二成分混合液のプール沸騰限界熱流束* (実験結果と整理式の提案)

藤田 恭伸^{*1}, 白 強^{*2}, 筒井 正幸^{*1}

Critical Heat Flux of Binary Mixtures in Pool Boiling (Experimental Results and a New CHF Correlation)

Yasunobu FUJITA, Qiang BAI and Masayuki TSUTSUI

Critical heat flux (CHF) of binary mixtures in nucleate pool boiling was newly measured with a horizontal platinum wire, 0.5 mm in diameter, over the full range of concentrations of mixtures including their pure components. Test mixtures were methanol/water, ethanol/water, methanol/ethanol, ethanol/*n*-butanol, and methanol/benzene, each in the saturated state at atmospheric pressure. The 250 raw CHF data were obtained at the 56 concentrations of the five mixtures. Compared with CHF which would be expected from a single component with the same properties of the mixtures, aqueous mixtures reveal significant increases of CHF, while the other three organic mixtures show the same level of CHF. In correlating the data, a dimensionless Marangoni number was newly introduced to successfully achieve to an empirical correlation of CHF.

Key Words: Critical Heat Flux, Binary Mixtures, Pool Boiling, CHF Correlation, Marangoni Number

1. は し が き

多成分混合液は各種工業プロセスに遍在しているが、最近では熱動力サイクルや冷凍サイクルの作動流体として積極的応用も注目を集めている。この場合、伝熱特性も重要な選択指標の一つになるが、特に相変化伝熱は単成分液の伝熱特性に基づく類推が適合しないことが多い。

混合液の限界熱流束(CHF)についてはこれまでの実験研究^{(1)~(13)}において、細線、円柱、平板などの形状と寸法の異なる伝熱面と、水溶液、有機混合液、炭化水素混合液、混合冷媒などの性質の異なる混合液との組合せで、CHFの測定が行われている。しかし同じ混合液についても、CHFデータは絶対値と濃度依存性の点で研究者間で大きく異なる場合が多い。これは沸騰伝熱の特徴として、各実験系の個性が実験結果に強く反映したためと思われる。したがって同じ実験系を用いて広範囲の混合液に対してCHFを測定し、系統的なデータに基づいて、CHFの濃度依存性などを検討することが必要と思われる。

混合液のCHFは単成分液のCHFに対する整理式をベースに整理されることが多い。このとき混合液を特徴づけるパラメータとして種々のもの^{(2)(8)(9)(12)~(14)}が用いられているが、どれが最適かは特定されていない。また、CHFの実験整理式^{(12)~(14)}もいくつか提案されているが、参照データの違いや、無次元パラメータの違いなどにより、各整理式から予測したCHFは大きな偏差を示す。

本研究は細線伝熱面を用いた単純な実験系で、性質の異なる5種類の混合液についてCHFを測定し、CHFの濃度依存性を明らかにするとともに、無次元特性数としてマランゴニ数を用いて、CHFの整理を行い、この特性数の有用性を示したものである。

2. 実験装置と方法

実験装置を図1に示す。空気恒温槽内の沸騰容器は内径104 mm、高さ395 mmの円筒で、上部に凝縮器、対向二面に観察窓をもつ。伝熱面は直径0.5 mm、長さ40 mmの白金線で、容器下端からの高さが約80 mmの電極棒間に水平に張り、定電圧電源からの直流を通电してCHFを測定する。沸騰容器内には50 mm間隔で5本の熱電対を固定し、これによってバルク液温と蒸気温度を測定し、混合液の飽和状態をモニタす

* 原稿受付 平成6年3月9日。

*1 正員、九州大学工学部 (〒812 福岡市東区箱崎6-10-1)。

*2 九州大学大学院。

る。

白金線は、CHF を経験あるいは新規に更新する度に、エタノール含浸ガーゼでふいて清浄にし、同じ表

図 1 実験装置

面状態を保つように努めた。白金線を容器に取付けた後に真空引きし、所定の濃度にひょう量調整した混合液を白金線から 100 mm の高さまで吸入し、容器を密閉する。空気恒温槽内の補助ヒータによって混合液を大気圧の飽和状態に設定した後、白金線に通電し、核沸騰の低熱流束側から CHF まで印加電圧を段階状に上げる。CHF の直前になると、沸騰様相を目視しながら熱流束の上げ幅を 2~5% 程度に小さくとり、白金線の焼損や白金線の端子電圧が飛躍する直前の熱流束を、CHF とした。

実験は大気圧の飽和沸騰の各条件下で行った。CHF の測定を行った混合液は、低沸点成分/高沸点成分の形式で表示すると、メタノール/水(以後 ME/WA と略記)、エタノール/水(ET/WA)、メタノール/エタノール(ME/ET)、エタノール/*n*-ブタノール(ET/BU)、メタノール/ベンゼン(ME/BE)の 5 種類である。これらの混合液は相平衡図の開き具合、物性値の濃度依存の非線形性、特に表面張力の濃度による変化の大小、水溶液と有機混合液、非共沸混合液と共沸点をもつ混合液、などを考慮して選択した。図 2 はこれらの混合液の 0.101 MPa の相平衡図(液相のモル分率 X_1 、気相 Y_1)を示す。相平衡図は気液平衡データ⁽¹⁵⁾に Wilson 式⁽¹⁶⁾を適用して求めた。また表面張力は水溶液に対しては Tamura らの式⁽¹⁷⁾、有機混合液に対してはパラコールに基づく Macleod-Sugden の式⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾

(a) メタノール/水

(b) エタノール/水

(c) メタノール/エタノール

(d) エタノール/*n*-ブタノール

(e) メタノール/ベンゼン

図 2 相平衡図

により推算した。

3. 実験結果と考察

5種類の混合液について、それぞれの単成分液を含む56の濃度に対して250の測定データを得た。一つの濃度あたり4~5回の測定値を平均してCHFとした。平均的な偏差は約8%であった。

3.1 単成分のCHF プール沸騰のCHFは伝熱面形状と寸法の影響を受け、影響の違いによって3領域に区分される⁽²⁰⁾。細線や円柱伝熱面の場合、半径 R をラプラス定数で正規化した無次元半径 R' 、すなわ

ちラプラス数

$$R' = R \left[\frac{g(\rho_L - \rho_v)}{\sigma} \right]^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

が領域分けの尺度になる。図3は単成分液のCHFの測定値 q_{CHF} の無限平板に対するZuberのCHFの整理式⁽²¹⁾による値 $q_{CHF,z}$ で正規化し、 R' に対して示したものである。図3中には参考のため、 R' の影響に関するSun-Lienhard⁽²⁰⁾とRao-Andrews⁽²²⁾の各整理式、およびVan Stralenら⁽²³⁾や清水ら⁽²⁴⁾が線径を変えて測定した大気圧水のCHFを示す。本実験のデータは $0.098 < R' < 0.16$ の範囲にはいる。単成分液と共沸点のCHFの測定値を

表1 CHFの測定値とクタテラーゼ数

Liquid	q_{CHF} W/m ²	Kutateladze number K and (K/0.131)	R'
Water	9.82×10^5	0.118(0.90)	0.0983
Methanol	5.95	0.145(1.11)	0.157
Ethanol	4.66	0.127(0.97)	0.161
Butanol	4.11	0.133(1.02)	0.160
Benzene	3.32	0.140(1.07)	0.152
ET/WA (Az)	5.77	0.144(1.10)	0.162
ME/BE (Az)	5.94	0.158(1.21)	0.150

図3 単成分液のCHF

(a) メタノール/水

(b) エタノール/水

(c) メタノール/エタノール

(d) エタノール/n-ブタノール

(e) メタノール/ベンゼン

図4 混合液のCHFの濃度による変化

$$q_{CHF} = K \rho_v h_{fg} \left[\frac{\sigma g (\rho_L - \rho_v)}{\rho_v^2} \right]^{1/4} \dots\dots\dots (2)$$

と表示したときの K の値(クタラーゼ数)を, q_{CHF} および R' とともに, 表1に示す. Zuberの無限平板の整理式 $q_{CHF,z}$ では $K=0.131$ であるから, これとの比率を()内に示す. ME/BEの共沸点(Azと略記)のCHFはZuberの $q_{CHF,z}$ に比べて21%ほど高いが, その他の測定値は±10%以内に収まっている.

3・2 混合液のCHF 図4にCHFの測定値を低沸点成分のモル分率 X_1 に対して示す. 有機混合液のCHFは濃度に対して, 単成分液の間や, 単成分液と共沸点の間のCHFの補間値に沿って, 比較的単調に線形的変化をするが, 図4(a), (b)の水溶液のCHFは, 単成分液のCHFの補間値よりも全濃度範囲で高い値を示し, 特に低沸点成分の濃度が低いところで極大値をもつ.

混合液のCHFを予測するため, 単成分液のCHFに対するZuberの無限平板の理論式⁽²¹⁾, 混合液に対して得られたReddy-Lienhard⁽¹³⁾ およびYang⁽¹²⁾の実験整理式を適用してみる. ただし, CHFの対濃度変化の予測精度に注目するため, それぞれの式が $X_1=0$ と1のそれぞれの構成単成分液のCHFとは完全に一致するように修正した. 修正後の各整理式を下に示す. Zuber:

$$q_{CHF,z} = [K_1 X_1 + K_2 (1 - X_1)] \rho_v h_{fg} \left[\frac{\sigma g (\rho_L - \rho_v)}{\rho_v^2} \right]^{1/4} \dots\dots\dots (3)$$

Reddy-Lienhard:

$$q_{CHF,R} = q_{CHF,z} (1 - 0.170 Ja_e^{0.308})^{-1} \dots\dots\dots (4)$$

$$Ja_e = \frac{\rho_L C_{pL} \Delta T_{bp}}{\rho_v h_{fg}} \dots\dots\dots (5)$$

Yang:

$$q_{CHF,Y} = [q_{CHF,1} \bar{X}_1 + q_{CHF,2} (1 - \bar{X}_1)] (1 + A |\bar{Y}_1 - \bar{X}_1|) \dots\dots\dots (6)$$

ここに, 単成分液のクタラーゼ数 K_1 と K_2 , および限界熱流束 $q_{CHF,1}$ と $q_{CHF,2}$ には, 表1の値を用いる. Reddy-Lienhardは $q_{CHF,z}$ の所に, ラプラス数 R' の影響を考慮に入れたSun-LienhardのCHF整理式⁽²⁰⁾を, 単成分液の測定値と合うように修正して用いている. しかし本実験のように R' がほぼ一定の場合には, $q_{CHF,z}$ を用いたことと等価である. ヤコブ数 Ja_e の ΔT_{bp} はフラッシュ温度差 [図2(a)参照] である. Yangの式中の $\bar{X}_1$ と $\bar{Y}_1$ は質量分率, A は混合液ごとに定まる実験定数で, Yang⁽¹²⁾は4種類の混合液に対して数値を与えている. 本実験データに適用できるのは, エタノール/水の $A=2.1$ である. 図4にはこれらの整理式から求めたCHFを示す. CHFの計算に必

要な混合液の物性値は, 文献(25)で推奨された方法に従って推算した. すなわち, 液密度 ρ_L は対応状態原理に基づきYen-Woodsの式⁽²⁶⁾から, 蒸気密度 ρ_v は理想気体の混合として推算した. 蒸発潜熱 h_{fg} と液体の定圧比熱 C_{pL} は質量分率に基づく混合則, 表面張力 σ は前述したように水溶液に対してはTamuraの式⁽¹⁷⁾, 有機混合液に対してはMacleod-Sugdenの式⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾から求めた.

Reddy-Lienhardの式は細線の直径あるいは円柱の直径を0.51~2.16 mmの範囲で変えて得られた, エタノール/水混合液のCHFデータをまとめた実験式である. 図4(b)にはReddy-Lienhardの計算値として二つの曲線を示しているが, 単成分液のCHFに本実験結果と彼らの結果をそれぞれ参照したものである. Reddy-Lienhardが導入した無次元パラメータ Ja_e の有用性を他の混合液についても調べるため, 単成分液のCHFには本実験データを用いて混合液のCHFを計算してみたが, 有機混合液に対してはCHFを過大評価することがわかる. またYangの式もエタノール/水のデータの濃度による変化の傾向を再現していない.

4. CHF整理式の提案

4・1 混合液のCHFの支配因子 図4の実験結果が示すように混合液のCHFは, 単成分液のCHFの線形補間値や, 単成分液に対して有効なZuberなどの整理式に混合液の物性値を代入して予測した値よりも一般に高い.

この理由の第1に挙げられるのは, 混合液の沸騰で観察される気泡成長速度の低下や伝熱面離脱時気泡径の減少である. Van Stralen⁽²⁷⁾ ほか多くの研究者がこの考えを提唱している. 気泡成長がバルク液中から気液界面への低沸点成分の物質移動により律速されるとすれば, 相平衡図上の低沸点成分の気液濃度差 $|Y_1 - X_1|$ が支配因子として抽出される. また, 蒸発に伴う低沸点成分の欠損が界面温度を押し上げ, その結果, 有効温度差が低下し, それによって気泡成長速度も小さくなると考えると, 沸点曲線のこう配 dT/dX_1 と気液濃度差との積 $(Y_1 - X_1)(dT/dX_1)$ や, フラッシュ温度差 ΔT_{bp} [図2(a)]が支配パラメータとなる. さらに, 低沸点成分の拡散過程と, 有効温度差の低下のもとでの蒸発過程を総合すると, a を温度伝導率, D を拡散係数として, 無次元量 $(Y_1 - X_1)(a/D)^{0.5} (C_{pL}/h_{fg}) \times (dT/dX_1)$ が支配因子となる. Yangは1番めの因子を用いて式(6)の整理式を得ている. その際彼は, 3番めの因子も検討したが, 内容が複雑な割にはCHFの

整理には有効でなかった、と述べている。

第2の理由は、McEligot⁽⁶⁾やReddy-Lienhard⁽¹³⁾が主張するサブクール沸騰の考え方である。低沸点成分の優先蒸発による濃縮の結果、気液界面温度はバルク液温よりも高くなる。したがって気液界面温度を基準にすれば、バルク液はサブクール状態とみなされる。気液界面温度は実質上予測不可能なため、サブクール度も不明である。しかしReddy-Lienhardはフラ

ッシュ温度差 ΔT_{bp} に比例するものと考え、またCHFに及ぼすサブクール度の影響は単成分液の場合と同様に、ヤコブ数が尺度になるとして、式(5)の Ja_e を導入し、式(4)の整理式を得ている。

CHFが高くなる第3の理由は、Hovestreyjdt⁽³⁾が挙げるマランゴニ効果である。蒸発に伴う局所的な濃度変化は気液界面に表面張力こう配を生じさせ、これによって誘起されるマランゴニ対流がCHFに影響する。表面張力の濃度に対する変化が、 $(d\sigma/dX_1) < 0$ の混合液(positive mixture と呼ばれ、本実験の水溶液が該当する)の場合には、図5に示すように、気泡底部のくさび状液膜内には表面張力の低い周辺部から表面張力の高い中心に向かうマランゴニ対流が誘起される。この流れがドライアウトを抑制する方向に作用し、CHFを増大させる。また気泡と気泡を隔てる薄液膜内にも蒸発に伴う膜厚減少を補う方向に同様のマランゴニ流が生じ、このため伝熱面を覆いつくす気泡の合体が遅延し、CHF増大に寄与する、とする考え方である。Hovestreyjdtは $(X_1 - Y_1)(d\sigma/dX_1)$ が重要な因子であると指摘している。しかし現在まで、マランゴニ効果をCHF支配因子として考慮し、CHF整理を具体化した例はない。

図5 表面張力の濃度による変化とマランゴニ対流の方向

図6 新整理式と実験データの比較

4・2 マランゴニ数による CHF の整理 薄膜で誘起されるマランゴニ対流を支配する無次元パラメータとして、マランゴニ数が

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right) \frac{\Delta T H}{\mu a}$$

で定義される⁽²⁸⁾。ここに、

σ : 表面張力

H : 液膜の厚さ

ΔT : 液膜内の温度差

μ : 粘性係数

a : 温度伝導率

である。沸騰気泡底部の液膜や気泡間の液膜厚さは、気泡の大きさに比例すると考え、膜厚 H をラプラス定数で置き換える。また表面張力差の項、 $-(\partial \sigma / \partial T) \Delta T$ については、 ΔT をフラッシュ温度差 ΔT_{bp} にとり、 $\Delta \sigma = \sigma_D - \sigma_A$ [点 D と点 A は図 2 (a) 参照] を導入すれば、マランゴニ数は次式のようになる。

$$Ma = \frac{\Delta \sigma}{\rho_L \nu_L^2} \left[\frac{\sigma}{g(\rho_L - \rho_v)} \right]^{1/2} Pr \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここに、

ν_L : 動粘性係数

Pr : プラントル数

である。この Ma を混合液の CHF に対する支配因子として用い、本実験データを回帰分析した結果、次の整理式を得た。本実験データにおけるマランゴニ数の範囲は $-1.0 \times 10^5 < Ma < 8.0 \times 10^5$ である。

$$\begin{aligned} & \frac{q_{CHF}}{[K_1 X_1 + K_2 (1 - X_1)] \rho_v h_{fg} \left[\frac{\sigma g (\rho_L - \rho_v)}{\rho_v^2} \right]^{1/4}} \\ & = 1 + 1.47 \times 10^{-4} \left| \frac{Ma}{Ma} \right|^{1.68} \quad \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

図 6 に実験データとの比較を示す。また図 6 中にはマランゴニ数の式 (7) 中の表面張力差 $\Delta \sigma$ も参考のために示す。Reddy Lienhard の整理式に比べ、整理式 (8) は実験データとの対応がよいことがわかる。

5. む す び

直径 0.5 mm の水平白金線を伝熱面として、混合液の CHF を、メタノール/水、エタノール/水、メタノール/エタノール、エタノール/*n*-ブタノール、メタノール/ベンゼンの 5 種類につき、大気圧の飽和沸騰条件下で測定した。各混合液の CHF の濃度依存性を明らかにするとともに、CHF 支配因子としてマランゴニ数を導入し、CHF の実験整理式を得た。この整理式は Reddy-Lienhard や Yang の整理式に比べ、混合液の種類を問わず、CHF の濃度による変化を精度よく再

現する。なお、整理式の一般性については今後の検討課題であるが、特に表面張力が低沸点成分の濃度とともに増加する混合液 (negative mixture) を探索し、これらの CHF データによる検証が必要であろう。また、伝熱面寸法の影響についてはここでは考察の対象外としたが、ラプラス数を広範囲に変化させるなどして、混合液の CHF に及ぼす、その効果を検討することも必要である。

文 献

- (1) Bonilla, C. and Perry, C., *Trans. AIChE*, **37** (1941), 685.
- (2) Van Wijk, W. R., ほか 2 名, *Chem. Eng. Sci.*, **5** (1956), 68.
- (3) Hovestreydt, J., *Chem. Eng. Sci.*, **18** (1963), 631.
- (4) Huber, D. A. and Hoehne, J. C., *Trans. ASME, J. Heat Transf.*, **85** (1963), 215.
- (5) Carne, M., *Can. J. Chem. Eng.*, **41** (1963), 235.
- (6) McEligot, D. M., *AIChEJ.*, **10** (1964), 130.
- (7) Carne, M., *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **61** 59 (1965), 281.
- (8) Afgan, N. H., *Proc. 3rd Int. Heat Transf. Conf.*, **3** (1966), 175.
- (9) Kutateladze, S. S., ほか 4 名, *Proc. 3rd Int. Heat Transf. Conf.*, **3** (1966), 149.
- (10) Grigor'ev, L. N., ほか 2 名, *Int. Chem. Eng.*, **8** (1968), 39.
- (11) Wright, R. D. and Colver, C. P., *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **65**-92 (1969), 204.
- (12) Yang, Y. M., *Proc. 1987 ASME-JSME Therm. Eng. Joint Conf.*, **5** (1987), 439.
- (13) Reddy, R. P. and Lienhard, J. H., *Trans. ASME, J. Heat Transf.*, **111** (1989), 480.
- (14) Matorin, A. S., *Heat Transf. Sov. Res.*, **5** (1973), 85.
- (15) 大江, 気液平衡データ集, (1989), 93, 講談社.
- (16) Wilson, G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964), 127.
- (17) Tamura, M., ほか 2 名, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **28** (1955), 83.
- (18) Macleod, D. B., *Trans. Faraday Soc.*, **19** (1923), 38.
- (19) Sugden, S., *J. Chem. Soc.*, **32** (1924), 1177.
- (20) Sun, K. H. and Lienhard, J. H., *Int. J. Heat Mass Transf.*, **13** (1970), 1425.
- (21) Zuber, N. and Tribus, M., *AEC Rep.*, AECU-2931 (1958).
- (22) Rao, P. K. M. and Andrews, D. G., *Can. J. Chem. Eng.*, **54** (1976), 403.
- (23) Van Stralen, S. F. D. and Sluyter, W. M., *Int. J. Heat Mass Transf.*, **12** (1969), 1353.
- (24) 清水・ほか 2 名, 30 回伝熱シンポ講義集, (1993), 442.
- (25) Reid, R. C., ほか 2 名, *Transport Properties of Gases and Liquids*, 3rd ed., (1977), 395, McGraw-Hill.
- (26) Yen, L. C. and Woods, S. S., *AIChEJ.*, **12** (1966), 95.
- (27) Van Stralen, S. J. D. and Cole, R., *Boiling Phenomena*, **1** (1979), 33, Hemisphere.
- (28) Berg, J. C., *Interfacial Phenomena in Fluid Phase Separation Processes, Recent Developments in Separation Science*, **II** (1972), 1, Chem. Rubber Publ. Co.