酢酸ナトリウム三水和物の過冷却状態からの凝固過程に関する研究*

宗 像 鉄 雄^{*1}, 永 田 眞 一^{*2}Study on Solidification Process of Sodium Acetate Trihydrate
from Supercooled StateTetsuo MUNAKATA^{*3} and Shinichi NAGATA^{*3} National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
1-2-1 Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki, 305-8564 Japan

Sodium acetate trihydrate is considered as the promising thermal energy storage material due to its high melting enthalpy at the melting temperature of 58°C. However, incongruent melting (phase separation) and remarkable supercooling are made difficult to use. In this study, solidification process of the sodium acetate trihydrate from supercooled state was both experimentally and numerically investigated. On the experiment, effects of supercooling and sodium acetate concentration on the crystal growth rate were measured by varying the supercooling temperature (~48 K) and the sodium acetate concentration (40~55 wt%) and obtained an empirical equation. Further, simplified crystal growth model, which is based on the experimentally obtained crystal growth rate, was also proposed and the heat release process, which is important for the thermal energy storage equipments, was investigated.

Key Words: Energy Storage, Solidification, Crystal Growth Rate, Numerical Simulation, Super-cooling

1. は じ め に

酢酸ナトリウム三水和物(CH_3COONa)は、融点(58°C)における潜熱が大きいため蓄熱材料として有望視されている。しかしながら、非調和融解に起因した相分離や大きな過冷却が生じ取り扱いが困難なため、実機への応用は進んでおらず、また、水和過程が複雑なため、蓄熱装置の設計で重要となる放熱特性を予測できる簡便な数値解析モデルも構築されていない。

数値解析モデルでは、酢酸ナトリウム三水和物の凝固速度が重要となる。これまで、内径10~20 mmの試験管を用い過冷却度と酢酸ナトリウム濃度の影響を測定した報告⁽¹⁾、内径0.6 mmのガラス管を用い酢酸ナトリウム濃度55 wt%で軽水と重水の比率を種々変化させ過冷却度の影響を測定した報告⁽²⁾、内径10~21 mmのガラス管を用い酢酸ナトリウム濃度60.3%で過冷却度の影響を測定した報告⁽³⁾等があるが、広範囲の管径の影響や過冷却度と濃度の両方の影響を含んだ凝固速度の実験整理式は提案されていない。なお、酢

酸ナトリウム三水和物の熱物性値に関しては、過冷却度の安定性および相分離防止の目的で多糖類を添加した溶液に対する過冷却度の影響⁽³⁾や純粋な酢酸ナトリウム水溶液に対する過冷却度と濃度の影響⁽⁴⁾が報告されている。

そこで、本研究では、酢酸ナトリウム三水和物の凝固過程を解明する目的で、凝固速度に対する過冷却度と濃度の影響を実験的に調べ、過冷却度と濃度の両方の影響を含んだ凝固速度の実験整理式を提示し、更には、実験整理式を元に放熱特性を予測できる数値解析モデルを構築した。また、凝固速度に対する容器サイズの影響についても実験を行った。

2. 記 号

C: 酢酸ナトリウムの濃度 wt%

 C_p : 比熱 J/(kg・K) $\text{Erf}()$: 誤差関数

R: 凝固速度 mm/s

 r, z : 座標 mm

T: 温度 °C

t: 時間 s

 α : 熱拡散率 mm^2/s Δh_f : 凝固潜熱 J/kg

* 原稿受付 2008年4月25日。

^{*1} 正員、(独)産業技術総合研究所(〒305-8564 つくば市並木1-2-1)。^{*2} (独)産業技術総合研究所。

E-mail: t.munakata@aist.go.jp

ΔT_c : 過冷却度 K

Δt : 計算時間ステップ

ϕ : 直径 mm

ρ : 密度 kg/m^3

ξ : 固相率 ($0 \leq \xi \leq 1$)

添 字

b : 境界

i : 初期あるいは内

i, j : 座標位置を示す指標

k : 時刻を示す指標

L : 液相

m : 融点

o : 外

S : 固相

w : 冷却水

3. 実験装置および実験方法

凝固速度に対するこれまでの実験では、内径 0.6～21 mm と種々のものが用いられているが、サイズの影響は明確になっていない。そこで、サイズの影響を明らかにする目的で内径 9.4 mm (外径 11.9 mm, 長さ 150 mm) と内径 0.5 mm (外径 0.8 mm, 長さ 100 mm) のガラス管を用いて凝固速度に関する実験を行った。なお、両者のサイズは大きく異なるため、実験装置も 2 種類とした。内径 9.4 mm の場合の実験装置を図 1 に、内径 0.5 mm の場合の実験装置を図 2 に示す。内径 9.4 mm の場合は、恒温槽で温度制御した水を水槽に循環させ、試料の入った試験管を水槽に挿入させることで一定の過冷却温度を維持した。内径 0.5 mm の場合は、偏光実体顕微鏡(オリンパス製 SZ 61)を用い、アクリル製のステージを試作して恒温槽で温度制御した水をステージに循環させ、ステージの上にガラス細管を固定することで一定の過冷却温度を維持した。いずれの場合も純度 99% 以上の和光純薬工業製酢酸ナトリウム三水和物の粒状結晶を試料として用い、同試料の微細結晶を細線先端に付着させて保持したものを種結晶とし、内径 9.4 mm の場合は上から、内径 0.5 mm の場合には横から、それぞれ過冷却融液の表面に接触させて一方向凝固させた。凝固の様子を高速度カメラ(フォトン製 Fastcam Max 120 K)で撮影して PC に記録した後、結晶成長界面の移動距離と移動に要した時間から凝固速度を求めた。また、内径 0.5 mm の場合には、内部に熱電対を挿入することが困難だったため凝固速度のみ計測したが、内径 9.4 mm の場合には、試験管内部に 10 mm 間隔で T 型熱電対(素線径 0.127 mm)を設置し、凝固の進行

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for the test tube of inner diameter of 9.4 mm

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus for the test tube of inner diameter of 0.5 mm

に伴う温度変化もデータロガー(アジレント製 34970 A: 16 チャンネルマルチプレクサモジュール 34902 A)を介して PC に記録した。なお、熱電対を挿入した場合と挿入しない場合の凝固速度の比較から、熱電対挿入の影響はなかったことを確認している。これは、熱電対の支持棒として熱物性値が試料と同程度のポリカーボネート樹脂あるいはソーダガラスを用いたためと考えられる。試料は、重量を天秤(メトラ製 PM 6100: 最小表示 0.01 g)で測定した後、イオン交換水を適量加え濃度調整を行った。実験は、結晶と水の混合物を恒温槽の設定温度を調整して一旦融点以上の高温(約 80°C)に維持して完全に融解させ、十分に攪拌した後、同じ恒温槽の設定温度を調整して所定の過冷却温度まで冷却し凝固実験を行った。なお、細管で

Fig. 3 Phase diagram of sodium acetate-water solution

は結晶と水の混合物を直接細管内に挿入することは困難なため、高温に維持して試験管で溶融させた試料を細管内に挿入した後、温風で細管を加熱して再溶融させ、実体顕微鏡のステージに固定し、恒温槽の設定温度を調整して所定の過冷却温度まで冷却した。過冷却度 ΔT_c は、冷却剤として水を用いたため、酢酸ナトリウム 55 wt% ($T_m = 57^\circ\text{C}$) で最大 48 K であった。なお、濃度は 40~55 wt% まで 5 wt% 間隔で変化させ実験を行ったが、図 3 の相図⁽⁶⁾ に示したように、濃度によって融点異なるため、試料の温度が同一であっても濃度によって過冷却度は異なる。

4. 数値解析モデルおよび解析方法

水溶液の凝固においては、凝固の進行と共に結晶成長界面における濃度が変化し、図 3 に示した相図に従って凝固点温度も変化する。また、結晶成長界面の形状も平坦ではないため、水溶液の凝固に伴う温度場の数値シミュレーションでは一般に複雑な計算を必要とする。一方、凝固速度が既知であれば、固相内の固相率分布を考慮することで潜熱放出速度の空間分布が得られるため、凝固に伴う温度場の変化が計算できることになる。ここでは、過冷却水溶液からの凝固に関し、(1) 結晶成長界面形状は平坦、(2) 実験で得られた凝固速度に従って結晶は成長する、(3) 固相の最高到達温度は融点、(4) 融液内対流は無視できる、(5) 凝固は円筒容器内で軸対称に進む、(6) 固相および液相内の濃度は変化しない、と仮定し、簡略化した凝固モデルを構築した。支配方程式は以下の熱伝導方程式である。

Fig. 4 Schematic model for numerical analysis

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\Delta h_f}{C_p} \frac{\partial \xi}{\partial t} \quad \dots\dots\dots (1)$$

初期条件：

$$T_i = T_m - \Delta T_c \quad \dots\dots\dots (2)$$

境界条件：

$$T_b = T_m - \Delta T_c \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \text{ (中心軸上)} \quad \dots\dots\dots (4)$$

図 4 に数値解析モデルを示すが、本モデルでは固相と液相を区別せずに式(1)の支配方程式で全領域を表現できる。なお、式(1)を計算するためには、実験で得られた凝固速度に従って進行する固相領域内の固相率 ξ の時間変化と空間分布が必要となるため、式(1)を変形し、次の差分式で固相率を計算する。

$$\xi_{i,j}^{k+1} = \xi_{i,j}^k + \frac{C_p}{\Delta h_f} (T_m - T_{i,j}^k) - \frac{\Delta t \cdot C_p \cdot \alpha}{\Delta h_f} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right)_{i,j}^k \quad \dots\dots (5)$$

ここで、時刻 $k+1$ における温度は、数値解析モデルの仮定(3)を用い、右辺第 2 項に示したように最高到達温度の融点と仮定している。また、固相率 ξ は、初期値 0 で式(5)によって計算した $\xi_{i,j}^{k+1}$ の値が 1 を超えた場合には、凝固が完了したことを意味するため 1 と修正する。

計算では、結晶成長方向を z 軸方向とし、空間に 2 次精度差分、時間に前進差分を適用し、軸対称として差分計算を行った。まず、過冷却度 ΔT_c と酢酸ナトリウムの温度 C を入力パラメータとして与え、相図から融点 T_m を、また、Araki ら⁽⁴⁾ の結果から凝固潜熱 Δh_f をそれぞれ次式で計算する。

$$T_m = -266.3 + 15.468C - 0.24771C^2 + 1.3333 \times 10^{-3}C^3 \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\Delta h_f = 1000(11.8C - 462) \quad \dots\dots\dots (7)$$

次に、本実験で得られた凝固速度の結果から各時刻における固相領域の範囲を計算した後、式(5)より、固相領域における固相率を計算し、式(1)より全領域での温度分布を計算する。この固相領域、固相率、温度分布の計算を必要な時間範囲で繰り返すことにより、凝固に伴う温度変化や放熱速度が計算できる。なお、繰り返し計算において、式(1)と式(5)における熱物性値は、固相率に比例すると仮定し、各時刻、各格子点において次式で計算した。

$$C_p = C_{pL} + \xi(C_{ps} - C_{pL}) \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\alpha = \alpha_L + \xi(\alpha_s - \alpha_L) \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで、熱物性値に対する濃度と温度の影響は無視し、固相および液相では、それぞれ一定の値とする。すなわち、比熱については、Araki ら⁽⁴⁾の結果から $C_{ps} = 2100 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$ 、 $C_{pL} = 3000 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$ で一定、熱拡散率については、窪川ら⁽⁶⁾が用いた密度の値($\rho_s = 1392 \text{ kg/m}^3$ 、 $\rho_L = 1279 \text{ kg/m}^3$)と Araki ら⁽⁴⁾の比熱と熱伝導率の結果 [$\lambda_s = 0.7 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 、 $\lambda_L = 0.4 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$] から $\alpha_s = 0.239 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $\alpha_L = 0.104 \text{ mm}^2/\text{s}$ で一定と仮定した。

5. 結果および考察

5.1 凝固速度 内径 9.4 mm の試験管で酢酸ナトリウム 55 wt% の濃度の水溶液を種々の過冷却度から凝固させた場合の結晶の形態変化を図 5 に示す。図 5 中、結晶は上から下へ成長している。図 5 から明ら

Fig. 5 Snap shot of growing crystal morphology for different supercooling temperature inside the test tube of 9.4 mm inner diameter

かなように、過冷却度が 17 K までは固液界面はほぼ平坦であり一方方向凝固として結晶は成長しているが、過冷却度が 12 K に達すると、針状の結晶があらゆる方向に成長するようになり、これ以下の過冷却度においては高速度カメラからの画像解析からは凝固速度の測定が困難となる。さらに、過冷却度が大きい場合の結晶の色は白く、通常の反射光による観察でも結晶と溶液の違いは明確であるが、過冷却度が小さくなると、結晶の色もしだいに半透明となってくるため、結晶と溶液の判別が困難となり、凝固速度の測定が困難となってしまふ。一方、内径 0.5 mm の細管を用いた場合の結晶の形態変化を図 6 に示す。図 6 中、結晶は右から左へ成長している。図 6 から明らかなように、この場合にはいずれの過冷却度であっても結晶はほぼ一方方向に成長しており、また、偏光実体顕微鏡を用いたため結晶と融液の界面が明確に判別でき、過冷

Fig. 6 Snap shot of growing crystal morphology for different supercooling temperature inside the test tube of 0.5 mm inner diameter

Fig. 7 Effect of test tube size on crystal growth rate

Fig. 8 Effects of supercooling and concentration on crystal growth rate

却度が小さくなくても凝固速度の測定が可能である。図7に、酢酸ナトリウム55 wt%の濃度の水溶液を用いた場合の凝固速度について、内径9.4 mmの試験管を用いた場合と内径0.5 mmの細管を用いた場合を比較して示すが、容器のサイズに依存せず、凝固速度は過冷却度のみに影響することがわかる。なお、図5に示したように、比較的大きな容器サイズにおいては、過冷却度が12 K未満になると針状の結晶があらゆる方向に成長するようになるが、下方に成長する何本かの結晶の先端を凝固界面と定義すれば、固相内の固相率分布を考えることで計算モデルから温度分布を計算できる。そこで、針状の結晶の一方方向凝固と見なすことができる内径0.5 mmの細管を用い、過冷却度および溶液の濃度を種々変化させて凝固速度を測定した。結果を図8に示す。図8から明らかなように、酢酸ナトリウムの濃度が薄くなるに従って凝固速度は減少するが、一定の溶液濃度の場合には、過冷却度が大きくなるに従って凝固速度は増大し、ある過冷却度以上ではほぼ一定の凝固速度となっている。これは、過冷却度が小さい領域では、過冷却度を大きくするに従って除熱量が大きくなるため凝固速度も増大するが、ある過冷却度以上では、凝固に伴う潜熱の放出速度と冷却速度とがバランスする点で凝固速度が決定されるため、一定の凝固速度となるためである。Dietzら⁽¹⁾やOhachiら⁽²⁾は、さらに過冷却度を大きくすると凝固速度は減少すると報告しているが、今回の実験では冷媒として水を用いたため、このような凝固速度には達しなかった。なお、過冷却度を更に大きくした場合に凝固速度が小さくなるのは、図3の相図に示したように、 -18°C 以下に冷却すると溶液中の水が氷となって、

Fig. 9 Experimental results of time variation of temperature at various fixed measurement points

水分子が自由に動けなくなり、水和反応の速度が遅くなるためである。図8の結果より、針状の結晶の凝固速度 R [mm/s] に関し以下の整理式が得られる。

$$R = (0.186C - 6.93) \left[1 + \text{Erf} \left(\frac{\Delta T_c + 0.6C - 45}{7.5} \right) \right] \quad \dots\dots\dots (10)$$

適用濃度: $C = 40 \sim 55 \text{ wt}\%$

適用過冷却度: $\Delta T_c = 0 \sim 48 \text{ K}$

図7および図8に示した曲線は、整理式(10)を示したもので、実験結果を良く表現していることがわかる。なお、整理式(10)を前述したモデルに適用するためには、凝固の進行方向を仮定してモデルを構築する必要がある。

5.2 温度場 $C = 55 \text{ wt}\%$ ($T_m = 57^{\circ}\text{C}$)の溶液で過冷却度 $\Delta T_c = 36.0 \text{ K}$ および 16.2 K の場合に内径9.4 mmの試験管を用いて得られた温度場の変化を図

(a) $\Delta T_c = 36.0 \text{ K}$ (b) $\Delta T_c = 16.2 \text{ K}$

Fig. 10 Numerical results of time variation of temperature at various fixed points

9に、同じ条件下で試験管の内径を10mmと仮定し、4章の手法で数値解析により得られた温度場の変化を図10に示す。図中T1～T5は図1に示した熱電対位置TC1～TC5で得られた温度であり、 T_w は試験管近くの冷却水温度である。図9と図10を比較すると、(1)結晶が成長すると温度は急速に融点まで上昇すること、(2)過冷却度 $\Delta T_c = 36.0 \text{ K}$ の場合の融点維持時間は50s、 $\Delta T_c = 16.2 \text{ K}$ の場合の融点維持時間は150s、といった特徴は一致しており、4章で示した簡略化した凝固モデルで固相内の温度場の変化を予測できることがわかる。したがって、水和物の凝固速度が既知であれば、本凝固モデルを用いることで蓄熱装置の設計に必要な情報を得ることができる。なお、融点から冷却水温度までの冷却時間は、いずれの過冷却度においても実験結果では約150sであるのに対し数値解析結果では約50sと若干異なっているが、これは数値解析モデルでは試験管の周囲温度を一定と仮定し

(a) $\Delta T_c = 36.0 \text{ K}$ (b) $\Delta T_c = 16.2 \text{ K}$

Fig. 11 Numerical results of time variation of temperature at various fixed points for the case of tiny glass test tube

たことで、冷却速度が最大となっているためと考えられる。図11に内径を0.5mmとして数値解析によって得られた温度場の変化を示す。この場合には、熱電対を挿入し温度場の情報を得ることが実験上困難であったため実験結果と比較することはできないが、過冷却度 $\Delta T_c = 36.0 \text{ K}$ の場合には急速に融点まで温度上昇した後、急速に下降するのに対し、過冷却度 $\Delta T_c = 16.2 \text{ K}$ の場合には融点に維持される時間が増大している。過冷却度および容器サイズを変更した場合の温度および固相率の空間分布を図12に示す。図12中、結晶は下に向かって成長し固液界面位置は $z = 50 \text{ mm}$ 近傍に形成されており、左側は温度、右側は固相率を示している。なお、内径0.5mmの細管の場合には、内部の状態を見やすくするため半径方向に拡大し示している。図12から明らかなように、内径10mmの場合には、いずれの過冷却度においても融点温度の領域

Fig. 12 Temperature and solid phase ratio fields

が大きく広がっており、また、この領域では、固相率も一定の値となっていることがわかる。さらに、固相内の温度が低下し始めると急速に凝固が完了して固相率が1となること、固液界面位置の前方の温度は初期温度で一樣であることから、凝固の進行方向にある過冷却融液への伝熱はほとんどないこと、等もわかる。一方、内径0.5 mmの細管の場合には潜熱放出量が小さいため、温度の上昇している領域(固相率1以下の領域)が内径10 mmの場合と比較して縮小し、凝固は短時間に終了していることがわかる。なお、過冷却度が小さくなると、冷却速度が遅くなるため、この固液共存領域が若干拡大している。

6. ま と め

酢酸ナトリウム三水和物の過冷却状態からの凝固過程に関して実験を行い、以下の結果が得られた。

- (1) 酢酸ナトリウム濃度40～55 wt%，過冷却度0～48 Kに適用できる凝固速度の実験整理式を得た。
- (2) 凝固速度は、容器サイズに影響されない。

さらに、実験で得られた凝固速度の整理式を元に単純化した凝固モデルを構築し、実験結果との比較からモデルの有効性を確認した。

謝 辞

本研究は科研費〔基盤研究(B)19360105〕の助成を受けたものである。記して謝意を表す。

文 献

- (1) Dietz, P. L. Jr. et al., Linear Crystallization Velocities of Sodium Acetate in Supersaturated Solutions, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 61 (1957), pp. 944-948.
- (2) Ohachi, T. et al., Electrical Nucleation and Growth of $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 99 (1990), pp. 72-76.
- (3) Inaba, H. et al., A Study on Latent Heat Storage Using a Supercooling Condition of Hydrate (1st Report, An Estimation of Physical Properties of Hydrate Sodium Acetate Including a Supercooling Condition), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 58, No. 553 (1992), pp. 204-212.
- (4) Araki, N. et al., Measurements of Thermophysical Properties of Sodium Acetate Hydrate, *International Journal of Thermophysics*, Vol. 16 (1995), pp. 1455-1466.
- (5) Pebler, A., Dissociation Vapor Pressure of Sodium Acetate Trihydrate, *Thermochimica Acta*, Vol. 13 (1975), pp. 109-114.
- (6) Kubokawa, S. et al., Development of New Heat Supply Unit Using Latent Heat (Prediction of the High Capacity Heat Exchanger Characteristic with PCM), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 71, No. 707 (2005), pp. 138-145.