

伝熱フィンによる水素吸蔵合金粒子層の伝熱促進が水素吸蔵速度に与える影響

高坂祐顕^{*1}, 門出政則^{*2}

Effect of heat transfer enhancement using rectangular fins of metal hydride particles bed on absorbing hydrogen characteristics

Masataka KOSAKA^{*3} and Masanori MONDE

^{*3} Institute of Ocean Energy SAGA University
Hirao 1-48, Kubara, Yamasiro-cho, Imari-shi, Saga, 849-4256, Japan

One of the improvement techniques of effective thermal conductivity for metal hydride particles bed is a insertion of rectangular fins into the bed, by which the heat transfer characteristics and reaction kinetics can be enhanced. Rectangular fins are inserted from 3 to 6 into the metal hydride particles bed and effective thermal conductivity has been measured using unsteady method in a temperature range from 5 °C to 50 °C and a pressure range from 5×10^{-6} to 2.1 MPa. Hydrogen absorption amount of metal hydride has measured by constant volume Sievert's method. Reaction kinetics is defined as a ratio of 80% of maximum hydrogen absorption over the absorption time when the amount of hydrogen absorption reaches its corresponding value.

As results, rectangular fins are useful for the enhancement of the effective thermal conductivity and reaction kinetics of metal hydride particles bed. Effective thermal conductivity and reaction kinetics have become 213% and 94% increasing compared with those without fins, respectively.

Key Words : Hydrogen, Metal hydride, Energy storage, Heat exchanger

1. はじめに

1973年(昭和48年)の石油危機以来、化石燃料に代わる新しいエネルギーの開発や新しいエネルギーの有効利用システムの開発が、わが国をはじめとして世界各国において着実に進められてきた。また、近年は地球環境問題の観点から、自然エネルギーの利用を含めた環境負荷の小さいエネルギー利用が重要視されており、その中でも水素が着目されている。

水素は水を電気分解することで得られることから、その一次エネルギーを風力や波力、OTECなどの環境にやさしいエネルギーに頼ることで、より環境負荷の小さいエネルギーとなり得る。

また、水素は他のガスと同じように圧縮や液化という方法で貯蔵・輸送ができる。しかし、圧縮水素のエネルギー密度はガソリンのエネルギー密度の約7.5%から30%と低く、液体水素に関しては、液化するために-273°Cの極低温が必要で、かつこの温度を維持するための断熱容器が必要となり、大きな技術的問題を抱えてい

る。水素吸蔵合金(以下MHと称す)は常温での水素吸蔵が可能なものも存在し、液体水素よりも体積当たりのエネルギー密度が高く水素貯蔵・輸送には有効であると考えられる。しかし、MHを利用する上で最も問題となるのが水素の吸蔵・放出速度である。MHは水素を吸蔵・放出する際に反応熱を伴うが、この反応熱が反応速度を律則する。MH利用の際、水素との反応面積を広げるために、粒子状態で使用するが、これが伝熱性能を低下させる。さらに、水素化・脱水素化により、合金粒子の微粉化が起こり、その伝熱性能が非常に低くなり、その結果、水素吸蔵速度が遅くなる。

本報ではMH合金粒子層の伝熱促進が有効熱伝導率および水素吸蔵速度に与える影響について調査し、その効果を検討した結果を報告する。

主な記号

c	: 比熱	[J/(kgK)]
D_p	: 合金の代表直径	[m]
l_v	: 有効厚さ	[m]
m_{bef}	: 吸蔵前のタンク内水素量	[g]
m_{aft}	: 吸蔵後のタンク内水素量	[g]
m_{Total}	: 合金の水素吸蔵量	[g]
P_{bef}	: 吸蔵前のタンク内圧力	[MPa]

^{*1} 佐賀大学 海洋エネルギー研究センター
(〒849-4256 佐賀県伊万里市山代町久原平尾1-45)

^{*2} 佐賀大学 海洋エネルギー研究センター
E-mail: kosaka@ioes.saga-u.ac.jp

P_{aft}	: 吸蔵後のタンク内圧力	[MPa]
Q	: 発熱量	[W/m ³]
R	: 気体定数	[kJ/kgK]
r	: 反応容器半径	[m]
T	: 温度	[K]
T_{bef}	: 吸蔵前のタンク内温度	[K]
T_{aft}	: 吸蔵後のタンク内温度	[K]
t	: 時間	[sec]
V_{tank}	: タンク内容積	[m ³]
z_{bef}	: 吸蔵前の圧縮係数	
z_{aft}	: 吸蔵後の圧縮係数	
ε	: 空隙率	
λ	: 熱伝導率	[W/(mK)]
λ_{eff}	: 合金層の有効熱伝導率	[W/(mK)]
λ_g	: 気体の熱伝導率	[W/(mK)]
λ_s	: 合金の熱伝導率	[W/(mK)]
θ_2	: 合金と気体の接触角	[deg.]
ΔH	: エンタルピー	[J/KgH ₂]
dH_2/dt	: 反応速度	[(kgH ₂ /kgMH)/s]
ρ	: 密度	[kg/m ³]

2. 実験装置および方法

2-1 有効熱伝導率計測 合金粒子層の熱伝導率は使用している気体と合金のそれぞれの熱伝導率と合金層を形成している合金の粒子径・空隙率さらに圧力によって変化するため、通常、有効熱伝導率として評価されている。

合金粒子層の有効熱伝導率を計測する際には合金と反応しないヘリウムガスを使用することで合金の発熱を抑制し、合金の粒子径および合金層を形成する空隙率・使用気体等からなる有効熱伝導率の計測を行なった。

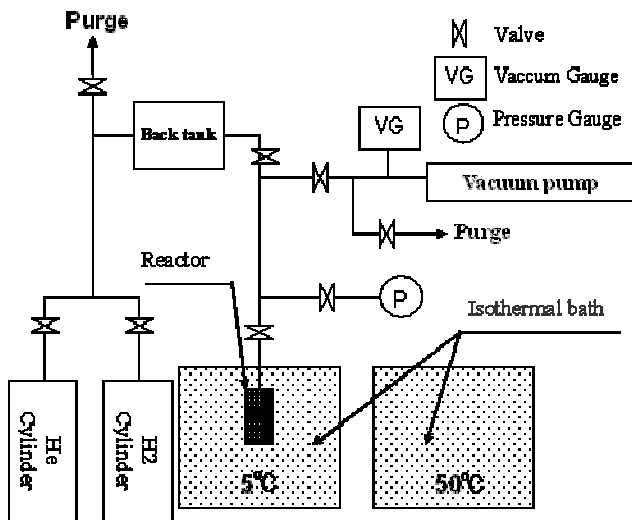


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

図1に実験装置の概略図を示す。本実験装置はガス供給系、貯気槽、真空ポンプ、恒温槽と反応容器で構成さ

れている。反応容器は長さ200 mm、外径19.05 mm、厚さ1 mmの銅管で製作し、図2に示すように、内部に2本、外部表面に3本の熱電対を設置することで反応容器内部と外部の温度履歴が計測できるようになっている。供給ガスに関してはヘリウムガスと水素ガスの2種類のガスを用意した。ガス供給部から供給されたガスは貯気槽に充填され、設置されているレギュレータにより、任意の圧力で反応容器に充填できるようになっている。

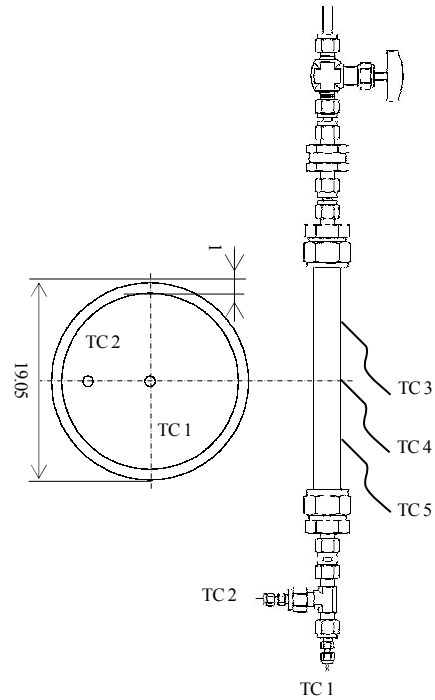


Fig.2 Schematics diagram of Reactor

有効熱伝導率計測に関する実験は以下の手順で行った。ヘリウムガスにより所定の圧力に調節した反応容器を低温側恒温槽(5℃)に浸し反応容器部中心温度、外壁温度が定常状態になるまで待つ。定常状態になったら反応容器を高温側恒温槽(50℃)に瞬時に浸し、MH粒子層中心温度・外壁温度の変化が定常状態になるまで計測する。計測した外壁の温度履歴を、式(1)に示す1次元熱伝導方程式にあて計算により中心温度を予測する。合金層中心温度変化と実測した合金層中心温度の結果を比較してその残差が最も小さくなる時の熱伝導率を合金層の有効熱伝導率とした。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{q}{\rho c} \quad (1)$$

$$q = \frac{dH_2}{dt} \cdot \Delta H \cdot \rho \quad (2)$$

また、これらの評価とは別に式 (3) に示す八木らの提唱する式¹⁾に合金粒子径、空隙率などの計測値および気体の物性値等を代入することで、有効熱伝導率の理論値を算出し、その結果を有効熱伝導率計測の結果と比較検討を行なった。

$$\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_g} = \beta \frac{1 - \varepsilon}{\frac{\lambda_g}{\lambda_s} + \phi} \quad (3)$$

ここで、 ϕ は合金粒子層内部の空隙部における熱伝導に関する有効流体膜厚さを合金粒子の直径で除したもので、以下の式で定義される。

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{l_g}{D_p} \\ &= \left[6.93 - 5.51 \frac{\varepsilon - 0.260}{0.216} \right] \times \\ &\quad \left\{ (\sec \theta_2 - 1)^2 \left[1 - \left(\frac{\pi}{2} - \theta_2 \right) \tan \theta_2 \right] \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

2・2 水素吸蔵量・水素吸蔵速度計測 使用する実験装置は有効熱伝導率計測に用いた装置と同様のものを使用し、以下に示す方法を用いて容積法²⁾により算出する。

まず、既知容積の貯気槽に水素ガスを 5.0 MPa で充填する。低温側恒温槽に反応容器を浸し、内部温度分布が定常になることを確認した後、2.1 MPa で水素ガスを充填する。その後、貯気槽の圧力が安定するまで待つ。そして、反応前後の貯気槽の温度および圧力変化から吸蔵した水素吸蔵量を式 (5)、(6) および式 (7) を用いて算出する。また、水素吸蔵速度は水素吸蔵量実験後の平衡状態における値の 80% の水素吸蔵量 (80% 水素吸蔵量) をこの値に達するまでの時間 (80% 吸蔵時間) で除することで算出する。

$$m_{bef} = \frac{P_{bef} V_{tank}}{z_{bef} RT_{bef}} \quad (5)$$

$$m_{aft} = \frac{P_{aft} V_{tank}}{z_{aft} RT_{aft}} \quad (6)$$

$$m_{total} = m_{bef} - m_{aft} \quad (7)$$

また、MH 合金に関しては活性化安定化処理 (A・S 処理) が簡単で、常温にて水素の吸蔵・放出が可能であるという特徴を持つ $\text{LaNi}_4\text{Al}_{0.3}$ を使用した。

2・3 水素吸蔵合金粒子層の伝熱促進法 合金層内部の伝熱促進法としてフィン挿入法を試みた。図 3 にフィン挿入法に用いたフィンの図面を示す。この方法では 3, 4, 5, 6 枚のフィン挿入して伝熱促進を行なった (図 4 参照)。充填した合金量に対するフィンの重量割合を表 1 に示す。

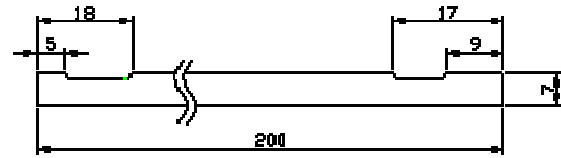


Fig.3 Schematics diagram of rectangular fin

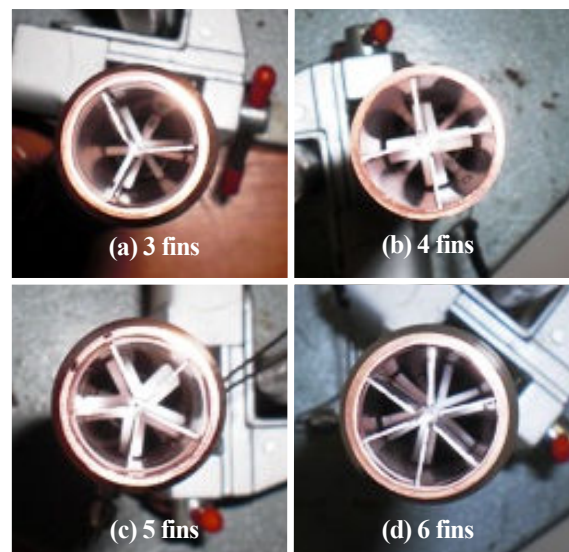


Fig.4 Photographs of reactor with fins

Table 1 Experimental condition

Number of fin	MH filling [g]	Fins [g]	Weight ratio [mass%]
0	125.8	0	0
3	129.9	3.0	2.3
4	136.1	4.1	2.9
5	130.6	5.1	3.8
6	130.0	6.2	4.6

3. 実験結果および考察

3・1 水素化が水素吸蔵合金に与える影響 水素吸蔵合金は水素の吸蔵により 20% から 25%³⁾ その体積が膨張する。そして水素の吸蔵・放出を繰り返すことで脆くなり、微粉化が促進される。活性化前の合金から水素化 48 回目までの合金の平均粒子径の変化およびそれらの合金が形成する合金粒子層の空隙率の変化を図 5 に示す。また、図 6 にこの粒子径の変化を SEM (TOPON 社製 Scanning Electron Microscope : SEM, SM-200) により

撮影した結果を示す。図中の(a)は活性化前の合金、(b)は水素化7回目のも、(c)、(d)はそれぞれ水素化19回目、48回目の合金であり、それぞれの図中に示しているスケールバーは100 μm である。

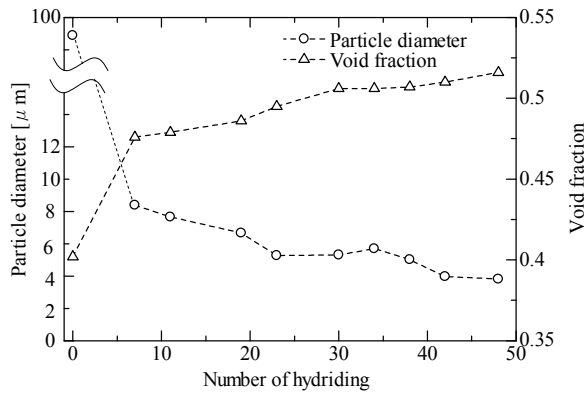


Fig. 5 Comparison between particle diameter and void fraction

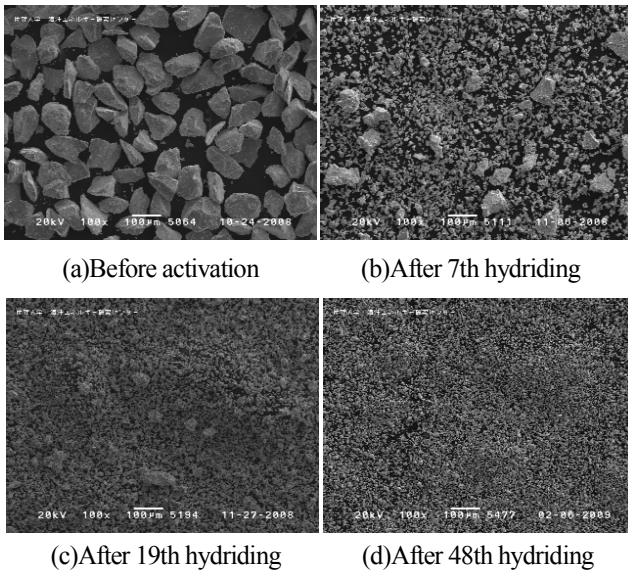


Fig. 6 Photographs of MH particles by SEM

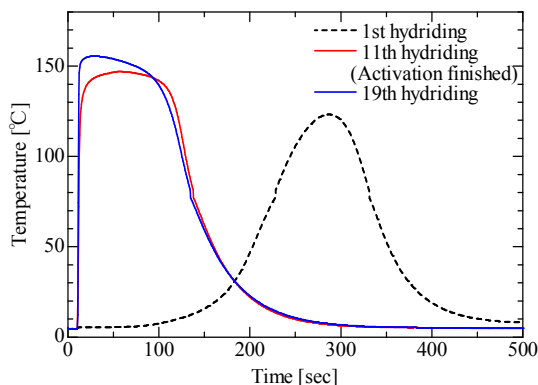


Fig. 7 Temperature histories in the reactor by hydriding

活性化前の平均粒子径は94.4 μm であるが7回の水素化・脱水素化によりその粒子径が8.4 μm に減少していることがわかる。その後、さらに水素化・脱水素化を繰り返すことで、およそ4 μm まで減少していることがわかる。この結果はH.H Van Malによる同系統の AB_5 系合金である LaNi_5 を活性化させる実験⁴⁾により得られた実験結果と良く一致する。

また、同図より合金粒子径が小さくなるに従い、それらが形成する合金粒子層の空隙率が增加していることもわかる。

図7に水素化時の反応熱による合金粒子層内部の温度変化を示す。図中の破線は1回目の水素化(初期活性化)状態での温度変化を示しており、赤線、青線、はそれぞれ水素化11回目、19回目の温度変化を示している。1回目の水素化時には反応熱による温度変化のピークが300 sec付近に現れており、11回、19回目のものと比較すると、温度が低く、反応も遅いということがわかる。次に各水素化時の最高温度の変化を図8に示す。縦軸には温度、横軸には水素化の回数をとっている。この結果から、13回目以降の水素化においては反応熱による合金層内部の最高温度が安定していることがわかる。このように水素化を繰り返すことで、水素吸蔵能力が活性化される。水素吸蔵合金を取り扱う上では、このように水素を吸蔵する能力を十分に持たせた状態にすることが重要である。

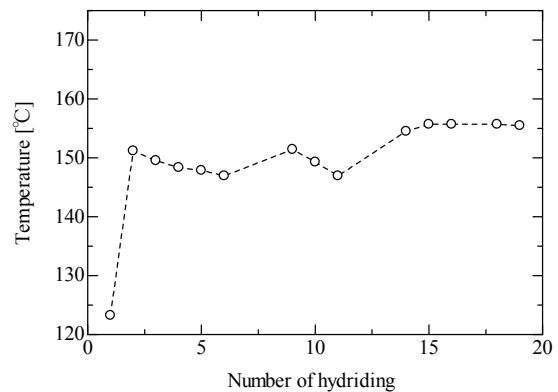


Fig. 8 Transition of maximum temperature distribution by hydriding

3・2 水素化による合金層の有効熱伝導率の変化

水素吸蔵合金は水素の吸蔵・放出による微粉化で、合金層の空隙が増加する。このことが起因し、合金層の有効熱伝導率は低下する。先に示した活性化前、水素化7回目、11回目、19回目、48回目の状態での合金粒子層の有効熱伝導率を図9に示す。図中の破線は八木・国井の式により算出した計算値である。この結果から、活性化前、水素化7回の実測結果と理論値が良く一致してい

ることがわかる。また、水素化11回目までの有効熱伝導率の低下が著しく、およそ平均で35%低下する。それ以降の水素化では変化が小さいこともわかる。その低下率を表2にまとめる。

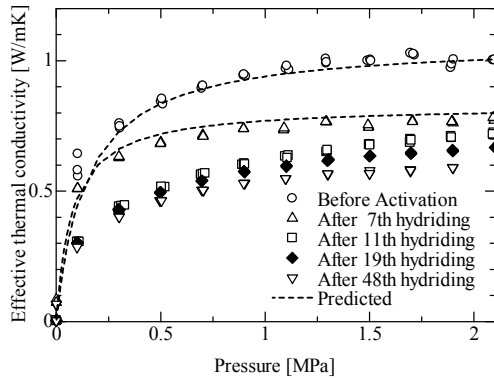


Fig. 9 Effective thermal conductivity without fins

Table 2 Decreasing rate of effective thermal conductivity

State	Decreasing rate [%]
After 7th hydriding	21.1
After 11th hydriding	35.5
After 19th hydriding	39.0
After 48th hydriding	44.0

以後、水素化19回目の合金を使用し、フィンによる伝熱促進の効果を確かめる。

3・3 伝熱フィンによる有効熱伝導率の促進

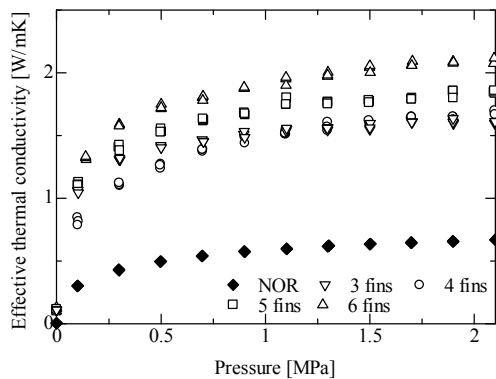


Fig. 10 Comparison between effective thermal conductivities without and with fins

Table 3 Increasing rate of effective thermal conductivity

Techniques	Increasing rate [%]
3 fins	170.0
4 fins	156.1
5 fins	199.2
6 fins	240.0

図10に伝熱フィンを使用した際の合金粒子層の有効熱伝導率を示す。図中の◆印は水素化19回目の合金を用いた伝熱促進を施していない合金層の有効熱伝導率を表わしており▽印、○印、□印、△印はそれぞれ3、4、5、6フィンの結果を表わしている。何も伝熱促進を施していない合金層に比べ3フィン挿入時では平均170%有効熱伝導率が促進され、6フィン挿入時では平均240%の促進効果が得られた。各フィンの枚数による結果を表3にまとめる。

3・4 各合金層の水素吸蔵量および水素吸蔵速度と有効熱伝導率の関係

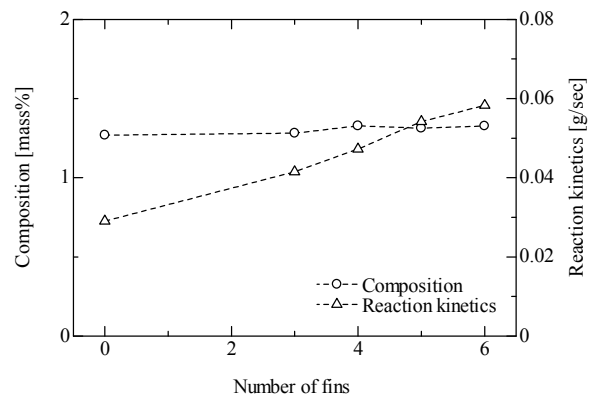


Fig. 11 Comparison between composition and reaction kinetics

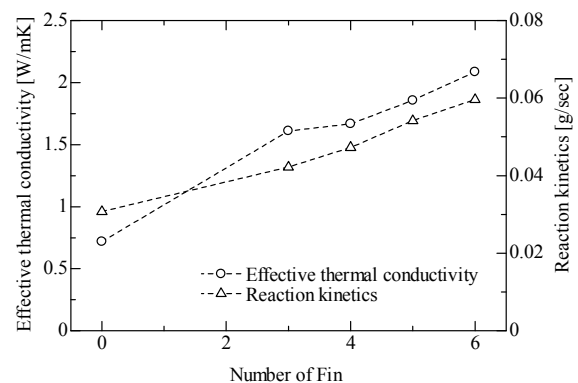


Fig. 12 Comparison between effective thermal conductivities and reaction kinetics

図11に各合金層の水素吸蔵量および水素吸蔵速度を示す。縦軸には合金1g当りの水素吸蔵量および水素吸蔵速度、横軸には伝熱フィンの枚数をとっている。フィン枚数の増加に従い水素吸蔵速度が増していることがわかる。一方、合金1g当りの水素吸蔵量に関しては、ほぼ一定値を示しており、水素吸蔵量は伝熱促進に関係が無いということがわかる。ただし、合金と伝熱促進体の体積割合によりその合金層全体での水素吸蔵量は変化する。各合金粒子層

の有効熱伝導率と水素吸蔵速度の関係を図 12 に示す。縦軸には有効熱伝導率と水素吸蔵速度、横軸にはフィン枚数をとっている。各有効熱伝導率には吸蔵時の水素印加圧である 2.1 MPa の値を図 10 より参照している。この結果から 6 フィン挿入時の有効熱伝導率は無挿入時ものより 213.3%促進されていることがわかる。また、水素吸蔵速度に関して、伝熱促進施していない状態の水素吸蔵速度は 0.031g/sec であるのに対し 6 枚フィン合金層では 0.060g/sec と約 94%水素吸蔵速度が促進されていることがわかる。

4. まとめ

水素貯蔵・輸送の手段として着目されている水素吸蔵合金はその遅い水素吸蔵速度が欠点である。本報では伝熱フィンを用いて水素吸蔵合金粒子層に伝熱促進を施した各合金層の有効熱伝導率および水素吸蔵速度の比較を行なった。その結果、以下を得た。

- ・ 水素吸蔵合金 (MH) 粒子層内部に施した伝熱促進が水素吸蔵速度に大きく影響する。

- ・ MH 合金粒子層の有効熱伝導率が 213.3%促進されることで、水素吸蔵速度が 94%促進される。

謝 辞

研究の遂行にあたり、ご指導、ご鞭撻賜りました佐賀大学工学部 光武雄一准教授に深く感謝致します。

文 献

- (1) Yagi, S. and Kunii,D., Studies on effective thermal conductivities in packed beds , *A.I.Ch.E. Journal*, Vol. 3, No.3 (1957), pp. 373-381.
- (2) Japanese industrial standard, Method for determining the hydriding rate of hydrogen absorbing alloys, JIS H 7202(1993)
- (3) 大角泰章,水素吸蔵合金 その物性と応用,アグネ技術センター (1999) ,pp.100-102
- (4) H.H. Van Mal, The activation of a lanthanum-Nickel-Five hydrogen absorbent (Research film), *International Journal of hydrogen energy*, (1974), pp. 605-610.

