

金属多孔体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 担持化学蓄熱材の開発 — 水和反応性に及ぼす前処理条件の影響 —

[研究代表者] 渡辺藤雄 (総合技術研究所)

[共同研究者] 架谷昌信 (機械学科)

研究成果の概要

$\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系化学蓄熱・化学ヒートポンプ用蓄熱材の繰返し蓄熱/放熱による反応性低下と伝熱抵抗の増大を抑制しうる金属多孔体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 担持化学蓄熱材を提案し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーの真空加圧含浸法による高密度 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 担持蓄熱材を試作し、本試料の前処理条件による水和反応性評価を行った。

金属多孔体の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 担持量は繰返し担持回数が増大に伴って増大し、繰返し 5 回程度ではほぼ飽和に達すること、担持割合はスラリー粘度の低下に伴って増大することを認め、最大担持割合 58.6vol% を得た。この蓄熱材の実使用に鑑み、500℃の低温脱水処理を行った試料について水和反応性評価を行った結果、水和反応率は 45% 程度となること、ならびに 10 回の繰返し水和反応後の試料で十分な形状安定性が確認された。

研究分野: エネルギー変換工学

キーワード: 化学蓄熱, 化学ヒートポンプ, 金属多孔体, 酸化カルシウム, 水和反応, 低温脱水

1. 研究開始当初の背景

エネルギー資源・環境の観点から 100~400℃程度の中・低温排熱の高度利用技術開発が必須かつ急務の課題とされている。

固体卑金属化合物(CaO , MgO , CaSO_4 など)は水を作動媒体とする高密度中・低温化学蓄熱材として機能する。そのため、これを利用する化学蓄熱・化学ヒートポンプ(CHP)はエネルギー高効率利用技術確立のための不可欠な熱機器に位置づけられる。この観点から、わが国や欧米先進国を中心にその高性能化開発研究がなされている。従来の研究では CHP 開発の主課題の一つとなる使用蓄熱材の高性能化, 反応促進のための熱交換型蓄熱器改善, を中心とする開発研究が展開されている。しかし、次の2点の課題解決の困難性からその実現は未達成である。

1) 繰返し蓄熱・放熱による化学蓄熱材の凝集もしくは焼結による反応性劣化

2) 化学蓄熱材の体積変化による蓄熱器の合理的設計の困難性

本研究では、 CaO 系を対象とするカーボン多孔体

CaO 担持型化学蓄熱材を提案試作しその有意な水和反応性を確認した¹⁾。しかし、水和/脱水の 15 回以上の繰返しに対する耐久性劣化が新たな課題となることが示された。

2. 研究の目的

本研究では、あらたな金属多孔体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 担持化学蓄熱材を提案・試作し、その高密度 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 担持法および水和・脱水反応性の検討を行った。具体的には、前報²⁾と同様の金属多孔体を用い、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーの真空加圧含浸法による高密度 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 担持化学蓄熱材を試作した。つぎに CHP の実使用環境を考慮したこの試作蓄熱材の低温脱水(前処理)条件を変化させた系における繰返し水和反応性評価を行った。

3. 研究の方法

金属多孔体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 担持型蓄熱材の試作および水和反応性の評価では、空孔径 440 μm , 空隙率 0.930 の金属多孔体(20mm×20mm×3mm)を使用した。担持法として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリー真空加圧含浸法を採用した。本実験で

は、新たに粘度 11.8mPa・s の Ca(OH)₂ スラリー(スラリーA)を使用し、含浸を行った。水和反応性評価実験で使用した反応測定速度測定装置の概略を図1に示す。装置は蒸発器/凝縮器と反応器部が配管で繋がった密閉型構造である。蒸発器/凝縮器は恒温水槽中にあり、所定温度の水蒸気が生成される。反応器部は電気炉内に位置し所定温度の加熱ができる。実験は、1)あらかじめ系内を所定の脱水温度条件下で真空脱気し Ca(OH)₂ を CaO とする。2)反応部を所定の反応温度とした後、蒸発器から水蒸気を導入し、水和反応を行わせ、これに伴う重量変化を電子天秤により測定する。本測定では前報²⁾まで初回の水和反応に至る前段階に窒素雰囲気中、850℃の前処理を行っていたのに対して、新たに真空下、500℃条件下の低温脱水(前処理)を行い、これに引き続き 20℃相当の水蒸気圧、反応器温度 240℃の条件下の水和反応測定を行った。

4. 研究成果

4.1 Ca(OH)₂ 担持割合

スラリーA, 粘度 11.8 mPa・s を用いた金属多孔体による繰返し担持の多孔体体積基準担持割合の変化を図2に示す。繰返し担持回数の増大に伴って担持割合は増大し、9回の繰返しで担持割合はほぼ飽和する。この傾向は前報²⁾の空孔径、スラリー粘度の異なる系と同様に観察された。本系の最大担持割合は 58.6vol%となる。この最大担持割合について、前報²⁾の結果と併せて図3に示す。ここで、図中のスラリー試料 B, C の粘度はそれぞれ 105.9, 553.1 mPa・s である。最大担持割合は前報²⁾で指摘したように粘度の減少に伴って増大することがわかる。また、この最大担持割合の蓄熱材を使用した CHP での 7℃冷熱出力基準の熱出力は最大 30kW/m³ 程度になると試算され、この出力は冷熱生成吸着ヒートポンプの 5 倍程度となる。

4.2 水和反応速度

Ca(OH)₂ 担持割合 55vol%程度の金属多孔体型蓄熱材の 500℃脱水条件試料の水和反応性評価結果を図4に示す。反応は、初期の 10min 程度までは高速進行しその後緩慢に上昇する。反応時間 60min 基準の最大反応率

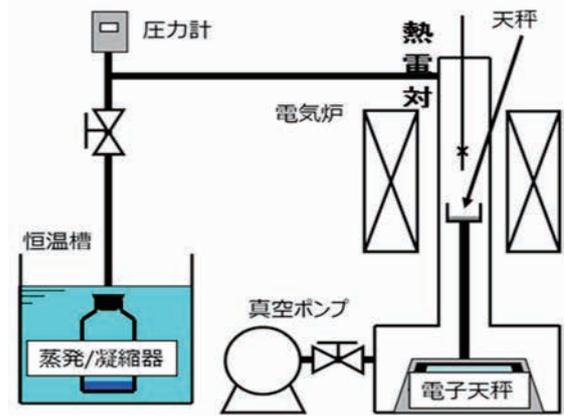


図1 反応速度測定装置(上皿天秤式クローズド型熱重量測定装置)

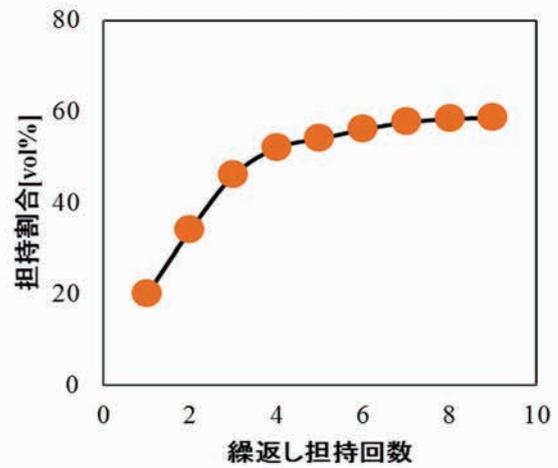


図2 繰返し担持割合の変化

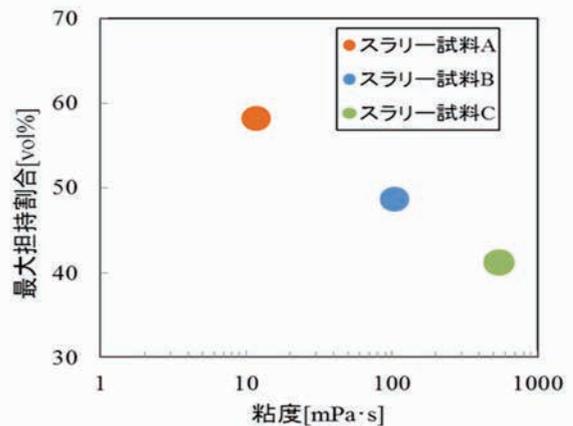


図3 スラリー粘度と最大担持割合

は繰返しにより増大し、繰返し 6 回程度でほぼ飽和し、最大反応率は 45%程度になる。この結果は前報²⁾の結果と大差がなかった。また、本試料の反応前、繰返し反応後の試料形状の目視観察を行った結果を図5に示す。

繰返し反応後も形状が十分に保たれていることが確認できる。

5. おわりに

Ca(OH)₂/CaO 系 CHP の高性能化を目的として、金属多孔体 Ca(OH)₂ 担持化学蓄熱材を提案し Ca(OH)₂ スラリー含浸担持による高密度担持の検討を行い、本法により最大担持割合 58.6vol%を得た。つぎに、本蓄熱材の水和反応性に及ぼす前処理条件の影響を検討し、500℃程度の脱水条件下の試料においても水和反応性が維持できること、またこの繰返し水和/脱水試料の形状安定性を確認した。

《参考文献》

- 1) 渡辺ら, 化学工学論文集、39 巻, 4 号, pp. 378-383, (2013)
- 2) 渡辺ら, 愛知工業大学総合技術研究所研究報告, 第 19 号, pp.119-120(2018)

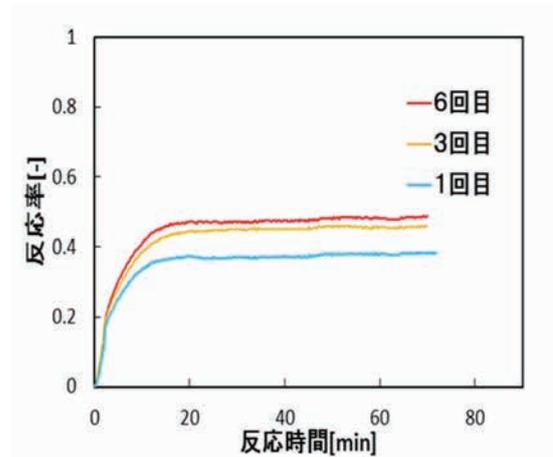


図4 繰返し水和反応速度の測定結果

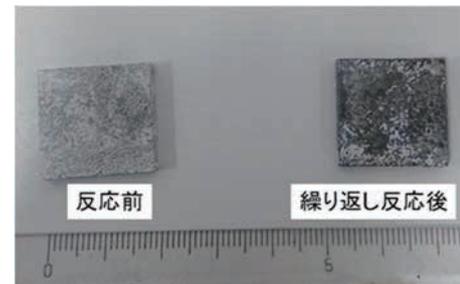


図5 反応前, 繰返し反応後の試料形状