

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14297

研究課題名(和文) 吸着式冷凍機のための革新的吸着材一体型熱交換素子の構築

研究課題名(英文) Developlment of innovative heat exchanger integrated with adsorbent

研究代表者

長野 克則 (Nagano, Katsunori)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：80208032

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：吸着式冷凍機(AHP)のための新しい吸着材充填熱交換素子を開発するため、天然メソポーラス材料である稚内層珪質頁岩微粉末に、20wt%の塩化リチウムを担持した吸着材を調整した。さらに熱伝導性改善のためアルミニウム短繊維の配合についても検討した。吸着材充填熱交換器を用いて吸着-再生操作を行い、蒸発器における冷熱性能を評価した結果、再生6分-予冷1分-吸着7分のサイクル時間においてCOP0.44、SCP433W/kgの性能を得ることが出来た。また吸着材充填熱交換器内の熱水分移動について3次元モデルを構築し、数値解析のためのプログラムを作成した。また10kW級のAHPを試作するための要素設計を行った。

研究成果の概要(英文)：To develop a new adsorbent-filled heat exchanger for an adsorption heat pump (AHP), an adsorbent of Wakkanai siliceous shale, which is a natural mesoporous material, impregnated with 20wt% lithium chloride, was prepared. In addition, for the enhancement of heat conductivity, the mixture of aluminum fibers also conducted. From the results of cooling ability evaluation, at the cycle time of 4 min regeneration, 1 min precooling and 7 min adsorption, the COP and SCP showed 0.44 and 433 W/kg, respectively. A 3 dimension model about the heat and mass transfer in the heat exchanger with adsorbent was constructed, and the computer program for numerical analysis was created. For the making of 10kW AHP, element design was carried out.

研究分野：エネルギー環境工学

キーワード：吸着式冷凍機 吸着材 稚内層珪質頁岩 塩化リチウム 熱交換器

### 1. 研究開始当初の背景

吸着式ヒートポンプ(以下, AHP)は太陽集熱器や廃熱から得られる 60~80 °C 程度の熱源を利用して, 7~15 °C 程度の冷熱を取り出すことができるため, 再生可能エネルギー利用の観点から注目されている. 現在, AHP で実用化されている例としては, 吸着材にシリカゲルやゼオライトを用いたものがある. しかし, これらの吸着材は製品価格のおよそ 1/3 を占めると推測されるように, 吸着材のコスト削減は AHP が普及する上で大きな課題である.

### 2. 研究の目的

本研究では安価で豊富に採石できる稚内層珪質頁岩(WSS)を基材とした塩化リチウム担持体(以下, LiCl-WSS)を吸着材として, 吸着材充填熱交換器の開発を目的に, 熱交換器を用いた冷熱性能試験, さらに実機設計のための数値解析による検討を行った.

### 3. 研究の方法

#### 1) 吸着材の調整

WSS 微粉末 (平均粒径 4 μm) を所定濃度の塩化リチウム水溶液に入れ, 真空脱気と攪拌操作を繰り返すことで, 均質なスラリーとした後, それをオープンにて 105 °C にて乾燥させる. その後, 粉砕機にて解砕することで, 図 1 に示す塩化リチウム担持 WSS を得た.



図 1 20wt%LiCl 担持 WSS

#### 2) 熱伝導率の測定

吸着材の熱伝導率を改善させるため, 吸着

材にアルミ繊維 (図 2) や炭素繊維などを配合したときの熱伝導率測定を行った. 試験体の作成は, 吸着材に一定割合で金属繊維や炭素繊維を配合して, 水を加えて調整したスラリーを 50mm 角, 深さ 10mm の容器に流し込み, 乾燥させることで試験体 (図 2) を得た. 熱伝導率測定では, 平滑な表面が求められることから, 乾燥後の試料表面を削って平滑な試料とした. 測定前に十分に乾燥させるとともに, 厚みをマイクロメーターにて測定した.

測定方法は図 3 に示すように, 40°C と 20°C の循環水を流した熱板に, 試験体および標準板 (アクリル板 熱伝導率  $\lambda=0.17$  W/mK, 厚み 10mm) を図に示すように挟み込み, 試験体の熱伝導率を測定した.

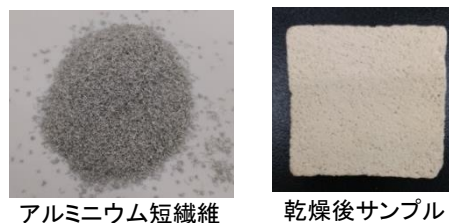


図 2 熱伝導率測定用サンプル

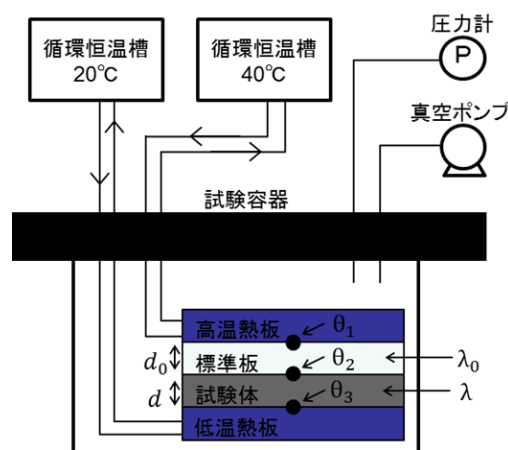


図 3 真空中熱伝導率測定装置

#### 3) 吸着材充填熱交換器試作

調整した塩化リチウム担持 WSS を熱交換器に充填するため, 小型アルミ製コルゲートフィン熱交換器 (図 4) を用いた. 熱交換器の寸法は 150 × 115 × 16 mm で, 面積 138 cm<sup>2</sup>, 体積 0.28L である. 吸着材の充填は, LiCl 担持 WSS 粉末に, 水を加えて適

度な粘度のスラリーとしたのち、フィン間隙に流し込み、105℃のオーブンで乾燥させることで、図5に示す吸着剤充填熱交換器を得た。

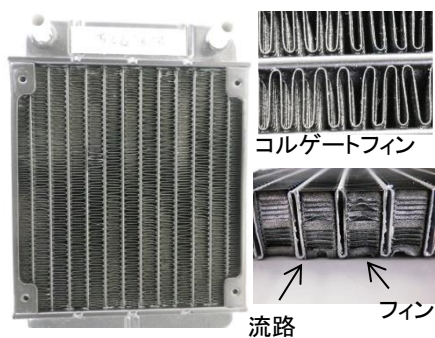


図4 アルミニウム製熱交換器



図5 吸着剤充填熱交換器

#### 4) 冷熱性能試験

冷熱取り出しのための性能試験装置を図6に示す。吸着器には吸着材を充填した熱交換器が1枚(熱交換器の合計体積0.28L)設置されており、再生時には80℃温水を、また吸着時には30℃の冷水を吸着材充填熱交換器へ1.5 L/minの流量で供給した。また凝縮器内には蛇腹状のフレキシブルステ

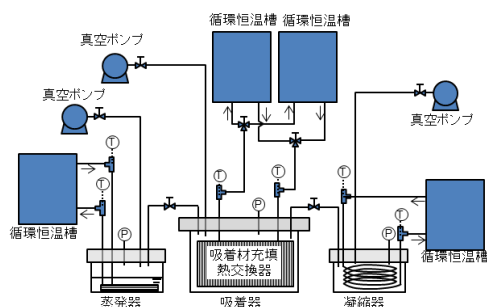


図6 冷熱取り出し試験装置模式  
F: 電磁流量計, P: 圧力計, T: 測温抵抗

ンレスチューブを円筒状に巻いた冷水コイルが設置されており、そこへ30℃の水を1.5 L/minの流量で供給した。蒸発器には小型のアルミニウム製コルゲートフィン熱交換器(90×90×20mm)が設置されており、そこへ20℃の冷水を供給した。

#### 4. 研究成果

##### 1) 熱伝導率の改善

測定の結果を図7に示す。LiCl20wt%-WSSの塗液を乾燥した試料の熱伝導率は0.16 W/mK程度であったが、アルミ繊維(繊維径100 μm, 繊維長2mm以下,  $\lambda=230$  W/mK)を33wt%から50wt%程度配合すると、2~2.6倍程度まで増加する傾向が得られた。また $\lambda$ が900 W/mKとアルミニウムよりも大きい炭素繊維(繊維径17 μm, 平均繊維長さ0.15 mmおよび0.25 mm)についても熱伝導率の検討を行った結果、アルミニウム繊維と同等の結果が得られたが、平均繊維長が0.25 mmのものを45 wt%程度配合した場合、熱伝導率が0.77 W/mKと最も高い値を得ることが出来た。これらの結果から、熱伝導率値が高い材料で、かつ繊維長の長い材料を熱が伝わる方向へ配向すること出来れば、熱伝導率を高める効果が得られると思われる。

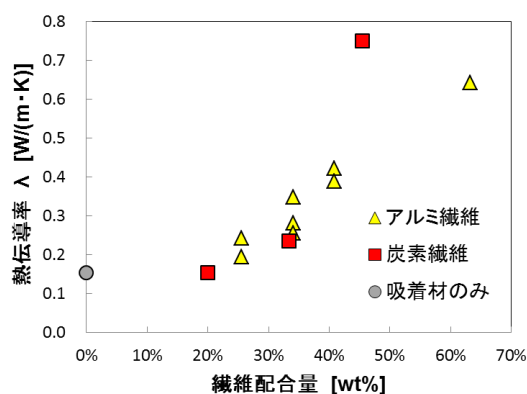


図7 熱伝導率測定結果

##### 2) 冷熱性能評価結果

20wt%LiCl 担持 WSS 粉末2 に対し、その半分の1の割合でアルミ繊維粉砕物を加えたサンプル(33wt% アルミ繊維

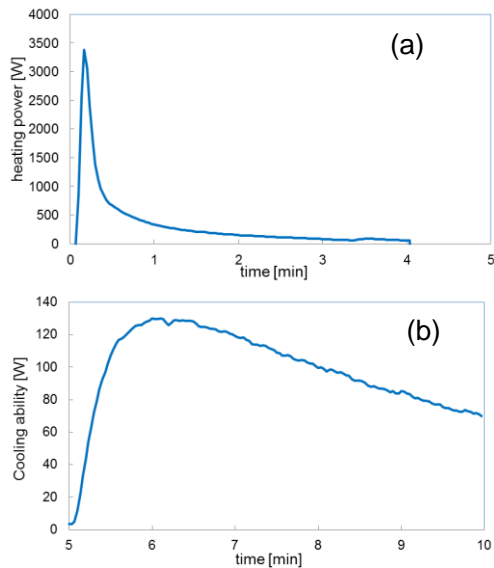


図 8 再生熱(a)と冷熱取り出し能力(b)  
(再生 80 °C, 吸着 30 °C, 蒸発 20 °C)

表 1 サイクル時間変化に対する再生熱量, 冷熱取り出し熱量, 水蒸気吸着量および理論吸着量に対する吸着割合

$t_{cycle}$ [min]	$t_{reg} - t_{p.c} - t_{sor}$ [min]	$P_c$ [kJ]	$Ph$ [kJ]	$COP$
8	3 - 1 - 4	24.0	71.3	0.34
10	4 - 1 - 5	28.9	77.7	0.37
12	5 - 1 - 6	33.1	80.9	0.41
14	6 - 1 - 7	37.1	85.0	0.44
16	7 - 1 - 8	38.3	85.8	0.45

-13.5wt%LiCl-53.5wt%WSS) を 101.9 g (正味の吸着材重量 68.3 g) 充填した熱交換器について, 再生 4 分, 予冷 1 分, 吸着 5 分のサイクルで冷熱取り出し試験を行った。

図 8 に再生時の再生熱および吸着時の冷熱取り出し能力の変化を示す。再生に要した熱量を積算すると, 78.9 kJ であり, 冷熱取り出し熱量は 29.4 kJ, 吸着時間 5 分間における平均冷却能力は 98W であった。冷熱取り出し熱量を蒸発潜熱(2501 kJ/kg)で除した値を水蒸気の吸着量と仮定すると, その量は 11.8g であった。さらにアルミ繊維部分を除いた正味の吸着材重量あたりの水蒸気吸着量は 0.172 g/g であり, 理論吸着量の 47%が吸着していることが分かった。COP は 0.37 であった。

次に予冷時間( $t_{p.c}$ )を 1 分に固定し, サイクル時間( $t_{cycle}$ )を 8 分から 16 分まで変化させたときの再生熱量, 冷熱取り出し熱量を表 1 に示す。  $t_{sor}$  の増加とともに, 冷熱取り出し熱量( $P_c$ )は 24kJ から 38.3kJ と 1.6 倍増加し, COP も 0.34 から 0.45 と増加した。これらの結果から, COP が 0.4 以上を示した 12~14 分程度のサイクル時間が適していると推測した。

### 3) 数値解析プログラムの構築 仮定条件

数値解析プログラムでは, 吸着材充填部分を微小要素に分割し, 各要素で熱収支式が成り立つとして, 温度分布, 吸着量分布を計算した。以下の計算における仮定が成り立つとした。

- 1.微小要素は気相(空隙部分)と, 固相(吸着材充填部分)で構成されるとする
- 2.固相では熱のみが移動し, 物質の移動は無視小とする
- 3.気相では物質のみが移動し, それに伴う熱移動は無視小とする
- 4.微小要素内の気相と固相において, それぞれ温度, 圧力, 吸着量は平衡状態とする。
- 5.フィンによる熱伝導は考慮しない

### 熱・物質収支式

式(1)に微小要素の固相における熱収支を示す。固相の温度変化は各方向での流入出と, 吸着による内部発熱で表した。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(C_{pa}\rho_a T_a) = & \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial y}\right) \\ & + \frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial z}\right) \\ & + \Delta H \frac{\partial}{\partial t}(q\rho_a) \end{aligned} \quad (1)$$

各微小要素の有効熱伝導率は式(2)によって算出した。また, 絶乾時の有効熱伝導率  $\lambda_{a,dry}$  については実測値を用いた。



$$\lambda_a = \lambda_{a,dry} + q\lambda_w \quad (2)$$

次に、微小要素の気相における物質収支を式(3)に示す。水蒸気の移動は各方向での拡散と、吸脱着による移動で表した。

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C_v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_v}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{\varepsilon M} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_a q) \quad (3)$$

### 吸着速度式・吸着等温線

吸着速度は水蒸気移動量や吸着熱に関わる重要なパラメーターである。一般に、式(4)にあるように、現在の吸着量と平衡吸着量との差に総括物質移動係数を与えた式で吸着速度が決まる。

$$\frac{dq}{dt} = k_m(q^* - q) \quad (4)$$

ここで物質移動係数 $k_m$ は、吸着量の時間変化を測定し、実測結果から求めた。

### 4) 10kW 級 AHP の性能予測

#### 性能評価指標

LiCl-WSS を用いた AHP について、10kW 級 AHP へスケールアップを行うための要素設計として、再生温度、熱交換器形状の変化による性能を予測した。評価指標には冷熱 COP, SCP, VCP を用いた。冷熱 COP は投入する再生熱量に対する冷熱取り出し量の割合であり、次式で表される。

$$COP, c = \frac{\int_0^t Q_{ev} dt}{\int_0^t Q_{de} dt} \quad (6)$$

一方、SCP は単位冷却能力であり、吸着材 1kg 当たりに取り出せる冷熱量(単位: W/kg)を表す。これはサイクル時間の平均冷熱取り出し量から、式(7)により求める。

$$SCP = \frac{\int_0^{t_c} Q_{ev} dt}{M_s t_c} \quad (7)$$

また、VCP は反応器 1L 当たりに取り出せる冷熱量 (単位: W/L) であり、式(8)で表す。この指標では、出力に対して必要な装

置のボリュームがわかる。

$$VCP = \frac{\int_0^{t_c} Q_{ev} dt}{V_{re} t_c} \quad (8)$$

10kW 級 AHP では 熱交換器

(900mm×600mm×16mm) を複数枚搭載したとして計算を行った。表 3 に計算条件を示す。吸着材充填量は熱交換器 1 枚当たりの値である。パラメーターは、熱源水温度である再生温度と冷水温度とした。

表 3 共通計算条件

吸着時間[min]	6	冷水温度 $T_l$ [°C]	20
再生時間[min]	5	冷却水流量[L/min]	150
予冷時間[min]	1	冷水流量[L/min]	65
再生温度 $T_h$ [°C]	80	再生流量[L/min]	80
冷却水温度 $T_m$ [°C]	30	吸着材充填質量[kg]	4.5
熱交換器厚さ[mm]	16	伝熱管ピッチ[mm]	9

### 熱源水温度に対する性能予測

熱源水温度に対する出力予測として、再生温度の変化による COP, SCP の計算結果を図 11 に示す。SCP に関しては、再生温度 70°C の時 0.224kW/kg, 90°C の時 0.399kW/kg であり、再生温度が高いほど高くなった。一方、COP に関しては再生温度 80°C のとき

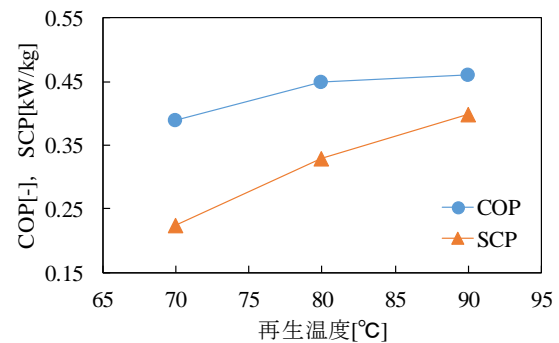


図 9 再生温度に対する COP/SCP 変化

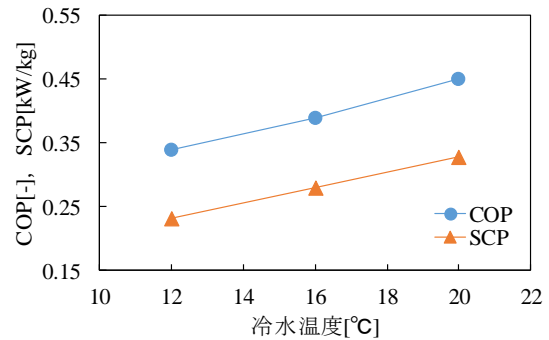


図 10 冷水温度に対する COP/SCP 変

0.45, 90°Cのとき0.46であり,再生温度80°C以上では頭打ちとなった. これは, 再生温度が高くなると, 再生過程に切替えた際に冷媒である水, 熱交換器, 吸着材を加熱するための熱量も増加するからであると考えられる. また, 図12に冷水温度の変化による出力変化を示す. 冷水温度の低下に伴い, COP, SCPともに低下する傾向にあった

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 9 件)

1. 外川純也, 森田敦, 劉洪芝, 中村真人, 長野克則, 黒石広明, 原田克彦, 天然メソポーラス材料を用いた吸着式ヒートポンプに関する研究, その1 研究概要とラボスケールの吸着材充填熱交換器を用いた冷熱取り出し評価, 日本冷凍空調学会年次大会, 10月23日, 2015, 早稲田大学, 東京
2. 森田敦, 外川純也, 劉洪芝, 中村真人, 長野克則, 天然メソポーラス材料を用いた吸着式ヒートポンプに関する研究 -その2: 真空下における塩化物担持吸着材の水蒸気吸着特性の評価-, 日本冷凍空調学会年次大会, 10月23日, 2015, 早稲田大学, 東京
3. 外川純也, 森田敦, 中村真人, 長野克則, 松本拓也, 大前青也, 黒石広明, 原田克彦, 天然メソポーラス材料を用いた低コスト吸着式ヒートポンプの研究開発(その2) 吸着剤充填熱交換器の試作と冷熱性能評価, 空気調和・衛生工学会北海道支部 第50回学術講演会, 3月21日, 2016, 北海道大学, 札幌
4. 森田敦, 中村真人, 長野克則, 外川純也, 天然メソポーラス材料を用いた低コスト吸着式ヒートポンプに関する研究(その3)天然メソポーラス材料を用いた吸着冷凍サイクルシミュレーションの構築と性能検討, 空気調和・衛生工学会北海道支部第50回学術講演会, 3月21日, 2016, 北海道大学, 札幌
5. 外川純也, 森田敦, 中村真人, 長野克則, 松本拓也, 大前青也, 黒石広明, 原田克彦, 天然メソポーラス材料を用いた吸着式ヒートポンプに関する研究 -第3報: 吸着材充填熱交換器の試作と冷熱性能評価-, 9月4日, 2016, 神戸大学, 神戸
6. 外川純也, 黒川麻美, 小牧あゆみ, 井上真由, 中村真人, 長野克則, 黒石広明, 原田克彦天然メソポーラス材料を用いた低コスト吸着式ヒートポンプの研究開発(その4) 小型試験装置を用いた冷熱取り出し性能に対する吸着再生サイクルの検討, 空気調和・衛生工学会北海道支部 第51回学術講演会, 3月21日, 2017, 北海道大学, 札幌

7. 松本拓也, 大前青也, 外川純也, 黒石広明, 村上真一, 原田克彦, 長野克則, 天然メソポーラス材料を用いた低コスト吸着式ヒートポンプの研究開発(その5) 実機を目指す1kW小型プロト機の試作と冷熱取り出し性能実, 空気調和・衛生工学会北海道支部第51回学術講演会, 3月21日, 2017, 北海道大学, 札幌

8. 井上真由, 小牧あゆみ, 中村真人, 長野克則, 外川純也, 天然メソポーラス材料を用いた低コスト吸着式ヒートポンプの研究開発(その6) 有効熱伝導率の向上策の検討と水蒸気吸着速度の実測, 空気調和・衛生工学会北海道支部 第51回学術講演会, 3月21日, 2017, 北海道大学, 札幌

9. 小牧あゆみ, 井上真由, 長野克則, 外川純也, 天然メソポーラス材料を用いた低コスト吸着式ヒートポンプの研究開発(その7) 3次元数値解析プログラムの開発と10kW機の性能予測, 空気調和・衛生工学会北海道支部第51回学術講演会, 3月21日, 2017, 北海道大学, 札幌

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

長野 克則 (NAGANO Katsunori)

北海道大学・工学(系)・研究科(研究院)・教授

研究者番号: 80208032