

逆溶解性高分子水溶液の伝熱特性 Heat Transfer Characteristics of Inversely Soluble Polymer Solutions

高島 武雄, 原 賢次*¹

Takashima Takeo and Kenji Hara

1. はじめに

いくつかの高分子物質には、溶解させるベースとなる液体（多くの場合、水）の性質を損なう事なく、微量濃度で、表面張力や粘性係数など、特定の流動特性のみを変化させる性質がある。このような水溶液は、有する機能性を生かした使用によって、従来の液体では期待できなかったような性能を発揮する事がある。例えば、水に微量の高分子を添加する事で配管系の流体摩擦抵抗を大幅に減少する効果は、最初の報告者の名前からトムズ効果⁽¹⁾と呼ばれており、配管抵抗低減剤⁽²⁾として商品化されている。

このような流動特性の変化に対して、伝熱特性の変化についての研究は、いくつか報告があるものの比較的少ないといえる。伝熱特性のうち核沸騰特性に関する基礎的な研究によると、高分子の添加は、核沸騰伝熱特性を促進する場合と低下させる場合があるとされている。前者は表面張力を低下させる界面活性剤の高分子を用いた場合で、水溶液の表面張力の低下が発泡点を増加させる事から、熱伝達率が大きくなるためである事が報告されている⁽³⁾。井上ら⁽⁴⁾は、水およびアルコール/水混合媒体のプール沸騰熱伝達に及ぼす界面活性剤の効果を調べている。それによると、低アルコール濃度域で界面活性剤添加の効果が大きい事や 1000ppm 以下で促進効果が大きいことを明らかにしている。

これらに対して、温度が上昇すると溶解度が低下する逆溶解性を示す高分子水溶液では伝熱抑制効果があることが報告されている⁽⁵⁾。さらに、蒸気爆発の抑止効果も報告されている⁽⁶⁾。抑止のメ

カニズムの全容は明らかにされていないが、その原因のひとつは、膜沸騰蒸気膜厚さの増加にあるとされている⁽⁷⁾。

なお、非イオン系の高分子が逆溶解性を示すことが知られているが、これは高温となると曇点において水素結合が破壊されるためである。

本研究では、蒸気爆発の抑止機構を解明するために自然対流域と核沸騰域でのポリエチレンオキシド(Polyethylene oxide: PEO)水溶液の熱伝達特性を調べた。曇点では PEO が析出してゲル状となり、高粘度液体となる。高温液体周りのサブクール膜沸騰時の液体側の伝熱様式は自然対流となるため、ゲル状となった液体の流動特性の変化が蒸気膜厚さに影響を及ぼすと考えられる。

実験には分子数が約 400 万の PEO を使用した。この高分子水溶液は飽和温度付近に曇点を持つが中性塩を添加する事で曇点温度を低下させる事ができる⁽⁸⁾。そこで、自然対流域の実験は、塩化ナトリウムを添加して曇点を約 60℃に低下させた溶液による実験も行った。その結果 800 と 1000ppm 水溶液で自然対流熱伝達率が低下し、低下の開始が伝熱面温度が曇点温度に相当するときに起こることなどがわかったので報告する。

記 号

A:面積	(m ²)
a :温度伝導率	(m ² /s)
d :伝熱面直径	(m)
g :重力加速度	(m/s ²)
Gr:グラスホフ数	(-)
h: 熱伝達率	(W/m ² K)
k :熱伝導率	(W/mK)
Nu:ヌッセルト数	(-)
Pr:プラントル数	(-)

*¹2000 年度小山高専専攻科修了 [現 JFE スチール (株)
〒100-0011 東京都千代田区内幸町 2 丁目 2 番 3 号]

Q:発熱量または液体に伝わる熱流量 (W)	
q:熱流束 (W/m ²)	
Ra:レイリー数 (-)	
T:温度 (K または℃)	
β :体積膨張率 (1/K)	
ΔT :過熱度 (= $T_w - T_{sat}$) (K)	
ΔT_s :サブクール度 (= $T_{sat} - T_\infty$) (K)	
ν :動粘度 (m ² /s)	

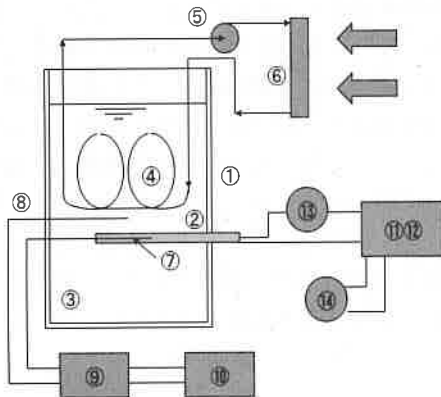
添字

sat:飽和
w: 伝熱面
 ∞ : 液体バルク

2. 実験装置と方法

2.1 実験装置 自然対流の実験は水平円柱の体系で行い, 実験には直径が 6 mm と 1 mm の 2 種類の伝熱面を使用した。

Fig.1 に直径 6mm の伝熱面を使用した時の実験装置の概略を示す。試験液体水槽①は, 縦 120mm, 横 100mm, 高さ 220mm の透明アクリル板製で内部の観察が可能である。伝熱面②は外形 6mm, 長さ 100mm, 最大出力 1kW の円筒形カートリッジヒーターで, 水槽底部から 70mm の位置に水平に固定した。



- ①Test polymer solution bath ②Heat transfer surface
③Test polymer solution ④Copper pipe ⑤Pump
⑥Radiator ⑦Thermocouple
⑧Seathed thermocouple ⑨Cold junction
⑩mV meter ⑪Voltage transformer
⑫A.C. power supply ⑬Ammeter ⑭Voltmeter

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

試験液体である高分子水溶液③の温度は徐熱装置によって一定に保つ。徐熱装置は, らせん状に巻いた銅パイプ④, ポンプ⑤, ラジエーター⑥からなり, ④内を⑤によって水を循環させ, ④で集熱し, ⑥に送風する事で放熱される。放熱量はポンプの流量を変える事によって調節する。

伝熱面表面温度は素線直径 50 μ m のアルメルクロメル熱電対⑦をアーク溶接して温接点を作成し, 温接点を伝熱面表面に設けた窪みに耐熱性接着剤(商品名:アロンセラミック [東亜合成(株)])で固定した。水溶液温度は, 伝熱面とおなじ高さに設定した直径 1mm のシース熱電対⑧によって測定した。熱電対は冷接点⑨を介してデジタルミリボルト計⑩によって起電力を測定し温度に変換した。ヒーターには変圧器⑪で変圧した交流電源⑫を加え, 電流値, 電圧値をそれぞれ電流計⑬, 電圧計⑭で測定して供給熱流量を求めた。

試験液体には, 純水と分子量 400 万の PEO 水溶液, PEO 水溶液に NaCl を 4, 4.5, 5, 10% 添加したものを用いた。NaCl を添加したのは, 飽和温度付近の曇点温度を低下させ, 曇点での PEO の析出の有無と熱伝達率に及ぼす影響を調べるためである。

Fig.2 には直径約 1mm の伝熱面を使用した時の, 装置の一部を示した。右側の拡大図に示したように伝熱面は直径 1.06mm, 長さ 67mm, 厚さ 0.09mm のステンレス管 (SUS304) として, 通電加熱によって加熱する。この場合の伝熱面温度はステンレス管に内に設置した 0.1mm のアルメルクロメル熱電対によって測定した値を表面温度とした。

熱電対は外形 6mm, 肉厚 1mm の銅パイプ製の電極内はポリエチレンチューブを通して電気的な絶縁を施し, ステンレス伝熱管内は, 外径 0.4mm, 内径 0.2mm のキャピラリーガラス管内を通して絶縁し, 伝熱管の中央に温接点がかかるように設置されている。

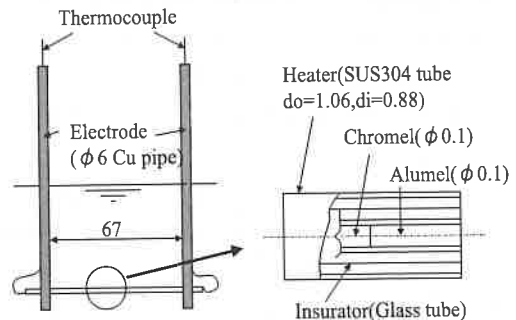


Fig.2 Detail of stainless pipe heater

逆溶解性高分子水溶液の伝熱特性

2.2 実験方法 実験はあらかじめ脱気した試験液体③を深さ175mmまで入れ、徐熱装置を作動させる。ヒータ②に通電して伝熱面を所定の温度にする。熱電対⑦と⑧の値が一定の定常状態になったことを確認し、入力電流値、電圧値、伝熱面、液体温度の起電力をそれぞれ⑬、⑭、⑪、⑫の計器によって測定する。

・自然対流熱伝達の実験では、熱伝達率 h はニュートンの冷却則から次式で求める。

$$h = \frac{Q}{A(T_w - T_\infty)} \quad (1)$$

ここで、 Q はヒータの発熱量、すなわち液体に伝わる熱流量、 A はヒータ表面積、 T_w 、 T_∞ はそれぞれ、伝熱面表面温度、液体バルク温度である。

伝熱特性は無次元数で表現する。水平円柱の平均ヌセルト数 Nu は次式のマックアダムスの式となることが知られている。

$$Nu = 0.53(Gr Pr)^{0.25} \quad (2)$$

ここで、 $Nu=hd/k$ 、 Gr はグラスホフ数で、 $Gr=g\beta d^3(T_w - T_\infty)/\nu^2$ 、 Pr はプラントル数で、 $Pr=\nu/\alpha$ である。ただし、高分子水溶液の熱伝導率 k 、体積膨張率 β 、比熱、密度は水の値を用いた。

測定終了後伝熱面表面を観察し、高分子の析出の有無を確認し、熱伝達率との関係を調べた。

核沸騰熱伝達は表面過熱度 $\Delta T (= T_w - T_{sat})$ に対する熱流束 q の値を求めた。実験はサブクール状態でを行い、サブクール度 $\Delta T_s = 5.8, 10.6, 13.5K$ の3通りの条件で行った。

実験に先立って、試験液体の粘性係数と表面張力を測定した。粘性係数はオストワルド粘度計を用いて純水に対する相対粘度を、表面張力は基準流体に純水とエタノールを用いてデュヌイの張力計によって測定した。

Fig.3はPEO水溶液とさらにNaClを4%添加した水溶液の粘性係数の測定結果を示す。1000ppmの値を除いて文献値(6)とよく一致している。1000ppmの値の相違の原因は明らかではない。

Fig.4は30℃と50℃の200ppmと1000ppmのPEO水溶液の表面張力の測定値である。測定データ数が少ないが、濃度と温度に対する表面張力の

変化の定性的な傾向は妥当である。定量的には、水に較べて約20mN/m小さいが、エタノールの約2.5倍となっている。

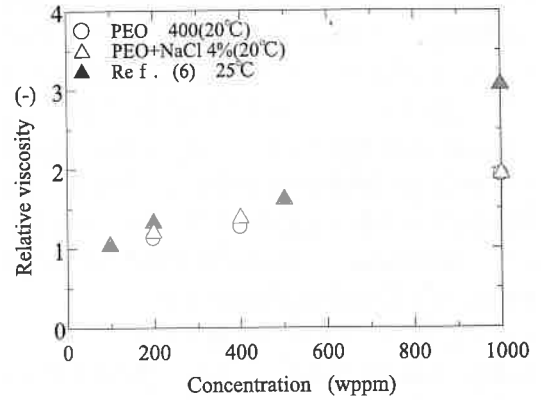


Fig.3 Relative viscosity of PEO solutions

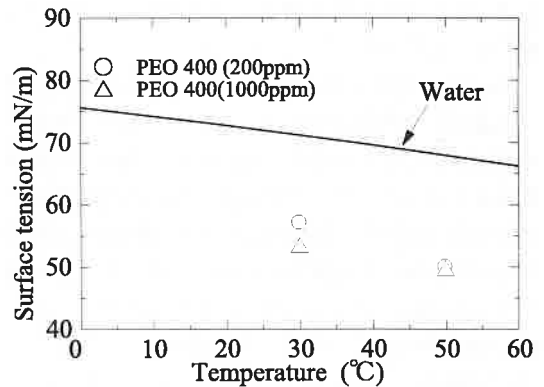


Fig.4 Surface tension of PEO solutions

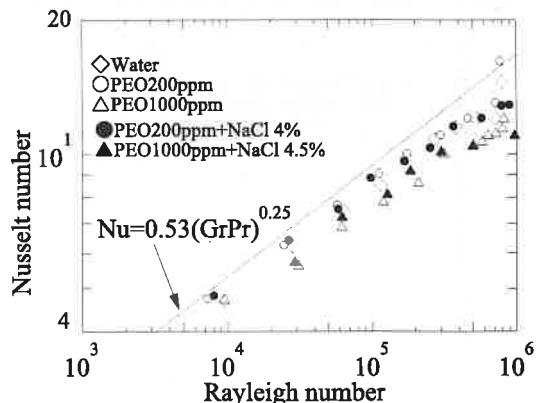


Fig.5 Nusselt number for free convection heat transfer from a horizontal cylinder in PEO solutions

3. 実験結果

3.1 自然対流域 伝熱特性を横軸にレイリー数 ($Ra=GrPr$), 縦軸にヌッセルト数 Nu をとり直径 6 mm の伝熱面による実験結果を Fig.5 に示した. 濃度 PEO200ppm と 1000ppm の水溶液とそれぞれに NaCl を 4%, 4.5% 添加した水溶液の値を水と比較して示した. 実線はマックアダムスの式(式(2))である.

水溶液の加熱実験によると, NaCl を加えた水溶液では 70℃ 付近で繊維状の析出物によって白濁し, 飽和温度であった曇点温度が約 80℃ になることを確認した. PEO200ppm と 1000ppm の水溶液では PEO 濃度が高いほど自然対流熱伝達率 h が低下している.

ほとんどのデータが式(2)の値を下回っているが, ほぼ妥当な範囲と言える. しかし, 水の値と大きな相違は見られない. また, NaCl 添加による曇点温度の低下の影響もほとんどないとみなして良い.

次に, NaCl 濃度を 10% として曇点温度を 63~65℃ まで低下させた PEO 高分子水溶液による実験の結果について述べる.

Fig.6 は, 直径 1.06mm のステンレス管伝熱面を用いて測定した熱伝達率を示したものである. 横軸に伝熱面温度と水溶液温度の温度差 ΔT , 縦軸に熱伝達率 h をプロットしたものである. 使用した液体は, 10%NaCl 水溶液, PEO200ppm から 1000ppm の溶液に NaCl を 10% を溶解させたものを用いた. 曇点温度は, PEO200, 400ppm+NaCl 10% 溶液では, 63℃, PEO600, 800ppm+NaCl 10% 溶液では, 64℃, PEO1000ppm+NaCl 10% 溶液では, 65℃ であった.

図中の実線は 10%NaCl 水溶液の実験値 (○印) を最小二乗した近似線である. 水溶液の温度は 59.7 ± 0.1 ℃ である. PEO 濃度が 600ppm 以上になる

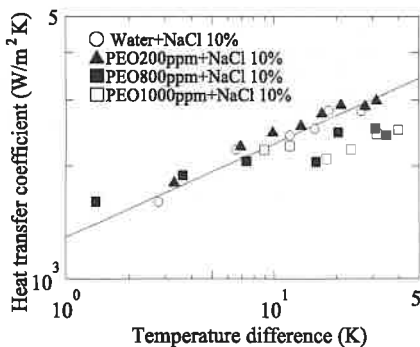


Fig.6 Heat transfer coefficient for free convection heat transfer from a horizontal cylinder in PEO solutions

と, 曇点を越えた温度差から熱伝達率が低下する傾向が見られた. このとき伝熱面に高分子の析出が確認された.

Fig.5 と Fig.6 の相違は NaCl 濃度の相違に基づく曇点温度の差によると推定される. すなわち, NaCl 10% 溶液では曇点(63~65℃)付近で伝熱面上に明確に PEO の析出が確認された. 析出された PEO

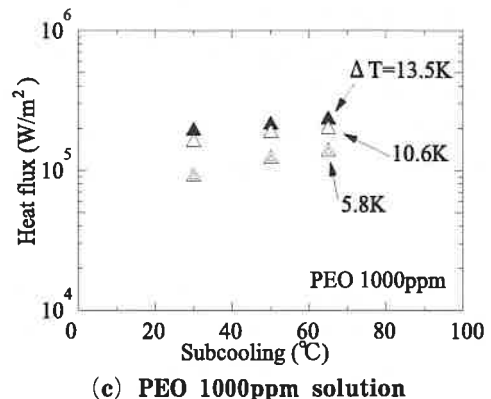
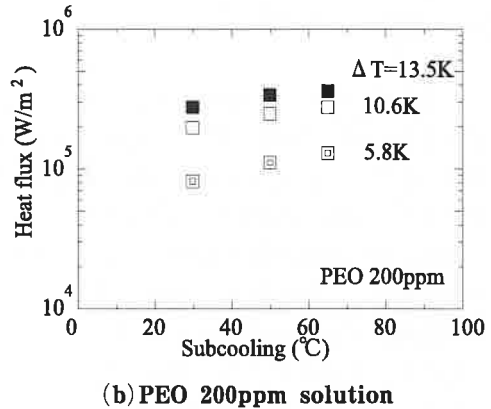
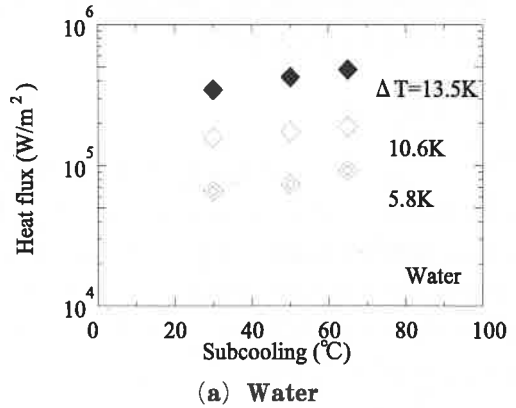


Fig.7 Heat flux for subcooling nucleate boiling from a horizontal cylinder in PEO solutions

逆溶解性高分子水溶液の伝熱特性

はゲル状となるため流動性が悪く対流熱伝達率を低下させることになる。

3.2 核沸騰域 サブクール核沸騰時の伝熱特性を、横軸にサブクール度 $\Delta T_s = T_{sat} - T_w$ 、縦軸に熱流束 q 、表面過熱度 $\Delta T = T_w - T_{sat}$ をパラメータにして溶液ごとに沸騰曲線の形で Fig.7 に示した。ただし、水溶液の飽和温度 T_{sat} は水の値とした。

Fig.7(a)は水、(b)は PEO200ppm 水溶液、(c)は PEO 1000ppm 水溶液の結果である。

測定値と曇点温度の関係は明らかにできなかったが、PEO 濃度が高いほど、過熱度に対する熱流束の増加が少ない。また、過熱度が最も低い 5.8K では、水の熱流束が最も小さい。これは Fig.4 に測定結果を示したように PEO 水溶液の表面張力が小さいため、発泡点が増加する事によるもので、文献(3)の結果と一致する。しかし過熱度が大きくなり 13.5K では、PEO 水溶液より水の熱流束のほうが最も高くなる。この理由は、PEO 水溶液では、発泡による攪乱効果が、より大きい粘性係数によって妨げる効果が上回るためであると考えられる。

2種類の界面活性剤を溶かした水溶液中での、水平円柱ヒータによる飽和ブール核沸騰時の気泡の挙動を観察した Zhang and Manglik⁽⁹⁾の実験によると、臨界ミセル濃度以下では、水に比べて蒸気泡径が小さく、気泡離脱周期が短くしかも隣接気泡の合体が減少する事、しかし、臨界ミセル濃度以上では合体が生じやすくなる事が確認された。これらの傾向は、本実験の結果と対応している部分があり興味深い。

4. まとめ

微量濃度で蒸気爆発の抑止作用を示す逆溶解性高分子である PEO 水溶液の自然対流伝熱特性と核沸騰熱伝達特性を調べる実験を行い、以下の点を明らかにした。

- (1) PEO 水溶液の表面張力は水に比べてかなり小さくなる。
- (2) 自然対流熱伝達率は濃度が大きいほど水より小さくなり、伝熱面温度が曇点のとき低下が始まる。

- (3) PEO 水溶液の核沸騰熱伝達率は低過熱度域で水より大きくなるが、過熱度の増加に対する熱流束の増加の割合は小さい。

謝辞：表面張力計を貸与させて頂いた小山高専物質工学科の西脇昭雄教授に感謝する。またステンレス管伝熱面による実験は平藤優一氏（当時横浜国大生）によって行われたものである。記して感謝する。

文 献

- (1) Toms, B.A., Proc. 1st int. Congr. Rheol., II (1948), 135-141.
- (2) <http://www11.ocn.ne.jp/~lsp/>
- (3) Frost, W. and Kippenhan, C.J., Int. J. Heat Mass Transfer, 10(1967), 931-949.
- (4) 井上・ほか3名, 日本機械学会論文集 (B編), 69-682(2003), 1453-1460.
- (5) 横井・ほか2名, 日本機械学会論文集 (B編), 62-593(1996), 256-262.
- (6) 高島・ほか2名, 日本機械学会論文集 (B編), 66-651(2000), 2979-2983.
- (7) 高島・山手, 日本機械学会論文集 (B編), 69-682(2003), 1433-1438.
- (8) 中村亦夫, 水溶性高分子, 化学工業社(1973), 119-122.
- (9) J. Zhang and R.M. Manglik, Trans. ASME, J. Heat Transfer, 125(2003), 547.

takasima@oyama-ct.ac.jp

〔受理年月日 2003年9月24日〕

