

氷点下冷熱を製造する吸収冷凍機用新媒体の飽和圧力

野田 英彦*・平山 達也**・山崎 傑**・高橋 晋***

論文要約

従来の吸収冷凍機用媒体には、LiBr 水溶液が使用されている。吸収冷凍機は、加熱源温度と冷却水温度の条件で動作するが、その飽和特性から、一般に 110℃ 以上の熱源を必要としている。また、媒体を再生して得られる冷媒は水であり、凝固点が 0℃ のため、氷点下冷熱を製造することはできない。一方、工場廃熱は 100℃ 以下であり、利用されないまま環境中へ廃棄されている。それゆえ、もし 100℃ 以下の熱源温度で空調用冷熱を製造できれば、空調コストを大きく減少させることができる。さらに、氷点下冷熱を製造できれば、ファンコイルの小型化が可能となるうえ、大幅な用途拡大が期待される。

これまで、新媒体を再生して凝縮器で得られる新冷媒 H₂O-1,4-dioxane の凝固点を計測し、新冷媒の凝固点が氷点下になることを示した。本論文では、新媒体の飽和特性に及ぼす LiBr および 1,4-dioxane の濃度の影響について実験的検討を行った。その結果、新媒体と従来媒体を比較すると、同じ温度では新媒体の飽和圧力は従来媒体より高いことが判明した。したがって、新媒体を利用する吸収冷凍機は、100℃ 以下の熱源で、十分動作することが分かった。

キーワード：吸収冷凍機，飽和圧力，氷点下冷熱，新媒体，1,4-dioxane

Saturation pressure of the new working fluid of the absorption refrigerator manufacturing the cold heat below 0 degree C

Hidehiko NODA*, Tatsuya HIRAYAMA**, Suguru YAMASAKI** and Susumu TAKAHASHI***

ABSTRACT

Conventional absorption refrigerators use LiBr-H₂O as an absorption solution, but generally require a heat source with a temperature of more than 110 degree C. And they can not manufacture brine under the freezing point of water 0 degree C, since the refrigerant is water. Meanwhile, most of plant waste heat is below 100 degree C, and discharged to environment. Therefore, if cold brine for air-conditioning could be manufactured from the waste heat of less than 100 degree C, then running costs would be saved. Furthermore, if the temperature of manufacturing cold brine is below 0 degree C, the fan coil can be shrunk and applications will be enlarged.

The authors studied on the crystallization temperature of the new refrigerant which was mixed 1,4-dioxane into H₂O, and proved that the crystallization temperature of the new refrigerant was below 0 degree C. The characteristics of the saturation pressure of the new absorption solution are studied experimentally. The results show that the saturation pressure is greater than the conventional solution at the same temperature. So the required heat source temperature for the generator will be below 100 degree C.

Key words : Absorption Refrigerator, Saturation Pressure, Cold Heat, New Working Fluid, 1,4-dioxane

平成 25 年 2 月 28 日受理

* 工学部機械情報技術学科

** 機械・生物化学工学専攻 博士前期課程

*** 工学部バイオ環境工学科

1. 緒言

吸収冷凍機は、熱を加えて空調用冷熱を製造する冷凍機である。冷房負荷変動にも COP が変化しないため省エネルギーであり、大規模ビル空調用冷凍機として、多数導入されている。従来機の作動流体は、吸収媒体に LiBr-H₂O を用いており、媒体を加熱して得られる冷媒は水である。したがって、冷媒である水の凝固点が 0℃ のため、氷点下冷熱を製造できない。氷点下冷熱を製造できればファンコイル小型化に加え、冷蔵庫冷熱源への利用、等、大幅な用途拡大が期待できる。また、冷却塔で製造する冷却水温度の設計温度は 32℃ であり、この冷却水温度と媒体の飽和特性の関係から、効率よく冷凍機を運転するには 110℃ 以上の熱源を必要としている。このため、従来機の熱源には化石燃料燃焼熱、あるいは高温の排気ガスを多く利用している。一方、工場排熱は 100℃ 以下であり、利用されないまま環境中に廃棄されている。この排熱を利用して氷点下冷熱を製造できれば、省エネルギーに大きく貢献できる。

著者らはこれまで、従来の作動流体である LiBr 水溶液に、水の構造に影響を及ぼすことで知られている 1,4-dioxane を添加した新作動液 LiBr-H₂O-1,4-dioxane を用いて、100℃ 以下の熱源で氷点下冷熱を製造できる吸収冷凍機の開発を行い、95℃ の熱源温度で -2℃ の冷熱を製造できることを示した¹⁾。また、新媒体を再生器で加熱して得られる新冷媒 H₂O-1,4-dioxane の凝固点が、水のモル分率 X_c により大きく変化し、 X_c が 0.85 の場合に -15.5℃ に低下することを明らかにした²⁾。

新型吸収冷凍機を開発するには、飽和状態にある再生器や吸収器の温度と圧力を解明し、デューリング線図上で検討しなければならない。これまで、新媒体の飽和特性は、従来媒体と比較して、同じ圧力では温度が低いことを示し、新媒体の結晶化温度を考慮して、寒冷地の海水あるいは地下水を冷却水に用いれば、100℃ 以下の熱源で氷点下冷熱を製造できることを示した³⁾。しかし、吸収器圧力に対応する 1kPa 以下の低圧領域について、測定精度に問題があった。本報では、着目している温度領域の 100℃ から 20℃ における新媒体の飽和特性に及ぼす LiBr 濃度と水のモル分率の影響を高精度に解明し、温度から圧力を推算する実験式を導出する。

2. 供試新媒体

実験に使用した新媒体の LiBr 濃度 C 、及び水のモル分率 X_c を Table 1 に示す。新媒体の LiBr 濃度 C は、実機を想定して 45、50、55、60wt% とした。また水のモル分率 X_c は 0.97、0.98、0.99 とし、飽和特性に及ぼす X_c の影響を詳細に解明するために、LiBr 濃度 $C=55\text{wt}\%$ の場合の $X_c=0.975$ 、0.985、0.995 についても実験を行った。なお、新媒体 LiBr-H₂O-1,4-dioxane

の LiBr 濃度 C は、従来媒体と比較しやすいように 1,4-dioxane の量を除いて評価している。

使用する試薬の分子量は以下の通りである。LiBr は 1 水和塩の結晶を用いた。

H ₂ O	: 18.01528 (kg/kmol)
LiBr	: 86.84500 (kg/kmol)
LiBr-H ₂ O	: 104.8603 (kg/kmol)
1,4-dioxane (C ₄ H ₈ O ₂)	: 88.10512 (kg/kmol)

したがって、LiBr-H₂O、H₂O、1,4-dioxane の各質量から、LiBr 濃度 C 及び水のモル分率 X_c は、次式で与えられる。

$$C = \frac{\frac{\text{LiBr-H}_2\text{O} \times \text{LiBr 分子量}}{\text{LiBr-H}_2\text{O 分子量}}}{\text{LiBr-H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

$$X_c = \frac{\frac{\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O 分子量} \times \frac{\text{LiBr-H}_2\text{O}}{\text{LiBr-H}_2\text{O 分子量}}}{\text{H}_2\text{O 分子量}}}{\frac{\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O 分子量} \times \frac{\text{LiBr-H}_2\text{O}}{\text{LiBr-H}_2\text{O 分子量}}}{\text{H}_2\text{O 分子量}} + \frac{1,4\text{-dioxane}}{1,4\text{-dioxane 分子量}}} \quad (2)$$

新媒体は以下の手順で作成した。なお、H₂O には蒸留水を使用した。

- (1) LiBr-H₂O に蒸留水を混合し、所定の LiBr 濃度に調整
- (2) ホットスターラの温度を 60℃ に設定し、加熱しながら、十分に混合するまで攪拌
- (3) 所定のモル分率に対応する 1,4-dioxane 添加
- (4) ホットスターラの温度を 60℃ に設定し、24 時間攪拌

Table 1 供試新媒体のモル分率と濃度

C [wt%] \ X_c [-]	0.97	0.975	0.98	0.985	0.99	0.995
45	○		○		○	
50	○		○		○	
55	○	○	○	○	○	○
60	○		○		○	

3. 実験装置及び実験方法

実験装置を Fig. 1 に示す。実験装置は、供試媒体を入れる 4 つ口セパラブルフラスコ、温度調節用ジムロート冷却器、絶対圧を計測する圧力センサとデジタルマノメータ、蒸気温度と液温度を計測する 2 本の測温抵抗体、真空ポンプ、冷却トラップで構成した。セパラブルフラスコの蓋には SPC のメス口継手が設置されており、オス口はステンレスを加工して製作し、O リングでシール

した。また、蒸気温度、液温度、圧力は計測器を通して連続して1秒間隔でデータロガーに記録した。

実験は以下の手順で行った。

- (1) セパラブルフラスコに供試媒体を注入
- (2) 装置内を真空ポンプで減圧し、供試媒体をフラッシュ蒸発させ、内部の不凝縮ガスを除去
- (3) 装置周囲をアルミ箔と紙で断熱
- (4) 急激な温度変化が起こらないようにホットスターラを調節し、フラスコ内飽和圧力が80kPaになるまで加熱
- (5) 80kPaに到達後、直ちに加熱を終了し、ホットスターラとセパラブルフラスコの間も紙で断熱
- (6) 周囲空気との自然対流により徐々に降温する際の温度と圧力を連続して計測
- (7) 新媒体の温度が20℃になっているのを確認し測定を終了

なお、実験中はジムロート冷却器に冷却水は流していない。周囲空気との自然対流により、温度降下がなされる。最低温となるジムロート冷却器上部の凝縮状況を目視で確認し、適度に減圧することによって、不凝縮ガスを除去した。また、純水の飽和特性を実験的に求め、蒸気表との比較により、実験精度を確認した。

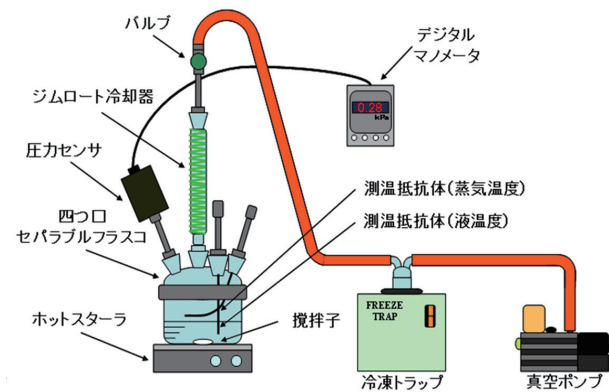


Fig. 1 実験装置

4. 実験結果

$X_c=0.97$ の新媒体の飽和特性を測定した結果を、縦軸を水の飽和圧力が直線になるように目盛をとったデュエリング線図である Fig. 2 に示す。いずれの濃度の新媒体も、飽和圧力は線図上で直線的に変化している。また、濃度 C の減少とともに、同じ飽和温度では、飽和圧力は上昇している。言い換えると、同じ飽和圧力では、飽和温度が低下している。図中の破線は LiBr 濃度 55wt% の従来媒体の飽和特性を示している。青のプロットで示している濃度 55wt% の新媒体は、従来媒体と比較すると、飽和圧力 20kPa では10℃、1kPa でも5℃ほど低い飽和温度となることが分かる。

$X_c=0.98$ の新媒体の飽和特性を Fig. 3 に示す。

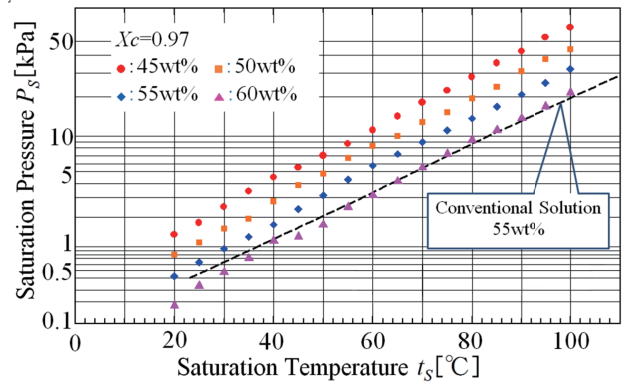


Fig. 2 飽和特性に及ぼす新媒体濃度の影響 ($X_c=0.97$)

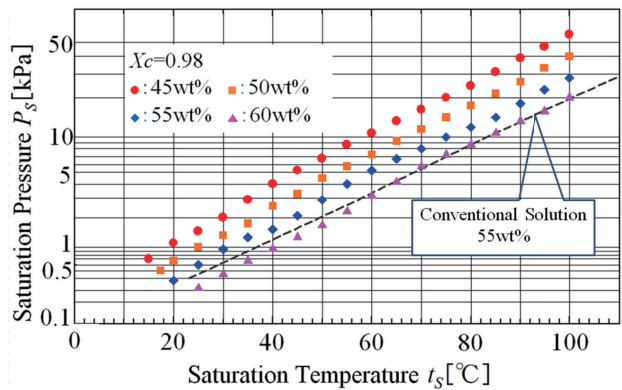


Fig. 3 飽和特性に及ぼす新媒体濃度の影響 ($X_c=0.98$)

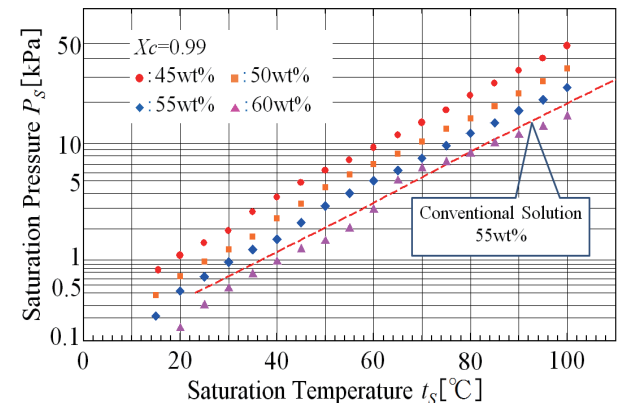


Fig. 4 飽和特性に及ぼす新媒体濃度の影響 ($X_c=0.99$)

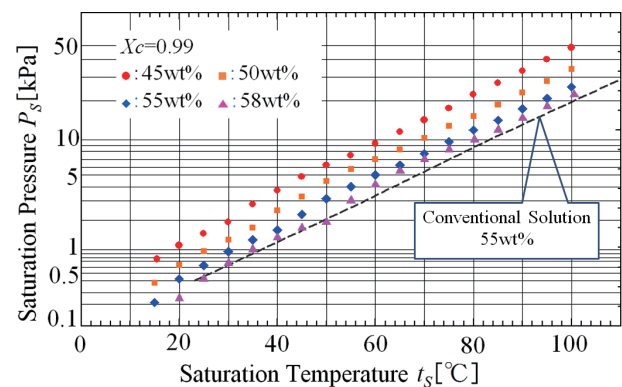


Fig. 5 飽和特性に及ぼす温度の影響 ($X_c=0.99, C=58wt\%$)

$X_c=0.97$ の新媒体と同様に、飽和圧力はデューリング線図上で直線的な変化を示している。しかし、濃度 55wt% の従来媒体の特性を示す破線と、同じ濃度の新媒体を比較すると、飽和圧力 20kPa では新媒体の飽和温度が 9℃ 低い温度となっており、従来媒体との飽和温度差が減少している。

$X_c=0.99$ の新媒体の飽和特性を Fig.4 に示す。濃度 45wt% ~ 55wt% の範囲は、デューリン線図上で、他のモル分率の新媒体と同様に、飽和圧力はほぼ直線的に変化している。しかし、濃度 60wt% の場合、飽和温度 50℃ ~ 90℃ の領域で、直線的な変化をしていない。

飽和特性は、気液界面の蒸発凝縮状況に依る。そこで、液表面の組成の不安定に起因することが考えられる。今後、表面張力の温度変化を詳細に計測する必要がある。しかし、 $X_c=0.99$ 、 $C=60\text{wt}\%$ の新媒体は、必要な熱源温度が 100℃ を超えることから、工場廃熱などの 100℃ 以下の熱源を利用できない。

そこで、濃度 58wt% の新媒体の飽和特性を測定した。その結果を Fig. 5 に示す。飽和温度 55℃ ~ 75℃ の領域で、圧力が高いが、吸収冷凍サイクルで利用を想定している再生器新媒体温度 80℃ と吸収器新媒体温度 30℃ では、飽和圧力はほぼ直線的な変化を示している。

5. 新媒体の飽和圧力を推算する実験式の導出

吸収冷凍サイクルのためには、飽和特性を推算する実験式の導出が必要である。濃度 $C=55\text{wt}\%$ で代表して、飽和特性に及ぼす温度とモル分率の影響を Fig. 6 に示す。水のモル分率 X_c の上昇とともに、同じ温度では飽和圧力が直線的に低下している。

新媒体の飽和特性の実験結果に基づいて、飽和圧力 P_s を推算する実験式の導出を行った。デューリング線図上で直線的な変化を示すことから、デューリング線図

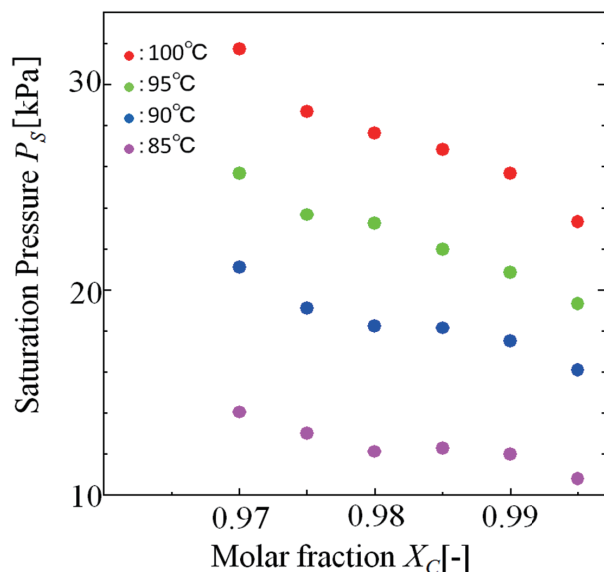


Fig. 6 $C=55\text{wt}\%$ の新媒体の飽和圧力に及ぼすモル分率の影響

上の位置を示す媒介変数 y_D と、水のモル分率 X_c 、LiBr 濃度 C 、飽和温度 t_s の関係を最小二乗近似して、式 (3) を導出した。なお、飽和圧力 P_s は、媒介変数 y_D から、従来の式⁴⁾ (4)~(6)で算出される。

$$y_D = (-3.23X_c + 4.45)t_s + (25.8X_c - 27.22)C - 1320X_c + 1398.4 \quad (3)$$

$y_D \geq 90$ の場合

$$P_s = 0.4371 \exp(0.0332 y_D) \quad (4)$$

$90 > y_D \geq 40$ の場合

$$P_s = 0.2262 \exp(0.0402 y_D) \quad (5)$$

$y_D < 40$ の場合

$$P_s = 0.1193 \exp(0.0537 y_D) \quad (6)$$

導出した実験式(3)で推算される飽和圧力と実験値の相関を Fig. 7 ~ 9 に示す。破線は濃度 $C=55\text{wt}\%$ の従来媒体の飽和圧力を示している。従来媒体と比較すると、傾きが大きく、温度の上昇に伴って圧力が高くなっていることが分かる。このことは、従来媒体より低温の熱源で動作することを示している。また、実験式(3)で推算される飽和圧力は、いずれの新媒体の場合も、再生器や吸収器の温度領域で、実験値と良好に一致している。したがって、再生器や吸収器の温度条件によって、それぞれの圧力を推算できることになる。

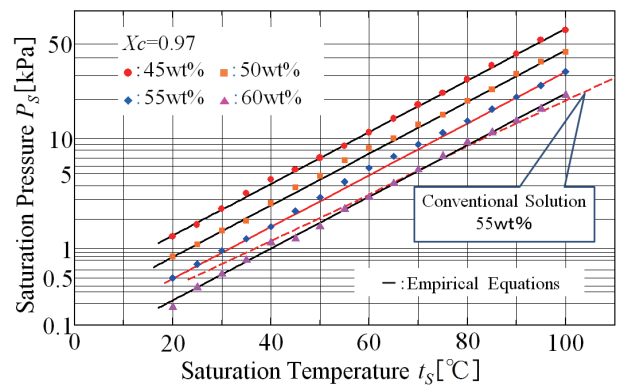


Fig. 7 実験式と実験値との相関 ($X_c=0.97$)

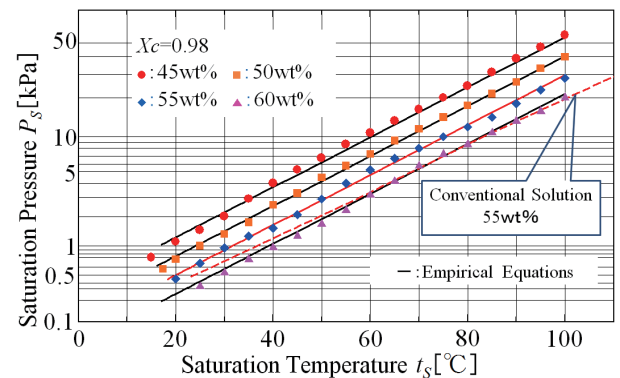


Fig. 8 実験式と実験値との相関 ($X_c=0.98$)

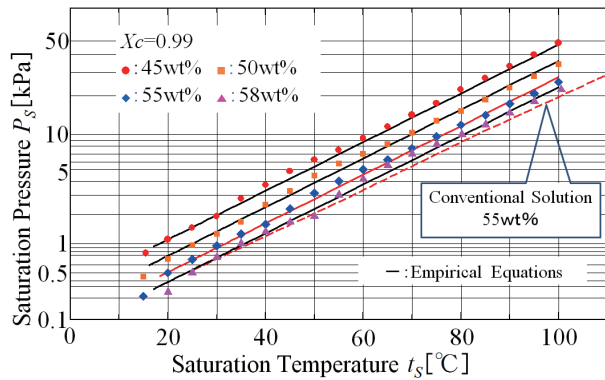


Fig. 9 実験式と実験値との相関 ($X_c=0.979$)

6. 結論

低温熱源で動作し、氷点下冷熱を製造できる吸収冷凍機を開発するために、従来の吸収冷凍機に使用されている媒体 LiBr-H₂O に 1,4-dioxane を添加した新媒体の飽和特性を実験的に求め、その特性を検証した。その結果、新媒体は従来媒体と比較して、同じ圧力では飽和温度が低くなること、デューリング線図では、傾きが大きいことを示した。さらに、新媒体の水のモル分率、LiBr 濃度、飽和温度から、飽和圧力を精度よく推算する実験式を導出した。

このことにより、新媒体を用いた吸収冷凍サイクルの設計が可能となった。

参考文献

- 1) H. Noda, T. Masano, A. Yamada, M. Kudo, S. Takahashi, K. Nitobe and J. Fukai ; “ Development of the Proceedings of 4th International Energy Conversion Engineering Conference, C210- 1-5 (2006)
- 2) 野田英彦, 野田将志, 高橋晋 ; “氷点下冷熱を製造できる吸収冷凍機用新冷媒の凝固点”, 八戸工業大学エネルギー環境システム研究所紀要, pp.45-48 (2012)
- 3) Y. Nemoto, H. Noda, S. Yamasaki, and S. Takahashi ; ” Various Physical Properties of a Working Liquid for an Absorption Refrigerator driven by a Solor Collector” , Proceedings of 2010 International Symposium on Next-Generation Air Conditioning and Refrigeration Technology, p11-1-8 (2010)
- 4) 山崎傑, 梅原慎時, 星川千尋, 野田英彦, 高橋晋 ; “太陽熱温水器で動作する吸収冷凍機用作動液の飽和特性”, 日本機械学会東北支部秋講演会講演論文集, pp.7-8 (2008)

