

2成分不溶性混合冷媒の凝縮熱伝達に関する研究*

(凝縮形態と熱伝達)

滝本 昭^{*1}, 寺西 恒宣^{*2}
羽根田 完爾^{*3}, 林 勇二郎^{*1}

Study on Condensation Heat Transfer of Binary of Immiscible Liquids (Experimental Study)

Akira TAKIMOTO, Tsunenobu TERANISHI,
Kanji HANEDA and Yujiro HAYASHI

In order to clarify the condensation heat transfer mechanism of binary vapors of immiscible liquids, detailed experiments have been conducted with regard to the condensation of an azeotropic mixture of carbon tetrachloride and water on a vertical flat plate. The experimental results indicate that the condensation heat transfer coefficient of the mixture is larger than that of the pure organic vapor, and its mechanism can be explained to be in relation with the dynamic behavior of mixed condensate consisting of water droplets and organic liquid film flow.

Key Words: Thermal Engineering, Condensation, Heat Transfer, Binary Vapors, Immiscible Liquid, Azeotropic Mixture

1. 緒 言

小温度差サイクルの効率改善には、非共沸混合冷媒を用いることにより熱交換器内で温度変化に伴う蒸発・凝縮過程を実現し、それによりローレンツサイクル化する手法がある。これに関しては、溶解性の2成分混合蒸気の凝縮の研究が活発であり、Sparrowら⁽¹⁾、藤井ら⁽²⁾、Rose⁽³⁾らにより数多くの報告がなされている。特に、土方ら⁽⁴⁾⁽⁵⁾は、気相中に形成される拡散層と壁面上の凝縮層のダイナミクスを議論し、伝熱面形状や混合気組成などの関連諸因子のもとでの系統的研究を行っている。

他方、小温度差をできるだけ有効に利用する観点から、有機系を中心とした従来の冷媒に熱伝導率や潜熱などの熱的性質に優れた水を付加し、これによりサイクル性能を向上させようとする考え方が最近注目されている。このような2成分不溶性混合蒸気の凝縮は、これまでも混合気分離操作^{(6)~(13)}、あるいは有機系蒸気の意図的な混入による水蒸気凝縮の滴状化や復

水器の腐食防止⁽¹⁴⁾と関連して報告されているが、冷媒として実際に使用するとなると、熱物性(静的特性)の優劣だけではなく、動的特性としての凝縮熱伝達の詳細を明らかにする必要がある。すなわち、荻野の研究⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾もその一環として位置づけられるが、不溶性であるがために生ずる複雑な凝縮形態と熱伝達率をいかに関連づけるかが最大の論点となり、後述されるAkersら⁽¹⁷⁾、Sykesら⁽¹⁸⁾、Bernhardtら⁽¹⁹⁾の凝縮モデルもそれぞれこの種の蒸気凝縮の一面をとらえたものとして興味深い。

本研究は以上の状況を踏まえて、2成分不溶性混合冷媒の凝縮熱伝達を、伝熱面形状・姿勢、混合蒸気の種類・組成、および操作条件(温度差、圧力、流速)などに関連づけて明らかにし、最終的には、混合冷媒を各種凝縮器へ適用すべく、機器形状と運転条件の最適化を図ることを目的とする。本報は、これからの一連の研究の基礎とすべく、共沸組成のもとでの四塩化炭素-水系の鉛直平板上への凝縮実験を行い、凝縮形態の詳細な観察と熱伝達率の測定により、主として凝縮機構について実験的に検討したものである。

2. 実験装置および方法

試料として用いられた四塩化炭素-水系の相平衡図

* 昭和63年6月3日 第25回日本伝熱シンポジウムにおいて講演。原稿受付 平成2年5月7日。

*¹ 正員、金沢大学工学部 (〒920 金沢市小立野2-40-20)。

*² 正員、富山工業高等専門学校 (〒939 富山市本郷町13)。

*³ 准員、松下電器産業(株) (〒525 草津市野路町2275-3)。

(平衡温度-組成線図)を図1に示す。実験が行われた共沸点は図1中の点Eで示され、そこでの水の組成割合は3.83 wt%である。

図2に実験装置の概要を示す。装置は、凝縮面となる冷却平板が鉛直に設置された試験容器、蒸気供給用のボイラ、復水器を有する蒸気循環系、およびその他の測定機器から構成されている。ボイラで加熱された有機物と水の混合液は、共沸組成の混合蒸気となって試験容器に流入し、冷却面上に凝縮したものは計量シリンダを経てボイラに、また余剰の蒸気は復水器を経てボイラに回収される構造となっている。

試験容器の詳細を図3に示す。直径210 mm、長さ150 mmの寸法を有する円筒容器の一面に凝縮部が、またもう一方の面に観察窓がそれぞれ取付けられている。凝縮部は黄銅製のブロックを加工したものをを用い、 40×40 mmの寸法を有する凝縮面とその裏面に冷却ラインが循環する冷却部からなる一体構造となっており、凝縮面の周囲はテフロン板で断熱されている。また、凝縮面温度および周囲蒸気温度の測定のために、凝縮面の中心線上および各コーナの表面から深さ5 mmの位置5箇所と蒸気中の6箇所に直径0.1 mmの銅-コンスタンタン熱電対がそれぞれ取付けられている。なお、凝縮表面はエメリー紙と酸化アルミニウム粉末で研磨し、アセトンなどによる表面処理の後、実験に供した。

実験は、蒸気-凝縮面間温度差(過冷度 ΔT)を1~50 Kの範囲で種々変化させ、ボイラ供給電圧、冷却ライン温度・流量および復水器の冷却水量の調整により圧力1 atmで定常状態のもと、VTRあるいはカメラによる凝縮の様相の観察撮影と凝縮量の経時変化の測定した。凝縮面の温度は、凝縮速度より求められる熱流束を用い熱電対の埋込み分を補正して算出した。凝縮面の温度分布は上下方向で最大 $\pm 0.7^\circ\text{C}$ (2%以内)

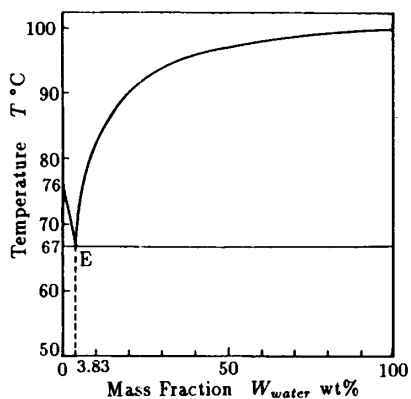


図1 CCl_4 -水相平衡図

であり、ほぼ等温とみなし得た。なお、実験にあたって、ボイラからの蒸気の供給により装置内の空気が試験容器上方に取付けられたパージバルブから排出された。空気の残存および実験中の蒸気組成の確認はガスクロマトグラフィーによりモニタされた。

3. 実験結果と考察

3.1 凝縮の様相と機構 図4に鉛直平板上での凝縮の様相を観察した写真の一例を、その断面スケッチとともに示す。壁面上に滴状に付着しているのは水の凝縮滴(以下、付着水滴と呼ぶ)であり、そのまわりを取りまくように有機物の液膜が流下している。微視的には、有機液膜上に水の微小滴が浮遊し、それらは付着水滴に捕捉されながら有機液膜とともに流下する。また、付着水滴上では有機物の微小滴が高速で運動しており、それらは滴の外周部で有機液膜に取り込まれる。このように、水蒸気が滴状に、有機物が膜状にそれぞれ壁面凝縮する現象は、両成分が相互に不溶性

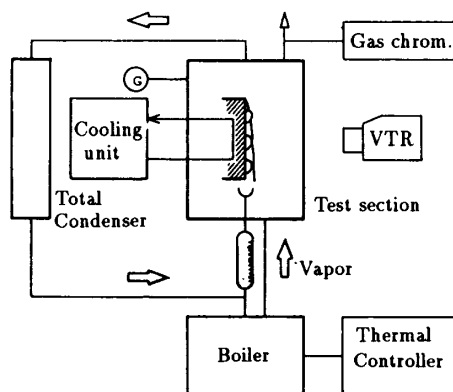


図2 実験装置概要

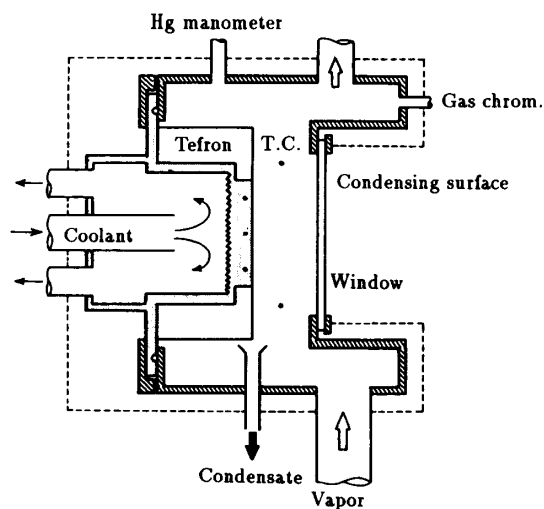


図3 凝縮部の構造

で、かつ表面張力に差異があるためであり、冷却面との親和力の大きい水滴が壁面に付着することになる。また、付着水滴および有機液膜上に浮遊している、それぞれ相反する成分からなる微小滴についても同様に説明される。なお、共沸組成での凝縮であるため拡散抵抗層は存在せず、したがって、付着水滴と有機液膜からなる液表面への蒸気分子の偏集中化はなく、熱抵抗の差異の影響が若干あるものの両成分はほぼ一様に凝縮していると考えられる*1。

以上、有機液膜流と付着水滴からなる膜・滴混在の凝縮の様相と機構について述べた。しかしながら、付着水滴は蒸気の直接凝縮、上流からの浮遊微小滴の流下、さらには水滴同志の吸収合体により成長し、ある大きさになると滴に作用する重力と液膜流によるせん断力が壁面付着力に打ち勝ち、壁面を離脱・流下し始める。これらの離脱滴は下流の水滴と合体し、大きさおよび速度を増しながら、ついには凝縮面の下端部から落下する。滴の流下により掃除された壁面では、残留こんをもとに初生滴が生成し、再び成長-離脱の周期性のある動挙動が繰返されるが（詳細については今後さらに検討を必要とする）、滴の離脱頻度は後述されるように温度差 ΔT が大きいほど高くなり、やがて連続的な滴離脱が生ずると、有機物と水とが線状に別れて流下するすじ流となる。

以上のことより、2成分不溶性蒸気の凝縮は膜・滴混在形の凝縮を基本とし、それに付着水滴の動挙動が加わるものであり、その極限をすじ流形の凝縮として

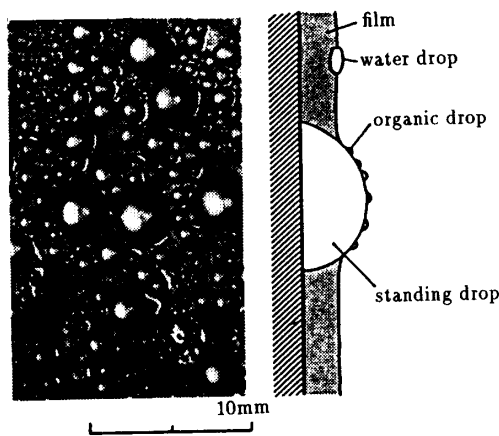


図4 凝縮の様相

*1 このことは、有機物である四塩化炭素のみでの凝縮（膜凝縮）させた後、水蒸気を混入させた場合においても上記と同様の凝縮形態が観察されること、および付着水滴上に有機物の微小滴が存在することからも妥当である。

とらえることができる。

3.2 水滴の離脱と付着面積 付着水滴の流動特性について、VTRおよび写真による結果を分析し、以下に検討する。

図5に付着水滴の離脱臨界径 D_c と離脱位置 H （凝縮面下端からの距離）および個数割合 R との関係を示す。ここで、離脱位置は凝縮面を流れ方向に4等分し、それぞれの領域に対して求めたものであり、離脱臨界径はだ円近似のもと滴の長径 a と短径 b の測定値より等価直径 D_c を求めたものである。離脱滴は凝縮面上部ほど滴径が小さく、またその個数も少ないものとなっている。さらに、温度差 ΔT の影響としては、図6に示すように若干ばらつきはあるものの、温度差が大きくなるほど滴径が小さくなる傾向を示す。これらのことは、水純成分蒸気での滴状凝縮の離脱臨界径が位置および ΔT によらずほぼ一定となる⁽²⁰⁾のに対して、2成分不溶性混合蒸気の特徴的な現象と言え、主として表面張力による付着力と重力に加えて有機液膜流によるせん断力が滴に作用することによるものと考えられる。

次に、凝縮面単位面積当たりの水滴の離脱周期 τ および単位幅当たりの離脱頻度 N の結果を図7に示す。 ΔT の増加とともに離脱周期が短くなり、同時に離脱

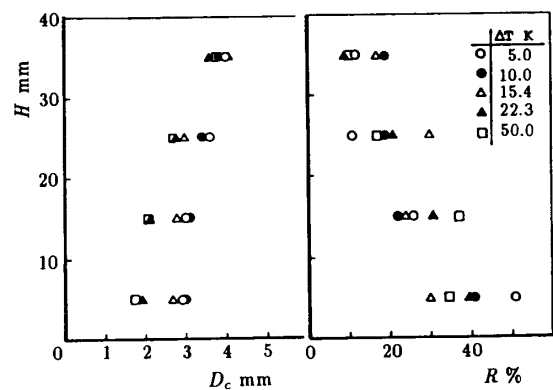


図5 離脱臨界径および個数割合と位置

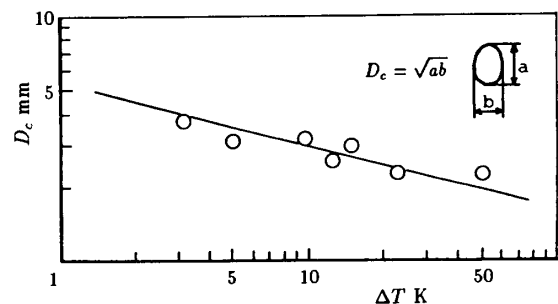


図6 平均離脱臨界径

頻度が大きくなる傾向を示す。 $\Delta T > 20 \text{ K}$ においては、その変化割合が小さくなるようであるが、これについては、共沸組成での四塩化炭素-水系の水の割合が3.83 wt%と極めて小さく、有機液膜厚さの増加により、付着水滴の発生点密度が減少したためと考えられる。

図8に付着水滴が凝縮面上を占める面積割合 S の時間変化と ΔT との関係を示す。実験結果は写真観察より求めたものであり、精度上の問題は若干あるが、有機液膜が存在するため比較的小さい水滴が少なくなっていることなど、全体的な傾向がとらえられているようである。具体的には、面積割合の経時変化は滴状凝縮の特徴でもある滴の離脱による掃除作用にもとづくサイクル性を示すが、 ΔT が大きくなるほどその間隔が短くなっている。また、面積割合 S は水純成分蒸気での値 $S = 0.5 \sim 0.7^{(21)}$ に比して小さく、さらにそれは ΔT の増加とともに減少する傾向を示す。これは、前述したように ΔT の増加により有機液膜が厚くなり、水滴の離脱性が向上したためである。

3・3 凝縮熱伝達率 混合蒸気および四塩化炭素の純蒸気に対して、凝縮速度の測定値から求めた凝縮熱伝達率の結果 h_m を、これまで同一系に対して報告されている結果と併せて図9に示す。図9中、実線はそれぞれ四塩化炭素および水蒸気に対する膜状凝縮理論(ヌッセルトの理論)値であり、破線はこれらの共沸組成比での値を現す。○印で示す四塩化炭素純蒸気の実験値は、理論値と比べて $\Delta T > 10 \text{ K}$ の範囲で若干小さい値を示す。しかし、実験精度からして両者はほぼ一致していると言え、凝縮実験装置として本装置が妥当とみなされる。これに対して、2成分混合蒸気での本実験結果は、純成分と比較して、 $\Delta T > 10 \text{ K}$ では凝縮伝熱が促進され水添加の効果が現れているが、 $\Delta T < 10 \text{ K}$ ではその効果がほとんどなく両者はほぼ同程度の値を示す。また、同一混合蒸気系での従来の実験結果に対してはほぼ同じ値を示すものもあるが、凝縮面の形状(円管、平板)・姿勢・大きさによる凝縮形態の違いなどのため、それらはかなりばらついている。

混合蒸気の熱伝達率 h_m を四塩化炭素純蒸気の結果 h_0 との比としての伝達比で表し、従来の凝縮モデルによる推算値と比較して図10に示す。凝縮モデルとしては、有機液膜上に凝縮する水滴が潜熱のみを伝え熱抵抗とならないとした film-drop モデル⁽¹⁵⁾、有機液膜上を水が膜状に凝縮する laminar-film モデル⁽¹⁸⁾、および2成分が互いにすじ状に流下しその表面積割合が質量分率⁽¹⁵⁾あるいは体積分率⁽¹⁹⁾より決定されるとした

shared-surface モデルなどが提案されており、おのこの図10中の直線で示される。特に太い実線⁽¹⁷⁾は不溶性の特徴的な現象である液膜の動的挙動を無視し、均一液膜とした取扱いによるもので、水の付加による熱物性の向上効果(静特性)によるものを表す。本実験値は $\Delta T < 5 \text{ K}$ でのほぼ1.0から、 ΔT の増加とともに急激に増加しピーク値をとった後減少し、表面分割モデル⁽¹⁵⁾の値に近づく傾向を示す。この結果は、い

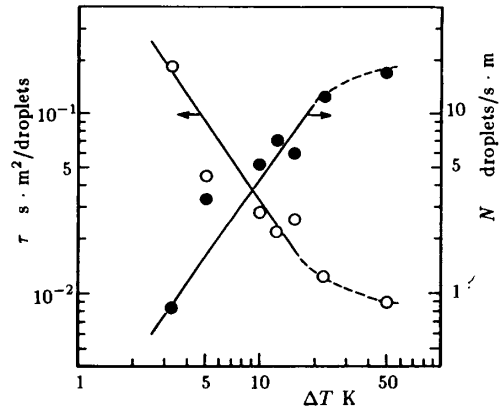
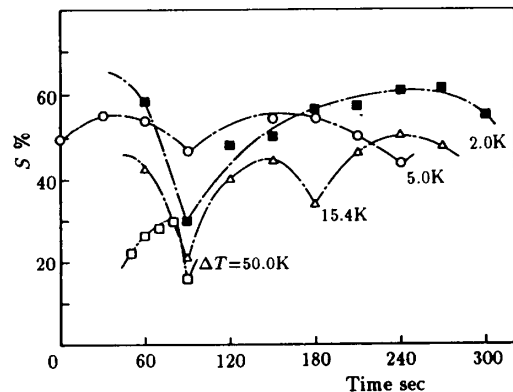
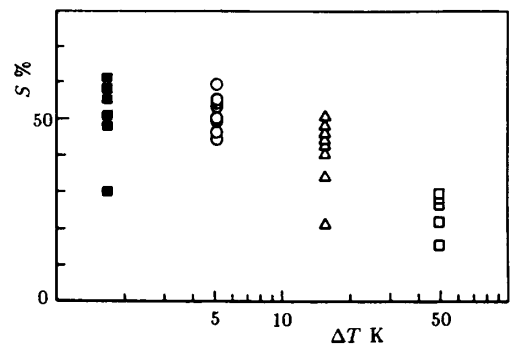


図7 離脱頻度および周期



(a)



(b)

図8 水滴付着面積比

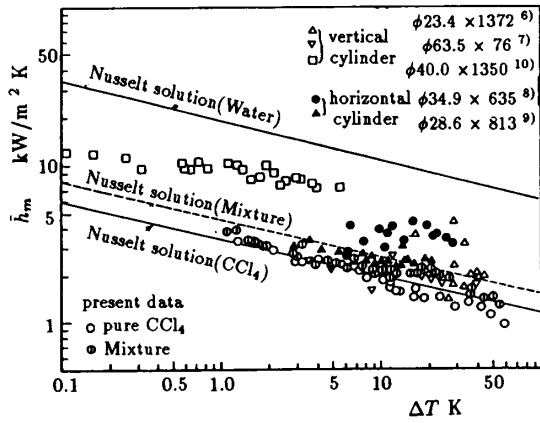


図9 凝縮熱伝達 (従来の実験値との比較)

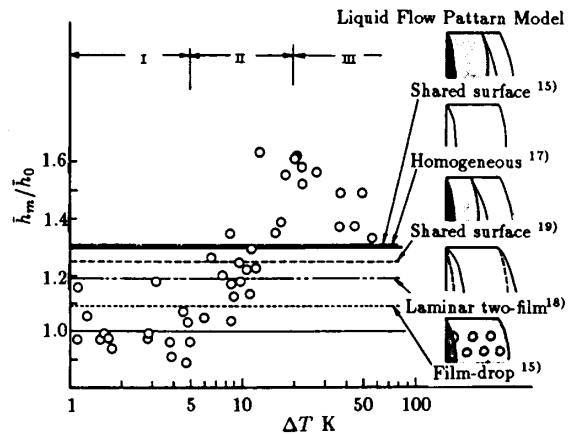


図10 伝達比 (凝縮モデルとの比較)

れの凝縮モデルによっても捕らえられておらず、本実験で観察された凝縮形態の結果と関連づけて以下のように説明される。温度差の小さい範囲(I)では凝縮量が少なく、水の付着滴と四塩化炭素の流動液膜の混在した状態が比較的安定に実現され、この場合には壁面上に付着静止する水滴の存在が熱的な抵抗となるばかりではなく液膜の流動抵抗となり、結果的に物性的な向上効果を打ち消すものとなる。温度差(II)の範囲では、水滴の離脱頻度が高く、間欠的な掃除作用による水流と有機液膜の混合流が実現され、これにより伝達比が増加するものと考えられる。さらに、温度差 $\Delta T = 50 \text{ K}$ 以上の範囲(III)においては、膜・滴混在形からすじ流形へと移行するため表面分割モデルの値に漸近するものと考えられる。したがって、有機液膜の流動性による水滴の離脱性の考慮のもと、水滴の滴状凝縮と有機液膜の膜状 (ただし、付着水滴の流動への影響の考慮) を合せた取扱いにより伝熱性能が算出される。

以上、不溶性混合冷媒の凝縮伝熱特性は、局所的な凝縮面の形状・大きさなどを含めた時間的・場所的に生ずる水滴の離脱性の考慮のもとで、さらに詳細に取扱う必要があると言える。

4. 結 論

四塩化炭素-水系による、2成分不溶性混合蒸気の垂直冷却面上への凝縮伝熱実験を行い、以下の結論を得た。

(1) 有機物-水系の2成分不溶性混合蒸気の凝縮は、有機液膜流と水滴の壁面付着からなる膜・滴混在を基本とし、それに滴の動挙動が加わる。付着滴は成長に伴い壁面から離脱・流下し、離脱が連続的に生ずると有機物と水とが線状に別れて流下するすじ流形となることが確認された。

(2) 壁面から離脱・流下する付着水滴の臨界径、

周期、および頻度が、壁面位置と温度差の影響を含めて明らかにされた。

(3) 膜・滴混在形の凝縮においては、付着水滴が熱抵抗からびに液膜の流動抵抗となるため、熱伝達率は純蒸気(有機物)のそれに比べて増加するが、すじ流形への移行により再び低下する。

文 献

- (1) Sparrow, E. M. and Eckert, E. R. G., *AIChE J.*, 7 (1961), 473.
- (2) 藤井・ほか3名, 九大生科研究報告書, 67(1978), 23.
- (3) Rose, J. W., *Int. J. Heat Mass Transf.*, 12(1969), 233.
- (4) 土方・ほか4名, 機論, 52-477, B(1986), 2195.
- (5) 土方・ほか2名, 第25回日本伝熱シンポジウム講義集, 2 (1988), 454.
- (6) Kirkbride, C. G., *Ind. Eng. Chem.*, 25(1933), 1324.
- (7) Baker, E. M. and Tsao, U., *Ind. Eng. Chem.*, 32-8 (1940), 1115.
- (8) Tobias, M. and Stoppel, A. E., *Ind. Eng. Chem.*, 46-2(1954), 1450.
- (9) Ponter, A. B. and Diah, I. G., *Wärme Stoff.*, 7-2(1974), 94.
- (10) Ponter, A. B., *Wärme Stoff.*, 13-2(1980), 125.
- (11) Marshall, E. and Hickman, R. S., *Trans. ASME*, (1973), 1.
- (12) Polley, G. T. and Cauls, W. F., *Proc. 7th Int. Heat Transf. Conf.*, 5(1982), 195.
- (13) Sardesai, R. G. and Webb, D. R., *Chem. Eng. Sci.*, 37-4(1982), 539.
- (14) McAdams, W. H., *Heat Transmission*, (1954), 354.
- (15) Ogino, F., ほか3名, *Proc. 3rd CAPCCE*, (1984), 165.
- (16) Ogino, F., *SPEY*, 23(1987), 33.
- (17) Akers, W. W. and Turner, M. M., *AIChE J.*, 8-5(1962), 587.
- (18) Sykes, J. A. and Marchello, J. M., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 9(1970), 63.
- (19) Bernhardt, S. H., ほか2名, *AIChE Symp.*, 68-118 (1972), 21.
- (20) 棚沢, 伝熱工学の進展, 4(1976), 229, 養賢堂.
- (21) 勝田, 機械の研究, 21, 1(1969), 111.