

水素吸蔵合金と鉄の混合微粒子充填カラムの通気抵抗測定

光武雄一、門出政則
佐賀大学大学院工学系研究科
840-8502 佐賀市本庄町一番
田中誠一

国立明石工業高等専門学校
674-8501 兵庫県明石市魚住町西岡 679-3

三浦真一、藤澤彰利
神戸製鋼所 技術開発本部 機械研究所
651-2271 神戸市西区高塚台 1 丁目 5-5

Measurement of gas permeability for MH-Fe particle mixture column bed

Yuichi Mitsutake and Masanori Monde
Saga Univ. Dept. of Mechanical Engineering
Honjomachi 1, Saga shi, Saga, 840-8502 Japan
Seiichi Tanaka

Akashi National College of Technology
Nishioa 679-3 Uozumimati Akashi shi, Hyogo, 674-8501, Japan

Shinnichi Miura and Akitoshi Fujisawa
Kobe Steel, Ltd.,

Takatsukadai, 1 - 5 - 5, Nishi-ku Kobe, Hyogo 651-2271, Japan

A transient method to measure gas-flow resistance has been developed for metal hydride fluidized bed and mixed fluidized bed of metal hydride and iron powder, which may be difficult for conventional one in which the gas-flow resistance has been measured under the steady state condition. The gas-flow resistances for metal hydride fluidized bed and mixed fluidized bed increase with increasing amount of hydrogen absorption into metal hydride.

Key Words : Transient measuring method, Gas-flow resistance, Fluidized bed, Metal hydride, Metal hydride and iron powder

1. 緒言

最近、水素吸蔵合金(MH)は可逆的な水素吸蔵・放出という性質を持つことから、燃料電池自動車における水素貯蔵用として近年研究が進められている。また、水素吸蔵合金には選択的な水素吸蔵ができるという機能もあり、水素精製システムの材料としても注目されるようになってきた。水素貯蔵や例えば、水素吸蔵合金を用いた精製システムでは、水素は精製反応塔内のMH充填層内で

熱化学反応を伴いながら通過している[1]。この熱化学反応を解析するためには、まず充填層内の充填状況の解析が必要となる。この解析に必要な物性値が通気抵抗であり、水素精製システムの場合共存不純物の影響もあるため性能評価において重要なファクターとなる。

ところで、充填層内の通気抵抗については、これまで多くの研究がなされている。たとえば、Kozeny - Carman は、粒子径が一定の粒子充填層内の層流流れに対して、次式を提案している[2-3]。

$$\alpha = k \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \left(\frac{6}{d_p} \right)^2 = \alpha(\varepsilon, d_p) \quad [1/m^2] \quad (1)$$

ここで、 k は kozeny 定数、 ε は空隙率、 d_p は粒子径である。式(1)は気体の物性値とは独立で充填層の形状パラメータのみによって決定される値である。

これまでの測定は、開放形で、かつ流体が与えられた充填層内を定常的に流れている条件下で行われている。しかし、水素が MH 微粒子充填層内を通過しているとき、水素は MH 合金に吸蔵され、その粒子の大きさが吸蔵量に伴って変化する。この結果、MH 合金充填層の空隙率が変化するため、式 (1) をそのまま適用するためには、MH 合金の粒径が変化しない状態、すなわち、MH 合金に水素を一定量吸蔵させた状況下で測定することが必要となる。このためには、出来るだけ圧力変化の小さい状況下、すなわち吸蔵量が変化しない状況下で、非定常的に、かつ速やかに通気抵抗を測定する方法を開発する必要がある。なお、MH 合金の通気抵抗は、MH の水素吸蔵量に伴って変化するという特性が、従来の通気抵抗特性と大きく異なっている点である。

そこで、本研究では、MH 充填層が一定量の水素を吸蔵した状態での通気抵抗を非定常測定する方法を提案し、充填層内の通気抵抗を測定した結果について報告する。

2. 通気抵抗の測定原理と測定手順

2.1. 測定原理

長さ L 、断面積 A の粒子充填層内を密度 ρ 、粘性係数 μ の気体が質量流量 \dot{m} で流れるときの圧力損失 ΔP は、一般に通気抵抗 α を用いて式(2)で定義される。

$$\frac{\Delta P}{L} = \alpha \mu \frac{\dot{m}/\rho}{A} \quad (2)$$

気体が一定の球形粒子の充填層内を層流で流れている場合、Kozeny-Carman の式 (1) と式 (2) を連立させ、圧力損失と質量流量の関係を求めることによって、 α を推定することができる。しかし、MH 合金の場合、非球形粒子でかつ水素吸蔵量 C の増加とともに膨張するため、空隙率 ε も変化する。更に、MH 合金は、吸蔵・放出サイクル中に粒子の微細化が生じ、ある回数以上のサイクルで微細化が生じなくなることが報告⁶⁾されている。従って、ここで測定される通気抵抗 α は水素吸蔵量 C の関数として取り扱うことが妥当、すなわち $\alpha(C)$ となる。

この結果、通気抵抗の測定は、MH 合金に水素を吸蔵させた状況下で、かつ測定中に吸蔵状態が近似的に変化しない状況下で測定する必要がある。換言すると MH 合金の水素吸蔵量は、温度と圧力の関数だから、通気抵抗の測定は温度と圧力の変化をできるだけ小さく保つ必要がある。

2.2. 通気抵抗の測定手順

図 1. に測定装置の概略図を示す。まず、系 1 (タンク 1 と MH カラム) は、 T_1 の恒温槽で一定に保たれている。一方、系 2 (タンク 2) は、温度 T_2 の恒温槽で一定に保たれている。系 1、2 は、縮切コックを介して接続されている。系 1 の初期圧力 P_{01} は、P-C-T 線図を用いて MH カラム内の MH 合金が所定の水素を吸蔵した状態に対応した圧力に設定する。一方、タンク 2 の圧力 P_{20} は、本測定での圧力測定精度を考慮して初期圧力差 $\Delta P = (P_{01} - P_{20})$ が 0.1 MPa となるように設定した。実験は、系 1、2 がそれぞれ平衡状態である状況下にコックを開いて、系 1 のタンク 1 から MH カラム、更にタンク 2 に水素を供給することによって開始される。そのときのタンク 1、2 の圧力変化を測定する。なお、実験中のタンク 1、2 内の水素温度は、恒温槽によって一定温度に保たれている。

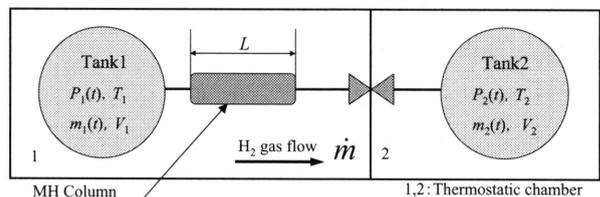


図 1. 実験装置

タンク 1 内の圧力 P_1 とタンク 2 内の圧力 P_2 の測定値から圧力差 $\Delta P = (P_1(t) - P_2(t))$ を求めると、式(2)よりカラムを流れる水素の質量流量 \dot{m} が式(3)で与えられる。そして、質量流量が理論的に決定あるいは推定されると式 (3) 中の残りの未知量 $\alpha(C)$ が決定される。

$$\dot{m} = \frac{P_1(t) - P_2(t)}{L} \frac{A}{\alpha(C) \mu} \rho \quad (3)$$

2.3. 質量流量の推定について

供試気体が水素であることから、試験圧力が 1 MPa 程度であれば、水素の圧縮係数は高々 1.0006 なので、水

素を理想気体と見なすことができる。さらに、タンク 1、2 は恒温槽内にあることからタンク 1 からタンク 2 に水素が流れている間、タンク内の水素は近似的に準静的等温過程と見なせる。従って、タンク 1、2 内の水素の状態方程式の時間微分式は式(4)、(5)となる。

$$\frac{dm_1}{dt} = \frac{V_1}{RT_1} \frac{dP_1}{dt}, \quad \frac{dm_2}{dt} = \frac{V_2}{RT_2} \frac{dP_2}{dt} \quad (4), (5)$$

さらに、タンク 1、2 の質量保存の関係は式(6)となる。

$$\frac{dm_2}{dt} = \dot{m} \left(= -\frac{dm_1}{dt} \right) \quad (6)$$

式(3)の質量流量は、式(4)、(5)、(6)からタンク内の水素圧力変化で与えられる。従って、式(3)、(5)、(6)より \dot{m} を消去すると、タンク 2 の圧力変化についての微分方程式(7)を得る。

$$\frac{V_2}{RT_2} dp_2 = \frac{P_1(t) - P_2(t)}{\alpha \mu L} A \frac{P_2(t)}{RT_2} dt \quad (7)$$

一方、式(6)にタンク 1、2 の状態方程式の時間微分式(4)、(5)を代入すると、 P_1 と P_2 の微分方程式(8)を得る。

$$\frac{V_2}{RT_2} \frac{dP_2}{dt} = -\frac{V_1}{RT_1} \frac{dP_1}{dt} \quad (8)$$

式(8)を $t=0 \sim t$ まで積分すると圧力 $P_1(t)$ と $P_2(t)$ の関係式(9)を得る。

$$P_1(t) = -\frac{V_2 T_1}{V_1 T_2} (P_2(t) - P_{20}) + P_{10} \quad (9)$$

ここで、 P_{10} 、 P_{20} はそれぞれタンク 1、2 の初期圧力である。式(9)を用いて、式(7)に含まれる $P_1(t)$ を消去すると、最終的に圧力 P_2 に関する微分方程式となる。その解は、式(10)となる。

$$\ln \left(\frac{1 - 1/P_2(t) \cdot B_2/B_1}{1 - 1/P_{20} \cdot B_2/B_1} \right) = -\frac{B_2 B_3}{\alpha(C)} t \quad (10)$$

ここで、 $B_1 \sim B_3$ は、いずれも初期値や測定装置固有のパラメータで、以下のような定数となる。

$B_1 = T_1 V_2 / (T_2 V_1) + 1$, $B_2 = T_1 V_2 / (T_2 V_1) P_{20} + P_{10}$, $B_3 = A / (L V_2 \mu)$
 従って、タンク 2 で測定された圧力変化を片対数グラフ上に式(10)を用いて整理すると、式(10)の関係は傾き $-B_2 B_3 / \alpha(C)$ を持つ直線で表される。得られた傾きを $-G (< 0)$ とすると、通気抵抗 α は、式(11)で与えられる。

$$\alpha(C) = B_2 B_3 / G \quad (11)$$

さらに、通気抵抗 α が求められると、式(10)よりタンク 2 の圧力履歴の予測値 $P_{2est}(t)$ が逆に推定され、式(12)で与えられる。

$$P_{2est} = \frac{B_2}{B_1 \{1 - (1 - 1/P_{20} \cdot B_3/B_2) \exp(-B_2 B_3 \cdot t / \alpha(C))\}} \quad (12)$$

2.4. 測定条件と測定範囲

図 1 の測定装置の寸法は、タンク 1、2 の体積 V_1 、 V_2 はそれぞれ $V_1 = 675.3 \text{ cc}$ 、 $V_2 = 577.0 \text{ cc}$ で、恒温槽の設定温度 T_1 、 T_2 はそれぞれ $T_1 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_2 = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ である。また、MH カラムの寸法は、長さ 62.8 mm、内径 7.8 mm である。AB5 型 MH 合金の水素吸蔵量 C は容量法を用いて求めた。通気抵抗の測定は、MH カラムに AB5 型 MH に鉄粉を混合させた混合充填層と MH のみを装填した MH 充填層に対して行われた。ここでは、MH + 鉄粉の混合充填層に対して行われた測定結果について詳細に説明する。MH への水素吸蔵量 C は、P-C-T 線図を用いて、恒温槽温度 T_1 とタンク 1 の初期充填圧力 P_{10} で調節し、目標圧力において系 1、2 の平衡状態を確認し、設定を完了した。通気抵抗の測定は、水素吸蔵量 0.16 H/M \sim 0.8 H/M の範囲で行われた。

3. 測定結果と考察

3.1. 圧力測定結果

測定の一例として、水素吸蔵量 $C = 0.14 \text{ H/M}$ での圧力測定結果を図 2 に示す。図 2 において、実線はタンク 1、タンク 2 の圧力履歴 P_1 、 P_2 を示し、破線は式(12)より求められた通気抵抗を用いて推定され圧力履歴 $P_{2est}(t)$ を示す。コックを開くと圧力が急激に変化し始め、200 s 以降ではほぼ平衡状態となっている。なお、測定開始に伴う圧力変化の発生時刻とコックの操作時刻が同

期していないので、測定開始時刻を設定するための基準が必要となる。しかしながら、弁開放直後からタンク 2 の圧力は、鋭く上昇せず緩やかな上昇でかつ圧力計の最小感度との関連から、測定開始時刻の設定にバラツキが生じやすかった。そのバラツキを避けるために、上昇率が最大となる時刻を非定常測定の開始時刻とした。すなわち、測定した $P_2(t)$ を時間に対して数値微分し、 $dP_2(t)/dt \rightarrow Max$ となる時刻を測定開始時刻 $t_0 = 0$ とした。なお、図 2. 中では、圧力 $P_2(t)$ の上昇率が最大値に到達する以前の時間は省略されている。

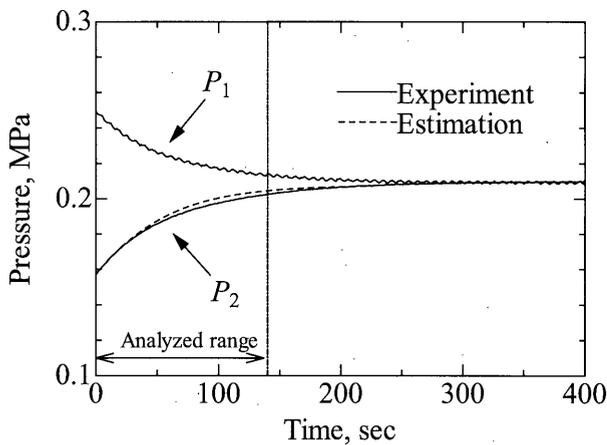


図 2. タンク 1 から 2 へ水素流入中の圧力変化 ($C = 0.14 \text{ H/M}$)

3.2. 通気抵抗の評価

図 3. 中の実線は、図 2. に示される $P_2(t)$ の測定値を式 (10) を用いて無次元圧力値としたときの値を時刻で整理した結果を示す。図 3. 中の実線で示されるように測定開始直後からある時刻まで、無次元圧力値の変化は良好な直線関係、すなわち式 (10) の関係が成立していることが分かる。また、恒温層内に設置されたタンク 1、2 内の水素温度は、測定中ほぼ一定に保たれていること、および測定中の変化が準静的等温過程で近似されることが分かる。しかし、150 s を経過した以降の無次元圧力値は、直線関係から徐々に下方に逸脱し、さらに乱れが生じていることが分かる。これは、 P_2 の圧力変化が非常に小さくなり、圧力測定の不確かさの影響が顕著となるためである。従って、測定終了時刻を決定するための基準を設定し、その時間内での無次元圧力値から式 (10) の左辺の値 (勾配) G を決定する必要がある。

そこで、測定終了時刻 t を $t = t_0 + n\Delta t$ とした。 Δt は圧力測定のサンプル周期、 n は解析に用いるデータサン

プル数である。適正なサンプル数 n 、すなわち測定終了時刻は、次のアルゴリズムで決定することにした。

まず、 $n = 2$ に対する仮の t_r を与えて、式 (11) から通気抵抗 α を計算し、その α と式 (12) から圧力 P_{2est} を計算する。そして、測定圧力 P_2 に対する P_{2est} の標準推定誤差 ε_P を式 (13) で求める。

$$\varepsilon_P = \sqrt{\sum_{i=0}^n \left(\frac{P_{2est}(t_0 + i\Delta t) - P_2(t_0 + i\Delta t)}{P_2(t_0 + i\Delta t)} \right)^2 / (n-1)} \quad (13)$$

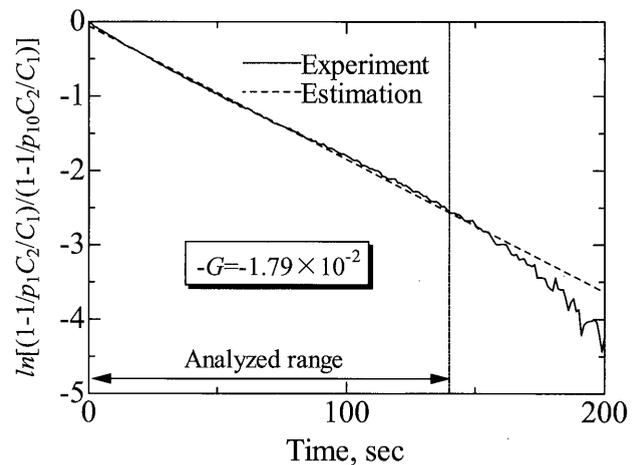


図 3. 測定圧力に対する無次元圧力変化 ($C = 0.14 \text{ H/M}$)

次に、タンク 2 の推定圧力の許容誤差 ε_{max} に対して、 ε_P が $\varepsilon_P < \varepsilon_{max}$ を満たす間、サンプル数 n を増加し、その都度、 α と ε_P の再計算を繰り返し行い、 ε_P が初めて ε_{max} を超えたときの n を測定終了時刻 t_r とした。本測定装置での圧力測定誤差を考慮して、許容誤差 ε_{max} を 5% と設定した。測定時間 $[t_0, t_r]$ で得られた n 個のサンプリング値を用いて最小二乗法によって図 3. 中の直線の勾配 (G 値) を決定した。更に、式 (11) から測定時間 $[t_0, t_r]$ での平均通気抵抗 α を算出した。

図 3. 中の破線は、上記の手法で決定された測定時間 $[0, 140 \text{ s}]$ の測定値 (実線上の値) を、最小自乗法であてはめた直線であり、その傾きは $G = 1.79 \times 10^{-2}$ であった。その結果、通気抵抗は $\alpha = 3.5 \times 10^{12} \text{ m}^2$ を得た。

また、図 2. に示されるように、推定された α 値から逆推定されたタンク 2 の推定圧力 P_{2est} は測定圧力 P_2 の変化と良く一致していることが分かる。

参考までに、 $\alpha = 3.5 \times 10^{12} \text{ m}^2$ と球形粒子の最密充填時の空隙率 $\varepsilon = 0.3$ に対して、粒子径 d_p を式 (1) より

$k = 4.8 \sim 8.6$ のとき、 $d_p = 30 \sim 40 \mu\text{m}$ 程度となる。水素放出後の MH 合金粒子の平均径は $30 \mu\text{m}$ 程度(図 5. 参照)であることから、粒子サイズがほぼ一致していることが確認された。

4. 通気抵抗の測定結果

4.1. MH 合金+ 鉄粉の混合充填層の通気抵抗

図 4. は、MH + 鉄粉の混合充填層に対して、本測定法で水素吸蔵量 $0.16 \text{ H/M} \sim 0.8 \text{ H/M}$ の範囲で測定された通気抵抗を水素吸蔵量で整理した結果を示す。測定は、各サイクルについて 3 回実施され、測定値のばらつき(相対標準偏差)は、6 % 以下であった。

図 4. から MH 合金+鉄粉混合充填層の通気抵抗は、水素吸蔵量に比例して増加していること、および吸蔵・放出のサイクルが増加すると大きくなるのが分かる。水素吸蔵量の増加に伴って、通気抵抗が増大する理由は、水素吸蔵によって MH 合金が膨張し、その結果として空隙率が減少するためである。すなわち、空隙率が、水素吸蔵量によって大きく変化し、それに伴って、通気抵抗が変化するというのが、MH 合金+ 鉄粉混合充填層の特徴である。

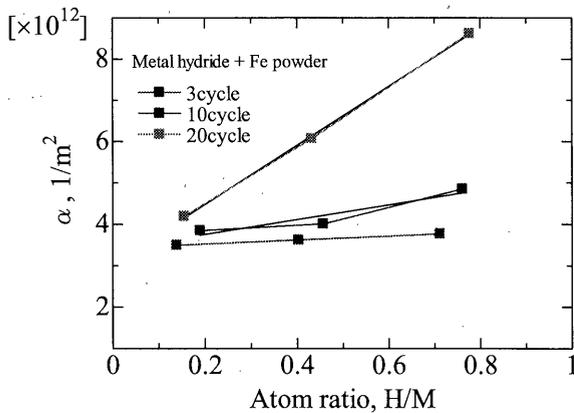


図 4. MH と鉄粉の混合充填層の通気抵抗の変化

ところで、図 5. は、佐賀大学で測定した MH 合金の粒子径と円径度の分布を示す[5]。図 5.(a), (b), (c) は、それぞれ活性化前、1 サイクル後、940 サイクル後の分布を示す。図 5.(a) は、活性化前の粒子径の分布が、約 $70 \mu\text{m}$ でピークとなっているが、図 5.(b) から 1 回の水素吸蔵・放出で、粒子径の分布が大きく変化し、微細化が生じていることが分かる。しかし、図 5.(b) と(c)を比較すると、水素吸蔵・放出サイクルの増加に伴う粒子径の平均値は、

活性化以降それほど大きく変化しないことが分かる。ただ、大きい MH 粒子は、サイクルの増加に伴って多少微細化していくことが示されている。このような状況から推定すると、サイクル数の増加に伴う通気抵抗の上昇は、混合充填層の形態形状変化に伴う結果と考える方がより妥当であると判断している。換言すると、通気抵抗の増加は、MH 合金の水素吸蔵による体積膨張によって空隙率が減少するためと考えられる。従って、MH 合金の充填層の通気抵抗を一般的に検討するためには、MH 合金が、水素を吸蔵量したとき、その体積がどの程度膨張するのかを今後検討する必要がある。

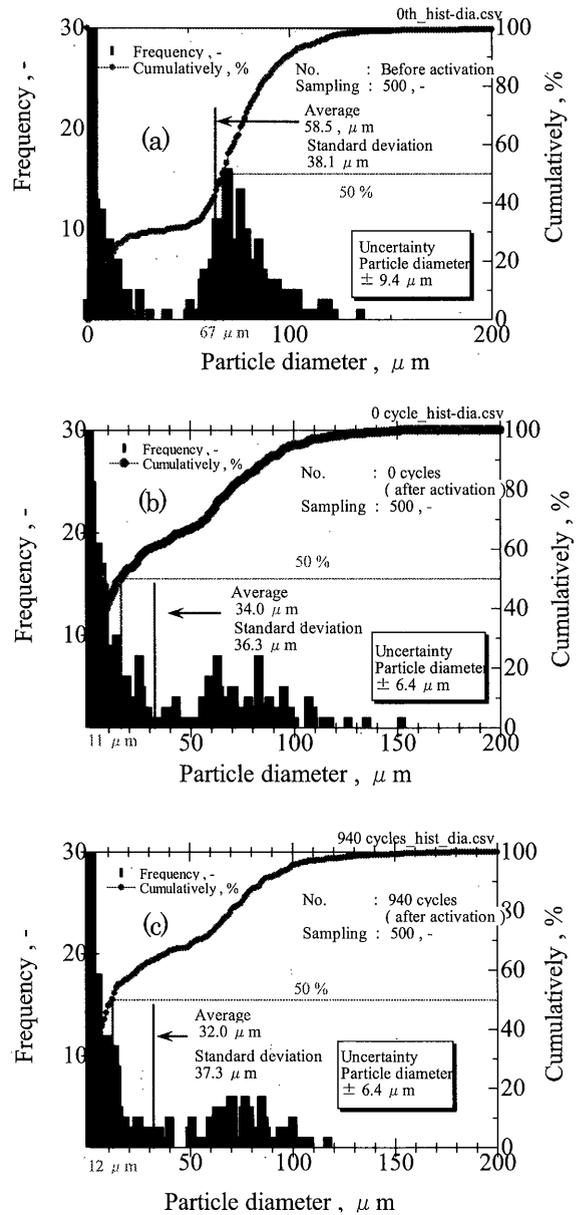


図 5. サイクル回数と平均粒子径及び円形度の関係 ((a) : 活性化前、(b) : 1 サイクル後、(c) : 940 サイクル後)

4.2. MH 合金充填層の通気抵抗

図 6 は、AB5 型 MH 合金充填層に対して、本測定法で水素吸蔵量 0.15 H/M ~ 0.84 H/M の範囲で測定された通気抵抗を水素吸蔵量で整理した結果を示す。測定は、各サイクルについて 3 回実施され、測定値のばらつき(相対標準偏差)は、8 % 以下であった。

図 6 から、MH 合金充填層の通気抵抗は、水素吸蔵量にほぼ比例して増加していること、および吸蔵・放出のサイクルが増加すると大きくなるのが分かる。この特性は、MH 合金+鉄粉混合充填層の通気抵抗特性と同じ傾向であることが分かる。

水素吸蔵量が小さい範囲では、MH 合金充填層および混合充填層に対する通気抵抗の値はほぼ同じ値となっているが、水素吸蔵量の大きい範囲では、MH 合金充填層の通気抵抗は、混合充填層の通気抵抗よりも値は数倍大きくなっている。これは、混合充填層では鉄粉の体積が水素吸蔵量に関係なく一定であることから、水素吸蔵量の増加に対して、空隙率の減少が MH 合金層に比較して少ないためと考えられる。

また、通気抵抗が、サイクル数の増加に伴って大きく変化していないのは、図 5 に示されるように活性化後、充填層の形態形状がサイクル数によって大きく影響されないためと考えられる。サイクル数によって通気抵抗が異なっているのは、測定毎に形態形状が多少変化しているためと考えた方が妥当である。

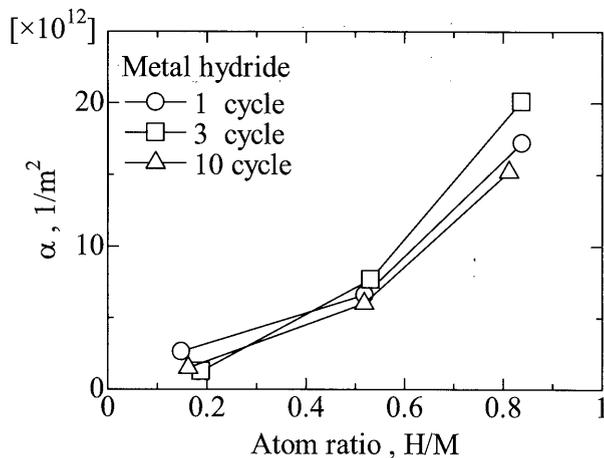


図 6. MH 充填層の通気抵抗の変化

5. 結 論

1. 充填層の通気抵抗を非定常的に測定する装置を開発

した。この装置によって、水素吸蔵合金層の水素吸蔵状態での通気抵抗を測定することが可能となった。

2. MH 合金+鉄粉の混合充填層やMH 合金の充填層の通気抵抗は、MH 合金の水素充填量の増加に伴って、大きく上昇する。
3. 水素吸蔵合金の通気抵抗は、水素吸蔵量によって変化し、供試水素吸蔵合金と鉄粉の混合充填層および水素吸蔵合金充填に対する通気抵抗は、それぞれ水素吸蔵量 0.16 H/M ~ 0.8 H/M の範囲で $\alpha(C) = 3.4 \sim 8.5 \times 10^{-12} \text{ 1/m}^2$ および $1 \sim 20 \times 10^{-12} \text{ 1/m}^2$ 程度である。

終わりに、本研究の遂行に協力頂いた佐賀大学大学院生 浅原佑介君に感謝する。

参考文献

1. Shinichi Miura, Akitoshi Fujisawa, et.al. "Hydrogen purification and storage system using Metal Hydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37 (2012), pp.2794-2799
2. Perry's Chemical Engineers Handbook, 7th Edition. 1997 (Ed: R. H. Perry, D.W. Green, and J. O. Maloney), McGraw-Hill, New York
3. 井伊谷鋼一編, "粉体工学ハンドブック", 朝倉書店, (1969), pp. 74 - 77
4. Keer, L. M., Knapp, W., and Hocken, R., "Resonance Effects for a Crack Near a Free Surface", *Transactions of the ASME, Journal of Applied Mechanics*, Vol. 51, No. 1 (1986), pp. 65-69
5. 伊藤潤, 水素吸蔵合金の物性値に及ぼす水素吸蔵放出サイクル回数の影響, 佐賀大学修士論文 (2009)