逆溶解液による沸騰の抑制*

横井 豊^{*1}, 佐藤 公俊^{*2}, 熊田 雅弥^{*3}

Control of Boiling Utilizing Inversely Soluble Solution

Yutaka YOKOI, Kimitoshi SATO and Masaya KUMADA

For boiling heat transfer, it is known that some high polymer solution of 60~500 ppm density exhibits enhanced heat transfer with decrease in turbulent frictional resistance and surface tension. On the other hand, some high polymer solution of 20~30 percent density which is used for heat treatment exhibits the suppression of boiling heat transfer. However, the mechanism of heat transfer suppression was not apparent. For the later polymer, a nonionic surface-active agent which exhibits a cloud point, we obtained the feature of heat suppression by measuring the boiling curve in a nucleate region. By observation near the heated surface, we found the formation of high density polymer solution near the heated surface, which caused high incipient temperature of nucleate boiling and suppressed the departure of vapor bubbles.

Key Words: Boiling, Heat Transfer, Nucleate Boiling, Heat Control, Bubble, Polymer Solution, Cloud Point

1. 緒 言

沸騰熱伝達に及ぼす添加物の効果については、これまでスラリー、ポリマ、界面活性剤などさまざまな研究が行われている⁽¹⁾。そのうち、数百 ppm 濃度のポリマや界面活性剤の水溶液では、基本的に伝熱促進となることが乱流摩擦抵抗や表面張力との関連づけから示されている⁽²⁾⁽³⁾。一方、ポリマであっても熱処理における水溶性焼入液では伝熱抑制の効果がみられ、そのうち逆溶解性(温度とともに溶解度が減少)を示す高分子ポリマ界面活性剤溶液は、膜沸騰域から核沸騰域までの広い温度範囲において急激な水冷却を緩和するものとして知られている。その数十%濃度における伝熱抑制効果がポリマ濃縮層の形成によるとする報告⁽⁴⁾⁽⁵⁾があるものの、熱伝達の機構について考察された報告は見あたらない。ポリマ濃度が逆溶解性によりどのように影響され、そして熱伝達にどのように影響するかを明らかにできれば、広範囲に熱伝達を制御することが

可能になる。

本報では非イオン系の界面活性剤であり、かつ曇点(溶解性を失う境界温度)を示すポリマを対象とし、100%までの溶液濃度についての核沸騰域沸騰曲線を、0.1φの白金線水平加熱定常実験により測定するとともに、加熱面近傍の温度分布の測定およびポリマ溶液の挙動観察から沸騰を抑制する様子について考察し、核沸騰熱伝達に及ぼすポリマ濃度の影響を明らかにすることを目的とした。

記 号

C: PAG 溶液の体積濃度 %

d: 白金線径

L: 加熱面から距離

 $n: q \propto \Delta T_{\text{sat}}^n$ の指数q: 熱流束 W/m² q_{CHF} : 限界熱流束 W/m²

T: 温度 °C

 ΔT : 温度差($T_w - T_l$) K ΔT_{sat} : 過熱度($T_w - T_s$) K

Subscript

l: 液体

s: 飽和温度

* 1994年5月21日 第31回日本伝熱シンポジウムにおいて講演。原稿受付 1995年6月19日。

^{*1} 正員、(株)豊田中央研究所 (〒480 11 愛知県愛知郡長久手町長湫横道 41-1)。

^{*2} 学生員、岐阜大学大学院 (〒500 岐阜市柳井 1)。

^{*3} 正員、岐阜大学工学部。

Table 1 Thermophysical properties of PAG solution and water (38°C)

Property	PAG20%	Water
Kinematic Viscosity (m ² /s)	6.2×10 ⁻⁶	0.7×10 ⁻⁶
Specific Gravity (kg/m ³)	1.012×10 ³	0.998×10 ³
Specific Heat (kJ/kgK)	4.04	4.17
Thermal Conductivity (W/mK)	0.568	0.627

w : 壁面

2. 高分子ポリマ

対象とした高分子ポリマはPAG(ポリオキシエチレン・プロピレン ポリエーテル)といわれる

なる構造をもつ共重合体の非イオン系界面活性剤である。曇点はオキシエチレン基($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)の水和の脱水により生ずる。本報では曇点90°Cのポリマを選定した。試料は長瀬産業(株)製UQHTを利用したが、原液には微量の水分と添加成分を含むことが報告されている。20%(体積)溶液の諸特性⁽⁶⁾を水と比較して表1に示す。ポリマ溶液(以下、PAG溶液と記す)は粘性係数が高く、未測定ではあるが界面活性剤としての働きにより表面張力の低いのが特徴である。

3. 核沸騰域の熱伝達

3・1 実験方法 実験装置を図1に示す。3 l(150φ×200 mm)の試験容器の深さ60 mmの位置に0.1φの白金線を水平設置し、直流通電加熱する。試験容器は350×250×250 mmの恒温槽により保温されている。白金線長は120 mmであり、中央部には60 mmの間隔で50 μmφの白金線の電圧タップを設けた。PAG溶液はわずかに導電性を帯びるので、電極部には非導電性塗料(フロンテックスフロンマスク)を塗布して電気分解による気泡発生を防いだ。実験にあたっては、定常状態を確認しながら細線を加熱して測定を行った。サブクール度は50 Kである。

3・2 実験結果 蒸留水、PAG溶液の結果を図2に示す。蒸留水では西川・山梨⁷⁾と対応する結果を得た。

さて、PAG溶液では濃度の増加とともに沸騰開始

① Platinum Wire ② Glass Beaker ③ Electrode
④ Thermocouple ⑤ DC Power Supply ⑥ Heater

Fig. 1 Experimental apparatus for pool boiling

Fig. 2 Boiling curve

① Electrode ② Test Bath ③ Heater
④ Platinum Wire ⑤ Microscope
⑥ CCD Camera ⑦ VTR ⑧ Monitor TV

Fig. 3 Experimental apparatus for visualization

点が高温まで引き延ばされ、同じ ΔT の蒸留水に比べて沸騰が抑制されている。10%濃度では加熱面温度141°C($\Delta T=91^\circ\text{C}$)、 $8 \times 10^5 \text{ W/m}^2$ の高熱流束まで沸騰が抑制され、その後加熱面温度が低下して蒸留水の結果に近づく。この沸騰開始点の高温化(以下、オーバシュートと記す)は20%までの濃度において顕著であるが、60%で現れる場合もある。20%濃度では加熱面温度180°Cにおいて沸騰が始まり、熱流束の ΔT 依存性も減少している。20%以上の濃度では沸騰曲線に大きな違いがみられないが、40%以上の濃度においては

バーンアウトとならず膜沸騰に移行する。PAG 溶液では沸騰開始温度が高くなるとともに、核沸騰時の熱伝達が劣化する。

3・3 加熱面近傍の観察

3・3・1 観察方法 白金線を 200 mm 角柱のガラス容器内に水平に設置して水平方向(一部、垂直下方)より眺めた顕微鏡 CCD 撮影を行った(図 3)。照明は後方からの散乱光と前方からのファイバースポット光を与

えた。顕微鏡の倍率は 2 倍または 5 倍である。30 こま/s の撮影で VTR 記録し、一部 200 こま/s の高速度撮影も行った。

3・3・2 観察結果および考察 PAG 溶液について、熱流束増加に伴う挙動の特徴は次のように列記できる。

蒸留水では $T_w=115^\circ\text{C}$ において気泡が発生し、熱流束の増加とともに離脱気泡径の減少、発生頻度の増加がみられる。例として、熱流束 $q=9.2\times 10^5, 1.1\times 10^6 \text{ W/m}^2$ における加熱線 2 mm 区間の発生頻度はそれぞれ、 $f=2, 11.7 \text{ Hz}$ 、離脱径は $0.199, 0.076 \text{ mm}$ であった。

PAG 溶液では前述した性質のため、特異な様相を呈する。図 5、6、8～10 は線近傍の観察結果である。ここで、写真の番号は図 4 の沸騰曲線上の各点に対応し、[1]～[3]は対流域の、[4]～[11]は沸騰域の状況である。図 7 にその代表点について、様相の模式図を示した。20% 溶液では以下のように記述できる(括弧内は熱流束値)。

[1] [$2.0\times 10^5 \text{ W/m}^2$] 表面全周に線径程度の長さの細い羽毛状の半透明に様相変化した領域が数多

Fig. 4 Observation points near heating wire

Fig. 5 Change of solution aspect by heating wire (PAG 20%)

Fig. 6 Departure of bubbles (PAG 20%, $q=8.0 \times 10^5 \text{ W/m}^2$, shutter speed 1/200 s)

Fig. 7 Model of changing aspect heat transfer

く現れる。これは、高分子ポリマが林立して吸着し、壁面近傍が高濃度化することと関連していると思われる。

[2] [$3.0 \times 10^5 \text{ W/m}^2$] 表面全体を覆うまで半透明領域が太く成長し、領域の中から半透明体の一部が上昇する。ポリマ間に存在した溶液中の水分が上昇し、加熱面に高濃度領域が広がるものと思われる。また、一部で灰色を呈した。この半透明、灰色の色彩変化はポリマの集合度によるものと思われる。両変化はポリマ曇点 90°C 直前の $75 \sim 85^\circ\text{C}$ 温度範囲で起こっていることが 3.4 節の温度分布結果から示された。対流域では、温度上昇とともにポリマ分子が集合し、加熱面の温度むらやポリマ間の水分の浮力による上昇を生じながら過熱層を形成していると思われる。

[3] [$3.7 \times 10^5 \text{ W/m}^2$] 成長した半透明層全体が灰色層に変化する。20% 濃度の場合には灰色層は線径の約 2 倍の厚さの安定した環状の形態となる。濃度がこれより低ければ環状径は小さく、また高ければ層の厚みがわずかに増加するもののバルク溶液との境界が不明瞭となる。灰色層の外周には [1] の半透明体と同質のものと考えられる。軸方向と直角なリング状(馬てい形)の半透明領域が同時に形成される。その直径は細線の約 1/5 であった。半透明体の一部は浮力により上昇する。このリングは線径の約 1/3 の間隔で

規則的に並ぶ。濃度がこれより低ければ規則的なリングはやせ、高ければはっきりした半透明領域の確認が困難になる。

[4] [$5.0 \times 10^5 \text{ W/m}^2$] 灰色表面が揺らぎ始め、内部から気泡が発生すると同時に灰色層の厚さが減少して白濁する。発生した気泡は離脱することができずに停留し、最大で線径の約 10 倍まで成長する。この大気泡の成長周期は約 2 min と非常に長い。気泡が停留している部分は白濁を増し、細線の下側の層の厚みを減らす。この気泡のために灰色層外周を流れる半透明リングはじょう乱され、拡大・縮小しながら気泡の周囲を上昇し、かつ気泡周りの随伴流のために気泡より離れた半透明リングを引き寄せる。

さて、この大気泡は極めて明確な球形状を示している。これは界面活性剤としての疎水基が加熱面に吸着して表面を親水化し気泡の付着力を低下せしめるためと考えられる。それにもかかわらず離脱が困難なのは、灰色、白濁層の粘性が高いことによると思われる。核沸騰域では、対流域で形成されたポリマの集合がさらに高濃度となり、それによる過熱層が沸騰開始温度を高温化すると同時に、発生する蒸気泡の成長、離脱を抑制しているものと思われる。この状態で熱流束をわずかに増加させると、大気泡の下部から微小気泡の頻繁な発生がみられるようになる。

Fig. 8 Change of solution aspect by changing concentration ($q = 5.0 \times 10^5 \text{ W/m}^2$) Fig. 9 Change of solution aspect by changing concentration ($q = 8.0 \times 10^5 \text{ W/m}^2$)

[5] [$8.0 \times 10^5 \text{ W/m}^2$] 灰色層がすべて白濁化し、その外面が揺らぎながら細くなる。同時に離脱径の減少、発生気泡数の増大がみられ、核沸騰の様相となる。この場合、気泡は発生から離脱までしばらく白濁層にとどめられて遊動する形態を呈した。この気泡列は突沸に似た状況で、ほぼ同時に白濁層を随伴して離脱する。その後、気泡の再発生とともに細くなった白濁層が成長する。図6は気泡の離脱する瞬間と直後の気泡再発生の様子を表している(高速度撮影)。遊動周期は約2s、最終的な離脱径は約0.3mmであった。

ここで、[4]は沸騰開始点がオーバーシュートした状況である。図4に示されるように熱流束の増加とともに[4]→[5]のような変化をたどり、減少させる場合には[5]→[6]のように低過熱度まで[5]の突沸に似た状況が続き、[4]の過熱状況が生じにくい。低濃度容液の場合の白濁層は気泡発生により流れがいったん生じると流動化しやすくなるものと考えられる。この流動化はスラリーにおいてみられる濃縮化から生ずる溶液の塑性流体化と似た状況である。

さて、濃度による沸騰の様相の違いは次のようであった。

(1) 沸騰開始時に発生する大気泡の加熱面に占める割合は濃度によらず同程度である(図5の[4]と図8の[7], [9])。大気泡の離脱径は白濁層厚さに対応し、20%濃度以上では線径の約10倍と同じである。

Fig. 10 Solution aspect by heating wire (PAG 40%, $q = 1.2 \times 10^6 \text{ W/m}^2$)

(2) 同一熱流束における大気泡の存在割合は濃度とともに増す(図5の[5]と図9の[8], [10])。気泡の離脱周期では濃度とともに大気泡では長く、大気泡まで成長できない小気泡そして大気泡下部に発生する微小気泡では短くなった。

(3) 40%以上では熱流束の増加とともに気泡が合体して数珠状の気泡列が形成された後、膜沸騰へ移行する(図10)。白濁層はその厚さが変わらず、溶液濃度に応じて層内が高濃度化していると推定される。

3・4 加熱面近傍の温度分布測定 加熱面近傍の様相の変化する領域が特徴的な温度分布をもつか検討した。沸騰時には温度変動が著しいので、対流域の測定結果から考察する。15 μm ϕ K熱電対を白金線と平行に設置し、かつ温度ブルームの影響を避けるために垂直面から15°斜め上方向に移動させ、線径 d ずつ $4d$

Fig. 11 Temperature distribution near heating wire (Distilled water)

Fig. 12 Temperature distribution near heating wire (PAG 20%)

まで測定を行って白金線上方の温度分布を求めた。結果を図 11, 12 に示す。PAG 20% 溶液では様相の変化した領域を境に蒸留水の結果より急な温度勾配を示し、熱抵抗が大きい結果となった。ここで、図 12 中の破線は半透明層、点線は灰色層の形成範囲([75~85]°C)を表しており、白濁化を曇点とみれば曇点(90°C)直前に溶液の濃縮化が起きていることになる。図 12 には白濁開始点を黒丸で示した。気泡の成長とともに白濁層の厚さが減少し、初期溶液との境界面温度は上昇する。白濁層が気泡の離脱にくさに影響を与え、離脱する気泡径を規定していることから沸騰時の熱抵抗はこの白濁層の濃度・厚さに依存することになる。溶液の曇点はこの白濁層の厚さに影響するものと思われる。一方、曇点直前の半透明層、灰色層の濃度・厚さは沸騰開始温度を規定している。

3・5 核沸騰域の実験結果 白金細線による沸騰曲線の測定より得られた結果を以下に示す。

3・5・1 過熱度の指数 n 過熱度と熱流束との関

Fig. 13 Gradient of boiling curve to $5n$

Fig. 14 Critical heat flux

係を指数 n として整理した。核沸騰域の指数は一定ではなく過熱度とともに減少するので、バーンアウト直前の平均の指数を溶液濃度ごとの沸騰曲線結果から得た。これを図 13 に示す。指数 n が溶液濃度とともに漸減することは白濁層内の濃度増加を示唆しており、小気泡および微小気泡の白濁層内からの離脱頻度が溶液濃度とともに増加する 3・3・2 項の結果はこれを裏付けている。ここで、オーバーシュートとなる 60% 濃度までの溶液では高濃度層が不安定であることからその沸騰開始温度には広がりが見られた。図 13 中の指数 n 範囲はこれを表しており、低過熱度で沸騰開始となる場合ほどバーンアウト直前に指数 n の顕著な低下を示した。

3・5・2 限界熱流束 灰色層が安定して形成される 20% 濃度までの限界熱流束の低下が著しい(図 14)。それ以上の濃度の溶液濃度依存性が少ないことから、限界熱流束には白濁層内濃度以上にその厚さが影響しているようである。

なお、40% 濃度以上ではバーンアウトとならず気泡が合体して膜沸騰へ移行する。

4. 結 言

曇点をもつ高分子ポリマ溶液について核沸騰域の沸騰曲線を測定し、加熱面周りの沸騰状況観察からその熱伝達の特徴を明らかにした。

(1) 加熱面近傍の溶液は半透明、灰色、そして白濁の様相変化がみられる。半透明、灰色変化は曇点直前のポリマの濃縮を表し、白濁変化は曇点に対応する。沸騰は白濁化と同時に始まり、ポリマ濃縮層が沸騰開始温度を高温化する。

(2) このような様相の変化する層の厚さは溶液濃度 20% までは増加し、以後微増する。

(3) 熱伝達の抑制は対流域では様相変化領域の熱抵抗により、核沸騰域では過熱層内のポリマの高濃度化による沸騰開始点の高温化と、白濁層内に気泡が閉じこめられて離脱抑制されることによると考えられる。

沸騰熱伝達に対する、白濁化とポリマ濃縮化の影響の違い、白濁化温度(曇点)の影響や伝熱面形状などを検討する必要がある。また、膜沸騰熱伝達と高温物体の冷却の観点から非定常性の影響などについては次報で明らかにする。

終わりに本研究についてご助言をいただいた東京大学生産技術研究所 西尾茂文教授に感謝の意を表す。

文 献

- (1) 日本機械学会編, 沸騰熱伝達と冷却工学, (1989), 348, 日本工業出版.
- (2) Papaioannou, A.T. and Koumoutsos, N.G., *Proc. 7th Heat Trans. Conf.*, 4(1982), 67.
- (3) Yang, Y.M. and Maa, J.R., *J. Heat Transf.*, 105(1983), 190.
- (4) 鳴海孝雄, 熱処理, 25-1(1985), 16.
- (5) Singleton, O.R., *J. Metals*, (1968), 60.
- (6) 長瀬産業(株)資料, (1982).
- (7) Nishikawa, K. and Yamagata, K., *Int. J. Heat Mass Transf.*, 1(1960), 219.