

金属多孔体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 担持化学蓄熱材の開発

[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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 担持の検討および試作蓄熱材の繰返し水和反応特性の評価を行った。

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 40.2vol% を得た。またその水和反応率は 60% 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

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°C 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、空孔径の異なる 4 種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、この試作蓄熱材の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、空隙率が異なる 4 種の金属多孔体(20mm×20mm×3mm)を使用した。その構造特性を表 1 に示す。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、添加剤が異なる 2 種の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリー(スラリー A, B)を使用し、スラリー粘度 20-2000mPa・s の範囲の含浸を行った。水和反応性評価実験では前報¹⁾と同様の上皿天秤式クローズド型熱重量分析器による熱重量測定を行った。

4. 研究成果

金属多孔体(空孔径430 μm)に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 担持した前後の試料写真を図1に示す。担持後は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が空孔に分散担持されていることがわかる。スラリーA, 粘度20 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ を用いた4種の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。多孔体の種類によらず繰返し担持回数の増大に伴って担持割合は増大し、5回の繰返して担持割合はほぼ飽和する。この傾向はスラリーの種類, 粘度が異なっても同様に観察された。スラリーA, Bについて粘度と最大担持割合の関係を図3に示す。最大担持割合はスラリーの種類によらずスラリー粘度の低下に伴って増大し, 最大担持割合40.2vol%を得た。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 担持割合40vol%程度の4種の金属多孔体型蓄熱材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基準の反応率は空孔径の増大に伴って増大し, 最大60%程度になる。これは空孔径の増大に伴って水蒸気移動が容易になったことによる。初期反応速度は空孔径によらずほぼ同一であり, CaO 単体粒子のそれ²⁾と同程度である。同試料の10回の繰返し水和反応実験結果を図5に示す。2回目を除いて反応率, 反応速度に大差はない。また, 10回の繰返し水和反応後の試料では十分な形状安定性が確認された。

《参考文献》

- 1) 渡辺ら, 化学工学論文集, 39, 4号, 2013, 378-383
- 2) 架谷ら, 化学工学論文集, 11, 5号, 1985, 542-548

表1 金属多孔体の構造特性

金属多孔体	空孔径 [μm]	空隙率 [-]
1	430	0.93
2	310	0.90
3	160	0.86
4	50	0.84



図1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 担持前後金属多孔体

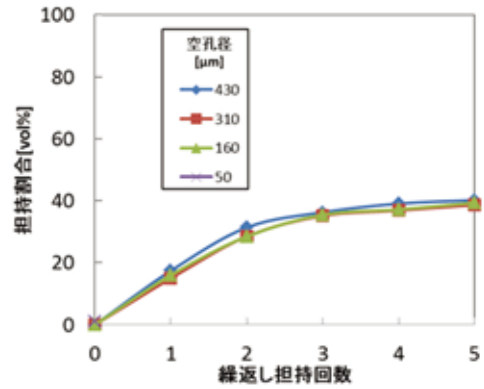


図2 担持割合の変化

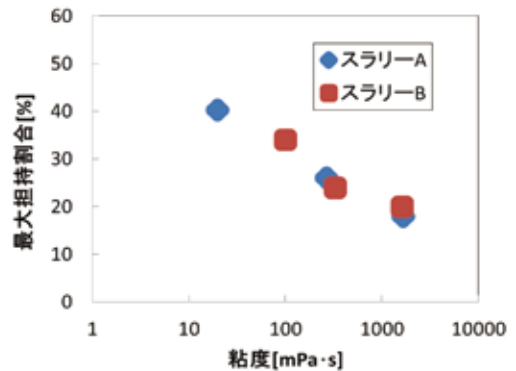


図3 スラリー粘度と最大担持割合

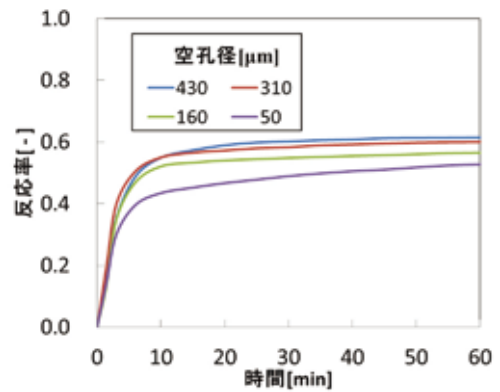


図4 水和反応速度-空孔径の影響

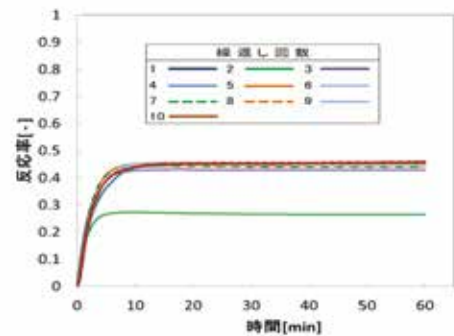


図5 繰返し水和反応の反応率