



Title	CaOを用いた三反応型化学蓄熱システムに関する研究
Author(s)	近久, 武美; Chikahisa, Takemi; 村山, 正 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 141, 61-71
Issue Date	1988-07-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42124
Type	departmental bulletin paper
File Information	141_61-72.pdf



CaO を用いた三反応型化学蓄熱システムに関する研究

近 久 武 美 村 山 正 三 橋 太

(昭和63年 3 月31日受理)

Numerical and Experimental Evaluation of Energy Storage Systems with CaO-CaS-Ca (OH)₂ Chemical Reactions

Takemi CHIKAHISA, Tadashi MURAYAMA and Futoshi MIHASHI

(Received March 31, 1988)

Abstract

This paper describes the possibility of heat storage systems with CaO-CaS-Ca (OH)₂ chemical reactions. The cycle consists of three chemical reactions; one is an endothermic reaction in a storage mode, and two is an exothermic reaction in a heating mode. The analysis is performed by numerical simulation with an assumption of chemical equilibrium in each vessel.

As a result, the possibility of a very high temperature extraction was seen in the numerical analysis. However, the experiment showed a difficulty in one of the three reactions. The promotion of the reaction is the major problem of this system.

1. 序 論

蓄熱方式は、潜熱や顕熱を利用した直接蓄熱方式と、化学反応熱や希釈熱等を利用した化学蓄熱方式とに大別される。このうち化学蓄熱は、熱の放散による損失がほとんど無いことから、長周期蓄熱にとって有利な条件を備えている。また、反応熱も大きいので、蓄熱槽容積を小さくできる可能性がある。

通常、化学蓄熱では一つの可逆反応を利用したものが多く、その代表的なものとして以下の反応がある。



$$T_1 = 823\text{K} : \Delta H = 99.7\text{kJ/mol}$$

Ca(OH)₂は、無害で容易に入手し得る物質であるので、我が国はもとより米国や仏国などで多くの試みがなされている¹⁻⁵⁾。

これに対して本研究は、長周期蓄熱の新しい方法として、3つの化学反応を組み合わせた三反応型化学蓄熱を対象とし、その可能性について検討を行ったものである。三反応型化学蓄熱とは、クローズドサイクルを形成する3本の化学反応から構成されており、蓄熱時には一本の吸熱反応

を、また、放熱時には2本の発熱反応を進行させるようになっていいる。三反応型化学蓄熱の主な特徴は、可逆反応を利用した蓄熱システムに比べると取り出し得る熱量は少ないが、蓄熱時の熱源温度よりもはるかに高い温度まで、冷たい外界の熱源を利用して昇温し得ることである。

本研究では、CaO-CaS-Ca(OH)₂系の反応を対象として、その熱力学的な作動特性について数値解析を行ったほか、簡単な実験をも行った。

2. 三反応型化学蓄熱システムの原理と特徴

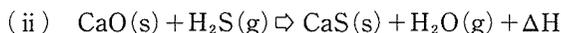
本研究で用いた反応は以下の通りである⁶⁾。

蓄熱時

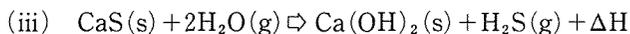


$$T_1 = 823\text{K} : \Delta H = 99.7\text{kJ/mol}$$

放熱時



$$T_2 = 1073\text{K} : \Delta H = -66.2\text{kJ/mol}$$



$$T_3 = 300\text{K} : \Delta H = -46.1\text{kJ/mol}$$

図1はこの反応の平衡定数と温度の関係を示すものである。図において、反応は平衡定数の対

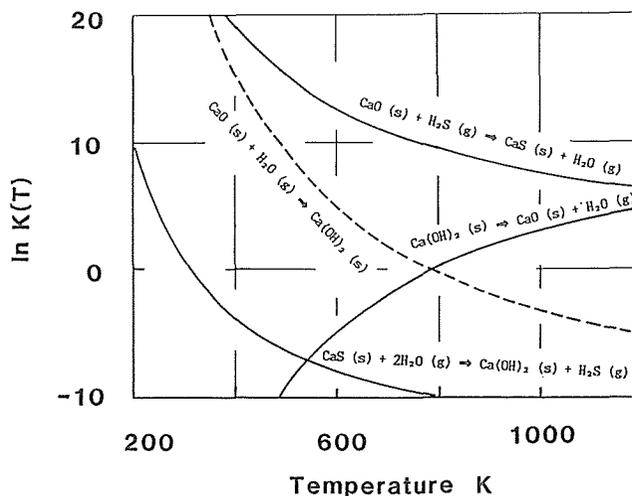


図1 CaO-CaS-Ca(OH)₂系反応の平衡定数と温度の関係

数が正となる温度領域で進行するので、蓄熱時における(i)の反応は、約800K以上の温度領域で進行するものと言える。同様に、放熱時の低温側の反応(iii)は、約320K以下の温度領域で進行し、熱負荷を取り出す高温側の反応(ii)は2000K以上の非常に高い温度領域でも進行する可能性があることがわかる。したがって平衡論的には、低熱源温度が低いほど(iii)の反応量が増加し、H₂Sの供給が盛んとなるため(ii)の反応も促進され、高温側の反応温度が上昇して、いわゆる逆ストープ的な効果を期待することができる。

一方、図中の破線で示した反応は、蓄熱時の反応の逆反応であり、1つの可逆反応では約800K以上に反応温度を上げられないことが示されている。それに対して、三反応型では、非常に高い温度まで反応を進行させられるのが明らかである。

図2は、各反応の単位モルあたりの反応熱と温度との関係を示したものであり、CaOの水和反応の発熱量に関しては、同様に破線で示してある。図から、単位モル当りの発熱量に関しては、

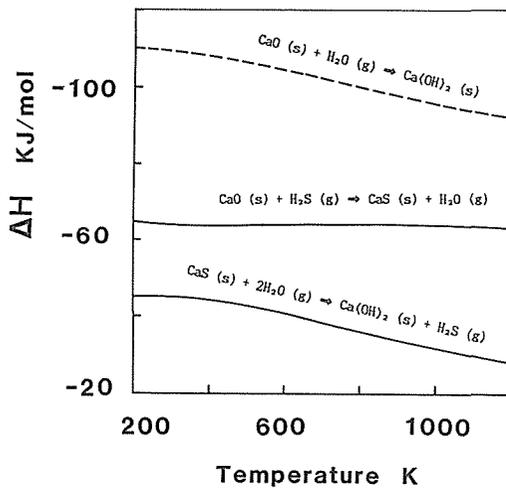


図2 CaO-CaS-Ca(OH)₂系反応の反応熱と温度の関係

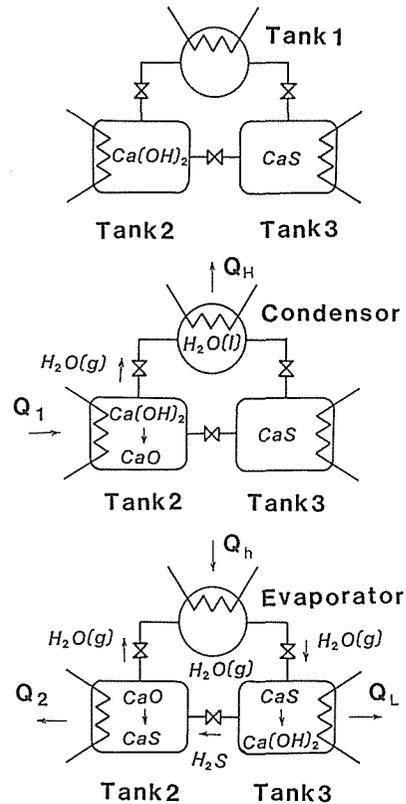


図3 三反応型化学蓄熱システムの蓄熱及び放熱サイクル

三反応型の高温反応よりも、CaOの水和反応の方が多量の熱を取りだし得ることがわかる。したがって、三反応型では高い温度まで昇温し得るものの、発生熱量は可逆反応型に比べて小さくなる。

次に、三反応型化学蓄積システムの作動サイクルの概略を図3に示す。初期状態では容器2にCa(OH)₂を、また容器3にCaSが封入されている。蓄熱時には容器2を加熱して、Ca(OH)₂に脱水反応を起こさせてCaOを生成させる。同時に生成するH₂O(g)は容器1へ導き、凝縮させて蓄える。

一方、放熱時には、容器1は蒸発器として働き、発生したH₂O(g)を容器3に導きCaSとの間に反応を起こさせる。この場合、容器3は低温側の反応容器となっており、低熱源に熱を捨てて反応を進行させる。生成したH₂S(g)は、熱負荷を取り出す反応容器2に導き、CaOと反応させる。容器2での反応熱は、高温の熱負荷として利用される。容器2、3の反応が十分進行すると、容

器2は全量CaSに、また容器3は全量Ca(OH)₂になり、初期状態と同様な状態になってサイクルを終了する。但しこの場合、それぞれの容器内の組成は始めのものと逆になっているので、次のサイクルでは作動ガスを逆に流さなければならない。

以上のように、三反応型化学蓄熱は、放熱時に例えば冬の冷たい外気のように低熱源を利用することによって、蓄熱時の熱源温度よりも高温の熱が得られる可能性があり、単一の可逆反応では得られない特徴的なシステムを構成し得るものと考えられる。

3. 数値解析

3.1 三反応型化学蓄熱の解析モデル

図4に、本研究で用いた三反応型化学蓄熱システムの、放熱時におけるシステムモデルを示す。

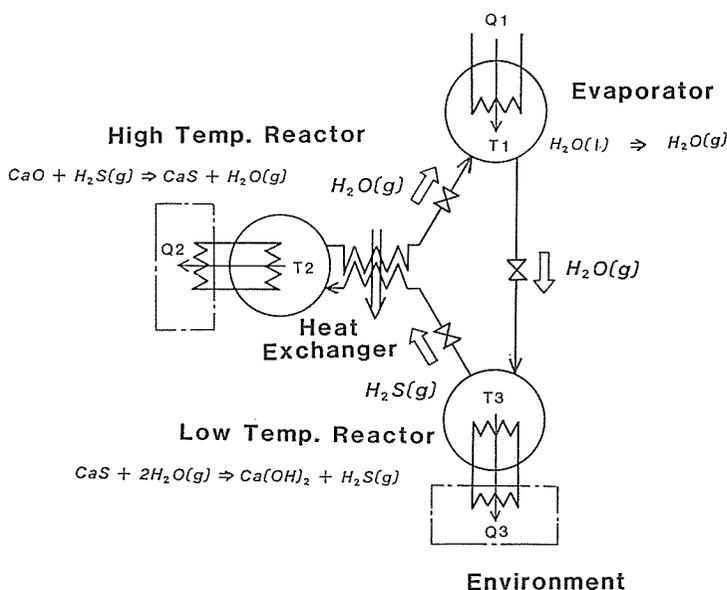


図4 数値解析で用いたシステムモデル

図において、右上の容器は蒸発器、左側の容器は高温側反応容器、また右下の容器は低温側反応容器にそれぞれ対応している。各容器内で生成される作動ガスは、図中の矢印のように移動するものとした。また、このモデルでは、低温側反応容器と高温側反応容器との間に熱再生のための熱交換器を設置した。

システムの非定常な状態を解析するにあたって、簡単のために次の様な仮定を行った。

1. 反応容器内における化学反応は十分に速く、容器内の反応、及び生成ガスのモル分率は、その温度での平衡状態になっている。
2. 各反応容器では、所定の反応のみが進行するものとする。
3. パイプラインでの熱損失、及び容積は無視できる。
4. 熱交換器、及び反応容器構成材の熱容量は無視できる。
5. 各容器内の温度は均一である。

6. 各容器内のガスは理想気体であり、均一に混ざりあっている。
7. 各容器間の圧力差は小さく、無視できる。

以上の仮定に基づいて、化学平衡式、作動ガスの連続の式、蒸気圧に関する Antoine の式⁷⁾、状態方程式、各容器内のエネルギー式、および比熱式等の熱力学的諸式を用いて、システムの状態を算出する解析プログラムを作成した。本プログラムでは、導出した連立微分方程式を解くにあたり、ルンゲクッタ法を用いた。計算では、導出した式の数と未知数との関係上、蒸発器に与える熱量、及び蒸発器から送風機によって低温側容器に流入する作動ガス流量の2つのパラメータを、初期条件として与えることにした。

3.2 解析結果

3.2.1 低熱源温度の影響

まず、低熱源としての外界温度が、システムに与える影響について調べてみた。計算の初期条件として、蒸発器に与える熱量を500W、送風機流量を1mol/min、低温側、及び高温側容器間の再生用熱交換器における熱通過有効度を80%、CaO 及び CaS の初期封入量をそれぞれ10molとした。また、ここでの解析では、高温側容器から熱負荷を取り出さず、容器は完全断熱されているものとして、その温度上昇の傾向について調べてみた。ただし、低温側反応容器内の温度は、外界との熱交換量を大きくすることによって、外界温度とほぼ一致させるようにした。

図5において上の図は、高温側容器の温度変化を、また下の図は、高温側反応における単位時間当りの発生熱量を、それぞれ経過時間に対して示したものである。なお、図中のパラメータ T_s は外界温度であり、 T_s がそれぞれ250, 270, 300K の場合の計算結果をプロットした。

前節において予測したように、いずれの場合にも、常圧下における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水反応温度

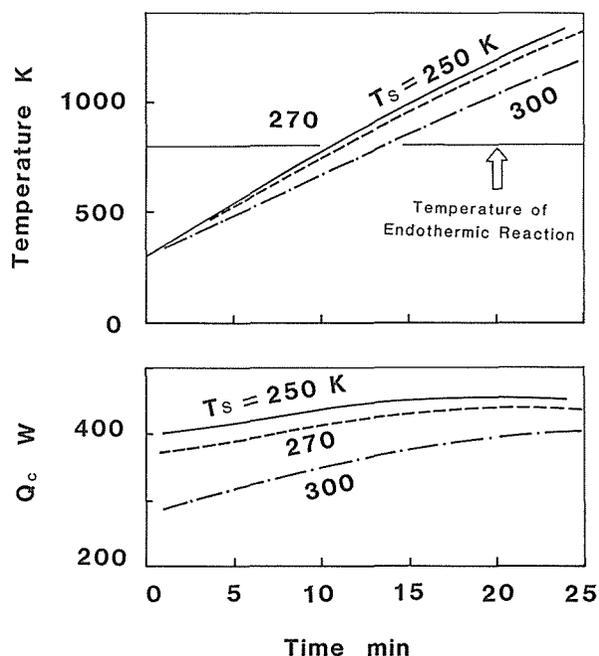


図5 低熱源温度による高温側容器内温度変化および発生熱量の差異

である800Kよりも、高温側反応容器の温度を上昇させられることがわかる。さらに、低温側容器での反応は、平衡論的には低熱源温度が低いほど反応が活発化し、それに伴って高温側容器内の温度が上昇しており、いわゆる逆ストーブの効果が認められる。

次に、この温度上昇の限界について明らかにするために、蓄熱材の初期封入量を多くした場合について解析を行った。

3.2.2 蓄熱材の初期封入量の影響

図6に、前節の場合よりも蓄熱材の初期封入量を多くした場合における高温側容器内の温度変

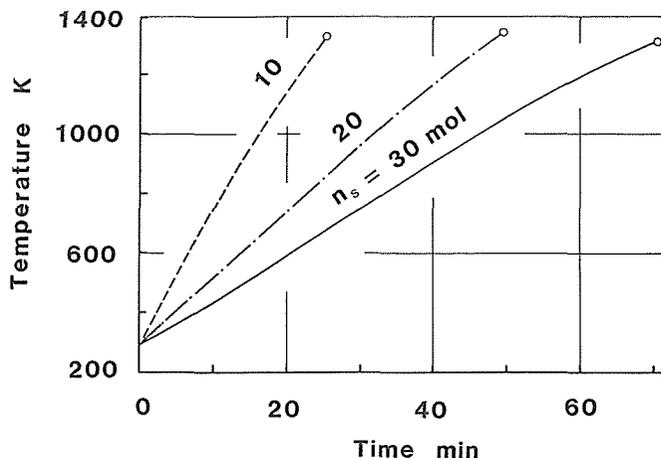


図6 蓄熱材の初期封入量による温度変化の差異

化を示した。解析は先と同様に、高温側容器から熱負荷を取り出さず、容器は完全断熱されているものとして行なった。なお図中のパラメーター n_s は、CaO 及び CaS の初期封入量であり、 n_s がそれぞれ10, 20, 30mol の場合の計算結果を示した。低温側反応容器内の温度は、ほぼ270Kとなっている。図中の曲線の終点は、CaO 及び CaS が全量消費されて反応が終了したことを表している。

図から明らかな様に、蓄熱材の初期封入量を多くしても、放熱温度の最大値は、ほぼ一定となることがわかる。これは、封入量を増した場合、反応時間は長くなるものの、反応容器内の熱容量が大きくなるため、温度上昇が緩やかになることによるものである。したがって、容器内の温度を上げるには、資材の量を増やしてもほとんど効果がないことが明らかとなった。そこで次に、高温側容器内を予熱した際の効果について計算を行った。

3.2.3 高温側反応容器内の初期温度の影響

図7に、高温側容器を予熱した場合における高温側容器内の温度変化を示した。解析は先と同様に、高温側容器から熱負荷を取り出さず、完全に断熱されているものとして行なった。なお、図中のパラメータ T_{2s} は、高温側反応容器内の初期温度であり、 T_{2s} がそれぞれ500, 750, 1000K の場合の計算結果を示している。なお、低温側反応容器内の温度は、約270K に保たれているものとして計算を行なった。

高温側反応の平衡定数は、図1で示したように温度が高い領域においても十分に大きいので、容器内を予熱することによって、蓄熱温度よりも遙かに高い1700K以上の高温を得られる可能性

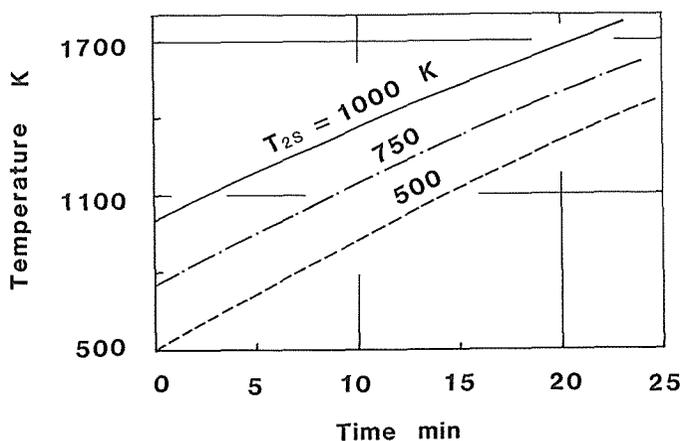


図7 高温側反応容器の予熱効果

がある。但しこの場合、化学物質の比熱の上昇や平衡定数の低下等の影響から、温度の上昇量は若干小さくなっている。

以上の結果から、高温側容器の予熱は、容器内の温度を十分に高める上で極めて効果的であることが明らかとなった。

3.2.4 放熱温度に対する取出し可能な熱負荷量の変化

ここでは、高温側反応容器の放熱温度を任意に設定した際の利用可能な熱量について考察する。ただし出熱は、高温側容器内の熱交換器を介して外部に取り出すものとした。計算に際しては、高温側容器内の温度が放熱温度と一致した時点で放熱を開始し、その後一定温度に保たれるものとした。低温側反応容器内の温度は、前節と同様に270Kに保たれているものとして計算を行なった。

図8は、放熱温度 T_F をそれぞれ400, 500, 600Kとした際の、高温側反応容器内から取り出し

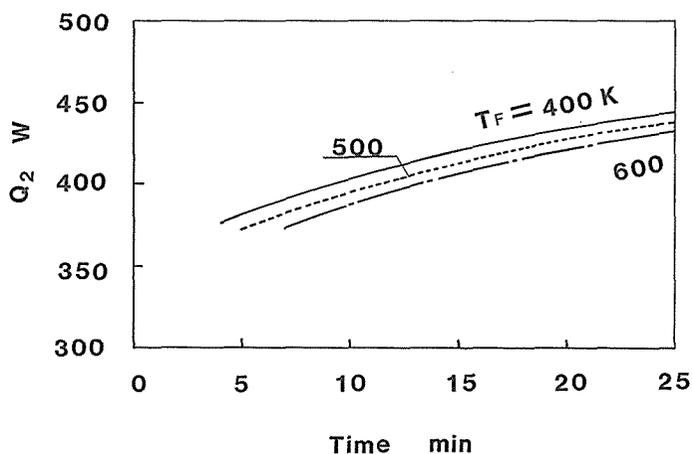


図8 放熱温度による発生熱量の差異

得る熱負荷量を、経過時間に対して示したものである。 T_F が400, 500, 600Kの場合における放熱開始時間は、各々3分、5分、7分後となっている。また、図から明らかなように、放熱温度を低く設定した方がより多くの熱量を得られる事がわかるが、これはシステム全体のエクセルギが増加しないことから理解できる。

以上、本解析により、三反応型化学蓄熱システムの特徴と可能性について明らかにすることができたが、ここで、次に本数値計算法における問題点について考察する。本研究では、上記の反応例に対する反応速度定数が不明であったので、化学平衡論に基づいた解析を行った。従って、非常に速度の速い反応以外では、解析結果とのずれが大きくなるものと考えられる。また本解析では、各容器内で定められた反応のみが進行するとしたが、実際には他の容器内と同様な反応や、凝縮等の反応も起こるものと思われる。例えば、低温側容器内では、 $H_2O(g)$ の凝縮が起こることが考えられる。この場合の反応は、次のようになる。

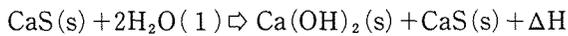


図9に、上述の反応における平衡定数、及び、反応熱と温度との関係を示す。図から明らかなように、上記の反応は吸熱反応であり、約500K以上の温度領域において進行するものと考えられる。従って、本解析に用いた温度領域で反応を円滑に進行させるためには、凝縮水ではなく水蒸気を用いなければならない。

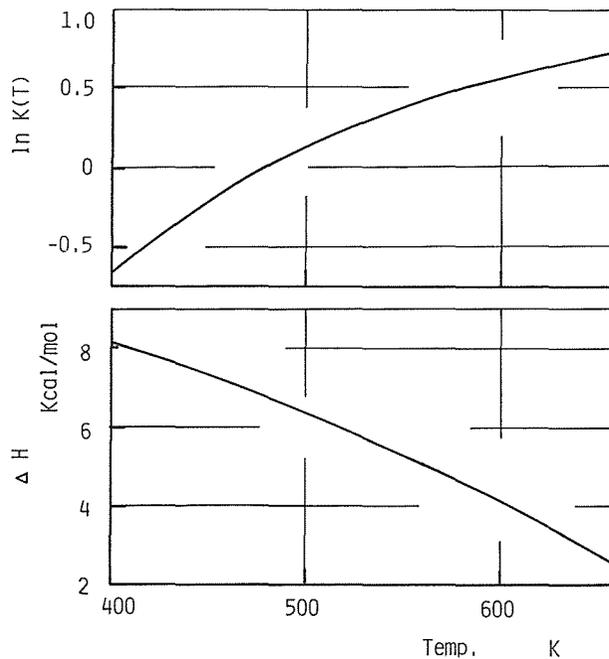


図9 CaSと水を反応させた際の平衡定数及び反応熱

4. 実 験

4.1 実験装置

実験装置の概略を図10に示す。反応容器としては、直径30mm、長さ300mmのガラス管(PIREX)を使用した。図において、左の容器は蒸発器、上の容器は低温側の反応容器、そして中央の容器は高温側の反応容器にそれぞれ対応する。反応によって生成する $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ は、蛇管冷却管によって凝縮させた。また高温側の反応容器には、100mm程のグラスウールの断熱材を巻きつけて保温した。作動ガスの導入管としては、多数の流入口を開けた銅パイプを使用した。さらに、資材によって流入口が詰まることを防ぐ為に、導入管の回りに目の細かい金網を巻いた。容器内の温度の測定は、銅パイプに取り付けた直径0.35mmのCA熱電対により、容器内の5点について行った。測定位置は、反応容器内の入口から30、90、150、210及び270mmの各点とした。また温度の記録には、ハイブリッドレコーダーを使用した。反応容器内には、通気を良くする目的で、ポーラス状のガラスビーズ(直径3mm)を資材とともに混入した。

低温側の反応に用いられる $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ は、アルコールランプにより加熱される蒸発器から発生させた。この際、流量は蒸発器中の水の重量の変化から測定した。

なお、低温側容器において生成される $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ が室内に流出しない様に、実験装置はアクリル板で囲い、更にアクリル容器内の $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ は、送風機で室外に排気するように工夫した。

4.2 実験結果、および考察

図10のような実験装置を用いて、三反応型システムの運転を試みたが、十分な反応の進行が認められなかった。そこで、高温側及び低温側反応に関する実験を個別に行い、検討を加えることにした。

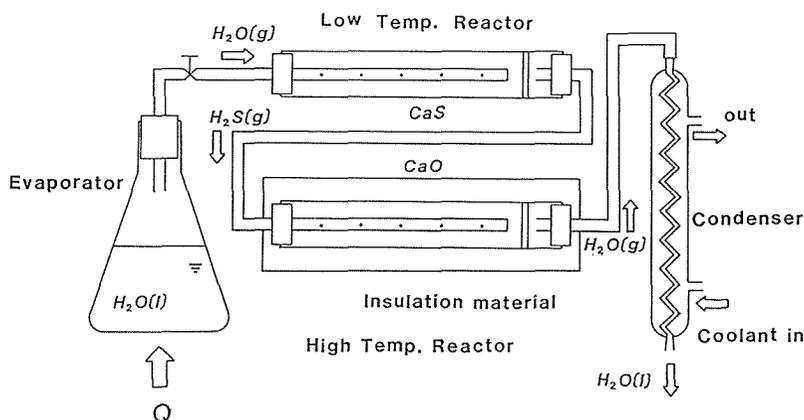


図10 実験装置の概略

高温側反応に関する実験は、 $\text{CaO}(\text{s})$ を封入した容器に $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ をボンベから流し、その際の温度変化を観察することにより行った。図11はその結果であり、容器中の5点の温度変化を経過時間に対して示したものである。図中の番号は、熱電対の取り付け位置であり、反応容器の入り口からの順になっている。この場合、 $\text{CaO}(\text{s})$ の初期封入量は、24g (0.43mol) とした。実験では、図中の破線の領域でボンベから $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ を流量1l/minで5分間反応容器に供給した。なお、 H_2S

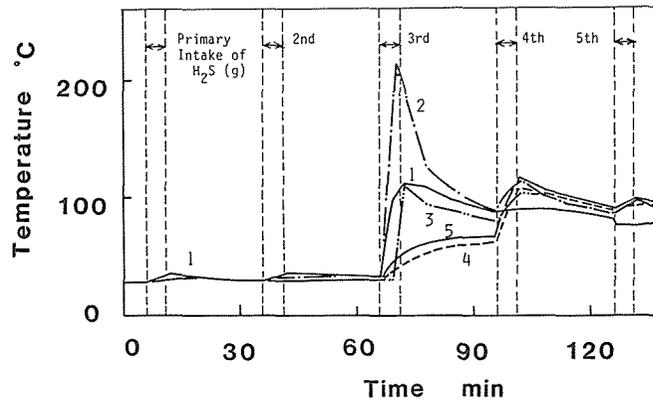


図11 高温側反応容器内の温度変化

(g)の供給は30分間隔で繰り返したが、これは、連続的にガスを供給するよりも、間欠的に行う方が反応が生じやすくなる傾向があったためである。

図から明らかなように、 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ の供給開始初期では、前回の実験と同様に容器内の温度上昇量は少なく、 7°C 程度しか温度の上昇は認められなかった。しかし、 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ の供給を3度繰り返した時点で反応が急速に起っており、反応容器内の温度は 210°C 以上まで上昇した。また、4、及び5回目の $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ の供給により、容器内の温度は上昇する傾向を見せたが、3回目の供給による温度以上に温度が上昇するまでには至らなかった。

以上のことから、高温側の反応は十分に進行し得るものであるが、反応が開始するまでには準備期間が必要であり、その間は $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ を連続的に流し続けたいほうが良いことが明らかとなった。

次に低温側反応に対する実験を常圧下において試みた。これは、 CaS 容器中に水蒸気を供給し、発生したガス成分を分析することにより行った。実験の結果、低温側の反応速度は極めて遅く、十分な反応の進行が認められなかった。したがって、この反応の促進が三反応型システムの課題であると言える。

この反応を進行させる方法として、平衡論的に考慮すれば、反応温度を下げることに、反応容器内の圧力を上げることが考えられる。しかし、反応温度を下げれば反応速度が小さくなるほか、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の凝縮が起る。また、容器内の圧力を上げて、同様に $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ が凝縮し易くなる。平衡論的には、先に示した通り常温では水と CaS とは反応しないので、 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ を得るためには水蒸気を用い、さらに触媒等を用いて活性化エネルギーを下げる必要があると言える。

5. 結 論

$\text{CaO}-\text{CaS}-\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系の三反応型化学蓄熱に関して、数値解析および実験を行った結果、以下のことが明らかとなった。

1. 容器内の資材を予熱することによって、蓄熱温度よりもはるかに高い 1700K 以上の高温が得られる可能性が示された。
2. 低熱源温度が低いほど放熱温度が上昇し、いわゆる逆ストーブ的な運転が可能であることが

明らかになった。

3. 高温側容器から熱負荷を取り出す場合、放熱温度を低く押さえるほど、多くの熱量が得られることが示された。
4. 実験の結果、低温側の反応速度は極めて遅く、この反応の促進がこれからの課題であることが明らかになった。

最後に、本研究に対して多大の援助を頂いた森永エンジニアリング(株)、および本研究の遂行に終始協力していただいた当研究室の長内直也君（学部4年生）に感謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) 藤井, 石根, 他 2 名: 日本太陽エネルギー学会第 1 回研究発表会論文集 (1975) p. 61; 特公昭54-029311.
- 2) I. Fujii & K. Tsuchiya: *Alternative Energy Sources IV*, 1. 285 (1983) ANNABOR SCIENCE.
- 3) A. Kanazawa & Y. Arai: *Solar Energy*, 27 (1981) p. 289.
- 4) Sandia Laboratories energy report, SAND 79-8199, Rockwell International (1980).
- 5) P. Achard et al: *Utilisation de la Chaux pour un Stockage de Chaleur Intersaisonnier CEMP (ESA816)* (1981)
- 6) S. Fujii et al: *J. Chem. Eng. Japan*, 10, 224 (1977).
- 7) Antoine, C: *Compt. Rend.*, 107, 681, 778 (1888).