低凝固点水溶液による水平氷層の温度・濃度複合融解*

菅原 征洋**, 稲葉 英男***, 西村 斉****

The Temperature-concentration Combined Melting of a Horizontal Ice Layer by an Aqua-solvent with a Low Solidification Temperature

Masahiro SUGAWARA, Hideo INABA, and Hitoshi NISHIMURA

This paper is concerned with the melting of a horizontal ice layer from above by an aqua-solvent with a low solidification point. The solutes used in this experiment are Calcium Chloride and Urea. The upper surface of the melt layer is heated by radiative energy. The ice layer located under the melt layer of the aqua-solvent melts greatly by a combined effect of both thermal energy and chemical reaction, and the typical temperature distribution in both the melt layer and the ice layer is examined. The relation between the melt amount of the ice layer per unit temperature gradient and the mean concentration in the melt layer of aqua-solvent was obtained.

Key Words: Thermal Engineering, Horizontal Ice Layer, Melting, Aqua-Solvent, Calcium Chloride, Urea

1. ま え が き

雪層や氷層を塩化カルシウム水溶液などのような低凝固点水溶液で融解させる場合、たとえ氷塊と水溶液に温度差がない場合であっても自然に氷塊の融解が進行することはよく知られていて⁽¹⁾, 熱エネルギーを加えることなしで迅速に雪層や氷塊を融解させるには極めて有効な方法といってよい。しかしながら水溶液を含む融解系が平衡状態に達すると、そのままでは氷塊の融解がもはや期待できないことが考えられるなど、なお解決すべき問題もあることも事実である。

これまで、氷層を水溶液で融解させようとする研究は極めて少ないが、Griffin⁽²⁾は塩水中の水層融解に関する理論的研究を行って、固液界面近傍の温度、濃度および速度分布について検討しているが、この中で、固液界面の熱平衡式に対しては純水中の水層融解速度式にかかわる Neumann の用いた条件⁽³⁾をあえて適用している。最近 Sammakia ら⁽⁴⁾は塩水中におかれた垂直氷板の融解に関する実験を行って、融解量から算出

したヌセルト数は通常の自然対流熱伝達と比較してかなり高い値を示すという特徴的な結果を報告しているが、これについての明確な説明がなされておらず、この種の研究についてはなお解決すべき問題が多いといえる。

本研究は塩化カルシウム水溶液や尿素水溶液を熱エネルギーで加熱させた状態、すなわち前述した融解系の平衡状態の到達を避ける条件を設定して水平氷層を融解させた場合を検討したものであり、温度と濃度の相乗効果による氷層の複合融解挙動を明らかにし、雪寒地でみられる路面上の氷層の融解促進に関する基礎資料を得ようとしたものである。

2. 実験装置および方法

実験装置の概要を図1に示す。これは氷層試料の生成から氷層の融解実験まで一貫してできる装置であり、以下主な箇所と実験手順を示す。沸騰させて脱気した蒸留水を0°C付近まで冷却し、これを厚さ7mmの亚克力板で作製されている内容積100×100×150mm³の容器の所定の深さまで入れる。

次に、この容器の下にあつて、しかもこれと一体になっている冷却部に冷凍機によって冷却された一定温度のエチレン・グリコール水溶液を循環させて気泡の

* 昭和61年9月28日 北海道支部第28回講演会において講演、原稿受付 昭和60年12月20日。

** 正員、秋田大学鉱山学部 (〒010 秋田市手形学園町1の1)。

*** 正員、北見工業大学 (〒090 北見市公園町165番地)。

**** 東洋運搬機(株) (〒550 大阪市西区京町堀1の15の10)。

含まない透明な氷試料をまずつくる。このためには、氷試料をつくるのに約3日間ほどの長い時間をかけ、凍結速度を非常に遅くして氷試料をつくるのが大切である。その後、こうして得られた氷層内の温度分布を一様に 0°C 付近の値に設定する。

次に、所定の質量濃度 wt% (以後、濃度と略記し、記号 C で示す) にした水溶液を初期の水層温度と同じ 0°C の値にした後、氷層上部にこれを注入し、水溶液層厚さが 20 mm になるようにする。そして、この装置の上方に厚さ 1 mm のアルミニウム板で作製した円筒内に 250 W の赤外線電球を取付け、これによって液層上面を加熱する方法をとった。この場合、先に報告⁽⁵⁾したように、液層内の温度分布が伝導伝熱による場合はほぼ直線になることを注意して赤外線電球加熱によって液層上面を加熱するのである。この場合、このふく射エネルギーに比較的波長の短いエネルギー、すなわち、水や水溶液に対して吸収係数⁽⁶⁾⁽⁷⁾が小さい値のエネルギーも若干含まれ、このため液層上面の非常に薄い層では直線温度分布からはずれる部分が存在するので、融解挙動を検討するときに用いる液層内の見かけの温度こう配を推定する際には、図 1 に示すごとく、液層上面から若干下に位置している熱電対で上面近傍の温度 T_1 を測定するようにしてある。

氷層は時間の経過に伴って次第に融解していくがこのときの液層および氷層の温度変化は、 $\phi 0.1\text{ mm}$ の銅・コンスタンタン熱電対を細いステンレス管に通したプローブを図 1 のような配列で水平に設定して打点記録計とペンレコーダによって測定した。

一次元的な融解を行わせるように厚さ 1 mm のアクリル板で作製した角型筒で二重に液層部を図 1 のごとく補償するようにし、さらに厚さ 50 mm の断熱材(スタイロフォーム)で周囲を覆った。

図 1 実験装置概要図

融解量の測定は、氷層の融解進行量より推定した。

図 2 に、濃度 0 wt% すなわち純水による融解の場合のペンレコーダに記録された界面付近に位置しているプローブ熱起電力 $E\ \mu\text{V}$ と時間 $t\ \text{min}$ の関係を示したものである。図中、矢印の位置が融解界面位置であることが明確にわかる。この場合、液層すなわち融解層の温度および濃度場を乱すことなく融解量を測定する配慮が必要である。

融解中のある時刻における液層すなわち融解層内の局所的な濃度分布については、所定の深さから針の長い注射器で水溶液を採取してキレート滴定⁽⁸⁾によって濃度を測定した。

3. 実験結果および考察

まず塩化カルシウム (Calcium Chloride, CaCl_2) 水溶液による氷層の融解について述べる。図 3 は初期濃度 $C_{in}\ \text{wt}\%$ を変化させた場合の融解量 (固液界面位置の変化であり、一次元的氷層厚さの変化 $S\ \text{mm}$ で示してある) と時間 $t\ \text{min}$ に関する実測結果を示したも

図 2 固液界面位置の測定

図 3 融解量の時間的変化 (塩化カルシウム)

のである。なお図中、 $C_{in}=0$ wt%は初期濃度が零すなわち純水による融解の場合であり、これらの加熱条件は赤外線加熱による等熱流束の場合である。また図3中の各種の条件に対する融解液層内および氷層内の温度分布と固液界面位置の時間的変化を図4から図7に示した。ただし、縦軸は上方からの距離 y mm, 横軸は温度 T °C である。

結果的には、加熱条件が同じであるにもかかわらず、氷層の融解量は濃度が増すに伴って格段と増加していることがわかる。

図4は水溶液の濃度が0 wt%すなわち純水による融解の場合の時間的な温度変化である。融解液層内の温度分布はほぼ直線であり、各時間の温度分布を比較するとそれぞれの温度こう配は類似していることから、この実験範囲の融解液層内の熱移動は伝導伝熱によって行われ、等熱流束加熱下での融解挙動であることを示している。当然のことながら固液界面温度は0°Cであって、氷層内の温度も一様にほぼ0°Cに保たれていることがわかる。

図5は塩化カルシウム水溶液の初期濃度が10 wt%の場合である。これを見ると融解液層内の温度分布は前述の純水による融解の場合と異なり、曲線状になっ

ている。しかも、固液界面温度は0°Cではなく $t=8$ min では -2°C 以下にまで降下している、これに伴って氷層内に温度こう配が生じている。このような傾向は図6 ($C_{in}=20$ wt%), 図7 ($C_{in}=30$ wt% で界面温度が -7°C にも達している) のごとく濃度が高くなるに伴って顕著になっている。

融解層内の温度分布がこの様に曲線状になる原因については、今のところ明確に説明することは難しいが次のように考えられる。すなわち、図4のごとく純水による融解の場合には、液層内に最大密度をもつ4°Cの部分が存在して、0°C(固液界面温度)と4°Cの距離が約4.5 mm, 限界レーレー数で約500になると融解液層内に自然対流が生ずる⁽³⁾のであるが、しかし、図4の結果は限界レーレー数以下の条件下のものであるので、本研究の実験範囲内では融解液層内には自然対流は生じていない、すなわち、伝導伝熱で氷層が融解していることが明らかである。一方、水溶液による融解の場合には固液界面近傍で氷層の融解に伴って濃度拡散や混合が生じ液層内の温度場を乱すから、温度分布が曲線状になったことが考えられる。例えば塩水中に置かれた垂直氷層界面近傍の流れは周囲の温度や濃度によって複雑な流れが生ずることが報告されており⁽⁴⁾、本研究のような水平氷層の場合にも、これと類似した挙動が生じているものと思える。

図4 温度分布 (CaCl₂ 濃度 0 wt %, 純水)

図6 温度分布 (CaCl₂ 濃度 20 wt %)

図5 温度分布 (CaCl₂ 濃度 10 wt %)

図7 温度分布 (CaCl₂ 濃度 30 wt %)

また、固液界面温度の降下に伴って氷層内に温度こう配が生じて、氷層の顕熱が界面に向かって移動していることがわかる。これは、氷層の温度がたとえ負の領域であっても氷層の融解に寄与するものであるという興味ある事実を示しており、従来の Neumann 問題では見られなかった特徴的な融解挙動であるといえる。また、従来の Neumann 問題では融解条件に関係せず固液界面温度を一定として扱うが、本研究のごとき融解問題では、これまでの実験結果からもわかるように、水溶液の種類や濃度はもとより、融解条件すなわち液相および固相の温度場によっても固液界面温度が変化する融解挙動が得られることも考えられる。

こうした傾向に対し尿素水溶液による融解の場合は、塩化カルシウム水溶液の場合と比較して、融解量の減少や固液界面温度が高いなどの相違はあるが、濃度変化による融解液層内の温度分布は図8の $C_{in}=30$ wt% の測定例から認められるごとく図4に示されている純水の温度分布のような直線状に近い挙動を示すという結果が得られた。

図9は初期の塩化カルシウム水溶液濃度 C_m をパラメータにとり、融解液層内の濃度分布を示したものである。なお、図中の点は実測値であり、実線は氷層の融解量を水に換算し、これを初期濃度の水溶液に加えることにより求めた平均濃度 C_m であって参考のため示した。これによると、 $C_{in}=30$ wt% の場合は多少濃度こう配はあるものの全体的に濃度こう配は小さく、融解層内の濃度分布は融解量から求めた平均濃度 C_m とあまり差がないことがわかる。また、界面近傍の濃度も周囲の濃度とあまり差がないことから、界面のごく薄い層で急激な濃度こう配をもつという Nernst⁽⁹⁾ の説の濃度分布モデルに近いことがわかる。

図10は、横軸に平均濃度 C_m wt% と縦軸に融解量 M kg/(mh°C) をとり、両者の関係を実測値により示したものである。ただし、 h は時間 hour の略記であり、また濃度は図9で述べたように氷層の融解量から

図8 温度分布 [CO(NH₂)₂ 濃度 30 wt%]

求めた平均濃度であって、約 4 wt% から 30 wt% の範囲内のものであり、融解量 M は次の定義によるものである。

$$M = \rho \frac{dS}{dt} / \left(\frac{T_1 - T_2}{Y} \right) \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 ρ は水の密度 kg/m³, T_1 は融解液層上面近傍温度 K であり、約 280 K (7°C) から 313 K (40°C) までの範囲のものである。 T_2 は固液界面温度 K であり、 Y は温度 T_1 と T_2 との距離である。 M は単位温度こう配あたりの融解量とみなせるが、ただし、氷層内から固液界面に向かう熱量は全融解熱量と比較してこの場合小さいためこの計算では考慮していない。

図中の一点鎖線は濃度 0 wt% すなわち純水による融解の結果であり、 $M=0.0065$ の値を持っていて、たとえ温度差が増加しても温度こう配が一定であれば融解量 M の値は一定の値を持つことがわかる。しかし、水溶液による融解の場合は純水による融解の場合と比較して格段と融解量が増加していることがわかる。

図10中の実線は両対数グラフで実測結果を直線で近似したものであり、次のような式で表示してある。

図9 濃度分布 (塩化カルシウム)

図10 平均濃度 C_m に対する融解量 M

ただし, M は $\text{kg}/(\text{mh}^\circ\text{C})$, C_m は $\text{wt}\%$ の単位をもつ。

塩化カルシウム水溶液の場合

$$M=0.0094 \times C_m^{0.504} \dots\dots\dots (2)$$

尿素水溶液の場合

$$M=0.0099 \times C_m^{0.192} \dots\dots\dots (3)$$

いま, 氷層の融解量から融解液層内の見かけの熱伝達率 α を定義すると

$$\alpha = \frac{L\rho}{T_1 - T_2} \frac{dS}{dt} \dots\dots\dots (4)$$

と表せる。次に式(1)と式(4)からヌセルト数 N_u と融解量 M の関係が

$$N_u = \frac{\alpha Y}{\lambda} = M \frac{L}{\lambda} \dots\dots\dots (5)$$

のごとく得られる。ただし, λ は水溶液の熱伝導率であり, 一般に濃度と温度によって変化する。いま, この熱伝導率が既知であるならば式(2)および式(3)中の M は式(5)を用いることにより直接ヌセルト数に変換することができる。濃度 20 $\text{wt}\%$, 温度 20°C の塩化カルシウムの熱伝導率⁽¹⁰⁾は $\lambda=0.576 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であるから, 平均濃度 20 $\text{wt}\%$ の塩化カルシウム水溶液による融解に対しヌセルト数は 6 程度の値をもつことになる。これは伝導伝熱による融解量の約 6 倍もの融解量が水溶液を加熱することによって得られることを示すことにもなることがわかる。

最近, Sammakia ら⁽⁴⁾は塩水中におかれた垂直氷板の融解量から算定したヌセルト数は濃度 30 $\text{wt}\%$, 周囲温度 5°C , 氷板表面温度 -0.5°C , 氷板の垂直長さ 23.2 cm の条件で $N_u=115$ なる大きな値となるとの実験結果を報告している。いま, これと同じ温度条件で純水中の垂直平板の自然対流のヌセルト数⁽¹¹⁾を推定してみると $N_u=52$ となる。これらヌセルト数の比 2.2 は, 塩水中の垂直氷板は自然対流による融解の約 2.2 倍もの融解量が得られることを示している。本研究で用いた塩化カルシウム水溶液の凝固点は塩水のそれよりも低いので, 塩化カルシウム水溶液中の垂直氷板の融解の場合を想定すると, この場合のヌセルト数の比は 2.2 よりもさらに大きな値を示すことが予測できる。

このように融解量が増すのは, 濃度の増加に伴う固液界面温度の低下に起因する気液界面温度の低下によって, ここでの蒸発量が減少して伝熱量が増すことも

考えられるが, 主たる原因は濃度拡散を伴う自発的な融解であると考えられ, 低凝固点水溶液を加熱して氷層を融解するという, いわゆる温度・濃度複合融解は氷層のみならず雪層をも迅速に融解させるに有効な方法として十分利用し得るものであると思われる。

4. あとがき

本報は塩化カルシウム水溶液や尿素水溶液を加熱した状態で水平氷層を上から融解させた場合の結果をのべたものであって, 要約すれば次のようになる。

(1) 固液界面温度は水溶液の種類や濃度はもとより, 加熱条件すなわち液相や固相の温度場によっても変化し, このような融解挙動は従来の Neumann 問題の場合よりもかなり複雑な問題であることがわかった。

(2) 温度・濃度複合融解により, 濃度が 20 $\text{wt}\%$ の場合は, 純水による融解と比較して尿素水溶液で約 2 倍, 塩化カルシウム水溶液で約 6 倍のごとく, 格段と融解量が増加することがわかった。

(3) 融解層内の単位温度こう配あたりの融解量 M と平均濃度 C_m の関係式を求めた。この関係は直接的に, ヌセルト数 N_u と C_m との関係に変換できることが認められた。

終わりに, 本研究を遂行するにあたり有益なるご意見をいただいた北海道大学工学部・関信弘教授に感謝の意を表したい。

文 献

- (1) 日本建設機械化協会編, 新防雪工学ハンドブック, (昭 53), 355, 森北出版。
- (2) Griffin, O. M., *Trans. ASME, Ser. C*, 95-3 (1973), 317.
- (3) Rubinstein, L. I., *The Stefan Problem*, 27 (1971), 19, American Mathematical Society.
- (4) Sammakia, B. and Gebhart, B., *Int. J. Heat Mass Transfer*, 26-10 (1983), 1439.
- (5) 菅原・福迫・関, 機論, 40-339 (昭 40), 3155.
- (6) Seki, N., Sugawara, M. and Fukusako, S., *Wärme- und Stoffübertragung*, 11 (1978), 208.
- (7) 金山・馬場, 第 5 回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (昭 59-10), 160.
- (8) 上野, キレート滴定法, (昭 47), 南江堂。
- (9) 広田, 化学反応の速度, (昭 54), 46, 東京化学同人。
- (10) 日本機械学会編, 流体の熱物性値集, (昭 59), 461, 日本機械学会。
- (11) 日本機械学会編, 伝熱工学資料 (改訂第 2 版), (昭 41), 19, 日本機械学会。