CO2 ハイドレート熱サイクルによる低品位エネルギーの 蓄電・発電利用

北見工業大学 工学研究科機械電気工学プロクラム 小原 伸哉

1. はじめに

CO₂ハイドレートと液体 CO₂の 2 つの相変化を利用して、100℃を下回る低温廃熱や未利用 熱から、従来にない高い効率で蓄電及び発電が可能となる新しい電力設備の研究開発について 紹介する。200℃を下回る低温廃熱の有効利用については世界各国で大きな課題であり、例え ば日本では、1 次エネルギー供給のおよそ 7 割が最終的に低温廃熱として廃棄されている。そ こで低温廃熱の有効利用を目指した技術開発が行われており、例えば、熱電素子や有機ランキ ンサイクルなどが実用化されている。しかしながら、例えば 0℃と 35℃のような小温度差で は、電力変換効率は 10%を大きく下回り、現在のところ低温廃熱の電力変換については大きな 技術革新を要する。そこで本研究では CO₂ ハイドレートあるいは液体 CO₂ の相変化を利用し て、高温側としてはおおむね 30℃以上の大気や低温廃熱を熱源とし、低温側としては高温側 熱源よりも十数度以上下回る熱源でエネルギー貯蔵できる新しい物理電池に着目している。 CO₂ ハイドレートあるいは液体 CO₂ で貯蔵した CO₂ は高温側の温熱を与えることでガス化す るので、この際に生じる高圧の CO₂ ガスをアクチュエータ(膨張機)に与えることで発電機を 運転して電力を発生させるものである。

2. CO2 ハイドレート蓄電・発電設備の技術原理

図1は、CO₂の状態図とCO₂ハイドレート(CDH)の生成・解離曲線である。CO₂の状態図 は単一物質の特性であるが、CDHの生成・解離曲線は、CO₂と水の混合物での特性である。ま た、図2は円管内に生成させたCO₂ハイドレートの例である。





図2円管内で生成したCO2ハイドレート

CO₂の気化潜熱は例えば 25℃、6.43MPa で 119.6kJ/kg であり、CDH の潜熱は 0℃、2MPa で およそ 500kJ/kg である。図 2 は CO₂ の飽和温度及び圧力と潜熱の関係である。液体 CO₂ でエ ネルギーを貯蔵する場合は、CO₂ の温度が高いほど潜熱は小さくなるため、システムに与える 温熱は少なくて済む。例えば外気温 25℃で高圧の液体 CO₂ を貯蔵した後にガス化して膨張機 に与える際の気化潜熱はおよそ 100kJ/kg である。上で述べた潜熱は、エネルギー貯蔵の各状 態(液体 CO₂、CDH)から高圧ガスを得るのに与えなくてはならない熱エネルギーであり、こ れらは低温廃熱や外気などの未利用熱を利用する。図 1 に示すように、10MPa 以下程度で CDH を生成させるには 10℃を下回る未利用エネルギーによる冷熱源が必要である。また、液体 CO₂ は 10~31℃の冷熱源を要する。したがって、2 つの相変化を使い分けることで、低温熱源の温 度範囲が 31℃までのエネルギー貯蔵が可能となる。

図3は、CDHの生成及びガス解離の状態図(温度と圧力の関係)で、図3の例では-5℃の低温 熱源と15℃の高温熱源により、最大で4.5MPa-1.5MPa≒3MPaの圧力差が得られる。したがって、 100℃を下回る低温廃熱のうちで、数十℃の小温度差により高圧が得られるため、この高圧CO₂ ガスをアクチュエータに供給して仕事に変換することで発電機を運転できる。CDHの生成・解 離を伴う熱サイクルでは、ガスハイドレートの生成過程は充電運転に相当し、解離過程は放電 運転に相当する。また、CO₂の液化・気化を伴う熱サイクルでは、液化過程が充電運転に相当 し、気化過程は放電運転に相当する。



3. CO2 ハイドレート熱サイクル

図4は、CO₂の状態図上に記載した液化CO₂でエネルギー貯蔵する「CO₂熱サイクル」と、 CDHでエネルギー貯蔵する「CDH熱サイクル」である。CDH熱サイクルでは状態③でCDHを 生成してエネルギー貯蔵するのに対して、CO₂熱サイクルでは状態③'で液体CO₂によりエネル ギーを貯蔵する。両熱サイクルは低温熱源(冷気など)を用いてCDHまたは液体CO₂を生成す る。CDH熱サイクルでCDHを生成するには、CDHの生成・解離曲線より左側(低温側)に状態 ③を設定する必要がある。一方、図4中のCO₂熱サイクルでの低温熱源の温度は③'で、CO₂気 液線の左側(低温側)に③'を設定する必要がある。



図5 液体CO2及びCO2ハイドレートによるエネルギー貯蔵システムの構成



図6 低温廃熱と外気によるCO2ハイドレート熱サイクルを用いた蓄電・発電設備のエネルギーフロー

4. システム構成

図5は提案物理電池の構成で、バッグ、アクチュエータ、蓄熱器付きの凝縮器などの主要部品と、液体CO₂、CDHを貯蔵するためのタンク1及びタンク2などを要する。バッグにはCO₂ガ

スが低圧で充填されており、充電運転の際には再エネ電力で駆動する圧縮機によりバッグの CO₂ガスを圧縮し、さらに蓄熱を伴う凝縮器へ供給することで液化CO₂をタンク1に貯蔵する。 同様にして、水の入ったタンク2にはCDHが貯蔵される。放電運転の際には、タンク1または2 に貯められた液体CO₂もしくはCDHを、低温廃熱や温度の高い大気などで加熱してガス化し、 さらに凝縮熱を蓄えた蓄熱槽の熱と熱交換することで高温高圧とする。このガスを膨張機へ供 給することで仕事が得られ、この仕事により発電を行う。膨張機から排出される低圧のCO₂は 外気と熱交換した後にバッグに回収する。

5. まとめ

図6(a)は図3に示したCDH熱サイクルのエネルギーフローで、これまでの実験研究により充 放電効率はおよそ54.2%を達成している(Obara et al., Applied Energy 2022;308:118315)。充電モ ードでは、最初にシステムの運転に要する10%の再エネ電力(図6中の電動機で消費)と、90% の低温熱源(冷気)でハイドレートを生成させることで、44%のエネルギーが貯蔵できる。こ れに103%の高温熱源(低温廃熱)を加えることで57%の外部仕事が得られる。低温熱源(冷気) と高温熱源(低温廃熱)は未利用のエネルギーであるので入力エネルギーとしてカウントしな いとすると、入力の5.7倍(10%の再エネ電力の入力で57%の外部仕事)に相当する仕事が得ら れる。しかしながら、ハイドレートの生成効率(約85%)に対してガスの解離効率が60%未満 で、約63%の損失が課題となっている。この原因は、三相界面(水(液)、ガスハイドレート (固体)、CO₂(気体))での分子の拡散速度と、反応に伴う潜熱の伝熱速度が阻害されている ためと考えている。

謝辞

本研究は(公益財団法人)天野工業技術研究所、2024年研究助成を受けて実施されました。紙面上にて感謝を申し上げます。