

移動層化学蓄熱システム

Moving-bed Thermochemical Energy Storage System

●西村 宗樹* 岸 佳佑*
Motoki NISHIMURA Keisuke KISHI



移動層化学蓄熱反応器ユニット
Bench-scale reactor of moving-bed thermochemical energy storage

脱炭素社会実現に向けて産業分野の徹底した省エネルギー化が求められている。エネルギーを無駄なく使うという点で廃熱の有効利用は重要だが、廃熱と熱需要の間に存在する空間差あるいは時間差で利用が進まないこともあり、500℃を超える利用価値の高い高温熱でさえ捨てられる場合も少なくない。このような未利用廃熱に対しては、一時的に熱を蓄える蓄熱技術の活用が有効である。当社では、エネルギー密度が高く熱輸送への展開が期待できる化学蓄熱に着目し、移動層化学蓄熱システムを提案している。本報では、システムのコンセプトと反応器構造、ベンチスケール機による実証試験ならびに実用化に向けた技術課題について報告する。

Achieving a decarbonized society requires substantial energy-efficiency improvements in the industrial sector. Although effective utilization of waste heat is essential for minimizing energy losses, its deployment is often hindered by spatial and temporal mismatches between heat sources and demand. As a result, even high-grade waste heat above 500℃—despite its high potential value—is frequently discharged without recovery. Thermal energy storage (TES) technologies, which enable temporary heat buffering, provide a promising solution for harnessing such underutilized heat. We focus on thermochemical energy storage, which offers high energy density and the potential for heat transport, and propose a moving-bed thermochemical energy storage system. This paper presents the system concept and reactor configuration, reports demonstration results obtained using a bench-scale unit, and discusses key technical challenges toward practical deployment.

1 まえがき

気候変動などによる世界平均気温の上昇を抑制する国際条約・パリ協定を踏まえ、日本政府は2050年までに温室効果ガス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）の実現を目指すことを表明した。これを受け、化石燃料

から再生可能エネルギーなどの持続可能なエネルギー源への転換や、徹底的な省エネルギー化が各分野に求められている。産業部門においては、これまでにさまざまな省エネルギー技術が開発・実用化されているが、依然として500℃を超える未利用の高温廃熱も少なくない。この背景には、大きく3つの要因がある。第1に、一般的に高温熱の熱輸送は熱ロス

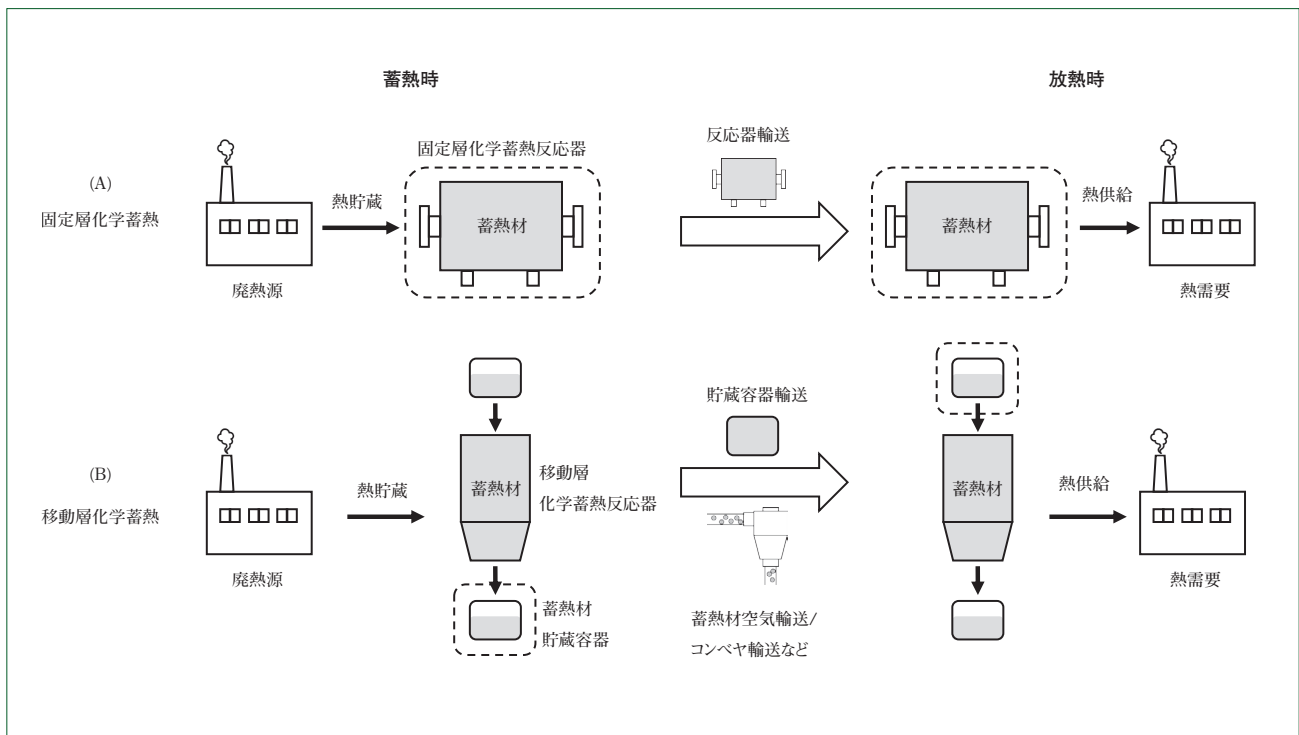


図1 化学蓄熱による熱輸送方法 (A)固定層化学蓄熱 (B)移動層化学蓄熱
Heat transport by thermochemical energy storage (A) Fixed-bed reactor (B) Moving-bed reactor

が大きくなるため、廃熱の発生源付近に熱需要がなければ使えないという「空間差」の問題。第2に、廃熱発生が間欠的であるなど、廃熱発生と熱需要のタイミングが必ずしも一致しない「時間差」の問題。第3に、高温廃熱は不純物を多く含んだガスである場合が多いのでダスト付着、腐食性雰囲気、耐熱性などの技術的制約により、そもそも廃熱の回収が困難という「熱回収技術」の課題である。これら3つのうち、空間差と時間差に対しては廃熱を一時的に貯蔵し、必要な地点・時間に熱として取り出すことができる蓄熱技術が有効と考えられる。残る熱回収技術については、熱交換器や高温集塵機、高機能材料などの技術発展が期待されている。

当社ではこうした状況を踏まえ、蓄熱技術の一つである $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系化学蓄熱に着目して研究開発を進め、住友重機械技報206号⁽¹⁾では動作原理実証や蓄熱材反応の数値解析について報告している。近年は、廃熱利用を妨げる廃熱と熱需要の空間差・時間差の解消を目的として、工場廃熱などの熱輸送を想定した移動層化学蓄熱システムを提案し、ベンチスケール機による実証試験を行った。

2 移動層化学蓄熱システム

2.1 移動層化学蓄熱システムによる熱輸送

化学蓄熱は、物質の可逆的な吸熱および発熱反応を利用して熱エネルギーを一時的に蓄え、必要ときに放出する技術である。蓄熱材に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や $\text{Mg}(\text{OH})_2$ などを用いる水和物系化学蓄熱では、加熱された蓄熱材の脱水反応によって発生した蒸気を分離することで蓄熱が完了する。反対に、放熱時には蓄熱材へ蒸気を供給することで水和反応の発熱が得られる。

この性質を利用すれば、廃熱などで蓄熱した蓄熱材を常温・常圧の状態でも熱需要地まで輸送し、熱を取り出して利用する熱輸送が可能となる。さらに、化学蓄熱においては反応気体圧力を高めることで、蓄熱時の温度以上で放熱することもできる(ケミカルヒートポンプ効果)。

国内において化学蓄熱による熱輸送は数件の実証事業が先行して報告されている⁽²⁾⁽³⁾。これらのシステムでは、蓄熱材が充填された固定層化学蓄熱反応器をそのまま運搬する方式を採用している。しかしこの場合、反応器が貯蔵および輸送容器の機能を兼ねているという性質上、反応器のスケールアップには輸送車両などの大きさによる制約を受ける。そこで当社では、スケールアップ化にも対応すべく反応器は据置き型とし、蓄熱材のみを輸送可能な移動層化学蓄熱反応器を採用した(図1)。この熱輸送方式では熱貯蔵側と熱利用側の両方に反応器が必要になるが、蓄熱材の輸送方法として貯蔵容器の輸送に加え、輸送距離に応じて蓄熱材の空気輸送またはコンベア輸送なども選択できるほか、大型貯蔵サイロとの組み合わせなどが可能でシステム設計の自由度が高くなる。

2.2 移動層化学蓄熱反応器と蓄熱材

反応器に蓄熱材を通過させている間に蓄放熱反応を完了させる移動層化学蓄熱反応器を考案した(図2)。反応器には、当社のエバポレータのヒーティングエレメント(HE)、反応蒸気の通路となる蒸気ディストリビュータ(SD)がそれぞれ垂直に配置され、上下に蓄熱材の投入・排出を担うロータリーバルブを備えた構造となっている。蓄熱材は重力によってHEとSDの間を移動する。蓄熱時は放熱状態の蓄熱材 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を反応器内部に充填し、HEに高温熱媒を導入することで間接的

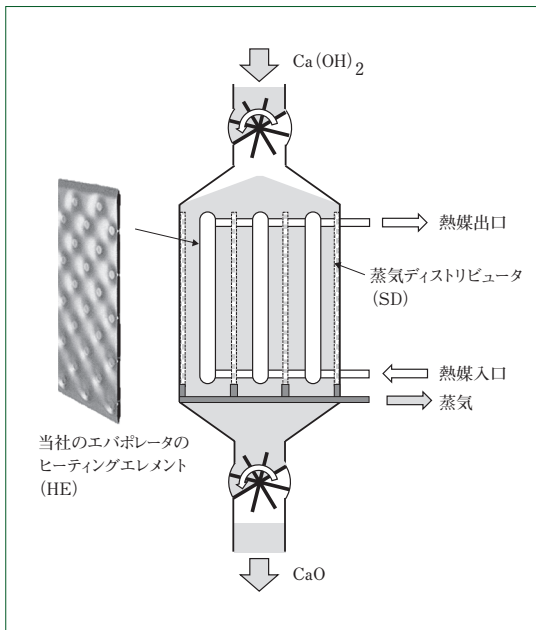


図2 移動層化学蓄熱反応器のコンセプト図(蓄熱時)
Reactor concept of moving-bed thermochemical energy storage (Charging mode)

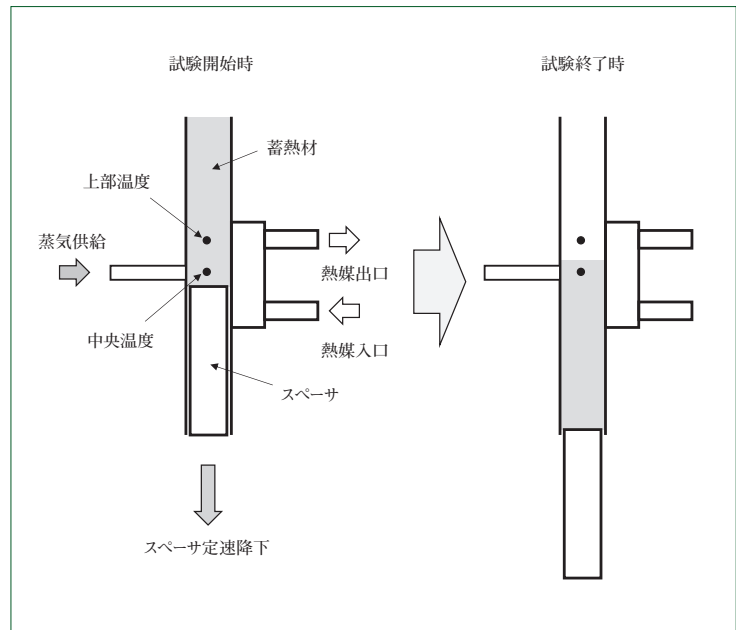


図4 移動層化学蓄熱反応器の小型模擬試験装置
Mock test apparatus of moving-bed reactor



図3 ペレット型蓄熱材
Pellet of heat storage material

に蓄熱材を加熱して脱水反応を起こす。蓄熱材から発生する蒸気はSDを介して反応器外部へ放出される。蓄熱状態となった蓄熱材CaOは、下部のロータリーバルブから排出され蓄熱運転が完了する。HEを用いた間接熱交換方式ではHE内を通る熱媒と蓄熱材が接触しないことから、CO₂やダスト、水蒸気を含んだ燃焼排気ガスなどを熱源として想定した設計となっている。同じ反応器を用いて蓄熱状態の蓄熱材CaOに蒸気を供給し、水和反応の発熱を回収することで放熱運転にも使用できる。

移動層化学蓄熱において蓄熱材の流動性は反応器内を滞りなく通過させるという点で極めて重要である。しかしながら、水和物系化学蓄熱では蓄放熱反応に伴う蓄熱材の凝集や体積膨張による微粉化が課題となっており、対策として成形体の作成⁽²⁾や多孔体への担持⁽⁴⁾などの開発が行われている。当社

では、高蓄熱密度、低コスト化、反応器内での流動性、ハンドリング性などを勘案し、工業用消石灰と水のみで構成されたφ2mmのペレット型蓄熱材を製作した(図3)。この蓄熱材は、蓄放熱を繰り返すと凝集や微粉化が避けられないが、消石灰以外の不純物を含まないことから、破損あるいは微粉化した場合でも燃焼排ガスの脱硫・脱塩処理や溶銅中の不純物除去、製紙の苛性化工程などに再利用できる。廃棄物が発生しないという点でこの蓄熱材はプラントとの親和性があると判断した。蓄熱材の蓄熱状態での充填密度は0.7kg-CaO/Lであった。

2.3 移動層における水和反応特性

2.2節で述べた通り、移動層化学蓄熱反応器において蓄熱材の体積膨張に起因する微粉化や凝集体形成は、流路閉塞を引き起こす可能性があり、今回製作した蓄熱材を用いる場合はそのコントロールが重要になる。流路閉塞のリスクを回避する運転条件を検討すべく、小型の模擬試験装置(図4)を用い、移動層内におけるペレット型蓄熱材の水和反応特性を評価した。この装置は、移動層化学蓄熱反応器のコンセプトと同様に蒸気供給、熱媒での熱交換、蓄熱材の連続移動を再現可能な構造となっている。蓄熱材温度の把握を目的に蒸気配管付近の中央温度と、そこから15mmの高さの上部温度を測定した。水和試験では蒸気供給と蓄熱材の定速降下を同時に開始した。図5に、水和反応に対する蒸気供給量の影響を示す。蓄熱材降下速度から求めた理論蒸気吸収量と同等の蒸気供給量を蒸気適量、それより多い条件を蒸気過多、少ない条件を蒸気不足とした。試験開始直後から蒸気配管に近い中央温度が水和反応により上昇し、その昇温速度および到達温度は蒸気供給量に比例していることが分かる。一方、上部の昇温は中央に比べて遅く、蒸気適量および蒸気不足の条件では250℃

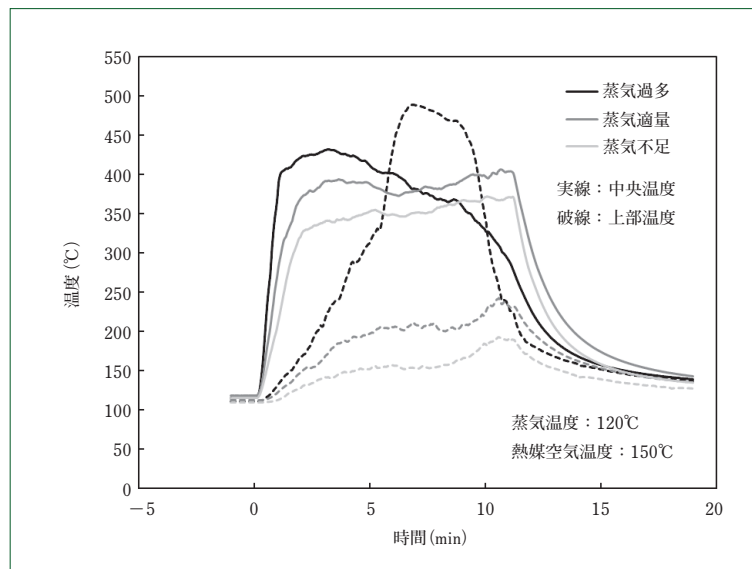


図5 移動層内での水和反応に対する蒸気供給量の影響
Effect of steam supply rate for hydration reaction in moving-bed reactor

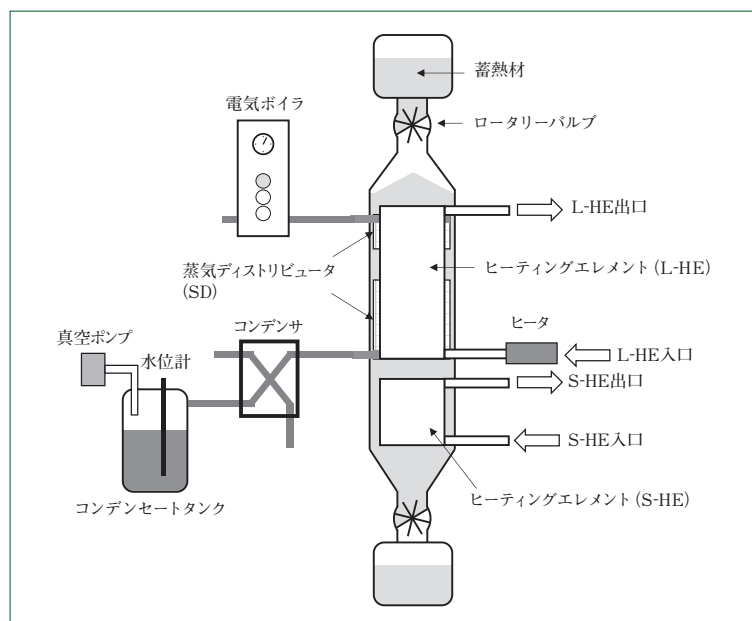


図6 ベンチスケール試験機の構成
Configuration of bench-scale reactor

以下を維持した。これは、水和反応による温度上昇ではなく、高い中央温度が蓄熱材充填層内での伝熱や装置部材を介した伝熱で上部に伝わった影響と考えられる。蒸気過多の条件では、試験開始後6分程度で上部温度が中央温度を越え、489℃まで上昇した。これは、高い昇温速度と到達温度から水和反応によるものと示唆される。この結果から最適な蒸気供給量以下では、供給した蒸気が流下してくる蓄熱材にすべて吸収されるので、蒸気が広がらずに水和反応を狭い範囲に限定できていることが分かる。水和反応の範囲を限定することは、意図しない場所での蓄熱材の膨張を防ぐという意味で重要なことである。また、使用したペレット型蓄熱材には、水和反応により20～30%の体積膨張が見られた。図5で示した実験

よりも蒸気供給量が多い条件下では、蓄熱材の急激な膨張による圧密で流路閉塞が起こったことから、放熱運転の際は蓄熱材の膨張量も加味しつつ流下速度、蒸気供給量を最適にコントロールすることの必要性が確認された。

3 ベンチスケール試験

3.1 ベンチスケール試験機

移動層化学蓄熱反応器の実証用として、蓄熱時の熱入力に10kW程度のベンチスケール反応器および周辺機器を製作した(図6)。反応器は図2のコンセプトと基本構造は同様であるが、蓄熱時に高温蓄熱材から顕熱回収を行うので、蓄熱反応用HE (L-HE) と顕熱回収用HE (S-HE) の2段構成とした。

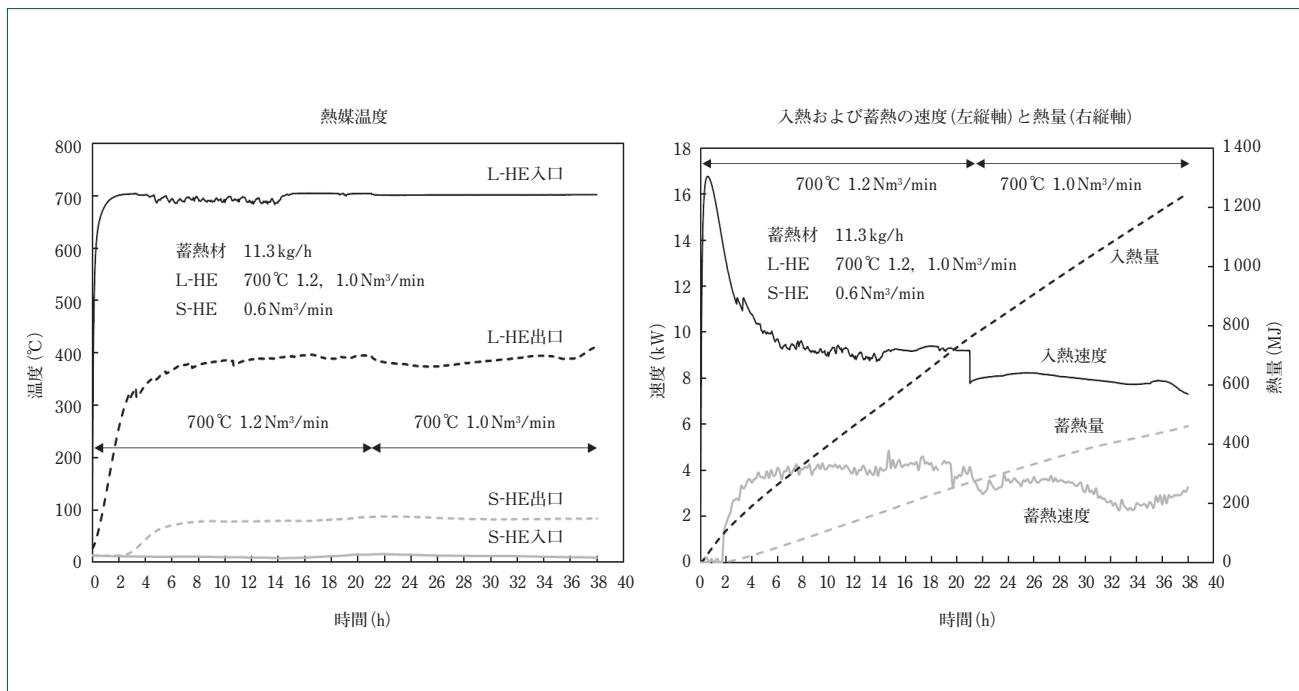


図7 蓄熱試験結果
Result of heat charging test

また、SDについても蓄熱時の蒸気排出用で使用する下部と、放熱時に蒸気供給用で使用する上部の2段構成としている。周辺機器には蓄熱時に発生する蒸気を凝縮するコンデンサー、凝縮した反応水を回収するコンデンセートタンク、コンデンサへの蒸気流入を促進する真空ポンプ、放熱時に蒸気供給用として用いる小型電気ボイラなどが備えられている。蓄熱材の貯蔵容器および投入用ロータリーバルブに接続する一時ホッパとして専用のホッパタンクも用意した。

3.2 蓄熱試験

蓄熱試験には、ベンチスケール試験機とペレット型蓄熱材を用いた。蓄熱の熱源として高温排ガスを模擬し、電気ヒータで加熱した700°Cの空気を上部のL-HEに、試験前半は1.2 Nm³/min、試験後半は1.0 Nm³/minの流量を供給した。事前に蓄熱材を充填した状態から、熱媒供給開始と同時にロータリーバルブを運転し、蓄熱材の投入および排出を連続的に行った。図7に、蓄熱試験結果を示す。L-HEの入口と出口の温度差から計算した入熱は開始から6時間程度で定常状態となり、熱媒流量1.2 Nm³/minでは約9 kW、1.0 Nm³/minでは約8 kWであった。それぞれの流量条件において、反応水の生成速度から換算した蓄熱速度は前半で約4 kW、後半では約3.5 kWであった。この試験から、定常運転時の入熱と蓄熱速度の比である定格蓄熱効率率は43～44%という結果が得られた。試験中に排出された蓄熱材を定期的にサンプリングし、マッフル炉加熱による重量変化から推定した脱水反応率は80～100%であった。このことから反応器内での脱水反応は連続的に行われていたことが確認できた。また、S-HEでの回収熱量は定常時で0.9 kW程度であったが、L-HE通過直後の蓄熱材は平均的に550°C程度であり、それを常温まで顕熱回

収した場合の熱量は1.0 kWに相当する。このことから、S-HEでの顕熱回収も目的通りに行っていたと推察される。入熱に対する蓄熱速度およびS-HE顕熱回収から算出した熱ロスは45～46%となり、最終的な入熱量に対する蓄熱量の比は37%であった。

3.3 放熱試験

放熱試験では、電気ボイラで生成した蒸気を上部のSDのみから反応器内へ供給した。蒸気の供給量は2.3の模擬試験装置による検討結果から、反応器内での流路閉塞を抑制すべく最適流量以下に設定した。また、蓄熱材の発熱を効率的に回収することを目的にL-HEとS-HEを配管で連結し、熱媒の空気はS-HEから供給した。図8に、蒸気供給および蓄熱材の投入・排出を4時間半継続して行った放熱試験の結果を示す。空気は13時間まで供給し熱回収を行った。試験開始後からL-HE出口温度が緩やかに上昇し、4時間半で269°Cを記録した。反応器内に設置した熱電対から、蓄熱材の温度は最大で490°Cまで上昇していたことが確認された。今回の試験では、4時間半の時点で定常状態と判断したため蒸気供給を停止し、定格出力は8.8 kWとした。蓄熱材流量と蒸気供給量から計算される理論発熱は11.5 kWであった。したがって理論発熱に対する定格出力の比である定格放熱効率率は76%となり、熱ロスは24%であった。蓄熱時より熱ロスは減少する結果となったが、これは反応器全体の温度が比較的低いことで環境放熱が抑えられたと考えられる。最終的な蓄熱材の理論発熱量と放熱量の比である放熱効率率は79%であった。

4 課題と展望

移動層化学蓄熱のベンチスケール試験により、700°Cの高温

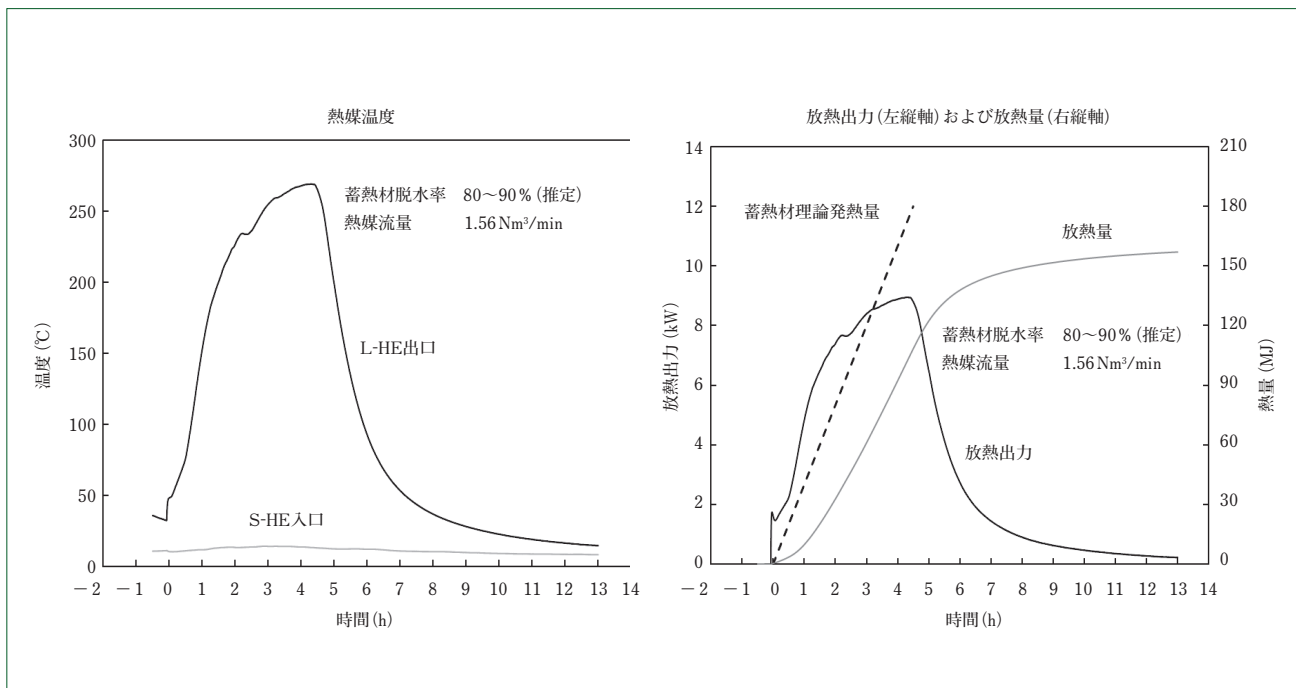


図8 放熱試験結果
Result of heat discharging test

ガスから38時間という長時間の連続蓄熱運転が実証できた。蓄熱時の蓄熱材は体積収縮傾向であることから、重力落下方式の移動層は水和時のような流路閉塞のリスクが低く、より蓄熱運転に適している。一方、今回の蓄熱試験では蓄熱時の熱ロスが定格時で45~46%と大きく、蓄熱効率の低下を招いており、断熱設計の改善が必要であることが分かった。ただし蓄熱効率の低下は、試験機がまだ小さく、扱う蓄熱材量に対して装置表面積および部材量が比較的大きいことも一因と思われる。故に今後の大型化においては、スケールメリットとして環境放熱が少なからず抑えられることが見込まれている。

放熱試験においては比較的高い効率で熱回収ができた。しかし、最大出力を得るまでに4時間以上を要しており、出力応答が遅い。これは、蒸気供給を反応器上部のみから行ったため、水和反応で高温化した蓄熱材がHE全体に広がるまで4時間程度かかったことによる。ペレット型蓄熱材が膨張性を有しており、開始時から広範囲に蒸気供給を行うと流路閉塞のリスクが高まるのが根本的な問題である。出力応答性の向上には、膨張性の低い蓄熱材を利用する、あるいは蓄熱材が膨張しても流路閉塞が起りにくい形状の反応器設計とすることが適切である。

5 むすび

- (1) 熱輸送の実現に向け移動層化学蓄熱システムを考案し、10kWのベンチスケール試験機を製作した。
- (2) 工業用消石灰を原料に、充填密度0.7kg-CaO/Lのペレット型蓄熱材を作成した。
- (3) 700℃の高温ガスにより38時間の連続蓄熱運転を実証

し、約4kWの蓄熱速度を確認した。定格蓄熱効率は43%であった。

- (4) 放熱試験により最大8.8kWの放熱出力が得られ、定格放熱効率は76%と試算された。蓄熱材は水和反応により最大490℃に発熱していることを確認した。
- (5) 移動層化学蓄熱反応器による蓄熱および放熱運転が実証され、化学蓄熱による大規模な熱輸送の可能性が示された。

現在は、低膨張性・高耐久性を有する新規の化学蓄熱材や放熱専用反応器を開発中である。また、現場で想定される多様な熱輸送あるいは蓄熱用途に対応するための高効率システム設計を進めており、本技術の早期社会実装を目指している。

(参考文献)

- (1) 西村宗樹, 平田一弘, 中條晃伸, 酸化カルシウムを用いた化学蓄熱技術の開発, 住友重機械技報, 206 (2022), 17-22.
- (2) 堀井雄介, 大塚泰弘, 角田嘩平, 化学蓄熱材を用いた熱輸送事業の概要と今後の展開について, 都市環境エネルギー, 123 (2019), 4-9.
- (3) 令和5年度脱炭素化・先導的廃棄物処理システム実証事業(ごみ焼却施設の排熱を熱源とする化学蓄熱材を用いた熱輸送技術の実証事業)委託業務成果報告書.
- (4) 渡辺藤雄, 津曲俊, 黄宏宇, 架谷昌信, 小林敬幸, 坪内修, 塩見仁郎, カーボン多孔体Ca(OH)₂担持化学蓄熱材の性能評価, 化学工学論文集, 39-4 (2013), 378-383.