アンモニア蒸気吸収過程における物質拡散* (第3報, NaSCN および LiSCN のアンモニア溶液における 気液平衡線図と物質拡散)

柏木 孝夫*¹, 浅輪 泰久*², 山中 伸一*³

Mass Diffusion in the Process of Ammonia Vapor Absorption (3rd Report, Vapor-Liquid Equilibrium Diagram of Ammonia Solution of NaSCN and

LiSCN, and Mass Diffusion in the Process of Ammonia Vapor Absorption)

Takao KASHIWAGI, Yasuhisa ASAWA and Shinichi YAMANAKA

In this study precise measurements of P-T-C curves for the NaSCN-NH₃ and LiSCN-NH₃ solutions were made, and the characteristics of static ammonia vapor absorption into those solutions were clarified. As a result it was observed that the NH₃/LiSCN system shows low vapor pressure, so that the characteristics of vapor absorption are superior, compared with the NH₃/NaSCN system. On the other hand, the mass diffusion coefficient in the process of ammonia vapor absorption into a NaSCN-NH₃ solution is much higher than in the case of LiSCN-NH₃. Furthermore, the experimentally observed behavior is explained in terms of molecular theory, based on Li⁺ and Na⁺ ionic behavior. This study proved highly useful for developing chemical energy systems for temperature boosting and also ammonia absorption heat pumps applicable in a wide temperature range.

Key Words: Working Medium, Thermophysical Property, Absorption Refrigeration, Vapor-Liquid Equilibrium Diagram, Ammonia Vapor Absorption, Mass Diffusion, NH₃/NaSCN System, NH₃/LiSCN System, Molecular Theory

1. 緒 言

CFC が世界的に問題となっている現在, 水やアンモニアを冷媒とした吸収ヒートポンプが大きな注目を集めているが, 欧米諸国では低沸点を有するアンモニアを用いた系が熱力学的特性および流動特性の点で優位であるため現在でも主流となっている。周知のように, この系では吸収剤として水を用いた NH₃/H₂O 系が多いが, アンモニアと水との沸点差は大気圧下で 133K しかないため精留過程が必要となり, この過程における熱損失が成績係数を低下させることは一般に良く知られている。これを改良するために非揮発性物質である LiBr を加えた NH₃/H₂O-LiBr 系が有望視されていることから, この系での物質拡散係数および界面活性剤添加によるマランゴニ効果を利用した吸収促進に関する報告を前報⁽¹⁾⁽²⁾までに行った。一方, アンモニアとの溶解度が優れた固体アルカリ塩の NaSCN (チオシアン酸ナトリウム) および LiSCN (チオシアン酸ナトリウム) を吸収剤に用いた系は, LiBr を溶解

させた場合のように顕著な蒸気圧低下は見込まれないが, 低温駆動が可能となえ, 物質拡散係数に関しても NH₃/H₂O-LiBr 系のように著しく低下することはない。さらに, 固体吸収剤の長所を生かし精留過程を排除することが可能であるなど多くの優れた点を有している。本来望ましい吸収剤の性質としては, 大きな蒸気圧の低下を可能とするだけでなく物質拡散係数も良好であることがあげられる。そこで本研究ではアンモニア系吸収ヒートポンプの高効率化に向け, NH₃/NaSCN 系(以下 Na 系)および NH₃/LiSCN 系(以下 Li 系)において実用的に有効と思われる濃度範囲内で気液平衡線図を作成するとともに工学的手法であるホログラフィー実時間干渉法により物質拡散係数の測定を行った。これらのうち Na 系については, 昇温形ケミカルヒートポンプの高性能吸収器開発という観点から, 高温高压下での状態においても気液平衡データの測定を行った。また物質拡散係数の温度依存性についても検討を行った。以上の結果から吸収溶液中に存在する Li⁺ と Na⁺ のアルカリ金属イオンが, 冷媒の吸収, 拡散過程におよぼす影響明らかにすることにより, 熱流体力学的特性の優れた吸収剤を選択するための一指針を提示することを本研究の目的としている。

* 原稿受付 平成4年3月5日。

*¹ 正員, 東京農工大学工学部 (〒184 小金井市中町2-24-16)。

*² 東京ガス(株) (〒116 東京都荒川区南千住 3-28-1)。

*³ 学生員, 東京農工大学大学院。

2. 実験装置および方法

2・1 気液平衡実験 図1に気液平衡実験装置概略図を示す。実験装置は内容積 $75 \times 10^{-5} \text{m}^3$ のステンレス製反応セル、卓上形高温振とう器、PID 温度制御装置、真空ポンプ、測定機器として半導体圧力ゲージ、Cu-Co シース熱電対などから構成されている。反応セルは揮発性が低く引火点の高いシリコンオイルが満たされている恒温槽内に設置され電気ヒータにより温度一定に保たれる。アンモニアは市販品(純度 99.999wt %)を使用し、NaSCN, LiSCN (試薬 1 級) は、それぞれ十分乾燥させたのち使用した。本実験は恒温室内 ($293 \pm 1\text{K}$) で以下の手順で行われた。

(1) 反応セル内に所定のモル数の吸収剤を入れ、系内を真空ポンプで十分脱気した後、反応セルの重さを精密てんびんで測定し、アンモニアガスを注入する。

(2) 温度・圧力値が 1800s 一定値を記録後、飽和状態と判断し、バルブ A を閉じる。

(3) 恒温槽および配管の温度を上昇させ、各飽和温度に対する飽和圧力を随時測定する。

(4) 再び反応セルの重さを測定し、反応セルからバルブ A までのアンモニア蒸気について密度補正を行った後、吸収剤に対するアンモニアモル濃度 (NH_3 mol %) を算出する。

2・2 蒸気吸収実験 図2に蒸気吸収実験概略図を示す。実験装置は、蒸気吸収試験部と光学系のホログラフィー実時間干渉計からなり、試験部を光学系に設置しアンモニア蒸気吸収過程を観察する。試験部側面には深さ方向に Cu-Co シース熱電対が取付けてあり、内部には半導体圧力ゲージが取付けられている。また、試験部周囲には温度一定条件にするため熱媒体として水が満たされている。本実験は恒温室内 (293

図1 P-T-C 実験装置概略図

$\pm 1\text{K}$) で以下の手順で行われた。

(1) 真空ポンプにより試験部を十分に脱気した後、あらかじめ恒温槽内で所定の濃度に作られた吸収溶液と同じ蒸気圧で試験部内にアンモニア蒸気を満たし、吸収溶液を注入する。このときの吸収溶液の吸収剤に対するアンモニアモル濃度を C_0 とする。

(2) 吸収溶液よりも微少濃度が高い飽和圧力でアンモニア蒸気の吸収を開始させる。吸収実験中ニードルバルブで常に一定圧力に調整する。この飽和圧力での吸収剤に対するアンモニアモル濃度を C_s とする。

(3) 吸収開始直後から、温度・圧力データを記録式多点測定装置により記録すると同時に、干渉じまの移動をカメラで記録する。

3. 実験結果および考察

3・1 Na 系, Li 系気液平衡線図 図3に本実験で得られた Li 系の気液平衡線図と著者の一人⁽³⁾がすでに実験より求めた Na 系の気液平衡線図をアンモニアモル分率をパラメータにして示す。本実験の測定精度は半導体圧力ゲージの性能から $\pm 0.02\text{MPa}$ である。なお、Li 系においては検証のため Macriss⁽⁴⁾らによる気液平衡データも同時に示した。本実験値は Macrissらの結果と良く一致し、また Li 系はほぼ同濃度の Na 系に比べ、蒸気圧が低く吸収特性が良いことがわかる。一方曲線の傾きは Li 系のほうが大きく、Clapeyron-Clausius の関係より蒸発潜熱が高いことも明らかとなった。

3・2 高温高圧下における Na 系気液平衡線図

図4に、本実験で得られた高温高圧下における Na 系の気液平衡線図を示す。測定精度は 3・1 節と同様 $\pm 0.02\text{MPa}$ と考えられる。圧力の対数を取った値(縦軸: $\log P$)と温度の逆数を取った値(横軸: $1/T$) は、すべての温度領域において、必ずしも直線的な関

図2 蒸気吸収実験装置概略図

係ではない。このことは、Clapeyron-Clausius の関係が全領域においては適用できないことを示している。特に 350K 近傍でみられる非直線性は、実験中、低温下では無色・透明な液体が、温度上昇にともないこはく色に変色していく様子が認められたことから、アンモニア化合物の生成に起因するものと考えられる。また、 $C=0.750$ および 0.778 における高温下での非直線性は、結晶線⁽⁵⁾への接近によるものと考えられる。

3・3 Na 系における物質拡散係数とその温度依存

図 3 Na 系, Li 系における気液平衡線図

性 蒸気吸収実験は温度 $T=303, 327, 347\text{K}$ の三つの温度レベルについて行われた。それぞれの温度におけるアンモニアモル分率は $C_0=0.781, 0.787, 0.830$ であった。

図 5 (a), (b) に $C_0=0.781, C_s=0.791(303\text{K})$ と $C_0=0.787, C_s=0.801(327\text{K})$ において得られた干渉じま写真を示す。t はアンモニア蒸気吸収開始からの時間経過を表す。これらの干渉じま写真は時間の経過とともに水平かつ乱れることなく移動していることか

図 4 高温高圧下における Na 系気液平衡線図

図 5 干渉じま写真 (NH_3/NaSCN)

図 6 溶液内温度分布

図 7 干渉じま写真より得られた濃度分布 (NH_3/NaSCN)

ら、物質移動が一次元的に行われることが明らかにされている。

図6(a), (b)は熱電対によって測定された溶液内の温度分布であり、深さ方向のスケールは図5と一致させて示してある。基準状態の温度分布と比較し、各時間経過後の温度分布との差は1K以内であり、温度一定と仮定できる。したがって、干渉じまは基準状態からの密度変動を屈折率の変化として表すため、本実験における干渉じま写真は等濃度線を示すと考えられる。よって干渉じま1本当たりの密度変化を計算することにより、高精度な溶液内濃度分布が得られると共に深さ方向の平均物質拡散係数が求められる。

図7は干渉じま写真のしま次数から求められた、 $C_o=0.781$, $C_s=0.791$ における濃度分布であり、実験値が誤差関数的に変化していることから、物質移動が物質拡散により支配されていることがわかる。この減少は表面濃度を一定とした半無限溶液内の一方向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、半無限体内の深さ方向へ一次元的に拡散するモデルを考えて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(1)のように表せる。

$$\Delta C = \Delta C_s \operatorname{erfc}\left(\frac{X}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) \quad (1)$$

(ここで、 C : 濃度, X : 深さ, D : 物質拡散係数, t : 時間, $\Delta C = C - C_o$, $\Delta C_s = C_s - C_o$)

図8は $X/\sqrt{t}$ なる変数により再整理した実験点と、

図8 実験値と理論値の比較

物質拡散係数をパラメータに導入して式(1)から計算された値(実線)の双方を示したものである。両者を比較することにより、物質拡散係数は各温度に対してそれぞれ $D=(3.5 \pm 0.3) \times 10^{-9}$, $(5 \pm 0.5) \times 10^{-9}$, $(7 \pm 0.5) \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ の範囲内と決定される。

図9は本実験結果より得られた物質拡散係数の温度依存性を示したものである。温度の上昇とともに拡散係数が急激に増大する傾向が示されている。この傾向は昇温形ケミカルヒートポンプの高効率化に向け非常に有利な点であるといえる。

3.4 Na系とLi系における物質拡散係数の比較

本実験では、実用的な濃度範囲内 (NH_3 モル濃度 C_o : 0.775~0.822) におけるLi系の物質拡散係数を求め

図9 物質拡散係数の温度依存性 (NH_3/NaSCN)

図10 干渉じま写真の比較

た。図10にLi系の代表的な干渉じま写真について、すでに報告したNa系の場合と同一条件で比較して示す。物質拡散係数はNa系と同一の方法によって求めた。図11には、 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 系、 NH_3/NaSCN 系、 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}+\text{LiBr}$ 系、 $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ 系の拡散係数も比較のため同時に示す。ただし、図11は熱力学観点から横軸は溶媒(冷媒)のモル濃度で整理し、おのおのの系における冷媒の相互拡散係数を示したものである。また、図11中おのおのの系に対する実験点の下方の軸は実用的観点から溶媒(冷媒)の質量濃度を同時に付記してある。Li系の拡散係数は、 $D=1.6\sim 1.8\times 10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$ であり、Na系に比べると拡散係数が著しく低下していることが明らかにされている。

3.5 分子論的立場からの考察 水を溶媒とする強電解溶液のイオンと溶媒との相互作用(水和)は分子論的に周知であるが⁽⁶⁾、アンモニアを溶媒とするイオンとの相互作用は、これまで実用的に対象となる系も少なかったため未知の点が多く残されている。本研究ではアンモニアを溶媒とし、分子論的に扱いやすいNaSCN、LiSCNの双方に対する基礎データを得たため、水溶液に対する水和モデルをアンモニア溶液に適用し、得られた結果の妥当性の実証を試みる。

3.5.1 Li系の蒸気圧低下の説明 以上の知見のもとに、アンモニア溶液中での、 Li^+ 、 Na^+ の挙動を分子論的立場からの一考察⁽⁶⁾を試みる。固体吸収剤としてのLiSCNは潮解性があり水に良く溶解する。一方、アンモニアは水に比べ極性、電子対授受性がやや劣るが、水と物性が良く似ているために良く溶解する。また水の中では Li^+ 、 SCN^- は水和イオンとして分散するが同様にアンモニア中でもアンモニア和イオンとして存在している(図12)。一般に Li^+ のようなイオン半径の小さなイオンはアンモニア分子と相互作用が強

く、アンモニア分子の水素結合を破壊し強固かつ整然としたアンモニア分子層を形成する(構造形成領域といい以下A領域と呼ぶ)。A領域とバルク層のアンモニア分子(以下C領域と呼ぶ)の間に、 Li^+ との相互作用がA領域と比べて小さく無秩序に配列しているといわれている自由エネルギーの高い領域(構造破壊領域といい以下B領域と呼ぶ)が存在する。一方、結晶イオン半径の大きい SCN^- はアンモニア分子との相互作用が小さいためA領域は形成され難く、代わりにB領域が形成される。

Li^+ 、 Na^+ は共にA領域を形成しアンモニア和イオン(この半径をストークス半径と呼ぶ)として移動する。水の場合を参考にすると結晶イオン半径⁽⁷⁾(Li^+ : 76pm, Na^+ : 116pm)は、 Na^+ のほうが大きいにもかかわらずストークス半径(Li^+ : 240pm, Na^+ : 180pm)は、 Li^+ のほうが大きい。アンモニアでも同様の傾向が予想され、より多くのアンモニア分子が配列していることが考えられる。したがって Li^+ の強い相互作用により気液界面から飛び出すアンモニア分子の確率が低下し、蒸気圧が低下することになる。

3.5.2 Li系の拡散係数低下の説明 アイリングの拡散理論によれば、湖液、溶質を球形の分子と考え、より大きな分子の回りを小さな分子が回り込んでお互いに位置を交換し合い、拡散過程が行われている。また、アンモニア分子は絶えず隣接分子とかなりの速度で位置を交換し合いながら熱振動している。したがってアンモニア分子同士の交換速度が速い領域ほど粘性が小さく拡散がよいと考えられる。ゆえに Li^+ は Na^+ に比べアンモニア分子に対する相互作用が強いいため、AB領域間におけるアンモニア分子相互の交換速度は遅く、粘性の増大を引き起こすため拡散係数の低下と

図11 物質拡散係数の比較

図12 アンモニア溶液中におけるLiSCNのアンモニア和モデル

なる。

3・5・3 Na系の物質拡散係数の温度依存性の説明
 前述のようにアンモニア溶液中では、一般に Na^+ は周りにアンモニア分子が凝集したアンモニア和イオンとして存在すると考えられ、アンモニア分子はより大きなアンモニア和イオンを回り込んで拡散をしている。アンモニア分子が回り込むために必要なエネルギー(活性化エネルギー)は、温度の上昇とともに減少しアンモニア分子の回り込むための速度が速くなり、拡散が良くなると考えられる。

4. 結 言

アンモニア系吸収ヒートポンプの高効率化に向け、固体アルカリ塩である NaSCN および LiSCN を吸収剤に用いた NH_3/NaSCN 系、 NH_3/LiSCN 系に注目し、気液平衡データと物質拡散係数の測定を行い、分子論的立場から考察を試みた結果、以下の知見を得た。

(1) NH_3/LiSCN 系はほぼ同濃度の NH_3/NaSCN 系に比べ蒸気圧が低く吸収特性は良いが、物質拡散係数は著しく低下していることが明らかとなった。

(2) NH_3/NaSCN 系において、昇温形ケミカルヒートポンプの開発に向け、高温高圧における気液平

衡データを測定し、より幅広い範囲での適応に役立てた。

(3) NH_3/NaSCN 系では溶液の温度上昇にともない物質拡散係数がほぼ直線的に増加していることから、昇温形ケミカルヒートポンプの高効率化に非常に有利なことが明らかとなった。

(4) Li^+ は Na^+ に比べ結晶イオン半径が小さくアンモニア分子に対する相互作用が大きいため、熱力学的には飽和蒸気圧を下げ蒸発潜熱を増大させるなど吸収剤として有理な点がある反面、熱および物質伝達特性である物質拡散係数を低下させ物質移動を妨げる欠点を持つことが明らかにされた。

文 献

- (1) 柏木・ほか1名, 機論, 54-498, B(1988), 466.
- (2) 柏木・ほか3名, 機論, 58-556, B(1992), 3697.
- (3) Kashiwagi, T. ほか3名, *Proc. 17th. Int. Congr. Refrigerat*, Vien, (1987), 996.
- (4) Macriss, R. A. ほか2名, *J. Chem. Eng. Data*, 17-4 (1972), 444.
- (5) Blytas, G. ほか2名, *J. Am. Chem. Soc.*, 84-4 (1962), 1075.
- (6) 大瀧, 溶液化学, (1985), 126, 裳華房.
- (7) Shannon, R.D., *Acta Crystallogr.*, (1976), A 32, 751.