科学研究費助成事業

平成 28 年 6 月 24 日現在

研究成果報告書

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 1,700,000円

研究成果の概要(和文):C02ハイドレートは常温付近でのわずかな温度差によって生成及び解離し,多量のC02ガスを 吸収および放出するという特異な特性を持っている、そこでこの特性に着目し,放出される高圧のC02ガスによってガ スタービンを駆動し発電を行う,自然エネルギーを熱源とする発電装置(以下,C02-H発電機とする)の開発を行う. 本研究では,C02ハイドレートの生成と解離の実験と小型発電システムによる冷熱回収の検討を行った.これらの検討 結果をもとにC02-H発電機の数値解析を行い,熱源温度と単位水量当たりの発電量の関係を明らかにした.

研究成果の概要(英文): CO2 hydrate is formed and dissociated by a slight temperature difference in the ambient temperature, it has the unique property of absorbing and releasing large amounts of CO2. Therefore focusing on this characteristic, for power generation by driving the gas turbine by CO2 gas pressure released, the attempted development of a power generator (CO2-H generator) that uses natural energy as a heat source. In this study, experiments of formation and dissociation of CO2 hydrate were caried out. Then the feasibillity of the cold heat recovery by small power generator system were investigated. Based on the results of these studies, numerical analyses of the CO2-H generator were caried out. As a result, the relationship between the amount of electrical energy, which was stored in 1 m3 water, and heat source temperature was revealed.

研究分野: 熱工学

キーワード: ガスハイドレート 未利用エネルギー回収 発電技術

1. 研究開始当初の背景

温室効果ガスの排出による気候変動の懸 念から、化石燃料の代替エネルギーの開発が 急がれている. その一方で, 寒冷地の冬期に は,外気の冷熱や暖房器具から排出される排 熱などの未利用エネルギーが豊富に存在す る. CO2ハイドレートはメタンハイドレート をはじめとするガスハイドレートの一種で, ガスハイドレートの生成と解離では,常温付 近の小さな温度差を与えることで圧力が大 きく変化するという特異な状態変化を示す. したがって、CO2ハイドレートの特異な状態 変化による熱サイクルを、戸建て住宅の暖房 器具からの低温排熱や昼夜の温度差などの 未利用エネルギーによって駆動させること で,非常にクリーンな発電システムを構築で きる可能性がある.

2. 研究の目的

CO₂ハイドレートは常温付近でのわずかな 温度差によって生成及び解離し,多量の CO₂ を吸収および放出するという特異な特性を 持っている.そこでこの特性に着目し,放出 される CO₂によってガスタービンを駆動し 発電を行う,自然エネルギーを熱源とする発 電装置(以下,<u>CO₂·H 発電機</u>とする)の開発 を行う.本研究では特に,ガスタービン(膨 張機)で生じる冷熱を CO₂ガスハイドレート の生成に利用することによって,本装置の運 転可能条件の拡大を試みる.

3. 研究の方法

(1) CO₂ハイドレート生成と解離による CO₂ ガスの吸収・放出特性の把握

10 MPa 級耐圧反応容器を設計・製作し,ハ イドレートの生成および解離反応を行うた めの実験システムを構築した.構築した実験 システムを用いて、本研究で想定する圧力・ 温度条件での生成と解離反応速度を調査し た.反応容器は恒温水槽(LTBi-550)内に設 置して温調を行った.反応容器の容積は 100 cm³ で, その中に 50 cm³の純水を入れた. CO₂ の水への溶解を十分に行うため、反応容器内 にCO₂ガスを供給してハイドレート生成の初 期圧力である 3 MPa に保持した. 溶解によ る反応容器内の圧力低下が観察されなくな ったことを確認した後に,系を冷却し CO₂ハ イドレートを生成させた.結果に示す一つ目 の実験では、ハイドレートの生成による圧力 の低下を確認するため、60時間冷却を続けた. これを長時間実験と呼ぶ.二つ目の実験では、 生成と解離による熱サイクルを確認するた め、冷却と加熱を交互に繰り返す. これを短 時間サイクル実験と呼ぶ. 温度はボアードス ルー継手を介して反応容器内に導入した K 型熱電対(MSND1.0-150)で, 圧力はダイヤ フラム式圧力計(FP101-ES)で計測した.

(2) ガスタービンでの冷熱回収特性の把握 ガスタービンとして使用するベーン型エ

アモータ(MMF-0700)と発電機として使用 する直流モータ(SS40E2)を接続して小型の 発電システムを構築した. ガスタービンと発 電機の回転軸を直接接続しているため、軸ト ルクの計測は行わなかった.軸トルクは使用 したガスタービンの仕様(回転数 - 軸トルク 曲線)をもとに、供給圧力による補正を行い、 回転数の関数として計算して推定した.回転 数は磁電式回転検出器(MP-981)によって計 測した. 上で述べた軸トルクと回転数から軸 出力を計算した.発電出力は,発電機に接続 した抵抗負荷の抵抗値と電圧の計測値から 計算した.また、供給ガスからガスタービン に供給される動力は、ガスタービン入口での 圧力, ガスタービン出口でのガスの流量の計 測値から計算した.また、ガスタービンの出 入口での温度と圧力の計測値からポリとロ ープ指数を計算した.

なお、この実験では、ガスハイドレートの 解離による高圧ガスをコンプレッサから供 給する圧縮空気によって模擬した.測定項目 は、ガスタービン入口でのガスの圧力、ター ビン出口でのガスの流量、発電機の回転数と 出力電圧、ガスタービン入口と出口での空気 の温度である.測定方法としては、まずコン プレッサを起動し容器内の空気が最大まで 充填された状態とする.その後供給バルブを 開き、圧縮空気が流れ始めたと同時にストッ プウォッチをスタートさせ、ガスタービンが 駆動しなくなるかコンプレッサ内の空気が 無くなるまで測定を行う.電力負荷の抵抗値 を変化させて複数回測定した.

(3) CO₂-H 発電機の設計指針の構築

実施内容(1)において,生成反応(CO2 ガスの吸収)は解離反応(CO2 ガスの放出) に比べて反応速度が小さいことが示唆され たため,解離反応と生成反応を非同期的に生 じさせるバッチ運転方式について検討を行 った.

4. 研究成果

(1) CO₂ハイドレート生成と解離による CO₂ ガスの吸収・放出特性の把握

長時間生成実験

図1に生成実験の結果を示す. 横軸は冷却 開始からの時間,縦軸は反応容器内の圧力と 温度,熱媒体の温度である.反応容器内の初 期圧力は 3 MPa,熱媒体の初期温度は 281 K, 冷却時の温度は 269 K である.冷却開始から の4時間までの間の圧力低下が大きい.そ の後も徐々に圧力が低下し,48時間が経過 した時点での圧力は 1.8 MPa となり,熱媒体 の温度差 12 K に対して,生成反応の開始時 と終了時での圧力差は 1.2 MPa となった. CO₂ハイドレートの相平衡圧力曲線から計算 される圧力差約 3 MPa と比較すると,本実 験で得られた圧力差は 4 割にとどまってい る.この原因は,本実験では反応容器内の撹 拌を行っていないために,生成反応が固相拡 散律速となったことや、生成反応の駆動力と なる反応容器内の圧力が低下したことなど が考えられる.生成させる際に撹拌のための 動力を消費することは、正味の発電量を低下 させるため、撹拌など動力を消費しない生成 反応促進の方法を検討する必要がある.



Fig. 1 長時間生成実験の結果. 赤:反応容器内圧力,緑:反応容器内温度, 紫:熱媒体温度.

図2は、図1の冷却開始から2時間の横軸 を拡大して示したものである. 冷却が始まる と熱媒体の温度が直線的に低下して設定値 に達し、次いで反応容器内の温度が低下する. 反応容器内の圧力は開始から 0.2 時間程度ま で直線的に低下した後に傾きが変化してい る. この変化点までが温度低下による CO2 ガスの圧力低下で,変化点以降は CO2 が水に 溶解したことによる圧力低下であると考え られる. その後, 図2の赤い矢印で示した 1.2 時間付近で,反応容器内の温度がステップ状 に上昇しており,この際の反応容器内の温度 は 274 K である. 図 3 に示すような, 272 K 付近で一定値を保つ傾向とは異なることか ら、これはハイドレートの生成反応が開始し た際に生じた潜熱によるものと考えられる. 図3に51時間から53時間の期間を拡大した 結果を示す.既に述べたように,51.2時間付 近から反応容器内の温度が上昇しており、上 昇した温度が 1 時間程度継続している.反 応容器内の温度の上昇と同時に反応容器内 の圧力が徐々に上昇していることから、この 温度の上昇は反応容器内に充填した純水が 凍結して体積が増したことによるものと考 えられる.



Fig. 2 図 1 の開始から 2 時間の拡大図



Fig. 3 図1の51時間から53時間の拡大図

・短時間サイクル実験

図4は、CO2ハイドレートの生成、解離反 応による熱サイクルの実験結果である. 熱媒 体の温度の設定値は、生成反応時では 273 K, 解離反応時では 281 K とした. なお, 上に 述べた長時間生成実験で反応容器内での凍 結が推定されたため,生成反応時の熱媒体の 温度の設定値を長時間生成実験での値より も高くした.また,熱媒体の設定温度の変更 による冷却と加熱の継続時間は、それぞれ 1.5 時間と 0.5 時間とした. 図 4 より 3 サ イクル目以降で安定した圧力変化が繰り返 されていることが分かる.また,図5に示す ように, 生成反応による圧力低下に比べて, 解離反応による圧力上昇の方が短時間に完 了することが分かる. この結果から, CO2-H 発電機を実用化するためには生成反応速度 の向上が重要であるとが示唆される.なお, 図5に短時間サイクル実験の1サイクルを拡 大して示しているが,長時間生成実験で確認 された、ハイドレートの生成開始による反応 容器内温度の上昇は確認されなかった.



Fig. 4 短時間サイクル実験の結果.

赤:反応容器内圧力,緑:反応容器内温度, 紫:熱媒体温度.



Fig. 5 図 4 の 1 サイクルの拡大図

(2) ガスタービンでの冷熱回収特性の把握 図6は小型の発電システムによる,発電実 験の計測結果であり,横軸はタービン入口で の作動流体(圧縮空気)の圧力,縦軸は機械 効率である.各プロットは電力負荷の抵抗値 である.図より,機械効率は作動流体の圧力 が低い場合に高い値となった.



Fig.6 タービン入口圧力と機械効率の関係

図7,図8は発電機効率の計算結果であり, プロットは図6と同様である.図7の横軸は タービン入口での作動流体(圧縮空気)の圧 力,図8の横軸は発電機の回転速度である. 各図より,抵抗値が適切な場合の発電機効率 は60%程度を示すことが分かる.抵抗値が 適切ではない場合には,発電電流が過大また は過少となって,発電機の効率が高い値を示 す回転速度領域を逸脱するため,いずれも発 電機効率は低い値を示した.







Fig. 8 回転速度と発電機効率の関係

また,タービン出入口で作動流体の温度と 圧力から計算したポリトロープ指数は約1と なり,タービン内での状態変化が等温膨張と なっていることが推定された.これは,本研 究で当初想定していた,タービンでの冷熱回 収が行えないことを示唆するものであった ため,以降は冷熱回収は考慮しない基本的な 発電システムの検討を行った.

(3) CO₂-H 発電機の設計指針の構築

図9と図10は基本的なCO₂-H発電機の概 念図であり,図9は発電運転時,図10はハ イドレートの生成によるエネルギー貯蔵時 を示している.図11は図9と図10に示した CO₂-H発電機の動的モデルを構築して数値解 析を行った結果である.詳細は「雑誌論文①」 に記載しているが,高温熱源と低温熱源の温 度がそれぞれ,313Kと253Kの場合,水1 m³にCO₂ハイドレートを生成・解離反応を 生じさせると,図12(下)の赤・破線で示す ように,正味の発電電力量が1.4 kWhとなる ことが明らかになった.



Fig. 9 CO₂-H 発電機の概念図(発電運転時)



Fig. 10 CO₂-H 発電機の概念図(エネルギー 貯蔵時)



Fig. 11 CO₂-H 発電機の動作の解析結果

上から順に,熱媒体の質量流量(緑:発電 運転,橙:エネルギー貯蔵),温度(茶: 熱媒体(入口),青:熱媒体(出口),緑: 反応容器内,圧力(実線:タービン入口, 破線:タービン出口),電力・電力量(緑: 発電電力,青:発電電力量,茶:熱媒体循 環電力量),ハイドレートの質量. 横軸は発電運転開始からの時間.



終了時の発電量(下).

破線:エネルギー貯蔵の継続時間(上)と エネルギー貯蔵終了時の正味の発電量(下), 赤:低温度熱源の温度が253 K, 緑:低温度熱源の温度が258 K, 青:低温度熱源の温度が263 K.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1 件) ①<u>川合政人</u>,小原伸哉,奥田学,清水良平, 菊地祥庸,石川恭介,三河大祐,高畠正光, 川合僚,CO₂ハイドレート発電機の動的モデ ルによる出力制御方法に関する基礎的研究, 日本機械学会論文集,査読有,Vol.82, No.835 (2016), pp.1-14, DOI: 10.1299/transjsme.15-00555.

〔学会発表〕(計 2 件)

①<u>川合政人</u>,小原伸哉,奥田学,清水良平, 菊池祥庸,石川恭介,川合僚,高畠正光,三 河大祐,CO₂ハイドレート発電機のエネルギ 一貯蔵特性,日本機械学会2015年度年次大 会,日本機械学会2015年度年次大会講演論 文集(2015),J0530101,2015.9.16,北海道 大学(北海道・札幌市). ②<u>川合政人</u>,小原伸哉,奥田学,清水良平, 菊池祥庸,石川恭介,川合僚,高畠正光,三 河大祐,電力負荷変動に対するCO₂ハイドレ ート発電機の応答特性,平成27年度電気・ 情報関係学会北海道支部連合大会講演論文集 (2015),Vol.2015,pp.ROMBUN NO.72, 2015.11.7,北見工業大学(北海道・北見市).

6. 研究組織

(1)研究代表者
川合 政人(KAWAI, Masahito)
函館工業高等専門学校・生産システム工学
科・助教
研究者番号: 70511278