水-エタノール混合蒸気の凝縮熱伝達に関する研究* (濃度差マランゴニ滴状凝縮における液滴形成および離脱過程の観測)

宇高義郎^{*1}, 劔持達也^{*2}, 横山俊哉^{*3}

On Condensation Heat Transfer for Water and Ethanol Vapor Mixture (Observation of Drop Formation and Departure Processes for Marangoni Dropwise Condensation)

Yoshio UTAKA, Tatsuya KENMOTSU and Shunya YOKOYAMA

The pseudo-dropwise condensation driven by concentration difference, which is called "Marangoni Dropwise Condensation" in this paper, appears in the "positive system" of the condensation of vapor mixture. The observation and measurement were performed for Marangoni dropwise condensation of water and ethanol vapor mixture. The processes of initial droplets formation from thin condensate film and drop departure were taken by using a high speed digital camera simultaneously with the heat transfer measurement. The variations of the initial drop distances exhibited V- or U-shape against the surface subcooling. Their minimum values were in the range of 0.03 mm~0.15 mm depending upon the ethanol concentrations. The surface subcooling in which the minimum initial drop distances appeared coincided with those for maximum heat transfer coefficient. Also the variation of departing drop diameters had similar trend. Since the augmentation of driving force of Marangoni dropwise condensation made the initial drop distance and the departing drop diameter smaller and the condensate film among droplets thinner, the heat transfer was enhanced.

Key Words: Heat transfer, Phase Change, Condensation, Mixture, Marangoni Dropwise Condensation, Concentration Difference, Observation, Water and Ethanol Vapor

1. はじめに

混合媒体の気液相変化伝熱過程では、相変化の生じている気液界面において、混合物質固有の気液相平衡関係に従いながら、温度と濃度に同時に分布が生じる場合が存在する。そのような場合、それらの分布に起因して、液体表面における表面張力差によるマランゴニ流れが生じることが知られている。沸騰現象においては、Hovestreydt⁽¹⁾の研究に見られるように、限界熱流束の値は混合液の濃度に依存し、単成分のそれより大きな値を示す場合が存在することがある。そのような高い熱流束の得られる現象は、マランゴニ効果が有効に作用する、高沸点成分に比べて低沸点成分液が低い表面張力を有する、いわゆる"positive system"において特徴的に現れることが示されている。一方、混合蒸気の凝縮の場合、水とエタノールの組合せなどに見られる positive system において、凝縮液面上での表面張力分布の生起によって、凝縮液は滴状などの

不規則な形態を示すことが知られている⁽²⁾。その現象は、伝熱面表面が疎液性をもつ場合に生じる従来の滴状凝縮とは本質的に異なり、表面の非ぬれ性を条件としない。一般的に、成分液間の表面張力差の大きな混合媒体においては、混合液の表面張力は濃度に対する依存性が温度のそれに比べて大きく、その場合に現象が顕著に現れやすい。したがって、ここではそのような現象を"濃度差マランゴニ凝縮"、あるいはその滴状領域を"濃度差マランゴニ滴状凝縮"と呼ぶこととし、いわゆる疎液性面上で生起する滴状凝縮と区別することにする。

従来の濃度差マランゴニ凝縮の実験的な研究においては、凝縮液形態を支配する主要な条件として、混合蒸気濃度がとりあげられ、その影響について論じられてきた。著者らの一部⁽⁶⁾⁽⁷⁾は、平面伝熱面を用い水とエタノールの混合蒸気の濃度を一定に保った条件で、比較的小さい領域から大きな凝縮面過冷度領域にわたる測定を行った。その結果、水-エタノール濃度差マランゴニ凝縮の熱伝達特性は、広い範囲にわたるいずれの蒸気濃度においても、凝縮面過冷度に非常に強い依存性をもつことを示した。また、凝縮液形態の分類(過冷度の増大に伴って、平滑な膜状、すじ状液流、滴状、滴状+すじ状、および膜状への遷移)、およ

* 原稿受付 1997年9月24日。

^{*1} 正員、横浜国立大学工学部(☎240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5)。

^{*2} 千代田化工建設(株)(☎230-8601 横浜市鶴見区中央2-12-1)。

^{*3} 横浜国立大学大学院。

びこれらのうち、膜状と異なる不規則な凝縮液形態を示すときの、主要な凝縮液抵抗部分の被覆率の測定を行い、凝縮液形態と熱伝達との関係を検討した。その結果、凝縮液の主要熱抵抗部分の面積割合は、滴状モードのときに最小値を示すことなどを明らかにした。以上の結果をもとに、濃度差マランゴニ凝縮において、混合蒸気濃度一定の条件で、凝縮面過冷度を変化させるときの熱流束あるいは熱伝達率の変化を表す凝縮伝熱特性曲線は図1のようにまとめられ、極大値を有する特徴的な変化を示す。それらは凝縮液の伝熱抵抗を決める上記の凝縮液形態と、蒸気相内の拡散抵抗の変化に依存している。すなわち、過冷度の低い点Aから点Bまでの領域では、混合蒸気特有の蒸気相中の拡散抵抗に支配されるため、凝縮液の形態にかかわらず熱伝達率は非常に低い値をとる。点Bがほぼ気液平衡関係の液相線温度に相当することにより、点Bから拡散抵抗の減少が始まり、過冷度の増大とともに減少の度合いが強まってゆく。凝縮液形態は滴状を維持しているため、伝熱抵抗の急激な減少が生じ始め、点Cまで急こう配な直線的増加を示す。熱伝達率の極大値(点D)を経た後、凝縮液形態の滴状から膜状への移行過程に対応して熱伝達率は低下しながら、点Eで膜状凝縮熱伝達率の値に達する。このように水-エタノール濃度差マランゴニ滴状凝縮は、伝熱特性曲線の広い範囲の過冷度域にて出現し、濃度差マランゴニ凝縮の主要部分を構成している。また、膜状および滴状を除く他の凝縮液形態は、膜状から滴状となるまで、あるいは滴状から膜状に至るまでの、滴・膜間の比較的狭い遷移領域と位置づけることができる。

以上に示したような、マクロな凝縮液形態だけに

Fig. 1 Heat transfer characteristics of Marangoni condensation

って、凝縮液の伝熱抵抗は決められるものでなく、濃度差マランゴニ滴状凝縮の凝縮液滴の形成過程および離脱過程など、凝縮面上の液滴群の挙動について、さらに詳細かつ系統的な知見を得ることが重要と思われる。比較的微視的な液滴の初生から離脱までの液滴挙動に関して、従来行われてきた研究は多くない。藤井ら⁽³⁾による、水平円管外表面上の水-エタノール混合蒸気の観測では、凝縮管頂部の最大液滴寸法、液滴の最小直径および蒸気濃度と液滴形状などに関して報告されている。また、土方ら⁽⁴⁾は、液膜の不安定解析による液膜から液滴への形状変化の生起条件に関する解析を行い、実験との定性的な一致を示している。しかし、濃度差マランゴニ凝縮現象を特徴づける滴状凝縮域における、比較的微視的な意味での凝縮液の挙動、すなわち液滴の更新を支配する液滴の離脱、液滴の生成あるいは成長などと凝縮伝熱特性との系統的な関係に関してはあまり検討されている段階にあるとはいえない。

本研究は、顕微鏡を通しての高速度デジタルカメラ、およびCCDカメラを用いた撮影により、水-エタノール混合蒸気の濃度差マランゴニ滴状凝縮における液滴の挙動に関する観測を行い、伝熱特性曲線と凝縮液状態との関係について系統的な知見を得ることを目的とする。

2. 実験装置および方法

図2(a)、(b)に、凝縮実験に使用した2種類の銅製伝熱ブロックを示した。伝熱ブロックの凝縮面にはんだめっきを施し、液体表面張力の比較的大きい低エタノール濃度の場合でも、液にぬれる表面性状を実現した。なお、銅面では、特に低過冷度域において、スムーズな膜状凝縮を得ることができなかった。ブロック深さ方向に5本埋め込まれた熱電対出力から、いわゆる外挿法により熱流束および熱伝達率を決定した。比較的大きな熱流束を実現するため、ブロックの厚さを薄くし、高い熱伝達率でかつ一様な冷却を行えるように、小噴流群の冷却面への衝突冷却を利用した。凝縮状態の微視的な観測のために、比較的高倍率の実体

Fig. 2 Heat transfer blocks

顕微鏡, 高速デジタルカメラと図2(a)の伝熱ブロックの組合せを, また離脱過程の観測には, 通常のCCDカメラと図2(b)の伝熱ブロックの組合せを用いた。

図3に蒸気ループを示した。蒸気発生器内で, 水-エタノール混合液の電気加熱により, 混合蒸気を発生させる。凝縮室内に設置された伝熱ブロック上で, 混

Fig. 3 Condensation apparatus

合蒸気は一部凝縮し, 余蒸気は補助凝縮器にて全量凝縮する。凝縮液は受液器を経て蒸気発生器へ戻る。補助凝縮器と受液器間の小孔を通じて大気開放してあるため, 実験圧力はほぼ大気圧に保たれる。凝縮液に溶解する不凝縮ガスは, 沸騰と凝縮を同時に行わせ, 沸騰後の液が蒸気発生器に送られる形式の脱気装置により取り除かれる。蒸気のエタノール濃度を, 既報⁽⁶⁾と同様に, 蒸気の飽和温度測定から決定した。特に低エタノール濃度域における, 混合蒸気飽和温度の濃度依存性はあまり大きくないため, 測定精度を高める必要がある。ここでは, 別に設けた飽和状態の純水蒸気中の銅ブロックと, 凝縮室内の凝縮用伝熱ブロックの下流側隣に設けられた。混合蒸気の飽和温度測定用銅ブロックとの間に取付けた熱電対列により, 両者の飽和温度差を高精度で求め, その値と既知の気液平衡関係より, 蒸気濃度を決定した。また, 蒸気条件が定常に達してから, 冷却液温度を非常にゆっくりと変化させる, 準定常連続測定法を用いた。

3. 観測結果および考察

3・1 凝縮液滴形成および離脱過程の観察 蒸気

Fig. 4 Aspect of drop formation process ($c=0.07$)

Fig. 5 Aspect of drop formation process ($c=0.17$)

Fig. 6 Aspect of drop formation process ($c=0.37$) Fig. 7 Aspect of drop formation process ($c=0.52$)

のエタノール質量分率 $c=0.07, 0.17, 0.37, 0.52$ の4種類の濃度条件について、液滴の離脱後に露出される新生面から開始される、液滴群の形成・成長過程の観測を行った。伝熱ブロックには、図2(a)の矩形凝縮面を用い、各濃度条件とも大気圧、蒸气流速一定(0.23 m/s)とした。図4～7に、高速デジタルカメラによる撮影画像(撮影速度1000 f/s、露光時間0.0001 s)のストロボ撮影を示した。ここで、 ΔT は凝縮面過冷度を、 Δt は画像間の経過時間を表している。図8は撮影と同時に行った伝熱測定から求めた凝縮伝熱特性曲線を示している。図8の黒塗りシボルのアルファベットは、各写真の記号と対応している。エタノール濃度の比較的低い $c=0.07, 0.17$ の場合には、冷却強度の限界から、ほぼ極大熱伝達率付近まで、濃度の高い $c=0.37, 0.52$ では、滴状から膜状に移行するまでの全領域が測定されている。既報⁽⁶⁾と同様に過冷度の小さい順に、拡散抵抗支配領域から熱伝達率の急増領域、遷移域および膜状域へと変化した。また、濃度差マランゴニ滴状凝縮の、広範囲な領域における凝縮液の挙動特性がわかるように、滴状状態の始まる最小過冷度付近、および過冷度が増大し滴状状態が弱まるま

Fig. 8 Heat transfer characteristic curves

での領域を示してある。図4 ($c=0.07$)の画像(a)、図6 ($c=0.37$)および図7 ($c=0.52$)の画像(b)が、滴状の最小過冷度近傍を示している[図6, 7の画像(a)は画像(b)より0.5 K前後とわずかに過冷度が低いだけであるが、まだ滴状にはなっておらずスムーズな膜状状態に近い]、図6, 7の画像(e)が、滴状

の過冷度の上限付近を表しており、小さい液滴が存在せず、滴の偏平化が見られる。さらに過冷度が増大すると、液がうねるような状態になり、滴状とは異ってくる。これらの画像から、濃度差マランゴニ滴状凝縮においても、凝縮面上には、さまざまな寸法の液滴が生成・(合体)成長していることから、疎液性面上で生じるいわゆる液状凝縮と同様に、滴状凝縮サイクルを形成していることがわかる。すなわち、ミリメートルオーダーの離脱液滴に掃除された後に、小液滴群が比較的密に生じ、蒸気の直接凝縮あるいは液滴どうしの合体により成長し、再び離脱滴に吸収あるいは自ら離脱してゆく様子が確認される。ここでは、液滴間の薄液膜へ凝縮した凝縮液のマランゴニカに基づく液滴側への流れが液滴の実質的な成長を決めている主要因の一つと思われる。なお、すでに指摘しているように、ぬれ性面上の凝縮現象であるため、すべての液滴は液膜により連続的につながっていると考えられる。このことから、いずれの液滴でも、重力の作用で面上を流れ落ちるなど、液滴の挙動は疎液性面上の滴状凝縮とは異なる可能性も考えられた。しかし、画像からもわかるように、実際にはエタノール濃度の大きい場合を除いて、小液滴群においては合体による液滴移動以外の動きはほとんど観察されず、疎液面上の滴状凝縮の場合と同様に、ほぼ定位置にとどまっていた。この現象は液滴間の液膜厚さにも依存するものと推測される。

各面像において、離脱液滴の移動速度が有限なことから、離脱液滴の上流側へ離れた位置ほど掃除後の経過時間が大きくなり、離脱滴から離れるほど液滴寸法が増大している。また、離脱液滴の上方周縁の狭い部分には、液滴(明らかな凹凸)が存在しておらず、その上流側隣接部から小液滴の形成が観察されることが特徴としてあげられる。スイーパにより全面にわたる一様条件を実現して行われた、土方ら⁽⁵⁾の観察結果に見られるように、離脱滴に掃除された後の薄液膜が成長し、そこから凸状の液滴が形成され、成長してゆくことが理解される。次に、エタノール濃度による変化を見てみる。熱伝達率の極大点付近の画像の比較〔例えば図5(b)と図6(c)]からわかるように、離脱液滴周縁の小液滴群の液滴寸法は、エタノール濃度によって大きく変化している。また、いずれのエタノール濃度においても、小液滴群の寸法は凝縮面過冷度に強く依存していることが観察される。

以上の観察結果から、エタノール濃度あるいは伝熱面過冷度による、凝縮液の変化特性を表すための因子として、離脱液滴の掃除後に生成する小液滴の間隔、

すなわち初生液滴間隔、および液滴径分布の最大値を決定する離脱液滴直径を用いることとした。なお、ここで液滴の形成を表す特性量として、初生液滴間隔を採用するのは、次の理由による。すなわち、液膜から液滴の形成過程においては、液膜の凹凸と液滴形状との明確な判定が困難であるため、最小液滴寸法を決め難い。それに対して、初生液滴間隔は、隣接液滴どうしの合体が生じ始めるまでは変化がないため、明確な定義を可能とする。

次に、蒸気流速 $V=0.32$ m/s の下に、エタノール質量分率 $c=0.10, 0.26, 0.45$ の三とおりについて、液滴の離脱過程の観測を行った。図10は $c=0.26$ のときの、伝熱面全面の撮影画像であり、熱伝達率の極大値

Fig. 9 Variation of initial drop distance

Fig. 10 Aspect of condensate departure
($v=0.32$ m/s, $c=0.26$)

の現れる過冷度の付近〔画像(c)〕では、液滴寸法が比較的小さく、過冷度の小さい側あるいは大きい側に離れてゆくにしたがって増大し、かつ液滴が扁平化している様子が見られる。

3・2 凝縮液滴形成および離脱過程に関する測定

図4～7を含む多くの画像から読取った初生液滴間隔の変化を図9に示した。なお、離脱滴の移動方向に経過時間が変化するため、ここでは初生液滴間隔として、離脱滴の周方向の隣接滴の中心間距離(各条件において約10個の平均値)を採用した。画像からも観察されるように、濃度差マランゴニ滴状凝縮領域内でも、初生液滴間隔は大きく変化し、伝熱特性曲線全域が測定されているエタノール濃度 $c=0.37$ と 0.52 については、最小値を有するU字形の曲線形状を示した。また、 $c=0.07$ と 0.17 では、ほぼ最小値と考えられる値まで得られた。初生液滴間隔の寸法は過冷度により大きく変化し、2～7倍程度の範囲を示した。また、いずれの濃度条件でも、図8に示した伝熱特性曲線の極大熱伝達率の現れる過冷度と初生液滴間隔の最小値の現れる過冷度はおむね一致しているが、初生液滴間隔の最小値の現れる過冷度のほうが、伝熱特性曲線の極大値に比較してやや低い側に位置している。これらのことから、濃度差マランゴニ滴状凝縮の凝縮液抵抗の低下は、初生液滴間隔の減少と対応していることがわかる。また、伝熱特性曲線の熱伝達率の極大領域付近になると、伝熱抵抗として凝縮液抵抗が支配的でありながらも、蒸気側の拡散抵抗の影響も残っている。そのため、過冷度の増大とともに、拡散抵抗が減じることにより、初生液滴間隔の最小値の現れる過冷度に比べて、伝熱特性曲線の極大値が、やや過冷度の大きな側に位置するものと考えられる。初生液滴間隔は、ほぼ最小液滴直径と一致するものであるが、いわゆる疎液性面上の滴状凝縮の初生液滴直径とはけた違いに大きく、本実験範囲では0.03 mmから0.15 mm程度であった。また、初生液滴間隔はエタノール濃度にも比較的強い依存性を示した。本実験範囲で初生液滴間隔の最小値はほぼ2.5倍異なり、エタノール濃度が低くなるほど低下した。前述の藤井ら⁽⁹⁾の結果によれば、液滴の最小直径はエタノール質量分率 $c=0.48$ で0.2 mm、 $c=0.34$ で0.05 mmであり、これらの値は、おおよそ本研究の測定値の範囲にある。しかし、本研究の条件と濃度が異なるばかりでなく、表面過冷度条件が明確でないため、正確な比較はできない。

図11は、図10を含む多くの画像から読取った離脱液滴直径の変化を表したもので、過冷度に対する依存性は、図9の初生液滴間隔の場合と類似の傾向、すな

Fig. 11 Variation of departing drop diameter

わちいずれの蒸気濃度においても、最小値を有するU字形の曲線形状を示した。しかし、過冷度に対する変化幅はあまり大きくなく、1.2～1.5倍程度であった。また、離脱液滴直径には、ほとんど濃度依存性は見られず、それらの最小値はいずれの濃度でも1.5 mm程度であった。これらの値は藤井ら⁽⁹⁾の管頂部における最大滴直径の測定値(1.5～2.5 mm)と類似している。初生液滴間隔の蒸気濃度に対する変化傾向と異なり、濃度への依存性が小さいのは、凝縮液のエタノール濃度の違いによる物性値変化などに関係しているものと思われる。

以上より、熱伝達率の極大値付近の過冷度域で、初生液滴間隔および離脱液滴直径とも最小となることから、凝縮液の伝熱抵抗は、液滴寸法の減少と液滴の形状がより球形に近づくことにより、低下しているものと考えられる。また、液滴形状がより球形化することは、表面張力による液流の駆動力の増大を意味していると考えられる。したがって、そのような場合に、液滴間の凝縮液の薄膜化が促進されているものと推察される。

4. 結 論

濃度差マランゴニ滴状凝縮現象の現れる、水-エタノール混合蒸気において、広範囲なエタノール濃度にわたる伝熱測定と、高速デジタルカメラによる撮影を同時に行った。それらの画像をもとに、凝縮液の形成および離脱過程を決める因子として、初生液滴間隔および離脱液滴直径の測定を行った。結果は以下のようまとめられる。

(1) 広範囲のエタノール濃度(エタノール質量分

率 0.07~0.52) にわたって、初生液滴間隔は表面過冷度に対して、最小値をもつ U 字形の変化を示し、各エタノール濃度条件において、2 倍から 7 倍程度の寸法変化を示した。

(2) 初生液滴間隔の最小値は、伝熱特性曲線における熱伝達率の極大値の現れる過冷度とおおむね一致し、やや低い過冷度において現れる。エタノール濃度が減少するほど小さくなる傾向を示し、それらの値は 0.03 mm から 0.15 mm 程度であった。

(3) 凝縮面過冷度に対する離脱液滴直径の変化も、初生液滴間隔のそれと類似の変化特性、すなわち最小値を有する U 字形変化を示した。それらの最小値は 1.5 mm 程度であった。しかし、エタノール濃度に対してあまり強い依存性は示さなかった。

(4) 熱伝達率の極大値付近の過冷度域で、初生液滴間隔および離脱液滴直径とも最小となることから、凝縮液の伝熱抵抗は、液滴寸法の減少と液滴の形状がより球形に近づくことにより、低下しているものと考

えられた。また、液滴形状がより球形化することは、表面張力による液流の駆動力の増大を意味していると考えられた。したがって、そのような場合に、液滴間の凝縮液の薄膜化が促進されているものと推察された。

最後に、本研究の実験に協力をいただいた元本学 4 年生 大島正君に謝意を表する。

文 献

- (1) Hovestreydt, J., *Chem. Eng. Sci.*, **18** (1963), 631-639.
- (2) 藤井哲・小山繁・清水洋一・渡部正治・中村芳郎, 機論, **55**-509, B (1989), 210-215.
- (3) Fujii, T., Osa, N. and Koyama, S., *Proc. US Eng. Found. Conf.*, (1993), 171-182.
- (4) 土方邦夫・深作善郎・中別府修, 機論, **60**-572, B (1994), 1337-1342.
- (5) 土方邦夫・深作善郎・中別府修, 第 31 回日本伝熱シンポジウム講論集, (1994), 532-534.
- (6) 宇高義郎・寺地宣明, 機論, **61**-583, B (1995), 1063-1069.
- (7) 宇高義郎・寺地宣明, 機論, **61**-588, B (1995), 3059-3065.