

特集

エネルギー貯蔵

潜熱蓄熱材を用いた熱エネルギー貯蔵

Latent Heat Thermal Energy Storage

甲斐潤二郎*
Junjiro Kai

1. まえがき

太陽熱など、間欠的かつ不安定な自然エネルギーを利用する場合や、廃熱などの利用にあたっては、熱供給と熱需要との間の時間的なずれの調整を行なうための蓄熱装置が必要である。また、空調システムに蓄熱装置を付加することにより、冷暖房負荷を賄うための所要電力を時間的に分散させることができ、この結果電力需要の平滑化、圧縮機などの熱源機器の小容量化が可能となり、省資源・省エネルギーに寄与できることになる。

熱エネルギーの貯蔵法を大別すれば、蓄熱媒体の顕熱の形で蓄熱するもの、潜熱の形で蓄えるもの、および化学エネルギーに変換して蓄えるものの三つになり、それぞれに特長がある。これまでに実用されているのは水を中心とする顕熱蓄熱であり、潜熱蓄熱については実用化に向けて材料開発と応用技術開発とが並行して行なわれているのが現状である。

高温度域を中心とした熱エネルギーの貯蔵に関しては神本氏、小沢氏ら¹⁾、坂本氏ら²⁾あるいは、小笠原氏ら³⁾の報告がある。

ここでは、ソーラハウスを含め、主として空調分野を対象とする比較的低温度域（150℃以下）の潜熱蓄熱技術につき、開発現状・応用例をのべる。この分野での蓄熱の用途と所要温度を表1⁴⁾に示す。

2. 顕熱蓄熱と潜熱蓄熱

顕熱蓄熱は、物質の比熱を利用し、その温度を上昇せしめて蓄熱し、逆にその温度を下げつつ放熱させることを原理とする。また、潜熱蓄熱は物質の相変化に伴う潜熱の出入りを利用するが、一般に用いられるのは、取扱いが比較的やさしく、かなりの熱量が得られる点から固相・液相間の相変化に伴う融解熱であ

表1 蓄熱の用途と所要温度⁴⁾

用途	温度レベル(°C)
冷凍機熱源	120～80
暖房	60～40
パッシブソーラシステム	50～15
ヒートポンプ熱源	30～15
冷房	15～5

表2 顕熱蓄熱と潜熱蓄熱の比較⁴⁾

方法	蓄熱材	体積比熱 (cal/cm ³ °C)	潜熱 (cal/cm ³)	熱伝導率 (kcal/mh°C)	特長 ●問題点
顕熱蓄熱	水	1		0.55	○1種類で種々の温度域をとれる。
	岩石、レンガ コンクリート	0.4～0.6		0.3～3	○安価 ○伝熱媒体兼用可
	土	0.3～0.8		0.45	●蓄熱密度小
潜熱蓄熱	パラフィン類	0.2～0.4	20～40	0.4	○蓄熱密度大 ○一定温度蓄熱
	水化物類	0.4～0.7	50～160	0.5～0.8	●熱交換が必ず必要 ●過冷却・相分離(水化物)、腐食性

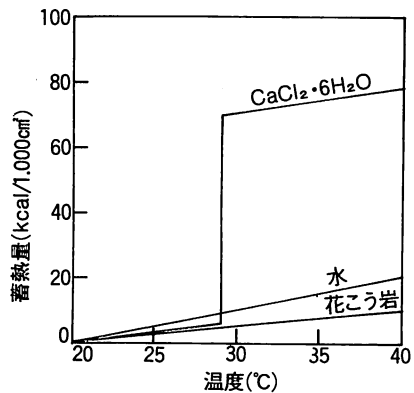


図-1 顕熱蓄熱と潜熱蓄熱

る。すなわち、物質を融解させて熱を蓄積し、逆に凝固（結晶化）させて熱を放出することを原理とする。表2⁴⁾に、これら二つの方法をごく大ざっぱに比較

* 三菱電機(株)中央研究所計画グループ参事
〒661 尼崎市塚口本町 8-1-1

して示してある。また図-1に水・岩石の顕熱蓄熱と、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (後述) の潜熱蓄熱および顕熱蓄熱の様子を、20~40℃の間について模式的に示した。

すなわち、潜熱蓄熱を顕熱蓄熱に対して比較したとき、体積あたりの蓄熱量を大巾に上げられることと融点付近のほぼ一定温度で熱の蓄積と再生ができることが大きな特長としてあげられる。

顕熱蓄熱は水・砕石・レンガなど身近で安定な材料を蓄熱材として用いて、蓄熱温度巾を大きくとることができる場合 (例えばレンガを利用した蓄熱式電気ヒータなど) や、蓄熱装置の大きさがあまり問題にならぬ場合に実用されており、蓄熱技術開発は、主として応用システムに関する課題が対象となっている。

これに対して潜熱蓄熱は蓄熱温度巾を大きくとれない場合 (例えばヒートポンプと組合せた蓄熱式空調装置など) に用いると蓄熱装置を小形にでき、また一般に、熱源機器との温度差の比較的小さい温度において蓄熱・放熱できることから顕熱蓄熱の場合よりも効率の高い熱利用が可能となる。しかし、材料的には、蓄・放熱サイクルの安定性、過冷却、腐食、さらに熱交換上の問題 (熱伝導、凝固速度) などがかかえており、技術開発も、主としてこれらに関する課題が対象となる。

3. 潜熱蓄熱材

3.1 潜熱蓄熱材に要請される特性

融解の潜熱を利用する蓄熱材に対して要請される特性を考えるつぎようになる。

- (1) 物理的・熱的条件 ; ①融点が所望の動作温度範囲にあること、②体積当りの融解熱が大きいこと、③融解-凝固のサイクルの繰返しに対して、確実にかつ安定に動作すること。すなわち、過冷却や相分離現象が起きないこと、④熱応答性よく動作すること。すなわち、熱伝導率、結晶成長速度が大きいこと、⑤相変化に伴う体積変化および熱膨張係数が小さいこと。
- (2) 化学的条件 ; ①化学的に安定であること、②人体に対する毒性・危険性がないこと、③蓄熱材容器・熱交換器その他の構成材料に対する腐食・溶解などの作用が小さいこと。
- (3) 経済的条件 ; 工業的・資源的に入手が容易で、安価なこと (容器・熱交換器を含めて)。

以上の条件のウエイト付は目的とするシステム全体を考えてなされる必要があるが、いずれにせよ、すべ

表 3 潜熱蓄熱材 (5~15℃用)^{7), 8)}

材 料	融点(℃)	融 解 熱		
		(cal/g)	(cal/cm ³)*	
パラフィン系	C ₁₄ ~C ₁₆ パラフィン	2~7	36.4	28.4
	C ₁₈ ~C ₁₆ パラフィン	4~10	36.5	28.4
	1-デカノール	5~7	49.5	40.9
	C ₁₄ パラフィン	2~5	39.5	30.4
C ₁₆ パラフィン	14~18	47.9	37.3	
塩水化物混合系	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O/NaCl/NH ₄ Cl	13	43	
	SO ₂ · 6H ₂ O (1気圧下)	7	59	
包接形水化物	C ₄ H ₈ O · 17H ₂ O	4.4	61	
	(CH ₃) ₃ N · 10 1/2 H ₂ O	5.9	57	
	(C ₄ H ₉) ₄ NCHO ₂ · 3 1/2 H ₂ O	12.5	44	
	(C ₄ H ₉) ₄ NCH ₃ CO ₂ · 3 1/2 H ₂ O	15.1	50	

* 融熱密度使用

表 4 潜熱蓄熱材 (30~60℃)^{9), 10)}

材 料	融 点 (℃)	融点の性質	融 解 熱	
			(cal/g)	(cal/cm ³)*
CaCl ₂ · 6H ₂ O	29.	包晶点	43	72
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	32.4	包晶点	60	93
Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	32.0	包晶点	58.9	84.8
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	36	包晶点	66.8	101
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	43	調和融点	34.0	61.9
Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	48.5	包晶点	47.7	81.8
Na ₂ CH ₃ COO · 3H ₂ O	58	包晶点	60	87

* 固体密度使用

表 5 潜熱蓄熱材 (80~120℃用)^{10), 11)}

材 料	融 点 (℃)	融点の性質	融 解 熱	
			(cal/g)	(cal/cm ³)*
Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O	78	包晶点	70	153
Sr(OH) ₂ · 8H ₂ O	88	包晶点	84	160
Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	89	調和融点	38.2	55.8
KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	91	調和融点	55.5	97.1
NH ₄ Al(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	94	調和融点	59.9	97.8
MgCl ₂ · 6H ₂ O	117	包晶点	41.2	64.7
KNO ₃ -LiNO ₃	100	共晶点	33	79.2
KNO ₃ -LiNO ₃ -NaNO ₃	118	共晶点	39.5	87.3
高密度ポリエチレン	120~140	調和融点	44~48	42~46

てを満足する材料は少なく、材料の改質と各用途に適合させるための応用技術の両面からの研究開発が重要である。

3.2 材料例と特性^{4), 5), 6), 40)}

表 3~5 に、潜熱蓄熱用の代表的な候補材料を、三つの温度範囲にわけて示してある。これらの表にみられるように、材料的には(1) n-パラフィンおよびその誘導体、(2)塩水化物、(3)包接水化物の三つに分類して考えることができる。

これらのうち、n-パラフィンは炭素数の増加とともに融点および融解熱が増加する。¹⁰⁾ 過冷却や相分離などの問題は少ないが、単位体積あたりの融解熱は20~40cal/cm³と比較的小さい。表 5 の高密度ポリエチレンは分子構造的には n-パラフィンと同じく(-CH₂

一)。の直銷を骨格としており、分子量数万～100万、比重0.9～0.97程度のもので製造されている。最近注目すべきは架橋高密度ポリエチレンの利用である。^{11),12)} 高密度ポリエチレンと同等の熱特性をもち、融点をすぎても流動性を示さずに形状を保ち、相互融着もしないものが得られている。熱媒体との組合せをえらべば直接熱交換が可能となる³¹⁾ ので使用上のメリットは大きい。

塩水化合物は、いわゆる塩(例えばCaCl₂)に水分子が結合した形の化合物結晶(例えばCaCl₂・6H₂O)である。単位体積あたり融解熱(50～160cal/cm³)と熱伝導率の点でパラフィン系に比してすぐれているので実用化への期待は大きい。大なり小なり過冷却現象を示す。また、表4と表5には、各材料の融点の性質を、調和融点・包晶点・共晶点の三つに区別して示したが、このうち融点が包晶点である材料では、蓄熱時に融点において均一融解がおこらない。すなわち、元の結晶と異なる組成(結晶水数が小さい)の結晶と、これと平衡する組成の融液との二相に分離する。放熱時の逆反応が遅いと、蓄・放熱の繰返しでこの相分離が助長される。過冷却と相分離は潜熱の円滑な取り出しを妨げ、また蓄熱量を次第に低下させるので、これらへの対策が材料開発上のポイントの一つとなる。

包接形水化合物は水分子が通常の氷とは異なった三次元網目構造をなし、その中に形成された空間にほかの分子(例えばC₄H₈O)が取り込まれた形の化合物である。これらの化合物も過冷却現象を示す。

3.3 材料改質・応用技術開発

潜熱蓄熱材の応用のためには、以上のような特性のうちの問題点に関して、材料の改質とともに、応用技術的に対処する必要がある。

まず、過冷却に対しては、蓄熱材の一部を固体のままに残存させる¹³⁾とか、蓄熱温度範囲で結晶核の作用をもつ異種物質(核生成材)を共存させる(Na₂SO₄・10H₂Oに対するNa₂B₄O₇・10H₂O¹⁴⁾、CaCl₂・6H₂Oに対するBa(OH)₂・8H₂OやSr(OH)₂・8H₂O¹⁵⁾、またBaF₂他¹⁶⁾など)の対策が必要となる。塩水化合物の過冷却現象は融液中のイオンの水和現象と深くかかっているときられるし¹⁷⁾また興味深い現象や問題を含んでいる。¹⁸⁾

CaCl₂・6H₂Oの核生成現象もその一つであり、NaClの添加により、融解-凝固のヒートサイクルに対し、安定した核生成が行なわれることがわかった。図-2はヒートサイクル試験における固化開始温度を示

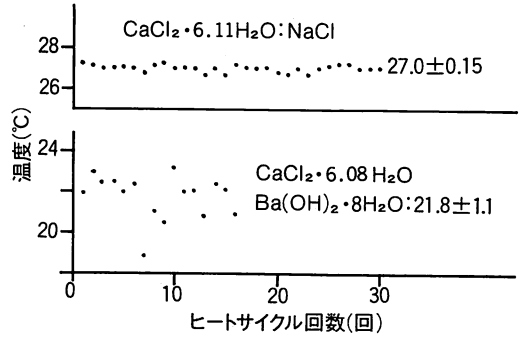


図-2 CaCl₂・6H₂OへのNaCl添加による相変化安定性の向上¹⁹⁾

したもので¹⁹⁾ Ba(OH)₂・8H₂Oを核生成材とする試料と比較してすぐれた特性をもつことがわかる。また、NaCH₃COO・3H₂Oの核生成についても報告がある。^{18) 20) 21)}

つぎに、相分離に対しては、組成的に材料を改質して防ぐのが最もよい。CaCl₂・6H₂Oに関しては少量の水分の添加¹⁹⁾やSrCl₂・6H₂Oを2%添加すること²²⁾などが報告された。また、ゲル化剤を加えて蓄熱材を小さく区分して保持すること⁹⁾さらに結晶が大きくならないように抑制剤を加えてゲル化の効果を増大すること²³⁾などが行なわれている。攪拌など機械的混合を行ない放熱時の結晶化反応を促進する試みもある。²⁴⁾

更に、固化過程での放熱速度は、結晶成長速度と蓄熱材を通しての熱伝達速度のうちの遅い方で規制され、これの向上には伝熱面積の増大や攪拌などによる二次結晶核生成の促進などの手段がある。

潜熱蓄熱材の使い方として、容器に封入して熱媒体の通路に置く場合と、蓄熱槽に入れた蓄熱材の中に熱交換器を浸漬する場合とがある。熱交換器や容器材料については、腐食や気体透過性、蓄熱材の相変化に伴う体積変化などを考慮して選定する必要がある。

塩水化合物の融点の調整を目的とした混合組成の開発としては、表3に記したNa₂SO₄・10H₂O系のほか、CaCl₂・6H₂OにCaBr₂・6H₂O、MgCl₂・6H₂O、MgBr₂・6H₂Oなどを添加した融点12～20℃の潜熱蓄熱材³²⁾や、NaCH₃COO・3H₂OにNaBr・2H₂OやNaHCOO・3H₂Oなどを添加した融点50～52℃の潜熱蓄熱材³³⁾がある。

4. 潜熱蓄熱の応用例

4.1 ソーラシステム、蓄熱式空調装置への応用

表6 “Solar One” の蓄熱材と容器の特性²⁵⁾

蓄熱材	Na ₂ SO ₄ ・10H ₂ O /NaCl/NH ₄ Cl	Na ₂ S ₂ O ₃ ・ 5H ₂ O
融点(°F)	55	120
比熱(BTU/lb.°F)	0.35 (S)	0.35 (S)
	0.65 (L)	0.60 (L)
融解熱(BTU/lb)	78	90
ABS樹脂製容器寸法	1.25" OD×6'	1"×21"×21"
壁厚(in)	0.030	0.050
表面積(ft ²)	1.96	6.6
空重量(lb)	0.36	2.25
蓄熱材重量(lb)	4.02	23.8
容器数	620	294
ABS樹脂比熱 (BTU/lb.°F)	0.4	
蓄熱槽寸法	6'×6'×6'=216ft ³	
熱媒体(空気)用すきま率 (%)	56	32

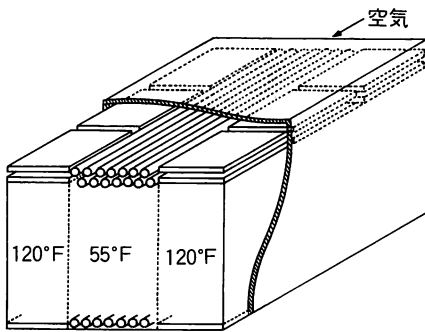


図-3 “Solar One” の潜熱蓄熱槽²⁵⁾

以下に幾つかの実験的システムへの潜熱蓄熱の応用をのべる。

- (1) デラウェア大学(米国)の実験ソーラハウス“Solar One”は、床面積1,300ft²で、620ft²の空気集熱式コレクタ(一部は太陽電池との複合形)をもち、冷房はヒートポンプにより行なった。冷房用としてNa₂SO₄・10H₂O系の共融混合物(Na₂SO₄・10H₂O/NaCl/NH₄Cl, 表3)を、また、暖房用としてNa₂S₂O₃・5H₂O(表4)をそれぞれABS樹脂製の容器に入れ(表6参照)、図-3に示すように、一辺が6ftの立方体にまとめて空気ダクト中に置いて熱交換させている。蓄熱容量は冷房時61,000kcal、暖房時203,000kcalである。蓄熱材容器に関して、シーリングや伝熱面の改善などの問題があるものの、2年間の試運転期間ではほぼ満足すべき特性を得た。²⁵⁾
- (2) ジェネラルエレクトリック社(米国)では、Na₂SO₄・10H₂O(表4)を鋼製の円筒容器に入れ(充填率; 95%)、ローラ上に乗せて小形モータにより3rpm

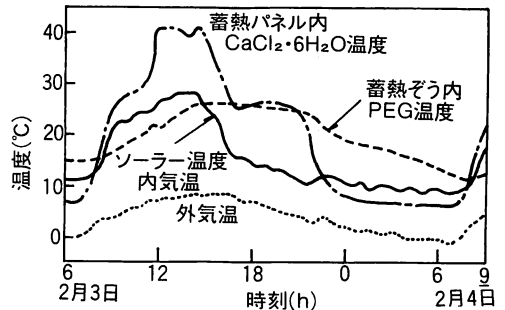


図-4 潜熱蓄熱式温室の温度変化²⁸⁾

で回転し、空気と熱交換させる方式の蓄熱装置を提案している。²⁴⁾ 回転軸に沿って容器の一端からチューブ状の結晶核発生装置を挿入してある。

Na₂SO₄・10H₂Oの相分離、包晶反応速度などの問題を蓄熱材全体の攪拌によって解決しようとするもので、実験によれば、200回程度の蓄・放熱サイクルにおいては特性の劣化なしに100%の熱回収ができた。しかし、この間結晶粒径の増大がみられ、長期間の使用に対する影響の検討を必要としている。²⁶⁾

- (3) マサチューセッツ工科大学(MIT)(米国)を中心とするグループでは、ヒートミラー(赤外線を室内に反射する半透膜を蒸着した透明高分子板)と、これを透過した太陽光を天井に反射する鏡面ルーバ(板すだれ形ブラインドの各可動片上面を鏡面化したもの)を窓に設置し、天井に太陽熱を吸収し蓄熱するタイルを貼って、昼間に太陽熱を蓄蔵し、これを夜間の暖房に利用するシステムを開発している。²⁷⁾ すなわち、いわゆるパッシブソーラ暖房の一つである。蓄熱材はNa₂SO₄ 38%、Na₂B₄O₇・10H₂O(核生成材) 3%、NaCl 8%、微粉SiO₂ 3%と水48%とから成る。基本的にはNa₂SO₄・10H₂O融解熱を利用するが、NaClはその融点を23°Cに下げ、SiO₂は相分離を防ぐ目的で添加されている。実験では2,000回の融解・凝固テストに耐えたという。これを高分子コンクリート製のタイル(2ft×2ft×1.25in)の中に入れてある。重量20kgのタイル一枚当りの蓄熱容量は22kcalである。900ft²の部屋を昼間23°C、夜間18°Cに保てたという。
- (4) CaCl₂・6H₂O(表4)を使ったパッシブソーラ暖房システムの例として、蓄熱式温室に適用した研究が仁科氏らによって発表されている。²⁸⁾ すなわち、CaCl₂・6H₂O 56kg(潜熱蓄熱量2,300kcal)を厚さ15mmのポリプロピレン製容器に封入したもの

を用い、床面積 7.2m²、外表面積 25.2m² の温室の北妻内面において直接昼間の太陽熱を集熱・蓄熱するようにした。これと別にポリエチレングリコール (PEG No.600, 融点18~22℃) 200kg (潜熱蓄熱量 7,000kcal) を内径32mmの塩化ビニルパイプに封入したものを箱に入れて温室内に設置し、ファンで室内空気と熱交換させて蓄熱する。図-4に1980年2月に行なった実験での室内外気温および蓄熱温度の経時変化を示す。CaCl₂・6H₂O は11時頃までに融解し、その後は顕熱変化に移行している。17時頃から凝固が始まり、22時頃まで潜熱放熱がつづいている。その後はPEGからの熱供給がなされている。これら二つの蓄熱装置により外気温の最低値-0.6℃に対して室内は最低9℃に保たれている。

肉厚2mmの硬質塩化ビニル製の容器の厚さを20, 30, 40mmと変えて行なった実験²⁹⁾(1981-1-30)では、暖房効果の比較から、厚さ30mmの蓄熱パネルの蓄熱材は完全に融解していないと考えられた。また蓄熱パネルの設置位置が高いほど融解がすすんで蓄熱量が多くなることがわかり、これは温室内の温度成層に起因するものと思われた。

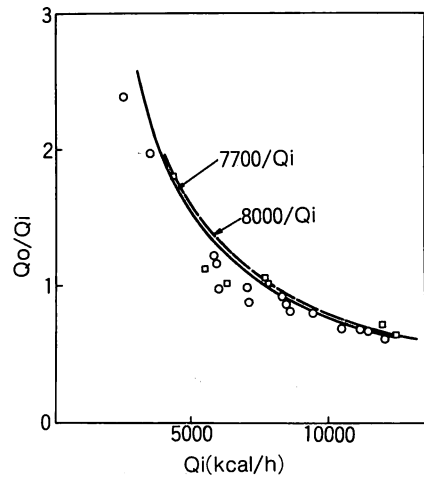
神奈川県園芸試験場、千葉県農業試験場などにおいても、施設園芸に太陽熱の潜熱蓄熱を適用する研究が行なわれている。

- (5) 工業技術院サンシャイン計画太陽冷暖房及び給湯システムの研究開発の中で、既存個人住宅向システム(三菱電機一大成建設)において潜熱蓄熱が実験された³⁰⁾このシステムは二つの蓄熱システムをもっている。

その一つは、ランキンサイクル駆動冷凍機のフロンボイラとして動作する潜熱形蓄熱槽である。夏期にコレクタからの温水で入熱し、ランキンサイクルエンジン側に対しては、液体のフロンR114を受入れ、92℃(過熱分2℃)のフロン蒸気の供給という形で出熱する。太陽熱入力の変動を吸収する目的であり、温度的に最適なことからNH₄Al(SO₄)₂・12H₂O(表5)を潜熱蓄熱材として選定し¹⁰⁾その適用技術開発を行なった。主要諸元は表7の通りで、伝熱面積を大きくとる必要から熱交換器はプレートフィンチューブ形とし、これが蓄熱材の中に浸漬されている。防食対策として熱交換器は脱酸銅製、槽はプラスチックを内張りし、アルゴンガス封じになっている。槽の外寸体積は、これと同規模の水頭熱方式と比べる約1/4に小形化され、この結果、熱損失

表7 ランキンサイクルエンジン用潜熱蓄熱槽³⁰⁾

蓄熱材	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ・12H ₂ O, 240kg
熱交換器	プレートフィンチューブ形 フィンピッチ 2.54 mm
槽箱体	KF-ポリマ内張り鉄槽
断熱層	100 mm 厚さガラスウール系断熱材
外寸	1,040 mm × 845 mm × 680 mm (高さ)
全重量	650 kg
潜熱蓄熱容量	10,500 kcal
顕熱容量(94℃以下)	148kcal/℃ (但し 66-91℃で測定)
熱損失(90℃)	160kcal/h (周囲温度: 17℃のとき測定)



Qi: 熱入力速度 (kcal/h)
Qo: 熱出力速度 (kcal/h)
□: 1978年夏期, ○: 1979年夏期

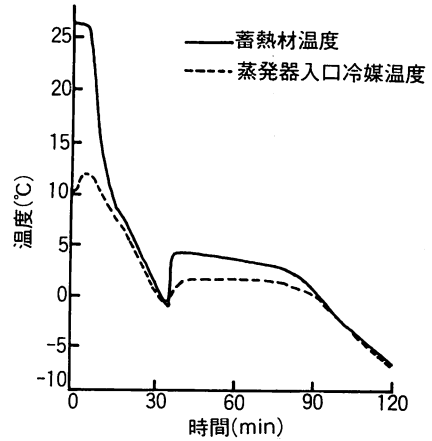
図-5 ランキンサイクルエンジン用潜熱蓄熱槽の運転特性³⁰⁾

も約20%低減した。この蓄熱槽の役割は、人力変動に対する出力の安定化であり、理想的には、槽への熱入力速度 Qi (kcal/h) のいかにかわらず出力速度 Qo がランキンサイクルエンジン側からの要請値 Qro を満足することが望ましい。すなわち Qo/Qi の Qi に対するプロットは Qro/Qi の形の双曲線に近いことが望ましい。図-5は、1978年と1979年の運転において得られた熱入出力特性をプロットしたもので、各年の Qro (1978年: 8,000kcal/h, 1979年: 7,700kcal/h) を用いて描いた双曲線との比較から、この蓄熱槽の出力安定化作用が示されている。

他の一つは、太陽熱の入射と冷暖房負荷の熱需要

表 8 潜熱併用冷温水蓄熱槽³⁰⁾

蓄熱材	水: 2,300kg, NaCH ₃ COO · 3H ₂ O: 234 kg
蓄熱水槽	SUS 304製
蓄熱容器	SUS 304製, 800 mm × 860 mm × 10 mm 6.1kg, 29 個
断熱層	75 mm厚さガラスウール系断熱材
外 寸	1,000 mm × 2,300 mm × 1,800 mm (高さ)
全重量	3,070kg
潜熱蓄熱容量	13,000 kcal
顕熱容量 (58℃以下)	2,500 kcal / °C
熱損失	夏期 140 kcal/h (温度差 15℃) 冬期 390 kcal/h (温度差 44℃)



(a) 蓄熱運転

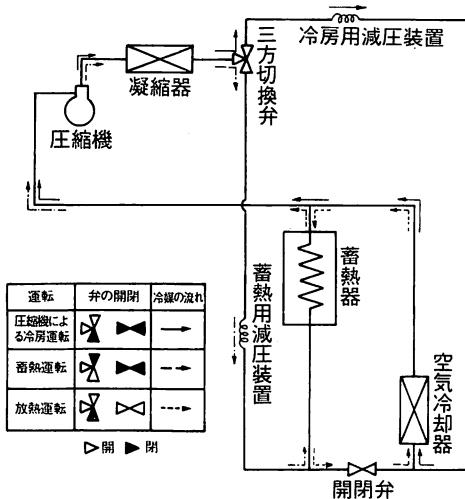
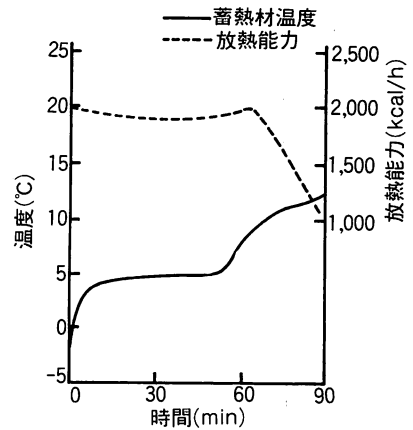


図-6 蓄熱式冷房装置システム構成³⁴⁾



(b) 放熱運転

図-7 蓄熱式冷房装置の運転試験³⁴⁾

の時間的なずれの調整用の潜熱併用冷温水蓄熱槽である。この蓄熱槽は夏期には冷房用の冷水が、冬期には暖房用の温水が蓄えられるが、冬期の所要蓄熱量が大きいので、融点58℃のNaCH₃COO · 3H₂O(表4)を平板容器に封入して水槽中に配列し、冬期は水頭熱と潜熱の併用の蓄熱とした。この結果、槽内容積は3.6m³から2.5m³に小形化された(表8)。

- (6) 3.2項にのべた架橋高密度ポリエチレンを蓄熱材として用いて、熱媒体と直接接触の熱交換を行なわせる潜熱蓄熱器が電子技術総合研究所で研究されている³¹⁾ Ar イオンプラズマ照射による表面架橋技術を開発し、架橋による潜熱低下の問題を克服した。各種熱媒体との共存下での1,000時間の安定性試験結果から、炭化水素以外の熱媒体であれば、良い共存性を示すことがわかった。

シリコン・グラフト重合による架橋高密度ポリエチレンを直径3.7mmのロッド状にしたものを熱媒体の流れの方向に束ねて潜熱蓄熱材として充填した円筒形蓄熱器(直径158.4mm,長さ1,000mm,真空断熱)を用いた実験が行なわれた。蓄熱材9kg(潜熱:1,623kJ)が60%の体積充填率で入り、エチレングリコールを熱媒体としている。放熱実験において、ポリエチレンの融点126~127℃にほぼ一致する出力温度が得られ、その温度の急激な低下が起るまえに95%の放熱が行なわれるなど、すぐれた熱交換特性が得られている。

- (7) C₄H₈ · 17H₂O(表3)を使用した蓄熱式冷房装置の試作研究が行なわれた³⁴⁾システム構成は図-6の通りであり、電力ピーク時には冷凍機の運転は停止し、蓄熱器によって冷房を行なう。この間、冷媒は蓄熱器と空気冷却器の間を密度差により自然循環し、蓄

熱器で冷却液化，空気冷却器で蒸発気化する。43.5 kg の蓄熱材の中にプレートフィンチューブ形熱交換器が浸漬され，蓄熱時は冷凍機によって直接冷却されるので， -1°C 程度の過冷却が許容される。蓄熱・放熱運転の経過の一例を図-7に示してあり，蓄熱時に -1°C 程度まで過冷却してのち固化していること，50分程度の冷房が冷凍機をまわさずに可能なことなどがわかる。

蓄熱式空調システムへの潜熱蓄熱の応用は，このほかにもいくつか試みられている。^{35),36)}

4.2. 封入形蓄熱材

潜熱蓄熱材を容器に封入した形で実用化する試みがなされており，商品として販売されているものもある。

- (1) デラウェア大学ではオフピーク冷房用として，すでにのべた融点 13°C の $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} / \text{NaCl} / \text{NH}_4\text{Cl} / \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の混合塩(表3)をソーセージ形(直径2 in, 長さ20 in, 40.3kcal / 本)に容器詰めしたものを開発した。デュボン社と共同してポリエステル多層フィルムを用い，食品の包装技術を応用して安価な蓄熱材封入技術が開発された。³⁷⁾
- (2) ダウ・ケミカル社(米国)は， $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を主成分とする融点 27°C ，融解熱45.5cal / g の潜熱蓄熱材を開発した。この供給をうけて，パイプ・システム社(米国)が3.5in径 \times 6ft長さの黒色高密度ポリエチレン管に充填したものを販売している³⁷⁾(620kcal / 本, 15.9kg / 本, 商品名: Thermol 81)。
- (3) テキササ社(米国)は，BISOL II と称する潜熱蓄熱材(融点 27°C ，融解熱45.6cal / g)を4.26in径 \times 6.97in高さの多層被覆鋼板製の容器に充填したものを開発した(86.7kcal / 個, 2.06kg / 個, 商品名: Heat Cell Model C-4)。
- (4) カルウオール社(米国)は，融点 27°C ，融解熱45.6cal / g の潜熱蓄熱材をFRP製の透光性の容器に封入したものを開発した。大きさは16in \times 48in \times 2in(537kcal / 枚, 13kg / 枚, 商品名: Sun-Lite)で，南面の窓の内側に置き，透光性を保って蓄熱できることを特長とする。
- (5) 封入形蓄熱材については，国内においても数社が技術発表を行っており，また，これを用いた蓄熱槽の熱特性も研究されている。^{38),39)}

5. むすび

潜熱蓄熱器の実用化上の大きな問題は経済性にある。蓄熱器の占有設置空間の節減という効用を考慮しない

ときには，10~20円 / 1,000kcal という石油系熱エネルギー・コストと対比の上でメリットを生むことが求められよう，この点から前述の封入形潜熱蓄熱材の商品化に当たっても， $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ や $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と云った低コストの材料を使いこなすことに努力が向けられている。容器材と封入技術を含め，信頼性関連の材料技術的問題の解決と低コスト化への技術開発が重要である。

今後は，まずこれらの材料でカバーされる $30\sim 15^{\circ}\text{C}$ 程度の温度域での応用がすすみ，性能と経済性の面からのシステムの評価と進歩を積みつつ応用範囲が拡大してゆくものと期待される。

文 献

- 1) 神本，他；蓄熱および蓄熱材に関する調査報告，電子総研調査報告No 196 (1978)。
小沢，他；潜熱利用蓄熱材の予備的検討I．潜熱密度，材料価格によるスクリーニング，電子総研彙報，43, 289 (1979)。
小沢，他；潜熱利用蓄熱材の予備的検討2． 80°C から 500°C の温度範囲における共融混合物の蓄熱密度，材料価格によるスクリーニング，ibid, 44, 707 (1980)
- 2) 坂本，他；太陽熱発電用の蓄熱，工業材料, 26, 42 (1978)
- 3) 小笠原，福田，柳；タワー集光方式太陽熱発電の蓄熱，ibid, 26, 48 (1978)。
- 4) 成田，甲斐；潜熱蓄熱材，電気学会雑誌，101, 15 (1981)。
- 5) 甲斐；潜熱蓄熱材としての水化物，廃熱回収システム実務使覧 (1981)，(株)フジ・テクノシステム。
- 6) Abhat, A., Low Temperature Latent Heat Thermal Energy Storage; Heat Storage Materials, Solar Energy, 30, 313 (1983)。
- 7) Lorsch, H.G., et al.; Thermal Energy Storage for Solar Heating and Off-Peak Air Conditioning, Energy Conversion, 15, 1 (1975)。
- 8) Altman, M, et al.; Conservation and Better Utilization of Electric Power by Means of Thermal Energy Storage and Solar Heating, NSF / RANN / SE / GI 27976 / PR 73/5 (1973)。
- 9) Telkes, M.; Solar Energy Storage, ASHRAE J., 16, 38 (1974-9)。
- 10) 甲斐；太陽熱冷暖房用蓄熱材，電気学会電子材料研究会，EFM-79-6 (1979-2)。
- 11) Salyer, I.O., et al.; Form-Stable, Crystalline Polymer Pellet for Thermal Energy Storage, Proc. 13th IECEC, P. 948 (1978)。
- 12) 埜田，他；蓄熱の研究(第6報)結晶性ポリエチレンによる蓄熱材について，名古屋工業技術試験所報告，29, No 2, 31 (1980)。
- 13) 特公昭 52-22460。
- 14) Telkes, M; Nucleation of Supersaturated Inorganic Salt - Solutions, Ind. and Eng.

- Chem., 44, 1308 (1952).
- 15) 特公昭 53-9596.
 - 16) 特開昭 54-40290.
 - 17) Kimura, H.; Nucleation of Molten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and Some Other Similar Hydrates. A Thermodynamic Observation, Ind. and Eng. Chem. Fundam., 19, 251 (1980). 木村: 水化物の過冷却と核生成, 日本結晶生長学会誌, 7, 215 (1980).
 - 18) 木村; 水化物系蓄熱材の核生成, 日本結晶生長学会誌, 9, 73 (1982-3)
 - 19) 木村, 甲斐: 水化物系蓄熱材の相変化安定性改良, エネルギー・資源研究会第2回研究発表会講演論文集, P. 160 (1983-4, 東京). 特開昭 57-95597.
 - 20) 和田, 山本; $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を用いた不均一核生成, 日本結晶生長学会誌, 9, 30 (1982-3).
 - 21) 小谷, 橋本; 特殊電極を用いる塩水化物類の過冷却防止方法, *ibid*, 9, 31 (1982-3).
 - 22) Carlsson, B., et al.; An Incongruent Heat of Fusion System— $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —Made Congruent Through Modification of the Chemical Composition of the System, Solar Energy, 23, 343 (1979). Lane, G.A.; Adding Strontium Chloride or Calcium Hydroxide to Calcium Chloride Hexahydrate Heat Storage Material, *ibid*, 27, 73 (1981).
 - 23) Marks, S.; The Effect of Crystal Size on the Thermal Energy Storage Capacity of Thickened Glauber's Salt, Solar Energy, 30, 45 (1983).
 - 24) 特開昭 53-25939.
 - 25) Boer, K.W., et al.; Solar One, Two Years Experience, Proc. 10th IECEC, P. 7 (1975).
 - 26) Herrick, C.S.; Melt-Freeze-Cycle Life—Testing of Glauber's salt in a Rolling Cylinder Heat Storage, Solar Energy, 28, 99 (1982).
 - 27) Chemical Mixture Creates "Midnight Sun", Chem. Week, P. 34 (1978-3-1). Johnson, T.E., Lightweight Thermal Storage for Solar Heated Buildings, Solar Energy, 19, 669 (1977).
 - 28) 仁科, 他; 潜熱蓄熱による Solar Greenhouse システム, 日本農業気象学会全国大会 (1980-4).
 - 29) 仁科, 他; 潜熱蓄熱パネルによる温室暖房, 日本農業気象学会全国大会 (1981-4).
 - 30) 甲斐, 他; 太陽熱暖房用潜熱形蓄熱槽, 第14回空気調和・冷凍連合講演会講演論文集, P. 9 (1980-4). Kai, J., et al., Latent Heat Thermal Energy Storage for Solar Heating/Cooling System, Proc. ISES Congress, Brighton, Aug. 1981, P. 210.
 - 31) 阿部, 他; 形状安定化高密度ポリエチレンを用いた直接接触潜熱蓄熱器 (装置の製作および試験結果), 日本機械学会第918回第918回講演会講演論文集 No. 820-17 (1982-11, 東京, 熱工学), P. 177.
 - 32) 特公昭 54-36995, 55-32749, 55-32750.
 - 33) 特公昭 54-37068.
 - 34) 池内, 他; 蓄熱式冷房装置の研究, 三菱電機技報, 53, 217 (1979).
 - 35) 成田, 甲斐; 民生用熱エネルギーの貯蔵技術, 電気学会新・省エネルギー研究会, ESC-82-1 (1982).
 - 36) 池内; 空調・給湯装置における蓄熱システム, 三菱電機技報, 56, 827 (1982).
 - 37) Stepler, R.; Solar Salts—New Chemical Systems Store the Sun's Heat, Popular Science, P. 49 (1980-3).
 - 38) 遠藤, 他; カプセル式潜熱蓄熱槽の研究, 第16回空気調和・冷凍連合講演会講演論文集, P. 29 (1982-4).
 - 39) 成田, 他; $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 蓄熱槽の熱特性, *ibid*, P. 33 (1982-4).
 - 40) Lane, G.A.; Low Temperature Heat Storage With Phase Change Materials, J. Ambient Energy, 1, 155 (1980).

