

信州大学審査学位論文

未利用熱利用を想定した高汎用性熱媒体  
糖アルコールスラリーの  
基礎特性および流動・熱伝達特性

2021年3月

総合理工学専攻

阿 部 駿 佑

## 目次

第1章	緒論	1
1.1	緒言	2
1.2	未利用エネルギーと蓄熱システム	3
1.3	蓄熱材としての糖アルコールとその活用方法	6
1.4	固液二相流の蓄熱材・熱輸送媒体に関する従来の研究	11
1.4.1	アイススラリー	11
1.4.2	TBAB ハイドレートスラリー	12
1.4.3	相変化エマルジョン	13
1.4.4	マイクロカプセルスラリー	13
1.4.5	アンモニウムミョウバン水和物スラリー	14
1.5	熱輸送媒体としての糖アルコールスラリー	18
1.6	本研究の目的および概要	20
第2章	中低温用熱媒体エリスリトールスラリーの基礎特性とシステム設計	22
2.1	緒言	24
2.2	実験装置および方法	25
2.2.1	溶解度の測定	25
2.2.2	水溶液中の結晶の観察	26
2.2.3	密度の測定	27
2.2.4	水溶液の圧力損失測定	27
2.3	実験結果および考察	29
2.3.1	溶解度測定結果	29
2.3.2	水溶液中の粒子の観察結果と粒形分布	30
2.3.3	密度測定結果	32
2.3.4	動粘度測定結果	33
2.4	糖アルコールスラリーを用いた蓄熱システムとその設計	35
2.5	結言	39
第3章	糖アルコールスラリーの見かけの比熱のモデル化	40
3.1	緒言	42
3.2	実験装置および糖アルコールスラリーの熱物性	43
3.3	糖アルコールスラリーの見かけの比熱の計測	45
3.4	見かけの比熱の計測結果	46
3.5	見かけの比熱のモデル	49
3.6	水溶液の比熱の計測	51
3.7	水溶液の比熱の計測結果	52

3.8	見かけの比熱のモデルと実験値との比較 .....	54
3.9	結言 .....	57
第4章	エリスリトールスラリーの流動特性・熱伝達特性 .....	58
4.1	緒言 .....	61
4.2	エリスリトールの熱物性 .....	61
4.3	実験装置及び条件 .....	63
4.3.1	流動様相観察実験 .....	63
4.3.2	圧力損失・熱伝達係数測定実験 .....	65
4.4	実験方法 .....	67
4.4.1	流動様相観察 .....	67
4.4.2	圧力損失測定 .....	68
4.4.3	熱伝達係数測定 .....	68
4.5	結果および考察 .....	70
4.5.1	流動様相観察 .....	70
4.5.2	流動特性 .....	74
4.5.3	熱伝達特性 .....	78
4.6	考察 .....	89
4.6.1	実効管内径の算出と沈殿が流動特性へ及ぼす影響 .....	89
4.6.2	固相の沈殿を考慮した管断面位置ごとの熱伝達係数の推算 .....	94
4.7	結言 .....	97
第5章	エリスリトールスラリーの閉塞性に関する検討 .....	98
5.1	緒言 .....	100
5.2	エリスリトールスラリーの物性 .....	100
5.3	実験装置 .....	101
5.4	実験手順 .....	104
5.4.1	シリコン管での流動実験 .....	104
5.4.2	アクリル管での流動実験 .....	105
5.5	実験条件 .....	106
5.5.1	シリコン管での流動実験 .....	106
5.5.2	アクリル管での流動実験 .....	107
5.6	結果および考察 .....	108
5.6.1	閉塞に至るプロセスと固着発生条件 .....	108
5.6.2	流動様相が結晶固着に及ぼす影響 .....	117
5.6.3	管閉塞に与える壁面性状の影響 .....	123
5.7	結言 .....	124
第6章	糖アルコールスラリーを用いた 蓄熱・熱輸送システムの提案 .....	125

---

6.1	緒言 .....	126
6.2	糖アルコールスラリーを用いたシステム性能評価 .....	126
6.3	糖アルコールスラリーを用いたシステムの利点 .....	127
第7章	結論 .....	129
付録	.....	133
A	スラリー中の結晶の沈降性の調査 .....	134
B	エリスリトールスラリーの水溶液中での結晶成長と初期濃度の関係 .....	136
C	エリスリトールスラリーのレオロジー特性と異なる糖アルコールから成るスラリーとの比較 .....	139
D	コーティング管の管閉塞抑制効果 .....	145
参考文献	.....	151
謝辞	.....	160



# 第1章

## 緒論

## 1.1 緒言

電力需要の高まりから化石燃料の枯渇が問題視されている。2011 年の東日本大震災以降、電力消費量はやや減少したが、それでも 2015 年度時点での 1 世帯当たりの電力消費量は 1970 年代のその 2 倍程度あるのが現状である。2015 年 9 月に採択された SDGs の 17 の目標の中には「13 気候変動に具体的な対策を」の項目があり、地球環境問題は世界に共通の問題点となってきた。日本でも SDGs の実施指針である「Society5.0」の推進を謳っており、SDGs に対する積極的な姿勢を示している。また同年 2015 年に採択されたパリ協定では「世界の平均気温上昇を産業革命以前に比べて 2°C より十分低く保ち、1.5°C に抑える努力をする」、「そのため、できるかぎり早く世界の温室効果ガス排出量をピークアウトし、21 世紀後半には、温室効果ガス排出量と（森林などによる）吸収量のバランスをとる」ことが目標として掲げられた。この目標を実現するには、21 世紀までに温室効果ガスの排出量を実質 0 にする必要があると見積もられている。また世界各国では、それぞれ 2025-2040 年の間で期限を設定し、その期間までにガソリン車およびディーゼル車の販売禁止・規制をすることを掲げている。この動きに対し、自動車産業では、自動車の電動化をこれまで以上に推し進める必要がでてきている。また、飲食産業でも数社の大手企業がプラスチックストローの使用を禁止するなど、様々な産業分野で SDGs を踏まえた具体的な措置が取られてきている。このような動きの中で、環境問題への意識はこれまで以上に高まると予想される。

化石燃料の使用量の削減に対する解決策の一つとして、約 7 割が熱損失となっている一次エネルギーを効率よく回収、再利用することが挙げられる。中国ではパリ協定後に 2030 年までに、一次エネルギー消費に占める非化石燃料（エネルギー）の割合を 20% に増やすことを目標に掲げているように、化石燃料の消費量の削減は急務である。このような社会情勢も踏まえ、地球環境問題に対する対策の一つとして、未利用熱の有効利用に注目が集まっている。しかしながら、未利用熱はそのほとんどが 300°C 以下の熱源であり、発電には不向きである。また、熱源と熱需要先は必ずしも一致していないため、熱源と熱需要先の空間・時間的なギャップを埋めるための対策を講じていく必要がある。未利用熱の活用事例には、未利用熱を蓄熱槽に蓄熱し、熱需要先へと蓄熱槽ごと輸送するシステムが実用化されているが、設備が大型化することや、輸送に費用がかかることなどから、実用シーンが限られる。

熱源と熱需要先が連結されていないオフライン型のシステムに対して、熱を配管輸送によって熱需要先へと輸送するオンライン型の蓄熱システムが未利用熱利用には有効である。しかしながら、未利用熱のような中低温の熱を輸送するには、従来の水や水蒸気を熱輸送媒体とした熱輸送では、熱が熱需要先に輸送されるまでに温度が下がり、利用価値が失われてしまう。このようなオンライン型のシステムを実現するためには、流動性・熱伝達特性、温度保持性に優れた熱輸送媒体が必要となる。

多くの研究者らにより、二次冷媒、蓄熱材として、スラリー（固液二相流）を対象とした

研究が行われている。このスラリーは流動性に優れるとともに、液中に分散する結晶の相変化時の潜熱の吸放熱や、液相と固相の相互作用によって高い熱伝達特性を有する。しかしながら、これまで提案されてきたスラリーの多くは、対象を冷却する用途であることが多く、未利用熱利用には適していない。これには、液相中に分散する結晶の相変化温度が熱源温度に近い物質を選定することで、温熱の蓄熱、熱輸送に利用することができ、未利用熱の有効利用に応用することが可能である。

本論文では潜熱蓄熱材として実用例もあり、化学的にも安定な糖アルコールから成る糖アルコールスラリーを未利用熱利用を可能にする熱媒体として提案する。糖アルコールの大きい融解潜熱に加え、スラリーの流動性を兼ね備えた糖アルコールスラリーは、非常に高い熱輸送能力を有する熱媒体として有望である。しかしながら、固液二相流の流動・熱伝達特性は密度の異なる固相と液相が混在するため、複雑な流動・熱伝達特性となる。また、糖アルコールをスラリーとして利用する例はほとんどないため、液相と固相の相互作用を考慮した熱物性の検証なども含め未知な点が多い。以上をふまえ、本研究では糖アルコールスラリーの基礎特性に加え、流動・熱伝達特性について検討し、熱媒体としての有望性を示しつつ、システム設計に必要な基礎的な知見を得ることを目的とする。

## 1.2 未利用エネルギーと蓄熱システム

先に述べたように、環境問題への意識の高まりもあり、未利用熱の削減・回収・再利用技術に注目が集まっており、様々な試みがなされている。例えば、産業炉・工業炉は熱ロスが大きく、断熱技術を用いた効率化が必要であるが、炉内が高温になるため、高温環境に耐えられる断熱材が必要である。これに対し高温下でも利用可能な断熱材が提案されており、性能向上に向けて研究が行われている。また、低い温度でも発電することができる熱電発電技術は、電気という利用価値が高いエネルギーに変換することができるため、社会実装された場合のインパクトは大きい。変換効率が低いことや、使用熱源温度が限られるなどの問題があるため、検討の余地は多い。

本研究では、未利用熱の削減技術として蓄熱技術に焦点をあてた。先にも述べたように、一次エネルギーから二次エネルギーへの転換時に約7割が熱損失となっている。これは、次のような現状に原因がある。例えば火力発電では熱機関を駆動することによって発電をしているが、化石燃料の燃焼によって得られる高温の2000℃程度の熱が必要である。しかし、最終エネルギー消費の13%弱を占めていると言われる給湯や暖房に必要なとされる熱は100℃以下の低温にもかかわらず、大量の化石燃料が給湯や暖房に使われており、一次エネルギーの利用効率低下の原因となっている。また、石油化学や鉄鋼といった一部の業界を除き、180℃以下の濃縮、乾燥、殺菌等の中低温の熱需要がほとんどであるという現状があり、化石燃料を使わずにこの熱を供給することで化石燃料の使用量を減らすことが可能である。

このように、化石燃料の化学エネルギーを温度の低い熱エネルギーに変換して利用している現状があり、この一次エネルギーの膨大な損失の主たる要因を解消する必要がある。

家庭での消費エネルギーはその 50%以上が暖房・給湯などの熱エネルギーであり、給湯や暖房に必要な熱は 70℃程度の低質な熱であることを考慮すると、工場などで排出される工場排熱などの未利用熱の利用が有効である。これは工場排熱や地熱などの未利用熱の温度は 200℃以下の排熱が全体の過半数を占めているという現状に基づいており[1]、低温熱源が発電には適さない温度の熱源であることを考慮すると、生活用水等の供給を念頭に置いた未利用熱利用に適した蓄熱技術の開発が求められる。家庭で暖房や給湯として消費されるエネルギーの総量は年間 2.5EJ 程度になると報告されているが、これに対し、廃棄されている未利用熱の総量は年間 3EJ 程度存在すると考えられている [2]。家庭での熱需要を未利用熱でまかなうことができれば、化石燃料の大幅な使用量の削減に大きく貢献することができる。

このような工場排熱などの未利用熱の回収方法として、潜熱蓄熱、化学蓄熱、顕熱蓄熱の 3 手法が挙げられる。顕熱蓄熱は、蓄熱材に水や水蒸気を用いており、ヒートポンプ技術を用いた蓄熱システムなどが実用化されている。水は熱媒体として安全性が高いことに加え、比熱容量が高いことから、システム設計の面でも採用しやすい。しかしながら、他の手法の蓄熱材に比べ蓄熱密度が小さいため、大量の蓄熱をするためには設備が大型化してしまう。化学蓄熱は物質間の化学反応を利用し蓄熱する技術であり、蓄熱密度が非常に高くなることが特徴であるが、再利用が困難であるなどの問題がある。潜熱蓄熱では、固体と液体の相変化に伴い生じる潜熱を利用して蓄熱する技術であり、体積変化が小さいため取り扱いが容易であるという利点がある。農業[3]や建築[4]の分野でも利用例があり、非常に広範囲で利用されている。

未利用熱の利用を困難にしている原因の一つに、熱源と熱需要先の時間的空間的ギャップが存在することが挙げられる。この問題への対策として、Fig. 1.1 に示すような潜熱蓄熱材が充填された蓄熱槽に未利用熱を回収し、蓄熱槽ごと熱需要先に輸送するシステムがある。このシステムを用いることで、先に述べた問題点をクリアすることができるが、施設が大型化することや輸送コストが高額であることなど採算をとることが難しいのが現状である。これに対して、熱源と熱需要先が配管敷設等でつながれているオンラインシステムがある。オンラインシステムの例としては Fig. 1.2 のような、太陽熱集熱器がある。このシステムは、集光ミラーによって太陽光を集光して熱に変換し、配管内に流れる熱媒体を加熱する。温められた熱媒体により蓄熱槽内の水と熱交換を行い、その温められた水を様々な用途で使用する。

未利用熱の利用に際する問題点を解決しつつ、高効率な熱利用を実現するために、潜熱蓄熱材を液中に分散させ、熱を配管輸送する技術を提案する。この技術により、未利用熱の中低温の熱源を効率よく利用することができるとともに、熱源と熱需要先の空間的ギャップを埋めることができる。この熱媒体をオンラインシステムに取り入れることで、未利用熱と

熱需要先の場所・時間的なギャップを解消し、低温の熱を高品位のまま熱需要先へと輸送するシステムを実現することができる。

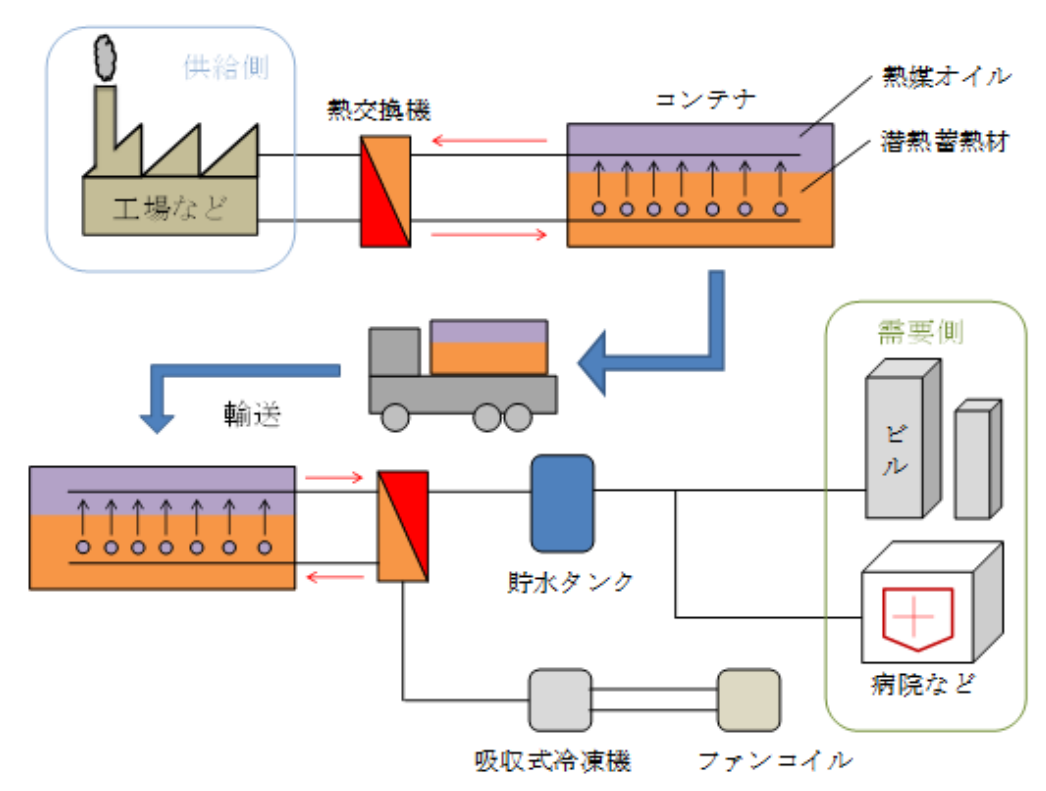


Fig. 1.1 Schematic diagram of off-line system.

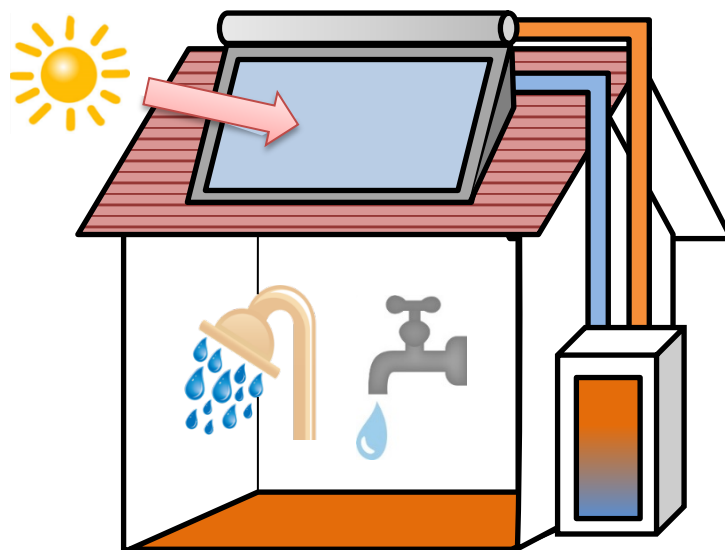


Fig. 1.2 Schematic diagram of an on-line system.

### 1.3 蓄熱材としての糖アルコールとその活用方法

潜熱蓄熱材とは、物質の融解・凝固時の潜熱を利用して蓄熱する物質である。潜熱蓄熱材は顕熱蓄熱材と比べ、単位体積および単位質量当たりの熱エネルギーの貯蔵容量が大きい。ため、蓄熱装置の小型化・軽量化につながり、蓄熱コストを削減することができる。また、一定温度での熱の入出力が可能であるため、安定的なエネルギー供給ができることや安全性に優れている利点を有する。顕熱蓄熱システムの場合、十分な蓄熱を行うためには蓄熱材と熱媒体の間に約 30℃の温度差が必要となるが、潜熱蓄熱システムは少ない温度差でも蓄熱を行うことができる。潜熱蓄熱システムに用いられる潜熱蓄熱材には、単位体積および単位質量当たりの蓄熱容量が大きいことや、相変化による体積変化が小さい、有毒性や引火性、公害性がなく、取り扱いが容易であること、化学的に安定し腐食性がない、相変化温度が使用温度範囲と一致する、資源として大量に存在し、入手が容易で安価であることなどが求められる。この潜熱蓄熱材は、蓄熱密度が大きいことから未利用熱利用において実用例があり、100℃以上の中低温熱源の利用に適した材料である。また化学的に安定で環境負荷が小さいという点は、未利用熱を給湯や暖房として利用することを考えた場合、システムの安全性を担保するために必要不可欠である。本研究では、前節で述べた未利用熱の利用に際する問題点である熱源と熱需要先の時間的空間的ギャップの解消を達成する熱輸送システムを実現するため、高効率な熱貯蔵を実現する潜熱蓄熱システムに用いられる潜熱蓄熱材の高い蓄熱密度に着目した。この潜熱蓄熱材を液中に分散させ、流動性を向上させた固液二相流の熱媒体を提案する。このスラリーは潜熱蓄熱材の高い潜熱とスラリーの流動性・優れた熱伝達性能を合わせ持つため、高効率な未利用熱利用を実現することができる。

Fig. 1.3 には前述の潜熱蓄熱システムに用いられる潜熱蓄熱材に必要な条件におおむね合致する材料で、融点が 200℃までの蓄熱材の融解潜熱と融点の関係を示す。図中には、水、パラフィン、包摂型水和物、無機水和物、糖アルコールからそれぞれ蓄熱材の候補としてあげられる物質を選定してプロットした。また各材料の融点と融解潜熱を Table 1.1 に示す。パラフィンは様々な融点の材料があり、その温度範囲も広い。また、過冷却や相分離が起こらず扱いやすいが、蓄熱密度は高くないため、未利用熱利用には適さないと考えられる。また、包摂型水和物や無機水和物は融解潜熱の大きいもので、 $300 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ 程度のものがあるが、融点が低いと固液共存時の熱輸送特性に優れた温度域を広く使えないため、こちらも未利用熱利用には適していないと考えられる。

本研究では、融点が 200℃以下の物質の中では潜熱量が大きく、安価で入手性がよく、化学的安定性に長けた蓄熱材として糖アルコールに着目し、中でも融解潜熱の大きいエリスリトールおよびマンニトールを検討対象として選定した。Fig. 1.4 と Fig. 1.6 には本研究で使用了エリスリトールとマンニトールの写真を示す。また Fig. 1.5 と Fig. 1.7 にはエリスリトールとマンニトールの構造式を示す。いずれも自然界の食べ物内に存在し、カロリーゼロの甘味料として食品として利用されている。エリスリトールは食品に含まれるほか、薬剤

学や菓子製造に幅広く利用されている[5,6]. またその融点 ( $119\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) が未利用熱の温度範囲内にあり, 大きい融解潜熱 ( $340\text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$ ) を有し, 化学的にも安定である[7]. また, 糖アルコールは未利用熱利用において蓄熱性能に長けた物質として注目されている[8,9]. 糖アルコールについては, Serale らにより, 蓄熱材として糖アルコールを用いた太陽熱集熱器のシステムの性能評価がなされており, その有用性が示されている[10].

前節でも述べたように, 未利用熱の削減技術として, 時間空間的ギャップを解消するために, 潜熱蓄熱物質を液中に分散させて用いることを提案するが, 潜熱量, 化学的安定性の面から糖アルコールを分散させた熱媒体が未利用熱利用に有望であると考えられる. また糖アルコールは水に溶解することから熱源温度に合わせてその濃度を調整し, 飽和温度を熱源温度やシステムの活用シーンに適切な条件で使うことができる.

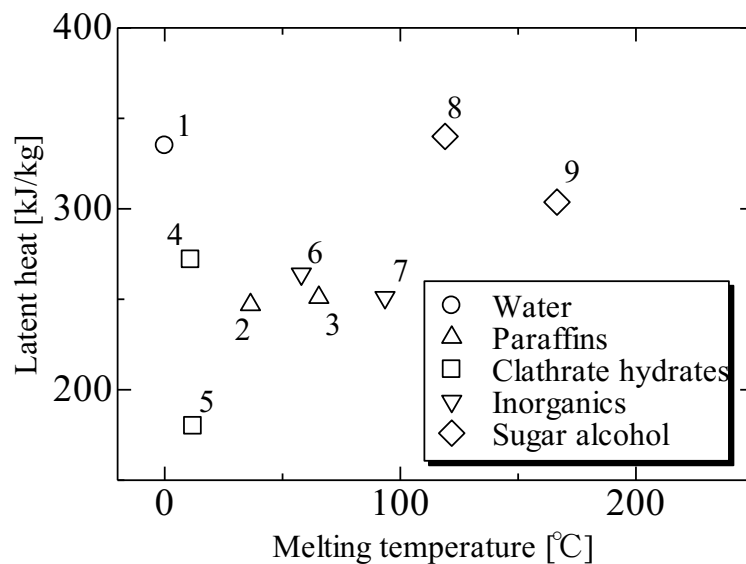


Fig. 1.3 Relationship between latent heat of PCMs and melting point.

Table 1.1 Melting point and latent heat of PCMs corresponding to Fig. 1.3.

番号	種類	名称	融点 [°C]	融解潜熱 [kJ kg <sup>-1</sup> ]
1	水	水	0	335
2	パラフィン	n- エイコサン	36.4	247
3		n- トリアコンタン	65.4	251
4	包摂型水和物	トリメチロールエタン	11	272
5		臭化テトラブチルアンモニウム	12	180
6	無機水和物	酢酸ナトリウム	58	264
7		硫酸アルミニウムアンモニウム	93.5	251
8	糖アルコール	エリスリトール	119	340
9		マンニトール	166.5	303.7





Fig. 1.4 Photograph of erythritol.

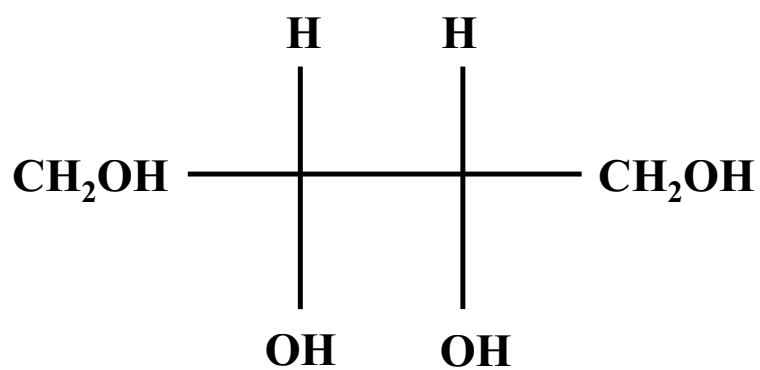


Fig. 1.5 Structural formula of erythritol.

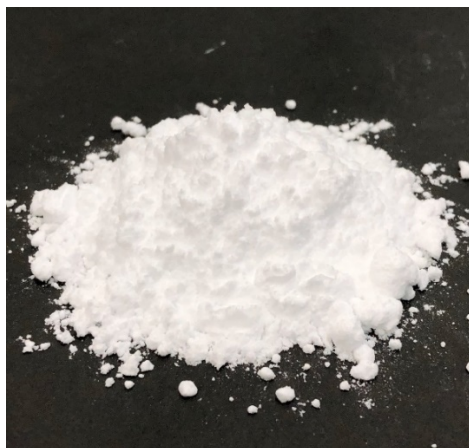


Fig. 1.6 Photograph of mannitol.

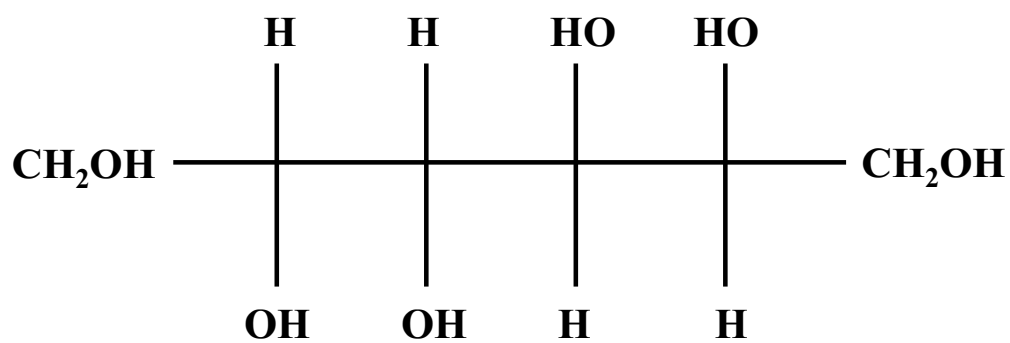


Fig. 1.7 Structural formula of mannitol.

## 1.4 固液二相流の蓄熱材・熱輸送媒体に関する従来の研究

多くの研究者により、蓄熱材や二次冷媒としての利用を想定した固液二相の熱媒体の物性の計測や、流動・伝熱特性などの基礎特性について実験や数値計算による検討が多く行われてきた。本研究では、熱輸送媒体としての利用を想定した固液二相流を取り扱うため、物性の測定や流動・熱伝達特性、固相の沈殿の影響に関する検討を行っていく。本節では、本研究を進めるうえで有用な知見となりうる、他の固液二相流についての先行研究をまとめる。節末の Table 1.2 および Table 1.3 には固液二相流の流動・熱伝達特性についてまとめた表を示す。

### 1.4.1 アイススラリー

アイススラリーとは、微細な氷粒子と水または水溶液の混合物であり、高い流動性を持ち、冷熱用の蓄熱材として、大きい蓄熱密度を有するため、ダイナミック型の蓄熱システムに用いられている [11]。アイススラリーについては、蓄熱材、二次冷媒としての利用を想定した流動・熱伝達特性や熱物性に関する研究や複雑形状の管内や他の系での流動・熱伝達特性について多くの検討がなされている。

熊野らは、アイススラリーの流動特性、熱伝達特性について、IPF、液相濃度、氷貯蔵時間、粒子径などを実験パラメータとした検討を行っている [12–14]。冷却条件での流動特性についての検討では、圧力損失と流量の変化傾向が 3 種類に分類できることを明らかにしている [15]。また、T 字管での流動特性に関する検討についても報告している [16,17]。また浅岡らはアイススラリーの氷充填率の時間変化について検討し、長時間の流動による氷充填率の変化が流動特性に影響を及ぼすことを示している [18]。Grozdek らは、アイススラリーの水平管内での圧力損失について、実験と数値解析の比較を行い、良好な一致を示すこと報告している [19]。Zhang らは、アイススラリーの水平円管内での熱伝達特性について、数値解析を用いた検討を行っている [20]。Wang らは不均質流れのアイススラリーの流動特性について、実験と数値解析により得られた結果を比較し、流速分布や圧力損失において良好な一致を示すことを報告している [21]。鈴木らは、アイススラリーの固体-固体間および固体-液体間の相互作用について数値計算による検討を行っている [22]。Vuarroz らは超音波流速分布計を用いて、長さ 1m、内径 23mm の円管内でのアイススラリーの速度分布を測定し、ビンガム流体を仮定した流速分布の理論値と実測値が良い一致を示したことを報告している [23]。

またアイススラリーを用いたシステムの設計においては、水溶液中での氷の見かけの融解潜熱を適切に把握することが重要である。澤田らは、水溶液濃度が 20 mass%以下、 $-12^{\circ}\text{C}$ 以上の温度範囲で実験を行い、凝固点降下度が低下すると融解潜熱が減少することを報告している [24]。また熊野らは、水溶液濃度の変化による希釈熱や氷充填率が見かけの融解

潜熱の影響に及ぼす影響について検討しており、水溶液濃度の上昇に伴い、見かけの融解潜熱が減少することを報告している [25,26]. 浅岡らはそれまでに得られていた氷の見かけの融解潜熱と濃度の関係を用いて、アイススラリーの比エンタルピーを計算による算出方法を提案し、DSC の熱量測定で得られた値から算出された値と比較した。検討の結果実測値と計算値がよく一致し、比エンタルピーの算出方法の妥当性を示した [27]. また IPF が限りなく 0 に近い場合の氷の見かけの融解潜熱の算出方法を提案し、氷の見かけの融解潜熱の実験値と算出した値がよく一致することを明らかにし、算出方法の妥当性をしめした [28]. また水溶液温度が氷の見かけの融解潜熱に及ぼす影響について検討し、エタノール水溶液を用いた場合には、温度が見かけの融解潜熱に及ぼす影響は大きいことを報告している [29]. 熊野らは、溶質が含まれている氷の水溶液中での融解潜熱について実験的に検討し、モデルより算出された値と実験値が良い一致を示し、溶質が含まれている氷の融解潜熱の算出方法の妥当性を明らかにした [30].

また、複雑形状の管内や他の系での流動・熱伝達特性について、富樫らは、アイススラリーの加熱円管周りの流動および熱伝達特性について、報告している [31]. Yanuar はスパイラル形状の管内を流動するアイススラリーの流動抵抗低減効果について、固相率 21 %, レイノルズ数 14000 で最も低減効果が大きくなったことを報告した [32].

またその他のアイススラリーの流動・熱伝達特性に関する検討については、Ayel ら[33]や熊野ら[34]によってまとめられている。

#### 1.4.2 TBAB ハイドレートスラリー

TBAB 水和物は、相変化温度が 6–12°C であるため、冷熱輸送に適した熱輸送媒体として注目されている。また、TBAB 水和物は、濃度および温度によって、二つの種類の水和物（以後、それぞれを 1 型、2 型と記載）を生成するという特有の性質を有している。TBAB 水和物が水溶液中に分散した TBAB スラリーについては、流動・熱伝達、熱物性について検討がなされている。

Zhang らは、TBAB 水和物スラリーの円管（内径 2.0mm および 4.0mm）内での流動・熱伝達特性について、TBAB 水和物スラリーをべき乗則流体として扱い、2 型の TBAB 水和物スラリーが 1 型に比べ、二次冷媒としての使用に適していると結論付けている。[35]. 熊野らは、TBAB 水和物スラリーの流動・熱伝達特性について、内径 7.5mm および 10.2mm の円管を用いて実験的に検討し、TBAB 水和物スラリーを疑塑性流体として扱った場合、管摩擦係数やヌセルト数が推算できることを報告している [36].

浅岡らは、TBAB 水和物の水溶液中の融解潜熱の測定結果を報告している [37]. 熊野らは TBAB 水溶液中での水和物の核生成に及ぼす電場の影響について実験的に検討しており、電場の影響は 1 型の水和物に大きな影響を及ぼすことを報告している [38]. Zhang らは、蓄熱槽内の TBAB 水和物スラリーの沈降性について、実験と数値計算の比較を行い、タイプ A の水和物結晶粒子の方がタイプ B の水和物結晶粒子よりも早く沈降するという異なる特性

を示すことを報告している [39].

### 1.4.3 相変化エマルジョン

相変化エマルジョン (PCE) とは、相変化物質 (PCM) の微粒子と界面活性剤水溶液の混合物である。相変化エマルジョンは分散する固相がナノスケールまたはマイクロスケールであり、潜熱の吸放熱による高い熱伝達性能が見込めることから、蓄熱システムにおいては、他の固液二相流に比べて高い流動性を有した、蓄熱性能および熱輸送性能に優れた熱媒体として注目されている。

森本らは、D 相乳化法により相変化エマルジョンを調製し、その粒形分布、潜熱、比熱、粘度を測定し、基礎特性について検討している [40]。また、相変化エマルジョン中の蓄熱材の過冷却特性について検討し、Tween80 を用いて PCE を調製した場合には平均粒子径、過冷却度、冷却時間が PCM 粒子の凍結率に影響を与えることを報告している [41]。Kawanami らは、相変化エマルジョンの熱物性 (粘度、熱伝導率)、熱輸送特性について実験的に検討している。また、凝固点・融点についても明らかにした [42]。

相変化エマルジョンの流動・熱伝達特性について、Huang らは、パラフィン/水エマルジョンのレオロジー特性および円管内の流動特性について、15-75 mass% のパラフィンを含むエマルジョンは疑塑性流体の挙動を示すことを示し、パラフィンの質量分率が 50mass% を超えると粘度の上昇が顕著になることを報告している [43]。Chen らは、相変化エマルジョンについて、円管を用いてレオロジー特性について検討し、最大 30mass% のテトラデカンと水から成る相変化エマルジョンについて、ニュートン流体として扱えることを報告した [44]。Saarinen らは、鉛直円管 (内径 6.4mm) 内での流動・熱伝達特性について検討し、低固相率かつ、レイノルズ数が 7000 以上の場合ヌセルト数が単相流に比べ向上したことを報告している [45]。森本らは、円管を用いた実験的検討の結果、固相率が 20mass% 未満の場合はニュートン流体として扱えることを報告した。また、ヌセルト数は単相流に比べ最大で 2.2 倍まで増加することを示している [46-48]。

### 1.4.4 マイクロカプセルスラリー

マイクロカプセルスラリーは、カプセル内に充填された相変化物質およびカプセルと液体の固液二相流であり、液相と固相の相互作用を考慮する必要がなく、様々な相変化物質を用いることができるため、熱輸送媒体、蓄熱材として注目されている。

Wang らは 1-ブロモヘキサデカンを相変化材料として用いた場合の伝熱特性について検討し、単相流と比較してヌセルト数が顕著に高くなることを報告している [49]。山岸らは、マイクロカプセル化された n-オクタデカンと水から成るスラリーの円管内熱伝達特性について、相変化物質による、熱伝達の向上効果が確認できたことを報告している [50]。Delgado らは、マイクロカプセル化されたパラフィンと水から成るスラリーの層流での円管内熱伝

達特性について実験的検討を行い、局所熱伝達係数が水に比べ最大 25%向上したことを報告している [51]. Liu らは、マイクロカプセル化した *n*-オクタデカンと水から成るマイクロカプセルスラリーの水平円管内の流動・熱伝達特性について数値解析を用いて検討を行っている [52]. Ma らは、熱流束一定条件での水平円管内でのマイクロカプセルスラリーの流動・熱伝達特性について、数値解析を用いて、固相の粒径が管内での固相率分布、流速分布および圧力損失に及ぼす影響について検討している [53].

他の固液二相流で問題となる結晶の伝熱面への付着や、結晶の成長・堆積による管路縮小・閉塞などは起こらないが、カプセルの破損や相変化物質が被殻材に覆われているため被殻材が熱抵抗となり熱的応答性が非被殻のスラリーに比べて劣るなど、マイクロカプセルスラリー特有の問題もある。

#### 1.4.5 アンモニウムミョウバン水和物スラリー

アンモニウムミョウバン水和物スラリーはマイクロカプセルスラリーを除けば数少ない温熱用途の熱媒体である。アンモニウムミョウバン水和物は無毒であり、安価な食品添加物として知られる無機水和物である。またその融解潜熱は、 $251 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  であり、濃度が 35mass% 水溶液の固液相平衡温度は  $51^\circ\text{C}$  である。これは、暖房や給湯の供給に適した温度であり、温熱用途として有望であることがわかる。

鈴木らはアンモニウムミョウバンスラリーに界面活性剤を添加した場合の水平円管内の流動・熱伝達特性について検討を行い、13mm の円管内において、界面活性剤を添加することにより、有意な摩擦低減効果がみられたことを報告している [54].

日出間らは、アンモニウムミョウバンスラリーに界面活性材および PVA を添加した場合の固相の沈殿挙動や流動・熱伝達特性に関して報告し、沈降挙動に関しては界面活性剤と PVA の両方を添加することで、アンモニウムミョウバン水和物の粒子成長と沈降を抑制することができたことを報告している。また、界面活性剤の添加により、スラリー・水溶液ともに摩擦係数が低減したことを報告している [55].

Table 1.2 Rheological investigation of solid-liquid phase change slurries as heat storage materials and heat transfer medium.

	Rheology (cross-section)	PCM/carrier liquid	Ref.
Ice slurry	Pseudoplastic (circular, $D = 4.3\text{mm}, 7.5\text{ mm}, 10.2\text{ mm}$ )	Ice/ethanol solution	[14]
	Bingham (circular, $D = 16\text{mm}$ )	Ice/ethanol solution	[56]
	Herschel-Bulkley (circular, $d/D=0.014 - 0.031$ )	Ice/9% NaCl solution	[57]
TBAB hydrate slurry	Pseudoplastic (circular, $D = 7.5\text{ mm}$ )	TBAB hydrate (Type A) / its solution	[36]
	Pseudoplastic (circular, $D = 6\text{ mm}$ )	TBAB hydrate (Type B) / its solution	[58]
Phase change emulsion	Newtonian (less than 20mass% of PCM mass fraction)/ Pseudoplastic (30 mass% of PCM mass fraction)	n-hexadecane or n- octadecene/ water	[48]
	Newtonian (less than 30 mass% of PCM mass fraction)	Tetradecane/ water	[44]

※ $D$  and  $d$  refer to pipe diameter and particle diameter, respectively.

Table 1.3 Heat transfer coefficients of solid-liquid phase change slurry as heat storage materials and heat transfer medium.

	Correlations	Conditions	Ref.
Ice slurry		2-10% wt%	
	$Nu = 34.3 Re_M^{0.0741} \left( \frac{\omega_p}{100} \right)^{0.822} \left( \frac{D}{d} \right)^{0.292}$ (166 < Re <sub>M</sub> , 1841, 5 < ω <sub>p</sub> < 20, 47, 8 < D/d < 68.8)	ethanol solution, D = 7.5 mm (circular)	[59]
	$Nu = 1.91 Re^{0.33} \omega_p^{0.083} Ste^{0.34}$ (Re = 1.2 × 10 <sup>3</sup> ~ 4.7 × 10 <sup>3</sup> , ω <sub>p</sub> = 5~15%, Ste = 0.25 ~ 0.38)	Ice/water, D = 14 mm	[60]
	$Nu = 0.78 Re^{0.22} Pr^{0.22} \left( \frac{\omega_p}{100 Ste} \right)^{-0.027} \left( \frac{d_p}{D} \right)^{-0.29}$ (3 < ω <sub>p</sub> < 30, 0.1 < u <sub>m</sub> )	Ice /10.6% ethanol solution, D = 10, 16, 20 mm.	[61]
TBAB hydrate slurry	Type A (laminar): $Nu = 0.3189 (Re_M Pr)^{0.5539} Ste^{-0.1538} \left( \frac{D}{x} \right)^{0.3312} \left( \frac{d_p}{D} \right)^{0.0046}$	0.05 < ω <sub>p</sub> < 0.2, 200 < Re <sub>M</sub> < 1600 (Type A),	[35]
	Type B (laminar): $Nu = 0.2231 (Re_M Pr)^{0.6131} Ste^{-0.1232} \left( \frac{D}{x} \right)^{0.3907} \left( \frac{d_p}{D} \right)^{0.0016}$	500 < Re <sub>M</sub> < 1600 (Type B)	
	Type A: $Nu = 3.33 Gz_M^{0.18} \left( \frac{\omega_p}{100} \right)^{0.42} \left( \frac{D}{d_p} \right)^{0.55}$ (120 < Gz <sub>M</sub> < 4300, 0.03 < ω <sub>p</sub> /100 < 0.18, 8.3 < D/d <sub>p</sub> < 24.8)	ω <sub>p</sub> = 0-20%, D = 7.5, 10.2	[62]
	Type B: $Nu = 6.35 Gz_M^{0.22} \left( \frac{\omega_p}{100} \right)^{0.52} \left( \frac{D}{d_p} \right)^{0.32}$ (35 < Gz <sub>M</sub> < 2100, 0.03 < ω <sub>p</sub> /100 < 0.18, 18.3 < D/d <sub>p</sub> < 24.8)		



Phase change emulsion	$Nu = 0.033Re^{0.771}Pr^{0.361}Ste_{mod}^{-0.123}$ $(3300 < Re < 5650,$ $16.9 < Pr < 32.8, 0.20 < Ste_{mod} < 29.39)$	n-hexadecane, $D = 7.5$ mm (circular)	[47]
Microencapsulated phase change material	$Nu_{shan,x} =$ $5.364 \left[ 1 + \left( \frac{220}{\pi} \frac{x}{DRePr} \right)^{-\frac{10}{9}} \right]^{\frac{3}{10}} - 1.0$ $Nu_{MPCS} = C Nu_{shan,x}$ $C=1.336, 1.341 \text{ and } 1.418 \text{ respectively for } \omega_p=5\%,$ $10\% \text{ and } 15.8\%.$	1-Bromo- hexadecae, $D = 4$ mm (circular)	[63]

※ $Re_M$ ,  $\omega_p$ ,  $D$ ,  $d$ ,  $Re$ ,  $Ste$ ,  $Pr$ ,  $u_m$ ,  $x$  and  $Gz_{mod}$  are the modified Reynolds number, mass fraction of phase change material, tube inner diameter, particle diameter, Stefan number, Prandtl number, mean flow velocity, heating distance, modified Graetz number, and modified Stefan number, respectively.

## 1.5 熱輸送媒体としての糖アルコールスラリー

前節では、蓄熱材や二次冷媒としての利用を想定している固液二相流について関連研究を挙げた。しかしながら先に述べた固液二相流は未利用熱の利用を想定した場合、未利用熱の熱源温度と相変化温度が 100~300 °C 程度離れており、固相の融解潜熱を利用した高い熱伝達性能を活かすことが難しい。そこで、本研究では大きい融解潜熱を有し、潜熱蓄熱材として利用されている糖アルコールを液中に分散させた糖アルコールスラリーを未利用熱を始めとした様々な熱源の配管輸送に利用できる高い汎用性を持つ熱媒体として提案する。Fig. 1.8 には本研究で作製したエリスリトールスラリーの写真を示す。このスラリーは、糖アルコールの濃度を変化させることで熱源温度や使用条件に合わせて固液相平衡温度を変化させることができるため、様々な温度範囲の熱源に対応できる。また、高い蓄熱性能および流動性を有することから配管輸送による熱輸送だけでなく、顕熱蓄熱に比べ蓄熱密度の高い蓄熱材としても使用できる。このように、広い温度範囲で使用でき、かつ配管輸送による熱輸送と蓄熱の両方の用途で使用できるため、高い汎用性を有するスラリーとして期待できる。また、大きい潜熱を保有する潜熱蓄熱材を液相中に分散させ配管流動させることができ、潜熱蓄熱材の融解潜熱の放出や結晶の衝突などに起因する熱輸送効果による熱伝達の向上効果が期待できる。

工場排熱や地熱などの低温（200°C以下）の未利用熱のような温度帯の熱源利用を想定した固液二相流に関する研究は少なく、糖アルコールスラリーは低温の未利用熱利用に適している点や、環境負荷が少ない点で新しい高性能熱輸送媒体として期待が大きい。蓄熱量の大きいエリスリトールを蓄熱材として使用することを想定した研究は多くなされているが、スラリーとして糖アルコールを溶液中に分散させるという発想はこれまでに例がなく、新しい。糖アルコールスラリーと同じく、温熱用途のスラリー熱輸送媒体にはアンモニウムミョウバンスラリー[64]があるが、エリスリトールの潜熱量はその固相の潜熱量に比べ 35% ほど高いため、エリスリトールスラリーは高い熱伝達性能を有する熱媒体として期待できる。

しかしながら、糖アルコールは大きい潜熱量や化学的安定性を有しているものの、糖アルコールを液中に分散させ、スラリーとして用いた例は他にはない。これは未利用熱利用のような温熱用途を想定した固液二相流に関する検討がほとんどないことに加え、液相である糖アルコール水溶液についての基礎物性に関する報告もほとんどなく、流動・熱伝達特性に関する調査を行うためには多くの検討事項があるためである。そのため、固液二相流で多く行われている管内流動時の流動・熱伝達特性だけでなく、スラリーの見かけの物性の調査や、固液間の相互作用の調査を行う必要がある。

前節で述べたように、配管搬送を想定した流動性に富んだ熱輸送媒体がいくつか提案されており、流動・熱伝達特性に関する多くの実験的検討や解析手法を用いた検討、双方の結果の比較等がなされている。また、流路縮小や管内閉塞に関する検討もわずかに行われている。熱輸送媒体の性能評価には流動・熱伝達特性について調査する方法が有効であり、本研

究では実験的検討を行い、システム設計に必要な知見の取得を目指す。また、配管搬送を想定しているため、管路での閉塞挙動や管内壁への付着挙動に関する検討を行う。閉塞に関する検討は、報告が多くないため、閉塞に知見を得ることとともに、検討方法を体系的にまとめ、他のスラリー流への適用可否についての妥当性を検証することで、他のスラリー流での検討に応用できる検討方法の提案が可能である。

本研究の完成により、糖アルコールスラリーの基礎特性である物性や流動・熱伝達特性が明らかとなるため、未利用熱を有効利用できる熱輸送システムの構築が可能となる。温熱利用を想定し、熱伝達性能に長けたスラリー熱輸送媒体はほかに例が少なく、当該分野でのインパクトは大きい。また管路閉塞や管路縮小に関する検討は少なく、他の熱輸送媒体にも応用可能な検討手法を体系的にまとめることができれば高い有用性を持つ。また、このスラリーは、本章で提案する未利用熱の有効利用だけでなく、高い流動性と温度保持性を活かし、降雪地域での屋根等に設置する融雪システム等に応用可能であると考えられ、研究の利点は大きいと考えている。

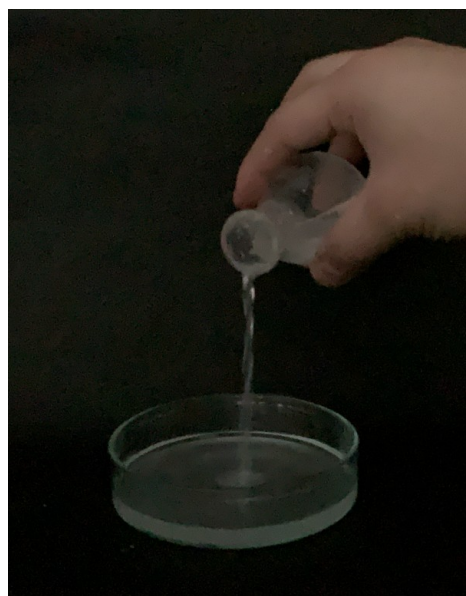


Fig. 1.8 Photograph of Erythritol slurry.

## 1.6 本研究の目的および概要

本研究では、未利用熱の有効利用を想定した熱媒体として糖アルコールスラリーを提案し、基礎特性に関して検討を行うことを目的としている。また、流動特性や熱伝達特性に関する検討を行うと同時に、支配的な因子を特定し、適切なシステム設計のための知見を得ることを目的とする。

以下に本論文の概要を示す。

第 1 章「緒論」では、研究の背景、および、未利用熱の活用事例や糖アルコールスラリーについて簡単に説明するとともに、従来の研究および本論文の目的と概要について述べている。

第 2 章「中低温用熱媒体エリスリトールスラリーの基礎特性とシステム設計」では、本研究で提案する糖アルコールスラリーの 1 つである、エリスリトールスラリーの基礎特性について検討する。また、糖アルコールスラリーを用いたシステムを設計するための設計指針およびシステムの利点について述べている。

実験では、基礎特性として、検討を進めるうえで重要なパラメータである固相率を算出するため、溶解度を測定した。また、水溶液中の結晶の粒形を把握するため、観察実験を行った。システムを設計する上で重要なスラリーの粘性について、水溶液の圧力損失を計測することで、動粘度を算出した。また、スラリーの見かけの粘度を得られた動粘度を用いて見積もった。エリスリトールスラリーは、エリスリトール水溶液中にエリスリトールの微細な結晶が析出し、固液が共存している状態であるため、結晶が流れの中でも沈降することが予想され、その沈降挙動はスラリーの流動・熱伝達特性、ひいてはシステム設計においても重要な知見となるため、これについても検討している。

第 3 章「糖アルコールスラリーの見かけの比熱のモデル化」では、糖アルコールスラリーである、エリスリトールスラリーとマンニトールスラリーの、蓄熱性能について検討している。スラリーを熱媒体として利用する際のシステム設計においては、蓄熱量の見積もりは重要な知見であるため、スラリーの見かけの比熱を蓄熱量評価の指標として検討をしている。アイススラリーについて、氷の見かけの融解潜熱が凝固点降下により生じるエンタルピー差と希釈熱を考慮することで理論的に算出できることが報告されており、糖アルコールスラリーについて、このアイススラリーの先行研究で提案されたモデル式を用いて、実験値と比較している。

実験ではまず、見かけの比熱をモデル式より推算するために、水溶液に比熱を正しく見積もる必要があるため、水溶液の比熱を測定した。また、その測定値と、加成性で算出した値

と比較し、水溶液の比熱の値の妥当性についての検討を行っている。

糖アルコールスラリーの見かけの比熱については、エリスリトールスラリーとマンニトールスラリーそれぞれで、凝固点降下により生じるエンタルピー差を考慮した場合のモデル式を用いて算出された推算値と実測値の比較・検討を行い、提案したモデル式の妥当性についての検討を行っている。

第4章「糖アルコールスラリーの流動特性と熱伝達特性」では、糖アルコールスラリーの配管輸送を実現するために、2, 3章で検討した糖アルコールスラリーの基礎特性を踏まえて、糖アルコールスラリーの流動特性と熱伝達特性について、水平に設置された円管内を流動させることで測定された圧力損失および熱伝達係数を測定し、検討を行っている。また、固液二相流に適応されるレオロジー特性に関する検討に加え、固相の分離の影響についても検討を行っている。

糖アルコールスラリーの流動特性については、水平円管内を流動する際の圧力損失を測定することで、管摩擦係数を算出しその流動特性について検討を行っている。

熱伝達特性については、エリスリトールスラリーについて、加熱されている水平円管内を流動させる際の円管の上部、側部、下部それぞれの局所熱伝達係数の測定を行い、固相の分離の影響について検討を行っている。得られた実験結果より、管断面の位置の違いが及ぼす局所熱伝達係数の差異についての検討や、固相率の上昇に伴う熱伝達係数の変化について検討を行っている。

また、エリスリトールスラリーについては、その固相率や流速によって流動様相が大きく異なることが分かっている。そこで沈殿モデルを提案し、モデルから得られた結果と実測値を比較しつつ、固相率をパラメータとして、固相の沈降挙動がエリスリトールスラリーの流動特性および、熱伝達特性に及ぼす影響について検討を行っている。

第5章「エリスリトールスラリーの閉塞性に関する検討および閉塞抑制効果」では、エリスリトールスラリーを配管輸送での利用を想定した際に、大きな障害となり得る、管閉塞性についての検討を行っている。冷却した円管内にエリスリトールを流し、管内壁への結晶の付着と冷却条件の関係について調査している。冷却量と結晶が固着するときの流速についての検討や、管内の表面性状がエリスリトールの結晶固着に及ぼす影響について検討を行っている。

第6章「糖アルコールスラリーを用いた蓄熱・熱輸送システムの提案」では、糖アルコールを用いた蓄熱システムの利点について、言及している。また、糖アルコールスラリーを熱媒体として用いることの優位性についても言及している。

第7章「結論」では、本研究で得られた結論をまとめている。

## 第2章

# 中低温用熱媒体エリスリトールスラリーの 基礎特性とシステム設計

## 記号表

$d$	管内径	m
$g$	重力加速度	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
$h_f$	管摩擦損失ヘッド	m
$l$	管長さ	m
Re	レイノルズ数	-
$T$	温度	$^{\circ}\text{C}$
$u_m$	平均流速	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

## ギリシャ記号

$\lambda$	管摩擦係数	-
$\nu$	動粘度	$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$\mu$	粘性係数	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
$\phi$	体積分率	vol%
$\omega$	質量分率	mass%
$\omega_0$	初期濃度	mass%
$\rho$	密度	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

## 添字

liq	液相
p	固相
slu	スラリー
sol	水溶液, 液相のみ

## 2.1 緒言

第1章で述べた糖アルコールスラリーは、糖アルコールを水溶液中に分散させることで流動・伝熱特性、温度保持性に優れた熱媒体として期待できるが、基礎特性に関しては未知な点が多い。本章では、糖アルコールスラリーの基礎特性として、糖アルコールの水に対する溶解度、水溶液中での糖アルコール結晶の結晶径、糖アルコール水溶液の密度、および糖アルコール水溶液の動粘度を明らかにし、糖アルコールスラリーを熱媒体として用いたシステムの設計について検討する。

中低温温度域の排熱利用においては、代表的な数種類の潜熱蓄熱材がよく用いられているが、その中でも蓄熱量の高さの点でエリスリトールが有望である[65–67]。エリスリトールを用いた蓄熱システムは実用例があり、その多くは、配管敷設を必要としないオフライン方式である。オフライン方式の潜熱蓄熱システムにおける蓄熱材の蓄熱性能や相変化時の挙動については多くの研究がなされている[68–70]。

これに対して、熱源から需要先へ配管を通じて熱媒体を供給するオンライン方式は、太陽熱集熱システムなどとして実用化されており、その用途は広い。オンライン方式における熱回収の熱媒体には水・水蒸気などの顕熱蓄熱材が用いられることが多いが、エリスリトールなどの潜熱蓄熱材はこれに比べ、蓄熱密度が大きく、相変化時には温度が一定に保持されるという点において優れている。オンライン方式で用いるためには潜熱蓄熱材を配管に流すことが必要であるが、未利用熱の利用を可能にする熱搬送性能の高い熱輸送媒体には、液体中に蓄熱材の微細な固体粒子が分散した状態であるスラリーが有望である[71,72]。

以上をふまえ本研究では、未利用熱利用を想定したオンライン方式のシステムの熱媒体として、エリスリトール水溶液・エリスリトールスラリーに着目し、その基礎特性を調査する。ここで、エリスリトールスラリーとは、エリスリトール水溶液中にエリスリトールの微細な結晶が析出し、固液が共存している状態を示す。また、上記のスラリーの特性・性能を評価するうえで重要となる結晶の沈降挙動についても検討する。また、基礎特性の調査により得られた知見をもとに、糖アルコールスラリーを熱輸送媒体として用いた場合のシステムの設計指針について述べる。



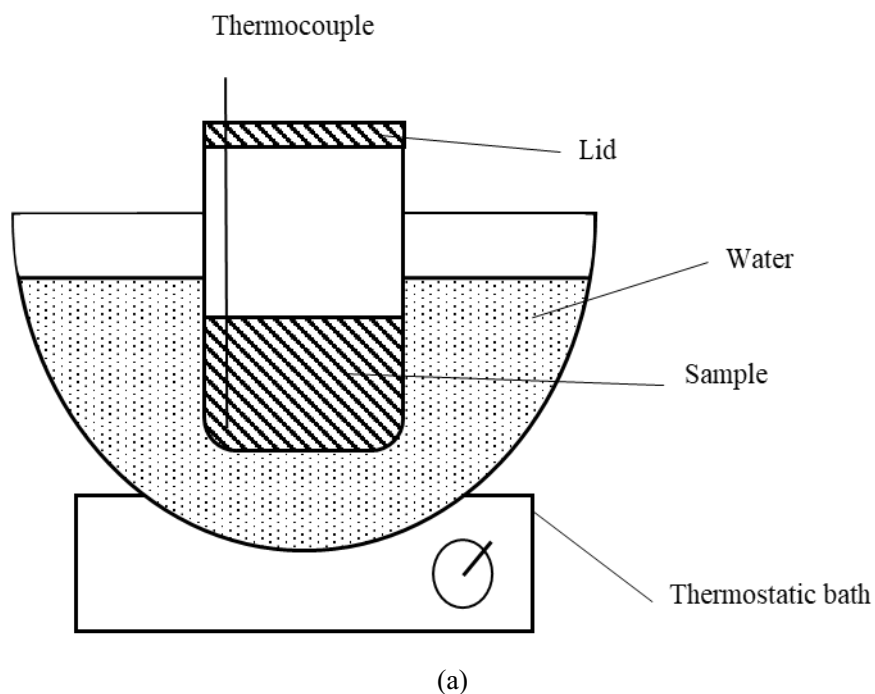
## 2.2 実験装置および方法

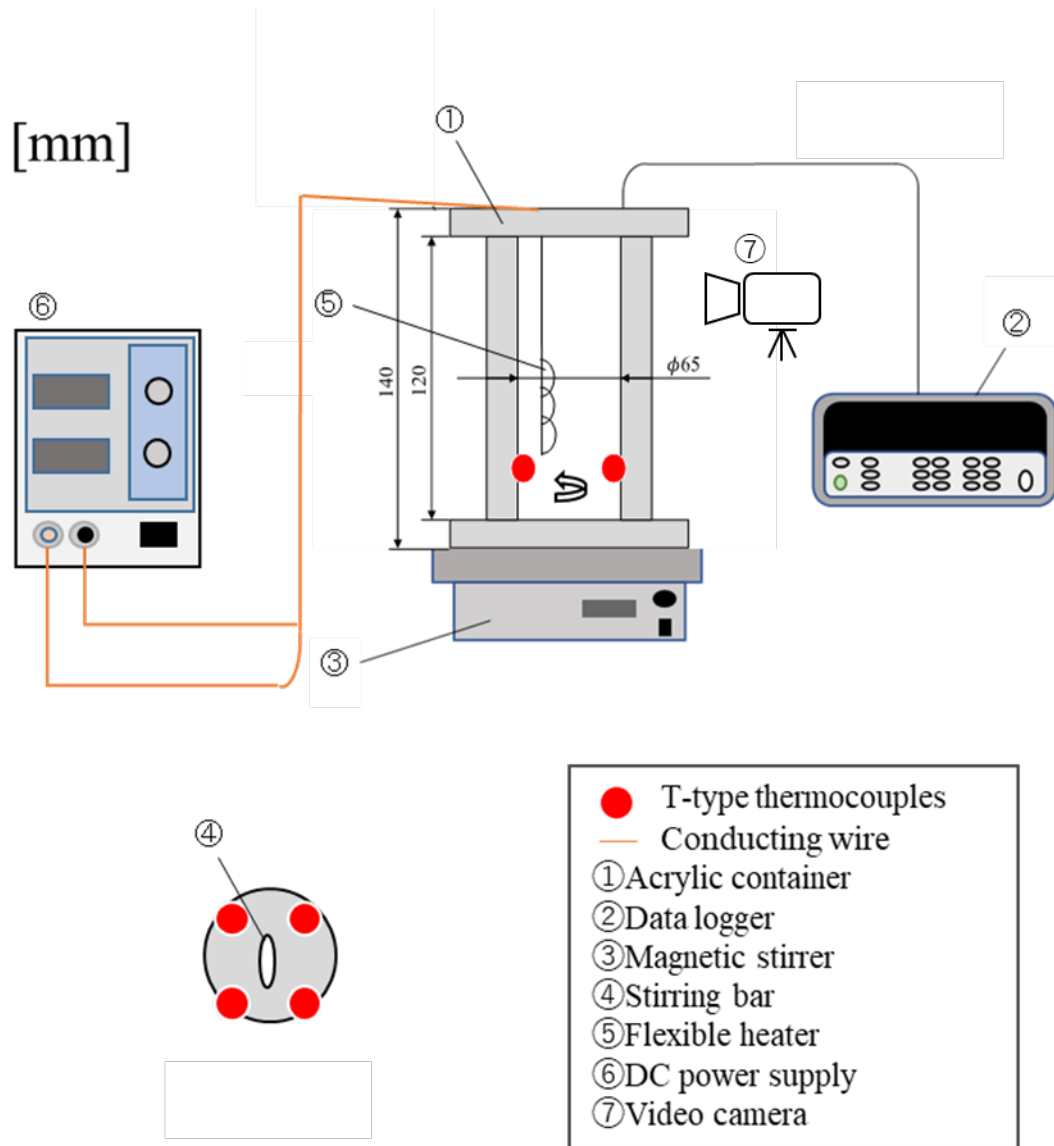
### 2.2.1 溶解度の測定

糖アルコールの基礎特性について調査を進めるには、溶解度の算出が必要である。溶解度を測定することにより、固相の質量分率である固相率を算出できる。固相率は以後の流動・熱伝達特性や、蓄熱特性等の議論を進めるうえで重要な実験パラメータである。

溶解度の測定は2種類の方法を用いてそれぞれ測定した。それぞれを方法①、方法②とする。実験装置図を Fig. 2.1 に示す。方法①について、ビーカー内に所定の濃度になるように糖アルコールと水を入れ、恒温水槽内で加熱する。結晶が完全に融解するときの温度を計測することにより溶解度を得る。結晶の溶解は目視で確認した。

方法②について、実験装置は、アクリル容器、ヒーター、攪拌機、攪拌子、直流安定化電源から成る。アクリル容器内には Fig. 2.1 (b) に示すように各4点にT型熱電対が配置されており温度計測が可能になっている。装置の概形は直径 130 mm、高さ 140 mm であり、試料容器は内径 65 mm、高さ 120 mm の円筒型になっている。アクリル容器は円筒型のアクリルと円盤状のアクリルをアクリサンダーを用いて接着することで作成した。結晶の溶解はカメラで撮影することで確認した。





(b)

Fig. 2.1 Experimental apparatus for the solubility measurement. (a) At procedure 1, (b) At procedure 2.

### 2.2.2 水溶液中の結晶の観察

流動特性や熱伝達特性について議論する上で、水溶液中での固相のスケールを把握しておくことは、モデルの適用やほかの固液二相流との比較、沈降性を含めた考察などをするための情報として重要である。本節では、エリスリトールスラリーの水溶液中の結晶を顕微鏡で観察した。また、結晶の粒形の頻度分布の算出を行った。

スラリーの作製について、断熱された容器内に所定の濃度になるようにエリスリトールと水を投入し、エリスリトールスラリーを 75℃まで加熱する。固相が全て融解したことを

確認した後、スラリーの温度を  $54^{\circ}\text{C}$  まで下げることで、エリスリトールスラリーを作製する。この時、攪拌速度は  $300\text{rpm}$  で一定に保持する。

エリスリトールの結晶の観察に用いた実験装置図を Fig. 2.2 に示す。粒形の観察に用いた実験装置はマイクロスコープ、シャーレ、ライト、恒温槽から構成される。作製したスラリーをシャーレに取り出し、 $54^{\circ}\text{C}$  に保たれた恒温槽の中でシャーレ内のエリスリトール結晶をマイクロスコープで観察する。また、結晶の写真を PC に取り込み、写真に写る結晶の粒形を測定した。

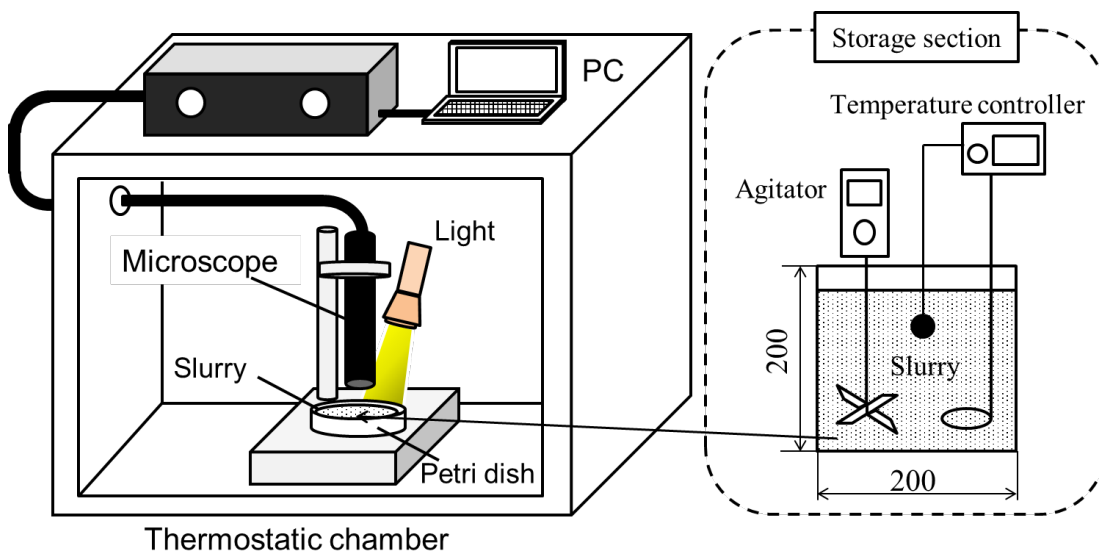


Fig. 2.2 Experimental apparatus for observation of erythritol crystals in its solution.

### 2.2.3 密度の測定

比重計を用いてエリスリトール水溶液の密度を計測した。所定の濃度になるように試験管内で混合されたエリスリトールと水を加熱し、結晶を完全に溶解させる。試験管内に比重計を挿入し、エリスリトール水溶液の比重と温度を計測した。測定される値は比重であるため、 $4^{\circ}\text{C}$  の水の密度を乗ずることで、エリスリトール水溶液の密度を算出した。

### 2.2.4 水溶液の圧力損失測定

Fig. 2.3 には実験装置図を示す。装置は、容器、ポンプ、電磁式流量計、試験区間、二つの圧力計、バルブ、ヒーター、攪拌機からなり、それぞれ内径  $15\text{mm}$  の塩化ビニル樹脂製のチューブで連結されている。試料保持用の容器は直径  $300\text{mm}$ 、深さ  $140\text{mm}$  の円筒容器であり、底部中央からチューブを介してポンプに接続されている。容器内には、温度制御器を介したヒーターが設置されており、試料を任意の温度に保つ。また、試料は温度が下がると析出した結晶が沈殿し、固相率を一定に保つことができなくなるため、容器内には攪拌機を設

置し、攪拌を行う。ポンプの上部 500mm には電磁式流量計が接続されている。試験区間には内径 7.5mm、長さ 1000mm のステンレス製チューブを用いる。試験区間の両端には圧力センサが設置されている。二点の圧力差を計算することで試験区間での圧力損失を得る。

実験では、試料を装置に流し、二点のゲージ圧、体積流量および容器内の温度を測定する。測定した値から管摩擦係数、レイノルズ数および動粘度を算出する。次式を用いて、測定した体積流量と二点のゲージ圧から管摩擦係数を算出する。

$$\lambda = \frac{2gd}{u_m^2 l} h_f = \frac{2gd}{u_m^2 l} \left( \frac{\Delta P}{\rho g} \right) \quad (2.1)$$

本実験ではエリスリトール水溶液/スラリーの流れは乱流であるため、ブラジウスの式を用いる。算出した管摩擦係数と Eq. (2.2) より動粘度を算出する。

$$\lambda_{sol} = 0.3164 Re^{-\frac{1}{4}} = 0.3164 \left( \frac{v_{sol}}{u_m d} \right)^{-\frac{1}{4}} \quad (2.2)$$

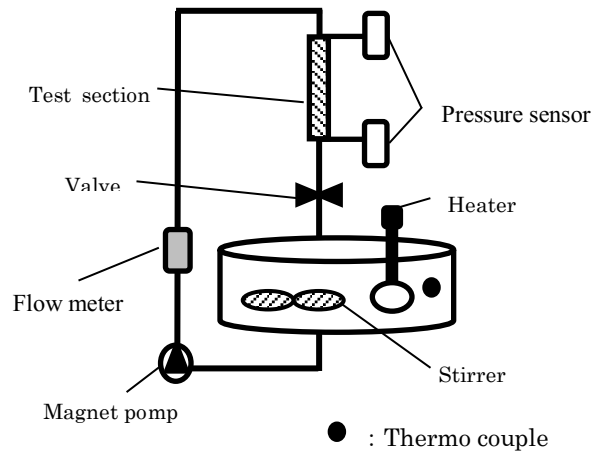


Fig. 2.3 Experimental apparatus for measurement of kinematic viscosity.

## 2.3 実験結果および考察

### 2.3.1 溶解度測定結果

Fig. 2.4 に溶解度の測定結果を示す．黒プロットがビーカー試験（方法①）で得られた値である．また溶解度が 100 mass% となっているプロットは，文献値よりエリスリトールの融点をプロットしている．白プロットは，アクリル容器内での実験（方法②）により得られた値である．結果より両者は，50℃付近ではほぼ同じ値を取っていることがわかった．40℃より低い温度では，温度が減少するにつれて溶解度の差が大きくなっている．本研究では，方法①温度ごとに周囲空気との対流熱伝達により昇温速度が統一されていないことや，結晶の溶解の確認方法（方法②ではカメラで結晶の溶解を確認している）の差から，40℃以下の溶解度については，方法②のデータの信頼性が高いと判断し採用した．

Fig. 2.5 には，エリスリトールスラリーの固相率変化を把握するため，アクリル容器内に計測された溶解度を用いて算出した，温度，初期濃度および固相率の関係を示す．エリスリトールの溶解度と温度の関係は Fig. 2.4 より得られた溶解度を最小二乗法で近似することにより，飽和温度と濃度の関係として次の式で表される．次式は，方法②で得られたデータの直線近似である．

$$\text{Erythritol:} \quad \omega_{\text{liq}} = 0.844T + 11.1 \quad (2.3)$$

固相と液相中の溶質，溶媒の質量保存則より，Eq. (2.3)で求まる液相のエリスリトール濃度  $\omega_{\text{liq}}$  と初期濃度  $\omega_0$  を使って，Eq. (2.4)を用いて固相率  $\omega_p$  を求めることができる．固相率はスラリー全体の質量に対する固相の質量を百分率で表したものと定義する．ここで初期濃度とは，試料中に固相が存在しない条件における試料水溶液のエリスリトール濃度を表す．

$$\omega_p = \frac{\omega_0 - \omega_{\text{liq}}}{100 - \omega_{\text{liq}}} \times 100 \quad (2.4)$$

図より，固相率は温度が低下すると増加する傾向を示すことがわかる．また，その増加傾向は初期濃度が高くなるほど顕著になることがわかる．また，固相率が 0 の線は水溶液とスラリーの境界を示しているが，初期濃度が高くなるほど，高い温度から固相が析出することがわかる．

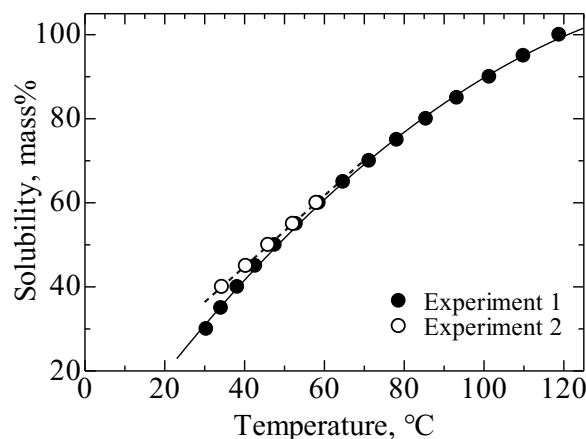


Fig. 2.4 Solubility of erythritol.

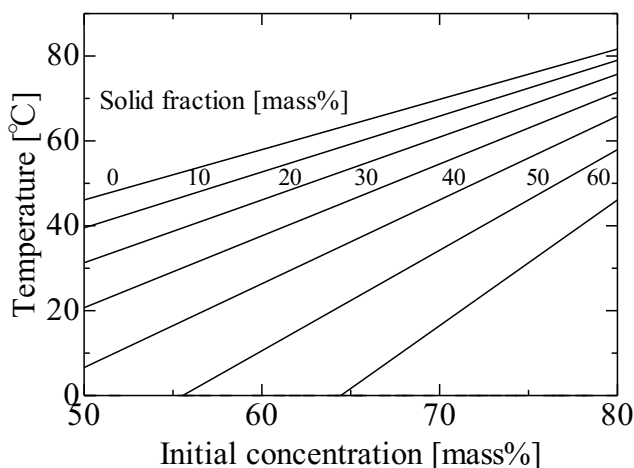


Fig. 2.5 Relationship among Temperature, initial concentration of erythritol and the solid fraction.

### 2.3.2 水溶液中の粒子の観察結果と粒形分布

Fig. 2.6 に、初期濃度 60mass%、固相率 8 vol%のスラリー中に分散する結晶の顕微鏡写真を示す。図には、代表的な結晶の輪郭を赤枠で囲い示している。写真より、0.5mm 程度の結晶はほぼ立方体であるが、0.1 mm 程度の結晶では、直方体に近い形状のものも観察された。また、複数の写真から無造作に選んだ 100 個程度のエリスリトール粒子の直径と短径を計測し、その平均値を平均直径として頻度分布を求めた。Fig. 2.7 に初期濃度 60mass%、固相率 8 vol%の時のエリスリトール粒子の大きさの頻度分布を示す。初期濃度 60mass%、固相率 8 vol%の条件では、約 0.2 mm の結晶が再頻出することがわかった。ここで観察された結晶はすべてが同様の形状をしており、作製方法及び実験条件が同じであれば結晶形状は同様である。後述する 4, 5 章でのスラリー作製方法は、本実験の作製同様であるため、同様の形状の結晶が生成されている。しかしながら、結晶形状や粒径に関しては、糖アルコール

の濃度や生成方法による影響を受けると考えられるため、より詳細な検討については、支配パラメータの特定や各条件が粒子形状、結晶粒径に及ぼす影響についての検討が必要である。

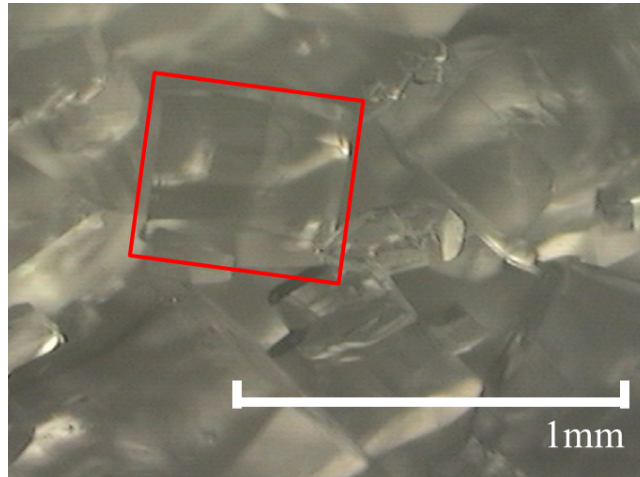


Fig. 2.6 Photograph of erythritol crystals in solution.

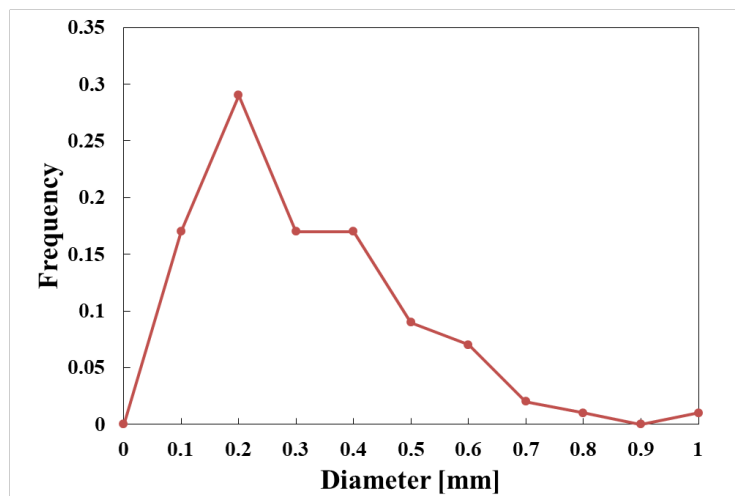


Fig. 2.7 Relationship between frequency and diameter of erythritol crystal in solution.

### 2.3.3 密度測定結果

Fig. 2.8 には比重計により測定された値を用いて算出されたエリスリトール水溶液の密度と温度の関係を示す。グラフより、温度が上昇すると密度は減少し、各濃度でその傾向は同様であることがわかった。また濃度変化による密度の変化も各濃度間で同様である。またその変化は単調減少となることが確認できた。

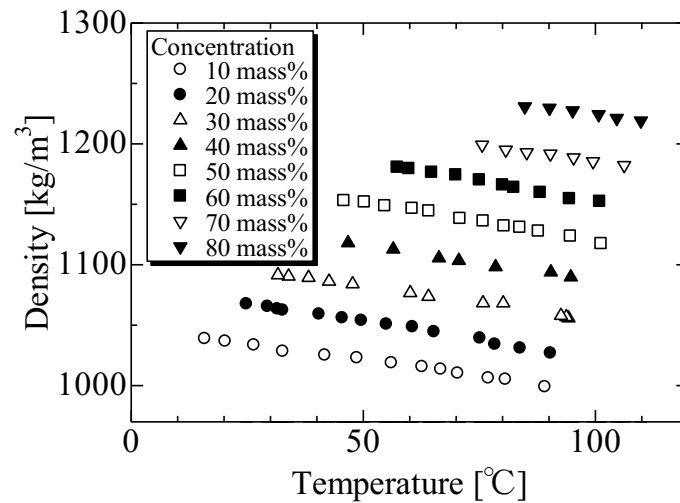


Fig. 2.8 Density of erythritol solution.



### 2.3.4 動粘度測定結果

Fig. 2.9 にはエリスリトール水溶液の圧力損失測定から得られた動粘度と温度の関係を示す。実線は、水の動粘度の文献値である。図より、濃度が増加すると動粘度は増加し、また温度に対する変化量も増加することがわかった。

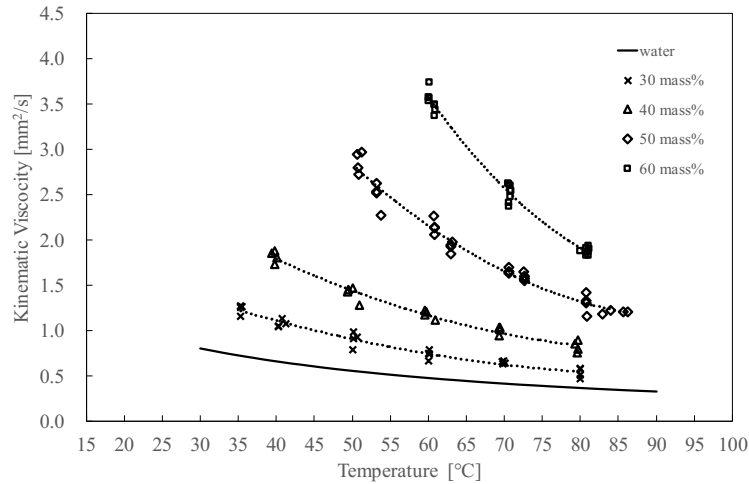


Fig. 2.9 Kinematic viscosity of erythritol solution.

次に得られた動粘度から、スラリーの見かけの粘度の算出を試みる。計算には、固液二相流の粘性係数の推算に用いられる Thomas の式を用いる [73]。

$$\mu_{slu} = \{1 + 2.5\phi_p + 10.05\phi_p^2 + 0.00273 \exp(16.6\phi_p)\} \mu_{sol} \quad (2.5)$$

$\mu_{slu}$  はスラリーの見かけの粘性係数、 $\mu_{sol}$  は水溶液の粘性係数を示す。Fig. 2.10 に固相率が 10 vol% のスラリーの見かけの粘性係数とそのスラリーの液相濃度の水溶液の粘性係数を示す。比較として、水の粘性係数も示している。グラフより、液相濃度の水溶液よりも、スラリーの見かけの粘性係数が大きくなることを確認した。一般に、液体ではグラフに示す水の粘性係数のように温度上昇に伴い、粘性係数は減少するが、スラリーおよび水溶液の粘性係数は異なる傾向を示している。これは、プロットのスラリーは固相率がすべて 10 vol% となっているためであり、エリスリトールは温度が上がると溶解度が上昇するため、同じ固相率の場合、温度が上がるほど液相の濃度が上昇し、エリスリトールの濃度上昇に伴う動粘度が上昇するため、グラフのような結果となっている。

結果より、水溶液の動粘度を算出することでスラリーの見かけの粘性係数を見積もることができた。この推算方法は水溶液の粘性係数がわかっているならば、大型の実験装置や、網羅的な実験を必要とせずにスラリーの見かけの粘性係数を見積もれることから、算出方法の適用条件および妥当性を把握することができれば、システム設計時には有効な手法である。

しかしながら、Fig. 2.5 では固体が一様に分散していることを仮定しているため、固相の沈殿が顕著な条件では、適切に見積もることができない。また、同式は、 $435\text{ }\mu\text{m}$  までの粒形の固相が分散するスラリーに適用可能であるが、固相率や液相濃度、貯蔵条件などにより、結晶の粒形が大きくなることが考えられるため、適用可能条件を把握して見積もる必要がある。また、レオメーターでの粘性係数測定や、圧力損失測定から得られるスラリーの見かけの粘性係数と比較してみるなどして、式の適用可否について確認する必要がある。

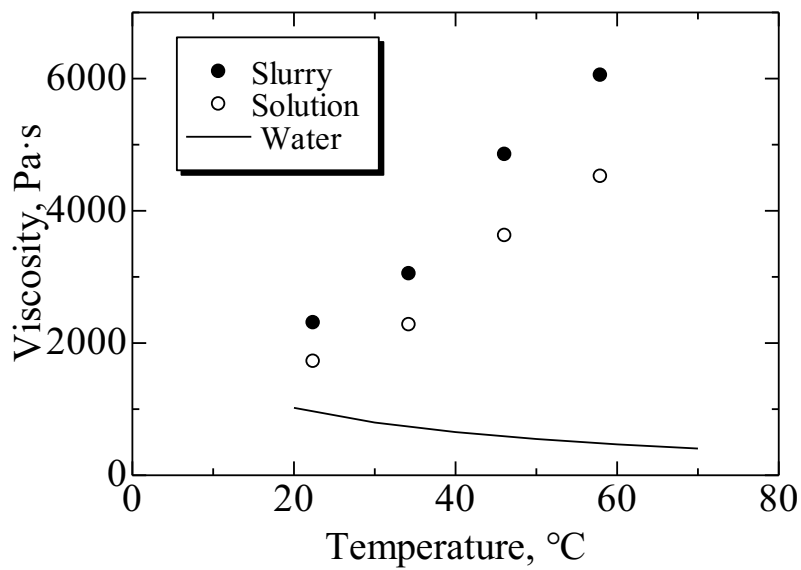


Fig. 2.10 Relationship between the viscosity of erythritol slurry/ solution and temperature. The solid fraction is 10 vol%.

## 2.4 糖アルコールスラリーを用いた蓄熱システムとその設計

前節までの検討で、エリスリトールの溶解度、結晶粒形、水溶液の密度および水溶液の動粘度等のシステム設計に必要な特性を得た。これらを踏まえ、本節ではシステムの提案とその設計について述べる。

前章で述べたように糖アルコールスラリーは、潜熱蓄熱材が分散させた状態で流動させることにより高い熱搬送能力が期待できる。この利点を有効活用するためには、熱源から回収した熱を配管搬送にて、熱需要先へと搬送するシステムを構築することが有効である。このシステムにより、これまで低温の捨てられていた廃熱を高品位のまま熱需要先へ輸送することができる。このシステムには、糖アルコールスラリーのような流動性と高い熱搬送性能を両立した熱輸送媒体を用いることが適切である。システムの模式図を下図に示す。

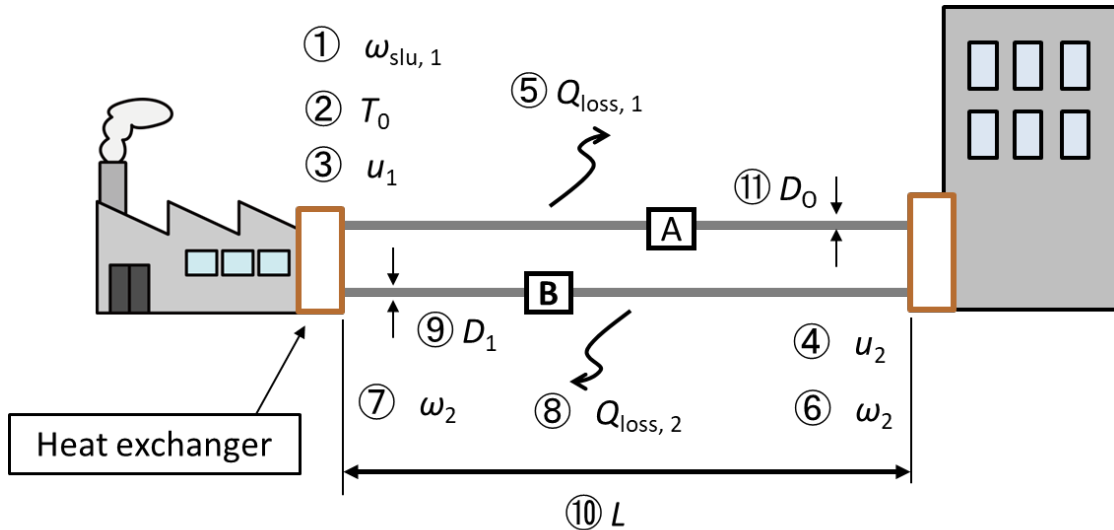


Fig. 2.11 Example of system design using sugar alcohol slurry as a heat transfer medium.

このシステムでは、熱源近くに設置される熱交換器により、糖アルコールスラリーに熱が蓄えられる。熱源は未利用熱である工場排熱を想定しており、ここではその温度は100-300℃程度とする。スラリーに蓄えられる熱量は、スラリーの初期濃度、温度、固相率などにより決まる。スラリーの蓄熱性能は、固液相変化により生じる潜熱の影響を考慮して求める必要があり、その評価は、比熱だけから容易に予測できる顕熱蓄熱材に比べて非常に複雑である。これについては、3章で検討する。

また、熱源からの熱需要先までの経路（経路A）と熱需要先から熱源までの経路（経路B）とではスラリーの固相率が異なり、それぞれ適切な運転条件が異なることが想定されるため、経路A、Bを連結せず、それぞれの経路で適切な流速条件で運転する。また、熱需要先に設置される熱交換器の模式図を Fig. 2.13 に示す。

設置される熱交換器は先にも述べたように、経路Aと経路Bで適切な運転条件に設定するため、それぞれの流路が連結されていないことが望ましい。したがって Fig. 2.13 のような、スラリーを貯蔵する蓄熱槽の中に水などの熱媒体が流れる熱交換器が設置される。この熱交換器では攪拌速度と水の流量を変化させることで、スラリーを所定の温度に制御することができる。また、蓄熱槽内のスラリーの容積は変化させることができるため、経路Aの流量を調整することにより、蓄熱槽内のスラリーの温度条件の制御が容易になる。

システム設計においてはシステムの模式図に示すように、熱源でのスラリーの固相率および温度、熱需要先での固相率、熱源から熱需要先までのスラリーの流量および配管径、配管長さ、配管での熱ロス、熱需要先から熱源までの配管径、配管長さ、熱ロスを見積もる必要がある。それぞれについて、次に述べる。

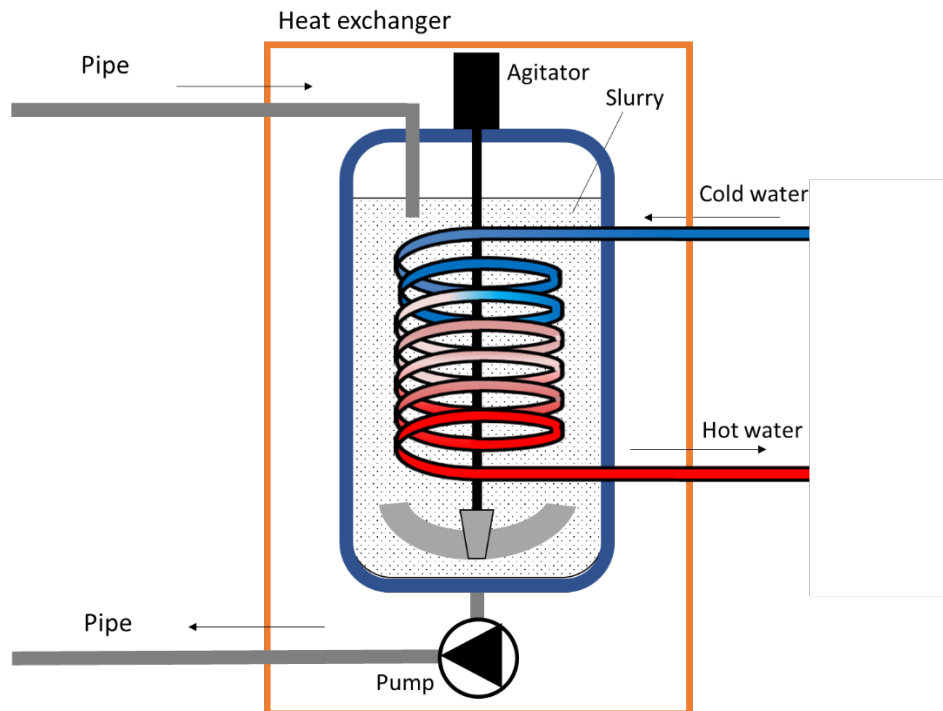


Fig. 2.12 Schematic diagram of a heat exchanger installed at a heat demand.

熱源での固相率 (①) および熱源でのスラリー温度 (②) について、このシステムでは、熱需要先に高い熱伝達性能を発揮するスラリー状態にて熱交換することが求められるため、熱源近くのスラリーは熱源と同じ温度とする。熱源からの熱を蓄熱したのち、水溶液の状態で熱需要先へと水溶液が輸送される。よって固相率は 0 である。また、熱源から輸送される水溶液は輸送中の熱ロスなどを考慮するとなるべく高い温度まで昇温されていることが望ましい。しかし、糖アルコールを溶解させてもその沸点は最大 110℃程度であり、沸点以上の温度まで昇温すると体積膨張により重大なシステム障害となるため、熱源から送られる水溶液の温度は飽和温度から 10-20℃程度低い温度とする。所定の温度まで昇温され水溶液は、配管を通じて熱需要先へと輸送される。

熱源から熱需要先へと流れる熱媒体の流量 (③) は、水溶液であるため、液中に分散する固相の影響を考慮する必要はない。乱流遷移による圧力損失の増大を考慮すると、遷移前の流速に相当する流量にしておくことが望ましい。

熱需要から熱源へ流れるスラリーの流速 (④) について、スラリーは熱需要先での生活用水の加熱を終え温度が低くなっており固相率が高い状態である。スラリーとなった熱媒体は熱源へと戻ることとなるが、固相率が高すぎる場合、管閉塞を招きシステムが停止してしまう。前節で述べたように、糖アルコールスラリーは沈殿が顕著に起こるため、沈降性を考慮した流速の決定が求められる。一般に、流速が高くなると圧力損失は大きくなり、乱流への遷移流速を超えると、その変化量が大きくなる。沈降性スラリーでは、流速域において、

固相の沈殿による管路縮小により、圧力損失が大きくなるため、圧力損失が最小値となる流速が存在する [74]。これは、固相の粒形などによって、さまざまであるが、糖アルコールスラリーにおいても圧力損失が最小値となるような流速が存在するか調査し、結晶の沈殿による管路縮小が圧力損失へ及ぼす影響について検討することが必要となる。これについては、4, 5章で検討する。

熱源から熱需要先へと輸送される間の熱損失 (⑤) は、水溶液から配管周囲への放熱である。熱源に戻るまでに熱媒体は水溶液とする。

次に⑥, ⑦, ⑧, ⑨は総合的に考慮する。ここでは例として熱需要先から流出するスラリーの固相率 (⑥) を 5mass% として、熱需要先から輸送を開始し、熱源に流入する固相率 (⑦) が 15mass% を下回らない条件で熱源までに戻すことを考える。熱需要先から熱源に戻るまでの固相率の変化量を定めておくことで、許容できる配管での熱損失 (⑧) が決定される。この熱損失をもとに、配管径 (⑨) と配管長さ (⑩) を選定する。同様に熱源から熱需要先までの経路においても熱需要先での固相率を定めておくことで、許容できる配管での熱損失が見積もられ、前述と同様のフローで配管長さ (⑩) と配管径 (⑪) が決定される。経路 A と経路 B の配管長さは短いほうを採用する。どちらかが極端に短くならないように設計することが必要となる。

以上に従えば、スラリーの粘性や蓄熱量をもとに試算をすることになるが、スラリーの他の特性や流れが管路の材料や構造・形状に大きく影響を及ぼすことも考えられる。これには、固体を分散させて流すことに起因する圧力損失の増加や管内壁への結晶の付着や固相の沈殿による運転障害、固体が管路内壁に衝突することによる管の摩耗およびそれに伴う腐食などがあげられる。これについては、スラリーの基礎特性に関してより詳細に検討することが必要となる。

システム運転の注意点として、粒子の沈降速度が結晶成長などにより変化するため、結晶の最大に見積もられる沈降速度を把握しておく必要がある。それには固相の粒形がどのような因子によって変化するかを明らかにする必要がある。また運転が止まると沈殿した結晶が管路に強固に付着するため、バッチ運転は避け、連続運転での輸送をする必要がある。またスラリー自体についても、結晶成長の抑制や結晶の分散を促進するための添加剤も検討したい。また、管路の連結部などでの局所的な抵抗増大の回避や沈殿がたまらないようにするなどの構造的な工夫も必要になる。

## 2.5 結言

本章では、エリスリトールスラリーの基礎特性として、溶解度、結晶粒形、水溶液の密度および水溶液の圧力損失を測定した。また、スラリーの沈降性について調査した。また、得られた知見をもとにシステムの設計指針についてまとめた。以下に2章の結言を示す。

- 溶解度を測定し、温度、濃度および固相率の関係を明らかにした。
- 結晶粒形の観察を行い、結晶の分布と粒形の関係を明らかにした。
- 水溶液の密度を計測し、温度との関係を明らかにした。
- 計測した圧力損失から算出した動粘度と溶解度より、飽和温度と動粘度の関係を明らかにした。また、得られた固相率よりスラリーの見かけの粘度を見積もった。
- 糖アルコールを用いたシステムのモデルを提案し、その設計指針について言及した。

## 第3章

### 糖アルコールスラリーの見かけの比熱のモデル化



## 記号表

$c$	比熱, $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$C_0$	熱容量, $\text{kJ K}^{-1}$
$h$	比エンタルピー, $\text{kJ kg}^{-1}$
$L$	融解潜熱, $\text{kJ kg}^{-1}$
$L_{\text{model}}$	凝固点降下を考慮した融解潜熱, $\text{kJ kg}^{-1}$
$m$	試料の全質量, $\text{kg}$
$m_{\text{solid}}$	スラリー中の固相の質量, $\text{kg}$
$\omega$	質量分率, $\text{mass}\%$
$Q$	加熱量, $\text{kJ}$
$T$	温度, $^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{m}}$	融点, $^{\circ}\text{C}$
$T'$	飽和温度, $^{\circ}\text{C}$

## 添字

ap	見かけの
exp	実験値
est	推算値
liq	液体
sol	水溶液, 液相
solid	固体
sug	糖アルコール
w	水
1	実験前
2	実験終了時

### 3.1 緒言

2章では、エリスリトールスラリーの基礎特性を調査し、システム設計に必要な基礎的な知見を得た。また得られた知見をもとに糖アルコールスラリーを用いた、システム設計の指針について言及した。本章では、システム設計において重要な蓄熱性能の見積もりにおいて必要な知見を得るため、スラリーの蓄熱特性の調査を行った。

化石燃料の使用量を削減するため、未利用熱利用が注目されている。しかしながら、未利用熱と呼ばれる工場排熱や地熱などの熱源はほとんどが  $200^{\circ}\text{C}$  以下であるため発電には適していない。また熱源と熱需要先との空間的ギャップがあることから熱搬送中の熱ロス等により、熱需要先への熱輸送が困難である[55]。このような問題を解決するため、高効率に熱を輸送するシステムの開発・整備が求められている。このようなシステムを実現するためには、熱輸送媒体にスラリー熱媒体を用いるのが有効である。これは、スラリーが高い流動性・高い熱伝達性能を有するからである[59]。したがって、スラリーをこれらのシステム熱輸送媒体として用いることで、中低温の未利用熱を効率的に輸送することが可能である。このようなシステムでは具体的に  $60\text{--}100^{\circ}\text{C}$  程度の生活用水を供給することができる。

糖アルコールスラリーは熱負荷による温度変化により相変化物質が液相に溶解するが、溶解の際に生じる熱が蓄熱性能に影響を与えることが考えられる。熊野らは、水溶液中の氷の見かけの融解潜熱の変化について報告し、氷の見かけの融解潜熱が凝固点降下により生じるエンタルピー差と希釈熱を考慮することで理論的に算出できることを報告した[75]。

本研究では、糖アルコールスラリーの蓄熱量を評価するための指標としてスラリーの見かけの比熱のモデル式を提案し、実験値と比較した。未利用熱利用の潜熱蓄熱材として注目されており、それらの熱物性について多くの報告[76,77]があるエリスリトールおよびマンニトールの注目した。モデル式には氷スラリーの先行研究で提案された、凝固点降下により生じるエンタルピー差および希釈熱を考慮したモデル式を用いた。また見かけの比熱を推算するためには、水溶液の比熱を正しく見積もる必要があるため、水溶液の比熱を測定し、質量保存則より算出した値と比較し、水溶液の比熱の値の妥当性を検証した。

### 3.2 実験装置および糖アルコールスラリーの熱物性

Fig. 3.1 に見かけの比熱および水溶液の比熱の測定に用いた実験装置の概略図を示す．実験装置はデュワー瓶，ヒーター，マグネティックスターラーから成る．デュワー瓶は円筒形で，寸法は内槽深さ 206mm，内径 85mm である．見かけの比熱の測定では，内径 120 mm，内槽深さ 180 mm のデュワー瓶を用いた．装置は発泡スチロールで断熱されている．温度は T 型熱電対を用いて記録する．計測機器の精度を Table 3.1 に示す．ヒーターは直流安定化電源に接続され，印加される電圧，電流を計測する．

試料には Nippon Garlic Corporation のエリスリトール（純度 99.5%以上）および Junsei Chemical Co., Ltd.のマンニトール（純度 98.0%）を用いた．また Table 3.2 にはエリスリトールおよびマンニトールの物性を示す[7]．Fig. 3.2 には，実測したエリスリトールとマンニトールの溶解度と温度の関係を示す．溶解度は，断熱された容器内に充填された試料を加熱し，結晶が完全に溶解した時の温度を記録することで算出した．エリスリトールマンニトールの溶解度と温度の関係は次の式でそれぞれ表される．

$$\text{Erythritol:} \quad \omega_{\text{liq}} = 0.844T + 11.1 \quad (3.1)$$

$$\text{Mannitol:} \quad \omega_{\text{liq}} = 0.439T + 6.56 \quad (3.2)$$

溶解度の測定範囲は 30～60℃である．本章における試料は固相率が 0 より大きい時にはスラリーを示し，固相率が 0 のときは水溶液を示す．

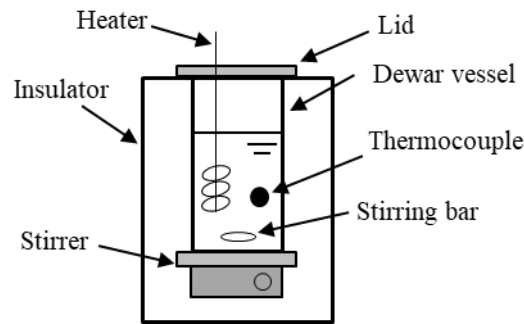


Fig. 3.1 Experimental apparatus.

Table 3.1    Accuracies of the measuring instruments.

Parameter	Unit	Measuring instrument	Accuracy
$T$	°C	T-type thermocouple	±0.1
$V$	V	Electrical voltage gauge	±0.15 V
$I$	A	Electrical current gauge	±0.01 A
$m$	kg	Weight gauge	±0.0001 kg

Table 3.2 Relative uncertainty of the derived vales

Derived value	Relative uncertainty
Specific enthalpy	±16.5 %
Apparent specific heat	±12.4 %
Specific heat	±3.3 %

Table 3.3    Physical properties of the sugar alcohols [7,78].

Material	Erythritol	Mannitol
Latent heat [kJ·kg <sup>-1</sup> ]	340	303.7
Melting point [°C]	119.0	166.5
Specific heat, $C_p$ [kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	Liquid 2.8 (at 140 °C)	2.85 (at 180 °C)
	Solid 1.39 (at 20 °C)	1.62 (at 100 °C)

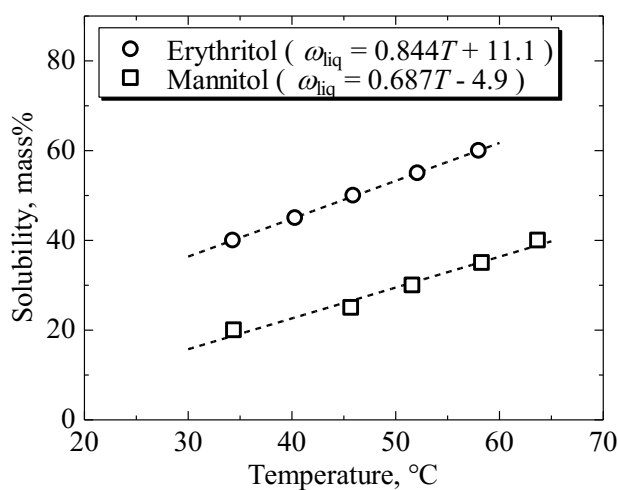


Fig. 3.2    Solubility of the sugar alcohols.

### 3.3 糖アルコールスラリーの見かけの比熱の計測

計測には初期濃度 10～30 mass%のエリスリトール水溶液および初期濃度 10～30 mass%のマンニトール水溶液を用いた。実験は、70 °Cにおいて純水中に溶けたエリスリトールおよびマンニトールの濃度が、所定の濃度になるように調整した試料をデュワー瓶内に保持し温度 24 °Cで一定にする。なお、24 °Cにおける初期濃度は実験条件とともに Table 3.3 に示し、飽和濃度以上に添加されたエリスリトールおよびマンニトールは固体の状態で分散している。その後、攪拌しながらヒーターで加熱していき、70 °C 程度まで昇温する。ヒーターに加える電圧は 30.0 V、加熱率は 45.0 W で試料温度が 70 °C になるまで加熱する。

エリスリトールおよびマンニトールの蓄熱量を評価するにあたって、保有する比エンタルピーを算出した。算出式を次式に示す。

$$h = \frac{Q - C_0(T - T_1)}{m} \quad (3.3)$$

ここで  $Q$  [kJ]は加熱量、 $T$  [°C]は温度、 $T_1$  [°C]は初期濃度、 $m$  [g]は試料の全質量である。 $C_0$  [J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>]は実験装置の熱容量で、予備実験より温度とともに変化する結果が得られたため、温度の関数として決定した。熱容量と温度の関係式を次式に示す。

$$C_0(T) = 1.73T + 6.22 \quad (3.4)$$

また、各濃度におけるエリスリトールおよびマンニトールスラリーの見かけの比熱の算出を行った。見かけの比熱の算出に用いる式を次式に示す。

$$c_{ap} = \frac{dh}{dT} \quad (3.5)$$

見かけの比熱は  $h$  に関する  $T$  の差分から計算しており、スラリーでは 0.8 – 1.3 °C、水溶液では 1.4 – 1.6 °Cの温度変化で生じる比エンタルピーの差分から見かけの比熱を算出した。本実験での計測誤差は計測機器によってのみ生じるものとし、比エンタルピー、見かけの比熱の相対誤差は 95%の信頼区間において、それぞれ 12.4 %、16.5 %である。

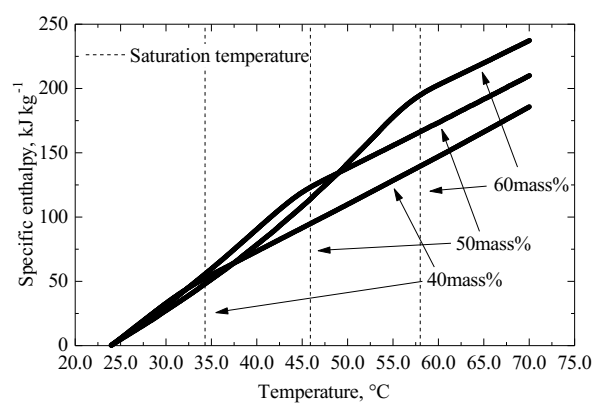
Table 3.4 Experimental conditions for measurement of apparent specific heat.

Material	Erythritol	Mannitol
Initial concentration (at 24 °C), mass%	31.4	12.5
Concentration (at 70 °C), mass%	40, 50, 60	20, 30, 40
Total mass, kg	0.3	0.3
Initial temperature, °C	24	24
Final temperature, °C	70	70

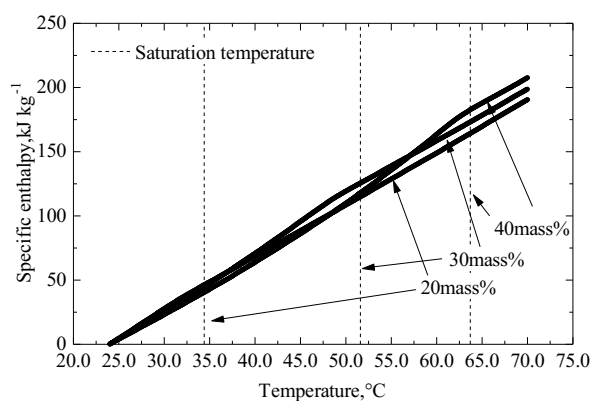
### 3.4 見かけの比熱の計測結果

各濃度におけるエリスリトールスラリーおよびマンニトールスラリーの保有する比エンタルピーの算出結果を Fig. 3.3 に示す。24 °Cの時点での比エンタルピーの値を 0 とし、各プロットは 10 秒間の温度上昇とともに変化した比エンタルピーの値である。垂直な破線は各濃度の飽和温度を示す。Fig. 3.3 より、飽和温度よりやや低い温度から温度上昇に伴う比エンタルピーの増加量が小さくなった。これは結晶が完全に溶解し潜熱の吸放熱がなくなったためである。糖アルコールの濃度が高くなるにつれ、保有する比エンタルピーの最大値が大きくなっていくことが分かる。これは濃度が高い条件においては、飽和濃度に達するまでに溶解する糖アルコールの割合が大きくなるため、本実験条件の温度域では初期濃度が高いほど蓄熱量が大きくなった。マンニトールについて、濃度の変化による比エンタルピーの最大値の変化がエリスリトールよりも小さいことがわかった。これは、マンニトールはエリスリトールに比べ、単位温度あたりの溶解度の変化が小さいためである。

Fig. 3.4 にはエリスリトールスラリーおよびマンニトールスラリーの見かけの比熱の計測結果を示す。図中に示す実線は、各濃度における飽和温度を表している。図より、見かけの比熱は飽和温度付近までは温度の上昇とともに上昇した。飽和温度より 2-3°C低い温度で最大値となった。飽和温度より大きい温度では、固相が完全に溶解しているため、水溶液の比熱の同様に、温度上昇に伴い緩やかに上昇した。また、濃度が大きくなるほど見かけの比熱の最大値が大きくなった。飽和温度が近い濃度で比較すると、エリスリトールスラリーの見かけの比熱の最大値は、マンニトールよりも大きくなることがわかった。

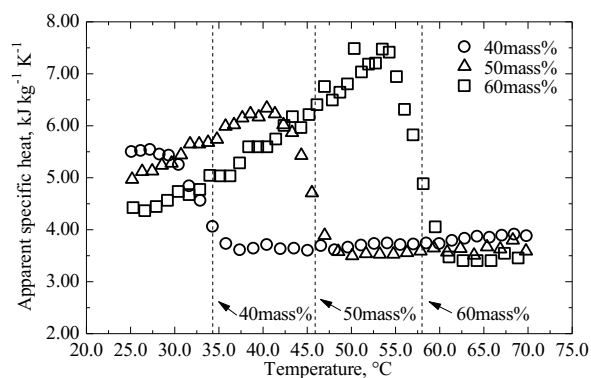


(a) Erythritol slurry

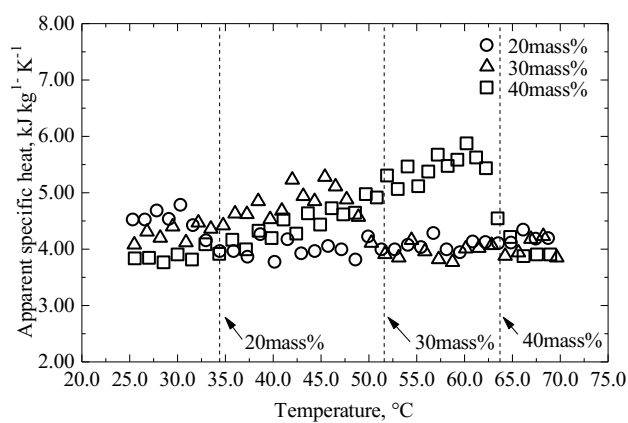


(b) Mannitol

Fig. 3.3 Relationship between specific enthalpy and temperature: (a) Erythritol slurry; (b) Mannitol slurry.



(a) Erythritol slurry



(b) Mannitol slurry

Fig. 3.4 Relationship between temperature and apparent specific heat; (a) Erythritol slurry; (b) Mannitol slurry.



### 3.5 見かけの比熱のモデル

システムの設計を考えた場合、作動環境の条件に対し網羅的に実験を行うことは時間対効果が高いとは言えないため、蓄熱量を理論的に見積もる手法の考案が求められる。ここでは、蓄熱量を評価するための指標として見かけの比熱を選定し、モデルを用いた推算を試みる。

固相率 $\omega_p$ とエリスリトール固相の比熱 $c_{\text{sug, solid}}$ と水溶液の比熱 $c_{\text{sug, liq}}$ が分かるとき、見かけの比熱の推算値は次式により求められる。

$$c_{\text{slu}} = \omega_p c_{\text{sug, solid}} + (1 - \omega_p) c_{\text{sug, liq}} - L \frac{d\omega_p}{dT} \quad (3.6)$$

ここで $L[\text{J}\cdot\text{g}^{-1}]$ は糖アルコールの融解潜熱である。右辺第一項は固相の顕熱を示し、第二項は液相の顕熱を示す。また第三項は単位温度あたりに析出する固相の潜熱を示している。析出した固相と水溶液中の溶質溶媒の質量保存則により、次式で求まるエリスリトール水溶液のエリスリトール濃度と試料の初期濃度から次式により固相率を算出する。

$$\omega_p = \frac{m_p}{m} \quad (3.7)$$

式中の $\omega_p$ は固相率であり、試料全体の質量に対する固相の質量を百分率で表したものと定義する。

熊野らは凝固点効果によるエンタルピー差を考慮することで、水溶液中の氷の融解潜熱を算出できることを報告している [75]。糖アルコールスラリーについては、糖アルコールと水を混合した時に温度差が生じなかったため、希釈熱の影響は本章では無視している。水溶液中の融解潜熱はエンタルピー差を考慮し、次式で算出できる。

$$L_{\text{model}} = L - (c_{\text{sug, liq}} - c_{\text{sug, solid}})(T_m - T') \quad (3.8)$$

式中では $c_{\text{sug, solid}}$ をエリスリトール固相の比熱、 $c_{\text{sug, liq}}$ をエリスリトール液相の比熱、 $T_m$ を融点、 $T'$ を飽和温度とする。Fig. 3.5 に示すようにエリスリトールの固相の状態と液相の状態で有するエンタルピーに差がある。このことから、溶解熱の推算値を融点から飽和温度までに減少するエリスリトール液相と固相のエンタルピー差を融解潜熱から差し引くことで算出できるとした。Eq. (3.6)内の $L$ にEq. (3.8)を代入することでEq. (3.9)が得られ、凝固点降下を考慮した見かけの比熱を算出できる。

$$c_{\text{est}} = \omega_p c_{\text{sug, solid}} + (1 - \omega_p) c_{\text{sol}} - L_{\text{model}} \frac{d\omega_p}{dT} \quad (3.9)$$

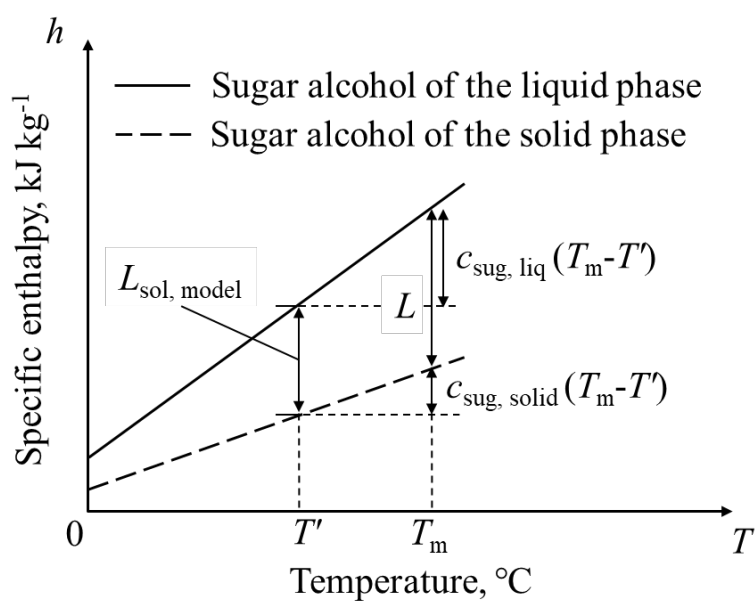


Fig. 3.5 Illustration for estimation of the enthalpy difference.

### 3.6 水溶液の比熱の計測

Eq. (3.9)により見かけの比熱を算出するためには、水溶液の比熱を得る必要があるため計測する。Fig. 3.1 の装置を用いて水溶液の比熱の測定を行った。水溶液の比熱の測定では、内径 85 mm、内槽深さ 206 mm のデュワー瓶を用いた。計測には初期濃度 10～50 mass%のエリスリトール水溶液および初期濃度 10～45 mass%のマニトール水溶液を用いた。実験は次の手順で行った。約 900 g の水溶液をデュワー瓶内に投入し、固相を完全に融解させるために 90 °C程度まで加熱する。その後、水溶液を飽和温度より 10°C程度高い温度になるように徐冷する。攪拌しながらヒーターにより加熱し、水溶液の温度変化 $\Delta T$ を計測する。水溶液の比熱  $c_{\text{sol}}$  は計測した値と水溶液の質量  $m_{\text{sol}}$  を用いて以下の式から算出する。

$$Q = (m_{\text{sol}}c_{\text{sol}} + C_0)\Delta T \quad (3.10)$$

式中の  $Q$  はヒーターの熱量である。実験装置の熱容量  $C_0$  は、既知である水の比熱を計測する予備実験により  $0.447 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$  と定めた。加熱による水溶液の温度変化 $\Delta T$ は 5-10 °C程度である。Table 3.4 には水溶液の比熱測定の実験条件を示す。本実験での計測誤差は計測機器によってのみ生じるものとし、水溶液の比熱の相対誤差は 95%の信頼区間において、3.3%である。

Table 3.5 Experimental conditions for measurement of the specific heat.

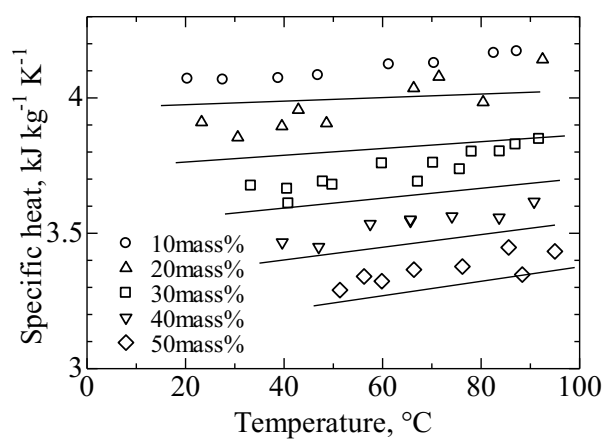
Material	Erythritol	Mannitol
Concentration, mass%	10, 20, 30, 40, 50	10, 20, 30, 40, 45
Total mass, kg	0.9	0.9

### 3.7 水溶液の比熱の計測結果

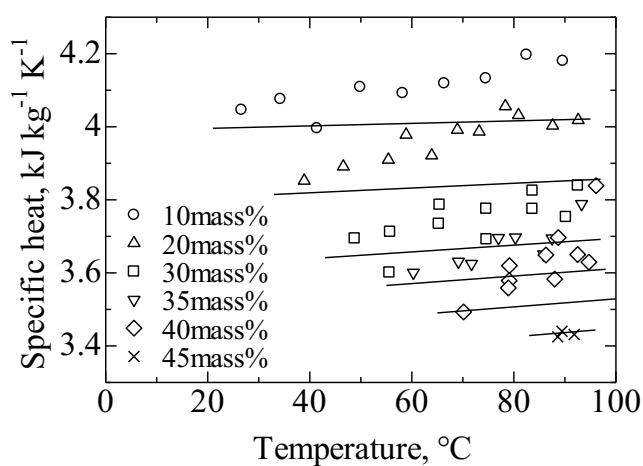
Fig. 3.6 にはエリスリトール水溶液およびマンニトール水溶液の比熱と温度の関係を示す。横軸の温度は水溶液の初期温度と加熱終了後の温度との平均値である。各プロットはそれぞれデータの平均値である。実線は質量保存則により算出した値であり次式から算出した。

$$c_{\text{sol}} = c_{\text{sug,liq}} \frac{\omega_{\text{sol}}}{100} + c_w \left(1 - \frac{\omega_{\text{sol}}}{100}\right) \quad (3.11)$$

式中の  $c_w$  は、水の比熱である。図より温度が高くなると比熱が大きくなる傾向がみられ、その増加量は濃度に対しておおむね同様である。また、マンニトールでは、推算値は温度とともに減少し、実験温度依存性とは異なる傾向をしめした。実験値と推算値との誤差はエリスリトールでは最大約 6%、マンニトールでは最大約 7% となったが、おおむね見積もれているため、見かけの比熱の計算には、Eq. (3.11) で計算した水溶液の比熱の値を用いることにした。



(a) Erythritol solution



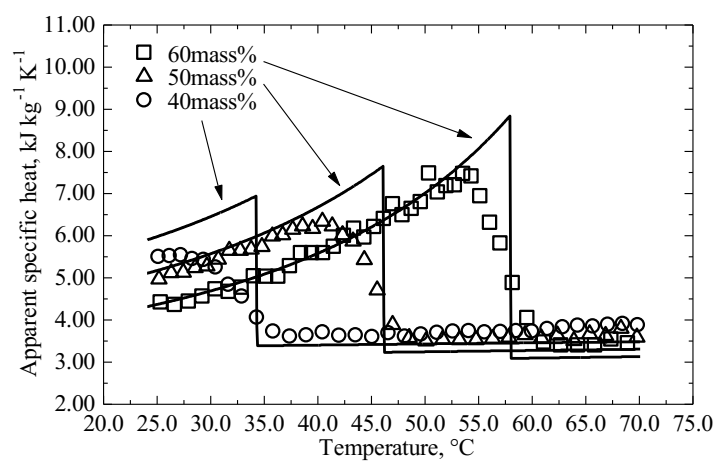
(b) Mannitol solution

Fig. 3.6 Relationship between temperature and specific heat of the solution: (a) Erythritol solution; (b) Mannitol solution.

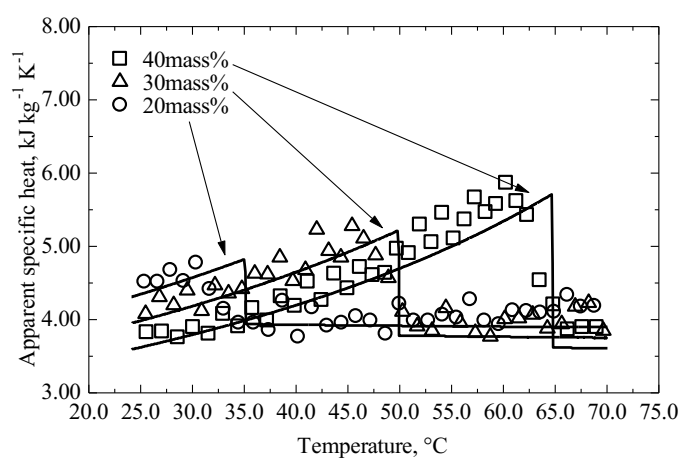
### 3.8 見かけの比熱のモデルと実験値との比較

エンタルピー差を考慮した見かけの比熱の実測値と比較した結果を Fig. 3.7 に示す。プロットは実験値を示し、実線は式により算出した値を示す。実線で示される見かけの比熱は温度とともに上昇し、飽和温度で大きく減少する。飽和温度より高い温度では、緩やかに上昇する。図より飽和温度以上の領域で、約 10 %ほどの差異が見られたが、推算値と実験値は良い一致を示し、おおむね推算できることが分かった。本稿で提案するモデル式によりスラリーの見かけの比熱がおおむね推算できることがわかった。マンニトールについては、スラリーのモデル式により算出した値が実験値をやや下回る結果となった。これは、エリスリトールに比べマンニトールの融点は実験条件の温度に対して高くモデルの融解潜熱を少なくみつもっていることが考えられる。

次に測定した見かけの比熱と凝固点降下により生じるエンタルピー差を考慮していない場合の見かけの比熱の推算値との比較を行った。各濃度における見かけの比熱の実測値と推算値の比較結果を Fig. 3.8 に示す。見かけの比熱の実測値と推算値を比較した結果、飽和温度より低い温度では実測値と推算値との差が大きく離れ、その差異は最大で約 80 %であった。この結果から、見かけの比熱の推算にはエンタルピー差が大きく影響していることがわかる。また実験値が飽和濃度よりも 3-5°C程度低い温度から緩やかに減少する傾向がみられた。相変化物質については一般的に、温度上昇に伴いエンタルピーが上昇し、相変化温度では急激な変化をすると考えられ、実際にはある程度の温度幅を持って変化することが報告[79]されているが、測定装置の断熱条件や測定精度の向上や、生産過程で混入した不純物によるものが原因と推測しており今後の検討課題とした。

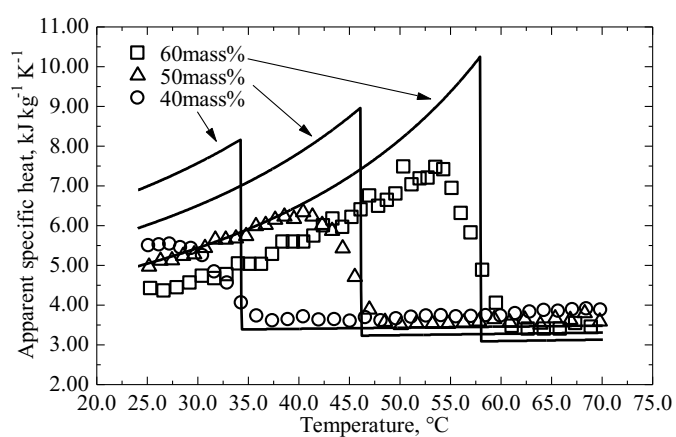


(a) Erythritol slurry

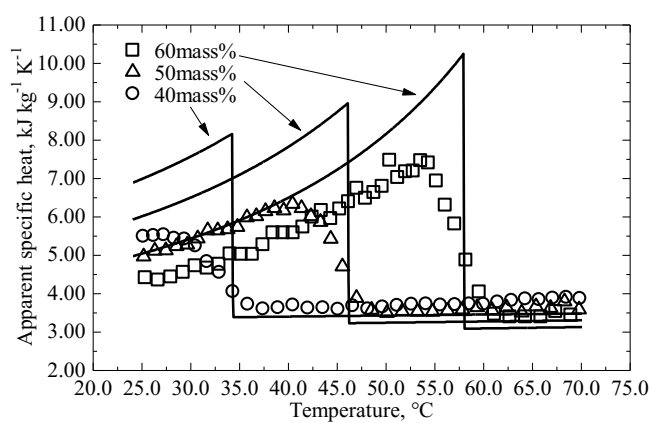


(b) Mannitol slurry

Fig. 3.7 Comparison between experimental values of apparent specific heat and estimated values:  
(a) Erythritol slurry; (b) Mannitol slurry.



(a) Erythritol slurry



(b) Mannitol slurry

Fig. 3.8 Difference from estimated value by not considering the freezing-point depression:

(a) Erythritol slurry; (b) Mannitol slurry.



### 3.9 結言

本研究では、糖アルコールスラリーの見かけの比熱のモデル式を提案した。計算では凝固点降下によるエンタルピー差を考慮した。モデルによる計算に必要な水溶液の比熱について検討した。実験により濃度および温度と水溶液の比熱の関係を示し、加成性で算出した値とよく一致することがわかった。これにより加成性により算出した値を用いることが妥当であることが分かった。またスラリーの見かけの比熱については、単純なモデルでは見かけの比熱との差異は大きくなったが、エンタルピー差を考慮したモデル式を用いることでよい一致を示し、式の妥当性を示した。

## 第4章

### エリスリトールスラリーの流動特性・熱伝達特性

## 記号表

$a$	弦長	m
$b$	弧長	m
$C_p$	比熱	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$D$	管内径	m
$Gz$	グレッツ数	—
$L$	潜熱	$\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
$l_{\text{heat}}$	加熱距離	m
$Nu$	ヌセルト数	—
$\Delta P$	圧力損失	Pa
$Pr$	プラントル数	—
$q$	熱流束	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$
$Q$	熱量	W
$Re$	レイノルズ数	—
$S$	断面積	$\text{m}^2$
$T$	温度	$^{\circ}\text{C}$
$u_m$	平均流速	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$x$	測定位置	m
$\alpha$	熱伝達係数	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
$\kappa$	熱伝導率	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\lambda$	管摩擦係数	—
$\nu$	動粘度	$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$\omega$	固相率（質量割合）	mass%
$\phi$	固相率（体積割合）	vol%
$\rho$	密度	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\dot{\gamma}$	せん断速度	$\text{s}^{-1}$
$\tau$	せん断応力	Pa

## 添字

0	初期
b	バルク
ery	固相
exp	実験値
in	開始位置
out	終了位置

sol	水溶液
slu	スラリー
x	測定位置
lam	層流
tur	乱流
w	水
wall	壁面

## 4.1 緒言

3章では、糖アルコールスラリーの見かけの比熱の計測およびモデル化を行った。凝固点降下により生じるエンタルピー変化を考慮することで見かけの比熱の推算が可能であることを示した。この結果より、流動・熱伝達特性を調査するために必要な熱物性はおおむね推算できることが確認できた。本章では3章の内容を踏まえ、糖アルコールスラリーの流動・熱伝達特性に関して検討を行う。配管熱輸送を実現するためには、以降の検討は非常に重要である。また、エリスリトールスラリーは結晶の沈殿が顕著な沈降性のスラリーであるため、固相の分離の影響についても検討した。

流動特性の検討として、はじめに糖アルコールスラリーの流動様相を観察した。次に糖アルコールスラリーを水平に設置されたステンレス製の円管内を流動させ、圧力損失を測定することで、糖アルコールスラリーの流動特性について調査した。また、固相率と流速を実験パラメータとして周囲から一様の熱流束で加熱されたステンレス管にエリスリトールスラリーを流し、管摩擦係数および局所熱伝達係数をそれぞれ測定する。Kumanoらの報告にあるように、流量一定で円管内に氷スラリーを流した場合、固相率の増加とともに圧力損失が増加する傾向がある [80]。このような固液二相流を扱う研究から、本研究のエリスリトールスラリーでも、流動特性における固相率の影響は無視できないと考え、固相率が及ぼす影響について検討する。

また、エリスリトールスラリーの流れでは流動様相が流速や固相率によって大きく異なることが明らかになっている。一般に、固液二相流の流動様相は、その流速や粒子の運動などによって、均質流れ、不均質流れ、摺動層や堆積層（沈殿した粒子群）を伴う流れなどに分類される。流動様相や動的粘度（およびレオロジー挙動）は、流動特性や熱伝達特性に及ぼす影響が大きいと考えられるため、分離が流動様相に及ぼす影響についても検討した。

## 4.2 エリスリトールの熱物性

固相と液相中の溶質、溶媒の質量保存則より、2章で求めたエリスリトールの溶解度 $\omega_{liq}$ と初期濃度 $\omega_0$ を使って、Eq.(4.1)を用いて固相率 $\phi_p$ を求めることができる。固相率はスラリー全体の質量に対する固相の質量を百分率で表したものと定義する。ここで初期濃度とは、試料中に固相が存在しない条件における試料水溶液のエリスリトール濃度を表す。

$$\omega_p = \frac{\omega_0 - \omega_{liq}}{100 - \omega_{liq}} \times 100 \quad (4.1)$$

本研究では糖アルコールスラリーの圧力損失および熱伝達係数を測定するが、それらについて議論するためには糖アルコール水溶液の熱物性値を把握する必要がある。エリスリ

トール水溶液の密度 $\rho_{sol}$ について、3章で得られた計測結果を用いて、50mass%と60mass%の実験値より54°C、56.7 mass%の値を見積もった。エリスリトール水溶液の比熱 $C_{p_{sol}}$ について、3章で得られた見かけの比熱の計測結果を用いて、飽和温度より大きい温度域の水溶液の実験値より、54°C、56.7 mass%の値を見積もった。エリスリトール水溶液の熱伝導率 $\kappa_{sol}$ について、水溶液の熱伝導率は明らかとなっていないため、54°Cの水の熱伝導率( $\kappa_w=0.646$ )を用いた。

糖アルコールスラリーの密度 $\rho_{slu}$  および比熱  $C_{p_{slu}}$  はエネルギーバランスおよび質量保存則に基づいて次の式からそれぞれ見積もることができる。

$$\rho_{slu} = \frac{1}{\frac{1-\omega_p}{\rho_{sol}} + \frac{\omega_p}{\rho_{ery}}} \quad (4.2)$$

$$C_{p_{slu}} = \omega_p C_{p_{ery}} + (1 - \omega_p) C_{p_{sol}} \quad (4.3)$$

スラリーの熱伝導率は固液二相流でよく用いられるマクスウェルの式 Eq.(4.4)を用いて求めた。 $\phi_p$ は固相の体積パーセント割合を表し、固相率と密度を用いて Eq.(4.5)から算出される。また Table 4.1 にエリスリトールおよび水溶液の物性値を示す。

$$\kappa_{slu} = \kappa_w \frac{2\kappa_w + \kappa_{ery} + 2\phi_p(\kappa_{ery} - \kappa_w)}{2\kappa_w + \kappa_{ery} - \phi_p(\kappa_{ery} - \kappa_w)} \quad (4.4)$$

$$\phi_p = \frac{\omega_p / \rho_{ery}}{\omega_p / \rho_{ery} + (100 - \omega_p) / \rho_{sol}} \quad (4.5)$$

Table 4.1 Physical properties of pure erythritol and its solution (54°C) [65,78].

Test sample	Erythritol crystal (at 20°C)	Erythritol liquid (at 54°C)	Erythritol solution (at 54°C)
Latent heat [kJ·kg <sup>-1</sup> ]	340	—	—
Density, $\rho$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	1498	1426	1172
Specific heat, $C_p$ [kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	1.14	2.32	3.43
Thermal conductivity, $\kappa$ [W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	0.76	—	-

### 4.3 実験装置及び条件

#### 4.3.1 流動様相観察実験

Fig. 4.1 に装置図を示す。本装置は、貯蔵部とマグネットポンプ、流量計、冷却部から構成される。これらをつなぐ配管には、外径 20mm、内径 15mm のポリビニル製のホースを使用している。

貯蔵部は横 170mm、縦 170mm、高さ 210mm のポリプロピレン製容器であり、エリスリトールスラリーを貯蔵する。温度調節器で制御された投げ込み式ヒーターにより温度が一定に保たれ、攪拌機により容器内のスラリーの温度と固相率が一様に保たれている。

可視化部は、横 450 mm、縦 300 mm、高さ 300mm のポリプロピレン製容器であり、スラリーと同温度の水が充填されている。水の温度は、クーラーと温度調節器で制御された投げ込み式ヒーターにより一定に保たれ、攪拌機によって一様に保たれている。

可視化部には管が直接貫通されており、可視化部内の管を試験区間とよぶ。試験区間は外径 20mm、内径 15mm、長さは 450mm である。試験区間の管を冷却部容器に直接貫通させることで接合部をなくし、試験部の熱通過率が一定になるようにしている。また、接合部における急激な管縮小による流れの乱れが起こらないようにしている。管材質はアクリルである。実用においては通常金属管が使用されるが、本研究では管内の可視化が可能であるアクリルを選定した。

マグネットポンプは、シリコンチューブの実験では、三相電機株式会社製の小型マグネットポンプ PMD-581B2E（定格流量は 35L/min、定格圧力は約 50kPa）を用い、アクリルの実験では、株式会社イワキ製の小型マグネットポンプ MD-70R（定格流量は 97L/min、定格圧力は約 95kPa）を用いた。

流量計は、愛知時計電機株式会社製の小型電磁流量センサ VN10 であり、測定精度は測定値の $\pm 0.25\%$ である。

試料には、日本ガーリック株式会社製のエリスリトール（純度 99.5%以上）を使用している。

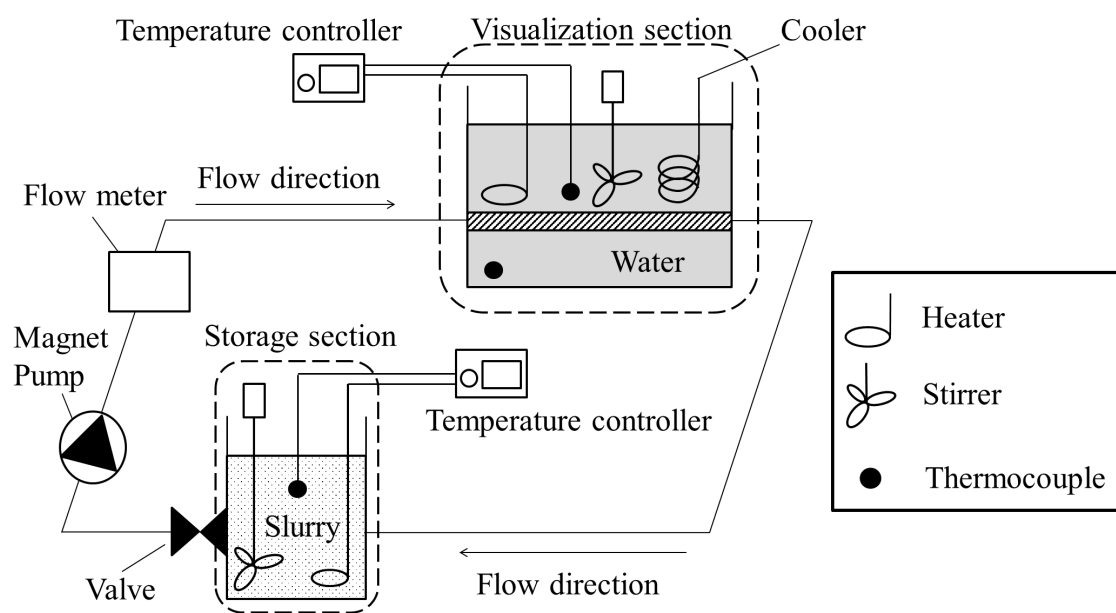


Fig. 4.1 Experimental apparatus for flow pattern visualization.



### 4.3.2 圧力損失・熱伝達係数測定実験

Fig. 4.2 に実験装置図を示す。この装置は、貯蔵部、マグネットポンプ、助走区間、試験区間、流量計から構成される。貯蔵部はポリプロピレン製容器であり、スラリーを貯蔵する。貯蔵部内のスラリー温度を均一化させるために攪拌機を設置している。装置間を内径 15 mm、外径 20 mm のポリ塩化ビニル製のブレードホースで接続され、ポリエチレン製の断熱材で断熱している。貯蔵部内には温度調節器に接続された投げ込み式ヒーターによりスラリー温度を任意に調節することができる。スラリー温度は T 型熱電対を使用して測定している。圧力損失測定実験において、助走区間および試験区間は、内径 10.2 mm、外径 13 mm の一様なステンレス製円管であり、助走区間の長さは 1400mm、試験区間の長さは 1010mm である。測定区間の下流に電磁式流量センサ ( $\pm 0.25\%$  r. s.) を設置する。圧力損失の測定には、デジタル差圧計 ( $\pm 0.1\%$  F.S.) を用い、測定区間の両端に設置する。

熱伝達測定実験において、助走区間および試験区間は、内径 10.2 mm、外径 13 mm の一様なステンレス製円管であり、助走区間の長さは 1500mm、試験区間の長さは 1000mm である。Fig.4.3 に試験区間の詳細を示す。試験区間の円管にはポリイミド粘着テープで被覆された加熱用ニクロムリボンヒーター (厚さ 0.04 mm、幅 10 mm) を螺旋状に巻きつけている。直流安定化電源により一定電圧を加えることで熱流束一定の条件での加熱が可能となっている。また、断熱材として、合成ゴム製のチューブ (アーセマル社製 *armaflex*) を加熱用ヒーターの上から巻いている。管内壁面温度は、管内壁面近傍に埋め込んだ直径 0.1 mm の T 型熱電対によって測定する。熱電対は加熱区間の入口から 100 mm、400 mm、700 mm の位置に、管断面上部、側部、下部の 3 箇所ずつ埋め込んでいる。助走部入口および流量計出口に T 型熱電対を設置し、それぞれ  $T_{in}$ 、 $T_{out}$  とする。 $T_{in}$  と  $T_{out}$  の温度差は最大で 2.6℃程度であり、その際の固相率の変化は 1.8mass%程度である。ここで、助走区間は断熱しており、助走部内での温度変化は熱電対の測定精度  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  よりも小さいため、試験部入口温度は助走部入口温度  $T_{in}$  と同じとみなす。また流動様相観察実験により、一定条件で流している際、時間変化につれて沈殿層の厚みが増すことがないことを確認している。また Table 4.2 に各測定機器の測定精度を示す。

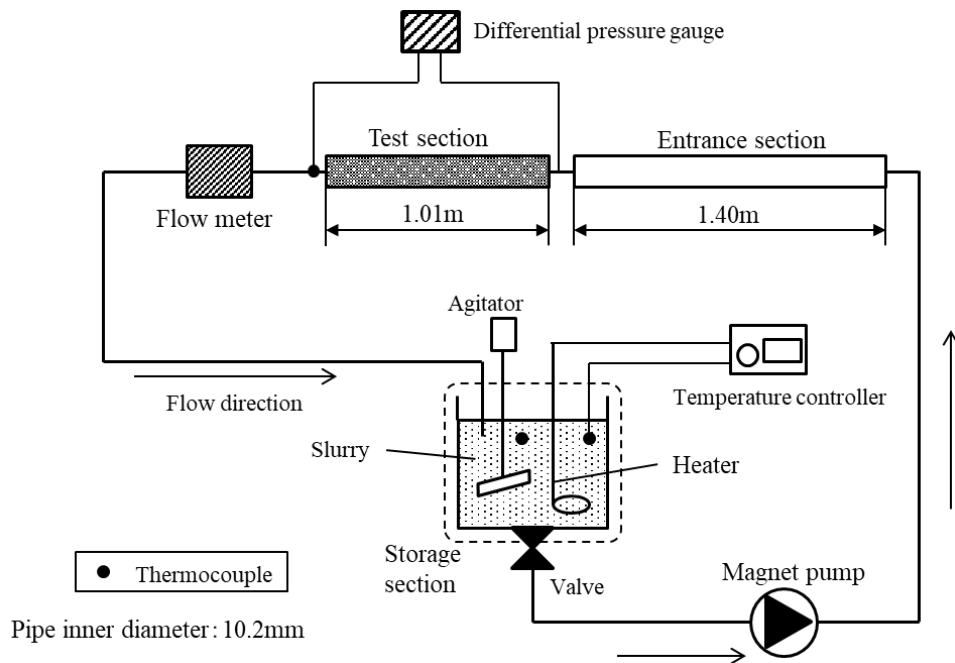


Fig. 4.2 Experimental apparatus for pressure drop and heat transfer coefficient measurement.

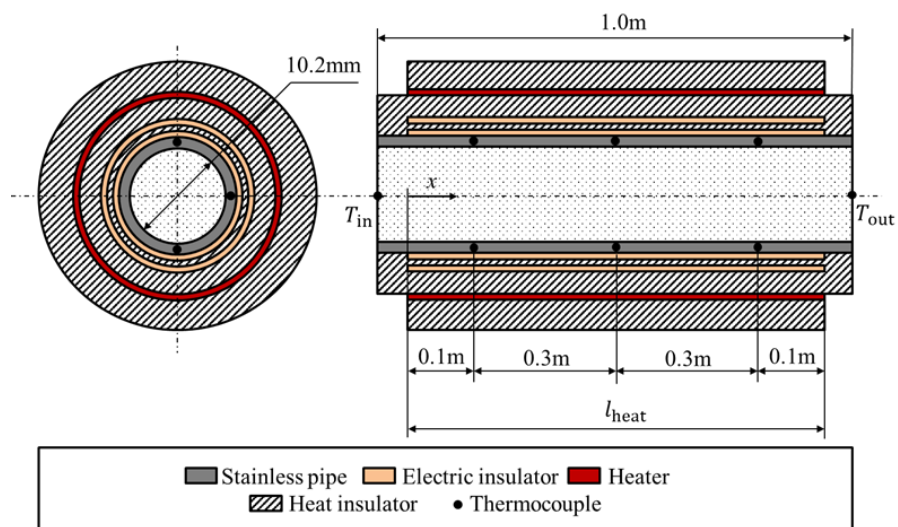


Fig.4.3 Test section of the experimental apparatus.

Table 4.2 Accuracies of the instruments.

Parameter	Unit	Measuring instrument	Accuracy
$u_m$	m/s	Flow meter	$\pm 2.0$
$\Delta P$	Pa	Differential pressure gauge	$\pm 2.0$
$T$	$^{\circ}\text{C}$	T-type thermocouple	0.1
$L$	m	Meter ruler	0.00005
$d$	m	Meter ruler	0.00005

Table 4.3 Experimental conditions.

Initial consentrarion $\omega_0$ [mass%]	Solid fraction $\phi$ [vol%]	Concentration of solution[mass%]
57	1	56.7
60	6	56.7
64	14	56.7
68	22	56.7

本稿では、固相率の流動特性への影響を検討するため、液相の粘度を一定にして実験を行った。液相の粘度は固液平衡状態では温度によって変化するため、本実験では試料温度は  $54^{\circ}\text{C}$  に保持しており、エリスリトール水溶液のエリスリトール濃度は約 56 mass% で一定である。Eq.(4.1) と Eq.(4.2) より、固相率は温度と初期濃度によって決まり、さらに温度が一定であるため、エリスリトールの初期濃度  $\omega_0$  を変えることで固相率を変化させている。Table4.3 に実験条件を示す。

## 4.4 実験方法

### 4.4.1 流動様相観察

実験手順は、貯蔵部内でエリスリトールと水を所定の濃度になるよう混合し、 $75^{\circ}\text{C}$  まで昇温することでエリスリトールの結晶を完全に融解させ、水溶液にする。ポンプによって水溶液を試験区間のアクリル管に流し、循環させながら徐冷しスラリーにする。貯蔵部の温度は  $54^{\circ}\text{C}$  に保持する。スラリー中の結晶は 8 割以上が一辺 1.0mm 以下の立方体である。その後、ポンプの入力電圧を制御することで、所定の流量に調整し、スラリーを装置内に循環させる。観察部の入り口から約 300mm の位置で流動様相を観察する。撮影は、高速度カメラ（カトウ光研株式会社製 k7-USB）を使ってシャッタースピード 1/100000s で撮影する。鉛

直方向から見た時の固相の分布を見るため、試験区間のアクリル管に上からシート光をあて、散乱した光を試験区間の側面から撮影する。

#### 4.4.2 圧力損失測定

貯蔵部内の水とエリスリトールの混合物をヒーターで加熱し、水溶液にする。完全に融解させるために約 75℃まで昇温する。ポンプにて試料を流し、気泡が抜けて管内が水溶液で満たされていることを確認した後、一旦ポンプを停止させ、デジタル差圧計のゼロ点合わせを行い再びポンプを稼働させる。水溶液を冷却し、実験条件となる温度に調節する。このとき、実験温度が相変化温度近傍だった場合は、過冷却現象を考慮して実験温度よりも約 5℃程度低くなるように冷却してから、もう一度加熱して実験温度にする。今一度、温度が安定したこと、スラリーが生成されていることを確認する。

ポンプに接続されたインバータの出力を制御することで、レイノルズ数が1分間に約 2000 下がる程度の速度でレイノルズ数 500 程度になるまで、流速を下げていき、測定区間の圧力損失、流量と、貯蔵部内、助走部入口、試験部出口における温度を計測する。

圧力損失  $\Delta P$  から Eq.(4.6)より管摩擦係数  $\lambda$  を算出する。式中の  $D$  は管内径、 $\rho_{\text{sol}}$  は水溶液の密度、 $u_m$  は管内平均流速、 $l$  は試験長さである。

$$\lambda = \frac{2D}{\rho_{\text{sol}} u_m^2 l} \Delta P \quad (4.6)$$

#### 4.4.3 熱伝達係数測定

貯蔵部内の水とエリスリトールの混合物をヒーターで加熱し、水溶液にする。完全に融解させるために約 75℃まで昇温する。ポンプにて試料を流し、気泡が抜けて管内が水溶液で満たされていることを確認した後、一旦ポンプを停止させ、デジタル差圧計のゼロ点合わせを行い再びポンプを稼働させる。水溶液を冷却し、実験条件となる温度に調節する。このとき、実験温度が相変化温度近傍だった場合は、過冷却現象を考慮して実験温度よりも約 5℃程度低くなるように冷却してから、もう一度加熱して実験温度にする。今一度、温度が安定したこと、スラリーが生成されていることを確認する。

貯蔵部のバルブを開放し、ポンプによってスラリーを助走部および試験部に流動させる。ポンプの入力電圧を制御することで任意の流量に調整する。その後、加熱用ヒーターの熱流束が所望の値になるように入力電圧を調整し、同時に、加熱用ヒーター表面の温度とガードヒーター表面の温度が同じになるようにガードヒーターの出力を調整する。管内壁面温度  $T_w$  が定常状態になったことを確認した後、実験を開始する。

実験中は、熱流束一定の条件下で、レイノルズ数が1分間に約 1000 下がる程度の速度でポンプの入力電圧をレイノルズ数 500 程度になるまで下げていく。レイノルズ数を下げて

いくため、レイノルズ数を上げていく方法に比べて、臨界レイノルズ数が小さくなる傾向があることを確認している。その間、貯蔵部内、助走部入口、試験部出口、試験部管内壁面付近（管断面3点ずつ計9箇所）に設置した熱電対によって、各部の温度を5.0s間隔で測定し続ける。その際、貯蔵部内は、温度分布や固相の沈殿が生じないように、約300rpmで攪拌し続ける。また、急激なスラリーの温度変化を防ぐため、実験中は投げ込み式ヒーターを停止させておく。

局所熱伝達係数は熱流束  $q$  および管内壁面近傍に埋め込んだ熱電対の測定温度  $T_{\text{wall}x}$ 、混合平均温度  $T_{\text{bx}}$  を用いて Eq.(4.7)より求める。また、混合平均温度  $T_{\text{bx}}$  は  $T_{\text{in}}$  と  $T_{\text{out}}$  から線形補間を行い、Eq.(4.8)より求める。

$$\alpha_x = \frac{q}{T_{\text{wall}x} - T_{\text{bx}}} \quad (4.7)$$

$$T_{\text{bx}} = T_{\text{in}} + (T_{\text{out}} - T_{\text{in}}) \times \frac{x}{l_{\text{heat}}} \quad (4.8)$$

熱流束  $q$  は加熱用ヒーターから出力される熱量  $Q$  を、加熱区間の管内の加熱面積で除したのとなっている。熱量  $Q$  は加熱用ヒーターの電源の電流値と電圧値から求める。

Eq.(4.7)から算出された局所熱伝達係数を用いて Eq.(4.9)より局所ヌセルト数を算出した。 $\kappa_{\text{sol}}$  は水溶液の熱伝導率を示す。

$$Nu_{\text{exp}} = \frac{\alpha_x D}{\kappa_w} \quad (4.9)$$

## 4.5 結果および考察

### 4.5.1 流動様相観察

エリスリトール結晶のエリスリトールスラリーの流動時における可視化を行った。観察結果から、流れの様子は Fig. 4.4 に示す通りの 4 種類の流動様相に区分できた。なお、流動様相の区分に関して、佐藤[83]による以下の判定基準を参考にした。

- 静止堆積層を伴う流れ (Flow with a stationary bed) : 管底部の堆積層が静止している状態を表す。
- 摺動層を伴う流れ (Flow with a moving bed) : 管底部に結晶が堆積し、堆積層の底部は回転を伴わず滑らかに動く状態を表す。
- 不均質流れ (Heterogeneous flow) : 管上部の固相率の低く流速の大きい領域と、管底部の固相率が高く流速の小さい領域が共存している状態を表す。
- 均質流れ (Homogeneous flow) : 固相がよく分散し固相率がほぼ一様である状態を表す。

観察結果において、エリスリトールの結晶の速度が管中心付近で高く、管壁面付近で比較的低い場合は、結晶と液相の速度が同一であると考えられるので、均質流れと判定した。また、この場合は、管内壁面付近の結晶は回転しながら流れることを確認した。

管上部にエリスリトールの結晶が流れていない層がある場合を不均質流れと判定した。この場合は、管底部に近づくほど固相率が高くなっており、管底部の結晶は転がるように流れていることが確認できた。

管底部で回転しない結晶が一体となって管底部を動く場合を摺動層を伴う流れと判定した。この場合、不均質流れより、管上部のエリスリトールの結晶が流れない層がさらに厚くなっていることが確認できた。また、結晶が液相と共に流動する領域と摺動層との間に、回転しながら流動する結晶が確認できた。

管底部にエリスリトールの結晶が静止し堆積した層が確認できた場合を静止堆積層を伴う流れと判定した。この場合、静止堆積層の上面では回転しながら流動する結晶が確認できた。

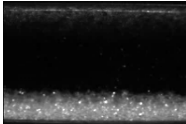
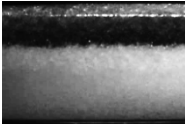
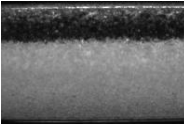
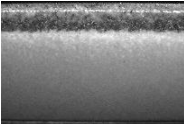
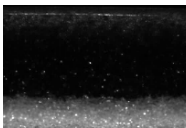
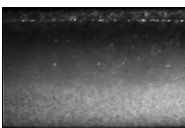
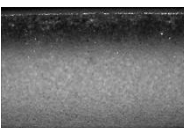
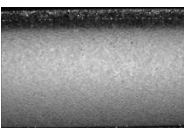
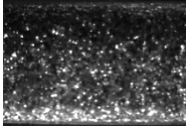
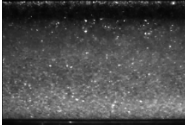
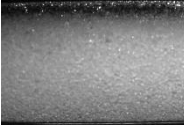
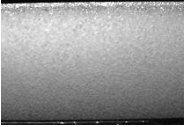
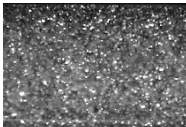
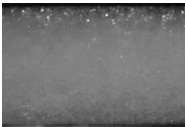
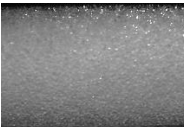
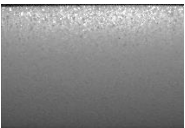
Pattern diagram (Flow pattern)	Solid fraction [vol%]			
	4	8	17	25
<p>Low solid fraction Rolling erythr stratum crystals</p> <p>Void of erythritol crystals/ Flow direct</p> <p>Stationary bed</p> <p>(Flow with a stationary bed)</p>				
<p>Void of erythritol crystals Flow direct</p> <p>Low solid fraction stratum</p> <p>Moving bed</p> <p>Rolling erythritol crystals</p> <p>(Flow with a moving bed)</p>				
<p>Void of erythritol crystals Flow direct</p> <p>Low solid fraction stratum</p> <p>High solid fraction Rolling erythri stratum crystals</p> <p>(Heterogeneous flow)</p>				
<p>Rolling erythritol crystals</p> <p>Homogeneous flow</p> <p>Rolling erythritol crystals</p> <p>(Homogeneous flow)</p>				

Fig. 4.4 Schematic representation and flow visualizations of the different flow patterns.

レイノルズ数と固相率による流動様相の分布図を Fig. 4.5 に示す。レイノルズ数が大きくなるにつれて、静止堆積層を伴う流れから、摺動層を伴う流れ、不均質流れ、均質流れと遷移することが確認できた。

固相率が高くなるほど、摺動層を伴う流れから不均質流れ、不均質流れから均質流れに遷移するレイノルズ数は大きくなることがわかった。これは固相率を高くすることで見かけの粘度が上昇し、同じレイノルズ数でも流れの状態は異なるためであると考えられる。また、第2章に示す通り、固相率を高くすることでエリスリトールスラリーの結晶の粒子径が大きくなる傾向がある。これにより、同じレイノルズ数でも固相率が高いほうが沈殿する結晶が多く、摺動層が出来やすくなったと考えられる。

反対に、静止堆積層を伴う流れから摺動層を伴う流れに遷移するレイノルズ数は固相率の上昇に伴い小さくなることが確認できた。これは、固相率が高くなるほど各レイノルズ数における摺動層の厚さが増えることにより、管上部の液相のみが流れる層の流路が縮小することが原因であると考えられる。前述の通り、流速は平均の体積流量を試験部のアクリル管の断面積で除して求めているため、摺動層を形成することによる流路縮小の影響を考慮した場合、管上部を流れる液相の流速は固相率が高くなるほど大きくなる。これにより、摺動層に対するせん断力が大きくなるため、静止しにくくなっていると考えられる。また固相率が変化することにより結晶の大きさの変化し、堆積層内を流れる水溶液の体積が変化していることも、固相率の上昇に伴い静止堆積層を伴う流れから摺動層を伴う流れに遷移するレイノルズ数が小さくなった原因の1つと考えられるが、固相率を変化させた場合の結晶サイズおよび形状の変化に関する検討が少ないため、今後の検討事項である。

他のスラリーとの流動様相の比較を比較する。数多く研究されているアイススラリーとの違いを述べる。Bordet ら[85]の報告によると、アイススラリーは、固相が管上部に浮くように流れることを明らかにし、アイススラリーは固相率が高くなるほど、不均質流れから均質流れに遷移する流速が小さくなることが示唆されている。これに対し、エリスリトールスラリーは固相が沈殿して流れる傾向を保持し、固相率が高くなるほど不均質流れから均質流れに遷移する流速が大きくなる。そのため、アイススラリーの流動様相はエリスリトールスラリーとは異なる。しかしながら、Doron ら[82]の報告によると、砂や石炭のスラリーは3つに分類が可能であり、高流速時には均質に分離して流れ、低流速時には固体が沈降しながら流れることを示している。また、Kelessidis ら[87]の報告によると、石炭や天然ガス採掘時のスラリーの流れは、4つに分類が可能であることを示している。また、このような流動様相は結晶径が1mm以下で生じることを示している。エリスリトールスラリーの結晶径も1mm以下であり、流動様相も同様の傾向を示した。そのため、エリスリトールスラリーの流動様相は、砂や石炭スラリーと似たような傾向を示していることが分かった。

そのため、エリスリトールスラリーのシステム設計においては、砂や石炭スラリーを参考にすることが出来ることがわかった。しかし、砂や石炭は水に混ざらない。また、流動中の固体の性質も異なるため、エリスリトールスラリーの流動様相を検討する価値は高い。



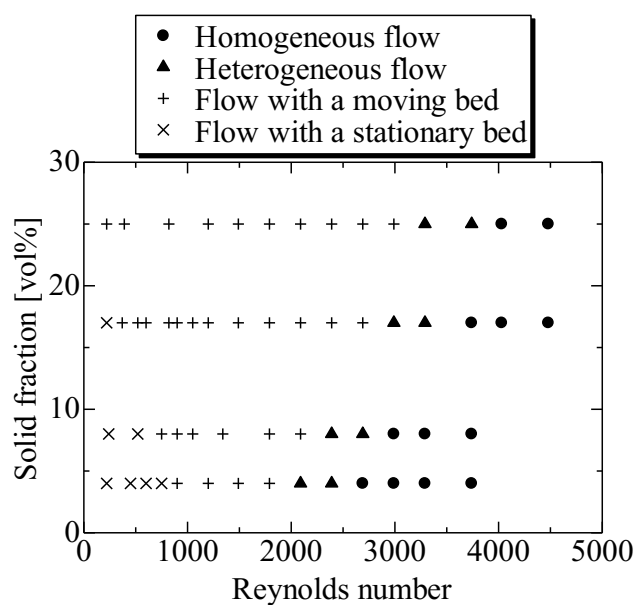


Fig. 4.5 Relationship among Reynolds number, solid fraction and flow patterns.

### 4.5.2 流動特性

本実験では流速に対するパラメータを定義するために、レイノルズ数を用いている。一般に、スラリーの流れのような固液二相流は、流動様相をレイノルズ数だけで整理して相似則を適用することはできないため、本研究の議論においても相似則は成り立たない。しかしここでは、単相流における乱流遷移の流速に対する流速の大きさを表すため、便宜上レイノルズ数を用いることとした。本実験におけるスラリーのレイノルズ数は液相の物性値を使って定義する。流速は流量計により測定された体積流量を管内断面積で除して求める。代表長さはステンレス管の内径とする。動粘度については、エリスリトール水溶液の圧力損失を測定し、レオロジー特性について調査することで水溶液の見かけの粘度を測定することで決定した。付録にて後述するレオロジーモデルの算出方法にて導かれたエリスリトール水溶液の層流条件におけるせん断応力とせん断速度の関係を Fig. 4.6 に示す。水溶液の濃度は 56.7mass% で実験温度は 54℃ である。これは実験条件表に示すスラリーの実験の液相の濃度と同じ条件である。図より、グラフは直線になり、線形近似を行うと切片が 0 の直線になることが確認できた。したがってエリスリトール水溶液はニュートン流体として扱うこととする。切片が 0 の線形近似を行い、近似式の傾きを求める。この傾きは水溶液の見かけの粘度  $\mu_{\text{sol}}$  を示す。実験を三回行って得られた粘度の平均は 0.0038 Pa·s となった。54℃ における相変化近傍のエリスリトール水溶液の動粘度は、Eq.(4.10) を用いて、 $0.35 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  となった。

$$\nu_{\text{sol}} = \frac{\mu_{\text{sol}}}{\rho_{\text{sol}}} \quad (4.10)$$

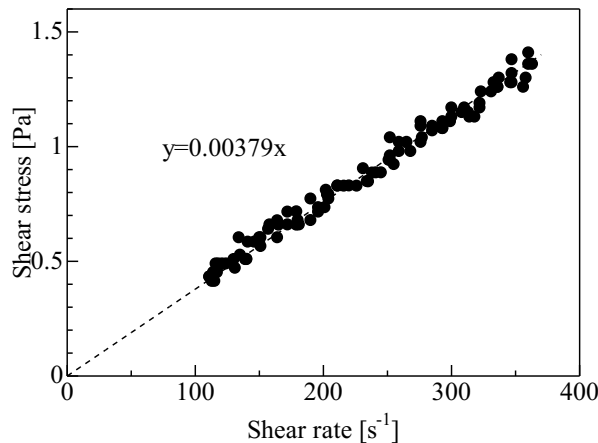
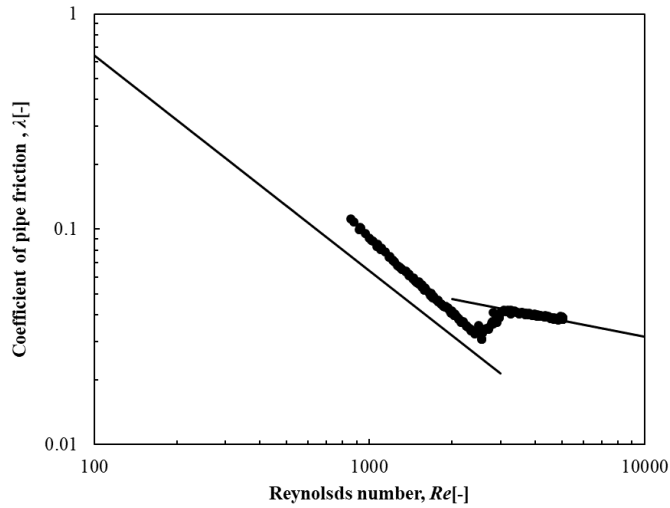
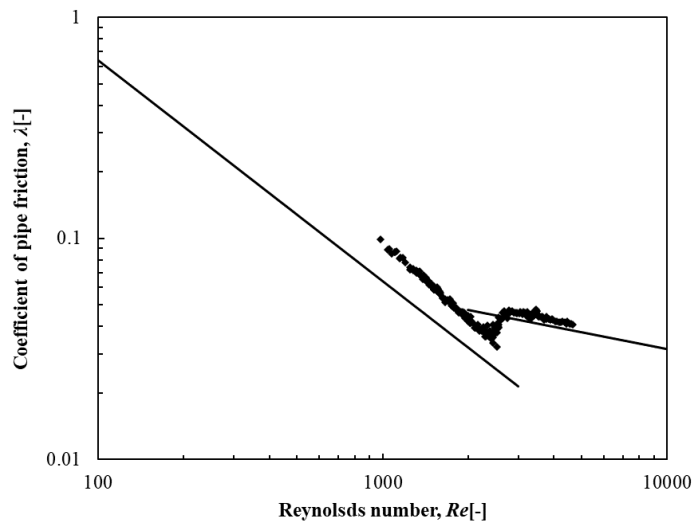


Fig. 4.6 Example of the relationship between shear stress and shear rate of erythritol solution (54℃).

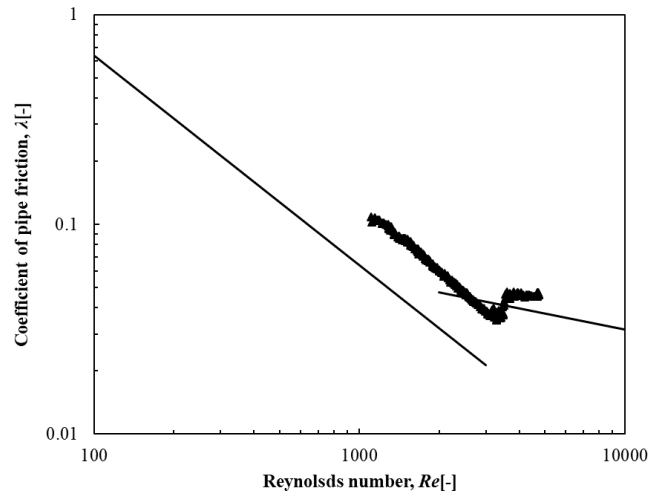
Fig. 4.7 には、管摩擦係数とレイノルズ数の関係を示す。実線は層流域ではポアズイユ流の理論式、乱流ではブラジウスの式である。また、グラフより、固相率が上昇すると層流での理論式との偏差が大きくなっていることがわかる。また、乱流においてもわずかにブラジウスの式より管摩擦係数の値が大きくなっていることが確認された。



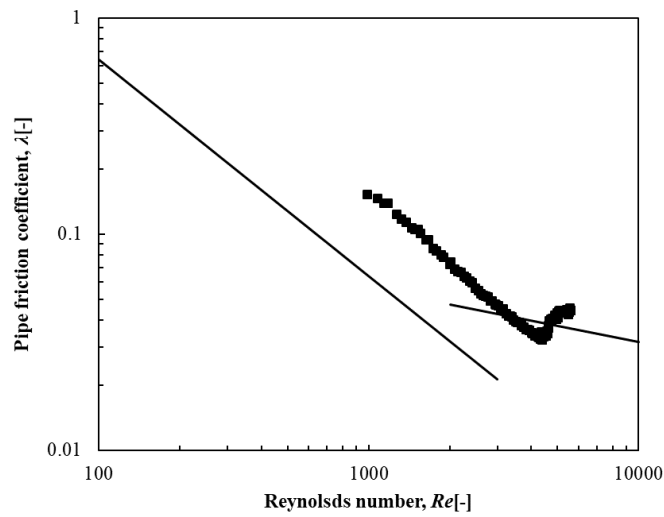
(a) 1 vol%



(b) 8 vol%



(c) 17 vol%



(d) 26 vol%

Fig. 4.7 Relationship between the pipe friction coefficient and Reynolds number

Fig. 4.8 にエリスリトールスラリーの層流条件における固相率と管摩擦係数比の関係を示す。管摩擦係数比は Eq.(4.6) にて算出された管摩擦係数の実験値を Eq.(4.11) に示されるハーゲン・ポアズイユの式で除したものである。

$$\lambda_{\text{lam}} = \frac{64}{\text{Re}} \quad (4.11)$$

図よりすべての固相率で管摩擦係数比が 1 より大きくなった。またその比は流速によらずほぼ同じ値をとることがわかった。固相率 6vol% を超える条件では、管摩擦係数比がおおきく増加した。以上より、液相はニュートン流体として扱えることを考慮すると圧力損失の

増大は固相によりものであり、固相が圧力損失の増加に大きく影響を及ぼしていることがわかった。

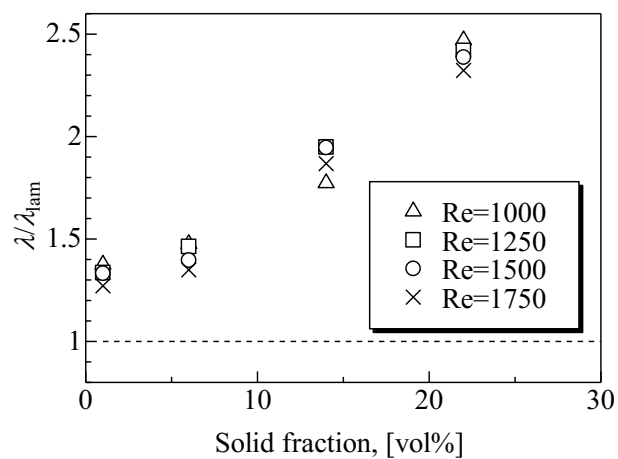


Fig. 4.8 Relationship between solid fraction and ratio of pipe friction coefficient under laminar of erythritol slurry.

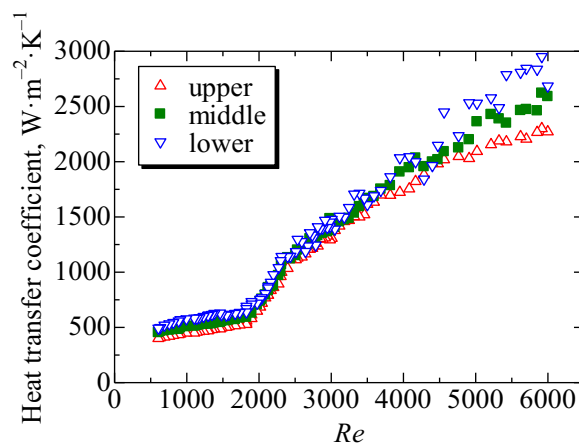
### 4.5.3 熱伝達特性

Fig. 4.9 に測定位置 0.7m における各固相率ごとのレイノルズ数と局所熱伝達係数との関係を示す。△は管上部、□は管側部、▽は管下部の局所熱伝達係数を示している。

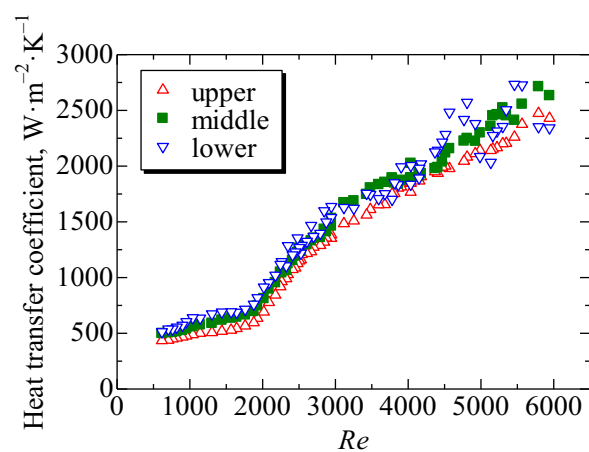
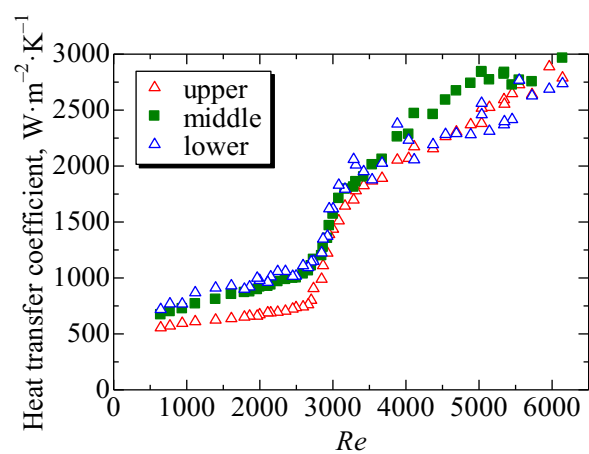
レイノルズ数が大きくなるにつれて局所熱伝達係数は単調に増加している。固相率が 1vol% の時、レイノルズ数が 2000 付近で局所熱伝達係数が急激に上がっていることが確認でき、乱流に遷移し始めたと考えられる。同様に固相率 14vol% および 22vol% では固相率 1vol% に比べて臨界レイノルズ数が大きくなっていることが確認できる。これはエリスリトールの結晶が増えることで、スラリーの見かけの粘度が上がるためと考えられる。

層流域の管断面の局所熱伝達係数に注目すると、固相率 1vol% および 6vol% では、管側部と管下部の局所熱伝達係数が管上部に比べてわずかに高く、固相率 14vol% および 22vol% では管側部と管下部の局所熱伝達係数が顕著に高いことが確認できる。これはスラリーの固相と液相の密度差により生じる流動様相の影響と、固相の融解潜熱による影響が主な要因であると考えられる。これについては後に詳しく考察する。

また乱流域での管断面の局所熱伝達係数に関して、レイノルズ数の上昇に伴い局所熱伝達係数が上がるものの、管断面で位置による差はほとんどないことがわかる。また固相率を変化させても同じレイノルズ数で比較した時の熱伝達係数の変化は小さい。このことから、乱流域においては固相率が熱伝達係数に及ぼす影響は小さいといえる。



(a)  $\phi_p = 1 \text{ vol\%}$

(b)  $\phi_p=6$  vol%(c)  $\phi_p=14$  vol%

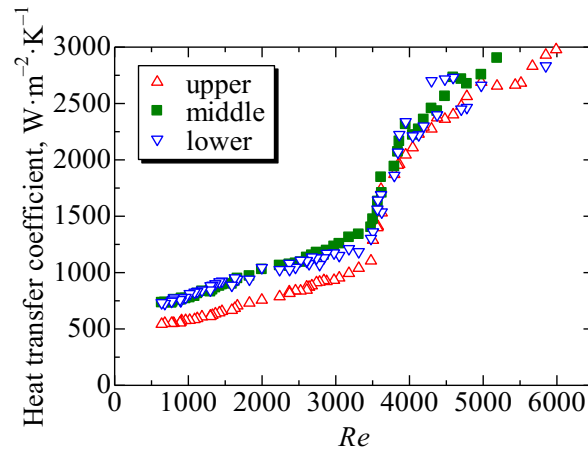
(d)  $\phi_p = 22 \text{ vol}\%$ 

Fig. 4.9 Relationship between Reynolds number and heat transfer coefficient. (a)  $\phi_p = 1 \text{ vol}\%$ , (b)  $\phi_p = 6 \text{ vol}\%$ , (c)  $\phi_p = 14 \text{ vol}\%$ , (d)  $\phi_p = 22 \text{ vol}\%$  ( $l_{\text{heat}} = 0.7 \text{ m}$ ).

Fig.4.10 にレイノルズ数 1500, Fig.4.7 にレイノルズ数 5000 における固相率と加熱距離, 熱伝達係数との関係を示す. プロットは各固相率における, それぞれの測定位置での管上部, 管側部, 管下部の局所熱伝達係数の平均とした. プロットの熱伝達係数比は加熱距離 0.7m における管上部, 管側部, 管下部の局所熱伝達係数を Eq.(4.7)を用いて算出し, それぞれ理論値で除したものである. 単相流の理論値には管内壁面の熱流束が一樣の条件において成り立つ経験式を用い, 層流では Eq.(4.12), 乱流では Eq.(4.13)の経験式[81]を用いて算出する. 理論値の計算にはエリスリトール水溶液の物性値を用いた.

$$Nu_{\text{lam}} = 5.364 \left[ 1 + \left( \frac{220}{\pi} Gz \right)^{-\frac{10}{9}} \right]^{\frac{3}{10}} - 1 \quad (4.12)$$

$$Nu_{\text{tur}} = 0.036 Re^{0.8} Pr^{\frac{1}{3}} \left( \frac{D}{l_{\text{heat}}} \right)^{0.055} \quad (4.13)$$

なお, Eq.(4.13)は流れが発達しつつある助走区間に対する乱流熱伝達に用いる式であり, その適用可能範囲は  $10 < l_{\text{heat}}/d < 400$  である. また, グレツ数  $Gz$  およびプラントル数  $Pr$  の算出には Eq.(4.14), (4.14)を用い,  $54^\circ\text{C}$ におけるエリスリトール水溶液の物性値を用いて見積もった.

$$Gz = \frac{l_{\text{heat}} \kappa_w}{\rho_{\text{sol}} c_{p_{\text{sol}}} u_m D^2} \quad (4.14)$$

$$Pr = \frac{\nu_{\text{sol}} \rho_{\text{sol}} c_{p_{\text{sol}}}}{\kappa_w} \quad (4.15)$$



図中の曲線は前述の経験式 Eq.(4.12)から得られる固相率 0vol%（水溶液）の近似曲線である。固相率 1vol%および 6vol%の熱伝達係数は加熱距離に関わらず固相率 0vol%の経験式とほとんど同じであった。しかしながら、固相率 14vol%および 22vol%の熱伝達係数は、固相率 0vol%に比べて測定したすべての加熱距離において高くなることがわかった。これは固相率 14vol%以上において、顕著にみかけの比熱が大きくなり、温度境界層が発達しにくくなったためであると考えられる。

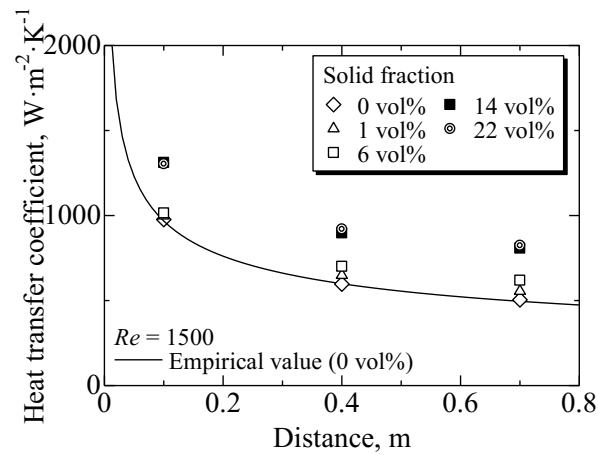


Fig.4.10 Relationship between heat transfer coefficient and distance from the beginning of heating section ( $Re=1500$ ).

Fig.4.11 にレイノルズ数 5000 における固相率と加熱距離、熱伝達係数との関係を示す。プロットは各固相率における、測定位置 0.7m での管上部、管側部、管下部の局所熱伝達係数の平均とした。図中の実線は前述の経験式 Eq.(4.13)から得られる固相率 0vol%（水溶液）の局所熱伝達係数を示す。図よりすべての固相率で熱伝達係数は理論値よりも小さくなった。また熱伝達係数が固相率の増加に伴って増加する傾向は確認できなかった。

乱流での熱伝達測定実験では、分母の温度差は約 1℃程度であり、熱電対の測定精度 0.1℃に対して十分大きいとはいえないため、乱流域での局所熱伝達率の精度は高いとはいえない。乱流域では固相率が熱伝達係数に及ぼす影響は小さいと考えているが、詳細に議論するためにはより精度の高い測定をする必要がある。

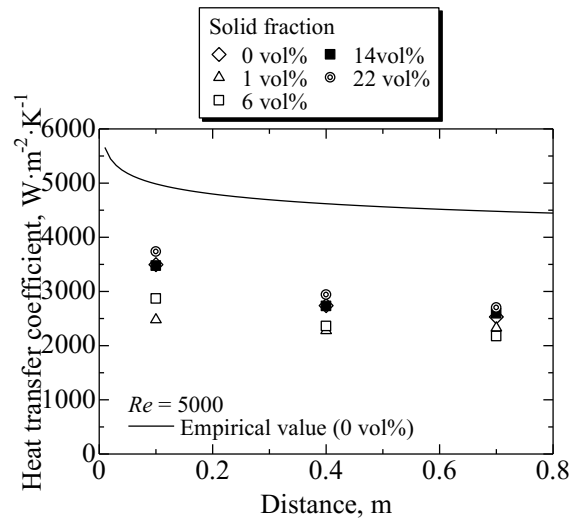
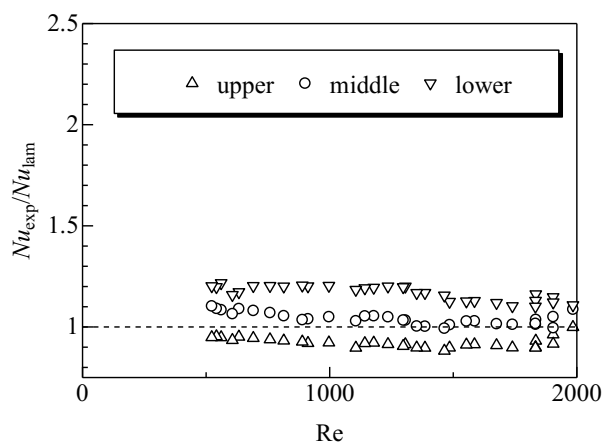


Fig.4.11 Relationship between heat transfer coefficient under turbulent condition and distance from the beginning of the heating section ( $Re = 5000$ ).

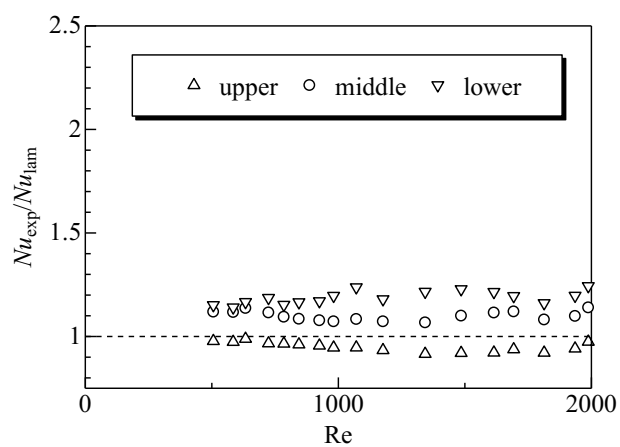
Fig.4.12 は固相率ごとのヌセルト数比とレイノルズ数の関係を示している。ヌセルト数比は加熱距離 0.7m でのヌセルト数  $Nu_{exp}$  を Eq.(4.12) で除して求めた。実験条件のすべての固相率において、管側部と管下部の局所ヌセルト数比が 1 よりも大きいことが確認できる。これは前述の通り固相が沈殿したことによる影響であると考えられ、沈殿した固相が融解することで局所的に見かけの比熱が大きくなるためであると考えられる。また、レイノルズ数の増加に関わらず、ヌセルト数比はそれぞれ一定の値をとることがわかった。したがって、流速はヌセルト数比へ大きな影響を与えていないことが確認できた。

次に、固相率ごとに着目すると、固相率 14vol% 以上では、固相率 6vol% に比べ、管断面のすべての位置で局所ヌセルト数比が大きく増大した。また固相率 22vol% では、側部の局所ヌセルト数比が下部の値に近づき、ともに 1.5 程度になっていることがわかる。これは 2 章にて示すとおり、エリスリトールスラリーは固相率が高くなることで粒子径が大きくなる傾向があるため、同じレイノルズ数でも固相率が高い条件では固相がより沈殿しやすく、さらに堆積層・摺動層が厚くなる。これにより、固相率 14vol% および 22vol% では、熱伝達係数が増加したと考えられる。

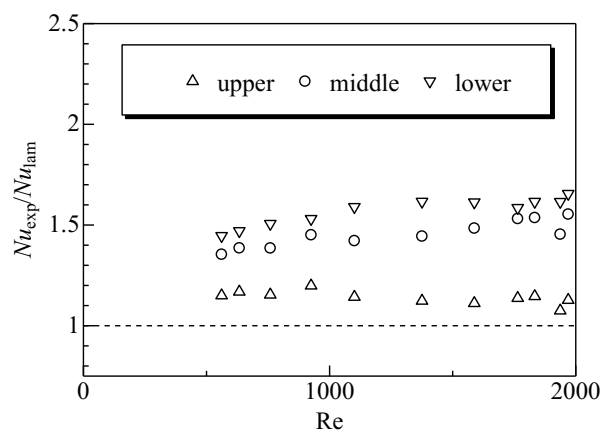
また管上部について、固相率 14vol% および 22vol% では、固相率 6vol% 以下の場合と比べて管上部の局所ヌセルト数比が 1 よりも高くなっていることが確認できる。固液二相流で一般的に考えられているように、固相率が高くなることで堆積層・摺動層が厚くなり、液相が流れる管上部の流路が縮小することが原因であると考えられる。前述の通り、流速は平均の体積流量からステンレス管の流路断面積で除して求めているため、固層の沈殿による流路縮小の影響を考慮していない。流路縮小の影響を考慮した場合、管上部を流れる液相の流速は本実験での測定値より高くなるため、本来のヌセルト数を算出できていないと予想する。



(a)  $\phi_p = 1 \text{ vol\%}$



(b)  $\phi_p = 6$  vol%



(c)  $\phi_p = 14$  vol%

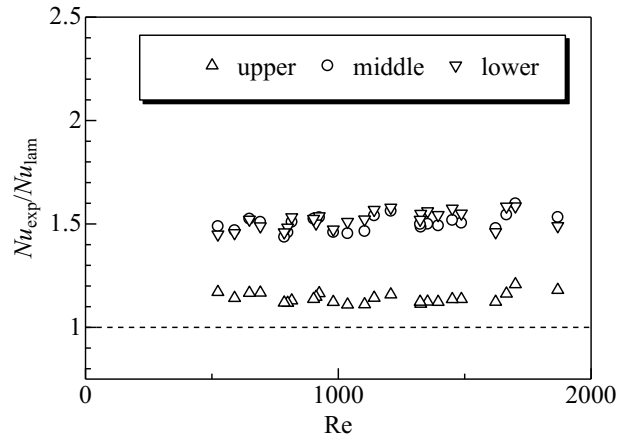
(d)  $\phi_p = 22 \text{ vol}\%$ 

Fig.4.12 Relationship between Reynolds number and ratio of Nusselt numbers. (a)  $\phi_p = 1 \text{ vol}\%$ , (b)  $\phi_p = 6 \text{ vol}\%$ , (c)  $\phi_p = 14 \text{ vol}\%$ , (d)  $\phi_p = 22 \text{ vol}\%$  ( $l_{\text{heat}} = 0.7 \text{ m}$ ).

Fig. 4.13 にレイノルズ数 1500 における固相率とヌセルト数比の関係を示す。プロットのヌセルト数比は加熱距離 0.7m における管上部、管側部、管下部の局所ヌセルト数を Eq.(4.9) を用いて算出し、それぞれ理論値で除したものである。理論値は Eq. (4.12) から得られる、層流条件における固相率 0vol%(水溶液)のヌセルト数である。

層流条件のすべての固相率において、管側部と管下部の局所ヌセルト数比が 1 よりも大きいことが確認できる。これは固相が沈殿したことによる影響であると考えられ、沈殿した固相が融解することで局所的に見かけの比熱が大きくなるためであると考えられる。

固相 6vol%以下の条件では、管上部の局所ヌセルト数比は 1 に近い値となり、局所ヌセルト数が水溶液とほぼ同じであることを示している。これは固相率が 1vol%および 6vol%では、固相が管上部をほとんど流動していないためであると考えられる。

固相率 14vol%以上では、固相率 6vol%と比較して管断面のすべての位置で局所ヌセルト数比が大きく増大した。また固相率 22vol%では、管側部の局所ヌセルト数比が管下部の値に近づき、ともに 1.5 程度になっていることがわかる。これは 2 章に示すとおり、エリスリトールスラリーは固相率が高くなることで粒子径が大きくなる傾向があるため、同じレイノルズ数でも固相率が高い条件では固相がより沈殿しやすく、さらに堆積層・摺動層が厚くなる。これにより、固相率 14vol%および 22vol%では、ヌセルト数が増加したと考えられる。

また管上部について、固相率 14vol%および 22vol%では、固相率 6vol%以下の場合と比べて管上部の局所ヌセルト数が 1 よりも高くなっていることが確認できる。これは、固相率が高くなることで堆積層・摺動層が厚くなり、液相が流れる管上部の流路が縮小することが原因であると考えられる。前述の通り、流速は平均の体積流量からステンレス管の流路断面積

で除して求めているため、固相の沈殿による流路縮小の影響を考慮していない。流路縮小の影響を考慮した場合、管上部を流れる液相の流速は本実験での測定値より高くなるため、局所ヌセルト数比が低くなる。

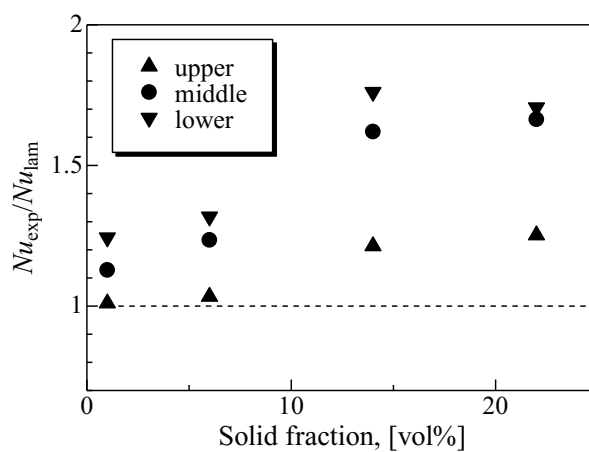


Fig. 4.13 Relationship between Solid Fraction and Ratio of Nusselt numbers under laminar (Re=1500).

Fig. 4.14 にレイノルズ数 5000 における固相率とヌセルト数比の関係を示す。ヌセルト数比は加熱距離 0.7m における管上部、管側部、管下部の局所ヌセルト数であり、それぞれ理論値で除したものである。理論値は前述の経験式 Eq.(4.13)から得られる、乱流条件における固相率 0vol%(水溶液)のヌセルト数である。乱流条件では、固相率および測定位置に関わらずヌセルト数比はおおむね一定値となることが確認できた。

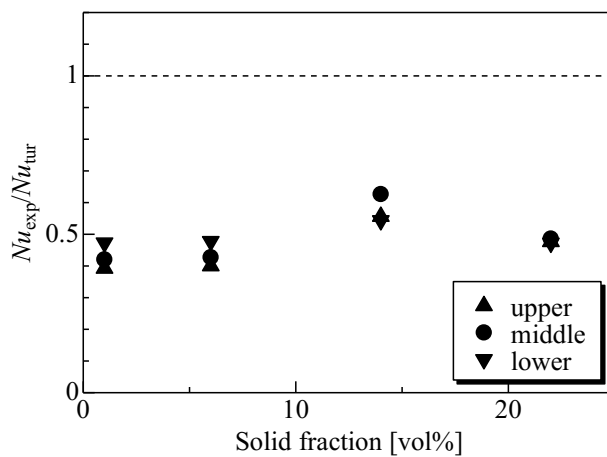


Fig. 4.14 Relationship between Solid Fraction and Ratio of Nusselt numbers under turbulent (Re=5000).

Fig. 4.15 には、ヌセルト数と見かけの動粘度を用いて算出した見かけのレイノルズ数  $Re^*$  の関係を示す。ポアズイユの理論式と管摩擦係数の実験値を用いてスラリーの見かけの動粘度を算出した。乱流域での見かけの動粘度は、層流域で決定した見かけの動粘度と速度の関係式を外挿して算出しており、信頼度は低い。図より、固相率が高くなると遷移レイノルズ数が大きくなることが確認された。これにより液相中での固相の分散が遷移を遅らせる効果があることが示唆された。

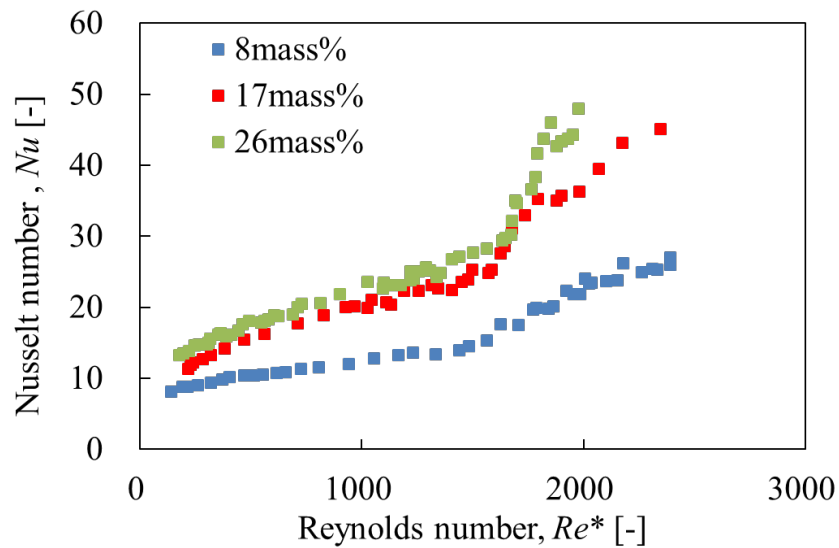


Fig. 4.15 Comparison between the critical Reynolds number and the solid fraction.



## 4.6 考察

### 4.6.1 実効管内径の算出と沈殿が流動特性へ及ぼす影響

層流域での理論値と実験値の差異が生じているため、エリスリトールスラリーを単相の流れと同様に扱うことは難しい。4.5.1 項では、エリスリトールスラリーの流動様相に関しては、層流域でエリスリトールの固相が沈殿して流れることを明らかにしている。べき乗則が適用できない理由として、結晶の沈殿が顕著に生じていることの影響が大きいと考えられる。前述の通り、流速は平均の体積流量からステンレス管の流路断面積で除して求めているため、固相の沈殿による流路縮小の影響を考慮していない。流路縮小の影響を考慮した場合、管上部を流れる液相の流速は本実験での測定値より高くなるため、管摩擦係数比が高くなる。以上より流動様相を模擬したモデルを提案する。このモデルを用いて沈殿が生じている場合のスラリーの流動特性について検討を行う。固液二相流の流動特性に関する検討については、べき乗則モデルなどの固相が均質に分散していることを仮定しているモデルが用いられているが、不均質流れを仮定したモデルは少ない。このモデルは糖アルコールスラリーのような沈降性スラリーに対する有用なモデルと考えられる。

Fig. 4.16 に流体の低流速条件において、固相の沈殿が発生したときの管断面積の予想図を示す。固相がすべて沈殿し運動を停止し、流路断面積を半月型の領域と仮定した場合を分離流れモデルと定義して検討を行う。

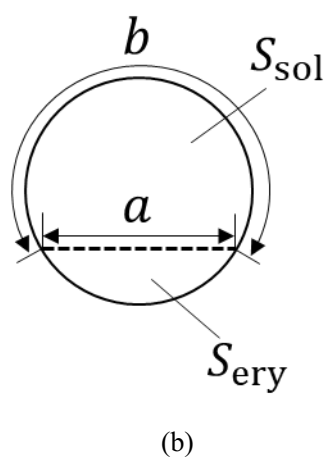
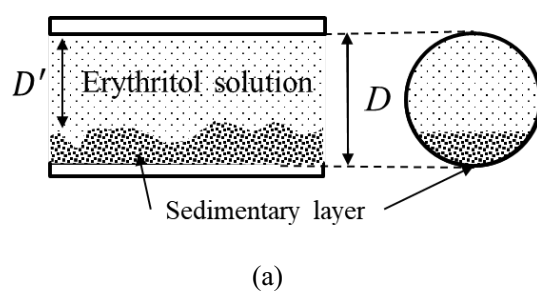


Fig. 4.16 A schematic diagram of the sedimentation model. (a) At Cross-section and lateral view of heterogeneous flow of erythritol slurry, (b) At Correspondence between symbols and the figure.

固相であるエリスリトールの結晶と、液相であるエリスリトール水溶液の密度差を用いて円管内の固相の断面積を Eq.(4.16)、液相の断面積を Eq.(4.17)と定義した。

$$S_{\text{ery}} = \frac{\phi_p \rho_{\text{ery}}}{(100 - \phi_p) \rho_{\text{liq}} + \phi_p \rho_{\text{ery}}} \frac{\pi D^2}{4} \times \frac{1}{F} \quad (4.16)$$

$$S_{\text{sol}} = \frac{\pi D^2}{4} - S_{\text{ery}} \quad (4.17)$$

エリスリトール結晶はすべて球体であると仮定し、最密充填で沈殿しているとしている。これらを用いて各固相率における液相断面積と代表長さを Table.4.4 に示す。ここで  $F$  は球体における充填率を表し、最密充填を仮定しているため  $F=0.74$  としている。

Table 4.4 The values of  $D'$  and  $S_{\text{sol}}$  at each solid fraction.

Solid fraction, $\phi_p$ [vol%]	%	
	$S_{\text{sol}} / \frac{\pi D^2}{4}$	$D' / D$
1	99.2	99.4
6	91.8	93.9
14	81.3	86.1
22	70.2	77.5

Fig. 4.16 に示す液相が流れる領域  $S_{sol}$  における代表長さおよび固相が分離している場合の流速は次の式で示される.

$$D' = 4 \frac{S_{sol}}{a+b} \quad (4.18)$$

$$u' = \frac{v}{S_{sol}} \quad (4.19)$$

Fig. 4.17 は, このモデルを適用して管摩擦係数とレイノルズ数を算出し, 固相率ごとにその関係を示したものである. 代表長さを変更した範囲は, 4.5.1 項の結果より流動様相が分離流れとなっていると予測されるレイノルズ数までである. モデル適用後の管摩擦係数およびレイノルズ数は次の式から算出した.

$$\lambda_{het} = \frac{2D'}{\rho_{sol} u'^2 l} \Delta P \quad (4.20)$$

$$Re_{het} = \frac{u' D'}{v_{sol}} \quad (4.21)$$

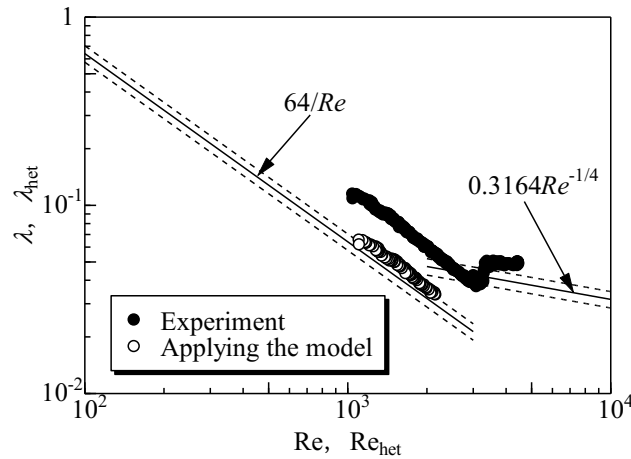


Fig. 4.17 Example of the relationship between Reynolds number and coefficient of pipe friction, sedimentary layer considered ( $\phi_p = 14\text{vol}\%$ ,  $Re = 650 \sim 1800$ ).

分離流れモデルを適用した場合の固相率と管摩擦係数比の関係を Fig. 4.18 に示す．固相率が 14 vol%以上の条件において管摩擦係数比は 1 に接近した．このことから，低流速領域において管内径はほぼ水溶液の流動であるといえる．本節では，沈殿層による管路縮小を考慮することで，おおむね管摩擦係数を予測することができたが，6–14 vol%の範囲のように完全に分離せず，沈殿層以外の領域がスラリーとなっている条件では，管摩擦係数の理論値と推算値の差異が大きくなることが確認された．これについては鉛直の流路での実験を行い，沈殿層による管路縮小の影響と，固相の分散による圧力損失増加を切り分けて考え，モデルの修正を行うなど課題も明らかとなった．

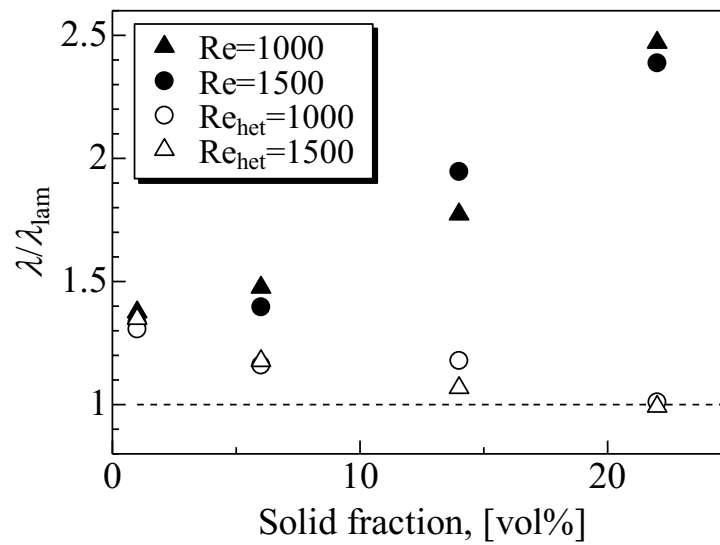


Fig. 4.18 Relationship between solid fraction and ratio of pipe friction coefficient under laminar of erythritol slurry.

#### 4.6.2 固相の沈殿を考慮した管断面位置ごとの熱伝達係数の推算

熱伝達特性に関しても流動特性と同様に分離流れモデルを用いて議論する。ただし、熱流束  $q$  については円管の表面から受けているものとし、モデル適用前と同じとして計算している。管上部および管側部については流路断面積の縮小による水溶液の流動を適用する。分離モデルによるヌセルト数  $Nu_{het}$  は Eq.(4.22)、グレッツ数  $Gz_{het}$  は Eq.(4.23)で表される。 $Nu_{het}$  は、層流のヌセルト数の理論式のグレッツ数  $Gz$  にモデルにより修正したグレッツ数  $Gz_{het}$  を代入し得た。

$$Nu_{het} = 5.364 \left[ 1 + \left( \frac{220}{\pi} Gz_{het} \right)^{-\frac{10}{9}} \right]^{\frac{3}{10}} - 1 \quad (4.22)$$

$$Gz_{het} = \frac{\kappa_w}{\rho_{sol} c_{p_{sol}}} \frac{x}{u' D'^2} \quad (4.23)$$

また管下部については固相の沈殿に埋まっていると考えられるため、新たにモデルを適用する。沈殿層は充填率 74%で固相が堆積していると仮定していることから、固相率 74vol%のスラリーとして物性値を新しく定義した。なお、この時の固相率は約 78mass%程度である。このモデルによるヌセルト数  $Nu_{slu}$  は Eq.(4.24)、グレッツ数  $Gz_{slu}$  は Eq.(4.25)で表される。

$$Nu_{slu} = 5.364 \left[ 1 + \left( \frac{220}{\pi} Gz_{slu} \right)^{-\frac{10}{9}} \right]^{\frac{3}{10}} - 1 \quad (4.24)$$

$$Gz_{slu} = \frac{\kappa_{slu}'}{\rho_{slu}' c_{p_{slu}}'} \frac{x}{u_m D^2} \quad (4.25)$$

ここで、 $\kappa_{slu}'$ ,  $\rho_{slu}'$ ,  $c_{p_{slu}}'$ はそれぞれ固相率が 74vol%としたときのみかけの物性値を表す。

Fig. 4.19 にレイノルズ数 1500 における固相率とヌセルト数比の関係を示す。管上部について、ヌセルト数比は 1 に接近したため、水溶液のみの流動であることがいえる。管側部について、ヌセルト数比は減少したものの、管上部ほど 1 に接近しなかった。管下部について、高い固相率のスラリーと仮定して見積もったが、ヌセルト数比は変化しなかった。このことから固相率を高く見積もった場合の物性値では沈殿の影響を説明することが難しいといえる。以上より、分離による管路縮小による液相の流速の変化や局所的な見かけの物性値の変化のみを考慮したモデルでは適切に固相の分離が生じる場合の熱伝達特性について評価することは難しいことがわかった。

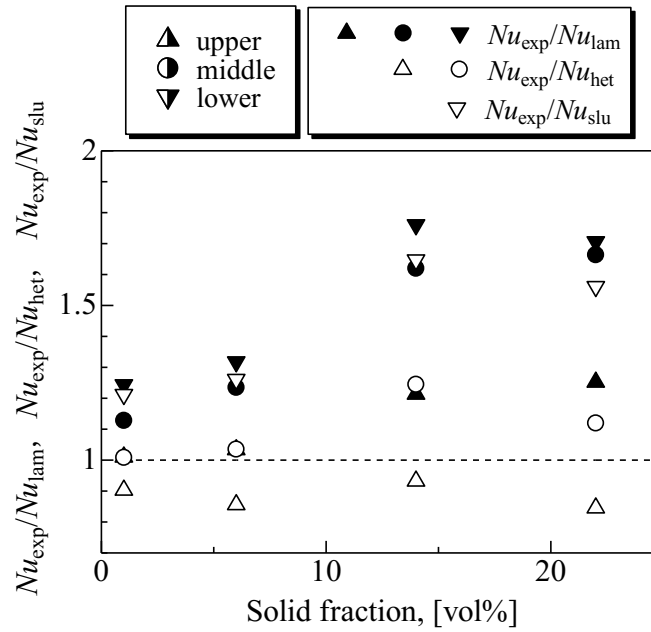


Fig. 4.19 Relationship between solid fraction and ratio of Nusselt numbers (applying the model).

次に、スラリーのみかけ比熱を用いた検討を行う。2章より、融解潜熱を考慮した比熱  $C_{p_{est}}$  はスラリーの比熱に対し、融解潜熱の影響を加えることで Eq.(4.26)のように求めることができる。  $d\omega_p/dT$  の算出について、初期濃度は実験条件の各固相率に対応する初期濃度であり、各実験での試験区間の流入出口の温度差あたりの固相率変化量から算出した。

$$C_{p_{est}} = C_{p_{slu}}' - \frac{d\omega_p}{dT} L_{sol,model} \quad (4.26)$$

ここで、 $L_{sol,model}$  は凝固点降下による固体と液体のエンタルピーの差を考慮した融解潜熱を示しており次の式で示される。

$$L_{sol,model} = L - (C_{p_{sol}} - C_{p_{ery}})(T_m - T') \quad (4.27)$$

式中の  $L$  はエリスリトールの溶解熱、 $T_m$  はエリスリトールの融点、 $T'$  は実験条件における相変化温度である。みかけの比熱を考慮したヌセルト数  $Nu_{est}$  は Eq.(4.28)、グレッツ数  $Gz_{est}$  は Eq.(4.29)から求められる。

$$Nu_{est} = 5.364 \left[ 1 + \left( \frac{220}{\pi} Gz_{est} \right)^{-\frac{10}{9}} \right]^{\frac{3}{10}} - 1 \quad (4.28)$$

$$Gz_{est} = \frac{\kappa_{slu}'}{\rho_{slu}' C_{p_{est}}} \frac{x}{u_m D^2} \quad (4.29)$$

Fig. 4.20 にみかけの比熱を考慮したヌセルト数比の結果を示す．ヌセルト数比は減少し、1 に接近した．したがって、管下部についてヌセルト数比が高くなった原因は固相の融解による潜熱が影響していることが確認できた．したがって管下部において固相の融解による潜熱の影響を受けることで局所的に見かけの比熱が増加し、ヌセルト数が上昇したものと考えられる．管側部についても潜熱の影響を受けているとすると、潜熱の影響は管下部から上部にかけて段階的に分布していると考察される．

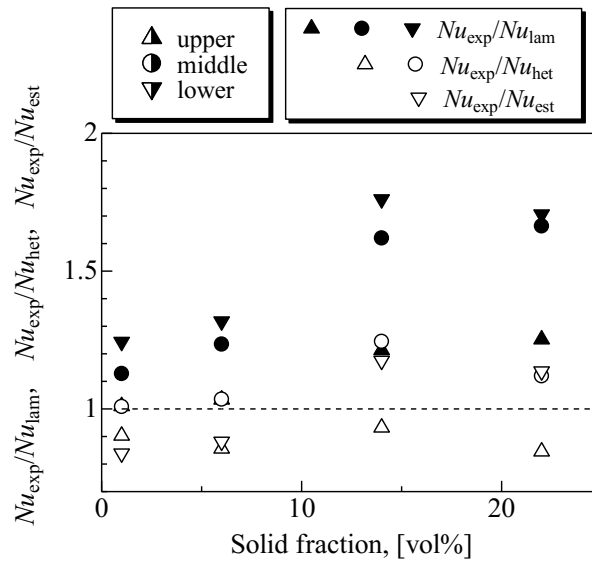


Fig. 4.20 Relationship between solid fraction and ratio of Nusselt numbers (applying the model at lower).



## 4.7 結言

水平円管を流れるエリスリトールスラリーの流動特性を把握するため、管摩擦係数の測定を行った。さらに、同様の円管でエリスリトールスラリーの熱伝達特性を把握するため、ステンレス管周囲から一定の熱流束で加熱し、局所熱伝達係数の測定を行った。また、水溶液の局所ヌセルト数と比較することで、熱伝達特性を検討した。以下に結論をまとめる。

- (1) 糖アルコールスラリーの流れは、4種類の流動様相に区分できることがわかった。
- (2) 層流条件において固相率が6vol%以上では、固相率の上昇に伴って管摩擦係数比は増加した。
- (3) 低流速領域における固相の沈殿による流動面積の縮小を考慮した分離流れモデルを適用すると、管摩擦係数比は1に接近した。このことから、ほぼ水溶液の流動であることがいえる。
- (4) 層流にて、固相率が6vol%程度までは、ヌセルト数は水溶液とほぼ同じ値となったが、固相率が14vol%を超える条件では、ヌセルト数は水溶液に対して高く算出された。
- (5) 熱伝達特性についても分離流れモデルを適用して議論したところ、管上部におけるヌセルト数比は1に接近した。このことから管上部ではほぼ水溶液であることがいえる。管側部のヌセルト数比は減少したが上部と比較して高い値となった。
- (6) 管下部について、沈殿によりみかけの固相率が高いスラリーとして物性値を定義したが、ヌセルト数はさらに理論値と乖離した。次に、固相の融解による潜熱の影響を考慮したみかけの比熱を定義することでヌセルト数比は1に接近した。したがって管下部において固相の融解による潜熱の影響を受けることで局所的に見かけの比熱が増加し、ヌセルト数が上昇したものと考えられる。管側部についても潜熱の影響を受けているとすると、潜熱の影響は管下部から上部にかけて段階的に分布していると考察される。

## 第5章

### エリスリトールスラリーの閉塞性に関する検討

## 記号表

$q$	熱流束	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$
$Re$	レイノルズ数	-
$r$	半径	mm
$T$	温度	$^{\circ}\text{C}$

## ギリシャ記号

$\Delta T$	試験部入口でのスラリー 温度と冷却部装置内 冷却水との温度差	$^{\circ}\text{C}$
$\lambda$	熱伝導率	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\phi_p$	固相の体積分率	vol%
$\omega_p$	固相の体積分率	mass%
$\omega_{\text{liq}}$	エリスリトール濃度	mass%
$\omega_0$	初期濃度	mass%
$\nu$	動粘度	$\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$

## 添字

1	スラリー貯蔵部
2	冷却部チューブ内
3	チューブ出口
4	冷却部容器内のブライン
slu	スラリー
sol	水溶液, 液相のみ
w,1	管内壁面付近
w,2	管外壁面付近

## 5.1 緒言

第4章では、エリスリトールスラリーのレオロジー特性および熱伝達特性に及ぼす影響について検討を行った。本章では、実用上の障壁となる管路閉塞について調査した。

過去に使用例の多い氷スラリーなどは主に冷房用（冷却用）であり、熱負荷において対象を冷却することで固相率が下がるが、本研究で使用するエリスリトールスラリーは暖房用途（加熱用）としての利用が想定され、対象を加熱するため固相率が増加する。熱負荷から戻る際、スラリー中の固相率が高すぎると管閉塞の原因となるため、エリスリトールスラリーの利用時には、適切な温度と固相率の範囲で利用できるようなシステムを設計する必要がある。

スラリー熱媒体の利用において管閉塞の発生を防ぐことは重要であるが、それを主たる目的として行われた研究は少ない。Doron ら[82]、佐藤[83]は固液二相流の流動様相が流速と固相率により変化し、流速が小さく固相率が高い条件で管閉塞を生じることを示している。スラリー熱媒体のように固液相変化を伴うものについては、白樫ら[84]が雪水二相流、Bordet ら[85]が氷スラリーについて検討を行い、流速・固相率の変化が流動様相や流動特性に強く影響を及ぼすことが示されている。

本研究では、エリスリトールスラリーの安定的な配管搬送技術を確立するため、管閉塞に関する検討を行った。エリスリトールの結晶が管内壁面に剥離せずに着いている状態である固着が管閉塞の原因として最も重要であるため、固着が生じる条件下でのスラリーの流速と冷却温度の関係について検討した。さらに、固相率の変化が固着特性に与える影響に関する検討を行った。また流動様相と固着特性との関係についても議論した。

実験にはシリコン管とアクリル管を用いた。それぞれを比較し、壁面性状が結晶の固着挙動に及ぼす影響についても議論する。

## 5.2 エリスリトールスラリーの物性

固相率は、試料全体の質量に対する固相の質量を百分率で表したものと定義する。固液平衡状態におけるエリスリトール水溶液のエリスリトール濃度 $\omega_{liq}$ と温度 $T$ の関係は、Eq. (5.1)で表される。ここで、固液平衡状態とは飽和水溶液中に溶質が固体で分散した状態を表す。次式は、2.3.1 項で方法②で示した溶解度のデータを最小二乗法により近似したものである。

$$\omega_{liq} = -0.00387T^2 + 1.34T - 5.94 \quad (5.1)$$

ただし、 $30 < \omega_{liq} < 100$  ( $30 < T < 119$ ) である。析出した固相と水溶液中の溶質・溶媒の質量保存則より、Eq. (5.1)で求まるエリスリトール水溶液のエリスリトール濃度 $\omega_{liq}$ と試料の初期濃度 $\omega_0$ から Eq. (5.2)により、固相率 $\omega_p$ を求めることができる。ここで初期濃度とは、

試料中に固相が存在しない条件における試料水溶液のエリスリトール濃度を表す.

$$\omega_p = \frac{\omega_0 - \omega_{liq}}{100 - \omega_{liq}} \times 100 \quad (5.2)$$

$\Phi_p$  は固相の体積パーセント割合を表し, 固相率と密度を用いて Eq. (5.3) から算出される.

$$\Phi = \frac{\omega_p / \rho_{ery}}{\omega_p / \rho_{ery} + (100 - \omega_p) / \rho_{sol}} \quad (5.3)$$

流動するスラリーの流動条件をレイノルズ数を用いて表す. レイノルズ数は液相の物性値を使って定義する. 動粘度は第4章に示す.

流速は流量計により測定された平均の体積流量をチューブ断面積で除して求める. 代表長さは後述する試験区間内の管の内径とする.

スラリーの流れのような固液二相流は, 流動様相をレイノルズ数だけで整理して相似則を適用することはできないため, 本研究の議論においても相似則は成り立たない. しかしここでは, 単相流における乱流遷移の流速に対する流速の大きさを表すため, 便宜上レイノルズ数を用いることとした.

### 5.3 実験装置

Fig. 5.1 に装置図を示す. 本装置は, 貯蔵部とマグネットポンプ, 流量計, 冷却部から構成される. これらをつなぐ配管には, 外径 20mm, 内径 15mm のポリビニル製のホースを使用している.

貯蔵部は横 170mm, 縦 170mm, 高さ 210mm のポリプロピレン製容器であり, エリスリトールスラリーを貯蔵する. 温度調節器で制御された投げ込み式ヒーターにより温度が一定に保たれ, 攪拌機により容器内のスラリーの温度と固相率が一様に保たれている.

冷却部は, 横 450 mm, 縦 300 mm, 高さ 300mm のポリプロピレン製容器であり, 冷却水として濃度約 5mass%のエタノール水溶液が満たされている. 冷却水の温度は, クーラーと温度調節器で制御された投げ込み式ヒーターにより一定に保たれ, 攪拌機によって一様に保たれている.

冷却部には管が直接貫通されており, 冷却部内の管を試験区間とよぶ. 試験区間は外径 20mm, 内径 15mm, 長さは 450mm である. 試験区間の管は周囲から冷却水によって冷却される. 試験区間の管を冷却部容器に直接貫通させることで接合部をなくし, 試験部の熱通過率が一定になるようにしている. また, 接合部における急激な管縮小による流れの乱れが起こらないようにしている. 本実験では壁面性状の影響を調査するために, 冷却部内の管には2種類の異なる管を用いた. 管材質はシリコンとアクリルである. 実用においては通常金属

管が使用されるが、本研究では管内の可視化が可能であるシリコンとアクリルを選定した。シリコンの表面性状は撥水性であり、アクリルの表面性状は親水性である。吉田らの報告[86]にあるように、氷が壁面から引きはがされるために必要な力である固着力は、表面性状によって異なる。銅はアクリルよりも固着力が高く、アルミニウム、ステンレス、シリコンゴムはアクリルよりも固着力が低い。エリスリトールの固体も同様の傾向があると考えており、それらの材質を管に用いた場合、同じ冷却量であれば、銅、アクリルは固着力が強い。そのため管閉塞しやすく、アルミニウム、ステンレス、シリコンゴムは固着力が弱い。そのため管閉塞しにくいと考えている。

シリコン管では、冷却部の入り口から約 300mm の位置に熱電対 ( $T_2$ ) を設置し、この位置の前後 50mm で固着の様子を観察する。 $T_2$  を測定する熱電対は、針金に巻き付けて管出口から挿入し、壁面に当たるように設置した。管内の熱伝導と管内壁での熱伝達に対する熱抵抗を比べると、管内の熱伝導の熱抵抗の方が大きいので、管内壁の温度は管内温度  $T_2$  とほぼ同じであると考えている。

アクリル管では、冷却量 (熱流束) を計測するため、深さの異なる 2 つの溝に直径 0.1mm の T 型熱電対を埋め込み、エポキシ接着剤 (コニシ株式会社ボンド E250, 熱伝導率:  $0.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) で封じた構造となっている。Fig. 5.2 に試験区間をアクリルとした場合の模式図を示す。

熱電対の埋め込み深さは、温度が既知の水を用いた予備実験により求めた。熱電対の埋め込みにはエポキシ樹脂を用いているが、埋め込み深さの検定では、エポキシ樹脂の熱伝導率を考慮していない。そのため、熱流束の値の定量的信頼性は高くはないが、本検討において実験方法や流路形状は統一されているため、定性的な議論をするには十分な精度で実験が可能である。また実験中にエポキシ樹脂付近での固着が頻繁に起こっていることなども観察されなかったため、エポキシ樹脂とアクリルの熱伝導率の違いによる固着条件への影響は小さい。アクリル管の中心と 2 つの熱電対の距離はそれぞれ  $r_{w,1} = 8.4 \text{ mm}$ ,  $r_{w,2} = 9.5 \text{ mm}$  である。それぞれの熱電対の位置での温度を  $T_{w,1}$ ,  $T_{w,2}$  とする。冷却量は Fig. 5.2 に示される円管内に埋め込まれた 2 つの熱電対から測定した温度  $T_{w,1}$ ,  $T_{w,2}$  より、次式 Eq. (5.4) を用いて求める。

$$q = -\left(\frac{\lambda}{r}\right) \frac{T_{w,2} - T_{w,1}}{\ln r_{w,2} - \ln r_{w,1}} \quad (5.4)$$

ここで、熱伝導率  $\lambda$  はアクリルの熱伝導率であり  $0.21 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  とした。熱電対の測定精度は  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  であり、冷却量の測定精度は  $\pm 20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  である。 $T_{w,1}$  と  $T_{w,2}$  の温度差は最小で  $1.0^\circ\text{C}$  である。

シリコン管には熱電対の埋め込みが困難であったため冷却量は測定していない。しかしながら、シリコン管とアクリル管の熱伝導率はそれぞれ  $0.20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  と  $0.21 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  と非常に近く、それぞれの管内径 (15 mm) および管肉厚 (2.5 mm) は同じである。よって、シリコン管とアクリル管とで、スラリーと冷却水の温度が同じ場合は、熱流束が等しいと考

えている。

マグネットポンプは、シリコンチューブの実験では、三相電機株式会社製の小型マグネットポンプ PMD-581B2E（定格流量は 35L/min，定格圧力は約 50kPa）を用い，アクリルの実験では，株式会社イワキ製の小型マグネットポンプ MD-70R（定格流量は 97L/min，定格圧力は約 95kPa）を用いた。

流量計は，愛知時計電機株式会社製の小型電磁流量センサ VN10 であり，測定精度は測定値の $\pm 0.25\%$ である。

試料には，日本ガーリック株式会社製のエリスリトール（純度 99.5%以上）を使用している。

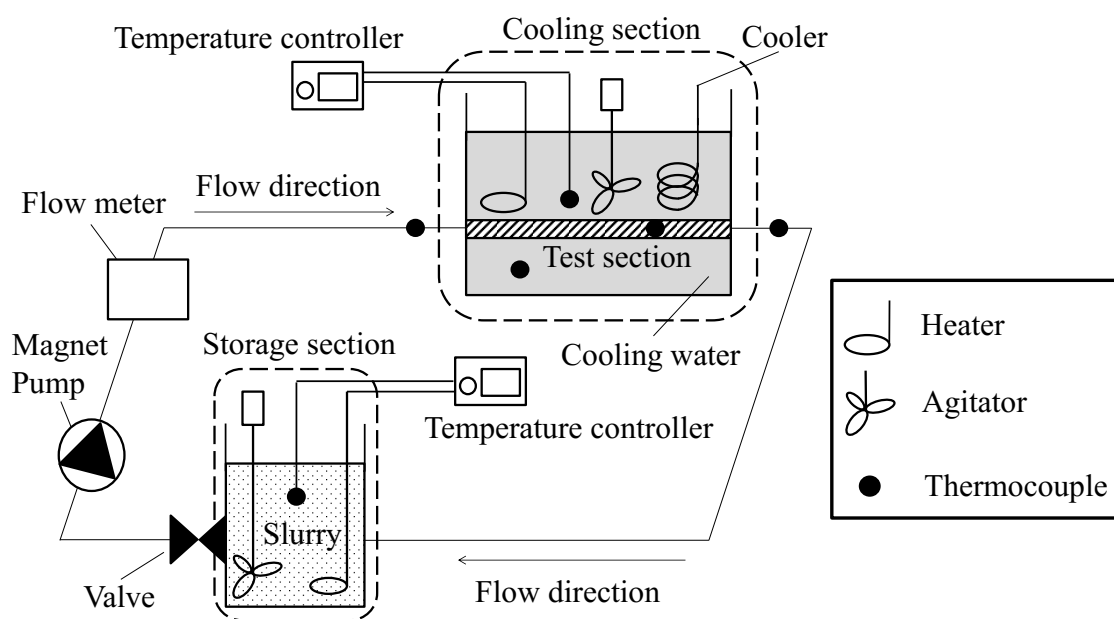


Fig. 5.1 Experimental apparatus.

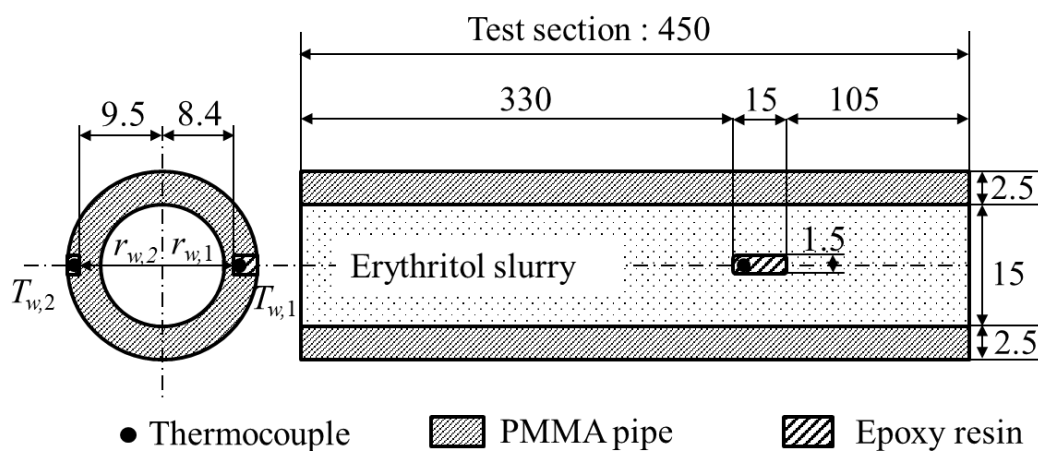


Fig. 5.2 Test section of the experimental apparatus at the acrylic pipe.

## 5.4 実験手順

### 5.4.1 シリコン管での流動実験

シリコン管での実験手順を説明する。まず初めに貯蔵部内で、エリスリトールと水を混合し、75°C まで昇温することでエリスリトールの結晶を完全に融解させ、水溶液にする。ポンプによって水溶液をシリコン管に流し、循環させながら徐冷しスラリーにする。貯蔵部の温度が 53°C になった後、約 1 時間同じ状態で保持すると、スラリー中の結晶は 8 割以上が一辺 1.0mm 以下の立方体となる。

その後、ポンプの入力電圧を制御することで、任意の流量に調整し、実験を開始する。流速の条件によっては、シリコン管内壁にエリスリトールの結晶が固着する。冷却部の入り口から約 300mm の位置で固着の様子を観察する。冷却部容器の底に設置された鏡で、容器上部の光源から発したシート光を反射させて管下部にあて、試験区間のシリコン管を透過した光を管上方からカメラにより撮影する。シャッタースピード 1/30s 程度で撮影することで、流れているエリスリトール結晶は写らず、固着した結晶のみを撮影することができる。また、その時の試験区間のシリコン管内のスラリーの流れの様子を観察するため、同じ位置で、高速度カメラ（カトウ光研株式会社製 k7-USB）を使ってシャッタースピード 1/250s で撮影する。鉛直方向の分布を見るため、管上部からシート光をあて反射した光を管側面から撮影する。

実験中は、貯蔵部内、試験区間内、試験区間出口および冷却部内に設置した熱電対によって、各部の温度を 10 秒間隔で測定し続ける。それぞれの温度を  $T_1 \sim T_4$  と表す。

管閉塞の初期段階であるエリスリトール結晶の壁面固着の発生条件について明らかにするために、固着が発生するときの流速と冷却温度の関係について検討した。スラリーを一定速度で流動させながら、冷却部容器の冷却水温度を 53°C から約 20 分毎におよそ 5°C 刻みに下げていき、固着が発生する条件を調べる。本章では、エリスリトールの結晶が管内壁面に剥離せずに着いている状態を固着とよぶ。また、管内壁面からの冷却により、管内壁面上でエリスリトール水溶液が凝固し結晶が析出することを生成とよぶ。流動する結晶が管内壁面に着くことを付着とよび、生成・付着により管内壁面に着いた結晶がはがれることを剥離とよぶ。冷却温度を評価する指標として、試験区間入口でのスラリー温度と冷却部装置内の冷却水温度との温度差  $\Delta T$  を用いる。本実験では、流速が大きいため、ポンプ発熱や周りへの熱ロスなどの影響は小さく、試験区間入口でのスラリー温度はスラリー貯蔵部温度と等しい。

予備実験により、冷却部容器内の冷却水の温度をスラリーと同じ温度に保って実験を行ったところ、流速の低い条件でも管内へのエリスリトール結晶の固着は見られなかった。よって、本実験におけるエリスリトール結晶の管内壁面への固着は、管内壁とスラリーの温度差によるものであるといえる。



### 5.4.2 アクリル管での流動実験

実験手順はシリコンチューブでの流動実験と同様でほぼ同様であるため、簡易的に説明する。まず初めに貯蔵部内で、エリスリトールと水を所定の濃度になるよう混合し、75°Cまで昇温することでエリスリトールの結晶を完全に融解させ、水溶液にする。ポンプによって水溶液を試験区間のアクリル管に流し、循環させながら徐冷しスラリーにする。貯蔵部の温度は54°Cに保持する。スラリー中の結晶は8割以上が一辺1.0mm以下の立方体である。その後、ポンプの入力電圧を制御することで、任意の流量に調整し、実験を開始する。流速の条件によっては、試験区間のアクリル管にエリスリトールの結晶が固着する。冷却部の入り口から約300mmの位置で固着の様子を管上面と管側面から観察する。管上面の観察では、冷却部容器の下方から鉛直上方向に光を当て、試験区間のアクリル管を透過した光を上方からカメラにより撮影する。管側面の観察では、水平方向から光を当て、試験区間のアクリル管を透過した光を試験区間の正面からカメラにより撮影する。シャッタースピードを1/30s程度に撮影することで、流れているエリスリトールの結晶は写らず、管内壁面に固着した結晶のみを撮影することができる。また、その時の試験区間内のスラリーの流れの様子を観察するため、同じ位置で、高速度カメラ（カトウ光研株式会社製 k7-USB）を使ってシャッタースピード1/100000sで撮影する。流れの様子を観察では、鉛直方向の分布を見るため、試験区間のアクリル管に上からシート光をあて、散乱した光を試験区間の側面から撮影する。実験中は、貯蔵部内、試験区間入口、試験区間出口、試験区間のアクリル管内壁および冷却部容器内の冷却水中にそれぞれ設置した熱電対によって、各部の温度を10秒間隔で測定し続ける。管閉塞の初期段階であるエリスリトール結晶の壁面固着の発生条件について明らかにするため、固着が発生するときの流速と冷却量との関係について検討した。スラリーを一定速度で流動させながら、冷却部容器の冷却水温度を54°Cから約20分毎におよそ2°C~5°C刻みに下げていき、固着が発生する条件を調べる。

## 5.5 実験条件

### 5.5.1 シリコン管での流動実験

本実験では、流動するエリスリトールスラリーは  $53^{\circ}\text{C}$  に保持されるため、エリスリトール水溶液のエリスリトール濃度  $\omega_{\text{liq}}$  は一定 (約 54 mass%) である。よって、エリスリトールの初期濃度  $\omega_0$  を変えることで固相率  $\Phi_p$  を変化させる。Table. 5.1 にシリコン管での実験条件を示す。シリコン管での検討では、固相率 4, 8, 17vol% の 3 通りの条件で実験を行う。固相率はスラリー中の液相の温度と濃度により定まるため、それぞれ初期濃度 57, 59, 63mass% となる。

Table 5.1 Experimental conditions at silicone tube.

Sample temperature, $T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	53
Initial concentration, $\omega_0$ [mass%]	57, 59, 63
Solid fraction, $\Phi_p$ [vol%]	4, 8, 17
Reynolds number, $Re$ [-]	1200 ~ 4480
Temperature difference, $\Delta T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	5 ~ 56

### 5.5.2 アクリル管での流動実験

本実験では、流動するエリスリトールスラリーは 54°C に保持されるため、エリスリトール水溶液のエリスリトール濃度  $\omega_{liq}$  は一定（約 55 mass%）である。よって、エリスリトールの初期濃度  $\omega_0$  を変えることで固相率  $\Phi_p$  を変化させる。Table. 5.2 にアクリル管での実験条件を示す。固着・閉塞に関する検討では、固相率が高くなると現象の変化が小さいため、固相率 4, 8, 25vol% の 3 通りの条件で実験を行う。流動様相の観察では、固相率 4, 8, 17, 25vol% の 4 通りの条件で実験を行う。固相率はスラリー中の液相の温度と濃度により定まるため、それぞれ初期濃度 57, 60, 64, 68mass% となる。

Table 5.2 Experimental conditions at acrylic pipe.

Sample temperature, $T$ [°C]	54
Initial concentration, $x_0$ [mass%]	57, 60, 64, 68
Solid fraction, $\Phi_p$ [vol%]	4, 8, 17, 25
Reynolds number, $Re$ [-]	110 ~ 4480
Heat flux, $q$ [ $W \cdot m^{-2}$ ]	0~2600

## 5.6 結果および考察

### 5.6.1 閉塞に至るプロセスと固着発生条件

エリスリトールスラリーの利用時には、管閉塞が発生しない適切な温度と固相率の範囲で使えるようシステムを設計する必要がある。そのため、スラリ流動開始から管閉塞へ至るまでのプロセスを検討すると共に、システム設計時に有用な知見を明らかにした。

Fig. 5.3 に、実験開始からシリコン管内が閉塞するまでの各部の温度と流量の変化を示す。この時のスラリーの初期濃度は 60mass% であり、固相率は約 11vol% である。この実験では、図のように冷却部容器内の冷却水温度  $T_4$  を  $15^{\circ}\text{C}$  から  $-5^{\circ}\text{C}$  まで連続的に低下させる。また、図より貯蔵部内の温度  $T_1$  とシリコン管出口の温度  $T_3$  は実験中ほぼ一定に保たれていることが確認できる。シリコン管内壁（冷却部の入り口から 300 mm の位置）の温度  $T_2$  は始めほぼ一定であり、7000s 頃から下がり続けることがわかる。

流量は、初期のレイノルズ数が約 2390 になるように設定しているが、時間経過とともにシリコン管内にエリスリトール結晶が固着することで、流動抵抗が増加し、流量が低下する。流量が低下し始めるのは 6000~7000s 頃であり、 $T_2$  が下がり始める時刻と一致する。10000s あたりで流量が急激に低下し、シリコン管内が閉塞した。

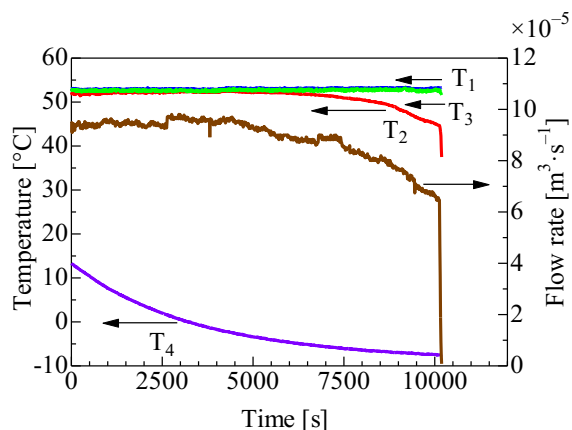


Fig. 5.3 Temperature and flow rate in experiment at blockage of silicone tube.

この実験におけるエリスリトール結晶の固着の様子を Fig. 5.4 に示す。また、実験開始 240s 後の壁面に固着した結晶の様子を拡大して Fig. 5.5 に示す。図中の左の写真は、冷却部上方より撮影している。線状の黒い影はシリコン管内に設置された熱電対である。前述のように、流れている結晶は流速が高いため写真には写らず、写っているエリスリトール結晶は全て壁面に固着している。右の図は管断面の模式図である。太線の円が管壁、小さな円は固着したエリスリトール結晶を示し、結晶の固着の様子を表している。

Fig. 5.4 より、10s ではエリスリトール結晶の固着は少ないものの、240s、840s とエリスリトール結晶の固着は増え続けることがわかる。目視による観察から、エリスリトール結晶の固着は管上部で顕著であることを確認している。840s と 2040s を比べると、管内の側面部分にエリスリトール結晶の固着が広がっていることがわかる。さらに、7200s には、固着したエリスリトール結晶が管上部を完全に覆っていることが確認できる。

管上部にエリスリトール結晶の固着が進む原因として、スラリー中の水溶液と固体の密度の違いが影響していると考えられる。エリスリトールの固体の密度は  $1480\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $53^{\circ}\text{C}$  のスラリー中のエリスリトール水溶液の密度は  $1170\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  であり、固体の方が液体よりも密度が高いため、管内上側は流動しているエリスリトール結晶の数が少なく、底側は多い。このことは、目視でも確認できている。流動するスラリー中のエリスリトール結晶が壁面に固着するのであれば、結晶の数が多き底側に固着が生じやすいはずである。本研究の傾向は逆であるため、壁面に固着するエリスリトール結晶は壁面上で生成したものであり、底側においては、流動しているエリスリトール結晶が衝突することで既に壁面に固着しているエリスリトール結晶を引きはがすため、固着量が少なくなると推測する。

Fig. 5.3 と Fig. 5.4 より、2040s 頃まではエリスリトール結晶が管上部に固着しても流量は減少しないが、7000s 頃から、管内の温度  $T_2$  が下がると同時に流量が低下し始めることがわかる。管内の熱電対は、高さ中央の側面近くにあるため、固着したエリスリトール結晶が上面だけでなく側面近くまで到達したことを示している。その後、固着量が増加するほど固着量の増加速度が増し、急速に閉塞へ向かう。ここで、この固着量の増加の原因として、固着した結晶の成長の影響と、固着した結晶に流れている結晶が固着し合一する影響が考えられる。しかし、高速度カメラを用いた観察実験において、結晶同士の固着・合一は確認されなかったことから、この管壁への固着現象においても結晶同士の固着・合一の影響は小さいと考えている。

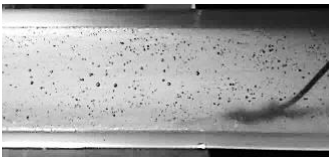
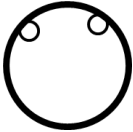
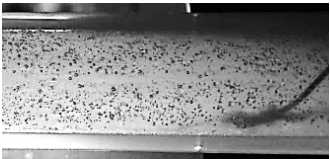
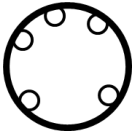
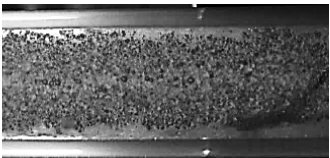

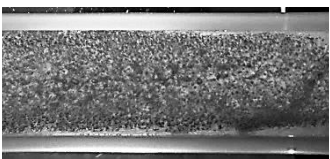
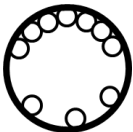

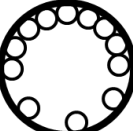
Time [s]	Top view	Sectional view
10		
240		
840		
2040		
7200		

Fig. 5.4 Photographs of crystal growth in the test section at silicone tube ( $Re = 2390$ ).

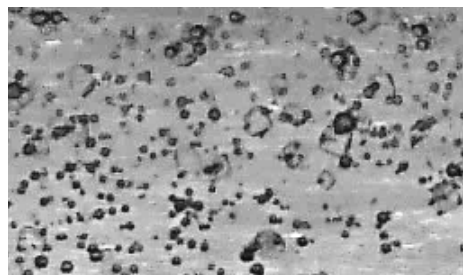


Fig. 5.5 Enlarged image of adhered crystals in Fig.5.4 when time is 240 s.

上記の結果を受け、管内壁への結晶固着が管閉塞に影響を与えていることが判明した。そこで、管閉塞に影響を与えるエリスリトール結晶の壁面固着が発生する条件の解明を明らかにするために、エリスリトール結晶の壁面固着が発生するときのレイノルズ数と冷却温度の関係について検討した。

Fig. 5.6 にシリコン管での固相率 8vol%の実験における、管内壁に結晶の固着が確認された時のレイノルズ数と温度差 $\Delta T$ との関係を示す。

$\Delta T$  は試験区間入口でのスラリー温度と冷却部装置冷却水との温度差を表す。固着の様子は管上面から観察している。

Fig. 5.6 より、レイノルズ数が小さいときは、固着発生時の温度差 $\Delta T$ が小さく、レイノルズ数が大きくなるほど温度差 $\Delta T$ は大きくなる傾向がみられる。これは、レイノルズ数が大きくなるにつれ、エリスリトールの結晶が固着しにくくなり温度差を大きくしても流動を維持できるようになるためである。

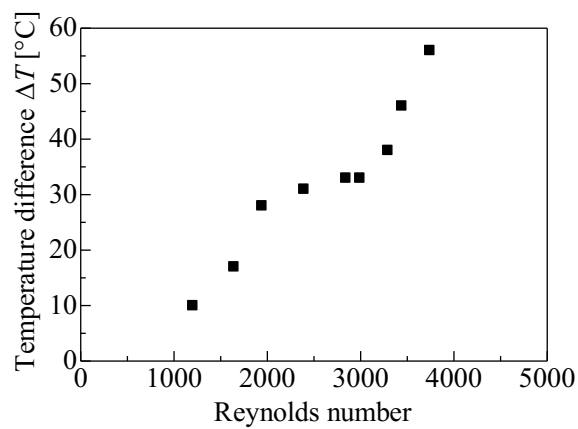


Fig. 5.6 Relationship between Reynolds number and temperature difference of cooling water and sample when the solid fraction is 8vol% at silicone tube.

また、固相率が管閉塞へ与える影響について議論するために、固相率を 4vol%, 17vol%に変更し、検討を行った。

Figs. 5.7, 5.8 にシリコン管での固相率 4vol%, 17vol%における、固着が発生した時のレイノルズ数と温度差 $\Delta T$ の関係を示す。

Fig. 5.7, 5.8 より、固相率が変わっても、レイノルズ数が小さいときは、固着発生時の温度差 $\Delta T$ が小さく、レイノルズ数が大きくなるほど温度差 $\Delta T$ は大きくなる傾向がみられた。そのため、固相率を変化させても、固着傾向に変化がないことが分かった。

しかしながら、固相率が大きくなるにつれ、固着のプロットの傾きが緩やかになっていることが分かった。これらは固相率による固着発生への影響があることを示している。

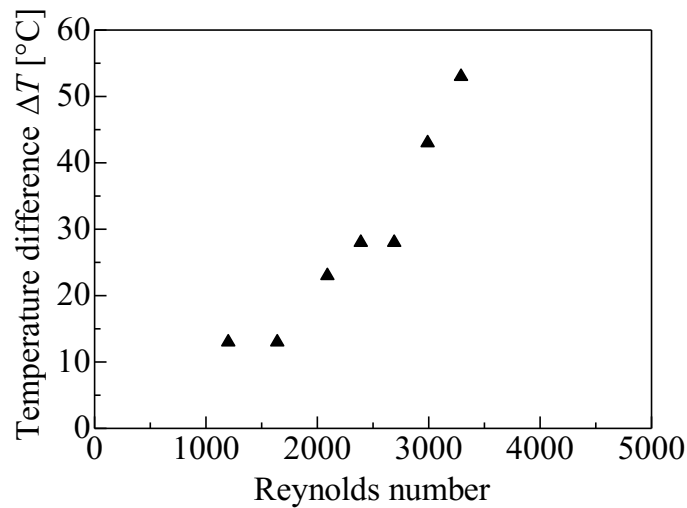


Fig. 5.7 Relationship between Reynolds number and temperature difference of cooling water and sample when the solid fraction is 4vol% at silicone tube.

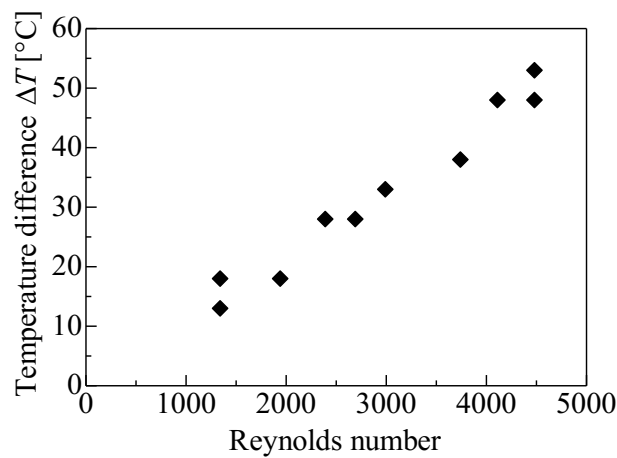


Fig. 5.8 Relationship between Reynolds number and temperature difference of cooling water and sample when the solid fraction is 17vol% at silicone tube.



また、シリコン管での検討と同様に、アクリル管においても管内壁面上にエリスリトール結晶の固着が発生するときの条件について検討した。Fig. 5.9 にアクリル管における固相率 8vol%の実験における、レイノルズ数と冷却量（熱流束）、温度差との関係を示す。シリコン管と同様に、管上部を観察し、固着を観察している。

Fig. 5.9 より、レイノルズ数が小さいときは、固着発生時の冷却量が小さく、レイノルズ数が大きくなるほど冷却量は大きくなる傾向がみられる。この結果はシリコン管と同様の結果であった。これは、アクリル管でもレイノルズ数が大きくなるにつれ、エリスリトールの結晶が固着しにくくなり冷却量を大きくしても流動を維持できるようになることを示している。しかし、アクリル管ではレイノルズ数 2990 付近で急激に冷却量が上昇していることがわかる。これは次項で説明する流動様相による影響であると考えている。

また、シリコン管での検討と同様に、アクリル管で固相率を変化させ、固相率による管閉塞への影響を検討した。

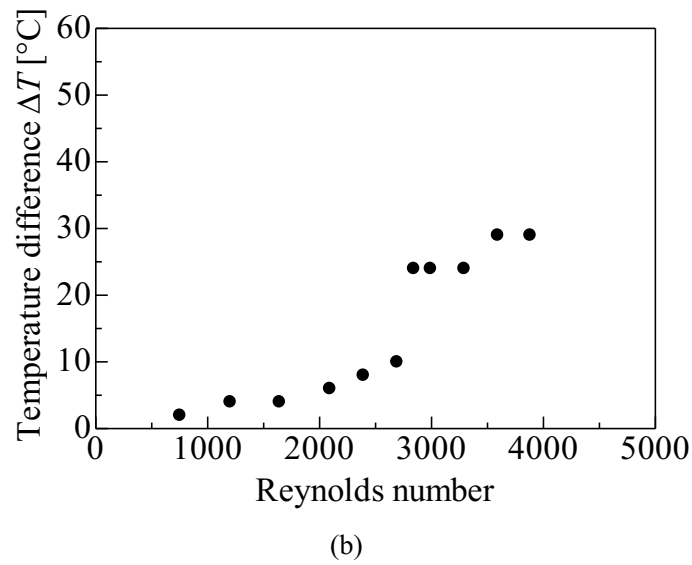
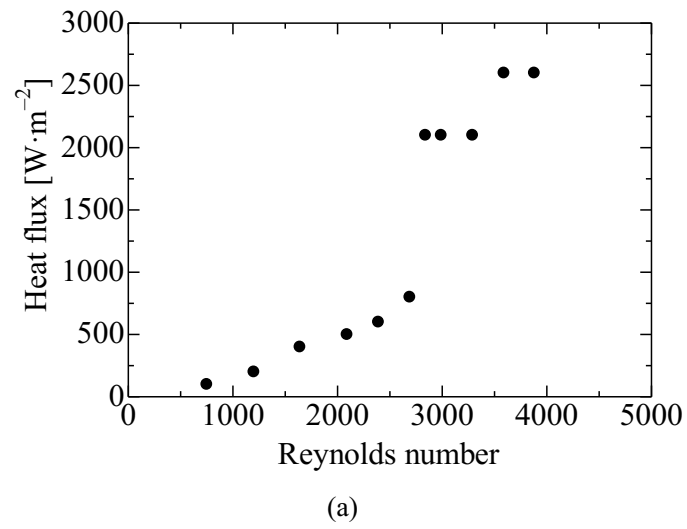


Fig. 5.9 Relationship between Reynolds number, (a) heat flux and (b) temperature difference when erythritol crystals fix in the wall of the acrylic pipe. The solid fraction is 8 vol%.

Figs. 5.10, 5.11 にそれぞれ固相率 4vol%, 25vol%における, 固着発生時のレイノルズ数, 冷却量および温度差との関係を示す. 観察により, いずれの場合も固相率 8vol%の時と同様の固着傾向であることを確認した.

これらの結果は, グラフで示されるプロットより下部の領域では, 固着が発生することはないため, 安定的流動を行うことはできないが, グラフで示されるプロットより上部の領域では, 固着が発生するため安定的流動を行うことはできないことを示している. エリスリトールスラリーのシステム設計において有用であると考えている.

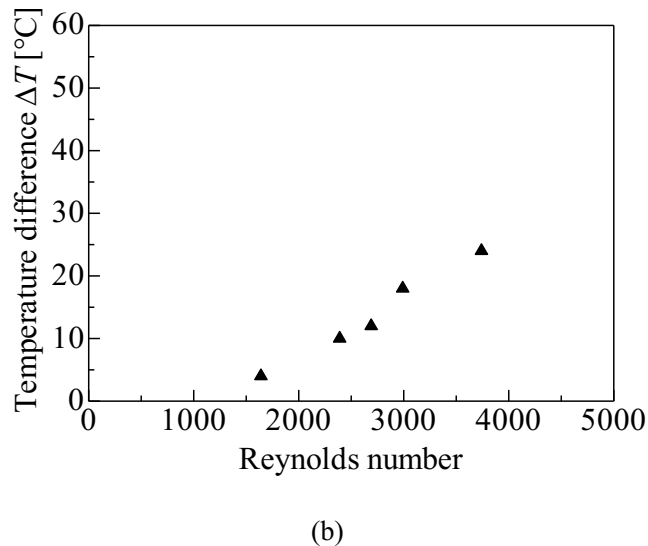
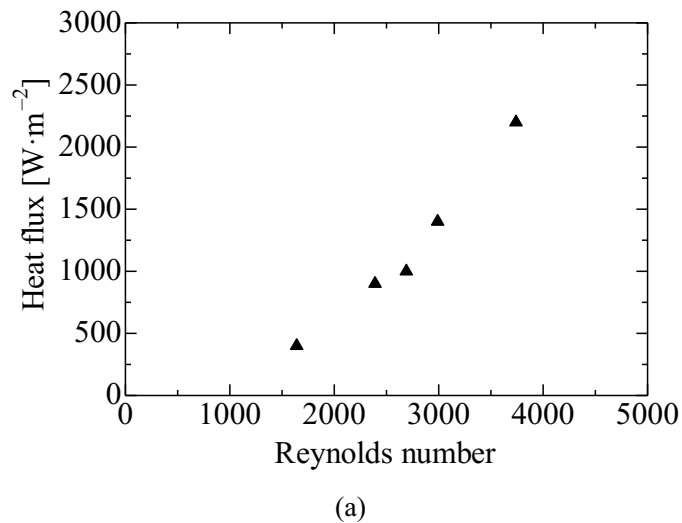
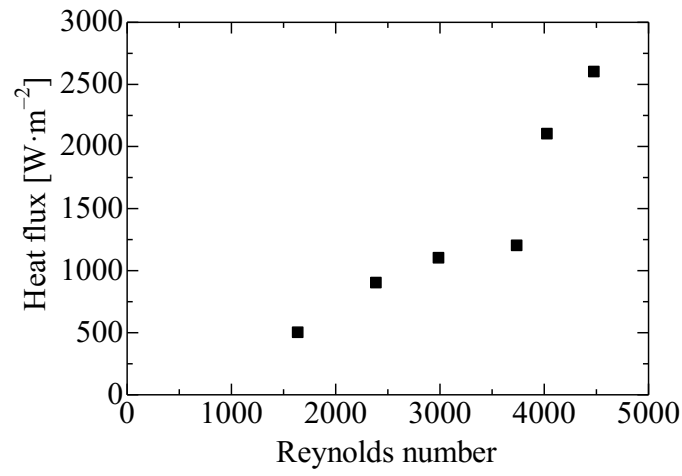
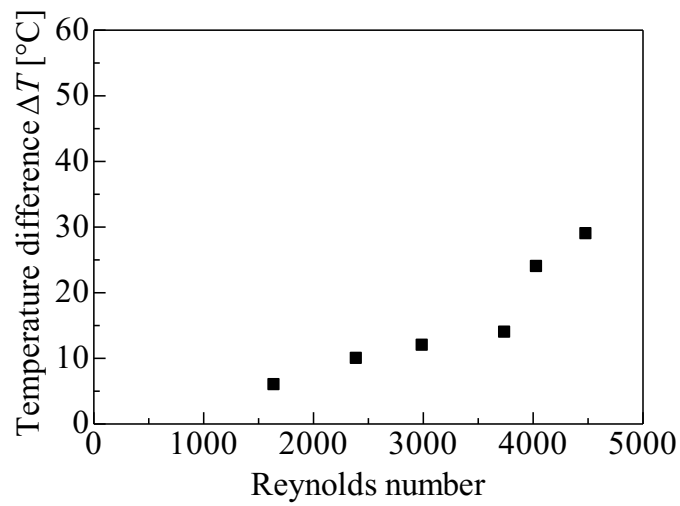


Fig. 5.10 Relationship between Reynolds number, (a) heat flux and (b) temperature difference when erythritol crystals fix in the wall of the acrylic pipe. The solid fraction is 4 vol%.



(a)



(b)

Fig. 5.11 Relationship between Reynolds number, (a) heat flux, (b) temperature difference when erythritol crystals fix in the wall of the acrylic pipe. The solid fraction is 25 vol%.

### 5.6.2 流動様相が結晶固着に及ぼす影響

緒言に述べたように、スラリーにおいて、流速・固相率の変化が流動様相や流動特性に強く影響を及ぼすことが示されている。そこで、本項では、流速・固相率の変化が流動様相や結晶固着に及ぼす影響について述べる。

Fig. 5.12 に、シリコン管での固着が発生したときのレイノルズ数、冷却部容器内の冷却水温度  $T_4$ 、エリスリトール結晶の固着の様子、および管内の流れの様子を示す。前述の通り、固着の様子は管上面から、流れの様子は側面から観察している。シリコン管は、半透明の材質であるため、流動様相の観察に関して、詳細には検討できなかった。

Fig. 5.12 より、レイノルズ数が 1640 以下では、管内底部にエリスリトール結晶が沈殿し、液相と固相が分離した流れとなることが確認された。この流動様相では、一部の粒子径の小さい結晶は液相中に分散して流れるが、ほとんどの結晶は底面に堆積し液相に比べて著しく低い速度で移動する。この条件では、沈殿したエリスリトール結晶が底部に堆積し、固着を引き起こすため、しだいに固着量が増加し、管閉塞に至る。レイノルズ数が 1640～3290 の条件と 3440 以上の条件では、固着したエリスリトール結晶の固着位置と形状が異なることが確認できた。レイノルズ数が 1640～3290 の条件では、細かいエリスリトール結晶が管上面に多数固着するのに対し、レイノルズ数が 3440 以上の条件では、固着したエリスリトール結晶は比較的大きく、管上面だけでなく側面にも固着することが確認できる。これは、レイノルズ数 3290 付近で、流動様相が不均質な流れから均質な流れに遷移したためであると考えられる。ここで、不均質な流れとは、上部の固相率の低く流速の高い領域と、底部の固相率が高く流速の低い領域が共存している状態を表し、均質な流れとは、固相がよく分散し固相率がほぼ一様である状態を表す。均質な流れでは、管内壁面に一様に流れ方向のせん断力が発生するため、上面だけに固着が発生することがなくなると考えている。また、レイノルズ数が 1640～3290 の不均質な流れになる条件では、前節の実験のように、管内上壁面にエリスリトール結晶の固着が生じ、一度固着し始めると、時間経過とともに固着量が増加し、やがて管閉塞に至る。これに対して、レイノルズ数が 3440 以上の均質な流れになる条件では、エリスリトール結晶の固着は見られるものの、固着量が増加しにくく、冷却部容器の冷却水温度が設定値の限界である  $-3^{\circ}\text{C}$  でも、5 時間以上安定して流動可能であった。

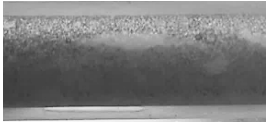
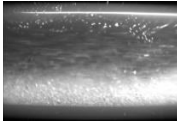
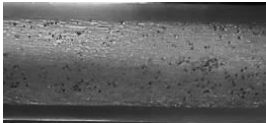
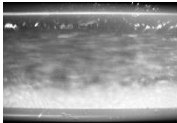

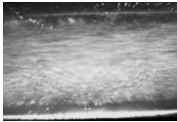

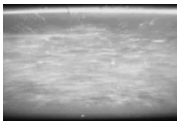
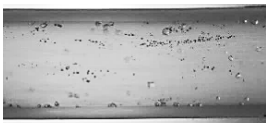
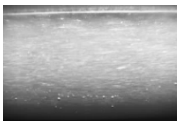
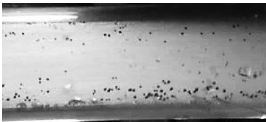

Reynolds number	Cooling water temperature, $T_4$ [°C]	Appearance of crystal adhesion (Top view)	Appearance of slurry flow (Horizontal view)
1200	43		
1640	36		
2390	22		
3290	15		
3440	7		
3740	- 3		

Fig. 5.12 Reynolds number, cooling water temperature and appearance inside the pipe when crystal adhesion occurs on silicone tube. The solid fraction is 8vol%.

以上の結果をまとめて、各固相率におけるレイノルズ数と温度差 $\Delta T$ と流動様相の関係をFig.5.13に示す。レイノルズ数1640以下で、固相と液相が分離した流れになる条件のとき、温度差 $\Delta T$ は15°C以下であり、固相率による影響は小さいため、この条件は図中に同一の点線で示している。また図より、不均質な流れになる条件のときも、固相率の影響は小さいことがわかる。

これに対し、均質な流れになる条件のとき、レイノルズ数の増大に伴い温度差 $\Delta T$ が著しく大きくなることがわかる。均質な流れに遷移するレイノルズ数は、固相率による影響が非常に大きい。

同じレイノルズ数でも固相率によって流動様相が異なることについては、エリスリトールスラリーの非ニュートン性が影響していると考えられる。本研究におけるレイノルズ数は前述のようにエリスリトール水溶液の動粘度を用いており、固相の増加によりみかけの

粘度が増加する影響を考慮していない。エリスリトールスラリーの非ニュートン性を考慮したみかけのレイノルズ数を用いると、遷移するレイノルズ数は同一になることが予想される。

以上の結果から、エリスリトールスラリーの固着条件は、流速、冷却温度だけでなく流動様相の影響が大きいと考えられる。

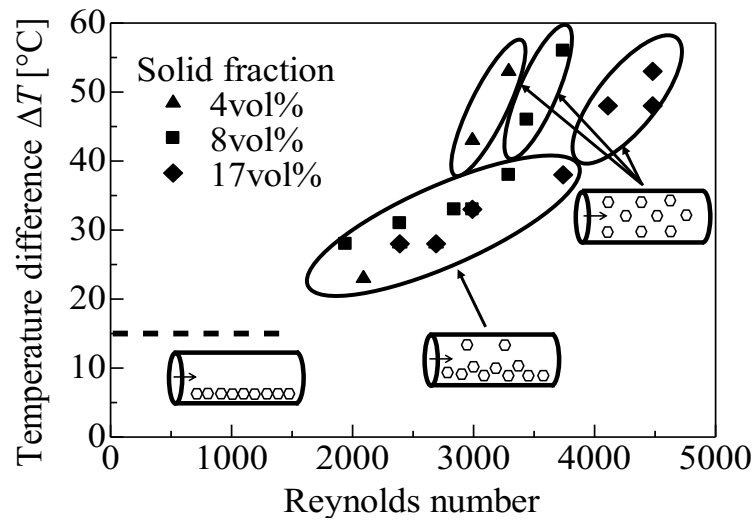


Fig. 5.13 Relationship between Reynolds number and temperature difference of cooling water and sample at silicone tube.

また、Fig. 5.14 に代表的なレイノルズ数における、固着が発生した時の冷却量、エリスリトール結晶の固着の様子（管上部および管側面から観察した写真）、管内の流れの様子、および流動様相（管側面から観察した写真）を示す。

Fig. 5.16 より、レイノルズ数が 2090 では、管上面に比較的大きな結晶の固着が確認され、管底面には細かい結晶の固着が確認された。これはレイノルズ数 2090 以下でも確認された。この条件では、Fig. 5.15 に示す通り静止堆積層を伴う流れ、摺動層を伴う流れとなる。以後、これら 2 つの流動様相をまとめて、分離した流れとよぶ。この状態では、粒子径の小さい一部の結晶は液相中に分散して流れるが、ほとんどの結晶は管底部に沈殿し、静止するか液相に比べて著しく低い速度で移動する。管底部に粒子が沈殿することで、スラリーと管内壁面との熱伝達が抑制され、管内壁面の温度が低下する。これにより結晶が生成する速度が高くなり、管底面に細かい結晶が固着したと考えられる。

また、管側面にはエリスリトールの結晶が流動しているため、流動する結晶が管内壁面に生成した結晶を剥離させる効果により、管側面には固着が生じず、管上部にはエリスリトールの結晶が流動していないため、管上面に固着が生じたと考えられる。

レイノルズ数が 2090～2990 では、管底面には結晶の固着は見られず、管上面のみ結晶の固着が確認された。この条件では、不均質流れとなり、レイノルズ数 2090 以下の条件に比べて管底部の流速が大きくなり熱伝達が抑制されなくなっただけではなく、流動する結晶が生成した結晶を剥離させる効果が発生したためであると考えている。

レイノルズ数が 2090～2990 の条件と 2990 以上の条件では、固着したエリスリトール結晶の位置と形状が異なることが確認できた。レイノルズ数が 2090～2990 の条件では、細かいエリスリトール結晶が管上面に多数固着するのに対し、2990 以上の条件では、固着したエリスリトール結晶は比較的大きく、管上面だけでなく管側面や管底面にも固着することが確認できる。これは、レイノルズ数 2990 付近で、流動様相が不均質流れから均質流れに遷移したためであると考えられる。均質流れでは、流動する結晶が生成した結晶を剥離させる効果が、管内壁面に一様に発生するため、管上面だけに固着が発生することがなくなると考えている。

流動中のエリスリトールスラリーの水溶液濃度と流動温度を合わせたエリスリトール水溶液の予備実験を行った。Re3880 の時には  $\Delta T=19^{\circ}\text{C}$  で生じたが、Re2090 ではスラリー流動時に固着が生じるであろう温度差  $\Delta T=6^{\circ}\text{C}$  において固着が発生せず、温度差  $\Delta T=19^{\circ}\text{C}$  においても固着が生じなかった。これは、水溶液において Re3880 では流れが乱れており、速度境界層・温度境界層と共に薄くなっていることで、管壁近傍の液相の過冷却が解消され、固着が生じたと考えられる。また、水溶液において Re2090 の時には壁面付近の速度境界層が厚いため、壁面付近の液相の流れが乱されず、過冷却の解消が起きなかったと考えられる。これらの結果を踏まえ、スラリーにおいて Re2090 の時に結晶が上部に生じる理由として、速度境界層の影響が考えられる。管上部の管壁付近では流速が遅い。そのため、管上部を流動する 0.1mm 以下の微細な結晶が付着し、停止することで、付着と管壁との間に生成が生じ、



固着が生じたと考えられる。管下部に結晶が生じないのは、管下部では固相が流動しているため、管壁付近で速度境界層が厚くならず、結晶が停止しないため、固着が生じなかったと考えられる。よって、速度境界層の影響が沈殿流れにおいて固着が生じやすくなっている原因であると考えられる。

このようにレイノルズ数によって流動様相が異なることはシリコン管とアクリル管で同様であった。管材質に限らず、流動様相が固着が発生する場所に影響を与えていることが分かった。

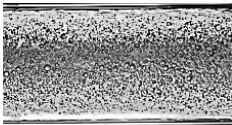

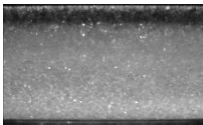
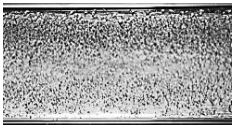

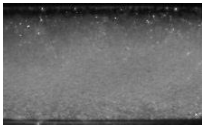
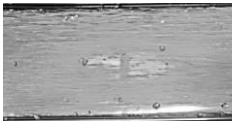

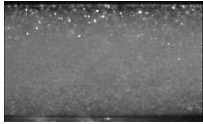
Re	$q$ [W·m <sup>-2</sup> ]	Appearance of crystal adhesion (Top view) (Horizontal view)		Appearance of slurry flow and flow pattern (Horizontal view)
2090	500			 Flow with a moving bed
2690	800			 Heterogeneous flow
3290	2100			 Homogeneous flow

Fig. 5.14 Reynolds number, heat flux, appearance of crystal adhesion and the slurry flow inside the acrylic pipe when crystal adhesion occurs ( $\Phi_p = 8$  vol%).

各固相率におけるレイノルズ数と冷却量と流動様相の関係を Fig. 5.15 に示す。流速が小さく、固相と液相が分離した流れになる条件のとき、冷却量は  $500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  以下であり、固相率による影響は小さいため、この条件は図中に同一の破線で示している。

観察により、いずれの固相率も同様の固着傾向であることを確認した。固相率 4vol% のときはレイノルズ数 1640 以下において管底面と管上面に、レイノルズ数 1640～2690 では管上面に、レイノルズ数 2690 以上では管内壁面に一様に固着が発生した。固相率 25vol% のときはレイノルズ数 2000 以下において管底面と管上面に、レイノルズ数 2990～3740 では管上面に、レイノルズ数 3740 以上では管内壁面に一様に固着が発生した。これらの固着傾向が遷移するレイノルズ数と Fig. 5.15 の流動様相が遷移するレイノルズ数はほぼ一致していることを確認した。固相率 8vol% の場合に比べて、固相率 4vol% では遷移するレイノルズ数が低くなっており、固相率 25vol% では高くなっている。

また図より、不均質流れになる条件のときも、固相率の影響は小さいことがわかる。これに対し、均質流れになる条件のとき、レイノルズ数の増大に伴い冷却量が著しく大きくなることがわかる。均質流れに遷移するレイノルズ数は、固相率による影響が非常に大きい。この結果はシリコン管を用いた結果と同様である。

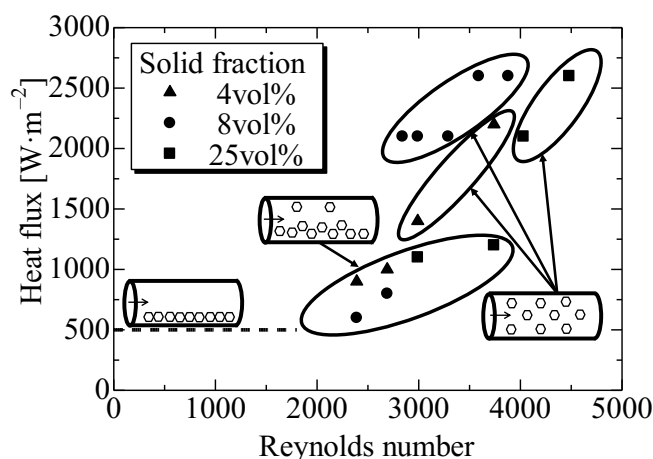


Fig. 5.15 Flow patterns of erythritol slurry when erythritol crystals fix in the wall of the acrylic pipe.

### 5.6.3 管閉塞に与える壁面性状の影響

Fig. 5.16 にシリコン管とアクリル管における、固着発生時のレイノルズ数と温度差 $\Delta T$ との関係を示す。固相率は 8vol%である。 $\Delta T$  は試験区間入口でのスラリー温度と冷却部装置内の冷却水との温度差を表す。

前述した通り、シリコン管では冷却量の測定ができなかったため、ここでは $\Delta T$ で比較している。これに関して、先にも述べたように、シリコン管とアクリル管の熱伝導率はそれぞれ  $0.20 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  と  $0.21 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  と非常に近く、それぞれの管内径 (15 mm) および管肉厚 (2.5 mm) は同じである。さらに、シリコン管とアクリル管の流動様相は各レイノルズ数でほぼ同じであったことから、レイノルズ数と $\Delta T$  が同じ条件下においては冷却量がほぼ同じになると考えている。

図より、レイノルズ数の上昇に伴い $\Delta T$ が大きくなる傾向は同じであったものの、シリコン管よりアクリル管のほうが $\Delta T$ が小さくなることがわかった。以上から、冷却量や流動様相以外の要因が考えられ、壁面性状の影響が大きいと考えられる。壁面性状の中でも、シリコンとアクリルで大きく異なるのは濡れ性であると考えられる。そのため、アクリル管の表面にコーティングを施し、親水性表面を撥水性表面に変化させることで、固着傾向をシリコン管に近づけることが可能であると考えている。その結果を付録に示す。

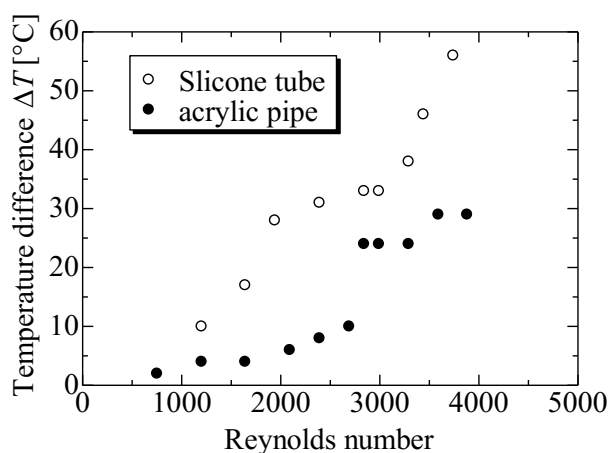


Fig. 5.16 Relationship between Reynolds number and temperature difference of cooling water and sample when erythritol crystals fix in the wall of the acrylic pipe. Solid fraction is = 8 vol%.

## 5.7 結言

エリスリトールスラリーの安定的な配管搬送技術確立を目的として、閉塞性に関して検討した。冷却した円管内にエリスリトールを流し、管内壁への結晶の固着と冷却条件の関係について調査した。また、固相率がエリスリトールスラリーの管閉塞に与える影響を調査した。さらに、スラリーの流動様相が管閉塞に与える影響を検討した。

1. シリコン管を用いた検討では、レイノルズ数 1640 以下で固相と液相が分離した流れになる条件のとき、底部にエリスリトール結晶が堆積し、固着を引き起こすため、しだいに固着量が増加し、管閉塞に至ることを確認した。固相率が変わっても閉塞に至るまでのプロセスに変化はほとんどなかった。不均質な流れになる条件のときは、管内上壁面に固着が生じ、その後同条件で流し続けると時間経過とともに固着量が増加し、管閉塞に至ることがわかった。レイノルズ数が大きくなるほどエリスリトール結晶は固着しにくくなる。固相率の影響は小さい。均質な流れになる条件では、レイノルズ数の増大に伴う温度差 $\Delta T$ の増加率が著しく大きくなる。また、固着量は増加しにくく、長時間安定して流動可能である。不均質な流れから均質な流れに遷移するレイノルズ数は、固相率による影響が非常に大きい。これはエリスリトールスラリーの非ニュートン性が影響していると考えられる。エリスリトールスラリーの管閉塞には、流速、冷却温度だけでなく流動様相の影響が大きいと考えられる。すなわち、エリスリトール結晶同士の衝突回数を増やすことでエリスリトール結晶の固着を抑制できることが示唆される。

2. アクリル管を用いた検討では、流速が小さく、固相と液相が分離した流れになる条件のとき、管底面と管上面にエリスリトール結晶が固着する。不均質流れになる条件のときは、流動する結晶が生成した結晶を剥離させる効果により、管底面には結晶が固着せず、管上面のみに結晶が固着する。均質流れでは、流動する結晶が生成した結晶を剥離させる効果が、管内壁面に一様に発生するため、管上面だけに固着が発生することがなくなる。シリコンチューブとアクリル管を比較すると、流速と冷却量の関係の傾向は同じであったものの、シリコンチューブよりアクリル管では固着が発生しやすいことがわかった。このことから、固着には壁面性状の影響が大きいと考えられる。

## 第6章

### 糖アルコールスラリーを用いた 蓄熱・熱輸送システムの提案

## 6.1 緒言

前章以前では、エリスリトール水溶液の基礎特性および流動・熱伝達特性について検討した結果を示した。本章では得られた知見から、エリスリトールスラリーを用いたシステムにおける利点について述べるとともに、糖アルコールスラリーを熱媒体として用いたシステムの優位性について言及する。

## 6.2 熱媒体としての糖アルコールスラリーの優位性

本研究では、スラリーの見かけの比熱の計測を行い、蓄熱量の正確な見積もりができることが確認できた。また、固相の融解凝固により、単相に比べて高い蓄熱性能を有することがわかった。これにより、未利用熱利用の課題である熱源と熱需要先との距離が長い場合においても熱を蓄熱したスラリーを熱需要先へと搬送し、熱需要先へ高効率な熱供給を行うことができる。また、蓄熱密度も高いため、蓄熱槽の省スペース化を達成することができる。従来のヒートポンプ式給湯機は、大きな蓄熱槽を必要とするため、集合住宅等で世帯ごとにシステムを設置することができない問題があった。このスラリーを蓄熱材として用いることで、装置の大型化によるシステム普及の障壁を取り除くことができる。

また、第4章では流動・熱伝達特性について検討し、固相の融解潜熱や固相同士の衝突などに起因する熱輸送効果による熱伝達の向上効果が確認された。これにより、流動や攪拌による熱伝達の向上が期待できる。潜熱蓄熱材を蓄熱材としたスタティック型の蓄熱システムでは、過冷却効果を利用することで夜間に蓄熱することで電力のピークシフトが可能であるという利点があったが、蓄熱材を完全に融解させる必要があるため、蓄熱材の融点以上の温度まで昇温させる必要がある。また、蓄熱材の相分離や蓄熱槽内での溶け残りが生じるなどの問題もある。糖アルコールスラリーでは、蓄熱密度は劣るものの、攪拌や流動による良好な熱伝達や相変化温度が広いことなど、利便性が高い。

また、給湯や暖房の供給を想定した温度での実験において、熱伝達の向上が見られたため、他の冷熱用のスラリーと比較しても未利用熱利用に適した熱媒体として優位性がある。他にもアルコールは化学的に安定な点や、環境負荷が小さいという点でも熱媒体として有望である。

以上を踏まえ、従来の単相の熱媒体やスタティック型の蓄熱材、他のスラリー蓄熱材/熱媒体と比較したときの糖アルコールスラリーの利点を以下の表にまとめる。

Table 6.1 Advantages of sugar alcohol slurries compared with heat transfer media/ systems.

Heat transfer media/ systems for comparison	Advantages of sugar alcohol slurries
Water as a heat transfer medium	<ul style="list-style-type: none"> <li>- High heat storage density</li> <li>- Downsizing a heat storage tank</li> <li>- Long-distance transporting of heat</li> </ul>
Static type PCM	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Heat transporting using pipe</li> <li>- Increase performance in heat transfer by agitation</li> <li>- High fluidity</li> </ul>
Other PCMs	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Phase change temperature range is suitable for unused heat.</li> <li>- Chemical suitability</li> <li>- Small environmental burden</li> </ul>

### 6.3 糖アルコールスラリーを用いたシステムの利点

本節では、本研究で提案する糖アルコールスラリーを熱輸送媒体とした熱輸送システムの利点について述べる。熱伝達性能に優れる糖アルコールを用いることにより次のような利点が挙げられる。

- 糖アルコールの濃度を変化させることにより、熱源の温度に合わせて相変化温度を変化させるとことができるため、システム設計の自由度が上がる。
- 未利用熱のような、利用価値が低い熱であってもスラリー化による高い熱搬送能力で高品位な状態で熱需要先に熱を輸送することができる。
- 糖アルコールは、環境負荷が小さく、化学的にも安定であり、無害であることから安全性が高い熱輸送媒体として使用することができる。
- 80-40℃の熱の需要は多いため、熱需要として一般的な給湯や暖房だけでなく、雪国での融雪システムや、太陽熱集熱システムでの熱輸送媒体としての使用など様々な用途に応用することが可能である。
- 糖アルコールを蓄熱材として利用することとの比較では、流動して使用することや、攪拌することで、糖アルコールの過冷却が抑制されると考える。過冷却の抑制することを考えた場合、様々な検討が必要になるが、精密な制御をすることは困難である。流動させて用いることにより、過冷却を考慮する必要がなくなるため、予期せぬシステム障害を回避することができる。

このようなシステムが実用化されれば、下図に示すような廃熱輸送システムを構築することができる。このシステムでは、熱需要先（ビルや病院、住宅団地）と熱源である工場などが配管で繋がれ、工場排熱等が熱輸送媒体を通じて回収され、熱需要先へと運ばれる。このようなサーマルグリッド構想が実現できれば、電力使用量の削減、二酸化炭素排出量の削減、化石燃料使用量の削減が期待できる。

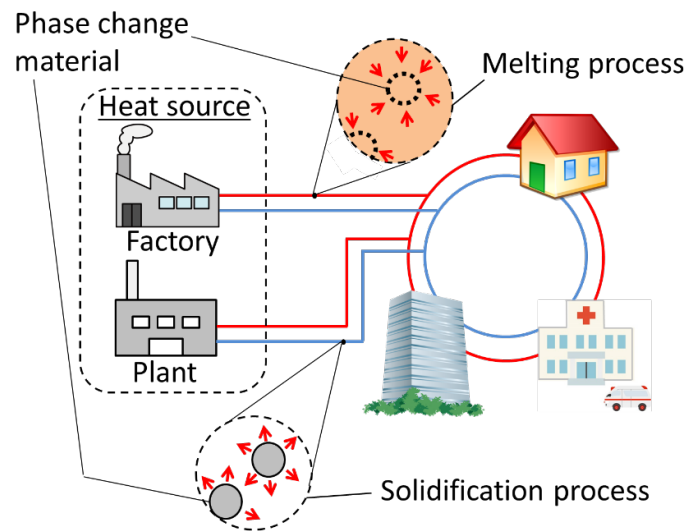


Fig. 6.1 A thermal grid concept using slurry heat transfer media.



## 第7章

## 結論

本研究では、未利用熱の有効利用を想定した熱媒体として糖アルコールスラリーを提案し、基礎特性に関して検討を行うことを目的としている。流動特性や熱伝達特性に関する検討を行うと同時に、支配的な因子を特定し、適切なシステム設計のための指標を得るために実験を行った。その結果、以下に示す結論を得た。

第1章「緒論」では、研究の背景、および、未利用熱の活用事例や糖アルコールスラリーについて簡単に説明するとともに、従来の研究および本論文の目的と概要について示した。

第2章「エリスリトールスラリーの中低温用熱媒体としての提案とその基礎特性」では、本研究で提案する糖アルコールスラリーの1つである、エリスリトールスラリーについて、未利用熱の利用を想定した熱輸送媒体として利用することを想定し、その基礎特性について調査した。また糖アルコールスラリーを用いたシステム設計について述べた。

溶解度測定では、温度、濃度および固相率の関係を明らかにした。また結晶粒形の観察を行い、結晶の分布と粒形の関係を明らかにした。水溶液の密度を計測し、温度との関係を明らかにした。計測した圧力損失から算出した動粘度と溶解度より、飽和温度と動粘度の関係を明らかにした。また、得られた固相率よりスラリーの見かけの粘度を見積もった。

糖アルコールを用いたシステムのモデルを提案し、その設計指針について言及した。

第3章「糖アルコールスラリーの見かけの比熱のモデル化」では、糖アルコールスラリーである、エリスリトールスラリーとマンニトールスラリーの、蓄熱性能について検討している。前章でエリスリトールスラリーを熱媒体として利用する際に重要な知見であるうちの一つの、流動特性について検討し、本章で検討している蓄熱性能と併せてエリスリトールスラリーの熱媒体としての有効性を評価する。また、蓄熱性能については、スラリーの見かけの比熱を評価するための指標として検討を行った。

本研究では、糖アルコールスラリーの見かけの比熱のモデル式を提案した。計算では凝固点降下によるエンタルピー差を考慮した。モデルによる計算に必要な水溶液の比熱について検討した。実験により濃度および温度と水溶液の比熱の関係を示し、加成性で算出した値とよく一致することがわかった。これにより加成性により算出した値を用いることが妥当であることが分かった。またスラリーの見かけの比熱については、単純なモデルでは見かけの比熱との差異は大きくなったが、エンタルピー差を考慮したモデル式を用いることでよい一致を示し、式の妥当性を示した。

第4章「糖アルコールスラリーの流動特性と熱伝達特性」では、糖アルコールスラリーの配管輸送を実現するために、2, 3章で検討した糖アルコールスラリーの基礎特性を踏まえて、糖アルコールスラリーの流動特性と熱伝達特性について、水平に設置された円管内を流動させることで測定された圧力損失および熱伝達係数を測定し、検討を行った。また、固液

二相流に適応されるレオロジー特性に関する検討に加え、固相の分離の影響についても検討を行った。

水平円管を流れるエリスリトールスラリーの流動特性に関する検討では、層流条件において固相率が 8mass%以上では、固相率の上昇に伴って管摩擦係数比は増加することを示した。また、低流速領域における固相の沈殿による流動面積の縮小を考慮した分離流れモデルを適用すると、管摩擦係数比は 1 に接近した。このことから、ほぼ水溶液の流動であるといえる。

同様の円管でエリスリトールスラリーの熱伝達特性に関する検討では、分離流れモデルを適用して議論したところ、管上部におけるヌセルト数比は 1 に接近することを示した。このことから管上部ではほぼ水溶液であることがいえる。管側部のヌセルト数比は減少したが上部と比較して高い値となることを示した。管下部について、沈殿によりみかけの固相率が高いスラリーとして物性値を定義したが、ヌセルト数はさらに理論値と乖離した。次に、固相の融解による潜熱の影響を考慮したみかけの比熱を定義することでヌセルト数比は 1 に接近した。したがって管下部において固相の融解による潜熱の影響を受けることで局所的に見かけの比熱が増加し、ヌセルト数が上昇したものと考えられる。管側部についても潜熱の影響を受けているとすると、潜熱の影響は管下部から上部にかけて段階的に分布していると考察した。

第5章「エリスリトールスラリーの閉塞性に関する検討および閉塞抑制効果」では、エリスリトールスラリーを配管輸送での利用を想定した際に、大きな障害となり得る、管閉塞性についての検討を行った。冷却した円管内にエリスリトールを流し、管内壁への結晶の付着と冷却条件の関係について調査した。冷却量と結晶が固着するときの流速についての検討や、アクリル内壁にコーティングを施し、管内の表面性状がエリスリトールの結晶固着に及ぼす影響について検討を行った。

シリコン管を用いた検討では、レイノルズ数 1640 以下で固相と液相が分離した流れになる条件のとき、底部にエリスリトール結晶が堆積し、付着を引き起こすため、しだいに付着量が増加し、管閉塞に至ることを確認した。固相率が変わっても閉塞に至るまでのプロセスに変化はほとんどなかった。不均一な流れになる条件のときは、管内上壁面に付着が生じ、その後同条件で流し続けると時間経過とともに付着量が増加し、管閉塞に至ることがわかった。レイノルズ数が大きくなるほどエリスリトール結晶は付着しにくくなる。固相率の影響は小さい。均一な流れになる条件では、レイノルズ数の増大に伴う温度差 $\Delta T$ の増加率が著しく大きくなる。また、付着量は増加しにくく、長時間安定して流動可能である。不均一な流れから均一な流れに遷移するレイノルズ数は、固相率による影響が非常に大きい。これはエリスリトールスラリーの非ニュートン性が影響していると考えられる。エリスリトールスラリーの管閉塞には、流速、冷却温度だけでなく流動様相の影響が大きいと考えられる。すなわち、エリスリトール結晶同士の衝突回数を増やすことでエリスリトール結晶の付着

を抑制できることが示唆された。

アクリル管を用いた検討では、流れの様子は、4種類の流動様相に区分できることがわかった。また、流速が小さく、固相と液相が分離した流れになる条件のとき、管底面と管上面にエリスリトール結晶が固着する。不均質流れになる条件のときは、流動する結晶が生成した結晶を剥離させる効果により、管底面には結晶が固着せず、管上面のみに結晶が固着する。均質流れでは、流動する結晶が生成した結晶を剥離させる効果が、管内壁面に一様に発生するため、管上面だけに固着が発生することがなくなる。シリコンチューブとアクリル管を比較すると、流速と冷却量の関係の傾向は同じであったものの、シリコンチューブよりアクリル管では固着が発生しやすいことがわかった。このことから、固着には壁面性状の影響が大きいと考えられる。

第6章「糖アルコールスラリーを用いた蓄熱・熱輸送システムの提案」では、糖アルコールを用いた蓄熱システムについて、5章までに得られた知見をもとに、糖アルコールスラリーの優位性および蓄熱システムの利点についてまとめた。

糖アルコールスラリーについては、水平円管での流動・熱伝達特性について、流速、固相率を変化させた実験を行い検討したが、固相の沈殿の影響が大きく、沈殿による影響と固相の分散による影響の切り分けが難しい。今後の検討としては、鉛直管での実験を行い、沈殿の影響を排除した検討を行うことで、沈殿の影響の度合いを調査したうえで、流動・熱伝達特性の検討をしていく必要がある。また、閉塞に関する検討では、壁面性状が結晶の固着に影響を与えていることが示唆されたが、さらに踏みこんだ検討ができていない。表面粗さや接触角が壁面への結晶の固着におよぼす影響についてさらなる検討が必要である。

## 付録

## A スラリー中の結晶の沈降性の調査

エリスリトールスラリーの結晶の沈降性を調査するため、以下の実験を行う。Fig. A.1 に装置図を示す。下記の2種類の方法で生成した、固相率 1 mass% 程度のエリスリトールスラリーをビーカーに充填し、攪拌しながら冷却する。冷却は、常温の周囲空気とのビーカー表面における自然対流熱伝達による。冷却に伴い固相率が増加し、目視によりビーカー底部にエリスリトールの結晶の沈殿が確認されたときの試料温度を白金測温抵抗体で測定し、固相率を求める。はじめ、攪拌機の回転速度は 200 rpm とし、沈殿が確認される毎に 100 rpm ずつ 500 rpm まで増加させる。

ビーカーは外径 78 mm、高さ 103 mm、容量 300 ml の AGC テクノグラス製耐熱ビーカーを使用した。試料の初期濃度は 70, 75, 80 mass% であり、質量は 300 g である。

結晶の粒子径の異なる2種類のスラリーを用意するため、以下の2種類の生成方法を用いる。得られた試料をそれぞれ試料 A、試料 B と呼び区別する。試料 A は過冷却を伴う方法で生成する。任意の濃度のエリスリトール水溶液を結晶が完全に融解するまで昇温した後、除冷し、融解温度を下回ったところで、0°C に冷やした直径 1.6 mm のアルミ棒で攪拌することにより過冷却を解消させて、スラリーを生成する。固相率は 1 mass% 以下である。試料 B は、あらかじめ用意したスラリーを昇温し、結晶を完全に融解させることなく、固相率を 1 mass% 程度に設定したものである。

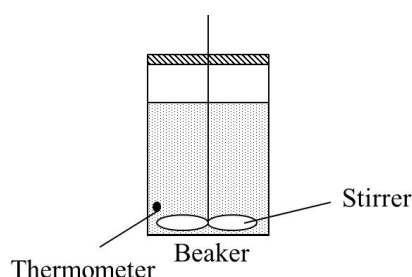


Fig. A.1 Experimental apparatus for observation of sedimentation of erythritol slurry.

エリスリトールスラリーの結晶が沈殿し、ビーカー底部に流動しない結晶が確認されたときの固相率と攪拌機の回転速度の関係を Fig. A.2 に示す。

図より、エリスリトール水溶液の初期濃度が高くなるほど、低い固相率で沈殿が生じることがわかる。予備的な検討により、エリスリトール水溶液の密度はエリスリトール濃度が高いほど高くなることがわかっており、高濃度の水溶液から生成したスラリーの方が固液の密度差が小さくなるため、沈殿が生じにくくなることが予想されたが、実験結果はその反対の傾向を示し、濃度が高い溶液から析出した結晶のほうが沈殿しやすいことが示唆された。これは、濃度が高い溶液から析出する結晶のほうが粒子径が大きくなるためと考えられる。

また、Fig. A.2 において、試料 A（過冷却を経て生成したスラリー）は試料 B（過冷却を経ずに生成したスラリー）に比べ低い固相率で沈殿が生じることがわかる。

以上の結果より、糖アルコールスラリーは強い沈降性を持つことがわかった。また、生成方法により、結晶の粒形が変化していることが示唆された。流動特性においても結晶の粒形の影響を受けると考えられるため、結晶の粒形がどのような因子によって変化するのかを調査する必要がある。

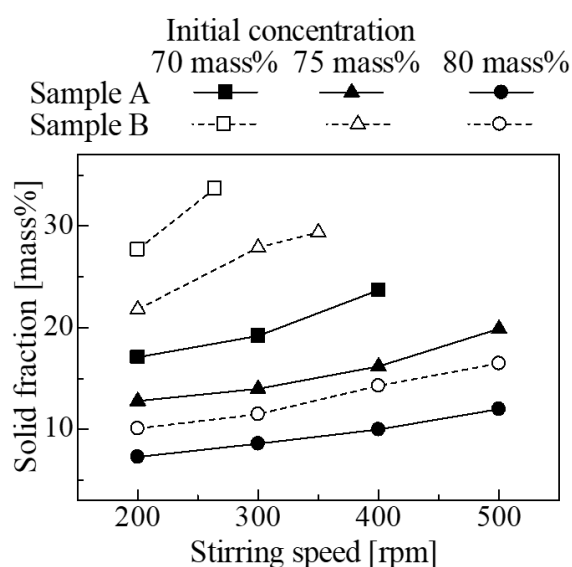


Fig. A.2 Relationship between stirring speed and solid fraction of erythritol slurry when crystal sedimentation occurs.

## B エリスリトールスラリーの水溶液中での結晶成長と初期濃度の関係

試料はガラス製ビーカー内で蒸留水とエリスリトールを加熱・混合し作製する。Fig. B.1 に実験装置を示す。実験装置はビーカー、攪拌機、ビーカーを密閉するためのアルミ箔、熱電対から成る。ビーカーは直径 900mm、長さ 1250mm である。攪拌機の攪拌翼には 6 枚パドル翼 (Fig.3) を用い、攪拌翼直径は 75mm、シャフト直径は 8mm である。攪拌シャフトはビーカー中央に設置し、攪拌翼の先端はビーカー底部から 5mm 程度上方に設置する。固相率が 5wt%以下になるまで加熱した後、攪拌機を用いて攪拌しながら徐冷する。ここで、固相を完全に融解させないのは、過冷却を防ぐためである。エリスリトールは過冷却を起こしやすい性質をもち、それはエリスリトール水溶液においても同様である。徐冷の際に、ビーカー内の試料の温度を白金測温抵抗体で測定し、温度を適切に設定することで任意の固相率のスラリーを作製する。エリスリトールは日本ガーリック社製（純度 99.5%以上）のものを使用する。前述の通り、結晶が析出する前の水溶液のエリスリトール濃度を初期濃度と定義する。エリスリトールの結晶の多くは立方体となるため、立方体の 1 辺の長さを結晶の粒径と定める。それ以外の形のものは長軸の長さを粒径と定める。

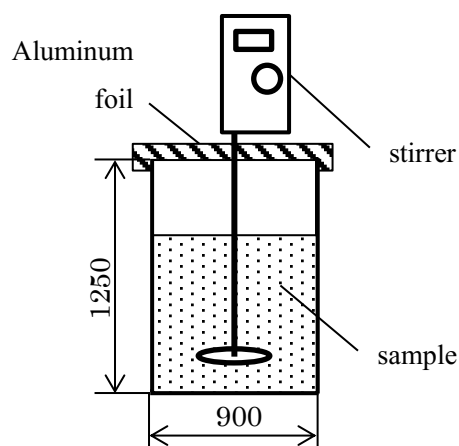


Fig. B. 1 Experimental apparatus





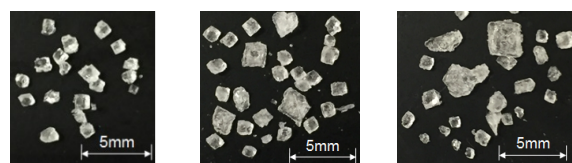
Fig. B.2 Photograph of the stirring blade used in the experiment.

初期濃度 65, 75%, 80wt%の試料を用い, 固相率, 攪拌速度の条件を変化させて作製したエリスリトールスラリーから結晶を抽出し観察する. 任意の固相率まで徐冷したエリスリトールスラリーの一部をビーカーから取り出し, 別のプラスチック製の容器に移す. 乾燥した紙で液相を吸い取って除去することでエリスリトールの結晶のみを採取する. 採取した結晶の中から 1mm 程度より大きい結晶だけを回収し, 観察と粒径の測定を行う. なお, 液相を除去する作業の間に結晶同士が付着するため, すり鉢にに入れて付着をはがしてから測定を行う. スラリーの初期濃度や固相率, 攪拌速度と粒径の関係を議論する.

Fig. B.3 は固相率を 10wt%とし初期濃度を変化させた時の結晶の写真である. 攪拌速度は 200rpm とした. 初期濃度 65wt%の試料では結晶の形状は立方体で, 粒径は 1mm 程度であった. 初期濃度 75wt%になると 1mm 程度の結晶に加え 2mm 以上の結晶が発生することがわかった. 初期濃度 80wt%では, 1mm 程度の結晶に加え 3mm 以上の結晶が発生した. 3mm 以上の結晶の形状は縦長であり直方体に近い不規則な形状に成長することがわかった. 初期濃度が高くなっても 1mm 程度の結晶の形状に大きな変化はなく, すべて立方体であった.

上記の 3mm 以上の結晶および 2mm の結晶の一部は形状が不規則であり, 既存の結晶同士の凝集により大きくなったと考えている. 反対に, 1mm 程度の結晶は整った立方体であり, 凝集によるつなぎめが見られず, 触れても局所的に強度の低い場所もないことから凝集の影響を受けていないと考えている.

初期濃度 80wt%付近において見られる結晶形状の顕著な変化は流動に大きな影響を及ぼすと考えられ,



(a)  $x_0 = 65\text{wt}\%$     (b)  $x_0 = 75\text{wt}\%$     (c)  $x_0 = 80\text{wt}\%$

Fig. B. 3    Difference of particle size of erythritol. Solid fraction is 10wt% and stirring speed is 200rpm. Initial concentration is 65, 75 and 80wt% in (a), (b) and (c) respectively.

## C エリスリトールスラリーのレオロジー特性と異なる糖アルコールから成るスラリーとの比較

4.5.1 節より，エリスリトールスラリーについて，液相であるエリスリトール水溶液がニュートン流体として扱えることを考慮すると，スラリーが水平円管内を流動する際に発生する圧力損失の増大は固相によりものであり，固相が圧力損失の増加に大きく影響を及ぼしていることがわかった．以上のことを踏まえると，スラリーをニュートン流体として扱い議論することは難しいため，本項では非ニュートン流体と仮定し，スラリーのレオロジー特性について議論を進める．また，比較のために，同じ糖アルコールから成るマンニトールスラリーについても同様に検討を行う．エリスリトールスラリーの実験装置および手順については，4章で記述したものと同様であり，マンニトールスラリーについては，同様の装置を用いている．マンニトールスラリーの実験条件は以下の表に示す通りである．エリスリトールスラリーの実験条件は4章で示したものと同様である．

Table. C.1 Relationship between initial concentration of the mannitol slurry and concentration of the liquid phase at each solid fraction (at 44°C).

Solid fraction, $\omega_p$ [vol%]	Initial concentration, $\omega_0$ [mass%]	Concentration of solution, $\omega_{liq}$ [mass%]
3.7	30	26
5.6	31.8	26
7.5	33.5	26

Table. C. 2 Experimental conditions.

Test sample		Erythritol		Mannitol	
		solution	slurry	solution	Slurry
Test section, [mm]	Inner diameter	10.2		7.5	
	Length	1010		1000	
Entrance section, [mm]	Inner diameter	10.2		7.5	
	Length	1400		1300	

一般的にスラリー流はレオロジーモデルを適用した場合、擬塑性流体やダイラタント流体といった種類に分類することが知られている。層流での壁せん断応力およびニュートン流体の壁せん断速度は、次式で示される。

$$\tau_w = \frac{D\Delta p}{4L} \quad (C.1)$$

$$\dot{\gamma}_{w,N} = \frac{8u_m}{D} \quad (C.2)$$

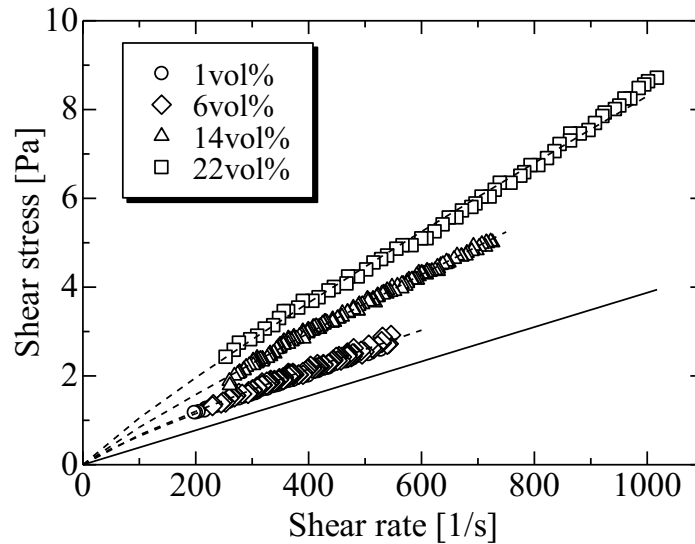
ここで、スラリーの壁せん断速度は Rabinowitsch-Mooney の式で次のように表される [88].

$$\dot{\gamma}_w = \frac{8u_m}{D} \left( \frac{1+3n'}{4n'} \right) \quad (C.3)$$

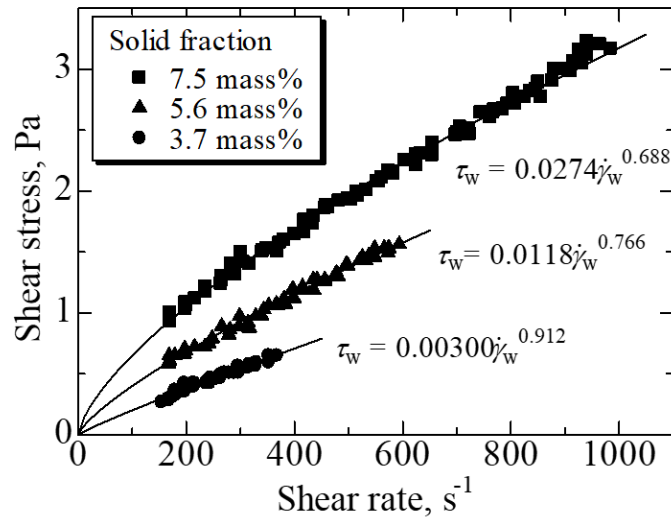
また式中の  $n$  は次の式で表される。

$$n' = \frac{d(\ln \tau_w)}{d(\ln \frac{8u_m}{D})} \quad (C.4)$$

Fig. C.1 にエリスリトールスラリーとマンニトールスラリーの各固相率別にレイノルズ数 500 から 3000 の範囲のせん断応力とせん断速度  $\dot{\gamma}$  の関係を両対数グラフに示す。結果よりエリスリトール、マンニトールともに *shear-thinning* の傾向を示すことがわかった。結果より、スラリーは非ニュートン流体の性質を示していると考えられるため、分散している固相が流動特性に及ぼす影響をより詳細に議論するため、レオロジーモデルを用いて検討を行う。



(a) Erythritol slurry.



(b) Mannitol slurry.

Fig. C.1 Relationship between shear rate and shear stress for (a) Erythritol slurry and (b) Mannitol slurry.

ここで層流の壁せん断応力  $\tau_w$  は  $n'$  を用いて次のように表す.

$$\tau_w = K \dot{\gamma}_{slu}^{n'} = K' \left( \frac{8u_m}{d} \right)^{n'} \quad (C.5)$$

式中の  $K \dot{\gamma}_{slu}^{n'}$  はべき乗則モデルを用いた場合のスラリーの粘性係数, 粘性指数, 壁せん断速度である. 実験値より決定される  $n'$ ,  $K'$  を用いて糖アルコールスラリーの非ニュートン性について検討する. ここで,  $n'$ ,  $K'$ ,  $8u_m/d$  はそれぞれ, スラリーのニュートン流体を仮定した場合のパラメータとなっており, スラリーの実験値から  $n'$ ,  $K'$  を求めることで, 糖アルコールスラリーの非ニュートン性を議論する. また上式の壁せん断応力は, Fig. C.1 の各グラフに対し直線近似を適用した場合においてはほとんど降伏値を持たない事を確認している.

エリスリトールスラリーについて, 本研究で検討した固相率の範囲では, エリスリトールスラリーの粘性指数  $n'$  は固相率によらず概ね一定であった. また粘性係数  $K'$  についても, 固相率が 26% において粘性係数の上昇傾向がみられたが, それ以外の固相率ではほぼ一定値となった.

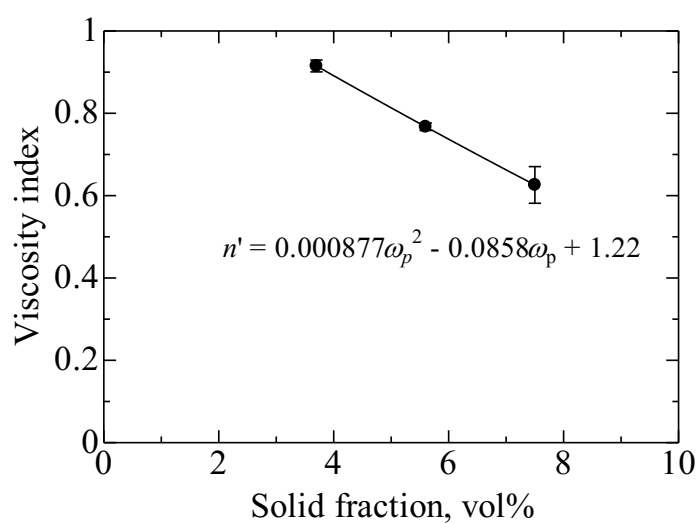
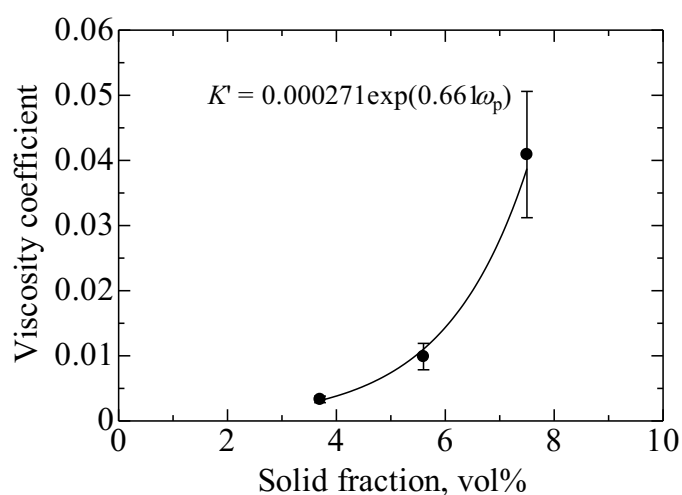
(a)  $n'$  v.s. solid fraction.(b)  $K'$  v.s. solid fraction.

Fig. C.2 Relationship among viscosity index, solid fraction and viscosity coefficient of Mannitol slurry.

Fig. C.2 より、マンニトールスラリーについて、本研究で検討した固相率の範囲では、マンニトールスラリーの粘性指数  $n'$  は固相率の上昇に伴って、減少していることが確認できる。また、粘性係数  $K'$  は固相率とともに増加した。この傾向はべき乗則流体の中でも擬塑性流体の特徴に一致する。

レオロジーモデルを適応し、検討を行ったことで、同じ糖アルコールから成るエリスリトールスラリーとマンニトールスラリーであるが、レオロジー特性については、異なる傾向を示すことが確認された。これは、エリスリトールスラリーとマンニトールスラリーで、同じ流速で流動様相が異なるためであると考えられる。4.6.1 節で記述した通り、エリスリトール

ルスラリーの場合、低流速域では固相が管下部に沈殿し、液相と固相で分離した流れになることが分かっている。今回、レオロジーモデルを適応し検討した流速の範囲では、エリスリトールスラリーについては、固相が沈殿し、液相のみが流動している状態となっていたことが予想される。この時、液相であるエリスリトール水溶液の濃度については、実験条件より一定にしているため、圧力損失を測定している流体については、スラリーの固相率に関係なくほぼ同じ条件の流体であると考えられる。したがって、エリスリトールスラリーについては、粘性指数  $n'$  が固相率に依らず一定の値を示していたと考察できる。

マンニトールとエリスリトールの密度を比較すると、マンニトールの方が密度が小さいため重力の影響が小さいといえる。したがってスラリーにおいて、低流速域においてエリスリトールスラリーよりもマンニトールスラリーに比較的、固相が分散して流動することが考えられる。よってマンニトールスラリーについては、エリスリトールスラリーと違と比較して、粘性指数  $n'$  と固相率との相関がより強い結果になったと考えられる。今回検討を行った固相率および流速の範囲では、エリスリトールスラリーとマンニトールスラリーで、そのレオロジー特性に違いが現れる結果となった。

前述のように、エリスリトールスラリーにはべき乗則モデルを適用できなかったが、マンニトールスラリーではべき乗則を用いて擬塑性流体の特性を有することを明らかにすることができた。単相流のレイノルズ数が式(C.6)で定義されるのに対し、べき乗則モデルのレイノルズ数  $Re_M$  は式(C.7)で定義される。 $\nu_{liq}$  は水溶液の動粘度を表し、ここではマンニトール水溶液の動粘度を用いた。

$$Re_{liq} = \frac{Du_m}{\nu_{liq}} \quad (C.6)$$

$$Re_M = \frac{D^{n'} u_m^{2-n'} \rho}{8^{n'-1} K'} \quad (C.7)$$

Fig. C.3 はマンニトールスラリーの管摩擦係数と  $Re_M$  の関係を示したものである。グラフより、実験値は層流の理論式 ( $\lambda=64Re$ ) と一致することがわかった。また、他の固相率条件でも傾向が一致していることが確認された。このことから、マンニトールスラリーにおいては  $Re_M$  を用いて管摩擦係数を推定することができることがわかった。

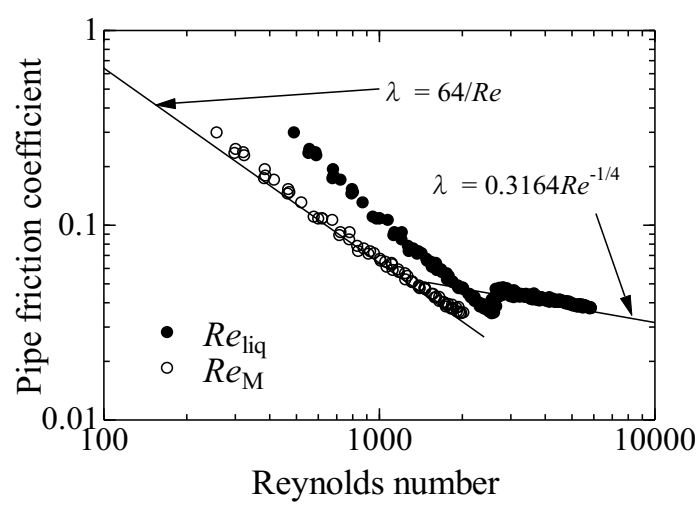


Fig. C.4 Relationship between Reynolds number and pipe friction coefficient for mannitol slurry.



## D コーティング管の管閉塞抑制効果

5章で述べたように、壁面性状がエリスリトールスラリーの固着に与える影響が大きいと考えた。そこで、親水性であるアクリル管の内壁に撥水コーティングを施し、壁面性状が固着に与える影響を検討した。吉田ら [86] は、種々の材料について氷の固着力を測定し、フッ素系およびシリコン系の高分子材料表面への氷の固着力が小さいことを示した。また表面性状を変えることで氷の剥がれやすさが異なることを明らかにした。Bharathidasan [89] らは、親水性、撥水性、超撥水性のコーティングを施した表面の防氷特性を評価し、撥水コーティングを施した表面では、コーティングを施していない表面と比べ、固体表面から氷が剥がれやすくなることを示し、氷接触角測定により求めた液体と固体壁の固着力（接着仕事）が、氷を固体表面から引き剥がす力に大きな影響を与えていることを報告した。液体と固体壁の接触角は、固体壁から固体を引き剥がす力についての検討において重要な指標であると考えられることから、親水性のアクリル管に撥水シリコン系コーティング、撥水フッ素系コーティングをそれぞれ施した 2 種類のコーティング管を用い、それぞれのコーティングでの液滴の接触角を測定することで表面性状を評価し、表面性状が管内の結晶固着に及ぼす影響を検討する。

Fig. D.1 にコーティングを施していないアクリル板(a), 撥水シリコン系コーティング(b), 撥水フッ素系コーティング(c)をそれぞれ施したアクリル平板上の水滴の画像を示す。また, Fig. D.2 にそれぞれの試験板上の接触角を示す。また図中のエラーバーは標準偏差である。コーティングを施していないアクリル平板(Bare acrylic)の表面では接触角が  $64^\circ$  であり, 親水性を示した。撥水シリコン系コーティング(hydrophobic silicone), 撥水フッ素系コーティング(hydrophobic fluorine)の表面の接触角はそれぞれ  $85^\circ$ ,  $89^\circ$  となり, 順に撥水性が高くなった。

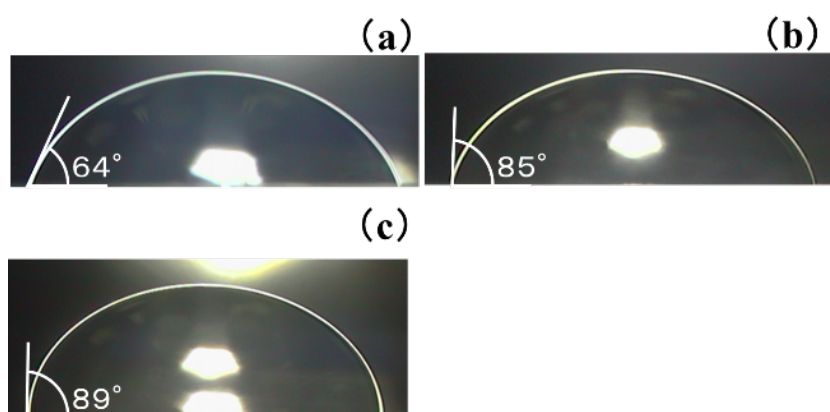


Fig. D.1 Images of water droplet on (a) Bare acrylic, (b) hydrophobic silicone coating and (c) hydrophobic fluorine coating.

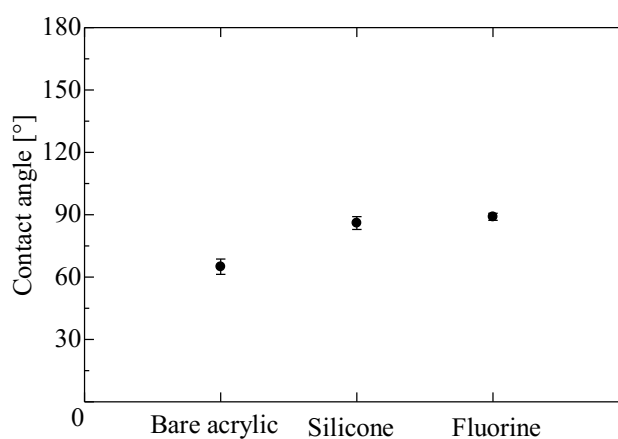


Fig. D.2 Water contact angle on the test plates.

ここで，表面の接着の強さを議論するために，接着仕事 $W_{sl}$ を導入する．接着仕事は固体表面から物体を引き剥がすために必要な仕事である．固体表面上の接着仕事は次式 Eq. (D.1) のヤングーデュプレ式から計算される．

$$W_{sl} = \gamma_{la}(1 + \cos\theta) \quad (D.1)$$

$W_{sl}$ は固体と液体の表面との間の接着仕事であり， $\gamma_{la}$ は液体と気体の界面張力を示す．本実験では蒸留水を用いたため， $\gamma_{la}$ は  $72.99 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  とした[89]．

Eq. (D.1)を用いて計算された接着仕事の値を Fig. D.3 に示す．接着仕事は高い順にコーティングを施していないアクリル＞撥水シリコン系コーティング＞撥水フッ素系コーティングとなり，撥水フッ素系コーティングが一番低い．

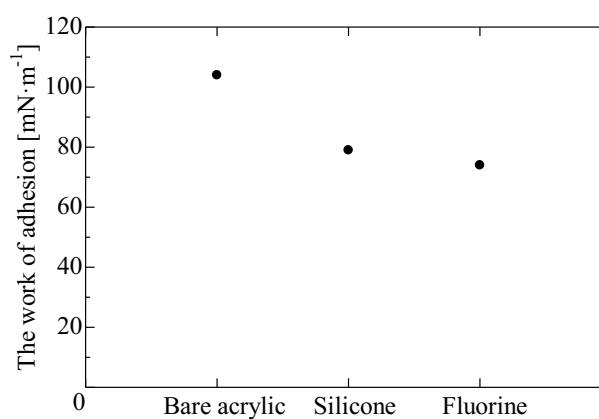


Fig. D.3 The work of adhesion on the test plates.

5 章での検討と同様に管内壁面上にエリスリトール結晶の固着が発生する時の条件について検討した。実験装置、実験手順は 5 章とほぼ同様であるため、異なる点のみ記述する。冷却部の容器を横 400mm、縦 180mm、高さ 230mm のポリプロピレン製の容器に変更したが、予備実験により 5 章での検討と冷却量が同様であることがわかっている。流量計は愛知時計電機株式会社製の小型電磁流量計 VN20 へと変更した。測定精度は測定値の $\pm 2.0\%$ である。

Fig. D.4 に、結晶の固着が発生する時のレイノルズ数と冷却量の関係を示す。図からわかるように、この関係はコーティングの種類によらず 5 章の亚克力管での結果とほぼ同様であった。これはコーティング管に結晶の固着の発生を抑制する効果がないことを示している。

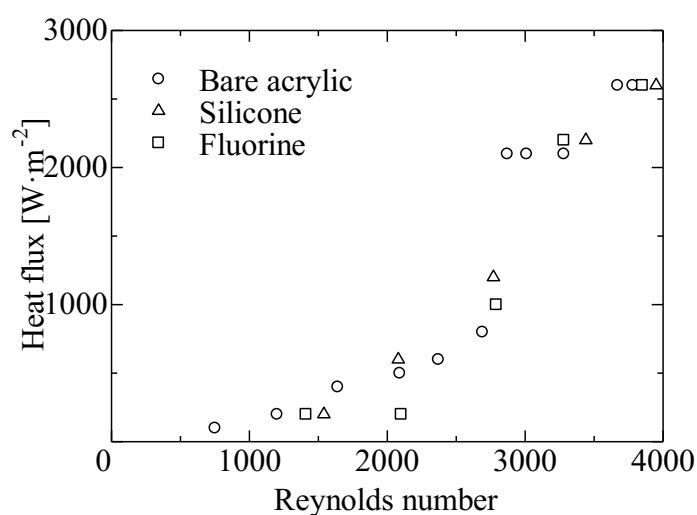


Fig. D.4 Relationship between Reynolds number and heat flux when erythritol crystals fix on the wall of pipe.

次に、コーティングの種類ごとのスラリーの流動様相と結晶の固着の様子を Fig. D.7 に示す。5 章で示したように、スラリーの流動様相は流速によって異なる。本研究では、管底部に結晶が堆積し、回転を伴わず一体となって滑らかに動く摺動層を伴う流れ(Flow with a moving bed)、管上部の固相率の低く流速の大きい領域と、管底部の固相率が高く流速の小さい領域が共存している不均質流れ(Heterogeneous flow)、固相と液相が均質に流れる均質流れ(Homogeneous flow)が生じるような流速の条件で実験を行った。摺動層を伴う流れと不均質流れの判定は、管底部の結晶の回転の有無で判断した。Fig. D.7 の上段はレイノルズ数が低く、摺動層を伴う流れとなる流速の条件であり、いずれも  $q$  は  $1200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  である。Fig. D.7 の中段は不均質流れとなる流速の条件であり、いずれも  $q$  は  $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  である。Fig. D.7 の下段は均質流れとなる流速の条件であり、いずれも  $q$  は  $3100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  である。Fig. D.7 の画像において、写真の黒い線はアクリル管の管壁を示しており、黒い輪郭のものは固着したエリスリトールの結晶である。また、流動中のエリスリトールの結晶は写っていない。摺動層は、影が重なり、黒い霧のように写る。

裸管とコーティング管の比較では、摺動層を伴う流れとなる時、Fig. D.7 の上段のように固着した結晶の量に変化は見られなかったが、不均質流れとなる時では固着する結晶の量に大きな差が見られた。Fig. D.7 の中段のように裸管では管上部に結晶の固着が多量に発生しているのに対して、コーティング管では管上部の結晶の固着が少ないことがわかる。また、Fig. D.7 の下段のように均質流れとなる時も同様に、裸管とコーティング管で固着する結晶の量に大きな差がみられた。コーティング管の中でも撥水シリコーン系コーティングが、摺動層を伴う流れ、不均質流れ、均質流れにおいて固着が少ないように見えるが、均質流れにおいて、撥水シリコーン系コーティングの結晶の大きさは撥水フッ素系コーティングと比べて大きい。摺動層を伴う流れでは、固着の量は、撥水フッ素系コーティングでは撥水シリコーン系コーティングに比べより少ない。このようにコーティング管の中でも固着量や固着の大きさに差があった。原因として、コーティングを施したことによる表面粗さの変化や、表面性状の変化による固着した結晶の成長方向への影響が考えられる。以上から摺動層を伴う流れでは、コーティングによる効果は低いですが、不均質流れおよび均質流れにおいては、コーティングにより固着量を減少させる効果が確認でき、管閉塞を抑制できると考えられる。

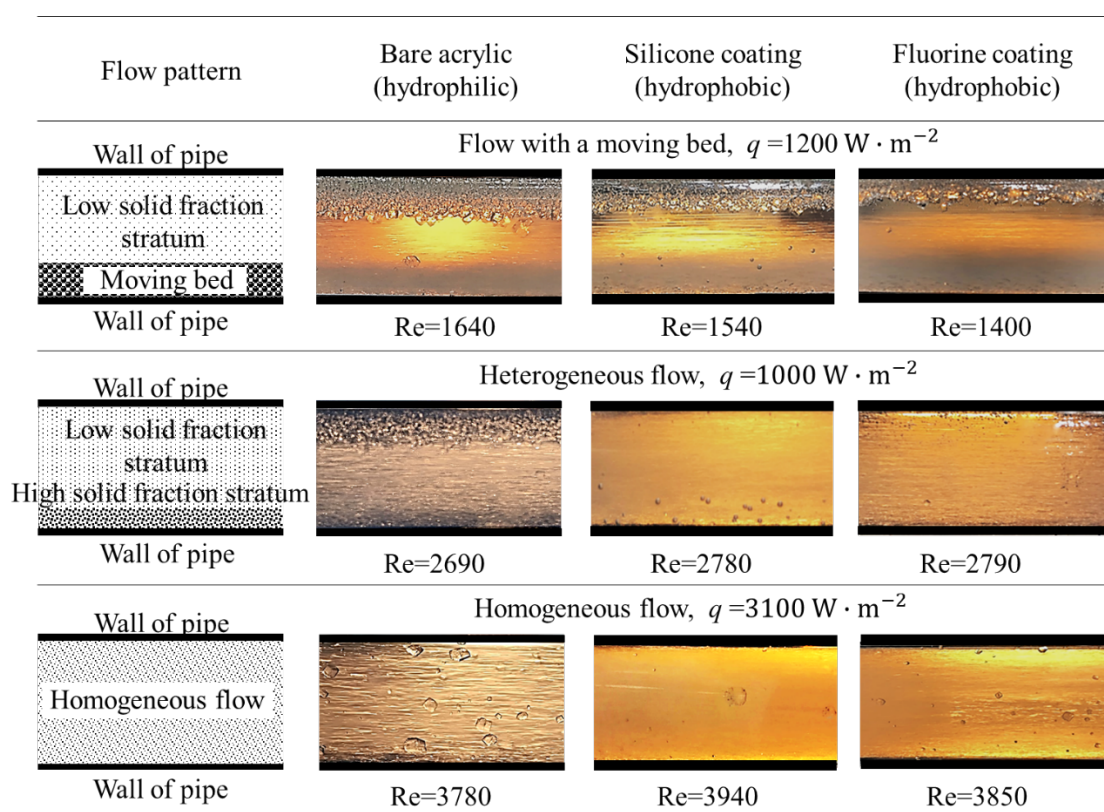


Fig. D.5 Effect of flow pattern and type of coating on crystal fixation.

本報では、不均質流れおよび均質流れとなる条件においては、裸管に比べてコーティング管で固着量が減少した。この理由として、流動するエリスリトールの結晶が固着した結晶に衝突することで、剥離を生じさせたことが考えられる。Fig. D.7に示すように、コーティングにより管内壁面から結晶を引き剥がすための仕事を低下させることができる。そのためコーティング管では、流動するエリスリトールの結晶の衝突により、裸管に比べ固着した結晶が剥離しやすくなると考えられる。不均質流れ、均質流れとなる流速の条件においては、この効果により裸管に比べてコーティング管の結晶の固着量が減少したと考えられる。

一方、摺動層を伴う流れにおいて、接着仕事は裸管に比べて低下しているにも関わらず、コーティング管の結晶の固着量が変わらなかった。この理由として、流速が低い場合、流動するエリスリトールの結晶が固着した結晶に衝突しても、固着した結晶を引き剥がすほどの十分なせん断力を発生させることができなかったと考えられる。

結果より、裸管に比べ接触角が大きい管を用いた場合は付着量が減少し、またエリスリトールスラリーの配管輸送時の配管選定においては配管内壁の接触角が重要な指標であるという有用な知見を得た。しかしながら、結晶の剥離のような現象についての詳細な検討には、接触角との関係だけでなく表面粗さや分子間力の影響に関する議論も必要であると考えている。

## 参考文献

- [1] 産業分野の排熱実態調査, 2019.
- [2] 稲葉英男, 鈴木洋, 熊野寛之, 麓耕二, 春木直人, 田中真人, JSR株式会社, 深井潤, 渡邊藤雄, 齋藤潔, 小倉裕直, 長野方星, 大高敏男, 布施卓哉, 高効率蓄熱技術の開発 ～材料開発・システム開発・熱輸送技術・利用技術～, S&T出版, 2013.
- [3] Y. Miyoshi, T. Yano, K. Matubara, M. Shimooka, O. Koharu, N. Yano, D. Yasutake, M. Kitano, Approach to Energy-saving Temperature Control in a Greenhouse by Applying the Latent Heat Storage Material-Application to the Citrus Cultivation in Greenhouse, 生態工学会, 2015. <https://doi.org/10.11450/SEITAIKOGAKU.28.15>.
- [4] L.F. Cabeza, A. Castell, C. Barreneche, A. De Gracia, A.I. Fernández, Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 1675–1695. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.018>.
- [5] D.N. Rander, Y.S. Joshi, K.S. Kanse, A.C. Kumbharkhane, Thermodynamic and dielectric relaxation study of erythritol-water binary mixture using time domain reflectometry, *J. Mol. Liq.* 199 (2014) 367–370. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.09.037>.
- [6] O. Tyapkova, S. Bader-Mittermaier, U. Schweiggert-Weisz, Thermodynamic behavior of erythritol in aqueous solutions and in gelatine gels and its quantification, *Thermochim. Acta.* 565 (2013) 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.05.002>.
- [7] A. Horibe, H. Jang, N. Haruki, Y. Sano, H. Kanbara, K. Takahashi, Melting and solidification heat transfer characteristics of phase change material in a latent heat storage vessel: Effect of perforated partition plate, *Int. J. Heat Mass Transf.* 82 (2015) 259–266. <https://doi.org/10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2014.11.050>.
- [8] A. Kaizawa, N. Maruoka, A. Kawai, H. Kamano, T. Jozuka, T. Senda, T. Akiyama, Thermophysical and heat transfer properties of phase change material candidate for waste heat transportation system, *Heat Mass Transf.* 44 (2008) 763–769. <https://doi.org/10.1007/s00231-007-0311-2>.
- [9] B.G. Abreha, P. Mahanta, G. Trivedi, Performance investigation of lab-scale shell and tube LHS prototype, *J. Energy Storage.* 31 (2020) 101527. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101527>.
- [10] G. Serale, F. Goia, M. Perino, Numerical model and simulation of a solar thermal collector with slurry Phase Change Material (PCM) as the heat transfer fluid, *Sol. Energy.* 134 (2016) 429–444. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.04.030>.

- 
- [11] A. Saito, Recent advances in research on cold thermal energy storage, *Int. J. Refrig.* 25 (2002) 177–189. [https://doi.org/10.1016/S0140-7007\(01\)00078-0](https://doi.org/10.1016/S0140-7007(01)00078-0).
- [12] H. Kumano, T. Hirata, Y. Hagiwara, F. Tamura, Effects of storage on flow and heat transfer characteristics of ice slurry, *Int. J. Refrig.* 35 (2012) 122–129. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2011.09.004>.
- [13] H. Kumano, T. Hirata, M. Shirakawa, R. Shouji, Y. Hagiwara, Flow characteristics of ice slurry in narrow tubes, *Int. J. Refrig.* 33 (2010) 1513–1522. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2009.12.002>.
- [14] H. Kumano, T. Hirata, R. Shouji, M. Shirakawa, Experimental study on heat transfer characteristics of ice slurry, *Int. J. Refrig.* 33 (2010) 1540–1549. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2010.07.023>.
- [15] H. Kumano, A. Mizui, N. Higashi, Flow characteristics of ice slurry in a horizontal tube during solidification, *Int. J. Refrig.* 85 (2018) 184–190. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2017.09.024>.
- [16] H. Kumano, T. Kobayashi, Y. Makino, T. Morimoto, T. Asaoka, Experimental study on flow characteristics of ice slurry through a T-junction Part I: Laminar flow, *Int. J. Refrig.* 116 (2020) 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2020.03.017>.
- [17] H. Kumano, T. Kobayashi, T. Morimoto, T. Asaoka, Experimental study on flow characteristics of ice slurry through a T-junction Part II: Turbulent flow, *Int. J. Refrig.* 116 (2020) 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2020.03.018>.
- [18] T. Asaoka, A. Tajima, H. Kumano, Experimental investigation on inhomogeneity of ice packing factor in ice slurry flow, *Int. J. Refrig.* 70 (2016) 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2016.07.006>.
- [19] M. Grozdek, R. Khodabandeh, P. Lundqvist, Experimental investigation of ice slurry flow pressure drop in horizontal tubes, *Exp. Therm. Fluid Sci.* 33 (2009) 357–370. <https://doi.org/10.1016/J.EXPTHERMFLUSCI.2008.10.003>.
- [20] P. Zhang, X.J. Shi, Thermo-fluidic characteristics of ice slurry in horizontal circular pipes, *Int. J. Heat Mass Transf.* 89 (2015) 950–963. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.06.008>.
- [21] J. Wang, S. Wang, T. Zhang, F. Battaglia, Mathematical and experimental investigation on pressure drop of heterogeneous ice slurry flow in horizontal pipes, *Int. J. Heat Mass Transf.* 108 (2017) 2381–2392. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.01.083>.
- [22] K. Suzuki, T. Kawasaki, T. Asaoka, M. Yoshino, Numerical simulations of solid–liquid and solid–solid interactions in ice slurry flows by the thermal immersed boundary–lattice Boltzmann method, *Int. J. Heat Mass Transf.* 157 (2020) 119944.



- <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119944>.
- [23] D. Vuarnoz, O. Sari, P.W. Egolf, H. Liardon, Ultrasonic velocity profiler UVP-XW for ice-slurry flow characterisation, in: *Proc. Third Int. Symp. Ultrason. Doppler Methods Fluid Mech. Fluid Eng.* EPFL, Lausanne, switzer, 2002: pp. 91–96.
- [24] H. Sawada, M. Okada, S. Nakagawa, Measurement of Latent Heat of Melting of Thermal Storage Materials for Dynamic Type Ice Thermal Storage, *Trans. Japan Soc. Refrig. Air Cond. Eng.* 20 (2003) 205–214. <https://doi.org/10.11322/tjsrae.20.205>.
- [25] H. Kumano, T. Asaoka, A. Saito, S. Okawa, Study on Latent Heat of Fusion of Ice in Aqueous Solutions, *Trans. of the JSRAE.* 22 (2005) 209–216. <https://doi.org/10.11322/tjsrae.22.209>.
- [26] H. Kumano, T. Asaoka, A. Saito, S. Okawa, Study on latent heat of fusion of ice in aqueous solutions, *Int. J. Refrig.* 30 (2007) 267–273. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2006.07.008>.
- [27] T. Asaoka, H. Kumano, A. Saito, S. Okawa, Study on Measurement of Latent Heat of Aqueous Solutions Using DSC, *Trans. of the JSRAE.* 24 (2007) 117–125. <https://doi.org/10.11322/tjsrae.24.117>.
- [28] T. Asaoka, H. Kumano, A. Saito, S. Okawa, Consideration of Latent Heat of Fusion of Ice in Aqueous Solution, *Netsu Bussei.* 22 (2008) 18–24. <https://doi.org/10.2963/jjtp.22.18>.
- [29] T. Asaoka, H. Kumano, M. Okada, H. Kose, Effect of temperature on the effective latent heat of fusion of ice in aqueous solutions, *Int. J. Refrig.* 33 (2010) 1533–1539. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2010.02.009>.
- [30] H. Kumano, T. Hirata, Y. Izumi, Study on specific enthalpy of ice including solute in aqueous solution, *Int. J. Refrig.* 33 (2010) 480–486. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2009.12.003>.
- [31] K. Togashi, T. Kawanami, K. Fumoto, S. Hirasawa, Flow Behavior and Heat Transfer Characteristics of Ice Slurry along a Heated Cylinder, 2013.
- [32] F.A. Rayhan Yanuar, Rheological Behavior and Drag Reduction Characteristics of Ice Slurry flow in Spiral Pipes, *Therm. Sci. Eng. Prog.* 20 (2020) 100734. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2020.100734>.
- [33] V. Ayel, O. Lottin, H. Peerhossaini, Rheology, flow behaviour and heat transfer of ice slurries: A review of the state of the art, *Int. J. Refrig.* 26 (2003) 95–107. [https://doi.org/10.1016/S0140-7007\(02\)00016-6](https://doi.org/10.1016/S0140-7007(02)00016-6).
- [34] H. Kumano, T. Asaoka, Flow Behavior and Heat Transfer of Ice Slurry, *Trans. of the JSRAE.* 33 (2016) 295–314. <https://doi.org/10.11322/TJSRAE.16-32R>.
- [35] P. Zhang, J. Ye, Experimental investigation of forced flow and heat transfer

- characteristics of phase change material slurries in mini-tubes, *Int. J. Heat Mass Transf.* 79 (2014) 1002–1013.  
<https://doi.org/10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2014.08.067>.
- [36] H. Kumano, T. Hirata, Y. Kobayashi, Flow and heat transfer characteristics of a tetra-*n*-butyl ammonium bromide hydrate slurry in the transition region, in: *Int. J. Refrig.*, Elsevier, 2012: pp. 2085–2092. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2012.08.011>.
- [37] T. Asaoka, H. Kumano, M. Serita, Measurement of latent heat of tetra-*n*-butylammonium bromide (TBAB) hydrate, *Int. J. Refrig.* 36 (2013) 992–997.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2012.12.011>.
- [38] H. Kumano, H. Goto, Y. Toyama, M. Kawakita, Study on TBAB hydrate nucleating activity of electrode products due to DC voltage application, *Int. J. Refrig.* 93 (2018) 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2018.06.001>.
- [39] P. Zhang, X.J. Shi, Z.W. Ma, Solid fraction determination in cold storage by tetra-*n*-butyl ammonium bromide clathrate hydrate slurry, *Int. J. Refrig.* 36 (2013) 809–819.  
<https://doi.org/10.1016/J.IJREFRIG.2012.11.012>.
- [40] T. Morimoto, K. Togashi, H. Kumano, H. Hong, Thermophysical properties of phase change emulsions prepared by D-phase emulsification, *Energy Convers. Manag.* 122 (2016) 215–222. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.05.065>.
- [41] T. Morimoto, Y. Kawana, K. Saegusa, H. Kumano, Supercooling characteristics of phase change material particles within phase change emulsions, *Int. J. Refrig.* 99 (2019) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2018.11.039>.
- [42] T. Kawanami, K. Togashi, K. Fumoto, S. Hirano, P. Zhang, K. Shirai, S. Hirasawa, Thermophysical properties and thermal characteristics of phase change emulsion for thermal energy storage media, *Energy*. 117 (2016) 562–568.  
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.04.021>.
- [43] L. Huang, M. Petermann, An experimental study on rheological behaviors of paraffin/water phase change emulsion, *Int. J. Heat Mass Transf.* 83 (2015) 479–486.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.12.037>.
- [44] B. Chen, X. Wang, Y. Zhang, H. Xu, R. Yang, Experimental research on laminar flow performance of phase change emulsion, *Appl. Therm. Eng.* 26 (2006) 1238–1245.  
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2005.10.040>.
- [45] S. Saarinen, S. Puupponen, A. Meriläinen, A. Joneidi, A. Seppälä, K. Saari, T. Ala-Nissila, Turbulent heat transfer characteristics in a circular tube and thermal properties of *n*-decane-in-water nanoemulsion fluids and micelles-in-water fluids, *Int. J. Heat Mass Transf.* 81 (2015) 246–251.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.10.029>.

- [46] T. Morimoto, H. Kumano, K. Togashi, Laminar Flow Heat Transfer Characteristics of Phase Change Emulsion in a Circular Tube, *Trans. of the JSRAE*. 33 (2016) 323–332.
- [47] T. Morimoto, H. Kumano, Flow and heat transfer characteristics of phase change emulsions in a circular tube: Part 2. Turbulent flow, *Int. J. Heat Mass Transf.* 117 (2018) 903–911. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.10.052>.
- [48] T. Morimoto, H. Kumano, Flow and heat transfer characteristics of phase change emulsions in a circular tube: Part 1. Laminar flow, *Int. J. Heat Mass Transf.* 117 (2018) 887–895. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.10.055>.
- [49] X. Wang, J. Niu, Y. Li, Y. Zhang, X. Wang, B. Chen, R. Zeng, Q. Song, Heat transfer of microencapsulated PCM slurry flow in a circular tube, *AIChE J.* 54 (2008) 1110–1120. <https://doi.org/10.1002/aic.11431>.
- [50] Y. Yamagishi, T. Sugeno, H. Takeuchi, A.T. Pyatenko, Forced Convection Heat Transfer with Microencapsulated Phase-Change-Material Slurries: Turbulent Flow in a Circular Tube., *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU*. 24 (1998) 104–110. <https://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.24.104>.
- [51] M. Delgado, A. Lázaro, J. Mazo, J.M. Marín, B. Zalba, Experimental analysis of a microencapsulated PCM slurry as thermal storage system and as heat transfer fluid in laminar flow, *Appl. Therm. Eng.* 36 (2012) 370–377. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2011.10.050>.
- [52] L. Liu, C. Zhu, G. Fang, Numerical evaluation on the flow and heat transfer characteristics of microencapsulated phase change slurry flowing in a circular tube, *Appl. Therm. Eng.* 144 (2018) 845–853. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.08.102>.
- [53] F. Ma, P. Zhang, X.J. Shi, Investigation of thermo-fluidic performance of phase change material slurry and energy transport characteristics, *Appl. Energy*. 227 (2018) 643–654. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.146>.
- [54] H. Suzuki, T. Konaka, Y. Komoda, T. Ishigami, T. Fudaba, Flow and Heat Transfer Characteristics of Ammonium Alum Hydrate Slurry Treated with Surfactants, *J. Chem. Eng. JAPAN*. 45 (2012) 136–141. <https://doi.org/10.1252/jcej.11we142>.
- [55] R. Hidema, T. Tano, H. Sato, Y. Komoda, H. Suzuki, Ammonium alum hydrate slurries with surfactants and polyvinyl alcohol as a latent heat transportation material for high temperature, *Int. J. Heat Mass Transf.* 124 (2018) 1334–1346. <https://doi.org/10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2018.04.030>.
- [56] B. Niezgoda-Zelasko, W. Zalewski, Momentum transfer of ice slurry flows in tubes, experimental investigations, *Int. J. Refrig.* 29 (2006) 418–428.

- <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2005.09.007>.
- [57] F. Illán, A. Viedma, Experimental study on pressure drop and heat transfer in pipelines for brine based ice slurry Part II: Dimensional analysis and rheological model, *Int. J. Refrig.* 32 (2009) 1024–1031.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2008.10.004>.
- [58] Z.W. Ma, P. Zhang, R.Z. Wang, S. Furui, G.N. Xi, Forced flow and convective melting heat transfer of clathrate hydrate slurry in tubes, *Int. J. Heat Mass Transf.* 53 (2010) 3745–3757. <https://doi.org/10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2010.04.025>.
- [59] H. Kumano, T. Asaoka, S. Sawada, Effect of initial aqueous solution concentration and heating conditions on heat transfer characteristics of ice slurry, *Int. J. Refrig.* 41 (2014) 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2014.01.007>.
- [60] H. Inaba, A. Horibe, K. Ozaki, M. Yokota, Study of Cold Heat Energy Release Characteristics of Flowing Ice Water Slurry in a Pipe, *Trans. Japan Soc. Refrig. Air Cond. Eng.* 14 (1997) 265–276. <https://doi.org/10.1132/tjsrae.14.265>.
- [61] B. Niezgoda-Zelasko, Heat transfer of ice slurry flows in tubes, *Int. J. Refrig.* 29 (2006) 437–450. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2005.09.017>.
- [62] H. Kumano, T. Hirata, T. Kudoh, Experimental study on the flow and heat transfer characteristics of a tetra-n-butyl ammonium bromide hydrate slurry (second report: Heat transfer characteristics), *Int. J. Refrig.* 34 (2011) 1963–1971.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2011.06.003>.
- [63] X. Wang, J. Niu, Y. Li, X. Wang, B. Chen, R. Zeng, Q. Song, Y. Zhang, Flow and heat transfer behaviors of phase change material slurries in a horizontal circular tube, *Int. J. Heat Mass Transf.* 50 (2007) 2480–2491.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.12.024>.
- [64] K. Nakamura, T. Ina, H. Suzuki, R. Hidema, Y. Komoda, Ammonia alum hydrate-based phase change materials for effective use of excess exhaust heat from gas engines, *Int. J. Refrig.* 100 (2019) 63–71.  
<https://doi.org/10.1016/J.IJREFRIG.2019.01.026>.
- [65] A. Horibe, J. Yu, N. Haruki, A. Kaneda, A. Machida, M. Kato, Melting Characteristics of Mixtures of Two Kinds of Latent Storage Material, *Netsu Bussei.* 25 (2011) 136–142.
- [66] H. Hidaka, M. Yamazaki, M. Yabe, H. Kakiuchi, E.P. Ona, Y. Kojima, H. Matsuda, Evaluation of Fundamental Characteristics of Threitol for Latent Heat Storage for Hot Water Supply, *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU.* 30 (2004) 552–555.  
<https://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.30.552>.
- [67] H. Hasegawa, Y. Tsuchiya, M. Saikawa, Development of new phase change

- materials-Research on thermal storage technologies and study for target thermophysical properties of phase change materials, 2005.
- [68] A. Horibe, H. Jang, N. Haruki, K. Takahashi, Direct Contact Latent Heat Storage System Using Erythritol as a Latent Heat Storage Material, *Therm. Sci. Eng.* 21 (2013) 83–93.
- [69] K. Takahashi, Y. Higashi, T. Miyake, S. Tagashira, The Development of Transport System of Thermal Energy by Direct Contact Latent TES Technology, in: *Proc. Therm. Eng. Conf.*, Japan Society of Mechanical Engineers, Tokyo, Japan, 2004: pp. 117–118. <https://doi.org/10.1299/jsmeted.2004.117>.
- [70] A. Kaizawa, H. Kamano, A. Kawai, T. Jozuka, T. Senda, N. Maruoka, T. Akiyama, Thermal and flow behaviors in heat transportation container using phase change material, *Energy Convers. Manag.* 49 (2008) 698–706. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.07.022>.
- [71] H. Kumano, Y. Yamanada, Y. Makino, T. Asaoka, Effect of initial aqueous solution concentration on rheological behavior of ice slurry, *Int. J. Refrig.* 68 (2016) 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2016.04.022>.
- [72] H. Kumano, T. Asaoka, T. Hayashi, P. Zhang, Measurement of latent heat of tetra-*n*-butyl ammonium bromide hydrate and specific enthalpy of its slurry, *Int. J. Air-Conditioning Refrig.* 23 (2015). <https://doi.org/10.1142/S201013251550025X>.
- [73] D.G. Thomas, Transport characteristics of suspension: VIII. A note on the viscosity of Newtonian suspensions of uniform spherical particles, *J. Colloid Sci.* 20 (1965) 267–277. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(65\)90016-4](https://doi.org/10.1016/0095-8522(65)90016-4).
- [74] S. Miyae, On the Optimum Condition in Hydraulic Transport of Solid Particles, *Trans. Japan Soc. Mech. Eng.* 40 (1974) 1321–1330. <https://doi.org/10.1299/kikai1938.40.1321>.
- [75] H. Kumano, T. Asaoka, A. Saito, S. Okawa, Formulation of the latent heat of fusion of ice in aqueous solution, *Int. J. Refrig.* 32 (2009) 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2008.07.010>.
- [76] A. Solé, H. Neumann, S. Niedermaier, L.F. Cabeza, E. Palomo, Thermal Stability Test of Sugar Alcohols as Phase Change Materials for Medium Temperature Energy Storage Application, *Energy Procedia.* 48 (2014) 436–439. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.02.051>.
- [77] N. Stathopoulos, G. Belessiotis, P. Oikonomou, E. Papanicolaou, Experimental investigation of thermal degradation of phase change materials for medium-temperature thermal energy storage and tightness during cycling inside metal spheres, *J. Energy Storage.* 31 (2020) 101618.

- <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101618>.
- [78] E. Palomo del Barrio, A. Godin, M. Duquesne, J. Daranlot, J. Jolly, W. Alshaer, T. Kouadio, A. Sommer, Characterization of different sugar alcohols as phase change materials for thermal energy storage applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 159 (2017) 560–569. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.10.009>.
- [79] H. Mehling, C. Barreneche, A. Solé, L.F. Cabeza, The connection between the heat storage capability of PCM as a material property and their performance in real scale applications, *J. Energy Storage*. 13 (2017) 35–39. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.06.007>.
- [80] H. Kumano, F. Tamura, S. Sawada, T. Asaoka, Study on flow and heat transfer characteristics of ice slurry in the transition region, *Int. J. Refrig.* 36 (2013) 801–808. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2012.10.031>.
- [81] N. Seki, *Dennetsu kogaku*, Morikita Publishing Co., Ltd., Tokyo, Japan, 1992.
- [82] P. Doron, D. Barnea, Flow pattern maps for solid-liquid flow in pipes, *Int. J. Multiph. Flow*. 22 (1996) 273–283. [https://doi.org/10.1016/0301-9322\(95\)00071-2](https://doi.org/10.1016/0301-9322(95)00071-2).
- [83] H. Sato, Classification and Measurement of Flow Patterns of Settling Slurry Flow in a Horizontal Pipe, *JAPANESE J. Multiph. FLOW*. 14 (2000) 280–292. <https://doi.org/10.3811/jjmf.14.280>.
- [84] M. Shirakashi, Characteristics of snow/water mixture flow and techniques for its measurement and control., *J. Japanese Soc. Snow Ice*. 56 (1994) 159–167. <https://doi.org/10.5331/seppyo.56.159>.
- [85] A. Bordet, S. Poncet, M. Poirier, N. Galanis, Flow visualizations and pressure drop measurements of isothermal ice slurry pipe flows, *Exp. Therm. Fluid Sci.* 99 (2018) 595–604. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2018.04.024>.
- [86] M. Yoshida, T. Ohichi, T. Yamagishi, K. Konno, M. Gocho, T. Hirano, K. Fujino, K. Horiguchi, Y. Mizuno, M. Yamaoka, T. Kondoh, N. Asai, S. Satake, Investigation to Prevent Icing (Part I) — Adhesion of Ice to Various Materials —, *Okkaido Ind. Res. Inst. Tech. Rep.* 292 (1993) 13–22.
- [87] V.C. Kelessidis, G.E. Bandelis, Flow patterns and minimum suspension velocity for efficient cuttings transport in horizontal and deviated wells in coiled-tubing drilling, *SPE Drill. Complet.* 19 (2004) 213–227. <https://doi.org/10.2118/81746-PA>.
- [88] N.P. Brown, N.I. Heywood, *Slurry Handling Design of Solid-Liquid Systems*, Elsevier science Publishers Ltd, 1991.
- [89] T. Bharathidasan, S.V. Kumar, M.S. Bobji, R.P.S. Chakradhar, B.J. Basu, Effect of wettability and surface roughness on ice-adhesion strength of hydrophilic, hydrophobic and superhydrophobic surfaces, *Appl. Surf. Sci.* 314 (2014) 241–250.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.101>.

## 謝辞

本論文を終えるにあたり、学部 4 年から現在に至るまで親身にご指導を賜りました浅岡龍徳准教授に深く感謝いたします。常に研究の進展を見守り懇切丁寧にご指導して下さると同時に、研究を進める上での私の自由を許し、様々なことに挑戦できる環境を与えて頂きました。また、テーマ決定について、私の意見を尊重していただき、大きな研究グループを任せていただきました。研究に関する専門的な知識だけでなく、マネジメントの面でも研鑽の機会を与えていただきありがとうございます。浅岡先生の研究に対する真摯な態度と鋭く問題の本質を捉えて解決策を導くお姿から、研究者としての心構えを教えていただきました。

本論文の審査にあたり、本質的な視点から本研究の内容を大きく進展させるご助言を頂きました。青山学院大学の熊野寛之教授、本学の松原雅春教授、酒井俊郎教授、鈴木康祐准教授に厚く御礼を申し上げます。

青山学院大学の森本崇志助手には、3 章の検討についてご指導いただきました。論文の執筆でも、的確な指摘をしていただきスムーズに執筆作業を進めることができました。心よりお礼を申し上げます。

実験装置の製作や実験を行うに当たっては、浅岡研究室の学生の皆さんから、多大なご助言やご協力を頂きました。この研究室は、学生一人ひとりが研究に真摯に向き合っているため、過ごしやすい環境でありながらも、研究に主体的に取り組める環境が整っていました。このような恵まれた環境で研究を進めることができたことを幸せに思います。お世話になりました浅岡研究室の皆様に改めて深くお礼を申し上げます。

称津栄治様には、研究を進める上で、実験機器等の発注や選定に際してのご協力をいただきました。研究以外でも相談に乗っていただき、精神面でも安心して研究に励むことができました。深くお礼を申し上げます。

本論文中の研究の一部は、三菱電機株式会社からの技術的、経済的支援のもとに行われたものであり、深くお礼を申し上げます。また、一般財団法人長野科学振興会、公益財団法人日本科学協会からは研究奨励金を給付していただき、それまで挑戦できなかったテーマの研究を行うことができ、研究者としての研究遂行能力をさらに養うことができました。深くお礼を申し上げます。

公益財団法人東電記念財団からは、給付奨学金の受給者に採択していただき、金銭的な心配をすることなく研究に専念することができました。深くお礼を申し上げます。

最後に、大学入学から大学院博士課程までの 9 年間という長い間、自身の勉学と研究を応援し、それだけに専念できる環境を与えてくれた父と母に心から感謝いたします。いつも前向きな応援の言葉をかけ続け、私の活躍を心から喜び、称賛してくれた両親の支えがあったからこそ、本論文の作成に取り組み、完成させることができました。本当にありがとうございました。