



Title	水溶液凍結層の熱伝導率
Author(s)	福迫, 尚一郎; Fukusako, Shoichiro; 山田, 雅彦 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 144, 23-30
Issue Date	1988-12-27
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42158
Type	departmental bulletin paper
File Information	144_23-30.pdf



水溶液凍結層の熱伝導率

福迫 尚一郎 山田 雅彦

(昭和 63 年 9 月 30 日受理)

Thermal Conductivity of the Frozen Layer of Aqueous Binary Solutions

Shoichiro FUKUSAKO and Masahiko YAMADA

(Received September 30, 1988)

Abstract

Measurements of the thermal conductivities of the frozen layer of aqueous binary solutions were performed using the transient hot-wire method. Solutions of propylene glycol and of sodium chloride were utilized as the testing fluids, and these were frozen in the test section in which the platinum wires of $40\ \mu\text{m}$ in diameter with 170 mm in length were strung. Measurements were carried out under equilibrium at a variety of both the initial concentration of the solution and the temperature of the frozen layer. The expressions of the thermal conductivity of the frozen layer were determined. It was found that the thermal conductivity of the dendritic ice layer was favorably assessed with the Lichteneker's model by introducing the solid fraction under an assumption of the equilibrium within the range of parameters examined.

1. 緒 言

我々が、通常自然の中で接する凍結現象は、氷、雪、霜など、そのほとんどが水、または水蒸気の凍結であり、水溶液の凍結は流氷などの海水の凍結に見られる程度である。しかし、工業的、工学的には凍結保存や凍結乾燥などの種々の水溶液、あるいは水溶液を含む物質の凍結による操作や、冷却用ブラインの凍結、また、ブラインを凍結させたりキッドアイスの蓄冷材への応用など、水溶液の凍結はその関連する分野が広い範囲にわたっている。

このため、これらの凍結挙動を解明し、様々な条件下における凍結量や凍結層の性状を予見することが必要である。しかし、水溶液の凍結層は、一般にその溶質の種類、濃度、および冷却条件によって異なるため、その取扱いは実験によるものが多く、解析的には、塩水^{1)~5)}や、エチレングリコール⁶⁾などの場合について熱力学的平衡を仮定した単純な場合の報告がいくつかなされているのみである。

水溶液の凍結問題を解析的に扱うことが難しい理由の一つは、それが厳密には熱力学的に非平衡状態における温度、濃度拡散の連結問題となることであるが、さらにもう一つの大きな理由は、対象とする溶液や凍結層の物性値が不明な場合が多いことである。水溶液の凍結層は、多くの場

合、凍結界面の不安定によって針状の氷結晶が形成されその間に溶液が取り込まれた固液共存層となる。従来の解析では、この部分の物性値を、適当なモデルを仮定して液相と固相（氷）の割合によって推定する方法を採用しているが、実際に測定した報告は無いようである。

本研究は、プロピレングリコールおよび塩化ナトリウムの水溶液の針状凍結層の熱伝導率を、非定常細線法を用いて測定したものである。これらの凍結層の熱伝導率は、固相率によって変化すると考えられるので、平衡状態を仮定した場合、各等温面ごとの局所の値を測定する必要がある。非定常細線法は、短時間で精度の良い測定を行なう方法として、最近広く利用されているが、本研究では、局所の熱伝導率を短時間で測定するために、この方法を適用した。

測定は、プロピレングリコールについては、5, 10, および 20 wt%, 塩化ナトリウムについては、3.5 および 15 wt% の濃度について、 -25°C から 20°C の温度範囲で、いずれも平衡状態を仮定できるように、準定常状態において行なった。

2. 測定原理

無限体の試料中に、半径 r 、長さ無限大の線熱源がある場合を想定し、さらに下記の仮定を設ける。

- ① 線熱源の発熱量は一定である。
- ② 加熱による温度変化は十分に小さく、これによる物性値の変化は無視し得る。
- ③ 発熱線内部の温度分布は一様である。
- ④ 対流は発生しない。

この場合、発熱線の温度変化 $\Delta\theta$ は、次式で与えられる⁷⁾。

$$\Delta\theta = \frac{q}{4\pi\lambda} \left[\ln \frac{4at}{r^2} - \gamma + \frac{r^2}{2at} \frac{w-1}{w} \frac{r^2}{2at} \left\{ \ln \frac{4at}{r^2} - \gamma \right\} + \dots \right] \quad (1)$$

ここで、 $w = \rho C_p / \rho_w C_{p_w}$ 、 γ : オイラー数、 q : 線熱源発熱量、 λ : 試料の熱伝導率、 t : 時間、 a : 試料の温度伝導率である。

$r^2/4at$ が十分に小さい場合、(1)式の右辺第三項以下が省略できて、

$$\Delta\theta = (q/4\pi\lambda) \{ \ln (4at/r^2) - \gamma \} \quad (2)$$

(2)式の両辺を $\ln t$ で微分すると次式を得る。

$$\lambda = (q/4\pi) / (d\theta/d\ln t) \quad (3)$$

(3)式が、非定常細線法の基礎式である。実際の測定では、白金線の温度変化 $d\theta$ を、その抵抗値の変化に伴うブリッジ回路の非平衡電圧の変化としてとらえる。

電解質水溶液など、導電性の液体に非定常細線法を適用する場合、試料に電流が流れてしまうため発熱量が正確に測定できないなどの問題がある。そこで、本研究では、塩化ナトリウム水溶液の測定を行なうため、ポリエステル被覆白金線を使用し、導電部分が直接試料溶液に接触しないように配慮した。被覆白金線を使用することによる測定への影響については、長坂ら⁸⁾が検討を行なっているが、(2)式に対する誤差は、測定開始後 2 秒以後においては、 $\Delta\theta$ が高々 1K 程度に対して約 10^{-4} K 程度であり、充分無視し得るほど小さいことが明らかにされている。従って、被覆白金線を用いた場合も、(3)式より熱伝導率を算出することができる。

3. 実験装置および実験方法

3.1 実験装置

図 1 に本実験装置の系統図を示す。本実験装置は、白金線を含む試験部、ブリッジ回路、直流

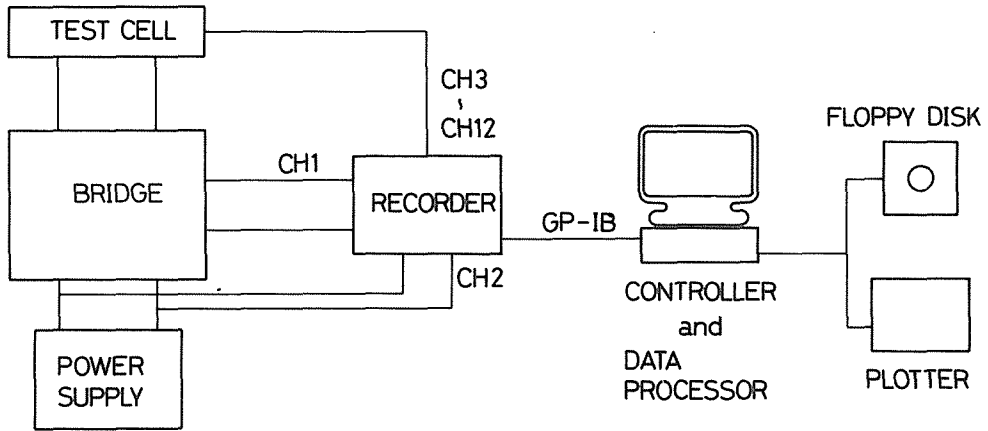


図1 実験装置系統図

電源装置，ならびにデータレコーダー，コントローラー，およびデータ処理システムより構成されている。ブリッジ回路の一部である白金線は，試験部内に7本張られており，測定時にそれぞれ異なる温度の位置に対応している。固定抵抗は，今回の実験では 20 kΩ に設定し，また，可変抵抗は，0.001Ω 単位で設定できるようになっている。データレコーダの制御は，GP-IB インターフェースを介して，16 ビット=マイクロコンピュータを使用して行なった。

試験部の詳細を，図2に示す。試験部は，幅 250 mm，深さ 80 mm，奥行 50 mm の透明アクリル製容器で，底部冷却面には厚さ 3 mm の銅板を用い，下方より冷却用ブラインを吹き付ける構造となっている。白金線は，直径 40μm のポリエステル被覆線を使用し，長さ約 170 mm で，冷却面より 5 mm 間隔で上方に 7 本，水平に張った。容器中央部には，白金線近傍に位置するよう

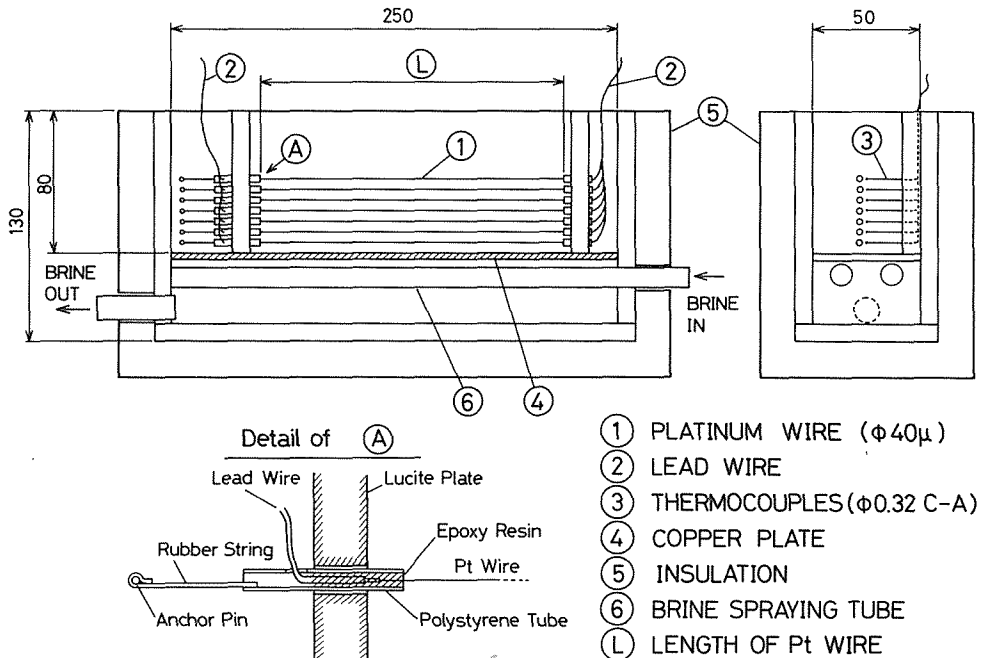


図2 試験部詳細図

に $\phi 0.32$ mm クロメル=アルメル熱電対を設置した。

白金線端部は、図2に示すように、ポリエテル被覆部を焼いて約5 mm程度除去した後、ビニール被覆のリード線をハンダ付けし、ハンダ付け部分にスチロール樹脂のパイプ(外径3 mm, 内径2 mm)を通し、エポキシ樹脂を充填して、導電部が試料溶液に接触しないように絶縁した。また、スチロール樹脂パイプを取付けた端部の一方を固定し、もう一方の端はゴムひもを用いて適当な張力を与え、温度変化による白金線のたるみを防いだ。試験部周囲および底部は、熱損失を防ぐために断熱材にて覆った。

3.2 実験方法

試験部容器内に、所定の濃度の試料溶液を満たす。溶液初期温度、および冷却温度を設定し、冷却ブラインを循環させ、試験部内にデンドライト状の凍結層を形成させる。凍結層および未凍結の水溶液の温度分布が準定常になった後測定を行なった。

始めに、検流計を用いてブリッジ回路のバランスをとり、可変抵抗の値から白金線の抵抗値を読みとる。次に回路にデータレコーダーを接続し、電圧を加えて白金線の抵抗値の変化によって生じる非平衡電圧の変化を測定する。この時、電源電圧および試料内温度分布を同時に測定する。以上の一連の操作を、白金線を切り換えて7点測定を行なう。各測定データは、0.5秒間隔で10秒間サンプリングを行ない、一時フロッピーディスクに記録し、測定終了後各種の処理を行なった。供試水溶液には、濃度5, 10, および20 wt%のプロピレングリコール水溶液、ならびに濃度3.5 および15 wt%の塩化ナトリウム水溶液を用いた。

4. 結果および考察

4.1 測定精度の検討

測定値 λ の相対誤差を見積るため、(3)式より次式が導出できる。

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta q}{q} + \frac{\Delta(dV/d\theta)}{dV/d\theta} + \frac{\Delta(dV/dlnt)}{dV/dlnt} \quad (4)$$

右辺第一項の発熱量に関しては、抵抗値、電圧、および白金線寸法の精度から約0.2%と見積られる。右辺第二項に大きく影響するのは、白金線抵抗値の温度係数であるが、本実験では約0.5%、また、右辺第三項に関しては約0.8%、白金線のポリエステル被覆の物性値、寸法などが与える影響を約0.1%と見積ると、本研究における測定精度は、約 $\pm 1.6\%$ と推定される。

4.2 測定結果

熱伝導率の測定値を、温度に対して整理した結果を、各試料溶液、濃度毎に図3から図7に示す。本研究では、主として凍結層の熱伝導率を測定対象としているが、各濃度に対する平衡凝固温度を T_f とするとき、 $T_f \leq \theta \leq 20^\circ\text{C}$ の液相域についても測定を行なった。液相域における測定結果は、測定を行なった温度範囲において、いずれも約3%の偏差内で、次式により整理できることがわかった。

〈プロピレングリコール〉

$$5\%: \quad \lambda_1 = 0.541 + 2.39 \times 10^{-3}\theta \quad (\pm 3.5\%) \quad (5)$$

$$10\%: \quad \lambda_1 = 0.497 + 3.95 \times 10^{-3}\theta \quad (\pm 3.0\%) \quad (6)$$

$$20\%: \quad \lambda_1 = 0.473 + 3.74 \times 10^{-3}\theta \quad (\pm 3.5\%) \quad (7)$$

〈塩化ナトリウム〉

$$3.5\%: \quad \lambda_1 = 0.549 + 5.14 \times 10^{-3}\theta \quad (\pm 3.2\%) \quad (8)$$

$$15\%: \quad \lambda_1 = 0.538 + 4.43 \times 10^{-3}\theta \quad (\pm 3.3\%) \quad (9)$$

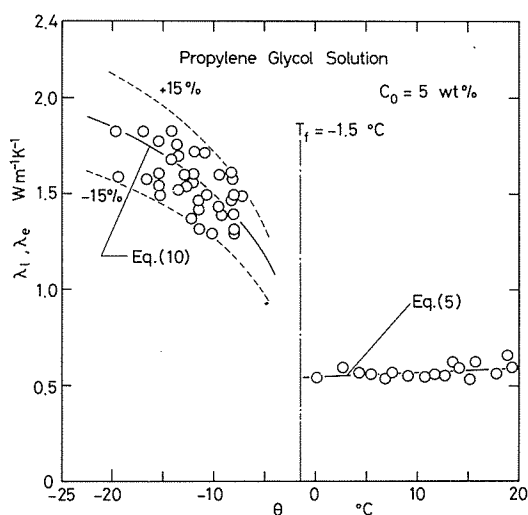


図3 熱伝導率測定結果

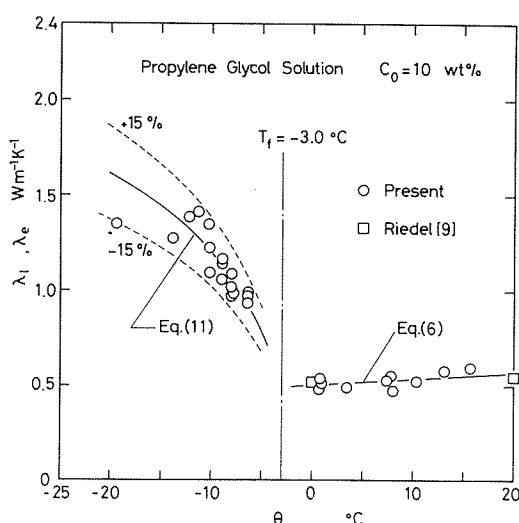


図4 熱伝導率測定結果

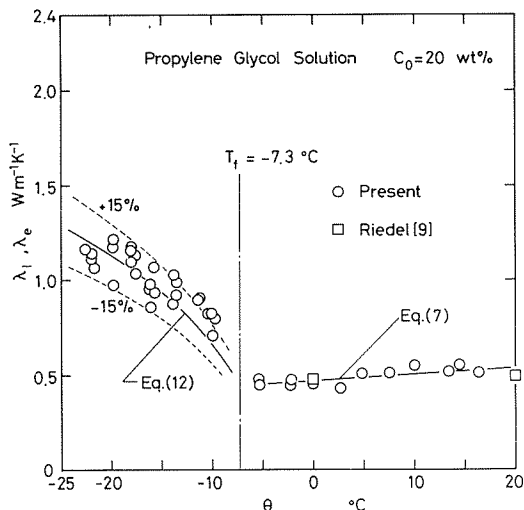


図5 熱伝導率測定結果

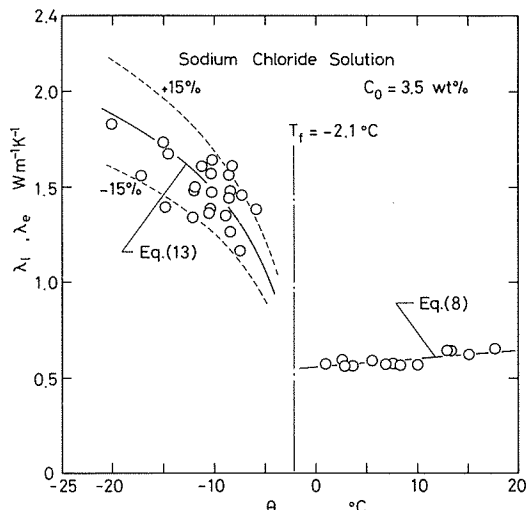


図6 熱伝導率測定結果

ここで、 λ_1 は液相域の熱伝導率、 θ は液の温度(°C)である。また、括弧内は測定値に対する最大偏差値である。

プロピレングリコールの10 wt%、および20 wt%の場合の λ_1 は、Riedel⁹⁾による値と非常に近い値が得られている。また、塩化ナトリウム水溶液の濃度15 wt%の場合も、菅原¹⁰⁾、長坂⁸⁾、およびRiedel⁹⁾による値とほぼ±3%の範囲で一致している。各試料溶液とも、濃度が3.5%、および5%と希薄な場合(図3、図6)、熱伝導率は非常に水に近い値になることがわかる。また、平衡凝固温度 T_f の近傍では、いずれの場合も良好な結果が得られなかったが、これは、 T_f 点すなわち凍結層と液相域の界面近傍では、平衡状態の仮定が成立していないためではないかと考えられる。

凍結層の熱伝導率 λ_e については、 T_f 点の近傍を除いて、測定を行なった温度範囲内で、下記の(10)~(14)式で、ほぼ±15%の範囲で整理することができる。但し、塩化ナトリウムについては、式の適用は共晶温度 T_{eut} (= -20.5°C)までとする。

〈プロピレングリコール〉

$$5\%: \lambda_e = 0.537 + 0.504 \cdot \ln(\theta/T_f) \quad (\pm 15.3\%) \quad (10)$$

$$10\%: \lambda_e = 0.485 + 0.594 \cdot \ln(\theta/T_f) \quad (\pm 14.9\%) \quad (11)$$

$$20\%: \lambda_e = 0.445 + 0.680 \cdot \ln(\theta/T_f) \quad (\pm 16.7\%) \quad (12)$$

〈塩化ナトリウム〉

$$3.5\%: \lambda_e = 0.557 + 0.588 \cdot \ln(\theta/T_f) \quad (\pm 16.0\%) \quad (13)$$

$$15\%: \lambda_e = 0.490 + 1.410 \cdot \ln(\theta/T_f) \quad (\pm 15.7\%) \quad (14)$$

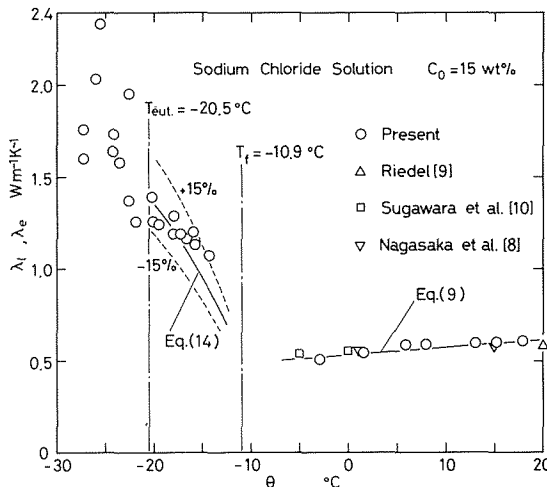


図7 熱伝導率測定結果

凍結層においては、いずれの場合も温度が低いほど λ_e が大きくなる傾向を示し、また、同一温度では溶液濃度が高くなるほど λ_e は小さくなっている。これは、平衡状態では、温度が低いほど、また溶液濃度が低いほど、水の占める体積割合、すなわち固相率 f_s が大きくなるためである。

液相域の測定値の偏差が約3%と、測定精度の推定値にほぼ近い値になっているのに対して、凍結層におけるそれは、約15%と非常に大きい。これは、本研究における λ_e の測定値は、白金線が接している凍結層全部分（固相部分+濃縮液相部分）の平均的な値であると考えられるが、この凍結層の状態の再現性という因子が、測定誤差とともに含まれるためと考えられる。

また、図7の塩化ナトリウム水溶液15%の場合、共晶温度以下では、 λ_e の値に大きなばらつきが見られるが、これは、凍結時の条件（例えば、凍結速度など）によって共晶域の状態（組成）が異なるためではないかと思われる。

4.3 固相率による整理

平衡状態における溶液の初期濃度 C_0 、平衡濃度 C_e 、固相中の溶質の濃度 C_s 、および固相率 f_s の関係は、「てこの法則」より次式で表わされる。

$$f_s = (C_e - C_0) / (C_e - C_s) \quad (15)$$

いま、氷結晶中に溶質が取り込まれない ($C_s \equiv 0$) と仮定し、温度と平衡濃度 C_e の関係を近似式で与え、(15)式より固相率 f_s を算出し、横軸に f_s 、縦軸に λ_e をとって整理すると各試料溶液に対して図8および図9に示す結果を得る。図中の鎖線は、図10-bに示す直列モデル、また一点鎖線は、図10-cの並列モデルに基づき計算した結果である。各モデルに対する計算式は、それぞれ次式で与えられる。

$$\text{直列モデル: } \lambda_e = [f_s/\lambda_s + (1-f_s)/\lambda_l]^{-1} \quad (16)$$

$$\text{並列モデル: } \lambda_e = f_s \cdot \lambda_s + (1-f_s) \cdot \lambda_l \quad (17)$$

ここで、 λ_s は氷の熱伝導率である。

本研究における凍結層は、一般に図11に示すような針状（デンドライト）であるので、三次元的に考えると、実際には直列モデルと並列モデルの中間の状態であると考えられる。そこで、図

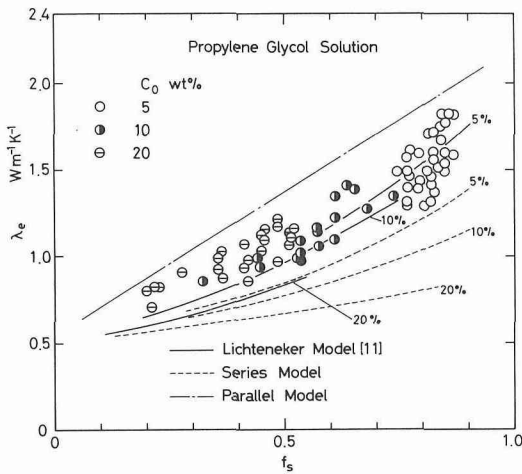


図8 凍結層熱伝導率

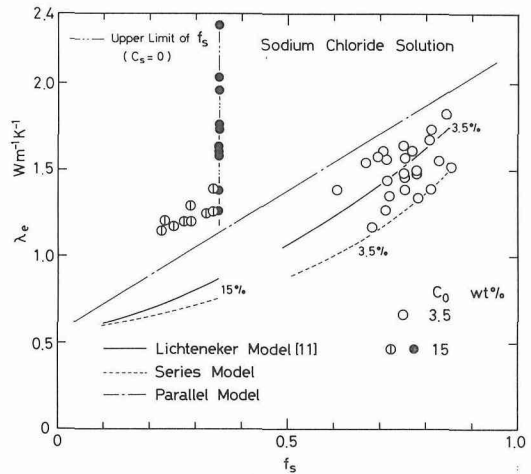
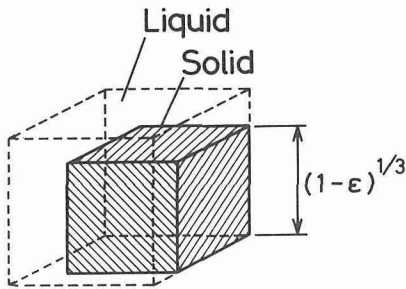
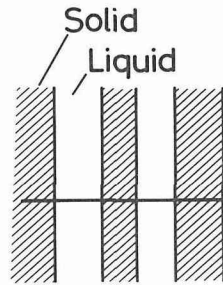


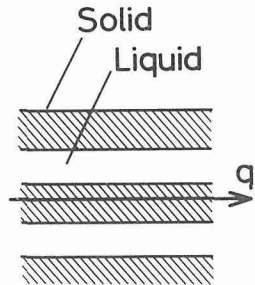
図9 凍結層熱伝導率



Lichteneker Model [11]
(a)



Series Model
(b)



Parallel Model
(c)

図10 凍結層モデル

10-a に示す Lichteneker¹¹⁾ のモデルを仮定して計算すると、図8 および図9 に実線で示す結果が得られる。なお、Lichteneker のモデルによる λ_e は、次式で与えられる。

$$\lambda_e = \frac{2 - \varepsilon - (1 - \varepsilon)^{1/3} + (\lambda_l / \lambda_s) [(1 - \varepsilon)^{1/3} - (1 - \varepsilon)]}{1 - (1 - \varepsilon)^{1/3} + (\lambda_l / \lambda_s) (1 - \varepsilon)^{1/3}} \quad (18)$$

ここで、 ε は空けき率 ($= 1 - f_s$) である。

図8 および図9 より、本研究における測定結果は、プロピレングリコールの 5 および 10 wt% の場合と、塩化ナトリウムの 3.5 wt% の場合は、温度に対する整理とほぼ同程度の精度で(18)式により表わすことができると言える。

ここで、図8 において、20 wt% のデータが、5 wt% および 10 wt% と比較して、並列モデル側に片寄るとい傾向を示しているが、この傾向は、図9 の塩化ナトリウムの 15 wt% の場合においてはさらに

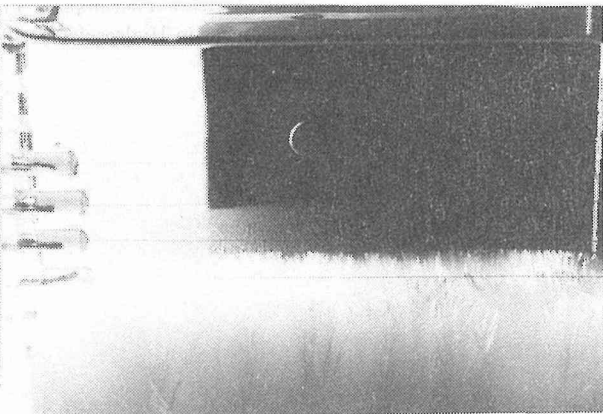


図11 針状凍結層

顕著であり、並列モデルよりも大きな値を示す結果となっている。このような結果が生じる原因としては、1)濃度-温度曲線の近似式に起因する誤差、および2)氷結晶内に溶質が取り込まれている可能性 ($C_s \neq 0$) が考えられる。1)については、使用温度範囲内で、誤差はほぼ1%程度であるので、上記の傾向の主たる原因とは考えられない。2)については、例えば塩化ナトリウム 15 wt% で $\theta = -20.5^\circ\text{C}$ の場合、 $C_s = 0$ ならば $f_s = 0.34$ であるが、 $C_s = 5\%$ と仮定すると、 $f_s = 0.44$ 、さらに $C_s = 10\%$ では $f_s = 0.62$ となり、 C_s の値が f_s に大きく影響している事がわかる。

本研究の場合、プロピレングリコールの 20 wt%、および塩化ナトリウムの 15 wt% のいずれの場合も、 $C_s = 10\%$ と仮定すると、3.5、5、および 10 wt% の場合と同様、Lichteneker モデルで整理できることから、濃度が高い場合には、 $C_s = 0$ の仮定が成立しないのではないかと考えられるが、このことについては、今後さらに検討する必要がある。

5. 結 論

プロピレングリコールおよび塩化ナトリウムの水溶液ならびにこれらの凍結層の熱伝導率について、非定常細線法を用いて測定を行なった結果、本実験範囲内で以下のことが明らかになった。

- (1) 凍結層の熱伝導率 λ_e は、測定した温度範囲において、 $\lambda_e = \lambda_0 + A \cdot \ln(\theta/T_f)$ の形により、ほぼ $\pm 15\%$ の精度の範囲で整理できる。一方、液相域の測定偏差は、約 3% である。前者の偏差は、凍結層の状態の再現性に基づくものと考えられる。
- (2) 平衡状態を仮定して算定した固相率を導入することにより、初期濃度が 10% 程度より小さい場合には、凍結層の熱伝導率 λ_e は、Lichteneker のモデルにより表示する事ができる。

参 考 文 献

- 1) Hayashi, Y., et al.: J. Heat Transfer, 101(1979), p. 459
- 2) O'Callaghan, O. G., et al.: J. Heat Transfer, 102 (1980), p. 673
- 3) O'Callaghan, O. G., et al.: Int. J. Heat Mass Transfer, 25 (1982), p. 553
- 4) O'Callaghan, O. G., et al.: Int. J. Heat Mass Transfer, 25 (1982), p. 563
- 5) Fang, L. J., et al.: J. Heat Transfer, 106 (1984), p. 385
- 6) 福迫尚一郎ら: JSME 第 65 期全国大会講演概要集 (昭 62), p. 314
- 7) Carslaw, H. S., et al.: Conduction of Heat in in Solids 2nd Ed., (1959), p. 345, Oxford
- 8) 長坂雄次ら: 日本機械学会論文集, 47 (昭 56), p. 1323
- 9) Riedel, L.: Chem. Ing. Techn., 23 (1951), p. 465
- 10) Sugawara, M., et al.: Proc. of 1st Asian Thermophys. Prop. Conf., (1986), p. 409
- 11) Combarous, M. A., et al.: Advances in Hydrosience, 10 (1975), p. 231