総説

排熱回収のための蓄熱・ヒートポンプシステム におけるゼオライト-水組合せ*

溝田 忠人¹

Zeolite-Water-Pair in Heat Storage and Heat Pump System for Waste Heat Recovering

by Tadato MIZOTA¹

1. Dr., Prof., Dept. of Advanced Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering,
Yamaguchi University, Ube 755

Huge amount of heat below about 200 °C, for example, has been exhausted in vain from various factories. Such unused heat sources including the solar heat must be used effectively to save consumption of fossil fuels. Although we generally encounter many technical difficulties to extract usable heat from such low temperature heat-sources, the zeolite-water-pair, that is, the nonlinear relationship between the vapor pressure and temperature, may give a prospective solution for the heat recovery. As zeolite-researches standing especially on the heat recovering aid have been lacking so far, several targets will be pointed out here on the present subject.

KEY WORDS : Zeolite, Heat Pump, Low Temperature Heat Source, Waste Heat, Heat Storage

1. はじめに

比較的低温の工場の排熱、太陽熱、風力、波力などの自然エネルギーおよび深夜電力を含めた各種のエネルギーを有効利用することは、地球環境保全、すなわち人類生存のための急務である。特に室温から 200 °C 程度の低い温度領域の熱源は、特別な工夫がなければ有効利用が難しい。溝田 (1997 a, b) は、ゼオライト-水ヒートポンプが、このような低い温度の熱源の利用のチャンピオンであることを述べた。ここでは、重複を避けて、以下の点を取り上げたい。1) 省エネルギーに関連して、最近タイミングよく「エネルギー・資源」誌 (Vol. 18, No. 4, 1997) に、多くの著者により特集された「蓄熱空調システムの現状と将来」等から低温排熱の現状を概観し、2) ゼオライト-水システムの特徴・長所の説明を塩溶液および非結晶質物質と比較し、3) この分野において必要とされるゼオライトの研究データが決定的に欠けていることを指摘し、いくつかの具体的研究が必要なことを強調する。

2. 低温熱源とエネルギー問題

地球環境の保全、特に温暖化と酸性雨などの大気汚染対策には、化石燃料の使用の大幅な削減が必要とされている (林他, 1997)。日本は、省エネルギー技術では、世界のトップレベルであることは誰しも認めるところであるが、その生産力の巨大さから、エネルギー消費量は膨大である。1997 年 12 月に京都で行われる「気候変動枠組み条約第 3 回締約国会議」の事前の検討を見ても二酸化炭素排出抑制に関して、化石燃料などエネルギーの大幅な削減

の世界的合意は難航の模様である。加えて重要なことは、目覚ましい経済発展を続ける中国、韓国、東南アジア各国の動向である。西山・劉 (1997) によれば、1991 年の中国の 1 人当たりのエネルギー消費量は、日本の 5 分の 1 以下であったが、その後、2010 年には石炭換算で 4,000 kg となる。それでもなお 1991 年当時の日本人のエネルギー消費量より少ないが、この時点で、中国の人口は 15 億人と推計され、したがって全体で 60 億 t の消費となる。これは、中国 1 国で世界のエネルギー消費の 55 % という途方もない数値である。アジアの他の国々も同様なエネルギー消費の増大があるのは確実で、このような増大が、近隣の日本のみならず地球規模に及ぼす影響はすさまじいものになるであろう。

世界的には省エネルギー優等生である日本の排熱の現状に関連して、岡本 (1997) の興味深い分析がある。愛媛県における化学工場などの排エネルギーの実態調査により、エネルギー使用量に対する排出率が、パルプ・紙加工業で 54.6 %, 化学工業で 65.3 %。また、その排エネルギーのうち未利用のまま廃棄される割合が、67.9 % (約 24PJ, PJ: ベタ [10¹⁵]・ジュール)、65.7 % (約 19PJ) となっている。温度別の割合を同じ順で示すと、49 °C 以下: 56.3 %, 70.3 %; 50~100 °C: 37 %, 10.1 %; 100~500 °C: 6.7 %, 19.6 % となっており、工場の規模等の違いもあるが、相対的には化学工場の排エネルギー回収が進んでいることがうかがえる。それでもなお、50 °C 以上の排熱は膨大である。愛媛県という一地域の例のため、業種も限られているが、日本全体でも同様な傾向にあると思われる。亀山 (1997) は業種別のプロセス排熱と温度レベルの関係から蓄熱技術によりリサイクルされれば大きな省エネルギー効果が期待できると述べている。日本における、このような例から見ても、工場排熱など低温熱源の有効利用は、世界のエネルギー・環境問題にとって、極めて重要な課題である。

* 1997 年 10 月 22 日受付 12 月 13 日受理

1. 正会員 理博 山口大学教授 工学部機能材料工学科

〔著者連絡先〕FAX 0836-35-9965 (山口大・機能材料)

キーワード: ゼオライト, ヒートポンプ, 低温熱源, 排熱, 蓄熱

熱エネルギーの利用とは、煎じ詰めると、地球の平均温度すなわち室温との温度差を利用することである。熱力学の原理から温度差が大きいほど有効に取り出すことのできるエネルギーは大きい。したがって、種々利用が進んだとしても、有効エネルギーの利用効率の悪くなる比較的低温の排熱が多量に存在することになる。前述の亀山は室温から 120℃ までの温熱水、蒸気の利用形態をまとめている。おおまかに見れば 120℃ 程度でやっと発電などのエネルギー変換ができるが、それより低い温度では、暖房、乾燥など熱の直接利用がほとんどである（亀山, 1997）。LNG は、あらかじめ極低温にされ、室温に戻して利用されるので、これらの冷熱利用も重要であり、種々提案・研究されている（岩田他, 1997）が、本稿の目的ではないので省略する。

このような低温排熱利用の原理的な困難に対して、有効な手ではないものであろうか。熱を電気・仕事など他の形態に変換することができれば利用価値が生まれるだろう。特に、今日では電気に変換できることが最善であり、熱の電気への直接変換は熱電素子の開発などを通して行われている（松原他, 1996）が、その変換効率は高くはない。

一方、熱源に比較して、より低温や高温を作り出すことができれば、熱の多様な直接利用が可能となり、効率もよいはずである。高温を作り出す手段の代表的なものには、太陽熱の集熱器があり、水蒸気などを作って発電に利用するシステムがある（林他, 1997）。

ここでは、約 50℃ 以上 200℃ 程度までの比較的低温の低い熱源を想定し、氷等の低温熱源に変換するシステムについて考える。このような低温熱源は、直接冷房に用いることができるので、現代生活の大きなエネルギー消費部分を緩和するのに役立つと思われる。従来の冷房は、電気エネルギーを用いるものが大部分で、最近ではヒートポンプメカニズムを積極的に併用し、効率を上げたものが多いようである。その場合、熱源には大規模なものは河川水、小さなものは室外の空気等が用いられる。また、氷や水蓄熱を併用した、深夜電力利用等の製品も普及しはじめている（柳原, 1997）。電力が利用できるならば問題はないが、「エネルギー問題」を考えると、排熱を直接低温熱源に変えて利用することは、エネルギー利用形態の多様化につながり好ましいであろう。

3. ゼオライト-水系ヒートポンプの原理

何よりも、ゼオライト-水系が、いかに有効かを示したい。そのために、ここではゼオライト-水の水系の特徴を、前報（溝田, 1997b）と異なる方法で説明を試みる。

3・1 ヒートポンプの構造と特徴

ゼオライト-水系ヒートポンプの原理については、既に述べられているが（溝田, 1997a, b）、ここでは、最も単純に原理を説明するために、2つの容器の一方にゼオライト（ゼオライトベッド）を他方に水（水溜）を入れ、内部は真空排気をして、水蒸気のみが気相として存在する装置を考える（Fig. 1）。この2つの容器は独立に温度を変える（熱源に接する）ことができる。ゼオライトベッド側を加熱し脱水する（この温度は 50℃ から数百℃まで選べる）と蒸気圧が上がり、配管を通して水蒸気が移送され、水溜内で水が凝縮する。凝縮熱は冷却して（この温度は室温付近でよい）奪う必要がある。乾燥したゼオライトは、バルブを閉めて、水蒸気を絶てば、長時間保存（すなわち蓄熱）できる。この乾燥したゼオライトの温度を下げると、蒸気圧が下がり、水の蒸気圧以下となり、バルブを開けると、水溜の水が蒸発する。この時の蒸発熱により、水の温度が低下する。ゼオライト水の室温における蒸気圧は簡単に 610.7 Pa（0℃ の水の蒸気圧）以下にできるので、氷を作ることも可能である。この低温を冷房に利用する。

Fig. 1 Simplified heat pump model with a zeolite bed connected with a water reservoir via a pipe line with a valve.

このシステムはバルブを閉めるだけで、永久に蓄熱保存が可能で、断熱シールドに比べると格段に単純で魅力的な特徴を持っている。また、このシステムは、水蒸気-ゼオライト水の変化を利用するので、そのエンタルピー変化が常温付近で 64 kJ/mol (H_2O) と大きい（Mizota et al., 1995）、蓄熱能力が単位体積当たりで氷として蓄熱するより、かなり大きい（溝田, 1997a, b）。

一般に吸着式ヒートポンプは、溶液や固体吸着材に対して溶解度（蒸気圧）の差のある媒体の循環により熱を移送し、利用可能な温度領域を得る装置である（関, 1995）。水を媒体として用いるものに関して、吸着相として利用される各種塩水溶液（関, 1995）は当然としても、固体吸着材として利用されている、シリカゲル、アルミナゲルなど主として非晶質なものについても、含水量-水蒸気圧の関係は、ほぼ線形である（Fig. 2a）。したがって、その能力は温度差にほぼ比例し、温度差がある程度小さくなると、効率が下がり動かなくなってしまう。このことは、熱力学的には、当たり前であり、仕方のないことであると考えられがちであるが、ゼオライト-水系では、この制約が実際上緩和される。

3・2 ゼオライト-水系と塩溶液系ヒートポンプの動作温度の比較

ゼオライトの特異性を説明するために、Fig. 2a に、純水（W）、塩溶液または非晶質固体（S）、ゼオライト（ Z_0 ）のそれぞれの水蒸気圧 P と温度 T の関係を模式的に示す。この図は、それぞれ一定の体積の容器の中の各物質の水蒸気圧を示す図として画かれている。もちろん、いずれの系内も存在する気体は水蒸気だけである。曲線 Z_0 はヒートポンプのゼオライトベッド（Fig. 1）に存在するゼオライトを想定している。IG および IGB 破線は、水蒸気を理想気体とした圧-温度直線 $P = (nR/V) \cdot T$ である。傾きが異なるのは、含まれている水の量が異なることを示している。 Z_0 の脱水挙動に関して、低温では極めて低い蒸気圧を示し、昇温に伴い B 点から脱水が激しくなり、C 点、すなわちベッドの脱水温度 T_c で脱水は終わる。実際の場合は、 T_c において、ゼオライト中の水が全部出てしまうのではないが、 T_c より高い温度では脱水量はごく僅かで、理想気体の IGB 直線に沿う。 T_c におけるベッドの水蒸気圧は P_c なので（C 点）、その時連結している水溜の温度が T_h 以下であれば、ベッドは脱水可能で、水溜に水蒸気を送ることができる。

一方、塩溶液 S を用いた場合は、同じ温度 T_c では水蒸気圧が P_d なので（D 点）、水の温度は T_g 以下でない塩溶液からの脱水はできない。 Z_0 曲線は含水量、およびゼオライトの種類によ

Fig. 2 a : Relationship between vapor pressure (P) and temperature (T) for water (W), salt solution (S) and a zeolite (Z_b), assuming a fixed volume, V . Line of Z_b indicates a vapor pressure change in temperature of zeolitic water in a zeolite-bed. b : Molar quantity of water vapor, $N(T)$, in the volume V vs. temperature relations recalculated from the P - T relation in 2a, assuming ideal gas model for water vapor. c : Dehydration capacities $n(T) = dN(T)/dT$ vs. temperature relations for water (W), the salt solution (S) and the zeolite (Z_b) derived from lines in 2b.

て変わるが、この図のような関係を示す場合には、ゼオライトの方が、水溜がある程度高温になっても脱水できることになり、ヒートポンプの動作には有利であることを示す。

次に、ゼオライトベッドの温度を T_b まで下げたときは、蒸気圧が P_b になり (B 点)、温度 T_a における水の蒸気圧と同じになる (A 点)。したがって、ベッドの吸着能力は水溜で T_a 以上の温度の水を蒸発させることができる。一方、温度 T_b の塩溶液では、蒸気圧が P_e であり (E 点)、温度 T_f の水まで蒸発させることができる。一般に、 T_f と T_a は大きく異なり、 T_a を氷点に持ってくることは容易であるが、 T_f を氷点にもたすのは難しい。すなわち、ゼオライトベッドの場合 $T_b \sim T_c$ という狭い温度範囲で、ヒートポンプを運転し、水溜の温度を氷点にもたすことができる。すなわち、水溜の温度は $T_a \sim T_h$ の広い範囲で運転が可能である。ところが、塩溶液では同じ温度範囲では水溜の温度が $T_f \sim T_g$ の狭い範囲しか運転できない。塩溶液とゼオライトはそれらの含水量が異なると、図の相対的位置関係が変わるが、上記の議論の本質的な部分には影響がない。要するに、ゼオライトでは、脱水開始温度 T_b と脱水完了温度 T_c を決定すれば、高温

熱源が T_c 以上、低温熱源が T_b 以下の温度であれば動作することになる。この両温度の差が小さいこと (すなわち非線形性) がゼオライトが低い温度の熱源でも有効に氷を作ることのできる基本である。

3・3 蓄熱エネルギーと動作温度

エネルギー変換の効率、温度差の関数であるが、変換エネルギー量は、この場合、脱着物質分子の貯えるエネルギーの総和である。Fig. 2b は Fig. 2a より理想気体の状態方程式 $N(T) = P(T)V/(RT)$ の関係より、水蒸気の実数 $N(T)$ を求めて書き直したものである。 V = 一定、では水蒸気圧は H_2O 分子数に比例する。したがって、1 K の温度変化に伴う、ある温度における脱着モル数 (以後、脱着容量 $n(T)$ という) は、Fig. 2b の温度微分に比例する。すなわち、 $n(T) = dN(T)/dT$ 。この関係を模式的に Fig. 2c に示す。すなわち、「脱着容量」と温度の関係は、水および塩溶液や非晶質物質 (S) では、おおよそ線形関係、ゼオライト (Z_b) ではピーク型を示す (Fig. 2c) と考えられる。任意の温度 T における物質粒子の脱着熱を線形の場合、 $\Delta H_l(T)$ 、非線形の場合 $\Delta H_n(T)$ とし、温度 T における脱着容量は、

線形の場合、

$$n_l = a_l T + b_l \quad \dots \dots \dots (1)$$

非線形の場合は、その温度範囲の中心 $T_m = (T_c + T_b)/2$ にピークがあるとして、分布が Gauss 関数型と近似し、

$$n_n(T) = a_n \exp\{-b_n^2(T - T_m)^2\} \quad \dots \dots \dots (2)$$

とおく。ここに、 a_l , b_l , a_n , b_n 等は定数である。ヒートポンプ (Fig. 1) を作動させて、温度 T_c で脱着した吸着材に、 T_b で吸着を行ったとき、蓄熱エネルギー Q は、 T_b から T_c に至る脱着容量と粒子の持つエネルギーの積の総和として、(1) および (2) 式の関係を用いて、次の式で表現できる。

線形の場合、

$$Q_l = \int_{T_b}^{T_c} \Delta H_l(T) n_l(T) dT = \int_{T_b}^{T_c} \Delta H_l(T) (a_l T + b_l) dT \quad \dots \dots \dots (3)$$

非線形の場合、

$$Q_n = \int_{T_b}^{T_c} \Delta H_n(T) n_n(T) dT = a_n \int_{T_b}^{T_c} \Delta H_n(T) \exp\{-b_n^2(T - T_m)^2\} dT \quad \dots \dots \dots (4)$$

脱着熱は温度に関して余り大きな変化を示さないの、簡単のため $\Delta H_l(T)$, $\Delta H_n(T)$ は、これ等の運転温度範囲で一定と仮定し、それぞれ、 $\Delta H_l(T_m)$, $\Delta H_n(T_m)$ と置き、積分すると、(3) 式より、

$$Q_l = \Delta H_l(T_m) \int_{T_b}^{T_c} (a_l T + b_l) dT = \Delta H_l(T_m) (a_l T_m + b_l) (T_c - T_b) \quad \dots \dots \dots (5)$$

塩溶液や非晶質物質など、線形の場合は (3) 式により、蓄熱エネルギーは温度差 $\Delta T = T_c - T_b$ に比例することを示す。一方、(4) 式および Fig. 2c より、脱着容量の Gauss 分布の裾は T_c と T_b で十分一定値、実質的にはゼロに近づいていると仮定できるので、

$$Q_n = a_n \Delta H_n(T_m) \int_{T_b}^{T_c} \exp\{-b_n^2(T - T_m)^2\} dT = \frac{a_n \sqrt{\pi}}{b_n} \Delta H_n(T_m) \quad \dots \dots \dots (6)$$

すなわち、Fig. 2c の Z_b のピークを十分含むように T_b , T_c をとれば、積分値が一定となることを示す。すなわち、ゼオライトを用いた場合、 T_b と T_c の間隔が、十分脱着温度領域 (Fig. 2b

のピーク)を含んでいるならば、ヒートポンプの動作温度幅を、それ以上上げる必要のないことを示す。あるゼオライトの特徴的脱水温度は、ゼオライトの種類により異なるので、使用温度範囲により、最適なゼオライトを選ぶことが可能である。すなわち、ゼオライトは、塩溶液や非晶質系に比べて脱着エネルギーのそろった水分子を持った物質といえる。また、この考察より、あるゼオライトに関して、Fig. 2c の n - T 図が T_b , T_c を含めて、蓄熱・ヒートポンプ用吸着材用ゼオライトの評価に有用と思われる。

3・4 平衡水蒸気圧

ゼオライトの平衡水蒸気圧は、それ自身、圧による水蒸気の移送の駆動力として重要である。この関係は以下のようにまとめることができる (Mizota et al., 1995)。狭い温度範囲では、脱着熱と蒸気圧の間には Clausius-Clapeyron の関係：

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{dehyd}}}{RT} + \text{const} \quad \dots\dots\dots (7)$$

がなりたち、脱着熱が大きい方が、蒸気圧が低い。例えば、純水の 25℃ における蒸発熱 ΔH_{dehyd} は、45 kJ/mol であるのに対して、ゼオライトのそれは 64 kJ/mol 程度と大いので、蒸気圧はより低い。ゼオライトと塩溶液を比較しても基本的には、同じ関係である。すなわち、ゼオライトは、低い温度で強力な水蒸気吸着能力を有し、高温では、水と同程度の高い水蒸気圧を持つので、極めて効率の高い吸・脱着を行うことができる。

トランジスタ素子の言葉を借りれば、塩溶液は、温度インプットに対して、蒸気圧アウトプットの線形変換素子であるが、ゼオライトはある温度領域では、非線型増幅素子的な挙動をすることができる。言い換えると、温度 T_b , T_c の 2 つの熱源の間でヒートポンプを動かす場合、ちょうどそのゼオライトの脱水の立ち上がり範囲 B-C (Fig. 2a) を挟む ΔT を選ぶことができれば、大変効率のよいものができることを示す。

4. 水分子の吸着材、蓄熱材としてのゼオライト

このようなゼオライトを実際にヒートポンプの固体吸着材に用いる場合、どのような考慮が必要であろうか。ゼオライトの持つべき性質については既にまとめられている (溝田, 1997b) が、ゼオライトを用いたヒートポンプの研究は意外と少なく、実際に非晶質系固体吸着材を用いてヒートポンプの開発を行っている企業では非晶質系の吸着材を用いている場合が多いようである。「ゼオライトの物性すなわち蒸気圧の組成・温度依存性などが分からないので、装置を設計できない」というのがその理由である。逆に、非晶質系では、P-T 関係は単純であり、したがってよく分かっている。ゼオライトには、吸・脱着による体積変化がない等の利点と、熱伝導が良くない等の欠点があり (溝田, 1997a, b)、種々研究されている (間宮・二階, 1992a, b; Mamiya and Nikai, 1994) にもかかわらず、「よく分かっていない」のである。

4・1 ゼオライトの脱水と水和

ゼオライトの空気中における DTA-TG 曲線は多くのゼオライトの解説書、例えば Gottardi and Galli (1985) に詳しい。しかし、ヒートポンプ蓄熱材の開発の目的に必要なデータは、空気を断った平衡水蒸気圧であるし、TG においても真空中のデータの方がより利用価値がある。ゼオライトの脱水現象は、思いのほか単純でない。それは、脱水に伴って、ゼオライトの結晶学的空隙の中で残った水が移動し、再配置を行い、交換性陽イオンも動く。すなわち、脱水しながら徐々に構造変化が起こっている。水和過程でもこの逆が起こっているが、速度論的なヒステリシスがあるものと思われ、現象の理解を困難にしている。さらに加えて、こ

こで考えているヒートポンプシステムではゼオライトの脱水と水和が異なる温度で行われ、その間の温度変化に伴う構造変化も存在する。このような複雑な系なのである。実験的には各温度での脱水・水和の見かけのエネルギーは測定できるので、水の出入りする量とともに、それらのエネルギーを把握すれば、ヒートポンプの能力は評価できる (溝田, 1997a; Kasai et al., 1994)。

脱水現象は、物質の相転移に似ている。ゼオライト水を独立成分として扱えば、脱水は、ゼオライト水 (固体的状態) - 気体の 1 次相転移でその熱は、昇華熱である。しかし、ゼオライトのフレームワークの方から見ると、構造はほとんど変化せず、わずかに含水量と温度により構造調整が存在するが、ゼオライト水の構造は温度とともに変化してゆく。当然熱容量に異常が生じる (Johnson et al., 1982; Hemingway and Robie, 1984) ので、二次相転移に似ている。しかも、脱水に伴い、陽イオンも移動するであろう。このような過渡現象では変化を正確に把握することは大変困難と思われる。しかし、例えば、電磁気学的な物性に関して、相転移のような過渡現象、臨界現象の利用が不安定な状態の制御も含めて果敢に挑戦されている。難しさに関しては変わらない。この分野においても、過渡現象に関してもっと大胆な挑戦が行われるべきであろう。確かに Fig. 2a を見れば、塩溶液のカーブは簡単であり、正確に記述できるので、ヒートポンプの設計段階で、不確定要素はない。それに比べて、ゼオライトの曲線は、ここには模式的に画いてあるが、正確に求められた例はあまりない。実験的に画こうとしても、恐らく一般の平衡実験のように細かい意味で再現性の十分あるものは、画けないかもしれない。しかし、塩溶液等に比べて急峻に立っていることと、その温度領域が大まかに (例えば 10 K 程度の温度きざみで) 特定できるなら、実用上は有効であることは明らかである。我々は、ゼオライトの P-T-水含有量の関係は、我々も一部測定を行った (溝田他, 1989) が、ヒートポンプに直接寄与する目的ではなかったもので、その装置を改良して、現在ゼオライトの P-T-水含有量の測定を行い、ヒートポンプ蓄熱材の評価として用いることのできるデータを集積しつつある。このような図をできる限り正確に種々のゼオライトで画けるように努力を始めたところであるが、各種のゼオライトに関して系統的な性質が明らかになるには、かなりの時間が必要である。常温を含む水蒸気圧の測定だけをとっても、露点に近いこともあって原理的に簡単ではない、装置の内壁やゼオライト表面への吸着水やゼオライト水との区別が容易ではないのである。

4・2 利用する熱源の低温限界

省エネルギーの立場からは利用できる熱源の温度の下限は、できる限り低温が望ましい。他の吸着材に比べてゼオライトを用いる方が有利と判断できるとしても、限度がある。例えば、ゼオライト $\text{AlPO}_4\cdot 5$ が吸着材として選ばれ、使用されているが (Simonot-Grange et al., 1980)、これは、室温においても真空排気操作で脱水できるゼオライトで、その意味では室温近くまで使用できるともいえるが、逆に、非晶質系の物質に比べて利点がないとも考えられる。したがって、現在決定的にデータの欠けている室温から 100℃ 程度までの熱挙動を調べる必要がある。そのためには、TG が最も手軽な手段である。しかし、一般の TG は室温から昇温した場合、昇温の過渡状態で 50℃ 付近までは安定なデータがとれないことが多い。また、このような低温では、熱平衡に時間がかかるので、普通行われる 5~20 K/min 程度の昇温速度を採用したのでは、十分なデータがとれない。さらに、蓄熱材の観点からは、真空状態、もしくは、種々の含水状態から出発した平衡水蒸気圧下のデータも必要である。真空中の TG デー

タはほとんどない。ゼオライトの TG 曲線の温度微分である DTG のピークを脱水が最も活発に行われる温度域であるとする、Gottardi and Galli (1985) による多くの天然ゼオライトの比較的低温の DTG ピークがおおむね 100~200 °C にあること、Asahina et al. (1982) が指摘するように、4A 型ゼオライトの脱水温度は、真空中では空気中より 100 K も低いこと、および水の蒸気圧が 50 °C で 12,339 Pa 程度あることを考慮して、50 °C 程度の低温でも作動するヒートポンプが組める可能性はあると考えられる。ゼオライトは種々な構造のものが合成でき、天然にもいくつかの種類が豊富に得られる。また、イオン交換等によって、物性値を改変できる。低温になれば、非結晶質系との競合になると思われるが、優れた性能を持つゼオライトを見出す可能性は高い。13X ゼオライトと媒体として水およびアルコールの能力を比較した研究 (Chandra and Patwardhan, 1990) では、アルコールも小規模で低温のシステムには有効であるとされた。本稿では触れないが、水以外の媒体とゼオライトの併用により、使用温度範囲の拡大にもつながる可能性がある。

逆に高温側に関しては、最近の我々のデータによれば、例えば、カリウム交換した A 型ゼオライトは、800 °C に加熱した後も吸水能力があり、構造も保っているという結果を得ている。

5. 蓄熱・ヒートポンプのためのゼオライトの研究

「原理的にはよいと分かっているが、データがないためにゼオライトを使ったヒートポンプを設計できない」というジレンマを早急に克服する必要がある。ゼオライトの研究が、従来このような目的のために行われてこなかったことに第一の責任がある。ここに、ゼオライト-水系蓄熱材、ヒートポンプ、の実用化を促進するために必要なゼオライト側の研究課題をまとめておく。1)ゼオライト-水系の蓄熱材の評価方法の検討：水和熱の測定、および種々の含水状態の平衡水蒸気圧下における TG 測定等による状態分析。2)ゼオライトの種類および交換性陽イオンの種類と脱水・水和物性データの蓄積。ゼオライトの温度-脱着容量図 (n - T 図)の作成。3)真空または平衡水蒸気下の各種ゼオライトの温度安定性。4)ゼオライトの脱水・水和のカイネティクス (脱水-水和のヒステリシス)。5)水を多く含むゼオライトの開発。6)より低温の熱源利用のための水以外の物質との関係。7)天然ゼオライトの改質と蓄熱材への利用。最後の課題は、例えば、モルデン沸石やクリノタイロライトのような、日本にも大量に産出する天然沸石を、イオン交換によって改質、または、水熱処理によって、合成原料にするなどして、蓄熱材としての能力の高いものが得られれば、安価に得られるので、利点が大きい。このようなゼオライトの研究を通して、低温熱源の有効利用が促進されることを願っている。

謝辞 この報告は、主として山口大学工学部機能材料工学科の多くの卒業研究、修士・博士論文研究の成果に基づいて考察を行ったものである。特に笠井利浩、石谷誠治、松井晃介、森永祥文、佐竹倫和に負うところが大きい。中山則昭助教授、藤原恵子技官には長期にわたって協力頂いた。研究の一部は文部省科学研

究費、基盤研究(B)課題番号 07454133 の援助の下に行われた、ここに記して感謝する。

引用文献

- Asahina, T., Kosaka, M., Taoda, H. and Tajiri, K. (1982): Thermal properties of zeolite as a heat storage material of desiccant type, The 3rd Japan Symp. on Thermophysical Properties, p. 49-52
- Chandra, I. and Patwardhan, V. S. (1990): Theoretical studies on adsorption heat transformer using zeolite-water vapor pair, Heat Recovery Systems & CHP, Vol. 10, No. 5/6, p. 527-537
- Gottardi, G. and Galli, E. (1985): Natural Zeolites, Springer/Berlin etc.
- 林 智・矢野 直・青山政利・和田 武 (1997): 地球温暖化を防止するエネルギー戦略, 実教出版
- Hemingway, B. S. and Robie, R. A. (1984): Thermodynamic properties of zeolites: low-temperature heat capacities and thermodynamic functions for phillipsite and clinoptilolite. Estimates of the thermochemical properties of zeolitic water at low temperature, Am. Mineral., Vol. 69, p. 692-700
- 岩田幸雄・山下義彦・山崎恭士・伊藤 裕・新居敏則・山根政美 (1997): 蓄冷技術を用いたボイルオフガス再液化システムの開発, エネルギー・資源, Vol. 18, No. 4, p. 326-331
- Johnson, G. K., Flotow, H. E., O'Hare, P. A. G. and Wise, W. S. (1982): Thermodynamic studies of zeolites: analcime and dehydrated analcime, Am. Mineral., Vol. 67, p. 736-748
- 亀山秀雄 (1997): 特集「蓄熱空調システムの現状と将来」総論: 蓄熱技術とは, エネルギー・資源, Vol. 18, No. 4, p. 352-355
- Kasai, T., Maeda, H., Matsui, K., Kurnia, D. F., Nakayama, N. and Mizota, T. (1994): Hydration enthalpy for synthetic and cation exchanged A-type zeolites with special reference to zeolite heat pump media, Min Jour., Vol. 17, No. 4, p. 170-180
- 関宮 尚・二階 勳 (1992 a): 吸着式ヒートポンプの開発, 鹿島技術研究所年報, Vol. 40, p. 279-280
- 関宮 尚・二階 勳 (1992 b): プレート型吸着式ヒートポンプの熱伝特性, 日本機械学会論文集 (B 編) Vol. 59, P. 176-181
- Mamiya, T. and Nikai, I. (1994): Study on heat transfer in tube plate adsorption reactor, Am. Soc. Mech. Eng., p. 425-431
- 松原寛衛・阿武宏明・小柳 剛 (1996): CoSb₃ 系化合物の電子構造とその電気的性質, まてりあ, Vol. 35, No. 9, p. 948-951
- Mizota, T., Matsui, K., Kasai, T. and Nakayama, N. (1995): Hydration enthalpies of synthetic Na-A, cation-exchanged-A and some natural zeolites for evaluating as heat exchange absorbents, Thermochim. Acta, Vol. 266, p. 331-341
- 溝田忠人 (1997 a): ゼオライトの水和熱とそのヒートポンプ・蓄熱への応用, 熱測定, Vol. 24, No. 2, p. 79-89
- 溝田忠人 (1997 b): ゼオライト - 特に蓄熱およびヒートポンプへの応用 -, エネルギー・資源, Vol. 18, No. 5, p. 427-433
- 溝田忠人・後藤竜哉・古志博孝 (1989): 含水けい酸塩鉱物の平衡水蒸気圧測定装置の開発と水分子のエントロピー, 粘土科学, Vol. 29, No. 4, p. 151-158
- 西山 孝・劉健 (1997): GDP とエネルギー消費動向から推測した中国のエネルギー需要見通し, エネルギー・資源, Vol. 18, No. 4, p. 346-351
- 岡本 寛 (1997): 化学工業および紙パルプ工場における排エネルギーの実態調査, エネルギー・資源 Vol. 18, No. 4, p. 392-396
- 関信弘編 (1995): 蓄熱工学 2, 応用編, 森北出版
- Simonot-Grange, M. H., Guilleminot, J. J. and Setier, J. C. (1980): The liquid-gas zeolite stationary state and the sorption cycle-compared sorption of methanol, ethanol and water by zeolite 13X, Proc. 5th Int. Conf. on Zeolite, Rees, L. V. (ed), p. 832-840, Hyden/London
- 柳原隆司 (1997): 電力事情と蓄熱式空調システム, エネルギー・資源, Vol. 18, No. 4, p. 356-360. 他のエネルギー・資源誌特集「蓄熱空調システムの現状と将来」の 6 つの論文