

ISSN 0452-2982

UDC 66-971:

536.24:

536.66:

66.045.3

航空宇宙技術研究所資料

TECHNICAL MEMORANDUM OF NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

TM-445

金属水素化物による蓄放熱装置の予備的研究

遠藤 浩 ・ 伊藤 忠 ・ 高橋 宏

関根 英夫 ・ 若尾 慎二郎 ・ 島田 紘

関根 三弘 ・ 金沢 祥

1981年9月

航空宇宙技術研究所

NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

金属水素化物による蓄放熱装置の予備的研究*

遠藤 浩** 伊藤 忠** 高橋 宏**
関根 英夫** 若尾 慎二郎*** 島田 紘***
関根 三弘*** 金沢 祥****

Experimental Investigation of a Heat Storage System with the Use of Metal Hydride

By

Hiroshi ENDO, Tadashi ITO, Hiroshi TAKAHASHI,
Hideo SEKINE, Shinjiro WAKAO, Hiroshi SHIMADA,
Mitsuhiro SEKINE, and Hazime KANAZAWA

Abstract

Heat is generated or consumed in metal hydrides when hydrogen gas is absorbed or desorbed in them. By the use of this thermo-chemical process, heat can be stored in metal hydrides in the form of chemical energy.

Presented in this paper is the result of experiments on a heat storage system which was preliminarily designed with 10 Kg of Mishmetal-Nickel alloy.

Equilibrium characteristics of the metal-hydrogen system, reaction speed, and heat exchange rate between the metal and cooling water were measured.

It is hereby suggested that a small heat capacity of the reactor as a whole and an adequate operating temperature are mandatory for a high reaction rate and storage efficiency.

1. はじめに

現在、わが国は総エネルギー需要の70%以上を輸入石油に頼っているが、最近における石油の供給不安や価格の高騰、将来に予想される石油資源の枯渇を

考えると、このような過度の石油依存から脱却するため新しいエネルギーの開発が必要である。このことは、今日、世界のあらゆる工業先進国において国家的課題となっている。

われわれは航空技術の成果を新エネルギー開発の分野へ転用する立場から、風車の研究を進めている。風車の歴史は古いが、産業革命以後、動力源としての座を蒸気機関や内燃機関に奪われ姿を消したが、最近、自然エネルギー再評価の風潮に乗って再登場し

*昭和56年5月11日 受付

**空気力学第二部

***東海大学理学部

****川崎重工業株式会社

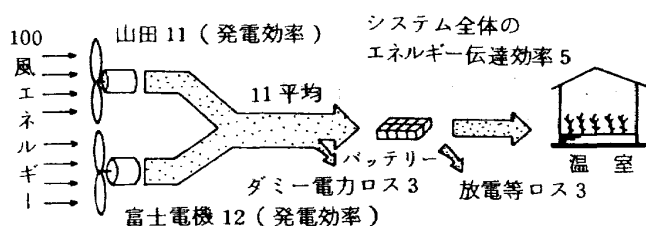


図1 風エネルギー利用のフロー

ようとしている。

風エネルギーはクリーンで再生可能で、地球上遍く存在するなどの利点があるが、実際利用するとなると、空間密度が極めて薄い、出力の変動が激しいなどの不利な点も多いので、立地条件、エネルギー貯蔵の方式、利用形態などを適切に選ばないと、経済性が極めて低くなってしまふ。例として、科学技術庁が昭和54年度に実施した「風トピア計画」で得られた結果¹⁾を引用する。図1は風車を利用して発電してバッテリーに充電し、その電気を温室の暖房に利用したときの、エネルギーの流れを示したものである。風車の発電効率が11~12%と低いことも問題であるが、バッテリーに充電できずにダミー抵抗に流れた電力損失と、バッテリーの自然放電のための電力損失のため6%が失われて、結局、風車が発電した電力のうちの半分以下しか暖房に利用できなかった。このように、エネルギー貯蔵は自然エネルギー利用においては極めて重要な問題である。

上述の例のように、エネルギーの最終利用形態が熱である場合は、農業や民生の面ではかなり多く、量的には電力よりも多くのエネルギーが熱として消費されているから、風力を直接熱に変えて使用することを考えたほうが得策であろう。この場合は有効な蓄熱法が必要となる。そこでわれわれは、新しい蓄熱法として金属水素化物の反応熱特性を利用することを考えた。

希土類元素のランタン La とニッケル Ni の合金やマグネシウム Mg、カルシウム Ca のような水素吸蔵性をもつ金属の中に水素を高密度で蓄え、必要に応じてその水素を脱蔵して燃料とする方法、あるいは燃料電池の燃料極としてこれらの金属水素化物を用い、電気化学的に水素エネルギーを電気エネルギーに変換する方法などは、以前から研究されてきた²⁾ われ

われは水素を燃料として、エネルギー源として利用するのではなく、この金属が水素を吸、脱蔵するとき発熱、吸熱をとまなうことを利用する。すなわち、金属水素化物を蓄熱材料とする新しい蓄熱法の開発が目的である。

この方式はエネルギー貯蔵密度が高いこと以外に、貯蔵期間中の損失がないので長期蓄熱に適するという、従来の顕熱型や潜熱型の蓄熱材料にない特徴をもっている。このような熱交換の原理は以前から研究されており、東工試からは特許も出されている³⁾。しかし、実験室規模で原理が確認されても、実際に蓄熱に使用するためには、金属-水素系の平衡論的性質、反応速度、熱特性などの基本データだけでなく、蓄熱装置全体の反応工学的特性や反応速度制御法が知られていなければならない。そのため国の内外を問わず、基礎から実用にわたる広範囲の分野で研究が進められている。わが国では、化学技術研究所、工学院大学、横浜国立大学、東海大学などで、蓄熱、水素貯蔵、ヒートポンプへの応用などのための熱交換器の実験、ならびに熱解析が行われている。その最近の成果については、文献4および5を参照されたい。また、蓄熱金属については、金属材料技術研究所などで研究が進められている⁶⁾。

これらの研究はまだ予備的段階にあり、統一的な理論、ないし設計基準が得られるまでには至っていない。したがって、現状としては、様々な金属水素化物、熱交換器の構造、媒質などについて、多くの実験データを蓄積することが必要である。本研究もこのような趣旨で行ったものであるが、直接の目的は昭和55年度から始められる科学技術庁の「風力-熱エネルギー利用に関する特定総合研究」のための先行研究であって、昭和54年度に東海大学との共同研究として行ったものである。

なお、この蓄熱装置を用いた風力エネルギー利用システムのフィージビリティの検討、前述の風力発電方式との比較は重要であるが、このシステムの検討には各要素技術からのデータのインプットが必要である。この検討は上述の特定総合研究の中の各要素技術の研究をふまえて行うことになっているので、この予備報告ではふれない。

2. 記 号

- a : 流体の温度伝導率 $= \lambda / cr$ (m^2/hr)
 c : 流体の比熱 ($Kcal/kg \cdot ^\circ C$)
 C_p : 定圧熱容量 ($cal / ^\circ C \cdot g$)
 f : 総括伝熱係数 ($Kcal/m^2 hr \cdot ^\circ C$)
 h : 境膜伝熱係数 ($Kcal/m^2 hr \cdot ^\circ C$)
 ΔH_f : 水素化物生成の熱力学量 ($Kcal/mol H_2$)
 H/M : 金属水素化物の水素組成, 例えば金属水素化物 $MmNi_5Hx$ 1モル中の水素原子数 x を ($H/MmNi_5$) と表示する
 k_m : 生成水素化物層の熱伝導率 ($Kcal/m hr \cdot ^\circ C$)
 m : 金属水素化物の重量 (g, kg)
 n_o : 閉鎖反応系の水素ガスのモル数 (mol)
 N_u : ヌッセルト数 $= \alpha l / \lambda$
 Δn : 移動水素ガスのモル数 ($mol H_2$)
 P_{H_2} : 作動圧力あるいは平衡圧力 (atm)
 P_r : プラントル数 $= \nu / a$
 Q : 放熱過程での金属水素化物の発熱量および蓄熱過程で熱水が供給した熱量 ($Kcal$)
 Q' : 放熱過程で流水が獲得した熱量および蓄熱過程で熱水が供給した熱量 ($Kcal$)
 q : 単位時間あたりの流体の獲得した熱量 ($Kcal/hr$)
 R : 気体定数 ($0.0821 atm \cdot l / mol \cdot ^\circ C$)
 Re : レイノルズ数 $= u \cdot l / \nu$
 r : 活性ゾーン半径 (cm)
 s : 伝熱面の断面積 (cm^2, m^2)
 ΔS_f : 水素化物生成の熱力学量 ($Kcal/mol H_2$)
 T : 水素ガス温度 ($^\circ C$)
 T_{f1}, T_{f2} : 流水の反応槽入口, 出口温度 ($^\circ C$)
 T_m : 金属水素化物の温度 ($^\circ C$)
 T_{opt} : 最大速度を示す温度 ($^\circ C$)
 V : 閉鎖反応系の体積 (l)
 V_{H_2} : 水素定流速 (l/min)
 v : 表面反応速度 ($cc/min \cdot g$)
 W : 発熱出力 ($Kcal/min, watt$)
 α : 反応率
 τ : 流体の比重量 (kg/m^3)
 η : 流体の粘性係数 ($kg hr/m^2$)
 λ : 流体の熱伝導率 ($Kcal/mhr \cdot ^\circ C$)

η_D, η_C : 放熱効率, 蓄熱効率 (%)

ν : 流体の動粘性係数 $= \eta / \rho$ (m^3/hr)

ξ : 熱交換効率

ρ : 流体の密度 $= r/g$ ($kg s^2/m^4$)

ω : 水流速 (l/min)

3. 蓄熱の原理

実験の詳細に入る前に, 金属水素化物を用いた蓄熱法の原理について, 簡単にふれておこう。

われわれが使用したのはランタン La とセリウム Ce を主材とするミッシュメタル Mm とニッケル Ni との合金 $MmNi_5$ である。この金属をある圧力の水素雰囲気中に置いた場合を考える。図 2 は縦軸に水素雰囲気圧 P_{H_2} を, 横軸に金属内の水素含有量 (金属水素化物 $MmNi_5Hx$ の 1 分子中に含まれる水素原子数 x) をとり, この座標系に平衡等温線を描いたものである。この図によれば, 金属水素化物を $80^\circ C$ に熱してやると水素を放出し, 雰囲気圧が $40 \sim 50$ 気圧になると平衡状態に達して水素放出は止む (蓄熱-脱蔵過程)。逆に, 金属を $30^\circ C$ に冷やしてやれば水素を吸収して放熱するが, 水素圧が 30 気圧程度に下ると反応は停止する (放熱-吸蔵過程)。H/M が 6 程度以上になると平衡水素圧は急増する。つまり,

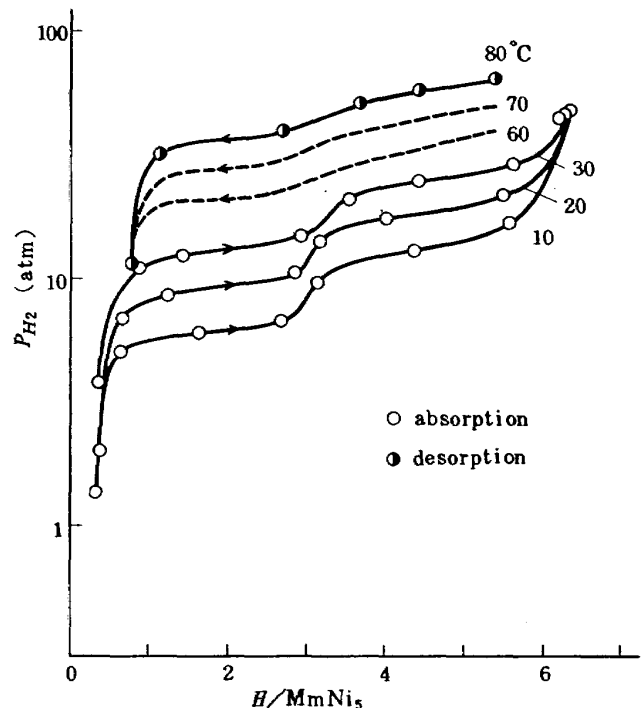


図 2 $MmNi_5-H$ 系の平衡圧- H 組成等温線

表 1 金属水素化物の水素貯蔵特性⁴⁾

	LaNi ₅ H ₆	FeTiH ₂	Mg ₂ NiH ₄	Mg ₂ CuH ₃	MgH ₂
水素貯蔵密度 (重量%)	1.4	1.8	3.3	2.6	7.6
比重 (kg/ℓ)	7.6	6.9~5.7	2.06	2.0	1.18
容積 (ℓ/kg H ₂)	9.4	8.1~9.7	14.7	9.2	11.2
金属重量 (kg/kg H ₂)	71.4	55.6	30.3	38.4	13.1
所要熱量 (Kcal/kg H ₂)	3630	4030	7720	8650	8980

高圧をかけても金属は水素を吸わなくなる。蓄熱-脱蔵過程で発生した高圧の水素ガスを分離してタンクに貯えておき、必要に応じて再び金属に加えてやれば金属は水素を吸収して発熱するので、その熱を取り出して利用する。

このような水素吸蔵性をもつ金属はこれまでも多数知られているが、蓄熱材料としてみた場合は、水素貯蔵密度が大きいことも必要であるが、水素と結合するときの生成熱が大きいことも重要である。表 1 には、いろいろな金属の水素貯蔵密度や、その他の特性値を掲げた⁴⁾。例えばランタン-ニッケル系の LaNi₅H₆ では 100 kg の金属中に 1.4 kg の水素が貯えられ、その水素を脱蔵するとき水素 1 kg 当り 3630 Kcal の熱を加えねばならぬ。逆に、ほゞこれと同量の熱が水素吸蔵過程で放出される。

蓄熱に適した金属としては、i) 水素貯蔵密度が大、ii) 水素 1 モル当りの発熱量が大、iii) 反応速度が大、iv) 価格が安い、などが一般条件として挙げられるが、他方、熱源温度、利用温度、水素タンク圧などの利用側の条件もあるので、具体的に考えないと何が最も適当かは決らない。

表 2 に、実用になる水素排出速度を得るのに必要な金属温度を蓄熱温度とすると、幾つかの金属について蓄熱温度の概略値と、金属 1 kg 当り蓄えられる熱量 Kcal を示した。この表をみると Ca や Mg のように蓄熱温度が高いほど単位金属量当りの蓄熱量も大きい。

われわれが使用したミッシュメタル Mm は基本的性質はランタン系と同じで、蓄熱温度が約 40℃ と低いので使い易いが、高価なのが欠点である。しかし、これは東海大学で使用実績もあり、即座に利用でき

表 2 金属水素化物の蓄熱特性

金属水素化物	蓄熱温度	蓄熱量
CaH ₂	900℃	1040 Kcal/kg 金属
TiH ₂	600	580
MgH ₂	400	730
LaNi ₅ H ₆	40	50
FeTiH ₂	0°	70

る唯一の金属であったことが、第一の選定理由である。なお、金属については、従来は水素貯蔵を主目的として研究開発が進められてきたので、蓄熱用としては必ずしも適当でないものが多い。例えば、水素貯蔵用には所要熱量が少いほうが有利であるが、蓄熱用としては逆に、これが多いほうが有利である。従って、今後は蓄熱特性の立場から、すぐれた金属を研究開発する必要がある。

4. 蓄放熱装置

金属水素化物を保持し、水素ガスを吸蔵、脱蔵させてそのときの発熱、吸熱にともなう熱量の出し入れを行なわせる装置を反応槽と名付ける。金属水素化物はその種類によって、水素雰囲気圧 P_{H_2} が異なりこの圧力が 10 気圧以上となる金属水素化物を保持する反応槽はその容量によっては、高圧ガス特定設備として法的規制を受ける。すなわち反応槽は高圧ガスの容器としての十分な強度と熱交換器としての伝熱特性のすぐれた性質を、また金属水素化物の微粉化にともなうかさ密度の変化に対する対策など、これまで実験室規模では問題にならなかった事項への解決が要求される。

本実験では金属水素化物として MmNi_5 合金 10 kg を用いた装置によって蓄熱、放熱過程の実験を行い、蓄熱効率、放熱効率、金属水素化物と水素の反応速度、すなわち発熱出力と作動水素圧の関係および装置の伝熱特性の解析などを検討する。

なお金属水素化物をこれ以後、単に金属という名称で表現することにする。

図 3 に反応槽の構造を示す。耐圧力構造である外筒は、直径 13.9 cm、長さ 100 cm の円筒型であり、ステンレス製である。中心部に水素ガスの通る流通管がある。この流通管は金属の微粉体が水素ガスとともに排出されるのを防ぐために、中央部が焼結ニッケル鋼でできたフィルターとなっている。外筒内部は黄銅板によって高さが約 2.5 cm に仕切られ、この中に金属が巾が約 1.85 cm のドーナツ状に全体の高さが約 35.5 cm に充填されている。金属と水素流通管の間にはフェルトがまた、金属充填部分以外のその他の空間にはロックウールが圧縮されない自然な形のままで断熱材としてつめられている。金属は直径が約 1 mm ~ 2 mm 位に人力によってくだいたものを 10 kg 充填した。放熱時の冷却水は外筒の外周の 14 本の波板状の通水管内を流れる。冷却水は入口で 2 つに分岐され、それぞれ 7 本の通水管を順次

通過できるよう、上部または下部で隣接管と連結されている。出口では冷却水は合流される。蓄熱時は熱水がこの通水管を流れ金属に熱量を供給する。金属-水素系の反応熱は厚さ 4.5 mm のステンレス外筒の管壁を通して、水との間で熱交換を行う。

金属と外筒の内壁との接触面積は内壁の直径を約 12.98 cm とし、高さを 35.5 cm として約 1448 cm^2 となる。一方使用金属のカサ密度は活性化された状態で 4.35 g/cm^3 であり、これを使って求めた接触面積は上記の値にはほぼ等しい値となる。金属中の温度分布は同図(b)に示したように、反応槽の高さの中心部で中心よりの距離 6.5 cm の外筒内壁(これを a 点とする)、5.6 cm のほぼ中央(b 点)および 5.1 cm (c 点)の各点に熱電対を配置して測定した。流水温度は入口および、出口で測温し、その温度差と流速から放熱時の水の獲得熱量を、蓄熱時には熱水の供与熱量を求めた。

写真 1 に反応槽外観を示した。

反応槽は常用圧力 60 気圧で設計され上部フランジから、金属および充填物を出し入れする。

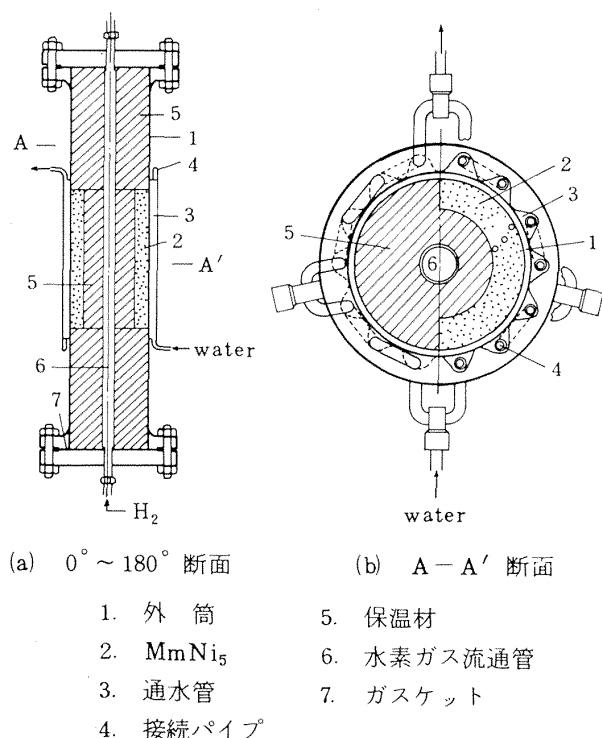


図 3 反応槽構造

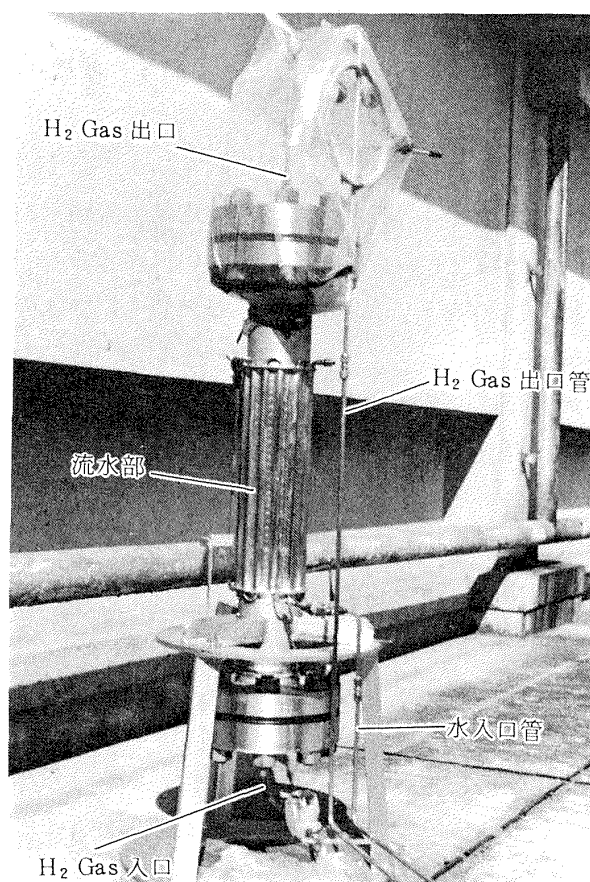


写真 1 反応槽外観

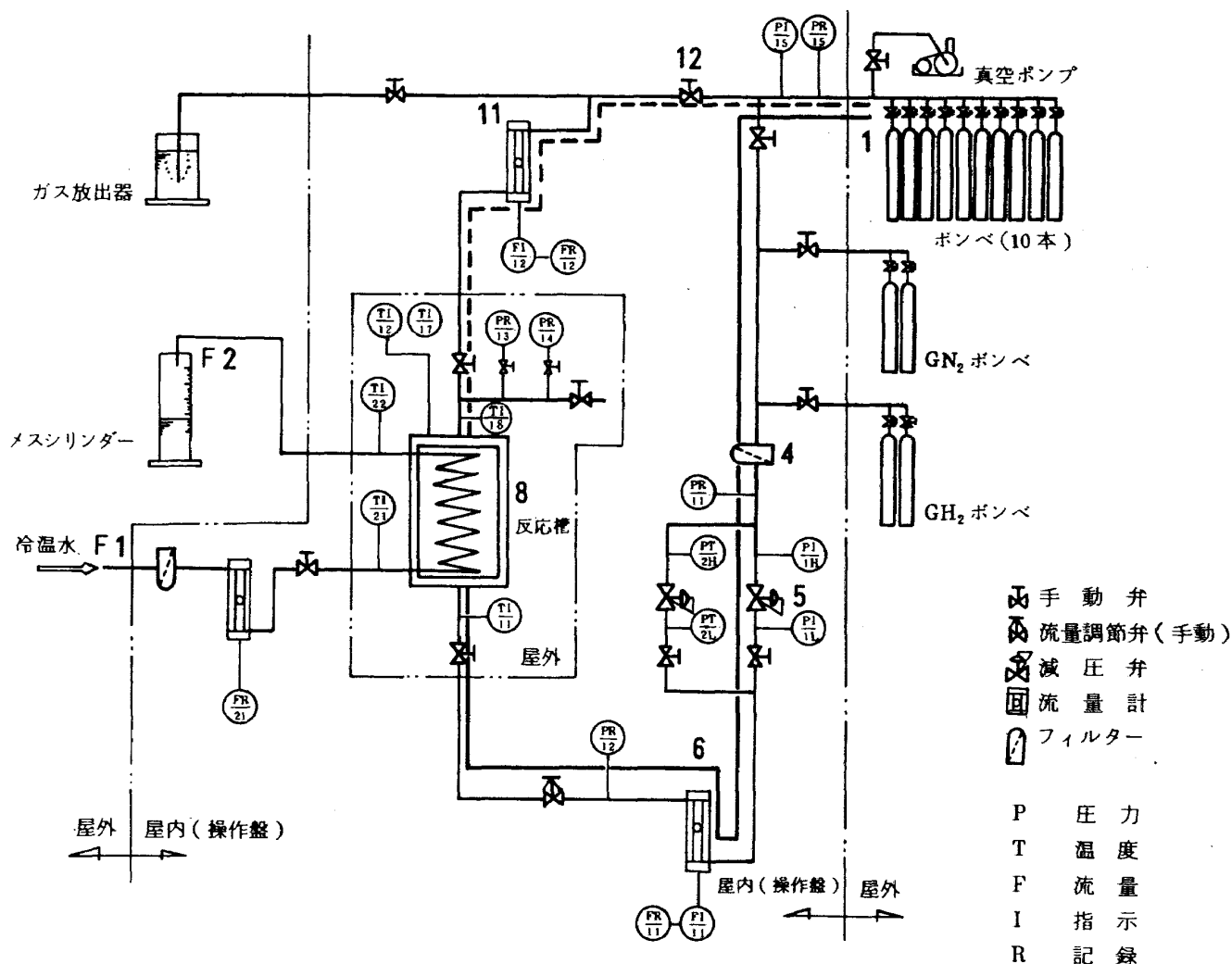


図4 蓄放熱装置のフローシート

蓄放熱装置のフローシートを図4に示す。1→4→5→6→8の実線が放熱過程の水素の流路であり、8→11→12→1の点線が蓄熱過程の流路である。F1→F2が放熱時では冷却水の、蓄熱時では熱水の流路である。

水素貯蔵用タンクには容量が約47ℓの水素ボンベを10本用意し、タンク容積を変えた実験をする場合にはこのボンベの使用本数をかえた。

水素ガスは7Nの水素ガスを使用した。

反応槽内に充填したフェルトおよび、ロックウールは市販されているものを前処理せず充填した。

反応槽は金属を充填後加温排気を長時間行い、水素置換を行った。

本実験に使用した金属(La含有量60%)は1バッチ約30kgでアルゴン中でアーク溶解して100kg以上製造したものの一部である。各温度で測定した水素雰囲気圧(平衡圧)と水素組成の等温線は前出

の図2に示した。この等温線は通常の金属のそれと異なり、 $H/MmNi_5 = 3$ の組成附近で段階状になっており、また、全体として平衡圧が高すぎる。

温度の逆数 $1/T$ と $\ln P_{H_2}$ の関係はVant Hoffの式より

$$\ln P = 1/T \cdot A + B \quad (A, B \text{ は常数}) \quad (1)$$

が成り立ち、直線的関係が認められるのが一般である。しかし本実験の試料は図5(a), および(b)に示されるようになんかのばらつきがある。 $H/MmNi_5 = 2$ および4.5の組成で求めた熱力学量を表3に示した。

アーク溶解で製造したインゴットの比較的中央部からの塊片を摩細して測定した試料では図2に示すような等温線の二相領域にこのような段はなく、水素化物生成の熱力学量として、吸蔵側で $\Delta H_f = -6.7 \text{ Kcal/molH}_2$, 脱蔵側で $\Delta H_f = -6.5 \text{ Kcal/molH}_2$ であった。

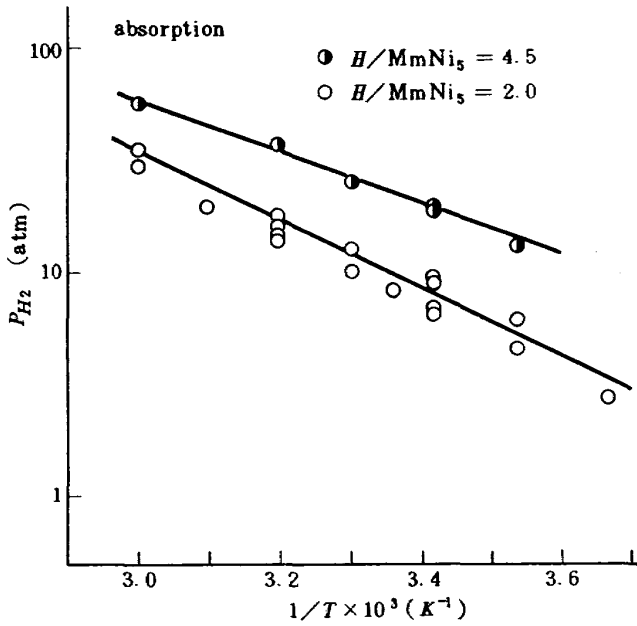


図 5(a) MmNi₅ の吸蔵側における $\log P_{H_2}$ と $1/T$ の関係

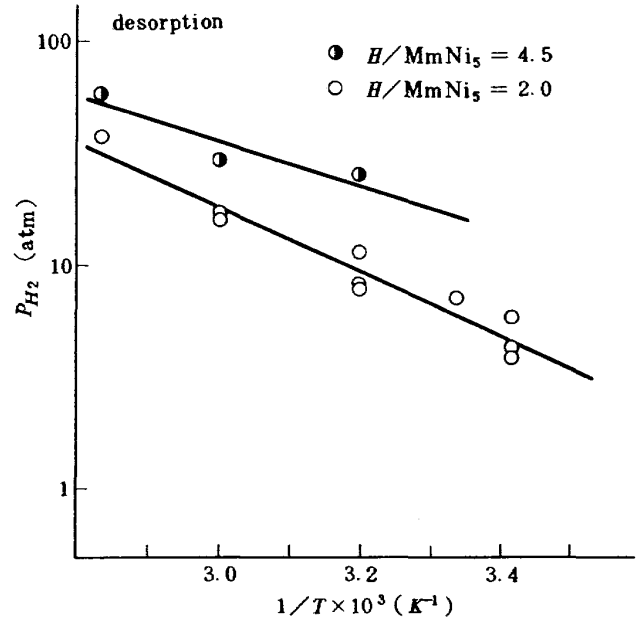


図 5(b) MmNi₅ の脱蔵側における $\log P_{H_2}$ と $1/T$ の関係

表 3 本実験金属試料の熱力学量
(単位; ΔH_f (Kcal/mol H₂), ΔS_f (cal/°C · mol H₂))

		H/MmNi ₅ = 2.0	H/MmNi ₅ = 4.5
吸蔵側	$-\Delta H_f$	6.9	6.5
	$-\Delta S_f$	27.7	25.2
脱蔵側	$-\Delta H_f$	5.5	5.5
	$-\Delta S_f$	24.5	23.6

このことから大量に溶解し製造した本試料には成分にかなりの不均一性があり、本実験の試料が品質的に粗悪なものであったと考えられる。

本実験ではこのような合金化の不均一性が存在すると考えられるが、合金組成は MmNi₅ として、水素化物組成は MmNi₅H_x として便宜上表示した。

金属は反応槽に充填したのち水素加圧、脱水素を反復して、水素を十分に吸蔵できる状態にした後に(これを活性化と言う)測定に供した。

5. 結果および解析

5.1 蓄熱, 放熱過程の作動図と蓄熱量の損失

蓄熱過程は水素吸蔵した金属が熱水により熱供給を受け脱水素し、生成水素がタンクに蓄積される過程であり、放熱過程は逆にタンク内の水素が脱水素

した金属と反応して水素が吸蔵され、その際の発熱が冷却水に熱交換されて取去られる過程である。装置は閉鎖系であるので、両過程で金属中の水素濃度または組成と系内水素圧との関係は、気体の状態方程式より求められる。金属中の水素組成が H/M のときの系内圧を P とすれば、 P と $(\frac{H}{M})$ の関係は気体を理想気体として図 6 により次式で表わされる。

$$P_1 V = (n_o - \frac{m}{M} \frac{1}{2} (\frac{H}{M})_1) RT \quad (2)$$

$$P_3 V = (n_o - \frac{m}{M} \frac{1}{2} (\frac{H}{M})_2) RT \quad (3)$$

(2), (3) 式より

$$\frac{\Delta P}{\Delta(\frac{H}{M})} = \frac{RT \cdot (\frac{m}{M})}{2V} \quad (4)$$

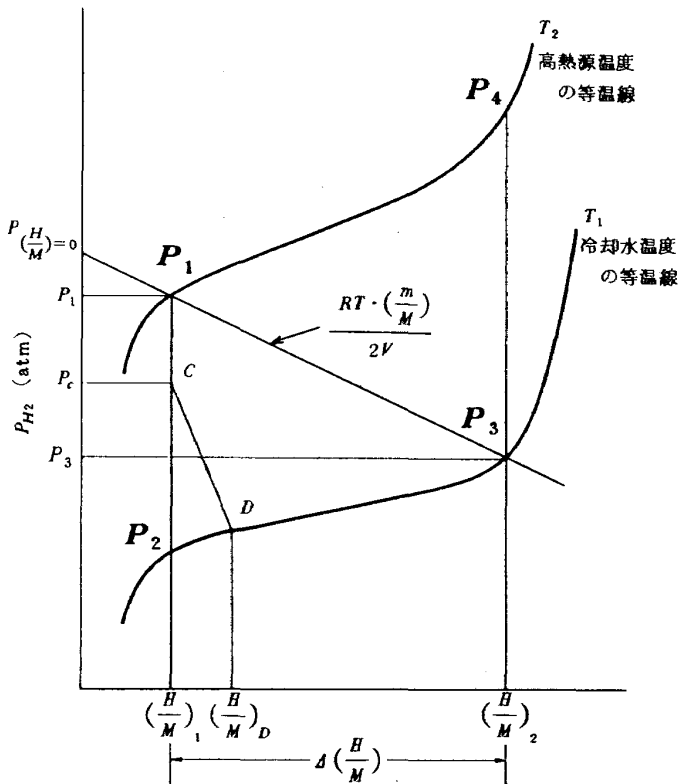


図6 作動図

ここで

P_1 ……高熱源による蓄熱終了時点で水素組成 $(H/M)_1$ とこれに対応する水素平衡圧力 P_1 で表示される。

P_2 ……放熱開始時点で（金属は冷却水温度にあるとき）の水素組成 $(H/M)_1$ と平衡圧力 P_2 で表示される。

P_3 ……放熱終了時点で（金属が再び冷却水温度にもどったときの）水素組成 $(H/M)_2$ と平衡圧力 P_3 で表示される。

P_4 ……蓄熱開始時点で（高熱源水を流しているときでこの P_4 は必ずしも経由しないようにすることもできる）水素組成 $(H/M)_2$ と平衡圧力 P_4 で表示される。

$$\Delta P = P_1 - P_3$$

$$\Delta(H/M) = (H/M)_2 - (H/M)_1$$

とする。

V は閉鎖反応系の体積であるが、反応槽と配管の容積がタンク容積にくらべ無視できるときはタンク容積で近似できる。 n_0 は系内全水素ガスのモル数、 m は使用金属重量、 M は金属の化学式量、 R は気体定数、 T は系内の水素ガスの温度であり、ほとんど

タンクの温度に等しい。

したがって蓄熱、放熱過程における金属の水素組成と系内圧の変動は勾配が $\frac{RT(m/M)}{2V}$ の直線で表

わされる。この直線と温度 T_1 のときの金属の水素吸蔵等温線との交点 P_3 は、 T_1 の冷却水温度で放熱を行う場合の水素吸蔵極限すなわち、放熱過程の理論上の終点を表わし、逆に温度 T_2 の熱水を流しての蓄熱（脱水素）過程の理論上の終点は T_2 での脱蔵等温線との交点 P_1 となる。この関係図を作動図と名付ける。

図6に示したような作動条件では蓄熱過程で金属中の水素組成は $(H/M)_2$ から $(H/M)_1$ に変化する。反応槽とタンクの間バルブを締め、次に放熱過程に移るため金属温度が蓄熱終了時の T_2 から、冷却水温度 T_1 になると閉鎖反応槽内では金属が槽内の水素ガスを吸収して T_1 での平衡が成立つ。すなわち反応槽圧力は温度の低下のために $P_1 \rightarrow P_c$ に変化し、さらに反応槽内の空隙容積 v に相当した $\frac{R \cdot T(m/M)}{2v}$

の勾配をもったC点からの直線が T_1 の等温線と交わる点Dに達する。したがって蓄熱過程で組成 $((H/M)_2 - (H/M)_1)$ に相当する反応熱を貯蔵しても、放熱開始までに $((H/M)_D - (H/M)_1)$ に相当する熱損失をまねき、放熱で有効に回収できる部分は $((H/M)_2 - (H/M)_D)$ に減少する。

前記の空隙容積 v は反応槽内およびタンク以外の装置内へ水素ガスが停留できる容積であり、本装置では反応槽内の充填物の容積を無視し、金属の容積約3ℓを差し引けば反応槽の空隙容積は約10ℓであり、これに装置の配管等の約3ℓの容積を加えれば装置全体の空隙容積は約13ℓである。ここではこの空隙容積を dead volume と名付ける。したがって例えば水素組成 $(H/M)=0$ のときの圧力30kg/cm²、タンク容積を333ℓとして、85°～25℃の間で蓄熱、放熱サイクルを行うと、この損失は水素組成で $(H/M)_0 - (H/M)_1 = 0.8$ 程度となり大きい蓄熱量の損失となる。したがってサイクル実験時には反応槽に密に充填物を入れ dead volume をできるだけ最小にする必要がある。

今回の試験装置の製作にあたっては、この空隙容積の効果には気付かなかった。

5.2 放熱過程（吸蔵過程）

蓄熱，放熱サイクル実験における放熱過程と，サイクルではない単独の放熱過程のみの実験を種々の条件のもとに行った。

図7にその作動図を示す。縦軸は水素の作動圧であり，横軸は金属の水素組成を示している。太線が各実験の組成変化の範囲を示す。点線は25℃における金属の等温線である。放熱開始時の初圧 $P_{(H/M)} = 0$

は代表的な値として 20, 30, 40 kg/cm² 附近およびこれより高圧の範囲で，冷却水（常温水）の水流速 ω は 0.5, 1.0, 2.0 l/min の条件で実験を行った。実験によっては使用ポンプに変更があったために図中のタンク容積 V が変化している。実験 $D_6 \sim 8$, $D_{11} \sim 13$ は 80~90℃ の熱水を流し水素を脱蔵させた後に，dead volume の影響を考え，真空ポンプにて強制的に反応槽内の水素を排気した。 D_9, D_{10} の実験も排気した後に行った。反応はバルブを開き，水素の流速を一定にはせず，自然放流で行った。したがって初期には大きな水素流速となるが，漸次流速は低下する。その際の流水の反応槽への入口温度 T_{f1} ，出口温度 T_{f2} ，金属温度 T_m ，系内圧 P ，水素流速 V_{H_2} をそれぞれ測定した。放熱は反応が緩慢にな

った時点 t で打ち切り，その放熱時間内に流水が獲得した熱量 Q' （回収した熱量に相当する）と金属の発熱量 Q を次式より求めた。

$$Q' = C_p \omega \int_0^t (T_{f2} - T_{f1}) dt \quad (\text{Kcal}) \quad (5)$$

$$Q = |\Delta H_f| \cdot \Delta n \quad (\text{Kcal}) \quad (6)$$

ここで C_p は流水の定圧比熱であり， Δn は実験中に移動した水素ガスのモル数とする。使用金属が $H/\text{MmNi}_5 = 3$ 前後で前述のように ΔH_f 値を異にするので，水素組成の変化範囲を組成 $H/M = 3$ のところで分割し，それぞれの範囲での移動水素のモル数と ΔH_f の積を区分して計算し，全体としての金属の発熱量 Q を求めた。これより金属の発熱量に対する流水の獲得熱量の比 η_D を求めた。

表4にこれらの結果を示す。また，この放熱過程中的流水の出口温度および金属温度のピーク値および次式に示されるそのときの熱交換効率 ξ も示してある。

$$\xi = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\Delta T_1} = 1 - e^{-l_n \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}} = 1 - e^{-Nu} \quad (7)$$

ただし $\Delta T_1 = T_m - T_{f1}$ ， $\Delta T_2 = T_m - T_{f2}$

かなりのばらつき，測定誤差がみられるが，平均の放熱効率 η_D は 85 % であった。

5.3 蓄熱過程（脱蔵過程）

蓄熱過程は金属が水素を吸蔵している状態いわゆる金属水素化物を 82~92℃ の範囲の熱水によって加温し脱水素を行なわせる過程である。

実験は放熱過程と交互に行い測定も放熱過程と同様である。図8にその作動図を示し，表5に測定値を示す。図8によれば C_3 より C_{14} までの実験で蓄熱過程の終了時の水素組成が $H/\text{MmNi}_5 = 0.1$ 附近と非常に脱水素ができたように図示されているが，これは計算上の値であり，実際には加温だけではこれ程金属より脱水素はできていないと思われる。各実験での水素組成の中は実線のとおりであるが，この実線が右側すなわち水素組成の小さい方に計算上の値はなっている。熱水が反応槽を通過する間に供給した熱量 Q に対する金属の吸熱量 Q' の比を蓄熱効率 η_C とすると今回の実験での η_C は 25~45% で，

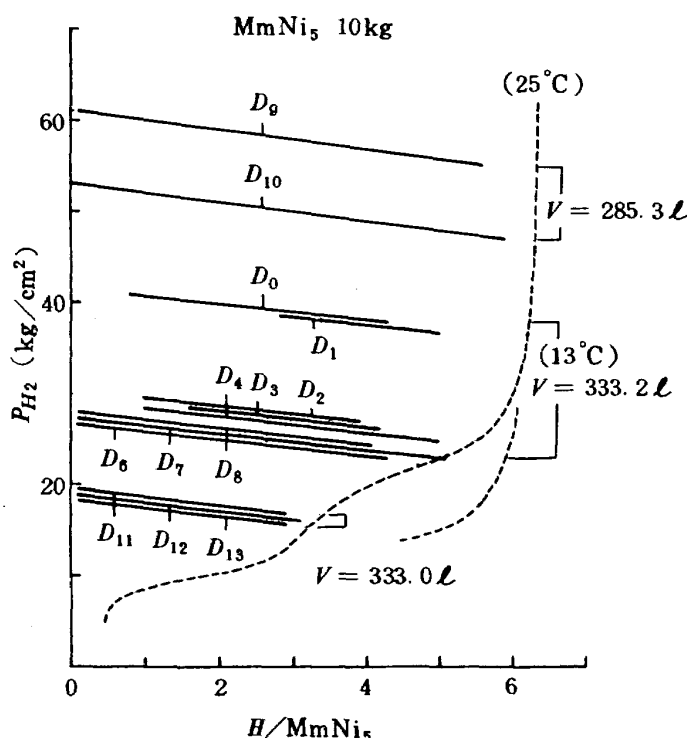


図7 放熱過程作動範囲

表 4 放 熱 過 程
(* 印 ; 最大値を示す)

No.	作 動 範 囲 (Hx/Pi)→(Hg/Pp kg/cm ²)	水 流 速 ω (ℓ/min)	外 気 温 (°C)	流 水 温 度 (°C)		金 属 温 度 * T_m^* (°C)	熱 交 換 効 率 * ξ	流 水 熱 獲 得 量 Q' (Kcal)	金 属 発 熱 量 Q (Kcal)	放 熱 効 率 η_D (%)
				T_{f1}	T_{f2}^*					
D_0	(0.85) (41.6)→(4.26) (38.7)	0.5	29	26.5	42.0	76.0	0.327	141	224	63
D_1	(2.80) (39.8)→(5.00) (37.9)	1.0	31	26.5	32.0	51.2	0.242	124	143	87
D_2	(1.00) (29.3)→(3.90) (26.9)	0.5	26	25.4	37.1	62.4	0.373	203	216	94
D_3	(1.60) (28.8)→(4.21) (26.6)	1.0	26	24.4	31.4	60.5	0.224	171	188	91
D_4	(1.00) (29.4)→(5.00) (26.0)	2.0	27	21.9	26.5	61.4	0.122	214	272	79
D_6	(0.10) (27.8)→(4.05) (24.5)	1.0	25	24.4	32.3	59.3	0.249	243	298	82
D_7	(0.10) (28.7)→(5.05) (24.6)	1.0	21	14.6	23.8	61.8	0.197	283	361	78
D_8	(0.08) (27.9)→(4.23) (24.4)	1.0	23	20.8	27.0	56.8	0.190	250	311	80
D_9	(0.08) (60.7)→(5.60) (55.2)	0.5	32	26.6	49.8	92.8	0.359	452	397	114
D_{10}	(0.00) (52.8)→(5.69) (47.2)	0.5	33	26.7	48.8	87.3	0.378	479	410	117
D_{11}	(0.18) (19.2)→(2.89) (16.9)	0.5	26	22.8	31.3	50.3	0.337	185	216	86
D_{12}	(0.16) (19.3)→(3.02) (16.9)	1.0	25	22.2	28.0	49.8	0.208	174	227	77
D_{13}	(0.13) (18.7)→(2.85) (16.4)	2.0	25	21.5	25.5	48.8	0.143	183	217	84

表 5 蓄 熱 過 程
(* 印 ; 最大値を示す)

No.	作 動 範 囲 (H_x/P_i) → (H_g/P_f kg/cm ²)	水 流 速 ω (ℓ/min)	外気温 (°C)	流水入口温度 T_{f1} (°C)	流水温度差 $T_{f2}-T_{f1}$ (°C) *	T_m と流水の温度差 ΔT_m (°C)	流水熱供給量 Q (Kcal)	金属吸熱量 Q' (Kcal)	蓄熱効率 η_c (%)
C_1	(4.50) → (1.75) (38.3) → (40.7)	1.2~3.0	29	85~91	-17.8	-34.5	769	189	25
C_2	(5.60) → (2.20) (37.4) → (40.3)	3.0	31	82~86	-14.4	-46.5	806	225	28
C_3	(4.20) → (0.1) (26.8) → (30.1)	2.0	28	86~90	-16.3	-46.8	913	294	32
C_4	(4.00) → (0.1) (26.8) → (30.1)	3.0	27	82~83	-16.3	-49.3	1065	281	26
C_5	(5.00) → (0.07) (26.0) → (30.2)	3.5	27	82~86	-22.0	-51.3	1104	347	31
C_6	(4.61) → (0.07) (25.1) → (28.9)	3.0	25	80~88	-11.3	-47.7	799	322	40
C_7	(4.05) → (0.18) (24.5) → (27.7)	3.5	25	83~86	-16.2	-50.6	1012	278	27
C_8	(5.05) → (0.08) (24.6) → (28.7)	3.0	21	85~92	-18.3	-55.7	768	349	45
C_9	(4.23) → (0.08) (24.8) → (28.3)	3.5	27	87~92	-16.8	-50.2	782	297	38
C_{12}	(2.89) → (0.12) (17.2) → (19.5)	2.0	30	79~80	-16.2	-46.0	493	208	42
C_{13}	(3.02) → (0.08) (17.0) → (19.5)	3.0	26	85~90	-17.5	-53.6	759	220	29
C_{14}	(2.85) → (0.0) (16.4) → (18.8)	3.5	25	85~88	-17.6	-57.3	765	214	28
C_{10}	(5.65) → (0.0) (54.3) → (-1.0)	1.0	34	28.2	- 9.0	-84.8	349	393	113
C_{11}	(5.74) → (0.0) (45.7) → (-1.0)	1.0	33	26.3	- 7.9	-83.2	321	399	124

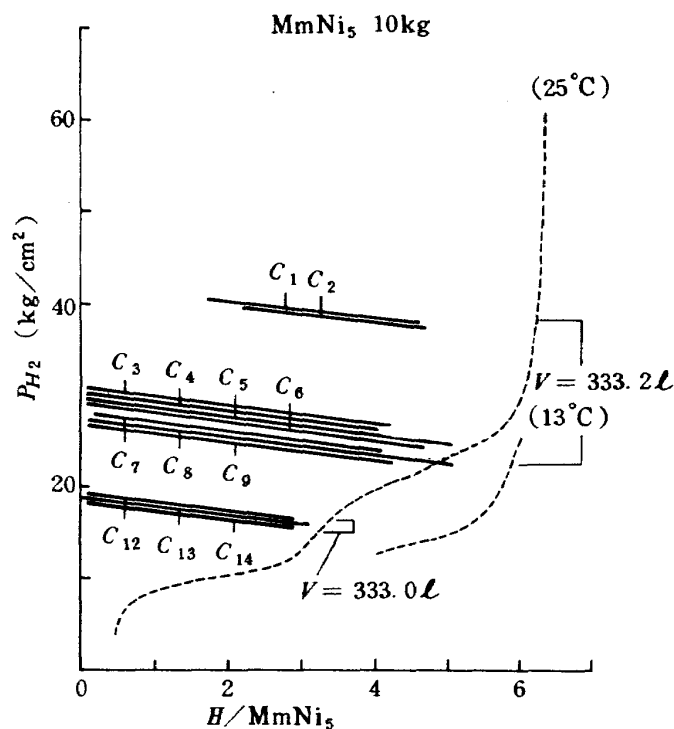


図 8 蓄熱過程作動範囲

平均33%程度と低い。この事は熱水の供給熱量の $\frac{2}{3}$ が水素の脱蔵以外に金属自体や容器の吸熱に無駄に逃散されていることを意味し、反応槽の改良が必要である。

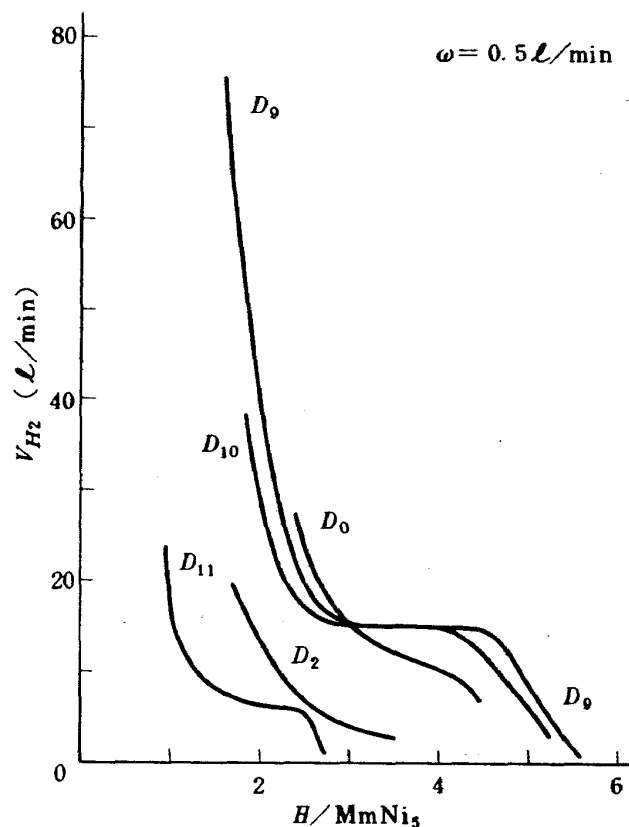
表 5 中の C_{10} , C_{11} の実験例は他の場合と異なり、排気によって金属に吸蔵されていた水素を強制的に追出し、常温水を流し水素脱蔵に必要な熱量を常温水より供給した場合である。流水出口温度は入口温度に比較して 9°C 程度低い冷水となり、この方式を利用すれば金属水素化物を冷房に応用できることが実証された。この排気を行った実験での蓄熱効率は測定誤差を考慮すれば、殆んど 100 % となっている。

これらのことから蓄熱時の熱水の温度が高いほど反応槽および金属をあたためるのに多くの熱量がうばわれる。また、外部への放熱も高温ほど大きくなり、蓄熱効率は流す熱水温度に依存すると考えられ、金属を高温に加熱しなければならない脱蔵過程では、蓄熱効率は低い傾向がある。この脱蔵過程での低蓄熱効率は反応槽の設計においては顕熱および断熱の問題であり、本研究の反応槽の設計に際して顕熱にたいして全く考慮していなかった。従って、反応槽の製作については、今後改良すべき余地は大きい。

5.4 水素定流速時の作動圧

水素流速を一定に制御保持することは、一定の発熱出力または蓄熱入力で反応を制御することであり、本蓄熱装置に要求される機能の一つである。したがって高圧でのその制御技術が今後重要になる。本研究では一定の水素流速での実験はまだ行っていない。しかしこれまでの自然放流での測定データを解析して、一定の水素流速時の作動圧力に対する知見をうる事はできる。これまでのいくつかの放熱過程の実験から、反応の進行にともなう MmNi_5 の組成と反応槽内圧力とその時の水素流速の関係を求めることができる。

図 9 は放熱過程の実験例 D_0 , D_2 , D_9 , D_{10} , D_{11} ($\omega = 0.5 \text{ l/min}$, 常温水) から各水素組成に対する水素ガスの流速 l/min をプロットしたものである。各水素組成のときの反応槽内圧力は測定されているから、これから一定水素ガスの流速時の金属中の水素組成と、そのときの系内圧つまりその組成時にその水素ガス流速を保持しうる作動圧との関係を求めることができる。この関係を図 10 に示す。図中の点線は 25°C の吸蔵等温線で、水素流速 0 に対応する作動圧、つまり平衡圧を表わす。したがって吸蔵等温線と各水素流速時の作動圧力線との圧力間隔が、

図 9 放熱過程の組成に対する H_2 流速変化

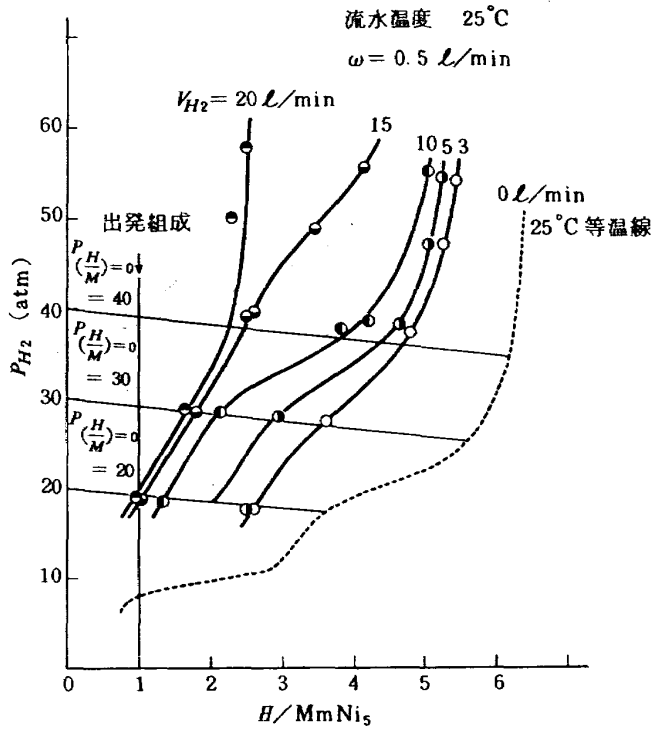


図 10 放熱過程の H_2 定流速時の作動圧力と組成の関係

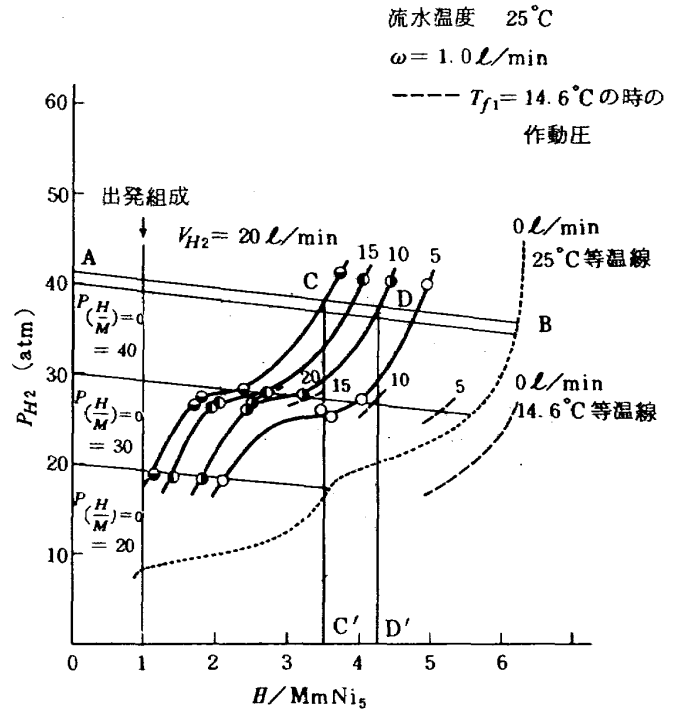


図 11 放熱過程の H_2 定流速時の作動圧力と組成の関係

その水素組成のときに、その水素流速を維持するために必要な系内圧となる。

図11は水流速 $\omega = 1.0 \text{ l/min}$ のときに前図と同様にして求めた作動圧—水素組成の作動図である。本実験では測定点がやや少なく、若干の不正確さはまぬがれない。一定水素流速での実験では作動圧が直接測定され、より正確な作動圧力線が得られるはずである。図10, 11でいずれも $H/MmNi_5 = 3$ の組成領域附近で作動圧カーブが波うち立上るのは、図2にみられるように、この使用金属の等温線が段階状に段のついた形状に対応していると考えられる。同じ水素組成のところでは水素流速が大きいほど作動圧は高い。また水素組成は一般には金属全体としての平均水素濃度、すなわち反応率の目安であり、その水素組成のものが必ずしも均一に生成しているとは限らないと考えられるが、この点については後に別の観点からも考察する。

図10, 11を比較すると同じ水素流速でも水流速 ω が小さい方が作動圧が大きくなっている。

図11において系内容積 346 l に相当する系内圧—水素組成の直線は図中 AB になるが、20 l/min の水素流速カーブとの交点 C は、その点に相当した水素組成 C' に到達するまでは 20 l/min の水素流速

を維持することができ、それ以後はその流速を維持することが不可能であることを表わしている。10 l/min の水素流速では同様に D' の組成点とその流速時の維持限界である。このような方法で系内容積を 346 l として、水素組成ゼロ時の圧力 $P(\frac{H}{M})=0$ をある値に設定した場合に、各水素流速値に速度を定値制御するとき、制御可能な限界を図10, 11より求めると表6のようになる。この表ではそのときの到達限界水素組成を、速度が無限小の時の理論到達組成で割った値、すなわち反応率で示してある。

蓄熱過程についても、上記の放熱過程時と同様の

表 6 水素定流速時の制御可能範囲（反応率）

水 流 速 $\omega (\text{l/min})$	$P(\frac{H}{M})=0$ (atm)	水素定流速 (l/min)		
		20	10	5
0.5	40	0.55	0.68	0.76
	30	0.41	0.56	0.72
	20	0.33	0.51	0.60
1.0	50	0.39	0.74	0.79
	40	0.37	0.62	0.71
	30	0.31	0.39	0.53
	20	0.29	0.37	0.63

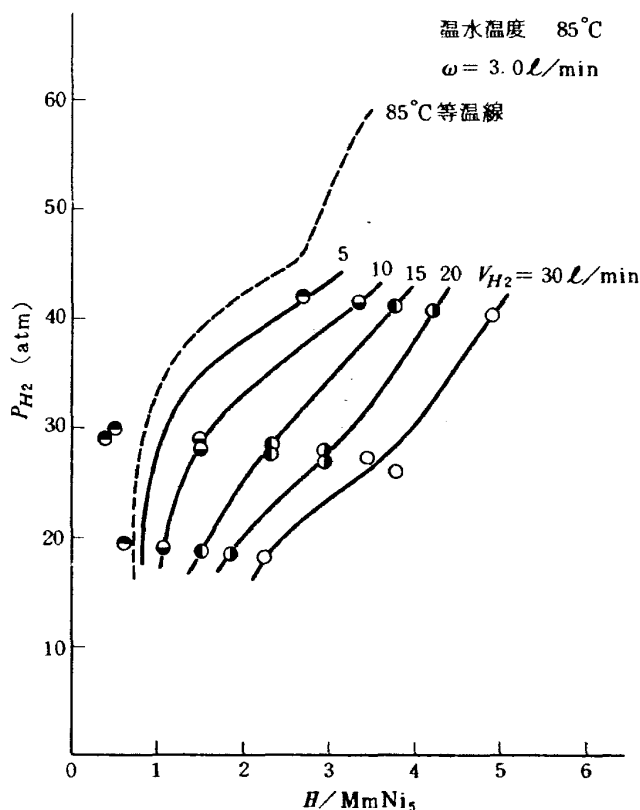


図 12 蓄熱過程の H_2 定流速時の作動圧力と組成の関係

方法で組成と作動圧の関係を求めると図12が得られる。図中の点線は 85°C における脱蔵等温線で水素流速 0 に対応する作動圧（平衡圧）である。

これらの組成あるいは反応率に対する作動圧ダイヤグラムは一定の発熱出力，または吸熱入力に速度を制御する時に必要な反応槽圧力を示すとともに，特別な加圧または減圧操作をしない場合のその速度を維持できる限界を知ることができる点で有益である。

なおこの実験での系内圧は反応槽の上部フランジ附近で水素ガス管より分岐した部分での圧力を測定しているが反応槽内には水素ガス流通管と金属の間にはフェルトが充填されているが，このフェルトは圧縮もせず普通の状態で挿入されているので系内圧の測定点と金属の間の圧損は無視できると考えている。

5.5 金属層の温度分布

反応槽シリンダーの中段での金属槽内に設置した熱電対 a 点 ($r_a = 6.5\text{ cm}$)， b 点 ($r_b = 5.6\text{ cm}$)， c 点 ($r_c = 5.1\text{ cm}$) の指示温度を放熱過程の実験での一例を図13に示す。縦軸は金属の温度で，横軸は水

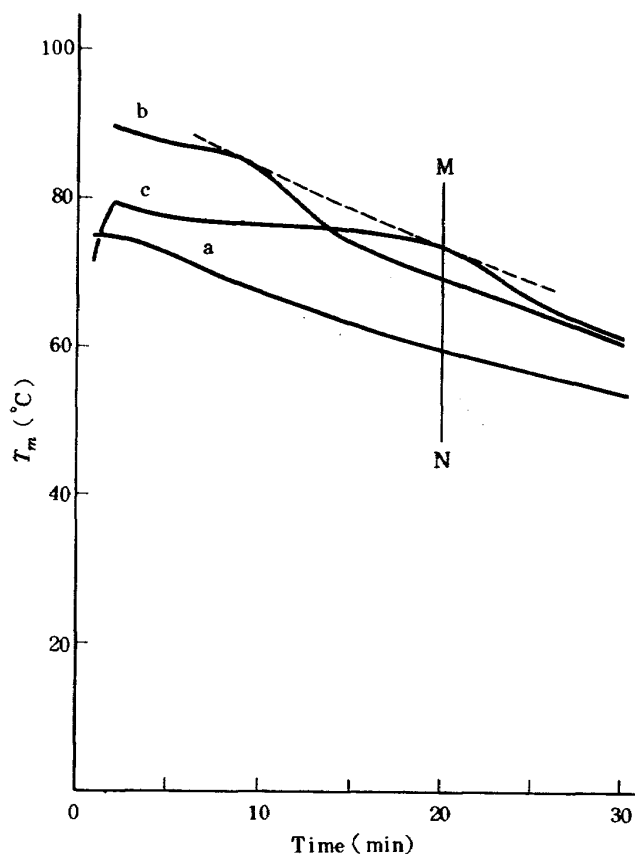


図 13 金属層内の温度分布 (D_9)

素を自然放流開始からの経過時間である。図中 a 点の温度は常に最低であるが， b ， c 点の温度は初期では $T_b > T_c > T_a$ で，途中で $T_c > T_b > T_a$ と逆転していることがわかる。つまり金属槽内の高温部が外から内側に向かって移動しており， T_b と T_c の経時変化のカーブは位相を異にする二つの波動の形を示している。このことは放熱過程の他のすべての実験例でも同様であった。この事実は金属と水素との反応活性ゾーンが外周から内部に向かって移動していることを示しており，その原因は生成水素化物層の熱伝導率が小さいためである事を示唆していると考えられる。この考えに立てば理論的には金属層内の最高温度は T_b と T_c の脈動波の包絡線上をたどることになる。図13の $M-N$ 線で示される時点を考えてみると，そこでは活性ゾーンが c 点を通りすぎた直後であり，温度分布は $T_c > T_b > T_a$ となっている。この温度分布から生成水素化物層の熱伝導率 k_m を試算してみることができる。その点で伝熱が定常状態と仮定すると，温度分布は次式で示される。

$$V^2 T = 0$$

表7 金属層の熱伝導度 k_m ($F=1139 \text{ cm}^2$)

	H/MmNi_5	$A/\Delta T_m/\Delta l_n r$	q (Kcal/min)	k_m (Kcal/m·hr·°C)
D_0	3.43	-41.8	3.99	2.56
D_4	3.00	-19.6	3.34	4.63
D_9	3.28	-57.6	8.34	3.89
				平均 3.7

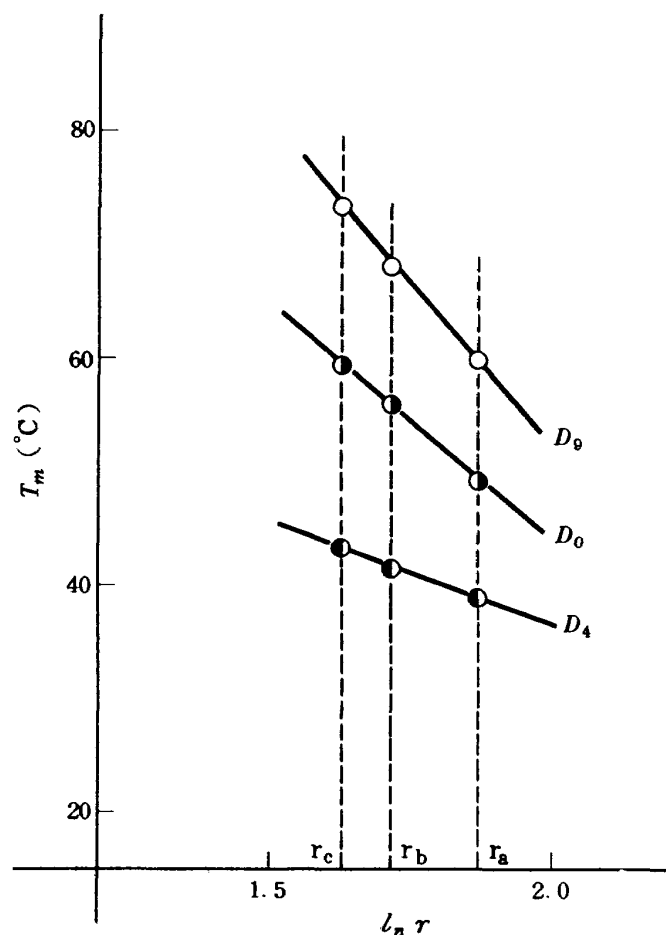


図14 金属温度と半径の関係

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \cdot \frac{dT}{dr} \right) = 0$$

$$T = A \ln r + B \quad (A, B; \text{定数}) \quad (8)$$

したがって温度は中心からの距離 r の対数関数になっているはずである。

図14は放熱過程での実験例で縦軸は金属の温度で横軸は距離 r の対数表示である。実験例は上式の関係に良く一致している。

一方熱電対 c の位置での全体の伝熱断面積 F を通って半径方向に伝導する単位時間あたりの熱量 q は、

その時点での金属の発熱速度に等しい。したがって次式から熱伝導率 k_m を求めることができる。

$$q = -k_m F \left(\frac{dT}{dr} \right)_{rc} = -k_m F \frac{A}{rc} \quad (\text{Kcal/hr}) \quad (9)$$

表7にその計算結果を示す。金属層の熱伝導率 k_m として $2.6 \sim 4.6 \text{ Kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ (平均 3.7) となった。得られた結果では k_m の値はその時の水素組成が小さいほど、大きい傾向となっているが、この点に関してはなおより正確な実証を必要とすると考える。吸熱過程においても熱水に近い金属層の外側より内部に向かって活性ゾーンが移動する現象はみられたが、位相を異にするような変化は認められなかった。

5.6 境膜および総括伝熱係数

金属と冷却水の間の外筒内の温度勾配は小さいので無視して、外筒の外壁温度は熱電対 a の指示温度 T_a 等しいと仮定する。

外壁温度と流体の平均温度 $(T_{f1} + T_{f2})/2$ との差とその時の単位時間あたりの流体が獲得した伝熱量 q との間には次の関係がある。

$$q = h \left(T_a - \frac{T_{f1} + T_{f2}}{2} \right) S \quad (\text{Kcal/hr}) \quad (10)$$

S は金属と管壁の接触部分の外壁で測った面積で外壁の直径を 13.88 cm 、高さを 35.5 cm とすれば 1547 cm^2 である。 h は境膜伝熱係数である。表8に放熱過程の実験 D_0 ($\omega = 0.5 \text{ l/min}$) の場合の上式より求めた h の実測値である。境膜伝熱係数 h は反応過程中、表にみられるように殆んど変化しない。またこれの平均値は $97 \text{ Kcal/m}^2 \text{ hr} \cdot ^\circ\text{C}$ である。同様の計算を放熱過程の実験の D_3 ($\omega = 1.0 \text{ l/min}$), D_4 ($\omega = 2.0 \text{ l/min}$) の例で試みると h 値はそれぞれ

表 8 境膜伝熱係数 h (D_0 ; $\omega = 0.5 \ell/\text{min}$)

Time (min)	T_a ($^{\circ}\text{C}$)	T_{f1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{f2} ($^{\circ}\text{C}$)	q (Kcal/min)	h (Kcal/m ² ·hr· $^{\circ}\text{C}$)
2	64.1	26.2	38.7	6.25	77
3	63.0	26.4	41.3	7.45	99
4	62.4	26.6	42.0	7.70	107
5	61.7	26.8	41.9	7.55	107
6	60.6	27.0	41.3	7.15	106
8	58.7	27.3	40.2	6.45	100
10	56.8	27.6	39.3	5.85	97
12	55.2	27.7	38.8	5.55	99
15	53.3	27.6	38.2	5.30	100
20	50.2	27.7	36.6	4.45	96
25	47.8	27.7	35.5	3.90	93
30	45.9	27.2	34.5	3.65	95
35	44.5	26.9	33.7	3.40	93
40	43.2	26.9	32.9	3.00	88

95, 93 Kcal/m² hr $^{\circ}\text{C}$ となり, これで見ると水
流速の影響は非常に小さい。実際の伝熱経路は図 3
の反応槽の構造からもわかるように, 複雑であり,
この計算値は概算値と考えている。表 8 には金属の
 a 点での指示温度 T_a , 流水入口温度 T_{f1} , 出口温度 T_{f2}
および伝熱量 q の経時変化についてもあわせて記載
してある。

一方伝熱工学的に考えると, 水流速 $\omega = 1.0 \ell/\text{min}$
の場合, $\omega = 60 \ell/\text{hr}$ となり, 水路断面積は図
3 で波板内側の流水部を高さ 0.7 cm, 幅 2 cm とお
き換えれば, 水流速 $u = 215 \text{ m/hr}$ となり, 流水は
入口より二方に分岐されるので実効水路長 $l = 0.355$
 $\text{m} \times 7 = 2.485 \text{ m}$ とするとレイノルズ数 R_e は

$$R_e = \frac{u \cdot l}{\nu} = 1.48 \times 10^5 \quad (11)$$

$$\nu \text{ (流体の動粘性係数)} = \eta / \rho = 3.6 \times 10^{-3} \text{ (m}^2/\text{hr)}$$

常温における水のプラントル数 P_r は

$$P_r = \frac{\nu}{a} = 6.75 \quad (12)$$

a (温度伝導率) $= \lambda / cr = 5.33 \times 10^{-4} \text{ (m}^2/\text{hr)}$
となりヌッセルト数 N_u は

$$N_u = \beta \cdot R_e^{1.25} \cdot P_r^{1/3} = 0.027 \times R_e^{0.8} \times P_r^{0.33} = 695 \quad (13)$$

したがって境膜伝熱係数 h は, λ (流体の熱伝導率)
を 0.53 Kcal/m·hr $^{\circ}\text{C}$ として

$$h = N_u \cdot \frac{\lambda}{l} = 695 \times \frac{0.53}{2.48} = 148 \text{ (Kcal/m}^2 \text{ hr } ^{\circ}\text{C}) \quad (14)$$

となる。同様にして水流速 $\omega = 0.5 \ell/\text{min}$ の場合は
 $h = 85 \text{ (Kcal/m}^2 \text{ hr } ^{\circ}\text{C})$
となる。水流速の違いによって境膜伝熱係数 h は大
きい変動をうけることになり, 前述の方法で求めた
結果と異なるが, h 値の大きさについては, ほぼ同
程度と考えることができる。

総括伝熱係数を f , 金属温度と流体平均温度との
差を ΔT_m , 単位時間あたりの流体が獲得した熱量を
 q , 伝熱面の面積を s とすれば, 次式の関係が成立
つ。

$$q = f \cdot s \cdot \Delta T_m \text{ (Kcal/hr)} \quad (15)$$

全体の熱抵抗は外筒壁内の抵抗を無視すれば, 金属
層の熱抵抗と外筒壁と流体の間の抵抗との和である
から次の関係式が導かれている。

$$f_s = \frac{2\pi L}{\frac{1}{km} \ln\left(\frac{r_i}{r}\right) + \frac{1}{h r_o}} \quad (\text{Kcal/hr}^\circ\text{C}) \quad (16)$$

r_i は反応槽の外筒の内壁半径 (6.5 cm), r_o は外壁半径 (6.95 cm), r は活性ゾーン半径でこれらの関係を図15に示す。 L はドーナツ状に配置された金属層の高さ 35.5 cm で, s は伝熱面の面積である。

(16)式の f_s は r_i/r 比に依存する項を含む。 r_i/r 比は水素組成が零から出発する放熱過程では, 初期には1であるが, 反応率の進行とともに活性ゾーンの内側への移動により増大し, 反応率 $x=1$ の終点では本装置で $r=4.65$ cmで $r_i/r=1.4$ となる。

さきに求めた生成水素化物層の熱伝導率 $km=3.70$ Kcal/m \cdot hr \cdot °C, 境膜伝熱係数 $h=93$ Kcal/m 2 \cdot hr \cdot °Cの値を用い(16)式から反応率の進行にともなう f_s 値の変化を求めたものが図16の実線である。縦軸が f_s 値であり, 横軸は反応率 α である。いくつかの実験例で(16)式の関係から f_s が時間または, 水素組成に対して求められる。この水素組成は活性ゾーンの立場からは反応率に関連する量であるから, 任意の水素組成値を作動図上の理論到達組成で割った値を反応率 α として, いくつかの実験例について反応率と実測 f_s 値の関係を図16にプロットした。前述の(16)式よりの理論値を表わす実線と○印の実測値はほぼ一致しているとみることができる。また実線が示すように理論値の f_s は反応の初めと終りではその値が約 $\frac{2}{3}$ に減少している。

(16)式が反応率に対する f_s 値の変化をかなり良く表わしていると言える。

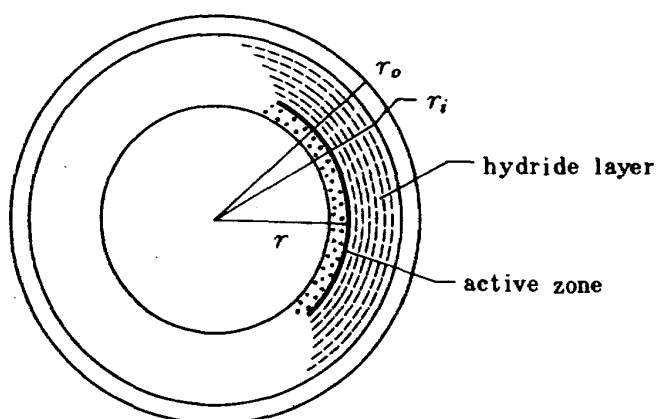


図15 金属層断面と活性ゾーン

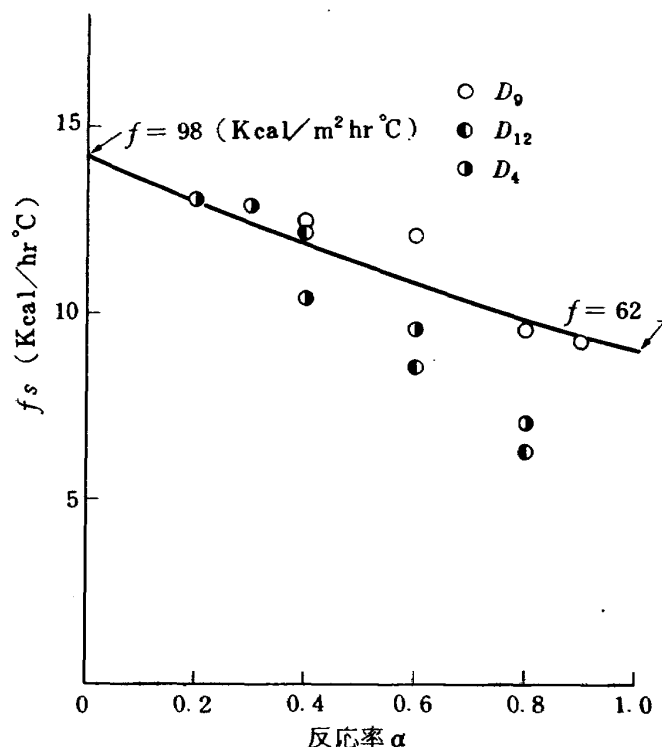


図16 反応率 α と f_s 値の関係（放熱過程）

金属と反応槽の外筒の内壁との接触面積 (1449 cm 2) を s とした場合, 金属も含めた総括伝熱係数は反応率 $x=0\sim 1$ の間で(16)式から $f=98\sim 62$ Kcal/m 2 \cdot hr \cdot °Cの間で変動していることになる。

5.7 流水出口温度と金属温度

流水の反応槽への入口温度 T_{f1} , 出口温度 T_{f2} , 水流速 ω および単位時間あたりの流水の獲得熱量 q の間には次の関係がある。

$$q = C_p \cdot \omega (T_{f2} - T_{f1}) \quad (\text{Kcal/hr}) \quad (17)$$

また伝熱面での移動熱量は, 金属層中の最高温度を T_m とすると次式が成立つ。

$$q = f_s \left(T_m - \frac{T_{f1} + T_{f2}}{2} \right) = f_s \cdot \Delta T_m \quad (\text{Kcal/hr}) \quad (18)$$

(17), (18)式より T_{f2} を求めると次の(19)式が導かれる。

$$T_{f2} = T_{f1} + \Delta T_m \frac{f_s}{C_p \cdot \omega} = \frac{T_m + T_{f1} \left(\frac{C_p \omega}{f_s} - \frac{1}{2} \right)}{\left(\frac{C_p \omega}{f_s} + \frac{1}{2} \right)} \quad (^\circ\text{C}) \quad (19)$$

例えば放熱過程の D_0 の実験例 ($\omega=0.5$ L/min)において, 反応開始後2, 10, 30分経過後の時点で T_{f2}

表 9 流水入口温度, 出口温度, 金属温度の関係 ($D_0; \omega = 0.5 \text{ l/min}$)

時 間 (min)	反応率 (α)	T_{f1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	f_s (Kcal/hr $\cdot^{\circ}\text{C}$)	T_{f2} (計算) ($^{\circ}\text{C}$)	T_{f2} (実測) ($^{\circ}\text{C}$)
2	0.36	26.2	74.0	12.1	42.3	38.7
10	0.56	27.6	66.5	11.1	39.7	39.3
30	0.88	27.2	55.0	9.6	34.9	34.3

の(19)式からの計算値と実測値を比較すると表9のようになる。 f_s 値は先に反応率に対して求めた値を, T_m は前述の金属内温度カーブの包絡線からの値を用いた。表9をみると十分に定常状態になっていないと思われる2分時点を除いて(19)式からの計算値と実測値はよく一致している。

5.8 金属-水素系の反応の有効総発熱量

蓄熱終了時のある一定水素組成 A (例えば $H/M=1$) のところから出発して, 一定水素流速 V_{H_2} で放熱を開始したとすると, タンク圧力の減少直線とその V_{H_2} の時の作動圧力曲線の交点 B に到達したところで, その水素定流速反応は終る。この作動図を図17に示す。すなわちその交点に到達するまでがその一定水素流速を維持できる範囲であり, それ以後はタンク内水素を作動圧力以上に増圧しないかぎり, その一定水素流速は維持できない。

このような定水素流速化での放熱反応過程での金属の有効な総発熱量は, 出発水素組成と反応終了時の水素組成の差 $\Delta(H/M)$ に比例する。金属のモル

数を m とすれば, この範囲での移動水素モル数すなわち金属が吸収した水素の総モル数は $\Delta(H/M) \cdot m / 2$ であり, 水素1モルあたりの金属の発熱量は $|\Delta H_f|$ (Kcal/mol H_2) であるから, 金属の総発熱量(有効総発熱量と名づける)は次式で表わされる。

$$\begin{aligned} \text{有効総発熱量} &= \Delta(H/M) \cdot m \cdot |\Delta H_f| / 2 \\ &\quad (\text{Kcal}) \\ &= 0.001163 \cdot \Delta(H/M) \cdot m \cdot |\Delta H_f| / 2 \\ &\quad (\text{kW} \cdot \text{hr}) \quad (20) \end{aligned}$$

水素流速を増加させると図11に示すように作動圧力 P_{H_2} は増大し, その定流速を維持できる範囲は例えば図の D' より C' のように狭まり, 反応停止時の水素組成は減少する。したがって有効総発熱量は水素流速の増加とともに減少する。またその一定水素流速を維持できる時間すなわち持続時間では水素流速を V_{H_2} (1分間あたりの 0°C , 1 atmに換算した水素体積(l))とすると次式で表わされる。

$$\tau = \frac{\Delta(H/M) \cdot m}{2} \cdot \frac{V_{H_2}}{22.4} = \frac{11.2 \Delta(H/M) \cdot m}{V_{H_2}} \quad (\text{min}) \quad (21)$$

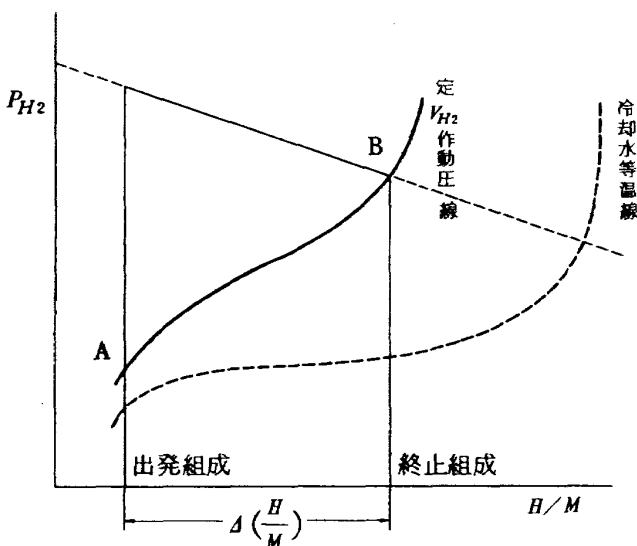
実測した作動圧力曲線から持続時間 τ を上式より求めることができる。

水素流速 V_{H_2} は発熱出力 W と次式の対応があり,

$$\begin{aligned} W &= \frac{V_{H_2}}{22.4} |\Delta H_f| \quad (\text{Kcal/min}) \\ &= 3.115 \cdot V_{H_2} \cdot |\Delta H_f| \quad (\text{W}) \quad (22) \end{aligned}$$

有効総発熱量と持続時間を水素流速すなわち発熱出力に対してプロットすることができる。また発熱出力は定常状態で100%流水の加温のために熱交換されたとすると, 発熱出力は冷却流水の出口, 入口の温度差 $\Delta T (= T_{f2} - T_{f1})$ に関係づけられる。

$$\frac{V_{H_2}}{22.4} \cdot 1000 |\Delta H_f| = \omega \cdot C_p \cdot \Delta T$$

図 17 一定 V_{H_2} 反応作動範囲

ω : 水流速 (L/min)

C_p : 定圧比熱 ($\text{cal}/^\circ\text{C g}$)

$$\text{上式より } \Delta T = \frac{1000 |\Delta H_f| \cdot V_{H_2}}{22.4 \cdot \omega \cdot C_p} \quad (^\circ\text{C}) \quad (23)$$

図10において、今 $H/\text{MmNi}_5 = 1.0$ の水素組成から放熱を開始したとする。金属重量 10 kg 、タンク容積 $V = 346.8 \text{ L}$ 、タンク圧力 $P_{(\frac{H}{M})=0}$ (水素組成 0

の時の圧力) を $40, 30, 20 \text{ atm}$ とし、金属の等温線に段差があることより、金属の水素組成が 3 まで $\Delta H_f = -6.9$ 、それ以上については $\Delta H_f = -6.5$ と異なった値とした場合の、水流速に対する持続時間 τ および有効総発熱量の変化を図18に示す。縦軸は持続時間および有効総発熱量であり横軸としては水流速のみならず発熱出力と流水温度上昇度 ΔT でも示してある。

また同様の方法で $T_{f1} = 25^\circ\text{C}$ 、 $\omega = 1.0 \text{ L}/\text{min}$ の場合の作動圧力曲線 (図11参照) で、 $P_{(\frac{H}{M})=0} =$

$40, 30, 20 \text{ atm}$ のタンク圧力で $H/\text{MmNi}_5 = 1.0$ の水素組成より放熱を開始した時の持続時間および有効総発熱量は図19のようになる。これらの関係から次の事柄が考えられる。水流速 ω がちがえば図10お

よび図11にみられるよう作動圧力曲線もちがってくるが、ある ω 値での作動圧力曲線では水素流速 V_{H_2} の変化に対して、金属の有効総発熱量は決してリニアには変化しない。(例えば図18で $P_{(\frac{H}{M})=0} = 40$

atm の場合である。) 水流速すなわち発熱出力が増加すると有効総発熱量はかなり急激に減少することが同図からわかる。水流速がゼロの極限では冷却水温度の等温線とタンク圧力減少直線との交点の水素組成まで水素を吸蔵できるわけであるが、有限の一定水流速では吸蔵できる限界の水素組成は減少し、有効総発熱量は図18および図19のように制限を受ける。この事は蓄熱装置が負荷の変動によって有効総発熱量が変化することになり、負荷に対して必要金属量を見積る際に注意しなければならない点である。

タンク初圧 $P_{(\frac{H}{M})=0}$ を大きくとれば一定水流速

反応の終止点の水素組成は大きく、より大きい水流速を、すなわち熱出力を取出せることは図10および、図11からみて、当然である。本実験装置では図18より $T_{f1} = 25^\circ\text{C}$ 、 $\omega = 0.5 \text{ L}/\text{min}$ の場合、 400 W の発熱出力を維持するとすれば $P_{(\frac{H}{M})=0} = 40 \text{ atm}$

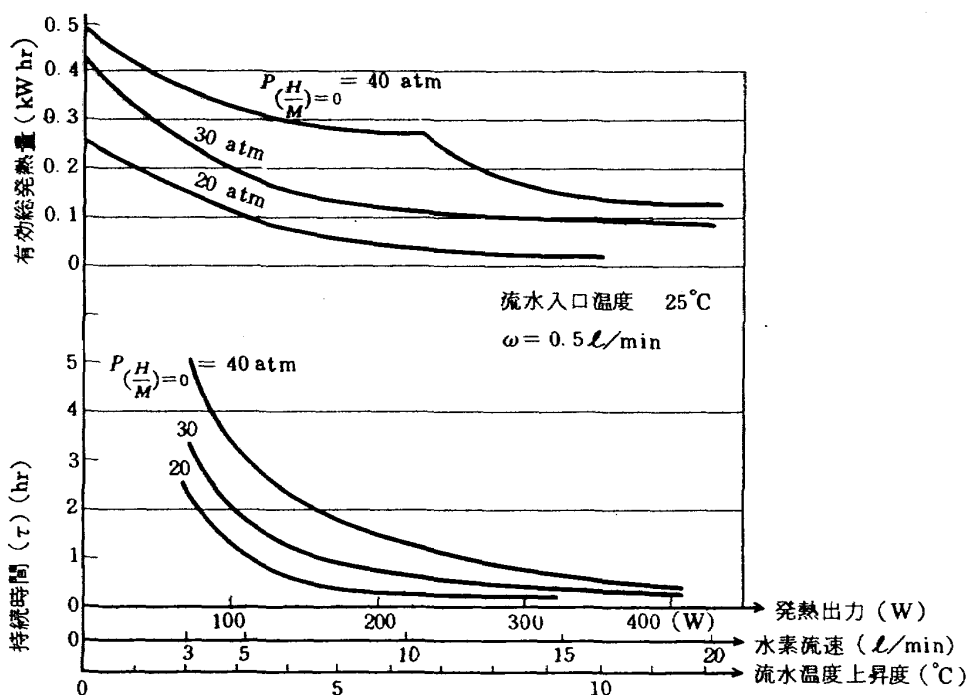


図18 放熱時の出発 H 組成を $H/\text{MmNi}_5 = 1.0$ とした時の有効総発熱量及び持続時間と水流速 (発熱出力, 流水温度上昇度) との関係

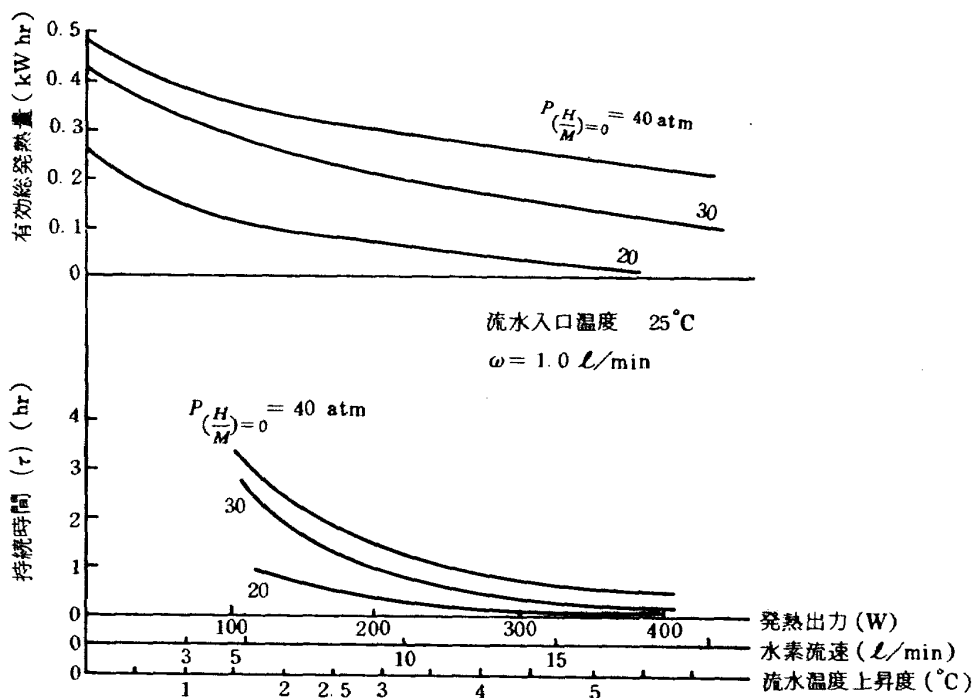


図 19 放熱時の出発 H 組成を $H/MmNi_5 = 1.0$ とした時の有効総発熱量及び持続時間と水素流速（発熱出力，流水温度上昇度）との関係

では持続時間は約 0.5 hr，有効総発熱量は 0.13 kW hr であり極めて小さい。この総発熱量は $V_{H_2} = 0$ の理論総発熱量 0.48 kW hr に対して有効率は 27% にすぎない。またこの時の流水入口，出口の温度差は約 12°C になる。これらの性能は $P_{(H/M)=0}$ を例えば 60

atm に高めればより改善されることは同図より明らかである。また水流速を $\omega = 1.0 \text{ L/min}$ (T_{f1} は上記と同じ 25°C) とすれば図 19 より $P_{(H/M)=0} = 40 \text{ atm}$

では 400 W の発熱出力での有効総発熱量は 0.22 kW hr となり，理論発熱量の 46% となり前者よりかなり改善される。しかし同じ 400 W の発熱出力でも冷却水の温度上昇度は約 6°C で前者の半分ほどである。これは式から ΔT は V_{H_2} / ω に比例することから当然である。蓄熱装置の放熱負荷は出口温度 T_{f2} と水流速 ω できまり，入口温度 T_{f1} を指定すれば ΔT ($= T_{f2} - T_{f1}$) と ω できまる。 $\omega \cdot \Delta T \cdot C_p$ の積が負荷であり，式より必要水素流速 V_{H_2} は次式できまる。

$$V_{H_2} = 0.0224 \frac{\omega \cdot \Delta T \cdot C_p}{|\Delta H_f|} \quad (\text{L/min}) \quad (24)$$

上式できまる V_{H_2} に対して作動圧力曲線がより低い

ような ω で放熱すれば持続時間と有効総発熱量を大きくすることができる。しかし負荷の水温 T_{f2} ($= T_{f1} + \Delta T$) と ω が別個に指定されるときは T_{f1} か ΔT のいずれか一つが選択の自由度となる。図 20 は図 18, 19 から水流速 $\omega = 0.5$ および 1.0 L/min の場合に流水入口温度 $T_{f1} = 25^\circ\text{C}$ とした時の流水温度上昇度 ΔT に対して有効総発熱量 (kW hr) をプロットしたものである。

初圧 $P_{(H/M)=0} = 30 \text{ atm}$ では ΔT に対して有効総発熱量は $\omega = 0.5$ と 1.0 L/min ではほとんど差がない結果となっている。

T_{f1} は有効総発熱量に対して大きい影響をもつこ

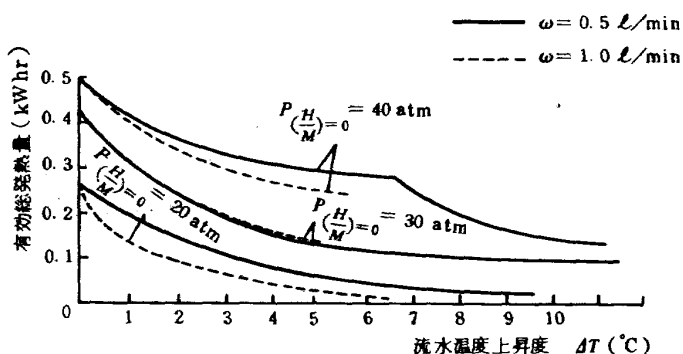


図 20 有効総発熱量と流水温度上昇度の関係

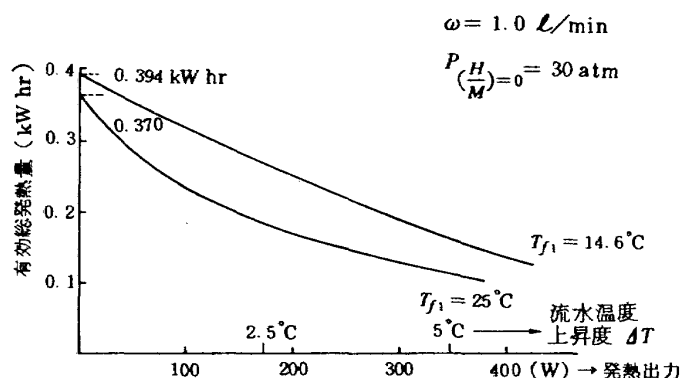


図 21 有効総発熱量に対する流水入口温度の影響
($H/MmNi_5 = 1.0$ より放熱を開始した場合)

とは後ほどのべるように理論的にも考えられる。本実験では一例だけ D_7 の実験例で、平均入口温度 14.6°C 、 $\omega = 1.0 \text{ l/min}$ 、 $P_{(H/M)=0} = 30 \text{ atm}$ の条件で

放熱過程の実験を行っている。その場合は水素定流速ではなく、自然放流であるが、水素流速が 5, 10, 15, 20 l/min の時点での作動圧力（系内圧）を読み取ると図11の破線のようにになる。この場合の水素流速すなわち発熱出力に対する有効総発熱量の関係を図21に示す。

縦軸は有効総発熱量 (kW hr) で横軸は発熱出力 (W) および流水温度上昇度 ΔT である。 $T_{f1} = 14.6^\circ\text{C}$ の方が 25°C より同じ発熱出力に対して有効総発熱量が大きいことがわかる。理論総発熱量は $T_{f1} = 14.6^\circ\text{C}$ のときが 0.394 kW hr であり、 25°C のときの 0.370 kW hr より大きいのは流水入口温度が低温の方が等温線が下であり、水素吸蔵量が大きいからであるが、各水素流速のときの作動圧力も小さく発熱出力の増加にともなう有効総発熱量の減少率が小さい。金属温度 T_m も同一水素流速では $T_{f1} = 14.6^\circ\text{C}$ の時の方がより低温となっている。このことは作動時の金属温度 T_m の高低が作動圧力に大きい影響をもつ事を暗示している。この点については後述する。

5.9 金属および反応槽の顕熱損失

放熱開始時に金属および反応槽は冷却水温度になっていたと仮定する。一定水素流速で放熱を始めると金属温度 T_m はその水素流速に見合った定常温度に到達する。しかし反応の進行にともないこの金属の定常温度は徐々に上昇する。やがて水素一定流速

が維持できる限界に達するが、金属温度はその時が最大である。このように反応の進行にともない金属温度が上昇するのは、反応の活性ゾーンが外周から内部に向かって移動するにつれて反応生成物である金属層の厚みが増すため層の熱伝導率が劣化することによる。一定の熱出力が冷却水に伝熱されなくてはいけないのであるから、反応の進行にともない反応活性ゾーンの温度は徐々に上昇する必要があるわけである。

水素一定流速反応が限界に近づき、その時点で放熱を打ち切ったと仮定すると、金属—水素間の反応による発熱量は最初の冷却水温度から反応終止点での金属温度まで金属自体を加熱するのに要した熱量とまた金属に接した反応槽部分を加熱するのに要した熱量の合計量だけ損失を受け、金属—水素系による発熱量からこの顕熱損失を引いた残りが流水に熱交換されることになる。しかしこの顕熱損失は反応の実際の操作法のちがいによって変わることは言うまでもない。一定水素流速反応が限界にきたのち水素流速を下げた反応を更に継続するとき、また水素流速が完全にゼロに近づくまで冷却水を流した場合は顕熱損失は減少またはゼロになる。また放熱開始時が蓄熱過程の直後であれば、温度は冷却水温度にではなく、蓄熱時の高温に保たれていることになり顕熱損失は減少する。金属および反応槽の蓄熱とみなすこともできる。しかし前に仮定した操作を実施することも十分に有りうるし、そのような場合の顕熱損失が金属—水素系の有効総発熱量のうちの何%を占めるかを見積ってみることは大切である。

表10にこれらの計算結果を示す。表中の V_{H_2} は各水素定流速 l/min で、 T_m は反応が限界に近づく反応終止した時の金属の実測温度である。顕熱損失で反応槽については金属と接しているステンレス製の外筒の部分 35.5 cm の高さで重量 7.2 kg について放熱開始時温度は T_{f1} の 25°C として求めた。

金属については比熱 $0.10 \text{ cal}/^\circ\text{C} \cdot \text{g}$ として同様に求めた。有効総発熱量から顕熱損失の合計を差引いた残りが、流水と熱交換されるので、これを交換総熱量として表示した。最後の欄の効率は交換総熱量の有効総発熱量に対する 100 分率である。顕熱損失値は概算であるが、水素流速が増加するにつれて金

表 10 顕熱損失，有効交換熱量および効率

	水素定流速 V_{H_2} (ℓ/min)	金属温度 T_m ($^{\circ}\text{C}$)	有効 総発熱量 (Kcal)	顕熱損失 (Kcal)			交換総熱量 (Kcal)	効率 (%)
				反応槽	金 属	Total		
$P_{(\frac{H}{M})=0} = 60 \text{ atm}$ $\omega = 0.5 \ell/\text{min}$	3	48	350	18.2	25	43	307	88
	5	54	338	22.9	31	54	284	84
	10	58	322	26.1	35	61	261	81
	15	68	256	34.0	46	80	176	69
	20	87	123	49.0	66	115	8	6
$P_{(\frac{H}{M})=0} = 40 \text{ atm}$ $\omega = 0.5 \ell/\text{min}$	3	48	284	18	25	43	241	85
	5	50	262	20	27	47	215	82
	10	56	220	25	33	58	162	74
	15	68	117	34	46	80	37	32
	20	72	100	37	50	87	13	13
$P_{(\frac{H}{M})=0} = 40 \text{ atm}$ $\omega = 1.0 \ell/\text{min}$	5	38	288	10	14	24	264	92
	10	44	251	15	20	35	216	86
	15	47	218	17	24	41	177	81
	20	49	190	19	26	45	145	76

属温度は上昇し，顕熱温度も増大し，交換総熱量は減少，効率も低下することがわかる。 V_{H_2} が比較的大きい場合には顕熱損失は有効総発熱量のかんりの部分を占め効率は50%を割る程にもなる場合がある。本実験では水素の自然放流による放熱効率が平均値で85%であったことは前述している。それらの実験では V_{H_2} がおおむね3~5 ℓ/min に低下したとき水素の放流を打切っている。したがって顕熱損失を考慮すると流水が獲得した熱量の，金属の発熱量に対する放熱は表10の値からも85%程度になり， $P_{(\frac{H}{M})=0}$

= 60, 40 atmで $\omega = 0.5 \ell/\text{min}$ の $V_{H_2} = 20 \ell/\text{min}$ の場合は15%程度の損失であり，これは主に顕熱損失に寄因すると考えられる。蓄熱効率についても同様の原因が考えられる。

図22および図23は熱出力に対する顕熱損失と交換総熱量を示したものである。図22において放熱出力の増大にともなって有効総発熱量は低下して，金属および反応槽の顕熱損失の比率がいちぢるしく増大

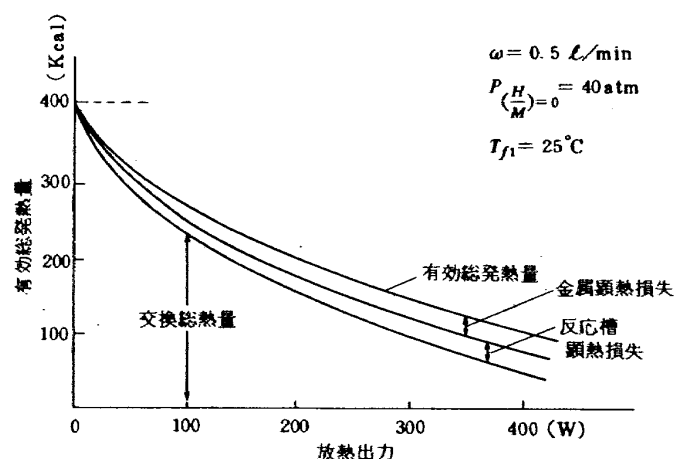


図 22 交換総熱量と顕熱損失

することがわかる。図23は水素組成 $\frac{H}{M} = 0$ のときの初圧および ω の異った実験例についての交換総熱量の変化を示したものである。例えば $V_{H_2} = 15 \ell/\text{min}$ の場合に両者を比較すると $P_{(\frac{H}{M})=0} = 60 \text{ atm}$ ， $\omega = 0.5 \ell/\text{min}$ の効率は69%であり，他方 $P_{(\frac{H}{M})=0}$

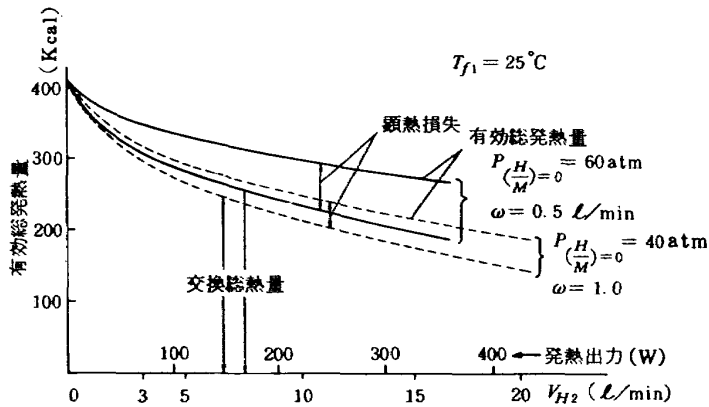


図 23 交換総熱量と顕熱損失

$= 40 \text{ atm}$, $\omega = 1.0 \text{ L/min}$ のそれは 81% と効率は良い。また $P_{(H/M)} = 40 \text{ atm}$, $\omega = 1.0 \text{ L/min}$ の場合

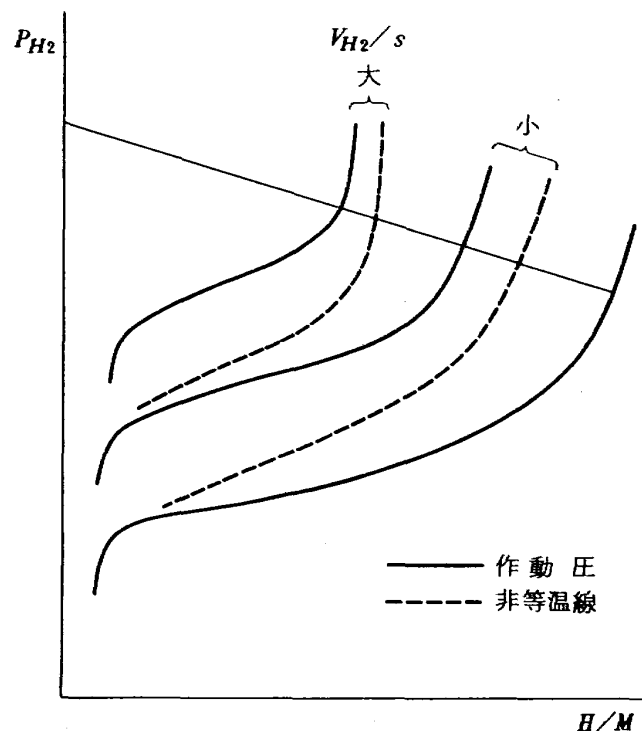
はどの V_{H_2} においても他方のそれよりも常に効率が高いことを同図は示している。

6. 考 察

金属が水と交換できる総熱量を大きくするためには有効総発熱量をできるだけ大きくし、また顕熱損失をできるだけ小さくすることであると言える。金属自体の昇温による顕熱損失は仕方ないが、反応槽の顕熱損失はできるだけ小さくなるような構造が要求される。すなわち反応槽の重量をできるだけ軽くすることが必要である。通常の熱交換器では無限の熱量を供給し、熱交換させるので顕熱損失は問題にならないとしても、本研究の蓄熱熱交換器ではその内部で有限の熱しか発生せず、その熱量に対する顕熱損失の占める割合はかなり大きい。この点が通常の熱交換器の場合とちがう点である。顕熱分もまた蓄熱とみなして利用する場合は前述のような損失はないことになるが、金属と水素に分離した形での反応熱による蓄熱とはちがひ、顕熱としての蓄熱は放置すると熱の放散による損失はまぬがれない。

有効総発熱量を大きくするためには、ある水素一定流速に対する作動圧が小さいように金属を含めた反応槽の構造設計が必要である。全体の金属による発熱は伝熱面積 s を通して流体に熱交換されるから、単位伝熱面積あたりの発熱量に対応する V_{H_2}/s 値に対する作動圧ができるだけ小さい装置が望まれる。このことは例えば図 10 の各 V_{H_2} 線は装置の伝熱特性

が良ければ（熱はけが良い）勾配が減少してくるのでしたがって各水素組成での作動圧が小さくなる。大量の金属を取扱う本装置のような場合の反応速度論的研究が今後必要であるが、その場合考えられる主な律速過程は金属表面における表面反応過程、金属内部への水素の拡散過程、金属相から水素化物相への相転移過程、そして冷却面への伝熱過程などであり、本装置のみならず、この種の装置は上記にあげられた過程が複雑に混ざり合っていると考えられる。つまりこれらの混合支配と考えてもよいと思われる。 V_{H_2}/s 値によってそれらの律速過程は変化するだろうし、またそれらの過程の混合が変化すると考えられる。しかし V_{H_2}/s が増大するにつれて拡散と伝熱の過程が主たる律速過程となると考えられる。一定の V_{H_2}/s を維持するためには反応進行につれてより金属粒子の表面水素濃度を高めねばならず、より高い水素圧を必要とする。したがって作動圧は反応進行につれて、等温線または金属温度の変化に対応した水素組成—平衡圧の関係を示す平衡圧曲線に平行的ではなく、次第に上昇する傾向を有するであろう。また V_{H_2}/s が増加するほどこの傾向は強いはずである。（この曲線を非等温線とよぶことにする）図 24 にこれらの関係を示す。一方伝熱


 図 24 V_{H_2}/s の大小による作動圧と非等温線

過程が律速的である場合を考えると、一定の V_{H_2}/s に対して一定の熱量が流水に熱交換される。また反応の進行につれて熱伝導の悪い水素化物層の厚みが増加しながら反応活性ゾーンが冷却面から内部へと移動するとみられる。一定の伝熱速度を維持するためには反応活性ゾーンの温度は反応の進行につれて上昇していかなければならない。事実水素定流速反応では金属温度は反応進行につれて上昇しているし、より大きい発熱出力の場合程その温度も高い。反応活性ゾーン中の反応金属量が反応進行につれて変化するかは否かは不明であるが、いまそれは一定であると仮定する。反応進行につれてより高い温度で一定の発熱速度を維持するには、反応ゾーン中の金属粒子内の水素の拡散速度を増大しなければならない。恐らくそれが金属-水素間の反応速度の律速過程と考えられる。拡散速度を増大させるためには、前のように表面水素濃度を高めるために作動圧が増大しなければならない。作動圧に対する影響はこのように金属内部への水素の拡散過程と伝熱過程の両方が関係する混合律速（あるいは混合支配）にあるとみられる。

金属内部への水素の拡散はその金属独自の特性の問題であり、作動温度の選択のみが許される自由度である。すなわち低温よりは高温の方が拡散定数が大きいから有利である。しかし高温になれば、表面反応速度が律速である場合にその速度式を次式で表わされる。

$$v = -\frac{dP}{dt} = k(P - P_e) = A e^{-E/RT_m} (P - P_e) \quad (\text{cc/min} \cdot \text{g}) \quad (25)$$

ここで、 E は活性化エネルギー、 A は頻度因子、 P_e はその水素組成、温度における平衡圧、 k は速度定数である。(25)式は金属温度 T_m が上昇すると exponential 項は増大するが、 P_e も同時に増大し、一定圧力 P のもとでは速度 v は T_m の上昇とともに増大するがやがて $P - P_e$ の減少のために低下することが必ずある。すなわちある温度で v が最大値を持つことを示している。この関係を図25に示す。縦軸は金属温度 T_m で横軸は反応速度 v である。系内圧 P が P_1, P_2, P_3 のとき反応速度 v が最大である時の温度は T_1, T_2, T_3 となる。これを $v-T$ 曲線とよぶ。この

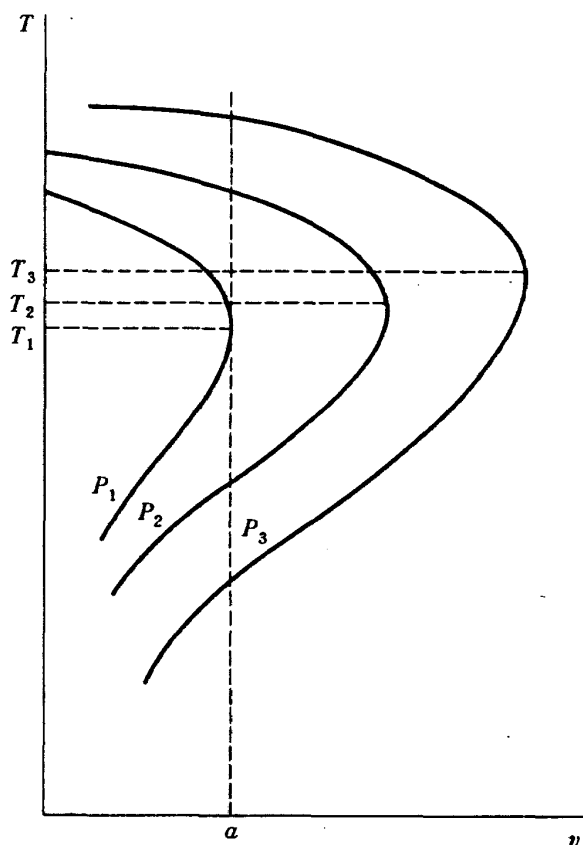


図 25 $v-T$ 曲線

$v-T$ 曲線は金属-水素系の $\Delta H_f, \Delta S_f$, 活性化エネルギー E , および頻度因子 A の値が求められているならば作図することができ、各圧力での最大速度を示す温度を予見することができる。平衡圧 P_e は(26)式の関係が成立っているのので(25)式と(26)式より $dv/dT = 0$ として最大速度を示す温度 T_{opt} を求めると(27)式を得る。

$$P_e = e^{\frac{\Delta H_f}{RT} - \frac{\Delta S_f}{R}} \quad (\text{atm}) \quad (26)$$

$$T_{opt} = \frac{\Delta H_f}{\Delta S_f + R \ln \alpha + R \ln P} \quad (^\circ\text{C}) \quad (27)$$

ただし $\alpha = \frac{E}{E - \Delta H_f}$ とする。

T_{opt} には頻度因子 A は無関係である。今一つの例として $E = 5.0 \text{ Kcal/mol}$, $\Delta H_f = -7.0 \text{ Kcal/mol H}_2$, $\Delta S_f = -28 \text{ cal/}^\circ\text{C} \cdot \text{mol H}_2$ の特性をもった水素吸蔵性金属があったとする。いくつかの P で最大速度を示す温度を(27)式より求めると表11(a)のような値となる。また $E = 6.5 \text{ Kcal/mol}$, $\Delta H_f = -9 \text{ Kcal/mol H}_2$, $\Delta S_f = -28 \text{ cal/}^\circ\text{C} \cdot \text{mol H}_2$ のような

表 11 作動圧と最大速度を示す温度との関係

P (atm)	T_{opt} ($^{\circ}\text{C}$)	P (atm)	T_{opt} ($^{\circ}\text{C}$)
10	5	10	85
20	21	20	105
30	31	30	119
40	39	40	129
50	45	50	137

(a)

(b)

金属では表11 (b)になる。もし同表(a)の例で金属を20～30atmの作動圧力附近で使用するとすれば最大速度を示す金属温度は20～30 $^{\circ}\text{C}$ 附近となり、(b)の例では105～120 $^{\circ}\text{C}$ となる。水の流水平均温度はこの温度以下となる。表面反応に関するかぎりこれらの金属はそれぞれこのような最大速度を示す作動条件で使うことが望ましい。図25に示したように、もし $v = a$ の一定水素流速で反応を行うならば、金属温度 T_m は T_1 が最適温度であり、その時の作動圧は P_1 となる。しかし金属温度が T_1 という T_{opt} より高くても、また低くても同図から明らかなように作動圧は P_1 より大きくなり、有効総発熱量と交換総熱量の減少をきたす（図22参照）。この事から水素吸蔵金属を蓄放熱に利用する場合に、表面反応速度に関しては金属固有の最適作動範囲（作動圧と金属温度）が存在すると言える。また蓄放熱の作動条件を決めれば、その作動条件が最適範囲であるような金属を選択することが高い効率を保つのに必要であるといえることができる。実際の作動性能は単に表面反応速度のみで決定されるのではない。金属全体での反応速度は金属中の水素拡散定数の大小、水素化物層の熱伝導率によっても左右され、複雑な機構をもつであろう。この種の装置を実用的に使用する際は長時間この装置が作動しなければならない。したがって一定の水素流量が反応を行うとすれば、流す水素量は小さくなるはずであるから、水素の金属内拡散速度より、表面反応が律速になると考えられる。また、装置の伝熱速度は大きくなるよう工夫しなければならないため、伝熱律速も表面反応に比べれば小さいと考える。いずれにしても使用金属には最適な作動条件が存在することには変りはないと考えている。

本研究では粗悪な MmNi_5 を使用し、等温線の通常プラトーとよばれる2相共存領域の中央部に段を有するものであった。本実験で得られた作動圧はかなり高く、大きい熱出力を出すと効率はいちじるしく低下した。このことは装置に改善すべき点もあり、また粗悪な金属に原因する点もあると思われる。しかし最大の原因は、この金属をおそらく最適温度よりもかなり高い温度領域で使用したためであろう。この金属はおそらく表11に示す作動条件に近いのではないかとと思われる。より低温例えば金属温度が常温附近で使用したならばはるかに高い効率を示したであろうと考えている。この事の立証する研究も現在行っている。

以上を総括して比較的短期間の実験で、かつ水素一定流速の実験は行えなかったが、水素自然放流の data を解析することによって金属水素化物による蓄放熱装置の理論的取扱いの新しい方法論を開拓することができた。また装置設計に対していくつかの指針を得ることができた。

7. あとがき

本研究は航空宇宙技術研究所と東海大学産業科学研究所との共同研究であり、装置は川崎重工業株式会社が製作した。最後にこの装置の完成に際し堪大な御協力をいただいた同社の、鉄構、機器事業部開発設計部の方々に深く謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 科学技術庁計画局：風エネルギーの有効利用技術に関する調査報告－「風トピア計画」調査報告－（昭55.11）p.92

- 2) 若尾慎二郎：水素吸蔵金属のエネルギー分野への応用とその将来展望, FOP Vol.4 No.4 (1979) p.7~16, 工業製品技術協会 FOP 刊行委員会
- 3) 小野修一郎他, 金属水素化物を使用する熱交換装置, 特許公報 昭 52-41502
- 4) 化学工学協会第14回秋季大会(昭 55. 10) および第15回春季大会(昭 56. 4) 研究発表講演要旨集
- 5) 若尾慎二郎ほか, 東海大学産業科学研究所所報第11号(1980) p.67~73
- 6) 村尾淳：金属水素物の自動車への応用, 東海大学産業科学研究所所報, 第 7 号(1977) p.9~15
- 7) 若尾慎二郎ほか：金属水素化物を用いる蓄熱装置の基礎研究, 第16回熱測定討論会講演要旨集(昭和 55. 11. 12~14) p.191~192

航空宇宙技術研究所資料445号

昭和56年9月発行

発行所 航空宇宙技術研究所
東京都調布市深大寺町1880
電話武蔵野三鷹(0422)47-5911(大代表) ㊦182
印刷所 株式会社 共 進
東京都杉並区久我山5-6-17
