

第 19 回 人間－生活環境系シンポジウム (京都 1995 年 11 月)
THE 19TH SYMPOSIUM ON HUMAN-ENVIRONMENT SYSTEM (KYOTO 1995)

研究発表 9
PRESENTATION 9

固気反応系ケミカルヒートポンプによる 熱環境有効利用システム

○ 小倉裕直* 藤本真司* 内藤英己* 鹿毛浩之* 松野儀三*

*九州工業大学工学部

Thermal-Energy Utilizing System by Chemical Heat Pump Using Solid-Liquid Reversible Reaction

Hironao OGURA* Shinji FUJIMOTO* Hidemi NAITO* Hiroyuki KAGE* Yoshizo MATSUNO*

*Kyushu Institute of Technology, Faculty of Engineering

Heat-Storing and Generation of both high- and low-temperature level heat by a Chemical Heat Pump combined with exothermic hydration of CaO/endothemic dissociation of Ca(OH)₂ and evaporation/condensation of water was proposed and studied experimentally and theoretically.

It was found that a high temperature level heat over 870K and low temperature level heat under 280K were generated by an exothermic hydration of CaO with water by controlling the water vapor pressure from 1kPa to 500kPa during the heat-releasing step. It was also recognized that the regeneration of CaO from Ca(OH)₂ during the heat-storing step was successfully completed at a supplied heat temperature of more than 700K. The heat-releasing/storing rates in these experimental conditions were found to be improved by applying a passive-type heat and mass transfer augmentation method in the reactor. Furthermore, these experimental results were found to be simulated by the derived mathematical model including the unsteady heat and mass transfer in the reactant bed.

緒言

人間の生活環境においては、種々のエネルギーが様々な形態でやりとりされている。その中でも熱エネルギーは、回収されずにロスとして放出されることが多いエネルギー形態の一つである。この熱エネルギー利用に関しては、資源・エネルギーの枯渇化問題ならびに環境汚染問題の観点から、化石燃料使用量を削減した高効率なエネルギー利用形態の確立が必要となっている。特に冷熱生成に関してはフロンを撤廃したシステムが必要である。

このような状況から、著者らはこれまでに、各種廃熱、太陽熱、地熱等の熱エネルギーを駆動源とし基本的にその他のエネルギー源を使用しないクリーンな熱エネルギー有効利用システムである「Ca(OH)₂/CaO反応系ケミカルヒートポンプによる蓄熱および温・冷熱生成システム」の検討を実験および理論解析により行ってきた^{1~4)}。

本報では、Ca(OH)₂/CaO固気反応系ケミカルヒートポンプを用いた蓄熱および温・冷熱生成システムによる熱環境有効利用システムを提案するとともに、その研究状況と課題を報告する。

1. システムの特徴

本システムにおいては、水酸化カルシウムCa(OH)₂を熱分解して酸化カルシウムCaOを生成することにより蓄

熱し、逆に酸化カルシウムの水和発熱反応により温熱を得る。また、冷熱生成は、酸化カルシウムCaOの水和反応により水だめの水を蒸発させ冷熱を得る。

Ca(OH)₂/CaO反応系ケミカルヒートポンプによる蓄熱および温・冷熱生成システムにおいては、380℃程度以上の熱エネルギーを高効率に蓄え、600℃以上の高温熱の放出および0℃レベルの冷熱の生成が可能である。この作動温度域は、現在研究が進められているケミカルヒートポンプの中では最も広範囲である。また、本システムの作動には、吸収式ヒートポンプ等とは異なり基本的にコンプレッサーなどの補助エネルギーを必要とせず、熱源のみでサイクル運転が行なわれる。一方、使用する反応試料である酸化カルシウム／水酸化カルシウムは、日本国内に豊富にあり安価で安全な物質である。また、本システムは排出ガスもなくフロン等の有害物質も使用しないため、環境問題に有効な冷熱生成システムの形成が可能である。さらに本システムを深夜電力蓄熱型として用いた場合には、日間電力使用量の平準化に大きく寄与する高効率蓄熱装置として作動する。蓄熱効率としては、顕熱蓄熱、潜熱蓄熱に比べて数倍から数十倍の値を持つ。さらにこれらの蓄熱法と異なり、蓄熱期間中の放熱ロスはほとんど無い。

第19回 人間-生活環境系シンポジウム (京都 1995年11月)

THE 19TH SYMPOSIUM ON HUMAN-ENVIRONMENT SYSTEM (KYOTO 1995)

2. システムの作動原理

Fig. 1に、eq. 1, 2のCaO/H₂O/Ca(OH)₂系反応を利用した蓄熱・温・冷熱生成システムの概念図、および反応平衡圧力、飽和水蒸気圧-温度線図上での操作線を示す。

$$\text{CaO(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{Ca(OH)}_2\text{(s)} + 104.2 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

$$\text{H}_2\text{O(l)} + 41.7 \text{ kJ/mol} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(g)} \quad (2)$$

本システムは、CaOあるいはCa(OH)₂粒子が充填された反応器と蒸発器/凝縮器が連結された密閉システムである。温熱QHは反応器内におけるCaOの水和反応の進行に伴い生成し、冷熱は蒸発器内の水蒸気の蒸発潜熱QLを利用する。Fig. 1を用いて以下のサイクル操作過程を説明する。

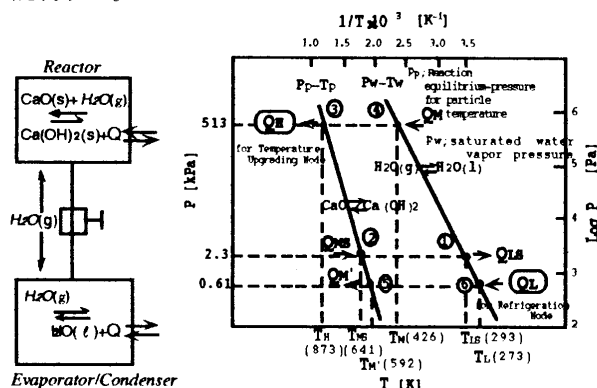


Fig. 1 Operation diagram of chemical heat pump

2-1. 蓄熱過程

反応器内にはCa(OH)₂粒子が充填され、凝縮器と連結されている。両容器内の空気は真空ポンプにより排気された状態で連結バルブは閉じられているものとする。凝縮器温度TWをT_{LS} (①) に保つと同時に反応器温度TPを高温熱源によりT_{MS} (②) 以上にした状態で、連結バルブを開く。両容器内の圧力差 $\Delta P = P_P - P_W$ に基づき水蒸気は反応器から凝縮器へ移動しつつ、反応器内では脱水吸熱(蓄熱)反応によりCaOが再生される。

2-2. 温・冷熱生成(放熱)過程

蓄熱過程により反応器内に再生されたCaO粒子は、温・冷熱生成(放熱)過程においてCa(OH)₂となる。冷熱生成時は、反応器内粒子温度TPは中温熱源Q_{M'}によりT_{M'}に保たれ(⑤)、蒸発器は水温T_W > T_L (⑥)において断熱されているとする。連結バルブを開くことにより、蒸発器と反応器の圧力差(水蒸気圧と反応平衡圧力の差) $\Delta P = P_W - P_P$ により水蒸気は蒸発器から反応器へ移動し、反応器内において水和発熱反応が進行する。この場合、反応の進行にともない蒸発器内の水は蒸発し、蒸発器は断熱されているため、蒸発潜熱を失い温度低下し、P_WがP_Pに等しくなるT_W = T_L (⑥)付近まで達する。その後、両容器内は ΔP の圧力差に基づいて反応器内において水和反応は進行し、蒸発器内では温度T_Lの冷熱Q_Lが生成されつづける。この場合、TP = T_{M'} (⑥)の温熱Q_Mが反応器内において生成される。なお高温熱Q_H (③)を取り出す場合には、蒸発器を断熱せずに中温T_W = T_L (④)に保つ必要がある。

3. システムの作動モード

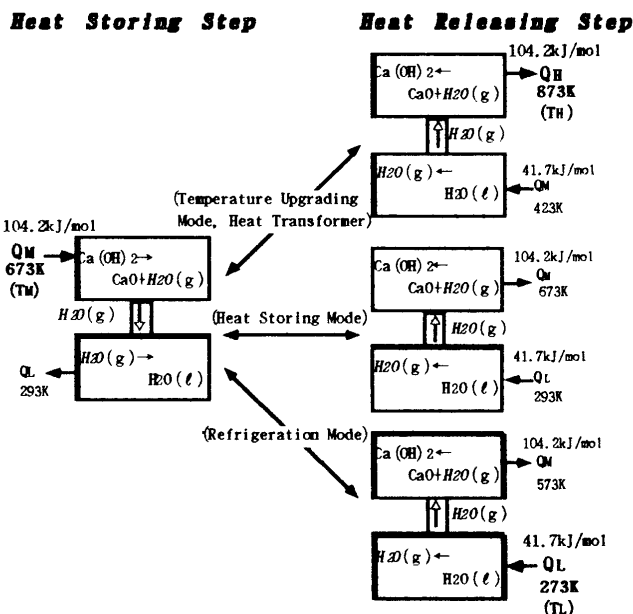
Fig. 2に、操作温度域におけるCa(OH)₂/CaO反応系ケ

ミカルヒートポンプによる熱利用システムの一例の概念図を示す。

昇温モードにおける放熱過程では、熱利用時に150℃の熱源を用いることにより600℃以上の高温熱が得られる。現段階では、すべてのヒートポンプシステムの中で600℃以上の高温熱を供給できるのは本システムだけであり、従来の技術では達成困難である高温領域の熱利用システムとして、その存在意義は大きいと考えられる。

蓄熱モードにおける放熱過程においては、熱利用時に常温水のみを用いることにより、蓄熱時に要した熱源と同じ温度レベルの熱が得られる。本システムは400℃から600℃での蓄熱が可能である。400℃以上の蓄熱を考えた場合、他の蓄熱方法では効率が低くなる。

冷凍モードにおける放熱過程では基本的にエネルギーを必要とせず、蒸発器において0℃レベルまでの冷熱が生成可能である。本モードでは、冷熱蓄熱としての機能を持つことになる。ケミカルヒートポンプを利用した場合には、各種熱源による蓄熱・冷熱生成が可能であるとともに、生成冷熱温度のコントロールも可能である。

Fig. 2 Example of thermal-energy utilizing system by Chemical Heat Pump using CaO/Ca(OH)₂ reaction

4. システムの効率

熱駆動型であるケミカルヒートポンプシステムに対する性能評価は、着眼点によって異なり、総合的性能評価は困難である。現在、ケミカルヒートポンプの統一的評価方法は確立されておらず、昇温幅、作動温度域、到達温度(高温熱、冷熱)、蓄熱密度、熱効率、エクセルギー効率、および成績係数などが並列して用いられている。一般に、電力利用のヒートポンプシステムは成績係数(Coefficient of Performance)のみによって評価される場合が多い。すなわち、投入電力に対する得られた熱量で評価しているわけであるが、エネルギー源が均質である電力の場合には本評価法は一つの公正な方法である。一方、熱駆動型のケミカルヒートポンプの場合には、エネルギー源である熱源の価値評価が困難であるた

第19回 人間-生活環境系シンポジウム (京都 1995年11月)

THE 19TH SYMPOSIUM ON HUMAN-ENVIRONMENT SYSTEM (KYOTO 1995)

め、いずれの評価法を用いても公正な評価とはなりにくい。特に成績係数的なものは、基本的に機械的動力を用いない熱駆動型システムの場合には定義が難しくなる。本報では、熱効率により本システムの効率評価を示す。

4-1. 熱効率

熱効率は、単に熱量の比をとったものである。システムの各モードに対して熱効率を求めてみる。なお、20℃の熱に対しては、大気温度の熱としてみなし、その熱量を考慮しないこととする。また、熱ロス、熱交換媒体流通のための動力、およびシステムの立ち上げ時に必要となる真空ポンプの動力、などはここでは考慮しないことにする。

昇温モードでは、400℃の熱源 Q_M により蓄熱し、放熱時に150℃の中温熱源 Q_M を用いて600℃の高温熱 Q_H を得る。従って、熱効率 η は次式で計算される。本式は、中温熱をどれだけ高温熱として回収し得るかを示している。昇温モードでは、本式の値は1を超えることはない。本結果から、400℃の熱源および150℃の熱源の和の70%以上を、600℃レベルへ昇温できることがわかる。

$$\eta = \frac{Q_M(\text{放})}{Q_M(\text{蓄}) + Q_M(\text{放})} = \frac{104.2}{104.2 + 41.7} = 0.71 \quad (3)$$

蓄熱モードでは、次式で計算され、熱ロス等をしない限り、その値は常に1となる。

$$\eta = \frac{Q_M(\text{放})}{Q_M(\text{蓄})} = \frac{104.2}{104.2} = 1.0 \quad (4)$$

冷凍モードでは、放熱時に冷熱のみを使用した場合の熱効率はeq. 5で表わされ、冷熱と同時に温熱を利用した場合の熱効率はeq. 6で計算される。

$$\eta = \frac{Q_c(\text{放})}{Q_M(\text{蓄})} = \frac{41.7}{104.2} = 0.40 \quad (5)$$

$$\eta = \frac{Q_c(\text{放}) + Q_M(\text{放})}{Q_M(\text{蓄})} = \frac{41.7 + 104.2}{104.2} = 1.40 \quad (6)$$

以上の値は、熱以外のエネルギー源を必要とせずに駆動するシステムの熱効率であることを考えると、比較的高い値であると考えられる。

5. 研究状況と課題

5-1. 実験装置および方法

著者らはこれまでに、Fig. 2に示した本システムの各モードにおける蓄熱および放熱過程について、実験およびシミュレーションを行った。昇温モードにおける蓄放熱実験、シミュレーションはFig. 3(a)に示す装置を用いた。反応器の熱交換は外側面の溶融塩浴により行った。

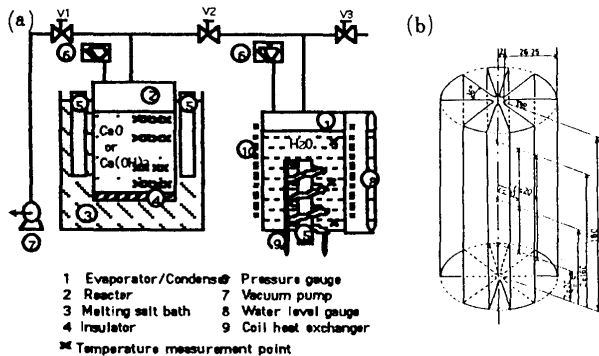


Fig. 3 Schematic diagram of chemical heat pump apparatus employed

この場合、伝熱促進体としてFig. 3(b)に示す銅フィンを用いた。これらの実験に対しては、半径方向および円周方向2次元の数値解析を行った。また、冷凍モードにおける冷熱生成実験に対しては、Fig. 4に示すガラス製装置を用いた。この場合には、反応器は中心部熱交換器一体型の多段トレイ方式とした。

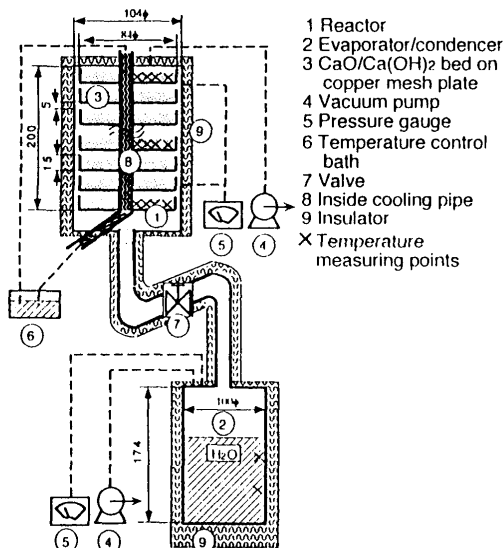


Fig. 4 Schematic diagram of the vertical type Chemical Heat Pump unit employed

5-2. 実験結果および考察

600℃以上の温度域への昇温型システムについては、作動温度域、蓄熱密度、蓄放熱速度などが実験および理論解析により明らかにされた。実験結果の一例をFigs. 5, 6に示す。Fig. 5は蓄熱時における凝縮器冷却促進を行わない場合、行った場合の粒子層中心部の温度経時変化の解析結果を実験結果と比較したものである。本図より、凝縮器冷却促進を行うことにより反応完結時間が短縮されることが実験および数値解析によりわかる。

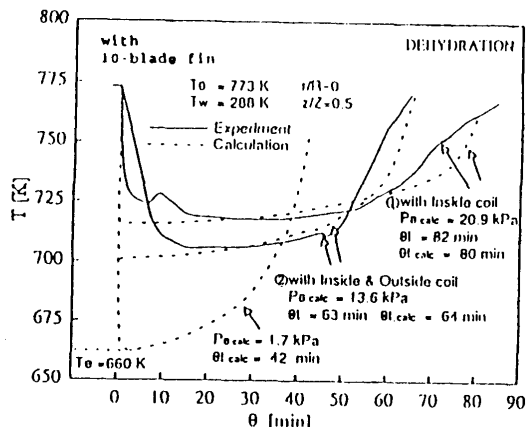


Fig. 5 Effect of condensation conditions on temperature profiles of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ packed bed in heat-storing step

Fig. 6は温熱生成反応時の反応器内の温度分布変化を示している。本図より、反応開始と共に反応層は急激に温度上昇し、600℃レベルの温熱が生成していることがわかる。また、フィン挿入によるパッシブな伝熱促進によ

第19回 人間-生活環境系シンポジウム (京都 1995年11月)

THE 19TH SYMPOSIUM ON HUMAN-ENVIRONMENT SYSTEM (KYOTO 1995)

り半径方向温度分布が小さくなり反応完結時間が大幅に短縮されることが実験および理論解析により示されている。

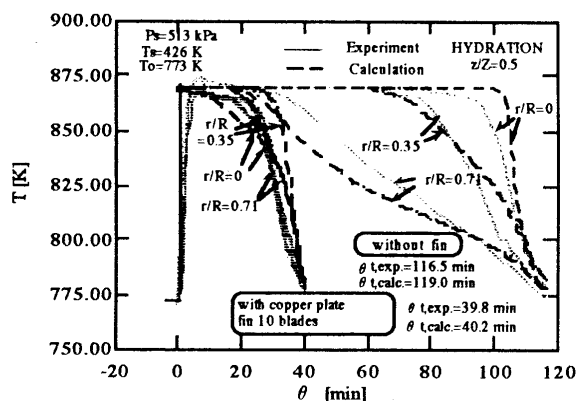


Fig.6 Comparison of temperature changes in particle bed between with and without fin in heat-releasing step (Temperature Upgrading Mode)

冷熱生成に関しては、本反応系により0℃レベルの冷熱が生成できることが実験的に示された。実験結果の一例として、反応粒子径の違いによる反応率、蒸発器内水温の経時変化をFigs. 7, 8に示す。これらの図より、実験開始と同時に急速に水和反応が進み、蒸発器内水温も急激に降下することがわかる。また、反応初期においては粒子径が大きい場合により水温が低下し、中期以降においては粒子径が小さい場合に温度降下幅が大きいことから、粒子層内および粒子内への物質移動状態が反応特性に影響を与えることがわかる。

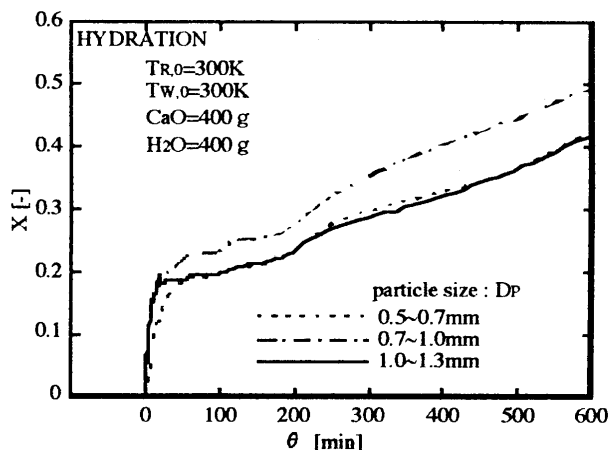


Fig.7. Effect of particle size on overall-conversion-changes of CaO (Refrigeration Mode)

結言

以上、Ca(OH)₂/CaO反応系ケミカルヒートポンプを用いた蓄熱および温・冷熱生成システムによる熱環境有効利用システムを提案するとともに、その研究状況を報告した。これらの研究結果より、本Ca(OH)₂/CaO反応系ケミカルヒートポンプシステムにより400℃レベルの熱源を高密度で化学蓄熱し、熱ロスを伴わず長期蓄エネルギーを行い、使用時には600℃レベルの温熱から0℃レベル

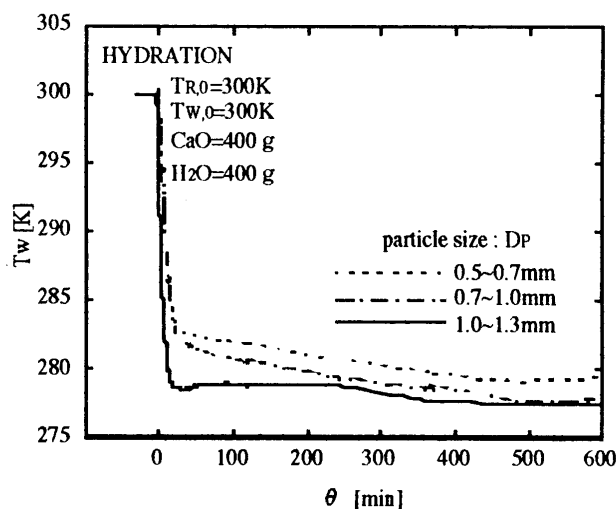


Fig.8. Effect of particle size on water-temperature changes in evaporator (Refrigeration Mode)

の冷熱まで生成できることがわかった。

今後、本ケミカルヒートポンプシステムの実用化に向けて、実際に本システムから温熱あるいは冷熱を取り出す場合には、反応制御、熱交換制御を行い、高効率で安定した蓄熱、放熱を行わなければならない。この場合、既往の研究で明らかとなったように、システム内の反応状態、蓄・放熱状態は装置内熱・物質移動状態に大きく依存する。このため、装置内の各部形状の設計が本システムの特性に大きく影響する。このような観点から、今後は実用化システムを構築すべく、反応器、熱交換器の設計、試作を行ない、システムの運転評価を繰り返すとともに、最適運転形態を維持するためのシステム制御を試みる。このような試作装置における諸因子の検討により、本システムの実作動性能の向上が可能となり、実用化システムの構築が可能になるものと考えられる。

引用文献

- 1) 小倉裕直ら, "Ca(OH)₂/CaO反応系ケミカルヒートポンプにおける固体反応層の伝熱性能向上に関する実験的検討", 化学工学論文集, Vol.17, No.5, pp.916~923 (1991)
- 2) 小倉裕直ら, "Ca(OH)₂/CaO系ケミカルヒートポンプにおけるフィン挿入型固体反応層の伝熱解析", 化学工学論文集, Vol.18, No.5, pp.669~676 (1992)
- 3) 小倉裕直ら, "Ca(OH)₂/CaO系ケミカルヒートポンプにおける脱水蓄熱性能の検討", 化学工学論文集, Vol.19, No.3, pp.553~557 (1993)
- 4) 小倉裕直ら, "CaO/H₂O/Ca(OH)₂系反応を利用した冷熱生成の検討", 化学工学論文集, Vol.19, No.6, pp.941~946 (1993)