

水和塩の過冷却状態を利用した潜熱蓄熱に関する研究*

(第1報, 酢酸ナトリウム3水和塩の過冷却状態を含む物性の評価)

稲葉英男^{*1}, 大竹秀雄^{*2}
野津 滋^{*1}, 福田武幸^{*3}

A Study on Latent Heat Storage Using a Supercooling Condition of Hydrate (1st Report, An Estimation of Physical Properties of Hydrate Sodium Acetate Including a Supercooling Condition)

Hideo INABA, Hideo OTAKE,
Shigeru NOZU and Takeyuki FUKUDA

This study focusses on a new type of latent heat storage material (hydrate sodium acetate, $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, normal melting point of 58°C), which stably maintains the supercooling condition with the aid of some additions. This phase-change material can store latent heat (liquid-solid phase) under the supercooling condition from -10°C to 58°C without the help of thermal insulation for a long time. This article discusses measured results of physical properties of this phase-change material, i. e., thermal conductivity, specific heat, latent heat, density, kinematic viscosity and crystal growth speed under various temperatures (solid and liquid phases), including the supercooling condition.

Key Words: Thermophysical Property, Energy Storage, Supercooling, Latent Heat, Hydrate Sodium Acetate

1. 序 論

最近のわが国の内需拡大そして原油需給の見掛け上の緩和傾向を背景として、我国のエネルギー消費量は増大の一途をたどっている。反面、消費されたエネルギーの半分以上が低位の熱エネルギーとして未利用のまま捨てられていることになる。特に、電力需要と供給の不均衡拡大に伴う熱エネルギーの効率的利用が阻害される傾向にある。これらの熱エネルギーの有効利用を解決する手段の一つに当然のことながら蓄熱システムの利用が考えられ、従来より水を主体とした顕熱蓄熱槽の普及が図られている。さらに、近年の地価高騰に伴う空間の有効利用の立場より、蓄熱容積の占める割合の小さい潜熱蓄熱(固-液相変化)に関する需要が増大しつつある。現状での高密度潜熱蓄熱材として有望視されている蓄熱材としては、比較的潜熱量の大きい無機水和塩類がある。無機塩に水分子の結合した形の化合物である無機水和塩は、温度による水分子の結合割合の変化と塩および水の密度差に起因して、融

解状態では相分離を起こすことと、過冷却現象を呈することが使用上の大きな欠点となっている。相分離防止のための増粘剤の添加、そして結晶核生成促進のための核生成剤の添加により、これらの問題の解決を図っている。しかしながら、無機水和塩蓄熱材の繰返し使用に伴って、特に核生成の効果が減少し、一定温度レベルでの潜熱吸収・放出機能を発揮できない場合が多いようである。本研究は、無機水和塩の中で、特に酢酸ナトリウム3水和塩が、常温レベルまでも過冷却状態を維持することに着目し、通常行われている過冷却防止のために核生成剤を添加する方法に代わって、過冷却状態の安定維持と相分離防止の目的より、多糖類(キサンタンガム)を添加した改質酢酸ナトリウム3水和塩を潜熱蓄熱材として研究対象に取り上げ、新しい潜熱蓄熱システムの構築を行うものである。酢酸ナトリウム3水和塩は、酢酸ナトリウムを60.3 wt%および水を39.7 wt%含んだ無機水和塩であり、 58°C で251 kJ/kgの熱を加えることにより、97.7%の割合で酢酸ナトリウム水溶液(58 wt%)と残り2.3%の酢酸ナトリウム無水塩を生成する⁽¹⁾。これら分離した2成分の密度差により相分離現象を起こし、融解-凝固を繰返すたびに、2成分の分離量が増大し、蓄熱量も減少する。本研究では、過冷却安定と相分離防止剤には、

* 原稿受付 平成4年1月21日。

^{*1} 正員, 岡山大学工学部(〒700 岡山市津島中3-1)。

^{*2} 正員, 岡山大学自然科学研究科。

^{*3} 正員, 北見工業大学(〒090 北見市公園町165)。

1 wt%の多糖類(キサンタンガム)添加による増粘処理した酢酸ナトリウム3水和塩を供試試料としている。1 wt%以下の多糖類添加で粘性が低く、相分離作用が認められる。また1 wt%以上の多量の添加では潜熱量の減少が観察されたので、添加量として1 wt%を選定してある⁽²⁾。しかしながら、このような新しいタイプの潜熱蓄熱材の蓄熱・放熱伝熱特性を知るうえで重要な物性値の評価がほとんど行われていない現状にある。本研究は、従来より著者らが行ってきた非定常細線法による熱伝導率⁽³⁾および投下法による比熱、潜熱量の測定技術など⁽⁴⁾を基礎として、過冷却状態を含む酢酸ナトリウム3水和塩に関する物性値(熱伝導率、比熱、密度、潜熱、動粘性係数)の温度依存性と結晶成長速度を実測し、この種潜熱蓄熱材の基礎資料を提供するものである。

主な記号

- c, c_p : 定圧比熱, ポリエチレンの比熱
 c_w : 水またはエチレングリコール水溶液の比熱
 D, d : 内直径, 直径
 L : 潜熱量
 l : 長さ
 m_s, m_p : 試料の質量, ポリエチレンの質量
 m_w : 水またはエチレングリコール水溶液の質量
 q : 細線長さあたりの熱流束
 $T, \Delta T$: 温度, 温度差, 過冷却度 $= T_f - T$
 T_1, T_2 : 試料初期および熱量計内の平衡温度
 T_f : 融解温度
 t : 時間
 U : 結晶成長速度
 V : 体積
 V_1 : 試料の初期体積
 ΔV : 温度による試料の体積変化量
 W_c, W_m : 銅製熱量計の熱容量, かくはん棒の熱容量
 λ, ν, ρ : 熱伝導率, 動粘性係数, 密度

2. 本研究で扱う潜熱蓄熱材の特徴

固相と液相間の相変化を利用する潜熱蓄熱材は、次のように大別される。(1)有機パラフィン系(n -エイコサン, 融点 $T_f=36.4^\circ\text{C}$, 潜熱 $L=247\text{ kJ/kg}$ など): n -パラフィンおよびその誘導体で、炭素数の増加とともに潜熱および融点が増加し、材料的には蓄・放熱が安定状態で行えるが、他の潜熱蓄熱材と比較し、潜熱および熱伝導率も小さく、そして可燃性である特徴を有する。(2)無機共融混合塩(LiOH-NaOH, $T_f=210^\circ\text{C}$, $L=330\text{ kJ/kg}$ など): 2種類以上の金属の

混合融解に伴う融点降下を利用して、温度レベルの調整を行うことが可能であり、比較的潜熱量および熱伝導率も大きい。過冷却および相分離の傾向をもって、核生成剤および増粘剤の添加が必要となる。この種混合塩は、金属を腐食する作用があることより、腐食防止剤の添加、または不活性ガスの封入により、蓄熱槽を保護する必要がある。(3)包接形水化物(クラスレート水和物 HCFC-141 b, $T_f=8.4^\circ\text{C}$, $L=344\text{ kJ/kg}$ など): フロンなどの特定分子を水などの溶媒分子にて構成される三次元網目構造中に包み込んだ形態のもので、結晶の分解(融解)および結晶の形成(凝固)に伴う潜熱を利用するもので、水の凝固潜熱に近い潜熱量を有する。過冷却現象を呈するが、形成される結晶は比較的柔らかく流動性に富む特徴を持つ。(4)無機水和塩(硫酸ナトリウム $\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $T_f=31\sim 32^\circ\text{C}$, $L=264\text{ kJ/kg}$ など): 無機水和塩は1章で述べたような特徴を持つもので、特に酢酸ナトリウム $\cdot 3$ 水和塩は比較的安定な過冷却状態を示す。本研究で対象とする改質酢酸ナトリウム3水和塩は、前述の無機水和塩の範ちゅうに属する潜熱蓄熱材であるが、増粘剤添加に伴うゲル化処理による過冷却安定維持を積極的に利用する新しいタイプの潜熱蓄熱材と言える。

図1は、過冷却状態を含む酢酸ナトリウム3水和塩の加熱冷却に伴う温度履歴を示したものである。まず、固相状態の酢酸ナトリウム3水和塩を加熱融解し、比較的高温の液相状態にて完全に結晶核の消滅を行った後、冷却操作により酢酸ナトリウム3水和塩を過冷却状態(58°C 以下)とする。さらに、任意の温度で過冷却解放操作にて、凝固に伴う潜熱放出と蓄熱材の熱容量および周囲への熱散逸の関係より、蓄熱材の温度上昇、一定温度水準の維持後、温度降下を示すことになる。図2はこれらの温度履歴を示す過冷却安定処理を施した酢酸ナトリウム3水和塩を潜熱蓄熱材とした場合の蓄熱システムの概要を示したものである。潜熱を放出した固体状態の加熱により、固体の顕熱蓄熱後、 58°C 以上で融解による潜熱蓄熱と、増粘剤の作用に

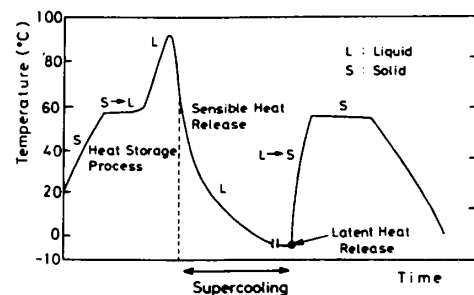


図1 酢酸ナトリウム3水和塩の温度履歴

よるゲル状組織の顕熱蓄熱状態となる。さらに、冷却により、顕熱の放出を伴いながら過冷却状態となり、断熱材の助けなしで、長期間の潜熱蓄熱が可能となる。58～-10°Cの過冷却温度範囲の任意の温度で過冷却解放処理にて、潜熱の放出となる特異な潜熱蓄熱サイクルが可能となる。過冷却状態の解放には、無水酢酸ナトリウムの種材の投入、シャープポイントによる刺激、-20°C以下の冷温度点の設定などが考えられる。

3. 熱伝導率の評価

酢酸ナトリウム3水和塩の熱伝導率測定方法の選定にあたっては、(1)電気伝導性の材料であること、(2)過冷却状態を含む測定のため短時間で測定が完了すること、そして(3)温度条件による固相および液相状態の熱伝導率が容易に測定できることなどを勘案し、電気絶縁被覆した非定常細線法を採用した。

3.1 測定装置および測定方法 非定常細線法による熱伝導率測定装置の概略を図3に示す。試料充てん測定部に、内径 $D=120$ mm、高さ $H=120$ mm のアクリル樹脂製円筒容器 (肉厚 10 mm) および円筒中心に非定常細線 (マンガニン線、素線直径 $d=0.201$ mm、長さ $l=70$ mm、電気抵抗 1.01Ω) により構成されている。この細線は、両端に取付けられた素線径 $d=0.3$ mm の銅製導線 (シリコンチューブで電気絶縁) および上端に設けられたスプリング機構により、常時張力が与えられ、たわみのない状態での測定が可能となっている。銅線とマンガニン線端の接続は、はんだ付けにより行い、この部分にシリコン充てん材を塗布することにより、試料との電気絶縁を行っている。測定細線の電気絶縁は従来よりこの種電気導体試料の測定に採用されている⁽⁶⁾厚さ $8.5 \mu\text{m}$ のポリエステル被覆をマンガニン細線に、ほぼ同心円状に施すことにより行っている。マンガニン細線の表面温度は、エナメル被覆にて漏電処理をしたT熱電対 (素線径 $50 \mu\text{m}$) をマンガニン細線表面の長さ方向に3箇所取付けて測定して

ある。なお、データ整理に使用するマンガニン細線の表面温度は、細線中央高さ ($l/2$) の温度 T_h とし、冷接点は、細線中心より水平方向に 55 mm 離れた位置の温度 T_c としてある。測定中の温度上昇 $\Delta T (= T_h - T_c)$ は 1 K 以下としてある。また、細線の軸方向の温度分布は、両端に設けた熱電対温度差が 0.05 K 以下となり、軸方向の熱伝導損失割合は極めて小さいものと判断される。熱伝導率 λ の測定は、測定円筒容器を恒温槽内 (設定可能温度範囲 -30～100°C、制御温度精度 ± 0.05 K) に設置し、所定の温度に保った後、マンガニン細線に直流電圧を印加し、細線の温度上昇 ΔT と経過時間 t_1 および t_2 の関係より、従来より提案されている次式で算定した⁽⁹⁾。

$$\lambda = q \ln(t_2/t_1) / (4\pi\Delta T) \quad \dots\dots\dots (1)$$

測定精度について検討すると、通電による電圧測定精度は $\pm 0.01\%$ 、マンガニン線抵抗の温度係数の検定精度は $\pm 0.15\%$ 、そして細線の長さや抵抗の測定精度や温度の測定精度などを加えると総合測定精度で $\pm 0.5\%$ と推定される。測定装置全体の検定は、蒸留水および 15 wt% NaCl 水溶液を大気圧下で、温度範囲 $T = 274 \sim 305$ K で測定し、文献値⁽⁸⁾と比較し、最大偏差 $\pm 0.5\%$ で一致した。なお、各熱電対は、標準温度計 (0.05 K の目盛精度) にて校正してある。

3.2 測定結果および考察 酢酸ナトリウム3水和塩の固相および液相状態における熱伝導率 λ は文献(5)による定常平板絶対法により測定した結果が報告されている。測定温度条件が明確でないが、固相状態で $\lambda = 0.65 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、そして液相状態で $\lambda = 0.40 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ と報告されているのみである。図4は、本測定結果をプロットしたもので、黒丸印は固相状態そして白丸印は液相状態を示す。固相状態での測定は $T =$

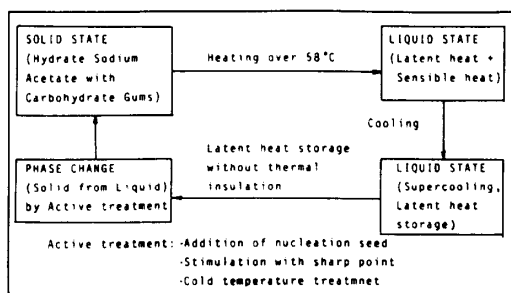


図2 過冷却状態を利用した蓄・放熱サイクル

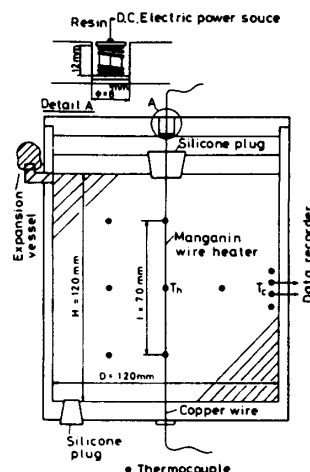


図3 熱伝導率測定装置

240 K の低温状態より、温度を増加させながら測定を行った。固相状態においては、温度上昇とともに熱伝導率の減少傾向を示す結果となる。一方、液相状態の測定は、 $T=354$ K の高温より温度を低下させながら行われた。液相状態では、 $T=354$ K の高温状態より温度の減少とともに、熱伝導率の減少傾向が見られる。さらに、 $T=331$ K 以下の過冷却状態になるにしたがって熱伝導率の温度依存性の減少傾向となることがわかる。

熱伝導率の測定値を各相状態別に最小二乗法にて温度の二次式で表示すると、測定値と二次式の最大偏差 $\pm 4\%$ で次のような関係となる。

$$\text{液相: } \lambda = 0.925 - 3.64 \times 10^{-3} T + 6.62 \times 10^{-6} T^2 \quad \dots\dots\dots(2)$$

適用温度範囲, $T=270\sim 356$ K

$$\text{固相: } \lambda = 2.79 - 1.31 \times 10^{-2} T + 1.88 \times 10^{-5} T^2 \quad \dots\dots\dots(3)$$

適用温度範囲, $T=240\sim 325$ K

温度 $T=331$ K 以下の過冷却状態における熱伝導率は、固相状態に比較し、約 25~35% 減少し、過冷却状態での潜熱蓄熱に対して、伝導伝熱による熱損失の軽減が図られることになる。一方、固相状態での大きな熱伝導率は、過冷却解放後、固相を介しての伝導伝熱による放熱特性の改善となり、熱交換器の設計に好都合と言えよう。純酢酸ナトリウム 3 水和塩の固相状態 ($T=293$ K) における熱伝導率の測定値は $\lambda=0.461$ W/(m·K) と本試料の $\lambda=0.445$ W/(m·K) より 3.5% 高く、また液相状態 ($T=340$ K) では $\lambda=0.632$ W/(m·K) と本試料の $\lambda=0.585$ W/(m·K) に比較し 8.0% 高めの値となる。

4. 比熱および潜熱量の評価

酢酸ナトリウム 3 水和塩の比熱および潜熱量の測定には、試料の水分蒸発などによる組成変化防止のため密閉シート内に充てんして測定することと過冷却状態の解放操作を必要とすることより、熱量計を利用する

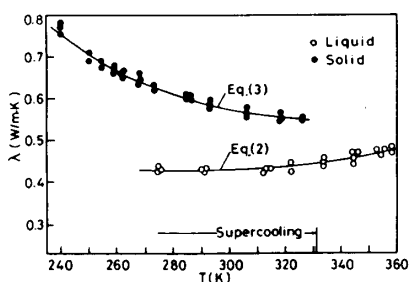


図 4 熱伝導率と温度の関係

投下法(混合法)⁽⁴⁾を採用した。

4.1 測定装置および方法 図 5 は、比熱 c [kJ/(kg·K)] および潜熱量 L [kJ/kg] の測定のために製作した投下形熱量測定装置の概略を示したものである。測定装置を大別すると試料温度制御部と熱量計である測定部より構成されている。試料温度制御部は、二重円筒構造であり、内筒と外筒間に温度調節された熱媒体(エチレングリコール 50 wt% 水溶液)を導き、内筒空間に糸でつるされた試料を加熱することになる。酢酸ナトリウム 3 水和塩試料の水分蒸発などの組成変化防止のために、試料は、ポリエチレン袋に充てんされ、その開口部は熱シールされた密閉構造となっている。試料の温度は、あらかじめポリエチレン袋中に設けられた漏電処理 T 熱電対(素線直径 0.1 mm)により測定され、その測定温度の経時変化より、熱平衡状態を確認後、下部に位置する熱量計内に試料を落下させて、その放熱量を熱量計内の熱平衡状態にある標準水溶液(エチレングリコール 50 wt% 水溶液)の温度変化より試料の比熱を算定する。試料の温度は、 $100\sim -20^\circ\text{C}$ の広範囲にわたって制御され、さらに試料の質量は、熱量計の容量と測定温度範囲を考慮して、 $10\sim 15$ g の範囲で測定を行った。測定部は、真空断熱されたデュワーびん(内径 120 mm, 深さ 300 mm)とガラス製ふた(開口部はゴム栓で密閉)の断熱容器中に、糸でつるされた銅製円筒容器(内径 50 mm, 深さ 70 mm, 重さ $W_c=70.5$ g)の熱量計(エチレングリコール 50 wt% 水溶液である標準液充てん)とデュワーびん全体が収納される恒温槽($-30\sim 100^\circ\text{C}$, 設定温度精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$)から成り立っている。測定は、熱量計内に設けた 4 箇所の温度が設定温度($-25\sim 95^\circ\text{C}$)に対して 0.1°C 以内で一致し、かつ時間的に温度変化のない定常状態を確認する。その後、一定の高温度 T_1 に維持された試料を熱量計内に投入し、熱量計内に設けた

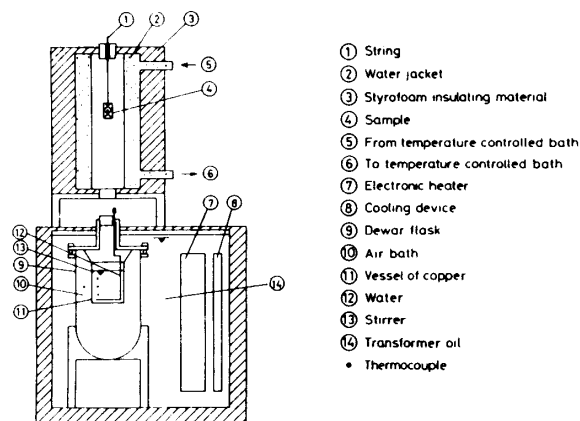


図 5 比熱・潜熱測定装置

かくはん棒により試料と標準溶液の熱的混合促進を行う。さらに熱量計温度 T の経時変化を記録し、熱量計の熱容量 W_c 、かくはん棒などの熱容量 W_m およびポリエチレン袋の熱容量 W_p などを考慮した次式により試料の比熱 c [kJ/(kg·K)] を求めた。

$$c = \frac{(m_w c_w + W_c + W_m + W_p)(T - T_2 + \Delta T)}{m_s(T_1 - T)} \dots\dots\dots(4)$$

ここで、温度 T は任意の時刻における熱量計内平均温度である。また、 ΔT は熱量計と恒温槽間の温度差に基づく熱損失の補正のための温度差である⁽⁷⁾。かくはん棒によるかくはん回数は、1 min に約 20 回と少なく、また、この程度の程度のかくはん回数では、熱量計内標準水溶液の温度上昇が認められないことより判断して、比熱算定式(4)には、かくはんエネルギーを無視してある。比熱の総合測定精度は、試料などの質量測定精度 $\pm 0.1\%$ 、温度測定精度 $\pm 0.2\%$ および熱量計容器の比熱などの物性値の不確かさによる精度などを加えると $\pm 1.5\%$ と推定される。測定装置全体の精度検定は、蒸留水(0°C以上)とエチレングリコール 50 wt%水溶液(0°C以下)を標準液として用いて、本装置における比熱の測定結果と文献値⁽⁸⁾とを比較することにより行った。得られた測定値は、文献値に比較し $\pm 1.5\%$ 以内で一致する結果を得た。

4.2 測定結果および考察 図6は、液相(白丸印)と固相(黒丸印)の比熱測定結果をプロットしたもので、各相とも温度増加に伴って、ほぼ直線的に比熱の増大が認められる。なお、図6中の三角印は文献(9)により、酢酸ナトリウム3水和塩として、示差形熱量計(DSC)により測定された値をプロットしたもので、本測定結果とも比較的良く一致する。過冷却状態($T < 331$ K)の比熱も通常の液体状態の比熱の延長線上にあることも本測定結果より明らかになり、さらに液相状態の比熱が固相状態よりも約60%高い傾向にある。得られた実測値を各相ごとに、最小二乗法により整理すると最大偏差 $\pm 4.5\%$ 以内で次式で表される。

$$\text{液相: } c = 2.96 + 1.51 \times 10^{-3} T \dots\dots\dots(5)$$

適用温度, $T = 265 \sim 365$ K

$$\text{固相: } c = 1.43 + 2.03 \times 10^{-3} T \dots\dots\dots(6)$$

適用温度, $T = 255 \sim 325$ K

なお、純酢酸ナトリウム3水和塩の測定された比熱と、本試料の比熱は、固相および液相ともほぼ同じ値となった。

潜熱量の測定は、比熱測定と同じ装置を用いて文献(10)により提案された測定方法に準拠して行った。測定方法は、エチレングリコール水溶液(50 wt%水溶液)の充てんした熱量計内にポリエチレン袋に入った試料を投入し、試料の過冷却温度にて試料と熱量計内水溶液の熱平衡状態を維持する。その後試料を外部より先端のとがったステンレス細線(直径1 mm)にて機械的刺激を加え、過冷却状態を解放する。その際の潜熱放出による熱量計の温度上昇 T の経時変化と前述の比熱と温度の関係式より、次式に基づいて潜熱量 [kJ/kg] を算定した。

$$L = (m_w c_w + W_p + m_s c)(T - T_2 + \Delta T) / m_s \dots\dots\dots(7 \cdot a)$$

潜熱量の測定精度は、試料の固相と液相に関する測定精度も考慮すると $\pm 2\%$ と推定される。図7は、過冷却状態解放後の試料温度と熱量計内水溶液温度の経時変化の一例(試料重量 $m_s = 11.9$ g)を示したもので、過冷却解放による潜熱放出に伴って、急激な試料温度の上昇となる。一方、試料の放熱により、熱量計内の水溶

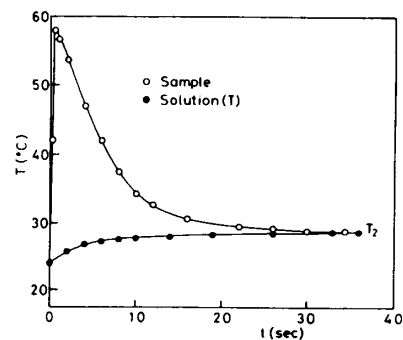


図7 潜熱量測定時の温度変化

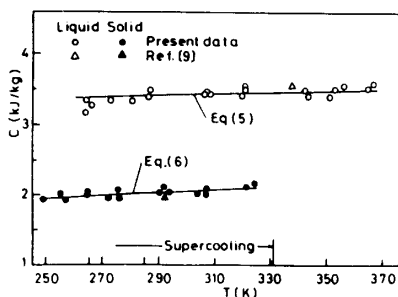


図6 比熱と温度の関係

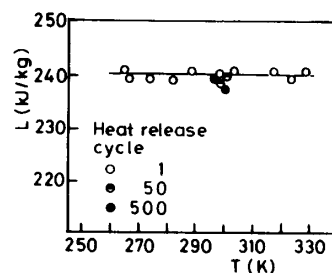


図8 潜熱量と温度の関係

液温度は徐々に増加し、最終的に試料の温度と一致し、熱平衡の状態となる。図8は、過冷却温度状態より潜熱量を測定した結果をプロットしたもので、過冷却温度に依存せず、潜熱量 L はほぼ一定値 $L=239$ kJ/kg となることが判明した。本測定結果は、文献(5)、(9)にて報告されている $L=251$ kJ/kg より約5%くらい下まわるのは、本研究で採用した酢酸ナトリウム3水和塩に1wt%の増粘剤(多糖類)の添加による影響と思われる。さらに、試料の過冷却状態よりの凝固そして融解の繰返しによる過冷却状態の安定性および潜熱量に及ぼす検討も行った。凝固および融解の繰返し実験は、約90°Cの恒温槽に密閉処理した試料を約30 min 投入し、完全融解を行った後、約-30°Cの水溶液槽にて過冷却状態を解放する方法によった。50回および500回の凝固・融解の繰返し後の潜熱量の測定結果は、1回の繰返しよりも若干低めの潜熱量を示すようである。また、500回凝固・融解の繰返し後においても、極めて安定的に過冷却状態の維持が可能であることも判明した。

5. 密度の評価

酢酸ナトリウム3水和塩の水分蒸発および過冷却状態安定維持のため密閉状態で測定する必要から、密度測定には置換法を採用してある。

5.1 測定装置および方法 図9は、置換法による密度測定装置の概要を示したものである。測定装置は、試料を収納する円筒形デュワーびん(内径120 mm、深さ300 mm)の上部に熱膨張による試料の体積変化測定用のピペット(50 mL容量、測定精度0.05 mL)を設けたものである。試料密度の温度依存性を測定するために、測定装置全体が温度制御可能な恒温油槽中に設置される。恒温油槽内温度は、-30~100°Cの範囲(精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$)で変えることが可能である。密度 ρ の測定は、厚さ0.2 mmのポリエチレン袋(幅約

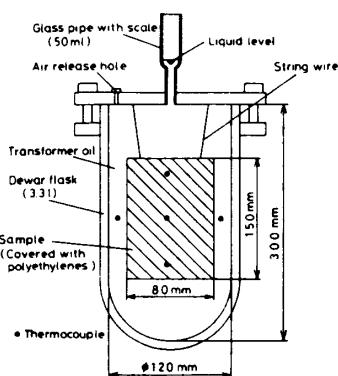


図9 密度の測定装置

80 mm、高さ15 mm)に密閉された質量 $m_s=600$ gの試料をデュワーびんに設置後、体積の温度依存性既知のトランス油を徐々に充てんし、恒温油槽温度を変化させて、ピペット内のトランス油液面の変化による体積変化 ΔV を測定し、次式により算定した。

$$\rho = m_s / (V_1 + \Delta V) \quad \text{..... (7-b)}$$

ここで、 ΔV は試料の温度による体積変化量であり、あらかじめ同じ温度で密度と温度の関係既知の標準液(水またはエチレングリコール50 wt%水溶液)にて、測定装置全体の温度による体積変化の関係を考慮して ΔV を算出してある。また、 V_1 は初期設定温度(338 K)における体積で、精密メスシリンダ(測定精度0.5 cm^3)にて測定した結果 $V_1=467$ cm^3 である。密度の総合測定精度は、測定容器体積の温度依存性に基づく測定精度 $\pm 0.2\%$ 、質量の測定精度 $\pm 0.1\%$ およびピペット目盛の読取り精度 $\pm 0.2\%$ などを加えると、 $\pm 1\%$ と推定される。試料の過冷却液相状態の確認は、任意の過冷却温度設定の段階で、試料温度に変化がないこと(過冷却解放時には試料温度上昇が起こる)および比較的透明な液相状態(固相では乳白色)を目視観察することにより行った。

5.2 測定結果および考察 図10は、密度の温度依存性に関する実測値をプロットしたものである。図10中の三角印および四角印は文献(5)、(9)で報告された純酢酸ナトリウム3水和塩の値で、本測定結果と $\pm 1.3\%$ 以内で良い一致が見られる。固相状態では、温度の上昇とともに、密度の値は徐々に減少する傾向にある。液相状態においては、温度 $T > 331$ Kの領域では温度の減少とともに密度の増加が見られるが、その増加割合はそれほど大きなものではない。しかしながら、 $T < 331$ Kの過冷却状態においては、温度の減少とともに急激な密度の増加が認められ、ほぼ $T=302$ K以下の温度で固相状態の密度とほぼ同じ値となる興味ある結果を得た。酢酸ナトリウム3水和塩の密度と温度の関係を最小二乗法にて整理した結果

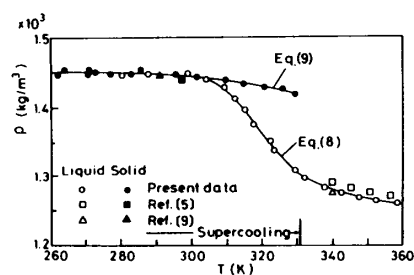


図10 密度と温度の関係

は、最大偏差±1.5%以内で各相ごと次式で表される。
液相：

$$\rho = -1.99 \times 10^4 + 1.70 \times 10^2 T - 0.354 T^2 + 1.76 \times 10^{-5} T^3 - 1.80 \times 10^{-7} T^4 + 1.35 \times 10^{-9} T^5 \dots\dots\dots (8)$$

適用温度, $T=280\sim360$ K

固相：

$$\rho = 8.07 \times 10^2 + 4.77 T - 8.84 \times 10^{-3} T^2 \dots\dots (9)$$

適用温度, $T=260\sim329$ K

6. 粘性の評価

酢酸ナトリウム3水和塩の粘度は、高粘度液の測定に適していることと試料の密閉化方法などを考慮して、回転形粘度計にて測定された。

6.1 測定装置および方法 図11は、回転粘度計(ローター直径3.17 mm, 長さ31 mm)と試料充てんガラス製円筒容器(内径 $D=106$ mm, 高さ118 mm)の概要を示したものである。約 800 cm^3 の酢酸ナトリウム3水和塩試料が円筒容器に充てんされ、さらに、水分の蒸発防止のために、約 $100 \mu\text{m}$ 厚さのトランス油が試料表面に積層される。また、円筒容器全体は、直径 $D=250$ mm, 深さ150 mmの恒温油槽(制御温度範囲 $-30\sim100^\circ\text{C}$, 精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$)内に設置され、試料温度の制御が行われた。試料の温度は、円筒容器内に設けたT熱電対(素線径 0.1 mm)により測定され、全測定点の温度差が最大 1°C 以内に制御されている。円筒容器測定部内が初期の温度にて定常状態を確認した後、回転粘度計のローターを回転(回転数 $12\sim30 \text{ rpm}$)させて試料の粘度を測定した。また、ローター直径を代表長さとして本試料の動粘性係数を用いた場合の回転粘度計のレイノルズ数 Re の範囲は $Re=0.0265\sim1.05$ である。動粘性係数の総合測定精度は、回転粘度計の精度1%, 試料温度の測定精度0.3%および試料上部に設けた油膜の影響などを加えると、 $\pm 2.5\%$

と推定される。測定装置全体の測定精度は、試料として蒸留水を $T=320\sim370 \text{ K}$ の温度範囲にて測定した結果、文献値⁽⁶⁾と $\pm 2.5\%$ 以内で一致していた。

6.2 測定結果および考察 図12は、動粘性係数 $\nu[\text{mm}^2/\text{s}]$ と温度 $T[\text{K}]$ の関係を示したものである。本供試酢酸ナトリウム3水和塩は、1 wt%の多糖類を添加した増粘処理をしていることより、 $T=333 \text{ K}$ において動粘性係数 $\nu=105 \text{ mm}^2/\text{s}$ とトランス油⁽⁶⁾の $\nu=8.7 \text{ mm}^2/\text{s}$ および水⁽⁶⁾の $\nu=0.48 \text{ mm}^2/\text{s}$ に比較し、非常に大きな粘度を示すことになる。 $T=333 \text{ K}$ の温度における純酢酸ナトリウム3水和塩の動粘性係数の測定値は、 $\nu=0.761 \text{ mm}^2/\text{s}$ と水の値に比較し約1.6倍大きなものになる。温度 $T>345 \text{ K}$ の高温領域においては、温度の上昇とともに、わずかながら動粘性係数の減少傾向が見られる。一方、 $T<345 \text{ K}$ の温度領域においては、温度の低下とともに急激に動粘性係数の増加傾向が認められ、低温領域での粘性温度依存性の高い蓄熱材と言える。温度 $T=331 \text{ K}$ 以下の過冷却領域では、粘度計ローターの回転力による機械的刺激を避ける目的より、回転数を 12 rpm の低回転数にて測定を行ったが、 $T=323 \text{ K}$ 以下の過冷却温度では、回転ローターの機械的刺激により過冷却解放となり、測定不能となった。最小二乗法にて $T=345 \text{ K}$ を境として測定データを整理すると、最大偏差 $\pm 11\%$ 以内で次式で表される。

$$\nu = 9.98 \times 10^3 - 4.96 \times 10 T + 5.98 \times 10^{-2} T^2 \dots\dots\dots (10)$$

適用温度範囲 $T=323\sim345 \text{ K}$

$$\nu = 1.91 \times 10^2 - 1.61 \times 10^{-1} T + 9.05 \times 10^{-4} T^2 \dots\dots\dots (11)$$

適用温度範囲 $T=345\sim364 \text{ K}$

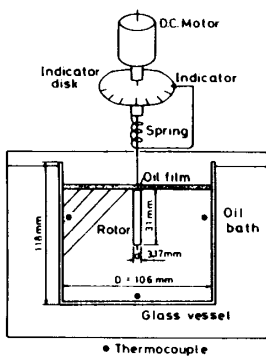


図11 粘度の測定装置

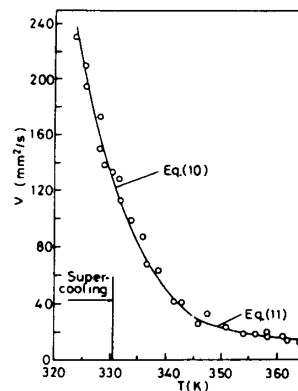


図12 動粘性係数と温度の関係

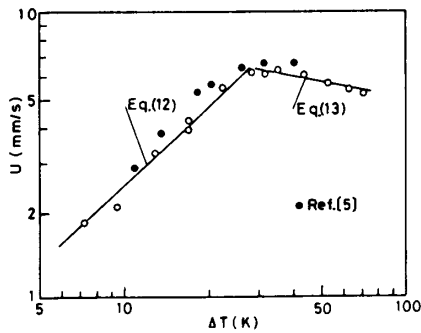


図 13 結晶成長速度と過冷却度の関係

7. 結晶成長速度の評価

過冷却状態からの結晶成長速度は、蓄熱材よりの放熱特性を評価するうえで重要な因子となる。酢酸ナトリウム3水和塩の液相状態では、半透明組織、そして固相状態では、白色不透明組織となることより、進行する結晶成長界面を光学的方法により検知する方法により、結晶成長速度の測定を行った。

7.1 測定装置および方法 測定装置は、長さ $l=400$ mm、内径 $d=10$ mm、厚さ 1 mm のパイレックスガラス円筒内に試料を充てんした測定部と、測定部温度制御を行う恒温空気槽（内寸法、高さ 30 cm、幅 50 cm、奥行き 30 cm、制御温度範囲 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、制御温度精度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ）により構成されている。測定部のパイレックスガラス円管の端面には先端のとがった直径 $d=1$ mm のステンレス製針金をゴム栓を介して取付けられており、試料の過冷却状態の解放は、この針金による機械的刺激により行った。結晶成長速度は、パイレックスガラス円管端より長さ方向に 50 mm および 350 mm に取付けられたレーザ光源およびフォトランジスタの組合せによる光学系の一定区間（300 mm）を進行する結晶成長界面がレーザ光を遮る時間間隔をユニバーサルカウンタにて測定することにより求めている。ガラス円管の内径寸法による結晶成長速度に及ぼす影響を調べるために、内径 $d=10, 14.5$ mm および 21 mm のガラス円管にて検討した結果、これらの寸法ではほとんど内径寸法による壁面粘性の効果がほとんど認められなかったことより試料充てん量の少ない内径 $d=10$ mm のガラス円管を測定円管として採用してある。なお、測定条件としての供試試料の温度は、ガラス円管両端より中央に向かって、25 mm の位置に設けた 2 箇所の T 熱電対により測定し、両者の温度差が 0.3°C 以内となった場合に均一試料温度とみなし、測定を開始した。過冷却度 ΔT は、本来の酢酸ナトリウム 3 水和塩の融点 $T_f=331$ K より任意の過

冷却温度 T （試料内の平均温度）を差引くことより定義してある。結晶成長速度の総合測定精度は、試験区間の寸法精度 $\pm 0.2\%$ 、ユニバーサルカウンタの測定精度 $\pm 0.1\%$ 、そして温度の測定精度 $\pm 0.3\%$ などを加えると、 $\pm 0.8\%$ と推定される。

7.2 測定結果および考察 過冷却状態よりの結晶成長速度 U は、過冷却度 ΔT 、潜熱量、熱伝導率、粘度および表面張力などの物性値に依存して変化するものと報告されている⁽¹¹⁾。したがって、結晶成長速度 U は、過冷却度 ΔT の関係にて表すことが可能である。図 13 は、結晶成長速度 U と過冷却度 ΔT の実測結果を示したもので、文献(5)にて報告されている酢酸ナトリウム 3 水和塩の実測結果（黒丸印）もプロットしてある。文献による純物質の値は、本測定結果と同様の傾向を有するが、本試料による値よりも約 20% 大きな結晶成長速度となる傾向にある。両者の差の説明として、本研究における試料は、過冷却安定維持のために増粘剤を添加していることによる結晶成長速度の抑止効果が現れて、純粋な酢酸ナトリウム 3 水和塩の測定値よりも結晶成長速度の低下となったものと思われる。図 13 において、過冷却度 ΔT の増加とともに、凝固に伴う潜熱吸収体である過冷却液の熱容量が増大するために、結晶成長速度がほぼ直線的に増加する。しかしながら過冷却度 $\Delta T=30$ K 付近で極大の結晶成長速度 U となり、さらに ΔT を増加しても結晶成長速度の増加は見られず、逆に少しの減少傾向となる。この大きな過冷却度における結晶成長速度の減少傾向は、過冷却温度の低下に伴って、主に図 12 で示されるように粘性が指数関数的に増大することによる結晶成長抑止効果によるものと判断される。本研究で対象とした試料の結晶成長速度 U は過冷却度 $\Delta T=10$ K にて 2.5 mm/s と比較的速く、蓄熱槽内での放熱特性は、凝固相の熱伝導率に大いに影響を受けることが推察される。最小二乗法により、結晶成長速度 U [mm/s] と過冷却度 ΔT [K] の関係を求めると、過冷却度域により最大偏差 $\pm 12\%$ 以内で次式で表される。

$$U = 0.296(\Delta T)^{0.926} \dots\dots\dots (12)$$

適用過冷却度 $\Delta T = 9\sim 30$ K

$$U = 12.0(\Delta T)^{-0.188} \dots\dots\dots (13)$$

適用過冷却度 $\Delta T = 30\sim 70$ K

8. 結 論

多糖類の添加による増粘処理した酢酸ナトリウム 3 水和塩潜熱蓄熱材の過冷却状態を維持することにより、断熱することなしに長期間にわたり潜熱を保存する新しいタイプの潜熱蓄熱システムの実現に向けての

物性を主体とした基礎試料を提供することが可能となった。

供試試料の物性測定結果を要約すると次のような結論を得た。

(1) 固相および液相の熱伝導率が電気絶縁処理した非定常細線法により測定され、各相における熱伝導率の温度依存性を実験整理式の形で表された。過冷却状態での熱伝導率は、同じ温度の固相状態の値よりも約25~35%も低く、過冷却状態での蓄熱に際しては、伝導伝熱による熱損失の軽減となることが判明した。

(2) 液相状態の比熱は、固相状態の比熱よりも約60%も高く、過冷却状態で蓄熱するほうが、熱容量のうえでも有利であることが明らかとなった。また、本研究で提案する過冷却安定処理した試料は、500回の融解・凝固の繰返し処理をしても、相分離と過冷却安定性に問題なく、潜熱蓄熱材として十分利用可能であることが判明した。

(3) 過冷却状態にある試料の密度は低下とともに急激に増加し、ほぼ $T=302\text{ K}$ にて固相の密度と同じとなる興味ある過冷却液の状態が明らかとなった。

(4) 過冷却状態よりの結晶成長速度は、過冷却度の増加とともに増大するが、ある過冷却度 $\Delta T=30\text{ K}$

以上では試料粘性の効果により、結晶成長速度が抑制され、過冷却度の増大とともにその成長速度の減少傾向が見られた。

ここで、本研究を遂行するにあたり、供試材料の選定および提供にご尽力くださった三井石油化学(株)岩国高分子研究所および三井物産(株)合成樹脂第一部の皆様に感謝申し上げる次第である。

文 献

- (1) Wada, T. and Yamamoto, R., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55** (1982), 3603.
- (2) 稲葉・ほか3名, 第4回熱工学シンポジウム講演集, No. 910-38 (1991-6), 53.
- (3) 稲葉, 第5回日本熱物性シンポジウム講演集, (1984-10), 101.
- (4) Inaba, H., *Cold Regions Sci. Technol.*, **8** (1983), 181.
- (5) 和田・ほか5名, *Natl. Tech. Rep.*, **29-1** (1983), 58.
- (6) 長坂・長島, *機論*, **47-419, B** (1981), 1323.
- (7) 日本熱物性研究所編, *熱物性資料集*, (1983), 21, 養賢堂.
- (8) 日本機械学会編, *伝熱工学資料(改訂4版)*, (1986), 331, 日本機械学会.
- (9) 渡辺・ほか3名, *化学工学シンポジウムシリーズ*, **23** (1990), 46.
- (10) Lovell, C. W., *Highway Res. Board*, **168** (1957), 74.
- (11) 中江, *凝固工学*, (1987), 78, アグネ社.