

2712 微細構造粒子に含まれる氷の融解潜熱に関する研究

A Study on Latent Heat of Ice included in Particle with Microstructure

*機正 平澤 良男 (富山大工) 機正 竹越 栄俊 (富山大工)
機学 平木 宏幸 (富山大院)

Yoshio HIRASAWA, Eisyun TAKEGOSHI and Hiroyuki HIRAKI

Dept. of Mech. eng., Toyama University, Gofuku 3190, Toyama 930-8555

1. はじめに 含水した多孔質層の凍結は、食品の冷凍や地盤の凍結、低温液化ガス保存タンクの埋設、極寒帯における液化天然ガスパイプラインの維持管理などで重要な問題となる。そのため、含水した多孔質層の凝固・融解に関する研究はこれまで数多く行われている⁽¹⁾⁻⁽²⁾。しかし、複雑な微細構造を持つ粒子に含まれた水に関する熱的現象の研究はほとんど見受けられない。

本研究では、微小構造を有する粒子に含まれた水の凝固・融解に伴って生じる熱的現象を明らかにすることを目的として、DSCによる熱分析を行い氷の融解潜熱を測定した。また、吸着剤の表面エネルギーを利用して液体の潜熱を制御することができれば、近年の地球環境負荷の低減を目的とした自然エネルギー利用システムにも適用できるものと考えられる。

2. 吸着剤 本研究では、合成ゼオライトF-9, A-4, A-3 (東ソー株式会社製)、粒状活性炭 (和光純薬工業株式会社製) を使用した。それらの物理特性を表1に示す。吸着サイトとなる合成ゼオライトの細孔は非常に小さく水分子の数倍の大きさであり、細孔サイズは均質であることが知られている。一方、活性炭では細孔サイズの分布範囲は数十~数百Åと非常に広く、その比表面積も大きい水分吸着量も大きい。

本研究が対象とする吸着剤の場合、その細孔サイズはオングストローム単位であり、吸着される水は通常考えられる水とは全く異質の性質を持つものと考えられる。そこで、図1のように、吸着剤の細孔内の水 (吸着水、合成ゼオライトの場合は水の単分子)、サイズの大きな細孔内の水 (浸透水)、さらに図には示していないが、吸着剤粒子の外側にある水 (自由水) に区別して考える。これらの吸着剤を完全に水に浸した場合の、吸着剤、吸着水、浸透水及び自由水の質量割合を表2に示す。

3. 実験装置及び方法 潜熱の測定は、示差走査熱量計 (DSC: リガク DSC8230 TAS100) を用いて行った。まず、粉末状に破碎した吸着剤を適量 (5mg 程度) アルミニウムの試料容器 ($\phi 5\text{mm} \times 2.5\text{mm}$) の中に秤量し、次に蒸留水を所定の質量比となるようにマイクロシリンジで加え実験試料とした。次に、液体窒素を用いた冷却ユニットで約 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ まで冷却した後、 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で室温までの温度範囲でDSC測定を行った。吸着剤の比表面積は、ユアサイオニクス社製NOVA1000を用い、窒素ガスの吸着等温線からBET 3点吸着法によって実測した。これらの装置の外観写真を図2に示した。

4. 結果及び考察 水分を吸着させた合成ゼオライト (A4) と活性炭のDSC曲線を図3と図4に示す。どちらも 0°C 付近で発熱ピークが現れている。ここでは示してな

Table 1 Physical property of adsorbent

Specimen	Micropore size, Å	Mass ratio of adsorbed water, wt%	Density g/cm^3	Packed density kg/m^3
Zeolite, F-9	9	26	2.69	721
Zeolite, A-4	4	20	2.55	726
Zeolite, A-3	3	20	2.72	783
Activate carbon	-	60	2.10	400 - 470

Table 2 Mass fraction of the mixture of water and adsorbent

Specimen	Adsorbent	Free water	Permeated water	Adsorbed water
Zeolite, F-9	0.53	0.28	0.078	0.11
Zeolite, A-4	0.50	0.28	0.12	0.10
Zeolite, A-3	0.50	0.24	0.13	0.13
Activated carbon	0.36	0.19	0.30	0.16

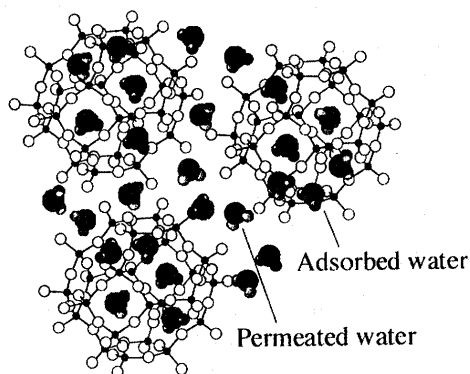


Fig. 1 Concept of adsorbed water and permeated water

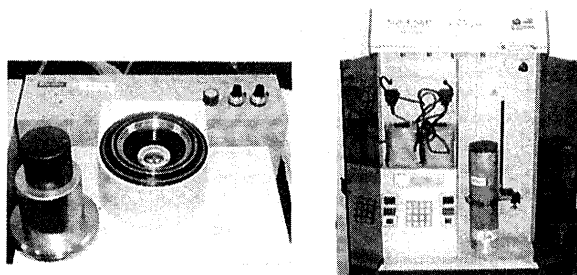


Fig. 2 Photo of DSC and measuring apparatus of specific surface area

いが、水分を吸着していない合成ゼオライトや活性炭ではこのようなピークは見られなかった。ゼオライトの細孔サイズは非常に均一であるためピークは0°C付近の比較的狭い温度領域に存在するが、活性炭では細孔サイズの分布が広いためにピークは比較的広い温度域で出現している。このように、微細な細孔内の水は通常の状態の水と異なり、特異な熱挙動を示す。

図5に水分を吸着させた活性炭に水を加えた場合のDSC曲線を示す。表2に示したように、この場合には活性炭が水中に完全に浸された状態になる。氷の融点はやや低下することがわかる。この傾向は合成ゼオライトにおいても同様であった。浸透水と自由水が凝固・融解するものと仮定して、氷の融解潜熱を計算したところ210kJ/kgとなり、値は通常の融解潜熱よりもかなり小さくなることがわかった。そこで、吸着剤（水分を吸着した状態）と水の質量比を変化させて融解潜熱を測定し、水の平均液膜厚さ（水の質量 / 吸着剤比表面積）との関係を検討した。その結果を図6に示す。図から、液膜厚さがnmオーダーになると融解潜熱が急激に減少することがわかる。この原因についてはまだ十分に検討できていないが、細孔壁面と吸着分子間の相互作用が非常に強い系では凝固点の異常が生じること、水分子集団の分散構造が変化して、凝固・融解温度の不明確化や潜熱の低下が起るものと考えられる。

図7は、加えた水のみかけの融解潜熱 (L_{mea}) と自由水のみが凍結するとしたみかけの融解潜熱 (L_{free}) の比を示す。 L_{mea}/L_{free} は活性炭では比較的1に近く、ゼオライトでは全体として1よりも小さい。とくに、液膜厚さが小さい場合にはこの傾向が顕著であり、微小構造が融解潜熱に与える影響が示されている。

5. まとめ 吸着剤に含まれた水についてDSC熱分析を行ったところ、細孔内に吸着された水は特異な熱挙動を示すこと、氷の融点がやや低下すること、また吸着剤の比表

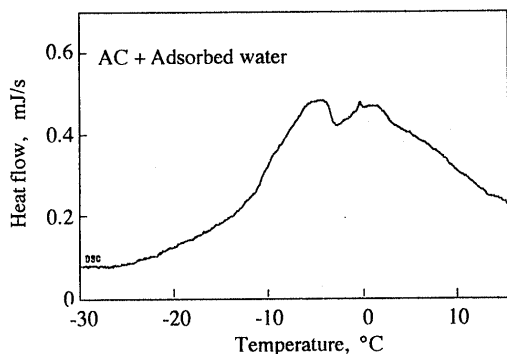


Fig. 4 DSC curve for Activated carbon adsorbing water

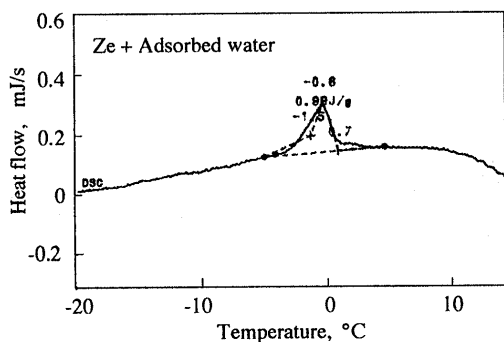


Fig. 3 DSC curve for zeolite adsorbing water

面積が潜熱に大きな影響を与えることが示された。

なお、本研究の研究経費の一部は、日本学術振興会の未来開拓学術研究推進事業研究プロジェクト『環境負荷低減のための熱エネルギーの貯蔵に関する基礎研究』の研究経費を使用した。ここに、記して謝意を表す。

参考文献

- (1)例えば：岡田，土屋，機論B，61-591(1995)，4123.
- (2)例えば：笹口，松藤，機論B，57-536，(1991)，1340.

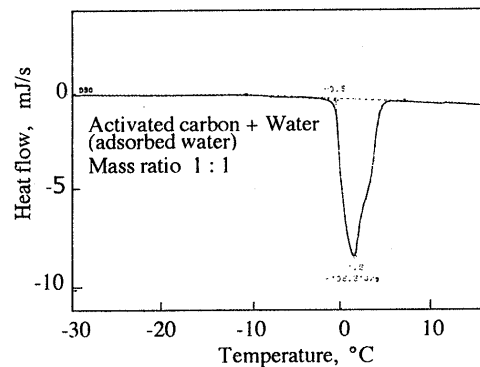


Fig. 5 DSC curve obtained for mixture of water and activated carbon

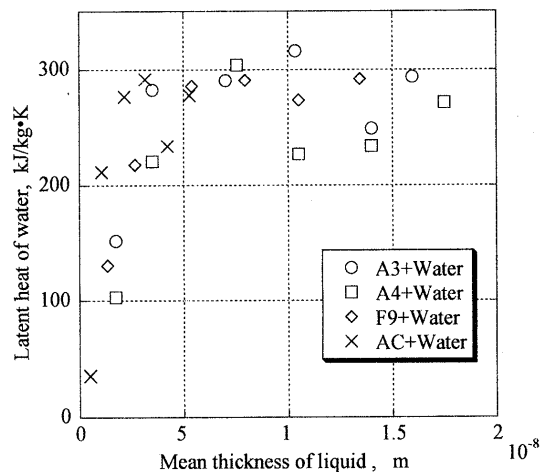


Fig. 6 Relationship of latent heat of water and mean thickness of water

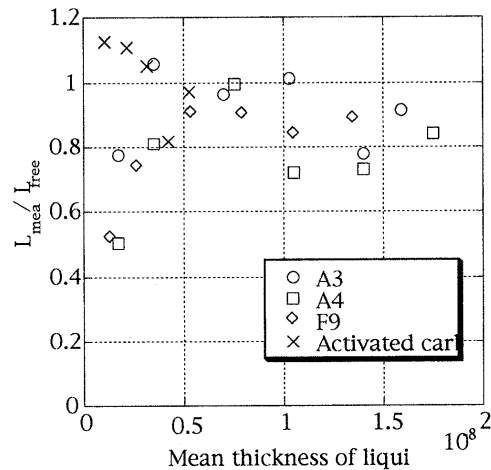


Fig. 7 Ratio of measured latent heat and latent heat of free water