

## 水素貯蔵型高温化学ヒートポンプの性能評価 (I)

石山新太郎、深谷清、衛藤基邦

日本原子力研究所・東海研究所 高温工学部

〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方白根2の4

### Performance of Hydrogen Storage Type High Temperature Chemical Heat Pump Element

JAERI has been developing a hydrogen storage type high temperature chemical heat pump, which can amplify thermal energy of the temperature 373K to 1273K as well as store mass hydrogen energy. To testify the concept of this type of heat pump, we constructed heat pump element test facilities and has been testing its performance.

The present paper reports the recent tests results of the facilities, including R&D on metal-hydride materials.

#### 1. 緒言

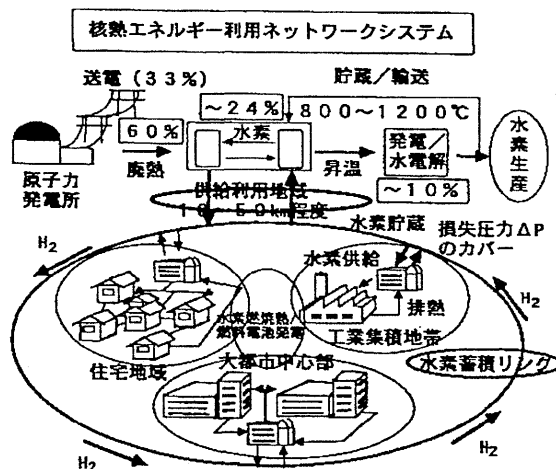
原子力発電所からの排熱を高温化することにより水素製造等に再利用するとともに、製造水素の貯蔵/長距離輸送を行うための水素貯蔵型ヒートポンプの開発を進めている(図1)<sup>(1,2)</sup>。

前回<sup>(1)</sup>、製作中の高温化学ヒートポンプ要素試験装置の仕様性能について報告したが、今回は、この装置を運転し、出力温度800℃の実験においてその発熱/維持特性ならびにヘリウム冷却によるこの熱エネルギーの取り出し性能を評価したのでこれを報告する。

#### 2. 実験方法

製作した高温化学ヒートポンプ要素試験装置の仕様は表1の通りである。反応圧力容器内には、約3kgのTi-5Crの合金が収納されており、水素ガスのチャージは、炉内水素ポンプ(99.99%)から最大2MPaまで行うことができる。チャージされた水素の排気は、反応容器外の真空ポンプで行った。水素化反応前及び排気の際の炉内加熱は、合金内の電気ヒータにより合金を500℃に加熱して行った。 図1核熱エネルギー利用ネットワークシステムの概念図

水素化反応の際の水素ガスのチャージは、水素流量を流量調整弁により調整し、一定圧力(ポンペ側圧力1~2MPa)で、電磁弁の開閉により反応容器内温度が一定になるように間欠的に行った。排気は、容器内圧力が1次圧力に等しくなり、電磁気弁を開いても炉内温度が上昇せず、水素流量計からの流量も小さくなった段階を持って水素化反応の終了点と考え、直ちに炉内水素ガスの排気を行った。



3. 結果及び考察

3.1 Ti-5Cr合金の繰り返し吸/放出特性

図2に600°Cにおいて1000回まで水素ガス繰り返し吸/放出を行った合金の最大吸蔵量変化を示した。これによると、最大吸蔵量は、100サイクル以上になると減少しはじめ、500サイクルで1.9wt.%程度まで減少し、その後1000サイクルまではほぼ同様の値で推移することが分かる。

一方、図3に前回報告した<sup>(1)</sup>この合金の800°CまでのP-C-T曲線（最大水素圧力1MPa）から求めた最大吸蔵量と試験温度との関係を示した。これによると、最大吸蔵量は試験温度の上昇に伴い図に示したような直線関係で減少する傾向を示しており、800°Cの段階で水素吸蔵量は約1.5wt.%程度にあることが分かる。

これらの結果から、上記の繰り返しによる性能劣化については、この合金を用いた800°C→600°Cの熱増幅試験を1000サイクルまで行っても吸蔵量/反応時間/P-C-T特性に支障となる材料劣化は起こらないと考えるられる。

表1 高温作動型化学ヒートポンプ要素の設計仕様

ヘリウム熱交換チューブ内・外形	φ4.35mm φ6.35mm
ヘリウム熱交換チューブ総長	3400mm
MH総重量	3075.6g
ヒータ部外径×長さ	12.7mm×850mm
MHのΔH	125kJ/molH <sub>2</sub>
MHの水素吸蔵量(800°C)	1.5wt.%
アルミナチューブ内・外径	φ50mm φ60mm
アルミナチューブ総長	960mm
断熱材部内・外径	φ60mm φ120mm
断熱材総長	960mm
MH層前後の断熱材厚さ	30mm
断熱層透過熱量割合	30%

3.2 高温化学ヒートポンプ要素試験を用いた性能試験

図4に炉内温度を水素化反応により500°Cから800°Cにまで昇温する試験を行った結果を示した。これは、要素をヒータで加熱保持した後、炉内温度を800°Cに保持するように水素ガスを1次圧力（ポンベ側）で2MPaを容器内に間欠的に導入した際の炉内平均温度、また、800°C昇温後室温のヘリウムガス（3MPa、60リッター/分）を導入した際の熱交換器の入り口/出口温度、ならびに合金に吸蔵された水素吸蔵量の変化を示している。

これによると、炉内温度は、水素ガスを導入してから数秒後に500°Cから800°Cに達し、その後適時水素ガスを追加導入することによって、約400秒維持することができた。その際、ヘリウムの出口温度は炉内平均温度とほぼ等しい800°Cを示した。水素吸蔵量は、水素ガス導入時から約300秒後に図3に示した800°C（1MPa）における最大吸蔵量にほぼ等しい約1.5wt.%に達した。その後は、緩やかな増加傾向を示し、600秒あたりから飽和状態になっており、水素ガス流量データも600秒あたりからほぼゼロ値を示していることからこの時点でほぼ水素化反応は終了したものと判断できる。

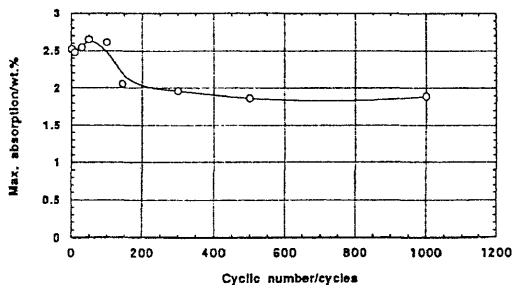


図2 Ti-5Cr合金のH<sub>2</sub>吸蔵量と繰り返し吸/放出回数との関係

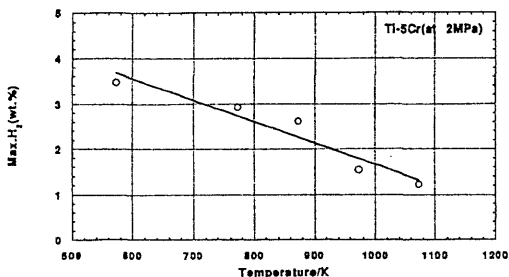


図3 Ti-5Cr合金のH<sub>2</sub>最大吸蔵量と試験温度との関係

水素導入から約750秒後、炉内へ供給していた水素ガスならびにヘリウムガスの供給を停止し、直ちに真空排気を行った。

図5にこの昇温試験の際（ただし、ヘリウム流量は80リッパ/分）の炉内熱収支の計算結果を示した。図中昇温熱量は、炉内の合金+ヒータ+熱交換器+アルミナホルダーの各熱容量の総和に対して計測した炉内温度から求めた熱量変化である。MH総発熱量は、P-C-TデータのP-T曲線（Van't Hoff曲線）の勾配から求めた $\Delta H (= 153 \text{ kJ/mol H}_2)$ の値を用いて計測した水素吸蔵量変化から求めた。ヘリウム総交換熱量（ヘリウム冷却による炉外持ち出し熱量）は、ヘリウム比熱、温度、圧力の関係から求めた。図中仮想MH発熱量とは、ここで求められた昇温熱量とヘリウム交換熱量の和である。

これによると、水素導入後約300秒までの（水素吸蔵量が約1.5 wt.%に相当）仮想MH発熱量とMH総発熱量とがバランスしていることから、この段階までの発熱マージン（=MH総発熱量-昇温熱量）のほぼ全ての熱量がヘリウム熱交換により炉外部に持ち出されたことが分かる。

一方、300秒後、仮想MH発熱量はMH総発熱量を上回るデータが得られており、この状態は、水素化反応が終了する段階まで続いた。炉内平均温度は、今回800℃であったが、局部的に850℃以上になる箇所も見られた。このことから、恐らく $\alpha \rightarrow \beta$  (882℃) 変態により合金の吸蔵量ならびに $\Delta H$ が従来の $\alpha$ 層のものより上回った結果と考えられる。

#### 4. 結言

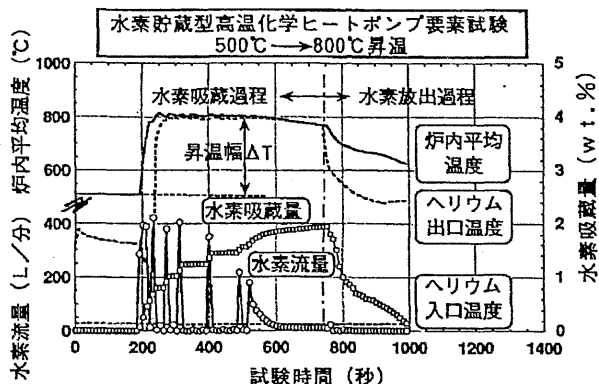
Ti-5Crの合金を約3kg用いて試作した水素貯蔵型高温化学ヒートポンプ要素試験装置を用いて500℃→800℃の昇温試験を行い、その発熱特性等の性能評価を行った。

その結果、炉内温度500℃から800℃に約400秒維持することに成功した。さらに、炉内の800℃の熱エネルギーを約100%近い高効率で熱変換し炉外に取り出すことに成功した。

文献(1)石山新太郎、宇賀地弘和、衛藤基邦、水素エネルギー協会誌、第19巻、第2号1994、33-39。

(2)S. Ihsiyama, H. Ugachi and M. Eto, J. of Alloys and Compounds, 231(1995)895-897.

(a)



(b)

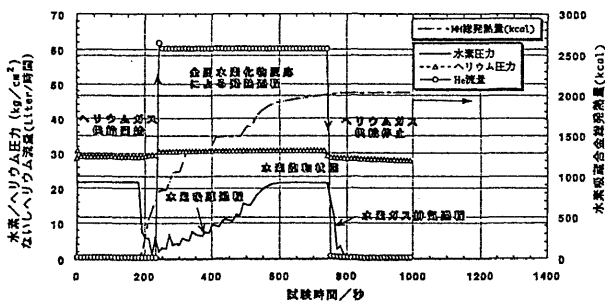


図4 水素貯蔵型高温化学ヒートポンプ要素試験装置による500℃→800℃昇温試験結果

(a) 炉内平均温度、ヘリウム出口温度、水素流量、水素吸蔵量の時間変化  
(b) ヘリウム流量・圧力、合金発熱量、水素吸蔵量の時間変化

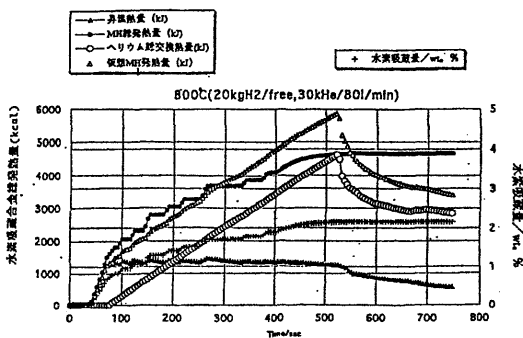


図5 高温化学ヒートポンプ要素の熱収支