

エネルギー貯蔵

(II) 熱エネルギーの貯蔵技術

小 沢 丈 夫*

Energy Storage (II) Thermal Energy Storage Technology

§ 熱エネルギーとその貯蔵の4方式

熱エネルギーは、他の形態のエネルギーへの変換が困難であり、変換されるエネルギー量が熱量に等しくないから、特殊なしかも質の悪いエネルギーと考えられることが多い。しかし、現実のエネルギー使用の実態をみると、最終使用エネルギー形態のうち、熱エネルギーは68%を占める。22%は100℃以下で、25%は100℃から315℃の範囲で、6%が315℃から600℃の範囲で、15%が600℃以上で使われている。その用途は、Fig. 1¹⁾ および Table 1 にみられる通りである。電力は全エネルギー使用量の16%を占めるが、その約1割が水力発電で

あり、残りの約9割は熱機関により熱エネルギーを経由して行われている。ここからも、熱エネルギーの重要性が理解できよう。

一方、エネルギーの損失が、最終的に廃熱となることからわかるように、熱エネルギーへの変換は容易である。たとえば、太陽光を直接電気エネルギーに変換する場合、光の他のエネルギーへの変換は量子過程であるため、光量子のエネルギーに等しいエネルギーギャップがあれば、100%変換されるが、エネルギーギャップに比べ光量子のエネルギーが大きければ、その差は電気エネルギーとならず、光量子のエネルギーが小さければ、変換は起こらない。シリコン単結晶を用いる太陽光発電の

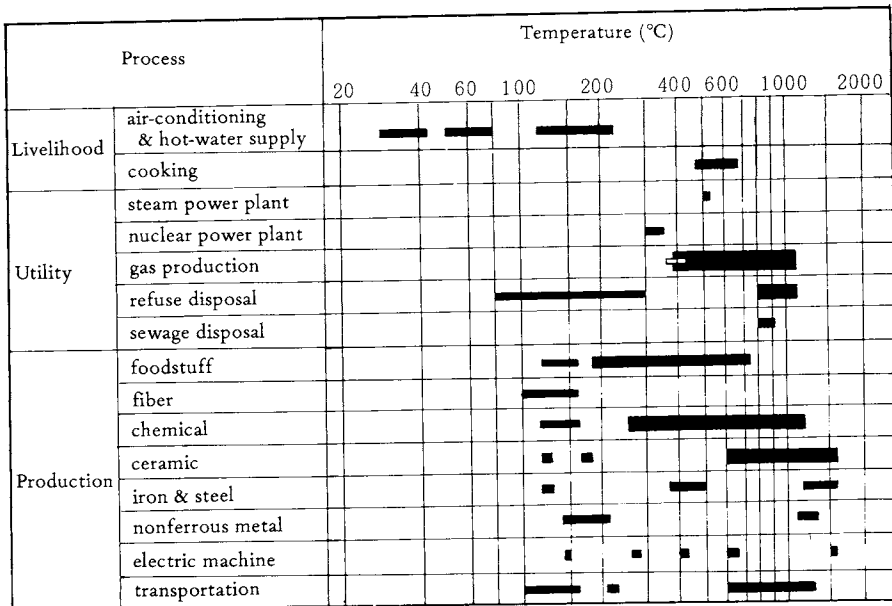


Fig. 1. Temperature range of various processes.¹⁾

* 電子技術総合研究所エネルギーシステム部 エネルギー貯蔵研究室長：茨城県桜村梅園 1-1-4 〒305
Takeo Ozawa: Electrotechnical Laboratory, 1-1-4 Umezono, Sakuramura, Ibaraki, 305 Japan

Table 1. Thermal energy consumption in its end use in Japan (1973).

| Purpose | Amount (10^{13} kJ) | Percentage |
|-----------------------------------|------------------------|------------|
| large scale boiler | 70.1 | 15.3 |
| medium scale boiler | 72.2 | 15.7 |
| small scale boiler | 28.1 | 6.1 |
| drying & baking | 14.7 | 3.2 |
| smelting | 20.6 | 4.5 |
| other industrial heating | 123.9 | 27.0 |
| direct heating & air conditioning | 91.1 | 19.8 |
| hot-water supply | 28.6 | 6.2 |
| cooking | 9.7 | 2.1 |
| Total | 459.0 | 100.0 |

場合、この制約だけで変換効率は56%以下となる。このような熱エネルギーの特質と大きな使用量を考えれば、前号に述べたスチームアキュムレータによるボイラー効率の改善に限らず、太陽熱利用、廃熱利用、風力の熱利用などにおける熱エネルギー貯蔵の役割は大きく、省エネルギーにおいても、その大きな効果が期待できる。

しかし、熱エネルギーをエネルギー工学的に考察するときは、次の2点を考慮しておかなければならない。第一に、熱エネルギーを他の形態のエネルギーに変換するときは、カルノーの制約があり、100%変換されず、カルノー効率の割合しか変換されない。高温の熱エネルギーから取り出せる最大の有効仕事は、環境の温度を冷熱源温度としたときのカルノーサイクルにより取り出される有効仕事(エクセルギー)である。低温の熱エネルギーは、逆に環境を高熱源とし、低温熱源を冷熱源としたときのカルノーサイクルにより取り出される有効仕事である。したがって、同じ量の熱エネルギーであっても、環境との温度差が大きいほど、含まれるエクセルギー量は大きい。

第二に、熱は必ず高温から低温へ流れる。物質の転移、融解を利用し、その潜熱の形で熱エネルギーを貯える場合を考えてみよう。熱の貯蔵過程(加熱過程)での転移、融解も、熱の放出過程(冷却過程)での転移、凝固も、同一温度で起ったとしても、蓄熱材内の熱伝達や熱媒体への熱伝達により、熱媒体の温度は必ず転移、融解の温度と異なる。したがって、エクセルギーの低下が生ずる。これは熱交換器においてもみられる。外界への熱の放散が全くなく、エネルギー効率(熱効率)が100%であっても、エクセルギー効率は100%以下となる²⁾。このエクセルギーの損失をなるべく小さくするための装置設計は、外界への熱の放散を小さくすることと共に重要である。

熱エネルギーの貯蔵は、4方式により行われている。すなわち、顕熱利用、潜熱利用、反応熱利用、稀釈熱利

用である。顕熱蓄熱は、物質の定常比熱容量を利用し、物質の温度上昇の形で貯蔵を行うもので、古くから応用されてきた。放出過程で得られる熱エネルギーの温度が低下するため、タービンなどの熱源として用いるときは質の悪いエネルギーとなる。これに対し、物質の転移、融解の潜熱を利用する潜熱蓄熱は、温度低下が比較的小さく、コンパクトな良質の熱エネルギーの貯蔵方式である。反応蓄熱(ま

たは化学蓄熱)は、可逆的な化学反応の反応熱を利用するものである。エントロピー変化の大きい気相が関与する反応が利用されることが多く、生成した気体を分離貯蔵すれば、長期的な貯蔵も可能である。水溶液の加熱濃縮と稀釈による熱発生を利用する濃度差蓄熱も、長期貯蔵と輸送が可能な点に特徴がある。以下、それぞれの開発状況や応用例を解説しよう。

なお、このような過程を利用し、熱エネルギーを貯える蓄熱装置を設計するためには、伝熱工学の方法が用いられるが、潜熱蓄熱のような相変化を伴う伝熱現象の取扱いは、かなり困難な問題であり、蓄熱技術開発の上で大きな課題となっている。固相の関与する反応蓄熱ではこのような問題はほとんど未着手の状態と言える。しかし、ここではこれらの問題は取り上げず、参考文献を挙げるに止める^{3~5)}。

§ 顕熱蓄熱

物質の定常比熱容量を利用し、温度上昇の形で熱エネルギーを貯える顕熱蓄熱は、平炉などで廃熱を回収し、空気などを予熱するチェッカーレンガを用いた蓄熱装置として、早くから実用されている。民生用としても、岩石や碎石を用いる蓄熱形暖房器や蓄熱形のこたつがある。また、夜間余剰電力を利用する電気温水器も、顕熱蓄熱の一種とみなすことができよう。ここでは、技術的な開発要素はあまりなく、むしろ、全システムの要求にあわせて、経済性をも満足できる蓄熱装置がつくられるかどうか、実用化への岐路となっていると言えよう。

定常比熱容量を用いるため、放出される熱エネルギーの許容温度変化と蓄熱密度とがほぼ反比例する関係にあり、蓄熱密度もあまり大きくない。そこで、価格も安い岩石、碎石、砂利、砂、れんが、コンクリートブロックなどが、高温用にはもっぱら用いられ、水もすぐれた顕熱蓄熱材料である。これまでの実用例も、これらの材料

を利用するものに限られる。天然の池、塩水湖、土壌、滞水層なども利用されている。

サンシャイン計画で試験的に建築されたソーラーハウスのうち、大きな蓄熱槽を用いることが可能な新築の場合は、温水蓄熱が用いられた⁶⁾。水を利用するやや高度な顕熱蓄熱装置にはスチームアキュムレータがある。これは高圧容器に水蒸気を吹き込むもので、圧力上昇による沸点上昇により、水蒸気の熱エネルギーが、主に水蒸気と平衡状態にある水の温度上昇として顕熱蓄熱される。パルスのスチームを使う精糖工場に実用された例が紹介されている⁷⁾。スチームアキュムレータ設置前後のボイラー圧力を比較したのが、Fig. 2である。圧力の急激な変動が、アキュムレータで吸収されており、熱効率を

改善されている。

スチームアキュムレータのもう一つの実用例には、仁尾町における1000 kW_e太陽熱発電プラントがある⁸⁾。タワー方式⁹⁾と平面曲面併用方式¹⁰⁾の2方式が採用され、建設されたが、タワー方式では、スチームアキュムレータだけが、蓄熱装置として建設された。そのシステムは、Fig. 3の通りであり、蓄熱容量は3時間分である。

米国の太陽熱発電の試験用プラントでは、Fig. 4にみられるような顕熱蓄熱装置が設計された。図の熱交換器や蒸気発生器の矢印で明らかなように、砕石への蓄熱、放熱は、有機熱媒体(Caloria-HT)により行われるが、高温熱媒体は上から出入し、低温熱媒体は下から出入している。このため、蓄熱装置上層は高温に、下層は低温

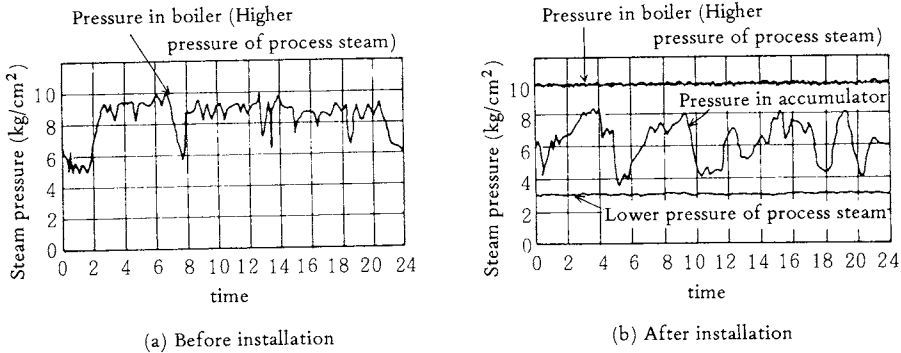


Fig. 2. Effect of steam accumulator.⁷⁾

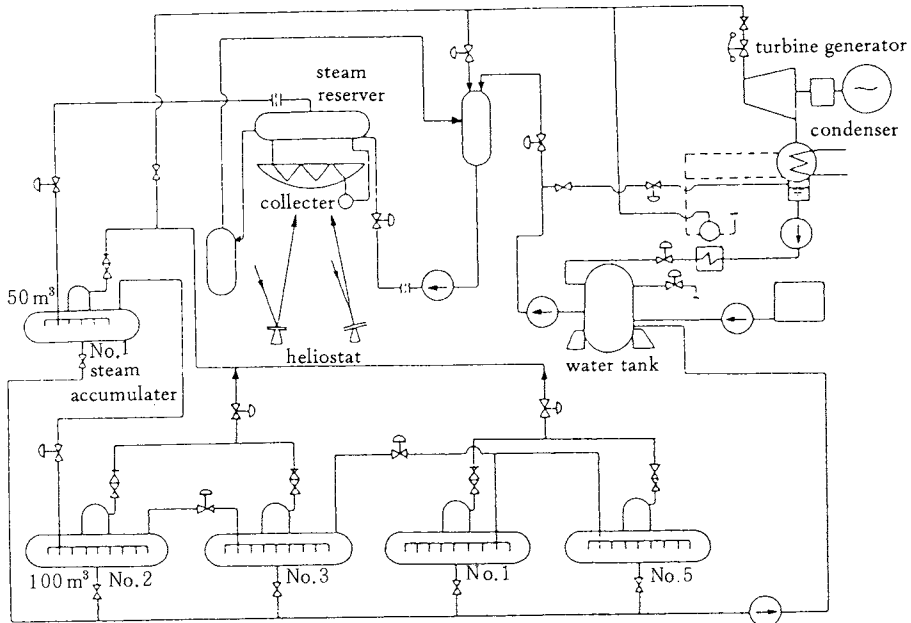


Fig. 3. Flow sheet of 1000 kW_e tower type solar thermal power plant (test plant) installed at Niio-cho, Japan.⁹⁾

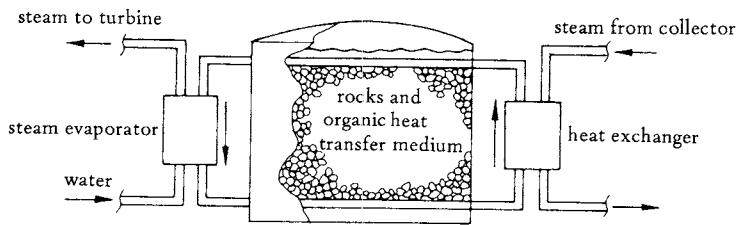


Fig. 4. Sensible heat thermal energy storage equipment.

§ 潜熱蓄熱

顕熱蓄熱と異なり、蓄熱密度が高く、一定の温度の熱出力が得られるため、容積に限られる場合やタービンなどの良質な熱源を必要とする場合などを中心に、応用への研究が進められている。たとえば、サンシャ

イン計画におけるソーラーハウス開発では、既存住宅のソーラーハウス化のために潜熱蓄熱器が開発された^{15,16)}。また、自動車用スターリングエンジンの熱源に、LiFの潜熱蓄熱を利用する試みもある¹⁷⁾。これまでの研究は、太陽熱利用冷暖房用の蓄熱を中心として進められてきたため、100℃以下での潜熱蓄熱が、主に研究されてきている。ここでも、低温側での研究開発から解説していくこととする。

水は安価でしかも蓄熱密度の大きい潜熱蓄熱材料である。これを用いた長期蓄熱計画が、House on Ice計画として米国で進められている¹⁸⁾。これは、Fig.6に示すように、冬期にヒートポンプで外気から熱を奪い、水を製造すると共に、その熱を室内暖房に利用し、製造した水は地下水槽に貯え、冷熱蓄熱蓄熱を行い、夏の冷房に利用しようとするものである。米国内各地の気候条件を考慮したシステム解析の結果が報告されている¹⁹⁾。水という安価で豊富なすぐれた潜熱蓄熱材料を用いる点と冷熱を貯えるという通常とは逆の発想に立っている点で、きわめて興味深く、十分検討する必要がある。

次に、暖房用潜熱蓄熱と冷房冷凍機熱源用潜熱蓄熱についてみてみよう。潜熱蓄熱は、所望の温度領域で大きな潜熱をもって相転移、融解を行う安価な材料がなければならず、その材料は放熱、蓄熱が容易に行われ、容器材料との反応性が少なく、安全性、安定性にすぐれたものでなければならない。そこで、その開発はまず材料に依存する。その意味で、材料の点からみてもみる。冷暖房温度領域では、これまで広範な研究開発が行われ、可能性のある材料はほぼ出つくしている感があり、それらはほぼパラフィン類と水和物類に大別でき、水和物は無機塩水和物類と包装化合物に分けられる¹⁵⁾。作動温度が100℃を越す温度領域では、硝酸塩の共融混合物と高密度ポリエチレンとが、有望な候補材料としてあげられる。それらの代表的な候補材料は、Table 2に示す通りである¹⁵⁾。このうち5~15℃の材料は冷房用冷熱蓄熱に、15~60℃の材料は暖房用蓄熱に、80~120℃の材料は冷凍機を作動させる熱源に使うことができる。

無機塩水和物の融解熱を、含まれる水の分率と関係づけた報告²⁰⁾もあり、両者の間にはほぼ直線的関係がみられ、

になり、その間に温度境界層ができ、顕熱蓄熱の欠点である放熱に伴う熱出力の温度低下を抑えている¹¹⁾。

水の顕熱蓄熱として最近盛んに検討が進められているものに、地下の滞水層の利用がある。わが国では山形大学で早くから試験が行われていた¹²⁾。これは、夏に太陽熱でつくられた温水を地下の滞水層に注入し、冬にこれを汲み上げて暖房等に利用しようとするものである(Fig. 5参照)。同様な検討は、米国¹³⁾やフランス¹⁴⁾でも行われている。また、土中に蓄熱する試みは、ポリエチレン管を温室や住居の地下に埋設し、昼間あるいは夏の太陽熱を夜間の加温や冬期の暖房に利用する形で試みられている。夏期の太陽熱を冬期の暖房に用いる長期蓄熱は、サンシャイン計画に取り上げられ、実験家屋が建築されたが、その家屋地下には予め深さ4mの溝が掘られ、外径34mmの架橋ポリエチレン管が埋設されている。太陽熱で加熱され、一次蓄熱槽に貯えられた40ないし60℃の水がパイプ内を循環し、土壌を暖めている。回収効率の目標は30ないし40%という⁸⁾。

以上の例で明らかのように、顕熱蓄熱には、土壌、水、岩石、砂、コンクリートなどきわめて安価な材料が用いられており、長期蓄熱ではとくにその傾向が著しい。これらの蓄熱システムの設計にあたっては、これらの材料の伝熱特性など熱物性値の確度の高い測定が重要な課題である。

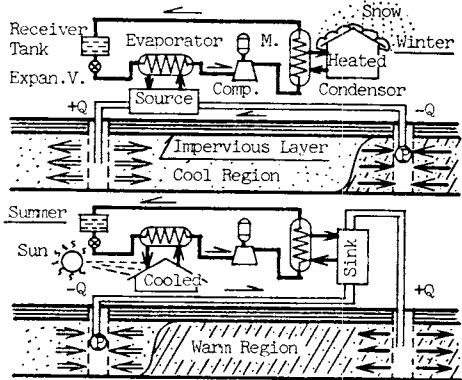


Fig. 5. Schematic drawing of aquifer seasonal thermal energy storage system.¹²⁾

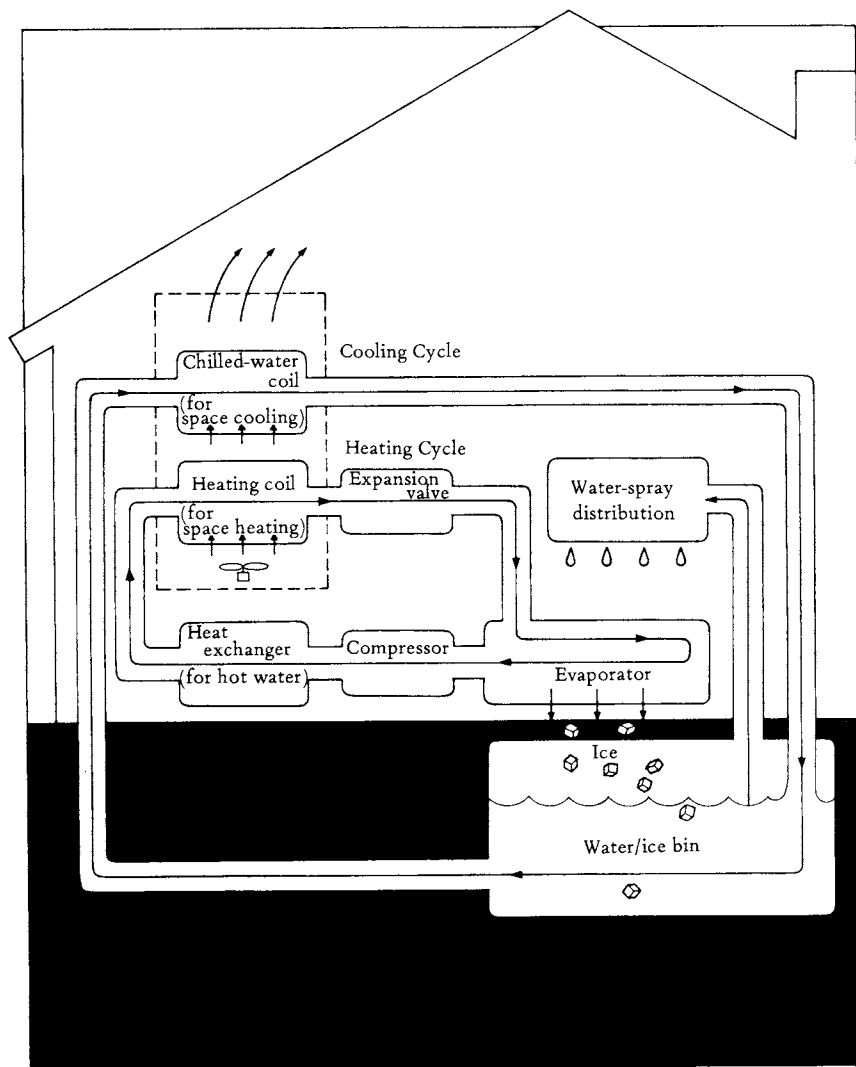


Fig. 6. Schematic drawing of house on ice system.¹⁸⁾

結晶水が多いほど、融解熱が大きく、有望である。無機塩水和物による潜熱蓄熱は、経済性の点でもすぐれており、1946年にすでにTelkesにより蓄熱への応用が提案されている¹⁶⁾。しかし、融点は、調和融点、包晶点、共晶点の三通りの場合があり、包晶点では放熱時に組成の異なる固相を析出し、相分離を起こすこともある。その他、包接化合物と同様、一般に過冷却の傾向が強く、その解決が実用化への大きな障害となることが多い。

このような困難を克服し、これらの安価な材料を使いこなすために、種々な試みが精力的になされてきた。たとえば、過冷却を改善するために、蓄熱材料の一部を常に固相のまま保ち、そこから固相を析出させる試みや、作動温度領域で結晶核の役割を果たす核生成材を発見し、

これを添加する試みである。相分離に対しても、攪拌や蓄熱材融液を小区割に分割する方法などが試みられている。

100℃以上の高い温度領域では、まだこれ程の研究開発は行われていないが、熱力学データを用いた系統的な予備的スクリーニングが行われている²¹⁾。すなわち、NBSのCircular 500²²⁾などの評価された熱力学データを収集整理し²³⁾、この中から融解熱200 kJ/kg以上、転移熱100 kJ/kg以上の物質を選択し、さらに1 kJ/円以上の経済性のすぐれた材料が探索された²¹⁾。また、この中から安価で融解のエントロピー変化の大きい物質を主成分とする共融混合物を、共融混合物データ集の中から選び出し、エントロピーの加成性を仮定して潜熱を推定

Table 2. Promising latent heat thermal energy storage materials for direct heating and air-conditioning.¹⁵⁾

| Materials | | Melting Temp. | Heat of Fusion | |
|--|--|---------------|------------------|----------------------|
| | | °C | J/g | J/cm ³ |
| Hydrocarbons | C ₁₄ ~C ₁₆ paraffine | 2~7 | 152 | 119* |
| | C ₁₆ ~C ₁₆ paraffine | 4~10 | 153 | 119* |
| | 1-decanol | 5~7 | 206 | 171* |
| | C ₁₄ paraffine | 2~5 | 165 | 127* |
| | C ₁₆ paraffine | 14~18 | 201 | 156* |
| Clathrate Compounds | SO ₂ · 6H ₂ O (> 1 atm) | 7 | 247 | — |
| | C ₄ H ₆ · O · 17 H ₂ O | 4.4 | 255 | — |
| | (CH ₃) ₃ N · 10 $\frac{1}{4}$ H ₂ O | 5.9 | 239 | — |
| | (C ₄ H ₆) ₄ NCHO ₂ · 32 H ₂ O | 12.5 | 184 | — |
| | (C ₄ H ₆) ₄ NCH ₃ CO ₂ · 32 H ₂ O | 15.1 | 209 | — |
| Inorganic Salt Hydrates | Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O/NaCl/NH ₄ Cl | 13 | 180 | — |
| | CaCl ₂ · 6 H ₂ O | 29 | 180 | 301 [†] |
| | Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O | 32.4 | 251 | 389 [†] |
| | Na ₂ CO ₃ · 10 H ₂ O | 32.0 | 247 | 355 [†] |
| | Na ₂ HPO ₄ · 12 H ₂ O | 36 | 280 | 423 [†] |
| | Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O | 43 | 142 | 259 [†] |
| | Na ₂ S ₂ O ₃ · 5 H ₂ O | 48.5 | 200 | 342 [†] |
| | NaCH ₃ COO · 3 H ₂ O | 58 | 251 | 364 [†] |
| | Ba(OH) ₂ · 8 H ₂ O | 78 | 293 | 640 [†] |
| | Sr(OH) ₂ · 8 H ₂ O | 88 | 352 | 670 [†] |
| | Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O | 89 | 160 | 234 [†] |
| | KAl(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O | 91 | 232 | 406 [†] |
| | NH ₄ Al(SO ₄) ₃ · 12 H ₂ O | 94 | 251 | 409 [†] |
| MgCl ₂ · 6 H ₂ O | 117 | 172 | 271 [†] | |
| Inorganic Eutectic Mixtures | KNO ₃ -LiNO ₃ | 100 | 138 | 332 [†] |
| | KNO ₃ -LiNO ₃ -NaNO ₃ | 118 | 165 | 365 [†] |
| Polymers | High-density Polyethylene | 120~140 | 184~209 | 176~193 [†] |

* Latent heat per unit volume of melt.

† Latent heat per unit volume of solid.

し、同様な基準で材料選択が行われた。その主なものは、Table 3の通りである²¹⁾。共融混合物は、未評価データであるため、同一混合物と思われるものに複数のデータがあり、しかも潜熱は推定値であるから、とくに実験的評価が必要である。

Table 3の中のパリエチレンは、Table 2にも重複して記載されているが、冷凍機用熱源あるいは蒸気発生用熱源として望ましい温度領域で作動するため、多くの試みがなされていて、興味深い。パリエチレンの大きな欠点は、伝熱特性が悪いことである。熱伝導率が小さく、融解後粘稠な液体となり、対流も小さいためである。そこで、伝熱面積を大きくし、蓄熱と放熱の速度を増し、出力密度を実用的なものとしなければならない。小さなカプセルに充てんし、伝熱面積を大きくするのは、経済

的に問題となるから、表面処理により融解後の形状安定性をもたせ、熱媒体との直接接触を可能にするさまざまな試みがなされた。それらは、蓄熱材表面のシリコーングラフト重合²⁴⁾、シリコーングラフト重合ポリエチレンによる蓄熱材表面被覆、金属蒸着²⁵⁾、グロー放電プラズマ処理による表面架橋²⁶⁾である。また、電子線あるいは架橋剤によるバルクの架橋も提案されている²⁴⁾。

高温側の無機塩については、あまり研究が進んでいないが、300°C位までの温度範囲ではアルカリ金属の水酸化物やアルカリ金属の硝酸塩と亜硝酸塩が主に研究されている。たとえば、アルカリ金属水酸化物の共融混合物は経済性と潜熱密度がともにすぐれた蓄熱材料であり、腐食と脱水の問題を解決すれば、実用できる^{27,28)}。NaOHに7~8%のNaNO₃とわずかの防食材(MnO₂など)を加

Table 3. Promising materials, their melting temperature, density, energy density and economy.

| System | Composition† | | T_m °C | d kg/dm ³ | Energy Density | | Economy | | |
|--|----------------|---------------|-------------|---------------------------|-----------------------|------------------------------------|----------------------|----------------------|------|
| | wt% | mol% | | | ΔH_w kJ/kg | ΔH_w kJ/dm ³ | $\Delta H/P$ kJ/¥ | $P/\Delta H$ ¥/kJ | |
| 尿 素 | — | — | 1330 | 1.335 | 251 | 335 | 60 | 4.17 | 0.24 |
| Polyethylene | — | — | 1350 | 0.96 | 209 | — | 170 | 1.23 | 0.81 |
| { KOH-NaOH | 58.4-41.6 | — | 1700 | 2.08 | 231 | 480 | 80 | 2.88 | 0.35 |
| { KOH-NaOH | 59.0-41.0 | 50.6-— | 1700 | 2.08 | 231 | 480 | 80 | 2.88 | 0.35 |
| Pentaerythritol | — | — | 1880 | 1.35 | 322 | 435 | 295 | 1.09 | 0.92 |
| AlCl ₃ | — | — | 1920 | 2.44 | 262 | 639 | 220 | 1.11 | 0.90 |
| LiOH-NaOH | 20.4-79.6 | 30-— | 2100 | 1.99 | 362 | 720 | 321 | 1.13 | 0.89 |
| NaCN-NaOH | 35.5-64.5 | 31-— | 224 | 2.03 | 281 | 570 | 112 | 2.35 | 0.43 |
| NaClO ₃ | — | — | 225 | 2.49 | 212 | 528 | 160 | 1.32 | 0.76 |
| KOH-LiOH | 85.2-14.8 | 71-— | 2270 | 1.96 | 273 | 535 | 265 | 1.03 | 0.97 |
| { KCl-KOH-LiOH | 9.4-75.5-15.1 | 6.0-64-30.0 | 2280 | 1.95 | 267 | 521 | 267 | 1.00 | 1.00 |
| { KCl-KOH-LiOH | 9.4-75.5-15.1 | 6.0-64-30.0 | 2280 | 1.95 | 267 | 521 | 267 | 1.00 | 1.00 |
| LiOH-NaNO ₃ -NaOH | 6-66.23-27.91 | 13.5-43-38.5 | 2300 | 2.18 | 253 | 552 | 137 | 1.85 | 0.54 |
| NaNO ₂ -NaOH | 39.0-61.0 | 27-— | 2390 | 2.14 | 279 | 597 | 83 | 3.33 | 0.30 |
| { FeCl ₃ -KCl-LiCl | 65.7-32.8-1.5 | 46-50-4 | 2390±1 | 2.52 | 215 | 542 | 67 | 3.20 | 0.31 |
| { FeCl ₃ -KCl-LiCl | 67.5-31.0-1.5 | 48-48-4 | 2470±1 | 2.54 | 219 | 556 | 67 | 3.27 | 0.30 |
| { FeCl ₃ -KCl-LiCl | 67.5-31.0-1.5 | 48-48-4 | 2470±1 | 2.54 | 219 | 556 | 67 | 3.27 | 0.30 |
| { NaCl-NaNO ₃ -NaOH | 4.3-3.18-63.9 | 3.6-18.3-78.1 | 2420 | 2.17 | 284 | 616 | 65 | 4.37 | 0.23 |
| { NaCl-NaNO ₃ -NaOH | 4.2-58.0-37.8 | 4.2-40.2-55.6 | 2470 | 2.21 | 253 | 559 | 63 | 4.02 | 0.25 |
| KOH | — | — | 249+400 | 2.05 | 261 | 535 | 85 | 3.0 | 0.33 |
| AlCl ₃ -KCl-LiCl | 63.0-35.3-1.7 | 48-48-4 | 2490 app | 2.28 | 251 | 572 | 185 | 1.36 | 0.74 |
| { NaNO ₃ -NaOH | 32.5-67.5 | 18.5-— | 2580 | 2.17 | 296 | 642 | 67 | 4.4 | 0.23 |
| { NaNO ₃ -NaOH | 59.6-40.0 | 41-— | 2660 | 2.21 | 264 | 583 | 65 | 4.04 | 0.25 |
| Na ₂ CO ₃ -NaOH | 17.1-82.9 | 7.2-— | 2830±1 | 2.20 | 324 | 713 | 65 | 5.0 | 0.20 |
| NaCl-ZnCl ₂ | 23.7-76.3 | 4.2-— | 2700 | 2.73 | 185 | 505 | 87 | 2.1 | 0.47 |
| { NaOH-Na ₂ S | 91.9-8.1 | 95.7-— | 2800 | 2.11 | 329 | 694 | 76 | 4.34 | 0.23 |
| { NaOH-Na ₂ S | 99.0-1.0 | 99.5-— | 2850 | 2.13 | 355 | 756 | 71 | 5.0 | 0.20 |
| { NaCl-Na ₂ CO ₃ -NaOH | 10.0-14.8-75.2 | 7.8-6.4-85.8 | 2820 | 2.19 | 317 | 694 | 60 | 5.3 | 0.19 |
| { NaCl-Na ₂ CO ₃ -NaOH | 7.7-15.4-76.9 | 6-6.6-87.3 | 2910 | 2.19 | 323 | 707 | 61 | 5.3 | 0.19 |
| NaOH | — | — | 293+319 | 2.13 | 301 | 641 | 70 | 4.3 | 0.23 |
| NaOH-Na ₂ SO ₄ | 85.1-14.9 | 95.3-— | 2930 | 2.21 | 324 | 716 | 64 | 5.1 | 0.20 |
| FeCl ₂ -FeCl ₃ | 10.9-89.1 | 13.5-— | 297.5 | 2.82 | 256 | 722 | 66 | 3.9 | 0.26 |
| FeCl ₃ | — | — | 304 | 2.80 | 266 | 745 | 40 | 6.90 | 0.15 |
| NaCl-NaOH | 8.9-91.9 | 6.3-— | 3140 | 2.13 | 174 | 371 | 65 | 2.68 | 0.37 |
| NaSCN | — | — | 323 | — | 228 | — | (625) | (0.36) | 2.74 |
| { KCl-MnCl ₂ -NaCl | 22.9-60.6-16.5 | 28.7-45-26.3 | 3500 | 2.61 | 216 | 564 | 169 | 1.28 | 0.78 |
| { KCl-MnCl ₂ -NaCl | 38.1-48.8-13.1 | 45.5-34.5-20 | 3900 | 2.28 | 228 | — | 150 | 1.52 | 0.66 |
| { KCl-MnCl ₂ -NaCl | 31.4-52.3-16.3 | 37.7-37.3-25 | 4000 | 2.53 | 234 | 592 | 154 | 1.51 | 0.66 |

| System | Composition† | | T_m °C | d kg/dm ³ | Energy Density | | Economy | | |
|--|---------------------|---------------------|-------------|---------------------------|-----------------------|------------------------------------|----------------------|----------------------|-------|
| | wt% | mol% | | | ΔH_w kJ/kg | ΔH_v kJ/dm ³ | $\Delta H/P$ kJ/¥ | $P/\Delta H$ ¥/kJ | |
| MnCl ₂ -NaCl-NaF | 80.8-6.8-12.4 | 61-11-28 | 370.0 | 2.89 | 238 | 688 | 225 | 1.06 | 0.95 |
| { FeCl ₂ -NaCl | 63.0-37.0 | 44- | 370.0 | 2.68 | 252 | 675 | 194 | 1.3 | 0.77 |
| { FeCl ₂ -NaCl | 63.0-37.0 | 44- | 374.0 | 2.68 | 254 | 681 | 194 | 1.3 | 0.76 |
| { KCl-MgCl ₂ -NaCl | 18.6-59.5-21.9 | 20-50-30 | 396.0 | 2.22 | 290 | 644 | 36 | 8.0 | 0.13 |
| { KCl-MgCl ₂ -NaCl | 20.3-60.2-19.5 | 22-51-27 | 396.0 | 2.22 | 289 | 642 | 37 | 7.7 | 0.13 |
| { BaCl ₂ -MgCl ₂ -NaCl | 30.7-40.5-28.8 | 13.8-39.9-46.2 | 418.0 | 2.74 | 252 | 690 | 58 | 4.4 | 0.23 |
| { MnCl ₂ -NaCl | 65.6-34.4 | 47- | 420.0 | 2.69 | 255 | 686 | 169 | 1.51 | 0.66 |
| { KCl-MnCl ₂ | 54.6-45.4 | 67- | 420.0 | 2.43 | 228 | 554 | 151 | 1.5 | 0.66 |
| { KCl-MnCl ₂ | 52.4-47.6 | 65- | 428.0 | 2.46 | 230 | 566 | 155 | 1.49 | 0.67 |
| { KCl-MnCl ₂ | 53.5-46.5 | 66- | 428.0 | 2.45 | 230 | 564 | 153 | 1.51 | 0.66 |
| { KCl-MgCl ₂ -MgF ₂ | 65.4-32.1-2.5 | 69.9-26.9-3.2 | 426.0 | 2.12 | 266 | 564 | 183 | 1.45 | 0.69 |
| { KCl-MgCl ₂ -MgF ₂ | 35.9-60.5-3.6 | 41.0-54.1-4.9 | 438.0 | 2.23 | 299 | 667 | 228 | 1.31 | 0.76 |
| { MgCl ₂ -NaCl | 56.1-43.9 | 44- | 430.0 | 2.25 | 321 | 722 | 25 | 12.6 | 0.08 |
| { MgCl ₂ -NaCl | 55.9-44.1 | 43.8- | 442.0 | 2.25 | 326 | 734 | 25 | 12.9 | 0.08 |
| { MgCl ₂ -NaCl | 52.1-47.9 | 40 app- | 450.0 | 2.24 | 329 | 737 | 24 | 13.5 | 0.07 |
| { KCl-MgCl ₂ | 60.3-39.7 | 66- | 430.0 | 2.12 | 269 | 570 | 56 | 5.0 | 0.20 |
| { KCl-MgCl ₂ | 59.5-40.5 | 65.2- | 435.0 | 2.12 | 271 | 575 | 55 | 5.0 | 0.20 |
| { KCl-MgCl ₂ | 61.0-39.0 | 66.6- | 433.0 app | 2.12 | 270 | 572 | 55 | 4.90 | 0.20 |
| { KCl-MgCl ₂ | 61.2-38.9 | 66.7- | 437.0 | 2.12 | 271 | 575 | 55 | 4.9 | 0.20 |
| { KCl-MnCl ₂ | 25.0-75.0 | 36- | 448.0 | 2.73 | 235 | 642 | 205 | 1.15 | 0.87 |
| { KCl-MnCl ₂ | 25.0-75.0 | 36- | 449.0 | 2.73 | 235 | 642 | 205 | 1.15 | 0.87 |
| { KCl-MnCl ₂ | 24.2-75.8 | 35- | 450.0 | 2.73 | 236 | 644 | 206 | 1.14 | 0.87 |
| { CaCl ₂ -KCl-NaCl-NaF | 62.7-7.2-28.7-1.4 | 47.6-8.1-41.3-2.9 | 460.0 | 2.15 | 231 | 497 | 27 | 8.62 | 0.115 |
| { CaCl ₂ -KCl-MgCl ₂ -NaCl | 55.0-2.0-10.0-33.0 | 41.6-2.2-8.8-47.4 | 460.0 | 2.17 | 246 | 534 | 23 | 10.8 | 0.09 |
| { CaCl ₂ -KCl-NaCl | 64.6-6.3-29.1 | 50-7.25-42.75 | 465.0 | 2.14 | 229 | 490 | 24 | 9.5 | 0.106 |
| { KCl-MgCl ₂ | 36.2-63.8 | 42- | 467.0 | 2.20 | 306 | 673 | 47 | 6.5 | 0.15 |
| { KCl-MgCl ₂ | 36.9-63.1 | 42.8- | 470.0 | 2.20 | 306 | 673 | 47 | 6.5 | 0.15 |
| { BaCl ₂ -KCl-MgCl ₂ -NaCl | 20.9-45.1-20.0-13.0 | 8.7-52.3-18.2-20.7 | 475 | 2.47 | 253 | 625 | 67 | 3.79 | 0.26 |
| { BaCl ₂ -CaCl ₂ -KCl-NaCl | 28.9-19.8-37.3-14.0 | 13.1-16.9-47.3-22.7 | 478.0 | 2.58 | 211 | 544 | 70 | 3.0 | 0.33 |
| { BaCl ₂ -CaCl ₂ -KCl-NaCl | 21.3-27.1-35.0-16.6 | 9.3-22.2-42.7-25.8 | 479.0 | 2.46 | 219 | 539 | 60 | 3.6 | 0.28 |
| { CaCl ₂ -CaSO ₄ -NaCl | 65.45-4.2-30.35 | 51.7-2.7-45.5 | 485.0 | 2.19 | 229 | 502 | 20 | 11.2 | 0.09 |
| { MgCl ₂ ·KCl | | | 487 | 1.60 | 313 | 501 | 40 | 7.69 | 0.13 |
| { CaCl ₂ -CaF ₂ -NaF | 72.0-1.5-26.5 | 50-1.5-48.5 | 490.0 | 2.34 | 262 | 613 | 125 | 2.1 | 0.48 |
| { CaCl ₂ -NaCl | 69.9-30.1 | 55- | 490.0 | 2.15 | 234 | 502 | 21 | 10.9 | 0.09 |
| { CaCl ₂ -NaCl | 68.1-31.9 | 52.9- | 494.0 | 2.15 | 238 | 512 | 21 | 11.2 | 0.09 |
| { CaCl ₂ -NaCl | 68.8-31.2 | 53.8- | 495.0 | 2.15 | 237 | 510 | 21 | 11.2 | 0.09 |
| { CaCl ₂ -NaCl | 67.7-69.9-32.3-30.1 | 52.5-5.5- | 498.0±8 | 2.15 | 240~237 | 516~510 | 21 | 11.4~10.9 | 0.09 |
| { CaCl ₂ -NaCl | 68.0-32.0 | 52.8- | 500.0 | 2.15 | 240 | 516 | 21 | 11.3 | 0.09 |

† app means an approximat value

えたもの²⁹⁾(商品名 Thermokeep)や NaNO_3 ³⁰⁾あるいはこれにわずかの NaOH を加えたもの³¹⁾も利用され、蓄熱装置がつくられている。

300℃から500℃の温度域では、アルカリ金属とアルカリ土類金属との塩化物を用いた例が多くみられる。香川県仁尾町に建設された太陽熱発電プラントのうち、曲面集光方式には、58.5 mol%の LiCl と41.5 mol%の KCl の共融混合物(融点352℃)が使われた¹⁶⁾。24.5 wt% NaCl -20.5 wt% KCl -55.0 wt% MgCl_2 の共融混合物(融点385℃)を用いた例もある³²⁾。その他のハロゲン化物としては、前述の LiF が潜熱密度の最も大きい実用的な潜熱蓄熱材料として自動車用熱源として用いられている他¹⁷⁾、2, 3の例がみられる^{33~35)}。さらに高温域では、炭酸塩が対象となり³⁶⁾、35 wt% Li_2CO_3 -65 wt% K_2CO_3 および32 wt% Li_2CO_3 -33 wt% Na_2CO_3 -35 wt% K_2CO_3 については、蓄熱装置が試作されている^{37, 38)}。

これらの潜熱蓄熱材料を円筒状のカプセルに入れ、それを蓄熱槽に納めた形のカプセル型蓄熱槽と、逆に、蓄熱槽に潜熱蓄熱材料を入れ、その中に熱媒体が通る伝熱管を入れた形のシェル・チューブ型蓄熱槽とが、代表的な蓄熱槽の形式であるが³⁹⁾、このようなカプセルや伝熱管の表面を介した静的な熱交換法に対し、伝熱を阻害する蓄熱材料の固相の伝熱面への付着を防止する工夫をこらした方法が提案されている⁴⁰⁾。たとえば、固相のかき取り、ガス吹込みあるいは振動、伝熱面のコーティング、蓄熱材料の強制循環などが検討されていて、これらをアクティブな熱交換法と呼び、前者をパッシブな熱交換法と呼んでいる。蓄熱材料と熱媒体の直接接点も、アクティブな熱交換法に含められている。以下にこれらの具体例を示そう。

わが国のサンシャイン計画では、既存個人住宅のソーラーハウス化のため、 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を潜熱蓄熱材料とし、核生成材と攪拌法を併用した蓄熱槽が昭和51年度につくられた。その蓄熱容量は 4.2×10^4 kJ、熱出力は 3.3×10^4 kJ/h、作動温度領域は80ないし95℃である⁸⁾。昭和53年度には、 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を用いた潜熱併用冷水蓄熱槽も併設された。これらは昭和55年度に性能が検査され、使用中の性能劣化がほとんど認められないことが明らかにされている⁸⁾。その他、集合住宅用にジメチルフタル酸とジメチルテレフタル酸の共融混合物(90~98℃)が検討されている⁸⁾。

温室用の蓄熱装置として、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ をポリプロピレン容器に入れ、温室内に置き、温室室内温上昇により融解、蓄熱を行わせる。別に、ポリエチレングリコールを塩ビチューブに封入し、ファンで室内空気と熱交換させる蓄熱装置を併設し、夜間の保温を行った実験例も

報告されている⁴¹⁾。夏の電力需要増大時の電力消費を避けるため、冷熱蓄熱型冷凍機の試作も試みられている。用いられた蓄熱材料は、 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ である。プレートフィンチューブ型熱交換器がこの中に直接浸漬されている⁴²⁾。

米国でも冷暖房用蓄熱装置の研究は数多く試みられている。なかでも、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - NaCl - NH_4Cl を冷熱蓄熱材料とし、 $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を暖房用蓄熱材料とするデラウエア大学のソーラーハウス"Solar One"⁴³⁾、 Na_2SO_4 - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - NaCl を蓄熱材料とし、これを充てんしたタイル(2フィート角、1.25インチ厚、20 kg、蓄熱容量929 kJ)を天井に貼るパッシブ・ソーラーハウス⁴⁴⁾が注目している。また $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を蓄熱材料とする実用例に、高密度ポリウレタン平形容器に充てんした蓄熱器やポリエステル多層フィルムに封入したものや鋼製円筒容器に入れ、回転と核発生材により過冷却と相分離を防止する装置などがある。 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を黒色ポリエチレン管に充てんしたものが、販売されている。

より高い温度領域で作動する潜熱蓄熱装置では、四国の仁尾町に建設された1000 kW_eの平面曲面併用方式に使われた KCl - LiCl の共融混合物を用いた装置があり、Fig. 7のようなものが2基設置され、4基のスチームアキュムレータと共に3時間分の蓄熱容量をもっている¹⁶⁾。この潜熱蓄熱装置は、長い鋼製円筒に蓄熱材料を充てん、封入して、Fig. 7の装置内に納めたカプセル型の蓄熱装置であり、蒸気がこの鋼製円筒の外側を通して、蓄熱材と熱交換する。これは、Fig. 8にみられるように、スチームアキュムレータからの飽和蒸気の過熱に使われている。現在稼動中である。

直接熱接触型の蓄熱装置の例としては、架橋などにより形状を安定化させたポリエチレンを使った例が、2例ある^{24, 40, 45~47)}。第一の例では、3~6 mmのポリエチレンペレットが用いられ^{24, 45~47)}、第二の例では、直径2~3 mmの細い丸棒状ポリエチレンを束ねたものが用いられている⁴⁰⁾。後者では、Fig. 9のような小型モデル蓄熱槽がつくられ、上部より熱媒体のエチレングリコールを

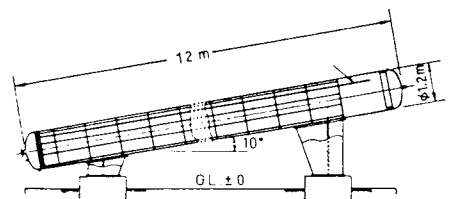


Fig. 7. Latent heat thermal energy storage system installed at Nioo-cho, Japan.⁴⁴⁾

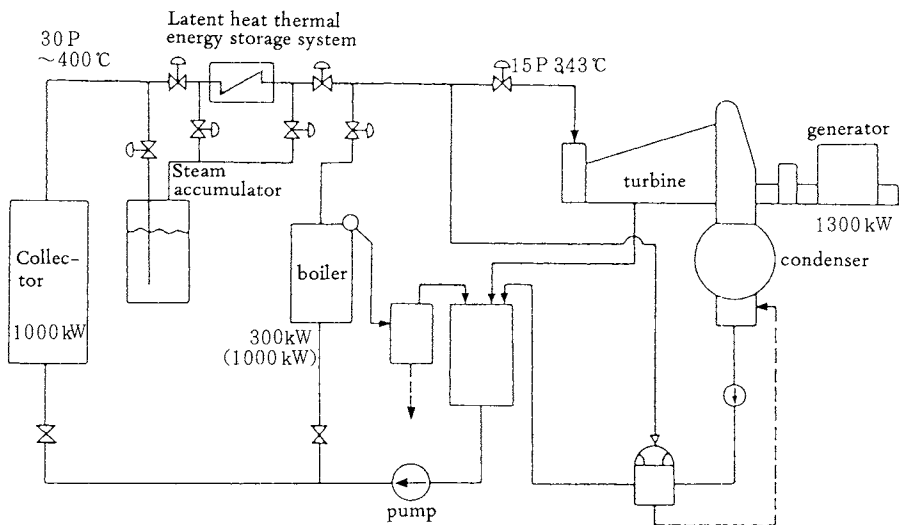


Fig. 8. Flow chart of 1000 kW_e solar thermal power plant (test plant) installed at Nioo-cho, Japan.³⁸⁾

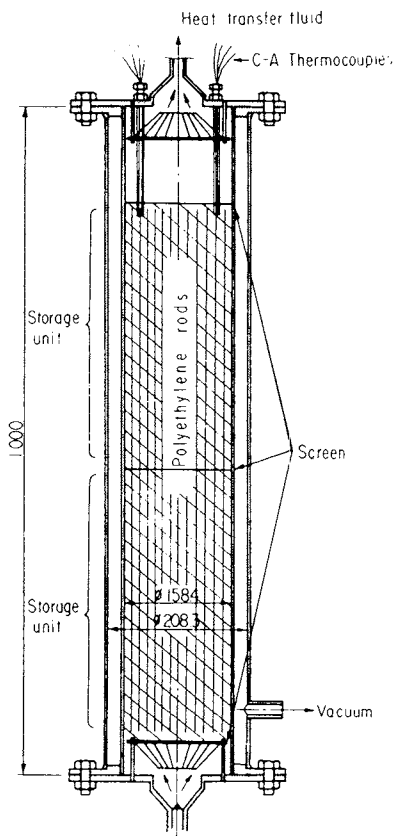


Fig. 9. A bench-scale model of latent thermal energy storage with polyethylene.

流入させて蓄熱し、放熱は熱媒体を下部より流入させる方法がとられた。この方法により、温度境界層が形成され、上部ではポリエチレンが融解した状態で、下部では結晶化した状態で存在している。蓄熱時には融解面が下方に移動し、放熱時には結晶化の面が上方に移動する。こうして、放熱時には結晶化温度に対応する一定温度の熱出力が得られ、典型的な潜熱蓄熱の性能が発揮されている。これは、直接熱接触方法と細い丸棒状蓄熱材料の採用により、総伝熱面積がきわめて大きくなったことにより得られた。

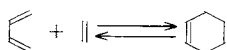
アクティブな熱交換方式を用いた蓄熱装置の試作例は、その他、1 wt%のNaOHを含むNaNO₃を用いた蓄熱材料循環方式³¹⁾、NaNO₃-NaOHと水とを直接接触させて、高温高圧水蒸気を発生させる方式³¹⁾、NaCl-KCl-MgCl₂共融混合物をPb-Bi共融合金中にバブルさせる直接熱接触方式³¹⁾、Heat Transfer Salt (40 wt% NaNO₂-7 wt% NaNO₃-53 wt% KNO₃)を蓄熱材料とし、熱媒体の油と直接熱接触させる方式⁴⁸⁾などがある。

§ 反応蓄熱

可逆的な反応を利用し、熱エネルギーの蓄積、放出を行わせるためには、ある温度(蓄熱の作動温度域の中心付近)を境にして反応の進行の方向が可逆的に変わり、高温側で蓄熱が行われ、低温側で放熱が行われなければならない。反応の進行の方向を定めるのは、反応の駆動力であるギブス自由エネルギー変化であるから、その温度を境にしてギブス自由エネルギー変化の符号が変わらなければならない。しかも、蓄熱量は反応のエンタルピー

変化に等しいから、エントロピー変化の大きい反応が考慮の対象となる。このため、気体発生を伴う反応が検討されている。

しかし、有機物のコンフィグレーションによるエントロピーへの寄与も大きいから、たとえば、下記のディールス・アルダー反応を用いた液相反応蓄熱なども検討されている⁴⁹⁾。しかし、一日周期の蓄熱を行うとし、1年200回の蓄放熱を行わせ、5年後に1/2の材料が劣化せずに残っていることが必要であるとすると、要求される反応の可逆度は、単純に計算しても、1回の蓄放熱あたり99.93%となるから、伝熱などの点で液相は有利であるが、有機物は副反応が多いから可逆度の達成はかなり困難となる。



気体発生を伴う固体反応を利用する場合についても、気相固相反応と伝熱に関連した問題を解決しなければならない。すなわち、蓄熱、放熱の速度が大きく、入出力密度を高めるためには、反応速度が大きい必要がある。一般に、気相固相反応は固相の表面積が大きいほど、速く進行するから、粉体であることが望ましいが、粉体は伝熱の面で不利となる。これらの点に工夫を払う必要がある。さらに、発生した気体が凝縮して液体となる場合は、その潜熱を何らかの方法で回収する必要がある、回収を行わなければ、それだけ効率低下する⁵⁰⁾。

検討されている反応は、水和物の脱水反応、アンモニア化物生成反応、メタノール化物生成反応、SO₃の分解反応、水素化反応(とくに金属水素化物生成反応)、酸化物からの水酸化物生成反応、炭酸塩、硫酸塩、酸化物の分解反応である。また、ゼオライトへの水やアンモニアの吸着も検討されている。なかでも、アンモニア化物生成反応と金属水素化物生成反応がよく検討されている。いくつかの例を示すと、Table 4, 5, 6 のようになる⁵¹⁾。ここで、T_{eq}は298 Kにおけるエンタルピー変化ΔH₂₉₈^oとエントロピー変化ΔS₂₉₈^oとの比であり、反応のギブス自由エネルギー変化が零となる温度に大略相当する。

$$T_{eq} = \frac{\Delta H_{298}^o}{\Delta S_{298}^o} \quad (5)$$

金属水素化物生成反応については、水素の貯蔵と関連してよく研究されており、その平衡解離圧と温度との関係を示すと、Fig. 10 のようになる⁵²⁾。この図から明らかのように、各温度領域で使用可能な水素吸蔵金属材料がある。しかし、この反応は反応熱が大きい(蓄熱密度が大きい)が、なお安価で、資源的に豊富な材料を探索する必要がある。反応物の分離による最期貯蔵が可能なことや蓄熱密度が大きいことから、有望な蓄熱方式であり、

Table 4. Potential Candidate Reactions (catalyzed).⁵⁰⁾

| Reaction | T _{eq} ^o /K |
|---|---------------------------------|
| C ₂ H ₆ (g)=C ₂ H ₄ (g)+H ₂ (g) | 1136 |
| *2SO ₃ (g)=2SO ₂ (g)+O ₂ (g) | 1035 |
| *CH ₄ (g)+H ₂ O(g)=CO(g)+3H ₂ (g) | 961 |
| CH ₄ (g)+CO ₂ (g)=2CO(g)+2H ₂ (g) | 961 |
| 2H ₂ O(g)+2Cl ₂ (g)=4HCl(g)+O ₂ (g) | 896 |
| COCl ₂ (g)=CO(g)+Cl ₂ (g) | 801 |
| 2NO ₂ (g)=2NO(g)+O ₂ (g) | 778 |
| *C ₆ H ₁₂ (g)=C ₆ H ₆ (g)+3H ₂ (g) | 568 |
| 2NH ₃ (g)=N ₂ (g)+3H ₂ (g) | 466 |
| CH ₃ OH(g)=CO(g)+2H ₂ (g) | 415 |

* Technologies pertinent to this reaction are currently under development.

Table 5. Potential Candidate Reactions (gas/solid).⁵⁰⁾

| Reaction ^(a) | T _{eq} ^o /K |
|---|---------------------------------|
| BaCO ₃ (s)=BaO(s)+CO ₂ (g) | 1566 |
| MgSO ₄ (s)=MgO(s)+SO ₃ (g) | 1469 |
| Li ₂ CO ₃ (s)=Li ₂ O(s)+CO ₂ (g) | 1387 |
| ZnSO ₄ (s)=ZnO(s)+SO ₃ (g) | 1373 |
| CaCO ₃ (s)=CaO(s)+CO ₂ (g) | 1110 |
| *M ^{II} (OH) ₂ (s)=M ^{II} O(s)+H ₂ O(g) | 530-1000 |
| MgCO ₃ (s)=MgO(s)+CO ₂ (g) | 670 |
| 2LiH(s)=2Li(l)+H ₂ (g) | 645 |
| MgH ₂ (s)=Mg(s)+H ₂ (g) | 560 |
| *NH ₄ X(s)=NH ₃ (g)+HX(g) | 500-650 |
| *MgCl ₂ ·xNH ₃ (s) =MgCl ₂ ·yNH ₃ (s)+(x-y)NH ₃ (g) | 415-550 |
| *CaCl ₂ ·xNH ₃ (s) =CaCl ₂ ·yNH ₃ (s)+(x-y)NH ₃ (g) | 310-460 |
| *RENi ₅ H ₆ (s)=RENi ₅ (s)+3H ₂ (g) | 215 |

* Technologies pertinent to this reaction are currently under development.

(a) M^{II} = alkaline earth element

X = halogen

RE = rare earth element

Table 6. Potential Candidate Reactions (liquid/gas).⁵⁰⁾

| Reaction | T _{eq} ^o /K |
|---|---------------------------------|
| 2NaOH(l)=Na ₂ O(s)+H ₂ O(g) | — |
| 2LiOH(l)=Li ₂ O(s)+H ₂ O(g) | 1000 |
| *NH ₄ HSO ₄ (l)=NH ₃ (g)+H ₂ O(g)+SO ₃ (g) | 738 |
| H ₂ SO ₄ (l)=H ₂ O(g)+SO ₃ (g) | 615 |
| 2KO ₂ (l)=K ₂ O ₂ (l)+O ₂ (g) | 515 |
| *NH ₄ Cl·3NH ₃ (l)=NH ₄ Cl(s)+3NH ₃ (g) | ~320 |

* Technologies pertinent to this reaction are currently under development.

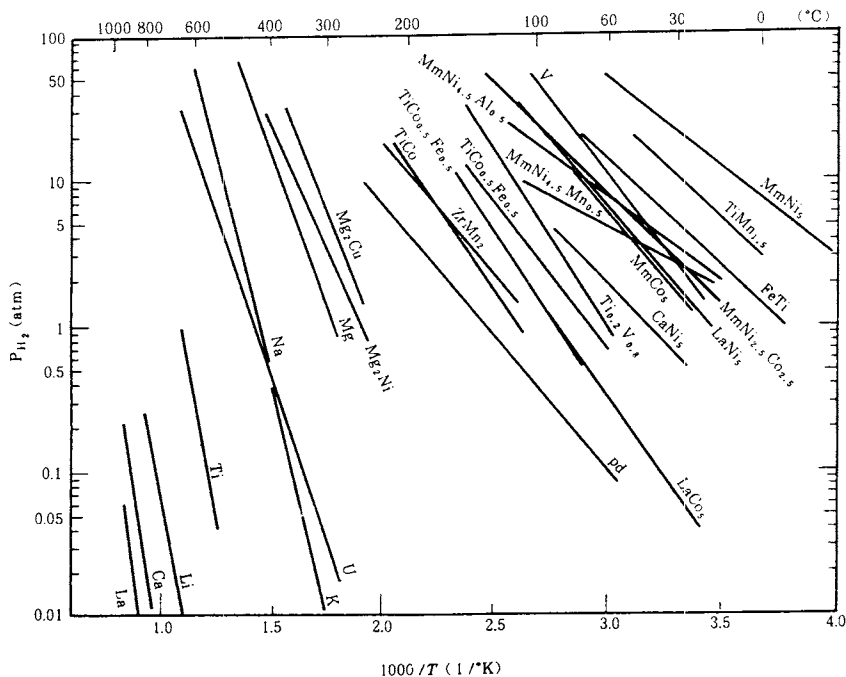


Fig. 10. Dissociation pressure vs temperature for various metal hydrides.⁵²⁾

Table 7. Some examples of molecular energy storage reactions for solar energy storage.⁵³⁾

| Reaction | λ_{\max} (nm) | ΔH° (kJ mol ⁻¹) |
|----------|--------------------------|---|
| | 366 | 110 |
| | 500 | 35.5 |
| | 390 | 61.0 |

Table 8. Some homolytic bond fission reactions that might be useful in solar energy storage.⁵³⁾

| Reaction | λ_{\max} (nm) | ΔG° (kJ mol ⁻¹) | ΔH° (kJ mol ⁻¹) |
|---|--------------------------|---|---|
| $\text{NOCl} \rightarrow \text{NO} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$ | 635 | 20.5 | 38.5 |
| $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ | 400 | 35.3 | 57.1 |
| $\text{FeBr}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2} \text{Br}_2$ | 500 | 28.5 | 55.5 |

潜熱蓄熱などに比べ、まだ研究が遅れているが、アンモニア化合物と共に、今後の開発が望まれる分野である。

光化学反応により高いエネルギー状態の化合物を生成させ、触媒による逆反応を用いて、貯蔵された光エネルギーを熱エネルギーとして回収する方法も、反応蓄熱の一つとして検討されている⁵³⁾。その代表例を示すと、

Table 7, 8 のようになる。前述のように、光の他のエネルギーへの変換は、量子過程で行われるから、変換されるエネルギーに比しエネルギーの小さい長波長側の光エネルギーは、この過程では全く貯蔵されない。逆に短い波長の光では、反応に比し余剰のエネルギーは、熱として損失となる。この限界となる最大波長が λ_{\max} として上の表に示されている。太陽光のように波長分布の広いエネルギーの変換、貯蔵では、このための損失がかなり大きなものとなる。

§ 濃度差蓄熱

濃厚溶液の稀釈熱を利用する濃度差蓄熱は、水との分離貯蔵により長期の蓄熱に適しており、また、濃度の異なる二つの水溶液間の蒸気圧差を利用する冷凍、ヒート

ポンプ、動力への応用の点でも研究されている。ここでは、蓄熱と冷凍を中心に解説する。使用する溶液は、硫酸、か性ソーダ、アルカリ金属の塩化物と臭化物、アルカリ土類金属の塩化物と臭化物などである。濃厚な酸やアルカリを150℃以上の高温で用いるため、腐食性が大きく、この点からは中性塩類溶液が望ましい。これらの水溶液の熱力学データの収集、整理も行われており²³⁾、一例をFig. 11に示した。この図から、濃度差蓄熱の蓄熱密度と作動温度域の概略を把握することができる。

蓄熱装置開発の試みは、サンシャイン計画の中でも取

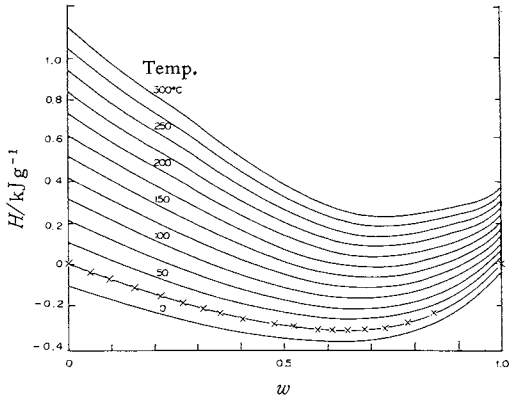


Fig. 11. Relation between enthalpy, H and weight fraction, w for sulfuric acid solution.

り上げられ、Fig. 12のような構想で検討が進められた。用いられる水溶液の候補は、NaOH, LiBr, LiBr-CaBr₂, LiCl-CaCl₂であり、80~150℃の温度域で太陽熱を集熱し、貯蔵する計画である。これらの水溶液は、単位体積および重量あたりの吸発熱量、入出力の容易さ、毒性、安全性、安定性を評価項目として検討し、安価で大量に入手できることも考慮された。設計にあたって、粘度その他の基礎物性の不足が指摘されている⁸⁾。

しかし、一般に、太陽熱や工場廃熱の回収などによって濃縮された水溶液のもつエネルギーを、上述のように再び冷暖房用の熱源として利用する実用化の試みより、これを濃度差エンジンにより、動力として取り出そうとする試みの方が多⁵⁴⁾。

おわりに

エネルギー貯蔵は、きわめて多種類の過程を利用し、広範な技術を駆使して開発されているから、一人の筆者でカバーしにくい分野であり、記述も表面的なものに終わっている部分が多い。これを補う意味でなるべく総説的な入手し易い報文を引用して、この小文から概括的に研究開発を把握でき、さらに関心のある読者には引用文献を手がかりとしてさらに詳しい調査ができるように努めた。また、一般にエネルギー技術の実際的な研究は、通常の学術論文を掲載する雑誌にはほとんど発表されない。

そこで、毎年夏米国で開催される Intersociety Energy Conversion Engineering Conference の Proceedings が最新の研究の流れを把むのに適している。また、Energy Abstracts 誌も、広範に研究報告を抄録しており、その多くは米国政府へ提出される研究報告類であるから、直接筆者に請求するか、米国の National Technical Information System から入手されることを勧めたい。

また、本文の執筆にあたって執筆要項の遵守に努めたが、内容の性質上(とくに図表の記述方法)、必ずしも執筆要項に従っていない部分が多いことをおことわりしておく。

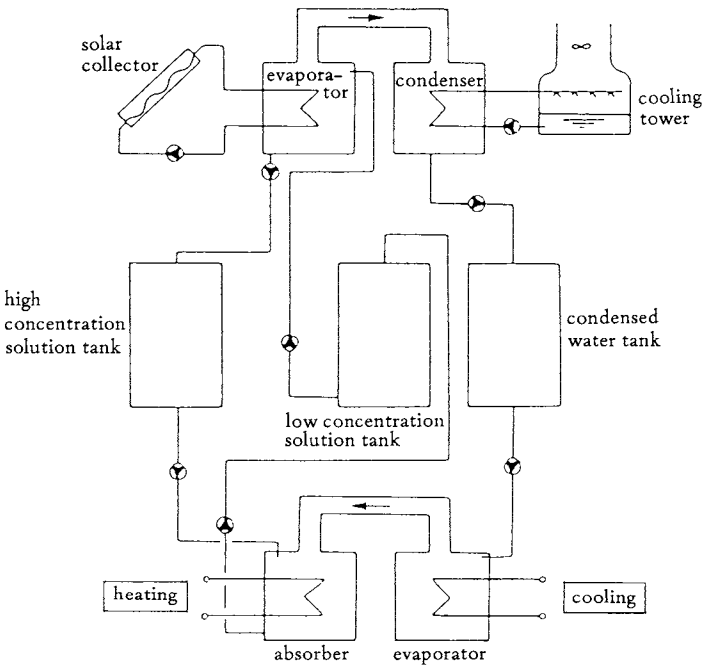


Fig. 12. Schematic drawing of long-term thermal energy storage.

参考文献

- 1) 尾島俊雄, “熱くなる大都市” 日本放送出版協会, 東京 (1975)
- 2) T. T. Bramlette *et al.*, “Survey of High Temperature Thermal Energy Storage” (SAN D75-8063) (1976)
- 3) F. W. Schmidt, A. J. Willmott, “Thermal Energy Storage and Regeneration” McGraw-Hill, New York (1981)
- 4) 片山功蔵, 斎藤彬夫, 服部 賢, “伝熱工学の進展” 3巻, 養賢堂, 東京 (1976)
- 5) 尾花英明, “熱交換器設計ハンドブック” 工学図書, 東京 (1980)
- 6) 小坂岑雄, 工業材料 **26** (9), 54 (1978)
- 7) 前田利春, “省エネルギーのためのアキュムレータ” ビジネスオーム社, 東京 (1980)
- 8) 通産省工技院サンシャイン計画推進本部, “昭和55年度サンシャイン計画成果報告書概要集(太陽エネルギー)” 日本産業技術振興協会, 東京 (1981)
- 9) 小笠原光聰, 福田和正, 柳 謙一, 工業材料 **26** (9), 48 (1978)
- 10) 坂本 健, 植西 晃, 安齊俊一, 小林成嘉, 工業材料 **26** (9), 42 (1978)
- 11) McDonnell Douglas社, “Central Receiver Solar Thermal Power System. Phase I Pilot Plant Preliminary Design Report” (1977)
- 12) 横山孝男, 梅宮弘道, 寺岡達夫, 渡辺英男, 桂木公平, 笠原敬介, 日本機械学会論文集[B編] **46**, 322 (1980)
- 13) C. F. Meyer, W. Hanz, “Guidelines for Conceptual Design and Evaluation of Aquifer Thermal Energy Storage” (DE-AC06-76RL O 1830), Battelle, Columbus (1980)
- 14) J. Depois, 日仏エネルギー会議(東京, 1981)
- 15) 成田勝彦, 甲斐潤二郎, 電気学会雑誌 **101**, 15 (1981)
- 16) 小坂岑雄, 植西 晃, 電気学会雑誌 **101**, 516 (1981)
- 17) O. Boser, Proc. 12th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf. p. 575 (1977)
- 18) EPRI J., 27 (Dec. 1978)
- 19) H. C. Fischer, Proc. 10th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf. p. 251 (1975)
- 20) 甲斐潤二郎, 電気学会電子材料研究会資料EFM-79-7, 電気学会(1979); 成田勝彦, 甲斐潤二郎, 木村 寛, 池内正毅, 第15回熱測定討論会(金沢, 1979)
- 21) 小沢丈夫, 神本正行, 坂本龍二, 高橋義夫, 金成克彦, 電総研彙報, **43**, 289 (1979); 同誌, **44**, 707 (1980)
- 22) F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, I. Jaffe, “Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties” Circular Natl. Bureau Standards, C500 (1952)
- 23) 神本正行, 作田宏一, 小沢丈夫, 坂本龍二, “蓄熱および蓄熱材に関する調査報告” 電子技術総合研究所調査報告第196号 (1978)
- 24) I. O. Salyer, R. A. Botham, G. H. Jenkins, G. L. Ball III, Proc. 13th Intersociety Energy Conv. Eng. Conf. p. 948 (1978)
- 25) 峠田博史, 早川 浄, 朝比奈 正, 小坂岑雄, 名古屋工業技術試験所報告 **29**, 31 (1980)
- 26) Y. Takahashi, R. Sakamoto, M. Kamimoto, K. Kanari, T. Ozawa, *Thermochim. Acta*, **50**, 31 (1981)
- 27) Y. Takahashi, M. Kamimoto, R. Sakamoto, K. Kanari, T. Ozawa, 11th North American Thermal Analysis Society Meeting (New Orleans, 1981); 高橋義夫, 神本正行, 坂本龍二, 金成克彦, 小沢丈夫, 日本化学会誌, 1049 (1982)
- 28) D. G. Perdue, L. H. Gordon, NASA TM-81417 (1980)
- 29) B. M. Cohen, R. E. Rice, P. E. Rowny, NASA CR-159465 (1978); B. M. Cohen, R. E. Rice, Proc. 13th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf., p. 941 (1978)
- 30) R. M. Canon, J. D. Hewitt, ORNL TM 5689 (1977)
- 31) R. T. LeFrois, A. K. Mathur, NASA CR-159727 (1980)
- 32) T. A. Chubb, J. J. Nemecek, D. E. Simmons, NRL Memorandum Rept. 4267 (1980)
- 33) G. Frank *et al.*, Proc. 9th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf., p. 775 (1974)
- 34) R. D. von Roth *et al.*, Proc. 10th Intersociety Energy Conv. Eng. Conf., p. 1214 (1975)
- 35) G. A. A. Asselman, *Energy Conversion* **16**, 35 (1976)
- 36) R. J. Petri, T. D. Claar, L. G. Marianowski, Proc. 13th Intersociety Energy Conv. Eng. Conf., p. 487 (1978)
- 37) H. C. Maru, J. Dullea, V. M. Huang, COO-2888-1 (1976)
- 38) H. C. Maru, *et al.*, COO-2888-2 (1977)
- 39) 神本正行, 小沢丈夫, 熱測定 **6**, 98 (1979)
- 40) 神本正行, 阿部直之, 金成克彦, 電総研彙報 **45**, 553 (1981)
- 41) 仁科ほか, 日本農業気象学会講演会 (1980)
- 42) 池内ほか, 三菱電機技報 **53**, 217 (1979)
- 43) K. W. Boer *et al.*, Proc. 10th Intersociety Energy Conv. Eng. Conf., p. 7 (1975)
- 44) *Chemical Week*, 34 (Mar. 1, 1978)
- 45) R. B. Whitaker, G. H. Jenkins, G. L. Ball, I. O. Salyer, Proc. Solar Energy Storage Options, Intensive Workshop Therm. Energy Storage Solar Heat. Cool., p. 581 (1979)

- 46) I. O. Salyer, NASA CP-2125,315 (1979)
 47) J. E. Davison, I. O. Salyer, ORNL/Sup-7641/1 (1980)
 48) J. Pantaloni, O. Favre, R. Bailleux, G. Finiels, J. Marchisio, *Rev. Phys. Appl.*, **14**, 113 (1979)
 49) B. E. Poling, AIChE Meeting (Nov. 1980)
 50) R. W. Mar, T. T. Bramlette, "Solar Energy Technology Handbook Part A. Engineering Fundamentals" (W. C. Dickinson, P. N. Chermisinoff ed.) p. 811, Marcell Dekker, New York (1980)
 51) 神本正行, 田中忠良, 谷 辰夫, 日本太陽エネルギー学会第5回研究発表会(東京, 1979)
 52) 小野修一郎, "熱・温度測定と熱分析" p.1, 科学技術社, 東京(1980)
 53) J. R. Bolton, D. O. Hall "Annual Review of Energy" (J. M. Hollander, M. K. Simmons, D.O. Wood ed.) vol. 4, p. 353, Annual Review, Palo Alto (1979)
 54) 一色尚次, 応用物理 **50**, 452 (1981)

Symposium on Purity Determinations by Thermal Methods.

表記シンポジウムが1983年4月25日に, MarylandのBaltimoreで開催されます。主催者は, ASTM Committee E-37 on Thermal Measurementで, 主題は次の通りです。

1. Theoretics 2. Practical 3. Speculative Aspects of Purity Determinations with Special Emphasis on Calorimetric Purity Methods

発表希望者は300語のアブストラクトを付して, ASTM Paper Submittal Form (事務局に問合せて下さい)を1982年9月15日までに送付されたい。

送付先: Dr. Kathy Greene
 ASTM Publications Division
 1916 Race Street, Philadelphia,
 Pennsylvania 19103 U.S.A.

E. Kietz, および W. Zielenkiewiczの各氏の講演内容が掲載されています。タイトルは上記報告に書きました。関心をお持ちの方は御連絡下さい。(連絡先: 崎山 稔, 阪大理化学熱学, Tel.: 06-844-1151 内線 4362)

D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, and R. L. Nuttall, "Selected values of chemical thermodynamic properties. Compounds of Uranium, Protactinium, Thorium, Actinium, and the Alkali metals". NBS Technical Note 270-8. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. (1981)

有名なNBS Circular 500の改訂版, TN-270シリーズの最終分冊で, 先行各分冊の訂正および補充も付されている。SI単位を使用した合冊版も準備中とのことである。本分冊の価格は発行時点で\$5.50であったが, その後改訂されている。問合せが必要である。

(阪大理 崎山 稔)

ICT6のProceedingsについて

1980年8月東独Merseburgで開かれた第6回国際熱力学会議(本誌**8**, 37(1981)に報告)のProceedingsを入手しました。総頁数234で,

E. F. Westrum, Jr., M. Laffitte, E. Hála, F. Kohler, H. Kehlen, K. Quitzsch, P. Gransdorff, B. Baranowski, W. Ebeling and L. Schimansky-Geier, M. T. Rätzsch, H. G. Hertz, A. Proutiere and M. Camil, H. Sackmann, Th. Ackermann, T. H. Benzinger and C. Hammer, H.-J. Bittrich and