

■ 技術報告 ■

吸収式ヒートポンプの開発

Development of an Absorption Heat Pump

真名子 敦 司*
Atsushi Manago

1. はじめに

冷媒に水、吸収剤に臭化リチウムを使用する吸収冷温水機が空調用の熱源機として、とくに大型ビル等において多数使用されている。この吸収冷温水機は、吸収剤が化学的に安定していること、水冷媒の蒸発潜熱が大きく、機内が真空中で運転されるなど性能や安全性の面で優れた特質を持っていることに加えて、二重効用サイクル化に代表される種々の省エネルギー対策によって現在の普及に至ったといえる。

近年、さらに省エネルギー、省資源の立場から、吸収冷温水機の暖房時の空気熱源ヒートポンプ化、冷房時の凝縮器と吸収器の空冷化が注目されている。しかし、従来の臭化リチウム水溶液は、高濃度で晶析するために、このニーズに応えることができなかった。これに対して、種々の吸収液について検討を行った結果、臭化リチウム水溶液に塩化亜鉛を添加した新吸収液を見出し、吸収式ヒートポンプ実現の見通しを得た。

本稿では、新吸収液の物性、装置材料に対する腐食性と腐食抑制剤の検討結果およびこれを使用した時の冷温水機の推定性能について述べる。

2. 吸収剤の選定

本研究の初期の段階で、種々の冷媒-吸収剤の組合せについて検討を行い、サイクル効率や安全性の点から、まず冷媒として水を選んだ。次に、以下のような観点から水冷媒に最適な吸収剤の選定を試みた。

臭化リチウム水溶液のデューリング線図¹⁾を図-1に示す。冷房時、この吸収液を使用する冷温水機は、蒸発器の温度が約5℃、吸収液の稀液濃度が液の晶析を避けて約58%で運転されている。この時の吸収器の温度は40℃で、この温度の熱を外気で冷却するには大きな熱交換器が必要になる。一方、この熱を暖房に用い

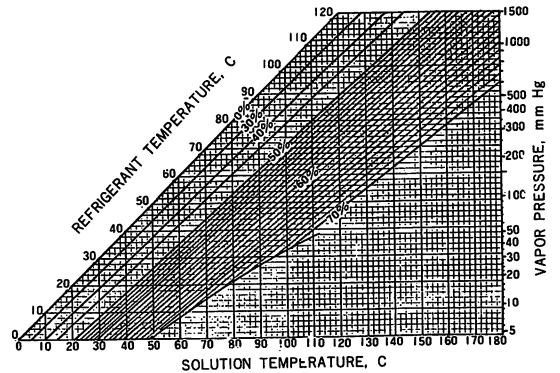


図-1 臭化リチウム水溶液のデューリング線図

るには温度が低すぎる。冷房時の吸収器の空冷化、暖房時のヒートポンプ化のためには吸収器の温度として50℃以上が必要である。図-1に示すように65wt%の臭化リチウム水溶液はこの条件を満たすが、晶析が起きるため、この液を稀液として使用することは困難である。

以上のことから、臭化リチウムより晶析温度の低い吸収剤を見出すために、多くの化合物についてスクリーニングテストを行った。臭化リチウムより優れたものとして選定された吸収剤の水溶液の沸点と晶析温度を図-2に示す。同じ沸点を示すこれらの吸収液と臭化リチウム水溶液のデューリング線の傾きが一致することを実験により確認した。したがって、図-1に示した65wt%の臭化リチウム水溶液の沸点170℃に等しい沸点を持つ濃度の液を稀液とし、晶析温度が20℃となる濃度の液を濃液とすると、図-2より各吸収液の稀液および濃液の濃度はそれぞれ表1ようになる。同表中には、これらの濃度から算出した溶液循環比(冷媒流量に対する稀液流量の比)が併記してある。サイクル効率や溶液循環用のポンプ動力を考慮すると、溶液循環比の小さい吸収液ほど有利であり、最終的に臭化リ

* 大阪ガス機総合研究所課長

〒554 大阪市此花区西島 6-19-9

(註) 本研究会第5回研究発表会(61/4/24)に講演
原稿受理(61/7/25)

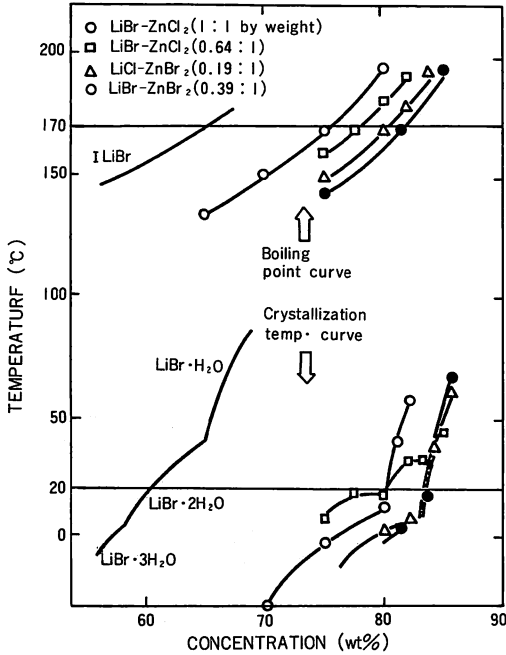


図-2 主な吸収液の沸点と晶析点

表1 選定候補吸収液の溶液循環比

吸収剤 (重量比)	濃度		溶液循環比
	稀液	濃液	
LiBr-ZnCl ₂ (1:1)	75.0wt%	80 wt%	16.0
LiBr-ZnCl ₂ (0.64:1)	77.5	80	32.0
LiCl-ZnBr ₂ (0.19:1)	80.0	83	27.7
LiBr-ZnBr ₂ (0.39:1)	81.5	83	55.3

チウムと塩化亜鉛を等重量ずつ混合した系を新吸収剤として選定した。

3. 新吸収剤の物性

3.1 蒸気圧

臭化リチウム-塩化亜鉛の70,75および80wt%水溶液の蒸気圧のデータを図-3に示す。これらのデータは、同一沸点を有する臭化リチウム水溶液のデューリング線上にプロットしてあり、前述のように、両液のデューリング線の傾きが一致していることが判る。なお、この関係は次式で表わせる。

$$C = 1.4C' - 40$$

$$\text{ただし } 60 \leq C' \leq 80$$

C : 臭化リチウム水溶液濃度 (wt%)

C' : 臭化リチウム-塩化亜鉛水溶液濃度 (wt%)

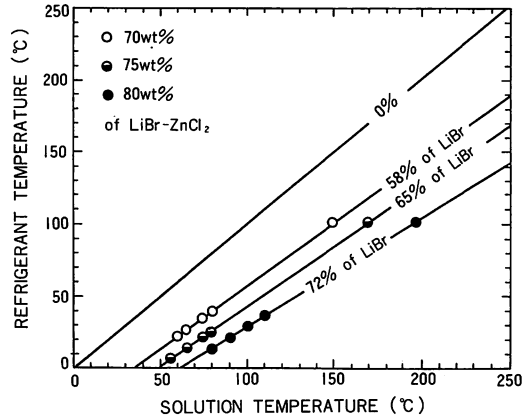


図-3 LiBr-ZnCl₂水溶液の蒸気圧

3.2 エンタルピー

臭化リチウム-塩化亜鉛水溶液のエンタルピーを図-4に示す。図中の曲線は、臭化リチウムのエンタルピーを表す式²⁾のパラメータ値を修正して、計算によって求めたものである。曲線上に、低温域で測定した実験データ³⁾がプロットしてある。ただし、ここでは0°Cの飽和水および64.3wt%の水溶液のエンタルピーを0 kcal/kgとした。

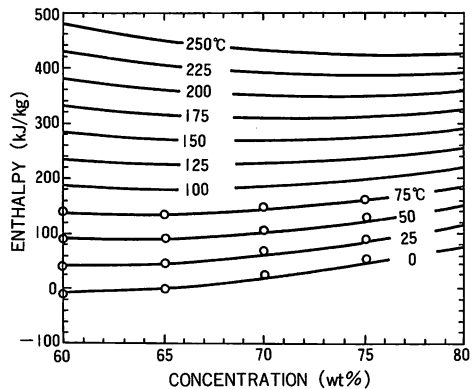


図-4 LiBr-ZnCl₂水溶液のエンタルピー

3.3 比重および粘度

新吸収液の比重および粘度の測定値を図-5および図-6に示す。なお、比較するために、臭化リチウム水溶液データも同図中に付記してある。いずれも、同濃度では新吸収液の値の方が小さいが、実際の運転時には、より高濃度で使用されるため、やや大きくなる。しかし、実用化を妨げる程ではない。

4. 腐食性および腐食抑制剤の選定

新吸収液中における各種材料の腐食性を調べるため

表2 各種金属の新吸収液中での全面腐食量
(濃度80wt%の液中での131日間連続浸漬実験結果)

金属	温度			
	50°C	125°C	140°C	175°C
銅	0.004 mm/Y	0.056 mm/Y	0.056 mm/Y	0.002 mm/Y
キュプロニッケル (90Cu-10Ni)	0.003	0.022	0.025	0.025
炭素鋼 (SS41)	0.001	0.104	0.720	1.000
ステンレス鋼 (SUS304)	0.001	0.013	0.002	0.001
ステンレス鋼 (SUS316)	0.000	0.002	0.008	0.000

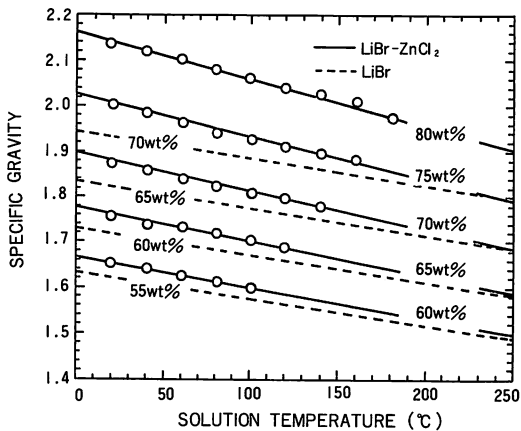


図-5 LiBr-ZnCl₂水溶液の比重

調べる実験を行った。結果の一部を表3および表4に示す。なお、この実験では、臭化リチウム塩化亜鉛の75wt%水溶液を使用した、この実験で割れの発生し

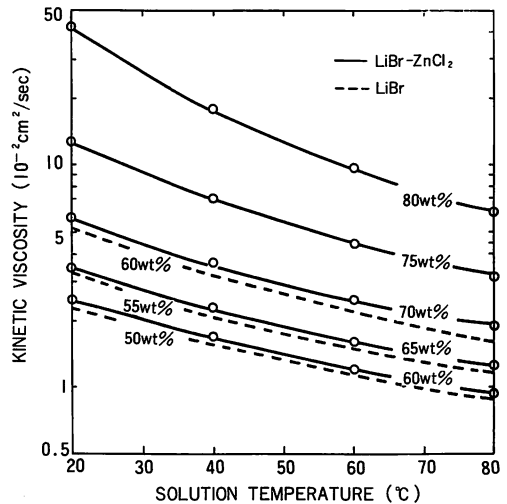


図-6 LiBr-ZnCl₂水溶液の動粘度

に行った長期浸漬実験の結果を表2に示す。銅およびキュプロニッケルは、比較的耐食性があるものの、炭素鋼の腐食は激しく、腐食抑制剤等による防食対策が不可欠である。ステンレスは、耐全面腐食性はあるものの、かなりの孔食が観察された。なお、腐食割れの可能性もあり、さらに詳細な実験を行った。

4.1 ステンレス鋼の腐食性

高温部の装置材料としてステンレス鋼を使用することを想定し、各種類のステンレスの割れおよび孔食を

表3 ステンレス鋼の新吸収液中での最大孔食深さ
(濃度75wt%の液中での2,200時間連続浸漬実験結果)

鋼種	実験条件	温度			
		250 °C		200 °C	
		半浸漬	全浸漬	半浸漬	全浸漬
オーステナイト系	SUS316L	0.25 mm	0.00 mm	0.15 mm	0.02 mm
	金属 A (20Cr-25Ni-4MoTi)	0.10	0.06	0.05	0.02
フェライト系	金属 B (19Cr-2Mo)	0.10	0.15	0.27	0.15
	金属 C (30Cr-2Mo)	0.17	0.13	0.30	0.08
二相ステンレス	金属 D (25Cr-6Mi 3Mo-Cu)	0.10	0.03	0.08	0.02

表4 ステンレス鋼の新吸収液中での隙間腐食および応力腐食割れ

(濃度75wt%の液中での2,200時間連続浸漬実験結果)

鋼種	テストピースの種類	温度			
		250 °C		200 °C	
		半浸漬	全浸漬	半浸漬	全浸漬
SUS316L	U		*		*
	D	*	*	*	*
金属 A	U	*	*	*	*
	D	*	*	*	*
金属 B	U	*	*	*	*
	D	*	*	*	*
金属 C	U	*	*	*	*
	D	*	*	*	*
金属 D	U		*	*	*
	D				

備考 ○UはダブルUバンドを、Dはオンビードを各々示す。
○*は割れが発生しなかったことを示す。

表5 実験に用いた主な腐食抑制剤

Lithium molybdate (Li_2MoO_4)	Lithium dichromate ($\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)
Sodium molybdate (Na_2MoO_4)	Sodium nitrite (NaNO_2)
Lithium nitrate (LiNO_3)	Sodium borate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)
Lithium carbonate (Li_2CO_3)	Lithium phosphate (Li_3PO_4)
Lithium dihydrogen phosphate (LiH_2PO_4)	Sodium tripolyphosphate ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)

表6 推定性能

吸 収 剤	LiBr		LiBr/ZnCl ₂	
	冷 房 (水 冷)	冷 房 (空 冷)	暖 房 (ヒートポンプ)	暖 房 (ヒートポンプ)*
COP(ボイラ効率80%を含む)	1.00	1.00	1.56	1.30
濃 度	稀 液	57.4 %	73%	77.4%
	濃 液	63 %	80%	80%
温 度	高 温 再 生 器	154 °C	220°C	230°C
	凝 縮 器	41 °C	52°C	51°C
	吸 収 器	37 °C	45°C	48°C
	蒸 発 器	4 °C	4.5°C	-2.5°C
圧 力	高 圧 部	650mmHg	2200mmHg	2070mmHg
	中 圧 部	61mmHg	102mmHg	95mmHg
	低 圧 部	7mmHg	6.3 mmHg	3.4 mmHg
稀 液 の 流 量	100	70	100	80

備考； *は単効用サイクルの場合である。

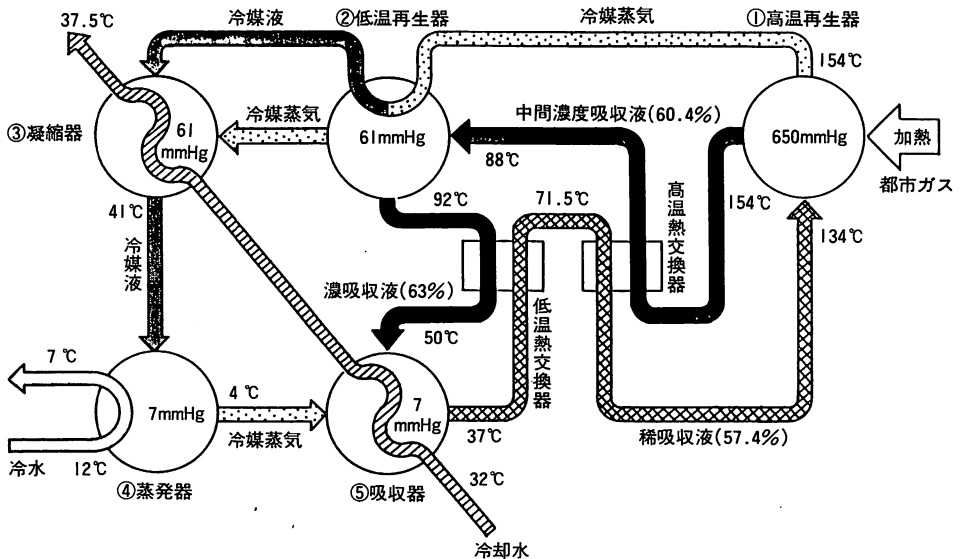


図-7 二重効用吸収冷温水機のサイクルフロー

なかった金属Aと金属Bのうち、経済性を考慮して、金属Bの方が最も有望な高温用の材料と考えている。

4.2 腐食抑制剤の選定

炭素鋼の防食のための腐食抑制剤のスクリーニング

テストを行った。検討した主なものを表5に示す。これらの腐食抑制剤のうちモリブデン酸リチウムが最も効果があったが、さらに抑制効果を上げるための添加剤を現在検討中である。なお、モリブデン酸リチウムが金属Bの孔食防止に効果があることも判った。

5. 性能の推定

臭化リチウム水溶液を用いた二重効用吸収冷温水機のサイクルフローを図7に、新吸収液を用いた時の冷暖房サイクルの推定性能を表6に示す。ここで、空冷冷房システムとは図7中の凝縮器と吸収器を外気によって直接冷却するシステムであり、ヒートポンプ暖房システムとは蒸発器で外気から熱を汲み上げ、凝縮器と吸収器からの熱を利用するシステムである。なお、対比のために、図中に示した臭化リチウム水溶液システムの水冷冷房サイクルの代表的なデータを併記した。稀溶液の循環量は、臭化リチウム系の値を100とした時の相対値で示した。

新吸収液を使用した空冷冷房サイクルの成績係数(COP)は1.0となり、臭化リチウム水溶液の水冷冷房サイクルのCOPと等しく、これまでに同じ目的で研究されてきたアンモニア-水系や有機化合物の冷媒-吸収剤の0.5~0.6に比較して十分大きい。一方、二重効用ヒートポンプサイクルのCOPは1.56となり、従来の臭化リチウム水溶液を使用する吸収冷温水機の暖房効率0.8の約2倍である。これらの性能は、冒頭

に述べた目的を十分満足するものと考えている。単効用ヒートポンプサイクルのCOPは1.3で、二重効用に比べやや小さいものの、運転温度レベルが低いことや図7中の低温再生器と高温熱交換器が不要になる等実用化の点から興味あるサイクルである。

6. おわりに

臭化リチウムに代る新吸収剤として臭化リチウム-塩化亜鉛を見出し、吸収冷温水機の暖房時のヒートポンプ化と冷房時の空冷化の見通しを得た。この吸収液は、すでに商品化されているものや他の冷媒-吸収剤系で開発中の吸収式ヒートポンプに比較して優れた性能が期待できるものである。現在、防食対策の改善および試作機による性能の実証試験を行っており、実用化のための課題を早期に解決して市場のニーズに応えていきたい。

参考文献

- 1) McNeely, L. A.; "Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Lithium Bromide", ASHRAE Transactions, Part 1, 85 (1979)
- 2) ASHRAE Handbook of Fundamentals, American Society of Heating, Refrigerating and Airconditioning Engineers, New York (1977)
- 3) 植村正, 伊与木茂樹; "H₂O-LiBr-ZnCl₂ 系吸収冷凍機について(第一報)", 昭和57年度日本冷凍協会学術講演会講演論文集, 17~20 (1982)

