



Title	Thermophysical Properties and Heat Transfer Mechanism of CaCl ₂ Reactor Bed for Chemical Heat Pump
Author(s)	藤岡, 恵子
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41512
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	藤岡恵子
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第14712号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	Thermophysical Properties and Heat Transfer Mechanism of CaCl ₂ Reactor Bed for Chemical Heat Pump (塩化カルシウム系ケミカルヒートポンプ反応層の熱物性値と伝熱機構)
論文審査委員	(主査) 教授 平田 雄志 (副査) 教授 新田 友茂 教授 上山 惟一

論文内容の要旨

塩化カルシウムと水、アンモニア、メタノール、メチルアミンとの気固反応は、工場排熱と環境温度を用いて冷熱を発生するケミカルヒートポンプに利用することが可能である。塩化カルシウム粒子の体積、比熱、熱伝導度などの熱物性値は反応によって変化する。また、気固系可逆反応の固体層では反応は伝熱律速条件下で進行する場合が多く、高性能気固系ケミカルヒートポンプの開発には気固反応層の熱物性値ならびに伝熱機構の把握が重要となる。本論文は、塩化カルシウム系ケミカルヒートポンプの反応層の熱物性値と伝熱機構に関する研究を行い、得られた知見をまとめたものである。

第1章では、気固系ケミカルヒートポンプの概要と伝熱促進、反応固体の熱物性値、充填層の伝熱に関する過去の研究をまとめ、本研究の目的を述べている。

第2章、第3章では、塩化カルシウム系反応固体のモル体積と比熱の変化を扱っている。塩化カルシウムのメタノール塩、アンモニウム塩、メチルアミン塩のモル体積と比熱を測定し、いずれも反応付加モル数に比例して増加することを明らかにした。

第4章では、有効熱伝導度の測定法と測定結果を述べている。圧力可変の反応容器の非定常温度変化から有効熱拡散係数を測定できる装置を開発した。有効熱拡散係数の測定結果と第2、3章で得た体積、比熱の相関式を用いて有効熱伝導度を求め、反応によって粒子層の熱伝導度が1/2以下に減少することを明らかにした。

第5章では、水銀ポロシメータ、SEMを用いて反応固体の構造を検討した。塩化カルシウム反応固体は一次粒子が凝集した多孔性ペレットである。ペレット内の空隙率を水銀ポロシメータの測定結果より決定し、それが付加モル数の増加とともに減少することを示した。また、反応の繰り返しによって固体の構造変化が生じることも明らかにした。

第6章では、多孔性反応粒子充填層の有効熱伝導度を検討した。ケミカルヒートポンプの駆動に用いる気固反応の圧力は作動温度によって異なるために、装置の設計や操作の検討には広範囲の気相圧力における有効熱伝導度の挙動を知る必要がある。まず、非多孔性粒子について、粒子間の接触、粒子面近傍での分子流熱伝導を考慮し、低圧力域まで適用可能な有効熱伝導度の相関法を提案した。次に、多孔性ペレットのみの有効熱伝導度を検討し、最終的に多孔性反応粒子充填層の有効熱伝導の評価法を提案した。

以上のように、本論文は、反応を伴う粒子層の熱物性値と伝熱機構に関して工学的に有用な知見を与えたものであ

る。

論文審査の結果の要旨

エネルギーの有効利用が可能なケミカルヒートポンプの駆動反応として種々の系が提案されているが、気固系可逆反応では反応層の熱伝導度が低いために反応は伝熱律速条件下で進行する場合が多い。したがって、高性能気固系ケミカルヒートポンプの開発には、反応層の熱物性値ならびに伝熱機構の把握が重要となる。アンモニア、メタノール、メチルアミンを作動媒体とする塩化カルシウムの気固反応は、作動媒体の相変化を組み合わせると、工場排熱と環境温度を利用して冷熱を発生することが可能である。本論文は、このような特徴をもつ塩化カルシウム系ケミカルヒートポンプ反応層の熱物性と伝熱機構に関する研究を行い、得られた知見をまとめたものである。

塩化カルシウム反応固体のモル体積と比熱については、メタノール塩、アンモニア塩、メチルアミン塩を用いて気体置換法とDSCにより測定を行った。これらの測定結果と水和塩、アンモニア塩の文献値を併せて総合的な検討を行い、反応のモル体積、比熱の増加は、反応固体の種類にはよらず、付加した反応気体の種類のみ依存し、付加モル数に対して加成性が成立することを明らかにした。

反応層の有効熱伝導度については、圧力可変の反応容器内に反応固体粒子を充填して非定常温度変化から有効熱拡散係数を測定する装置を開発した。有効熱拡散係数の測定結果と反応固体の体積、比熱の相関式を用いて有効熱伝導度を求め、無水塩化カルシウム層に比べて、反応により反応層の有効熱伝導度が $1/2$ 以下に減少することを明らかにした。

研究に使用した塩化カルシウム粒子は一次粒子が凝集した多孔性ペレット粒子である。水銀ポロシメータの測定結果よりペレット内の空隙率を求め、それが付加反応によって減少すること、また、SEM観察から反応の繰り返しによって反応粒子の結晶構造が粒状から柱状に変化することを明らかにした。このような粒子構造の変化に基づき、反応層の有効熱伝導度に関して多孔性ペレット粒子の有効熱伝導度、粒子間の接触、粒子接触面近傍での分子流熱伝導を考慮したモデルを構築し、広範囲の圧力域で適用可能な有効熱伝導度の推算法を提案した。

以上のように、本論文は、塩化カルシウム系ケミカルヒートポンプ駆動反応層の熱物性値と伝熱機構に関して工学的に有用な知見を与えたものであり、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。