

令和 4 年 5 月 16 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04231

研究課題名(和文)複合対流における融解量の新たな簡易予測方法に関する研究

研究課題名(英文)Study on a new simple prediction method of the melting in the complex convection

研究代表者

中村 雅英 (Masahide, Nakamura)

秋田大学・名誉教授・名誉教授

研究者番号：60172441

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：低凝固点水溶液中の融解はエネルギー貯蔵とも関連する重要な問題である。本研究では、Stokes-Einsteinの式とその補正式、さらにサスペンションの粘性に対する式から拡散係数を予測し、融解量予測式を導いた。次に、水平氷板の融解実験を行い、両者を比較した。その結果、今回の予測式が含む定数を調節すると、溶質が塩化カルシウムまたは塩化マグネシウムの場合には実験との一致が良くなるが、溶質が塩化ナトリウムの場合には一致が良くならないことが示された。さらに融解面近傍の流れを可視化し、溶質が塩化ナトリウム場合には、水中の自然対流が長時間維持されるというやや特異な性質を有することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

相変化はエネルギー貯蔵の面からも注目されている。本研究は、相変化を理解するための重要な基礎となるものであるため、今後新たなエネルギー貯蔵方法を開発するための基礎として重要な役割を演ずる可能性がある。そのため社会的な意義がある。また本研究から、溶質の種類が融解に与える影響について興味深い知見が得られたことは重要で、このことは学術的な意義があるものと思われる。

研究成果の概要(英文)：Melting of ice layers in low freezing aqueous solutions is an important issue associated with the energy storage. In this study, the diffusion coefficient was predicted from the Stokes-Einstein relation, its correction formula, and the formula for the viscosity of the suspension, and the prediction formula of the melting amount was derived. Next, the melting experiment of the horizontal ice plate was performed. As a result, if the constant included in this prediction formula is selected correctly, the agreement with the experimental results will be better when the solute is the calcium chloride or magnesium chloride, but not when the solute is the sodium chloride. Furthermore, by visualizing the flow near the melting surface, it was clarified that when the solute is the sodium chloride, it has a slightly peculiar property that natural convection in the aqueous solution is maintained for a long time.

研究分野：機械工学

キーワード：相変化 自然対流 エネルギー貯蔵 融解

### 1. 研究開始当初の背景

低凝固点水溶液中での氷層の融解は、融雪、氷山の融解等と関係し、古くから多くの研究がおこなわれてきた。そして最近では、相変化をエネルギー貯蔵等に活用する動きが活発になり、相変化を含む系の熱流体解析は新たな展開に入り、さらに脚光を集めるようになってきた。このために開発された物質はPCM (Phase Change Material) とよばれており、その重要性は再生可能エネルギーの発展とともにますます高まっている。さてこの問題は、身近な現象であるため比較的単純な問題と思われがちであるが、実際には空間的な濃度勾配と温度勾配の双方が存在しているので、温度濃度複合対流になり、現象はかなり複雑なものになる。そのため、まだ多くの問題が残されており、さまざまな研究が現在も続けられている。この問題において、実用上最も重要となるものは、水中に溶解している物質の種類および濃度と融解量との関係を簡潔に予測する方法と思われるが、これに関する研究は意外なほど少なかった。

この問題に対し、実験的な研究や数値解析による研究ではなく理論的な研究を行うことは、現象の本質を簡潔に把握するうえで極めて有効である。このような理由から、著者らはこの問題を近似解析し、以下の式を導いた<sup>1)</sup>。

$$M = \rho z_* \sqrt{2Dt}. \quad (1)$$

ここで、 $M$ は単位面積当たりの融解量、 $\rho$ は密度、 $D$ は拡散係数、 $t$ は時間である。そして、 $z_*$ は次式で計算される。

$$z_* = (C/C_w - 1) \exp(-z_*^2/2) / I_0(-z_*), \quad (2)$$

$$I_0(x) = \int_x^\infty \exp(-s^2/2) ds. \quad (3)$$

ここで、 $C$ は水溶液内の溶質の濃度、 $C_w$ は融解面における平衡濃度である。この式は、水平氷板の融解に対してはある程度の成功を示すことが示されたが、この式の有効性及び適用範囲、さらには物質濃度と融解量の関係の予測可能性など多くの問題が未解決のまま残されているという状態で、さらなる研究が必要であった。また、より詳細な実験結果との比較も必要であることは明らかであった。

### 2. 研究の目的

今回の研究の最終的な目的は、氷の融解を対象として、水溶液中の溶質の種類と濃度が融解量に与える影響を予測できる式を提案することである。より具体的に書けば、以下ようになる。

情報が少ない拡散係数に対する詳細な考察を行い、それを用いて以前提案した式をさらに優れたものにする。実際に低恒温室内で水平氷板の融解実験を行い、その結果と今回の予測値との比較を行うことにより、予測式の有効性及び有効範囲を明らかにする。融解面近傍の流れの可視化実験を行い、それを用いて今回の結果についてさらに考察を深める。

### 3. 研究の方法

融解量を予測するうえで、拡散係数は重要な役割を演ずるので、まずは拡散係数から考察する。拡散係数に関しては既存の情報量は少ないが、今回の溶液を粒径がきわめて小さいサスペンションとみなすと、粘性係数と体積分率の関係式に関しては研究が多い。さらに、粘性係数と拡散係数は Stokes-Einstein の関係式<sup>2)</sup>が知られており、拡散係数は粘性係数に反比例するとされる。これらから拡散係数を予測する式を導き、それを用いて融解量予測式を導く。ただし、Stokes-Einstein の関係式には多くの誤差が含まれる。よって、Stokes-Einstein の補正も必要であるが、これについては Kholodenko と Douglas の研究<sup>3)</sup>などが存在するので、それを用いて補正する。なお今回の溶液はサスペンションではないことは明らかである。そのため、今回の溶液を粒径が極めて小さいサスペンションとして扱う。このような理由から、粒径依存も考慮した式を用いる必要がある。

次に、融解実験について簡単に説明する。今回の融解実験では、塩化カルシウム水溶液、塩化マグネシウム水溶液、そして塩化ナトリウム水溶液を用いた。これらの物質は、氷の融解剤としてよく知られているものである。装置は透明アクリル板で作成されており、上部に位置する水平氷層および水溶液層の幅は100mm、奥行きは100mmになっている。氷層を作成する際には、氷層に気泡が混入しないように十分な注意を払った。また、氷層の高さは20mmに固定したのに対し、水溶液層の高さは25mmと50mmの2種類に変化させた。これは水溶液層の高さが結果に及ぼす影響を調べることを意図したものであるが、後から示すように水溶液層の高さは融解量にはほとんど影響を与えなかった。実験は低恒温室内で行ったが、装置の温度を $-5^{\circ}\text{C}$ の一定値に保つために、さらに装置を断熱材(スタイロフォーム)で包むようにした。今回の実験において、もっとも重要な結果は単位面積当たりの融解量 $M$ である。この値は、所定の時間が経過したときに素早く氷層を取り出し、精密天秤でその質量を測定し、初期の質量との差を求めることにより得た。

現象を直感的に理解するためには、流れ場の可視化は極めて有効である。そのような理由から、融解面近傍の流れの可視化を行った。装置のサイズは融解実験と同じであるが、水溶液層の高さは結果に強い影響を与えなかったので50mmに固定した。光源にはPIV Laser G100((株)カトウ光研)を使用した。波長は532nmである(緑色)。さらに angle unit も設置し、レーザー光の照射角度を適切な角度に狭めて使用した。撮影には、 $-5^{\circ}\text{C}$ でも使用可能なPENTAX K-70を用い、露光時間は30secとした。なお流れの可視化の際には、トレーサーとしてダイイオン HP20SS(三菱ケミカル(株))を使用した。粒径は $90\mu\text{m}$ 、比重は1.01である。そして水溶液600mlに対して0.15g投入した。これらの数値は多くの試行実験を行った経験から決定したものである。

#### 4. 研究成果

融解量予測式として、本研究では以下の式を提案する。

$$M = \rho_0 \rho_x / \{C\rho_0 + (1 - C)\rho_x\} \cdot z_* \sqrt{2D_0(1 + 4\phi + 7\phi^2) / (1 + 2.5\phi + 6.2\phi^2)} t. \quad (4)$$

この式において、 $\rho_0$ は水の密度、 $\rho_x$ は溶質の密度、 $\phi$ は体積分率である。この式は、すでに述べたように、Kholodenko と Douglas の研究結果を用いて Stokes-Einstein の関係式の補正を行っている。また、粘性係数と体積分率の関係には、粒径を考慮した Vajjha, Das and Chukwu の式<sup>4)</sup>が用いられているが、今回の水溶液はサスペンションというよりは均質な液体に近いので、粒径をゼロとした時の式が使用されている。なお、 $D_0$ は拡散係数に関連する定数である。この定数の決め方は今回の研究の範囲外とし、今回の研究では「この定数を正しく選べば、実験結果を再現できるか?」という点に注目する。

次に、融解実験の結果を図1から図3に示す。まず、溶質が塩化カルシウムの場合から考察する。結果を図1に示す。この図において、縦軸は単位面積当たりの融解量であり、横軸は時間である。また、図1の左は濃度が15%のときの結果であり、右は濃度が23%のときの結果である。さらに本研究で提案する式(4)による予測結果は実線で示されている。また図中の記号  $H$  は水溶液層の高さを示している。この図から、水溶液層の高さは結果にはほとんど影響を与えないことが分かる。先に行った理論研究ではこの効果は考慮されていないが、この実験結果はその妥当性を示したものと考えられる。さらにこの図から、予測結果と実験結果との一致は比較的良好であり、先の式(4)において、定数  $D_0$  を正しく選べば、実験結果はかなり正しく予測できることが分かる。続いて、溶質が塩化マグネシウムのときの結果を図2に示す。この図においても、縦軸は単位面積当たりの融解量であり、横軸は時間である。また、図2の左は濃度が10%のときの結果であり、右の図は濃度が20%のときの結果である。この図からも、先の塩化カルシウムの場合と同様な結果が得られる。すなわち、水溶液層の高さは結果にほとんど影響を与えないこと、定数  $D_0$  を正しく選べば、実験結果はかなり正しく予測できること、である。図3は、溶質が塩化ナトリウムの場合の結果であり、縦軸、横軸は先の図と同じである。この図から溶質が塩化ナトリウムの場合には、実験結果と予測式との一致は、溶質が塩化カルシウムや塩化マグネシウムの場合よりも悪くなることが分かる。このように、溶質の種類によって予測式の有効性が変わることはこれまでほとんど指摘された例はなく、極めて重要な結果であるものと思われる。なおこの図においても、水溶液層の高さ  $H$  は結果にほとんど影響を与えていないことが分かった。このことは溶質が塩化カルシウムまたは塩化マグネシウムの場合とよく一致する。これらの結果より、次に行う必要のあることは、溶質が塩化ナトリウムのときに予測式の有効性が悪くなる原因の解明である。そのため、融解面近傍における流れの可視化を実施し、この原因について考察する。なお、可視化実験の際、溶質の濃度は20%に固定し、撮影場所は中央断面とした。

まず、溶質が塩化カルシウムの場合の結果を図4に示す。図4は上から時間が0分、10分、20分のときの結果を示している。なお、先に示したように露光時間は30秒であるので、例えば0分のときの結果であれば、これは0分から0分30秒の間での結果ということを示している。この図から、0分のときには上部に渦の存在が認められ、複雑な流れが生じていることが分かる。しかしこの流れが存在している領域は時間の経過とともに小さくなり、20分のときには流れはほとんど存在しなくなることが分かる。この結果は、上部に氷層があることを考えると極めて自然なものである。なお、ここで現れる流れは、肉眼で確認することはできないようなものであり、極めて弱いものであった。また、溶質が塩化マグネシウムの場合の結果は、この結果と定性的によく似ていたが(図は省略)、溶質が塩化ナトリウムの場合は、複雑な流れの持続時間が長くなるということが分かった。すなわち、時間が20分のときには、溶質が塩化カルシウムまたは塩化マグネシウムの場合にはほとんど流れが認められないが、溶質が塩化ナトリウムの場合には流れがはっきりと認められ、渦の存在が明らかに認められた(図は省略)。

さてこの結果が得られた原因としてまず考えられるものは、水溶液の粘性である。すなわち、溶質が塩化ナトリウムの場合には、粘性が他の場合と比べて大きく異なり、その結果として流れの持続時間が変化したのではないかということである。この仮説を確かめるには、水溶液の粘性を実際に測定すればよい。今回の研究では、精度が高いとされるウペローデ粘度計を用いて実際に粘性を測定した。さらに、この測定を二回行い、それぞれの平均をとった。その結果、塩化カルシウム水溶液(濃度20%)の動粘性係数は、一回目は2.58cSt、二回目は2.61cStとなり、平均は

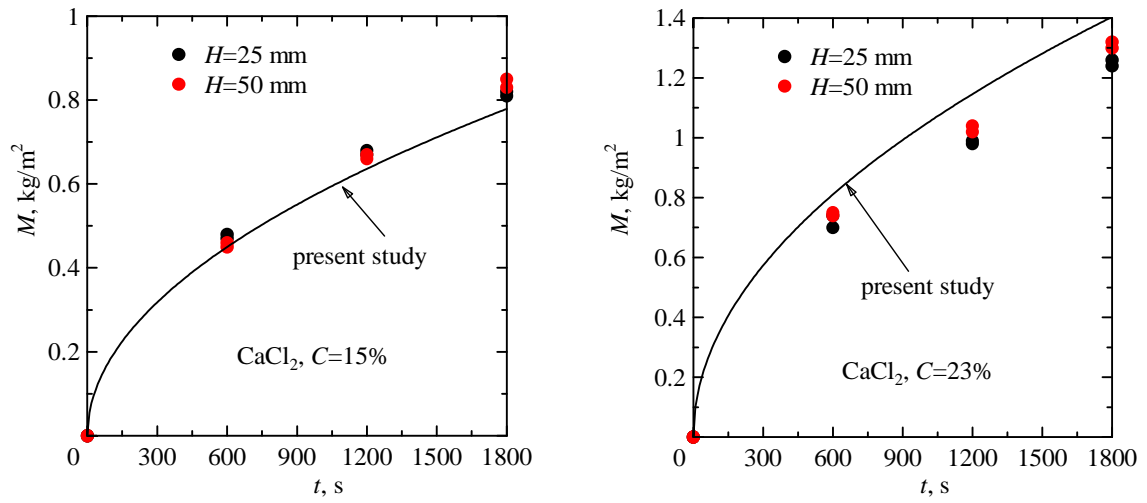


Fig.1 Experimental results on the ice melting with calcium chloride

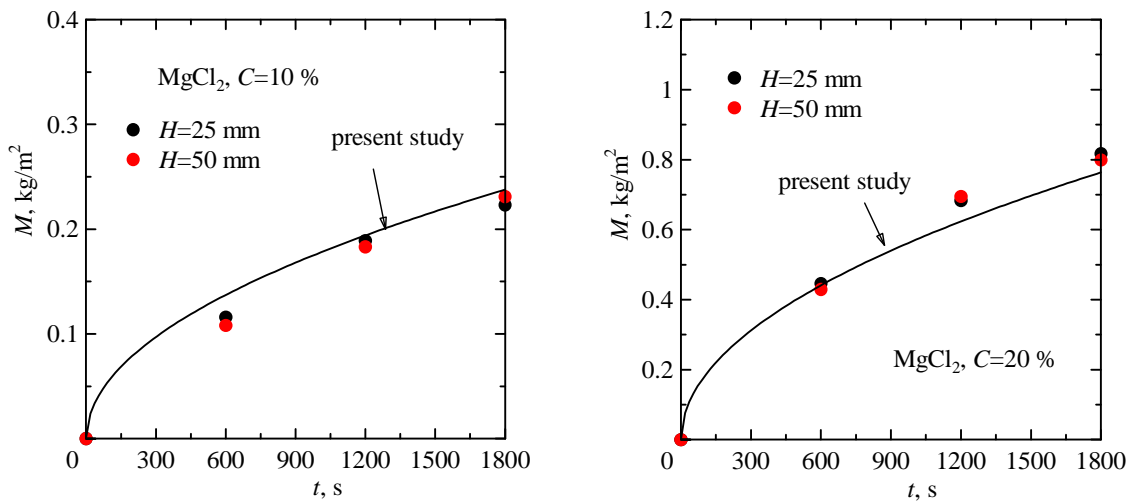


Fig.2 Experimental results on the ice melting with magnesium chloride

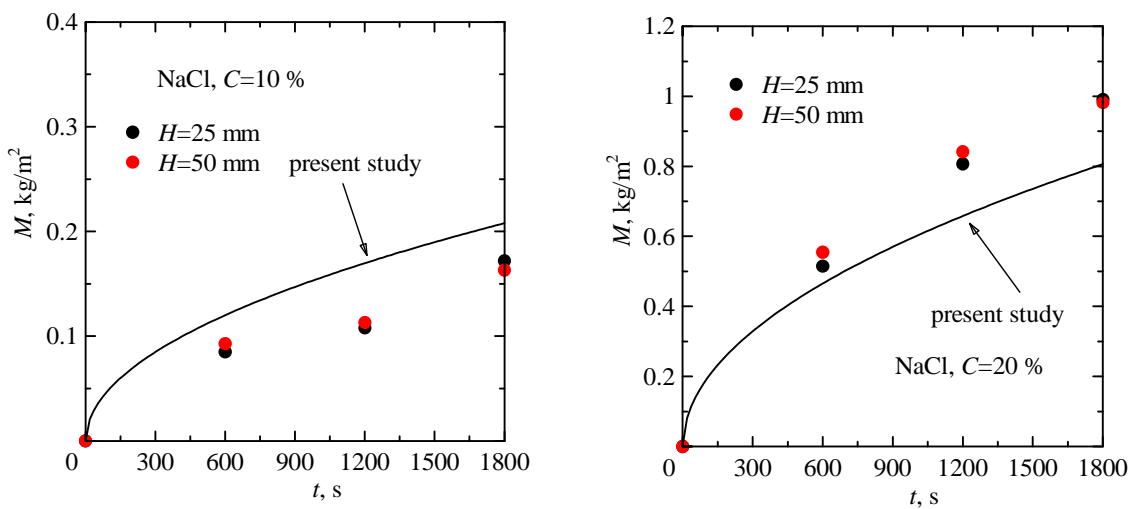


Fig.3 Experimental results on the ice melting with sodium chloride

2.59cStとなった。また、塩化マグネシウム水溶液(濃度20%)の動粘性係数は、一回目は4.21cSt、二回目は4.07cStとなり、平均は4.14cStであった。そして塩化ナトリウム水溶液(濃度20%)の動粘性係数は、一回目は2.55cSt、二回目は2.52cStとなり、平均は2.53cStであった。これらの数値からわかるように、塩化ナトリウム水溶液の動粘性係数は塩化カルシウム水溶液の動粘性係数とほぼ同じであり、動粘性係数だけでは塩化ナトリウム水溶液の時には流れ場の持続時間が長くなるという結果を説明することはできないことが分かる。

では、流れ場の持続時間の違いは何によるものだろうか？この疑問に簡単に答えることは困難であるが、ここでは溶解熱によって説明することを試みる。まずは、固体の塩化ナトリウム等を水に溶かした場合を考える。このとき、塩化ナトリウムの場合は吸熱反応が生じ、塩化カルシウムまたは塩化マグネシウムの場合は発熱反応が生じることは良く知られている<sup>5)</sup>。このことは、溶質が塩化ナトリウムの場合には融解のメカニズムが他の場合とは異なるようになり、氷と溶液界面付近での温度分布等が異なってくることを示唆する。もちろんこれだけで断定はできず、必要なのは希釈熱に関する議論であることも明らかである。そのため、これ以上の詳細な議論をすることは不可能であるが、溶質が塩化ナトリウムの場合には、融解のメカニズム、流れ場の様子は溶質が塩化マグネシウムまたは塩化カルシウムの場合と異なってくることは容易に予想できる。今後のさらなる研究を待ちたい。

#### <引用文献>

- 1) Nakamura, M., Komatsu, Y., Kimura, Y., Hongo, H. and Tamura, O., Journal of Thermal Science and Technology, Vol.8, No.3 (2013), pp.543-554.
- 2) For example, Liu, J., Cao, D. and Zhang, L., J. Phys. Chem. C, Vol.112 (2008), pp.6653-6661.
- 3) Kholodenko, A. and Douglas, J.F., Phys. Rev. B, Vol.51, No.3 (1995), pp1081-1090.
- 4) Vajiha, R.S., Das, D.K. and Chukwu, G.A., Trans. ASME J. Fluid Eng., Vol.137 August (2015), pp.081201-1-081201-15.
- 5) 例えば、及川秀一(交通研究室), 開発土木研究所月報, No.563 (2000), pp.28-29.

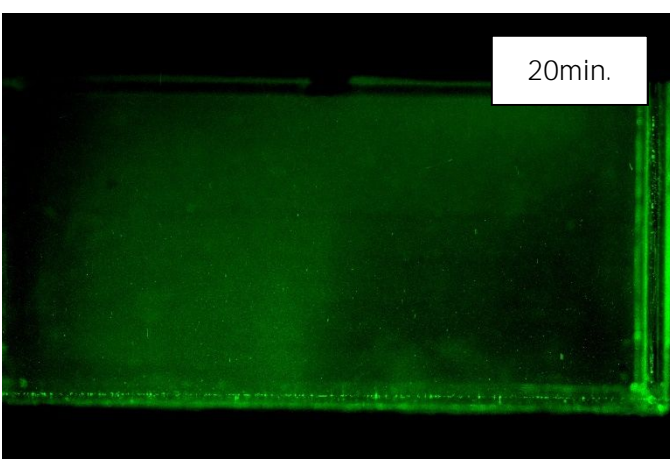
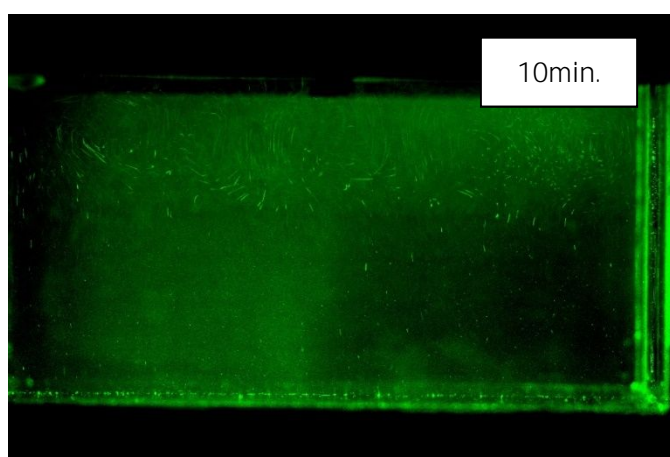
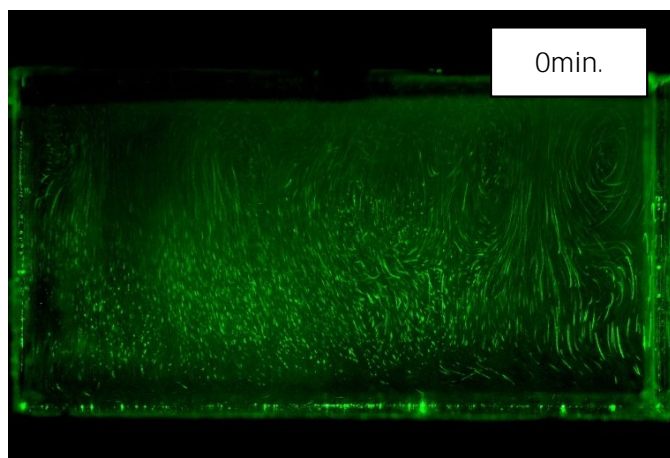


Fig.4 Flow visualization on the ice melting with calcium chloride

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------