

太陽エネルギー利用潜熱貯蔵型 スチームアキュムレータの研究

(第1報；高融点潜熱蓄熱材の特性評価)

A Study of Solar Steam Accumulator with High Temperature
Latent Heat Thermal Energy Storage
(1st Report ; High Melting Point Phase Change Material)

星 朗 *1
Akira HOSHI

齋藤武雄 *1
Takeo S. SAITOH

Abstract

Thermal energy storage is of importance in effective use of thermal energy for many applications to utilize such as renewable energies including solar thermal/photovoltaic, geothermal, sky radiation energies, and load leveling to reduce peak electricity demand. Among several thermal energy storage technologies, the latent heat thermal energy storage (LHTES) system using phase change material (PCM) is useful in charging and discharging a large amount of heat during melting and solidification.

We will propose a high-temperature LHTES system for the steam accumulator. Most of conventional LHTES systems employed PCMs with relatively low melting point. The high melting point PCMs are capable of achieving the high-density TES and permit heat extraction at a constant high temperature condition. In the present paper, two types of phase change material were chosen in a temperature range of 0~200°C and various thermophysical properties (melting point, latent heat, specific heat, and heat conductivity et al.) were measured. Further, charging and discharging characteristics of the high melting point phase change materials are discussed and evaluated experimentally.

キーワード：太陽エネルギー利用，高温，潜熱，エネルギー貯蔵，スチームアキュムレータ，相変化物質
Key Words : Solar Energy Utilization, High Temperature, Latent Heat, Thermal Energy Storage, Steam Accumulator, Phase Change Material

1. 緒言

20世紀は石油の世紀と呼ばれ、人類は石油をふんだんに使いながら驚異的な技術革新と経済的発展を成し遂げた。実際、この100年間に化石エネルギー消費は約50倍に増えた。このままで推移すると、OECDのエネルギー消費予想では世界のエネルギー資源埋蔵量は、あと60年で枯渇する⁽¹⁾ことになる。したがって、早急に次世代のエネルギー確保が必要で、その資源量から言って、太陽エネルギーを筆頭とする自然エネルギー(再生可能エネルギー)に期待がかかっている。

我が国は一次エネルギーの80%以上を海外に依存しており、エネルギーの高効率利用は最重要課題であり、加えてエネルギー貯蔵技術はエネルギーの有効利用という点において重要な技術の1つである。このような状況にあって、エネルギーの抜本的な有効利用技術として期

待されているのが、相変化を利用する、いわゆる潜熱エネルギー貯蔵(Latent heat thermal energy storage; LHTES)である。

各種産業分野においては、100~200°Cの中温度範囲熱排出は極めて多く、最も蓄熱を必要とする温度域の一つと考えられる。そこでエネルギー回収の面からも、よりコンパクトな蓄熱装置が望ましく、高密度エネルギー貯蔵が重要なコンセプトとなる。

最近、寒冷地での使用や高温集熱の場合に効率のよい空気充填式CPC(Compound Parabolic Concentrator:複合放物面集光)型ソーラーコレクタが提案されている⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。太陽エネルギーなどの自然エネルギーは、無尽蔵で広く分布するが、エネルギー密度が極めて小さく、間欠性を有する。そのため何よりも量を集めることが第一の要件となるが、加えて集めたエネルギーを高密度に貯蔵する技術が必要となる。

*1 東北大学大学院工学研究科
(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉01)
(原稿受付：平成12年9月10日)

本研究では、太陽エネルギー利用をターゲットとした高温LHTESシステムに焦点をあて、高融点潜熱蓄熱材の基本的熱物性について実験的研究を行い、高エネルギー密度化を目指した太陽エネルギー利用潜熱貯蔵型スキームアキュムレータへの適用可能性を検討した。とくに、アキュムレータ用の高融点潜熱蓄熱材の熱物性値や融解・凝固特性に関する実験結果について報告する。

2. 高融点潜熱蓄熱材

高温LHTESシステムは、エネルギー密度が大きいために蓄熱装置を小さくでき、一定温度・圧力の質の高いエネルギーを供給できる利点を持っている。しかし、実用化にあたってはシステムに適した蓄熱材を見付け出すことが重要となる。蓄熱装置における入出力温度は、蓄熱材の融点により決定され、蓄・放熱エネルギーも蓄熱材の潜熱および顕熱に抑えられることになる。

図1に既存のデータ⁽⁵⁾をもとに、融点と潜熱の関係を多価アルコール、水和塩、パラフィン、有機物に分けて示した。融点の温度範囲は太陽エネルギー利用を踏まえて0~200℃とし、潜熱の基準としてはソーラー用シール鉛蓄電池のエネルギー貯蔵量がおおよそ100kJ/kgである⁽⁶⁾ことから、潜熱100kJ/kg以上の物質を選択した。エネルギーの高密度貯蔵を考慮すると、潜熱蓄熱材としては図の右上領域の多価アルコールなどの物質がリストアップされる。

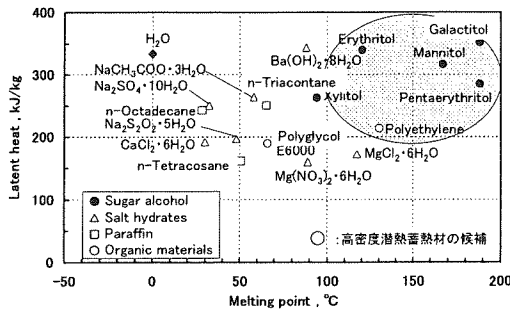


図1 潜熱蓄熱材料の融点および潜熱

また、実用化を考慮すると、蓄熱材に要求される項目としてコストが挙げられる。図2に融点と単位潜熱量当りの価格の関係を示した。多価アルコールについては製品価格⁽⁷⁾、その他の物質については試薬(一級)の価格を参考にした。パラフィン類は大変高価で、実用には向かないことがわかる。水和塩は水以外の潜熱蓄熱材中では蓄熱密度が大きく、比較的安価な物質であるが、相分離や著しい過冷却などの問題がある⁽⁵⁾。有機物の中

で蓄熱材として期待されているポリエチレンは、コスト的には有望であるが、潜熱がそれほど大きくないという欠点がある。蓄熱量あたりのコストの面からも、潜熱蓄熱材として図の右下領域の多価アルコール類が有望である。

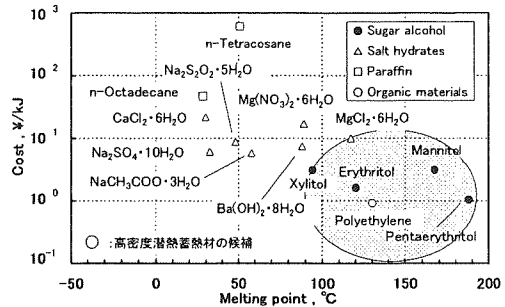
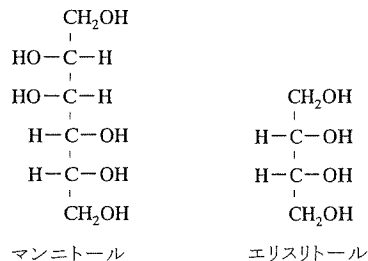


図2 潜熱蓄熱材料の融点およびコスト

当研究室で提案している空気充填式CPC型ソーラーコレクタを用いた太陽エネルギー利用の高温LHTESをターゲットとして、本研究では100~200℃に融点を有する多価アルコールに着目した。多価アルコールは甘味料として用いられている食品添加物で、安全で取り扱いが容易なうえ比較的安価であり、性状が安定しており、蓄熱密度が大きいという性質を有している。蓄熱材に要求される性能として、これまで述べてきた蓄熱温度、蓄熱密度およびコストは蓄熱装置の設計において大変重要であり、加えて蓄熱装置における性能劣化の点から蓄熱材の性状安定性も重要な要件の1つと考えられる。また、システム全体の安全性や、近年問題となっている環境保全の面から、安全性も蓄熱材の重要な特性といえる。

3. 基本熱物性の測定

本研究で着目した多価アルコールのうち、代表としてマンニトール(Mannitol)とエリスリトール(Erythritol)について、融点、潜熱をはじめ、その他基本的な熱物性を表1に示した。マンニトールおよびエリスリトールの化学構造式を以下に示す。



なお、エリスリトールについては、この物質を主成分とする三菱化学エンジニアリング製の蓄熱材「PCM-120 A」の値⁽⁷⁾を示した。

表 1 マンニトールおよびエリスリトールの熱物性

Properties	Unit	Mannitol	Erythritol [*]
Melting point	T_m °C	166.5	118
Latent heat	L kJ/kg	303.7	320
Specific heat	c_{pl} kJ/(kgK)	2.85 (at180°C)	2.8 (at140°C)
	c_{ps}	1.62 (at100°C)	1.4 (at20°C)
Thermal conductivity	λ_l W/(mK)	0.42 (at170°C)	0.34 (at140°C)
	λ_s	0.50 (at73°C)	0.68 (at20°C)
Density	ρ_l $\times 10^3$ kg/m ³	1.39 (at200°C)	1.30 (at140°C)
	ρ_s	1.40 (at28°C)	1.48 (at20°C)
Kinematic viscosity	ν m ² /s	2.84 $\times 10^{-5}$ (at187°C)	-

*三菱化学エンジニアリング(株)のデータ⁽⁷⁾による

マンニトールの融点、潜熱および比熱の測定には入力補償型示差走査熱量分析装置(Differential scanning calorimeter; DSC; Perkin Elmer製 Pyris 1)を用いた。熱量分析装置の確度は、温度について $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 、熱量について $\pm 0.1\%$ 、比熱について $\pm 0.1\%$ である。実験に使用したマンニトールは、市販品の食品添加物D-マンニトール(日研化成(株)製)である。DSCによる測定結果の一例を図3に示した。図からわかるように、マンニトールは凝固過程で著しい過冷却現象を伴う。測定には60 μl のSUS密閉容器を使用し、熱量分析装置の較正にはインジウムを用いた。加熱・冷却速度は $1.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 、試料重量平均20.65mgの測定結果を表1に示した。

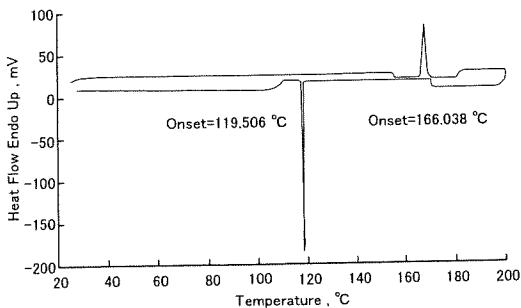


図 3 DSCによる測定結果

マンニトールの熱物性の一部は、文献(7)に見ることができる。本研究で測定されたマンニトールの融点は 166.5°C 、融解熱は 303.7kJ/kg (測定誤差1%以内)であるのに対して、文献(7)では融点 $166\text{--}168^\circ\text{C}$ 、融解熱 316.4kJ/kg であり、文献の試料とも近い値を示している。

比熱は、融点、潜熱とあわせて蓄熱材の蓄熱密度を評価する上で重要な物性値である。比熱測定の較正には、28.14mgのサファイアを比熱既知物質として用いた。測定はステンレス容器に試料を室温で封入したのち熱量分析装置で行なっているため、低温あるいは高温域で厳密には定圧になっていないことに注意が必要である。水の比熱の文献値⁽⁸⁾に対する蒸留水の測定誤差を図4に示す。室温で蒸留水を容器に密閉しているので、室温(25°C)での比熱測定誤差は測定装置の確度である $\pm 0.1\%$ になっているが、それ以外の温度域では、 60°C 以下では1%以内、 100°C 以下では2%以内、それ以上の温度域では2%以上の非定圧による誤差が生じる。

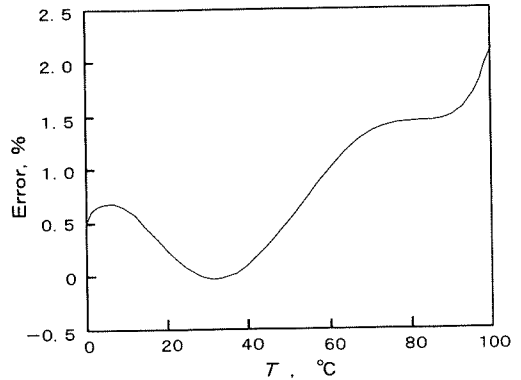


図 4 蒸留水における比熱の測定誤差

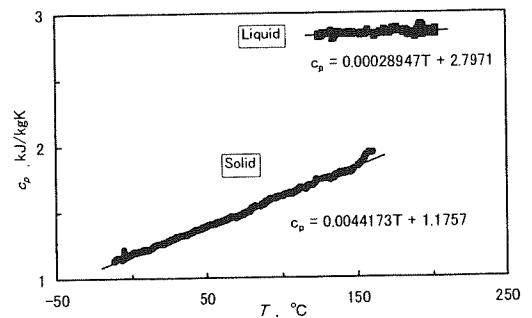


図 5 比熱の測定結果

比熱の測定結果を図5に示した。図において、液体と固体の測定温度が重なっている範囲が過冷却状態に相当する。図より固体の比熱は液体よりも小さく温度依存性は強いが、融点付近で固体の比熱が大きくなることは顕熱も有効に利用した高密度エネルギー貯蔵を可能にするものと考えられる。

熱伝導率の測定には非定常熱線法(Transient hot wire method)を採用した。非定常熱線法は簡便かつ迅速な簡易測定法であり、種々の測定に応用されているが、液体の測定の場合は固体と異なり、熱線周りで対流が発生するために熱線の温度上昇を大きく取れず、また測定時間も長くできないという欠点もある。

本研究で用いた非定常熱線法による実験装置の概略を図6に示す。大きな耐熱容器に入れられた試料中に熱線(φ0.65mmコンスタンタン線)を埋め込み、容器ごと電気炉に入れて加熱し、必要とされる相および一定温度状態になったのち実験を開始する。実験は熱線に安定化電源により定電流(3.0A)を流して発熱させ、熱線の温度上昇を熱線に取り付けられたφ0.1mmのCu-Co熱電対により10秒ごとに測定して行った。測定結果は対数時間と温度(ln t - T)の関係で整理した。熱線中に発生するジュール熱と熱線から周囲の試料へ熱伝導により失われる熱量を考慮して、次式により試料の熱伝導率λを求めた。

$$\lambda = \frac{I^2 R \ln(t_2/t_1)}{4\pi (T_2 - T_1)} \quad (1)$$

非定常熱線法によるマンニトールの熱伝導率の測定結果を固相の場合と液相の場合にわけて図7および図8に示した。対数時間と温度の関係は、固相の場合は直線的な温度上昇が見られるが、液相の場合には熱線への通電初期は直線的な温度上昇であるが自然対流の発生にもなって温度一定となる。そこで、液相の場合は直線部分の傾きから熱伝導率を算出した。

なお、密度の測定は定量容器と電子天秤を用いて行った。動粘性係数の測定にはB形粘度計を用いた。

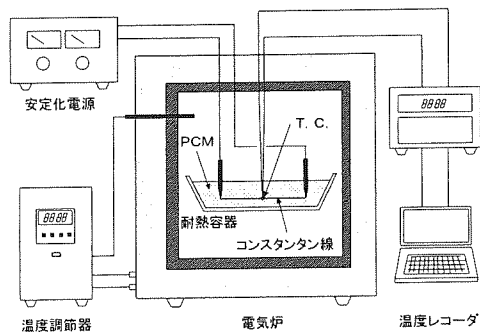


図6 非定常熱線法実験装置

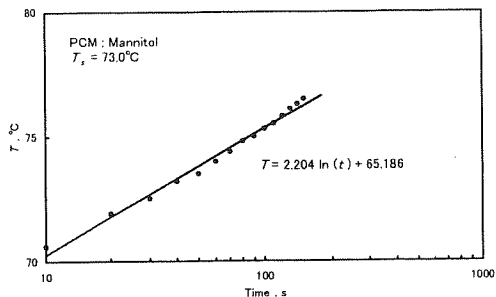


図7 熱伝導率の測定結果(固相)

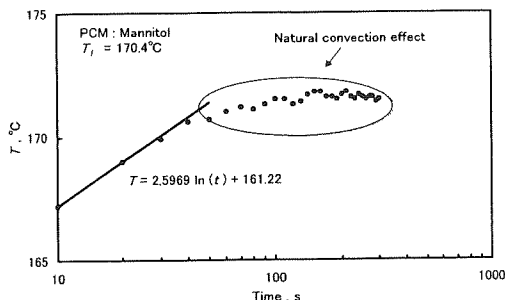


図8 熱伝導率の測定結果(液相)

4. 融解・凝固特性

系の大きさが小さくなるほど過冷却度が大きくなるのが水和物の凝固に関する研究で報告されている⁽⁹⁾が、マンニトールの場合も重量が過冷却度に影響を及ぼす因子であるかどうかを確かめるために、マンニトールの重量を変えて融点と凝固開始温度を測定した。測定はDSCを用いて行った。加熱・冷却速度は1.0°C/minおよび5.0°C/minとした。図9に測定結果を示した。融点については重量にかかわらず166°Cで一定となるが、凝固開始温度については重量の増大に伴って大きくなる傾向が見られる。これは、重量が小さいほど試料中の異物の絶対量が少なく、同じ温度における核発生の確率が小さくなるためと考えられる。したがって、マンニトールを蓄熱材として用いる場合、最適な核発生物質を適量添加することによって過冷却現象を抑制する効果が得られると思われる。

本研究で着目した多価アルコール系潜熱蓄熱材は凝固過程において大きな過冷却現象を伴うことがわかっており、過冷却防止剤として水に難溶性の塩が有効であるとの報告⁽¹⁰⁾がある。そこで本研究では、過冷却防止剤として硫酸カルシウム(CaSO₄)を5wt%添加して融解・凝固実験を繰り返した。融解・凝固実験装置の概略を図

10に示した。融解実験では、試料30gを入れた耐熱容器を電気炉内にセットし、電気炉内を設定温度(200℃)まで上げたときの試料の温度変化をφ0.1mmのCu-Cu熱電対により測定した。また凝固実験は、融解実験で完全融解させたのち、電気炉の電源を切って炉内で徐冷したときの試料の温度変化を測定した。

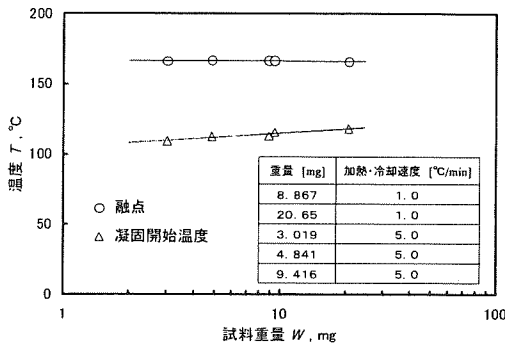


図9 重量が融点・凝固点に及ぼす影響

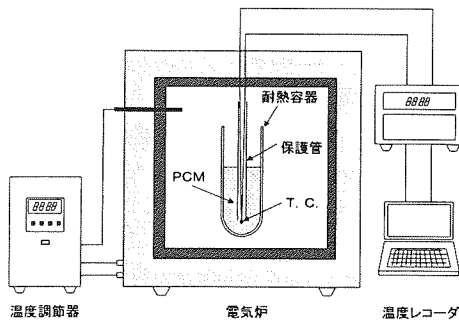


図10 融解・凝固実験装置

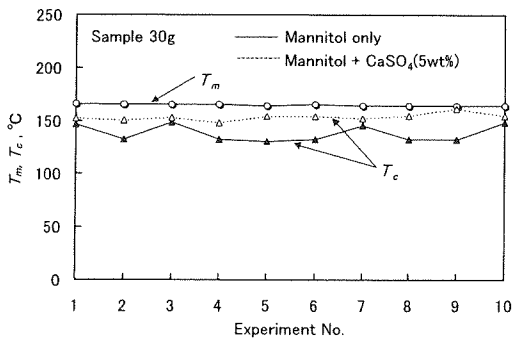


図11 融解・凝固繰り返し実験結果

図11にマンニトールのみの場合とマンニトールに過冷却防止剤としてCaSO₄を5wt%添加した場合の融解・凝固実験における融点と凝固開始点、および過冷却度の結果を示す。融点については過冷却防止剤の添加による違いは見られなかったが凝固開始温度および過冷却度についてはCaSO₄を添加することによってばらつきが少なくなり、凝固開始温度もより融点に近くなることからわかった。このことは、より高温のエネルギーが得られるという点で有効である。

次に、マンニトールとエリスリトールの単一成分、および二成分混合した試料について、図10の実験装置を用いて融解・凝固実験を行った。融点の異なる数種の蓄熱材を組み合わせると、融点を任意に設定できるうえ、熱源温度により近い温度で熱量を回収でき、有効エネルギーの損失を小さくし高効率蓄熱を図ることができる⁽¹¹⁾との報告もある。

エリスリトール単一成分と二成分混合(マンニトール90wt%+エリスリトール10wt%, マンニトール75wt%+エリスリトール25wt%, マンニトール50wt%+エリスリトール50wt%)の融解、凝固過程における温度変化を図12と図13にそれぞれ示した。単一成分の場合は一定温度のきれいな融解過程、凝固過程があらわれている。二成分混合の場合にはそれぞれの成分の融解、凝固過程において緩やかな温度変化が生じており、融点は低くなるのがわかる。

図12と図13の結果よりそれぞれの成分の融解開始温度と凝固開始温度を求め、混合割合について整理したものを図14と図15に示す。融解開始温度は、混合することによって明らかに低くなるのがわかる。しかも、融点の高いマンニトールにその傾向が顕著にあらわれている。また、凝固開始温度については、混合することによって融点の高いマンニトールでは低くなるが、融点の低いエリスリトールでは高くなる傾向が見られた。

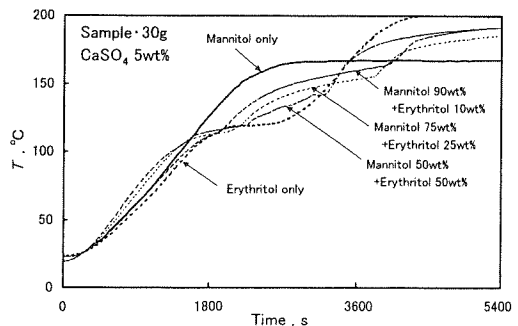


図12 二成分混合の融解過程温度変化

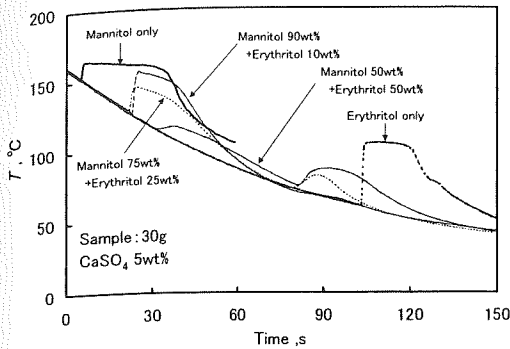


図 13 二成分混合の凝固過程温度変化

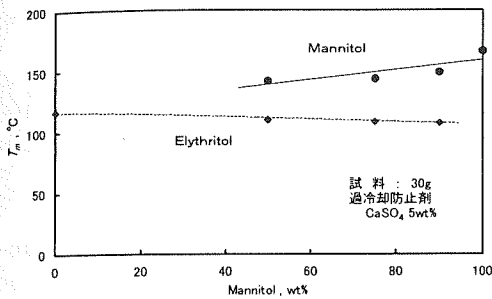


図 14 融解開始温度

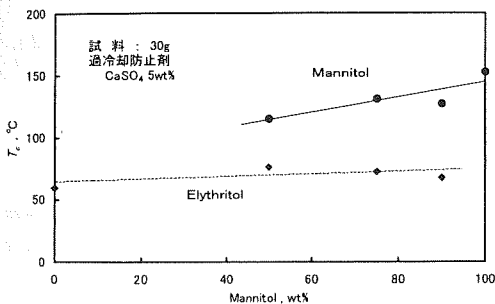


図 15 凝固開始温度

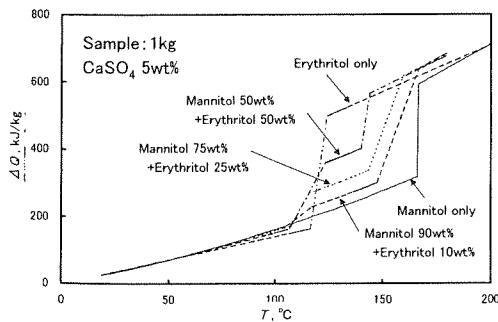


図 16 二成分混合による蓄熱量

図 12のデータをもとに二成分混合による蓄熱量を試算したものを図 16に示す。融点の異なる蓄熱材の組み合わせによって、融点を任意に設定でき、熱源温度により近い温度で熱量を回収できることがわかる。

5. スチームアキュムレータへの応用

高融点潜熱蓄熱材として多価アルコールを用いた場合、100~200°Cの中温熱利用分野としてスチームアキュムレータ(Steam accumulator)への応用が考えられる。従来の高温エネルギー貯蔵技術の代表的なもの一つにスチームアキュムレータがある。低压の飽和熱水に高压蒸気を吹き込み、飽和熱水の圧力、温度は上昇させて、蒸気の熱量を吸収して蓄熱するものである。逆に放熱の場合には、飽和熱水が圧力を降下させながら、その降下した圧力に相当した飽和温度になるため、余分の熱量を放出して自己蒸発(Flash evaporation)することができる。このようにスチームアキュムレータでは蒸気の形で貯えずに、復して高温水として貯蔵することによって単位容積当りのエネルギー貯蔵量を増大させている。

しかしながら、従来のスチームアキュムレータは、蒸気の場合と比較して単位容積当りのエネルギー貯蔵量は増大するものの、アキュムレータタンクは非常に大型で高価なものとなる(有効容積1m³, 10kg/cm²g:750万円⁽¹²⁾)。また、蒸気をアキュムレータ内に貯蔵する際に圧力上昇を伴う一方で、蒸気を発生させようとする際には圧力降下が生じ、加えてその圧力に相当する飽和温度まで蒸気温度も下がることになる。

そこで、多価アルコールのような高融点潜熱蓄熱材を利用することによって、高温エネルギー貯蔵量を増大させ、蓄熱器の容積を小さくすることに加えて、高温域で定圧・定温の質の高いエネルギーを蒸気の形で取り出せるフラッシュボイラ兼蓄熱器の役割を持った廉価なアキュムレータ⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾を造ることができる。

表 2では、従来のスチームアキュムレータに見られる高温水貯蔵と、マンニトールを用いた潜熱エネルギー貯蔵の場合について、蓄熱量を比較して潜熱エネルギー貯蔵技術のスチームアキュムレータへの導入効果について比較した。高温水貯蔵については温度スウィングに対するエンタルピー差を蓄熱量とし、マンニトールを用いた潜熱エネルギー貯蔵については顕熱に本研究で求めた潜熱を加えたものを蓄熱量とした。これによれば、従来のスチームアキュムレータにマンニトールの潜熱を応用することによって、蓄熱槽容量一定で約2倍の蓄熱量が得られることが期待できる。

表 2 蓄熱量の比較

容 量	0.056m ³	
温度 スウィング	100~166°C(マンニトール融点)	
蓄熱媒体	高温水(H ₂ O)	マンニトール (Mannitol)
蓄熱方法	顕熱	顕熱+潜熱
蓄熱量	密度 ρ : 958.12kg/m ³ 比エンタルピー Δh : 282.6kJ/kg	密度 ρ : 1403kg/m ³ 比熱 c_p : 1.62kJ/kgK 潜熱 L : 303.7kJ/kg
	蓄熱量 ΔQ : 15.2MJ	蓄熱量 ΔQ : 32.3MJ

6. 結言

本論文では、太陽エネルギーの中温度範囲の利用をターゲットとした高温LHTESシステムに焦点をあて、スチームアキュムレータ用の高融点潜熱蓄熱材の熱物性値や融解・凝固特性に関する実験的研究を行い、以下の知見を得た

- 1) 潜熱蓄熱材の蓄熱温度、蓄熱密度、およびコストの比較を行い、多価アルコール系潜熱蓄熱材が効果的であることを示した。
- 2) 多価アルコールの代表として挙げられるマンニトールの諸熱物性値を明らかにした。
- 3) マンニトールの過冷却度に影響を及ぼす因子の一つとして重量があることを示して、硫酸カルシウムが過冷却防止剤として効果的であることを示した。
- 4) 潜熱蓄熱材を二成分混合した場合、それぞれの成分の融解、凝固過程において緩やかな温度変化のあらわれる偏析が生じ、融点は低くなる。
- 5) 高融点潜熱蓄熱材としてマンニトールを用いた潜熱エネルギー貯蔵では、従来の顕熱を利用した高温水貯蔵と比較して、2倍の蓄熱量を有する。

謝辞

示差走査熱量計(DSC)による熱量等の測定にあたり多大の御協力をいただきました資源環境技術総合研究所の平野 聡氏に感謝の意を表します。また、高融点潜熱蓄熱材を入手するにあたり御協力をいただきました三菱化学エンジニアリング(株)の陶昇部長に感謝の意を表します。

記号表

c_p : 比熱	ギリシャ文字
h : エンタルピー	λ : 熱伝導率
I : 電流	ν : 動粘性係数
L : 潜熱	ρ : 密度
Q : 熱量	
R : 単位長さ当たり電気抵抗	添字
	抗
T : 温度	l : 液相
T_c : 凝固開始温度	s : 固相
T_m : 融点	1 : 始
t : 時間	2 : 終
W : 重量	

参考文献

- (1) 齋藤武雄, 太陽エネルギーとその変換技術, *ENERGY*(2000-12), 48-51.
- (2) 齋藤武雄・奥平英人, プロトタイプCPC(Compound Parabolic Concentrator)型ソーラーコレクタの実験性能に関する研究, 太陽/風力エネルギー講演論文集(1999), 415-417.
- (3) T.S.Saitoh, Pat. Pending (2000-1).
- (4) A.Rabl, J.O'Gallagher and R.Winston, "DESIGN AND TEST OF NON-EVACUATED SOLAR COLLECTORS WITH COMPOUND PARABOLIC CONCENTRATORS", *Solar Energy*, Vol.25(1980), 335-351.
- (5) 日本熱物性学会編, 熱物性ハンドブック, (1990), 養賢堂.
- (6) 古河電池株式会社カタログ(1997).
- (7) 三菱化学エンジニアリング蓄熱事業部資料(1999).
- (8) 国立天文台編, 理科年表, (1999), 丸善.
- (9) 平野聡・齋藤武雄, 過冷却長期蓄熱の研究(磷酸ソーダの熱特性), 太陽/風力エネルギー講演論文集(1999), 241-244.
- (10) 山崎正典・垣内博行・矢部昌義・千原彰一, 多価アルコール系潜熱蓄熱材の開発1, 第53回化工学会春季年会発表資料(1998).
- (11) 姫野修廣・土方邦夫, エネルギー・資源, Vol.9, No.1(1988), 100-104.
- (12) 前田鉄工所資料(1999).
- (13) T.S.Saitoh, Pat. Pending (2000-2).
- (14) T.S.Saitoh, Pat. Pending (2000-3).