

## TED Plaza

## TBAB 水和物スラリーの流動と伝熱特性



熊野 寛之

青山学院大学 教授  
 理工学部機械創造工学科  
 kumano@me.aoyama.ac.jp

## 1. はじめに

水和物は、古くから潜熱蓄熱システムにおける蓄熱材として利用されてきた(甲斐, 1983)。蓄熱材としては、塩化カルシウム 6 水和物, 硫酸ナトリウム 10 水和物, 酢酸ナトリウム 3 水和物などが代表的な水和物であり, これらの融点が 30~60°C程度であることから, 主に暖房用の蓄熱材として利用されている。一方, 冷房用途に最適な 5~12°C程度で相変化する蓄熱材として, 近年注目を集めているのが, 4 級アンモニウム塩の水和物である。その一つが, 臭化テトラブチルアンモニウム(TBAB)から形成される包接水和物である(McMullan and Jeffrey, 1959, 福嶋他, 1999)。

水和物は, 通常, 結晶として生成されることになるが, その生成条件によっては, 微細な水和物結晶が生成され, 水または水溶液を連続相としてスラリーを形成する物質がある。スラリーとは, 微細な固体と液体の 2 相混合物をいい, 固体が水和物結晶であることから, このスラリーをここでは水和物スラリーと呼ぶこととする。水和物スラリーは, 高い流動性を有しているため, 配管内などを流入させることにより, 冷熱を直接搬送することが可能となり, 潜熱を利用できることから高い蓄熱密度を持つために, 搬送動力の低減やシステムの小型化が可能となる。さらに, 空調に適した温度で相変化する水和物スラリーを蓄熱材として利用することにより, より効率的な空調が可能となる。そのため, 水和物スラリーに関して空調利用の観点から多くの研究がなされ, すでに報告されている物質としては, 臭化テトラブチルアンモニウム(TBAB)の他, フッ化テトラブチルアンモニウム(TBAF)(水島他, 2007), トリメチロールエタン(TME)(Suzuki, et al., 2006), シクロペンタン(Nakajima, et al., 2008)などの水和物がある。これらの水和物では, 一般に, 静止水中で生成した場合には大きな水和物結晶を生成し, スラリーとならない。しかしながら, 水とゲスト分子となる物質の混合物を攪拌しながら冷却して水和物を生成することにより, 水和物スラリーとなる。例えば, TBAB, TBAF, TMEなどは, ゲスト分子となる固体を水に溶解させた後, 水溶液を攪拌しながら冷却することによりスラリーを生成する。また, シクロペンタンの場合には, シクロペンタンが水に難溶であるために, エマルジョンを形成した後に冷却することにより, 水和物スラリーを生成することが可能である。

この度, 本誌 TED plaza への研究紹介の機会を戴いた。本稿では, TBAB 水和物の研究動向や蓄熱システムなどで利用するにあたっての課題とともに, 著者らのグループで得られた TBAB 水和物の生成特性, TBAB 水和物スラリーの流動および伝熱特性に関する研究を紹介する。

## 2. TBAB 水和物スラリー

TBAB 水和物は, ゲスト分子となる臭化テトラブチルアンモニウム(TBAB)と, ホスト分子となる溶媒の水から形成される。TBAB は水に可溶であり, TBAB 水和物は TBAB 水溶液を冷却することにより生成される。ここで用いる TBAB は, 常温常圧下において安定な, 白色粉末状の物質であり, 適用される法令もない比較的安全な物質である。TBAB を水に溶解させ, 冷却することにより, TBAB 水和物を形成する。TBAB 水和物の特徴の一つが, 水溶液の濃度によって水和

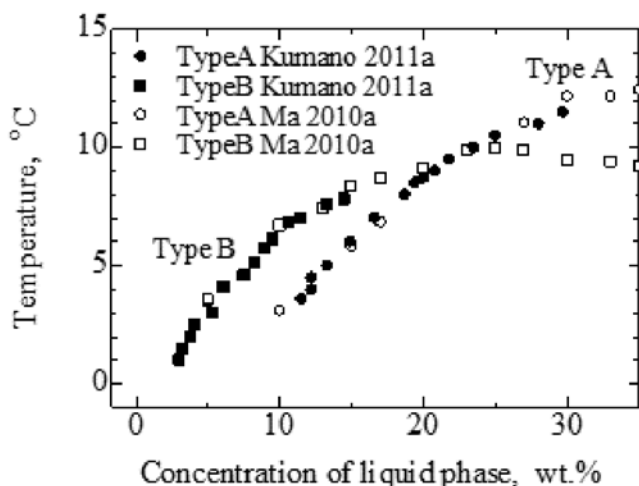


Fig. 1 Phase diagram of TBAB hydrate

Table 1 Hydration number and latent heat of TBAB hydrate

		Ogoshi et al., 2004	Oyama et al., 2005	Kumano et al., 2006	Asaoka et al., 2013
Type A	Hydration number	26	26	29	35
	Latent heat, kJ/kg	193	193.2	215	210±10
Type B	Hydration number	36	38	44	47
	Latent heat, kJ/kg	205	199.6	215	224±15

物の存在する温度が変化すること、また、水和数の異なる2種類の水和物が存在することである。水和物が形成する際の、水溶液濃度と温度の関係を図1に示す。これより、濃度と温度変化に2系列の平衡状態が存在することから、2種類の水和物が存在することが確認できる。ここでは、高濃度で生成されるものをType A、低濃度で生成されるものをType Bと定義することとする。

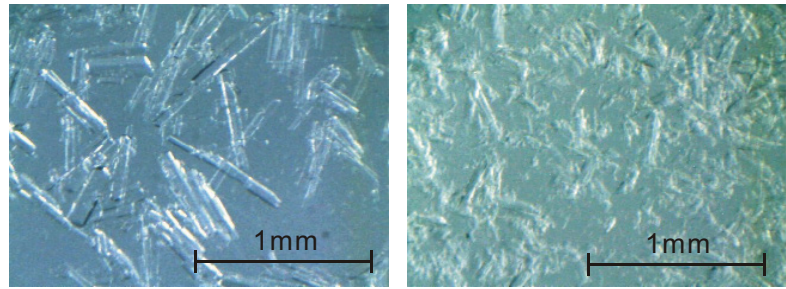
これらの水和物の特性を把握することを目的として、水和数の測定や、蓄熱材として重要な要素となる潜熱の測定も行われている。各研究者によって測定された結果を表1に示す。研究者によって、その測定方法は異なるものの、水和数としては、Type Aが30程度、Type Bが40程度である。また、潜熱に関しては、水和物の種類によらず約200kJ/kgであることがわかる。

先にも述べたとおり、TBAB水和物の大きな特徴の一つが、生成条件によって、スラリーを形成することである。そのため、冷熱を直接搬送が可能となる他、高い蓄熱密度が得られるために、代替フロンなど既存の冷媒の削減を目的とした2次冷媒としての利用が期待されている。TBAB水和物スラリーの概観を図2に示す。微細な水和物結晶のため、白濁していることがわかる。また、高い流動性を保持していることもわかる。得られた水和物スラリーの顕微鏡写真を図3に示す(Kumano et al., 2011)。それぞれの写真より、平均的な大きさが、0.1mm程度の微細な水和物結晶が生じていることがわかる。また、Type Aの結晶は針状をしているのに対し、Type Bの結晶は、複雑な形状をしていることがわかる。

TBAB水和物を生成する際の特徴の一つとして、大きな過冷却を生じることが挙げられる。一般に水などでも条件によっては大きな過冷却を生じることが知られており、また、TBAB水和物に限らず、他の水和物でも生成時に過冷却現象を生じることが報告されている(木村, 1980)。特にTBAB水和物では、異なる組成の2種類の水和物が存在し、これらの存在する温度と水溶液濃度の関係が異なるために、特異な生成過程となる。水和物スラリー生成時の過冷却状態と水和物が生成した時の温度変化を図4に示す。これは、20wt.%のTBAB水溶液を5°Cに保持した場合の温度変化である。20wt.%のTBAB水溶液の相平衡温度は、図1から約8°Cであり、時刻0秒において試料は水和物を生成する前の水溶液の状態であり、水和物の生成温度より低い温度に保持さ



Fig. 2 TBAB hydrate slurry



(a) Type A  
(b) Type B  
Fig. 3 Microphotographies of TBAB hydrate slurry

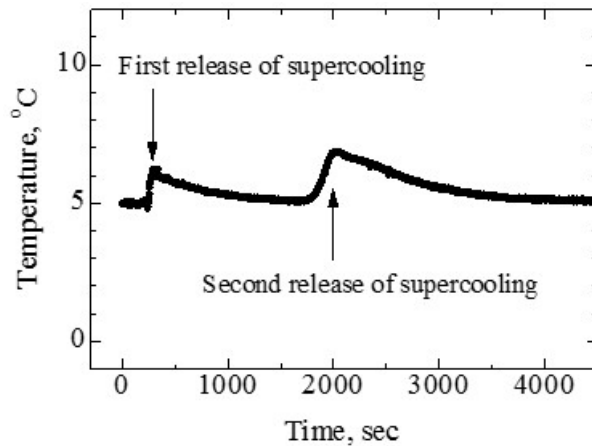


Fig. 4 Temperature variation during release of supercooling

れているために、3K程度の過冷却状態となっている。その後、約300秒において、1回目の過冷却状態が解消し、水和物が生成される。ここでは、Type Aの水和物が生成されることがわかっている。その後、徐々に温度が低下しながら、水和物の量が増加する。さらに、およそ2000秒において2回目の過冷却解消が起こる。これは、Type Aの水和物の生成により、同時に濃度が低下して水溶液濃度が12wt.%程度となり、Type Bの水和物に対して過冷却状態となるために、Type Bの水和物が生成することとなる。この際、Type Aの水和物は速やかに消滅する。このように、TBAB水和物は、生成条件の異なる2種類の水和物が存在するために、特異な過冷却状態を推移しながら、水和物が生成する特徴がある。そのため、蓄熱材として利用する場合にも、TBAB水溶液の初期濃度や温度などを適切に管理する必要がある。

この過冷却状態を回避し、相変化温度付近で水溶液中に速やかに結晶を生成させるための研究もなされている(生越他, 2001)。また、著者らによって、水溶液中に電極を挿入し、電極間に電場を付与することにより、TBAB水溶液の過冷却を解消させる方法が提案されており、電圧付与時に生成される生成物の影響によるものと考えられるが、その物質の同定や過冷却解消因子の検討などが、今後の課題となっている(熊野, 後藤, 2016)。

### 3. TBAB水和物スラリーの流動および伝熱特性

TBAB水和物スラリーは、微細な水和物結晶と水溶液の混合物であるために、高い流動性を有しており、配管によって直接搬送できるだけでなく、熱交換器に流入させることも可能となる。蓄熱システムの設計のためには、水和物スラリーの流動特性や熱伝達特性の把握が不可欠である。これまで、流動および熱伝達挙動について、Darbouretら(Darbouret, et al., 2005)、Maら(Ma, et al., 2010, Ma and Zhang, 2011)により、円管およびプレート式熱交換器における流動および熱伝達挙動について検討がなされている。ここでは、著者らによって得られた流動および熱伝達挙動の測定例を示すことにより、TBAB水和物スラリーの流動および熱伝達特性について概説する(Kumano, et al., 2011a, Kumano, et al., 2011b)。

図5に、直径が7.5mmの配管に、TBAB水和物スラリーを流入させて圧力損失の測定を行った際の、固相含有率と圧力損失の関係を示す。試料はType Aの水和物を用いている。

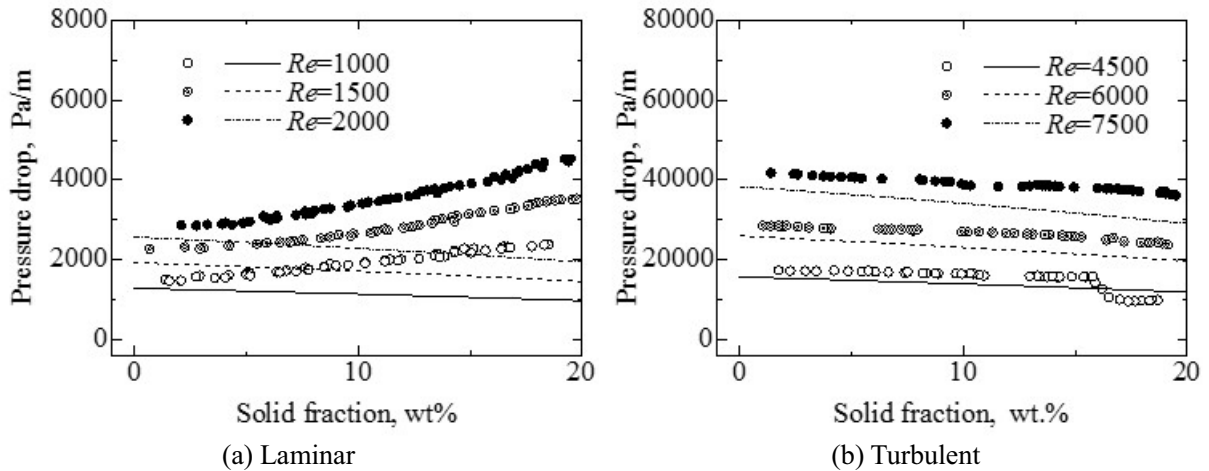


Fig. 5 Relationship between pressure drop and solid fraction of hydrate slurry

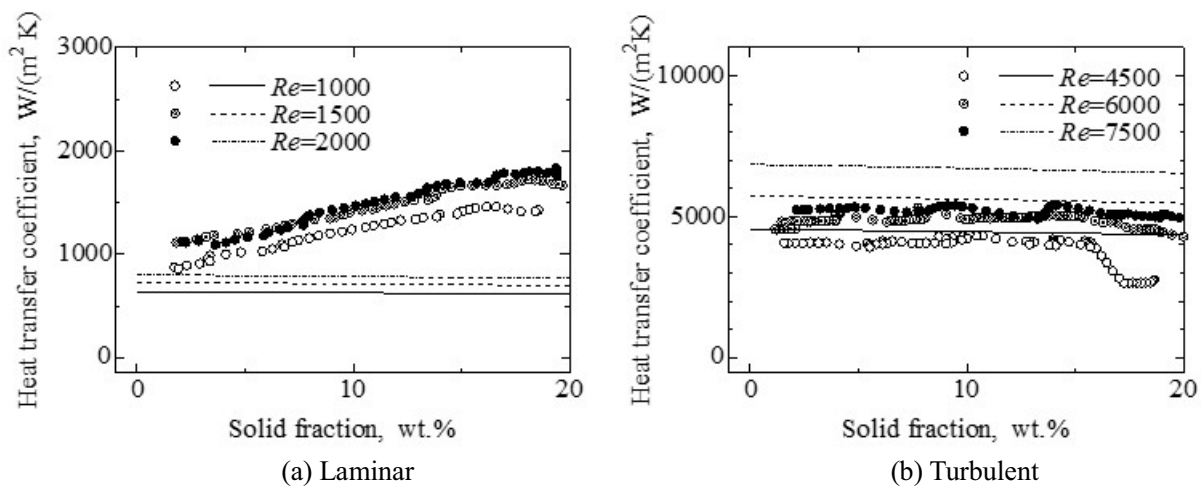
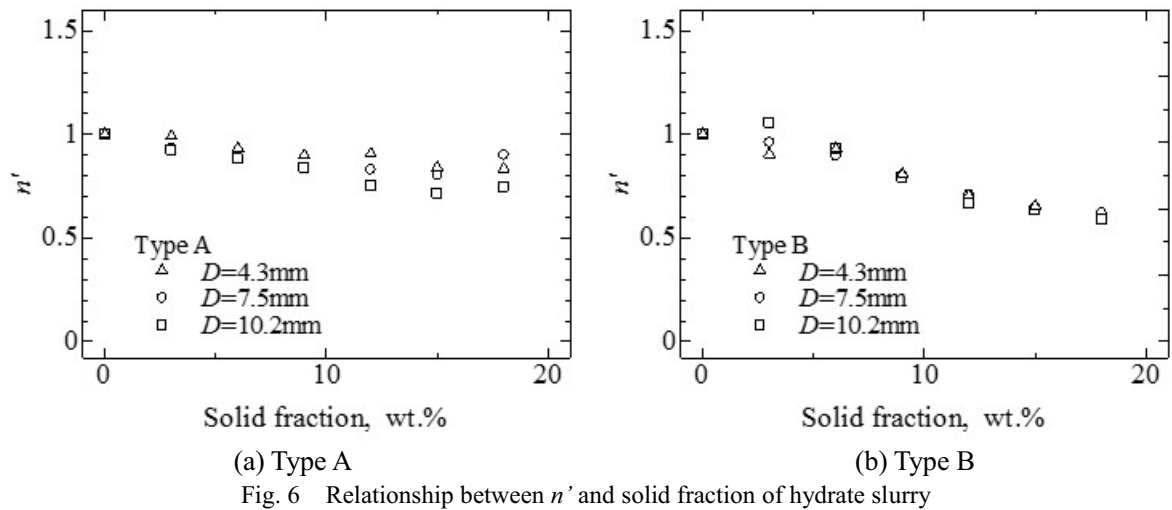
ここで、 $Re$  数は、スラリー中の液相の動粘度に基づいて算出されたものであり、図 5 (a) は、層流の条件における圧力損失、図 5 (b) は、乱流条件下における圧力損失を示している。また、図中に線で示しているものは、TBAB 水溶液のみの圧力損失である。図より、層流条件下では、固相含有率が増加するに従い、圧力損失が大きくなっていることがわかる。これは、スラリー中の固相の割合が増加することにより、見かけの粘度が増加することに起因する。一方、乱流条件下では、固相含有率が増加しても、圧力損失はほとんど変化せず、TBAB 水溶液の場合とほとんど同じであることがわかる。また、Type B の水和物でも同様の傾向が得られた。

また、配管の直径や流速を変化させた場合の結果から、層流域における TBAB 水和物スラリーは、単純に固相含有率のみで見かけの粘度が決定されないこと、またニュートン流体として取り扱えないことが明らかとなった。そこで、べき乗則モデルとして、見かけのせん断速度と壁面のせん断応力  $\tau_R$  が式 (1) で表現できるものとして、TBAB 水和物スラリーの流動特性について評価を行った。

$$\tau_R = \frac{D\Delta p}{4L} = K' \left( \frac{8u_m}{D} \right)^n \quad (1)$$

ここで、 $D$  は配管直径、 $\Delta p/L$  は配管単位長さ当たりの圧力損失、 $u_m$  は流体の平均流速を表す。また、 $n'$  および  $K'$  は、流体の特性によって決定される係数である。ここで、 $n'$  が 1 であればニュートン流体、 $n'$  が 1 より大きければダイラタント流体、 $n'$  が 1 より小さければ擬塑性流体として扱える。図 6 のように、圧力損失の測定結果を用いて固相含有率ごとに  $n'$  の値を求めると、固相含有率の増加と共に  $n'$  は減少し、Type A の水和物の含有率が 15% の時に 0.7 程度、Type B の含有率が 15% の時に 0.6 程度となり、TBAB 水和物スラリーが擬塑性流体としての挙動を示すことがわかった。これらの特性は、配管の直径などに依存せず、流体の特性として決定されるものとなる。

また、図 7 に、水和物スラリーを流入させた直径 7.5mm の円管を 80cm にわたって加熱した場合の、層流条件および乱流条件における TBAB 水和物スラリーの固相含有率と熱伝達係数の関係を示す。試料は、Type A の水和物であり、加熱開始位置から下流へ 70cm の位置における、熱伝達係数を示している。また、線で示してあるものが、経験式より求めた TBAB 水溶液の単相の場合の熱伝達係数である。図より、層流の場合には、熱伝達係数が単相の場合と比較して、大きくなっていることがわかる。また、固相含有率が高くなるほど、その傾向が顕著になることがわかる。これは、層流の場合には、周囲からの加熱によりスラリー中を温度変化している領域が大きく、その領域内に水和物結晶が入り込み、水和物の融解潜熱のために温度が低下することにより、熱伝達係数が増加したものと考えられる。一方、乱流条件の場合には、単相の場合と比較して、それほど大きな違いはなく、単相流体と同様な傾向を示していることがわかる。これは、乱流条件では、スラリー中で温度変化する温度境界層が薄く、この領域が水和物結晶の影響を大きく受けないためであると考えられる。



層流および乱流条件におけるこれらの特性は、水溶液中に微細な氷結晶が懸濁したアイスラリーについても、同様の傾向を示しており、ラリー全般に固有の特性であると考えられる。一方、層流時における TBAB 水和物ラリーとアイスラリーの熱伝達挙動を比較すると、TBAB 水和物ラリーでは温度境界層の発達が遅いことや、熱伝達係数が顕著に小さくなるなどの特性がある。これは、単に TBAB 水和物の融解潜熱が小さいだけでは説明ができず、水和物結晶が融解する際の結晶近傍に形成される濃度分布などが関与しているものと考えられる。これらについては、そのメカニズムが十分に理解できておらず、今後、数値計算などにより詳細な検討が必要であると考えている。

#### 4. おわりに

TBAB 水和物ラリーの生成特性や、流動および伝熱特性について、著者らの研究を中心に紹介した。熱エネルギーを空間的、時間的にシフトすることを実現するための潜熱蓄熱システムにおいて、TBAB 水和物ラリーをはじめとした相変化ラリーは、蓄熱密度、搬送性、伝熱特性の点で優れていることから、これらの蓄熱および熱輸送媒体として、その利用が期待されている。特に、TBAB 水和物ラリーを利用した潜熱蓄熱システムの最大の利点は、その相変化温度が、空調用途に適している点であり、その融解潜熱や流動特性、伝熱特性は、多くの研究者によって明らかとされてきた。しかしながら、本稿中にも示したように、過冷却の能動制御や融解特性の詳細な理解など、克服すべき課題や不明な点も多く残されているのが現状である。引き続き、これらの課題について検討していきたいと考えている。

文献

- (1) Asaoka, T., Kumano, H. and Serita, M., Measurement of latent heat of tetra-n-butylammonium bromide (TBAB) hydrate, *International Journal of Refrigeration*, Vol.36, No.3 (2013), pp.992-997.
- (2) Darbouret, M., Cournil, M. and Herri, J. M., Rheological study of TBAB hydrate slurries as secondary two-phase refrigerants, *International Journal of Refrigeration*, Vol.28 (2005), pp.663-671.
- (3) 福嶋信一郎, 高雄信吾, 生越英雅, 井田博之, 松本繁則, 秋山俊一, 大塚俊明, 液系水和物を用いた高密度冷熱媒体, *NKK 技報*, Vol.166 (1999), pp.65-70.
- (4) 甲斐潤二郎, 潜熱蓄熱材を用いた熱エネルギー貯蔵, *エネルギー・資源*, Vol.4, No.4 (1983), pp.334-341.
- (5) 木村寛, 水化物の過冷却と核生成, *日本結晶成長学会誌*, Vol.7, No.3 (1980), pp.215-223.
- (6) Kumano, H., Hirata, T. and Kudoh, T., Experimental study on the flow and heat transfer characteristics of a tetra-n-butyl ammonium bromide hydrate slurry (First report: Flow characteristics), *International Journal of Refrigeration*, Vol.34, No.8 (2011a), pp.1953-1962.
- (7) Kumano, H., Hirata, T. and Kudoh, T., Experimental study on the flow and heat transfer characteristics of a tetra-n-butyl ammonium bromide hydrate slurry (Second report: Heat transfer characteristics), *International Journal of Refrigeration*, Vol.34, No.8 (2011b), pp.1963-1971.
- (8) 熊野寛之, 斎藤彬夫, 大河誠司, 後藤祐介, TBAB 水和物スラリーの基礎特性に関する研究, *日本機械学会論文集 B 編*, Vol.72, No.724 (2006), pp.3089-3095.
- (9) 熊野寛之, 後藤陽紀, TBAB 水溶液への電圧印加による過冷却解消効果に関する研究, *日本冷凍空調学会論文集*, Vol.33, No.4 (2016), pp.333-341.
- (10) Ma, Z. W., Zhang, P., Wang, R. Z., Furui, S. and Xi, G.N., Forced flow and convective melting heat transfer of clathrate hydrate slurry in tubes, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol.53 (2010), pp.3745-3757.
- (11) Ma, Z. W. and Zhang, P., Pressure drop and heat transfer characteristics of clathrate hydrate slurry in a plate heat exchanger, *International Journal of Refrigeration*, Vol.34 (2011), pp.796-806.
- (12) McMullan, R. and Jeffrey, G. A., Hydrates of the tetra n-butyl and tetra i-amyl quaternary ammonium salts, *Journal of Chemical Physics*, Vol.31, No.5 (1959), pp.1231-1234.
- (13) 水島隆成, 河村洋, 高雄信吾, 矢部彰, 常温近傍に融点を持つ TBAF クラスレートの潜熱蓄熱剤としての基礎的特性, *日本冷凍空調学会論文集*, Vol.24, No.2 (2007), pp.149-157.
- (14) Nakajima, M., Ohmura, R. and Mori, Y. H., Clathrate Hydrate Formation from Cyclopentane-in-Water Emulsions, *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol.47, No.22 (2008), pp.8933-8939.
- (15) 生越英雅, 高雄信吾, 水和物スラリーを用いた省エネルギー空調システム, *JFE 技報*, Vol.3 (2004), pp.1-5.
- (16) 生越英雅, 高雄信吾, 松本繁則, 水和物スラリーの製造方法, 特開 2002-349909 (2001).
- (17) Oyama, H., Shimada, W., Ebinuma, T., Kamata, Y., Takeya, S., Uchida, T., Nagao, J. and Narita, H., Phase diagram, latent heat, and specific heat of TBAB semiclathrate hydrate crystals, *Fluid Phase Equilibria*, Vol.234 (2005), pp.131-135.
- (18) Suzuki, H., Itotagawa, T., Indartono, Y. S., Usui, H. and Wada, N., Rheological characteristics of trimethylolethane hydrate slurry treated with drag-reducing surfactants, *Rheol Acta*, Vol.46 (2006), pp.287-295.