

静電容量法による LiBr 吸収熱媒体濃度計測に関する基礎研究

中村 皓一*・松崎 晴美**・山田 章***
野田 英彦**・高橋 燦吉****

A Study on the Measurement of the Absorbent Concentration in LiBr Aqueous Solution using Capacitance Sensor

Kouichi NAKAMURA*, Harumi MATSUZAKI**, Akira YAMADA***,
Hidehiko NODA** and Sankichi TAKAHASHI****

Abstract

For the purpose of establishing the in plant measurement technology of the absorbent concentration in an absorption refrigerating machine, the relation between solute concentration and capacitance or pH were experimentally studied using aqueous solutions of LiBr, heavy absorbent and of heavy electrolyte solts, not absorbent. As a result, it was clarified that capacitance and pH were expressed by non-dimentional solubility of solute, and that LiBr concentration could be measured by the capacitance vs pH method. Also, it was clarified that as regards effect of anticorrosive addition on the method above, there was no one in a pH method and was a little one in a capacitance method.

Key words: LiBr Absorbent, in Plant Concentration Measurement, Capacitance Sensor, Absorption Refrigerating Machine

1. 緒 言

LiBr 水溶液一水系吸収冷凍機では、LiBr 濃度は冷凍機の作動状態と性能を支配する重要な影響因子の1つであるが、In plant で実用可能な濃度測定技術はない。以下、本文では LiBr 水溶液を吸収液と呼称する。現用法は吸収液を機内より定期的採取し、液の比重と温度を測定して濃度を求めるが吸収液量減少、測定に時間を要する等の課題がある。研究用として、芝浦工大発表の光ファイバーの屈折率を利用した吸収液の濃度測定法¹⁾がある。又、コリオリ質量計に

よる密度測定²⁾等があるが高価である。

本論文は吸収液の濃度に連動して変わる静電容量 (SC と呼称) と pH を指標とする簡便で、高性能な In plant 計測技術の研究開発を目的とする。

2. SC 法の原理と供試実験装置、電極構造の概要

2.1 SC 法の原理

SC 法は、二つの電極間の SC がその間を介在する物質の誘電率の変化に対応することに着目するもので、図1の平行平板二電極間の SC は (1) 式で表される。

$$C = \frac{\epsilon A}{4\pi d} \dots\dots\dots (1) \text{ 式}$$

平成 16 年 12 月 17 日受理

* (株) 日立エンジニアリングサービス・産学共同研究員

** 大学院工学研究科機械システム専攻・教授

*** 八戸工大産学連携特別研究員

**** 学長

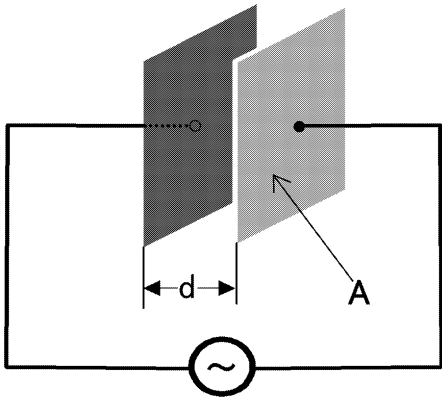


図1 平行板電極

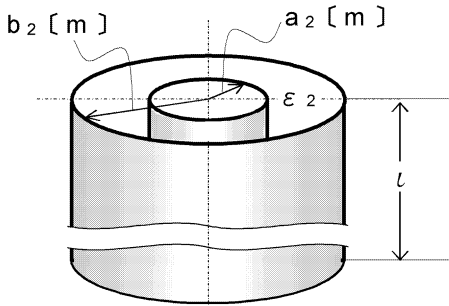


図2 同軸同筒電極

- A: 平面の面積 (m²)
- d: 両電極間の距離 (m)
- ε: 濃度と温度により変化する誘導率 (F/m)

よって、電極面積、電極間距離を設定すれば、介在物質の誘導率の変化を SC の変化として把握出来る。図2は供試ガラス管同軸円筒電極方式の構造概要で、その等価回路は図3である。この場合、R (抵抗) と X (リアクタンス) が大きく、SC は式 (2) 式で表される。

- a₁, a₂: ガラス電極内径, 外径 (m)
- b₁, b₂: ガラス電極外径, 円筒電極内径 (m)
- (a₂ = b₁)
- c₁: ガラス電極部静電容量 (F)
- c₂: 吸収液静電容量 (F)
- l₁, l₂: ガラス電極, 円筒電極の長さ (m)

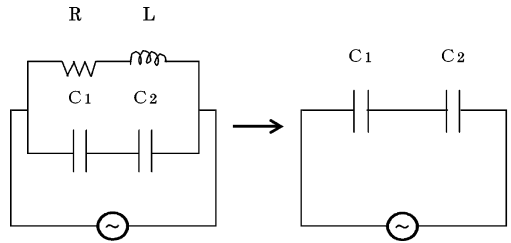


図3 等価回路

ε₁, ε₂: ガラス, 吸収液の誘導率 (F/m)

$$C = \frac{C_2}{1 + \frac{C_1}{C_2}}, C_1 = \frac{2\pi\epsilon_1 l_1}{\log \frac{b_1}{a_1}}, C_2 = \frac{2\pi\epsilon_2 l_2}{\log \frac{b_2}{a_2}}$$

..... (2) 式

C₁ は既知につき、ε₂ の未知数に対して合成静電容量 C が求められる。図4は供試ガラス電極の概要構造である。

2.2 供試実験装置と電極構造

2.2.1 実験装置概要

図5に同軸円筒電極を用いる吸収液濃度測定実験装置概要を示す。上部液槽径及び電極長さを2種図示したが、寸法の大きい方が供試大型電極部を、小さい方が小形電極部を示す。装置は密閉構造で、供試液と大気の接触を防止した。下部液槽外周に設置したマントルヒータで所定

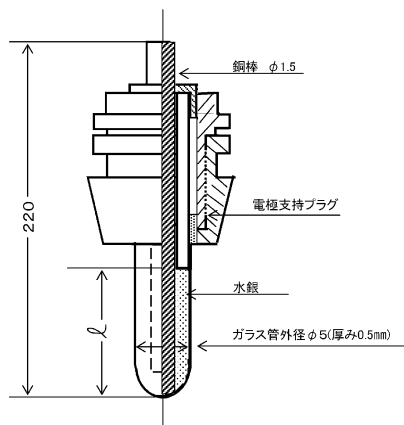


図4 ガラス電極概要構造

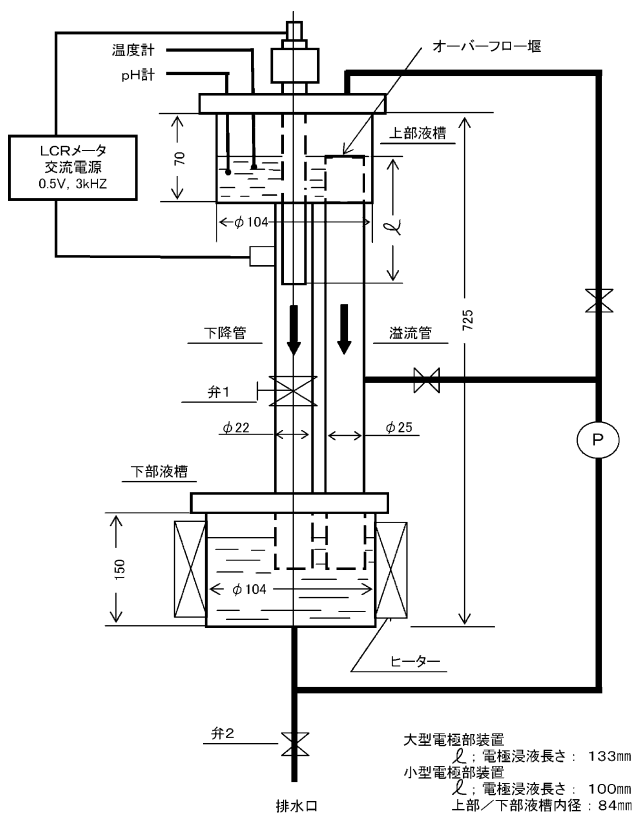


図5 実験装置

温度とした吸収液をポンプで上部液槽に送る。上部液槽内の余剰液は溢流管に戻る。上層液槽の寸法、容積は液表面の安定性を考慮し、適正值で設計した。液は下降管を通じて下部液槽に流下する。下降管上部中心に設置するガラス電極と下降管周壁で同軸円筒電極を構成する。

上部液槽内の液温を測定し、電極部の液温度とした。下降管内流速は弁1で所定値とする。ガラス電極の浸液長さは133, 100 mmの2種について測定し、長さの影響を検討した。印加電圧、周波数は予備実験により0.5 V, 3 KHzとした。供試pH, LCR測定器等は下記の通り。

- ・ガラス電極式水素イオン (pH) 計 電気化学計器 (株) PHL-40
- ・LCRメータ NF Electronic Instruments ZM2355

- ・電磁ポンプ MD-15R-N, 16 L/min 26 W 50 Hz 100 V

液濃度の異なる実験に際しては、排水口より排液後、装置内に脱イオン水を循環させ、洗浄水のpHが6.0以下となるまで脱イオン水を交換し洗浄した。

供試液温度は塩化物等の水溶液では約25°C, LiBr水溶液では約30°Cに保持した。

3. 非吸収性強電解質塩水溶液によるSC法の実験と結果の評価方法の確立

冷凍機で使うLiBr水溶液は吸収性が大きく、実験に際し、予期せぬ水分の吸収による濃度等の性状変化、特に液濃度を変える場合、残留洗浄水と供試液の混合による濃度変化量等の

予測は難しい。この為、NaCl, KCl, K₂SO₄ の3種類の非吸収性強電解質塩水溶液を供試して、液の交換、混合後の所定濃度設定及び測定結果の評価方法等について予備実験を行った。SC, pH を図5の測定部で行った。

供試液は各塩類を脱イオン水に所定量溶解し、調製した。

3.1 測定方法

供試電解質は、正確に水量、電解質量を計測後、脱イオン水にほぼ飽和溶解濃度に溶解させた溶液を調製する。

次に下部液槽に NaCl では 800 ml, KCl, K₂SO₄ では 1,200 ml の脱イオン水を入れる。これに正確に秤量した所定量の調製液を加え、混合後の液濃度を算出する。排出弁より液を取り出し、装置内に適正量を保有する。排出液量は正確に秤量する。

この様な液濃度の変更、調製を行うのは装置内洗浄の不完全さの影響を避けること、及び測定値の再確認実験が容易であることによる。

3.2 実験結果

3.2.1 無次元飽和溶解度の導入

供試電解質の静電容量(SC値)を図6に、pHを図7に示す。良好な濃度依存性が確認され、前記の濃度変更法が適切であることが確認出来た。供試電解質によらず、濃度 vs SC 相関性は

類似しているので、各塩の飽和溶解度を100%とする無次元飽和溶解度で図8,9を表したが、図11での完全解離する強電解質では塩の種類によらず1本の線で表せる。解離生成する酸が塩酸、硫酸と異なる為、pHは絶対値は異なるが無次元飽和溶解度依存性には高い類似性が認められる。よって、強電解質塩に対する結果の検討には無次元飽和溶解度の導入が有効で、LiBr水溶液にも本法が適用可能と考えられる。

3.2.2 SC vs pH 法による溶液濃度測定法の検討

図6,8で見られるように、SCの濃度依存性の変化率は高濃度域で小さくなる。よって、SC値から濃度を決めると精度低下を招く恐れがある。

一方、pHの濃度依存性の変化率は高濃度域で増大する。よって、図10のように、SC vs pHで表せば、全濃度域にわたって高精度の濃度把握が可能となる。

3.2.3 上部液槽の構成寸法のSCに及ぼす影響と評価法

電極部の大きさが静電容量に及ぼす影響を把握する為、上部液槽の寸法を変えて、実験した。各寸法は図5に示す通りである。図11のNaClでは電極浸液長さ $l=133$ mm のSC値は $l=100$ mm の1.25倍で(2)式から求めた倍率1.38に近い値となる。図13に電極浸液長さとの関係を示す。図12のpHはほぼ同じ値で寸法に

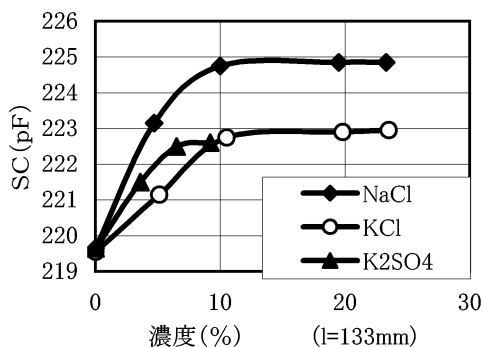


図6 濃度とSCの関係

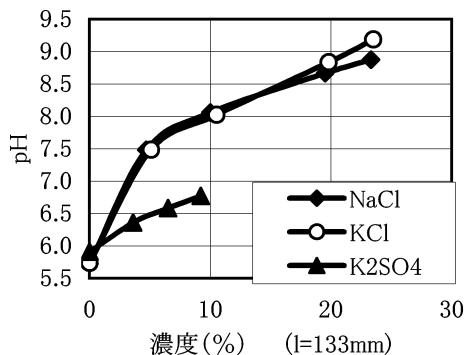


図7 濃度とpHの関係

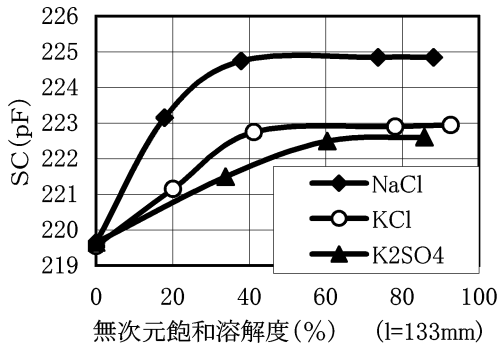


図8 無次元飽和溶解度と SC の関係

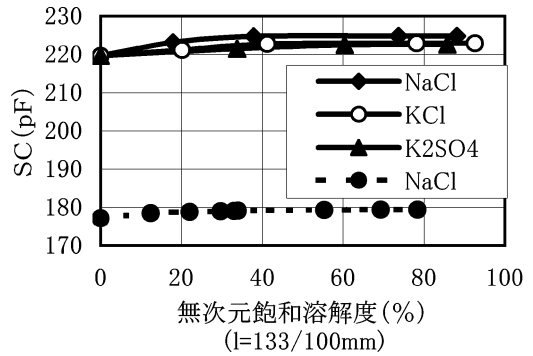


図11 電極部寸法違いによる無次元飽和溶解度と SC の関係

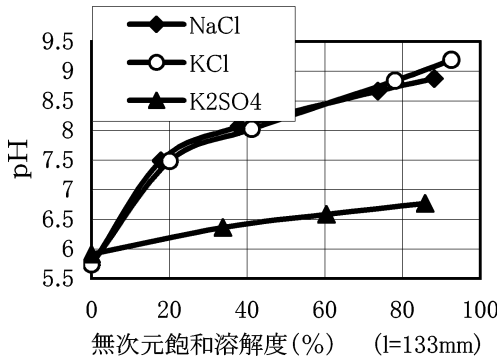


図9 無次元飽和溶解度と pH の関係

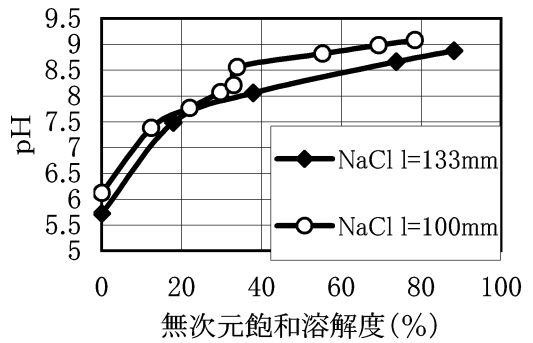


図12 電極部寸法違いによる無次元飽和溶解度と pH の関係

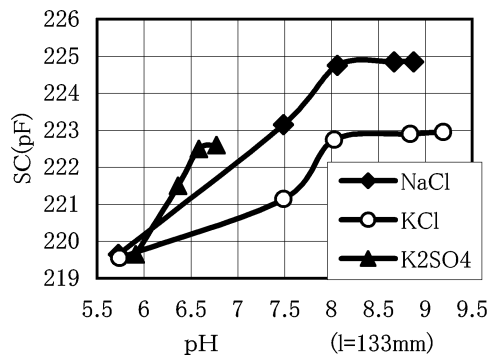


図10 pH と SC の関係

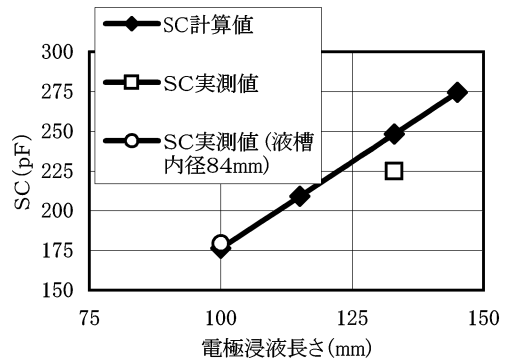


図13 大型電極浸液長さ と SC の関係 (上部液槽内径 104 mm)

よる違いは無いと考えられる。

4. 強吸収性 LiBr 水溶液の SC 及び pH 測定と結果の考察

4.1 実験方法と結果

吸収冷凍機に汎用される LiBr 水溶液は強電解性と強い吸湿性を持つ。前章で確立した方法により、以下の2種の LiBr 水溶液について SC 及び pH を測定した。尚、上部液槽寸法は図5に示したものを使用した。

- 1) LiBr 水溶液…一般的に使用される吸収液
- 2) LiBr-水-1.4 dioxane 溶液 (水/1.4 dioxane 混合モル比 $X_c=0.97$)

両液は脱イオン水と LiBr は LiBr·H₂O 一級試薬を使用し、液中の水に対する LiBr 濃度を 60 wt% 調製した。

吸収冷凍機は LiBr 濃度の低い吸収部と高い

濃縮部を持つので、高低両濃度の測定が求められる。この為、前記の液濃度調製実験方法により所定濃度に調製し、幅広い濃度範囲について実験した。

図14と図15は両供試液の SC, pH の濃度依存性である。液組成によりそれらの傾向は異なるが、前章の非吸収性塩と同様に良好な測定が実施できたと考えられる。

SC, pH の無次元飽和溶解度依存性を図16, 17に示す。尚、LiBr 水溶液での温度変化に対する特性も図19, 20に示す。

4.2 SC vs pH 法による LiBr 濃度測定法の検討

LiBr 濃度 10% 以下の低濃度域では SC は濃度増大につれて急増するが、10% 以上では変化が穏やかである。一方、pH は 10% 以上の範囲

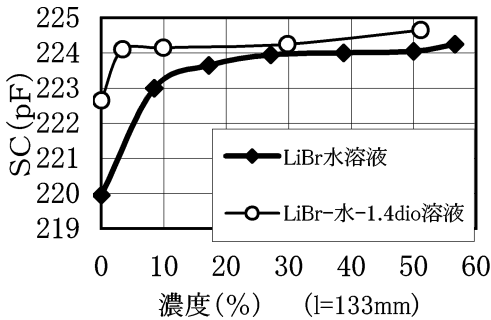


図14 濃度と SC の関係 (液温 30°C)

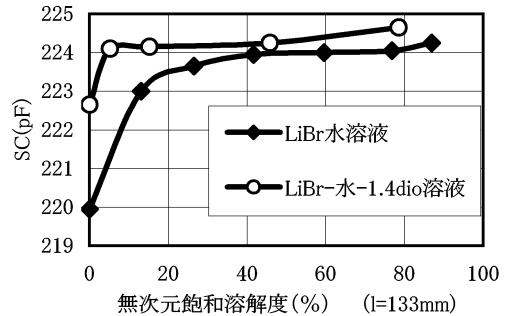


図16 無次元飽和溶解度 (%) と SC の関係 (液温 30°C)

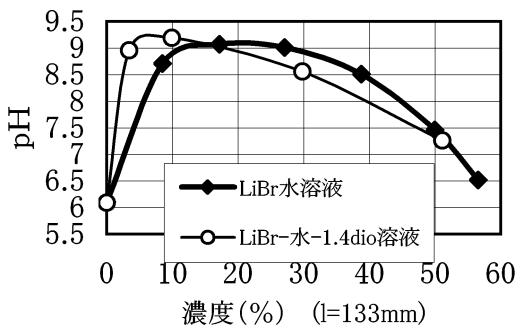


図15 濃度と pH の関係 (液温 30°C)

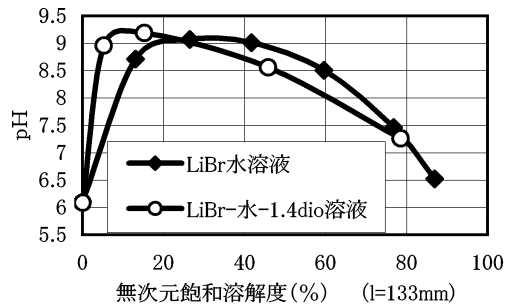


図17 無次元飽和溶解度 (%) と pH の関係 (液温 30°C)

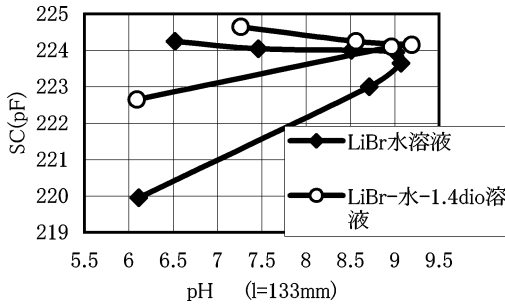


図 18 pH と SC の関係 (液温 30°C)

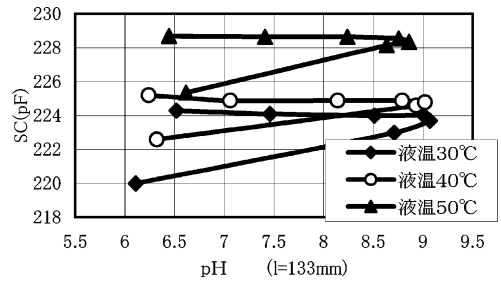


図 21 LiBr 水溶液
液温による pH と SC の関係

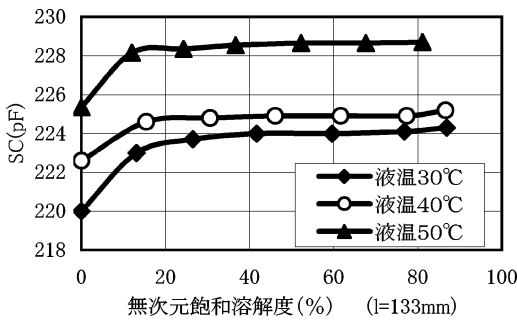


図 19 LiBr 水溶液
液温による無次元飽和溶解度と SC の関係

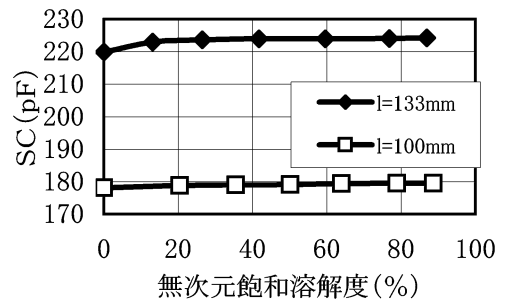


図 22 LiBr 水溶液
電極部寸法違いによる無次元飽和溶解度

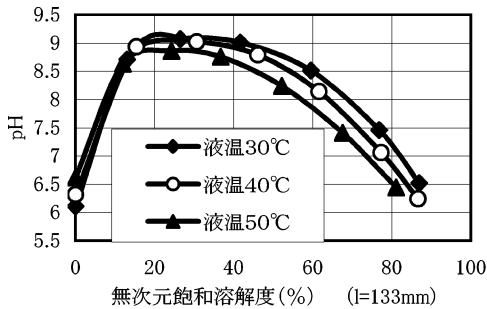


図 20 LiBr 水溶液
液温による無次元飽和溶解度と pH の関係

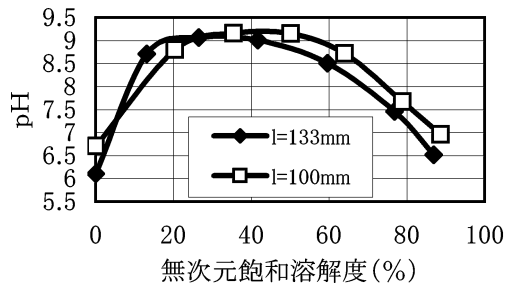


図 23 LiBr 水溶液
電極部寸法違いによる無次元飽和溶解度と pH の関係

でも濃度により大きく変化する。図 18, 21 に SC の pH 依存性を示す。これにより SC vs pH 法により LiBr 濃度の測定が可能と判断出来る。

4.3 上部液槽寸法の影響

前項 3.2.3 で上部液槽寸法の影響を検討したが、LiBr 水溶液の場合についても実験した。その結果、SC, pH 共に同じ傾向になり、図 22, 23 に示す。

5. 腐食抑制剤添加のSC法への影響

吸収冷凍機では媒体による配管や機器等の腐食抑制剤にモリブデン酸リチウム等が使用され

ている。よって、抑制剤添加がSC, pH値に及ぼす影響を検討した。抑制剤としてオルトモリブデン酸リチウム(Li₂MoO₄)を使用し、吸収液1L当たりMo 68mgとした。その結果、以下のように調製した。

1) LiBr水溶液…供試液量1,850mLに

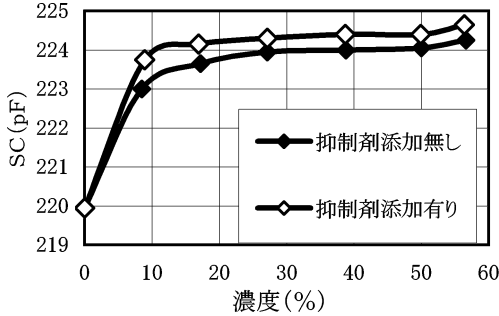


図24 LiBr水溶液 腐食抑制剤添加有無比較 濃度とSCの関係

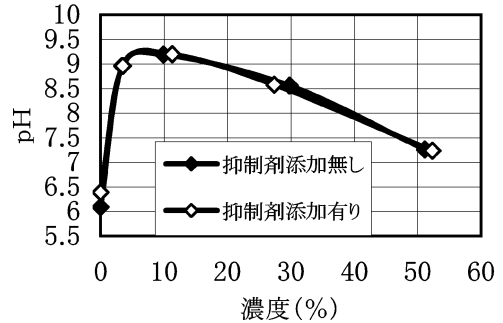


図27 LiBr-水-1.4 dio溶液 腐食抑制剤添加有無比較 濃度とpHの関係

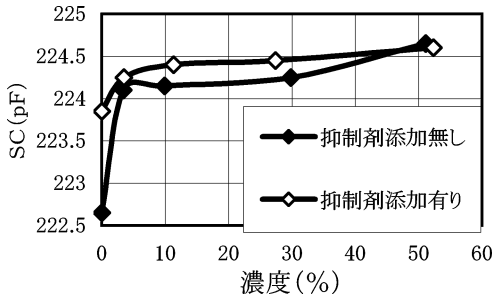


図25 LiBr-水-1.4 dio溶液 腐食抑制剤添加有無比較 濃度とSCの関係

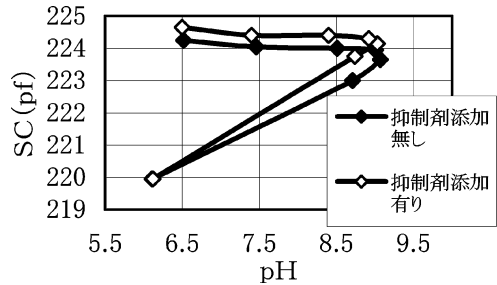


図28 LiBr水溶液腐食抑制剤添加有無比較 pHとSCの関係

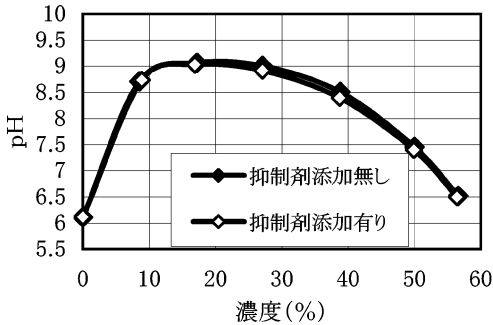


図26 LiBr水溶液 腐食抑制剤添加有無比較 濃度とpHの関係

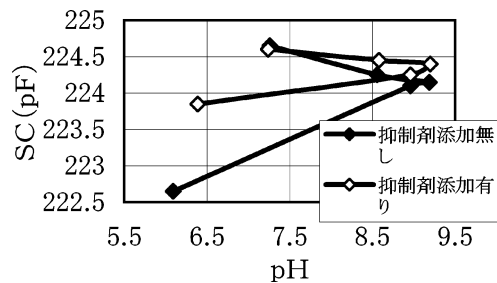


図29 LiBr-水-1.4 dio溶液 腐食抑制剤有無比較 pHとSCの関係

0.24 g

- 2) LiBr-水-1.4 dioxane 溶液 (水/1.4 dioxane 混合モル比 $X_c=0.97$)… 供試液量 1,460 mL に 0.18 mg

図 24, 25 に SC, 図 26, 27 に pH の LiBr 濃度依存性を示すが, SC に軽微な影響が見られるが, pH には影響はない。図 28, 29 は SC の pH 依存性であるが, 腐食抑制剤添加によらず, 本法により LiBr 濃度を測定出来ると判断される。

しての濃度計の位置は図の C1, C2 である。C1 は再生器から吸収器への媒体濃度, C2 は吸収器から再生器への希釈濃度測定となる。C1 では媒体濃度が高くなると結晶化してサイクルとして作動出来なくなるので, この位置での計測が大切である。

凝縮器から蒸発器への低濃度冷媒としての濃度計測位置は C3 である。冷媒系を流れる冷媒中の LiBr の濃度の検出に必要と考えられる。

6. 濃度測定システム

6.1 吸収冷凍機の作動原理と濃度計測位置

図 30 に冷凍機の作動原理を示す。濃度計測と

6.2 濃度測定法

吸収冷凍機の冷媒, 媒体濃度測定の基本構成を表すブロック図を図 31 に示す。

対象溶液 1, 温度測定部 2, SC, pH 測定部 3,

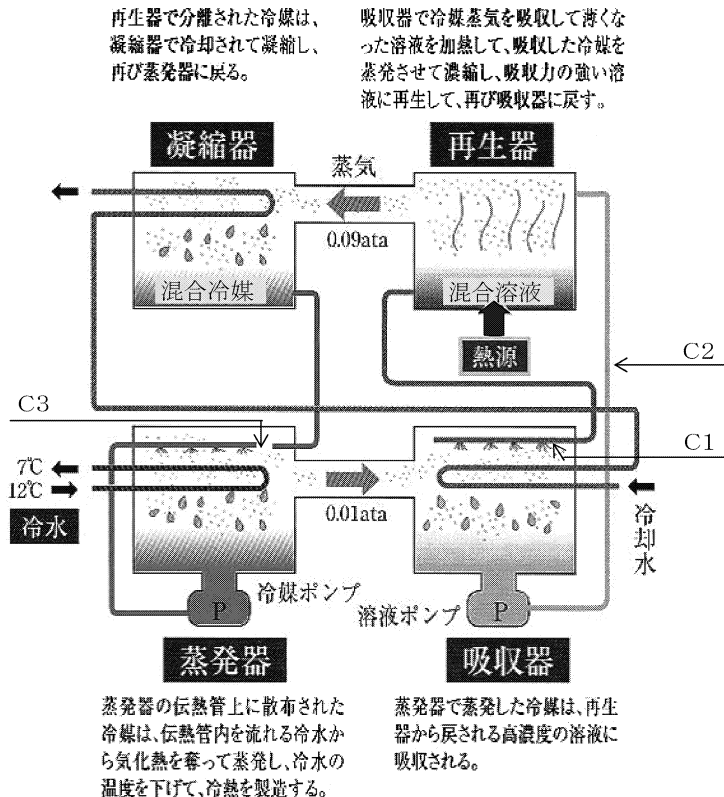


図 30 吸収冷凍機の作動原理と濃度計位置

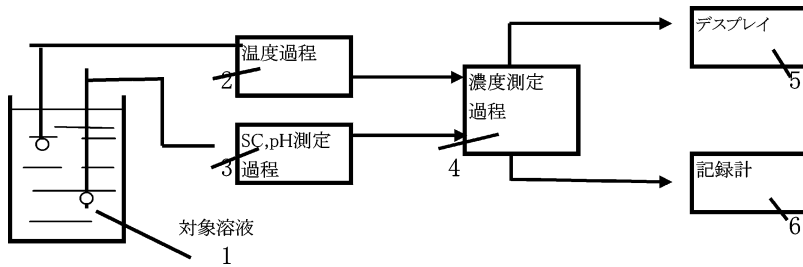


図31 濃度測定法の基本構成を示すブロック図

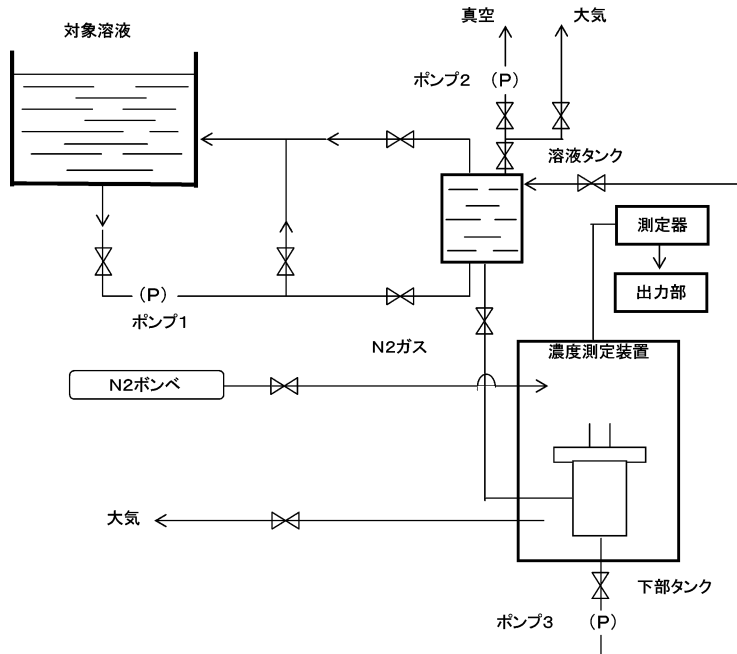


図32 自動サンプリング濃度測定法

濃度測定部4, 出力部5から構成される。温度測定部2では、対象溶液1中に設置した温度検出端を介して温度を計測し、その信号を後段の濃度を求める過程に伝える。SC, pH測定部3は対象溶液1中に設置したSC, pH検出端を介してSC, pHを計測し、その信号を後段の濃度を求める過程4に伝える。濃度測定部4は、温度情報とSC, pH情報から濃度を求める。濃度測定部4からディスプレイ5や記録計6等への出力部に至る測定法となる。

吸収冷凍機内の圧力は蒸発器では0.01 ata 近くになる為、冷媒、媒体濃度測定計測が特殊になると考えられる。その為にpH計等が特殊になるのを避け、標準機器を用いるための方法として図32に示す自動サンプリングによる濃度測定法を提案する。

本案の原理として、まず始めに対象溶液を溶液タンクに取り組み、この系を真空にしてポンプ1で溶液を溶液タンクに導き、その後対象溶液側のバルブを閉にする。次に溶液タンク内を

増圧して、常圧にする。ポンプ3を稼働して濃度測定装置の溶液を循環させて濃度測定を行う。

濃度測定終了時にはポンプ3により溶液タンクに溶液を貯め、循環系のバルブを閉じ、溶液タンク内の溶液をポンプ2にて真空に保持してから、ポンプ1により元の対象溶液に戻すことが出来る自動サンプリング方式である。測定時には溶液が大気の湿度や炭酸ガスの影響を避ける為に、N₂ガス封入を行う。

7. 結 論

本研究では吸収冷凍機の吸収液濃度に連動して変わる SC, pH に着目し、初めに非吸収性強電解質塩水溶液の SC 法の予備実験とその評価を行い、次に強吸収性 LiBr 水溶液の SC, pH 特性、媒体への腐食抑制剤添加の影響等の基礎的な実験と濃度計測の1つとして SC vs pH 法の提案を行うことが出来た。要約すると以下のようになる。

- (1) 非吸収性強電解質塩水溶液での SC, pH の濃度依存性の確認を行い、濃度の代わりに無次元飽和溶解度を用いて SC, pH 特性を表す事が出来た。SC の濃度依存性の変化率は高濃度域

では小さいが、pH の濃度依存性が大きい利点を活かして、SC vs pH の濃度測定法を示した。

- (2) 強吸収性 LiBr 水溶液では2種の吸収液の SC, pH の無次元飽和溶解度依存性を得、SC vs pH 法による LiBr 濃度測定の可能性を得た。媒体による配管等の腐食抑制剤添加の SC, pH への変化については、SC には軽微な影響見られるが、pH には影響ないことが判った。
- (3) 今後の濃度計測法として自動サンプリングによる測定法を含めたシステムの提案をした。

最後に、本研究は文部科学省都市エリア産学官連携促進事業八戸エリア「地域リサイクルエネルギー高度利用システムの研究開発」の一環として行われたことを記して、謝意を表す。

8. 参考文献

- 1) 鴨志田隼司他：光ファイバーを用いた吸収溶液の濃度計測方法。H3 年度日本冷凍協会学術講演会講演論文集 (3-11-14, 15)
- 2) エンドレスハウザージャパン (株)：資料