アンモニア蒸気吸収過程における物質拡散* (NH₃-H₂O の二成分系と LiBr を溶解させた三成分系との比較)

柏木孝夫*¹, 岡島次郎*²

Mass Diffusion in the Process of Ammonia Vapor Absorption (Comparison between NH₃/H₂O Binary System and NH₃/H₂O-LiBr Ternary System)

Takao KASHIWAGI and Jiro OKAJIMA

This paper is concerned with the mass diffusion in the processes of NH₃ vapor absorption into the pure water and the aqueous solution of LiBr with 60 % by mass. A holographic interferometer was employed to observe the sequence of the absorption phenomena and also to measure the unsteady concentration distributions in this absorption process. The results are compared with the theoretical ones, and it is determined that the mass diffusivities are $3\text{--}4.5 \times 10^{-9} (\text{m}^2/\text{s})$ for a binary system in the NH₃ concentration range of 35-70 % by mass and $0.7\text{--}1.5 \times 10^{-9} (\text{m}^2/\text{s})$ for a ternary one in the NH₃ concentration range of 55-80 % by mass. As seen in these results, since the mass diffusivity of the ternary system decreases considerably compared with the binary one, it is clear that the enhancement of mass transport is highly essential to increase the performance of the ternary absorption heat pump system.

Key Words: Mass Diffusivity, Ammonia Vapor Absorption, NH₃/H₂O Binary System, NH₃/H₂O-LiBr Ternary System, Absorption-Type Heat Pump

1. 緒言

アンモニアを冷媒に使用した吸収式冷凍機・ヒートポンプの冷媒-吸収剤において NH₃-H₂O 系(以後二成分系と略す)は古くから使われ、物性値なども広く知られている。しかし液体吸収剤の水は、アンモニア冷媒との沸点差が大気圧下で 133 K であるので、発生器より生じたアンモニア蒸気は純粋ではなく、かなりの水蒸気を含んでいる。そのため精留装置が必要となりこの精留過程で、冷媒であるアンモニア蒸気の濃度をあげないとサイクルの成績係数 COP の上昇は見込まれない。さらに高温化が難しく、かつ毒性や引火性など、安全上の規制を受ける欠点もある。

一方現在の主流である水冷媒の H₂O-LiBr 系は固体吸収剤の利点を有し、精留過程を省略できることや安全性の点で優れているが、比較的昇温幅が小さく、ある条件下における固体吸収剤の結晶化、水冷媒における寒冷地での凍結などの欠点があることは周知のとおりである。

この両者の改善を求める動きは強く、最近、吸収溶

液に LiBr を溶解させた NH₃-H₂O-LiBr 系(以後三成分系と略す)が欧米を中心に注目を集めている⁽¹⁾⁽²⁾。図 1 に示したこの系の気液平衡線図⁽¹⁾(Dühring 線図)から明らかなように、等温、等アンモニア濃度の場合、二成分系と比較して、三成分系では蒸気圧を大きく低下できるため、相対的に高い温度で発生器を操作できる可能性があることに加え、沸点上昇の増大にともない、精留装置を縮小でき、そのエネルギー消費の減少が期待できる。また寒冷地向けのヒートポンプとしても極めて有効なものとなる。

従来の H₂O-LiBr 系では吸収器内での物質移動がサイクルの律速段階となることが物質拡散係数の推定実験⁽³⁾やシミュレーション⁽⁴⁾より明らかにされている。これらの結果を踏まえると三成分系では吸収溶液に LiBr を溶解することによって吸収器内の物質移動が低下する可能性がある。またアンモニア系の吸収器内の物質移動の詳細も明らかにされていない。

そこで本研究では二成分系、三成分系についてアンモニア蒸気が静止溶液表面で吸収され一次元的に拡散する過程を取り上げ、光学的手法であるホログラフィ-実時間干渉法を用い、干渉しまによる濃度場の可視化から物質拡散係数を求め、両者の比較を行った。

* 昭和 62 年 5 月 27 日 第 24 回日本伝熱シンポジウムにおいて講演、原稿受付 昭和 62 年 7 月 20 日。

*¹ 正員、東京農工大学工学部(〒184 小金井市中町 2-24-16)。

*² 学生員、東京農工大学大学院。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置の概略 実験装置は、蒸気吸収装置と光学系のホログラフィー実時間干渉計から構成される。冷媒にはアンモニア、吸収溶液は、二成分系においては $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 溶液、三成分系においては $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-LiBr}$ 溶液（ここで H_2O に対する LiBr 濃度は常に 60 mass % である）を使用した。

図 2 に試験部詳細図を示す。試験部はステンレス鋼からなり、縦 0.1 m 、横 $30 \times 10^{-3}\text{ m}$ 、幅 $8 \times 10^{-3}\text{ m}$ の容器で、内容量は $18 \times 10^{-6}\text{ m}^3 (18\text{ cm}^3)$ である。両側には光学的可視化ができるようにテフロンシールを介して平板ガラスが取り付けられており、この中に吸収溶液を満たす。内部圧力は半導体圧力ゲージで測定され、1 MPa (10 atm) まで耐圧設計になっている。側面には温度測定用のシース熱電対が深さ方向に取付けられており、図 2 に見られるように熱電対の周りをテフロン球でつぶすことにより、内部の気密性を保ち、アンモニア蒸気などの漏れを防ぐ構造になっている。試験部を光学系に設置して、アンモニア蒸気吸収過程を観察する。ホログラフィー実時間干渉計の光学系詳細については文献 (3) を参照されたい。

図 3 に実験吸収装置概略図を示す。冷媒のアンモニア蒸気には液体アンモニアボンベから発生する純粋な蒸気を使用し、そのボンベは試験部にステンレス管でニードルバルブ、減圧弁を介して取付けられる。試験部は恒温槽内に置かれ、この恒温槽には光学的可視化ができるように両側にガラス窓が取付けられている。また吸収溶液製造用の容器も恒温槽内に置かれ図 3 のように配管される。

2.2 実験方法 吸収溶液を恒温槽内の容器内に所定の初期濃度 C_0 になるように作成する。濃度の検定には図 1 の気液平衡線図を利用する。初期濃度の C_0

ならびに吸収実験中における溶液表面濃度 C_s は各々を $\text{NH}_3\text{ mass \%}$ で表し、 LiBr を含まない質量比、すなわち $\text{NH}_3\text{ mass \%} = \text{NH}_3\text{ mass} / (\text{NH}_3\text{ mass} + \text{H}_2\text{O mass}) \times 100$ で定義する。また LiBr の H_2O に対する濃度は常に 60 mass % と一定にして実験を行う。物質拡散の濃度依存性を把握するために、吸収溶液の初期濃度 C_0 は、アンモニア濃度で 5 mass % 刻みに変化させ、二成分系では 35~70 $\text{NH}_3\text{ mass \%}$ 、三成分系では 55~80 $\text{NH}_3\text{ mass \%}$ の範囲内で作成した。実験は各々の初期濃度 C_0 に対して以下の方法で行われた。

(1) 空気などの不凝縮性ガスの影響を取り除くため、真空ポンプにより試験部および配管内を十分に脱気する。

(2) あらかじめ恒温槽内で所定の初期濃度 C_0 に作られた吸収溶液（二成分系： $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 溶液、三成分系： $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-LiBr}$ 溶液）と同じ飽和圧力で試験部内部にアンモニア蒸気を満たし、ニードルバルブを閉めたのち吸収溶液を注入する。

(3) 濃度 C_0 の吸収溶液よりも約 5 mass % NH_3 濃度 C_s が高い状態に相当する飽和圧力になるように減圧弁を設定したのち、ニードルバルブを開け吸収を開始する。吸収実験中にニードルバルブで常に一定圧力に調整する。このため、吸収溶液の表面飽和濃度 C_s

図 2 試験部詳細図

図 3 実験装置概略図

図 1 二成分系、三成分系の気液平衡線図(Dühring 線図)⁽¹⁾

は吸収実験中に常に一定温度に保たれることになる。また、恒温槽内の温度も実験中 297 ± 0.2 K に一定に保たれる。当然アンモニア蒸気吸収にともない、放出潜熱などによる温度変化が生じるが、恒温槽の熱容量は試験部に比べ十分大きいことに加え、吸収・物質拡散現象が熱の拡散に比べ著しく遅いため、溶液内は近似的に等温下における物質拡散と考えて差し支えない。吸収開始後の温度分布ならびにアンモニア蒸気相中の圧力のデータは記録式多点測定装置により記録され、同時に物質移動層に相当する干渉じまの移動もカメラで撮影される。

3. 屈折率の濃度依存性

干渉計測では等屈折率線を干渉じまとして可視化できるが、一般に屈折率は密度の関数として表され、密度は濃度、圧力、温度により変化する。そのため本研究において温度、圧力が一定であるとすれば、観測される干渉じまは等濃度線に相当する。二成分系、三成分系に対して屈折率のアンモニア濃度依存性についての知見が得られていれば、非接触で濃度の時間変化を定量的に測定できることになる。純粋な液体アンモニアと水の屈折率の差は温度 297 K において 0.016⁽⁵⁾ であり、両者に著しい差がないため、特に二成分系における屈折率のアンモニア濃度依存性は複雑な挙動を示す可能性がある。そこで、まず分子屈折 R (molar refractivity)⁽⁵⁾⁽⁶⁾ の概念を導入し、二成分系の場合に対してアンモニア濃度と屈折率の関係を把握することにした。周知のように 2 種類の媒体 a, b が混合している場合の分子屈折 R は、各々の分子屈折を R_a, R_b とし、単位体積中に含まれる a, b の分子の数を K_a, K_b 個とすると、分子間の相互作用が小さいという条件のもとに次式で示される。

$$R = (K_a R_a + K_b R_b) / (K_a + K_b) \quad \cdots \cdots (1)$$

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} \quad \cdots \cdots (2)$$

図 4 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系の屈折率 at 297 K

ここで n : 屈折率, M : 平均分子量, ρ : 密度

計算に使用した NH_3 (添字 a), H_2O (添字 b) の分子屈折は $R_a = 5.54$, $R_b = 3.71$ であり⁽⁵⁾, 密度 ρ には文献(7)による値を使用した。上式は混合気体の場合に高精度で成り立つが、混合液の場合にも多少精度は落ちるもののほぼ成り立つことが知られている。図 4 に 297 K に対して得られた計算結果を実線で示す。参考のため、屈折率の温度依存性は小さく ± 1 K の温度変化に対して屈折率変化は最大 ± 0.001 の範囲であることを付記しておく。この計算結果から、 NH_3 水溶液では約 50 mass % で屈折率が極大となり、50 mass % 付近における干渉計測には十分な注意が必要であることを示唆している。

そこで本計算結果の妥当性を実証するために屈折率の実測を行った。特に、アンモニアが高濃度の場合には、高い飽和圧力になるため、通常のアッペ屈折計では測定不可能となる。そこで 25~70 NH_3 mass % の範囲では後述する吸収拡散実験より得られた干渉じまの解析により屈折率を決定し、アッペ屈折計による測定は 0~25 NH_3 mass % の範囲にとどめた。図 4 に示したように、これらの実験点は計算結果と定性的に非常によく一致し、かつ数値的にも最大 0.25 % 以内の精度で一致している。50 mass % 付近において干渉じま感度が減少するようすを可視化するため、図 5 には $C_s = 60$ mass %, $C_0 = 40$ mass % の場合の吸収拡散実験の干渉じま写真を示す。図 4 より NH_3 濃度 50 mass % 付近で相対的に広い間隔の干渉じまが観察され、図 4 の結果の妥当性を実証している。

$\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ の二成分系においては、非電解質混合液として取扱えるため式(1)が適用でき、図 4 で濃度が決定できる。しかし三成分系では LiBr が溶液内でイオン化しているため、混合気体や混合液に対して成り立つといわれている式(1)を適用できる根拠は薄い。

図 5 干渉じま写真($\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系: $C_s = 60$ mass %, $C_0 = 40$ mass %)

三成分系のアンモニア拡散では LiBr が水に対して 60 mass % で溶解している LiBr 水溶液中へアンモニア蒸気が吸収されることにより NH_3 の濃度分布が形成され、かつ三成分溶液全体量に対する LiBr 濃度分布も一義的に定まる。たとえば、 H_2O における NH_3 濃度が深さ方向に $C_s=60$ から $C_0=55$ mass % まで 5 mass % 変化することにより、三成分系溶液全体量に対する LiBr 濃度は 2.8 mass % の変化になる。すでに述べたように液体状の NH_3 と H_2O では屈折率に大きな差がないため、三成分系溶液を二成分系 LiBr 水溶液と仮定して、著者の 1 人がすでに測定した LiBr 水溶液における屈折率の実験式⁽³⁾により 2.8 mass % に相当する屈折率変化を求めると約 0.01 となる。一方図 4 に示したように $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ の二成分系に対して NH_3 濃度が 5 mass % 変化しても屈折率は本実験の範囲内で平均 0.002 以内の変化しかない。このことから三成分系では LiBr の溶解が屈折率変化を支配しており、かつ LiBr 水溶液の屈折率が LiBr の濃度に対してほぼ一次式で表せることから、本研究では屈折率が溶液全体量の LiBr 濃度に対して一次式で近似できるものとして干渉じま 1 本当たりの LiBr 濃度変化を求めることにより NH_3 濃度を算出した。

4. 実験結果

ホログラフィー実時間干渉法より得られた吸収溶液内の干渉じま写真の代表例として、二成分系、三成分系 ($C_0=60$ mass %, $C_s=65$ mass %) の場合を図 6, 7 に示す。各写真の t は、吸収開始からの経過時間である。図 6, 7 (a)~(e) に見られるように、時間の経過とともに干渉じまが平行に、かつ乱れることなく移動しているようすが明りょうに示されている。また溶液表面近傍にも対流や界面かく乱などは認められない。このことからアンモニア蒸気の吸収が一次的に拡散していることが明らかにされている。図 6, 7 には熱電対により測定された温度分布も示され、試験部の中の温度変化が吸収開始より 600 s 以降は ± 0.1 K 以内とほぼ一定となり、また圧力も一定に保たれている。このことから、ガラス板の熱膨張による影響も無視でき、得られた干渉じまは溶液内、物質拡散層中の等濃度線に相当するものと考えられる。ここで二成分系、

図 6 干渉じま写真 ($\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系: $C_s=65$ mass %, $C_0=60$ mass %)

図 7 干渉じま写真 ($\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-LiBr}$ 系: $C_s=65$ mass %, $C_0=60$ mass %)

図 8 濃度分布

図 9 理論値と実験値の比較

三成分系 ($C_0=60$ mass, $C_s=65$ mass%) の場合の干渉じま 1 本当たりの濃度変化を計算すると、それぞれ 0.19, 0.07 mass % となり、得られた干渉じまの解析によって高精度な溶液内濃度分布が得られる。

図 8 に干渉じまの解析より得られた代表的な濃度分布 ($C_0=60$ mass%, $C_s=65$ mass%) を示す。二成分系と比較して三成分系は明らかに物質拡散速度が低下していることがわかる。他の濃度域 (55~70 mass%) でも同様の傾向が得られる。

5. 二成分系と三成分系の物質拡散係数

図 8 から実験値が溶液深さ方向に対してほぼ誤差関数的に変化しており物質の移動が物質拡散により支配されていることを明らかにしている。この現象は表面濃度を一定とした半無限溶液内の一方向非定常拡散と考えられる。本実験では吸収量が微小なため吸収アンモニア蒸気による溶液表面の上昇は無視し、半無限体内を深さ方向一次元的に拡散するモデルを考えて 4 章の実験結果の再整理を行う。このモデルにおける理論解は、一次元非定常物質拡散方程式を解くことによって得られ、式 (3) のように表せる。

$$\Delta C = \Delta C_s \operatorname{erfc}\left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$(\Delta C = C - C_0, \Delta C_s = C_s - C_0) \cdots \cdots (3)$$

ここで、 C : 濃度, X : 深さ, D : 物質拡散係数, t : 時間

図 9 は $X/\sqrt{t}$ なる変数により再整理した実験点と物質拡散係数をパラメータに導入して式 (3) から計算された値 (実線) の双方を示したものである。両者の比較から物質拡散係数が決定されることになる。このように決定された物質拡散係数を種々の濃度に対して示したものが図 10 である。図 10 には参考のために水、アンモニアの自己拡散係数、ならびに H_2O - LiBr 系の拡散係数⁽³⁾も同時に示されている。図 10 より三成分系の物質拡散係数は二成分系に比べ著しく低下しアンモニア濃度 55~70 mass % の範囲では約 1/4 の値にまで減少することが明らかにされている。

一般に物質拡散係数は温度や粘性と密接な関係があるが、微視的に見れば分子間力と関係があると考えられる。ここで三成分系の拡散が低下する理由について微視的な観点からの一考察を試みる。

アンモニアは水によく溶解するが、多くの塩に液体アンモニアはほとんど溶けない。これはアンモニア分子が陰イオンに配位しにくいためである⁽⁸⁾。すなわち LiBr は、ほとんどアンモニアには溶解しないことが考えられる。一方 LiBr は水の中でイオン化し、 Li^+ は

図 10 物質拡散係数

イオン径が小さいため非常に強く水和する。このことから LiBr と水との間では、水分子の大部分が Li^+ , Br^- のイオンと水和しているため、これらのイオンを中心に数個の水分子が集まった構造になる。そのため自由な水分子が減少し、吸収により溶液中に突入してきたアンモニア分子は各々のイオンの存在により相対的に大きくなった分子群を回り込んで拡散するため、二成分系に比べ物質拡散を著しく低下させるものと考えられる。

緒言で述べたように三成分系では蒸気圧を低下させるなど多くの利点はあるが、吸収器内の拡散の観点から検討すると、吸収溶液への LiBr の溶解が著しく拡散を低下させていることを見逃してはならない。そのためアンモニア系冷媒の三成分系吸収式ヒートポンプの実現には吸収器内の物質移動をかくはんなどによる強制的に促進する技術または界面活性剤の添加によるマランゴニ効果⁽⁹⁾などを用いて積極的な促進技術の導入が必要不可欠であると考えられる。

6. 結 言

アンモニア蒸気吸収過程の現象を解明するために、本研究では従来の二成分系、ならびに最近注目を集めている三成分系におけるアンモニア蒸気の吸収実験を行い、溶液内の物質拡散の挙動を光学的手法で可視化し、以下の知見を得た。

(1) アンモニア水溶液の屈折率を広い濃度範囲で実験的、かつ理論的に求め、 NH_3 濃度が 50 mass % 付近で極大値になることを示した。

(2) 二成分系 (NH_3 - H_2O)、三成分系 (NH_3 - H_2O - LiBr) 溶液へのアンモニア蒸気吸収過程をホログラフィー実時間干渉法により実験的に観察し、物質拡散係数が二成分系 (35~70 NH_3 mass %) では $D=3\sim 4.5$

$\times 10^{-9}[\text{m}^2/\text{s}]$, 三成分系(55~80 NH_3 mass%) では $D = 0.7 \sim 1.5 \times 10^{-9}[\text{m}^2/\text{s}]$ となり LiBr の溶解が物質拡散を著しく低下させることを明らかにした。

これらの結果からアンモニア系の高性能吸収式ヒートポンプを開発するうえで積極的に吸収を促進させる技術を開発することが非常に重要であることを強調する。

本研究の一部は昭和 62 年度文部省科学研究費補助金(重点領域研究 太陽エネルギーの資源化に関する研究, 代表者九州大学 藤井哲教授)により成されたものでありここに記して謝意を表する。

文 献

- (1) McLinden, M. and Radermacher, R., *ASHRAE Tech. Data Bull.* 1, 4, 52-60 (1985).
- (2) 一色, 冷凍, 60-697 (昭 60), 1118.
- (3) 柏木・ほか 2 名, 冷論, 1-1 (昭 59), 89.
- (4) 柏木・ほか 3 名, 機論, 52-474 (昭 61), 795.
- (5) CONDON, E. U., *Handbook of Physics*, 2nd ed. 6-113 (1967).
- (6) 柏木, 流れの可視化 7-24 (昭 62), 1.
- (7) 高田, 吸収冷凍機, (昭 57), 22, 日本冷凍協会.
- (8) 大瀧, 溶液化学, (昭 60), 48, 裳華房.
- (9) 柏木・ほか 2 名, 機論, 51-463 (昭 60), 1002.