

アンモニア・水混合液へのアンモニア蒸気の吸収過程の解析

Analysis of Ammonia Vapor Absorption into Ammonia Water Mixtures

- Rate of Absorption Reaction -

Issa MAHMOUD^{*1}, Hatem MUSTAFA^{*1}, 石田賢治^{*2}, 門出政則^{*2}

Issa MAHMOUD, Hatem MUSTAFA, Kenji ISHIDA, and Masanori MONDE

Abstract

Ammonia vapor absorption has been investigated experimentally by allowing superheated ammonia vapor to flow into a test cell to be absorbed into stagnant pool of ammonia water mixtures of different ammonia initial mass fraction C_i . Mass absorption rate has been estimated by two ways where the first one is the Ibrahim and Klein actual state equation, and the second one is the interface heat flux that has been estimated by inverse heat conduction solution. Absorption reaction rates for the different cases of C_i have been obtained through the change of ammonia vapor composition during absorption. The reaction rates show a great affinity between ammonia and water to react chemically. They also show strong dependency upon C_i in that the reaction rate decreases dramatically with increasing C_i . Absorption process has been visualized by Mach-Zehnder interferometer and the obtained fringes have been analyzed to get the concentration distribution together with that obtained by theoretical solution in which ammonia concentration at the interface changes with time. The obtained optical images allowed us to distinguish between two layers with different speeds of fringes propagation. The layer with slow propagation of fringes reflects pure mass diffusion with negligible heat effect especially after long time from starting the absorption, while the layer with fast propagation of fringes reflects a thermal controlled diffusion.

Key Words: *Vapor Absorption, Ammonia Water Mixture, Rate of Reaction, Mass Diffusion Coefficient, Interference Fringes*

主 要 記 号

a_j	: 式(11)の係数
b_j	: 式(17)の係数
C	: アンモニア質量割合
Com	: 蒸気の成分質量
D	: 質量拡散係数
fr	: 干渉縞
L	: 形状寸法
m	: アンモニア質量
$\tilde{N}$	: アンモニアの分子量
n	: 屈折率
OPD	: 光路差
P	: 圧力
Q	: 熱
q	: 熱流束
RAR	: 吸収反応率
S	: 界面面積
T	: 温度
t	: 時間
V	: バルク蒸気の全体積
v	: 蒸気の比容積
z	: 深さ
Γ	: ガンマ関数
λ	: 波長

*2 佐賀大学理工学部機械システム工学科
添え字

abs	: 吸収
f	: 最終状態
g	: ガラス
i	: 初期状態
int	: 界面
L	: 液体
ref	: 基準
V	: 蒸気

1. はじめに

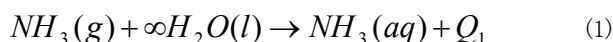
アンモニア・水混合液へのアンモニア蒸気の吸収過程は、工業分野、例えば、吸収式冷凍機で広く利用されていること作動流体として高い効率を与えることや海洋温度差発電(OTEC)の効率改善から最近注目されている。小島ら⁽¹⁾は、アンモニア・水混合液への物質拡散係数を測定し、物質拡散係数が 24℃でアンモニアのモル濃度分率 0.35 ~ 0.7 の範囲で $3.3 \sim 4 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ であることを報告している。Ferrarioら⁽²⁾は、物質拡散係数の値が 20℃で $2 \sim 5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ の範囲にあることを報告している。物質拡散が、界面活性剤としてアルコールを添加し、結果としてマランゴニー対流を発生させることによって促進されるという研究^(3, 4)も行われている。Kangら⁽⁵⁾は、n-octanol を 0, 0.05 と 0.15 の低

原稿受付 平成 15 年 10 月 20 日

*1 佐賀大学大学院工学系研究科
〒840-8502 佐賀市本庄町 1 番地

い濃度のアンモニア水に添加することによってアンモニア吸収過程中の熱伝達の促進に関する研究を行っている。Kang らは、吸収過程を可視化することによって物質拡散境界層 (DBL) と温度拡散境界層 (TBL) の2つの層が現れることを見だし、温度拡散境界層は物質拡散境界層よりも早く拡散することを報告している。一方、著者ら⁽⁶⁾は、アンモニアの吸収率を初期アンモニア濃度 C_i の関数として与え、 C_i の増加につれてアンモニアの吸収率が低下することを報告している。そして、アンモニア蒸気が界面で水と化学反応し、アンモニア水として混合液中に拡散するときの吸収過程をより正しく理解するためには、吸収反応の機構を理解することが重要となる。

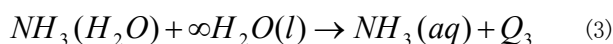
著者らは、アンモニアの吸収反応自体に注目すると、アンモニア蒸気の吸収中に熱が生成され、その熱量が最終のアンモニア濃度 C_f に依存することを指摘(6)した。1モルのアンモニア蒸気が、無限の水に吸収されるとき、 $C_f = 0$ で、そのときの反応式は、次式となる。



ここで、 $Q_1 = 34.18 \text{ kJ/mol}$ は無限溶液への全溶解熱で、その値は 298K, 1 atm における全溶解エンタルピーの値に等しい。このモル熱 Q_1 は、凝縮エンタルピー (熱)、 $-\Delta H_{\text{cond}}$ と無限全溶解熱、 $-\Delta H_{\text{sol}, 0.0}$ の2つの成分からなる。1モルのアンモニア蒸気が1モルの液体に吸収されるとき、次式となる。



ここで、 $C_f = 0.5$ で、全溶解熱 Q_2 は Q_1 より小さくなる。この2つの全溶解熱の差は、希釈全溶解熱となる。だから、式(2)で与えられる $C_f = 0.5$ モル濃度の混合液が、無限の大きさの水で薄められるなら、次の反応式となる。

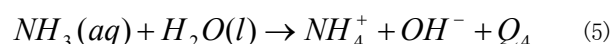


ここで、 $Q_3 = 1.31 \text{ kJ/mol}$ は、 $C_f = 0.5$ の混合液が $C_f = 0$ まで希釈されたときの希釈全溶解熱となる。従って、全溶解熱 Q_2 は以下のように与えられる。

$$Q_3 = Q_2 - Q_1 \Rightarrow Q_2 = 34.18 - 1.31 = 32.87 \text{ kJ/mol} \quad (4)$$

しかしながら、アンモニア・水混合液の全濃度範囲に亘る溶解熱 Q_2 の有効なデータはない。それは、式(1)の Q_1 と式(2)の Q_2 の値は、通常非常に近い値となることから Q_1 の値を用いても大きな誤差とならないためである。

次に、アンモニア水がイオンに分離した状態で溶液内に存在するときの反応は、次式で与えられる。



この反応の平衡定数は非常に小さい値で、 10^{-5} のオーダーである。従って、イオンの生成は、他の反応物質 (アンモニアや水の分子) と比較して非常に小さい量となる。式(5)の Q_4 の影響は、無視することが出来る。

本実験では、アンモニアの過熱蒸気が異なる初期濃度 C_i のアンモニア水混合液に吸収されるとき、アンモニアの吸収量を2つの異なる方法(1)状態式を利用する方法、と(2)熱伝導の逆問題解を利用する方法、で推定するものである。状態式を利用する方法では、IbrahimとKleinの状態方程式を用いて、吸収過程の圧力降下から推定する方法である。一方、第2の方法は、溶液内の温度変化から界面での発熱量を推定し、そこでのアンモニアの吸収量を推定する方法である。推定された吸収量の変化が、混合液の初期濃度に対して推定されている。吸収過程は、Mach-Zehnder 干渉計を利用して可視化されている。可視化で得られた干渉縞を解析することによって、アンモニア濃度の非定常変化が測定されている。

本研究の目的は、アンモニアと水の化学的活量を実験的に解明することと拡散過程の解析結果と可視化された干渉縞から得られた実験結果を比較検討することである。

2. 実験装置

実験装置の概略図と試験部を図1と2に示す。各主要部と配管類は、全てステンレス鋼からなっている。シール剤として、テフロンが、使用されている。テスト部の内容積は、 180 cm^3 ($12 \times 10 \times 1.5 \text{ cm}$) である。5本の熱電対が挿入され、測温点は鉛直線上に設定されている。上部の3本は、蒸気のパルク温度、 T_{1V} , T_{2V} , T_{3V} を測定するためのもので、下部の2本は、パルク液温、 T_{1L} ,

T_{2L} を測定するためのものである。

アンモニア蒸気が、試験容器に供給されるとき、その流れを界面上で一様にするために、 $20\ \mu\text{m}$ のステンレス鋼のメッシュが容器上部に取り付けられ、そこでの圧力降下を一様にしている。さらに、アンモニア蒸気は、3本の管から供給されている。試験容器には、 $30\ \text{mm}$ の観察窓が取り付けられており、内部の状態を可視化できるようになっている。

内容積 $1350\ \text{m}^3$ の主容器が、試験容器に過熱アンモニア蒸気を供給するために使用されている。図1には示されていないが、混合容器が所定の初期濃度 C_i の混合液を作るために使用されている。水は、自動純水器から供給されたイオン交換脱気水である。

図3は、Mach-Zehnder 干渉計の概要で、吸収過程を観察するための装置である。それは、He-Ne レーザー、鏡、レンズと偏光板からなる。干渉縞を撮影するための CCD カメラが DV テープレコーダーに接続されている。また、界面の位置を記録するための DV カメラが DV テープレコーダーに接続されている。両カメラは、同期されている。CCD カメラのシャッター速度は、 $1/10000\ \text{sec}$ である。Mach-Zehnder 干渉計は、振動などに対して強く影響されることから、振動のない光学台に設定されている。

実験開始にあたって、以下の3つの重要な点に注意が払われた。

- 1) アンモニア蒸気の供給は、試験容器のバルブや主容器のバルブの開度を一定に保つことによって一定に保たれている。また、全バルク蒸気の容積は、試験容器、主容器と接続管の容積となる。
- 2) 異なった初期濃度でのアンモニア吸収量を比較するために、主容器の圧力 P_{2i} 、と試験容器の圧力 P_{1i} 、の初期差圧は、常に $P_{2i} - P_{1i} = 50\ \text{kPa}$ (図1参照) に設定された。この初期差圧は、試験容器のバルブ開放後、アンモニア蒸気の流れを一定に保つためである。
- 3) 試験容器と主容器は、断熱されており、同じ初期温度 ($T_i = 21\sim 22\ ^\circ\text{C}$) に設定されている。

実験は以下の手順で行われた。

- 1) 吸収に影響を及ぼす不凝縮気体を取り除くために、混合容器に接続された全ての部分を真空にした。
- 2) 測温点 T_{1L} がアンモニア混合液で完全に覆われるまで混合容器から試験容器に混合液を供給する。

- 3) 初期温度 T_i を設定し、その後試験容器内の混合液の初期飽和蒸気圧 P_{1i} が平衡状態になるまで待つ。
- 4) 主容器の圧力 P_{2i} を試験容器の圧力より $50\ \text{kPa}$ ($= P_{2i} - P_{1i}$) 高く設定する。
- 5) 試験容器と接続管を真空にし、その後、主容器からアンモニア蒸気を供給し、アンモニア蒸気を設定条件 (P_{2i} , T_i) にする。
- 6) CCD カメラ、DV カメラと DV レコーダーを設定する。

初期温度、初期圧力差や Mach-Zehnder 干渉計など全ての設定が準備完了すると、試験容器のバルブを解放することによって実験が開始される。試験容器には、過熱アンモニア蒸気が供給される。

実験は、7つの異なる初期濃度 ($C_i = 0.0, 0.087, 0.17, 0.29, 0.45, 0.59, 0.82$) に対して行われた。初期濃度の値は、平衡状態での温度と圧力を基に PROPATH ソフト⁽⁹⁾ から計算された。測定の精度は、温度については、 1% で、圧力については 0.5% である。データのサンプリングは $1\ \text{Hz}$ である。圧力変換器の感度は、 $600\ \text{Pa} \pm 0.5\%$ で周波数応答は $2.5\ \text{kHz} \pm 10\%$ である。

3. 実験結果と検討

3.1 液バルク温度

図4は、 $C_i = 0.59$ の場合の測定温度、 T_{1L} , T_{2L} の変化を示す。界面に近い位置 ($z = 0.82\ \text{mm}$) の液温 T_{1L} は、アンモニア蒸気の供給直後から急激に温度上昇し、その後徐々に降下している。一方、界面から遠い位置の液温 T_{2L} は、図4に示されるように殆ど変化していないことが分かる。この結果から、少なくとも $t = 600\ \text{sec}$ 以内では、温度変化は $z = 10.82\ \text{mm}$ の位置まで伝搬していないことになり、液体内の熱移動は、半無限液体内の熱伝導と考えることが出来る。従って、界面の温度は、半無限固体内の熱伝導の逆問題解⁽⁸⁾を利用して推定することが可能となる。図4中の T_{int} は、推定された界面の温度変化を示す。

3.2 蒸気の温度

図5は、異なる初期濃度におけるアンモニア蒸気の圧力変化を示す。測定された圧力は、異なる初期圧力に対して比較が容易に出来るように式(6)で無次元化されている。式(6)中の圧力 P_{ref} は、バルブ開放直後に測定された圧力である。

$$[P_v(t) - P_{li}]/[P_{ref} - P_{li}] \quad (6)$$

ところで、バルブ開放直後に測定された圧力 P_{ref} とアンモニアの供給圧力 P_{2i} の比 P_{ref}/P_{2i} の値は、 C_i の値が 0.0 から 0.82 の範囲で比 $P_{ref}/P_{2i} = 0.9$ から 0.98 まで変化することが確認されている。従って、 $C_i = 0.82$ では、 P_{ref} は供給圧力とほぼ一致していることになる。

図5から、バルブを開くとアンモニア蒸気が試験部の流入し、試験部圧力が急激に上昇し、その後吸収過程によって圧力が降下することになる。図5から、圧力差は全て $P_{2i} - P_{li} = 50$ kPa に設定されているが、圧力降下の割合は、初期濃度によって大きく異なっていることが分かる。例えば、 $C_i = 0.0$ では、600 sec 以内に $[P_v(t) - P_{li}]/[P_{ref}/P_{li}] = 0.3$ まで降下しているが、一方 $C_i = 0.82$ では、 $[P_v(t) - P_{li}]/[P_{ref}/P_{li}] = 0.95$ しか降下していない。このことは、 $C_i = 0.0$ の場合、界面には水の分子のみ存在していることからアンモニア分子と水分子の化学反応が急速に進行するが、 $C_i = 0.82$ の場合、水分子が界面近くに自由分子として殆ど存在していないために吸収反応が殆ど起こらないことによると考えられる。この結果、 $C_i = 0.82$ の場合には圧力降下が非常に小さくかつ緩やかな降下となったと考えられる。

3.3 吸収質量の推定

3.3.1 蒸気圧力の降下と吸収量

図5に示される圧力降下は、アンモニア蒸気の減少から生じた結果であるから、 $t = 0$ での蒸気量 m_{ref} とある時刻 t での蒸気量の差は、その時刻までに吸収された蒸気量 $m_{abs}(t)$ となる。もし、吸収過程が熱平衡状態を保ちながら進行していると仮定すると、Gibbsの相平衡則に従って2つのパラメーターが他の状態量を表すために必要となる。2つの既知の値は測定圧力とアンモニアの供給温度 T_i である。この2つの状態量をIbrahim と Klein の状態方程式に代入することによって吸収過程の各瞬間における蒸気の比容積を決定することが出来る。その結果、ある時刻までの吸収されたアンモニアの質量を圧力降下から推定することが次式から出来る。

$$m_{abs}(t) = m_{ref} - \frac{V}{v(t)} \times 10^3 \quad (7)$$

ここで、全体積 $V = 1.57 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ は、主容器、試験部と配管容積である。全容積はアンモニアの吸収で上昇する界面に伴う試験部容積の減少と比較すると十分大きい容積であることから一定であると見なせる。

3.3.2 界面熱流束の推定

アンモニア蒸気の吸収反応中、反応式(1)に従って熱が界面で放出される。この放出熱は、バルク液とバルク蒸気に拡散され、次式で与えられる。

$$q(t) = q_L(t) + q_v(t) \quad (8)$$

ここで、 $q_L(t)$ は熱伝導によってバルク液に伝えられる熱量で、 $q_v(t)$ はバルク蒸気に伝えられる熱量である。この結果、バルク液とバルク蒸気の温度が上昇することになる。バルク液中の熱移動は、熱伝導の逆問題解⁽⁸⁾から推定することが出来、 $q_L(t)$ の値は図6に示されるような変化となる。この熱量から反応式(1)の全溶解熱を用いて吸収量を推定することができる。吸収量と熱量の関係は、次式で与えられる。

$$m'_{abs}(t) = \frac{\bar{N} \times S \times q_L(t)}{Q_1} + m'_{abs}(t-1) \quad (9)$$

ここで、 $S = 1.5 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ は界面の表面積で、 $\bar{N} = 17 \text{ g/mol}$ はアンモニアの分子量である。質量 $m'_{abs}(t)$ はある時刻 t までの吸収量を示す。

図7は2つの異なる方法で吸収量を $C_i = 0.59$ について推定した結果を示す。吸収量は、開始直後の十分短い時間では、2つの推定値はかなり近い値を示しているが、吸収過程が進むにつれて両者の差はより拡大している。この拡大の原因は、逆問題から推定された吸収量については、 $q_v(t)$ の値が考慮されていないことと全溶解熱を $Q_1 = 34.18 \text{ kJ/mol}$ としたためである。全溶解熱は、既に説明したようにアンモニアの濃度が増加すると減少するという特性がある。

測定温度 T_{il} は、図4に示されるように時刻が約 $t = 100 \text{ sec}$ 以上では減少し始める。この温度降下は、吸収反応で発生した熱がバルク液に伝えられる熱とバルク蒸気に伝えられる熱量の和よりも小さくなることを示している。ここで、温度 T_{il} の降下は、図6に示されるように化学反応熱が非常に小さいこと、および図7から依

然として緩やかな吸収反応が続いていることから、吸収過程の終了を意味するのではなく、吸収反応が緩やかになったことを示していると解釈すべきである。

3.4 吸収反応率 (RAR)

反応率は、正の値で反応成分あるいは生成物の時間変化を示す量である。この反応率を決定するためには、ある1つの成分組成、ここではアンモニア組成の時間変化が必要となる。バルブ開放後のバルク蒸気の容積は、吸収過程での界面上昇による容積の減少は無視できるほど小さいので、一定として取り扱うことが出来る。従って、吸収過程中の圧力降下は、アンモニアガスの吸収による質量減少と考えることが出来る。アンモニア蒸気の質量 $Com(t)$ は、蒸気の比容積を用いて、次式で与えられる。

$$Com(t) = \frac{10^3}{v(t)} \quad (10)$$

図8は、 $C_i = 0.59$ について圧力降下を用いて $Com(t)$ を計算した結果を示す。図8中の実線は、次式の多項式を用いて $Com(t)$ の値を近似した曲線を示す。

$$Com(t) = \sum_{j=0}^N a_j t^{j/2}, N=2 \quad (11)$$

ここで、アンモニア蒸気の質量 $Com(t)$ は、混合気中の成分割合という一般的な意味ではなくて、密度との単位を持つ量となっている。

$C_i = 0.0$ の場合でも、バルク蒸気中のアンモニアの成分割合は、吸収過程中の全範囲に亘って 0.95 以上に保たれていた。従って、蒸気室内の水蒸気の寄与は、非常に小さいと考えることが出来る。この結果、アンモニア蒸気の質量 $Com(t)$ の勾配は、吸収反応率 (RAR) となることから、吸収反応率は、式(11)を微分することによって次式で与えられる。

$$RAR(t) = - \left[\frac{a_1}{2\sqrt{t}} + a_2 \right] \quad (12)$$

式(12)中のマイナス記号は、正の吸収反応率を得るために挿入されたものである。

図9は、60 sec 以内の吸収反応率 (RAR) の変化を示す。

図9から、吸収反応率は、最初の約 10 sec 間で大きく減少し、その後緩やかな減少傾向を示している。この急激な減少は、界面で水とアンモニア成分の急速な反応を示している。吸収反応率は、初期濃度が大きくなると急激に小さくなり、 $C_i = 0.45$ の値を超えると殆ど変化していない。この結果、界面は短時間でアンモニア蒸気と水の生成物で飽和され、アンモニア蒸気と反応するための水の自由分子が界面で十分存在しなくなる状態となる。そして、アンモニア蒸気と水の生成物の拡散過程が始まる。この拡散は拡散係数が $D = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ^(1, 2) のオーダーのため非常に緩やかな拡散となることから、吸収反応率は非常に緩やかに減少し続けることになる。そして、界面での吸収反応率は、アンモニア蒸気と水の生成物の拡散に支配されるようになる。界面での生成物の水中への拡散は、逆に水の自由分子の界面への拡散を引き起こすことになる。図 10 は、界面近傍でのアンモニア蒸気の吸収過程のメカニズムを示すモデル図である。

3.5 濃度分布

3.5.1 干渉縞

マッハ・ツェンダー干渉計を用いて、水溶液中へのアンモニア蒸気の吸収過程を可視化した。図3に示すように、照射光はテストセルに入射する前に二つの光線に分割される。光線の一方はテストセルの可視化窓部に入射する測定光であり、もう一方は空気中を通過する参照光である。二つの光線は CCD カメラに入射する前に再びビームスプリッターで合成される。CCD カメラから出力された画像は、接続されている DV テープレコーダーによって記録される。また、液面の位置を別の DV カメラで記録している。可視化画像に干渉縞が形成される条件は、測定光と参照光の光学的距離の差が照射光の波長の整数倍になることである。ここで、光学的距離とは、幾何学的な光路長 L に光が通過する媒質の屈折率 n を掛けた値である。式(13)のように屈折率 n は、水溶液濃度 C 、温度 T 、照射光の波長 λ の関数となる。

$$n = f(C, T, \lambda) \quad (13)$$

本研究では He-Ne レーザーを使用しているので、 λ は 632.8nm で一定である。屈折率の温度依存性は濃度依存性に比べて小さいため、本研究では式(14)のように屈折率 n は水溶液

濃度 C のみの関数と見なす.

$$n = f(C) \quad (14)$$

式(14)は, ある時刻における干渉縞はその時刻での水溶液内のアンモニアの濃度分布を表していることを意味する. 図 12 と図 13 中の画像に示したように, 本研究において干渉縞は平行かつ水平であり乱れが見られなかった. 従って, 水溶液中に対流はなく, 拡散は 1 次元性であると考えられる. 干渉縞解析のために, 式(15)で示される干渉縞 1 本あたりの濃度差を求めた.

$$\frac{\Delta C}{f r} \quad (15)$$

初期濃度 $C_i = 0.59$ の実験について, この値は 1.52×10^{-3} となった. 付録 I に式(15)の値の具体的な求め方を示した.

3.5.2 解析解

水溶液中へのアンモニアの拡散を解析するために, 1 次元の拡散方程式に初期条件と境界条件を与えて解く必要がある. 1 次元非定常拡散方程式は以下になる.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (16)$$

ここで, D は拡散係数である.

アンモニア蒸気の吸収開始以前は, 水溶液表面($z=0$)におけるアンモニア濃度 C_{int} は一定で溶液バルクと同じ値である. また, 境界条件は吸収の進行に伴って変化する. 液面濃度の時間変化 $C_{int}(t)$ を求めるには, 吸収過程の各瞬間において液面における局所平衡を仮定すれば, Gibbs の相律により 2 つの変数が必要となることわかる. 2 つの変数として, 系の圧力変化 $P_i(t)$ 及び熱伝導逆問題解⁽⁶⁾から求めた液面温度 $T_{int}(t)$ を用いる. 図 11 中には, 液面濃度 $C_{int}(t)$ の計算値を白抜き丸印で示した. 式(16)を解析的に解くには, $C_{int}(t)$ の計算値を近似式で表現する必要がある. 近似式として以下の関数形を採用した.

$$C_{int}(t) = \sum_{j=0}^N b_j t^{j/2}, N = 2 \quad (17)$$

解の複雑さを避けるために, 式(17)の項の数はできるだけ小さくする必要がある. 図 11 中の実線は, $C_i = 0.59$ の実験における時刻 $t = 10$ から 600 sec までの液面濃度 $C_{int}(t)$ を式(17)で近似した曲線である. 時刻 $t = 0$ で $C_{int} =$ 一定という初期条件, $z = 0$ で $C_{int}(t)$ という境界条件における式(16)の解を付録 II に示した. 時刻 t における水溶液中の濃度分布 $C(z, t)$ の理論値を計算するには, 式(16)の解である式(II-1)に拡散係数 D の値を与える必要がある. Kojima ら⁽¹⁾の実験研究, 及び Ferrario ら⁽²⁾による分子動力学計算に基づき, 計算に用いる拡散係数として $D = 2 \times 10^{-9}$ 及び $5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ の二通りを選んだ. $C_i = 0.59$ の実験における時刻 $t = 40$ sec と 360 sec について, 濃度分布の計算値を干渉縞解析に基づく濃度分布とともに図 12 及び図 13 に示した.

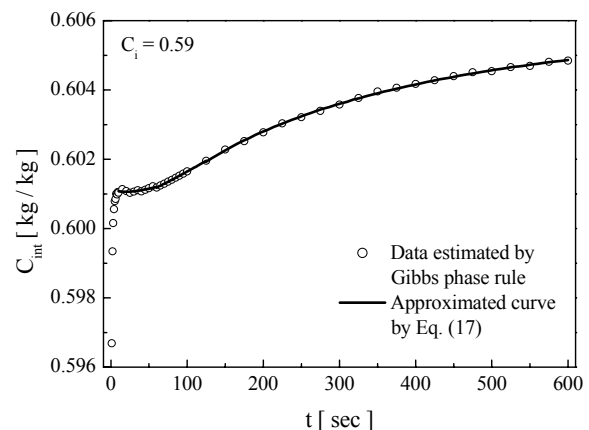


Fig. 11 An approximation of $C_{int}(t)$ in the case of $C_i = 0.59$

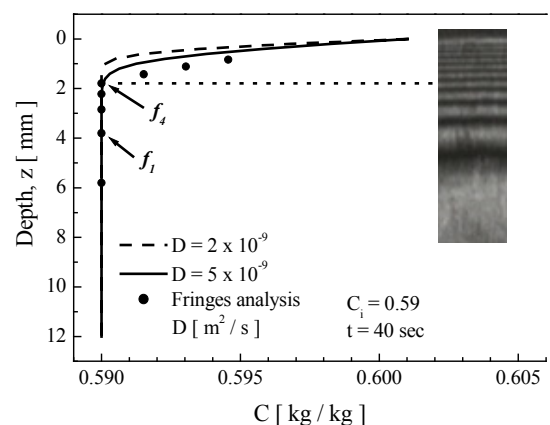


Fig. 12 Concentration distribution at $t = 40$ sec in the case of $C_i = 0.59$.

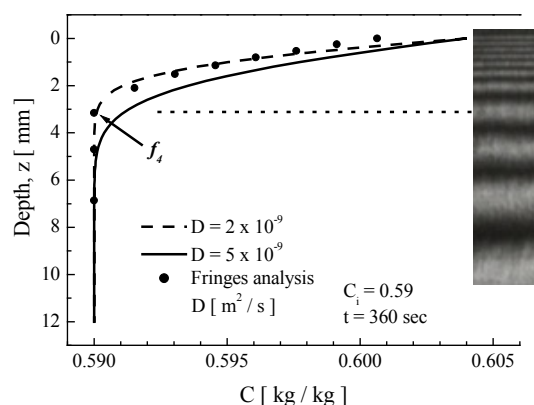


Fig. 13 Concentration distribution at $t = 360$ sec in the case of $C_i = 0.59$

図 12 において深さ約 1.8 mm の位置に記した水平な破線は、下から 4 番目の縞(f_4)の位置に対応しており、干渉縞の領域内に識別される異なる二つの層の境界を示している。この境界より下の層(以下、高速伝播層という)は、最初の 4 番目までの縞を含み、熱拡散によって生じた干渉縞の層であると考えられる。温度伝導率は約 $1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ であり、アンモニアの拡散係数の約 $5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ よりも 2 桁以上大きいので、熱拡散の影響により生じた干渉縞の移動は速く、高速伝播層内には物質拡散の影響が及ばないと考えられる。従って、高速伝播層内の 4 本の干渉縞については、干渉縞間の濃度差は存在しないものとした。図 12 において、理論値を表す 2 曲線は深さ約 1.8 mm の位置で濃度がバルク値 $C_i = 0.59$ から変化し始めるが、この位置は第 4 の縞(f_4)の位置に対応している。境界線より上のもう一方の層(以下、低速伝播層という)は、物質拡散を反映する干渉縞の層であるが、Fig. 4 に示したように、 T_{IL} の温度が上昇し続けている時刻 $t = 40 \text{ sec}$ では、まだ熱拡散の影響が残っているものと考えられる。比較的遅い時刻になると、例えば $t = 360 \text{ sec}$ では、高速伝播層と低速伝播層の境界は Fig. 13 に水平な破線で示される第 4 の縞(f_4)の位置、つまり約 3.2 mm の深さまで移動している。図 13 において、干渉縞解析による濃度分布は、拡散係数 $D = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ とした濃度分布の計算値とよく一致しており、この時刻では低速伝播層内は熱拡散の影響がほとんどない純粋な物質拡散となっていることが示唆される。つまり、熱拡散と物質拡散の拡散係数の違いから、 $t = 360 \text{ sec}$ では熱拡散は低速伝播層内の干渉縞にごくわずかな影響を与えていないと考えられる。式(14)は、屈折率が水溶液濃度のみの関数である場合に限り適用できることに注意すべきである。図 12 において高速伝播層内にある最下の縞(f_1)は、時刻 $t =$

360 sec である図 13 においては可視化している領域からさらに下へと移動しており、画像内では見えなくなっている。本研究で用いた干渉光学系において、濃度差の分解能は、(15)式の値 1.52×10^{-3} をバルク濃度 $C_i = 0.59$ で除して求めると約 0.26 % であった。時刻 $t = 40 \text{ sec}$ と 360 sec における水溶液表面付近の温度勾配を見積もったところ、それぞれ 0.3 と 0.014 であった(詳細は付録 III に示す)。この結果は、アンモニア蒸気の吸収開始後の早い時刻(例えば $t = 40 \text{ sec}$)では温度の影響が液面付近の干渉縞に大きな影響を与えるが、遅い時刻(例えば $t = 360 \text{ sec}$)ではほとんど影響を与えないという上記の解釈を支持している。付録 III の図 III-1 には、時刻 $t = 40 \text{ sec}$ と 360 sec における水溶液内の温度分布の計算値を示した。

4. 結論

アンモニア・水混合液へのアンモニア蒸気の吸収過程の実験的研究を行い、以下の結果を得た。

1. 吸収反応率は、化学反応を引き起こすアンモニアと水の親和力に大きく依存する。それは、初期アンモニア濃度に強く依存している。初期アンモニア濃度を増加すると、吸収反応率は急激に減少する。
2. 吸収反応率は、界面熱流束を用いる方法と状態方程式を用いる方法で推定されたが、両者の推定値は時間の経過とともに大きくなる。その原因は、界面熱流束の一部が蒸気層に逃げていることとモル熱の値が吸収過程の進行につれて小さくなることにある。
3. 液体へのアンモニア成分の拡散過程が光学的に観察され、2つの拡散層に分割できることが分かった。早く拡散する層は、熱拡散で、その後質量拡散が現れることが分かった。

遅れて現れる質量拡散については、熱拡散層を無視することによって高い精度で推定することが可能となった。

付録 I 干渉縞 1 本あたりの濃度を求める方法

付録 I 干渉縞 1 本あたりの濃度差 $\frac{\Delta C}{f \cdot r}$ を求める方法

可視化画像に干渉縞が形成される条件は、測定光と参照光の

光学的距離の差 (optical path difference: OPD) に関わっている。
光学的距離とは幾何学的な光路長 L に光が通過する媒質の屈折率 n を掛けた値である。従って光学的距離の差 OPD は以下のように表せる。

$$OPD = n_m L_m - n_{ref} L_{ref} \quad (I-1)$$

ここで、 L_m と L_{ref} はそれぞれ測定光と参照光の幾何学的な光路長である。もし、2 光線の光学的距離に差が生じると、2 光線は干渉して明暗の干渉縞を形成する。干渉縞が生じる条件は以下のように表される。

$$OPD = (2m) \frac{\lambda}{2}, \quad \text{for bright fringes} \quad (I-2)$$

$$OPD = (2m+1) \frac{\lambda}{2}, \quad \text{for dark fringes} \quad (I-3)$$

ここで、 m は干渉縞の次数である。アンモニア蒸気の吸収実験の初期状態においては、テストセル中の水溶液の濃度は均一である。従って、この状態を基準とすれば、干渉光学系によって干渉縞のない一様な明るさの画像が得られる。この基準状態を以下のように表すことができる。

$$OPD = (n_0 L_L + 2n_g L_g) - n_{ref} (L_L + 2L_g) = (2m) \frac{\lambda}{2} \quad (I-4)$$

ここで、 n_0 は初期状態における水溶液の屈折率、 n_g は可視化用窓部のガラスの屈折率、 n_{ref} は空気の屈折率である。また、 L_L と L_g はそれぞれ水溶液中及びガラス中を参照光が垂直に通過する距離である。干渉縞が一つ形成される条件は、以下のようになる。

$$OPD = (n_1 L_L + 2n_g L_g) - n_{ref} (L_L + 2L_g) = 2(m+1) \frac{\lambda}{2}$$

(I-5)

(I-5)式から(I-4)式を引くと、干渉縞 1 本あたりの屈折率の差 Δn を求めることができる。

$$n_1 = n_0 + (1) \frac{\lambda}{L_L} \Rightarrow \Delta n = n_1 - n_0 = \frac{\lambda}{L_L} \quad (I-6)$$

(I-6)式の右辺は、以下のように求まる。

$$\Delta n = \frac{\lambda}{L_L} = \frac{632.8 \times 10^{-6}}{15} = 4.2186 \times 10^{-5} \quad (I-7)$$

アンモニア水溶液の屈折率 n のアンモニア質量分率 C に対する依存性を図 I-1 に示す⁽¹¹⁾。式(I-7)により Δn が解っているので、図 I-1 を使って式(I5)で示される干渉縞 1 本あたりの濃度差 $\Delta C / fr$ を計算することができる。

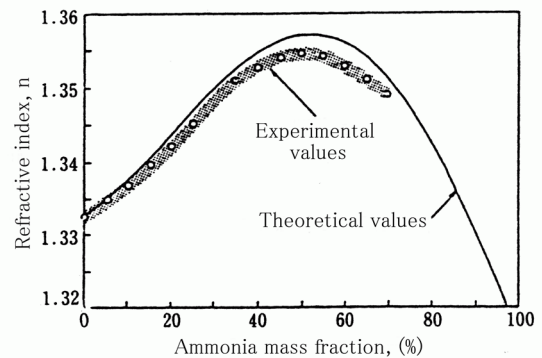


Fig. I-1 Refractive index of ammonia solution at 297K.

付録 II 初期条件と境界条件に対する式(16)の解

式(16)に対する初期条件と境界条件は

$$I.C : t = 0, C = C_i = \text{const.}$$

$$B.C : z = 0, C = C_{\text{int}}(t) = b_0 + b_1 t^{1/2} + b_2 t$$

$$z = \infty, C = C_i = \text{const.}$$

式(16)の解は、

$$C = (b_0 - C_i) \operatorname{erfc} \left[\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right] + b_1 \Gamma \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \left[\frac{2\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} - \frac{z}{\sqrt{D}} \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] + b_2 t \left\{ \left(1 + \frac{z^2}{2Dt} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) - \frac{z}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} \right\} + C_i \quad (\text{II-1})$$

初期濃度 $C_i = 0.59$ の場合、定数 b_j 時間間隔によって以下のようになる。

- (1) $10 < t < 60$; $b_0 = 0.60131$, $b_1 = -1.1 \times 10^{-4}$, $b_2 = 1.0 \times 10^{-5}$.
- (2) $60 < t < 125$; $b_0 = 0.60093$, $b_1 = -1.0 \times 10^{-4}$, $b_2 = 2.0 \times 10^{-5}$.
- (3) $125 < t < 600$; $b_0 = 0.59747$, $b_1 = 4.8 \times 10^{-4}$, $b_2 = -7.27 \times 10^{-6}$.

付録 III: 温度分布の推定

時刻 $t = 40$ and 360 sec における液体内の温度分布は、 $z_i = 0.82$ mm の点で測定された温度変化から例えば $C_i = 0.59$ の場合、図 III-1 のように与えられる。

温度は、時刻 $t = 40$ sec では、界面から 5 mm の深さの範囲内で大きく変化しているが、 $t = 360$ sec では非常に緩やかな変化となっていることが図 III-1 から分かる。

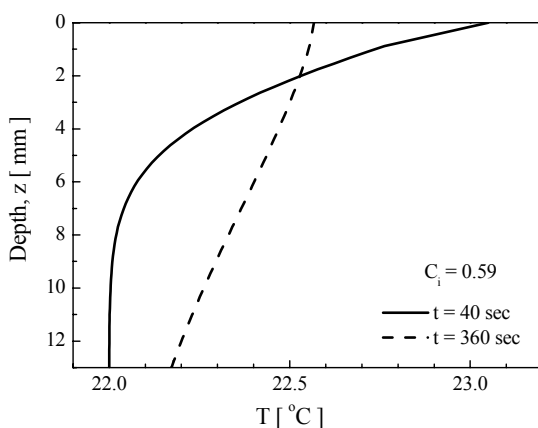


Fig. III-1 Temperature distribution in the liquid in the case of $C_i = 0.59$

参考文献

- [1] Kojima, M., and Kashiwagi, T., “Mass Diffusivity Measurements for Ammonia-Vapor Absorption processes”, *Proc. 19th Int. congress of refrigeration*, **IVa**, (1995), 353-360.
- [2] Ferrario, M., Haughney and Ian, R. M., and Klein, M.L., “Molecular-Dynamics Simulation of Aqueous Mixtures: Methanol, Acetone, and Ammonia”, *J. Chemistry and Physics*, **93**-7 (1990), 5156-5166.
- [3] Moller, R., and Knoche, KF., “Surfactants with $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ ”, *Int. J. Refrigeration*, **19**-5 (1996), 317-321.
- [4] Kang, YT., Akisawa, A., and Kashiwagi, T., “Visualization and Model Development of Marangoni Convection in $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ System”, *Int. J. Refrigeration*, (1999), 1-10.
- [5] Kang, YT., and Kashiwagi, T., “Heat Transfer Enhancement by Marangoni Convection in the $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ Absorption Process”, *Int. J. Refrigeration*, **25** (2002), 780-788.
- [6] Issa, M., Ishida, K., and Monde, M., “Mass and Heat Transfer During Absorption of Ammonia into Ammonia Water Mixture”, *Int. Comm. Heat and Mass Transfer*, **29**-6 (2002), 773-786.
- [7] Ibrahim, O.M., and Klein, S.A., “Thermodynamic Properties of Ammonia-Water Mixtures”, *ASHRAE Transactions: Symposia*, CH-93-21-2 (1993).
- [8] Monde, M., “Analytical Method in Inverse Heat Transfer Problem using Laplace Transform Technique” *Int. J. Heat and Mass Transfer*, **43** (2000), 3965-3975.
- [9] PROPATH Group, “Program Package for thermo-physical properties of fluid” *Version 11.1*, PROPATH Group.
- [10] Atkins, P., “Physical Chemistry”, *6th ed*, FREEMAN Press (1998), 762.
- [11] Japan Society of Thermophysical Properties, *Thermophysical Properties Handbook*, Yoken-do, Tokyo (1990), 395.