

# Na<sub>2</sub>S 水和反応を利用する化学蓄熱の反応特性改善

## Reactive Enhancement of Na<sub>2</sub>S Hydration Reaction for Chemical Heat Storage Systems

田中 耕太郎<sup>1</sup>  
Kotaro TANAKA

野口 太郎<sup>2</sup>  
Taro NOGUCHI

増島 清孝<sup>3</sup>  
Kiyotaka MASUJIMA

有山 雄己<sup>3</sup>  
Yuuki ARIYAMA

### Abstract

By the use of chemical heat storage systems with Na<sub>2</sub>S hydration and dehydration reaction, thermal energy in the temperature range of 70-100°C for non-concentrated type solar collectors can be stored efficiently with lowered system volume and reduced thermal losses. We have introduced reactive enhancement method with a composite material of Na<sub>2</sub>S·5H<sub>2</sub>O and silicon carbide porous ceramic material. The measured results show that the use of the composite material instead of conventional grain shape Na<sub>2</sub>S·5H<sub>2</sub>O material has reduced the reaction time by about 75% due to its enhanced thermal conductivity and mass transport by diffusion in the material. The repetitious reaction characteristic of the composite material shows excellent result. The measured values of reaction velocity are also discussed in this paper.

キーワード：化学蓄熱，ケミカルヒートポンプ，硫化ナトリウム，水和反応

Key Words : Chemical Heat Storage, Chemical heat pump, Sodium Sulfide, Hydration Reaction

### 1. はじめに

Na<sub>2</sub>S水和反応を利用する化学蓄熱は作動温度域が100°C以下であり，非集光式太陽熱集熱器との組み合わせに適している。追尾機構を必要としない非集光式太陽熱集熱器は，集熱効率，稼働率，コスト的に優れており，民生・産業用途ともに熱需要の大きい低温度域の熱供給システムとして今後の普及拡大が期待できる。100°C程度の蓄熱は，固体高分子形燃料電池，自家発電排熱利用等との組み合わせも見込まれる。

本研究はNa<sub>2</sub>S水和反応を利用する化学蓄熱器において，多孔質材料との複合化材料に注目し，太陽熱集熱に適合するように，70～100°Cの利用温度域における反応速度の向上，反応繰り返し特性の向上を得ることを研究目標とした。

化学蓄熱では反応温度に合わせた反応系の選択が必要であり，多くの候補材料とシステム化に関する報告がある<sup>(1)</sup>。水和反応系は，反応可逆性が比較的得やすく，安価な材料が多いことより実用化に近い反応系といえる。Na<sub>2</sub>S反応系以外に，120°C程度のCaSO<sub>4</sub>(1/2)H<sub>2</sub>O系<sup>(2)</sup>，300～350°C程度のMg(OH)<sub>2</sub>系<sup>(3,4)</sup>，400°C程度のCa(OH)<sub>2</sub>系<sup>(5)</sup>が研究されている。Na<sub>2</sub>S·5H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>Sの反応熱は1.8MJ/kg(2.9GJ/m<sup>3</sup>)であり，作動温度域の近いCaSO<sub>4</sub>(1/2)H<sub>2</sub>O/CaSO<sub>4</sub>の反応熱は，0.12MJ/kg(0.33GJ/m<sup>3</sup>)である。また30～80°Cの50K温度差の水顕熱は，体積あたり0.2GJ/m<sup>3</sup>である。Na<sub>2</sub>S反応系の作動温度域は低く，蓄熱密度の点で有望であるといえる。これらの値は蓄熱材料だけの値であり，実際には熱交換部，未反応率により蓄熱密

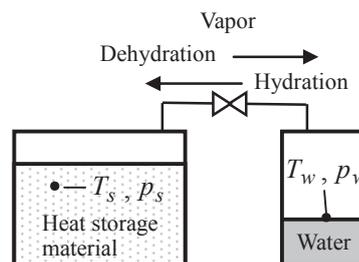


Fig. 1 Principle of chemical heat storage system

度は小さくなるが，Na<sub>2</sub>S反応系による化学蓄熱は従来方法と比較して，高密度化が原理的に期待できる方法といえる。化学蓄熱のもう一つの特徴は，長期間蓄熱である。例えば，夏季から冬季への季節間蓄熱が研究され，その実施が報告されている<sup>(6)</sup>。

Na<sub>2</sub>S水和反応を利用する従来研究は，太陽熱利用による住宅用蓄熱システムとして，スウェーデン王立科学大学におけるTEPIDUSシステム<sup>(6,7)</sup>が有名である。1980年代に研究され，30MWhのビル暖房蓄熱が開発された経緯がある。またオランダSWEATプロジェクトは，民生・産業用管型モジュールを開発している<sup>(8)</sup>。最近では自動車エンジン排熱利用の蓄熱器が報告されている<sup>(9)</sup>。

一方過去の研究例は存在するが，Na<sub>2</sub>S水和反応系は従来研究において，反応速度が小さく，繰り返し特性に課題があり，硫化水素発生の問題点が指摘されている。実用化への進展を得るためには，これらの課題を解決する必要がある。80MJのプロトタイプ装置を作製した研究例では，熱再生時間に10時間が必要で，反応進行率は40～65%と低い結果が報告されている<sup>(10)</sup>。通風機能により反応速度改善が試みられた研究

\*1 芝浦工業大学工学部教授(〒135-8548 東京都江東区豊洲3-7-5) e-mail:k-tanaka@shibaura-it.ac.jp

\*2 ダイキン工業 \*3 芝浦工業大学大学院

(原稿受付:2014年9月24日)

成果が報告されている<sup>(11)</sup>。

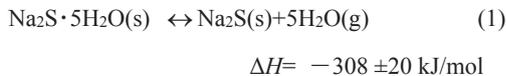
本研究では、蓄熱材料と多孔質材料の複合化材料に注目し、簡易な方法で材料面の開発により、これらの問題を解決することを目標とした<sup>(12)</sup>。特に、太陽熱集熱特性に対応するため、数時間以内の短い反応時間と70~100℃の低温度域で蓄熱可能とすることに注目した。蓄熱材料の複合化手法は、反応熱の熱移動促進効果を期待する手法として、従来より数多く利用されている手法であるが、Na<sub>2</sub>S水和反応系の従来研究においては粒状材料が用いられており、複合化手法は報告されていない。本報では、複合化蓄熱材料の作製と基礎的な蓄放熱実験を実施した結果について報告する。

2. 蓄熱原理と反応モデル

蓄熱原理をFig.1に示す。装置は蓄熱材料と水を含む2つの気密容器と接続弁により構成される。蓄熱過程において、Na<sub>2</sub>S水和物は加熱され、脱水吸熱反応が進行する。分離した水蒸気は右側水容器に向かい凝縮する。その際、蓄熱材料内部の反応の進行場所における水蒸気圧力を  $p_s$ 、水容器の水蒸気圧力を  $p_w$  とすると、 $p_s - p_w = \Delta p_d > 0$  である。水蒸気移動の際の圧力損失は、蓄熱材料内部拡散と配管部等で生じる流れ圧力損失により生じる。水容器の凝縮潜熱は環境に放出するため、作動条件として水容器温度  $T_w$  は環境温度より高い必要がある。両容器間の弁を閉じることで蓄熱過程が終了し、化学反応熱が保持される。

熱を必要とする放熱過程では、弁を開として逆過程を進行させる。水蒸気が水容器から蓄熱材容器に移動し、水和発熱反応が進行する。その際、 $p_w - p_s = \Delta p_h > 0$  である。ここで蒸発時の水容器温度  $T_w$  は環境より低く設定も可能であり、その際は冷熱発生が可能である。

Na<sub>2</sub>S水和反応系における無水から5水和物の反応熱は、Na<sub>2</sub>Sモルあたり300~340kJ/molが報告されている。その反応式は、



Bore ら<sup>(13)</sup>は、Na<sub>2</sub>S·xH<sub>2</sub>O において水和数  $x$  が、0.5, 2, 5, 9 が可能と報告し、 $x=0.5$  から 5 の反応熱を 308kJ/mol と報告している。反応熱に関しては、熱分析測定による Bore らの値の信頼性が高い。反応式に関しては、水和数  $x=2$  で平衡のある報告<sup>(8)</sup>があるが、本研究では水和数は0から5まで式(1)により変化すると考え、反応進行率の計算に用いた。

Fig.2にNa<sub>2</sub>S水和物と水の飽和水蒸気圧力と温度の関係を示す。脱水反応を説明すると、例えばNa<sub>2</sub>S·5H<sub>2</sub>Oの加熱温度を75℃とすると、水蒸気圧力は図中A<sub>d</sub>点に相当する2.3kPaである。圧力損失のない場合には、この圧力は20℃の飽和水蒸気圧に相当し、図中B<sub>d</sub>点で凝縮する。実際には水蒸気の物質移動のための圧力差  $\Delta p_d$  が必要で、蓄熱材料の温度を75℃より高くするか、水温度を20℃より低くすることで圧力差  $\Delta p_d$  が得られる。水和反応はこの逆過程で、B<sub>h</sub>点とA<sub>h</sub>点の間

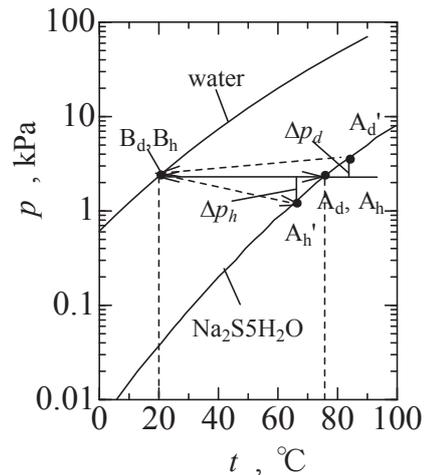
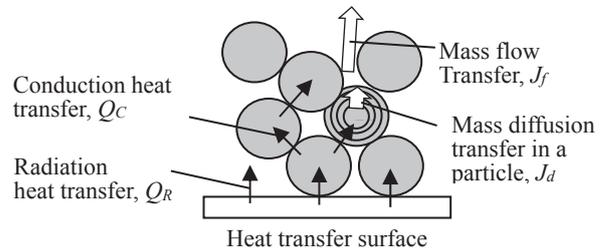
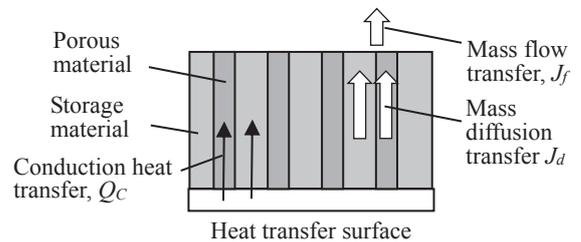


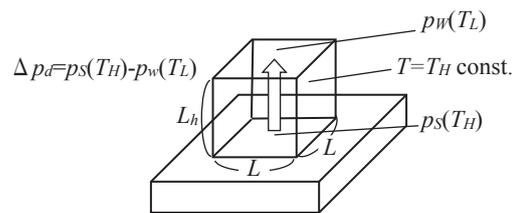
Fig. 2 Temperature-pressure diagram for Na<sub>2</sub>S·5H<sub>2</sub>O chemical storage reaction



(a) analysis model for particle material



(b) analysis model for composite material



(c) Approximation model for comprehensive consumption rate of Na<sub>2</sub>S·5H<sub>2</sub>O

Fig. 3 Heat and mass transfer analysis model for the dehydration process

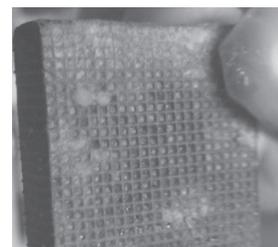


Fig. 4 Composite material with porous SiC filter and Na<sub>2</sub>S·5H<sub>2</sub>O

で圧力差  $\Delta p_h$  のもとで反応が進行する。

具体的な形状の蓄熱材料部の反応進行は、Fig.3のように考えられる。Fig.3(a)は、蓄熱材料が粒形状の場合である。粒材料の内側と外側で、熱移動と水蒸気の物質移動の過程が存在する。脱水過程を説明すると、この図は加熱面が下方の場合であり、粒状材料は、粒子間の接触と粒子内熱伝導を通しての熱伝導  $Q_C$ 、放射熱移動  $Q_R$  により加熱される。熱は粒子内の脱水反応の吸熱反応熱となる。一方、同時に生じる物質移動は、粒子内部の脱水反応により生じるH<sub>2</sub>Oが、粒子内部層内を拡散する物質移動  $J_s$ 、粒子周囲ならびに蓄熱容器から水容器の凝縮面まで移動する間の流動による物質移動  $J_f$  がある。

複合化材料の場合も同様の熱・物質移動が基本である。Fig.3(b)は熱移動方向に孔形状をもつ多孔質材料による複合化材料の断面を示している。実際の写真をFig.4に示す。熱伝導率の高い材料を熱移動方向に用いると、熱移動  $Q_C$  が促進される。一方、蓄熱材を密に詰めると、流動による物質移動  $J_f$  と物質内拡散による物質移動  $J_d$  による抵抗による制約は粒形状より大きくなるといえる。

粒形状と複合化材料ともに、全体の反応速度は、これらの熱・物質移動過程のもっとも制約となる過程により影響される。その制約条件は蓄熱材料の形状、充填密度と流路形状、反応温度などに依存する。複合化材料における蓄熱材料の充填密度と反応速度は相反する要因であり、蓄熱器に要求される反応速度により、材料上の制約条件とともに個々に最適化を検討する必要がある。

本研究では、異なる形状の蓄熱材料を比較することを目的として、これらの熱・物質移動をまとめた総括的な速度定数を考えた。Fig.3(c)は、一辺  $L$  の伝熱面積に高さ方向  $L_h$  の立方体を考え、この中のNa<sub>2</sub>S・5H<sub>2</sub>Oの水和数変化より、この総括的な速度定数  $k_t$  を求める説明図である。この立体内に粒形状、複合材料などの各種の蓄熱材料を入れる場合を考える。圧力差  $\Delta p_h$  は、材料形状にかかわらず、立方体内の高さ方向の拡散だけと仮定する。また、材料外側の物質移動  $J_f$  による圧力損失項は小さいと考える。したがって、加熱面温度に対応する蓄熱材料と水容器の飽和水蒸気の圧力差  $p_s(T_H) - p_w(T_L)$  が、材料内での拡散のための圧力差に相当する。温度差は、ここでは加熱面温度を代表温度とし、立方体内の温度分布は存在するが、その効果は総括的な速度定数  $k_t$  に含めて考慮することにする。

Na<sub>2</sub>S・5H<sub>2</sub>Oの脱水反応を、総括的な速度定数  $k_t$  が一次反応と近似できる場合の速度則は、

$$-\frac{d[\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k_t [\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}] \quad (2)$$

である。ここで、 $[ ]$  は濃度、 $t$  は時間s、 $k_t$  の単位はs<sup>-1</sup>、また単位体積は  $L = L_h = 10\text{mm}$  とした。

### 3. 複合化材料の作製

Na<sub>2</sub>S・5H<sub>2</sub>Oの融点は100℃である。そのため容易に多孔質材料に含浸させる方法で複合化材料の作製が可能である。一方、従来研究におけるNa<sub>2</sub>S水和反応を用いる蓄熱システムでは、脱水反応時の加熱温度が80℃程度以下に限定されてきた。これは蓄熱槽内で材料が融解すると、水蒸気移動の流路をふさぐ理由による。多孔質材料内に蓄熱材を細かく分けて配置することで、融解時の材料の漏れ出しが抑えられ、より融点に近い高い加熱温度の使用の可能性がある。また複合化材料により、微粉化の問題を緩和できる可能性がある。微粉化は、反応時の体積変化による応力により発生すると考えられる。Na<sub>2</sub>S・5H<sub>2</sub>Oと無水Na<sub>2</sub>Sの間の体積変化率は17%である。

Fig.4は、市販のSiC多孔質フィルター材料に蓄熱材を融解含浸させた複合化材料である。材料形状は35×35×10mm、フィルター材料の貫通孔は約1mm角、多孔質材料部の気孔率は約50%、多孔質材料の実効熱伝導率は20W/(mK)である。

本実験では、複合化材料と比較するため、Na<sub>2</sub>S・5H<sub>2</sub>Oの粒状と板状材料を用いて実験に用いた。粒状材料は市販試薬(和光:純度98%)をふるい分け、3-5mm程度の粒径に揃えたものである。板状材料は同じNa<sub>2</sub>S・5H<sub>2</sub>O粒状試薬を融解させ、テフロン容器内で凝固させて厚さ5mmの板状に成形したものである。ここで各材料の単位体積あたりの蓄熱材料密度は、板状材料を1とすると、複合化材料は約0.5、粒状材料は約0.7である。

### 4. 実験装置

反応速度を測定するための実験装置をFig.5に示す。気密容器内に反応材料をつり下げ、質量変化をロードセルにより測定し、反応部の反応進行を測定する。反応部下面に温度制御された平面ヒータを備え、側面は断熱材( $t = 2\text{mm}$ )である。気密容器は実験開始前の蓄熱材料を入れた状態で、ロータリー真空ポンプにより排気した。排気時の圧力は10Pa、排気時間は30分とした。その後、弁を閉じて実験中は密閉状態とした。実験中の容器内圧力は水和、脱水過程に対応して3kPa～10kPaの間で変化した。この装置では、気密容器壁が低温側水容器に対応する。容器内は装置全体を恒温室内に設置することにより容器壁を22℃として飽和水蒸気圧を制御した。

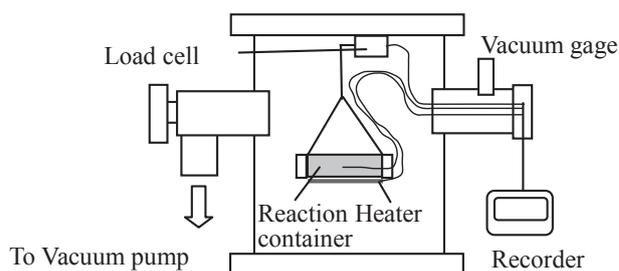


Fig. 5 Experimental setup

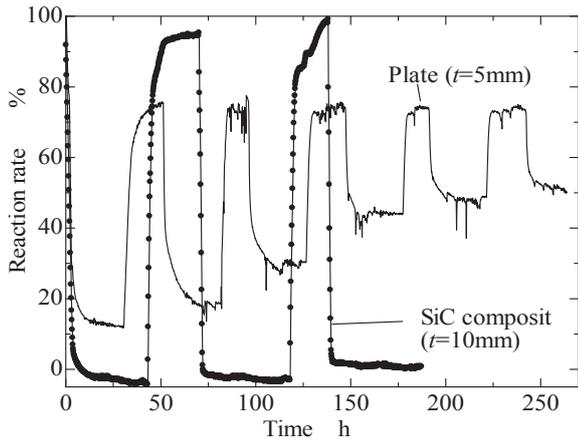


Fig. 6 Dehydration and hydration reaction rates of plate ( $t=5\text{mm}$ ) and SiC composite ( $t=10\text{mm}$ ) materials with temperature cycle of  $T_h = 100^\circ\text{C}$  and  $T_c = 22^\circ\text{C}$

5. 実験結果ならびに考察

5.1 繰り返し反応特性

Fig.6に板状ならびにSiC多孔質材料を用いた複合化材料の実験結果を示す. 図の縦軸は水和反応率を示し, 100%は材料がすべて $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水和物, 0%は無水 $\text{Na}_2\text{S}$ に対応する. 横軸は最初の脱水反応開始からの時間である. 測定開始時に質量測定を行い, その時の蓄熱材料を $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ として水和反応率を求めた. 脱水反応時のヒータ温度 $T_h=100^\circ\text{C}$ , 水和反応時の凝縮水温度 $T_c=22^\circ\text{C}$ である. Fig.6に示した実験では, 脱水過程と水和過程の繰り返し間隔が2つの材料で異なっているが, 水和反応率の大きく変化している時が, 水和・脱水反応の変更時刻である. 図は板状材料で6回, 複合化材料で3回の脱水過程が示されている.

実験結果より, 両材料ともに水和・脱水反応の進行が測定され, 初回反応における板状, 複合化材料の水和反応率の到達値は13%, -5%, 変化幅はそれぞれ87%, 105%が測定された. ここで複合化材料において100%以上となった理由は, 出発材料の水和数が5以上であった可能性が考えられる. そのため板状材料の90%の測定値も, 実際の反応進行による変化に加え, 出発材料の誤差を含んでいるといえる. 実験開始時の水和数は現在直接測定できないため, 出発物質の誤差の大きさは明確ではないが, 今後, 熱重量測定(TG)などを用いた分析を導入し, 測定値を正確にする方法を考えている.

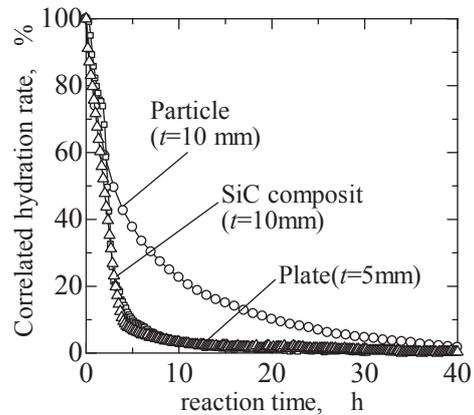
Fig.6の測定結果より, 2つの材料の繰り返し反応結果において, 板状材料に顕著な水和反応率の変化幅の低下が測定された. 一方, 複合化材料の変化幅の低下は小さいことが測定された. 板状材料の変化幅の低下は, 微粉化の影響が大きいと考えている. 実験後の材料観察により, 板状材料の微粉化が確認された. 一方, 複合化材料では微粉化は確認されず, 蓄熱材料が多孔質内に細かく分散していること, 多孔質内に少しの隙間が存在することにより, 微粉化が顕著に進まなかったと考えられる. 今回の結果では, 繰り返し回数が少なく, 微粉化の影響を完全に抑えられるかどうかは今後の課題であるが, 複合化材料には微粉化抑制の可能性があると見える.

5.2 反応速度の比較

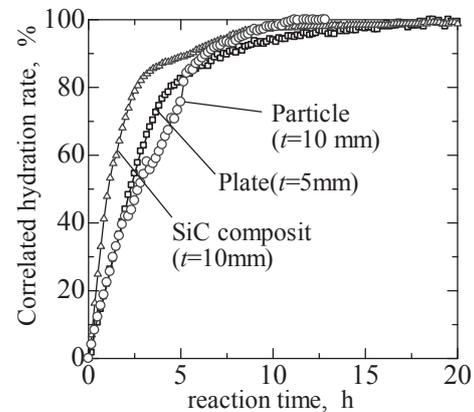
Fig.7は, 初回の脱水反応の水和反応率の変化幅を100%として規格化したもので, ここでは規格化した水和反応率とよぶことにする. 規格化した水和反応率は, 100%がすべて $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ に対応し, 0%が初回脱水反応の平衡到達時の組成に対応する. Fig.7(a)に脱水過程, (b)に水和過程の測定結果を示す. この測定におけるヒータ温度は $100^\circ\text{C}$ である.

脱水過程の結果(a)より, 粒状材料の反応到達までの時間は40h程度と長く, 板状とSiC複合化材料の反応時間は10h程度と短いことが理解できる. 先に述べた熱・物質移動の形態から考えると, 粒状材料は, 粒子間の接触熱移動が律速となり, 反応が遅くなっていると考察される. これは粒状材料の粒子径は3-5mm程度であり, 粒状材料の物質移動 $J_d$ ,  $J_f$ の律速は, 板状, 複合化材料より小さいと考えられる理由による.

一方, 水和過程の結果(b)においては, 粒状材料の反応時間は板状材料と同程度に短いことが理解できる. これは今回の装置では, 水和過程の放熱は反応容器上下両方向より起こるため, 放熱の点で伝熱移動が律速となりにくい. 物質移動の影響が大きくなりやすい測定条件と考えられる. 複合化材料の反応時間は, 脱水過程と水和過程で近い値となっており, 材料内拡散が律速となっている割合が大きいためであると考えられる.



(a) Dehydration process at  $T_h = 100^\circ\text{C}$



(b) Hydration process at  $T_c = 22^\circ\text{C}$

Fig. 7 Correlated dehydration and hydration reaction rates of SiC composit, plate and particle materials

Fig.8は、粒状、板状、複合化材料、それぞれの脱水反応の濃度変化の対数と規格化した反応時間を示している。測定値はFig.7(a)に対応し、ヒータ温度は100°Cである。n<sub>0</sub>は測定開始時のNa<sub>2</sub>S・5H<sub>2</sub>Oのモル数、nはある時刻のモル数である。ここで規格化した反応時間は、反応距離L<sub>h</sub>=10mmを基準とし、1次元拡散として厚さの2乗に逆比例すると仮定している。すなわち、厚さが10mmと異なる測定値の場合、例えばFig.7におけるt=5mmのデータは、Fig.8の規格化して比較する際に、反応時間は測定値の4倍で示される。

Fig.8の測定値が直線関係となると、式(2)に示した1次反応が成立する場合で、傾きは反応の速度定数を示す。測定結果より、熱移動と物質内拡散の効果を含んでいる効果もあり、直線関係とは差のあることが確認できる。通常は、粒形状等を含めた充填槽内の移動速度の解析が行われる<sup>(1)</sup>。ここでは、単純にそれぞれの材料の反応速度の比較を目的として、1次式に近似して傾きを求めた。

各材料の総括的な速度定数k<sub>t</sub>は、複合化材料1.5×10<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup>、粒状材料0.4×10<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup>、板状材料0.2×10<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup>である。板状材料はFig.7の結果では複合化材料に近い反応時間であるが、厚さが半分であるため、速度定数とすると小さな値となる。この結果より、SiC複合化材料の反応速度は、これまで使用されてきた粒状材料と比較すると、4倍程度の値が得られることが明らかとなり、反応速度の改善されている結果が得られた。

### 5.3 蓄熱時の加熱温度の影響

加熱温度を変化させた際の脱水過程の反応特性をFig.9に示す。材料は粒状材料で、この実験では温度分布を小さくするために加熱板上に一層に材料を並べた状態で測定を行った。加熱ヒータ温度T<sub>h</sub>は、77, 80, 90, 103°Cで、凝縮水温度T<sub>c</sub>は22°Cである。

測定結果より、加熱温度が高くなると反応時間の短くなる結果が確認できる。加熱温度103°Cの測定値は他の温度と比較して反応時間が多少異なる傾向で短いことが測定されているが、これはNa<sub>2</sub>S・5H<sub>2</sub>O材料の融点は100°Cであり、一部材料の融解の可能性が指摘できる。すなわち、実験後の材料観察より、材料に融解した状態は見られなかったが、加熱部との接触部で小さく融解し、他の温度条件と比較して接触熱移動の良くなった可能性が考えられる。

測定された反応時間はFig.7(a)と比較して全体的に短く、103°Cで1時間、その他の温度で約5-7時間程度である。この反応時間は複合化材料に近い反応時間である。ここで、複合化材料の厚さは10mmに対し、Fig.8の条件は粒径4mm程度であり、厚さの効果を含めて比較する必要がある。

この結果からも、粒材料の接触による熱抵抗の影響は反応速度に大きく影響するといえる。粒形状でもより粒径を小さくし、伝熱面に直接接触させる構造等を採用すれば、1-2時間程度の短い加熱時間に対応する蓄熱器が可能と考えられる。その際は吸着冷凍装置と同様の伝熱フィンに蓄熱材を付着させる構造等となる。しかし、蓄熱を目的とする装置としては、体積あたりの蓄熱密度の高い方法が必要であり、材料自身の熱移動

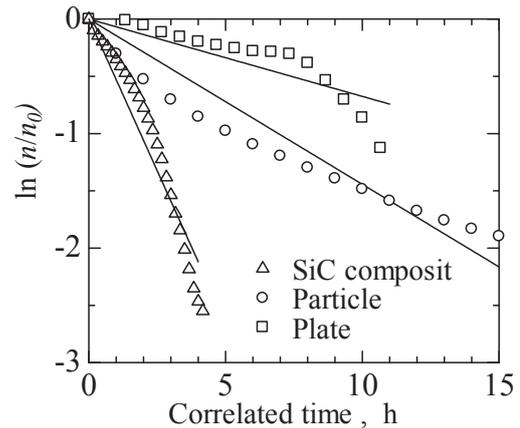


Fig. 8 Determination of the first order rate constants of dehydration processes for SiC composite, particle, and plate materials at T<sub>h</sub> = 100°C

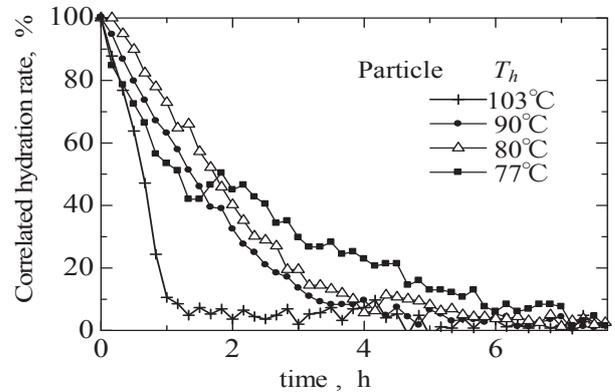


Fig. 9 Correlated hydration reaction rates of dehydration processes for various heat temperatures of T<sub>h</sub> = 77°C, 80°C, 90°C, and 103°C

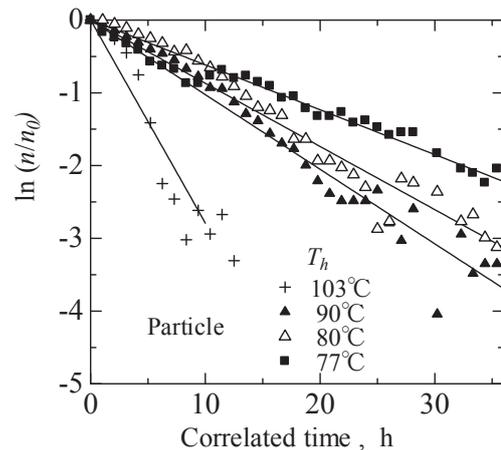


Fig. 10 Determination of the rate constants of dehydration processes for various heat temperatures of T<sub>h</sub> = 77°C, 80°C, 90°C, and 103°C

の促進である複合化材料利用の方が有利といえる。

異なる加熱温度で得られたFig.9の測定値を、Fig.7と同様に、ある時刻と測定開始時のモル数比の対数と規格化した反応時間の関係としてFig.10に示した。測定結果は、ほぼ直線関係に近く、総括的に1次反応で近似しても大きな差とならないことが理解できる。温度が高くなると傾きは順に大きくなり、それぞ

れの温度に対応する反応速度は、103°Cで $0.78 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 、90°Cで $0.29 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 、80°Cで $0.24 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 、77°Cで $0.17 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ が得られた。先のFig.8における100°C粒状材料の反応速度は $0.4 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ である。Fig.10の103°Cのデータはこの値より約2倍と大きい、これはFig.8は厚さ10mmで複数個の粒が縦方向に接触した充填状態であり、Fig.10の測定は粒1つが並んだ状態である差によるといえる。

各温度レベルでの反応速度を得たことで、太陽熱集熱器の集熱温度と関連させて蓄熱速度を計算し、設計の基礎計算データとすることが可能である。

## 6. おわりに

非集光式太陽熱を有効に蓄熱することを目標とした硫化ナトリウム水和物( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )を用いる化学蓄熱の性能改善の検討を行った。この材料は従来より研究された反応系であるが、反応速度が遅く、微粉化による繰り返し特性が十分ではなく、また硫化水素発生の可能性があるため、研究の進展が見られていなかった。

本研究で、SiC多孔質材料との複合化材料が反応速度の向上に有効である結果を得た。一次反応に近似して得た反応速度は、複合化材料は粒状材料の約4倍が得られた。また複合化により蓄熱材料の微粉化の影響を抑えられる可能性があり、従来の課題である繰り返し特性の改善が得られるといえる。

具体的な蓄熱器の設計は今後の課題であるが、反応時間が短くなり、太陽熱に適合する蓄熱装置としての可能性が高くなったといえる。集熱温度は70°C以上で作動するため、真空管式集熱器が候補といえる。残されている課題があり、硫化水素発生への対応、より大きな蓄熱材寸法での繰り返し特性の評価が当面の課題である。

蓄熱密度が大きく、長時間の蓄熱に適し、材料が安価である $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いる化学蓄熱を開発することで、今後の太陽熱利用の促進に貢献できる技術となることを期待できる。

## 参考文献

- (1) 蓄熱・増熱・熱輸送技術特別研究会編, 蓄熱技術-理論と応用, 第II編 (2001), 155-227, 信山社サイテック.
- (2) 小倉祐直・三枝篤志・島津隆行, 硫酸カルシウム系ケミカルヒートポンプにおける完全独立型太陽エネルギー駆動冷暖房システム実現のための基礎実験, 太陽/風力講演論文集(2013), 447-448.
- (3) J. Ryu, R. Takahashi, N. Hirano, Y. Kato, Effect of Transition Metal Mixing on Reactivities of Magnesium Oxide/water Chemical Heat Pump, *J. Chem. Eng. Japan*, **40**-13 (2007), 1264-1269.
- (4) A. Shkatulov, J. Ryu, Y. Kato, and Y. Aristov, "Composite material  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{vermiculite}$ : A promising new candidate for storage of middle temperature heat", *Energy*, **44** (2012), 1028-1034.
- (5) 金森道人・松田仁樹・架谷昌信,  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CaO}$ 反応系を用いる電力貯蔵型化学蓄熱器の蓄放熱に関する実験的検討, 化学工学論文集, **22**-2 (1996), 257-263.
- (6) E. A. Brunberg, The tepidus system for seasonal heat storage and for cooling, *Proc. Thermochemical Energy Storage*, (1980), 247-260, U.K.
- (7) K. Bakken, Sytem TEPIDUS, High Capacity Thermo-chemical Storage/Heat Pump, *Proc. Int. Conf. Energy Storage*, (1981), 23-28.
- (8) R. de Boer, W. G. Haije, J. B. J. Veldhuis, S. F. Smeding, Solid-Sorption Cooling with Integrated Thermal Storage: The SWEAT Prototype, *Proc. Int. Conf. Heat Powered Cycles*, ECN-RX-04-080, (2004), Cyprus
- (9) M. Jakobi, P. Hofmann, B. Geringer, New Heat Storage Technologies for the Application in future Vehicles, *32 Proc. Int. Wiener Motorensymposium*, (2011), 32
- (10) 安藤見・古川哲郎・原田和夫・堀田賢士・脇山良規・清水重雄・中村勉・富田真一・黒田孝・岩本充士, 硫化ナトリウムを用いた化学反応蓄熱に関する実験的検討, 日立造船技報, **46**-3 (1985), 156-164.
- (11) 田尻耕治・朝比奈正・小坂みね雄, 「強制通風を用いた $\text{Na}_2\text{S}$ 水和物利用化学蓄熱用実験装置の運転成績II」, 太陽エネルギー学会第12回発表会講演論文集, (1986), 113-116.
- (12) 田中耕太郎・小山雄也・野口太郎・増島清孝, 朝倉裕登・有山雄己・金田裕治,  $\text{Na}_2\text{S}$ 水和反応を利用する化学蓄熱反応の熱特性解析, 太陽/風力エネルギー講演論文集(2013), 135-138
- (13) R. Bore, W. G. Haije, J. B. J. Veldhuis, Determination of structural and phase properties in the  $\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$  system for application in a chemical heat pump, *J. Thermochemica Acta*, **395** (2003), 3-19.