

■ 技術報告 ■

粉体の熱伝導(II)

— C H P用無機塩 —

Thermal Conductivities of Powders (II) — Some Inorganic Salts Powders for CHP —

田尻 耕治*・松原 弘美*・朝比奈 正*・小坂 岑雄**
 Koji Tajiri Hiromi Matsubara Tadashi Asahina Mineo Kosaka

1. まえがき

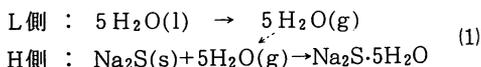
粉体層の熱伝導率は、充填層反応器の設計をはじめとして、食品、セラミック、肥料など粉体を取扱う各種の工業で必要とされるが、これまでに蓄積されたデータは比較的少ない。

本報告では、最近省エネルギー技術分野で注目を浴びているケミカルヒートポンプ(CHP)¹⁾²⁾に関し、ここでの使用が検討されている、いくつかの無機塩(類似の塩を含む)粉末について、熱物性の検討を試みた。後述するように、本報の測定条件は実際のCHPの条件と少し異なるが、設計の基本となる諸データの乏しい現状では、近似的な本報告の数値も大いに有意義と考えられる。

2. CHPの概説¹⁾²⁾

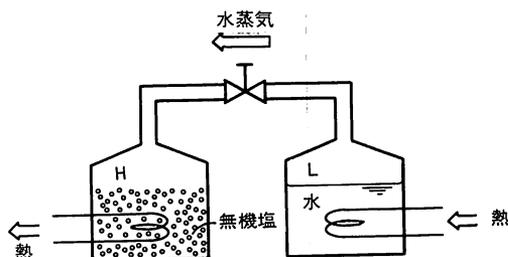
図-1に示すような、二つの密閉容器が互いに連結できるようにしており、H側容器にはある化学物質(一例としてNa₂S), L側容器には化学物質と反応しうる揮発性液体(例えば水)がはいっている構造を考える。系内の空気を排気してから中央のバルブを開くと、L側容器では水がさかんに蒸発し、連結管を通してH側容器に入り、ここで化学反応を起こす。

これを化学式に書けば、

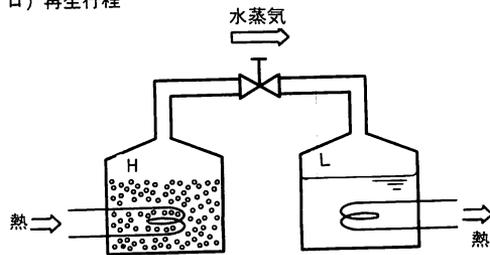


となる³⁾。L側容器では水の蒸発熱が奪われるため温度が低下するが、H側容器は化学反応熱のため温度が上昇する。それゆえ、L側を冷房(冷凍)用熱源として、またH側を暖房用熱源として、それぞれに利用できる。このことは、L側からH側に熱エネルギーを汲み上げたのと等価の効果を生み、CHPの名称もここか

イ) 昇温・冷凍行程



ロ) 再生行程

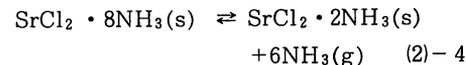
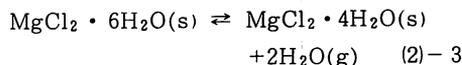
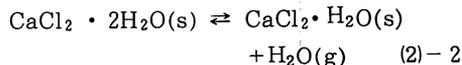
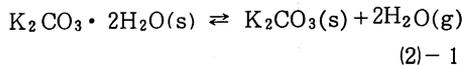


H: 高温側, L: 低温側

図-1 ケミカルヒートポンプの説明図

ら来ている。図中のバルブを開かない限り反応は起こらないから、CHPはまた、蓄熱の手段としても有望視される。反応終了後は、図-1ロ)のように工業廃熱や太陽熱でH側容器を加熱し、化学物質の再生を行う。

CHPに利用可能な反応はいくつか考えることができ、一例として次のようなものがある⁴⁾。



このように、塩の水和物やアンモニア化物の生成・分解反応がCHPの候補⁵⁾となっている。(2)式から明らかのように、ここでは、固体が粉末として反応や伝熱

* 名古屋工業技術試験所金属材料工学課

〒462 名古屋市北区平手町1-1

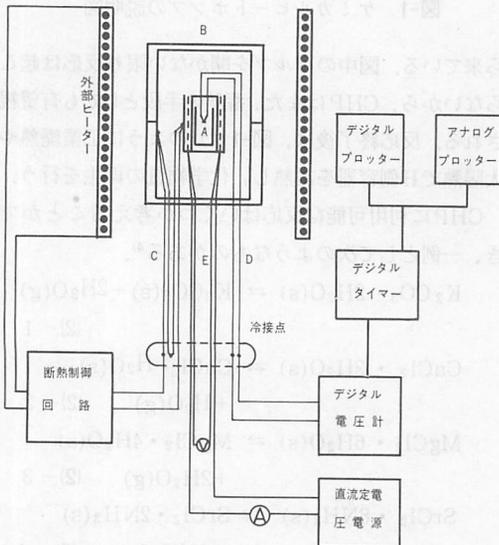
** 名古屋工業技術試験所金属材料工学課長

に関与しており、CHPの具体的設計には、これらの粉体層の熱伝導率[有効熱伝導率……粉体(=粉末の集合体)としての熱伝導率、有効熱拡散率と熱拡散率の関係も同じ。]が不可欠の基礎データとなってくる。

3. 実験装置と試料

熱拡散率の測定装置と操作法については、前報⁶⁾で詳細に述べたので省略する。供試試料はすべて市販試薬を用い、真空乾燥器中で150℃、4時間以上保持し、乳鉢で軽く磨砕してから熱拡散率測定容器に充填した。試料の多くが吸湿性のため、粒度に関する情報は得られていない。測定は、主に窒素、アルゴン1.0気圧(abs.)の雰囲気で行い、一部の実験にはヘリウムを用いた。

比熱 C_p の計測には、真空理工(株)製の断熱走査形熱量計を使用した。本器のブロック構成を図-2に示す。試料は小容器Aに納められており、これを内部ヒーターに一定電力を与えて加熱する。このとき、熱リークを生じさせないために、外部ヒーターにより外容器BをAと同じ温度に加熱する。AとBの温度差は12対の断熱用熱電対によって検知され、SCR電源により外部ヒーター電力を精密に制御している。試料の温度は熱電対Dにより取出され、これが一定の温度上昇(例えば5℃ステップ)を示すのに要した時間 Δt を、その温度とともに出力するようにしてある。試料重量をM(g)、内部ヒーターへの入力にE(W)とすると、



A : 試料容器
B : 外部容器
C : 断熱用熱電対
D : 試料測温用熱電対
E : 内部ヒーターリード

図-2 断熱走査形熱量計の回路ブロック

$$C_p = [E(\Delta t_s - \Delta t_0)] / (M \cdot \Delta \theta) \quad (3)$$

から比熱 C_p が計算される。ここで

Δt_0 : 空容器で測った時間 (s)

Δt_s : 試料を入れて測った時間 (s)

$\Delta \theta$: 温度ステップ (°C)

である。実際には微小な熱リークが避けがたいため、比熱のよく知られたコランダム粉末を標準とし、装置定数を求めて補正を行う。本実験範囲での補正量は1~3%であった。測定雰囲気はアルゴンとした。参考のため、装置の主要部を図-3に示す。

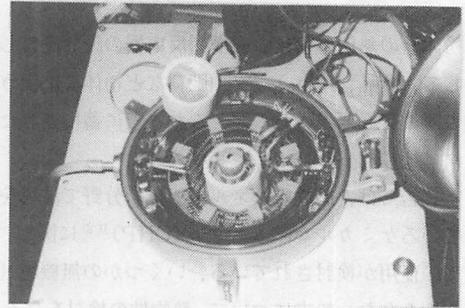


図-3 断熱走査形熱量計の主要部分

4. 実験結果

4.1 有効熱拡散率, $\bar{\alpha}$

本報で計測した無機塩は以下のとおりである。

KCl, K_2CO_3 , LiF, Na_2S , $CaSO_4$, $CaCO_3$,
 K_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaCl, Na_2SO_4 , $MgSO_4$

上記のすべてがCHPに使用できるわけではないが、類似のイオン結晶粉末として取りあげてみたものである。

雰囲気ガスを窒素として、前報⁶⁾と同様にして粉体の有効熱拡散率 $\bar{\alpha}$ を測定した。結果の一部を図-4に示す。また、アルゴンを使用した場合の結果の一部を図-5に示す。同一試料でもアルゴンを使用した場合にはいくらか低い $\bar{\alpha}$ の値が得られた。このことについては後に考察する。多くの粉末がほぼ同程度の $\bar{\alpha}$ 値を示した中で、塩化物が少し高い数値となった。その理由は明らかではないが、これらの結晶粉末が比較的コンパクトで内部気孔などを含まないことが一因と考えられる。

4.2 比熱, C_p

断熱走査形熱量計による測定結果の一部を図-6に示す。図示したように、KClについて本測定と文献値⁷⁾の一致は満足すべき程度である。前報⁶⁾で用いたレンガ粉などの工業用粉末試料についても測定結果の一部

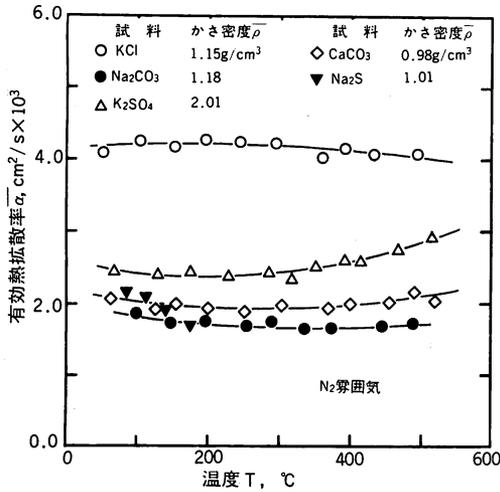


図-4 無機塩粉末の有効熱拡散 $\bar{\alpha}$ (窒素雰囲気)

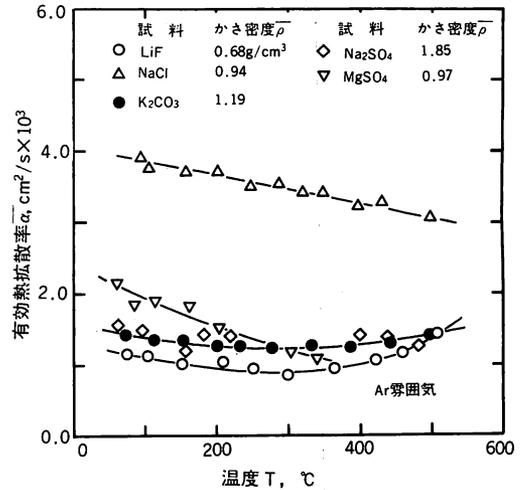


図-5 無機塩粉末の有効熱拡散率 $\bar{\alpha}$ (アルゴン雰囲気)

を同図中に示してある。なお、吸湿性の強い粉末では110~140°Cに水の放出によるピークが発生することがあった。また、Na₂SO₄では240°C付近に変態によるピークが発生するほか、文献⁷⁾より約7%大きいC_p値が与えられた。

4.3 かさ密度, $\bar{\rho}$

上記の図-4と図-5中に示した試料のかさ密度は、熱拡散率測定用容器の計算される容積と、その中に充填された試料重量から算出した値である。しかし、容器の試料孔が小さく、熱電対等が付属しているため、強い振動は与えられなかった。このため、十分な充填が得られたとは考えにくい。そこで次のように実験を行った。

100cm³のガラス製メスシリンダーに、既知重量の粉末を軽く積み上げるように充填し、体積を測る。次にメスシリンダーを約5cmの高さから机上に落下させ、再び体積を測る。これを、かさ密度が変化しなくなるまで繰返した結果が図-7である。

図中矢印で示したのが、図-4・図-5に示すかさ密度であり、これらは落下回数∞の場合より常に小さい。すなわち、 $\bar{\alpha}$ の測定は必ずしも十分な充填が得られないままで行われたことになる。しかし実用のCHPでは、反応気体の流通のためにいくらかの空隙が必要とされるものと推測されるので、本報では図-4、図-5中のかさ密度を用いて議論を進める。

4.4 有効熱伝導率, $\bar{\kappa}$

前報で説明したように、測定された物性値⁷⁾間には、

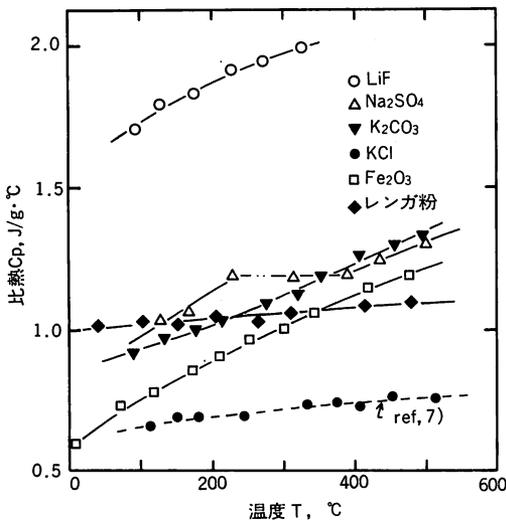


図-6 試料の比熱C_pの測定結果(破線は文献値⁷⁾)

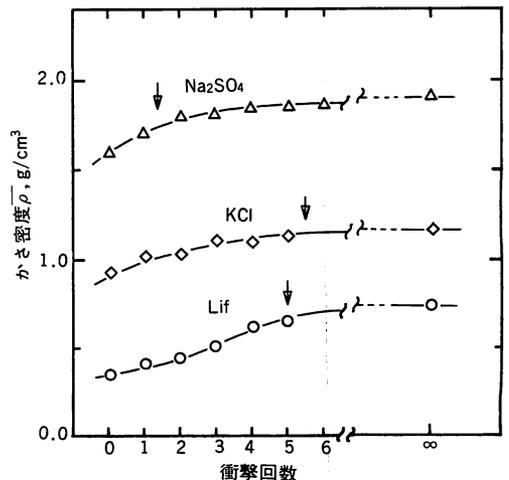


図-7 かさ密度 $\bar{\rho}$ の変化(矢印は $\bar{\alpha}$ の測定時)

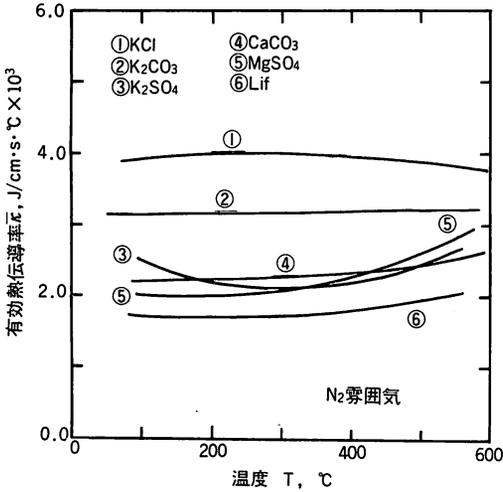


図-8 試料の有効熱伝導率 \bar{k}

$\bar{\alpha} = \bar{k} / C_p \cdot \bar{\rho}$ という関係があり、上記の諸データから有効熱伝導率 \bar{k} が評価できる。このような計算の結果を一部ではあるが図-8に示した。本図は主として窒素雰囲気下のデータであり、アルゴンではいくらか小さい数値となった。いずれの場合も、 \bar{k} の温度による変化は比較的小さかった。

5. 考 察

5.1 粉体の充填率と \bar{k} との相関

4.4項で求められた粉体の有効熱伝導率 \bar{k} (窒素雰囲気, 300°C) と試料の充填率 P_c (=かさ密度 / 真密度) との相関を図-9に示す。ここに、かさ密度は $\bar{\alpha}$ 測定時の値をとり、真密度には文献値⁹⁾を採用した。また、前報⁶⁾で測定したいくつかの粉体についても同図中に示した。前報の試料は工業製品が多く、真密度は不明なので、ブタノール浸液法で簡単に測定した。 C_p は本報で述べた装置で測定を行った数値を採用した。

図-9に示されるように、粉体の \bar{k} に及ぼす充填率 P_c の影響は明白である。これに対して、物質・粒度の影響は比較的小さいものと考えられた。ちなみに既報¹⁰⁾では、物質の熱伝導率が非常に大きいアルミニウム等の金属粉を測定しているが、得られた $\bar{\alpha}$ 値は本報と大差ないものであった。

5.2 共存気体による差異

二・三の粉体試料について、アルゴン、窒素およびヘリウム雰囲気中で測定を行った。得られた結果を図-10に示す。この図の横軸は共存気体の熱伝導率に合わせてある。図からわかるように、粉体の \bar{k} は共存気体の熱伝導率にも大きく影響される。

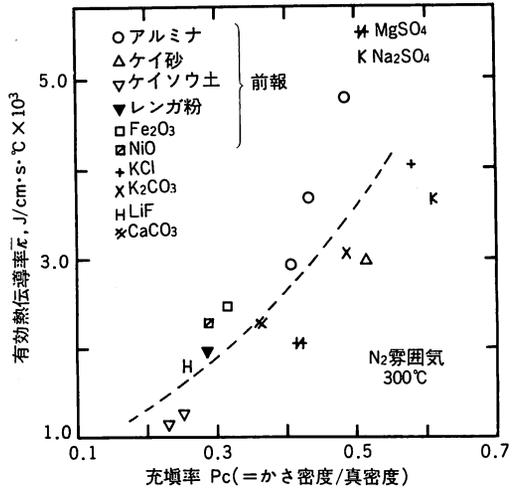


図-9 粉体の P_c と有効熱伝導率の関係 (300°C) (前報⁶⁾ のデータを含む)

粉体層がかなり多量の気相を内包している(充填率 P_c が小さい)ことから、図-10はある程度予想される結果と言えるが、CHPの実条件を考えると、さらに検討を進める必要がある。

参考のため、前報で用いたレンガ粉についても共存気体を変化させた測定を行い、その結果も図-10中に示した。同様の傾向となることがわかる。

5.3 CHPでの熱伝導

さきに図-1で説明したように、CHPでは粉体が化学反応により発熱して外部に熱を供給する過程(図-1イ)と、外部から熱を供給されて分解する過程(図-1ロ)

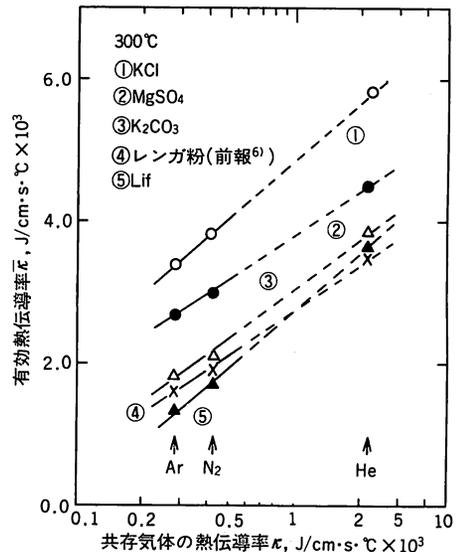


図-10 粉体の有効熱伝導率 \bar{k} に及ぼす共存気体の種類の影響

とがある。いずれの場合も熱と同時に物質（この場合水蒸気）の移動が同時に起こるので、その取扱いはかなり複雑とならざるを得ない。

ちなみに、400 K ($K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ の分解実用温度)における、共存する水蒸気の熱伝導率¹¹⁾は 0.26×10^{-3} J/s·cm·Kであり、この値は570 Kにおけるアルゴンの値 0.29×10^{-3} に近い。それゆえ、気相が静止していると仮定できる限りでは、アルゴンを用いた数値でもある程度の近似は可能であろう。ただし、あくまで近似値であるので、実条件と合致させるためには新たな測定装置の工夫が必要であり、目下、その準備を進めている。

6. まとめ

ケミカルヒートポンプ (CHP) への利用が検討されつつある無機塩粉末について、当所で試作した測定装置により有効熱拡散率を測定し、有効熱伝導率を導いた。データに及ぼす粉体の充填率および共存気体の影響について検討を加え、CHPの実条件と比較して議論した。

謝 辞

本実験には、一部大同工業大学学生、谷口圭三君の協力を得た。記して感謝する。

引用文献

- 1) 田尻耕治ほか；冷凍，60，No.687，32(1985)，など特集記事「ケミカル・ヒートポンプ」
- 2) 亀山秀雄；本誌，5，No.6，55(1984)。
- 3) 機械システム振興協会；システム開発報告書，58-10，(昭和59年3月)
- 4) M. A. Stanish and D. D. Perlmutter；Solar Energy，26，333(1981)。
- 5) 架谷昌信ほか；「'86 新テクノロジーシンポジウム資料」，能率協会，東京，(昭61年1月)，p.I-29。
- 6) 田尻耕治ほか；本誌 7，No. 5 p.79 (1986)。
- 7) 日本化学会編；「化学便覧」基礎編 II，丸善，東京，p.743。
- 8) 飯田嘉宏，重田治彦；機械学会論文集，47，No.415，470(1981)。
- 9) CRC；“Hand book of chem. and phys.”，Chemical Rubber Co.，(1969)，p. B-172。
- 10) 小坂岑雄ほか；名工試報告，28，No.8，73(1979)。
- 11) Y. S. Touloukian et al.；“TPRC Data Series”，vol.3，Prenum, New York，(1970)，p.64。

