アンモニア/水混合媒体のプール沸騰*
(混合熱の影響および熱伝達率)井上 利明^{*1}, 門出 政則^{*2}
照屋 義雄^{*3}, 池田 秀紀^{*4}Pool Boiling in Binary Mixtures of Ammonia/Water
(Effect of Heat of Dilution and Dissolution and Heat Transfer Coefficient)Toshiaki INOUE^{*5}, Masanori MONDE,
Yoshio TERUYA and Hideki IKEDA^{*5} Kurume Institute of Technology, Dept. of Mechanical Engineering,
2228 Kamitsu, Kurume, Fukuoka, 830-0052 Japan

Nucleate boiling heat transfer coefficients have been measured during pool boiling of non-azeotropic mixtures of ammonia/water on a horizontal heated wire. The experiment was carried out at pressures of 0.4 and 0.7 MPa and at heat fluxes below $2.0 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ and in overall range of mass fraction. The heat transfer coefficients in the mixtures are smaller than those in single component substances. No existing correlation is found to predict boiling heat transfer data over the range of mass fraction. In the mixtures of ammonia/water, heat of dilution and dissolution is generated near vapor-liquid interface, when vapor of higher concentration of ammonia is condensed and then is diffused into the bulk liquid, while in the most of mixtures, little heat is generated during any dilution and dissolution. In relation to this heat generated, the effect of the heat of dilution and dissolution on pressure and temperature in a system (pressure vessel) is shown.

Key Words: Pool Boiling, Heat Transfer, Binary Mixture, Heat of Dilution and Dissolution

1. 緒 言

アンモニア/水混合媒体は図1に示すように従来検討されてきた混合媒体と比較して両単成分媒体の飽和温度の差が非常に大きく、かつ露点と沸点の差も大きいという特徴がある。また、アンモニアと水は自然媒体であり、環境問題からも吸収冷凍機やカリナサイクルの熱媒体として、今後広く利用される可能性がある。しかし、アンモニア/水のプール沸騰における熱伝達率の測定は調査した範囲では一例⁽¹⁾あるのみである。これは実験の困難さのためであろう。そのために系統的な研究が十分に行われていないという状況にある。

本研究ではアンモニア/水混合媒体の沸騰熱伝達率を全濃度域で測定し、その結果を報告するとともに、従来の代表的な整理式の本実験データへの適用性について検討する。

フロン系の2成分混合媒体では両成分が混合する際に熱は発生しないが、アンモニアと水が混合する場合、熱が発生するという点で従来の混合媒体と大きく異なっている。本混合媒体の場合も、バルク液

Fig.1 Phase equilibrium diagram of mixtures at 0.4 MPa

—— Dew point curve
----- Boiling point curve

* 原稿受付 2000年4月19日。

^{*1} 正員, 久留米工業大学工学部(〒830-0052 久留米市上津町2228)。^{*2} 正員, 佐賀大学(〒840-8502 佐賀市本庄町1)。^{*3} 久留米工業大学教養部。^{*4} 学生員, 久留米工業大学大学院。

E-mail: inoue@cc.kurume-it.ac.jp

よりも濃いアンモニア濃度の2成分蒸気が凝縮してバルク液と混合する際に混合熱(希釈熱+溶解熱)が発生する。この混合熱が実験系の圧力と温度に及ぼす影響についても検討した。

記 号

- C : アンモニアの質量分率
 D : 拡散係数
 h : 熱伝達率
 H_{fg} : 蒸発潜熱
 h_{id} : 理想混合熱伝達率
 $= 1/\{(x_1/h_1)+(x_2/h_2)\}$ 式(1), (3), (4)
 $= x_1h_1+x_2h_2$ 式(2)
 P : 圧力
 q : 熱流束
 T : 温度
 T_s : 飽和温度
 ΔT_E : 露点と沸点の温度差
 ΔT_{id} : 理想混合過熱度 $(= x_1 \Delta T_{sat,1} + x_2 \Delta T_{sat,2})$
 ΔT_{sat} : 過熱度
 x, y : 液体および蒸気のマール分率
 ρ_l, ρ_v : 液体および蒸気の密度
 添字
 1 : 低沸点成分
 2 : 高沸点成分
 c : 凝縮面
 i : 気液界面
 w : 加熱面

1. Pressure vessel
 2. Heated wire
 3. View window
 4. Insulator
 5. Electrode
 6. Condenser
 7. Pressure gauge
 8. Thermostat bath
 9. Thermostat with pump
 T_1, T_2, T_3 . Thermocouples

Fig 2 Schematic of experimental apparatus

2. 実験装置および実験方法

図2は実験装置の概略図である。試験容器1内の液面下約20 mmの位置に水平に張られた白金線2(直径0.3 mm, 長さ37 mm)に直流電流を通電することによって加熱面2がジュール加熱される。また、白金線は抵抗温度計としても利用され、その温度—電気抵抗特性を利用して過熱度が測定される。なお、白金線の温度—電気抵抗特性は予備実験で求められている。試験容器1は恒温槽8内に沈められており、恒温液循環装置9からの恒温液によって一定の温度に保たれ、周囲の温度の影響を受けないようになっている。発生した蒸気は凝縮器6で凝縮させられてバルク液の中に戻る。

実験の手順としては、白金線2への熱流束を段階的に上昇させながら、各熱流束において定常状態を確認した後、過熱度、熱流束およびバルク液温度(T_1, T_2)と蒸気温度(T_3)を測定した。なお、 T_1 は液面下10 mmの位置、 T_2 は試験容器の液体側壁面近傍および T_3 は凝縮器近傍の蒸気空間に取り付けられている。試験容器内の圧力は凝縮器6の冷却液の流量を調節することによって一定に保たれる。実験装置と実験方法の詳細および測定の精度については、文献[2]に述べられているので、ここでは省略する。

3. 試験容器内の圧力と温度に及ぼす混合熱の予備的検討

図3は質量濃度 $C=0.5$ および $C=1$ において蒸気の温度(T_3)を飽和温度に保ちながら熱流束を増加

Fig 3 Change in pressure and bulk liquid temperature with heat flux at 0.4 MPa

— Saturation temperature
 --- Saturation pressure
 $C=0.5, T_3=32^\circ\text{C}$
 ■ Pressure, ● Temperature T_1 , ▲ Temperature T_2
 $C=1.0, T_3=-1.9^\circ\text{C}$
 □ Pressure, ○ Temperature T_1 , △ Temperature T_2

させたときの圧力とバルク液温度(T_1, T_2)の変化を示す。 $C=1$ (アンモニア) の場合は熱流束が増加しても系内の圧力と温度はほとんど変化しない。一方、 $C=0.5$ の場合は熱流束の増加とともに系の圧力およびバルク液の温度が上昇している。特に気液界面

Fig.4 Change in vapor temperature with heat flux at 0.4 MPa
○ $C=0.1$, $\Delta C=0.3$, $\square C=0.5$, $+C=1.0$

Fig.5 Heat generated in the sysstem
(Q_{sol} : Heat of mixing)

Fig.6 Temperature distribution in liquid and vapor
1,2,3: Position of thermocouples
C: Position of condenser
W: Position of heated wire

近傍の液体温度 T_1 の上昇が著しい。そして $T_1 > T_2$ であることから液表面近傍で熱が発生していることがわかる。これはバルク液よりも濃い濃度の凝縮液がバルク液へ溶けて希釈される際の希釈熱とアンモニア蒸気がバルク液へ溶解する際の溶解熱の双方に起因するためである。したがって、実験中系の圧力を一定に保つためにはこれらの発生熱を除去する必要がある。

図4は系圧力が0.4 MPaの条件下で熱流束を増加させたときの蒸気温度 T_3 の変化を示している。単成分媒体近傍の濃度域では熱流束の増加に伴う T_3 の変化は小さいが、濃度 $C=0.3$ および 0.5 では系圧力を一定に維持するためには特に沸騰開始後に T_3 を飽和温度以下に下げることがわかる。これは気液界面での発生熱によって界面近傍のバルク液温が上昇するので、これを蒸気側で冷却するためには蒸気の温度を飽和温度以下に保つ必要があるからである。通常の混合媒体と異なり、アンモニア/水では混合熱が発生するという特殊な状況にあることに注意する必要がある。

図5は図3と図4の結果から予測される系内の発生熱と熱移動を示す。図5に示すように気液界面から周囲に向かって熱移動が生じる。蒸気および液は

Fig.7 h - q relation at 0.4 MPa
— Nishikawa and Fujita⁽³⁾
--- Kutateladze⁽⁴⁾
... Stephan and Abdelsalam⁽⁵⁾

容器内で弱い対流が生じているのみであるから大きな熱伝達率 (h_v および h_L) は期待できない。したがって、温度差 ($T_i - T_c$ および $T_i - T_s$) を大きくする必要がある。熱流束が大きくなると混合熱による蒸発量が増加するので図3に示すように温度差 ($T_1 - T_2$) および ($T_1 - T_3$) が増大するという結果になっている。

図6はある熱流束において加熱面で蒸気が発生し、それが凝縮されて気液界面でバルク液と混合されるという定常的な循環が生じているときの系内の温度分布を図3と図4から予測したものである。正確な温度分布は不明であるので破線で示されている。なお、参考のために混合熱が発生しない場合の温度分布を一点鎖線で示しておく。気液界面の温度が最も高く、蒸気側では凝縮器近傍で飽和温度以下となり、液側では周囲の飽和温度まで次第に低下する。実験を行うにあたっては、系圧力を一定に保ちながら以上のような温度分布を保った定常状態のもとで沸騰

熱伝達率を測定した。ここで、混合による発熱は気液界面の現象であり、発熱の影響が加熱面までは及んでおらず、系内を飽和状態に保つことができれば、発熱が沸騰熱伝達率に及ぼす影響はほとんどないと考えられる。なお、過熱度は $\Delta T_{\text{sat}} = T_w - T_s$ より求め、熱伝達率は $h = q / \Delta T_{\text{sat}}$ で定義される。

4. 熱伝達率の測定結果と整理式の検討

4.1 単成分媒体の沸騰熱伝達 図7は本実験によって得られた水とアンモニアの沸騰熱伝達データと Nishikawa and Fujita⁽⁶⁾ (高熱流束域に対する式で核生成因子は推奨値 $f_c = 0.39$ を使用)、Kutateladze⁽⁴⁾ および Stephan and Abdelsalam⁽⁵⁾ の予測式を比較したものである。文献 [3]、[4] および [5] による予測式は 0.1 MPa における水の沸騰熱伝達データと約 15 % 以内の良い精度で一致した。アンモニアに対しては文献 [3] および [4] の式が沸騰熱伝達率を精度良く予測している。したがって、ここでは混合媒体の熱伝達率の予測に必要な水とアンモニアの圧力 0.4 および 0.7 MPa における沸騰熱伝達率は文献 [3] の式を用いて予測することにした。

4.2 混合媒体の沸騰熱伝達 図8は 0.4 MPa における沸騰熱伝達率に及ぼす濃度の影響を示す。各濃度における露点と沸点の差 ΔT_E および蒸気と液の濃度差 $y_1 - x_1$ も同時に図示している。混合媒体の熱伝達率は単成分媒体のそれよりも著しく低下していることがわかる。特に両単成分媒体近傍の濃度域では急激に低下する。また、 $0.3 \leq C \leq 0.7$ の濃度域で最小となり、その濃度域では熱伝達率は濃度にほとんど依存しないことがわかる。したがって、この $h-C$ 特性は ΔT_E および $y_1 - x_1$ のどちらとも相関性がない。

4.3 整理式の検討 従来の整理式の大部分は式中に混合媒体の物性値および実験定数を含んでいる。しかし、アンモニア/水混合媒体の物性値が不明で

Fig. 8 Effect of fraction on heat transfer coefficient

Table 1 Existing correlations

Stephan and Körner ⁽⁶⁾	$\frac{h}{h_{id}} = \frac{1}{1 + A_0 (y_1 - x_1) (0.88 + 0.12 P [\text{bar}])}$	(1)
Jungnickel et al. ⁽⁷⁾	$\frac{h}{h_{id}} = \frac{1}{1 + k_0 (y_1 - x_1) (\rho_v / \rho_l) q^{(0.48 + 0.1 x_1)}}$	(2)
Schlünder ⁽⁸⁾	$\frac{h}{h_{id}} = \frac{1}{1 + (y_1 - x_1) \{1 - \exp(-B_0 q / D \rho_l H_{fg})\} (T_{s2} - T_{s1}) / \Delta T_{id}}, B_0 = 1, D = 0.0002 \text{ m/s}$	(3)
Inoue et al. ⁽⁹⁾	$\frac{h}{h_{id}} = \frac{1}{1 + k \Delta T_E / \Delta T_{id}}, k = 1 - 0.75 \exp(-0.75 \times q^{-5} [W/m^2])$	(4)

あることから、それらの整理式を適用することが困難である。そこで、相平衡データ(例えば $\Delta T_E, y_1-x_1$)と予測可能な状態量(例えば H_E, ρ)を用いて予測できる整理式(1)–(4)(表1参照)について検討する。なお、式(1)中の A_0 の値は混合媒体の組み合わせに依存するものであり、Stephan and Körner⁽⁶⁾は18種類の混合媒体に対して A_0 を求め、 $0.43 \leq A_0 \leq 3.56$ の範囲となることを示した。そして、未知数の混合媒体に対しては平均値 $A_0 = 1.53$ を推奨している。

Fig. 9 h - q relation at 0.4 MPa

— Stephan & Körner⁽⁶⁾
 --- Jungnickel et al.⁽⁷⁾
 - - - Schlünder⁽⁸⁾
 ····· Inoue et al.⁽⁹⁾

式(2)中の k_0 は両単成分媒体の飽和温度差 ($|T_{S2} - T_{S1}|$) の関数として与えられているが、アンモニア/水混合媒体に対しては適用範囲 ($0 < T_{S2} - T_{S1} < 80$ K, 図1参照) を大きく超えているので、ここではその最大値である $k_0 = 2$ を使用した。式(3)中の実験定数 B_0 および D は Schlünder⁽⁸⁾ による推奨値である。なお、熱力学的性質は Ibrahim and Klein⁽¹⁰⁾ の式を用いた PROPATH⁽¹¹⁾ から計算した。

図9は0.4 MPaにおける熱伝達率 h と熱流束 q の関係を系の濃度ごとに示したものである。図中の記号 (○) は実験データ点、細線は整理式(1)–(4)による予測値である。なお、データの傾きの小さい領域は非沸騰域である。図9から式(1)はすべての濃度域で熱伝達率を過大評価し、式(2)–(4)は過小評価することがわかる。さらに詳細に検討するために実験データと整理式の比較を図10に示す。図9および図10の $P = 0.4$ MPa では Inoue ら⁽⁹⁾ の式は濃度が大きいほど、Schlünder⁽⁸⁾ の式は濃度が小さいほど大きく過小評価している(それぞれ -15% – -76% および -15% – -64%)。Jungnickel⁽⁷⁾ の式は熱流束が大きいほど大きく過小評価する。これは式(2)の h - q 直線の傾きがデータの傾きよりも小さいためである。また、推奨値である $A_0 = 1.53$ を用いた Stephan and Körner⁽⁶⁾ の式は $C = 0.5$ および 0.7 で大きく過大評価している(+4% – +78%) が、両単成分媒体近傍の濃度域では比較的良好な精度で予測できるようである。なお、0.7 MPa における実験データにはばらつきがあるために正確な考察が困難であることを付記しておきたい。そこで、一つの試みとして、Inoue ら⁽⁹⁾ の整理式(4)の係数 k を回帰分析によって、本実験データに基づく修正を行って実験データと比較したところ、それでも最大 $\pm 48\%$ 程度の誤差が生じた。

以上のことより、測定された沸騰熱伝達率の特性は広く推奨されている従来の予測式とかなり異なっていることが明らかになった。これは、実験デー

Fig. 10 Comparison of correlations with present data
 (Curves predicted are the same with those used in

Fig.11 Accuracy of Eq.(1) with $A_0=3.10$ at 0.4 MPa

○ $q=400 \text{ kW/m}^2$, □ $q=1000 \text{ kW/m}^2$
 △ $q=700 \text{ kW/m}^2$, ◇ $q=1500 \text{ kW/m}^2$

と ΔT_E および y_1-x_1 の相関性が認められない(図8参照)にもかかわらず、式(1)–(4)は ΔT_E および y_1-x_1 と密接に関連しているからである。もう一つの要因はアンモニア/水の場合、従来の2成分系よりも ΔT_E および y_1-x_1 がきわめて大きいためである。

ところで、西川⁽¹²⁾は式(1)において Stephan and Körner⁽⁶⁾が提案した A_0 の最大値 $A_0 = 3.56$ を用いることにより、本実験データを精度良く予測できることを報告している。この予測に必要な単成分媒体の沸騰熱伝達率は $f_c = 0.35$ (水とアンモニアの単成分媒体の本実験データより推定された値)を持つ文献[3]の式によって予測されている。 $A_0 = 3.56$ を用いた式(1)は $P = 0.4 \text{ MPa}$ における本実験データを約 +18, -35 % 以内の精度で予測可能である。しかし、西川の提案した $A_0 = 3.56$ についてさらに検討したところ、 f_c の値によって h_{id} が変化するために A_0 が多少変化するけれども、本実験データに基づいて決定された $A_0 = 3.10$ を用いることによって予測精度の改善が得られることがわかった。図11は $f_c = 0.39$ (水の水平細線上の沸騰熱伝達に対する Nishikawa and Fujita⁽³⁾の推奨値), $A_0 = 3.10$ を用いた式(1)を本実験データと比較したものである。しかしながら、 $A_0 = 3.10$ を持つ式(1)を用いても依然として、 y_1-x_1 が大きい濃度域では実験値を過小評価し、小さい濃度域では逆に過大評価するという傾向がある。傾向的には、多少の矛盾は見られるけれども、 $P = 0.4 \text{ MPa}$ における本実験データの93%を±27%以内の精度で予測できるという点では、一応の評価ができる提案である。しかし、4.2節で

述べたように本実験の $h-C$ 特性が ΔT_E および y_1-x_1 のどちらとも相関性がないという点を考慮すると、 y_1-x_1 の影響を正しく評価していないという結果も当然である。この点をふまえて今後さらに検討する必要がある。

5. 結 論

アンモニア/水混合媒体のプール沸騰熱伝達率を全濃度域にわたって測定し、次の知見を得た。

- (1) 従来の整理式(文献[3]および[4])によってアンモニアの沸騰熱伝達率を良好な精度で予測することができる。
- (2) 混合媒体の沸騰熱伝達率は単成分媒体のそれよりも著しく小さく、特に両単成分媒体近傍の濃度域で急激に低下する。
- (3) 従来の整理式によってすべての濃度域におけるアンモニア/水混合媒体の沸騰熱伝達率を良好な精度で予測することは困難である。

最後に、本研究をまとめるにあたり、ご指導およびご助言を賜った九州大学 西川兼康名誉教授に深甚なる謝意を表する。

文 献

- (1) Filatkin, V. N., Khold. Tech. No.4 (1957), 23-29.
- (2) 井上利明・門出政則・機論, 57-544, B (1991), 4197-4202.
- (3) Nishikawa, K. and Fujita, Y., Advances in Heat Transfer, Vol.20 (1990), 2-18.
- (4) Kutateladze, S. S., AEC-tr-3770 (1952).
- (5) Stephan, K. and Abdelsalam, M., Int. J. Heat and Mass Transfer, Vol.23 (1980), 73-87.
- (6) Stephan, K. and Körner, M., Chemie-Ing. Techn. 41 (1969), 409-417.
- (7) Jungnickel, H., et al., Int. J. Refrig., Vol.3 (1980), 129-133.
- (8) Schlünder, E. U., Int. Chem. Eng., Vol.23 (1983), 589-599.
- (9) Inoue, T., Kawae, N. and Monde, M., Heat and Mass Transfer 33 (1998), 337-344.
- (10) Ibrahim and Klein, ASHRAE Trans., Symposia, 99 (1993), 1495-1502.
- (11) PROPATH グループ, 流体の熱物性値プログラム・パッケージ PROPATH V. 11.1 (1999).
- (12) 西川兼康, 日本機械学会第53期総会講演会, 講演論文集, No.008-1 (2000), 115-116.