

2. 解 説

水素吸蔵合金を利用した ヒートポンプシステム

（株）日本製鋼所MHチーム 大西敬三

1. ま え が き

水素吸蔵合金は開発されて間もない新しい素材のひとつである。この合金は水素を貯蔵する機能だけでなく、エネルギー変換機能や混合ガスからの水素回収・精製機能など多くの機能をもっている。

そのなかでも、エネルギー変換機能を利用したケミカル式ヒートポンプの開発は現在盛んに進められており将来の新しい冷暖房装置として注目されている。水素吸蔵合金がケミカル式ヒートポンプに利用されるのは、この合金が水素化物を形成して発熱する速度が他のケミカル式の熱変換媒質に比べもっとも速いからである。

水素吸蔵合金を利用したケミカル式ヒートポンプの成功のカギを握るのは、合金開発とそれを利用した信頼性の高いシステムの開発であり、関係者の絶ゆまぬ努力が続けられている。

2. ヒートポンプに利用される合金

水素吸蔵合金は室温付近の温度で吸蔵・放出を起させるように合金設計されたもので、反応熱としては大体 $-7 \sim -9 \text{ kcal/mole H}_2$ 程度である。図1に各種金属合金の反応温度と反応熱との関係を示す。

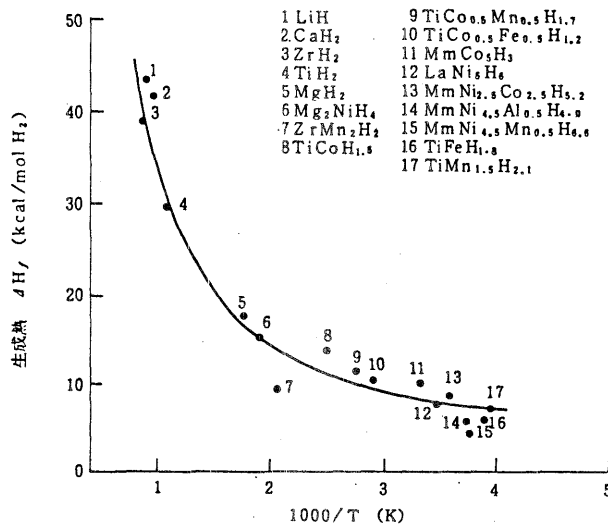


図1 各種金属水素化物の生成熱と1atmの解離圧を示すに必要な温度の逆数との関係¹⁾

単一金属では反応熱は高く、合金は低い。この反応熱を利用したヒートポンプを考える場合、熱源レベル、作動温度範囲に応じた合金の選定が必要となる。表1は各種排熱温度に応じて利用される合金の種類を示したものである。

表1 各種廃熱の貯蔵・変換に利用できる主な水素貯蔵合金

廃熱の温度 (°C)	合金の分類	利用可能な合金
0 ~ 50	チタン系	$Ti_{1.2}Cr_{1.2}Mn_{0.8}$ $Ti_{1.2}CrMn$
0 ~ 100	希土類系 チタン系	$LaNi_5$, $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$, $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$, $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ $Zr_{0.1}$, $LmNi_5$, $TiFe$, $TiFe_{0.85}Mn_{0.15}$
100 ~ 150	希土類系 チタン系	$LaNi_{4.5}Al_{0.5}$, $LaNi_{4.3}Al_{0.7}$ $TiCo_{0.5}Fe_{0.5}V_{0.05}$, $TiCo_{0.5}Fe_{0.5}Zr_{0.05}$ $TiFe_{0.8}Ni_{0.15}V_{0.05}$, $TiCo$
≤ 300	マグネシウム系	Mg_2Ni , Mg_2LaNi , $Mg_{2.2}La_{0.8}Ni$ $Mg_{2.3}La_{0.7}Ni$, $CeMg_{12}$

Mm : ミッシュメタル (希土類金属の混合物)

Lm : ランタンリッチミッシュメタル

これまでかなり多くの種類の合金が開発されている。排熱回収用ヒートポンプを開発する場合低熱源からさらに高温に熱を汲み上げる関係で、高温用(発熱系)と低温用(再生系)の2種類の合金が必要となる。従来は全く合金系の異なった2種類の合金は使はなければならなかった。その場合、合金の性能およびコストの点で問題があり、水素吸蔵合金を利用したヒートポンプの開発を難しくしていた。これらの問題点を改善し実用化に近づけたのが、Ca-Ni-Mm-Alの4元系合金である。この合金は上記の4元素を基本組成とし、それぞれの元素の含有量を変えることにより、高温用と低温用の機能を選択できるようにしたものである。合金の性能に加えて、合金開発のいまひとつの重要なポイントは、合金の製造コストである。単価の安い元素のCaやAlを用い、4元素の中で元素量を操作すると、合金製造コストはkg当たり2000~3000円に下げることが可能となった。図2に開発合金の組成変化による平衡水素圧と温度の範囲を示す。この系の合金の水素吸

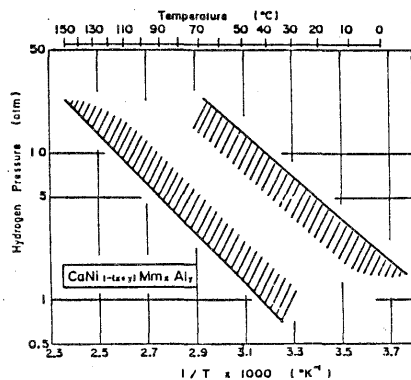


図2 Ca-Ni-Mm-Al系合金の平衡水素圧曲線

蔵量はグラム当たり170～200 ml であり吸蔵量そのものはあまり大きいとは言えないが、解離平衡圧は低く、発熱量は $-7.2 \sim -7.8 \text{ kcal / mole H}_2$ と比較的高い。また水素の吸放出に伴う合金性能の劣化については、すでに2万回以上のテストを実施し、微粉化の進行のないことを確かめている。

3. MH式ヒートポンプの原理

金属水素化物ヒートポンプ（MH式ヒートポンプ）は原理的には水素ガスの吸放出に伴う移動方向により図3に示すように、昇温型と増熱・冷凍型とに分けられる。図中の(1), (2)は生成系であり、(3), (4)は再生系である。いずれも2種類の吸放出特性の異なる合金を組合せて利用することになる。

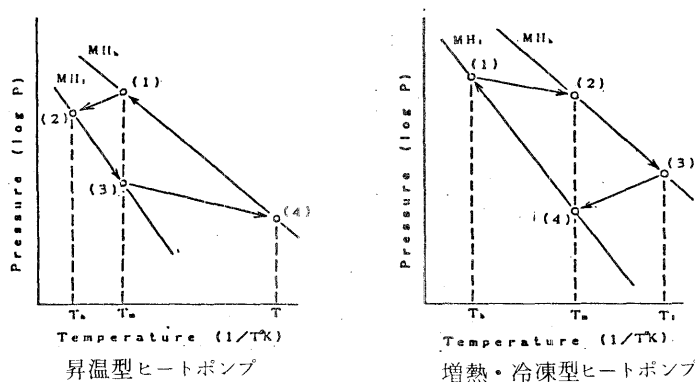


図-3 金属水素化物ヒートポンプの原理図

この外に合金3種類またはそれ以上を組合せた多重効用型もあるが図3の基本原理の応用型である。図3の昇温型サイクルでは入・出力比は原理的に0.5以下であるがより低温の熱源を利用してより高温の熱に汲み上げることができる。一方、増熱・冷凍型サイクルは入・出力比がそれぞれ2および1以下と高い。

金属水素化物ヒートポンプは水素ガスの吸放出に伴う反応熱を利用するため、従来のヒートポンプなどで構成される圧縮機や蒸発器などを必要とせず、それだけ装置の構造は簡単であり、また運転中の消費エネルギーが少いためランニングコストの点できわめて有利である。

上記は2種類の合金の組合せにより水素ガスの移動を促進するタイプであるが、合金1種類を別々の容器に収納し相互をパイプで結合し水素ガスを移動させて熱を汲み上げる方法もある。この場合、容器間の圧力差で水素は移動するが、さらに水素の移動を助けるためコンプレッサを働かせる。この方法によれば従来の圧縮式ヒートポンプよりさらに成績係数は向上する。

4. MHヒートポンプの実例

金属水素化物ヒートポンプの実例を表2に示す。この表によれば大部分が実験プラントであり出

力も小型のものが多い。しかし、最近では実験プラントからしだいに実証プラントへ展開される例も散見されるようになり、実用化に向けて前進しつつあることは確かである。

表2 ケミカル式ヒートポンプの開発事例②

企業・機関	仕 様	開発時期
日本製鋼所	出力=1万 kcal/h以上	昭和59年2月
積水化学工業	出力=1万5800 kcal/h	昭和58年
中央電気工業	出力=1500 kcal/h	昭和58年
日本重化学工業	出力=1500 kcal/h	昭和58年
工学院大学		
久保田鉄工	出力=3000 kcal/h	昭和58年
東洋紡績		

4-1 熱駆動型昇温式ヒートポンプ

現在、日本製鋼所室蘭製作所において実証運転に入っている熱駆動昇温型ヒートポンプについて紹介したい。この装置の主な諸元を表3に示す。この型式のヒートポンプは、昭和58年6月に1号機として試作し、運転成績を解析した後、試作2号機(POMAC-II)さらに3号機(POMAC-III)に機種を変えて現在実証運転中である。2号機は主として使用合金の耐久性を試験する役割をもっていたが、3号機では熱交換器を改良し、サイクルタイム、合金使用量、取得熱量の向上を図ったものである。

表3 熱駆動型昇温式ヒートポンプの諸元

	POMAC-II	POMAC-III
本体サイズ(mm)	900×2320×1400	900×1500×700
総重量(Kg)	1500	600
使用合金量(Kg)	800	280
熱交換器	(ジェル・チューブ/合金外蔵型) 16本	(ジェル・チューブ/合金内蔵型) 4本
制御方式	(時間制御/シーケンスプログラム) 30分/サイクル	(時間制御/シーケンスプログラム) 15分/サイクル
駆動熱源	高温側:コンプレッサ冷却水(40~55℃) 低温側:工業用水(5℃)	
所要電力	1450VA	1130VA
作動水素圧	加熱過程:約5 Kg/cm ² 再生過程:約1 Kg/cm ²	
取得熱量	13,000 Kcal/h	13,000 Kcal/h + α
利用水温度	~72℃	72℃ + α

この装置に使用した高温用、低温用合金は2号機、3号機ともに同じ材質であり、その代表的特性は表4に示す通りである。2号機は約1年半連続して運転され、25,000回を超える水素の吸放出を繰返したことになるが、その間、取得熱量は運転開始状態と変化なく十分満足すべき結果を得た。3号機のシステムフローを図4に示す。

表 4 Ca-Ni-Mm-Al 系合金の代表的特性

代表的組成の化学成分 (wt%)				水素吸収量 (35°C)		解離圧 (35°C)	ヒステリシス 因子 (ln Pa/Pd)	現在までの繰 り返し試験 回数 (回)	生成熱 (kcal / molH ₂)
Ca	Ni	Mm	Al	(cc/g)	(cc/cm ³)				
9.10	85.1	5.00	0.79	200	740	1.0	0.07	> 10 ⁴	-7.80
3.20	67.8	25.9	3.11	170	750	3.2	0.09	> 10 ⁴	-7.16

* Pa, Pd はそれぞれ水素化物生成および解離平衡圧

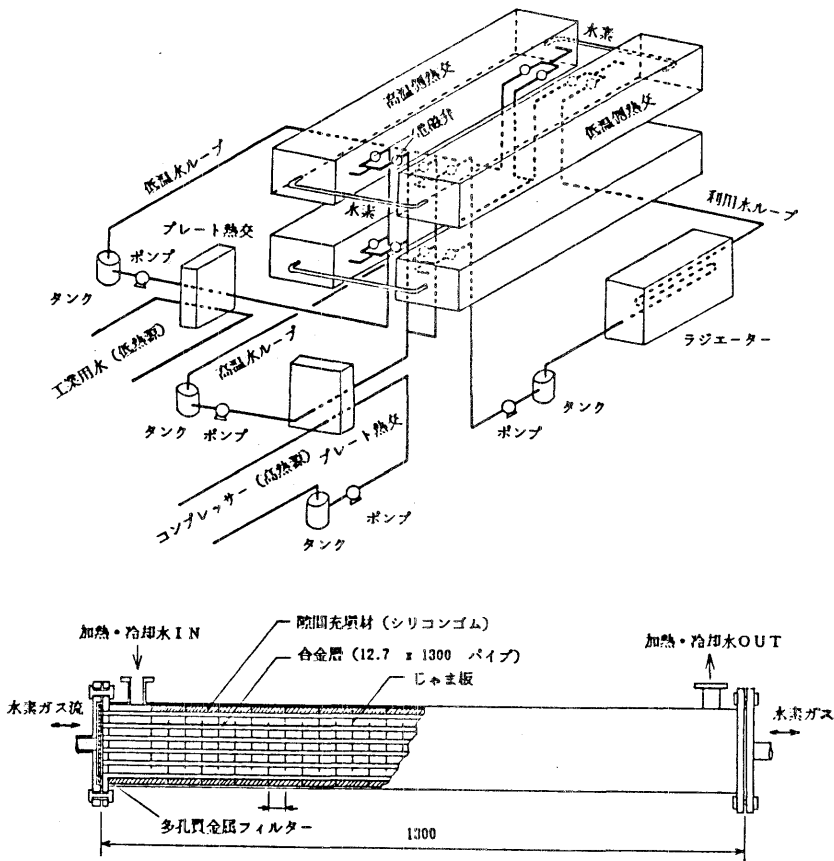


図 4 ケミカル式ヒートポンプと
冷暖房システム

工場内に使用されているコンプレッサの冷却水が40～55℃に熱せられ排出してくるのでこれを熱源として利用している。この装置は高温側と低温側と組合せ、図に示すように合金をチューブ内に入れ熱源からの温度変化に対し水素ガスの移動が速くなるように改善されている。この装置の運転はシーケンスプログラムによる時間制御で実施しており、サイクルタイムは15分である。稼働時の水素圧は加熱過程で5 Kg/cm²、再生過程で1 Kg/cm²といずれも低圧操作で運転されている。取得熱量は13,000kcal/hr以上であり、この種のヒートポンプとしては大型である。このヒートポンプを使って、熱源温度50℃から水量840ℓ/hrの流速で最大72℃の温水を汲み上げている。

4-2 コンプレッサ式MHヒートポンプ

さきに述べたように合金1種類でコンプレッサとの併用で熱を汲み上げる型のヒートポンプが開発されている。この型式のヒートポンプでは上記の熱駆動式のような冷却水を必要とせず利用分野が広がる期待がある。

北海道電力㈱が㈱日本製鋼所で開発したこのタイプのヒートポンプを実用1号機として導入した。³⁾ ヒートポンプを利用したシステムは図5に示す通りである。すなわち、ヒートポンプの熱源を温泉水に求め、浴用、暖房(冷房)、ロードヒーティングに利用されている。このヒートポンプの出力は定格で150,000kcal/hr(暖房時)を要し、従来の電動式ヒートポンプの成績係数(COP3)を大きく上廻りCOP=6～8を得ている。

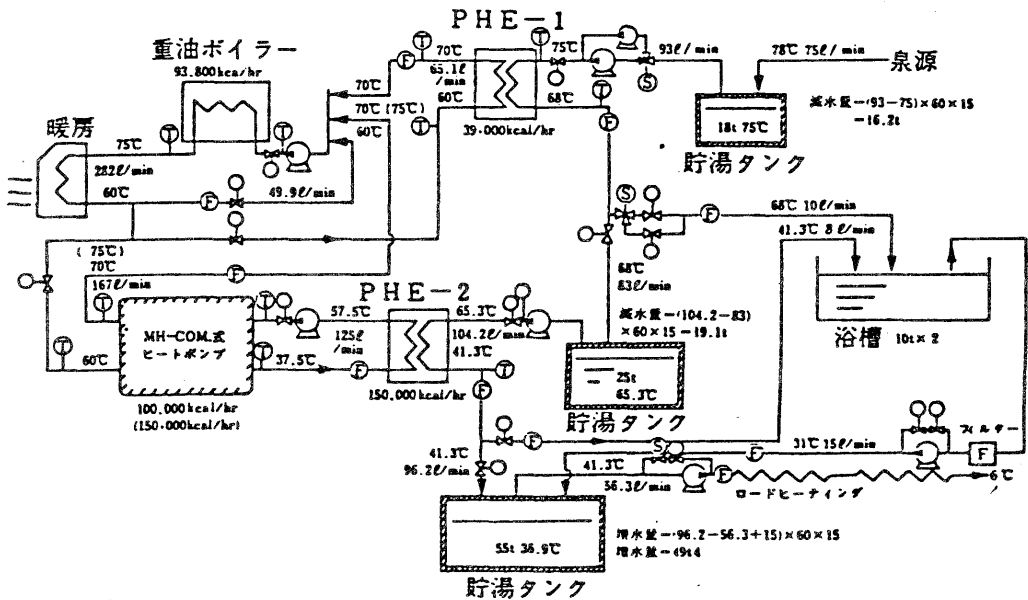


図-5 コンプレッサ式MHヒートポンプを利用したシステムフロー

5. MHヒートポンプ開発の課題

金属水素化物ヒートポンプはすでに実証運転の段階に入ったと思われる。今後、ヒートポンプの発展のカギを握る問題は装置価格、耐久性（信頼性）などであろう。この点については徐々にではあるが解決の方向に向って進行しつつあるものと信じている。

5-1 装置価格

金属水素化物ヒートポンプは運転経費の点で有利とされているが、装置価格は現段階で既存のヒートポンプに比べ高いため実用化のネックになっている。装置は合金、熱交換器および附属部品で構成されているが、装置コストに占める合金コストの割合が比較的大きい。合金コストの割合を低下させるためには図6に示すように、合金コストそのものを低下させることは勿論、吸放出のサイクルタイムを短くして取得熱量を高めるシステムの工夫が必要であり、これにより合金使用量を少くすることができる。

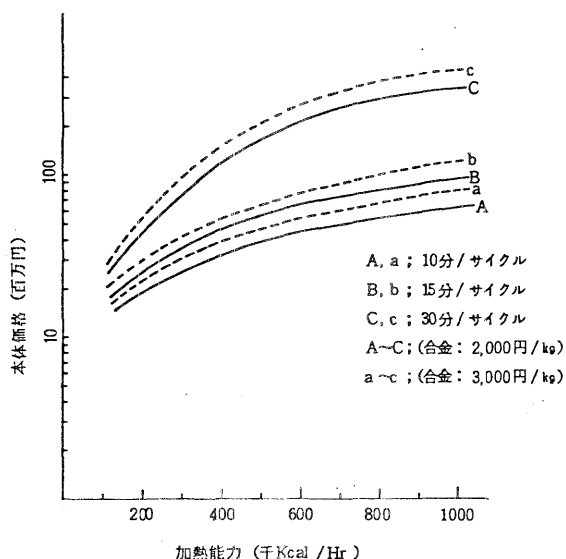


図-6 ケミカルヒートポンプの製作コスト

表4に示した合金はすでに2,000円/gのレベルに達しているのので、サイクルタイムを短くする熱交換器の改良が必要となる。表3に示した試作2号機のヒートサイクルによる各位置の温度変化を調べてみると図7のようになり、高温側の変化に比べ低温側では最高温度に達するまでにやゝ時間を要しているのが判る。

ヒートポンプを構成する材料の伝熱特性は表5に示す通りである。金属水素化物の熱伝導率は極めて低い。この値は合金を粉末状にし、水素化反応を起こさせた状態で測定した結果であるが、金属粒子と水素ガスとに捕捉された熱の移動に容易ではないことを示している。このことから、金属粒子間の接触状態を良くすることと、それを取巻く伝熱面の面積を増大させることが必要であると言える。表6は3つの異なる型式の熱交換器を使って取得熱量の測定を行なった結果である。試作

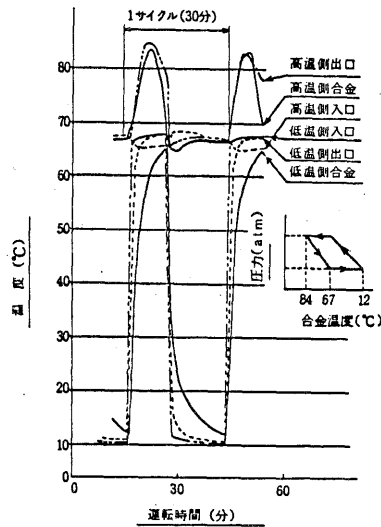


図-7 ケミカル式ヒートポンプ各位置における温度変化

表5 ヒートポンプ主要構成部材及び流体の物性値

構成部材	物性値	密度 (kg / ㎠)	比熱 (kcal / kg°C)	熱伝導率 (kcal / ㎡h°C)	備考
金属水素化物 (Ca-Ni-Mn-Al)		5,650	0.112	1.20	• 粉末状態 50°C 1atm H ₂
容器	ステンレス	7,820	0.118	14.0	20°C
	炭素鋼	7,850	0.110	46.0	
	アルミニウム	2,700	0.215	175	
	銅	8,900	0.100	320	
水素ガス		0.0734	3.44	0.165	50°C 1atm
水		988.1	0.999	0.552	50°C

3号機に相当する型式Ⅱはチューブ内に合金を充填したものであるが、取得熱量は高くなり、サイクルタイムも大幅に短縮されている。

表-6 ヒートポンプ用熱交換器の性能比較表

区分	型式	I	II	III
(構造の特徴)		シェル&チューブ (シェル側合金内蔵)	シェル&チューブ (チューブ側合金内蔵)	シェル&フィン付 U字管チューブ シェル側合金内蔵)
熱交換器サイズ (D × L mm)		108 × 2,000	210 × 1,150	210 × 590
伝熱面積 (㎡ / 基)		393	5.97	4.83
使用合金量 (kg / 基)		50	50	45
本体重量 (kg / 基)		37	40	64
暖房サイクル	運転時間 (分 / サイクル)	30	15	15
	取得熱量 (kcal / hr · kg)	33	75	31
	昇温量 (ΔT °C)	20	20	10

5-2 耐久性

合金の開発、熱交換器の改良によって、ケミカル式MHヒートポンプは既存のヒートポンプと対抗し得る範囲に入ってきたと考えられるが、いまひとつの重要なポイントは装置の耐久性と信頼性である。

耐久性を支配する要因としては、第1に合金が長年使っても性能が衰えないことであり、次いで装置に附属する各種部品の寿命が長いことである。合金の劣化については、繰返し使用に伴う合金成分の単体分離と微粉化が考えられている。単体分離については、比較的繰返数の少ない段階から、X線回折などで確認することができる。LaNi₅やCaNi₅の2元系では水素の吸蔵放出の繰返しを行なうにつれてにNiやCa、Laの単相が現われるようになり、合金の水素吸蔵能力が低下する傾向があるのに対し、Ca-Ni-Mm-Alの4元系では上記の遊離した単相は現われない。

微粉化については、水素吸蔵時の体積膨張（体積歪）と水素化物相の水素脆化と関連性があると考えられ、脆化抵抗の大きいものほど微粉化の抵抗性が大きいと言える。脆化抵抗性は合金の種類により異なり、また脆化の進行は吸放出の繰返によるため、脆化すなわち微粉の状態は長期に亘って観察する必要がある。図8はCa-Ni-Mm-Al系合金の吸放出の繰返しに伴う合金粒度分布の変化を調べた結果である。この系では繰返数に伴う粒度変化、つまり微粉化の傾向は、一万サイクルを超えたところでも顕著ではなく、長期的にみて安定なものと予測される。

一方、耐久性については実証プラントによる長期連続運転で推進中であるが、約2年間のテスト結果ではサイクル毎の取得熱量が運転開始時に比較して変化はなく、図8との関係で、装置性能の劣化は来たしていないと思われる。

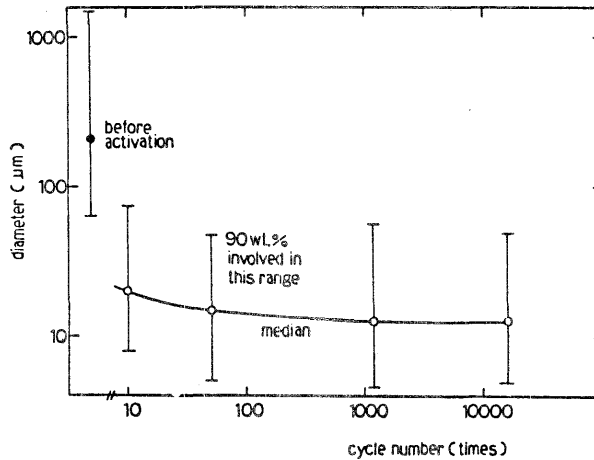


図-8 合金の吸・放出サイクルによる粒度分布の変化(Ca-Ni-Mm-Al系)

6. むすび

金属水素化物ヒートポンプはすでに実証段階に入っており将来は見通しとして明るいものと期待される。今後は利用分野についての積極的な開発が進められると思われるが、金属水素化物ヒート

ポンプ単独で、あるいは他の熱交換システムとの併用で活用が期待される場所である（図9）。

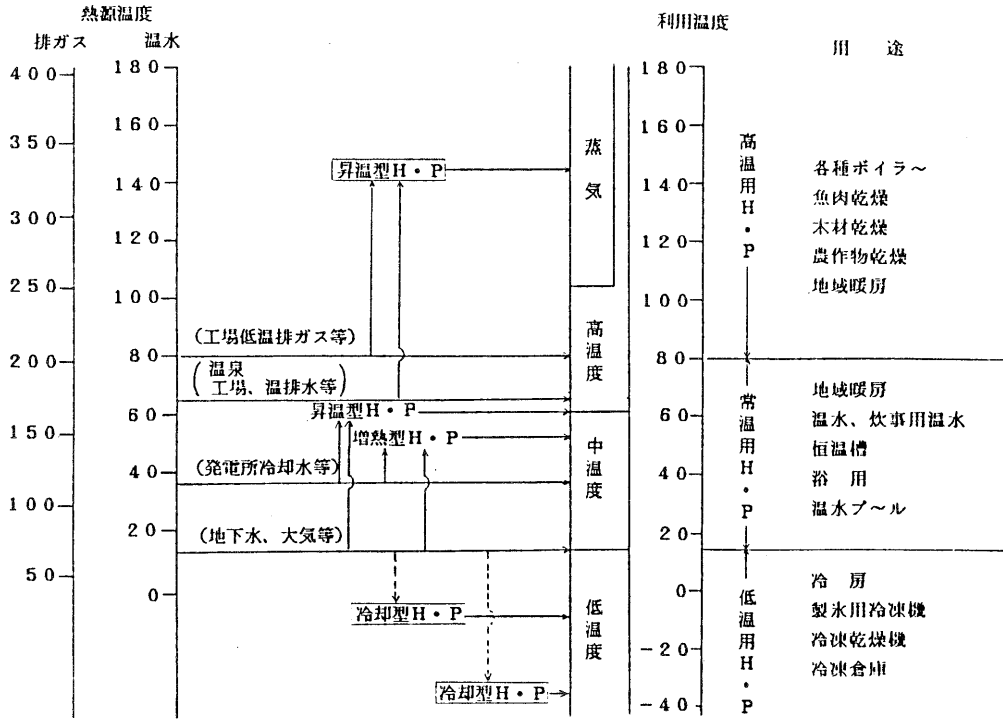


図-9 低温排熱回収システム機器フロ

参 考 文 献

- 1) 大 角：「金属水素化物 - その物性と応用 - 」化学工業社 （1983）
- 2) 日経メカニカル（1984）7-2 P62
- 3) 日本冷凍冷房新聞，1447号（1985）8月22日付