CaBr₂/H₂O 系固液水和反応を利用したケミカル蓄熱器に関する基礎研究 Fundamental studies on chemical evaporator using CaBr₂/H₂O liquid-solid hydration

○ 桑田 和輝 (名古屋大) 正 小林 敬幸 (名古屋大) 鬼頭 毅 (名古屋大)
布施 卓也 (デンソー) 岡村 徹 (デンソー) 早瀬 友宏 (デンソー)

Kazuki Kuwata, Noriyuki Kobayashi, Tsuyoshi Kito, Takuya Fuse, Toru Okamura, Tomohiro Hayase
Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

DENSO CORPORATION, 500-1, Minamiyama, Komenoki-cho, Nisshin, Aichi 470-0111

In this study, CaBr₂ liquid-solid hydration is applied for heat storage without heat exchanger. Two experiments of the reaction were conducted. The amount of generated vapor in equilibrium state was evaluated. The vapor was generated instantly in this reaction. The maximum vapor of 6.5 mol/L-solution could be generated, and its COP was 0.12. The regeneration of CaBr₂·2H₂O completed after 320 seconds at the temperature of 190 °C and the salt layer thickness of 1 mm. In other cases, the reaction times were all longer than that in the above condition, due to detachment of the layer from the heating surface and high thermal resistance.

Key Words: chemical heat storage, CaBr₂, liquid-solid hydration

1. 緒言

近年のエネルギー問題を背景に、エネルギーの効率的な利用が求められている。蓄熱技術はプロセスで生じた排熱の有効的な利用方法として着目されている。蓄熱技術の実用化に向けた課題として、高出力化と小型化の両立が挙げられる。放熱時には、熱交換器を利用して加熱対象に熱を供給するため、熱交換器の性能は出力を左右する要因の一つである。しかし、熱交換器の高性能化は装置の大型化と装置の有する顕熱の増加につながる。そこで、熱交換器を利用しないシステムが報告されている。Fig.1 にシステム図を示す。

Fig.1 固液反応を利用した蓄熱器のシステム図

蓄熱器本体と作動媒体である水の貯蔵容器で構成されている。蓄熱器には蓄熱材が充填されている。蒸気生成時には、蓄熱器内で蓄熱材と水が反応する。発生する熱は同系内の水の蒸発潜熱として利用される。生成した水蒸気は後段のプロセスにてさまざまな方法で利用可能である。一方再生時には、排熱を利用して蓄熱器内で吸熱反応が生じる。脱離する水蒸気は圧力差を駆動力として蓄熱器外に移動し、凝縮させて液体の状態では貯蔵する。このシステムでは吸着材が蓄熱材料として利用されている。熱交換器を利用せず、吸着熱を直接水に供給し、熱を水蒸気の形態でとりだすため、高出力化と小型化が期待できる⁽¹⁾。

本研究では上記システムの吸着材に代わり、熱容量が比較的小さく、水との可逆反応性に優れ、発熱量が大きい

CaBr₂を蓄熱材料として選定した。以下に反応式を示す。

本報では、上記反応系について、蒸気生成量のポテンシャルと蓄熱時の CaBr₂ 水和物の再生時間を評価した。

2. 蒸気生成試験

選定した反応系について、平衡的な生成水蒸気量を実験により評価した。実験装置を Fig.2 に示す。

Fig.2 蒸気生成試験装置

実験装置は反応器とバッファータンクで構成されている。反応器は断熱構造の金属容器であり、底部に CaBr₂ の粉末試料を充填した。水蒸気の凝縮を防止するために、反応器、バッファータンクおよびそれをつなぐ配管が高温の恒温槽内に納められている。さらに水供給ラインと排気ラインで全体システムが構成されている。

装置全体を真空状態にして、反応器上部から水を供給すると、内部で発熱反応が開始し、溶液から蒸気を発生する。反応器 - タンク間のバルブを開くと、圧力差によって水蒸気が移動する。平衡状態の時に到達した圧力と装置全体の容積から、水蒸気を理想気体と仮定して生成水蒸気量を算出した。実験は試料と水の比率の条件を変えて行った。

例として、M=5.1 の条件での装置内の圧力変化を Fig.3 に示す。ただし M[mol-H₂O/mol-CaBr₂] は CaBr₂ 量当たりの加水量を表す。実験開始から 38 秒後に反応器 - バッファータンク間のバルブを開いたため、反応器内圧が急激に下がると同時にバッファータンク内の圧力が上昇している。開始直後から蒸気の生成が始まり、200 秒で装置内の圧力は 26kPa に達している。これは平衡時の水蒸気量の 91%に相

当し、瞬時に蒸気の生成が可能であることを示している。

Fig.3 装置内の圧力変化(M=5.1)

また、平衡時の水蒸気生成量を Fig.3 に示す。COP は成績係数を表し、以下の式を用いて算出した。

$$\text{COP} = (\text{放出熱量}) / (\text{再生に必要な熱量}) \quad (2)$$

ただし、再生熱量は実験結果と平衡条件を考慮して概算した値を使用した。

Fig.3 平衡時の水蒸気生成量と COP

水蒸気の生成量は熱量および物質量のバランスで決定される。反応熱量から溶液の温度上昇に使用される顕熱量を差し引いた分が、蒸気の生成に使用される。加水量が増加すると反応熱量は増加し、最大反応熱に漸近していく。しかし、同時に溶液体積と再生に必要な熱量は加水量に比例して増加するため、生成水蒸気量は図のようにピークを示す。本実験では、M=5.1 の時、蒸気生成量と COP とともに最大となり、それぞれ 6.5mol/L-solution、0.12 であった。

3. CaBr₂ 水和物の再生試験

より低温の熱源を用いて短時間で蓄熱材の再生が可能ならば、本蒸発器の適用先の幅は広がる。本実験では、再生過程(溶液→無水和物)の中で二水和物→無水和物の領域を対象とした。この領域は平衡上の再生温度が高く、再生時間の多くを占めると考えられるためである。

本実験では、CaBr₂・2H₂O 充填層の再生時間を、容量法により評価した。脱離した H₂O を 20℃で凝縮させる場合、平衡上反応器の温度を 155℃以上にすることにより、CaBr₂・2H₂O は無水和物まで再生可能である。実験装置は、反応器、恒温槽、バッファータンク、蒸発器、真空ポンプで構成される。反応器の底部に CaBr₂・2H₂O の薄層を形成

し、再生熱源として高温の恒温槽を用いた。反応器をバッファータンクに接続し、タンク内の圧力変化より反応率を算出した。

実験条件ならびに実験結果を、それぞれ Table.1, Fig.5 に示す。Fig.5 の曲線の傾きが再生速度に相当する。(A), (C), (D)では、再生の進行に伴って反応速度が大きく低下し、再生の完了に長時間を要することが見受けられる。また、反応中に試料の伝熱面からの剥離が観察された。そのため伝熱面との接触熱抵抗が増大したことにより、反応速度が低下したと考えられる。一方、(B)でも同様の現象が見られた。しかし、平衡上の再生温度との温度差が大きく、充填量が少ないため、反応速度はほとんど変化せず 320 秒で再生した。短時間での蓄熱材の再生には、試料の形状的な変化を考慮した試料層の設計が必要となる。

Table.1 再生試験の条件

	充填層厚み [mm]	CaBr ₂ 量 [g]	充填率 [-]	熱源温度 [℃]
(A)	1	1.1	0.23	170
(B)	1	1.1	0.23	190
(C)	2	4	0.43	170
(D)	2	4	0.43	190

Fig.5 反応率の経時変化

4. 結言

本研究では、熱交換器を利用しない蓄熱システムの反応系として CaBr₂/H₂O 系固液水和反応を選定した。選定した反応系について、二つの実験を行い、次の結果を得た。

- ・平衡的な水蒸気の生成量を実験により評価した。装置内の圧力変化から、本反応系が短時間で蒸気の生成が可能であることが示された。また、平衡時の生成水蒸気量は M=5.1 近傍で最大となり、6.5mol/L-solution であり、COP は 0.12 であった。
- ・CaBr₂ 水和物の再生試験を行った。再生熱源と平衡上の再生温度との温度差が大きく、充填量が少ない条件では、320 秒での再生を確認した。一方、温度差が小さい、もしくは充填量が多い場合には、再生の完了に長時間を要した。反応中の試料層の伝熱面からの剥離が確認されたため、この影響が大きいことが考えられる。

参考文献

- (1) 中曾浩一ら、Journal of Japan Society of Energy and Resources, Vol.32, No.5