PVA による水の過冷却解消抑制効果の定量的評価

Quantitative evaluation of inhibition effect of PVA on release of supercooling state of water

武田 修太朗・信州大学

Shutaro TAKEDA, Shinshu Univ.

平田 哲夫・信州大工

Tetsuo HIRATA, Shinshu Univ.

熊野 寛之・信州大工

Hiroyuki KUMANO, Shinshu Univ.

工藤 智也・信州大工

Tomoya KUDOH, Shinshu Univ.

Key Words: Freezing, Supercooling, Water, PVA

1. 緒論

ダイナミック型氷蓄熱システムなどで利用されるアイススラリーの生成法の一つとして、過冷却を用いて生成する方法がある。その際、水または水溶液の冷却中や過冷却水の搬送中に不測の過冷却解消が起こると、配管の閉塞を引き起こし、システムを安全に運転することができなくなってしまう。そのため、現状では過冷度は2Kから3K程度とされている。しかしながら、さらに高い過冷度でシステムを安全に運転できれば、製氷速度の向上が期待できる。

ポリビニルアルコール (PVA) には、融点以下の温度において氷表面に作用することで氷の成長を抑制する効果があることが知られている^{(1),(2)}。この効果を利用することにより、PVA が氷核の表面にも作用し、過冷却解消を抑制する効果が期待できる。そこで本研究では、PVA の重合度、けん化率をパラメータとして、PVA を添加した水についての体積変化の影響について実験的に検討を行う。さらに、確率的な現象である過冷却解消について統計的な処理を行い、過冷却解消温度の予測するための PVA の効果を定量的に評価し、PVA が水の過冷却現象に与える影響について検討を行う。

2. 実験

2-1 実験装置及び実験方法 図1に実験装置の概略図を示す。実験装置は低温恒温槽などからなる温度制御部と、データロガーなどからなる温度測定部からなる。実験手順としては、PVA を溶解させた試料をポリプロピレン製の試験管に入れ、その後実験中のほこりなどの混入により、実験への影響を防ぐためにシリコンオイル 1ml を入れ試験体を作成する。この試験体を低温恒温槽内のブラインの中に浸し、ブラインの温度を 0.2K/min の一定速度で冷却し、過冷却が解消する際の温度を測定する。温度を測定する際、試料液中に熱電対を直接挿入すると熱電対を媒体として過冷却が解消してしまう可能性があるため、熱電対は試験管外側に貼り付け温度を測定した。ここで、凝固点から過冷却が解消した温度との温度差を過冷却解消過冷度とする。

過冷却解消は確率的な現象であり、同じ条件で実験を行っても、各試験体で過冷却解消する温度は異なることから、同じ条件で 50 個程度の試験体を用いて実験を行い、過冷却解消過冷度の平均値である平均過冷度により検討を行った。

2-2 実験試料 本実験では、ポリビニルアルコール (PVA) を水に添加して実験をおこなった。PVA は親水性のヒドロキシル基と、疎水性の酢酸基を持った合成高分子で、水に溶ける性質をもっている。また、分子の長さを示す重合度とヒドロキシル基の割合を示すけん化率により、その特性が変化する。そこで本実験では、水に添加する PVA の重合度とけん

Fig.1 Experimental apparatus

化率を変化させて検討を行った。PVA を溶解させる溶媒として、比抵抗値 1.2kΩ・cm の水道水、比抵抗値 0.1MΩ・cm の純水および比抵抗値 18.2MΩ・cm の超純水を用いた。PVA を溶解する際、PVA を溶媒に添加した後、95℃まで加熱し、3 時間ほど攪拌させた。なお、PVA を添加していない溶媒を試料として実験を行う場合にも、同様に 95℃まで加熱し、3 時間ほど攪拌させた後、実験に用いた。試料の体積として、基準の体積となる 1ml の他、試料体積の影響を確認するために、0.2ml および 5ml の試料を用いて実験を行った。

3. 結果と考察

3-2 実験結果の解析方法 従来の研究より、基準体積、基準時間においてある温度 T_n に保持された試料が凝固する確率を W_n とすると、一定速度で冷却された時にある温度で凝固する確率 P_n および平均過冷度 T_{ave} は、冷却速度や体積を変化させた場合にも、次式で予測できることが知られている⁽³⁾。

$$P_n = (1 - W_1)^{t_1} (1 - W_2)^{t_2} \dots [1 - (1 - W_n)^{t_n}] \quad (1)$$

$$T_{ave} = \sum_{i=1}^n T_i P_i \quad (2)$$

W_n は、多数回の過冷却解消の実験を行うことにより、その頻度分布から求めることができる。まず本実験では、PVA を添加した場合にも、上式が利用できることを確認する。さらに、PVA の過冷却解消抑制効果を定量的に表すパラメータとして α を定義し、PVA を添加しない場合の W_n から PVA を添加した場合の解消確率 P_n' を次式により算出する。

$$P_n' = (1 - W_1)^\alpha (1 - W_2)^\alpha \dots [1 - (1 - W_n)^\alpha] \quad (3)$$

ここで、PVA を添加した場合の平均過冷度の結果と、(3)式より求めた結果が最小になるように α を求める。 α は PVA を添加していない場合が 1 となり、値が大きくなる程、過冷却解消の抑制効果が高くなる。

Fig.2 Probability distribution of the degree of supercooling

Fig.3 Effect of volume on the average degree of supercooling

3-2 過冷却解消過冷度に対する体積の影響 PVA を添加した際の影響を比較するために、まず PVA を添加していない場合で実験を行った。図 2 に一例として水道水 1ml における過冷却解消過冷度の頻度分布を示す。図中の実線は平均過冷却度を示しており、平均過冷却度は 15.28K であった。図 2 より、過冷却解消過冷度の頻度分布は広範囲に分布していることがわかる。なお、純水、超純水の場合も同様の傾向で、平均過冷却度はそれぞれ 15.84K, 19.15K であった。さらに、先に示した解析方法を用いて体積 1ml の場合の頻度分布から体積を変化させた場合の平均過冷却度の計算値と、体積を 0.2ml および 5ml とした時の実験結果を図 3 に示す。試料は、水道水と重合度 500、けん化率 88% の PVA を添加した水道水である。図より、実験結果がおおよそ解析結果と一致し、PVA を添加した場合にも、従来の解析方法が適用できることがわかる。また、体積が大きくなるほど、添加しない場合との差が大きくなることから、PVA の効果は大きくなることがわかる。

3-3 重合度の影響 重合度を 300 から 3500 の範囲で 6 種類の PVA を水道水、純水および超純水に添加した場合の、重合度の影響について比較を行った。けん化率を 88%、添加する濃度を 3wt% の一定として重合度のみを変化させた。重合度と α の関係を図 4 に示す。これより、PVA を添加すると抑制効果はあるものの、重合度の違いによる顕著な影響は見られないことがわかる。

3-4 けん化率の影響 けん化率を 72% から 99% の範囲で 5 種類の PVA を水道水、純水および超純水に添加した場合の、けん化率の影響についての比較を行った。重合度は 500 とし、

Fig.4 Effect of degree of polymerization

Fig.5 Effect of degree of saponification

溶解している分子の数を一定とするために、質量モル濃度を一定として実験を行った。質量モル濃度は、重合度 500、けん化率 88% の PVA を 3wt% 添加したときに相当する $1.26 \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$ とした。けん化率と α の関係を図 5 に示す。これより、けん化率が大きくなるほど α が大きくなり PVA の効果が大きくなっていることがわかる。また純度が低くなるにほど、 α の値が大きい傾向となり、解消抑制効果が顕著となる傾向があることがわかる。

4. 結論

本研究では、PVA を添加した水の過冷却解消抑制効果を定量的に評価し、PVA の重合度、けん化率などの影響について検討を行った。その結果、PVA を添加した場合にも、従来の統計的処理が適用できることがわかった。さらに、定量的に評価するためのパラメータを定義し、水の純度、重合度およびけん化率を変化させた場合の抑制効果を明らかにした。

参考文献

- (1) T.Inada, S. - S.Lu, Chemical Physics Letters, 394, 361(2004)
- (2) 熊野寛之, 斎藤彬夫, 大河誠司, 滝沢博至, 冷空論 24(4), 331(2007)
- (3) 大河誠司, 斎藤彬夫, 冷論 14(3), 293(1997)