

## コーティングされたアルミ伝熱面におけるアンモニアおよび アンモニア/水のプール沸騰熱伝達

有馬博史<sup>\*1</sup>, 緒方大智<sup>\*1</sup>, 小山幸平<sup>\*1</sup>, 井上利明<sup>\*2</sup>

### Heat transfer in pool boiling of ammonia and ammonia/water on a coated aluminum surface

Hirofumi ARIMA<sup>\*1</sup>, Daichi OGATA<sup>\*1</sup>, Kohei KOYAMA<sup>\*1</sup>, Toshiaki INOUE<sup>\*2</sup>

<sup>\*1</sup> Institute of Ocean energy, Saga University

1-48, Hirao, Kubara-aza, Yamashiro-cho, Imari-shi, Saga, 849-4256, Japan

<sup>\*2</sup> Dept. of Mech. Eng., Kurume Inst. Tech., 2228 Kamitsu, Kurume-shi, Fukuoka 830-0052, Japan

#### Abstract

The ocean thermal energy conversion (OTEC) system is using temperature difference between surface and deep sea water and ammonia or ammonia /water binary mixture as a working fluid. The OTEC plant is also using a plate type heat exchanger (PHE) as an evaporator and a condenser, because the temperature difference is very small and the temperature of heat sources are very small. The material of heated surface of PHE for OTEC are generally titanium because it cannot be corroded with ammonia and sea water and be high strength on thin plate. On the other hand, it is disadvantage for the heat transfer of PHE what the thermal conductivity of it is smaller than aluminum and copper. Therefore, the author tried to use the aluminum alloy as an alternative material of PHE. The aluminum has high thermal conductivity, light weight and low cost against titanium. However, there are no data of corrosion resistance against ammonia. Then, the aluminum which two type special coated by PEEK resin and WIN KOTE film surfaces were proposed. In order to clarify the corrosion resistance and heat transfer performance, long time tolerance test under ammonia or ammonia/water mixture in pool nucleate boiling were performed. The experimental conditions were kept saturated pressure at 0.7 MPa and under surface heat flux about 100 kW/m<sup>2</sup>. The changes of heat transfer coefficient were measured continuously and heated surface conditions were observed. As a result of comparing of both coating surface conditions, heat transfer coefficient and the boiling curve between before and after 1 month and 2, 3 months test, it was found that the both conditions were not or slightly changed, except 3 months test. Then, it was confirmed that protection of the aluminum by both coatings are effective.

**Key Words** : Pool boiling, Ammonia, PEEK resin, WIN KOTE film, Aluminum

### 1. 緒 言

海洋温度差発電(OTEC)では、熱源として低温かつ小温度差の温冷海水を使用するため、熱交換器としてプレート式熱交換器(PHE)が使用される。また、伝熱面としてチタン製プレートが使われている(岡本他, 2010)。その理由として、海水や作動流体であるアンモニアに対する耐腐食性が高いことが挙げられる。一方、伝熱材料としてのチタンは熱伝導率が約 22W/mK とアルミや銅に比べ非常に低く、PHE の伝熱性能向上の妨げの一つとなっている。そこで、著者らは軽量かつ低価格な材料であるアルミニウムを伝熱面材料として使用することを提案した。しかし、アルミは海水(Panchal, et al., 1990)やアンモニアに対して腐食することから、本研究では特殊コーティングを行うことでこれを解決することを試みた。今回、特殊コーティングとして PEEK 樹脂と WIN KOTE 皮膜を用

\*原稿受付 2015年08月31日

佐賀大学海洋エネルギー研究センター (〒849-4256 伊万里市山代町久原字平尾 1-48)

E-mail: arima@ioes.saga-u.ac.jp

い, アンモニアおよびアンモニア/水混合媒体による腐食および伝熱性能に対する影響を検討するため, 最大 3 か月間の媒体への浸漬と伝熱面の連続加熱によるプール核沸騰下における熱伝達率の変化について観察を行った。

## 2. 記号

$h$	: 熱伝達率	[W/m <sup>2</sup> K]	$T$	: 温度	[°C]
$H$	: ブロック内の距離	[m]	$x$	: 熱電対間の距離	[m]
$k$	: 熱伝導率	[W/mK]		添字	
$P$	: 圧力	[Pa]	$sat$	: 飽和	
$q$	: 熱流束	[W/m <sup>2</sup> ]	$w$	: 伝熱面	
$r$	: 半径	[m]			

## 3. 実験

### 3.1 実験装置

図 1 に実験装置の概略図を示す。装置は圧力容器, 冷却水循環系, 窒素加圧系, 測定装置で構成される。圧力容器には, 液加熱用のヒーター200V-480W×2 本と冷却管, 温度及び圧力測定のセンサー用ポートが 5 本設置されている。液加熱用ヒーターは媒体液側の飽和温度を任意の温度に保つために使用される。冷却管は冷水装置に接続され, 冷却水を循環することで気相の飽和圧力を任意の圧力に調整する。冷却水流量についてはキーエンス製 FD-P20 (渦及び超音波式), また, 温度センサーとして直径 1mm の K 型シース熱電対および直径 3.5mm のサーミスター, 圧力センサーとして横河製 FP101-D (0~2MPaG)を使用した。また, これらの信号はデータロガーに集められ, 1 分間隔でサンプリングおよび記録を行った。図 2(a)に実験に用いたテストブロックの寸法を示す。なお, テストブロックはアルミ合金 A5052 製 (組成: Si: <0.25, Fe: <0.4, Cu: <0.1, Mn: <0.1, Mg: 2.2-2.8, Cr: 0.15-0.35, Zn: <0.1 wt%) で, 伝熱面の直径が 10mm, 高さが 4mm の円柱に円錐台および直径 30mm の円柱を重ねた形状である。ブロック下部には 100V-100W の板状のセラミックヒーター5 枚設置した。ブロック内部には, 伝熱面から 4 および 12mm の位置にシース熱電対用の穴を設けた。図 2 (b)~(d)に, 2 種類の PEEK 樹脂及び WIN KOTE 皮膜

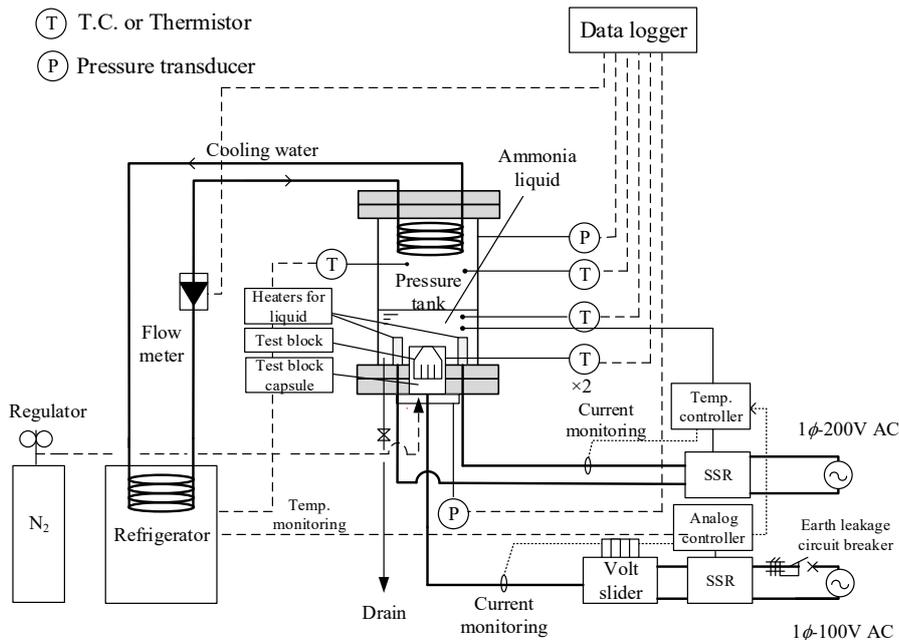


Fig. 1 Schematic of experimental apparatus.

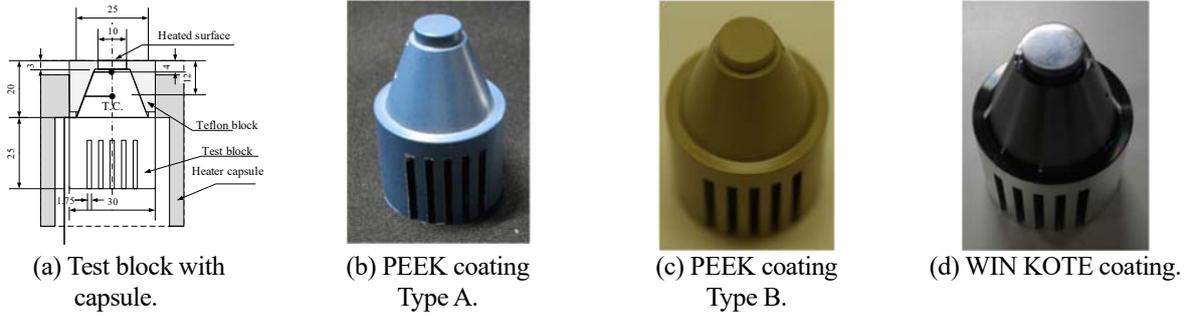


Fig. 2 Test block.

されたブロックの様子を示す。ここで、PEEK樹脂はPoly Ether Ether Ketone と呼ばれる酸およびアルカリに強い樹脂である。一方、WIN KOTEは炭化ケイ素を主成分とし、CVD法によって成膜されたもので、PEEK同様酸およびアルカリに強い性質を持つ。なお図2(b)(c)に示す2種類のPEEK樹脂、Type A, Bの色が異なるのは、コーティングの下地材の色の違いによるものである。それぞれのコーティング厚さは、PEEKが約 $20\mu\text{m}$ 、WIN KOTEが約 $5\mu\text{m}$ である。媒体であるアンモニア又はアンモニア/水混合媒体(90wt%- $\text{NH}_3$ )は、予め真空に引いた圧力容器に約2.5kg封入した。実験では、液保温用ヒーター及び冷却水にて任意の飽和温度・圧力に保ち、テストブロックを任意の表面熱流束で加熱した状態で3か月および2か月の連続運転を行った。連続実験の初期条件はPEEK Type Aでは熱流束 $90\text{ kW/m}^2$ 、飽和圧力 $0.65\text{ MPa}$  ( $T_{\text{sat}}=11.7^\circ\text{C}$ )、PEEK Type BおよびWIN KOTEは熱流束 $106\text{ kW/m}^2$ 、飽和圧力 $0.7\text{ MPa}$  ( $T_{\text{sat}}=13.8^\circ\text{C}$  ( $\text{NH}_3$ ),  $16.7^\circ\text{C}$  ( $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ , 90 wt%- $\text{NH}_3$ ))を与えた。また、連続運転中の沸騰熱伝達特性の変化の有無について比較を行うため、連続運転開始前、と1か月毎に熱流束 $7\sim 900\text{ kW/m}^2$ の条件で沸騰曲線の作成を行った。

### 3・2 表面熱流束および熱伝達率の導出

表面熱流束 $q$ は次の方法で求めた。まず、テストブロック内部の温度を2本の直径 $1\text{ mm}$ のシース型K型熱電対を用いて測定した。図3に示すようにこれらの熱電対の値を $T_2, T_3$ として式(1)を用いて熱流束の計算を行った。また、伝熱面表面温度 $T_w$ についても式(2)より求めた。なお、式(1), (2)の導出法については著者らの論文(有馬他, 2001)を参照されたい。

$$q = \frac{k}{H_3} \frac{r_3^2}{r_w^2} (T_3 - T_2) \left( \frac{H_2}{H_3 - H_2} \right) \quad (1)$$

$$T_w = T_3 - (T_3 - T_2) \left( \frac{H_3 - X_2}{X_2} \right) \left\{ \left( \frac{r_3}{r_w} \right)^2 \left( \frac{X_w - X_i}{H_3} \right) + \left( \frac{X_i}{H_3 - X_i} \right) \right\} \quad (2)$$

ここで、 $x, H$ は図3のそれぞれの座標系における各点までの距離、 $r$ は半径を示す。また、熱伝導率 $k$ には $25^\circ\text{C}$ におけるアルミ合金A5052の熱伝導率 $k=137\text{ W/mK}$ を与えた。

次に沸騰熱伝達率 $h$ は次式を用いて計算を行った。

$$h = \frac{q}{T_w - T_{\text{sat}}} \quad (3)$$

ここで $T_{\text{sat}}$ は容器内圧力を飽和圧力 $P_{\text{sat}}$ としてP-PROPATH (Propath group, 2002)を用いて計算で求めた。

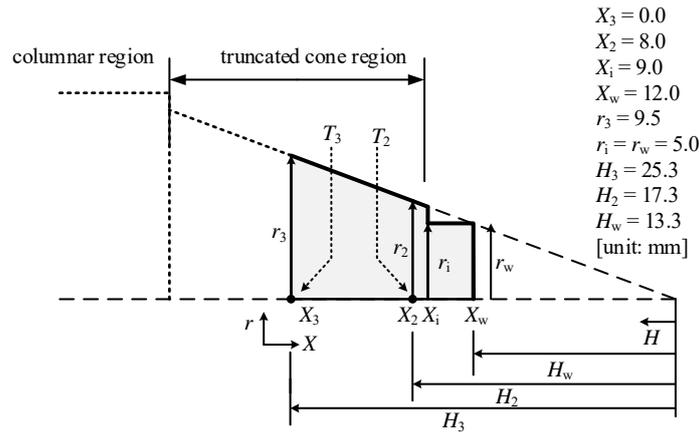


Fig. 3 A sketch diagram for deducing correlation of heat flux and surface temperature.

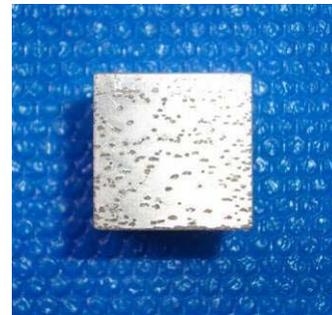
## 4. 結 果

### 4・1 アンモニアによる腐食の検証

アルミ合金(A5052)のアンモニアによる腐食の有無の確認のため, アルミ合金試料をアンモニア液に1か月間浸漬させ腐食の確認を行った. 実験では, アルミ合金ブロック(幅20 × 長さ20 × 高さ10 mm)をSUS304管(25A)にアンモニア液約300gと共に封入して, 1か月間静置した. 実験前と1か月後の状態についての比較を図3に示す. 図3より実験前は表面が平滑であったものの, 1か月後では明らかに表面が変質していることが確認できる. また, 浸漬後のアンモニア液には複数の金属粉が残留した. この金属粉は試料表面から分離したものと考えられる. そこで確認のため, 金属粉についてICP発光分析装置(島津製作所製 ICPS-7500)により成分分析を行った. その結果, アルミ合金A5052の成分であるAl, Mg, Crが検出された. よって, アンモニアがアルミ合金に対して腐食を起こすことが確認できた.



(a) Before test.

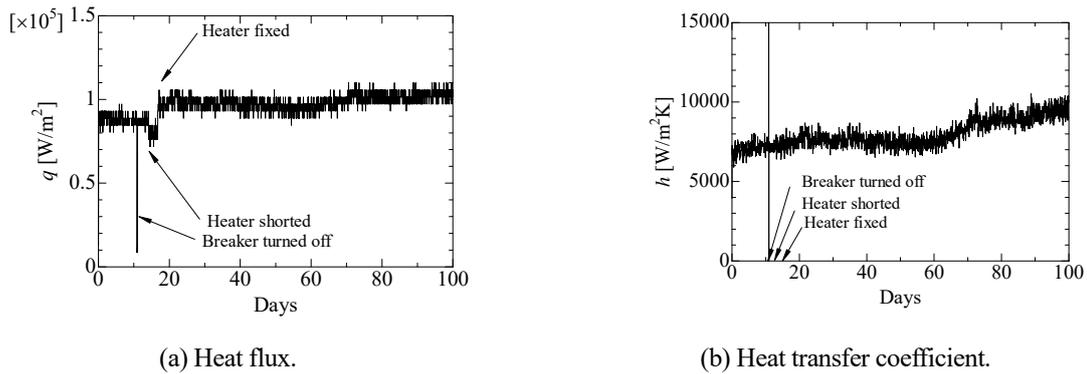


(b) After 1 month test.

Fig. 3 Comparison of aluminum alloy surface condition between before and after test.

### 4・2 3か月連続運転

PEEKコーティング Type A を用いて, アンモニア媒体における3か月の連続実験を行った. 図4(a), (b)に表面熱流束  $q$  および熱伝達率  $h$  の3か月の経時変化を示す. 図4(a)より16日目にスパイク状の変化が観察されているが, テストブロック用ヒーターの断線によるブレーカーの遮断によるものである. ヒーターの復旧後, ヒーター加熱量が初期値と等しくなるように調整を行ったが, 初期値より表面熱流束が  $10\text{kW/m}^2$  程度増加した. なお, その際の熱伝達率の上昇は  $1\text{kW/m}^2\text{K}$  程度であった. 表面熱流束はその後100日目までほぼ一定の状態続いたが, 熱伝達率については60日目頃から100日目の実験終了までにかけて増加が観察された. この時, 熱伝達率は40日目と100日目の比較で32%の増加が得られた. 飽和圧力, ヒーター加熱量ともに変化していないことから, 伝熱面状態の変化による過熱度の減少が考えられる.



(a) Heat flux.

(b) Heat transfer coefficient.

Fig. 4 Time variations of heat flux and heat transfer coefficient.

そこで、実験前後の伝熱面の状態について比較を行った。図 5(a), (b)に実験前後の伝熱面状態の写真を示す。図 5(a)に示すように実験前では平滑であった伝熱面が、図 5(b)の 100 日後では複数の突起が観察され明らかに異なっている。このことから 60 日目頃以降の熱伝達率の増加は、伝熱面が徐々に変化することで伝熱面粗さが増加してそれが核沸騰促進に繋がったものと考えられる。

次に、伝熱面の状態の変化の原因について検討を行った。図 6(a), (b)に図 5(b)のテストブロックを切断して得られた伝熱面の断面の拡大写真を示す。開始前では PEEK 樹脂は元々平滑に磨かれたアルミ合金の表面にほぼ均一な膜として接着していたが、図 6(a)では PEEK 樹脂が不規則な波状に変形して一部には破断も見られた。さらに図 6(b)の拡大写真では、母材と PEEK 樹脂との間の一部には顆粒状の金属が確認され、母材表面も一部抉られることで平滑が失われていることが観察された。

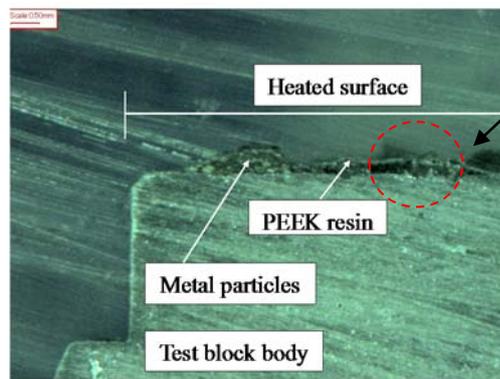


(a) Before test.

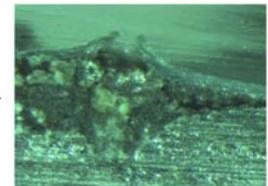


(b) After 100 days test.

Fig. 5 Photos of heated surface.



(a) Around heated surface.



(b) Enlarged image.

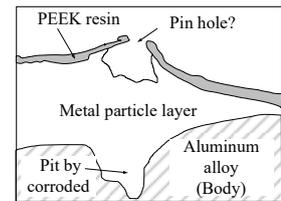


Fig. 6 Photos of cross-section of heated surface at after 100days test.

#### 4・3 1か月連続運転(再試験)

前節の実験では、コーティングの欠陥によるものと思われる腐食が観察されたため、比較のため改めて PEEK コーティング Type B のテストブロックを用いて 1 か月の連続運転を行った。1 か月後の伝熱面の観察結果を図 7 に示す。また、熱流束  $q$  および熱伝達率  $h$  の経時変化についても測定を行った。その結果を図 7 に示す。

図 7(a)に 1 か月後の伝熱面の様子より伝熱面は実験前と比較して、ほとんど変化がなかった。また図 7(b), (c) に熱流束および熱伝達率の経時変化を示す。1 か月の連続運転中、18, 23 日目にヒーターが停止したことにより熱流束および熱伝達率が 0 となったが、それ以外の結果より伝熱性能についても 1 か月間ではほぼ変化がないことが分かる。

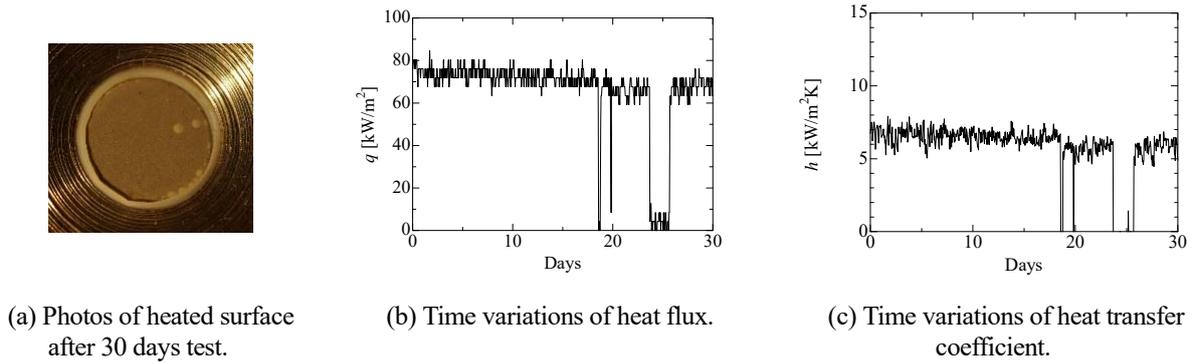


Fig. 7. Results of 30 days test.

#### 4・4 2か月連続運転(PEEK, WIN KOTE の比較)

PEEK コーティング Type B および WIN KOTE コーティングのテストブロックを用いて、2か月の連続運転を行った。この時、比較のため PEEK の媒体として 90wt% のアンモニア/水混合媒体、WIN KOTE については純アンモニアを媒体とした。図 8(a),(b) に熱流束  $q$  および熱伝達率  $h$  の 2 か月間の経時変化を示す。また、図 8(a) は PEEK 樹脂のアルミブロックをアンモニア/水混合媒体に浸漬した場合の結果、図 8(b) は WIN KOTE 皮膜アルミブロックをアンモニアに浸漬した場合の結果である。いずれの条件においても熱流束は 2 か月の間ほぼ一定で保たれている。図 8(a) の平均熱伝達率は 3.75 kW/m<sup>2</sup>K であった。一方、図 8(b) の平均熱伝達率は 19.3 kW/m<sup>2</sup>K であった。ところで、図 8(b) では 33 日目以降の約 20 日間、熱伝達率が徐々に増加していることが確認できる。この変動については、この期間冷却水の凍結が発生しており、飽和温度、圧力の調整に不備があったことによるものである。57 日目のその復旧により熱伝達率が戻っている。このことから図 8(b) のその期間を除外して考えると、WIN KOTE についても熱伝達率がほぼ一定であり、いずれの条件においても 2 か月間の浸漬による熱伝達への影響がないことがわかる。図 9(a),(b) に 2 か月連続運転における PEEK および WIN KOTE の伝熱面の状態変化について開始前と 2 か月後の比較を示す。図 9(a) より浸漬実験の前後において表面の一部(黒丸部分)において変色及び表皮の隆起が見られた。一方、図 9(b) では一部(黒丸部分)の表面に欠損が見られた。これらの変化について切断面による観察を行った。それぞれの切断面写真を図 10(a),(b) に示す。切断はいずれも変色部分及び欠損部分に沿って行った。図 10(a) の場合、黒丸で示した部分が表面が変色した部分であるが、PEEK 樹脂層およびアルミブロック母材に図 6(b) に見られるコーティングの剥離やアルミの腐食などの異常は観察されなかった。一方、図 10(b) の場合黒丸で示した部分が表面の欠損部分であるが、ここでは WIN KOTE 層が一部残留しつつ伝熱面が大きく抉られていることがわかる。なおこの欠損部分の状態は、4.1 節で示したアンモニアが直接アルミ合金と接触して腐食した場合の状態と同じであった。WIN KOTE 層の欠陥かコーティング厚みの不足によりアンモニアが直接接触したために腐食が進んだものと考えられる。

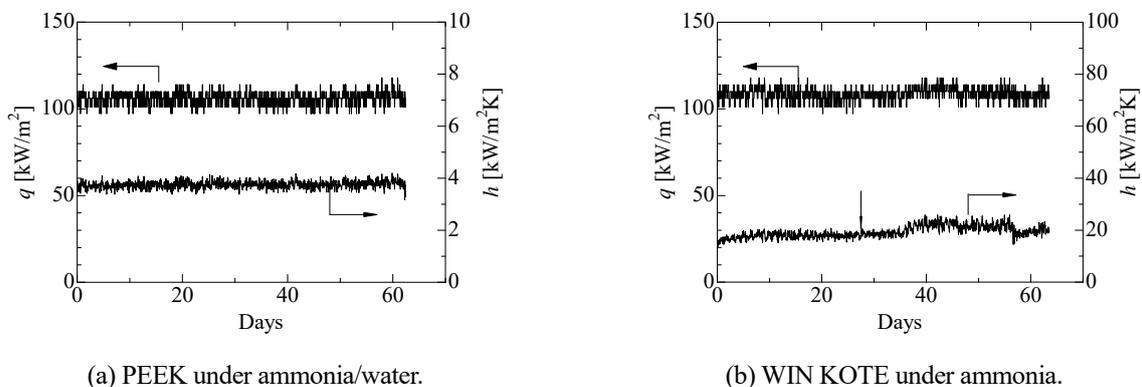


Fig. 8 Time variations of heat flux and heat transfer coefficient.

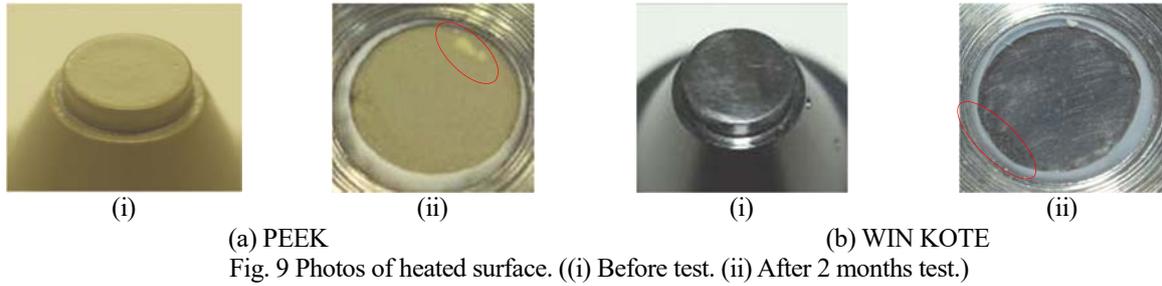


Fig. 9 Photos of heated surface. ((i) Before test. (ii) After 2 months test.)

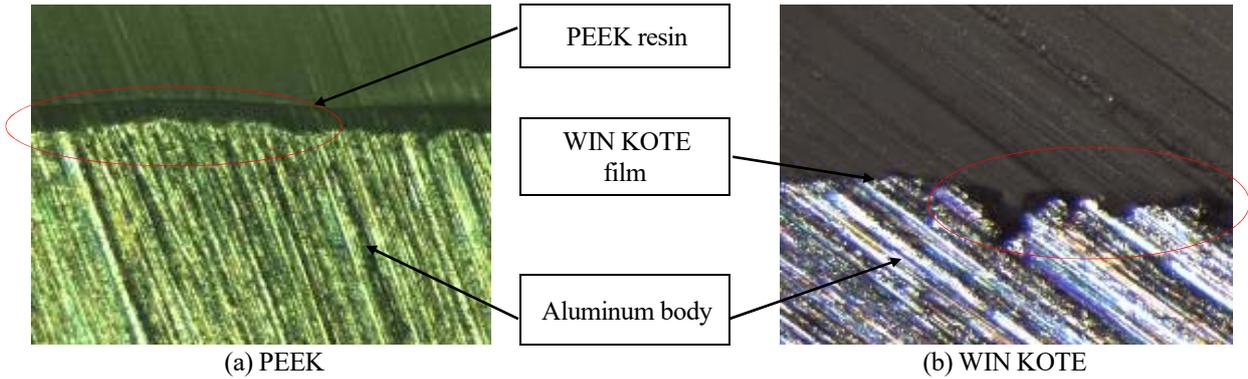


Fig. 10 Photo of cross-section of heated surface.

#### 4・4 沸騰曲線

図 11(a), (b)に 2 か月連続運転実験における, 運転開始前, 1 か月目, 2 か月目(運転終了時)の沸騰曲線を示す. 図 11(a)では実験前後の沸騰曲線の比較では,  $q = 100\text{kW/m}^2$  前後で過熱度の低下の増減の傾向が異なることが分かるがいずれも数 K の変化であるため, 熱流束条件による違いはないものと考ええる. また図 11(b)の  $q < 500\text{kW/m}^2$  において同様な傾向がみられる. 図 12 に運転開始前の PEEK 伝熱面におけるアンモニアとアンモニア/水の沸騰曲線の比較を示す. 図 12 よりアンモニア/水に対してアンモニアの方が過熱度が小さい. この傾向は著者らの銀製伝熱面によるアンモニアとアンモニア/水の比較 (有馬他, 2001) でも同様な傾向が見られた. 図 13 に運転開始前のアンモニアにおける PEEK および WIN KOTE 伝熱面の沸騰曲線の比較を示す. PEEK に対して WIN KOTE の方が過熱度が小さい. この違いはコーティングの表面粗さの違いにより, 沸騰促進に差が出たことによるものである.

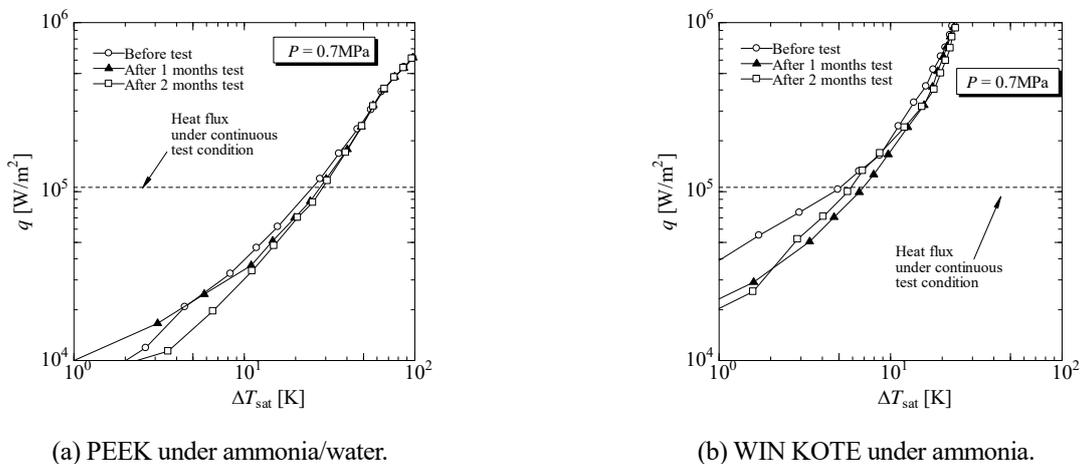


Fig. 11 Comparison of boiling curve between before and after 1 month and 2 months test with coating data.

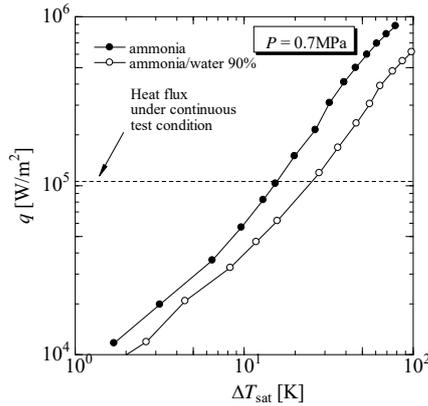


Fig. 12 Comparison of boiling curve between ammonia and ammonia/water on PEEK.

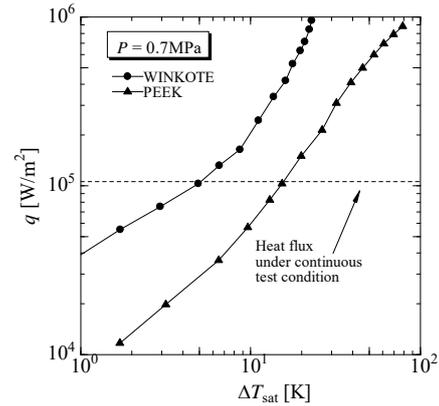


Fig. 13 Comparison of boiling curve between PEEK and WIN KOTE film under ammonia.

## 5. 結 言

PEEK 伝熱面において 3 か月間での実験では腐食が発生しかつ熱伝達の変化が観察されたが, 1 か月, 2 か月間の浸漬による腐食の確認では, 伝熱面状態及び熱伝達の変化について確認できなかった. 一方, WINKOTE 伝熱面においては表面の一部に欠損が見られ, コーティングが弱い部分で腐食が確認されたが, 熱伝達については変化が確認できなかった. また, 沸騰曲線による各経過時間の違いによる比較では両コーティング条件共に熱伝達の違いがほとんど見られなかった. 以上の結果より, 2 か月のアンモニアおよびアンモニア/水への浸漬ではコーティングおよび伝熱性能に大きな変化はないことが分かった.

## 文 献

Arima, H., Monde, M., Mitsutake, Y., "Heat Transfer in Pool Boiling of Ammonia-Water Mixture", Transactions of JSME, B, Vol. 67, No. 663 (2001), pp. 2768-2775.

Okamoto, A., Arima, H., Ikegami Y., "Boiling Heat Transfer Enhancement for Ammonia Using Micro-Grooved Surface on Titanium Plate Evaporator", Kobe Steel Engineering Reports, Vol. 60, No. 2, (2010), pp. 60-65 (in Japanese).

Panchal, C.B., Stevens, H., Genens, L., Thomas, A., Clark, C., Sasscer, D., Yaggee, F., Darby, J., Larsen-Basse, J., Liebert, B., Berger, L., Bhargava, A., and Lee, B., "OTEC biofouling and corrosion study at the Natural Energy Laboratory of Hawaii, 1983--1987", Argonne National Laboratory Report, ANL/ESD-10, Oct. 1990 (1990).

Propath Group, PROPATH, from <http://www2.mech.nagasaki-u.ac.jp/propath/p-propath.html>, (Aug. 2002).