

ヒートポンプに向けた水素吸蔵合金充填層内の温度上昇の実験と解析

深田智・森光信介

九州大学大学院工学研究科エネルギー量子工学専攻

〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1

Experiment and Analytical Solutions of Temperature Rise
in Hydrogen-Absorbing-Alloy Bed for Heat Pump

Satoshi Fukada and Shinsuke Morimitsu

Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Kyushu University

6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan

Email s2858tne@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

Mass and heat transfer rates in two types beds packed with Zr-V-Fe alloy particles are investigated in experimental and analytical ways for heat pumps operated at higher temperatures. The constant pattern approximation is applied to the hydrogen concentration (or hydrogen pressure) and temperature profiles in smaller and larger beds. The partial differential equations are reduced to ordinal differential equations under proper assumptions. The mass-transfer rate in the smaller bed is correlated in terms of two mass-transfer capacity coefficients and the heat-transfer rate in the larger bed is in terms of two dimensionless parameters, α and β . A set of analytical solutions was obtained for the hydrogen concentration and temperature with the coherent profile. The experimental profiles were well fitted by those of the numerical or analytical solutions.

Keywords: heat pump, Zr-V-Fe alloy, mass transfer, heat transfer, hydrogen production

1. 緒言

ヒートポンプは水素エネルギー工学、とりわけ水素吸蔵合金の有望な利用法の一つである。過去 La(Mm)-Ni-Al、Ti-Mn_{1.5}やそれから派生した合金を使って実験がおこなわれており[1-3]、常温から200℃程度までの温度範囲で作動するヒートポンプが開発された[4,5]。他方、より高温で作動するヒートポンプは高いエネルギー変換、そのため、高い熱伝達特性が期待されるにも関わらず[6]、余り研究されておらず、さらに水素吸蔵合金を用いたヒートポンプの動作特性に対する解析的な研究もほとんどない[7]。

前の論文にZr-V-Fe合金を使った実験結果を示し、873Kでも吸蔵熱が取り出せる事を報告した[8]。本論文では、流通法を用いた2つの系統の実験結果と解析結果を示す。流通法とは、水素と不活性ガスとの

混合ガスを水素吸蔵合金粒子充填層の頂部入口より一定流量、一定温度で連続的に供給し、層底部出口での水素濃度の時間変化から水素物質移動速度を求め、同時に水素吸蔵にともなう熱移動速度を実際の使用状態に近い形で求める方法である。実施した実験の一つは、小さなZr-V-Fe合金充填層実験装置を用い、水素濃度の低いガスを供給し、かつ外部への熱損失を大きくして、擬等温条件での物質移動速度を測定し、また結果について解析的に検討した。さらに充填層高さをより大きく太くした別の装置を用い、約50%あるいは100%の水素ガスを供給し、かつ外部への熱損失をできるだけ低く抑えて実験し、物質移動速度とともに、層内部での温度上昇過程を実験と解析的に検討した。解析では、水素と熱の収支式を適当な境界条件のもとで解き、実験結果と比較した。

2. 等温条件における物質移動速度

(1)低い水素濃度下における水素物質移動の解析式

合金層内の水素の物質収支式と合金粒子あたりの水素化速度式を次式を用いて解析した。

$$u \frac{\partial c}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \gamma \frac{\partial q_m}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (1)$$

$$\gamma \frac{\partial q_m}{\partial t} = \gamma k_s a_v (q_i - q_m) = k_{abs} a_v (c - c_i) \quad (2)$$

$$t = 0 \quad q_m = 0 \quad (3)$$

$$z = 0 \quad c = c_0 \quad (4)$$

(2)式では、水素吸蔵速度は二つの物質移動容量係数 ($k_{abs}a_v$ と $k_s a_v$) で表現されている。前者は、固相表面における一次の水素化速度定数であり、後者は、固体内拡散の物質移動容量係数である。両方とも時間の逆数の次元を持つ。その他、充填層内断面にわたり均一速度分布 (栓流) であることと、均一充填層を仮定している。さらに合金-水素系の平衡等温式 ($c_i=f(q_i)$) を直角平衡等温線で仮定すると、解析解を得る[9]。より一般的な平衡等温線条件における計算手順は過去の論文で述べている[10]。

(2)小充填層を用いた実験

小充填層を用いた流通法実験装置は我々の過去のものと同じである[10]。本実験で用いた合金の組成比は、重量比でZr:V:Fe=70:24.6:5.4である。塔はステンレス製で、内径6.5mm、充填高さ20mmである。アルゴンアーク溶解炉で製作した合金塊を高純度アルゴン雰囲気中の真空置換型グローブボックス内に置いたステンレス製のつぼで粉碎し、そのうち、80~120メッシュのもの2.495gを充填した。流通法による物質移動速度の測定のため、塔頂部から5.0%の水素濃度で残りアルゴンキャリアの精製した混合ガスを一定流量 (50ml(NTP)/min) で供給し、入口水素濃度と出口水素濃度をガスクロマトグラフィで測定し、濃度変化から吸蔵量と吸蔵速度を求めた。なお、充填層温度は層直下の位置に熱電対を挿入し、温度制御するとともにCA熱電対を充填層内の場所を変えて測定し、等温であることを確認した。

Figure 1は出口水素濃度変化の実験値とEqs.(1)-(4)から計算した値を示している。流通法によって求めたこれらの濃度変化を化学工学分野では破過曲線と呼び、実際の運転条件に近い形でデータを得ることができる特長がある。高温での破過曲線は、低温での破過曲線と比べて傾きが急であり、従って、高温での水素化速度がより速い。また600℃でも高い水

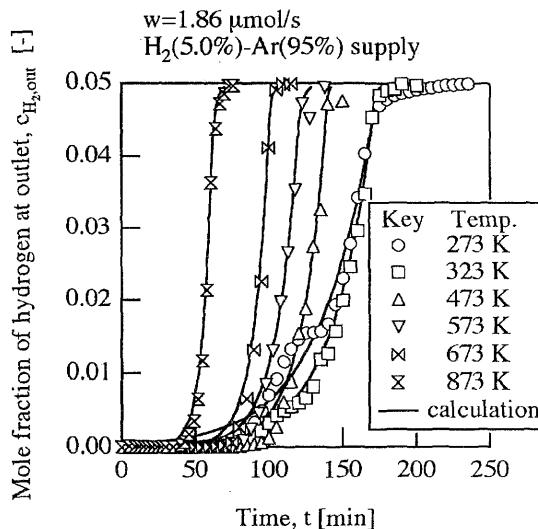


Fig. 1 小充填層の水素濃度破過曲線

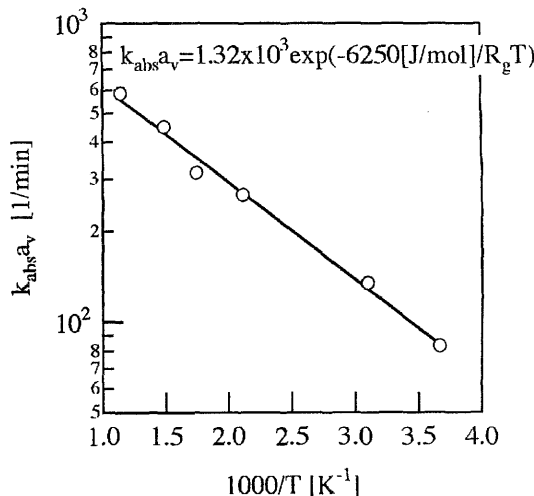


Fig. 2 $k_{abs}a_v$ の温度依存性

素容量を有していることも分かった。この傾向より、Zr-V-Fe合金は高温でのヒートポンプ用材料に適していることが分かる。

数値計算値は実験結果に比較的よく一致しており、このフィッティングより、 $k_{abs}a_v$ と $k_s a_v$ の値を求めた。Figure 2は求めた一次反応速度定数 $k_{abs}a_v$ を温度の逆数でプロットしたものである。このアレニウスプロットから求めた $k_{abs}a_v$ の活性化エネルギー E_{abs} の値は、6.25kJ/molであった。この値は、我々の過去の他の組成比のZr-F-Fe合金とほぼ一致していた[11,12]。一方 $k_s a_v$ の活性化エネルギー E_s の値は、他の組成比のものに比べてかなり小さく、本実験条件で

は、 k_{sa} は温度に関わらず余り変化しなかった。以上、二つの物質移動容量係数を擬等温条件で別に求めておくと、熱伝達に関するパラメータは求めやすくなる。

3. 非等温条件における熱輸送速度

(1)合金層における熱と物質同時移動の解析

合金充填層では、熱と物質（水素）が同時に移動する。発熱の影響が無視できない非等温系における熱収支式は、以下のEqs. (5),(6)のように表せる。

$$\rho_f c_{p,f} u \frac{\partial T}{\partial z} + \left(\epsilon \rho_f c_{p,f} + (1-\epsilon) \rho_s c_s \right) \frac{\partial T}{\partial t} = (-\Delta H) \frac{\partial q_m}{\partial t} - \frac{4 h_w (T-T_0)}{d} + \lambda_L \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (5)$$

$$z=0 \quad T=T_0 \quad (6a)$$

$$t=0 \quad T=T_0 \quad (6b)$$

ここで、雰囲気温度と初期温度は T_0 で同一に置いている。非等温充填層では、物質移動に関するEqs. (1)-(4)と、温度に関しては、Eq. (6)の初期と境界条件のもとでEq. (5)を連立して解く必要がある。これらの連立式を直接数値計算で解くことは可能であるが、パラメータが多くそれぞれの影響を把握しにくく、かつ計算時間が長くなる。そこで、適当と思われる仮定を置き、Eqs. (1)~(6)をより見やすい形に書き換えた。その仮定とは次のものである。

(i)充填層内水素濃度（水素圧力）と温度分布に定形近似をおく。

(ii)軸方向の拡散と熱伝導項を無視する。

仮定(i)の定形近似は、濃度に関しては、Fig. 1の濃度被過曲線と過去の論文[8,10]の塔内温度分布から成立することが分かる。仮定(ii)も、金属粒子充填層では通常成立する事が分かっている[11]。この二つの仮定と、さらに以下の5つの無次元パラメータを用いると、

$$\alpha = \frac{4 h_w T_0}{\gamma q_0 d (-\Delta H) (k_s a_v)_{T_0}},$$

$$\beta = \frac{(1-\epsilon) \rho_s c_s c_0 - \gamma q_0 \rho_f c_{p,f} T_0}{\gamma q_0 (-\Delta H) c_0},$$

$$\eta = \frac{c_0 (k_{abs} a_v)_{T_0}}{\gamma q_0 (k_s a_v)_{T_0}}, \quad \zeta_s = \frac{E_s}{R_g T_0}, \quad \zeta_{abs} = \frac{E_{abs}}{R_g T_0}$$

Eqs. (1), (2), (5)はそれぞれ次の無次元方程式あるいは常微分方程式になる。

$$x = y_m \quad (7)$$

$$\frac{\partial y_m}{\partial \tau} = \exp\left(\frac{\zeta_s \theta}{1+\theta}\right) (y_i - y_m) = \eta \exp\left(\frac{\zeta_{abs} \theta}{1+\theta}\right) (x - x_i) \quad (8)$$

$$\beta \frac{d\theta}{d\tau} + \alpha \theta = \frac{dy_m}{d\tau} \quad (9)$$

もとの変数 c, q_m, T と独立変数 t, z は以下の無次元変数に書き換えている。

$$x = \frac{c}{c_0}, \quad y_m = \frac{q_m}{q_0}, \quad \theta = \frac{T-T_0}{T_0}, \quad \tau = (k_s a_v)_{T_0} (t-t_{0.5}) \quad (10)$$

式中の $t_{0.5}$ は物質移動帯の進行速度と同じ速度で移動する座標から見て、濃度 $x=0.5$ の点が、ある位置 z を通過する時刻である。従って、 z とともに直線的に変化する。Eqs. (7)~(9)の無次元境界条件は次の通りである。

$$\tau = -\infty \quad x = y_m = \theta = 0 \quad (11)$$

$$\tau = +\infty \quad x = y_m = 1, \quad \theta = 0 \quad (12)$$

Eqs. (7)~(9)と(11),(12)と平衡関係式 $y_i=f(x, \theta)$ を連立して解くと、所望の温度分布と濃度分布を得る。

Figure 3はその計算例である。計算はルンゲクッタ法でおこない、後に示す実験結果と比較的似た変化を示すが、いまだ連立して決めるべき無次元パラメータの数が5つあり、複雑である。そこで本研究では、さらに以下の二つの仮定を置き、問題を簡単化して解析解を求めることにした。従って、得られたパラメータ値はその仮定に影響されるが、第一次近似であると現在考えている。すなわち、
(iii)平衡等温線を直角平衡とする。
(iv)熱収支式で二つの物質移動容量係数の温度依存性を無視する。

平衡等温線に関して、もし平衡プラトー圧力が供

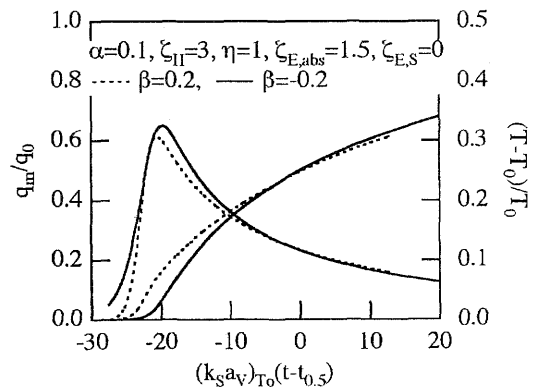


Fig. 3 温度と濃度分布の数値計算例

給水素圧力に比べて十分に低ければ、仮定(iii)は Sieverts則に従う領域を除いて成立する。仮定(iv)はもし律速段階が固体境膜拡散にあれば、本実験条件では、近似的に成立する。

以上の仮定を置くと、Eq. (9)をEqs. (7),(8)と独立に解くことができる。得られた $\alpha \neq \beta$ のときの水素濃度と塔内温度の解析解は次の通りである。

$\tau < 0$ のとき

$$x = y_m = \frac{\exp(\eta\tau)}{1 + \eta} \quad (13)$$

$$\theta = \frac{\eta}{(1 + \eta)(\alpha + \beta\eta)} \left\{ \exp(\eta\tau) + K_1 \exp\left(-\frac{\alpha\tau}{\beta}\right) \right\} \quad (14)$$

$\tau > 0$ のとき

$$x = y_m = 1 - \frac{\eta}{1 + \eta} \exp(-\tau) \quad (15)$$

$$\theta = \frac{\eta}{(1 + \eta)(\alpha - \beta)} \left\{ \exp(-\tau) + K_2 \exp\left(-\frac{\alpha\tau}{\beta}\right) \right\} \quad (16)$$

式中の K_1 と K_2 の値は、 $\tau = 0$ における連続条件と、温度分布の合理性にもとづき、次の様に求められる。

$$\beta > 0 \text{ のとき, } K_1 = 0, K_2 = -\frac{\beta(1 + \eta)}{\alpha + \beta\eta} \quad (17)$$

$$\beta < 0 \text{ のとき, } K_1 = \frac{\beta(1 + \eta)}{\alpha - \beta}, K_2 = 0 \quad (18)$$

$$\beta = 0 \text{ のとき, } K_1 = 0, K_2 = 0 \quad (19)$$

特別に、 $\alpha = \beta$ のときの θ に関する解析解は次の通りである。なお、この条件の x と y_m は Eqs. (13), (15) と同じである。

$$\tau < 0 \text{ のとき, } \theta = \frac{\eta}{\alpha(1 + \eta)^2} \exp(\eta\tau) \quad (20)$$

$$\tau > 0 \text{ のとき, } \theta = \frac{\eta}{\alpha(1 + \eta)} \left(\tau + \frac{1}{1 + \eta} \right) \exp(-\tau) \quad (21)$$

Figure 4は、 $\eta = 1$ における無次元温度上昇の解析結果例である。Fig. 4のいずれの解析解もFig. 3の数値計算結果と類似している。このようにパラメータ α と β の θ への依存性は解析解で十分評価できる。

α は単位体積あたりの熱発生速度に対する塔壁を逃れる熱流束の比に比例し、 β は固相と気相の熱容量の差に関係するパラメータである。

α が小さいとき、システムは断熱系に近く、発生した熱量はすべて水素と合金の加熱に費やされる。従って、出口温度は時間の経過とともに最大値に収束し、かつ一定になる。 α の増加とともに塔壁からの熱流出が多くなり、吸蔵時に発生した熱は水素と雰囲気ガス（この場合空気）の温度上昇に費やされる。 α が10より大きくなると充填層は等温条件と見なせる。 $\beta < 0$ のとき、温度曲線の前方 ($\tau < 0$

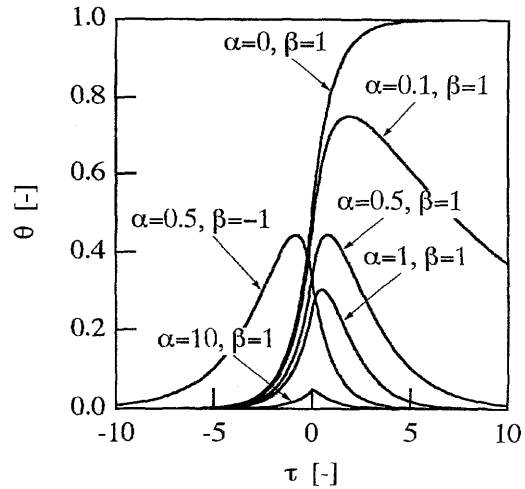


Fig. 4 充填層温度の α と β への依存性

側)に尾を引き、逆に $\beta > 0$ のとき後方に尾を引く。 α が同じとき、絶対値が同じで符号の違う β の曲線は $\tau = 0$ で対称であることが解析結果から見いだせる。

(2)最大温度上昇

本節では、温度曲線の最大値 θ_{max} に着目する。これはある充填層で最大の温度上昇を示す流れ条件を決定することに相当する。結果は次の通りである。

$$\beta < 0 \text{ and } \alpha \neq \beta \text{ のとき, } \theta_{max} = \frac{\eta}{\alpha(1 + \eta)} \left\{ \frac{\alpha(1 + \eta)}{\eta(\alpha - \beta)} \right\}^{\frac{\beta\eta}{\alpha + \beta\eta}} \quad (22)$$

$$\beta > 0 \text{ and } \alpha \neq \beta \text{ のとき, } \theta_{max} = \frac{\eta}{\alpha(1 + \eta)} \left\{ \frac{\alpha + \beta\eta}{\alpha(1 + \eta)} \right\}^{\frac{\beta}{\alpha - \beta}} \quad (23)$$

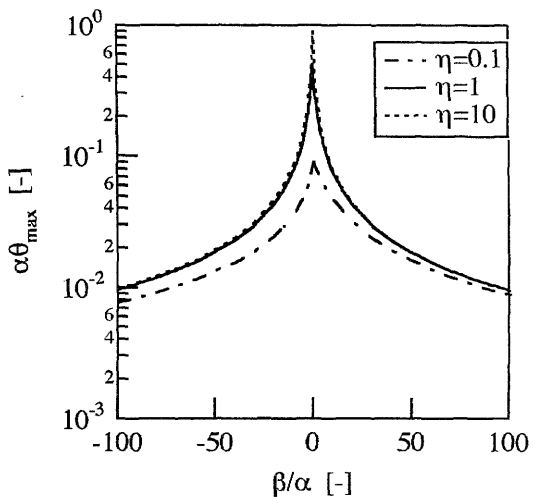


Fig. 5 最大温度上昇

$$\beta = 0 \text{ and } \alpha \neq \beta \text{ のとき, } \theta_{\max} = \frac{\eta}{\alpha(1+\eta)} \quad (24)$$

$$\alpha = \beta \text{ のとき, } \theta_{\max} = \frac{\eta}{\alpha(1+\eta)} \exp\left(-\frac{\eta}{1+\eta}\right) \quad (25)$$

特に β/α の絶対値が0.1以下あるいは50以上のとき、 θ_{\max} はそれぞれ次式に近似できる。

$$\left| \frac{\beta}{\alpha} \right| < 0.1 \text{ のとき, } \theta_{\max} \approx \frac{\eta}{\alpha(1+\eta)} \quad (26)$$

$$\left| \frac{\beta}{\alpha} \right| < 0.02 \text{ のとき, } \theta_{\max} \approx \left| \frac{1}{\beta} \right| \quad (27)$$

Figure 5は β/α を横軸に $\alpha \theta_{\max}$ を縦軸にプロットした結果である。Eqs. (26)(27)を書き換えると、 $\theta_{\max} = g(\eta, \alpha/\beta)/\alpha$ の形になる。従って、 θ_{\max} は $1/\alpha$ 、すなわち $1/T_0$ に比例する。またFig. 5から分かるように、 η が1より十分大きいとき、 θ_{\max} は η に独立となる。

(3)実験値と計算値の比較

比較的大型の実験装置を用い、水素と熱の同時移動の実験をおこなった。用いたステンレス充填塔内径は22.4mm、充填高さは520mmである。Zr-V-Fe合金は前報、前節と同じものを用い、合金充填量は474.92gであり、熱バラストとしてZr-V-Feとほぼ同粒径の銅粉を混ぜている。コールドトラップで完全に水分を除去した水素とアルゴン混合ガス（水素濃度45.7%）を一定流量で供給し、塔頂部より95, 245, 395, 545mmの位置に挿入した外径1.5mmCA熱電対により、塔内温度変化を求めた。この場合は等温条件のときと同じ流通法であり、塔底部からサンプルしたガスをガスクロマトグラフで水素濃度の時間変化を測定した。またヒートポンプ運転時の模擬のため、水素のみを供給した実験もおこなった。塔底部のバルブを閉めたままで、100%超高純度水素ガスを塔の頂部より供給し、塔内温度変化を測定するとともに塔底部に設置したひずみゲージ式圧力計を用いて圧力上昇変化を求め、水素吸蔵速度を測定した。

Figure 6は、実験濃度分布と温度分布を計算値と比較したものである。実験値は比較的計算値と一致している。続くFigure 7は100%水素ガスを供給したときの温度変化であり、 θ_{\max} とその後の温度テールとも計算値とよく一致している。実験温度曲線から判断して、後方に尾を引いているので、 $\beta > 0$ の条件が塔内で実現していると考えられる。

Figure 8は、実験で得られた最大上昇温度を $1/T_0$ についてプロットしたものであり、直線関係が得られていることから、前節のEqs. (26),(27)式の予測とよく一致している。

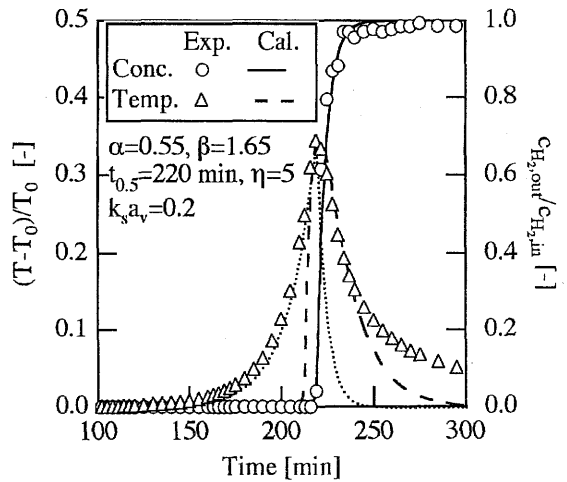


Fig. 6 出口水素濃度と温度の実験値と解析値の比較

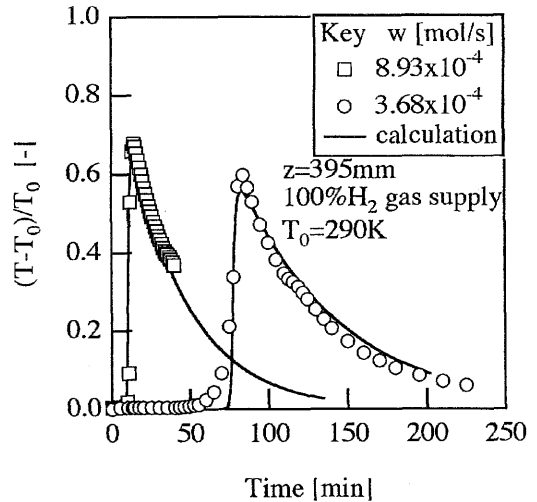


Fig. 7 塔内温度変化の実験値と計算値

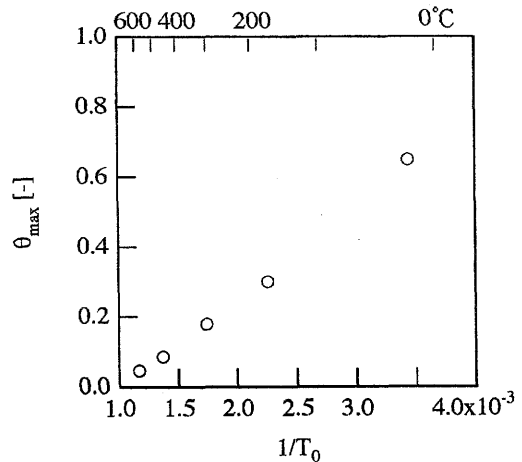


Fig. 8 最大温度上昇の実験値

4. 結論

水素物質移動速度を1次の水素化速度定数と固体境膜物質移動容量係数を用いて解析した結果は、等温、非等温のいずれの条件でも実験結果をうまく整理できた。温度変化に関しては、合金-水素間の平衡関係を直角平衡で仮定し、軸方向の熱伝導項を無視して解析式を得た。これを実験結果と比較すると、流量の大きいとき、両者の温度変化は比較的良好一致した。また最大温度変化も無次元パラメータ α と β を使って解析結果でうまくまとめることができた。

[記号表]

c	水素濃度あるいは水素圧力, mol/m ³ or Pa
c ₀	入口水素濃度あるいは水素圧力, mol/m ³ or Pa
c _i	合金粒子表面における水素濃度あるいは水素圧力, mol/m ³ or Pa
c _{p,f}	水素ガスのモル比熱, J/molK
c _s	合金のモル比熱, J/molK
d	管直径, m
D _t	軸方向の混合拡散係数, m ² /s
E _{abs}	水素化速度定数の活性化エネルギー, J/mol
E _s	固体境膜物質移動容量係数の活性化エネルギー, J/mol
h _w	合金層と塔壁間の熱伝達係数, J/m ² s
k _a	水素吸蔵の物質移動容量係数, 1/s
k _{abs,a}	水素化速度定数, 1/s
q _i	粒子表面上の水素濃度, H/M
q _m	粒子全体で平均した水素濃度, H/M
q ₀	c ₀ と平衡な固体中の水素濃度, H/M
R _g	ガス定数, J/molK
t	時間, s
t _{0.5}	c/c ₀ =0.5のときの時刻, s
T	塔温度, K
T ₀	塔の外側の温度, K
u	空塔速度, 見かけ速度 (充填物のない空塔と見なして算出した見かけの装置内平均流速), m/s
w	ガスのモル流量, mol/s or ml(NTP)/min
z	軸方向の距離, m
α	無次元熱移動パラメータ, -
β	無次元熱移動パラメータ, -
γ	充填密度, mol/m ³

ΔH 吸蔵のエンタルピー変化, J/mol

ε 空隙率, -

ζ_{abs} 無次元物質移動パラメータ, -

ζ_s 無次元物質移動パラメータ, -

η 無次元物質移動パラメータ, -

θ 無次元温度, -

λ_t 軸方向の熱伝導率, W/mK

ρ_t ガスの密度, kg/m³

ρ_s 固体の密度, kg/m³

[文献]

- [1] T. Nishizaki, K. Miyamoto, K. Yoshida, J. Less-Comm. Met., 89 (1983) 559.
- [2] D. M. Gruen, R. L. McBeth, M. H. Mendelsohn, J. M. Nixon, F. Schreiner, 11th IECEC, (1976) 681.
- [3] Y. Moriwaki, K. Gamo, I. Iwashita, I. Iwaki, Nippon Kagaku Kaishi, 8 (1988) 1282.
- [4] 大角康章, "水素吸蔵合金-その物性と応用-", アグネ技術センター, 東京 (1993).
- [5] 田村英雄監修, "水素吸蔵合金-基礎から最先端技術まで-", NTS社, 東京, (1998).
- [6] 石山新太郎, 水素エネルギーシステム, 24 (1999) 37.
- [7] A. Isselhorst, J. Alloys and Comp., 231 (1995) 871.
- [8] S. Morimitsu, S. Fukada, Proc. Japan-Korea Joint Symp. on Hydrogen Energy, (1999) 77.
- [9] N. Mitsuishi, S. Fukada, Proc. 1st Int. Conf. on NESC, (1993) 133.
- [10] S. Fukada, S. Kitajima, N. Mitsuishi, J. Nucl. Sci. Technol., 25 (1988) 895.
- [11] S. Fukada, Y. Miyairi, N. Mitsuishi, A. Takagi, Proc. 4th Int. Conf. on NESC, (1999) 59.
- [12] N. Mitsuishi, S. Fukada, J. Nucl. Mater., 175 (1990) 209.

[謝辞]

実験装置製作に当たりまして、九州大学工学部は永技官にご協力をいただきました。記して感謝の意を表します。