

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	酸化マグネシウム/水系ケミカルヒートポンプ向け化学蓄熱材料の臭化リチウムによる反応促
Title(English)	Reaction Performance Enhancement of Chemical Heat Storage Material by Lithium Bromide for Magnesium Oxide/Water Chemical Heat Pump
著者(和文)	MYAGMARJAVO
Author(English)	Odtsetseg Myagmarjav
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9798号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:加藤 之貴,矢野 豊彦,池田 泰久,竹下 健二,塚原 剛彦
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9798号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	Odtsetseg Myagmarjav		
		氏名	職名	氏名	職名	
論文審査 審査員	主査	加藤之貴	准教授	塚原剛彦	准教授	
	審査員	矢野豊彦	教授			審査員
		池田泰久	教授			
		竹下健二	教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、"Reaction Performance Enhancement of Chemical Heat Storage Material by Lithium Bromide for Magnesium Oxide/Water Chemical Heat Pump" (酸化マグネシウム/水系ケミカルヒートポンプ向け化学蓄熱材料の臭化リチウムによる反応促進)と題し、7章より構成されている。

第1章「Introduction」では、本研究の研究対象である酸化マグネシウム/水系(MgO/H₂O)ケミカルヒートポンプ (Chemical Heat Pump, CHP)の原理を説明するとともに、CHPは250~300℃前後の熱の回収・再利用が可能であり、小型加圧水型原子炉を用いた地域熱供給システムの高効率化が可能であるが、既往材料は蓄熱密度が相対的に低く、より広い設置場所を必要とすると述べ、そこで CHP 向けの化学蓄熱材料開発には蓄熱密度の向上が課題であることを指摘している。この課題の解決のため水酸化マグネシウム(Mg(OH)₂)に膨張化グラファイト(Expanded Graphite, EG)、臭化リチウム(LiBr)を複合した蓄熱材(EML)を提案している。EMLはEGを複合することで成形性と高い熱伝導度を有し、さらにLiBrによる高い親水性により、従来のMg(OH)₂ペレット型蓄熱材料に比べて高い伝熱および反応性能が期待できることを述べ、この材料開発の重要性を示し、本研究の目的と意義を示している。

第2章「Experimental Techniques for Preparation of EML Composite and Apparatuses」では、EML材料の検討に用いた材料の調整および、反応性評価のための熱天秤を用いた反応速度測定装置の構成と操作方法を説明している。試料調製にあたり試料中のLiBr-Mg(OH)₂混合モル比 α [-]、EG-Mg(OH)₂混合重量比 w [-]を定義している。

第3章「Thermogravimetric Analysis of EML Composite」では、EML試料($\alpha = 0.10$, $w = 0.50$)を作製し参照試料である単体Mg(OH)₂との反応性を比較し、EMLが脱水、水和反応ともに反応活性が高く、脱水反応は単体Mg(OH)₂が反応困難な200℃の低温においても進行することを示し、より低質の熱エネルギーの貯蔵ができることを明らかにしている。脱水反応は200~300℃の温度域で一次反応モデルで高い精度で説明でき、活性化エネルギーは114 kJ mol⁻¹と単体Mg(OH)₂の133 kJ mol⁻¹より低下することを示している。水和反応も従来材料より優れた最高200℃までの反応性が確認され、生成層内拡散律速未反応核モデルで説明できることを示し、LiBr添加により反応性が促進されたと結論づけている。

第4章「Kinetic Analyses of Effects of Mixing Molar Ratios of LiBr-to-Mg(OH)₂ and of Mass Ratios of EG-to-Mg(OH)₂ on Dehydration and Hydration」では α , w の脱水反応、水和反応に対する反応動学的効果を種々の α , w の試料について検討している。 $\alpha = 0.005 \sim 0.30$ の範囲では $\alpha = 0.10$ が反応性が最も優れていることを示し、次いで $\alpha = 0.10$ において $w = 0.50 \sim 0.88$ での実験から $w = 0.83$ が最適であり、 $\alpha = 0.10$, $w = 0.83$ が最適混合比であることを示している。

第5章「Thermogravimetric Analysis of EML with Optimal Mixing Ratios」では最適化されたEML複合材料について反応速度論的検討を行い脱水反応について一次反応モデルの速度式、水和反応について生成層内拡散律速未反応核モデルの速度式を提出し、さらに反応圧力依存性を定量的に示している。この試料について50回までの繰り返しサイクル試験を行い、第2サイクル以後は安定した反応性を持つことを明らかにしている。次いで最適材料を用い、実用的形状である圧縮成形体を作製し材料特性を検討している。EMLを圧縮したスラブ(20 mm × 32.6 mm × 110 mm, 密度 $\rho = 0.83$ g cm⁻³)を作製し、圧縮方向に対して垂直方向の熱伝導度が1.91 W m⁻¹ K⁻¹と単体Mg(OH)₂スラブ(0.28 W m⁻¹ K⁻¹, $\rho = 1.0$ g cm⁻³)の6.8倍に向上することを示している。次いでタブレット形状(直径7.1 mm × 厚さ3.5 mm)のEMLについて反応特性を熱天秤で測定し、脱水反応、水和反応ともに圧縮成形による反応速度の低下は観測されずさらに蓄熱体積密度が高まり、実用性が高い材料であることを明らかにしている。未圧縮試料と同じく脱水反応は最低200℃まで、また水和反応は最高200℃まで進行し200℃前後の蓄熱、熱出力が可能であることを示し、単体Mg(OH)₂材料に対してより低温の蓄熱、より高温の熱出力が可能であることを明らかにしている。EMLタブレットについて10回までの繰り返し反応サイクル試験を行い反応速度測定および外観観察から材料の劣化はほとんど無いことを示している。

第6章「Combination of CHP using EML Tablet and Small Nuclear Reactors for District Heating」では、地域熱供給を対象に、開発したEMLタブレットを用いたケミカルヒートポンプと小型原子炉との連携システムの規模を検討している。EMLタブレットの水和反応熱出力容量は994.3 MJ m_{tab}⁻³(110℃, 140 min)であり単体Mg(OH)₂タブレットの同343.3 MJ m_{tab}⁻³の2.9倍の高密度となることを示している。小型加圧水型炉(10MWth)の熱需要の20%変動に必要な55 GJの熱エネルギー貯蔵のための所要蓄熱材料体積を検討し、脱水(300℃, 30 min)、水和(140℃, 80 min)の操作条件下ではEMLタブレット所要体積は73.8 m³と推算されている。この体積は単体Mg(OH)₂タブレットの11%相当と極めて小体積で蓄熱ができることを示している。

第7章「Conclusion」では、各章において得られた結果を総括し、本論文の結論としている。

これを要するに、本論文はLiBr, EGで反応促進したMg(OH)₂化学蓄熱材料を開発し、その材料による化学蓄熱装置の性能向上を実験より実証し、原子力プラントの負荷平準化への適用性を示したものであり、工学上および工業上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として十分価値あるものと認められる。