

金属水素化物を利用した太陽熱膜分離 システムの提案

A Proposal of Solar Energy Membrane Liquid Separation System Using Metal Hydrides

小 野 修 一 郎*
Shuichiro Ono

はじめに

著者の研究室の中心的テーマは、「エネルギー変換機能材料としての金属水素化物」である。従って、このテーマに関しては既にいくつかの解説を發表している。ここで改めて述べることは避けたいと思う。基本的な考え方については、参考文献(1)を読んでいただきたいし、金属水素化物の研究の全体的な様子では参考文献(2)が適当と思う。

しかし、全く予備知識なしでも困るので、チョットダケ融れさせていただく。金属水素化物のもつエネルギー変換機能とは、つまり、化学反応がもつ普遍的な機能に過ぎない。化学反応は一般に熱の吸収や放出を伴う。つまり、「熱—化学エネルギー変換機能」をもつ。化学反応の平衡圧は一般に温度により変化する。つまり、熱エネルギーや化学エネルギーを圧力に変換し、さらに動力に変換する機能をもっている。問題は反応の可逆性である。金属水素化物の熱分解反応は、固体の反応としては極めてよい可逆性を示し、実用的な「エネルギー変換システム」を構成し得る可能性をもっている。現在その応用として期待されているものは、水素の貯蔵輸送、熱貯蔵、ケミカルヒートポンプ、動力変換などエネルギー関連分野の多岐にわたっている。

今回は、それらのエネルギー変換機能を組み合わせた具体的な応用例として、「太陽熱や低質廃熱を利用した省電力型の浸透膜液分離システム」という新しいアイデアについて概念的な解説を試みる。全く不十分な内容になると思うが、むしろこの方が金属水素化物のエネルギー変換機能の理解に役立つかもしれないと考えている。

概 念

近年、省エネルギー技術の分野における膜分離技術への関心は高い。例えば、膜分離法による海水の淡水化技術や新しくは、バイオマス変換システムにおいて、エネルギーを消費するプロセスである。アルコール濃縮分離に膜分離を応用する試みなどが挙げられる。浸透膜分離プロセスを駆動するためのエネルギーは、加圧給液ポンプの所要エネルギーであり、そのエネルギー源は電力である。しかし、省エネルギーを目的とするシステムにおいて電力消費型プロセスは望ましくない。これから述べる新しいシステムの要点は、この加圧給液ポンプを駆動するエネルギーを、太陽熱や工場廃熱などの低質熱源から得るために、金属水素化物のエネルギー変換機能を利用したエネルギー貯蔵系、水素加圧系、動力変換系を組み合わせたメタルヒドライドシステムにより、高圧水素ガスを連続的に供給し、これを使った新しい形の加圧給液ポンプを駆動させる、電力を使わない膜分離システムを構成しようとするものである。

概念設計

このシステム概念図を図-1に示した。システムは大略、次の系に分けることができる。

- 熱源制御系
- 蓄エネルギー系
- 水素加圧系
- 発電系
- 加圧給液系
- 膜分離系

水素加圧系

金属水素化物を利用した動力変換システムは、ケミ

* 化学技術研究所エネルギー化学部第2課 課長

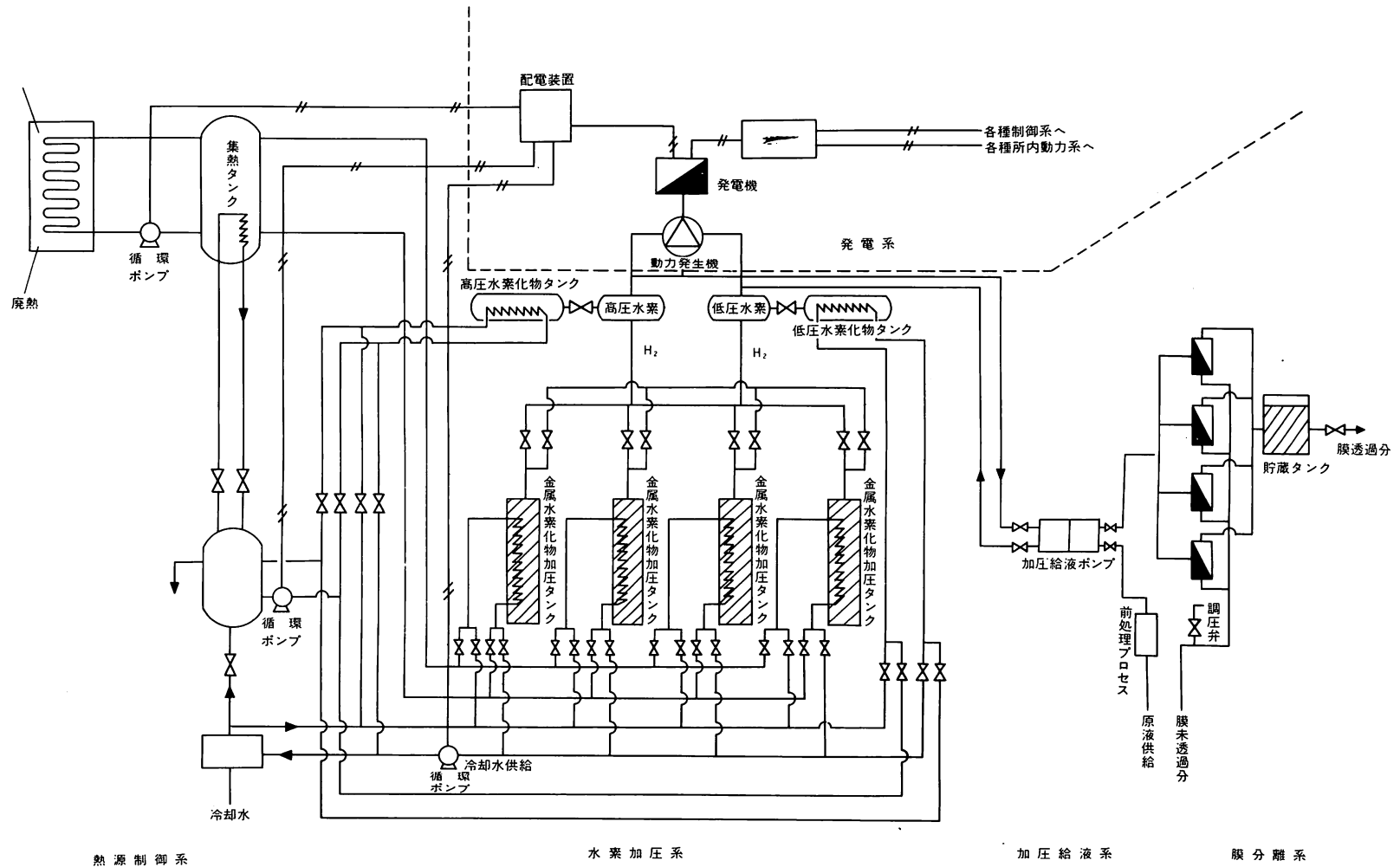


図-1 太陽熱を熱源とし、金属水素化物を利用した逆浸透膜による液分離複合システムの概念図

カルエンジンの名称で既に報告されている^{3) 4)}。試作した実験装置では、水素化物材料として、 LaNi_5 水素化物を使い、その平衡分解圧の温度勾配を利用して、常温と80°Cの温度間に15~20 atmの水素圧力差を得る。80°Cでの LaNi_5 水素化物の高温熱分解で生成した高圧水素は、動力変換系で仕事をした後低圧になって、再び水素加圧系に戻され、常温で LaNi_5 に吸蔵される。この場合の水素は動力変換媒体であり、消費されるものではない。実験的に得られた動力変換熱効率率はほぼカルノー効率の40%であった。このシステムに応用する場合は、高圧水素の圧力は、50~100 atmを目標にしているので、第2図の LaNi_5 水素化物の分解圧温度図からわかるように130~200°C程度の熱源温度が必要である。200°Cと常温との温度差を利用する場合、カルノー効率は $(200 - 30) / (200 + 273) = 0.36$ 、約36%となり、その40%とすると、14%程度の変換効率が期待される。得られた高圧水素は一部発電用で使用され、システム内の制御機器および循環ポンプを駆動する電力にまわされる。残りは、浸透膜分離系の加圧給液ポンプの駆動用を使用する。

蓄エネルギー系

このように低質で、かつ変動する入力エネルギーを安定した動力源として効率よく利用するためには、エネルギーの“溜め”がなければならない。金属水素化物の可逆的熱吸収分解反応を使う化学蓄熱システムについては、既に報告しており⁹⁾ その後も試作装置を使った動作試験が進められている。温度レベルに応じて水素化物材料を選ぶ必要があるが、このHHSシステム(Hydriding Heat Storage System)を水素加圧系の前におく形式が考えられるが、このシステムでは第一図の方が効果的であろうと思われる。この場合、エネルギーを溜めておく所は高圧水素系と直結している「高圧水素化物タンク」である。従って、熱源の入力が加圧給液ポンプの所要動力を超えている時の余ったエネルギーは高圧水素として高圧水素化物タンクに溜め込まれる。入力が加圧ポンプの動力を下まわるようになって、高圧水素化物タンクに水素がある間は、加圧ポンプの駆動が行われる。その間、水素が高圧系から低圧系へ移動するので、低圧水素系にも「低圧水素化物タンク」が必要である。

図-2に高圧水素化物タンク用及び低圧水素化物用の水素化物として夫々、 MmNi_5 系および LaNi_5 系を利用した場合の分解圧-温度図を示した。高圧水素系

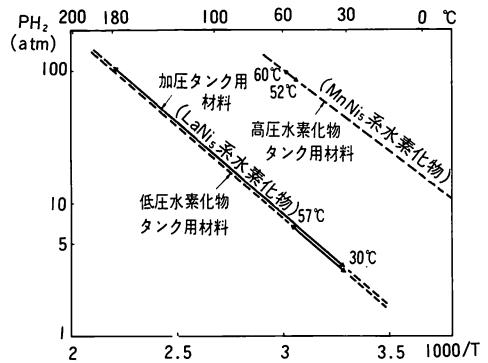


図-2 蓄エネルギー系における高圧水素化物タンク、低圧水素化物タンクの材料の平衡分解圧-温度図とその熱サイクル

について説明すると、高圧水素化物タンクも含めて、常時100 atm程度の高圧に保たれている。しかも、水素化物タンクの水素吸蔵放出は、相当の熱の放出、吸収を伴うものであるから、高圧水素化物タンク用の水素化物は、 LaNi_5 水素化物よりさらに分解圧の高いものでなければならない。 MmNi_5 系がその一つであるが、その平衡分解圧は、 Mm (希工類元素の混合物)の組成の違いにより変化し、又、 Ni に異種金属元素を一部置換することにより制御できる。従ってある程度任意の位置に平衡分解圧線を設定することが可能である。

第2図では60°C付近で、100 atmの平衡分解圧をもつよう設定されている。このような圧力の高い状態では、わずかの温度変化で平衡分解圧は大きく変化するから、60°C付近の数度の温度変化により高圧水素化物タンクに水素を入れたり出したりすることが可能になる。次に低圧水素化物タンクの基本的な状態について説明する。このタンクは、加圧系に入りきれない低圧水素を吸収して貯蔵しておくためのものであるから、冷却水温度において LaNi_5 水素化物と同程度の分解圧をもつ材料が望ましい。第2図では、水素加圧系と同じ LaNi_5 を使うように設計されている。貯蔵されていた水素をタンクから放出する場合は、多少加熱することが必要である。

このように、高圧水素化物タンクと低圧水素化物タンクは、ほぼ同じ水素吸蔵能をもち、60°Cから冷却水温度のごく低質の熱エネルギーによりエネルギー貯蔵システムとして機能するよう設計することが可能である。最大水素吸蔵量は、入力熱エネルギーの変動の様子によって適当な値に設定され、金属材料の量は有効

水素吸蔵量 ~ 1 .wt%から求められる。そのシステムの駆動に必要な低質エネルギーの量は、タンクから水素を放出させる時の吸熱反応への熱供給により決められる。その理論熱量は、 ~ 7 Kcal/ H_2 1モルから推算できる。

以上、このシステムでは全体として、200℃レベルの比較的高質の熱エネルギーの効率的利用が主目的であり、60℃以下の低質熱エネルギーは、そのための補助的エネルギーとして考えられている。

図-2について水素加圧タンク、高圧水素化物タンク、低圧水素化物タンクの中の各材料について、その温度平衡分解圧の変化から、水素吸蔵放出サイクルを説明する。

水素加圧タンクの $LaNi_5$ 材料は、30℃で水素を吸蔵し、180℃で放出するサイクルを繰り返し、30—180℃の大きな熱サイクルを行う。30℃および180℃の分解圧は、3 atm および 100 atm である。反応を連続的に進行させるためには、ある程度の圧力差が必要であるから、高圧系の圧力は 100 atm より若干低く、低圧系の圧力は 3 atm より若干高く保たれる必要がある。どの程度の差圧をとればよいかは、反応速度の問題であるが、ここでは、今適当に高圧系の圧力を 90 atm、低圧系の圧力を 5 atm と設定しておく。

まず、高圧水素化物タンクは、90 atm の水素を吸蔵しなければならぬから、吸蔵時のその中の水素化物の分解圧は、それより低く保たれなければならない。仮に 80 atm と仮定しよう。この圧力に相当する温度は 52℃である。放出時には 90 atm より高い分解圧を必要とするが、100 atm と仮定するとその温度は 60℃である。従って高圧水素タンクを駆動させるには、その中の材料をわずか 52—60℃の熱サイクルでよいことになる。これは平衡分解圧の高い材料を選んだ結果である。

低圧水素化物タンクについては、5 atm の水素に対して吸蔵・放出を制御する為には、3—7 atm 程度に温度を振らせることになる。これは 30—57℃の熱サイクルに相当する。つまり、高圧水素化物タンク、低圧水素化物タンクは両方とも 60—30℃の熱サイクルで作動することがわかる。100 atm レベルの高圧加圧系の蓄エネルギー系の駆動熱源は材料を適当に選べば、60℃レベルで充分間に合うことがわかる。

最後に、反応速度について述べておく。Boser は、 $LaNi_5 - H_2$ 系について 0—90℃で実測し、反応速度は平衡分解圧との圧力差に比例し、その速度定数は 7.6 Kcal / mol H_2 の活性化エネルギーをもつと報告

している⁵⁾。そのまま 180℃まで外そうとしたらその反応速度は極めて大きくなり、高圧水素化物タンクの作動にはわずかの圧力差で充分という結果になる。しかし、このような高圧での反応速度の充分なデータはなく、 $Mm Ni_5 - H_2$ についても、 $LaNi_5 - H_2$ 系の類似の特性を示すと予想されているだけで、データはまだ不充分である。

熱源制御系

太陽熱や工場廃熱のような高温側熱源と低温側熱源である冷却水を集熱し、温度レベルを調節して加圧系蓄エネルギー系へ伝熱管を通して供給するための系である。加圧系へは 180℃と 30℃、蓄エネルギー系へは 60℃と 30℃の熱を供給する必要がある。詳細については、ここでは触れないことにする。

加圧給液ポンプ

ここがこのシステムの中心的な系であり、要点は、100 atm レベルの高圧水素を使って、同レベルの「加圧給液ポンプ」を駆動させ、かつ圧力の下がった水素を元の加圧系に戻すことにある。このような機能をもつ循環ポンプの形式はいくつかの可能性があるが、「ケミカルエンジン」の変換効率の実験で使用したピストン形式について説明する。

図-3にその模式図を示す。シリンダー L は、気密な可動の隔壁 K によって仕切られ、左側は水素系、右側は液系にバルブ A、B および C、D によって連結されている。液をシリンダー内に吸引するときは、バルブ B、D が開き、バルブ A、C が閉じて、隔壁 K は右の側に移動する。次にバルブ B、D が閉じて、バルブ A、C が開き、高圧水素がシリンダー内に導入され、液は高圧液系に導入される。バルブ A、B、C、D を周期的に自動開閉することにより、断続的な高圧給液ポンプとして作動する。連続的な流量を得るためには、複数個のシリンダーを並列するなり、バッファータンクを入れるなどの工夫が要るし、又、水素系と液系の気密を完全にするためには、隔壁にもそれなりの工夫が要求されるが、基本的に図に示したような加圧給液ポ

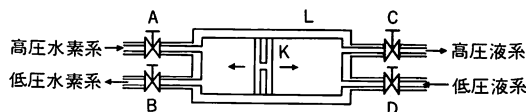


図-3 ピストン式加圧給液ポンプ

ンプが可能である。

浸透膜液分離系

この系の詳細な説明がこの論文の目的ではないので、適当な文献を参考にさせていただきたい。具体的な目標としては、「海水又はかん水の淡水化システム」がある。塩分濃度により必要な水圧が異なるが、海水の場合50 atm以上の圧力を必要とされている。そして、所要エネルギーの約70%を占める海水の加圧と循環の動力源を、このシステムでは低質の熱エネルギーによってまかなうことが可能である。勿論、このシステムの経済性については、まだ明らかになっていない訳ではなく、今後の各要素技術の実験的検討を待たなければならない。また、類似の海水淡水化システムとして、「太陽光発電—蓄電池—膜分離」のようなシステムとも経済性について比較検討されるべきであろう。

もう一つの可能性として、「バイオマス変換利用技術」への応用が筆者の興味をそそる課題である。バイオマス資源をアルコール発酵させて得られるエチルアルコールを含む水溶液からアルコール分を分離する方法が、エネルギーバランスの点から改良しなければならない技術といわれている。従来行われている方法は、蒸留法であるが、これがアルコール製造プロセスの中で最もエネルギーを消費する過程である。そして、これに代わる新しい方法として、逆浸透膜分離が検討されている。これはまだ技術開発の基礎段階であり、新しい分離膜の開発が最も決定的な部分になるが、この場合にも、分離プロセスに電力のような良質エネルギーでなく、低質熱エネルギーを使用できれば、本来、低質エネルギーの質的改善が主目的であるバイオマス変換利用技術の有効性がさらに高められると期待される。

発電系

「ケミカルエンジン」の開発研究の中で、現在300ワットの発電システムを試作中であるが、これは100℃以下の熱源温度を対象にしたもので、得られる高圧水素は20 atm以下である。ここで議論しているシステムでは100 atm程度の高圧水素を考えているため、ケミカルエンジンの実験データがそのまま適用できるとは限らない。試作中の動力変換装置はピストンシリンダー形式のものであり、小規模のものにはよいが、規模が大きくなるとタービン形式の方が有効と考えられる。

おわりに

以上、金属水素化物のエネルギー変換機能を多面的に活用した膜分離システムについて、各要素技術の概念的説明を行ったが、実験装置の規模や経済効率については全く触れなかった。残念ながら、まだその段階ではないし、著者の力では責任ある解説はできそうにないからである。

いずれにしても、このような新しい不確定要素の大きい要素技術の組み合わせであるシステムを開発する場合、むやみに全体的な装置の試作やその経済評価を急ぐことは、研究費の無駄になる危険が大きい。まずシステムは各要素技術の組み合わせであることを認識して、一つ一つの要素技術を実験的にきちんと押えることが先決と言える。

参考文献

- 1) 小野, 化学工業, 31, 490-494 (1980).
- 2) 小野, 大角, セラミックス, 14, 339-357 (1979).
- 3) K. Nomura, Y. Ishido, S. Ono, Energy Conversion, 19, 49-57 (1979).
- 4) S. Ono, "Solar Hydrogen Energy Systems" ed. by T. Ohta, Pergamon Press (1979) p.193-224.
- 5) S. Ono, M. Kawamura, Y. Ishido, E. Akiba, S. Higanogano, Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conference, Tokyo (1980) p.937-943.
- 6) O. Boser, J. Less-Common Metals, 46, 91-99 (1976).

