化学反応を用いた蓄熱サイクルシステムに関する研究 Study on heat storage cycle system using chemical reaction 室岡裕之^{*1}、小倉裕直^{*2} Hiroyuki MUROOKA, Hironao OGURA

Abstract

The possibility of chemical heat storage and heat transport system and the actual proof of the introductory effect were tried by the simulation and container model experiment in various heat sources for the purpose of developing the chemical heat storage and the heat transport system. In chemical heat storage, although the heat storage amount per container is not so big, the heat of evaporation/condensation also can be used. Since there is newly no necessity for heat pump introduction at a supplying district and generation of cold heat was also performed, it turned out that the big effect is acquired from an environmental side (carbon-dioxide emissions) and a cost side in the process from heat storage to heat supply by using a chemical heat storage container.

要約

様々な熱源に対応かつ供給可能な化学蓄熱・熱輸送システムを開発することを目的として、シミュレーションとコ ンテナモデル実験により化学蓄熱・熱輸送の可能性と導入効果の実証を試みた。化学蓄熱ではコンテナ1台当 たりの蓄熱量が少ないものの、その分蒸発凝縮熱が利用できる。供給地で新たにヒートポンプ導入の必要性が なく、冷熱の生成も行えることから、化学蓄熱コンテナは蓄熱から熱供給までの過程で環境面(二酸化炭素排出 量)及びコスト面から大きな効果が得られることが分かった。

l. 緒言

廃熱、太陽エネルギー、地熱など未利用エネルギー有効利用の観点から蓄熱及び熱輸送技術の確立が必要 不可欠になってきている。蓄熱には顕熱蓄熱、潜熱蓄熱、化学蓄熱の三種類があるが、現在実用化されている のは顕熱蓄熱、潜熱蓄熱がほとんどである。これは化学蓄熱の反応制御や装置の複雑さ等によるものであるが、 他の蓄熱技術と比べて蓄熱の際の熱損失が少なく、蓄熱密度も大きい化学蓄熱では、よりコンパクトな蓄熱シス テムの構築が可能である。

そこで本研究では、原子力発電所・火力発電所の温排水などの低温熱源からごみ焼却施設の廃熱などの高 温熱源まで、様々な熱源に対応かつ供給可能な化学蓄熱・熱輸送システムを開発することを目的として、熱利 用法調査とそれに応じたエネルギー効率、環境負荷、コスト予測を行うとともに、シミュレーションによる化学蓄 熱・輸送効果を実証するために、化学蓄熱コンテナモデルを作成してモデル実験を行い、シミュレーションと実 験結果により化学蓄熱・熱輸送の可能性と導入効果の実証を試みた。

II. 研究方法

廃熱、未利用熱を、顕熱蓄熱、潜熱蓄熱、化学蓄熱を利用して蓄熱し、熱の需要が多い場所へ輸送して利用 することを想定し、熱供給地域においては、そのままあるいは電気駆動型及び熱駆動型ケミカルヒートポンプを

^{*1}研究開発部 エネルギー開発グループ、^{*2}千葉大学大学院 本研究は、(財)若狭湾エネルギー研究センターが関西電力・日本原子力発電・北陸電力の受託研究として 実施した研究の一部である。

用いて、温水供給やスチーム供給、冷水供給を行うこととした。シミュレーションプログラムを作成して工場排熱 を顕熱・潜熱・化学蓄熱した場合をそれぞれ比較検討した。実用化可能なコンテナの形状を検討し、実機のサ イズ、各機器との接続等、具体的な実機レベルへのスケールアップへつなげ、エネルギー変換量、二酸化炭素 排出量、コストを評価した。化学蓄熱・熱輸送の可能性と導入効果を示すために、現地熱利用法調査を行った 結果を加え、ケーススタディとしてエネルギー効率、環境負荷、コスト予測を行った。なお、現地熱利用法調査に ついては、敦賀市において廃熱利用の可能性のある企業及び自治体を対象に、ヒアリング及び熱画像撮影等 の現場調査を行った。

シミュレーションで検討対象とした蓄熱材は顕熱蓄 熱材として水、シリコンオイル、潜熱蓄熱材として酢 酸ナトリウム三水和物、エリスリトール、化学蓄熱材と して石膏(CaSO₄·1/2H₂O)、消石灰(Ca(OH)₂/CaO) の6種類である。また、蓄熱材容器は低温ではポリプ ロピレン、120 を超える蓄熱ではステンレスとした。

熱輸送システムとしては熱源から供給するまでの一 連の過程を、「蓄熱過程」「輸送過程」「放熱過程」の 3段階に分けてそれぞれ計算を行った。コンテナ内 に蓄熱材容器に入った蓄熱物質が積み込んであり、 このコンテナ内に熱交換媒体を通すことで蓄熱を行う。 図 1に蓄熱過程の概念を示す。蓄熱完了後、この コンテナをトラックで需要地まで輸送する。放熱する 場合もこのコンテナに熱交換媒体を通すことで放熱 するものとする。

また、シミュレーションによる化学蓄熱輸送効果を 実証するために、化学蓄熱コンテナに用いる蓄熱モ



図 2 コンテナモデル実験装置

ジュールモデル(円柱形状の反応器)を作成してモデル実験を行い、蓄熱、放熱の各過程を模擬した。反応器 は高さ240mm、内径120mm、蒸発凝縮器は高さ150mm、内径75mmのともにガラス製の円筒容器である。反応 器・蒸発凝縮器の上部にはガラス製の蓋があり、内部を真空に保つことができる。図 2にコンテナモデル実験 装置を示す。右が反応器、左が蒸発凝縮器である。図中の×印の部分で熱電対による温度測定を行った。反 応器・蒸発凝縮器はシリコンオイルを用いた恒温槽により所定の温度に保たれるようになっている。試料としては 平均粒径0.7~1.0mmの石膏CaSO4·2H2Oをマッフル炉において180 にて5時間焼成しCaSO4としたものを 用いた。放熱実験では反応器内にCaSO4試料粒子を層高200mm(2326gに相当)に最疎充填し、蒸発凝縮器 内に所定量の水を封入した後、コックを閉じた状態でそれぞれの容器内を真空に引く。次に、反応器及び蒸発 凝縮器内をそれぞれ所定の一定温度(反応器60、70、蒸発凝縮器5)に保ち、コックを開くことにより、両 容器間の圧力差によって水蒸気が移動し、反応器内において水和発熱反応が起こる。蓄熱実験では反応器内 の温度をヒーターによって100 に保ち、凝縮器内水温を5 一定の状態でコックを開くと反応器と凝縮器間の 圧力差に基づいて水蒸気が凝縮器側に移動し、反応器内においてCaSO4·1/2H2Oの脱水反応が行われる。

Ⅲ. シミュレーション及び実験結果

シミュレーション結果として、図 3に蓄熱温度を 120 としたときの、蓄熱過程のコンテナ1台当たりの蓄熱量の経時変化のグラフを示す。化学蓄熱材は反応率に応じて(蓄熱材温度に応じて)凝縮温熱と蒸発冷熱が利用

可能になるとして計算を行った。蓄熱過程でこれらの熱を合わせると、化学蓄熱材の蓄熱量は顕熱蓄熱材に匹 敵することが分かる(ただし温熱だけで比較すると化学蓄熱材が一番小さくなる)。図 4に、熱源を 120 で蓄 熱したコンテナを熱交換流体に油を用いて放熱した時の、放熱量の経時変化のグラフを示す。化学蓄熱の場合、 凝縮熱は蓄熱時に発生しているので放熱開始から利用できるとしている。化学蓄熱はコンテナ1台当たりの蓄熱 量は少ないものの、凝縮温熱を利用すると潜熱蓄熱や顕熱蓄熱と同程度の熱量を放出できる。潜熱蓄熱では 蓄熱温度が120 の場合には、酢酸ナトリウムは90分たっても放熱量の増加が続いている。1つのコンテナで比 較すると、化学蓄熱では蓄熱量も放熱量も小さいが、蓄熱時に発生する凝縮温熱も加えると顕熱蓄熱材や潜熱 蓄熱材と同程度の能力を示し、また蒸発器で生成する冷熱も加えると最も大きな効果を示す。更に、化学蓄熱 は蓄熱や放熱に要する時間が短いので、熱輸送に適していると考えられる。



コンテナモデル実験の結果については、反応器側の恒温槽の温度を70 に保ち、水和反応による放熱実験 を行った時の試料及び蒸発器内水温の経時変化を図 5に、両容器内の圧力及び温度から計算した試料の平 衡圧力、飽和水蒸気圧を図 6に示す。温度変化の様子を見ると、反応器上部の測定点 Tp1(図 5の太い実 線)以外は顕著な変化が見られない上、温度上昇も微小である。すなわち Tp1の測定位置である z/Z=0.1(上か ら 1/10 の位置)付近のみ反応が起こっていると考えられるため全体の到達反応率は 10%以下であった。Tp1 の 温度上昇は理想的なグラフを描いており、Tp1の温度上昇がおよそ 20分のところでピークとなって、それ以降温 度が下降していること、図 6の圧力変化を見ると 15 分付近で反応器内(細い実線 Pr)と蒸発器内(細い点線 Pev)の圧力差が逆転していることを併せて考えると、反応器内圧力が蒸発器内圧力より低く水蒸気が移動して いる間は水和反応が起こっていることが分かる。圧力差によって水蒸気が移動すること、また移動した水蒸気に



よって水和反応も起こっていることが示されたが、この反応における全体の到達反応率は 10%に満たなかったこ とや、反応器の底部に行くに従って試料の温度変化が見られなくなることなどの問題点が見られる。脱水反応に よる蓄熱実験においても、反応器内の圧力と凝縮器内の圧力に差があると反応が進み、差がなくなってからは 反応が緩やかになっている。また、全ての測定地点における試料ともに温度が激しく上昇下降を繰り返しており、 反応が安定していないことが分かる。

顕熱蓄熱、潜熱蓄熱、化学蓄熱の各蓄熱コンテナを用いて 120 の低温排熱を輸送し熱供給を行った場合 についての効果を、環境負荷と経済性から試算した。図 7に蓄熱方式別の供給地での放熱量の結果を示す。 化学蓄熱は放熱温度が高いため80 放熱量が多く、5 冷熱用として生成による7 冷水供給もできていること が大きな特徴である。顕熱蓄熱と潜熱蓄熱では、放熱に従い蓄熱材温度が降下するため、80 放熱量は少なく なっており、冷熱生成もない。よって化学蓄熱コンテナだけが、排熱量より大きな放熱量(冷熱を含む)を示して いることが分かる。化学蓄熱材はコンテナ1台当たりの蓄熱量が少ないものの、ケミカルヒートポンプ効果により 多くの80 温熱及び蒸発冷熱が利用できる。

二酸化炭素の排出量を比較すると、顕熱蓄熱と潜熱蓄熱ではともに1時間当たり132 kgCO₂であるのに対し、 化学蓄熱ではガス吸収式冷凍機の使用がなく、輸送車両のガソリンだけなので3 kgCO₂とはるかに少ない。コス ト予測については図 8 に蓄熱から放熱までの金銭収支を示す。(化学蓄熱の凝縮温熱は販売熱量に含まな いとした。)供給地で新たにヒートポンプ導入の必要性がなく、冷熱の生成も行えることから、化学蓄熱コンテナ は環境面及びコスト面から大きな効果が得られることが分かる。



図 7 コンテナ別放熱量(熱源温度 120)



IV. まとめ

システムシミュレーションの結果から、蓄熱温度 120 の場合、1つのコンテナで比較すると化学蓄熱コンテナ では蓄熱量も放熱量も小さいが、蓄熱時に発生する凝縮温熱も加えると顕熱蓄熱や潜熱蓄熱と同程度の能力 を示し、また蒸発器で生成する冷熱も加えると化学蓄熱が最も大きな効果を示した。更に、化学蓄熱は蓄熱や 放熱に要する時間が短いので、熱輸送に適している。コンテナモデル実験の結果では、放熱及び蓄熱実験の 全てが対象温度域で作動したが、反応率が低く反応器の底部に行くに従い反応が起こらなくなった。この問題 点を解決するために実際のモジュールでは反応を促進するためにフィンの改良や、水蒸気移動をスムーズにす るための工夫が必要である。ケーススタディ結果では、敦賀市内の清掃センター排熱の温泉施設での利用につ いて、化学蓄熱コンテナだけが排熱量より大きな放熱量(冷熱を含む)を供給地で示した。化学蓄熱材はコンテ ナ1台当たりの蓄熱量が少ないものの、その分蒸発凝縮熱が利用できる。供給地で新たにヒートポンプ導入の 必要性がなく、冷熱の生成も行えることから、化学蓄熱コンテナは二酸化炭素排出量の環境面及びコスト面から 大きな効果が得られることが分かった。