

博 士 論 文

エリスリトール／マンニトール
混合潜熱蓄熱材の
蓄・放熱挙動に関する研究

平成 2 4 年 9 月

劉 植秀

岡山大学大学院
自然科学研究科

目次

第1章 序論

第1節 熱エネルギー貯蔵技術	1
第2節 潜熱蓄熱システムの種類と利用	2
2.1 蓄熱システム	2
2.2 潜熱蓄熱装置	5
第3節 潜熱蓄熱材の従来研究	7
3.1 無機塩の水和物	8
3.1.1 硫酸ナトリウム十水和物[Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O]	8
3.1.2 Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	8
3.1.3 CaCl ₂ ·6H ₂ O	9
3.1.4 KF·4H ₂ O	9
3.2 パラフィンおよび有機物	10
3.2.1 パラフィン系	10
3.2.2 有機物	10
3.3 混合物	10
第4節 本研究の目的	12
第5節 本論文の構成	13

第2章 潜熱蓄熱システムで利用する潜熱蓄熱材の選定と物性評価

第1節 緒言	18
第2節 中温度域 100~250℃における潜熱蓄熱材の種類	19
2.1 潜熱蓄熱材の条件	19
2.2 蓄熱材の種類および特徴	21
2.3 潜熱蓄熱材の選定	21
第3節 潜熱蓄熱材の構造	26
第4節 選定した潜熱蓄熱材の融点および潜熱量の測定	27
4.1 測定装置	27
4.1.1 DSC 装置の原理	27
4.1.2 測定装置	27
4.1.3 測定方法	28
4.1.4 相転移温度および潜熱量の決め方	30
4.2 測定結果	33

4.2.1	エリスリトール	33
4.2.2	マンニトール	35
4.2.3	混合物	37
4.2.4	混合物の各割合による DSC 測定結果	44
4.2.5	混合物質組成の検討	46
第 5 節	本章のまとめ	49
第 3 章	マンニトールとエリスリトール, および混合物の基礎的凝固・融解挙動の特性	52
第 1 節	緒言	52
第 2 節	密度の測定と体膨張係数の算出	53
2.1	測定装置および実験方法	53
2.2	測定結果	54
2.2.1	マンニトール	54
2.2.2	70mass%混合物	55
第 3 節	融解凝固挙動を観察するための実験装置および実験方法	56
3.1	実験装置	56
3.2	実験方法	57
第 4 節	実験結果および考察	59
4.1	純物質であるエリスリトールとマンニトールの融解挙動	59
4.2	混合物の融解挙動	61
4.3	純物質および混合物の凝固挙動	67
4.4	過冷却挙動の過冷却度による影響	76
第 5 節	本章のまとめ	82
第 4 章	管型熱交換器を設置した潜熱蓄熱槽内のマンニトールと混合物の凝固・融解挙動	84
第 1 節	緒言	84
第 2 節	実験装置および実験方法	85
2.1	実験装置	85
2.2	実験方法	89
2.3	実験データの整理方法	90
第 3 節	実験結果とその考察	94
3.1	熱バランスの検討	94
3.2	マンニトールと 70mass%混合物融解過程	97
3.2.1	マンニトール	97

3.2.2	70mass%混合物	103
3.2.3	マンニトールと 70mass%混合物の蓄熱速度および 熱通過率の比較	109
3.3	マンニトールと 70mass%混合物の凝固過程	118
3.3.1	マンニトール	118
3.3.2	70mass%混合物	125
3.3.3	熱媒体温度の影響	131
3.3.4	マンニトールと 70mass%混合物の放熱速度および 熱通過率の比較	137
3.4	蓄熱槽内熱伝達率の無次元整理	143
第 4 節	本章のまとめ	148

第 5 章 直接接触式の潜熱蓄熱槽内のマンニトールと混合物質の

	凝固・融解挙動	152
第 1 節	緒言	152
第 2 節	実験装置および実験方法	153
2.1	実験装置	153
2.2	実験方法	158
2.3	実験データの整理方法	159
第 3 節	実験結果とその考察	163
3.1	熱バランスの検討	163
3.2	マンニトールと 70mass%混合物の融解過程	166
3.2.1	マンニトール	166
3.2.2	70mass%混合物	171
3.2.3	マンニトールと 70mass%混合物の蓄熱速度および 熱通過率の比較	176
3.3	マンニトールと 70mass%混合物の凝固過程	180
3.3.1	マンニトール	180
3.3.2	70mass%混合物	184
3.3.3	マンニトールと 70mass%混合物の凝固挙動の比較	188
3.3.4	熱媒体温度の影響	190
3.3.5	マンニトールと 70mass%混合物の放熱速度および 熱通過率の比較	196
3.4	蓄熱槽内熱伝達率の無次元整理	201
第 4 節	性能比較	206
4.1	管型熱交換器と直接接触式蓄熱システムの比較	206

4.1.1	蓄熱速度比較	207
4.1.2	放熱速度比較	210
第 5 節	本章のまとめ	216
第 6 章	管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽の数値解析	219
第 1 節	緒言	219
第 2 節	管型熱交換器の数値解析	221
2.1	数値解析のモデル	221
2.2	境界条件などの詳細 1	223
2.3	境界条件などの詳細 2	225
2.4	基礎方程式および数値計算法	227
2.5	シミュレーションのプロローグ	229
2.6	使用した熱物性値	230
2.6.1	マンニトール	230
2.6.2	70mass%混合物	231
第 3 節	シミュレーション結果	233
3.1	融解過程	233
3.2	凝固過程	236
第 4 節	本章のまとめ	238
第 7 章	結 論	240
謝辞		244

第 1 章

序論

第 1 節 熱エネルギー貯蔵技術

熱エネルギーを効率的に活用する、あるいは熱利用機器の効率を高めるためには、熱エネルギーを必要な時間に必要な量を供給しなければならない。蓄熱システムは熱エネルギーの供給と需要の間に生じる時間的・空間的、そして量的・質的の負荷の開きを解消することでエネルギー利用効率を向上できるシステムである。また、太陽エネルギーのような自然エネルギーと深夜電力のエネルギー、工場などからの廃熱などの未利用エネルギーを効果的に貯蔵し供給することで、これらのエネルギーを付加価値が高い高エネルギーに転換できる環境に優しいシステムであると考えられる。

太陽エネルギーは気候によって活用できるエネルギーの量が大きく変化する欠点がある。したがって、太陽エネルギーのような自然エネルギーを効果的に活用するためには間欠的に熱エネルギーを貯蔵し、適切に供給できる蓄熱システムが必要である。現在、民間で使われている太陽温水器に設置している蓄熱槽が全体のシステムの効率に与える影響は大きいと考えられる。また、未利用エネルギーである工場からの廃熱を有効に使うためにも蓄熱システムは非常に重要であると考えられる。さらに、昼夜間の電力需要差から深夜電力を効率的に使用するためにも蓄熱システムは非常に効率的な方法であるといえる。一般的に熱エネルギー利用システムは運転温度が決められ、決められた温度付近で運転する。例として、冷暖房空調システムで用いているヒートポンプシステムは熱源の温度が決められ、その温度に合わせて設計・製作するため、その温度の熱源を利用し、運転することがシステムを効率的に利用することになる。したがって、想定した温度の熱源を供給できる機器が必要となり、この役割を蓄熱システムが担当することもできる。

蓄熱システムでの蓄熱技術はエネルギー利用システム全体が効率的に運転できるようにする重要な技術である。一方、蓄熱システムは初期投資費が必要であることが短所である。しかし、未利用エネルギーの効率的に使うことでエネルギー供給、温室ガスの低減効果を直接に得ることができ、深夜電力を利用す

ること、電力負荷平準化をすることで他の発電設備の費用を減らすことができると考えられる。

第2節 潜熱蓄熱システムの種類と利用

2.1 蓄熱システム

蓄熱方法を分類する最も一般的な方法は貯蔵する熱エネルギー形態により顕熱蓄熱、潜熱蓄熱、そして化学蓄熱で区別する方法である。また、蓄熱システムは貯蔵する熱の温度により低温(100℃以下)、中温(150～250℃)、高温(250℃以上)の熱貯蔵で分類でき、熱貯蔵の期間により短期、長期の熱貯蔵での区別もできる。

顕熱蓄熱方法は蓄熱材の熱容量を利用し熱を貯蔵する方式で、蓄熱原理が単純で技術的な問題が少なく、水、砂利、煉瓦などよく知られており安定している蓄熱材料が多い長所を持っている。また、無限期間の蓄熱および放熱過程が可逆的であるため一度蓄熱システムを構成すると他に補修が必要ないといった長所も持っている。しかし、単位体積当たりの熱貯蔵量が少ないため大きな蓄熱槽が必要であるとともに、使用温度以上の高温で蓄熱しなければならないため熱損失が大きいといった短所がある。この他にも蓄熱槽内の温度成層化がされない場合、貯蔵した熱の利用効率が低下する可能性の問題点を持っている。顕熱蓄熱は他の蓄熱方式に比べ蓄熱量が少ないため、多量の熱エネルギーを貯蔵するためには単位体積あるいは単位質量当たりの熱貯蔵量の大きい蓄熱材料の選択が必要になる。蓄熱材の密度と比熱が大きいほど少量の蓄熱材で多量の熱エネルギーを貯蔵できるが、蓄熱材を選択する際には、作動温度、密度、熱伝導度、蒸気圧、粘度、安定性および経済性などが考慮されなければならない。また、蓄熱設備およびシステムの温度変化による熱エネルギー効率が大きく変わり、熱貯蔵や熱回収過程で温度調節の装置と性能が高い断熱設備が必要である。

これまでの研究としては、ホテル病院レストランなどのビル内の暖房あるいは給湯のための比較的規模の大きい業務用熱源を想定して、夜間電力を利用するコンパクトな高密度蓄熱方式とその最適化条件を調べるために、空気循環形高温顕熱蓄熱方式について蓄熱材の特性評価を含む蓄熱システムの構成ならびに蓄熱放熱特性が解析的に検討されている。さらに、この解析手法にもとづいて蓄熱材の形状配置や蓄熱条件によって実際に達成できる総合蓄熱有効度を考慮した蓄熱密度と見掛けの蓄熱密度との関係を明らかにしている^[1-1,1-2]。また、石膏で作った小さいサイズの顕熱エネルギー貯蔵システムの性能を調査するた

め、既存の大きいサイズの顕熱エネルギー貯蔵システムと性能比較を行い、最高の熱効率を出せる最適なデザインと運転条件を示している^[1-3]。さらに、顕熱システムを用いて実用化するために、基礎断熱住宅の床下に顕熱蓄熱材による蓄熱体を設置し、深夜電力を利用したヒートポンプエアコンを熱源として蓄熱する蓄熱型の床下暖房について、温熱環境の把握と、必要な蓄熱材の量やエアコンの必要能力を外気温度条件や建物断熱性能に応じて決定する方法について検討されている^[1-4]。

潜熱蓄熱は単位体積当たりの蓄熱量が少ない顕熱蓄熱の短所を解決する方法であり、この方法は物質の相変化あるいは転移過程で発生する潜熱を貯蔵する。相変化過程では比較的高い熱交換ができ、温度変化がないため、潜熱蓄熱材を使用する場合は単位体積当たりの貯蔵容量が大きく顕熱蓄熱装置より蓄熱槽の体積や重さを大きく減らすことができる。また、必要とする温度帯で蓄放熱をするため、貯蔵した熱が有効に利用できる長点もある。したがって、一定な温度の熱源が必要な場合への適用が期待される。つまり、物質を液体から固体に相変化させる際に吸収あるいは放出する潜熱（Latent Heat）を利用して、熱エネルギーを貯蔵する潜熱蓄熱方法は非常に有効な蓄熱方法である。この潜熱蓄熱システムは多くの研究がなされている。その中で潜熱蓄熱システムを型式で大きく 2 つのシステムで分けるとシェルアンドチューブ式と直接接触式の熱交換器を用いたシステムなどがある。

シェルアンドチューブ式の熱交換器を用いた従来の研究では、潜熱の貯蔵をするため、無機物 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の蓄熱材を持ち、熱交換器である管の周りに円形のフィンが設置した場合と設置していない場合を比較を行い熱伝達の特性を測定したものがある。そこでは、熱回収量の関係を Fourier, Stefan, Reynolds の無次元数で一般化している^[1-5]。また、エリスリトールを相変化物質で利用し、中間温度領域での熱エネルギー貯蔵システムの熱伝達の増大を図るため、1つの管と多重管式の熱交換器をそれぞれに設置し、実験と解析を行い比較している^[1-6, 1-7]。一方、直接接触式の熱交換器は蓄熱材と熱媒体が直接接触し熱交換を行うシステムであり、新しい種類の潜熱低温エネルギーシステムとして氷の代わりにテトラデカンを蓄熱材として用いて分散タワー式の直接接触熱交換器で実験を行い無次元化させ一般化している研究がある^[1-8]。また、テトラデカンと水のエマルジョンを蓄熱材として用いて空気と熱交換を行った直接接触式の放熱特性について調査を行っている^[1-9]。さらに、融解と凝固時にチオ硫酸ナトリウム五水和物とオイルを直接接触させ、そのときの体積熱交換係数で熱の移動を調査し、解析を行うことで実験値との比較も行っている^[1-10]。以上のシェルアンドチューブ式と直接接触式の潜熱蓄熱システム以外にも多くの研究が活発になされている^[1-11]。

化学蓄熱^[1-12,1-13]は可逆化学反応を利用し熱エネルギーを化学エネルギー形態で貯蔵し必要なときにその逆反応を起こして化学的エネルギーを改めて熱エネルギーに変換させ回収する方法で熱化学反応，光化学反応，吸着反応，電気化学反応などが利用される．このような化学蓄熱は熱貯蔵密度が潜熱蓄熱より大きく，熱損失が少なく常温で長時間熱を貯蔵できる長所がある．また，反応系を選択することによって広い温度範囲での対応が可能で熱の輸送が可能になる特徴も持っている．しかし，実質的に不均一反応系が多くこれを解決できる技術が必要で長期的に持続的な可逆反応に対する信頼度が低い決定的な短所がある．これと共に反応速度および伝熱速度やシステムを構築した場合の経済的な問題点も解決しなければならない．また，従来提案されている化学蓄熱材の大部分は固体を含む系であるため，系内における固体物質の循環移動に際し障害を生じやすいこと，利用する熱源として比較的高温のものを必要としていること，特殊で高価な物質を使用していることなどの難点があり実用化の域に達したものは非常に少ない状況にある．上述したように化学蓄熱システムでは適切な化学蓄熱材が必要であり，希釈熱利用型化学蓄熱材として塩化鉄(Ⅲ)－メタノール系を対象に，化学蓄熱材としての適性を判定するため，必要な基礎的性質について実験的に検討したものでは，メタノール中の塩化鉄(Ⅲ)1mol あたりの溶解熱は実験範囲内で 92kJ 以上あった^[1-14]．この溶液の希釈濃縮プロセスは可逆的に行うことができ，その際発生する希釈熱を利用する昇温サイクルは低温廃熱の回収などに適用できることを示し，基礎的物性として，その溶解度，沸点，密度などを測定している．これらの物性値を用い，昇温サイクルにおける温度上昇幅の計算例を示している．また，比較的低温度レベル(373K 前後)における蓄熱を目的として $\text{CaSO}_4 \cdot (1/2)\text{H}_2\text{O} / \text{CaSO}_4$ 系熱化学反応サイクルを利用する化学蓄熱のための基礎研究を行っている^[1-15]．さらに， $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{CaO}$ 系反応を用いる電力貯蔵型化学蓄熱装置において，水和発熱反応(放熱)時の熱源に低温未利用熱を利用する増熱型システムとしての適用性を検討するため，フィン付き熱交換器を組み込んだ密閉型の試作化学蓄熱装置を用いて， CaO の水和反応過程における放熱速度，反応速度，熱出力，蓄熱効率が実験的に検討されている^[1-16]．そして，エネルギーの有効利用およびフロン問題， CO_2 問題等の冷温熱製造過程における環境問題に対応して，昼夜間電力使用量の平準化を含めた深夜電力の有効利用に関する新たな技術としての深夜電力蓄熱冷温熱回収型 $\text{CaO} / \text{H}_2\text{O} / \text{Ca}(\text{OH})_2$ 系ケミカルヒートポンプ応用装置についても検討されている^[1-17]．以上に示したように各蓄熱物質が持っている特別な物性を利用し用途に適切に合わせて普及することができると考えられる．

2.2 潜熱蓄熱装置

潜熱蓄熱装置の特徴は、蓄熱および放熱の条件が蓄熱材の相変化温度によることである。つまり、蓄熱時には相変化温度より高い温度で加熱し、放熱時には相変化温度より低い温度で冷却する。流体温度は蓄熱材の相変化温度との差が大きいと蓄放熱が早くなり、潜熱に比べ顕熱の比率が大きいため潜熱蓄熱による長所が減少する。温度差が小さい場合は潜熱の比率は大きくなるが、相変化に時間が長時間掛かるので伝熱面積を増やさなければならず、経済的に悪い面がある。

代表的な潜熱蓄熱槽の形態を図 1 に示す。図 1-1 の (a) は平板型で一番簡単な構造であり、(b) は相変化物質の中央を伝熱管が通過するシェルアンドチューブ式、(c) は円筒のカプセル中に相変化物質を封入した蓄熱槽、(d) は熱媒体と蓄熱材を直接接触する蓄熱槽である。その中で(b)のシェルアンドチューブ式では、図に示すとおり蓄熱槽に熱交換器をそのまま封入したような構造をしており、蓄熱材と熱媒体は銅管やアルミ管等伝熱特性に優れる材質を介して熱交換を行うことになる。当然伝熱管の材質は蓄熱材、熱媒体に対して腐食しないものが求められる。この間接触式熱交換法の長所としては、構造が単純であること、蓄熱材と熱媒体が接触していないため信頼性が高いことなどが挙げられる。一方、短所としては熱交換に別の物質を介しているため熱交換の効率が悪いことが欠点となる。その反面、(d)の直接接触式では、熱媒体を蓄熱層内へ直接流入させ、蓄熱材と熱交換させたのち熱媒体のみを回収している。この方法を採用するためには熱媒体が蓄熱材が溶けないような組み合わせであることと、化学的に反応しない組み合わせであることが求められる。また、熱媒体が蓄熱材より比重が大きいことで熱媒体回収時に蓄熱材が流入してしまうのを防ぐことが可能である。この直接接触式熱交換法の長所としては、熱交換の効率が大きいこと、蓄熱材充填率が高いことが挙げられ、高効率で高密度にエネルギーを蓄えることが可能である。短所としては、蓄熱材が熱媒体の流路内に流入し故障の原因となること、蓄熱層内の圧力が変動すること、蓄熱材が劣化しやすいといったことが挙げられる。特に(d)の蓄熱槽は他の方式と比べて伝熱特性が優秀であるため、蓄熱および放熱時間を大きく減らすことができ、蓄熱密度が大きく蓄熱槽の大きさを減らすことができる長所を持っている。

図 1-1 の(c)に示した円筒のカプセル中に相変化物質を封入した形は図 1-1(a)と(b)よりは伝熱面積が大きいため、熱効率が大きい。図 1-2 に示したように蓄熱材を微細な球型カプセル内に封入した形態は円筒のカプセルより優れた伝熱効率が大きく、蓄熱槽の形態に関係なく自由に使える利点も持っている。微細カプセルを利用し蓄熱システムを構成する方案は微細カプセル内の相変化物質の比

重とカプセル周囲を流れる熱媒体により三つの形態が存在する．流速がカプセルの終端速度（terminal velocity）より小さいとカプセルは蓄熱システム内で充填層（packed bed）の形態を維持できるが，終端速度より早くなると蓄熱システム内で流動が発生する．このような流動構成によって熱伝達は加速される^[1-18]．

以上に示した蓄熱方式を必要な場所に適切に適用することで効率的に蓄熱システムが活用できると考えられる．

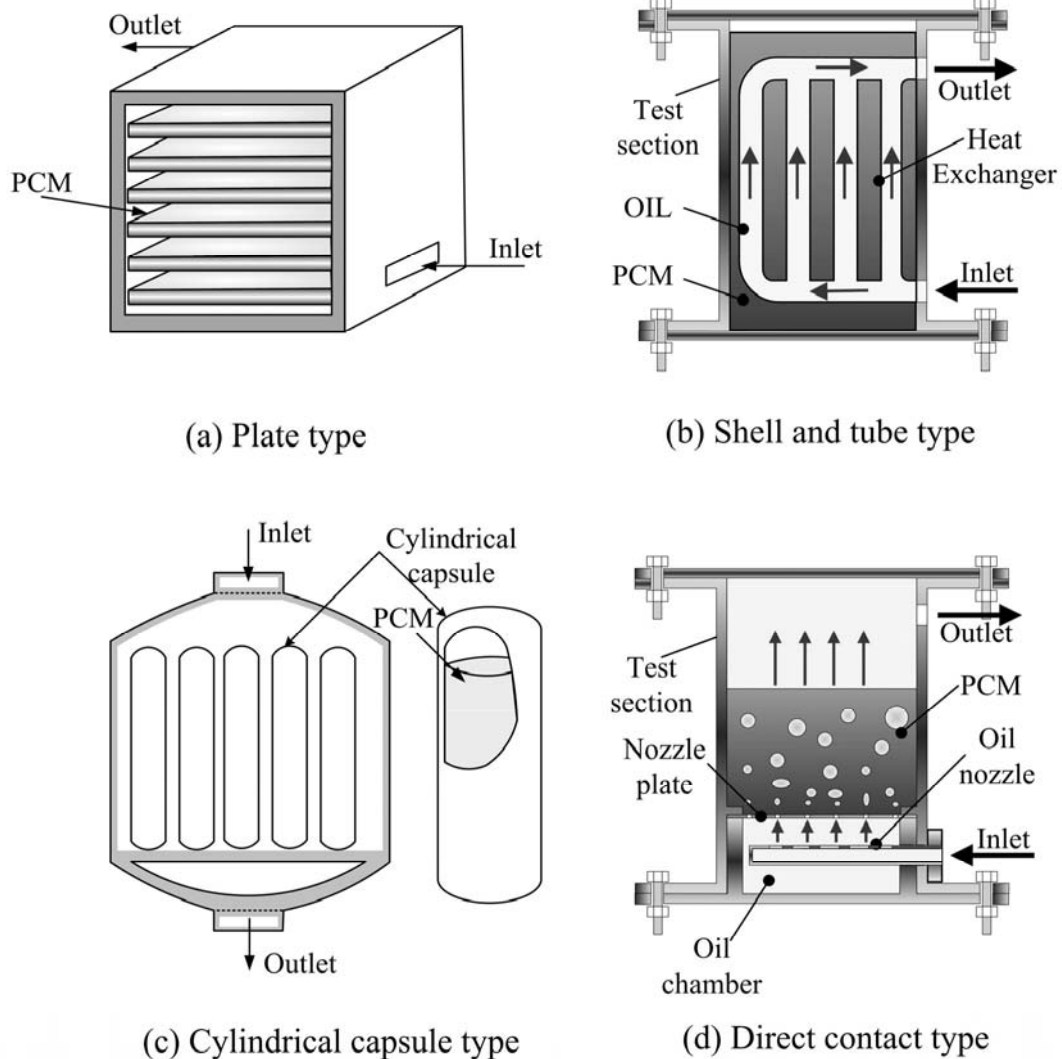


図 1-1 潜熱蓄熱槽の形態

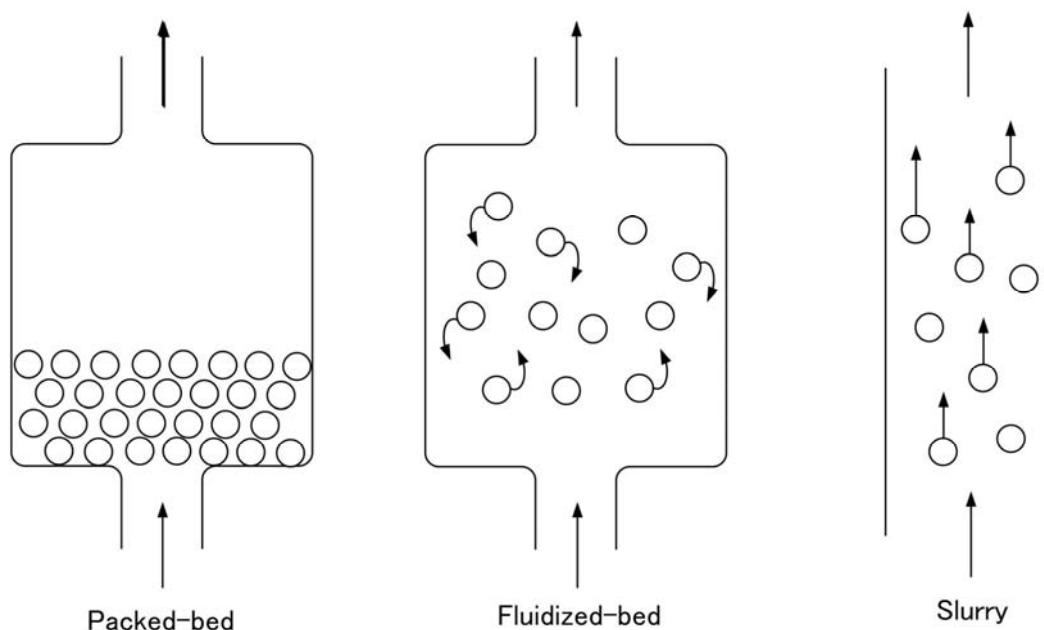


図 1-2 微細カプセルを用いた蓄熱システム^[1-18]

第 3 節 潜熱蓄熱材の従来研究

蓄熱槽で潜熱蓄熱材（PCM；Phase Change Material）を利用する方法に関する研究は Telkes M.によって研究が始まり（1947）^[1-19]，現在もこれに関する研究が多くなされている．物質の相変化を利用する潜熱蓄熱材を蓄熱槽で使用するとき，単位体積あるいは単位質量当りのエネルギーの貯蔵容量が大きくなるため，顕熱蓄熱装置より蓄熱槽の体積や蓄熱材の重さを少なくすることができるとともに，使用温度範囲でほぼ一定温度で蓄放熱ができる長所を持っている．一方，短所としては融点からはずれた温度範囲では蓄熱効率が低くなるため潜熱蓄熱材によって運転条件の範囲が限定されることなどが挙げられる．温度範囲が限定されるため，既存にある潜熱蓄熱物質を混合することで新しい温度範囲で新たな潜熱蓄熱材を開発する研究が注目されている．その中には太陽熱，工場などから出る熱源を利用し，主に冷暖房および温水用，温室など民生用で利用する．潜熱蓄熱材の種類としては無機水和物，パラフィン，脂肪酸などのような有機化合物が材料として選択されている．以下に蓄熱材の種類と従来の研究について示す．なお，無機塩の水和物に関しては参考文献^[1-20]の内容を参考し以下に記す．

3.1 無機塩の水和物

潜熱蓄熱材としての無機塩の水和物質は一般的に融解潜熱と熱伝導が大きく、熱力学的の特性が蓄熱媒体として適切な物質である。しかし、過冷却や相分離現象がある短所がある。続いて無機塩の水和物質の中で幾つかの物質について説明する。

3.1.1. 硫酸ナトリウム十水和物[Na₂SO₄·10H₂O]

硫酸ナトリウム十水和物[Na₂SO₄·10H₂O]は安価であり、潜熱量が 242kJ/kg で潜熱量も比較的大きいため 1940 年代から蓄熱材として多く研究されてきた。純粋な成分の Na₂SO₄·10H₂O は過冷却現象が大きく、放熱および蓄熱過程で Na₂SO₄·7H₂O を形成するため、蓄熱機能を低下する短所がある。核化剤として硼砂を添加することで過冷却などは解決することができる。また、結晶化が始まった後容器に振動を与え、攪拌をするなどすると全ての融解した蓄熱材を結晶化することができ、全てが結晶として析出できる。このように不均一状態の溶けてある蓄熱材が蓄熱材の融点以下の温度となり、過冷却状態になると融解できなかった Na₂SO₄ は新しく生成された硫酸ナトリウム十水和物および水と共に 3 成分が準安定状態 (meta-stable condition) を形成する。潜熱量は硫酸ナトリウム十水和物の生成量によって、ほぼ直線的に増加するため蓄熱システムの性能を減少させる。増粘剤を使用し溶液をジェル状態にすることで、Na₂SO₄ の粒子が溶けてある蓄熱材の中で均一に平衡状態を得ることができるため、Na₂SO₄ の粒子の沈澱を防止できる。前述したように増粘剤が添加されていない硫酸ナトリウム十水和物は初期の潜熱量が 242kJ/kg だが、20～40 回の実験後には約 63.68kJ/kg 程度に減少する。しかし、9.33wt%の粘度を有した混合物は初期の潜熱量が純粋硫酸ナトリウム十水和物の 85%程度に低減するが、200 回の実験後でも 106kJ/kg を維持でき、その後はほぼ一定な値を持つ^[1-21]。また、ジェル状態を形成するため、硫酸ナトリウム十水和物に凹面凸の良い石(Attapulgate clay)を添加した結果や蓄熱機能の低下を大きく減らしている^[1-22]。

3.1.2. Na₂HPO₄·12H₂O

Na₂HPO₄·12H₂O を蓄熱材として使用する際の問題点は他の蓄熱材とほぼ等しく、過冷却現象と Na₂HPO₄·7H₂O の形成による相分離が発生することである。過冷却を解決する方法や核化剤はまだ発見されていない状態であり、ケイ酸ナトリウムを核化剤として使用したが効果がなかったと報告されている^[1-23]。

3.1.3. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は融点 29.7°C であり、この温度領域で有用に使用できる蓄熱材であり、その潜熱量は 192kJ/kg である。この材料は吸湿性がある物質であり、安価であるため手に入れやすく蓄熱材として盛んに研究されている。しかし、他の水和物と同様に過冷却現象があり、 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の形成で相分離が起きる問題がある。 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が溶けている蓄熱材を冷却すると 32°C で $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶を形成し、 22°C で他の水和物の結晶を形成し、 18°C で三番目の水和物の結晶がそれぞれ形成される。核化材を使用すると $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の過冷却を小さくすることができ、二番目と三番目の水和物の形成を防止できる。しかし、一番目の 32°C で生成された $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水和物の沈殿は防止できない。この物質は安定した物質であり、分解速度が低く $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ での転移速度が非常に低いため、理論的には 40°C から 18°C に溶けている蓄熱材を冷却するとき、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ だけが形成され、 235.87kJ/kg の熱量が放出されるが、二番目の $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が形成されると 214.64kJ/kg 程度になる。また、繰り返し蓄熱と放熱過程を続けると $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は全部融解されるが $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は部分的に融解する。したがって、融解過程には密度の大きさによって四つの相が存在することになる。つまり、上から希釈溶液、その下は $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の組成を持つ融解、一番下には $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の固相がそれぞれ位置している。その後冷却過程では $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の組成を持つ液体状態の蓄熱材から析出し、その後新たに形成した $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ がまた沈殿する。そのため蓄熱性能は蓄熱・放熱を繰り返すことにより約 13% ずつ減少してゆく。このような問題を解決するためには攪拌や、 32°C 以上で長時間加熱し $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の溶解速度を増加させる方法があり、小さいカプセルを用いて水と塩が容易に接触できるような方法があるが、根本的な解決策は $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の形成を防止することである。

3.1.4. $\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は化学的に安定しており、融点で相変化するため相分離現象がなく硫酸ナトリウム十水和物と他の水和物のように増粘剤は不必要である。しかし、過冷却現象があるため核化剤を使用する必要がある。一方、この試料は相変化による体積変化が少なく長時間熱エネルギーを貯蔵する場合にも熱損失を小さくできると報告されている。また $\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は相転移温度が 18.5°C であるため、夏には冷房用として、冬には暖房用として使える蓄熱材である。そして、 18.5°C の運転温度付近において蒸気圧は 500Pa ぐらいで低圧の容器を使用できるといった長点がある。しかし、この試料は他の蓄熱材に比べ研究されていない状況である。

3.2. パラフィンおよび有機物

パラフィンや有機物は扱いやすく，温度範囲が広く，過冷却や相分離現象がない物質である．しかし，蒸気圧が高く蓄熱容量は無機塩の水和物より小さい．

3.2.1. パラフィン系

パラフィンは C_nH_{2n+2} で表示される脂肪族飽和炭化水素を主成分とする物質で炭素数は 13～50 であり，溶融点は 6～80℃の分布を持つ．パラフィン系の蓄熱物質は炭素数によって溶融点を調節できる．パラフィンは安価であり，使用温度によって選択の幅が広く，過冷却現象や相分離現象がないことが長所である．また，58.5～63℃の広い温度範囲によって相変化をするパラフィンに，5%のオイルを添加し 130 回，繰返し実験を行った後には約 40℃付近の一定な温度で相変化すると報告されている^[1-24]．パラフィンは相変化による体積変化が 10%程度であるが，融解状態のパラフィンが固体になる場合，固体のパラフィンの間に空気が混入するため，空気がパラフィンの間にあることで熱伝導が妨害される．さらに，固体のパラフィンの熱伝導率(約 0.34W/(m·K))は低いため，蓄熱槽を設計する際には体積当たりの伝熱面積を大きくする必要がある．また，C15～C16 のパラフィンは灯油 (kerosene) の製造工程の副産物で得ることのできる一番安価な物質であると報告されている^[1-18]．

3.2.2. 有機物

脂肪酸と各種有機物は溶融熱が小さく，値段もパラフィン系の蓄熱材より高いうえ火災の危険性があるため優れた蓄熱媒体ではないが，融点を持っており，過冷却現象が持たないため繰返し蓄・放熱実験を行っても蓄熱性能がほぼ減少しない物質である．有機物は蓄熱材として研究が多く行われているが，長時間の実験における安定性に対する観察および報告はなされていない．有機物は水分や有機酸により分解され，このとき発生する揮発性物質により爆発する危険性があるため，十分な研究が必要であると報告されている^[1-18]．

3.3. 混合物

物質の相変化温度で蓄・放熱する潜熱蓄熱物質の問題の一つに，相変化温度が決まっているため，相変化温度が利用温度付近にある物質しか使えないことがある．つまり，様々な温度帯において熱源があってもその温度帯で使える蓄熱材がない場合はその熱源は無駄になる可能性がある．この問題を解決するためには様々な温度帯で使える蓄熱材が必要である．しかし，新しい蓄熱材を開発

するには一般に困難なため、近年ではすでに存在している蓄熱材（無機塩の水和物、パラフィン系蓄熱材、有機物）を種々の割合で混合することにより既存の蓄熱材より安定性が高く、新しい温度帯で使える新しい蓄熱材とすることが着目されている。

地域冷房システムにおける使用を想定し、テトラデカン[C₁₄H₃₀]とヘキサデカン[C₁₆H₃₄]を混合した 2 成分系混合物質を低温用潜熱蓄熱材とした場合、この混合物の凝固および融解点、体積膨張、融点や潜熱量を検討した結果、低温用潜熱蓄熱材として地域冷房システムに使用するのに問題ない有望な相変化物質であるが価格が高い短所があると報告されている^[1-22]。また、テトラデカンとヘキサデカンの試薬品と工業品をそれぞれ各割合で混合した 2 成分系混合物質を DSC により相変化温度および潜熱量などを測定し、潜熱蓄熱物質として利用できる可能性についても検討されている^[1-25]。また、テトラデカンとヘキサデカン、そしてペンタデカンとオクタデカンの 2 成分系混合物質の融解過程の特性について調査するため、直接接触式熱交換で実験をした結果と解析を比較した報告がある^[1-26]。さらにペンタデカンとオクタデカンの 2 成分系混合物質の凝固過程も調査がなされている^[1-27]。そして、パラフィンハイドロカーボンの 2 成分系混合物質の液体状態の熱伝導率を測定する研究も行われている^[1-28]。

新たなコージェネレーションとして都市排熱（60～100℃）を有効的に使用するため、硝酸マグネシウム 6 水和物[Mg(NO₃)₂・6H₂O]に塩化マグネシウム[MgCl₂・6H₂O]を添加することで相変化温度を調節する研究が行われている。その結果、硝酸マグネシウム 6 水和物に塩化マグネシウムを 5～10wt%添加することにより、その混合物質の相変化温度が 80℃で潜熱量 150kJ/kg を持ち、融解・凝固過程を 1000cycle 繰り返しても変化ないと報告されている^[1-29]。DSC により純粋脂肪酸であるパルミチン酸とステアリン酸とオレイン酸を各割合で混合し 2・3 成分系混合物質の融点や潜熱量を測定しその値を報告している^[1-30]。ラウリン酸とステアリン酸の共晶混合物は共晶点が 37℃で 182.7kJ/kg の潜熱量を持っており、混合物質パイプの周囲に充填し、その物質の融解凝固過程における熱伝達特性の調査も行っている^[1-31]。

温水用システムで適用するためエリスリトールにポリアルコール系の物質を混合することによって蓄・放熱の相変化温度を調節し、その結果できた新しい蓄熱物質 PCM (86) [エリスリトール (40%) + トリメチロールエタン (60%)] の混合物は 86.1℃, 97.8℃の二つの相変化温度で 246kJ/kg の潜熱量を持っている。そして、PCM (80) [PCM (86) (90%) + トリメチロールプロパン (10%)] の混合物は 80℃, 95℃の二つの相変化温度で 231kJ/kg の潜熱量を持っていることを測定し、この混合物の密度や比熱、そして、熱伝度率を測定した結果を示している^[1-32]。

上記のエリスリトールを用いた研究においてエリスリトールと塩化マグネシウム $[\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ を混合した2成分系の混合物質がある。この混合物はエリスリトール(80wt%)+塩化マグネシウム $[\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (20wt%)の割合で80℃の相変換温度、120kJ/kgの潜熱量を持つことがDSC測定で確認されている。しかし、凝固過程で過冷却現象がエリスリトールと同じ温度帯(約50℃)で起きることを確認されている。また、その混合物の相分離についても調査されている^[1-33]。以上の混合物以外にも様々な温度帯で使える潜熱蓄熱材の混合物質に関する研究が続けて行われると予想される。

100℃～200℃程度の中温排熱が利用できる潜熱蓄熱材の実験結果は前述したようにエリスリトール以外にほとんど公表されておらず、中温度域(100℃～200℃)で使える潜熱蓄熱材について研究が必要であると考えられる。

第4節 本研究の目的

本研究の目的は工場等からの排熱を潜熱蓄熱システムの熱源として使うことで未利用エネルギーを有効に利用することである。想定する条件を満足する蓄熱材の選定、そして選定した潜熱蓄熱材を高い効率で利用できるシステムについて検討を行っている。

工場から捨てられている中温度領域(100～250℃)での排熱を熱源として使うため、既存の蓄熱材同士を混合することで相変換温度を調節し、新しい温度帯で使える蓄熱材を検討した。各割合で混合した混合物の融点や潜熱量をDSC測定装置にて計測した。さらに融解凝固挙動については試験管に少量の試料を投入し融解凝固時の温度計測や可視化を行い、詳細に検討することにより混合物の物性値と基礎的融解凝固挙動について明らかにした。また、混合物質を用いた潜熱システムを実用化するため、より実機に近いシェルアンドチューブ式と直接接触式の熱交換器に試料を充填して蓄放熱実験を行った。この実験では、純物質と混合物それぞれの蓄熱材の蓄放熱量や経時変化および挙動現象について詳細な検討を行うことにより、混合物の実用上の問題点に対する解決方を解明することを目的とするものである。加えて、数値解析を行って実験の結果と比較し検討した。

第 5 節 本論文の構成

本論文は全部 7 章の構成となっており，第 1 章では本研究の背景と当該分野の既存の研究成果およびその技術について述べ，さらに本研究の目的について解説した．

第 2 章では，工場から出ている中温度領域（100~250℃）である廃熱を熱源として使える潜熱蓄熱材を選定し，さらに選定された潜熱蓄熱材を混合して融点を調節できる可能性に着目し，DSC 装置を用いてその物質の融点や融解潜熱量を測定を行って評価した．

第 3 章では，2 章で選定したエリスリトールとマンニトールの混合物を実際の蓄熱システムで用いる際には，融解凝固サイクルを繰り返すことによる潜熱吸収・放出挙動の変化の有無や過冷却の影響など様々な蓄放熱挙動について検討する必要があるため，基礎実験として試験管を用いた融解および凝固実験を行って評価した．

第 4 章では，DSC 測定および基礎実験から選定した混合物を管型熱交換器を設置した潜熱蓄熱槽に充填し，融解および凝固実験を行い，純物質であるマンニトールの融解および凝固挙動現象などを比較した．

第 5 章では，管型熱交換器を設置した潜熱蓄熱槽より熱交換の効率が高い可能性がある直接接触式の蓄熱槽に混合物を充填し，融解および凝固実験を行い，マンニトールの場合と比較するとともに管型熱交換器を設置した潜熱蓄熱槽での蓄熱材の融解凝固挙動現象で得た 4 章の結果と比較を行った．

第 6 章では，管型熱交換器を設置した潜熱蓄熱槽に対して単純な数値解析を行った．中央に熱媒体が流動する熱交換用銅管を置き，その周囲に円柱状に高温潜熱蓄熱材を配置するモデルを考え，解析を半径方向のみの 1 次元熱伝導解析として行い，蓄放熱での熱量および蓄熱材の経時変化の比較を行った．

そして最後に第 7 章では，各章において述べた結果を要約してまとめ，本論文の結論としている．

参考文献

- (1-1) Makio Iwabuchi, Tokuji Matsuo, Masayuki Fukagawa, Katsuhiko Narita, Tetsuya Maekawa : Study of High-Temperature Sensible Heat Storage System (1st Report, System Concept and Thermal Characteristics), 日本機械学会論文集(B 編), Vol.57, No.541, pp.366-371 (1991)
- (1-2) Makio Iwabuchi, Tokuji Matsuo, Masayuki Fukagawa, Katsuhiko Narita, Tetsuya Maekawa : Study of High-Temperature Sensible Heat Storage System (2nd Report, Experimental Results and Effectiveness of Storage), 日本機械学会論文集(B 編), Vol.57, No.541, pp.372-376 (1991)
- (1-3) Koji Fujita, Atsushi Iwamae, Takayuki Matsushita, Kyoji Ishizu, Hiroshi Nakagawa : A Study on Crawl Space Heating with Sensible Thermal Storage Materials, 日本建築学会環境系論文集, Vol.73, No.626, pp.471-478 (2008)
- (1-4) M.M. Sorour : Performance of a small sensible heat energy storage unit, Energy Convers. Mgmi, Vol.28, No.3, pp.211-217 (1988)
- (1-5) Jong Chan Choi, Sang Done Kim : Heat-transfer characteristics of a latent heat storage system using $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Energy, Vol. 17, No.12, pp.1153-1164 (1992)
- (1-6) Francis Agyenim, Philip Eames, Mervyn Smyth : A comparison of heat transfer enhancement in a medium temperature thermal energy storage heat exchanger using fins, Solar Energy, Vol.83, pp.1509-1520 (2009)
- (1-7) Francis Agyenim, Philip Eames, Mervyn Smyth : Heat transfer enhancement in medium temperature thermal energy storage system using a multitube heat transfer array, Renewable Energy, Vol.35, pp.198-207 (2010)
- (1-8) Hideo Inaba, Kenji Sato : Latent cold heat energy storage characteristics by means of direct-contact-freezing between oil droplets and cold water solution, Int. J. Heat Transfer, Vol.40, No.13, pp.3189-3200 (1997)
- (1-9) Hideo Inaba, Shinichi Morita : Cold heat-release characteristics of phase-change emulsion by air-emulsion direct-contact heat exchange method, Int. J. Heat Transfer, Vol.39, No.9, pp. 1797-1803 (1996)
- (1-10) T. Kiatsiriroat, J. Tiansuwan, T. Suparos, K. Na Thalang : Performance analysis of a direct-contact thermal energy storage-solidification, Renewable Energy, Vol.20, pp.195-206 (2000)
- (1-11) Francis Agyenim, Neil Hewitt, Philip Eames, Mervyn Smyth : A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat

- thermal energy storage systems (LHTES), Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.14, pp.615-628 (2010)
- (1-12) Yukitaka Kato, Rui Takahashi, Toshiya Sekiguchi, Junichi Ryu : Study on medium-temperature chemical heat storage using mixed hydroxides, International Journal of Refrigeration, Vol. 32, pp.661-666 (2009)
 - (1-13) J. Ryu, R. Takahashi, N. Hirao, Y. Kato : Effect of transition metal mixing on reactivities of magnesium oxide for chemical heat pump, Journal of Chemical Engineering Japan, Vol.40, pp.1281-1286 (2007)
 - (1-14) Tsunehiro YAMAZAKI : Fundamental Research on Iron(III) Chloride Methanol System as a Chemical Heat Storage Material, The Chemical Society of Japan, No.10, pp.1667-1671 (1989)
 - (1-15) Soo Kag Lee, Hitoki Matsuda, Masanobu Hasatani : Fundamental Studies of $\text{CaSO}_4 \cdot (1/2)\text{H}_2\text{O} / \text{CaSO}_4$, Thermochemical Reaction Cycle for Thermal Energy Storage by Means of Chemical Reaction, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.12, No.1, pp.75-82 (1986)
 - (1-16) Michito Kanamori, Hitoki Matsuda, Masanobu Hasatani : Heat Storing/Releasing Characteristics of the Chemical Heat Storing Unit of Electricity Using $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{CaO}$ Reaction, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.22, No.2, pp.257-263 (1996)
 - (1-17) Hironao Ogura, Shinji Fujimoto, Hirotugu Iwamoto, Hiroyuki Kage, Yoshizo Matsuno, Yasushi Kanamaru, Hidetoshi Nada, Shigeru Awaya : Basic Performance of $\text{CaO} / \text{H}_2\text{O} / \text{Ca}(\text{OH})_2$ Chemical Heat Pump Unit for Night-Electric Heat-Storage and Cold/Hot Heat-Recovering, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.24, No.6 (1998)
 - (1-18) Myung Seok Jeon : Encapsulation Phase Change Material for Solar Thermal Energy Utilization, Ministry of Commerce, Industry and Energy (1999)
 - (1-19) M. Telkes, J. Appl. Phys., 18, pp.1116-1127 (1947)
 - (1-20) MyungSuk Chun : Latent heat storage technology using the phase change material, The Korea Solar Energy Society, Vol.5, No.1, pp. 12-29 (2006)
 - (1-21) S. Marks : An Investigation of the Thermal Energy Storage Capacity of Glauber's Salt with respect to Thermal Cycling, Solar Energy, Vol.25, pp.255 (1980)
 - (1-22) Z. Stunic : Heat Storage by Phase Transition Equation of State, Solar Energy, Vol. 33, No.6 pp.593 (1984)
 - (1-23) D. Heine, A. Abhat : Investigation of Physical and Chemical Properties of Phase Change Materials for Space Heating/Cooling Applications, pp.500

- (1-24) He Bo, E. Mari Gustafsson, Fredrik Setterwall : Tetradecane and hexadecane binary mixtures as phase change materials (PCMs) for cool storage in district cooling systems, *Energy*, Vol.24, pp.1015-1028 (1999)
- (1-25) Eunsoo Choi, Young I. Cho, Harold G. Lorsch : Thermal Analysis of the mixture of laboratory and commercial grades hexadecane and tetradecane, *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, Vol.19, pp. 1-15 (1992)
- (1-26) Hiroyuki Kumano, Akio Saito, SeiJi Okawa, Kazunari Takeda, Atsuko Okuda : Study of direct contact melting with hydrocarbon mixtures as the PCM, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol.48, pp.3212-3220 (2005)
- (1-27) B.W. Webb, R. Viskanta : An experimental and analytical study of solidification of a binary mixture, *Proc. Int. Heat Transfer Conf.* 4, pp.1739-1744 (1986)
- (1-28) Y. Wada, Y. Nagasaka, A. Nagashima : Measurements and Correlation of the Thermal Conductivity of Liquid n-Paraffin Hydrocarbons and Their Binary and Ternary Mixtures, *International Journal of Thermophysics*, Vol.6, No. 3, pp.251-265 (1985)
- (1-29) K. Nagano, K. Ogawa, T. Mochida, K. Hayashi, H. Ogoshi : Thermal characteristics of magnesium nitrate hexahydrate and magnesium chloride hexahydrate mixture as a phase change material for effective utilization of urban waste heat, *Applied Thermal Engineering*, Vol.24, pp.221-232 (2004)
- (1-30) Fidel Oscar Codeno, Maria Manuela Prieto, Aranzazu Espina, Jose R. Garcia : Measurements of temperature and melting heat of some pure fatty acids and their binary and ternary mixtures by differential scanning calorimetry, *Thermochimica Acta*, Vol.369, pp.39-50 (2001)
- (1-31) Ahmet Sari, Kamil Kaygusuz : Thermal Performance of a Eutectic Mixture of Lauric and Stearic Acids as PCM Encapsulated in the Annulus of Two Concentric Pipes, *Solar Energy*, Vol.72, No.6, pp.493-504 (2002)
- (1-32) Hideto Hidaka, Masanori Yamazaki, Masayoshi Yabe, Hiroyuki Kakiuchi, Erwin P. Ona, Yoshihiro Kojima, Hitoki Matsuda : New PCMs Prepared from Erythritol-Polyalcohols Mixtures for Latent Heat Storage between 80 and 100°C, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol.37, No.9, pp.1155-1162 (2004)
- (1-33) Mitsuhiro Kubota, Erwin P. Ona, Fujio Watanabe, Hitoki Matsuda, Hideto Hidaka, Hiroyuki Kakiuchi : Studies on Phase Change Characteristics of Binary Mixtures of Erythritol and $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Journal of Chemical*

Engineering of Japan, Vol.40, No.1, pp.80-84 (2007)

第 2 章

潜熱蓄熱システムで利用する潜熱蓄熱材の選定と物性評価

第 1 節 緒 言

潜熱蓄熱システムに用いる潜熱蓄熱材の選定は極めて重要であり，現在さまざまな相変化物質が潜熱蓄熱材として研究・検討されている^[2-1~2-3]．しかしながら，使用可能な蓄熱材が回収エネルギー温度付近で相変化を伴う物質に限定されることや，蓄熱材の相変化に伴い体積変化が生じエネルギー貯蔵装置に負荷を生じる可能性があるといった問題を有している．

潜熱蓄熱材の選定においてはコストや化学的安定性などといった要素も同時に検討されている．現在，低温用蓄熱材としての氷は蓄熱密度が高く，低コスト，化学的安定性があるといった理由から盛んに用いられている．一方で，高温用蓄熱材については現在氷ほど優れた物質が見つかっておらず，さまざまな物質が研究されているが，蓄熱システムへの運用を想定した場合，物質の挙動については不明な点も多い．そのため高温用潜熱蓄熱システムの構築に向けて高温域で使用可能な蓄熱材の挙動について調べる必要がある．

本研究では，100℃～250℃の中温度域において工場から排出される廃熱を熱源として使うことを想定し，その中間温度域で使える潜熱蓄熱材が比較的少ないため，相変化温度が異なる 2 種類の潜熱蓄熱材を混合することで相変化温度を調整する方法に着目し，中間温度域で使える新しい潜熱蓄熱材を選定することを目的とした．

第2節 中温度域 100～250℃における潜熱蓄熱材の種類

2.1. 潜熱蓄熱材の条件

過去、相変化物質の潜熱を利用した蓄熱装置の研究が多く行われてきた。活用される大部分の相変化物質は単位体積、単位質量当たりの熱エネルギー貯蔵容量が大きいとため顕熱蓄熱装置より体積や重さを大きく縮小できる。また、相変化物質は相変化温度を中心にほぼ一定な温度で蓄放熱ができるといった長所がある。顕熱を用いた蓄熱システムでは蓄熱媒体と熱輸送の流体間の温度差が30℃程度ならないと十分な蓄熱ができないが、潜熱を利用した蓄熱システムでは相変化温度に対し数℃高い熱源で蓄熱ができる。熱エネルギーを貯蔵する蓄熱材料に対する研究は多く行われているが、このような相変化物質を効率的に実用化させるためには次のような条件^[2-4]が必要になる。

1) 単位体積/単位質量当たりの蓄熱容量が大きいこと。

一定量の熱エネルギーを貯蔵するとき、単位体積および単位質量当たりの潜熱量が大きくなると蓄熱材が少量ですむため、蓄熱装置の大きさも小さくなり全体的な価格が安価になる。特に貯蔵した熱エネルギーを他の場所に移動する際にはこのようなエネルギー貯蔵密度が最も重要になる。

2) 比熱が大きいこと。

蓄熱システムを効率的に使用するためには、蓄熱材の融点以下およびそれ以上の温度に掛けて運転させなければならない。したがって、顕熱による蓄熱量も無視できないため、全体的に蓄熱容量を大きくするためには蓄熱材の比熱が大きいければ大きいほど良い。

3) 蒸気圧が小さいこと。

運転温度の範囲で相変化物質の蒸気圧が高ければ蓄熱媒体を貯蔵する容器の拡大や高圧力に耐えられるように製作しなければならないので、コストが大きく増加する。

4) 熱伝導率が大きいこと。

熱伝導率は蓄熱および放熱過程の熱伝達速度と関連があり、全体システムの効率に直接的な影響を及ぼす。特に放熱過程において伝熱面に付着した凝固相は熱通過を大きく妨害するため蓄熱材の熱伝導率は大きいほど良い。

5) 結晶化速度が速く、過冷却度が小さいこと。

溶融状態の蓄熱材を冷却するとき、その蓄熱材の融点温度で固体状態になれず過冷却現象が発生する。大体の無機水和塩の相変化物質は過冷却現象を伴う。過冷却状態を解放し結晶化速度を早くするためには一般的に核化剤(nucleating agent)の使用や蓄熱容器の中に蓄熱材の結晶を作って入れることで

物理的な結晶化を促進できる。

6) 一定な温度で相変化が起きること。

溶融および結晶化が広い温度範囲にかけて発生すると、相変化物質の固体と液体の間に密度差により相分離が起き蓄熱材の組成が変わる可能性がある。また、一定な温度で蓄熱、放熱ができないためエネルギー活用面からみると非効率になる。相分離を防止する添加剤を使用する場合が一般的であるが、添加することで蓄熱材の熱的特性を大きく変化させる可能性がある。

7) 相変化による体積変化が少ないこと。

大部分の蓄熱材は相変化の際に体積が変化する。体積膨張率が大きいと蓄熱容器が壊れる可能性がある。

8) 有毒性や引火性がないこと。

蓄熱材は蓄熱システムから漏れる可能性があるため、人体に害がなく、火災を起こす危険性がない物質が望ましい。

9) 化学的に安定し腐食性がないこと。

低温の蓄熱材には問題にならないことが多い。高温の蓄熱材の場合には化学反応速度が速く容器の腐食も大きい。蓄熱材は一般的に手に入りやすく安価であり、容器の材質と反応し腐食を起こしたり、温度に伴う熱分解現象の発生がないものが望ましい。また、太陽熱を利用する場合、蓄熱装置は経済性が約 20 年程度の耐久性が必要であり、蓄熱材も繰り返し蓄熱と放熱過程を行っても他の物質に分解したり、その機能が低下しないものが望ましい。

10) 相変化温度が使用温度範囲と一致すること。

潜熱を利用するためには相変化温度が使用温度範囲と同程度である必要がある。蓄熱材の相変化温度と熱を回収する熱輸送流体の温度差は熱伝達に大きい影響を与える。例えば、一般的に太陽熱を利用し暖房するときには 45～60℃、冷房用は 5～15℃の範囲であり、吸収式冷凍機用熱源には 120～80℃以上が適当である^[2-5]。

11) 安価で安く手に入れやすい物質。

相変化物質の価格が安価の場合、経済性が良いが、価格が高くても優れる蓄熱・放熱性能により全体的な蓄熱システムの価格が低くなる場合もあるので必ず価格が絶対的なものではない。

しかし、上記の条件を全て完璧に満たす蓄熱材はなくそれぞれに長所短所を持つため現時点では、最高の蓄熱材と言えるものはない。熱エネルギーの使用目的により、様々の物質が蓄熱材としての適合性および経済性を検討されている。その中の一部は実用化されているものもあるが、このような条件を全てを満足する相変化物質の選定は非常に難しいため、現在も研究が行われている。

2.2. 蓄熱材の種類および特徴

現在、中間温度域（100℃～250℃）で利用されている蓄熱材を表 2-1 に整理してある^[2-6~2-8]。このうち 150℃付近に相変化温度を有する蓄熱材はポリブタジエンがあるが、潜熱量が比較的低い。そこで潜熱量が比較的高く、相変化温度域を 150℃付近に有する蓄熱材を開発することができれば、廃熱回収可能な温度域が広がるため有用であると考えられる。

本研究にて開発を行う新しい蓄熱材における相変化の想定温度は 150℃付近である。該当とする相変化温度域の物質を挙げると、無機化合物においては水酸化ナトリウム-硝酸ナトリウムなどの無機共晶塩、塩化マグネシウム 6 水和物などの無機水和塩、有機化合物においてはマンニトールなどの糖アルコール、ポリエチレンなどがある。ほとんどの物質は融解(1 次相転移)による融解熱を利用し蓄熱を行うが、物質によっては結晶構造の変化による転移現象(2 次相転移)を利用した転移熱により蓄熱を行うものもある。

表 2-1 において無機共晶塩として挙げた硝酸系や水酸化物系の溶融塩は顕熱を利用する熱媒体として広く用いられているが、これらの物質は化学的に不安定な場合が多く、各温度において化学的平衡を保持する必要がある。また、水酸化物系溶融塩は腐食による問題があり、装置に使用する材料の選択肢を狭める要因となっている。ただし、純鉄やステンレス鋼など Fe 合金では 600℃以上で激しい腐食が生じるが、通常の熱交換器に一般的に用いられる炭素鋼が十分使用可能であるとの報告^[2-9]があり、示した物質については蓄熱材として腐食性の問題はないようである。

無機水和塩については上記の共晶塩の場合と同様に腐食などの問題に加え、特に非調和融解に伴う相分離や著しい過冷却が問題となっている。この問題の解決法として他の塩類を添加することで調和融解組成化させる方法や増粘剤を添加して相分離を防止する方法^[2-10]、核発生剤の添加や種結晶保存などによる過冷却防止法^[2-11]などさまざまな研究が行われている。

有機化合物は上記の塩などに比べ過冷却や相分離などの問題は少ないが、比較的高価であり融解熱も低いものが多い。低温域で使用するパラフィン系についてはすでに混合による融点の制御が行われているが、高温域の有機物系における蓄熱材については未だ十分な研究が行われていない状況である。

そこで表 2-1 に挙げた相変化物質について、実際に蓄熱材として用いる際に求められる特性を踏まえ適用可能な候補を絞った上で、今回新しい蓄熱材として用いるに相応しい高温域の有機物系の相変化物質の選定を行った。

2.3. 潜熱蓄熱材の選定

本研究では未利用エネルギーとして工場からの廃熱を有効利用することが目

的である。工場から出る廃熱のうち中間温度域(100～250℃)を有効利用するためには、融点や潜熱が適切なものを選定する必要がある。一般的に潜熱蓄熱システムに用いる蓄熱材として相変化物質に求められる性質は先の 2.1 で記述した通りである。

本研究では、工場から捨てられている中間温度域における廃熱を熱源として想定し、相変化温度が 100℃～250℃付近となる物質であること、比較的高い潜熱量を有しているものを表 2-1 より選択し、融点および潜熱量の分布として表わしたものを図 2-1 に示す。図 2-1 に 100℃～250℃における代表的な潜熱蓄熱物質の融点 (T_M) と潜熱量 (L) の関係を水和塩 (Δ)、有機物 ($\circ$)、熔融塩 ($\square$)、多価アルコール ($\diamond$) に分けて示す^[2-6,2-12~2-13]。このうち劣化について考慮すると水和塩は加熱により水が分離する性質を持っており、100℃～250℃の温度域における使用には不適當であると考えられる。また、一般的に水和塩は有機物よりも潜熱量が大きいとされているが、図 2-1 から 100℃以上の水和塩の潜熱量は比較的小さいことが分かる。硫酸系や水酸化物系の塩については腐食性に関して問題はないが、化学的不安定であり常温で激しく潮解を起こす上に、硫酸系の物質は有害であるため取り扱いが難しい。これに対し、有機化合物系の蓄熱物質は比較的安価であるものが多いことに加え、エリスリトールやマンニトールは潜熱密度が比較的高く化学的に安定であり、さらに食品添加物として使われていることからわかるように人体に無害である。さらに化学的安定

表 2-1 主に使用する相変化物質^[2-6~2-8]

物質名	化学式	組成(mol%)	相変化温度 ℃	転移・融解熱 kJ/kg	相変化の種類
亜硝酸ナトリウム	NaNO ₂		282	216	融解
			166	32	二次転移
水酸化ナトリウム—硝酸ナトリウム	NaOH-NaNO ₃	81.5-18.5	259	279	融解
		59-41	273	273	融解
		28-72	248	222	融解
水酸化ナトリウム・硝酸ナトリウム	NaOH・NaNO ₃		271.5	251	融解
水酸化ナトリウム・亜硝酸ナトリウム	NaOH・NaNO ₂		266.5	294	融解
硝酸リチウム	LiNO ₃		253	363	融解
水酸化ナトリウム—亜硝酸ナトリウム	NaOH-NaNO ₂	73-27	239	285	融解
		20-80	234.5	237	融解
水酸化リチウム—水酸化ナトリウム	LiOH-NaOH	30-70	215	290	融解
			179	58	一次転移
ペンタエリトリール	C(CH ₂ OH) ₄		187	269	一次転移
水酸化ナトリウム—水酸化カリウム	NaOH-KOH	50-50	170	213	融解
マンニトール	CH ₂ OH(CHOH) ₄ CH ₂ OH		166.5	303.7	融解
トランスポリブタジエン	(CHCHCHCH) _n		145	144	融解
高密度ポリエチレン(HDPE)	(CH ₂ CH ₂) _n		135(最高融点)	200	融解
エリスリトール	CH ₂ OHCHOHCHOHCH ₂ OH		119	340	融解
塩化マグネシウム6水和物	MgCl ₂ ・6H ₂ O		117	168.6	融解
硫酸アルミニウム10水和物	Al ₂ (SO ₄) ₃ ・10H ₂ O		112	182	融解
硫酸アルミニウムアンモニウム6水和物	(NH ₄)Al(SO ₄) ₂ ・6H ₂ O		95	269	融解
硫酸アルミニウムカリウム12水和物	KAl(SO ₄) ₂ ・12H ₂ O		92.5	238	融解

性や腐食性に対しては、エリスリトールは実際に蓄熱材として用いられている事例があることから問題ないと考えられる。また、図 2-1 において示したペンタエリトリトールは 187℃において 2 次相転移を利用するため融解による状態変化が起こらず、転移後も固相であるため扱いは容易であるが、加熱すると徐々に昇華するという性質を持っており、化学的安定性に欠けるため蓄熱材としては不適當であると考えられる。

これらのことより、本研究では有機物系の蓄熱物質の中でも特に潜熱量が大きく、食品添加物として使われるように無害な物質である糖アルコール類のエリスリトールおよびマンニトールを蓄熱材として選定し、融点温度差が 50℃程度ある両物質を混合することで混合物の相変化温度が 150℃程度の中間温度にて潜熱量を持つ潜熱蓄熱物質とすることが可能か検討する。

本実験で用いたエリスリトールおよびマンニトールは多価アルコールの糖アルコール類であり、それぞれ $(\text{HOCH}_2 [\text{CH}(\text{OH})_2]_2 \text{CH}_2\text{OH})$ ；純度 97.0%以上の meso-Erythritol (Wako 製) と $(\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH})$ ；純度 99.0%以上の D-mannitol (Wako 製) である。公表されている値として、表 2-2 にエリスリトール 99%^[2-13]、エリスリトール主成分の蓄熱材^[2-14]、食品添加物 D-マンニトール (日研化成(株)製)^[2-15]の熱物性値を示す。

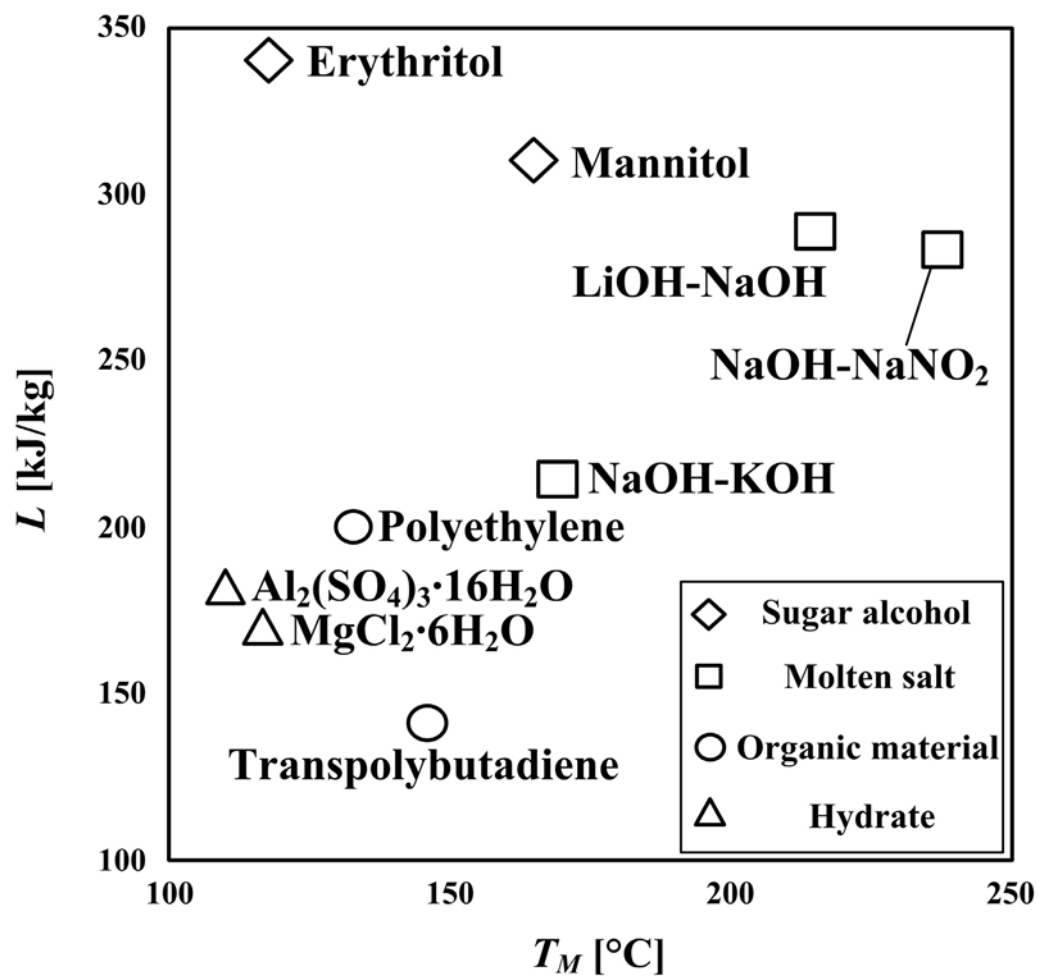


図 2-1 相変化物質の融点と潜熱量^[2-6,2-12~2-13]

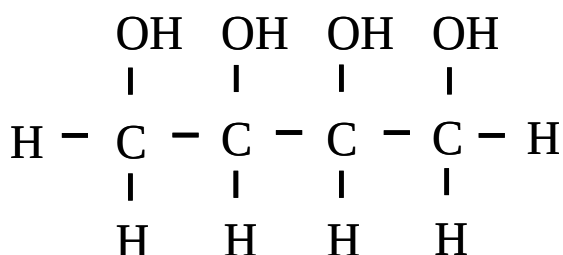
表 2-2 エリスリトールとマンニトールの物性値

Properties		Unit	Mannitol	Erythritol	
Melting point	T_m	°C	166.5 ^[2-15]	118.0 ^[2-14]	119.0 ^[2-13]
Latent heat	L	kJ/kg	303.7 ^[2-15]	320.0 ^[2-14]	340.0 ^[2-13]
Specific heat	c_{pl}	kJ/(kg·K)	2.85 ^[2-15] (at 180°C)	2.8 ^[2-14] (at 140°C)	
	c_{ps}		1.62 ^[2-15] (at 100°C)	1.39 ^[2-14] (at 20°C)	
Thermal conductivity	k_l	W/(m·K)	0.415 ^[2-15] (at 170°C)	0.338 ^[2-14] (at 140°C)	
	k_s		0.491 ^[2-15] (at 73°C)	0.676 ^[2-14] (at 20°C)	
Density	ρ_l	kg/m ³	1386 ^[2-15] (at 200°C)	1300 ^[2-14] (at 140°C)	
	ρ_s		1403 ^[2-15] (at 28°C)	1480 ^[2-14] (at 20°C)	
Kinematic viscosity	ν	m ² /s	2.84×10 ⁻⁵ ^[2-15] (at 187°C)	—	

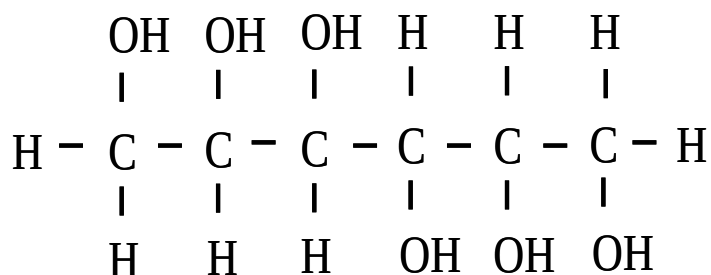
第3節 潜熱蓄熱材の構造

蓄熱材候補として選定した相変化物質エリスリトール(あるいはエリトリトールともいう．分子式 $C_4H_{10}O_4$)およびマンニトール(分子式 $C_6H_{14}O_6$)はいずれも多価アルコールの糖アルコール類に分類される有機化合物であり，いずれも自然界の食物内にも存在する物質で食品添加物としても用いられている．

本実験で用いるエリスリトール (meso-erythritol) およびマンニトール (D-mannitol) の両試薬の写真および化学構造式を図 2-2 に示す．いずれも常温で固体であり，写真から分かるようにエリスリトールは透明の粒状，マンニトールは白色の粉状の物体で流通している．表 2-2 より，エリスリトールの融点は $118^{\circ}\text{C} \sim 119^{\circ}\text{C}$ ，マンニトールの融点は 166.5°C であり，両物質の混合により両融点の区間内に混合物の融点が現れると推測される．また両物質の固体および液体における密度差が比較的少ないことについては，融解および凝固の繰り返し時において分離しにくく有効であると考えられる．しかし両物質の混合による挙動は実験例もなく，実験による分析と考察が必要である．



エリスリトール(erythritol)



マンニトール(mannitol)

図 2-2 化学構造および写真

第 4 節 選定した潜熱蓄熱材の融点および潜熱量の測定

4.1 測定装置

4.1.1. DSC 装置の原理

熱分析とは試料温度を定めたプログラムに従い変化させることで生じる試料の物理的性質を、温度の関数あるいは時間の関数として測定する技法の総称で、物質・材料の基本的な研究手段として活用されている。熱分析には多くの技法があり、装置の構造や測定対象物質の物理的性質により分類される。例えば測定対象物質における分類としては、熱的变化を測定する示差熱分析(DTA)、エンタルピを測定する示差走査熱量測定(DSC)、質量を測定する熱重量測定(TG)、力学特性における静的応力またはひずみを測定する熱機械測定(TMA)などが挙げられるが、そのうち本研究では融点および潜熱量の測定に一般的に用いられる示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry:DSC)を用いた。

DSC は試料と基準物質の温度を一定のプログラムで変化させながら、両物質の熱量を温度の関数で測定する装置である。DSC には入力補償 DSC と熱流束 DSC の 2 種類があり、入力補償 DSC は試料と基準物質に備えられたヒータの温度を等しく保つために必要な入力エネルギーの差を記録する方式である。それに対し熱流束 DSC は試料と基準物質の外側にある温度計の示す温度差を記録することにより、ヒータから温度測定部に流れる熱流束の差を検出する方式である。入力補償 DSC から得られる情報としては物質の融解など 1 次相転移およびガラス転移など 2 次相転移に代表される状態変化や、酸化や還元などの化学変化である。本実験ではこの入力補償 DSC を用いることにより融点および潜熱量の測定を行った。

4.1.2.測定装置

エリスリトール、マンニトール、およびこれらの混合物の融点および潜熱量の測定には示差走査熱量分析装置 (DSC ; Rigaku, ThermoPlus 2/DSC8270, 精度 ; 温度 $\pm 3\%$, 潜熱量 $\pm 5\%$) を用いた。用いる試料は 5.6mg になるよう電子天秤 (精度 $\pm 0.1\text{mg}$) で質量を測定した。DSC 測定は昇温速度 5K/min の条件で行った。装置試験部は図 2-3 に示すように試料および基準物質のホルダー部が熱抵抗体とヒートシンクを介してヒータと接するよう構成されている。このため試料と基準物質には加熱速度に応じて一定の熱量が熱伝導により供給されるが、その際試料へ流入する熱量はヒートシンクとホルダーとの温度差に比例する。ヒートシンクは試料と比較して熱容量が大きく、試料が相転移などの熱的变化を生じた場合でも温度の急激な変化を抑えることができるため、試料と基準物質の温度差は常に一定になるよう保たれる。よって試料と基準物質に供給され

る熱量の差はホルダーの温度差に比例することになり，この熱量差と温度差の関係を熱量既知の物質で校正することにより，試料の熱量測定が可能となる．

4.1.3. 測定方法

融点および潜熱量の測定方法をその原理とともに以下に示す．図 2-4 は DSC 測定によって得られた生データ(raw data)である．DSC と記入された関数を DSC 曲線といい，試料と基準物質における熱流差を経時変化によって表したもので，グラフでは第 1 縦軸の試料と基準物質の熱流差(熱流)，横軸の時間で表される．

熱流差の測定方法は，入力補償 DSC において試料と基準物質の熱流差は温度差に比例した関数である特性を生かし，試料と基準物質の温度差を直接測定することで試料と基準物質における熱流差を求めている．Temp. と記入された関数は試料温度の経時変化を表しており，第 2 縦軸の温度と横軸の時間で表記される．

DSC 曲線における熱流の値が 0(つまり試料と基準物質の熱流差が 0 のライン)を基線(ベースライン)という．試料に相変化が生じない場合 DSC 曲線はベースライン上を示すが，試料に状態変化あるいは化学変化が発生すると基線に変動が生じ，基線から上への変動が発熱反応，下への変動が吸熱反応を示している．発熱反応における物質の状態は再結晶などがあり，吸熱反応における物質の状態は融解などがある．物質の相変化において加えられた熱は融解に使われ(融解熱)その間物質の温度は理論上一定で，実際に相変化時における試料温度曲線を見るとほぼ一定値を示す場所があり，その点を基点に融解開始温度と終了温度を求めている．これにより融解熱を算出することが可能である．

DSC に開始温度と終了温度を入力したのち，昇温を開始する．次に DSC の

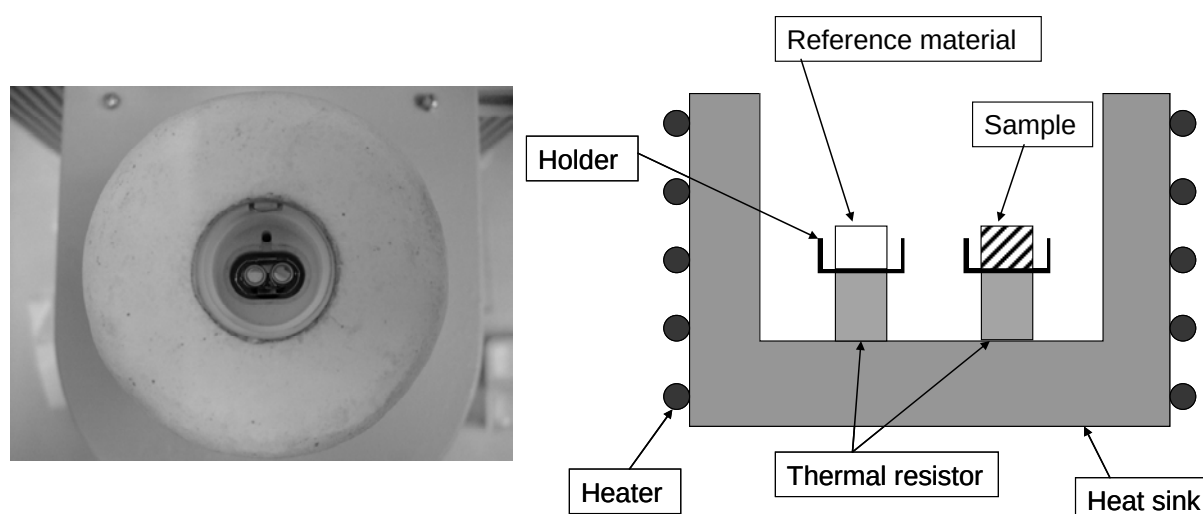


図 2-3 DSC 装置の概略図

[測定条件]

本研究の DSC における測定条件を以下に示す.

- ・ 基準物質 : α -アルミナ(Al_2O_3)
- ・ 昇温速度 : 5K/min
- ・ 測定温度範囲 : 常温 $\sim$ 200 $^{\circ}\text{C}$
- ・ 試料容器(サンプルパン) : アルミニウム(Al)

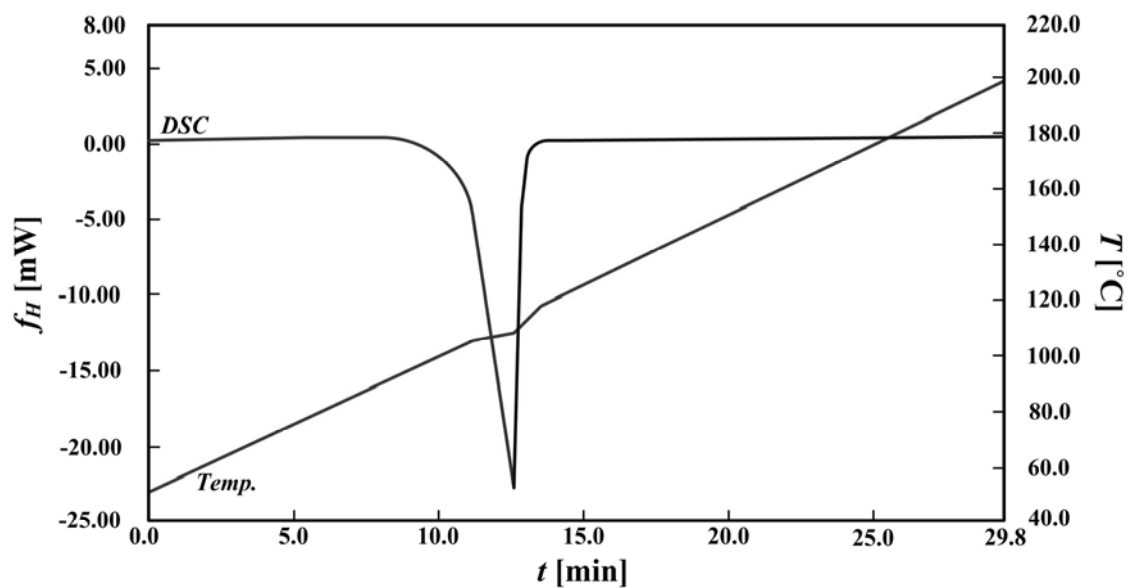


図 2-4 DSC 曲線生データ

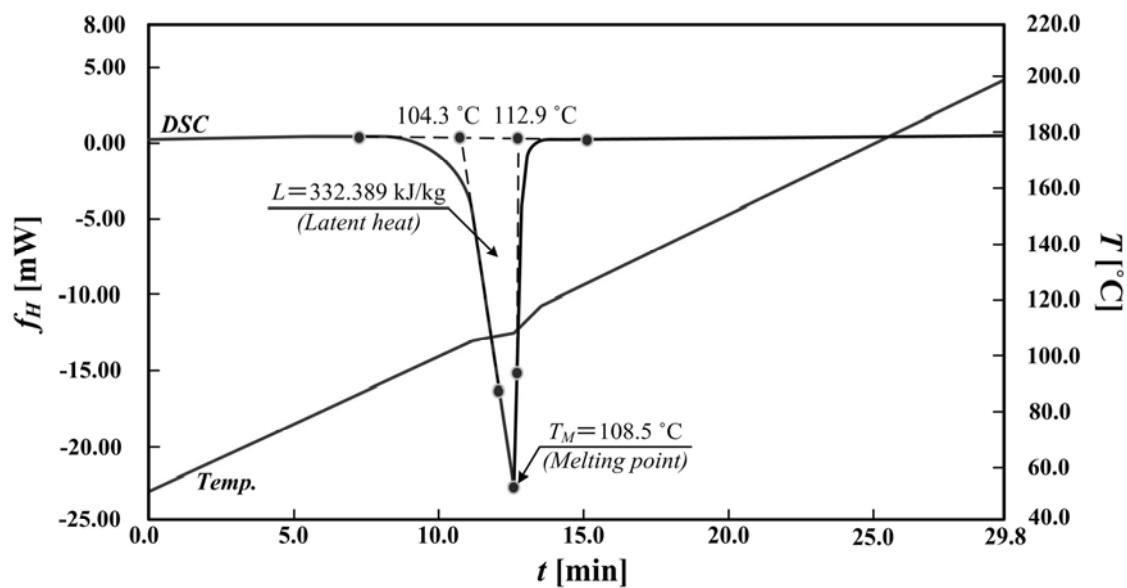


図 2-5 DSC 曲線解析結果

解析のプログラム(TP)によって DSC 曲線における融解ピーク温度を求める．図 2-4 における吸熱反応は融解を表しており，融解ピーク温度が融点である．また融解開始温度および融解終了温度も求めることができる．そして吸熱反応部分を積分することで潜熱量が求まる．解析により融点および潜熱量を求めた結果を図 2-5 に示す．潜熱量が負の値をとるのは DSC 曲線の解析において発熱反応を正とするためである．

4.1.4. 相転移温度および潜熱量の決め方

一般に固－液相変化で液相と固相が平衡を保つ温度が融点であり，本報告では，純物質とみなせるエリスリトールとマンニトールの融解時の潜熱吸収のピーク温度を融点とし，混合物の融解時の潜熱吸収ピークを示す複数の温度を融解ピーク温度として示す．そして，多くの高分子物質は結晶化した部分と非晶質の部分から構成されている．結晶高分子では，低分子結晶におけるほど融点が鮮鋭ではないが，融解によると考えられる温度域が存在し，融解挙動は微細構造に依存する．また，固体高分子の諸性質は，溶融状態からどのような速さで冷却固化させたか，あるいは固化後，どのような温度および時間で熱処理したかによって異なる．したがって，高分子の融解温度と結晶化温度の決定は重要であると知られている^[2-16]．

ASTM(American Society for Testing and Materials)の規格によると^[2-17]，図 2-6 に示す加熱の DSC 曲線において，次のような温度が記録により求められ，温度標準物質による補正を行うことで，融解温度を求めることができる^[2-18]．

- (a) 外挿開始温度 T_i : ピークの立ち上がり部分の最大傾斜の点で引いた接線とピーク前の外挿基線との交点の温度である．
- (b) 融解ピーク温度 T_M : 融解ピークの両側の最大傾斜の点で引いた接線の交点の温度である．

ピークと基線を結んだ面積を算出することで融解熱量を求めることができるが，ピーク時における基線の引き方については，これまで多くの提案がなされている．そのうち主なものを図 2-7 の参考文献の内容^[2-18]を参考し以下に記す．なお，実際にはピーク前後で基線は温度軸に対して傾きをもって記録されることが多いが，とくにピーク時の基線の引き方に注目するので，簡略化のためにピーク前後の基線を水平線で表わすことにする．

- (a) 最も単純な場合で，ピーク前後で基線のずれがあっても，ピークの立ち上がり点と終了点とを結び，ピークで囲まれた面積をとる．
- (b) ピーク前後の基線に食い違いがある場合で，基線の延長線とピーク頂点から温度軸に下した垂線とによって囲まれた 2 つの領域の面積をとる．

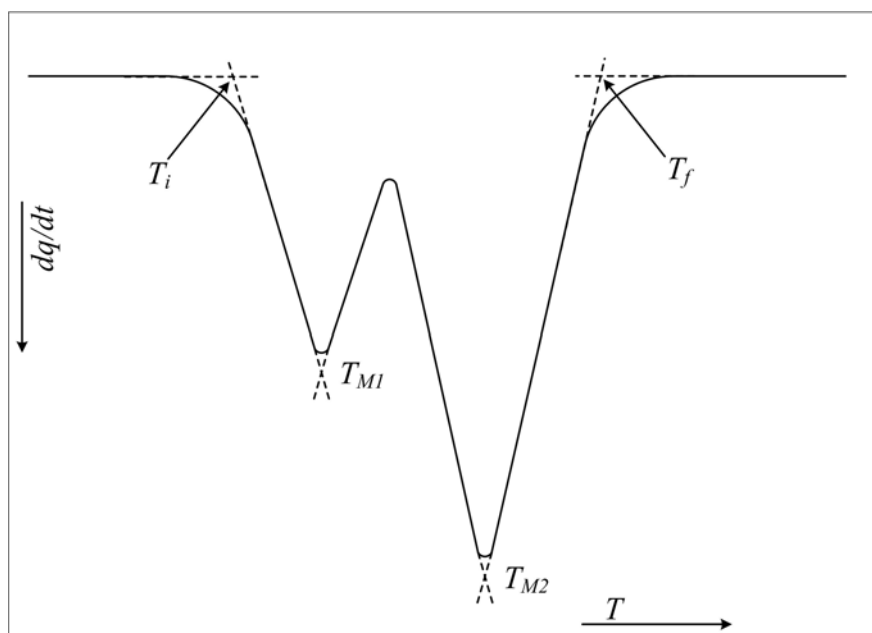


図 2-6 高分子物質の融解温度の求め方^[2-18]

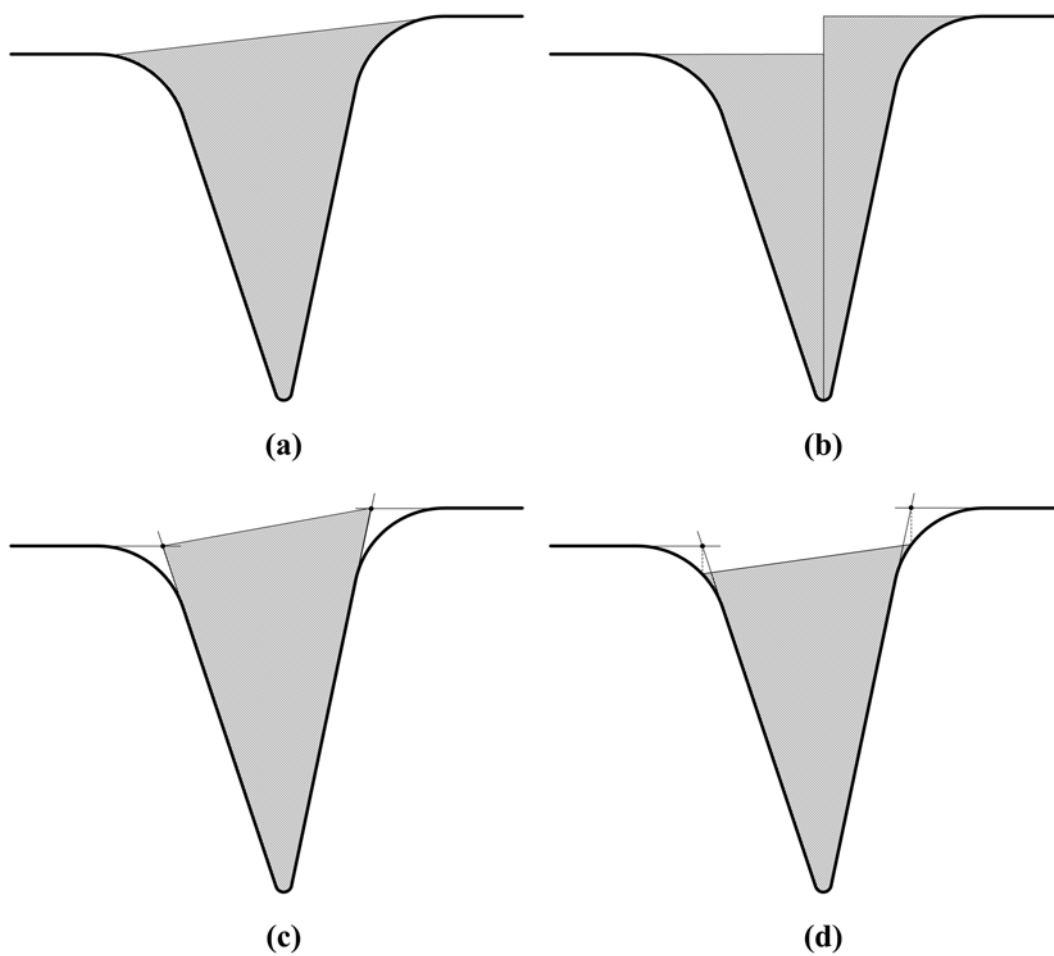


図 2-7 DSC 曲線のピークにおける基線の引き方の慣習例^[2-18]

- (c) ピークの両側の最大傾斜点で引いた接線と、基線の延長線との交点を結んで得られる領域の面積である。基線に食い違いがない場合でもこのような引き方ができるが、(a)よりも面積が小さくなり、理論的解析に基づいて妥当なものとは考えにくい。
- (d) (c)のようにして得られたピークの接線と基線の延長線との交点から、温度軸に垂線を下してピーク側に延ばし、ピークとの交点どうしを結んで得られる領域の面積を考えている。

これらのほかにもいろいろな試みがなされているが、本測定では、(a)の方法を採用している。

4.2 測定結果

4.2.1. エリスリトール

まず、純物質であるエリスリトールの DSC 測定結果を一例として示し、解析を試みる。図 2-8 に実際に測定したエリスリトールの測定結果を示す。グラフには DSC 曲線(試料と基準物質の熱流の差の経時変化)と温度の経時変化の二つのデータが表されている。DSC 曲線は 4.1 で述べたとおり、試料と基準物質の熱流の差はほぼ一定に保たれているが、一部著しく負のピークを示している部分がある。これは試料の融解現象により多量の熱量が消費されたためであり、この面積を求めることで試料の融解に必要な熱量がわかる。

次にこの結果の妥当性の検討を行う。同様の条件にて 6 回の測定を行い、DSC 測定結果および文献値との比較を表 2-3 と表 2-4 に、図 2-9 にそのグラフを示した。図からわかるように融点、融解潜熱量共に測定結果にばらつきがあるが、6 回分の DSC 測定結果値の標準偏差は 10%以内で安定し、参考文献のエリスリトール融点と潜熱量が測定値である融点と潜熱量の誤差が 1%以内で一致していることが確認できる。

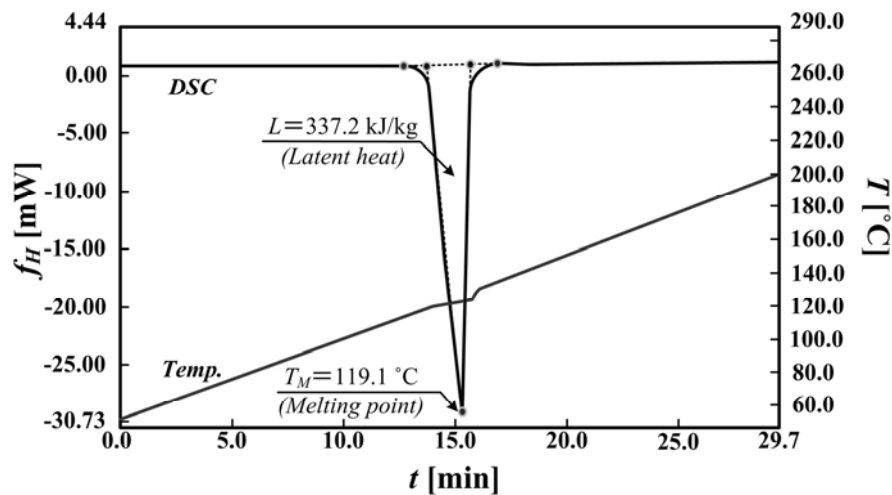


図 2-8 エリスリトールの DSC 結果

表 2-3 6 回分のエリスリトールの DSC 結果と平均値

	1st	2nd	3th	4th	5th	6th	Average
T_M [°C]	119.3	119.4	119.2	118.9	118.7	119.1	119.1
L [kJ/kg]	348.1	348.4	340	333.2	328.9	324.7	337.2

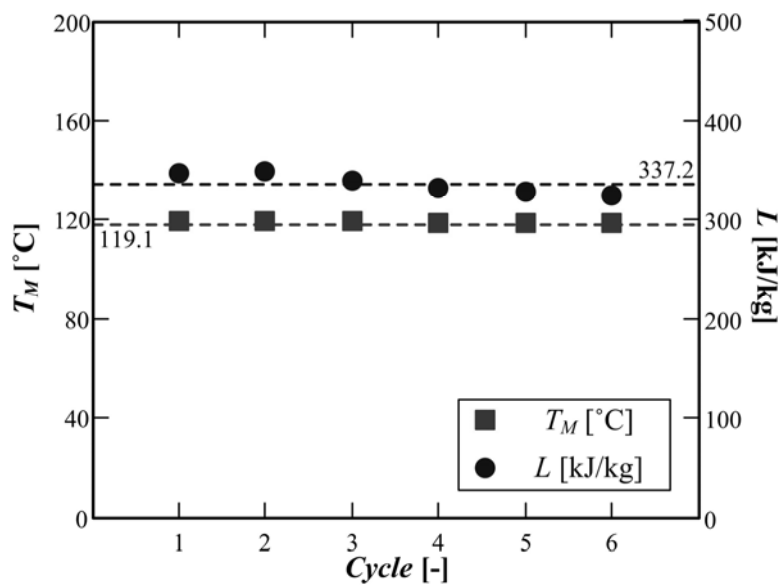


図 2-9 6 回分の DSC 結果

表 2-4 DSC 結果の標準偏差および文献値との誤差

	Average	Standard deviation	Reference ^[2-13]	error
T_M [°C]	119.1	0	119	0.084%
L [kJ/kg]	337.2	9.08	340.0	0.824%

4.2.2. マンニトール

図 2-10 にエリスリトールと同様の測定条件で温度範囲を常温～200℃にて測定したマンニトール純物質の DSC 測定結果および解析結果を示した。エリスリトールの場合と同様に融解現象のみを顕著に示したグラフであり、解析した結果は 6 回分の平均値であり、その融点と融解熱はそれぞれ 168.4℃、336.8kJ/kg であった。マンニトールの DSC 測定結果および文献値^[2-15]との比較を表 2-5、表 2-6 に、図 2-11 にそのグラフを示した。エリスリトールは DSC 測定を繰り返すことでわずかに融解熱が減少する傾向が見られたが、表 2-5 においてマンニトールは測定を繰り返しても減少する傾向は見られなかった。マンニトールの場合、エリスリトールに比べ液相と固相の密度差が小さく体積変化が少ないため、相変化時の容器から漏れがなく融解熱が安定していると考えられる。そして、文献値と実験値では 10%程度の誤差が現れているが、これは本測定で使用するマンニトールは純度 99.0%以上の純物質であるため、文献値より多い融解熱が測定されたと考えられる。

エリスリトールと同様にマンニトールも融解現象およびその前後の加熱による熱的な影響は極めて安定したものであり、蓄熱材での使用を念頭に置いた場合、熱に対して安定であることは有利であると考えられる。

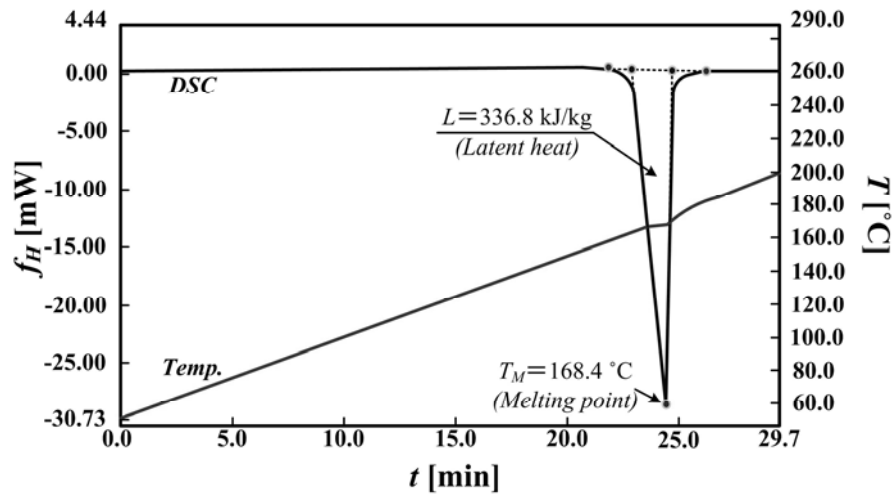


図 2-10 マンニトールの DSC 結果

表 2-5 6 回分のマンニトールの DSC 結果と平均値

	1st	2nd	3th	4th	5th	6th	Average
T_M [°C]	170.1	169.1	168.5	167.4	167.88	167.2	168.4
L [kJ/kg]	336.8	338.2	347.4	333.4	332.6	332.4	336.8

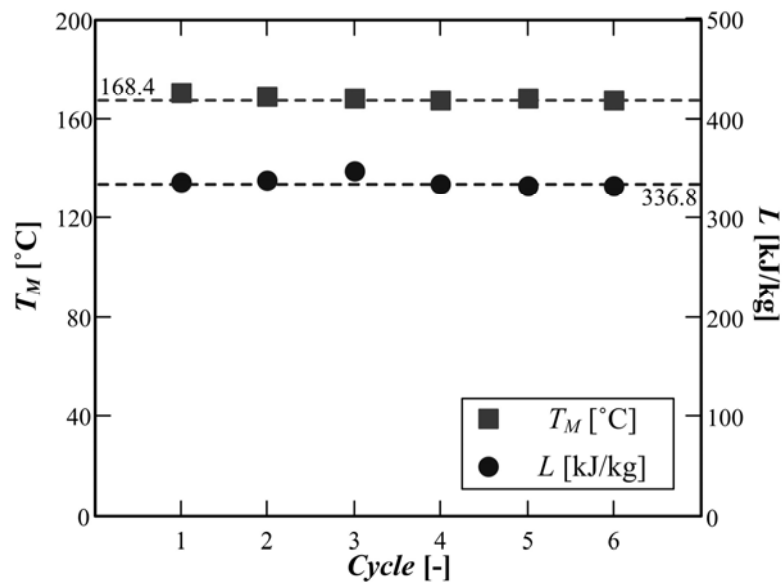


図 2-11 6 回分の DSC 結果

表 2-6 DSC 結果の標準偏差および文献値との誤差

	Average	Standard deviation	Reference ^[2-15]	error
T_M [°C]	168.4	1.014	166.5	1.141%
L [kJ/kg]	336.8	5.21	303.7	10.899%

4.2.3. 混合物

純物質であるエリスリトールとマンニトールの DSC 測定が正しく行われていることが確認できた。そこで、さらに本項では融点異なる 2 種類の糖アルコール系であるエリスリトールとマンニトールを混合することによって融解ピーク温度や融解熱を任意に調節できる可能性に着目し、純物質のエリスリトールとマンニトールを各割合で混合して DSC 測定を行った。

測定条件は以下の通りである。混合比は質量による比率とし、エリスリトールおよびマンニトールの合計重量が 5.6mg になるよう各々の質量を電子天秤で正確に測定し、エリスリトールとマンニトールの試料を砕き十分に混合し、サンプルパンに封入した。昇温速度は 5K/min で行い、その他の測定条件はエリスリトール純物質およびマンニトール純物質と同様である。試薬を封入した後、最初の測定における測定結果は平均から除外した。そして、DSC 測定結果のグラフは測定結果の一例を示し、各図中に記載した融解ピーク温度は 3 回の平均測定値を示している。

なお、本項における混合物の比率表示は簡略のためマンニトール含有量のみ示した。

1) マンニトール含有量 10mass%, 20mass%, 30mass%

マンニトール含有量 10mass%, 20mass%, 30mass%における DSC 測定結果を図 2-12, 2-13, 2-14 をそれぞれに示す。DSC 曲線における形状をエリスリトール純物質と比較してみると、融解ピーク温度から基線に回復する際の曲線形状は似た傾向を示しているが、マンニトール含有量が 10mass%から 30mass%まで 10mass%の含有量が増えることで融解ピーク温度はエリスリトール純物質の値と比べ、約 7℃、約 6℃、約 5℃程度低くなっており、約 102.9℃、約 103.7℃、約 114℃で一つの融解ピーク温度をそれぞれに持っている。しかし、エリスリトールの融点に近い温度域でしか融解ピーク温度が現れていないことが DSC 測定の結果から確認することができる。この理由としてエリスリトールの充填量に比べマンニトールは 10mass%から 30mass%のみ混合しているため、総充填量 (5.6mg) に対してマンニトール量は非常に少量であるためマンニトール含有量 10mass%では影響が現れてないと考えられる。一方、マンニトール含有量 30mass%における DSC 測定結果をみると DSC 曲線の形状は 114℃において融解ピーク温度を示した後、試料温度 120℃付近で熱流の値が-2.00mW において基線への回復がやや緩やかとなった後、基線に回復していることがわかる。これはマンニトールの影響であると考えられる。そしてエリスリトールとマンニトールの融点より低い約 114℃で融解ピーク温度が一つ現れており、融解熱

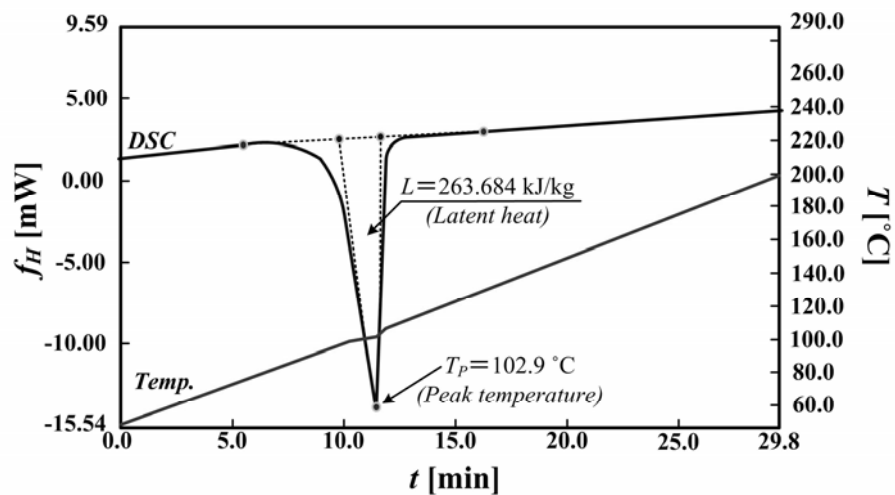


図 2-12 マンニトール含有量 10mass%の DSC 結果

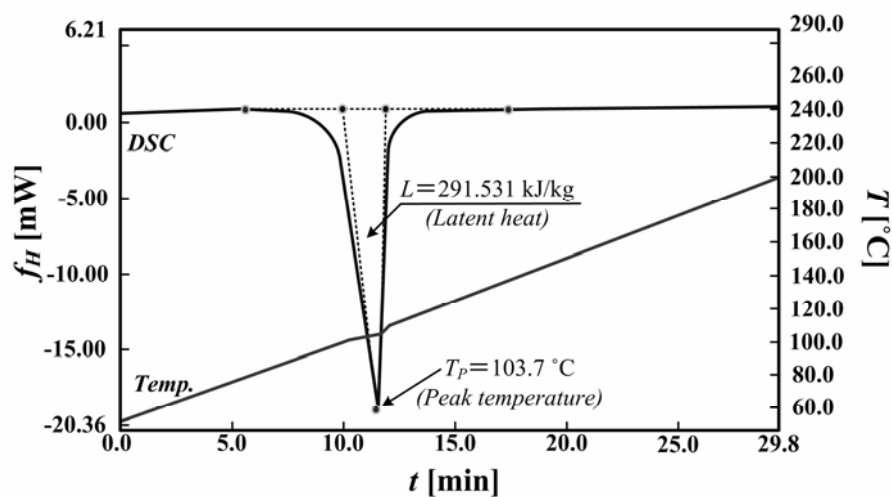


図 2-13 マンニトール含有量 20mass%の DSC 結果

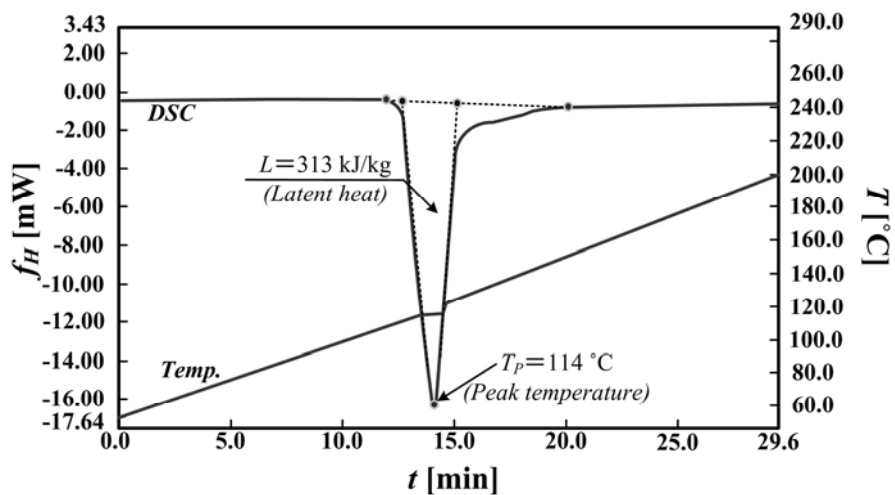


図 2-14 マンニトール含有量 30mass%の DSC 結果

300kJ/kg を超える高い融解熱を持っていることを確認した。

2) マンニトール含有量 40mass%

マンニトール含有量 40mass%における DSC 測定結果を図 2-15 に示す。DSC 曲線の形状はマンニトール含有量 30mass%における図 2-14 の DSC 曲線と似た形状であるが、融解ピークが 2 箇所現れているのが特徴的である。1 度目の融解ピーク温度および 2 度目の融解ピーク温度はそれぞれ 114.0℃および 135℃となり、高温側の融解ピーク温度はマンニトール含有量 30mass%と比較すると低温側ほどにはっきりとではないが、融解ピーク温度が現れていることが確認できる。これはマンニトール含有量が増加することによりマンニトール純物質の影響が大きくなったためと考えられる。また Temp. 曲線は低温側の融解ピーク終了前に温度がほぼ一定となり、融解ピーク終了後に温度が急激に上昇していることから、融解が完了したことを表している。一方で高温側融解ピークでは Temp. 曲線において温度一定の範囲が見られない。

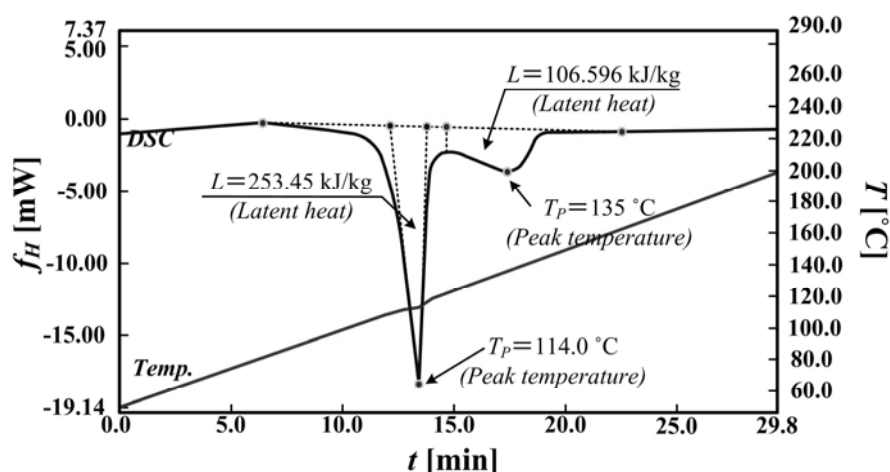


図 2-15 マンニトール含有量 40mass%の DSC 結果

3) マンニトール含有量 50mass%, 65mass%

マンニトール含有量 50mass%, 65mass%における DSC 測定結果を図 2-16, 2-17 をそれぞれに示す。まず 50mass%の DSC 曲線の形状に注目すると、融解ピーク温度が 3 箇所に見えていることが分かる。最初の融解ピーク温度は 103.8℃で、マンニトール含有量 20mass%における低温側の融解ピーク温度 103.7℃に非常に近い値を示した。また 2 度目の融解ピーク温度は 114.5℃とマンニトール含有量 40mass%と比較し 0.5℃低くなった。これまでの DSC 測定から混合物における低温側の融解ピーク温度は 2 箇所（約 103℃と 114℃）確認され、今回その 2

箇所の両方に融解ピーク温度が出現した形となった．また高温側の融解ピーク温度について考察すると，マンニトール含有量 40mass%では 138℃であったがそれと比較し今回は 0.7℃高くなった．混合比により高温側は融解ピーク温度の遷移が大きく，低温側は融解ピーク温度が 2 箇所現れることおよび融解ピーク温度の遷移は比較的少なく安定していることが分かった．なお，マンニトール含有量 65mass%の結果をマンニトール含有量 50mass%と比較すると融解ピーク温度が 3 箇所あらわれた点は同様であるが，第 1 融解ピーク温度は 103.0℃，第 2 融解ピーク温度は 113.4℃であり，マンニトール含有量 50mass%の値と比較するとほぼ同程度の温度になっていることがわかる．しかし，第 3 融解ピーク温度は 147.9℃であり，マンニトール含有量 50mass%時と比べ，11.9℃上昇したことが確認できた．これはマンニトールの含有量が増えたため融解ピーク温

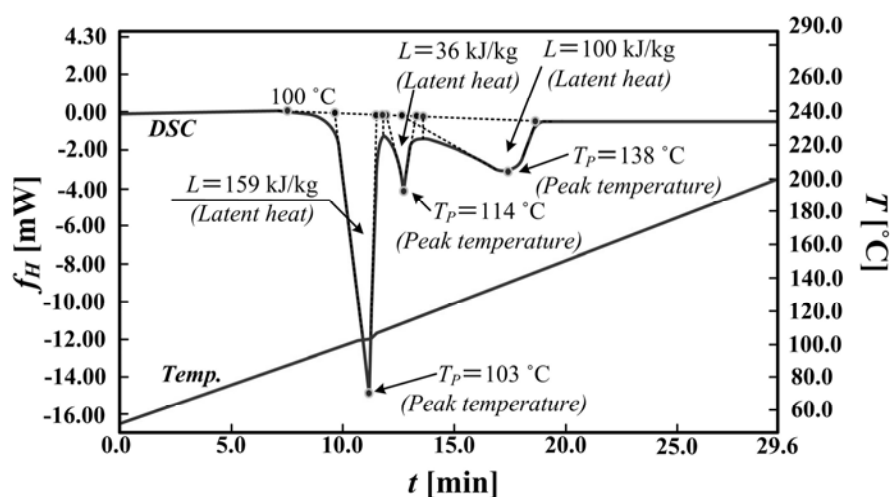


図 2-16 マンニトール含有量 50mass%の DSC 結果

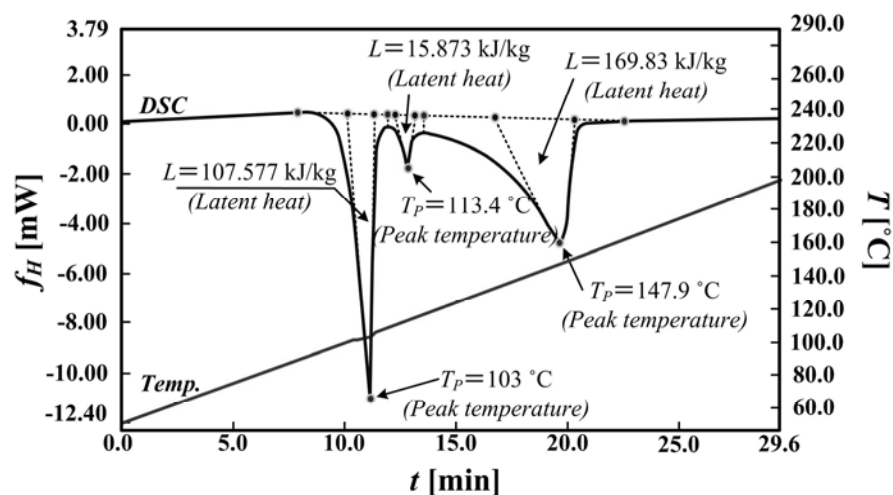


図 2-17 マンニトール含有量 65mass%の DSC 結果

度はマンニトールの影響を受け、高くなったと考えられる．なお、マンニトール含有量 50, 65mass% の DSC 測定結果で同じ現象で低温側に 2 つの融解ピーク温度が現れている．そして、総融解熱をみると大きくなっているが、融解熱が三つに分かれることで各温度における融解熱量が少なくなっていることが分かる．

4) マンニトール含有量 70mass%

マンニトール含有量 70mass% における DSC 測定結果を図 2-18 に示す．DSC 曲線の形状に注目すると、マンニトール含有量 50, 65mass% においては、マンニトール含有量が増加することで低温側の融解ピーク温度が 2 つが現れ、高温側の融解ピーク温度が 1 つ現れていることが確認できたが、マンニトール含有量 70mass% の DSC 測定結果をみると低温側と高温側それぞれ 1 つの融解ピーク温度が現れている．特に高温側の融解ピーク温度はマンニトール含有量が増えることでマンニトール影響を強く受け、マンニトール含有量 65mass% の融解ピーク温度より 3.1°C 上昇していることがわかる．なお、低温側のピーク温度は 103°C で 81kJ/kg の潜熱量を持ち、高温側では 151°C で一般的な蓄熱材として比較的高い 201kJ/kg の潜熱量を持っている．現在、約 150°C の温度帯では約 200kJ/kg の潜熱量を持つ潜熱蓄熱材はない状況である．

純物質であるエリスリトールとマンニトールより融解ピーク温度が約 15°C 低下し、融解していることが分かった．物質を混合した場合、物質の分子配列の間に他の物質が入ることで凝固する際に妨害され、また分子間の相互作用の力が緩くなるため混合物の融点低下が起こることが報告されている^[2-20]．本実験の混合物の融解ピーク温度低下もこの理由によると考えられる．

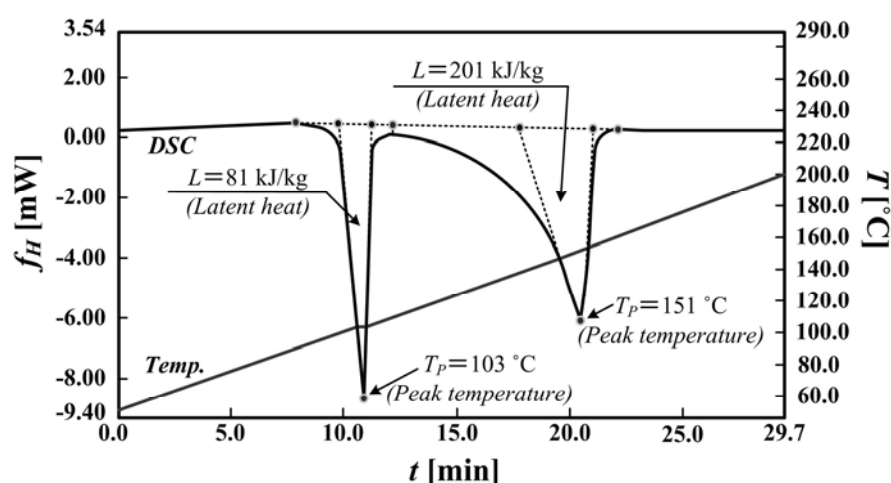


図 2-18 マンニトール含有量 70mass% の DSC 結果

5) マンニトール含有量 80mass%, 90mass%

マンニトール含有量 80mass%, 90mass%における DSC 測定結果を図 2-19, 2-20 をそれぞれに示す. まず, 80mass%の DSC 曲線におけるグラフ形状はマンニトール含有量 70mass%に酷似しているが, マンニトール含有量 70mass%と比較すると高温側の融解ピーク温度がさらに高くなっていることがわかる. これはマンニトール含有量 70mass%よりさらにマンニトールの割合が増えるため, よりマンニトールの影響を受けることになり融解ピーク温度が高くなったと考えられる. しかし, マンニトール含有量 90mass%における DSC 曲線は, これまでの含有量と異なり 1 度目の融解ピーク温度が終わり, 基線が安定したのち, 2 回目の融解ピーク温度が現れている. 融解ピーク温度が 2 箇所にはっきりと分かれているのが特徴であり, これはマンニトールの融解過程において, エリスリ

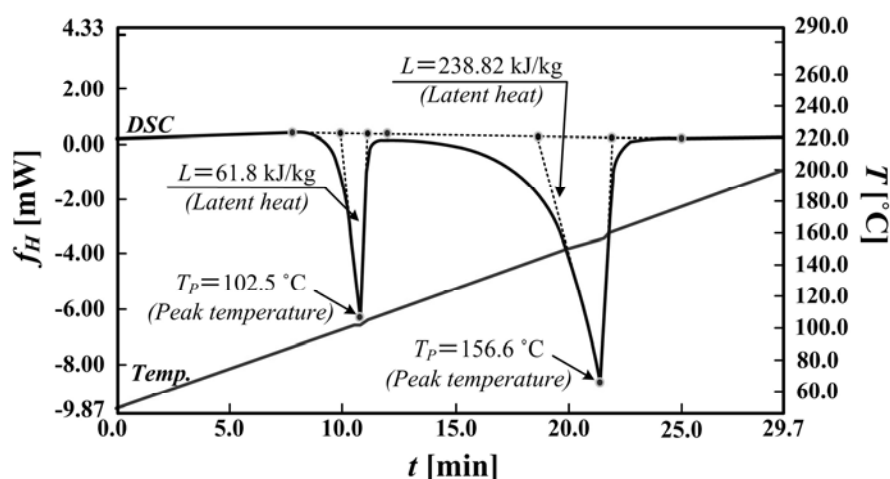


図 2-19 マンニトール含有量 80mass%の DSC 結果

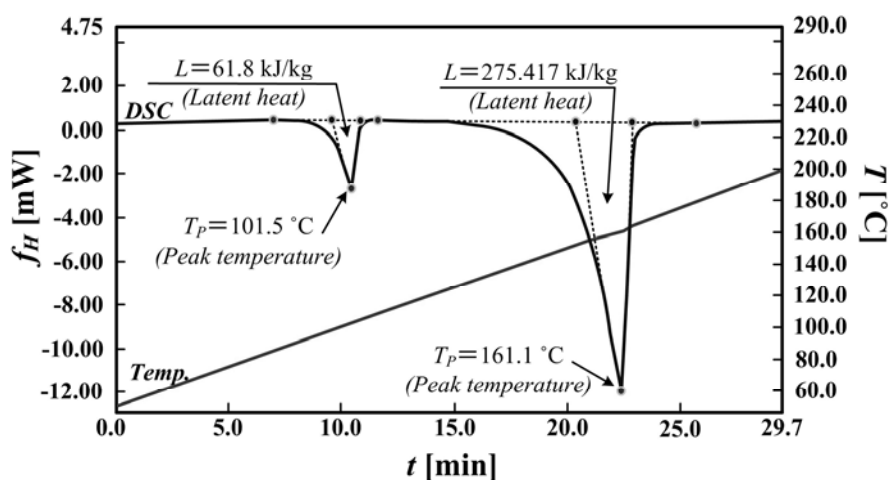


図 2-20 マンニトール含有量 90mass%の DSC 結果

トールとマンニトールがそれぞれ独立し融解しているようにも見える。しかし、高温側の融点ピーク温度はマンニトール純物質の融点 168℃と比較し 7℃低く、低温側の融解ピーク温度もエリスリトール純物質と比べ低くなっていることが分かった。

以上より、エリスリトールとマンニトールを混合することによって混合物の融解ピーク温度を調節できることが確認された。

4.2.4. 混合物の各割合による DSC 測定結果

各割合における融解ピーク温度および総潜熱量を図 2-21 に示した．第 1 縦軸が温度，第 2 縦軸が潜熱量，横軸がマンニトール含有量を表わしている．そして，エリスリトールとマンニトールの融点 (T_M)，混合物の各割合の融解ピーク温度 (T_p) と潜熱量 (L) の測定結果を示す．潜熱量は各融解ピーク温度における融解潜熱量の合計を示している．図 2-21 から分かるようにマンニトールの含有量が 10mass%～30mass%までの割合では，融解ピーク温度は 1 ヶ所現れ，50mass%～65mass%までの割合では，3 ヶ所が現れている．一方，マンニトール含有量 70mass%～90mass%までは 2 ヶ所のピーク温度となっている．融解ピーク温度に関してはマンニトール含有量 50mass%以降に観測され，その後マンニトール含有量の増加に比例して純物質であるマンニトールの融点に近づく傾向を示している．低温側の融解ピーク温度は常に観測されたが，マンニトール含有量によって大きく分けて 2 箇所に融解ピーク温度を有することがわかった．

図 2-18 に示したようにマンニトール含有量 70mass%時の融解ピーク温度が本研究で目指している温度域の約 150℃に最も近いとため，以下に本混合を中心に基礎的融解特性を検討する．なお，本研究で選択したマンニトール含有量 70mass%混合物（以下 70mass%混合物と称する）の融解時の安定性を確認するため，5K/min の昇温速度で測定を 6 回繰り返した測定結果を図 2-22 に示す．図 2-22 に示すように高温側と低温側の融解ピーク温度が安定していることが確認された．なお，エリスリトール(液体 0.34 /固体 0.68W/m·K)^[2-14]とマンニトール(液体 0.42 /固体 0.49W/m·K)^[2-15]は低温側でよく使われているパラフィン系の蓄熱材(液体 0.15 固体 0.34W/m·K)^[2-8]より高い熱伝導率を持っていることが報告されている．

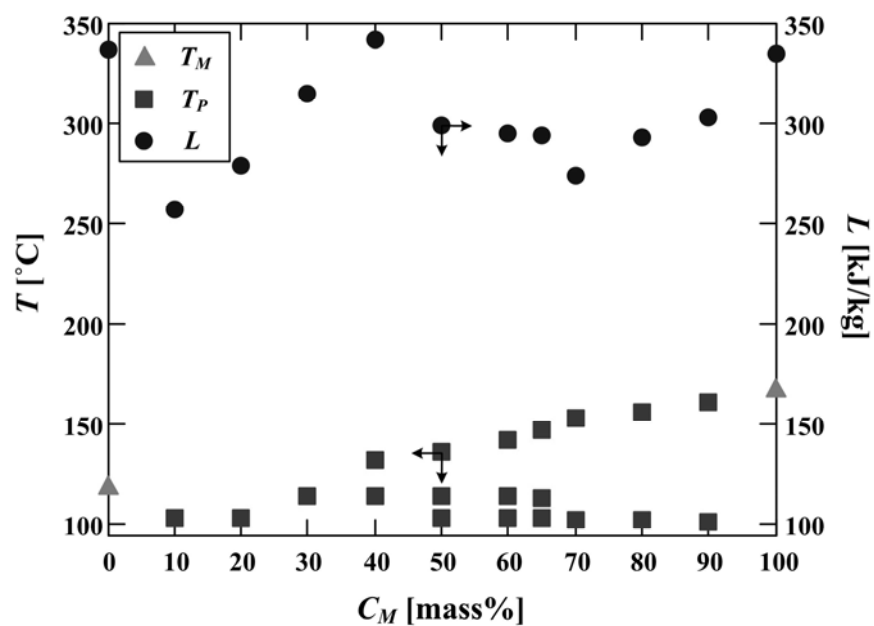


図 2-21 各割合による DSC 測定結果

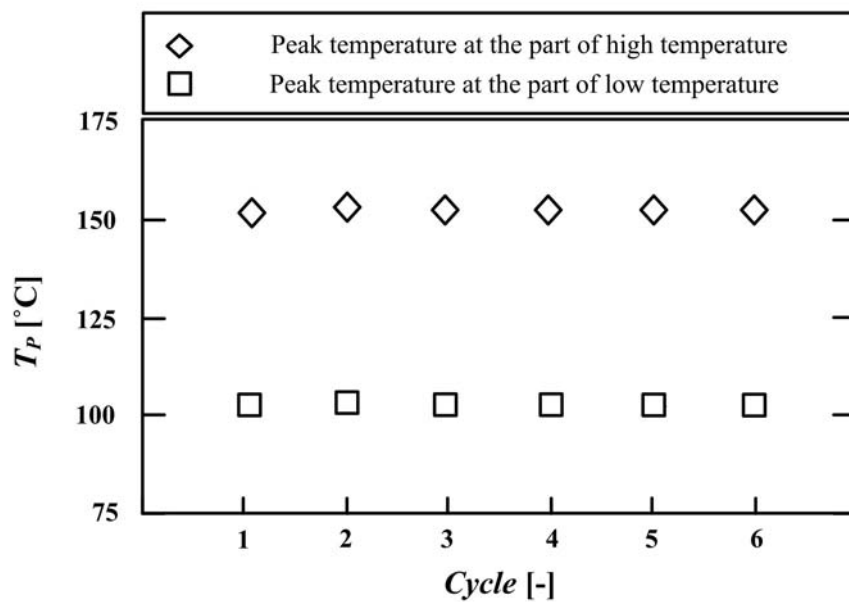


図 2-22 マンニトール含有量 70mass% の 6 回繰返した測定結果

4.2.5. 混合物質組成の検討

Erythritol-Mannitol の温度対組成の相図(Phase diagram)を作成するため、混合物質において固液平衡条件における固相の組成を明らかにする必要がある。

実験は各混合比の蓄熱材(meso-Erythritol ; 純度 97.0%以上,Wako 製), (D-mannitol ; 純度 99.0%以上 Wako 製)50g を 300ml のビーカー(内径 74mm, 厚さ 4mm ; pyrex 製)に投入し, オイルバス (T301 ; THOMAS KAGAKU, 充填量 ; 16L, 10℃~300℃ ; $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$) を用いて 180℃に温度安定させた後, 約 1.2K/min の冷却速度で凝固実験を行った。また, 温度測定はビーカー内に熱電対を設置すると核生成の要因となる可能性があるため, ビーカー外部の表面に K 型熱電対を 3 個取り付け, それらの平均値とした。なお, 本実験ではオイルバス内にビーカーを設置する際, 試料が入っているビーカーより大きいビーカーの中に設置することで断熱および防振を行っている。各混合比における 70mass%混合物と 30mass%混合物において凝固実験の温度経時および各混合物質の核が構成したときの写真を図 2-23 に示す。なお, 図 2-23 の写真での白い丸は析出した凝固核を示している。図 2-23 より, 温度経時変化における相変化区間の時間と, 凝固核を目視確認できた時間に差が生じている。これは熱電対の位置と凝固核が構成する位置が異なるためである。また, 図 2-23 の温度経時変化より, 70mass%混合物は, 約 40 分と 90 分の 2 か所で相変化が生じていることが分かるが, 凝固核は 1 (約 38 分) で示した点において凝固が始まったのが 1 の写真から分かる。そして赤い丸で示した 70mass%混合物の凝固核を取り出し, DSC 測定装置で融解ピーク温度を測定した結果を図 2-24 に示す。図 2-24 より, DSC 測定結果ではマンニトールの融点ではなく, 70mass%混合物の融解ピーク温度と高温側と低温側でよく一致する測定結果が確認できる。これは, 前述したように混合物はマンニトールの分子間にエリスリトールの分子が入った状態で構成されており, サンプルングした際には先にマンニトールが析出してもマンニトールの分子間にあるエリスリトールはまだ液相の状態で含有している可能性も考えられ, DSC 測定を行うときには常温で露出してしまったため, 液相であるエリスリトールも固相になり, 図 2-24 に示した DSC 測定結果になったことも考えられる。これは図 2-23 と図 2-25 に示した 30mass%混合物でも同様であることが確認できる。したがって, 適切なエリスリトールとマンニトールの混合物質の温度対組成の相図を作成するためにはさらに検討が必要と考えられる。

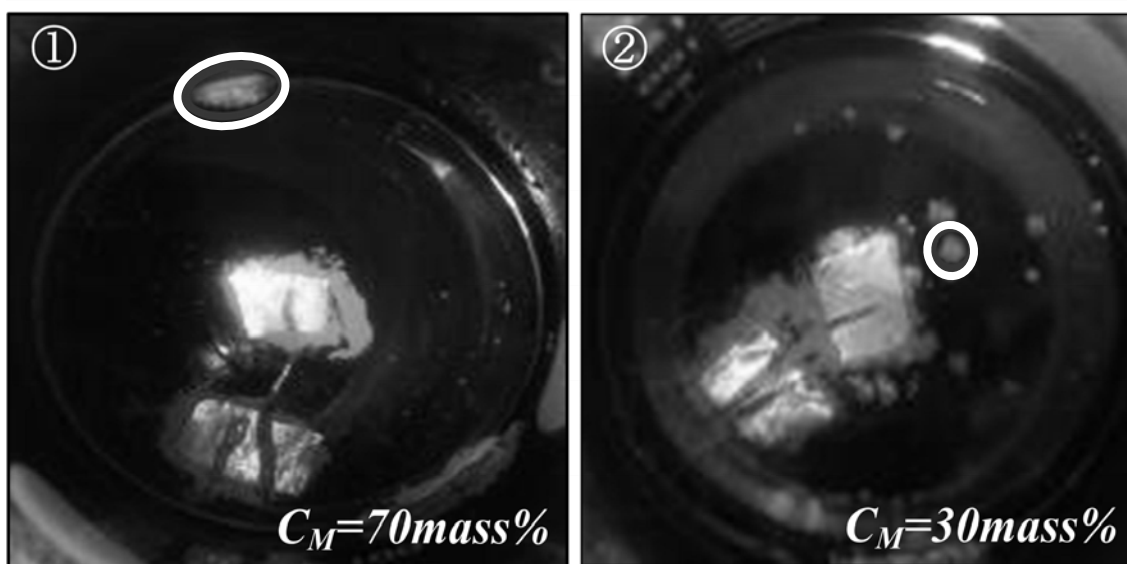
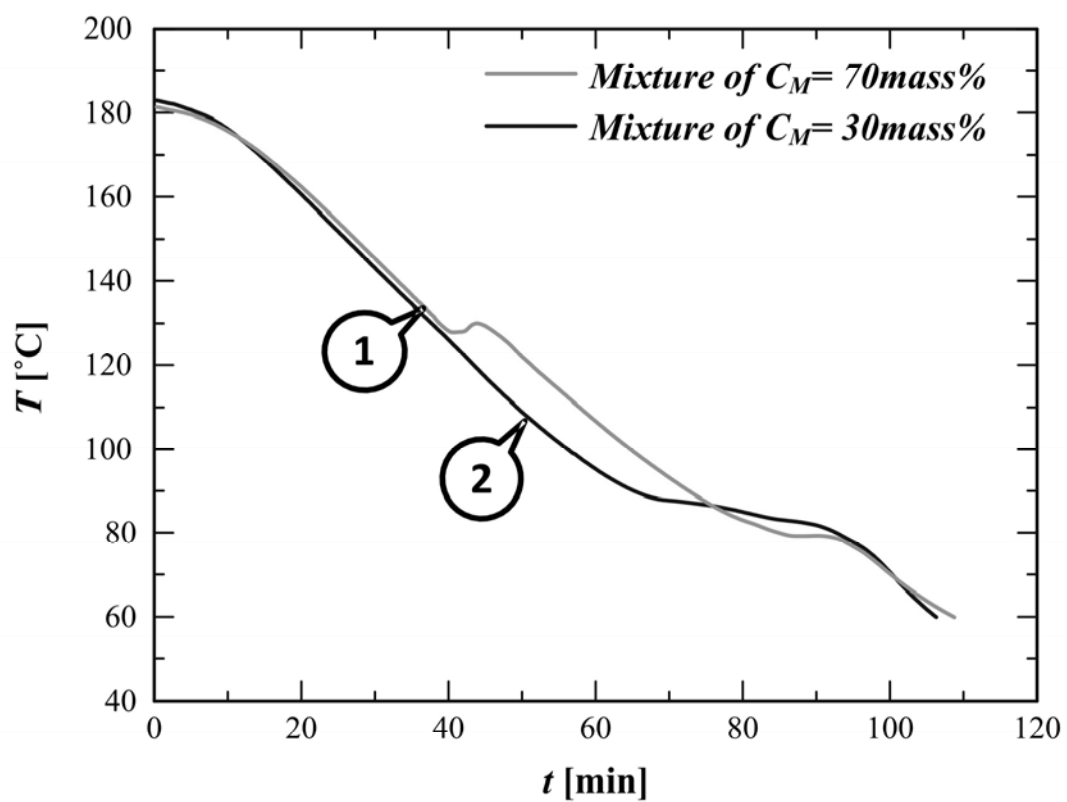


図 2-23 凝固過程の経時変化および混合物の核構成したときの写真

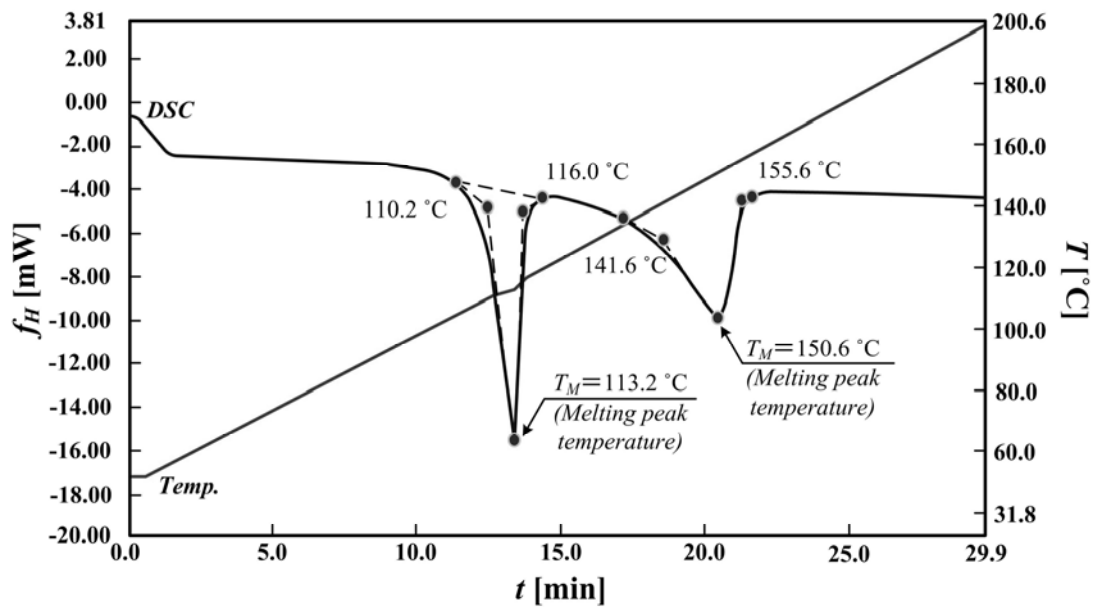


図 2-24 70mass%混合物質の凝固核のサンプリング DSC 測定結果

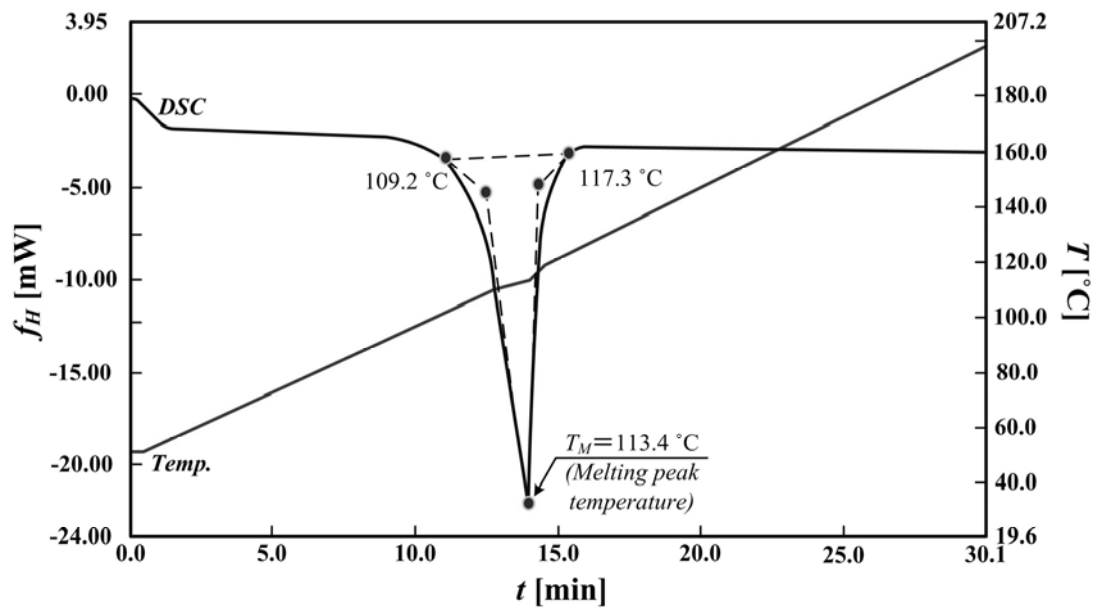


図 2-25 30mass%混合物質の凝固核のサンプリング DSC 測定結果

第 5 節 本章のまとめ

本章では、工場から捨てられている中温度領域（100～250℃）の熱源を有効に使うため、中間温度域で使用可能な潜熱蓄熱材を選定し、DSC 測定を行って以下の結論が得られた。

1. 中温度領域（100～250℃）で高いエネルギー密度を持つ多価アルコール系のエリスリトールとマンニトールが効果的であることを示した
2. DSC の測定結果において混合物のマンニトール含有量が 10～30mass%と 50～65mass%，および 40mass%，70～90mass%の時にそれぞれ 1 ヶ所，3 ヶ所，2 ヶ所の融解ピーク温度が現れることがわかり，特に 70mass%混合物は 150℃を融解ピーク温度とした温度帯で 200kJ/kg の潜熱量を持っていることを確認した。
3. 本研究で選択した 70mass%混合物の融解時の安定性を確認するため，5K/min の昇温速度で測定を 6 回繰り返した測定結果，高温側と低温側のピーク温度が安定していることが確認した。
4. エリスリトールとマンニトールを混合した場合，混合物の融解ピーク温度の降下現象を確認した。

参考文献

- (2-1) 堀部明彦, 劉植秀, 春木直人, 金田彰朗, 町田明登, 加藤雅士 : 2 種類の潜熱蓄熱物質による混合材料の融解特性, 熱物性, Vol.25, No.3, pp. 136-142 (2011).
- (2-2) Akihiko Horibe, JikSu Yu, Naoto Haruki, Toshiaki Kamei : Fundamental Study on The Melting and Solidification Characteristics of Two Latent Heat Storage Materials and Their Compounds, The Ninth Asian Thermophysical Properties Conference, ATPC109107, 2010.
- (2-3) 稲葉英男, 李中民, 堀部明彦, 尾崎公一 : 架橋ポリエチレン粒子充填潜熱蓄熱槽の放熱特性, 第 34 回目日本伝熱シンポジウム, 講演論文集, Vol.3, pp.707-708 (1997).
- (2-4) MyungSuk Chun : Latent heat storage technology using the phase change material, The Korea Solar Energy Society, Vol.5, No.1, pp. 12-29 (2006)
- (2-5) H.G., Lorsch : Thermal Energy Storage for Solar Heating, Journal of American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, November, 47 (1975).
- (2-6) 長谷川浩巳, 土屋陽子, 斎川路之 : 温熱用新蓄熱物質の開発-蓄熱技術の調査と蓄熱物質の目標物性値の検討, エネルギー技術研究所, pp.1-39 (2005).
- (2-7) Y. Takahashi, M. Kamimoto, Y. Abe, R. Sakamoto, K. Kanari, T. Ozawa : Investigation of latent thermal energy storage materials: V. thermoanalytical evaluation of binary eutectic mixtures and compounds of NaOH with NaNO_3 OR NaNO_2 , Thermochimica Acta, Vol.123, pp.233-245 (1988).
- (2-8) 新編熱物性ハンドブック「日本熱物性学会編」, 養賢堂.
- (2-9) Abe Yoshiyuki, Takahashi Yoshio, Sakamoto Ryuji, Kanari Katsuhiko, Tanaka Kotaro, Kamimoto Masayuki, Ozawa Takeo : Latent Thermal Storage Using Sodium Hydroxide Based Molten Salts, The society of chemical engineers, Japan, Vol.15, No.5, pp.977-984 (1989)
- (2-10) 土坂岑雄外他 : 低温度用潜熱形蓄熱の研究開発 1, Reports of the government Industrial Research Institute, Nagoya, Vol.36, No.4,5, pp.104-120 (1987-05)
- (2-11) 土坂岑雄外他 : 低温度用潜熱形蓄熱の研究開発 2, Reports of the government Industrial Research Institute, Nagoya, Vol.36, No.12, pp.302-317 (1987-12)

- (2-12) Japan Society of Thermophysical Properties Thermophysical Properties Handbook, pp.119-124 (1990).
- (2-13) 日高秀人, 山崎正典, 矢部昌義, 垣内博行, Erwin P. ONA, 小島義弘, 松田仁樹: スレイトールの給湯用潜熱蓄熱材としての基礎特性評価, 化学工学論文集, 30 巻 4 号, pp.552-555 (2004).
- (2-14) Mitsubishi chemical engineering, The document of heat storage division, (1999).
- (2-15) 星朗, 斎藤武雄: 太陽エネルギー利用潜熱貯蔵型スチームアキュムレータの研究 (第 1 報; 高融点潜熱蓄熱材の特性評価), 太陽エネルギー, Vol.27, No.5, pp.34.-40 (2001).
- (2-16) 齋藤安俊: 物質科学のための熱分析の基礎, 共立出版株式会社, pp.125 (1990)
- (2-17) ASTM, D3418-82
- (2-18) (財)高分子素材センター編: 高分子の熱分析手順とデータ解析, JIS 化の基礎資料, 高分子素材センター, (1986).
- (2-19) Hidaka H., Yamazaki M., Yabe M., Kakiuchi H., Ona E. P., Kojima Y, Matsuda H. : New PCMs Prepared from Erythritol-Polyalcohols Mixtures for Latent Heat Storage between 80 and 100°C, Thermochimica Acta, Vol.356, pp. 27-38 (2000).

主な記号

C_M	: Mannitol contents, mass%
f_H	: Heat flow, mW
L	: Latent heat, kJ/kg
t	: Time, min
T	: Temperature, °C
T_M	: Melting temperature, °C
T_P	: Melting peak temperature, °C

第 3 章

マンニトールとエリスリトール，および混合物の基礎的凝固・融解挙動の特性および物性評価

第 1 節 緒 言

蓄熱システムで使用する蓄熱材の選定は重要であり，蓄熱材の性能を調査する必要がある．なお，各温度帯で無機物，有機物などの多くの潜熱蓄熱材があるが，実際に潜熱蓄熱システムで使用する際には，蓄熱材の過冷却現象などの様々な問題を持っている．それらの問題は潜熱蓄熱システムで使用する前に基礎実験を行うことで事前に問題点を把握できる場合には時間や費用の消費を少なくすることができる．

前章にて蓄熱材として選定された中温度領域（100～250℃）で 300kJ/kg 程度の高い潜熱を持つ多価アルコールの糖アルコール類のエリスリトールとマンニトールおよびこれらの混合物の融解ピーク温度を DSC 測定結果から明らかにできたが，これだけでは融解，凝固過程における詳細な状況はわからず，蓄熱材として運用を検討するためにはより詳しい融解，凝固の現象を調べる必要がある．そこで本章では実際の融解，凝固の挙動の観察および内部温度を測定し，その経時変化を調べ DSC 測定から得られた結果との比較，検討を行う．さらに，凝固・融解時の自然対流の影響を次章以降で検討するためマンニトールと 70mass%混合物の液相時の体積膨張係数の測定を行った．

2.2 測定結果

2.2.1 マンニトール

図 3-2 にマンニトール(工業用：食品添加物 D-マンニトール；含量 96.0%以上)の各温度における密度の測定結果と各温度帯で平均密度との誤差を示す．実験温度帯は，マンニトールの融点が 168°C であることから， $170^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ (液体状態)とした．このグラフより，マンニトールは温度上昇に比例して密度が低下することが分かる．

このグラフから温度範囲 $170^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ (液体状態)におけるマンニトールの体積膨張率 β_{man} を算出すると，

$$\beta_{\text{man}} = 6.11 \times 10^{-4} \text{ [1/K]}$$

となる．なお，参考^[3-1]としてはエチレングリコール($100^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$)と水($0^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$)の体積膨張率はそれぞれ $7.69 \times 10^{-4} \text{ [1/K]}$ ，水($0^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$)： $3.94 \times 10^{-4} \text{ [1/K]}$ である．また，この温度範囲において第 2 章に示した参考文献^[3-2]のマンニトール密度は $1390 \text{ [kg/m}^3\text{]}$ (200°C)であり，同温度における測定結果と比べて 5.4%異なるが，マンニトールの密度について，他の文献値・温度帯で発表されているデータ^[3-3]を見ると， $1400 \text{ [kg/m}^3\text{]}$ (28°C)， $1520 \text{ [kg/m}^3\text{]}$ (20°C)と文献によるバラつきが大きい．

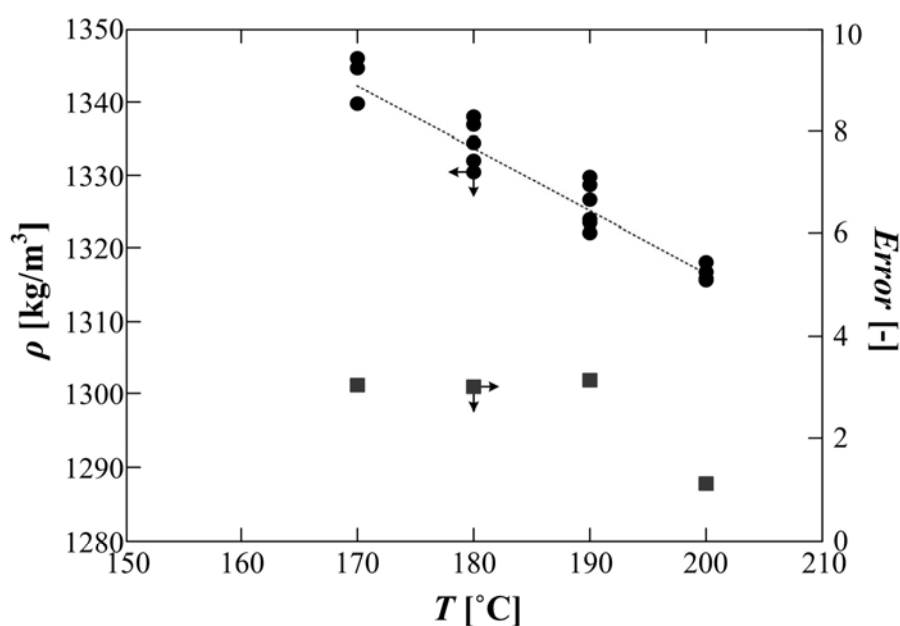


図 3-2 マンニトールの温度と密度の相関

2.2.2 70mass%混合物

図 3-3 に 70mass%混合物(工業用：食品添加物 D-マンニトール；含量 96.0%以上，工業用：エリスリトール；含量 98.0%以上)の各温度帯における密度の測定結果と各温度帯で平均密度との誤差を示す．実験温度帯は，70mass%混合物の融点が 151℃であることから，160℃～200℃（液体状態）とした．このグラフより，70mass%混合物もマンニトールと同様，温度上昇に比例して密度が低下することが分かる．

また，このグラフから，温度範囲 160℃～200℃（液体状態）における 70mass%混合物の体積膨張率 $\beta_{70\%}$ を算出すると，

$$\beta_{70\%} = 6.17 \times 10^{-4} [1/K]$$

となる．

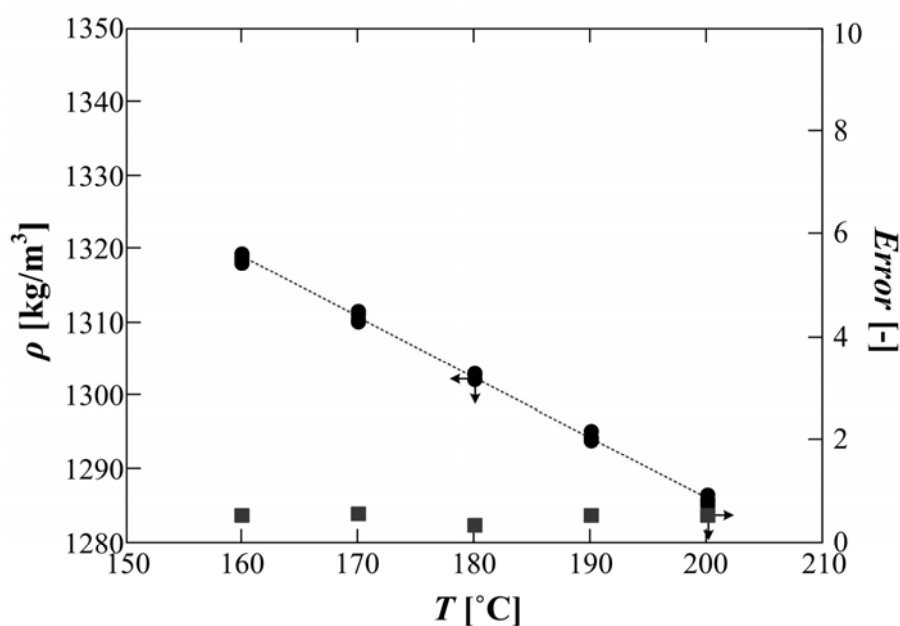


図 3-3 70mass%混合物の温度と密度の相関

第3節 融解・凝固挙動を観察するための実験装置および実験方法

3.1 実験装置

本章で使用した、融解・凝固挙動を観察するための実験装置の概略図を図 3-4 に示す。

実験装置は 300℃まで加熱できるオイルバス (T301; THOMAS KAGAKU, 充填量; 16L, 10℃~300℃; $\pm 0.05^\circ\text{C}$), 試験管 ($\phi 25\text{mm} \times 200\text{mm}$; Pyrex 製), オイルバス内の温度を均一にするための攪拌器, 電気ヒータ, 冷却するための銅管の循環系によって構成されており, 外部には熱媒体が入った恒温槽 (TBF320DA; ADVANTEC, 充填量; 10L, $-20^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$; $\pm 0.1^\circ\text{C}$, 420W) を設置した. 昇温時は電気ヒータを用いオイルを加熱し, 冷却時はオイルバス内に設置した銅管を通じて恒温槽から銅管内に熱媒体を流しオイルと熱交換を行う. オイルバスに充填した熱媒体にはシリコンオイル (TSF458; Momentive 製) を用い, 実験中は攪拌器を使用しオイルバス内の温度を一定とした. 試料温度およびオイル温度の測定は試験管内部, 試験管外壁およびオイルバス内部に設置した熱電対($\phi 0.1\text{mm}$, K 型)により行った. シリコンオイルの物性値を表 1 に示す.

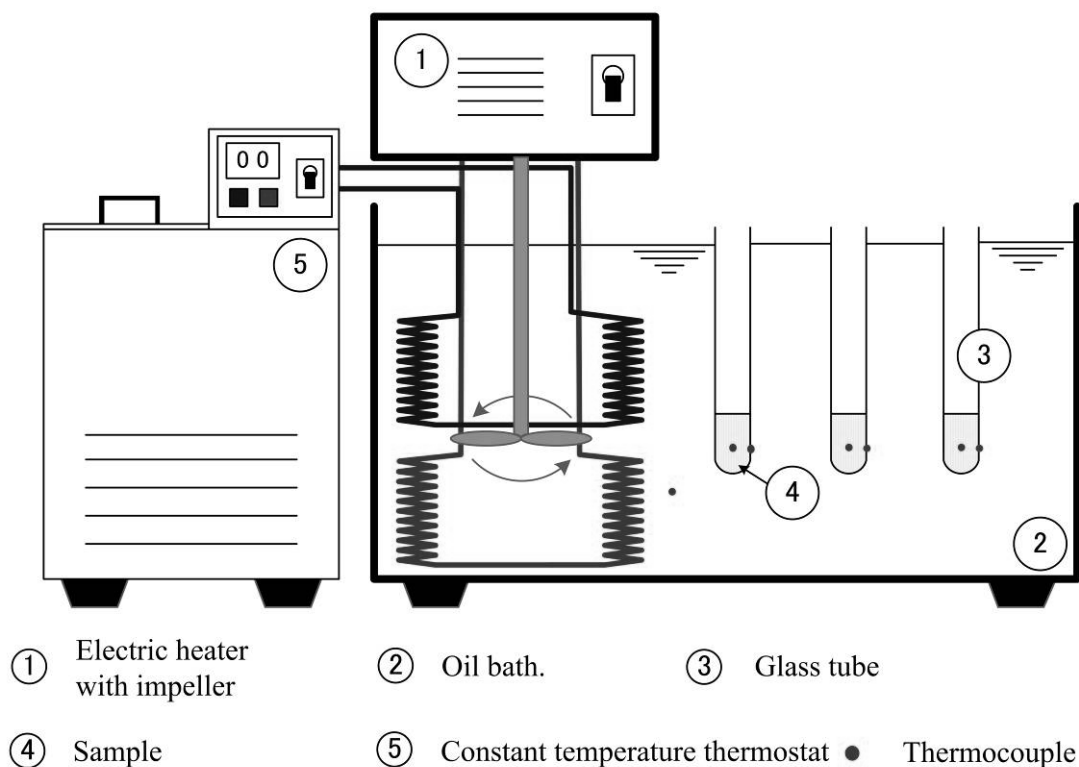


図 3-4 実験装置の概略図

表 3-1 シリコンオイルの物性値^[3-4]

シリコンオイル物性値		
外観		淡黄色透明
比重(25℃)		0.963
粘度(25℃)	mm ² /sec	100
体膨張係数(25～150℃) 1/K		9.8×10 ⁻⁴
引火点	℃	325
熱伝導率	W/(m·K)	0.16
比熱(40℃)	kJ/(kg·K)	1.55
比熱(100℃)	kJ/(kg·K)	1.63
比熱(200℃)	kJ/(kg·K)	1.76

3.2 実験方法

今回の実験で使用するエリスリトールおよびマンニトールの試薬はいずれも第2章の融点と融解ピーク温度および潜熱量の測定で使用したのと同じ試薬でそれぞれ($\text{HOCH}_2[\text{CH}(\text{OH})_2]_2\text{CH}_2\text{OH}$);純度 97.0%以上の meso-Erythritol (Wako 製) と ($\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$); 純度 99.0%以上の D-mannitol (Wako 製) を使用したので、物性値等は省略する. 試料重量はすべて 50mg とし、電子天秤(精度±0.1mg)を用いて計測した. 混合物の場合は試験管に投入する前によく混ぜ合わせたものを使用した.

①融解過程

融解過程はオイルバス温度を電気ヒータおよび攪拌器を用い 100℃に安定させた後、試料の入った試験管をオイルバス内に設置し、試料温度を 100℃に安定させた. その後オイル温度を 100℃から 180℃まで上昇させ、試料を融解させた. 融解挙動の観察はデジタルカメラによる写真撮影で行い、試料温度およびオイル温度の測定は熱電対を用い、試料の温度測定は試験管内部に設置した熱電対で行った. 実験条件は昇温速度 3K/min で、試料温度が 180℃となった時点で実験終了とした.

②凝固過程

凝固過程は電気ヒータと攪拌器を用いオイルバスおよび試験管内の試料温度を 180℃に安定させた後、電気ヒータの電源を落とすと同時に恒温槽からオイルバス内に設置した銅管にブラインを流しオイルと熱交換することで冷却を行った. 凝固挙動の観察もデジタルカメラによる写真撮影で行った. なお、凝固

過程における試料温度の測定には試験管外壁に取り付けた熱電対を用いた．これは試験管内に熱電対を設置すると核生成の要因となるためである．実験条件は冷却速度 0.6K/min で，試料の凝固が完全に完了した時点（約 60°C ）で実験終了とした．

第 4 節 実験結果および考察

エリスリトールとマンニトールの混合物を実際の蓄熱システムで用いる際には、融解凝固サイクルを繰り返すことによる潜熱吸収・放出挙動の変化の有無や過冷却の影響など様々な蓄放熱挙動について検討する必要がある。本研究では、まず、混合物が融解および凝固の際にどのような挙動を示すか確認するため、試料を入れた試験管をオイルバス内に設置し、基礎的な融解実験を行った。試料は所定の割合の混合物と、参照のために純物質のエリスリトールとマンニトールである。

4.1 純物質であるエリスリトールとマンニトールの融解挙動

エリスリトールとマンニトールの温度経時変化と融解挙動を図 3-5, 3-6 にそれぞれまとめて示す。まず、エリスリトールの挙動現象から見ると 4min において、固体上部左端で融解が確認された後、8min において試験管上部より融解が確認できる。見かけ上エリスリトールの融解は時間経過に伴い固体上面から垂直下向きに進行しているが、これはエリスリトールの固相状態 (1480kg/m^3) と液相状態 (1300kg/m^3) で 180kg/m^3 の密度差があるため、固相は沈み易く、周囲から融解しながら沈降したものと考えられる。また、図 3-5 の温度経時変化のグラフを見ると DSC 測定で得られた融点で相変化が起きることが確認できる。そして、相変化が起きる時間は融解挙動の経時時間 (4min~14min) に対応していることが確認できた。

次にマンニトールの場合は、約 17min に試料端部からの融解開始が確認され、固体部分が球形を維持しながら小さくなると共に、試験管の下部に沈んだ後に融解することが確認できた。エリスリトールに比較してマンニトールは固相状態 (1403kg/m^3) と液相状態 (1386kg/m^3) の密度差は 17kg/m^3 と小さいため、固相が沈降するのに時間がかかったと考えられる。また、上部からの融解が少ないのは試験管上部の空気に比べ試験管側面および底面からの伝導伝熱が大きいためと考えられる。そして、マンニトールの温度経時変化も前章の DSC 測定で得た融点で相変化が起きることが確認でき、融解挙動も相変化区間内で起きることが分かった。以上のように、エリスリトールとマンニトールの温度経時変化および融解挙動が明らかになった。

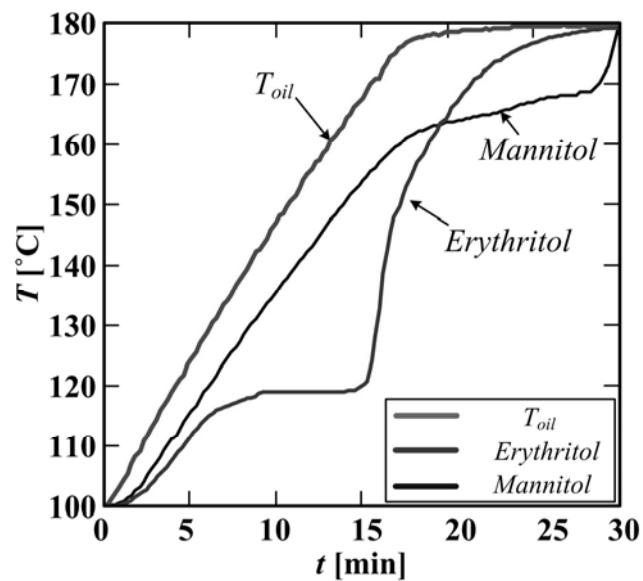


図 3-5 エリスリトールとマンニトールの経時変化

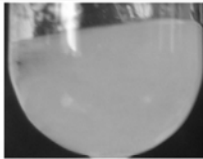
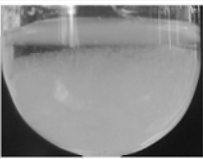
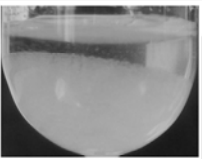
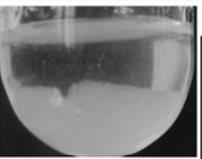
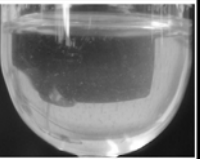
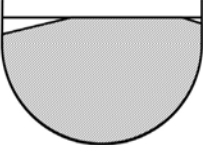
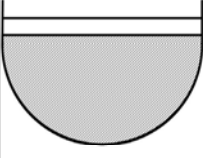
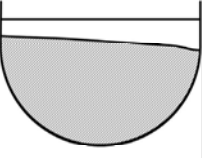
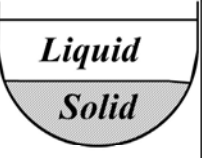
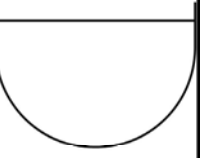
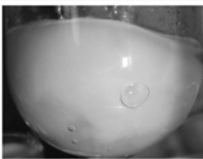
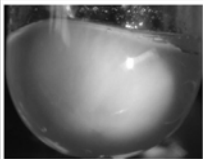
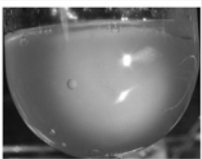
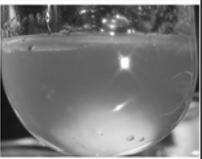
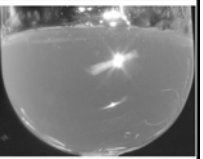
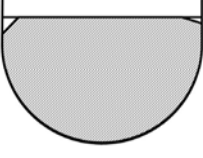
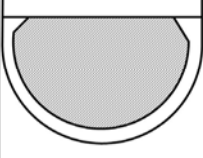
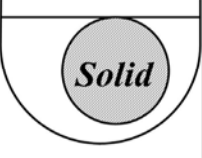
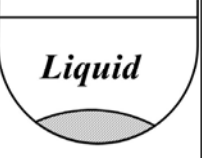
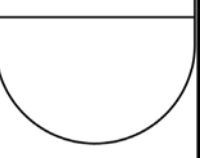
PCM	Melting process				
<i>Erythritol</i>	 4 min	 8 min	 9 min	 10 min	 14 min
<i>Erythritol of schemetic diagram</i>				 <i>Liquid</i> <i>Solid</i>	
<i>Mannitol</i>	 17 min	 20 min	 20 min	 26 min	 29 min
<i>Mannitol of schemetic diagram</i>			 <i>Solid</i>	 <i>Liquid</i>	

図 3-6 エリスリトールとマンニトールの挙動現象

4.2 混合物の融解挙動

本研究では潜熱蓄熱混合物質として 70mass%混合物を用いるが、本章では基礎的融解挙動として混合割合の異なる場合の融解挙動も確認するため 70mass%混合物以外の混合割合についても融解実験を行った。図 3-7 に 30mass%混合物の温度経時変化、図 3-9 に 60mass%混合物の温度経時変化、図 3-11 に 65mass%混合物の温度経時変化、図 3-13 に 70mass%混合物の温度経時変化を示し、図 3-8、図 3-10、図 3-12、図 3-14 にそれぞれの融解挙動を示す。なお、それぞれの温度経時変化には潜熱蓄熱材として再現性を示すため融解実験を 10cycle 行ったデータを記載している。

まず、30mass%混合物では、DSC の測定結果にて一つの融解ピーク温度（約 114℃）を示すように、図 3-7 において一つの相変化区間が現れている。図 3-7 の温度勾配の変化により約 4min に融解が開始したと見られ、このときの試料温度は約 108℃であり、図 3-8 に示すようにエリスリトールと同様、試料上部から融解開始し、密度差により固相が沈降しながら融解している。しかし、エリスリトールと異なり、マンニトールのように球形状を維持しながら融解している。また、図 3-7 においては相変化区間が約 13min（約 118℃）で終わるように見えるが、図 3-8 の可視化写真においては 14min（約 140℃）でも固相が残っていることが確認できる。これは 30mass%混合物中のマンニトールが融解するために熱量を要した影響と考えられる。

DSC 結果よりマンニトール含有量が 40mass%以上では、高温側と低温側で融点が分かれて現れていることが確認できたが、試験管を用いた融解実験においても 60, 65, 70mass%混合物が高温側と低温側で融解ピークが分かれて現れていることが図 3-9, 図 3-11, 図 3-13 よりそれぞれ確認することができる。図 3-10, 図 3-12, 図 3-14 より 60mass%, 65 mass%, 70 mass%混合物は同様の融解挙動を示すことが確認できた。70mass%混合物では、DSC の測定結果に示したように融解ピーク温度が低温側（約 103℃）と高温側（約 150℃）の二つあるため、図 3-13 においてもそれぞれの潜熱蓄熱区間が現れていることが確認できた。図 3-13 および図 3-14 より低温側の潜熱区間、約 103℃に当たる約 4min から約 10min まで試料上部から徐々に融解することが分かる。これは融点の低いエリスリトールから融解が開始したと考えられる。その後、約 10min から 18min まではやや緩やかな温度変化となっており、この温度経時変化は先に融解したエリスリトールの顕熱蓄熱もマンニトールの相変化と同時に起こっているものと考えられ、マンニトールの融点より低い約 160℃で相変化が終わる。その時、試料の外周部から球形に溶け、密度差により固体試料が下部に沈んで融解して

おり，マンニトールの融解挙動と酷似していることが判明した．しかし，DSC 測定結果においてマンニトール含有量 50mass%～65mass%は低温側で 2 ヶ所の融点と高温側で 1 ヶ所の融点が現れていたが，60, 65mass%混合物の融解実験では 2 つの潜熱区間しか現れないことが分かった．また，図 3-9 に示すように 60mass%混合物で 10 回融解実験を繰り返した結果の中で，低温側に通常潜熱区間(約 103℃)より約 10℃高い温度で潜熱区間(約 113℃)を持つ場合がある．これは前章の DSC 測定結果でも現れたようにマンニトール含有量 50mass%～65mass%では，高温側に安定した一つの融解ピーク温度が現れており，低温側では 2 つの融解ピーク温度(約 103℃，113℃)が同時に現れていた．しかし，図 3-9 に示した 10 回分の 60mass%混合物の経時変化をみると 1 回だけの結果が低温側の融解ピーク温度が約 113℃で現れていることが分かる．以上の結果より，マンニトール含有量 60mass%混合物は低温側の融解ピーク温度においてまれに約 113℃を中心に相変化することが考えられ，蓄熱材として使用するにはやや問題があると考えられる．

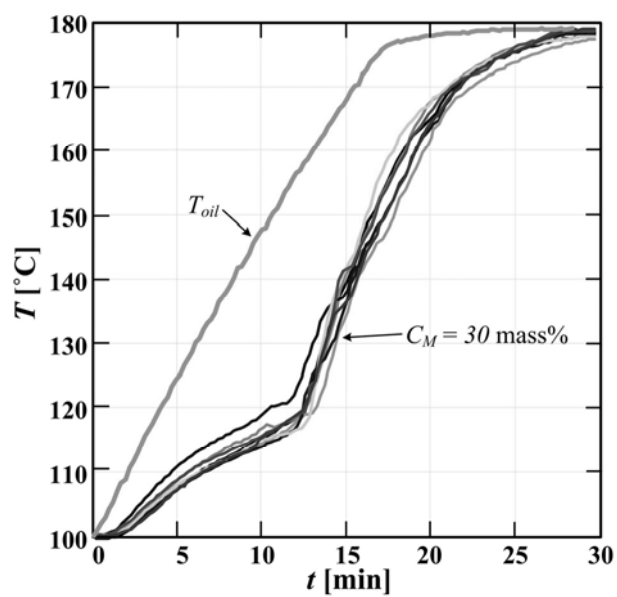


図 3-7 30mass%混合物の温度経時変化

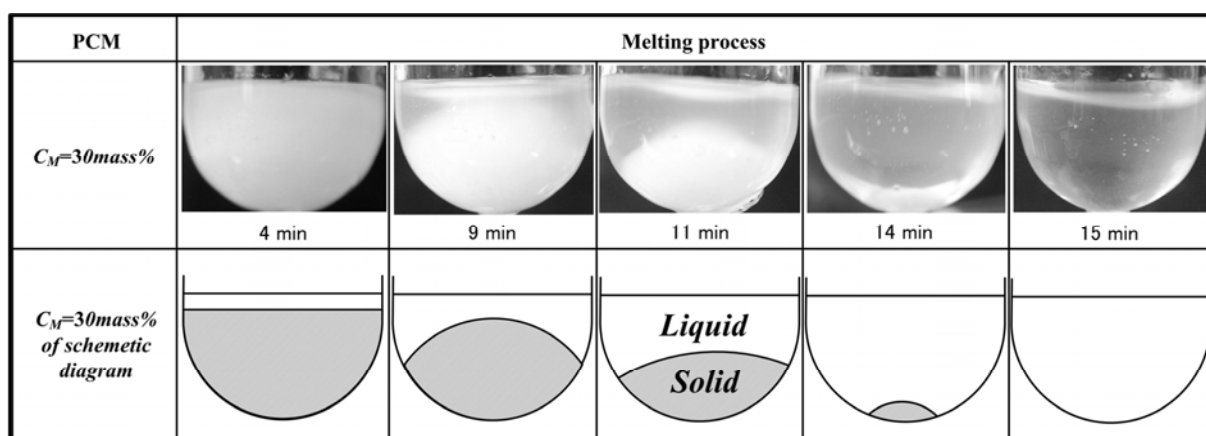


図 3-8 マンニトール含有量 30mass%の融解挙動

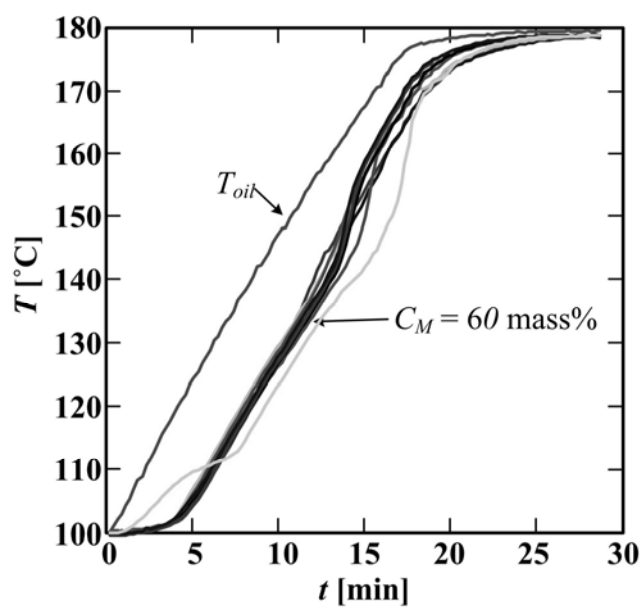


図 3-9 60mass%混合物の温度経時変化

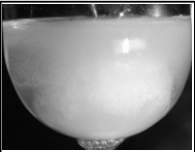
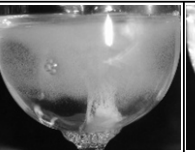
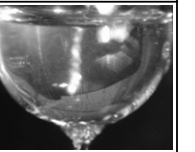
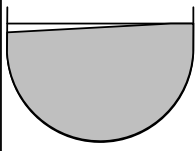
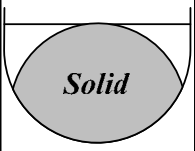
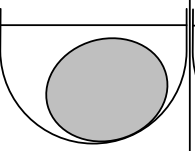
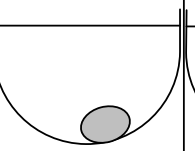
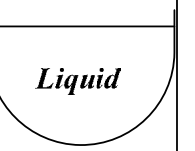
PCM	Melting process				
$C_M=60\text{mass\%}$					
	4 min	8 min	10 min	13 min	17 min
$C_M=60\text{mass\%}$ of schemetic diagram					

図 3-10 60mass%混合物の融解挙動

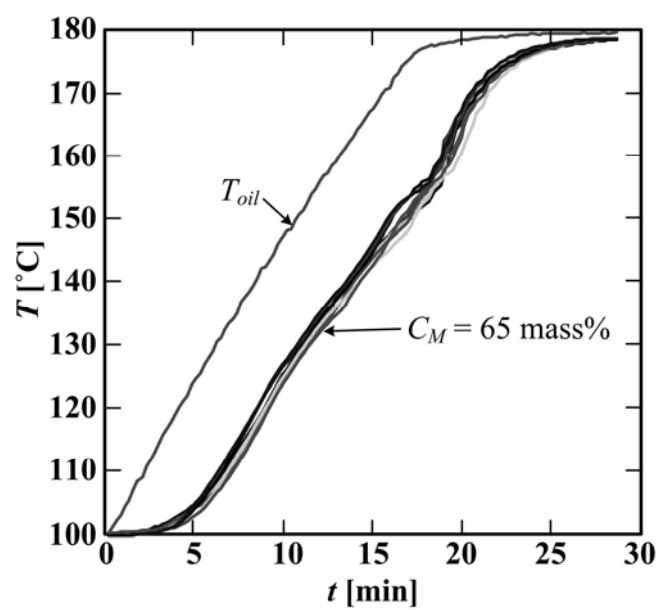


図 3-11 65mass%混合物の温度経時変化

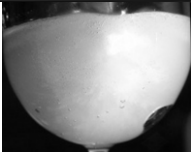
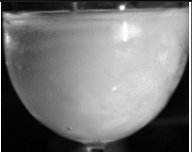
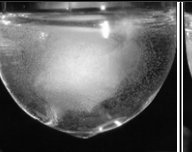
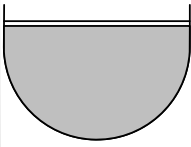
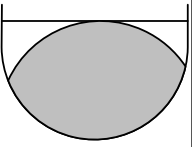
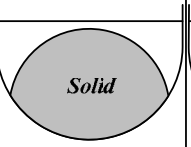
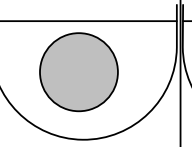
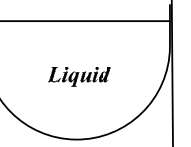
PCM	Melting process				
$C_M=65\text{mass}\%$					
	4 min	9 min	11 min	15 min	18 min
$C_M=65\text{mass}\%$ of schematic diagram					

図 3-12 65mass%混合物の融解挙動

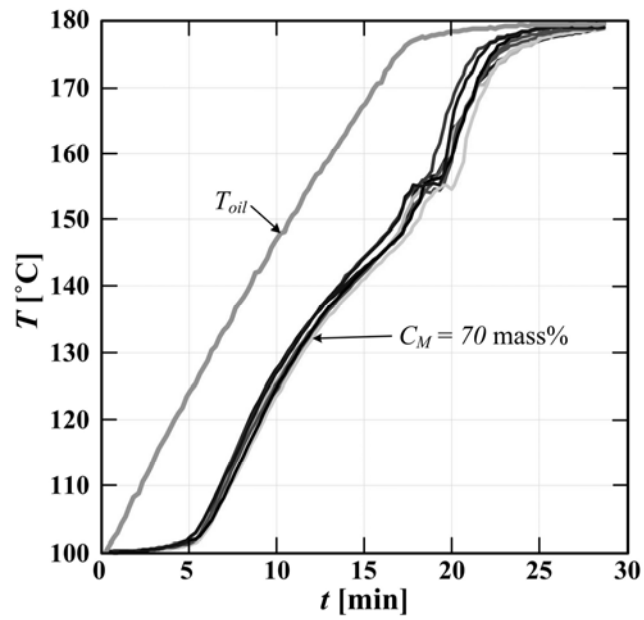


図 3-13 70mass%混合物の温度経時変化

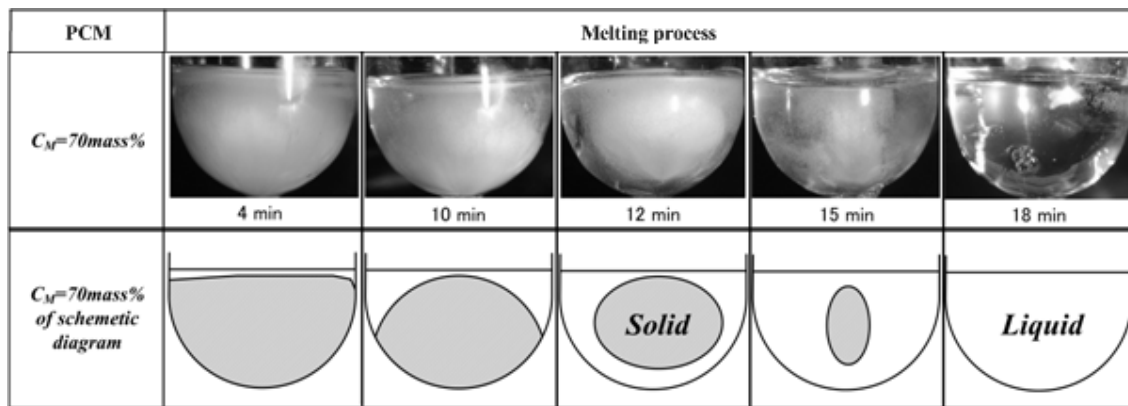


図 3-14 70mass%混合物の融解挙動

4.3 純物質および混合物の凝固挙動

一般に固-液相変化で固相と液相が平衡を保つ温度が凝固点であるが、過冷却現象があるため、各物質は実際に凝固しはじめる温度は一定な温度とならない。そのため、本来は多くの実験により統計的に検討する必要がある。

凝固挙動および各物質の経時変化の一例を以下に示す。各物質の経時変化に伴う試料温度変化を実線により示し、DSC 結果より得られた各物質の融点および融解ピーク温度を破線で示している。

純物質であるエリスリトールとマンニトールの温度経時変化を図 3-15, 3-16 にそれぞれ示した。また、凝固挙動を図 3-17 に示した。そして、エリスリトールとマンニトールを各割合の比率で混合した 30mass%混合物, 55mass%混合物, 60mass%混合物, 65mass%混合物, 70mass%混合物の温度経時変化を図 3-18, 3-20, 3-22, 3-24, 3-26 にそれぞれ示し、その時の凝固挙動を図 3-19, 3-21, 3-23, 3-25, 3-27 にそれぞれ示した。

凝固挙動については凝固開始から終了までの可視化写真を示す。各温度の可視化写真における凝固過程 A~D は各温度経時変化グラフの凝固過程 A~D に対応している。

各物質の経時変化グラフに示すように DSC 結果より得られた融点および融解ピーク温度(各破線)にて凝固せず、全ての蓄熱材が過冷却現象を示すことが分かった。

図 3-17 よりエリスリトールは凝固核が発生し、複数の結晶体が成長することで凝固相が生じている。一方、マンニトールの場合は試料全体に繊維状の凝固核が発生し、凝固が進むと折り重なって密に凝固している。これは各物質の結晶構造が異なるためだと考えられる。そして、図 3-19, 3-21, 3-23, 3-25, 3-27 に示した各割合での混合物では、異なった凝固形態を持っている多価アルコールの糖アルコール類のエリスリトールとマンニトールが互いに影響しあい凝固が進行したと考えられる。また、この現象は前章で述べたように混合物はマンニトール分子の間にエリスリトール分子が入ることでマンニトール分子の配列を妨害する形態で凝固が進むためであると考えられる。なお、凝固形態は実験を繰り返して行ってみても変化はなかったが、凝固過程は過冷却現象があるため、凝固核の発生箇所は一樣ではなく大きく三つのパターンを持っていることが分かった。その三つのパターンを図 3-28 に示す。図 3-28 において、試料下部から核が発生しているが、混合物は必ずしも下部から核が発生するわけではなく、上部や境界面からも発生することや同時に核が発生し、その核が成長して固まっていくことを確認した。

なお、70mass%混合物において発生する核の組成を明らかにするために、凝固実験において、試験管内にある試料の過冷却現象が解放されるとき、発生した核をサンプリングし DSC 測定を行った。その結果、図 3-29 に示した DSC 測定結果マンニトール含有量 70mass%混合物の DSC 結果と比べるとどちらも高温側と低温側の融解ピーク温度がはっきりと現れていることが確認できるため、サンプリングした核は 70mass%混合物であることがわかる。混合物の固相は前章で説明したようにマンニトールにエリスリトールが含まれた状態で構成されており、サンプリングした核の中にも液相のエリスリトールが存在している可能性が考えられる。しかし、サンプリングした核の DSC 測定を行う際には常温の状態であるため、サンプリングした際には液相であったエリスリトールも凝固しているため、70mass%混合物と同様な DSC 結果を得た可能性がある。この結果より混合物のミクロな凝固挙動は確認できなかったが、70mass%混合物はエリスリトールとマンニトールが密度差により試験管内で相分離が起きていないことや試験管内の混合物質は均一に混合していることが分かる。

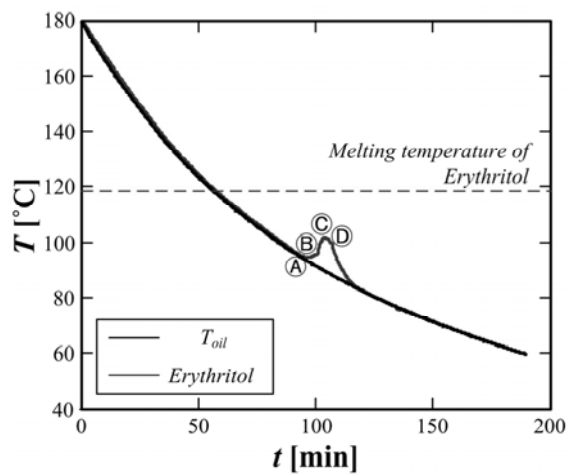


図 3-15 エリスリトールの経時変化

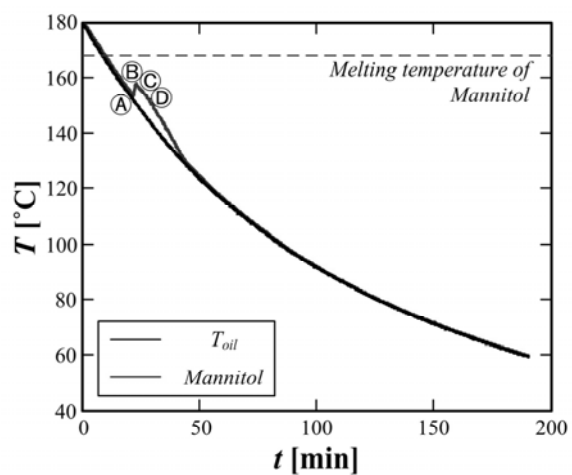


図 3-16 マンニトールの経時変化

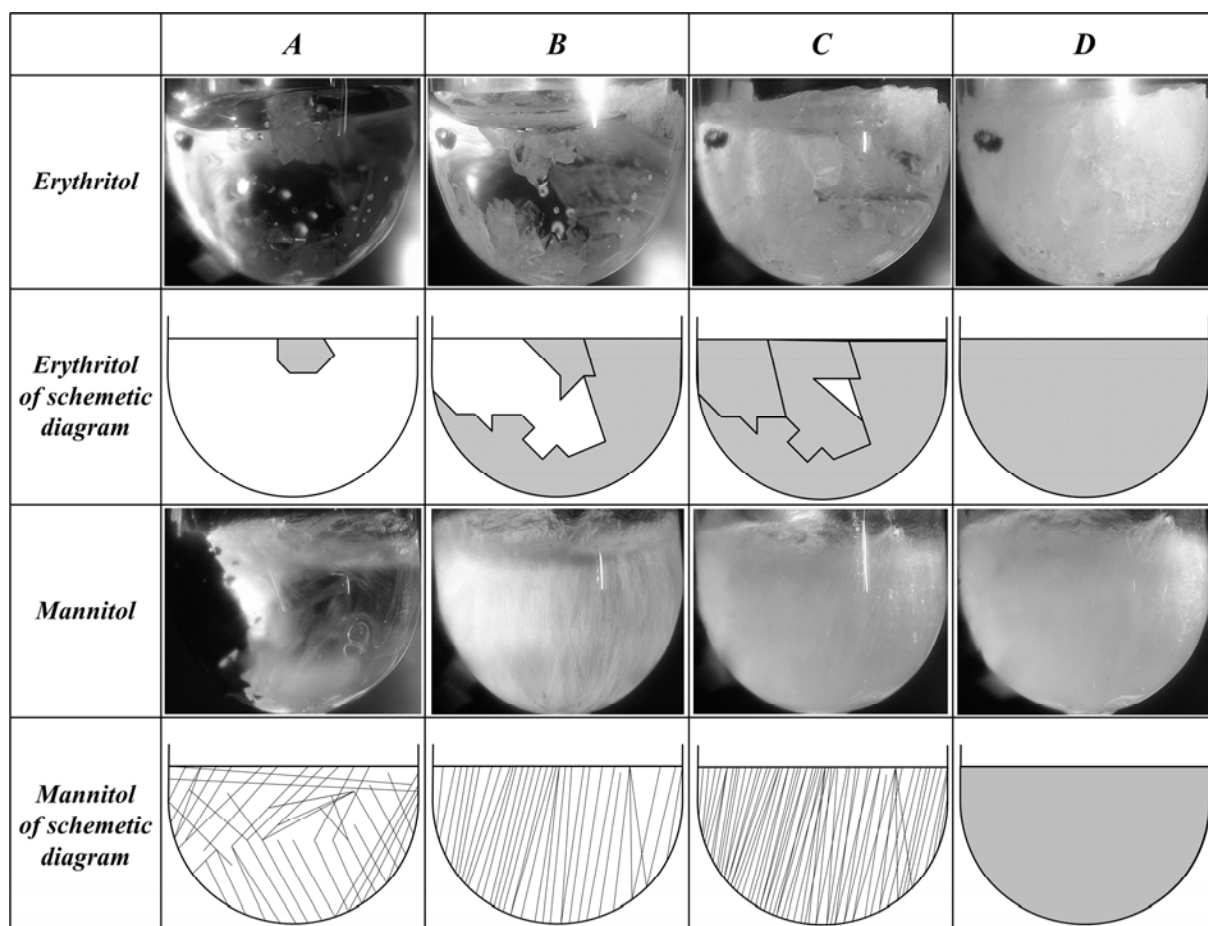


図 3-17 エリスリトールとマンニトールの挙動現象

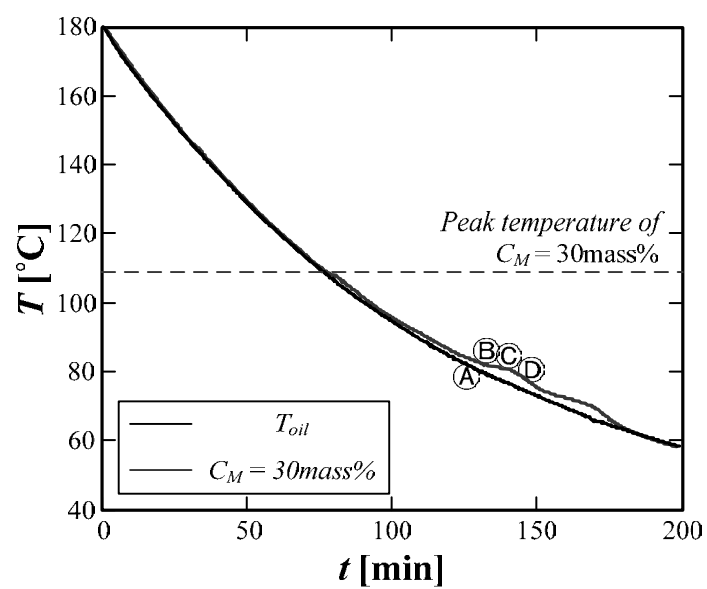


図 3-18 マンニトール含有量 30mass%混合物の温度経時変化

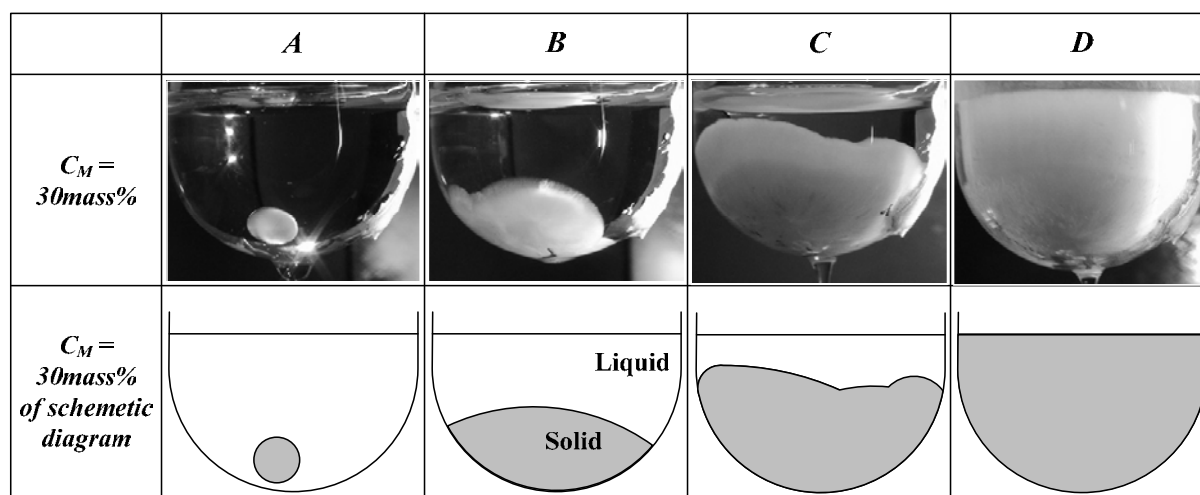


図 3-19 マンニトール含有量 30mass%混合物の凝固挙動

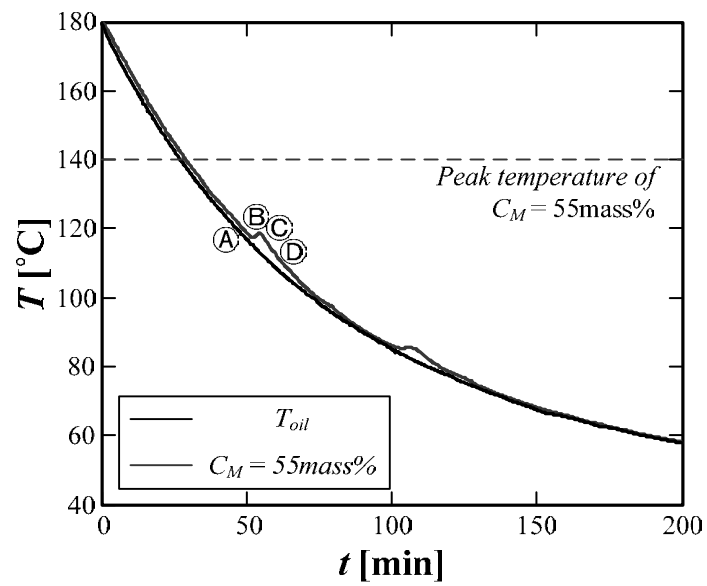


図 3-20 マンニトール含有量 55mass%混合物の温度経時変化

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
$C_M = 55\text{mass}\%$				
$C_M = 55\text{mass}\%$ of schemetic diagram				

図 3-21 マンニトール含有量 55mass%混合物の凝固挙動

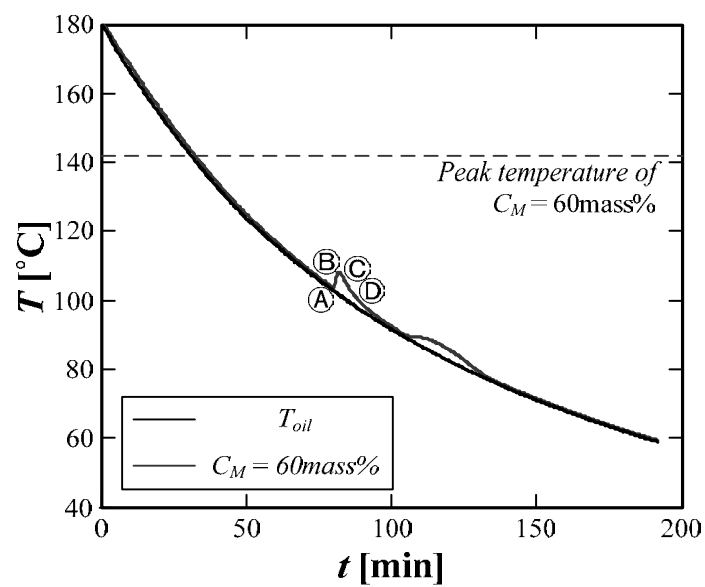


図 3-22 マンニトール含有量 60mass%混合物の温度経時変化

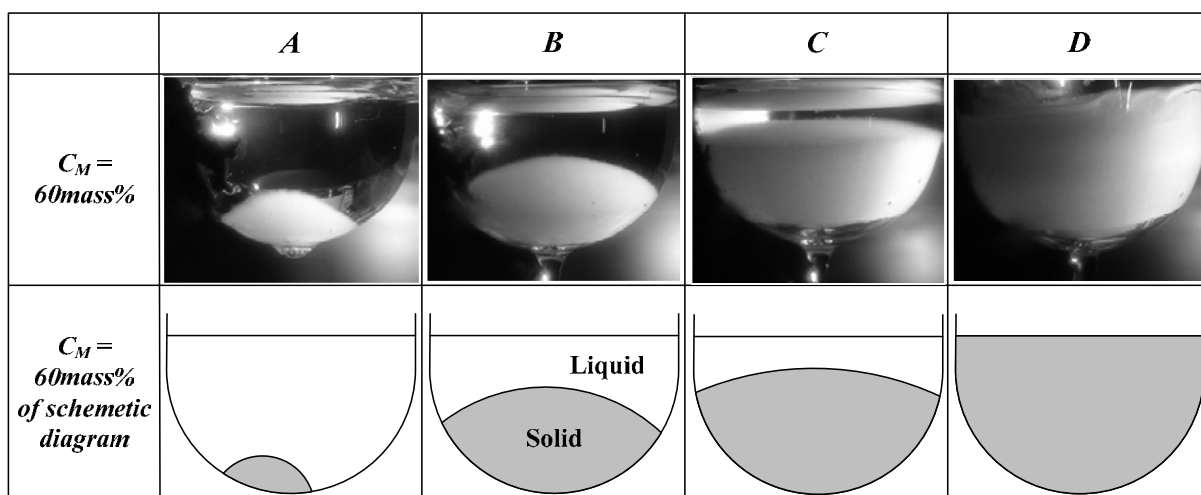


図 3-23 マンニトール含有量 60mass%混合物の凝固挙動

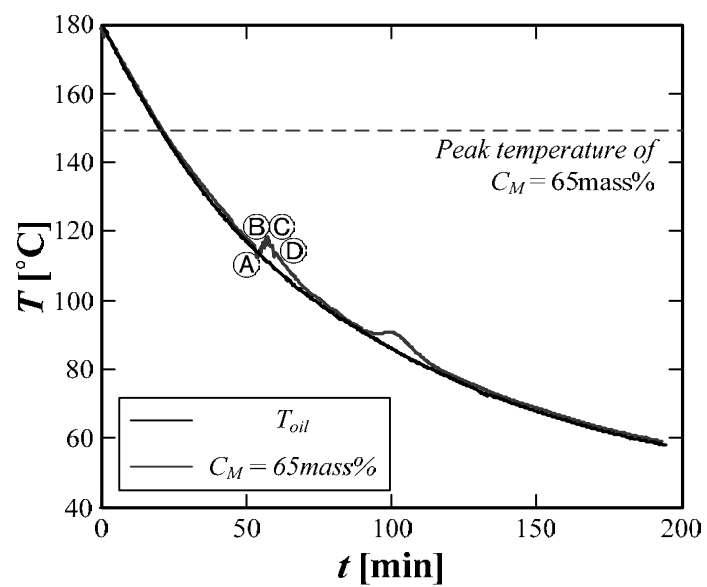


図 3-24 マンニトール含有量 65mass%混合物の温度経時変化

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
$C_M = 65\text{mass}\%$				
$C_M = 65\text{mass}\%$ of schemetic diagram				

図 3-25 マンニトール含有量 65mass%混合物の凝固挙動

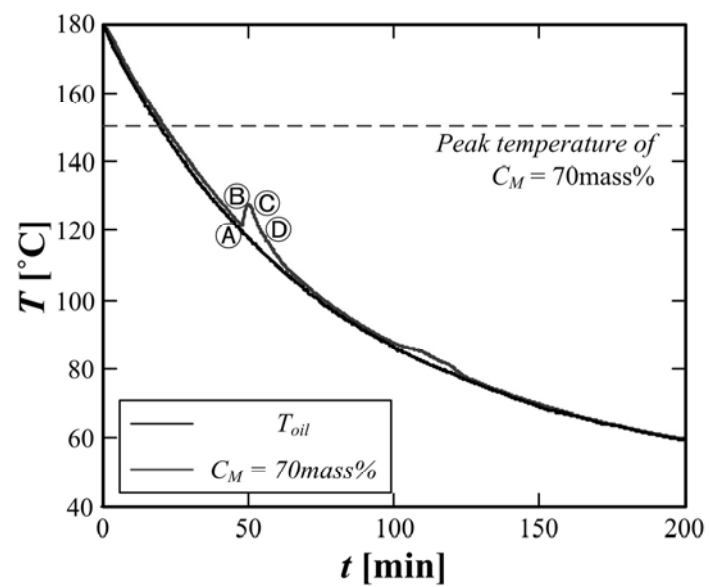


図 3-26 マンニトール含有量 70mass%の温度経時変化

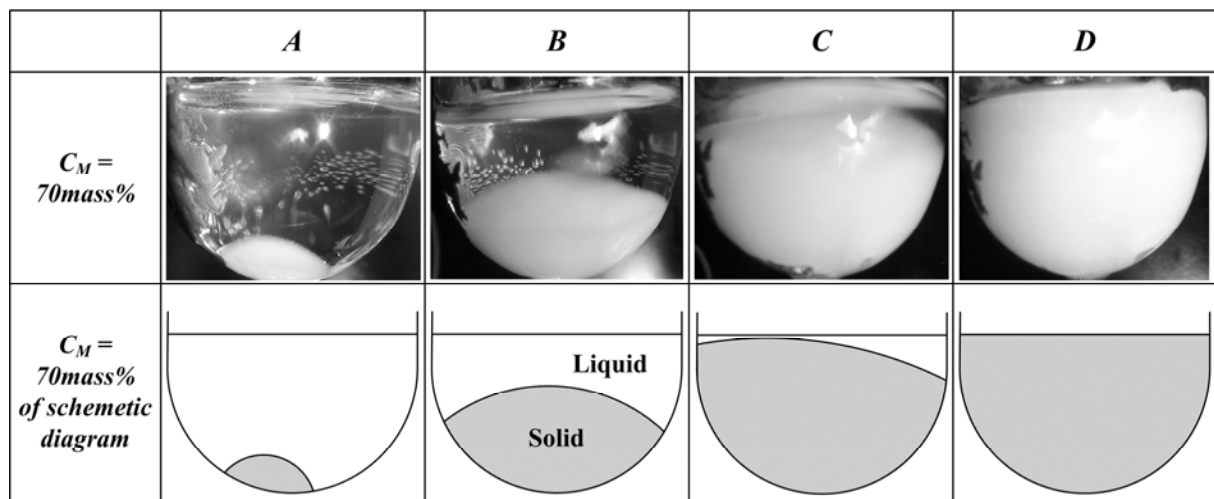


図 3-27 マンニトール含有量 70mass%の凝固挙動

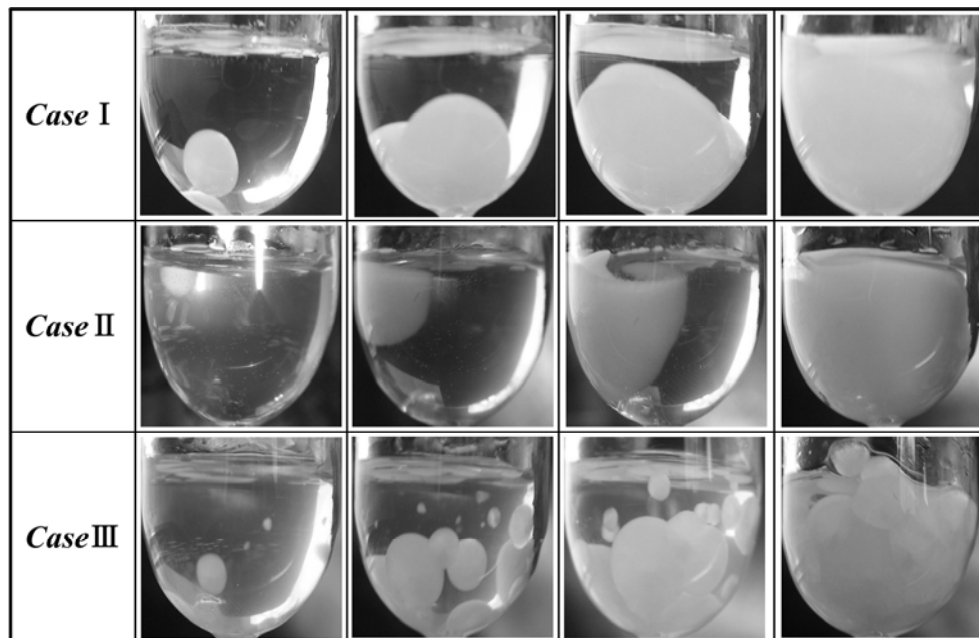


図 3-28 混合物質の凝固挙動現象

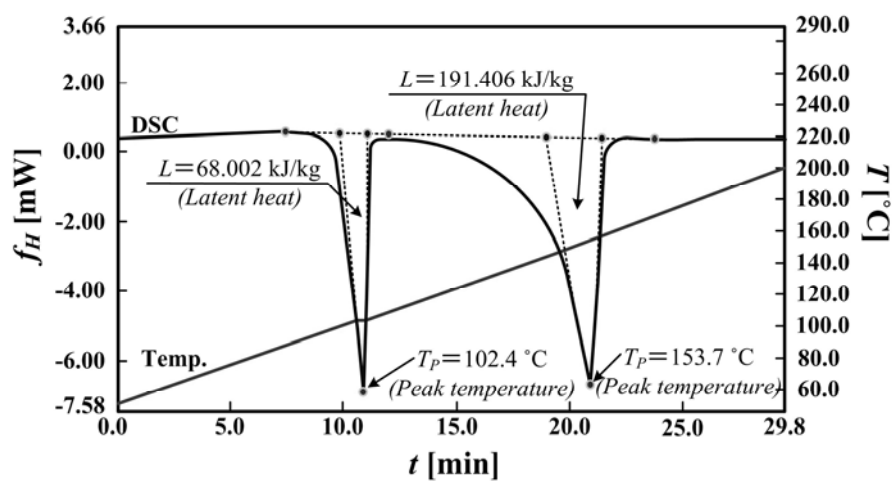


図 3-29 70mass%混合物質の凝固核のサンプリング DSC 測定結果

4.4 過冷却現象の冷却速度による影響

図 3-30 に冷却速度 0.6K/min で各物質が過冷却解放する時、つまり試験部内に凝固核が発生したときの温度をまとめた結果を示す。図 3-31 は図 3-30 に示したマンニトールとエリスリトールそして 70mass%混合物において、凝固核が発生した温度を 50 回の実験データの頻度で示したグラフである。

図 3-30 に示したようにマンニトールの量が増えることで凝固核発生の温度範囲が小さくなっていることが確認できる。そして、マンニトールの含有量が増加することで凝固核発生の温度も上昇している傾向が現れているが、これは各混合物が持っている融解ピーク温度が違うためである。図 3-31 より、エリスリトールはマンニトールおよび 70mass%混合物より安定してないことが分かる。これは、本実験だけで現れている結果ではなくエリスリトールの過冷却現象についての参考文献^[3-5]からも分かるようにエリスリトールの過冷却現象は図 3-32 に示したエリスリトールの融解・凝固過程での代表的な経時変化にも現れている。この文献の実験では本章で行う基礎実験と同じくオイルバス内に試料 ($m=3\times 10^{-3}\text{kg}$) が充填している 2 種類の試験管 (polycarbonate[PC] tubes, glass tubes) を用いて行っている。実験は試験管内のエリスリトールを融解させた後、オイルバスの電源を切り自然冷却を行うことで放熱実験を開始している。この条件で 55 回の放熱実験を行い過冷却開放したときの温度を示したグラフを図 3-33 に示した。図 3-33 より、55 回の過冷却解放温度範囲は 104℃から 51℃で安定してない傾向がみえる。そして、平均過冷却解放温度は約 68℃で約 52℃の大きい過冷却度を持っていることが確認できたと報告されている。以上の文献からの結果からも分かるようにマンニトールとエリスリトールを混合したとき、エリスリトールの含有量が過冷却現象に多くの影響を与えていることが考えられる。マンニトール純物質における、過冷却現象の頻度をみると凝固核発生温度が 2 つの部分に分かれており、その 2 つの部分で安定していることが確認できる。そして、本研究で選定した 70mass%混合物の過冷却解放した温度をみるとエリスリトール、55mass%混合物、60mass%混合物の過冷却解放温度の温度範囲より、100℃から 115℃の間で凝固核が発生の頻度が高いことが確認できる。

図 3-34 に冷却速度 1.0K/min で 70mass%混合物の凝固実験の繰り返し回数に対する過冷却解放温度をまとめたグラフを示す。図 3-34 より、この実験データを過冷却開放温度のヒストグラムとしてまとめ、冷却速度 0.6K/min で同様の実験を行ったときの結果と比較したものを図 3-35 に、同様に過冷却度について比較したものを図 3-36 に示す。なお、この過冷却度は 70mass%混合物の高温側の融解ピーク温度約 151℃を基準として出した過冷却度である。図 3-35 より、

70mass%混合物を 1K/min の冷却速度で凝固させた場合は過冷却解放点が 95℃から 105℃の間に集中していることが分かる．一方、冷却速度 0.6K/min の場合は 100℃から 110℃の間に集中しており、1K/min の場合と比べて 5℃程度高くなっていることが分かる．この結果より、冷却速度は過冷却開放温度に影響を与えることが確認できる．また、図 3-36 より冷却速度によって過冷却度は多少変動するものの、冷却速度 0.6K/min では過冷却度が約 40℃～50℃に集中しており、これは図 3-31 に示した過冷却解放温度から算出したエリスリトールの過冷却度が約 60℃～75℃に集中していることに比べ、小さくなっていることが分かる．これに対してマンニトールは安定して過冷却度が約 38℃～48℃に集中していることが確認できる．冷却速度が 0.6K/min の条件では、マンニトールが比較的小さい過冷却度を持っているのに対し、エリスリトールは大きい過冷却度を持つ．そして、70mass%混合物では、マンニトールより大きくエリスリトールよりは小さい過冷却度を持っている．なお、以上の結果は試験管を用いて微量の試料による不純物や凝固核となるものが極力存在しない環境で行ったものであり、実機を用いた場合には異なる結果が現れると考えられる．なお、70mass%混合物は凝固核をサンプリングした結果 70mass%混合物であることがわかり、70mass%混合物は相分離が起きなく均一に混合していることで潜熱蓄熱材として使用可能であると考えられる．さらに、他の糖アルコール類の蓄熱材を混合することで融点降下により新しい温度範囲で新たな蓄熱材の開発ができると考えられる．

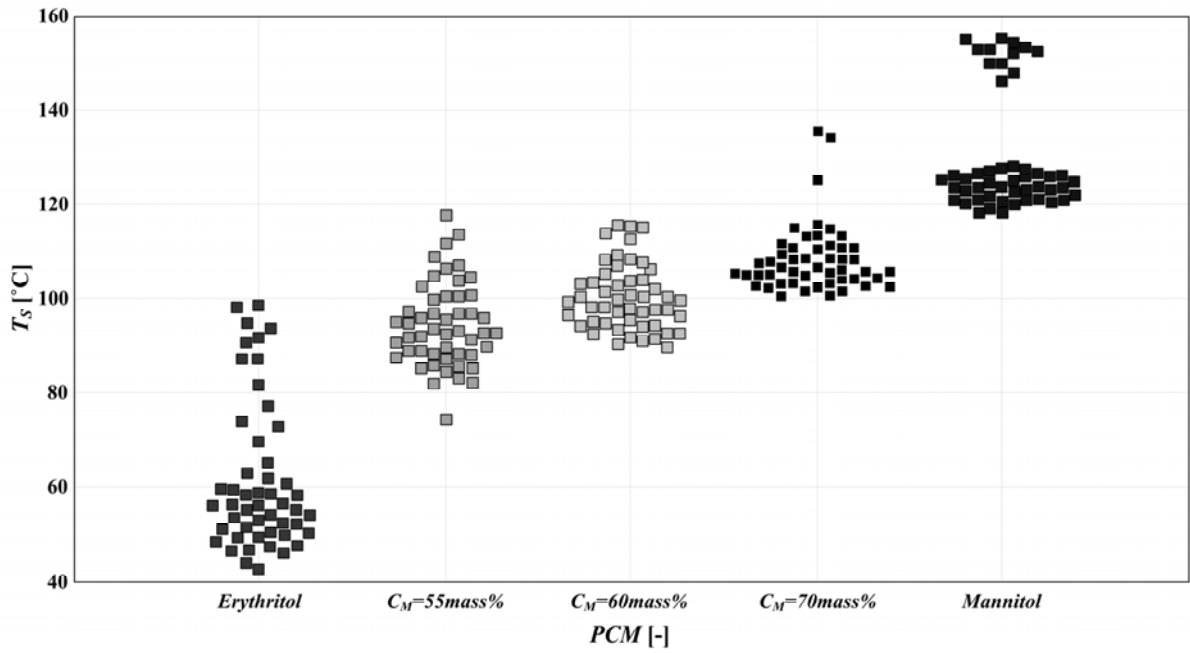


図 3-30 各物質の過冷却解放温度(冷却速度 0.6K/min)

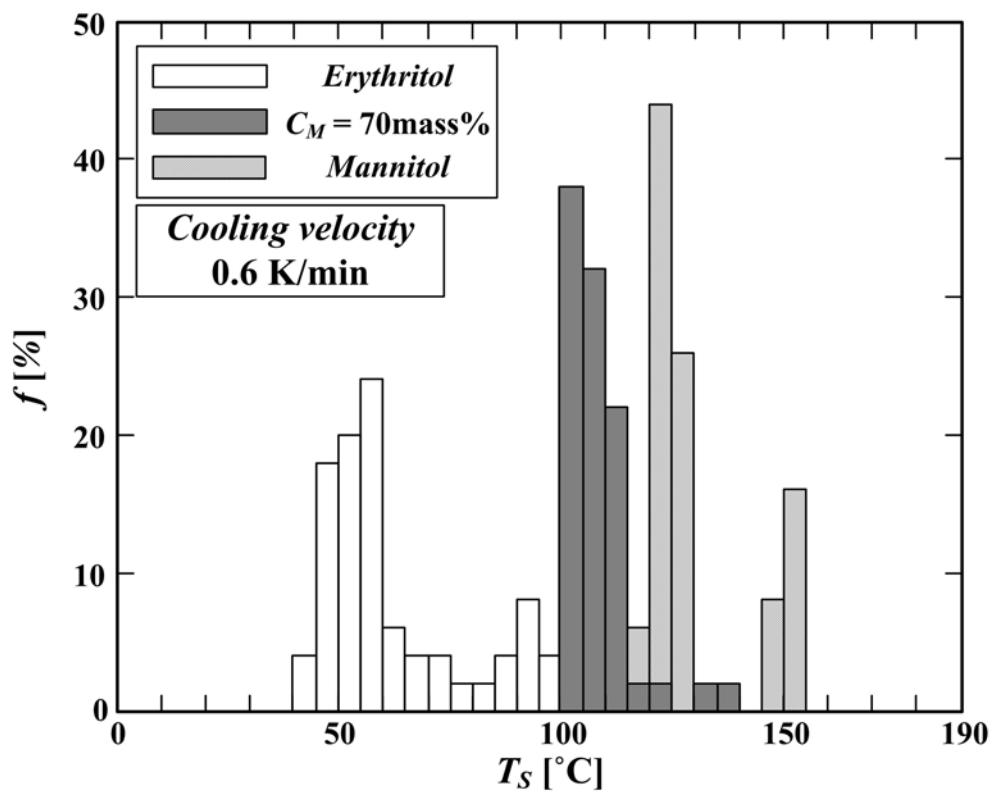


図 3-31 各物質の過冷却解放温度の頻度

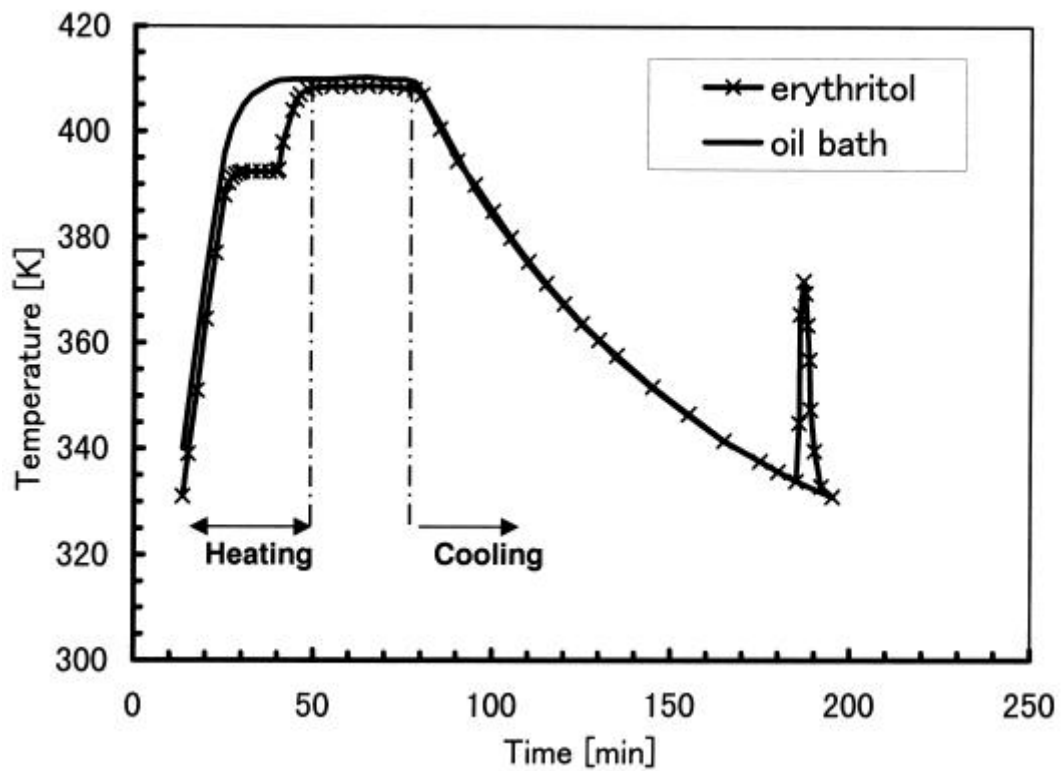


図 3-32 エリスリトールの融解・凝固時の経時変化^[3-5]

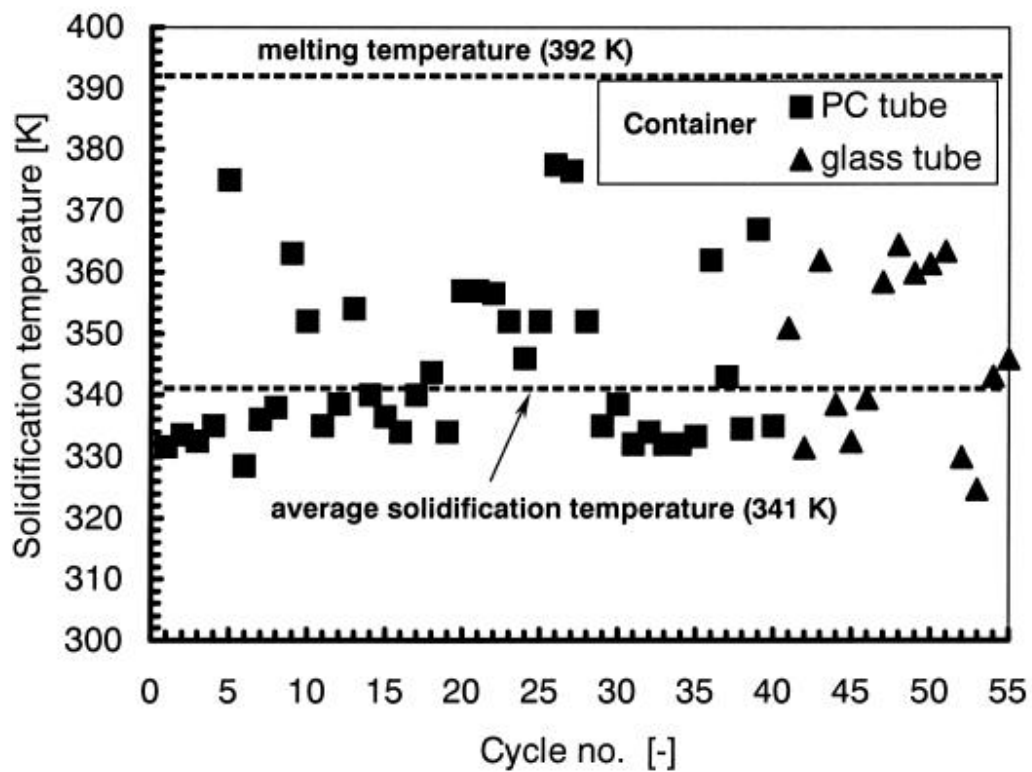


図 3-33 エリスリトールの過冷却解放温度の頻度^[3-5]

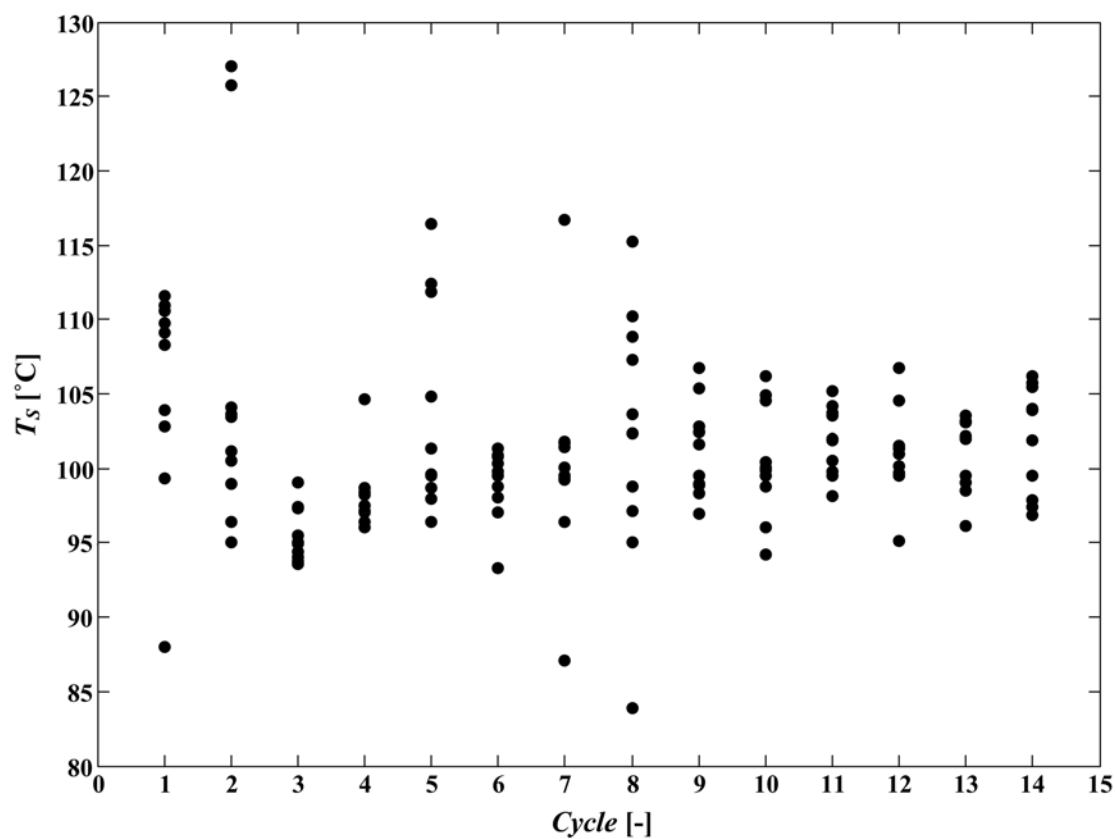


図 3-34 70mass%混合物の過冷却解放温度(冷却速度 1.0K/min)

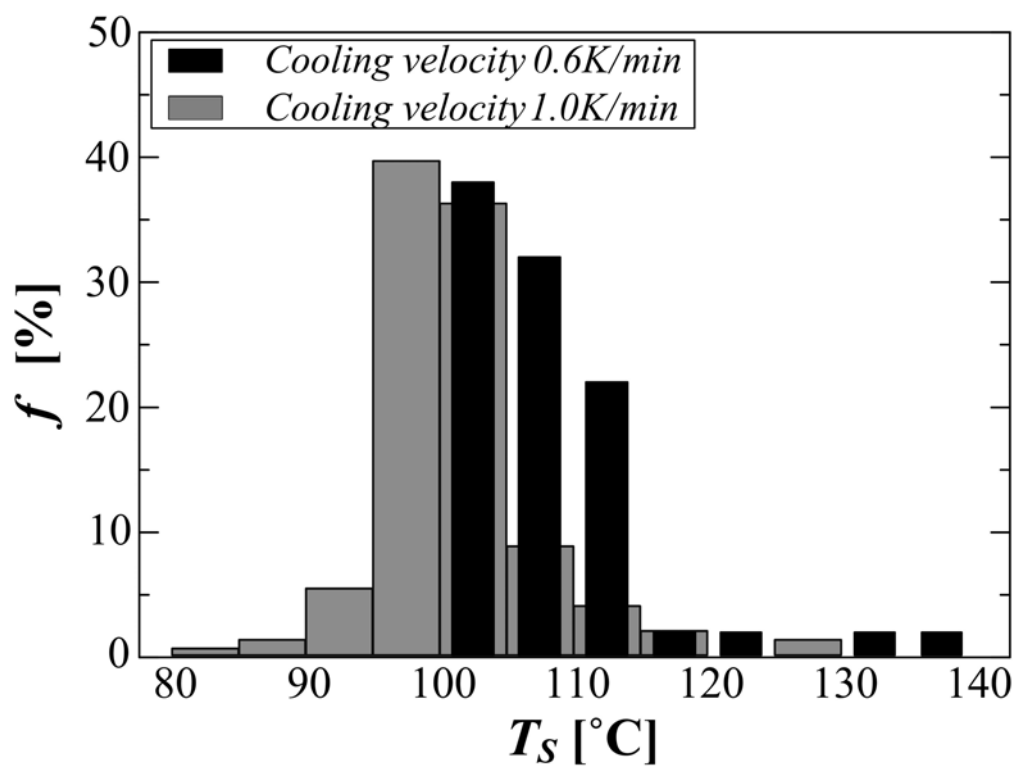


図 3-35 冷却速度による 70mass%混合物の過冷却解放温度の頻度

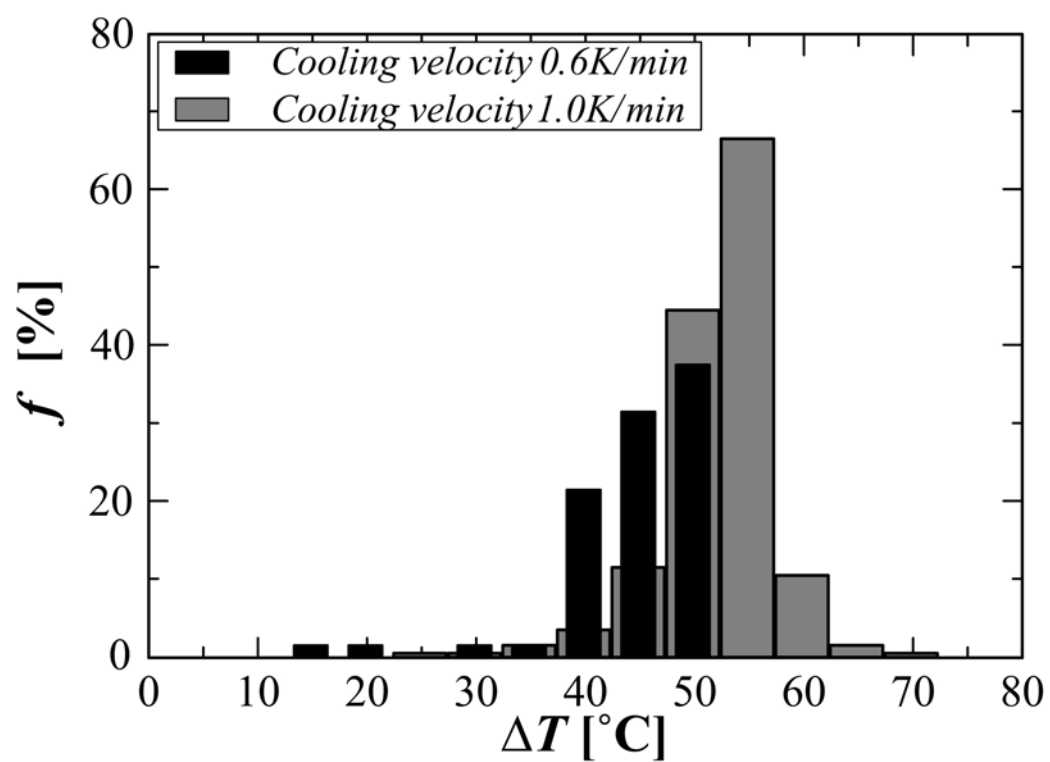


図 3-36 冷却速度による 70mass%混合物の過冷却度の頻度

第5節 本章のまとめ

本章では、第2章で選定したマンニトールとエリスリトールそして、これらを混合した混合物を用いて、各物質の基礎的融解・凝固挙動を観察し得た結論を以下に示す。

1. 体積計によるマンニトールと 70mass%混合物の密度測定を行い、これらの体積膨張率を算出した。
2. エリスリトールとマンニトール、そしてこれらの混合物を試験管に投入し、融解実験を行った結果、すべての物質が第2章で DSC で測定した融点および融解ピーク温度がほぼ一致していることが明らかとなった。
3. エリスリトールとマンニトールの融解挙動を観察した結果、エリスリトールとマンニトールは固体時と液体時の密度差により異なる挙動が現れていることが明らかとなった。
4. 混合物の融解挙動を観察した結果、エリスリトールとマンニトールの混合割合により融解挙動が異なることが明らかとなった。
5. エリスリトールとマンニトールの凝固挙動を観察した結果、エリスリトールは凝固核が発生し、複数の結晶体が成長することで凝固相が生じている。一方、マンニトールの場合は試料全体に繊維状の凝固核が発生し、凝固が進むと折り重なって密に凝固していることが確認できた。また、70mass%混合物は異なった凝固形態を持っている多価アルコールの糖アルコール類のマンニトール分子の間にエリスリトール分子が入ることでマンニトール分子配列に妨害され、互いに影響しあい凝固が進行したと考えられる。
6. 70mass%混合物の過冷却度に冷却速度が影響を及ぼすことが確認された。なお、70mass%混合物の過冷却度はエリスリトールよりマンニトールの影響が強く与えている可能性があると考えられる。

参考文献

- (3-1) 新編熱物性ハンドブック「日本熱物性学会編」，養賢堂.
- (3-2) 星朗，斎藤武雄：太陽エネルギー利用潜熱貯蔵型スチームアキュムレータの研究（第1報；高融点潜熱蓄熱材の特性評価），太陽エネルギー，Vol.27, No.5, pp.34.-40 (2001).
- (3-3) Murat Kenisarin, Khamid Mahkamov : Solar energy storage using phase change materials, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.11, pp.1913-1965 (2007)
- (3-4) モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ，データシート.
http://silicones.momentive.jp/data_sheet/pds/Pdf/Jp/MPMtsf451.pdf
http://silicones.momentive.jp/data_sheet/pds/Pdf/Jp/MPMtsf458.pdf
- (3-5) Erwin P. Ona, Xuemei Zhang, Kyaw Kyaw, Fujio Watanabe, Hiroki Matsuda, Hiroyuki Kakiuchi, Masayoshi Yabe and Shouichi Chihara : Relaxation of Supercooling of Erythritol for Latent Heat Storage, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.34, No.3, pp.376-382 (2001).

主な記号

C_M	:	Mannitol contents, mass%
f	:	Frequency, %
f_H	:	Heat flow, mW
L	:	Latent heat, kJ/kg
t	:	Time, min
T	:	Temperature, °C
T_M	:	Melting temperature, °C
T_S	:	Solidification starting temperature, °C
T_P	:	Melting peak temperature, °C
ΔT	:	Supercooling level($T_P - T_S$), °C
β_{man}	:	Cubical expansion coefficient of mannitol, -
$\beta_{70\%}$	:	Cubical expansion coefficient of mixture of 70mass%, -

第 4 章

管型熱交換器を設置した潜熱蓄熱槽内のマンニトールと混合物質の凝固・融解挙動

第 1 節 緒 言

本章では、第 2 章において述べたマンニトールと 70mass%混合物の物性および第 3 章の基礎的融解凝固挙動を踏まえ、70mass%混合物を蓄熱材とする潜熱蓄熱槽の蓄放熱挙動を純物質であるマンニトールの蓄放熱挙動と実験によって比較・検討を行う。

潜熱蓄熱槽に熱交換器を挿入し、熱媒体と蓄熱材を間接的に熱交換させる装置は、工業的に多く用いられている基礎的な形態であり、従来から多くの研究がなされている^[4-1-4-3]。特に低温度域から 100℃以下でよく使われている固液相変化を伴う氷、パラフィン、無機物、水和塩を用いた研究が多く行われている^[4-4]。しかし、中間温度域（100-250℃）では、適切な蓄熱材が少ない状況であり、排熱などの熱源があっても、その温度領域で使用できる蓄熱材があまり存在していない。一方、2, 3 種類の潜熱蓄熱材を混合した共晶混合物を蓄熱材とする研究がなされているが、これも 100℃以下での研究が多い^[4-5-4-7]。

本章では、エリスリトールとマンニトールを混合し、融点降下の影響により純物質の融点より低い約 151℃と約 103℃で相変化温度を持つ 70mass%混合物を蓄熱槽に充填し、蓄熱槽内に設置した銅管で作成した管型熱交換器内を流動する熱媒体と熱交換を行った際の蓄放熱挙動、蓄熱槽内の温度経時変化、蓄放熱速度、蓄放熱量、熱通過率を検討する。さらにマンニトールのみを充填した場合と比較を行い、70mass%混合物の蓄・放熱時の特性について明らかにする。

第 2 節 実験装置および実験方法

2.1 実験装置

本章で使用した、融解・凝固挙動を観察するための実験装置の概略図を図 4-1 に示す。

実験装置は試験部(内寸 ; 400mm×120mm×250mm, 厚さ 6mm ステンレス製), 300℃まで加熱できる高温用・低温用オイルバス (T301 ; THOMAS KAGAKU, 充填量 ; 16L, 10℃~300℃ ; ±0.05℃), 熱交換器 (プレート式熱交換器 ; 日阪製作所), 冷却水循環用恒温槽 (TBF320DA;ADVANTEC, 充填量 ; 10L, -20℃~90℃ ; ±0.1℃, 420W) および高温液用ポンプ(MMH21 型 ; SANWA PUMP, 揚程 28m, -30℃~280℃, 90W~550W)より構成されている。熱交換器は放熱過程にて冷却機能を持たないオイルバスに代わり, 冷却水とオイルを熱交換させオイル温度を調節する役割を担っている。試験部内に蓄熱材を充填したのち, 高温のオイルを流してすべて融解させ, 蓄熱材が所定の温度に達したことを確認した後放熱過程から実験を開始する。

図 4-2, 4-3 に実験に使用した試験部の外形および内部に設置した外径 12.7mm 厚さ 2mm の銅管でできた熱交換器の詳細を示す。試験部はステンレス製で側面に厚さ 10mm の PYREX 製のガラス板を用いた可視化装置である。試験部下部には蓄熱材の漏れを防ぐため O リングにてシールを行っている。また, 側面のガラス板などは締め付けにより割れる危険があるため, 複数枚の耐熱性が高い厚さ 2mm のフッ素ゴムを使用しシールした。さらにガラスの熱応力および熱衝撃割れを防ぎ, 外部への放熱により壁面付近への急激な凝固および融解遅延により可視化が困難になる現象を解決するため, 試験部壁面に面ヒータを取り付け, 試験部内部の蓄熱材温度に合わせて出力を PID 制御している。側面にはオイルの流入口以外に蓄熱材取出し用のバルブと熱電対設置用のコンプレッションフィッティングが設置されている。なお, 図 4-2 に示した寸法は試験部の内寸と試験部内に挿入する管型熱交換器の寸法を示しており, 最大で 376×98×228mm (高さ×幅×長さ) の容量の蓄熱材を充填できるが, 熱交換器の容量分は除かれる。また, 蓄熱材の相変化による体積変化に対応するため, 試験部上部に空間を設けておかなければならないことから本実験では 17kg の蓄熱材を充填している。この蓄熱材の重量を試験部中に充填する時には高温用のオイルバスを用い, 工業用の粉末の蓄熱材 (食品添加物 D-マンニトール ; 含量 96.0%以上, 三菱商事フードテック株式会社製) (エリスリトール ; 含量 98%以上, 三菱化学フーズ株式会社製) を融解させ, 液相状態の蓄熱材を試験部内に充填し, 試験部上部に約 20mm の空間を設ける。

また，図 4-3(a)，図 4-3(b)に試験部内部の銅管配置と蓄熱材温度を測定するための熱電対位置を示す．銅管で作成した管型熱交換器を 40mm の等間隔で設置し，熱電対（ ϕ 3.0mm シース式 K 型）を試験部の下部から 100mm，200mm，300mm 3 ヲ所において銅管中心から半径 16mm と 40mm の位置に 2 ヲ所ずつの熱電対を設置している．

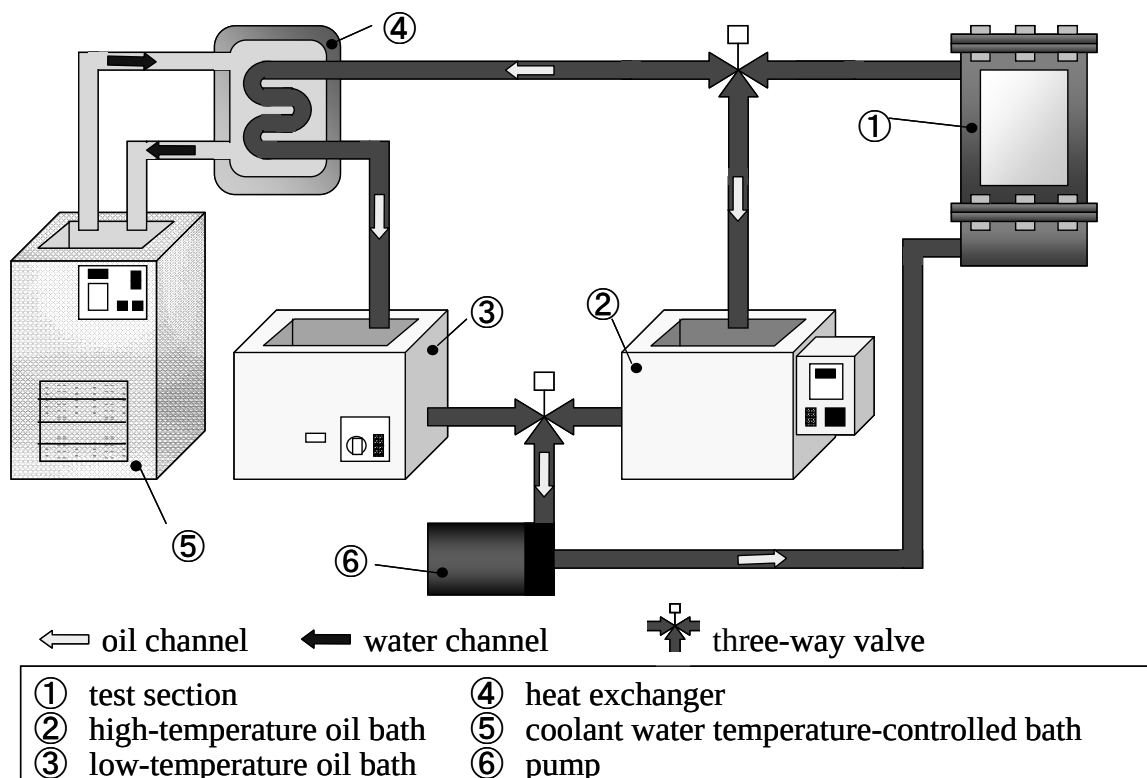


図 4-1 実験装置の概略図

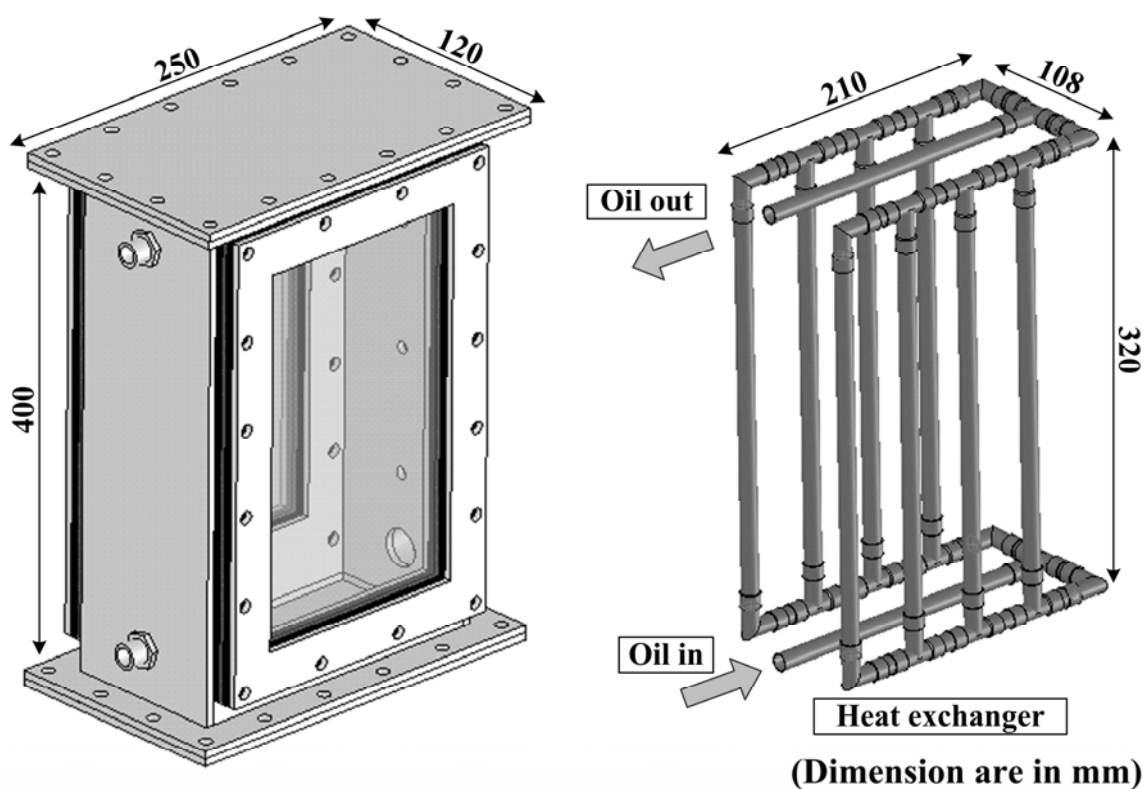
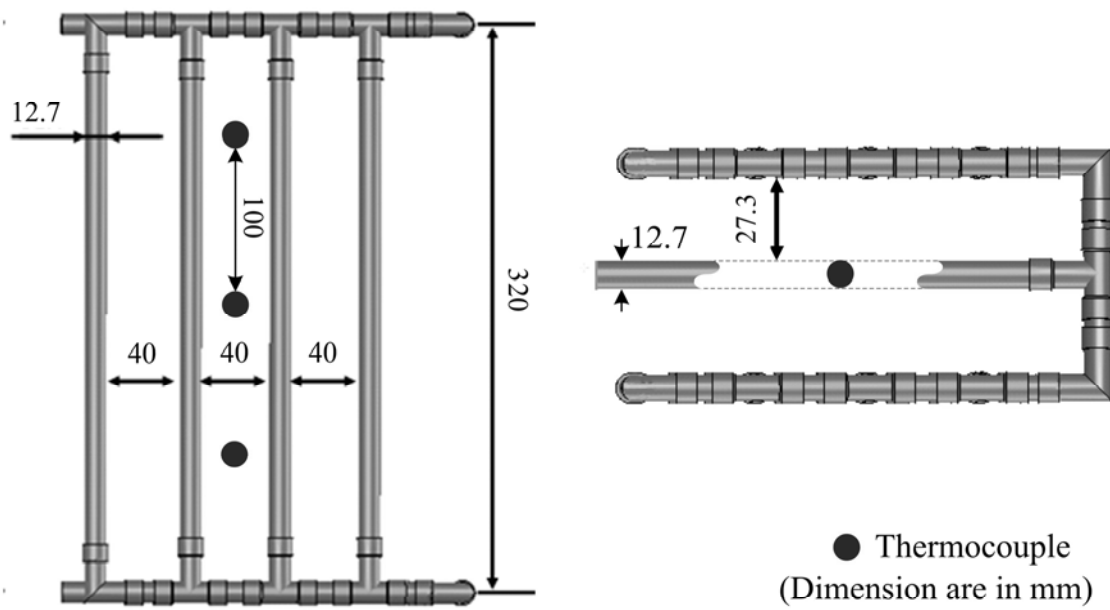
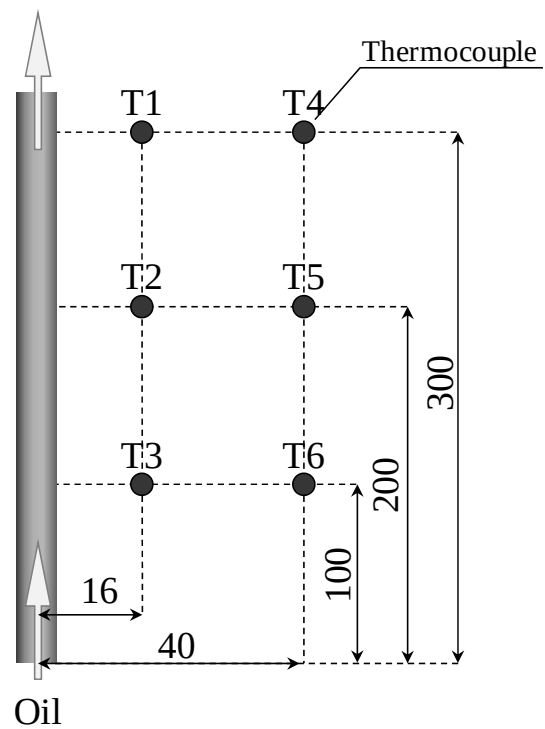


図 4-2 蓄熱槽の概略図



(a) 蓄熱槽内銅管の配置



(b) 熱電対の位置

図 4-3 蓄熱槽内熱電対の位置の概略図

2.2 実験方法

蓄放熱実験の準備として試験部内に蓄熱材を充填したのちに 200℃の高温オイルを流し、蓄熱槽内にすべての蓄熱材を融解させ、蓄熱材の平均温度が約 180℃付近に安定したことを確認した後、放熱過程から実験を開始する。

本実験における蓄放熱時の蓄熱槽内に充填している蓄熱材の温度範囲は 180℃から 95℃である。この蓄熱材の温度範囲は 70mass%混合物とマンニトールの比較を行うため、融解時の実験終了温度は蓄熱槽内にある蓄熱材の平均温度がマンニトールの融点(約 168℃)より約 10℃高い 180℃とし、放熱時の実験終了温度は蓄熱槽内にある蓄熱材の平均温度が 70mass%混合物の低温側の融解ピーク温度(103℃)より約 10℃低い 95℃に決め、蓄・放熱実験を行っている。そのときに、融解時のオイル温度は 200℃の熱源を想定し、200℃のオイルを流入する。そして放熱時には、蓄熱材の平均温度が 95℃になる時点を終了条件として定義しているため、95℃のオイルをそのまま流すと無限大の時間がかかる理由から放熱時のオイル温度は 90℃に決め、以下の条件で実験を行う。

- ・ 融解過程

〔蓄熱材温度〕：90℃→180℃

〔流入オイル温度〕：200℃

- ・ 放熱過程

〔蓄熱材温度〕：180℃→95℃

〔流入オイル温度〕：90℃

- 放熱実験

放熱過程においては、あらかじめ低温用オイルバスにてオイルを 90℃に加熱しておき、実験開始と同時に流路を図 4-1 の③→⑥→①→④の流路に切り替え、試験部内の管型熱交換器に低温のオイルを流入させ蓄熱材から放熱させる。本研究では蓄熱材平均温度が 95℃に達した時を放熱過程終了とし、その時の時間を放熱終了時間(t_f)と定義した。低温用オイルバスに戻ってくるオイルは蓄熱材と熱交換を行い温度が上昇しているため、そのまま戻したのでは低温用オイルバスの温度も上昇してしまう。そのため、オイル流路切り替えと同時に熱交換器に冷却水を循環させ、蓄熱材の放熱により温度が上昇したオイルと熱交換させ、一定の温度に保つよう調整する。このとき、実験初期は顕熱、潜熱ともに急激な放熱が行われ、著しくオイル温度が上昇するため、任意に冷却水流量を調節し対応する。また、冷却水とオイルの急激な熱交換を避けるため、あらかじめ恒温槽内の冷却水を 50℃程度に加熱しておく。実験中は 15min ごとに試験部内部をガラス面からデジタルカメラを用いて撮影を行い、試験部内部およびオイル入口、出口に設置した熱電対 (ø1.0mm シース式 K 型) により温度を測定する。また、撮影の際には内部の様子を観察しやすくするために、背面より

ライトで照らした．

● 蓄熱実験

蓄熱過程では放熱過程終了後，蓄熱材温度が蓄熱過程初期温度 90℃付近に達したことを確認した後，あらかじめ高温用オイルバスにて加熱した 200℃のオイルを図 4-1 の②→⑥→①の流路に切り替え，試験部内の管型熱交換器の下部より流入させ実験を開始する．蓄熱過程では切り替え直後に配管の温度上昇に伴う顕熱の消費で一時的にオイル温度が低下するため，実験開始前にオイルを 220℃に加熱しておき，開始直後に 200℃に保つよう設定を変更する．本研究では蓄熱材平均温度が 180℃に達したときを蓄熱過程終了とし，その時の時間を蓄熱終了時間(t_f)と定義した．実験中は放熱過程と同様に 15min ごとに試験部内部をガラス面からデジタルカメラによる撮影および熱電対による温度測定を行う．なお，蓄放熱過程は流入オイル流量を 1.0, 1.5, 2.0kg/min と変化させて実験を行った．

2.3 実験データの整理方法

蓄・放熱実験時における蓄・放熱量は出入オイル温度差およびオイル質量流量 f_{oil} [kg/min]，オイル比熱 Cp_{oil} [kJ/(kg·K)]^[4-8]を用いて蓄熱量 Q_M [kJ]は式(4-1)，放熱量 Q_S [kJ]は式(4-2)のように算定した．なお，融解時のオイル比熱は 1.76kJ/(kg·K)(at 100℃)，凝固時は 1.55kJ/(kg·K) (at 40℃)^[4-8]を用いて計算を行った．

$$Q_M = \int_{t_0}^{t_f} \frac{1}{60} f_{oil} \cdot Cp_{oil} \cdot (T_{inlet_oil} - T_{outlet_oil}) dt \quad (4-1)$$

$$Q_S = \int_{t_0}^{t_f} \frac{1}{60} f_{oil} \cdot Cp_{oil} \cdot (T_{outlet_oil} - T_{inlet_oil}) dt \quad (4-2)$$

(t_0 ; 初期時間, t_f ; 終了時間, f_{oil} ; オイルの流量, Cp_{oil} ; オイルの比熱, T_{inlet_oil} ; オイルの入口温度, T_{outlet_oil} ; オイルの出口温度)

理論潜熱量 Q_{th} は低温顕熱蓄熱(放熱)区間における顕熱量および蓄熱材の潜熱量，高温顕熱蓄熱(放熱)区間における顕熱量 Q_{PCM} ，試験部内に設置している管型熱交換器(銅管)中に流れているオイルの顕熱量 Q_{OIL} ，実験装置試験部と熱交換器である銅管の温度上昇による顕熱量 Q_{St} ， Q_C により以下の式(4-3)から式(4-7)により算出した．以下の熱量算出にはマンニトールの比熱 $Cp_l=2.85$ kJ/(kg·K) (at 180℃)， $Cp_s=1.62$ kJ/(kg·K) (at 100℃)^[4-9]，エリスリトールの比熱

$C_{p_l}=2.8\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ (at 140°C), $C_{p_s}=1.7\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ (at 20°C), 試験部の比熱 $C_{p_{st}}=0.461\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ^[4-10], 銅管の比熱 $C_{p_c}=0.383\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ^[4-10], 試験部の重量 $m_{st}=31.9\text{kg}$, 銅管の重量 $m_c=1.2\text{kg}$, オイルの比熱 $C_{p_{oil}}=1.63\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, オイルの重量 $m_{oil}=1.6\text{kg}$ を用いた. また, 潜熱量 L は, マンニトールでは融点 168°C で 303kJ/kg , 70mass%混合物では低温側融解ピーク温度 103°C での潜熱量 81kJ/kg および高温側融解ピーク温度 151°C での潜熱量 201kJ/kg を用いた.

$$Q_{PCM} = m_{pcm}C_{p_l}(T_0 - T_m) + L \cdot m_{pcm} + m_{pcm}C_{p_s}(T_m - T_f) \quad (4-3)$$

$$Q_{St} = m_{St}C_{p_{St}}(T_0 - T_f) \quad (4-4)$$

$$Q_C = m_C C_{p_C}(T_0 - T_f) \quad (4-5)$$

$$Q_{OIL} = m_{oil}C_{p_{oil}}(T_0 - T_f) \quad (4-6)$$

$$Q_{th} = Q_{PCM} + Q_{St} + Q_C + Q_{OIL} \quad (4-7)$$

(m_{pcm} ; 蓄熱材の質量, C_{p_l} ; 液相の蓄熱材の比熱, L ; 蓄熱材の潜熱量, C_{p_s} ; 固相の蓄熱材の比熱, m_{St} ; 試験部(ステンレス)の質量, $C_{p_{st}}$; ステンレスの比熱, m_C ; 熱交換器(銅管)の質量, C_{p_C} ; 銅管の比熱, T_0 ; 初期温度, T_f ; 終了温度)

蓄・放熱時における潜熱量の蓄放熱割合を確認するため, 式 4-6 を用いて算出した理論潜熱量 Q_{th} と式 4-1 より算出した測定蓄熱量 Q_M , 式 4-2 より算出した測定放熱量 Q_S の比を蓄熱率 ϕ_M , 放熱率 ϕ_S として式(4-8)と式(4-9)のように定義する.

$$\phi_M = Q_M / Q_{th} \quad (4-8)$$

$$\phi_S = Q_S / Q_{th} \quad (4-9)$$

また, 単位時間における蓄熱量として, 測定蓄熱量 Q_M と測定放熱量 Q_S を各実験の測定時間間隔 Δt で除したものを蓄熱速度として式(4-10)と式(4-11)のように定義する.

$$P_M = Q_M / \Delta t \quad (4-10)$$

$$P_S = Q_S / \Delta t \quad (4-11)$$

そして、蓄・放熱の平均速度 P_{M_AVG} , P_{S_AVG} は、蓄熱過程で貯蔵した総熱量 Q_{TM} , 放熱過程で放出した総熱量 Q_{TS} を完了した時間で除したものを式(4-12)と式(4-13)のように定義する.

$$P_{M_AVG} = Q_{TM} / t_f \quad (4-12)$$

$$P_{S_AVG} = Q_{TS} / t_f \quad (4-13)$$

また、熱媒体オイルと蓄熱材間の熱通過率を融解時では K_M , 凝固時では K_S をオイル出入口のエンタルピー差, 試験部内の代数平均温度差 ΔT_{LMTD} , 銅管の表面積 $A(=1.267 \times 10^{-4} \text{m}^2)$ を用いて式(4-14)と式(4-15)のように定義する.

$$K_M = \frac{P_M}{A \cdot \Delta T_{M_LMTD}} \quad (4-14)$$

$$K_S = \frac{P_S}{A \cdot \Delta T_{S_LMTD}} \quad (4-15)$$

$$\Delta T_{M_LMTD} = \left(\frac{(T_{inlet_oil} - T_{PCM6}) - (T_{outlet_oil} - T_{PCM4})}{\ln \left(\frac{T_{inlet_oil} - T_{PCM6}}{T_{outlet_oil} - T_{PCM4}} \right)} \right) \quad (4-16)$$

$$\Delta T_{S_LMTD} = \left(\frac{(T_{PCM6} - T_{inlet_oil}) - (T_{PCM4} - T_{outlet_oil})}{\ln \left(\frac{T_{PCM6} - T_{inlet_oil}}{T_{PCM4} - T_{outlet_oil}} \right)} \right) \quad (4-17)$$

(P_M ; 単位時間における蓄熱量, P_S ; 単位時間における放熱量, T_{inlet_oil} ; オイルの入口温度, T_{outlet_oil} ; オイルの出口温度, T_{PCM6} ; 図 4-3(b)の蓄熱槽内 T_6 熱電対

の蓄熱材温度， T_{PCM4} ；図 4-3(b)の蓄熱槽内 T_4 熱電対の蓄熱材温度)

さらに，以下に示すような無次元熱伝達率のヌセルト数 Nu (実験開始から終了までの凝固時間の平均熱通過率 K_S を用いて算出) とステファン数 Ste (実験開始から終了までの顕熱と潜熱の比)，そしてレイノルズ数 Re により，実験結果の一般化を行うため，式 (4-18) と式 (4-19)，式 (4-20) のように定義する．

$$Nu = \frac{K_S \cdot W}{\lambda} \quad (4-18)$$

$$Ste = \frac{\{Cp_s(T_M - T_f) + Cp_l(T_0 - T_M)\}}{L} \quad (4-19)$$

$$Re = \frac{U_{oil} \cdot d_c}{\nu_{oil}} \quad (4-20)$$

(K_S ；実験開始から終了までの凝固時間の平均熱通過率， W ；蓄熱槽の幅， λ ；蓄熱材の熱伝導率， Cp_l ；液相の蓄熱材の比熱， L ；蓄熱材の潜熱量， Cp_s ；固相の蓄熱材の比熱， T_M ；蓄熱材の相変化温度， T_0 ；初期温度， T_f ；終了温度， U_{oil} ；オイルの流速， d_c ；銅管の内径， ν_{oil} ；オイルの動粘度)

第3節 実験結果とその考察

3.1 熱バランスの検討

図 4-4(a), 図 4-5(a)にマンニトールと 70mass%混合物を充填し, 200℃のオイルを蓄熱槽内の熱交換器に循環させ, 蓄熱材の平均温度が 90℃から 180℃になるまでのオイル入出口エンタルピー差から算出した各オイル流量における蓄熱量を表している. 図 4-6(a), 図 4-7(a)にはマンニトールと 70mass%混合物を充填し, 90℃のオイルを蓄熱槽内の熱交換器に循環させ, 蓄熱材の平均温度が 180℃から 95℃になるまでのオイル入出口エンタルピー差から算出した各オイル流量における放熱量を表している. なお, 図 4-4(b), 図 4-5(b)には蓄熱率 ϕ_M としてマンニトールと 70mass%混合物を充填した場合の理論蓄熱量 Q_{th} と図 4-4(a), 図 4-5(a)にて算出した蓄熱量の比を経時変化を流量ごとに示したものである. 図 4-6(b), 図 4-7(b)には, 同様に図 4-6(a), 図 4-7(a)から算出した放熱量と Q_{th} の比を ϕ_s として流量ごとに示す.

図 4-4(a), 図 4-5(a), 図 4-6(a), 図 4-7(a)より蓄放熱時にどちらの蓄熱材においても流量を増やすことで蓄熱時間が短縮されている傾向が現れている. また, 図 4-4(b), 図 4-5(b), 図 4-6(b), 図 4-7(b)より蓄放熱率がどちらの蓄熱材においても理論蓄熱量にほぼ漸近しており, 装置の熱収支がほぼ成り立っていることが確認できる. しかし, 熱量の算出には熱電対による各温度測定値を用いているが, この測定値自体に誤差が含まれていること, 実験装置は十分に断熱を行っているが実験装置から大気中へと放熱される熱損失などによりある程度の誤差が生じている. これらの誤差により本来一致すべき理論蓄放熱量と蓄放熱終

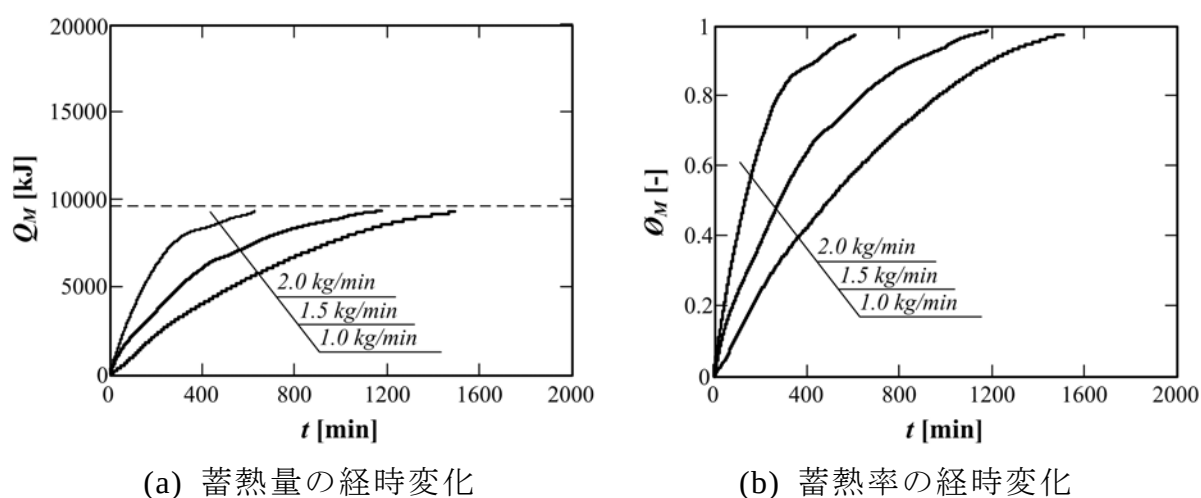
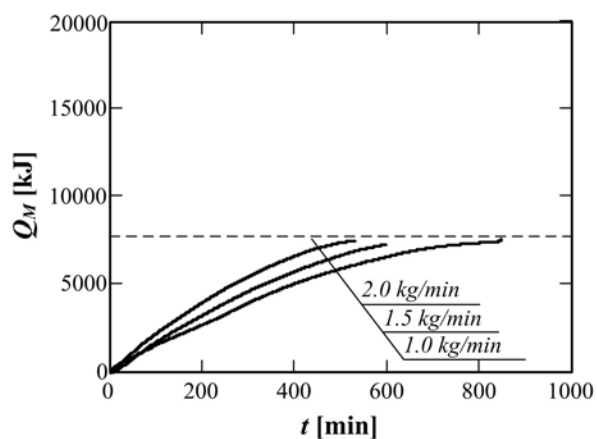
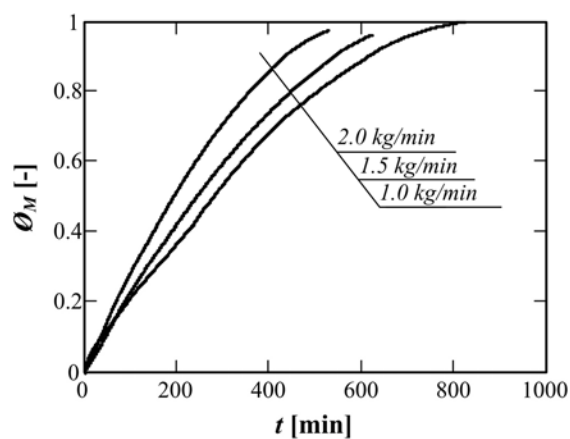


図 4-4 マンニトールの蓄熱量変化

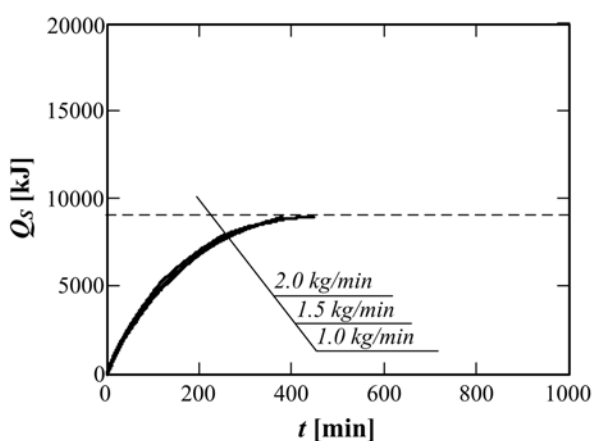


(a) 蓄熱量の経時変化

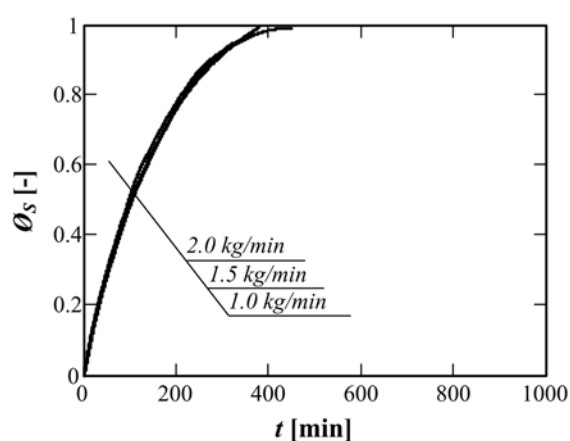


(b) 蓄熱率の経時変化

図 4-5 70mass%混合物の蓄熱量変化

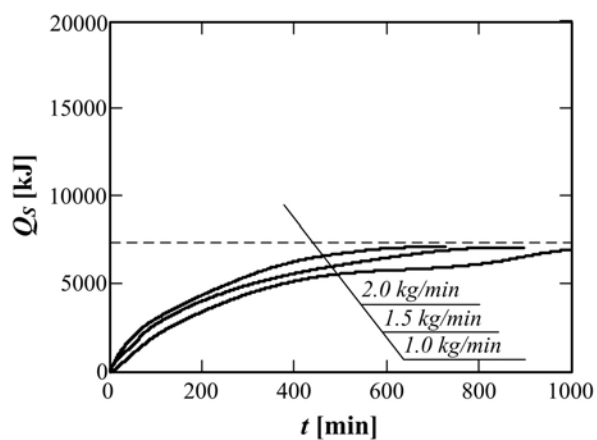


(a) 放熱熱量の経時変化

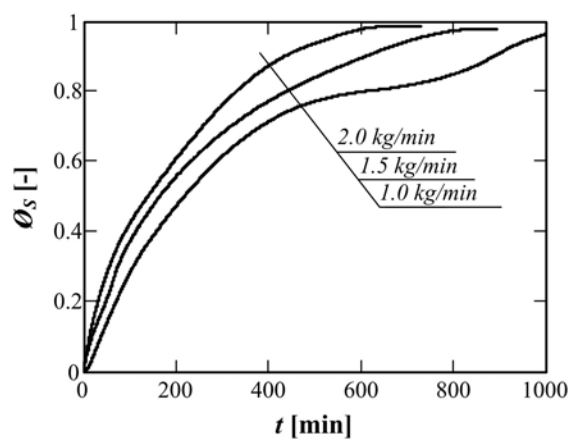


(b) 放熱率の経時変化

図 4-6 マンニトールの放熱量変化



(a) 放熱量の経時変化



(b) 放熱率の経時変化

図 4-7 70mass%混合物の蓄熱量変化

了時の蓄放熱量はいずれの条件でも差が生じているが，どの条件においても図 4-4(b)，図 4-5(b)，図 4-6(b)，図 4-7(b)のように 4%以内に一致しており，本実験装置は十分な精度を有していると判断できる．

3.2 マンニトールと 70mass%混合物の融解過程

3.2.1 マンニトール

図 4-8 に蓄熱槽内の蓄熱挙動の一例として、オイル流量 1.0kg/min における蓄熱槽内の融解挙動を示す。そして、各流量条件における蓄熱槽内の銅管軸方向(半径距離 = 40mm)の蓄熱材温度経時変化、軸方向の上下位置(軸距離 = 100, 300mm)における半径方向の蓄熱材温度経時変化を図 4-9, 4-10, 4-11 にそれぞれ示す。

本実験装置の特性として、高温用および低温用のオイルバスとの循環系と蓄熱槽内に銅管で作成した熱交換器と繋げる接合部が必要であるため、図 4-2 に示したように銅管の熱交換器の上部と下部は伝熱面積が広がっている。そのため、融解時には伝熱面積の広い銅管上部と下部から融解される。また、融解実験では最も温度が高い部分は熱媒体オイルが内部を流動している管型熱交換器表面であるため、銅管の外壁から蓄熱材に熱が移動する。融解実験の初期では蓄熱材が固体の状態であるため、銅管の外壁と蓄熱材の間には伝導のみで熱が伝わる。その後、銅管の外壁に蓄熱材の液相の部分が生じ、時間経過と共に軸および半径方向に融解が進行する。そして、液相の部分では 4.1.1 項で検討するように自然対流が起きると考えられる。なお、この対流は銅管と固相、液相の境界の間が広くなることより強くなる。

図 4-8 より試験部上部から下部へ順次融解していることが分かる。最も銅管から距離があると同時に熱損失の大きい可視化ガラス面は最後に融解が始まると考えられ、可視化ガラス面の上部から下部へ順次融解することが確認できる。これは図 4-9(a), 図 4-10(a), 図 4-11(a)の融解終了時の蓄熱槽内の軸方向の蓄熱材の温度分布からも明らかであることが分かる。下部(T6)は伝熱面積が広いいため早く融解されることにより顕熱蓄熱され約 168℃まで温度上昇するが、凝固相が上部から密度差により落ちてくるため、上部(T4)は相変化区間が短くなり、下部(T6)は長くなっていると考えられ、これは図 4-9(a), 図 4-10(a), 図 4-11(a)において同様である。なお、蓄熱槽内に融解した液相の蓄熱材の温度による密度差が生じるため、蓄熱槽内に温度分布が生じ、上部の蓄熱材の温度が高くなっていると考えられる。

図 4-9(a), 10(a), 11(a)は蓄熱槽内における上部(T4)、中部(T5)、下部(T6)の温度分布を示しているが、約 150℃まではどの位置においても急激な温度上昇を示している。この温度範囲においては熱交換器である銅管を流れている 200℃のオイルと蓄熱槽内の蓄熱材温度(初期条件 90℃)の温度が大きい影響を受け顕熱蓄熱されていると考えられる。また、その後の温度経時変化を見てみると

上部(T4)と中部(T5)では約 160℃で、下部(T6)では約 168℃で相変化していることが分かる．融解した液相(1386kg/m³)は下部に存在し、密度差の影響で上部にある固相(1403kg/m³)の蓄熱材は下部に落ち融解するため、正確な相変化温度は下部の温度であると考えられる．この相変化温度は第 2 章で DSC 装置を用いて測定したマンニトールの融点(168℃)とほぼ一致していることが分かる．

図 4-9(b)，図 4-9(c)より流量 1.0kg/min の蓄熱槽内半径方向には温度分布が生じないことが分かる．しかし，図 4-10(b),図 4-10(c),図 4-11(b),図 4-11(c)より流量を 1.5kg/min と 2.0kg/min に増加させた場合，蓄熱槽内半径方向に温度分布が生じ，流量が増えることで次第に半径方向の温度差が大きくなっていることが分かる．オイルの流量が速くなることでオイルから蓄熱材に移動する熱量が大きくなるため，銅管近傍 16mm の温度は早く上昇すると考えられる．また，流量が増加することにより，オイルと蓄熱材の熱交換量が多くなり各相変化区間が短くなることが図 4-9(a)，図 4-10(a)，図 4-11(a)から確認できる．

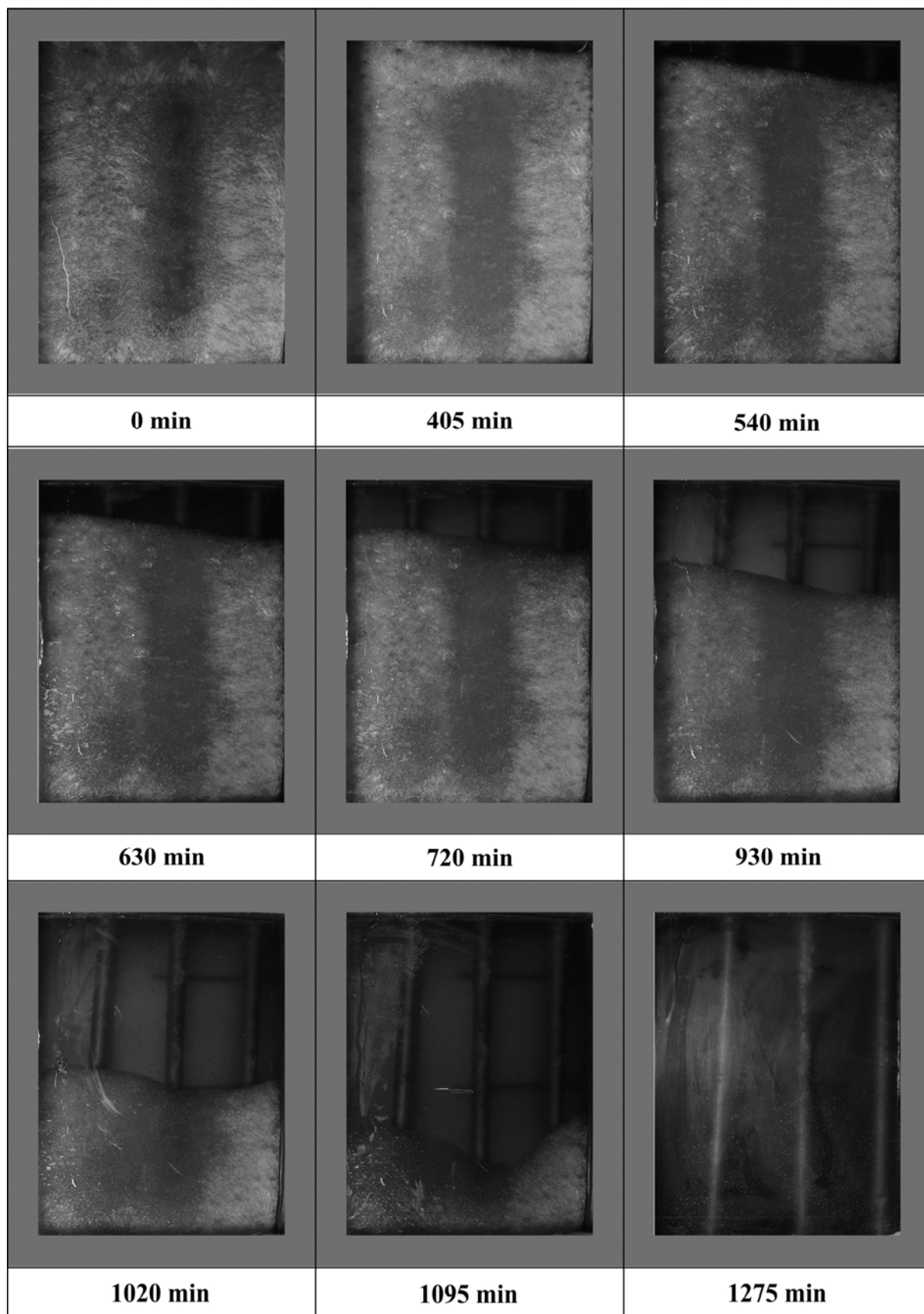
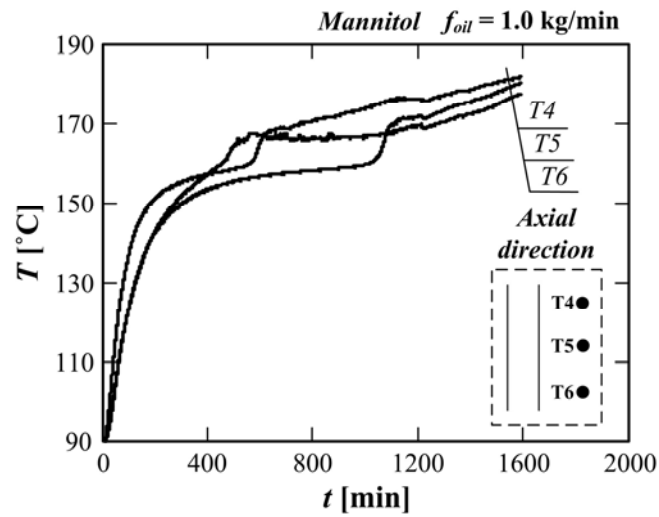
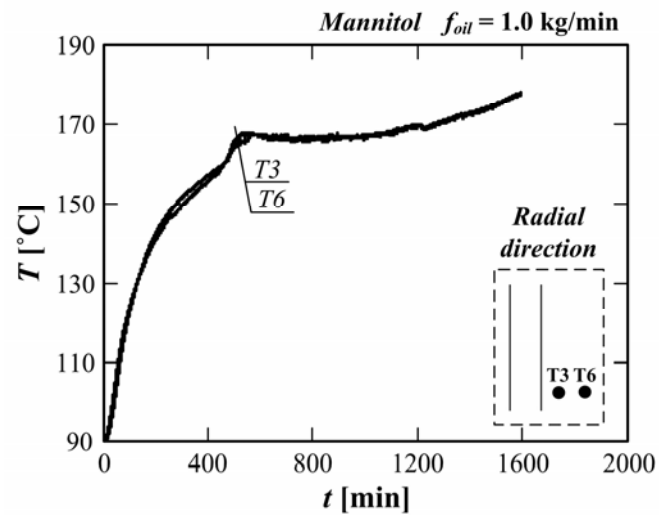


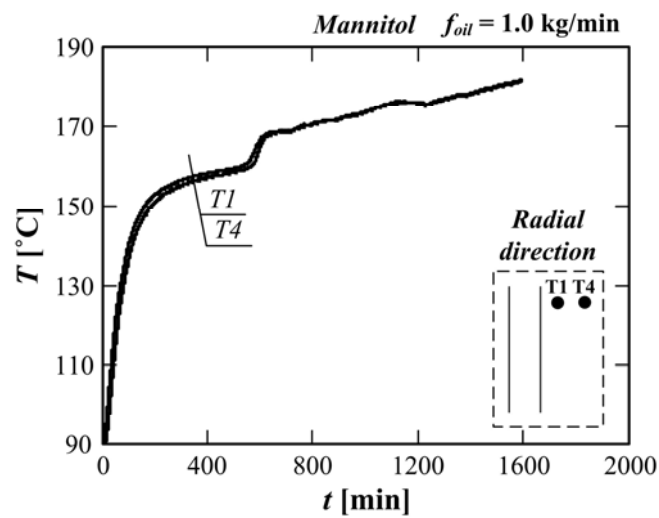
図 4-8 マンニトールの融解挙動流量 (1.0kg/min)



(a) 半径距離 = 40mm で軸方向の蓄熱材温度

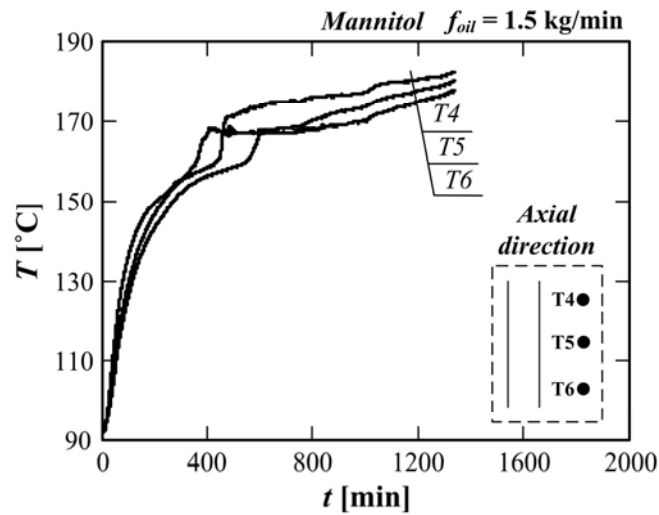


(b) 軸距離 = 100mm で半径方向の蓄熱材温度

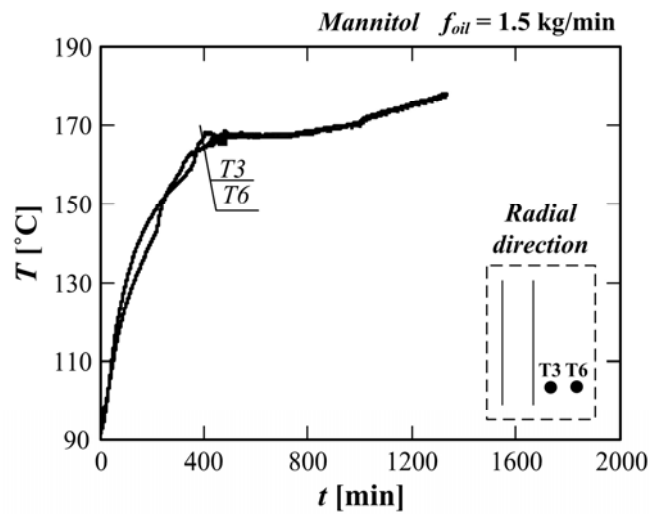


(c) 軸距離 = 300mm で半径方向の蓄熱材温度

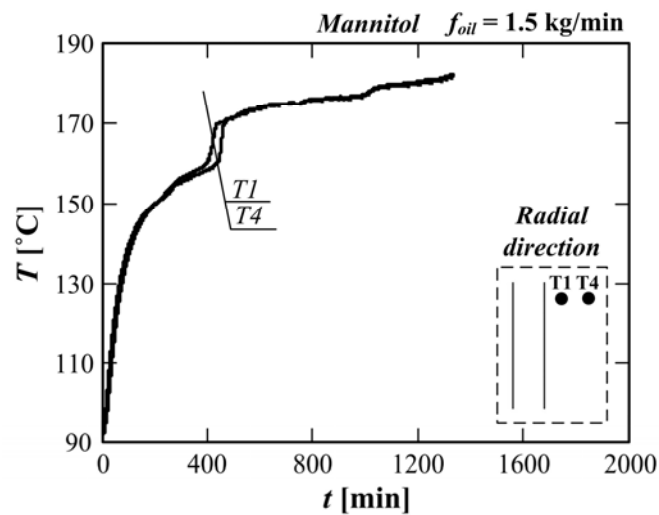
図 4-9 蓄熱槽内の蓄熱材の経時変化 (流量 1.0kg/min)



(a) 半径距離 = 40mm で軸方向の蓄熱材温度

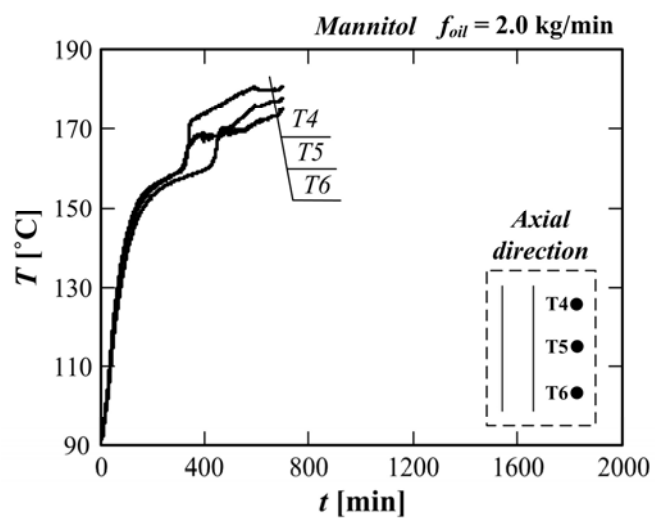


(b) 軸距離 = 100mm で半径方向の蓄熱材温度

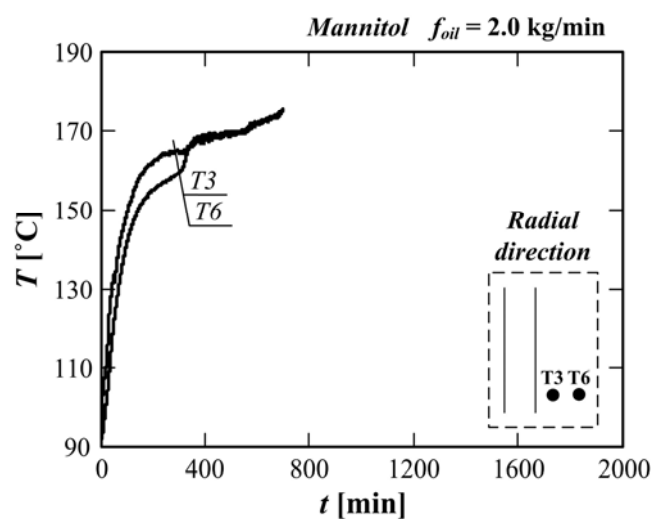


(c) 軸距離 = 300mm で半径方向の蓄熱材温度

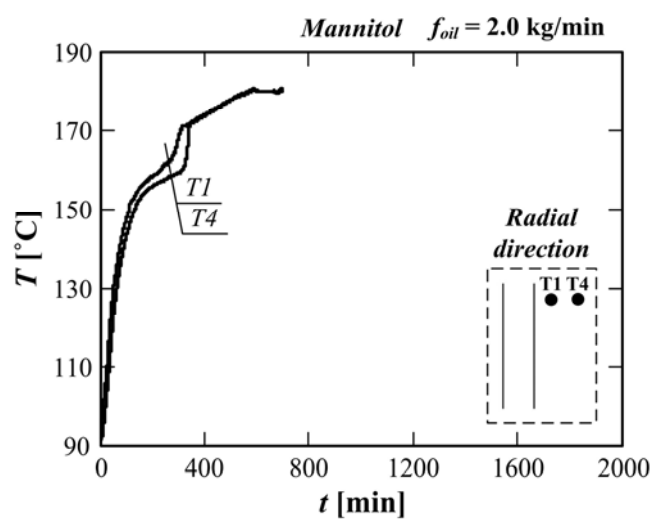
図 4-10 蓄熱槽内の蓄熱材の経時変化 (流量 1.5kg/min)



(a) 半径距離 = 40mm で軸方向の蓄熱材温度



(b) 軸距離 = 100mm で半径方向の蓄熱材温度



(c) 軸距離 = 300mm で半径方向の蓄熱材温度

図 4-11 蓄熱槽内の蓄熱材の経時変化 (流量 2.0kg/min)

3.2.2 70mass%混合物

図 4-12 に蓄熱槽に 70mass%混合物を充填した際の蓄熱挙動の一例として、オイル流量 1.0kg/min における蓄熱槽内の融解挙動を示す。そして、各流量条件における蓄熱槽内の銅管軸方向(半径距離=40mm)の蓄熱材温度経時変化、軸方向の上下位置(軸距離=100,300mm)における半径方向の蓄熱材温度経時変化を図 4-13, 図 4-14, 図 4-15 にそれぞれ示す。

図 4-12 より、マンニトールの融解挙動と同様に試験部上部から下部へ順次融解していることがわかる。前述のように本実験装置中で最も温度が高いのは管型熱交換器表面であり、70mass%混合物を蓄熱材として充填した場合においても融解は銅管表面から開始している。マンニトールを充填した場合と同様に最も銅管から距離があるとともに熱損失の大きい可視化面は最後に融解したと考えられる。そのため、図 4-12 では見かけ上約 210min に融解が開始されているが、前述の理由により銅管周辺はすでに融解が終了していると考えられる。

図 4-13(a),図 4-14(a),図 4-15(a)より約 110℃において温度勾配が小さくなっており、温度測定位置において相変化区間となっていることが読み取れる。第 2 章や第 3 章で明らかとなったように 70mass%混合物は 151℃と 103℃に融解ピークを持っており、図 4-13(a),図 4-14(a),図 4-15(a)で現れた約 110℃とは温度差が生じている。第 2 章や第 3 章で行った DSC 測定と基礎的融解凝固挙動に使用した蓄熱材は試薬(D-Mannitol:純度 99%以上), (Meso-Erythritol:純度 97%以上)であり、50mg の少ない量を使用した。本章で使用した蓄熱材は工業用(食品添加物 D-マンニトール;含量 96.0%以上, 三菱商社フードテック株式会社製)(エリスリトール;含量 98%以上, 三菱化学フーズ株式会社製)の 17kg を使用し実験を行っている。図 4-12 に示した本蓄熱槽内に充填した 70mass%混合物の DSC 結果では、約 113℃で低温側融解ピーク温度と約 150℃で高温側融解ピーク温度が現れていることが確認できる。そのため、図 4-14(a), 図 4-15(a), 図 4-16(a)においても約 110℃で相変化区間で現れたものと考えられる。以上の結果から試薬と工業用の物質により低温側融解ピーク温度の違いがあることが分かった。

また、約 110℃において相変化区間が終了した後の温度経時変化としては、緩やかな温度上昇をしていることが観察された。低温部(約 110℃)の相変化区間で融解した物質より熱伝達が促進され高温側融解ピーク温度(約 150℃)になる前には顕熱蓄熱と潜熱蓄熱を同時に起きているためであると考えられる。これは第 3 章の基礎的融解挙動観察の際にもみられた挙動である。その後、高温部(約 150℃)で相変化していることは温度勾配が変化していることから分かる。また、図 4-14(a)より蓄熱槽内軸方向の上下方向位置における相変化挙動を比較す

ると下部(T6)が約 150℃で温度勾配が少なくなっている長時間の相変化区間，上部(T4)では約 110℃での低温側の融解ピーク温度に当たる相変化区間と約 110℃から 150℃までの潜熱と顕熱を同時に起こる区間が示されている．これは，マンニトールと同様に管型熱交換器近傍から融解し，上部の固相と液相の密度差により下部へと滑り落ちてくるため下部には約 150℃で相変化区間が長くなったと考えられる．また，すべての相変化区間が終了した後の温度分布に関してはマンニトールと同様に融解した蓄熱材の温度による密度差が生じるために上部に高い温度の液相蓄熱材，下部に低い温度の液相蓄熱材が分布していることが分かる．

図 4-14(b)，図 4-14(c)よりオイル流量 1.0kg/min では高温部(約 150℃)において蓄熱槽内半径方向には温度分布が生じないことが分かる．しかし，図 4-15，図 4-16 とオイル流量を増加させた場合，蓄熱槽内半径方向に温度分布が生じ流量が増えることで微小ではあるが次第に温度差が大きくなっていることが分かる．また，図 4-14(b)，図 4-14(c)より低温側融解ピーク温度約 110℃において蓄熱槽内半径方向 16mm，40mm 位置での温度差が生じていることが分かる．蓄熱槽内半径方向 40mm では約 110℃で低温側融解ピーク温度がはっきりどの流量にも確認できるが，蓄熱槽内半径方向 16mm では 110℃で低温側融解ピーク温度が緩やかになっていることが確認できる．これは熱交換器内には 200℃のオイルが流れており，管型熱交換器近傍（半径方向 16mm）にある蓄熱材と熱媒体との温度差が大きいなり，その分熱移動量が増加し低温側融解ピーク温度で相変化区間がはっきり現れなかったと考えられる．

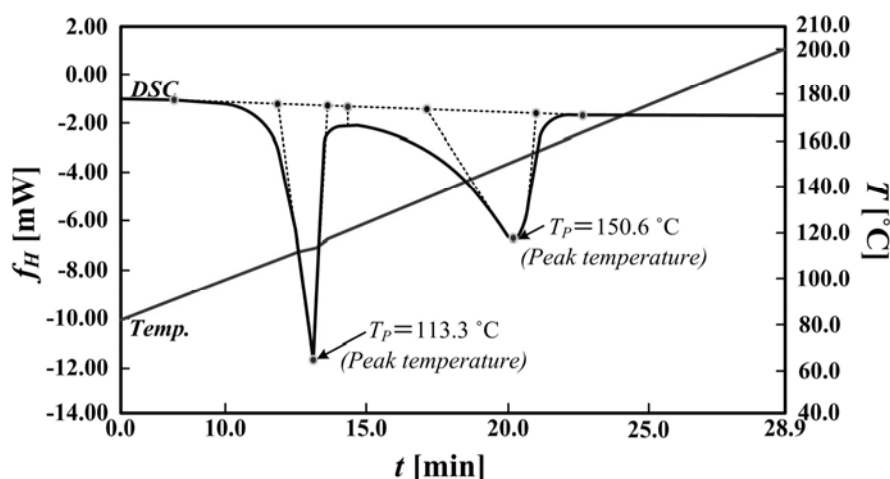


図 4-12 工業用を用いた 70mass%混合物の DSC 結果

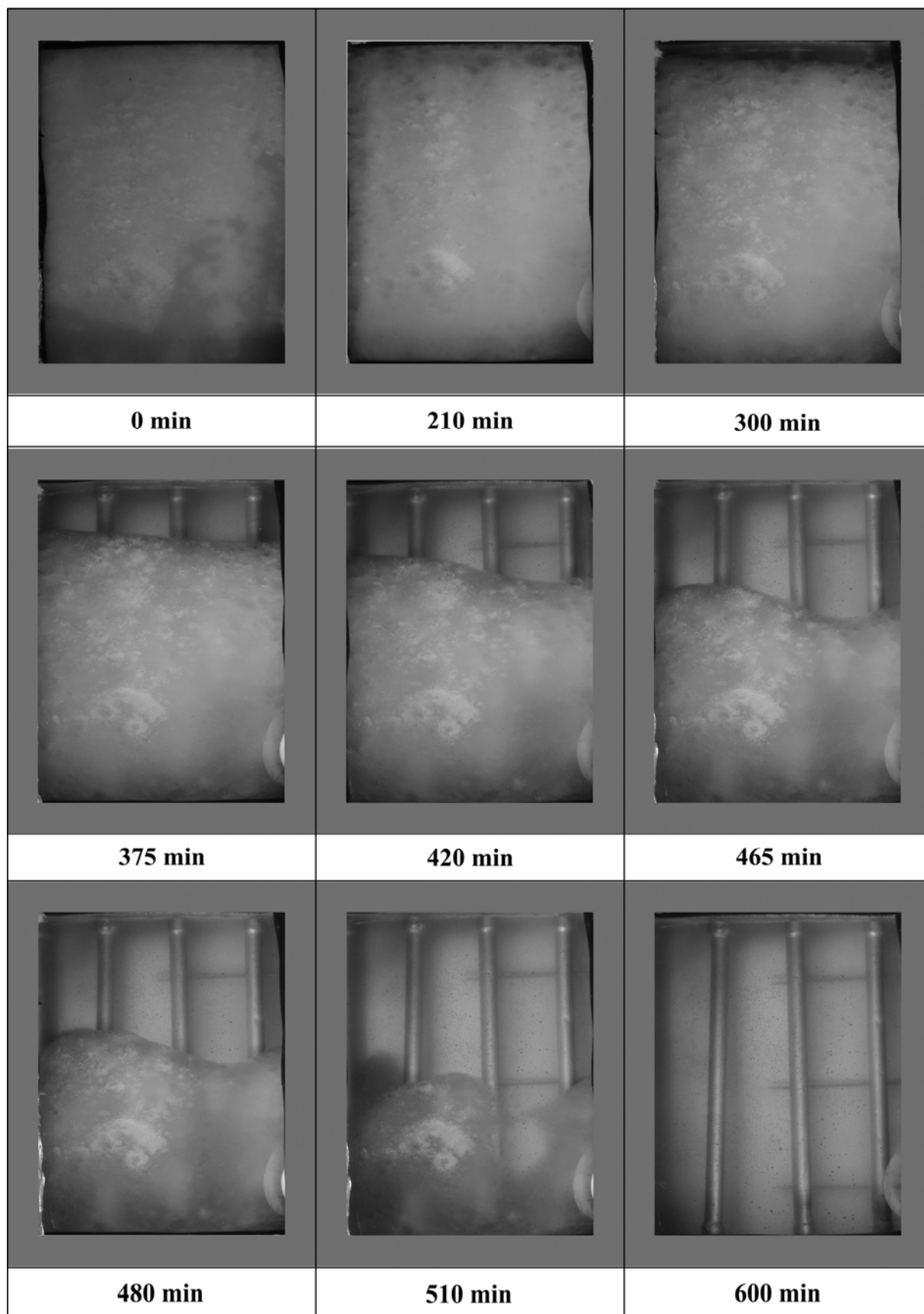
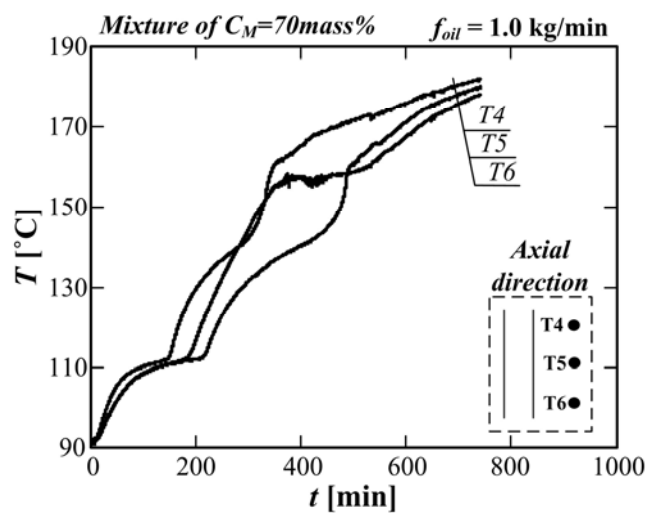
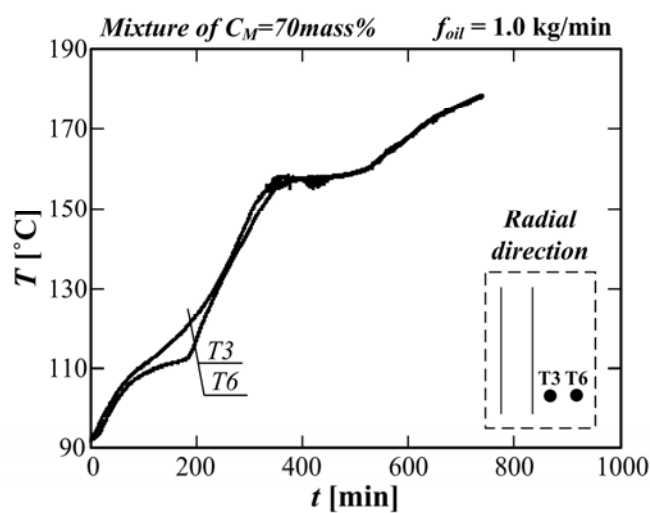


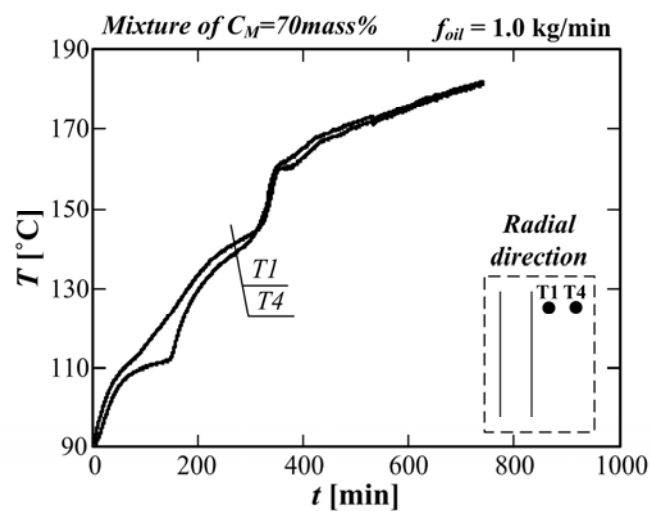
図 4-13 70mass%混合物の融解挙動流量 (1.0kg/min)



(a) 半径距離 = 40mm で軸方向の蓄熱材温度

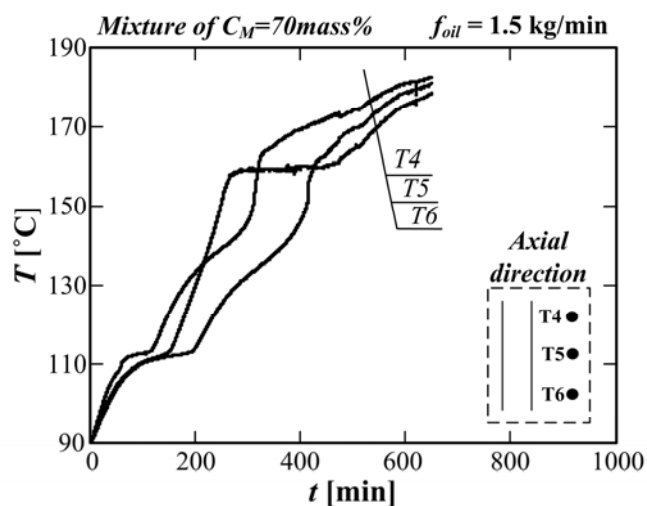


(b) 軸距離 = 100mm で半径方向の蓄熱材温度

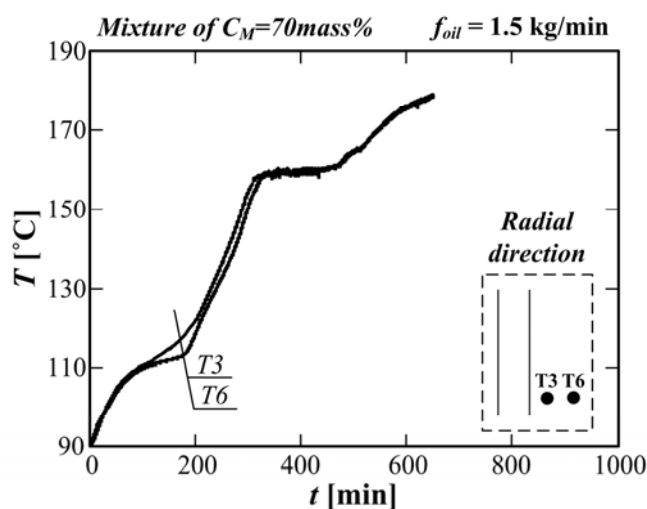


(c) 軸距離 = 300mm で半径方向の蓄熱材温度

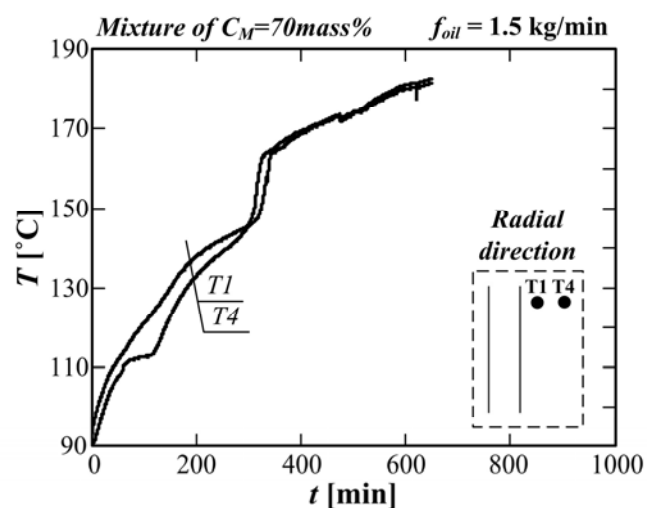
図 4-14 蓄熱槽内の蓄熱材の経時変化 (流量 1.0kg/min)



(a) 半径距離 = 40mm で軸方向の蓄熱材温度

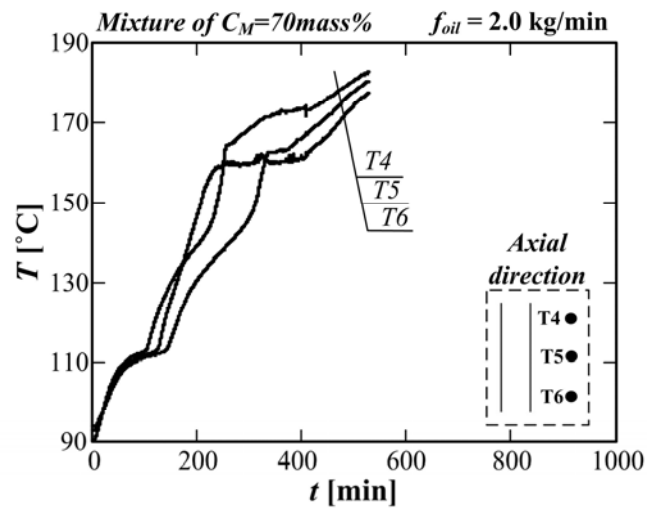


(b) 軸距離 = 100mm で半径方向の蓄熱材温度

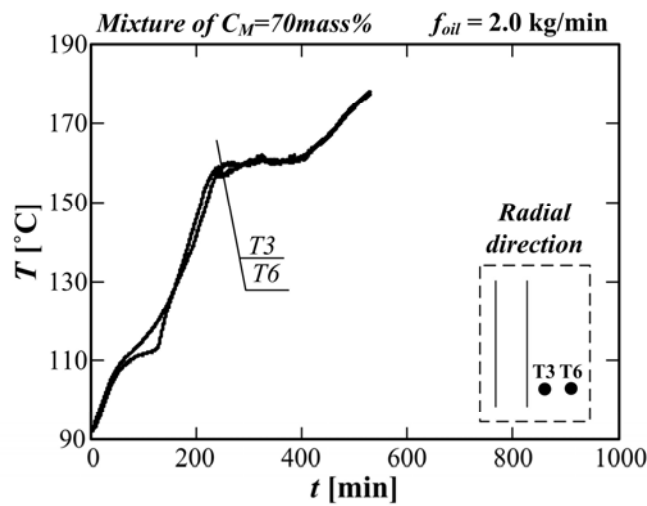


(c) 軸距離 = 300mm で半径方向の蓄熱材温度

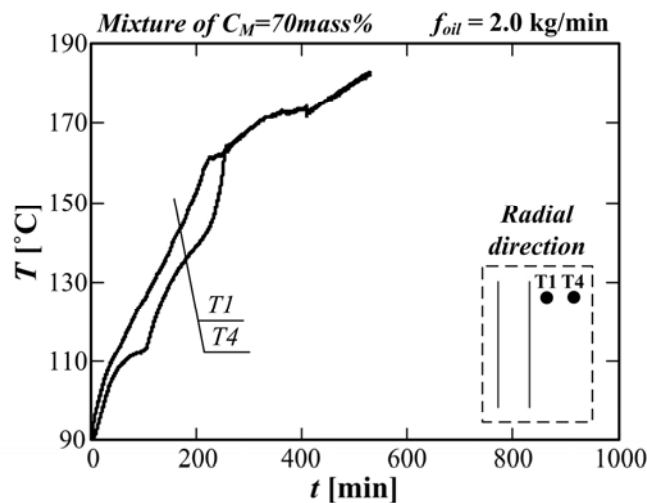
図 4-15 蓄熱槽内の蓄熱材の経時変化 (流量 1.5kg/min)



(a) 半径距離 = 40mm で軸方向の蓄熱材温度



(b) 軸距離 = 100mm で半径方向の蓄熱材温度



(c) 軸距離 = 300mm で半径方向の蓄熱材温度

図 4-16 蓄熱槽内の蓄熱材の経時変化 (流量 2.0kg/min)

3.2.3 マンニトールと 70mass%混合物の蓄熱速度および熱通過率の比較

各流量条件によるマンニトールと 70mass%混合物の蓄熱槽内における蓄熱材温度比較を図 4-17 に示す．なお，流量 1.0kg/min, 1.5kg/min, 2.0kg/min の結果を各図の(a),(b),(c)に分けて示した．図 4-17 よりマンニトールは 1 つの融点を持っているため，約 160℃で相変化区間が現れ，その後顕熱蓄熱しながら温度が上昇することが分かる．その反面，70mass%混合物は低温側融解ピーク温度(約 110℃)での相変化が終わると高温側融解ピーク温度(約 150℃)まで相変化区間となり，緩やかな温度上昇を始める．これは第 2 章に示した 70mass%混合物の DSC 測定結果から分かるように低温側(約 103℃)で融解ピークが現れた後，DSC 測定の曲線は緩やかに下がり高温側(約 151℃)で融解ピークが現れ，その後融解が終わる結果であり，低温側融解ピークと高温側融解ピークの間に現れている緩やかな曲線は顕熱蓄熱と潜熱蓄熱が同時に蓄熱されているためであると考えられる．

図 4-18 に示したのは式(4-9)より算出したマンニトールと 70mass%混合物の単位時間当たりにおける蓄熱速度について比較したものである．図 4-18(a)においてマンニトールの蓄熱速度の経時変化をみると約 300min までは早く蓄熱速度が落ちることが分かる．この部分は図 4-17(a)に示したマンニトールの温度経時変化を見ると分かるように約 300min までは顕熱区間で 200℃の熱媒体温度と蓄熱槽内に充填してあるマンニトール（初期蓄熱材温度 90℃）の温度差が大きい相変化温度になる前までの顕熱区間の蓄熱速度であると考えられる．これに対し 70mass%混合物の蓄熱速度は約 150min まではマンニトールに比べ蓄熱速度があまり落ちないことが分かる．その後，マンニトールと 70mass%混合物の相変化区間では顕熱に当たる部分の蓄熱速度よりは緩やかな傾きで低下することが分かる．特に，70mass%混合物の蓄熱速度は上述したように顕熱蓄熱と潜熱蓄熱が同時に蓄熱されている相変化区間(約 350～700 分)を持っているため，その区間では緩やかな蓄熱速度となっていることが確認できる．そして，70mass%混合物はマンニトールのように急激に蓄熱速度が落ちずに緩やかに蓄熱速度が減少し，マンニトールより早く蓄熱が終わることが分かった．なお，以上の傾向はオイル流量が増えることで熱移動量が大きくなり特に流量 2.0kg/min では 1.0, 1.5kg/min の流量に比べ初期に高い蓄熱速度で融解が進行し，早く蓄熱が終わることが確認できる．

図 4-19 には式(4-13)より算出したマンニトールと 70mass%混合物の平均蓄熱速度を示したものである．図 4-18 よりオイル流量を増やすことでマンニトール，70mass%混合物どちらの蓄熱材においても平均蓄熱速度が大きくなる傾向を示していることが分かる．また，融点が異なるため単純比較をすることは出来な

いが、熱源を 200℃とした場合、70mass%混合物はマンニトールよりも蓄熱速度が早く蓄熱時間を短縮できることが分かる。

図 4-20 に管型熱交換器内を流動するオイルと蓄熱材間の熱通過率を示す。融解実験の初期の条件では銅管の周りは固体の蓄熱材がある。その固体の蓄熱材はオイルが流れている銅管の外壁から蓄熱材に熱が移動することにより融解が進行し、液相の蓄熱材が増えることで熱の移動が熱伝導から対流熱伝達に変化することにより熱通過率も増加する。マンニトール、70mass%混合物のどちらの蓄熱材においても蓄熱材の融解が進むと蓄熱槽内で自然対流が生じ熱通過率が大きくなる傾向を示している。特に 70mass%混合物は低温部(約 110℃)と高温部(約 150℃)に 2 つの融解ピークを持っているため、低温部(約 110℃)においても融解が開始される。そのため、低温部(約 110℃)の相変化区間で融解した物質により熱伝達が促進され、早々に熱通過率が増加すると考えられる。逆にマンニトールは融点の一つであるために熱通過率の増加が緩やかに表れていると考えられる。

この熱通過率の妥当性について検討を行う必要があるため、図 4-21 に示したモデルを用いた数値解析結果(図 4-23)と比較を行った。これは Hoseon Yoo, et al.^[4-11]が示したものであり、解析モデルは容器内に蓄熱材として n-オクタデカン(融点：29.9℃，潜熱量：140.1kJ/kg)を融点以下温度の固相蓄熱材を矩型密閉容器の高さ H_w まで充填しているが、固-液相変化により体積膨張することにより H_w まで充填した蓄熱材が自由表面まで満たされている。また、矩型密閉容器の両面は T_w の等温加熱壁で、両面から加熱している温度は矩型密閉容器内に充填している蓄熱材の融点 T_M より高く、上下面は断熱境界条件としている。融解は加熱壁面と固相蓄熱材間には伝導で熱が移動することより始まる。その後、加熱壁面と溶けている固-液境界面では自然対流が起きる。図 4-22 に示した結果を加熱面から代表長さ(容器の幅の 1/2) L_w を用いた。 $Ra_w=0.788 \times 10^7$, 1.57×10^7 , 2.5×10^7 である三つの条件で垂直壁から固液界面までの熱伝達率の経時変化を無次元熱伝達率 Nu_w と無次元時間 τ ($\tau=Ste_w \cdot Fo_w$) を用いて検討したものである。この解析は代表長さ L_w で固定したモデルであり、融解による融解界面の変化は各時間の Nu_w に現れる。

本研究においても文献で定義された次式(4-21)～(4-24)で表される Nu_w , Ste_w , Fo_w , Ra_w を用いて算定し比較した。

$$Nu_w = hL_w / \lambda \quad (4-21)$$

$$Ste_w = Cp_l (T_w - T_M) / L \quad (4-22)$$

$$Fo_w = at / L_w^2 \quad (4-23)$$

記号	意味	使用条件	数値	単位
g	重力加速度	-	9.8	m/s ²
t	測定時間	-	-	sec
β	体積膨張係数	マンニトール(液体状態) ¹⁾	6.4×10^{-4}	1/K
L	蓄熱材の潜熱量	マンニトール ²⁾	303	kJ/kg
T_M	融点	マンニトール ²⁾	168+273.15	K
C_{pI}	比熱	マンニトール(at180℃) ²⁾	1.6	kJ/(kg·K)
λ	熱伝導率	マンニトール(at170℃) ²⁾	0.5	W/(m·K)
α	温度伝導率	マンニトール(液相) ²⁾	2.2×10^{-7}	m ² /s
ν	動粘性係数	マンニトール(at 187℃) ²⁾	2.8×10^{-5}	m ² /s
T_w	銅管壁面温度	オイル入口温度 ³⁾	200+273.15	K
L_w	代表長さ	代表長さ ⁴⁾	0.04	m
h	熱伝達率	平均熱伝達率 ⁵⁾	-	W/(m ² ·K)

¹⁾ 体積膨張係数は第 3 章で 170℃ ~200℃ (液体状態)で測定した値.

²⁾ マンニトールは参考文献値^[4-9]である.

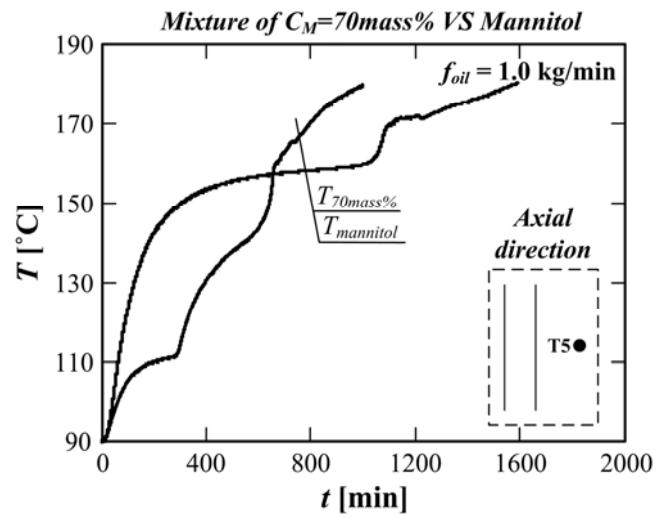
³⁾ 本実験では銅管壁面の温度は測定していないため、銅管内を流動する熱媒体温度とした.

⁴⁾ 図 4-22 に示したように本実験装置の銅管から水平方向の蓄熱槽中央までを代表長さを用いた.

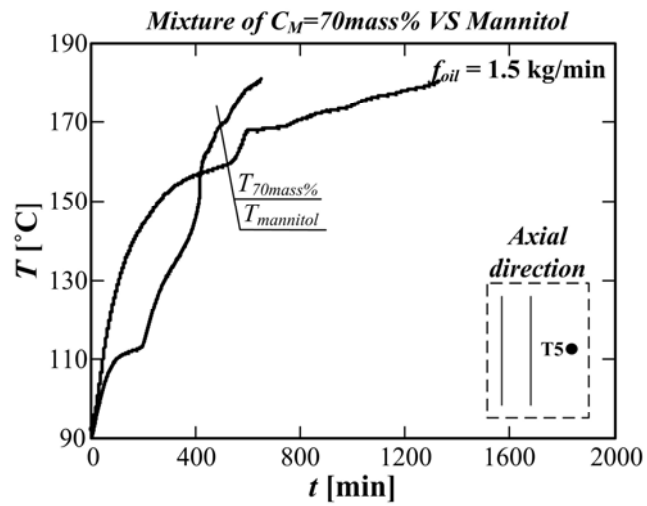
⁵⁾ h [W/(m²K)]は代表長さ(L_w : 0.04[m])とし、各時間における平均熱伝達率を用いた.

$$Ra_w = \beta g L_w^3 (T_w - T_M) / \alpha \nu \quad (4-24)$$

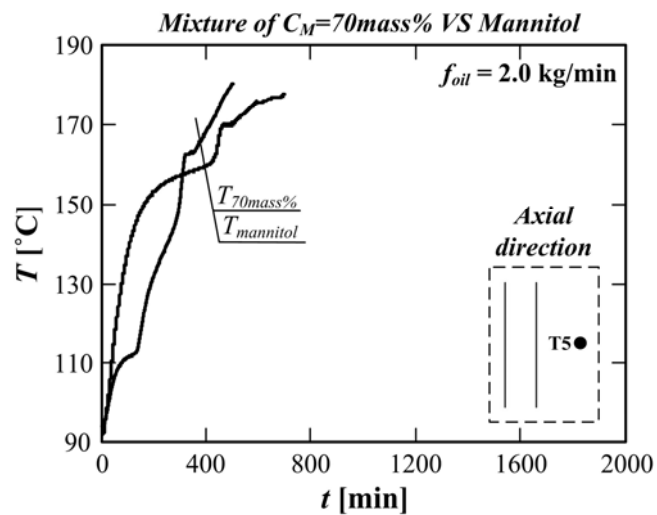
以上の前提条件で算出した各時間における平均熱伝達率を用いて式(4-21)を用いて Nu_w を算出し、そのときの自然対流の強さを表す無次元数 Ra_w は式(4-24)を用いて算出した。そして無次元時間 τ は式(4-22)と式(4-23)から算出した Ste_w と Fo_w を掛けたものを用いた。その結果を図 4-23 に示したグラフの中に文献値と比較するため実線で載せている。図 4-23 の各 Ra_w の条件での Nu_w の極小値は熱の移動が熱伝導から自然対流に転移することを意味している。また、 Nu_w は Ra_w の増加とともに上昇する傾向が確認できる。そして、各条件において絶対値は違うが、 Ra_w の増加に比例し経時変化の傾向はほぼ一致していることで本研究で算出した熱通過率は妥当性があるデータだと考えられる。



(a) 流量 1.0kg/min

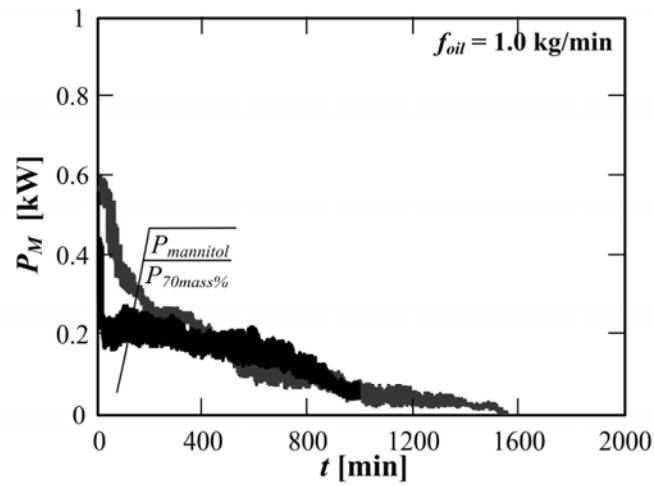


(b) 流量 1.5kg/min

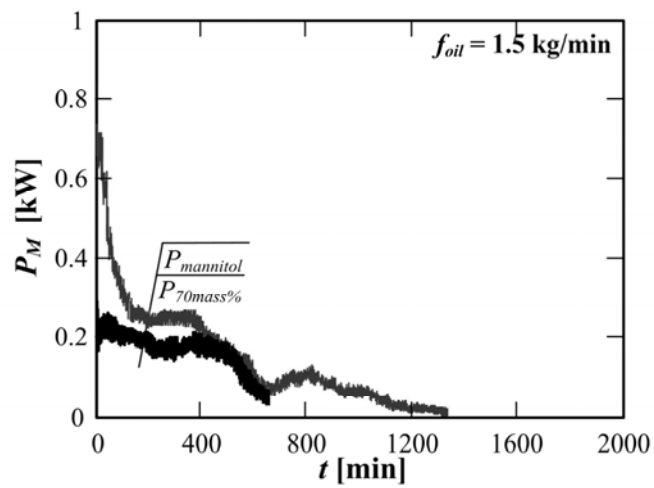


(c) 流量 2.0kg/min

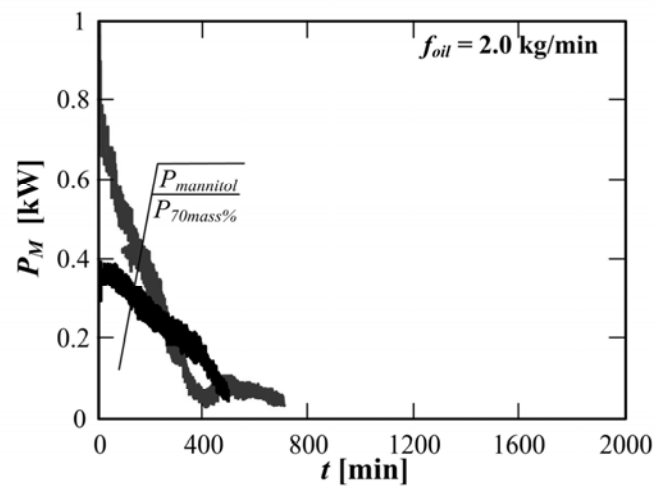
図 4-17 マンニトールと 70mass%混合物の蓄熱槽内の蓄熱材の温度の比較



(a) 流量 1.0kg/min



(b) 流量 1.5kg/min



(c) 流量 2.0kg/min

図 4-18 マンニトールと 70mass%混合物の単位時間当たりの蓄熱速度の比較

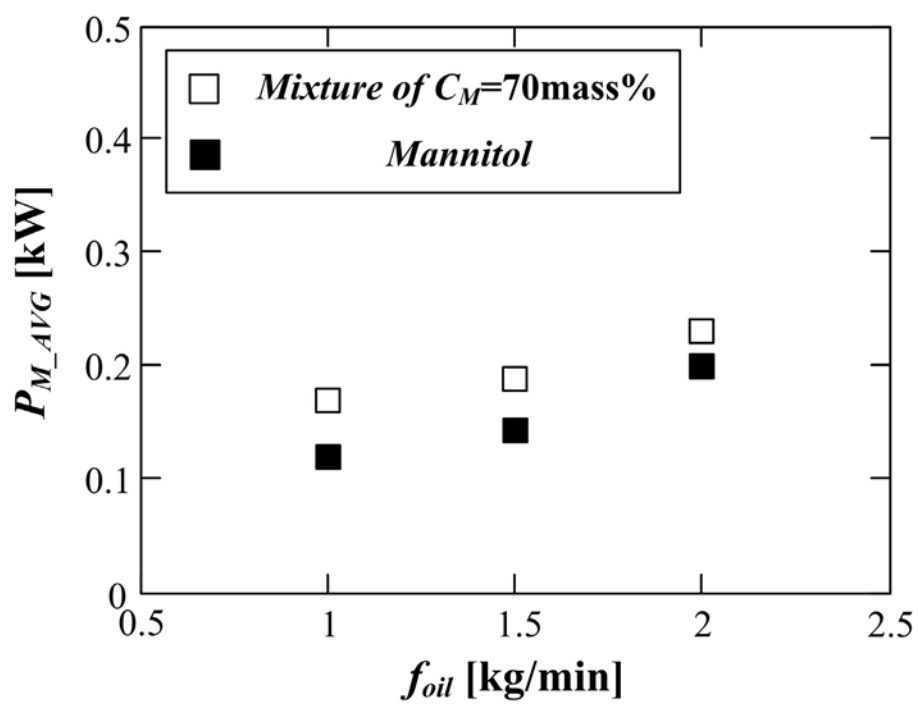
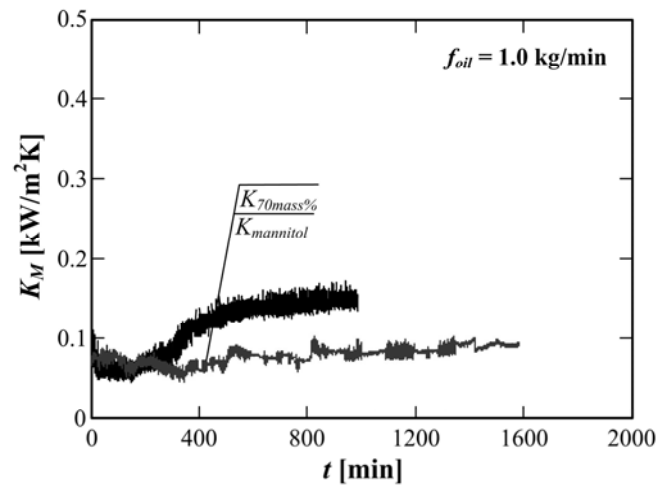
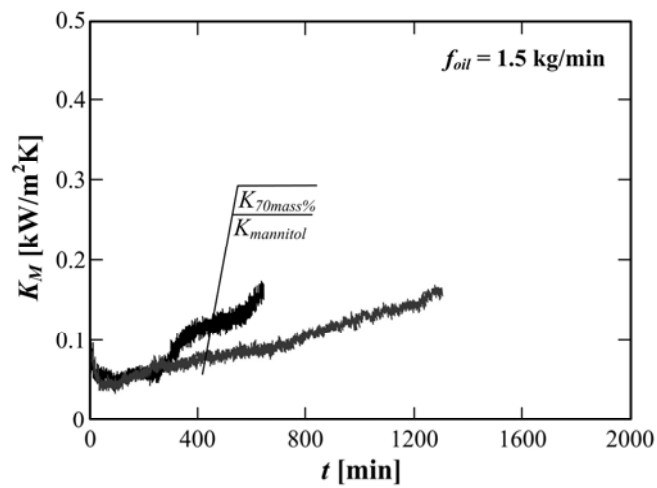


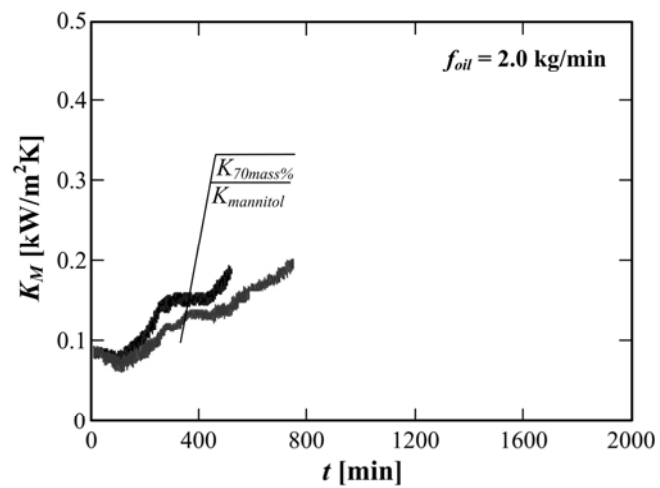
図 4-19 マンニトールと 70mass%混合物の平均蓄熱速度



(a) 流量 1.0kg/min



(b) 流量 1.5kg/min



(c) 流量 2.0kg/min

図 4-20 マンニトールと 70mass%混合物の熱通過率の比較

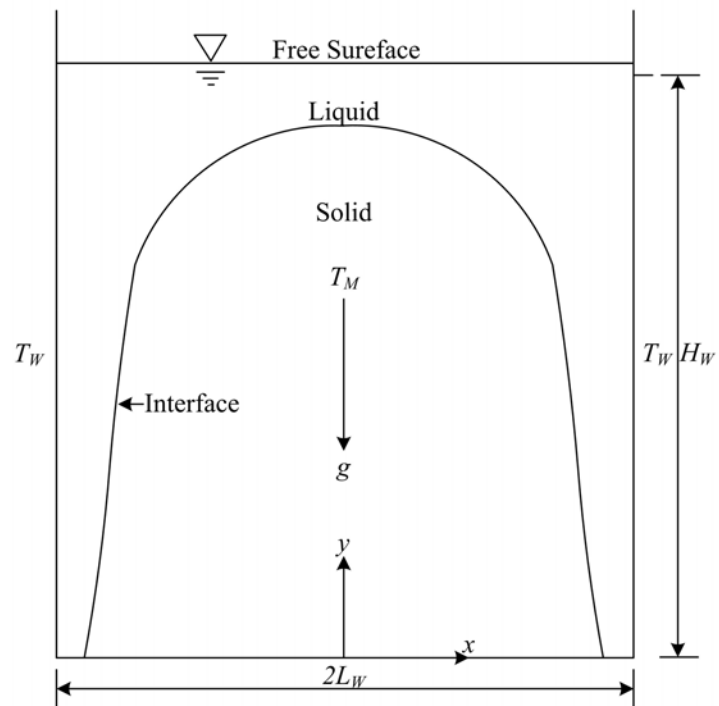


図 4-21 参考文献^[4-11]の数値解析モデル

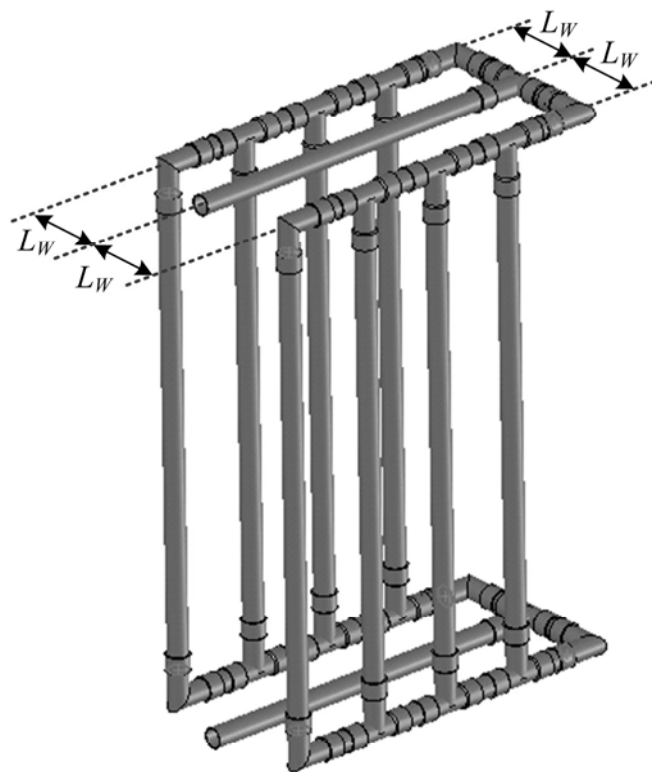


図 4-22 本実験装置の代表長さ L_W

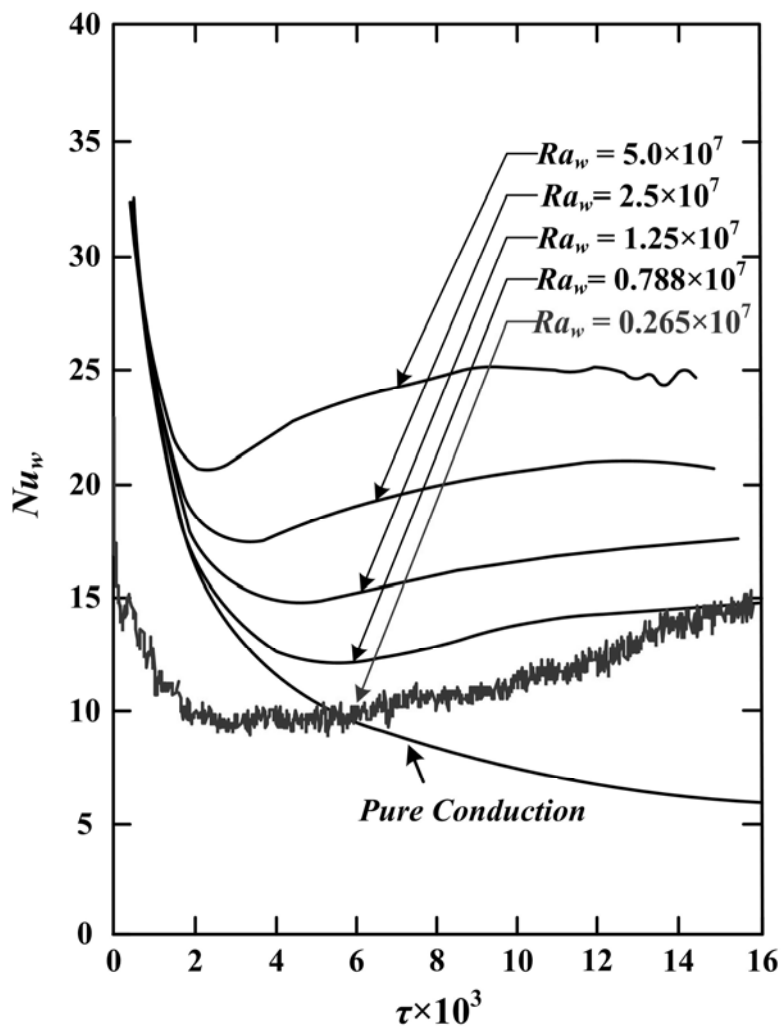


図 4-23 Nu に及ぼす Ra の影響^[4-11]

3.3 マンニトールと 70mass%混合物の凝固過程

3.3.1 マンニトール

図 4-24 に蓄熱槽内の放熱挙動の一例として、オイル流量 1.0kg/min における蓄熱槽内の凝固挙動を示す。そして、各流量条件における蓄熱槽内の銅管軸方向(半径距離=40mm)の蓄熱材温度経時変化、軸方向の上下位置(軸距離=100, 300mm)における半径方向の蓄熱材温度経時変化を図 4-25, 図 4-26, 図 4-27 にそれぞれ示す。なお、図 4-25(a)には代表例として融点までの時間を拡大して示した図を併記する。そして、融解した蓄熱材が液体の状態(放熱開始時)であるときの熱移動が自然対流熱伝達によるものなのか、熱伝導によるものなのかを検証する必要がある。そこで、自然対流の強さを評価するために、Y. Wang, et al.^[4-12]の加熱する垂直平板を持つ蓄熱槽(153mm×103mm×103mm)に Polyethylene glycol 900 (融点: 34°C, 潜熱: 150.5kJ/kg)の蓄熱材を充填し、融解時の三つの異なる熱伝達(熱伝導区間, 熱伝導から対流に遷移する区間, 対流区間)について検討を行った文献を参考にする。文献によると Ra 数が $7.869 \times 10^6 \sim 3.237 \times 10^7$ の場合に蓄熱槽内の熱移動が熱伝導から対流に遷移することが報告されている。この参考文献の条件を参考にして、本実験で使用する潜熱蓄熱材を管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱システムに充填して放熱実験を行った場合に自然対流が放熱現象に与える影響の検討を行った。この文献で定義されたのは次式(4-25)で表されるレイリー数 Ra である。この式では代表長さとし蓄熱槽の高さを使用しているため、本章での管型熱交換器の高さ H を代表長さで計算した結果を以下に示す。

$$Ra = g\beta(T_0 - T_w)H^3 / (\alpha\nu) \quad (4-25)$$

以下に示した物性値と想定温度を用い、蓄熱槽の高さを代表長さでのマンニトールと 70mass%混合物における得られたレイリー数 Ra の値は以下のとおりである。

$$\begin{aligned} \text{マンニトール} : Ra &= 4.9 \times 10^9 \\ 70\text{mass\%混合物} : Ra &= 3.5 \times 10^9 \end{aligned}$$

計算の結果、各蓄熱材で得られた Ra は蓄熱槽のサイズと使用する蓄熱材は異なるが参考文献で蓄熱槽内の熱移動が熱伝導から対流に遷移する領域よりも約 2 桁程度大きい値となっている。この結果より、本章で使用する蓄熱槽内の放熱開始のときには対流が支配的に起きると推測できる。

記号	意味	使用条件	数値	単位
g	重力加速度	-	9.8	m/s^2
β	体積膨張係数	マンニトール(液体状態) ¹⁾ 70mass%混合物(液体状態) ¹⁾	6.4×10^{-4} 6.2×10^{-4}	1/K
T_w	銅管壁面温度	-	90+273.15	K
T_0	初期蓄熱材温度	-	180+273.15	K
H	蓄熱槽の高さ	代表長さ	0.32	m
α	温度伝導率	マンニトール(液相) ²⁾ 70mass%混合物(液相) ³⁾	2.2×10^{-7} 1.8×10^{-7}	m^2/s
ν	動粘性係数	マンニトール(at 187°C) ²⁾	2.8×10^{-5}	m^2/s

¹⁾ 体積膨張係数は第 3 章で 170°C ~200°C 液体状態で測定した値

²⁾ マンニトールは参考文献値^[4-9]

³⁾ マンニトール^[4-9]の 70%，エリスリトール^[4-13]の 30%の和とする加成性で行った結果の物性値

本実験装置の循環系は試験部の下部から上部にオイルが流動するため、蓄熱槽内の熱交換器下部の表面の温度が低く、図 4-24 より凝固相は銅管周りから円錐状に成長していることが観察された。これは、本実験装置の構造上試験部下部から低温オイルが流入しており、下部より低温温度境界層を形成するため、このように円錐状に凝固相が成長したと考えられる。その後、凝固相は銅管周りに次第に太くなり、ある程度成長すると銅管間が埋まる様に凝固し、試験部外周部からも中心に向け凝固が開始される。なお、図 4-24 の可視化写真において 3 本の銅管が見えるが凝固開始から 15min の可視化写真において、凝固相の高さに偏りがあることが確認できる。これは、可視化方向からは左手下部から熱媒体が流入しており、図 4-2(a)で示すように銅管は下部で折り返すような形状となっているため写真右手の銅管内の熱媒体は流速が最も早く且つ温度が低いと考えられるため、写真左手の銅管に比べ右手の銅管周りの蓄熱材は凝固相の成長が早いと考えられる。しかし、これは初期の挙動であり凝固挙動としては影響がないと考えられる。

図 4-25(a)より放熱開始時および終了に蓄熱槽内に温度分布が生じていることが分かる。これは試験部下部より低温オイルを供給しており、蓄熱材の温度により密度差が生じたためであると考えられる。また、図 4-25(a)において約 160°C で相変化区間が確認できるが、蓄熱槽内軸方向で相変化開始時間に差が生じている。これは試験部下部より低温オイルが流入しているため、下部より凝

固が開始していると考えられる．図 4-25，図 4-26，図 4-27 から分かる様にこれらの挙動は流量を変えても同様である．これはマンニトールの場合約 160℃において相変化区間が現れ，それ以降は銅管から凝固する蓄熱材が増えていくため，凝固した蓄熱材での熱移動は熱伝導になり相対的に流量による影響が少なくなったためであると考えられる．

図 4-25，4-26，4-27 において相変化区間で急激な温度上昇を示すような過冷却挙動は観察出来なかった．しかし，いずれのオイル流量条件においても相変化温度は約 160℃であり，第 2 章の DSC 測定で得たマンニトールの凝固点 (168℃) より低温であることがわかる．本実験装置には DSC 測定 (168℃) 時とは異なり工業用試料を用いていることや，試料量が多いため，不純物が混入していることが考えられる．そのためこれら不純物の添加により DSC 測定による融点より低い相変化温度が測定されたと考えられる．

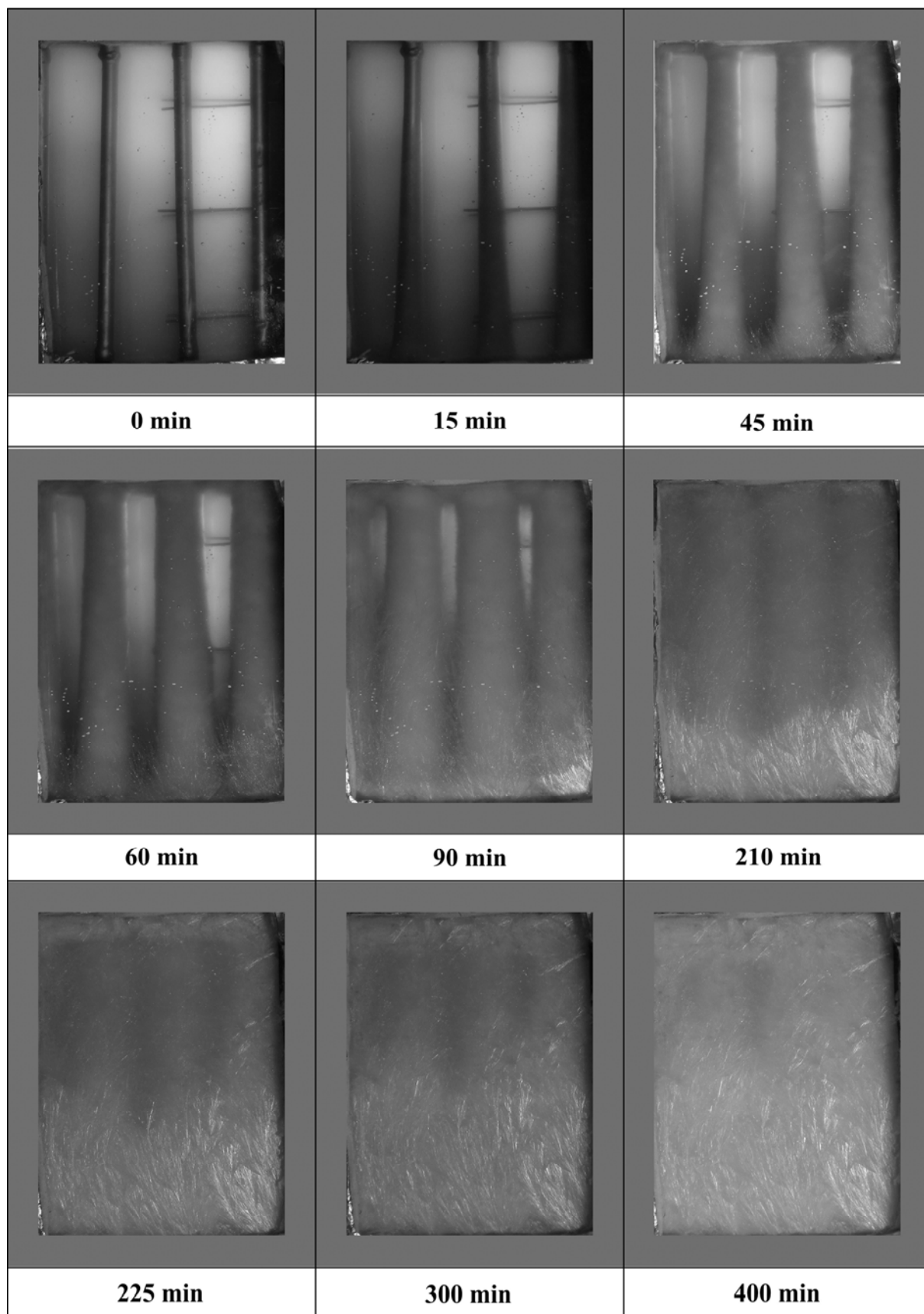
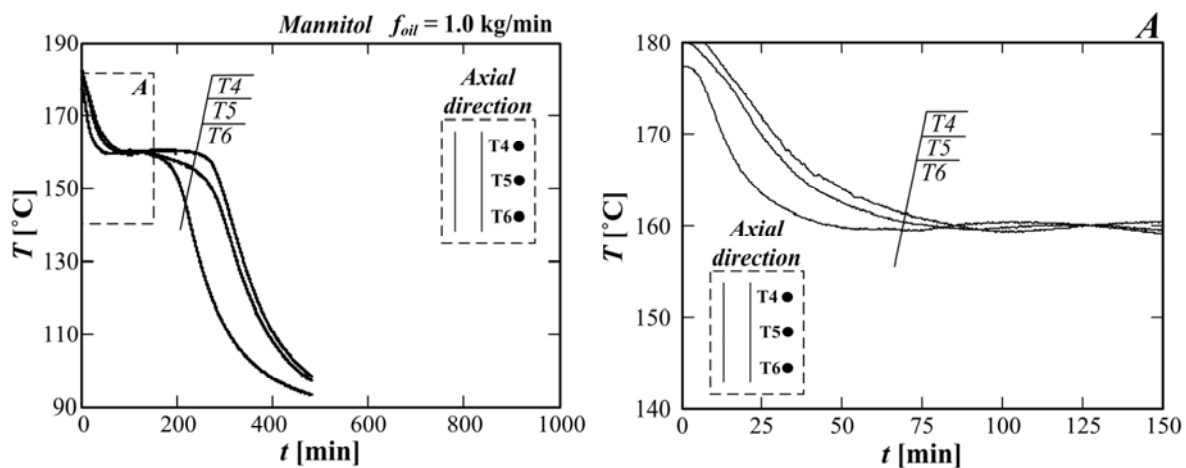
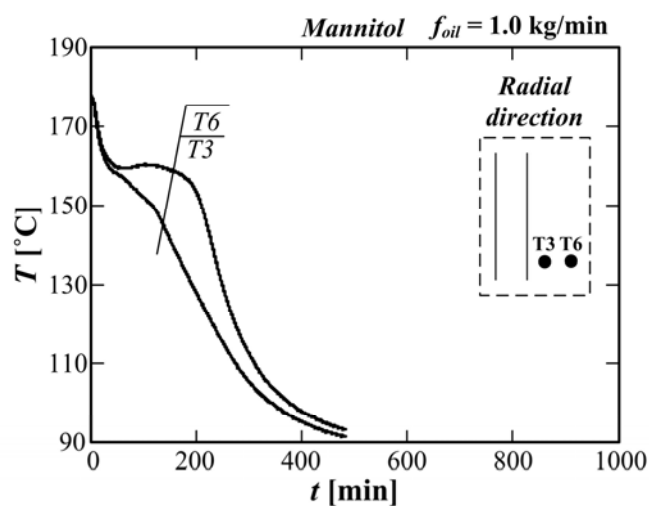


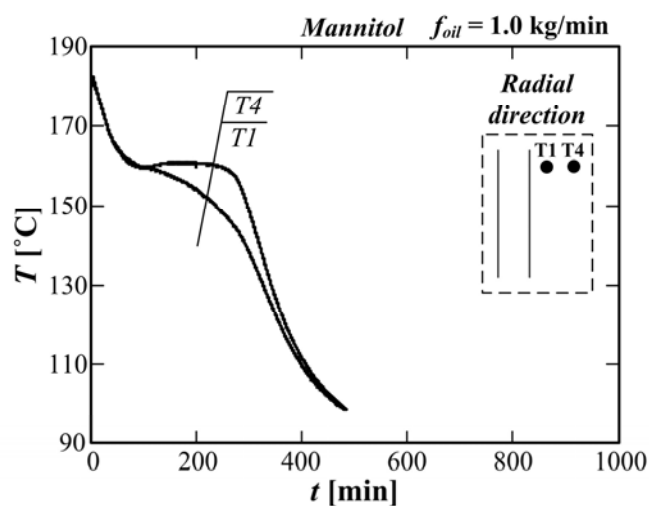
図 4-24 マンニトールの凝固挙動流量 (1.0kg/min)



(a) 半径距離 = 40mm で軸方向の蓄熱材温度

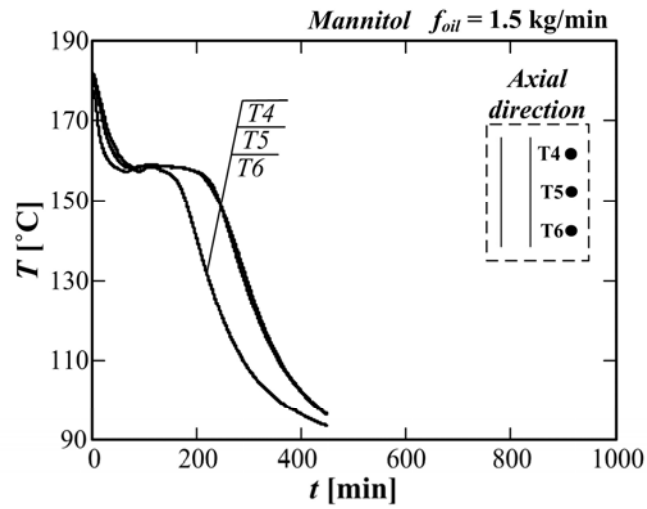


(b) 軸距離 = 100mm で半径方向の蓄熱材温度

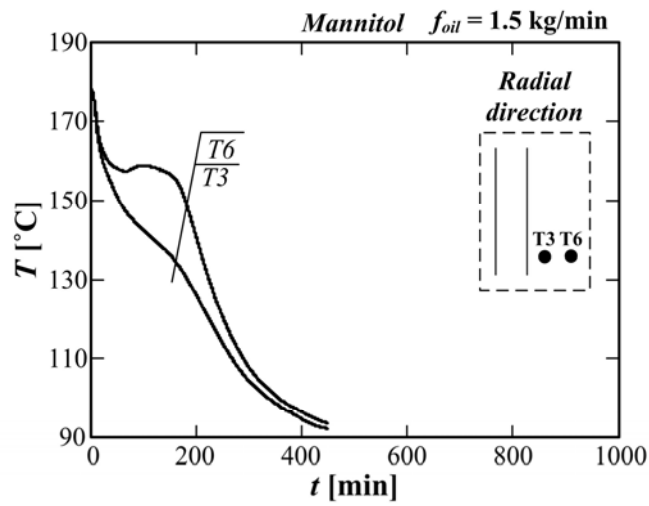


(c) 軸距離 = 300mm で半径方向の蓄熱材温度

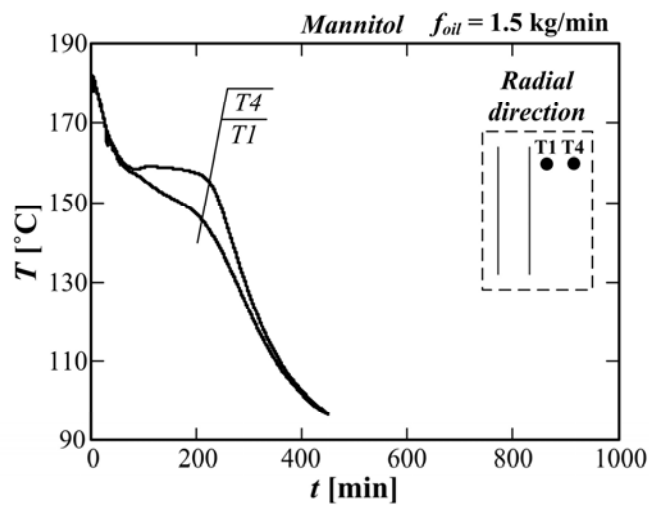
図 4-25 蓄熱槽内の蓄熱材の経時変化 (流量 1.0kg/min)



(a) 半径距離 = 40mm で軸方向の蓄熱材温度

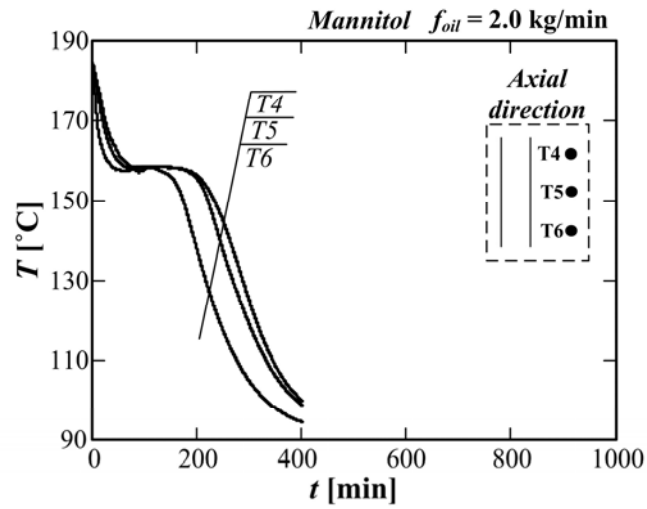


(b) 軸距離 = 100mm で半径方向の蓄熱材温度

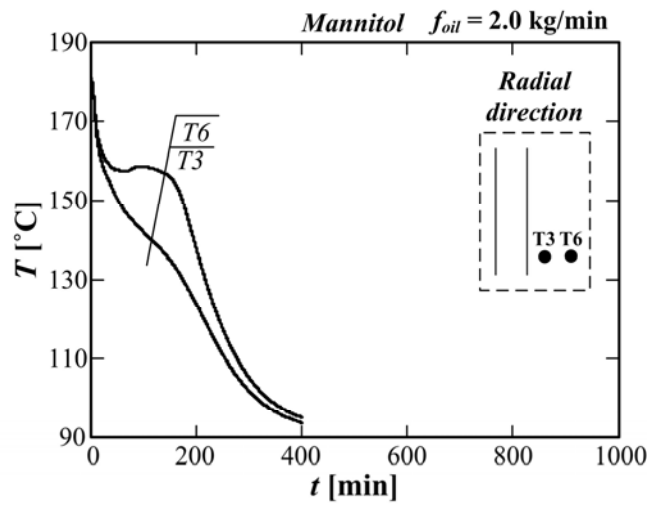


(c) 軸距離 = 300mm で半径方向の蓄熱材温度

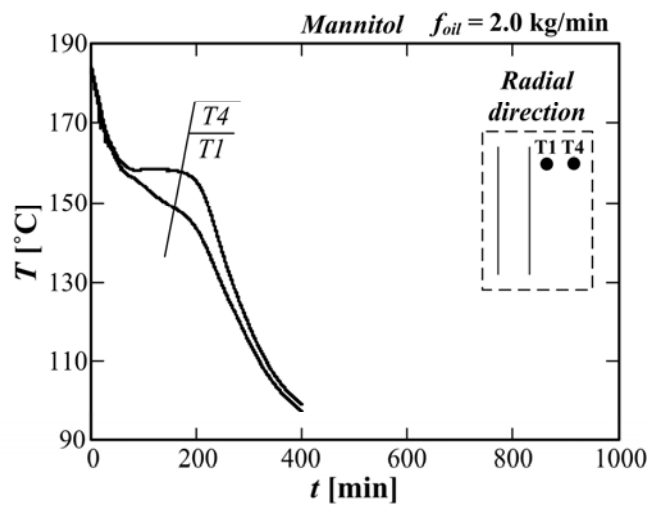
図 4-26 蓄熱槽内の蓄熱材の経時変化 (流量 1.5kg/min)



(a) 半径距離 = 40mm で軸方向の蓄熱材温度



(b) 軸距離 = 100mm で半径方向の蓄熱材温度



(c) 軸距離 = 300mm で半径方向の蓄熱材温度

図 4-27 蓄熱槽内の蓄熱材の経時変化 (流量 2.0kg/min)

3.3.2 70mass%混合物

図 4-28 に蓄熱槽に 70mass%混合物を充填した際の放熱挙動の一例として、オイル流量 1.0kg/min における蓄熱槽内の凝固挙動を示す。そして、各流量条件における蓄熱槽内の銅管軸方向(半径距離=40mm)の蓄熱材温度経時変化、軸方向の上下位置(軸距離=100,300mm)における半径方向の蓄熱材温度経時変化を図 4-29, 4-30, 4-31 にそれぞれ示す。なお、図 4-29(a)には代表例として高温側凝固ピーク温度までの温度分布を拡大して示した。

図 4-28 より、マンニトールの凝固挙動と同様に凝固相は銅管周りから円錐状に成長していることが分かる。これは、マンニトールの凝固時と同様に下部より低温温度境界層を形成するためである。しかし、マンニトールは銅管全体に凝固相が構成し、次第に太くなるように凝固していたのに対し、70mass%混合物は銅管下部からせり上がるように成長しているといった違いが見られる。この現象については幾つかの要因が考えられる。まずこの現象に関連し第 3 章で試験管を用いて行った実験の挙動で、マンニトールは液-固相変化する時、試験管内で全体的に相変化が起きるが、70mass%混合物は混合割合が多いマンニトール分子間にエリスリトール分子が入り込み、両物質が互いに影響しあい凝固核が構成され、その核を元に凝固が進行するといった挙動が確認できた。実機で現れた現象では銅管下部に凝固核ができ、その核を元に銅管上部にせり上がるように成長している挙動が同じであると考えられる。また、図 4-29(a)の約 50min において過冷却挙動が確認され、その後蓄熱時と同様に約 150℃での相変化が起こっている。ここでマンニトール図 4-25(a)と 70mass%混合物図 4-29(a)を比較すると、銅管の軸方向において 70mass%混合物は温度差が大きくなっていることがわかる。70mass%混合物はマンニトールに比べ融解ピーク温度が低いため凝固開始までの時間が長くかかってしまい、温度差に開きが生じたと考えられる。つまり、銅管軸方向の温度分布が大きく、蓄熱槽内半径方向の温度分布が小さいため、凝固相は温度分布の大きな銅管軸方向より半径方向に成長したため、図 4-28 のようにせり上がるような挙動が現れたと考えられる。なお、図 4-28 の 90min のように銅管周りの凝固相がある程度成長すると蓄熱槽下部からも凝固が開始される。その後、銅管周りに凝固相が成長し終わると次第に凝固相は太く成長しマンニトールと同様に銅管間を埋めるように凝固し密になる様に成長する。約 560min において見かけ上凝固が終了した後は次第に凝固相の色が変色するように変化していることが分かる。これは混合物の固相はマンニトールの分子間にエリスリトール分子が含まれた状態で構成されていると考えられる。また、70mass%混合物が凝固点約 150℃では、マンニトールが先に析出するときにマンニトール分子の間にあるエリスリトールはまだ凝固してな

い状況であると考えられ、低温側凝固ピーク温度約 110℃になるとマンニトール分子の間にあるエリスリトールの凝固が進行するため、約 560min において見かけ上の凝固相の蓄熱材が変色するように凝固すると考えられる。

以上の現象は各流量条件においても定性的に同じ傾向を示しており、低温側凝固ピーク温度における過冷却解放までの温度経時変化は同程度である。また、図 4-30、図 4-31 より高温ピーク温度 (151℃) および低温ピーク温度(110℃)でいずれのオイル流量においても熱電対の測定箇所により異なるものの 5~10℃程度の過冷却度をもつことが分かる。本章で使用する蓄熱槽には多量の試料が充填されている上、熱交換器などの核となる物質が多いため第 3 章で得られた 70mass%混合物の過冷却度に比べ非常に小さい過冷却度となったと考えられる。しかし、低温ピーク温度において過冷却解放した後は、蓄熱槽内は固相で満たされており銅管表面から蓄熱材へは熱伝導のみで顕熱を放熱するため、流量の影響が表れていると考えられる。

以上の結果からマンニトールは蓄熱槽内の銅管壁面から全体的に凝固相が構成することに対し、70mass%混合物は熱交換器下部の銅管壁面から凝固相が構成し、その凝固相が銅管軸方向にせりあがって凝固相が銅管壁面上部に成長していく挙動を持っていることが観察した。しかし、この凝固挙動の違いがマンニトールと 70mass%混合物の融点ピーク温度とオイル温度の差異の影響が大きく現れているか確かめる必要があり、次項で検討を行う。

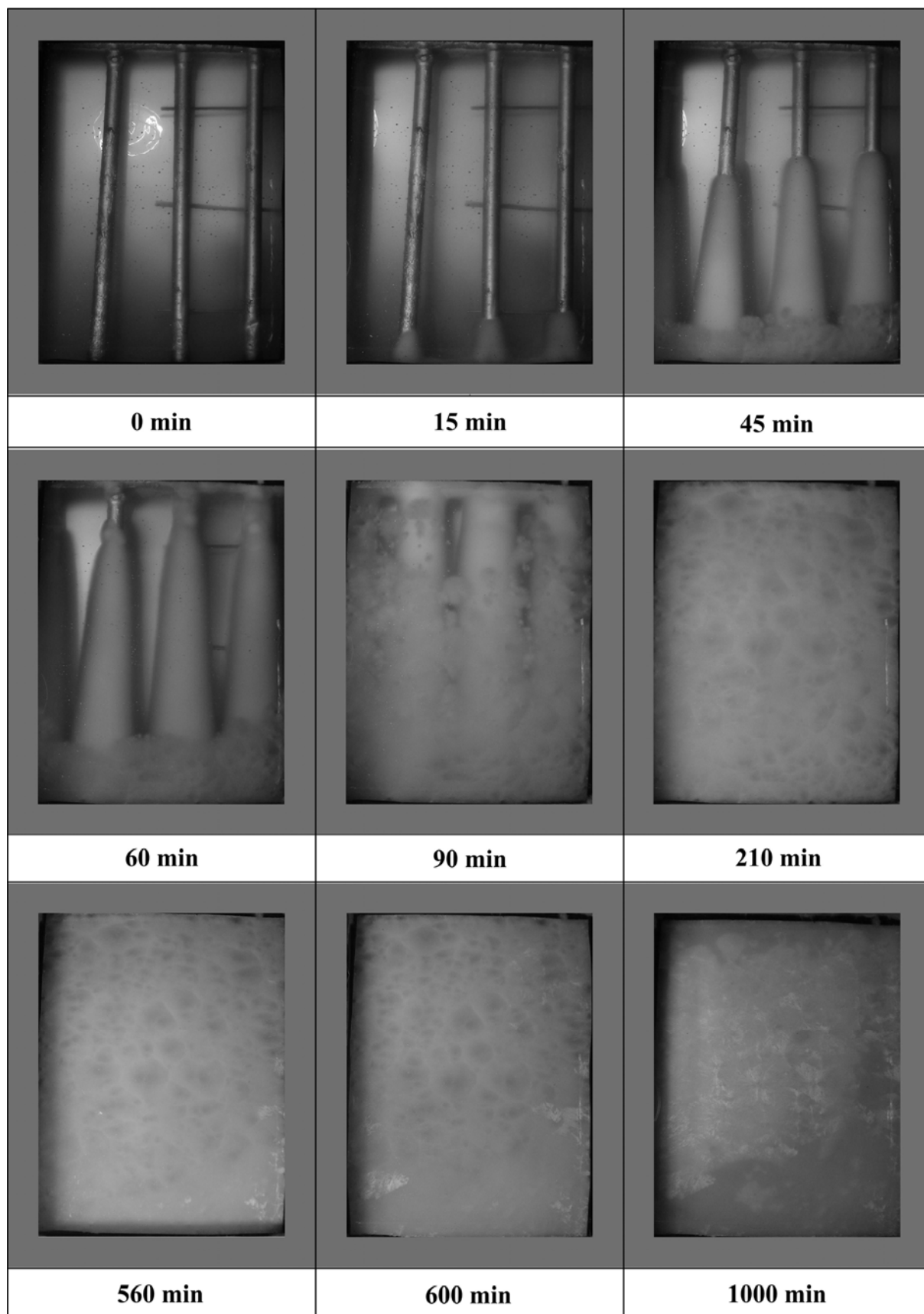
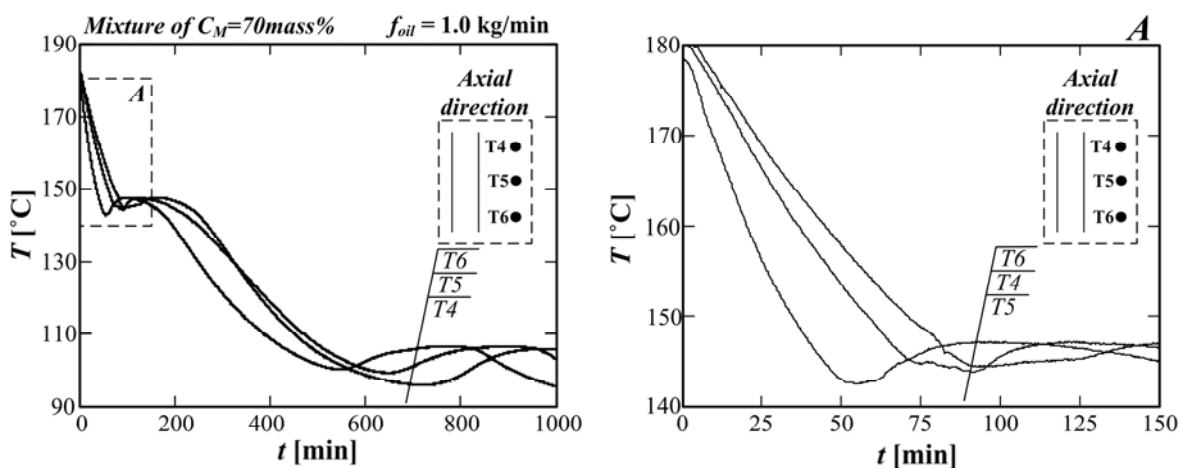
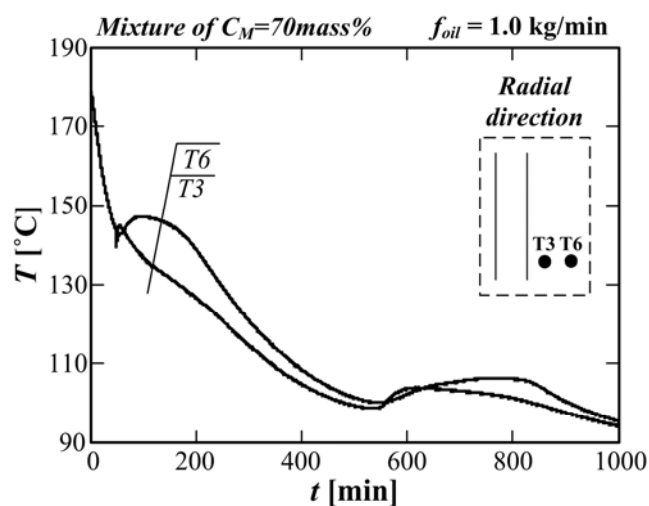


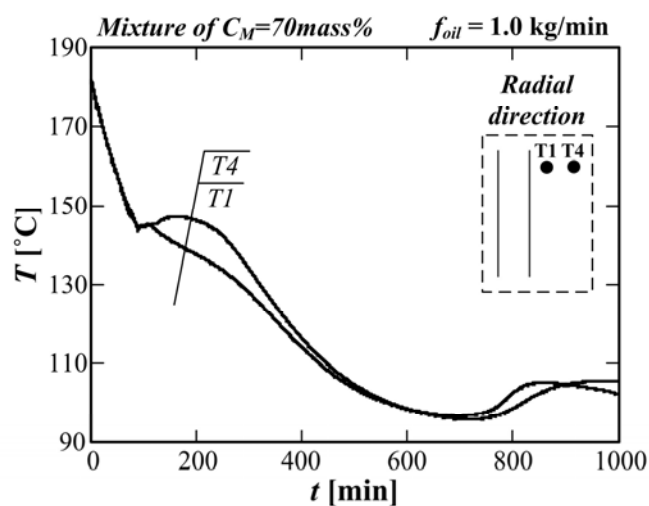
図 4-28 70mass%混合物の凝固挙動流量 (1.0kg/min)



(a) 半径距離 = 40mm で軸方向の蓄熱材温度

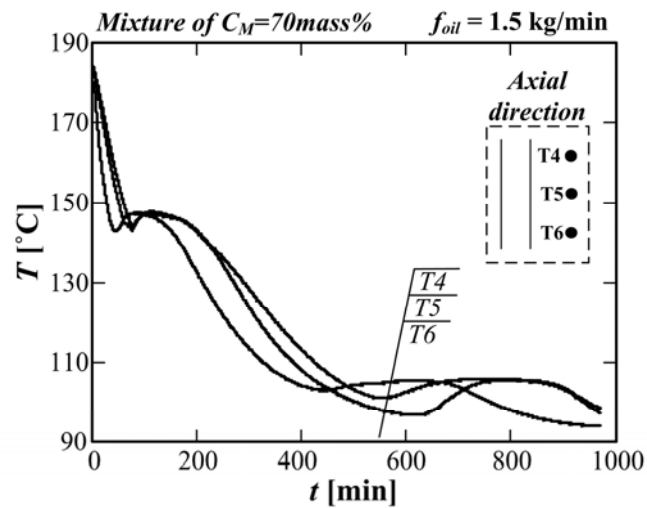


(b) 軸距離 = 100mm で半径方向の蓄熱材温度

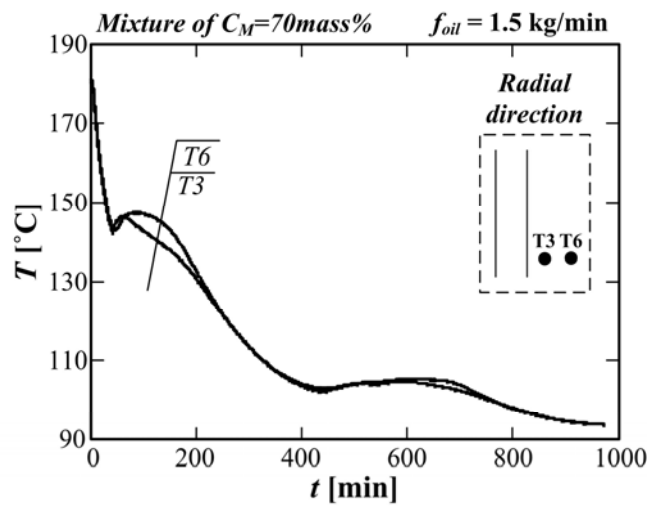


(c) 軸距離 = 300mm で半径方向の蓄熱材温度

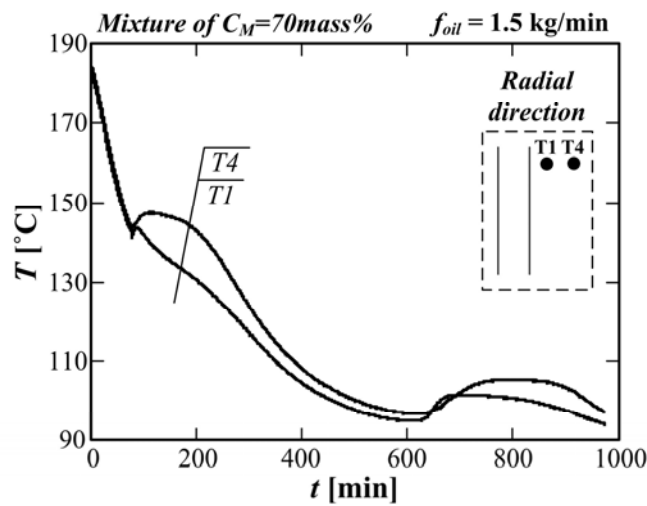
図 4-29 蓄熱槽内の蓄熱材の経時変化 (流量 1.0kg/min)



(a) 半径距離 = 40mm で軸方向の蓄熱材温度

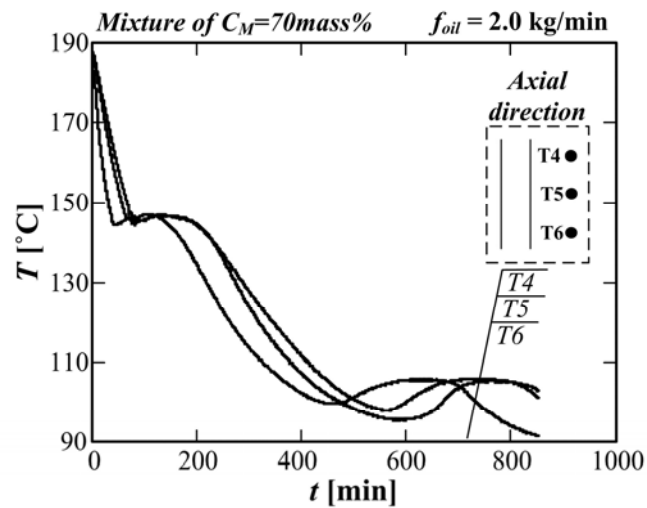


(b) 軸距離 = 100mm で半径方向の蓄熱材温度

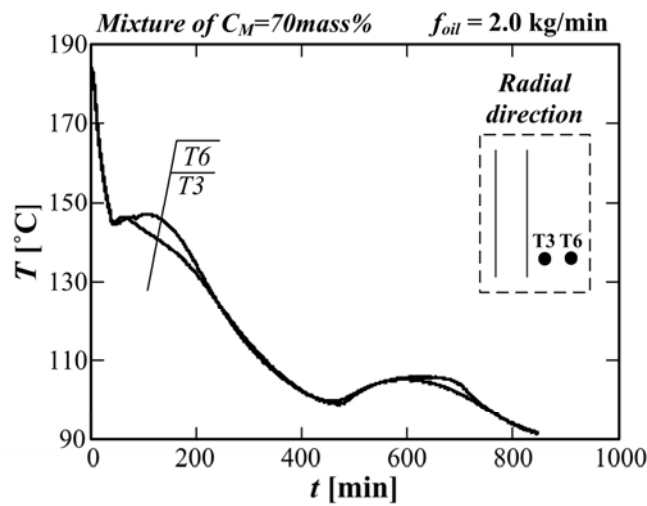


(c) 軸距離 = 300mm で半径方向の蓄熱材温度

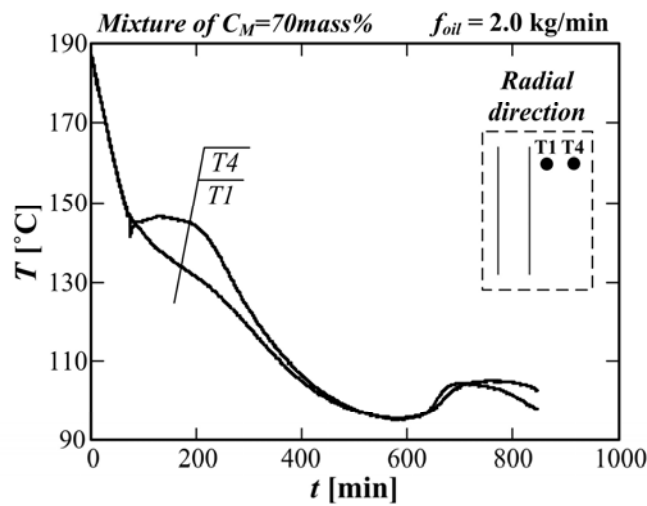
図 4-30 蓄熱槽内の蓄熱材の経時変化 (流量 1.5kg/min)



(a) 半径距離 = 40mm で軸方向の蓄熱材温度



(b) 軸距離 = 100mm で半径方向の蓄熱材温度



(c) 軸距離 = 300mm で半径方向の蓄熱材温度

図 4-31 蓄熱槽内の蓄熱材の経時変化 (流量 2.0kg/min)

3.3.3 熱媒体温度の影響

本章では管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽による廃熱の有効利用を想定している。そのため、前項においては放熱時の熱媒体温度を蓄熱材の融解ピークを考慮し 90℃として実験を行ったが、他の熱源を想定した実験も行う必要がある。そこで、本項では初期蓄熱材温度を 180℃とし放熱終了蓄熱材温度を 95℃とした温度範囲において、オイル流量を 1.0kg/min に固定し熱媒体温度を変化させて放熱実験を行った。なお、熱媒体温度は 90℃から給湯用熱源として 50℃の熱媒体温度までを考え、90,70,50℃の熱媒体温度で放熱実験を行った。

図 4-32, 図 4-33 にオイル流量 1.0kg/min, 熱媒体温度 90℃, 70℃, 50℃におけるマンニトール, または 70mass%混合物を蓄熱槽充填した際の蓄熱材の挙動をそれぞれ示し, 図 4-34, 図 4-35 にオイル流量 1.0kg/min, 熱媒体温度 90℃, 70℃, 50℃におけるマンニトールおよび 70mass%混合物を用いて放熱実験を行った際の蓄熱材温度および熱量の経時変化をそれぞれ示す。なお, 図 4-34, 図 4-35 において破線部は蓄熱材温度 95℃以下での経時変化を示している。

図 4-32, 図 4-33 よりマンニトールと 70mass%混合物の挙動において、熱媒体温度が低くなるとともに凝固の進行が早く進んでいることが確認することができる。これは熱媒体と蓄熱槽内に充填している蓄熱材の温度差が大きくなり熱交換量が増えるためだと考えられる、

図 4-34 よりマンニトールの場合、熱媒体温度を変えても約 50min までの顕熱放熱区間には熱媒体温度の影響がないが、その後の相変化区間は熱媒体温度が低くなると短くなり、放熱時間の短縮ができていることが分かる。これは蓄熱材と熱媒体の温度差が大きくなることで熱交換量が増えたためだと考えられる。

図 4-35 より 70mass%混合物の場合、熱媒体温度が低くなると過冷却度が大きくなる傾向を示すことが分かった。また、熱媒体温度が 90℃の場合、低温側凝固ピーク(約 110℃)との温度差は 20℃であるが、熱媒体温度が 50℃のときは低温側凝固ピーク(約 110℃)との温度差が 60℃となるため、その分熱交換量が増えている。なお, 図 4-34, 図 4-35 で 50℃の熱媒体温度において蓄熱材温度 180℃～55℃の放熱量に対する蓄熱材温度 180℃～95℃の放熱量を比較するとマンニトールは約 83%, 70mass%混合物は約 84%で大きな変化はない。

以上の結果より 70mass%混合物は低温側凝固ピーク温度と熱媒体温度の差を大きくすることで熱交換量が増えるため、マンニトールの場合と同様に放熱実験時間を短縮することが可能であると考えられる。

3.3.2 項で前述したようにマンニトールと 70mass%混合物は異なる凝固挙動を持っている。マンニトールと 70mass%混合物を挙動を図 4-36(a)に示す。条件は流量 1.0kg/min で熱媒体温度を 90℃の時の挙動を示す。マンニトールと

70mass%混合物は融点異なるため凝固挙動が熱媒体温度が同一の場合にはその温度差の影響が生じる。つまり、図 4-29(a)に示したように 70mass%混合物はマンニトールに比べ融解ピーク温度が低いため凝固開始までの時間が長くなってしまい、温度差に開きが生じる。つまり、銅管軸方向の温度分布が大きく、蓄熱槽内半径方向の温度分布が小さいため、凝固相は温度分布の大きな銅管軸方向より半径方向に成長したため、図 4-36(a)の 70mass%混合物の凝固挙動では、せり上がるような挙動が現れたと考えられる。一方で、温度差のみの影響ではなくマンニトールと 70mass%混合物の特性としてこれらの挙動が生じる可能性もある。そのため、凝固現象の差異が温度差がほぼ同じ場合にも生じるのか確認するため、マンニトール凝固点(168℃)と 70mass%混合物の高温側凝固ピーク(150℃)と熱媒体温度との差をほぼ同じ場合を比較する。マンニトールの場合には、熱媒体温度を 90℃とし、70mass%混合物の場合は、熱媒体温度を 70℃としそれぞれの凝固点と熱媒体温度の温度差が 78℃と 80℃でほぼ同じの温度差で凝固挙動について検討する。図 4-36(b)より、45min の凝固挙動をみるとマンニトールは銅管全体に凝固相が構成し、次第に太くなるように凝固していたのに対し、70mass%混合物は銅管下部からせり上がるように成長しているといった違いが熱媒体温度と融点の温度差を同一しても確認できる。以上の結果よりマンニトールと 70mass%混合物の凝固挙動の違いは温度差により変わるものではなく、70mass%混合物では上述したようにマンニトール分子間にエリスリトール分子が入り込み、両物質が互いに影響しあい銅管下部に凝固核ができ、その核を元に銅管上部にせり上がるように成長しているなど各々の蓄熱材の特性によるものと考えられる。

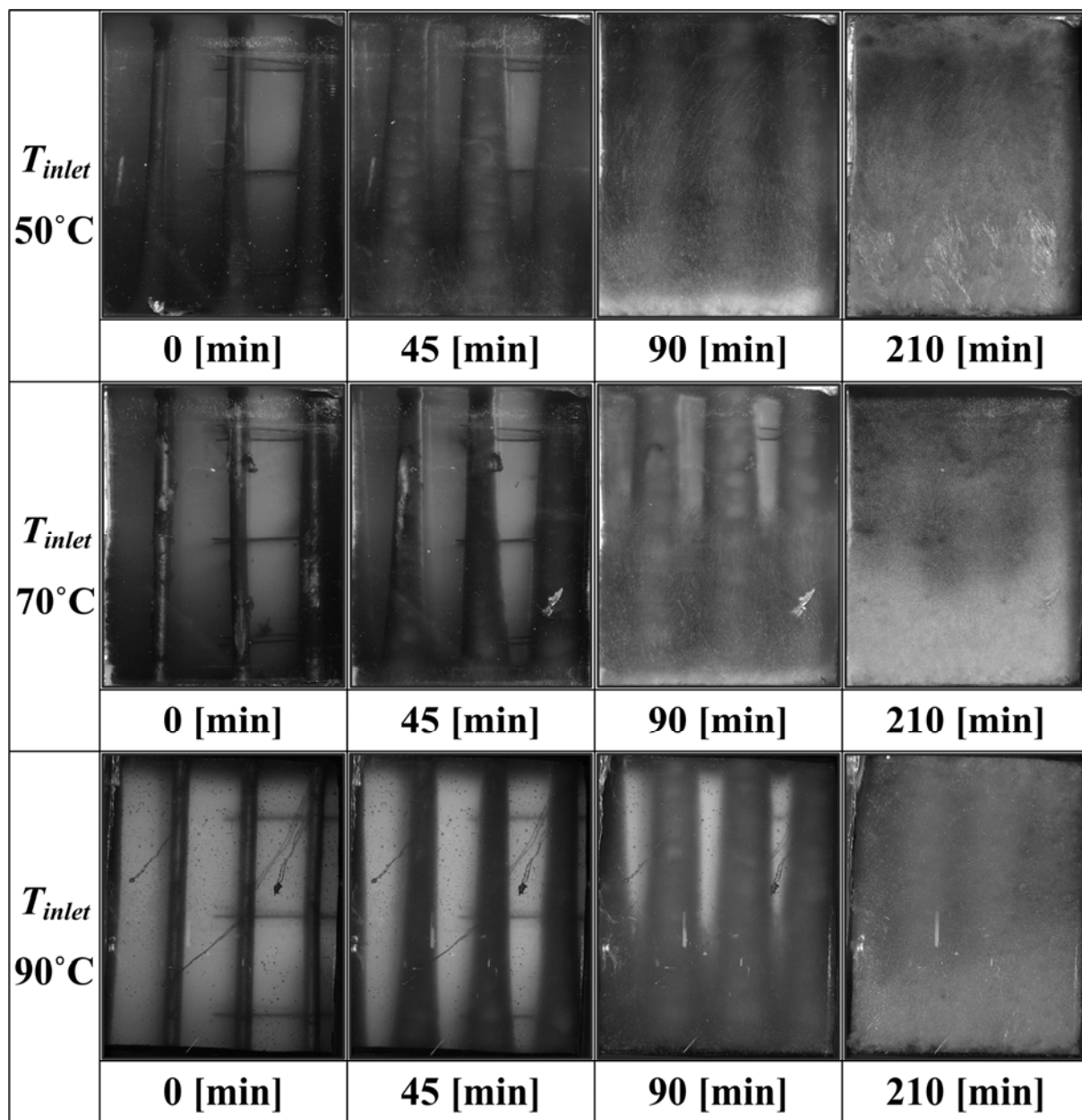


図 4-32 マンニトールの凝固挙動 (流量 1.0kg/min)

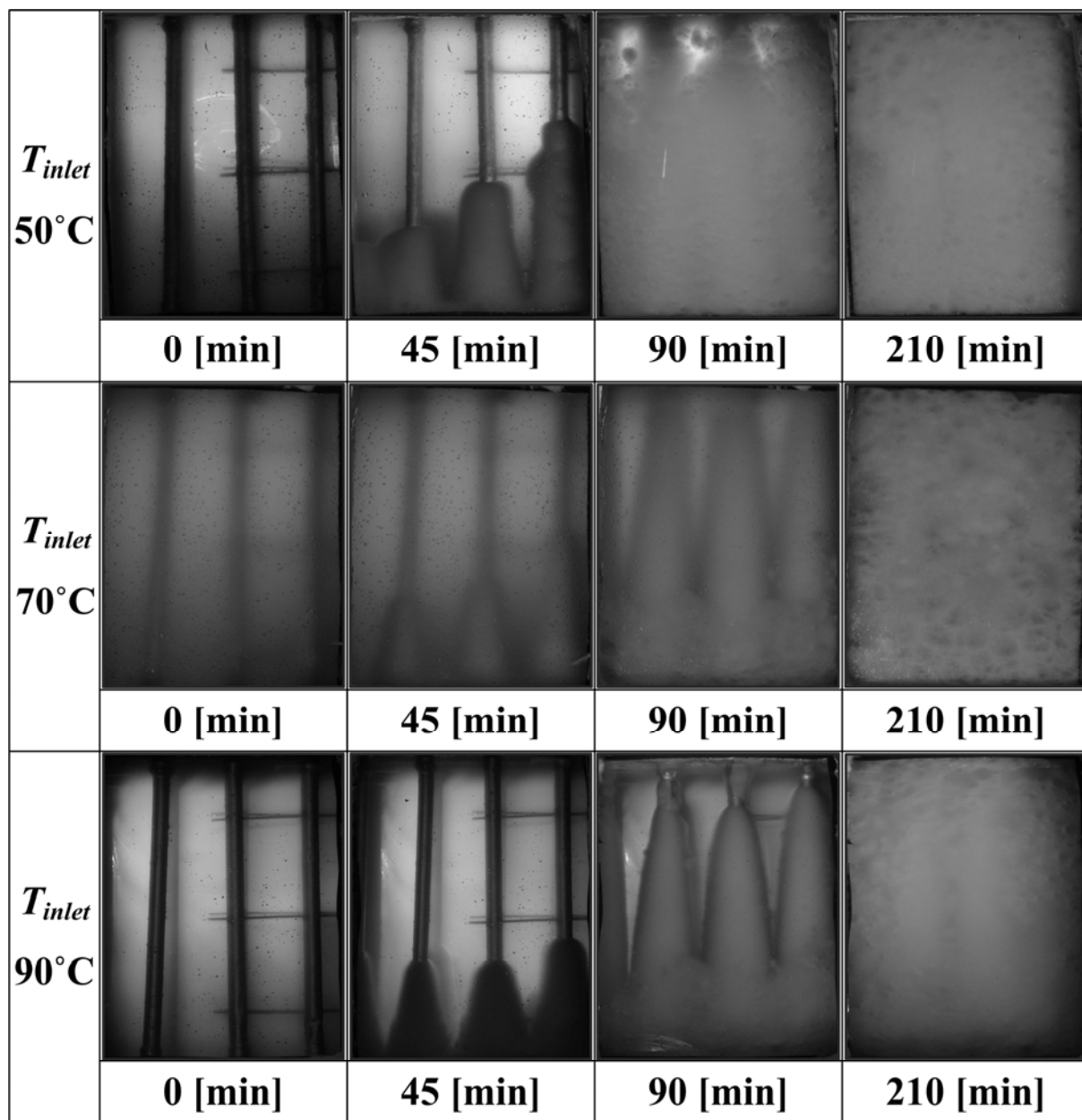


図 4-33 70mass%混合物の凝固挙動 (流量 1.0kg/min)

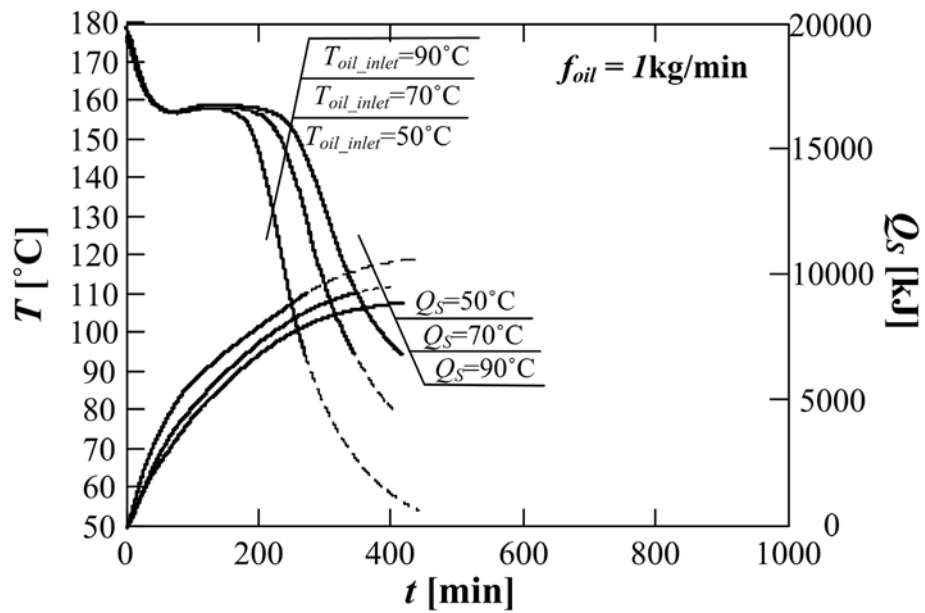


図 4-34 マンニトールの熱量と蓄熱材温度の経時変化（流量 1.0kg/min）

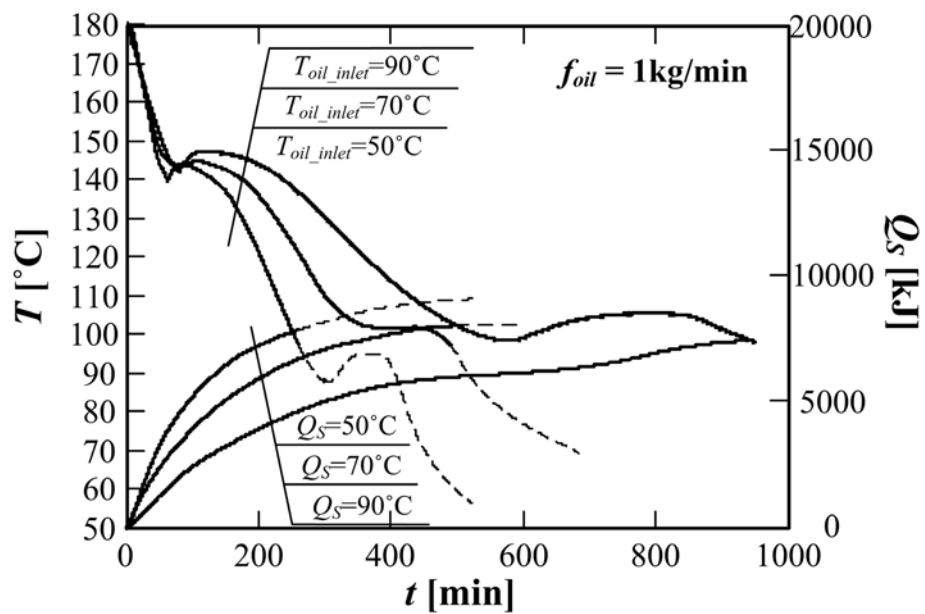
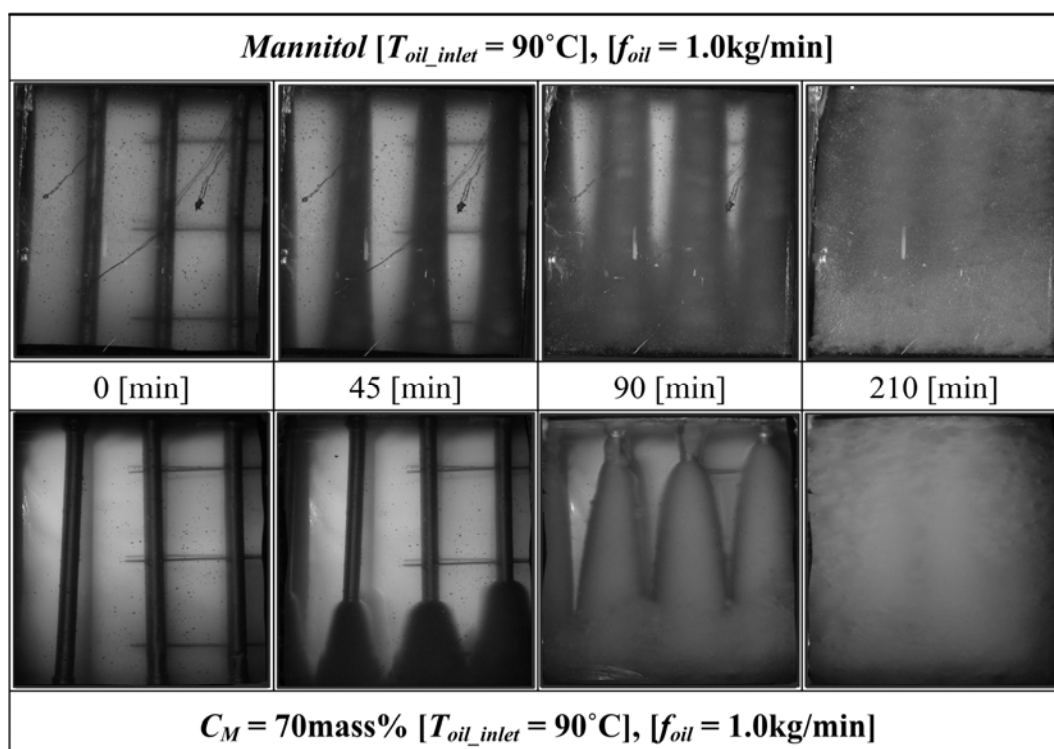
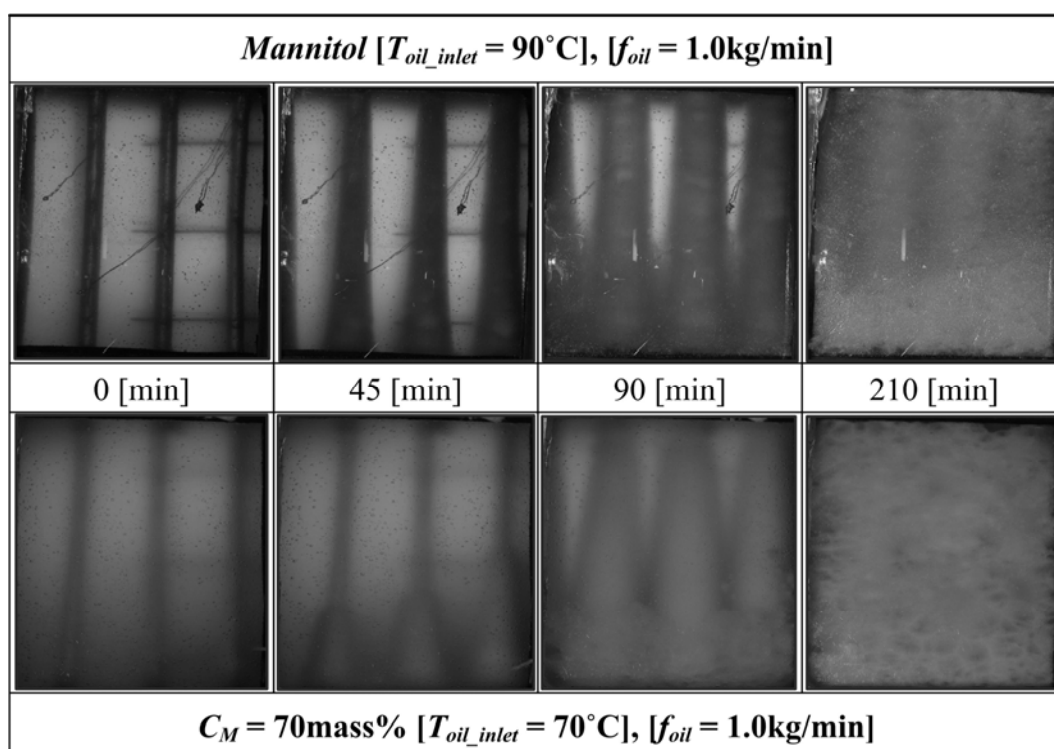


図 4-35 70mass%混合物の熱量と蓄熱材温度の経時変化（流量 1.0kg/min）



(a) マンニトール($T_{oil_inlet}=90^{\circ}\text{C}$)および 70mass%混合物($T_{oil_inlet}=90^{\circ}\text{C}$)



(b) マンニトール($T_{oil_inlet}=90^{\circ}\text{C}$)および 70mass%混合物($T_{oil_inlet}=70^{\circ}\text{C}$)

図 4-36 マンニトールと 70mass%混合物の凝固挙動 (流量 1.0kg/min)

3.3.4 マンニトールと 70mass%混合物の放熱速度および熱通過率の比較

図 4-37 に各流量条件における蓄熱槽にマンニトールを充填した場合と 70mass%混合物を充填した場合の蓄熱槽内の中央部(T5)蓄熱材温度経時変化を示す。そして、各流量における式(4-10)より算出したマンニトールと 70mass%混合物の単位時間当たりの放熱速度の比較を図 4-38 に示す。また、式(4-12)より算出し各蓄熱材の流量および熱媒体温度における平均放熱速度を図 4-39 と図 4-40 にそれぞれ示す。最後に、式(4-14)より算出したマンニトールと 70mass%混合物の単位時間当たりにおける熱通過率を図 4-41 に示す。なお、流量 1.0kg/min, 1.5kg/min, 2.0kg/min の結果を各図の(a),(b),(c)に分けて示した。

前述したようにマンニトールは約 160℃で一つの、70mass%混合物は約 150℃, 110℃で二つの凝固ピーク温度を示している（図 4-37）。マンニトールでは相変化後は顕熱蓄熱するが、70mass%混合物は高温ピーク温度において相変化した後も顕熱と潜熱が同時に蓄熱されているためマンニトールに比べ緩やかな温度勾配となっている。その上 70mass%混合物は低温側ピーク温度を持っており、低温側ピーク温度では熱媒体温度との温度差が小さく、熱の移動量も小さくなるため、相変化区間が長くなっている。

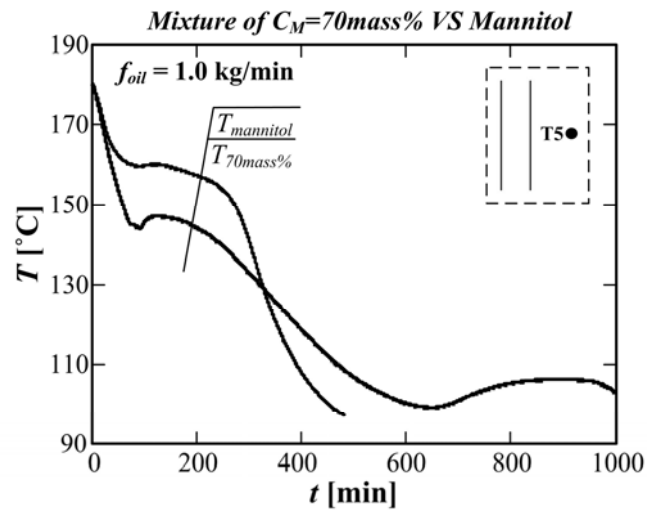
図 4-38 より放熱速度の経時変化ではマンニトールと 70mass%混合物の放熱終了時間はどの流量条件においても 2 倍前後の差が生じている。その理由としては、両物質の温度経時変化を比較すると分かるように、70mass%混合物は 150℃付近、110℃付近で 2 つの凝固ピーク温度をもっており、110℃付近のピーク温度と熱媒体温度(90℃)の温度差が小さいことが挙げられる。低温側のピーク温度と熱媒体温度の差が小さいため、熱移動量も小さくなり、低温側の相変化区間が長くなることで平均放熱速度の差になって現れているものと考えられる。放熱終了時間を比較すると 70mass%混合物はマンニトールの約 2 倍もの時間がかかっていることが分かる。

図 4-39 よりオイル流量 1.0kg/min, 1.5kg/min, 2.0kg/min と増やすことでマンニトール、70mass%混合物どちらの蓄熱材においても平均放熱速度が大きくなる傾向を示していることが分かる。また、70mass%混合物はマンニトールの約 1/3 倍の平均放熱速度となっていることが分かる。これは、マンニトールに比べほぼ倍の放熱時間となっており、平均放熱速度は式(4-12)にも示したように放熱過程で放出した総熱量 Q_{Ts} をそれぞれの条件における放熱完了時間 t_f で除したものであるため、この放熱時間が平均放熱速度の差として表れたと考えられる。

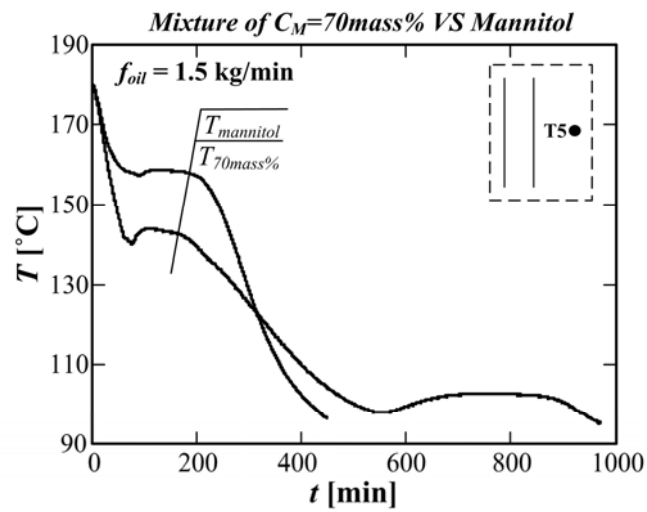
図 4-40 より熱媒体温度を変化した平均放熱速度をみると各蓄熱材は異なる傾向を示し、70mass%混合物は熱媒体温度を低くすることで放熱速度を早くで

き、熱媒体温度が 50℃においてはマンニトールと同程度の放熱速度を持たせることが明らかとなった。70mass%混合物は低温ピーク温度(約 110℃)における相変化区間が存在するため、熱媒体温度が 90℃の場合、低温側凝固ピークとの温度差が 20℃しかないことに対し、熱媒体温度が 50℃のときは低温側凝固ピーク(約 110℃)との温度差 60℃であるため、その分熱交換量が増え、平均放熱速度が増加したことが確認できる。

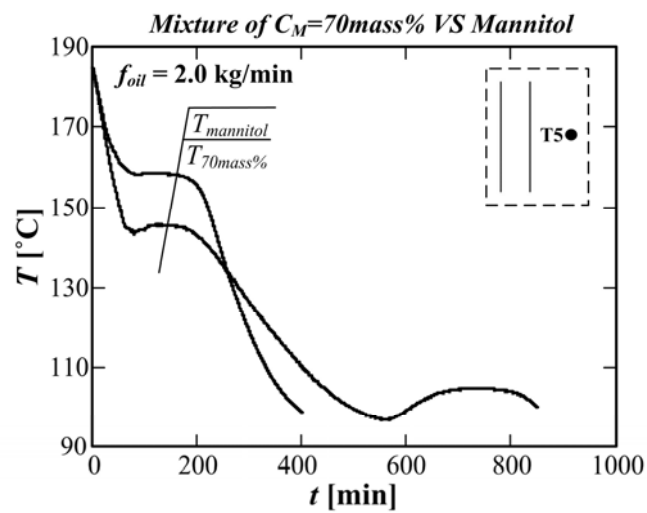
図 4-41 より約 200min まではいずれのオイル流量および蓄熱材においても同様の熱通過率を示しているが、70mass%混合物は低温部(約 110℃)においても凝固ピーク温度を有しているため、再び熱通過率は増加を始める。この 2 度目の熱通過率ピーク以降の蓄熱槽内は見かけ上、全ての蓄熱材は凝固しており、銅管表面から蓄熱材へは熱伝導のみで顕熱を放熱すると考えられ、緩やかに熱通過率が減少していることが確認できる。



(a) 流量 1.0kg/min

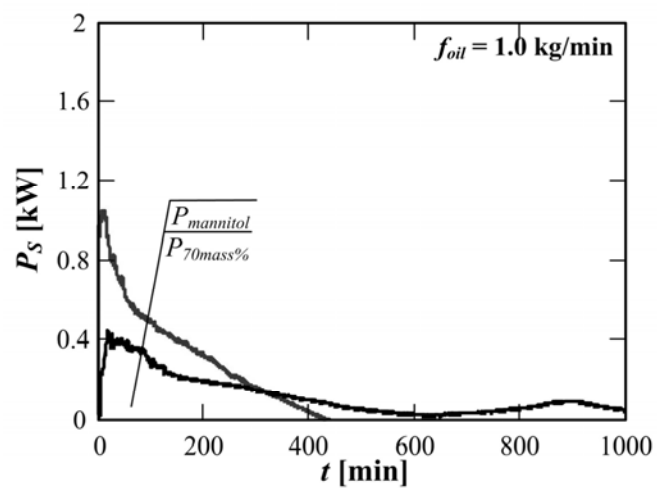


(b) 流量 1.5kg/min

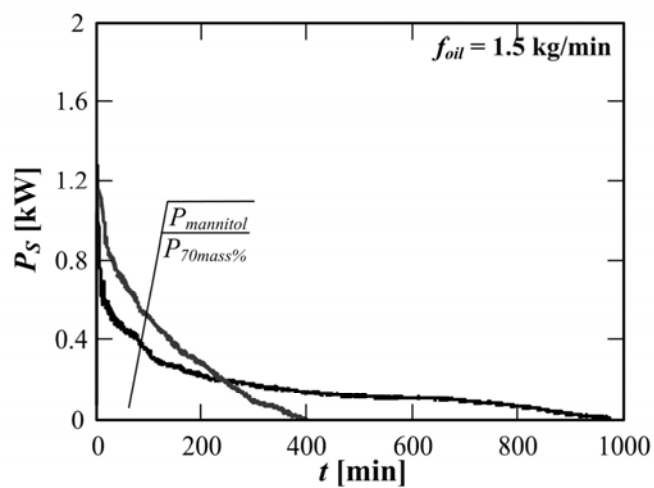


(c) 流量 2.0kg/min

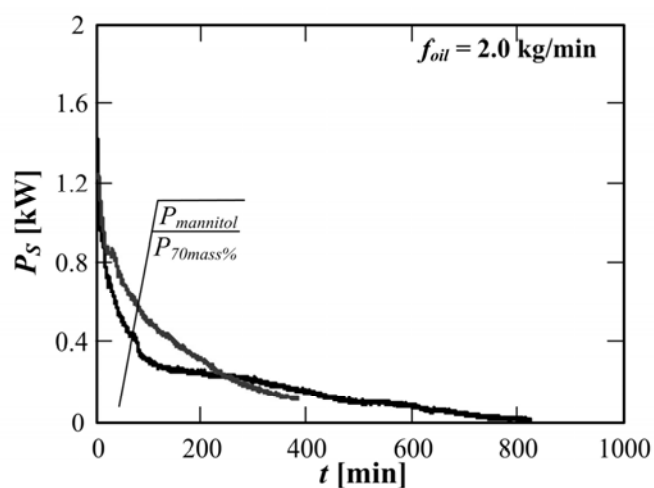
図 4-37 マンニトールと 70mass%混合物の蓄熱材の温度の比較



(a) 流量 1.0kg/min



(b) 流量 1.5kg/min



(c) 流量 2.0kg/min

図 4-38 マンニトール,70mass%混合物の放熱速度の経時変化

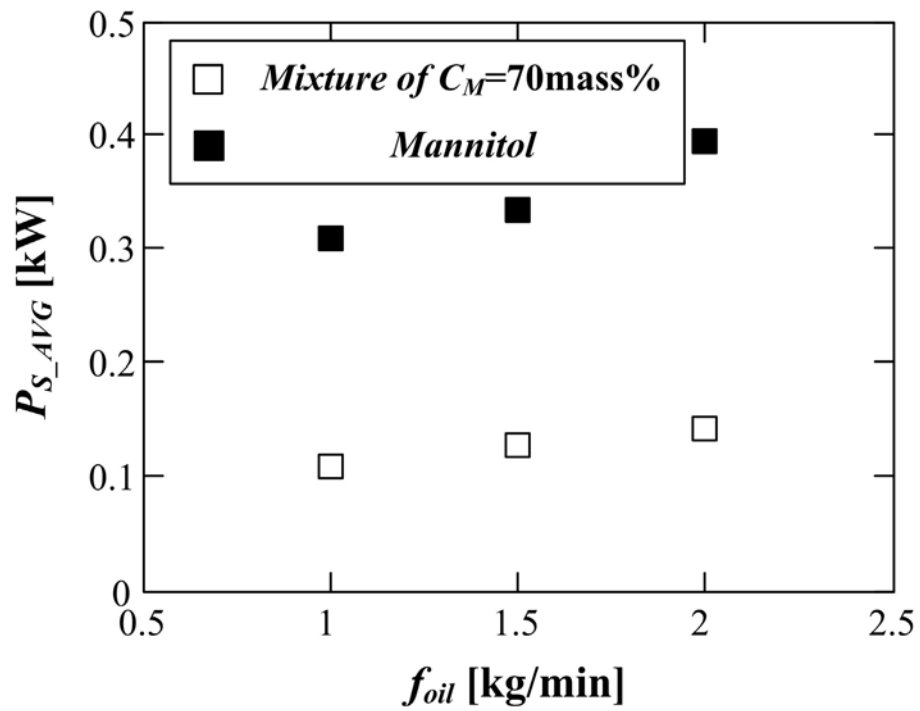


図 4-39 マンニトールと 70mass%混合物の平均放熱速度

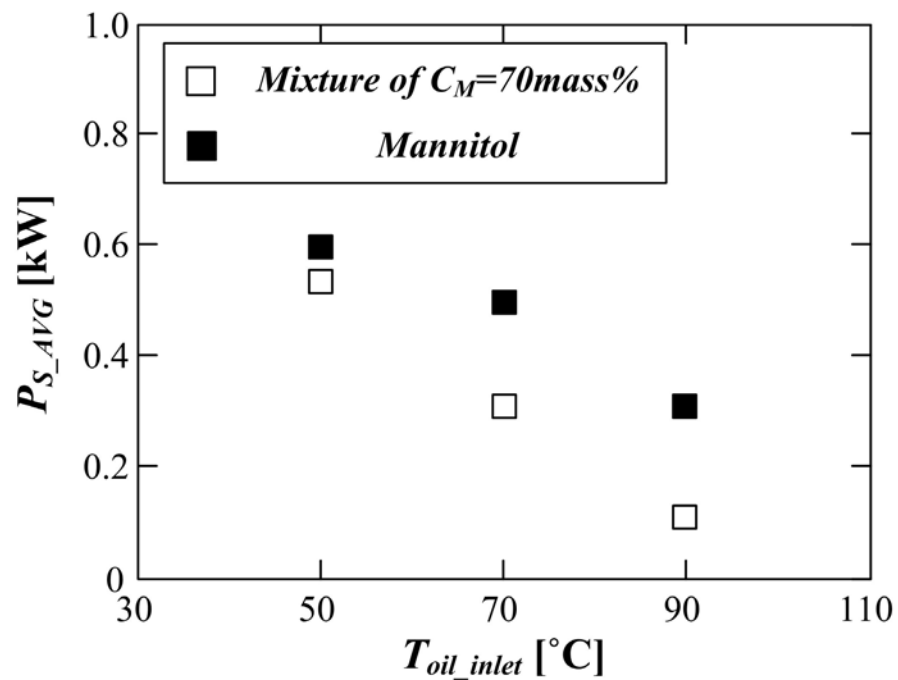
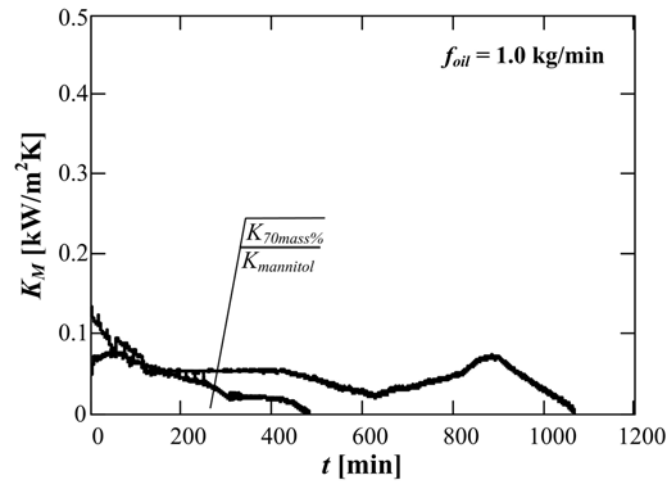
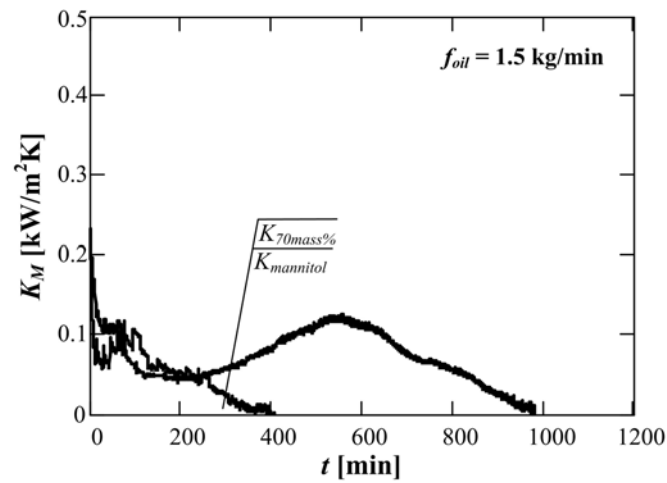


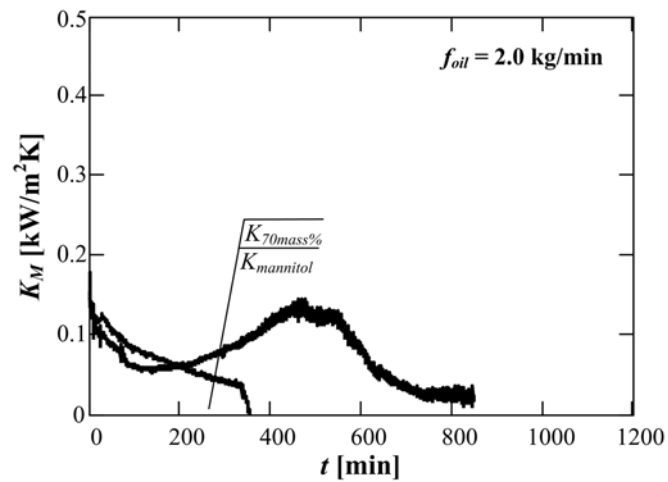
図 4-40 マンニトールと 70mass%混合物の平均放熱速度



(a) 流量 1.0kg/min



(b) 流量 1.5kg/min



(c) 流量 2.0kg/min

図 4-41 マンニトールと 70mass%混合物の熱通過率の比較

3.4 蓄熱槽内熱伝達率の無次元整理

選定した 70mass%混合物を一般に使われている蓄熱方式の中で管型熱交換器を用いる潜熱蓄熱システムに充填し放熱過程を定量化する方法として、まず熱伝達率に関する無次元整理を行った。なお、70mass%混合物と比較するためマンニトールも同様に行った。放熱時の熱伝達率に関する無次元量としてヌセルト数 Nu 、潜熱量と顕熱量比としてステファン数 Ste の、そして、管型熱交換器内を流れの強さとしてレイノルズ数 Re を用いる。なお、各無次元数は式(4-17)～(4-19)のように定義した。

図 4-42 は、ヌセルト数 Nu とステファン数 Ste の関係をレイノルズ数 Re をパラメータとして示したものである。なお、(a)と(b)はマンニトールと 70mass%混合物の結果を示したものである。また、 Ste の温度差には実験開始温度と実験終了温度の差とし、分子にはマンニトールの潜熱量、分母にはマンニトールの融点を基準とし低温側の顕熱量 $Cp_s(T_M - T_f)$ と高温側の顕熱量 $Cp_l(T_0 - T_M)$ の和を、70mass%混合物にも分子には 70mass%混合物の潜熱量、分母には低温側ピーク温度以下の顕熱量 $Cp_s(T_{M1} - T_f)$ と高温側ピーク温度以上の顕熱量を $Cp_l(T_0 - T_{M2})$ の和を各蓄熱材の顕熱量と定義している。なお、 T_M はマンニトールの融点(168℃)、 T_{M1} と T_{M2} は 70mass%混合物の低温側凝固ピーク温度(110℃)と高温側凝固ピーク温度(150℃)をそれぞれに示し、 T_0 は蓄熱材の初期温度(180℃)、 T_f は実験終了温度(95,75,55℃)である。図 4-42 に示したように同一のレイノルズ数 Re のもとでは、ステファン数の増加に伴って無次元熱伝達率ヌセルト数 Nu が増大する傾向を示している。そして、マンニトールと 70mass%混合物に差が生じているが、これは各熱媒体温度を変えた時のマンニトールと 70mass%混合物の経時変化（図 4-34，図 4-35）をみると分かるように Ste 増加と共に凝固実験の終了時間がマンニトールは約 400 分であまり変化しないことに対し 70mass%混合物の場合は約 1000 分から 500 分に大きく変化するため、各物質の Ste の指数に差が生じたと考えられる。

$$Nu \propto Ste^{0.56} \text{ (マンニトール)} \quad (4-25)$$

$$Nu \propto Ste^{2.0} \text{ (70mass\%混合物)} \quad (4-26)$$

次に蓄熱槽内熱伝達率の無次元量であるヌセルト数 Nu とレイノルズ数 Re の関係を図 4-43 (a)，(b)に示す。図 4-42 と同じくマンニトールおよび 70mass%混合物の結果を示している。図 4-43 において同一のステファン数 Ste の実験条件では、レイノルズ数 Re の増大に伴って、 Nu は増加する傾向を示している。これは、熱交換器である銅管内を流れるオイルの Re が増加することでオイル

から銅管内壁への熱伝達率が上昇するためであると考えられる。

$$Nu \propto Re^{0.74} \text{ (マンニトール)} \quad (4-27)$$

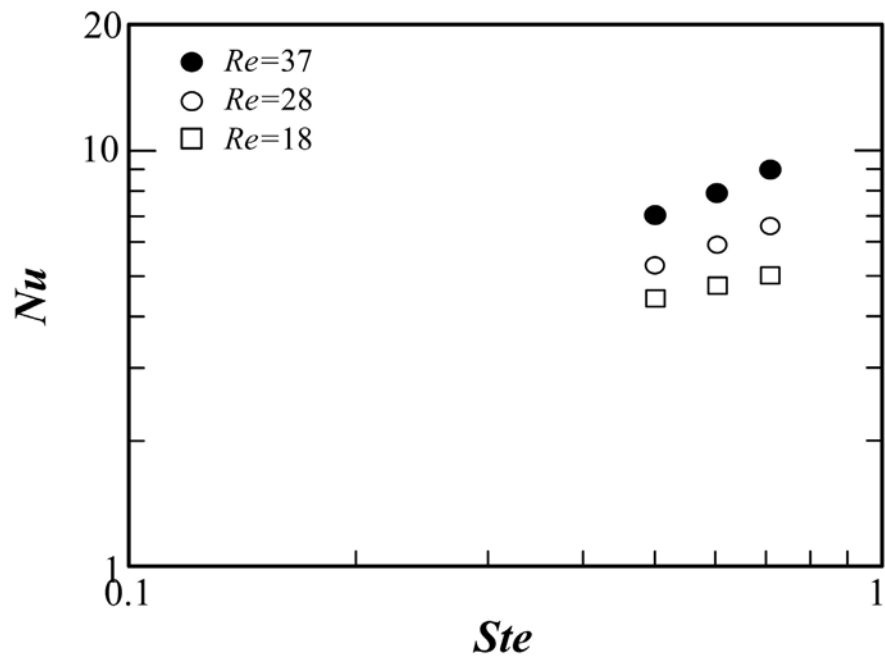
$$Nu \propto Re^{0.49} \text{ (70mass\%混合物)} \quad (4-28)$$

式 (4-25) から式 (4-28) に示す結果を用い、無次元熱伝達率ヌセルト数 Nu と $Re^{0.74} \cdot Ste^{0.56}$ および $Re^{0.49} \cdot Ste^{1.97}$ の関係を図 4-44 と図 4-45 にそれぞれに示す。無次元熱伝達率ヌセルト数 Nu はこれらの独立変数に対して両対数グラフ上で直線的に増加する関係を有していることが明らかとなった。これらの結果から実験値と相対誤差がそれぞれ 6% と 25% 以内で一致する次の式 (4-29) および (4-30) を得た。

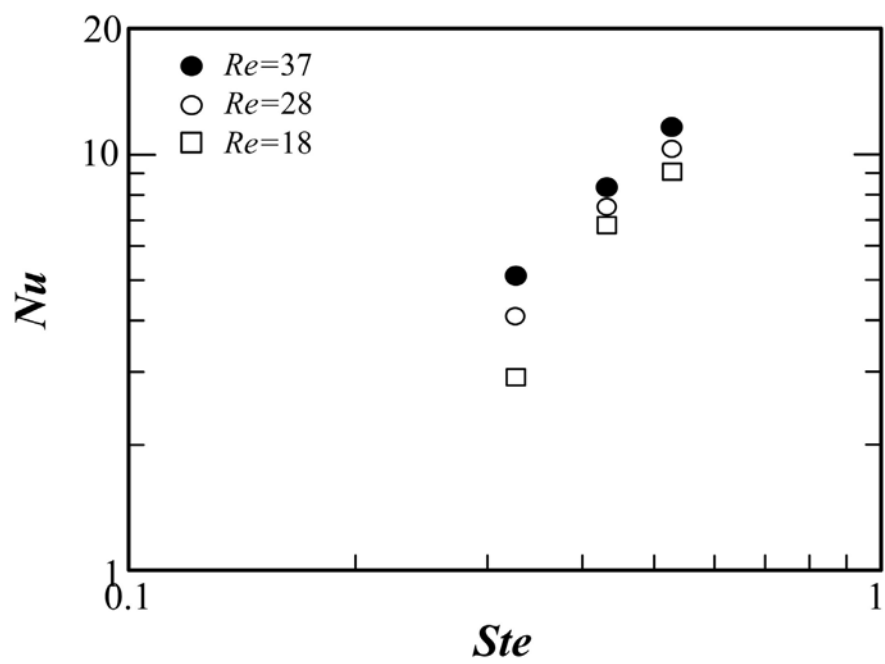
$$Nu = 0.87 Re^{0.74} Ste^{0.56} \text{ (マンニトール)} \quad (4-29)$$

$$Nu = 2.39 Re^{0.49} Ste^{2.0} \text{ (70mass\%混合物)} \quad (4-30)$$

なお、式 (4-29) の適用範囲はステファン数 $Ste = 0.5 \sim 0.72$ 、レイノルズ数 $Re = 18 \sim 37$ であり、式 (4-30) はステファン数 $Ste = 0.33 \sim 0.52$ 、レイノルズ数 $Re = 18 \sim 37$ である。

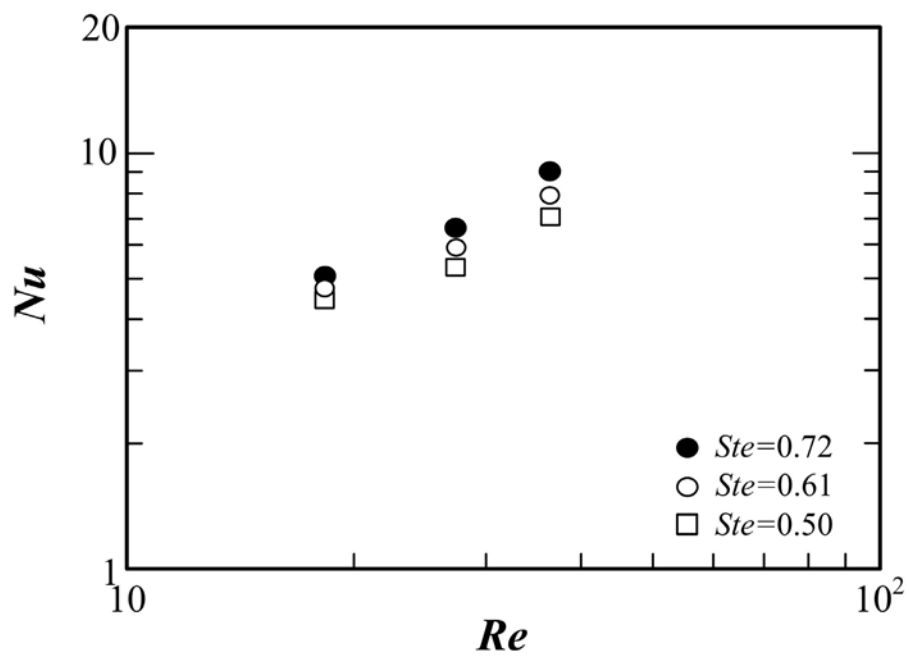


(a) マンニトール

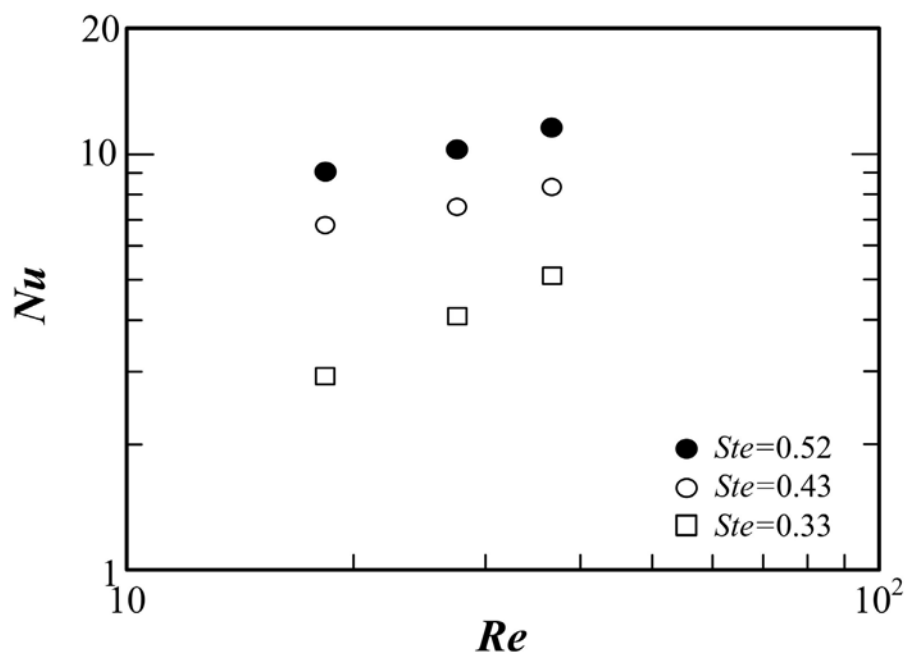


(b) 70mass%混合物

図 4-42 無次元熱伝達率 Nu とステファン数 Ste の関係



(a) マンニトール



(b) 70mass%混合物

図 4-43 無次元熱伝達率 Nu とレイノルズ数 Re の関係

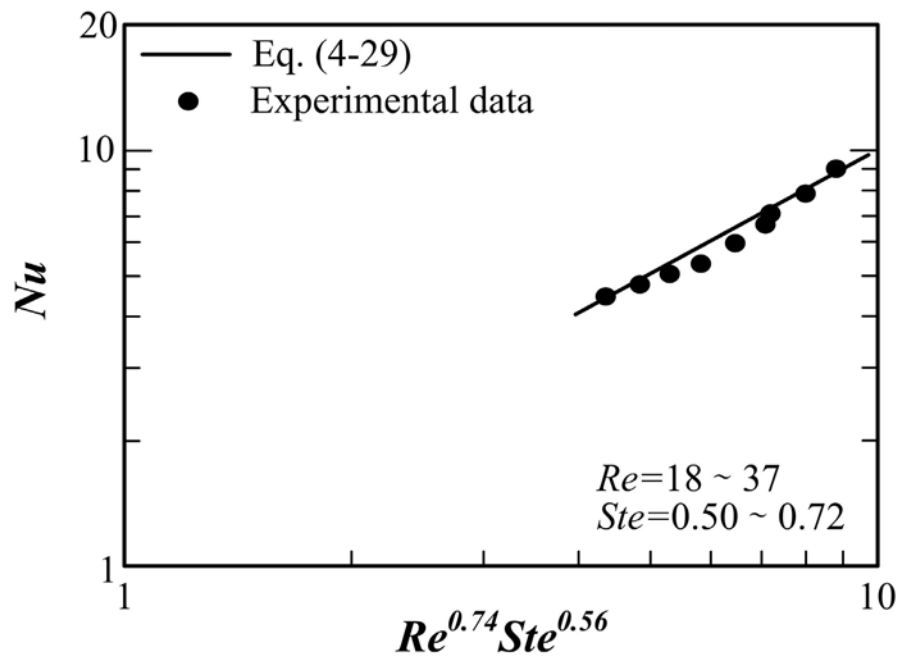


図 4-44 Nu と $Re^{0.74} Ste^{0.56}$ の関係 (マンニトール)

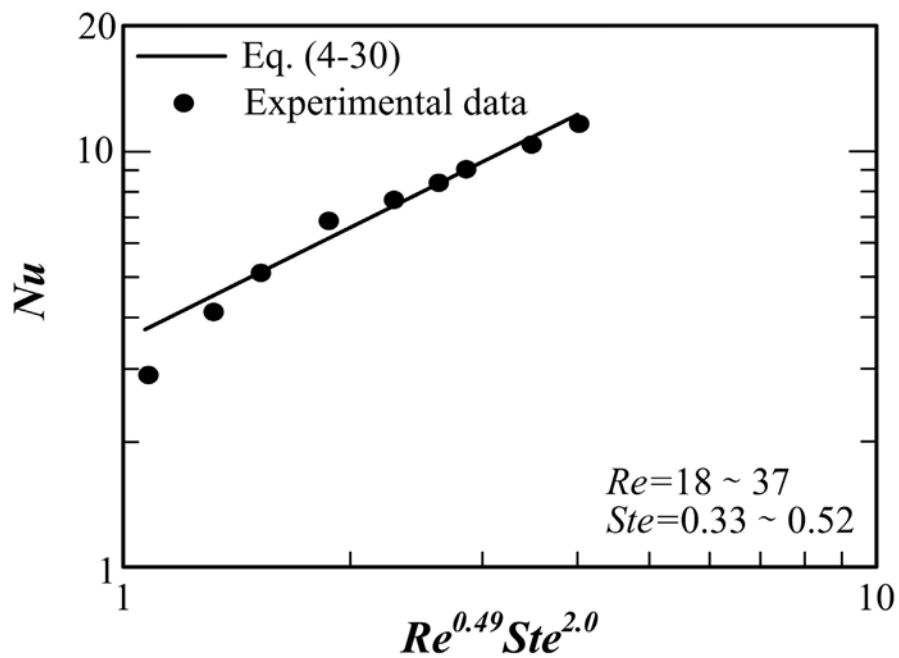


図 4-45 Nu と $Re^{0.49} Ste^{1.97}$ の関係 (70mass%混合物)

第4節 本章のまとめ

本章では、中間温度域であるエリスリトールとマンニトールを混合し、融解降下の影響により純物質の融点より低い約 151℃と約 103℃で相変化温度を持つ 70mass%混合物を蓄熱槽に充填し熱交換を行い、蓄放熱挙動、蓄熱槽内の温度経時変化、蓄放熱速度、蓄放熱量を測定しマンニトールのみを充填した場合と比較を行い以下の結論が得られた。

1. 蓄熱率がマンニトールと 70mass%混合物どちらの蓄熱材においても理論蓄熱量に 4%以内に一致しており装置の熱収支がほぼ成り立っていることが確認できた。
2. マンニトールおよび 70mass%混合物を融解する際には銅管周辺にある蓄熱材から融解が開始され、伝熱面積の広い蓄熱槽上部と下部が融解する。その後固相が下部へと密度差により落ちていくため見かけ上は上部から下部に向けて融解することが分かった。
3. 潜熱蓄熱槽を用いた実験においてもマンニトールは約 160℃、70mass%混合物は約 110℃、約 150℃で融解ピークが表れることが分かった。
4. 熱媒体オイルの流量を増やすことでマンニトール、70mass%混合物どちらの蓄熱材においても平均蓄熱速度を大きくすることができるとともに、熱源を 200℃とした場合、70mass%混合物はマンニトールを用いるよりも蓄熱速度を速くできることが明らかとなった。
5. マンニトール、70mass%混合物どちらの蓄熱材においても凝固相は銅管周りから構成し、銅管下部より低温温度境界層を形成するため円錐状に成長していることがわかった。しかし、70mass%混合物は銅管下部からせり上がるように凝固相が成長していることが分かった。
6. マンニトールと 70mass%混合物を蓄熱材として管型熱交換器潜熱蓄熱システムに充填し、蓄放熱挙動を確認した。さらにマンニトールと 70mass%混合物の放熱過程に影響及ぼす無次元量としてレイノルズ数と潜熱顕熱比であるステファン数、そして無次元熱伝達率を用いて実験結果をそれぞれに整理し、実験値と相対誤差がそれぞれ 6%と 25%以内で一致する実験整理式を導出した。

参考文献

- (4-1) Mithat Akgun, Orhan Aydin, Kamil Kaygusuz : Experimental study on melting /solidification characteristics of a paraffin as PCM, Energy Conversion and Management, Vol.48, pp. 669-678 (2007).
- (4-2) Kamal A.R. Ismail, Maria das Gracas E. da Silva : Meling of PCM around a horizontal cylinder with constant surface temperature, Vol.42, pp.1145-1152 (2003).
- (4-3) H. Shmueli, G. Ziskind, R. Letan : Melting in a vertical cylindrical tube ; Numerical investigation and comparison with experiments, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol.53, pp.4082-4091 (2010).
- (4-4) A. Abhat : Low temperature latent heat thermal energy storage ; Heat storage materials, Solar energy, Vol. 30, No.4, pp313-332 (1983).
- (4-5) Irena Paunovic, Anil K. Mehrota : Liquid-solid phase transformation of $C_{16}H_{34}$, $C_{28}H_{58}$ and $C_{41}H_{84}$ and their binary and ternary mixtures , Thermochimica Acta, Vol. 356, pp.27-38 (2000).
- (4-6) Bo He, Viktoria Martin, Fredrik Setterwall : Liquid-solid phase equilibrium study of tetradecane and heaxadecane binary mixtures as phase change materials(PCMs) for comfort cooling storage : Fluid Phase Equilibria, Vol.212, pp.91-109 (2003).
- (4-7) Du Yanxia, Yuan Yanping, Jia Daiyong, Cheng Baoyi, Mao Jinfeng : Experimental investigation on melting characteristics of ethanolamine-water binary mixture used as PCM, International Communications in Heat and Mass Transfer, Vol. 34, pp.1056-1063 (2007).
- (4-8) モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ, データシート.
http://silicones.momentive.jp/data_sheet/pds/Pdf/Jp/MPMtsf451.pdf
http://silicones.momentive.jp/data_sheet/pds/Pdf/Jp/MPMtsf458.pdf
- (4-9) 星朗, 斎藤武雄 : 太陽エネルギー利用潜熱貯蔵型スチームアキュムレータの研究 (第 1 報 ; 高融点潜熱蓄熱材の特性評価), 太陽エネルギー, Vol.27, No.5, pp.34.-40 (2001).
- (4-10) 新編熱物性ハンドブック「日本熱物性学会編」, 養賢堂.
- (4-11) HoSeon Yoo, SungTack : Melting process with solid-liquid density change and natural convection in a rectangular cavity, International Journal of Heat and Fluid Flow, Vol.12, No.4, pp.365-374 (1991).
- (4-12) Y. Wang, A. Amiri, K. Vafaia: An experimental investigation of the melting

process in a rectangular enclosure, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol.42, pp.3659-3672 (1999).

(4-13) Misubishi chemical engineering, The document of heat storage division (1999)

主な記号

A	: Surface area of copper tube as heat exchanger, m^2
C_M	: Mannitol contents, mass%
C_{p_c}	: Specific heat of copper tube, $kJ/(kg \cdot K)$
C_{p_l}	: Specific heat of PCM in liquid phase, $kJ/(kg \cdot K)$
C_{p_o}	: Specific heat of silicon oil, $kJ/(kg \cdot K)$
C_{p_s}	: Specific heat of PCM in solid phase, $kJ/(kg \cdot K)$
$C_{p_{st}}$	: Specific heat of stainless, $kJ/(kg \cdot K)$
d_c	: The inside diameter of copper tube, m
f_H	: Heat flow, mW
H	: Height of vessel, m
H_w	: Packed height of PCM, m
f_{oil}	: Flow rate of silicon oil, kg/min
$K_M(K_S)$	: Overall heat transfer coefficient during melting (solidification), $kW/(m^2 \cdot K)$
L	: Latent heat, kJ/kg
L_w	: Characteristic length, m
m_C	: Mass of copper tube as heat transfer exchanger, kg
m_{oil}	: Mass of silicon oil, kg
m_{pcm}	: Mass of PCM, kg
m_{St}	: Mass of test section (stainless), kg
t	: Time, min
t_f	: Finish time, sec
t_0	: Initial time, sec
T	: Temperature, $^{\circ}C$
T_{inlet_oil}	: Inlet temperature of silicon oil, $^{\circ}C$
T_M	: Melting temperature, $^{\circ}C$
T_{M1}	: Melting peak temperature at low temperature part, $^{\circ}C$

T_{M2}	: Melting peak temperature at high temperature part, °C
T_{outlet_oil}	: Outlet temperature of silicon oil, °C
T_0	: Initial temperature, °C
T_P	: Melting peak temperature, °C
T_{PCM4}	: PCM temperature at No.4 thermocouple, °C
T_{PCM6}	: PCM temperature at No.6 thermocouple, °C
T_f	: Finish temperature, °C
T_W	: Wall temperature, °C
ΔT_{M_LMTD}	: Logarithmic mean temperature difference at melting process, K
ΔT_{S_LMTD}	: Logarithmic mean temperature difference at solidification process, K
U_{oil}	: Velocity of oil, m/s
$P_M(P_S)$	: Speed of heat storage (release), kW
Q_C	: Amount of heat of copper tube as heat transfer exchanger, kJ
Q_{PCM}	: Amount of heat of PCM, kJ
$Q_M(Q_S)$	: Amount of heat storage (release), kJ
Q_{St}	: Amount of test section, kJ
Q_{OIL}	: Amount of heat of oil, kJ
Q_{TM}	: Total amount of heat storage, kJ
Q_{TS}	: Total amount of heat release, kJ
Q_{th}	: Amount of theory heat, kJ
W	: Characteristic length, m
$\phi_M(\phi_S)$	: Heat storage(release) rate, -
λ	: Thermal conductivity, W/(m·K)
ν	: Kinematic viscosity of PCM, m ² /s
ν_{oil}	: Kinematic viscosity of silicon oil, m ² /s
α	: Thermal diffusivity, m ² /s
Nu	: Nusselt number
Ste	: Stefan number
Ra	: Rayleigh number
Re	: Reynold number

第 5 章

直接接触式の潜熱蓄熱槽内のマンニトールと混合物 質の融解・凝固挙動

第 1 節 緒 言

本章では、第 4 章において述べた管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽内のマンニトールや 70mass%混合物の融解・凝固挙動と比較・検討を行うため、直接接触式の潜熱蓄熱槽を作成し、同様にマンニトールと 70mass%混合物を充填した際の融解凝固挙動の観察を行った。

第 1 章の 4 節で説明したように間接触式潜熱蓄熱システムと直接接触式潜熱蓄熱システムではそれぞれメリットとデメリットを持っているが、特に直接接触熱交換の場合、熱交換器が不要であるため試験部を軽量化することができるほか、熱媒体と蓄熱材が直接熱交換するために、融解した蓄熱材による対流熱伝達や、熱媒体と蓄熱材の間の伝熱面積の拡大により高い熱交換能力を持つメリットがある。また、熱輸送システムにも活用できる高効率のシステムであると考えられ、熱輸送システムに関する研究は盛んに行われており、実用化もされている^[5-1~5-3]。

間接触式では内部の熱交換器の大きさによって性能が異なるため、直接接触式と蓄熱および放熱性能を直接的に比較することはできないが、本研究で用いた装置において蓄・放熱時の同じ温度範囲において蓄・放熱速度の比較を行うとともに、各物質の蓄・放熱挙動の観察および蓄熱槽内の温度経時変化を測定した。

第 2 節 実験装置および実験方法

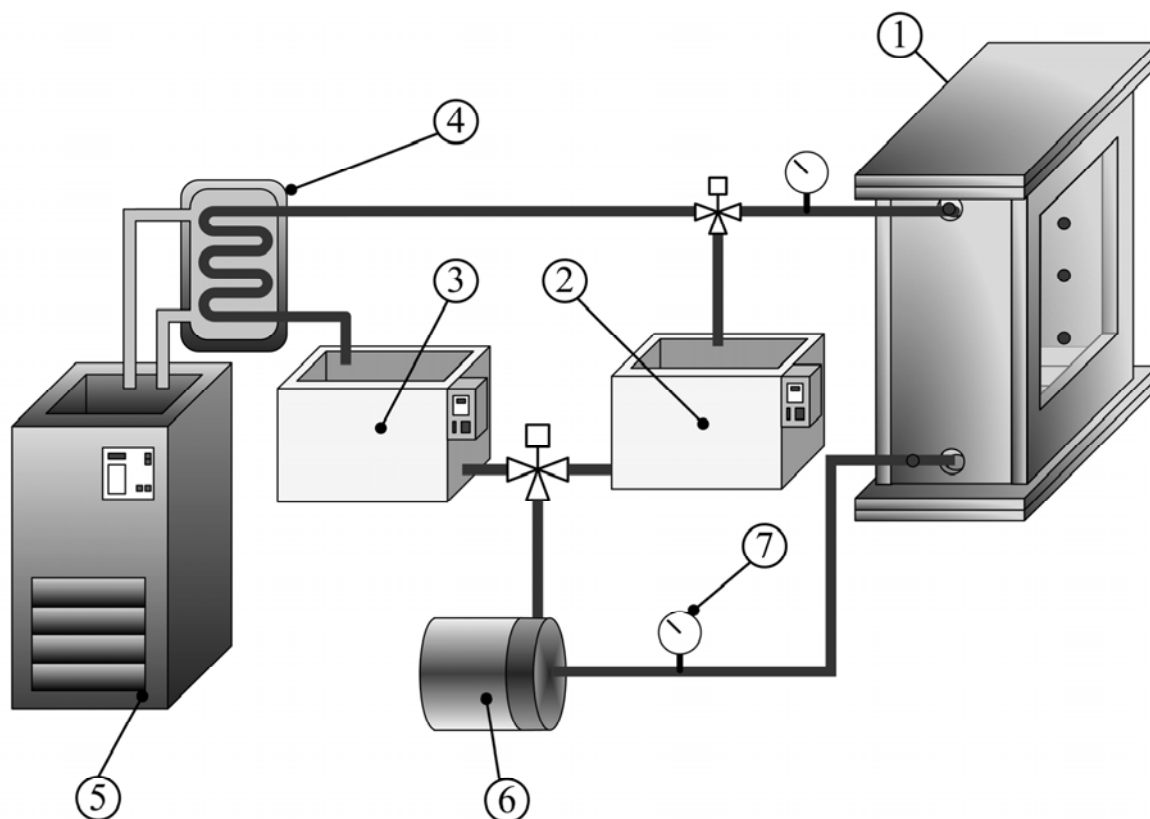
2.1 実験装置

本章で使用した直接接触式潜熱蓄熱槽における融解・凝固挙動を観察するための実験装置概略図，構造，断面図を図 5-1，図 5-2，図 5-3 にそれぞれに示す。

図 5-1 に示している実験装置は試験部(内寸 510mm×80mm×288mm; 厚さ 6mm ステンレス製)，300℃まで加熱できる高温用オイルバス (T301 ; THOMAS KAGAKU, 16L, 10℃～300℃ : ±0.05℃)，200℃まで加熱できる低温用オイルバス(T205 ; THOMAS KAGAKU, 16L, 10℃～200℃ : ±0.05℃)，熱交換器 (日本プレート式熱交換器 ; 日阪製作所)，冷却水循環用恒温槽 (TBL310GA;ADVANTEC, 21L, -20℃～80℃ : ±0.1℃, 220W)，高温液用ポンプ(MMH21 型 ; SANWA PUMP, 揚程 28m, -30℃～280℃, 90W～550W)および圧力計(ブルドン管ゲージ)により構成されており，熱電対 (Ø2.3mm シース式 K 型) によって試験部内の相変化物質の温度を測定した．オイルバスは電気ヒータ (シースワイヤー式 : 2kW) と攪拌機 (縦型プロペラ攪拌式 : 22W) で温度を制御し，熱媒体として第 3 章，第 4 章で使用したシリコーンオイル (TSF458 : Momentive 製) を用いた．また，熱交換器は放熱過程にて冷却機能を持たないオイルバスに代わり，冷却水(水)とオイルを熱交換させ，オイル温度を調節する役割を担っている．

図 5-2 に実験に使用した試験部の構造，図 5-3 に試験部の断面図を示している．試験部は厚さ 6mm のステンレス製で側面には厚さ 10mm の PYREX 製のガラス板がはめ込まれており，蓄熱槽内を可視化できる構造となっている．試験部の下部と上部は O リングにてシールを行っているが側面のガラス板などは締め付けにより割れる危険があるため，複数枚の耐熱性が高いフッ素ゴムシート (厚さ 2mm) を使用しシールを行っている．さらにガラスの熱応力および熱衝撃割れを防ぎ，外部への放熱により壁面付近への急激な凝固および融解遅延により可視化が困難になる現象を解決するため，試験部壁面に面ヒータを取り付け，試験部内部の蓄熱材温度に合わせて出力を PID で蓄熱材に熱を加えないように制御している．

側面にはオイルの流入口以外に蓄熱材取出し用のバルブと熱電対設置用のコンプレッションフィッティングが設置されている．また，図 5-3 で示した試験部は 510mm×80mm×288mm(高さ×幅×長さ)のサイズで試験部内の寸法を示しており，本実験装置はオイルと蓄熱材が直接に熱交換するために試験部の下部には熱媒体であるオイルを試験部に安定供給するオイル室が設置されており，図 5-5 に示すノズル板によりオイル室に蓄熱材が落ちないように仕切られている．



- | | |
|--|-------------------|
| ① Test section | ⑥ Pump |
| ② High temperature oil bath | ⑦ Pressure gauge |
| ③ Low temperature oil bath | ⑧ Data logger |
| ④ Heat exchanger | • Thermocouple |
| ⑤ Coolant water temperature control bath | ⊞ Three way valve |

図 5-1 実験装置の概略図

Dimension are in mm

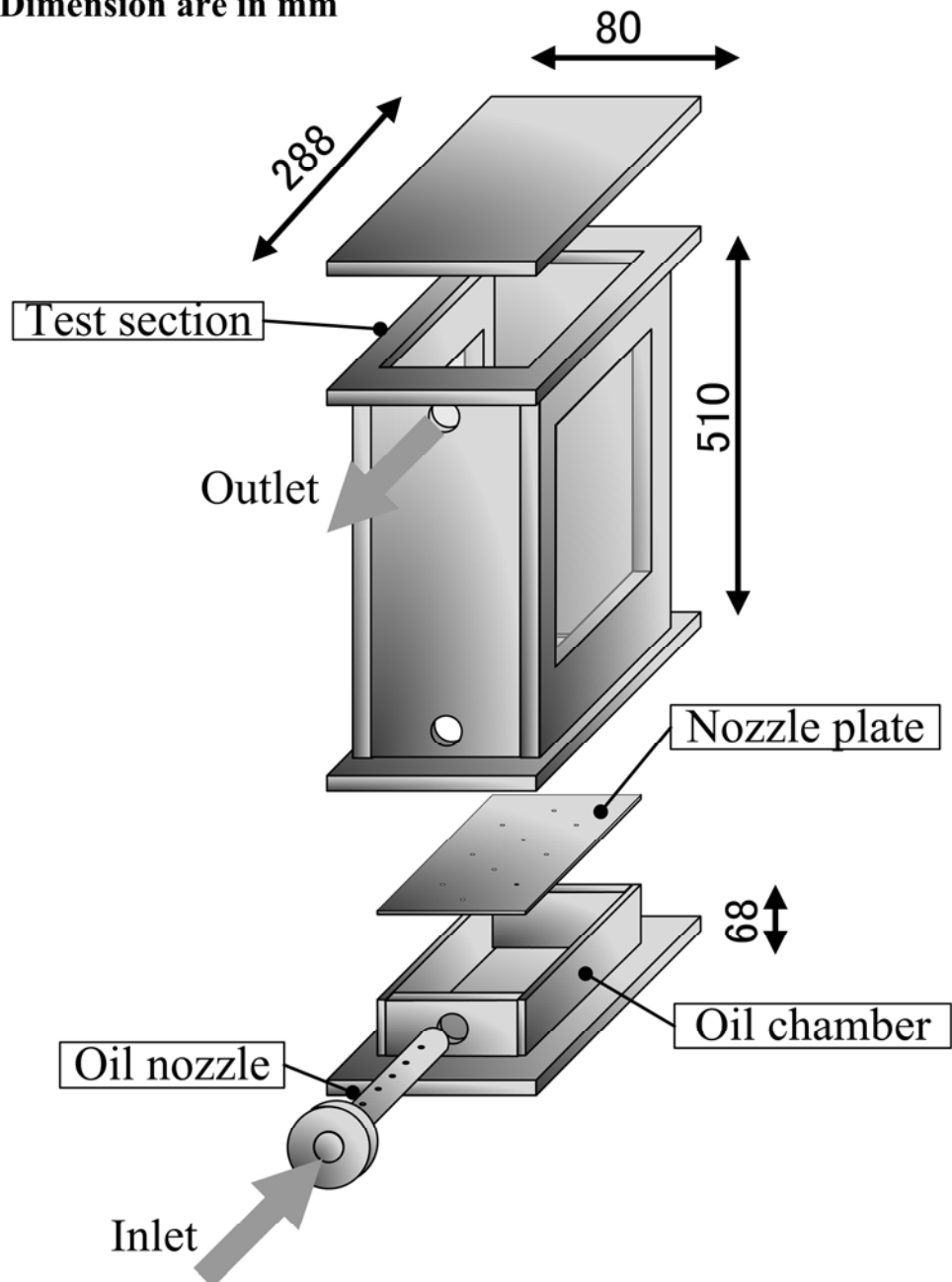


図 5-2 試験部構造の概略図

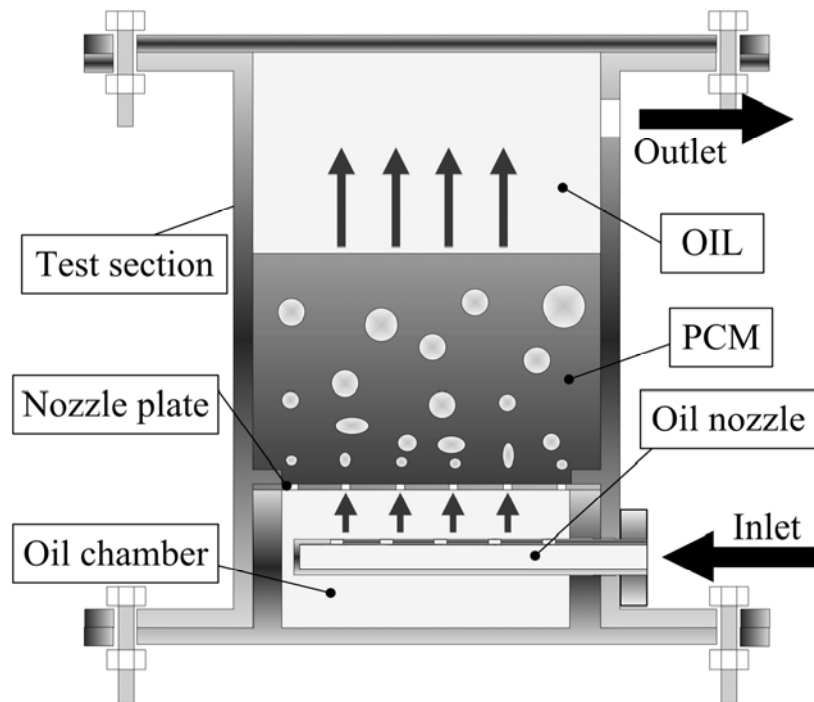


図 5-3 試験部断面の概略図

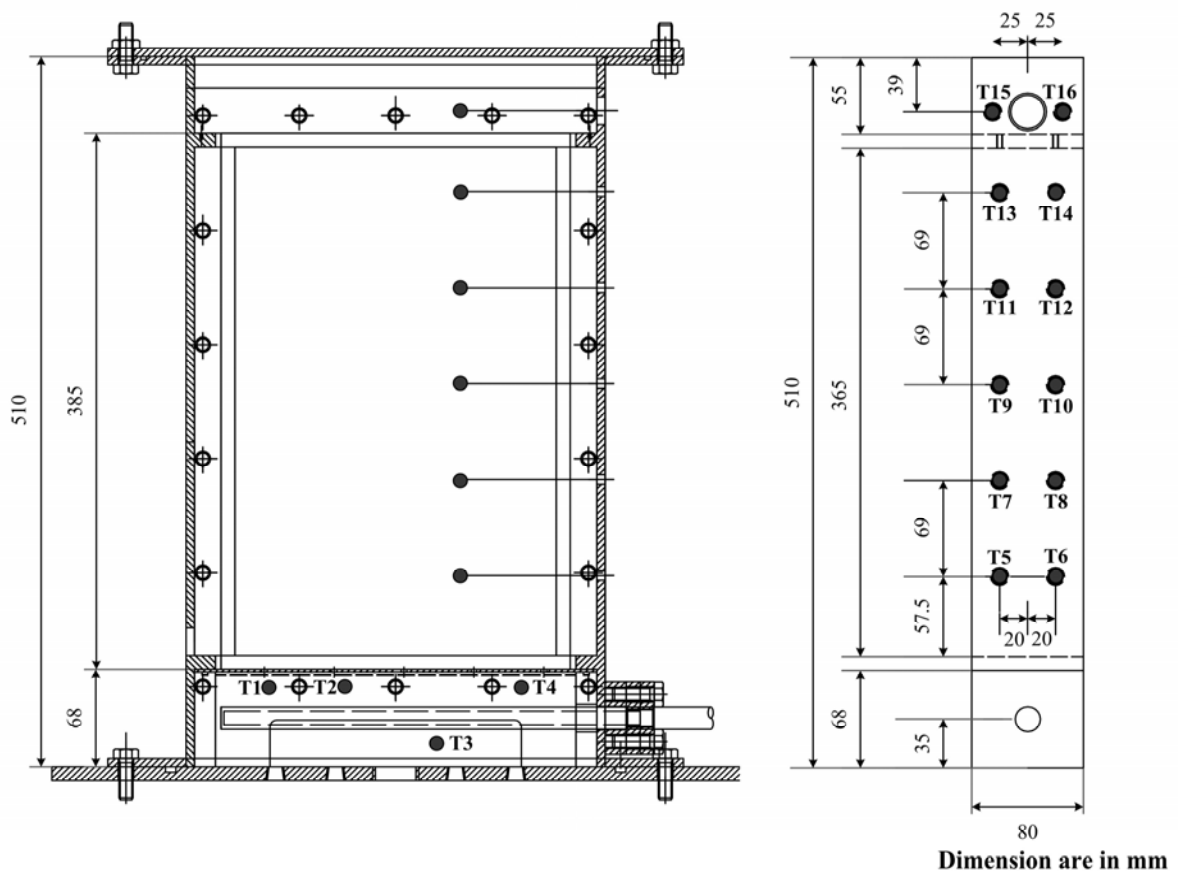
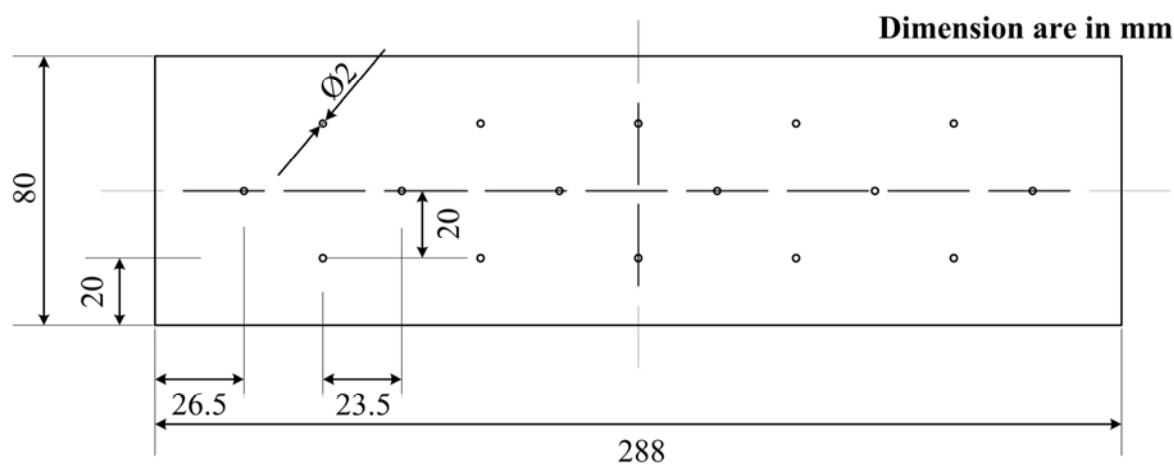
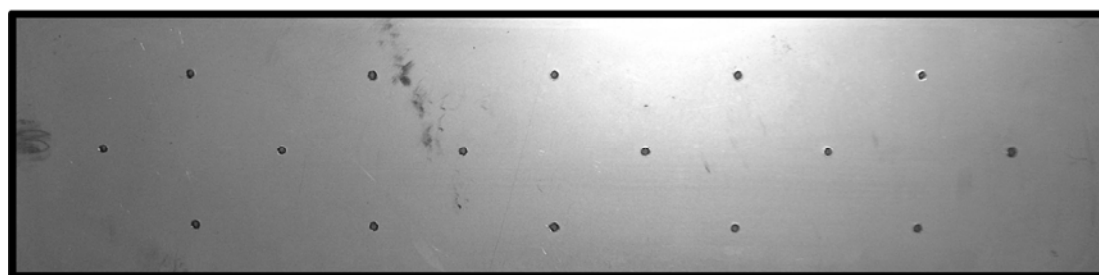


図 5-4 熱電対の位置



(a) 概略図



(b)写真

図 5-5 ノズル板の形 (Ø 2mm)

オイル室にはポンプからオイルを供給するためのオイルノズルが挿入されており，ポンプからオイルノズルによりオイル室へと供給されたオイルはノズル板により整流され試験部へと供給される．なお，槽内温度測定用熱電対は図 5-4 に示す各位置に挿入されており，試験部内の蓄熱材とオイルの温度をオイルの入口に 4 個(T1～T4)，オイルの出口に 2 個(T15, T16)そして槽内に 10 個(T5～T14)，計 16 個(T1～T16)の熱電対によって測定した．また，図 5-5 にノズル板の概略図と写真をそれぞれ示す．ノズル板には直径 2.0mm の穴を 16 個空けて開口率を 0.218%に設定している．また，本実験装置は図 5-3 に示すように試験部に蓄熱材と熱媒体が混在する構造となっており，熱媒体が下部のノズル板より噴出するため融解した蓄熱材も同時に試験部内に吹き上がることで，液相時に比べ固相時は蓄熱材充填高さが高くなることが予想されるため，本実験装置では工業製品の蓄熱材を 6kg 充填して実験を行った．

2.2 実験方法

直接接触式蓄熱槽には第4章の管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱システムで利用したのと同じ工業用の蓄熱材（食品添加物 D-マンニトール；含量 96.0%以上，三菱商社フードテック株式会社製）（エリスリトール；含量 98%以上，三菱化学フーズ株式会社製）を充填した．粉末の状態そのまま充填すると流出やオイル室への落下の危険性が大きいので，実験の準備として粉末状態の蓄熱材を充填する前にオイルバスを用いて蓄熱材を溶かし固めたブロック状のものを試験部内に充填したのちに再度試験部にシリコンオイルを高温用オイルバスより循環させるが，200℃のシリコンオイルを直接に流すため，すべての蓄熱材を融解した状態で蓄熱槽内の温度が約 190℃付近で安定するため，190℃を実験終了条件としている．温度安定を確認した後，放熱過程から実験を開始した．そして，以下に本章の直接接触式蓄熱槽における蓄・放熱過程の実験条件を示す．

- ・ 融解過程

〔蓄熱材温度〕：90℃→190℃

〔流入オイル温度〕：200℃

- ・ 放熱過程

〔蓄熱材温度〕：190℃→95℃

〔流入オイル温度〕：90℃

一方，本実験における蓄・放熱時の挙動を第4章の管型熱交換器を用いた蓄熱槽による実験結果と比較検討する際には管型熱交換器を用いた蓄熱槽で行った実験条件（融解時：90℃～180℃〔熱媒体温度：200℃〕，凝固時：180℃～95℃〔熱媒体温度：90℃〕）と同様の温度区間を考え，上記の温度範囲（融解時：90℃～190℃〔熱媒体温度：200℃〕，凝固時：190℃～95℃〔熱媒体温度：90℃〕）のうち以下に示した条件の熱量を算定比較した．

- ・ 融解過程

〔蓄熱材温度〕：90℃→180℃

〔流入オイル温度〕：200℃

- ・ 放熱過程

〔蓄熱材温度〕：180℃→95℃

〔流入オイル温度〕：90℃

- 放熱過程

放熱過程においてはあらかじめ低温用オイルバスにてオイルを 90℃に加熱しておき，実験開始と同時に流路を図 5-1 に示した③→⑥→①→④の流路に切り替え，試験部下部のノズル板より試験部内に低温のシリコンオイルを流入させ蓄熱材から放熱をさせる．本研究では蓄熱材平均温度が 95℃に達した時を放熱過程終了とし，その時の時間を放熱終了時間(t_f)と定義した．オイル流路切り替えと同時に熱交換器に冷却水を循環させ，低温用オイルバスに戻ってくる温度が上昇したオイルと冷却水を熱交換させ，一定の温度に保つよう調整する．

このとき、実験開始直後には顕熱、潜熱共に急激な放熱が行われ、著しくオイル温度が上昇するため、任意に冷却水流量を調節し対応する。実験中は 3min ごとに試験部内部をガラス面からデジタルカメラを用いて撮影を行い、試験部内部に設置した $\phi 2.3\text{mm}$ シース式 K 型熱電対により温度を測定する。また、撮影の際には内部の様子を観察しやすくするために、背面よりライトで照らしている。

● 蓄熱過程

蓄熱過程においては放熱過程終了後、本実験では凝固時で構成されたオイルの流路は融解挙動に影響を与えるため、融解実験を行う際には直前の放熱実験のオイル流量と合わせて実験を行っている。蓄熱材温度が蓄熱過程初期温度 90°C に達したことを確認した後、あらかじめ高温用オイルバスにて加熱した 200°C のオイルを図 5-1 に示した②→⑥→①の流路に切り替え試験部内に流入させ実験を開始する。なお、本研究では蓄熱材平均温度が 190°C に達したときを蓄熱過程終了とし、その時の時間を蓄熱終了時間(t_f)と定義した。実験中は 5min ごとに試験部内部をガラス面からデジタルカメラによる撮影および熱電対による温度測定を行う。なお、蓄・放熱過程は流入オイル流量を 1.0, 1.5, 2.0kg/min と変化させて実験を行った。

2.3 実験データの整理方法

蓄・放熱実験時における蓄・放熱量は出入オイル温度差およびオイル質量流量 $f_{oil}[\text{kg}/\text{min}]$ 、オイル比熱 $Cp_{oil}[\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$ を用いて蓄熱量 $Q_M[\text{kJ}]$ は次式(5-1)、放熱量 $Q_S[\text{kJ}]$ は次式(5-2)のように算定した。

$$Q_M = \int_{t_0}^{t_f} \frac{1}{60} f_{oil} \cdot Cp_o \cdot (T_{inlet_oil} - T_{outlet_oil}) dt \quad (5-1)$$

$$Q_S = \int_{t_0}^{t_f} \frac{1}{60} f_{oil} \cdot Cp_o \cdot (T_{outlet_oil} - T_{inlet_oil}) dt \quad (5-2)$$

(t_0 ; 初期時間, t_f ; 終了時間, f_{oil} ; オイルの流量, Cp_o ; オイルの比熱, T_{inlet_oil} ; オイルの入口温度, T_{outlet_oil} ; オイルの出口温度)

また，蓄熱材の熱量 $Q_{PCM}[\text{kJ}]$ は式(5-3)に示すように低温顕熱区間における顕熱量及び蓄熱材の潜熱量，高温顕熱区間における顕熱量の和，実験装置の試験部の熱容量 $Q_{st}[\text{kJ}]$ と熱媒体の温度上昇による顕熱量 $Q_{oil}[\text{kJ}]$ をそれぞれ以下の式(5-4)，式(5-5)のように算出した．理論蓄放熱量 $Q_{th}[\text{kJ}]$ は式(5-6)に示すようにこれらの熱量の総和である．ここで，試験部(ステンレス)の質量は $m_{st}=22.4\text{kg}$ を用いた．

$$Q_{PCM} = m_{pcm} c_{pl} (T_0 - T_m) + L \cdot m_{pcm} + m_{pcm} c_{ps} (T_m - T_f) \quad (5-3)$$

$$Q_{Oil} = m_{Oil} c_{pOil} (T_0 - T_f) \quad (5-4)$$

$$Q_{St} = m_{St} c_{pSt} (T_0 - T_f) \quad (5-5)$$

$$Q_{th} = Q_{PCM} + Q_{Oil} + Q_{St} \quad (5-6)$$

(m_{pcm} ; 蓄熱材の質量， C_{pl} ; 液相の蓄熱材の比熱， L ; 蓄熱材の潜熱量， C_{ps} ; 固相の蓄熱材の比熱， m_{Oil} ; 試験部内の充填しているオイルの質量， C_{pOil} ; オイルの比熱， m_{St} ; 試験部(ステンレス)の質量， C_{pSt} ; ステンレスの比熱， m_C ; 熱交換器(銅管)の質量， C_{pC} ; 銅管の比熱， T_0 ; 初期温度， T_f ; 終了温度，)

蓄放熱時における潜熱量の蓄放熱割合を確認するため，理論蓄放熱量 $Q_{th}[\text{kJ}]$ と測定蓄熱放熱量 $Q_M[\text{kJ}]$ ， $Q_S[\text{kJ}]$ の比を蓄放熱率 ϕ_M ， ϕ_S として式(5-7)と式(5-8)のように定義する．

$$\phi_M = Q_M / Q_{th} \quad (5-7)$$

$$\phi_S = Q_S / Q_{th} \quad (5-8)$$

また，単位時間における蓄熱量として，単位時間当たりの実験値 $Q_M[\text{kJ}]$ と $Q_S[\text{kJ}]$ を各実験の時間間隔 $\Delta t[\text{sec}]$ で除したものを蓄熱速度として式(5-9)と式(5-10)のように定義する．

$$P_M = Q_M / \Delta t \quad (5-9)$$

$$P_S = Q_S / \Delta t \quad (5-10)$$

そして、蓄放熱の平均速度は蓄熱過程で貯めた総熱量 $Q_{TM}[\text{kJ}]$ 、放熱過程で出した総熱量 $Q_{TS}[\text{kJ}]$ をそれぞれの条件で完了した時間から割ったものを平均蓄放熱速度として式(5-11)と式(5-12)のように定義する。

$$P_{M_AVG} = Q_{TM} / \Delta t \quad (5-11)$$

$$P_{S_AVG} = Q_{TS} / \Delta t \quad (5-12)$$

熱媒体オイルと蓄熱材間の熱通過率 K をオイル出入口のエンタルピー差，試験部内の代数平均温度差 T_{LMTD} ，試験部体積 $V(=2.861 \times 10^{-3} \text{m}^3)$ を用いて式(5-13)と式(5-14)のように定義する．本来，本項における熱通過率は熱媒体オイルと蓄熱材の伝熱面積より算出するべきであるが，本蓄熱槽において熱媒体オイルは油滴状に供給され油滴径の測定が困難であるため，本項において熱通過率は試験部体積を用いて単位体積あたりの熱通過率を算出している．

$$K_M = \frac{P_M}{V \cdot \Delta T_{M_LMTD}} \quad (5-13)$$

$$K_S = \frac{P_S}{V \cdot \Delta T_{S_LMTD}} \quad (5-14)$$

$$\Delta T_{M_LMTD} = \left(\frac{(T_{inlet_oil} - T_{PCM}) - (T_{outlet_oil} - T_{PCM})}{\ln \left(\frac{T_{inlet_oil} - T_{PCM}}{T_{outlet_oil} - T_{PCM}} \right)} \right) \quad (5-15)$$

$$\Delta T_{S_LMTD} = \left(\frac{(T_{PCM} - T_{inlet_oil}) - (T_{PCM} - T_{outlet_oil})}{\ln \left(\frac{T_{PCM} - T_{inlet_oil}}{T_{PCM} - T_{outlet_oil}} \right)} \right) \quad (5-16)$$

(f_{oil} ; オイルの流量, Cp_{oil} ; オイルの比熱, T_{inlet_oil} ; オイルの入口温度, T_{outlet_oil} ; オイルの出口温度, T_{PCM} ; 蓄熱槽の蓄熱材平均温度)

第4章では Nu で無次元熱伝達率を定義しているが、本章では無次元熱伝達率として St を用いている。本章では蓄熱槽の下部から供給されるオイルの油滴と蓄熱材を直接接触させることで熱交換をしている。そのときにはオイル液滴径を代表長さとした。以下に示した $Nu^{[5-4]}$ の定義から求める場合がある。

$$Nu = \frac{K_V D_{oil}^2}{\lambda_{oil}}$$

K_V は体積当りの熱通過率 [$W/(m^3 \cdot K)$]、 D_{oil} はオイルの液滴径 [m]、 λ_{oil} はオイルの熱伝導率 [$W/(m \cdot K)$] である。しかし、本研究では蓄熱槽の下部からオイルの油滴が連続的に流れているが、凝固するためオイル油滴の正確な直径を測定することができないため、流れるオイルの熱量と蓄熱材へ移動する熱量の比を示す無次元熱伝達率のスタントン数 St を用いる。無次元熱伝達率のスタントン数 $St^{[5-5]}$ (実験開始から終了までの凝固時間までの平均熱通過率 K_S を用いて算出) とステファン数 Ste (実験開始から終了までの顕熱と潜熱の比)、そしてレイノルズ数 Re を式 (5-17) と式 (5-18)、式 (5-19) のように定義する。

$$St = \frac{K_S \cdot V}{f_{oil} \cdot Cp_{oil}} \quad (5-17)$$

$$Ste = \frac{[Cp_s(T_M - T_f) + Cp_l(T_0 - T_M)]}{L} \quad (5-18)$$

$$Re = \frac{U_{oil} \cdot d}{\nu_{oil}} \quad (5-19)$$

(K_S ; 凝固時の熱通過率, V ; 試験部の体積, f_{oil} : オイルの流量, Cp_{oil} : オイルの比熱, Cp_l ; 液相の蓄熱材の比熱, L ; 蓄熱材の潜熱量, Cp_s ; 固相の蓄熱材の比熱, T_M ; 蓄熱材の相変化温度, T_0 ; 初期温度, T_f ; 終了温度, U_{oil} ; ノズル板を通るオイルの流速, d ; ノズル板の直径, ν_{oil} ; オイルの動粘度)

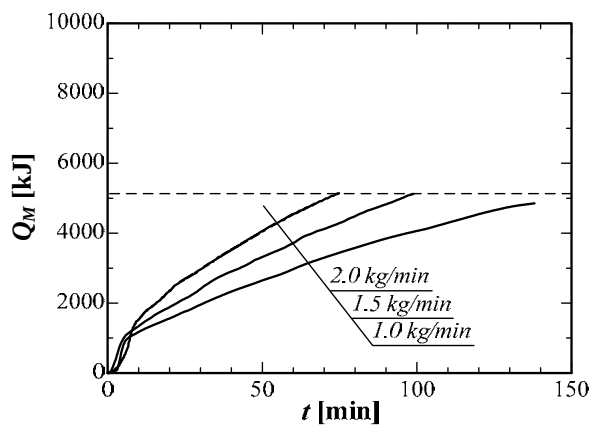
なお、以上に示した実験整理式には第4章と同様の物性値を用いて各値の算出を行った。

第 3 節 実験結果と考察

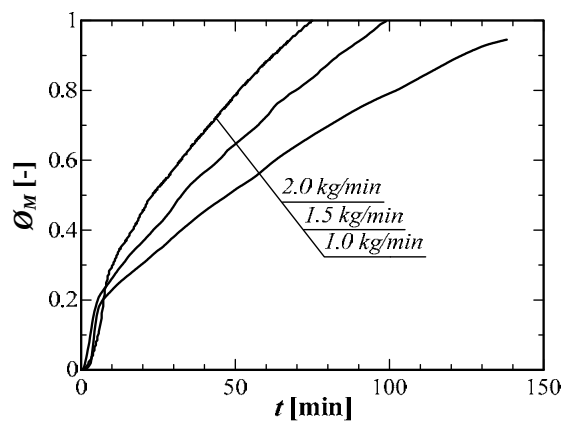
3.1 熱バランスの検討

図 5-6(a), (b)にマンニトール, 図 5-7(a), (b)に 70mass%混合物の蓄熱量の経時変化と蓄熱率の経時変化をそれぞれ示し, 図 5-8(a), (b)にマンニトールと図 5-9(a), (b)には 70mass%混合物の放熱熱量の経時変化と放熱率の経時変化をそれぞれ示す. 図 5-6 と図 5-7 における(a)は蓄熱槽内にマンニトールと 70mass%混合物をそれぞれに充填し, 蓄熱材の平均温度が 90℃から 190℃になるまでのオイル入出口エンタルピー差から算出した各オイル流量における熱量を実線, 式(5-6)から算出した理論熱量を点線で表している. 図 5-6 と図 5-7 における(b)は蓄熱率 ϕ_M としてマンニトールと 70mass%混合物をそれぞれに充填した場合の理論蓄熱量 Q_{th} (マンニトール[蓄熱量: 5134kJ, 放熱量: 4963kJ], 70mass%混合物[蓄熱量: 4570kJ, 放熱量: 4412kJ])と図 5-6 と図 5-7 の(a)にて算出した熱量の比を経時変化を流量ごとに示したものである. また, 同様に図 5-8 と図 5-9 の(a)は蓄熱槽内にマンニトールと 70mass%混合物をそれぞれに充填し, 蓄熱材の温度 190℃から 95℃になるまでのオイル入出口エンタルピー差から算出した放熱量の経時変化, (b)にはマンニトールと 70mass%混合物をそれぞれに充填した場合の放熱率 ϕ_s の経時変化を示す.

図 5-6(a), 図 5-7(a), 図 5-8(a), 図 5-9(a)よりどちらの蓄熱材においても流量を増やすことで蓄・放熱時間が短縮されている傾向が表れている. また, 図 5-6(b), 図 5-7(b), 図 5-8(b), 図 5-9(b)より蓄・放熱率がどちらの蓄熱材においても理論蓄熱量に漸近しており装置の熱バランスがほぼ成り立っていることが確認できる. しかし, 熱量の算出には熱電対による各温度測定値を用いているが, この測定値自体に誤差が含まれていること, 実験装置は十分に断熱を行っているが実験装置から大気中へと放熱される熱損失などによりある程度の誤差が生じている. これらの誤差により本来一致するべき理論蓄熱量と蓄熱終了時の熱量はいずれの条件においてもこの差は図 5-6(b), 図 5-7(b), 図 5-8(b), 図 5-9(b)に示しているように蓄熱時で約 8%, 放熱時で約 5%以内に収まっていることが確認できる.

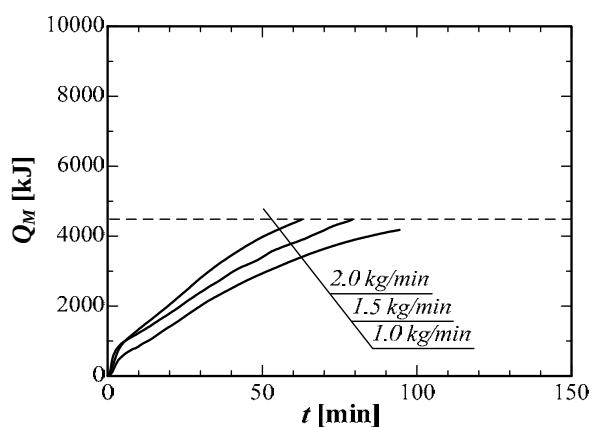


(a) 蓄熱量の経時変化

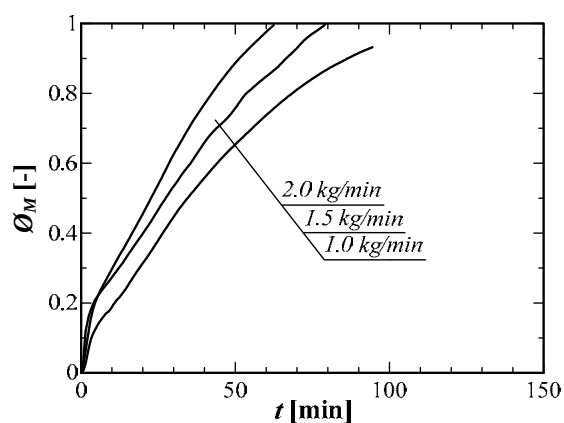


(b) 蓄熱率の経時変化

図 5-6 マンニトールの蓄熱量変化

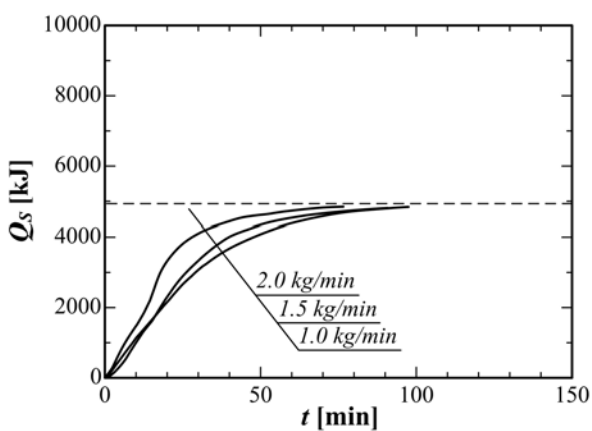


(a) 蓄熱量の経時変化

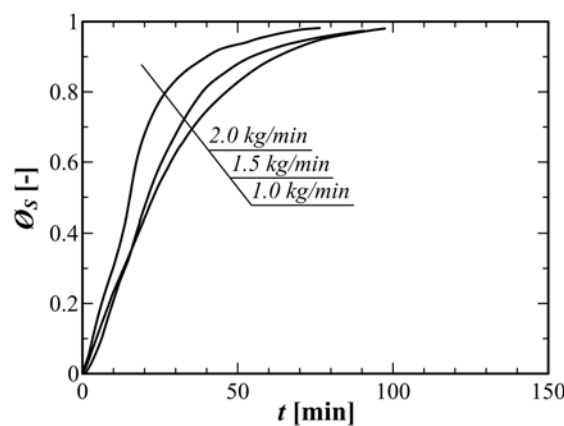


(b) 蓄熱率の経時変化

図 5-7 70mass%混合物の蓄熱量変化

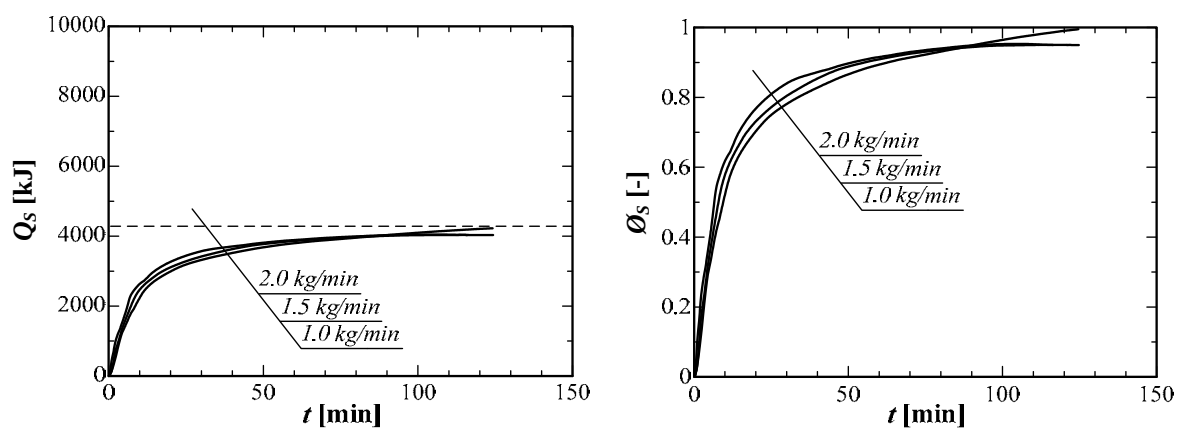


(a) 放熱量の経時変化



(b) 放熱率の経時変化

図 5-8 マンニトールの放熱量変化



(a) 放熱量の経時変化

(b) 放熱率の経時変化

図 5-9 70mass%混合物の放熱量変化

3.2 マンニトールと 70mass%混合物の融解過程

3.2.1 マンニトール

(1) 融解挙動および槽内の温度経時変化

融解挙動は凝固時のオイル流路の影響が大きく、蓄熱槽内の蓄熱材では下から上に向けて融解が進行することが確認できた。マンニトールの融解挙動の一例として図 5-10 にオイル流量 1.5kg/min の各時間における可視化写真を示す。また、図 5-11 にオイル流量 1.5kg/min 条件における蓄熱槽内の温度経時変化を示す。なお、図 5-11 中に示す No.1, No.3, No.5 はそれぞれ図 5-4 に示した T4 と T5 の平均値、T8 と T9 の平均値、T12 と T13 の平均値である。なお、詳細は 3.3.1 項の凝固挙動部分で後述するが図 5-10 において可視化面下部から約 30mm の高さを境界としてみると約 30mm の上部と下部に構成されている凝固相の形状が異なっている。この約 30mm より上部の空隙の多い凝固相はオイルが含まれており、本研究ではこの凝固相を多孔質状凝固相と称する。

融解初期は凝固時に形成された流路を通るため、大部分の蓄熱材内は熱伝導により熱交換を行う。融解初期は蓄熱材温度(平均 90℃)と熱媒体の温度(200℃)差が大きく、図 5-11 においても約 25min まで顕熱蓄熱されていることが分かる。図 5-10 の 15min において可視化面下部から約 30mm の空隙部分にオイルが確認できるが、30min の可視化写真においては色が変わっていることが分かる。これは融解した蓄熱材が溜まったものであると考えられ、図 5-11 の温度経時変化においても No.1, No.3 のデータから相変化区間であることが分かる。この時、ガラス面に接している部分の蓄熱材は内部に比べて熱損失が大きいことや、オイルを供給するノズル板は図 5-5 に示すように外周部近傍には穴を設けていないためガラス面近くにはオイル流路が出来難くなっていると考えられ、これらの理由からガラス面は最後に融解したと考えられる。図 5-10 より約 40min において多孔質状凝固相から融解しており、その後約 65min には多孔質状凝固相の大部分が融解し、残っているのはガラス面部分であると考えられる。図 5-11 よりこのときの温度経時変化をみると No.3 の温度は約 65min において相変化終了していることが分かる。試験部下部より高温オイルを供給しているため下部より融解していると考えられるが、可視化面からは多孔質状凝固相から融解しているように観察された。多孔質状凝固相は、蓄熱材層に空隙が存在するためオイル流路が多くなっており、オイルと蓄熱材の伝熱面積が広がっているためであると考えられる。また、図 5-10 の 15min から 65min において可視化面下

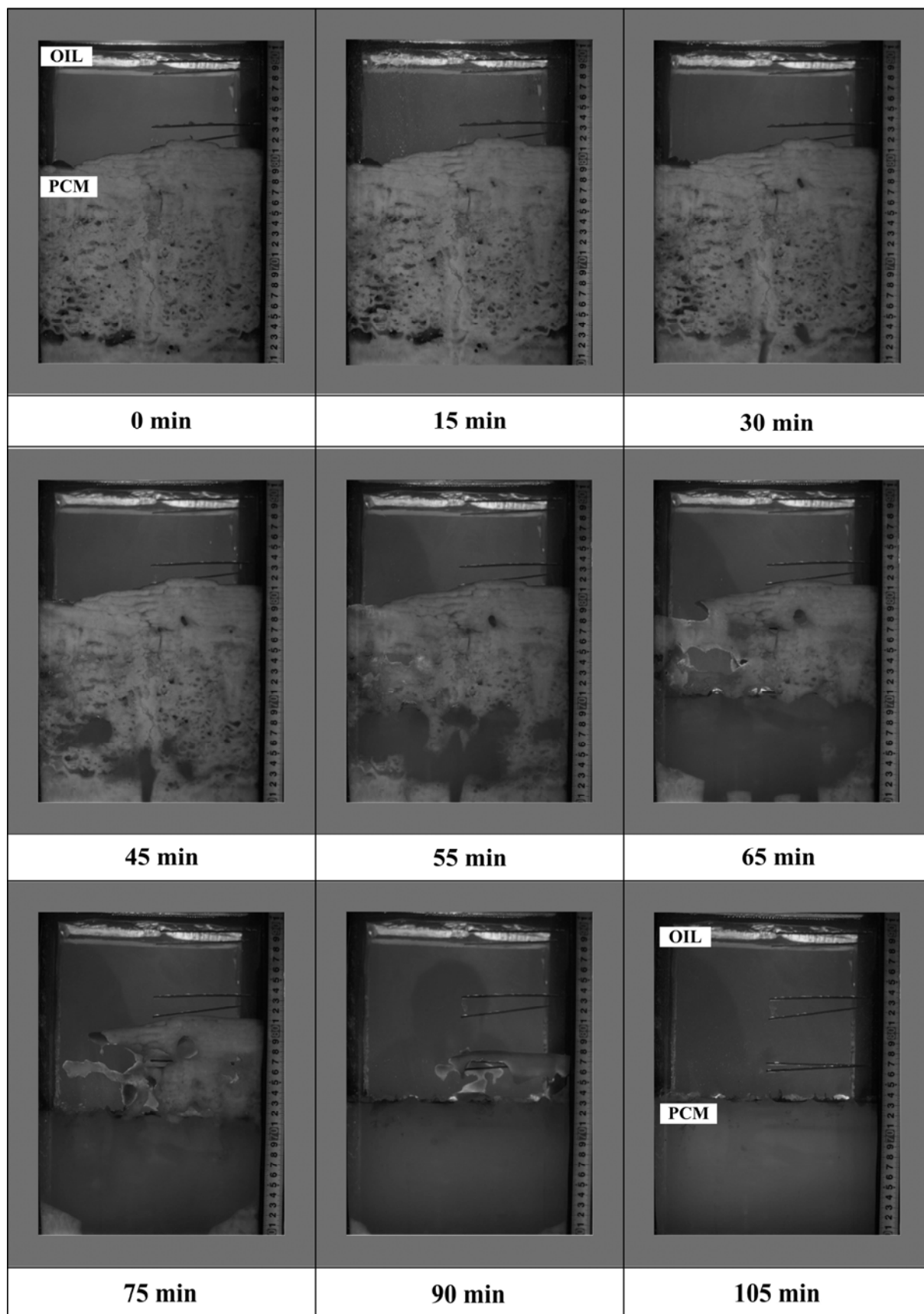


図 5-10 マンニトールの融解挙動（流量 1.5kg/min）

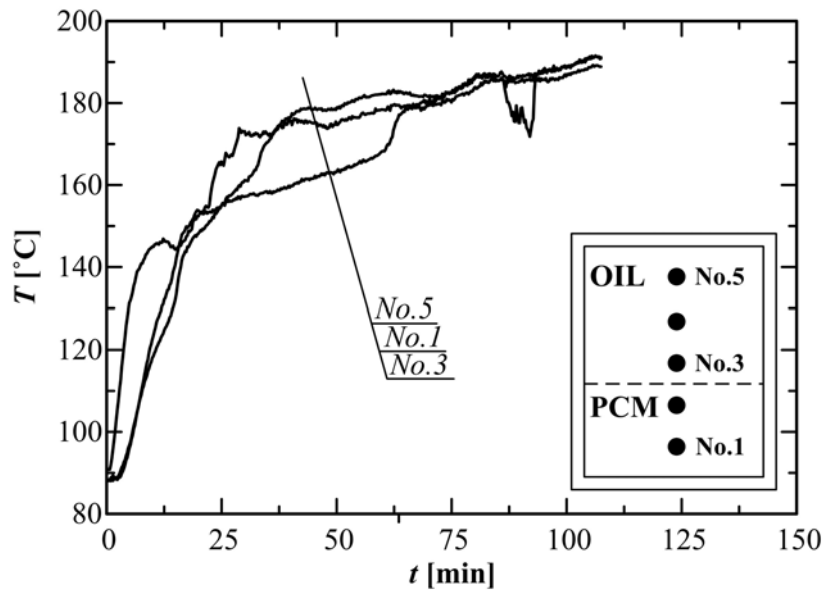


図 5-11 マンニトールの温度経時変化（流量 1.5kg/min）

部は線状に融解し次第に太くなっており，オイル流路の影響を受けていることが分かる．また，図 5-11 より 60min において相変化終了した後は温度上昇しているが，約 90min において No.3 の温度が変動している．これは図 5-10 において 75min と 90min の可視化写真を比較すると，可視化面中心の凝固相がなくなっていることが分かる．75min においてはガラス面に付着していた凝固相(密度 1403kg/m^3)が 90min において液相(密度 1386kg/m^3)との密度差により落下し T8 と T9 の熱電対に引っかかり，局部的に相変化温度となったため No.3 の温度変動として現れたと考えられる．

(2)オイル流量の影響

図 5-12 に各オイル流量条件における蓄熱材層(No.1)およびオイル層(No.5)の温度経時変化を示す．図 5-12 中に示す No.1, No.5 は図 5-11 と同様にそれぞれ T4 と T5 の平均値，T12 と T13 の平均値である．図 5-12 よりオイル流量が増えたと蓄熱時間が短縮されていることが分かる．また，図 5-12(a)に示すようにオイル流量 1.0kg/min の場合オイル層と蓄熱材層はほぼ同様の温度経時変化を示しており，オイル流量が 1.5kg/min, 2.0kg/min と増えるにつれてオイル層と蓄熱材層の温度に差がついていることが分かる．蓄熱過程の場合，高温の熱媒体オイルが蓄熱材層を通り熱交換したのちにオイル層に至る．図 5-12(a)のようにオイル層と蓄熱材が同様の温度推移を示すのは十分に熱交換を行い，蓄熱材とほぼ同じ温度の熱媒体オイルがオイル層に流入していることを示している．しかし，図 5-12(b), (c)においてオイル層と蓄熱材層の温度差が大きくなってい

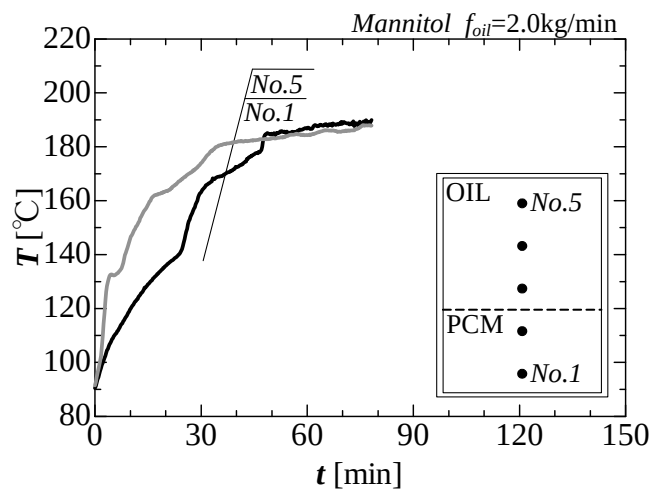
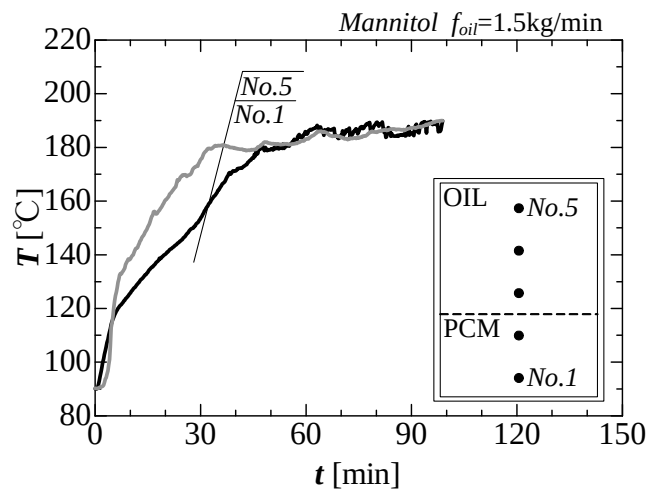
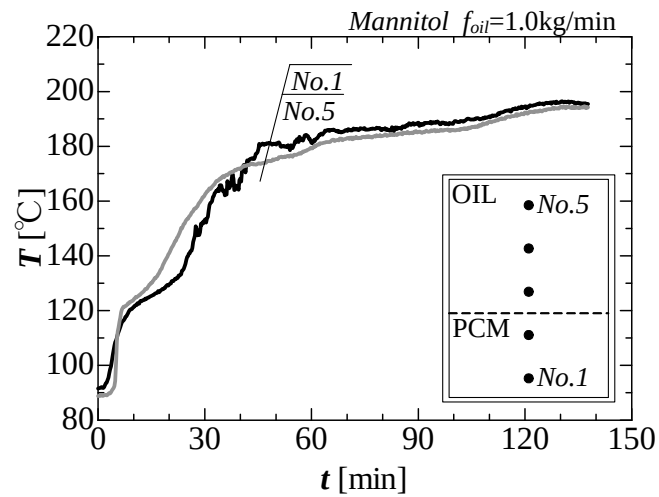


図 5-12 蓄熱槽内のマンニトールとオイルの温度経時変化

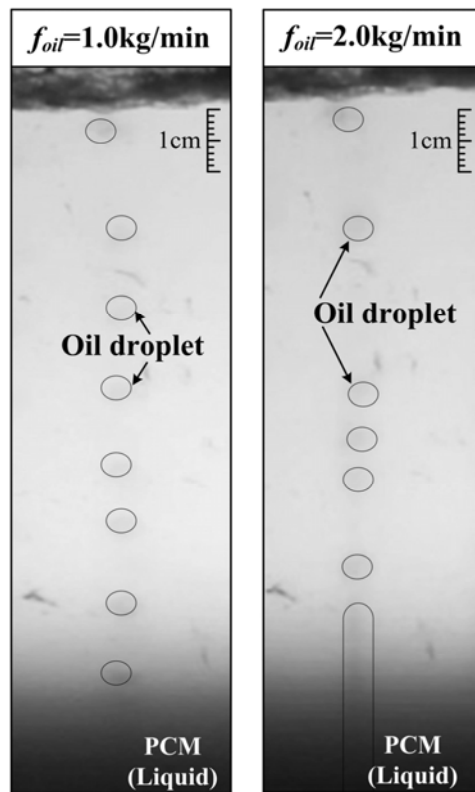


図 5-13 蓄熱槽内の蓄熱層を通るオイル油滴の形態

るのはオイル流量が多く，蓄熱材層を通るオイルの速度が速く，十分に熱交換されないままオイル層に達しているため，オイル層の温度は高くなり，温度差として現れていると考えられる．

図 5-13 に蓄熱槽内の蓄熱層を通るオイル油滴の形態を写真で撮影したものを示している．なお，油滴の形を写真に示すと区別しづらいので，油滴の周りに線を書いたものを示し，写真下部に色が濃くなっているのは影が映ったものであり現象とは関係ない．オイルは図 5-3 に示したように試験部のオイル室からノズル板を通過することで供給しているため，蓄熱材層を通過する際には油滴の形になり蓄熱材と熱交換する．そのため，流量が変化することでオイルが蓄熱材層を通過するオイル油滴の形が変化することが図 5-13 から確認できる．
1.0kg/min ではノズル板を通るオイルの流速が流量 2.0kg/min に比べ遅いため，油滴の形で流れるのに対し，流速が早くなるとノズル板通った後，ある所まではオイルパイプの形になることが確認できる．これは，蓄熱材と熱交換する伝熱面積に関係し，流量 1.0kg/min の場合が流量 2.0kg/min より伝熱面積が大きいいため，蓄熱材と油滴の熱交換に影響を与えられられる．

3.2.2 70mass%混合物

(1)融解挙動および槽内の温度経時変化

図 5-14 に 70mass%混合物を直接接触式潜熱蓄熱槽に充填した場合の融解挙動例として、オイル流量 1.5kg/min における蓄熱槽内の可視化写真を示し、図 5-15 にオイル流量 1.5kg/min 条件における蓄熱槽内の温度経時変化を示す。

図 5-14 より約 22min においてマンニトールと同様に多孔質状凝固相から融解していることが観察できる。多孔質状凝固相からの融解が観察できる理由としては、前述のようにマンニトールを充填した場合と同様に可視化面はオイル流路が出来にくい上、熱損失が大きいいため融解しにくいと考えられる。そのため、図 5-14 において見かけ上約 22min においてオイルとの伝熱面積が広がっている凝固相上部のガラス面に接している多孔質状凝固相から融解が開始しているが、図 5-15 の約 10min で相変化挙動が見られるようにオイルの流動している凝固相内のオイル流路近傍は既に融解していると考えられる。つまり、マンニトールの場合と同じ形で蓄熱材は蓄熱槽の下部から上部に向かって溶けていくことでマンニトールと 70mass%混合物の融解挙動には特に大きな違いはないと考えられる。しかし、マンニトールと 70mass%混合物は相変化温度が異なるため、異なる温度経時変化がみえる。マンニトールの場合は約 160℃で相変化区間が図 5-12 から確認できるが、70mass%混合物の場合では、図 5-15 の約 10min において No.1 温度経時変化で約 110℃と約 10min～20min において約 110℃から約 150℃で緩やかな温度変化が確認できる。これは第 3 章の基礎的融解挙動や第 4 章の管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽の実験結果でも表れた相変化区間と一致していることが分かる。特に約 10min～20min では低温側(約 110℃)の融解ピーク温度で融解した影響で顕熱蓄熱と潜熱蓄熱が同時になされているためと考えられる。なお、図 5-14 の 52min をみると可視化面下部に溶け残りが確認できるが、図 5-15 において No.1 は約 50min に相変化区間が終了しており、前述のようにガラス面の熱損失が大きくガラス面近傍のみ溶け残りと考えられる。

(2)オイル流量の影響

図 5-16 に各オイル流量条件における蓄熱材層(No.1)とオイル層(No.5)の温度経時変化を示す。図 5-16 よりオイル流量が増えることで蓄熱の時間短縮および蓄熱材とオイル層の温度差が大きくなっていることが分かる。これはマンニトールを充填した場合と同様に、オイル流量が増えることで供給オイルの流速が

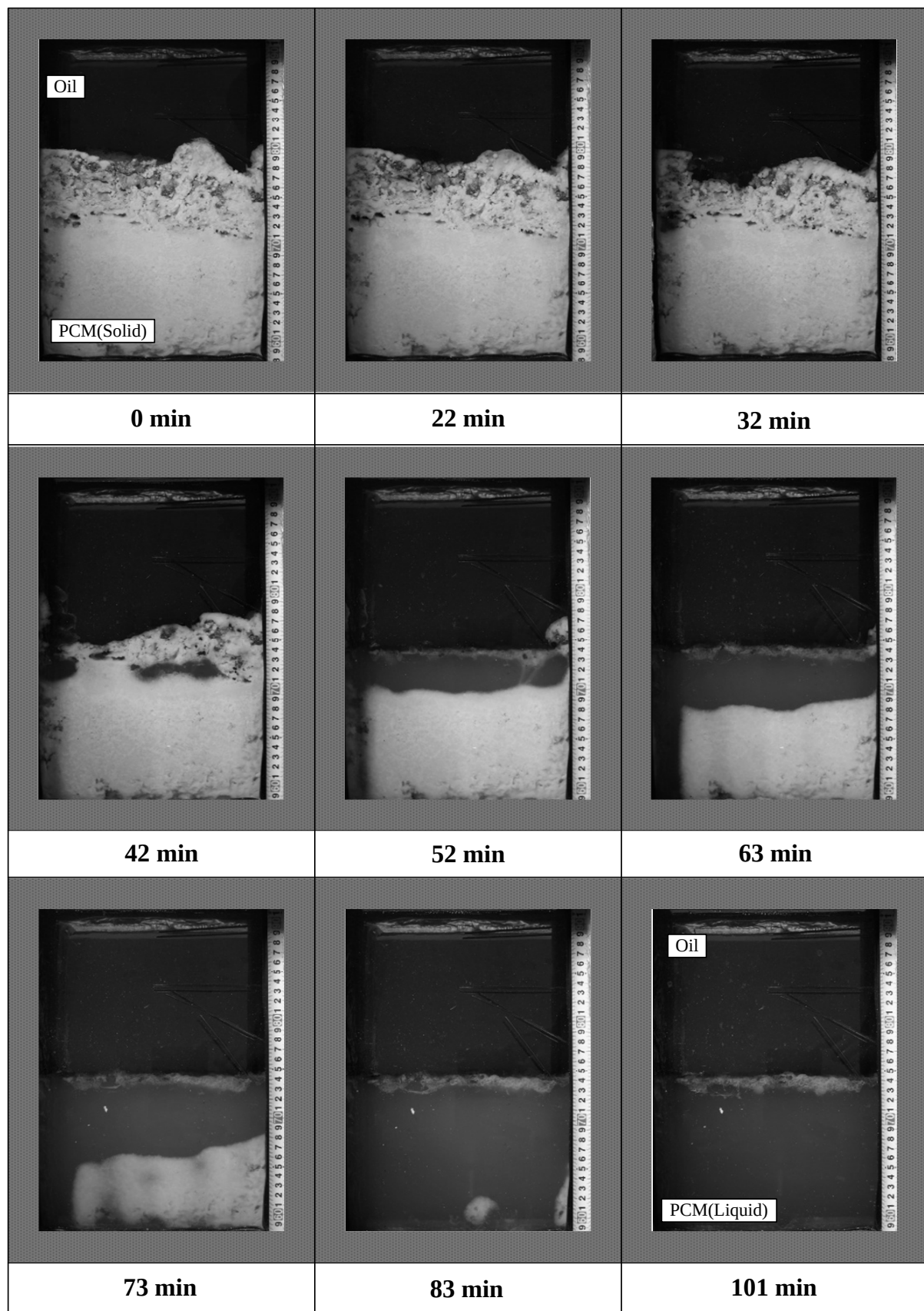


図 5-14 70mass%混合物の融解挙動（流量 1.5kg/min）

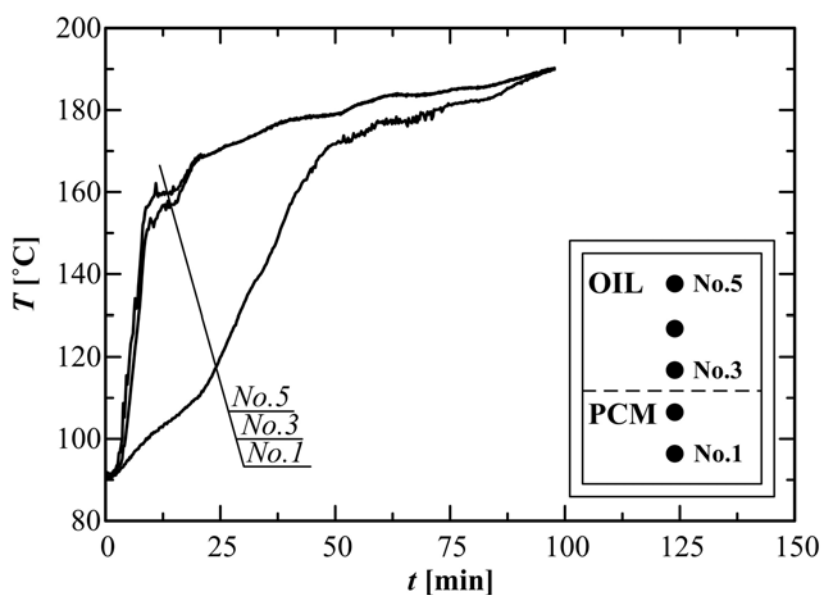
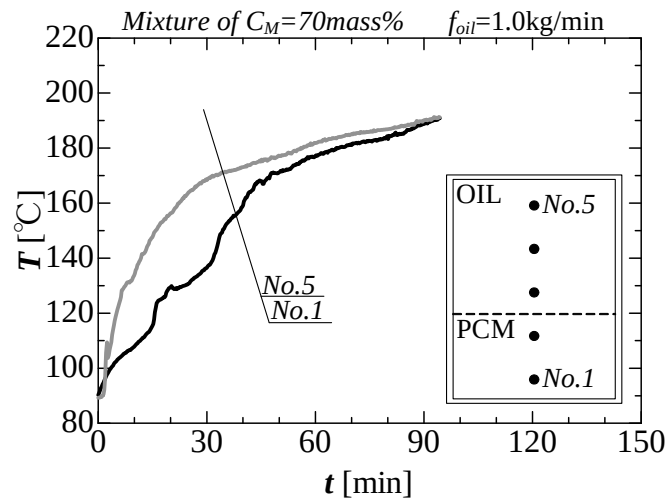


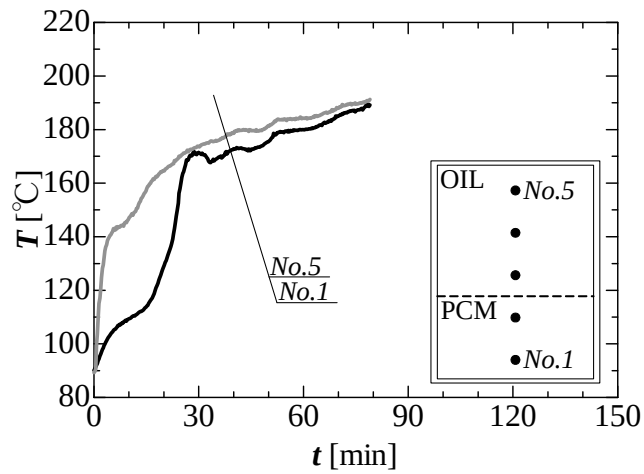
図 5-15 70mass%混合物の温度経時変化（流量 1.5kg/min）

速くなる影響と考えられる．現状では蓄熱槽内のオイル流速を測定するのは困難であるが蓄熱材層を熱媒体オイルが通る速度がオイル流量の増加により速くなるために十分に熱交換が行われないうま蓄熱材層を通過してしまっていると推定できる．図 5-17 においてもオイル流量が増えるとオイル層(No.5)の温度上昇が速くなっていることが分かる．また，オイル流量が 1.0kg/min の場合マンニトールは蓄熱材層(No.1)とオイル層(No.5)は同様の温度経時変化を示していたが，70mass%混合物においてはオイル流量 1.0kg/min の条件においても蓄熱材層(No.1)とオイル層(No.5)に温度差が生じていることが分かる．70mass%混合物の場合，高温部(約 150℃)と低温部(約 110℃)で 2 つの融解ピークを有する．図 5-16 よりどちらの流量においても No.1 の蓄熱材温度経時変化では約 110℃において温度勾配が緩やかであることから相変化していると考えられ，この相変化温度(約 110℃)と供給オイル温度(200℃)では温度差が大きく，熱媒体であるオイルが蓄熱材と十分に熱交換を行っていても蓄熱材の相変化温度(約 110℃)まで下がらないため，温度差が見かけ上大きくなっていると考えられる．

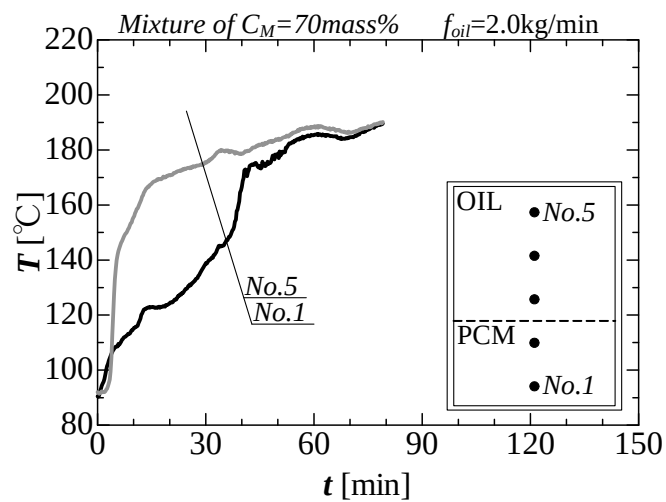
図 5-10 と図 5-14 に示したマンニトールと 70mass%混合物の挙動を比較しても分かるように，マンニトールを充填した時と 70mass%混合物を充填した時を比べてみると多孔質状凝固相領域の高さに差が表れており，マンニトールの多孔質状凝固相領域の高さは約 120mm なのに対し，70mass%混合物は約 50mm である．多孔質状凝固相はオイルと接する伝熱面積が広く熱交換しやすい相であり，マンニトールに比べ多孔質状凝固相が 70mass%混合物の場合は少ないため熱媒体が熱交換不十分の状態で蓄熱材層を通過していると考えられる．しかし，



(a) 流量 1.0kg/min



(b) 流量 1.5kg/min



(c) 流量 2.0kg/min

図 5-16 蓄熱槽内の 70mass%混合物とオイルの温度経時変化

70mass%混合物は低温側と高温側で融解ピーク温度を持っているため、先に低温側の融解ピーク温度で融解した混合物が固体の混合物の融解を促進することで多孔質状凝固相が大きいマンニトールとの融解終了時間がほぼ同じになっていることが分かる．なお、70mass%混合物の融解開始の蓄熱材層をみるとマンニトールに比べ多孔質状凝固相の領域が少ないため、マンニトールより充填割合を大きくでき、効率的に使えると考えられる．

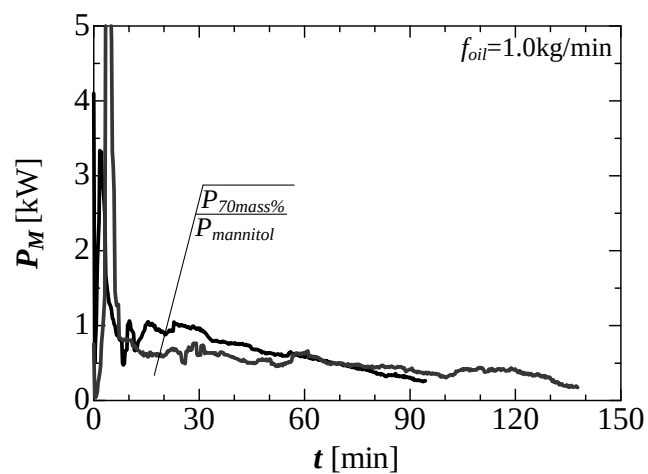
3.2.3 マンニトールと 70mass%混合物の蓄熱速度および熱通過率の比較

各オイル流量における式(5-9)より算出した単位時間あたりの蓄熱速度経時変化を図 5-17 に示す．式(5-11)より算出した各オイル流量条件における平均蓄熱速度を図 5-18 に示す．そして，図 5-19 に融解時のマンニトールと 70mass%混合物の熱通過率を示す．

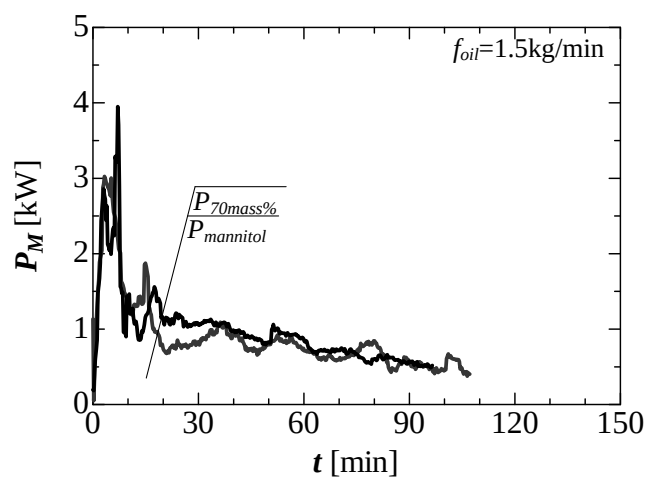
図 5-17 よりいずれの流量，蓄熱材においても融解開始約 10min までは熱媒体であるオイルと蓄熱槽内の蓄熱材との温度差が大きいため，早く顕熱蓄熱がなされた後，蓄熱速度が急速に落ちることが分かる．その後，どちらの蓄熱材も安定した蓄熱をしていることが分かる．これは蓄熱槽内の蓄熱材が相変化区間であり，ほぼ一定な蓄熱速度を持つことが確認できる．

図 5-18 よりオイル流量を増やすことでマンニトール，70mass%混合物どちらの蓄熱材においても平均蓄熱速度が大きくなる傾向を示していることが分かる．また，融点が異なるため単純比較をすることは出来ないが，熱源を 200℃とした場合，70mass%混合物はマンニトールより早い蓄熱速度を持ち，わずかにマンニトールよりも蓄熱速度が早く蓄熱時間を短縮できることが分かる．

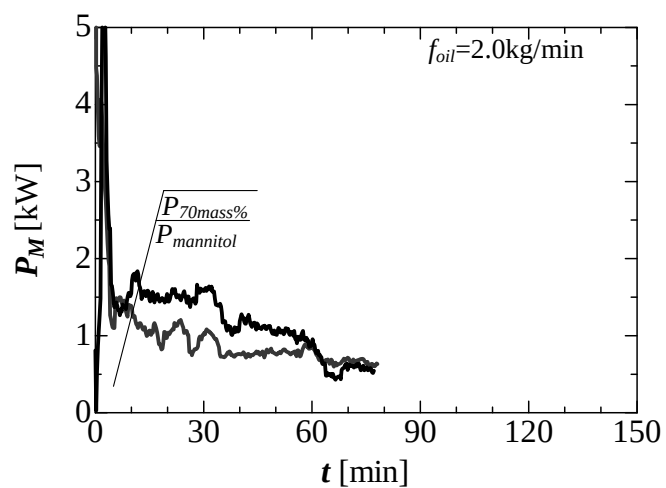
図 5-19 より融解開始時は大きな熱通過率を示しているが，融解開始時は熱媒体を低温オイル(90℃)から高温オイル(200℃)に切り替えるため，オイルの粘度や槽内圧力変動によりオイル流量が多くなるため熱通過率も大きくなったと考えられる．蓄熱材が融解し液相となると，蓄熱層内蓄熱材層を流動するオイルにより対流が促進され熱通過率も大きくなり安定する傾向を示している．オイル流量が多くなると蓄熱材の融解も促進されるため，前述のような熱通過率の増加も早まることが図 5-17 より観察できる．この傾向はマンニトール，70mass%混合物どちらの蓄熱材においても同様であるが，70mass%混合物の場合 2 つの融解ピークを有しており，低温融解ピークにおいて早々に融解するためマンニトールに比べ早く熱通過率が安定したと考えられる．



(a) 流量 1.0kg/min



(b) 流量 1.5kg/min



(c) 流量 2.0kg/min

図 5-17 マンニトール，70mass%混合物の蓄熱速度の経時変化

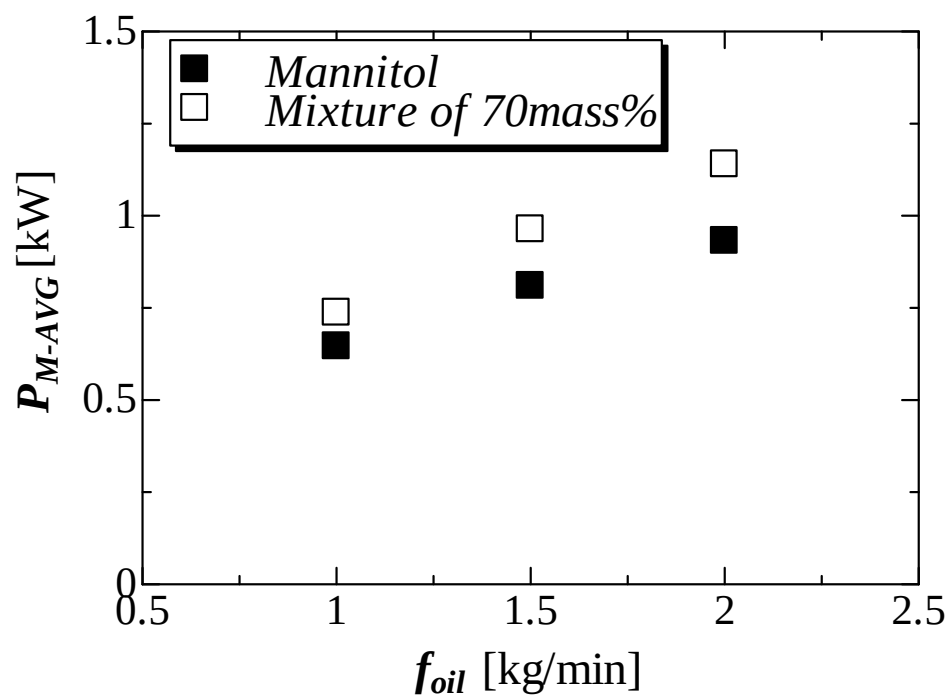
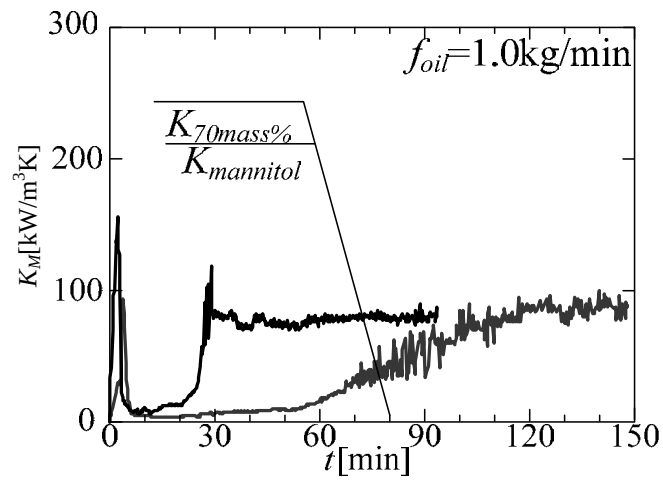
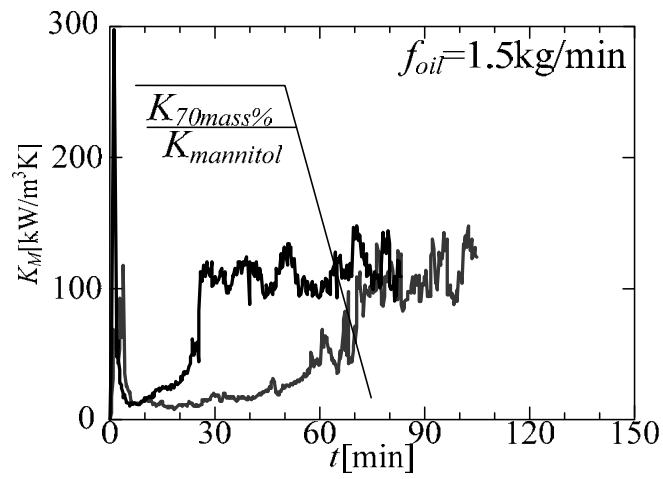


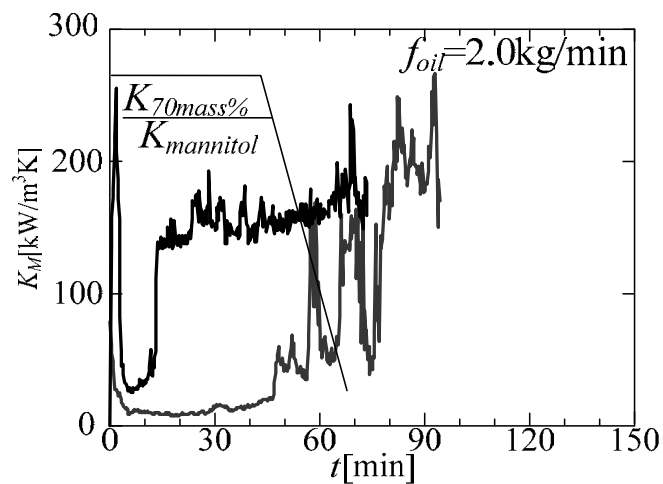
図 5-18 マンニトールと 70mass%混合物の平均蓄熱速度



(a) 流量 1.0kg/min



(b) 流量 1.5kg/min



(c) 流量 2.0kg/min

図 5-19 マンニトールと 70mass%混合物の熱通過率の経時変化

3.3 マンニトールと 70mass%混合物の凝固過程

3.3.1 マンニトール

(1)凝固挙動および槽内の温度経時変化

凝固過程における凝固挙動の一例として、オイル流量 1.5kg/min での各時間における可視化写真を図 5-20、その際の蓄熱槽内のオイルと蓄熱材の温度経時変化を図 5-21 に示す。ここで、図 5-4 に示している T4 と T5 の平均値を No.1, T8 と T9 の平均値を No.3, T12 と T13 の平均値を No.5 に表わし、図 5-21 のグラフに示している。なお、図 5-21 の右側上部に示した熱電対の位置をみると No.3 を中心にし、上には点線が下には実線が表示している。これは PCM の充填高さを示したもので実験初期では実線まで充填していることを、実験途中に高さが変化する高さを点線で示している。

図 5-20 より、開始より 6min のときにオイルと蓄熱材の境界面から凝固が始まっているように観察できる。ノズル板を通して出る低温(90℃)のオイルは油滴状に供給され、蓄熱層を通過する際に低温オイルの油滴表面に固相蓄熱材でコーティングされる。蓄熱材でコーティングされた油滴が蓄熱材とオイルの境界面に達すると密度差によりオイルの周りをコーティングしている固相蓄熱材が剥離し、オイルだけが上部に流れると考えられる。また、図 5-21 の(A)部分を拡大した右側のグラフの No.3, No.4, No.5 の熱電対温度の大小関係から分かるように、蓄熱槽上部にあるオイル領域でのオイル温度は蓄熱槽下部から流入するオイルによりオイル層の下部と上部に温度差(密度差)が生じて自然対流が発達すると考えられる。そのため、オイル温度がオイル層の下部になるほど低くなり、伝熱面積に関してもオイルと蓄熱材の境界面が最も広いので境界面から凝固が開始され、オイルから剥離した膜状蓄熱材は多孔質の形で堆積し凝固が進むと考えられる。この過程を繰返すことで蓄熱材とオイルの境界面から下部に多孔質の形で凝固が進行すると考えられる。また、凝固が進行すると多孔質状の凝固相がオイルの流動を妨げる蓋のような役割をしているため、オイル流路からオイルとともに蓄熱材も多孔質状凝固相の上に染み出るような形で上向きにもわずかに凝固が成長していることが 9min の写真で分かる。その後、12min になると試験部の下部からオイルの流路を中心にして円筒状に凝固相が成長している挙動が見られる。これは凝固開始から時間が経つことで、オイル流路周辺の凝固した蓄熱材の固相が表れたものであると考えられる。この円筒状の蓄熱材固相を構成することにより、試験部の下から約 30mm までの部分では伝導を中心に熱が伝わると考えられる。なお、図 5-21 の No.1 の温度勾配が

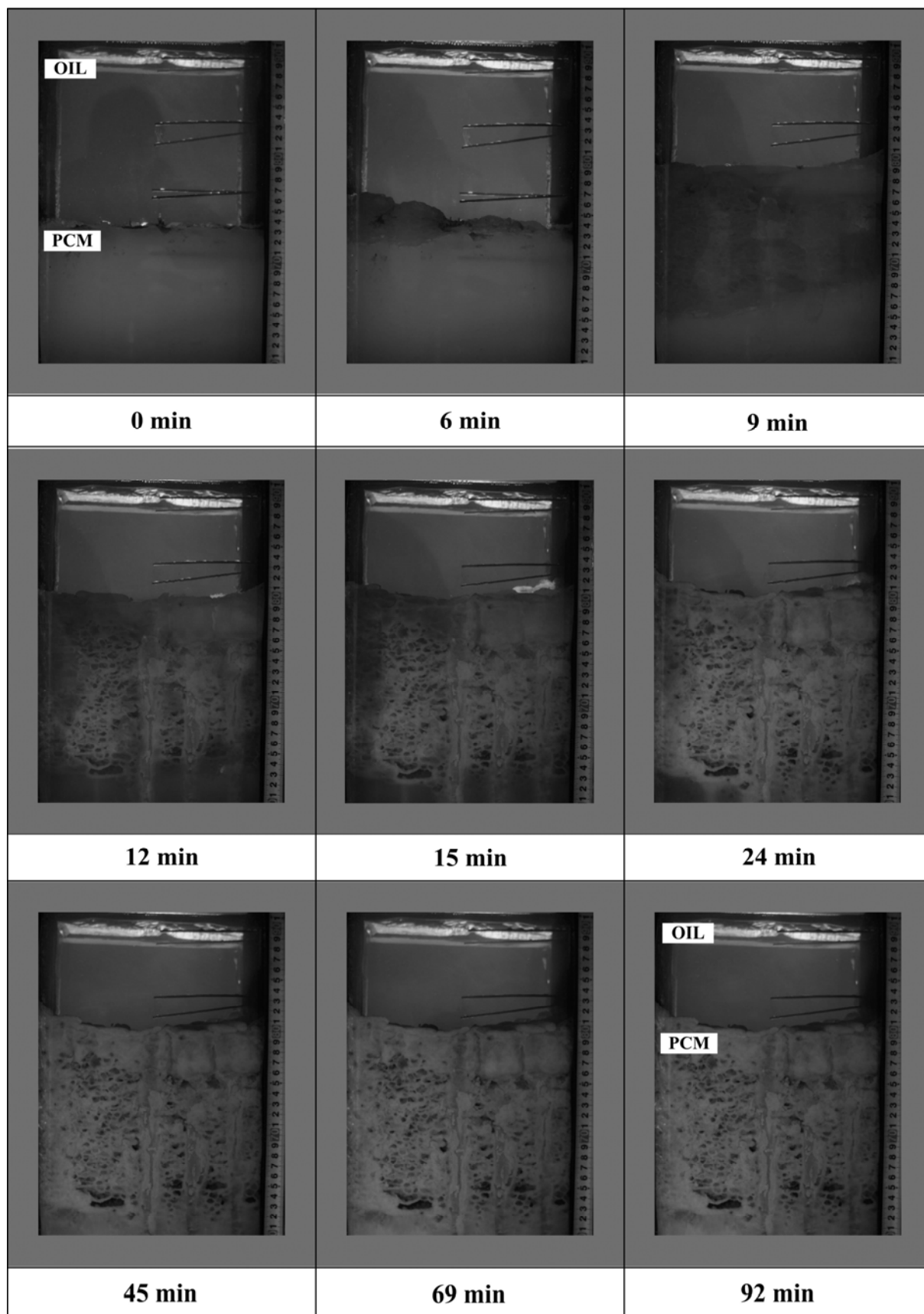


図 5-20 マンニトールの凝固挙動（流量 1.5kg/min）

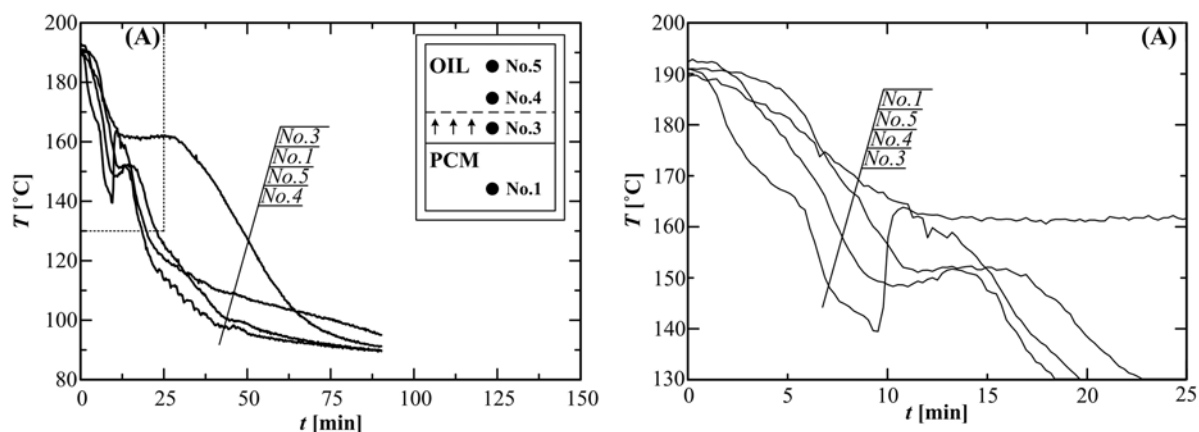


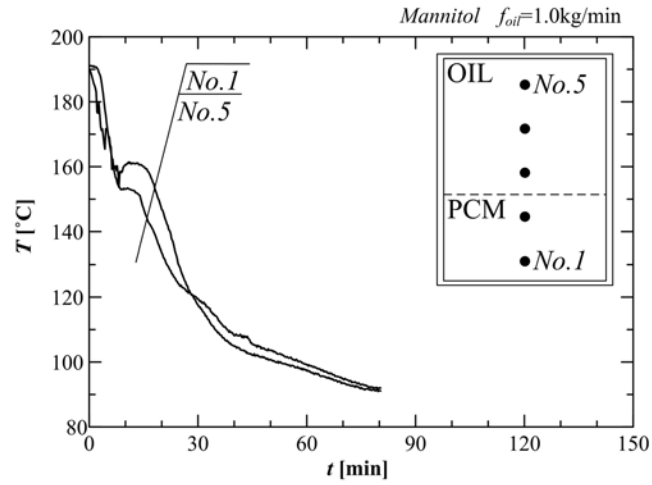
図 5-21 マンニトールの経時変化（流量 1.5kg/min）

約 25 分から小さくなっていることが見られる．熱電対 No.3 の温度のみ潜熱区間が長くなっていることが図 5-21 から分かるが，これは図 5-20 の 9min の可視化写真や図 5-21 の約 9min における NO.3 の温度経時変化より分かる様に，熱電対が前述の液相の染み出している個所に位置し，約 9min において蓄熱材の温度を計測し始めたため急激に温度上昇を果たし，凝固が進む速さに遅れが生じたと考えられる．

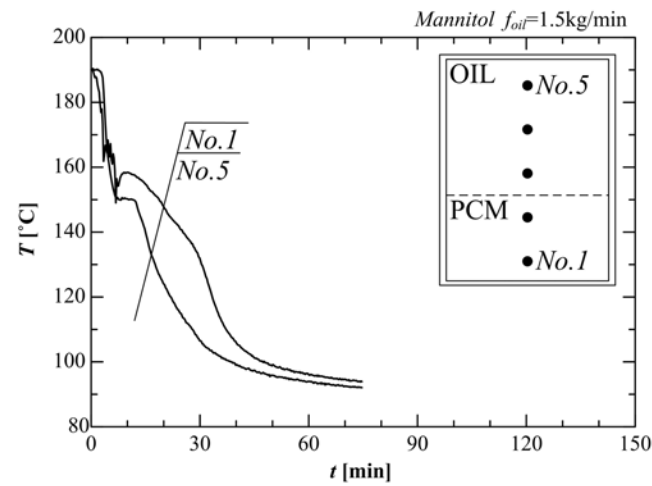
(2) オイル流量の影響

図 5-22 に各オイル流量条件における蓄熱材層(No.1)およびオイル層(No.5)の温度経時変化を示す．図 5-22 中に示す No.1, No5 は図 5-4 と同様にそれぞれ T4 と T5 の平均値，T12 と T13 の平均値である．

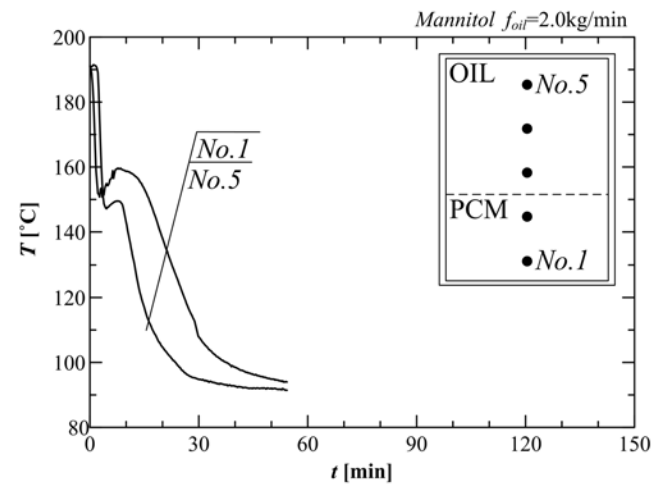
図 5-22 よりオイル流量が増えることで放熱時間が短縮されていることが分かる．また，図 5-22(a)において蓄熱材層とオイル層は温度差が小さく，同程度の温度経時変化を示している．放熱時では試験部下部より低温(90℃)のオイルを供給しており，蓄熱材層にて熱交換した後にオイル層を通過するため，供給されたオイルと蓄熱材が十分に熱交換されていればオイル層は図 5-22(a)のように蓄熱材層と同程度の温度を示す．対して流量を 1.5kg/min, 2.0kg/min と増やしていくと蓄熱材層とオイル層の温度に差ができ，次第に蓄熱材層とオイル層の温度差が大きくなっていることが分かる．これは図 5-13 に示したように流量が増えるとノズル板における流量が上昇し熱媒体であるオイルの形態が変わり，蓄熱材層を通るオイルの伝熱面積が少なく十分に熱交換されないまま蓄熱材層を通過してしまうと考えられる．その結果，熱媒体オイルの温度が上昇しないままオイル層に流入し，逆に蓄熱材は冷却されにくいため温度差として表れていると考えられる．



(a) 流量 1.0kg/min



(b) 流量 1.5kg/min



(c) 流量 2.0kg/min

図 5-22 蓄熱槽内のマンニトールとオイルの温度経時変化

3.3.2 70mass%混合物

(1)凝固挙動および槽内の温度経時変化

図 5-23 に 70mass%混合物を直接接触式潜熱蓄熱槽に充填した場合の凝固挙動の一例として、オイル流量 1.5kg/min における蓄熱槽内の可視化写真を示す。また、図 5-24 に放熱時のオイル流量 1.5kg/min における蓄熱槽内の温度経時変化を示す。

図 5-23 より開始後 6min においてオイル層と蓄熱材層の境界面に凝固相が形成されていることが確認できた。その後 6min にて形成された初期凝固相がオイルの流動を妨げる蓋のような役割を果たし、9min まで初期凝固相を押し上げるように凝固が進んでいる。この時、凝固相はマンニトールと同様に供給された熱媒体の油滴表面に形成された薄膜凝固相が剥離し、オイル層と蓄熱材層の境界面に堆積することで多孔質状に凝固が進んでいる。

マンニトールの場合、初期凝固相の上には染み出した液相が凝固し初期凝固相の位置は変わらず、初期凝固相の下部に多孔質状凝固相が形成される挙動を示した。一方、70mass%混合物の場合、マンニトールのような液相の染み出しはなく、初期凝固相を押し上げるように凝固相が形成される挙動を示している。12min～15min には急激な凝固が確認でき、この時の温度経時変化を図 5-24 よりみると約 10min において No.1 が急激な温度上昇をしていることからこの時点において過冷却解放をしたと考えられ、それに伴って No.3, No.5 も相変化温度区間(約 150℃)となっていることが分かる。またこの時、形成された多孔質状凝固相の一部が液相と固相の密度差により落下し、凝固核として働くため過冷却解放されたと考えられる。その後は次第に凝固相の色が変色するように変化しており、これは第 4 章における管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽による凝固実験と同様の挙動であることから、過冷却解放後は間接触式と同様の熱交換が行われていると考えられる。過冷却解放により凝固相が急激に形成されるが、常にオイルは流動しているためオイル流路は確保されていると考えられ、このオイル流路を流れるオイルと蓄熱材の熱交換は凝固相が形成されているため熱伝導が支配的であると考えられる。なお、図 5-24 の約 20min において No.3, No.5 の温度が変動しているが、これは蓄熱材凝固に伴う槽内圧力変動に対してポンプの回転数を変えることで流量を一定に保っているため一時的に流量が多くなったことにより供給オイル温度が上昇し、その影響が現れたものである。

以上のことより、マンニトールと 70mass%混合物の凝固挙動が異なることが確認できる。差異の詳細は 3.3.3 項で検討する。

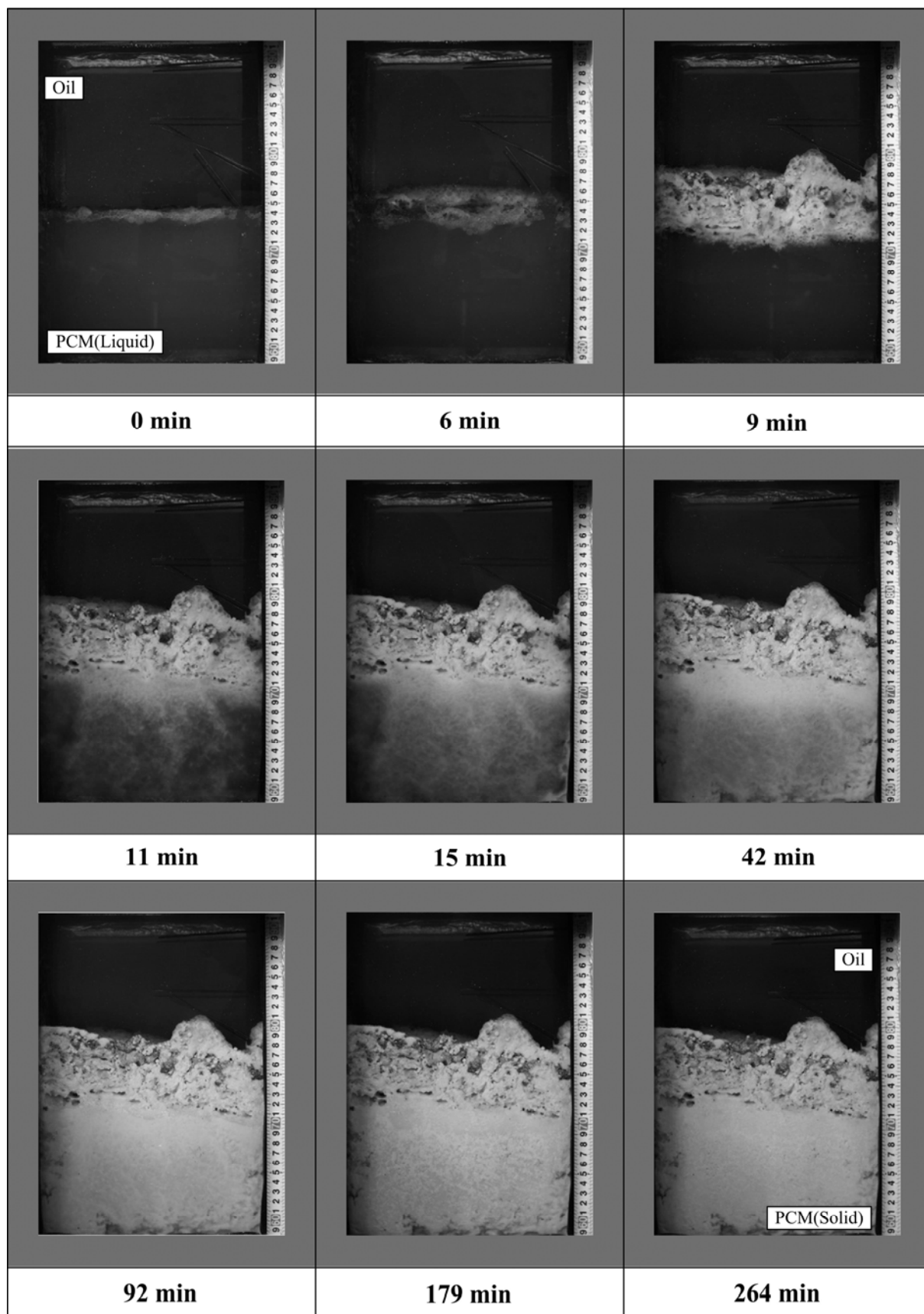


図 5-23 70mass%混合物の凝固挙動（流量 1.5kg/min）

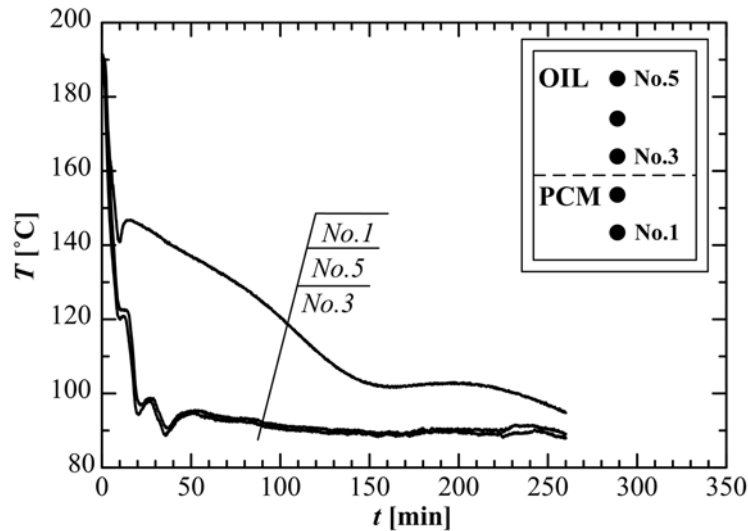
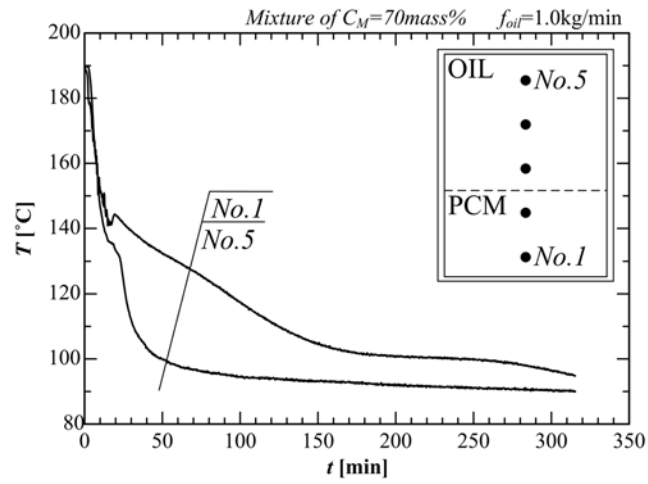


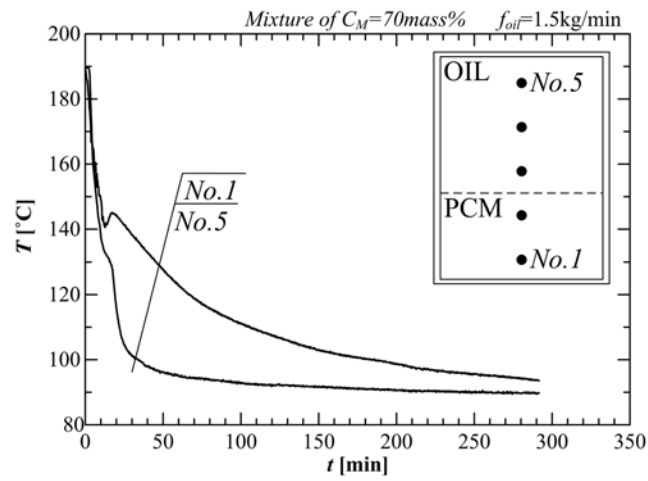
図 5-24 70mass%混合物の経時変化（流量 1.5kg/min）

(2) オイル流量の影響

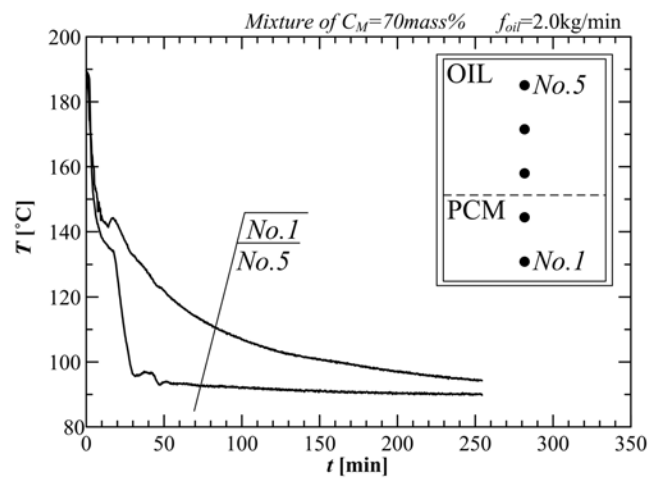
図 5-25 に各オイル流量条件における蓄熱材層(No.1)およびオイル層(No.5)の温度経時変化を示す. 図 5-25 よりオイル流量を増加させることで放熱時間を短縮できることが分かった. マンニトールを蓄熱槽に充填した場合, オイル流量 1.0kg/min ではオイル層と蓄熱材層の温度差は小さく, オイル流量を増やすと温度差が大きくなることは前述した通りである. しかしながら, 図 5-25 より 70 mass%混合物を充填した場合ではオイル流量 1.0kg/min においてもオイル層と蓄熱材層の温度差が大きく, オイル流量を増やしても大きな変化は見られない. 供給された熱媒体の油滴表面に形成された薄膜凝固相が剥離し, オイル層と蓄熱材層の境界面に徐々に堆積することで多孔質状凝固相は形成されと考えられ, マンニトールの場合は図 5-21 の No.1 に示している蓄熱材の経時変化と相変化温度付近での挙動を図 5-20 から確認すると過冷却現象が生じてないと考えられる. また, 相変化温度と熱媒体であるオイル温度の差が 70mass%混合物より大きいため, 多孔質状凝固相が十分に発達した後に試験部の下部からオイルの流路を中心にして円筒状に凝固相が成長している挙動が見られたのに対し, 70mass%混合物は前述したように図 5-23 より 12~15min で急速に凝固しており, 多孔質凝固相の形成よりも過冷却現象が早く解放されるためマンニトールに比べ多孔質状凝固相が少なくなっていると考えられる. この多孔質状凝固相は, 前述したように蓄熱材間に空隙が存在するためオイルと蓄熱材の伝熱面積が広く熱交換しやすい凝固相であると考えられる. つまり, マンニトールと異なり多孔質状凝固相が少ないために熱交換しにくく, 熱交換が不十分なまま供給されたオイルは蓄熱材層を通過していると考えられる.



(a) 流量 1.0kg/min



(b) 流量 1.5kg/min



(c) 流量 2.0kg/min

図 5-25 蓄熱槽内の 70mass%混合物とオイルの温度経時変化

3.3.3. マンニトールと 70mass%混合物の凝固挙動の比較

図 5-26 にマンニトールと 70mass%混合物をそれぞれ 7kg 充填し、オイルの流量 1.5kg/min に設定したときの凝固挙動を比較して示す。本実験装置ではオイルと蓄熱材が直接接触しながら蓄熱や放熱を行うため、実験開始から約 6min までに構成される凝固相はマンニトールと 70mass%混合物ともに供給されたオイルの油滴表面に形成された膜状凝固相がオイルと蓄熱材の密度差により剥離し、オイル層と蓄熱材層の境界面に堆積する。これは図 5-26 に示している多孔質状①の領域になる。その後、両物質ともオイル層と蓄熱材層の境界面に構成された多孔質状凝固相の下部に多孔質状の凝固が進んでいる。しかし、9min の凝固挙動ではマンニトールと 70mass%混合物の多孔質状凝固相①の領域の大きさに差が確認できる。これは、マンニトールの融点(約 168℃)と供給オイル温度(約 90℃)の差(約 78℃)が 70mass%混合物の高温側凝固ピーク温度(約 150℃)と供給オイル温度の差(約 60℃)より大きいため、蓄熱層を流れる油滴の表面により厚い膜状凝固相が生じ、マンニトールの多孔質状凝固相①の領域が多く構成されたと考えられる。また、マンニトールでは多孔質状凝固相が多くなることでオイルの流動を妨げる障害物のような役割をするため、オイル流路からオイルとともに液相の蓄熱材も多孔質状凝固相の上に染み出すような形②で構成することが 9min のマンニトールの挙動から分かる。一方、70mass%混合物では上述したようにマンニトールの融点と供給オイル温度の差が小さいため、マンニトールより薄い膜凝固相の多孔質状凝固相が構成され、オイル流路を妨害する可能性が少なくなっていると考えられる。そのため、9min においてマンニトールと比べ、70mass%混合物では液相の蓄熱材が染み出している挙動はほぼ観察できない。その後、時間経過とともに蓄熱層の温度が各物質の相変化温度に達するとマンニトールはオイルの流路周りに液相蓄熱材である②、③部分の凝固が進行する際には液相蓄熱材がオイルの流路周りにパイプ状に凝固が進行するのに対し、70mass%混合物は多孔質状凝固相下部の液相蓄熱材部分②は液相と固相の密度差により落下する多孔質凝固相の一部が凝固核として働き、オイルの流路は確保したうえで液相蓄熱材の過冷却解放により凝固相が急激に生成され、マンニトールと異なる凝固挙動が現れていることが確認できる。

以上のことからマンニトールと 70mass%混合物の凝固挙動は各蓄熱材の相変化温度と供給オイル温度の温度差により多孔質状凝固相領域の大きさが異なり、残っている液相蓄熱材量も異なると考えられる。また、時間経過とともに蓄熱槽の蓄熱材温度が相変化温度になるとオイルの流路周りから固相の蓄熱材が凝固し、伝導が支配的になると考えられる。特に、70mass%混合物は過冷却現象

が生じることが図 5-23 において 9min と 11min 間の挙動，図 5-24 の同じ時間範囲から確認できる．第 4 章と同様に相変化温度とオイル温度の影響を検討するため 70mass%混合物において供給オイル温度を変化させて実験を行う必要があると考えられ，調べた結果を次の 3.3.4 項で説明する．

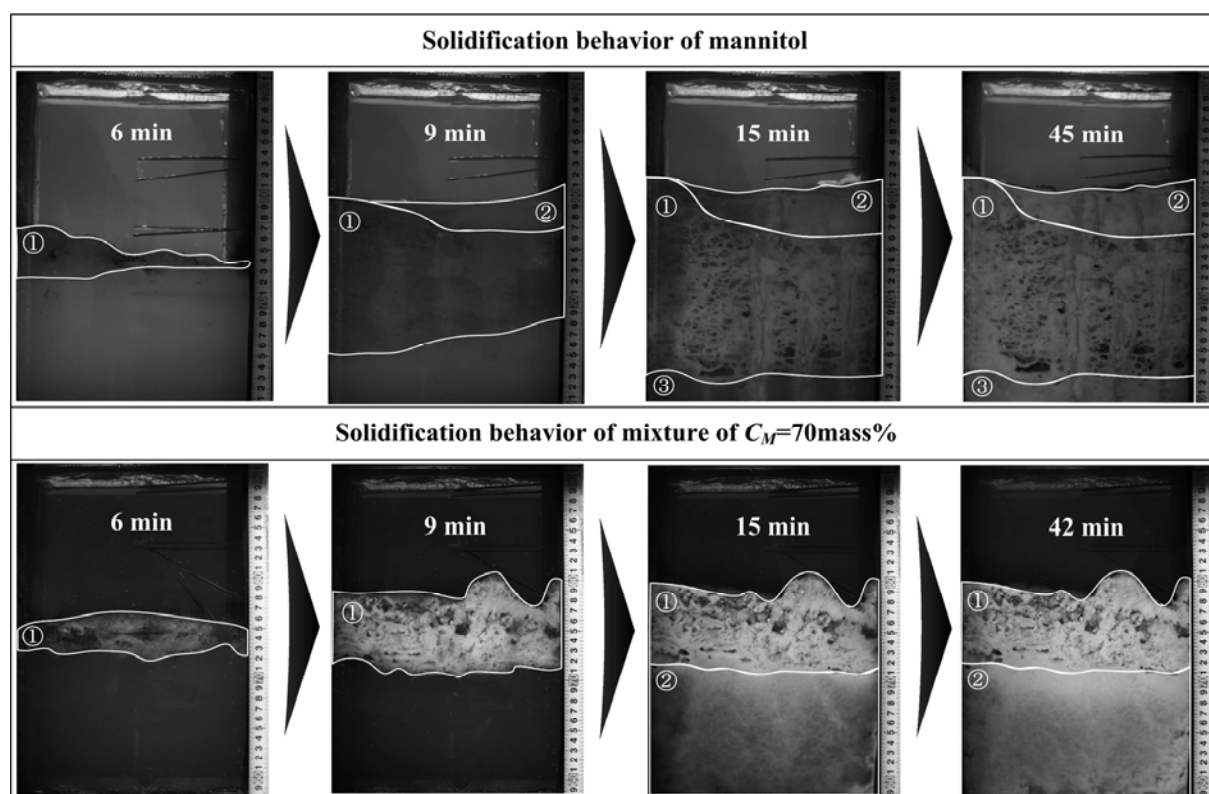


図 5-26 マンニトールと 70mass%混合物の凝固挙動（流量 1.5kg/min）

3.3.4. 熱媒体温度の影響

前項では放熱時の熱媒体温度を蓄熱材の融解ピークを考慮し 90℃として実験を行ったが、前項でも述べたように他の熱媒体温度で実験を行う必要がある。そこで、本項では初期蓄熱材温度を 190℃とし放熱終了蓄熱材温度を 95℃とした温度範囲において、オイル流量を 1.5kg/min に固定し熱媒体温度を変化させて放熱実験を行った。なお、熱媒体温度は 90℃から給湯用熱源として 50℃の熱媒体温度までを考え、90,70,50℃の熱媒体温度で放熱実験を行った。

図 5-27、5-28 にオイル流量 1.5kg/min、熱媒体温度 90℃、70℃、50℃におけるマンニトール、または 70mass%混合物を蓄熱槽内の蓄熱材の挙動を蓄熱材の平均温度および熱量の経時変化をそれぞれに示す。図 5-27 よりマンニトールの挙動において、熱媒体温度が低くなるとともに熱媒体の温度と蓄熱材の温度差が大きくなることにより、オイルの表面に凝固する膜状凝固相が厚くなり、構成される多孔質状の部分が大きくなることが確認できる。そして、多孔質状の部分が增大するとともに蓄熱材の温度も下がり蓄熱槽の下部にはパイプの形で凝固が進行することがわかる。一方、図 5-28 に示した 70mass%混合物の挙動については前述したようにオイルの油滴により多孔質状凝固相が構成される。また、3.3.3 項で前述したように 70mass%混合物は過冷却現象が生じるため、マンニトールとは以下の異なる現象が確認できる。図 5-28 より、熱媒体温度が低くなるとオイルの表面に凝固する膜状凝固相の厚さが厚くなり、多孔質状の凝固部分が増えると同時に過冷却解放により形成される部分が少なくなることが確認できる。

図 5-29、図 5-30 において 95℃までは実線と黒い点で示し、95℃以下には破線で経時変化を示している。図 5-29 よりマンニトールの場合、熱媒体温度を低くすることで蓄熱槽内にある蓄熱材が相変化温度に達する時間が短くなり、放熱時間の短縮ができていることが分かる。これは、蓄熱材と熱媒体の温度差が大きくなることで蓄熱槽下部に形成されるパイプの流路とパイプ流路の周りに存在する蓄熱材との熱交換量が増えたためであると考えられる。

図 5-30 より 70mass%混合物を蓄熱槽に充填した場合、熱媒体温度が低くなっても過冷却解放するまでの時間差はあまり変わらないことが確認できる。これは図 5-29 の 15min の挙動でも確認できる。過冷却解放した後にはオイルが流路を通りながら蓄熱材と熱交換するため、熱媒体温度が低い場合は放熱終了時間も速くなることが分かる。また、図 5-29、図 5-30 より熱媒体温度を一番低い 50℃に変更し、蓄熱材温度 190℃～55℃に放熱した総放熱量に対して蓄熱材温度 190℃～95℃までの熱量をみるとマンニトールは約 68.8%しか放熱できない

ことに對し、70mass%混合物は約 80.9%の放熱ができることが確認できた。これは、70mass%混合物の場合約 10min で過冷却解放し、そのとき急に熱量が放出したため、その熱量の差が生じたと考えられる。

マンニトールと 70mass%混合物の凝固挙動が熱媒体と融点の温度差が主な要因か確認するため第 4 章と同じくマンニトール凝固点(168℃)と 70mass%混合物の高温側凝固ピーク(150℃)と熱媒体温度との差を同じにし、図 5-31 で比較を行った。マンニトールの場合には、熱媒体温度を 90℃とし、70mass%混合物の場合は、熱媒体温度を 70℃としそれぞれの凝固点と熱媒体温度の温度差が 78℃と 80℃でほぼ同じの温度差で凝固挙動について比較した。図 5-31 より、マンニトールと 70mass%混合物において 12min のオイルの油滴により構成される多孔質状凝固相の厚さを確認してみると約 18cm で同じであることが確認できる。12min 後、マンニトールでは、上述したように液相蓄熱材の温度が相変化温度となり、蓄熱槽の下部にはパイプの形で凝固が進行することに対し、70mass%混合物は液相蓄熱材部分に液相と固相の密度差により落下する多孔質凝固相の一部が凝固核として働き、オイルの流路は確保したうえで液相蓄熱材の過冷却解放により凝固相が急激に構成され、マンニトールと異なる凝固挙動が現れていることが確認できた。以上の結果より、マンニトールと 70mass%混合物においてそれぞれの物質の相変化温度と熱媒体温度との温度差を同じにするとオイルの油滴より構成される多孔質状凝固相の領域は等しくなるが、その後、液相蓄熱材の温度が相変化温度になると異なる形態で凝固が進行することが確認できた。

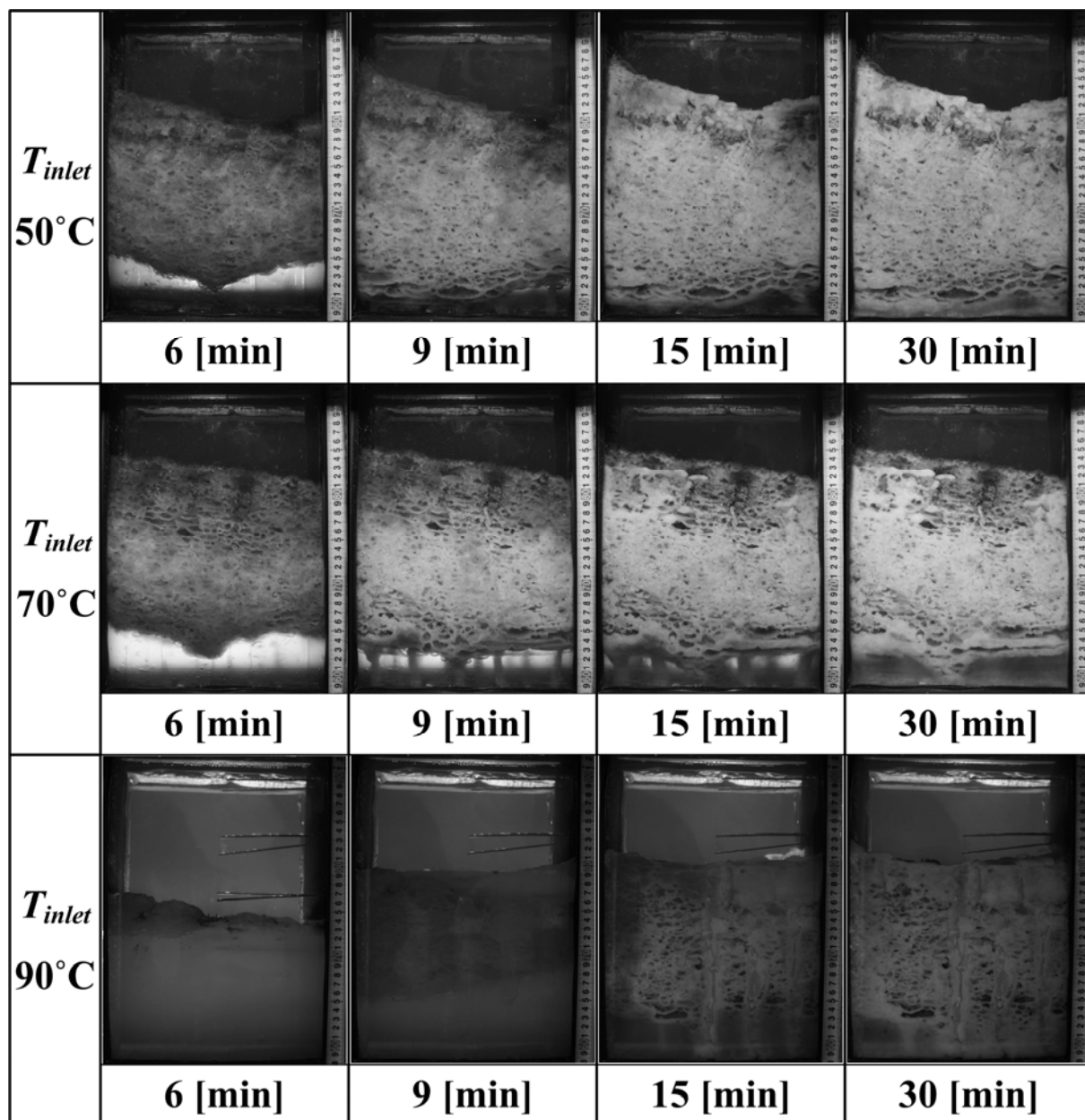


図 5-27 マンニトールの凝固挙動 (流量 1.5kg/min)

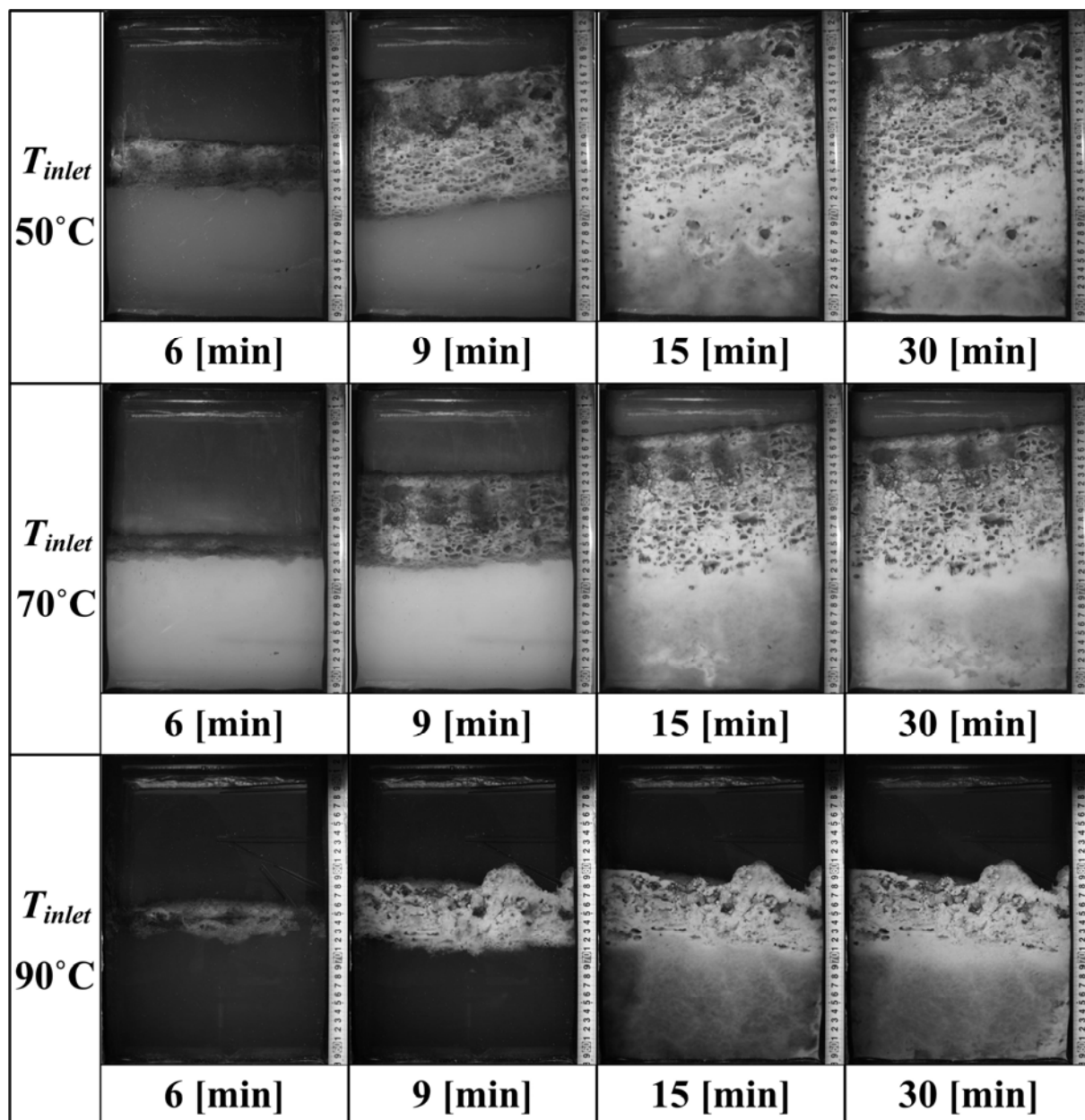


図 5-28 70mass%混合物の凝固挙動 (流量 1.5kg/min)

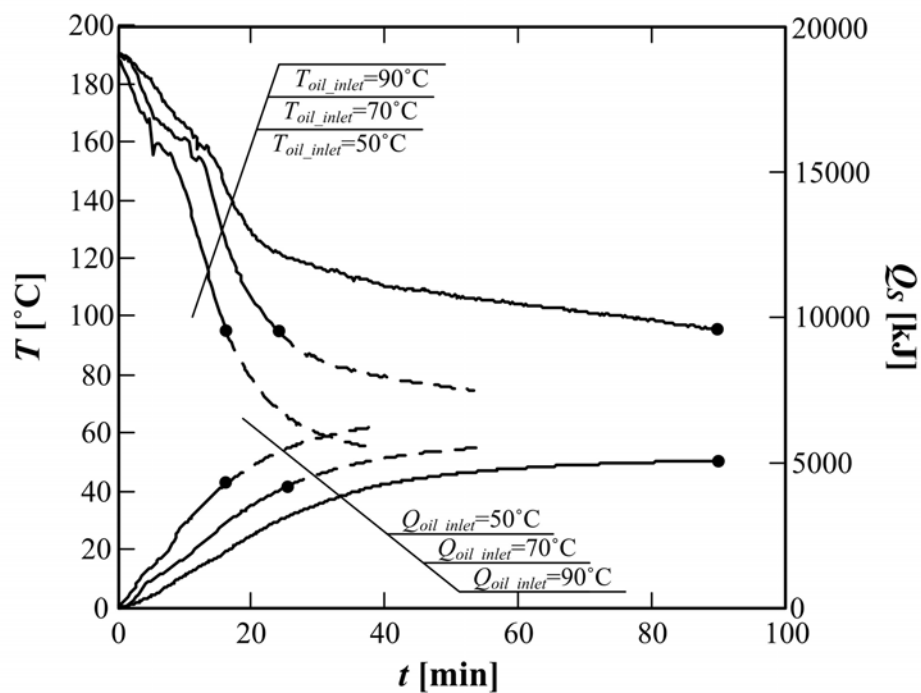


図 5-29 マンニトールとの蓄熱材温度と放熱熱量の経時変化(流量 1.5kg/min)

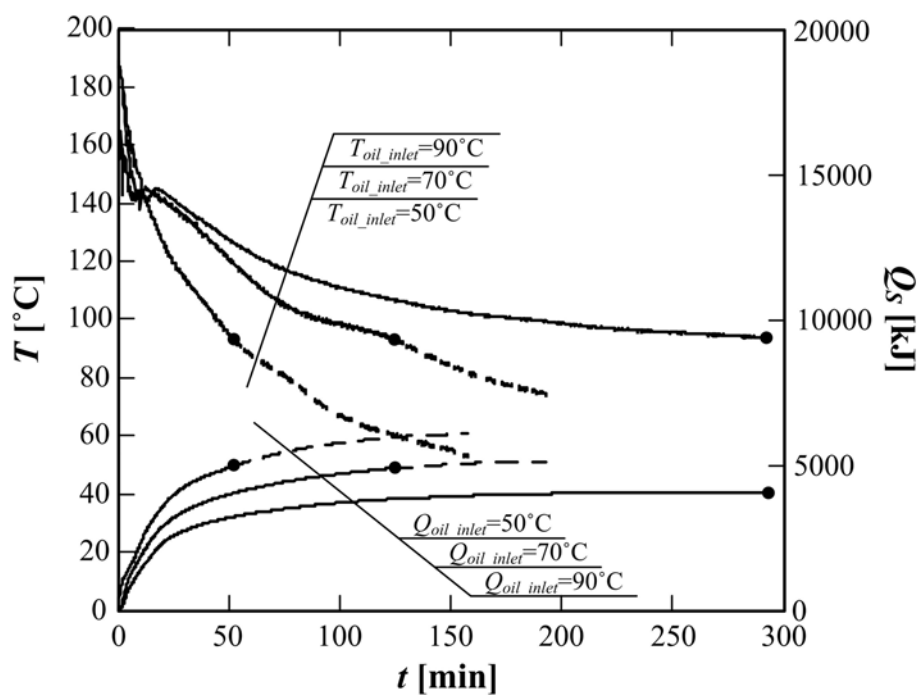


図 5-30 70mass%混合物の蓄熱材温度と放熱熱量の経時変化(流量 1.5kg/min)

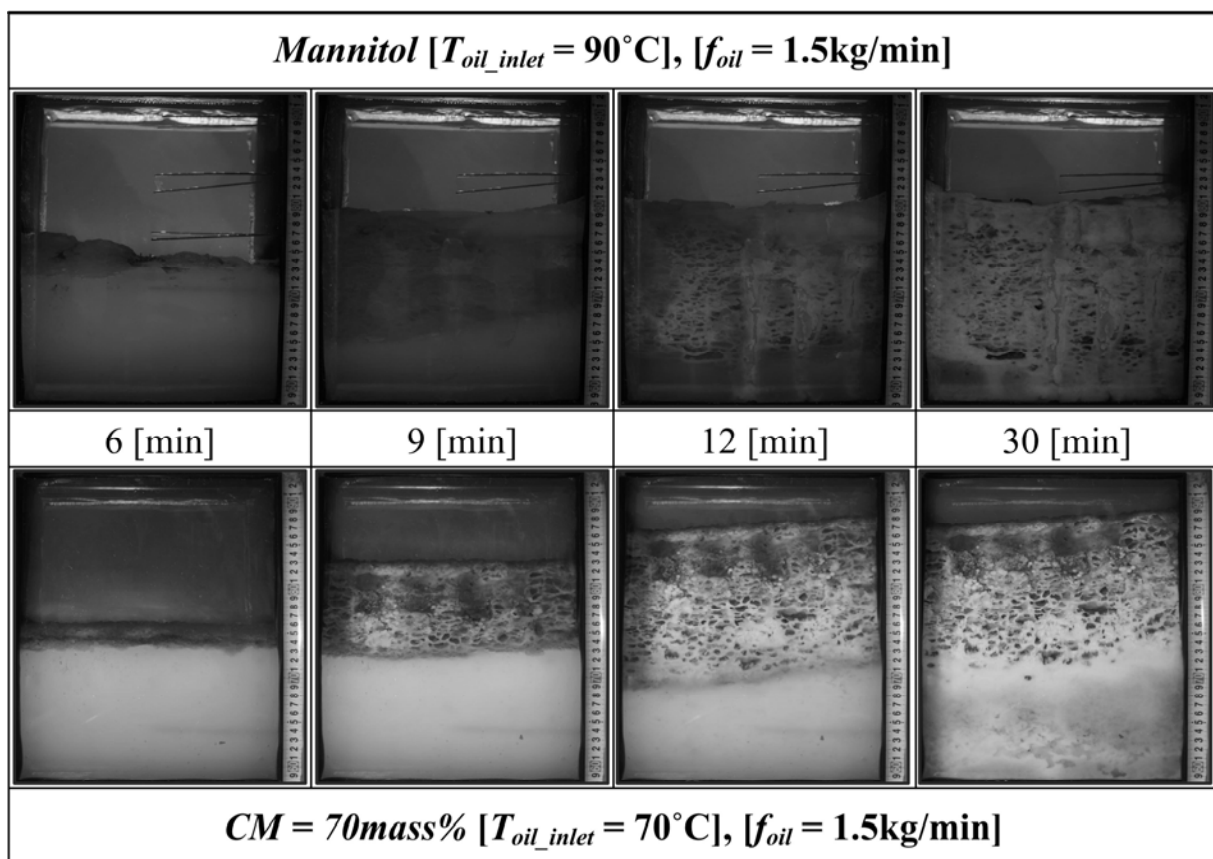


図 5-31 マンニトールと 70mass%混合物の凝固挙動 (流量 1.5kg/min)

3.3.5. マンニトールと 70mass%混合物の放熱速度および熱通過率の比較

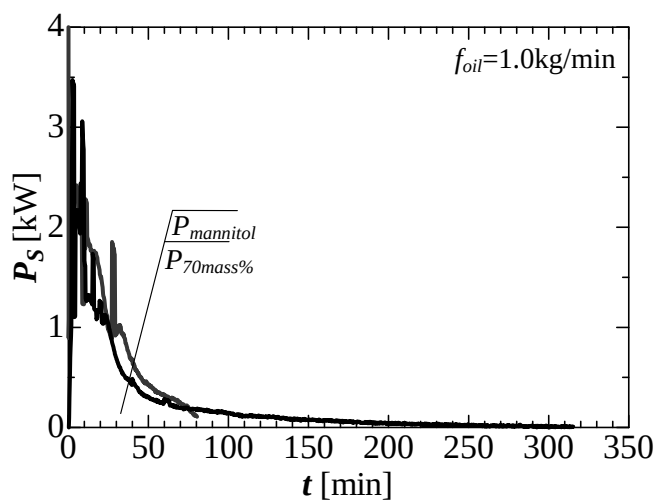
直接接触式蓄熱槽にマンニトールと 70mass%混合物を充填した場合において、式(5-10)より算出した各オイル流量の単位時間あたりの放熱速度経時変化を図 5-32 に示し、式(5-12)より算出し各蓄熱材の各流量および各熱媒体温度における平均放熱速度を図 5-33 と図 5-34 にそれぞれ示す。

図 5-32 よりマンニトールと 70mass%混合物の放熱速度経時変化をみると、どちらの蓄熱材も凝固実験開始時は熱媒体温度と蓄熱材の温度差が大きいため高い放熱速度で放熱が行われており、次第に放熱速度が減少している。本章の蓄熱槽では凝固の際、①主に対流熱伝達で熱交換する形態と②主に熱伝導で熱交換する形態に分けて熱交換が行われていると考えられる。①は放熱実験の開始時にて液相蓄熱材がオイルと対流熱伝達を行い、オイル油滴周りに蓄熱材が固相膜を構成することで熱交換を行う形態、②は放熱実験開始後、時間経過とともに液相蓄熱材の温度が相変化温度に達し流れているオイル周りにパイプ状に凝固が生じ、その凝固層における熱伝導中心に熱交換を行う形態である。マンニトールの放熱過程では①の形が主流になって凝固が進行し、②の形で凝固する部分が少なくなっているため、図 5-33 に示したように早く凝固過程が終了していることが確認できる。一方、70mass%混合物の放熱過程ではマンニトールよりは 70mass%混合物の高温側凝固ピーク温度とオイルの油滴の温度差が小さいため、①の形で凝固する領域が少なくなっている。さらに 70mass%混合物は時間経過とともに相変化温度に達すると前述したように過冷却解放するため、②の形で凝固する領域が大きくなり、図 5-32 に示したように約 100 分以降には低い放熱速度で実験終了まで時間が延びることが分かる。そのため、図 5-33 に示した平均放熱速度で現れたようにマンニトールと 70mass%混合物に約 1/3 倍ほどの平均放熱速度の差が確認できる。また、マンニトールはオイル流量を増やすことで平均放熱速度も大きくなる傾向を示すことが分かる。しかし、70mass%混合物はオイル流量を変えても大きな変化が現れないことが分かる。

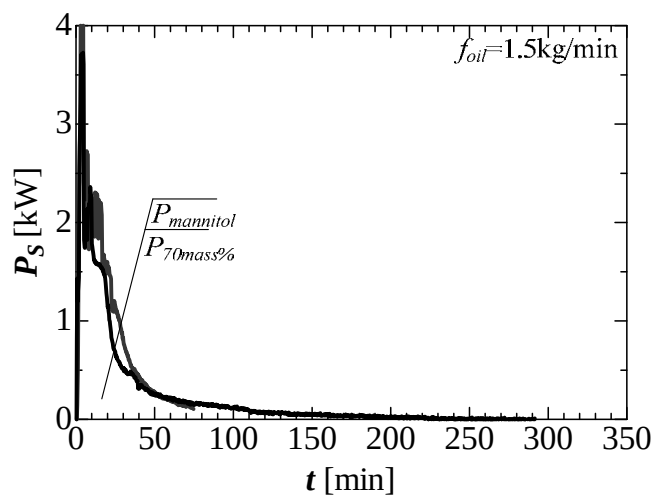
図 5-34 より熱媒体温度を 90℃、70℃、50℃と変化させた各蓄熱材の平均放熱速度はほぼ同じ傾向を示し、マンニトールと 70mass%混合物は熱媒体温度を低くすることで放熱速度を速くでき、熱媒体温度が 90℃の場合にはその差が約 3 倍であるのに対し、熱媒体温度が 50℃の場合ではマンニトールと 70mass%混合物の平均放熱速度は約 1.6 倍と放熱速度の差が小さくなることが確認できた。これは、70mass%混合物の場合、3.3.4 項で述べたように熱媒体温度が低くなることで高温側凝固ピーク温度との温度差が大きくなるため、オイル油滴の表面に構成された膜凝固相が厚くなり多孔質状凝固相の領域が大きくなることで過

冷却解放し、熱移動が伝導中心になる凝固相が少なくなると考えられ、70mass%混合物の平均放熱速度が速くなったと考えられる。

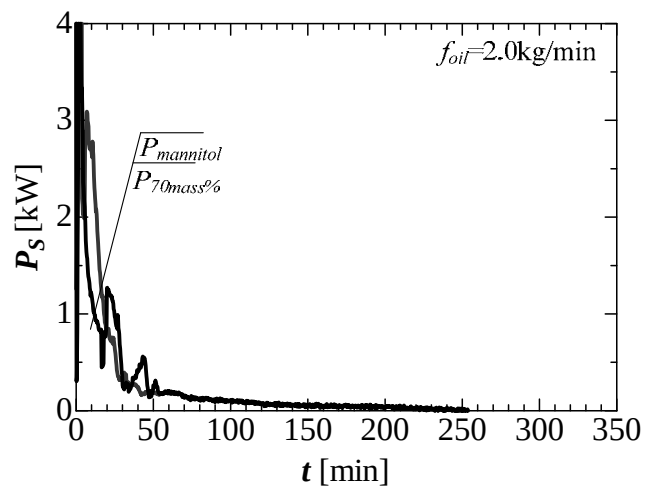
図 5-35 に式(5-14)より算出した凝固時のマンニトールと 70mass%混合物の熱通過率を示す。図 5-35 よりマンニトール、70mass%混合物どちらの蓄熱材においても液相時は蓄熱層内蓄熱材層を流動するオイルにより対流が促進され熱通過率も大きな値を示している。しかし、凝固相が構成されると、熱媒体は円筒状凝固相により形成されたオイル流路を通るため、熱媒体と蓄熱材の熱交換は熱伝導が支配的になり熱通過率も小さくなっている。マンニトールはオイル流量が多くなると熱通過率のピークが早く訪れていることが分かる。これはオイル流量が多くなることで凝固相の成長が速くなったためであると考えられる。しかし、70mass%混合物は過冷却現象が生じるため急激に凝固相が成長することで凝固開始から即座に熱通過率が低下したと考えられる。



(a) 流量 1.0kg/min



(b) 流量 1.5kg/min



(c) 流量 2.0kg/min

図 5-32 マンニトール，70mass%混合物の蓄熱速度の経時変化

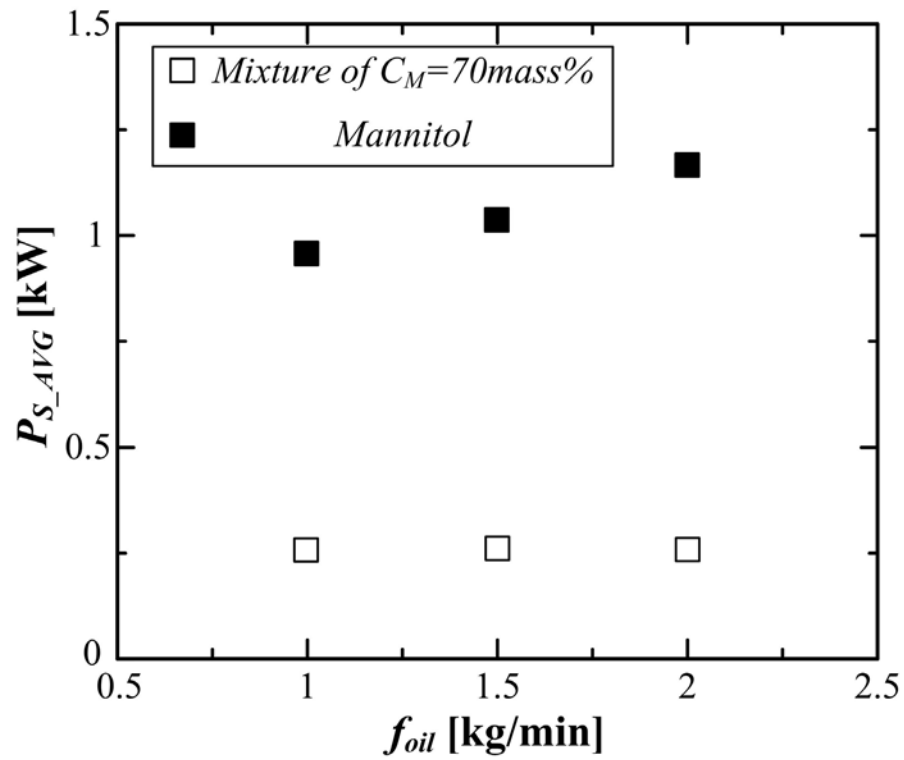


図 5-33 マンニトールと 70mass%混合物の平均放熱速度

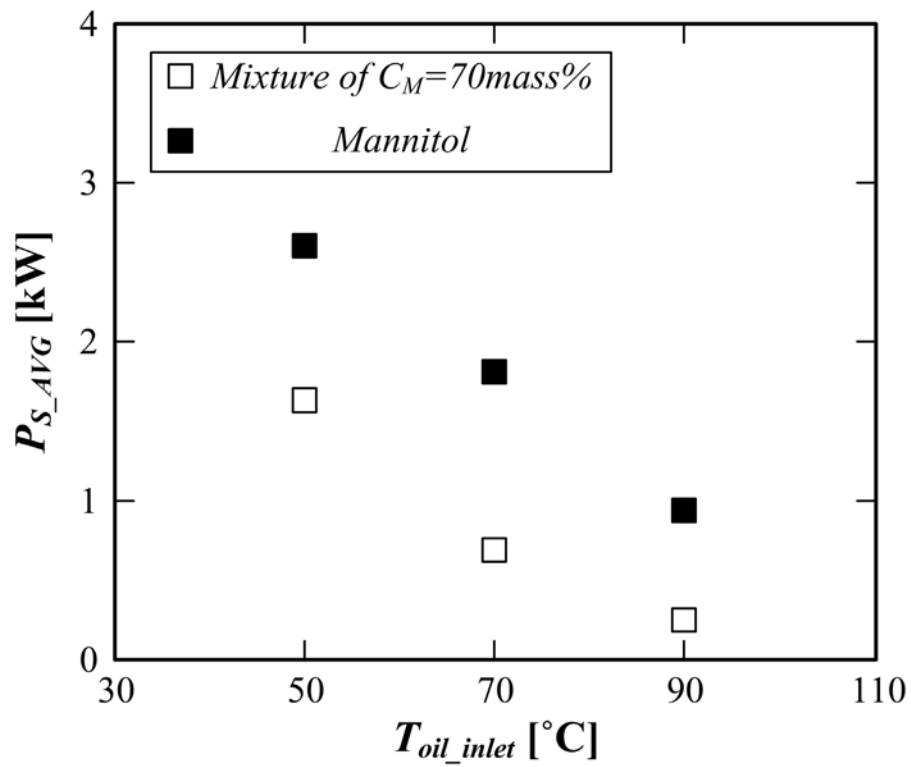
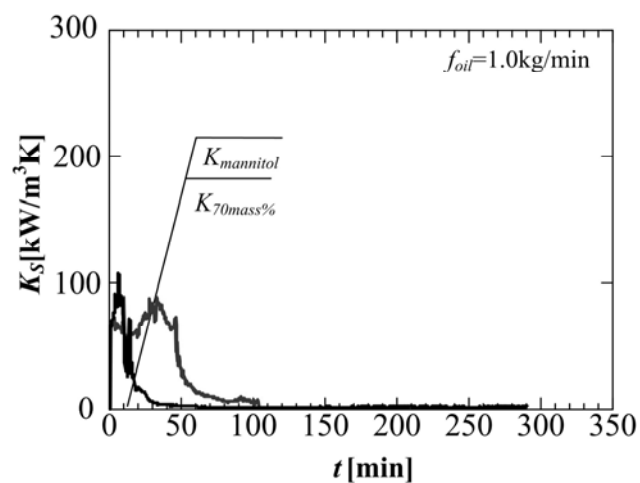
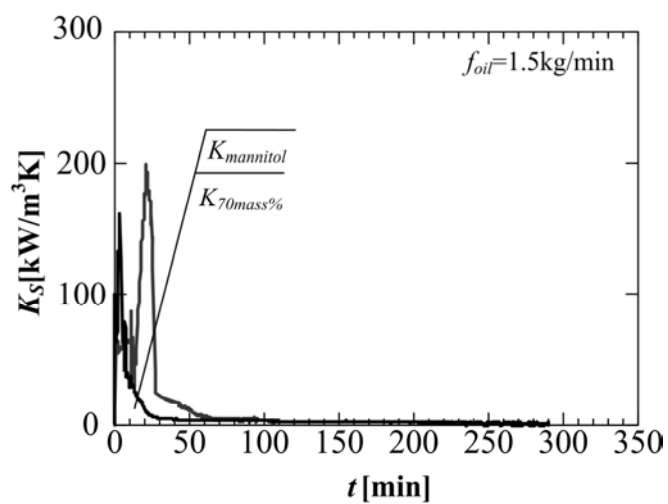


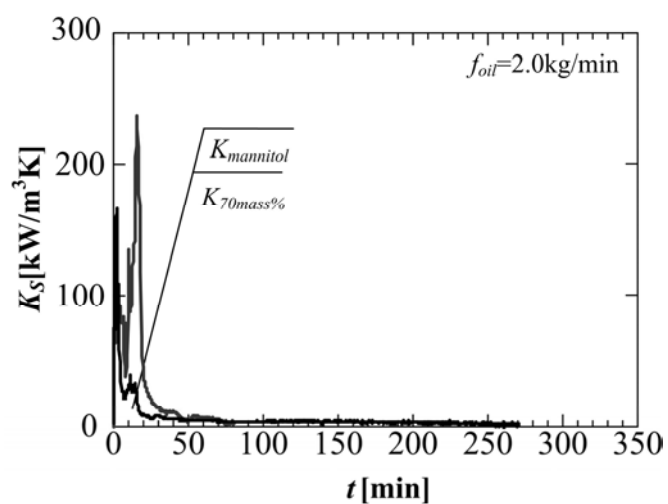
図 5-34 マンニトールと 70mass%混合物の平均放熱速度(流量 1.5kg/min)



(a) 流量 1.0kg/min



(b) 流量 1.5kg/min



(c) 流量 2.0kg/min

図 5-35 マンニトールと 70mass%混合物の熱通過率の経時変化

3.4. 蓄熱槽内熱伝達率の無次元整理

本研究は、70mass%混合物を熱交換率が高い直接接触式潜熱蓄熱システムに充填し放熱過程を定量化する方法として、熱伝達率に関する無次元整理を行った。放熱時の熱伝達率に関する無次元量としてスタントン数 St 、潜熱量と顕熱量比としてステファン数 Ste の、そして試験部の下部に供給しノズル板と通るオイルの流れの強さとしてレイノルズ数 Re の値を採用した。また、各無次元量は式(4-17)～(4-19)のように定義した。なお、70mass%混合物と比較するためマンニトールも同様に無次元整理を行った。

図 5-36(a), (b)は蓄熱槽内に充填した蓄熱材をマンニトールおよび 70mass%混合物とした場合のと潜熱顕熱比を表わすステファン数 Ste の関係である。また、 Ste の温度差には第 4 章で定義したものと同一であり、実験開始温度と実験終了温度の差とし、熱量はマンニトールは融点を基準とし低温側の顕熱量 $Cp_s(T_M - T_f)$ と高温側の顕熱量 $Cp_l(T_0 - T_M)$ の和を、70mass%混合物は低温側ピーク温度以下の顕熱量 $Cp_s(T_{M1} - T_f)$ と高温側ピーク温度以上の顕熱量を $Cp_l(T_0 - T_{M2})$ の和を各蓄熱材の顕熱として定義している。なお、 T_M はマンニトールの融点(168℃)、 T_{M1} と T_{M2} はそれぞれ 70mass%混合物の低温側凝固ピーク温度(110℃)と高温側凝固ピーク温度(150℃)であり、 T_0 は蓄熱材の初期温度(180℃)、 T_f は実験終了温度(95,75,55℃)である。 St は Ste の増大、すなわち潜熱量の減少に伴い増加する傾向を示す。これは、顕熱量が増えること、すなわち熱媒体の温度と蓄熱材の温度差が大きくなることにより、対流熱伝達による熱交換が増加するためであると考えられる。また、図 5-27 と図 5-28 に示しているマンニトールと 70mass%混合物の多孔質凝固相が構成された後に液相蓄熱材が相変化温度になることで構成される凝固相については 70mass%混合物では Ste の増大により多孔質状凝固相領域が増えると同時に過冷却解放により急に凝固する小さくなる。しかし、マンニトールは 70mass%混合物のように急に凝固相が構成されず、下部にパイプの形で凝固が徐々に進行するため、70mass%混合物に比べ凝固相があまり変化しないことが確認できる。以上の理由からマンニトールと 70mass%混合物の Ste の指数に差が生じていると考えられる。

$$St \propto Ste^{0.5} \text{ (マンニトール)} \quad (5-20)$$

$$St \propto Ste^{1.3} \text{ (70mass\%混合物)} \quad (5-21)$$

次に蓄熱槽内熱伝達率の無次元量であるスタントン数 St とレイノルズ数 Re の関係を図 5-37 (a), (b)に示す。図 5-37 と同じくマンニトールおよび 70mass%混合物の結果である。レイノルズ数 Re の増大によりスタントン数 St が減少す

る傾向を示す．本実験で使用する直接接触式では，上述したようにノズル板を通ることでオイルが油滴の形で流れる．また，図 5-13 に示したようにオイル油滴の形態の違いにより伝熱面積は流量 1.0kg/min が 2.0kg/min より大きくなり，レイノルズ数 Re の増大により St が減少する．また，最小 2 乗法により無次元熱伝達率スタントン数 St とレイノルズ数 Re は式 (5-22)，(5-23) に示す関係にあることが判明した．

$$St \propto Re^{-1.2} \text{ (マンニトール)} \quad (5-22)$$

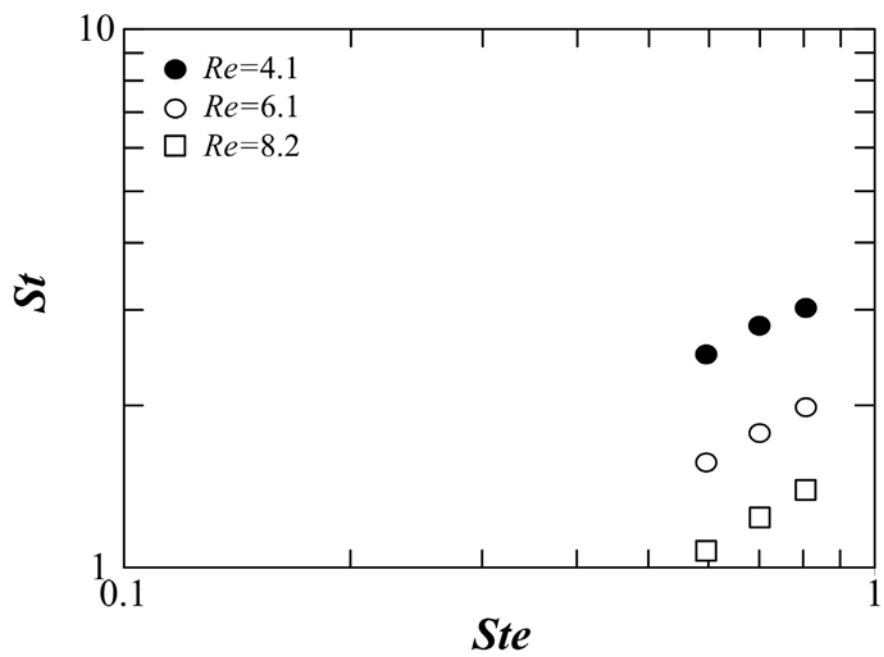
$$St \propto Re^{-1.7} \text{ (70mass\%混合物)} \quad (5-23)$$

式 (5-20) から式 (5-23) に示す結果を用い，スタントン数 St と $Re^{-1.24} \cdot Ste^{0.5}$ および $Re^{-1.68} \cdot Ste^{1.25}$ の関係を図 5-38 と図 5-39 にそれぞれに示す．スタントン数 St はこれらの独立変数に対して両対数グラフ上で直線的に増加する関係を有していることが明らかとなった．これらの結果から実験値と相対誤差がそれぞれ 11.3% と 14.1% 以内で一致する次式 (5-24) および (5-25) を得た．

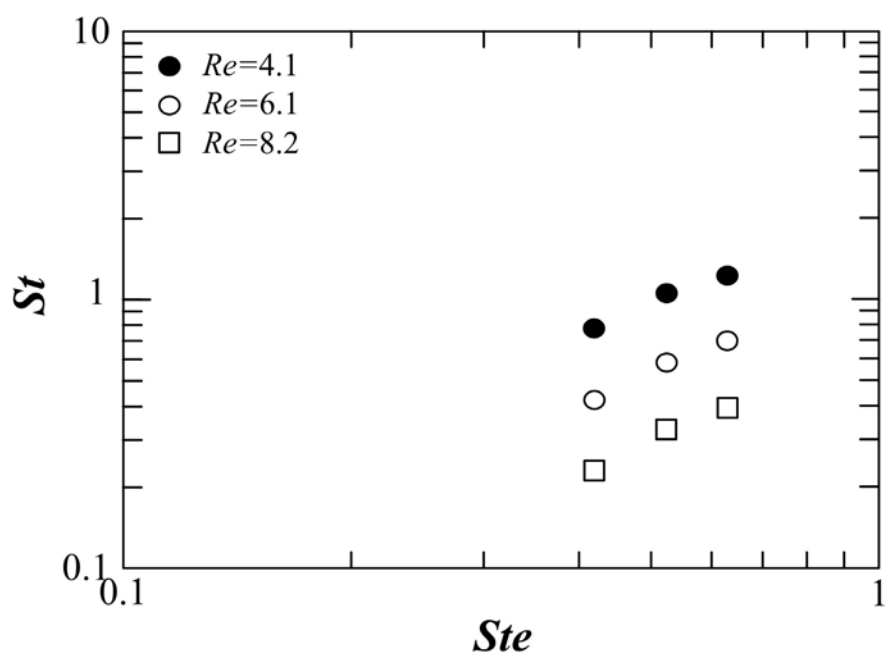
$$St = 1.6 Re^{-1.2} Ste^{0.5} \text{ (マンニトール)} \quad (5-24)$$

$$St = 3.5 Re^{-1.7} Ste^{1.3} \text{ (70mass\%混合物)} \quad (5-25)$$

なお，式 (5-24) の適用範囲はステファン数 $Ste = 0.6 \sim 0.81$ ，レイノルズ数 $Re = 4.1 \sim 8.2$ であり，式 (5-25) はステファン数 $Ste = 0.42 \sim 0.63$ ，レイノルズ数 $Re = 4.1 \sim 8.2$ である．

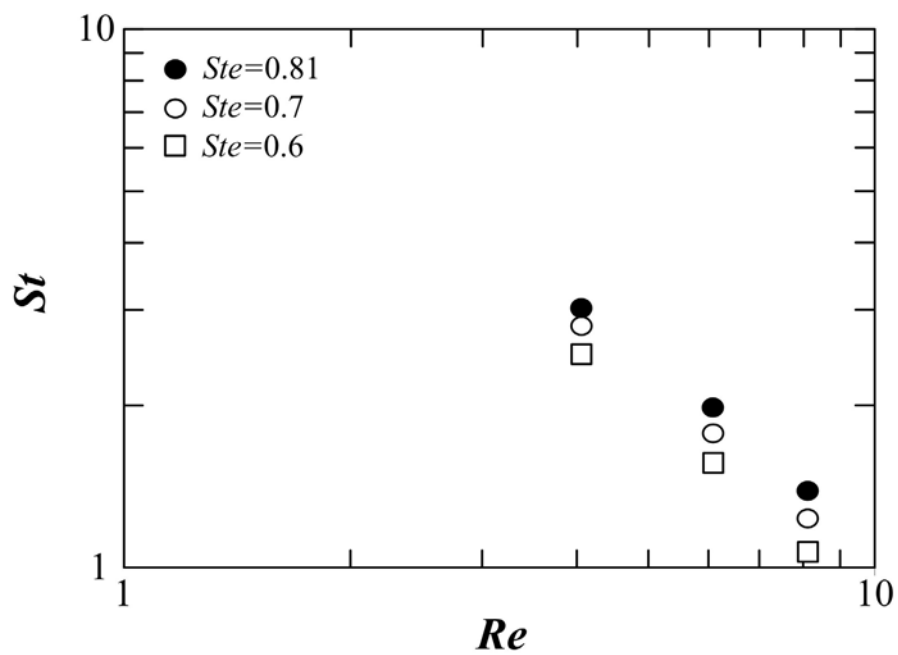


(a) マンニトール

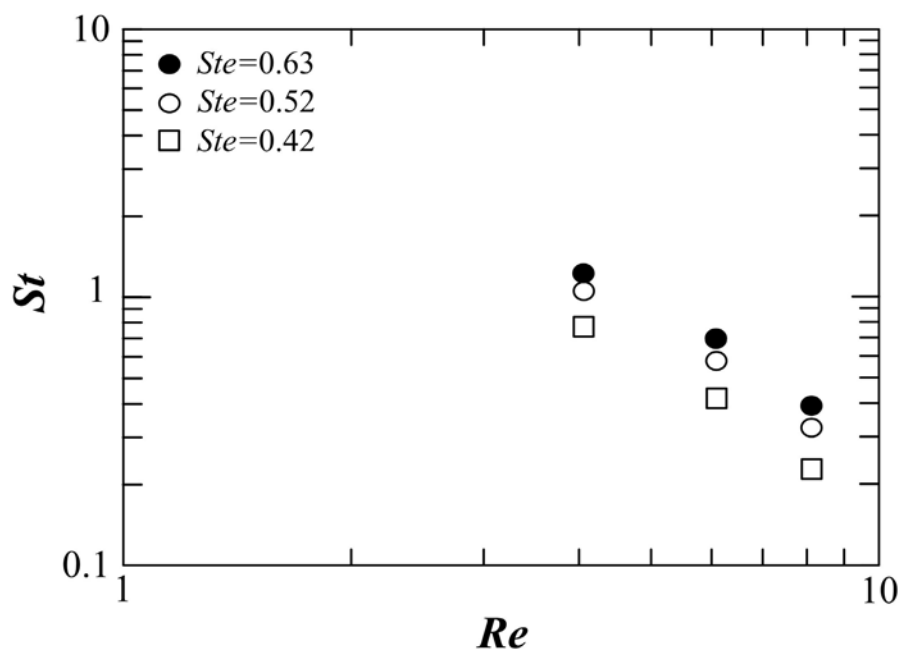


(b) 70mass%混合物

図 5-36 無次元熱伝達率 St とステファン数 Ste の関係



(a) マンニトール



(b) 70mass%混合物

図 5-37 無次元熱伝達率 St とレイノルズ数 Re の関係

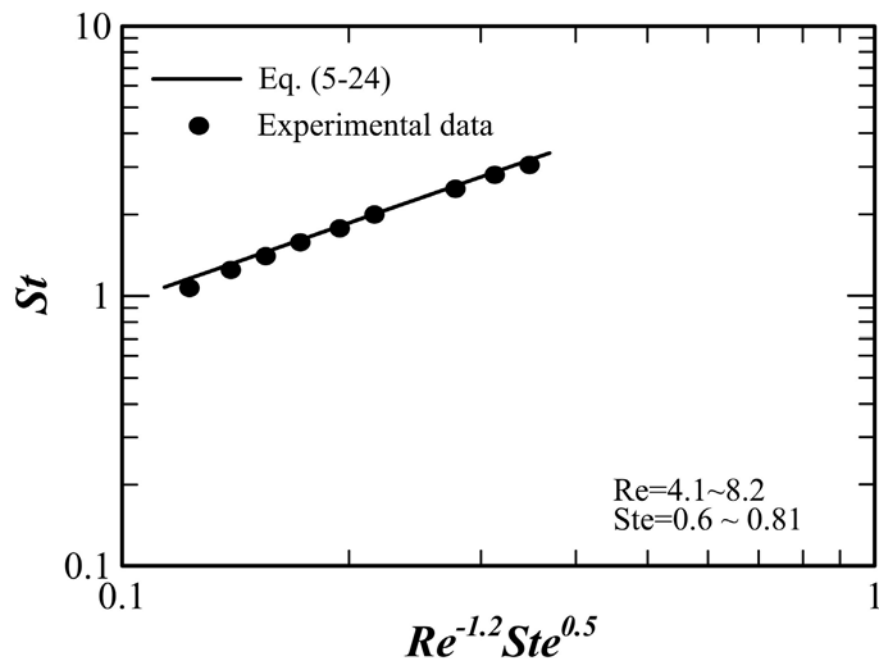


図 5-38 St と $Re^{-1.2} \cdot Ste^{0.5}$ の関係 (マンニトール)

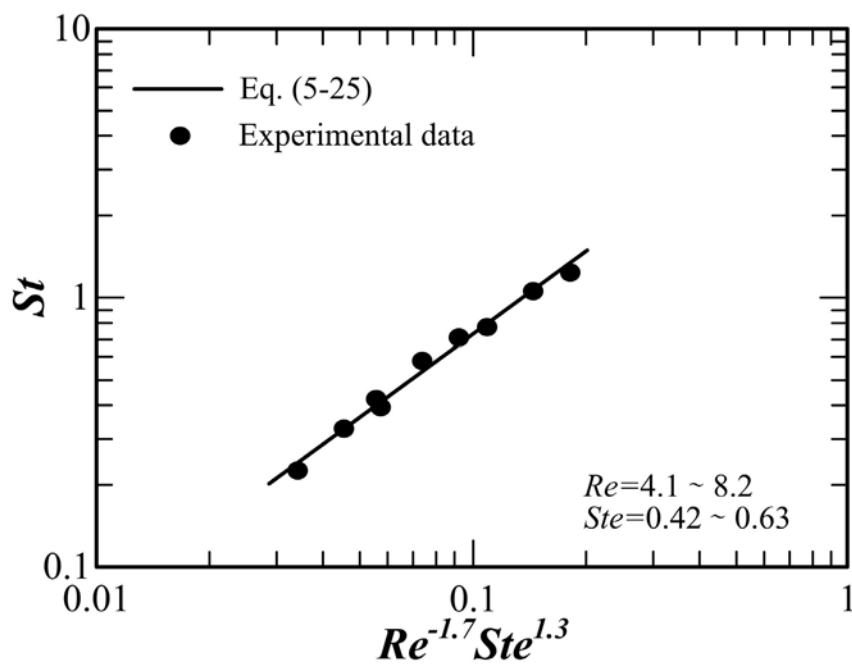


図 5-39 St と $Re^{-1.7} \cdot Ste^{1.3}$ の関係 (70mass%混合物)

第4節 性能比較

4.1. 管型熱交換器と直接接触式蓄熱システムの比較

管型熱交換器と直接接触式蓄熱システムの比較を行うために各蓄熱システムの条件を表 5-1 に示す。表 5-1 に示すようにより、直接接触式蓄熱システムと管型式蓄熱システムの形は異なっているが、体積は同じく設定している。また、充填量は管型式と直接接触式で蓄熱槽内に充填している蓄熱材とオイル和の値を示し、理論熱量は充填している蓄熱材の顕熱量と潜熱量、そしてオイルの顕熱量および蓄熱槽の顕熱量を全部合わせたものである。

直接接触式の実験における蓄放熱時の実験温度範囲は表 5-1 に示したように管型式の実験温度範囲と異なっている。しかし、管型式との比較検討するため表 5-1 に示した実験温度範囲のうち比較温度範囲条件の熱量を算定比較し、本項で管型熱交換器と直接接触式蓄熱システムにマンニトールと 70mass%混合物を充填した場合の蓄・放熱速度について比較検討を行う。

表 5-1 各蓄熱システムの実験条件

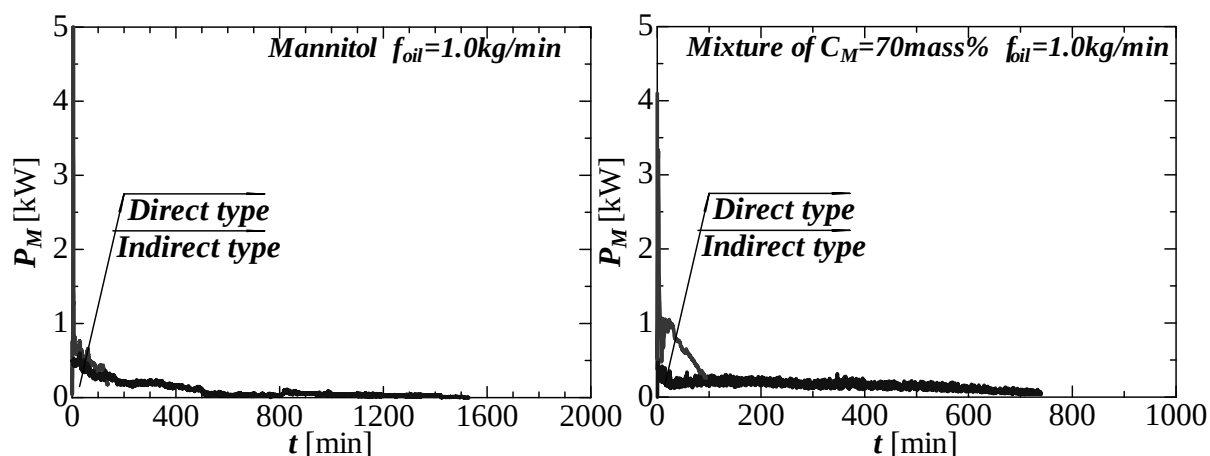
蓄熱方式	管型熱交換器蓄熱システム	直接接触式蓄熱システム
充填量 (PCM+OIL)	18.6 kg (17kg+1.6kg)	13kg (6kg+7kg)
実験部のサイズ 内寸(高さ×幅×長さ)	400mm×250mm×120mm	510mm×80mm×288mm
実験部の体積	0.012 m ³	0.012 m ³
供給熱媒体温度 (蓄熱/放熱)	200°C / 90°C, 70°C, 50°C	
実験温度範囲 (蓄熱/放熱)	90°C → 180°C / 180°C → 95°C, 75°C, 55°C	90°C → 190°C / 190°C → 95°C, 75°C, 55°C
比較温度範囲 (蓄熱/放熱)	90°C → 180°C / 180°C → 95°C, 75°C, 55°C	
理論熱量 (蓄熱/放熱)	マンニトール	マンニトール
	9492kJ / 9279kJ,10130kJ,10990kJ	5134kJ / 4963kJ,5591kJ,6218kJ
	70mass%混合物	70mass%混合物
	7716kJ / 7500kJ,8363kJ,9225kJ	4570kJ / 4412kJ,5044kJ,5677kJ

4.1.1 蓄熱速度比較

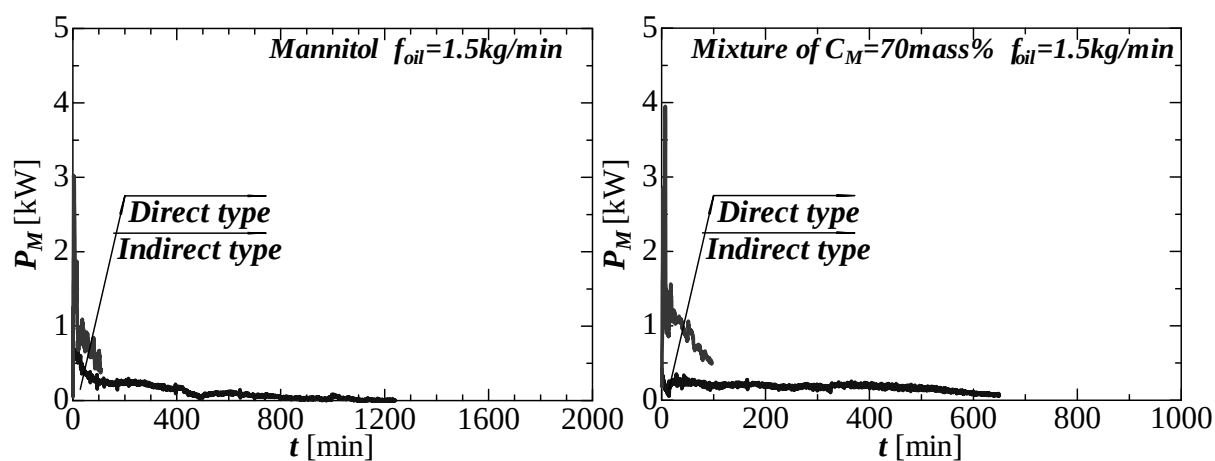
図 5-40 に第 4 章の管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽に各蓄熱材を充填した結果と本章の直接接触式潜熱蓄熱槽を用いた場合の蓄熱速度の経時変化を示し、図 5-41 に蓄熱速度の平均経時変化を示す。

図 5-40 より管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽および直接接触式潜熱蓄熱槽を用いた場合、管型式と直接接触式の蓄熱完了時間に大きな差が現れており、蓄熱槽の熱交換方式の違いが顕著に現れたものであると考えられる。また、どちらの装置を用いてもわずかに 70mass%混合物の蓄熱速度が速いことが分かる。これは 70mass%混合物が 2 つの融解ピークを持ち顕熱と潜熱を同時に行っていることに起因すると考えられる。

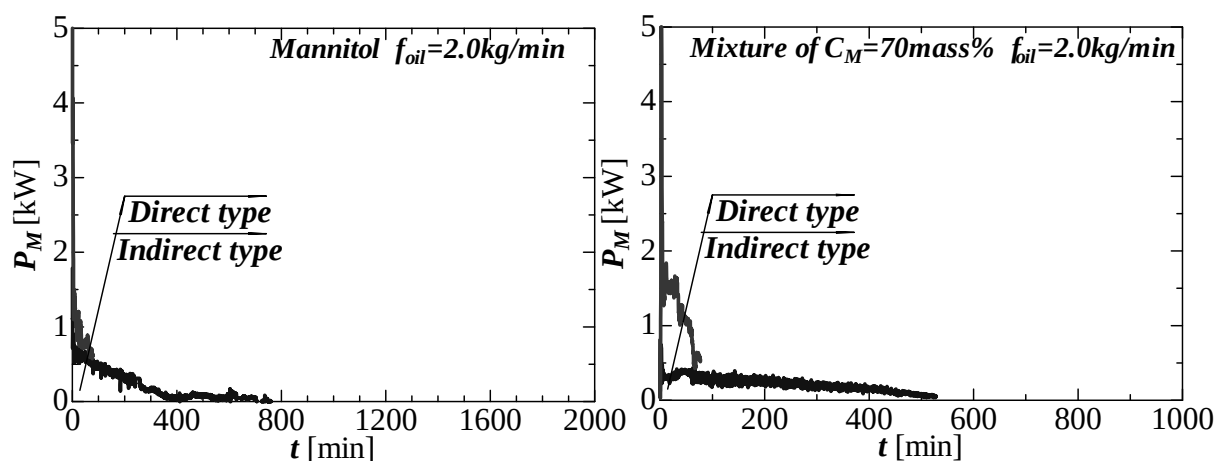
図 5-41 において管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽と直接接触式潜熱蓄熱槽では平均蓄熱速度に大きな差が生じていることが分かる。また、図 5-41 より直接接触式潜熱蓄熱槽の蓄熱速度は速いことが分かるが直接接触式潜熱蓄熱槽は蓄熱槽内の圧力変動などによりオイル流量が安定せず蓄熱材流出などの実機運転に対する不安が大きい。反面、管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽では蓄熱速度は遅いものの安定して得られており、大容量充填可能であり蓄熱材流出などの危険性がないため実機の運転に対する安全性が高いことから使用環境によって蓄熱方式を分け、効率に使用することができると考えられる。



(a) 流量 1.0 kg/min



(b) 流量 1.5 kg/min



(c) 流量 2.0 kg/min

図 5-40 直接接触式および管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽の蓄熱速度

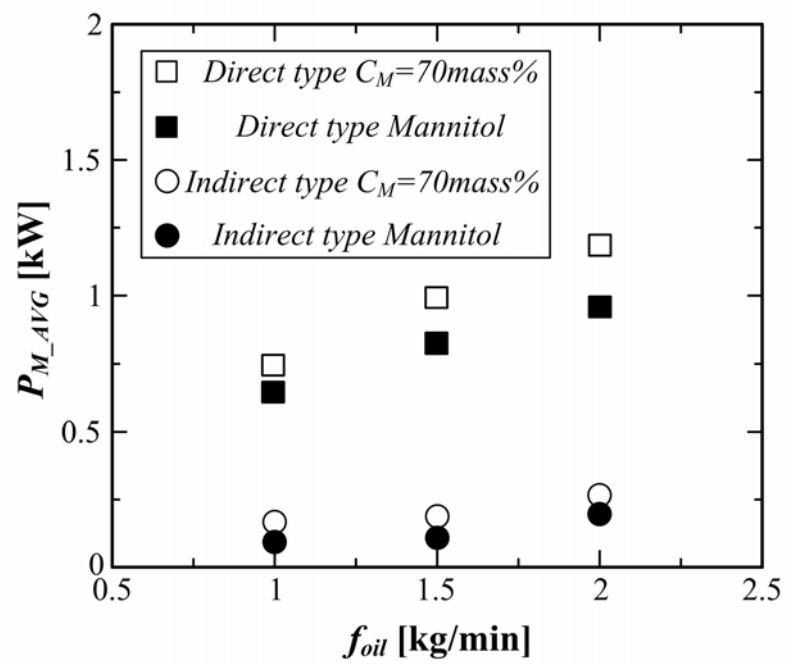


図 5-41 直接接触式および管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽の平均蓄熱速度

4.1.2 放熱速度比較

図 5-42 に蓄熱材初期温度 180°C から放熱終了蓄熱材温度 95°C の温度範囲における管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽に各蓄熱材を充填した場合と本章の直接接触式潜熱蓄熱槽を用いた場合の放熱速度の経時変化, 図 5-43 には平均放熱速度を示す.

直接接触式潜熱蓄熱槽と管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽は凝固時にそれぞれに異なる挙動を持っている. 直接接触式潜熱蓄熱槽では, 蓄熱材とオイルの油滴が直接接触することで熱交換を行い多孔質状凝固相が構成し, そのときには図 5-42 に示しているように高い放熱速度で放熱が行い, 実験経過とともに蓄熱材の相変化温度になり伝導中心に熱交換をする凝固相となり低い放熱速度を維持しながら放熱が行われ, その二つの熱移動で放熱速度の傾向が分かれている. 一方, 管型熱交換器を用いた蓄熱槽での放熱速度は管周りに液相の蓄熱材が凝固しそのものが熱交換をするときに熱抵抗となり, その部分では熱伝導中心に熱が移動し段々放熱速度が落ちていくと考えられる. しかし, 直接接触式での 70mass%混合物は過冷却現象を有するため凝固相が早々に形成され, 管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽と同様に熱伝導が支配的な熱移動形態となったため, 管型熱交換器で用いたマンニトールと 70mass%混合物の平均放熱速度が同程度でなっていると考えられる.

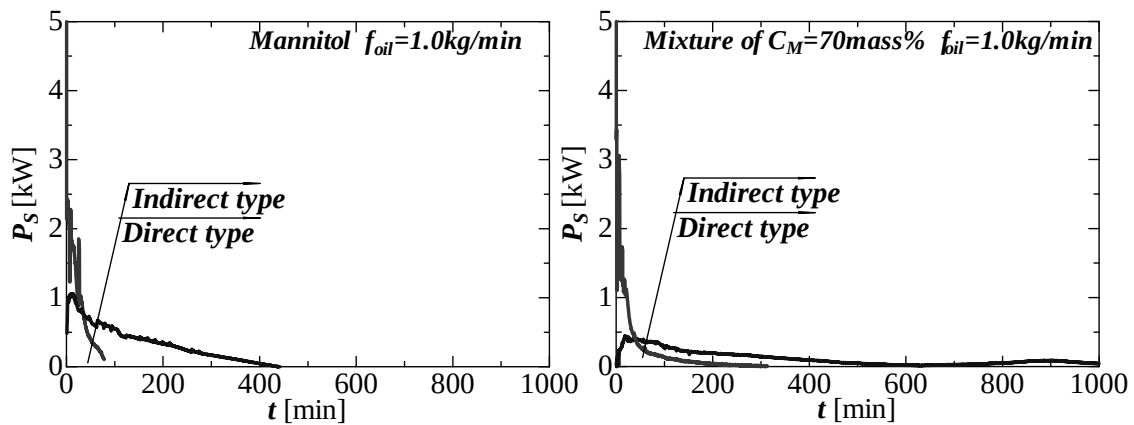
図 5-43 より 70mass%混合物を蓄熱材として用いた場合, 管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽および直接接触式潜熱蓄熱槽どちらも同程度の平均放熱速度であることが分かる. このように 70mass%混合物を蓄熱材として用いた場合, 使用する蓄熱槽にかかわらず同程度の平均放熱速度となっている.

図 5-44 に流量を $1.0\text{kg}/\text{min}$ に固定し蓄熱材初期温度を 180°C から放熱終了蓄熱材温度 95°C , 75°C , 55°C の温度範囲における熱交換器を用いた潜熱蓄熱システムと本章の直接接触式潜熱蓄熱槽を用いて各蓄熱材を充填した場合の放熱速度の経時変化を示し, 図 5-45 に平均放熱速度を示す. 図 5-44 より管型熱交換器を用いた蓄熱槽と直接接触式蓄熱槽の結果では熱媒体温度が低くなるとともに, 両方の熱交換量が増え高い放熱速度で早く実験終わることが確認できた. 図 5-45 より熱媒体温度が低くなることに伴い, いずれの条件においても平均放熱速度が増加する傾向が確認できる. また, 直接接触式蓄熱槽の 70mass%混合物の場合は前述したように熱媒体温度が 90°C の場合, 管型熱交換で用いたマンニトールと 70mass%混合物の平均放熱速度と同程度だったが, 熱媒体温度が 50°C の場合では, 直接接触式潜熱蓄熱槽が管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽よりも平均放熱速度が大きくなることが確認できる. これは, 図 5-44 から分かるように管型熱交換器を用いた蓄熱槽には凝固実験の後半部になると銅管周り

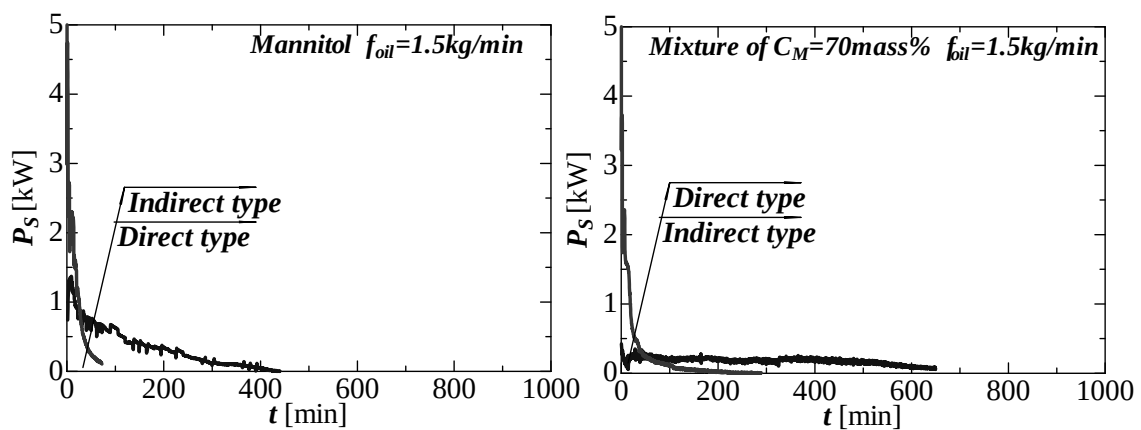
に構成されている固相の蓄熱材が熱抵抗となり、熱移動が伝導支配的に生じるため、低い放熱速度で推移している。これに対して直接接触式の場合は凝固実験の初期に熱媒体であるオイルがノズル板を通ることで油滴の形となり、蓄熱槽内の液相蓄熱材との熱交換は対流熱伝達が支配的になる。そのため、管型熱交換器を用いた蓄熱槽より実験初期に高い放熱速度が生じることで早く凝固実験が終わることが分かる。

本研究では蓄熱材平均温度が流入オイル温度より 5°C 高い温度に達した時を放熱過程終了とし、その時の時間を放熱終了時間と定義している。

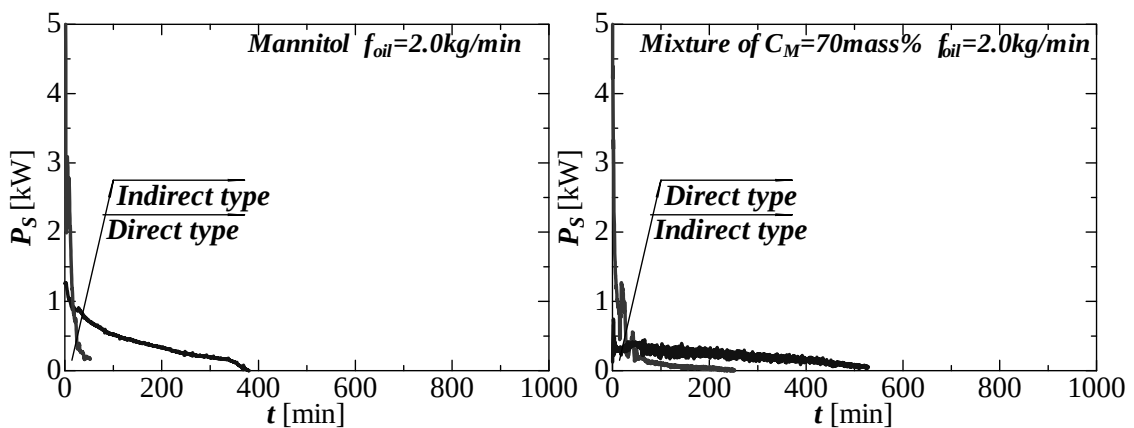
マンニトールを充填した管型熱交換器を用いた蓄熱槽と直接接触式蓄熱槽では熱媒体温度が低くなっても実験終了時間に変化はあまり生じてない。しかし、実験初期には熱媒体と蓄熱材の温度差が大きくなることで熱交換量が増え、高い放熱速度を示していることが分かる。一方、70mass%混合物を充填した管型熱交換器を用いた蓄熱槽では、低温ピーク温度(約 110°C)における相変化区間が存在するため、熱媒体温度が 90°C の場合、低温側凝固ピークとの温度差が 20°C しかないことに対し、熱媒体温度が 50°C のときは低温側凝固ピーク(約 110°C)との温度差が 60°C であるため、その分熱交換量が増え、早く凝固実験が終わることが分かる。そして、直接接触式蓄熱槽では、熱媒体温度が低くなるとオイルの表面に凝固する膜状凝固相の厚さが厚くなり、多孔質状の凝固部分が増えると同時に過冷却解放により急に形成される部分が少なくなるため、実験初期には高い放熱速度が生じ、実験終了時間も早くなることが分かる。以上のことから管型熱交換器を用いた蓄熱槽と直接接触式蓄熱槽で熱移動の形態が異なっていることや各物質の凝固挙動の違いにより放熱速度に影響を及ぼすことが分かる。



(a) 流量 1.0kg/min



(b) 流量 1.5kg/min



(c) 流量 2.0kg/min

図 5-42 直接接触式および管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽の放熱速度
(流量の影響, 熱媒体温度 90°C)

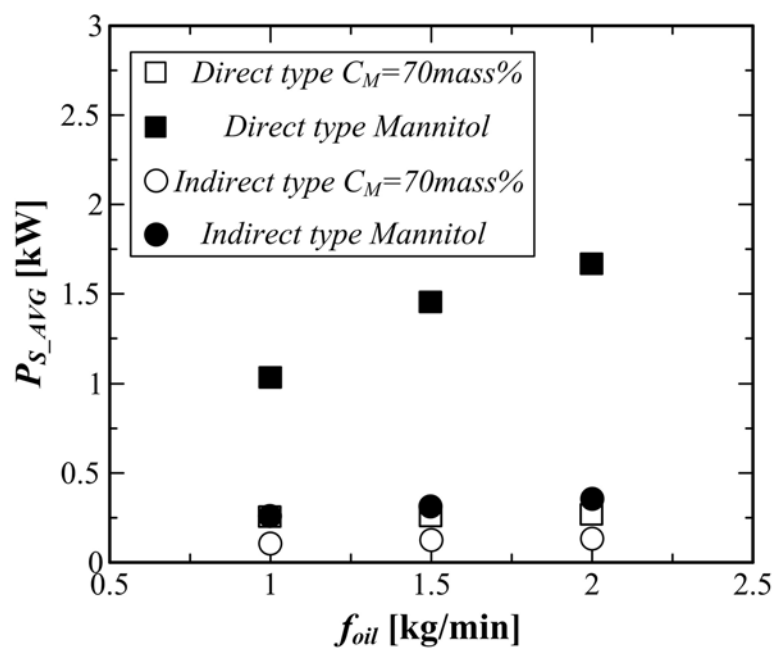
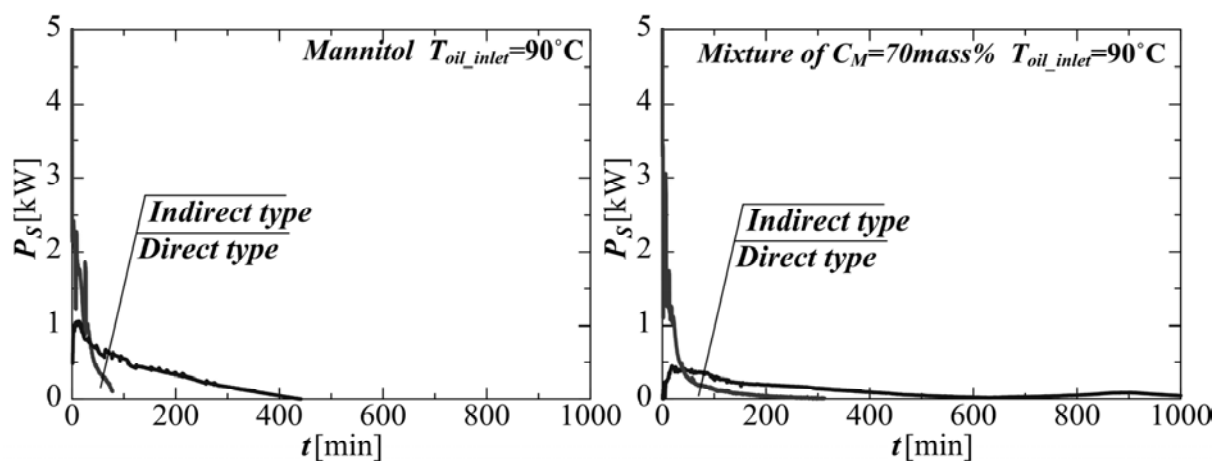
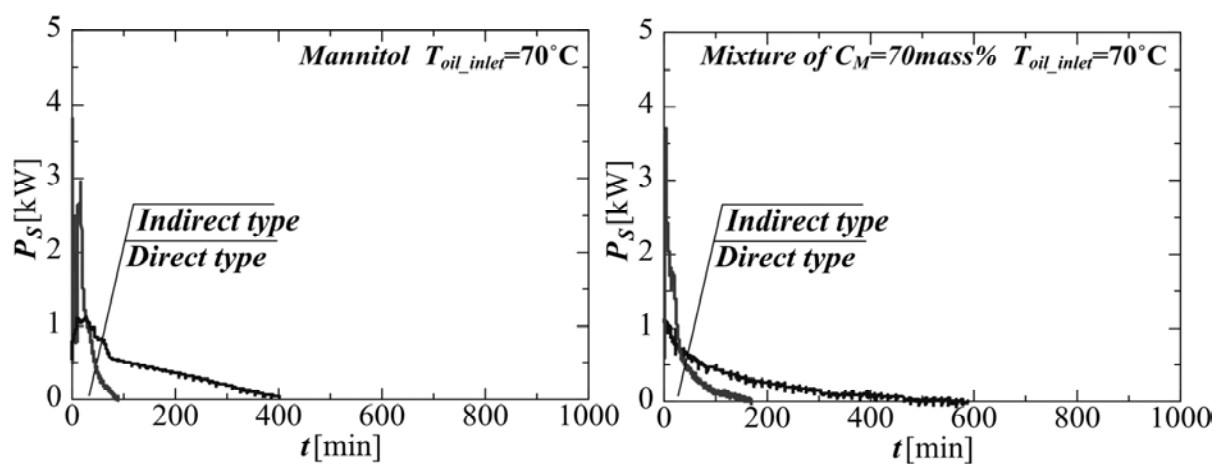


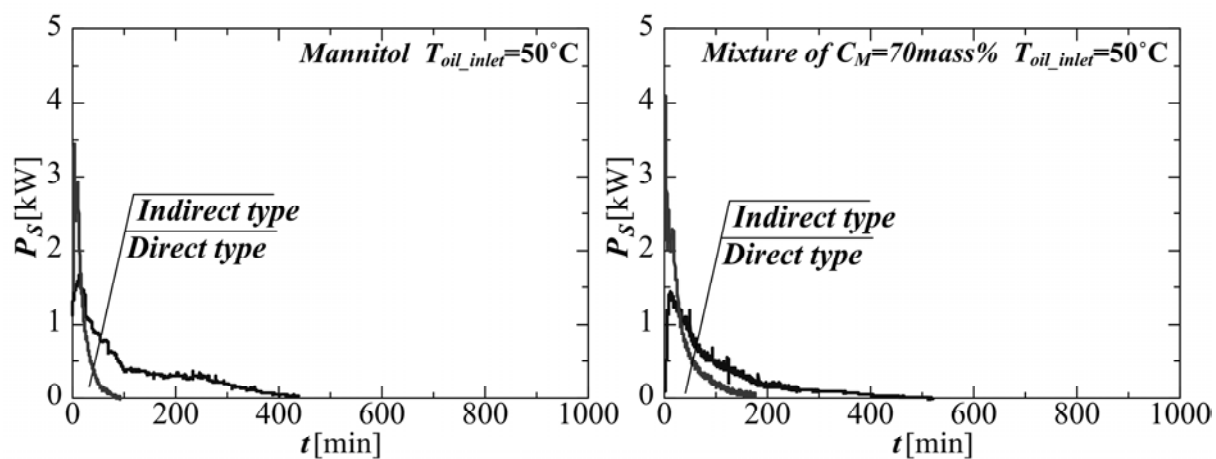
図 5-43 直接接触式および管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽の平均放熱速度
(流量の影響，熱媒体温度 90℃)



(a) 熱媒体温度 90°C



(b) 熱媒体温度 70°C



(c) 熱媒体温度 50°C

図 5-44 直接接触式および管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽の放熱速度
(熱媒体温度の影響, 流量 1.0kg/min)

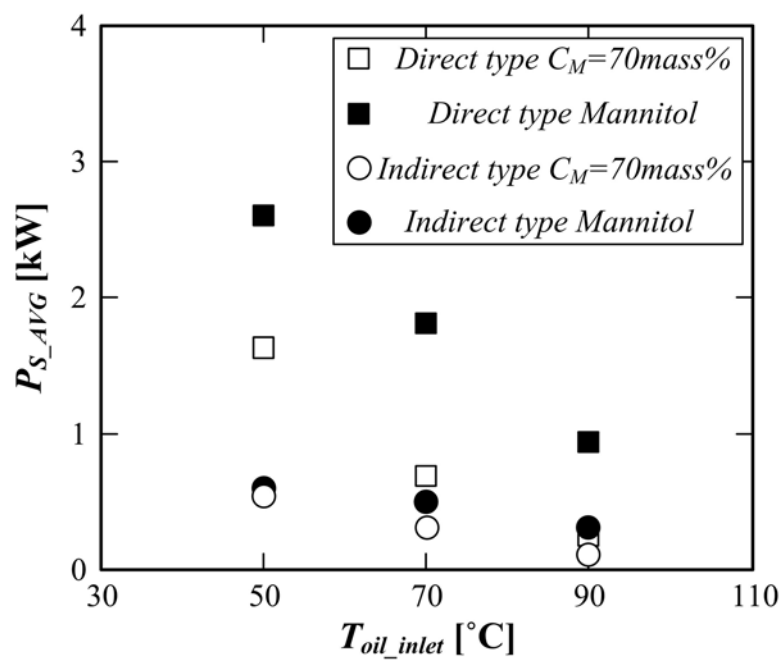


図 5-45 直接接触式および管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽の平均放熱速度
(熱媒体温度の影響，流量 1.0kg/min)

第 5 節 本章のまとめ

本章では，工場から出る中間温度域（ $100^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ ）の廃熱を熱源として使うことを想定し，直接接触式潜熱蓄熱槽に充填して融解および凝固挙動を観察し，マンニトールのみを充填した場合と比較を行い，管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽における融解凝固挙動と比較した結果以下の結論が得られた．

1. オイル流量を増やすことでマンニトール，70mass%混合物どちらの蓄熱材においても平均蓄熱速度を大きくすることができるとともに，熱源を 200°C とした場合，70mass%混合物はマンニトールより高い平均蓄熱速度を得られることが分かった．
2. マンニトール，70mass%混合物どちらの蓄熱材においても凝固相はオイル層と蓄熱材層の境界面に多孔質状の凝固相が形成されることが分かった．しかし，70mass%混合物は過冷却現象を有し多孔質凝固相の形成が少なくなることが分かった．
3. マンニトールを直接接触式潜熱蓄熱槽に充填した場合，オイル流量を多くすることで平均放熱速度も大きくできるが，70mass%混合物を充填した場合には 70mass%混合物は低温ピーク温度を持っているため放熱時間が長くなり，平均放熱速度に対しオイル流量の影響は少ないことが分かった．
4. 本研究の条件では，蓄熱時，直接接触式潜熱蓄熱槽を用いることで，管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽よりも平均蓄熱速度を大きくすることができることが明らかとなった．また，放熱時では，熱媒体温度を 50°C で放熱実験を行った場合，直接接触式潜熱蓄熱槽が管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽よりも平均放熱熱速度が大きくなることを明らかにした．

参考文献

- (5-1) Mithat Akgun, Orhan Aydin, Kamil Kaygusuz : Experimental study on melting /solidification characteristics of a paraffin as PCM, Energy Conversion and Management, Vol.48, pp. 669-678 (2007).
- (5-2) Kamal A.R. Ismail, Maria das Gracas E. da Silva : Meling of PCM around a horizontal cylinder with constant surface temperature, Vol.42, pp.1145-1152 (2003).
- (5-3) H. Shmueli, G. Ziskind, R. Letan : Melting in a vertical cylindrical tube ; Numerical investigation and comparison with experiments, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol.53, pp.4082-4091 (2010).
- (5-4) Paunt Mulyono : Direct contact thermal energy storage system using $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ solution, Energy, Vol.29, pp.2573-2583 (2004)
- (5-5) T. Kiatsiriroat, J.Tiansuwan, T.Suparos, K. Na Thalang : Performance analysis of a direct-contact thermal energy storage-solidification, Renewable Energy, Vol.20, pp.195-206 (2000).

主な記号

C_M	: Mannitol contents, mass%
C_{p_l}	: Specific heat of PCM in liquid phase, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
C_{p_o}	: Specific heat of silicon oil, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
C_{p_s}	: Specific heat of PCM in solid phase, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
$C_{p_{st}}$	: Specific heat of stainless, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
d	: Diameter of nozzle plate, m
D_{oil}	: Bubble diameter of silicon oil, m
f_{oil}	: Flow rate of silicon oil, kg/min
$K_M(K_S)$	: Overall heat transfer coefficient during melting (solidification), $\text{kW}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$
K_V	: Volumetric coefficient of heat transfer, $\text{kW}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$
L	: Latent heat, kJ/kg
m_{Oil}	: Mass of oil in the test section, kg
m_{pcm}	: Mass of PCM, kg
m_{St}	: Mass of test section (stainless), kg
t	: Time, min

t_f	: Finish time, sec
t_0	: Initial time, sec
T	: Temperature, °C
T_{inlet_oil}	: Inlet temperature of silicon oil, °C
T_M	: Melting temperature, °C
T_{M1}	: Melting peak temperature at low temperature part, °C
T_{M2}	: Melting peak temperature at high temperature part, °C
T_{outlet_oil}	: Outlet temperature of silicon oil, °C
T_0	: Initial temperature, °C
T_P	: Melting peak temperature, °C
T_f	: Finish temperature, °C
ΔT_{M_LMTD}	: Logarithmic mean temperature difference at melting process, K
ΔT_{S_LMTD}	: Logarithmic mean temperature difference at solidification process, K
U_{oil}	: Velocity of oil, m/s
$P_M(P_S)$	: Speed of heat storage (release), kW
Q_{PCM}	: Amount of heat of PCM, kJ
$Q_M(Q_S)$	: Amount of heat storage (release), kJ
Q_{St}	: Amount of test section, kJ
Q_{OIL}	: Amount of heat of oil, kJ
Q_{th}	: Amount of theory heat, kJ
V	: Volume of test section, m ³
$\phi_M(\phi_S)$	: Heat storage(release) rate, -
λ	: Thermal conductivity, W/(m·K)
ν_{oil}	: Kinematic viscosity of silicon oil, m ² /s
α	: Thermal diffusivity, m ² /s
St	: Stanton number
Ste	: Stefan number
Re	: Reynold number

第 6 章

管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽の数値解析

第 1 節 緒論

本研究では、中温度域(100～250℃)の潜熱蓄熱材として 300kJ/kg 程度の高い潜熱をもつ多価アルコールの糖アルコール類のエリスリトールとマンニトールを混合し、約 150℃で 200kJ/kg の比較的に高い潜熱量を持つ 70mass%混合物を開発した。そして、第 4 章では、70mass%混合物を管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽に充填し、新しい温度帯である 150℃で蓄放熱の可能性について実験的に検討を行い、マンニトールのみと比較をいった。

蓄熱槽の大きさを変えた場合の性能など一般化のための数値解析モデルを開発する前の段階として本章ではマンニトールと 70mass%混合物の測定値および参考文献値から想定した物性を用い、簡易な 1 次元熱伝導モデルで数値解析を行い、第 4 章での結果と比較を行う。シミュレーションモデルの対象である管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽と管型熱交換器の概要は第 4 章で示した図 4-2 および図 4-3 にて示した通りであり、潜熱蓄熱槽は、高さ 400mm、幅 250mm、奥ゆき 120mm であるステンレス製矩形潜熱蓄熱槽である。潜熱蓄熱槽に挿入された潜熱蓄熱材の蓄・放熱を行うため、潜熱蓄熱槽内に管型熱交換器（内径：11.7 mm、外径：12.7 mm）が設置されており、この管型熱交換器の銅管内に任意の温度に制御された熱媒体（シリコンオイル）を流動させることで潜熱蓄熱材と熱交換を行い、蓄・放熱過程を行う。管型熱交換器で使用している銅管は、全長が 4010.8mm であるが、銅管内を流動する熱媒体は、分割して流動（始めに 2 分割され、その後、2 分割されたものがさらに 4 分割される）するため、熱媒体の実際の流動長さは最も長い流路を流動した場合、最大で 1255.4mm である。

管型熱交換器を設置した潜熱蓄熱槽に対して数値解析は中央に熱媒体が流動する熱交換用銅管を置き、その周囲に円柱状に潜熱蓄熱材を配置することで、解析を半径方向のみの 1 次元熱伝導解析として行い、蓄・放熱での熱量および蓄熱材の経時変化の比較を行った。解析において潜熱蓄熱材として使用したマンニトールおよび 70mass%混合物の相変化現象に関連した温度（融解開始温度、

融点，融解終了温度）は，実際に DSC 測定で得られた DSC 曲線による値を使用した．また，潜熱蓄熱材の物性値のうち，密度，熱伝導率については，液相状態と固体状態それぞれで一定値としている．ただし，融点前後で物性値が急激に変化して物性値が不連続になる影響をさけるため，融解開始温度と融解終了温度間の相変化域では，温度をパラメータとして固体と液体状態の物性値を結んだ直線近似による値を使用した．さらに潜熱蓄熱材の物性値のうち，潜熱については見かけの比熱として取り扱うことで解析プログラムに組み込んでいる．このときの潜熱量も実際の DSC による測定値を使用した．

第2節 管型熱交換器の数値解析

2.1 数値解析のモデル

本来は図 6-1 のような構造の潜熱蓄熱槽に合わせて解析を行うことが望ましいが，本シミュレーションモデルでは，図 6-2 に示すように，中央に熱媒体が流動する熱交換用銅管を置き，その周囲に潜熱蓄熱材を円柱状に配置することで，熱媒体を銅管壁面から半径方向の 1 次元熱伝導解析として行った．液体状態の潜熱蓄熱材の粘性が水より約 2 倍が高いことを考慮して，自然対流の影響は無視する．このとき，シミュレーションモデルでの熱交換用銅管の長さは実機の全長と同じ（4010.8 mm）とする．さらに，シミュレーションモデルでの潜熱蓄熱材の質量と，潜熱蓄熱槽で投入した潜熱蓄熱材の質量が同じであると仮定することにより，シミュレーションモデルにて熱交換用銅管（＝熱交換用銅管外径 12.7mm）の外周に円柱状に配置される潜熱蓄熱材は，外径 31.65mm の円環になる．

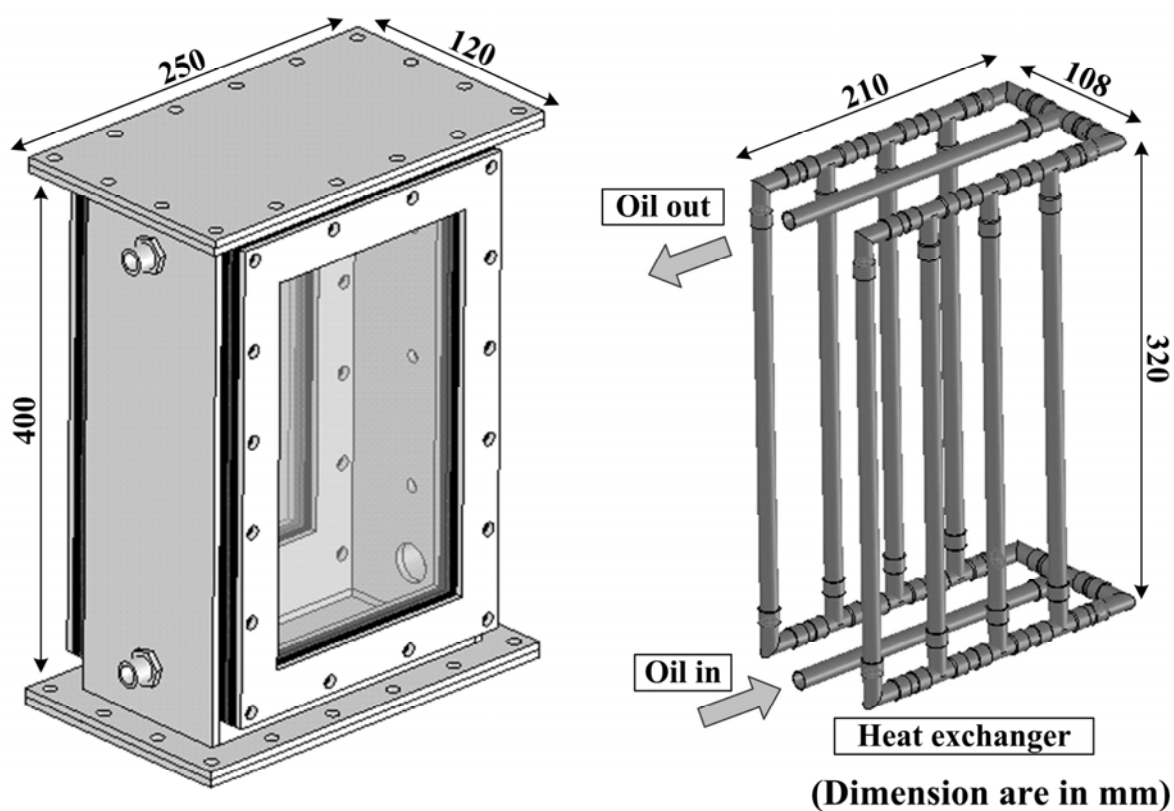


図 6-1 蓄熱槽と管型熱交換器の概略図

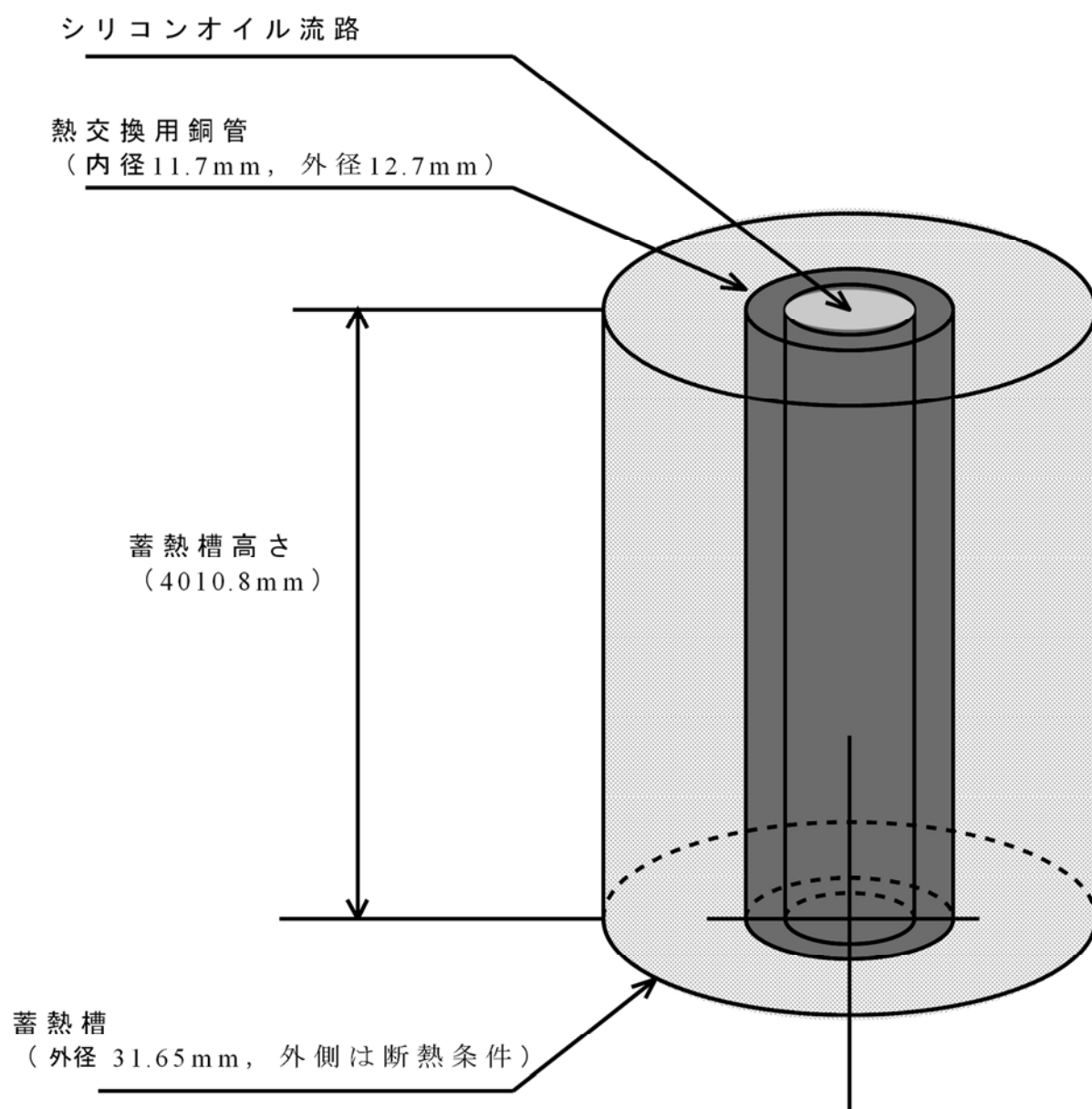


図 6-2 シミュレーションモデル

2.2 境界条件等の詳細 1

図 6-3 はシミュレーションモデルの計算領域と境界条件を示したものである。本シミュレーションモデルでは、高温潜熱蓄熱材、銅管、熱媒体が存在する領域に対して、半径方向への 1 次元メッシュを配置して計算を行っている。ただし、熱媒体が流動する銅管内、および銅管の領域は、実際の計算領域には含まれていない。また、初期条件と境界条件は以下の通りとし、銅管に流入する熱媒体の流入温度・流量は実験データと同じとする。

- 初期条件と境界条件等

初期条件 $t = 0$: $T = 90^{\circ}\text{C}$ (蓄熱時), $T = 180^{\circ}\text{C}$ (放熱時) [マンニトール]
 $t = 0$: $T = 90^{\circ}\text{C}$ (蓄熱時), $T = 180^{\circ}\text{C}$ (放熱時) [70mass%混合物]

蓄熱材外側の境界条件：断熱条件

蓄熱材内側（銅管との接面）の境界条件：等温条件。なお、温度は熱媒体から銅管への熱伝達による熱流束と、潜熱蓄熱材の銅管近傍での熱伝導による熱流束が一致すると仮定して算出した。

熱媒体オイル条件 流量 1.0kg/min, 1.5kg/min, 2.0kg/min

熱交換器入口温度 $T = 200^{\circ}\text{C}$ (蓄熱時), $T = 90^{\circ}\text{C}$ (放熱時) [マンニトール]

熱交換器入口温度 $T = 200^{\circ}\text{C}$ (蓄熱時), $T = 90^{\circ}\text{C}$ (放熱時) [70mass%混合物]

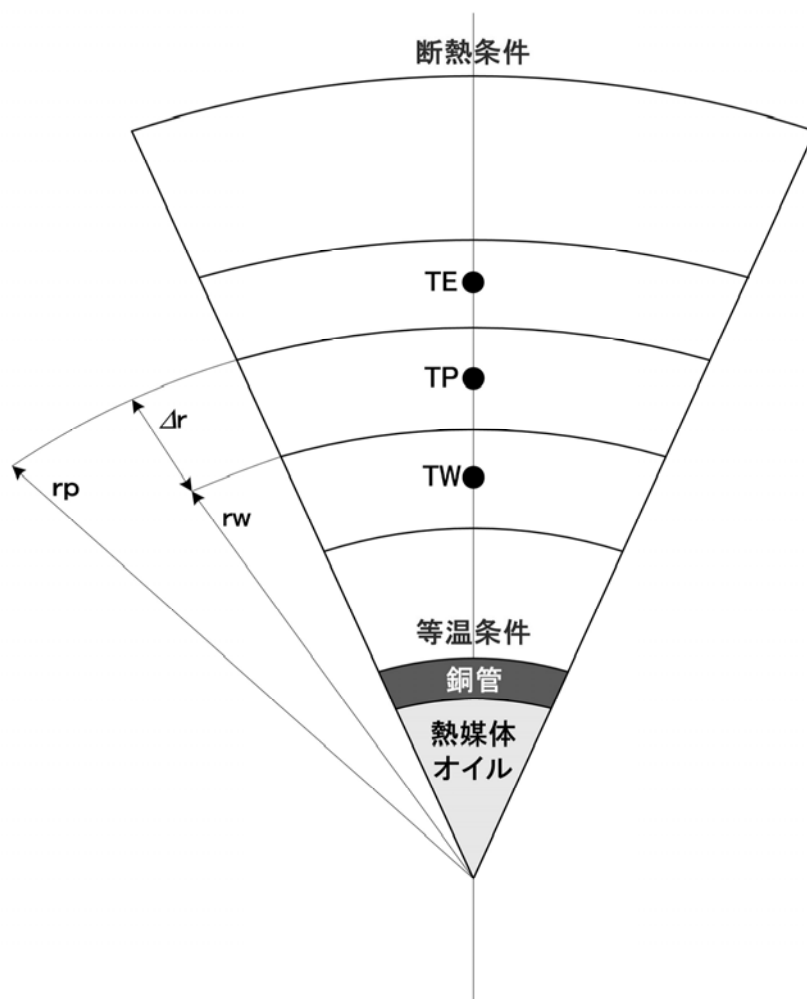


図 6-3 境界条件 1

2.3 境界条件等の詳細 2

蓄熱材内側（銅管との接面）の境界条件である等温条件の温度の値は、銅管の厚さを 0 と仮定した後、1 次元の半径方向に対して以下の方法によって求めた 2 つの熱流束の値が図 6-4 に示すように、等しくなるように収束計算を行った。なお、高温潜熱蓄熱材の物性値の計算に必要な温度の値は、前の時間ステップにおける値を使用する。

- 熱媒体から銅管への熱伝達による流れ方向の平均熱流束は、次式(6-1)によって求められる。

$$q_1 = \alpha(T_{in} - T_w) \quad (6-1)$$

式(6-1)において、 α は平均熱伝達率、 T_{in} は熱媒体の銅管入口であり、 T_w は銅管の平均管壁温度である。なお T_{in} には、本来は銅管との熱交換による温度低下を考慮した値とすべきであるが、今回は銅管入口温度 (T_{in}) とした。

また、銅管内壁と熱媒体オイルの平均熱伝達率 α は、E. N. Sieder et. al.^[6-1]より提案した式(6-2)に示す層流熱伝達に関する実験式により求める。（本実験での熱媒体の流量条件では、流動状態は層流($Re=18\sim37$)となる）

$$\frac{\alpha d_i}{\lambda} = 1.86 \cdot (Re \cdot Pr)^{1/3} \cdot (d_i / \ell)^{1/3} \cdot (\mu / \mu_w)^{0.14} \quad (6-2)$$

ここで、 Re と Pr は銅管内を流動する熱媒体オイルのレイノルズ数とプラントル数、 λ は熱媒体オイルの熱伝導率、 d_i は銅管の内径、 μ は熱媒体の平均温度における粘性係数、 μ_w は銅管壁温度における熱媒体の粘性係数であるが、両者に大きな差異はないと考え $\mu/\mu_w=1$ として算出した。

ただし、実機での熱媒体は、図 6-1 に示すように、熱交換器下部側に 2 本の銅管に分割されて流入し、その後、向きが反転して熱交換器上部側の 4 本のチューブ管に流入して流動する。そのため、式(6-2)の Re の計算で用いられる熱媒体の平均流速の値は、実機での流路分割による流量の低下に伴う流速の低下を考慮した値を使用する。さらに、熱交換器の各銅管では、温度境界層が発達領域となり、管壁の局所熱伝達率の値は高くなると予想される。このため、式(6-2)の層流熱伝達実験式の適用には以下の仮定を適用する。

- ① 実験式における熱媒体オイルの平均流速は，熱交換器下部側に 2 本の銅管に分割されて流入し，その後，向きが反転して熱交換器上部側の 4 本のチューブ管に分割した場合の値とする．
- ② 実験式(6-2)における長さ l には，図 6-5 に示している(a)銅管全長(4010.8 mm)ではなく(b)熱媒体の実際の流動長さ(1255.4mm)とする．

- 潜熱蓄熱材の銅管近傍での熱伝導による熱流束

$$q_2 = \lambda \frac{T_w - T}{\Delta r} \quad (6-3)$$

式(6-3)において， T_w は銅管の平均管壁温度であり， T は銅管より距離 Δr だけ離れた地点での高温潜熱蓄熱材の温度である．実際の解析では，距離 Δr は計算メッシュの一区間としている．また， λ は高温潜熱蓄熱材の熱伝導率の値であり，一つ前の時間ステップでの温度の値から求められる．

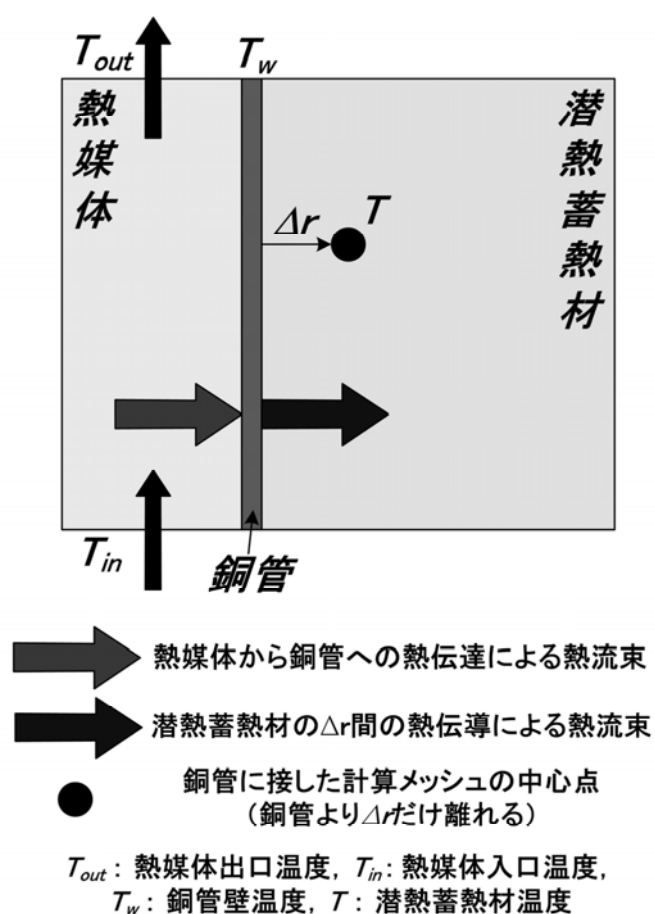


図 6-4 境界条件 2

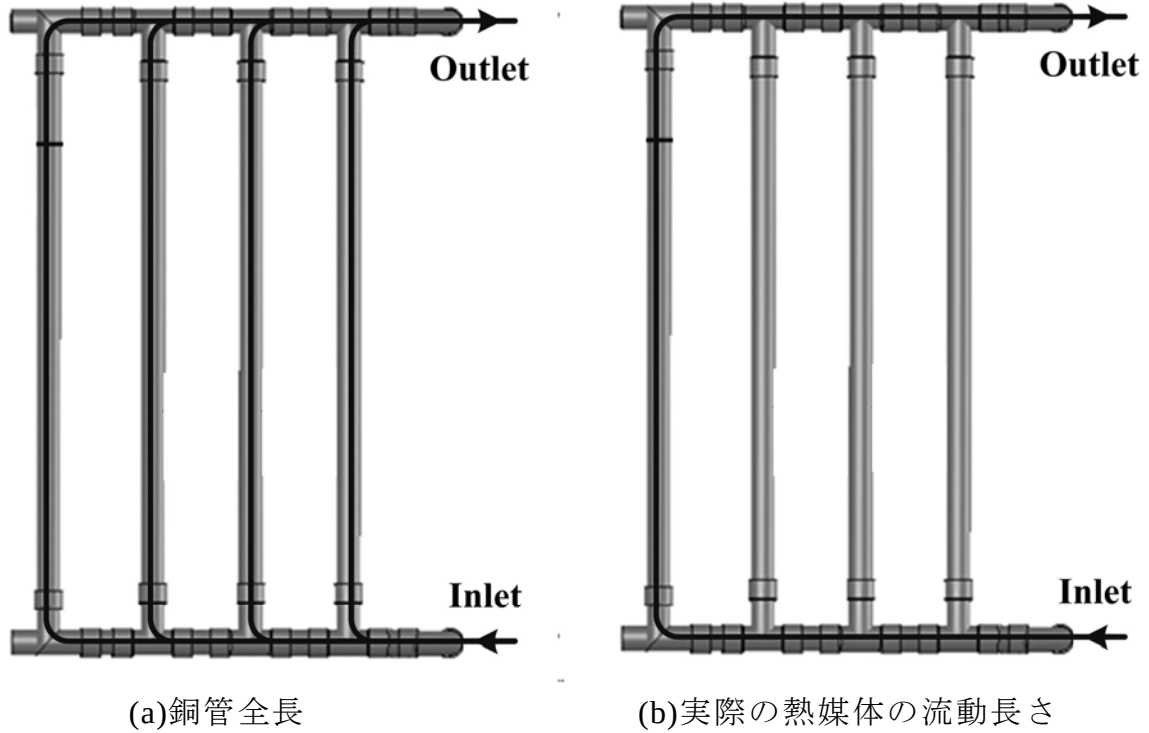


図 6-5 熱媒体の流動長さ

2.4 基礎方程式および数値計算法

前述のように，本シミュレーションモデルにおける潜熱蓄熱材の熱移動に関しては，熱伝導により半径方向に一次元的に行われるものとし，さらに自然対流の影響を無視している．そのため，実際の解析に使用した各基礎式は以下の通りである．

● 熱媒体に関するエネルギー方程式

シミュレーションにおいて，熱媒体の温度変化は各時間ステップにおいて銅管長さ当たりの熱媒体オイルの移動熱量と潜熱蓄熱材の半径方向に移動した熱量が同じであると仮定した式(6-4)を用いて求められる．

$$\rho C_p (T_{out} - T_{in}) f_{oil} \Delta t = \alpha A (T_{in} - T_w) = \lambda A \frac{T_w - T}{\Delta r} \quad (6-4)$$

ここで， T_{in} は熱媒体の銅管入口温度， T_{out} は熱媒体の銅管出口温度， T は銅管近傍（ Δr だけ銅管より離れている）の潜熱蓄熱材の温度， T_w は銅管管壁温度， C_p は熱媒体の比熱， f_{oil} は熱媒体質量流量， α は式(6-2)より求めた銅管とシリコ

ンオイル間の平均熱伝達係数である．

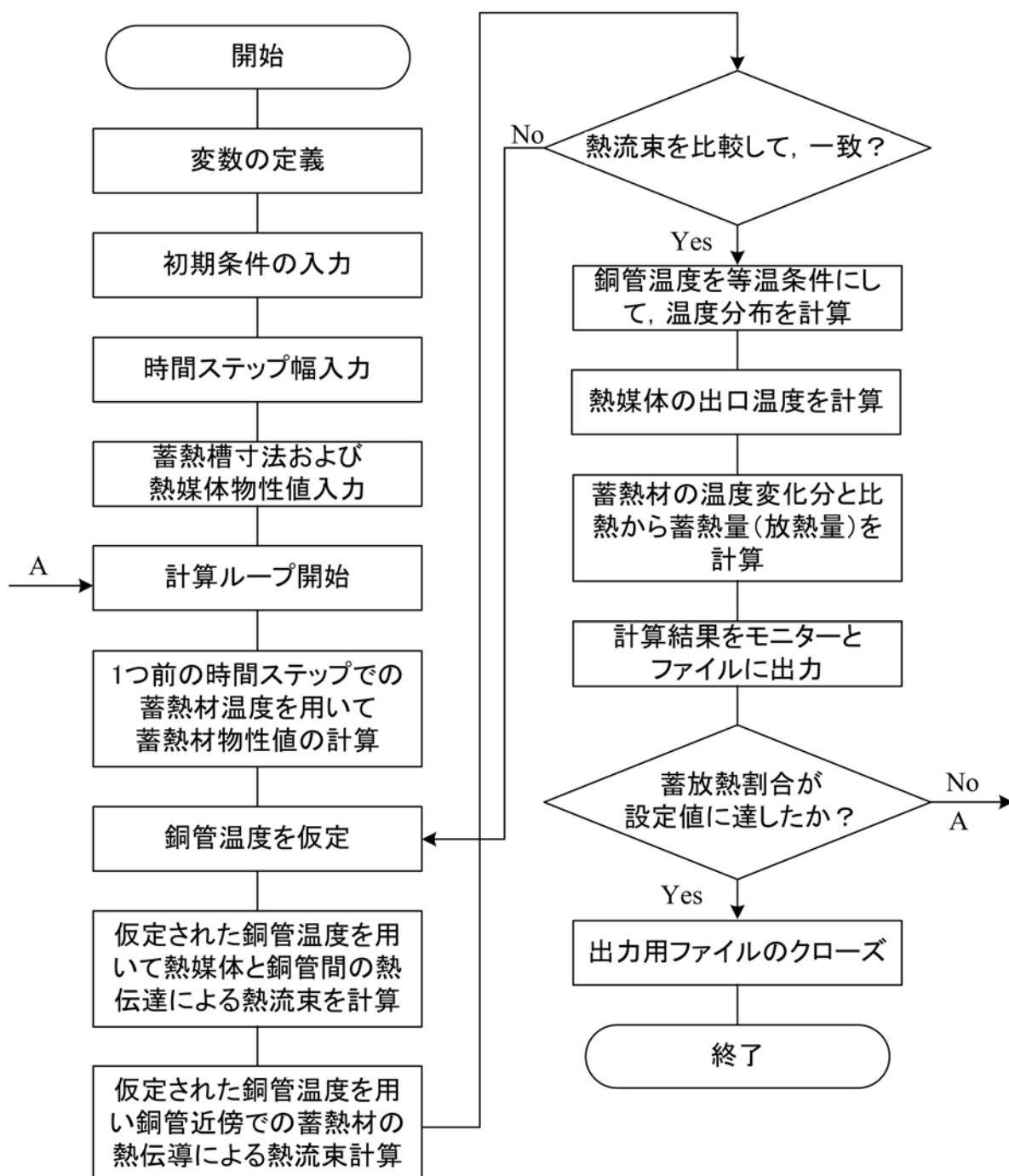
- 蓄熱材に関するエネルギー方程式

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (6-6)$$

ここで， T は潜熱蓄熱材の温度， C_p は潜熱蓄熱材の比熱， λ は潜熱蓄熱材の熱伝導率， ρ は潜熱蓄熱材の密度である．

以上の基礎式に境界条件を与えた後，空間に関してはコントロールボリューム法，時間に関しては陽解法により離散化した．

2.5 シミュレーションのフローチャート



2.6 使用した熱物性値

2.6.1 マンニトール

熱物性の入力において必要となる融解開始点と融解終了点，融点は，潜熱蓄熱材の DSC 曲線（図 6-6）から得られる．この値を用いて，シミュレーションに使用した密度，熱伝達率，みかけの比熱は以下のとおりである．

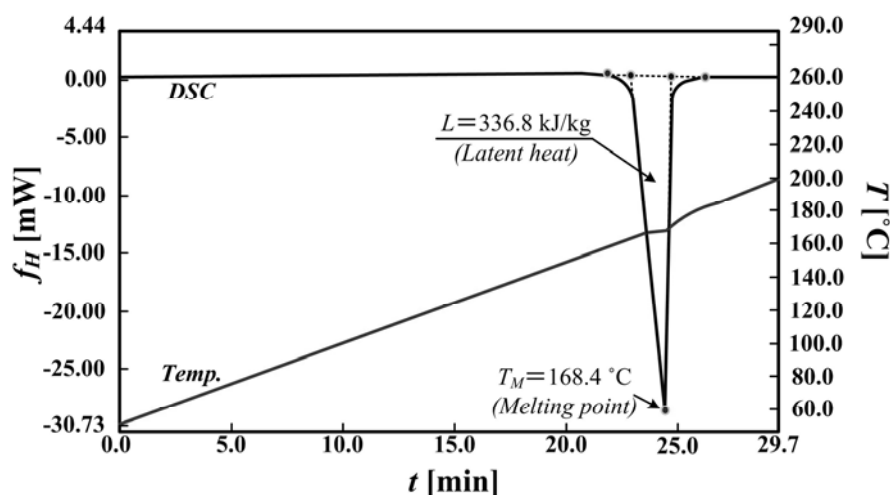


図 6-6 マンニトールの DSC 結果

● 密度・熱伝導率

温度範囲(°C)	密度 (kg/m ³)	熱伝導率 (W/(m·K))
固相 : $T < 164$ °C	1403 ^[6-2]	0.5 ^[6-2]
相変化域 : 164 °C $< T < 172$ °C	$2.125 \times T + 1751$	$-0.01 \times T + 2.14$
液相 : 172 °C $< T$	1386 ^[6-2]	0.42 ^[6-2]

● 比熱（潜熱を含む）

温度範囲(°C)		比熱 (J/(kg·K))
固相 : $T < 164$ °C		1620 ^[6-2]
相変化域	164 °C $< T < 168$ °C	$21203 \times T - 3475$
	168 °C $< T < 172$ °C	$-20896 \times T + 3597$
液相 : 172 °C $< T$		2850 ^[6-2]

注 1: 相変化域で潜熱を比熱の値に組み込むために,図 6-5 の DSC 曲線のように比熱が融点を頂点とする三角形の形になるように直線で近似した．

2.6.2 70mass%混合物

シミュレーションにおける潜熱蓄熱混合物には 70mass%混合物のものを対象とした．この潜熱蓄熱混合物の物性値の入力において必要となる融解開始点と融解終了点，融解ピーク温度は，70mass%混合物の DSC 曲線(図 6-7)から得られる．この値を用いて，具体的にシミュレーションに使用した密度，熱伝導率，みかけの比熱は以下のとおりである．

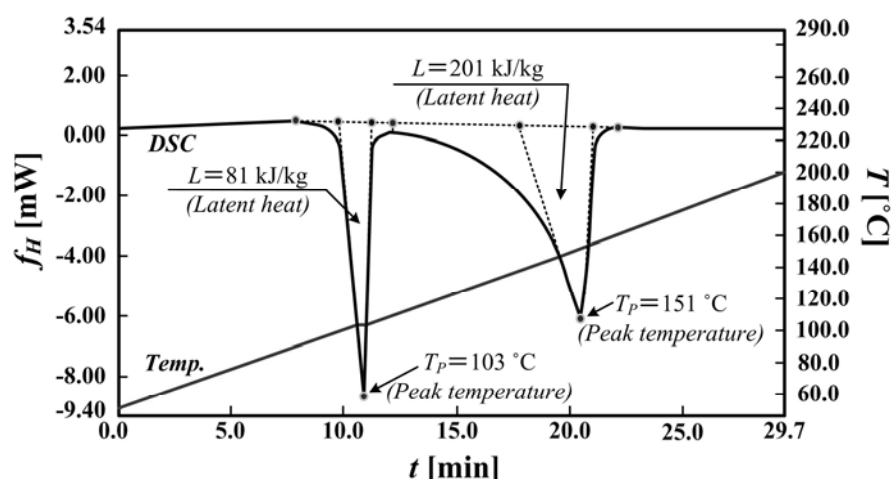


図 6-7 マンニトール含有量 70mass%の DSC 結果

● 密度・熱伝導率

温度範囲(°C)		密度 (kg/m ³)	熱伝導率 (W/(m・K))
固相 : $T < 99.9^{\circ}\text{C}$		1402	0.549
相変化域	$99.9^{\circ}\text{C} < T < 105.5^{\circ}\text{C}$	$10.71 \times T + 2472$	$-1.798 \times T + 2.345$
	$T = 105.5^{\circ}\text{C}$	1342	0.448
	$105.5^{\circ}\text{C} < T < 156.5^{\circ}\text{C}$	$-0.233 \times T + 1366$	$-1.044 \times T + 0.558$
液相 : $156.5^{\circ}\text{C} < T$		1330	0.394

注 2：固相と液相の 70mass%混合物の密度の算定は，それぞれマンニトールの密度^[6-2]（固相 1403kg/m³または液相 1386kg/m³）の 70%，エリスリトールの密度^[6-3]（固相 1400kg/m³または液相 1200kg/m³）の 30%の和とする加成性で行った．また 105°Cの場合は，固体のマンニトールの密度^[6-2]（1403kg/m³）70%と液相のエリスリトールの密度^[6-3]（1200kg/m³）の 30%として算定する．さらにこの相変化温度域では，固体と液体等の密度を直線で近似する．

注 3：固体と液体の 70mass%混合物の熱伝導率の算定には，マンニトールを連

続相，エリスリトールを分散相（体積分率 30%）とした Eucken の分散相モデルを使用した．なお，マンニトールの熱伝導率^[6-2]は，固相 0.5W/(m・K)，液相 0.42 W/(m・K)，エリスリトールの熱伝導率^[6-3]は固相 0.676 W/(m・K)，液相 0.34 W/(m・K)とする．また 105℃の場合は，固体のマンニトールと液相のエリスリトールとして計算し，各値の間は直線で近似する．

● 比熱（潜熱を含む）

温度範囲(℃)		比熱 (J/(kg・K))
固相： $T < 99.9^{\circ}\text{C}$		1554
相変化域	$99.9^{\circ}\text{C} < T < 103^{\circ}\text{C}$	$9331 \times T - (9306 \times 10^2)$
	$103^{\circ}\text{C} < T < 105.5^{\circ}\text{C}$	$-11571 \times T + (1222 \times 10^3)$
	$105.5^{\circ}\text{C} < T < 152^{\circ}\text{C}$	$0.191 \times (T - 105.5)^3 + 1554$
	$152^{\circ}\text{C} < T < 156.5^{\circ}\text{C}$	$-3973 \times T + (6246 \times 10^2)$
液相： $156.5^{\circ}\text{C} < T$		2835

注 4：固相と液相の 70mass%混合物の比熱の算定も，基本的には加成性を用いて算定する．さらに，相変化域で潜熱を比熱の値に組み込むために，図 6-6 の 70mass%混合物の DSC 曲線のように比熱が融解ピーク温度を頂点とする三角形の形になるように直線で近似する．ただし，図 6-7 に示すように，105.5℃～152℃の DSC 曲線が放物線形状であることを考慮して，この範囲のみ 3 次関数で近似する（図 6-8 参照）．なお，マンニトールの比熱^[6-2]は固相が 1602J/(kg・K)，液相が 2850J/(kg・K)，エリスリトールの比熱^[6-3]は固相が 1400J/(kg・K)，液相が 1200J/(kg・K)である．

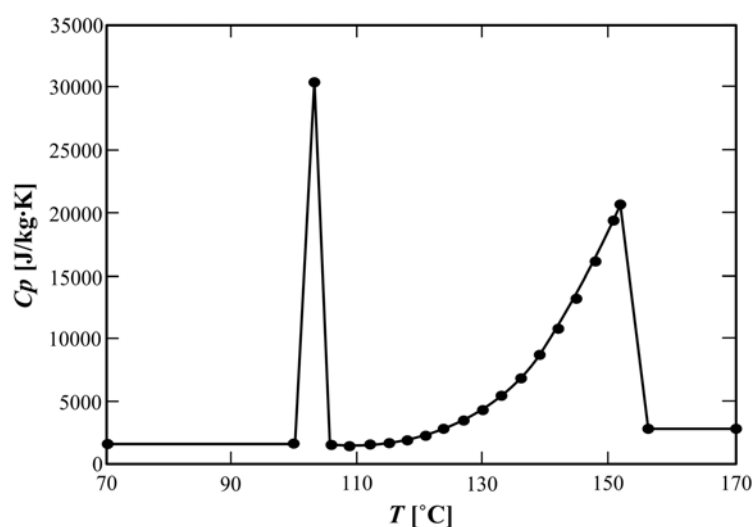


図 6-8 70mass%混合物の比熱

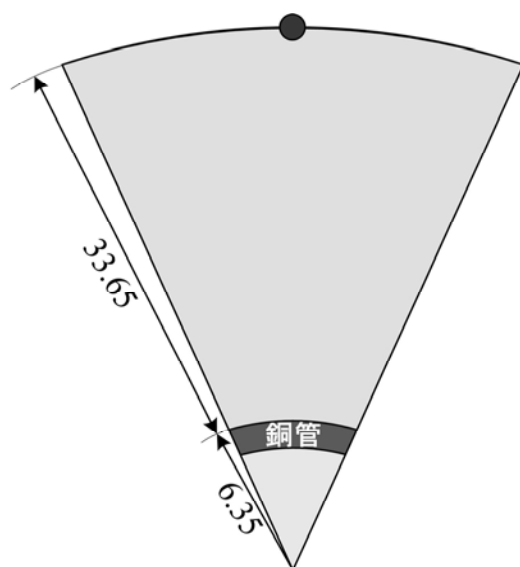
第 3 節 シミュレーション結果

3.1 融解過程

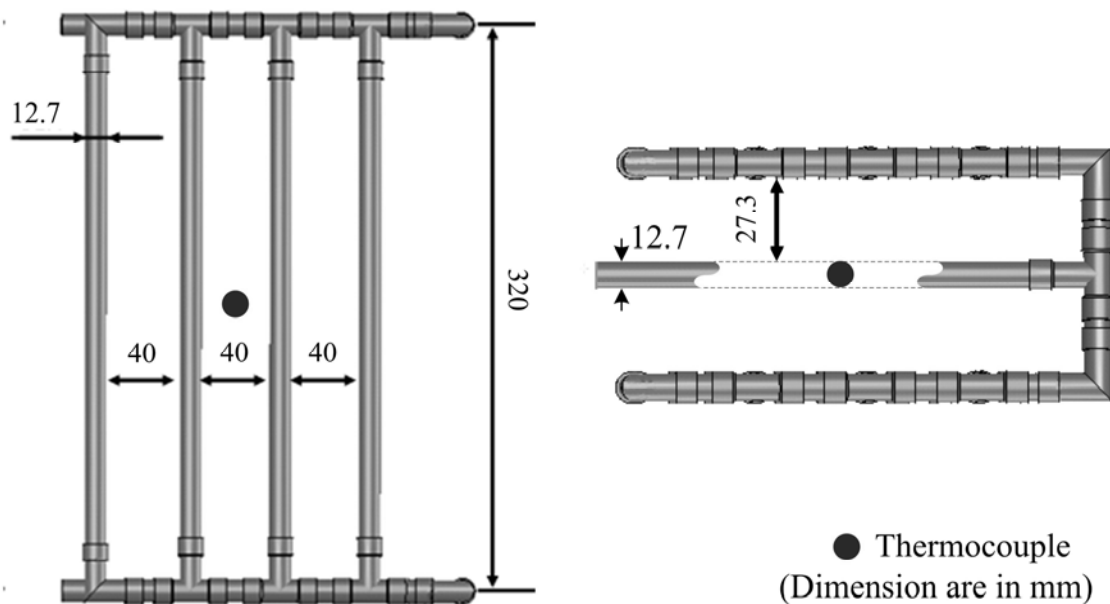
本シミュレーションはまず始めに蓄熱槽内の蓄熱材が初期温度 90℃で一定となっている。また、200℃の熱媒体(シリコンオイル)を 1.0, 1.5, 2.0kg/min の流量で流入させた場合の、蓄熱槽内の蓄熱材の融解過程におけるシミュレーションを行い、実験値との比較検討を行った。蓄熱材としては、マンニトールと 70mass%混合物を対象とした。本シミュレーションにおける熱交換器(銅管)の最も外側のメッシュ地点における蓄熱材の温度および蓄熱量の解析結果を図 6-10(a)と図 6-11(a)にそれぞれ示す。そして、図 6-10 はマンニトール、図 6-11 は 70mass%混合物の結果を示している。また、解析と同じ実験条件において行った第 4 章の実験結果は図 6-10(b)と図 6-11(b)にそれぞれ再掲載している。

図 6-10(a)と図 6-11(a)に示したマンニトールと 70mass%混合物の解析結果において蓄熱材の温度は図 6-9(a)に示したように潜熱蓄熱材の半径方向の外側の 1 点を示し、図 6-10(b)と図 6-11(b)の実験における温度は、図 6-9(b)に示したように試験部の中央の 1 点を示している。潜熱蓄熱材の局所温度は、図 6-10 と図 6-11 において、実験終了条件である蓄熱材が 180℃になった時間を解析結果と比較してみるとどの流量条件でも解析結果より実験結果が遅くなっていることが分かる。これは、解析では熱損失を考慮せずに行っているが、入口オイル温度 200℃と常温より高く、実験では熱損失などの理由で差が生じたと考えられる。一方で、最も相変化が遅い地点の蓄熱材温度において相変化完了時間(流量 1kg/min の場合：約 1000min)が実験結果と解析結果で差がほぼないことから本解析プログラムは、ある程度、マンニトールと 70mass%混合物の蓄熱過程の計算が出来ているものと思われる。なお、図 6-10 よりマンニトールの解析結果による相変化温度(約 168℃)は実験での相変化領域(約 160℃)より若干高い。さらに 70mass%混合物での解析結果と実験結果を比較すると、低温側融解ピーク温度に当たる相変化区間(約 103℃)が解析結果より実験結果(約 110℃)の方が大きくなっている。これは、実験で使用している蓄熱材は工業用の蓄熱材であり、さらに試験部に充填する際に不純物が入る可能性などが考えられ、解析で使った蓄熱材の物性値は純物質のものであることが影響した可能性がある。現状の解析では、解析モデルでの熱媒体の熱交換器(銅管)内の流れを単純な一方向の流れとしていることに対して、実際の熱媒体の熱交換器(銅管)内の流れはかなり複雑なものになること、銅管と固相と液相の蓄熱材の境界面の間で起きる自然対流の影響も考えられる。本報告では簡易な伝導モデルとしたが、今後

は熱媒体と熱交換器(銅管)の間の熱伝達係数を計算においてどのように組み込んでいくのかと自然対流の影響も含め検討する必要があると考えられる.

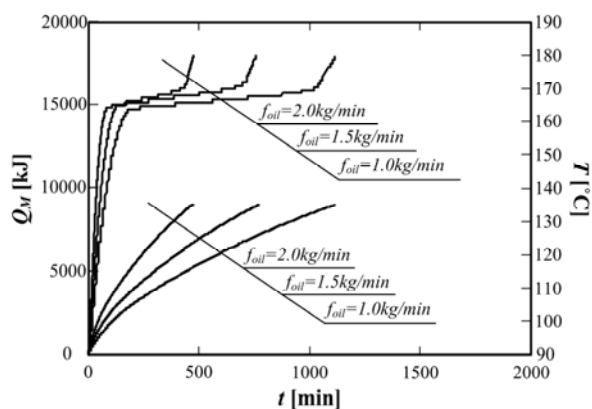


(a) 測定モデル

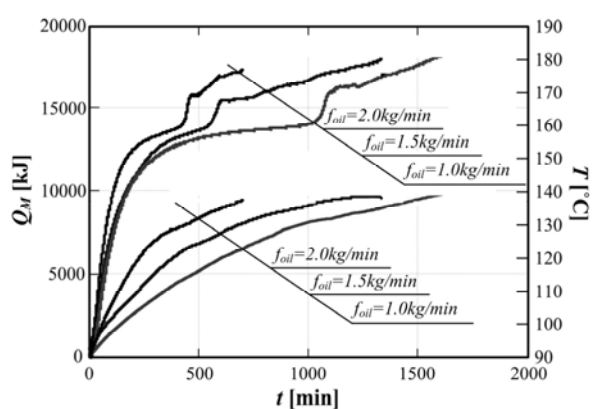


(b) 管型熱交換器を用いた蓄熱槽

図 6-9 測定温度の位置

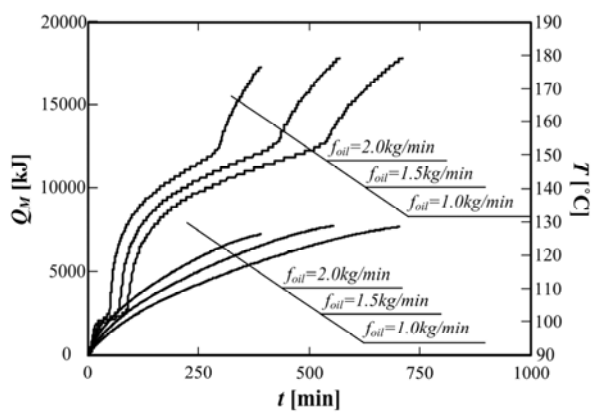


(a) 計算結果

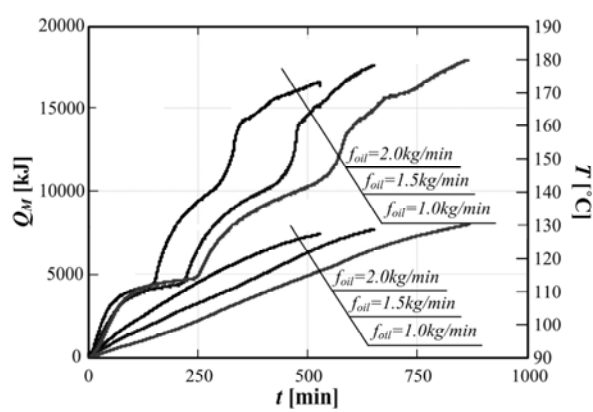


(b) 実験測定結果

図 6-10 マンニトールの経時変化および蓄熱量(流量の影響)



(a) 計算結果



(b) 実験測定結果

図 6-11 70mass%混合物の経時変化および蓄熱量(流量の影響)

3.2 凝固過程

潜熱蓄熱材であるマンニトールと 70mass%混合物の凝固(放熱)過程における流量の影響について実験と解析結果を図 6-12 と図 6-13 にそれぞれ示し,熱媒体温度の影響については図 6-14 と図 6-15 に示し比較を行う. ここで流量の影響についての実験条件は融解実験が終了し蓄熱槽内の蓄熱材温度を 180℃に安定させた後, 90℃の熱媒体オイルを流量 1.0,1.5,2.0kg/min に変化させたものであり, 熱媒体温度の影響については蓄熱槽内の蓄熱材温度を 180℃に安定させた後, 流量 2.0kg/min に固定し, 供給する熱媒体温度を 90, 70, 50℃に変化させたものである.

放熱過程においても, 蓄熱材温度, 入出口熱媒体温度のエンタルピー差から算出した熱量ともほぼ同様の傾向を示している. しかし, 解析結果でのマンニトール相変化区間(図 6-10(a): 約 100~200min)と実験結果の相変化区間(図 6-10(b): 約 100~200min)は差があまり現れてないが, 傾きをみると解析結果では熱物性を用いて伝導だけで熱が移動する仮定で計算しているため, 徐々に温度が下がっていることに対し, 実験結果では液相蓄熱材では伝導とともに対流が生じるため一定値が現れていると考えられる. そして, 70mass%混合物の実験結果では過冷却現象が現れているが本計算では過冷却現象を考慮せず, 実験測定結果との違いが現れていると考えられる. また, 放熱過程においては蓄熱過程に比べ相変化区間が終わるとほぼ熱伝導による熱移動が支配的になっているため, 計算結果と実験結果がほぼ一致する計算結果を得たと考えられる. なお, 凝固過程の初めには蓄熱材が液相であるため, 自然対流を考えた状態で解析を行う必要があると考えられる.

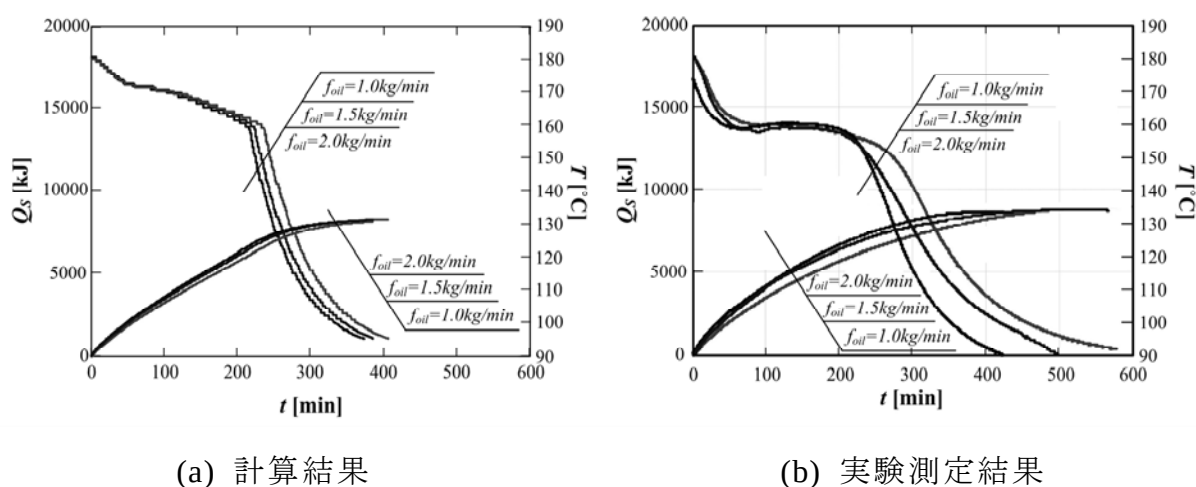
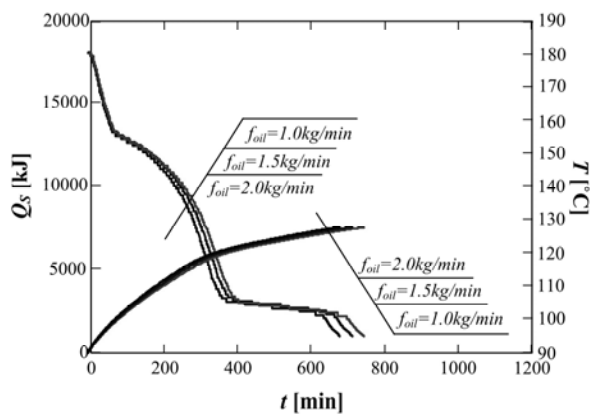
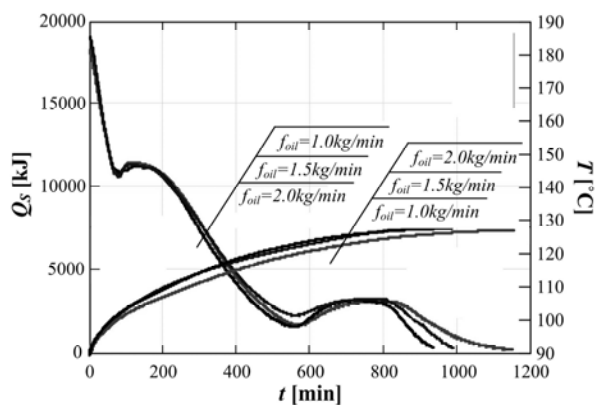


図 6-12 マンニトールの経時変化および放熱量(流量の影響)

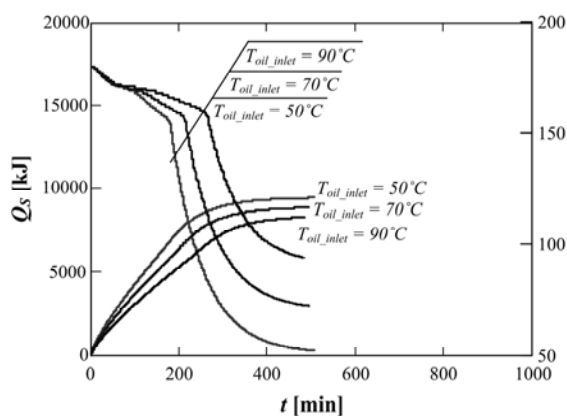


(a) 計算結果

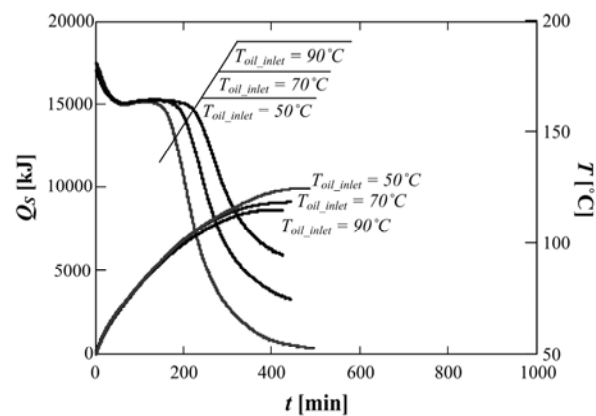


(b) 実験測定結果

図 6-13 70mass%混合物の経時変化および放熱量(流量の影響)

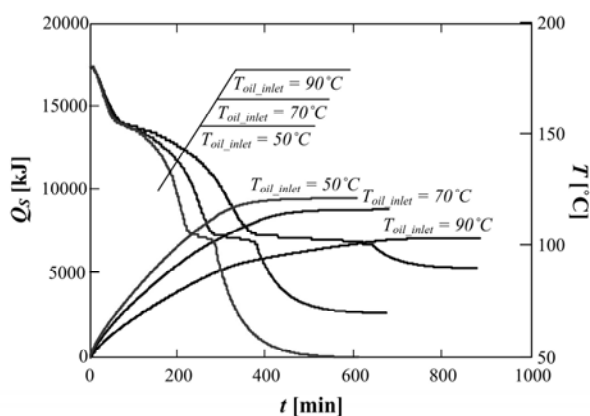


(a) 計算結果

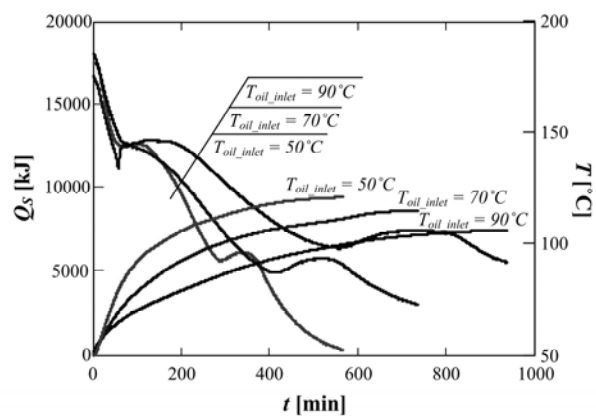


(b) 実験測定結果

図 6-14 マンニトールの経時変化および放熱量(熱媒体温度の影響)



(a) 計算結果



(b) 実験測定結果

図 6-15 70mass%混合物の経時変化および放熱量(熱媒体温度の影響)

第4節 本章のまとめ

本章では、管型熱交換器を設置した潜熱蓄熱槽に対して数値解析は中央に熱媒体が流動する熱交換用銅管を置き、その周囲に円柱状に潜熱蓄熱材を配置することで、計算を半径方向のみの1次元熱伝導解析として行い、蓄・放熱での熱量および蓄熱材の経時変化の比較を行い、以下の結論が得られた。

1. マンニトールと 70mass%混合物の参考文献値から想定した物性を用いて数値解析を行った。
2. 1次元熱導解析モデルから得た結果と結果管型熱交換器を用いた蓄熱槽から得た実験結果がほぼ一致することを確認した。

参考文献

- (6-1) E.N.Sieder, C.E.Tate : Heat transfer and pressure drop of liquids in tubes, Ind. Eng. Chem., Vol.28, pp.1429, (1936)
- (6-2) Mitsubishi chemical engineering, The document of heat storage division, (1999).
- (6-3) 星朗, 斎藤武雄 : 太陽エネルギー利用潜熱貯蔵型スチームアキュムレータの研究 (第 1 報 ; 高融点潜熱蓄熱材の特性評価), 太陽エネルギー, Vol.27, No.5, pp.34.-40 (2001).

主な記号

A	: Surface area of copper tube, m^2
C_p	: Specific heat, $kJ/(kg \cdot K)$
d_i	: The inside diameter of copper tube, m
f_H	: Heat flow, mW
f_{oil}	: Flow rate of oil, kg/min
L	: Latent heat, kJ/kg
t	: Time, min
T	: Temperature, $^{\circ}C$
T_M	: Melting temperature, $^{\circ}C$
T_P	: Melting peak temperature, $^{\circ}C$
T_{in}	: Inlet temperature of oil, $^{\circ}C$
T_{out}	: Outlet temperature of oil, $^{\circ}C$
T_w	: Temperature at the surface of copper tube, $^{\circ}C$
$Q_M(Q_S)$	: Amount of heat storage (release), kJ
α	: Average heat transfer coefficient, $W/(m^2 \cdot K)$
λ	: Thermal conductivity, $W/m \cdot K$
μ	: Coefficient of viscosity about average oil temperature, $(kg \cdot s)/m^2$
μ_w	: Coefficient of viscosity about oil temperature at surface of copper tube, $(kg \cdot s)/m^2$
Re	: Reynold number
Pr	: Prandtl number

第 7 章

結言

現在，自然エネルギーの有効利用が期待されているが，太陽光などの自然エネルギーは，天候など不確定な要素により供給が安定しないため，一時的にエネルギーを蓄え必要なときに取り出せるエネルギーの貯蔵システムが必要不可欠である．また，工場などの廃熱を蓄え，必要なとき，必要な場所で利用することが可能であれば，全体として省エネルギー化が図れる．このような理由から，近年，エネルギー貯蔵システムの開発が盛んに行われている．その一つとして物質の相変化を利用する潜熱蓄熱システムがある．

本研究では，工場から出る中間温度域の廃熱を熱源として使うことを想定し，融点が 100°C ～ 250°C の間にある潜熱蓄熱材の中で大きな潜熱量を持つ 2 種類の潜熱蓄熱物質を混合することによって，融解ピーク温度や潜熱量を任意に調節する可能性に着目し，融解・凝固特性を実験的に検討した．さらに，選定された混合物を管型熱交換器および直接接触式蓄熱槽に充填し，蓄放熱挙動を明らかにして各物質の特性について検討を行った．

第 1 章では本研究の背景と潜熱蓄熱システムの種類と採用されている蓄熱材の種類を分けて従来の研究成果について述べ，さらに本研究の目的について示した．

第 2 章では，工場から出ている中温度領域 ($100\sim 250^{\circ}\text{C}$) の廃熱を熱源として使える潜熱蓄熱材を選定し，さらに選定された潜熱蓄熱材を混合して融点が調節できる可能性に着目し，DSC を用いてその物質の融点や融解潜熱量を測定を行って評価した．その結果，糖アルコール系であるエリスリトールとマンニトールを混合することにより融点の調節が可能であることを明らかにして，約 150°C の新しい温度域で 200kJ/kg の潜熱量を持つマンニトール 70mass% とエリスリトール 30mass% を混合した混合物 (以下 70mass% 混合物) の特性を示した．

第 3 章では，2 章で選定したエリスリトールとマンニトールの混合物を実際の蓄熱システムで用いる際に，融解凝固サイクルを繰り返すことによる潜熱吸収・放出挙動の変化の有無や過冷却の影響など様々な蓄放熱挙動について検討する必要があるため，基礎的実験として試験管を用いた融解および凝固実験を

行って評価し、純物質であるエリスリトールとマンニトールおよびこれらの混合物に関する融解・凝固挙動に関する検討を行った。すべての物質において繰返して実験を行った結果、第2章でDSCで測定した融点および融解ピーク温度とほぼ一致していることが明らかとなった。エリスリトールとマンニトールの凝固挙動を観察した結果、エリスリトールは凝固核が発生し、複数の結晶体が成長することで凝固相が生じている。一方、マンニトールの場合は試料全体に繊維状の凝固核が発生し、凝固が進むと折り重なって密に凝固していることが確認できた。また、70mass%混合物は異なった凝固形態を持っている糖アルコール類のマンニトール分子の間にエリスリトール分子が入ることでマンニトール分子配列が阻害され、互いに影響しあい凝固が進行したと考えられる。70mass%混合物を1K/minの冷却速度で凝固させた場合は過冷却解放点が95℃から105℃の間に集中した。一方、冷却速度0.6K/minの場合は100℃から110℃の間に集中しており、1K/minの場合と比べて5℃程度高くなり、冷却速度は過冷却開放温度に影響を与えることが確認できた。

第4章では、混合物質を用いた潜熱蓄熱システムを実用化するため、管型熱交換器を設置した潜熱蓄熱槽にマンニトールと70mass%混合物を各々充填し、融解および凝固実験を行い、融解および凝固挙動現象、蓄・放熱速度、熱通過率などについて純物質であるマンニトールと比較検討を行った。また、蓄熱時には供給熱媒体温度を200℃に固定し実験を行い、放熱時には供給熱媒体温度を90, 70, 50℃として実験を行った。その結果、蓄熱時に70mass%混合物は低温側融解ピーク温度(約110℃)の相変化区間で融解した物質により熱伝達が促進され、高温側融解ピーク温度(約150℃)になる前には顕熱蓄熱と潜熱蓄熱が同時に起きているため、緩やかな温度上昇が現れていることを確認した。また、供給熱媒体温度を200℃とした場合、70mass%混合物はマンニトールより蓄熱速度が速くなり早く融解が進行することが明らかになった。凝固時にはマンニトールは銅管表面全体に凝固相が成長し、次第に太くなるように凝固していたのに対し、70mass%混合物は銅管表面下部からせり上がるように成長している異なる凝固挙動を有することを明らかにした。さらに、熱媒体温度を50℃で放熱実験を行った場合、70mass%混合物とマンニトールが同様な放熱速度を持つことが判明した。さらに、マンニトールと70mass%混合物の放熱過程に影響及ぼす無次元量として、レイノルズ数と潜熱顕熱比であるステファン数、そしてヌセルト数を用いて実験結果を整理した。

第5章では、管型熱交換器を設置した潜熱蓄熱槽より熱交換効率が高い可能性がある直接接触式の蓄熱槽に混合物を充填し、融解および凝固実験を行い、マンニトールの場合と比較するとともに管型熱交換器を設置した潜熱蓄熱槽で

の蓄・放熱速度の結果と比較を行った．第 4 章と比較検討を行うため，蓄熱時には供給熱媒体温度を 200°C に固定し実験を行い，放熱時には供給熱媒体温度を $90, 70, 50^{\circ}\text{C}$ として実験を行った．本章で用いた直接接触式蓄熱システムは試験部下部にオイル室が設置され，オイル室から熱媒体オイルがノズル板を通過することで油滴の形となり蓄熱材と直接接触し熱交換を行う熱交換率が高い蓄熱システムである．供給熱媒体温度を 200°C とした場合，融解時は第 4 章の融解結果と同様に $70\text{mass}\%$ 混合物はマンニトールより高い蓄熱速度を持つことが明らかになった．また，マンニトールと $70\text{mass}\%$ 混合物の凝固挙動では，ノズル板を通過した低温のオイル油滴は高温の蓄熱材と直接に熱交換を行い油滴表面に蓄熱材の膜状凝固相で形成され，オイルと蓄熱材の境界面で密度差により剥離し，オイル層と蓄熱材層の境界面に堆積することで多孔質凝固相の領域を構成することが判明した．マンニトールと $70\text{mass}\%$ 混合物は相変化温度が異なるため供給オイルとの温度差の差異により多孔質状凝固相領域の大きさが異なる．また，マンニトールの凝固挙動では，凝固が進行する際には液相蓄熱材がオイルの流路周りにパイプ状に凝固が進行するのに対し， $70\text{mass}\%$ 混合物では，液相蓄熱材部分に液相と固相の密度差により落下する多孔質凝固相の一部が凝固核として働き，オイルの流路は確保したうえで液相蓄熱材の過冷却解放により凝固相が急激に構成され，マンニトールと異なる凝固挙動が現れていることが確認できた．蓄熱時では， 200°C の熱媒体を用いた場合，直接接触式潜熱蓄熱槽が本研究に用いた管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽よりも平均蓄熱速度を大きくすることができ，また，放熱時では，熱媒体温度を 50°C で放熱実験を行った場合，直接接触式潜熱蓄熱槽が管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽よりも平均放熱熱速度が大きくなることを明らかにした．さらに，放熱時に得られた結果をもとに熱伝達率に関する無次元量スタントン数 St に関して，潜熱量と顕熱量比としてステファン数 Ste オイルの流れの影響をレイノルズ数 Re により整理し，実験整理式を導出した．

第 6 章では，管型熱交換器を用いた潜熱蓄熱槽に対して簡易な数値解析を行った．解析モデルは中央に熱媒体が流動する管型熱交換用銅管を置き，その周囲に円柱状に潜熱蓄熱材を配置することで，半径方向のみの 1 次元熱伝導解析として行い，蓄・放熱での熱量および蓄熱材の経時変化の比較を行った．その結果，マンニトールと $70\text{mass}\%$ 混合物の測定値および参考文献値から想定した物性を用いることで 1 次元熱伝導解析モデルから得た結果と管型熱交換器を用いた蓄熱槽から得た実験結果がほぼ一致することを確認した．

以上，本研究で得られた成果を要約した．これらの結果は今後の潜熱蓄熱材および潜熱蓄熱システムの開発に大きな進展をもたらすと考えられる．特に，

100℃～200℃程度の中温排熱が利用できる潜熱蓄熱材の実験結果はエリスリトール以外にほとんど公表されておらず，本研究では直接接触式および管型熱交換器を用いた蓄熱槽について蓄・放熱性能について明らかにしたもので非常に有用と考えられる．本研究の実用化により，新たな蓄熱材を用いて使用環境によって蓄熱方式を温度ことで省エネルギー化の推進が可能であると考えられる．

謝 辞

本研究は、岡山大学大学院自然科学研究科教授 堀部 明彦 先生のご指導のもとに、「エリスリトール／マンニトール混合潜熱蓄熱材の蓄・放熱挙動に関する研究」についてまとめたものである。

本研究を遂行するにあたり、堀部 明彦 教授には、本研究テーマの提案から研究方針の提示、研究全般に対する適切なご指導とともに研究に対する姿勢、研究者としての心構え等についてもご教示いただきました。さらに、研究遂行にあたり実験装置の検討、実験方法や実験結果の考察、学会論文の作成や学会発表などに関して多大なご指導をいただき、さらに著者の研究生活や経済的な面にまで、細やかなご配慮をいただきました。ここに、心から感謝を申し上げる次第であります。

岡山大学工学部機械工学科 富田 栄二 教授には本研究で開発したエリスリトール／マンニトール混合潜熱蓄熱材を工業的に利用する際の利点についてご意見をいただきました。岡山大学工学部機械工学科 柳瀬 眞一郎 教授には実験結果を一般化する際の熱伝達率に影響を及ぼすパラメータについてご意見をいただきました。ここに、深く感謝の意をこめてお礼申し上げる次第であります。

岡山大学大学院自然科学研究科准教授 春木 直人 先生には、本研究の遂行にあたり、実験機器や部品の手配をはじめ論文作成や数値解析についてのご指導、助言を賜りました。ここに、厚くお礼を申し上げる次第であります。

岡山大学工学部機械工学科 今井 達也 技官には、実験装置の設計ならびに材料の選定、工作機械の操作方法に関してご指導、ご尽力いただきました。また、日ごろから研究活動以外の場面においても多くのことを教えていただき、毎日のように昼食を一緒に食べに行ったことは伝熱研究室での最も楽しい思い出の一つです。今井 達也 技官と共に過ごしたそのような時間が著者にとっては忙しい研究室生活の中で心やすまるときであり、また研究への励みにもなりました。心より感謝いたします。

本研究において著者と共にその遂行にあたった金田 彰朗 君、頃末 英之 君、平山 浩基 君たちとは共同研究者として実験装置の製作から実験の実施、そしてデータ整理に至るすべての過程において共に協力しながら進んできました。彼らの努力により本研究が実り多いものとなったことをここに記し、謝意を表します。また著者と共に岡山大学伝熱研究室で研究生活を送り、お互いに励ましあい、共に学び、時には共に遊んだ大学院生、学部生の皆様に厚く感謝の意を表します。

本論文を締めくくるにあたり、ここで両親に心からの、そして最大の感謝の

意を表したいと思います。外国である日本で勉学の機会を与えてくれた父と母の存在があったからこそ、私は岡山大学に学び、そしてこの研究を遂行することができました。私は自分の両親を誇りに思い、この両親のもとに生まれた幸せに心から感謝します。そして、私が岡山大学に留学する際に後押ししてくれた韓国の金 明俊 先生にも心より感謝いたします。

そして最後に、私がここまでたどり着くまでに、目に見える形からも、そうでない形からも私を支え、励ましてくださったすべての方々に感謝の意を表します。多くの方々に支えられて、私は今日まで無事に生活し、勉学に励み、そして研究を続けることができました。ここに言葉で書き尽くせないほどの深く大きな感謝の意を表し、心よりお礼申し上げる次第であります。

2012 年 9 月 劉 植秀