



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アンモニア吸収ヒートポンプの研究開発動向
Author(s)	鈴木, 規安
Description	第4回衛生工学シンポジウム (平成8年11月7日 (木) -8日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 3 計画展望、モデリング . 3-6
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 4, 120-124
Issue Date	1996-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7836
Type	departmental bulletin paper
File Information	4-3-6_p120-124.pdf



3-6

アンモニア吸収ヒートポンプの研究開発動向

鈴木 規安 (新日本空調(株))

1. はじめに

ガス燃焼熱や蒸気等の熱源を駆動源とする吸収ヒートポンプは空調用冷暖房、給湯又は産業用として普及している。又、排熱利用が可能のため、エネルギーのボトミングサイクルとして熱のカスケード利用に適する。さらに、作動媒体が非フロンであり、国際的に関心があるオゾン層破壊問題を解決するものとしても、より一層注目されている。吸収ヒートポンプの作動媒体の研究は現在実用化されている水-臭化リチウム系や他の媒体で進められているが、その内でもアンモニア-水系は昔から利用されてきた自然冷媒であるアンモニアを用いることから最近、特に注目されている。本報告はアンモニア-水系を中心に研究開発動向を文献や研究会活動を通してまとめたものである。

2. 新作動媒体

2.1 代表的な作動媒体

吸収ヒートポンプの作動媒体は冷媒-吸収剤系として大きく下記の4種類に分類⁽¹⁾され、それぞれ研究開発が行われている。

- ・水-臭化リチウムで代表される水を冷媒とする系
- ・アンモニア-水で代表されるアンモニア類を冷媒とする系
- ・メタノールやTFE(トリフルオロエタノール)等のアルコール類を冷媒とする系
- ・フロン類を冷媒とする系

以上の系の組み合わせは各々数種類から数十種類⁽²⁾に及んでいるが、ここではそれらの代表的なものを示す。

- (1) 水を冷媒とする系では、臭化リチウムを吸収剤とした吸収ヒートポンプや二重効用のガス吸収冷温水機が実用レベルにあり、最も一般的である⁽³⁾。従来この系は、吸収剤の結晶化問題や、作動圧力が大気圧を越えて法規制の対象になるとの問題から空冷化は困難とされていたが、熱交換器特性や吸収サイクルの改善によりこの問題を解決する動きもある。

- (2) アンモニア類を冷媒、水等を吸収剤とする系は、近年新しい高効率サイクルが発表⁽⁴⁾されるなど研究開発が活発化しているものの、実用化し広く普及するまでには至っていない。

- (3) アルコール類を冷媒とするメタノール-臭化リチウム系は、凝固点が低いので低温用に適しているが、吸収剤を加えた溶液の粘度が高いこと、作動範囲が狭く高濃度で結晶する場合があること等、液循環系に課題が多い。又、高温での化学的安定性に問題がある⁽⁵⁾。

- (4) フロンを冷媒とする系では、HCFC 22-N、N-ジメチルホルムアミド(DMF)系、HCFC 22-ジメチルエーテル・テトラエチレングリコール(DME TEG)系等が研究されている⁽⁶⁾、⁽⁷⁾。しかしHCFCも指定フロンとして規制対象となっていることもあり、実用化の可能性はほとんどないとされている。

2.2 国際的な動き

吸収ヒートポンプは脱フロン、地球温暖化対策、省電力、未利用エネルギーの活用、排熱の有効利用等の分野で必要とされている。これは日本に限らず、国際的にも言えることであり、世界各国で前述した作動媒体や吸収サイクルの構成、熱及び物質伝達促進技術等の研究が行われている。

ここで'91と'94に開催された吸収ヒートポンプ国際会議の発表論文内容の分析結果⁽⁸⁾を紹介する。この会議は国際的な研究開発の潮流と動向を知る指標になるとされている。それによると作動媒体別の論文数は水-臭化リチウム系が'91で24編、'94で31編であったがアンモニア-水系は'91で7編、'94で23編とアンモニア-水系の研究が急速に増え、水-臭化リチウム系と同レベルになったとしている。又、後述するアンモニア-水系アドバンストサイクル⁽⁹⁾(GAXサイクルや三重効用サイクル、吸収-圧縮ハイブリッドサイクル等)のモデリングやシミュレーション研究も大幅に増えたとしている。

このように今後の吸収ヒートポンプの研究開発は従

来からある水-臭化リチウム系の他にアンモニア-水系が主流になるものと考えられる。アンモニアは毒性があるものの、自然界に存在する自然冷媒であり物性が明確であることも一つの理由として挙げられる。

3. アンモニア-水系吸収サイクルの特徴

アンモニアを冷媒、水を吸収液とするアンモニア-水系の特徴を、現在実用化されている水-臭化リチウム系の特徴と合わせて示し、その位置付けを明らかにする。

両者の物性上及び吸収サイクル構成上の特徴を以下に示す。

3.1 水-臭化リチウム系⁽⁵⁾

- ① 冷媒である水は表-1に示すように蒸発潜熱が大きく、毒性もなく安全である。
- ② 蒸発圧力や凝縮圧力は大気圧以下でも二重効用の可能な範囲にある。
- ③ 臭化リチウム水溶液は腐食性がありその抑制剤が必要であるが化学的には安定している。
- ④ 臭化リチウム水溶液は固-液変化のある吸収剤のため、低温度、高濃度になると結晶する。
- ⑤ このため吸収液の温度幅を自由にとれず吸収サイクルを任意に構成しづらい。
- ⑥ 冷媒が水のため蒸発温度は0℃以上であり冷凍は不可である。
- ⑦ 空冷化及び空気熱源によるヒートポンプ化が困難である。

表-1 吸収ヒートポンプ用主要冷媒の蒸発潜熱(0℃)⁽¹⁰⁾

冷媒の種類	水	アンモニア系		アルコール系		
		アンモニア	メチルアミン	メチルアルコール	TFE	HFIP
蒸発潜熱 (kJ/kg)	2502	1263	859	1248	441	428

注) TFE: トリフルオロエタン、HFIP: ヘキサフルオロイソプロパノール

3.2 アンモニア-水系

- ① 冷媒であるアンモニアは比較的蒸発潜熱が大きいが、毒性及び可燃性がある。
- ② 蒸発圧力や凝縮圧力は大気圧以上の高圧(0.5~1.6MPa)となる。
- ③ アンモニアは銅及び銅合金に対して腐食性があるため鉄等を材料にする必要がある。
- ④ アンモニア水溶液は液-液変化の吸収剤であり

結晶化がない。

- ⑤ このため吸収液の濃度幅を自由にとれ吸収サイクル構成上の応用性が高い。
- ⑥ 再生器内のアンモニアと水の沸点差が小さいため精留を必要とする。
- ⑦ アンモニアの凝固点が低いので0℃以下の冷凍が可能。又、空冷化も可能である。

以上の特徴に運転上の課題を含めた両者の比較を表-2に示す。

表-2 水-臭化リチウム系とアンモニア-水系の比較⁽¹¹⁾

項目	水-臭化リチウム系	アンモニア-水系
冷媒	水	アンモニア
吸収剤	臭化リチウム	水
低温化	水が冷媒であるため0℃以下の低温を得るのは不可能である。	凝固点は問題にならず50℃の低温も可能である。
空冷化	比体積が大きく管外凝縮となり空冷化が困難である。	管内凝縮・蒸発を利用できるので空冷化が可能である。
暖房運転	熱源水が必要である。	空気熱源も可能である。
停止時の希釈運転	高濃度溶液を放置すると温度低下により結晶化の恐れがある。	結晶化は起こらないので希釈運転は不要である。
抽気装置	高真空下で作動するため不凝縮ガスの影響が大きくなる必要。	低温型を除いて大気圧以上であり不凝縮ガスの影響は小さく不要。
結晶問題	濃度幅を大きくできない。一般的に5%程度である。	濃度幅を大きくできるため高効率サイクルに展開可能である。
精留器	臭化リチウムの蒸気圧は無視でき、冷媒純度は100%である。	沸点差が小さいため精留器が必要である。
作動圧力 (5/40℃)	1.0 / 7.5 kPa	0.5 / 1.6 MPa

3.3 アンモニア-水系の位置付け

表-2から両者には一長一短があることがわかる。この内でもアンモニア-水系は比較的ハードの要素技術に課題があると考えられている。高圧アンモニアガスを扱うことや精留器等がそれに該当する。しかし、米国では既に実用化が進んでおり日本国内でも凍結

乾燥工程での実稼動が継続中である⁽¹²⁾。このためハード技術の一部は確立されているとも言われている。このような認識のもとにアンモニア-水系の位置付けを考えると、この系の大きな特徴である「吸収サイクル構成上の応用性」に着目せざるを得ない。高効率化、高昇温化、低温駆動源化、空冷化等を目指した研究開発は多様なエネルギーを有効に利用する観点からも時勢に見合っており、日本及び世界各国で研究開発する目的もそこにあると思われる。

4. アンモニア-水系吸収サイクルの応用

アンモニア-水系吸収サイクルはその応用性が高いことからいろいろなサイクルが考案されており、それぞれ特徴をもっている。ここではこれらの全容を明らかににはできないが、他の系も含めたアドバンストサイクルの分類を示し、その後代表的なサイクルの概要を説明する。

4.1 アドバンストサイクルの分類

現在、研究されているアドバンストサイクルを表-3に示す。これらは大きく高効率増熱型と昇温幅拡大型に分類される。これらのサイクルと代表的な作動媒体を合せて示す。

表-3 アドバンストサイクルの分類⁽¹³⁾

分類	サイクル名	代表的な作動媒体	
高 効 率 増 熱 型	単サイクル (単段)	三重効用サイクル	水-臭化リチウム系
		GAXサイクル	アンモニア-水系
		RAサイクル	アンモニア-水系
		補助冷媒循環サイクル	水-臭化リチウム系 (補助冷媒 2,4-ジメチル-3-ペンタノール)
	二サイクル (二段)	二重効用二元サイクル	水-臭化リチウム系
		中圧二重効用サイクル	アンモニア-水系
		デュアルサイクル (二重効用二元サイクル)	水-臭化リチウム系/アンモニア-水系
		三重効用二元サイクル	同上
		リブ-ジョイントサイクル	アンモニア-水系
	三サイクル (三段)	トリプルサイクル (三重効用三元サイクル)	水-硝酸塩系/水-臭化リチウム系
第三種ヒートポンプサイクル		水-臭化リチウム系	
ハイブリッド	第一種ハイブリッドサイクル	アンモニア-水系/圧縮動力	
	GAXハイブリッドサイクル	アンモニア-水系/圧縮動力	

昇 温 幅 拡 大 型	単サイクル (単段)	多段吸収サイクル SRATAサイクル	アンモニア-水系 TFE-DMETEG
	二サイクル (二段)	二元サイクル 二段サイクル	水-臭化リチウム系/アンモニア-水系 アンモニア-水系
	ハイブリッド	第二種ハイブリッドサイクル	アンモニア-水系/圧縮動力

4.2 アンモニア-水系基本サイクル⁽¹⁴⁾

アンモニア-水系吸収サイクルのデューリング線図上の動きは図-1に示すように基本的には水-臭化リチウム系と同じである。溶液ループは2本の飽和溶液線と2本の等濃度線で表され溶液は①→②→③→④→①と循環している。点①は吸収器出口における溶液の状態(温度、圧力、比エンタルピ)、②は再生器入口における溶液の状態、③は再生器出口における溶液の状態、④は吸収器入口における溶液の状態を示している。ここで濃度(X)の表示は冷媒であるアンモニアを基準としている。例えば図-1では強溶液 $X_s = 40\%$ 、弱溶液 $X_w = 15\%$ であり、水-臭化リチウム系の表示と逆になることに留意する。

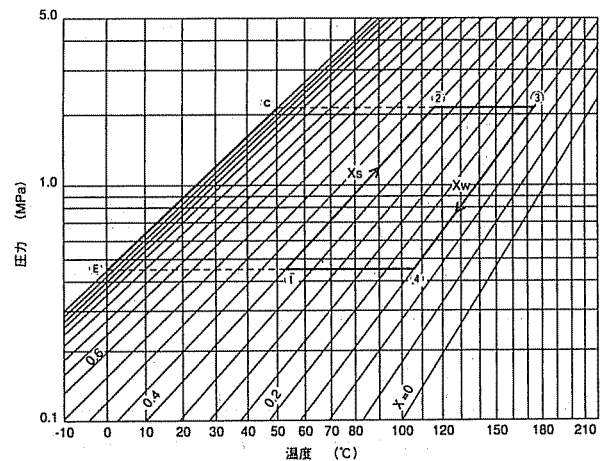


図-1 デューリング線図上のサイクル動点

基本サイクルの機器構成を図-2に示す。水-臭化リチウム系と同様に再生器、吸収器、凝縮器、蒸発器で構成される。ただし、アンモニア-水系では液-液系であり冷媒と吸収剤の沸点差が比較的小さいので、再生器で発生した冷媒のアンモニア蒸気に吸収剤である水蒸気が混入する。冷媒の純度が低下すると冷凍

能力が減少し効率が低下するので、冷媒純度を確保するため精留器が用いられる。アンモニア-水系では、吸収剤の水の比熱が大きいので、サイクルからの放熱ロスを減らして熱回収する方が極めて重要となる。

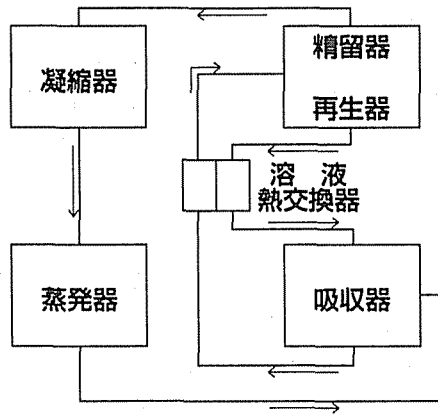


図-2 アンモニア-水系の基本サイクル

4.3 GAXサイクル⁽¹⁵⁾

アンモニア-水系吸収サイクルの代表的な応用例にGAXサイクル(Generator Absorber Heat Exchange Cycle)がある。アンモニア-水系のような低沸点の冷媒と吸収剤の組み合わせの場合、性能向上を図るため二重効用サイクルを用いると、高温再生器及び高温凝縮器の圧力が高くなりすぎ、実用化が困難であった。GAXサイクルはこの圧力を高くすることなく、高性能化が期待できる有効な方法として注目され、欧米において積極的に開発されてきた。GAXサイクルのデューリング線図を図-3に示す。

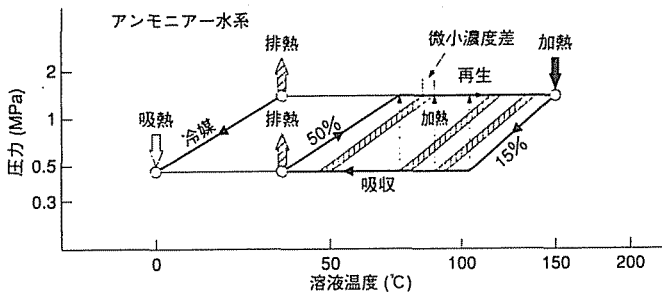


図-3 GAXサイクル

GAXサイクルは吸収熱の一部を再生器の加熱に用い再生器加熱量を減じてCOP向上を図るものである。例えば冷水取出温度7℃、冷却水温度32℃の時、

前述の基本サイクルがCOP=0.7だったものがGAXサイクルではCOP=1.0⁽¹⁶⁾程度に改善する。このサイクルは再生器と吸収器とを循環する溶液の濃度幅が大きい程、吸収熱の利用割合が増すが、吸収過程の温度制御と精留器の小型化が課題とされている。

4.4 GAXハイブリッドdサイクル^{(16), (17)}

ハイブリッドサイクルとはアンモニア-水系吸収サイクルに圧縮工程を組み込んだサイクルであり、圧縮比を適宜設定することにより、入熱温度と出熱温度を任意に変えられ、低温熱源の利用が可能となる。ハイブリッドdサイクルとは蒸発器からのアンモニア蒸気を圧縮して吸収器に投入するものであり、このサイクルを図-4に示す。GAXハイブリッドdサイクルはGAXサイクルにハイブリッドdサイクルを組み合わせたサイクルで、圧縮機の昇圧レベルと溶液濃度幅を調整することによりCOP向上と低温熱駆動化を同時に可能とする。図-5にこのサイクルを示す。このサイクルのCOPは前述の温度条件で2.0前後⁽¹⁶⁾になるというシミュレーション結果がある。

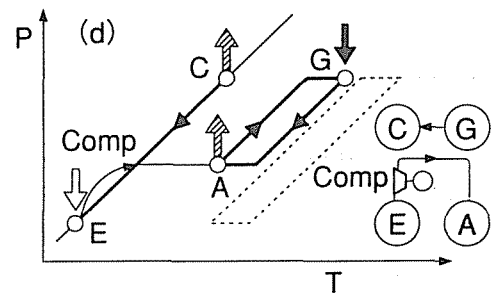


図-4 ハイブリッドdサイクル

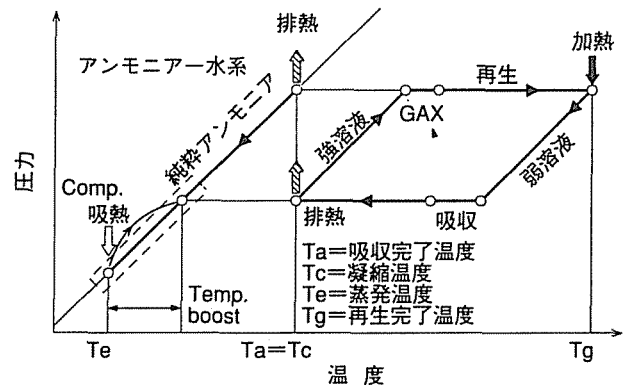


図-5 GAXハイブリッドdサイクル

5. 研究開発動向

5.1 日本の研究機関

前項までに示したアドバンスサイクルの研究開発は表-4に示す団体とメーカーで行われている。作動媒体としてはアンモニア系の他に臭化リチウム系やアルコール系であり二元サイクルや三重効用サイクル等の研究が行われている。

表-4 日本の研究機関

研究開発団体	対象	開発メーカー	新サイクル・作動媒体
NEDO (未利用エネルギー-高度活用技術開発プロジェクト)	大型	三洋電機 日立造船 矢崎総業	二元サイクル、TFE 三重効用、硝酸塩 ダブルサイクル、三成分
NEDO (エネルギー-プロジェクト)	大型	荏原製作所 日立製作所	臭化リチウム 臭化リチウム
日本ガス協会	住宅用	松下電器 ダイキン 荏原製作所 矢崎総業	アンモニア アンモニア 臭化リチウム 臭化リチウム
LPG協会	住宅用	桂精機 日立製作所	アンモニア 臭化リチウム
石油活性化センター	住宅用	三菱電機 三洋電機	アンモニア TFE

5.2 製品化の動き

日本国内ではインスタントコーヒーの凍結乾燥工程の冷凍分野に大容量のアンモニア-水系二段吸収冷凍機が導入されており実績がある。空調用でもアンモニア-水系の家庭用小型吸収冷凍機が商品化されている。

又、ガス会社とメーカーが共同開発した50~300冷凍トンクラスのアンモニア-水系吸収冷凍機が'95から商品化されている。

さらに、海外の動きとしては米国キャリア社が4項で示したGAXサイクルの商品化を予定していると言われている。

6. 将来展望

アンモニア-水系吸収ヒートポンプは国内ではアンモニア冷媒の法規制(平成6年3月に改正されかなり緩和された)の関係もあり使用例は少ない。しかし、21世紀の日本のエネルギー事情を鑑みると代表的な

熱のカスケード利用であるコージェネレーションや各種排熱利用及び未利用エネルギーの有効活用は今後共普及促進する必要があり、それらのシステムの中に導入すべき熱源機器は様々な温度レベルの熱を使いこなせるものが不可欠である。本報告で述べたアドバンスサイクルの作動媒体は、最終的には自然冷媒である水系及びアンモニア系が残ると思われるが、これらのシステムに対して効果的な導入が十分に可能であり、今後より一層の研究開発が期待されている。

参考文献

- (1) 柏木孝夫ほか, 吸収ヒートポンプの進展, (1995), 22
- (2) 伊与木茂樹, 冷凍, 62-711(1987), 38
- (3) 黒沢茂吉, 冷凍, 64-739(1989), 511
- (4) 柏木孝夫, 功刀能文, 「高性能ケミカルヒートポンプ応用事例集」, (1991), 33
- (5) 飛原英治, 冷凍, 68-789(1993), 16
- (6) 白井三平ほか, 第16回空気調和・冷凍連合講演会講演論文集, (1982), 113
- (7) 功刀能文, 冷凍と空調, 268(1982), 7
- (8) 功刀能文, 冷凍, 69-801(1994), 88
- (9) 柏木孝夫ほか, 吸収ヒートポンプの進展, (1995), 157
- (10) 柏木孝夫, 冷凍, 68-789(1993), 3
- (11) 柏木孝夫ほか, 吸収ヒートポンプの進展, (1995), 125
- (12) 武居俊孝, 冷凍, 67-778(1992), 23
- (13) 柏木孝夫ほか, 吸収ヒートポンプの進展, (1995), 158
- (14) 柏木孝夫ほか, 吸収ヒートポンプの進展, (1995), 113
- (15) 功刀能文, 冷凍, 68-789(1993), 6
- (16) ヒートポンプ技術開発センター, 新世代吸収ヒートポンプ研究会, 平成5年度研究報告書HPTC-114(1994), 11
- (17) 柏木孝夫ほか, 吸収ヒートポンプの進展, (1995), 186