

小温度差エネルギーシステムにおける作動媒体

Working Fluid for Energy System of Little Temperature Difference

乙 竹 直*

Naoshi Ototake

1 まえがき

単純なランキンサイクルの温度差は発生器内と凝縮器内の作動媒体の温度差にもとづく。“小”がどの程度の範囲を指すのかは必ずしも明らかではない。凝縮器の温度は普通自然環境の空気や水からえられる凝縮温度に深い関係を持つので、小温度差とは同時に熱源温度の低いことを意味しよう。ここでは一応熱源流体温度が 250℃程度以下と考える。

このような温度範囲で熱源流体をそのまま、またはフラッシュせしめるなど何等かの手段を経て作動させることもあるが、熱源流体の保有する熱エネルギーを吸収させた、より沸点の低い流体物質を作動させる必要を生ずる場合が多い。

効率の低いエネルギー変換システムでは、(i)えられるエネルギーの価格が高くなり勝ちで、したがって、きびしい経済的検討を要求される。(ii)効率の低い機関ほど効率の僅かな変動も大きい出力変動につながる。などから精密な検討が必要となる。

ここでは、小温度差の場合特に問題となる作動媒体として、好ましい物質を、多くの未開発物質を含め広い範囲の物質種を対象に選定評価しうる方法・資料を、物質の分子構造の知識のみから得ようとする試みについて若干のべてみたい。

2 作動媒体の熱サイクルと効率

a) ランキンサイクル効率, η_c

図・1を参照して、理論効率を(1)式であらわす。

$$\eta_c = (\Delta i_G - \Delta i_P) / \Delta i_A \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{ここに, } \Delta i_G &= i_5 - i_6, \text{ または } i_5' - i_6 \\ \Delta i_A &= i_5 - i_2, \text{ または } i_5' - i_2' \\ \Delta i_P &= i_2 - i_1, \text{ または } i_2' - i_1 \end{aligned}$$

Δi_P はランキンサイクルを成立させるためにポンプに必要なエンタルピで、 Δi_G の中から消費すると考える。流体が非圧縮性であれば他に比較して小さくなるが、臨界近傍では液体も圧縮性を増し等エントロピー線は彎曲するので、 $Pr = P/P_c > 0.85$ の領域では特に注意を要する。ここに P_c は臨界圧力である。

(1)式を実装置に適用する場合は、 Δi_G はタービン効率、機械効率で、 Δi_P はポンプ効率で、それぞれ補正する必要がある。低い交率の変換機関でた、^{*)}好ましい媒体^{*)} はこれらの各値と重要な関係にあるが、ここでは、 η_c を直接媒体を評価する重要な特性値として取扱ってゆくことにしたい。

高い η_c を与えるような媒体を求めるためには現段階としては後述するような推算を要するが、ごく大まかな眼当てとしては、

亜臨界サイクル (Subcritical Cycle) では、凝縮器内を正圧に保つ条件では、臨界温度および標準沸点が、それぞれサイクル最高温度および最低温度に近い物質で、かつ図-1の膨張線 (理想的な膨張では等エントロピー線) が露点曲線に重なるようなものに見当をつけるのがよいと思われる。後者は、Miller¹⁾ の表現によれば、次式を満足することで特徴づけられる。

$$I \equiv 1 - [(T/C_p) / (dT/ds)]_D \approx 1.2 \sim 0.85 \quad (2)$$

下ツキの D は露点を示すが、近似的には標準沸点における値、 I_b を参考にしてもよい。

カルノーサイクルに近づくため、臨界状態から離

* 東京農工大学工学部 教授

☎ 184 東京都小金井市中町 2-24-16

れた領域を利用する。また $\Delta H_V/Cp_L T$ が大きい物質に着目するなどの提案があるが、実在の単一物質に適用する目標としては問題が残るように思われる。

海水温度差発電のように温度差の著しく小さい場合は、飽和線に沿うサイクルが有利と思われるが、むしろ何等かの工夫により伝熱温度差をより小さくすることに留意すべきであろう。

超臨界サイクル (Supercritical Cycle) では、亜臨界サイクルに比し高い η_c が期待されるが、低温のサイクルに適用するためには、臨界温度が著しく低い物質を用いるか、臨界に近い状態を凝縮プロセスに使うことになる。当然作動圧力は大きくなりがちであり、 η_c は熱源温度の変化に敏感でかつ伝熱係数が小さくなるなどの欠点も予想されるので、実施には慎重な検討を必要とすると思われる。特に、温度 T^* の熱水を熱源とし 26.7°C のレベルで除熱する機関に好ましい物質性を経験的に次式で整理した報告がある²⁾。

$$T^* - T_c = 790 / (Cp^* / R) \quad (3)$$

ここに、 T_c 、 Cp^* はそれぞれ媒体物質の臨界温度および理想気体状態での定圧比熱、 R はガス定数である。

b) 熱源利用率

利用したエンタルピと、熱源流体と除熱流体の組み合わせの最大可使エネルギーとの比を利用率、 η_u とし、熱源の利用率を表わす方法がある。図-1を参照して、 T - S 線図において熱源温度 $T_{H,in}$ 、除熱流体入口温度 T_o で、両流体が比熱一定の液体であるとすれば

$$W_{net}^{max} = Cp \{ (T_{H,in} - T_o) - T_o \ln \left(\frac{T_{H,in}}{T_o} \right) \}$$

熱源流体が失った熱量がそのまま媒体に移動するとし、熱源流体が実際は $T_{H,in}$ で入り $T_{H,out}$ で出るとすれば

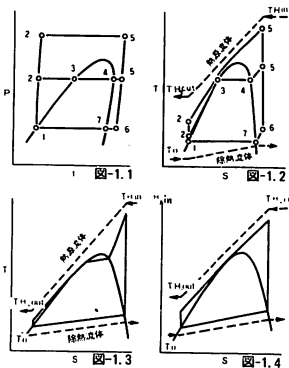


図-1 熱サイクルと効率概念図
 図-1-1, 2 : 単一成分媒体例
 図-1-3, 4 : 非共沸系混合媒体例

$$\eta_u = \frac{\Delta i_A}{\dot{m}_H W_{net}^{max}} = \frac{\dot{m}_H Cp (T_{H,in} - T_{H,out}) \eta_c}{\dot{m}_H Cp \{ (T_{H,in} - T_o) - T_o \ln \left(\frac{T_{H,in}}{T_o} \right) \}} \therefore \eta_u = \frac{(T_{H,in} - T_{H,out}) \eta_c}{(T_{H,in} - T_o) - T_o \ln \left(\frac{T_{H,in}}{T_o} \right)} \quad (4)$$

他に熱源流体単位量当り取得されるエネルギー量であらわすものもある。

3 高効率作動媒体の探索

先にのべたように、低温度差のエネルギー変換では僅かな効率の変化も取得エネルギー量に大きい影響を及すから、使用媒体による効率の大小は重要な問題となる。また、ポンプ、タービン等はきめられた媒体の特性に沿って設計されるから、事後の媒体の変更は容易ではない。

しかし、従来製造販売されている媒体の種類は限られており、それらの有利な使用条件も必ずしもはっきりしていないばかりか広い状態域にわたる熱力学的状態量の与えられているものは少い。すなわち、実用上の諸要求条件に応えうる物質種をその中から見出すことはむしろ困難である。今後の種々の使用条件に対し“好ましい”物質を多くの未開発物質を含めた広い物質種を対象に推定整理しておく必要があると思われる。

a) 熱力学的状態量の推算

偏倚関数の誘導と同様に、エンタルピ、 i 、エントロピ、 s 、は次のようにかける。

$$i = \int_V^{\infty} \{ p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \} dV + pV + u^* \quad (5)$$

$$s = \int_V^{\infty} \left\{ \frac{R}{V} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right\} dV + R \ln \left(\frac{V}{RT} \right) + s^* \quad (6)$$

ここに、 u^* 、 s^* はそれぞれ理想気体状態での内部エネルギーおよびエントロピーで、それぞれの規準状態値、 U_o および s_o と次の関係にある。

$$u^* = \int_{T_o}^T Cp^* dT - R(T - T_o) + u_o \quad (7)$$

$$s^* = \int_{T_o}^T \frac{Cp^*}{T} dT + s_o \quad (8)$$

フロン類では規準温度を 0°C にとり、その飽和液のエンタルピーを 100 [kcal/kg] 、エントロピーを 1.0 [kcal/kgK] にとるのが普通である。

すなわち、 $p = f(T, V)$ の形の状態方程式および Cp^* を使い(5)~(8)の諸式から i, s を計算できる。

Cp* の温度依存性には経験式も与えられているが構造との関連において各单位原子団の寄与が Benson により 300 ~ 600 K までの毎 100 K 及び 800, 1000 K に対し与えられ³⁾, またより低温域に対しては Thompson の式⁵⁾ の近似性がよい. 300, 400 K で両者はよく一致するので, 両者を利用して広い温度範囲の Cp* を物質の分子構造から推算する方法もある.

b) 特定の状態方程式による推算

過熱蒸気域, 気液平衡域並びに過圧液体域の何れにもよく対応する一般的表式は未だ与えられていないと云ってよい.

Pitzer が偏心因子, ω , で分類した物質群に対応状態の方法を適用し整理推算した結果は現在でも利用されている. 精度を上げるため次式を想定する.

$$V/V_c = Vr = f(Tr, Pr; X_3, X_4, \dots) \quad (9)$$

多くの物質の PVT の測定値の傾向は理論上の不安はあるが V の 3 次式で精度よく再現されることが多く, また 3 次以上の高次の状態式も平衡域に適用すればほとんど実根は 3 個を与える. 簡便さと精度を高めるためには次数の増加よりはむしろパラメーターの増加が必要との観点から, ここでは Fuller の式⁸⁾による結果をのべる. 同式は臨界圧縮係数, 偏心因子およびパラコールを $X_3 \sim X_5$ に使用する. 計算例を図-2 に示す. 実線は計画値, データは文献値を示す. この推算を実行するためには臨界値 (T_c, P_c, V_c) と上述の 3 パラメーターを必要とするが, 何れも標準沸点及び分子構造から推算でき, 一方標準沸点は Anderson-Kinney⁶⁾ や, 我々の方法で⁷⁾ で多くの原子団に対し定められたので, 結局分子構造から PVT 関係を推算することとなる.

Cp* と PVT 関係が何れも分子構造から推算しうれば (5) 式から熱力学的状態量の推算が出来る. 図-3 に p-i 線図の例を示す. $Tr = T/T_c > 1$ の領域で傾向と精

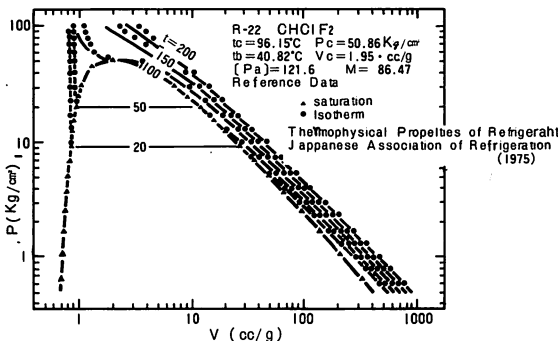


図-2 Fuller の状態式を用い分子構造のみから算出した R-22 の PVT 関係線図

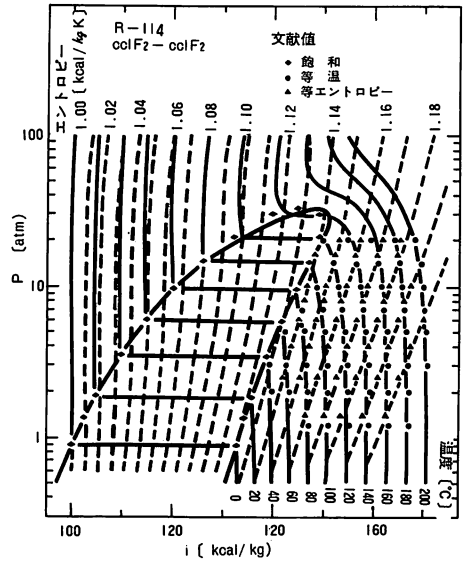


図-3 分子構造より推算した基本値, Fuller の状態方程式及び偏心関数より算出した圧力-エンタルピー線図例 (R-114)

度に問題が残るが, 他の領域での精度は良好と云えよう. 以上特定の状態方程式と媒体分子の構造から η_v または η_v を推算しうる可能性をのべたが, 広い領域に更に精度のよい状態方程式の出現が切に望まれる.

c) 経験式の組合わせによる推算

露点曲線より過熱蒸気側, 沸点曲線より過圧液側のそれぞれの領域には更に精度のよい経験式が見出せる. 組合わせとは, 両者を気液平衡域の特性で連絡しようとするものである.

図-4 は, Barner-Adler, Chueh-Prausnitz の両式³⁾ を平衡域に対する Gunn-Yamada の沸点分子容³⁾, Tyn-Calus の標準沸点液分子容³⁾, 我々の平衡気液分子容差⁴⁾, などの諸式で連絡した上得られた PVT 線図の例で, 図-5 はこのようにして得られた PVT 関係,

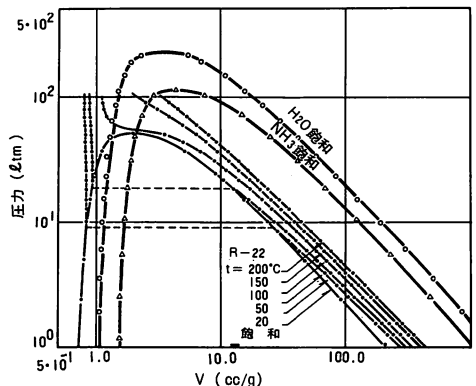


図-4 組み合わせ法による計算 PVT 線図, データ点は総て文献値

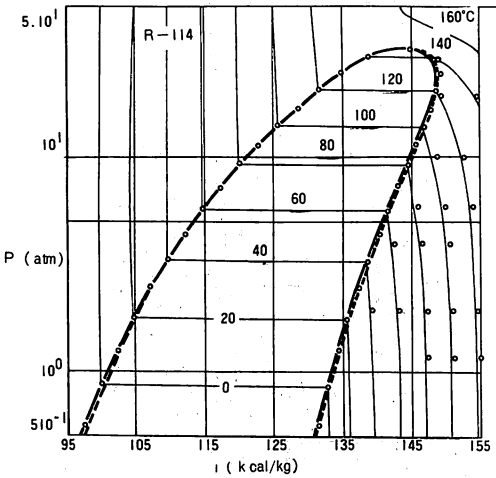


図-5 組合せ法による圧力-エンタルピー線図の計算例 (R-114)

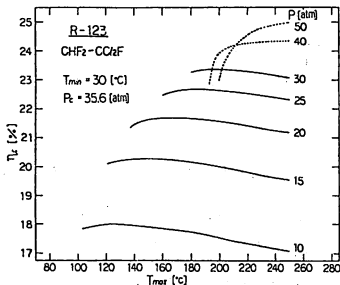


図-6-1 η_c のサイクル最高温度依存性 (最低温度を30°Cとする, R-123の場合)

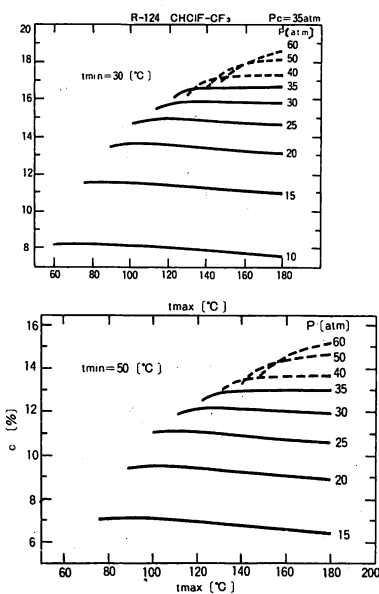


図-6-2 η_c のサイクル最高温度依存性 (最低温度を30°Cとする, R-124の場合)

図-6-3 η_c のサイクル最高温度依存性 (最低温度を50°Cとする, R-124の場合)

蒸発熱の計算式及び偏倚関数から求めたp-i線図の例で図-2, 3との比較対照もできる。これらの計算にも(b)と同様に当然臨界値, C_p^* などの基本値を構造から求めておく必要がある。

d) $\eta_c, \eta_{c\max}$ と温度, 温度差

図-6-1, 2はR-123 ($\text{CHF}_2 \cdot \text{CCl}_2\text{F}$) およびR-124 ($\text{CHClF} \cdot \text{CF}_3$) について最低温度30°Cの場合, ポンプ圧をパラメータとした η_c のサイクル最高温度依存性を上述の方法で計算した結果で, 実線は亜臨界サイクル, 点線は超臨界サイクルを示す。図-6-3, は最低温度を50°Cとした同様の結果をR-124について示している。

これらから, 各定圧線には η_c の極値 $\eta_{c\max}$ を与える特定温度が往々現れると考えてよく, また超臨界サイクルは高温域で有利であるが η_c が温度に対し敏感になりがちであるなど興味ある事柄が推測される。

このようにしてえられる $\eta_{c\max}$ と対応する温度を最低温度30°C一定で一括点綴したのが図-7-1~図-7-3である。この線図に現れた物質には目新しいものが多いが500数10種のハロゲン化有機物のうち比較的に高い $\eta_{c\max}$ の算出された物質で, 実線は亜臨界, 点線は超臨界, 線上の各点は圧力を示している。同様の線図は他の除熱(最低)温度にも画けるが, サイクル条件と作動媒体特性を関係づける便利な線図となり将来の利用に向けて整備しておくことが望ましい。

上のべた方法から, 膨張機出入部の媒体比容積, 必要除熱量の温度依存性なども推算ができる。

e) 粘度および熱伝導率の推算

ランキンサイクルでは過熱器を除き発生器, 凝縮器の伝熱のほとんどは液膜抵抗支配となると思われるので, 液の粘度, 熱伝導率, プラントル数などの輸送定数に関心が高くなる。例えば熱流束一定のもとでは, 伝熱抵抗が小さい程, 必要伝熱温度差は小さくでき, サイクル温度差の増大につながる。また粘度は当然所内動力にも関係する。

粘度・熱伝導率についても, 分子構造のみから推算できることが望ましい。液粘度に対してはLetsou-stielの方法が, 熱伝導率に対しては佐藤-Riedel³⁾の方法がこの方向にかなうが, 適用範囲や精度に不十分なものがあり, 今後の研究の進展に期待される所が大きい。フロン類はLi-Pooleの式⁹⁾と推算状態値から粘度, 熱伝導率を推定できる。

f) 混合系媒体について

媒体に対する要求条件が多岐にわたると単一物質流体で対応することは容易ではない。熱安定性などに多

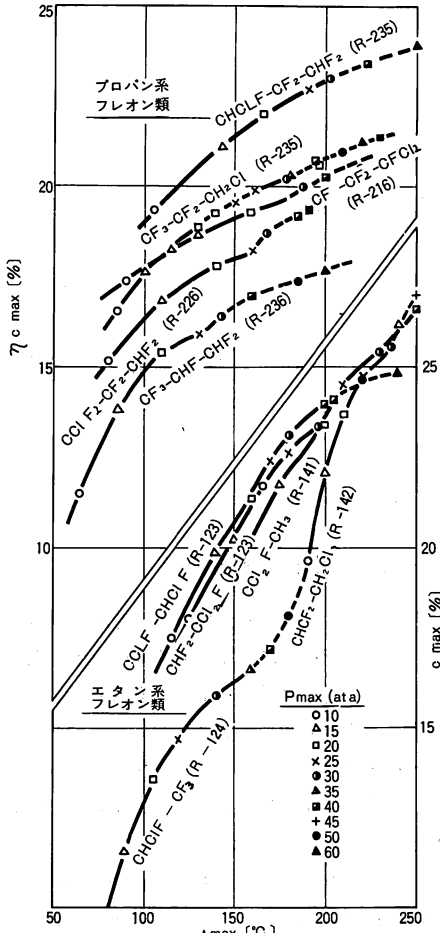


図-7 各物質の $\eta_{c \max}$ のサイクル最高温度依存性 (最低温度を30°C一定とする)

図-7-1 エタン系フロン類

図-7-2 プロパン系フロン類

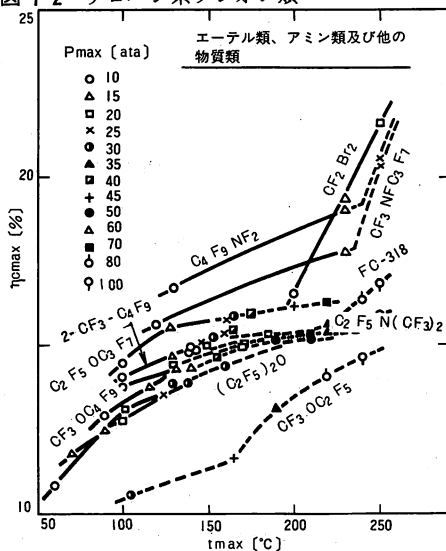


図-7-3 ハロゲン化、エーテル類、同アミン類およびその他の物質における $\eta_{c \max}$ のサイクル最高温度依存性。(最低温度を30°C一定とする)

少問題はあっても混合系には種々の妙味があり、幾つかの共沸系が販売され、また特許も多いが、それらについては他の書籍⁴⁾などを参照していただきたい。

小温度差変換システム用の作動媒体として非共沸系混合流体の使用が最近俄かに注目されてきた。非共沸系では蒸発、凝縮の進行に伴い、例えば圧一定のもとでは平衡温度が変化する。一方熱源流体や除熱流体は作動媒体との熱の授受により温度が変化することは熱源の有効利用の面から当然であろう。媒体の温度変化又は上述の相変化の進行に伴う温度変化と、熱源流体、除熱流体の温度変化を巧みに組み合わせてサイクル温度差を高めかつ伝熱温度差の均一化をはかり効率の向上を期待しようとするのが眼目の1つである。(図-1参照)

しかし、混合系の基本特性や状態の定量的記述は混合則の不備などのため特殊な系を除き現在甚だ困難で今後の研究の発展にまつ處が大きい。

4 むすび

小温度差エネルギー変換では使用する作動流体の特性の影響が大きい。種々のサイクル条件に対し好ましい物質を探索し、多くの未開発物質を含む広い物質種を対象とし選定評価する資料をそれらの分子構造の知識のみから得ようとする試みを中心にのべた。

引用文献

- 1) Miller : Optimum Rankine Cycle Fluids for Automotive Use, EPA Ann Arbor, Michigan (1972),
- 2) Milora-Tester : "Geothermal Energy as a Source of Electric Power" The MIT Press (1977),
- 3) Reid-Prausnitz : "The Properties of Gases and Liquids, 3rd. Ed., Mac GrawHill (1977),
- 4) 乙竹 : "エネルギー材料工学" 総合エネルギー講座 8巻 オーム社 (1980),
- 5) Thompson : J, Chem, Eng, Data (1975),
- 6) Anderson : J, Chem, Eng, Data, 10(4), (2) (1965), 11 (1) (1966), 12(2) (1967),
- 7) 石井雅夫 : 学部卒業論文, 東京農工大学 (昭和 55 年),
- 8) Fuller : Ind, Eng, Chem, Funds., 15(4), (1976),
- 9) Li-Poole : J, Chem, Eng, Japan 6, 293 (1973),