

# マグネシアが拓く 「低温排熱回収ケミカルヒートポンプ」の未来 「材料は酸化マグネシウムがベスト」

東京工業大学原子炉工学研究所  
エネルギー工学部門 博士 劉 醇一氏



東京工業大学 劉 先生

酸化マグネシウムがまたひとつ新しい可能性を見出そうとしている。ケミカルヒートポンプの蓄熱材料として注目されており、エネルギー分野での利用に結びつく期待が高まっているのである。

ケミカルヒートポンプとは、従来の機械式ヒートポンプとは異なり、特定の化学材料によって蓄熱と熱出力を可逆的に行うものである。電気エネルギーの投入を必要としないで、発電所をはじめとして各種の産業プロセスから発生す

る排熱を回収するシステムであり、省エネルギー、エネルギーリサイクル、環境対応に即した技術である。

その中でも、従来回収が難しいとされてきた350℃以下の低温排熱回収蓄熱技術に、酸化マグネシウムがケミカルヒートポンプの最適な化学材料として、研究開発を進めているのが、東京工業大学原子炉工学研究所エネルギー工学部門の助教・工学博士の劉醇一氏である。

なる。

そこで、酸化マグネシウム利用のケミカルヒートポンプとは、どのようなものなのかを訊くために、東京都目黒区大岡山の東京工業大学原子炉工学研究所に劉先生を訪ねることにした。

(取材日2010年5月18日)

## 低温排熱の回収を目的に

—劉先生の専門は。

劉・材料化学です。研究テーマはケミカルヒートポンプの反応用材料の研究・開発です。東京工業大学原子炉工学研究所に来る前から考えると10年近く取り組んでいます。専門は材料化学ですので、ケミカルヒートポンプの材料を作るといのがメインです。

劉氏は「熱力学的に可逆的な材料はそれ程ない。酸化マグネシウムは物性としてベストであり、資源としても海水中から回収できるため豊富に存在し、かつ、安全性も高く、環境面でも最適である」と評価する。まだ、実験段階であるが、「最終的な目標は100〜250℃の排熱回収を可能にすること」とし、そうなれば未利用の熱エネルギーの応用範囲は無限に近い可能性を秘める。言い換えれば、排熱がエネルギーとしての価値を持つことに

—素人の質問で申しわけありませんが、原子炉工学との関連性は。劉・よく聞かれる質問ですが、私は原子力そのものの研究というのは殆んどやったことがありません。ただ、原子力発電所には必ず排熱が発生しますので、それを有効利用する一つの手段としてケミカルヒートポンプを利用できないかということを私の上司(同研究所エネルギー工学部門加藤之貴准教授)が永年続けています。その繋がりで私はここに採用されたのかなと思います。関連するのは熱

量という観点からですかね。ただ、排熱は別に原発に限ったことではなくて工場でも何でも発生しますから熱回収する技術は必要です。

—ケミカルヒートポンプの位置付けを教えてくださいませんか。水素吸蔵合金なども含まれますか。

劉・文字通り化学材料を用いたヒートポンプです。水素吸蔵合金もその範疇に入ります。アルカリニッケルファイバーやカルシウムニッケルファイバーに水素を吸わせてそこで発熱させ、熱をかけて水素を吐き出して、というのは基本的に水素化合物を使っている特性からケミカルヒートポンプになると思います。ただ、温度域が違うのと水素の圧力を下げないといけない等の問題はありますけど本質的には同じだと思います。

—ヒートポンプ自体に色々な種類がありますけど、酸化マグネシウムのヒートポンプとしての特徴は。

劉・他の材料、例えば酸化カルシウムを使う反応系ですと、蓄熱操作の温度が500〜600℃の高い温度になります。MgOの反応ですと、現状だと約350℃の蓄熱操作温度です。材料を色々いじっていけば250〜300℃の間まで温度域を落とすことができます。そうすると、これまでは使え

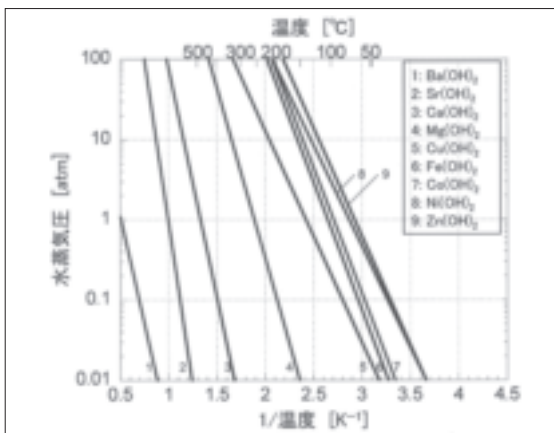


図1 金属酸化物-水蒸気系反応平衡線図

なかつた低温の排熱利用などアプリケーションが広がってくるだろうという観点です。今、材料開発のターゲットというのが蓄熱操作温度をもっと下げられないかというところで、時間さえかければ200℃まで可能性が見えています。

—低温利用のヒートポンプを研究のターゲットにする。

劉・高い温度領域のヒートポンプはもともとありますし、過去の他の研究者が取り組まれてきた歴史があります。ところが、500〜600℃の高温排熱は実際には、特定のところでしか発生しないのです。殆んどは低温の排熱ですから、これをうまく利用できれば応用範囲は莫大です。また、低

温で使える反応は必ず高温領域でも可能になるので、低温排熱回収開発をターゲットにする考え方もあっていい。

### 酸化マグネシウムは可逆性を持つ

—其の中で、酸化マグネシウムが材料として注目されたのは。

劉・熱力学的に他のものに比べると低い温度で蓄熱操作が可能、なおかつ反応に可逆性を持つという特性からです。というのも可逆性がないとヒートポンプとして使えません。一回きりの反応ならいくらでもありますが、可逆的に رفتり来たりするという条件では、ものすごく材料が限られてくるといのが一つあります。あと、水酸化マグネシウムや酸化マグネシウムは原料が海水ですのだから作られる。純度をものすごく上げないのでよければ、材料コストは相当かからないはず、ということですね。

—他の物質でも可能ですか。

劉・なくはないです。例えば塩化カルシウム。しかし、水の反応ですと、塩化カルシウムの水和物は腐食性がありますので、要は塩水になるので、金属製の反応器ですと容器がボロボロになる可能性がありまます。ガラスの容器だと腐

食はしません。それは考えにくい。金属製を使うとどうしても腐食の問題を回避する必要があるかもしれません。

—酸化マグネシウムは腐食の問題がないわけですね。

劉・そうですね。ただ、今一番新しい研究では水酸化マグネシウムに塩化リチウムを添加して使っています。やはり腐食も問題がありますので、そこは次の課題ですね。

—塩化リチウムを使う。

劉・塩化リチウムも少し表面に添加します。水和反応挙動を示します。

—これは表面で触媒みたいな反応があるということですか。

劉・おそらくは、そうですね。ただ、まだ証拠を掴んでいないので触媒とは主張していませんが。—塩化リチウムを使えば温度が下がる。

劉・そうですね。350℃で反応するのは短時間では厳しい。時間を長くしていいのであればもっと低い温度でも可能ですが。

—どれくらい時間がかかりますか。

劉・反応器の大きさで当然変わってくるので一概に比較できませんが、ある一定の条件、数10秒という条件で熱天秤を使った実験

であれば低温化可能で、その時200分くらいです。当然、反応器を大きくすると伝熱の問題も出てきますし、水蒸気の拡散の問題も出てきます。

—表面上をコーティングする材料はいろいろと試された。

劉・片っ端から色々な材料を試して、その結果、塩化リチウムに辿り着いたわけです。

—塩化リチウムというのは物性的には安定していますか。

劉・そうですね。分解したりはしません。

—ということは反応器の中に入れて蓄熱という反応の中で取れたりはしない。

劉・スケールを大きくすると問題はでてくるかもしれませんが、分解や出でてしまうなどの現象は起きません。仮に硝酸塩を使うと熱をかけたときに分解してしましますから、そういう材料は最初から検討の対象から外してしまつて分解しないものでやる。

—実用化の時には粉体で。

劉・それはやってみないと分かりませんが、やってみないので答えづらいです。

—耐久性はどうですか。

劉・百回繰り返し返して反応の変化率を見ていきましたが、80%といった反応が60%くらいに落ちる。

この現象はストーンと落ちるといふことはなく、徐々に落ちてきていく。その落ちてきた分を再生させるのが今後の課題です。もしくは材料を取り替える。

—実用化に向けた課題ではどういふのがありますか。

劉・反応器を作つて、そういうものが本当にサイクルするかどうかというのが一番大きな課題です。あとはエネルギー収支を本当にペイできるのか。その辺りはもう一度真剣に検討する必要はあると思います。

—現段階でいえるのは。

劉・実験室レベルで電気ヒーターを使つてよければ繰り返し返すことができるというのは過去にやられている。それをただ、蓄熱操作温度が350℃というところでアプリケーションが限られてくるので、反応の材料をとにかく良いものを作ろう。今ちようど段々と良いものが出来つつあるので、これと決めたものを材料メーカーさんに協力いただいて量を多く作つて、リアクターにいれる研究・開発を進めて行きたい。現状のビーカーレベルではなく、大きいリアクターでやるとすると材料は数kg、数十kgレベルが必要。もちろんスケールアップは段階を踏まなければなりません、実験室

規模じゃ非常に困難です。

—低温排熱利用というのは環境対策の面から非常に重要ですから期待は大きいですね。繰り返しになります。材料としての水酸化マグネシウムには必然的に辿り着いた。

劉・熱力学的にこういう可逆的な材料というのはそうないですね。水酸化物というと、鉄でもコバルトでもニッケルでもなんでもいい。しかし、それに熱をかけて酸化物にし、次に水蒸気をかけて水酸化物に戻るかという戻らない。ですからマグネシウムがベストの材料です。熱力学的にいうとペリリウムが最適でしょうが、毒性の問題があります。周期表で並べる限りは自然界でという縛りがかかるのとマグネシウムが一番です。

—物性としては昔から知られていた。

劉・少し計算すればでてくることなので知られていました。

—この研究を他の研究グループはやってるのか。

劉・マグネシウムでやってるところは国内ではないと思えます。世界的には、塩化

カルシウムを使っているところは中国・イギリスにあります。彼らはそれと、炭素材料を混ぜ込んだ特殊カーボンファイバーのようなものでもう一つのコンポジットを作つてやっているとあります。

—世界的にもあまりない、と。

劉・誰も相手にしないから我々しかやっていないのか、我々が本当に最先端を走っているのかは紙一重だと思えますが(笑)。カルシウム系は名古屋大学と千葉大学にあります。それは温度が高い。100~250℃くらいが我々の目標です。

—100~250℃というのができれば家庭用も含めて、例えば燃料電池とかでも応用出来ますね。

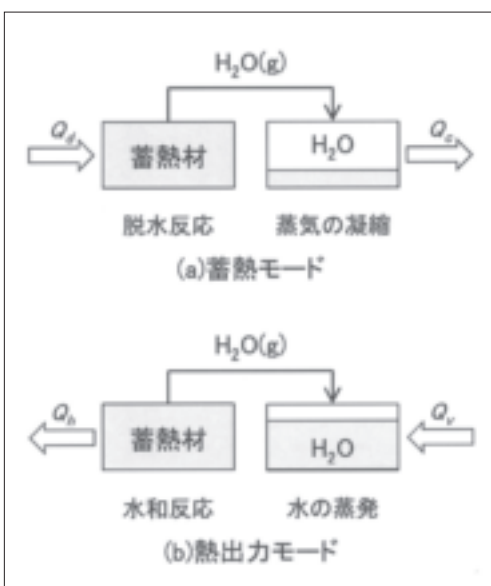


図2 ケミカルヒートポンプ概略図

劉・技術的には無茶苦茶難しいですがね。

## ケミカルヒートポンプは捨てる熱を有効利用できるのが特徴

— 今の実用化している機械式のヒートポンプの限界性はこれと比べてどうですか。

劉・機械式ですから振動・騒音がある。また、電気エネルギーを投入している点が問題です。あれは冷蔵庫などと考え方が一緒で圧縮と膨張ですから、コンプレッサを回し続ける限り音と振動はある。ケミカルヒートポンプは騒音が少ないのが長所です。0(ゼロ)かといわれると実際に組んで見なければ解りませんが、機械式に比べ、小さいはず。また、リソースが排熱なのでいわばゴミを使っているわけです。もしこれが使えればトータルエネルギー効率の大幅な向上に繋がります。捨てているものを使うことになりませんから。

— どれくらい排熱は回収できるのですか。

劉・そういった評価はしたことがない。熱交換器の効率の問題がくるのでなかなか分からない。反応率でいうとかなり高い。コンバージョンで言う条件によるが1

00に近い。

— 材料以外でシステムにするということに課題はありますか。

劉・材料自体の伝熱性の問題や熱交換をどうするかもありません。が、専門ではないので解りません。しかし熱工学の研究はかなり進んでいると期待しています。

— 今は排熱利用が基本ですが、他の利用法は。

劉・違う反応系でよければ冷熱発生というものは当然ある。マグネシアではなく塩化カルシウムとアンモニアの反応など、アンモニアの気化熱で冷熱を出す。あと、アルコールを使ってもいいです

表1 蓄熱密度の比較(蓄熱操作温度280°C)

試料	蓄熱密度	
	/kJ kg <sup>-1</sup>	/MJ m <sup>-3</sup> (a)
Mg(OH) <sub>2</sub>	126	75.6
LiCl/Mg(OH) <sub>2</sub> (1:50)	742	445
LiCl/Mg(OH) <sub>2</sub> (1:10)	1360	816
Mg <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> (OH) <sub>2</sub>	165	99.0
Mg <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> (OH) <sub>2</sub>	358	215

(a) 試料の密度を 0.6 g cm<sup>-3</sup>と仮定

し、活性炭にアルコー

ルを吸着させてというのもある。そういう気化熱を使って吸脱着だけではないのも実験室レベルではある。ただ、アンモニアの場合だと毒性や漏れたらどうするかという問題がある。アンモニア自体は蒸発率が高いのでいい媒体ではありません。漏らさなければアンモニアは使いやすい。

— MgO自身の純度は問題になるんですか。

劉・なります。不純物でも入っているもの悪いものがあるので、それを白黒つけなければなりません。98%の純度のものでやるとコンバージョンがあまり良くないとか99%でやるといいという結果は出ています。しかし何が影響しているのかは特定できていないですが、それを特定して徹底的に除けばいいということになるかもしれません。

## Applying magnesium oxide to the energy sector. Possibility spreading for use as a low temperature recovery chemical heat pump

Junichi Ryu, Ph.D. Engineering, Assistant Professor  
Tokyo Institute of Technology  
Energy Engineering Division, Research Laboratory for Nuclear Reactors

Up to now it has been considered extremely difficult to recover and store exhaust heat at a low temperature of under 350°C. Hopes are now rising for bringing this about by using magnesium oxide as the chemical material for a chemical heat pump. The person engaged in research regarding this is Dr. Junichi Ryu. He stated, "Magnesium oxide is thermodynamically a reversible material and in terms of performance the best choice. Furthermore, there is a lot of it available in terms of resource as it can be extracted from sea water. It is also a very safe material to use." It is still at the experimental stage, but if this is actually brought about, low temperature exhaust heat which up to now could only be discarded could be used effectively. It is attracting note as a low energy, environmental response technology.