

氷点下冷熱を製造できる吸収冷凍機用新冷媒の凝固点

野田英彦*・野田将志**・高橋 晋***

論文要約

従来の吸収冷凍機用作動液には、 H_2O -LiBr が用いられているが、蒸発器でブラインを冷却する冷媒は水であり、凝固点が 0°C であるために、氷点下冷熱を製造することができない。このことから製造できるブライン温度の限界は 4°C 程度である。そこで、作動流体に H_2O -LiBr-1,4-dioxane を用いて、氷点下冷熱を製造できる吸収冷凍機の開発を行っている。まず、冷媒となる H_2O -1,4-dioxane の凝固点を実験的に調査した。その結果、水のモル分率の低下とともに冷媒の凝固点は降下し、最低で -15°C になることがわかった。

キーワード：吸収冷凍機 氷点下 作動液 冷媒 凝固点

Freezing Point of the Refrigerant of the New Working Liquid for an Absorption Refrigerator Enables to Produce Sub-Frozen Cold Heat

Hidehiko NODA* Masashi NODA** and Susumu TAKAHASHI***

ABSTRACT

In a conventional absorption refrigerator, H_2O -LiBr is used as a working liquid. Because of the refrigerant, H_2O , has a freezing point of 0°C , the temperature of the cold heat generated by an absorption refrigerator is limited to about 4°C .

The development of the absorption refrigerator cycle that enables to produce sub-frozen cold heat by a low temperature heat source is studied, using H_2O -LiBr-1,4-dioxane as a new working liquid. And the freezing point of the refrigerant of the new working fluid is investigated experimentally. The results show that the freezing point is falling with decrease of the molar fraction, and the lowest freezing point is -15°C .

Keywords : *absorption refrigerator, sub-frozen, working liquid, refrigerant, freezing point*

平成 24 年 1 月 11 日受理

* 大学院工学研究科 機械・生物化学工学専攻・教授

** 大学院工学研究科 機械・生物化学工学専攻（現：山九株式会社）

*** 大学院工学研究科 機械・生物化学工学専攻・准教授

緒 言

温室効果ガスの排出量が増加し、我が国は京都議定書で1990年排出量比6%削減を2012年までに達成することを約束した。一方、民生業務部門のエネルギー使用量はオフィス面積に比例して増加する空調負荷のために、2008年には1990年比43%増となっている。そこで、従来廃棄されている低温熱源、あるいは太陽熱温水器熱源で空調用冷熱を製造できれば、省エネルギーに大きく貢献出来る。

吸収冷凍機は、熱を加えて冷熱を製造する冷凍機であり、ランニングコストが安価で、低負荷時も熱効率が低下しないため¹⁾、多くの大規模ビル空調用として利用されている。吸収冷凍機用動作媒体にはH₂O-LiBrが用いられているが、冷媒としてのH₂Oの物性値は常に不変であり、吸収冷凍機の設計に用いられるデューリング線図上でのH₂Oの役目は吸収冷凍サイクルを考える上で吸収媒体のそれと対比して常に固定された線分であった。また、冷媒であるH₂Oの凝固点が0℃であることから、吸収冷凍機が製造する冷熱の最低温度は4℃程度が限界である。しかし、この固定されたH₂Oの物性値を変化させることが出来ればこれまでとは違った見地で吸収冷凍サイクルを開発できることになる。

吸収冷凍機が100℃以下の低温熱源で動作できれば、省エネルギーに大きく貢献出来る。また、氷点下冷熱を製造できれば、用途が拡大する。そこで、低温熱源で動作し、氷点下冷熱を製造できる吸収冷凍機の開発を目標に、研究を行っている。目標を実現できる動作流体には、動作流体の飽和温度低下、結晶化温度低下、冷媒凝固点低下、の条件が必要となる。これまで、水の水素結合に影響を及ぼすことが知られている有機溶剤1,4-dioxaneを添加した新媒体H₂O-LiBr-1,4-dioxaneを動作流体として用いて、92℃の熱源温度で動作すること、-5℃の冷熱を製造できることを示した²⁾。

本論文は、さらに低温の氷点下冷熱製造を可能とするサイクルの設計資料を得るため、新冷媒H₂O-1,4-dioxaneの凝固点に及ぼすモル分率の影響を調査し、モル分率から凝固点を予測する式を導出した。

記号

X_c : 水を第一成分とするモル分率 [-]

R_i : 屈折率 [-]

T_{fp} : 凝固点 [℃]

1. 新冷媒の屈折率とモル分率の関係

新冷媒H₂O-1,4-dioxaneのモル分率 X_c は、屈折率を計測することによって計測できる。そこで、屈折率とモル分率 X_c の関係を実験的に導出した。なお、モル分率 X_c は、水を第一成分として表しており、H₂Oの分子量18.01528 kg/kmol、1,4-dioxaneの分子量88.10512 kg/

kmol から次式で算出している。

$$X_c = \frac{\frac{\text{H}_2\text{Oの質量}}{18.01528}}{\frac{\text{H}_2\text{Oの質量}}{18.01528} + \frac{\text{1,4-dioxaneの質量}}{88.10512}} \quad (1)$$

実験は、H₂Oに所定量の1,4-dioxaneを混合した新冷媒を製作し、室温20℃の雰囲気中で、屈折率を計測した。新冷媒を手持ち屈折率計に滴下して計測したので、屈折率は20℃の新冷媒の屈折率と評価した。新冷媒のモル分率計測範囲は、吸収冷凍機で使用する可能性を考慮して $X_c=0.7 \sim 1$ の範囲とした。

新冷媒の屈折率 R_i とモル分率 X_c の関係をFig.1に示す。実験値を○で示している。実線は後述する、推算値を示している。1,4-dioxaneが増加し X_c が減少するとともに、密度が大きくなるので、屈折率が增大している。屈折率 R_i からモル分率 X_c を精度よく推算するために、屈折率を3つの領域に分けて、モル分率を推算する式を導出した。

$$1.4 > R_i \geq 1.386$$

$$X_c = -9.648R_i + 14.178 \quad (2)$$

$$1.386 > R_i \geq 1.365$$

$$X_c = -70.462R_i^2 + 188.631R_i - 125.282 \quad (3)$$

$$1.365 > R_i \geq 1.333$$

$$X_c = -21.008R_i^2 + 53.966R_i - 33.608 \quad (4)$$

係数は複雑であるが、これらの推算式で求めた推算値と実験値は平均0.2%の誤差範囲で一致する。したがって、屈折率から新冷媒のモル分率を精度よく計測することが可能となった。

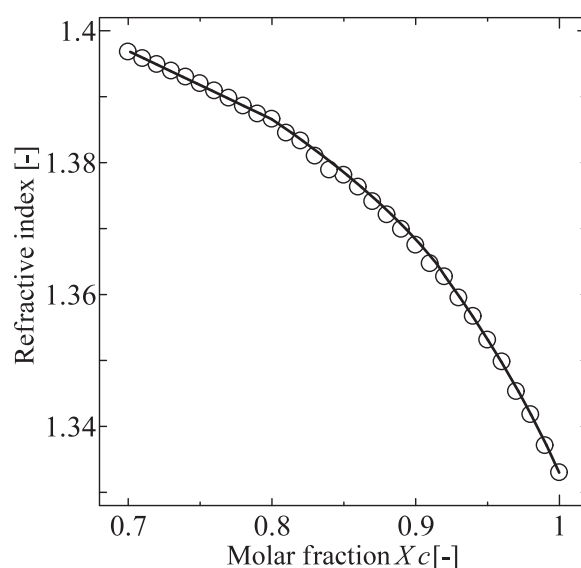


Fig.1 新冷媒の屈折率とモル分率の関係

2. 新冷媒の凝固点に及ぼすモル分率の影響

2-1 実験装置および実験方法

実験装置を Fig. 2 に示す。実験には -80°C まで降温でき、プログラム運転が可能な攪拌機能付き低温恒温槽と、测温抵抗体を設置した試験瓶を用いた。低温恒温槽内の液にはエタノールを用いた。

実験は、以下の手順で行った。

- ①約 100ml の新冷媒を式 (1) で作成する。
- ②試験瓶に新冷媒を入れ、ホットスターラーで約 1 日加熱攪拌し、混合状態を安定させる。
- ③安定した新冷媒が入っている試験瓶に攪拌子を入れ、测温抵抗体の先端が同心円の試験瓶の中心、高さは充填されている試料の中間位置に固定し、恒温槽内に設置する。

- ④恒温槽を 20°C に升温したのち 20 分程度 20°C を保持し、試験瓶内の新冷媒温度が安定したのを確認する。

- ⑤攪拌しながら、 20°C から -40°C まで降温させ、試験瓶内の温度を 0.5 秒ごとにデータロガーに取り込む。

実験は H_2O の純液 ($X_c=1$) から 1,4-dioxane の純液 ($X_c=0$) の全領域を行った。また、吸収冷凍機の冷媒の対象となり得る X_c が 0.7 以下の領域は、詳細に計測した。なお、モル分率 X_c が 0.7 以下の場合の新冷媒は、実験後に屈折計で X_c を計測したが、作成時のモル分率と同じ値であった。

試験瓶内の温度変化を $X_c=0.86$ の場合で代表して Fig. 3 に示す。横軸は時間を示している。恒温槽内のエタノールの温度が降下するとともに、新冷媒の温度も降下している。凝固点を過ぎて過冷却な状態は続くが、攪拌子の回転が過冷却を解除するため過冷却な状態は短時間で解除され、凝固を開始するとともに潜熱を排出するので、温度が上昇する。その後、凝固が進むのでほぼ一定の温度を示す。全体が固相に変化したのち、降温速度が再び早くなる。

ここでは、安全側を考慮して、過冷却解除後の最高温度を凝固点として評価した。

2-2 実験結果及び考察

新冷媒の凝固点 T_{fp} の実験結果を Fig. 4 に示す。縦軸は凝固点、横軸は新冷媒のモル分率 X_c を示している。実験値を○で示している。また図中の実線は、後述する予測式の値を示している。

X_c は水を第一成分とした値である。したがって、 $X_c=1$ は H_2O であり凝固点は 0°C 、 $X_c=0$ は 1,4-dioxane であり凝固点は 11.8°C を示している。

1,4-dioxane に H_2O を混合すると、凝固点は $X_c=0$ から $X_c=0.85$ まで急激に下降し、 $X_c=0.85$ で凝固点が最低温度 -15°C を示した後、急激に上昇している。

飽和温度と飽和圧力の関係を示す飽和特性は冷媒のモル分率によって大きく変化するので、吸収冷凍サイクル



Fig.2 実験装置

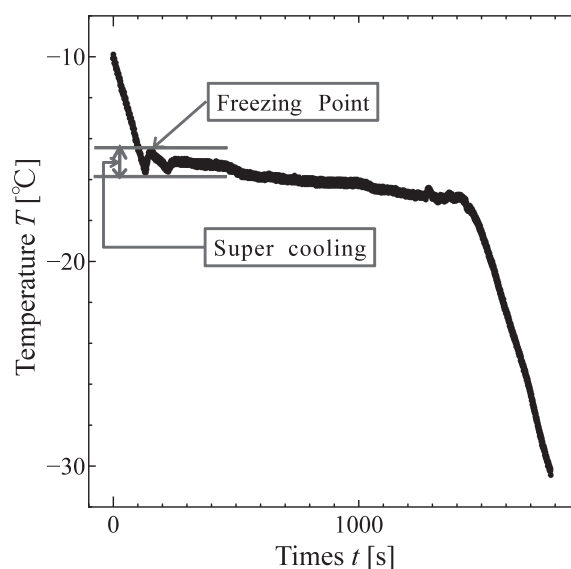


Fig.3 凝固点の評価

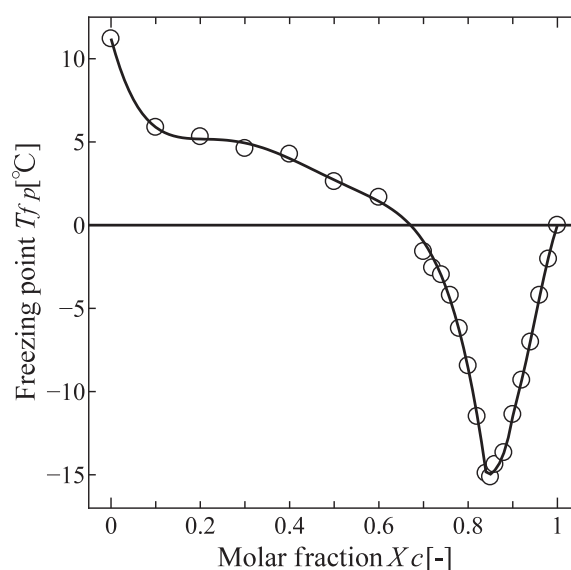


Fig.4 新冷媒の凝固点に及ぼすモル分率の影響

を設計するには、デューリング線図上で詳細に検討する必要があるが、 $X_c = 0.82 \sim 0.91$ の新冷媒を蒸発器で用いることができれば、凝固点が -10°C 以下であることから、新冷媒を -8°C で蒸発させることができるので、熱交換器の出口温度差を 2°C とすると、 -6°C のブラインを製造することが可能となることになる。

吸収冷凍機では、再生器で新作動液を蒸発させて蒸気を凝縮器で凝縮し、新冷媒として蒸発器に滴下して蒸発させ、その蒸発潜熱でブラインを冷却している。再生器で蒸発させる蒸気（新冷媒）のモル分率 X_c は、 H_2O と 1,4-dioxane が共沸ではないために、新作動液の X_c とは異なることになる。したがって、新冷媒のモル分率 X_c を予測し、その X_c に基づいて凝固点を予測しなければならない。そこで、新冷媒のモル分率 X_c から凝固点 T_{fp} を予測する式を導出することが必要となる。

複雑な変化であるので、3つの領域に分けて式化し、次式を導出した。

$$1 \geq X_c \geq 0.9 :$$

$$T_{fp} = -6192.1X_c^3 + 17621X_c^2 - 16586X_c + 5157.1 \quad (5)$$

$$0.9 > X_c \geq 0.84 :$$

$$T_{fp} = 9868.4X_c^3 - 24615X_c^2 + 20473X_c - 5693.1 \quad (6)$$

$$0.84 > X_c \geq 0 :$$

$$T_{fp} = -1237.5X_c^5 + 2480.9X_c^4 - 1870.2X_c^3 + 636.76X_c^2 - 100.58X_c + 11.209 \quad (7)$$

これらの式で算出される凝固点の値を、Fig. 4 に実線で示している。吸収冷凍機で使用する可能性が高い 0.7

$\leq X_c \leq 1$ の領域では、算出される値と実験値は、 0.2% 以内で一致している。したがって、新冷媒のモル分率から凝固点を予測することができることになる。

結言

従来冷媒である H_2O に 1,4-dioxane を混合させた新冷媒の凝固点を、実験的に解明した。凝固点は最低温度が -15°C になることを示し、新冷媒のモル分率から容易に凝固点を予測できる推算式を導出した。

蒸発器に滴下する新冷媒のモル分率を制御できれば、吸収冷凍機で -6°C 程度のブラインの製造が可能となることを示した。従来の空調機では、ブライン出口温度 7°C で室温 25°C を保っているのに、熱交換温度差は 18°C であるのに対し、ブライン出口温度を -6°C すれば、熱交換温度差は 31°C となり、ファンコイル伝熱面積の 4 割削減小型化が可能となる。また、冷凍機ブラインの予冷却にも利用可能であり、用途拡大が期待できる。

文献

- 1) 功刀能文、柏木孝夫、「業務用ビルの各種空調方式によるエネルギー消費に関するシステム評価【第1報】ベンチテストによる各種熱源機器の特性評価」、第8回日本エネルギー学会講演要旨集、pp.295-298 (1999)
- 2) H. Noda, T. Masano, A. Yamada, M. Kudo, S. Takahashi, K. Nitobe, and J. Fukai: "Development of the Absorption Refrigerator Driven by a Low Temperature Heat Source", Proceeding of 4th IECEC, C210-1-5 (2006)