

除湿冷房システムに用いられるシリカゲルの吸着熱および蒸気圧について

HEAT OF SORPTION OF WATER ON SILICA GEL AND ITS VAPOR PRESSURE USED IN THE DESICCANT COOLING SYSTEM

斎 藤 義 和*
Yoshikazu SAITO

Abstract

To examine the desorption and adsorption characteristics, an isothermal differential heat of sorption of water on silica gel and its vapor pressure are needed.

However, so far the problems of precision still remain with the conventional correlations on the heat of sorption and the vapor pressure of silica gel.

In this study, the author arrived at an improved correlation equations by Close et al[5] based on the Clausius Clapeyron equation[7], and the improved correlation equations obtained are equations that represent the heat of sorption and the vapor pressure of silica gel on a wider range of water content with a much higher precision.

Key words : silica gel, heat of sorption, vapor pressure, desiccant cooling, desorption, adsorption

1. 緒 言

高温多湿な地域においては吸湿剤を用いた除湿冷房が有望と考えられており、その中でも吸湿剤としてシリカゲルを除湿剤として用いた太陽熱利用除湿冷房システムに関する研究⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾がオーストラリア、米国、日本、その他の国において行われている。Dunkle⁽¹⁾および Lavan等⁽³⁾は太陽集熱器によって得られる熱風によってシリカゲルの再生を行う方法について行ってきた。一方、Saito⁽²⁾は集熱器一体型吸着槽に充填されたシリカゲルが直接太陽放射を吸収することにより再生を行う研究を行っている。また、フロリダ太陽エネルギーセンター⁽⁴⁾においては屋根に組み込まれた集熱板からの放射伝熱によりシリカゲルの加熱を行って再生を行うシステムに関する研究を行っている。

ここで、再生（脱着）および吸着（除湿）特性の検討においてはシリカゲルの吸着熱（＝脱着熱）が必要になる。また、再生（または吸着）速度を求める場合、再生はシリカゲルの蒸気圧とプロセス空気の水蒸気分

圧の差を駆動力として行われるので、吸着熱および蒸気圧が必要になる。シリカゲルの吸着熱に関しては Close & Banks⁽⁵⁾および Saito⁽²⁾等の研究がある。しかし、吸着熱はシリカゲルの含水率によって大きく変動するため、従来の研究では広い含水率の範囲にわたって使用できる関係式が得られていない。また、シリカゲルの蒸気圧についても精度の点で問題が残っているように思われる。

そこで、本研究においては、シリカゲルの吸着熱および蒸気圧に関するより精度の高い関係式を求めるようにした。ただし、本研究では水蒸気の吸着または脱着の場合について検討を行ったものである。

2. 吸 着 熱

同一吸着量 q における 蒸気圧 p と 温度 T の関係から等温微分吸着熱 q_{iso} は Clausius-Clapeyron の式⁽⁷⁾を用いて求めることができる。すなわち、

$$q_{iso} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right) = -R \left(\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right) \quad (1)$$

原稿受付 平成3年10月30日

*会 員 大阪工業大学 機械工学科

〒535 大阪市旭区大宮5-16-1

と表すことができる。ただし、式中 R はガス定数である。また、水の蒸発潜熱を h_v 、吸着剤の吸着熱を h_s で表すと、それぞれ、

$$h_v = -R \left(\frac{\partial \ln p_{vs}}{\partial \ln(1/T_s)} \right) \quad (2)$$

$$h_s = -R \left(\frac{\partial \ln p_s}{\partial \ln(1/T_s)} \right) \quad (3)$$

となる。ただし、 p_{vs} =飽和水蒸気分圧、 p_s =吸着剤の蒸気圧、 T_s =吸着剤の温度である。

ここで、(2),(3)式より、 h_s と h_v の比は、

$$\frac{h_s}{h_v} = \left(\frac{\partial \ln p_s}{\partial \ln p_{vs}} \right) \quad (4)$$

と書き直すことができる。

ここで、比(h_s/h_v)については、シリカゲルに関する Hubard のデータ⁽⁵⁾があり、Close 等⁽⁵⁾は Hubard の求めた h_s/h_v と W の関係をグラフで示している。そこで、これらのグラフから正確にデータを読み取りプロットし、図1に示す。

Close 等は比(h_s/h_v)と W の関係を含水率別に(5)式で示す多項式で表すようにした。すなわち、

$$\left. \begin{aligned} 0.01 \leq W \leq 0.04 \\ h_s/h_v = 8533W^3 - 542W^2 + 11.79W + 1.1557 \\ 0.04 \leq W \leq 0.1 \\ h_s/h_v = 45.4W^2 - 8.97W + 1.5922 \\ 0.10 \leq W \leq 0.35 \\ h_s/h_v = -9.1553W^3 + 7.048W^2 - 1.8966W + 1.1789 \end{aligned} \right\} (5)^{(5)}$$

しかしながら、(5)式は W が 0.35 より大きくなると急激に h_s/h_v が小さくなるので、 $W > 0.35$ では使用できない。また、シミュレーションに用いる場合にも不便である。そこで、Saito⁽²⁾、Braudemuehl⁽⁶⁾等は(6),(7)式の形で表すようにした。

$$\frac{h_s}{h_v} = 1 + 0.463 e^{-1.519W} \quad (6)^{(2)}$$

$$\frac{h_s}{h_v} = 1 + 0.2843 e^{-10.28W} \quad (7)^{(6)}$$

図1に Hubard のデータを○印で示し、(6)式の結

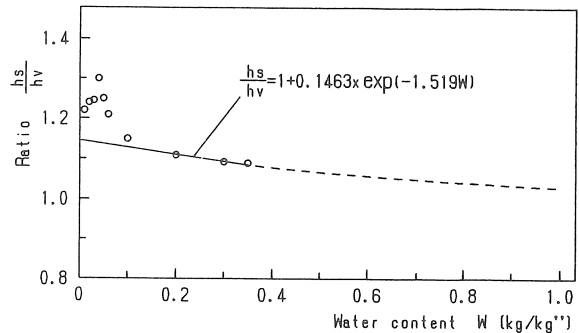


図1 比(h_s/h_v)と W の関係⁽²⁾

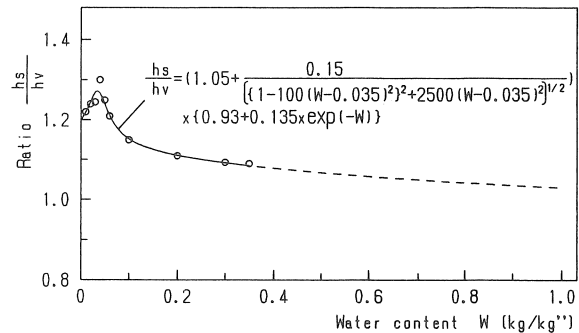


図2 比(h_s/h_v)と W の関係

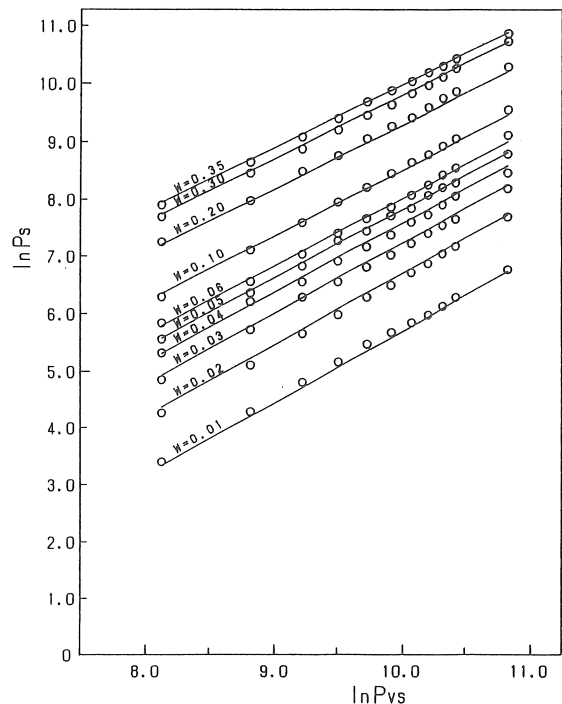


図3 p_s と p_{vs} の関係

表1 p_s と p_{vs} の関係 (その1)

W	p_s [Pa]	p_{vs} [Pa]	C	C_{AVE}	$f(W)$	$f(W)_{AVE}$
0.01	30	3378	-6.503		0.0048	
	73	6756	-6.459		0.0050	
	123	10135	-6.432		0.0051	
	176	13513	-6.423		0.0051	
	240	16891	-6.385	-6.434	0.0053	0.00509
	294	20269	-6.404		0.0052	
	348	23647	-6.424		0.0051	
	399	27026	-6.450		0.0050	
	463	30404	-6.444		0.0051	
	541	33782	-6.418		0.0052	
0.02	878	50673	-6.427		0.0051	
	71	3378	-5.851		0.0091	
	166	6756	-5.865		0.0090	
	287	10135	-5.823		0.0093	
	399	13513	-5.850		0.0091	
	541	16891	-5.825		0.0093	
	666	20269	-5.844	-5.824	0.0091	0.0093
	828	23647	-5.817		0.0093	
	970	27026	-5.826		0.0093	
	1159	30404	-5.794		0.0095	
0.03	1317	33782	-5.798		0.0095	
	2230	50673	-5.775		0.0097	
	128	3378	-5.459		0.0135	
	307	6756	-5.463		0.0135	
	541	10135	-5.512		0.0141	
	703	13513	-5.514		0.0130	
	912	16891	-5.538		0.0127	
	1132	20269	-5.553	-5.517	0.0126	0.0130
	1385	23647	-5.547		0.0126	
	1655	27026	-5.538		0.0127	
0.04	1909	30404	-5.545		0.0127	
	2128	33782	-5.570		0.0124	
	3648	50673	-5.545		0.0127	
	205	3378	-4.974		0.0197	
	497	6756	-4.966		0.0199	
	703	10135	-5.135		0.0174	
	1007	13513	-5.138		0.0173	
	1301	16891	-5.166		0.0170	
	1615	20269	-5.181	-5.134	0.0168	0.0174
	2027	23647	-5.149		0.0172	
0.05	2297	27026	-5.194		0.0166	
	2736	30404	-5.167		0.0170	
	3186	33782	-5.148		0.0172	
	4797	50673	-5.153		0.0158	
	260	3378	-4.514		0.0262	
	581	6756	-4.569		0.0251	
	929	10135	-4.604		0.0244	
	1453	13513	-4.513		0.0263	
	1723	16891	-4.619		0.0241	
	2263	20269	-4.573	-4.585	0.0250	0.0248
0.06	2581	23647	-4.632		0.0239	
	3243	27026	-4.570		0.0251	
	3716	30404	-4.579		0.0249	
	4020	33782	-4.632		0.0239	
	6655	50673	-4.630		0.0239	

 表2 p_s と p_{vs} の関係 (その2)

W	p_s [Pa]	p_{vs} [Pa]	C	C_{AVE}	$f(W)$	$f(W)_{AVE}$
0.06	343	3378	-4.005		0.0367	
	709	6756	-4.119		0.0334	
	1142	10135	-4.134		0.0330	
	1655	13513	-4.111		0.0336	
	2145	16891	-4.123	-4.090	0.0333	0.0342
	2635	20269	-4.137		0.0329	
	3243	23647	-4.117		0.0334	
	3885	27026	-4.098		0.0340	
	4628	30404	-4.065		0.0349	
	5202	33782	-4.077		0.0346	
0.10	9155	50673	-4.022		0.0368	
	541	3378	-3.072		0.0693	
	1233	6756	-3.047		0.0708	
	1993	10135	-3.035		0.0715	
	2871	13513	-3.000		0.0737	
	3716	16891	-3.001	-2.990	0.0737	0.074
	4729	20269	-2.969		0.0757	
	5743	23647	-2.952		0.0769	
	6587	27026	-2.969		0.0757	
	7601	30404	-2.961		0.0763	
0.20	8614	33782	-2.958		0.0765	
	14188	50673	-2.926		0.0786	
	1419	3378	-1.770		0.2033	
	2939	6756	-1.812		0.1958	
	4898	10135	-1.752		0.2066	
	6419	13513	-1.801		0.1977	
	8614	16891	-1.756	-1.758	0.2059	0.206
	10641	20269	-1.747		0.2076	
	12330	23647	-1.770		0.2033	
	14695	27026	-1.744		0.2081	
0.30	17229	30404	-1.715		0.2136	
	19256	33782	-1.721		0.2125	
	29390	50673	-1.749		0.2072	
	2196	3378	-1.180		0.3394	
	4729	6756	-1.169		0.3429	
	7196	10135	-1.193		0.3354	
	9999	13513	-1.177		0.3404	
	12837	16891	-1.172	-1.164	0.3419	0.345
	15371	20269	-1.191		0.3360	
	18681	23647	-1.164		0.3444	
0.35	21519	27026	-1.168		0.3432	
	24728	30404	-1.157		0.3467	
	28546	33782	-1.130		0.3553	
	45606	50673	-1.103		0.3642	
	2703	3378	-0.922		0.4278	
	5743	6756	-0.920		0.4286	
	8851	10135	-0.929		0.4251	
	12162	13513	-0.923		0.4275	
	16215	16891	-0.878	-0.904	0.4455	0.435
	19594	20269	-0.887		0.4419	
0.40	22972	23647	-0.895		0.4386	
	26688	27026	-0.891		0.4402	
	29728	30404	-0.910		0.4326	
	33782	33782	-0.897		0.4378	
	52700	50673	-0.893		0.4394	

果を実線および破線で示す。これより W が小さい範囲では h_s/h_v の値が非常に大きくなるが、実際の除湿運転においては W の小さな範囲における運転の頻度が少ないという前提に基づいて、(6)、(7)式は作られている。したがって、(6)、(7)式は使用できる W の範囲を明確にしておかねばならない。

そこで、今回の研究においては、これらの問題点を解決するために、 h_s/h_v と W の関係を一つの式で表すようにし、(8)式で示す関係式を得た。

$$\frac{h_s}{h_v} = \left[1.05 + (0.15) / \{ (1 - 100(W - 0.035)^2)^2 + 2500(W - 0.035)^2 \}^{1/2} \right] \times \{ 0.93 + 0.135 \exp[-W] \} \quad (8)$$

図2に(8)式を実線および破線で示すが、 W の広い範囲にわたって実験データと良く一致していることが分かる。したがって、(8)式を用いてシリカゲルの吸着熱を求めることができる。

3. 蒸 気 圧

次に、(4)式において比(h_s/h_v) が分かればシリカゲルの蒸気圧も求めることができる。ここで、 h_s/h_v は温度に殆ど関係しないので、(4)式を書き直すと、

$$\partial \ln p_s = \frac{h_s}{h_v} \partial \ln p_{vs} \quad (9)$$

となり、両辺を積分して

$$\ln p_s = \frac{h_s}{h_v} \ln p_{vs} + C \quad (10)$$

これより、積分定数は

$$C = \ln p_s - \ln p_{vs} \frac{h_s}{h_v} = \ln \left(\frac{p_s}{p_{vs} \frac{h_s}{h_v}} \right) \quad (11)$$

と書ける。(11)式において比(h_s/h_v) は(8)式を用いて含水率 W の関数として求められる。ここで、 p_s および p_{vs} の関係が分かれば C を求めることができる。シリカゲルの p_s と p_{vs} の関係については Hubard⁽⁵⁾ の実験データがあるので、このデータを用いて C を求める。ただし、Hubard は p_s および p_{vs} を inHg の単位で測定し、これらの関係を対数グラフ上に示している。そこで、グラフから各含水率別に p_s と p_{vs} の値を正確に読み取り、単位を inHg から pa に換算し直した p_s と p_{vs} の関係を表1,2に示す。これらの p_s と p_{vs} のデータを(11)式に代入し、比(h_s/h_v) は(8)式を用いて求めると、各データに対する C の値を W の関数として求めることができる。ただし、表1,2より分かるように C の値のバラツキは余り大きくないので、 C の平均値を用いて求めた C と W の関係を図4に示すとともに、(12)式で示す関係式を求めた。すなわち、

$$C = -\ln \left(\frac{0.4}{W^{1.7}} \right) \quad (12)$$

ここで、(12)式を(10)式に代入すると、

$$\begin{aligned} \ln p_s &= \frac{h_s}{h_v} \ln p_{vs} - \ln \left(\frac{0.4}{W^{1.7}} \right) \\ &= \ln \left(\frac{p_{vs} \frac{h_s}{h_v}}{0.4/W^{1.7}} \right) \end{aligned} \quad (13)$$

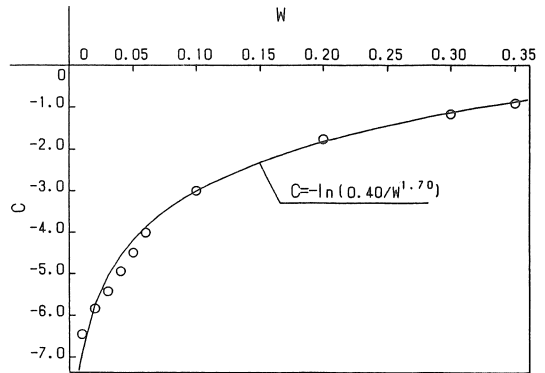


図4 C と W の関係

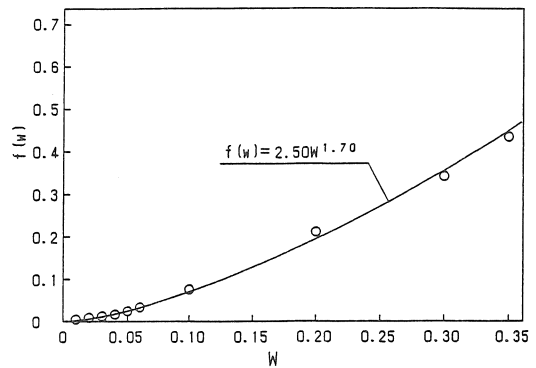


図5 $f(W)$ と W の関係

次に、(13)式を(14)式のように書き直すと、 p_s は

$$p_s = f(W) p_{vs} \frac{h_s}{h_v} \quad (14)$$

と表すことができ、シリカゲルの蒸気圧 p_s を求めることができる。

ここで、 $f(W)$ は (12)式より、

$$f(W) = 2.5 W^{1.7} \quad (15)$$

となり、 $f(W)$ は含水率の関数として表される。図5は $f(W)$ と W の関係を示すが、図中、○印は Hubard⁽⁵⁾ のデータより求めた値で、曲線は (15)式より求めた値である。これより、(15)式はデータを良く表していることが分かる。ただし、Close 等⁽⁵⁾ は $f(W)$ と W の関係を近似的に直線で表しているが、含水率によっては誤差が大きくなり問題が残っていた。そこで、本

研究においては $f(W)$ と W の関係を(15)式のように表したため、いずれの含水率においても精度を高めることができた。

このようにして求められた(14)式を用いて p_s と p_{vs} の関係を図3に実線で示したが、○印で示すHubardのデータと良く一致することが分かる。したがって、(14)式を用いてシリカゲルの蒸気圧を計算して差し支えないことが分かる。

4. ま と め

今回の研究においては、Hubard⁽⁵⁾の求めた吸着熱および蒸気圧のデータを用いて広い含水率の範囲にわたって精度良く使用できるシリカゲルの吸着熱および蒸気圧に関する関係式を求めた。

特に、今回の研究においては、比(h_s/h_v)と含水率の関係を一つの関係式で表すようにしたため、シミュレーションに用いる場合、便利になった。

尚、吸着熱の取扱いについては、慶応義塾大学・機械工学科・渡部康一教授の有益なアドバイスを頂いた。また、データ整理および図の作成については大阪工大機械工学科の卒研生・阪口君の協力を得た。記して謝意を表します。

[参考文献]

- (1) 斎藤、開放式太陽冷房システムの諸方式の比較、建築設備と配管、Vol.15、No.10、1977

- (2) Saito, Y., Regeneration Characteristics of Adsorbent in the integrated Desiccant/Collector, ASME Solar Engineering-1987, Vol. Two, 1987
- (3) Mathiprakasham, B. and Lavan, Z., Journal of Solar Energy Engineering, Vol. 102, 1980
- (4) Fahey, P., Vieira, R. and Kerestecioglu, A., Desiccant Enhanced Nocturnal Radiation: A New Passive Cooling Concept, Florida Solar Energy Center, FSEC-PF-87-85, 1985
- (5) Close, D. J. and Banks, P. J., Coupled Equilibrium Heat and Single Adsorbate Transfer in Fluid Flow Through a Porous Medium II: Predictions for a Silica-Gel Air-Drier Using Characteristic Charts, Chemical Engineering Science Vol. 27, No. 5, 1972
- (6) Braudemuehl, M. J., Analysis of Heat and Mass Transfer Regeneration with Time Varying or Spatially Nonuniform Inlet Conditions, PhD thesis, Univ. of Wisconsin, 1982
- (7) 化学工学協会編、化学工学便覧 改訂五版、丸善、昭和63年
- (8) 北川、鈴木、吸着の基礎と設計、楨書店、昭和52年