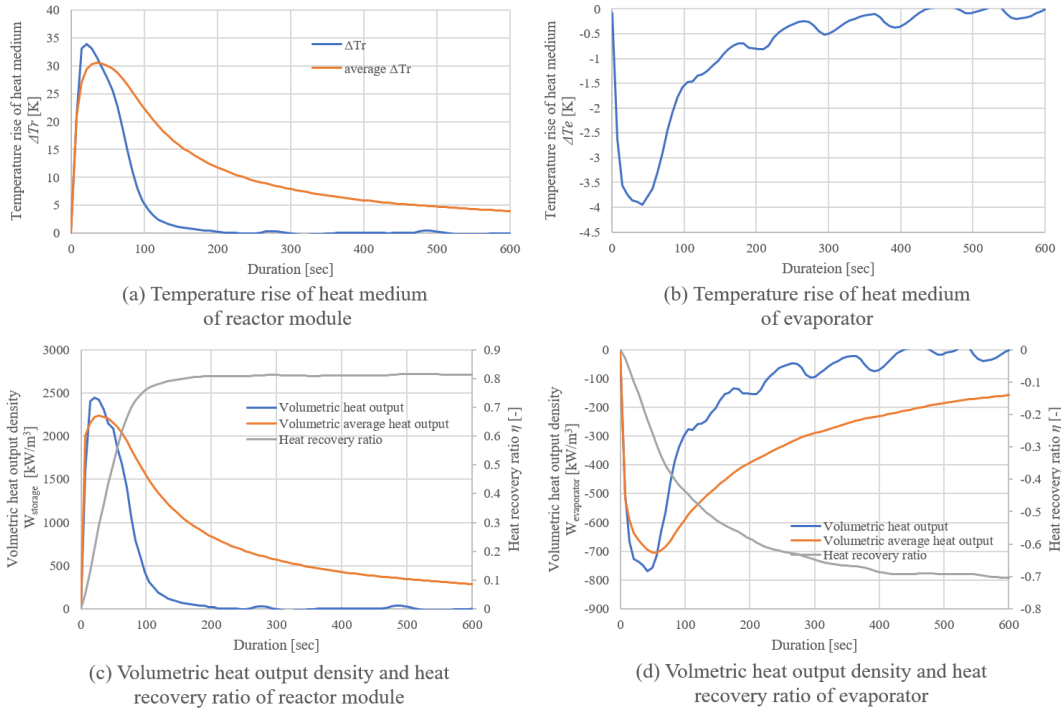


Fig. 75 Results of heat release experiment
 ($T_r = 403$ [K], $T_e = 363$ [K], $f_{release}=2.83$ [L/min/L_{reactor}])

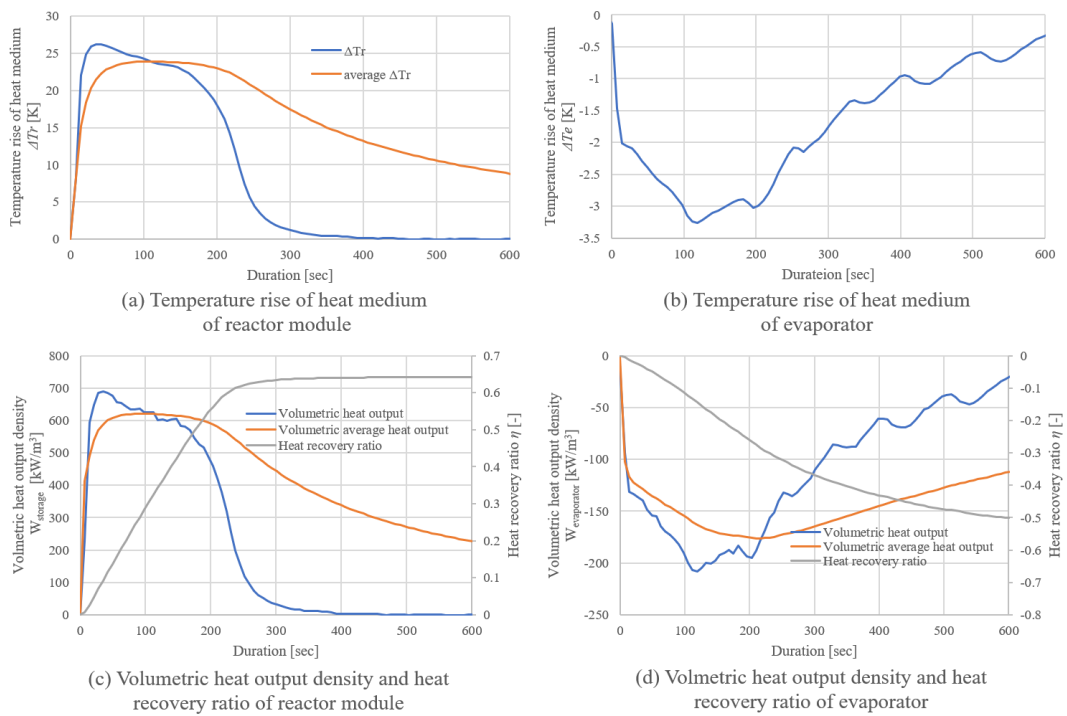


Fig. 76 Results of heat release experiment
 ($T_r = 423$ [K], $T_e = 363$ [K], $f_{release}=0.94$ [L/min/L_{reactor}])

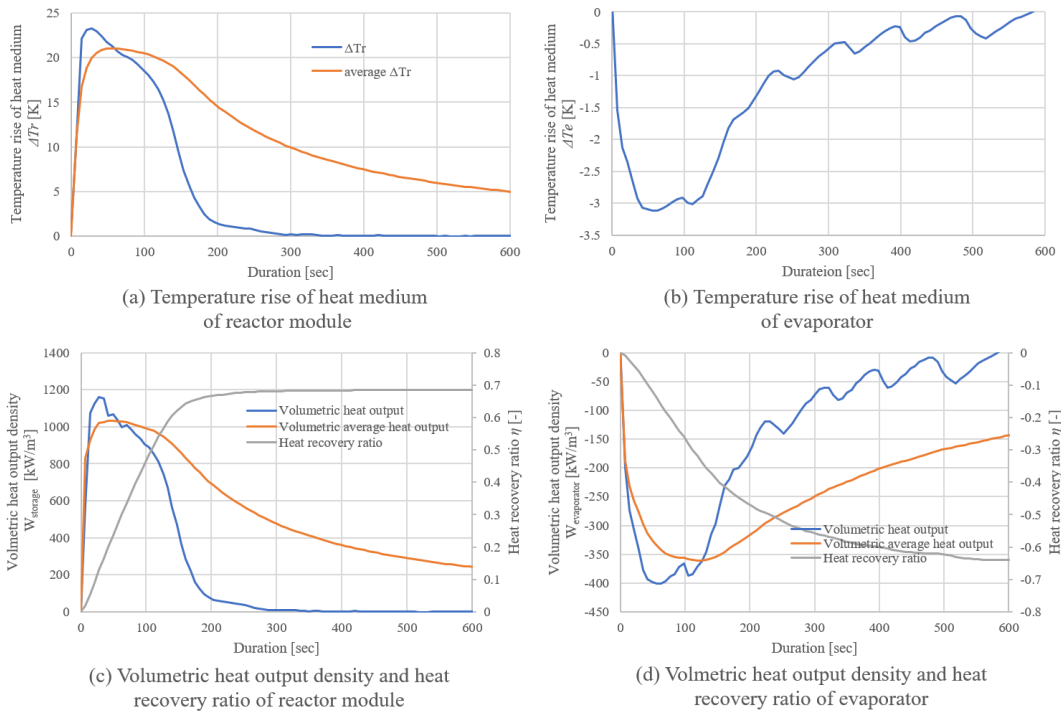


Fig. 77 Results of heat release experiment
 ($T_r = 423$ [K], $T_e = 363$ [K], $f_{\text{release}}=1.89$ [L/min/L_{reactor}])

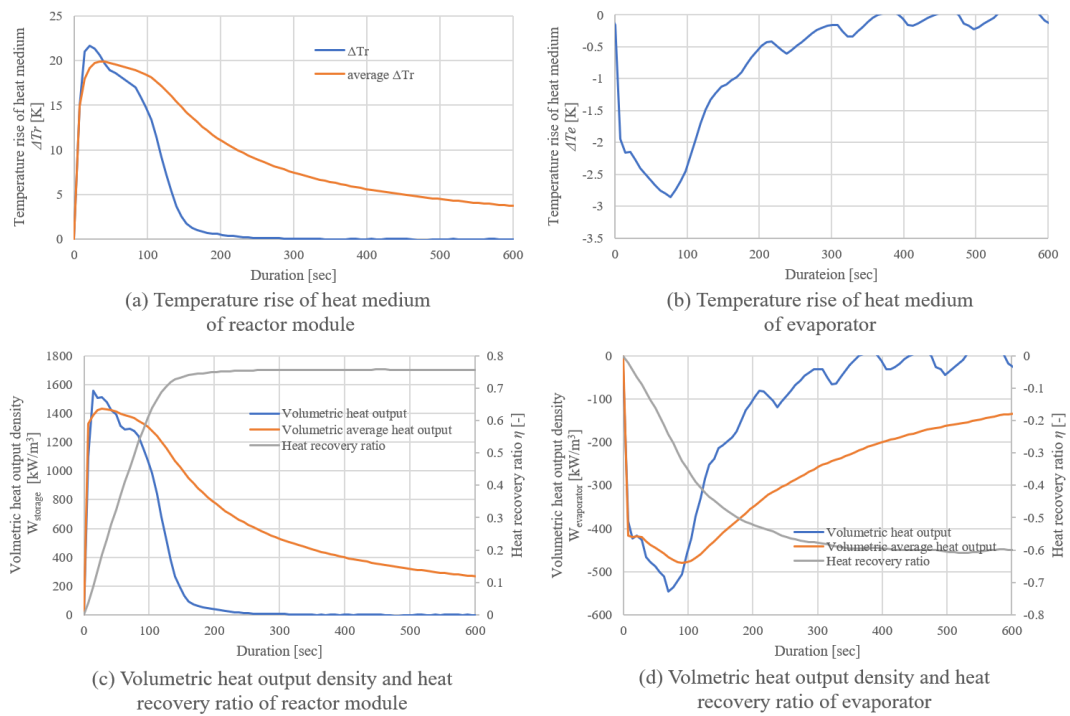


Fig. 78 Results of heat release experiment
 ($T_r = 423$ [K], $T_e = 363$ [K], $f_{\text{release}}=2.83$ [L/min/L_{reactor}])

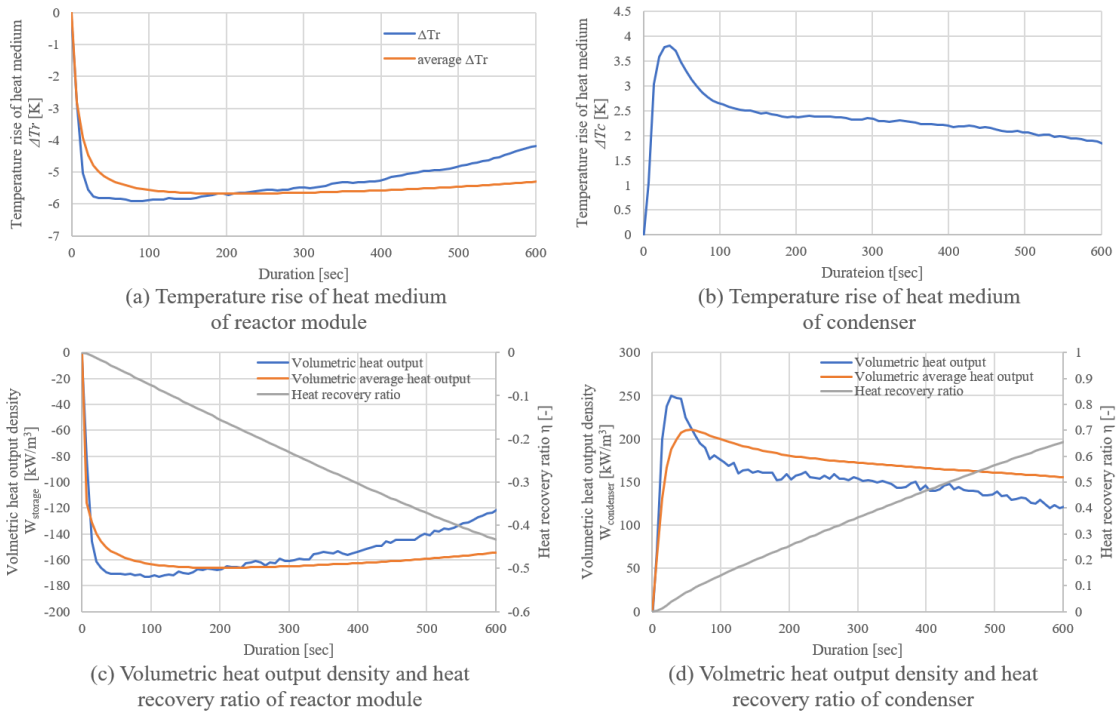


Fig. 79 Results of heat storage experiment
 ($T_r = 403$ [K], $T_c = 303$ [K], $f_{storage}=0.94$ [L/min/L_{reactor}])

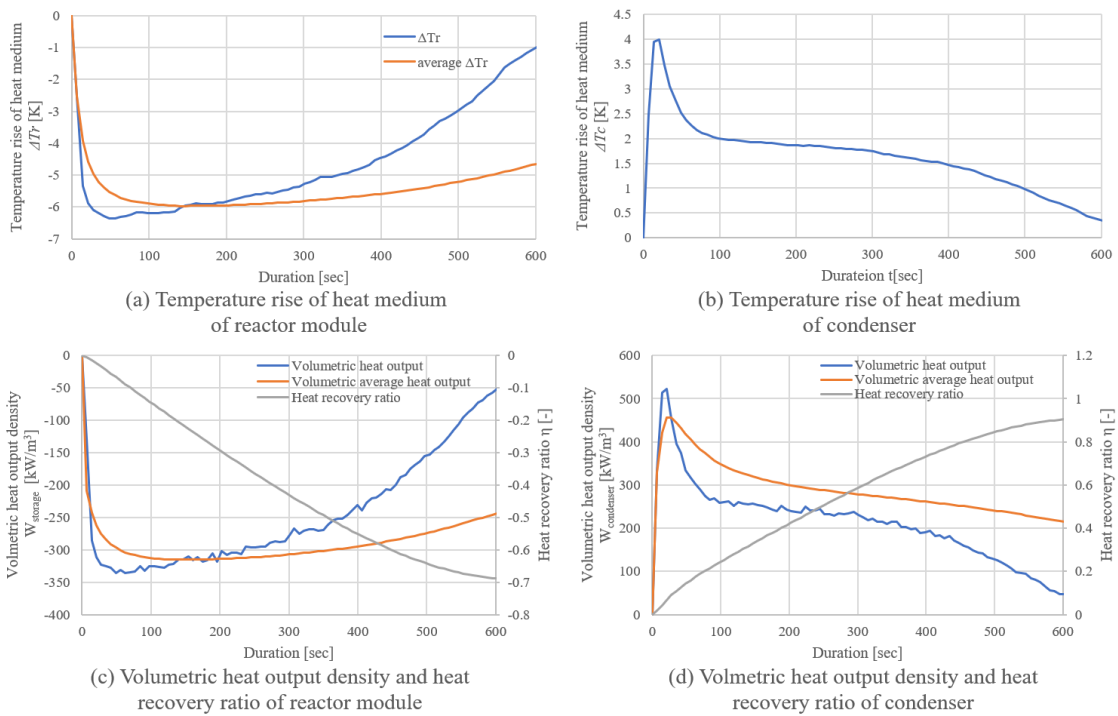


Fig. 80 Results of heat storage experiment
 ($T_r = 403$ [K], $T_c = 303$ [K], $f_{storage}=1.89$ [L/min/L_{reactor}])

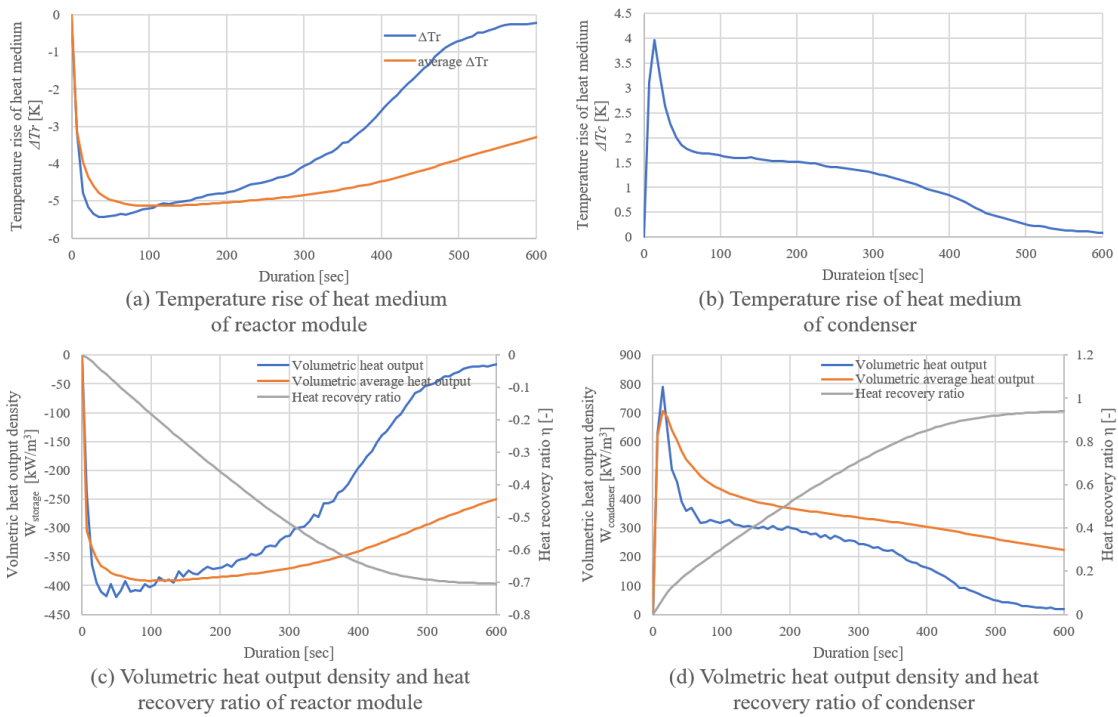


Fig. 81 Results of heat storage experiment
 $(T_r = 403 \text{ [K]}, T_c = 303 \text{ [K]}, f_{\text{storage}} = 2.83 \text{ [L/min/L}_{\text{reactor}}])$

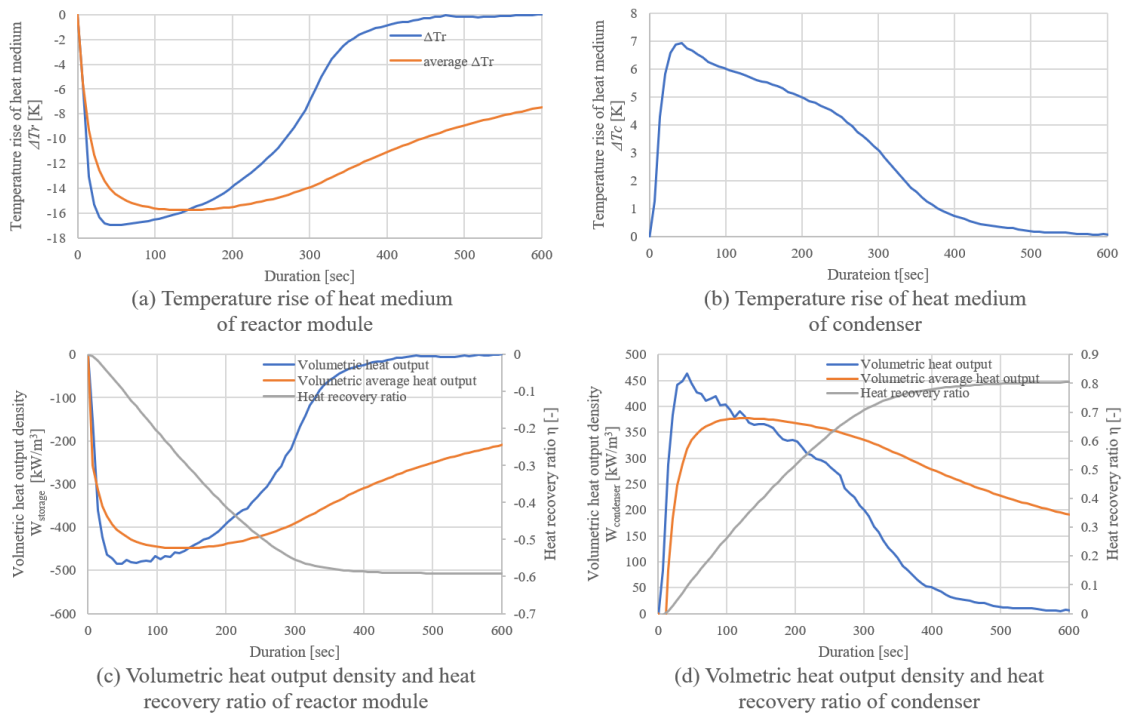


Fig. 82 Results of heat storage experiment
 $(T_r = 423 \text{ [K]}, T_c = 303 \text{ [K]}, f_{\text{storage}} = 0.94 \text{ [L/min/L}_{\text{reactor}}])$

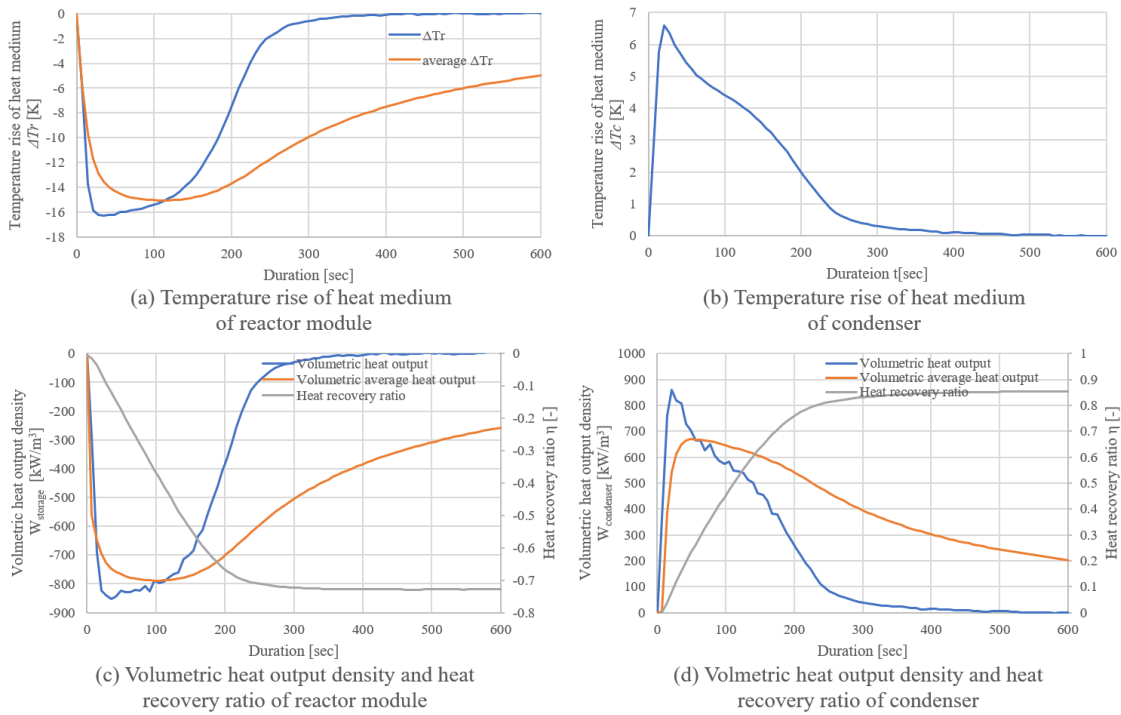


Fig. 83 Results of heat storage experiment
 $(T_r = 423$ [K], $T_c = 303$ [K], $f_{\text{storage}} = 1.89$ [L/min/L_{reactor}])

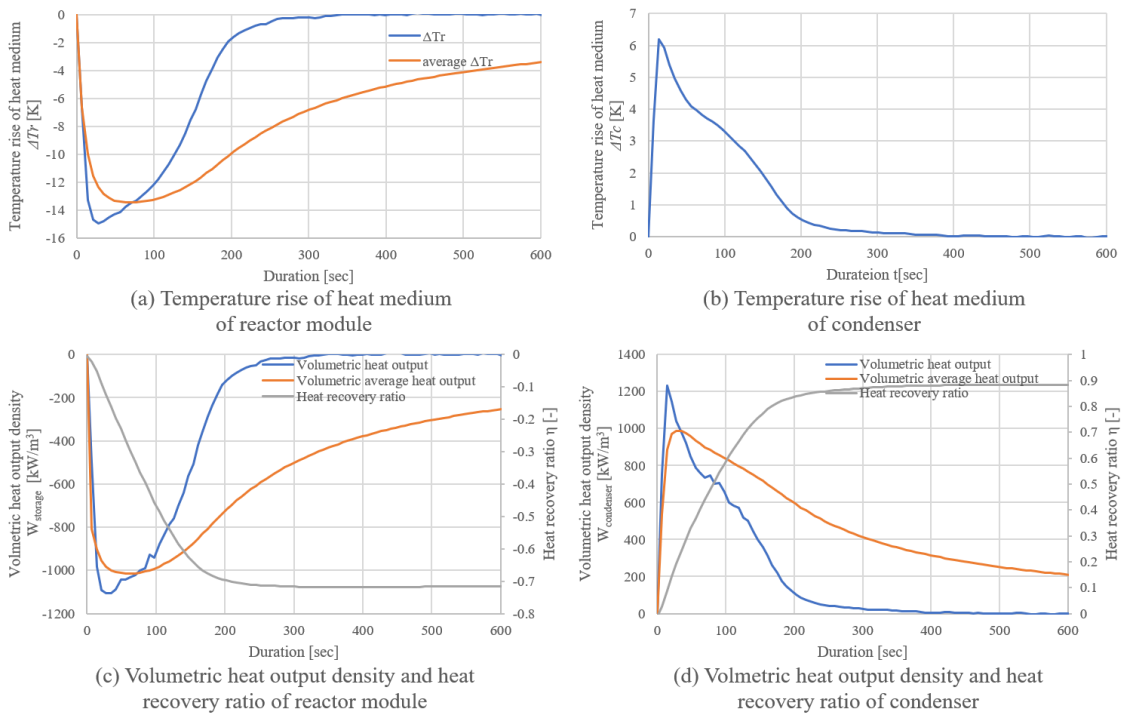


Fig. 84 Results of heat storage experiment
 $(T_r = 423$ [K], $T_c = 303$ [K], $f_{\text{storage}} = 2.83$ [L/min/L_{reactor}])

Table 21 Results of heat release experiment

Reactor input heat medium temperature Tr_in [K]		403			423			403			423		
Evaporator input heat medium temperature Te_in [K]		353						363					
Reactor	Heat medium flow rate f_{release} [L/min/Lreactor]	0.94	1.89	2.83	0.94	1.89	2.83	0.94	1.89	2.83	0.94	1.89	2.83
	Highest temperature of heat medium output [K]	437	432	430	441	439	437	445	441	437	449	446	444
	Maximum temperature raise of heat medium [K]	34	29	27	19	16.5	14.7	42	38	34	26	23	22
	Highest volumetric heat output density [kW/m ³]	939	1461	2013	515	838	1044	1122	1928	2442	690	1161	1557
	amount of total heat output [MJ/m ³]	160	174	187	157	166	171	152	169	187	147	157	172
	Time until heat recovery rate reaches 0.5 [sec]	127	84	63	238	154	119	112	70	49	182	112	84
	Volumetric average heat output density at heat recovery rate of 0.5 [kW/m ³]	843	1290	1734	448	704	925	1001	1601	2200	609	987	1377
	Average heat medium output temperature at heat recovery rate of 0.5 [K]	434.3	427.7	425.9	439.6	437	435.6	438.1	433.7	432	445.5	442.6	441.7
Total heat recovery ratio [-]	0.7	0.76	0.82	0.69	0.73	0.75	0.67	0.74	0.82	0.65	0.69	0.76	
Evaporator	Lowest temperature of heat medium output [K]	348.1	348.2	348.4	349.9	350	350.2	357.3	357.5	357.7	358.7	359	359
	Maximum temperature raise of heat medium [K]	-3.6	-3.6	-3.3	-3.1	-2.9	-2.6	-4.6	-4.3	-3.9	-3.3	-3.1	-2.9
	Total heat recovery rate [-]	0.59	0.676	0.714	0.737	0.806	0.779	0.659	0.695	0.772	0.53	0.636	0.632
	Heat recovery rate at reactor heat recovery rate of 0.5 [-]	0.19	0.25	0.28	0.3	0.37	0.39	0.21	0.26	0.26	0.24	0.3	0.3
	Heat input rate corresponding to reactor heat recovery rate of 0.5 [-]	0.42	0.44	0.44	0.53	0.55	0.52	0.49	0.47	0.47	0.41	0.46	0.42
	Volumetric average heat output density corresponding to reactor heat recovery rate of 0.5 [kW/m ³]	450	718	937	304	486	592	595	909	1302	304	558	671

Table 22 Results of heat storage experiment

Reactor input heat medium temperature Tr_in [K]		403			423		
Condenser input heat medium temperature Tc_in [K]		303					
Reactor	Heat medium flow rate f_{release} [L/min/Lreactor]	0.94	1.89	2.83	0.94	1.89	2.83
	Lowest temperature of heat medium output [K]	397	396	397	405	405	407
	Maximum temperature raise of heat medium [K]	-5.9	-6.4	-5.4	-17	-16.3	-15
	Lowest volumetric heat output density [kW/m ³]	-173	-336	-420	-484	-852	-1108
	amount of total heat output [MJ/m ³]	-121	-156	-156	-127	-157	-155
	Time until heat recovery rate reaches 0.5 [sec]	742	357	287	259	140	112
	Volumetric average heat output density at heat recovery rate of 0.5 [kW/m ³]	-145	-302	-374	-420	-782	-982
	Average heat medium output temperature at heat recovery rate of 0.5 [K]	397.9	397.2	398.1	407.5	407.4	409.6
Total heat recovery ratio [-]	0.56	0.72	0.73	0.59	0.73	0.72	
Condenser	Highest temperature of heat medium output [K]	308	308	308	311	310	310
	Maximum temperature raise of heat medium [K]	3.8	4	4	7	6.6	6.2
	Total heat recovery rate [-]	0.868	0.944	0.967	0.809	0.85	0.875
	Heat recovery rate at reactor heat recovery rate of 0.5 [-]	0.76	0.67	0.68	0.64	0.6	0.64
	Heat output rate corresponding to reactor heat recovery rate of 0.5 [-]	0.78	0.66	0.66	0.69	0.58	0.61
	Volumetric average heat output density corresponding to reactor heat recovery rate of 0.5 [kW/m ³]	141.7	249	313	358.8	564.1	736.2

3 排熱プロセス系への導入効果の算出

第 2 節で得た実験結果から，排熱プロセス系への導入効果の計算に必要なデータを整理する．その後，算出方法，および仮定した排熱プロセス系への導入効果の試算例を示す．

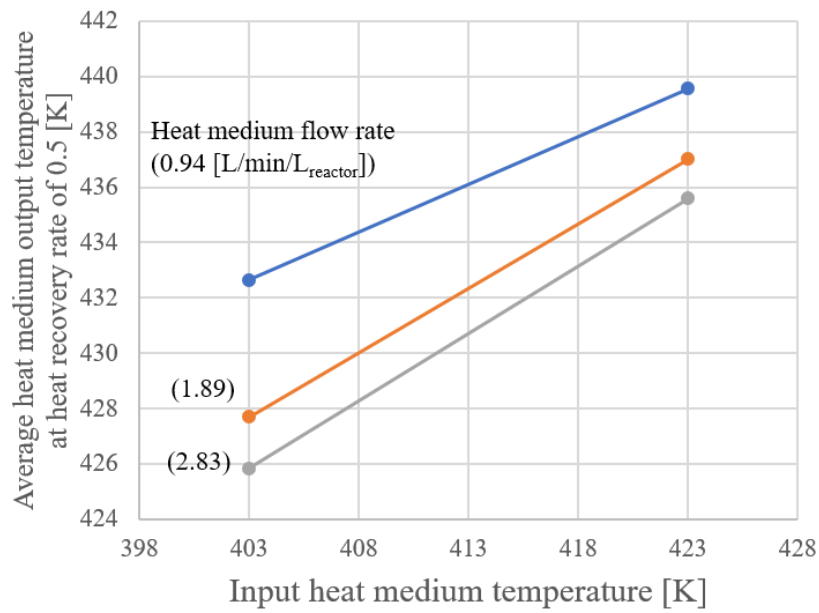
3-1 実験データの整理

Fig.85 に，放熱過程における熱回収率 0.5 時点での入力熱媒温度と平均出力温度の熱媒流量依存のグラフを示す．これは，排熱プロセスから排出される排熱温度 T_{exhaust} から，所望の熱出力温度 T_{return} を得るためには，反応器モジュール体積当たりの熱媒流量 f_{release} はどの程度であればよいかを求めるために用いる．

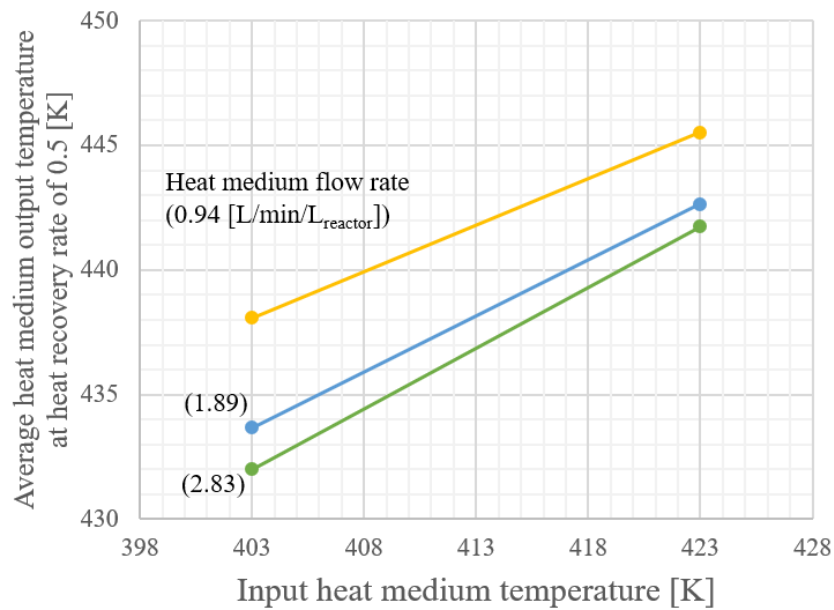
Fig.86 に，放熱過程における熱回収率 0.5 時点での入力熱媒温度と平均熱出力密度の熱媒流量依存のグラフを示す．Fig.4-19 で求めた熱媒流量 f_{release} と入力熱媒温度条件から，反応器モジュールの放熱出力密度 W_{release} を求めるために用いる．

Fig.87 に，蓄熱過程における熱回収率 0.5 時点での入力熱媒温度と平均熱入出力密度の熱媒流量依存のグラフを示す．上記から求めた反応器モジュールの放熱出力密度 W_{release} と等しくなる蓄熱入力密度 W_{storage} を達成するためには，反応器モジュール体積当たりの蓄熱用熱媒流量 f_{storage} がどれだけ必要かを求めるために用いる．

上記はデータ間を線形であると仮定してグラフから読み取ることとする．より正確な試算のためには，より細かなデータ測定と推定が必要であるが，本論文では手法を示すことを主目的とし，高い精度を求めず計算を行う．

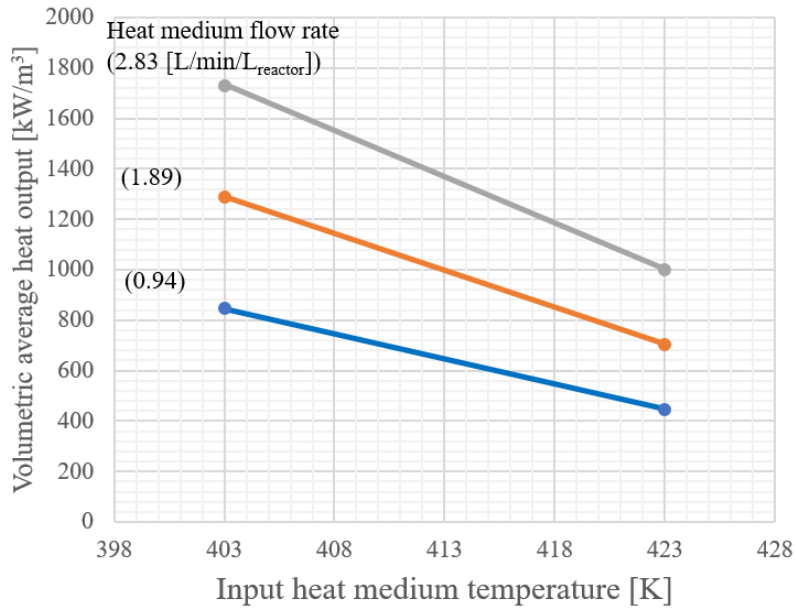


(a) $T_{e_in} = 353$ [K]

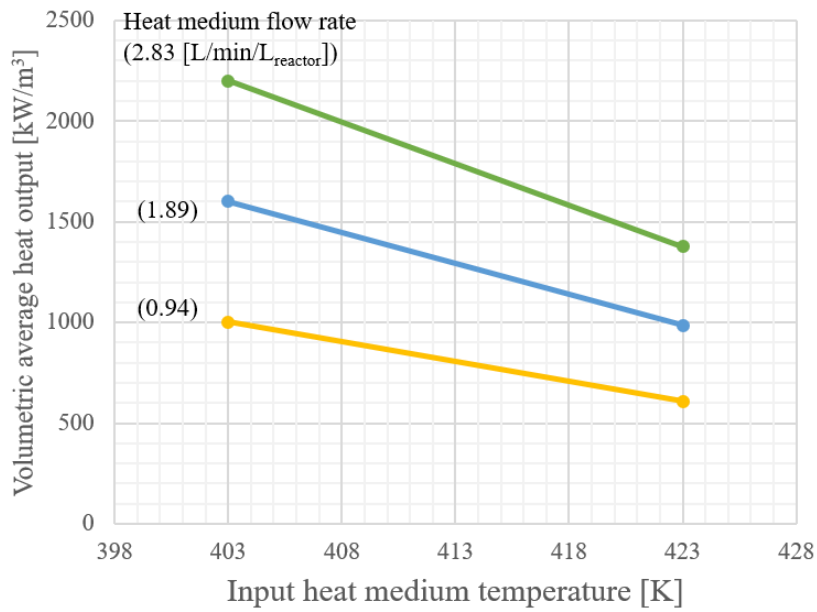


(b) $T_{e_in} = 363$ [K]

Fig. 85 Dependence of input heat medium temperature and average output temperature on heat medium flow rate when heat recovery rate is 0.5 at heat release process. (a) Evaporator input heat medium temperature T_{e_in} is 453 K and (b) Evaporator input heat medium temperature is 463 K.



(a) $T_{e_in} = 353$ [K]



(b) $T_{e_in} = 363$ [K]

Fig. 86 Dependence of input heat medium temperature and volumetric average heat output density on heat medium flow rate at heat recovery rate of 0.5 in heat release process. (a) Evaporator input heat medium temperature T_{e_in} is 453 K and (b) Evaporator input heat medium temperature is 463 K.

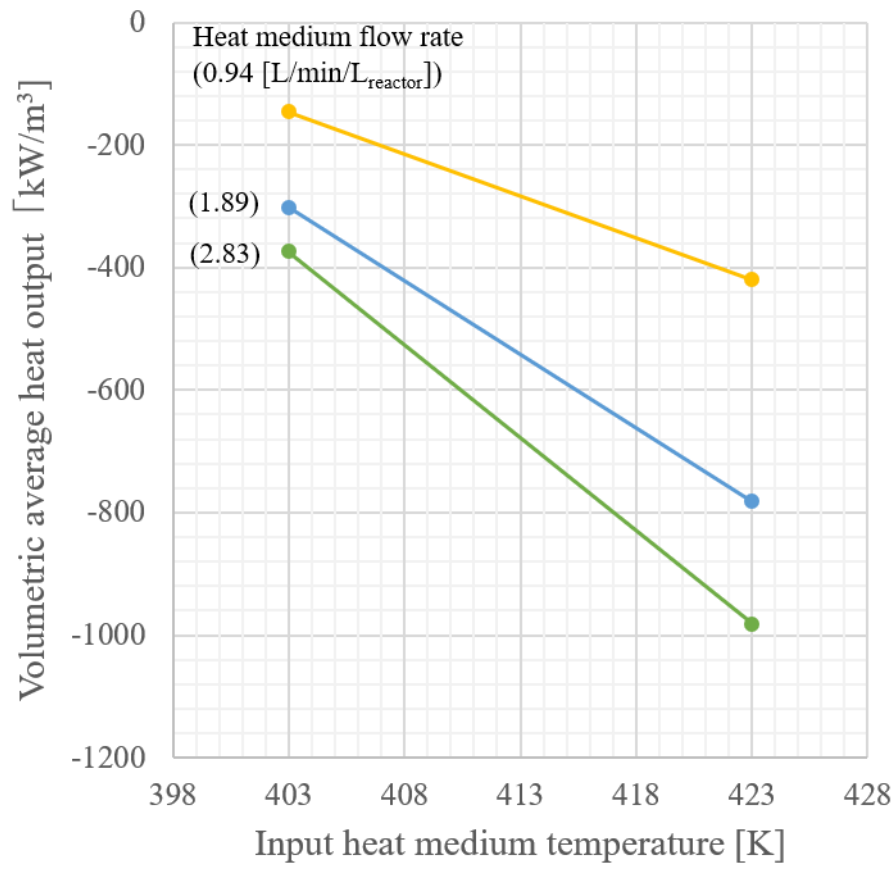


Fig. 87 Dependence of input heat medium temperature and volumetric average heat output density on heat medium flow rate at heat recovery rate of 0.5 in heat storage process

3-2 排熱プロセス系への導入効果の算出

排熱プロセス系にとっては、回生する温度が重要である。測定可能な排熱温度、熱量を用いて、目的の温度で回生できる熱量を算出する手法を示す。

3-2-1 排熱プロセス系への導入効果の算出手法

2 バッチシステムでの昇温式ケミカルヒートポンプでの算出手順を以下に示す。

- 1) 熱媒流量換算した排熱量 F_{total} 、排熱温度 $T_{exhaust}$ と、プロセスに戻すためにケミカルヒートポンプが出力すべき熱媒温度 T_{return} を設定する。また、排熱プロセスの年間稼働時間を設定する。
- 2) Fig.85 を用いて、排熱温度 $T_{exhaust}$ から所望の熱出力温度 T_{return} を得る条件の、反応器モジュール体積当たりの熱媒流量 $f_{release}$ [L/min/L-reactor] を求める。
- 3) 次に Fig.86 を用いて、上記条件での放熱出力密度 $W_{release}$ [kW/m³-reactor] を求める。
- 4) Fig.87 を用いて、上記放熱出力密度 $W_{release}$ と等しくなる蓄熱入力密度 $W_{storage}$ を達成できる、反応器モジュール体積当たりの蓄熱用熱媒流量 $f_{storage}$ [L/min/L-reactor] を求める。
- 5) 排熱量 F_{total} を $f_{release}$ と $f_{storage}$ の流量比で分割する。ケミカルヒートポンプがプロセスに戻す熱出力の流量 $F_{release}$ は、以下の式で表される

$$F_{release} = F_{total} \times \frac{f_{release}}{f_{release} + f_{storage}} \quad (32)$$

- 6) 蒸発器入力熱量の確認を行う。
- 7) 排熱の昇温幅 $\Delta T = T_{return} - T_{exhaust}$ から、ケミカルヒートポンプの熱出力 W_{return} を求める。

$$W_{return} = \Delta T \cdot F_{release} \cdot C_{pfluid} \cdot \rho_{fluid} \quad (33)$$

- 8) ケミカルヒートポンプ導入により低減できる燃料コストを算出し、導入利得を算出する。
- 9) 最後に、上記条件で必要な反応器モジュールの合計体積 $V_{reactor}$ [L] を算出し、ケミカルヒートポンプ装置の規模感を確認する。

$$V_{reactor} = \frac{F_{release}}{f_{release}} + \frac{F_{storage}}{f_{storage}} \quad (34)$$

3-2-2 排熱プロセス系への導入効果の算出例

以下に、3-2-1 の手順に従い、実際の算出をもって説明を行う。

1) 対象の排熱プロセスは以下の条件とする。

$$\text{熱媒流量換算した排熱量 } F_{\text{total}} = 100 \text{ [L/min]}$$

$$\text{プロセスからの排熱温度 } T_{\text{exhaust}} = 423 \text{ [K]}$$

$$\text{要求回生熱媒温度 } T_{\text{return}} = 443 \text{ [K]}$$

2) 排熱温度 T_{exhaust} から、所望の熱出力温度 T_{return} を得る条件の、反応器モジュール体積当たりの熱媒流量 f_{release} [L/min/L-reactor] を求める。

Fig.85(b)を用い、放熱時の反応器モジュール体積当たりの熱媒流量 f_{release} を求める方法を図解したものが Fig.88 である。入力熱媒温度を排熱温度 $T_{\text{exhaust}}=423$ [K]、平均出力温度を所望の熱出力温度 $T_{\text{return}}=443$ [K]として、グラフの座標上の流量を読み、熱媒流量 $f_{\text{release}}=1.8$ [L/min/L-reactor] を求める。流量を計算で求める場合は、上述の通り、実験値である $f_{\text{release}}=0.94, 1.89$ [L/min/L-reactor]の時の熱媒出力温度の値から線形近似して求める。これは以下の算出でも同様である。

3) 上記条件での放熱出力密度 W_{release} [kW/m³] を求める。

Fig.86(b)を用い、放熱出力密度 W_{release} を求める方法を図解したものが Fig.89 である。入力熱媒温度を排熱温度 $T_{\text{exhaust}}=423$ [K]とし、熱媒流量 $f_{\text{release}}=1.8$ [L/min/L-reactor]の近似線上の放熱出力密度 $W_{\text{release}}=950$ [kW/m³]を読み取り求める。

4) 上記放熱出力密度 W_{release} と等しくなる蓄熱入力密度 W_{storage} を達成できる、反応器モジュール体積当たりの蓄熱用熱媒流量 f_{storage} [L/min/L-reactor] を求める。

Fig.87 を用い、蓄熱時の反応器モジュール体積当たりの熱媒流量 f_{storage} を求める方法を図解したものが Fig.90 である。入力熱媒温度を排熱温度 $T_{\text{exhaust}}=423$ [K]、蓄熱出力密度 $W_{\text{storage}} = W_{\text{release}} = 950$ [kW/m³]として、グラフの座標上の流量を読み、熱媒流量 $f_{\text{storage}}=2.7$ [L/min/L-reactor] を求める。

5) 排熱量 F_{total} を f_{release} と f_{storage} の流量比で分割し、ケミカルヒートポンプがプロセスに戻す熱出力の流量 F_{release} を求める。

Eq.(32)を用いて算出する。結果、放熱側へ分配する流量は $F_{\text{release}}=40$ [L/min]、蓄熱側へ分配する流量は $F_{\text{storage}}=60$ [L/min]であった。

6) 蒸発器入力熱量の確認を行う。

蒸発器での水の蒸発熱の導入は、反応器の蓄熱後の熱媒をカスケード利用することを想定している。そのため、蓄熱後の熱媒の持つ熱エネルギーが、蒸発器の水の蒸発熱に対して十分かどうかを判別する。不足であれば、排熱プロセスからの熱媒を分配する必要がある。

蓄熱後の反応器から排出される熱媒温度 $T_{out_storage}$ は、反応器用熱媒の比熱 C_{pfluid} と比重 ρ_{fluid} を用いて以下のように書ける。

$$T_{out_storage} = T_{exhaust} - \frac{W_{storage}}{f_{storage} \cdot C_{pfluid} \cdot \rho_{fluid}} \quad (35)$$

本仮定では、 $T_{out_storage}=409.5$ [K]である。

蓄熱後に蒸発器へのカスケード利用が可能な熱出力 $W_{cascade}$ [kW/m³]は、蒸発器入力熱媒温度 T_c 、蒸発器用熱媒である水の比熱 C_{pwater} と比重 ρ_{water} を用いて以下のように書ける。

$$W_{cascade} = (T_{out_storage} - T_{e_in}) \cdot f_{storage} \cdot C_{pwater} \cdot \rho_{water} \quad (36)$$

本仮定では、 $W_{cascade} = 8800$ [kW/m³]となる。

Table 21 から、計算例の条件である $Tr=Texhaust=423$ [K]、 $Te_in=363$ [K]、 $f_{release}=1.8$ [L/min/L_{reactor}]での反応器熱回収率 0.5 に対応した熱入出力密度[kW/m³]を流量値の線形近似から求めると、 560 [kW/m³]となり、 $W_{cascade}$ は蓄熱時の蒸発熱量として十分量であることがわかる。

また、蓄熱後の熱媒の熱エネルギーは十分であり、凝縮回避のための装置加温にもカスケード利用することができることもわかる。

7) 排熱の昇温幅 $\Delta T=T_{return}-T_{exhaust}$ から、ケミカルヒートポンプの熱出力 W_{return} を求める。

Eq. (33) から、本計算でのケミカルヒートポンプの熱出力 $W_{return} = 20.9$ [kW]である。ただし、排熱から供給される熱媒は、実験で用いたシリコンオイルと同じものとして計算した。Fig.90 に、計算に用いたケミカルヒートポンプシステム適用例の結果のイメージを示す。

8) ケミカルヒートポンプ導入により低減できる燃料コストを算出し、導入利得を算出する。

排熱プロセス装置の稼働時間から、ケミカルヒートポンプで得られる熱出力 W_{return} を天然ガスで加熱して得た場合の金額と、ケミカルヒートポンプで熱出力 W_{return} を得るために必要な駆動電力金額を比較し、導入利得を算出する。ただし、ケミカルヒートポンプの駆動

電力は、熱出力の 1/20 と仮定した。

金額計算の仮定として、以下の値を用いた。

- ・東京電力事業者向け低圧電気料金[1] 15.8~17.37(夏季3か月) 円/kWh
- ・東京ガス事業者向けガス料金[2] 70 円/Nm³
- ・都市ガス燃焼熱[3] 45 MJ/Nm³
- ・代替ボイラーの燃焼効率 90%

20.9kW の熱入力を 1 日 24 時間、年間 300 日間稼働させた場合の年間回生熱エネルギーは、150,480 kWh (541,728 MJ)である。この熱量をボイラーにより生成する場合、年間 936,300 円のガス料金がかかるが、その分の熱量をケミカルヒートポンプの回生熱で賄えることとなる。一方で、ケミカルヒートポンプ駆動に必要な電力として、熱出力の 1/20 を用いるとすると、年間の電力消費は 7524 kWh、金額にして 121,800 円となる。よって、ケミカルヒートポンプ導入によって、差し引き 814,500 円のコスト抑制効果が得られることとなる。

9) 必要な反応器モジュール（化学蓄熱材の充填された熱交換器部分の体積）の合計体積 V_{reactor} [L]を算出し、ケミカルヒートポンプ装置の規模感を確認する。

Eq.(34)より、2 対の反応器モジュールの合計体積 $V_{\text{reactor}}=44.4$ [L]である。2 バッチシステムのケミカルヒートポンプ装置は、反応器モジュールを封入する反応容器を 2 台、蒸発器、凝縮器を各 1 台、ポンプなどの駆動機器で構成される。これらを加味し、ケミカルヒートポンプ装置全体の体積は、反応器モジュール体積の 10 倍程度と想定すると、装置体積はおよそ 0.45 m³となる。寸法に直せば、例えば 0.5m×0.9m×1m となり、コピー機程度のサイズで実現が可能である。ただし、熱媒出力の温度平準化のためのバッファタンクが追加で必要になる場合は、そのぶんの敷地も必要となる。

以下に結果をまとめる。

仮定した排熱プロセス装置

$$\text{熱媒流量換算した排熱量 } F_{\text{total}} = 100 \text{ [L/min]}$$

$$\text{プロセスからの排熱温度 } T_{\text{exhaust}} = 423 \text{ [K]}$$

$$\text{要求回生熱媒温度 } T_{\text{return}} = 443 \text{ [K]}$$

1 日 24 時間、年間 300 日稼働

ケミカルヒートポンプの入出力

反応器熱媒入力流量

$$\text{放熱過程 } F_{\text{release}} = 40 \text{ [L/min]}$$

$$\text{蓄熱過程 } F_{\text{storage}} = 60 \text{ [L/min]}$$

$$\text{回生出力温度 } T_{\text{return}} = 443 \text{ [K]}$$

回生熱出力 $W_{\text{return}} = 20.9$ [kW]

駆動電力 $W_{\text{return}} = 1.0$ [kW]

ケミカルヒートポンプの装置サイズ

必要反応器モジュール体積 $V_{\text{reactor}} = 44.4$ [L]

推定装置寸法 $0.5 \text{ m} \times 0.9 \text{ m} \times 1.0 \text{ m}$

ケミカルヒートポンプ導入によるコスト削減金額

ボイラー燃料削減 936,300 円/年

CHP 装置駆動電力費 -121,800 円/年

合計削減金額 814,500 円/年

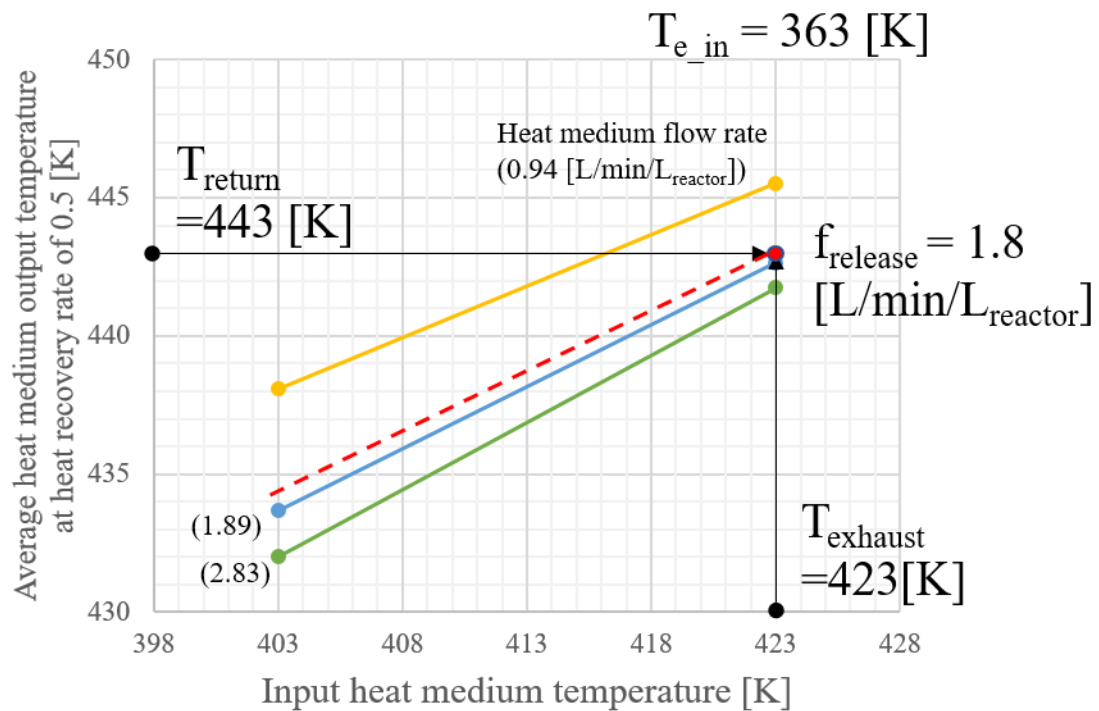


Fig. 88 How to obtain the heat medium flow rate f_{release} to obtain the heat output temperature T_{return} from the exhaust heat temperature T_{exhaust}

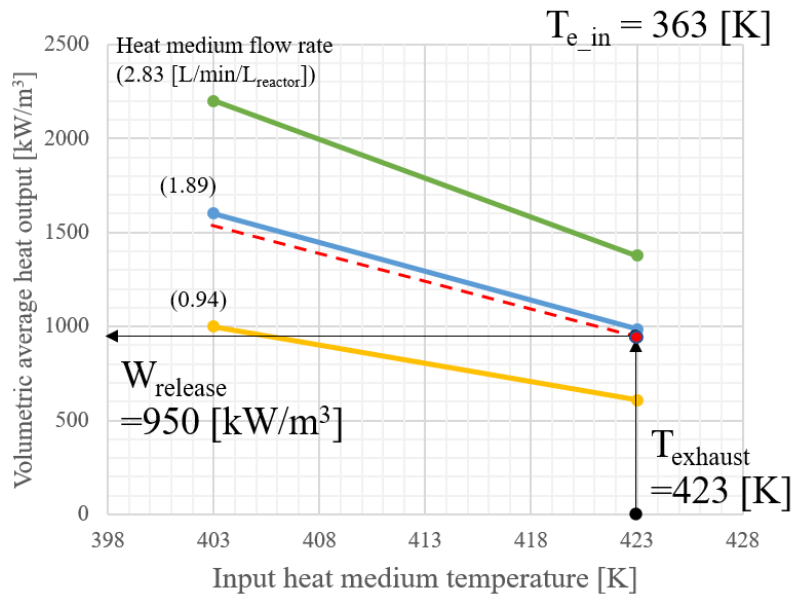


Fig. 89 How to obtain the volumetric heat release output density W_{release} at exhaust heat temperature T_{exhaust} and heat medium flow rate f_{release}

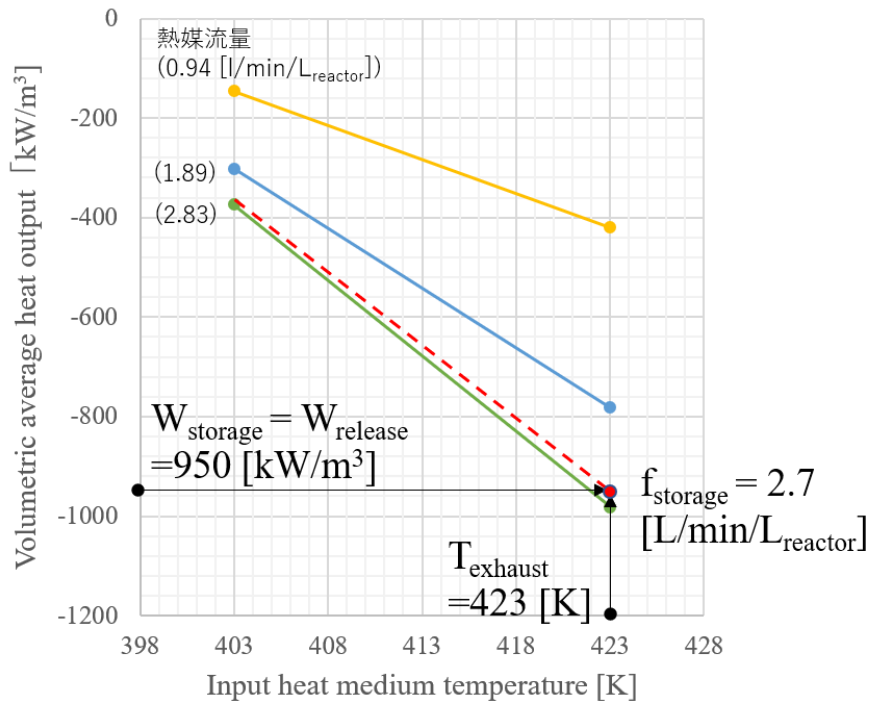


Fig. 90 How to obtain the heat storage medium flow rate f_{storage} at the exhaust heat temperature T_{exhaust} and the volumetric heat storage input density W_{storage}

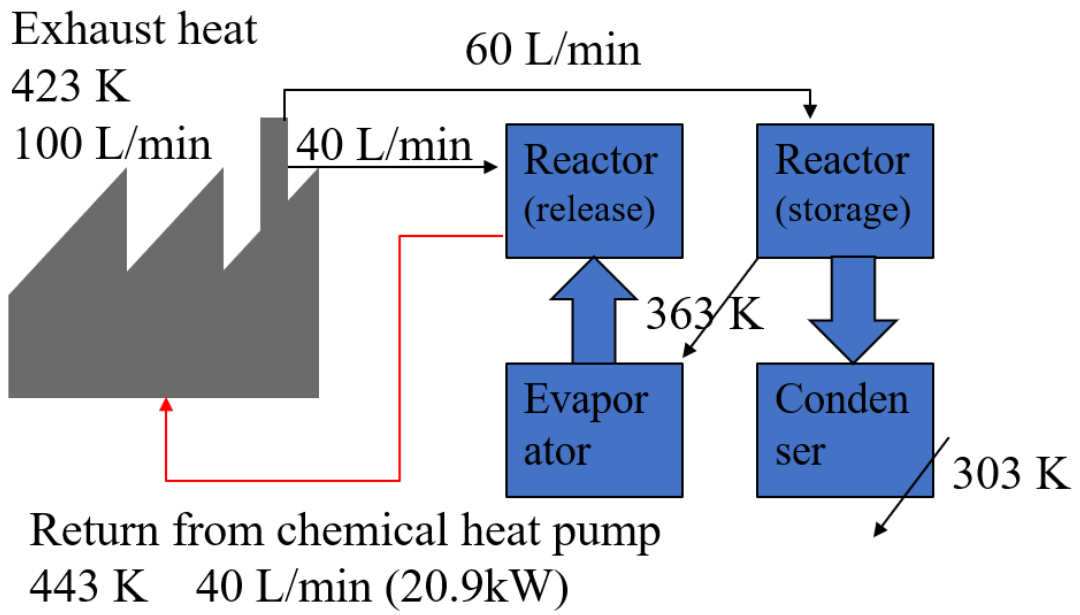


Fig. 91 Schematic of calculation example of chemical heat pump application

4 結言

本章では、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推算された。

排熱利活用装置を導入するにあたり、導入側が最も重要視するものは投資対効果である。ケミカルヒートポンプ、および化学蓄熱の実験結果をまとめるにあたっては、熱入出力の流量依存性についても整理し、導入効果を試算できるようまとめて提示することが研究開発のための投資を生むためにも重要である。

記号・単位

F_{total}	= Exhaust heat flow rate [L/min]
F_{release}	= Flow rate to reactor on heat release process side [L/min]
F_{storage}	= Flow rate to reactor on heat storage process side [L/min]
T_{exhaust}	= Temperature of exhaust heat [K]
T_{return}	= Output heat medium temperature from chemical heat pump [K]
f	= Flow rate per reactor module volume [L/min/L _{reactor}]
f_{release}	= Flow rate per reactor module volume on heat release process side [L/min/L _{reactor}]
f_{storage}	= Flow rate per reactor module volume on heat storage process side [L/min/L _{reactor}]
$T_{\text{e_in}}$	= Heat medium input temperature to the evaporator [K]
$T_{\text{c_in}}$	= Heat medium input temperature to the condenser [K]
$T_{\text{out_storage}}$	= Heat medium temperature discharged from reactor after heat storage [K]
W_{release}	= Heat output density from reactor module in heat release process [kW/m ³]
W_{storage}	= Heat input density from reactor module in heat storage process [kW/m ³]
W_{cascade}	= Heat output that can be cascaded to evaporator after heat storage [kW/m ³]
W_{return}	= Heat output obtained by chemical heat pump [kW]
ΔT	= Temperature rise [K]
C_{pfluid}	= Heat capacity of heat medium for reactor [J/kgK]
C_{pwater}	= Heat capacity of water [J/kgK]
ρ_{fluid}	= Density of heat medium for reactor [kg/m ³]
ρ_{water}	= Density of water [kg/m ³]
V_{reactor}	= Total volume of reactor module required for chemical heat pump operation [L]

参考文献

[1] 東京電力 HP 電気料金 (June. 2020)

<https://www4.tepco.co.jp/jiyuuka/service-corporate/kanto/power/index-j.html>

[2] 東京ガス HP 事業者向けガス料金 (June. 2020)

<https://e-com.tokyo-gas.co.jp/ryokin/Default.aspx?tik=1>

[3] 東京ガス HP 都市ガス燃焼熱 (June. 2020)

<https://home.tokyo-gas.co.jp/gas/userguide/shurui.html>

終章

1 本研究で得られた成果

本研究では、工業プロセスにおいて多量に廃棄されている 150°C 以下の中低温排熱を回収し、150°C 以上で回生することのできる昇温式ケミカルヒートポンプの実用化に向けて検討した。ケミカルヒートポンプに用いる反応系として、 CaSO_4 の水和反応系を選択した。実用化に向けた課題として、 CaSO_4 の耐久性の向上、および熱入出力密度の向上について検討した。また、実際の排熱プロセス系への適用効果算出方法についても検討した。これらの成果を以下にまとめる。

第 1 章では、ケミカルヒートポンプの運転時における 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 CaSO_4 の改質を検討した。 CaSO_4 の水和反応不活性化は III- CaSO_4 がより安定な結晶構造である II- CaSO_4 に相変化に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、 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 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、 MgSO_4 添加による CaSO_4 の物性変化について分析した。 MgSO_4 添加 CaSO_4 は未改質 CaSO_4 と比較し、III- CaSO_4 から II- 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- CaSO_4 の結晶格子が小さくなることが確認された。

さらに、 MgSO_4 の CaSO_4 への混合状態改善および 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、 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 CaSO_4 に比べ、約 6.7 倍に向上した。

第 1 章では、 CaSO_4 の繰り返し耐久性を向上させる材料開発手法の足がかりを見つけることができた。この結果は、高温域における CaSO_4 のケミカルヒートポンプ利用への有効な一歩となるだろう。

第 2 章では、 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 1 L 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、CaSO₄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/m³、蓄熱工程で入力熱媒温度 433K において 1285 kW/m³ 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 CaSO₄ 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と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。

精度の高い数値解析は、熱交換器を設計するうえで非常に有効なツールであり、ケミカルヒートポンプ実用化に向けた開発速度向上に大きく役立つと考えられる。

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推算された。

排熱利活用装置を導入するにあたり、導入側が最も重要視するものは投資対効果である。ケミカルヒートポンプ、および化学蓄熱の実験結果をまとめるにあたっては、熱入出力の流量依存性についても整理し、導入効果を試算できるようまとめて提示することが研究開発のための投資を生むためにも重要である。

2 今後の展望

本論文では、 CaSO_4 の水和反応を用いた昇温式ケミカルヒートポンプの実用化に向けた検討を行い、材料耐久性、熱入出力密度の大きな向上など、多くの知見を得た。しかしながら、実用化を行うための課題の解決には、まだ不十分な点がある為、以下にその課題を述べる。

第 1 章では、ケミカルヒートポンプの運転時における CaSO_4 の出力低下抑制を目的とし、硫酸化合物の添加による II-CaSO_4 への転移抑制効果を調べた。 MgSO_4 の添加、および硬化遅延剤である $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の利用により、 CaSO_4 の耐久性は 6.7 倍と大きく向上したが、実用において水和脱水サイクル耐久性は 200 回程度では不十分である。筆者の所属する株式会社リコーでの検討では、本論文で記載した検討をさらに進め、耐久性は未改質 CaSO_4 に比べ、約 130 倍程度向上する結果を得ている。検討においては、 CaSO_4 のマイクロ・マクロの双方での結晶構造について考慮しながら進める必要がある。化学蓄熱材の耐久性は、メンテナンス頻度一すなわちランニングコストに大きく影響を与えるため、理想的には全く劣化しない材料の開発が求められる。

第 2 章では、ケミカルヒートポンプの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。従来型の粒子充填型反応器モジュールに比べ、10 倍近い熱入出力密度を達成し、ブロック状の化学蓄熱材充填型反応器モジュールの有用性を示した。また、ブロック状化学蓄熱材については、水蒸気の拡散経路を形成することが重要であることを示した。ブロック状化学蓄熱材については、グラファイトなどの熱伝導率促進素材との混錬も容易である。さらなる熱入出力密度向上に向けては、物質移動と熱移動の双方の向上により、より高出力な反応器モジュールの設計を行っていく必要がある。

第 3 章では、シミュレーションを用いた反応器モジュール設計に向け、高い精度でのシミ

ュレーションには、対象となる材料系の物性測定、特に水和脱水反応ヒステリシスの測定が重要であることを示した。反応器モジュールの設計において、設計、試作、実験を繰り返すことは、時間とコストを大きく消費するため、シミュレータを用いて最適構造推定を行いながら設計を行うことは、研究開発加速に非常に重要である。ただし、シミュレータは常に実験結果とすり合わせ、改良しながら進めていく必要がある。

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。排熱利活用装置を導入するにあたり、導入側が最も重要視するものは投資対効果である。CaSO₄の水和反応を用いたケミカルヒートポンプに限らず、実用化を目指す検討においては、誰に向けた検討を行っているか、その対象が求める実験結果整理ができているか、という視点も、十分考えて研究を行うことが必要である。本検討において、反応器モジュールの規模感などの試算方法を提示したが、より装置導入側に寄り添った情報提示としては、蒸発器・凝縮器や付帯装置の規模感など、システム全体での概算が提示できるよう整理することが、実用化に向けた研究開発資金の投資を得るうえで非常に重要である。

本研究が、今後の持続可能社会の実現に役立つことを願い、本文の結びとする。

謝辞

本研究は、名古屋大学工学研究科 科学システム工学専攻 小林敬幸准教授のご指導の下で行うことができました。ここに深くお礼申し上げます。

同研究室におきましては、鬼頭毅氏（現株式会社前川製作所）、江崎丈裕氏（現福岡大学化学システム工学科助教）をはじめとし、多くの助言とご指導を頂きましたこと、ここに深くお礼申し上げます。

最後に、株式会社リコーとともに研究開発を行った、阿萬康知氏をはじめとした研究チームメンバーの方々には、非常に様々な議論・フォロー・ご協力を頂き、ここに深くお礼を申し上げます。

令和 2年 7月
志連 陽平

論文題目	公表の方法及び時期	著者
I. 学会誌等		
1. Durability Enhancement of CaSO ₄ in Repetitive Operation of Chemical Heat Pump	World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering, Vol.9, No. 7, pp. 803-807 (2015)	<u>Yohei Shiren</u> , Masahiro Masuzawa, Hiroko Ohkura, Takumi Yamagata, Yasutomo Aman, Noriyuki Kobayashi
2. Durability of thermochemical heat storage demonstrated through long-term repetitive CaCl ₂ /H ₂ O reversible reactions	Journal of Renewable and Sustainable Energy, Vol. 9, 024102, 9 pages (2017)	Kazuki Kuwata, T akehiro Esaki, Michitaka Yasuda, Takayuki Matsuda, Noriyuki Kobayashi, <u>Yohei Shiren</u> , Yasutomo Aman
3. Thermal input/output and operation characteristics of a chemical heat pump using the hydration reaction of Calcium Sulphate	Sustainable Energy & Fuels, DOI: 10.1039/D0SE00500B, 11 pages (2020)	<u>Yohei Shiren</u> , Masahiro Masuzawa, Tomiko Takahashi, Shigeru Yamada, Kenichi Hayakawa, Yuichi Motohashi, Yasutomo Aman, Takehiro Esaki, Noriyuki Kobayashi
4. 改質した CaSO ₄ を用いる水和反応系ケミカルヒートポンプ用反応器の蓄放熱速度の数値解析と熱出力向上法の探索	冷凍空調学会論文集 オーブンアクセス論文 2020/7 投稿	<u>志連 陽平</u> , 本橋 佑一, 早川 謙一, 升澤 正弘, 高橋 斗美子, 山田 茂, 阿萬 康知,

<p>II. 国際学会</p> <p>1. Durability Enhancement of CaSO₄ in Repetitive Operation of Chemical Heat Pump</p>	<p>International Conference on Renewable Energy Research and Applications 2015 Paris, July 21st, 2015</p>	<p>江崎 丈裕, 小林 敬幸</p> <p><u>Yohei Shiren</u>, Masahiro Masuzawa, Hiroko Ohkura, Takumi Yamagata, Yasutomo Aman, Noriyuki Kobayashi</p>
<p>III. その他</p> <p>1. 蓄熱システム/蓄熱材料の実用化技術第 2 章 第 2 節 硫酸カルシウム系</p> <p>2. 講座 熱駆動サイクル技術の基礎と応用 第 21 回: 化学蓄熱・ヒートポンプシステムの実用化に向けて</p> <p>3. 反応材及びケミカルヒートポンプ</p>	<p>蓄熱システム/蓄熱材料の実用化技術, 監修: 小林敬幸, 出版: S&T, pp. 27-35 (2018)</p> <p>冷凍 2018 年 12 月号, 第 93 巻, 第 1094 号, pp. 834-842 (2018)</p> <p>特許番号: 特許第 6248623 号</p>	<p><u>志連 陽平</u>, 升澤 正弘, 高橋 斗美子, 山田 茂, 早川 謙一, 本橋 佑一, 阿萬 康知</p> <p>畑田 直行, <u>志連 陽平</u>, 大塚 泰弘</p> <p><u>志連 陽平</u>, 升澤 正弘, 大倉 浩子, 阿萬 康知, 大場 祥史</p>

4. 反应材料和化学热泵	特許番号 : CN103992771A	志连 阳平, 升泽 正弘, 大仓 浩子, 阿万 康知, 大场 祥史
5. Reaction material and chemical heatpump	特許番号 : US2014231698	<u>Yohei Shiren,</u> Masahiro Masuzawa, Hiroko Ohkura, Yasutomo Aman, Ohba Yoshifumi
6. Reaction material and chemical heatpump	特許番号 : EP2767570	<u>Yohei Shiren,</u> Masahiro Masuzawa, Hiroko Ohkura, Yasutomo Aman, Ohba Yoshifumi