

## 水及びアルコールを作動媒体とする吸収式冷凍機及びヒートポンプに関する研究

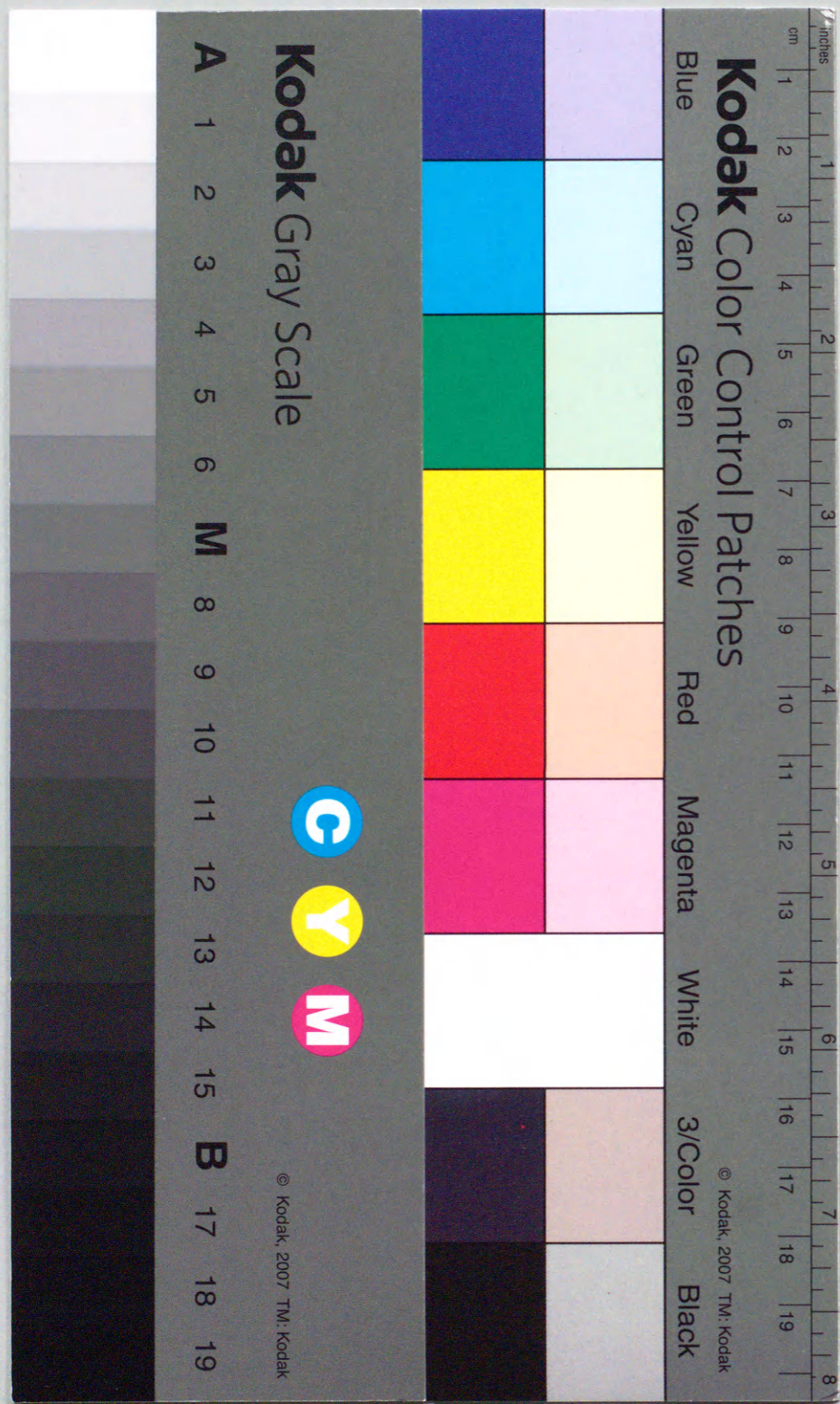
著者	伊予木 茂樹
発行年	1994-03-07
学位授与機関	関西大学
学位授与番号	34416乙第175号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10112/6914">http://hdl.handle.net/10112/6914</a>

doi: 10.11501/3077973

水及びアルコールを作動媒体とする吸収式  
冷凍機及びヒートポンプに関する研究

1994年3月

伊与木 茂樹



①

水及びアルコールを作動媒体とする吸収式  
冷凍機及びヒートポンプに関する研究

1994年3月

伊与木 茂樹

目 次

第 1 章	結 論	1
	参考文献	8
第 2 章	物理的性質の測定	
第 1 節	試 薬	12
第 2 節	最適混合比	13
第 3 節	密度の測定	13
第 4 節	粘度の測定	14
第 5 節	溶解度の測定	14
第 6 節	蒸気圧の測定	16
	参考文献	23
第 3 章	熱的性質の測定	
第 1 節	比熱の測定	52
第 2 節	混合熱の測定	55
	参考文献	57
第 4 章	吸収式冷凍機	
第 1 節	単効用型吸収式冷凍機の解析方法	76
第 2 節	二段式吸収式冷凍機の解析方法	78
第 3 節	二重効用型吸収式冷凍機	
3-1	直列溶液循環方式 A 型一般二重効用型 吸収式冷凍機の解析方法	82
3-2	高温二重効用型吸収式冷凍機の解析方法	85
第 4 節	計算結果及び考察	88
	参考文献	92
第 5 章	一般二重効用型吸収式冷凍機の溶液循環方式	
第 1 節	直列溶液循環方式 B 型の解析方法	109

第 2 節	並列溶液循環方式 A 型の解析方法	112
第 3 節	並列溶液循環方式 B 型の解析方法	115
第 4 節	直並列溶液循環方式 A 型の解析方法	118
第 5 節	直並列溶液循環方式 B 型の解析方法	121
第 6 節	直並列溶液循環方式 C 型の解析方法	124
第 7 節	直並列溶液循環方式 D 型の解析方法	127
第 8 節	計算結果及び考察	130
	参考文献	134
第 6 章	第一種吸収式ヒートポンプ	
第 1 節	第一種単効用型吸収式ヒートポンプ の解析方法	156
第 2 節	第一種一般二重効用型吸収式ヒートポンプ の解析方法	157
第 3 節	第一種高温二重効用型吸収式ヒートポンプ の解析方法	160
第 4 節	計算結果及び考察	163
	参考文献	166
第 7 章	第二種吸収式ヒートポンプ	
第 1 節	第二種単効用型吸収式ヒートポンプ の解析方法	179
第 2 節	第二種二段式吸収式ヒートポンプ の解析方法	181
第 3 節	計算結果及び考察	184
	参考文献	186
第 8 章	結 論	195
謝 辞		202
査読のある著者の発表論文一覧		203

## 第 1 章 緒 論

最近、特定フロン類がオゾン層を破壊することから世界的な規制の対象となっており、例えば、特定フロンの1995年度内での製造停止やHCFCはR 22が2000年、その他のHCFCは2020年で製造禁止が実行される情勢となっており、このため冷凍機あるいはヒートポンプに使用されている作動媒体の非フロン化が叫ばれている。現在、二酸化炭素による地球温暖化問題等により、太陽熱のような低温熱源の利用及び未利用排熱の利用拡大など、なお一層の省エネルギー化と高効率化を図ることが広く求められている。それらに対応する冷凍機あるいはヒートポンプとして、非フロンの作動媒体である水やアルコールを用いる吸収式冷凍機あるいはヒートポンプが脚光を浴びている。また、ガスタービンなどにより発電を行う一方で、その排熱を利用して冷暖房や給湯などに用いられる熱エネルギーを同時に供給することができるコ・ジェネレーション（熱・電気併給）システムや燃料電池の排熱を利用する吸収式冷凍機やヒートポンプシステムは、総合熱効率が極めて高いことから現実的な省エネルギーと二酸化炭素の削減に有効な手段として注目をあつめ、我が国を含め世界各国において導入が図られ、また研究がなされている。これらのシステムの排熱回収の重要な構成部分をなすのは、吸収式冷凍機及びヒートポンプである。

吸収式冷凍機及びヒートポンプは、圧縮式の冷凍機及びヒートポンプのように機械的な圧縮によるのではなく、各機器内で相平衡を保ちながらサイクルが可動し、吸収器における作動媒体と吸収剤間の吸収作用を利用して冷暖房を行うものである。吸収式冷凍機については、加熱源として太陽熱あるいは排熱などの低温熱源を利用して冷房を行う試みがなされている。一方、吸収式ヒートポンプについては、利用が困難な低温排熱を回収し、その排熱の有用性を高めて再利用する試みがなされている。この目的のために使用される吸収式ヒートポンプは、第一種吸収式ヒートポンプと第二種吸収式ヒートポンプに分けられる。第一種吸収式ヒートポンプは、高温の熱を発生器に供給し、蒸発器で得た低温の熱を中温までポンプアップするもので、通常の吸収サイクルによってそ

の目的を果たすことができる。第二種吸収式ヒートポンプは、中温の多量の排熱を発生器と蒸発器に供給し、これと凝縮器における低温熱源との熱落差によって、熱量的には小さいが、供給される排熱より高温の熱を吸収器において得るものである。第二種吸収式ヒートポンプの吸収サイクルは、第一種吸収式ヒートポンプの吸収サイクルとは循環方式が異なり、また第一種吸収式ヒートポンプとは逆に、蒸発器・吸収器内圧力は凝縮器・発生器内圧力よりも高くなっている。

これらの吸収式冷凍機、第一種及び第二種吸収式ヒートポンプに用いられている作動媒体+吸収剤系としては、水を作動媒体とする系、アルコール類を作動媒体とする系、フロン類を作動媒体とする系及びアンモニア類を作動媒体とする系の4つのグループに大別することができる。吸収式冷凍機、第一種及び第二種吸収式ヒートポンプの作動媒体、吸収剤あるいは作動媒体+吸収剤系として望ましい性質の最も重要な点は、作動媒体+吸収剤系の蒸気圧が低いこと、稀釈熱と蒸発潜熱の熱量比が小さいこと、作動媒体の蒸発潜熱が大きいこと、ラウールの法則からのずれが大きいこと、作動媒体+吸収剤系の溶解度が大きいこと、系の比熱が小さいこと、作動媒体と吸収剤の沸点差の大きいこと、化学的な安定性のあること、系の凝固点が低いこと、粘度が小さく熱伝導度が大きいこと、不燃性であることなどである。

現在までに実用化あるいは有望な作動媒体+吸収剤系としてとりあげられ研究の行われた系について、水を作動媒体とする系とアルコールを作動媒体とする系を中心に述べる。 $H_2O + LiBr$ 系は、ガスや灯油だきなどのほかに、太陽熱や排熱などを利用する冷暖房機の本命の一つと目され、各国において空気調和用吸収式冷凍機やヒートポンプとして採用され、我が国においても大型の空調用としては圧縮式を上回って生産されており、この系の物性などについての報告は多い。この系の密度<sup>1-3)</sup>、粘度<sup>2-4)</sup>、溶解度<sup>2, 5, 6)</sup>、中温域蒸気圧<sup>2, 7-11)</sup>、中温域比熱<sup>2, 12, 13)</sup>、混合熱<sup>2, 14)</sup>については多くの研究者により報告されている。さらに、この系の低温域における蒸気圧<sup>10)</sup>、高温域における蒸気圧<sup>11)</sup>、高温域における比熱<sup>12)</sup>が測定されている。この系の冷凍機を設

計する場合、冷凍機の各装置部分における交換熱量を算出しなければならないが、諸物性の測定値などを用いて、理論上の計算や検討を行うのに便利なエンタルピー-濃度線図<sup>2, 15, 16)</sup>、エントロピー-濃度線図<sup>2, 15)</sup>、濃度をパラメータとするエンタルピー-圧力線図<sup>17)</sup>が作成されている。この系の冷凍機の省エネルギー特性<sup>18)</sup>、装置の空冷化<sup>19)</sup>、二重効用型吸収サイクル<sup>20)</sup>、二重効用型吸収式冷凍機の溶液循環方式を変えた場合の性能特性<sup>21, 22)</sup>についても論ぜられていることや新しい吸収式ヒートポンプの提案<sup>23)</sup>が行われている。この系に補助冷媒循環ループを作り、高性能の吸収サイクルを形成する方法<sup>24-26)</sup>が提案されている。

ここで述べた $H_2O + LiBr$ 系は、本来低温熱源を利用することやヒートポンプ化を旨として開発されたものではないため、例えば太陽熱などを利用する場合を考えると作動可能な熱源温度の高いことやこの系の溶解度の狭いことによって生じる空冷の困難なことから最適な系とはいえない。そこで、これらの点を考慮にいれて $H_2O + LiBr$ 系よりもさらに低温熱源に適し、空冷化やヒートポンプ化の可能な系や、また、この系よりさらに良好な成績係数、性能を示す系を見いだすために、第3成分として無機物あるいは有機物を加えて三成分系となし、 $H_2O + LiBr$ 系の性能を変える試みがなされている。また、最近では $H_2O$ を作動媒体とする四成分系や五成分系も提案されている。 $H_2O$ を作動媒体とする二成分系に第3成分として無機物を加えることは、成績係数の向上はもとより溶解度を改善し低温熱源を用いる場合でも動作範囲を広くし、さらに空冷方式での運転やヒートポンプ化を目的として提案されたものである。一方、 $H_2O$ を作動媒体とする二成分系に第3成分として有機物を加えることは、吸収の推進力である作動媒体との蒸気圧差を大きくすること、高濃度溶液において生じる晶析現象を改善すること、また蒸発器内に流入する作動媒体中に若干でも有機物が混入することにより、273.15 Kに近い蒸発温度においても動作を可能にしたいという希望が含まれている。

$H_2O + LiBr$ 系に第3成分として無機物を加えた三成分系としては、 $H_2O + LiBr + LiCl$ 系<sup>27, 28)</sup>、 $H_2O + LiBr + LiSCN$ 系<sup>29, 30)</sup>、 $H_2O + LiBr + ZnBr_2$

系<sup>31-33)</sup>、 $H_2O + LiBr + ZnCl_2$ 系<sup>34, 35)</sup>、 $H_2O + LiBr + CaCl_2$ 系<sup>36, 37)</sup>、 $H_2O + LiBr + LiI$ 系<sup>38-42)</sup>、 $H_2O + LiBr + LiNO_3$ 系<sup>43)</sup>が提案されている。これ以外の新しい三成分系として、 $H_2O + LiCl + LiNO_3$ 系<sup>40-42, 44)</sup>が提案されている。 $H_2O + LiBr$ 系に第3成分、第4成分として無機物を加えた四成分系としては、 $H_2O + LiBr + ZnBr_2 + LiCl$ 系<sup>11, 12, 45)</sup>、 $H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$ 系<sup>46, 47)</sup>、 $H_2O + LiBr + LiCl + ZnCl_2$ 系<sup>48)</sup>が提案されている。これ以外の新しい四成分系として、 $H_2O + CaCl_2 + LiCl + ZnCl_2$ 系<sup>49)</sup>、 $H_2O + LiNO_3 + KNO_3 + NaNO_3$ 系<sup>50-52)</sup>、 $H_2O + NaOH + KOH + CsOH$ 系<sup>53)</sup>、 $H_2O + LiBr + ZnBr_2 + LiCl$ 系<sup>54)</sup>が提案されている。さらに、新しい五成分系として、 $H_2O + LiNO_3 + NaNO_3 + KNO_3 + Mg(NO_3)_2$ 系<sup>55)</sup>、 $H_2O + LiBr + LiI + LiCl + LiNO_3$ 系<sup>56)</sup>が提案されている。

$H_2O + LiBr$ 系に第3成分として有機物を加えた三成分系としては、 $H_2O + LiBr + C_2H_6O_2$  (エチレングリコール) 系<sup>29, 57, 58)</sup>、 $H_2O + LiBr + C_4H_6O_2$  ( $\gamma$ -ブチロラクトン) 系<sup>29, 59)</sup>が、四成分系としては $H_2O + LiBr + LiI + C_2H_6O_2$ 系<sup>60)</sup>が提案されている。

アルコール類を作動媒体とする系は、水系が前述した理由以外に273.15 K以下がとれないこと及び、アンモニア類やフロン類よりも環境への悪影響が小さいことから提案されており、作動媒体としては $CH_3OH$ 、 $C_2H_5OH$ 、 $CH_3OH + H_2O$ 、 $CH_3OH + C_2H_6O_2$ 、 $C_2H_5OH + H_2O$ が考えられている。吸収剤としては、 $LiBr$ 、 $LiCl$ 、 $LiI$ 、さらに溶解限度を拡大し、動作範囲を広くするために $ZnBr_2$ 、 $ZnCl_2$ を第3成分として加えることなどが検討されている。アルコール+吸収剤系は粘度がかなり高くなるために、作動媒体に $H_2O$ を加えて粘度を下げる試みや吸収剤として $LiI$ の使用が提案されている。 $CH_3OH$ を作動媒体とする二成分系としては、 $CH_3OH + LiBr$ 系<sup>61-64)</sup>、 $CH_3OH + ZnBr_2$ 系<sup>65)</sup>が、三成分系としては $CH_3OH + LiBr + ZnBr_2$ 系<sup>66-69)</sup>、 $CH_3OH + LiBr + ZnCl_2$ 系<sup>70)</sup>、 $CH_3OH + LiI + ZnBr_2$ 系<sup>71)</sup>が提案されている。 $C_2H_5OH$ を作動媒体とする二成分系としては、 $C_2H_5OH + LiBr$ 系<sup>72)</sup>、 $C_2H_5OH + LiI$ 系<sup>73)</sup>、 $C_2H_5OH + LiCl$ 系<sup>74)</sup>が提案されている。 $CH_3OH + H_2O$ を作動媒体とする四成分系としては、 $CH_3OH + H_2O + LiBr$

+  $ZnCl_2$ 系<sup>75)</sup>が提案されている。 $C_2H_5OH + H_2O$ を作動媒体とする三成分系としては、 $C_2H_5OH + H_2O + LiCl$ 系<sup>74)</sup>が提案されている。 $CH_3OH + C_2H_6O_2$ を作動媒体とする新しい三成分系として、 $CH_3OH + LiBr + C_2H_6O_2$ 系<sup>22)</sup>が提案されている。

現在、吸収式冷凍機及びヒートポンプの作動媒体+吸収剤系としては、主に $H_2O + LiBr$ 系が実用に供されている。しかし、この系は低温熱源利用の吸収式冷凍機に用いる場合、低い加熱温度での作動困難やこの系の溶解度の狭いことによって生じる空冷の困難なことなどの問題がある。また、この系は第二種吸収式ヒートポンプとして用いた場合、出力温度で423.15 K、昇温幅で50 Kが限界であることなどの欠点がある。そこで、本論文では $H_2O + LiBr$ 系をベースにし、これに成績係数の向上、装置の空冷化及び出力温度と昇温幅の限界を打破するため、吸収剤として $ZnCl_2$ と $CaBr_2$ を同時に加えた新しい四成分系である $H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$ 系をとりあげ、吸収式冷凍機、第一種吸収式ヒートポンプについては、他の種々の水系との性能、特性についての比較検討を行った。

しかし、水系は蒸発温度を273.15 K以下にできないという致命的な欠点がある。フロン類を作動媒体とする系については、空冷化が可能という利点がある反面、水系に比較して性能がかなり低下すること、また、フロン類の中の特定フロンがオゾン層を破壊することから世界的な規制の対象になっているし、また、規制以外のフロンも安全性の確認がまだ十分でないなどの欠点がある。アンモニアを作動媒体とする系については、アンモニアが有毒性、爆発性を有するため我が国では規制が厳しく採用される可能性は少ない。一方、アルコール類を作動媒体とする系については、前述したような欠点は少なく、低温熱源の利用に適し、空冷化が可能であり、さらに蒸発温度を273.15 K以下にすることができ、空調用はもとより冷凍用の吸収式冷凍機として、あるいは吸収式ヒートポンプとして採用される可能性が考えられる。そこで、本論文ではこれらのことを考慮に入れて、作動媒体としてアルコール類の中から $CH_3OH$ を、吸収剤として $LiBr$ と $ZnCl_2$ を用いる新しい三成分系を主としてとりあげ、他のアルコ

ール系の性能、特性と比較検討してみた。

本論文では、主として水系では $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系を、アルコール系としては $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系をとりあげ、これらの系を中心に種々の系を吸収式冷凍機及びヒートポンプの作動媒体+吸収剤系として用いた場合の性能を評価することやこの系の吸収式冷凍機やヒートポンプを設計するために必要な基礎的諸物性値である物理的性質（密度、粘度、溶解度、蒸気圧）及び熱的性質（比熱、混合熱）の測定を行い、これらの諸物性値などを用いてエンタルピー-濃度線図を作成し、これらの線図を用いてサイクルの健全性を確認した。また、測定された物理的、熱的諸物性値を用いてシミュレーションを行い、これらの系を単効用型、二段式、一般二重効用型、高温二重効用型吸収式冷凍機や第一種単効用型、一般二重効用型、高温二重効用型吸収式ヒートポンプ、第二種単効用型、二段式吸収式ヒートポンプとして種々の系を用いた場合の理論上の性能及び動作特性を明らかにし、 $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}$ 系や水を作動媒体とする他の系、また $\text{CH}_3\text{OH} + \text{吸収剤系}$ などのそれとの比較検討も行った。さらに、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系の一般二重効用型吸収式冷凍機については、溶液循環方式を変えた場合の性能、特性も調べた。以下に各章の概略を述べる。

第2章では、主として $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系と $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系の物理的性質の測定を行った。まず最初に、 $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系の吸収剤の最適混合比を決定し、この最適混合比における密度、粘度、溶解度、中温域蒸気圧の測定を行った。次に、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系の吸収剤の最適混合比を決定し、この最適混合比における密度、粘度、溶解度、中温域蒸気圧の測定を行った。さらに、蒸気圧については、中温域における蒸気圧のほかに低温域における蒸気圧と高温域における蒸気圧も測定した。

第3章では、主として $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系と $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系の熱的性質の測定を行った。まず、 $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系の第2章で決定した最適混合比での中温域における比熱、混合熱の測定を行った。次に、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系の第2章で決定した最適混合比での中温域における比熱、混合熱の測定を行った。さらに、比熱については、中温域における

比熱のほかに高温域における比熱も測定した。

第4章では、主として $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系と $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系を吸収式冷凍機の作動媒体+吸収剤系として用いた場合の単効用型、二段式、一般二重効用型、高温二重効用型の性能、特性を解析し、他の系のそれとの比較を行った。

第5章では、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系や他のアルコール系の一般二重効用型吸収式冷凍機の溶液循環方式を変えた場合の性能、特性について調べ、それぞれの溶液循環方式の特徴を見いだした。

第6章では、主として $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系と $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系を第一種吸収式ヒートポンプの作動媒体+吸収剤系として用いた場合の単効用型、一般二重効用型、高温二重効用型の性能、特性を解析し、他の系のそれとの比較を行った。

第7章では、 $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系と $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系を第二種吸収式ヒートポンプの作動媒体+吸収剤系として用いた場合の単効用型、二段式の性能、特性を解析し、他の系のそれとの比較を行った。



参考文献

- 1) Bogatykh S. A. and Evnovich I. D., Zh. Prikl. Khim., 38, 945 (1965)
- 2) Uemura T. and Hasaba S., Technol. Rep. Kansai Univ., 6, 31 (1964)
- 3) Lee R. J., DiGuilio R. M., Jeter S. M. and Teja A. S., ASHRAE Trans., 96, Part 1, 709 (1990)
- 4) Bogatykh S. A. and Evnovich I. D., Zh. Prikl. Khim., 36, 1867 (1963)
- 5) Kessis J. J., Bulletin de la Société Chimique de France, 48 (1965)
- 6) Boryta D. A., J. Chem. Eng. Data, 15, 142 (1970)
- 7) Pennington W., Refrig. Eng., 63, 57 (1955)
- 8) Boryta D. A., Maas A. J. and Grant C. B., J. Chem. Eng. Data, 20, 316 (1975)
- 9) Patil K. R., Tripathi A. D., Pathak G. and Katti S. S., J. Chem. Eng. Data, 35, 166 (1990)
- 10) 松田 晃、宗像 健、吉丸 拓司、久原 哲滋、瀧 博司、化学工学論文集、6, 119 (1980)
- 11) Iyoki S. and Uemura T., Int. J. Refrig., 12, 278 (1989)
- 12) Iyoki S. and Uemura T., Int. J. Refrig., 12, 323 (1989)
- 13) 小川 清、冷凍、55, 347 (1980)
- 14) Plank R., Handb. Kältetechnik, II, Springer-Verlag, p. 285 (1953)
- 15) Löwer H., Kältetechnik, 13, 178 (1961)
- 16) McNeely L. A., ASHRAE Trans., 85, Part 1, 413 (1979)
- 17) Felli M., Int. J. Refrig., 6, 108 (1983)
- 18) 大園 俊朗、冷凍、55, 239 (1980)
- 19) 大園 俊朗、冷凍、56, 117 (1981)
- 20) Vliet G. C., ASHRAE Trans., 88, Part 1, 811 (1982)
- 21) 横山 武、黒沢 茂吉、Fournier-Bidoz P., 柏木 孝夫、平成2年度日本冷凍協会学術講演会講演論文集、p. 49 (1990)
- 22) Iyoki S., Tanaka K. and Uemura T., Int. J. Refrig., in press
- 23) 高田 秋一、冷凍、59, 138 (1984)
- 24) 柏木 孝夫、小俣 康二、永岡 義一、藤倉 菊太郎、西山 教之、日本機械学会論文集 (B編)、56, 3018 (1990)
- 25) 永岡 義一、藤倉 菊太郎、西山 教之、柏木 孝夫、小俣 康二、日本機械学会論文集 (B編)、56, 3026 (1990)
- 26) 西山 教之、鈴木 晃好、上田 潤一郎、玉腰 暢俊、柏木 孝夫、平成2年度日本冷凍協会学術講演会講演論文集、p. 57 (1990)
- 27) 植村 正、柳場 重男、冷凍、45, 939 (1970)
- 28) Wimby M., Liu Y. and Berntsson T., Proceedings of the XVIIIth International Congress of Refrigeration, Montreal, Canada, p. 388 (1991)
- 29) Macriss R. A., ASHRAE Trans., 82, Part 1, 975 (1976)
- 30) 伊与木 茂樹、花房 義修、越山 英樹、植村 正、冷凍、56, 661 (1981)
- 31) 伊与木 茂樹、中西 正人、植村 正、昭和58年度日本冷凍協会学術講演会講演論文集、p. 21 (1983)
- 32) Adegoke C. O. and Gosney W. B., Int. J. Refrig., 14, 39 (1991)
- 33) Adegoke C. O., Int. J. Refrig., 16, 45 (1993)
- 34) 伊与木 茂樹、植村 正、昭和57年度日本冷凍協会学術講演会講演論文集、p. 17 (1982)
- 35) Ohuchi Y., ASHRAE Trans., 91, Part 2A, 292 (1985)
- 36) 小関 康雄、高橋 燦吉、化学工学論文集、17, 281 (1991)
- 37) 小関 康雄、高橋 燦吉、化学工学論文集、17, 1096 (1991)
- 38) Iyoki S., Ohmori S. and Uemura T., J. Chem. Eng. Data, 35, 317 (1990)
- 39) Iyoki S., Iwasaki S. and Uemura T., J. Chem. Eng. Data, 35, 429 (1990)

- 40) Iyoki S., Iwasaki S., Kuriyama Y. and Uemura T.,  
J. Chem. Eng. Data, **38**, 299 (1993)
- 41) Iyoki S., Iwasaki S., Kuriyama Y. and Uemura T.,  
J. Chem. Eng. Data, **38**, 302 (1993)
- 42) Iyoki S., Iwasaki S., Kuriyama Y. and Uemura T.,  
J. Chem. Eng. Data, **38**, 396 (1993)
- 43) Iyoki S., Yamanaka R. and Uemura T., Int. J. Refrig.,  
**16**, 191 (1993)
- 44) Iyoki S., Kuriyama Y., Tanaka H., Kira K., Okabe T. and Uemura T.,  
J. Chem. Thermodyn., **25**, 569 (1993)
- 45) Iyoki S., Iwasaki S. and Uemura T., Ind. Eng. Chem. Res.,  
**28**, 1564 (1989)
- 46) Iyoki S. and Uemura T., Int. J. Refrig., **12**, 272 (1989)
- 47) Iyoki S. and Uemura T., Int. J. Refrig., **13**, 191 (1990)
- 48) 伊与木 茂樹、冷凍、**68**、724 (1993)
- 49) 伊与木 茂樹、植村 正、日本冷凍協会創立60周年記念事業  
ヒートポンプ調査研究報告書、p. 267 (1987)
- 50) Ally M. R., ASHRAE Trans., **94**, part 2, 631 (1988)
- 51) Ally M. R., Klatt L. N., Zaltash A. and Linkous R. L.,  
J. Chem. Eng. Data, **36**, 209 (1991)
- 52) 吉良 和久、関西大学大学院修士論文、(1992)
- 53) Herold K. E., Radermacher R., Howe L. and Erickson D. C.,  
Int. J. Refrig., **14**, 156 (1991)
- 54) Iyoki S. and Uemura T., ASHRAE Trans., **96**, Part 2, 323 (1990)
- 55) 五十嵐 一男、田尻 耕治、朝比奈 正、小坂 岑雄、平成2年度日本  
太陽エネルギー学会・日本風力エネルギー協会合同研究発表会  
講演論文集、p. 117 (1990)
- 56) 西山 教之、眞井 康、藤倉 菊太郎、東京ガスエネルギー技術研究所  
技報、No. 1, 65 (1991)
- 57) 伊与木 茂樹、植村 正、冷凍、**56**、279 (1981)

- 58) Eisa M. A. R., Diggory P. J. and Holland F. A., Int. J. Energy  
Res., **12**, 459 (1988)
- 59) 伊与木 茂樹、越山 英樹、植村 正、冷凍、**58**、239 (1983)
- 60) Iizuka H., Nagamatsuya K., Takahashi K., Kuroda J. and  
Takigawa T., Heat Pumps, Solving Energy and Environmental  
Challenges, Pergamon Press, p. 565 (1990)
- 61) 植村 正、柳場 重男、冷凍、**43**、784 (1968)
- 62) Renz M., Ki Klima Kälte Heizung, **8**, 343 (1980)
- 63) Renz M. and Steimle F., Int. J. Refrig., **4**, 97 (1981)
- 64) Ackermann P., Ki Klima Kälte Heizung, **20**, 22 (1992)
- 65) 植村 正、冷凍、**51**、1027 (1976)
- 66) 柳場 重男、植村 正、冷凍、**44**、720 (1969)
- 67) Renz M., Ki Klima Kälte Heizung, **9**, 411 (1981)
- 68) Aker J. E., Squires R. G. and Albright L. F., ASHRAE Trans.,  
**71**, Part 1, 14 (1965)
- 69) Felli M., Cotana F. and Buratti C., Proceedings of the XVIIIth  
International Congress of Refrigeration, Montreal, Canada,  
p. 639 (1991)
- 70) Iyoki S., Takigawa T. and Uemura T., Int. J. Refrig.,  
**14**, 78 (1991)
- 71) 植村 正、冷凍、**50**、95 (1975)
- 72) 植村 正、冷凍、**50**、89 (1975)
- 73) 伊与木 茂樹、越山 英樹、植村 正、冷凍、**57**、1183 (1982)
- 74) Lee H., Hong Y., Won S. and Chung H., J. Chem. Thermodyn.,  
**23**, 739 (1991)
- 75) Iyoki S., Nakanishi M., Yoshida H., Okuda T. and Uemura T.,  
Int. J. Refrig., **16**, 274 (1993)

## 第2章 物理的性質の測定

第4章以後に述べる多くの作動媒体+吸収剤系の物理的性質の測定については、同様な方法を用いて測定したので、ここでは $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系と $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系を主としてとりあげてみる。

### 第1節 試薬

本研究で使用した試薬のうちLiBrは、本荘ケミカル(株)製の特別に精製された高純度の高濃度水溶液を、 $\text{ZnCl}_2$ と $\text{CaBr}_2$ は、和光純薬工業(株)製の特級品(純度99.0 wt%以上)を用いた。 $\text{H}_2\text{O}$ 系に用いたLiBr水溶液の分析結果は、以下の通りである。

濃度: 54.9 wt%、Ca: 0.0035 wt%、Mg: 0.000012 wt%、  
Cl: 0.025 wt%、 $\text{SO}_4$ : 0.0016 wt%、pH: 7.2

$\text{CH}_3\text{OH}$ 系に用いたLiBr水溶液の分析結果は、以下の通りである。

濃度: 55.0 wt%、Ca: 0.0008 wt%、Na: 0.0005 wt%、  
 $\text{SO}_4$ : 0.001 wt%、pH: 7.0

$\text{ZnCl}_2$ と $\text{CaBr}_2$ の主な不純物は水である。 $\text{ZnCl}_2$ の水以外の不純物は $\text{SO}_4$ (0.005 wt%)、Pb(0.005 wt%)及びFe(0.001 wt%)である。 $\text{CaBr}_2$ の水以外の不純物は $\text{SO}_4$ (0.005 wt%)、Pb(0.001 wt%)及びFe(0.0005 wt%)である。 $\text{CH}_3\text{OH}$ は、和光純薬工業(株)製の特級品(純度99.6%以上)を用いた。 $\text{CH}_3\text{OH}$ の主な不純物は水である。 $\text{CH}_3\text{OH}$ は、マクマホンパッキングを充填した1.2 mの精留塔で精製した。

( $\text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ )水溶液及び $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 溶液中の吸収剤濃度は、それぞれ吸着指示薬としてジクロロフルオレスセインを用いるFajans法<sup>1)</sup>と指示薬としてエリオクロムブラック Tを用いるキレート滴定法<sup>2)</sup>で決定した。吸収剤濃度の測定には、10 mlのマイクロピュレットを使用した。試料の秤量には、直示天秤(秤量200 g、感量1 mg)を用いた。

### 第2節 最適混合比

$\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系の吸収剤の最適混合比は、次のように決定した。まず、 $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系のLiBrと $\text{ZnCl}_2$ との最適混合比は、供試溶液中のLiBrと $\text{ZnCl}_2$ との重量混合比を変化させ、吸収剤濃度一定での各混合比における晶析温度を測定することによって決定した。その結果、晶析温度はLiBrと $\text{ZnCl}_2$ との重量混合比が1.0:1.0のとき最低となり、等重量一定の混合割合を最適混合比とした<sup>3)</sup>。次に、LiBr、 $\text{ZnCl}_2$ 及び $\text{CaBr}_2$ の最適混合比は、供試溶液中のLiBrと $\text{ZnCl}_2$ を等重量一定にしておき、これに加える $\text{CaBr}_2$ の混合比を変化させ、吸収剤濃度一定での各混合比における晶析温度を測定することによって決定した。種々の混合比に対する晶析温度の関係を図2-1に示す。その結果、LiBr、 $\text{ZnCl}_2$ 及び $\text{CaBr}_2$ の最適混合比は、それぞれ1.0:1.0:0.13の重量比であることがわかった。

一方、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系のLiBrと $\text{ZnCl}_2$ との最適混合比は、供試溶液中のLiBrと $\text{ZnCl}_2$ との重量混合比を変化させ、吸収剤濃度一定での各混合比における晶析温度を測定することによって決定した。種々の混合比に対する晶析温度の関係を図2-2に示す。その結果、LiBrと $\text{ZnCl}_2$ との最適混合比は、それぞれ1.0:1.0の重量比であることがわかった。

### 第3節 密度の測定

密度の測定は、内径約1 mmの毛細管を有する内容積50  $\text{cm}^3$ のゲーリュサック型ピクノメーターを用いて行った。ピクノメーターを乾燥させ、秤量した後、そのピクノメーターに2回蒸留し、脱気した純水あるいは所定の吸収剤濃度の供試溶液を満たし、あらかじめ測定温度に保たれた恒温槽中に静置する。温度平衡に到達させた後、恒温槽より取り出し、再び秤量して密度を決定した。温度の測定には、標準温度計を使用した。ピクノメーターの正確な内容積の測定は、正確な密度がわかっている純水<sup>4)</sup>を用いて行った。ピクノメーターの内容積の測定は、各温度に対して10回繰り返して行い、平均値を求めた。供試溶液の密度は、各設定温度に対して5回の測定を行い、平均値を求めた。繰り返し実験での密度の誤差は、0.01%以下であった。

$\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系の測定濃度範囲は、29.8 wt%から75.5 wt%、

温度範囲は283.15 Kから353.15 Kであった。得られた測定結果を表 2-1に示す。一方、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系の測定濃度範囲は、10.3 wt%から66.0 wt%、温度範囲は283.15 Kから353.15 Kであった。得られた測定結果を表 2-2に示す。

#### 第4節 粘度の測定

粘度の測定は、オストワルド型粘度計を用いて行った。2回蒸留し、脱気した純水あるいは所定の吸収剤濃度の供試溶液をピペットで正確に10 ml 粘度計に入れた後、あらかじめ所定の温度に保たれた恒温槽中に垂直に静置する。温度平衡に到達させた後、液体が流下する時間を $\pm 0.01$  秒の精度を有するストップウォッチで計測する。温度の測定には、標準温度計を使用した。供試溶液の粘度は、次式で求めた。

$$\eta = \eta_w t \rho / t_w \rho_w \quad (2-1)$$

ここで、 $\eta$ は供試溶液の粘度 (Pa·s) を、 $\eta_w$ は純水の粘度 (Pa·s) を、 $t$ は供試溶液の流下時間 (s) を、 $t_w$ は純水の流下時間 (s) を、 $\rho$ は供試溶液の密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) を、 $\rho_w$ は純水の密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) をそれぞれ示す。純水と供試溶液の粘度は、各温度に対して再現性を確かめるために、5回繰り返して行い、平均値を求めた。繰り返し実験での粘度の誤差は、0.1 %以下であった。供試溶液の密度は、本実験で得られた表 2-1及び表 2-2に示す測定値を用いた。純水の密度は、化学便覧の値<sup>4)</sup>を用いた。

$\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系の測定濃度範囲は、29.8 wt%から75.5 wt%、温度範囲は283.15 Kから353.15 Kであった。得られた測定結果を表 2-3に示す。一方、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系の測定濃度範囲は、10.3 wt%から66.0 wt%、温度範囲は283.15 Kから353.15 Kであった。得られた測定結果を表 2-4に示す。

#### 第5節 溶解度の測定

溶解度は、Boryta<sup>5)</sup>が測定に用いている装置を採用し測定した。温度の測定には、標準温度計を使用した。最適混合比での所定の吸収剤濃度の供試溶液 ( $700 \text{ cm}^3$ ) を試料容器に入れ、結晶を完全に溶かした後、晶析温度よりも

約5 K高い温度で攪拌しながら10分間に約1 Kの速度で徐々に温度を降下させ、結晶が析出したときの温度を測定する。温度を上昇させて結晶を完全に溶解させた状態で試料採取管より試料を採取し、吸収剤濃度を測定して、溶解度を決定した。ここで、採用した実験装置と実験方法の精度を確かめるため、種々の温度で $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}$ 系<sup>5, 6)</sup>を用いて晶析温度を調べた。測定値と文献値との相対誤差は、1 %以下であった。

$\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系の測定温度範囲は、280.25 Kから455.25 Kであった。得られた測定結果を図 2-3に示す。この系の溶解度は得られた測定結果を用いて、変曲点を境にして二つの温度範囲に分け、最小二乗法により次に示す実験式を作成した。

$$280.25 \text{ K} \leq T \leq 288.75 \text{ K} \\ X_1 = 1429.9 - 9.826 T + 1.783 \times 10^{-2} T^2 \quad (2-2)$$

$$288.75 \text{ K} < T \leq 455.25 \text{ K} \\ X_1 = 88.8 - 7.655 \times 10^{-2} T + 1.479 \times 10^{-4} T^2 \quad (2-3)$$

ここで、 $X_1$ は吸収剤濃度 (wt%) を、 $T$ は温度 (K) をそれぞれ示す。測定値と式 (2-2)、(2-3) より求めた計算値との最大偏差は0.15 %、平均偏差は0.05 %であった。一方、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系の測定温度範囲は、265.85 Kから343.35 Kであった。得られた測定結果を表 2-5に示す。図 2-4に温度と吸収剤濃度との関係を示す。この系の溶解度は得られた測定結果を用いて、変曲点を境にして二つの温度範囲に分け、最小二乗法により次に示す実験式を作成した。

$$265.85 \text{ K} \leq T < 296.75 \text{ K} \\ X_1 = 97.18 - 2.800 \times 10^{-1} T + 6.117 \times 10^{-4} T^2 \quad (2-4)$$

$$296.75 \text{ K} \leq T \leq 343.35 \text{ K} \\ X_1 = 88.8 - 7.655 \times 10^{-2} T + 1.479 \times 10^{-4} T^2 \quad (2-5)$$

ここで、 $X_1$ は吸収剤濃度 (wt%) を、 $T$ は温度 (K) をそれぞれ示す。測定値

と式(2-4)、(2-5)より求めた計算値との最大偏差は0.41%、平均偏差は0.18%であった。

#### 第6節 蒸気圧の測定

H<sub>2</sub>O系溶液の中温域の蒸気圧測定は、沸点法によって行った。中温域蒸気圧の測定装置を図2-5に示す。実験装置は主にバイレックスガラス製の試料容器、恒温槽及びU字管マンオメーターより成り立っている。圧力の測定は、U字管水銀マンオメーターで行った。マンオメーター中の水銀の高さは、0.05 mmの精度を有するカセットメーターで測定した。温度の測定には、標準温度計を使用した。所定の吸収剤濃度の供試溶液(300 cm<sup>3</sup>)を試料容器に入れ、恒温槽を測定温度に保ちながら装置内の圧力を漸次減少させ、沸点近傍まで近づけ平衡温度に到達させる。試料液面より定常的に気泡の発生するときの水銀マンオメーターの高さをカセットメーターで読み取り、フォルトン気圧計で求めた大気圧との差より供試溶液の蒸気圧を測定した。実験装置と実験方法の精度を調べるために、純水を用いて、種々の温度での蒸気圧を測定した。その結果、測定値と文献値<sup>7)</sup>とは良く一致し、最大偏差は0.3%以内であった。

CH<sub>3</sub>OH系溶液の中温域の蒸気圧測定は、静止法によって行った。中温域蒸気圧の測定装置を図2-6に示す。実験装置は主にバイレックスガラス製の試料容器、恒温槽及びU字管マンオメーターより成り立っている。圧力の測定は、U字管水銀マンオメーターで行った。マンオメーター中の水銀の高さは、0.05 mmの精度を有するカセットメーターで測定した。温度の測定には、標準温度計を使用した。試料容器とマンオメーターとの間のガラス管内でCH<sub>3</sub>OH蒸気が凝縮しないように、ガラスウールでおおったニクロム線を用いて加熱し、常に測定温度に保って実験を行った。また、水銀マンオメーターも空気恒温槽を用いて測定温度に保った。所定の吸収剤濃度の供試溶液(300 cm<sup>3</sup>)を試料容器に入れ、恒温槽を測定温度に保ち、装置内の空気をCH<sub>3</sub>OH蒸気で完全に置換した後、長時間放置して平衡温度に到達させ、その時の水銀マンオメーターの高さをカセットメーターで読み取り、フォルトン気圧計で求めた大気圧との差より供試溶液の蒸気圧を測定した。実験装置と実験方法の精度を調べるために、純粋のメタノールを用いて、種々の温度での蒸気圧を測定した。その結果、測定値と文献値<sup>8)</sup>と

は良く一致し、最大偏差は0.4%以内であった。

中温域の蒸気圧の測定装置では、高濃度・低温域における蒸気圧を精度良く測定することができないので、高濃度・低温域における蒸気圧を松田ら<sup>9)</sup>によって行われた静止法で測定した。低温域における蒸気圧(2800 Pa以下)は、吸収式冷凍機及びヒートポンプの吸収器の性能解析や設計を行う場合に必要となる重要な基礎的データのの一つである。低温域蒸気圧の測定装置を図2-7に示す。この装置は、主にバイレックスガラス製の試料容器(500 cm<sup>3</sup>)、バッファータンク(5000 cm<sup>3</sup>)、恒温槽、二つのトラップ、二つの真空ポンプ及びU字管マンオメーターより成り立っている。バッファータンクの体積は、次式で決定した。

$$V = v \theta / b P_{\min} = (6.7 \times 1800) / (0.03 \times 67) = 6000 \text{ cm}^3 \quad (2-6)$$

ここで、Vは装置の体積(cm<sup>3</sup>)、vは単位時間当りに装置に漏れ込む空気流量(6.7 cm<sup>3</sup>·Pa/s)、 $\theta$ は測定時間(1800 s)、bは洩れによる許容圧力上昇(3%)及びP<sub>min</sub>は最小測定圧力(67 Pa)である。従って、バッファータンクの体積(5000 cm<sup>3</sup>)は、試料容器と接続のガラス管部分の体積を考慮して決定した。恒温槽は、±0.03 K以内で制御した。試料容器内の温度は、標準温度計で測定した。圧力の測定は、U字管マンオメーターで行った。U字管マンオメーターの封液は、水銀と313.15 Kでの密度が1034 kg/m<sup>3</sup>であるフタル酸イソブチルを用いた。666 Pa以下の圧力はU字管フタル酸イソブチルマンオメーターを、666 Pa以上の圧力はU字管水銀マンオメーターを用いて測定した。水銀あるいはフタル酸イソブチルの高さは、0.01 mmの精度を有する読み取り顕微鏡で測定した。所定の吸収剤濃度の供試溶液(250 cm<sup>3</sup>)を試料容器に入れ、装置内の空気を真空ポンプで除去する。溶液を攪拌しながら温度平衡に到達させる。温度平衡に到達させた後、溶液の温度と圧力を測定する。温度と圧力は、再現性を確かめるために5分間隔で3回測定した。供試溶液の吸収剤濃度は、蒸気圧測定後決定した。実験装置と実験方法の精度を調べるために、純水<sup>7)</sup>とn-ブチルアルコール<sup>10)</sup>の種々の温度での蒸気圧を測定した。その結果、測定値は文献

値と良く一致し、平均偏差は0.6 %以下であった。

高温域における蒸気圧データは、第二種吸収式ヒートポンプの性能、特性に関するシミュレーション研究や設計を行うために必要である。従来、高温域における蒸気圧データが必要とされながら測定がなされていなくて、中温域における蒸気圧のデータを外挿して第二種吸収式ヒートポンプの研究や設計が行われてきた。そこで、本研究では高温域における正確な蒸気圧データを得るために、高温域での測定に適する装置で実験を行った。高温域蒸気圧の測定装置を図 2-8 に示す。実験装置は、主にパイレックスガラス製の耐圧試料容器（耐圧 1 MPa、300 cm<sup>3</sup>）、デジタル圧力計、恒温槽、攪拌器及び安全弁より成り立っている。装置は試料容器のみがガラス製で、その他の部分はステンレス製である。恒温槽中の試料容器からデジタル圧力計に至るステンレス製の接続パイプ内での水蒸気の凝縮を防ぐために、ガラスウールでおおったニクロム線で加熱し、常に測定温度に保った。圧力は、測定範囲 0-700 kPa、フルスケールの 0.01 % の精度を有する東京航空計器（株）製のデジタル圧力計（DG-430K 型）で測定した。恒温槽は、±0.03 K 以内で制御した。試料容器内の温度は、銅-コンスタンタン熱電対で横河電気（株）製の精密級直流電位差計（2723 型）を用いて測定した。所定の吸収剤濃度の供試溶液（200 cm<sup>3</sup>）を試料容器に入れ、テフロン製の O-リングでシールした。供試溶液は過熱を防ぐために、よく攪拌し温度平衡に到達させる。供試溶液の蒸気圧は、沸点法で測定した。吸収剤濃度は、蒸気圧測定後分析した。実験装置と実験方法の精度を調べるために、純水の蒸気圧を 373.15 K から 393.15 K の範囲で測定した。その結果、測定値は文献値<sup>7)</sup>と良く一致し、最大偏差は 0.87 %、平均偏差は 0.39 % であった。

従来、H<sub>2</sub>O + 吸収剤系の蒸気圧測定に際して、測定者によって測定結果に差のあることが指摘されていた。例えば、吸収式冷凍機およびヒートポンプの作動媒体 + 吸収剤系としてよく用いられている H<sub>2</sub>O + LiBr 系については、表 2-6 に示すように植村ら<sup>9)</sup>、Pennington<sup>11)</sup>、Boryta ら<sup>12)</sup>、松田ら<sup>9)</sup>によって得られた蒸気圧の値には、偏差の大きいことがわかる。そこで、H<sub>2</sub>O + LiBr 系について高温域の蒸気圧測定装置を用いて、吸収剤濃度 38.9 wt% から 70.3 wt%、

温度範囲 367.05 K から 454.85 K で測定した<sup>13)</sup>。得られた測定結果を表 2-6 に示す。実験によって得られた測定結果を図 2-9 に示す。植村ら、Pennington、松田らは、H<sub>2</sub>O + LiBr 系の蒸気圧を次の式によって表した。

$$\log p = \sum_{n=0}^2 A_n X^n + \frac{1}{T} \sum_{n=0}^2 B_n X^n + \frac{1}{T^2} \sum_{n=0}^2 C_n X^n \quad (2-7)$$

ここで、P は蒸気圧 (Pa) を、T は温度 (K) を、X<sub>1</sub> は吸収剤濃度 (wt%) を、A<sub>n</sub>、B<sub>n</sub>、C<sub>n</sub> は定数をそれぞれ示す。式 (2-7) 中の各測定者の定数 A<sub>n</sub>、B<sub>n</sub>、C<sub>n</sub> の値を表 2-7 に示す。植村らは、吸収剤濃度範囲 22.8 wt% から 64.5 wt%、温度範囲 293.15 K から 433.15 K で測定した。Pennington は、吸収剤濃度 50.0 wt% から 61.1 wt% の範囲にわたって大気圧下、303.56 K で測定した。松田らは、吸収剤濃度範囲 44.4 wt% から 57.8 wt%、温度範囲 273.25 K から 345.65 K で測定した。Boryta らは、吸収剤濃度範囲 40.4 wt% から 70.3 wt%、温度範囲 273.15 K から 448.23 K で測定した。Boryta らは、得られた測定結果を次の式で示した。

$$\log p_{(\text{soln})} = B \log p_{(\text{water})} + C \quad (2-8)$$

ここで、P<sub>(soln)</sub> は溶液の蒸気圧を、P<sub>(water)</sub> は水の蒸気圧を、B、C は定数をそれぞれ示す。式 (2-8) 中の定数 B、C の値は文献<sup>12)</sup>の中に示されている。高温域の蒸気圧測定装置を用いて測定された蒸気圧データを植村ら、Pennington、Boryta らのデータ及び、松田らによって低温域あるいは中温域で得られた蒸気圧の外挿値と比較した。測定結果と植村ら、Pennington、Boryta ら、松田らの式 (2-7)、(2-8) からの外挿値との平均偏差はそれぞれ 2.33 %、9.89 %、4.31 %、33.97 % であった。松田らによって得られた蒸気圧データは、本研究での蒸気圧値とかなりの不一致を示した。これは、松田らの低温域 (273.25-345.65 K) での実験データをかなりの高温まで外挿したためである。しかしながら、植村らと Boryta らの式によって与えられる蒸気圧は、広い温度範囲にわたって本研究での値と良く一致している。

また、3名の異なる測定者、三つの異なる装置及び方法を用いて、低温域、中温域及び高温域の三つの領域の蒸気圧の測定を行い、その結果、一つのCox線図上に非常に小さな偏差範囲内に収まることが示されている。例えば、 $H_2O + LiCl + LiNO_3$  (混合比  $LiCl : LiNO_3 = 2.8 : 1$  モル) 系については、三つの異なる実験装置及び実験方法で低温域、中温域、高温域の三つの領域における蒸気圧の測定を行った<sup>14)</sup>。まず、 $H_2O + LiCl + LiNO_3$ 系の低温域蒸気圧の測定濃度範囲は20.1 wt%から50.6 wt%、温度範囲は274.15 Kから328.15 Kであった。得られた測定結果を表 2-8に示す。実験によって得られた測定結果をCox線図上にプロットすると吸収剤濃度をパラメーターとする直線群が得られたので、この系の低温域における蒸気圧を最小二乗法により、式(2-9)で示されるAntoine式でまとめた。なお、得られた測定結果の一部をCox線図上にプロットしたのが図 2-10である。

$$\log p = \sum_{n=0}^4 A_n X_1^n + [1000/(T-43.15)] \sum_{n=0}^4 B_n X_1^n \quad (2-9)$$

ここで、Pは蒸気圧(Pa)を、Tは温度(K)を、 $X_1$ は吸収剤濃度(wt%)を、 $A_n$ 、 $B_n$ は定数をそれぞれ示す。式(2-9)中の定数 $A_n$ 、 $B_n$ の値を表 2-9に示す。測定値と式(2-9)からの計算値との平均偏差は0.26%であった。

次に、 $H_2O + LiCl + LiNO_3$ 系の中温域蒸気圧の測定濃度範囲は10.1 wt%から63.4 wt%、温度範囲は310.95 Kから422.65 Kであった。得られた測定結果を表 2-10に示す。実験によって得られた測定結果をCox線図上にプロットすると吸収剤濃度をパラメーターとする直線群が得られたので、この系の中温域における蒸気圧を最小二乗法により、式(2-10)で示されるAntoine式でまとめた。なお、得られた測定結果の一部をCox線図上にプロットしたのが図 2-11である。

$$\log p = \sum_{n=0}^6 A_n X_1^n + [1000/(T-43.15)] \sum_{n=0}^6 B_n X_1^n \quad (2-10)$$

ここで、Pは蒸気圧(Pa)を、Tは温度(K)を、 $X_1$ は吸収剤濃度(wt%)を、 $A_n$ 、 $B_n$ は定数をそれぞれ示す。式(2-10)中の定数 $A_n$ 、 $B_n$ の値を表 2-9に

示す。測定値と式(2-10)からの計算値との平均偏差は0.54%であった。

さらに、 $H_2O + LiCl + LiNO_3$ 系の中温域蒸気圧の測定濃度範囲は10.3 wt%から62.1 wt%、温度範囲は372.95 Kから463.15 Kであった。得られた測定結果を表 2-11に示す。実験によって得られた測定結果をCox線図上にプロットすると吸収剤濃度をパラメーターとする直線群が得られたので、この系の中温域における蒸気圧を最小二乗法により、式(2-11)で示されるAntoine式でまとめた。なお、得られた測定結果の一部をCox線図上にプロットしたのが図 2-12である。

$$\log p = \sum_{n=0}^6 A_n X_1^n + [1000/(T-43.15)] \sum_{n=0}^6 B_n X_1^n \quad (2-11)$$

ここで、Pは蒸気圧(Pa)を、Tは温度(K)を、 $X_1$ は吸収剤濃度(wt%)を、 $A_n$ 、 $B_n$ は定数をそれぞれ示す。式(2-11)中の定数 $A_n$ 、 $B_n$ の値を表 2-9に示す。測定値と式(2-11)からの計算値との平均偏差は0.43%であった。

$H_2O + LiCl + LiNO_3$ 系の低温域、中温域、高温域の三つの領域における蒸気圧の比較プロットを吸収剤濃度10 wt%、30 wt%、50 wt%について図 2-13に示す。低温域、中温域、高温域における実験結果と計算値との偏差を図 2-14に示す。図 2-14より、式(2-9)、(2-10)、(2-11)からの計算値と測定値との偏差は±1.0%以内で良く一致している。また、一定の吸収剤濃度において三つの異なる方法で測定したデータを用いて作成した式(2-9)、(2-10)、(2-11)からの計算値は、一つのCox線図上に非常に小さな偏差範囲内に収まっていることがわかる。

$H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$ 系の中温域蒸気圧の測定濃度範囲は9.9 wt%から78.8 wt%、温度範囲は318.35 Kから443.35 Kであった。実験によって得られた測定結果をCox線図上にプロットすると吸収剤濃度をパラメーターとする直線群が得られたので、この系の蒸気圧を最小二乗法により、式(2-12)で示されるAntoine式でまとめた。なお、得られた測定結果をCox線図上にプロットしたのが図 2-15である。

$$\log p = \sum_{n=0}^6 A_n X_1^n + [1000/(T-43.15)] \sum_{n=0}^6 B_n X_1^n \quad (2-12)$$

ここで、Pは蒸気圧 (Pa) を、Tは温度 (K) を、X<sub>1</sub>は吸収剤濃度 (wt%) を、A<sub>n</sub>、B<sub>n</sub>は定数をそれぞれ示す。式(2-12)中の定数A<sub>n</sub>、B<sub>n</sub>の値を表2-12に示す。測定値と式(2-12)からの計算値との最大偏差は0.87%、平均偏差は0.38%であった。一方、CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系の中温域蒸気圧の測定濃度範囲は8.1 wt%から66.4 wt%、温度範囲は273.35 Kから391.25 Kであった。得られた測定結果を表2-13に示す。実験によって得られた測定結果をCox線図上にプロットすると吸収剤濃度をパラメーターとする直線群が得られたので、この系の蒸気圧を最小二乗法により、式(2-13)で示されるAntoine式でまとめた。なお、得られた測定結果の一部をCox線図上にプロットしたのが図2-16である。

$$\log p = \sum_{n=0}^6 A_n X_1^n + [1000/(T-43.15)] \sum_{n=0}^6 B_n X_1^n \quad (2-13)$$

ここで、Pは蒸気圧 (Pa) を、Tは温度 (K) を、X<sub>1</sub>は吸収剤濃度 (wt%) を、A<sub>n</sub>、B<sub>n</sub>は定数をそれぞれ示す。式(2-13)中の定数A<sub>n</sub>、B<sub>n</sub>の値を表2-14に示す。測定値と式(2-13)からの計算値との最大偏差は0.88%、平均偏差は0.35%であった。

#### 参考文献

- 1) 高木 誠司、定量分析の実験と計算 2. 容量分析法改訂版 (共立出版)、p. 259 (1976)
- 2) 上野 景平、キレート滴定法 (南江堂)、p. 277 (1976)
- 3) 伊与木 茂樹、植村 正、昭和57年度日本冷凍協会学術講演会講演論文集、p. 17 (1982)
- 4) 日本化学会編、化学便覧 II (丸善)、p. 1 (1984)
- 5) Boryta D. A., J. Chem. Eng. Data, 15, 142 (1970)
- 6) Uemura T. and Hasaba S., Technol. Rep. Kansai Univ., 6, 31 (1964)
- 7) 日本機械学会編、蒸気表、p. 1 (1980)
- 8) 日本化学会編、化学便覧 II (丸善)、p. 707 (1984)
- 9) 松田 晃、宗像 健、吉丸 拓司、久原 哲滋、瀧 博司、化学工学論文集、6, 119 (1980)
- 10) Timmermans J., Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier, p. 319 (1965)
- 11) Pennington W., Refrig. Eng., 63, 57 (1955)
- 12) Boryta D. A., Maas A. J., and Grant C. B., J. Chem. Eng. Data, 20, 316 (1975)
- 13) Iyoki S. and Uemura T., Int. J. Refrig., 12, 278 (1989)
- 14) Iyoki S., Kuriyama Y., Tanaka H., Kira K., Okabe T., and Uemura T., J. Chem. Thermodyn., 25, 569 (1993)



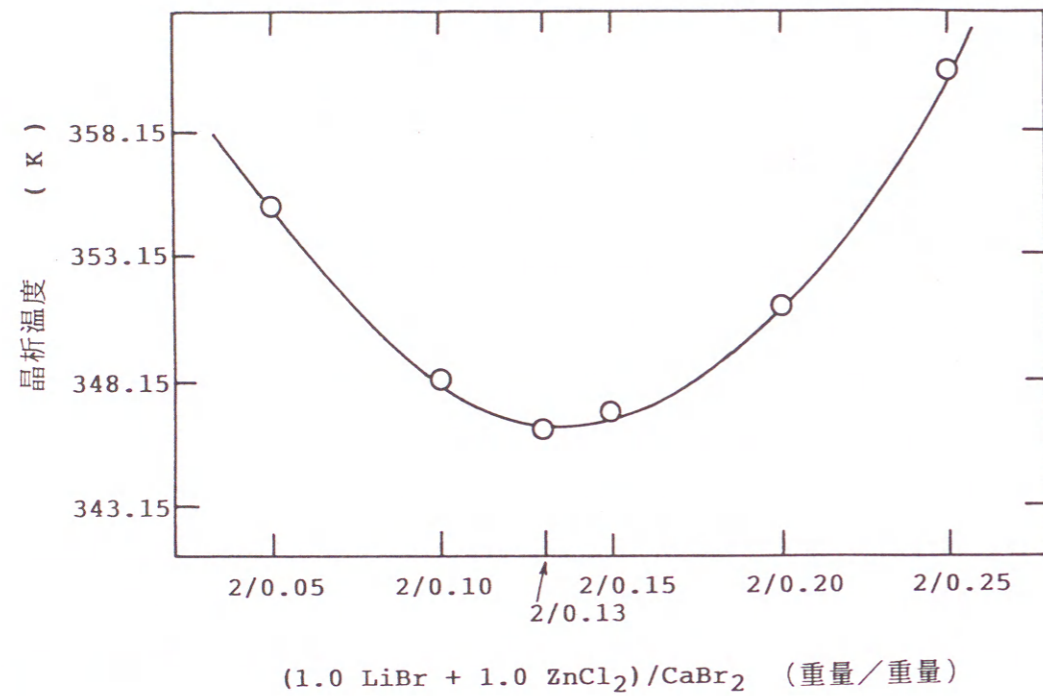


図 2-1 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系の混合比と晶析温度との関係 (吸収剤濃度 80 wt%)

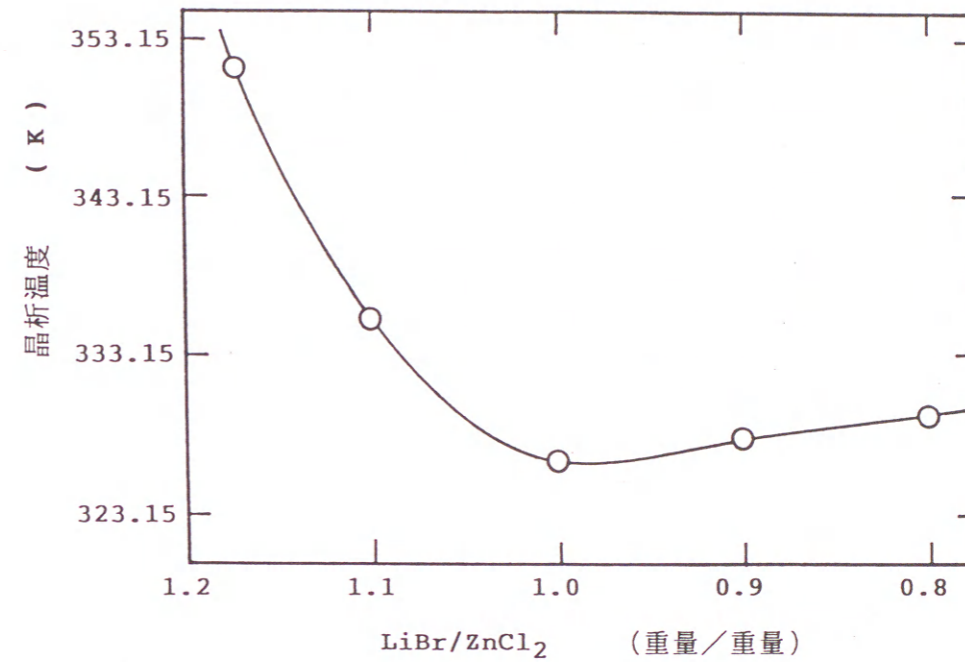


図 2-2 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系の混合比と晶析温度との関係 (吸収剤濃度 75.2 wt%)

表 2-1 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系の密度 (kg/m<sup>3</sup>)

温度 (K)	吸収剤濃度 (wt%)					
	29.8	40.2	50.1	59.8	70.7	75.5
283.15	1276	1390	1524	1687	1935	2077
293.15	1270	1383	1517	1679	1926	2065
303.15	1264	1376	1509	1671	1916	2054
313.15	1258	1369	1502	1663	1907	2043
323.15	1251	1362	1494	1655	1898	2032
333.15	1244	1354	1487	1647	1889	2022
343.15	1236	1347	1479	1639	1879	2012
353.15	1228	1339	1471	1631	1870	2002

表 2-2 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系の密度 (kg/m<sup>3</sup>)

温度 (K)	吸収剤濃度 (wt%)						
	10.3	20.3	29.3	40.6	50.3	59.1	66.0
283.15	878	967	1063	1184	1330	1492	1663
293.15	869	958	1054	1176	1322	1484	1655
303.15	860	949	1046	1168	1315	1476	1646
313.15	851	940	1037	1159	1306	1468	1637
323.15	841	931	1028	1151	1298	1460	1628
333.15	832	921	1019	1143	1290	1451	1619
343.15	823	913	1011	1134	1282	1444	1610
353.15					1274	1436	1602

表 2-3 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系の粘度 (mPa·s)

温度 (K)	吸収剤濃度 (wt%)					
	29.8	40.2	50.1	59.8	70.7	75.5
283.15	2.22	2.67	3.49	5.77	21.9	66.7
293.15	1.70	2.05	2.69	4.43	15.9	42.6
303.15	1.35	1.66	2.16	3.53	12.0	29.2
313.15	1.09	1.31	1.75	2.85	9.27	20.9
323.15	0.90	1.10	1.46	2.36	7.40	15.5
333.15	0.76	0.93	1.23	2.00	5.96	12.0
343.15	0.65	0.79	1.05	1.69	4.86	9.37
353.15	0.57	0.69	0.91	1.46	4.03	7.52

表 2-4 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系の粘度 (mPa·s)

温度 (K)	吸収剤濃度 (wt%)						
	10.3	20.3	29.3	40.6	50.3	59.1	66.0
283.15	1.09	1.78	2.97	5.59	13.1	39.8	99.5
293.15	0.92	1.48	2.37	4.48	9.54	26.7	60.4
303.15	0.79	1.24	1.99	3.62	7.19	18.7	39.1
313.15	0.68	1.04	1.66	2.93	5.37	13.1	25.8
323.15	0.59	0.89	1.39	2.43	4.12	9.52	17.7
333.15	0.51	0.75	1.17	2.02	3.19	7.04	12.5
343.15			1.00	1.69	2.51	5.29	9.06
353.15					2.00	4.08	6.75

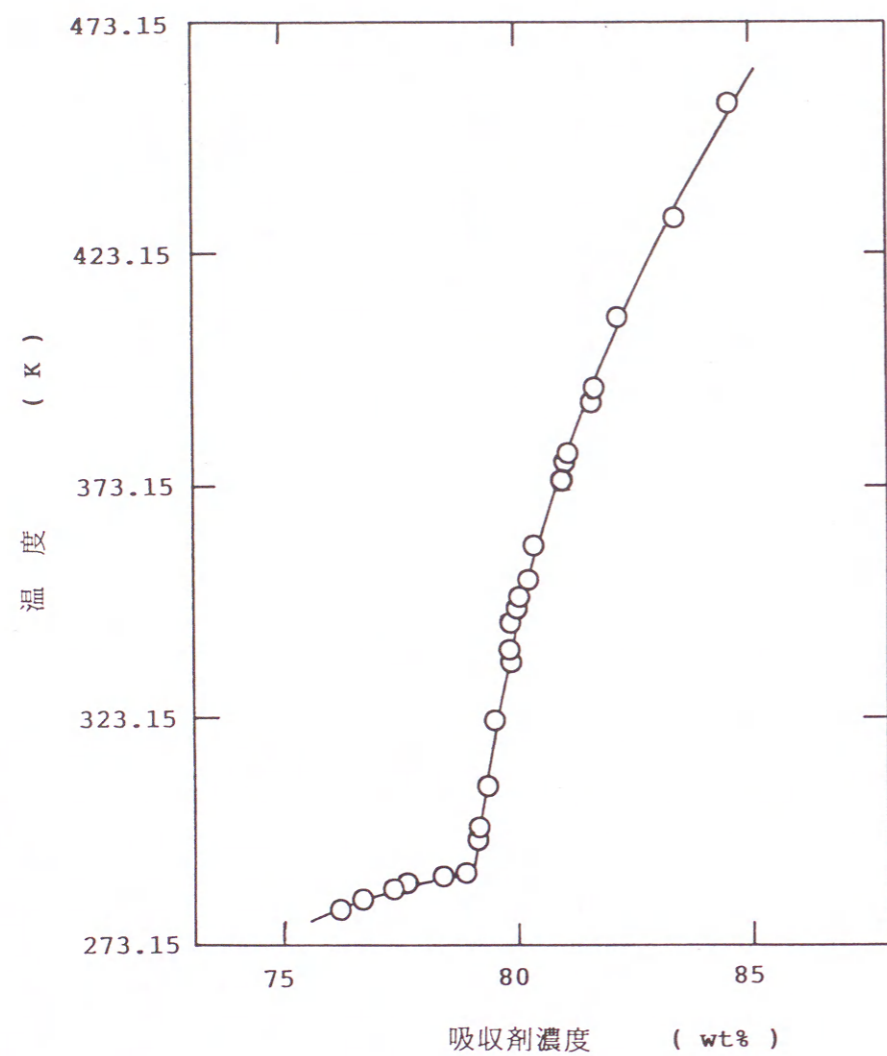


図 2-3 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系の温度-吸収剤濃度線図

表 2-5 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系の溶解度

温度 (K)	吸収剤濃度 (wt%)	溶解度 (g)	温度 (K)	吸収剤濃度 (wt%)	溶解度 (g)
265.85	66.0	194	309.35	71.5	251
274.45	66.4	198	313.05	72.0	257
282.25	66.8	201	314.25	72.5	264
287.35	67.1	204	318.15	73.3	275
296.75	67.9	212	319.45	73.7	280
299.15	68.8	221	323.05	74.4	291
301.55	69.2	225	327.25	75.3	305
302.65	69.6	229	331.95	75.9	315
306.35	70.4	238	337.35	76.4	324
307.25	71.1	246	343.35	76.9	333

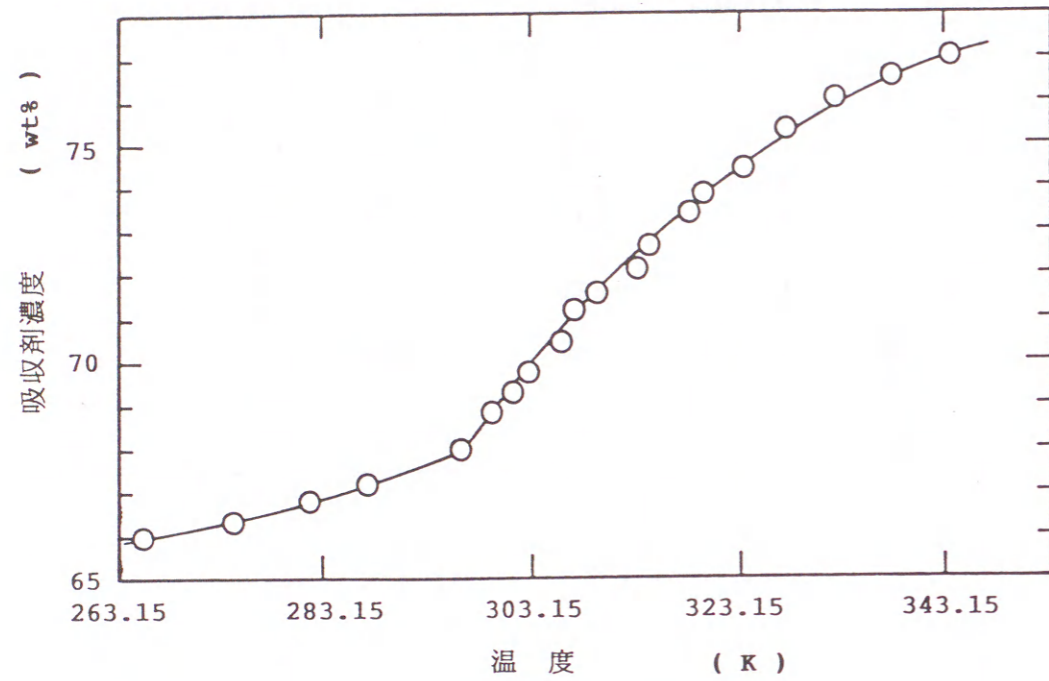
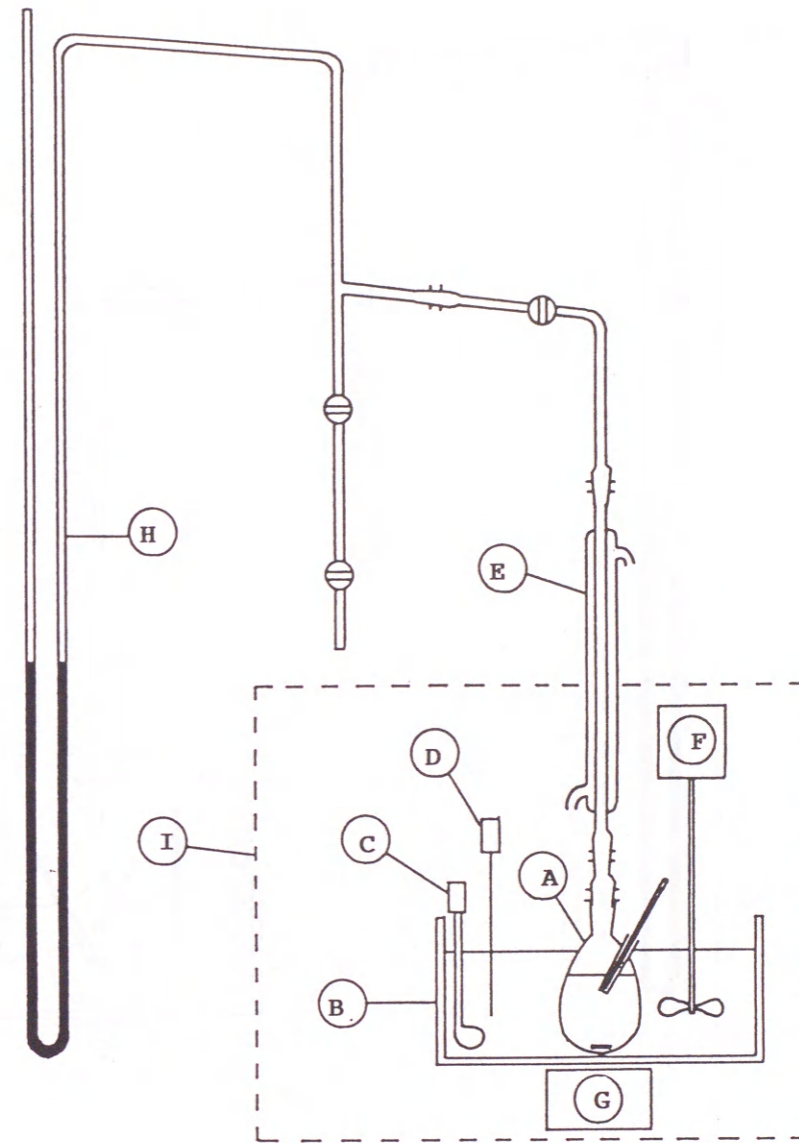
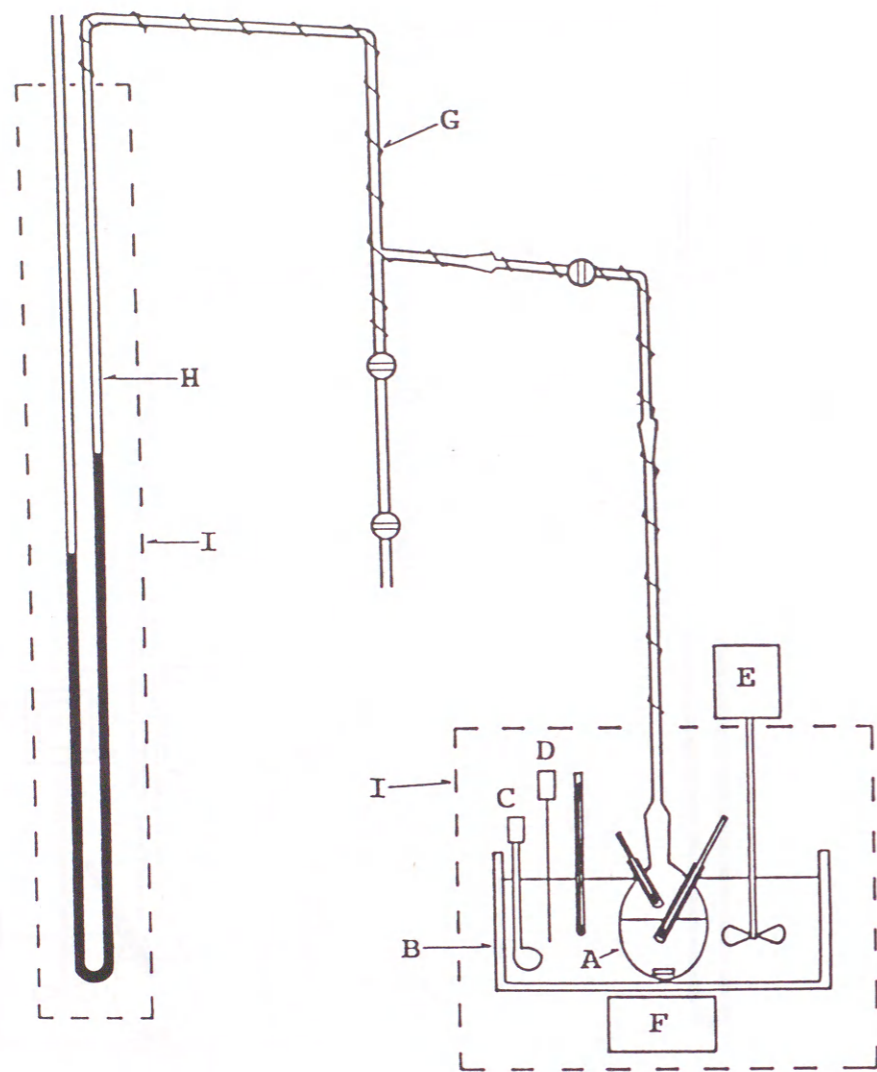


図 2-4  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系の温度-吸収剤濃度線図



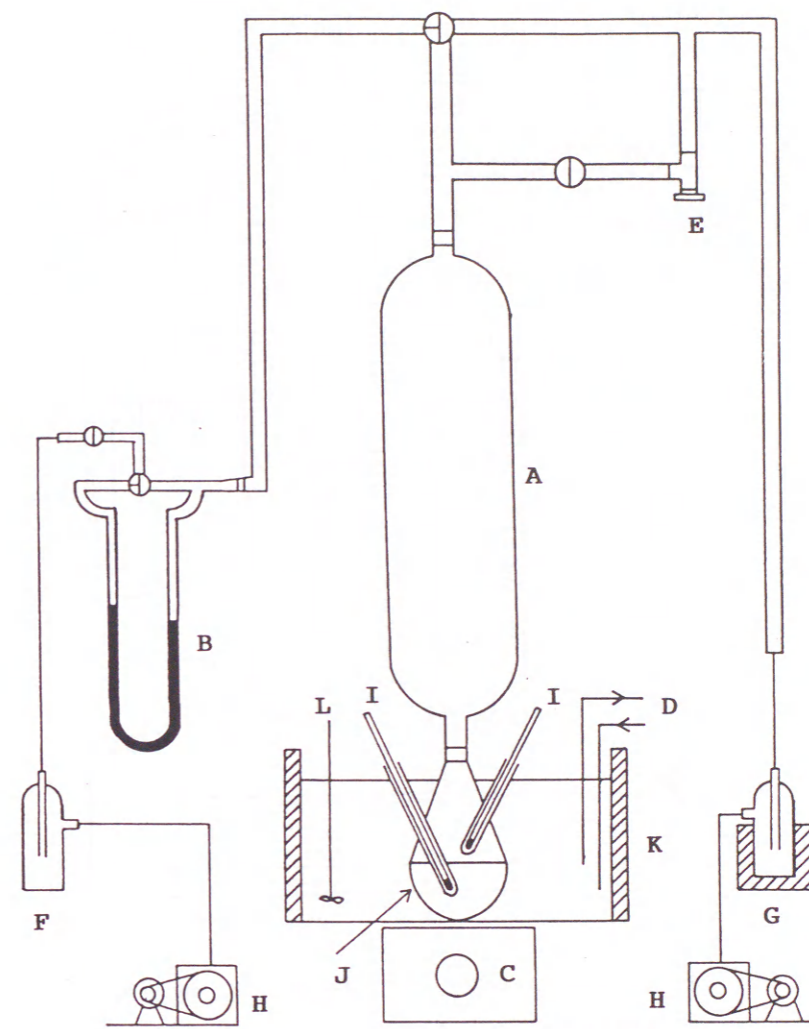
- A 試料容器 B 恒温槽 C ヒーター D 温度調節器  
 E 凝縮器 F 攪拌器 G マグネチックスターラー  
 H 水銀マンノメーター I 空気恒温槽

図 2-5  $\text{H}_2\text{O}$ 系溶液の中温域蒸気圧の測定装置



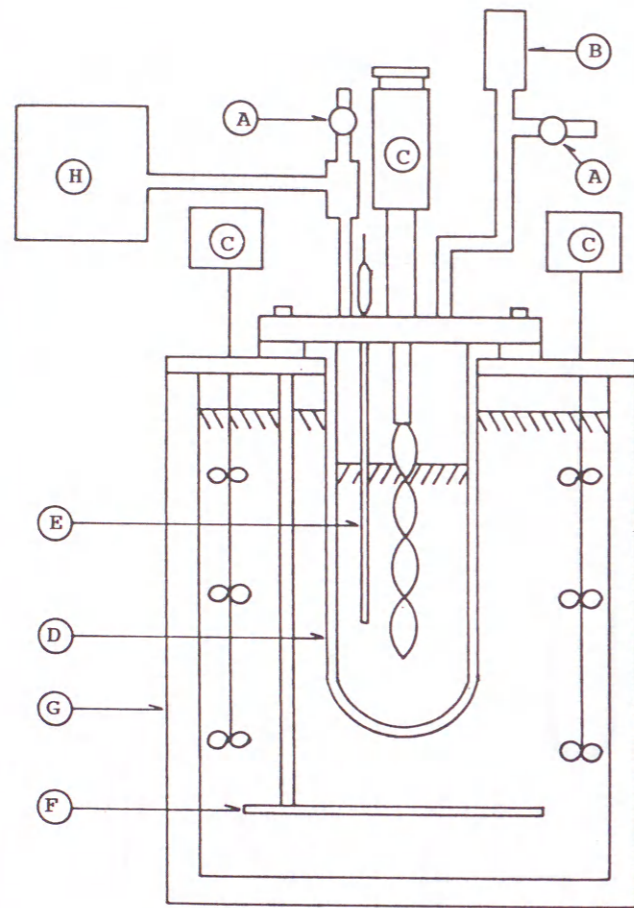
A 試料容器 B 恒温槽 C ヒーター D 温度調節器  
E 攪拌器 F マグネチックスターラー G ニクロム線  
H 水銀マンノメーター I 空気恒温槽

図 2-6 CH<sub>3</sub>OH系溶液の中温域蒸気圧の測定装置



A バッファータンク B マノメーター C マグネチック  
スターラー D クーラント E ニードルバルブ  
F トラップ G コールドトラップ H 真空ポンプ  
I 標準温度計 J 試料容器 K 恒温槽 L 攪拌器

図 2-7 低温域蒸気圧の測定装置

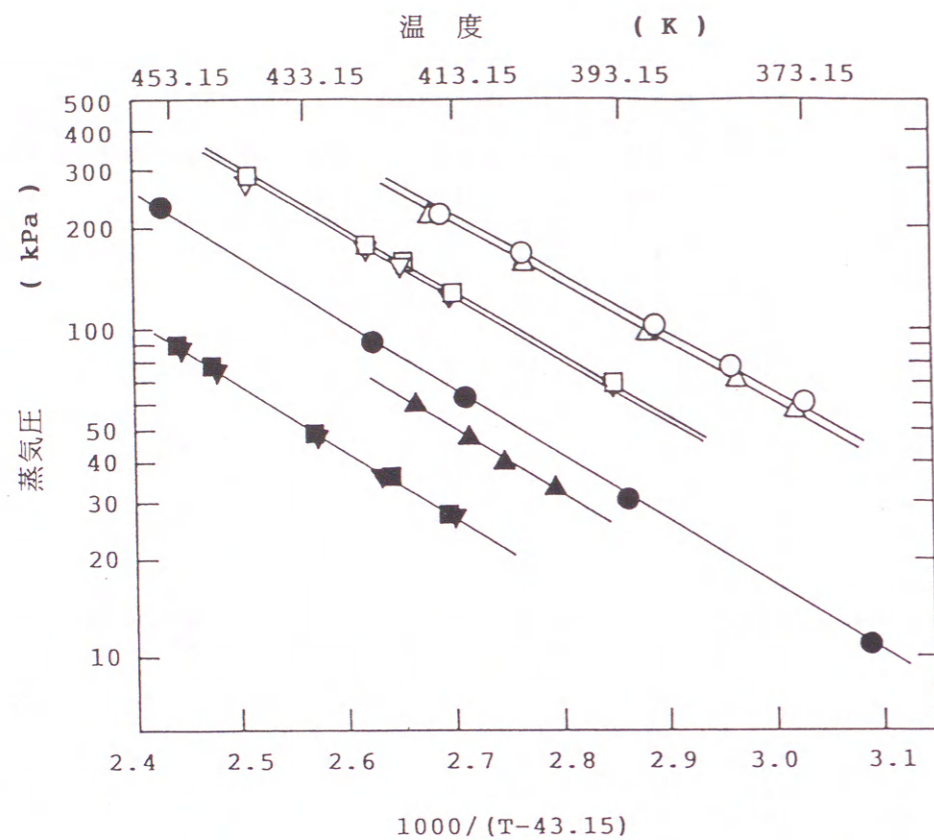


A ニードルバルブ B 安全弁 C 攪拌器  
 D 試料容器 E 熱電対 F ヒーター G 恒温槽  
 H デジタル圧力計

図 2-8 高温域蒸気圧の測定装置

表 2-6 H<sub>2</sub>O + LiBr系の蒸気圧の比較

吸収剤 濃度 (wt%)	温度 (K)	本研究 による 測定値 (kPa)	植村らの 式からの 計算値 (kPa)	Pennington の式からの 偏差 (%)	Pennington の式からの 計算値 (kPa)	Borytaら の式から の偏差 (%)	Borytaら の式から の計算値 (kPa)	松田らの 式からの 偏差 (%)	松田らの 式からの 計算値 (kPa)	偏差 (%)
38.9	373.45	60.09	59.59	0.83	80.13	-33.35	58.24	3.08	38.51	35.91
	381.15	77.51	77.90	-0.50	101.27	-30.65	76.17	1.73	48.62	37.27
	389.15	102.17	101.66	0.50	127.65	-24.94	99.40	2.71	61.26	40.04
	404.85	167.93	164.92	1.79	193.85	-15.44	160.28	4.56	93.04	44.60
	414.95	218.39	220.31	-0.88	248.42	-13.75	212.99	2.47	119.34	45.35
40.7	373.95	56.68	56.29	0.69	71.46	-26.08	56.30	0.67	39.69	29.98
	379.65	69.82	69.00	1.17	85.87	-22.99	68.59	1.76	47.50	31.97
	389.85	97.67	97.27	0.41	116.93	-19.72	96.59	1.11	64.24	34.23
	404.25	157.37	152.07	3.37	174.51	-10.89	151.19	3.93	95.01	39.63
	415.65	221.04	210.83	4.62	233.61	-5.69	209.51	5.22	126.32	42.85
49.8	393.75	69.58	69.21	0.53	70.80	-1.75	68.31	1.83	60.39	13.21
	413.45	128.91	129.14	-0.18	132.83	-3.04	128.32	0.46	107.62	16.52
	419.65	154.76	155.02	-0.17	159.95	-3.35	154.88	-0.08	127.43	17.66
	424.55	177.62	178.03	-0.23	184.22	-3.72	178.31	-0.39	144.85	18.45
	441.25	281.36	278.81	0.91	292.07	-3.81	282.21	-0.30	219.30	22.06
50.0	393.75	69.78	68.15	2.34	69.53	0.36	69.11	0.96	59.63	14.55
	413.75	129.29	128.85	0.34	132.33	-2.35	129.05	0.19	107.64	16.75
	420.05	154.82	154.93	-0.07	159.66	-3.13	154.85	-0.02	127.68	17.53
	424.65	171.68	176.67	-2.91	182.61	-6.37	176.14	-2.60	144.20	16.01
	441.55	269.52	277.74	-3.05	290.91	-7.94	277.79	-3.07	219.22	18.66
59.9	367.05	10.74	11.58	-7.82	11.00	-2.42	10.74	0	9.64	10.24
	392.55	30.73	32.24	-4.91	30.54	0.62	30.31	1.37	25.59	16.73
	412.35	62.51	63.86	-2.16	61.18	2.13	60.08	3.89	49.43	20.92
	423.95	92.29	91.83	0.50	88.94	3.63	87.11	5.61	70.29	23.84
	454.85	234.49	216.19	7.80	217.92	7.07	213.28	9.05	162.29	30.79
63.4	400.95	32.58	32.64	-0.18	30.70	5.77	30.30	7.00	22.41	31.22
	407.25	39.84	40.76	-2.31	38.32	3.82	37.89	4.89	27.82	30.17
	411.45	47.39	47.01	0.80	44.20	6.73	43.93	7.30	31.97	32.54
	418.25	59.68	58.83	1.42	55.38	7.21	55.24	7.44	39.82	33.28
69.9	414.15	26.71	28.35	-6.14	25.82	3.33	27.61	-3.37	12.99	51.37
	421.65	34.55	36.67	-6.14	32.82	5.01	36.82	-6.57	16.78	51.43
	432.05	49.01	51.18	-4.43	44.83	8.53	53.15	-8.45	23.46	52.13
	446.85	77.19	79.55	-3.06	67.83	12.13	87.65	-13.55	36.76	52.38
	452.55	88.66	93.32	-5.26	78.84	11.08	104.57	-17.94	43.31	51.15
70.3	413.25	27.89	26.67	4.37	24.31	12.84	25.26	9.43	11.94	57.19
	422.05	37.31	36.03	3.43	32.14	13.86	34.94	6.35	16.11	56.82
	431.75	48.58	49.29	-1.46	43.02	11.45	49.70	-2.31	22.09	54.53
	446.45	75.78	76.44	-0.87	64.81	14.48	80.85	-6.69	34.53	54.43
	452.15	87.85	89.79	-2.21	75.36	14.22	96.28	-9.50	40.75	53.61



○ 38.9 wt%    △ 40.7 wt%    □ 49.8 wt%  
 ▽ 50.0 wt%    ● 59.9 wt%    ▲ 63.4 wt%  
 ■ 69.9 wt%    ▼ 70.3 wt%

図 2-9 H<sub>2</sub>O + LiBr系の蒸気圧

表 2-7 式(2-7)中の定数A<sub>n</sub>、B<sub>n</sub>、C<sub>n</sub>の値

定数	植村ら	Pennington	松田ら
A <sub>0</sub>	6.1934	-14.03076	3.01895
A <sub>1</sub>	13.292	88.0241	17.742
A <sub>2</sub>	-14.278	-79.6302	-12.236
B <sub>0</sub>	1057.5	13940.87	339.19
B <sub>1</sub>	-9463.2	-57003.17	-2193.8
B <sub>2</sub>	9816	50890.1	-1307.8
C <sub>0</sub>	-601350	-2421275	-238710
C <sub>1</sub>	1973400	8722429	-42641
C <sub>2</sub>	-2370100	-8107952	234240

表 2-8 H<sub>2</sub>O + LiCl + LiNO<sub>3</sub>系の低温域蒸気圧

温度 (K)	蒸気圧 (Pa)	温度 (K)	蒸気圧 (Pa)	温度 (K)	蒸気圧 (Pa)
20.1 wt%		30.0 wt%		30.1 wt%	
288.25	1262	274.15	325	288.15	872
293.25	1740	278.15	436	293.25	1200
298.15	2363	283.25	631	298.15	1649
				303.25	2238
35.7 wt%		35.8 wt%		40.1 wt%	
278.05	307	293.25	872	283.05	321
283.25	448	298.15	1196	288.15	461
288.25	635	303.15	1624	293.15	651
		308.25	2205		
40.3 wt%		45.5 wt%		45.6 wt%	
298.05	874	288.15	297	308.05	1106
303.25	1210	293.15	424	313.25	1512
308.25	1640	298.05	593	318.15	2025
313.45	2223			323.05	2659
49.7 wt%		50.6 wt%			
293.15	303	313.35	1072		
298.15	429	318.15	1426		
303.15	601	323.25	1918		
		328.15	2499		

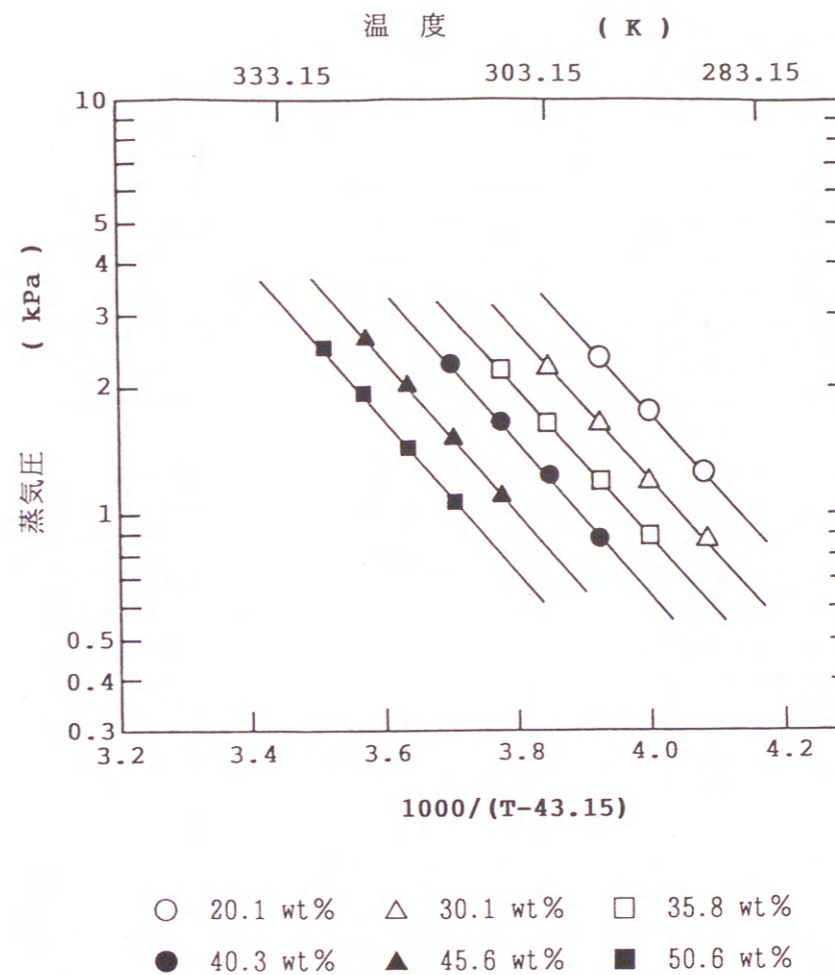


図 2-10 H<sub>2</sub>O + LiCl + LiNO<sub>3</sub>系の低温域蒸気圧

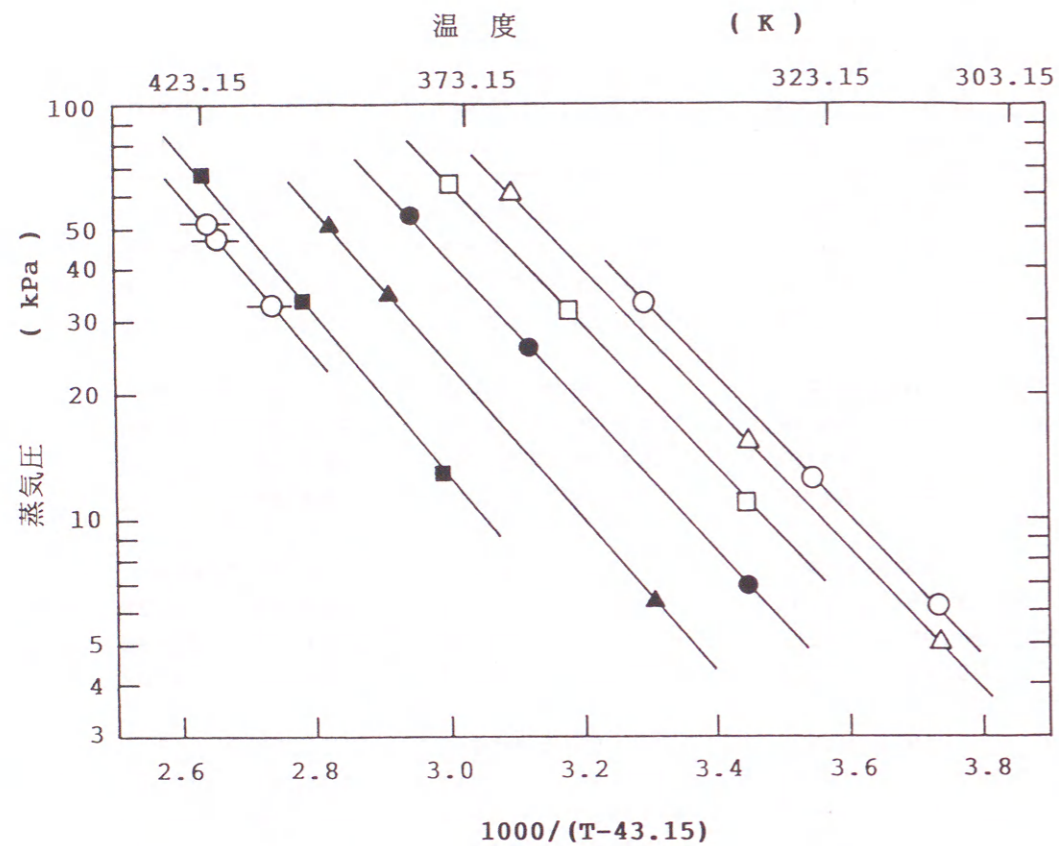


表 2-9 式(2-9)、(2-10)、(2-11)中の定数An、Bnの値

	中温域	低温域	高温域
A <sub>0</sub>	1.01248x10	1.09708x10	1.01149x10
A <sub>1</sub>	-3.50347x10 <sup>-4</sup>	-9.24471x10 <sup>-2</sup>	-1.64754x10 <sup>-3</sup>
A <sub>2</sub>	-2.08038x10 <sup>-4</sup>	3.22631x10 <sup>-3</sup>	5.31676x10 <sup>-4</sup>
A <sub>3</sub>	-5.55967x10 <sup>-6</sup>	-5.02567x10 <sup>-5</sup>	-6.81539x10 <sup>-5</sup>
A <sub>4</sub>	3.89772x10 <sup>-7</sup>	3.24552x10 <sup>-7</sup>	2.57920x10 <sup>-6</sup>
A <sub>5</sub>	-5.32709x10 <sup>-9</sup>		-4.03616x10 <sup>-8</sup>
A <sub>6</sub>	2.33142x10 <sup>-11</sup>		2.31540x10 <sup>-10</sup>
B <sub>0</sub>	-1.68924x10	-1.82962x10	-1.68584x10
B <sub>1</sub>	-2.84419x10 <sup>-4</sup>	1.16421x10 <sup>-2</sup>	2.14996x10 <sup>-5</sup>
B <sub>2</sub>	-1.21915x10 <sup>-6</sup>	-2.34828x10 <sup>-4</sup>	-1.54576x10 <sup>-4</sup>
B <sub>3</sub>	1.85998x10 <sup>-6</sup>	-2.60376x10 <sup>-6</sup>	1.16209x10 <sup>-5</sup>
B <sub>4</sub>	-1.47942x10 <sup>-7</sup>	3.81251x10 <sup>-8</sup>	-4.07330x10 <sup>-7</sup>
B <sub>5</sub>	2.14374x10 <sup>-9</sup>		5.59133x10 <sup>-9</sup>
B <sub>6</sub>	-9.96362x10 <sup>-12</sup>		-2.85353x10 <sup>-11</sup>

表 2-10 H<sub>2</sub>O + LiCl + LiNO<sub>3</sub>系の中温域蒸気圧

温度 (K)	蒸気圧 (kPa)	温度 (K)	蒸気圧 (kPa)	温度 (K)	蒸気圧 (kPa)
10.1 wt%		19.8 wt%		24.9 wt%	
311.15	6.11	310.95	5.01	338.55	16.96
325.15	12.52	333.15	15.24	358.25	39.06
346.85	33.38	366.25	60.55	366.45	53.65
30.2 wt%		35.3 wt%		39.4 wt%	
333.35	10.96	327.75	6.54	333.25	6.88
357.75	31.64	353.95	21.52	363.65	25.93
375.95	63.36	376.35	52.23	382.45	53.32
45.6 wt%		49.9 wt%		55.5 wt%	
333.45	4.71	345.85	6.33	353.95	6.29
378.95	33.52	386.45	34.55	387.75	25.96
389.95	50.35	397.25	51.12	398.05	38.02
59.8 wt%		61.5 wt%		63.4 wt%	
377.65	12.88	365.45	6.55	408.45	32.76
402.15	33.27	371.35	8.53	419.65	47.59
422.65	67.08	414.15	44.74	421.65	51.70

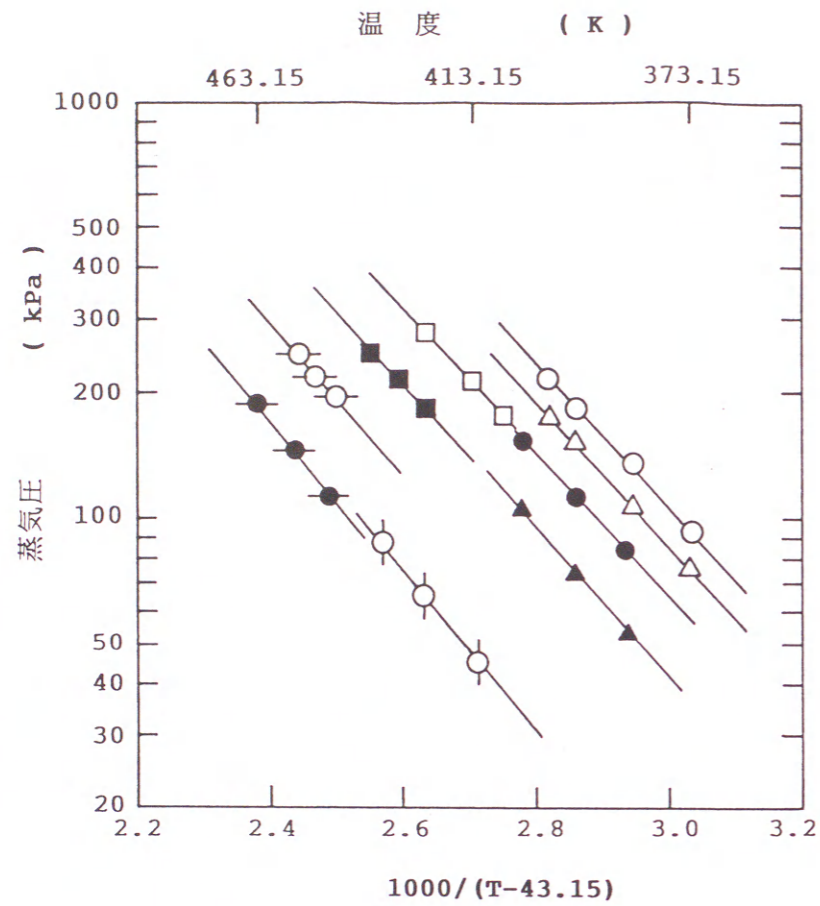


- 10.1 wt%    △ 19.8 wt%    □ 30.2 wt%
- 39.4 wt%    ▲ 49.9 wt%    ■ 59.8 wt%
- 63.4 wt%

図 2-11 H<sub>2</sub>O + LiCl + LiNO<sub>3</sub>系の中温域蒸気圧

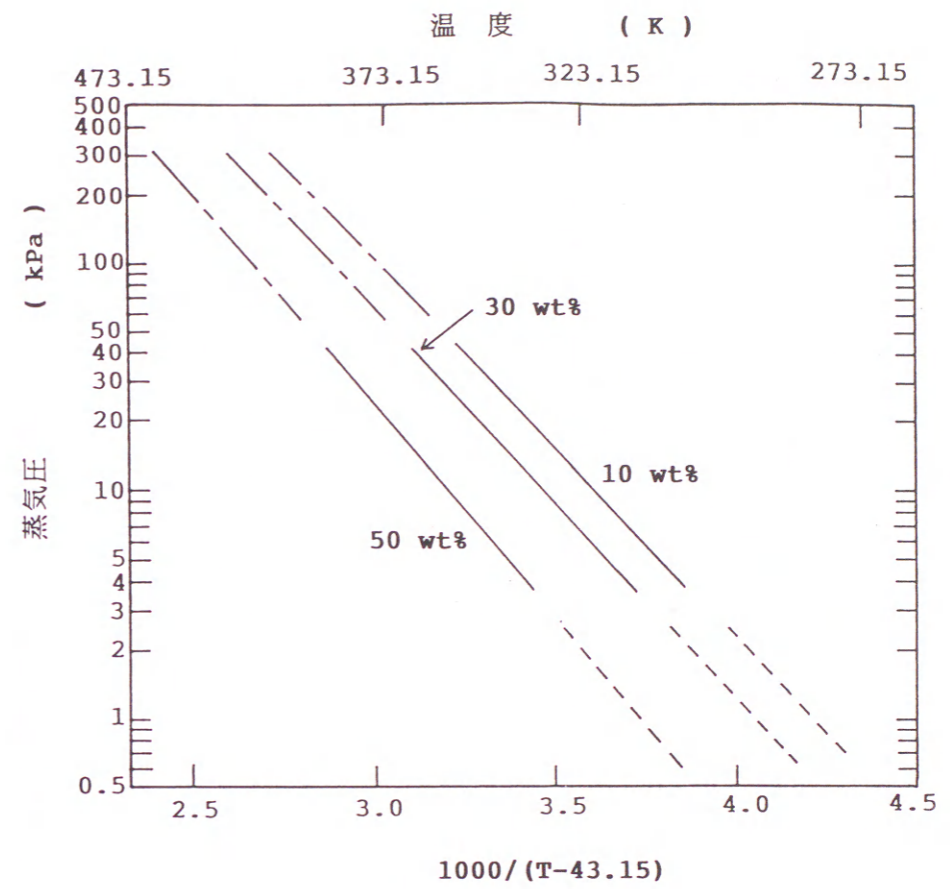
表 2-11 H<sub>2</sub>O + LiCl + LiNO<sub>3</sub>系の高温度域蒸気圧

温度 (K)	蒸気圧 (kPa)	温度 (K)	蒸気圧 (kPa)	温度 (K)	蒸気圧 (kPa)
10.3 wt%		20.0 wt%		20.3 wt%	
372.95	93.71	373.25	76.86	402.85	203.50
383.05	133.59	383.15	109.86	408.25	238.87
393.05	185.92	393.35	152.30	413.15	276.12
398.25	216.66	397.85	176.22		
29.7 wt%		30.5 wt%		35.5 wt%	
406.85	172.14	384.15	82.00	413.75	173.89
413.55	210.21	392.95	110.19	418.25	198.38
422.85	272.88	403.05	151.53	423.95	232.48
40.3 wt%		40.6 wt%		45.3 wt%	
383.65	53.91	422.45	181.96	433.95	202.46
393.25	75.17	428.35	214.87	437.65	223.73
403.65	105.30	433.65	247.77	442.65	255.18
51.2 wt%		60.0 wt%		62.1 wt%	
443.15	190.36	412.45	44.80	444.55	112.31
447.85	215.58	423.45	64.29	453.45	144.91
452.85	245.95	433.25	86.97	463.15	188.23



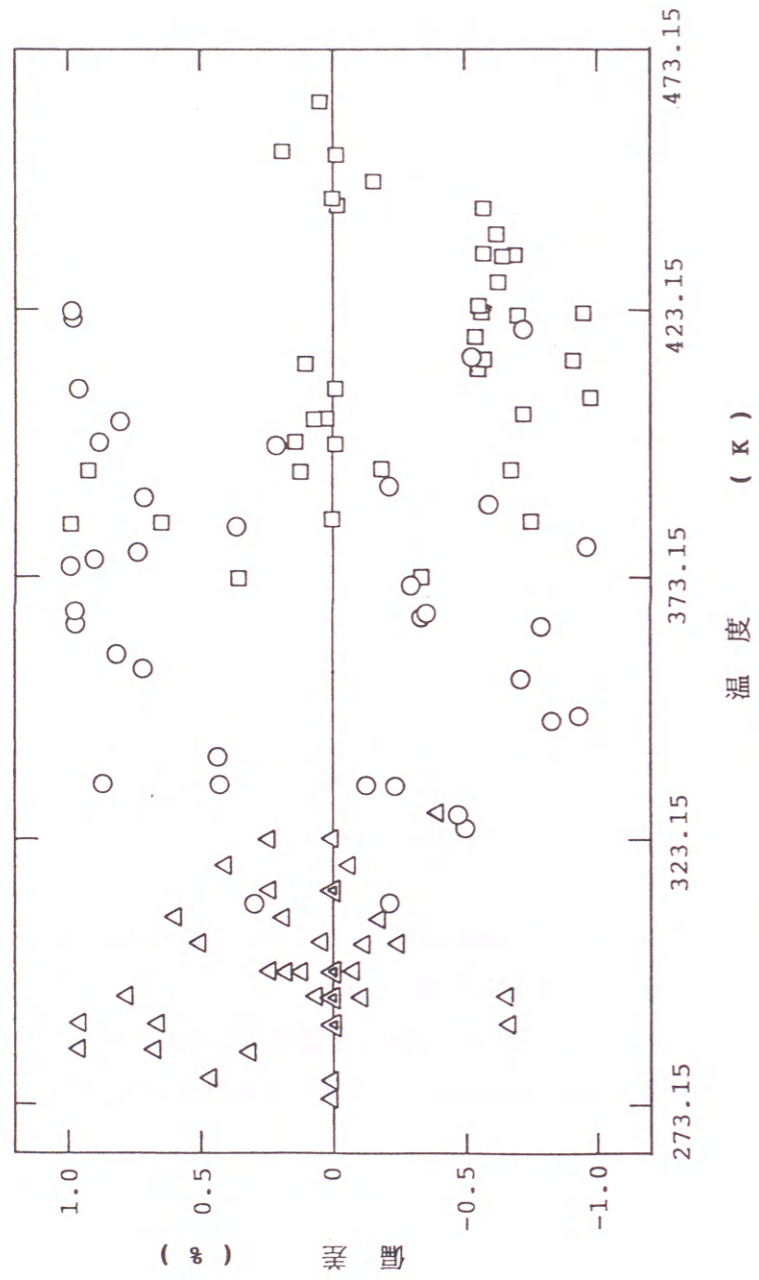
○ 10.3 wt%    △ 20.0 wt%    □ 29.7 wt%  
 ● 30.5 wt%    ▲ 40.3 wt%    ■ 40.6 wt%  
 ○● 51.2 wt%    ○⊥ 60.0 wt%    ●● 62.1 wt%

図 2-12 H<sub>2</sub>O + LiCl + LiNO<sub>3</sub>系の高温度域蒸気圧



----- 低温域蒸気圧    ———— 中温域蒸気圧  
 — · — · — 高温域蒸気圧

図 2-13 H<sub>2</sub>O + LiCl + LiNO<sub>3</sub>系の吸収剤濃度 10 wt%、30 wt%、50 wt%における低温域、中温域、高温域蒸気圧



○ 中温域蒸気圧 △ 低温域蒸気圧 □ 高温域蒸気圧  
 図 2-14 H<sub>2</sub>O + LiCl + LiNO<sub>3</sub>系の蒸気圧の測定値と計算値との偏差

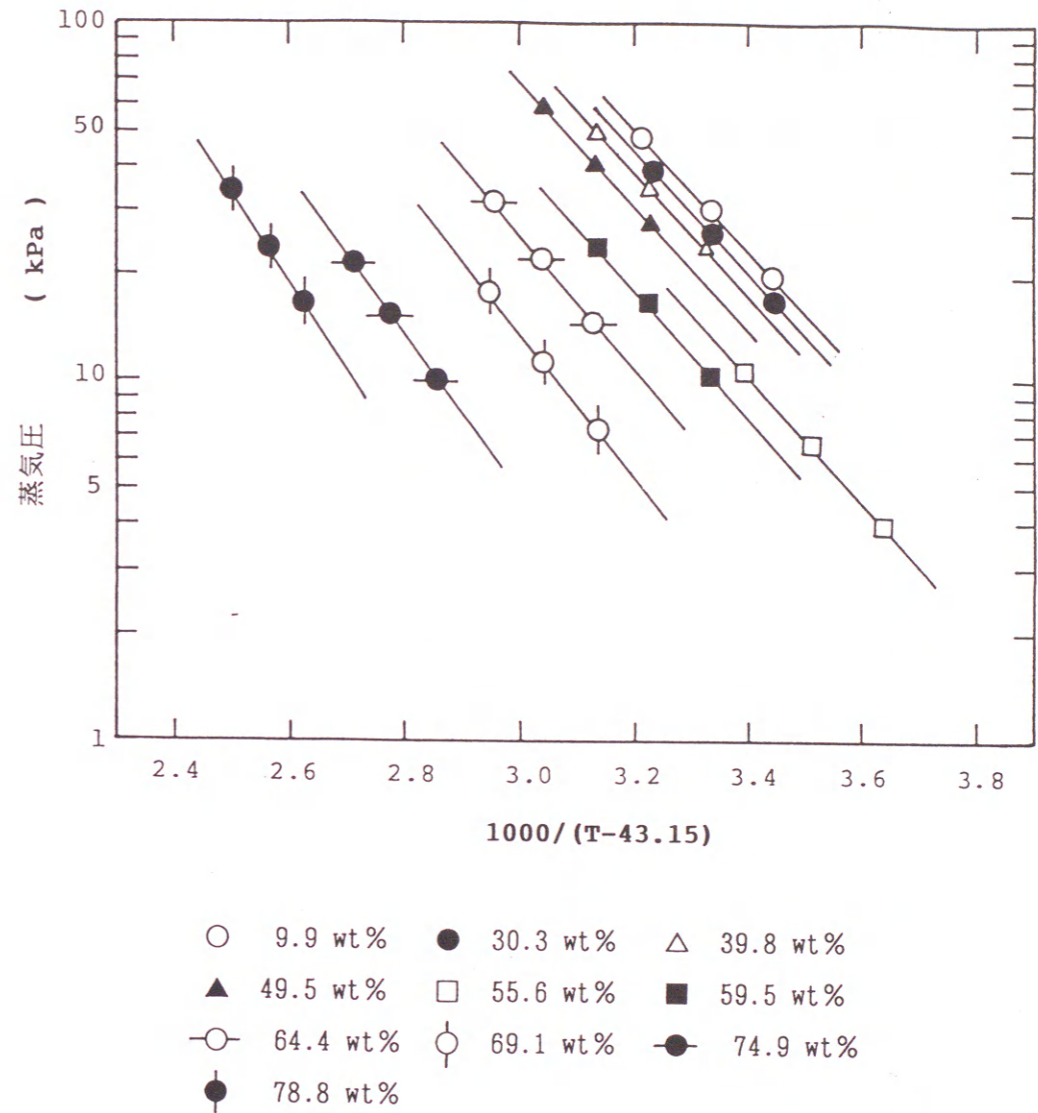


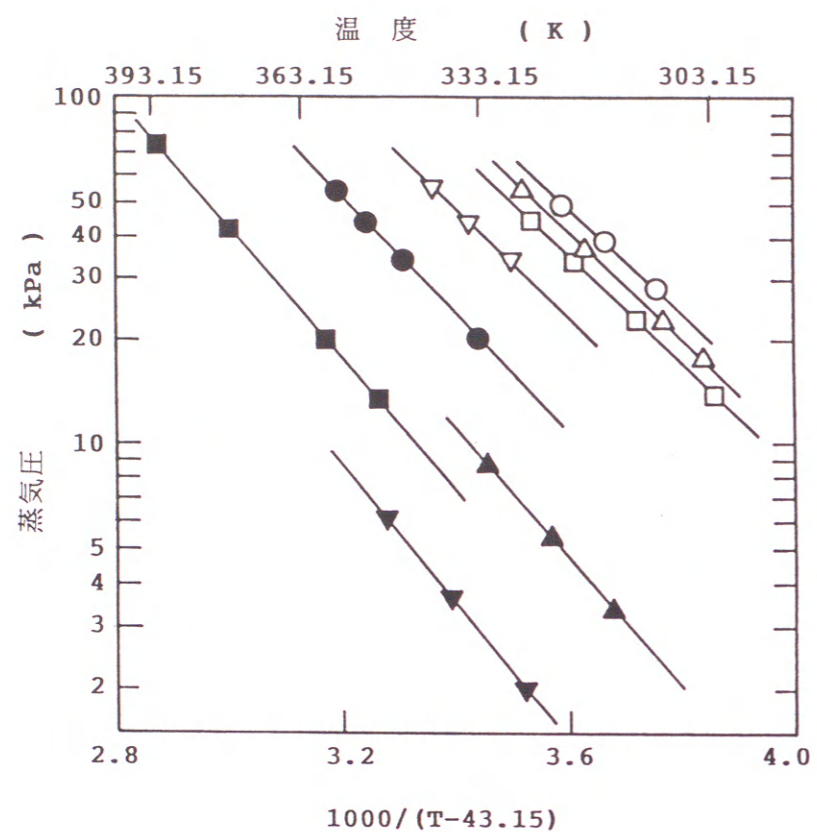
図 2-15 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系の中温域蒸気圧

表 2-12 式(2-12)中の定数An、Bnの値

n	An	Bn
0	1.0115x10	-1.6885
1	-7.8287x10 <sup>-4</sup>	-1.1110x10 <sup>-3</sup>
2	1.9956x10 <sup>-4</sup>	1.6377x10 <sup>-4</sup>
3	-6.9744x10 <sup>-6</sup>	-1.2783x10 <sup>-5</sup>
4	6.7093x10 <sup>-8</sup>	3.7715x10 <sup>-7</sup>
5	-9.4047x10 <sup>-10</sup>	-4.4117x10 <sup>-9</sup>
6	1.3771x10 <sup>-11</sup>	1.3894x10 <sup>-11</sup>

表 2-13 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系の中温域蒸気圧

温度 (K)	蒸気圧 (kPa)	温度 (K)	蒸気圧 (kPa)	温度 (K)	蒸気圧 (kPa)
8.1 wt%		13.4 wt%		18.7 wt%	
309.25	28.17	273.35	3.74	316.15	36.23
316.15	38.76	282.65	6.65	322.25	47.48
321.75	49.66	291.05	10.79	326.65	57.32
22.1 wt%		25.9 wt%		30.6 wt%	
288.15	8.34	303.35	17.74	322.35	40.74
297.55	13.94	308.15	22.89	337.55	77.42
307.05	22.63	318.65	37.12	341.25	89.63
317.05	36.38	327.65	55.18		
34.4 wt%		41.0 wt%		44.4 wt%	
302.15	14.04	304.45	12.50	329.05	34.06
311.75	22.81	311.65	18.01	335.15	44.32
320.15	34.02	318.65	24.99	340.55	55.34
326.15	44.52	324.85	33.81		
48.6 wt%		53.5 wt%		55.4 wt%	
320.55	17.38	333.65	20.13	308.55	4.50
330.95	28.21	345.65	33.90	318.05	7.54
339.55	40.80	351.65	43.89	327.95	12.44
		356.75	53.97		
59.7 wt%		62.2 wt%		66.4 wt%	
314.85	3.42	349.45	13.34	327.35	2.01
323.35	5.41	358.55	19.90	338.05	3.66
332.55	8.73	376.45	41.47	348.25	6.15
		391.25	72.15		



○ 8.1 wt%    △ 25.9 wt%    □ 34.4 wt%  
 ▽ 44.4 wt%    ● 53.5 wt%    ▲ 59.7 wt%  
 ■ 62.2 wt%    ▼ 66.4 wt%

図 2-16 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系の中温域蒸気圧

表 2-14 式(2-13)中の定数An、Bnの値

n	An	Bn
0	9.98494	-1.46725
1	-3.45961x10 <sup>-3</sup>	-2.07581x10 <sup>-4</sup>
2	1.73770x10 <sup>-4</sup>	6.14898x10 <sup>-5</sup>
3	-2.96654x10 <sup>-7</sup>	-8.51554x10 <sup>-6</sup>
4	-8.17954x10 <sup>-8</sup>	3.08983x10 <sup>-7</sup>
5	7.22385x10 <sup>-10</sup>	-4.90567x10 <sup>-9</sup>
6	7.61005x10 <sup>-12</sup>	2.33872x10 <sup>-11</sup>

### 第3章 熱的性質の測定

第4章以後に述べる多くの作動媒体+吸収剤系の熱的性質の測定については、同様な方法を用いて測定したので、ここでは $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系と $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系を主としてとりあげてみる。

#### 第1節 比熱の測定

中温比熱のデータは、吸収式冷凍機及びヒートポンプのシミュレーション研究や設計を行うために必要で最も重要な基本的物性値である。中温比熱の測定には、東京理工(株)製の双子型恒温壁熱量計(TIC-22I型)を用いた。双子型恒温壁熱量計の全体図を図3-1に示す。また、デュワービンの詳細を図3-2に示す。この熱量計は、 $\pm 0.03$  Kの温度安定性を有し、263.15 Kから353.15 Kの範囲で設定が可能である恒温循環器で制御した。この熱量計の精度は、 $\pm 0.1$  %である。この熱量計は、アルミニウム製ブロックの恒温槽に入れた二つの同一サイズのバイレックスガラス製のデュワービンより成り立っている。次に、恒温循環器からの一定温度の水が循環するパイプが、アルミニウム製ブロックの外壁に取り付けられている。各々のデュワービンはヒーター、サーミスター及び攪拌器がセットされている。デュワービン内はテフロン製のOリングでシールしている。デュワービン内の温度は、サーミスターで測定される。所定の吸収剤濃度の供試溶液(100 cm<sup>3</sup>)をデュワービンに入れ、測定温度に保ったままマグネチックスターラーで攪拌しながら長時間放置して温度平衡に到達させる。その後、600秒間、50 mWのジュール熱(30 J)を与える。加熱前後の供試溶液の温度変化を記録計で記録する。同様の操作を行って求めた純水のそれと対比させて、次の式によって比熱を求めた。

$$Q = (m C_p + W) \Delta T \quad (3-1)$$

ここで、Qは供給熱量(kJ)を、mは試料溶液の重量(kg)を、C<sub>p</sub>は試料溶液の比熱(kJ/kg·K)を、Wは装置恒数(kJ/K)を、 $\Delta T$ は熱量供給により生

じる温度差(K)をそれぞれ示す。装置恒数Wは、純水の定圧比熱<sup>1)</sup>を用いて求めた値である。

第二種吸収式ヒートポンプの性能、特性を研究するためのシミュレーションや設計を行う場合には、中温域における比熱のほかに、高温域における比熱のデータが必要である。従来は、高温域における比熱が必要とされながら測定がなされていなくて、中温域の比熱のデータを外挿して第二種吸収式ヒートポンプのシミュレーション研究や設計が行われてきた。そこで、本研究では、高温域における比熱のデータを得るために、高温域での測定に適する装置で実験を行った。高温比熱の測定には、東京理工(株)製の特注の双子型恒温壁熱量計(HTIC-200型)を用いた。高温用の双子型恒温壁熱量計の全体図を図3-3に示す。また、ステンレス製デュワービンの詳細を図3-4に示す。この熱量計の精度は、 $\pm 0.1$  %である。この熱量計は、アルミニウム製ブロック内に入れられた、二つの同一サイズのSUS 316製のデュワービンより成り立っている。ステンレス製デュワービンの内壁は、高温での供試溶液による腐食を防ぐためにテフロン樹脂でコーティングした。各々のデュワービンはヒーター、銅-コンスタンタン熱電対及び攪拌器がセットされている。デュワービン内はテフロン製のOリングでシールした。デュワービン内の温度は、銅-コンスタンタン熱電対で測定した。所定の吸収剤濃度の供試溶液(100 cm<sup>3</sup>)をデュワービンに入れ、測定温度に保ったままマグネチックスターラーで攪拌しながら長時間放置して温度平衡に到達させる。その後、240秒間、35 Vのジュール熱(29.4 J)を与える。加熱前後の供試溶液の温度変化を記録計で記録する。同様の操作を行って求めたパラキシレンのそれと対比させて、次の式によって比熱を求めた。

$$Q = (m C_p + W) \Delta T \quad (3-2)$$

ここで、Qは供給熱量(kJ)を、mは試料溶液の重量(kg)を、C<sub>p</sub>は試料溶液の比熱(kJ/kg K)を、Wは装置恒数(kJ/K)を、 $\Delta T$ は熱量供給により生

じる温度差 (K) をそれぞれ示す。装置恒数 W は、パラキシレンの比熱<sup>2)</sup>を用いて求めた値である。

H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系の測定濃度範囲は10.0 wt% から74.4 wt%、温度範囲は283.15 Kから343.15 Kであった。得られた測定結果を図 3-5に示す。得られた測定結果を用いて、最小二乗法によりこの系の中温比熱を表す実験式を得た。

$$C_p = \sum_{n=0}^6 A_n X_1^n + T \sum_{n=0}^6 B_n X_1^n + T^2 \sum_{n=0}^6 C_n X_1^n \quad (3-3)$$

ここで、C<sub>p</sub>は中温比熱 (kJ/kg·K) を、Tは温度 (K) を、X<sub>1</sub>は吸収剤濃度 (wt%) を、A<sub>n</sub>、B<sub>n</sub>、C<sub>n</sub>は定数をそれぞれ示す。式 (3-3) 中の定数 A<sub>n</sub>、B<sub>n</sub>、C<sub>n</sub>の値を表 3-1に示す。測定値と式 (3-3) からの計算値との最大偏差は0.74%、平均偏差は0.29%であった。一方、CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系の測定濃度範囲は、9.8 wt% から64.7 wt%、温度範囲は283.15 Kから343.15 Kであった。得られた測定結果を表 3-2に示す。得られた測定結果を用いて、最小二乗法によりこの系の中温比熱を表す実験式を得た。

$$C_p = \sum_{n=0}^4 A_n X_1^n + T \sum_{n=0}^4 B_n X_1^n + T^2 \sum_{n=0}^4 C_n X_1^n \quad (3-4)$$

ここで、C<sub>p</sub>は中温比熱 (kJ/kg·K) を、Tは温度 (K) を、X<sub>1</sub>は吸収剤濃度 (wt%) を、A<sub>n</sub>、B<sub>n</sub>、C<sub>n</sub>は定数をそれぞれ示す。式 (3-4) 中の定数 A<sub>n</sub>、B<sub>n</sub>、C<sub>n</sub>の値を表 3-3に示す。測定値と式 (3-4) からの計算値との最大偏差は0.71%、平均偏差は0.28%であった。

吸収式冷凍機及びヒートポンプに用いられる溶液の比熱は、次のように定義される<sup>3)</sup>。

$$C_g = dH_g/dT = C_p + [V_g - T(\partial V/\partial T)_p](dP/dT)_g \quad (3-5)$$

ここで、C<sub>g</sub>は飽和液体の比熱を、C<sub>p</sub>は定圧比熱を、(dP/dT)<sub>g</sub>は温度変化に伴う蒸気圧変化を、(∂V/∂T)<sub>p</sub>は温度変化に伴う比容積変化をそれぞれ示す。しかし、正常沸点付近では、圧力及び比容積の影響は小さく、本研究での測定範囲内ではC<sub>g</sub>はC<sub>p</sub>と数値的に非常に近いものであるため、本論文ではC<sub>g</sub> = C<sub>p</sub>として扱うことにする。

吸収式冷凍機及びヒートポンプの作動媒体+吸収剤系としてよく用いられているH<sub>2</sub>O + LiBr系について、高温域における比熱を測定した。H<sub>2</sub>O + LiBr系の測定濃度範囲は10.2 wt% から62.5 wt%、温度範囲は313.15 Kから433.15 Kであった。得られた測定結果を表 3-4に示す。この系の比熱の実験データの一部を図 3-6に示す。得られた測定結果を用いて最小二乗法により、この系の比熱を表す実験式を得た。

$$C_p = \sum_{n=0}^6 A_n X_1^n + T \sum_{n=0}^6 B_n X_1^n + T^2 \sum_{n=0}^6 C_n X_1^n \quad (3-6)$$

ここで、C<sub>p</sub>は比熱 (kJ/kg·K) を、Tは温度 (K) を、X<sub>1</sub>は吸収剤濃度 (wt%) を、A<sub>n</sub>、B<sub>n</sub>、C<sub>n</sub>は定数をそれぞれ示す。式 (3-6) 中の定数 A<sub>n</sub>、B<sub>n</sub>、C<sub>n</sub>の値を表 3-5に示す。測定値と式 (3-6) からの計算値との最大偏差は0.97%、平均偏差は0.45%であった。

## 第2節 混合熱の測定

混合熱の実験装置は、比熱の測定に用いたと同じ双子型恒温壁熱量計 (TIC-22I 型) を使用した。双子型恒温壁熱量計の全体図を図 3-7に示す。デュワービンの詳細を図 3-8に示す。微分溶解熱の測定には、約0.1 gの最適混合比での (LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>) 無水塩あるいは (LiBr + ZnCl<sub>2</sub>) 無水塩をガラスアンプルに入れ、24時間以上真空ポンプで引いた後アンプルを封じる。このガラスアンプルを約 100 cm<sup>3</sup>の所定の吸収剤濃度の供試溶液の入ったデュワービン



内に浸し、攪拌しながら長時間放置して温度平衡に到達させた後、アンプルを破壊して (LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>) 無水塩あるいは (LiBr + ZnCl<sub>2</sub>) 無水塩を溶解させ、この時の混合によって生じる温度変化を記録する。一方、微分稀釈熱の測定には、約0.1 gの純水あるいはメタノールが入ったガラスアンプルを用いて、微分溶解熱の測定の場合と同様の操作を行う。それぞれの場合の温度変化を記録計で記録した後、比熱測定の場合と同様に供試溶液にジュール熱を与えてこの熱量計の熱容量を測定した。実験装置と実験方法の精度は、298.15 Kで種々の吸収剤濃度のH<sub>2</sub>O + LiBr系を用いて調べた。その結果、測定値と文献値<sup>4, 5)</sup>との相対誤差は1 %以内であった。積分混合熱は、次の式で求めた<sup>4)</sup>。

$$H_m = (1 - X_1/100) H_d + (X_1/100) H_s \quad (3-7)$$

ここで、H<sub>m</sub>は積分混合熱 (kJ/kg) を、H<sub>d</sub>は微分稀釈熱 (kJ/kg) を、H<sub>s</sub>は微分溶解熱 (kJ/kg) を、X<sub>1</sub>は最適混合比での吸収剤濃度 (wt%) をそれぞれ示す。

H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系の298.15 Kにおける微分溶解熱及び微分稀釈熱を0 wt%から78.0 wt%の吸収剤濃度範囲で測定し、これらの測定結果より積分混合熱を求めた。微分溶解熱及び微分稀釈熱の測定結果を表 3-6、表 3-7に示す。積分混合熱は、次に示すRedlich-Kister型の多項式でまとめた。

$$H_m = X_1 X_2 \sum_{n=0}^6 G_n (X_1 - X_2)^n \quad (3-8)$$

ここで、H<sub>m</sub>は積分混合熱 (kJ/kg) を、X<sub>1</sub>は吸収剤濃度 (wt%) を、X<sub>2</sub>はH<sub>2</sub>Oの濃度 (wt%) を表し、定数G<sub>n</sub>の値を表 3-8に示す。図 3-9にH<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系の298.15 Kにおける積分混合熱を示す。式 (3-8) より求めた計算値と微分溶解熱及び微分稀釈熱の両測定値より求めた積分混合熱との最大偏差は0.54 %、平均偏差は0.30 %であった。一方、CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系の298.15 Kにおける微分溶解熱及び微分稀釈熱を0 wt%から65.8 wt%の吸

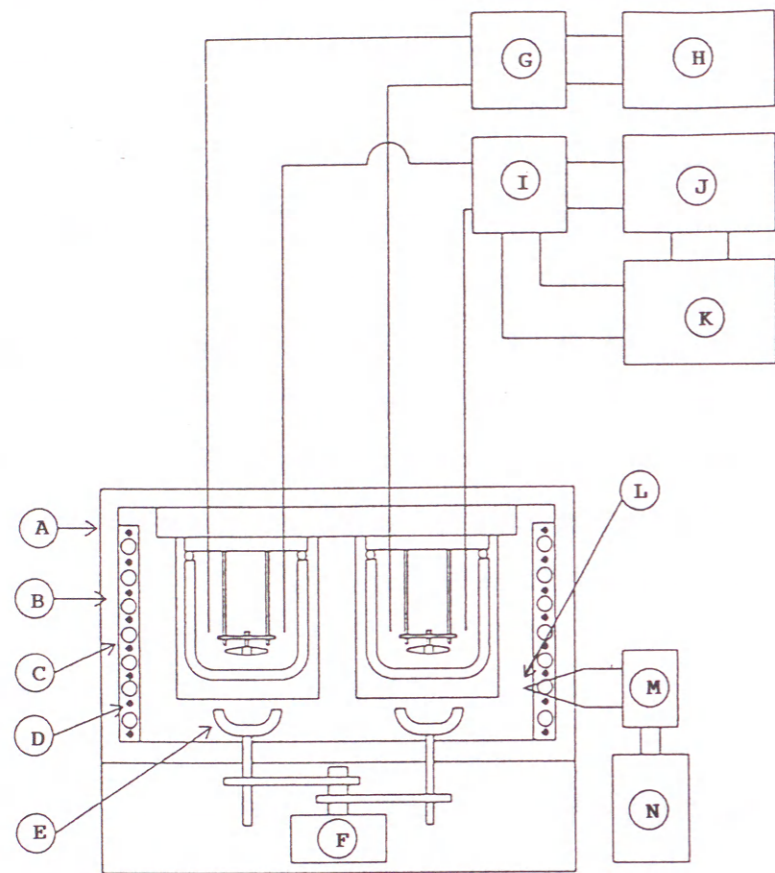
収剤濃度範囲で測定し、これらの測定結果より積分混合熱を求めた。微分溶解熱及び微分稀釈熱の測定結果をそれぞれ表 3-9、表 3-10に示す。積分混合熱は、H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系と同様のRedlich-Kister型の多項式でまとめた。

$$H_m = X_1 X_2 \sum_{n=0}^6 G_n (X_1 - X_2)^n \quad (3-9)$$

ここで、H<sub>m</sub>は積分混合熱 (kJ/kg) を、X<sub>1</sub>は吸収剤濃度 (wt%) を、X<sub>2</sub>はCH<sub>3</sub>OHの濃度 (wt%) を表し、定数G<sub>n</sub>の値を表 3-11に示す。図 3-10にCH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系の298.15 Kにおける積分混合熱を示す。式 (3-9) から求めた計算値と微分溶解熱及び微分稀釈熱の両測定値より求めた積分混合熱との最大偏差は0.99 %、平均偏差は0.35 %であった。

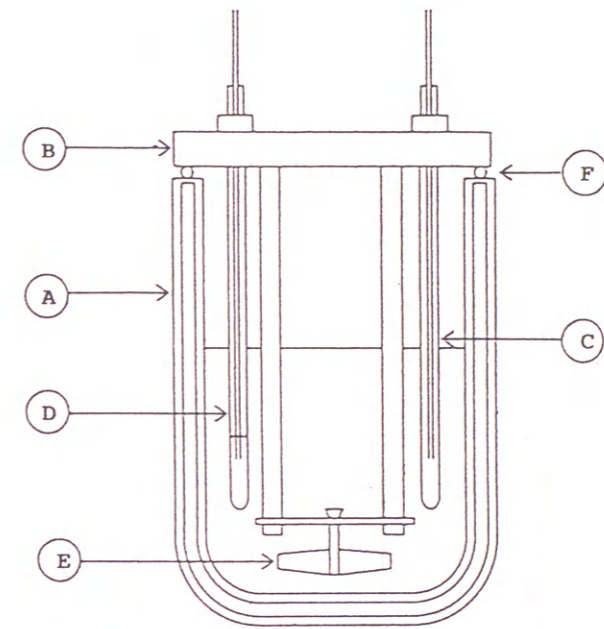
#### 参考文献

- 1) 日本化学会編、化学便覧 II (丸善)、p. 251 (1984)
- 2) Timmermans J., Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier, p. 166 (1965)
- 3) Reid R. C., Prausnitz J., and Sherwood T. K., The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, p. 149 (1977)
- 4) Plank R., Handb. Kältetechn., II, Springer-Verlag, p. 285 (1953)
- 5) Uemura T. and Hasaba S., Technol. Rep. Kansai Univ., **6**, 31 (1964)



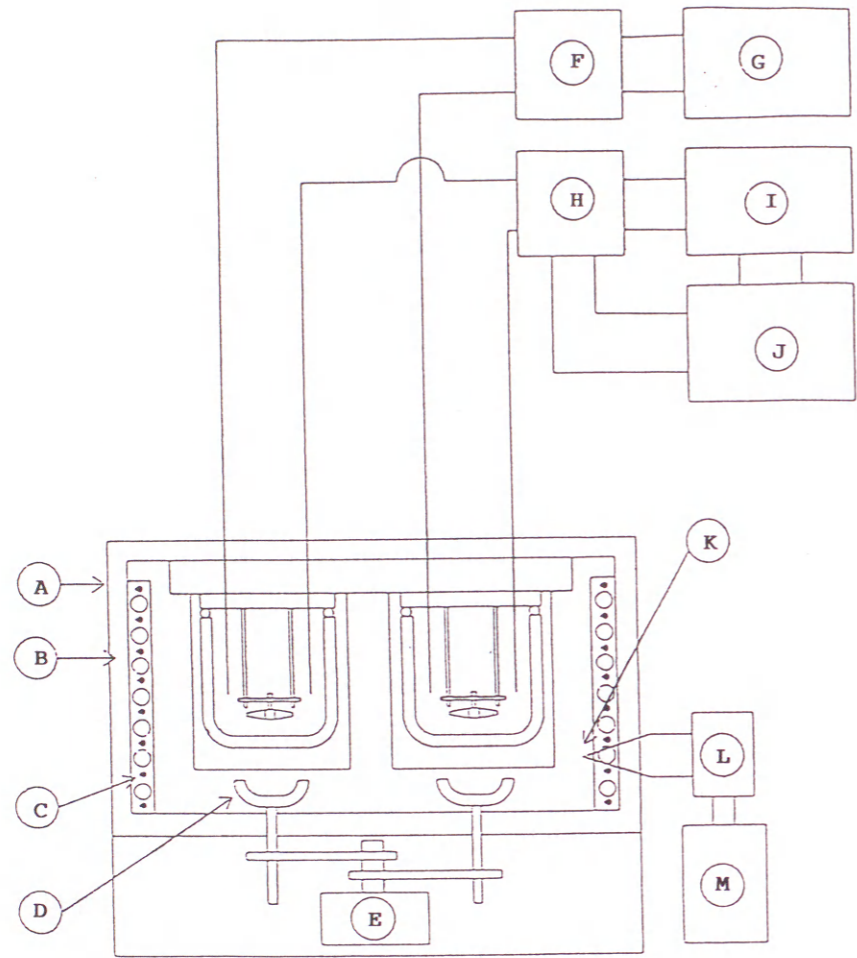
- A 恒温槽外壁 B 恒温槽 C 恒温水循環パイプ  
 D 温度制御用ヒーター E 攪拌用マグネット  
 F 攪拌用モーター G 基準熱量切換器  
 H 基準熱量用電源 I 増幅器 J 記録計  
 K 積分器 L アルミニウム製ブロック  
 M 制御電圧調節器 N 温度制御器

図 3-1 中温域比熱の測定装置



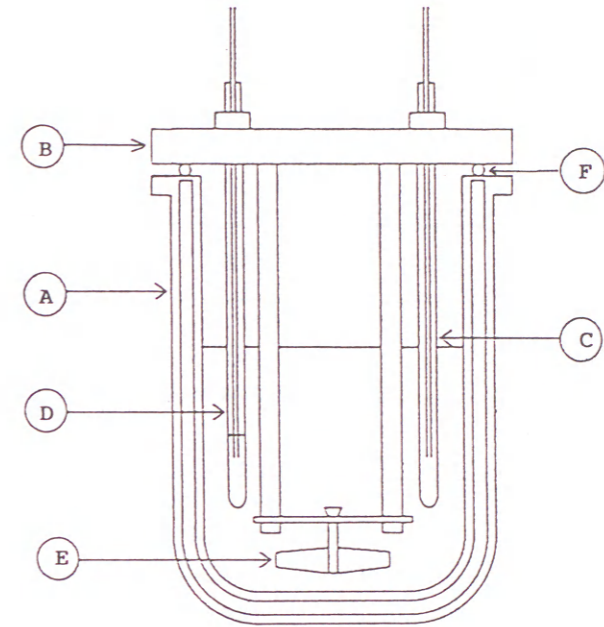
- A デュワービン B デュワービンキャップ  
 C サーミスター D ヒーター E 回転子  
 F テフロン O-リング

図 3-2 中温域比熱測定用ガラスデュワービンの詳細図



- A 恒温槽外壁 B 恒温槽 C 温度制御用ヒーター  
 D 攪拌用マグネット E 攪拌用モーター  
 F 基準熱量切換器 G 基準熱量用電源 H 増幅器  
 I 記録計 J 積分器 K アルミニウム製ブロック  
 L 制御電圧調節器 M 温度制御器

図 3-3 高温域比熱の測定装置



- A デュワービン B デュワービンキャップ  
 C 熱電対 D ヒーター E 回転子  
 F テフロン O-リング

図 3-4 高温域比熱測定用ステンレスデュワービンの詳細図

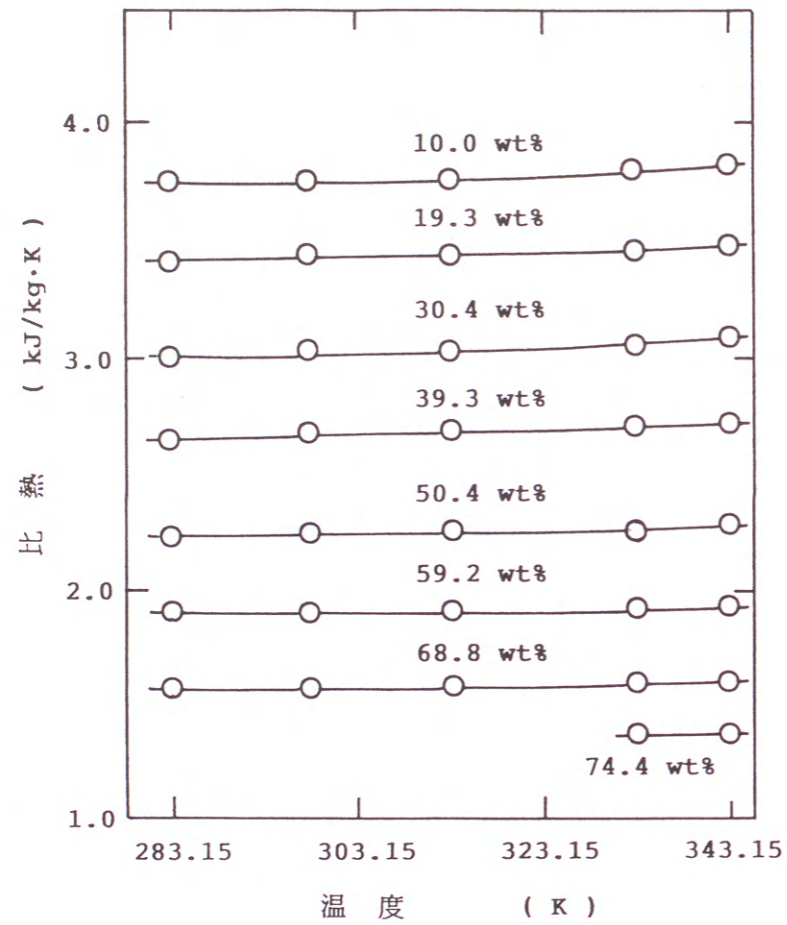


図 3-5 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系の中温域比熱

表 3-1 式(3-3)中の定数An、Bn、Cnの値

n	An	Bn	Cn
0	5.2210	-6.9846x10 <sup>-3</sup>	1.1629x10 <sup>-5</sup>
1	-7.8581x10 <sup>-2</sup>	1.4556x10 <sup>-4</sup>	-9.2263x10 <sup>-8</sup>
2	1.0162x10 <sup>-3</sup>	-2.0491x10 <sup>-6</sup>	-2.3899x10 <sup>-9</sup>
3	-1.3775x10 <sup>-5</sup>	6.4240x10 <sup>-8</sup>	1.7244x10 <sup>-11</sup>
4	-4.4054x10 <sup>-8</sup>	-1.3344x10 <sup>-9</sup>	5.2318x10 <sup>-13</sup>
5	2.6713x10 <sup>-9</sup>	1.2202x10 <sup>-11</sup>	-1.6787x10 <sup>-15</sup>
6	-1.4979x10 <sup>-11</sup>	-3.9678x10 <sup>-14</sup>	2.8257x10 <sup>-17</sup>

表 3-2 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系の中温域比熱

温度 (K)	比熱 (kJ/kg·K)	温度 (K)	比熱 (kJ/kg·K)	温度 (K)	比熱 (kJ/kg·K)
9.8 wt%		20.0 wt%		30.0 wt%	
283.15	2.256	283.15	2.079	283.15	1.907
298.15	2.313	298.15	2.126	298.15	1.944
313.15	2.399	313.15	2.193	313.15	1.995
323.15	2.470	323.15	2.257	323.15	2.044
				333.15	2.107
40.5 wt%		51.6 wt%		64.7 wt%	
283.15	1.735	283.15	1.528	283.15	1.270
298.15	1.758	298.15	1.548	298.15	1.283
313.15	1.793	313.15	1.575	313.15	1.299
323.15	1.828	323.15	1.602	323.15	1.313
333.15	1.871	333.15	1.632	333.15	1.331
		343.15	1.678	343.15	1.354

表 3-3 式(3-4)中の定数An、Bn、Cnの値

n	An	Bn	Cn
0	3.90055	-1.54904x10 <sup>-2</sup>	3.66413x10 <sup>-5</sup>
1	2.54921x10 <sup>-2</sup>	-1.66021x10 <sup>-4</sup>	-3.24891x10 <sup>-9</sup>
2	-1.49632x10 <sup>-3</sup>	7.95784x10 <sup>-6</sup>	-6.77990x10 <sup>-9</sup>
3	1.57309x10 <sup>-5</sup>	-7.09134x10 <sup>-8</sup>	7.05391x10 <sup>-12</sup>
4	-1.02381x10 <sup>-7</sup>	4.47906x10 <sup>-10</sup>	-5.12961x10 <sup>-14</sup>

表 3-4 H<sub>2</sub>O + LiBr系の高温域比熱

吸収剤濃度 (wt%)	温度 (K)	比熱 (kJ/kg·K)	吸収剤濃度 (wt%)	温度 (K)	比熱 (kJ/kg·K)
10.2	313.15	3.752	40.7	393.15	2.529
	333.15	3.721		413.15	2.547
	353.15	3.714		433.15	2.569
	373.15	3.764			
	393.15	3.743		53.5	313.15
	413.15	3.832		333.15	2.067
				353.15	2.084
19.9	313.15	3.301		393.15	2.131
	333.15	3.298		413.15	2.151
	353.15	3.293		433.15	2.154
	373.15	3.331			
	393.15	3.343	53.7	373.15	2.107
	413.15	3.394			
	433.15	3.456	61.8	353.15	1.835
				373.15	1.870
30.1	313.15	2.860		393.15	1.882
	333.15	2.868		433.15	1.948
	353.15	2.886			
	373.15	2.929	62.3	413.15	1.869
	393.15	2.952			
	413.15	2.982	62.5	313.15	1.783
	433.15	2.977		333.15	1.791
40.0	313.15	2.503			
	333.15	2.486			
	353.15	2.495			
	373.15	2.539			

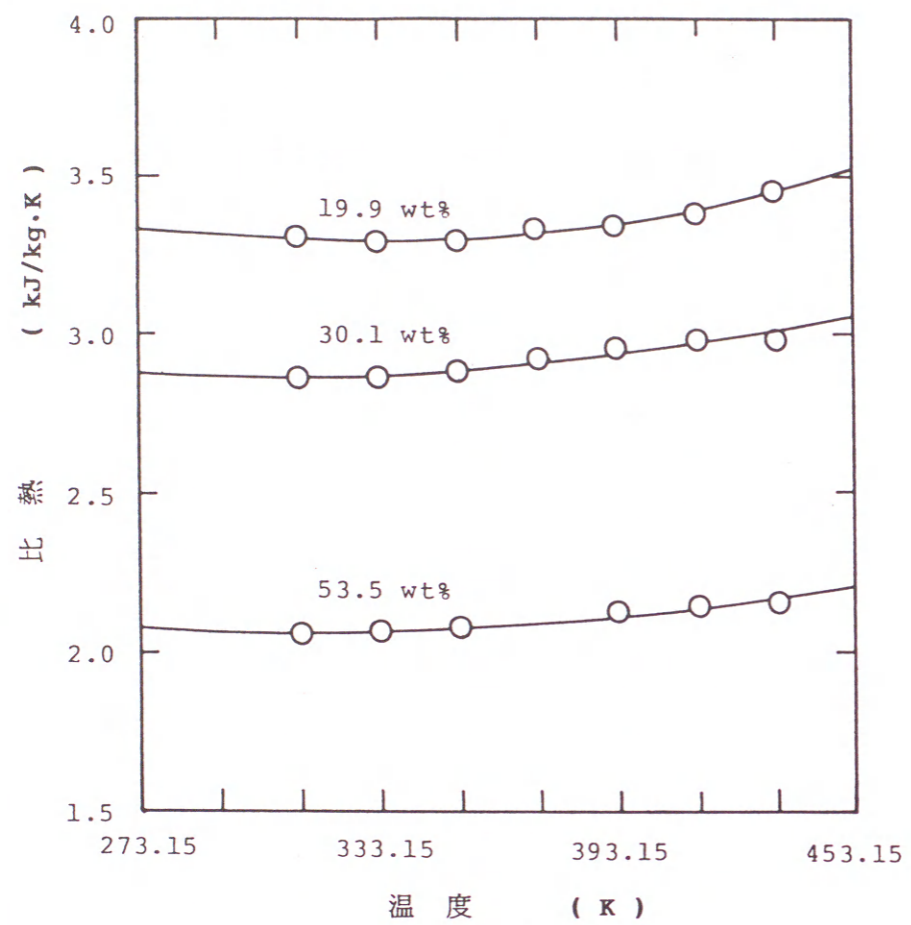
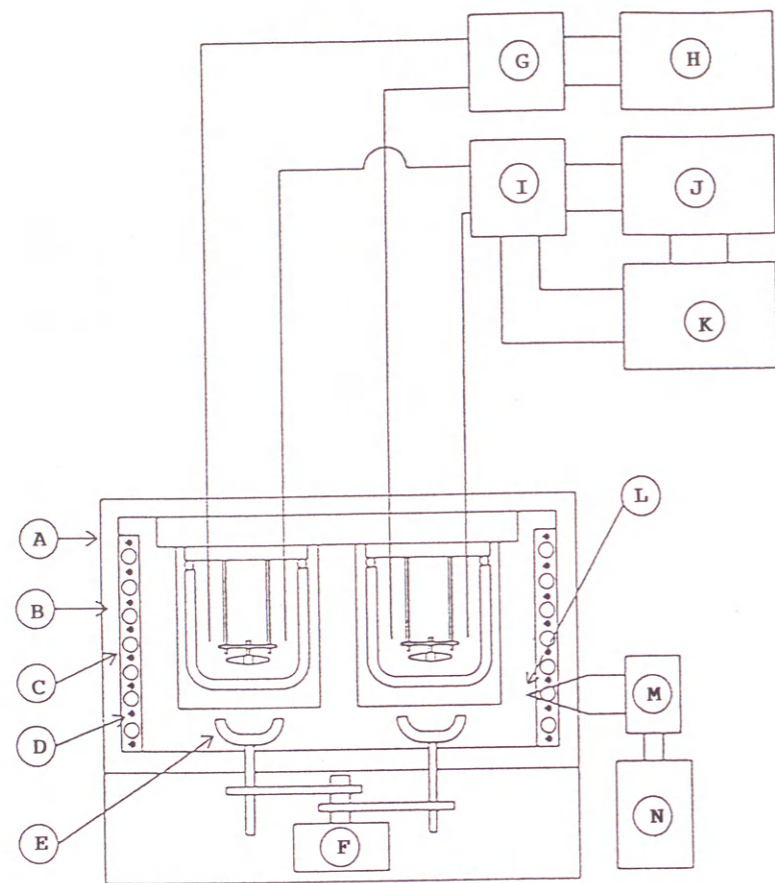


図 3-6 H<sub>2</sub>O + LiBr系の高温域比熱

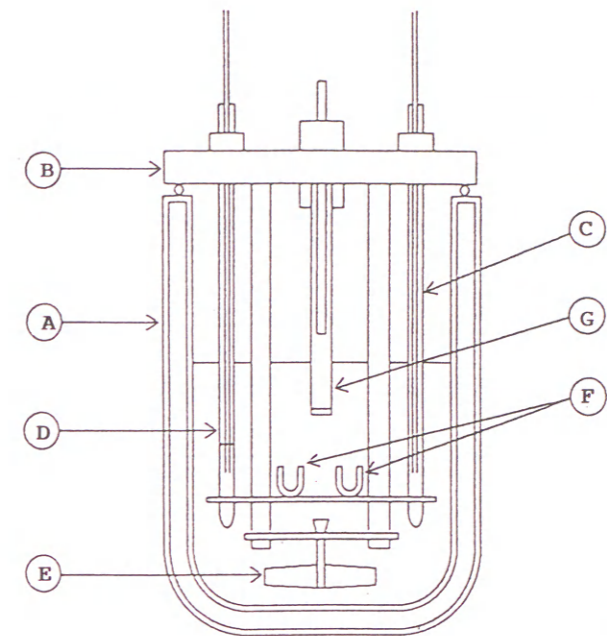
表 3-5 式(3-6)中の定数An、Bn、Cnの値

n	An	Bn	Cn
0	5.62514	-8.96356x10 <sup>-3</sup>	1.38744x10 <sup>-5</sup>
1	1.40395x10 <sup>-1</sup>	-8.19462x10 <sup>-4</sup>	8.86288x10 <sup>-7</sup>
2	-1.06479x10 <sup>-3</sup>	-2.72788x10 <sup>-5</sup>	7.06171x10 <sup>-8</sup>
3	-9.97880x10 <sup>-4</sup>	7.56136x10 <sup>-6</sup>	-1.21807x10 <sup>-8</sup>
4	4.59723x10 <sup>-5</sup>	-3.12107x10 <sup>-7</sup>	4.74146x10 <sup>-10</sup>
5	-7.61618x10 <sup>-7</sup>	4.98885x10 <sup>-9</sup>	-7.39772x10 <sup>-12</sup>
6	4.37013x10 <sup>-9</sup>	-2.81480x10 <sup>-11</sup>	4.11735x10 <sup>-14</sup>



- A 恒温槽外壁 B 恒温槽 C 恒温水循環パイプ  
 D 温度制御用ヒーター E 攪拌用マグネット  
 F 攪拌用モーター G 基準熱量切換器  
 H 基準熱量用電源 I 増幅器 J 記録計  
 K 積分器 L アルミニウム製ブロック  
 M 制御電圧調節器 N 温度制御器

図 3-7 混合熱の測定装置



- A デュワービン B デュワービンキャップ  
 C サーミスター D ヒーター E 回転子  
 F アンブル固定用フック G アンブル破壊棒

図 3-8 混合熱測定用ガラスデュワービンの詳細図

表 3-6 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系の298.15 K  
における微分溶解熱

吸収剤濃度 (wt%)	微分溶解熱 (kJ/kg)	吸収剤濃度 (wt%)	微分溶解熱 (kJ/kg)
0	-460	64.0	-194
9.7	-333	67.0	-179
19.8	-294	69.5	-152
30.1	-262	71.8	-107
40.0	-255	73.3	-71
49.8	-239	77.3	-34
56.6	-220		

表 3-7 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系の298.15 K  
における微分稀釈熱

吸収剤濃度 (wt%)	微分稀釈熱 (kJ/kg)	吸収剤濃度 (wt%)	微分稀釈熱 (kJ/kg)
10.1	-10	69.9	-256
20.8	-24	72.0	-325
35.4	-34	73.8	-383
46.8	-48	76.0	-411
61.0	-85	78.0	-535
67.8	-141		

表 3-8 式(3-8)中の定数G<sub>n</sub>の値

n	G <sub>n</sub>	n	G <sub>n</sub>
0	5.7740x10 <sup>-2</sup>	4	3.2428x10 <sup>-11</sup>
1	2.8829x10 <sup>-4</sup>	5	-1.2449x10 <sup>-11</sup>
2	3.6411x10 <sup>-6</sup>	6	-8.1065x10 <sup>-14</sup>
3	6.1531x10 <sup>-8</sup>		



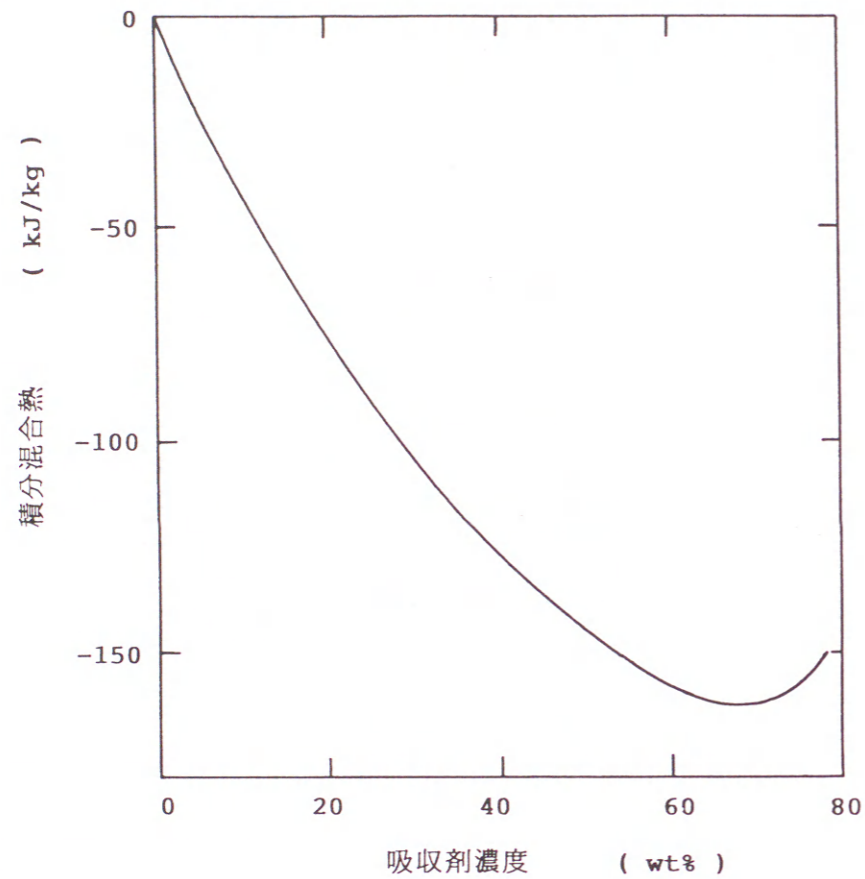


図 3-9  $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系の298.15 Kにおける積分混合熱

表 3-9  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系の298.15 Kにおける微分溶解熱

吸収剤濃度 (wt%)	微分溶解熱 (kJ/kg)	吸収剤濃度 (wt%)	微分溶解熱 (kJ/kg)
0	-501.7	39.8	-322.2
8.0	-459.8	42.6	-304.7
12.6	-443.6	45.6	-281.8
15.7	-435.2	47.8	-263.6
19.9	-422.7	50.1	-238.5
23.8	-404.0	53.3	-199.9
27.2	-389.1	55.9	-145.7
30.6	-371.5	57.5	-108.5
33.7	-357.1	60.1	-53.4
36.4	-343.8	64.4	-13.6

表 3-10 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系の298.15 Kにおける  
微分稀釈熱

吸収剤濃度 (wt%)	微分稀釈熱 (kJ/kg)	吸収剤濃度 (wt%)	微分稀釈熱 (kJ/kg)
10.1	-11.1	54.5	-186.2
20.4	-20.7	55.9	-222.3
30.9	-36.6	56.5	-242.3
39.6	-60.0	57.9	-283.6
44.4	-80.1	60.0	-332.6
49.3	-109.5	60.5	-348.8
52.1	-138.5	63.2	-398.7
53.4	-160.9	65.8	-443.7

表 3-11 式(3-9)中の定数G<sub>n</sub>の値

n	G <sub>n</sub>	n	G <sub>n</sub>
0	7.17415x10 <sup>-2</sup>	4	-3.78445x10 <sup>-10</sup>
1	8.90228x10 <sup>-5</sup>	5	4.62779x10 <sup>-14</sup>
2	-4.08108x10 <sup>-6</sup>	6	3.86894x10 <sup>-15</sup>
3	-7.17833x10 <sup>-8</sup>		

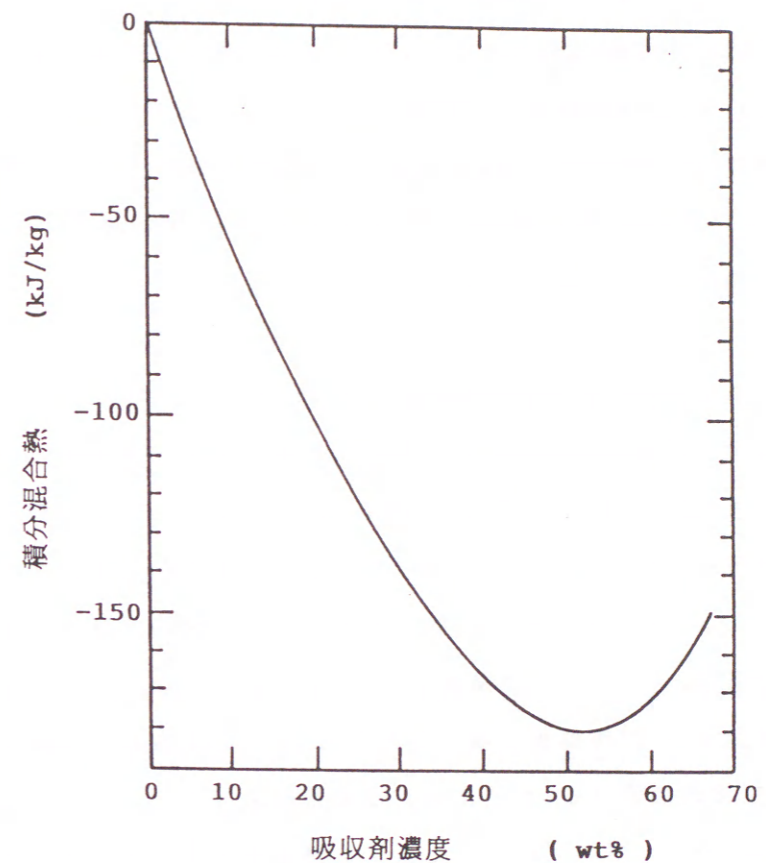


図 3-10 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系の298.15 K  
における積分混合熱

#### 第4章 吸収式冷凍機

第2章と第3章で記述した  $H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$ 系などの水系及び  $CH_3OH + LiBr + ZnCl_2$ 系などのアルコール系の物理的性質、熱的性質の諸物性値などを用いて、これらの系を単効用型、二段式、一般二重効用型、高温二重効用型吸収式冷凍機として用いた場合の理論上の性能及び動作特性を明らかにし、 $H_2O + LiBr$ 系や水を作動媒体とする他の系、また  $CH_3OH +$  吸収剤系のそれとの比較検討を行った。

##### 第1節 単効用型吸収式冷凍機の解析方法

図4-1は、単効用型吸収式冷凍機の系統図を示したもので、発生器、凝縮器、蒸発器、吸収器及び熱交換器より構成されている。系内の作動媒体及び吸収剤溶液は矢印の方向に流れる。図4-2は、図4-1中の各状態点をエンタルピー-濃度線図上に示したものである。吸収器を出た稀溶液の状態点1は、吸収器内で設定冷却温度（この場合は凝縮温度  $t_c$ ）に等しくなるまで冷却されるとすると、凝縮温度  $t_c$  の等温線と吸収器内圧力  $P_E$  との交点から求まり、エンタルピー  $h_1$  及び稀溶液濃度  $\xi_1$  が定まる。この稀溶液はポンプによって状態点2となる。状態点2は、ポンプ仕事に相当する熱量を無視できるとして状態点1と同一の点とする。稀溶液は、熱交換器で発生器より還ってくる高温の濃溶液と熱交換され状態点3となり、発生器に入り熱源により沸騰点に至るまで加熱されて状態点4となる。状態点4は、発生器内圧力  $P_c$  と稀溶液濃度  $\xi_1$  との交点で示されエンタルピー  $h_4$  が定まる。稀溶液は、作動媒体蒸気を発して圧力  $P_c$  の等圧線に沿って徐々に吸収剤濃度が濃くなり状態点5となる。状態点5は、加熱温度  $t_g$  の等温線と  $P_c$  の等圧線との交点で示され、エンタルピー  $h_5$  及び濃溶液濃度  $\xi_2$  が定まる。濃溶液は、熱交換器で熱交換され状態点6となり、減圧弁を通過して吸収器内に入り冷却されて状態点7となる。状態点7は、圧力  $P_E$  の等圧線と濃溶液濃度  $\xi_2$  との交点で示されエンタルピー  $h_7$  が定まる。濃溶液は、蒸発器から送られてくる作動媒体蒸気を吸収して圧力  $P_E$  の等圧線に沿って徐々に吸収剤濃度が薄くなり、凝縮温度  $t_c$  に等しくなるまで冷却されて状態点1となり吸収器を出ていく。

一方、発生器で蒸発する作動媒体蒸気のエンタルピー  $h_8'$  は、稀溶液から出る作動媒体蒸気つまり状態点4から出る作動媒体蒸気のエンタルピー  $h_4'$  と濃溶液から出る作動媒体蒸気つまり状態点5から出る作動媒体蒸気のエンタルピー  $h_5'$  との算術平均値で表されるとする。作動媒体蒸気  $8'$  は、凝縮器で凝縮されて状態点9となり、膨張弁を通過して蒸発器で蒸発し  $11'$  となり吸収器に向かう。ここで状態点9は、圧力  $P_c$  における純作動媒体液のエンタルピーで示され、エンタルピー  $h_9$  が定まる。状態点  $11'$  は、圧力  $P_E$  における純作動媒体蒸気のエンタルピーで示され、エンタルピー  $h_{11}'$  が定まる。

発生器で1kgの作動媒体蒸気を発生するのに必要な稀溶液の量が  $a$  kgであるとすると、この  $a$  を溶液循環比という。従って、発生器において次のような収支が成立する。

$$a \xi_1 = (a - 1) \xi_2$$

$$a = \xi_2 / (\xi_2 - \xi_1) \quad (-)$$

発生器において作動媒体蒸気が  $D$  (kg/h) 発生するとする。循環比  $a$  を用いると熱交換器における交換熱量  $Q_{EX}$  は、次のように表される。

$$Q_{EX} = (a - 1) (h_5 - h_6) D$$

$$= (h_3 - h_2) a D \quad (\text{kJ/h})$$

ただし、理想的な熱交換器を用いると考えて、熱回収率  $\eta_{EX}$  を次のように定義し、その値を1とする。

$$\eta_{EX} = (h_5 - h_6) / (h_5 - h_7) \quad (-)$$

従って、発生器における加熱熱量  $Q_G$ 、凝縮器で除去される熱量  $Q_C$ 、蒸発器での冷凍熱量  $Q_E$ 、吸収器で除去される熱量  $Q_A$  は、それぞれ次式で示される。

$$Q_G = \{ h_8' + (a - 1) h_5 - a h_3 \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_C = (h_8' - h_9) D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_E = (h_{11}' - h_9) D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_A = \{ h_{11}' + (a - 1) h_6 - a h_1 \} D \quad (\text{kJ/h})$$

また、単効用型吸収式冷凍機の熱収支をとると次のようになる。

$$Q_G + Q_E = Q_C + Q_A$$

単効用型吸収式冷凍機の性能を評価する上において、一般に次式で示される成績係数COPが用いられる。

$$COP = Q_E / Q_G \quad (-)$$

## 第2節 二段式吸収式冷凍機の解析方法

一般に、二段式吸収式冷凍機は、単効用型吸収式冷凍機では動作が困難なほど加熱温度 $t_g$ が低く、かつ凝縮温度 $t_c$ が高く、しかも蒸発温度を低く設定したい場合に採用される。図4-3は、二段式吸収式冷凍機の系統図を示したもので、低圧側及び高圧側発生器、低圧側及び高圧側吸収器、凝縮器、蒸発器、低圧側及び高圧側熱交換器から成り立っており、系内の作動媒体及び吸収剤溶液は矢印の方向に流れる。図4-4は、図4-3中の各状態点をエンタルピー濃度線図上に示したものである。低圧側吸収器を出た稀溶液の状態点1L（以下添字Lは低圧側を示す）は、吸収器内で設定冷却温度（この場合は凝縮温度 $t_c$ ）になるまで冷却されるので、凝縮温度 $t_c$ の等温線と吸収器内圧力 $P_E$ との交点から求まり、エンタルピー $h_{1L}$ 及び稀溶液濃度 $\xi_{1L}$ が定まる。この稀溶液は、ポンプによって状態点2Lとなる。状態点2Lは、ポンプの仕事に相当する熱量を無視できるとして状態点1Lと同一の点とする。稀溶液は、低圧側熱交換器で低圧側発生器より還ってくる高温の濃溶液と熱交換され状態点3Lとなり、低圧側発生器に入り熱源により沸騰点に至るまで加熱されて状態点4Lとなる。状態点4Lは、中間圧力 $P_M$ の等圧線と稀溶液濃度 $\xi_{1L}$ との交点で示され、エンタルピー $h_{4L}$ が定まる。ここで、中間圧力 $P_M$ は、高圧側の稀溶液と濃溶液との濃度差が、低圧側の稀溶液と濃溶液との濃度差に等しくなるように選ばれる。濃溶液は、作動媒体蒸気を発生して中間圧力 $P_M$ の等圧線に沿って徐々に吸収剤濃度が濃くなり状態点5Lとなる。状態点5Lは、加熱温度 $t_g$ の等温線と中間圧力 $P_M$ の等圧線との交点で示され、エンタルピー $h_{5L}$ 及び濃溶液濃度 $\xi_{2L}$ が定まる。濃溶液は、低圧側熱交換器で熱交換され状態点6Lとなり、減圧弁を通過して低圧側吸収器内に入り冷却されて状態点7Lとなる。状態点7Lは、圧力 $P_E$ の等圧線と濃溶液濃度 $\xi_{2L}$ との交点で示されエンタルピー $h_{7L}$ が

定まる。濃溶液は、蒸発器から送られてくる作動媒体蒸気を吸収して圧力 $P_E$ の等圧線に沿って吸収剤濃度が薄くなり、凝縮温度 $t_c$ に等しくなるまで冷却されて、状態点1Lとなり低圧側吸収器を出ていく。

一方、低圧側発生器で蒸発する作動媒体蒸気のエンタルピー $h_{8L}'$ は、稀溶液から出る作動媒体蒸気つまり状態点4Lから出る作動媒体蒸気のエンタルピー $h_{4L}'$ と濃溶液から出る作動媒体蒸気つまり状態点5Lから出る作動媒体蒸気のエンタルピー $h_{5L}'$ との算術平均値で表されるとする。作動媒体蒸気 $8L'$ は、高圧側吸収器へ向かう。

高圧側吸収器を出た稀溶液の状態点1H（以下添字Hは高圧側を示す）は、高圧側吸収器内で設定冷却温度（この場合は凝縮温度 $t_c$ ）に等しくなるまで冷却されるから、凝縮温度 $t_c$ の等温線と吸収器内の中間圧力 $P_M$ との交点から求まり、エンタルピー $h_{1H}$ 及び稀溶液濃度 $\xi_{1H}$ が定まる。この稀溶液は、ポンプによって状態点2Hとなる。状態点2Hは、ポンプの仕事に相当する熱量を無視できるとして状態点1Hと同一の点とする。稀溶液は、高圧側熱交換器で高圧側発生器より還ってくる高温の濃溶液と熱交換され状態点3Hとなり、高圧側発生器に入り熱源により沸騰点に至るまで加熱されて状態点4Hとなる。状態点4Hは、高圧側発生器内の圧力 $P_c$ の等圧線と稀溶液濃度 $\xi_{1H}$ との交点で示され、エンタルピー $h_{4H}$ が定まる。稀溶液は、作動媒体蒸気を発生して圧力 $P_c$ の等圧線に沿って、吸収剤濃度が濃くなり状態点5Hとなる。状態点5Hは、加熱温度 $t_g$ の等温線と圧力 $P_c$ の等圧線との交点で示され、エンタルピー $h_{5H}$ 及び濃溶液濃度 $\xi_{2H}$ が定まる。濃溶液は、高圧側熱交換器で熱交換され状態点6Hとなり、減圧弁を通過して吸収器内に入り冷却されて状態点7Hとなる。状態点7Hは、中間圧力 $P_M$ の等圧線と濃溶液濃度 $\xi_{2H}$ との交点で示されエンタルピー $h_{7H}$ が定まる。濃溶液は、低圧側発生器より送られてくる作動媒体蒸気を吸収して中間圧力 $P_M$ の等圧線に沿って吸収剤濃度が薄くなり、凝縮温度 $t_c$ に等しくなるまで冷却され状態点1Hとなり、高圧側吸収器を出ていく。

次に、高圧側発生器で蒸発する作動媒体蒸気のエンタルピー $h_{8H}'$ は、稀

溶液から出る作動媒体蒸気つまり状態点4Hから出る作動媒体蒸気のエンタルピー $-h_{4H}'$ と濃溶液から出る作動媒体蒸気つまり状態点5Hから出る作動媒体蒸気のエンタルピー $-h_{5H}'$ との算術平均値で表されるとする。作動媒体蒸気8H'は、凝縮器で凝縮されて状態点9となり、膨張弁を通過して蒸発器で蒸発して11'となり低圧側吸収器へ向かう。ここで状態点9は、圧力 $P_c$ における純作動媒体液のエンタルピーで示され、エンタルピー $-h_9$ が定まる。状態点11'は、圧力 $P_e$ における純作動媒体蒸気のエンタルピーで示され、エンタルピー $-h_{11}'$ が定まる。

低圧側発生器で1kgの作動媒体蒸気を発生するのに必要な低圧側吸収器からの稀溶液量を $a_L$ kgであるとする、次式が成立する。

$$a_L \xi_{1L} = (a_L - 1) \xi_{2L}$$

高圧側発生器で1kgの作動媒体蒸気を発生するのに必要な高圧側吸収器からの稀溶液量を $a_H$ kgであるとする、次式が成立する。

$$a_H \xi_{1H} = (a_H - 1) \xi_{2H}$$

低圧側及び高圧側の溶液循環比は、それぞれ次式で表される。

$$a_L = \xi_{2L} / (\xi_{2L} - \xi_{1L}) \quad (-)$$

$$a_H = \xi_{2H} / (\xi_{2H} - \xi_{1H}) \quad (-)$$

低圧側発生器で $D_L$  (kg/h)、高圧側発生器で $D_H$  (kg/h)の作動媒体蒸気が発生するとする。低圧側及び高圧側熱交換器におけるそれぞれの交換熱量 $Q_{EXL}$ 、 $Q_{EXH}$ は、溶液循環比 $a_L$ 、 $a_H$ を用いると次式で表される。

$$\begin{aligned} Q_{EXL} &= (a_L - 1) (h_{5L} - h_{6L}) D_L \\ &= (h_{3L} - h_{2L}) a_L D_L \end{aligned} \quad (\text{kJ/h})$$

$$\begin{aligned} Q_{EXH} &= (a_H - 1) (h_{5H} - h_{6H}) D_H \\ &= (h_{3H} - h_{2H}) a_H D_H \end{aligned} \quad (\text{kJ/h})$$

ただし、理想的な熱交換器を用いると考えて、熱回収率 $\eta_{EXL}$ 、 $\eta_{EXH}$ を次のように定義し、その値を1とする。

$$\eta_{EXL} = (h_{5L} - h_{6L}) / (h_{5L} - h_{7L}) \quad (-)$$

$$\eta_{EXH} = (h_{5H} - h_{6H}) / (h_{5H} - h_{7H}) \quad (-)$$

低圧側及び高圧側発生器における加熱熱量 $Q_{GL}$ 、 $Q_{GH}$ 、凝縮器で除去される熱量 $Q_c$ 、蒸発器での冷凍熱量 $Q_E$ 、低圧側及び高圧側吸収器で除去される熱量 $Q_{AL}$ 、 $Q_{AH}$ はそれぞれ次式で表される。

$$Q_{GL} = \{h_{6L}' + (a_L - 1) h_{5L} - a_L h_{3L}\} D_L \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{GH} = \{h_{6H}' + (a_H - 1) h_{5H} - a_H h_{3H}\} D_H \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_c = (h_{6H}' - h_9) D_H \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_E = (h_{11}' - h_9) D_H \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{AL} = \{h_{11}' + (a_L - 1) h_{6L} - a_L h_{1L}\} D_L \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{AH} = \{h_{6L}' + (a_H - 1) h_{6H} - a_H h_{1H}\} D_H \quad (\text{kJ/h})$$

また、二段式吸収式冷凍機の熱収支をとると次のようになる。

$$Q_{GH} + Q_{GL} + Q_E = Q_c + Q_{AH} + Q_{AL}$$

二段式吸収式冷凍機の成績係数COPは、次のように表される。

$$COP = Q_E / (Q_{GL} + Q_{GH}) \quad (-)$$

### 第3節 二重効用型吸収式冷凍機

二重効用型吸収式冷凍機は単効用型を基本として、さらに省エネルギー効果を図ったシステムである。この方式は、第一発生器で発生した高温の作動媒体蒸気を第二発生器の加熱源として使用し、熱経済を図り効率を良くするために考え出されたものである。二重効用型吸収式冷凍機には、発生器を高圧側と低圧側との二箇所にしたものと、単効用型を二台組み合わせたものがある。前者は、さらに溶液の循環方式によって、大別すると直列溶液循環方式、並列溶液循環方式、直並列溶液循環方式の三種類に分類することができる。これらの二重効用型は、構造はほとんど同じであるが溶液の循環方式が異なるだけである。循環方式を変える理由は、第二発生器加熱温度を下げることによる性能向上、濃度幅を小さくして動作範囲を広げることである。

最初に、最も基本的な直列溶液循環方式A型について作動原理及び解析方法を述べる。単効用型を二台組み合わせたもの(以下高温二重効用型とする)については、作動原理は同じなので異なる点と各状態点を示すだけに示す。なお、

直列溶液循環方式B型、並列溶液循環方式、直並列溶液循環方式については、第5章で述べる。

### 3-1. 直列溶液循環方式A型一般二重効用型吸収式冷凍機の解析方法

図4-5は、二重効用型吸収式冷凍機のうちで吸収器を出た稀溶液が第一発生器に供給され、その後直列に循環する直列溶液循環方式A型（以後直列A型と称する）の作動原理を示す系統図である。この方式は最も単純な循環方式であり、現在普通に用いられているものである。また、図4-6は、図4-5中の各状態点をエンタルピー-濃度線図上に示したものである。吸収器と発生器を循環する溶液のサイクル及び状態を以下に示す。

吸収器内で作動媒体蒸気を吸収して濃度が薄くなった稀溶液は、冷却水により温度 $t_c$ となり吸収器を出る。この状態を状態点1とする。エンタルピー $h_1$ 及び稀溶液濃度 $\xi_1$ は、温度 $t_c$ の等温線と吸収器内の圧力 $P_E$ との交点から求まる。この溶液はポンプにより状態点2となるが、ポンプの仕事が他のエンタルピー変化に対して小さいことから状態点1と同一の点とみなすことができる。次に、この稀溶液は第二熱交換器において第二発生器からの高温の濃溶液と熱交換されて状態点3となり、さらに第一熱交換器において第一発生器からくる中間濃度 $\xi_m$ の溶液との熱交換により状態点4となる。第一発生器に入った稀溶液は、加熱源により沸騰点に至るまで加熱されて状態点5になる。状態点5は、第二発生器内の圧力 $P_{G2}$ と稀溶液濃度 $\xi_1$ との交点で示されエンタルピー $h_5$ が定まる。第一発生器内で加熱源による加熱のため作動媒体が蒸発し、圧力 $P_{G2}$ 一定のもとで加熱温度 $t_{G1}$ の等温線と交わる点まで濃縮され中間濃度溶液になる。これが状態点6で示され、エンタルピー $h_6$ と中間濃度 $\xi_m$ が定まる。この中間濃度溶液は、第一熱交換器によって状態点7となり第二発生器に入る。第二発生器に入った中間濃度 $\xi_m$ の溶液は、第一発生器で発生した多量の潜熱をもつ作動媒体蒸気により再度加熱されて、また新たに蒸気を発生する一方、溶液そのものは状態点8の状態となる。状態点8は、発生器内の圧力 $P_c$ の等圧線と中間濃度 $\xi_m$ との交点で示されエンタルピー $h_8$ が定まる。第二発生器内で

蒸気による加熱のため再び作動媒体が蒸発し、圧力 $P_c$ 一定のもとで加熱温度 $t_{G2}$ の等温線と交わる点まで濃縮される。これが状態点9で示され、エンタルピー $h_9$ と濃溶液濃度 $\xi_2$ が定まる。この濃溶液は第二熱交換器によって状態点10となり吸収器内に入り、冷却水によって冷却され状態点11となる。吸収器内に入った濃溶液は、蒸発器から送られてくる作動媒体蒸気を吸収して一定圧力 $P_E$ のもとで濃度が薄くなり、温度 $t_c$ になるまで冷却され状態点1に戻ることになる。

一方、発生器で蒸発する作動媒体のサイクル及び状態を考えてみる。第一発生器内で発生する作動媒体蒸気のエンタルピー $h_{12}'$ は、発生器での加熱による蒸発開始から溶液が発生器を出る状態に至るまでの算術平均値、すなわち状態点5及び状態点6において発生するそれぞれの作動媒体蒸気のエンタルピー $h_5'$ と $h_6'$ との算術平均値とした。この作動媒体蒸気は、第二発生器における加熱源であり、状態点12になり凝縮することになる。次に、第二発生器で発生する蒸気の持つエンタルピーも同様に考え、 $h_8'$ と $h_9'$ の算術平均値としてエンタルピー $h_{13}'$ を得ることができる。第二発生器内で発生した蒸気は凝縮器に入り、外部へ放熱することにより自らは一定圧力 $P_c$ のもとで凝縮し、第二発生器ですでに凝縮した作動媒体とともに状態点14となる。凝縮液となった作動媒体は、蒸発器に入り外部から熱を奪って圧力 $P_E$ のもとで再び蒸発し、エンタルピー $h_{15}'$ をもつ状態点15'となる。この作動媒体蒸気は、吸収器へ向かい一連のサイクルを形成することになる。

全発生蒸気量を $D$  (kg/h)とし、第一発生器の発生蒸気量を $D_1$  (kg/h)、全作動媒体蒸気を発生するのに必要な吸収器からの稀溶液量が $G$  (kg/h)であるとし、第二発生器において第一発生器から送られてくる中間濃度 $\xi_m$ の溶液から $D_2$  (kg/h)の作動媒体蒸気が発生するとした場合、以下のような物質収支をとることができる。

$$G \xi_1 = (G - D_1) \xi_m$$

$$(G - D_1) \xi_m = (G - D_1 - D_2) \xi_2$$

上式より

$$G = D \xi_2 / (\xi_2 - \xi_1)$$

ここで、第一及び第二発生器で合わせて1kgの蒸気を発生させるのに必要な吸収器からの稀溶液量をa kgとすると、このaを溶液循環比という。

$$a = G/D = \xi_2 / (\xi_2 - \xi_1) \quad (-)$$

第一発生器での $D_1$  (kg/h) の蒸気発生に対する第二発生器の蒸気発生量 $D_2$  (kg/h) との関係は、以下のように示すことができる。

$$D = D_1 + D_2$$

$$1 = (D_1 + D_2) / D$$

$D_1/D = f$  とおくと  $D_2/D = 1 - f$  となる。この $f$ を第一発生器において発生する作動媒体蒸気量比とする。この値は第一発生器の物質収支をとることで求めることができる。

$$f = \xi_2 (\xi_M - \xi_1) / \xi_M (\xi_2 - \xi_1) \quad (-)$$

第一発生器及び第二発生器で合わせて $D$  (kg/h) の作動媒体蒸気が発生するとして、第一熱交換器及び第二熱交換器での交換熱量 $Q_{EX1}$ 、 $Q_{EX2}$ は、溶液循環比 $a$ 及び作動媒体蒸気量比 $f$ を用いて、それぞれ次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} Q_{EX1} &= (h_6 - h_7) (a - f) D \\ &= (h_4 - h_3) a D \end{aligned} \quad (\text{kJ/h})$$

$$\begin{aligned} Q_{EX2} &= (h_9 - h_{10}) (a - 1) D \\ &= (h_3 - h_2) a D \end{aligned} \quad (\text{kJ/h})$$

ここでは理想的な熱交換器を用いるものとして、それぞれの熱回収率 $\eta_{EX1}$ 、 $\eta_{EX2}$ を次のように定義し、その値を1とする。

$$\eta_{EX1} = (h_6 - h_7) / (h_6 - h_8) \quad (-)$$

$$\eta_{EX2} = (h_9 - h_{10}) / (h_9 - h_{11}) \quad (-)$$

第一発生器における加熱熱量 $Q_{G1}$ 、第二発生器において作動媒体蒸気から得る熱量 $Q_{G2}$ 、第二発生器において作動媒体蒸気の凝縮による放熱量 $Q_{C1}$ 、吸収器で除去される熱量 $Q_A$ 、凝縮器で除去される熱量 $Q_C$ 、蒸発器での冷凍熱量 $Q_E$ は、それぞれ次式で示される。

$$Q_{G1} = \{ (a - f) h_6 - a h_4 + f h_{12}' \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$\begin{aligned} Q_{G2} &= \{ (1 - f) h_{13}' + (a - 1) h_9 \\ &\quad - (a - 1 + f) h_7 \} D \end{aligned} \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{C1} = (h_{12}' - h_{12}) f D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_A = \{ h_{15}' + (a - 1) h_{10} - a h_1 \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_C = \{ (1 - f) h_{13}' + f h_{12} - h_{14} \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_E = (h_{15}' - h_{14}) D \quad (\text{kJ/h})$$

直列溶液循環方式A型の熱収支をとると次のようになる。

$$Q_E + Q_{G1} = Q_A + Q_C$$

直列溶液循環方式A型の成績係数COPは、次のように表される。

$$COP = Q_E / Q_{G1} \quad (-)$$

### 3-2. 高温二重効用型吸収式冷凍機の解析方法

前節で述べた一般二重効用型は、単効用型に比べ効率を高めた反面、種々の不都合が同時に生じてくる。二重効用化に伴う欠点は、第一発生器が高温度、高圧力になることから装置に対する腐食性が強くなる。また、作動サイクルが高濃度域によるため結晶が生じやすくなるなどがある。こういったことを解決するために図4-7に示すような構造を持つ高温二重効用型吸収式冷凍機が考案された。図4-8は、図4-7中の各状態点をエンタルピー-濃度線図上に示したものである。この高温二重効用型吸収式冷凍機の特徴は、二つの単効用型冷凍機を組み合わせたものである。高温二重効用型吸収式冷凍機は、高圧側と低圧側とに分れており、高圧側の発生器から出る蒸気を加熱源として低圧側の冷凍機を作動させるようになっている。蒸気の潜熱を使う点は、一般二重効用型と同じである。吸収器と発生器を循環する溶液のサイクル及び状態を以下に示す。

#### (1) 高圧側冷凍機

7H → 2H : 第一吸収器での作動媒体蒸気の吸収  $\xi_{2H} \rightarrow \xi_{1H}$

2H → 3H : 第一発生器からの高温度濃溶液との熱交換

3H → 4H : 第一発生器内で沸騰点に至るまでの温度上昇

4 H → 5 H : 第一発生器内での稀溶液の濃縮

$$\xi_{1H} \rightarrow \xi_{2H}$$

5 H → 6 H : 第一吸収器からの低温度稀溶液との熱交換

6 H → 7 H : 第一吸収器内での冷却による温度降下

作動媒体蒸気の状態点は、以下のようになる。

8 H' : 第一発生器から出てきた蒸気

9 H : 第二発生器における熱源として放熱した凝縮液

1 H' : 第一蒸発器から出てくる蒸気

## (2) 低圧側冷凍機

7 L → 2 L : 第二吸収器での作動媒体蒸気の吸収

$$\xi_{2L} \rightarrow \xi_{1L}$$

2 L → 3 L : 第二発生器からの高温度濃溶液との熱交換

3 L → 4 L : 第二発生器内で沸騰点に至るまでの温度上昇

4 L → 5 L : 第二発生器内での稀溶液の濃縮

$$\xi_{1L} \rightarrow \xi_{2L}$$

5 L → 6 L : 第二吸収器からの低温度稀溶液との熱交換

6 L → 7 L : 第二吸収器内での冷却による温度降下

作動媒体蒸気の状態点は、以下のようになる。

8 L' : 第二発生器から出てきた蒸気

9 L : 凝縮器における凝縮液

1 L' : 第二蒸発器から出てくる蒸気

高圧側の溶液循環比  $a_H$  は、次のように表される。

$$a_H = \xi_{2H} / (\xi_{2H} - \xi_{1H}) \quad (-)$$

第一発生器において作動媒体蒸気が  $D_H$  (kg/h) 発生するとする。循環比  $a_H$  を用いると第一熱交換器での交換熱量は、次のように表される。

$$\begin{aligned} Q_{EXH} &= (h_{5H} - h_{6H}) (a_H - 1) D_H \\ &= (h_{3H} - h_{2H}) a_H D_H \end{aligned} \quad (\text{kJ/h})$$

気相側のエンタルピーは、次のように表される。

$$h_{8H}' = (h_{4H}' + h_{5H}') / 2 \quad (\text{kJ/kg})$$

従って、高圧側冷凍機の第一発生器における加熱熱量  $Q_{G1}$ 、第一吸収器で除去される熱量  $Q_{A1}$ 、第一凝縮器で除去される熱量  $Q_{C1}$ 、第一蒸発器での冷凍熱量  $Q_{E1}$  は、それぞれ次式で示される。

$$Q_{G1} = \{h_{8H}' + (a_H - 1) h_{5H} - a_H h_{3H}\} D_H \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{A1} = \{h_{1H}' + (a_H - 1) h_{6H} - a_H h_{2H}\} D_H \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{C1} = (h_{8H}' - h_{9H}) D_H \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{E1} = (h_{1H}' - h_{9H}) D_H \quad (\text{kJ/h})$$

低圧側の溶液循環比  $a_L$  は、次のように表される。

$$a_L = \xi_{2L} / (\xi_{2L} - \xi_{1L}) \quad (-)$$

第二発生器において作動媒体蒸気が  $D_L$  (kg/h) 発生するとする。溶液循環比  $a_L$  を用いると第二熱交換器での交換熱量は、次のように表される。

$$\begin{aligned} Q_{EXL} &= (h_{5L} - h_{6L}) (a_L - 1) D_L \\ &= (h_{3L} - h_{2L}) a_L D_L \end{aligned} \quad (\text{kJ/h})$$

気相側のエンタルピーは、次のように表される。

$$h_{8L}' = (h_{4L}' + h_{5L}') / 2 \quad (\text{kJ/kg})$$

従って、低圧側冷凍機の第二発生器における加熱熱量  $Q_{G2}$ 、第二吸収器で除去される熱量  $Q_{A2}$ 、第二凝縮器で除去される熱量  $Q_{C2}$ 、第二蒸発器での冷凍熱量  $Q_{E2}$  は、それぞれ次式で示される。

$$Q_{G2} = \{h_{8L}' + (a_L - 1) h_{5L} - a_L h_{3L}\} D_L \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{A2} = \{h_{1L}' + (a_L - 1) h_{6L} - a_L h_{2L}\} D_L \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{C2} = (h_{8L}' - h_{9L}) D_L \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{E2} = (h_{1L}' - h_{9L}) D_L \quad (\text{kJ/h})$$

ここでは理想的な熱交換器を用いるものとして、高圧側及び低圧側のそれぞれの熱交換器の熱回収率  $\eta_{EXH}$ 、 $\eta_{EXL}$  を次のように定義し、その値を 1 とする。



$$\eta_{EXH} = (h_{5H} - h_{6H}) / (h_{5H} - h_{7H}) \quad (-)$$

$$\eta_{EXL} = (h_{5L} - h_{6L}) / (h_{5L} - h_{7L}) \quad (-)$$

低圧側の発生器における熱量の出入りに関しては、次式が成立する。

$$Q_{G2} = Q_{C1}$$

従って、高温二重効用型吸収式冷凍機の装置全体の熱収支は、次のように表すことができる。

$$Q_{E1} + Q_{G1} + Q_{G2} = Q_{A1} + Q_{A2} + Q_{C2}$$

高温二重効用型吸収式冷凍機の成績係数COPは、次のように表される。

$$COP = (Q_{E1} + Q_{E2}) / Q_{G1} \quad (-)$$

#### 第4節 計算結果及び考察

図4-9は、 $H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$  (混合比  $LiBr : ZnCl_2 : CaBr_2 = 1 : 1 : 0.13$  重量) 系の単効用型吸収式冷凍機について、蒸発温度  $t_E$  を 281.15 K 一定とし、COPと発生器加熱温度  $t_G$  との関係を保縮温度  $t_C$  をパラメータとして示したものである。保縮温度  $t_C$  が上昇するに伴い駆動可能な発生器加熱温度  $t_G$  が高くなり、その動作範囲は次第に狭くなる傾向にある。これは、吸収冷凍サイクルが保縮温度  $t_C$  の上昇に伴って高濃度側に移行し、保縮器内圧力が高くなって駆動可能な発生器加熱温度  $t_G$  も高温側へ移行するためである。発生器加熱温度  $t_G$  が高温側へ移行するに従って、吸収冷凍サイクルの濃度幅が作動流体固有の溶解限度の存在によって制限を受けるために狭くなり、その結果発生器加熱温度  $t_G$  の駆動可能な温度範囲も狭くなる。一方、保縮温度  $t_C$  が上昇するに伴いCOPは低下するが、この系は保縮温度  $t_C$  の高い範囲においても動作が可能である。 $H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$  系は、蒸発温度  $t_E$  が 281.15 K において、空冷方式での運転ができる最も低い温度として保縮温度  $t_C$  を 313.15 K に設定しても、発生器加熱温度  $t_G$  の動作が約 353.15 K という低い温度から可能である。従って、 $H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$  系は、低温熱源を利用して空冷化が可能である。 $H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$  系は、若干不経済であるが、水冷方式による運転を想定して保縮温度  $t_C$  を 303.15 K に設定し

た場合、発生器加熱温度  $t_G$  は約 333.15 K から作動し、その動作範囲は 70 K もあり、かなり広い温度範囲で利用できる。

図4-10は、単効用型吸収式冷凍機において、蒸発温度  $t_E$  を 281.15 K、保縮温度  $t_C$  を 303.15 K 一定にした場合について、 $H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$  系と  $H_2O + LiBr$  系<sup>1)</sup>、 $H_2O + CaCl_2 + LiCl + ZnCl_2$  (混合比  $CaCl_2 : LiCl : ZnCl_2 = 2.7 : 4.2 : 1$  重量) 系<sup>2)</sup>、 $H_2O + LiBr + ZnCl_2$  (混合比  $LiBr : ZnCl_2 = 1 : 1$  重量) 系<sup>3)</sup>、 $H_2O + LiBr + LiSCN$  (混合比  $LiBr : LiSCN = 1 : 1$  モル) 系<sup>4)</sup>、 $H_2O + LiBr + LiCl$  (混合比  $LiBr : LiCl = 2 : 1$  モル) 系<sup>5)</sup>、 $H_2O + LiBr + C_2H_6O_2$  (混合比  $H_2O : C_2H_6O_2 = 10 : 1$  モル) 系<sup>6)</sup> とを比較するために示したものである。 $H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$  系は、 $H_2O + LiBr + LiCl$  系と  $H_2O + LiBr + C_2H_6O_2$  系に比較してCOPは多少劣っているが、加熱温度範囲はかなり広がっている。 $H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$  系は、 $H_2O + LiBr$  系に比較してCOP、作動可能な加熱温度範囲とも良好である。

図4-11は、単効用型吸収式冷凍機において、蒸発温度  $t_E$  を 263.15 K、保縮温度  $t_C$  を 303.15 K 一定にした場合について、 $CH_3OH + LiBr + ZnCl_2$  (混合比  $LiBr : ZnCl_2 = 1 : 1$  重量) 系と  $CH_3OH + LiBr$  系<sup>7)</sup>、 $CH_3OH + ZnBr_2$  系<sup>8)</sup>、 $C_2H_5OH + LiI$  系<sup>9)</sup>、 $CH_3OH + LiI + ZnBr_2$  (混合比  $LiI : ZnBr_2 = 2 : 1$  モル) 系<sup>10)</sup>、 $CH_3OH + LiBr + ZnBr_2$  (混合比  $LiBr : ZnBr_2 = 2 : 1$  モル) 系<sup>11)</sup>、 $CH_3OH + LiBr + C_2H_6O_2$  (混合比  $CH_3OH : C_2H_6O_2 = 6 : 1$  モル) 系<sup>12)</sup> とを比較するために示したものである。 $CH_3OH + LiBr + ZnCl_2$  系は、ここで比較した系の中でCOP、加熱温度範囲とも中程度の値を示す。この設定条件で、最もCOPの高いのは  $CH_3OH + LiBr$  系である。 $CH_3OH + LiI + ZnBr_2$  系は、きわめて広い発生器加熱温度  $t_G$  の動作範囲を有しており、性能的には  $CH_3OH + LiBr + C_2H_6O_2$  系とほぼ同程度である。 $C_2H_5OH + LiI$  系は性能が低く、発生器加熱温度  $t_G$  の動作範囲がきわめて高濃度側によるのが特徴である。 $CH_3OH + ZnBr_2$  系は、混合熱がきわめて大きく、加熱に要するエンタルピーが大きくなるため、性能が最も悪くなっている。

図4-12は、二段式吸収式冷凍機において、蒸発温度  $t_E$  を 281.15 K、保縮温

度  $t_c$  を 303.15 K 一定にした場合について、 $H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$ 系と  $H_2O + LiBr$ 系<sup>1)</sup>、 $H_2O + CaCl_2 + LiCl + ZnCl_2$ 系<sup>2)</sup>、 $H_2O + LiBr + ZnCl_2$ 系<sup>3)</sup>、 $H_2O + LiBr + LiSCN$ 系<sup>4)</sup>、 $H_2O + LiBr + LiCl + ZnCl_2$  (混合比  $LiBr : LiCl : ZnCl_2 = 3 : 1 : 4$  重量)系<sup>13)</sup>、 $H_2O + LiBr + C_2H_5OH$ 系<sup>6)</sup>とを比較するために示したものである。 $H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$ 系の利点は、他の系に比較して広い加熱温度範囲を有することである。

図 4-13は、二段式吸収式冷凍機において、蒸発温度  $t_e$  を 263.15 K、凝縮温度  $t_c$  を 303.15 K 一定にした場合について、 $CH_3OH + LiBr + ZnCl_2$ 系と  $C_2H_5OH + LiI$ 系<sup>9)</sup>、 $CH_3OH + LiI + ZnBr_2$ 系<sup>10)</sup>、 $CH_3OH + LiBr + ZnBr_2$ 系<sup>11)</sup>、 $CH_3OH + LiBr + C_2H_5OH$ 系<sup>12)</sup>とを比較するために示したものである。この設定条件では、単効用型に比べて作動できる系はかなり少ないものになっている。単効用型で最も性能の良かった  $CH_3OH + LiBr$ 系は、この条件では作動できず、 $CH_3OH + LiBr + C_2H_5OH$ 系はほとんど使用できない状態である。しかしながら、 $C_2H_5OH + LiI$ 系や  $CH_3OH + LiI + ZnBr_2$ 系は広い加熱温度の動作範囲を有するため、この条件でも使用可能である。特に、 $CH_3OH + LiI + ZnBr_2$ 系は COP も高く評価できる系である。

図 4-14は、一般二重効用型吸収式冷凍機において、蒸発温度  $t_e$  を 283.15 K、凝縮温度  $t_c$  を 303.15 K、第二発生器加熱温度  $t_{g2}$  を 353.15 K 一定にした場合について、 $H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$ 系と  $H_2O + LiBr$ 系<sup>1)</sup>、 $H_2O + LiBr + ZnCl_2$ 系<sup>3)</sup>、 $H_2O + LiBr + LiCl + ZnCl_2$ 系<sup>13)</sup>、 $H_2O + LiBr + ZnBr_2 + LiCl$  (混合比  $LiBr : ZnBr_2 : LiCl = 1 : 1.8 : 0.26$  重量)系<sup>14)</sup>、 $H_2O + CaCl_2 + LiCl + ZnCl_2$ 系<sup>2)</sup>とを比較するために示したものである。 $H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$ 系は、 $H_2O + LiBr$ 系に比較して、COP、第一発生器加熱温度範囲の広さとも良好である。

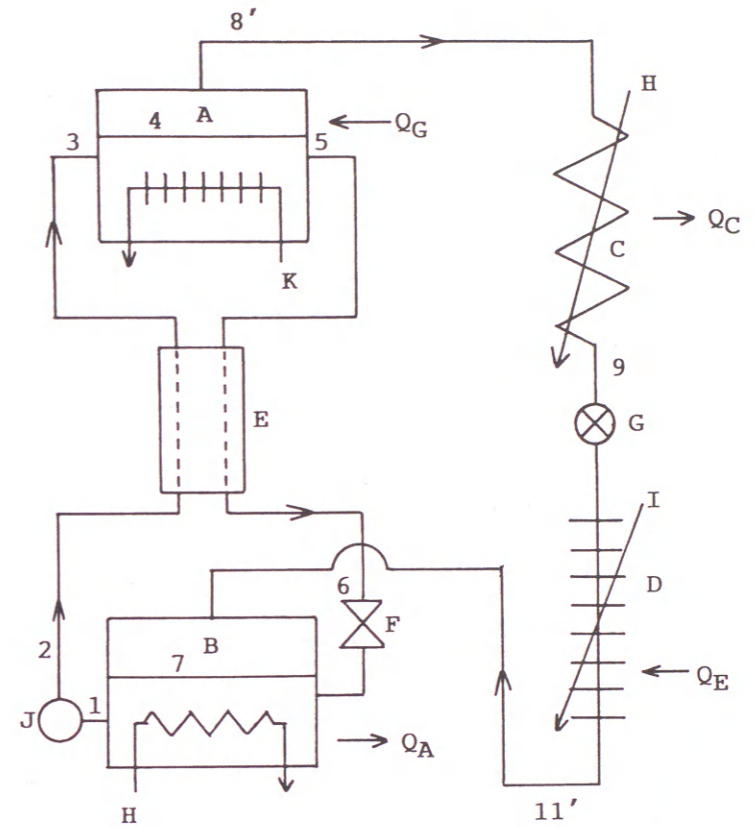
図 4-15は、直列 A 型一般二重効用型吸収式冷凍機において、蒸発温度  $t_e$  を 263.15 K、凝縮温度  $t_c$  を 303.15 K 一定にした場合について、 $CH_3OH + LiBr + ZnCl_2$ 系と  $CH_3OH + LiBr$ 系<sup>7)</sup>、 $CH_3OH + ZnBr_2$ 系<sup>8)</sup>、 $C_2H_5OH + LiI$ 系<sup>9)</sup>、 $CH_3OH + LiI + ZnBr_2$ 系<sup>10)</sup>、 $CH_3OH + LiBr + C_2H_5OH$ 系<sup>12)</sup>とを比較するため

に示したものである。この設定条件で最も性能の良いのは、 $CH_3OH + LiBr$ 系である。 $CH_3OH + LiBr + ZnCl_2$ 系は、性能的には  $CH_3OH + LiBr$ 系に劣るものの、 $CH_3OH + LiBr$ 系と同様に低い第一発生器加熱温度から動作が可能である。 $C_2H_5OH + LiI$ 系は、吸収冷凍サイクルがきわめて高濃度側によるので、第一発生器加熱温度範囲はきわめて狭いものになる。

図 4-16は、高温二重効用型吸収式冷凍機において、蒸発温度  $t_e$  を 263.15 K、凝縮温度  $t_c$  を 303.15 K、第二発生器加熱温度  $t_{g2}$  を 358.15 K 一定にした場合について、 $CH_3OH + LiBr + ZnCl_2$ 系と  $CH_3OH + LiBr$ 系<sup>7)</sup>、 $CH_3OH + ZnBr_2$ 系<sup>8)</sup>、 $CH_3OH + LiI + ZnBr_2$ 系<sup>10)</sup>、 $CH_3OH + LiBr + C_2H_5OH$ 系<sup>12)</sup>とを比較するために示したものである。高温二重効用型は、一般二重効用型に比べて動作範囲はそれほど広いものではない。性能も一般二重効用型の直列 A 型より劣る。しかし、高温二重効用型は二台の単効用型を組み合わせたものであるため、第二発生器加熱温度  $t_{g2}$  をある程度自由に設定することができる。従って、冷却水温度  $t_c$  を上げると、第一発生器加熱温度の動作範囲が広がるという利点がある。この設定条件では、 $CH_3OH + LiBr$ 系が最も性能は良いが、第一発生器加熱温度範囲は狭い。 $CH_3OH + LiI + ZnBr_2$ 系は、広い第一発生器加熱温度範囲を有するが、全般的に吸収冷凍サイクルは高濃度側によっている。 $CH_3OH + LiBr + ZnCl_2$ 系は、性能はあまり良くないが広い第一発生器加熱温度範囲を有する。

参考文献

- 1) Uemura T. and Hasaba S., Technol. Rep. Kansai Univ., 6, 31 (1964)
- 2) 伊与木 茂樹、植村 正、日本冷凍協会創立60周年記念事業  
ヒートポンプ調査研究報告書、p. 267 (1987)
- 3) 伊与木 茂樹、植村 正、昭和57年度日本冷凍協会学術講演会  
講演論文集、p. 17 (1982)
- 4) 伊与木 茂樹、花房 義修、越山 英樹、植村 正、冷凍、56、  
661 (1981)
- 5) 榑場 重男、植村 正、第4回空調・冷凍連合講演会講演論文集、  
p. 39 (1970)
- 6) 伊与木 茂樹、植村 正、冷凍、56、279 (1981)
- 7) 植村 正、榑場 重男、冷凍、43、784 (1968)
- 8) 植村 正、冷凍、51、1027 (1976)
- 9) 伊与木 茂樹、越山 英樹、植村 正、冷凍、57、1183 (1982)
- 10) 植村 正、冷凍、50、95 (1975)
- 11) 榑場 重男、植村 正、冷凍、44、720 (1969)
- 12) 田中 公明、関西大学大学院修士論文、(1991)
- 13) 伊与木 茂樹、冷凍、68、724 (1993)
- 14) Iyoki S. and Uemura T., ASHRAE Trans., 96, part 2, 323 (1990)



A 発生器 B 吸収器 C 凝縮器 D 蒸発器  
E 熱交換器 F 減圧弁 G 膨張弁 H 冷却水  
I ブライン J ポンプ K 熱源

図 4-1 単効用型吸収式冷凍機の系統図

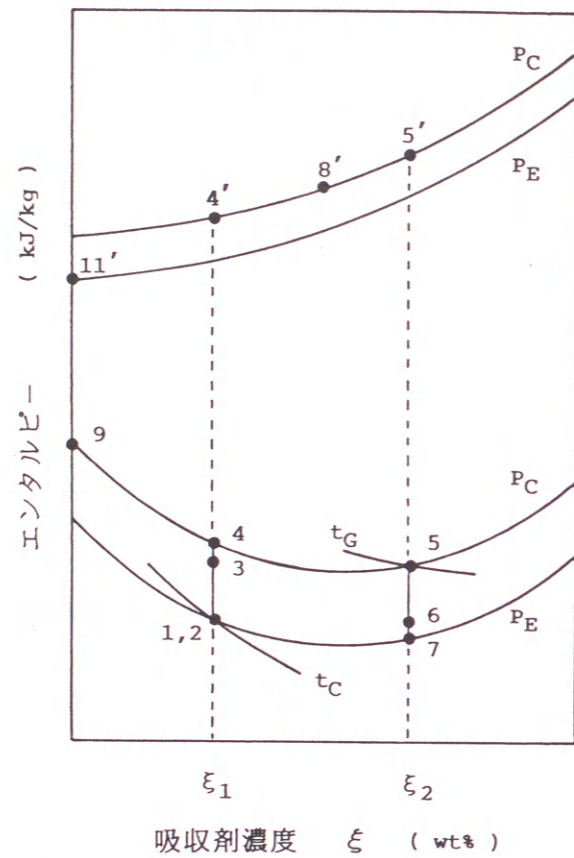
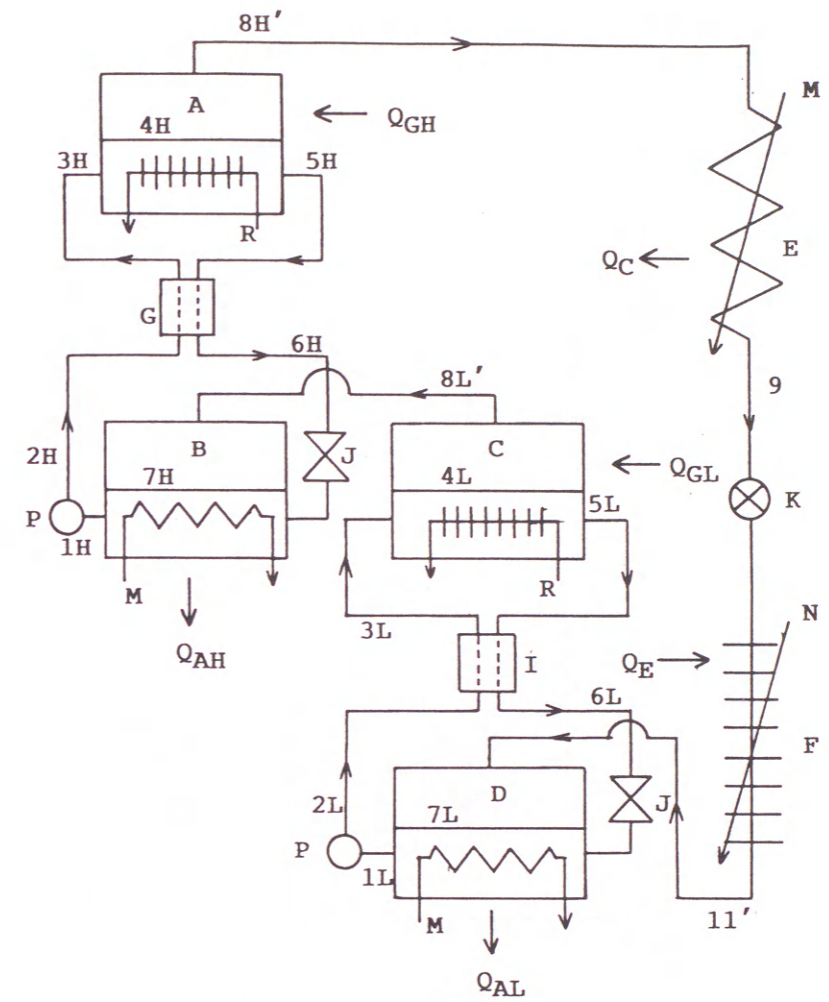


図 4-2 エンタルピー-濃度線図 (単効用型吸収式冷凍機)



- A 高圧側発生器 B 高圧側吸収器 C 低圧側発生器
- D 低圧側吸収器 E 凝縮器 F 蒸発器
- G 高圧側熱交換器 I 低圧側熱交換器 J 減圧弁
- K 膨張弁 M 冷却水 N ブライン P ポンプ
- R 熱源

図 4-3 二段式吸収式冷凍機の系統図

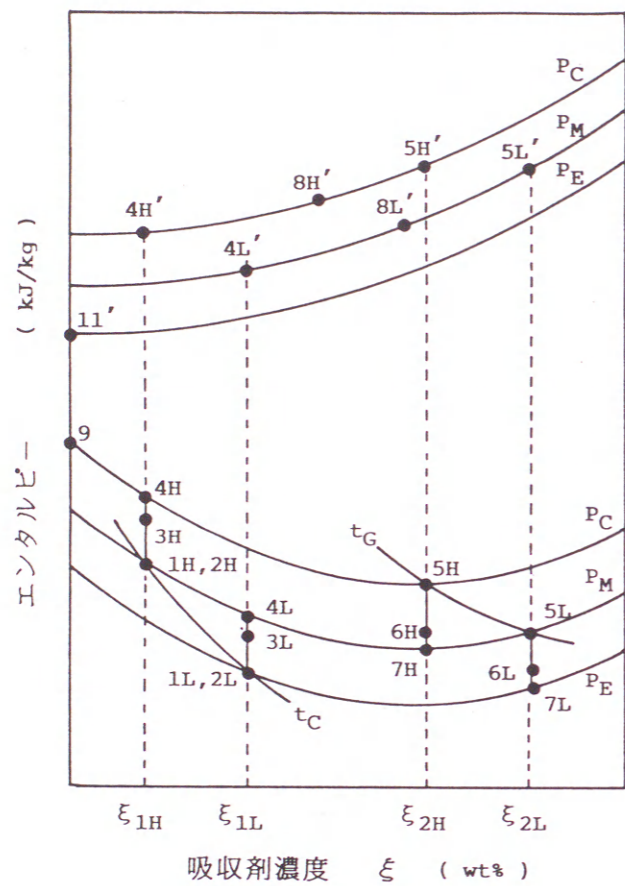
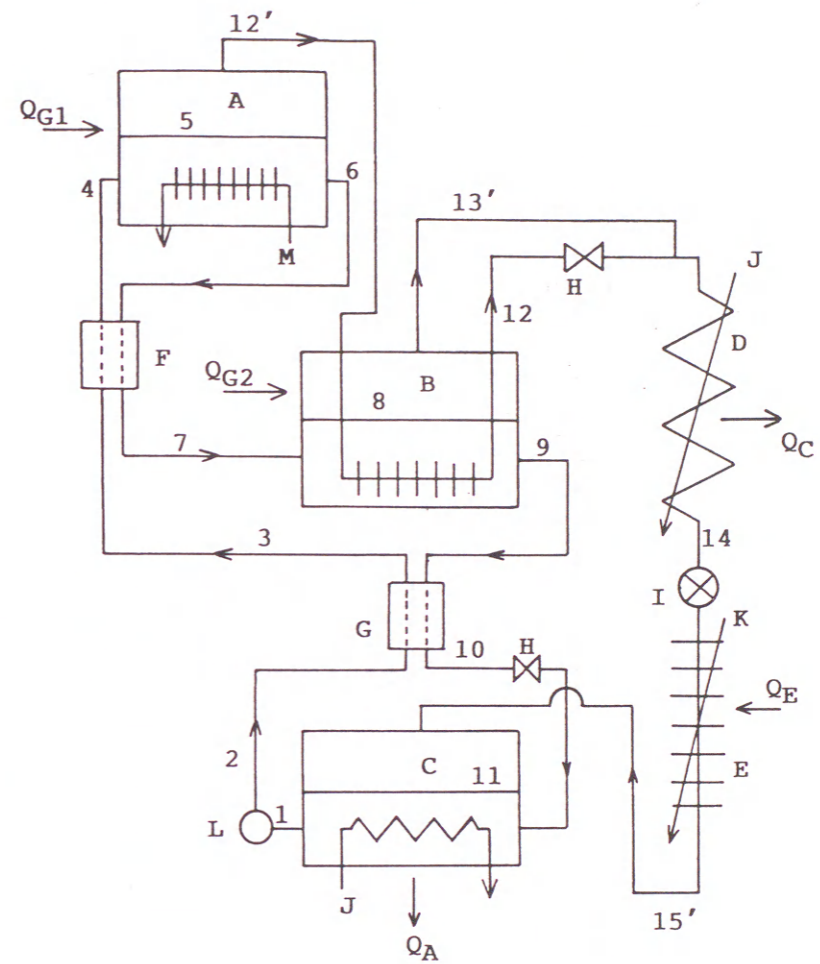


図 4-4 エンタルピー濃度線図 (二段式吸収式冷凍機)



- A 第一発生器 B 第二発生器 C 吸収器
- D 凝縮器 E 蒸発器 F 第一熱交換器
- G 第二熱交換器 H 減圧弁 I 膨張弁
- J 冷却水 K ブライン L ポンプ M 熱源

図 4-5 直列A型一般二重効用型吸収式冷凍機の系統図

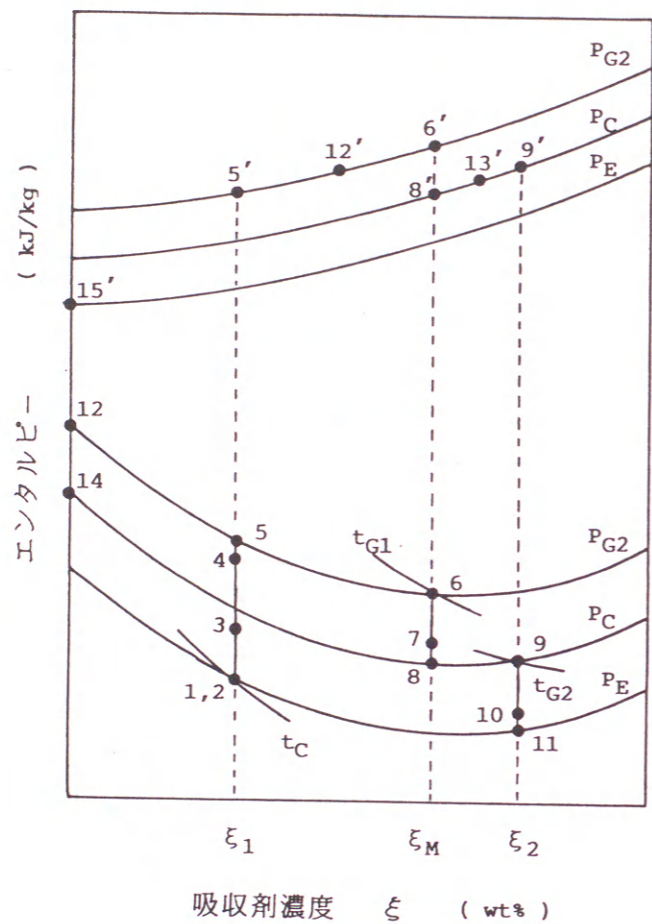
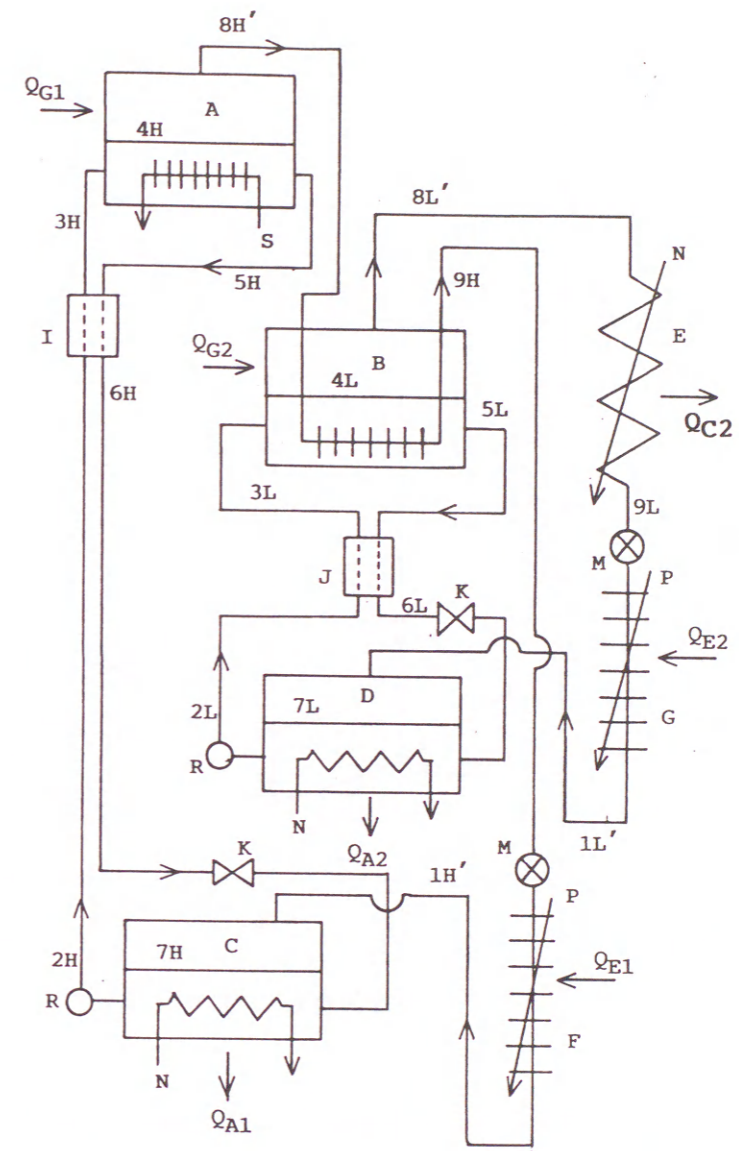


図 4-6 エンタルピー-濃度線図 (直列A型一般二重効用型吸収式冷凍機)



- A 第一発生器 B 第二発生器 C 第一吸収器
- D 第二吸収器 E 凝縮器 F 第一蒸発器
- G 第二蒸発器 I 第一熱交換器 J 第二熱交換器
- K 減圧弁 M 膨張弁 N 冷却水 P ブライン
- R ポンプ S 熱源

図 4-7 高温二重効用型吸収式冷凍機の系統図

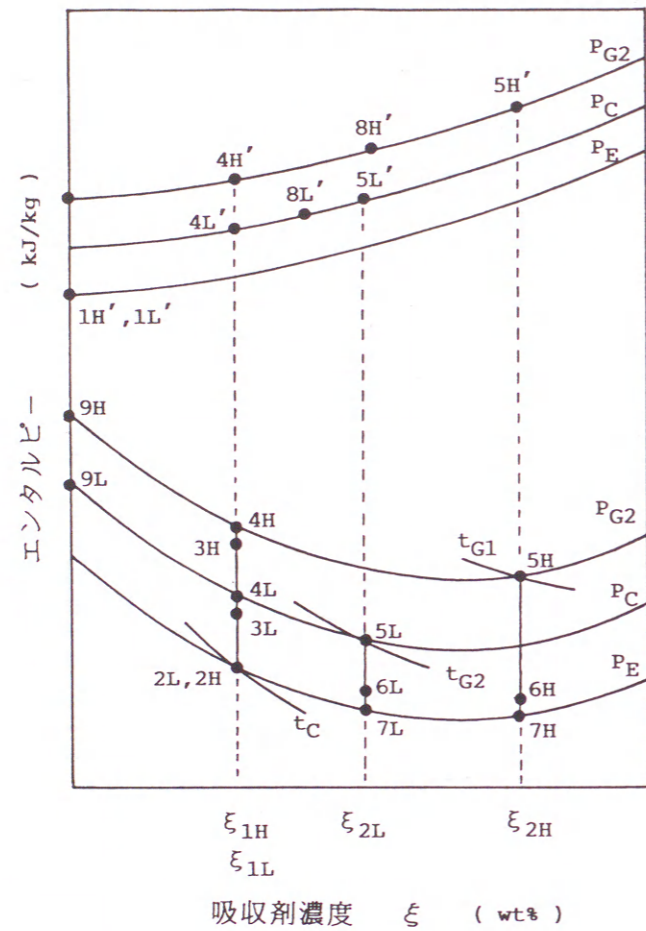


図 4-8 エンタルピー-濃度線図 (高温二重効用型吸収式冷凍機)

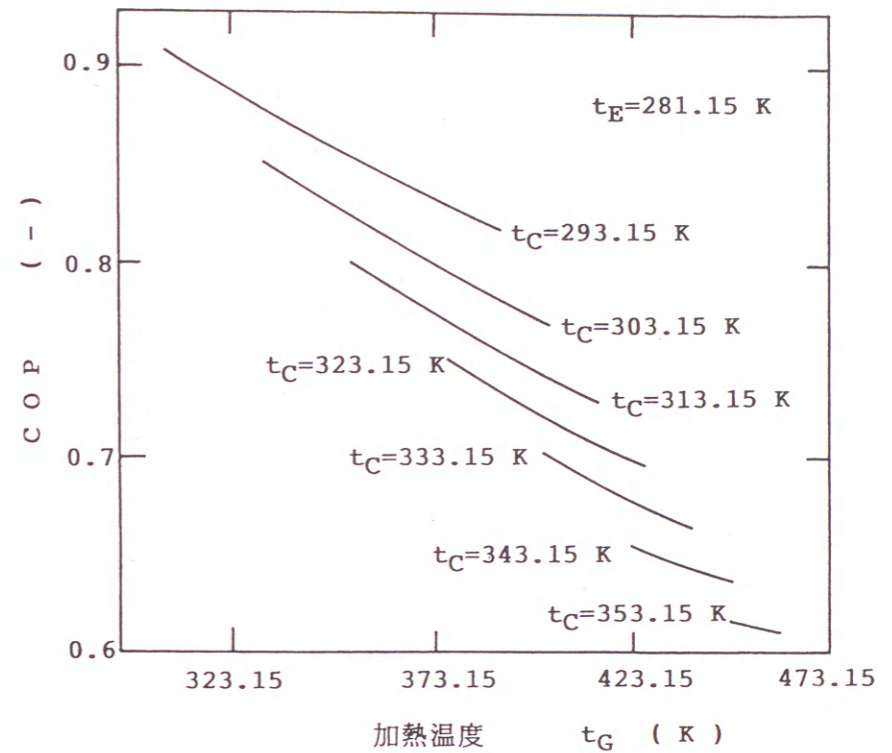
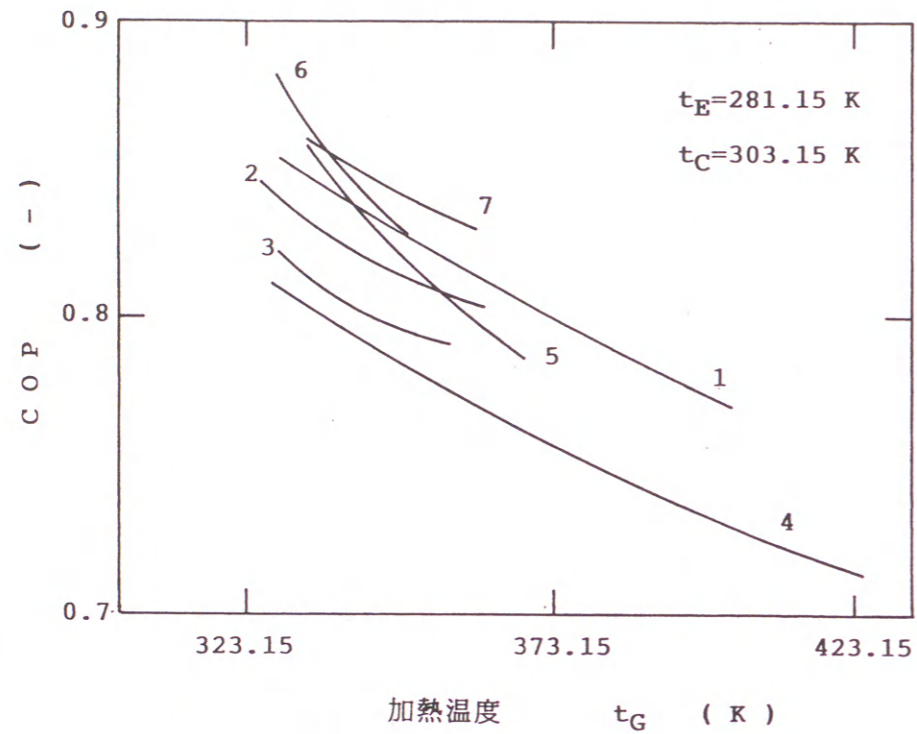
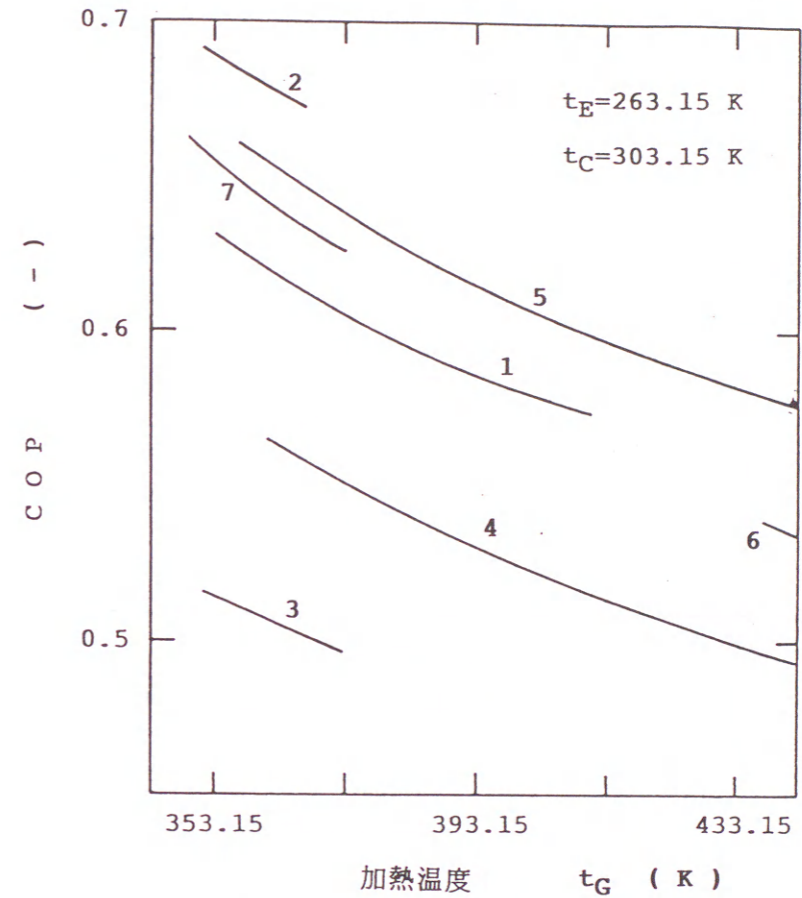


図 4-9 単効用型吸収式冷凍機の加熱温度  $t_G$  と COP との関係 ( $H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$ 系)



- 1 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系
- 2 H<sub>2</sub>O + LiBr系
- 3 H<sub>2</sub>O + CaCl<sub>2</sub> + LiCl + ZnCl<sub>2</sub>系
- 4 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系
- 5 H<sub>2</sub>O + LiBr + LiSCN系
- 6 H<sub>2</sub>O + LiBr + LiCl系
- 7 H<sub>2</sub>O + LiBr + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>系

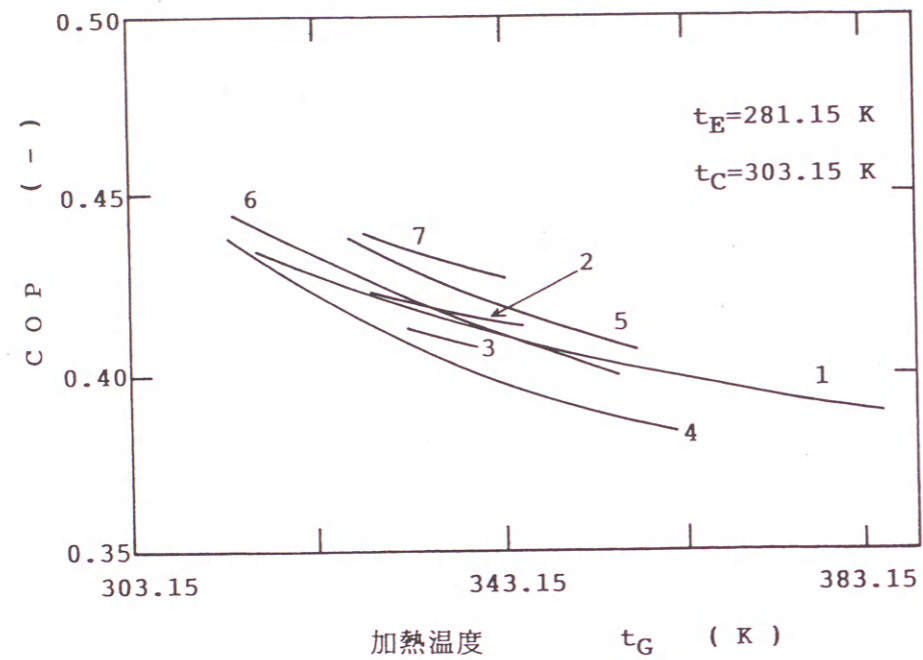
図 4-10 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系と他の系との COP の比較 (単効用型吸収式冷凍機)



- 1 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系
- 2 CH<sub>3</sub>OH + LiBr系
- 3 CH<sub>3</sub>OH + ZnBr<sub>2</sub>系
- 4 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + LiI系
- 5 CH<sub>3</sub>OH + LiI + ZnBr<sub>2</sub>系
- 6 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnBr<sub>2</sub>系
- 7 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>系

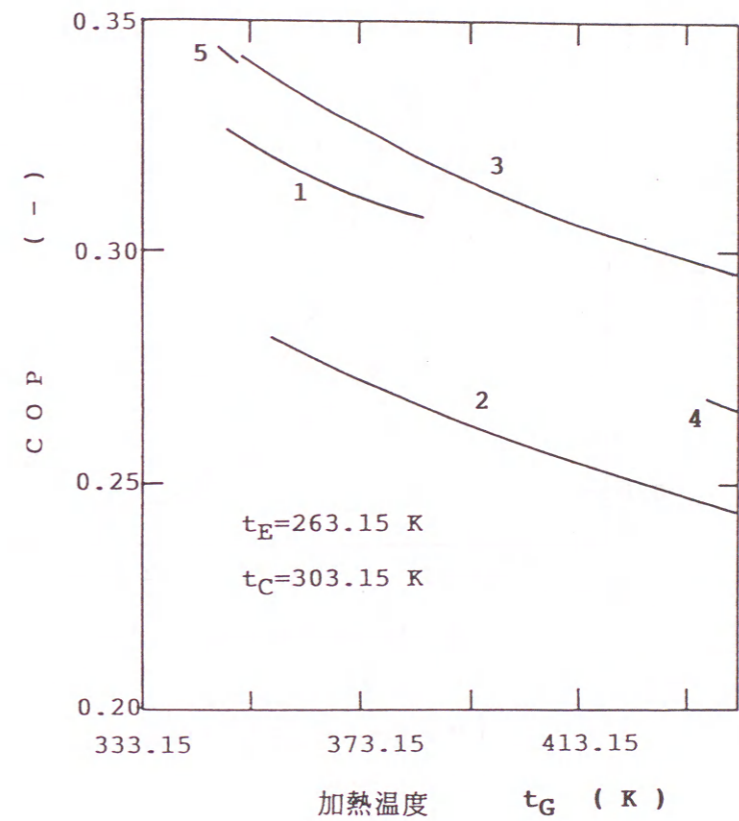
図 4-11 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系と他の系との COP の比較 (単効用型吸収式冷凍機)





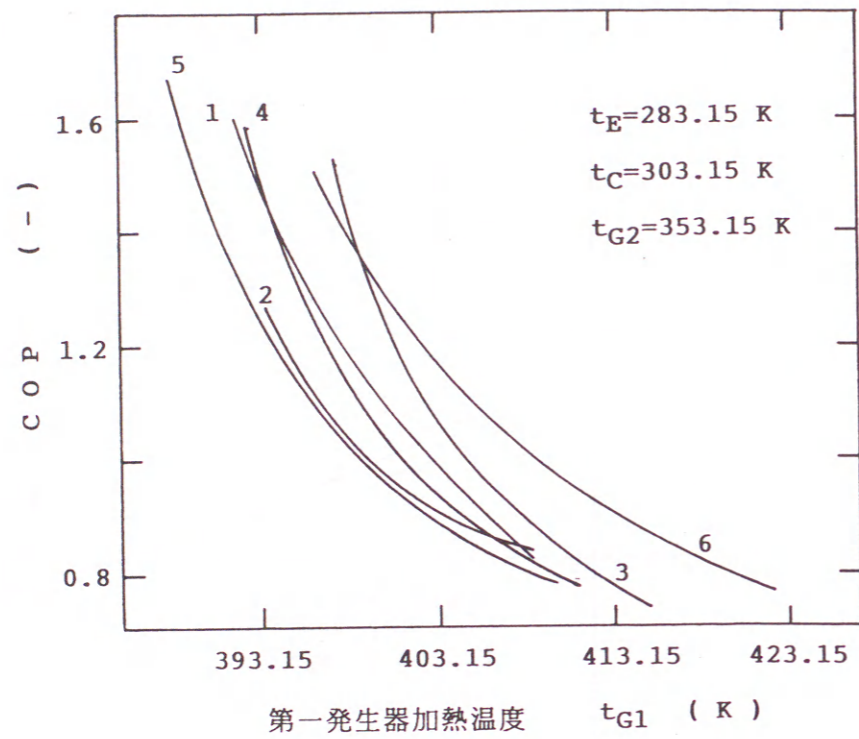
- 1 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系
- 2 H<sub>2</sub>O + LiBr系
- 3 H<sub>2</sub>O + CaCl<sub>2</sub> + LiCl + ZnCl<sub>2</sub>系
- 4 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系
- 5 H<sub>2</sub>O + LiBr + LiSCN系
- 6 H<sub>2</sub>O + LiBr + LiCl + ZnCl<sub>2</sub>系
- 7 H<sub>2</sub>O + LiBr + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>系

図 4-12 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系と他の系との COP の比較 (二段式吸収式冷凍機)



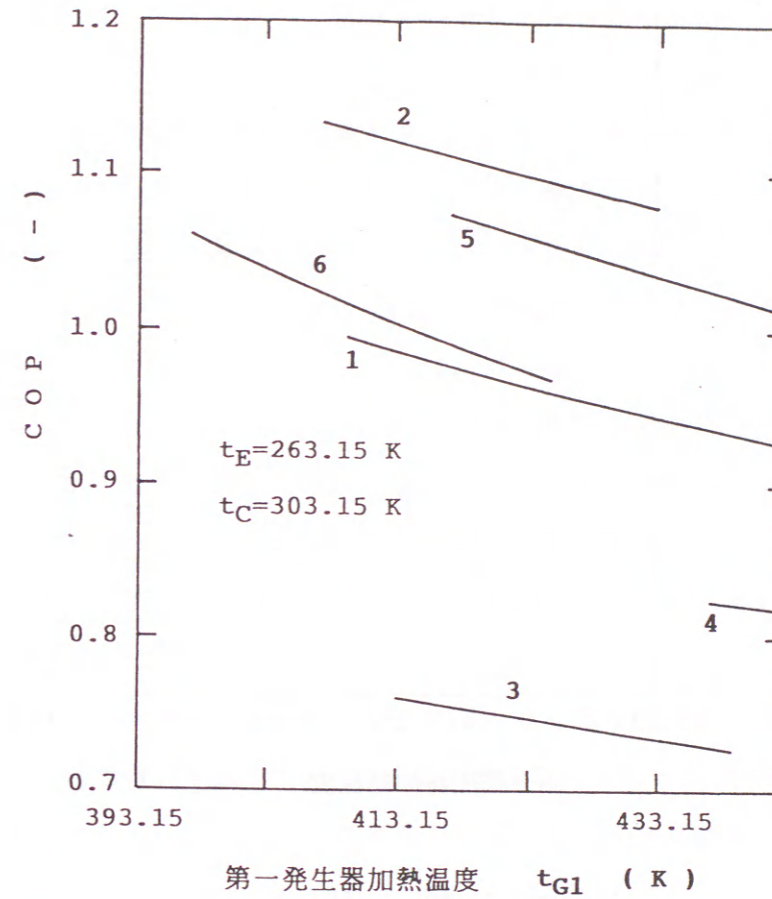
- 1 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系
- 2 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + LiI系
- 3 CH<sub>3</sub>OH + LiI + ZnBr<sub>2</sub>系
- 4 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnBr<sub>2</sub>系
- 5 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>系

図 4-13 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系と他の系との COP の比較 (二段式吸収式冷凍機)



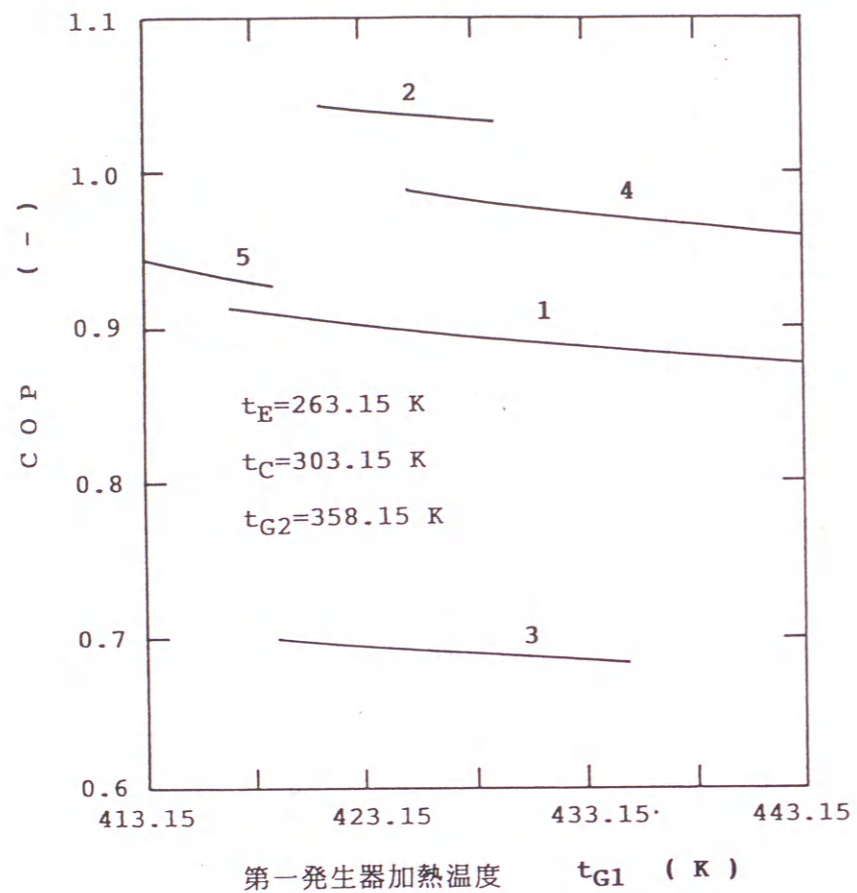
- 1 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系
- 2 H<sub>2</sub>O + LiBr系
- 3 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系
- 4 H<sub>2</sub>O + LiBr + LiCl + ZnCl<sub>2</sub>系
- 5 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnBr<sub>2</sub> + LiCl系
- 6 H<sub>2</sub>O + CaCl<sub>2</sub> + LiCl + ZnCl<sub>2</sub>系

図 4-14 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系と他の系との COP の比較 (一般二重効用型吸収式冷凍機)



- 1 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系
- 2 CH<sub>3</sub>OH + LiBr系
- 3 CH<sub>3</sub>OH + ZnBr<sub>2</sub>系
- 4 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + LiI系
- 5 CH<sub>3</sub>OH + LiI + ZnBr<sub>2</sub>系
- 6 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>系

図 4-15 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系と他の系との COP の比較 (直列A型一般二重効用型吸収式冷凍機)



- 1 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系
- 2 CH<sub>3</sub>OH + LiBr系
- 3 CH<sub>3</sub>OH + ZnBr<sub>2</sub>系
- 4 CH<sub>3</sub>OH + LiI + ZnBr<sub>2</sub>系
- 5 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>系

図 4-16 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系と他の系との COP の比較 (高温二重効用型吸収式冷凍機)

## 第5章 一般二重効用型吸収式冷凍機の溶液循環方式

二重効用型吸収式冷凍機は、第一発生器で発生した高温の作動媒体蒸気を第二発生器の加熱源として使用し、熱経済を図り効率を良くするために考え出されたものである。二重効用型吸収式冷凍機は、溶液の循環方式によって、大別すると直列溶液循環方式、並列溶液循環方式、直並列溶液循環方式の三種類に分類することができる。これらの二重効用型は、構造はほとんど同じであるが溶液の循環方式が異なるだけである。循環方式を変える理由は、第二発生器加熱温度を下げることによる性能向上、濃度幅を小さくして動作範囲を広げることである<sup>1)</sup>。

第2章と第3章で述べたCH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系の物理的性質及び熱的性質の諸物性値などを用いて、この系を種々の溶液循環方式の一般二重効用型吸収式冷凍機として用いた場合の理論上の性能及び動作特性を明らかにし、アルコールを作動媒体とする他の系のそれとの比較検討を行い、それぞれの溶液循環方式の特徴を見いだした。

最も基本的な直列溶液循環方式A型については、第4章でその作動原理及び解析方法について詳しく述べた。直列溶液循環方式B型、並列溶液循環方式、直並列溶液循環方式については、作動原理は同じなので異なる点と各状態点を示すだけにする。

### 第1節 直列溶液循環方式B型の解析方法

図 5-1は、直列溶液循環方式B型(以後直列B型と称する)の作動原理を示す系統図である。図 5-2は、図 5-1中の各状態点をエンタルピー-濃度線図上に示したものである。直列B型は、直列A型と同じように溶液が途中で分岐せず吸収器に入る方式である。しかし、直列B型の溶液の循環経路は、直列A型とは全く逆になり、まず吸収器を出た稀溶液は第二発生器に入り中間濃度まで濃縮される。第二発生器を出た中間濃度溶液は、再びポンプで第一発生器に送られる。この中間濃度溶液は、第一発生器で高濃度まで濃縮された後、第一熱交

換器及び第二熱交換器を経て吸収器に入る。これが直列B型の溶液の流れである。作動媒体の流れは、直列A型と全く同じである。図5-1でもわかるように直列B型には、第二発生器から第一発生器へと溶液を送るために新たにポンプが追加されている。解析方法は、直列A型と同じなので、ここでは異なる点と状態点を示す。吸収器と発生器を循環する溶液のサイクル及び状態を以下に示す。

- |                                  |                           |
|----------------------------------|---------------------------|
| 1 1 → 1 : 吸収器での作動媒体蒸気の吸収         | $\xi_2 \rightarrow \xi_1$ |
| 1 → 3 : 第一発生器からの中間温度濃溶液との熱交換     |                           |
| 3 → 4 : 第二発生器内で沸騰点に至るまでの温度上昇     |                           |
| 4 → 5 : 第二発生器内での稀溶液の濃縮           | $\xi_1 \rightarrow \xi_M$ |
| 5 → 6 : 第一発生器からの高温度濃溶液との熱交換      |                           |
| 6 → 7 : 第一発生器内で沸騰点に至るまでの温度上昇     |                           |
| 7 → 8 : 第一発生器内での中間濃度溶液の再濃縮       | $\xi_M \rightarrow \xi_2$ |
| 8 → 9 : 第二発生器からの中間温度、中間濃度溶液との熱交換 |                           |
| 9 → 10 : 吸収器からの低温度稀溶液との熱交換       |                           |
| 10 → 11 : 吸収器内での冷却による温度降下        |                           |

一方、作動媒体の状態点は以下のようなになる。

- 1 2' : 第一発生器から出てきた蒸気
- 1 3 : 第二発生器における熱源として放熱した凝縮液
- 1 4' : 第二発生器から出てきた蒸気
- 1 5 : 凝縮器における凝縮液
- 1 6' : 蒸発器から出てくる蒸気

全発生蒸気量を  $D$  (kg/h) とおき、第一発生器で発生する蒸気量を  $D_1$  (kg/h)、第二発生器で発生する蒸気量を  $D_2$  (kg/h) とすると、次の関係が成立する。

$$D = D_1 + D_2$$

$$1 = (D_1 + D_2) / D$$

$D_1 / D = f$  とおくと  $D_2 / D = 1 - f$  となる。この  $f$  を第一発生器において発生する作動媒体蒸気量比とする。この値は第一発生器の物質収支をとることで求めることができる。

$$f = \xi_2 (\xi_2 - \xi_1) (1 / \xi_M - 1) \quad (-)$$

溶液循環比は、次のようになる。

$$a = \xi_2 / (\xi_2 - \xi_1) \quad (-)$$

第一発生器及び第二発生器で合わせて  $D$  (kg/h) の作動媒体蒸気が発生するとして、第一熱交換器及び第二熱交換器での交換熱量  $Q_{EX1}$ 、 $Q_{EX2}$  は溶液循環比  $a$  及び作動媒体蒸気量比  $f$  を用いて、それぞれ次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} Q_{EX1} &= (h_8 - h_5) (a - 1 + f) D \\ &= (h_8 - h_9) (a - 1) D \end{aligned} \quad (\text{kJ/h})$$

$$\begin{aligned} Q_{EX2} &= (h_9 - h_{10}) (a - 1) D \\ &= (h_3 - h_2) a D \end{aligned} \quad (\text{kJ/h})$$

ここでは理想的な熱交換器を用いるものとして、それぞれの熱回収率  $\eta_{EX1}$ 、 $\eta_{EX2}$  を次のように定義し、その値を1とする。

$$\eta_{EX1} = (h_8 - h_9) / (h_8 - h_9) \quad (-)$$

$$\eta_{EX2} = (h_9 - h_{10}) / (h_9 - h_{11}) \quad (-)$$

ただし、直列B型で問題となるのは、状態点9である。今までの条件ではこの点を決定することはできないので、エンタルピー  $h_9$  の値は  $P_c$  と  $\xi_2$  との交点と仮定する。この仮定は、熱回収率が1の場合、全熱回収率がエンタルピー  $h_8$  と  $h_{11}$  との差で表されることに基づくものである。

第一発生器における加熱熱量  $Q_{G1}$ 、第二発生器において作動媒体蒸気から得る熱量  $Q_{G2}$ 、第二発生器において作動媒体蒸気の凝縮による放熱量  $Q_{C1}$ 、吸収器で除去される熱量  $Q_A$ 、凝縮器で除去される熱量  $Q_C$ 、蒸発器での冷凍熱量  $Q_E$  は、それぞれ次式で示される。

$$Q_{G1} = \{ (a-1) h_8 + f h_{12}' - (a-1+f) h_6 \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{G2} = \{ (1-f) h_{14}' - a h_3 + (a-1+f) h_5 \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{C1} = (h_{12}' - h_{13}) f D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_A = \{ h_{16}' + (a-1) h_{10} - a h_1 \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_C = \{ (1-f) h_{14}' + f h_{13} - h_{15} \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_E = (h_{16}' - h_{15}) D \quad (\text{kJ/h})$$

直列溶液循環方式B型の熱収支をとると次のようになる。

$$Q_E + Q_{G1} = Q_A + Q_C$$

直列溶液循環方式B型の成績係数COPは、次のように表される。

$$\text{COP} = Q_E / Q_{G1} \quad (-)$$

## 第2節 並列溶液循環方式A型の解析方法

図5-3は、並列溶液循環方式A型（以後並列A型と称する）の作動原理を示す系統図である。図5-4は、図5-3中の各状態点をエンタルピー濃度線図上に示したものである。並列型は前節で説明した直列型とは溶液の循環方式が異なる。並列A型は吸収器を中心に溶液を並列循環させるものである。吸収器を出た稀溶液は、第二熱交換器を出た後、一方はそのまま第一熱交換器を経て第一発生器に入り濃縮され、第一及び第二熱交換器を経て吸収器に入る。他方は第二発生器に入り、濃縮後第二熱交換器に入る。作動媒体の循環経路は、直列型と同じである。解析方法は直列型と同じなので、ここでは異なる点と状態点を示すことにする。並列A型の作動サイクルは、前節で示した直列型とほぼ同様のサイクルを形成しているため、ここでは簡単に説明する。吸収器と発生器を循環する溶液のサイクル及び状態を以下に示す。

10 → 1 : 吸収器での作動媒体蒸気の吸収  $\xi_3 \rightarrow \xi_1$

1 → 3 : 第一発生器と第二発生器からの溶液の混合した高温度濃溶液との熱交換

3 → 4 : 第一発生器からの高温度濃溶液との熱交換

4 → 5 : 第一発生器内で沸騰点に至るまでの温度上昇

5 → 6 : 第一発生器内での稀溶液の濃縮  $\xi_1 \rightarrow \xi_4$

6 → 7 : 吸収器からの低温度稀溶液との熱交換

7 → 8 : 第一発生器に分岐した溶液と第二発生器に分岐した溶液との混合

$\xi_2 + \xi_4 \rightarrow \xi_3$

8 → 9 : 状態点8での混合溶液と吸収器からの低温度稀溶液との熱交換

9 → 10 : 吸収器内での冷却による温度降下

3 → 11 : 第二発生器内で沸騰点に至るまでの温度上昇

11 → 12 : 第二発生器内での稀溶液の濃縮  $\xi_1 \rightarrow \xi_2$

一方、作動媒体蒸気の状態点は以下のようになる。

13' : 第一発生器から出てきた蒸気

14 : 第二発生器における熱源として放熱した凝縮液

15' : 第二発生器から出てきた蒸気

16 : 凝縮器における凝縮液

17' : 蒸発器から出てくる蒸気

全発生蒸気量を  $D$  (kg/h) とおき、第一発生器で発生する蒸気量を  $D_1$  (kg/h)、第二発生器で発生する蒸気量を  $D_2$  (kg/h) とすると、次の関係が成立する。

$$D = D_1 + D_2$$

$$1 = (D_1 + D_2) / D$$

$D_1 / D = f$  とおくと  $D_2 / D = 1 - f$  となる。この  $f$  を第一発生器において発生する作動媒体蒸気量比とする。この値は第一発生器の物質収支をとることで求めることができる。

$$f = 1 / [ \{ \xi_2 (\xi_2 - \xi_1) (1 - Y) \} / \{ \xi_2 (\xi_2 - \xi_1) Y \} + 1 ] \quad (-)$$

溶液循環比  $a$  は、次のように表される。

$$a = \xi_3 / (\xi_3 - \xi_1) \quad (-)$$

ここで問題となるのは、第一発生器と第二発生器に供給される溶液の比率である。この問題は直列型にはないものである。この比率を分配率と呼び、Yで表すことにする。この値はある程度動かすことができるが、0.5に固定して計算を進めることにする。

第一発生器における加熱熱量 $Q_{G1}$ 、第二発生器において作動媒体蒸気から得る熱量 $Q_{G2}$ 、第二発生器において作動媒体蒸気の凝縮による放熱量 $Q_{C1}$ 、吸収器で除去される熱量 $Q_A$ 、凝縮器で除去される熱量 $Q_C$ 、蒸発器での冷凍熱量 $Q_E$ は、それぞれ次式で示される。

$$Q_{G1} = \{ (Y a - f) h_6 + f h_{13}' - Y a h_4 \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{G2} = [ \{ (1 - Y) a - 1 + f \} h_{12} + (1 - f) h_{15}' - (1 - Y) a h_3 ] D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{C1} = (h_{13}' - h_{14}) f D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_A = \{ h_{17}' + (a - 1) h_9 - a h_1 \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_C = \{ (1 - f) h_{15}' + f h_{14} - h_{16} \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_E = (h_{17}' - h_{16}) D \quad (\text{kJ/h})$$

この循環方式では、二つに分れた溶液が再び合流するところの状態点が問題となる。そこで、状態点7の溶液と状態点12の溶液との合流点の状態点を8と仮定して計算を進めることにする。

第一熱交換器及び第二熱交換器での交換熱量 $Q_{EX1}$ 、 $Q_{EX2}$ は溶液循環比 $a$ 、作動媒体蒸気量比 $f$ 及び分配率 $Y$ を用いて、それぞれ次のように表すことができる。

$$Q_{EX1} = (h_6 - h_7) (Y a - f) D \\ = (h_4 - h_3) Y a D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{EX2} = (h_8 - h_9) (a - 1) D \\ = (h_3 - h_2) a D \quad (\text{kJ/h})$$

ここでは理想的な熱交換器を用いるものとして、それぞれの熱回収率 $\eta_{EX1}$ 、 $\eta_{EX2}$ を次のように定義し、その値を1とする。ただし、状態点7は直列型同様、線図上で求めることができないので、状態点8と12から求める。

$$h_7 = [ h_8 (a - 1) - \{ (1 - Y) a - (1 - f) \} h_{12} ] / (Y a - f) \quad (\text{kJ/kg})$$

また、 $h_6$ から $h_7$ へのエンタルピー変化を熱回収率1の状態とする。

$$\eta_{EX1} = (h_6 - h_7) / (h_6 - h_7) \quad (-)$$

$$\eta_{EX2} = (h_8 - h_9) / (h_8 - h_{10}) \quad (-)$$

熱回収率 $\eta_{EX2}$ については、従来どうりとする。

並列溶液循環方式A型の熱収支をとると次のようになる。

$$Q_E + Q_{G1} = Q_A + Q_C$$

並列溶液循環方式A型の成績係数COPは、次のように表される。

$$COP = Q_E / Q_{G1} \quad (-)$$

### 第3節 並列溶液循環方式B型の解析方法

図5-5は、並列溶液循環方式B型（以後並列B型と称する）の作動原理を示す系統図である。図5-6は、図5-5中の各状態点をエンタルピー濃度線図上に示したものである。並列B型は前節で説明した直列型とは溶液の循環方式が異なる。並列B型は、第二発生器を中心に溶液を並列循環させるものである。吸収器を出た稀溶液は、第二熱交換器を出た後、第一発生器からの濃溶液と合流し第二発生器に入る。第二発生器で濃縮された後、一方はそのまま第一熱交換器を経て第一発生器に入り濃縮され、もう一方は第二熱交換器を経て吸収器に入る。作動媒体の循環経路は直列型と同じである。解析方法は、直列型と同じなので、ここでは異なる点と状態点を示すことにする。並列B型の作動サイクルは、前節で示した直列型とほぼ同様のサイクルを形成しているため、ここでは簡単に説明する。吸収器と発生器を循環する溶液のサイクル及び状態を以下に示す。

8 → 1 : 吸収器での作動媒体蒸気の吸収  $\xi_3 \rightarrow \xi_1$

1 → 3 : 第二発生器からの中間濃度溶液との熱交換

3 → 4 : 第一発生器からの高温度濃溶液との合流  $\xi_4 + \xi_1 \rightarrow \xi_2$

4 → 5 : 第二発生器内で沸騰点に至るまでの温度上昇

- 5 → 6 : 第二発生器内での稀溶液の濃縮  $\xi_2 \rightarrow \xi_3$   
 6 → 7 : 吸収器からの低温度稀溶液との熱交換  
 7 → 8 : 吸収器内での冷却による温度降下  
 6 → 9 : 第一発生器からの高温度濃溶液との熱交換  
 9 → 10 : 第一発生器内で沸騰点に至るまでの温度上昇  
 10 → 11 : 第一発生器内での中間濃度溶液の濃縮  $\xi_3 \rightarrow \xi_4$   
 11 → 12 : 第二発生器からの中間濃度溶液との熱交換

一方、作動媒体の状態点は以下ようになる。

- 13' : 第一発生器から出てきた蒸気  
 14 : 第二発生器における熱源として放熱した凝縮液  
 15' : 第二発生器から出てきた蒸気  
 16 : 凝縮器における凝縮液  
 17' : 蒸発器から出てくる蒸気

全発生蒸気量を  $D$  (kg/h) とおき、第一発生器で発生する蒸気量を  $D_1$  (kg/h)、第二発生器で発生する蒸気量を  $D_2$  (kg/h) とすると、次の関係が成立する。

$$D = D_1 + D_2$$

$$1 = (D_1 + D_2) / D$$

$D_1 / D = f$  とおくと  $D_2 / D = 1 - f$  となる。この  $f$  を第一発生器において発生する作動媒体蒸気量比とする。この値は第一発生器の物質収支をとることで求めることができる。

$$f = \{ (a - 1) / (1 - Y) \} \{ (\xi_4 - \xi_1) / \xi_1 \} Y \quad (-)$$

溶液循環比  $a$  は、次のように表される。

$$a = \xi_3 / (\xi_3 - \xi_1) \quad (-)$$

ここで問題となるのは、第一発生器と吸収器に供給される溶液の比率である。この問題は直列型にはないものである。この比率を分配率と呼び、 $Y$  で表すこ

とにする。この値はある程度動かすことができるが、0.5に固定して計算を進めることにする。

従って、第一発生器における加熱熱量  $Q_{G1}$ 、第二発生器において作動媒体蒸気から得る熱量  $Q_{G2}$ 、第二発生器において作動媒体蒸気の凝縮による放熱量  $Q_{C1}$ 、吸収器で除去される熱量  $Q_A$ 、凝縮器で除去される熱量  $Q_C$ 、蒸発器での冷凍熱量  $Q_E$  は、それぞれ次式で示される。

$$Q_{G1} = ( [ \{ (a - Y) / (1 - Y) - 1 \} Y - f ] h_{11} + f h_{13}' - \{ (a - Y) / (1 - Y) - 1 \} h_9 ) D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{G2} = ( [ \{ (a - Y) / (1 - Y) - 1 \} - 1 ] h_6 + (1 - f) h_{15}' - \{ (a - Y) / (1 - Y) - f \} h_4 ) D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{C1} = (h_{13}' - h_{14}) f D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_A = \{ h_{17}' + (a - 1) h_7 - a h_1 \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_C = \{ (1 - f) h_{15}' + f h_{14} - h_{16} \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_E = (h_{17}' - h_{16}) D \quad (\text{kJ/h})$$

この循環方式では二つに分れた溶液が再び合流するところの状態点が問題となる。そこで、状態点3の溶液と状態点12の溶液との合流点の状態点を4と仮定して計算を進めることにする。

第一熱交換器及び第二熱交換器での交換熱量  $Q_{EX1}$ 、 $Q_{EX2}$  は溶液循環比  $a$ 、作動媒体蒸気量比  $f$  及び分配率  $Y$  を用いて、それぞれ次のように表すことができる。

$$Q_{EX1} = (h_9 - h_6) \{ (a - Y) / (1 - Y) - 1 \} Y D \\ = (h_{11} - h_{12}) [ \{ (a - Y) / (1 - Y) - 1 \} Y - f ] D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{EX2} = (h_6 - h_7) (a - 1) D \\ = (h_3 - h_2) a D \quad (\text{kJ/h})$$

ここでは理想的な熱交換器を用いるものとして、それぞれの熱回収率  $\eta_{EX1}$ 、 $\eta_{EX2}$  を次のように定義し、その値を1とする。ただし、状態点4は直列型同様、線図上で求めることができないので、状態点3と12から求める。

$$h_4 = [Y \{ (a-1) / (1-Y) - f \} h_{12} + a h_3] / \{ (a-Y) / (1-Y) - f \} \quad (\text{kJ/kg})$$

また、 $h_{11}$ から $h_{12}$ へのエンタルピー変化を熱回収率1の状態とする。

$$\eta_{EX1} = (h_{11} - h_{12}) / (h_{11} - h_{12}) \quad (-)$$

$$\eta_{EX2} = (h_6 - h_7) / (h_6 - h_8) \quad (-)$$

熱回収率 $\eta_{EX2}$ については、従来どうりとする。

並列溶液循環方式B型の熱収支をとると次のようになる。

$$Q_E + Q_{G1} = Q_A + Q_C$$

並列溶液循環方式B型の成績係数COPは、次のように表される。

$$COP = Q_E / Q_{G1} \quad (-)$$

#### 第4節 直並列溶液循環方式A型の解析方法

図5-7は、直並列溶液循環方式A型（以後直並列A型と称する）の作動原理を示す系統図である。図5-8は、図5-7中の各状態点をエンタルピー濃度線図上に示したものである。直並列A型は、先に説明した直列溶液循環方式A型及び並列溶液循環方式A型の両方の特徴をもったシステムである。従って、基本構成は他の二重効用型と同じであるが、溶液の循環方式が異なる。吸収器を出た稀溶液は、第二熱交換器を出た後、一方はそのまま第一熱交換器を経て第一発生器に入り濃縮され、第一熱交換器を経て第二発生器に入り、ここでもう一方の第二熱交換器を出た稀溶液と合流する。さらに、第二発生器で濃縮された後、第二熱交換器を通過して吸収器に入る。作動媒体の循環経路は、直列型及び並列型とまったく同じである。解析方法は直列型及び並列型と同じなので、ここでは異なる点と状態点を示すことにする。直並列A型の作動サイクルは、前節で示した並列A型とほぼ同様のサイクルを形成しているため、ここでは簡単に説明する。吸収器と発生器を循環する溶液のサイクル及び状態を以下に示す。

11 → 1 : 吸収器での作動媒体蒸気の吸収  $\xi_3 \rightarrow \xi_1$

1 → 3 : 第二発生器からの高温濃溶液との熱交換

3 → 4 : 第一発生器からの高温濃溶液との熱交換

4 → 5 : 第一発生器内で沸騰点に至るまでの温度上昇

5 → 6 : 第一発生器内での稀溶液の濃縮  $\xi_1 \rightarrow \xi_4$

6 → 7 : 吸収器からの低温稀溶液との熱交換

7 → 8 : 第二発生器内で沸騰点に至るまでの温度上昇

8 → 9 : 第一発生器からの中間濃度溶液と第二発生器に分岐して流出した稀溶液との混合及び混合溶液の濃縮  $\xi_2 \rightarrow \xi_3$

9 → 10 : 状態点9の溶液と吸収器からの低温稀溶液との熱交換

10 → 11 : 吸収器内での冷却による温度降下

3 → 8 : 分岐した稀溶液の第二発生器内で沸騰点に至るまでの温度上昇及び第一発生器からの中間濃度溶液との混合  $\xi_1 + \xi_4 \rightarrow \xi_2$

一方、作動媒体の状態点は以下のようなになる。

12' : 第一発生器から出てきた蒸気

13 : 第二発生器における熱源として放熱した凝縮液

14' : 第二発生器から出てきた蒸気

15 : 凝縮器における凝縮液

16' : 蒸発器から出てくる蒸気

全発生蒸気量を  $D$  (kg/h) とおき、第一発生器で発生する蒸気量を  $D_1$  (kg/h)、第二発生器で発生する蒸気量を  $D_2$  (kg/h) とすると、次の関係が成立する。

$$D = D_1 + D_2$$

$$1 = (D_1 + D_2) / D$$

$D_1 / D = f$  とおくと  $D_2 / D = 1 - f$  となる。この  $f$  を第一発生器において発生する作動媒体蒸気量比とする。この値は第一発生器と第二発生器の物質収支をとることで求めることができる。

$$f = \xi_3 / \xi_4 \{ (\xi_4 - \xi_1) Y / (\xi_3 - \xi_1) \} \quad (-)$$

ここでも問題となるのは、第一発生器と第二発生器に供給される溶液の比率で



ある。この問題は直列型にはないものであるが、並列型と同様に考えることができる。この比率を分配率と呼び、 $Y$ で表すことにする。この値はある程度動かすことができるが、0.5に固定して計算を進めることにする。これは、並列型と比べてできるだけ条件を同じにするためである。

溶液循環比  $a$  は、次のように表される。

$$a = \xi_3 / (\xi_3 - \xi_1) \quad (-)$$

$\xi_2$ の値は、第二発生器の物質収支をとることによって、次のように表される。

$$\xi_2 = \{ (1 - Y) a \xi_1 + (Y a - f) \} / (a - f) \quad (\text{wt}\%)$$

従って、第一発生器における加熱熱量  $Q_{G1}$ 、第二発生器において作動媒体蒸気から得る熱量  $Q_{G2}$ 、第二発生器において作動媒体蒸気の凝縮による放熱量  $Q_{C1}$ 、吸収器で除去される熱量  $Q_A$ 、凝縮器で除去される熱量  $Q_C$ 、蒸発器での冷凍熱量  $Q_E$  は、それぞれ次式で示される。

$$Q_{G1} = \{ (Y a - f) h_6 + f h_{12}' - Y a h_4 \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{G2} = [ \{ (a - 1) h_9 + (1 - f) h_{14}' - (Y a - f) h_7 - (1 - Y) a h_3 \} ] D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{C1} = (h_{12}' - h_{13}) f D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_A = \{ h_{16}' + (a - 1) h_{10} - a h_1 \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_C = \{ (1 - f) h_{14}' + f h_{13} - h_{15} \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_E = (h_{16}' - h_{15}) D \quad (\text{kJ/h})$$

この循環方式も並列型と同様に、二つに分れた溶液が再び合流するところの状態点が問題となる。そこで、状態点7の溶液と状態点3の溶液との合流点の状態点を8と仮定して計算を進めることにする。

第一熱交換器及び第二熱交換器での交換熱量  $Q_{EX1}$ 、 $Q_{EX2}$  は溶液循環比  $a$ 、作動媒体蒸気量比  $f$  及び分配率  $Y$  を用いて、それぞれ次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} Q_{EX1} &= (h_6 - h_7) (Y a - f) D \\ &= (h_4 - h_3) Y a D \end{aligned} \quad (\text{kJ/h})$$

$$\begin{aligned} Q_{EX2} &= (h_9 - h_{10}) (a - 1) D \\ &= (h_9 - h_2) a D \end{aligned} \quad (\text{kJ/h})$$

ここでは理想的な熱交換器を用いるものとして、それぞれの熱回収率  $\eta_{EX1}$ 、 $\eta_{EX2}$  を次のように定義し、その値を1とする。ただし、状態点7は並列型同様、線図上で求めることができないので、状態点8と3から求める。

$$h_7 = \{ h_8 (a - f) - (1 - Y) h_3 \} / (Y a - f) \quad (\text{kJ/kg})$$

また、 $h_6$  から  $h_7$  へのエンタルピー変化を熱回収率1の状態とする。

$$\eta_{EX1} = (h_6 - h_7) / (h_6 - h_7) \quad (-)$$

$$\eta_{EX2} = (h_9 - h_{10}) / (h_9 - h_{11}) \quad (-)$$

熱回収率  $\eta_{EX2}$  については、従来どうりとする。

直並列溶液循環方式A型の熱収支をとると次のようになる。

$$Q_E + Q_{G1} = Q_A + Q_C$$

直並列溶液循環方式A型の成績係数COPは、次のように表される。

$$COP = Q_E / Q_{G1} \quad (-)$$

## 第5節 直並列溶液循環方式B型の解析方法

図5-9は、直並列溶液循環方式B型（以後直並列B型と称する）の作動原理を示す系統図である。図5-10は、図5-9中の各状態点をエンタルピー濃度線図上に示したものである。直並列B型は、先に説明した直列溶液循環方式B型及び並列溶液循環方式A型の両方の特徴をもったシステムである。直並列A型と逆回りに溶液が循環する。従って、基本構成は他の二重効用型と同じであるが、溶液の循環方式が異なる。吸収器を出た稀溶液は、第二熱交換器を出た後、まず第二発生器に入る。その後、一方の溶液は、第一発生器で濃縮された濃溶液と合流し第二熱交換器を経て吸収器に入る。もう一方の溶液は、そのまま第一熱交換器を経て第一発生器に入り濃縮され、第一熱交換器を経て、ここで先の第二発生器を出た溶液と合流する。作動媒体の循環経路は、直列型及び並列型とまったく同じである。解析方法は直列型及び並列型と同じなので、ここでは異なる点と状態点を示すことにする。直並列B型の作動サイクルは、前節で

示した直並列A型とほぼ同様のサイクルを形成しているため、ここでは簡単に説明する。吸収器と発生器を循環する溶液のサイクル及び状態を以下に示す。

- 1 2 → 1 : 吸収器での作動媒体蒸気の吸収  $\xi_3 \rightarrow \xi_1$
- 1 → 3 : 状態点 1 0 の混合溶液との熱交換
- 3 → 4 : 第二発生器内で沸騰点に至るまでの温度上昇
- 4 → 5 : 第二発生器内での稀溶液の濃縮  $\xi_1 \rightarrow \xi_2$
- 5 → 6 : 第一発生器からの高温度濃溶液との熱交換
- 5 → 1 0 : 第二発生器から吸収器への分岐
- 6 → 7 : 第一発生器内で沸騰点に至るまでの温度上昇
- 7 → 8 : 第一発生器内での稀溶液の濃縮  $\xi_2 \rightarrow \xi_4$
- 8 → 9 : 第一発生器に分岐した溶液と第一発生器からの高温度濃溶液との熱交換
- 9 → 1 0 : 第二発生器からの溶液と第一発生器からの高温度濃溶液との混合  $\xi_4 + \xi_2 \rightarrow \xi_3$
- 1 0 → 1 1 : 状態点 1 0 の混合溶液と吸収器からの低温度稀溶液との熱交換
- 1 1 → 1 2 : 吸収器内での冷却による温度降下

一方、作動媒体の状態点は以下のようなになる。

- 1 3' : 第一発生器から出てきた蒸気
- 1 4 : 第二発生器における熱源として放熱した凝縮液
- 1 5' : 第二発生器から出てきた蒸気
- 1 6 : 凝縮器における凝縮液
- 1 7' : 蒸発器から出てくる蒸気

全発生蒸気量を  $D$  (kg/h) とおき、第一発生器で発生する蒸気量を  $D_1$  (kg/h)、第二発生器で発生する蒸気量を  $D_2$  (kg/h) とすると、次の関係が成立する。

$$D = D_1 + D_2$$

$$1 = (D_1 + D_2) / D$$

$D_1 / D = f$  とおくと  $D_2 / D = 1 - f$  となる。この  $f$  を第一発生器において発生する作動媒体蒸気量比とする。この値は第一発生器と第二発生器の物質収支をとることで求めることができる。

$$f = 1 / [Y \{ \xi_1 / (\xi_1 - \xi_2) \} (\xi_2 / \xi_4 - 1) + 1] + 1 \quad (-)$$

ここでも問題となるのは、第一発生器と吸収器に供給される溶液の比率である。この問題は直列型にはないものであるが、並列型と同様に考えることができる。この比率を分配率と呼び、 $Y$  で表すことにする。この値はある程度動かすことができるが、0.5に固定して計算を進めることにする。これは、直並列A型と比べてできるだけ条件を同じにするためである。

溶液循環比  $a$  は、次のように表される。

$$a = \xi_3 / (\xi_3 - \xi_1) \quad (-)$$

従って、第一発生器における加熱熱量  $Q_{G1}$ 、第二発生器において作動媒体蒸気から得る熱量  $Q_{G2}$ 、第二発生器において作動媒体蒸気の凝縮による放熱量  $Q_{C1}$ 、吸収器で除去される熱量  $Q_A$ 、凝縮器で除去される熱量  $Q_C$ 、蒸発器での冷凍熱量  $Q_E$  は、それぞれ次式で示される。

$$Q_{G1} = [ \{ Y (a - 1 + f) - f \} h_8 + f h_{13}' - Y (a - 1 + f) h_6 ] D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{G2} = \{ (a - 1 + f) h_5 + (1 - f) h_{15}' - a h_3 \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{C1} = (h_{13}' - h_{14}) f D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_A = \{ h_{17}' + (a - 1) h_{11} - a h_1 \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_C = \{ (1 - f) h_{15}' + f h_{14} - h_{16} \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_E = (h_{17}' - h_{16}) D \quad (\text{kJ/h})$$

この循環方式も直並列A型と同様に、二つに分れた溶液が再び合流するところの状態点が問題となる。そこで、状態点 5 の溶液と状態点 9 の溶液との合流点の状態点を 1 0 と仮定して計算を進めることにする。第一熱交換器及び第二熱交換器での交換熱量  $Q_{EX1}$ 、 $Q_{EX2}$  は溶液循環比  $a$ 、作動媒体蒸気量比  $f$  及び分

配率  $Y$  を用いて、それぞれ次のように表すことができる。

$$Q_{EX1} = (h_8 - h_9) \{Y(a-1+f) - f\} D$$

$$= (h_6 - h_5) Y(a-1+f) D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{EX2} = (h_{10} - h_{11}) (a-1) D$$

$$= (h_3 - h_2) a D \quad (\text{kJ/h})$$

ここでは理想的な熱交換器を用いるものとして、それぞれの熱回収率  $\eta_{EX1}$ 、 $\eta_{EX2}$  を次のように定義し、その値を 1 とする。ただし、状態点 9 は直並列 A 型同様、線図上で求めることができないので、状態点 5 と 10 から求める。

$$h_9 = \{h_{10}(a-1) - (a-1+f)(1-Y)h_5\} / \{(a-1+f)Y - f\} \quad (\text{kJ/kg})$$

また、 $h_8$  から  $h_9$  へのエンタルピー変化を熱回収率 1 の状態とする。

$$\eta_{EX1} = (h_8 - h_9) / (h_8 - h_9) \quad (-)$$

$$\eta_{EX2} = (h_{10} - h_{11}) / (h_{10} - h_{12}) \quad (-)$$

熱回収率  $\eta_{EX2}$  については、従来どうりとする。

直並列溶液循環方式 B 型の熱収支をとると次のようになる。

$$Q_E + Q_{G1} = Q_A + Q_C$$

直並列溶液循環方式 B 型の成績係数 COP は、次のように表される。

$$COP = Q_E / Q_{G1} \quad (-)$$

#### 第 6 節 直並列溶液循環方式 C 型の解析方法

図 5-11 は、直並列溶液循環方式 C 型（以後直並列 C 型と称する）の作動原理を示す系統図である。図 5-12 は、図 5-11 中の各状態点をエンタルピー濃度線図上に示したものである。直並列 C 型は、先に説明した直並列溶液循環方式 A 型及び直並列溶液循環方式 B 型と異なり並列循環部分を第一発生器としたところである（直並列 A 型と直並列 B 型は第二発生器）。従って、基本構成は他の二重効用型と同じであるが、溶液の循環方式が異なる。吸収器を出た稀溶液は、途中で分岐することなく第二熱交換器、第一熱交換器を経て第一発生器に入る。第一発生器で濃縮された後、第一熱交換器を経て、一方は第二発生器で

さらに濃縮され、もう一方は第二発生器で濃縮された溶液と合流して、第二熱交換器を経て吸収器に入る。作動媒体の循環経路は、直列型及び並列型とまったく同じである。解析方法は直列型及び並列型と同じなので、ここでは異なる点と状態点を示すことにする。直並列 C 型の作動サイクルは、前節で示した直並列 B 型とほぼ同様のサイクルを形成しているため、ここでは簡単に説明する。吸収器と発生器を循環する溶液のサイクル及び状態を以下に示す。

1 2 → 1 : 吸収器での作動媒体蒸気の吸収  $\xi_3 \rightarrow \xi_1$

1 → 3 : 第一発生器からの溶液と第二発生器からの溶液の混合溶液との熱交換

3 → 4 : 第一発生器からの高温度濃溶液との熱交換

4 → 5 : 第一発生器内で沸騰点に至るまでの温度上昇

5 → 6 : 第一発生器内での稀溶液の濃縮  $\xi_1 \rightarrow \xi_2$

6 → 7 : 吸収器からの低温度稀溶液との熱交換

7 → 8 : 第二発生器内で沸騰点に至るまでの温度上昇

8 → 9 : 第二発生器内での中間濃度溶液の濃縮  $\xi_2 \rightarrow \xi_4$

9 → 10 : 第一発生器からの溶液と分岐した第二発生器からの溶液との混合  $\xi_2 + \xi_4 \rightarrow \xi_3$

10 → 11 : 吸収器からの低温度稀溶液との熱交換

11 → 12 : 吸収器内での冷却による温度降下

一方、作動媒体蒸気の状態点は以下のようなになる。

1 3' : 第一発生器から出てきた蒸気

1 4 : 第二発生器における熱源として放熱した凝縮液

1 5' : 第二発生器から出てきた蒸気

1 6 : 凝縮器における凝縮液

1 7' : 蒸発器から出てくる蒸気

全発生蒸気量を  $D$  (kg/h) とおき、第一発生器で発生する蒸気量を  $D_1$

(kg/h)、第二発生器で発生する蒸気量を  $D_2$  (kg/h) とすると、次の関係が成立する。

$$D = D_1 + D_2$$

$$1 = (D_1 + D_2) / D$$

$D_1 / D = f$  とおくと  $D_2 / D = 1 - f$  となる。この  $f$  を第一発生器において発生する作動媒体蒸気量比とする。この値は、第一発生器と第二発生器の物質収支をとることで求めることができる。

$$f = \xi_3 / \xi_4 \{ (\xi_4 - \xi_1) Y / (\xi_3 - \xi_1) \} \quad (-)$$

溶液循環比  $a$  は、次のように表される。

$$a = \xi_3 / (\xi_3 - \xi_1) \quad (-)$$

ここでも問題となるのは、第一発生器と第二発生器に供給される溶液の比率である。この問題は直列型にはないものであるが、並列型と同様に考えることができる。この比率を分配率と呼び、 $Y$  で表すことにする。この値はある程度動かすことができるが、0.5に固定して計算を進めることにする。これは、並列型と比べてできるだけ条件を同じにするためである。

$\xi_3$  の値は、物質収支をとることによって、次のように表すことができる。

$$\xi_3 = \{ (1 - Y) a \xi_1 + (Y a - f) \} / (a - f) \quad (\text{wt}\%)$$

従って、第一発生器における加熱熱量  $Q_{G1}$ 、第二発生器において作動媒体蒸気から得る熱量  $Q_{G2}$ 、第二発生器において作動媒体蒸気の凝縮による放熱量  $Q_{C1}$ 、吸収器で除去される熱量  $Q_A$ 、凝縮器で除去される熱量  $Q_C$ 、蒸発器での冷凍熱量  $Q_E$  は、それぞれ次式で示される。

$$Q_{G1} = \{ (a - f) h_6 + f h_{13}' - a h_4 \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{G2} = [ \{ Y (a - f) - (1 - f) \} h_9 + (1 - f) h_{15}' - Y (a - f) h_7 ] D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{C1} = (h_{13}' - h_{14}) f D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_A = \{ h_{17}' + (a - 1) h_{11} - a h_1 \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_C = \{ (1 - f) h_{15}' + f h_{14} - h_{16} \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_E = (h_{17}' - h_{16}) D \quad (\text{kJ/h})$$

この循環方式も並列型や他の分岐型と同様に、二つに分れた溶液が再び合流するところの状態点が問題となる。そこで、状態点7の溶液と状態点9の溶液との合流点の状態点を10と仮定して計算を進めることにする。第一熱交換器及び第二熱交換器での交換熱量  $Q_{EX1}$ 、 $Q_{EX2}$  は溶液循環比  $a$ 、作動媒体蒸気量比  $f$  及び分配率  $Y$  を用いて、それぞれ次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} Q_{EX1} &= (h_6 - h_7) (a - 1) D \\ &= (h_4 - h_3) a D \end{aligned} \quad (\text{kJ/h})$$

$$\begin{aligned} Q_{EX2} &= (h_{10} - h_{11}) (a - 1) D \\ &= (h_3 - h_2) a D \end{aligned} \quad (\text{kJ/h})$$

ここでは理想的な熱交換器を用いるものとして、それぞれの熱回収率  $\eta_{EX1}$ 、 $\eta_{EX2}$  を次のように定義し、その値を1とする。ただし、状態点7は並列型同様、線図上で求めることができないので、状態点9と10から求める。

$$h_7 = [ h_{10} (a - 1) - \{ Y (a - f) - (1 - f) \} h_9 ] / \{ (1 - Y) (a - f) \} \quad (\text{kJ/kg})$$

$$\eta_{EX1} = (h_6 - h_7) / (h_6 - h_8) \quad (-)$$

$$\eta_{EX2} = (h_{10} - h_{11}) / (h_{10} - h_{12}) \quad (-)$$

直並列溶液循環方式C型の熱収支をとると次のようになる。

$$Q_E + Q_{G1} = Q_A + Q_C$$

直並列溶液循環方式C型の成績係数COPは、次のように表される。

$$COP = Q_E / Q_{G1} \quad (-)$$

#### 第7節 直並列溶液循環方式D型の解析方法

図5-13は、直並列溶液循環方式D型（以後直並列D型と称する）の作動原理を示す系統図である。図5-14は、図5-13中の各状態点をエンタルピー濃度線図上に示したものである。直並列D型は、先に説明した直並列溶液循環方式C型と同じように第一発生器に供給される溶液が並列循環する。直並列C型と異なる点は、溶液の分岐が第一発生器に供給される前に行われる点である。すなわち、吸収器を出た稀溶液は第二熱交換器を出た後、一方は第二発生器に供

給され中間濃度まで濃縮された後、再び合流して第一熱交換器を経て第一発生器に入る。その後再び第一及び第二熱交換器を経て吸収器に入る。作動媒体の循環経路は、直列型及び並列型とまったく同じである。解析方法は直列型及び並列型と同じなので、ここでは異なる点と状態点を示すことにする。直並列D型の作動サイクルは、前節で示した直並列C型とほぼ同様のサイクルを形成しているため、ここでは簡単に説明する。吸収器と発生器を循環する溶液のサイクル及び状態を以下に示す。

- 10 → 1 : 吸収器での作動媒体蒸気の吸収  $\xi_4 \rightarrow \xi_1$
- 1 → 3 : 第一発生器からの高温度濃溶液との熱交換
- 3 → 4 : 第二発生器からの溶液と吸収器からの溶液との混合  $\xi_1 + \xi_3 \rightarrow \xi_2$
- 4 → 5 : 第一発生器からの高温度濃溶液との熱交換
- 5 → 6 : 第一発生器内で沸騰点に至るまでの温度上昇
- 6 → 7 : 第一発生器内での稀溶液の濃縮  $\xi_2 \rightarrow \xi_4$
- 7 → 8 : 第二発生器からの溶液と吸収器からの溶液の混合溶液との熱交換
- 8 → 9 : 吸収器からの低温度稀溶液との熱交換
- 9 → 10 : 吸収器内での冷却による温度降下
- 3 → 11 : 第二発生器内で沸騰点に至るまでの温度上昇
- 11 → 12 : 第二発生器内での稀溶液の濃縮  $\xi_1 \rightarrow \xi_3$
- 12 → 4 : 第二発生器からの溶液と吸収器からの溶液との混合  $\xi_1 + \xi_3 \rightarrow \xi_2$

一方、作動媒体蒸気の状態点は以下のようなになる。

- 13' : 第一発生器から出てきた蒸気
- 14 : 第二発生器における熱源として放熱した凝縮液
- 15' : 第二発生器から出てきた蒸気
- 16 : 凝縮器における凝縮液
- 17' : 蒸発器から出てくる蒸気

全発生蒸気量を  $D$  (kg/h) とおき、第一発生器で発生する蒸気量を  $D_1$  (kg/h)、第二発生器で発生する蒸気量を  $D_2$  (kg/h) とすると、次の関係が成立する。

$$D = D_1 + D_2$$

$$1 = (D_1 + D_2) / D$$

$D_1 / D = f$  とおくと  $D_2 / D = 1 - f$  となる。この  $f$  を第一発生器において発生する作動媒体蒸気量比とする。この値は、第一発生器と第二発生器の物質収支をとることで求めることができる。

$$f = \xi_1 (1 - Y) (1 - \xi_3 / \xi_1) \xi_4 / (\xi_4 - \xi_1) / \xi_3 + 1 \quad (-)$$

溶液循環比  $a$  は、次のように表される。

$$a = \xi_4 / (\xi_4 - \xi_1) \quad (-)$$

ここでも問題となるのは、第一発生器と第二発生器に供給される溶液の比率である。この問題は直列型にはないものであるが、並列型と同様に考えることができる。この比率を分配率と呼び、 $Y$  で表すことにする。この値はある程度動かすことができるが、0.5に固定して計算を進めることにする。これは、直並列C型と比べてできるだけ条件を同じにするためである。

従って、第一発生器における加熱熱量  $Q_{G1}$ 、第二発生器において作動媒体蒸気から得る熱量  $Q_{G2}$ 、第二発生器において作動媒体蒸気の凝縮による放熱量  $Q_{C1}$ 、吸収器で除去される熱量  $Q_A$ 、凝縮器で除去される熱量  $Q_C$ 、蒸発器での冷凍熱量  $Q_E$  は、それぞれ次式で示される。

$$Q_{G1} = \{ (a - f) h_7 + f h_{13}' - (a - 1 + f) h_5 \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{G2} = [ \{ (1 - f) a - 1 + f \} h_{12} + (1 - f) h_{15}' - (1 - f) a h_3 ] D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{C1} = (h_{13}' - h_{14}) f D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_A = \{ h_{17}' + (a - 1) h_9 - a h_1 \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_C = \{ (1 - f) h_{15}' + f h_{14} - h_{16} \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_E = (h_{17}' - h_{16}) D \quad (\text{kJ/h})$$

この循環方式も並列型や他の分岐型と同様に、二つに分れた溶液が再び合流す

るところの状態点が問題となる。そこで、状態点3の溶液と状態点12の溶液との合流点の状態点を4と仮定して計算を進めることにする。第一熱交換器及び第二熱交換器での交換熱量 $Q_{EX1}$ 、 $Q_{EX2}$ は溶液循環比 $a$ 、作動媒体蒸気量比 $f$ 及び分配率 $Y$ を用いて、それぞれ次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} Q_{EX1} &= (h_7 - h_8) (a - 1) D \\ &= (h_5 - h_4) (a - 1 + f) D \end{aligned} \quad (\text{kJ/h})$$

$$\begin{aligned} Q_{EX2} &= (h_8 - h_9) (a - 1) D \\ &= (h_3 - h_2) a D \end{aligned} \quad (\text{kJ/h})$$

ここでは理想的な熱交換器を用いるものとして、それぞれの熱回収率 $\eta_{EX1}$ 、 $\eta_{EX2}$ を次のように定義し、その値を1とする。ただし、状態点4は並列型同様、線図上で求めることができないので、状態点3と12から求める。

$$h_4 = [Y a h_3 + \{ (1 - Y) a - (1 - f) \} h_{12}] / (a - 1 + f) \quad (\text{kJ/kg})$$

状態点8は $\xi_4$ と $P_c$ との交点の値とする。

$$\eta_{EX1} = (h_7 - h_8) / (h_7 - h_8) \quad (-)$$

$$\eta_{EX2} = (h_8 - h_9) / (h_8 - h_{10}) \quad (-)$$

直並列溶液循環方式D型の熱収支をとると次のようになる。

$$Q_E + Q_{G1} = Q_A + Q_C$$

直並列溶液循環方式D型の成績係数COPは、次のように表される。

$$COP = Q_E / Q_{G1} \quad (-)$$

#### 第8節 計算結果及び考察

図5-15は、直列B型一般二重効用型吸収式冷凍機において、蒸発温度 $t_E$ を263.15 K、凝縮温度 $t_C$ を303.15 K一定にした場合について、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$  (混合比  $\text{LiBr} : \text{ZnCl}_2 = 1 : 1$  重量)系と $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr}$ 系<sup>2)</sup>、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ZnBr}_2$ 系<sup>3)</sup>、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{LiI}$ 系<sup>4)</sup>、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiI} + \text{ZnBr}_2$  (混合比  $\text{LiI} : \text{ZnBr}_2 = 2 : 1$  モル)系<sup>5)</sup>、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (混合比  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 = 6 : 1$  モル)系<sup>6)</sup>とを比較するために示したものである。直列B型は直列A型に比べ

て、第二発生器加熱温度 $t_{G2}$ を低くすることができるので、性能は直列A型より向上する。図4-15の直列A型と比較して全般的に第一発生器の加熱温度範囲は狭くなっているが、ここでも最も性能の良いのは $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr}$ 系である。この設定条件において、直列A型ではCOPが1.1前後であった $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr}$ 系も1.13から1.19に向上している。また、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系や $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiI} + \text{ZnBr}_2$ 系も性能が向上し、これらの系は他の系と比べるときわめて広い第一発生器加熱温度範囲を有している。

図5-16は、並列A型一般二重効用型吸収式冷凍機において、蒸発温度 $t_E$ を263.15 K、凝縮温度 $t_C$ を303.15 K一定にした場合について、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系と $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr}$ 系<sup>2)</sup>、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ZnBr}_2$ 系<sup>3)</sup>、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{LiI}$ 系<sup>4)</sup>、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiI} + \text{ZnBr}_2$ 系<sup>5)</sup>、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 系<sup>6)</sup>とを比較するために示したものである。並列A型は直列型に比べて比較的 second 発生器加熱温度 $t_{G2}$ を低く抑えさせることができる。このため、並列A型は性能が良く、また全般的に濃度幅が小さく、きわめて広い第一発生器加熱温度範囲を有する。このことは、性能は良いが、第一発生器加熱温度範囲が狭くなる直列B型とは対称的である。また、第一発生器加熱温度 $t_{G1}$ を上げて性能の低下する割合が低いのが特徴である。全般的に第一発生器加熱温度の動作範囲が広がっているのが、この循環方式の特徴である。 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ZnBr}_2$ 系は、直列型に比べてきわめて第一発生器加熱温度の動作範囲が広がっている。直列型で第一発生器加熱温度の動作範囲の広い $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiI} + \text{ZnBr}_2$ 系にとっては、第一発生器の加熱温度範囲の増加はごくわずかで、大部分が第一発生器加熱温度 $t_{G1}$ が443.15 K以上のところで、あまりメリットはない。従って、並列A型は $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr}$ 系向きの溶液循環方式であるといえる。

図5-17は、並列B型一般二重効用型吸収式冷凍機において、蒸発温度 $t_E$ を263.15 K、凝縮温度 $t_C$ を303.15 K一定にした場合について、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系と $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr}$ 系<sup>2)</sup>、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ZnBr}_2$ 系<sup>3)</sup>、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiI} + \text{ZnBr}_2$ 系<sup>5)</sup>、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 系<sup>6)</sup>とを比較するために示したものである。並列B型は、直列型に比べて比較的 second 発生器加熱温度 $t_{G2}$ を低く抑えることができる。

このため並列B型は性能が良く、第一発生器加熱温度範囲も高濃度溶液をいったん低濃度溶液と混ぜて中間濃度にしてから吸収器に供給するので、溶解限度の影響を受けにくく広いものとなっている。全般的に第一発生器加熱温度の動作範囲が広がっているのがこの溶液循環方式の特徴である。CH<sub>3</sub>OH + LiBr系の第一発生器加熱温度範囲が広がっている。この溶液循環方式でもCH<sub>3</sub>OH + LiBr系が最も性能が良い。直列型で第一発生器加熱温度の動作範囲の広いCH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系、CH<sub>3</sub>OH + LiI + ZnBr<sub>2</sub>系にとっては、第一発生器の加熱温度範囲の増加はごくわずかで、しかもその大部分が第一発生器加熱温度 $t_{e1}$ が443.15 K以上のところである。従って、並列B型も並列A型同様、CH<sub>3</sub>OH + LiBr系向きの溶液循環方式であるといえる。

図 5-18は、直並列A型一般二重効用型吸収式冷凍機において、蒸発温度 $t_e$ を263.15 K、凝縮温度 $t_c$ を303.15 K一定にした場合について、CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系とCH<sub>3</sub>OH + LiBr系<sup>2)</sup>、CH<sub>3</sub>OH + ZnBr<sub>2</sub>系<sup>3)</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + LiI系<sup>4)</sup>、CH<sub>3</sub>OH + LiI + ZnBr<sub>2</sub>系<sup>5)</sup>、CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnBr<sub>2</sub>系<sup>7)</sup>、CH<sub>3</sub>OH + LiBr + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>系<sup>6)</sup>とを比較するために示したものである。直並列A型は、並列A型に比べてさらに第二発生器加熱温度 $t_{e2}$ を低く抑えることができるため、性能はわずかに良くなっている。直並列型の特徴は、第一発生器加熱温度 $t_{e1}$ が上がってもCOPの低下が他の溶液循環方式に比べて少ない点である。全般的に第一発生器の加熱温度範囲が広く、その割合は第一発生器の加熱温度範囲の狭かった系ほど著しい。この設定条件下では、CH<sub>3</sub>OH + LiBr系が最も性能が良く、第一発生器の加熱温度範囲も広がっている。CH<sub>3</sub>OH + LiBr + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>系は、第一発生器の加熱温度範囲は広いが、COPはそれほど良くなかった。また、CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系やCH<sub>3</sub>OH + LiI + ZnBr<sub>2</sub>系は、第一発生器加熱温度 $t_{e1}$ が443.15 K以上で伸びているので、第一発生器の加熱温度範囲の改善については、この方式はあまり有効でなかった。

図 5-19は、直並列B型一般二重効用型吸収式冷凍機において、蒸発温度 $t_e$ を263.15 K、凝縮温度 $t_c$ を303.15 K一定にした場合について、CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系とCH<sub>3</sub>OH + LiBr系<sup>2)</sup>、CH<sub>3</sub>OH + ZnBr<sub>2</sub>系<sup>3)</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + LiI系<sup>4)</sup>、

CH<sub>3</sub>OH + LiI + ZnBr<sub>2</sub>系<sup>5)</sup>、CH<sub>3</sub>OH + LiBr + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>系<sup>6)</sup>とを比較するために示したものである。直並列B型は、直並列A型と異なり、直列B型と並列A型とを組み合わせたものなので、第二発生器加熱温度 $t_{e2}$ をかなり下げることができる。このためCOPはかなり向上している。直並列A型と同様に第一発生器加熱温度 $t_{e1}$ を高くしても性能がそれほど低下しないという利点がある。しかしながら、直列B型同様に第一発生器の加熱温度範囲が狭くなるという欠点がある。直並列A型と異なり、第一発生器の加熱温度範囲は、全般的に狭くなっている。この設定条件下で、CH<sub>3</sub>OH + LiBr + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>系はCOPが1.1をこえるところがあり、CH<sub>3</sub>OH + LiBr系は1.2近くになっている。しかしながら、CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系のCOPはあまり変わらなかった。

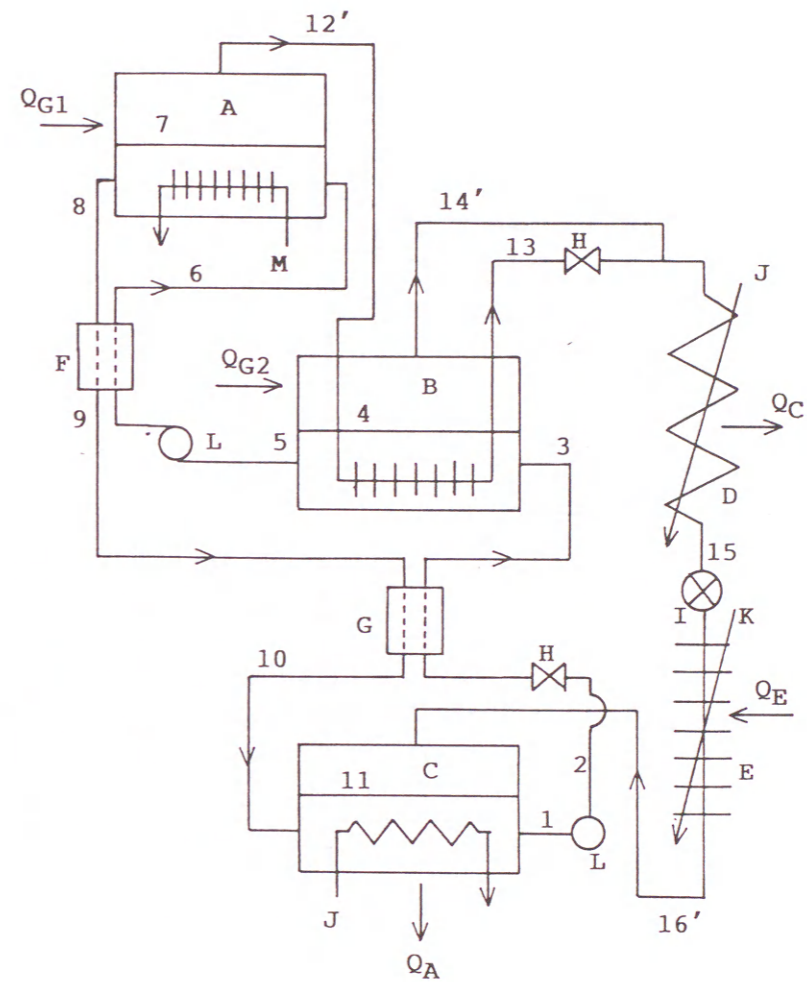
図 5-20は、直並列C型一般二重効用型吸収式冷凍機において、蒸発温度 $t_e$ を263.15 K、凝縮温度 $t_c$ を303.15 K一定にした場合について、CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系とCH<sub>3</sub>OH + LiBr系<sup>2)</sup>、CH<sub>3</sub>OH + ZnBr<sub>2</sub>系<sup>3)</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + LiI系<sup>4)</sup>、CH<sub>3</sub>OH + LiI + ZnBr<sub>2</sub>系<sup>5)</sup>、CH<sub>3</sub>OH + LiBr + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>系<sup>6)</sup>とを比較するために示したものである。直並列C型は、直並列型の中では性能が良いものではないが、第一発生器の加熱温度範囲が広がっている。直並列C型でもCH<sub>3</sub>OH + LiBr系が最も性能が良い。CH<sub>3</sub>OH + LiBr + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>系のCOPはあまり良いものとはならなかった。また、CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系やCH<sub>3</sub>OH + LiI + ZnBr<sub>2</sub>系は、大半が第一発生器加熱温度 $t_{e1}$ が443.15 K以上のところで伸びているので、第一発生器の加熱温度範囲の増加という意味では、あまりメリットはなかった。

図 5-21は、直並列D型一般二重効用型吸収式冷凍機において、蒸発温度 $t_e$ を263.15 K、凝縮温度 $t_c$ を303.15 K一定にした場合について、CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系とCH<sub>3</sub>OH + LiBr系<sup>2)</sup>、CH<sub>3</sub>OH + ZnBr<sub>2</sub>系<sup>3)</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + LiI系<sup>4)</sup>、CH<sub>3</sub>OH + LiI + ZnBr<sub>2</sub>系<sup>5)</sup>、CH<sub>3</sub>OH + LiBr + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>系<sup>6)</sup>とを比較するために示したものである。直並列D型は、他の直並列型と異なり、1回の吸収冷凍サイクルでの濃度幅が広いので、第一発生器の加熱温度範囲がかなり狭いのが特徴である。また、COPも直並列C型同様それほど芳しいものではない。直並列D型は直並列型の中では、第一発生器の加熱温度範囲が全般的に狭くなっている。

CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系やCH<sub>3</sub>OH + LiI + ZnBr<sub>2</sub>系のように、もともと第一発生器の加熱温度範囲の広い系でも直並列D型では著しく狭くなっているが、これらの系は443.15 K以上のところで狭くなっているため、実用上差し支えないと考えられる。

参考文献

- 1) 横山 武、黒沢 茂吉、Fournier-Bidoz P., 柏木 孝夫、平成2年度日本冷凍協会学術講演会講演論文集、p. 49 (1990)
- 2) 植村 正、柳場 重男、冷凍、**43**、784 (1968)
- 3) 植村 正、冷凍、**51**、1027 (1976)
- 4) 伊与木 茂樹、越山 英樹、植村 正、冷凍、**57**、1183 (1982)
- 5) 植村 正、冷凍、**50**、95 (1975)
- 6) 田中 公明、関西大学大学院修士論文、(1991)
- 7) 柳場 重男、植村 正、冷凍、**44**、720 (1969)



A 第一発生器 B 第二発生器 C 吸収器  
 D 凝縮器 E 蒸発器 F 第一熱交換器  
 G 第二熱交換器 H 減圧弁 I 膨張弁  
 J 冷却水 K ブライン L ポンプ M 熱源

図 5-1 直列B型一般二重効用型吸収式冷凍機の系統図



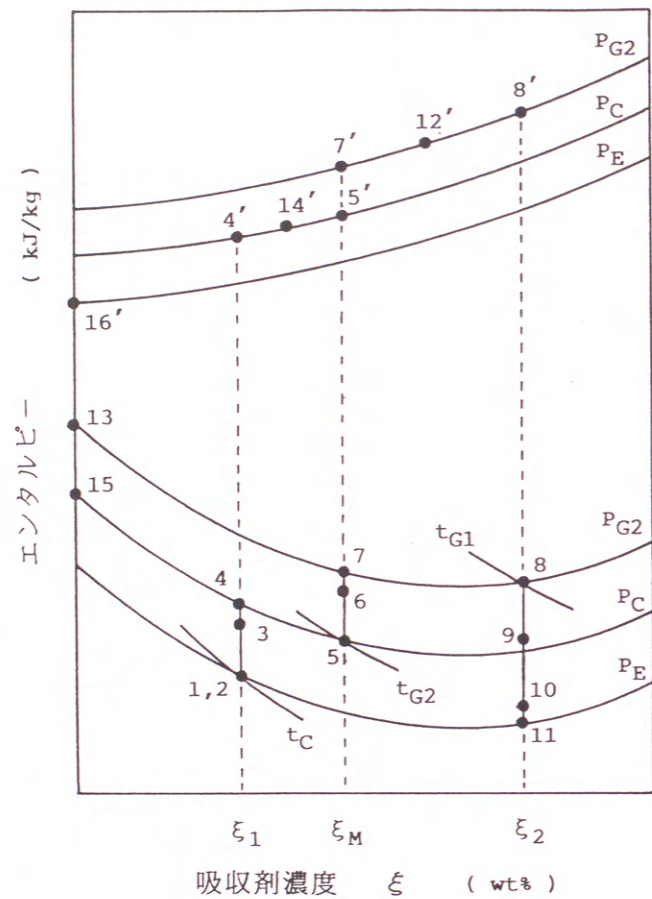
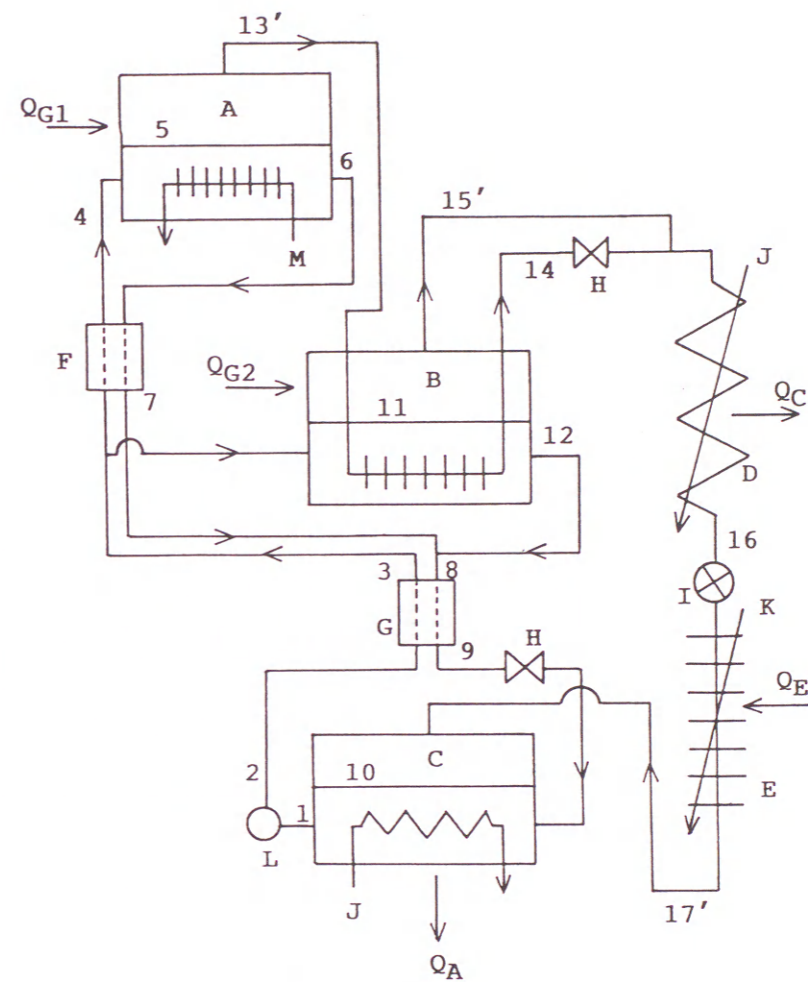


図 5-2 エンタルピー-濃度線図 (直列B型一般二重効用型吸収式冷凍機)



- A 第一発生器 B 第二発生器 C 吸収器
- D 凝縮器 E 蒸発器 F 第一熱交換器
- G 第二熱交換器 H 減圧弁 I 膨張弁
- J 冷却水 K ブライン L ポンプ M 熱源

図 5-3 並列A型一般二重効用型吸収式冷凍機の系統図

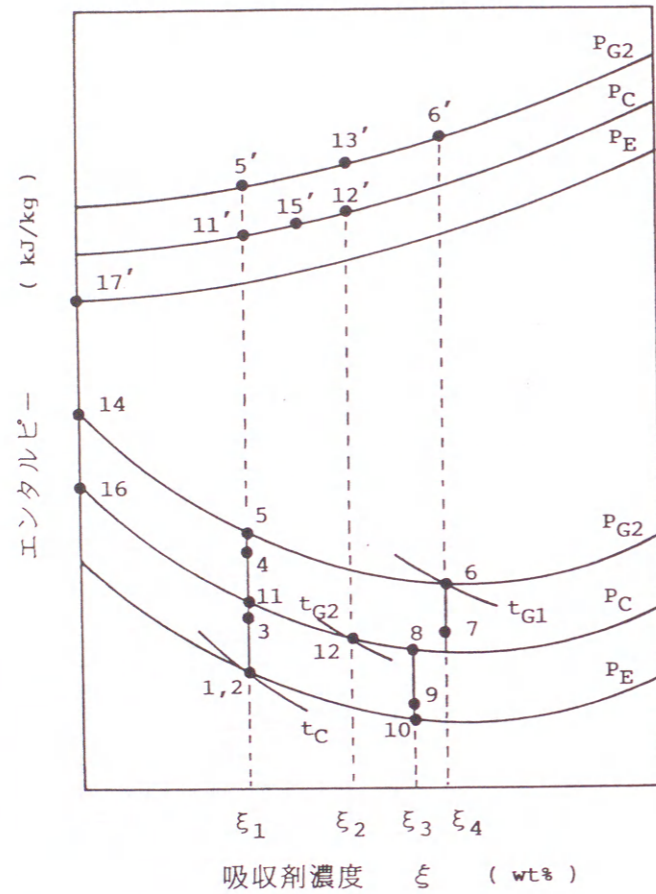
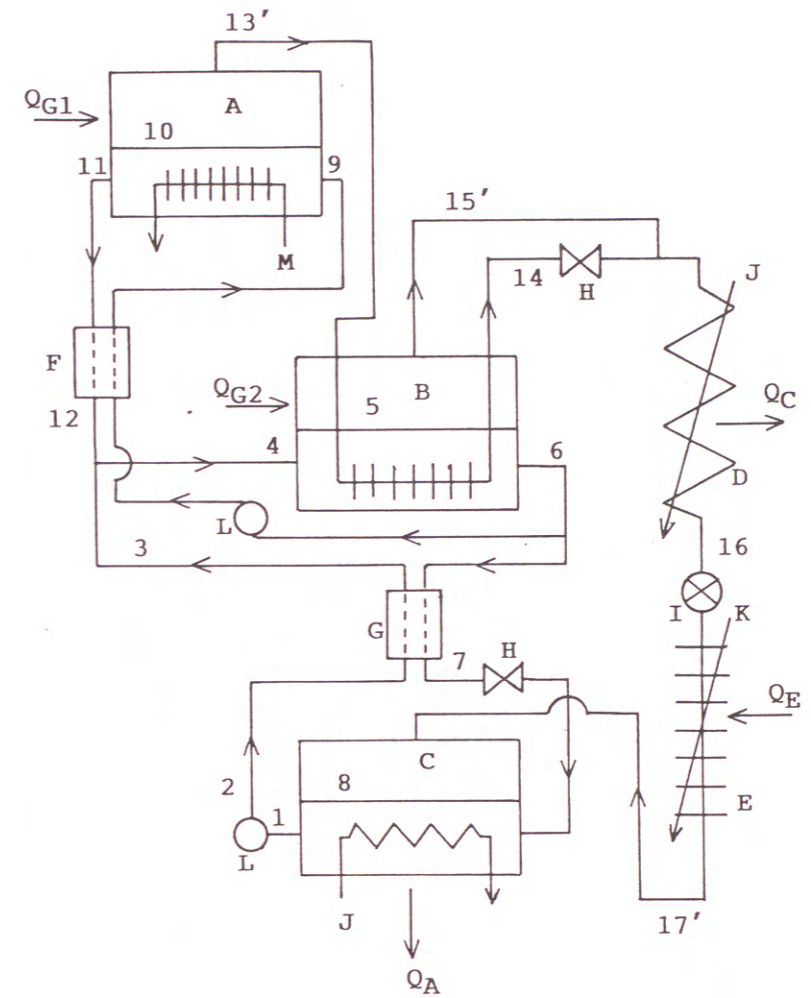


図 5-4 エンタルピー濃度線図 (並列A型一般二重効用型吸収式冷凍機)



- A 第一発生器 B 第二発生器 C 吸収器
- D 凝縮器 E 蒸発器 F 第一熱交換器
- G 第二熱交換器 H 減圧弁 I 膨張弁
- J 冷却水 K ブライン L ポンプ M 熱源

図 5-5 並列B型一般二重効用型吸収式冷凍機の系統図

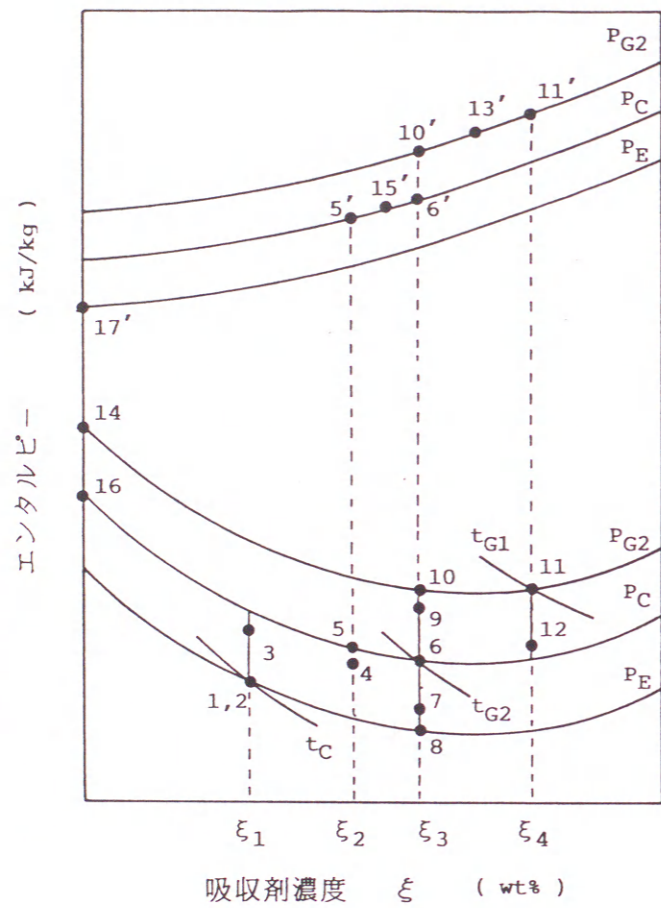
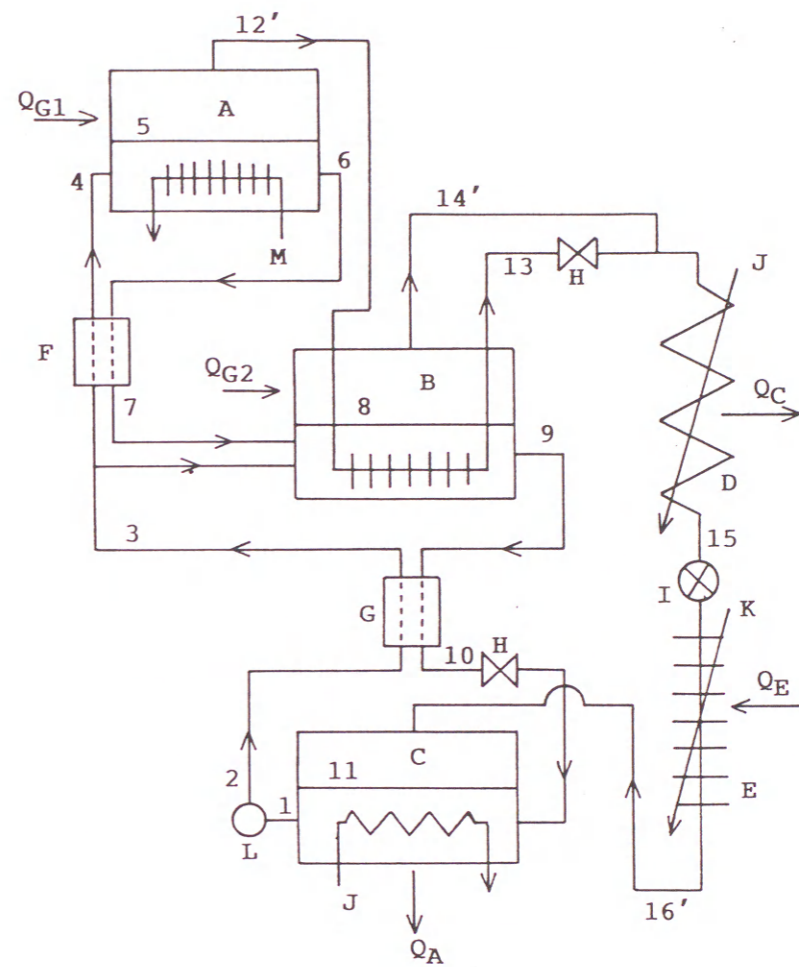


図 5-6 エンタルピー濃度線図 (並列B型一般二重効用型吸収式冷凍機)



- A 第一発生器 B 第二発生器 C 吸収器
- D 凝縮器 E 蒸発器 F 第一熱交換器
- G 第二熱交換器 H 減圧弁 I 膨張弁
- J 冷却水 K ブライン L ポンプ M 熱源

図 5-7 直並列A型一般二重効用型吸収式冷凍機の系統図

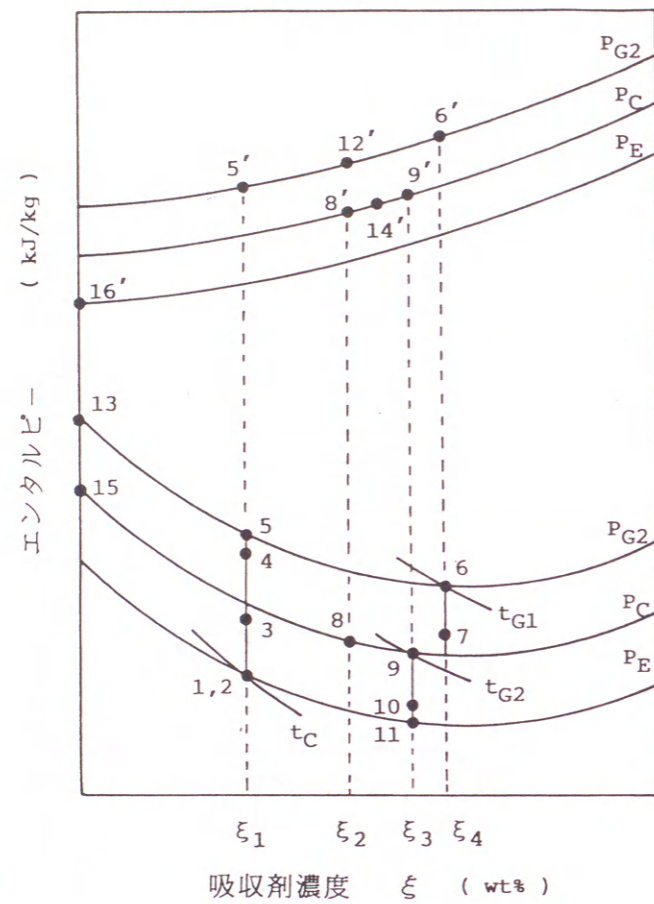
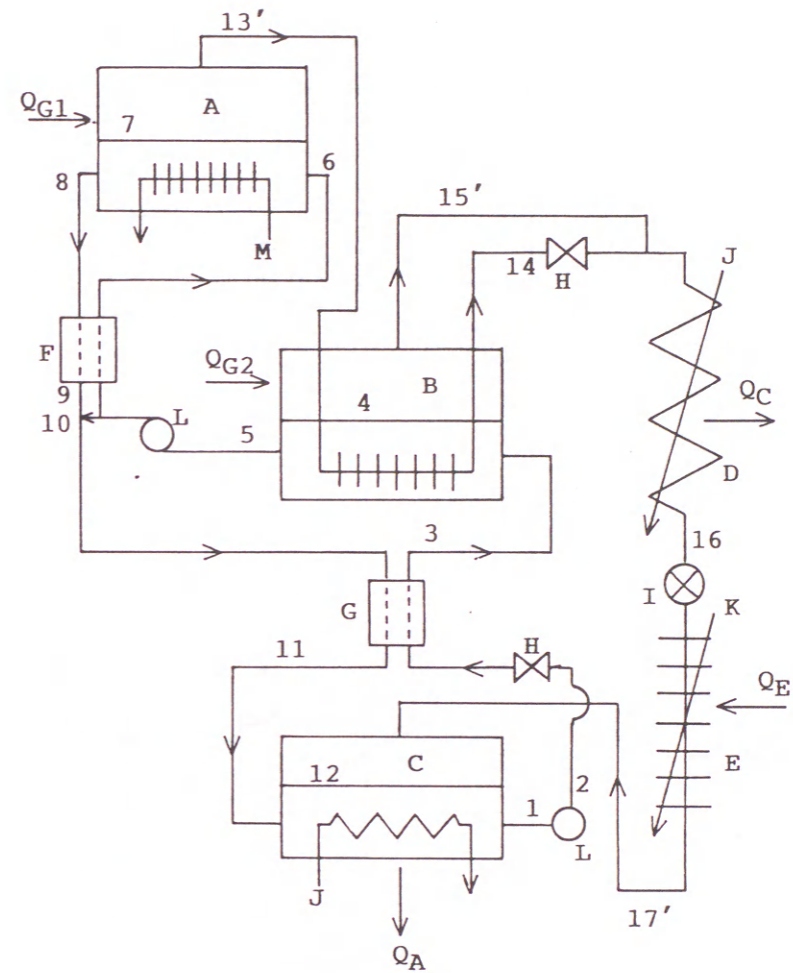


図 5-8 エンタルピー濃度線図 (直並列A型一般二重効用型吸収式冷凍機)



- A 第一発生器 B 第二発生器 C 吸収器
- D 凝縮器 E 蒸発器 F 第一熱交換器
- G 第二熱交換器 H 減圧弁 I 膨張弁
- J 冷却水 K ブライン L ポンプ M 熱源

図 5-9 直並列B型一般二重効用型吸収式冷凍機の系統図

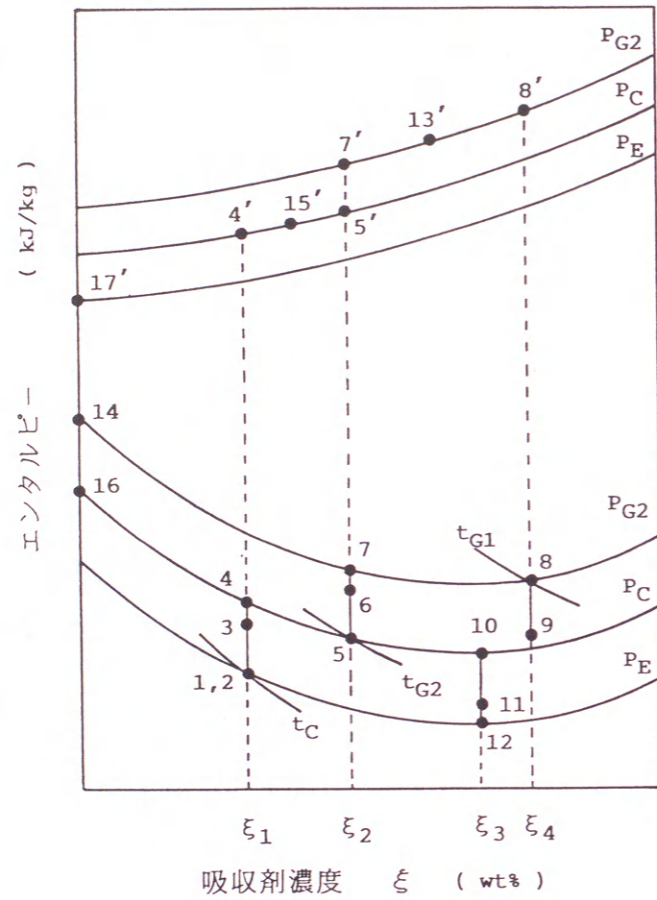
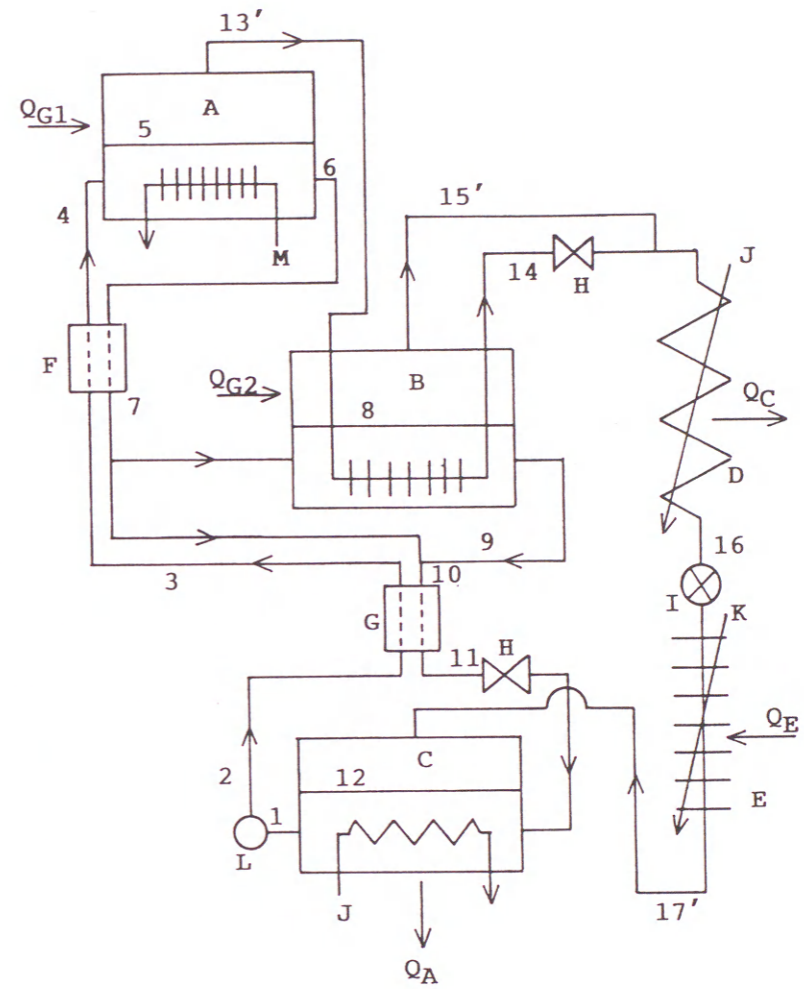


図 5-10 エンタルピー濃度線図 (直並列B型一般二重効用型吸収式冷凍機)



- A 第一発生器 B 第二発生器 C 吸収器
- D 凝縮器 E 蒸発器 F 第一熱交換器
- G 第二熱交換器 H 減圧弁 I 膨張弁
- J 冷却水 K ブライン L ポンプ M 熱源

図 5-11 直並列C型一般二重効用型吸収式冷凍機の系統図

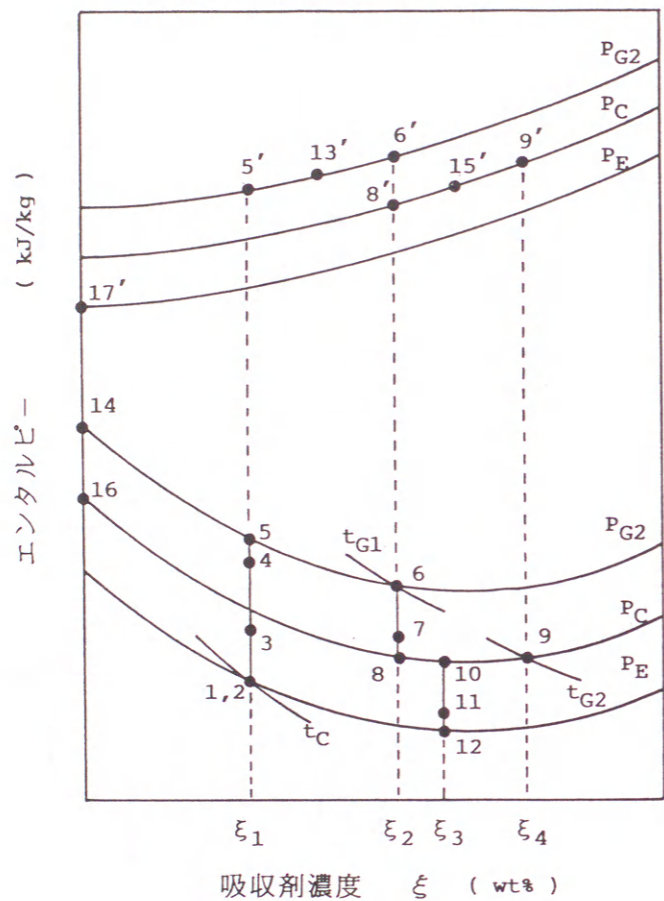
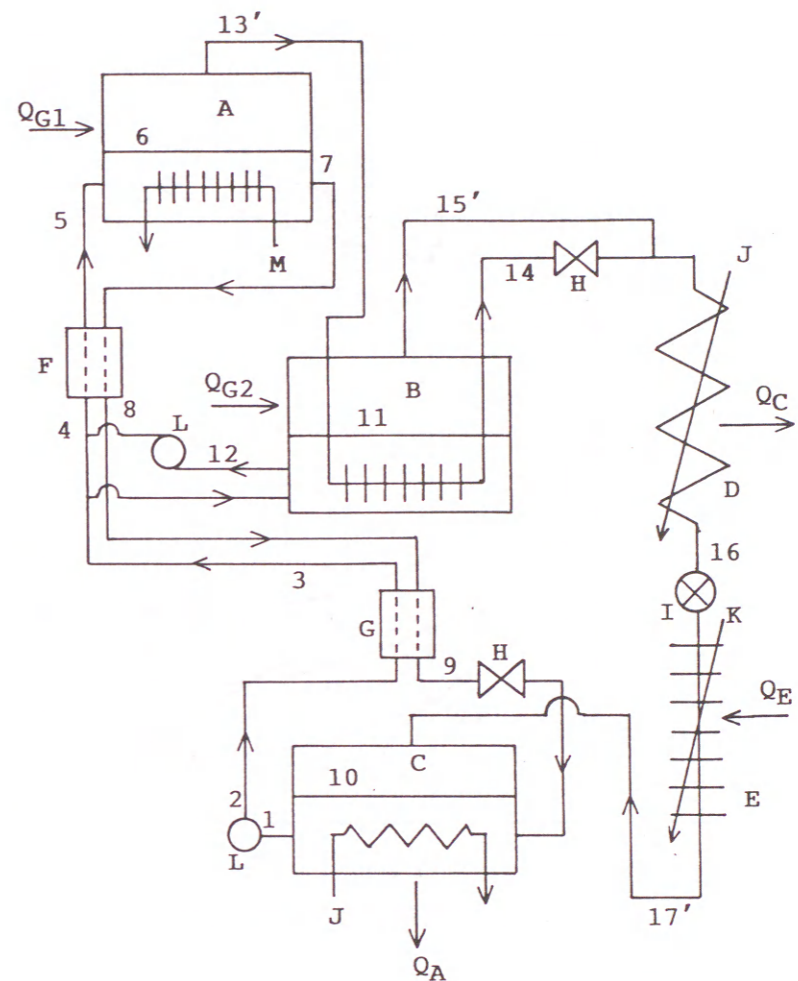


図 5-12 エンタルピー濃度線図 (直並列C型一般二重効用型吸収式冷凍機)



- A 第一発生器 B 第二発生器 C 吸収器
- D 凝縮器 E 蒸発器 F 第一熱交換器
- G 第二熱交換器 H 減圧弁 I 膨張弁
- J 冷却水 K ブライン L ポンプ M 熱源

図 5-13 直並列D型一般二重効用型吸収式冷凍機の系統図

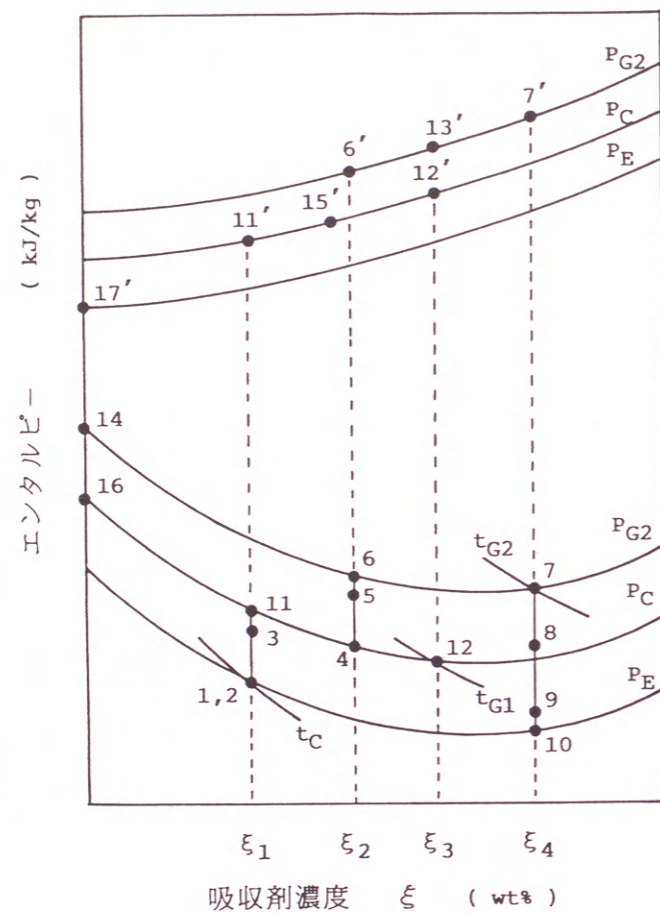
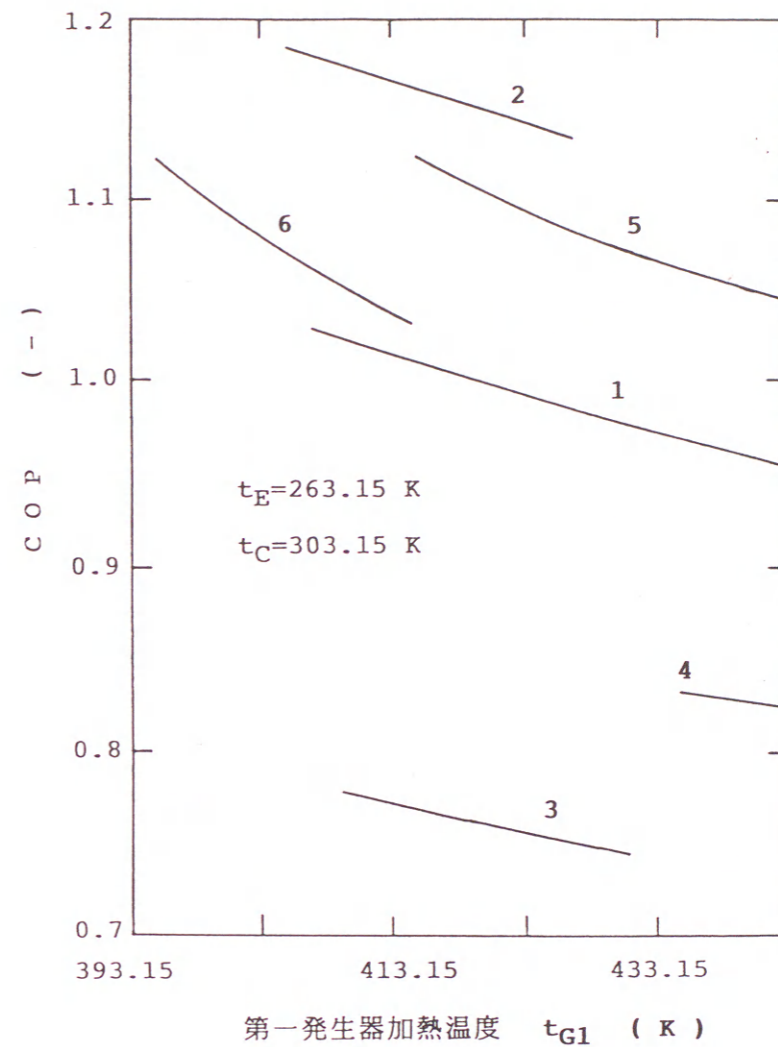
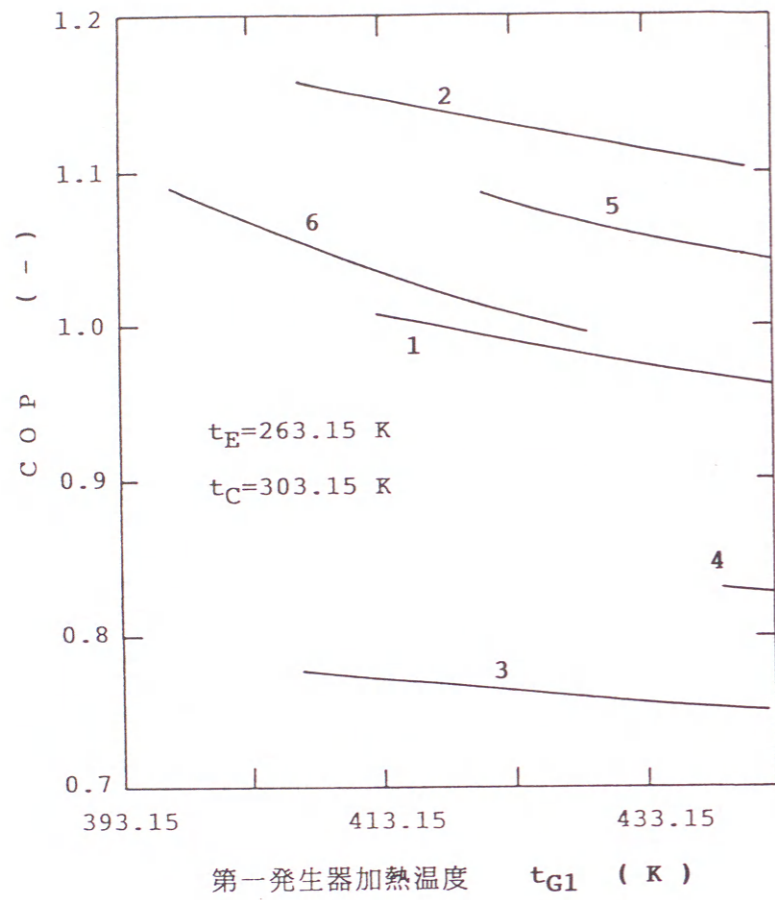


図 5-14 エンタルピー濃度線図 (直並列D型一般二重効用型吸収式冷凍機)



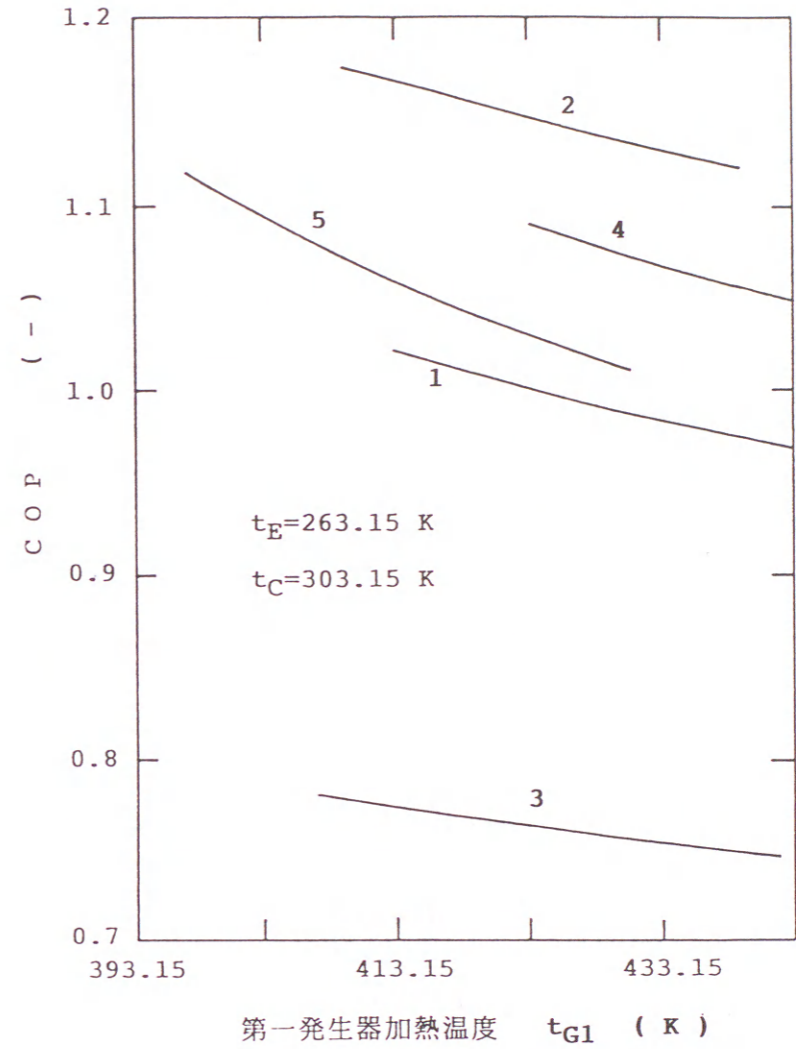
- 1 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系
- 2 CH<sub>3</sub>OH + LiBr系
- 3 CH<sub>3</sub>OH + ZnBr<sub>2</sub>系
- 4 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + LiI系
- 5 CH<sub>3</sub>OH + LiI + ZnBr<sub>2</sub>系
- 6 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>系

図 5-15 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系と他の系とのCOPの比較 (直列B型一般二重効用型吸収式冷凍機)



- 1  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系
- 2  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr}$ 系
- 3  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ZnBr}_2$ 系
- 4  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{LiI}$ 系
- 5  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiI} + \text{ZnBr}_2$ 系
- 6  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 系

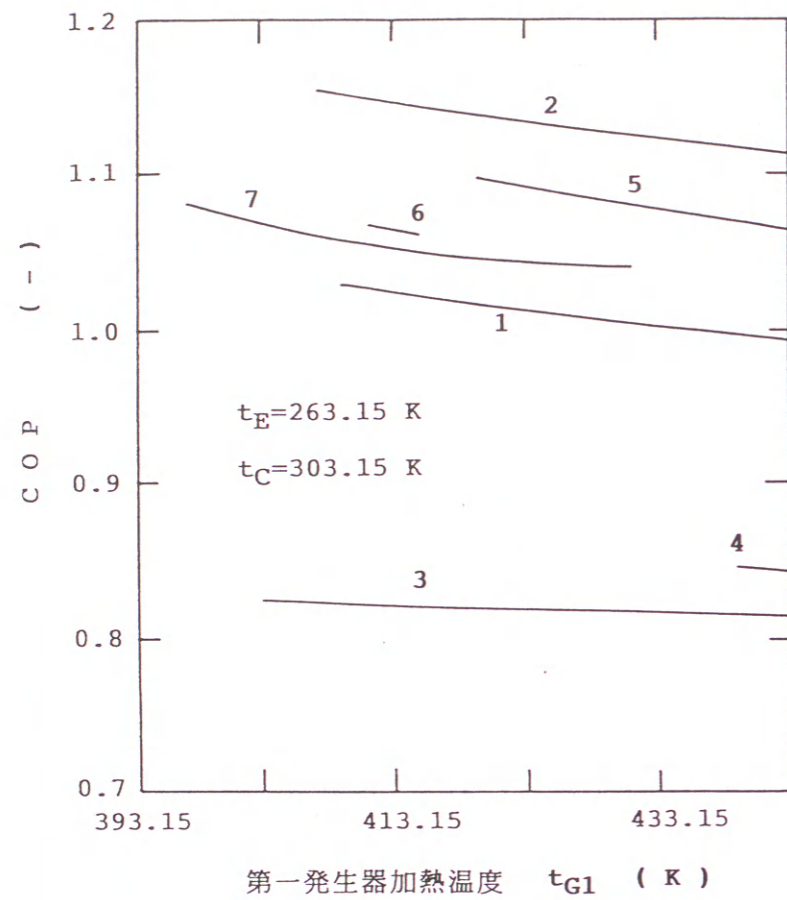
図 5-16  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系と他の系とのCOPの比較  
(並列A型一般二重効用型吸収式冷凍機)



- 1  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系
- 2  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr}$ 系
- 3  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ZnBr}_2$ 系
- 4  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiI} + \text{ZnBr}_2$ 系
- 5  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 系

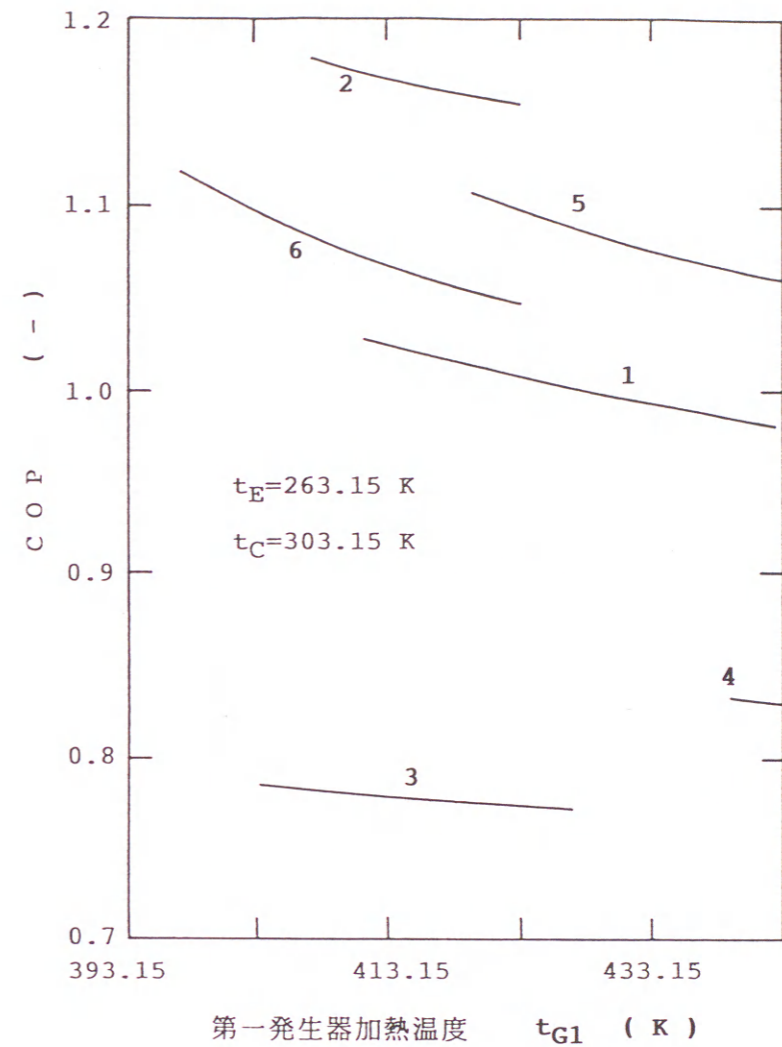
図 5-17  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系と他の系とのCOPの比較  
(並列B型一般二重効用型吸収式冷凍機)





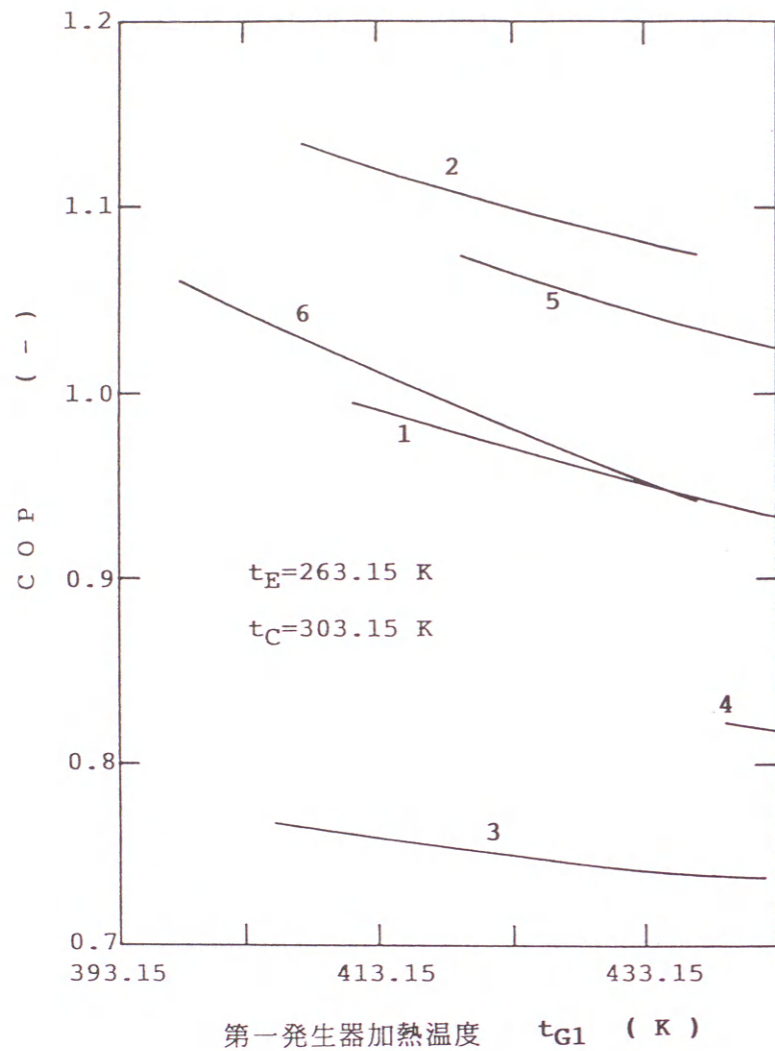
- 1  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系
- 2  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr}$ 系
- 3  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ZnBr}_2$ 系
- 4  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{LiI}$ 系
- 5  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiI} + \text{ZnBr}_2$ 系
- 6  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnBr}_2$ 系
- 7  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 系

図 5-18  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系と他の系とのCOPの比較  
(直並列A型一般二重効用型吸収式冷凍機)



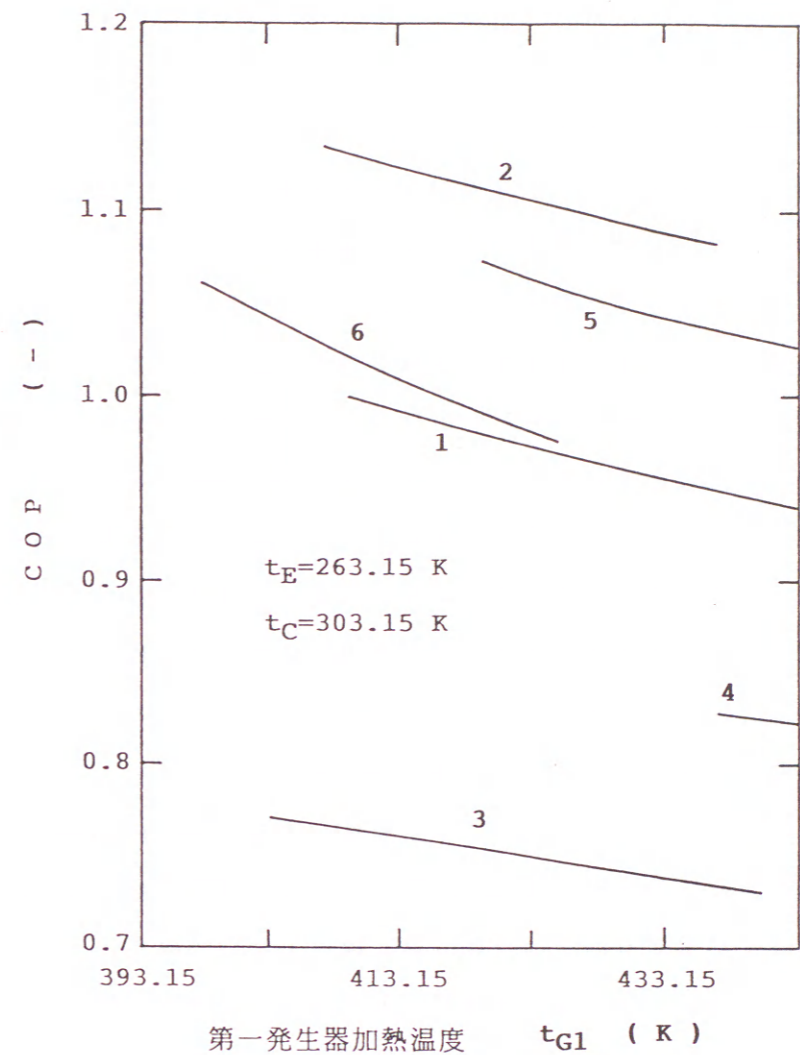
- 1  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系
- 2  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr}$ 系
- 3  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ZnBr}_2$ 系
- 4  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{LiI}$ 系
- 5  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiI} + \text{ZnBr}_2$ 系
- 6  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 系

図 5-19  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系と他の系とのCOPの比較  
(直並列B型一般二重効用型吸収式冷凍機)



- 1  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系
- 2  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr}$ 系
- 3  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ZnBr}_2$ 系
- 4  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{LiI}$ 系
- 5  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiI} + \text{ZnBr}_2$ 系
- 6  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 系

図 5-20  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系と他の系とのCOPの比較  
(直並列C型一般二重効用型吸収式冷凍機)



- 1  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系
- 2  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr}$ 系
- 3  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ZnBr}_2$ 系
- 4  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{LiI}$ 系
- 5  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiI} + \text{ZnBr}_2$ 系
- 6  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 系

図 5-21  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系と他の系とのCOPの比較  
(直並列D型一般二重効用型吸収式冷凍機)

## 第6章 第一種吸収式ヒートポンプ

第一種吸収式ヒートポンプは、高温の熱を発生器に供給し、蒸発器で得た低温の熱を中温までポンプアップするもので、通常の吸収サイクルによってその目的を果たすことができる。得られる温水の温度は、加熱温度より高くないが、熱源から受けた熱量より大きい熱量を得ることができる。

第2章と第3章で記述した  $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系などの水系及び  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系などのアルコール系の物理的性質、熱的性質の諸物性値などを用いて、これらの系を第一種単効用型、一般二重効用型、高温二重効用型吸収式ヒートポンプとして用いた場合の理論上の性能及び動作特性を明らかにし、水やアルコールを作動媒体とする他の系のそれとの比較検討を行った。

### 第1節 第一種単効用型吸収式ヒートポンプの解析方法

第一種単効用型吸収式ヒートポンプの原理は、冷凍機において外部へ放出される熱量を利用するものであるから、作動サイクルは単効用型吸収式冷凍機と同じと考えることができる。図6-1は、第一種単効用型吸収式ヒートポンプの系統図を示したもので、発生器、凝縮器、蒸発器、吸収器及び熱交換器より構成されている。系内の作動媒体及び吸収剤溶液は、矢印の方向に流れる。図6-2は、図6-1中の各状態点をエンタルピー濃度線図上に示したものである。作動サイクルは単効用型吸収式冷凍機と同様のサイクルを形成しているため、ここでは簡単に説明することにする。吸収器と発生器を循環する溶液のサイクル及び状態を以下に示す。

- |                            |                           |
|----------------------------|---------------------------|
| 7 → 1 : 吸収器での作動媒体蒸気の吸収     | $\xi_2 \rightarrow \xi_1$ |
| 1 → 3 : 発生器からの高温度濃溶液との熱交換  |                           |
| 3 → 4 : 発生器内で沸騰点に至るまでの温度上昇 |                           |
| 4 → 5 : 発生器内での稀溶液の濃縮       | $\xi_1 \rightarrow \xi_2$ |
| 5 → 6 : 吸収器からの低温度稀溶液との熱交換  |                           |
| 6 → 7 : 吸収器内での冷却による温度降下    |                           |

一方、作動媒体のサイクルを考えると、発生器から出てきた蒸気（状態点8'）が凝縮器において凝縮し（状態点9）、蒸発器で蒸発して状態点11'になって吸収器に戻る。

溶液循環比  $a$  は、次のように表される。

$$a = \xi_2 / (\xi_2 - \xi_1) \quad (-)$$

発生器において作動媒体蒸気が  $D$  (kg/h) 発生するとする。溶液循環比  $a$  を用いると熱交換器での交換熱量は、次のように表される。

$$\begin{aligned} Q_{EX} &= (h_5 - h_6) (a - 1) D \\ &= (h_3 - h_2) a D \end{aligned} \quad (\text{kJ/h})$$

気相側のエンタルピーは、次のように表される。

$$h_8' = (h_4' + h_5') / 2 \quad (\text{kJ/kg})$$

従って、第一種単効用型吸収式ヒートポンプの発生器における加熱熱量  $Q_G$ 、吸収器で得られる熱量  $Q_A$ 、凝縮器で得られる熱量  $Q_C$ 、蒸発器での冷凍熱量  $Q_E$  は、それぞれ次式で示される。

$$\begin{aligned} Q_G &= \{h_8' + (a - 1) h_5 - a h_3\} D && (\text{kJ/h}) \\ Q_A &= \{h_{11}' + (a - 1) h_6 - a h_1\} D && (\text{kJ/h}) \\ Q_C &= (h_8' - h_9) D && (\text{kJ/h}) \\ Q_E &= (h_{11}' - h_9) D && (\text{kJ/h}) \end{aligned}$$

ただし、理想的な熱交換器を用いると考えて、熱回収率  $\eta_{EX}$  を次のように定義し、その値を1とする。

$$\eta_{EX} = (h_5 - h_6) / (h_5 - h_7) \quad (-)$$

第一種単効用型吸収式ヒートポンプの熱収支をとると次のようになる。

$$Q_G + Q_E = Q_C + Q_A$$

第一種単効用型吸収式ヒートポンプの成績係数 COP は、次のように表される。

$$\text{COP} = (Q_A + Q_C) / Q_G \quad (-)$$

### 第2節 第一種一般二重効用型吸収式ヒートポンプの解析方法

一般二重効用型吸収式ヒートポンプは、冷凍機のところで説明したように溶

液の様々な循環方式が存在するが、ここでは最も基本的な循環方式である直列溶液循環方式A型（一般二重効用型吸収式ヒートポンプと称する）を例にとって述べることにする。図6-3は、一般二重効用型吸収式ヒートポンプの作動原理を示す系統図である。図6-4は、図6-3中の各状態点をエンタルピー濃度線図上に示したものである。一般二重効用型吸収式ヒートポンプの作動サイクルは、二重効用型吸収式冷凍機と同様のサイクルを形成しているため、ここでは簡単に説明する。吸収器と発生器を循環する溶液のサイクル及び状態を以下に示す。

- 1 1 → 1 : 吸収器での作動媒体蒸気の吸収  $\xi_2 \rightarrow \xi_1$
- 1 → 3 : 第二発生器からの高温濃溶液との熱交換
- 3 → 4 : 第一発生器からの高温中間濃度溶液との熱交換
- 4 → 5 : 第一発生器内で沸騰点に至るまでの温度上昇
- 5 → 6 : 第一発生器内での稀溶液の濃縮  $\xi_1 \rightarrow \xi_M$
- 6 → 7 : 吸収器からの低温稀溶液との熱交換
- 7 → 8 : 第二発生器内での第一発生器からの作動媒体蒸気による加熱
- 8 → 9 : 第二発生器内での中間濃度溶液の再濃縮  $\xi_M \rightarrow \xi_2$
- 9 → 10 : 吸収器からの低温稀溶液との熱交換
- 10 → 11 : 吸収器内での冷却による温度降下

一方、作動媒体の状態点は、以下のようなになる。

- 1 2' : 第一発生器から出てきた蒸気
- 1 2 : 第二発生器における熱源として放熱した凝縮液
- 1 3' : 第二発生器から出てきた蒸気
- 1 4 : 凝縮器における凝縮液
- 1 5' : 蒸発器から出てくる蒸気

全発生蒸気量を  $D$  (kg/h) とし、第一発生器の発生蒸気量を  $D_1$  (kg/h)、全作動媒体蒸気を発生するのに必要な吸収器からの稀溶液量が  $G$  (kg/h) であ

るとし、第一発生器から送られてくる中間濃度  $\xi_M$  の溶液から第二発生器において  $D_2$  (kg/h) の作動媒体蒸気が発生するとした場合、以下のような物質収支をとることができる。

$$G \xi_1 = (G - D_1) \xi_M$$

$$(G - D_1) \xi_M = (G - D_1 - D_2) \xi_2$$

上式より

$$G = D \xi_2 / (\xi_2 - \xi_1)$$

ここで、第一及び第二発生器で合わせて1kgの蒸気を発生させるのに必要な吸収器からの稀溶液量を  $a$  kg とすると、この  $a$  を溶液循環比という。

$$a = G / D = \xi_2 / (\xi_2 - \xi_1) \quad (-)$$

第一発生器での  $D_1$  (kg/h) の蒸気発生量に対する第二発生器の蒸気発生量  $D_2$  (kg/h) との関係は、以下のように示すことができる。

$$D = D_1 + D_2$$

$$1 = (D_1 + D_2) / D$$

$D_1 / D = f$  とおくと  $D_2 / D = 1 - f$  となる。この  $f$  を第一発生器において発生する作動媒体蒸気量比とする。この値は、第一発生器の物質収支をとることで求めることができる。

$$f = \xi_2 (\xi_M - \xi_1) / \xi_M (\xi_2 - \xi_1) \quad (-)$$

第一発生器及び第二発生器で合わせて  $D$  (kg/h) の作動媒体蒸気が発生するとして、第一熱交換器及び第二熱交換器での交換熱量  $Q_{EX1}$ 、 $Q_{EX2}$  は溶液循環比  $a$  及び作動媒体蒸気量比  $f$  を用いて、それぞれ次のように表すことができる。

$$Q_{EX1} = (h_6 - h_7) (a - f) D$$

$$= (h_4 - h_3) a D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{EX2} = (h_9 - h_{10}) (a - 1) D$$

$$= (h_3 - h_2) a D \quad (\text{kJ/h})$$

ここでは理想的な熱交換器を用いるものとして、それぞれの熱回収率  $\eta_{EX1}$ 、 $\eta_{EX2}$  を次のように定義し、その値を1とする。

$$\eta_{EX1} = (h_6 - h_7) / (h_6 - h_8) \quad (-)$$

$$\eta_{EX2} = (h_9 - h_{10}) / (h_9 - h_{11}) \quad (-)$$

気相側のエンタルピーは、次のように表すことができる。

$$h_{12}' = (h_5' + h_6') / 2 \quad (\text{kJ/kg})$$

$$h_{13}' = (h_8' + h_9') / 2 \quad (\text{kJ/kg})$$

従って、第一発生器における加熱熱量  $Q_{G1}$ 、第二発生器において作動媒体蒸気から得る熱量  $Q_{G2}$ 、第二発生器において作動媒体蒸気の凝縮による放熱量  $Q_{C1}$ 、吸収器で得られる熱量  $Q_A$ 、凝縮器で得られる熱量  $Q_C$ 、蒸発器での冷凍熱量  $Q_E$  は、それぞれ次式で示される。

$$Q_{G1} = \{ (a - f) h_6 - a h_4 + f h_{12}' \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{G2} = \{ (1 - f) h_{13}' + (a - 1) h_9 - (a - 1 + f) h_7 \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{C1} = (h_{12}' - h_{12}) f D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_A = \{ h_{15}' + (a - 1) h_{10} - a h_1 \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_C = \{ (1 - f) h_{13}' + f h_{12} - h_{14} \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_E = (h_{15}' - h_{14}) D \quad (\text{kJ/h})$$

一般二重効用型吸収式ヒートポンプの熱収支をとると次のようになる。

$$Q_E + Q_{G1} = Q_A + Q_C$$

一般二重効用型吸収式ヒートポンプの成績係数 COP は、次のように表される。

$$COP = (Q_A + Q_C) / Q_{G1} \quad (-)$$

### 第3節 第一種高温二重効用型吸収式ヒートポンプの解析方法

高温二重効用型吸収式ヒートポンプは、一般二重効用型吸収式ヒートポンプと同様に、冷凍機をヒートポンプとして使用したものである。冷凍機のところで説明したように、一般二重効用型と異なり、動作範囲の狭いことから冷水温度（蒸発温度、冷凍機では冷凍温度に相当）が高いヒートポンプ向きである。高温二重効用型吸収式ヒートポンプの構造は、冷凍機と同じなのでここでは簡単に説明する。図 6-5 は、高温二重効用型吸収式ヒートポンプの作動原理を示

す系統図である。図 6-6 は、図 6-5 中の各状態点をエンタルピー-濃度線図上に示したものである。吸収器と発生器を循環する溶液のサイクル及び状態を以下に示す。

#### (1) 高圧側ヒートポンプ

7 H → 2 H : 第一吸収器での作動媒体蒸気の吸収  $\xi_{2H} \rightarrow \xi_{1H}$

2 H → 3 H : 第一発生器からの高温度濃溶液との熱交換

3 H → 4 H : 第一発生器内で沸騰点に至るまでの温度上昇

4 H → 5 H : 第一発生器内での稀溶液の濃縮  $\xi_{1H} \rightarrow \xi_{2H}$

5 H → 6 H : 第一吸収器からの低温度稀溶液との熱交換

6 H → 7 H : 第一吸収器内での冷却による温度降下

作動媒体の状態点は、以下のようになる。

8 H' : 第一発生器から出てきた蒸気

9 H : 第二発生器における熱源として放熱した凝縮液

1 H' : 第一蒸発器から出てくる蒸気

#### (2) 低圧側ヒートポンプ

7 L → 2 L : 第二吸収器での作動媒体蒸気の吸収  $\xi_{2L} \rightarrow \xi_{1L}$

2 L → 3 L : 第二発生器からの高温度濃溶液との熱交換

3 L → 4 L : 第二発生器内で沸騰点に至るまでの温度上昇

4 L → 5 L : 第二発生器内での稀溶液の濃縮  $\xi_{1L} \rightarrow \xi_{2L}$

5 L → 6 L : 第二吸収器からの低温度稀溶液との熱交換

6 L → 7 L : 第二吸収器内での冷却による温度降下

作動媒体の状態点は、以下のようになる。

8 L' : 第二発生器から出てきた蒸気

9 L : 凝縮器における凝縮液

1 L' : 第二蒸発器から出てくる蒸気

高圧側の溶液循環比  $a_H$  は、次のように表される。

$$a_H = \xi_{2H} / (\xi_{2H} - \xi_{1H}) \quad (-)$$

第一発生器において作動媒体蒸気が  $D_H$  (kg/h) 発生するとする。溶液循環比  $a_H$  を用いると第一熱交換器での交換熱量は、次のように表される。

$$\begin{aligned} Q_{EXH} &= (h_{5H} - h_{6H}) (a_H - 1) D_H \\ &= (h_{3H} - h_{2H}) a_H D_H \end{aligned} \quad (\text{kJ/h})$$

気相側のエンタルピーは、次のように表される。

$$h_{8H}' = (h_{4H}' + h_{5H}') / 2 \quad (\text{kJ/kg})$$

従って、高圧側ヒートポンプの第一発生器における加熱熱量  $Q_{G1}$ 、第一吸収器で得られる熱量  $Q_{A1}$ 、第一凝縮器で除去される熱量  $Q_{C1}$ 、第一蒸発器での冷凍熱量  $Q_{E1}$  は、それぞれ次式で示される。

$$Q_{G1} = \{h_{8H}' + (a_H - 1) h_{5H} - a_H h_{3H}\} D_H \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{A1} = \{h_{1H}' + (a_H - 1) h_{6H} - a_H h_{2H}\} D_H \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{C1} = (h_{8H}' - h_{9H}) D_H \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{E1} = (h_{1H}' - h_{9H}) D_H \quad (\text{kJ/h})$$

低圧側の溶液循環比  $a_L$  は、次のように表される。

$$a_L = \xi_{2L} / (\xi_{2L} - \xi_{1L}) \quad (-)$$

第二発生器において作動媒体蒸気が  $D_L$  (kg/h) 発生するとする。溶液循環比  $a_L$  を用いると第二熱交換器での交換熱量は、次のように表される。

$$\begin{aligned} Q_{EXL} &= (h_{5L} - h_{6L}) (a_L - 1) D_L \\ &= (h_{3L} - h_{2L}) a_L D_L \end{aligned} \quad (\text{kJ/h})$$

気相側のエンタルピーは、次のように表される。

$$h_{8L}' = (h_{4L}' + h_{5L}') / 2 \quad (\text{kJ/kg})$$

従って、低圧側ヒートポンプの第二発生器における加熱熱量  $Q_{G2}$ 、第二吸収器で得られる熱量  $Q_{A2}$ 、第二凝縮器で得られる熱量  $Q_{C2}$ 、第二蒸発器での冷凍熱量  $Q_{E2}$  は、それぞれ次式で示される。

$$Q_{G2} = \{h_{8L}' + (a_L - 1) h_{5L} - a_L h_{3L}\} D_L \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{A2} = \{h_{1L}' + (a_L - 1) h_{6L} - a_L h_{2L}\} D_L \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{C2} = (h_{8L}' - h_{9L}) D_L \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_{E2} = (h_{1L}' - h_{9L}) D_L \quad (\text{kJ/h})$$

ここでは理想的な熱交換器を用いるものとして、高圧側及び低圧側のそれぞれの熱交換器の熱回収率  $\eta_{EXH}$ 、 $\eta_{EXL}$  を次のように定義し、その値を 1 とする。

$$\eta_{EXH} = (h_{5H} - h_{6H}) / (h_{5H} - h_{7H}) \quad (-)$$

$$\eta_{EXL} = (h_{5L} - h_{6L}) / (h_{5L} - h_{7L}) \quad (-)$$

低圧側の発生器における熱量の出入りに関しては、次式が成立するとする。

$$Q_{G2} = Q_{C1}$$

従って、高温二重効用型吸収式ヒートポンプの装置全体の熱収支は、次のように表すことができる。

$$Q_{G1} + Q_{E1} + Q_{E2} = Q_{A1} + Q_{A2} + Q_{C2}$$

高温二重効用型吸収式ヒートポンプの成績係数 COP は、次のように表される。

$$COP = (Q_{A1} + Q_{A2} + Q_{C2}) / Q_{G1} \quad (-)$$

#### 第4節 計算結果及び考察

図 6-7 は、第一種単効用型吸収式ヒートポンプにおいて、蒸発温度  $t_E$  を 283.15 K、発生器加熱温度  $t_G$  を 373.15 K 一定にした場合の COP と目的温度  $t_C$  との関係について、 $H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$  (混合比  $LiBr : ZnCl_2 : CaBr_2 = 1 : 1 : 0.13$  重量) 系と  $H_2O + LiBr$  系<sup>1)</sup>、 $H_2O + LiBr + ZnBr_2 + LiCl$  (混合比  $LiBr : ZnBr_2 : LiCl = 1 : 1.8 : 0.26$  重量) 系<sup>2)</sup>、 $H_2O + LiBr + ZnCl_2$  (混合比  $LiBr : ZnCl_2 = 1 : 1$  重量) 系<sup>3)</sup>、 $H_2O + LiBr + ZnBr_2$  (混合比  $LiBr : ZnBr_2 = 1 : 1$  モル) 系<sup>4)</sup>、 $CH_3OH + LiBr + ZnBr_2$  (混合比  $LiBr : ZnBr_2 = 2 : 1$  モル) 系<sup>5)</sup> とを比較するために示したものである。 $H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$  系は、他の系より COP が良く、広い目的温度範囲をとることができ、かつ目的温度  $t_C$  の変動に対する COP への影響が小さく、安定している系であるといえる。

図 6-8 は、第一種単効用型吸収式ヒートポンプにおいて、蒸発温度  $t_E$  を 283.15 K、発生器加熱温度  $t_G$  を 393.15 K 一定にした場合の COP と目的温度

$t_c$ との関係について、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ （混合比  $\text{LiBr}:\text{ZnCl}_2=1:1$  重量）系と $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr}$ 系<sup>6)</sup>、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ZnBr}_2$ 系<sup>7)</sup>、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{LiI}$ 系<sup>8)</sup>、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiI} + \text{ZnBr}_2$ （混合比  $\text{LiI}:\text{ZnBr}_2=2:1$  モル）系<sup>9)</sup>、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnBr}_2$ 系<sup>5)</sup>、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ （混合比  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2=6:1$  モル）系<sup>10)</sup>とを比較するために示したものである。 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系は、他の系に比べて中程度のCOP値を示し、目的温度 $t_c$ の範囲については $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{LiI}$ 系、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiI} + \text{ZnBr}_2$ 系、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnBr}_2$ 系とほぼ同程度である。目的温度 $t_c$ が293.15 Kから307.15 Kの間では、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnBr}_2$ 系が最も性能が良い。

図 6-9は、 $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系の単効用型、一般二重効用型、高温二重効用型第一種吸収式ヒートポンプの性能、特性を比較するために、蒸発温度 $t_E$ を283.15 K、第二発生器加熱温度 $t_{G2}$ を358.15 K（一般二重効用型と高温二重効用型の場合）一定にした場合のCOPと目的温度 $t_c$ との関係について示したものである。単効用型と高温二重効用型のCOPの変動は、一般二重効用型に比べてきわめて小さかった。単効用型のCOPは1.73から1.90、一般二重効用型のCOPは1.80から2.68、高温二重効用型のCOPは2.31から2.49であった。

図 6-10は、第一種一般二重効用型吸収式ヒートポンプにおいて、蒸発温度 $t_E$ を283.15 K、第一発生器加熱温度 $t_{G1}$ を413.15 K一定にした場合のCOPと目的温度 $t_c$ との関係について、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系と $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr}$ 系<sup>6)</sup>、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ZnBr}_2$ 系<sup>7)</sup>、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{LiI}$ 系<sup>8)</sup>、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiI} + \text{ZnBr}_2$ 系<sup>9)</sup>、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnBr}_2$ 系<sup>5)</sup>、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 系<sup>10)</sup>とを比較するために示したものである。単効用型同様 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnBr}_2$ 系はかなり性能が良い。また、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiI} + \text{ZnBr}_2$ 系もほぼ同程度の性能を発揮している。 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnBr}_2$ 系は、目的温度 $t_c$ が293.15 Kから306.15 Kの間では性能が良いが、それ以上の温度になると性能は低下する。 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系の作動可能な目的温度範囲は、他の系とほぼ同程度であるが、性能はあまり良くない。

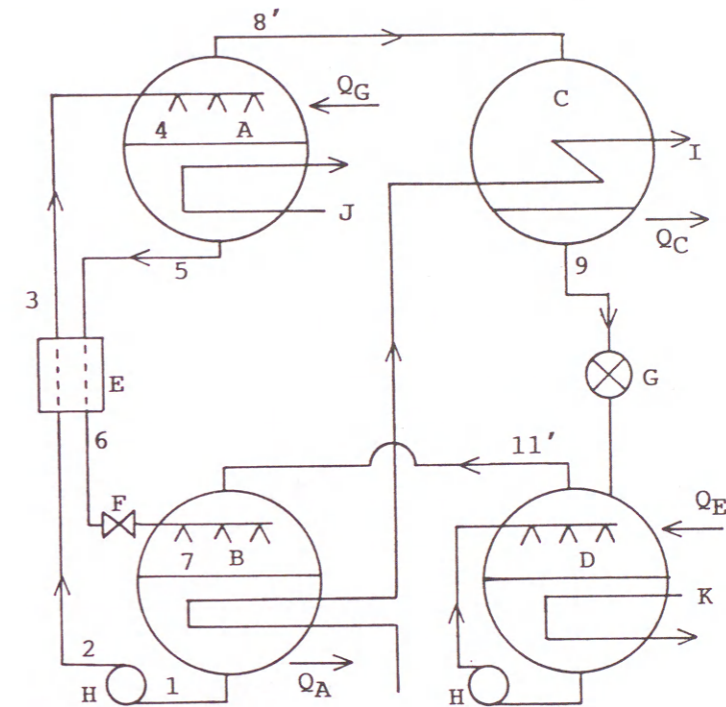
図 6-11は、第一種高温二重効用型吸収式ヒートポンプにおいて、蒸発温度 $t_E$ を283.15 K、第一発生器加熱温度 $t_{G1}$ を423.15 K、第二発生器加熱温度

$t_{G2}$ を368.15 K一定にした場合のCOPと目的温度 $t_c$ との関係について、 $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系と $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}$ 系<sup>1)</sup>、 $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnBr}_2 + \text{LiCl}$ 系<sup>2)</sup>とを比較するために示したものである。 $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系は、COP、作動可能な目的温度範囲とも他の系に比べて良好である。また、 $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系は、目的温度 $t_c$ の変動に対するCOPの変化が小さくなっている。

図 6-12は、第一種高温二重効用型吸収式ヒートポンプにおいて、蒸発温度 $t_E$ を283.15 K、第一発生器加熱温度 $t_{G1}$ を403.15 K、第二発生器加熱温度 $t_{G2}$ を343.15 K一定にした場合のCOPと目的温度 $t_c$ との関係について、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系と $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr}$ 系<sup>6)</sup>、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ZnBr}_2$ 系<sup>7)</sup>、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{LiI}$ 系<sup>8)</sup>、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiI} + \text{ZnBr}_2$ 系<sup>9)</sup>、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnBr}_2$ 系<sup>5)</sup>、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 系<sup>10)</sup>とを比較するために示したものである。高温二重効用型は、一般二重効用型に比べて動作範囲が狭いため、あまり広い目的温度 $t_c$ を得ることができず、この設定条件では目的温度 $t_c$ は309.15 K程度となる。この設定条件では、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr}$ 系、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiI} + \text{ZnBr}_2$ 系、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnBr}_2$ 系の性能が良い。特に、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnBr}_2$ 系の性能が良く、アルコール系の中では最も第一種高温二重効用型吸収式ヒートポンプに向いているといえる。 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系の作動可能な目的温度範囲は他の系とほぼ同程度であるが、COPが劣っている。一般的にいて、水系と同じようにアルコール系においても、一般二重効用型が最も性能が良い。単効用型は性能は低い、比較的高い目的温度を得ることができる。高温二重効用型は、一般二重効用型に近い性能を有するが、動作範囲はそれほど広いものではない。

参考文献

- 1) Uemura T. and Hasaba S., Technol. Rep. Kansai Univ., **6**, 31 (1964)
- 2) Iyoki S. and Uemura T., ASHRAE Trans., **96**, Part 2, 323 (1990)
- 3) 伊与木 茂樹、植村 正、昭和57年度日本冷凍協会学術講演会  
講演論文集、p. 17 (1982)
- 4) 伊与木 茂樹、中西 正人、植村 正、昭和58年度日本冷凍協会  
学術講演会講演論文集、p. 21 (1983)
- 5) 榑場 重男、植村 正、冷凍、**44**、720 (1969)
- 6) 植村 正、榑場 重男、冷凍、**43**、784 (1968)
- 7) 植村 正、冷凍、**51**、1027 (1976)
- 8) 伊与木 茂樹、越山 英樹、植村 正、冷凍、**57**、1183 (1982)
- 9) 植村 正、冷凍、**50**、95 (1975)
- 10) 田中 公明、関西大学大学院修士論文、(1991)



A 発生器 B 吸収器 C 凝縮器 D 蒸発器  
E 熱交換器 F 減圧弁 G 膨張弁  
H ポンプ I 温水 J 熱源 K 熱供給

図 6-1 第一種単効用型吸収式ヒートポンプの系統図



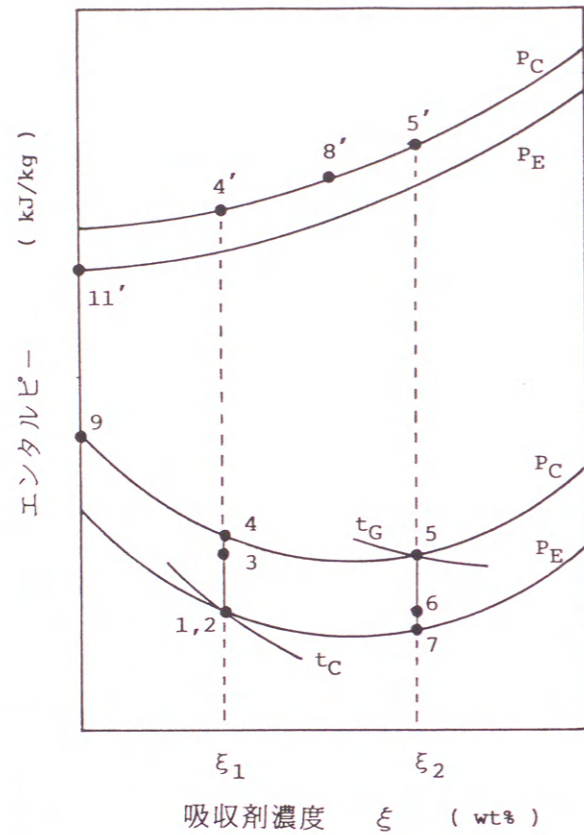
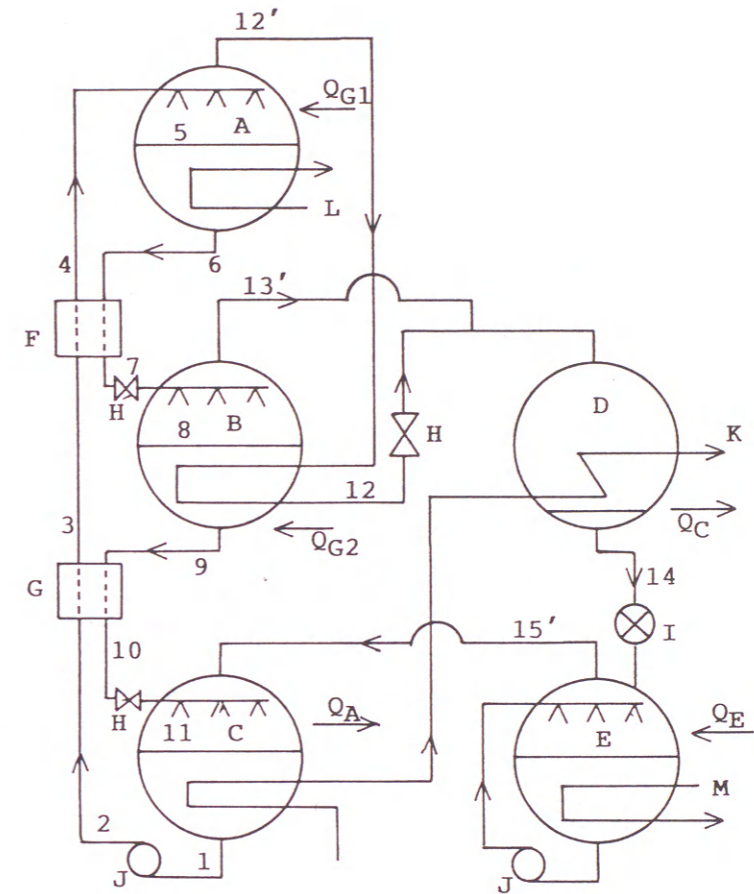


図 6-2 エンタルピー濃度線図 (第一種単効用型吸収式ヒートポンプ)



- A 第一発生器 B 第二発生器 C 吸収器
- D 凝縮器 E 蒸発器 F 第一熱交換器
- G 第二熱交換器 H 減圧弁 I 膨張弁
- J ポンプ K 温水 L 熱源 M 熱供給

図 6-3 第一種一般二重効用型吸収式ヒートポンプの系統図

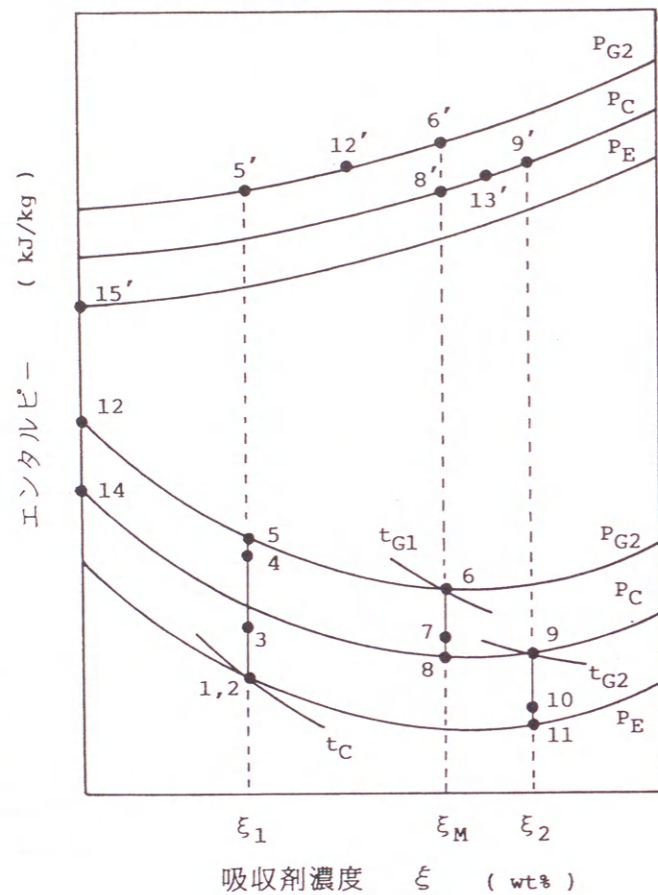
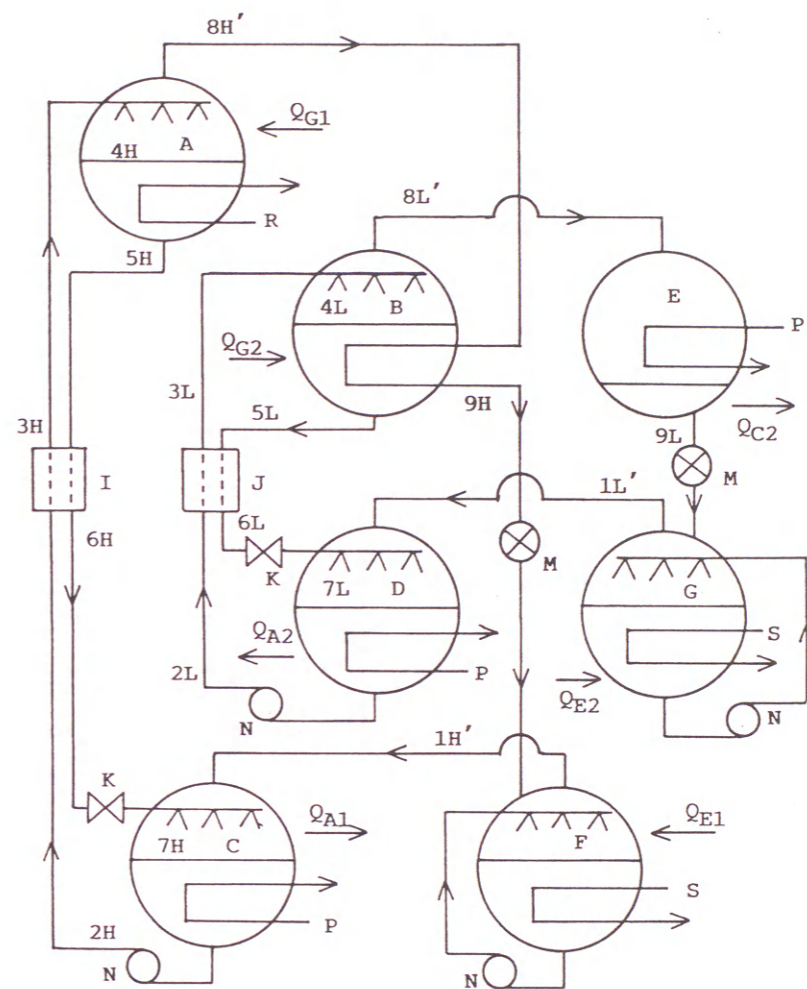


図 6-4 エンタルピー-濃度線図 (第一種一般二重効用型吸収式ヒートポンプ)



- A 第一発生器 B 第二発生器 C 第一吸収器
- D 第二吸収器 E 凝縮器 F 第一蒸発器
- G 第二蒸発器 I 第一熱交換器
- J 第二熱交換器 K 減圧弁 M 膨張弁
- N ポンプ P 温水 R 熱源 S 熱供給

図 6-5 第一種高温二重効用型吸収式ヒートポンプの系統図

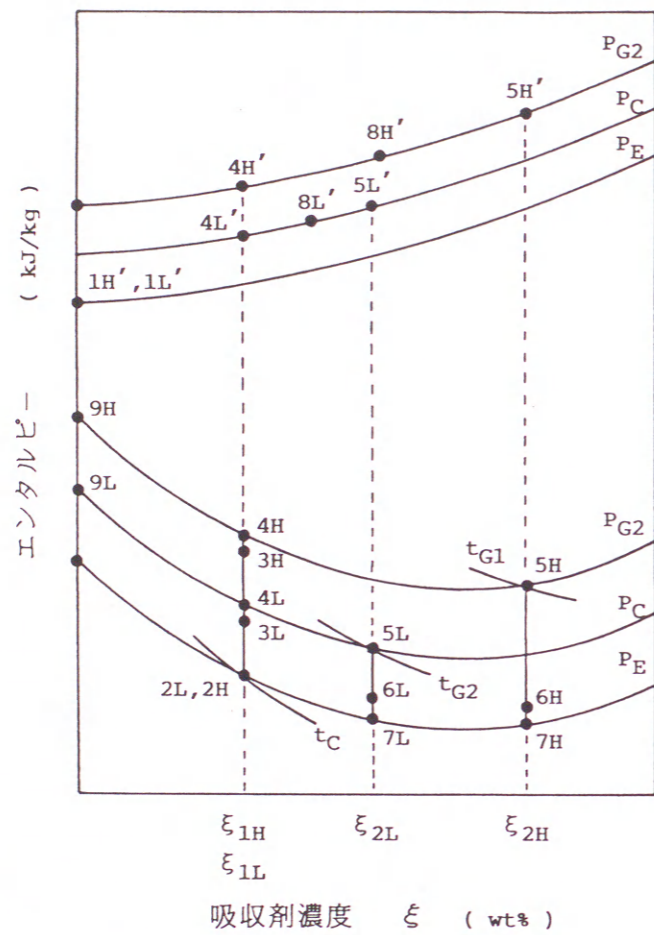
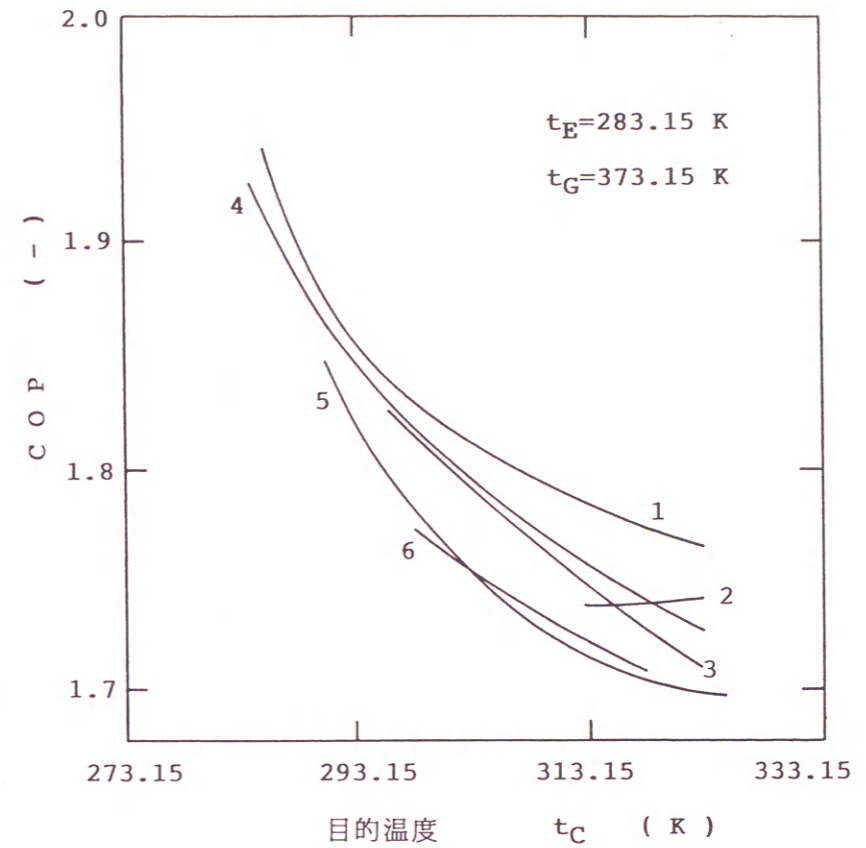
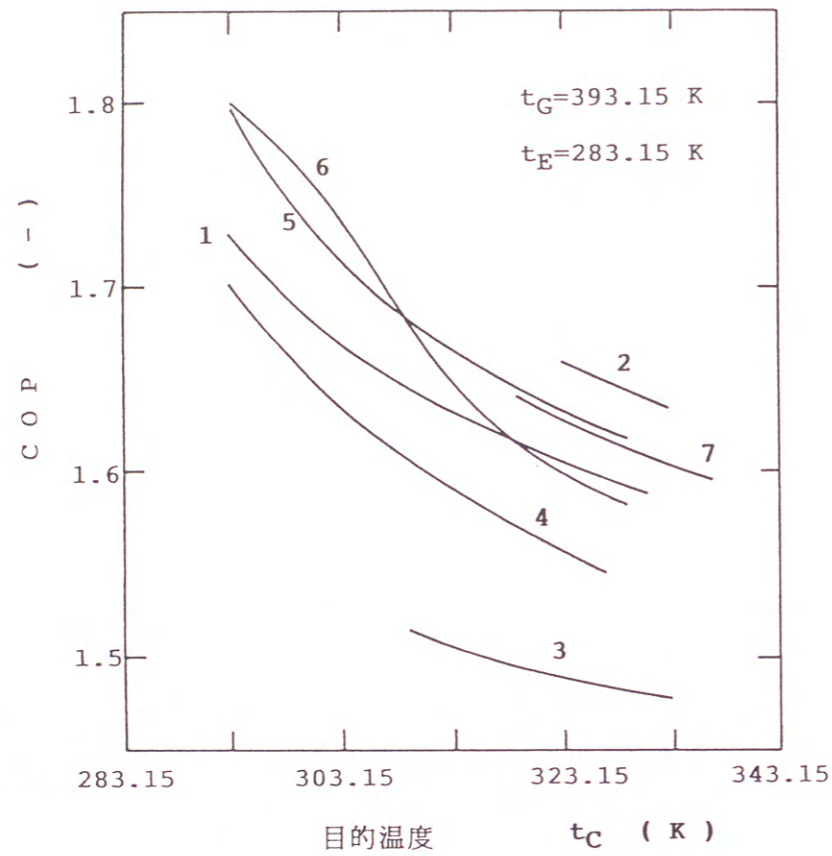


図 6-6 エンタルピー濃度線図 (第一種高温二重効用型吸収式ヒートポンプ)



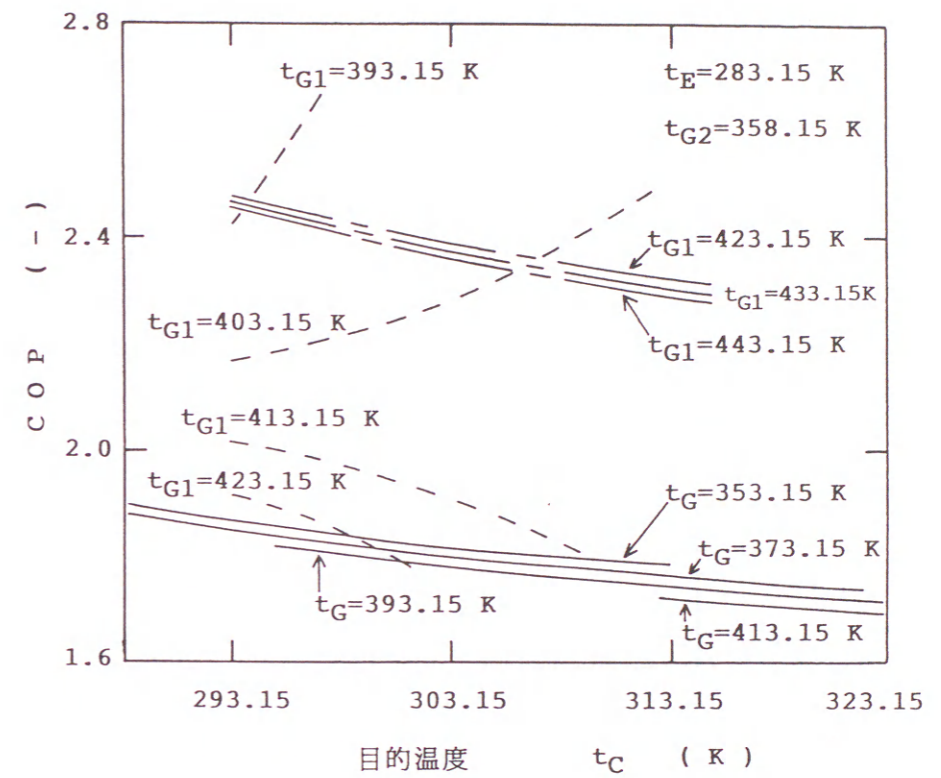
- 1 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系
- 2 H<sub>2</sub>O + LiBr系
- 3 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnBr<sub>2</sub> + LiCl系
- 4 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系
- 5 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnBr<sub>2</sub>系
- 6 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnBr<sub>2</sub>系

図 6-7 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系と他の系とのCOPの比較 (第一種単効用型吸収式ヒートポンプ)



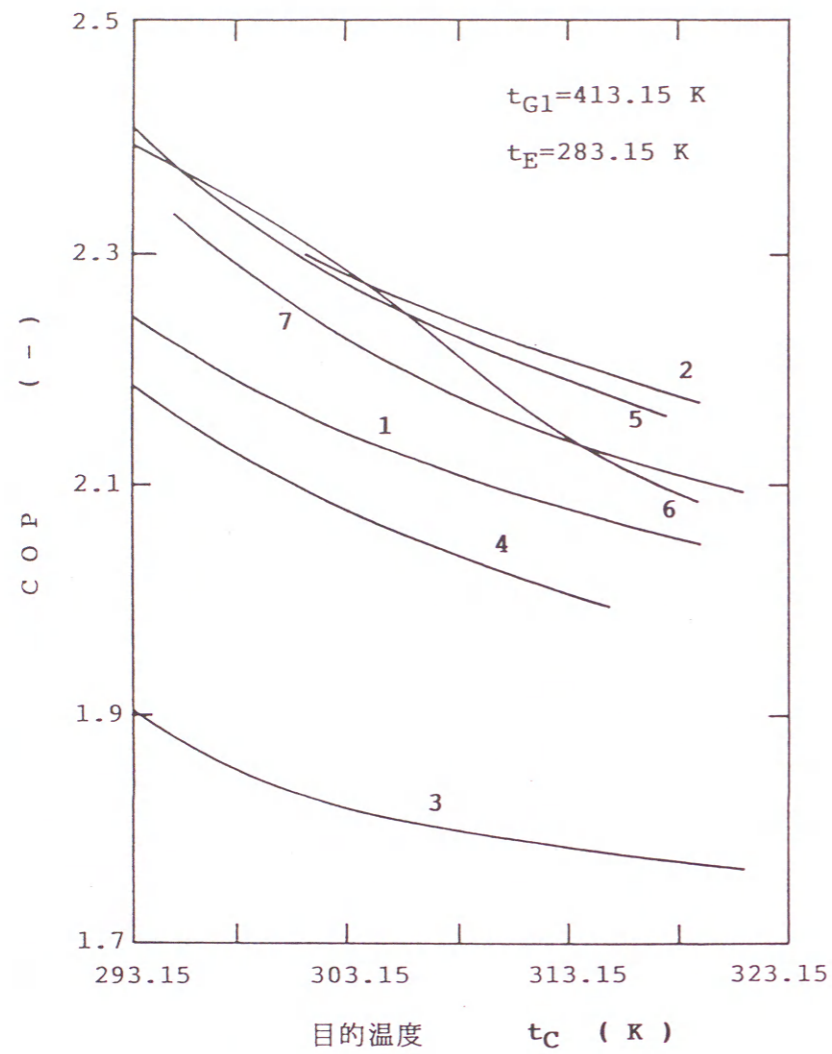
- 1 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系
- 2 CH<sub>3</sub>OH + LiBr系
- 3 CH<sub>3</sub>OH + ZnBr<sub>2</sub>系
- 4 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + LiI系
- 5 CH<sub>3</sub>OH + LiI + ZnBr<sub>2</sub>系
- 6 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnBr<sub>2</sub>系
- 7 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>系

図 6-8 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系と他の系とのCOPの比較 (第一種単効用型吸収式ヒートポンプ)



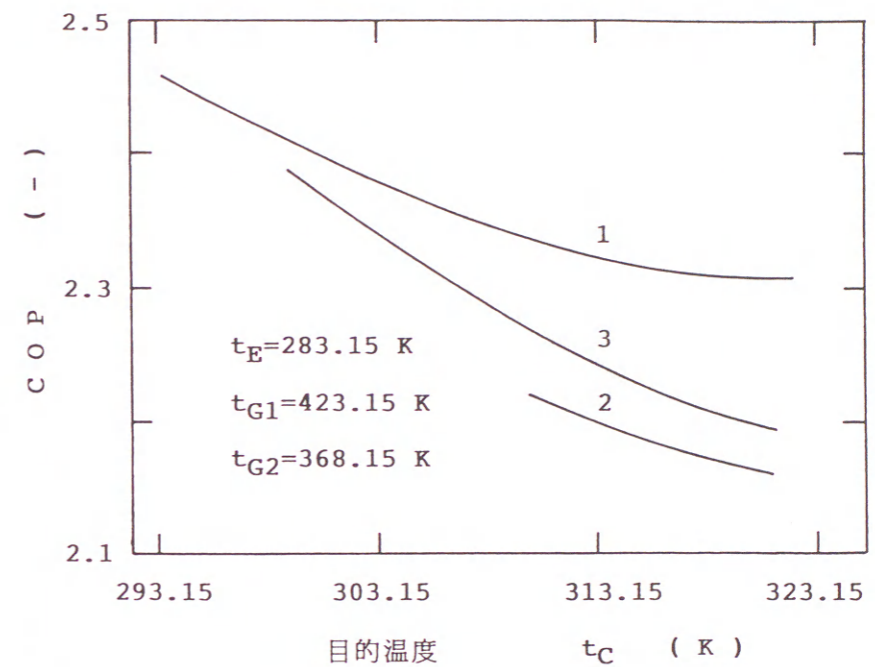
- 単効用型
- 一般二重効用型
- 高温二重効用型

図 6-9 単効用型、一般二重効用型、高温二重効用型第一種吸収式ヒートポンプのCOP (H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系)



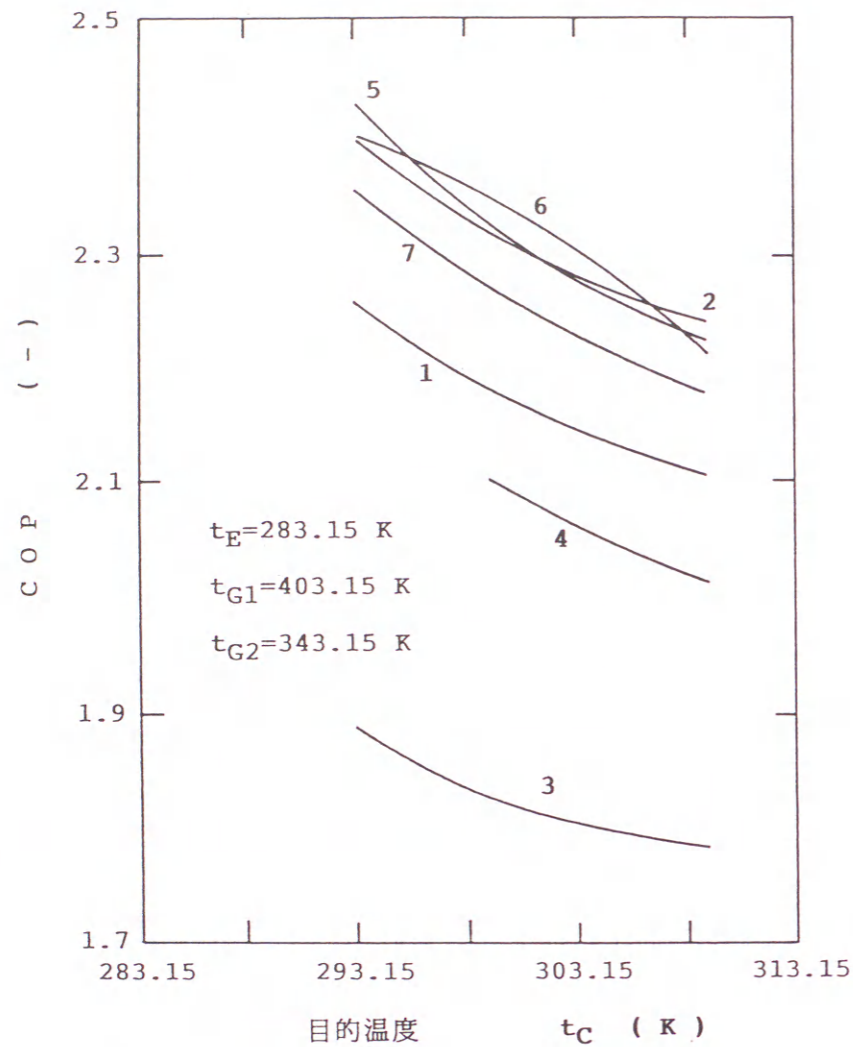
- 1 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系
- 2 CH<sub>3</sub>OH + LiBr系
- 3 CH<sub>3</sub>OH + ZnBr<sub>2</sub>系
- 4 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + LiI系
- 5 CH<sub>3</sub>OH + LiI + ZnBr<sub>2</sub>系
- 6 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnBr<sub>2</sub>系
- 7 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>系

図 6-10 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系と他の系とのCOPの比較 (第一種一般二重効用型吸収式ヒートポンプ)



- 1 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系
- 2 H<sub>2</sub>O + LiBr系
- 3 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnBr<sub>2</sub> + LiCl系

図 6-11 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系と他の系とのCOPの比較 (第一種高温二重効用型吸収式ヒートポンプ)



- 1 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系
- 2 CH<sub>3</sub>OH + LiBr系
- 3 CH<sub>3</sub>OH + ZnBr<sub>2</sub>系
- 4 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + LiI系
- 5 CH<sub>3</sub>OH + LiI + ZnBr<sub>2</sub>系
- 6 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnBr<sub>2</sub>系
- 7 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>系

図 6-12 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系と他の系とのCOPの比較 (第一種高温二重効用型吸収式ヒートポンプ)

## 第7章 第二種吸収式ヒートポンプ

第二種吸収式ヒートポンプは、中温の多量の温排熱または蒸気を発生器と蒸発器に供給し、凝縮器には温度レベルの低い冷却水を通じ、排熱と冷却水との温度差を駆動力として、熱量的には小さいが排熱より温度の高い熱を吸収器で回収するものである。この第二種吸収式ヒートポンプは、第一種吸収式ヒートポンプのサイクルとは循環方式が異なり、また吸収器及び蒸発器圧力が発生器及び凝縮器圧力より高くなっているのが特徴である。

第2章と第3章で述べたH<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系とCH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系の物理的性質、熱的性質の諸物性値などを用いて、これらの系を第二種単効用型、二段式吸収式ヒートポンプとして用いた場合の理論上の性能及び動作特性を明らかにし、他の系のそれとの比較検討を行った。

### 第1節 第二種単効用型吸収式ヒートポンプの解析方法

図 7-1は、第二種単効用型吸収式ヒートポンプの系統図を示したもので、系内の作動媒体及び吸収剤溶液は矢印の方向に流れる。図 7-2は、図7-1中の各状態点をエンタルピー-濃度線図上に示したものである。吸収器を出た稀溶液の状態点2は、吸収器内で目的温度 $t_A$ が得られるものとする、目的温度 $t_A$ の等温線と吸収器内圧力 $P_E$ との交点からエンタルピー $h_2$ 及び稀溶液濃度 $\xi_1$ が定まる。この稀溶液は、熱交換器を通り、状態点7となり減圧弁を通過して発生器内に入り状態点5となる。状態点5は、発生器内圧力 $P_C$ の等圧線と稀溶液濃度 $\xi_1$ との交点で示され、エンタルピー $h_5$ が定まる。稀溶液は発生器内で作動媒体蒸気を発生して、発生器内圧力 $P_C$ の等圧線に沿って濃度が濃くなり、状態点4となる。状態点4は、発生器加熱温度 $t_G$ の等温線と発生器内圧力 $P_C$ の等圧線との交点で示され、エンタルピー $h_4$ 及び濃溶液濃度 $\xi_2$ が定まる。この溶液は、ポンプによって状態点1となる。状態点1は、ポンプの仕事が小さいためエンタルピー変化は無視でき、状態点4と同一の点とみなすことができる。濃溶液は、熱交換器を通過して高温の稀溶液と熱交換され、状態点8とな

り、吸収器内に入り状態点6となる。状態点6は、吸収器内圧力 $P_E$ の等圧線と濃溶液濃度 $\xi_2$ との交点で示されエンタルピー $h_6$ が定まる。濃溶液は、蒸発器から送られてくる作動媒体蒸気を吸収して、吸収器内圧力 $P_E$ の等圧線に沿って濃度が薄くなり状態点2となり、吸収器を出て同じサイクルを繰り返す。

一方、発生器内で発生する蒸気のエンタルピー $h_9'$ は、稀溶液から出る蒸気、つまり状態点5から出る蒸気のエンタルピー $h_5'$ と濃溶液から出る蒸気、つまり状態点4から出る蒸気のエンタルピー $h_4'$ との算術平均値とみなせる。この蒸気は、凝縮器で凝縮されて状態点3の液体となり、ポンプによって状態点10となる。状態点10は、ポンプの仕事が小さいためエンタルピー変化は無視でき、状態点3と同一の点とみなすことができる。この作動媒体は、蒸発器へ送られ、蒸発器内で蒸発して吸収器へ向かう。状態点3は、作動媒体が凝縮温度 $t_c$ で凝縮した状態として示され、エンタルピー $h_3$ が定まる。状態点10'は、作動媒体蒸気が蒸発温度 $t_E$ で蒸発した状態として示されエンタルピー $h_{10}'$ が定まる。

発生器から発生する作動媒体蒸気を $D$  (kg/h) とすると、溶液循環比 $a$ は次式で表される。

$$a = \xi_2 / (\xi_2 - \xi_1) \quad (-)$$

熱交換器における熱回収率 $\eta_{EX}$ を次のように定める。

$$\eta_{EX} = (h_8 - h_1) / (h_6 - h_1) \quad (-)$$

本研究では熱回収率 $\eta_{EX}$ は1として以下の熱収支を考える。熱回収率 $\eta_{EX}$ が1である熱交換器によって、濃溶液は状態点1から状態点8まで、稀溶液は状態点2から状態点7まで熱交換されるとすると、交換熱量 $Q_{EX}$ は次式で表される。

$$\begin{aligned} Q_{EX} &= (h_2 - h_7) a D \\ &= (h_8 - h_1) (a - 1) D \quad (\text{kJ/h}) \end{aligned}$$

従って、発生器において加熱に要する熱量 $Q_G$ 、凝縮器において除去される熱量 $Q_C$ 、蒸発器において作動媒体の蒸発に要する熱量 $Q_E$ 、吸収器において得られる熱量 $Q_A$ は次式で表される。

$$Q_G = \{ (a - 1) h_4 + h_9' - a h_7 \} D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_C = (h_9' - h_3) D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_E = (h_{10}' - h_9) D \quad (\text{kJ/h})$$

$$Q_A = \{ (a - 1) h_8 + h_{10}' - a h_2 \} D \quad (\text{kJ/h})$$

第二種単効用型吸収式ヒートポンプの熱収支は、次のように表される。

$$Q_G + Q_E = Q_A + Q_C$$

第二種単効用型吸収式ヒートポンプの成績係数COPは、次のように表される。

$$COP = Q_A / (Q_G + Q_E) \quad (-)$$

## 第2節 第二種二段式吸収式ヒートポンプの解析方法

図7-3は、第二種二段式吸収式ヒートポンプの系統図を示したもので、系内の作動媒体及び吸収剤溶液は矢印の方向に流れる。図7-4は、図7-3中の各状態点をエンタルピー-濃度線図上に示したものである。低圧側吸収器を出た稀溶液の状態点2Lは、低圧側吸収器内で温度 $t_{AL}$ が得られるものとする、温度 $t_{AL}$ の等温線と低圧側吸収器内圧力 $P_{EL}$ （低圧側蒸発器内での蒸発温度 $t_E$ における作動媒体の飽和圧力 $P_{EL}$ に等しい）との交点からエンタルピー $h_{2L}$ 及び稀溶液濃度 $\xi_{1L}$ が定まる。この稀溶液は、低圧側熱交換器を通り状態点7Lとなり、減圧弁を通過して発生器内に入り状態点5Lとなる。状態点5Lは、発生器内圧力 $P_c$ （凝縮器内での凝縮温度 $t_c$ における作動媒体の飽和圧力 $P_c$ に等しい）の等圧線と稀溶液濃度 $\xi_{1L}$ との交点で示され、エンタルピー $h_{5L}$ が定まる。稀溶液は、発生器で蒸気を発生して発生器内圧力 $P_c$ の等圧線に沿って濃度が濃くなり、状態点4Lとなる。状態点4Lは、駆動熱源温度 $t_g$ の等温線と発生器内圧力 $P_c$ の等圧線との交点で示され、エンタルピー $h_{4L}$ 及び濃溶液濃度 $\xi_2$ が定まる。この濃溶液は、ポンプによって状態点1Lとなる。状態点1Lは、ポンプの仕事が小さいためエンタルピー変化が無視でき、状態点4Lと同一の点とみなすことができる。濃溶液は、低圧側熱交換器を通過して中温の中間濃度溶液と熱交換されて状態点8Lとなり、高圧側熱交換器を通過してさらに高温の稀溶液と熱交換され状態点8Hとなり吸収器に入り、状態点6Hとな

る。この状態点6Hの濃溶液は、高圧側蒸発器から送られてくる作動媒体蒸気を吸収して、高圧側吸収器内圧力 $P_{EH}$ （高圧側蒸発器内での蒸発温度 $t_{EH}$ における作動媒体の飽和圧力 $P_{EH}$ に等しい）の等圧線に沿って濃度が薄くなり、状態点2Hとなり高圧側吸収器を出る。状態点2Hは、高圧側吸収器内で目的温度 $t_{AH}$ が得られるものとする。目的温度 $t_{AH}$ の等温線と高圧側吸収器内圧力の等圧線との交点で示され、エンタルピー $h_{2H}$ 及び中間濃度 $\xi_{1H}$ が定まる。この中間濃度溶液は、高圧側熱交換器を通り状態点7Hとなり、減圧弁を通過して低圧側吸収器内に入り、状態点6Lとなる。次に、中間濃度溶液は、低圧側蒸発器から送られてくる作動媒体蒸気を吸収して、低圧側吸収器内圧力 $P_{EL}$ の等圧線に沿ってさらに濃度が薄くなり、状態点2Lとなり、低圧側吸収器を出て同じサイクルを繰り返す。

一方、発生器内で発生する作動媒体蒸気のエンタルピー $h_{9L}'$ は、稀溶液から出る蒸気、つまり状態点5Lから出る蒸気のエンタルピー $h_{5L}'$ と濃溶液から出る蒸気、つまり状態点4Lから出る蒸気のエンタルピー $h_{4L}'$ との算術平均値とみなせる。この作動媒体蒸気は、凝縮器で凝縮されて状態点3Lの液体となり、ポンプによって状態点3Hとなる。状態点3Hは、ポンプの仕事が小さいためエンタルピー変化が無視でき、状態点3Lと同一の点とみなすことができる。この作動媒体は、高圧側蒸発器及び低圧側蒸発器へ送られ、高圧側蒸発器及び低圧側蒸発器内で蒸発して、それぞれエンタルピー $h_{6H}'$ 及びエンタルピー $h_{6L}'$ の状態が高圧側吸収器及び低圧側吸収器へ向かう。ここで状態点3Lは、純作動媒体が凝縮温度 $t_c$ で凝縮した状態として示され、エンタルピー $h_{3H}$ が定まる。状態点6H'は、純作動媒体蒸気が蒸発温度 $t_{EH}$ で蒸発した状態として示され、エンタルピー $h_{6H}'$ が定まる。状態点6L'は、純作動媒体蒸気が蒸発温度 $t_{EL}$ で蒸発した状態として示され、エンタルピー $h_{6L}'$ が定まる。

溶液循環比 $a$ は、発生器から発生する作動媒体蒸気量を $D$  (kg/h) とすると、吸収剤溶液の物質収支から次のように表される。

$$a = \xi_2 / (\xi_2 - \xi_{1L}) \quad (-)$$

低圧側蒸発器における作動媒体量比 $f$ は、次のように表される。

$$a D \xi_{1L} = (a - f) D \xi_{1H} \\ f = \{ \xi_2 (\xi_{1H} - \xi_{1L}) \} / \{ \xi_{1H} (\xi_2 - \xi_{1L}) \} \quad (-)$$

低圧側熱交換器及び高圧側熱交換器における熱回収率 $\eta_{EXL}$ 、 $\eta_{EXH}$ は、次のように表される。

$$\eta_{EXL} = (h_{8L} - h_{1L}) / (h_{6H} - h_{1L}) \quad (-) \\ \eta_{EXH} = (h_{6H} - h_{8L}) / (h_{6H} - h_{8L}) \quad (-)$$

ただし、本研究では熱回収率 $\eta_{EXL}$ 及び $\eta_{EXH}$ は、1として以下の熱収支を考える。熱回収率が1である熱交換器によって、濃溶液は状態点1L及び状態点8Lから状態点8L及び状態点8H、中間濃度溶液は状態点2Hから状態点7H、稀溶液は状態点2Lから状態点7Lまで熱交換されるとすると、交換熱量 $Q_{EXL}$ 及び $Q_{EXH}$ は次式で表される。

$$Q_{EXL} = (h_{2L} - h_{7L}) a D \\ = (h_{8L} - h_{1L}) (a - 1) D \quad (\text{kJ/h}) \\ Q_{EXH} = (h_{2H} - h_{7H}) (a - f) D \\ = (h_{6H} - h_{8L}) (a - 1) D \quad (\text{kJ/h})$$

従って、発生器において加熱に要する熱量 $Q_G$ 、凝縮器において除去される熱量 $Q_C$ 、低圧側蒸発器において作動媒体の蒸発に要する熱量 $Q_{EL}$ 、吸収器において得られる熱量 $Q_{AH}$ は次式で表される。

$$Q_G = \{ (a - 1) h_{4L} + h_{9L}' - a h_{7L} \} D \quad (\text{kJ/h}) \\ Q_C = (h_{9L}' - h_{3L}) D \quad (\text{kJ/h}) \\ Q_{EL} = (h_{6L}' - h_{3H}) f D \quad (\text{kJ/h}) \\ Q_{AH} = \{ (a - 1) h_{6H} + (1 - f) h_{6H}' - (a - f) h_{2H} \} D \quad (\text{kJ/h})$$

また、低圧側吸収器と高圧側蒸発器は、二次熱媒によって連絡されていることにより、次の関係が成立する。

$$Q_{AL} \geq Q_{EH}$$

ただし、ここでは低圧側吸収器で得られる熱量 $Q_{AL}$ は、すべて高圧側蒸発器で



作動媒体を蒸発させるのに消費されると考えると、上式は等号で結ばれる。第二種二段式吸収式ヒートポンプの熱収支をとると、次のように表される。

$$Q_G + Q_{EL} = Q_{AH} + Q_C$$

第二種二段式吸収式ヒートポンプの成績係数COPは、次のように表される。

$$COP = Q_{AH} / (Q_G + Q_{EL}) \quad (-)$$

### 第3節 計算結果及び考察

図7-5は、第二種単効用型吸収式ヒートポンプにおいて、冷却水温度 $t_c$ を283.15 K、駆動熱源温度（排熱温度） $t_g$ を323.15 K一定にした場合について、 $H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$ （混合比  $LiBr : ZnCl_2 : CaBr_2 = 1 : 1 : 0.13$  重量）系と $H_2O + LiBr$ 系<sup>1)</sup>、 $H_2O + LiBr + ZnBr_2$ （混合比  $LiBr : ZnBr_2 = 1 : 1$  モル）系<sup>2)</sup>、 $H_2O + LiBr + ZnBr_2 + LiCl$ （混合比  $LiBr : ZnBr_2 : LiCl = 1 : 1.8 : 0.26$  重量）系<sup>3)</sup>、 $H_2O + CaCl_2 + LiCl + ZnCl_2$ （混合比  $CaCl_2 : LiCl : ZnCl_2 = 2.7 : 4.2 : 1$  重量）系<sup>4)</sup>、 $CH_3OH + LiBr + ZnBr_2$ （混合比  $LiBr : ZnBr_2 = 2 : 1$  モル）系<sup>5)</sup>、 $NH_3 + H_2O$ 系<sup>6)</sup>とのCOPと目的温度 $t_A$ との関係と比較するために示したものである。ただし、 $NH_3 + H_2O$ 系の駆動熱源温度（排熱温度） $t_g$ は322.15 Kである。第二種吸収式ヒートポンプは、冷却水温度 $t_c$ と駆動熱源温度（排熱温度） $t_g$ との温度差だけポンプアップできる。これは、第二種吸収式ヒートポンプの特徴である冷却水と排熱との温度差を駆動力としているためである。このため、より低い排熱を高い目的温度 $t_A$ までポンプアップさせるには、かなり低い冷却水温度 $t_c$ を必要とする。従って、一般的には目的温度 $t_A$ は、駆動熱源温度（排熱温度） $t_g$ と冷却水温度 $t_c$ との差で決定され、低い冷却水温度が利用できない場合は、高い目的温度 $t_A$ は期待できない。 $H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$ 系のCOPは、 $H_2O + CaCl_2 + LiCl + ZnCl_2$ 系と $NH_3 + H_2O$ 系を除く他の系より劣っている。 $H_2O + LiBr$ 系のCOPの良い理由は、混合熱の大きいことがあげられる。それに加え混合熱のピークが、低濃度側にあり濃度変化に伴う循環比の変化以上に、各エンタルピー変化の影響が大きいためである。

図7-6は、第二種単効用型吸収式ヒートポンプにおいて、冷却水温度 $t_c$ を283.15 K、駆動熱源温度（排熱温度） $t_g$ を333.15 K一定にした場合について、 $CH_3OH + LiBr + ZnCl_2$ （混合比  $LiBr : ZnCl_2 = 1 : 1$  重量）系と $CH_3OH + LiBr$ 系<sup>7)</sup>、 $C_2H_5OH + LiI$ 系<sup>8)</sup>、 $CH_3OH + LiI + ZnBr_2$ （混合比  $LiI : ZnBr_2 = 2 : 1$  モル）系<sup>9)</sup>、 $CH_3OH + LiBr + ZnBr_2$ 系<sup>5)</sup>、 $CH_3OH + LiBr + C_2H_6O_2$ （混合比  $CH_3OH : C_2H_6O_2 = 6 : 1$  モル）系<sup>10)</sup>とのCOPと目的温度 $t_A$ との関係と比較するために示したものである。第二種吸収式ヒートポンプは、吸収式冷凍機や第一種吸収式ヒートポンプとはサイクルが異なっているため、吸収式冷凍機や第一種吸収式ヒートポンプで性能の悪かった系は性能が良くなっている。 $CH_3OH + LiBr + C_2H_6O_2$ 系や $CH_3OH + LiBr + ZnBr_2$ 系は、目的温度 $t_A$ の高いところでは性能は良いが、COPが急激に変化するため非常に不安定である。吸収式冷凍機や第一種吸収式ヒートポンプで性能のそれほど良くなかった $CH_3OH + LiBr + ZnCl_2$ 系や $C_2H_5OH + LiI$ 系が良くなっている。また、吸収式冷凍機や第一種吸収式ヒートポンプで性能の良かった $CH_3OH + LiBr$ 系や $CH_3OH + LiI + ZnBr_2$ 系の性能が低下していることがわかる。従って、 $CH_3OH + LiBr + ZnCl_2$ 系は、第二種吸収式ヒートポンプ向きの系であるといえる。

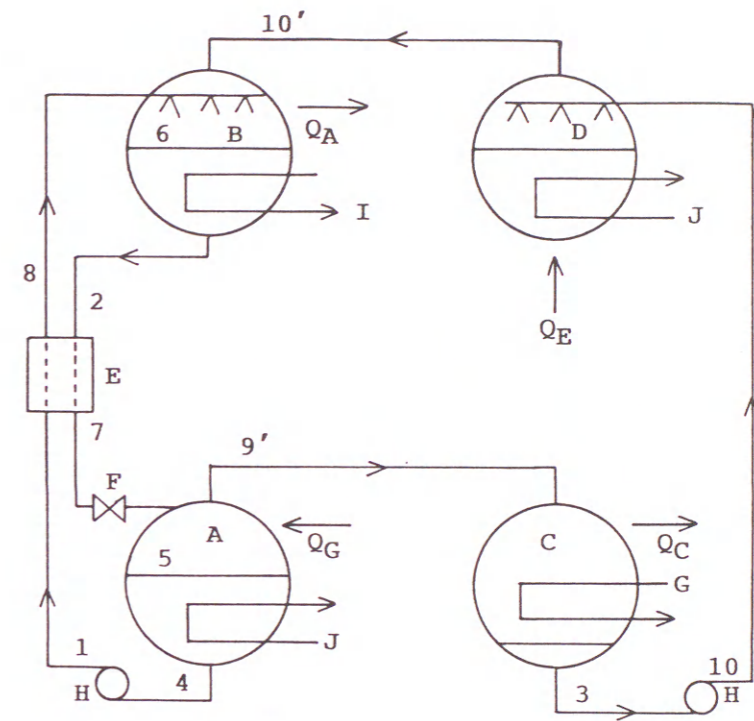
図7-7は、第二種二段式吸収式ヒートポンプにおいて、冷却水温度 $t_c$ を283.15 Kと303.15 K、駆動熱源温度（排熱温度） $t_g$ を333.15 Kと343.15 K一定にした場合について、 $H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$ 系と $H_2O + LiBr$ 系<sup>1)</sup>とのCOPと目的温度 $t_{AH}$ との関係と比較するために示したものである。第二種二段式吸収式ヒートポンプが第二種単効用型吸収式ヒートポンプと異なる点は、後者は冷却水と排熱の温度差だけポンプアップしているのに対して、前者では吸収器を二基備えているために駆動熱源温度（排熱温度） $t_g$ より温度差の約2倍程度高い目的温度 $t_{AH}$ を得ることができる。このため、低温排熱をより高い温度までポンプアップするのに適したシステムであるといえる。 $H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$ 系のCOPは、 $H_2O + LiBr$ 系に比較して冷却水温度 $t_c$ が283.15 Kで劣っている。しかしながら、 $H_2O + LiBr$ 系は冷却水温度 $t_c$ が303.15 Kでは、動作が不可能である。 $H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$ 系は、 $H_2O + LiBr$ 系

に比べて広い冷却水温度と駆動熱源温度（排熱温度）範囲を有する。

図 7-8は、第二種二段式吸収式ヒートポンプにおいて、冷却水温度  $t_c$  を 283.15 K、駆動熱源温度（排熱温度） $t_o$  を 333.15 K 一定にした場合について、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系と  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr}$ 系<sup>7)</sup>、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{LiI}$ 系<sup>8)</sup>、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiI} + \text{ZnBr}_2$ 系<sup>9)</sup>、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnBr}_2$ 系<sup>5)</sup>、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 系<sup>10)</sup>とのCOPと目的温度  $t_{AH}$ との関係を示したものである。ここでも第二種単効用型吸収式ヒートポンプと同様な傾向がみられ、吸収式冷凍機や第一種吸収式ヒートポンプでそれほど性能が良くなかった  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系や  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{LiI}$ 系の性能が良い。目的温度  $t_{AH}$ が高くなると  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 系や  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnBr}_2$ 系の性能が良くなる。

参考文献

- 1) Uemura T. and Hasaba S., Technol. Rep. Kansai Univ., 6, 31 (1964)
- 2) 伊与木 茂樹、中西 正人、植村 正、昭和58年度日本冷凍協会 学術講演会講演論文集、p. 21 (1983)
- 3) Iyoki S. and Uemura T., ASHRAE Trans., 96, Part 2, 323 (1990)
- 4) 伊与木 茂樹、植村 正、日本冷凍協会創立60周年記念事業 ヒートポンプ調査研究報告書、p. 267 (1987)
- 5) 榎場 重男、植村 正、冷凍、44、720 (1969)
- 6) 植村 正、樋口 豊、関 忠弘、榎場 重男、工学と技術、2、49 (1964)
- 7) 植村 正、榎場 重男、冷凍、43、784 (1968)
- 8) 伊与木 茂樹、越山 英樹、植村 正、冷凍、57、1183 (1982)
- 9) 植村 正、冷凍、50、95 (1975)
- 10) 田中 公明、関西大学大学院修士論文、(1991)



A 発生器 B 吸収器 C 凝縮器 D 蒸発器  
E 熱交換器 F 減圧弁 G 冷却水 H ポンプ  
I 熱水あるいは蒸気 J 熱源

図 7-1 第二種単効用型吸収式ヒートポンプの系統図

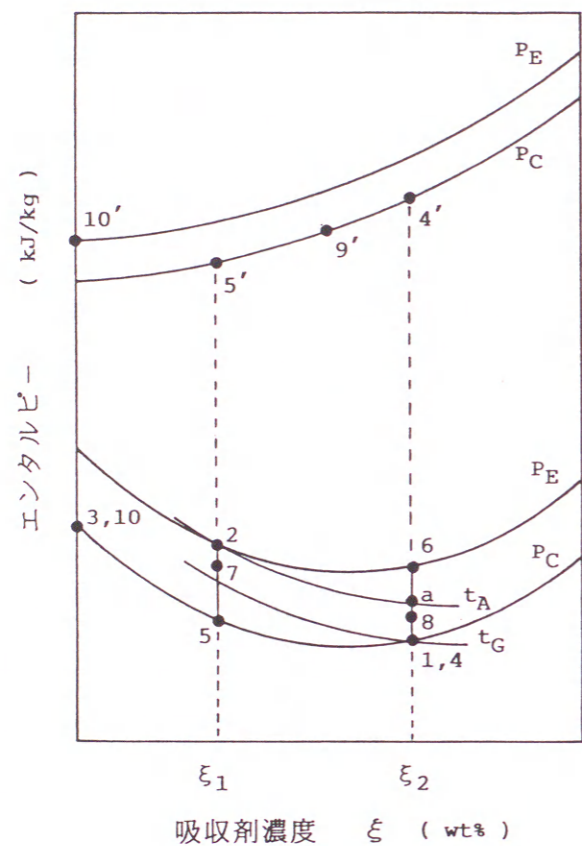
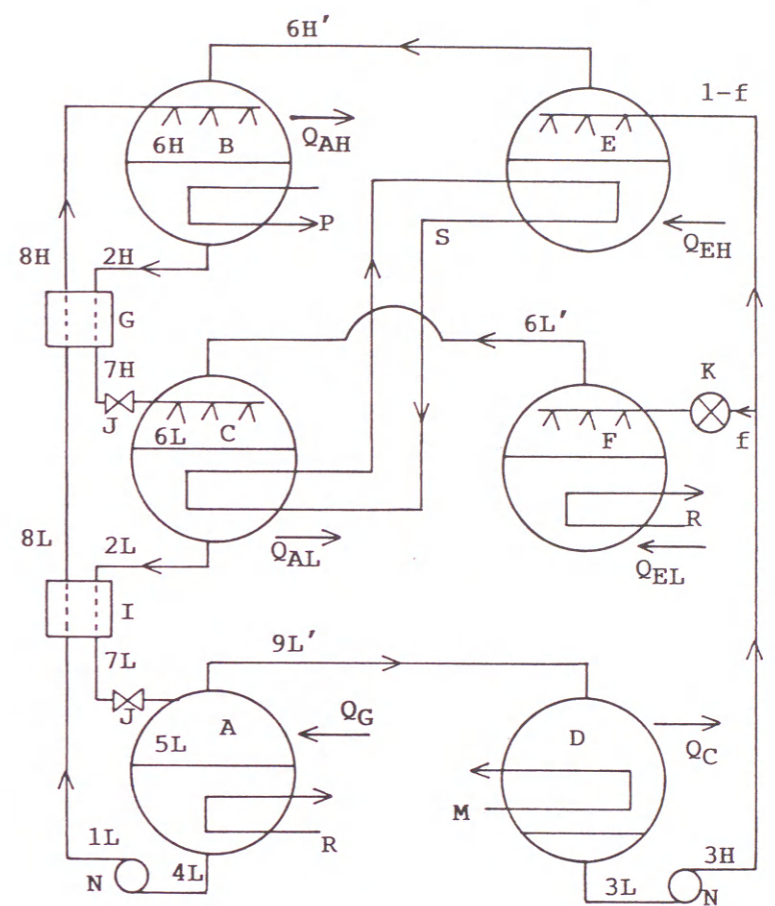


図 7-2 エンタルピー-濃度線図 (第二種単効用型吸収式ヒートポンプ)



- A 発生器 B 高圧側吸収器 C 低圧側吸収器
- D 凝縮器 E 高圧側蒸発器 F 低圧側蒸発器
- G 高圧側熱交換器 I 低圧側熱交換器
- J 減圧弁 K 膨張弁 M 冷却水 N ポンプ
- P 熱水あるいは蒸気 R 熱源 S 二次熱媒

図 7-3 第二種二段式吸収式ヒートポンプの系統図

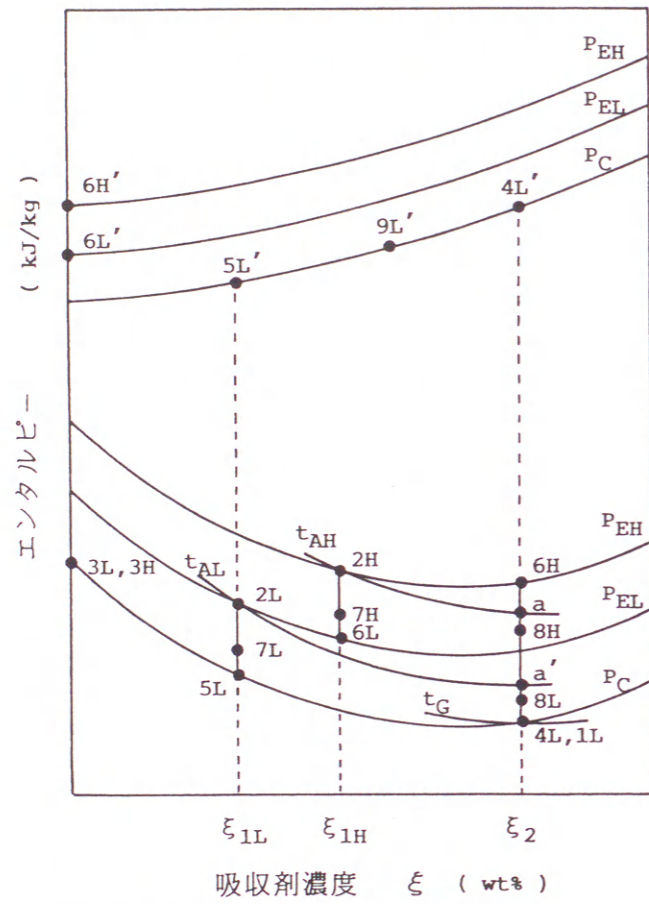
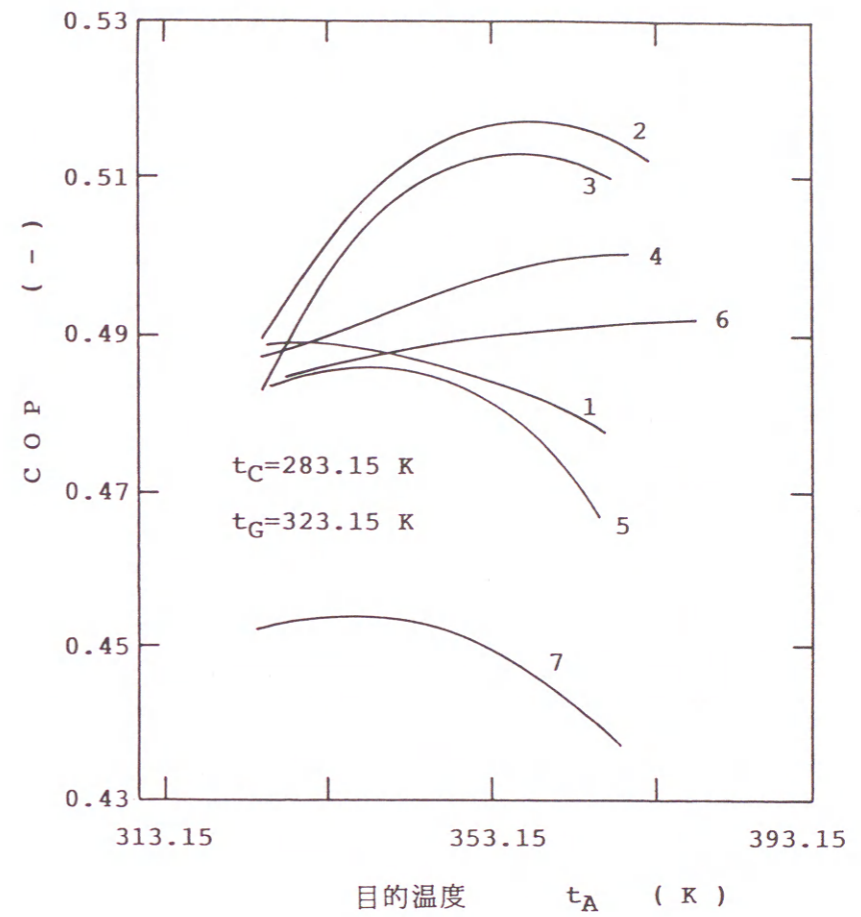
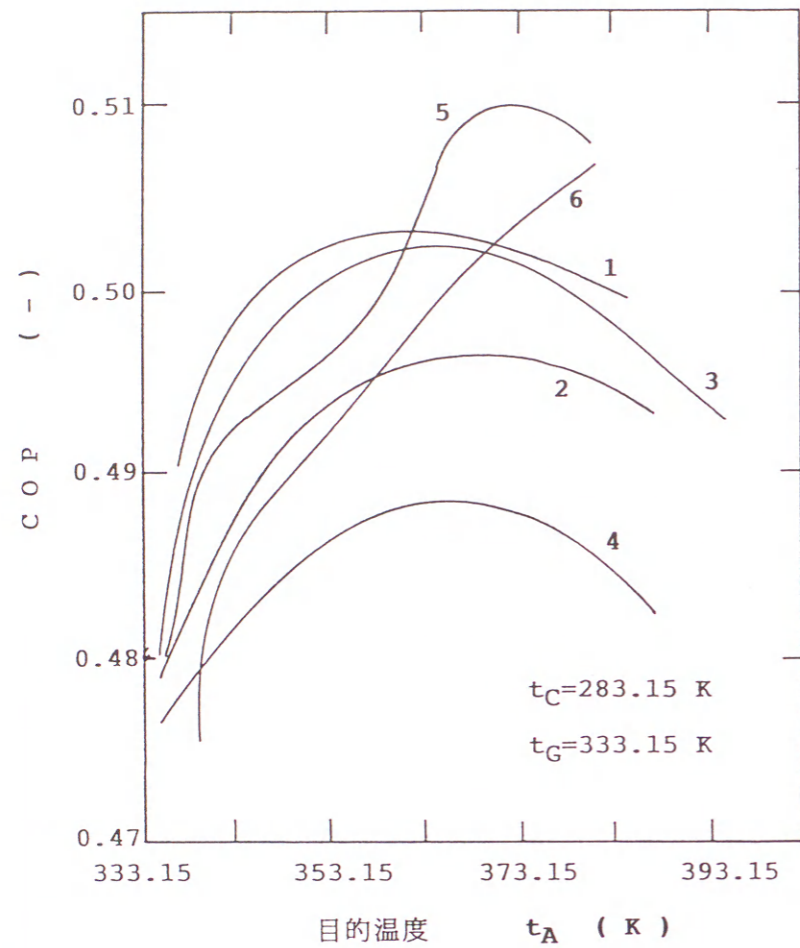


図 7-4 エンタルピー-濃度線図 (第二種二段式吸収式ヒートポンプ)



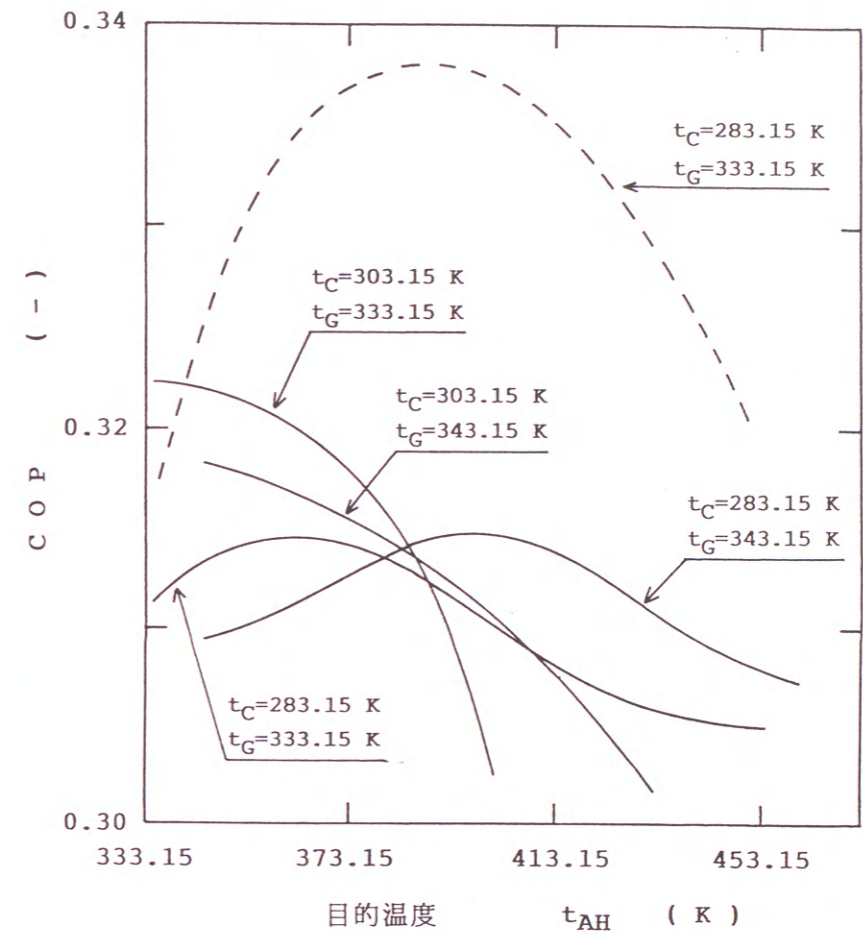
- 1 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系
- 2 H<sub>2</sub>O + LiBr系
- 3 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnBr<sub>2</sub>系
- 4 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnBr<sub>2</sub> + LiCl系
- 5 H<sub>2</sub>O + CaCl<sub>2</sub> + LiCl + ZnCl<sub>2</sub>系
- 6 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnBr<sub>2</sub>系
- 7 NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O系 (t<sub>G</sub>=322.15 K)

図 7-5 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系と他の系とのCOPの比較 (第二種単効用型吸収式ヒートポンプ)



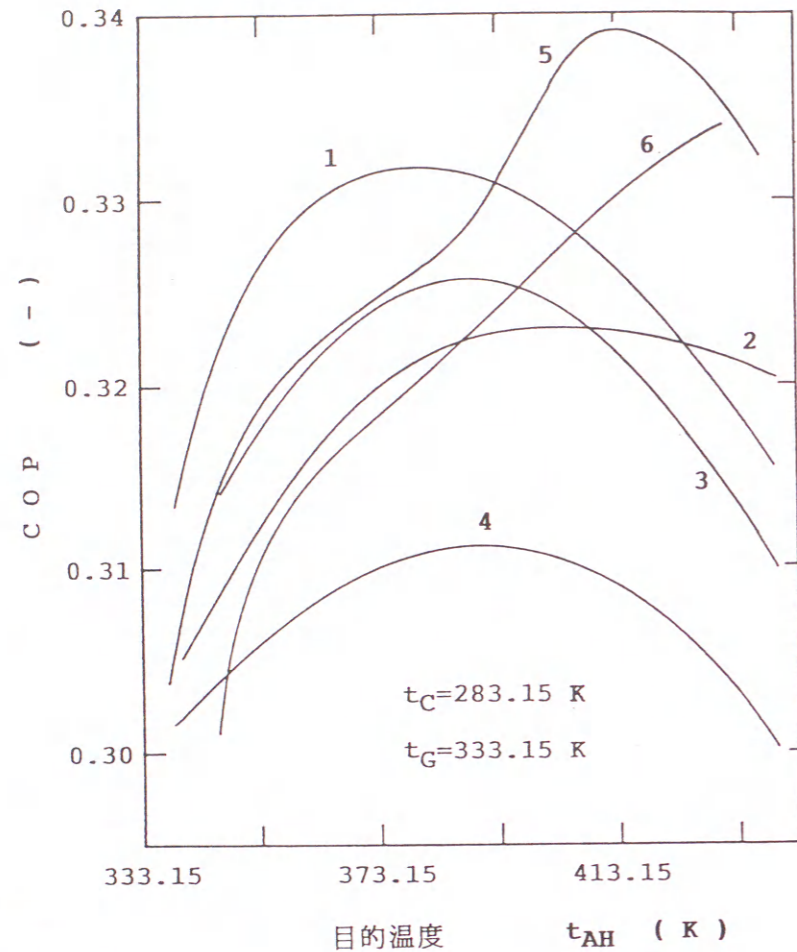
- 1 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系
- 2 CH<sub>3</sub>OH + LiBr系
- 3 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + LiI系
- 4 CH<sub>3</sub>OH + LiI + ZnBr<sub>2</sub>系
- 5 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnBr<sub>2</sub>系
- 6 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>系

図 7-6 CH<sub>3</sub>OH + LiBr + ZnCl<sub>2</sub>系と他の系とのCOPの比較 (第二種単効用型吸収式ヒートポンプ)



- H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系
- H<sub>2</sub>O + LiBr系

図 7-7 H<sub>2</sub>O + LiBr + ZnCl<sub>2</sub> + CaBr<sub>2</sub>系と他の系とのCOPの比較 (第二種二段式吸収式ヒートポンプ)



- 1  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系
- 2  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr}$ 系
- 3  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{LiI}$ 系
- 4  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiI} + \text{ZnBr}_2$ 系
- 5  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnBr}_2$ 系
- 6  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 系

図 7-8  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系と他の系とのCOPの比較 (第二種二段式吸収式ヒートポンプ)

## 第8章 結論

吸収式冷凍機及びヒートポンプの作動媒体+吸収剤系としては、主に $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}$ 系が実用に供されている。しかし、この系は低温熱源利用の吸収式冷凍機に用いる場合、低い加熱温度での作動困難やこの系の溶解度の狭いことによつて生じる空冷の困難なことなどの問題がある。また、この系は第二種吸収式ヒートポンプとして用いた場合、出力温度で423.15 K、昇温幅で50 Kが限界であることなどの欠点がある。そこで、本論文では $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}$ 系をベースにし、これに成績係数の向上、装置の空冷化及び出力温度と昇温幅の限界を打破するため、吸収剤として $\text{ZnCl}_2$ と $\text{CaBr}_2$ を同時に加えた新しい四成分系である $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系を主としてとりあげた。

しかし、水系は蒸発温度を273.15 K以下にできないという致命的な欠点がある。アルコール類を作動媒体とする系については、低温熱源の利用に適し、空冷化が可能であり、さらに蒸発温度を273.15 K以下にすることができ、空調用はもとより冷凍用の吸収式冷凍機として、あるいは吸収式ヒートポンプとして採用される可能性が考えられる。そこで、本論文ではこれらのことを考慮にいて、作動媒体としてアルコール類の中から $\text{CH}_3\text{OH}$ を、吸収剤として $\text{LiBr}$ と $\text{ZnCl}_2$ を用いる新しい三成分系である $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系を主としてとりあげた。

本論文では、 $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系や水を作動媒体とする他の系と $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系やアルコールを作動媒体とする他の系を吸収式冷凍機及びヒートポンプの作動媒体+吸収剤系として用いた場合の性能、特性を評価することやこれらの系の吸収式冷凍機やヒートポンプを設計するために必要な基礎的諸物性値である物理的性質(密度、粘度、溶解度、蒸気圧)及び熱的性質(比熱、混合熱)の測定を行い、これらの諸物性値などを用いてエンタルピー-濃度線図を作成した。これらのエンタルピー-濃度線図を使用して、各系のサイクルの健全性を確かめ、次にこの物理的、熱的諸物性値を基礎的データとしてシミュレーションを行い、これらの系を単効用型、二段式、一般二重効用

型、高温二重効用型吸収式冷凍機や第一種単効用型、一般二重効用型、高温二重効用型吸収式ヒートポンプ及び第二種単効用型、二段式吸収式ヒートポンプとして用いた場合の理論上の性能及び動作特性を明らかにし、 $H_2O + LiBr$ 系や水を作動媒体とする他の系及び $CH_3OH +$ 吸収剤系などのそれとの比較検討も行った。さらに、 $CH_3OH + LiBr + ZnCl_2$ 系の一般二重効用型吸収式冷凍機については、溶液循環方式を変えた場合の性能、特性も調べた。

次に、各章についての結論を述べると、本論文の第1章では吸収式冷凍機、第一種吸収式ヒートポンプ及び第二種吸収式ヒートポンプについて概説し、現在までに行われてきた水系とアルコール系に関する研究について述べ、本論文の目的と内容について示した。

第2章では、主として $H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$ 系と $CH_3OH + LiBr + ZnCl_2$ 系などに重点をおいて、物理的性質の測定について記述した。まず最初に、 $H_2O + LiBr + ZnCl_2 + CaBr_2$ 系の吸収剤の最適混合比を決定し、この最適混合比における密度、粘度、溶解度、中温域蒸気圧の測定を行った。LiBr、 $ZnCl_2$ 及び $CaBr_2$ の最適混合比は、それぞれ1.0:1.0:0.13の重量比であることを見いだした。密度の測定は、ゲーリュサック型ピクノメーターを用いて行った。密度は、濃度29.8 wt%から75.5 wt%、温度283.15 Kから353.15 Kの範囲で得た。粘度の測定は、オストワルド型粘度計で行った。粘度は、濃度29.8 wt%から75.5 wt%、温度283.15 Kから353.15 Kの範囲で得た。溶解度は、温度280.25 Kから455.25 Kの範囲で得た。溶解度の測定結果を用いて、変曲点を境にして二つの温度範囲に分け、最小二乗法により実験式を作成した。測定値とこの式より求めた計算値との最大偏差は0.15%、平均偏差は0.05%であった。中温域蒸気圧の測定は、沸点法によって行った。中温域蒸気圧は、濃度9.9 wt%から78.8 wt%、温度318.35 Kから443.35 Kの範囲で測定した。実験によって得られた測定結果を用いて、この系の中温域蒸気圧を最小二乗法によりAntoine式でまとめた。測定値とこの式からの計算値との最大偏差は0.87%、平均偏差は0.38%であった。

次に、 $CH_3OH + LiBr + ZnCl_2$ 系の吸収剤の最適混合比を決定し、この最適

混合比における密度、粘度、溶解度、中温域蒸気圧の測定を行った。 $CH_3OH + LiBr + ZnCl_2$ 系のLiBrと $ZnCl_2$ との最適混合比は、1.0:1.0の重量比であることを見いだした。密度の測定は、ゲーリュサック型ピクノメーターを用いて行った。密度は、濃度10.3 wt%から66.0 wt%、温度283.15 Kから353.15 Kの範囲で得た。粘度の測定は、オストワルド型粘度計で行った。粘度は、濃度10.3 wt%から66.0 wt%、温度283.15 Kから353.15 Kの範囲で得た。溶解度は、温度265.85 Kから343.35 Kの範囲で得た。溶解度の測定結果を用いて、変曲点を境にして二つの温度範囲に分け、最小二乗法により実験式を作成した。測定値とこの式より求めた計算値との最大偏差は0.41%、平均偏差は0.18%であった。中温域蒸気圧の測定は、静止法によって行った。中温域蒸気圧は、濃度8.1 wt%から66.4 wt%、温度273.35 Kから391.25 Kの範囲で測定した。実験によって得られた測定結果を用いて、この系の中温域蒸気圧を最小二乗法によりAntoine式でまとめた。測定値とこの式からの計算値との最大偏差は0.88%、平均偏差は0.35%であった。

さらに、蒸気圧については、中温域における蒸気圧のほかに低温域における蒸気圧（静止法）と高温域における蒸気圧（沸点法）も測定した。低温域における蒸気圧は、吸収式冷凍機及びヒートポンプの吸収剤の性能に関する検討及び設計を行う場合に必要となる重要な基礎的データのの一つである。高温域における蒸気圧データは、第二種吸収式ヒートポンプの性能のシミュレーション研究や設計を行うために必要である。従来、 $H_2O +$ 吸収剤系の蒸気圧測定に際しては、測定者によって測定結果に差のあることが指摘されていた。そこで、 $H_2O + LiBr$ 系について高温域の蒸気圧測定装置を用いて、濃度38.9 wt%から70.3 wt%、温度367.05 Kから454.85 Kの範囲で測定した。得られた蒸気圧データを植村ら、Pennington、Borytaらのデータ及び、松田らによって低温域あるいは中温域で得られた蒸気圧の外挿値と比較した。その結果、測定結果と植村ら、Pennington、Borytaら、松田らの外挿値との平均偏差はそれぞれ2.33%、9.89%、4.31%、33.97%であった。また、3名の測定者と三つの異なる装置及び方法を用いて、 $H_2O + LiCl + LiNO_3$ 系について低温域、中温

域及び高温域の三つの領域の蒸気圧の測定を行い、その測定結果は、測定者、測定装置や測定方法が違っていても一つのCox線図上に非常に小さな偏差範囲内に収まることを示した。

第3章では、主として $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系と $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系などに重点をおいて、熱的性質の測定を行った。まず、 $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系の中温域における比熱、混合熱の測定を行った。中温域における比熱の測定には、東京理工製の双子型恒温壁熱量計を用いた。中温域における比熱は、濃度10.0 wt%から74.4 wt%、温度283.15 Kから343.15 Kの範囲で測定した。得られた測定結果を用いて、最小二乗法によりこの系の中温比熱を表す実験式を作成した。測定値とこの式からの計算値との最大偏差は0.74%、平均偏差は0.29%であった。混合熱は、中温比熱の測定に用いたと同じ双子型恒温壁熱量計を使用して測定した。298.15 Kにおける微分溶解熱と微分稀釈熱を0 wt%から78.0 wt%の濃度範囲で測定し、これらの測定結果より積分混合熱を求めた。積分混合熱はRedlich-Kister型の多項式でまとめた。この式より求めた計算値と微分溶解熱及び微分稀釈熱の両測定値より求めた積分混合熱との最大偏差は0.54%、平均偏差は0.30%であった。

次に、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系の中温域における比熱、混合熱の測定を行った。中温域における比熱の測定には、東京理工製の双子型恒温壁熱量計を用いた。中温域における比熱は、濃度9.8 wt%から64.7 wt%、温度283.15 Kから343.15 Kの範囲で測定した。得られた測定結果を用いて、最小二乗法によりこの系の中温比熱を表す実験式を作成した。測定値とこの式からの計算値との最大偏差は0.71%、平均偏差は0.28%であった。混合熱は、中温比熱の測定に用いたと同じ双子型恒温壁熱量計を使用して測定した。298.15 Kにおける微分溶解熱と微分稀釈熱を0 wt%から65.8 wt%の濃度範囲で測定し、これらの測定結果より積分混合熱を求めた。積分混合熱はRedlich-Kister型の多項式でまとめた。この式より求めた計算値と微分溶解熱及び微分稀釈熱の両測定値より求めた積分混合熱との最大偏差は0.99%、平均偏差は0.35%であった。

第二種吸収式ヒートポンプの性能に関するシミュレーションや設計を行う場

合には、中温域における比熱のほかに、高温域における比熱のデータが必要である。従来は、高温域における比熱が必要とされながら測定がなされていなくて、中温域の比熱のデータを外挿して第二種吸収式ヒートポンプの研究や設計が行われてきた。そこで、本論文では、高温域における比熱のデータを得るために、高温域での測定に適する装置で実験を行った。高温比熱の測定には、東京理工製の特注の双子型恒温壁熱量計を用いた。吸収式冷凍機及びヒートポンプの作動媒体+吸収剤系としてよく用いられている $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}$ 系について、高温域における比熱を測定した。高温域における比熱は、濃度10.2 wt%から62.5 wt%、温度313.15 Kから433.15 Kの範囲で測定した。得られた測定結果を用いて、最小二乗法によりこの系の高温比熱を表す実験式を作成した。測定値とこの式からの計算値との最大偏差は0.97%、平均偏差は0.45%であった。

第4章では、主として $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系と $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系を吸収式冷凍機の作動媒体+吸収剤系として用いた場合の単効用型、二段式、一般二重効用型、高温二重効用型の性能、特性を解析し、他の系のそれとの比較を行った。 $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系の単効用型については、低温熱源を利用して空冷化が可能であり、 $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}$ 系に比較してCOP、作動可能な加熱温度範囲とも良好であることがわかった。 $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系の二段式については、他の系に比較して広い加熱温度範囲を有することがわかった。 $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系の直列A型一般二重効用型については、 $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}$ 系に比較してCOP、第一発生器加熱温度範囲の広さとも良好であることがわかった。一方、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系については、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr}$ 系に比較して単効用型、二段式とも顕著な利点はなかったが、直列A型一般二重効用型、高温二重効用型とも広い第一発生器加熱温度範囲を有することがわかった。

第5章では、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系や他のアルコール系の一般二重効用型吸収式冷凍機の溶液循環方式を変えた場合、すなわち、第4章で述べた直列A型を除く直列B型、並列A型、並列B型、直並列A型、直並列B型、直並列C型、直並列D型の性能、特性について調べ、それぞれの溶液循環方式の特徴を



見いだした。直列B型は直列A型に比べて、第二発生器加熱温度を低くすることができるので、性能は直列A型より向上するが、全般的に直列A型に比べて第一発生器の加熱温度範囲が狭くなることがわかった。並列A型は直列型に比べて、比較的 second 発生器加熱温度を低く抑えることができるので、性能が良く、全般的に濃度幅が小さく、きわめて広い第一発生器加熱温度範囲を有することがわかった。並列A型は第一発生器加熱温度を上げて性能の低下する割合が低いのが特徴である。並列B型は、直列型に比べて比較的 second 発生器加熱温度を低く抑えることができるので、性能が良く、第一発生器加熱温度範囲も高濃度溶液をいったん低濃度溶液と混ぜて中間濃度にしてから吸収器に供給するので、溶解限度の影響を受けにくく広いものとなっていることがわかった。直並列A型は、並列A型に比べてさらに第二発生器加熱温度を低く抑えることができるため、性能はわずかに良くなっていることがわかった。直並列A型の特徴は、第一発生器加熱温度が上がってもCOPの低下が他の溶液循環方式に比べて少ない点である。直並列B型は、直並列A型と異なり、直列B型と並列A型とを組み合わせたものであり、第二発生器加熱温度をかなり下げることができるので、COPはかなり向上することがわかった。直並列B型は、直並列A型と同様に第一発生器加熱温度を高くしても性能がそれほど低下しないという利点がある。直並列C型は、直並列型の中では性能は良いものではないが、第一発生器の加熱温度範囲が広がっていることがわかった。直並列D型は、他の直並列型と異なり、1回の吸収冷凍サイクルでの濃度幅が広いので、第一発生器の加熱温度範囲がかなり狭いのが特徴である。直並列D型は、直並列型の中では、第一発生器の加熱温度範囲が全般的に狭くなっていることがわかった。

第6章では、主として $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系と $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系を第一種吸収式ヒートポンプの作動媒体+吸収剤系として用いた場合の単効用型、一般二重効用型、高温二重効用型の性能、特性を解析し、他の系のそれとの比較を行った。 $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系の第一種単効用型吸収式ヒートポンプは、他の系よりCOPが良く、広い目的温度範囲をとることができ、かつ目的温度の変動に対するCOPへの影響が小さく、安定している系で

あることがわかった。 $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系の第一種単効用型、一般二重効用型、高温二重効用型吸収式ヒートポンプの比較を行った結果、単効用型と高温二重効用型のCOPの変動は、一般二重効用型に比べてきわめて小さいことがわかった。一方、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系の単効用型は、他の系に比べて中程度のCOPを示し、目的温度の範囲については $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{LiI}$ 系、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiI} + \text{ZnBr}_2$ 系、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnBr}_2$ 系とほぼ同程度であった。一般二重効用型と高温二重効用型については、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系の作動可能な目的温度範囲は他の系とほぼ同程度であるが、性能はあまり良くないことがわかった。一般的にいつて、水系と同じようにアルコール系においても、一般二重効用型が最も性能がよく、単効用型は性能は低いが、比較的高い目的温度を得ることができ、高温二重効用型は一般二重効用型に近い性能を有するが、動作範囲はそれほど広いものではないことがわかった。

第7章では、 $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系と $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系を第二種吸収式ヒートポンプの作動媒体+吸収剤系として用いた場合の単効用型、二段式の性能、特性を解析し、他の系のそれとの比較を行った。 $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 系の二段式については、 $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}$ 系に比べて広い冷却水温度と駆動熱源温度(排熱温度)範囲を有することがわかった。また、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$ 系は、第二種吸収式ヒートポンプ向けの作動媒体+吸収剤系であることがわかった。

## 謝 辞

本研究を行うに当り、終始御懇篤な御指導と御鞭撻を賜りました 関西大学工学部 教授 植村 正 先生に衷心より感謝致します。

また、本研究をまとめるに当たり、多大の御助言、御鞭撻をいただきました 関西大学 工学部 高松 武一郎 教授、徳永 淳次 教授、西村 山治 教授、芝田 隼次 教授に厚くお礼申し上げます。

本研究を行うに当り、種々の実験に御協力をいただいた 花房 義修 氏、越山 英樹 氏、中西 正人 氏、瀧川 孝寿 氏、吉田 浩 氏、岩崎 省三 氏、奥田 透 氏、後藤 早苗 氏、栗山 豊 氏、田中 公明 氏、田中 宏和 氏、吉良 和久 氏、葉田 明宏 氏、山中 良亮 氏、石崎 修司 氏、鎌田 泰廣 氏、松下 芳朗 氏をはじめ 関西大学工学部化学工学科化学機械研究室の卒業生各位に厚くお礼申し上げます。

## 査読のある著者の発表論文一覧

[ \*印は本論文に関係する著者の発表論文を示す ]

- 1) \* Iyoki S., Tanaka K. and Uemura T.  
"Theoretical Performance Analysis of Absorption Refrigerating Machine, Absorption Heat Pump and Absorption Heat Transformer Using Alcohol as Working Medium"  
International Journal of Refrigeration, in press
- 2) Iyoki S., Iwasaki S., Kuriyama Y. and Uemura T.  
"Solubilities for the Two Ternary Systems Water + Lithium Bromide + Lithium Iodide and Water + Lithium Chloride + Lithium Nitrate at Various Temperatures"  
Journal of Chemical and Engineering Data, **38**, 396-398 (1993)
- 3) Iyoki S., Nakanishi M., Yoshida H., Okuda T. and Uemura T.  
"Thermodynamic Properties for the Quaternary System  $H_2O + CH_3OH + LiBr + ZnCl_2$ "  
International Journal of Refrigeration, **16**, 274-281 (1993)
- 4) \* Iyoki S., Kuriyama Y., Tanaka H., Kira K., Okabe T. and Uemura T.  
"Vapor-pressure Measurements on (Water + Lithium Chloride + Lithium Nitrate) at Temperatures from 274.15 K to 463.15 K"  
The Journal of Chemical Thermodynamics, **25**, 569-577 (1993)
- 5) Iyoki S., Iwasaki S., Kuriyama Y. and Uemura T.  
"Integral Enthalpies of Mixing for Water + Lithium Bromide + Lithium Iodide and Water + Lithium Chloride + Lithium Nitrate at 298.15 K"  
Journal of Chemical and Engineering Data, **38**, 299-301 (1993)
- 6) Iyoki S., Iwasaki S., Kuriyama Y. and Uemura T.  
"Densities, Viscosities, and Surface Tensions for the Two Ternary Systems  $H_2O + LiBr + LiI$  and  $H_2O + LiCl + LiNO_3$ "  
Journal of Chemical and Engineering Data, **38**, 302-305 (1993)
- 7) Iyoki S., Yamanaka R. and Uemura T.  
"Physical and Thermal Properties of the Water-Lithium Bromide-Lithium Nitrate System"  
International Journal of Refrigeration, **16**, 191-200 (1993)

- 8)\* Iyoki S., Takigawa T. and Uemura T.  
"Thermal and Physical Properties of the Methanol-Lithium Bromide-Zinc Chloride System"  
International Journal of Refrigeration, 14, 78-85 (1991)
- 9)\* Iyoki S. and Uemura T.  
"Physical and Thermal Properties of the Water-Lithium Bromide-Zinc Bromide-Lithium Chloride System"  
ASHRAE Transactions, 96, Part 2, 323-328 (1990)
- 10) Iyoki S., Iwasaki S. and Uemura T.  
"Vapor Pressures of the Water-Lithium Bromide-Lithium Iodide System"  
Journal of Chemical and Engineering Data, 35, 429-433 (1990)
- 11) Iyoki S., Ohmori S. and Uemura T.  
"Heat Capacities of the Water-Lithium Bromide-Lithium Iodide System"  
Journal of Chemical and Engineering Data, 35, 317-320 (1990)
- 12)\* Iyoki S. and Uemura T.  
"Performance Characteristics of the Water-Lithium Bromide-Zinc Chloride-Calcium Bromide Absorption Refrigerating Machine, Absorption Heat Pump and Absorption Heat Transformer"  
International Journal of Refrigeration, 13, 191-196 (1990)
- 13)\* Iyoki S. and Uemura T.  
"Heat Capacity of the Water-Lithium Bromide System and the Water-Lithium Bromide-Zinc Bromide-Lithium Chloride System at High Temperatures"  
International Journal of Refrigeration, 12, 323-326 (1989)
- 14)\* Iyoki S., Iwasaki S. and Uemura T.  
"Vapor Pressures of the Water-Lithium Bromide-Zinc Bromide-Lithium Chloride System at Low Temperatures"  
Industrial and Engineering Chemistry Research, 28, 1564-1567 (1989)
- 15)\* Iyoki S. and Uemura T.  
"Vapour Pressure of the Water-Lithium Bromide System and the Water-Lithium Bromide-Zinc Bromide-Lithium Chloride System at High Temperatures"  
International Journal of Refrigeration, 12, 278-282 (1989)

- 16)\* Iyoki S. and Uemura T.  
"Physical and Thermal Properties of the Water-Lithium Bromide-Zinc Chloride-Calcium Bromide System"  
International Journal of Refrigeration, 12, 272-277 (1989)
- 17) 伊与木 茂樹、植村 正  
"H<sub>2</sub>O-LiBr-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>系吸収冷凍機の研究 - 腐食抑制剤について -"  
日本冷凍協会論文集、3、27-33 (1986)
- 18) 伊与木 茂樹、越山 英樹、植村 正  
"H<sub>2</sub>O-LiBr-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>系吸収冷凍機の研究 - 第1報 諸物性の測定 -"  
冷凍、58、239-246 (1983)
- 19)\* 伊与木 茂樹、越山 英樹、植村 正  
"C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-LiI系吸収冷凍機の研究 - 物理的および熱的性質の測定 -"  
冷凍、57、1183-1189 (1982)
- 20)\* 伊与木 茂樹、植村 正  
"水-リチウム・ブロマイド-エチレングリコール系吸収冷凍機について"  
冷凍、56、279-288 (1981)
- 21)\* 伊与木 茂樹、花房 義修、越山 英樹、植村 正  
"H<sub>2</sub>O-LiBr-LiSCN系吸収冷凍機について"  
冷凍、56、661-671 (1981)
- 22) 伊与木 茂樹、植村 正  
"H<sub>2</sub>O-LiBr-LiSCN系吸収冷凍機に対する腐食抑制剤について"  
冷凍、56、687-692 (1981)
- 23) 伊与木 茂樹、植村 正  
"水-リチウムクロライド系吸収式冷凍機及び調湿装置に対する腐食抑制剤について"  
冷凍、55、353-357 (1980)
- 24) 伊与木 茂樹、植村 正  
"水-リチウム・ブロマイド系吸収式冷凍機における腐食抑制剤の研究"  
冷凍、53、1101-1105 (1978)
- 25) 伊与木 茂樹、植村 正  
"水-リチウム・ブロマイド系吸収式冷凍機の添加剤について"  
冷凍、52、33-39 (1977)

