水・エタノール混合蒸気の凝縮における
液滴発生機構の不安定解析*土方邦夫^{*1}, 深作善郎^{*2}, 中別府 修^{*1}Instability Analysis of the Drop Growth Mechanism
on Condensation of a Water-Ethanol Binary Mixture

Konio HIJIKATA, Yoshiro FUKASAKU and Osamu NAKABEPPU

When a water-ethanol binary mixture condenses, one observes dropwise condensation on the liquid film even though either substance is completely soluble in the other. The phenomenon is not well understood. This paper discusses liquid film instability using perturbation theory as the drop growth mechanism. The results show that in drop growth, the Marangoni number (Ma, i. e., the concentration dependence of the surface tension) plays a more important role than the absolute value of the surface tension. When a pure, single-component vapor condenses, dropwise condensation does not occur because Ma of a pure substance is always negative; however, in a binary mixture, the surface tension may be different, and therefore the possibility exists that Ma is positive. If so, the mode of condensation may become dropwise. However, this will depend on the diffusive resistance which, if lowered, makes dropwise condensation more difficult.

Key Words: Dropwise Condensation, Instability Analysis, Binary Mixture, Condensation Heat Transfer, Surface Tension

1. 緒 言

中低温熱エネルギーの有効利用を目的として、媒体に非共沸2成分混合蒸気を用いた高性能ランキンサイクルが提案されており、これまでその凝縮伝熱特性の解明や伝熱性能の向上に関する研究が行われてきた。従来はフロン系混合媒体を用いる研究が主体であったが、環境問題の観点から他の混合媒体の利用も提案されている。その中で水を混合媒体の一つとして用いる場合、表面張力が非常に大きいために新しい現象が生じる可能性がある。例えば、水・エタノールの混合液は可溶性にもかかわらず、凝縮時に液膜上から液滴が発達する現象がみられる。⁽¹⁾

(2X3)

通常の滴状凝縮の研究は従来、滴状凝縮の熱伝達率が膜状凝縮のそれに比較して非常に高い値を示すという特性を利用するために行われてきた。媒体としては、液滴のなりやすさや潜熱が大きいなどの

優れた伝熱性能のために水がよく用いられるが、一般的に冷却面の影響を受けやすく滴状凝縮を長時間保たせるのは困難である。しかし水・エタノール混合蒸気の凝縮時に発生する滴状凝縮は、液膜から液滴が発達するので冷却面の性質には敏感でないと考えられる。

この現象は、2成分蒸気であることの利点と滴状凝縮の利点を利用できる可能性をもっているが、その液滴の発生機構は現在未だ明らかにされていない。そこで本研究では摂動法を用いて、液膜から液滴が発達するメカニズムを解明することを目的とする。

主な記号

c : 濃度
 D : 拡散係数
 g : 重力加速度
 H : 初期液膜厚さ
 h : 液膜厚さ擾乱
 P : 圧力
 T : 温度
 κ : 温度伝播率
 λ : 熱伝導率

* 平成5年5月26日 第30回日本伝熱シンポジウムにおいて講演、原稿受付 平成5年9月30日。

^{*1} 正員、東京工業大学 (〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)。

^{*2} 東京工業大学大学院。

図1 物理モデル

μ : 粘性率
 ν : 動粘性率
 ρ : 密度
 σ : 表面張力
 添え字
 g : 気層
 i : 気液界面
 l : 液層
 w : 冷却面
 ∞ : 気層主流

2. 物理モデル

2.1 基本状態 計算の物理モデルを図1に示す。2成分混合蒸気が、冷却面に接して凝縮する。この液滴発生機構は、実験的には凝縮面の角度を変えても大きくは変化しないので、凝縮液は水平面上で静止していて、液膜厚さ H で一様であると仮定する。これに伴って液膜内の温度勾配は直線状であり、濃度は一様であるとする。

このような基本状態に微小擾乱が入ったときに、擾乱がどのように発達するかを調べる。このような場の安定限界の計算は、2次元擾乱でも3次元擾乱と同じ結果を与えるので、最初から2次元擾乱を仮定する。

2.2 境界条件 境界条件は次のように仮定する。

$y = 0$ (冷却面)

$$u = v = 0 \quad (1)$$

$$T = T_w \quad (2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial y} = 0 \quad (3)$$

$y = H+h$ (気液界面)

図2 モデル化した相平衡図 (水-エタノール)

$$\text{接線応力} \quad \mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) = \frac{\partial \sigma}{\partial c} \frac{\partial c_{li}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma}{\partial T} \frac{\partial T_i}{\partial x} \quad (4)$$

$$\text{法線応力} \quad -P + 2\mu \frac{\partial v}{\partial y} = \sigma \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \quad (5)$$

$$\text{エネルギー} \quad -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \propto (c_{g\infty} - c_{gi}) \quad (6)$$

$$\text{相平衡} \quad T_i = T_s + \alpha_g c_{gi}, \quad T_i = T_s + \alpha_l c_{li} \quad (7)$$

式(4)は気液界面での接線応力のつりあいを表している。接線応力は、表面張力の接線方向変化とつり合うが、表面張力は一般的に濃度と温度の関数であることを考慮する。式(5)は法線応力のつりあいを表す。微小項を省略して表面張力と界面の曲率とに比例すると考える。式(6)はエネルギーのつりあいを表す。蒸気濃度差($c_{g\infty} - c_{gi}$)に比例して蒸気が凝縮することにより、潜熱が放出され、それが液膜に伝達されるとする。式(7)は気液界面での相平衡を仮定している。図2がモデル化した相平衡図で、気相線および液相線の傾きを α_g , α_l として相平衡の関係を表している。

2.3 無次元化 代表長さ H , 代表速度 ν/H ,

代表温度差 $\Delta T (= T_i - T_w)$ で無次元化をすると、以下の無次元数を得る。

$$Pr = \frac{\nu}{\kappa}$$

$$Sc = \frac{\nu}{D}$$

$$Ga = \frac{H^3 g}{\nu^2}$$

$$Sh = \frac{CH}{\alpha_g \lambda} \quad (8)$$

$$Ma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \frac{1}{\alpha_i} + \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) \frac{\Delta TH}{\kappa \mu}$$

$$K = \frac{\sigma H}{\rho v^2}$$

Pr はプラントル数, Sc はシュミット数, Ga はガリレオ数である. Sh は修正シャウツド数で気層側の物質伝達率の無次元数である. C は式 (6) における比例係数を表す. Ma は修正マランゴニ数で, 濃度依存性を考慮した表面張力の温度に対する変化を表す無次元数である. 通常の物質は, $\partial \sigma / \partial T$ は負の値をとるが, 括弧中の 1 項目は物質により正または負が決まるので, 修正マランゴニ数は正も負の値もとる. K は表面張力の大きさの無次元数である.

3. 摂動法による解析

3・1 基礎方程式 摂動法により常微分方程式を求める. 変数はこれ以降すべて無次元数である.

微小擾乱は, 液膜厚さ (y) 方向に分布をもったものが, 水平 (x) 方向に波数 k で周期的に広がり, 時間的に増幅率 ω で発達もしくは減衰するものとする. 基本状態を添え字 0, 微小擾乱を添え字 1 で表すと各変数は,

$$\begin{aligned} u(x, y, t) &= u_1(y) \cdot \exp(ikx + \omega t) \\ v(x, y, t) &= v_1(y) \cdot \exp(ikx + \omega t) \\ P(x, y, t) &= P_0 + P_1(y) \cdot \exp(ikx + \omega t) \\ T(x, y, t) &= y + T_1(y) \cdot \exp(ikx + \omega t) \\ c(x, y, t) &= c_{1i} + c_1(y) \cdot \exp(ikx + \omega t) \end{aligned} \quad (9)$$

となる. i は虚数単位である.

これらを基礎方程式に代入し, 2 次以上の高次の微小量を無視すると, 1 次微小量に対して以下の基礎方程式を得る.

連続方程式

$$iku_1 + \frac{dv_1}{dy} = 0 \quad (10)$$

運動量方程式

$$\omega u_1 = -ikP_1 + \left(\frac{d^2}{dy^2} - k^2 \right) u_1 \quad (11)$$

$$\omega v_1 = -\frac{dP_1}{dy} + \left(\frac{d^2}{dy^2} - k^2 \right) v_1 \quad (12)$$

エネルギー方程式

$$\omega T_1 + v_1 = \frac{1}{Pr} \left(\frac{d^2}{dy^2} - k^2 \right) T_1 \quad (13)$$

拡散方程式

$$\omega c_1 = \frac{1}{Sc} \left(\frac{d^2}{dy^2} - k^2 \right) c_1 \quad (14)$$

ここで基礎方程式 (10) ~ (13) は, u_1 , v_1 , T_1 を通じて結び付いているが, c_1 についての式 (14) はいずれとも結びついていない. 本論文では摂動法により気液界面の不安定性を論じることが目的であるので, 速度擾乱 u_1 , v_1 , 温度擾乱 T_1 を求める. したがって式 (10) ~ (13) を整理して次の常微分方程式を得る.

$$\left(\frac{d^2}{dy^2} - k^2 \right) \left(\frac{d^2}{dy^2} - k^2 - \omega \right) v_1(y) = 0 \quad (15)$$

$$\left(\frac{d^2}{dy^2} - k^2 - Pr \cdot \omega \right) T_1(y) = Pr \cdot v_1(y) \quad (16)$$

この常微分方程式の解は, 解析的に次のようになる.

$$v_1(y) = C_1 e^{ky} + C_2 e^{-ky} + C_3 e^{my} + C_4 e^{-my} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} T_1(y) &= \frac{Pr}{k^2 - n^2} C_1 e^{ky} + \frac{Pr}{k^2 - n^2} C_2 e^{-ky} \\ &+ \frac{Pr}{m^2 - n^2} C_3 e^{my} + \frac{Pr}{m^2 - n^2} C_4 e^{-my} + C_5 e^{ny} + C_6 e^{-ny} \end{aligned} \quad (18)$$

ただし,

$$m^2 = k^2 + \omega, \quad n^2 = k^2 + Pr \cdot \omega \quad (19)$$

ここで $C_1 \sim C_6$ は任意定数である.

3・2 境界条件 境界条件に対しても, 式 (9) を代入し同様のことを行う. ただし気液界面での境界条件は, 液膜厚さが変化することにより, 界面位置自身が変化することを考慮して,

$$\begin{aligned} \text{液膜厚さ変動} \quad h &= h_1 e^{ikx + \omega t} \\ \text{界面速度} \quad \frac{\partial h}{\partial t} &= v \Big|_{y=1+h} = v_1(1) e^{ikx + \omega t} \end{aligned} \quad (20)$$

$$\text{界面温度} \quad T|_{y=1+h} = 1 + h_1 e^{ikx + \omega t} + T_1(1) e^{ikx + \omega t}$$

を用いると, 1 次微小量に対して以下の式を得る.

$y = 0$ (冷却面)

$$v_1 = \frac{dv_1}{dy} = T_1 = 0 \quad (21)$$

$y = 1 + h$ (気液界面)

接線応力

$$\omega \frac{d^2 v_1}{dy^2} + k^2 \left(\omega - \frac{Ma}{Pr} \right) v_1 - k^2 \omega \frac{Ma}{Pr} T_1 = 0 \quad (22)$$

法線応力

$$\omega \frac{d^3 v_1}{dy^3} + \omega (-3k^2 - \omega) \frac{dv_1}{dy} - k^2 (Ga + k^2 K) v_1 = 0 \quad (23)$$

エネルギー

$$Sh \cdot v_1 + \omega \frac{dT_1}{dy} + \omega Sh \cdot T_1 = 0 \quad (24)$$

3.3 任意定数の決定 式 (17) (18) で得られた解を上境界条件式 (21) ~ (24) に代入して任意定数を求める。このことは行列で表示すれば、次の式 (25) を列ベクトル $(C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6)$ について解くことに等しい。

$$A \begin{bmatrix} C_1 \\ \vdots \\ C_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (25)$$

ただし、

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & \cdots & a_{16} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{61} & \cdots & a_{66} \end{bmatrix} \quad (26)$$

$$a_{11} = a_{12} = a_{13} = a_{14} = 1, \quad a_{15} = a_{16} = 0$$

$$a_{21} = -a_{22} = k, \quad a_{23} = -a_{24} = m, \quad a_{25} = a_{26} = 0$$

$$a_{31} = a_{32} = \frac{Pr}{k^2 - n^2}, \quad a_{33} = a_{34} = \frac{Pr}{m^2 - n^2}, \quad a_{35} = a_{36} = 1$$

図3 波数 k と増幅率 ω の関係

$$a_{41} = \left(k^2 \left(2\omega - \frac{Ma}{Pr} \right) - \frac{\omega k^2 Ma}{k^2 - n^2} \right) e^k$$

$$a_{42} = \left(k^2 \left(2\omega - \frac{Ma}{Pr} \right) - \frac{\omega k^2 Ma}{k^2 - n^2} \right) e^{-k}$$

$$a_{43} = \left(\omega^2 + k^2 \left(2\omega - \frac{Ma}{Pr} \right) - \frac{\omega k^2 Ma}{m^2 - n^2} \right) e^m$$

$$a_{44} = \left(\omega^2 + k^2 \left(2\omega - \frac{Ma}{Pr} \right) - \frac{\omega k^2 Ma}{m^2 - n^2} \right) e^{-m}$$

$$a_{45} = -\omega k^2 \frac{Ma}{Pr} e^n, \quad a_{46} = -\omega k^2 \frac{Ma}{Pr} e^{-n}$$

$$a_{51} = \left(-\omega k (2k^2 + \omega) - k^2 (Ga + k^2 K) \right) e^k$$

$$a_{52} = \left(\omega k (2k^2 + \omega) - k^2 (Ga + k^2 K) \right) e^{-k}$$

$$a_{53} = \left(-2\omega m k^2 - k^2 (Ga + k^2 K) \right) e^m$$

$$a_{54} = \left(2\omega m k^2 - k^2 (Ga + k^2 K) \right) e^{-m}$$

$$a_{55} = a_{56} = 0$$

$$a_{61} = \left(Sh + \frac{\omega Pr(k + Sh)}{k^2 - n^2} \right) e^k$$

$$a_{62} = \left(Sh + \frac{\omega Pr(-k + Sh)}{k^2 - n^2} \right) e^{-k}$$

$$a_{63} = \left(Sh + \frac{\omega Pr(m + Sh)}{m^2 - n^2} \right) e^m$$

$$a_{64} = \left(Sh + \frac{\omega Pr(-m + Sh)}{m^2 - n^2} \right) e^{-m}$$

$$a_{65} = \omega(n + Sh)e^n, \quad a_{66} = \omega(-n + Sh)e^{-n}$$

である。 m, n は式 (19) で与えられている。

このとき、式 (25) において右辺がゼロ行列であることに留意すると、有意解が得られるのは、左辺の行列 A の行列式がゼロという条件に相当する。

$$\det(A) = 0 \quad (27)$$

(a) 不安定 ($\omega = 9.6$)

(b) 安定 ($\omega = -1.3$)

図4 速度および界面温度の擾乱分布 ($Ma/Pr = 200$)

行列 A の各要素 a_{ij} は波数 k 、増幅率 ω および式 (8) の無次元数からなるので、式 (27) は波数 k と増幅率 ω の関係を与える。

4. 計算結果および考察

4.1 波数 k と増幅率 ω の関係 図3は式 (27) を満足する波数 k と擾乱の増幅率 ω の関係を示している。これは解析的には求められないので、数値的に求めている。式 (9) での ω の定義から、微小擾乱は時間の経過とともに、

$\omega > 0$: 擾乱増幅 …………… 不安定

$\omega < 0$: 擾乱減衰 …………… 安定

を意味する。

例として無次元数 $Ma/Pr = 500$ の曲線では、 $\omega > 0$ の領域を通過している部分と、 $\omega < 0$ の領域を通過している部分とがある。このとき $\omega > 0$ の領域の波数をもつ擾乱は発達し、逆に $\omega < 0$ の領域の波数をもつ擾乱は減衰する。

Ma/Pr をパラメータとして変化させると曲線は大きく変動する。したがって Ma/Pr (表面張力の温度依存性) が、液膜の不安定性に大きな影響を及ぼすことが分かり、また Ma/Pr が大きいほど不安定傾向が強いと言える。

ここで増幅率 ω の極大値を与える波数 $k_{\omega \max}$ (図中の点線) は、最も発達速度の速い擾乱の波数を与える点で、液膜の不安定現象の一つの代表値と考えられる。後述する実験結果でエタノール濃度が 30 mol% のとき $Ma/Pr = 1100$ であるが、図3では $k_{\omega \max}$ は無次元波数で約10を与える。これは基本状態の液膜厚さ

にはほぼ等しく、そのオーダーの擾乱が成長しやすいことを示唆している。ところで $k_{\omega \max}$ は、 Ma/Pr が大きくなるにつれ大きくなる。すなわち表面張力の温度依存性が増加すると、波長としてはより短い擾乱を不安定にするといえる。

4.2 擾乱分布 図4は、流体の速度擾乱分布および気液界面の温度擾乱分布を示している。(a)(b) はそれぞれ、図3中の $Ma/Pr = 200$ 上の安定点と不安定点の2点を選んでいて、気液界面はいずれも図に示すように変形しているとする。ただし、式 (27) を計算するという問題上、絶対値に意味はなく、その方向のみに着目する。

まず図4(a)に注目すると、速度分布は、気液界面が図に示すように変形したときに、界面では凝縮液が凸部の方へ引き寄せられ、より上昇することを示している。すなわち不安定状態である。

このとき温度分布に着目すると、擾乱の凸部では基本温度より高くなっており、逆に凹部では低い。水・エタノール混合蒸気では相平衡の関係(図2)から、界面温度が基本温度より高ければ液層表面は水成分過剰となり、逆に界面温度が基本温度より低ければエタノール成分過剰となる。したがって図4(a)では、擾乱の凸部で基本濃度と比較して、水成分過剰となっていて、凹部ではエタノール成分過剰となっている。ここでエタノールより水の表面張力が大きいことを考慮すると、速度分布図で界面付近の液が、擾乱の凸部方向へ動いていることが説明される。

次に図4(b)に注目すると、速度分布および温度分布は図4(a)とは反対である。つまり(b)は安定

図5 Ma/Pr と臨界波数 k_c の関係

図6 表面張力の絶対値の影響

状態を示して、凝縮液は擾乱の凹部へ引き寄せられ界面は平滑となる。

4・3 Ma/Pr と臨界波数 k_c の関係 図3において Ma/Pr が小さい時、擾乱は常に減衰するが、徐々に大きくなるとある波数 k_c で、中立安定を示す $\omega=0$ の線と交差する。 k_c は中立安定な擾乱を与えるという点で、不安定現象の一つの代表波数と考えられ、この波数 k_c と Ma/Pr の関係を図5に示す。

$Ma/Pr = \text{const.}$ の線について見ると Ma/Pr が小さい範囲では、擾乱は常に安定で減衰していくが、ある臨界の大きさになると曲線と接して、不安定となる波数が現れる。さらに大きくなると、不安定な波数領域が広がることを示している。

Sh をパラメータとして変化させると、 Sh の大きい方が安定傾向を示す。 Sh は気層側の物質伝達率を示している、その増加は気層側の物質伝達抵抗が小さくなり、気液界面温度が図2の相平衡図上の T_c に近づくことを意味する。このとき気液界面での微小擾乱に対して、気層側には十分な物質伝達能力があるので安定傾向を示すと考えられる。

4・4 表面張力の絶対値の影響 図6は表面張力の大きさの無次元数 K による不安定性の変化を表している。ここでは表面張力の大きさ自体のみが変化した場合を考慮しており、その温度依存性などの他のパラメータは変化させていない。しかしながら K による差異は見られず、表面張力の大きさ自体は、気液界面の不安定現象に大きな影響を及ぼさないといえる。

4・5 実験との比較 水・エタノール混合蒸気の凝縮実験の観察結果と計算結果とを比較して考える。表1に観察結果と各濃度における Ma/Pr を示す。

実験では、蒸気エタノール濃度が 30 mol% では滴状、50 mol% では滴および筋の混在状態が観察された。観察結果の筋状というのは、滑らかな液膜に波が立ち、それが液滴に成長できずに保たれているものである。つまり滴状、筋状、滑らかな膜状の順で不安定傾向が強い。したがって観察結果は、本計算結果

表1 実験との比較

Vapor composition	Ma/Pr	Modes of condensation
Ethanol 30 mol%	1100	Dropwise
Ethanol 50 mol%	760	Dropwise and streaky
R113-R114	10	Filmwise

の 4・1 での Ma/Pr による不安定性の議論と定性的に整合性があるといえる。

また従来用いていた媒体 R113 - R114 (R114 10 mol%) の組み合わせでは、凝縮時に滴状になる現象は観察されなかったが、これは $Ma/Pr=10$ と小さいためといえる。

5. 結 言

(1) 摂動法を用いた解析により、非共沸2成分混合媒体の凝縮時に、滴状凝縮が発生する機構を説明することができる。

(2) 液滴の発生において、表面張力の大きさ (K) よりも、表面張力の濃度および温度依存性 (Ma/Pr) が重要な役割を果たす。

(3) 修正マランゴニ数 (Ma) は単成分状態では必ず負であり、この場合滴状凝縮は生じない。

(4) 修正マランゴニ数 (Ma) は、表面張力の異なる2成分混合を考えた時のみ正となる場合があり、この時に滴状凝縮に移行する可能性がある。

(5) 気層中の拡散抵抗が減少すると、滴状凝縮は生じにくくなる。

文 献

- (1) V.V.Mirkovich and R.W.Missen, *Can. J. Chem. Eng.*, **39** (1961), 86.
- (2) 藤井・他4名, 日本機械学会論文集, **55-509**, B (1989), 210.
- (3) 土方・他2名, 第29回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (1992), 742.