研 究 論 文

オゾンを使ったケミカルヒートポンプの考察

Chemical Heat Pump by Ozone

村 井 昭* ・ 田 原 徳 夫** ・ 中 島 剛***
Akira Murai Norio Tahara Tsuyoshi Nakajima

（原稿受付日2000年12月25日，受理日2001年10月18日）

Abstract

Ozone which is made from air or oxygen gas by electric discharge uses a process called oxidization to purify water by sterilization, bleaching and deodorization in a filtration plant. We have been researching stored ozone by making silica gel adsorb ozone. In this research, we found that it is possible to desorb ozone from the silica gel under the same temperature and pressure conditions which we used to adsorb ozone. The extra energy, which is required for removing ozone, is unnecessary. Only a purging step using oxygen or another gas is required. We confirmed that the silica gel turned from white to blue in a glass container. This change was visible to the naked eye. We changed the temperature of the silica gel and measured the differences in the amount of stored ozone. The dots which were plotted on a logarithm graphic paper depend on the amount of stored ozone became linear, and it followed the van' t Hoff relationship.

The silica gel was refrigerated when it desorbed ozone. We propose to use this phenomenon as a heat pump due to the high-concentration ozone storage, because there is enough thermal energy to refrigerate not only the silica gel but also another parts. In this method, the energy required to compress the gas in a conventional heat-pump system for a refrigerator becomes unnecessary. The energy needed to desorb ozone is significantly less than the energy used for gas compression in a conventional heat-pump device. Moreover, the apparatus is very simple, because we can desorb ozone by simply feeding oxygen into the container where ozone is adsorbed to the silica gel.

1．緒言

近年，環境に対する人々の関心が高まっており，特に，生活に密接に関係する水に対する人々の関心は大きいものである．下水二次処理水，し尿二次処理水，産業排水およびその二次処理水，上水，簡易水道，専用水道水，工業用水，中水道などの他，養魚池，養殖池などからの排水中には，有機成分，アンモニア等の有害物質もしくは臭気，着色などの原因となる物質が含まれている．このため，水の処理において高度の処理が要求されており，各種の水処理方法が検討されている[1]．環境ホルモンなどの難分解性有機物を分解する手段としてオゾン[2]分解がしられている[3]．また，オゾンの貯留を行い必要に応じて散気する技術も開発されている．

現在，オゾンの貯留技術は，a．ガスのまま高圧で貯留し排気する方法[4]，b．吸着剤に低温でオゾンを吸着させ加熱して脱着する方法[5),6)]，c．吸着剤に高圧でオゾンを吸着させ減圧して脱着する方法[7),8)]，の3方法に大別される．ところが，aのガスのまま貯留する方法では，低圧の状態で貯蔵するので貯蔵密度が低く大量のオゾンを貯蔵できない．b，cおよびその複合方法では，脱着のエネルギーが多く必要となり，かつ脱着の制御も複雑になる．このためオゾンを大量に貯蔵し，利用する設備を構築することは困難であった．

我々は，オゾンのシリカゲルへの吸脱着が，常温・常圧に近い状態で行われ，かつ，貯蔵密度が高く脱着時の追加エネルギーが極めて低いことを発見した[9),10),11)]．この現象に着目し，オゾンのシリカゲルへの吸脱着熱を利用してケミカルヒートポンプとして利用する設備を考察した[12)]．本方式によれば，冷媒の圧縮に要するエネルギーが不要であり，吸脱着の際に要するエネルギーは従来のヒートポンプ装置に比べ格段に少なく，かつ，酸素供給することで簡単にオゾンを放出できることから構造は極めて簡単となる．具体的にはオゾンをシリカゲルに吸着させた後，脱着される際の潜熱を利用して冷却熱量を得ることである．

2．オゾン貯蔵の概要

オゾン貯蔵の実験装置と得られた特性について概括する．

*関西電力㈱総合技術研究所主席研究員
〒661-0974 尼崎市若王寺3-11-20
E-mail：K558097@kepco.co.jp
**信州大学工学部電気電子工学科教授
*** 〃 物質工学科教授
〒380-8553 長野市若里4-17-1

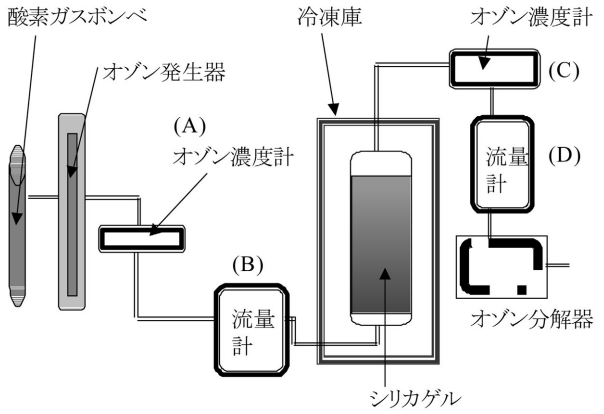
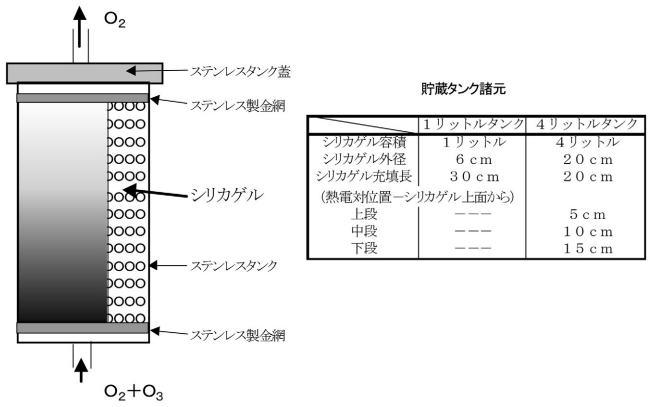


図 1　オゾン貯蔵装置の概要



貯蔵タンク諸元

	1リットルタンク	4リットルタンク
シリカゲル容積	1リットル	4リットル
シリカゲル外径	6cm	20cm
シリカゲル充填長	30cm	20cm
(熱電対位置ーシリカゲル上面から)		
上段	ーーー	5cm
中段	ーーー	10cm
下段	ーーー	15cm

図 2　オゾン貯蔵タンク

2.1 オゾン貯蔵方法

図 1 に基づき本研究における，オゾンの貯蔵方法について説明する．ガスボンベより酸素がオゾン発生器に供給され，発生器で生成されたオゾンは冷凍庫および吸着剤を入れたタンクで構成される貯蔵設備に導入される．ここで，タンクに充填された吸着剤（シリカゲル）によりオゾンが吸着される．本実験条件は，オゾンの供給圧力を 1 ～1.1 気圧程度とし，シリカゲルは約－18℃に冷却した．ほぼ大気圧の圧力でオゾンを貯蔵設備に供給し，吸着剤に接触させることにより，吸着剤にオゾンを選択的に吸着させ，オゾンを貯蔵設備に貯蔵する．

この時使用した貯蔵タンクを**図 2** に示す．シリカゲル容積 1 リットルのタンクはシリカゲル充填長が30cmあり，円筒形貯蔵タンクを模擬した．シリカゲル容積 4 リットルのタンクは円筒形であるがシリカゲルの温度変化を測定するため球形貯蔵タンク（直径20cm，シリカゲル充填長20cm）を模擬し中央部において縦方向に熱電対 3 本を挿入した構造とした．

2.2 オゾン脱着方法

吸着剤からオゾンを取り出すときには，オゾンを吸着した吸着剤に酸素供給源からの酸素を供給することにより，吸着剤中のオゾンを取り出すことができる．従来のごとく貯蔵設備を加熱するとともに，減圧する必要がない[13),14)]．このため，装置にかかる温度差，圧力差を低減でき装置の耐久性を向上できる．また，装置の構成を簡便かつ小さく構成でき，装置の操作性を向上できる．

2.3 オゾン貯蔵の実験系の設計

オゾン濃度および酸素・オゾンの流量の計測位置を**図 1** において説明する．オゾン発生器出口の濃度をオゾン濃度計（A）で計測，流量を流量計（B）で計測した．貯蔵設備出口の濃度をオゾン濃度計（C）で計測，流量を流量計（D）で計測した．

オゾン発生器の能力は，オゾン濃度180g/m^3，製造能力50g/hのものを用いた．オゾン濃度計は，最大計測濃度400g/m^3，流量計は，10^{リットル}/分のものを用いた．

2.4 貯蔵・放出特性と計測データ

(1) オゾン発生器の運転

オゾン濃度計（A）で監視しながらオゾン発生器を運転し，約100g/m^{3}のオゾン濃度になるように調整する．発生するオゾン流量は，流量計（B）により必要流量に絞る．この調整期間中のオゾンガスは別途設けたバイパス配管を通じてオゾン分解器に送られ，貯蔵設備は経由しないようになっている．次に**図 3** に示すように，経過時間25分までオゾン発生器を運転し，その後停止した．この時オゾン発生器の電源を遮断しただけで酸素ガスは同量流した．このため，オゾン濃度計（A）では，経過時間25分までオゾン濃度は100g/m^{3}であり，その後 0 に低下した．すなわち，経過時間25分までは貯蔵過程であり，それ以後は脱着過程になる．

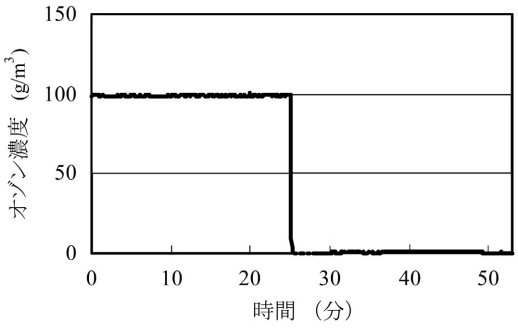


図 3　供給オゾン濃度の変化

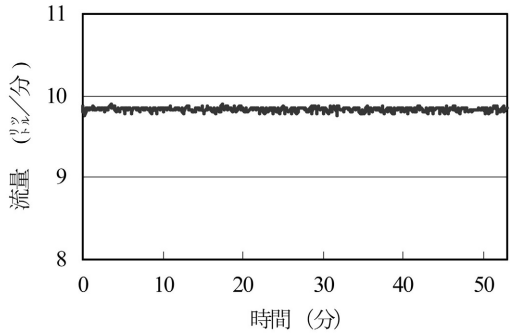


図 4　貯蔵設備入口の流量

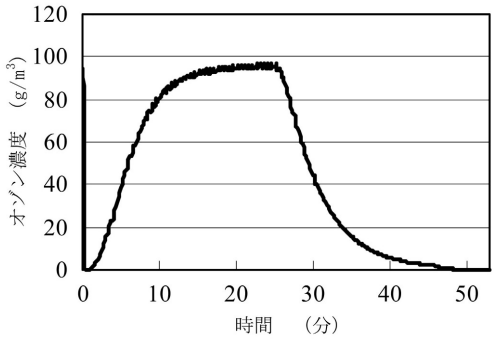


図5 貯蔵設備出口のオゾン濃度変化

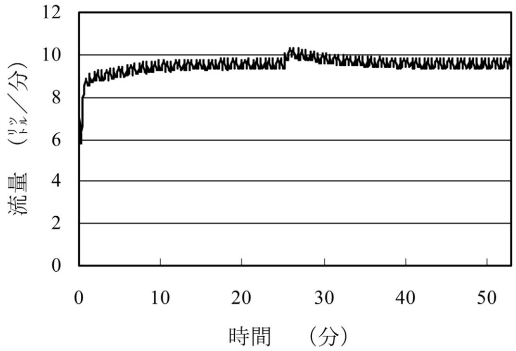


図6 貯蔵設備出口の流量変化

流量については，**図4**に示すように約9.8リットル/分の一定値とした．

(2) 貯蔵設備から排出されるオゾン

図5に示すように吸着過程の最初は全てのオゾンが吸着されるため，貯蔵設備から排出されるオゾン濃度（C）は0になった．その後オゾン濃度は上昇し，25分経過後オゾン供給を取り止めて酸素を供給して脱着させた．

流量については，一定値9.8リットル/分の気体を供給しているが，**図6**の流量計（D）に示すように吸着過程では，オゾンがシリカゲルに吸着されるため流量（質量）が減少する．また，脱着行程では，オゾンが増加するため流量（質量）が増加する．

ここで，流量計（D）の値が変動するのは，濃度計（C）と並列にサンプリング式の濃度計を設置しているためであり，30秒の周期で変動している．

(3) オゾンの貯蔵特性について

吸着過程での状態変化と脱着過程での状態変化を判りやすくするため，**図3**と**図5**を合成した流量9.8リットル/分特性を再度**図7**に示す．

オゾンの吸脱着量は，

$$\text{オゾン量}(g) = \text{オゾン濃度}(g/m^3) \times \text{流量}(\text{リットル}/\text{分}) \times \text{時間}(\text{分})/1{,}000$$

で求められる．ここで貯蔵時と脱着時の圧力・温度は一定である．

貯蔵時は（供給オゾン濃度－排出オゾン濃度）×流量×時間　　で計算でき，測定間隔の10秒毎に上記計算を行い貯蔵時間25分間の貯蔵量を積算した．この結果貯蔵に要したオゾン量は5.8gとなった．脱着時は，排出オゾン濃度×流量×時間　　で計算でき，脱着できたオゾン量は5.4gであった．これらのオゾン量より吸脱着効率を脱着オゾン量/貯蔵オゾン量と定義すると吸脱着効率は，92%であった．今回の吸脱着効率は10回程度の実験を繰り返した後のデータであり，オゾンがシリカゲルの細孔内に於いて窒素と結合して笑気ガス（一酸化二窒素）に変化することから繰り返しにより吸脱着効率が向上すると考える．

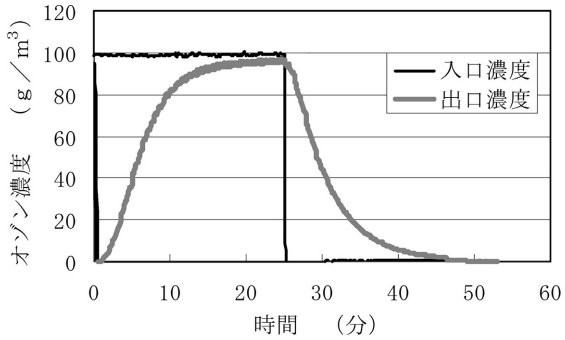


図7 オゾン貯蔵の吸脱着特性

3．オゾン貯蔵量の評価

容器内に充填するシリカゲルとしては，オゾン貯蔵状態を調べる目的でA型（韓国㈱新興珪酸製）とB型（同社製）のものを用いた[16]．この特性を**表1**に示す．

オゾン貯蔵量に関して貯蔵温度を変化させて計測するとその結果は**図8**に示すように直線になる．この結果オゾン貯蔵量はファント・ホッフの式[15]（下記の式（1））に従い安定していることが分かる．

$$\log_e K = -\Delta H/(RT) + C \quad \cdots\cdots(1)$$

ここで，K：圧力平衡定数，⊿H：標準エンタルピー（J/mol），R：気体定数（J/(mol･K)），T：温度（K），C：定数である．

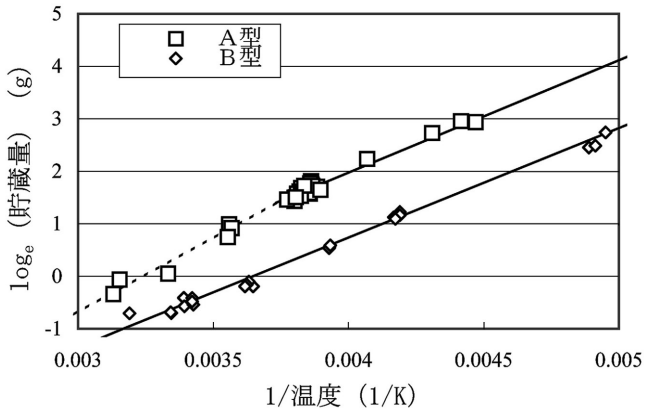


図8 貯蔵温度による貯蔵量の変化

表1　シリカゲルの物理的特徴

項目	A型	B型
形状	球状	球状
真比重	2.2	2.2
見掛密度(g/ml)	0.674	0.518
比表面積(m^2/g)	799	680
細孔容積(ml/g)	0.51	0.726
平均細孔半径(nm)	1.275	2.135

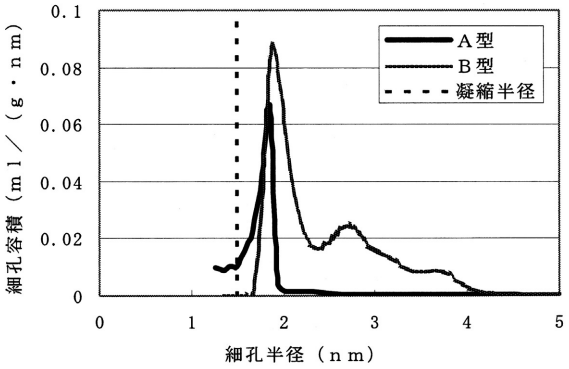


図9　使用したシリカゲルの細孔分布

この圧力平衡定数は温度だけの関数であり，オゾン貯蔵量がこのKに相当する．この式により計算すると吸脱着時のエネルギーは約17kJ/molである．

A型のシリカゲルは平均細孔半径が小さく，これを用いた場合にはB型に比べオゾンの吸着量を2.3倍多くすることができた．ヒートポンプとして活用するためには大量のオゾンを貯蔵する必要がありシリカゲルとしては，オゾンの吸着量の大きいA型がより適している．これらのシリカゲルの細孔分布を**図9**に示す．この分布からオゾンが吸着しているのは非常に小さな微細孔部分に毛管凝縮により液化して存在しており，脱着時には気化熱を奪いシリカゲルを冷却すると考えることにより事象と一致する[17]．

毛管凝縮理論[18]［Kelvin式[19]（下記の式（2））］により表現できるものと考え，この式を適用すると，細孔半径1.56nm以下の部分で凝縮液化が発生していると考えられ，現象と一致する．

$$\log_e (P/P_o) = 2M\gamma/(RT\rho r) \quad \cdots\cdots(2)$$

ここで，P：凝縮の起こる圧力（液体上の蒸気圧）（Pa），P_o：飽和蒸気圧（Pa），M：分子量（kg/mol），γ：表面張力（N/m），R：気体定数（J/(mol·K)），T：温度（K），ρ：液体の密度（kg/m^3），r：細孔の半径（m）である．

4．オゾン貯蔵状態の可視化

シリカゲルはオゾンを吸着すると白色の元の色から青色に変化する．これを目で見ながらその変化を確認できるようにガラス製の高さ約20cmのインピンジャー（衝撃集塵計）を用いオゾンの貯蔵状態が目で見て判るようにした．その実験方法は以下の通りである．

1）インピンジャーにシリカゲルを充填しマイナス20℃に冷却する．
2）ガスは**図10**に示す右の管から送られ2重管の内側を通り下部の球状部分に供給される．この球状部分には外側にガスが流れ出るように小さな穴がたくさん開いている．
3）ガスは底の部分で最初にインピンジャーに詰められたシリカゲルと接触する．
4）ガスはシリカゲルの中を通り，上昇し左の管から外部

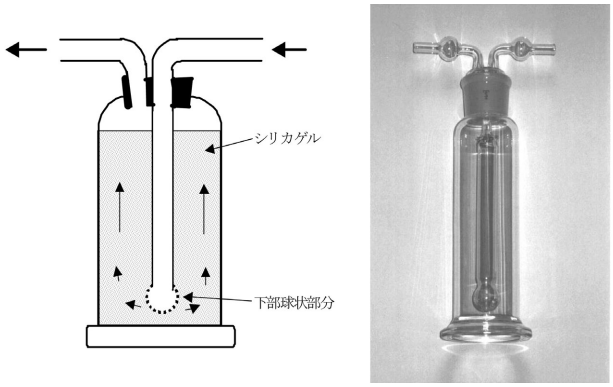


図10　インピンジャー内のガスの流れ

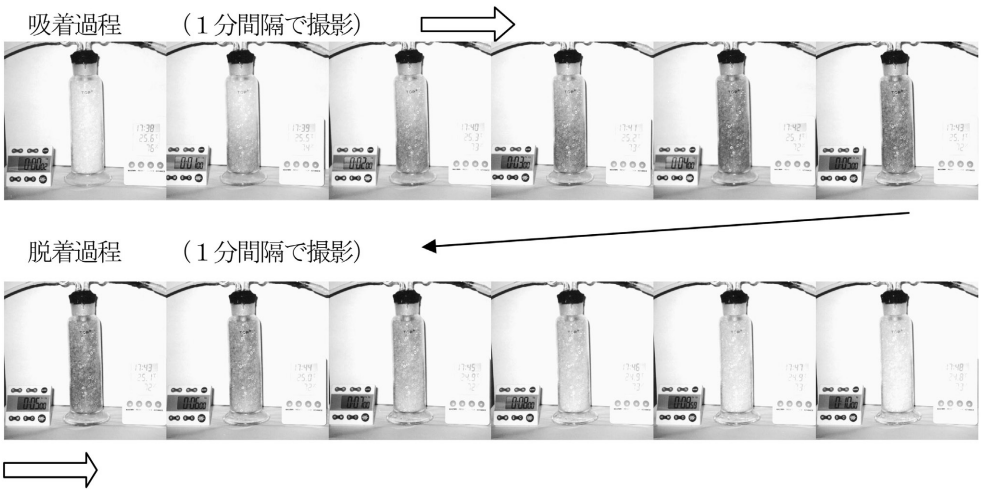


図11　オゾン貯蔵の可視化

に排出される．

－20℃に冷却した後室内に取り出し，10ﾘｯﾄﾙ/分の流量で100g/m³の濃度のオゾンガスを供給しオゾンをシリカゲルに貯蔵した吸着過程並びに酸素ガスを同量の流量で供給した脱着過程を１分毎に写真撮影したものを**図11**に示す．

5．冷却の可能性の評価

シリカゲルを使用した吸脱着において，凝縮熱と気化熱が発生し加熱現象，冷却現象が発生することは容易に考えられる．ところが冷凍庫において一定温度に保ったシリカゲルにオゾンを吸着させた後，酸素を供給し脱着させた場合当初の設定温度より低下するかどうか確かめる必要があり予備実験を実施した．

5.1 実験内容

今回の実験にはシリカゲル容積４リットルの容器を使用した．この容器に**図２**の諸元に示すように熱電対を３本挿入しシリカゲルの温度を測定した．オゾン濃度100g/m³，流量9.8ﾘｯﾄﾙ/分のオゾンガスを飽和するまで供給しその後16時間放置し酸素を供給し脱着させた．この16時間の放置はオゾンの吸着により温度上昇したシリカゲルの温度を設定温度に冷却すべく設定したが，設定温度までは低下しなかった．この理由としては，１）シリカゲルの熱伝導率については細孔が多いため0.15kcal/m·h·℃とガラスの３分の１程度と小さいこと．２）貯蔵タンク表面から温度測定点まで10cm程度あり断熱材で囲まれているのと等価であること．３）シリカゲルと冷凍庫の設定温度との差が小さいこと.等から設定温度までは低下しなかったと考えられる．

図12に示すように62分迄貯蔵し,その後16時間放置した．以降酸素ガスを供給し130分間オゾンを脱着した．脱着開始時のオゾン濃度は約50%まで低下しているが，脱着オゾン量は貯蔵に要したオゾンの80%以上であった．

5.2 評価

図13から分かるように脱着時温度は設定温度より約１℃低下しヒートポンプとして機能することが確認できた．こ

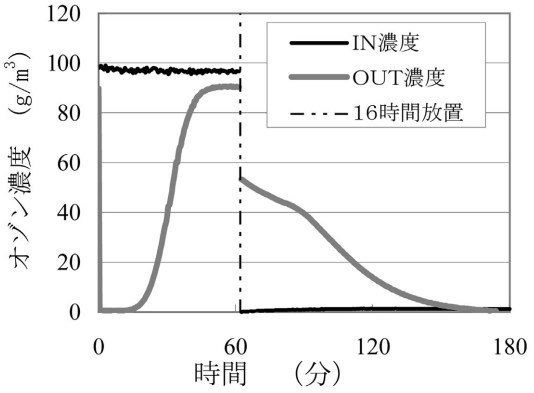


図12 ４リットルタンクのオゾン吸脱着特性(16時間止め試験)
(時間軸は中断中の16時間を省略して表示している.)

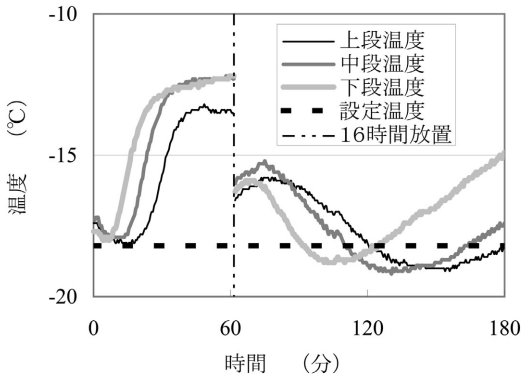


図13 ４リットルタンク内シリカゲルの温度変化

こで脱着時において初期および後半に於いて温度上昇している原因は以下のように考えられる．貯蔵タンクに供給されるガスは紫外線吸収式のオゾン濃度計を経由するため脱着過程に於いて酸素ガスを供給している間も紫外線の照射により約30℃迄ガス温度が上昇する．この高温のガスがシリカゲルの周囲を通過するため熱電対が暖められると考えられる．実際のヒートポンプ試験設備に於いてはガス温度を事前にシリカゲル温度まで冷却することにより充分な冷却性能が得られるものと考える．

6．ケミカルヒートポンプの構成とメカニズム

6.1 ケミカルヒートポンプの構成

機器構成図を**図14**に示す．この構成は大きく分けてオゾン発生部分，ガス循環部分，吸着（発熱）部分，脱着（冷却）部分に分けられる．

オゾン発生部分は，酸素ガスボンベおよびオゾン発生器からなり，酸素ガスからオゾンガスを製造する．

ガス循環部分は，吸着，脱着部分間のガスを循環させる

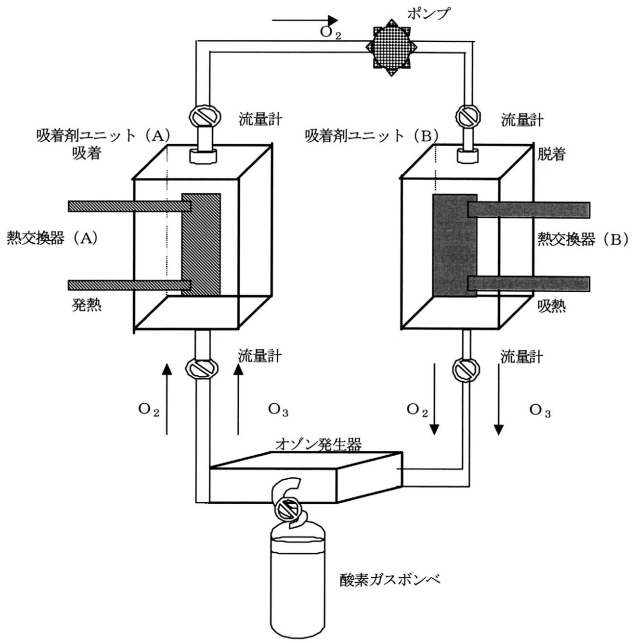


図14 ケミカルヒートポンプの構成

ためのポンプである．

吸着（発熱）部分は，冷却されたシリカゲルを内蔵する吸着剤ユニット（A）と吸着時に発熱した熱量を外部に取り出す熱交換器（A）から成る．

脱着（冷却）部分は，オゾンが吸着したシリカゲルを内蔵する吸着剤ユニット（B）と脱着時に発生した負の熱量を外部に取り出す熱交換器（B）から成る．つまりこの部分が冷却機構になる．

6.2 ケミカルヒートポンプのメカニズム

現在製造されているシリカゲルを利用した吸着式冷凍機はシリカゲルへの水の吸脱着を利用しているが，減圧して他のガス（窒素，酸素等）の圧力を0にして水の分圧だけがシリカゲルに働くようにした上でシリカゲルへの水の吸着時，水の分圧が低下するため冷却器側の水が蒸発し，この時の蒸発熱で冷却器を冷やす．この吸着した水を脱着する時，シリカゲルを加熱して水を脱着させる方法を採っている．これに対し，オゾンの臨界温度が－12℃，臨界圧力が55気圧であることから，外部のオゾン分圧によりシリカゲルの微細毛管内で液化が発生し，外部のオゾン分圧を0にしたときにシリカゲル温度－18℃とオゾンの気化温度－112℃の差によって液化したオゾンの気化が始まりシリカゲルを冷却すると考えている．

ケミカルヒートポンプとして連続して発熱吸熱が行えるように，吸着剤ユニット（A）にオゾンが十分貯蔵されたとき吸着剤ユニット（A）とユニット（B）を入れ替える．この入れ替えにより吸着側では常にオゾンの吸着（発熱）が発生し，脱着側では常にオゾンの脱着（吸熱）が起こりヒートポンプとして機能する．以上のことを言い換えると，オゾンガスの構成としてオゾンと酸素から成るため吸着剤にオゾンガスを供給するとオゾンだけが選択的に吸着され，酸素ガスは吸着されずに吸着剤を通過し外部に放出される．オゾンを吸着した吸着剤に酸素ガスを供給するとオゾンが脱着されオゾンガスになる．よって，吸着剤を移動することにより一方では常に吸着現象が継続し，他方では常に脱着現象が継続する．そして，作動流体が常に他方の排出ガスとなる．これによりヒートポンプとして機能する．

7．まとめ

オゾン貯蔵の研究を進めた結果，オゾンのシリカゲルへの吸着が水のシリカゲルへの吸着同様速やかに且つ大量のオゾンが貯蔵できることが分かった．また水の脱着と異なり，脱着時においては酸素を供給しシリカゲル外部のオゾン分圧を0にするだけで速やかにオゾンが脱着され，脱着において加熱のための熱源，減圧ポンプの動力などを必要としないことを発見した．

また，オゾンのシリカゲルへの吸脱着量がファント・ホッフの式に従い温度が低下するに従い指数関数的に増加し吸着状態が安定していることを見い出した．この結果，ケミカルヒートポンプとして機能することを実験で確認し，ケミカルヒートポンプとしてのメカニズムを考察した．我々は単にオゾンとシリカゲルに限ってこの現象が発生しているとは考えておらず，毛管凝縮に関係する全ての気体について，その量の差はあれこの現象が起こると考えている．特に毛管を蜂の巣状に形成できれば，電気関係で使われているペルチェ素子の様に活用できるのではないかと考えている．また，ガスの種類を変えることにより動作温度を変更できるものと考えている．この考察により過去のものであると考えられてきた「吸着現象」を多くの研究者が見直され，新しいヒートポンプメカニズムが考案され実用化されることを期待する．

参 考 文 献

1）稲森悠平，ほか；最新高度水処理技術，（1999），197-304，エヌ・ティー・エヌ．
2）杉光英俊；オゾンの基礎と応用，（1996），1-19，光琳．
3）出口冨雄；オゾンを中心とした高度浄水処理技術，（1990），233-234，三秀書房．
4）K.Koike, G.Inoue, M.Suzuki, J.Saida and I.Komatsu,；Decomposition Characteristics of Concentrated Ozone, Proceeding of 13th Ozone World Congress, Kyoto, Japan, B1-4-6 (1997), 413-418.
5）讃井　宏；低温吸着式オゾン濃縮装置，第8回日本オゾン協会年次研究講演会講演集，7（1999），29-31.
6）H.Sanui；Ozone Concentration System, Proceeding of 13th Ozone World Congress, Kyoto, Japan, C2-3-7 (1997), 921-926.
7）T.Takahashi, A.Mizuno, M.Ayabe, and K.Yamamoto；Concentrated Ozone Generation System For Pulp Bleaching, Proceeding of 13th Ozone World Congress, Kyoto, Japan, B1-5-5 (1997), 449-454.
8）Y.Tanimura, J.Hirotsuji and S.Nakayama；Ozone Storage with a High Concentration Ozone Generator, Proceeding of 13th Ozone World Congress, Kyoto, Japan, C2-3-8 (1997), 927-932.
9）村井　昭；負荷平準化を目指したオゾン貯蔵，第9回日本オゾン協会年次研究講演会講演集，（2000），163-166.
10）A.Murai and N.Tahara；Storage Method for Ozone Oriented to Power Loads Leveling, Proceeding of International Ozone Association Pan-American Group annual conference, Orlando, Florida, USA, S-9 (2000).
11）村井　昭；Storage Method for Ozone Oriented to Power Loads Leveling，第10回日本オゾン協会年次研究講演会講演集，17（2000），71-74.
12）村井　昭，河野郁夫，三浦一宏；オゾンを用いた吸着式冷却方法および装置，特許第3069100号，日本国，（2000）.
13）C.L.Mantel；Adsorption：柳井宏，加納久雄　共訳；吸着および吸着剤，（1969），161-162，技報堂出版.
14）近藤精一，石川達雄，安部郁夫；吸着の科学，（1991），203-204，丸善.
15）中村義男；化学熱力学の基礎，（1995），143，三共出版.
16）加賀美敏郎，林瑛監修；高純度シリカの製造と応用，（1991），230-233，シーエムシー.
17）D.M.Young and A.D.Crowell；Physical Adsorption of Gases：高石哲夫，古山昌三　共訳；ガスの物理吸着，(1967)，1-2，産業図書.
18）K.Bratzler；Adsorption Von Gasen und Dampfen：織田孝，江口良友　共訳；吸着技術，（1961），12-14，廣川書店.
19）近藤精一，石川達雄，安部郁夫；吸着の科学，（1991），59-60，丸善