

油・水の混合液を用いた氷蓄熱* (第2報, 添加剤の製氷過程への影響の検討)

松本浩二*¹, 塩川康夫*², 岡田昌志*³
川越哲男*⁴, カン・チェドン*³, 平澤良男*⁵

Ice Storage System with Oil-Water Mixture (2nd Report, Discussion on Influence of Additive on Ice Formation Process)

Koji MATSUMOTO*⁶, Yasuo SHIOKAWA, Masashi OKADA,
Tetsuo KAWAGOE, Chaedong KANG and Yoshio HIRASAWA

*⁶ Chuo University, Dept. of Precision Mechanics, 1-13-27 Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo, 112-8551 Japan

An ice storage is one of the ways of effective use of thermal energy. So, studies on a slush ice as thermal storage material have been done. We have also been studying on a suspension (slush ice) made of oil-water mixture with cooling and stirring. From our study result, it was found that a kind of additive having amino group (-NH₂) and silanol group (-SiOH) was essential to make the suspension with high IPF without adhesion of ice to a cooling wall. Moreover, formed ices in the suspension were dispersed and granular state and ices did not stick each other. In the present paper, we carried out experiments to clarify the characteristics of the suspension formation process. From the experimental results, it was found that the substance in the suspension was not ice but a compound consisting of ice and additive by a thermal analysis of fusion of the substance. Then, at very small depression of solidification point (about 7°C) all water of the mixture could be solidified by using the additive.

Key Words: Ice Storage System, New Thermal Storage Material, Suspension with High IPF, Additive, Ice formation process, Hydrogen Bond

1. 緒 論

氷蓄熱システムは他の蓄熱システムに比べ蓄熱容量が多いことなどの有利な点も多く、エネルギーの有効利用の観点から近年益々注目されるようになってきた。特に、そのシステムの中のダイナミック型における蓄熱材として、流動性に優れているスラッシュアイス(シャーベット状の水)の生成方法が、色々と提案されてきた。それらの中には、例えば、すでに実用化されている過冷却水を利用する方法⁽¹⁾、最近では水溶液を凍結させ、浮力の効果によって冷却面から氷を剥離させる方法⁽²⁾、振動を利用して冷却面から氷を剥離させる方法⁽³⁾等がある。しかし、いずれの方法も生成されたスラッシュアイスのIPF(Ice Packing Factor)値は小さい

のが現状である。

著者らは前報⁽⁴⁾において、含水率90vol%の水・シリコン油混合液にある種の添加剤を加えて攪拌・冷却させ、冷却面に氷結することなく従来にない非常に高IPFのサスペンション(スラッシュアイス)の生成を実証した。そしてそのサスペンションが長期間冷凍保存しても粒状の分散状態が維持できることを示した。

本報では、前報⁽⁴⁾と同様に円筒形容器内で含水率90vol%のシリコン油・水の混合液に微量の添加剤を加え水溶液化したものを攪拌しながら冷却してサスペンション化する。そして、添加剤濃度と水溶液の凝固温度の関係を明かにした上で、添加剤の製氷過程への影響を、サスペンション温度・濃度及びサスペンション中の生成氷の量を測定して検討した結果を報告する。

2. 実 験

2.1 実験装置 図1に製氷用実験装置の概略を示す。この装置を含め基本的には前報⁽⁴⁾と同じ方法・条件で実験を行なった。円筒容器材質は、前報⁽⁴⁾の知見から、壁面氷結しにくいPMP(ポリメチルペンテン)ピ

* 原稿受付 2000年4月19日。

*¹ 正員, 中央大学理工学部(☎112-8551 東京都文京区春日1-13-27)。

*² 中央大学大学院。

*³ 正員, 青山学院大学理工学部(☎157-8572 東京都世田谷区千歳台6-16-1)。

*⁴ 正員, 技術コンサルタント(☎221-0861 横浜市神奈川区片倉町757-4)。

*⁵ 正員, 富山大学工学部(☎930-8555 富山市五福3190)

E-mail: matsumoto@mech.chuo-u.ac.jp

ーカーを使用した。但し、容器容積は実験回数を増やすことを目的として、前報の 1/4 程度のもを使用し、その寸法は胴外径約 88 mm, 厚さ約 3 mm, 高さ 118 mm であった。また、この容積変更に伴い、攪拌翼の径も 60 mm に縮小した。なお、以下、PMP ビーカーをプラスチックビーカーと記述する。ラインで満たされた低温型恒温槽の中に混合液を入れたビーカーを直接浸し冷却する。温度測定は、ビーカー中心でサスペンションの液表面から約 3cm の位置と、恒温槽の 2 箇所の位置計 3 点に熱電対 (T 型: $\phi 0.2$ mm) を設置して、各々サスペンションとラインの温度を測定した。濃度測定は濃度屈折計を使用した。

2.2 水一添加剤系凝固曲線の作成 従来にない高 IPF 製氷を可能にした添加剤の製氷過程への影響を検討するために、水一添加剤系凝固曲線作成のための実験を行なった。前報⁽⁴⁾やこれまでの研究成果から、添加剤としてはシランカップリング剤の中の親水性でアミノ基を有するものが有効であることが分っている。その代表的なものが、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランや γ -アミノプロピルトリエトキシシランであり、それらの凝固特性には殆ど相違が見られなかった。それゆえ、本研究では γ -アミノプロピルトリエトキシシランを使用した。なお、以下、シランカップリング剤を添加剤と記述する。

実験は、試験管中に所定の初期質量濃度の添加剤を含む水溶液を作り、その試験管を低温型恒温槽の中に直接浸し、冷却を行なう。但し、水溶液の温度分布が一樣になるように時々攪拌する。水溶液の温度測定は、試験管内中央に設置した熱電対 (前述と同型) を用いた。水溶液は最大過冷度まで冷却された後、その過冷却状態が解消される。その過冷却解消直後の温度を水溶液の初期濃度に対する凝固温度とする。濃度を変えた同様な実験を行ない、水一添加剤系凝固曲線を作成する。但し、同一濃度では 2~3 回の実験を行ない、実験の再現性を確認した。

2.3 製氷実験 水 (水道水) 90vol% とシリコン油 10vol% (動粘性係数: 1×10^{-4} m²/s, 比重 0.965 at 25°C⁽⁶⁾) の割合の混合液 450cc をビーカーに入れる。添加剤 (比重 0.94 at 25°C⁽⁶⁾) は前報⁽⁴⁾の結果を考慮して、混合液体積に対して 4vol% (全質量に対しては 3.8wt%) 添加した。ライン温度は -10°C に設定した。

実験方法は前報⁽⁴⁾と同様であるので、その詳細は本論文では省略する。

所定の温度になった時点でビーカー内のサスペンションを別の樹脂製容器に移す。その容器は円筒で下部に向かって先細テーパになっている。容器底面には

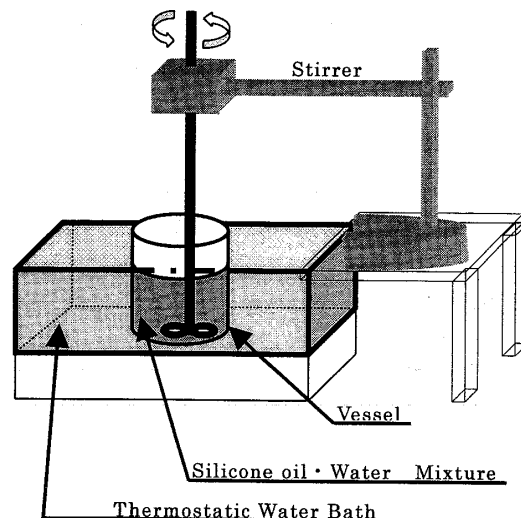


Fig.1 Experimental apparatus

氷と液を分離するための樹脂製メッシュが張ってある。容器に振動を与えながら約 60 分間、サスペンションを氷と液に分離する。分離された氷の質量から製氷量を決定する。容器の下には分離された液を受ける容器が設置してある。なお、分離装置は、-1~4°C 程度に設定された恒温箱の中に入れられ、サスペンション中の氷が融けたり、または、サスペンション中の水分が凍らないようにしてある。温度を変えながら、製氷量を求めて、温度一製氷量の関係を求める。生成されたサスペンションの様子はデジタルカメラで撮影する。

3. 実験結果及び考察

図 2 に添加剤の質量濃度と凝固温度の関係を示す。図中の●印がある濃度での凝固温度の測定結果の平均値を示す。本論文では示していないが、各濃度での凝固温度の測定結果の再現性は極めて良かった。図中の実線は測定値 (平均値) の結果を二次関数で最小二乗近似したものである。

表 1 は前述の方法で液と氷を分離した結果から求めた製氷量と温度の関係を示したものである。各温度での測定は二回づつ行なった。各測定の再現性は良好であった。なお、表中に示される -1.3°C の時が、混合液の初期濃度に対する凝固点 (過冷却解消直後の温度) である。分離された氷を一旦融かして観察した結果、氷と表中の "other" で示される二層に分れることが確認された。同様に分離された液も氷と "other" で示される二層に分れた。分離された氷・液の中の "other" には若干添加剤も含まれるが、大部分が油であったので、ここでは "other" は全て油とみなした。また、分離された氷と水にも当然添加剤も含まれるが、ここではそ

れは無視した。温度が低くなっていくと分離された液の中に"other"即ち油が検出されなくなった。これは、温度の低下と共に、生成された粒状水の量が増加する。その結果、氷間に取り込まれる油の量も増加していくので、前述の分離方法ではこれ以上、氷と油を分離できなくなったためである。氷の質量は、分離された氷

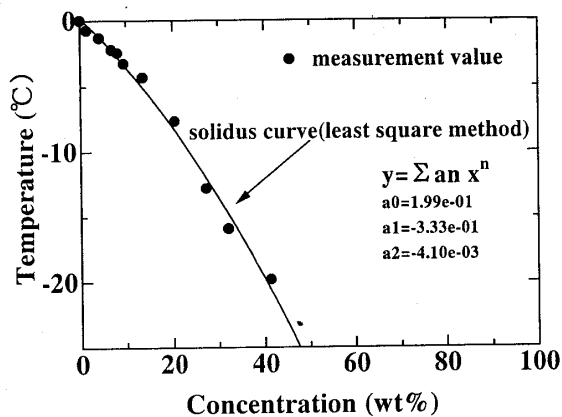


Fig.2 Relationship between concentration and solidification temperature

Table1 Amount of formed ice

Temp. (°C)	Separated liquid (g)	Separated ice (g)	Recovery rate(%)
-1.3	water=394 other=5.8	ice=29 other=28	97.9
	water=395 other=9.7	ice=30 other=28	99.1
-1.5	water=257 other=2.9	ice=160 other=40.5	98.7
	water=257 other=2.9	ice=156 other=38.6	97.4
-1.7	water=222 other=4.8	ice=188 other=47.3	99.1
	water=220 other=1.9	ice=198 other=40.5	98.7
-1.9	water=193	ice=223 other=38.6	97.4
	water=192	ice=225 other=33.8	96.6
-2.5	water=95	ice=305 other=43.4	95.1
	water=106	ice=306 other=42.5	99.6
-3.0	water=58	ice=353 other=36.7	95.9
	water=59	ice=345 other=41.5	95.5
-4.0	water=34	ice=375 other=46.3	97.6
	water=24	ice=393 other=36.7	97.2

をメスシリンダーに入れ室温中で一旦融かした後、融けた水の体積に水の比重を乗じて求めた。油の質量は測定された"other"の体積に油の比重を乗じて求めた。表中の回収率は、製氷に使用された混合液(水 405g, 油 43.4g, 添加剤 16.9g=計 465.3g)に対して分離・回収できた氷・液(水+氷+油)の割合を示している。回収率が 100%になっていないのは、若干量回収容器に残存したため等が原因と思われる。回収率は最も悪くても 95%以上であり、ほぼ全量が氷と液(水と油)に分離できた。

表 1 に示される分離された水の量と添加剤の質量 16.9g(18ml)から、凝固に伴う水溶液の濃度変化を計算した結果を図 3 に示す。図中の▲印が計算結果を示したものである。参考までに、図 2 で示した添加剤の質量濃度と凝固温度の関係を実線で示した。図 3 の結果から、過冷却解消直後の場合(-1.3°C)を除いて、実線で示した水-添加剤系凝固曲線に比べて、▲印で示された値は同じ濃度での凝固温度が高くなっており、濃度の上昇と共にその傾向はさらに著しくなる。

図 4 に、凝固過程でのサスペンション液相部分の濃度の測定結果を示す。図中の●印が測定値、実線が水-添加剤系凝固曲線である。測定結果はほぼ凝固曲線と一致していることが分る。

図 3 及び 4 の結果から、水溶液中の添加剤の量(総量 16.9g) が凝固の進行に伴って減少するのではないかと推測される。

そこで、推測の妥当性について検討する。今回使用した添加剤は前報(4)で記載したように、加水分解基を有し、それは水によりシラノール基(-SiOH)となる。この基が生成された水と水素結合する。凝固の進行に伴い、生成される氷の量が増加する。その結果、水素結合する添加剤の量も増えるために、水溶液中の添加剤の量は次第に減少すると考えられる。この添加剤(シランカップリング剤)のシラノール基と水が水素結合することに関しては、斉藤らの研究(5)でも報告されている。但し、図 4 の水溶液濃度の測定結果から見ると、測定された濃度が、水-添加剤系凝固曲線と良く一致しているので、水溶液の凝固によって生成されるのはあくまで水であり、氷が生成された後に、その氷に添加剤のシラノール基が水素結合していることが推測される。そして、最終的結果としては、凝固により生成される物質は氷に添加剤が結合した化合物であると考えられる。

次に、最終的に生成されたのが化合物であることを実証する。

図 5 に、表 1 に示された分離氷(厳密には氷と添加

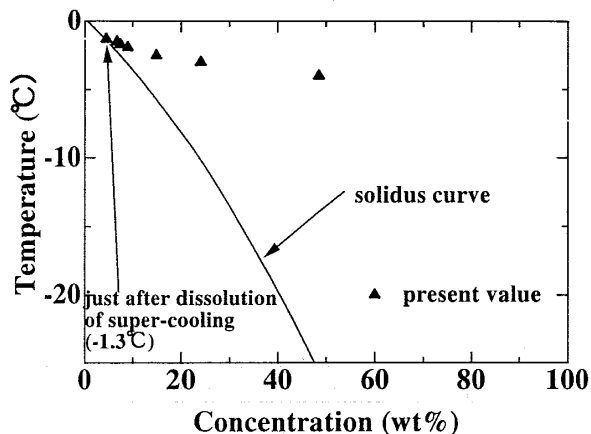


Fig.3 Comparison of present value with water-additive solidus curve

剤の化合物：図中○印で示す）と図2の凝固曲線から計算された氷（図中×印で示す）のそれぞれの量を比較した結果を示す。図5から、過冷却解消直後(-1.3°C)では、両者の差は殆ど無かった。しかし、凝固の進行に伴い、実際に生成された量が、計算から得られた量よりかなり多くなっていることが分る。-4°Cでの両者の量を比較すると、実際に生成された量は計算で得られた氷の量より約35%程度多くなっている。

表2に示差走査熱量計(以後、DSCと記述)により、その融解潜熱を測定した結果を示す。測定された潜熱の値は水の融解潜熱(334kJ/kg)より20~30%程度小さくなっていることがわかる。また、本論文では省略するが、DSCにより以下の3種類の熱分析もおこなった。第一は、初期濃度10wt%(凝固点-3.37°C)のエチレングリコール水溶液を-30°C程度まで冷却し、その後加熱・融解する。第二は、本論文で示した製氷方法により添加剤水溶液(初期濃度12wt%,凝固点-3.7°C)から生成された物質(本報の製氷量の測定結果を基に、水分が全て凝固する温度まで冷却して生成)を融解する。第三は、蒸留水を冷却して氷を生成し、その後加熱・融解する。エチレングリコール水溶液の場合は通常のマッシュ(固液共存相)の融解過程と同様に、マッシュ中の水の融解に伴い潜熱が分散して現れているのに対して、添加剤を使用した場合は、潜熱が比較的集中していた。また、エチレングリコール水溶液の場合、融解がその初期濃度の凝固点(融点)に近い温度で終了しているのに対して、添加剤を使用した場合は、融解は純水の融点に近い温度で終了した。また、全体的なDSC曲線を見ると、添加剤を使用したものは、エチレ

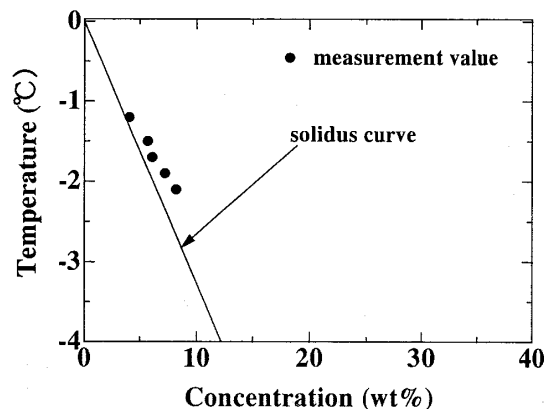


Fig.4 Measurement result of concentration

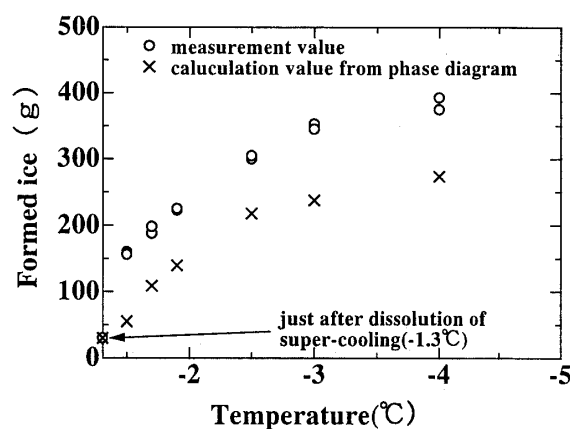


Fig.5 Comparison of mass of formed compound with that of ice calculated by solidus curve

ングリコール水溶液よりも蒸留水の場合に近い形となった。これらの傾向は、添加剤濃度を変化させても同様であった。

以上より、添加剤水溶液の凝固によって生成された物質は、通常の水溶液の凝固に伴い形成されるマッシュ相中の氷とは異なる化合物であると思われる。但し、この最終的に生成された化合物の潜熱(250kJ/kg程度)は、氷に比べ小さくなっているけれど、潜熱蓄熱材としては他の物質に比べてもその値は十分大きいことが分る。また、この化合物(粒状)は氷に添加剤が水素結合することで生成されているので、添加剤が被膜となり、互にくっつき合いより大きな塊となることを抑制している。

次に、分離された水の量と、図4の結果から水溶液中の添加剤の量を求める。その量を基に、凝固の進行に伴い氷と水素結合する添加剤の量を各温度毎に算出する。その結果を、図6に示す。図6より過冷却解消直後(-1.3°C)には添加剤と氷の結合は殆どないが、凝

Table 2 Latent heat of fusion

No.	1	2	3	4	5	average
L (kJ/kg)	246.1	273.7	237.8	240.3	234.8	246.5

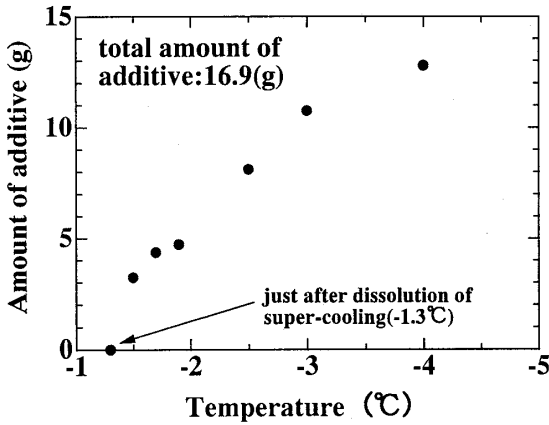


Fig.6 Variation in amount of additive attached to ice with solidification

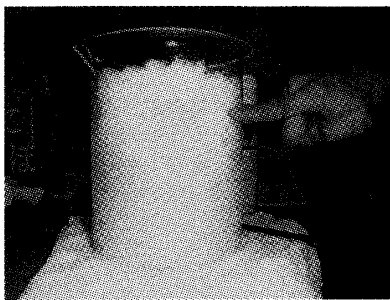


Fig.7 Suspension with high IPF at T=-7.1°C (using PMP beaker with γ -aminopropyl-trimethoxysilane)

固の進行に伴い、その結合量も増加していく。-4°Cのとき、凝固前の約 75%の添加剤が氷と水素結合していることが分る。

図 7 に、前報⁽⁴⁾に示した、高 IPF サスペンションの写真を再度掲載する。但し、この場合、使用した添加剤は、 γ -アミノプロピルトリメトキシランであった。しかし、前述したように、今回使用した γ -アミノプロピルトリエトキシランと γ -アミノプロピルトリメトキシランは、本研究で示してきた製氷過程での特性には極めて類似性があり、特に、温度と製氷量の関係は殆ど相違が無かったことは観察されている。

このサスペンションをヒータで融解させ、ヒータの発熱量と氷の潜熱(334kJ/kg)を基にその IPF=(氷の

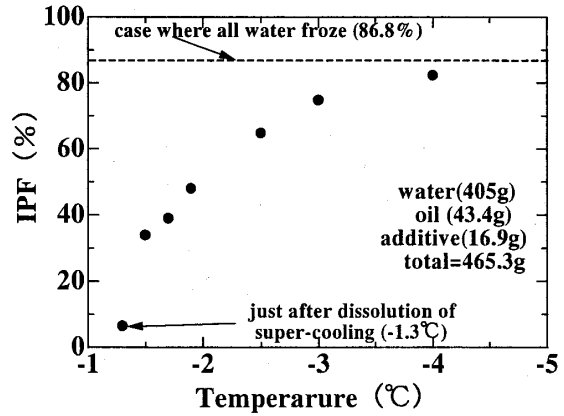


Fig.8 Temperature-variation of IPF of suspension

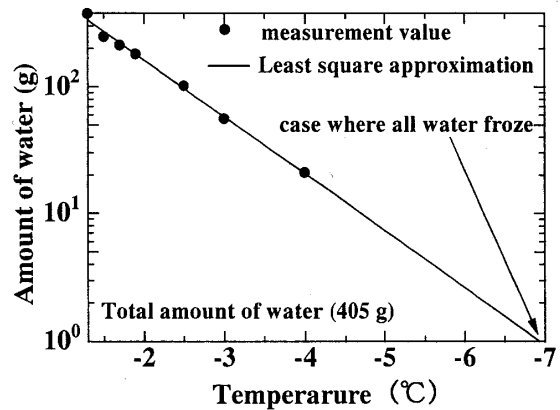


Fig.9 Variation in amount of water with solidification

質量) / ((氷+油+添加剤)の質量))を算出した。その結果、IPF が 70%程度であったが、見かけ上水分は全く見られず粒状の水であった。このサスペンションが本論文と同じ含水率約 90vol%の混合液から生成されていることを考えると、多少の計算誤差はあったとしても、水分は観察されるはずである。そこで、もしこのサスペンションが前述したように氷と添加剤の化合物であり、観察の結果を考慮して、水分が全くないと (IPF が 90%程度) するならば、その潜熱は氷より約 20%程度減少することになり、表 2 の結果と良く一致する。そして、この様に全く水分が観察されなかった状態のサスペンションの温度は-7.1°Cであった。

図 8 に温度とサスペンションの IPF の関係を示す。但し、IPF の定義は前述した通りである。図中の破線で示されたのが、混合液中の水分が全て凝固した場合の IPF の値 (86.8%) である。図 8 から、-4°Cですすでに IPF の値は 80%を超えていることが分る。

図 9 は、凝固に伴う水の質量の変化を表す片対数グ

ラフである。図中の●印が測定結果、実線が測定結果を最小二乗近似した式である。最小近似式を外挿した結果、 -7°C 付近では全ての水が凝固していることが予想される。このことは図7に示した結果と良く一致している。

図7~9の結果から、少なくとも -7°C 付近では全ての水が凝固していると考えられる。これは、例えば、アンモニア水溶液(共晶温度 $=-72^{\circ}\text{C}$)等とに比べても、極めて高い凝固温度で非常に高いIPF(IPFが90%程度)が達成できることを示している。さらに、凝固前の混合液の油量(45ml)をゼロにすることによっても、最終的に図7に示すのと同様な粒状で水分の全くない氷(厳密には氷と添加剤の化合物:IPF=100%)ができることも確認できている。

以上の結果より、従来の水溶液を利用した製氷方法においては凝固に伴い水溶液の濃縮が起り、その結果、凝固温度が低下するために、 -10°C 以上の高い温度では、本論文で示したような高IPF化は困難であった。しかし、本研究で示した製氷は、 γ -アミノプロピルトリエトキシランが生成された氷と水素結合化合物を生成するので、凝固の進行に伴って水溶液中の γ -アミノプロピルトリエトキシランの量が減少する。その結果、非常に小さな凝固点降下(7°C 程度)で水溶液中の水が全て氷(厳密には氷と添加剤の化合物)となり、従来にない高IPF製氷(IPFが90%程度)が実現できるという工学的にこれまでなかった極めて有効な利点を持つことが分かった。このことは、冷凍機の投入動力も小さくて済み、その結果、従来のシステムよりCOP値の著しい向上が期待される。

さらに生成された氷は分散した粒状である。その粒状氷の表面には添加剤が水素結合することで、添加剤が被膜となり、氷同士がくっついてより大きな氷塊となるアイスブリッジング現象が起りにくくなり、分散した状態が長く維持できる。

この方法による製氷では、油の量を現状の10 vol%からゼロにしても同様な製氷が可能であり、さらなるIPF値の向上が可能となる。即ち、この製氷方法は従来の水溶液を用いたいかなる製氷方法より、IPF値が格段に向上でき、その値は水によるスタティック型氷蓄熱システムのIPF(最高90%程度)に匹敵するか、場合によってはそれ以上となる。さらに、従来のスタ

ティック型氷蓄熱システムにおいては氷の融解速度が遅いという問題点があるが、本方法で製氷された氷は粒状でありそしてアイスブリッジング現象も起きにくく分散状態が継続的に維持されるために、融解速度がスタティック型より格段に向上することも期待される。

前報⁽⁴⁾で示した様に、IPFが低いところで使用したとしても、生成されたサスペンションは流動性のあるスラッシュアイスであり、この場合も氷蓄熱の蓄熱材として有望である。

4. 結論

- (1) γ -アミノプロピルトリエトキシランを含む油・水混合液を用いた高IPF(90%程度)サスペンションの生成過程の特性を明らかにした。
- (2) 凝固に伴い生成される物質の融解曲線及び融解潜熱をDSCによって測定し、その物質が γ -アミノプロピルトリエトキシランと氷の化合物であることを示した。
- (3) γ -アミノプロピルトリエトキシランを含む水溶液を用いた製氷においては、従来と比べて非常に小さい凝固点降下(7°C 程度)で、含まれる水(>90vol%)を全て凝固させることができることを示した。
- (4) 本研究で示した製氷方法のIPFは、水によるスタティック型氷蓄熱システムのIPF値(最高90%程度)以上にできることを示した。

最後に本研究を遂行するにあたり、当時青山学院大学大学院修士2年織田信輔君、当時中央大学卒研究生石川大輔君、澤田健司君の協力を得たことを記して、謝意を表す。また、本研究の遂行にあたり中央大学大学院高度化研究推進の助成及び日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業JPSP-RFTF97P01003の補助金を使用した。

参考文献

- (1) 守屋充 他4名, 冷論,12-3,(1995),253-262.
- (2) 平田哲夫 他2名, 冷論,15-3,(1998),185-191.
- (3) 河部弘道 他3名, 冷論,15-3,(1998),193-201.
- (4) 松本浩二 他3名, 機論,66-641, B(2000),182-188.
- (5) 斉藤剛士 他4名, 機論, 65-630, B(1999), 463-468.
- (6) プラスチック改良用シリコン製品一覧表, 東芝シリコン.