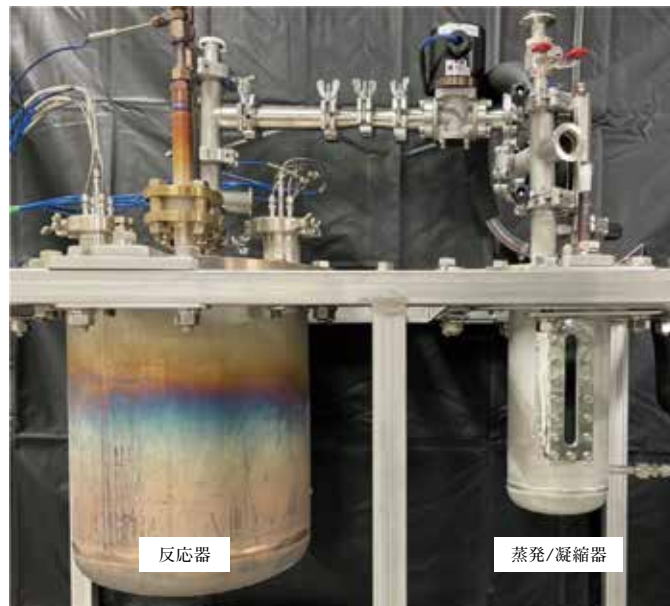


# 酸化カルシウムを用いた化学蓄熱技術の開発

## Development of Thermochemical Heat Storage Technology Using Calcium Oxide

●西村 宗樹\*      平田 一弘\*      中條 晃伸\*  
Motoki NISHIMURA      Kazuhiro HIRATA      Terunobu NAKAJYO



化学蓄熱装置の外観  
Experimental apparatus of thermochemical heat storage system

脱炭素社会実現に向けた再生可能エネルギーや省エネルギー技術の導入拡大の一環として、蓄熱技術の応用が期待されている。蓄熱技術の一つである化学蓄熱は、エネルギー密度(蓄熱密度)が高く装置サイズおよびコストの面で利点がある。当社では、この化学蓄熱のなかでも酸化カルシウム(CaO)の水和脱水反応を用いたCaO/H<sub>2</sub>O系化学蓄熱に着目し、蓄放熱動作の実証を行った。また、装置設計において性能に大きく関わる熱交換性能と気固反応性能の両立が課題となっているが、数値計算によりこれらの解析を可能とする蓄熱材反応計算モデルを開発した。これにより把握が困難であった化学蓄熱材の反応状態が予測可能となり、試作試験を実施することなく装置形状の違いによる性能への影響を事前評価できる基盤を作った。本報では、CaO/H<sub>2</sub>O系化学蓄熱の原理実証と蓄熱材反応計算モデルの開発について紹介する。

Thermal energy storage (TES) can help to reduce energy consumption and enhance shares of renewable energy to achieve decarbonized society. Thermochemical heat storage (TCS) technology has relatively high energy density among TES technologies making the system smaller and low-cost. TCS based on CaO/H<sub>2</sub>O which involves hydration/dehydration reaction of calcium oxide has been experimentally investigated in lab-scale to verify heat storage/release operation. To improve performance of TCS system, both heat exchange and solid-gas reaction are critical factors. Numerical analysis model that integrates those factors has been developed to simulate behavior of TCS materials during the reaction which is difficult to measure in actual tests. This report introduces lab-scale demonstration results of TCS based on CaO/H<sub>2</sub>O and numerical analysis model of TCS reaction.

### 1 まえがき

産業革命以後の世界平均気温上昇を2℃未満に抑えることで合意したパリ協定を踏まえ、日本政府は2050年までに二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の排出を実質ゼロとする脱炭素社会(カーボンニュートラル)を実現することを表明した。これを達成するには再生可能エネルギーの導入を大幅に拡大することで化石燃料の消費を削減することが重要である。しかし太陽光発電や風力発電はその特性から安定的な発電が困難であり、系統

強化による広域送電も難しいことから、一時的に電力を貯蔵する蓄電技術が必要となる。蓄電技術には古くから用いられている揚水発電をはじめ、蓄電池などいくつかの方式があるが、近年注目されているのが蓄熱発電である。蓄熱発電は電力もしくは太陽熱などを熱エネルギーとして蓄熱媒体に蓄え、蒸気タービンなどの熱電変換により熱エネルギーから発電する技術である。熱電変換を有することから決して効率は高くないが、システム自体が低コストなのでコストメリットが大きい。近年、国内外において太陽光発電の電力価格が低下し

表 1 代表的な蓄熱媒体の特性  
Characteristics of major heat storage materials

| 蓄熱形態 | 蓄熱媒体                                              | 蓄熱温度 (℃) | エネルギー密度 (MJ/m <sup>3</sup> ) |
|------|---------------------------------------------------|----------|------------------------------|
| 顕熱蓄熱 | シリコンオイル                                           | 300～400  | 189                          |
| 顕熱蓄熱 | 亜硝酸塩系                                             | 250～450  | 548                          |
| 顕熱蓄熱 | 硝酸塩系                                              | 265～565  | 898                          |
| 顕熱蓄熱 | 炭酸塩系                                              | 450～850  | 1512                         |
| 顕熱蓄熱 | 液体ナトリウム                                           | 270～530  | 287                          |
| 潜熱蓄熱 | 亜硝酸ナトリウム                                          | 270      | 373                          |
| 潜熱蓄熱 | 硝酸ナトリウム                                           | 307      | 389                          |
| 潜熱蓄熱 | 硝酸カリウム                                            | 333      | 561                          |
| 潜熱蓄熱 | 炭酸ナトリウム                                           | 854      | 701                          |
| 化学蓄熱 | FeO/CO <sub>2</sub>                               | 180      | 2600                         |
| 化学蓄熱 | CaO/H <sub>2</sub> O                              | 500      | 3000                         |
| 化学蓄熱 | CaO/CO <sub>2</sub>                               | 800～900  | 4400                         |
| 化学蓄熱 | NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> | 467      | 3082                         |
| 化学蓄熱 | SrO/CO <sub>2</sub>                               | 1108     | 3948                         |

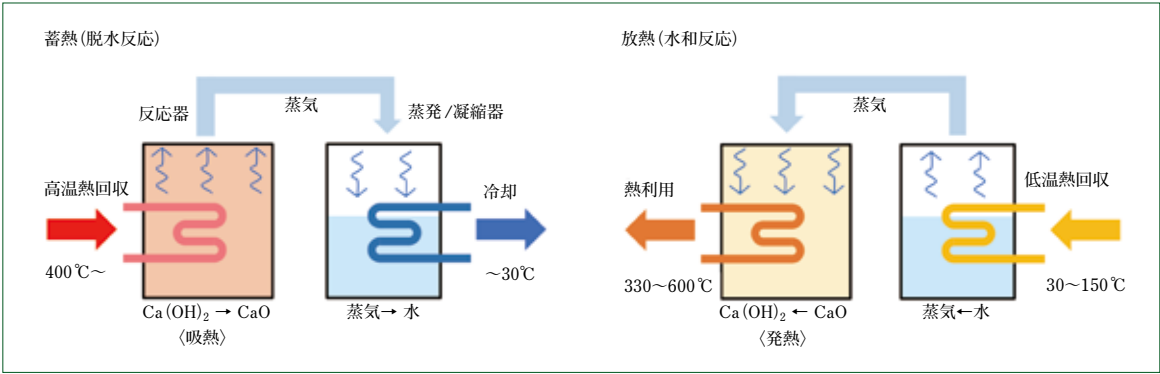


図 1 CaO/H<sub>2</sub>O系化学蓄熱の動作原理  
Operating principle of CaO/H<sub>2</sub>O thermochemical heat storage

ていることや、太陽光発電などが需要を超えないよう出力抑制することにより再生可能エネルギーによる電力を捨ててしまうという事例が増えている。こうした状況に対しては、たとえ効率が低くても電力を一時的に貯蔵し、少しでも有効利用することが望まれる。2017年時点で実装されている電力貯蔵技術においては、揚水貯蔵が世界の総蓄電容量の96%と圧倒的に多く、次に多いのが熱的貯蔵(蓄熱発電)の1.9%であり、蓄電池をはじめとする電気化学貯蔵の1.1%を上回っている<sup>(1)</sup>。蓄電池はコスト低下が進み導入量が増えると予想されているが、太陽光発電由来の電力の夜間利用を想定した試算では、2030年の蓄電池予想コストと比較しても蓄熱発電の経済性が蓄電池を上回ると報告されており、蓄熱発電が今後も電力貯蔵の選択肢の一つとなることが示されている<sup>(2)</sup>。

また、脱炭素化の促進には再生可能エネルギーへの転換を進めることと同時に、エネルギーを効率的に利用する省エネルギー化も重要である。現在、国内で消費される1次エネルギーの半分程度がエネルギー変換や利用の際に発生する排熱となっており、産業界においては500℃を超える高温の排熱がいまだに存在している。排熱回収型のボイラ発電やヒートポンプなどの排熱利用技術は費用対効果があれば導入されるが、排熱自体が間欠的である場合などは費用対効果が小さく、結果として排熱がそのまま廃棄されているケースも多い。し

かし、蓄熱技術は熱を一時的に蓄えることでこのような未利用排熱の回収や利用にも適応が可能であり、工場などのさらなる省エネルギー化に貢献することができる。

当社は、このような蓄エネルギー需要への対応に加え、自社内および顧客施設の省エネルギー化を促進すべく、蓄熱技術の一つである化学蓄熱に着目し開発を進めている。

2 化学蓄熱の概要

蓄熱技術は、物質の温度変化を利用する顕熱蓄熱、物質の相変化時の転移熱を利用する潜熱蓄熱、物質の化学反応もしくは吸着熱を利用する化学蓄熱に大きく分類される。

表 1 に、代表的な蓄熱媒体の特性を示す<sup>(3)</sup>。顕熱蓄熱は、シンプルな装置構造が多く最も実証化が進んでいるが、エネルギー密度(蓄熱密度)が低い。潜熱蓄熱は、相転移温度が一定であることから蓄熱および放熱時の温度が一定で扱いやすい。化学蓄熱は、実用化例がまだ少ないがエネルギー密度(蓄熱密度)は最も高く、また、反応気体と蓄熱材を隔離すれば断熱の必要がないことから熱の長期貯蔵も可能である。化学蓄熱の作動温度域は選択する蓄熱材によって異なり、100～1100℃程度の幅がある。CaOの水和脱水反応を利用するCaO/H<sub>2</sub>O系では500℃程度の作動温度域でエネルギー密度(蓄熱密度)も比較的高い。また、CaOの原料である炭酸カル

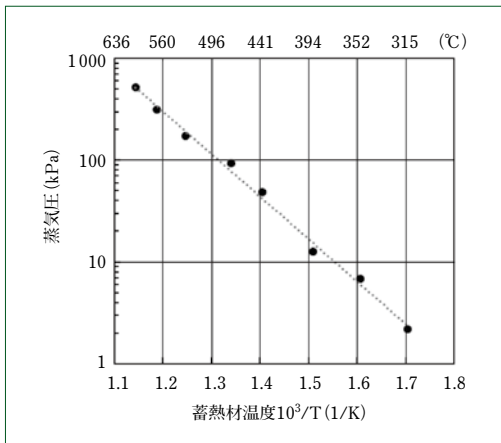


図2 水和反応における蓄熱材温度と蒸気圧の平衡関係  
Equilibrium relationships between temperature and vapor pressure on hydration reaction

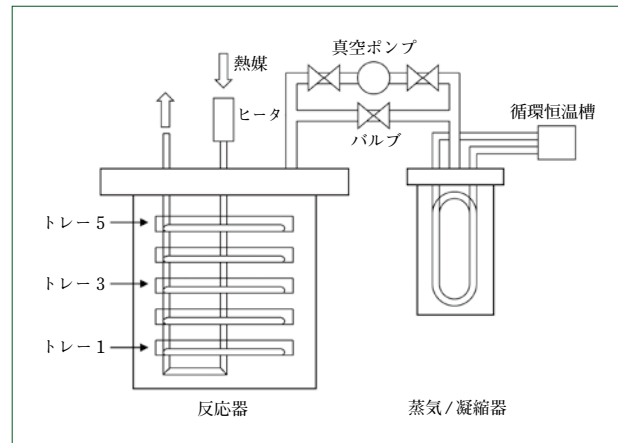


図3 実証試験装置の概略図  
Schematic diagram of demonstration equipment

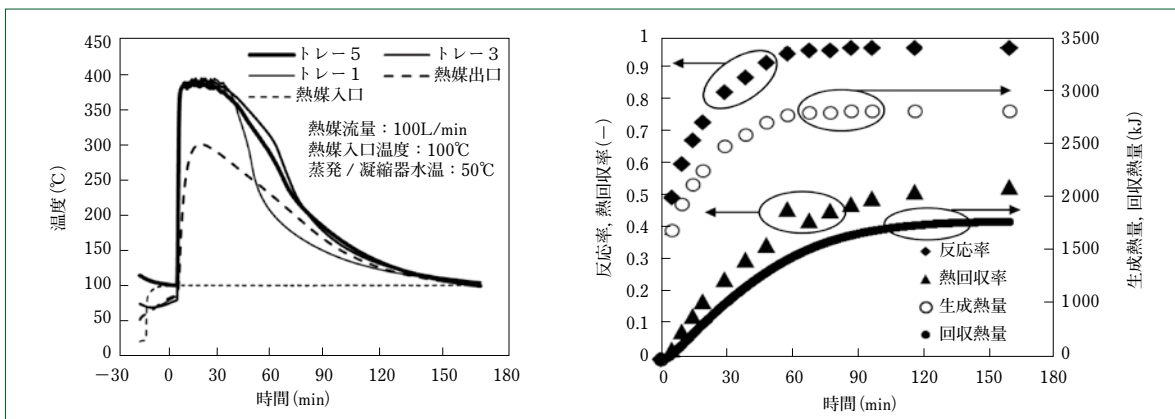


図4 放熱試験結果  
Result of heat release experiment

シウム ( $\text{CaCO}_3$ ) は国内に多くの資源があり、安価で安定供給にも適している。これらの理由から当社では  $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$  系化学蓄熱の開発を進めている。

図1に、 $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$  系化学蓄熱の動作原理を示す。装置は一般的に蓄熱材の入った反応器と、水の入った蒸発器および凝縮器の両方の機能を備えた「蒸発/凝縮器」から構成される。蓄熱時は、水和状態の蓄熱材である水酸化カルシウム ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) に熱を加えると反応気体である蒸気を放出しながら、 $\text{CaO}$  に変化していく。この蒸気は配管で接続した蒸発/凝縮器で冷却することで液体に凝縮し、圧力が低下する。このことから蓄熱反応中の蒸気圧は、反応器では高く蒸発/凝縮器では低い状態となり、この圧力差で蒸気が自動的に蒸発/凝縮器側へ移動する。反対に放熱時は、蒸発/凝縮器側を加温することで蒸気を生成し、反応器にその蒸気を導入すると、脱水状態の  $\text{CaO}$  が蒸気を吸収しながら発熱する。蒸気は、放熱時においても反応器と蒸発/凝縮器の圧力差により外部動力なしに自動で移動する。

このように化学蓄熱材は主に気体の反応媒体と反応するが、その関係は蓄熱材温度と反応気体圧力の平衡関係によって決まっており、この原理を利用することで蓄熱時の温度より放熱時の温度を高温度させるヒートポンプの効果をj得ることが

できる。化学蓄熱のヒートポンプ利用は、ケミカルヒートポンプとも呼ばれる。

### 3 $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ 系化学蓄熱の原理実証

#### 3.1 水和反応温度測定試験

$\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$  系化学蓄熱の特徴である広い反応温度域の実証として、供給する蒸気圧を制御可能な試験装置を作成し、水和反応温度測定試験を行った。蓄熱材には粒径  $1000\mu\text{m}$  以下の  $\text{CaCO}_3$  から焼成した  $\text{CaO}$  を  $4\text{g}$  用い、それを  $\phi 25 \times 16\text{mm}$  のステンレス製円筒容器に充填し装置内に設置した。反応気体には純水から生成した水蒸気を用いた。事前に真空ポンプで装置内を十分に減圧し、バルブで接続した配管から水蒸気を装置内に導入して水和反応を開始した。図2に、水和反応において最高温度を記録した時点の蓄熱材温度と蒸気圧の平衡関係を示す。供給蒸気圧を  $2.2 \sim 521\text{kPa}$  (飽和水温  $20 \sim 153^\circ\text{C}$ ) の範囲で変化させたとき、蓄熱材反応温度は  $314 \sim 601^\circ\text{C}$  と広い範囲の水和反応温度を示した。また、蒸気圧と蓄熱材温度に強い相関が見られたことから、4章の蓄熱材反応計算モデルの反応温度予測にはこのデータから得られた回帰式を用いている。

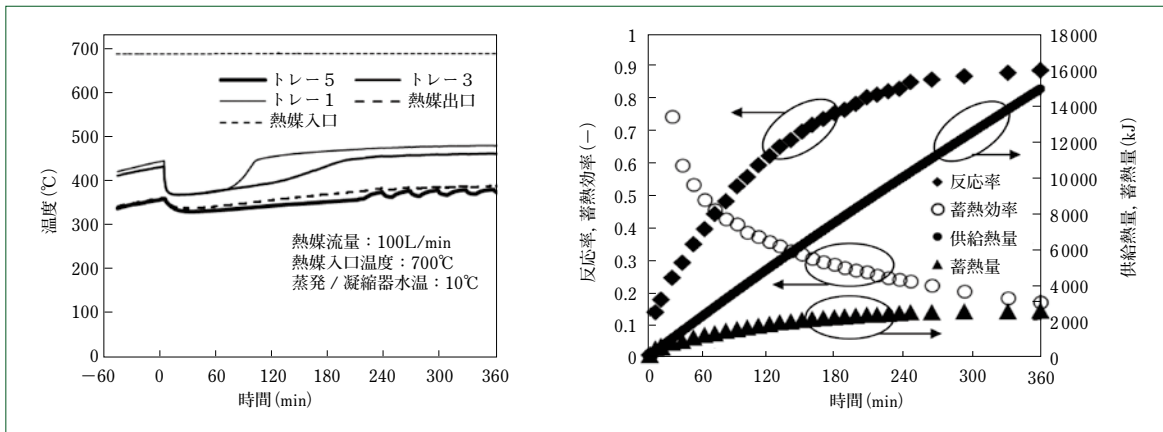


図5 蓄熱試験結果  
Result of heat storage experiment

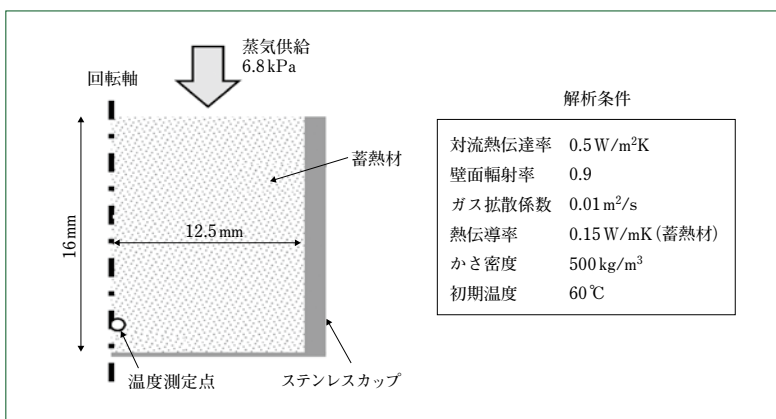


図6 蓄熱材反応解析のモデルと条件  
Model and conditions for reaction analysis of heat storage material

### 3.2 蓄放熱動作実証試験

次に、1.5 kgの蓄熱材を充填可能な実証試験装置<sup>4)</sup>を製作し、蓄放熱動作実証試験を行った。図3に、実証試験装置の概略図を示す。ステンレス製の反応器内には蓄熱材充填トレイが5段設置されており、各トレイ上には熱交換パイプが環状に配置されている。熱交換媒体には空気を用い、熱媒温度制御には熱風ヒータを使用した。蓄熱材には前述したものと同様のCaOを用い、各段に300 gずつ充填した。蒸発/凝縮器には銅製の熱交換パイプ、反応率測定用の水位計などが設置されている。蒸発/凝縮器内には約1 kgの純水を入れ、外部に設置した循環恒温槽との熱交換で温度制御を行った。反応器は蒸発/凝縮器とバルブで接続され、それぞれが真空ポンプにより減圧が可能な構造となっている。反応器と蒸発/凝縮器は厚さ25 mmの断熱材で外側を覆われている。試験中は反応器内の1 (最下), 3 (中間), 5 (最上) 段目の蓄熱材充填トレイに設置した熱電対で蓄熱材温度を測定した。

放熱試験手順について説明する。まず、CaO状態の蓄熱材が入った反応器および純水の入った蒸発/凝縮器をそれぞれ減圧する。反応器および蒸発/凝縮器はそれぞれ熱風ヒータ、循環恒温槽で設定温度に温調を行う。その後、それぞれをつなぐバルブを開放することで水和反応を開始させる。蓄熱試

験では、バルブを閉じて反応器と蒸発/凝縮器を遮断した状態とし、反応器を熱風ヒータで一定時間予熱して蒸発/凝縮器も循環恒温槽で温調する。その後バルブを開放し脱水反応を開始させる。

図4に、反応器熱媒温度を100 °C、蒸発/凝縮器水温を50 °Cに設定して行った放熱試験結果の一例を示す。右のグラフは蒸発/凝縮器の水位から算出した蓄熱材の反応率とそれに応じた生成熱量、熱媒の受熱量から算出した回収熱量と熱回収率をプロットしている。各トレイの平均温度は、蓄熱材の水和反応による発熱で試験開始直後に390 °C付近まで急上昇し、熱交換後の熱媒出口温度は約10分後に300 °C程度にまで達した。ピーク時の蓄熱材平均温度は、3.1の水和反応温度測定試験の結果から水温50 °Cに対応する蒸気圧で予想される反応温度とほぼ一致していたことから、本装置による水和反応は問題なく進行していたものと考えられる。ピーク時の熱出力を熱媒の流量から計算すると約400 Wであった。反応率を見ると70分程度で反応が完了しており、そのときの蓄熱材温度は発熱がなく、熱媒による冷却効果のみで温度が急低下していることが分かる。試験における熱回収率は55 %とやや熱ロスが大きい、反応器の熱容量が大きいことや断熱が不十分であることなどが原因と思われる、これらは今後の対策により

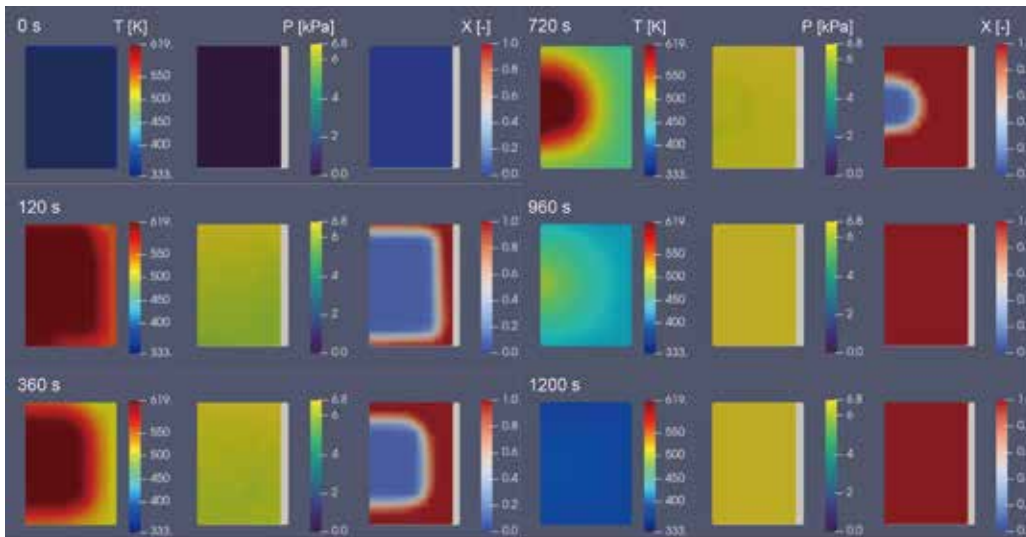


図7 化学蓄熱材充填層における温度・圧力・反応率の解析結果  
Numerical analysis result on temperature, pressure and conversion field of thermochemical heat storage material bed

改善できると考えられる。

図5に、反応器熱媒温度を700℃に、蒸発/凝縮器水温を10℃に設定して行った蓄熱試験結果の一例を示す。バルブ開放直後に各トレーの温度が蓄熱材の吸熱反応によって低下していることが分かる。その後しばらくは吸熱反応の継続により低温の状態が続き、熱媒が最初に通過する最下段トレー1では、100分ごろに吸熱反応の終了を示す温度変化の変曲点が表れている。熱媒が最後に通過するので温度が比較的低い最上段トレー5では、最下段トレー1および中段トレー3に比べ吸熱による温度差が小さく熱交換が遅いことから、反応速度も遅く反応終了が分かりにくい。反応率を見ても最終的に90%程度までしか反応していないことから、低温部分に未反応の蓄熱材が残っていると考えられる。全体の反応を早く終了させるには蓄熱材の温度分布を小さくし、全体を均一に反応させていくことが必要であると考えられる。

本装置では、1.5kgの蓄熱材を用いた蓄放熱動作が実証できた。実用化に向けてさらなる蓄熱密度の向上を狙い、今後はコンパクトかつ高出力・高効率の反応器の開発を行っていく。

#### 4 蓄熱材反応計算モデルの開発

化学蓄熱は気体と固体の化学反応を扱うことから、熱交換だけでなく、気体拡散および化学反応という3つの現象が相互作用しており、これらを総合的に改善していくことが装置設計のポイントとなる。しかし、実際の化学蓄熱装置では形状や反応条件のわずかな違いによって反応挙動が大きく変わるので、何が性能支配因子であるかを見極めが難しい。そこで当社では、化学蓄熱に関わる3つの現象を複合的に計算し、蓄熱材反応の経時変化を解析可能な反応計算モデルを開発している。これにより、装置形状や反応条件の違いによる影響をコンピュータ上で事前評価できることから、試作試験の削減や性能支配因子の抽出が期待できる。

CaO/H<sub>2</sub>O系における蓄熱材反応のモデル化には文献<sup>(5)(6)</sup>を参考にし、蓄熱材充填内の温度、圧力および反応率の変化を

表わす方程式を立てた。一次元系における各方程式を次に示す。

充填層内の圧力変化

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \right) - \frac{\rho RT}{m_{CaO}} \frac{\partial X}{\partial t}$$

充填層内の温度変化

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) + \frac{\Delta H}{C} \frac{\partial X}{\partial t}$$

充填層内の反応率変化

$$X = \sum \frac{\partial X}{\partial t} dt$$

蓄熱材反応速度

$$\frac{\partial X}{\partial t} = k(1-X)^{\frac{2}{3}}(P - P_e)$$

$$k = \frac{153.3 \cdot e^{-\frac{1.096 \cdot 10^4}{RT}}}{1 + 5.25 \cdot 10^4 \cdot e^{-\frac{4.81 \cdot 10^4}{RT}}}$$

$$P_e = 2.27 \cdot 10^7 \cdot e^{-9.631T}$$

ここで、 $P$ は圧力、 $T$ は温度、 $X$ は反応率を示しており、 $D$ はガス拡散係数、 $\rho$ はかさ密度、 $R$ は気体定数、 $m_{CaO}$ はCaOのモル質量、 $\alpha$ は熱拡散係数、 $\Delta H$ は反応熱、 $C$ は比熱、 $k$ は反応速度定数、 $P_e$ は反応平衡圧力である。反応平衡圧力 $P_e$ の計算式には3.1の水和反応温度測定試験から得られた回帰式を用いた。これらの方程式を空間および時間的に解き、微小時間ごとの温度、圧力および反応率を計算した。1次元および2次元での反応計算モデルはプログラミング言語のPythonを用いて構築し、次に軸対称および3次元の反応計算モデルはオープンソースの熱流体解析ツールであるOpenFOAMを用いて構築した。OpenFOAMはソルバーがC++で記述されており、そのソースコードを変更することでユーザが任意の計算を行う

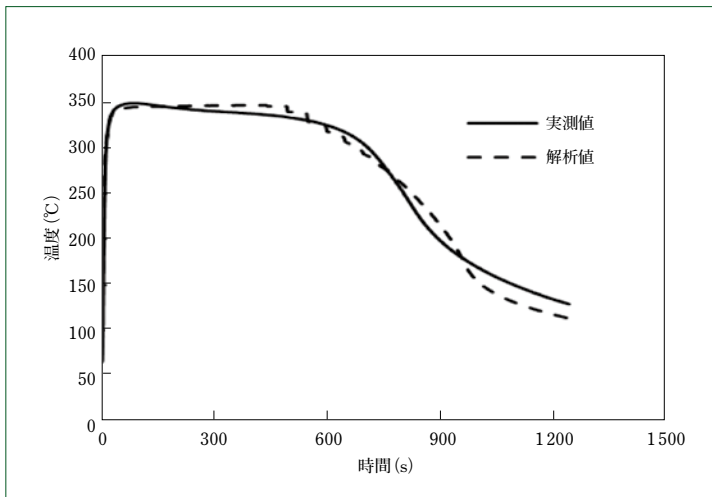


図8 放熱反応における温度変化の実測値と解析値の比較  
Comparison between measured and analyzed temperature during heat release reaction

ことが可能である。また、3DCADデータから作成したメッシュを用いることができるので、モデルの形状自由度が高い。このOpenFOAMに蓄熱材充填層内の温度、圧力および反応率を計算するコードを実装し蓄熱材反応の非定常解析を行った。

開発した反応計算モデルを検証すべく、3.1の水和反応温度測定試験を再現した解析を実施し、解析結果を試験の実測データと比較した。図6に、解析のモデルおよび条件を示す。円筒形状であることから軸対称解析を用い、蓄熱材充填層の上面に6.8kPaの圧力を境界条件として設定した。図7に、温度、圧力および反応率の解析結果をコンター図で示す。反応開始後から蒸気が充填層内で拡散して水和反応により温度が上昇し、その後は放熱が早く起こる外壁付近から反応が進行し、最後に中央部分の反応が終了する様子が分かる。図8に、温度測定点における温度変化の実測値と解析値の比較を示す。反応開始直後に温度が急上昇し、反応中は蒸気圧に対応する反応温度を維持して、その後反応終了の変曲点が現れ、温度が低下する様子を解析によって再現することができた。

本報では放熱反応の解析例のみを示したが、蓄熱反応についても同様に解析が可能で、どちらもさらなる解析と検証で精度向上を試みている。また、現状では複数の固体領域の設定で、蓄熱材と金属容器などを含めた熱伝導を解くことができていたが、今後は熱媒の流体領域も同時に計算し、熱媒との熱交換まで含めた複合的な解析へと発展させていき、装置設計に役立てたい。

## 5 むすび

- (1) 本報では、CaO/H<sub>2</sub>O系化学蓄熱の原理実証と蓄熱材反応計算モデルの開発について紹介した。
- (2) CaO/H<sub>2</sub>O系化学蓄熱において、反応気体である蒸気の圧力操作によって314～601℃の範囲の水和反応温度が得られることを確認した。
- (3) 1.5kgの蓄熱材を用いた実証装置では、熱媒との熱交換による蓄放熱動作を実証し、最大400Wの放熱出力が得られた。

- (4) 蓄熱材反応計算モデルを開発し、蓄熱材の反応状態を経時的に解析することが可能となった。

今後はCaO/H<sub>2</sub>O系化学蓄熱の実用化に向け、開発した蓄熱材反応計算モデルなどを活用しながら装置性能の向上を図っていく。

実証試験を行うに当たり、ご指導いただいた国立大学法人千葉大学の小倉裕直教授およびご協力いただいた研究室の学生の皆様に心より感謝申し上げます。

### (参考文献)

- (1) 国際再生可能エネルギー機関 (IRENA), 要旨 電力貯蔵技術と再生可能エネルギー：2030年に向けたコストと市場, 2017.
- (2) T. Okazaki, Electric thermal energy storage and advantage of rotating heater having synchronous inertia, Renewable Energy, 151, 2020, 563-574.
- (3) Yuan Y, Li Y, Zhao J, Development on Thermochemical Energy Storage Based on CaO-Based Materials : A Review, Sustainability, 10 (8), 2018.
- (4) 菊地良鷹, 石山雄大, 藤田浩樹, 平田一弘, 中條晃伸, 小倉裕直, 工場排ガス熱駆動ケミカルヒートポンプ試験機の運転性能向上の検討, エネルギー・資源学会論文誌, 40 (4), 2019, 111-118.
- (5) 松田仁樹, 石津貴, 李寿珏, 架谷昌信, Ca(OH)<sub>2</sub>/CaO可逆熱化学反応を利用した化学蓄熱に関する化学速度論的研究, 化学工学論文集, 11(5), 1985, 542-548.
- (6) 松田仁樹, 李寿珏, 石津貴, 架谷昌信, CaO充填層の水和発熱反応に伴う放熱特性, 化学工学論文集, 13(1), 1987, 20-28.