水-油エマルションを用いたダイナミック型氷蓄熱システム* (管内連続製氷における閉塞条件の検討)

小山 祐嗣^{*1}, 寺岡 喜和^{*2}, 岡田 昌志^{*2}
松本 浩二^{*3}, 川越 哲男^{*4}

Dynamic-Type Ice-Making Cold Thermal Energy Storage by Using Water-Oil Emulsion (Investigation of Choking Conditions of Continuous Ice formation in a Tube)

Masatsugu KOYAMA, Yoshikazu TERAOKA^{*5}, Masashi OKADA,
Koji MATUMOTO and Tetsuo KAWAGOE

^{*5} Department of Mechanical Engineering, Aoyama Gakuin University,
5-10-1 Fuchinobe, Sagami-hara-shi, Kanagawa, 229-8558 Japan

A dynamic-type of ice-making cold thermal energy storage system was investigated. Slurry ice was formed continuously by cooling water-silicone oil emulsion with silane-coupler agent in a heat exchanger. Experiments were carried out in order to clarify the conditions for continuous ice formation without choking in the heat exchanger. It was found that the choking occurred when the ice content of the emulsion flowing into the heat exchanger became larger than a critical value or when the oil content of the emulsion became less than a critical value. It was found that the freezing point of the emulsion rose gradually by aeration. Additionally, as the freezing point rose, the range of condition for the continuous ice formation became narrower. The ice formation system was improved as much as possible to avoid the exposure of the emulsion to air. It was confirmed that the improved system could hold a low freezing point.

Key Words: Energy Saving, Ice Thermal Storage, Slurry, Freezing, Water-Oil Emulsion, Silane-Coupler Agent

1. 緒 論

氷蓄熱システムとは夏季の昼間に集中する電力負荷格差の平準化を目的とした技術であり、熱エネルギー貯蔵という観点から注目され、盛んに研究が行われている^①。しかしダイナミック型氷蓄熱システムには、伝熱面である冷却壁面に氷が付着することによる熱抵抗の増加、および氷の流入などによる熱交換器内での過冷却解消によって管内閉塞を起こすシステムの停止、また、生成された粒状氷を長時間放置することで氷粒子同士が結合し、粒子塊が形成され流動性が失われることなどの問題点がある。そこで、潜熱蓄熱材に添加剤としてシランカップリング剤(アミノプロピルトリエトキシシラン:APTES)を

添加した水溶液とシリコンオイルを混合した水-油エマルションを用いることによって冷却壁面への氷の付着を抑え、粒状氷に油を被膜させ生成された氷の流動性を保つ解決方法を提案^{②,③}し検討^④を行ってきた。

これまでの管内連続製氷の研究^{⑤,⑥}において、伝熱面にフッ素樹脂チューブを用いることにより、連続製氷可能領域および製氷速度の範囲が拡大し、熱交換器へ氷が流入してもシステムの運転が可能であることを示した。この結果により、既存の過冷却解除式氷蓄熱システムと比較して簡略で高製氷効率のシステムの構築を可能となる。また、製氷時間を3時間程度として熱交換器入口のエマルションの組成を一定に保った条件で、2重管式熱交換器による冷却温度の連続製氷可能領域を明確に示した。

そこで本研究では、フッ素樹脂チューブを用いた水循環型のダイナミック型氷蓄熱システムにおいて製氷を行ったとき、製氷に伴い熱交換器内へ流れ込むエマルションの組成(流入油量、流入水量)が経時的に変化するため、管内閉塞時の流入組成を測定することで閉塞領

* 原稿受付 2005年3月16日。

^{*1} 青山学院大学大学院機械創造工学科。

^{*2} 正員、青山学院大学理工学部(☎237-8558 相模原市淵野辺5-10-1)。

^{*3} 正員、中央大学理工学部(☎112-8551 東京都文京区春日1-13-27)。

^{*4} 正員、技術コンサルタント(☎221-0861 横浜市神奈川区片倉町757-4)。

E-mail: teraoka@me.aoyama.ac.jp

域を明らかにした。また繰り返し実験を行うと、エマルションの変質が発生した。この変質により凝固点温度の上昇が起り、管閉塞までの製氷量が減少した。この凝固点温度の変化が閉塞領域へ与える影響を評価し、さらにこの変質による製氷量低下を抑える対策法について検討した。

2. おもな記号

C	: 添加剤濃度	[wt%]
M	: 製氷量	[kg]
S	: 添加剤重量	[kg]
T	: 温度	[°C]
ΔT	: 熱交換器入出口温度差	[K]
W	: エマルション全重量	[kg]
ε	: 流入組成限界値	[%]
ϕ	: 含油率	[vol%]

添字

b	: 冷却ライン
emu	: エマルション
oil	: 油
ice	: 氷

3. 実験装置及び方法

図1に製氷実験装置の概略図を示す。本実験装置は熱交換器チューブ内で過冷却状態にさせず連続的に製氷するため、蓄氷部を設置せず、混合液と粒状氷がシステム全体を循環するようになっている。攪拌部は、プラスチック製攪拌槽と攪拌機で構成され、室温を約0°C付近に保った低温恒温室内(図1中①)に設置し、2重管熱交換器(②)と低温恒温槽(③)を恒温室外に設置した。熱交換器は外管の外周を厚さ約30 mmの発砲断熱材によって断熱を行い、低温恒温槽内では冷却ライン(30 wt%エチレングリコール水溶液)を所定の温度に保った。低温恒温室外の配管系は10~15 mmの発砲断熱材によって断熱を行っている。熱交換器入口手前では管内圧力を測定するために圧力センサ(⑧)を設置した。

本研究の潜熱蓄熱剤には、シランカップリング剤を水に対して3 wt%添加し、全量に対し含油率20 vol%とした水-油エマルション(以下エマルション)を用いた。このエマルションを攪拌槽(④)内において攪拌機(⑤)で攪拌する。タンクを二つ設置した理由は、上流側タンクでは水とエマルションの分離を行い、下流側タンクで十分な分散状態のエマルションを得るためである。ただし、攪拌槽内の蓄氷量の増加に伴い、氷粒子と油の分離は困難となる。十分な分散状態となったエマルションをマグネットポンプ(⑦)によって熱交換器に輸送し、冷却されたエマルションを再び攪拌

槽内に排出する。熱交換器の内管内にエマルションを熱交換器下部から、内管と外管の隙間に冷却ラインを上部から向流方向に流すことにより熱交換を行った。それぞれのポンプには変圧器を設置し、流量調節を可能にした。

本実験の熱交換器はフッ素樹脂であるPTFE (Poly-Tetra-Fluoro-Ethylene: 外径 17.5 mm, 肉厚 0.75 mm) チューブを伝熱面である内管に、PVC (Polyvinyl chloride: 外径 32 mm, 肉厚 3.0 mm) チューブを外管に使用し、チューブ長さは10 mとした。また、温度測定は攪拌槽内、冷却ラインとエマルションの熱交換器入口出口、低温恒温槽内、恒温室内において行い、白金抵抗測温体(PT100)を用いて0.01°Cの精度で測定を行った。

熱交換器を通りエマルションが冷却され、出口温度が0°Cに達した時点を実験開始とし、攪拌槽内の温度が凝固点温度付近になったところで攪拌槽内に微小な氷を投入することで強制的に過冷却を解消させ、製氷を開始した。

実験中は白金抵抗測温体によって温度履歴のモニターを続けると同時に、熱交換器入口手前のボールバルブ(⑨)より熱交換器へ流入しているエマルションを採取し、熱交換器に流入する含水率(熱交換器内部へ流

Fig. 1 Schematic of ice making system. (① Constant temperature room, ② Double tube heat exchanger, ③ Thermostatic bath, ④ Tank, ⑤ Stirrer, ⑥ Valve, ⑦ Pump for emulsion, ⑧ Pressure sensor, ⑨ Sample outlet port, ⑩ Pump for coolant)

入するエマルション全量に対する水量)、流入含油率(熱交換器内部へ流入するエマルション全量に対する油量)を測定した。流入含水率は採取したエマルションを、氷と未凍結液へ分離後、質量割合から算出し、単位を wt%とした。流入含油率は同様にして得られたサンプルをメスシリンダに入れ、室温雰囲気中に放置し、氷が融解し完全に水と油が分離したところで、全量と油の体積割合から、流入含油率を算出し、単位を vol.%とした。これらの測定を、管内閉塞を起こす、実験終了まで行った。

実験条件は冷却ブライン温度、流量を -5°C 、38 L/minに固定し、エマルション初期流量を10, 15 L/minとした。本実験では閉塞を起こす条件を調べることを目的にしているため、攪拌槽(④)内の攪拌速度を変えて熱交換器へ流入する含水率を設定し、製水量の増加に応じて流入含水率が増加する状態で、ポンプ電圧を固定して製氷する実験を行った。

4. 製水量の算出式

水溶液から氷を作成する場合、氷の APTES に対する分配係数が非常に小さいため微量ではあるが氷に溶質が取り込まれる。澤田らの研究⁷⁾によって APTES 水溶液凍結の際に氷内に取り込まれる APTES の濃度が示された。30wt%の氷を作成した場合の氷内溶質濃度を式(1)に示す。また、凍結氷内に残存する溶質重量と水溶液中に溶存している溶質重量の和が保存されるとし、式(2)が得られる。式中の濃度 C は凝固点降下度から求めることにより、製氷量を凝固点降下度から求めた。ただし、後述するが凝固点温度にはエマルションの変質により実験中に 0.5°C 以下の上昇が発生する。そのため、製氷時間や初期凝固点温度により製氷量の算出に $\sim 2\sim 5\text{ wt\%}$ の誤差が生じる。しかし、これらの誤差は、各条件の比較に用いる目的には十分な精度であると判断した。

$$C_{ice} = 0.014 \times C_{initial}^2 + 0.338 \times C_{initial} \quad (1)$$

$$S = M \frac{C_{ice}}{100} + [W(1 - \phi_{initial}/100) - M] \frac{C}{100} \quad (2)$$

5. 実験結果と考察

5.1 エマルション組成及び流量による閉塞領域
製氷装置において製氷が進むと、徐々に氷が生成され、密度の違いにより攪拌槽内の攪拌状態によってタンク内に水溶液・オイル・氷の組成の分布が生じる。図 2

Fig. 2 Emulsion composition flowing into the heat exchanger.

Fig. 3 Emulsion composition at tube blockage.

Fig. 4 Reduction of flow rate, caused by rise of ice content.

にタンク内の攪拌機の回転数を 800, 1200rpm とした場合の熱交換器に流入するエマルジョンの組成の経時変化を表す。時間の経過と共に流入含水率が増加し、攪拌速度の低い場合含油率が減少する。タンク内の攪拌翼の位置を変化させて製氷実験を行い、管内閉塞直前の流入エマルジョンの組成を測定したところ、流入含水率と含油率のある一定の条件に達すると閉塞が発生する。この閉塞を起こす領域を以下閉塞領域、連続運転可能な領域を製氷可能領域と呼ぶ。閉塞時のエマルジョン組成を図 3 に示す。エマルジョン初期流量を 10 L/min とした場合、閉塞領域は、含油率に対して $\varepsilon_{\text{油}} < 5 \text{ vol.}\%$ 、流入含水率に対して、 $\varepsilon_{\text{水}} > 40 \text{ wt.}\%$ であることがわかる。実験開始時の、熱交換器入口圧力は約 21 kPa(g)であった。15 L/min の場合、 $\varepsilon_{\text{水}} = 45 \text{ wt.}\%$ 付近に閉塞領域の境界があり、初期流量を大きくすることによって流入含水率の製氷可能領域が拡大する結果となった。15 L/min の場合の入口圧力は約 30 kPa(g)であった。これは、流量が増加したことにより、熱交換器通過するエマルジョン単位体積あたりの冷却速度が低下するため付着が発生し難くなり、また、流速が増加することによる氷付着現象の確率低下や付着後の剥離作用の増加などが原因であると考えられる。

図 4 に熱交換器出口から排出される流量の経時変化を示す。記号 ∇ , $\triangle$ はそれぞれ初期流量 10, 15 L/min の場合の代表例である。図中の Start of freezing は過冷却解消後の製氷開始時を表し、Choking point は管内閉塞時を表している。ポンプの電圧を固定しているため、流入含水率の増加に伴い流量抵抗が増加して流量が徐々に低下し、閉塞と同時にゼロになる。初期流量 15 L/min の場合、製氷可能領域の拡大によって長時間運転が可能となり、実験終了時のタンク内の水量も高くなる。また、流量減少が見られたときにポンプ出力を上昇させて閉塞を避ける実験を行った。図 4 の記号 $\circ$ に示すように、製氷時間が長くなった。

5.2 エマルジョンの変質による閉塞領域 製氷実験を繰り返すに従い実験開始時の凝固点温度の上昇が見られた。この初期凝固点温度の上昇はエマルジョンが変質したことによる影響である。図 5 は実験使用時間の異なるエマルジョンを同条件で製氷実験を行った際の攪拌槽内の温度履歴を表す。図中の start of freezing において過冷却を解消させると攪拌槽内温度は凝固点温度まで上昇し、その後製氷量の増加に伴う添加剤の濃度上昇により徐々に低下する。過冷却解消時の凝固点温度が高いほど製氷時間が短くなることがわかる。

初期凝固点温度の上昇と実験終了時の総製氷量の関係を調べた。初期エマルジョンの総量に対する実験終

Fig. 5 Temperature of ice slurry in the tank with time.

Fig. 6 IPF at blockage with initial freezing point

Fig. 7 Emulsion composition at blockage with initial freezing point.

了時の氷の量を Total IPF と表記して図 6 に示す。ここで、エマルション初期流量を 10 L, 15 L/min と変化させ、他の実験条件は固定した。実験を繰り返すに従い初期凝固点温度が上昇した。図 6 より凝固点が増加すると総製氷量が低下していることがわかる。

図 7 にエマルション初期流量が 15 L/min の場合の閉塞直前における熱交換器へ流入するエマルションの組成を表す。図中の直線は作成直後のエマルションを用いたときの閉塞領域を表す。初期凝固点温度が -0.6°C 以下のエマルションは作成直後のエマルションとほぼ同じ組成条件となるが、 -0.6°C 以上に凝固点が増加すると流入含油率が十分であっても、流入含水率の少ない組成で閉塞が発生する。エマルション初期流量 10 L/min の場合でも、同様に閉塞領域の拡大が見られた。流入含水率の限界値 ε_{ice} は 10 L/min の場合では $\varepsilon_{\text{ice}} = 30 \text{ wt}\%$ 、15 L/min の場合では $\varepsilon_{\text{ice}} < 40 \text{ wt}\%$ まで拡大することがわかった。このようにエマルションの変質は閉塞領域を拡大させるが、変質による凝固点上昇を起こし

た場合でも、熱交換器内へ流入するエマルション組成を $\text{ice}_n < 30 \text{ wt}\%$ 、 $\text{oil}_n > 10 \text{ vol}\%$ となるように制御し運転を行うことで連続製氷が可能である。

5.3 凝固点温度測定実験 凝固点上昇を起こす原因を明らかにするため、様々な条件をエマルションに加えて、凝固点温度の変化を測定した。装置の概略図を図 8 に示す。実験条件は冷却ライン温度を -3°C 、攪拌回転数を 1000rpm とし、過冷却状態となったところで微小氷を投入、強制的に過冷却を解消させた後の温度を凝固点として測定した。

まず、①エマルション作成からの経過日数の影響、②凝固回数による影響、③長時間製氷の影響を調べたが、凝固点温度の変化は見られなかった。次に、製氷

Fig. 8 Schematic of freezing point thermometry system.

Fig. 9 A rise of initial freezing point by aeration.

Fig. 10 Pace of increase of freezing point.

Fig. 11 Recovery of freezing point and IPF by APTES addition.

装置において攪拌機などによる空気の巻き込みがあることから、空気混入の影響を考え、エアポンプによって空気を流量 1.5 L/min で APTES 水溶液内に送り込むエアレーションを行い、凝固点温度の変化を測定した。結果を図 9 に示す。エアレーションを行う時間により凝固点温度が上昇することがわかった。エアレーション開始直後は急激に凝固点温度が上昇し、次第に変化が緩やかになることがわかった。この時の凝固点温度は-0.94℃から-0.15℃まで変化した。

APTES の加水分解は以下のような化学式で表すことができる。

APTES, 1 分子に対し、水, 3 分子が加わり、シラノール 1 分子と、エタノール 3 分子を生成する。エアレーションの影響は、エタノールの蒸発による溶質モル濃度の低下に起因すると考えられるが、凝固点の上昇度が大きいことから、それ以外の影響もあると考える。

5.4 装置改良が製氷実験に与える効果 凝固点上昇の原因は、APTES がエアレーションの影響を受けて起こる現象であることが判明した。このため、これまでの製氷装置を空気の影響を受け難くするように、タンク部を 1 つにしてエマルションと空気との接触面積を減らし、攪拌機の代わりにポンプによる攪拌を用い、熱交換器出口を液面近くにする事で空気の引き込みも抑えるように改良した。この実験装置での総実験時間に対する凝固点温度の変化と、以前の実験装置での凝固点温度の変化を比較した結果を図 10 に示す。初期に凝固点温度に違いはあるものの、改良型の製氷システムでは凝固点温度の上昇速度が小さくなっている。エマルションと空気との接触を減らすように実験装置を改良したところ、管内閉塞を促進するように作用する凝固点温度の上昇を抑えることができた。

次に APTES の再添加の効果を調べた。製氷実験を繰り返して凝固点温度を-0.36℃まで上昇させ、このエマルションに APTES を再添加して製氷実験を行った。各製氷実験の総製氷量を Total IPF で表し、凝固点温度との関係として図 11 に示す。初期エマルション流量を 10, 15 L/min とした。APTES の添加量が所定の

値よりも若干多かったため、エマルション作成直後の凝固点温度よりも凝固点温度が低い値を示したが、添加前後の総製氷量を比較すると、再添加前より総製氷量が上昇し、製氷性能が回復することがわかる。

6. 結 論

初期流量を大きくすることで製氷可能領域が拡大する。その結果、製氷可能時間は延長し、製氷量が増加する。初期流量 10 L/min の場合では、約 $\epsilon_{\text{air}} > 5 \text{ vol.}\%$, $\epsilon_{\text{ice}} < 40 \text{ wt.}\%$ が製氷可能領域であり、15 L/min の場合では $\epsilon_{\text{air}} > 5 \text{ vol.}\%$, $\epsilon_{\text{ice}} < 45 \text{ wt.}\%$ が閉塞領域である。製氷の進行に伴いエマルション流量が減少したときにポンプ出力を上昇させることで製氷可能時間を延長させ、製氷量を増加することができる。

繰り返し製氷を行うことで、エマルションが変質して凝固点が増える。凝固点温度がおおよそ-0.6℃以上になると製氷可能な流入含水率の限界値が減少する。しかし、10 L/min の場合は $\epsilon_{\text{ice}} < 30 \text{ wt.}\%$, 15 L/min の場合は $\epsilon_{\text{ice}} < 40 \text{ wt.}\%$ の条件で運転を行えば、変質したエマルションにおいても製氷が可能である。

エマルションの変質は空気との接触によって起こる。空気との接触を抑制した製氷システムを用いることによりエマルションの変質は抑えられる。変質したエマルションに APTES を再添加することにより、凝固点温度が回復し、製氷量も回復する。

謝 辞

中央大学大学院高度化研究推進(2004 年度)機能性流体を利用した氷蓄熱システム開発のための基礎研究の助成を受けた。

文 献

- (1) Saito, A., *Int. J. Refrigeration*, **25**, (2002) 177-189.
- (2) 川越哲男, 公開特許公報, 特開平 9-248444, (1997).
- (3) 松本浩二, 他 4 名, 機論 **67**-655, B (2001), 804-809.
- (4) Chibana, K., Chaedong, K., Okada, M., Matsumoto, K., Kawagoe, T., *Int. J. Refrigeration*, **25**, (2002) 259-266.
- (5) 小田吉成, 他 4 名, 冷論, **19**-4, (2002) 357-365.
- (6) Oda, Y., Okada, M., Shinji, N., Matsumoto, K., Kawagoe, T., *Int. J. Refrigeration*, **27**, (2004) 353-359.
- (7) 澤田尚志, 他 2 名, 冷論, **20**-2, (2004), 205-214.