冷却液体との接触界面における水溶液の凍結と離脱*

平田 哲夫^{*1}, 石川 正昭^{*1}
万尾 達徳^{*2}, 藤井 泰樹^{*3}Crystal Ice Formation and Removal Phenomena
at Cooled Liquid InterfaceTetsuo HIRATA, Masaaki ISHIKAWA,
Tatsunori MAN'Ō and Yasuki FUJII

Ice formation phenomena at the interface between cooled liquid and ethylene glycol solution are examined experimentally. It is found that the crystal ice formed at the interface removes from the interface by itself due to buoyancy and drifts away upward the solution, which suggests the possibility of "liquid-like ice" formation by this method. It is shown that the ice growth rate is suppressed with increasing the velocity of solution flow due to the increase of heat transfer from the solution to the interface. It is also shown that the analytical method for ice formation rate proposed in the present study is good to predict the experimental results.

Key Words: Ice Formation, Crystal Ice, Heat Conduction, Thermal Energy Storage, Liquid Interface, Ethylene Glycol Solution

1. 緒 言

氷蓄熱システムにおける製氷方法はスタティック形やダイナミック形などに大別されそれぞれについてさまざまな方式があるが, その中でもエチレングリコールやプロピレングリコールなどの水溶液を凍結させシャーベット状の水を連続的に生成するリキッドアイス方式は, 搬送性や高負荷追従性などの利点を有し代表的な蓄熱方式の一つとなっている。

リキッドアイスの製氷方法は, 例えば, 流動水溶液を冷却円管内で過冷却状態にし円管から流出した後に過冷却解消させ氷を生成するもの, 冷却円管内で静的にマッシー氷を生成させた後円管を加熱して離脱させるもの, 冷却円管内に生成した氷を羽車で連続的にかきとるものなどがある⁽¹⁾⁽²⁾。しかしながら, 過冷却状態を安定に保持することの困難さ, 冷却円管を周期的に加熱することによる製氷効率の低下, 機械的部分のメンテナンスの煩わしさなどの問題点がある。

本研究では, 上述のような問題点を解消するために,

リキッドアイス製氷方式の新しい方法として, 液-液接触界面における水溶液の凍結方法を提案する。すなわち, 非水溶性冷却液と水溶液とを直接接触させ, その界面において水溶液が結晶状に凍結し離脱することを繰返すことにより連続的に製氷させるものである。冷却液上部に水溶液を充てんし, 水溶液が静止または流動状態のときの氷の成長・離脱について実験を行いその伝熱機構を明らかにする。

2. 記 号

a : 熱拡散係数 m^2/s

A : 冷却液(伝熱)面積 m^2

C : 濃度 $\text{wt}\%$

C_p : 比熱 $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$

h : 局所熱伝達率 $\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$

L : 凝固潜熱 J/kg

m : 凍結量 m^3

M : 無次元凍結量

Nu_{y1} : ヌッセルト数

Re_{y1} : レイノルズ数

Ste_1 : ステファン数

t : 時間 s

T_f, T_s, T_w : 凝固, 界面および冷却壁温度 $^{\circ}\text{C}$

* 原稿受付 1997年4月10日。

^{*1} 正員, 信州大学工学部(〒380 長野市若里500)。

^{*2} 高砂熱学工業(株)(〒101 東京都千代田区神田駿河台4-2-8)。

^{*3} 松下精工(株)(〒536 大阪市城東区今福田6-2-61)。

- u_{∞} : 主流速度 m/s
 x_0 : 非冷却部長さ m
 x_L : 冷却部長さ m
 x_s : 非冷却部と非凍結部の合計長さ m
 y_1 : 冷却液厚さ m

ギリシャ文字

- θ : 無次元温度
 λ : 熱伝導率 W/(m·K)
 ν : 動粘性係数 m^2/s
 ρ : 密度 kg/m^3
 τ : 無次元時間

添字

- 1: 冷却液
 2: 水溶液
 i: 氷

3. 静止および流動水溶液の実験

3.1 静止水溶液の実験装置および実験方法 実験装置は試験部、恒温室、低温恒温槽、ブライン循環系統などからなっている。試験部は、図1に示すように厚さ15 mmの亚克力板で作られた内寸法80 mm×50 mm×75 mmの矩形容器で、容器底部の冷却部分は厚さ3 mm、29.9 mm×59.5 mmの銅板である。銅板裏面にはブラインを循環させ所定の温度に冷却し、銅板上部には非水溶性の冷却液を3 mmの厚さに注入し、さらにその上部にエチレングリコール(EG) 4.6 wt%を充てんした。なお、非水溶性冷却液としては、デムナム(ふっ素系油、 $\rho=1895 \text{ kg}/\text{m}^3$, $\nu=8 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $\lambda=0.148 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ at 0°C)および水銀を用いた。ここで冷却液の厚さは、予備実験においてEG 4.6 wt%とデムナムの組合せで水の生成が比較的

Fig. 1 Schematic representation of test section

連続して得られた厚さとし3 mmとした。

実験方法は、まず試験部を供試エチレングリコール水溶液の凝固点温度($T_f=-1.44^\circ\text{C}$)に設定された恒温室に長時間放置し試験部全体が一樣温度になった後、銅板裏面に $-10\sim-20^\circ\text{C}$ 程度のブラインを循環させる。その後、冷却液と水溶液との界面から氷結晶の生成・離脱が始まり、離脱・浮上した結晶片は実験初期には容器内温度不均一性のため上部で融解するが、その融解がなくなった時点を凍結開始とする。凍結量は凝固による体積変化によるピペットの液面変化により測定した。また、水溶液の過冷却層存在の確認は、界面近傍に設置した0.1 mmφC-C熱電対を上下方向にトラバースして行った。実験範囲は、冷却板温度 $T_w=-10.6\sim-18.4^\circ\text{C}$ 、冷却液層厚さ $y_1=3 \text{ mm}$ であり、供試液体としては凍結挙動を観察するためにEG 4.6 wt%水溶液のほかに水を用い、また、冷却液としてはデムナムと水銀を用いた。

3.2 静止水溶液の凍結挙動 図2にEG 4.6 wt%水溶液をデムナムで冷却した場合の凍結挙動を示す。最初、氷結晶は冷却液界面において発生し樹枝状というよりむしろ木の葉状に平面的に成長する。それがある程度の大きさになると浮力の作用により冷却液界面より離脱し浮上する。離脱する際の氷結晶の大きさは、冷却板温度 T_w にかかわらず、直径数mm程

Fig. 2 Ice formation phenomena, (EG 4.6 wt% solution-Demnum)

Fig. 3 Photograph of ice formation phenomena

度から数十 mm 程度までさまざまであった。このように発生離脱した氷結晶は、図 3 に示すように試験部容器上部に次々とたまり最終的には試験部全体に充満する。なお測定結果によれば、EG 水溶液の冷却液に接する部分には数 mm～数十 mm の過冷却層が存在し、冷却液界面の過冷却度は $1\sim 2^{\circ}\text{C}$ であることが確認されている。

観察によれば、発現したばかりの点状の氷結晶は冷却液界面に接触しているが、その後の葉状成長過程では冷却液界面には接触せず、図 2 に示すように EG 水溶液側に成長する。これは冷却液に用いたデムナムの熱伝導率 [$\lambda_1=0.148\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$] が EG 水溶液より小さいために、凝固潜熱の排出が冷却側よりむしろ EG 水溶液の過冷却層側になされているためと考えられる。氷結晶の発生点は冷却液界面でランダムであり、以上のような葉状結晶の成長・離脱挙動が冷却液界面のあちこちで観察された。

上記のような、葉状結晶成長と離脱の伝熱機構を確認するために、主要パラメータである冷却液熱伝導率や EG 水溶液過冷却層の影響を調べた。図 4 には EG 水溶液の代わりに水を用いた場合の凍結挙動を示す。冷却液界面に発生した氷結晶は葉状とはならず界面に密着して非常にゆっくり広がり、最終的に冷却液界面全体は透明な堅い水で覆われ凍結層の離脱・浮上は観察されなかった。水の場合、凍結開始時には冷却液近傍で多少過冷却となっているが、いったん氷結晶が発生すると過冷却が解消されてしまい過冷却層が存在しなくなる。したがって、氷結晶が離脱するためには結晶が樹枝状に成長する性質を有する水溶液が適していることがわかる。

図 5 は冷却液体の影響を調べるために、EG 4.6 wt% 水溶液を水銀を用いて凍結実験を行ったものである。この場合、水銀界面に発生した氷結晶は界面に密着して広がり樹枝状の微細構造をもつマッシー氷が生成されるが、界面からの離脱は観察されなかった。これは水銀の熱伝導率が EG 水溶液に比べて極めて大

きいたために、凝固潜熱がおもに水銀側へ吸収され、水銀界面における氷結晶の発生が盛んになるためと考えられる。

図 6 は、供試液体として EG 4.6 wt% 水溶液、冷却液としてデムナムを用いた場合の時間経過に伴う凍結量変化の実験データを示す。冷却板温度が比較的高い $T_w=-11.5^{\circ}\text{C}$ の場合、凍結量が階段状に増加する傾向が見られる。これは冷却液界面に氷結晶が発生することによりその近傍の水溶液温度が一時的に高まり、それが冷却液を通しての熱伝導により再び十分に冷却されるまで一定の時間を要していることを表している。しかしながら全体としては凍結量の時間的変化は直線的になっており、定常とみなしてよいことがわかる。また、冷却板に氷がたい積しつつ凍結する従来の凍結過程では凍結層の存在のために凍結速度は時間とともに減少するが、本研究の場合凍結速度が一定に保たれることが大きな特長である。

以上の観察結果より、氷結晶の生成離脱が起こる条件として概略的に、(1) 供試液体としては氷結晶成長中も過冷却状態を保持できる水溶液であること、(2) 冷却液の熱伝導率が水溶液より小さいこと、などがいえる。なお、解析的検討を含めた氷結晶離脱の厳密な限界条件については今後の課題である。

Fig. 5 Ice formation phenomena, (4.6 wt% EG solution-Mercury)

Fig. 4 Ice formation phenomena, (Water-Demnum)

Fig. 6 Ice formation rate with time

Fig. 7 Test section for solution flow and nomenclature

3.3 流動水溶液の実験装置および実験方法 実験装置は基本的に静止水溶液のものと同様であるが、試験部は図7に示すように、非冷却部 $x_0=90$ mm の下流に、底面に長さ $x_L=200$ mm、幅 42 mm、高さ $y_1=3$ mm の冷却液(デムナム)を充てんし、その上部に EG 4.6 wt% 水溶液を凝固点温度まで冷却して低流速で流した。凍結量は、離脱浮上した氷結晶を試験部下流に設置したせきにいったんためて、一定時間間隔ごとに取り出してその重量より測定した。実験範囲は、 $u_\infty=0\sim0.197$ m/s, $T_w=-20.2\sim-15.9^\circ\text{C}$ 、水溶液濃度 $C=0\sim10.0$ wt% である。

3.4 流動水溶液の凍結挙動 氷結晶の発生挙動は静水と同様であるが、一般的傾向として上流より下流側のほうが凍結量が多いことが観察された。これは、上流では温度境界層厚さが薄く、主流より冷却液界面への熱伝達が大きいため氷結晶の発生が抑制されているものと考えられる。なお本実験範囲では、水溶液を流動させても冷却液界面は乱れることなく鏡面状態が保たれている。凍結量については後節で考察する。

4. 流動水溶液凍結過程の解析

本実験においては厳密には、冷却液は循環流となりまた冷却液界面温度 T_s は流れ方向に変化するが、それらを解析的に求めるのは容易ではない。ここでは本凍結現象を理解するために、近似的に冷却液を等温板と仮定して解析を行い主要パラメータを導出してそれらの影響について検討する。

4.1 解析モデル 図7に示すように、非冷却部 x_0 の下流に厚さ y_1 の冷却液体が温度 T_w で冷却され、主流の供試水溶液は凝固温度 T_f 、冷却液界面の温度を T_s とする。解析における仮定として、(1)冷却液界面での氷結晶発生の不均一性に伴う局所的な温度変化は無視できる、(2)凍結に伴う濃度変化は無視できる、(3)冷却液は水溶液に比べて粘度が極めて大きい(約 40 倍)ため静止している、(4)凍結領域では冷却

液界面温度は T_s で一定、(5)主流の流れは層流、(6)定常状態、とする。

4.2 凍結量の算出 無次元数を以下のように定義する。

$$\begin{aligned} X &= \frac{x}{y_1}, Y = \frac{y}{y_1}, \theta = \frac{T - T_w}{T_f - T_w}, \\ Ste_1 &= \frac{C_{p1}(T_f - T_w)}{L}, \tau = \frac{a_1}{y_1^2} t, M = \frac{m}{A y_1}, \\ \rho_i^* &= \frac{\rho_i}{\rho_1}, \lambda_2^* = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}, Nu_{y1} = \frac{h y_1}{\lambda_2}, Re_{y1} = \frac{u_\infty y_1}{\nu_2} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (1)$$

冷却液体における温度分布を表す基礎方程式は以下のようにかける。

$$\frac{\partial^2 \theta_1}{\partial Y^2} = 0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

境界条件は以下のようになる。

$$Y=0 : \theta_1=0 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$Y=1 : \theta_1=\theta_s \quad \dots\dots\dots (4)$$

式(2)を境界条件(3)、(4)を用いて解くと冷却液の温度分布が以下のようになる。

$$\theta_1 = \theta_s Y \quad \dots\dots\dots (5)$$

一方、界面において熱バランスは次式で表される。

(1) 非凍結領域 ($X_0 < X < X_s$) 実験における観察によると、冷却液上流端では熱伝達率が大きいのので、水溶液より冷却液への伝熱量が大きいため凍結が抑制される領域が存在し、そこでは凍結は起こらない非凍結領域が存在する。非凍結領域の下流端すなわち凍結開始点 $X=X_s$ における冷却液界面の熱バランス式は、

$$\left. \frac{\partial \theta_1}{\partial Y} \right|_{Y=1} = \lambda_2^* (1 - \theta_s) Nu_{y1} \quad \dots\dots\dots (6)$$

とかける。ここに Nu_{y1} は非冷却部を有する平板の層流熱伝達であり次式で与えられる⁽³⁾。

$$Nu_{y1} = 0.332 Pr^{1/3} Re_{y1}^{1/2} / [X^{1/4} (X^{3/4} - X_0^{3/4})^{1/3}] \quad \dots\dots\dots (7)$$

式(5)～(7)より凍結開始点位置 X_s は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} X_s &= \left\{ \frac{X_0^{3/4}}{2} + \frac{1}{2} \left[X_0^{3/2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 4 \left(\frac{0.332 \lambda_2^* (1 - \theta_s) Pr^{1/3} Re_{y1}^{1/2}}{\theta_s} \right)^3 \right]^{1/2} \right\}^{4/3} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (8)$$

(2) 凍結領域 ($X_s < X < X_0 + X_L$) 凍結領域全体における無次元凍結量を M とおくと冷却液界面での熱バランスは次式となる。

$$\begin{aligned} \int_{X_s}^{X_0+X_L} \left. \frac{\partial \theta_1}{\partial Y} \right|_{Y=1} dX &= \frac{\rho_i^* X_L}{Ste_1} \frac{dM}{d\tau} \\ &+ \lambda_2^* \int_{X_s}^{X_0+X_L} (1 - \theta_s) Nu_{y1} dX \quad \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

ここで、従来の冷却面上に凍結層が厚みを増しながら積る凍結過程においては、式(9)左辺が凍結層内の温度こう配を表し、凍結層成長に伴い凍結速度が減少する要因になっている。式(7)を式(9)へ代入して積分を行い、式(5)の関係をを用いると次式が得られる。

$$\frac{dM}{d\tau} = \frac{Ste_1}{\rho_i^* X_L} \left[\theta_s (X_0 + X_L - X_s) - 0.664 \lambda_2^* (1 - \theta_s) Pr^{1/3} Re_{y1}^{1/2} \right] \times \left[\left[(X_0 + X_L)^{3/4} - X_0^{3/4} \right]^{2/3} - (X_s^{3/4} - X_0^{3/4})^{2/3} \right] \quad (10)$$

式(10)において、水溶液が静止 ($Re_{y1}=0$, $X_s=X_0$) しているときの冷却液界面温度 θ_s は次式で与えられる。

$$\theta_s = \frac{\rho_i^*}{Ste_1} \frac{dM}{d\tau} \bigg|_{u=0} \quad (11)$$

したがって、式(11)右辺の水溶液が静止している場合の凍結速度を実験により求めることにより θ_s が算出でき、式(10)より凍結量が算出できる。

5. 実験結果および解析結果とその考察

5・1 濃度と凍結量の実験式 凍結量を解析により求める場合、式(11)の静止水溶液の凍結速度は一般に水溶液濃度 C のパラメータである。図8は、 Ste_1 を一定として、 C を変化させた場合の静止水溶液の凍結速度を示している。わずかではあるが濃度の増加とともに凍結速度が減少する傾向を示している。これは、濃度が大きいと凝固進行に伴って析出される溶質が拡散しにくくなること、またエチレングリコール水溶液の場合、濃度の増加に対する凝固点降下が二次曲線である特性を有することなどによるものと考えられる。また実験においては、濃度の大きいほうが微細で柔らかな針状結晶となることが観察されている。図8より、凍結量と濃度の関係は次式で表される。

Fig. 8 Ice growth rate with solution concentration

$$\frac{dM}{d\tau} \bigg|_{u=0} = 0.0918 - 3.01 \times 10^{-3} C \quad (12)$$

ただし、適用範囲は $Ste_1=4.94 \times 10^{-2}$ である。

5・2 界面温度と凍結量の実験式 式(10)より凍結量を算出する場合、実験により式(11)を用いて θ_s を求める必要がある。図9は、 $C=4.6$ wt%の静止水溶液に対して測定した凍結速度から各冷却条件 Ste_1 における接触界面温度 θ_s を式(11)より算出してプロットしたものである。図9より次式が得られる。

$$\theta_s = -0.261 + 19.0 Ste_1 \quad (13)$$

ただし、適用範囲は $C=4.6$ wt%である。

5・3 実験値と解析値の比較 図10は、供試液として $C=4.6$ wt%EG水溶液を用いた場合の実験値と、式(10)、(13)より得られる解析値を比較したものである。実験において凍結量測定などの難しさがあ実験値は多少ばらつきが見られるが、両者はよい一致を示している。このことは、解析において冷却液(デムナム)は静止しておりその界面温度 T_s を一様とした仮定が、本実験範囲の水溶液流速が比較的小さいこと、冷却液の粘性係数が比較的大きいこと、また静止水溶液の実験において冷却板温度 T_w を変化させるとそれに伴い氷結晶の発生頻度が変化して、結果的に界面温

Fig. 9 Interface temperature with Stefan number

Fig. 10 Ice growth rate with Reynolds number

Fig. 11 Ice growth rate with Stefan number

度 T_s がほぼ一定となる傾向が確認されていること、などからほぼ妥当であったと考えられる。図 10 より、水溶液流速 Re_{y1} が增大すると凍結速度が減少することがわかる。これは流速が大きいと冷却液界面での熱伝達率が大きくなるため非凍結領域が増大すること、また凍結領域においても主流水溶液より冷却液界面への伝熱量が増加して凍結が抑制されるためと考えられる。

図 11 は、凍結速度に及ぼす冷却条件 Ste_1 の影響を示す。 Ste_1 が大きくなるとすなわち冷却壁温度 T_w が低くなると、凍結速度が増大することが示されている。また、解析値は実験値の傾向をよく表しているといえる。

図 12 は、凍結速度に及ぼす濃度の影響を式(10)～(12)より得られる解析値により示したものである。濃度が大きいと凍結速度が減少する結果となっている。これは前述したように、濃度が大きいと凍結により析出された溶質の拡散が低下するためと、エチレングリコール水溶液の濃度による凝固点降下の特性のためと考えられ、凍結速度を大きくするためにはできるだけ薄い濃度の水溶液が適当であることがわかる。また図 12 の冷却条件においては、濃度が大きく水溶液流速 Re_{y1} がある程度大きくなると、析出溶質の拡散や熱伝達率増加の影響のため凍結速度が極めて小さく

Fig. 12 Effect of solution concentration on ice growth rate

なることが示されている。

6. 結 言

冷却液体としてデムナムおよび水銀、供試液としてエチレングリコール水溶液および水を使用して、その接触界面における静止水溶液および流動水溶液の凍結挙動について実験を行い、また凍結速度について解析的検討を行った結果、以下のことが明らかになった。

(1) 氷結晶の生成離脱は、水では起こらずに水溶液中で生ずる。これは氷生成中に水溶液が過冷却状態を保持できることによる。

(2) 水溶液の流速が大きくなると、水溶液から冷却液界面への伝熱量が増加して氷結晶の生成が抑制され凍結速度が減少する。

(3) 流動水溶液に対する本解析方法は、静止水溶液の凍結量に対する実験式を用いているが、主流速度に対する実験結果の傾向を表すのに妥当であり、濃度が増加すると凍結速度は減少する。

文 献

- (1) 関信弘編, 蓄熱工学(基礎編), (1995), 153, 森北出版.
- (2) 稲葉英男, 冷凍, 71-830(1996), 1346-1358.
- (3) 関信弘編, 伝熱工学, (1988), 58, 森北出版.