

研究論文

ゼオライトヒートポンプを用いた 暖冷房・給湯システムに関する基礎的研究

Fundamental Research on a System of Hot Water
Supply and Air-Conditioning Using Zeolite Heat Pump

山下哲生*・謝学海**・中村安弘***
Tetsuo Yamashita Gakkai Sha Yasuhiro Nakamura

(原稿受付日2005年2月16日, 受理日2005年10月17日)

Abstract

Zeolite heat pump is a device which can supply hot water and cold water simultaneously in making use of heat sources below about 200°C such as waste heats. Ideal COP of zeolite heat pump is 1.7, the COP as a refrigerator is 0.7. When this device is put to practical use, it enables us to use waste heat exhausted from internal combustion engine, ever difficult to be available. It will bring us to save consumption of energy. We obtained the COP of 1.2. In the near future, as it is expected that zeolite being able to be dehydrated at lower temperature than 100°C will be developed, hot water supply and air-conditioning system driven by the solar heat becomes increasingly feasible.

1. はじめに

近年, 資源の枯渇問題, 地球環境問題が急迫して, 自然エネルギーの積極利用, 環境税導入などの環境負荷低減対策が推進されている。今回報告するゼオライトヒートポンプは, エネルギーの有効利用, 環境問題の両面で利点を併せ持ち, 100°C~200°Cの中低温域廃熱を利用した暖冷房・給湯システムの熱源機器として大きな潜在力を持っている^{1), 2)}。理論計算では, ゼオライトヒートポンプシステムに, 仮に1,000kJの熱エネルギーを投入すると, 1,700kJの温熱と700kJの冷熱を同時に供給できる。またゼオライトヒートポンプの特徴³⁾として以下の(1)~(6)が挙げられる。(1)構造が非常に簡単であり, 長寿命である,(2)ゼオライトは環境・人体に無害であり, 廃棄後に外部環境に漏れ出しても, 環境にはほとんど害を及ぼさない,(3)ゼオライトを加熱しても高压とならず高压容器としての取扱いが不要で, 機器の破損の心配もない,(4)ゼオライトヒートポンプはコンプレッサーのような可動部がなく静寂性が要求される場所に適している,(5)ゼオライトは400°C程度までは組成が崩れず, 繰り返し利用ができる,(6)今後, 100°C程度で脱水ができるゼオライトの開発が期待されており, これが実現すれば太陽熱での暖冷房・給湯が可能となる。しかし, 25年前に

ゼオライトヒートポンプによる暖冷房・給湯の可能性が指摘されて以来, 今日まで多くの実験が繰り返されているが, 未だ実用には至っていない^{4), 5)}。その理由として, ゼオライトヒートポンプ装置のサイクル完結に要する時間が長いことと, 成績係数が電動式ヒートポンプに劣る点が挙げられる。しかしながら, 地球温暖化問題が重要となっている今日, 成績係数が多少劣っても太陽熱や排熱利用が可能なゼオライトヒートポンプ装置をもう一度見直す必要がある。溝田²⁾はゼオライトヒートポンプ装置で氷ができることを実証するための研究を行い, 吸着過程での冷熱利用による氷の生成に成功している。しかし, サイクルを完結させた時のヒートポンプ効率については明らかにしていない。Tchernev⁶⁾はZEOPOWER社の太陽熱を利用したゼオライトクーリングシステムや住宅の暖冷房給湯システムなどの試作システムを紹介しているが, いずれもゼオライト水の凝縮潜熱と蒸発潜熱のみを利用するシステムとなっており, ゼオライトとゼオライト容器の保有する顕熱の熱回収は行っていない。そのためヒートポンプ理論成績係数は1以下で, しかも高温での給湯は望めないシステムとなっている。また, システム効率についての詳細な記述はなされていない。そこで, 我々は, ゼオライトから顕熱回収も行うことのできる高温給湯が可能なゼオライトヒートポンプ式給湯器(給水量170リットル)を試作し, その理論成績係数と1日サイクルで連続運転する時のシステム効率を明らかにするための研究を行った。このシステムでは, 貯湯槽内にゼオライト加熱部を内蔵してゼオライトからの熱損失を防ぎ, システム効率を改善するなどの工夫を行っている。本

*山口大学工学部技術職員

E-mail: t-yama@yamaguchi-u.ac.jp

** 工学部 理工学研究科大学院生

*** 工学部 工学系 教授

〒755-8611 山口県宇部市常盤台2-16-1 感性デザイン工学科

給湯器の実用化を図るためには給湯需要の時間分布の様々なパターンに対するシステム効率を明らかにする必要があるが、今回は最も単純な場合として、焚き上げた全湯量を一度に使う実験を行った。この実験では、投入エネルギーを正確に把握しやすいという理由からゼオライトの加熱源として電力を用いているが、実用段階では種々の排熱を使用することも考えられる。

2. ゼオライトヒートポンプの原理

2.1 ゼオライトヒートポンプの動作原理

ゼオライトヒートポンプの動作原理を図1に示す。まず、水和ゼオライトを加熱して、ゼオライトから脱着した水蒸気を冷却器で凝縮させて蒸発器に蓄え、その水を再びゼオライトに吸着させる。つまり、ゼオライトの吸着過程での蒸発潜熱の移動を用いて、熱をくみ上げる化学ヒートポンプである。ゼオライトヒートポンプサイクルは、系内部を低圧(1.3kPa以下)に維持した初期状態から始まる3つの動作過程、すなわち図1に示す加熱・脱着過程(①→②)、冷却過程(②→③)、吸着過程(③→①)から成る。

加熱・脱着過程では、外部から熱を投入する。投入熱はゼオライト水とゼオライトフレームワークの加熱、脱水エンタルピーに使用される。この時、蒸気が生成され、凝縮器での熱交換により、系外部に熱が回収される。凝縮した水は蒸発器に蓄積する。

冷却過程では、ゼオライト中に埋設されている配管に水を通して高温の脱水ゼオライトを冷却する。これは、高温のゼオライトは水の吸着能力が低下しているため、ゼオライトを50℃程度以下に冷やし吸着能力を高める必要があるためである。この時、系外部に熱が回収される。低温になった脱水ゼオライトは脱着水量分の水を吸着する能力を有する。

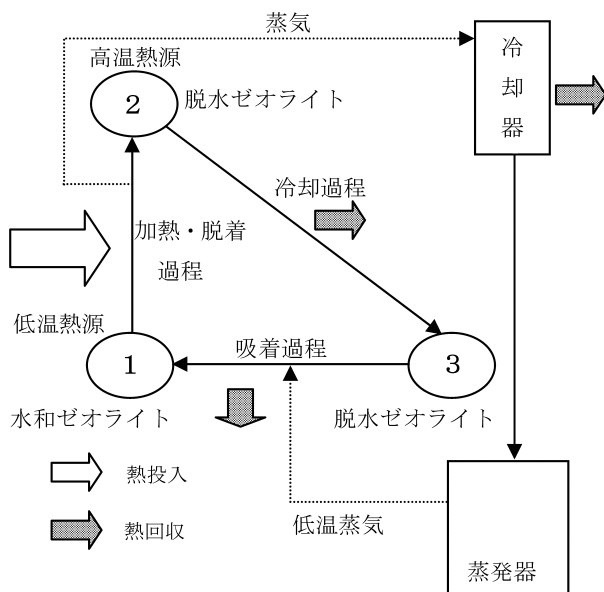


図1 ゼオライトヒートポンプ構成原理図

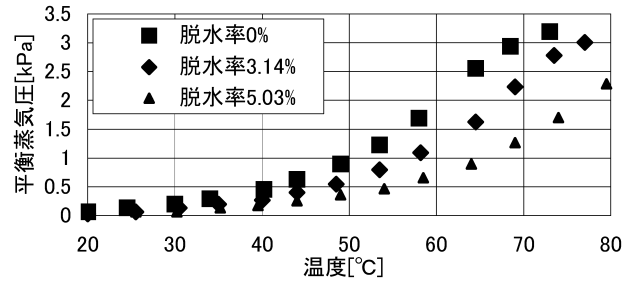


図2 ゼオライトの平衡蒸気圧の温度変化

吸着過程では、加熱・脱着過程で蒸発器に蓄えられた脱着水を低温(25℃以下)・低圧において蒸発させて、低温蒸気をゼオライトに吸着させる。この時、蒸発器内からゼオライトへ水の蒸発に伴う潜熱移動が生じ、これが吸着熱としてゼオライトに加わる。この時、蒸発器での蒸発は脱着水が周囲から熱を奪って行うため、蒸発器は低温となり、条件によっては水が生成する。

ゼオライトの平衡蒸気圧は図2(3種の記号は上方からゼオライトの脱水率0%, 3.14%, 5.03%時を表す)に示す⁷⁾ように、40℃以下では0.53kPa以下であり、0℃の水の平衡蒸気圧0.61kPaより低圧のため、ゼオライトは蒸気を吸収し蒸発器内には水が生成される。吸着過程で発生した温冷熱は回収され、暖冷房・給湯に利用される。

2.2 ゼオライトヒートポンプの理論成績係数

ヒートポンプとしての成績係数 η_h と冷凍機としての成績係数 η_c の定義式を示す。

$$\eta_h = \frac{\text{水の蒸発潜熱} + \text{投入エネルギー}}{\text{投入エネルギー}} \dots\dots\dots (1)$$

$$\eta_c = \frac{\text{水の蒸発潜熱}}{\text{投入エネルギー}} \dots\dots\dots (2)$$

理想成績係数の計算には表1を用いる⁸⁾。なお、表1の単

表1 ゼオライトの物性値諸量他

ゼオライト摘要	数値
(1) 高熱源温度	160℃
(2) 低熱源温度	25℃
(3) 低熱源温度での水和ゼオライト含水率	25%
(4) ゼオライトを160℃に加熱したときのゼオライト水の脱水率	65%
(5) ゼオライト水 25℃から160℃まで加熱するのに必要な熱	10kJ/mol
(6) ゼオライトフレームワークを25℃から160℃まで加熱するのに必要な熱量	4.97kJ/mol
(7) ゼオライト水の脱着エンタルピー	48kJ/mol
(8) 25℃での水和エンタルピー	64kJ/mol
(9) 25℃での水の蒸発潜熱	44kJ/mol

位中のmolはゼオライトを加熱したときの脱着水 1 mol 当たりを意味する。

$$\eta_h = \frac{44 + (4.97 + 10 + 48)}{(4.97 + 10 + 48)} = 1.7$$

$$\eta_c = \frac{44}{62.97} = 0.7$$

これより、加熱温度（高熱源温度）160℃時のヒートポンプとしての理論成績係数は $\eta_h = 1.7$ 、冷凍機としての理論成績係数は $\eta_c = 0.7$ 、温熱と冷熱の同時利用時の総合効率は $\eta_h + \eta_c = 1.7 + 0.7 = 2.4$ となる。

ゼオライトの理想的な均一加熱が実現できれば、高熱源温度160℃での運転が十分に期待されるが、現システムでは均一加熱方法に課題があり、ヒーターから離れたところのゼオライト温度を高めるためには、ヒーター温度を高め設定することが予想されるため、ヒーターに近い点でのゼオライト温度が260℃になるように温度制御を行った。この時の理論成績係数は、表1の(5)の10kJ/molを17.4kJ/molに、(6)の4.97kJ/molを8.7kJ/molに変更することで得られ、加熱温度260℃時のヒートポンプとしての成績係数は $\eta_h = 1.6$ 、冷凍機としての成績係数は $\eta_c = 0.6$ 、温熱と冷熱の同時利用時の総合効率は $\eta_h + \eta_c = 1.6 + 0.6 = 2.2$ となる。

3. ゼオライトヒートポンプ給湯器の実験機の仕様・実験方法

3.1 実験機の仕様

図3に実験機の外形写真を、図4に実験機の略図を示す。図5はゼオライト加熱部分を示したもので、厚さ120mmのゼオライトベッドの中心位置に電気加熱用のセラミックヒーター（外径10mm、フィン外径30mm、ヒーター中心間隔50mm）と直径2cmの熱回収パイプを埋設する構造になっ

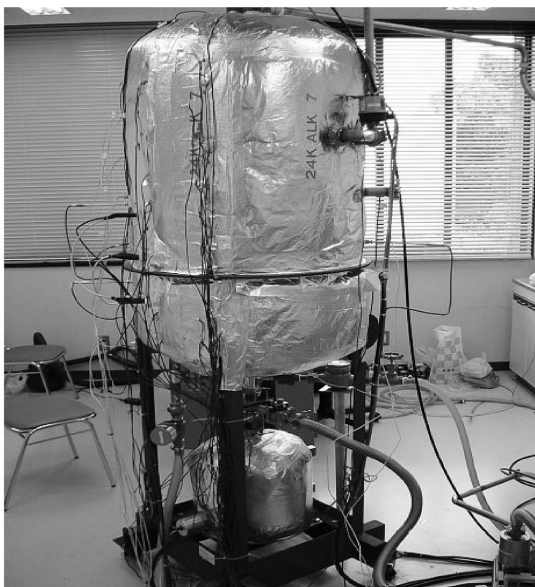


図3 ゼオライトヒートポンプ実験機

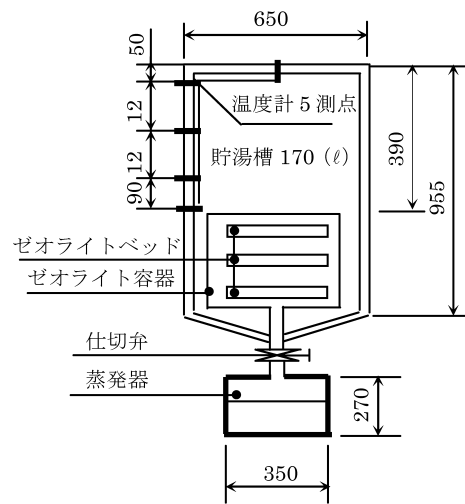


図4 実験機の構造（模式図）

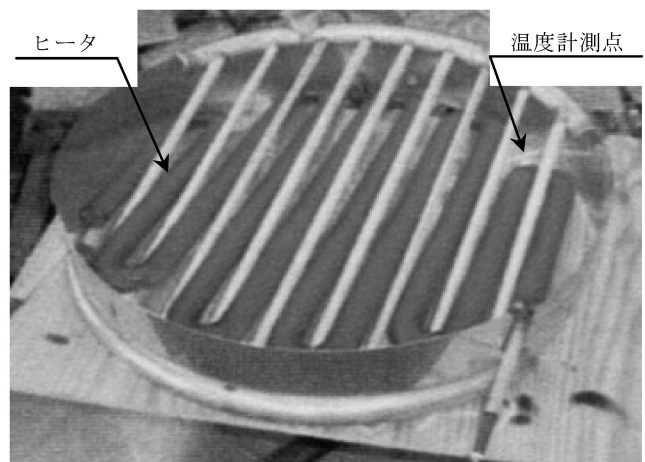


図5 ゼオライト加熱部分

ている。ゼオライトからの熱回収は貯湯槽（容積170リットル）の水を熱回収パイプ内に自然循環させて行い、搬送用動力をなくす工夫を行っている。貯湯槽はゼオライト容器を完全に内蔵する構造としているが、これはゼオライト容器から熱を貯湯槽に全て回収して熱回収効率を高めるためである。また、蒸発器を貯湯槽下部に配置して凝縮した脱着水を自然重力落下させ、搬送用動力を零としている。ゼオライトベッド内には乾燥ゼオライト換算で40kgのゼオライトを充填している。実験開始時におけるゼオライト（25℃）の含水量は、 $0.25 \times 40 = 10.0\text{kg}$ （10リットル）（表1-(3)）で、ゼオライトの理想脱着水量・理想吸着水量は $10 \times 0.65 = 6.5\text{kg}$ （6.5リットル）（表1-(4)）となる。ゼオライトの加熱温度は自動制御が可能で、ゼオライト温度は図5に示すヒーターの中間位置1点で計測している。ゼオライト容器と蒸発器（図4参照）を結ぶ配管（直径3cm）にはサイクル過程を制御するための仕切弁（図4参照）を取り付けている。貯湯槽水温は図4に示す5点で計測した。

3.2 実験機におけるヒートポンプサイクルの概要

ゼオライトヒートポンプサイクルにおける給湯器各要素

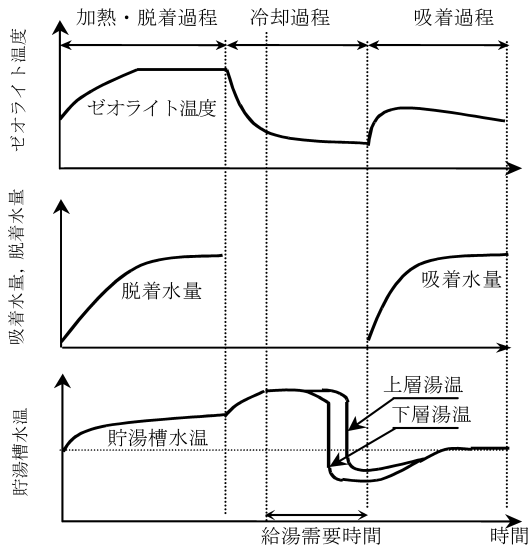


図6 ヒートポンプサイクルの概要図

の経時変化の概念図を図6に示す。

(1) 加熱・脱着過程

加熱・脱着過程では夜間電力を利用してセラミックヒーターによりゼオライトを加熱し、ゼオライト水を脱着させ、主にその凝縮潜熱により貯湯水を加熱する。これにより貯湯槽内の水温は上昇する。

(2) 冷却過程

冷却過程では、ゼオライト内に埋設した熱回収用熱交換器内に貯湯水を自然循環させ高温ゼオライトの保有する顕熱を回収する。この回収熱により貯湯水をさらに加熱する。

(3) 吸着過程

給湯需要が終了し貯湯水が市水で置換された後に吸着過程に入る。この過程では吸着熱によりゼオライトは加熱されるが、低温の貯湯水を熱回収用熱交換器に自然循環させることによりゼオライト温度の上昇を抑えながら吸着を進行させると同時に、回収熱により貯湯水を加熱する。吸着水量が脱着水量に等しくなった時点でサイクルを完了する。このサイクルを24時間サイクルで行う。

4. 実験結果・考察

4.1 ゼオライトヒートポンプを用いた給湯器のサイクル特性

4.1.1 加熱・脱着過程

代表的な1日サイクル運転の実験例におけるゼオライト温度、貯湯槽水温、脱・吸着水量の経時変化を図7、図8、図9に示す。ゼオライト温度は加熱開始とともに徐々に上昇し、約2時間後には設定温度260℃に達し、それ以後は260℃に保たれている。加熱開始約3時間後に脱着水量は4.3リットル、投入電力量は8.5kWhに達し、投入電力量は理想効率運転に必要な7.5kWhを超えているので、現在の加熱装置では加熱・脱着過程として3時間程度確保すればよい。加熱装置の容量を大きくすれば加熱・脱着過程の時間はさらに短縮できるので、冷却、吸着過程の時間を増やすことができる。

4.1.2 冷却過程

加熱・脱着過程終了時60℃であった貯湯槽水温はこの冷

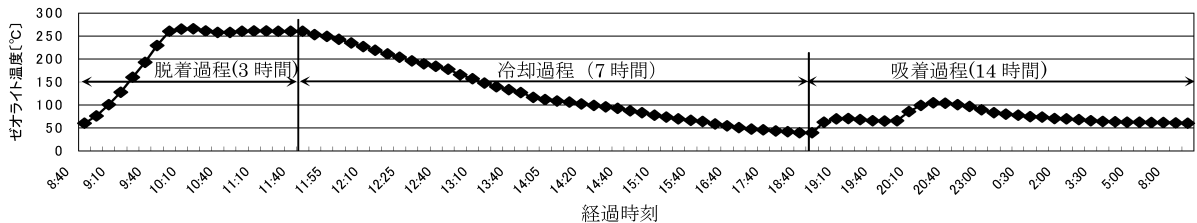


図7 ゼオライト温度の経時変化

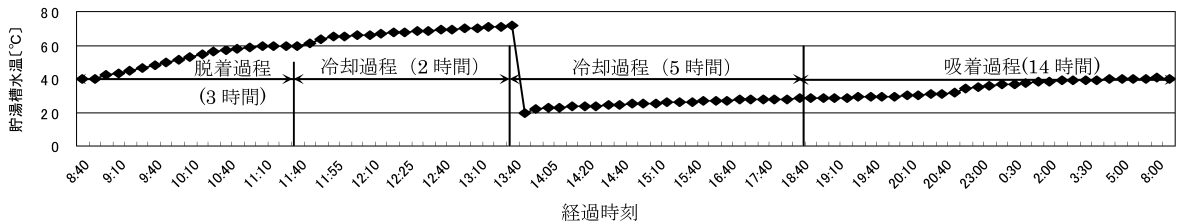


図8 貯湯槽水温の経時変化

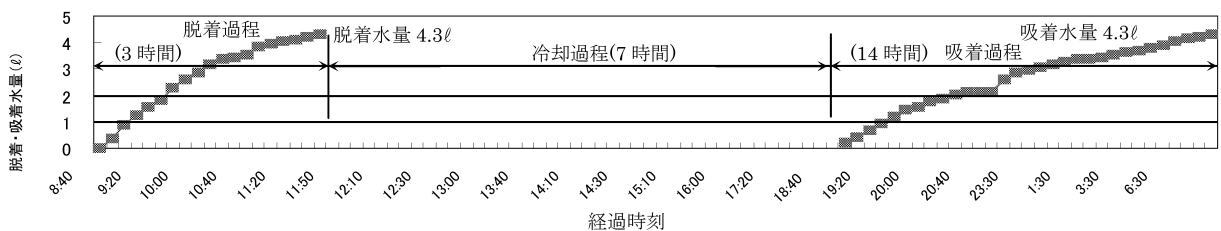


図9 脱着・吸着水量の経時変化

却過程における回収熱によって72℃まで上昇し、ゼオライト温度は117℃まで低下する。この時点で、貯湯槽の下部から貯湯槽水全量を20℃の市水で置換えし、再びゼオライトから熱回収を行う。貯湯槽水温は28℃まで上昇し、ゼオライトは低温の市水により徐々に冷却され117℃から40℃まで低下していく。この過程には7時間を要した。

4.1.3 吸着過程

吸着過程の開始とともにゼオライト温度は吸着熱により最初上昇するが、貯湯水による熱回収により冷却され徐々に温度は低下する。一方、貯湯水温は回収熱により徐々に高くなっていく。しかし、現在の実験機ではこの吸着過程は長時間に及び、吸着水量が4.3リットルに達するのに約14時間を要することが分かった。この原因は、ゼオライト内に埋設された熱回収熱交換器の容量の不足と熱交換器とゼオライトの接触面積の不足にあり、このためゼオライト温度が速やかに低下せず平衡蒸気圧も高いまま推移し、吸着の進行を遅くしているものと考えられる。このことは、図7の実験例で吸着過程開始時ゼオライト温度が40℃であるのに対し、吸着過程終了時ゼオライト温度が60℃となっていることから理解できる。今後、多量の吸着水を吸着させるためには、熱回収熱交換器の容量の増大とゼオライトと熱交換器の接触面積を増やし、ゼオライトを均一に且つ速やかに冷却するための改善が必要である。

4.2 実験機における給湯器のシステム効率

ゼオライトヒートポンプの理論成績係数は表1の条件では1.7となるが、実験機のシステム効率がどの程度になるかを実験によって検証した。ここでは給湯需要パターンの最も単純な場合を取り上げ、冷却過程時貯湯槽水温が最大になった時点で貯湯槽水全量を20℃の市水で置換えし、冷却、吸着過程を続けた場合の実験を行った。ここではゼオライト容器を内包している貯湯槽に回収される熱量と投入エネルギーの比により本機の成績係数を求めた。実験では実験開始前にゼオライト容器、蒸発器内の圧力が1.3kPa以下となっていることを確認した。実験開始後、加熱・脱着過程では3時間かけて8.5kWhの電力量を投入し、以後順次、冷却過程7時間、吸着過程14時間を行った。冷却過程時に貯湯槽水温は72℃のピーク値となり、この時点で貯湯槽水を外部の市水20℃と交換する。この温度差42℃が本機の昇温

表2 貯湯槽の温度上昇と回収熱量

	貯湯槽温度上昇[℃]	回収熱量[kWh]
加熱・脱着過程	20	4
冷却過程	20	4
吸着過程	12	2.3

にあたる。各過程での貯湯槽水の温度上昇と回収熱量を表2に示す。全過程での回収熱量は10.3kWhとなり、投入電力8.5kWhとの比より、システム効率は1.2となり、理論成績係数1.7の71%にあたる性能を示した。実験機のシステム効率が理論成績係数より小さい理由としては、加熱・脱着過程での投入エネルギーとしてゼオライト容器やゼオライト中に埋設した熱回収用熱交換器等を加熱するためのエネルギーを要することと、脱着水量が想定値より少ないことが挙げられる。すなわち表1（ゼオライト温度260℃時）によれば、ゼオライトベッド容器等の加熱に必要なエネルギーを無視した理想的な条件では7.4kWhの投入エネルギーで6.5リットルの脱着水量が得られるはずであるが、実験では4.3リットルの脱着水量を得るのに8.5kWhの電力を要した。脱着水量が想定値より少ない理由としては、ゼオライトの熱拡散率が $1.9 \times 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ と小さいため⁹⁾、セラミックヒーターを用いた現在の加熱方式ではゼオライトが均一に加熱されず温度の低い部分が残っているためと考えられる。また、2.2項の定義式(1)に従って、吸着過程での吸着水量4.3リットルに相当する水が蒸発器で蒸発するときの蒸発潜熱(表1-(9))と投入電力からヒートポンプの成績係数を求めると、1.34となるが、実際のシステム効率は1.2と減少している。これは、吸着過程での水和エンタルピーによる発生熱量(表1-(9))4.2kWhに対し、回収熱量は2.3kWh(表2)となっていることによる。この差は、14時間にわたる過程での装置外部への熱損失と吸着過程でのゼオライト容器や貯湯槽容器などの保有顕熱の増加分であると考えられる。今後、システム効率向上のためにゼオライトの均一加熱を達成する加熱方式の改善、装置の軽量化、装置の断熱の強化などが必要である。

4.3 水蒸気圧曲線

ゼオライトヒートポンプが稼動する前提条件として、ゼオライト容器、蒸発器の真空度を運転開始前の定常状態で

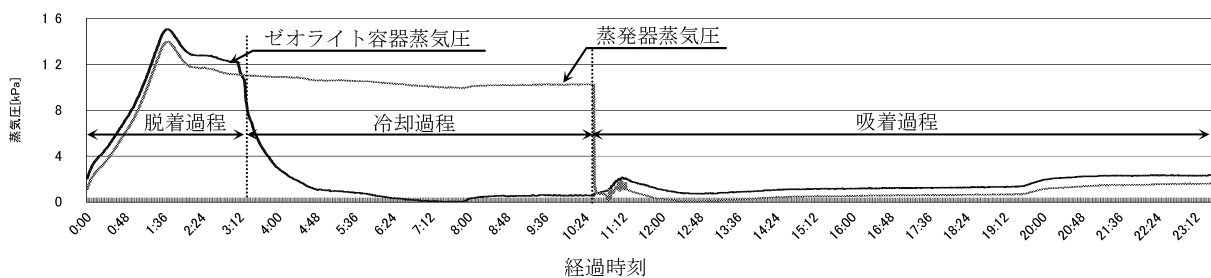


図10 ゼオライト容器蒸気圧と蒸発器蒸気圧の経時変化

約1.3kPa以下に保持しなければならない。また、吸着時、真空度から吸着速度が判断できるので、真空度のモニターは重要となる。図10の蒸気圧曲線は本実験装置の典型例である。実験開始時にゼオライト容器、蒸発器とも水蒸気圧は1.3kPa以下に保持されており、加熱・脱着過程開始後は、ゼオライト水の脱着によりゼオライト容器、蒸発器の水蒸気圧は上昇して脱着終了時で12kPa近くを維持している。冷却過程開始後はゼオライト容器と蒸発器を繋いでいる仕切弁を閉じ、同時にゼオライトの温度を下げるので、ゼオライト容器の水蒸気圧は1.3kPa以下になる。蒸発器は仕切弁でゼオライト容器と切り離されるので10.6kPa以上を維持する。次に加熱・脱着過程終了時に閉じた仕切弁を開き、吸着過程に入ると、ゼオライトによる水蒸気の吸着により、蒸発器の水蒸気圧はゼオライト容器内と等しくなり、1.3kPa以下となる。図10では吸着開始からゼオライト、蒸発器の水蒸気圧が徐々に上昇して1.3kPa以上に移行している。これはゼオライトの発熱による温度上昇で、ゼオライトの平衡蒸気圧が上昇し、容器内の水蒸気圧が上がったと考えられる¹⁰⁾。本実験では、ゼオライトの平衡蒸気圧が水蒸気圧と平衡に達していることが水蒸気圧のモニターで判断できた。平衡に達すると吸着が進まないのので、前述のように実用機では吸着過程時にゼオライトの冷却を促進するための改善、例えばフィン付配管の最適設計や最適配置などが必要である。

5. むすび

本研究では、脱着水の凝縮潜熱のみでなくゼオライトから顕熱も回収できるゼオライトヒートポンプ式給湯器を試作した。ゼオライトから顕熱回収を行わない従来のヒートポンプシステムの理論成績係数が0.7であるのに対し、ゼオライトからの顕熱回収を行った場合のヒートポンプの理論成績係数は1.7となることを示した。焚き上げられた湯を全量一度に使うという最も単純な場合について実験を行った結果、実験機のシステム効率1.2となり、ゼオライトヒートポンプの理論成績係数1.7の約70%となった。成績係数の減少原因は主にゼオライト加熱ヒーターの不均一加熱によ

るものと思われ、今後、加熱方法の改善により均一加熱を実現できればシステム効率の向上が期待できる。また、実験機では、加熱・脱着過程3時間、冷却過程7時間、吸着過程14時間として24時間サイクル運転の実用上のゼオライトヒートポンプ給湯器を可能なものとした。今後の加熱・脱着過程の改善による脱着水量の増加が可能になれば、吸着水量も増加するため、ゼオライトと貯湯槽水間の熱回収用熱交換器の性能改善も必要である。また、給湯需要の様々な時間分布を考えた実際的な場合のシステム効率についても今後の研究で明らかにしていきたい。本研究では、熱源として電力を利用したが、工場廃熱やガスエンジン廃熱などの有効利用技術としてもゼオライトヒートポンプは活用が可能である。さらに、100℃以下の熱源で脱着可能なゼオライトが開発されれば理論効率の増加と太陽熱による暖冷房・給湯システムの実用化が期待される。

参考文献

- 1) 溝田忠人；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，24-2 (1996)，79-89.
- 2) 溝田忠人；ゼオライト-水系ヒートポンプ，応用鉱物学の分野，鉱物学雑誌，28-2 (1999)，47-56.
- 3) 中村安弘；ゼオライト-水系ヒートポンプを用いた給湯システム等の実用性調査研究，平成12年度報告書，4-5.
- 4) D. I. Tchernev ; Natural Zeolites, L. B. Sand, and F. A. Mumpton (eds.), Pergamon, Oxford (1978), 479.
- 5) D. I. Tchernev ; Proc. 5th Int. Conf. on Zeolite, Rees, L. V. C (ed.), (1980), 788.
- 6) D. I. Tchernev ; ZEOLITES IN SOLAR ENERGY AND REFRIGERATION APPLICATIONS : A REVIEW OF ZEOPOWER COMPANY WORK FOR THE PAST 20 YEARS.
- 7) 溝田忠人，中山則昭；ゼオライトの水和熱測定のための2つの装置および平衡水蒸気圧測定装置，熱測定，[3]，(1998) 67-72.
- 8) T. Mizota *et al.* ; Proc. 13th IPCWS, Physical Chemistry of Aqueous Systems : Meeting the Needs of Industry (1999).
- 9) J. Volkl ; Proc. 7th Int. Heat Transfer Conf., U. Grigull, E. Hahne, K. Stephan and J. Staub (eds), 105, Hemisphere Pub. Co., Washington, New York, London (1982).
- 10) 溝田忠人；日本熱測定学会編，熱測定・熱分析ハンドブック，(1998)，219，丸善.