

■ 技術報告 ■

# 水素吸蔵合金を利用したコンプレッサ式とヒートポンプの特性

## Properties of Compressor Heat Pump System Utilized Hydrogen Storage Alloy

畑中 基秀\* · 竹田 晴信\*\* · 相原 道尚\*\*\*  
 Motohide Hatanaka Harunobu Takeda Michihisa Aihara

### 1. まえがき

水素吸蔵合金は、合金中に水素を貯蔵する機能ばかりではなく、エネルギー変換機能や水素の選択吸収等の多くの機能を持っており<sup>1)</sup>、将来の二次エネルギーとして注目されている水素の利用技術にかかせない材料として期待が大きい。そこで、より性能の良い安価な合金の開発、およびその利用技術の開発が盛んになされてきた<sup>2)3)</sup>。その利用技術の一つである水素吸蔵合金を媒体とするヒートポンプは、熱エネルギーを取り出すための水素の移動方式によって、熱エネルギーを利用する方式（以下熱駆動式ヒートポンプと称する。）と機械エネルギーを利用する方式（以下コンプレッサ式ヒートポンプと称する。）とに大別される。熱駆動式ヒートポンプは、他の媒体を利用するヒートポンプと同様に実施例も多く、実証プラント等も多数建設されており、その報告もなされている<sup>4)5)</sup>。一方、コンプレッサ式ヒートポンプは、圧縮機の動力エネルギーにより、少ない低温熱源から効率的に熱をくみ上げることが可能である。すなわち、熱駆動式ヒートポンプは、熱源として二種類の温度を持つ多量の熱量（排熱）が必要となるが、コンプレッサ式ヒートポンプは、一種類のより低温で少量の熱源から熱をくみ上げられる特徴を有している。著者らは、このコンプレッサ式ヒートポンプの特色から水素吸蔵合金利用ヒートポンプの利用分野の拡大・普及の可能性に着目し、本システムの開発および改善を行ってきた<sup>6)</sup>。そこで、本稿では水素吸蔵合金を利用したコンプレッサ式ヒートポンプシステムにおける性能改善について報告する。

### 2. ヒートポンプに求められる水素吸蔵合金の特性

水素吸蔵合金を媒体とするヒートポンプでは、合金の水素化特性がヒートポンプの性能を左右する最も大きな因子となる。したがって、より優れたヒートポンプを製造するために合金に求められる性能としては、単位合金重量当りの水素移動量が大きいこと、反応速度が大きいこと、ヒステリシスおよびプラトー特性に優れていること、熱源温度に応じ自由に平衡解離圧を調整できること、数万回の水素吸・放出の繰返し後も性能が劣化しないこと、および合金が安価であることなどが挙げられる。これらの観点から、当社では冷暖

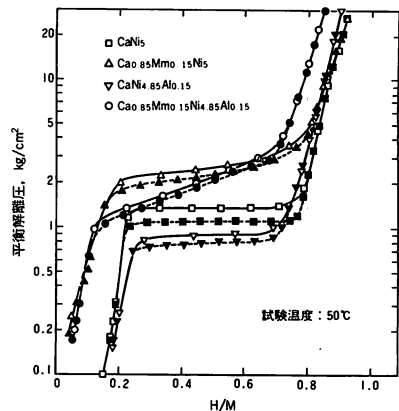


図-1 CaNi<sub>5</sub>およびCaMmNiAl系合金のP-C-T線図

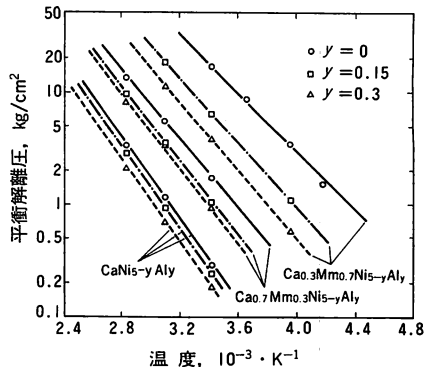


図-2 CaNi<sub>5</sub>およびCaMmNiAl系合金のP-T線図

\*\*\*\*\* (株)日本製鋼所開発技術本部MH製品プロジェクトチーム  
 〒100 東京都千代田区有楽町1-1-2

房用ヒートポンプに適應する合金の開発を行い、安価で優れた水素化特性を示すCaNi<sub>5</sub><sup>7)</sup>をベースとし、平衡解離圧の自由な調整およびCaNi<sub>5</sub>の欠点の一つである耐久性能<sup>8)</sup>の改善を目的とし、CaNi<sub>5</sub>にMmおよびAlを同時添加したCaMmNiAl四元系水素吸蔵合金を開発した<sup>9)</sup>。

CaNi<sub>5</sub>およびCaMmNiAl四元系合金の圧力-組成-等温線図(P-C-T線図)を図-1に、また平衡解離圧-温度線図(P-T線図)を図-2に示す。これらの図に示されるように、MmおよびAlを添加することにより、プラトーの傾きは僅かに大きくなるものの、水素吸蔵量およびヒステリシスともに変化はない。また、これらの量を適度に添加することにより、冷暖房ヒートポンプの温度範囲をカバーする、広い温度領域で自由に平衡解離圧を調整することが可能である。また、CaNi<sub>5</sub>は劣化が著しい合金であるが、MmおよびAlを添加することにより、この特性は大きく改善されており<sup>10)</sup>、ヒートポンプに適した合金といえる。

3. コンプレッサ式ヒートポンプの特性

3.1 コンプレッサ式ヒートポンプの原理とシステム構成

水素吸蔵合金を用いたコンプレッサ式ヒートポンプは、合金への水素吸収および放出をコンプレッサにより強制的に行うことを特徴とするものである。図-3にその原理を示すように、コンプレッサの吐出側、吸込側にそれぞれ合金が充填された容器が接続され、コンプレッサが作動すると、吐出側に接続された容器の圧力は上昇し、合金は水素を吸収し発熱する。逆に吸込側の圧力は下降し、合金は水素を放出し吸熱する。本ヒートポンプは、この反応熱を暖房・給湯もしくは冷房に利用するもので、バルブの操作により、水素の移動量が所定量に達した時点で、吐出側・吸込側の容器を切り替えることにより、連続的に熱の取り出しが可能となる。本ヒートポンプに使用する合金は、基本的には一種類であり、そのP-T特性は取り出そうとしている熱源レベルにおいて、コンプレッサの作動圧が

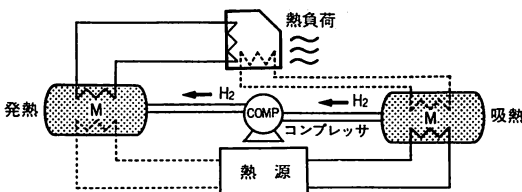


図-3 コンプレッサ式ヒートポンプの原理

表1 試験装置諸元

出力 kcal/h	3 0 0 0 (公称)
熱源温度・℃	45 ~ 60
MH熱交換器	型式: シェル&チューブ型 充填合金量: 12.3 kg/1基 チューブ型式: プレートフィンチューブ
使用合金	Ca <sub>0.86</sub> Mm <sub>0.14</sub> Ni <sub>5.50</sub> Al <sub>0.11</sub>
圧縮機	型式: 往復式立て型1段 吐出量: 20 Nm <sup>3</sup> /h モーター出力: 5.5 kw
制御方式	プログラマブルコントローラー
作動圧力 kg/cm <sup>2</sup>	0.5 ~ 8.8

大気圧以上および10kg/cm<sup>2</sup>を越えないように選定される。

さて、本ヒートポンプのCOP(取出熱量/コンプレッサ動力)は、原理上から考えて次式のように表すことができる。

$$COP = \eta (1 + \Delta H \cdot \alpha / \Delta i_c) \dots\dots\dots(1)$$

$$\alpha = 1 - \frac{22.42 (C_p \cdot \gamma \cdot \Delta T_s + h_L)}{\Delta L \cdot \Delta H} \dots\dots(2)$$

ここで、 $\eta$ はコンプレッサ全断熱効率、 $\Delta H$ は合金の水素化反応熱(kcal/H<sub>2</sub>mol)、 $\Delta i_c$ はコンプレッサによる水素ガスのエンタルピー変化平均値(kcal/H<sub>2</sub>mol)、 $C_p$ は合金の比熱(kcal/kg・℃)、 $\gamma$ は顕熱比、 $\Delta T_s$ は、サイクル切替時の合金温度変化(℃)、 $h_L$ は1サイクル当りの放熱損失(kcal/kg)、 $\Delta L$ は1サイクルにおける水素移動量(Nℓ/kg)である。

(1)における $\alpha$ はバッチ式運転からくる顕熱損失および放熱損失によるCOP減少率を意味し、本ヒートポンプのCOP向上は、熱駆動式ヒートポンプと同様に、それらの損失を抑えるようシステムおよび合金を含めた各要素をいかに設計するかにある<sup>5)</sup>。

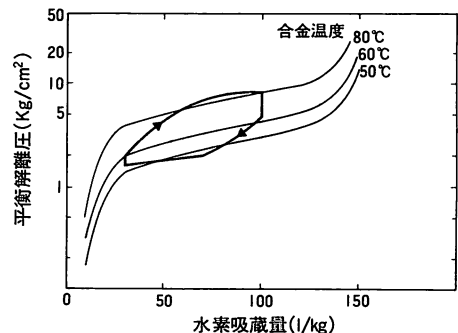


図-4 使用合金P-C-T線図

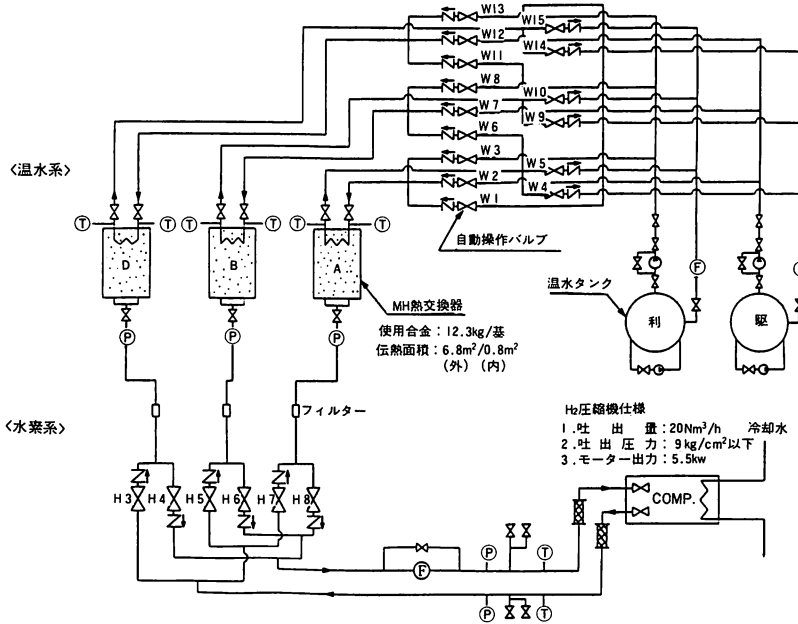


図-5 三気筒型運転の試験装置システムフロー

著者らは、出力3000kcal/hr規模のコンプレッサ式ヒートポンプを製作し、実験を行い、以下に述べるような三気筒型運転を採用することでCOPの低下が抑制されること、またプレートフィンチューブ型熱交換器を採用することで、合金重量当りの出力を向上させることが出来ることを確認した。本装置の諸元を表1に示す。また、用いた合金のP-C-T線図およびP-C-T線図上での予想される水素移動を図-4に示す。

本三気筒型システムは、図-5に示されるように、3

基の水素吸蔵合金を内蔵した熱交換器（以下、MH熱交換器と呼ぶ）とコンプレッサ1台、およびそれらの接続を任意に切替える自動操作弁と配管とから構成されている。この三気筒型運転パターンを図-6に示す。この図のB容器について説明すると、①段階ではB容器の合金は、コンプレッサによりC容器より水素が送られてきて発熱する。この段階において、利用系温水は、まずA容器に入り、A容器の顕熱を回収した後B容器に導入され、さらに昇温される。所定量の水素が移動すると②段階へ移る。ここでは水素はコンプレッサによりA容器からC容器へと移動し、B容器はコンプレッサから切り離される。そして、①段階でB容器に保持されていた顕熱を回収すべく利用系温水は、まずB容器へ入った後、C容器へ導入される。③段階ではB容器はコンプレッサ吸込側へ接続され、A容器へ

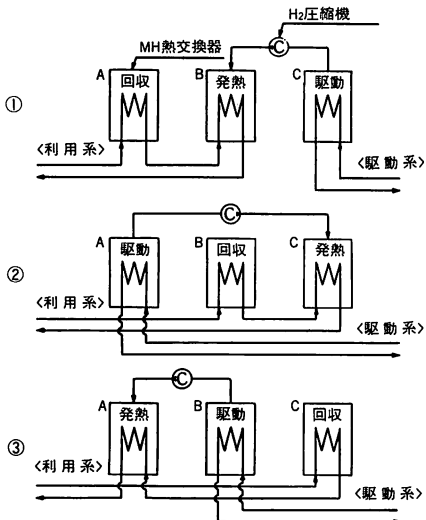


図-6 三気筒型運転パターン模式図

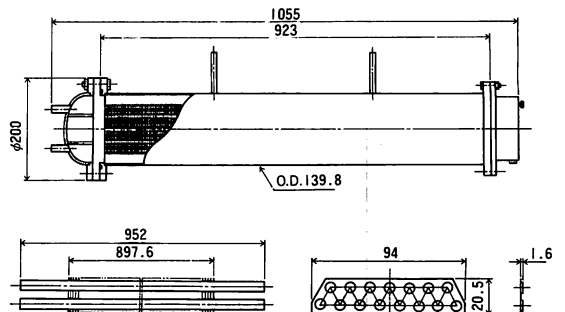


図-7 水素吸蔵合金熱交換器構造図

水素を放出する。なお、ここではB容器へ駆動系熱源が導入され、合金へ熱が与えられる。

一方、MH熱交換器はその熱容量を抑えつつ、合金と温水との熱交換を効率的に行うこと、すなわち合金温度と温水取り出し温度との差をいかに小さくするかが性能向上の要点となる。本実験装置においては、図-7に示されるようなプレートフィンチューブ型熱交換器を採用しているが、熱交換器の構造の違いによる合金重量当りの出力が向上するか否かの試験も平行して行われた。

本試験装置は、プログラマブルコントローラーを用いて各操作弁およびコンプレッサ等を時間制御することにより、全自動運転されている。なお、各MH熱交換器には温水入口と出口部および合金充填部に熱電対を設置し、各熱交換器における投入熱量および取り出し熱量を計測した。また、水素配管系にはマスフローメーターおよび圧力変換器を装着し、圧力変化および水素移動量の経時変化を把握できるよう配慮した。

3.2 コンプレッサ式ヒートポンプの試験結果

実験は、各容器内の合金に初期活性化処理を施し、各容器間で水素吸蔵・放出を数十回繰返した後行われた。熱源温度60℃前後、昇温幅10℃のケースで、同一特性の合金を充填した場合のプレートフィンチューブ型とミドルフィンチューブ型熱交換器の合金重量当りの出力の比較を図-8に示す。本試験における合金温度と取り出し温水温度との差はいずれも熱電対指示値上では3℃以下であった。ここでプレートフィンチューブ型熱交換器の合金重量当りの出力が増加しているのは、

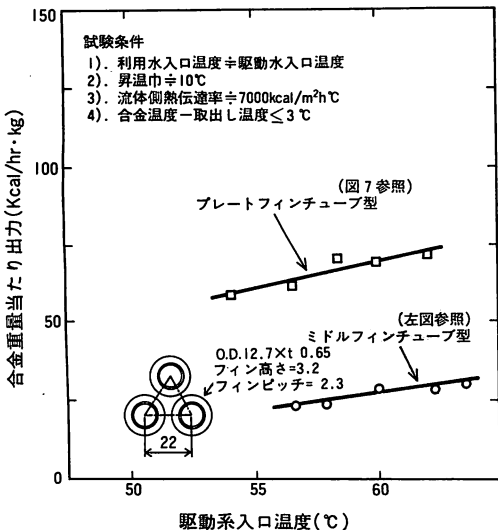


図-8 伝熱性能改善による性能比較

合金特性が同じであることから、1サイクルでの合金重量当りの水素移動量はほぼ等しく、伝熱性能が向上したことにより、サイクル時間の短縮が可能となり、時間当りの合金発熱回数が増加していることを意味している。本伝熱エレメントの熱容量は、合金の熱容量に対して約50%であり、ミドルフィンチューブのそれと大差がないにもかかわらず、合金重量当りの出力は2倍となり、プレートフィンチューブ型熱交換器が水素吸蔵合金を用いた熱交換器に対しても有効であることが確認された。三気筒型運転の有効性を把握するために、熱源レベル60℃において昇温幅を変化させながら、合金出力とCOPの変化を調べた。なお本試験はいずれも、利用水入口温度と駆動水入口温度とが等しくなるような条件下で行われた。

図-9に、同一流量における二気筒型運転と三気筒型運転でのヒートポンプ出口温度変化を示す。この図から明らかなように、三気筒型運転により顕熱を回収した結果、利用水温度の立上がりは早まっている。これは二気筒型運転で得られる熱量に対して、三気筒型運転では回収した顕熱分の熱量が上積みされるような形

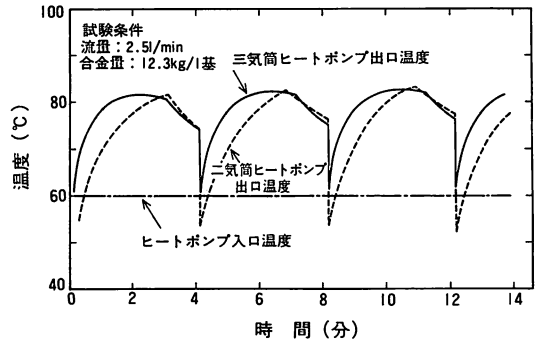


図-9 二気筒型と三気筒型運転におけるヒートポンプ出口温度変化

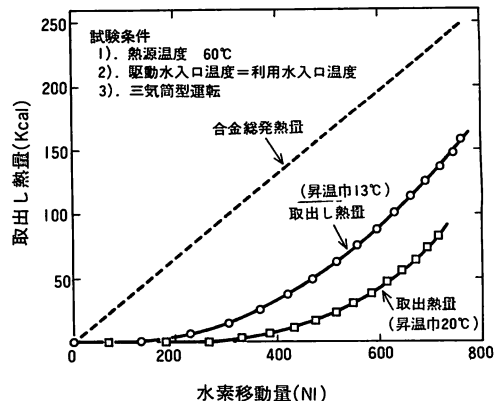


図-10 水素移動量に対する取出し熱量変化

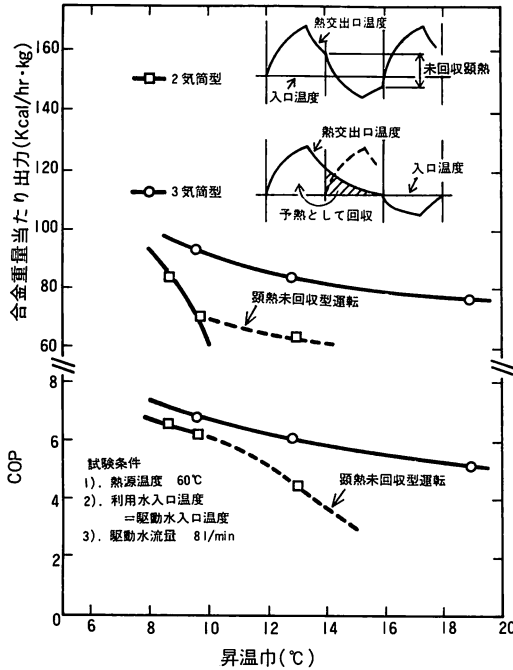


図-11 二気筒・三気筒型の性能比較

で出力されるためである。

図-10に、三気筒型運転における水素移動量と発熱段階にある合金からの取り出し熱量の関係を示す。水素化反応熱の多くが合金と容器の顕熱に費やされており、昇温幅が大きいほどそれは顕著である。

図-11に、昇温幅とCOPおよび出力の関係を示す。なお、この図に示したCOPは、コンプレッサ全断熱効率 $\eta$ を65%に補正した値である。二気筒型運転では、昇温幅10°C程度でCOPの低下が始まっているのに対し、三気筒型運転ではそれが20°C程度まで改善されている。また、本実験でえられたCOPと(1)式のCOP推定式の関係であるが、 $\alpha$ を0.80~0.85とすると実験結果とよく一致することが確認された。なお、昇温幅が大きくなると、出力およびCOPともに低下を示すのは、コンプレッサの圧縮比の増加により、コンプレッサの吐出量の低下および動力の増加がおきるためである。

以上より、本三気筒型運転を採用することにより、利用水入口温度と駆動水入口温度が等しい条件下では、十分容器顕熱を回収し得ることが確認された。

4. まとめ

以上の試験により次のことが確認された。

(1)プレートフィンチューブ型熱交換器は、水素吸蔵合金を用いる熱交換器として有効であり、合金重量当りの出力は、80~100 kcal/kg·hrであった。

(2)三気筒型運転は、利用水と駆動水の入口温度が等しい場合には、十分に容器顕熱を回収することが可能であり、昇温幅は二気筒型運転の場合の10°Cから20°Cに改善された。

なお、本実験により確認されたCOPは従来の機械式ヒートポンプと大差はなく、利用水入口温度が駆動水入口温度よりも高くなる場合には、むしろ性能が低下すると予想され、価格の面からも既存のものとの代替はまだ難しい段階といえる。今後、水素吸蔵合金ヒートポンプの普及のためには、より効率的な顕熱回収システムと、ヒートポンプの性能を向上させる安価で、より高性能な合金の開発が待たれる。

参考文献

- 1) 須田精二郎 監修; 水素貯蔵合金~その開発とエネルギーシステムへの応用・例~, (1984), 応用技術出版
- 2) 大角泰章; 金属水素化合物-その物性と応用-, (1983), 化学工業社
- 3) 大西敬三; 白石記念講座, (1987), 6月, 日本鉄鋼協会
- 4) 例えば, Yanoma, A. et al.; 1987 ASME TSME Thermal Engineering joint Conference, March, 22~27 (1987), Honolulu, HaWaii
- 5) 例えば, Nishizaki, T. et al.; J.Less-Common Met., vol. 89 (1983), 559~566
- 6) 井上早希夫; 水素吸蔵合金利用開発委員会昭和61年度活動報告, (1987), 大阪科学技術センター
- 7) Sandrock, G.D. et al.; Mat.Res.Bull., vol.17 (1982), 887~894
- 8) Goodell, P.D.; J.Less-Common Met., vol.99 (1984), 1~14
- 9) 大西敬三, 小川孝寿; ガストピア臨時増刊号, vol.48 (1984), 1~5
- 10) 兜森俊樹 ほか2名; 日本金属学会秋期大会予稿集, (1987), 380