

■ 報 文 ■

# 2成分混合液による潜熱蓄熱に関する研究

## —水平円管カプセル内の流動と熱伝達—

### Latent Heat Thermal Energy Storage by Using a Binary Mixture

### — Flow and Heat Transfer in a Horizontal Cylinder Capsule —

姫野 修 廣\*・土方 邦 夫\*\*

Nobuhiro Himeno Kunio Hijikata

### 1. 緒 言

潜熱蓄熱は顕熱蓄熱に比べて単位体積当りの蓄熱量が大きい反面、図-1に示すように、蓄・放熱時において蓄熱材の温度は一定(融点 $T_m$ )であるので、蓄熱された温度 $T_s$ の熱源のエネルギーは放熱時において $T_s$ より低い温度 $T_m$ で回収され、図の $\Delta T$ に相当するだけの有効エネルギーの損失がある。そこで図-2に示すように、融点の異なる数種の蓄熱材を組み合わせることにより、熱源温度にかなり近い温度でエネルギーを回収することができ、有効エネルギーの損失を小さくすることができる。また蓄熱材として2成分混合液を用いれば、混合比を変えるだけで融点を任意に設定でき、こうした有効エネルギー損失の少ない高性能潜熱蓄熱器の設計が可能と考えられる。

しかしながらこうした2成分蓄熱材では凝固の際に高融点成分の多い組成のものから順に凝固し、凝固の進行とともに組成比が変化するいわゆる偏析が生じるため、単成分蓄熱材とは異なった蓄・放熱特性を示す。偏析による影響としては、第一に蓄熱材内で組成比が空間的に変化するため、触解あるいは凝固の進行と

もに融点(凝固点)が変化する。第二に2種の蓄熱材の密度が大きく異なる場合には、特に触解時において温度分布による密度変化と濃度分布による密度変化との相互作用により、単成分蓄熱材の自然対流とは異なった流動を示すこと等が考えられる。

著者らはこれまでに一次元触解・凝固実験を行い、2成分蓄熱材の基本的な伝熱特性を明らかにした。<sup>1),2)</sup> 本研究では、より実用的な観点から水平円管カプセル内で触解・凝固実験を行い、その流動と熱伝達の特性を明らかにしたので、その結果を報告する。

### 2. 実験装置および測定方法

実験装置は図-3に示すように250mm×120mm×340mmの容器内に外径55mmの円管カプセルを設置し、容器内に温度を一定に調節した高温用シリコンオイルを流し触解・凝固実験を行う。シリコンオイル流路にはバイパス流路を設け、実験開始前にバイパス流路を解放状態にしてシリコンオイルを循環しながら加熱または冷却し、所定の温度とした後、実験を開始した。シリコンオイルは容器の下部から上部へと流し、上部と下部のそれぞれに整流用の金網を取り付けてある。本実験

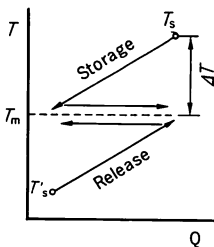


図-1 単成分蓄熱材の蓄・放熱過程

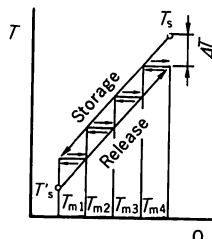


図-2 2成分蓄熱材の蓄・放熱過程

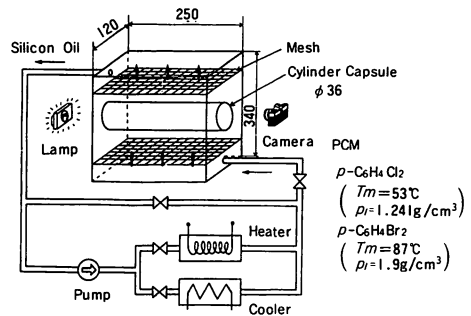


図-3 実験装置の概要

\* 東京工業大学工学部助手

\*\* 東京工業大学工学部教授

〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

(註) 本研究会第6回研究発表会(62/4/23)にて講演

原稿受理(62/5/12)

では、蓄熱材として潜熱は必ずしも大きくないが、2成分蓄熱材の基礎的特性を明らかにするといった観点から、透明で、混合した際の相平衡関係も含めて物性値の明らかな  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  (融点 $53^\circ\text{C}$ ) と  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$  (融点 $87^\circ\text{C}$ ) を用いた。液相状態での密度を比較すると、それぞれ約  $1.2\text{ g/cm}^3$ ,  $1.9\text{ g/cm}^3$  と、融点の高い  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$  の方が大きくなっている。実験は  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  単成分および  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$  の濃度が30%および80%の2成分蓄熱材について行った。蓄熱材の融解・凝固の様子は、円管カプセル両端のガラス窓より写真観察を行った。

円管カプセルの詳細は図-4に示すように外径55mm厚さ3mmの外管と外径40mm厚さ2mmの内管から成る2重構

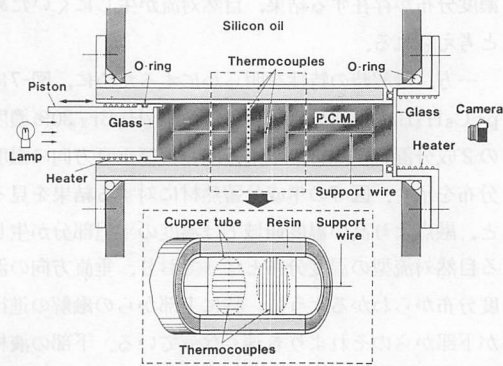


図-4 円管カプセルの詳細図

造と成っており、間に樹脂を充填し外管と内管の温度差より熱流束を測定できるようになっている。等温壁として扱えるように各円管には銅管を用い、それぞれ周方向に8点銅-コンスタンタン熱電対により表面温度を測定したが、 $0.1^\circ\text{C}$ 以内で表面温度は一定であった。また蓄熱材の融解・凝固時の体積変化を吸収するため、管の一方の端はピストン構造とし、凝固時においてもピストンが作用するように、ガラス窓近くにシーヒータを取り付けてある。また凝固時にガラス窓表面での凝固を防ぎ写真観察が行えるように、もう一方の端にもヒーターを取り付けてある。融解・凝固面を観察した結果、管軸方向によらずほぼ2次元のようになっており、これらシーヒータによる加熱による影響が無視できることを確認した。管内の蓄熱材の温度分布は、端面の影響が無視できる管中央部で測定を行い、垂直方向および水平方向に2mm間隔で設置した銅-コンスタンタン熱電対により測定した。熱電対出力はデータロガーおよび小型計算機によりデータ処理を行った。また融解時に凝固相が落下しないように、管内

には管軸方向に $\phi 0.2\text{ mm}$ のステンレス線が張ってある。

### 3. 実験結果および考察

2成分蓄熱材では、凝固時に偏析が生じ蓄熱材内に非一様な濃度分布が生じるため、融解あるいは凝固の進行とともに融点に変化し、単成分蓄熱材とは異なった熱伝達の特徴を示す。この様子を明らかにするために図-5に  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  単成分、図-6に融点の高い  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$  を30%混合した2成分蓄熱材に対する凝固時の水平方向および垂直方向温度分布の5分ごとの時間変化を示す。図の  $r$  は中心軸からの距離を示し、水平方向の温度分布については、対称性から温度分布の右半分のみを示してある。図-5の単成分の結果を見ると、壁温が凝固点に達するまでは、液相内で対流が生じ温度がほぼ一様となっており、壁温が凝固点以下に低下すると一定温度で凝固し、中心部の液相内では温度が一樣(凝固点)となっている。また周辺部の凝固相内では熱伝導型の温度分布となっており、中心部に液相が残っている間は潜熱の放出があるため、等温線の間隔は密になっているが、凝固完了後は単純な非正常熱伝導となり、等温線の間隔は広がっている。本

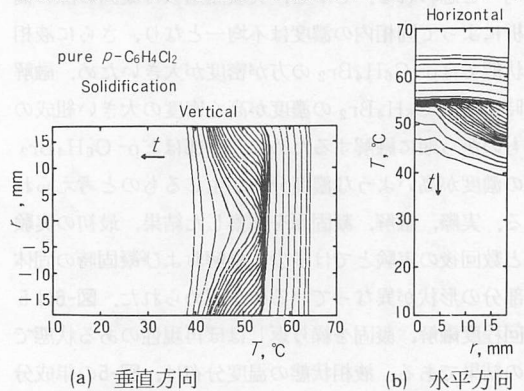


図-5 凝固時の温度分布 ( $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  単成分)

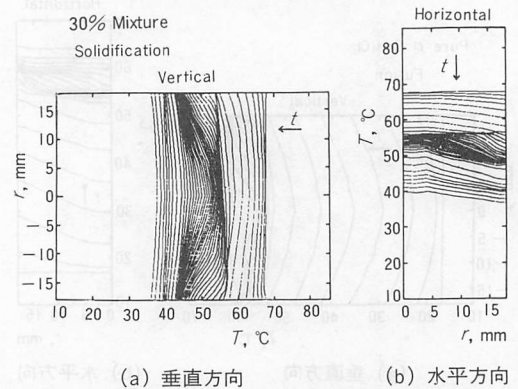


図-6 凝固時の温度分布 ( $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$  30%濃度)

実験では管壁は銅製で熱伝導が良く周方向に壁温はほぼ一定であり、凝固開始後の熱伝達は上述のように熱伝導によって行われるので、中心軸に関し、軸対称な温度分布となっている。

これに対し図-6の2成分蓄熱材では、蓄熱材の中で凝固点が一様でなく空間的に変化している。垂直方向には下部ほど凝固点が高く、水平方向には周辺部ほど凝固点が高くなっている。凝固点が高いことは、融点の高い  $p-C_6H_4Br_2$  の濃度が高いことを意味しており、水平方向の凝固点分布は、融点の高い組成のものから順に凝固するといういわゆる偏析の結果生じているものと考えられる。垂直方向にも凝固点分布に中心部で若干の凹みが見られ、偏析による影響と考えられるが、全体としては上述のように下部ほど凝固点が高くなっている。これは凝固開始前の液相内にすでに下部ほど  $p-C_6H_4Br_2$  の濃度が高いような非一様な濃度分布が生じていたためと思われる。

蓄熱材を円管カプセルに充填する際には、所定の混合比で混合した蓄熱材を事前に液相状態で十分に攪はんしているので、最初の凝固実験時には液相の濃度は均一と思われる。しかし、実験開始後は凝固の際の偏析によって固相内の濃度は不均一となり、さらに液相状態では  $p-C_6H_4Br_2$  の方が密度が大きいため、融解時には  $p-C_6H_4Br_2$  の濃度が高く密度の大きい組成のものから順に融解するために、下部ほど  $p-C_6H_4Br_2$  の濃度が高いような濃度分布が生じるものと考えられる。実際、融解、凝固面を観察した結果、最初の実験と数回後の実験とでは多少、融解および凝固時の固体部分の形状が異なっているのが認められた。図-6は5回程度融解、凝固を繰り返しほぼ再現性のある状態での結果である。液相状態の温度分布は、図-5の単成分の場合のように平坦でなく、中心部で温度の高い湾曲

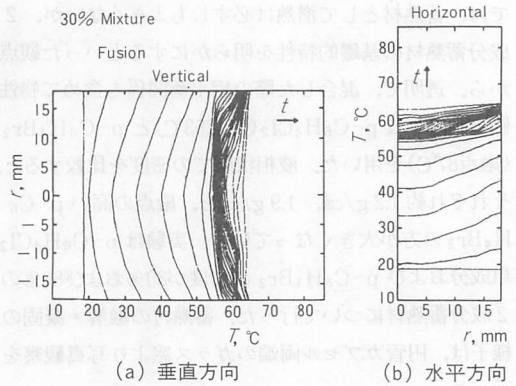


図-8 融解時の温度分布 ( $p-C_6H_4Br_2$  30%濃度)

した分布となっている。これは下部ほど密度が大きい濃度分布が存在する結果、自然対流が生じにくいためと考えられる。

一方、融解時の特性を明らかにするために、図-7に  $p-C_6H_4Br_2$  単成分、図-8に、 $p-C_6H_5Br_2$  30%濃度の2成分混合蓄熱材の水平方向および垂直方向の温度分布を示す。図-7の単成分蓄熱材に対する結果を見ると、融点より高い温度領域では温度の平坦部分が生じる自然対流型の温度分布となっており、垂直方向の温度分布からわかるように、特に上部からの融解の進行が下部からのそれよりも速くなっている。下部の液相領域ではS字型の温度分布が見られ、高温の下方の壁面近傍と融解面下方の両方に温度境界層が存在するが、上部の液相領域では温度境界層は融解面近傍でしか見られず、上部壁面付近の温度分布は平坦となっている。そのため上部での主流温度（温度分布の平坦部の温度）と融解面温度（融点）との温度差は下部での温度差の2倍近くになっており、これより上部融解面での大きな熱伝達もたらされている。このように単成分蓄熱材の融解過程では上部からの融解面の進行が熱伝達の観点からは重要である。

一方、図-8の  $p-C_6H_4Br_2$  30%濃度の2成分蓄熱材を見ると、下部の液相部分ではS字型の温度分布となっていて自然対流の影響が認められるが、上部液相の温度分布には平坦な部分が見られず、熱伝導型の温度分布を示しており、これに伴って下部での融解の進行より上部での融解の進行が遅くなっている。

以上の結果は写真観察によっても確かめられた。図-9に単成分および  $p-C_6H_4Br_2$  30%濃度に対する融解面の写真を示す。液相部分では、管壁近傍で加熱による上昇流、融解面近傍で冷却による下降流が生じる結果、自然対流の渦が生じる、この自然対流の様子は、

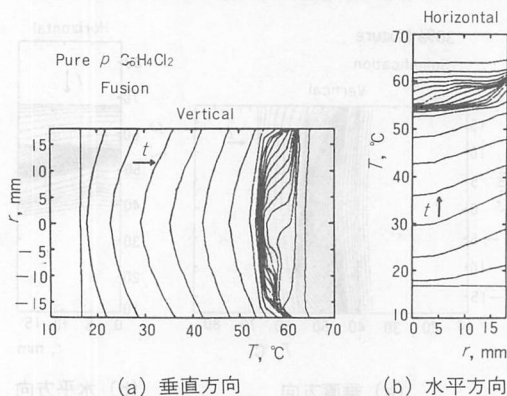


図-7 融解時の温度分布 ( $p-C_6H_4Cl_2$  単成分)

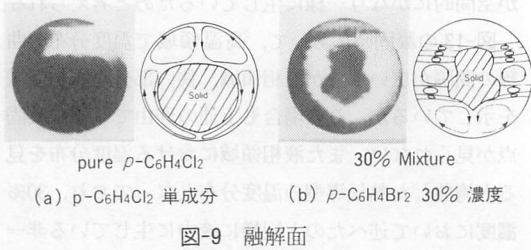


図-9 融解面

液相内の流動によって一部の凝固相が1 mm以下の小片となって剥がれ落ち浮遊するので、この軌道を進ることにより観察することができる。その結果、単成分蓄熱材の場合には、図に示すように合計4つの大きな自然対流渦が観察された。この大きな対流渦によって蓄熱材上部では壁面で加熱された流体が途中で冷却を受けることなく直接融解面に衝突する。その結果、上部の熱伝達は良く、融解の進行が速くなっている。それに対して下部では壁面で加熱された流体は融解面で冷却を受けた後下部に到達し、その後下部壁面で加熱を受け循環する。したがって下部の熱伝達は上部に比べて悪く、融解面の進行は遅くなっている。図-7(a)で見たように上部壁面では温度境界層が存在しないため主流温度が高く熱伝達が良いのに対し、下部では壁面と融解面の両近傍に温度境界層が存在する。下部に比べ熱伝達が悪いのは、こうした対流渦の特性による。

これに対し、図-9(b)のp-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> 30%濃度の2成分蓄熱材の場合には、小さな対流渦が生じ、いくつもの水平対流層に分離するのが観察された。これは前述のように液相内に濃度分布に伴う密度分布が生じ、下部ほど密度が高い分布となっているため、加熱による密度変化と濃度分布による密度変化との相互関係により、小さな水平対流層に分離するものと考えられる。水平対流層の間で密度が異なっていることは、各層間の屈折率の相違により、水平対流層の界面が明確に観察されることから明らかである。このように小さな水平対流層に分離する結果、上壁面のみから加熱される上部の対流層では対流が弱く熱伝達は悪くなり、融解の進行が遅れることになる。以上の観察結果は図-6の温度分布の時間変化と良く対応している。したがって2成分蓄熱材を用いた潜熱蓄熱においては、偏析による融点(凝固点)の変化とともに、こうした対流渦の特性をも考慮することが重要である。

次に以上の伝熱特性に関しさらに定量的な検討を行う。図-10、図-11にそれぞれp-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>単成分およびp-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>30%濃度に対する融解時の熱流束 $q$

および熱伝達率 $h$ の時間変化を示す。ここで用いた熱伝達率は蓄熱材平均温度と壁面との温度差に対して定義したものである。図-10のp-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>単成分の結果を見ると融解が開始する $t=30$ min付近で熱流束、熱伝達率ともにピークを示している。これは融解開始直後では一定温度(融点)の融解面が壁面に近接した状態にあるので、壁面での温度勾配が急になるためである。 $t=15$ minあたりでも熱流束にピークが見られるが、これは蓄熱容器の容量が大きく、実験開始後、加熱用シリコンオイルが一定温度になるのに時間を要するためである。シリコンオイルが定温になった後は蓄熱材の熱伝達は熱伝導によって行われるので、融解が開始するまでは熱流束は時間とともに減少する。融解開始後、液相領域の増大とともに液相内で自然対流が生じ、壁温と融解面との温度差はほぼ一定であるので、その結果熱流束の低下は緩やかとなっている。また熱伝達率は時間とともに増加しているが、これは融解の進行とともに液相の割合が増加し、壁温と蓄熱材平均温度との温度差が熱流束の変化に比べて大きく低下するためである。

一方、図-11のp-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> 30%濃度の場合には、

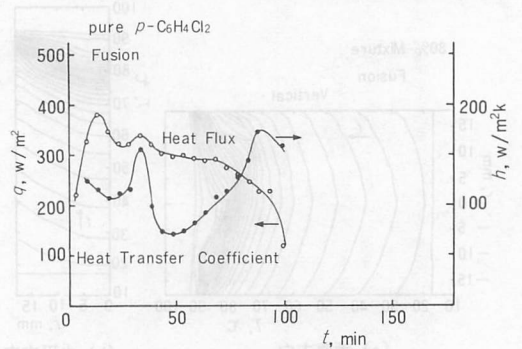


図-10 融解時の熱流束と熱伝達率 (p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>単成分)

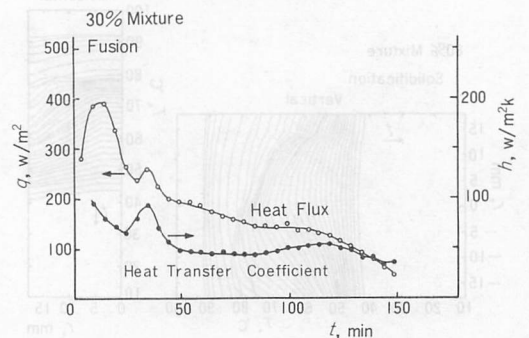


図-11 融解時の熱流束と熱伝達率 (p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> 30%濃度)

p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> 単成分の場合と同じ理由で、熱流束、熱伝達率ともに同様なピークを示しているが、両者とも単成分の場合に比べて低く、融解完了時間が長くなっている。これは前述のように、2成分蓄熱材の場合には対流熱伝達が低下するため、このことは、熱流束が時間とともに緩やかに減少し、また熱伝達率はほぼ一定となる熱伝導型の伝熱特性からも明らかである。

以上、p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> 30%濃度の2成分蓄熱材について単成分蓄熱材との比較を行い、その伝熱および流動特性を明らかにしてきたが、次に、p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> の濃度をさらに高くし80%としたときの融解・凝固特性を示す。図-12、図-13にそれぞれ融解時および凝固時の5分ごとの温度分布を示す。融解時には30%濃度の場合と同様、微小な対流渦が見られ、いくつもの水平対流層に分離するのが観察された。その結果、図-12(a)の垂直方向の温度分布に見られるように下部では温度の平坦な部分の存在する自然対流型、上部では熱伝導型の温度分布となっている。しかし図-8の30%濃度の場合と比較すると融点が明確に見られない。これは凝固時に固相が針状結晶として生じ、その成長とともに凝固が進行して行く過程となっているために、偏析

が空間的にかなり一様に生じているためと考えられる。

図-13の凝固時において、高温領域で温度分布の曲線の間隔が広い部分が液相領域、狭い部分が固相領域を示しているが、この場合も上述の理由で明確な凝固点が見られない。また液相領域における温度分布を見ると湾曲した熱伝導型の温度分布となっており、30%濃度において述べたのと同様に液中に生じている非一様な濃度分布のために自然対流が生じにくくなっている。特に80%濃度に特徴的なことは、下部の80℃付近の領域で温度が急激に上昇した後、再び低下する現象が見られる。これは冷却されるにつれ過冷却状態が生じ、ある程度過冷却が進むと多量の凝固相が急激に析出して飽和状態に戻るためである。過冷却された液相が凝固する際に潜熱を放出し、温度が急激に上昇する。過冷却による凝固相の析出は蓄熱材下部でのみ生じ、その後の凝固も下部ほど凝固速度が速くなっている。このことから液相内で、下部ほど凝固点の高いp-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> の濃度が高くなっていることがわかる。

4. 結論

融点の異なる2種の蓄熱材を混合した2成分蓄熱材として、p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> と p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> の混合液を用い、水平円管カプセル内での融解、凝固時における流動と熱伝達に関し実験を行い、以下の結論を得た。

- (1) 2成分蓄熱材では偏析の結果、凝固時だけでなく、融解時においても、濃度および密度分布が生じる。
- (2) 水平円管カプセル内で融解する時、単成分蓄熱材では液相内に大きな対流渦が生じるのに対し、2成分蓄熱材では重力方向に密度分布が生じるため、微小な対流渦となりいくつもの水平対流層に分離する。
- (3) 2成分蓄熱材の融解過程では、水平対流層の大きさが小さくなるために、蓄熱材上部の対流熱伝達が悪くなり、単成分蓄熱材に比べ熱伝達率は低下する。なお本研究は文部省科学研究費補助金奨励研究(A)(60750174)により行ったものである。

参考文献

- 1) 土方邦夫, 姫野修廣 ほか3名; 日本機械学会論文集B編, 52巻, 479号(1986), 2640~2646.
- 2) Hijikata, K., Himeno, N., ほか2名; Proc. 8th Int. Heat Transfer Conf., Vol. 4(1986), 1767~1772.

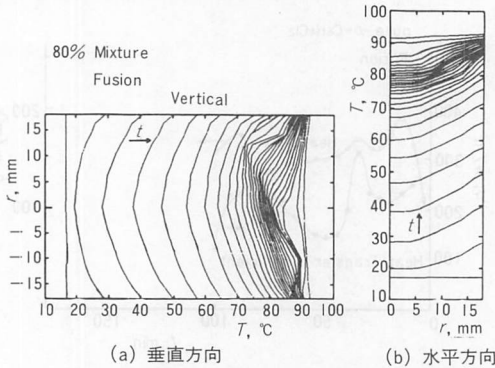


図-12 融解時の温度分布 (p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> 80%濃度)

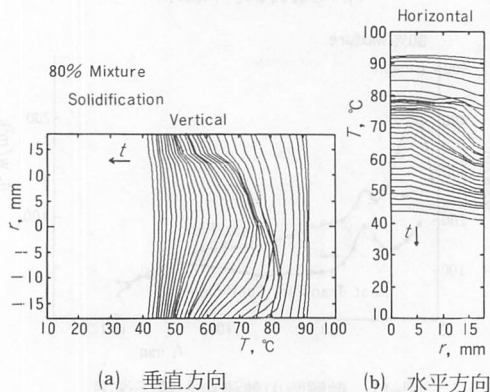


図-13 凝固時の温度分布 (p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> 80%濃度)