

令和元年6月6日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06972

研究課題名(和文)分散型エネルギーシステム構築のための化学蓄熱セルシステムの要素研究

研究課題名(英文)Elemental Research on Chemical Thermal Storage Cell Systems for Distributed Energy System

研究代表者

中曾 浩一 (Nakaso, Koichi)

岡山大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：40363379

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：各種排熱や自然エネルギーを蓄熱し、これを必要な場所、あるいは必要な時期に放熱させる「化学蓄熱セルシステム」システムを提案した。本研究ではシステムを中心となる反応粒子充填層内の伝熱速度改善を目指し、粒子間の接触部に伝熱促進材で架橋を形成する方法を検討した。モデル粒子充填層で検討したところ、有効熱伝導率は5倍程度向上し、圧力損失増加は2割程度に抑えられた。充填密度、ガス透過性を維持できる伝熱促進法は過去に無く、画期的である。また架橋形成時の粒子間伝熱を理論的に検討した結果、低い架橋体積分率でも有効熱伝導率が大きく上昇することがわかった。理論上の最大値は、粒子の熱伝導率に依存することがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた粒子充填層伝熱促進法は、物質移動および蓄熱材充填密度に配慮した伝熱促進法であり、本課題で提案する化学蓄熱セルシステム構築に向けて大きく前進したといえる。今後は、実際の反応系への適用検討を行う必要があるが、得られた成果は、本セルシステムのみならず、一般的な化学蓄熱、吸収式冷凍機、触媒層などにも適用可能な技術であり、これまで熱マネージメントで制限のかかっていた分野を大きく飛躍できる基盤技術にもなり得ると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Elemental research on chemical thermal storage cell systems for distributed energy system is investigated. Improvement of the effective thermal conductivity of the packed bed reactor is especially studied for increasing thermal output and thermal charging rate. In this study, the method to develop the bridge between particles is proposed. From the fundamental studies using model packed bed of alumina particles, the effective thermal conductivity of packed bed was improved by almost five times as high as the original packed bed. Moreover, pressure drop of airflow through the packed bed was increased by only 20% of the original value. Because heat transfer enhancement considering gas permeability has not been reported in the past studies, the proposed method can be the promising method for heat transfer enhancement of packed bed. The effect of bridge between particles on heat transfer was numerically investigated to evaluate ideal effective thermal conductivity.

研究分野：熱工学

キーワード：再生可能エネルギー 化学蓄熱 伝熱促進 粒子充填層

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

蓄熱技術は、エネルギー有効利用、温室効果ガス削減のための基盤技術として位置づけられており、熱を蓄える原理から潜熱蓄熱、顕熱蓄熱、化学蓄熱などが提案されている。なかでも化学蓄熱は、化学反応や吸着現象を利用してエネルギーを貯蔵・放出するので、系の選択により低温から高温までのプロセスまで用いられる。同時に反応条件を選択すれば、ヒートポンプとしても機能できる。化学蓄熱では、熱エネルギーを物質として貯蔵でき、理論上、熱損失がないことも利点のひとつである。各種排熱や未活用の自然エネルギーは未利用エネルギーと呼ばれ、これを有効活用できれば、省エネルギーに大きく貢献できる。

2. 研究の目的

本研究課題では、各種産業排熱、自然エネルギーなどの未利用エネルギーを熱源として蓄熱を行い、必要に応じた時期、場所、規模（温度レベル）を選択して放熱を行う「化学蓄熱セルシステム」を提案した。システムの構築と、必要な要素研究を目的として検討した。

3. 研究の方法

本システムは、各種未利用熱エネルギーを用いて蓄熱して、所望の温度レベルで放熱するシステムを目指し、システム構築のための最大課題である、セル内の伝熱促進の検討を行った。これは、本セルシステムでは、気体（水蒸気等）と固体（吸着材等）の系であり、気固接触界面を増やすため粒子充填層を用いる。粒子充填層は一般に、見かけの熱伝導率（有効熱伝導率）がバルク固体の熱伝導率の1割以下となることが知られ、蓄熱速度の低下、放熱速度（熱出力）の低下が懸念される。このため、本セルシステムに限らず、一般的な化学蓄熱においても伝熱促進が多数検討されている。既往の伝熱促進法として、空隙を膨張黒鉛粉などの伝熱促進材料で埋める方法、層内に多数のフィンを設置する方法などが提案されているが、前者の方法では空隙の減少に伴うガス透過性の低下、後者の場合では、フィン挿入に伴う充填構造の変化による蓄熱密度の低下が課題となる。すなわち、伝熱促進するために、ガス透過性、蓄熱密度のどちらか一方、あるいは双方が犠牲になっていた。ここで、粒子充填層の有効熱伝導率が低い原因を改めて考えると、熱伝導率の低い空隙部分の体積が全体の4-7割を占めること、粒子-粒子および粒子-壁面間の接触状態が点接触であることによる接触熱抵抗の二つの影響が大きいと考えられる。本研究では、後者の接触熱抵抗に着目し、その低減のため、図1に示すように、粒子の接触点付近に高い熱伝導率を持つ材料で架橋を形成する方法を検討した。

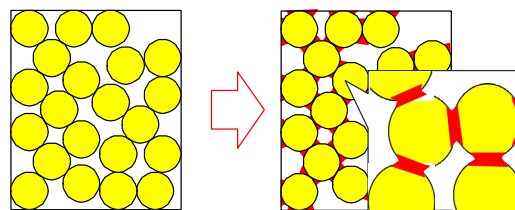


図1 本研究で試みる伝熱促進の概要

4. 研究成果

(1) 反応粒子充填層内伝熱促進の実験的検討

本研究では、まず、不活性で均一サイズの球形アルミナ粒子を用いてモデル実験を行った。熱伝導率の高い素材を粒子間に選択的に設置する方法として、まず容器に粒子を充填し、高い熱伝導率を持つナノ炭素材料を含む懸濁液を加え、一定時間静置した後、脱水することで、粒子-粒子間および粒子-壁面間に、ナノ炭素材料を含む懸濁液を毛細管力により保持させ、これを乾燥させて架橋を形成させた。このときの有効熱伝導率の測定結果を図2に示す。これより、図中の×印で示した粒子のみの有効熱伝導率に比べて、架橋を形成することで、有効熱伝導率は大きく向上した。現在の架橋作成法では、粒子接触点付近以外の粒子表面にも炭素材料が付着するため、この炭素材料の寄与も考えられる。そこで、架橋を形成した充填層に衝撃を加えて、架橋を物理的に破壊した後、再度充填して熱伝導率を測定したところ、粒子のみのときの有効熱伝導率とほぼ等しい値となった。以上の結果から、粒子表面に付着した炭素材料ではなく、架橋を形成したことが有効熱伝導率向上に寄与したことがわかった。

更なる有効熱伝導率の向上のため、炭素材料の添加量を増加して同様の検討を行った。その際、炭素材料と使用したバインダの比率を変更して検討した。しかし、図2に示すように、有効熱伝導率は向上しなかった。この原因として、炭素材料の添加量を増やしても、粒子接触部の炭素材料の量はほとんど変化せず、粒子表面への付着量が増加したことが挙げられる。そこで、懸濁液調整時に超音波洗浄器に加えて分散機（ホモジナイザ）を使用し、懸濁液中の炭素

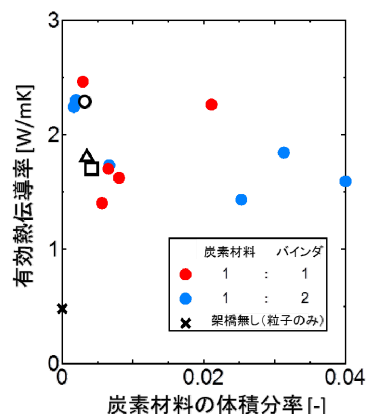


図2 本研究で試みる伝熱促進の概要

材料の分散性を高めて、より狭い隙間へ炭素材料を挿入できるように検討した(図中の白抜きプロット)が、期待した効果は得られなかった。

架橋を形成した充填層に空気を流通させてその際の圧力損失を測定した。この結果を図3に示す。図より、架橋無しの場合に比べて、圧力損失の増大は20%程度と、炭素材料の添加による影響を抑制できた。これは、主に粒子接触点付近の狭い隙間に伝炭素材料を添加したため、充填層内を気体が流通する流路への影響が少なかったためであると考えられる。

このほか、粒子の充填状態に及ぼす影響については、本架橋作成法では、粒子を容器に充填した状態から架橋作成を行うため、図1に示すように、基本的に粒子のみを充填した状態と変わらない。実際、充填層高さを測定したところ、架橋作成の前後で層高さはほとんど変化しなかった。これは、伝熱促進しても粒子充填状態、すなわち、蓄熱密度を保つことができることを示している。

(2) 数値的検討

実験より、粒子間に架橋を形成することで伝熱促進できることは確認できたが、架橋体積分率が有効熱伝導率に及ぼす影響や、有効熱伝導率の理論値などは不明である。そこでこれらについて数値的に検証した。本研究では、粒子充填層全体ではなく、図4に示すように隣接する2粒子間の伝熱を検討した。本研究では、初期温度 T_0 とし、領域下端部分 ($z = 0$) の温度をステップ的に T_1 まで上昇させたときの温度分布を2次元円筒座標系の非定常熱伝導方程式を解き、架橋の効果を検討した。

計算結果の一例として、架橋の有無による温度分布の比較を図5に示す。図より、粒子間に架橋が存在する場合は効率よく温度上昇する様子がわかる。ここで、経過時間ごとの温度分布より領域上端 ($z = 4R$) の断面平均温度の経時変化を求め、これとは別に、任意の熱伝導率を与えた仮想の均質材料による同様の伝熱解析を実施し、両者が一致する仮想の均質材料の熱伝導率を見かけ熱伝導率(有効熱伝導率)とした。図6には、解析結果のまとめとして、架橋体積分率が有効熱伝導率に及ぼす影響を示す。本検討では、架橋部分の体積分率は、六方最密構造に粒子が充填されていると仮定して体積分率を計算している。この図より、架橋体積分率が比較的小さい値で急激に増加していることがわかる。これは、実験で低い体積分率でも伝熱促進効果が得られたという点で一致している。一方、解析結果では熱伝導率は体積分率の増加に伴って上昇するのに対して、実験では上昇できなかった。これは上述のとおり、添加した促進材料が粒子接触部だけでなく粒子表面にも付着したためであると考えられる。別途、行った解析結果によると、有効熱伝導率は、粒子の熱伝導率の値に漸近することがわかっており、実験で用いたアルミナは熱伝導率 32 W/mKであることを考えると、まだまだ改善の余地があることがわかった。また、粒子表面に促進材の膜が形成されていると仮定した伝熱解析も別途行ったが、その効果はほとんどないことも明らかとなった。

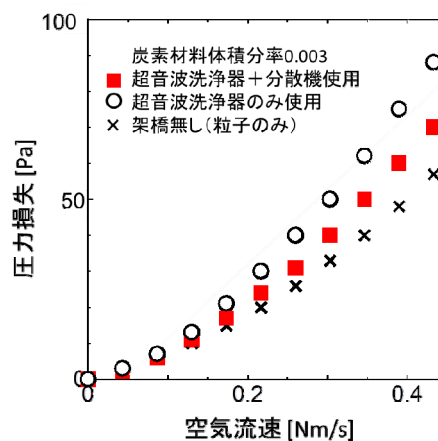


図3 空気透過時の圧力損失

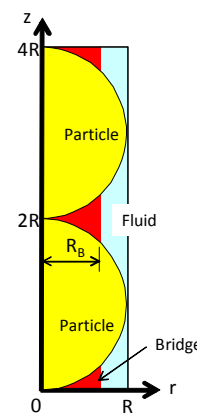


図4 解析モデル概略

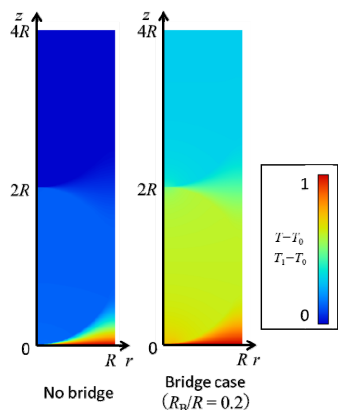


図5 温度分布の一例 (t = 10s)

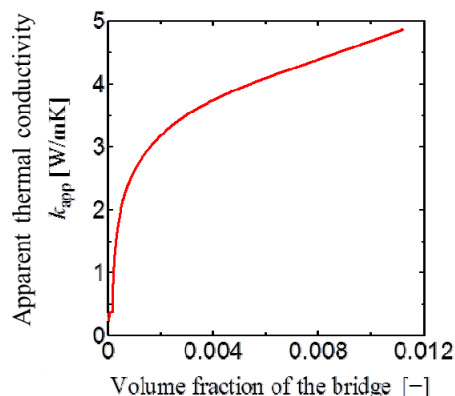


図6 架橋体積分率が見かけ熱伝導率に及ぼす影響

(3) 粒子表面への伝熱促進材付着の制御の検討

これまでの検討で、粒子間に架橋を作成するために添加した促進材が粒子表面に付着することにより有効熱伝導率の上昇が抑制されることが示唆された。また、粒子表面に促進材が多量に付着すると、気固反応の阻害となる恐れもある。そこで、粒子表面への伝熱促進材付着の制御を検討した。この検討の一例として、架橋作成時に粒子充填層中に注いだ懸濁液の静置時間を変化させて、脱水、乾燥後の粒子を観察した結果を図7に示す。図より、静置時間が短いほど、粒子表面の付着が抑制できることがわかった。この一方で、静置時間の短い場合は、十分に懸濁液が充填層に供給できず、不均一な架橋形成となるため、今回の結果を踏まえて今後付着を抑制しつつ粒子間に架橋形成ができるように検討を行う予定である。

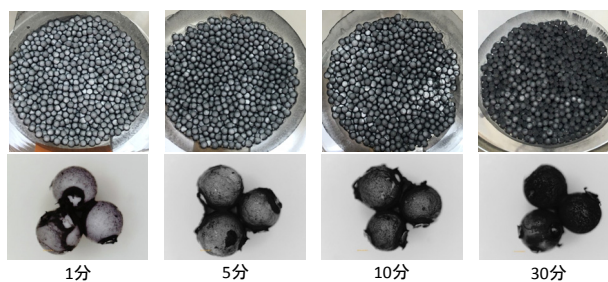
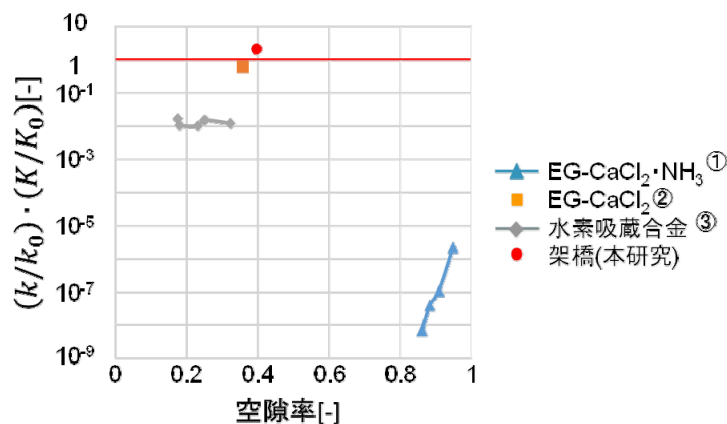


図7 懸濁液静置時間ごとの作成後の粒子の様子

(4) 既往の粒子充填層内伝熱促進法との比較

本研究で提案した粒子間架橋作成による伝熱促進法と既往の伝熱促進法の比較した。一般に、粒子充填層の伝熱促進においては、特にガス透過性とトレードオフの関係にあることが知られる。ここで各種伝熱促進前後の充填層有効熱伝導率の比(k/k_0)と通気時のガス透過率(K/K_0)の積を求めた結果を図8に示す。これより、既往の伝熱促進法は、熱伝導率の向上を達成する一方で、透過率はオーダー単位で低下するため、 $(k/k_0) \cdot (K/K_0)$ の値が1を超えることは無かったが、本促進法により初めて1を超えることができ、従来法では達成できなかったガス透過性、充填密度に与える影響が少ない画期的な伝熱促進法であることが示された。現状は、モデル粒子による検討のみであるが、今後は反応粒子へ展開し、化学蓄熱の高伝熱速度化を図り、セルシステム構築を目指す予定である。



- ① J.H. Han and K.H., *Appl. Thermal Eng.* **21** 453 (2001)
 ② K. Fjioka, H. Suzuki, *Appl. Thermal Eng.* **50** 1627 (2013)
 ③ M. Groll, *Heat Recovery Systems & CHP*, **13**, 341 (1993)

図8 本伝熱促進法と既往の伝熱促進法の比較

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

Koichi Nakaso and Kuniaki Gotoh, Effect of the bridge formed between particles on heat transfer enhancement and gas permeability in the packed bed reactors, Proceedings of the 1st International Conference on Energy and Material Efficiency and CO2 Reduction in the Steel Industry, 138-140 (2017), 査読有り

〔学会発表〕 (計 11 件)

- 1) 畝本 将吾, 中曾 浩一, 三野 泰志, 後藤 邦彰, 粒子充填層における粒子間の伝熱抵抗, 第56回 日本伝熱シンポジウム, 2019年

- 2) 中曾 浩一, 化学蓄熱の熱出力向上を目的とした伝熱促進技術の検討, 日本鉄鋼協会 第177回春季講演大会 シンポジウム「鉄鋼未利用熱エネルギーの有効活用に向けた要素技術の開発」2019年
- 3) 中曾 浩一, 深井 潤, 熱エネルギー有効利用のための伝熱促進技術, 平成30年度中国四国伝熱セミナー・岡山, 2018年
- 4) 鳥越 美里, 中曾 浩一, 三野 泰志, 後藤 邦彰, 化学蓄熱装置性能向上のための粒子充填層内の伝熱促進の検討, 第20回化学工学会学生発表会(東広島大会), 2018年
- 5) Koichi Nakaso, Strategies to enhance heat transfer rate in chemical heat storage system, The 8th China-Japan Symposium on Chemical Engineering, 2017年
- 6) 中曾 浩一, 後藤 邦彰, 吉田 建人, 深井 潤, 粒子間架橋形成による粒子充填層反応器内の伝熱促進効果, 日本鉄鋼協会第173回春季講演大会, 2017年
- 7) 中曾 浩一, 吉田 建人, 深井 潤, 後藤 邦彰, 粒子間架橋形成による粒子充填層内の伝熱促進の検討, 2016年度第2回粉体工学会西日本談話会, 2016年
- 8) 中曾 浩一, 深井 潤, 未利用熱エネルギー有効活用のための蒸気生成システムの検討, 平成28年度九州伝熱セミナーin由布院, 2016年
- 9) 中曾 浩一, 吉田 建人, 深井 潤, 気固化学蓄熱における蓄熱密度の低下を抑制した伝熱促進法の検討, 日本鉄鋼協会第172回秋季講演大会, 2016年
- 10) 吉田 建人, 中曾 浩一, 深井 潤, ガス透過性を維持した粒子充填層内伝熱促進法の検討, 化学工学会第48回秋季大会, 2016年
- 11) Koichi Nakaso, Shotaro Eshima, Jun Fukai, Generation of high-temperature steam from unused thermal energy by a novel adsorption heat pump, International Conference on Engineering, Science and Nanotechnology, ICESNANO 2016, 2016年

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究分担者

無し

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 吉田 建人, 鳥越 美里, 畝本 将吾

ローマ字氏名: Kento Yoshida, Misato Torigoe, Shogo Unemoto

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。