



未利用熱利用のための潜熱輸送スラリーに関する研究

大坪, 拓夢

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2023-03-25

(Date of Publication)

2025-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第8648号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/0100482396>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

未利用熱利用のための
潜熱輸送スラリーに関する研究

令和 5 年 1 月

神戸大学大学院工学研究科 応用化学専攻

187T410T 大坪 拓夢

目次

第1章

序論

1-1 研究背景	1
1-2 潜熱蓄熱技術	1
1-3 潜熱輸送技術	
1-3-1 PCM スラリーと潜熱輸送システム	2
1-3-2 サーマルグリッド構想	3
1-4 潜熱輸送技術の課題	
1-4-1 低温系潜熱輸送技術の課題	4
1-4-2 高温系潜熱輸送技術の課題	4
1-5 研究目的および本論文の構成	5
参考文献	11

第2章

マシュマロゲルを用いた潜熱輸送

——マシュマロゲルスラリーの分散性と流動性——

2-1 緒言	17
2-2 実験方法	
2-2-1 試料	19
2-2-2 見かけの分散割合測定	21
2-2-3 マシュマロゲルスラリーの液層の粘度測定	21
2-2-4 マシュマロゲルスラリーの粘度測定	21
2-2-5 シュマロゲルスラリーの流動特性測定	21
2-3 結果と考察	
2-3-1 見かけの分散割合	23
2-3-2 マシュマロゲルスラリーの液相の粘度と分散特性の評価	23
2-3-3 マシュマロゲルスラリーの粘度測定	24
2-3-4 マシュマロゲルスラリーの流動特性	24
2-4 結言	28
NOMENCLATURE	29
参考文献	49

第3章

マシュマロゲルを用いた潜熱輸送

——マシュマロゲルスラリーの伝熱特性——

3-1 緒言	51
3-2 実験方法	
3-2-1 試料	53
3-2-2 マシュマロゲルスラリーの層流伝熱実験	53
3-2-3 マシュマロゲルスラリーの乱流伝熱実験	54
3-2-4 マシュマロゲルスラリーの流動挙動観察	55
3-3 結果と考察	
3-3-1 マシュマロゲルスラリーの層流伝熱特性	57
3-3-2 マシュマロゲルスラリーの乱流伝熱特性	61
3-3-3 マシュマロゲルスラリーの流動挙動	65
3-4 結言	67
NOMENCLATURE	70
参考文献	95

第4章

アンモニウムミョウバンを用いた潜熱輸送

——貧溶媒を用いたスラリーの作製——

4-1 緒言	97
4-2 実験方法	
4-2-1 試料	99
4-2-2 溶解度測定	99
4-2-3 相変化特性測定	100
4-2-4 粘度測定	101
4-3 結果と考察	
4-3-1 溶解度測定	101
4-3-2 スラリーの相変化特性	101
4-3-3 スラリー中の固体体積分率の評価	102
4-3-4 粘度測定	103
4-3-5 スラリー粘度の予測	103

4-3-6 熱輸送効率の評価	104
4-4 結言	106
NOMENCLATURE	107
参考文献	111

第5章

アンモニウムミョウバンを用いた潜熱輸送	
——アンモニウムミョウバンスラリーの伝熱特性——	
5-1 緒言	124
5-2 実験方法	
5-2-1 試料	126
5-2-2 界面活性剤および PVA がスラリーに与える影響の調査	126
5-2-3 凝固時の相変化特性測定	127
5-2-4 アンモニウムミョウバンスラリーの流動特性	127
5-2-5 アンモニウムミョウバンスラリーの流動挙動観察と 伝熱特性測定	127
5-3 結果と考察	
5-3-1 界面活性剤および PVA がスラリーに与える影響	129
5-3-2 凝固時の相変化特性	129
5-3-3 アンモニウムミョウバンスラリーの流動特性	130
5-3-4 アンモニウムミョウバンスラリーの流動挙動と 伝熱特性	131
5-4 結言	137
NOMENCLATURE	139
参考文献	161

第6章

結論	
6-1 本研究により得られた知見	162
6-2 今後の課題と展望	164

謝辞	166
----	-----

第1章 序論

1-1 研究背景

社会の持続可能性という重大な課題に対処するため、世界各国はカーボンニュートラルの実現を目指すようになった。わが国も世界をリードするべく、2030年に46%の温室効果ガスの削減という野心的な目標を掲げ、政策的、技術的にエネルギーの供給システムを改革してカーボンニュートラルを成し遂げようとしている¹。この大きな目標を達成するためには、エネルギー分野における技術的革新が推進される必要がある。その例として、太陽光、風力などの自然エネルギー、蓄電池などと並んで未利用熱（未利用エネルギー）が挙げられている²。

未利用熱とは河川や下水などが持つ大気との温度差エネルギーや工場などで排出される廃熱のことを指す。未利用熱利用とはこれらのエネルギーを回収して、社会の中に供給することである。特に工業分野における温水廃熱は年間およそ2.7EJであることが知られている³。一方で日本の民生分野で消費されるエネルギーは2.0EJであり、そのうちの約7割が熱エネルギーである（Fig. 1-1）²。このことから、工業廃熱を再利用することができれば、大きな省エネルギー効果を生むことができると考えられる。したがって、工業廃熱を再利用する方法を検討することがわが国のエネルギー問題を解決する上で重要である。

しかし、未利用熱利用の実用化は十分に進んでいない。これは未利用熱を利用するにはサーマルギャップという課題を解決する必要があるためである⁴。サーマルギャップとは、未利用廃熱が生み出される場所や時間が、熱を必要とする場所や時間と大きく異なっているという問題である。このうち、時間に関しては時間的ギャップ、空間に関しては空間的ギャップと呼ばれ、これらの課題を解決するための技術的革新が必要とされている。

1-2 潜熱蓄熱技術

熱を効率的に回収して再利用する方法として、潜熱蓄熱材を用いた潜熱蓄熱技術が挙げられる⁵⁻⁹。潜熱とは物質が相変化する際に生じる熱エネルギーである。潜熱は物質が温度変化する際に生じる顕熱と比較して、大きな熱密度を持っている。また、物質が化学反応する際に生じる反応熱と比較すると潜熱は温度変化のみで利用できるため、実用上扱いやすい。そのため、潜熱を利用した蓄熱材の研究が盛んに行われている。潜熱蓄熱材として使用される物質は相変化物質

(Phase Change Material ; PCM) と呼ばれる．蓄熱材として用いられる PCM は目的とする温度帯によって異なり，氷¹⁰⁻¹²，包接水和物¹³⁻¹⁵，無機水和物¹⁶⁻¹⁸，パラフィン¹⁹⁻²¹，脂肪酸²²⁻²⁴，熔融塩²⁵⁻²⁷などが主に挙げられる．それぞれの PCM の特性を考慮し，蓄熱材として実用するためにこれまで数多くの研究が行われている．潜熱蓄熱技術は効率よく未利用熱の回収ができるため，未利用熱利用の課題である時間的ギャップを埋める方法として期待されている．

各潜熱蓄熱剤の融点と，単位体積あたりの潜熱量は Fig. 1-2 のようになっており，使用したい温度帯と，条件にあった PCM の選択が重要である．例えば，パラフィンや脂肪酸のような有機系 PCM であれば，金属などに対する腐食性が小さい，凝固時に凝固点が融点を下回る過冷却という現象が生じない，などという長所がある一方で，可燃性である，潜熱量が小さい，などという短所がある．逆に無機水和物であれば，潜熱量が大きい，などという長所がある一方で，金属などに対する腐食性が強い，過冷却が大きい，などという短所がある．それぞれの短所を克服し，実用化するために，現在潜熱蓄熱技術に関するさまざまな研究が行われている．

1-3 潜熱輸送技術

1-3-1 PCM スラリーと潜熱輸送システム

PCM の応用例の一つに，PCM スラリーがある²⁸⁻³⁰．PCM の粒子を水などに液体に懸濁させて，スラリーとすることで，PCM の高い蓄熱性に，流動性を持たせることができる (Fig. 1-3) ．この PCM スラリーを使用することで，潜熱蓄熱によって蓄えられた熱エネルギーを別の場所に運ぶことができる．このようにして，潜熱を運ぶ技術のことを潜熱輸送システムと呼ぶ^{28, 31, 32}．

潜熱輸送システムは一般的な熱輸送の方法である水などを用いた顕熱輸送と比べて効率良く熱エネルギーを運ぶことができるとされている．これは流体を運ぶ際に生じるポンプ動力は流量の 3 乗に比例するためである．例えば， $200 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ の PCM を 20 wt% の割合で水に懸濁させた場合，水を用いて熱輸送をした時に加え，流量を約 1/3 に削減することが可能になるという試算がある³³．従って，ポンプ動力は約 1/27 に削減されるため，大きな省エネルギー効果が得られる．さらに潜熱輸送では，放熱・吸熱時に PCM が相変化するが，その際温度変化が起こらないため，温度維持性が高く，熱媒体の温度管理が容易になり，熱機器のコンパクト化に繋がる．

このような特性から、PCM スラリーに関して多くの研究が行われてきた。代表的な例として、水/氷スラリー³³⁻³⁷ や、臭化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム水和物 (TBAB ハイドレート)^{15, 39-42} やトリメチロールエタン水和物 (TME ハイドレート)^{15, 43-46} を用いた包接水和物スラリーが挙げられる。これらは空調や冷蔵といった目的で実用化されている⁴⁷。

1-3-2 サーマルグリッド構想

1-1 で述べた未利用熱利用の課題の一つに、熱の長距離輸送という問題が挙げられる。これは、水のような顕熱輸送では輸送中の熱損失によって温度が大きく低下してしまうからである。それゆえ、熱を長距離輸送するためには、熱密度の大きい流体を使用することが不可欠である。従って、PCM スラリーを利用した潜熱輸送は未利用熱利用のような長距離の熱輸送が必要な場合に有効な技術である。現在実用化されている PCM スラリーはいずれも常温以下で相変化するため、冷熱の輸送しか行うことができない。しかし、廃熱を回収するのに適した温度帯 (70-90°C) で相変化する PCM スラリー、給湯や暖房に適した温度帯 (30-60°C) で相変化する PCM スラリーなどを開発し、実用化することができれば、現在産業で排出されている未利用熱の課題である空間的ギャップの解決ができると考えられる。従って、潜熱蓄熱技術と潜熱輸送技術を組み合わせることによって、サーマルギャップの問題を解決することができるため、未利用熱利用の推進がより可能になる。

これらの技術を利用することで例えば、一定の地域内で熱を融通し合う、熱循環型社会を作ることが可能になる。地域内の工場などで発生した産業廃熱を潜熱蓄熱技術によって蓄熱し、潜熱輸送技術を持って必要な時に、必要な場所に輸送すれば、地域内の熱エネルギーを余すことなく使用することができ、地域全体で大きな省エネルギー効果を得ることができる。このような構想をサーマルグリッド構想と呼び、エネルギー循環型社会における有効な解決策の一つである⁴⁸ (Fig. 1-4)。

しかしながら、この実現に向けては未だ課題が多く残っている。次項以降では、便宜上常温以下で相変化する PCM スラリーを使用した潜熱輸送技術を低温系潜熱輸送、常温以上で相変化するものを高温系潜熱輸送と呼称し、サーマルグリッド構想に向けた潜熱輸送技術の課題について説明する。

1-4 潜熱輸送技術の課題

1-4-1 低温系潜熱輸送技術の課題

現在、実用化されている氷や包接水和物を使用した PCM スラリーは全て低温系潜熱輸送で使用される PCM スラリーとなっている。これらの低温系潜熱輸送の課題は、配管内で固体粒子が結晶成長することで、壁面に付着したり、配管を詰まらせたりする可能性があることである。この課題を、ナノエマルジョンという有機系 PCM を用いて改善する研究が多く取り組まれている⁵⁰⁻⁵⁶。しかしながら、エマルジョンにはその耐久性に課題があり⁵⁶、一度破壊すると元に戻すことができないという問題がある。従って、サーマルグリッド構造のような社会基盤に関わるような用途で使用することは難しく、より耐久性に優れた PCM スラリーの開発が望まれている。

1-4-2 高温系潜熱輸送技術の課題

高温系潜熱輸送で使用することができる PCM スラリーの研究はあまり進んでいないのが現状である。その理由は高温系潜熱輸送では、システムの動作を止め、系が常温になった際に、PCM の凝固が進み、結晶成長に関する問題が深刻になりやすいためである。高温系で使用できる PCM の候補としては、パラフィン、脂肪酸、などの有機系 PCM⁶、もしくはリン酸水素二ナトリウム十二水和物、酢酸ナトリウム三水和物、硫酸アルミニウムアンモニウム十二水和物(アンモニウムミョウバン)などの無機水和物が挙げられる⁵⁷。

研究例としては、脂肪酸やパラフィンなどを用いたエマルジョンにする方法や⁶、アンモニウムミョウバンをスラリーとする方法が検討されている^{31, 58-60}。エマルジョンに関しては、低温系と同様に抱えることになるため、長期耐久性をもつ PCM スラリーの開発は難しく、潜熱量も大きくない。アンモニウムミョウバンをスラリーとした場合は、結晶成長が問題となるため、分散剤を用いることで、凝固した際にできる固体粒子の粒径を制御する試みが行われている⁵⁸⁻⁶⁰。しかし、無機水和物をスラリー化した際には、無機水和物が持つ高い溶解度が災いして、潜熱量が極端に減少してしまう。従って、単にスラリー化しただけでは、熱密度をあまり大きくすることができない。さらに、アンモニウムミョウバンの融点が 94°C であるのに対し、スラリーにした場合には、凝固点降下によって、50°C 程度まで融点が低下してしまう^{31, 59, 60}。この場合、暖房等の用途には適しても、廃熱の輸送には不適當になる。従って、廃熱回収に適した 70-90°C で相変

化する PCM スラリーを開発する必要がある。

1-5 研究目的および本論文の構成

本研究では潜熱輸送技術における課題の解決を目指し、低温系および高温系のそれぞれに関して PCM スラリーの検討をおこなう。

低温系潜熱輸送の課題を解決する方法としては、超疎水性ゲルであるマシュマロゲル⁶¹の粒子にパラフィンを吸着させ、PCM スラリーにする方法を検討する。マシュマロゲルは多孔質かつ疎水性であるため、疎水性の物質のみを吸着させることができるという特性を持っている。従ってマシュマロゲルに疎水性の PCM の吸着が可能であり、その粒子を分散させることで PCM スラリーとすることができる。この際の吸着は疎水性相互作用による単純な物理吸着で成立するため、エマルジョンと比較して、耐久性に期待ができる。

第2章では上述の方法を実現するために、分散剤としてカルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC)を用いることでマシュマロゲルを分散させ、マシュマロゲルスラリーとする方法を検討し、その分散性および流動性に関する評価を実験的におこなった。

第3章では作製したマシュマロゲルスラリーを実際に PCM スラリーとして潜熱輸送した際の性能について評価する。パラフィンを吸着した際のマシュマロゲルスラリーの相変化特性と、熱交換器を用いて伝熱実験をおこなった際の伝熱特性について検討した。特に伝熱特性に関しては、層流と乱流のそれぞれに関して検討を行い、マシュマロゲルスラリーの PCM スラリーとしての性能について議論を行う。

高温系潜熱輸送に関しては、アンモニウムミョウバンを用いた PCM スラリーの蓄熱性能の向上と相変化温度の制御を目的として検討を行う。この2つ課題については貧溶媒を添加することが効果的であると考えられる。アンモニウムミョウバンスラリーの潜熱量が小さい原因は溶解度であるため⁵⁰、貧溶媒によって溶解度の抑制が可能である。また、アンモニウムミョウバンと貧溶媒は混ざり合わないため、相転移点は水とアンモニウムミョウバンの2つの成分の比によって主に決まると考えられる。

第4章では、この説を基に、貧溶媒を用いたアンモニウムミョウバンスラリーの作製を行い、その相変化特性について評価をおこなった。さらに、PCM スラリーとしての性能を評価するために、スラリー中の固体体積分率および、粘度に

について検討を行い，熱の輸送効率に関する議論を行った．

第5章では，実際に貧溶媒を用いてアンモニウムミョウバンスラリーの伝熱性能に関する検討を行う．過去の研究ではアンモニウムミョウバンスラリーに分散剤であるポリビニルアルコール (PVA) と界面活性剤を用いることで結晶成長の抑制，沈降防止および流動抵抗低減の効果を発現させる研究が進められていた⁵⁸⁻⁶⁰．本研究でも同様に PVA と界面活性剤を加え，貧溶媒と同時に使用した際の性能について検討する．特に相変化特性および伝熱特性に関して実験的に評価し，貧溶媒を加えたアンモニウムミョウバンスラリーの PCM スラリーとしての有用性について議論する．

第6章では全体の結言としてこれまでの章から得られた知見をまとめ，本研究の内容を総括する．

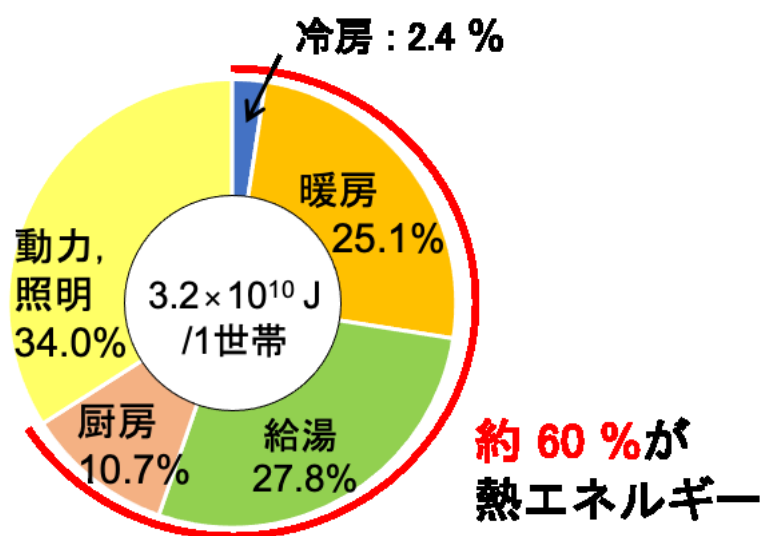


Fig. 1-1 民生分野の部門別エネルギー消費²

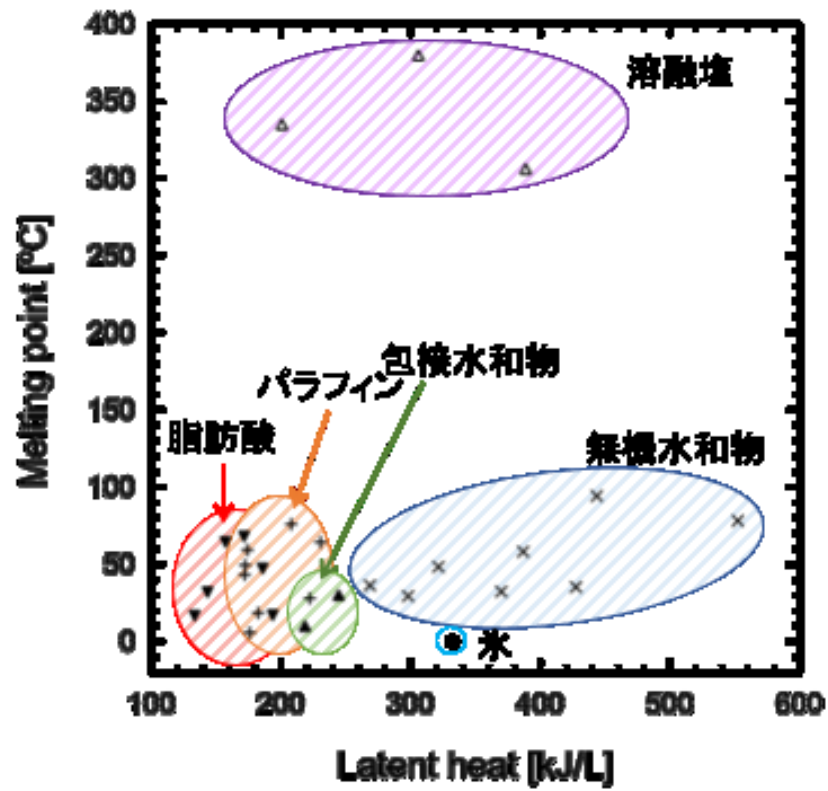


Fig. 2 PCM の温度帯と潜熱量^{5, 6, 43, 57}

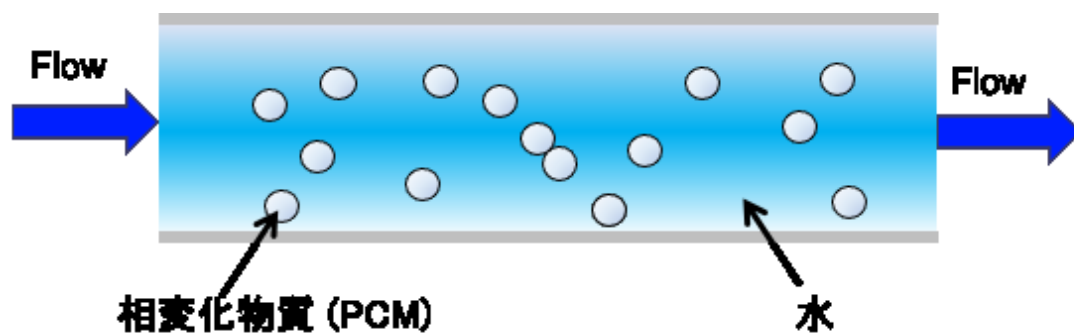


Fig. 1-3 PCM スラリー

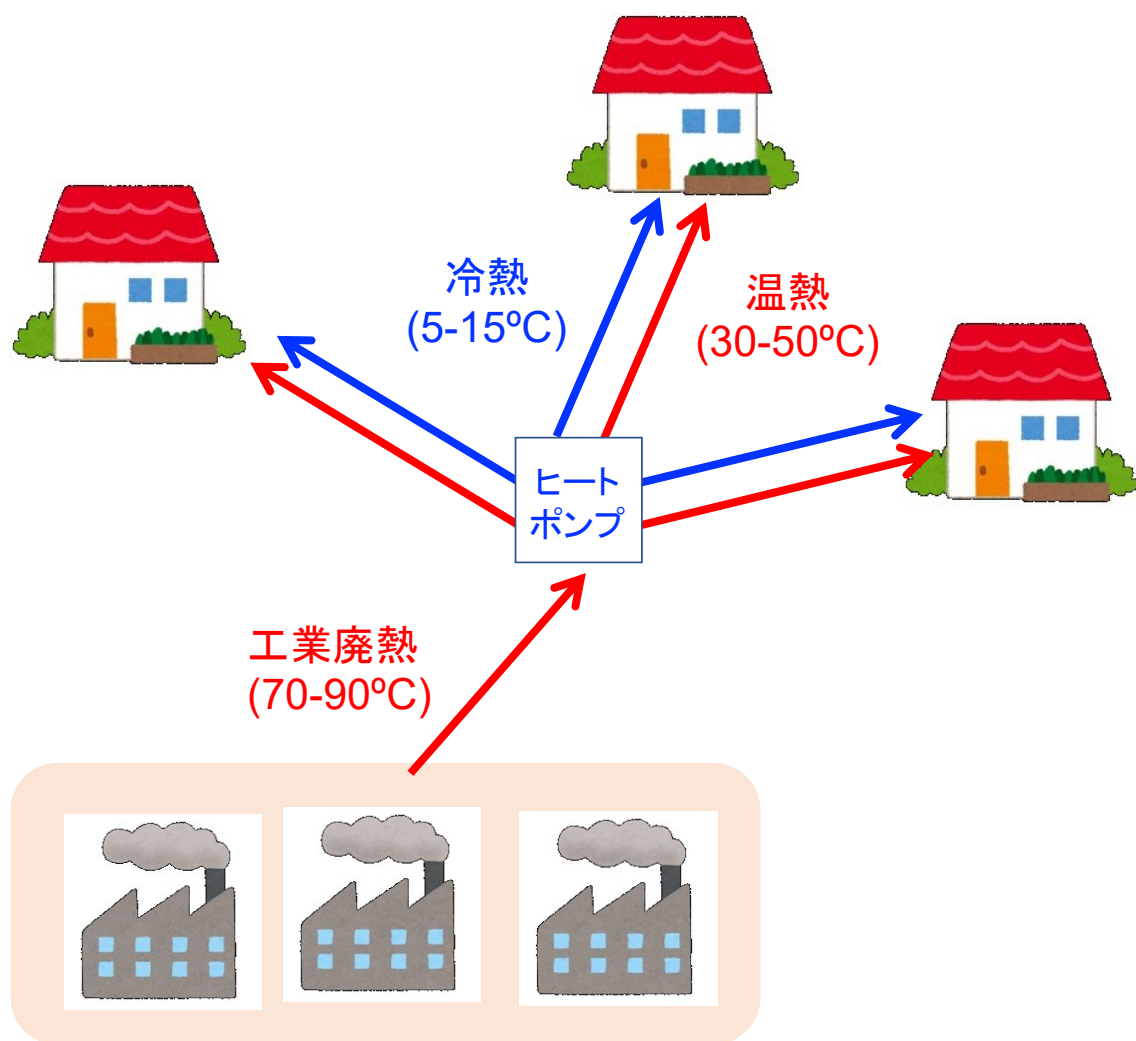


Fig. 1-4 サーマルグリッド構想

参考文献

1. 資源エネルギー庁, 令和3年度エネルギーに関する年次報告(エネルギー白書 2022), **2022**, 第1部
2. 資源エネルギー庁, 令和3年度エネルギーに関する年次報告(エネルギー白書 2022), **2022**, 第2部
3. 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, 未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合, 産業分野の排熱実態調査報告書, **2019**
4. Tamaru, M., Suzuki, H., Hidema, R., Komoda, Y., Suzuki, K., Fabrication of Hard-Shell Microcapsules Containing Inorganic Materials, *Int. J. Refrig.*, **2017**, 82, 97-105
5. Cabeza, L. F., Castell, A., Barreneche, C., Gracia, A., Fernández, A. I., Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review, *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, **2011**, 3, 1675-1695
6. Reddy, K., Mudgal, V., Mallick, T., Review of Latent Heat Thermal Energy Storage for Improved Material Stability and Effective Load Management, *J. Energy Storage*. **2018**, 15, 205-227
7. Delgado-Diaz, W., Stamatiou, A., Maranda, S., Waser, R., Worlitschek, J., Comparison of Heat Transfer Enhancement Techniques in Latent Heat Storage, *Appl. Sci.*, **2020**, 10, 5519
8. Ravotti, R., Worlitschek, J., Pulham, C., Stamatiou, A., Triglycerides as Novel Phase-Change Materials: A Review and Assessment of Their Thermal Properties, *Molecules*, **2020**, 25, 5572
9. White, M., Sayma, A., A New Method to Identify the Optimal Temperature of Latent-Heat Thermal-Energy Storage Systems for Power Generation from Waste Heat, *Int. J. Heat Mass Transf.* **2020**, 149, 119111
10. Rismanchi, B., Saidur, R., Masjuki, H., Mahlia, T., Energetic, Economic and Environmental Benefits of Utilizing the Ice Thermal Storage Systems for Office Building Applications, *Energy Build.*, **2012**, 50, 347-354
11. Erdemir, D., Altuntop, N., Effect of Encapsulated Ice Thermal Storage System on Cooling Cost for a Hypermarket, *Int. J. Energy Res.*, **2018**, 42, 3091-3101
12. Heine, K., Tabares-Velasco, P., Deru, M., Energy and Cost Assessment of

- Packaged Ice Energy Storage Implementations Using OpenStudio Measures, *Energy Build.*, **2021**, 248, 111189
13. Chatti, I., Delahaye, A., Fournaison, L., Petitetm J, Benefits and Drawbacks of Clathrate Hydrates: A Review of their Areas of Interest, *Energy Convers. Manag.*, **2005**, 46 (9-10), 1333-1343
 14. Wang, X., Dennis, M., Characterisation of Thermal Properties and Charging Performance of Semi-Clathrate Hydrates for Cold Storage Applications, *Appl. Energy*, **2016**, 167, 59-69
 15. Yin, Z., Zheng, J., Kim, H., Seo, Y., Linga, P., Hydrates for Cold Energy Storage and Transport: A Review, *Adv. Appl. Energy*, **2021**, 2 (26), 100022
 16. Peng, S., Huang, J., Wang, T., Zhu, P., Effect of Fumed Silica Additive on Supercooling, Thermal Reliability and Thermal Stability of Na₂HPO₄·12H₂O as Inorganic PCM, *Thermochim Acta.*, **2019**, 675, 1-8
 17. Purohit, B. K., Sistla, V. S., Inorganic Salt Hydrate for Thermal Energy Storage Application: A review, *Energy Stor.*, **2021**, 3 (2), e212
 18. Junaid, M. F., Rehman, Z., Čekon, M., Čurpek, J., Farooq, R., Cui, H., Lhan, I., Inorganic Phase Change Materials in Thermal Energy Storage: A Review on Perspectives and Technological Advances in Building Applications, *Energy Build.*, **2021**, 252, 111443
 19. Trp, A., An Experimental and Numerical Investigation of Heat Transfer during Technical Grade Paraffin Melting and Solidification in a Shell-and-Tube Latent Thermal Energy Storage Unit, *Sol. Energy.*, **2005**, 79., 648-660
 20. Chen, C., Zhang, H., Gao, X., Xu, T., Fang, Y., Zhang, Z., Numerical and Experimental Investigation on Latent thermal Energy Storage System with Spiral Coil Tube and Paraffin/Expanded Graphite Composite PCM, *Energy Convers. Manag.*, **2016**, 126, 889-897
 21. Kirinci, M., Trp, A., Lenic, K., Influence of Natural Convection during Melting and Solidification of Paraffin in a Longitudinally Finned Shell-and-Tube Latent Thermal Energy Storage on the Applicability of Developed Numerical Models, *Renew. Energ.*, **2021**, 179, 1329-1344
 22. Prasannaa, P., Ramkumar, R., Sunikumar, K., Rajasekar, R., Experimental Study on a Binary Mixture Ratio of Fatty Acid-Based PCM Integrated to PV Panel for Thermal Regulation on a Hot and Cold Month, *Int. J. Sustain. Energy*,

2021, 40(3), 218-234

23. Majó, M., Sánchez, R., Barelona, P., García, J., Fernández, A. I., Barreneche, C., Degradation of Fatty Acid Phase-Change Materials (PCM): New Approach for Its Characterization, *Molecules*, **2021**, 26, 982
24. Kateshia, J., Lakhera, V., A Comparative Study of Various Fatty Acids as Phase Change Material to Enhance the Freshwater Productivity of Solar Still, *J. Energy Storage*, **2022**, 48, 103947
25. Zhang, P., Ma, F., Xiao, X., Thermal Energy Storage and Retrieval Characteristics of a Molten-Salt Latent Heat Thermal Energy Storage System, *Appl. Energy*, **2016**, 173, 255-271
26. Yuan, F., Li, M., Ma, Z., Jin, B., Liu, Z., Experimental Study on Thermal Performance of High-Temperature Molten Salt Cascaded Latent Heat Thermal Energy Storage System, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **2018**, 118, 997-1011
27. Pham, A. T., Gheribi, A. E., Chartrand, P., A Reliable Framework to Predict the Temperature Dependent Thermal Conductivity of Multicomponent Salt Based PCMs in Both Solid and Liquid State, *Sol. Energy*, **2022**, 233, 309-325
28. Nomura, T., Oya, T., Okinaka, N., Akiyama, T., Feasibility of an Advanced Waste Heat Transportation System Using High-temperature Phase Change Material (PCM), *ISIJ International*, **2010**, 50 (9), 1326-1332
29. Zhang, P., Ma, Z. W. An Overview of Fundamental Studies and Applications of Phase Change Material Slurries to Secondary Loop Refrigeration and Air Conditioning Systems, *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, **2012**, 16, 5021-5058.
30. Abdeali, G., Bahramian, A. R., A Comprehensive Review on Rheological Behavior of Phase Change Materials Fluids (Slurry and Emulsion): The Way Toward Energy Efficiency, *J. Energy Stor.*, **2022**, 55, 105549
31. Suzuki, H., Konaka, T., Komoda, Y., Ishigami, T., Flow and Heat Transfer Characteristics of Ammonium Alum Hydrate Slurries, *Int. J. Refrig.*, **2013**, 36, 81-87
32. Suzuki, H., Hidema, R., Usa, S., Horie, T., Komoda, Y., Ohmura, N., Taniya, K., Idhishi, Y., Nishiyama, S., Asano, H., Flow and Sedimentation Characteristics of Silica Hard-Shell Microcapsule Slurries Treated with Additives, *Int. J. Refrig.*, **2019**, 106, 18-23
33. Suzuki, H., Itotagawa, T., Indartono, Y. S., Usui, H. and Wada, N. Reological

- Characteristics of Trimethylolethane Hydrate Slurry Treated with Drag-Reducing Surfactants, *Rheol. Acta*, **2006**, 46, 287-295
34. Egolf, P. W., Kauffeld, M. From Physical Properties of Ice Slurries to Industrial Ice Slurry Applications, *Int. J. Refrig.* **2005**, 28, 4-12
35. Suzuki, H., Nakayama, K., Komoda, H., Usui, H., Okada, K., Fujisawa, R. Particle Size Characteristics of Ice Slurry Treated with Surfactants and Brines, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **2009**, 42, 447-451
36. Renaud-Boivin, S., Poirier, M., Galanis, N. Experimental Study of Hydraulic and Thermal Behavior of an Ice Slurry in a Shell and Tube Heat Exchanger, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, **2012**, 37, 130-141
37. Kauffeld, M., Gund, S. Ice slurry—History, Current Technologies and Future Developments, *Int. J. Refrig.*, **2019**, 99, 264-271
38. Kitanovski, A., Vuarnoz, D., Ata-Caesar, D., Egolf, P., Hansen, T., Doestsch, C., The Fluid Dynamics of Ice Slurry, *Int. J. Refrig.*, **2005**, 28, 37-50
39. 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), *Int. J. Refrig.*, **2011**, 34(8), 1953-1962
40. Asaoka, T., Kumano, H. and Serita, M., Measurement of Latent Heat of Tetra-n-Butylammonium Bromide (TBAB) Hydrate, *Int. J. Refrig.*, **2013**, 36 (3), 992-997
41. Ma, Z. W. and Zhang, P., Pressure Drop and Heat Transfer Characteristics of Tetra-n-Butyl Ammonium Bromide Clathrate Hydrate Slurry during Flow Melting and Generating in a Double-Tube Heat Exchanger, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, **2013**, 44, 227-234
42. Yamazaki, M., Sasaki, C., Kakiuchi, H., Osano, Y.T. and Suga, H. Thermal and Structural Characterization of Trimethylolethane Trihydrate, *Thermochim. Acta*, **2002**, 387, 39-45
43. Kakiuchi, H., Yabe, M. and Yamazaki, M. A Study of Trimethylolethane Hydrate as a Phase Change Material, *J. Chem. Eng. Japan*, **2003**, 36 (7), 788-793
44. Indartono, Y.S., Usui, H., Suzuki, H., Komoda, Y. and Nakayama, K., Hydrodynamics and Heat Transfer Characteristics of Drag-Reducing Trimethylolethane Solution and Suspension by Cationic Surfactant, *J. Chem.*

- Eng. Japan*, **2006**, 39 (6), 623-632
45. Suzuki, H., Wada, N., Komoda, Y., Usui, H., Ujiie, S., Drag Reduction Characteristics of Trimethylolethane Hydrate Slurries Treated with Surfactants, *Int. J. Refrig.*, **2009**, 32, 931-937
 46. Koyama, R., Arai, Y., Yamauchi, Y., Takeya, S., Endo, F., Hotta, A., Ohmura, R., Thermophysical Properties of Trimethylolethane (TME) Hydrate as Phase Change Material for Cooling Lithium-Ion Battery in Electric Vehicle, *J. Power Sources*, **2019**, 427, 70-76
 47. Ogoshi, H., Takao, S., Air-Conditioning System Using Clathrate Hydrate Slurry, *JFE. Tech. Report No.3*, **2004**
 48. 鈴木洋, サーマルグリッドがもたらす豊かな熱社会, *Chem. Eng. Japan*, **2014**, 78 (2), 119-123
 49. Inaba, H., Morita, S. Fundamental Study of Cold Heat-Storage System of O/W-Type Emulsion Having Cold Latent-Heat- Dispersion Material (3rd Report, Cold Heat-Release Characteristics of Emulsion by Air-Emulsion Direct-Contact Heat Exchange Method. *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. B*, **1995**, 61, 1149-1156
 50. Ho, C. J., Gao, J. Y. Preparation and Thermophysical Properties of Nanoparticle-in-Paraffin Emulsion as Phase Change Material, *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, **2009**, 36, 467-470
 51. Zhang, X., Niu, J., Zhang, S., Wu, J. Y. PCM in Water Emulsions: Supercooling Reduction Effects of Nano-additives, Viscosity Effects of Surfactants and Stability, *Adv. Eng. Mater.*, **2015**, 17, 181-188
 52. Khan, Z., Khan, Z., Ghafoor, A. A Review of Performance Enhancement of PCM Based Latent Heat Storage System within the Context of Materials, Thermal Stability and Compatibility. *Energy Convers. Manag.*, **2016**, 115, 132-158
 53. Liu, L., Niu, J., Wu, J. Y. Preparation of Stable Phase Change Material Emulsions for Thermal Energy Storage and Thermal Management Applications: A Review, *Materials (Basel)*, **2021**, 15, 121
 54. Delgado-Sánchez, C., Cuadri, A. A., Navarro, F. J., Partal, P. Formulation and Processing of Novel Non-aqueous Polyethylene Glycol-in-Silicone Oil (o/o) Phase Change Emulsions, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2021**, 221, 110898
 55. Yang, N., Wang, J., Xu, S., Zheng, J., Wang, L., Yu, J. A Comparative

- Assessment of the Battery Liquid-Cooling System Employing Two Coolants: Phase Change Material Emulsion and Water, *Int. J. Energy Res.*, **2022**, *46*, 6498-6516
56. Delgado, M., Lázaro, A., Mazo, J., Peñalosa, C., Dolado, P., Zalba, B., Experimental Analysis of a Low Cost Phase Change Material Emulsion for its Use as Thermal Storage System, *Energy Convers. Manag.*, **2015**, *106*, 201-212
 57. Kenisarin, M., Mahkamov, K., Salt Hydrates as Latent Heat Storage Materials: Thermophysical Properties and Costs, *Sol. Energy Mater Sol. Cells.*, **2016**, *145*, 255-286
 58. Hidema, R., Tano, T., Suzuki, H., Fujii, M., Komoda, Y., Toyoda, T., Phase Separation Characteristics of Ammonium Alum Hydrates with Poly Vinyl Alcohol, *J. Chem. Eng. Japan*, **2014**, *47* (2), 169-174
 59. Hidema, R., Tano, T., Sato, H., Komoda, K., Suzuki, H., Ammonium Alum Hydrate Slurries with Surfactants and Polyvinyl Alcohol as a Latent Heat Transportation Material for High Temperature, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **2018**, *124*, 1334-1346
 60. Nakamura, K., Ina, T., Hidema, R., Suzuki, H., Komoda, Y., Pipe Diameter Effect on Flow and Heat Transfer Characteristics of Ammonia Alum Hydrate Slurries with Additives, *AIChE Journal*, **2020**, *66*, e16780
 61. Hayase, G., Kanamori, K., Fukuchi, M., Kaji, H., Nakanishi, K. Facile Synthesis of Marshmallow-Like Macroporous Gels Usable under Harsh Conditions for the Separation of Oil and Water, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2013**, *52*, 1986-1989

第2章 マッシュマロゲルを用いた潜熱輸送 ——マッシュマロゲルスラリーの分散特性と流動特性——

2-1 緒言

本章および次章では、低温系潜熱輸送に使用する PCM スラリーを取り扱う。低温系 PCM としては、氷¹⁻⁵やテトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロミド (TBAB) ハイドレート⁶⁻⁹、トリメチロールエタン (TME) ハイドレート¹⁰⁻¹³などがこれまで多く研究され、実用化に至っている。しかし冷却時に生じる固体の結晶成長によって、配管内で固体粒子が堆積したり、管路を閉塞したりする可能性が指摘されている。このことからテトラデカンのような PCM パラフィンを使用して結晶成長を防ぐ方法が検討されてきた。特にエマルションを使用した研究¹⁴⁻²⁶は盛んに行われ、流動特性や伝熱特性に関する研究²³⁻²⁷も多く進められてきた。エマルションを使用する方法では、PCM は油滴として水中に分散するため、凝固時にもその油滴の中で結晶化が起こる。結晶成長が油滴内でとどまるため、スラリーはその流動性を保つことができ、固体粒子の体積や管路閉塞が起こらない。一方で、エマルションにはその耐久性に問題があることが指摘されている¹⁶。エマルションは界面活性剤によって安定化しているため、流動状況下で不安定化すると元の状態に戻ることはない。例えば、PCM からエマルションが剥離すると、疎水性の PCM は水と混ざらず、相分離する。エマルションは機械的方法によって作製されるため、相分離すると自然には2度と元の状態に戻らない。このように流動環境でエマルションが不安定化する可能性があることが、PCM エマルションの実用化において大きな課題となっている。

本章では、エマルションとは異なるアプローチから結晶成長を防ぎ、より耐久性に優れた PCM スラリーの開発を行った。その具体的な方法は、疎水性の PCM を疎水性のマッシュマロゲル粒子に吸着させ、その粒子を用いてスラリーを作製する方法である。マッシュマロゲルとは Hayase et al. (2013)²⁸によって開発された柔軟で多孔質なゲルであり、疎水性の物質のみを吸着する特異的な性質を持つ。この性質を利用して、疎水性の PCM を吸着させることが可能である。この粒子を用いると疎水性の PCM は粒子表面上でのみ結晶成長し、エマルションと同様に、結晶サイズを制限することができる。また、マッシュマロゲルと疎水性物質の吸着は疎水性相互作用による物理吸着であるため、エマルションと比較して安定な方法であると言える。

スラリー中にマシュマロゲル粒子を分散させる方法として、分散剤であるカルボキシメチルセルロースナトリウム (Sodium Carboxymethyl Cellulose, CMC) の溶液を用いた。CMC は水溶性の高分子であり、Fig. 2-1 に示すような構造を持っている。CMC は日常生活において、食品添加物などの幅広い用途に使用されている。一方で、高分子溶液の研究など、研究目的でも多く使用されている物質でもある²⁹⁻³⁹。これまでの研究によって、CMC を用いることが疎水性粒子の沈降・浮上の抑制に効果的であることが示されている³²⁻³⁴。また、沈降速度の低減だけでなく、定常的な分散効果があることが知られている³⁵⁻³⁶。さらに CMC は固体表面に吸着する性質も持っており、表面修飾剤としても使用されている³⁷⁻³⁹。

本章では、マシュマロゲルを用いた PCM スラリーの作製方法を確立するべく、以下の実験を行った。はじめにマシュマロゲルに PCM を添加する方法について記し、その相変化特性について調べた。次に CMC の添加によって、水溶液中のマシュマロゲル粒子の分散状態がどのように変化するかを調べた。最後に、CMC 溶液を用いて作製したスラリーの流動実験を行い、スラリーの流動特性を評価した。

2-2 実験方法

2-2-1 試料

2-2-1-1 マシュマロゲル粒子

マシュマロゲルはメチルトリメトキシシラン (MTMS) とジメチルジメトキシシラン (DMDMS) の共重合により合成されている。本章ではフレーク状に合成されたマシュマロゲルを実験に使用した。マシュマロゲルはパラフィンのような疎水性の物質のみを吸着することができる。本章では相変化物質の一種であるテトラデカン³²を吸着させる。テトラデカンの吸着は以下のようにして行われた。

最初に、マシュマロゲルを過剰量のテトラデカンに浸漬した (2-6 の実験時には油性赤色インクで着色したテトラデカンを用いた)。この時、マシュマロゲルの大きさを適当に小さくするために超音波ホモジナイザーを用いて超音波分散した。次に、マシュマロゲル中の気泡を除去するためにこれらを減圧し、その後吸引濾過で、マシュマロゲルに吸着していないテトラデカンを除去した。このようにして得られた粒子を本章では「マシュマロゲル粒子」と呼称する (Fig.2-2)。マシュマロゲル粒子の粒子径は $64.5\ \mu\text{m}$ であった。

この粒子と純粋なテトラデカンについて、示差走査熱量計 (DSC-60, 島津製作所) によって相変化特性を測定し、その吸着量を測定した。この時、DSC の昇温速度は $2\ \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ とした。その結果を Fig. 2-3 に示す。この結果より、マシュマロゲル粒子中の 72.6 wt% がテトラデカンであることがわかった。マシュマロゲルの密度 $1006\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、テトラデカンの密度 $764\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ から、マシュマロゲル粒子の密度は $830\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ であると計算された。

2-2-1-2 CMC

CMC の物理的性質は重合度や側鎖の状態によって異なることが知られている³²⁻³³。本章では、分子量が $1.0\text{-}1.1 \times 10^5\ \text{g/mol}$ 、であり、Na の含有量が 8.5 wt% である CMC を使用した。CMC の性質を決定する指標の 1 つとして置換度 (Degree of Substitution, DS) という指標がある。CMC の繰り返し単位中 (Fig. 2-1) に存在する 3 個の置換基 R のうち、何個が CH_2COONa であるかを示す指標である³²⁻³³。本章で使用する CMC は $\text{DS}=2.0$ であった。Fig. 2-4 にレオメータ (MCR301, Anton Paar) による、0.2-5 wt% の CMC 水溶液の粘度の測定結果を示す。CMC 水溶液は高濃度において顕著なシアニングを示した、CMC 水溶液は Carreau-

Yasuda モデルに従うことが知られており、低いせん断速度においては Newton 性、高いせん断速度においては幂乗則に従うとされており^{32,33} 本研究においても同様の傾向が見られた。ここで、各濃度のゼロせん断粘度を Fig. 2-4 で示された点線のようにニュートン領域の粘度と定め、次式(2-1)のように相対粘度 η_{sp} [-]を計算した。

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_s} \quad (2-1)$$

ここで、 η_0 [Pa·s] は CMC の濃度がの時のゼロせん断粘度、 η_s [Pa·s] は溶媒である水の粘度である。Fig. 2-5 に CMC の濃度 c [wt%] と相対粘度の関係を示した。

Lopez ら^{32,33} によると、CMC の濃度に対して相対粘度は複数のスケーリング指数を持ち、スケーリング指数が変化する3つの交点 c^* 、 c_e 、 c^{**} が見られると報告している。ここで c^* は水溶液中で CMC 鎖が重なり合い始める濃度であり、この点を境に絡み合っていない準希薄の領域となる。 c_e は CMC 鎖が絡み合い始める濃度であり、この点を境に絡み合った準希薄の領域となる。 c^{**} は CMC 鎖の絡み合いが影響する2つ目の濃度であるとされている。 η_{sp} は次式 (2-2) のような関係である。

$$\eta_{sp} \propto \begin{cases} c^{0.68-0.78} & (c^* < c < c_e) \\ c^{1.5} & (c_e < c < c^{**}) \\ c^{3.4-5.5} & (c^{**} < c) \end{cases} \quad (2-2)$$

本章の研究とこれらのスケーリング指数は完全には一致しておらず $\eta_{sp} \propto c^{0.90} (c^* < c < c_e)$ 、 $c^{2.7} (c_e < c < c^{**})$ 、 $c^{4.1} (c^{**} < c)$ である。この違いは DS の違いによる物性の影響ではないかと考えられる、Lopez ら^{32,33} は $DS = 0.7-1.2$ の結果を報じており、これは本章の $DS = 2$ と比べて小さい。DS は多いほど Na が多く含まれるため、より高分子電解質としての性質が強くなると考えられる。Krause⁴⁴ らは高分子電解質に対して $\eta_{sp} \propto c^{4/5}$ (絡み合っていない準希薄領域)、 $\eta_{sp} \propto c^{15/4}$ (絡み合っている準希薄領域)という結果を得ていることから、高分子電解質の性質が強くなると、スケーリング指数は大きくなる傾向があると考えられる。これらのことから、Fig. 2-5 に示される交点はそれぞれ c_e 、 c^{**} であり、 $c_e = 0.8$ wt%、 $c^{**} = 2$ wt%である。

2-2-1-3 マッシュマロゲルスラリーの作製

マッシュマロゲル粒子と CMC 溶液を 180 分以上、マグネティックスターラーで攪拌した。マッシュマロゲル粒子の量(吸着したテトラデカンを含む)は全体の 10 wt%で固定し、CMC の濃度は 0-5.0 wt%と設定した。

2-2-2 見かけの分散割合測定

マッシュマロゲル粒子の CMC 水溶液中の分散特性を調べるため、Fig. 2-6 のように見かけの分散割合 (Apparent Dispersion Fraction) を定義した。次に作成したマッシュマロゲルスラリーをそれぞれ試験管に注ぎ入れ、72 時間、目視で状態を観察した。

2-2-3 マッシュマロゲルスラリーの液層の粘度測定

CMC のマッシュマロゲル粒子表面の吸着状態を調べるため、マッシュマロゲルスラリーの液層を取り出し、その粘度を調べた。CMC が粒子表面に吸着していなければ、液層の粘度はスラリーに使用した CMC 溶液と粘度は同じとなるはずであり、液層の粘度が減少していれば、スラリー中で CMC がマッシュマロゲルに吸着したと考えられる。スラリーの液層を取り出すために、濾過を行って粒子を液層から分離した。この時の濾紙の網目サイズは十分に CMC の分子サイズより大きく、濾過の操作は CMC の濃度に影響を与えなかった。CMC の濃度が 0.2-4.0 wt%のものに対してこの実験をおこなった。

2-2-4 マッシュマロゲルスラリーの粘度測定

作製したマッシュマロゲルスラリーの粘度をレオメータ(Anton paar, MCR702)を用いて測定した。測定治具はボブアンドカップを使用した。ボブ径は 16.652 mm, ボブとカップの間のクリアランスは 0.722 mm であるものを使用した。

2-2-5 マッシュマロゲルスラリーの流動特性測定

流動特性を調べるために 0-1.0 wt%の CMC 水溶液、およびマッシュマロゲルスラリーについて、Fanning の摩擦係数を求めた。まず、Fig. 2-7 に示す圧送式流動特性測定装置を用いて各流速における試料の圧力損失を測定した。マッシュマロゲルスラリーについては CMC の濃度が 0.6 wt%と 1.0 wt%のものを使用した。この装置の実験手順は以下のとおりであった。まず、試料をタンクに入れ

0.15MPa に加圧する．その後配管の下流部に取り付けられたバルブを開放し，試料を配管に流出させる．これによってタンク内の圧力は徐々に低下し，流速は徐々に減少するため，このときの流量と差圧から，一度に広範囲の流速で圧力損失の測定を行った．測定部の長さ L は 0.5 m，管径 D は 5 mm であった．次に，測定された圧力損失 ΔP から，摩擦係数を次式 (2-3) のように求めた．

$$f = \frac{1}{4} \left(\frac{D}{L} \right) \frac{\Delta P}{(1/2) \rho \bar{u}^2} \quad (2-3)$$

2-3 結果と考察

2-3-1 見かけの分散割合

Fig. 2-8 に (a) 2 時間後, (b) 72 時間後の目視観察の結果を示す. 濃度が高い方が, 粒子がより分散していることがわかる. Fig. 2-9 に分散状態の経時変化を示す. 見かけの分散割合の変化から, 全てのスラリーにおいて, 測定開始後, マシュマロゲルスラリーは速やかに粒子層と液層に分離し, 2 時間以内に定常化したことがわかる. この結果は, 見かけの分散割合に時間依存性がないことを示している. Fig. 2-10 は測定開始から 2 時間後における, 使用した CMC の濃度に対する見かけの分散割合の変化を示している. この結果から見かけの分散割合は以下の 3 つの領域に分けることができる. 領域 (I): 見かけの分散割合が CMC の濃度に対して増加していく領域 (0-0.4 wt%), 領域 (II): 見かけの分散割合がおおよそ一定になる領域 (0.6-2 wt%), 領域 (III): 見かけの分散割合が急激に増加し, 1 に到達する領域 (3-5 wt%). このことからマシュマロゲル粒子の分散性は CMC の濃度に対して特異的な挙動を示すことがわかった.

2-3-2 マシュマロゲルスラリーの液相の粘度と分散特性の評価

Fig. 2-11 で濾過によって得られたマシュマロゲルスラリーの液層と, 純粋な CMC 水溶液の粘度を比較した. その結果, 2 つの粘度の値はいくつかの濃度 (0.2, 0.4, 3 wt%) を除いて一致した. ここで, 式 (2-1) よりスラリーの液層の相対粘度を $\eta_{sp}^*[-]$, 純粋な CMC 水溶液の相対粘度を $\eta_{sp}[-]$ とし, η_{sp}^*/η_{sp} を求めた. Fig. 2-12 に示した計算結果によると, CMC の濃度が 0.2, 0.4, 3 wt% の時, 明らかに η_{sp}^*/η_{sp} は 1 を下回っており, この差は有意なものであると考えられる. これらの結果から, スラリーの攪拌時に CMC 分子がマシュマロゲルの表面に吸着した結果, 液層の CMC の濃度が下がり, その結果, 粒子の親水性が向上し, 見かけの分散割合が向上したと考えられる. 2-3-1 で説明したように 0.2 wt% と 0.4 wt% は領域 (I) の分散状態に属している. この領域では CMC の濃度が高くなるにつれて CMC のマシュマロゲルに対する吸着量が増加し, 分散状態が改善されていったと考えられる. CMC が 0.4 wt% の時, マシュマロゲルへの吸着量は最大に達し, 以降の領域 (II) では吸着量が変化しなかったため, 分散状態が一定であったと考えられる. CMC が 0.4 の時の吸着量は粘度の変化から計算でき, 1 g のマシュマロゲル粒子に対して 9 mg の CMC が吸着していた. CMC が 0.6 wt% のスラリー中で同様の吸着が行われたとすると, CMC の濃度は 0.59 wt% であり,

ほとんど濃度に変化はない。それゆえ、0.6 wt%より大きな濃度の時に粘度の変化がほとんどなかったものと考えられる。マシュマロゲルに対する CMC の吸着量は粒子表面積に依存すると考えられるが、マシュマロゲルの表面構造は複雑であり³¹、表面積の計算は困難である。しかし、表面積が非常に大きいことは確かであり、これが表面に対する CMC の吸着量が大きい理由であると考えられる。また、CMC の濃度が 3wt%の時、液層の粘度が純粋な溶液の粘度よりも減少している。これは 3wt%の時 CMC 水溶液の濃度が c^{**} より大きくなったことが影響していると思われる。この時、水溶液中の CMC は顕著に絡み合うことが知られているので、この絡み合いが粒子に対する最大の吸着量を変化させたと考えられる。また、この時マシュマロゲル粒子は完全な分散状態へと近づく（領域 (III)）ため、これは CMC の粒子への吸着だけでなく、絡み合いの効果が分散状態に影響を与えているのではないかと考えられる。絡み合いが粒子の分散に影響を与える可能性については Lim ら³⁸によって示されており、同様の傾向が本研究でも見られたものと思われる。

2-3-3 マシュマロゲルスラリーの粘度測定

Fig. 2-13 にマシュマロゲルスラリーの粘度の測定結果を示す。CMC 水溶液に見られたシアニング性が同様に見られることから、主に CMC 水溶液の影響が粘度に強く現れているといえる。水溶液とスラリーを比較すると CMC の濃度が低いスラリー (0.6-1.0 wt%) では、低せん断域 ($1-10\text{s}^{-1}$) でスラリーの粘度が 4 倍程度高くなる現象が見られた。一方でそれ以外の濃度のスラリーでは粘度の増加率は 1s^{-1} では 1.8 倍以下、 1000s^{-1} では 1.2 倍程度に収まっていた。これは CMC の濃度が低い時、粒子が十分に分散せず、円筒状のカップの中でマシュマロゲルが浮いたため、低せん断領域で粘度が高く測定されたのではないかと考えられる。

2-3-4 マシュマロゲルスラリーの流動特性

Fig. 2-14 (a)に CMC 水溶液および、水の粘度 η_w [Pa·s] を用いた水レイノルズ数 Re_w [-] に対する摩擦係数 f をプロットした結果を示す。 Re_w は以下の式から計算される無次元数である。

$$Re_w = \frac{\rho \bar{u} D}{\eta_w} \quad (2-4)$$

図中、ニュートン流体において層流時に摩擦係数とレイノルズ数の間に成り立つ理論式および、乱流における経験式を実線で示している。層流のときの理論式は以下の式で表される。

$$f = \frac{16}{Re} \quad (2-5)$$

乱流の時の経験式はブラジウスの式を用いており、以下の式で表される。

$$f = 0.0791Re^{-0.25} \quad (2-6)$$

0 wt%すなわち水の測定結果は各理論式、実験式とよく一致していることがわかり、測定の妥当性が確認された。

同図において、同じ Re_w で比較すると CMC の濃度が上昇するにつれて、摩擦係数が上昇していることがわかる。これは、CMC の濃度が大きくなると粘度が大きくなるためであると考えられる。また、図中の点線は Re^{-1} の傾きを示している。ニュートン流体であれば、粘度が一定であるため、層流域での測定結果はこの直線上に乗るはずである。0.2 wt%の測定結果は概ねこの直線上にある、一方で 0.4-1 wt%では低い Re_w の時は、直線と一致しているが、高い Re_w の時は測定結果は直線をやや下回る結果となっている。これは、CMC 溶液のシアシニングによって、高流速時に粘度が下がるためであると考えられる。また Fig. 2-14 (b) には水レイノルズ数に対するマシュマロゲルスラリーの摩擦係数の測定結果を示した。いずれの濃度のスラリーにおいても CMC 溶液と概ね同様の傾向が見られた。

濃度による流動特性の変化が粘度の変化のみで説明できるかを確かめるために、0.6 wt%および 1 wt% CMC 溶液について次の方法で試料のレイノルズ数 Re_s [-] を求めた。本実験で測定された圧力損失 ΔP [Pa]はいわゆる剪断応力 τ [Pa]に相当する。レオメータによって測定されるせん断速度 $\dot{\gamma}$ [s^{-1}]における、せん断粘度 $\eta(\dot{\gamma})$ は次のように定義される。

$$\Delta P = \tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2-7)$$

従って、Fig. 2-4 で示したレオメータの測定結果を用いれば、 ΔP から $\dot{\gamma}$ を推定することが可能である。ただし、レオメータで測定されたマシュマロゲルスラリーの粘度は低いせん断速度の測定結果は粒子の浮上の影響を受けていると考えられるため、次の方法で計算した。

まず、CMC 水溶液の粘度の定式化を行う。前述したように、CMC 水溶液の粘度は Carreau-Yasuda モデル (式 (2-8)) を用いて表すことができる。

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{[1 + (l\dot{\gamma})^b]^{\frac{n}{b}}} \quad (2-8)$$

ここで、 l [s]は試料の最長緩和時間、 n [-] は高せん断領域での幂乗則の指数である。 b [-] はニュートン領域と、幂乗領域の交点周辺の形状を補正するパラメータである。本研究で利用した濃度範囲では $b = 1$ で、十分にフィットする (Carreau モデル) ため、 $\eta(0)$ 、 l 、 n を決定し、フィッティングを行った。利用したパラメータを Table. 2-1 に示す。0.6 wt% およびフィッティングの結果を Fig. 2-15 の (a) , (b) にそれぞれ点線で示した。次にスラリーの粘度の計算を行った。この時、スラリーの非ニュートン流体としての性質は CMC によるものであると考え、 $\dot{\gamma}$ 、 n を分散相として利用した CMC 溶液と同じ値に設定し、スラリーのゼロせん断粘度、 η_0^* [Pa·s] を次のアインシュタインの粘度式 (2-9) を用いて決定した。

$$\frac{\eta_0^*}{\eta_0} = 1 + 2.5\phi \quad (2-9)$$

その結果を Fig. 2-15 の (a) , (b) にそれぞれ実線で示している。この計算結果は、高せん断域でのレオメータの測定結果とよく一致しているため、妥当であると考えられる。

このようにして用いた粘度を基に、試料のレイノルズ数 Re_s [-] を試料の粘度 $\eta_s(\dot{\gamma})$ [Pa·s] を用いて次のように計算した。

$$Re_s = \frac{\rho \bar{u} D}{\eta_s(\dot{\gamma})} \quad (2-10)$$

Fig. 2-17 (a) , (b) に 0.6 wt% , および 1 wt% の CMC 溶液の Re_s に対する f をそれぞれ示した。いずれの結果も、図中の式 (2-5) とよく一致することがわかった。また、Fig. 2-14 (a) の水の結果では $Re_w = 2000$ 程度から乱流に遷移していたが、0.6 wt% の CMC 溶液は、 $Re_s = 3000$ 程度まで層流であった。これは溶液中の高分子の影響であると考えられる。Fig. 2-17 (c) に 1 wt% CMC 溶液を用いたマッシュマロゲルスラリーの測定結果を示した。こちらも図中の式 (2-5) とよく一致しており、上記の方法を用いることで、このマッシュマロゲルスラリーの流動特性を定式化できることが明らかになった。一方で、Fig. 2-17 (c) に示した 0.6 wt% CMC 溶液を用いたマッシュマロゲルスラリーの f の値は、式 (2-5) と比べ低 Re_s ではより大きく、高 Re_s ではより小さくなった。これは、装置のタンクに入れられたスラリーが完全に分散せず、粒子がスラリーの上部に多く存在したため

であると考えられる．この場合，流体はタンクの下から放出されるため，測定開始後，最初の方に流動した試料には粒子が少なく，最後の方に流動した試料には粒子が多く含まれることになる．従って最初の方に流動した試料は粒子が少ない分粘度が小さくなるため，実験結果は実際よりも低レイノルズ数側にシフトし，後の方に流動した試料は粒子が多い分粘度が大きくなるため，高レイノルズ数側にシフトしているものと考えられる．

2-3-2 の結果では，0.6 wt%および1 wt%の CMC 溶液を使用したマシュマロゲルスラリーの分散状態に大きな差は見られなかったが，流動特性の測定においては0.6 wt%にのみ，このような分散が不十分であることの影響が見られた．これは静置状態の分散特性と，攪拌，流動環境における分散特性には差異があることを示唆している．Fig. 2-13 に示したスラリーの粘度においても，0.8 wt%以下の時のみ，低せん断時に粒子の浮上の影響を如実に受けていた．この点に関しては第3章で詳しく説明する．

Table. 2-1 フィッティングのパラメータ

	1 wt% CMC solution	0.6wt% CMC aqueous solution	Marshmallow- like gel slurry with 1 wt% CMC solution	Marshmallow- like gel slurry with 0.6 wt% CMC solution
$\eta(0)$ [Pa·s]	2.5×10^{-2}	1.1×10^{-2}	3.2×10^{-2}	1.5×10^{-2}
l [s]	7.1×10^{-4}	4.3×10^{-4}	7.1×10^{-4}	4.3×10^{-4}
n [-]	0.35	0.30	0.35	0.30

2-4 結言

本章では、疎水性物質を吸着するマッシュマロゲルという素材を使用し、疎水 PCM を輸送する PCM スラリーの作製方法および、粒子の分散性、流動性について調査をおこなった。

マッシュマロゲル粒子は CMC を用いることでスラリーとすることができ、CMC 濃度が大きいほど、分散性が向上することがわかった。また分散性に関しては時間依存性がなく、CMC の濃度が主に影響することがわかった。また、CMC の濃度依存性に関しては CMC 濃度に対して 3 つの領域に分けることができることが明らかになった。

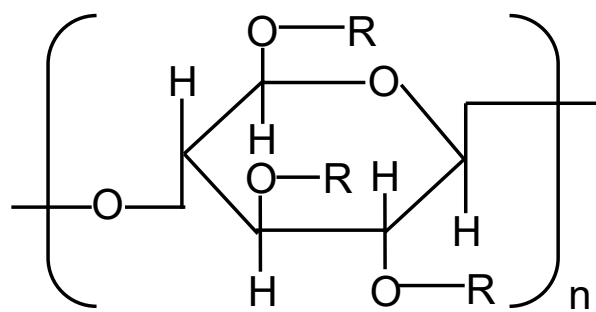
このような特異的な挙動を示す要因としては、CMC 分子がマッシュマロゲル表面に吸着することが原因であると考察された。また高い濃度では、CMC の高分子鎖の絡み合いの影響があることが示唆された。

また、CMC の流動特性は、シアシニング性の影響を受けるが、粘度の変化を加味することで定式化することが可能であることがわかった。1wt%の CMC 水溶液を用いたマッシュマロゲルスラリーはアインシュタインの式を用いて粒子の影響を加味することで同様の定式化が可能であったが、0.6wt%の CMC 溶液では式とずれた結果が得られ、これは装置内での粒子の分散が不十分であったためではないかと思われる。

以上のことより、マッシュマロゲルを使用した PCM スラリーについて、粒子の分散性、およびスラリーの流動特性についての十分な調査結果が得られた。本章の内容を踏まえ、次章ではマッシュマロゲルスラリーを用いて熱輸送をおこなった際の伝熱特性などについて明らかにする。

NOMENCLATURE

c	concentration of CMC (wt%)	c^*	overlap concentration (wt%)
c^{**}	entanglement concentration (wt%)	c_e	concentration of 2 nd crossover to the region related entanglement (wt%)
f	friction factor (-)	Re	Reynolds number (-)
<i>Greek symbols</i>			
η	shear viscosity (Pa·s)	η_0	zero shear viscosity (mPa·s)
η_s	shear viscosity of solvent (mPa·s)	η_{sp}	specific viscosity (-)



$R = \text{CH}_2\text{COONa}$ or H

Fig. 2-1 CMC の分子構造

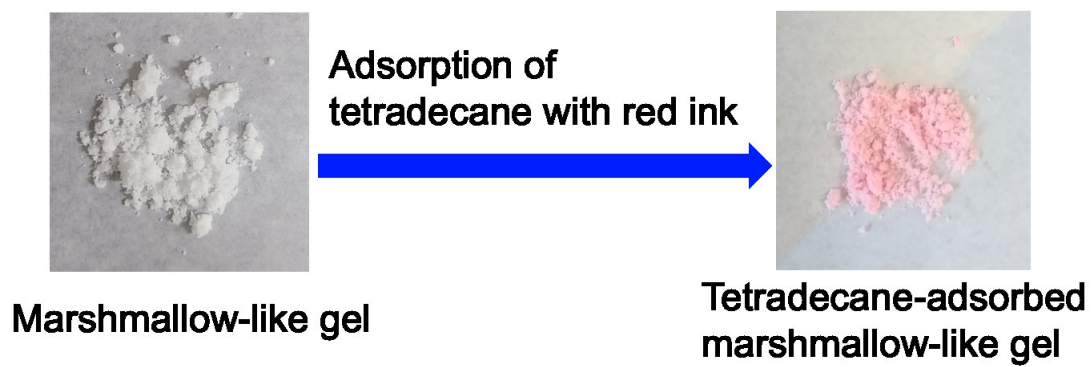
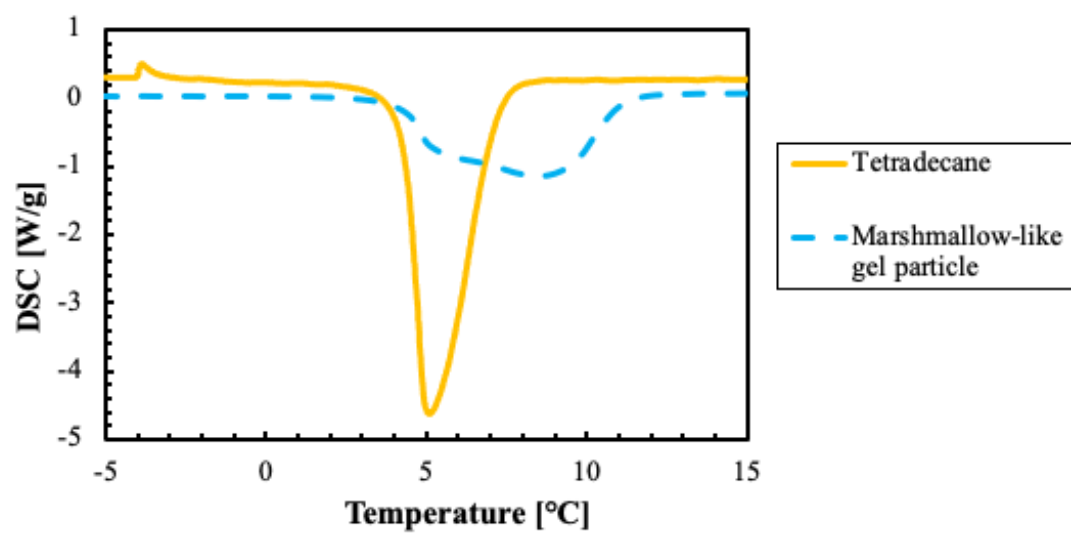


Fig. 2-2 マッシュマロゲルへのテトラデカンの吸着



	融点 [°C]	潜熱量 [kJ·kg ⁻¹]
テトラデカン	5.8	256
マシュマロゲル粒子	5.4	186

Fig. 2-3 DSC 測定結果

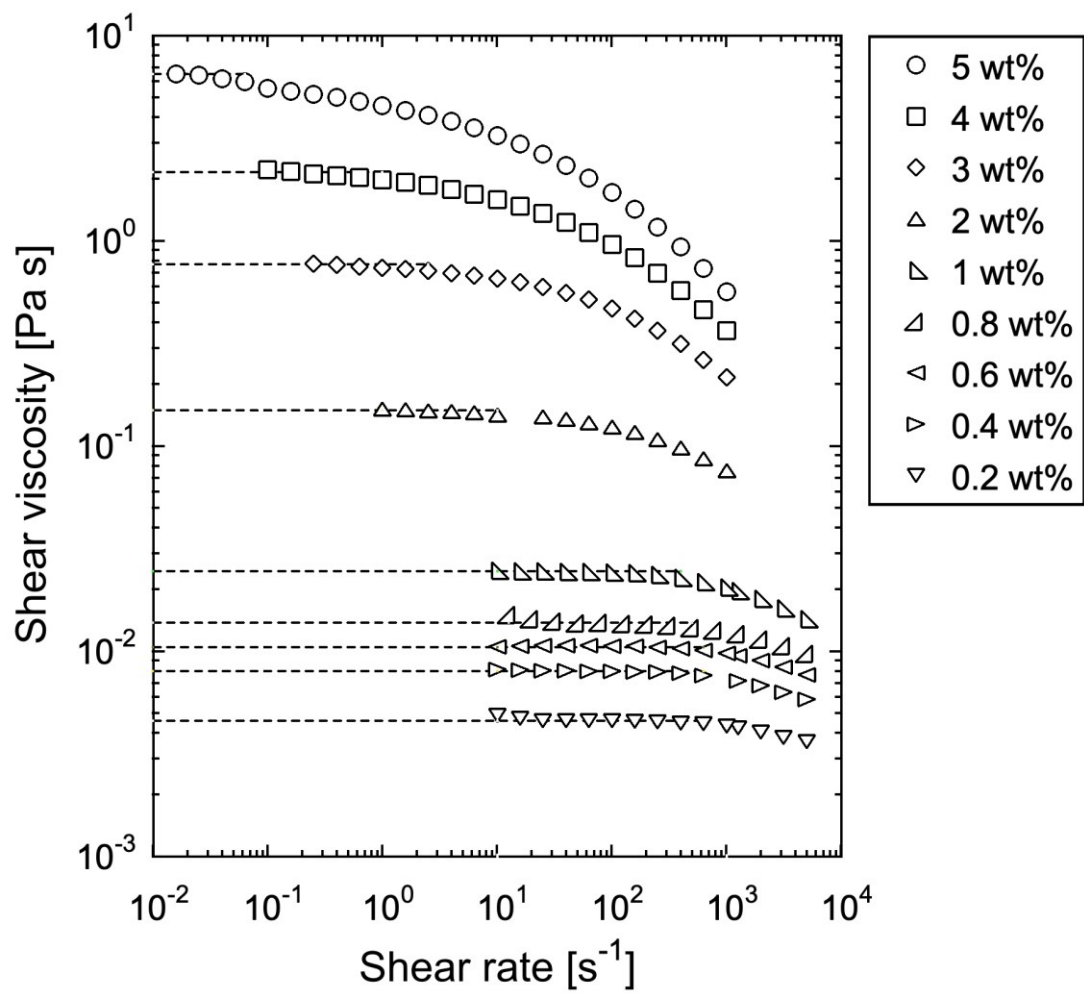


Fig. 2-4 CMC 水溶液の粘度

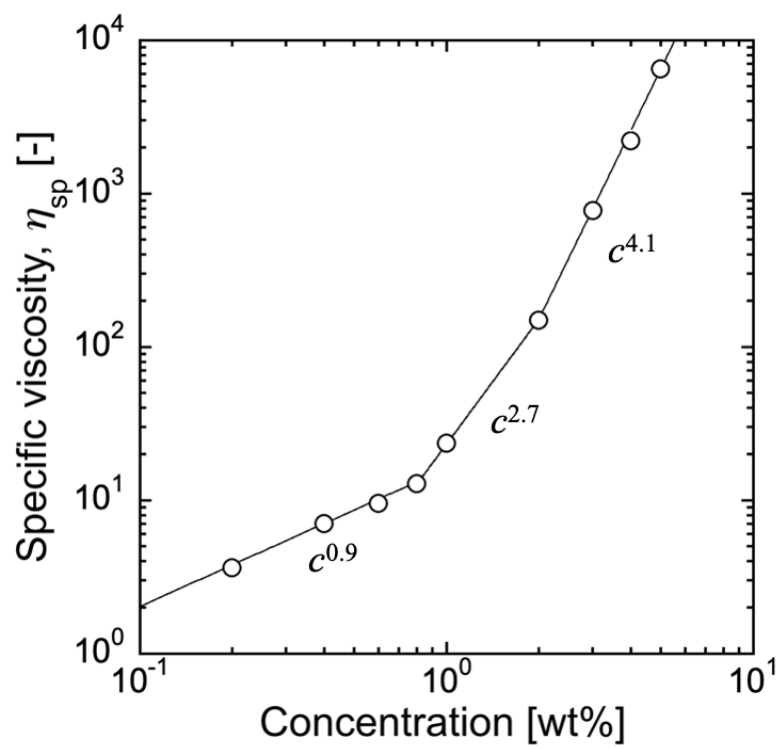


Fig. 2-5 CMC 水溶液の相対粘度とスケーリング指数

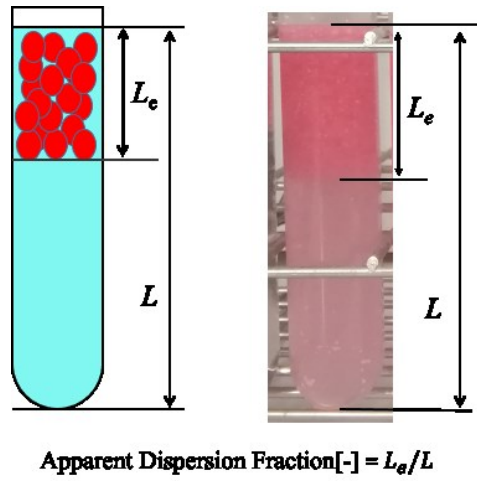


Fig. 2-6 見かけの分散割合の定義

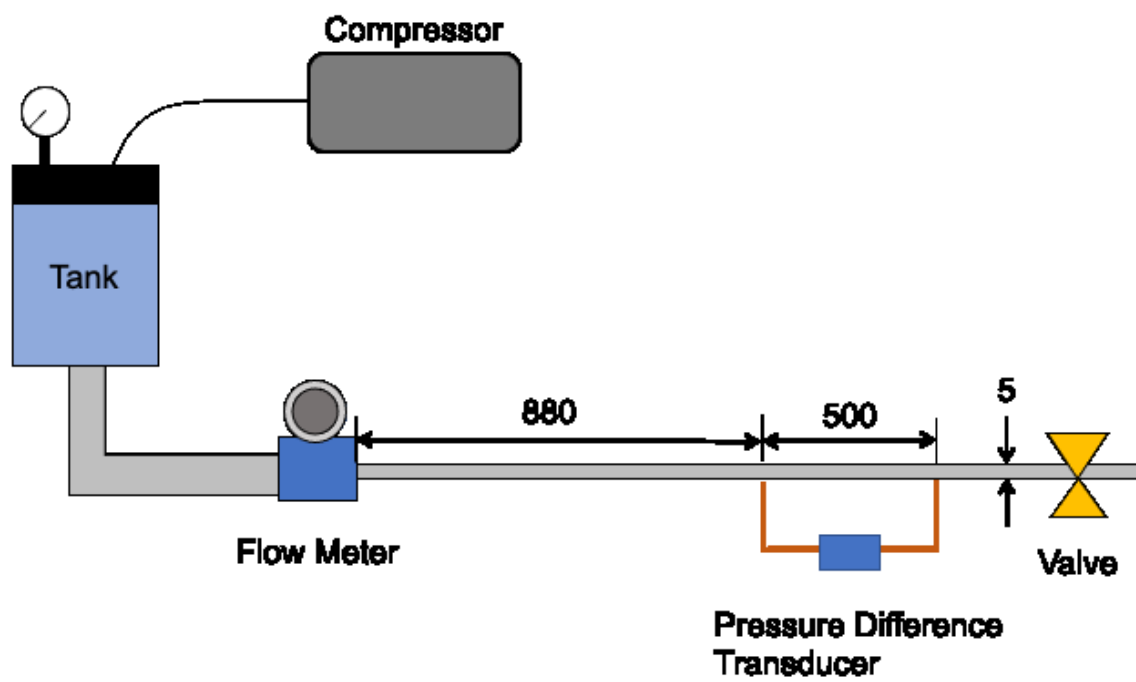
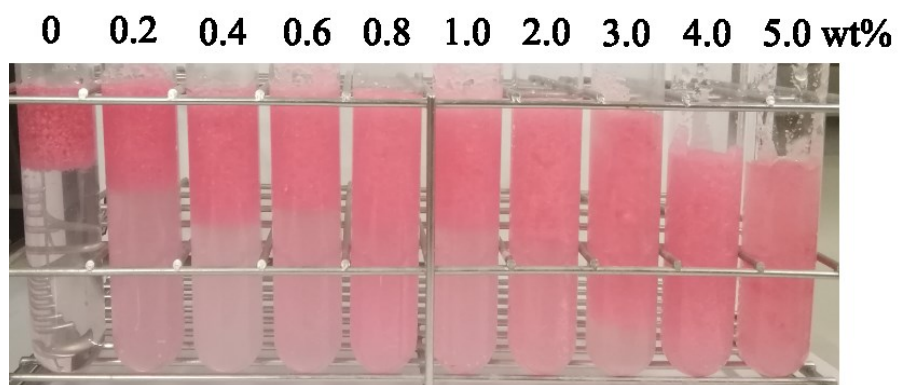
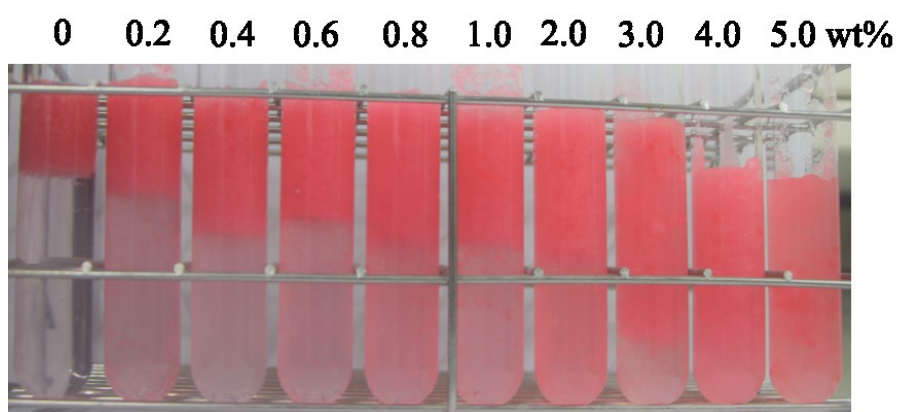


Fig. 2-7 流動特性測定装置



(a) 2 時間後



(b) 72 時間後

Fig. 2-8 マシュマロゲルスラリーの目視観察結果

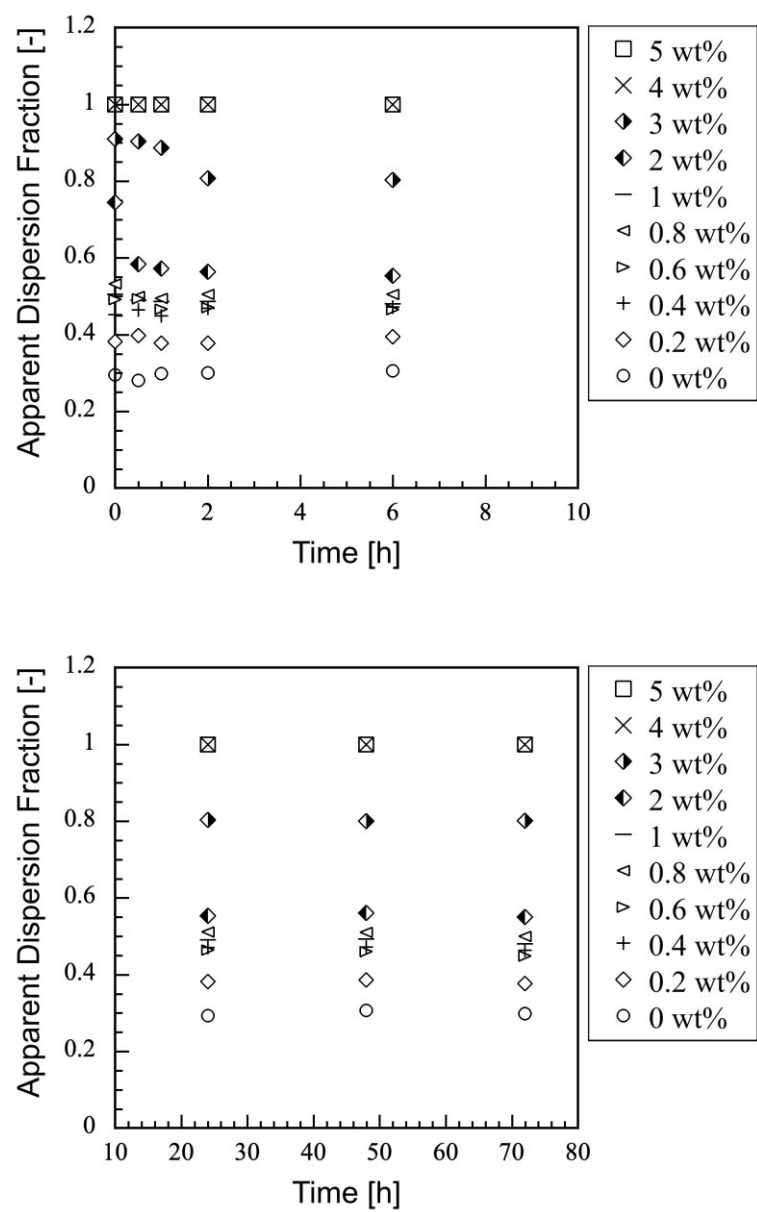


Fig. 2-9 見かけの分散割合の経時変化

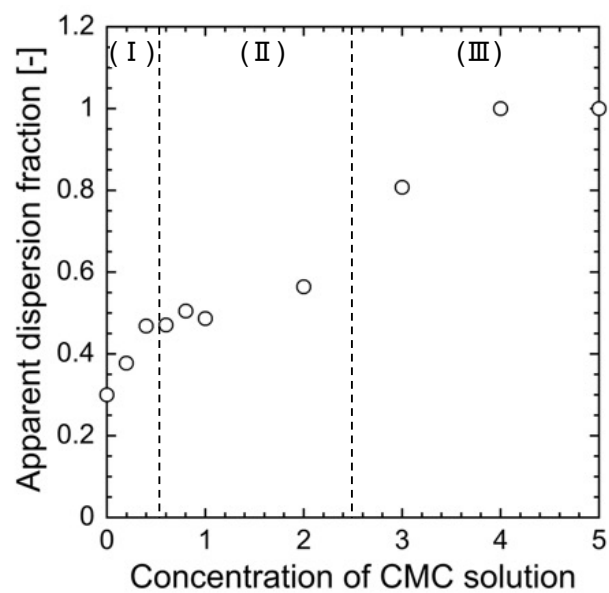


Fig. 2-10 観察開始から 2 時間後の見かけの分散割合

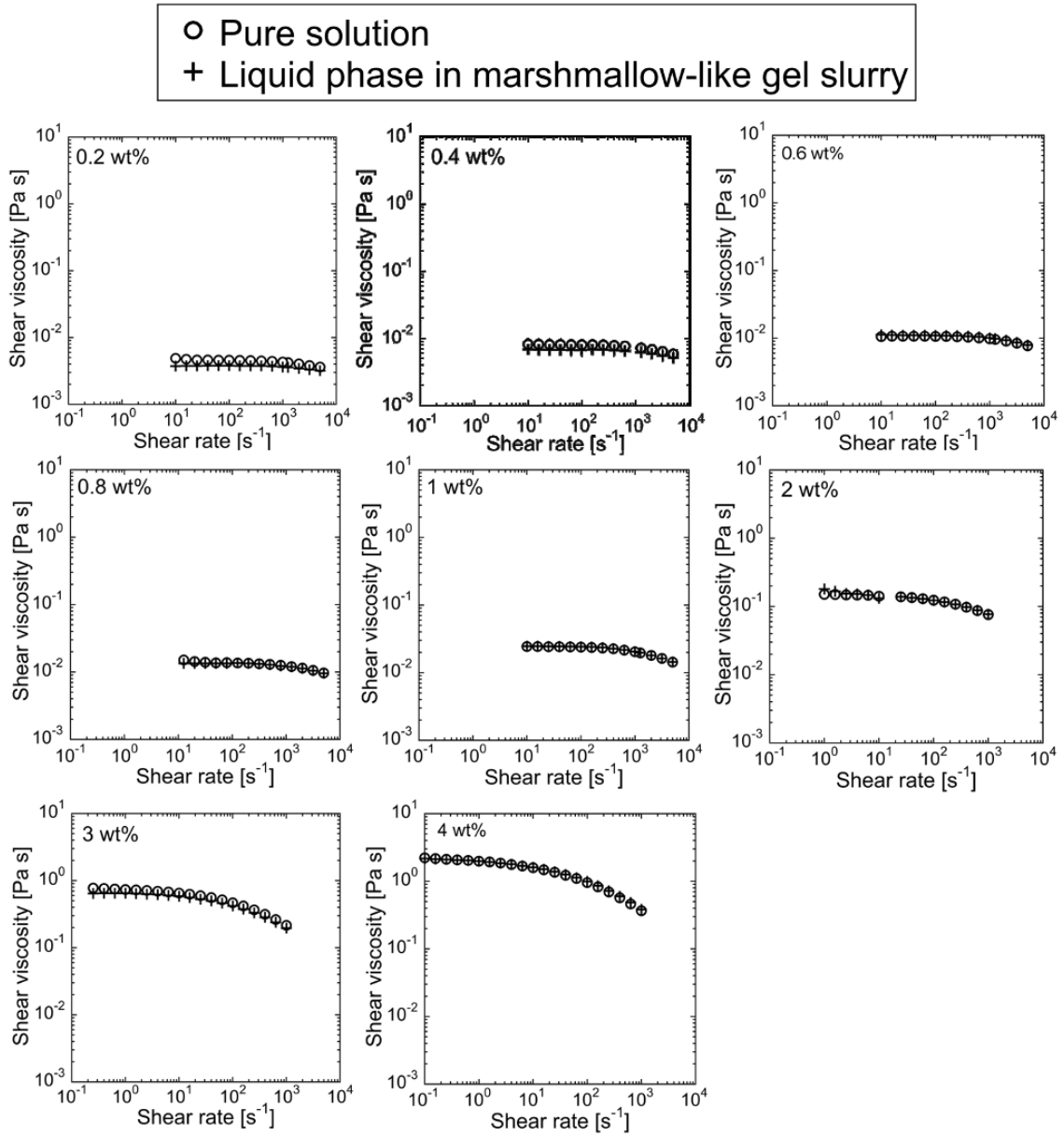


Fig. 2-11 マシュマロゲルスラリーの液層と、純粋な CMC 水溶液の粘度比較

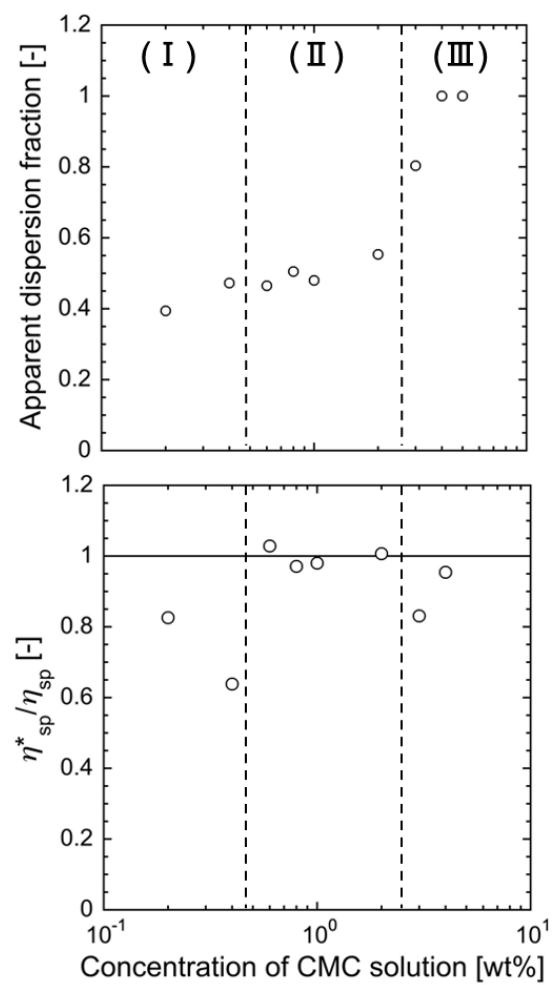


Fig. 2-12 見かけの分散割合と相対粘度の比 η_{sp}^* / η_{sp}

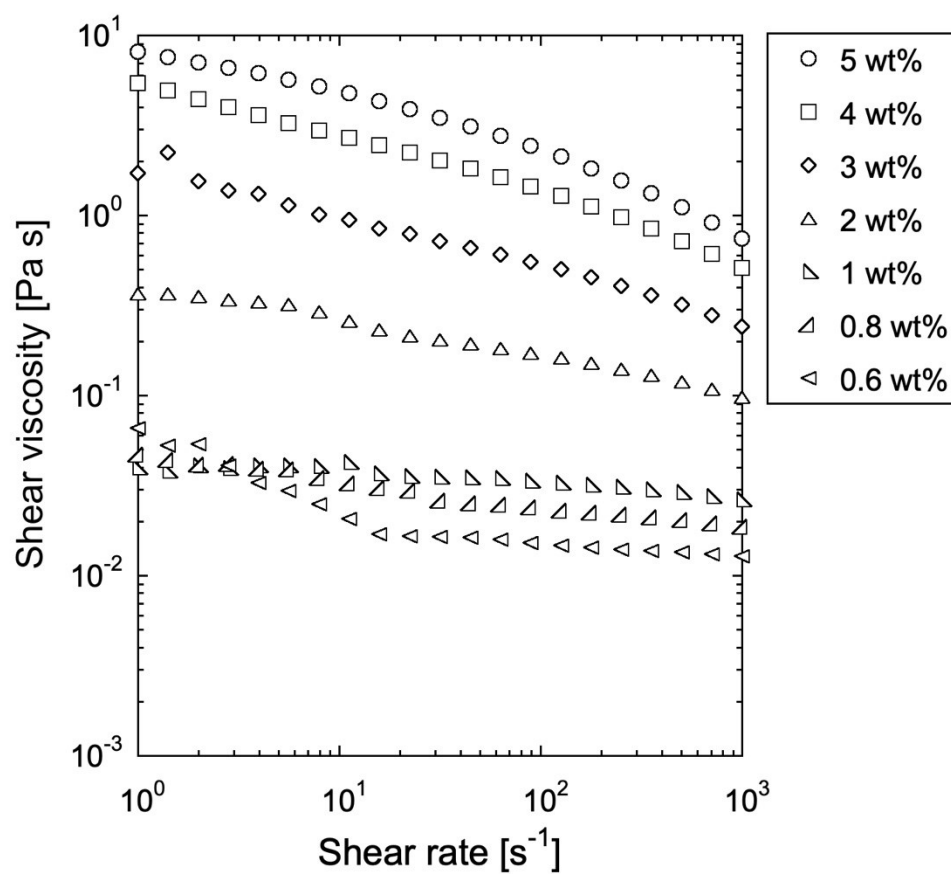
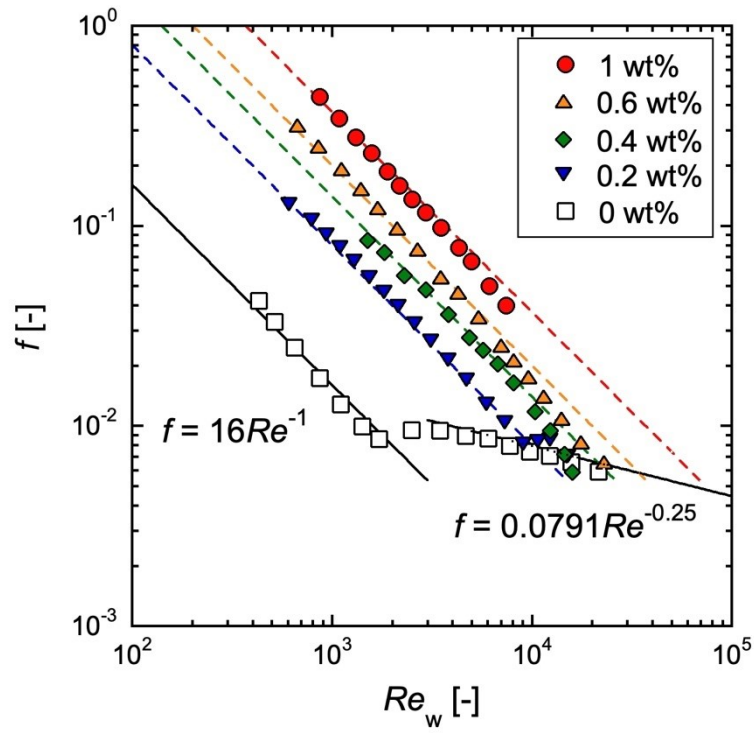
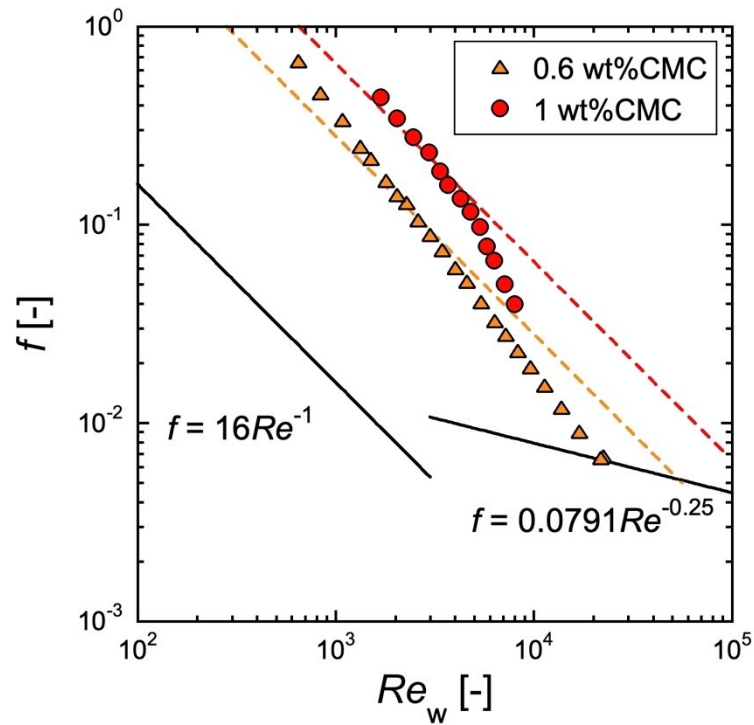


Fig. 2-13 マシュマロゲルスラリーの粘度

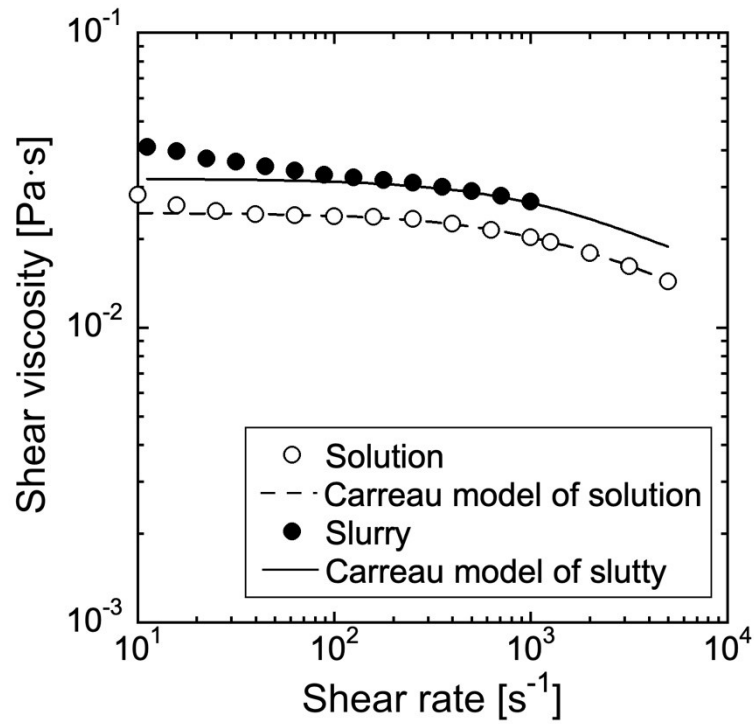


(a) CMC 溶液

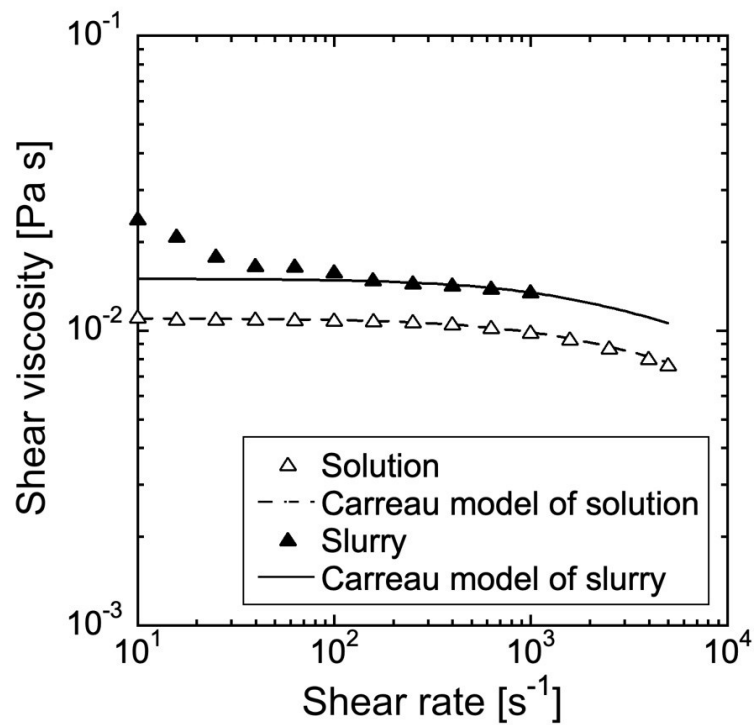


(b) マッシュマロゲルスラリー

Fig. 2-14 水レイノルズ数 Re_w に対する摩擦係数 f

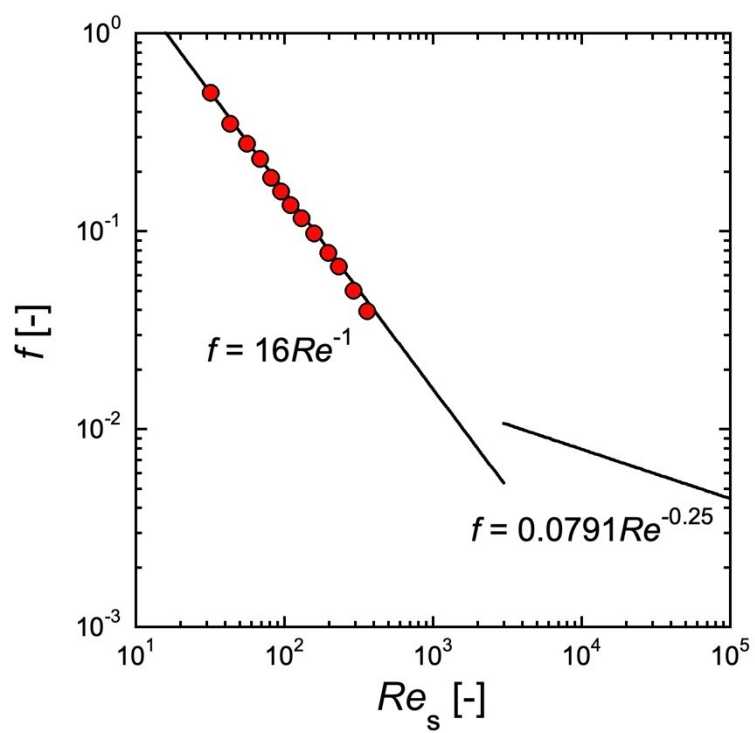


(a) 1 wt%CMC 溶液とそれを使用したマシュマロゲルスラリー

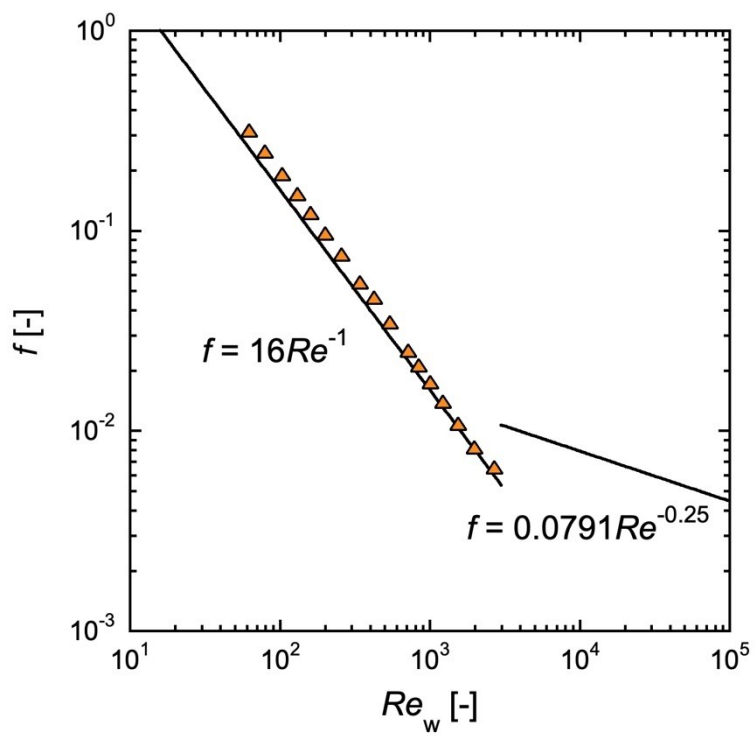


(b) 0.6 wt%CMC 溶液とそれを使用したマシュマロゲルスラリー

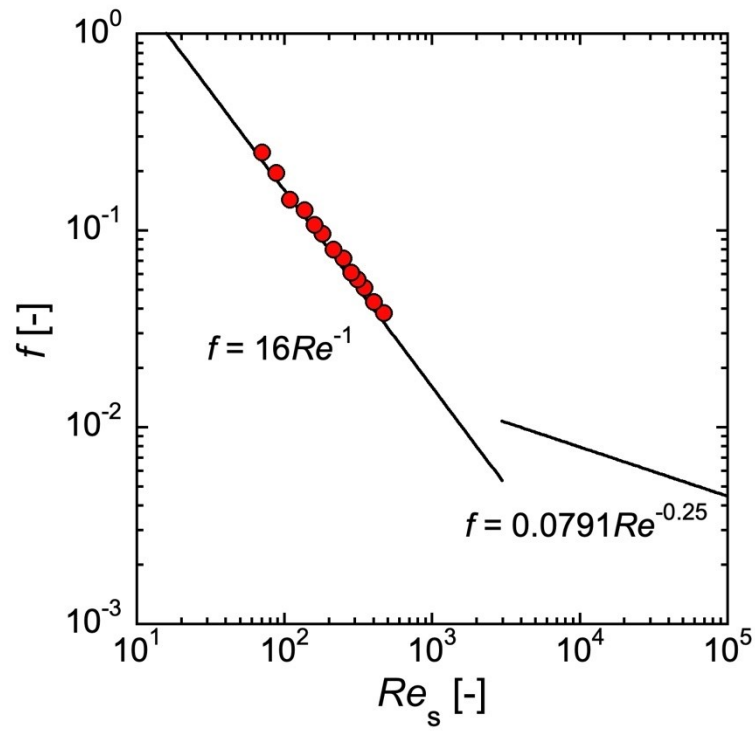
Fig. 2-15 Carreau モデルとアインシュタインの粘度式を使用した粘度のフィッティング



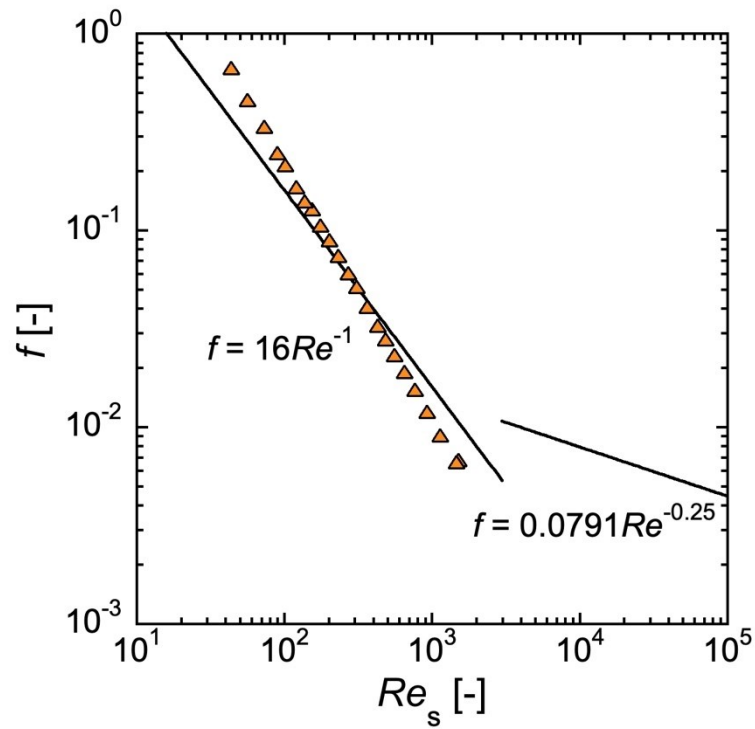
(a) 1 wt%CMC 溶液



(b) 0.6 wt%CMC 溶液



(c) 1 wt%CMC 溶液を用いたマシュマロゲルスラリー



(d) 0.6wt%CMC 溶液を用いたマシュマロゲルスラリー

Fig. 2-16 試料のレイノルズ数 Re_s に対する摩擦係数 f

参考文献

1. Egolf, P. W., Kauffeld, M. From Physical Properties of Ice Slurries to Industrial Ice Slurry Applications, *Int. J. Refrig.*, **2005**, 28, 4-12
2. Inaba, H., Inada, T., Horibe, A., Suzuki, H., Usui, H. Preventing Agglomeration and Growth of Ice Particles in Water with Suitable Additives, *Int. J. Refrig.*, **2005**, 28, 20-26
3. Suzuki, H., Nakayama, K., Komoda, H., Usui, H., Okada, K., Fujisawa, R. Particle Size Characteristics of Ice Slurry Treated with Surfactants and Brines, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **2009**, 42, 447-451
4. Renaud-Boivin, S., Poirier, M., Galanis, N. Experimental Study of Hydraulic and Thermal Behavior of an Ice Slurry in a Shell and Tube Heat Exchanger, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, **2012**, 37, 130-141
5. Kauffeld, M., Gund, S. Ice slurry—History, Current Technologies and Future Developments, *Int. J. Refrig.*, **2019**, 99, 264-271
6. Darbouret, M., Cournil, M., Herri, J. M. Rheological Study of TBAB Hydrate Slurries as Secondary Two-Phase Refrigerants, *Int. J. Refrig.*, **2005**, 28, 663-671
7. Oyama, H., Shimada, W., Ebinuma, T., Kamata, Y., Takeya, S., Uchida, T., Nagao, J., Narita, H. Phase diagram, Latent Heat, and Specific Heat of TBAB Semiclathrate Hydrate Crystals, *Fluid Phase Equil.*, **2005**, 234, 131-135
8. Ma, Z. W., Zhang, P. Influence of Crystal Layer on the Flow and Heat Transfer Characteristics During TBAB CHS Generation in a Double-Tube Heat Exchanger, *Int. J. Therm. Sci.*, **2013**, 68, 173-180
9. Wang, X., Zhai, X., Zhang, H., Zhou, L. A Theoretical and Experimental Study of a TBAB Salt Hydrate Based Cold Thermal Energy Storage in an Air Conditioning System, *Therm. Sci. Eng. Prog.*, **2019**, 13, 100397
10. Yamazaki, M., Sasaki, C., Kakiuchi, H., Osano, Y. T., Suga, H. Thermal and Structural Characterization of Trimethylolethane Trihydrate, *Thermochim. Acta.*, **2002**, 387, 39-45
11. Kakiuchi, H., Yabe, M., Yamazaki, M. A Study of Trimethylolethane Hydrate as a Phase Change Material, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **2003**, 36, 788-793
12. Indartono, Y. S., Usui, H., Suzuki, H., Komoda, Y., Nakayama, K.

- Hydrodynamics and Heat Transfer Characteristics of Drag-Reducing Trimethylolethane Solution and Suspension by Cationic Surfactant, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **2006**, *39*, 623-632
13. Koyama, R., Arai, Y., Yamauchi, Y., Takeya, S., Endo, F., Hotta, A., Ohmura, R. Thermophysical Properties of Trimethylolethane (TME) Hydrate as Phase Change Material for Cooling Lithium-Ion Battery in Electric Vehicle, *J. Power Sources*, **2019**, *427*, 70-76
 14. Inaba, H., Morita, S. Fundamental Study of Cold Heat-Storage System of O/W-Type Emulsion Having Cold Latent-Heat- Dispersion Material (3rd Report, Cold Heat-Release Characteristics of Emulsion by Air-Emulsion Direct-Contact Heat Exchange Method, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. B*, **1995**, *61*, 1149-1156
 15. Ho, C. J., Gao, J. Y. Preparation and Thermophysical Properties of Nanoparticle-in-Paraffin Emulsion as Phase Change Material, *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, **2009**, *36*, 467-470
 16. Delgado, M., Lázaro, A., Mazo, J., Zalba, B. Review on phase change material emulsions and microencapsulated phase change material slurries: Materials, heat transfer studies and applications”, *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, **2012**, *16*(1), 253-273
 17. Delgado, M., Lázaro, A., Mazo, J., Peñalosa, C., Dolado, P., Zalba, B. Experimental Analysis of a Low Cost Phase Change Material Emulsion for Its Use as Thermal Storage System, *Energy Convers. Manage.*, **2015**, *106*, 201-212
 18. Zhang, X., Niu, J., Zhang, S., Wu, J. Y. PCM in Water Emulsions: Supercooling Reduction Effects of Nano-additives, Viscosity Effects of Surfactants and Stability, *Adv. Eng. Mater.*, **2015**, *17*, 181-188
 19. Khan, Z., Khan, Z., Ghafoor, A. A Review of Performance Enhancement of PCM Based Latent Heat Storage System within the Context of Materials, Thermal Stability and Compatibility, *Energy Convers. Manage.*, **2016**, *115*, 132-158
 20. Liu, L., Niu, J., Wu, J. Y. Preparation of Stable Phase Change Material Emulsions for Thermal Energy Storage and Thermal Management Applications: A Review, *Materials (Basel)*, **2021**, *15*, 121
 21. Delgado-Sánchez, C., Cuadri, A. A., Navarro, F. J., Partal, P. Formulation and Processing of Novel Non-aqueous Polyethylene Glycol-in-Silicone Oil (o/o)

- Phase Change Emulsions, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2021**, *221*, 110898
22. Yang, N., Wang, J., Xu, S., Zheng, J., Wang, L., Yu, J. A Comparative Assessment of the Battery Liquid-Cooling System Employing Two Coolants: Phase Change Material Emulsion and Water, *Int. J. Energy Res.*, **2022**, *46*, 6498-6516
 23. Eunsoo, C., Cho, Y. I., Lorsch, H. G. Forced Convection Heat Transfer with Phase-Change-Material Slurries: Turbulent Flow in a Circular Tube, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **1994**, *37*, 207-215
 24. Mikkola, V., Puupponen, S., Saari, K., Ala-Nissila, T., Seppälä, A. Thermal Properties and Convective Heat Transfer of Phase Changing Paraffin Nanofluids, *Int. J. Therm. Sci.*, **2017**, *117*, 163-171
 25. Morimoto, T., Kumano, H. Flow and Heat Transfer Characteristics of Phase Change Emulsions in a Circular Tube: Part 1. Laminar Flow, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **2018**, *117*, 887-895
 26. Morimoto, T., Kumano, H. Flow and Heat Transfer Characteristics of Phase Change Emulsions in a Circular Tube: Part 2. Turbulent Flow, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **2018**, *117*, 903-911
 27. Fischer, L., Maranda, S., Stamatiou, A., von Arx, S., Worlitschek, J. Experimental Investigation on Heat Transfer with a Phase Change Dispersion, *Appl. Therm. Eng.*, **2019**, *147*, 61-73
 28. Hayase, G., Kanamori, K., Fukuchi, M., Kaji, H., Nakanishi, K. Facile Synthesis of Marshmallow-Like Macroporous Gels Usable under Harsh Conditions for the Separation of Oil and Water, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2013**, *52*, 1986-1989
 29. Lopez, C. G., Colby, R. H., Graham, P., Cabral, J. T. Viscosity and Scaling of Semiflexible Polyelectrolyte NaCMC in Aqueous Salt Solutions, *Macromolecules*, **2017**, *50*, 332-338
 30. Lopez, C. G., Richtering, W. Influence of Divalent Counterions on the Solution Rheology and Supramolecular Aggregation of Carboxymethyl Cellulose, *Cellulose*, **2019**, *26*, 1517-1534
 31. Sharratt, W. N., Lopez, C. G., Sarkis, M., Tyagi, G., O'Connell, R., Rogers, S. E., Cabral, J. T. Ionotropic Gelation Fronts in Sodium Carboxymethyl Cellulose for Hydrogel Particle Formation, *Gels* **2021**, *7*, 44

32. Tan, J., Liu, R., Wang, W., Liu, W., Tian, Y., Wu, M., Huang, Y. Controllable Aggregation and Reversible pH Sensitivity of AuNPs Regulated by Carboxymethyl Cellulose, *Langmuir*, **2010**, 26, 2093-2098
33. Liu, W., Zhao, X., Cai, Z., Han, B., Zhao, D. Aggregation and Stabilization of Multiwalled Carbon Nanotubes in Aqueous Suspensions: Influences of Carboxymethyl Cellulose, *Starch and Humic Acid. RSC Adv.*, **2016**, 6, 67260-67270
34. Long, T., Zhao, H., Wang, Y., Yang, W., Deng, S., Xiao, W., Lan, X., Wang, Q. Synergistic Mechanism of Acidified Water Glass and Carboxymethyl Cellulose in Flotation of Nickel Sulfide Ore, *Miner. Eng.*, **2022**, 181, 107547
35. Lim, S., Ahn, K. H., Yamamura, M. Latex Migration in Battery Slurries during Drying, *Langmuir*, **2013**, 29, 8233-8244
36. Marques Fagundes, F., Gil de Oliveira, G., Brandão Costa Santos, N., Jorge Ribeiro Damasceno, J., de Oliveira Arouca, F. Gravitational Settling of Calcium Carbonate in Different Non-Newtonian Carboxymethyl Cellulose Concentrations Using the Gamma-Ray Attenuation Technique, *Chem. Eng. Sci.*, **2021**, 232, 116367
37. Wang, J., Somasundaran, P. Adsorption and Conformation of Carboxymethyl Cellulose at Solid-Liquid Interfaces Using Spectroscopic, AFM and Allied Techniques, *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, 291, 75-83
38. Solomon, M. M., Umoren, S. A., Udosoro, I. I., Udoh, A. P. Inhibitive and Adsorption Behaviour of Carboxymethyl Cellulose on Mild Steel Corrosion in Sulphuric Acid Solution, *Corros. Sci.*, **2010**, 52, 1317-1325
39. Kargl, R., Mohan, T., Bračič, M., Kulterer, M., Doliška, A., Stana-Kleinschek, K., Ribitsch, V. Adsorption of Carboxymethyl Cellulose on Polymer Surfaces: Evidence of a Specific Interaction with Cellulose, *Langmuir*, **2012**, 28, 11440-11447
40. Krause, W. E., Bellomo, E. G., Colby, R. H. Rheology of Sodium Hyaluronate under Physiological Conditions, *Biomacromolecules*, **2001**, 2, 65-69

第3章 マッシュマロゲルを用いた潜熱輸送

——マッシュマロゲルスラリーの伝熱特性——

3-1 緒言

前章では、潜熱輸送を行うために、パラフィンを吸着させたマッシュマロゲルを用いてPCMスラリーを作製した。このPCMスラリーの性能を評価する上では、伝熱特性の測定は必要不可欠である。PCMスラリーの伝熱特性については、水/氷スラリー¹⁻⁴や包接水和物スラリー⁵⁻⁷、無機水和物スラリー⁸⁻¹⁰、ナノエマルション¹⁴⁻²⁰などこれまで多くの研究が行われている。特にナノエマルションを使用したものは、測定中にPCMの大きさが変化しないため、PCMスラリーの伝熱挙動を解明するために多くの研究がなされている。PCMスラリーの伝熱に関しては測定中のPCMの状態によって伝熱挙動に変化があり、複雑であることが分かっている。伝熱特性の測定方法としては、配管内のPCMスラリーに一定の熱量を印加する方法^{5, 11, 13-15}と、二重管式の熱交換器を利用する方法^{6-10, 12}の二種類が主に挙げられる。PCMスラリーの複雑な伝熱挙動を調べる上では前者の方が有効である。一方で後者は、実際のアプリケーションに近い環境で、より簡便に外管の流体にどれだけの熱を伝えたかを調べることとなる。本章では、本研究の内容を実用につなげることを目的とし、研究を行っており、後者の二重管式熱交換器を用いた測定によって、伝熱特性の測定を調べた。さらに、マッシュマロゲルを用いた場合、エマルションと異なり、粒子の状態がスラリー中一様にならないことが予想される。スラリー中の流れが一様にならない場合、伝熱方向に偏りが生じたり、配管を閉塞させるような塊が生じたりする可能性があることから、流れの状態を確認することは重要な確認事項である。そこで、過去の研究^{4, 16, 17}を参考に、スラリーの流動状態を分類し、評価を行なった。

本章では、マッシュマロゲルスラリーの伝熱特性の測定、と乱流中の挙動について測定を行ない、マッシュマロゲルを用いたスラリーが潜熱輸送において有用かどうかを確認した。伝熱特性に関しては二重管式熱交換器によって測定された。初めにマッシュマロゲルを用いてテトラデカンを輸送した場合のPCMスラリーの伝熱特性を測定した。この時、流動状態は層流であり、完全に発達していない場合の層流伝熱場での測定を行なった。続いて、ヘキサデカンを輸送した場合のPCMスラリーの伝熱特性を行なった。この時、流動状態は乱流であった。層流と乱流でPCMを変更した理由は、乱流状態における高い流速での測定に対応す

るために、温度操作をより簡便にするためである。さらに乱流状態のスラリーの流動挙動を観察するために、ハイスピードカメラで透明な配管の内部を撮影し、評価を行なった。

3-2 実験方法

3-2-1 試料

3-2-1-1 マシュマロゲル粒子

本章ではマシュマロゲルはメチルトリメトキシシラン (MTMS) とジメチルジメトキシシラン (DMDMS) の共重合により合成された $< 1 \text{ mm}$ の粒子を使用した (Fig. 3-1) . 本章では疎水性相変化物質であるパラフィン (テトラデカンまたはヘキサデカン) を吸着させた. パラフィンの吸着は以下のようにして行われた.

最初に, マシュマロゲルを過剰量のパラフィンに浸漬した. 次に, マシュマロゲル中の気泡を除去するためにこれらを減圧し, その後吸引濾過で, マシュマロゲルに吸着していないパラフィンを除去した.

3-2-1-2 マシュマロゲルスラリーの作製

マシュマロゲル粒子の分散剤としてカルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC, 分子量 $1.0\text{-}1.1 \times 10^5$) を使用した. 本章では, PCM の潜熱の有無が与える影響を調べるために, パラフィンを吸着したスラリーと吸着していないスラリーの二種類のマシュマロゲルスラリーを作製した. パラフィン吸着済みマシュマロゲル粒子を 10 wt% とし, 0.6 wt% の CMC 水溶液と混合した, パラフィン吸着済みマシュマロゲルスラリー (Fig. 3-2 (b)) と, パラフィン未吸着のマシュマロゲル粒子 (3-2-2 では 4.4 wt%, 3-2-3 では 4.8 wt%) と 0.6 wt% の CMC 水溶液を混合した, パラフィン未吸着マシュマロゲルスラリー (Fig. 3-2 (c)) である. パラフィン未吸着マシュマロゲルスラリーの粒子の割合は, 3-3-2-1, 3-3-3-1 にて示すパラフィン吸着時におけるマシュマロゲルの割合から決定された. また, 3-2-3 で使用するマシュマロゲルスラリーはヘキサデカン吸着済みマシュマロゲルスラリーであり, CMC の濃度を変化させたものである.

3-3-2 マシュマロゲルスラリーの層流伝熱実験

3-2-2-1 相変化特性の測定

層流伝熱実験ではパラフィンとして, テトラデカンを使用した. テトラデカンは融点が 5.5°C の PCM であり, 空調や冷蔵などを目的とした冷熱の輸送に適している. テトラデカンを使用した場合のマシュマロゲルスラリーの相変化特性を知るために以下の実験を行なった.

純粋なテトラデカン、テトラデカン吸着済みマシュマロゲル、テトラデカン吸着済みマシュマロゲルスラリーの融点と、潜熱量を DSC (SETRAM, μ DSC7Evo) を用いて測定した。試料は、円筒状のセルに封入された。試料の量は、純粋なテトラデカン、テトラデカン吸着済みマシュマロゲルは約 10 mg, テトラデカン吸着済みマシュマロゲルスラリーは 100 mg とした。昇温速度は $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ とした。

さらに、テトラデカンがマシュマロゲル粒子にどのように吸着しているかを見るために大気圧 SEM (ASEM, HITACHI, AeroSurf1500) 画像を用いて、テトラデカン吸着済みマシュマロゲルを観察した。

3-2-2-2 伝熱特性の測定

Fig. 3-3 に伝熱測定装置を示す。熱交換器はステンレス製の二重管式熱交換器を使用している。Fig. 3-4 に熱交換器の断面図を示す。試験部の内管径 $D_{i,i}$ は 8 mm, 内管の外径 $D_{i,o}$ は 13mm, 外管の内径 $D_{o,i}$ は 25 mm であった。試験部の長さ L は 2000 mm であった。試料としては、水、0.6 wt%CMC 水溶液、テトラデカン吸着済みマシュマロゲルスラリー、テトラデカン未吸着マシュマロゲルスラリーの四種類を使用した。実験手順は以下のように行なった。

試料タンクの中で試料を 2°C まで冷却した。その後、熱交換器の内管側にポンプを用いて流入させた。内管の流速は 0.4 から $2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ まで変化させた。外管側には温水を流入させた。この時、温度は 30°C , 流速は $1.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ に固定し、試料と並流となるようにした。実験時には内管側の流量が流量計によって、内管と外管の入口および出口温度が K 型熱電対によって測定された。

流量計の測定精度は流速によって異なり、 $\pm 0.066 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ($\langle u \rangle > 1.66 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), $\pm 4 \% \text{ RS}$ ($\langle u \rangle < 1.66 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) であった。熱電対の許容誤差は $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ であった。

3-2-3 マシュマロゲルスラリーの乱流伝熱実験

3-2-3-1 相変化特性の測定

乱流伝熱実験ではパラフィンとしてヘキサデカンを使用した。テトラデカンでなく、ヘキサデカンを使用した理由は、テトラデカンを使用した場合、CMC 溶液の粘度が高くなることと、ハンディクーラーによる温度制御が難しくなることが理由で乱流域における測定が困難であったためである。ヘキサデカンは融点が 17.5°C であるため、CMC 溶液の粘度もさほど大きくなり、温度制御も容易となるため、ヘキサデカンを使用することで乱流域での伝熱実験が可能で

あった．ヘキサデカンを吸着した場合のマシュマロゲルの相変化特性を調べるために，3-2-2-1 と同様にヘキサデカンおよび，ヘキサデカン吸着マシュマロゲルの DSC 測定を行なった．

3-2-2-2 伝熱特性の測定

3-2-2-2 と同様の測定装置にて伝熱特性測定を行なった．試料は，水，0.6 wt%CMC 水溶液，ヘキサデカン吸着済みマシュマロゲルスラリー，ヘキサデカン未吸着マシュマロゲルスラリーの四種類を使用した．タンク内の試料温度は 17°C に設定した．内管の流速は 3.0 から 9.0 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ まで変化させた．外管の温水の入口温度は 38°C，流速は 1.8 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ に固定した．

3-2-3-2 流動特性の測定

装置内を流れる試料の流動特性を調べるために，流速を変化させながら，Fig. 3-3 に示した差圧計を用いて試料が熱交換器を通過する際の圧力損失を測定した．この際，外管には水を流動させていない．内管の流速は 0.1 から 5.5 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ まで変化させた．差圧計の誤差は $\pm 0.25\%$ FS であった．

3-2-4 マシュマロゲルスラリーの流動挙動観察

水/氷スラリーのような PCM スラリーの流動挙動はいくつかのパターンに分類することができることが知られている^{4,16,17}．Fig. 3-5 に典型的な流動パターンを示す．

(a) Homogeneous flow は全体に一樣に PCM 粒子が分散している状態であり，この状態であれば，配管外部に均一な伝熱が行えると考えられる．(b) Heterogeneous flow では PCM は攪拌によって全体に行き渡っているが，分散状態に偏りがある状態である．この状態では，伝熱状態が配管の位置によって不均一になると考えられる．(c) Moving bed は PCM が上部に浮いている状態になり，攪拌されずに流動する状態である．PCM が上側でのみ相変化するため，下側では伝熱が促進されないことが考えられる．(d) Stationary bed は PCM が上部壁面に付着し動かない状態である．この状態ではスラリーの液層のみが流動することになり，壁面の固着が発達すれば，管路閉塞に繋がる危険な状態である．実用上は (a) が最も優れており，次点で (b) となり，(c), (d) は実用に支障をきたす．

本研究ではマシュマロゲルスラリーの流動状態が使用した CMC の濃度や流

速によって上記のいずれに当てはまるかを調べ、PCM スラリーの性能の評価を行った。Fig. 3-3 に示した装置内の透明管の内部をハイスピードカメラで撮影することで、配管内を流れるスラリーの様子を直接観察した。スラリーは 3-2-1-2 で説明したようにヘキサデカン吸着マッシュマロゲル 10wt%と CMC 水溶液を混合して作製した。CMC 水溶液の濃度を 0 から 3 wt%まで変化させて、濃度ごとの流動状態の変化を調べた。また流速を 0.1 から $6.3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ まで変化させ、流速による流動状態の違いについても調べた。

3-3 結果と考察

3-3-1 マッシュマロゲルスラリーの層流伝熱特性

3-3-1-1 相変化特性

DSC 測定の結果を Table. 3-1 に示す. 相転移点は Fig. 3-6 のようにベースラインとピークの傾きの交点と定義した. 純粋なテトラデカンの測定結果は Fang ら¹⁸の結果とよく一致した. テトラデカン吸着後についても, 相転移点は融点, 凝固点ともにほとんど変化しなかった. 潜熱量の値からテトラデカン吸着済みマッシュマロゲル粒子中のテトラデカンの割合は 56 wt%かつ 64 vol%であることがわかった. テトラデカン吸着済みマッシュマロゲルスラリーの潜熱量はテトラデカン吸着済みマッシュマロゲルの約 10 wt%であり, スラリーにすることによる相変化特性の影響はないことが確認された.

Fig. 3-7 に ASEM によって撮影されたテトラデカン吸着済みマッシュマロゲルの SEM 画像を示す. ASEM の大気圧条件での観察によって得られた画像は不鮮明であったため, 画像補正ソフトウェア (Electron Scattering Corrector) を Fig. 3-7には用いている. 図から, 粒子の周辺に膜のようなものが観察された. この膜厚が 1.1 μm であり, マッシュマロゲル粒子の一次粒子径が 5.3 μm であることがわかった. ここから, 膜の部分の体積割合を計算すると 60 vol%に相当することがわかった. この結果は DSC によって測定された値と近いことから, この膜はテトラデカンであり, テトラデカンはマッシュマロゲルの表面に吸着していることがわかった. 従って, テトラデカンの相変化はマッシュマロゲルの粒子表面上で起こると考えられる.

Table. 3-1 テトラデカン使用時の DSC 測定結果

	Melting Point [°C]	Latent Heat at melting [kJ·kg ⁻¹]	Freezing Point [°C]	Latent Heat at freezing [kJ·kg ⁻¹]
Pure tetradecane	5.5	219	3.2	222
Tetradecane-adsorbed Marshmallow-like gel	5.6	123	3.0	123
Marshmallow-like gel slurry with tetradecane	5.8	13	3.4	13

3-3-1-2 伝熱特性

3-3-1-2-1 物性値

伝熱特性に使用する物性値は 10°C のものを使用した．使用した物性値 (密度 ρ [kg·m⁻³], 比熱容量 C_p [kJ·kg⁻¹·K⁻¹], 熱伝導度 λ [W·m⁻¹·K⁻¹]) を Table. 3-2 に示す．これらの物性は伝熱測定 of 温度範囲ではほとんど変化がないため, 一定の値を使用した．また, テトラデカン吸着済みマシュマロゲルスラリーは測定中に相変化を起こすが, テトラデカンはスラリー中の僅か 5.6 wt% であるため, 相変化の影響は無視した．粘度は温度に強く依存し, かつマシュマロゲルスラリーの 10°C での測定が困難であったため, 次項で説明する方法で定めた．

Table. 3-2 層流伝熱測定 of 試料 of 物性値

	Water	0.6wt% CMC aqueous solution	Marshmallow- like gel slurry with tetradecane	Marshmallow- like gel slurry without tetradecane
Density, ρ_s [kg·m ⁻³]	999.7	998.5	998.5	999.5
Heat capacity, $C_{p,s}$ [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	4192	4249	3947	4114
Thermal conductivity, λ_s [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	0.587	0.562	0.565	0.550

3-3-1-2-2 粘度 of 計算

水を除いた試料 of 粘度は以下 of 方法で計算された．まず, 0.6 wt% of CMC 水溶液 of 0-25°C におけるせん断粘度をレオメータ (MCR301, Anton Paar) を用いて測定した (Fig. 3-8)．CMC 水溶液 of 粘度は, Carreau-Yasuda モデル (式 3-1) が当てはまることが知られている¹⁹．

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta(0)}{[1 + (\tau\dot{\gamma})^b]^{\frac{n}{b}}} \quad (3-1)$$

ここで, $\dot{\gamma}$ [s⁻¹] はせん断速度, $\eta(0)$ [Pa·s] は試料 of ゼロせん断粘度, τ [s] は試料 of 最長緩和時間, n [-] は高せん断領域での冪乗則 of 指数である． b [-] はニュートン領域と, 冪乗領域 of 交点周辺 of 形状を補正するパラメータである．しかし, 本研究 of 実験結果は, $b=1$ で十分にフィットした (Carreau モデル)．0.6 wt% of フローカーブは各温度において, $\tau = 1/300$, $n = 0.14$ としたときによくフィットした．

さらに, 溶液 of ゼロせん断粘度は以下 of アレニウス型 of 式 (3-2) によって表せ

ることが知られている。

$$\eta(0) = a \exp(E/RT) \quad (3-2)$$

ここで、 a と E/R はアレニウスプロットの形を決めるパラメータである。Fig. 3-9 に 0.6 wt%CMC 溶液のアレニウスプロットを示す。Fig 3-9 と式 (3-1) を使用することで、各温度での CMC 溶液の粘度の計算を行なった。

マシュマロゲルスラリーの粘度は以下の方法で計算した。まず、スラリーの粘度がアインシュタインの式 (3-3) に従うと仮定した、

$$\frac{\eta^*(0)}{\eta(0)} = 1 + 2.5\phi \quad (3-3)$$

ここで、 $\eta^*(0)$ [Pa·s] スラリーのゼロせん断粘度、 $\eta(0)$ [Pa·s] は固体粒子を含まない溶液 (ここでは 0.6 wt%CMC 溶液) のゼロせん断粘度、 ϕ [-] は固体粒子の固体体積分率である。式 (3-3) を用いて各温度でのマシュマロゲルスラリーのゼロせん断粘度を求めた。ここで、 $\eta(0)$ は (3-2) を用いて計算した。第二章で示したように、マシュマロゲルスラリーのフローカーブの形状は、使用した CMC 溶液のフローカーブの形状に依存することがわかっている。従って式 3-1 において 0.6 wt%CMC 水溶液と同様のパラメータを使用することで、マシュマロゲルスラリーの粘度を計算した。

Fig. 3-10 に 25°C のテトラデカン吸着済みマシュマロゲルスラリーおよび 20°C テトラデカン未吸着マシュマロゲルスラリーのレオメータで測定した粘度と、式 (3-1)-(3-3) を用いて計算した結果を比較した。この結果概ね同じ粘度が得られたことから、以上の計算の妥当性が確かめられた。

3-3-1-2-3 伝熱特性の解析

試料の伝熱特性を解析するために、内管の見かけの伝熱係数 h_i [W·m⁻²·K⁻¹]を式 (3-4) を用いて計算した。

$$\frac{1}{U_o D_o} = \frac{1}{h_o D_{i,o}} + \frac{1}{h_i D_i} + \frac{\ln\left(\frac{D_{i,o}}{D_{i,i}}\right)}{2\lambda_i} \quad (3-4)$$

ここで、 λ_i [W·m⁻¹·K⁻¹]は内管のステンレス鋼の熱伝導度、 $U_{i,o}$ [W·m⁻²·K⁻¹]内管の外径基準の総括伝熱係数である。外管の伝熱係数 h_o [W·m⁻²·K⁻¹]は外管の Nusselt 数 Nu_o [-],から計算され、 Nu_o は Dittus-Boelter の式 (3-5)から計算された。

$$Nu_o = \frac{h_o D_{eq}}{\lambda_w} = 0.023 Re_o^{0.8} Pr_w^{0.4} \quad (3-5)$$

ここで λ_w [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]は水の熱伝導度, Re_o [-]は外管の Reynolds 数, Pr_w [-]は水の Prandtl 数である. D_{eq} [m]は外管の水力相当直径であり, 式 (3-6) で計算された.

$$D_{eq} = \frac{D_{o,i}^2 - D_{i,o}^2}{D_{i,o}} \quad (3-6)$$

内管の Nusselt 数 $Nu_{i,exp}$ [-]は式(3-7)から計算された.

$$Nu_{i,exp} = \frac{h_i D_{i,i}}{\lambda_s} \quad (3-7)$$

内管の Reynolds 数 Re_i [-]は式(3-8)から計算された.

$$Re_i = \frac{\rho_s \langle u_i \rangle D_{i,i}}{\eta_s(\dot{\gamma})} \quad (3-8)$$

ここで, $\eta(\dot{\gamma})$ は式 (3-1)-(3-3) から計算された試料の粘度である. 層流において $\dot{\gamma}$ は以下の式 (3-9) より求めた.

$$\dot{\gamma} = \frac{\langle u_i \rangle}{D_{i,i}/2} \quad (3-9)$$

3-3-1-2-4 伝熱測定の妥当性の検証

円管内のニュートン流体の層流条件で Nusselt 数 $Nu_{i,cal}$ は次式²⁰によって計算できる.

$$Nu_{i,cal} = \begin{cases} 1.615/(x^+)^{\frac{1}{3}} - 0.7 & (x^+ < 0.005) \\ 1.615/(x^+)^{\frac{1}{3}} - 0.2 & (0.005 < x^+ < 0.03) \\ 3.66 + 0.0499/x^+ & (0.03 < x^+) \end{cases} \quad (3-10)$$

ここで, $x^+[-]$ は次式(3-11)によって計算された無次元長さである.

$$x^+ = \frac{L/D_{i,i}}{Re_s \cdot Pr_s} \quad (3-11)$$

ここで, Prandtl 数 Pr_s は次式(3-12)のように定義された.

$$Pr_s = \frac{C_{p,s} \eta_s(\dot{\gamma})}{\lambda_s} \quad (3-12)$$

Fig. 3-11 に水と 0.6 wt%CMC 水溶液について測定した $Nu_{i,exp}$ と上式によって計算された, $Nu_{i,cal}$ を示した. 図中のプロットが $Nu_{i,exp}$, 曲線が $Nu_{i,cal}$ である. 水の測定結果, 計算値とよく一致しており, 本装置を用いた実験の妥当性を確かめることができた. また, CMC 水溶液の結果も同様によく一致していたことから

CMC 水溶液をニュートン流体として扱うことができることがわかった。

3-3-1-2-5 マッシュマロゲルスラリーの伝熱特性

Fig. 3-12 にマッシュマロゲルスラリーの伝熱特性の測定結果を示した。図中の実線は CMC 水溶液の伝熱特性を示しており、テトラデカン未吸着マッシュマロゲルスラリーはこれと同様の結果を示した。従って、マッシュマロゲルの粒子自体が伝熱に与える影響は無視できると考えられる。一方で、テトラデカン吸着済みマッシュマロゲルスラリーの $Nu_{i,exp}$ は CMC 水溶液の 2 倍ほど大きな値を示しており、潜熱の影響によって伝熱が促進されたと考えられる。

3-3-1-2-6 マッシュマロゲルスラリーの伝熱特性のモデル化

この伝熱促進効果に関して修正 Prandtl 数 Pr_s^* [-] を用いたモデル化を用いて考察した。 Pr_s^* には Stefan 数 Ste [-] の逆数の項が追加されており、次式(3-13)で表される。

$$Pr_s^* = (1 + Ste^{-1}) Pr_s \quad (3-13)$$

Ste は顕熱と潜熱の比を次式 (3-14) のように示す無次元数である。

$$Ste = \frac{C_{p,s} \Delta T}{\Delta H} \quad (3-14)$$

この時、 ΔT [K] は内管の入口と出口の温度差を用いた。また ΔH [kJ · kg⁻¹] は 3-3-1-1 で測定された結果を用いた。この Pr_s^* を Pr_s の代わりに用いて計算した $Nu_{i,cal}^*$ を Fig. 3-13 の点線で示した。実験結果はモデルの計算結果よりもやや高い結果を示したが、概ね同様の傾向を示した。以上のことから、テトラデカン吸着済みマッシュマロゲルスラリーの伝熱特性はテトラデカンの潜熱の効果により促進されることがわかった。

3-3-2 マッシュマロゲルスラリーの乱流伝熱特性

3-3-2-1 相変化特性

DSC 測定の結果を Table. 3-3 に示す。相転移点は 3-3-1-1 と同様に定義した。テトラデカン吸着後時と同様にヘキサデカンを吸着させた場合も、相転移点は融点、凝固点ともにほとんど変化しなかった。潜熱量の値からテトラデカン吸着済みマッシュマロゲル粒子中のヘキサデカンの割合は 52 wt% であることがわかった。また、相変化特性に関して、3-2-1-1 で示されたテトラデカン吸着した場

合と比較し、マシュマロゲルが与える影響に大きな差は生じなかった。3-3-1-1 より CMC 水溶液がスラリーの潜熱量に与える影響はないことがわかっているため、ヘキサデカン吸着済みマシュマロゲルスラリーの潜熱量はヘキサデカン吸着済みマシュマロゲル の潜熱量から $11.7 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ とした。

Table. 3-3 ヘキサデカン使用時の DSC 測定結果

	Melting Point [°C]	Latent Heat at melting [kJ·kg ⁻¹]	Freezing Point [°C]	Latent Heat at freezing [kJ·kg ⁻¹]
Pure hexadecane	17.5	227	17.1	224
Hexadecane-adsorbed Marshmallow-like gel	17.4	117	16.1	116

3-3-2-1 伝熱特性

3-3-2-2-1 物性値

伝熱特性に使用する物性値は 20°C のものを使用した。使用した物性値(密度 ρ [kg·m⁻³], 比熱容量 C_p [kJ kg⁻¹·K⁻¹], 熱伝導度 λ [W·m⁻¹·K⁻¹], せん断粘度 η [Pa·s]) を Table. 3-4 に示す。乱流実験時の粘度は、伝熱測定を行う温度 17-18°C が、レオメータの測定温度 20°C と近いいため、レオメータの測定値をそのまま使用することができた。この時の測定結果を Fig. 3-14 に示す。この時の値がほぼ一定であるため、本実験では各試料をニュートン流体とみなした。

Table. 3-4 乱流伝熱測定 of 試料の物性値

	0.6wt% CMC aqueous solution	Marshmallow- like gel slurry with hexadecane	Marshmallow- like gel slurry without hexadecane
Density, ρ_s [kg·m ⁻³]	998.5	999.8	998.7
Heat capacity, $C_{p,s}$ [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	4249	3904	4114
Thermal conductivity, λ_s [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	0.562	0.562	0.550
Shear viscosity, η_s [Pa·s]	0.0156	0.0158	0.0162

3-3-2-2-2 伝熱特性の解析

試料の伝熱特性を解析するために、3-3-1-2-3 と同様の方法を用いて、内管の

Re_i および $Nu_{i,exp}$ の計算を行った。ただし、 $\eta_s(\dot{\gamma})$ に関しては3-3-2-2-1で示した一定値を使用した。

3-3-2-2-3 伝熱測定の妥当性の検証

円管内のニュートン流体の層流-乱流の遷移領域から乱流条件まで Gnielinski の式 (3-15) ²¹ を用いて $Nu_{i,cal}$ を計算できることが知られている。

$$Nu_{i,cal} = \frac{(f/8)(Re_i - 1000) Pr_s}{1 + 12.7(f/8)(Pr_s^{2/3} - 1)} \quad (3-15)$$

ここで f [-] は (3-16) によって計算される摩擦係数であり、 Pr_s は(3-12)で示した Prandtl 数である。

$$f = (0.79 \ln Re_i - 1.64)^{-2} \quad (3-16)$$

この式は($2300 < Re < 5 \times 10^6$, $0.5 < Pr < 2000$)の範囲で成り立つとされている。

Fig. 3-15 に CMC 水溶液の $Nu_{i,exp}$ の測定結果を示す。図中の実線は式 (3-15) によって計算された $Nu_{i,cal}$ である。結果からは $3000 < Re_i$ の範囲でよく一致していることがわかった。従って、本装置によって行われる伝熱特性の妥当性が確認された。

3-3-2-2-4 マシュマロゲルスラリーの伝熱特性

Fig. 3-16 にマシュマロゲルスラリーの伝熱特性測定結果を示す。図中の実線は CMC 水溶液の $Nu_{i,cal}$ である。測定結果から、ヘキサデカン未吸着マシュマロゲルスラリーの伝熱特性は CMC 水溶液とほとんど同じであることがわかった。それに対し、ヘキサデカン吸着済みヘキサデカンスラリーの $Nu_{i,exp}$ は CMC 水溶液の 1.5 倍程度になった。この $Nu_{i,exp}$ の上昇はヘキサデカンの潜熱によるものであると考えられる。

3-3-2-2-5 ヘキサデカンの相変化割合

本装置では乱流状態では流速が速いために伝熱部においてヘキサデカン吸着済みマシュマロゲルスラリーの全てのヘキサデカンが融解しなかったことが内管と外管の交換熱量の差から明らかであった。次の計算で伝熱測定時のヘキサデカンの融解割合 H_f [-]を求めた。

$$H_f = \frac{Q_o - m_i C_{p,s} \Delta T}{\Delta H} \quad (3-17)$$

ここで Q_0 [W] は外管の交換熱量, m_i [kg·s⁻¹] は内管の質量流量, ΔT [K]は内管の入口と出口の温度差, ΔH [J·kg⁻¹] はヘキサデカン吸着済みマシュマロゲルスラリーの潜熱量である. Fig. 3-17 に Re_i に対する H_f の変化を示した. 図より, Re_i すなわち流速が速くなるほど, 融解していないヘキサデカンが多くなることがわかった. 出口での温度が融点よりも大きいにもかかわらず, このような現象が見られるのはヘキサデカンの熱伝導度 (0.14 W·m⁻¹·K⁻¹) が水 (0.60 W·m⁻¹·K⁻¹) よりも小さいためであると考えられ, 試験部を長くすれば全てのヘキサデカンが融解すると考えられる.

3-3-2-2-6 伝熱特性のモデル化

3-3-1-2-6 と同様に, マシュマロゲルスラリーの伝熱特性のモデル化を試みた. 層流伝熱の場合と異なり, ヘキサデカンは全て融解していないことがわかっていするため, H_f を考慮し Ste を次式 (3-18) のように計算した.

$$Ste = \frac{C_{p,s} \Delta T}{H_f \Delta H} \quad (3-18)$$

式(3-13)を基に Pr_s^* を計算し, Gnielinski の式に代入すると(3-19)式のようになる.

$$Nu_{i,cal}^* = \frac{(f/8)(Re_i - 1000) Pr_s^*}{1 + 12.7 (f/8) \{(Pr_s^*)^{2/3} - 1\}} \quad (3-19)$$

CMC 水溶液と, ヘキサデカン吸着マシュマロゲルスラリーの $Nu_{i,exp}$ と Gnielinski の式は $3000 < Re_i$ の範囲でよく一致していたため, Fig. 3-18 で式 (3-19) から求まる $Nu_{i,cal}^*$ とヘキサデカン吸着済みマシュマロゲルスラリーの伝熱特性を比較するようになった. 3-3-2-2-6 と同様に, $Nu_{i,cal}^*$ がやや小さいが概ね同様の傾向を示していることがわかった.

3-3-2-3 マシュマロゲルスラリーの流動特性

測定された圧力損失 ΔP をもとに Fanning の摩擦損失係数 f を次式 (3-20) より計算した.

$$f = \frac{1}{4} \left(\frac{D_{i,i}}{L} \right) \frac{\Delta P}{(1/2) \rho_s \langle u_i \rangle^2} \quad (3-20)$$

Newton 流体において Re と f の間には一般に, 流れが層流のときは理論式 (3-21), 乱流のときは Blasius の経験式(3-22)の関係が成り立つ.

$$f = 16Re^{-1} \quad (3-21)$$

$$f = 0.0791Re^{-0.25} \quad (3-22)$$

Fig. 3-19 に流動特性の測定結果を示す．いずれの試料においても層流から乱流への遷移を示しており，Newton 流体の流動特性を示すことがわかった．

3-3-2-4 マシュマロゲルスラリーの伝熱効率

これまで，マシュマロゲルスラリーの伝熱特性および，流動特性について議論をしてきたが，ここでは PCM の伝熱促進と，粘度の増加などに起因するポンプ動力の増加のどちらの影響が大きいかを Colburn のアナロジー式を用いて検討した．まず，以下の式 (3-23) から Colburn の j ファクターを計算した．

$$j = \frac{Nu_{i,exp}}{Re_i Pr_s^{1/3}} \quad (3-23)$$

Colburn のアナロジー式(3-24)はニュートン流体の乱流伝熱において以下の関係が成り立つというものである．

$$j = \frac{f}{2} \quad (3-24)$$

f に 3-3-2-3 の測定結果を用いて， j/f を計算した結果を Fig. 3-20 に示す．CMC 水溶液とヘキサデカン未吸着マシュマロゲルスラリーに関しては， $3000 < Re_i$ の範囲で $j/f = 0.5$ に近い結果を得られた．一方で，ヘキサデカン吸着後スラリーに関しては $3000 < Re_i$ の範囲で $j/f = 0.58-0.79$ という結果となった．これは， f がもたらす流動抵抗への影響よりも j がもたらすが伝熱促進効果の影響が大きいことを意味しており，ヘキサデカン吸着マシュマロゲルスラリーは，水などを用いて熱伝達を行うよりも効率の良い熱伝達が可能であることが示された．

3-3-3 マシュマロゲルスラリーの流動挙動

Fig. 3-21 に，測定中に確認されたフロータイプを示した．(a) はマシュマロゲル粒子が一様に分散しながら流動している均一な流れである (Homogeneous flow) ．(b) は粒子は均一に分布し流れてはいるものの，マシュマロゲル粒子の一部が凝集体(aggregation)を形成している流れである (Homogeneous flow with aggregation) ．(c) は粒子の分布が上部にのみ集中しているが，全体の流速は上部と下部で違いはない状態の流れである (Heterogeneous flow) ．(d) はスラリー中で粒子が大きな塊となっており，全く分散していない状態の流れである．上記のように水/氷スラリーの場合とは異なる流動挙動が見られた．

Fig. 3-22 に流速と，使用した CMC 溶液の濃度によるフローマップを示した．

このフローマップにおいては、(a) Homogeneous flow の領域は PCM スラリーとしてマシュマロゲルスラリーが有効に働く領域、(b) Homogeneous flow with aggregation の領域は、伝熱は一樣であるが、凝集体の影響で管路閉塞のリスクがある領域、(c) Heterogeneous flow は伝熱が一樣でなく、PCM 層と CMC 溶液の層が分離してしまう恐れがある領域、(d) は伝熱が効果的でなく、管路閉塞のリスクが大きい領域。というように考え、 $(d) < (c) < (b) < (a)$ の順に一樣な流れであり実用的であるとした。この結果から、いずれの濃度においてもより流速が大きいほど、一樣な流れに近づくことがわかった。また同じ流速で比較すると濃度が低い方が、一樣の流れに近づく傾向が見られた。

次に、Fig. 3-14 より、CMC 溶液とマシュマロゲルスラリーの粘度の差は小さいことがわかっているため、CMC 溶液の粘度を用いて、 Re を計算した。この時利用した CMC 溶液の粘度は簡単のため、ゼロせん断粘度を使用した。Fig. 3-23 にレオメータによって測定されたゼロせん断粘度を示す。Fig. 3-24 にこのゼロせん断粘度を用いて計算された Re と CMC 濃度についてのフローマップを示した。(対数軸にするため水を使用した結果を除いた) この結果より、CMC 濃度が高い方がより低い Re においても一樣な流れとなることがわかった。また、CMC の濃度が 1 wt% 以下においては層流域において (d) の流れが確認された。従って、一樣な流れにするためにはより高い濃度で CMC を用いて分散性を高める必要であると考えられる。一方で乱流域に関しては、乱流の攪拌によって、CMC の濃度が低い場合でも一樣な流れが確認されたため、濃度を低くしたほうが、伝熱効率は良くなると考えられる。

ここで 3-3-1, 3-3-2 に示した伝熱特性の測定条件をそれぞれフローマップから判別する。3-3-1 で行われた層流伝熱測定は、(c) , (d) の流れが該当し、十分に分散していない状態での測定であったことがわかった。一方で、3-3-2 に示した乱流伝熱測定においては、いずれの実験条件も (a) の流れに該当し、十分に分散した条件での測定であったことが確かめられた。ただし、両者の結果から伝熱測定にこれらの分散状態が与えた影響は確認できなかった。

以上より、マシュマロゲルスラリーを PCM スラリーとして使用する際には、層流伝熱を考える場合には CMC の添加が必須であるが、乱流伝熱を考える場合は CMC の濃度が低くても十分に分散させられることがわかった。ただし実用を考える場合は第 2 章で示した静置下での分散条件も考慮し、CMC の濃度を選定する必要がある。

3-4. 結言

PCM パラフィンを吸着させたマシュマロゲルスラリーの PCM スラリーとしての性能を明らかにするために、層流、乱流のそれぞれの条件下における伝熱特性の測定と、円管内流れにおける流動挙動の観察を目的とする研究を行った。

マシュマロゲルスラリーの層流条件下における伝熱特性に関する研究では以下のことがわかった。

1. テトラデカン吸着マシュマロゲルの潜熱量は $123 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ であり、マシュマロゲルスラリーの潜熱量は $12 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ であった。これは、それぞれ純粋なテトラデカンの 56%, 5.7% であった。相転移温度は純粋なテトラデカンと変化がなかったことから、マシュマロゲルおよび CMC が相変化特性に与える影響はないことがわかった。
2. 伝熱測定で使用された温度のマシュマロゲルスラリーの粘度が、Einstein の式と Arrhenius プロットを適用することで計算され、実際の実験値とも良好な一致が得られた。
3. 層流条件におけるテトラデカン未吸着マシュマロゲルスラリーの伝熱特性は CMC 水溶液と同じであった。一方で、テトラデカン吸着済みマシュマロゲルスラリーの伝熱は CMC 水溶液の 2 倍ほど促進されることがわかった。これはテトラデカンの持つ潜熱による効果であると考えられる。
4. テトラデカンの潜熱の効果を説明するために潜熱を考慮した修正 Prandtl 数モデルが適用された。このモデルの計算結果は実験値よりもやや下回ったが、概ね同様の傾向を示し、このことから層流条件において、潜熱の効果によってテトラデカン吸着マシュマロゲルスラリーの伝熱が促進されたことがわかった。

以上より、層流条件下においては、マシュマロゲルスラリーは PCM スラリーとして十分な伝熱特性を持っていることが明らかとなった。

マシュマロゲルスラリーの乱流条件に関する伝熱特性に関する研究では以下のことがわかった。

1. ヘキサデカン吸着マシュマロゲルの潜熱量は $123 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ であり、テトラデカンを吸着させた時と比べマシュマロゲルが相変化特性に与える影響に相違は見られなかった。
2. 乱流条件におけるヘキサデカン未吸着マシュマロゲルスラリーの伝熱特性測定結果は、CMC 水溶液の伝熱特性と同様の結果を示し、Gnielinski の式と

良好の一致を示した。一方でヘキサデカン吸着マシュマロゲルスラリーの伝熱はヘキサデカン未吸着マシュマロゲルスラリーおよび CMC 水溶液と比較しておおよそ 1.5 倍程度電熱が促進されることがわかった。

3. ヘキサデカン吸着マシュマロゲルスラリー中のヘキサデカンは試験部内では完全に融解していないことが、交換熱量から明らかとなった。これを考慮し、修正 Prandtl 数モデルを適用すると、層流条件の時と同様に、実験値をやや下回る計算結果となったが、概ね同様の傾向は見られ、潜熱の効果でマシュマロゲルスラリーの伝熱が促進されたことが乱流条件においても確認された。
4. 試験部における圧力損失から Fanning の摩擦係数が計算され、それを用いて Colburn のアナロジーを示す j/f が計算された。ヘキサデカン未吸着マシュマロゲルスラリーおよび CMC 水溶液については Newton 流体の伝熱を行った場合に得られる $j/f \cong 0.5$ が得られたのに対し、ヘキサデカン吸着マシュマロゲルスラリーは乱流条件において、 $j/f = 0.58-0.79$ という高い値が得られた。このことからヘキサデカン吸着マシュマロゲルスラリーは PCM スラリーとして高い伝熱効率を持つ事が明らかとなった。

以上のことより、乱流条件下においてマシュマロゲルスラリーは PCM スラリーとして高い伝熱性能を持っていることが示された。

マシュマロゲルスラリーの流動挙動に関する研究からは以下のことが明らかとなった。

1. マシュマロゲルスラリーのフローパターンは、水/氷スラリーとは一部異なり
Homogeneous flow : マシュマロゲル粒子が一樣に分散しながら流動している均一な流れ。
Homogeneous flow with aggregation : 粒子は均一に分布し流れてはいるものの、マシュマロゲル粒子の一部が凝集体 (aggregation) を形成している流れ。
Heterogeneous flow : 粒子の分布が上部にのみ集中しているが、全体の流速は上部と下部で違いはない状態の流れ。
Aggregate flow : スラリー中で粒子が大きな塊となっており、全く分散していない状態の流れ。
という 4 つのフローパターンが確認され、上から順に実用上望ましい流れであると考察した。
2. 流速と Reynolds 数のそれぞれと CMC 溶液の濃度に対してフローマップを作

成し、流動挙動の傾向を示した。その結果、流速が高いほど流れは一様になりやすい傾向があった。流速で比較すると濃度が低い方がより小さな流速で Homogeneous flow となったが、一方で、CMC の濃度が高いほどより低い Reynolds 数で Homogeneous flow になるという傾向が見られた。

3. 2.の傾向に関しては、流れの状態による粒子の攪拌が影響されていると考えられ、流れによる粒子の攪拌が少ない層流状態では、CMC による分散性の向上が必要であり、流れによって粒子が攪拌される乱流状態においては CMC の濃度が低い方が効率の良い伝熱が行えると考察した。

以上のことから、マシュマロゲルスラリーを PCM スラリーとして使用する際には、使用した流動条件に応じて、CMC の濃度を選択することが重要であるという結論が得られた。

これらの結果より、マシュマロゲルスラリーは低温系潜熱輸送において有用な PCM スラリーであるということが示唆された。

NOMENCLATURE

a	pre-exponential factor of Arrhenius equation (Pa·s)	b	parameter of Carreau-Yasuda model
C_p	heat capacity (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	D	diameter (m)
E	activation energy (J·mol ⁻¹)	f	friction factor (-)
h	heat transfer coefficient (W·m ⁻² ·K ⁻¹)	H_f	melting fraction of PCM (-)
j	j factor of Colburn	L	length of test section (m)
m	mass flow rate (kg·s ⁻¹)	n	constant of power law
Nu	Nusselt number (-)	Pr	Prandtl number (-)
Q	Overall heat transfer rate (W)	R	gas constant (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
Re	Reynolds number (-)	Ste	Stephan number (-)
T	temperature (K)	$\langle u \rangle$	average flow velocity (m·s ⁻¹)
x^+	dimensionless axial distance (-)		
<i>Greek symbols</i>			
ΔH	latent heat (kJ·kg ⁻¹)	ΔP	pressure drop (Pa)
ΔT	temperature difference between inlet and outlet in the inner pipe (K)	η	shear viscosity (Pa·s)
$\eta(0)$	zero shear viscosity (Pa·s)	λ	thermal conductivity (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
ρ	density (kg·m ⁻³)	τ	longest relaxation time (s)
ϕ	volume fraction of solid in slurry (-)		
<i>subscripts</i>			
cal	calculated	eq	equivalent
exp	experimental	i	inner tube
i,i	inner diameter of inner tube	i,o	outer diameter of inner tube
o,i	inner diameter of outer tube	o	outer tube
s	sample	w	water
<i>superscripts</i>			
*	modified		

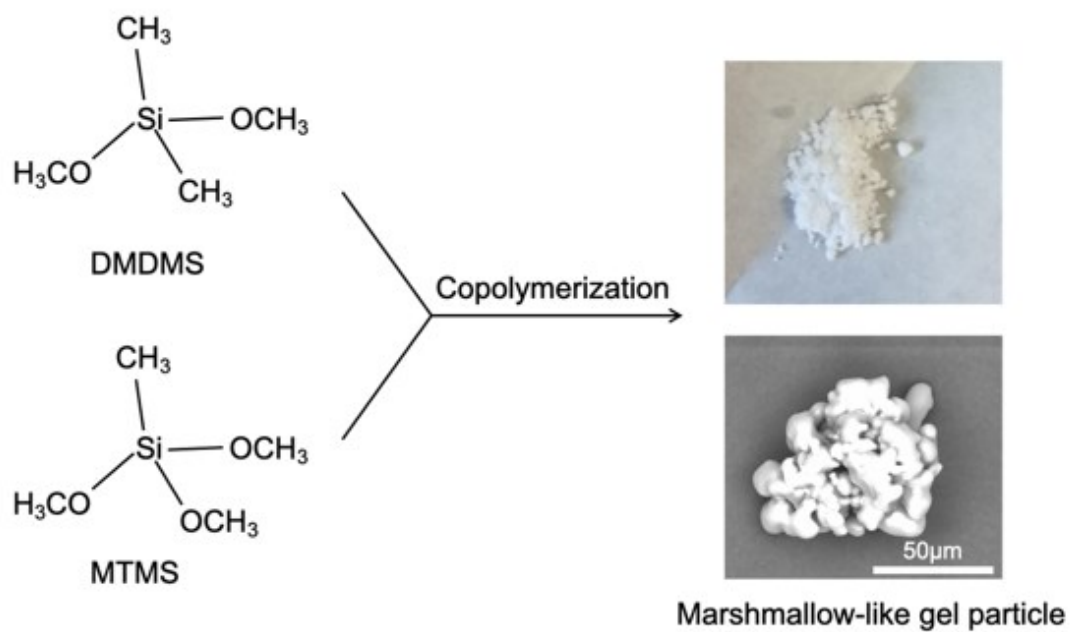


Fig. 3-1 マッシュマロゲル粒子

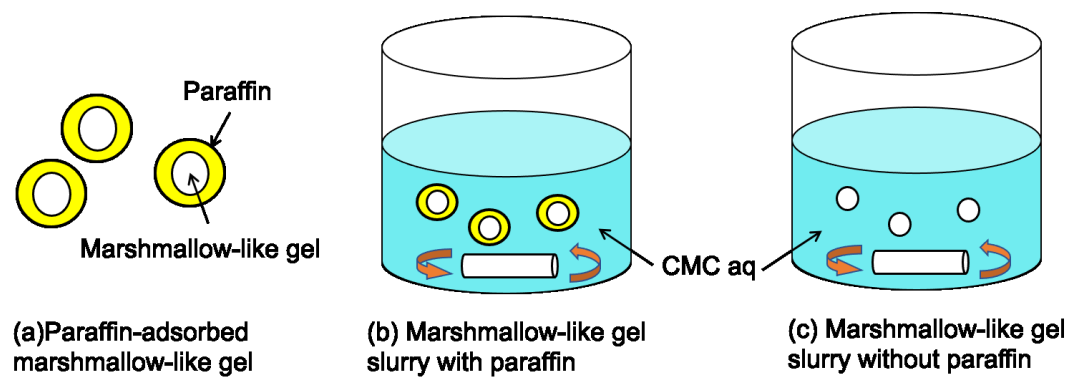


Fig. 3-2 マシュマロゲルとマシュマロゲルスラリーの模式図

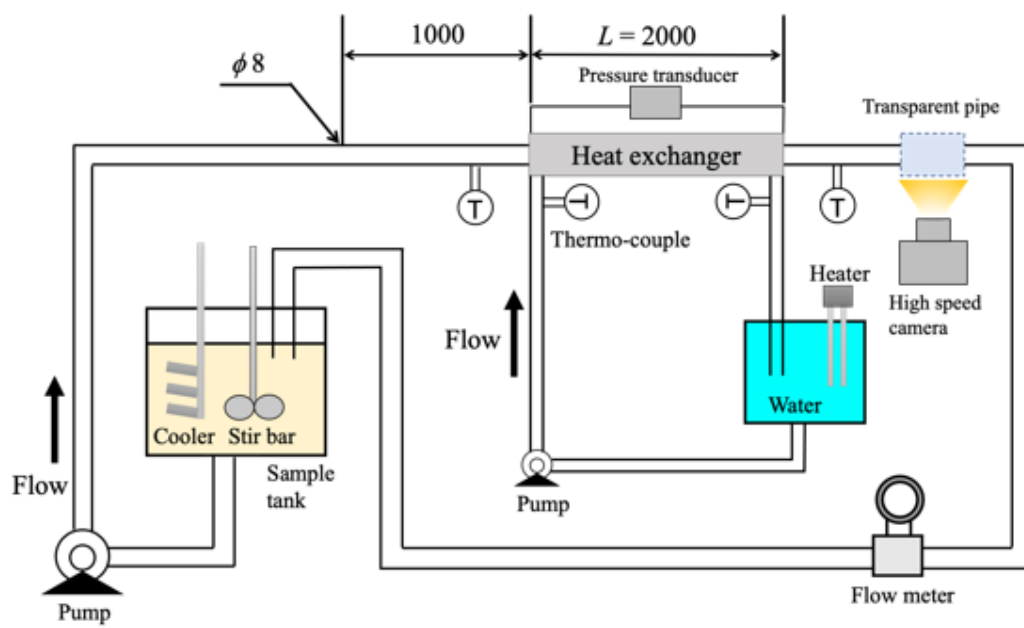


Fig. 3-3 伝熱測定装置

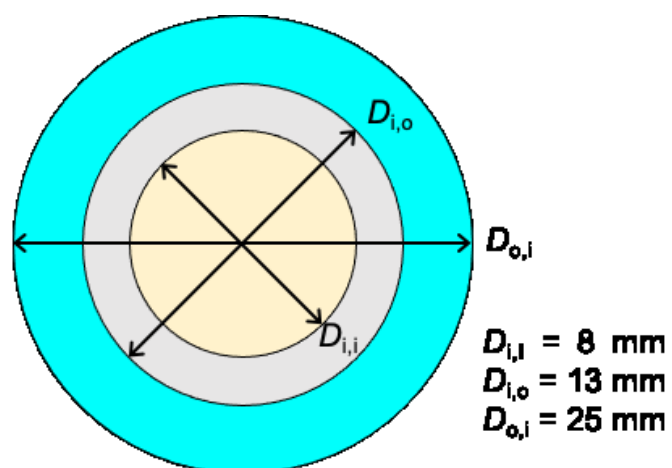


Fig. 3-4 二重管式熱交換器の断面図

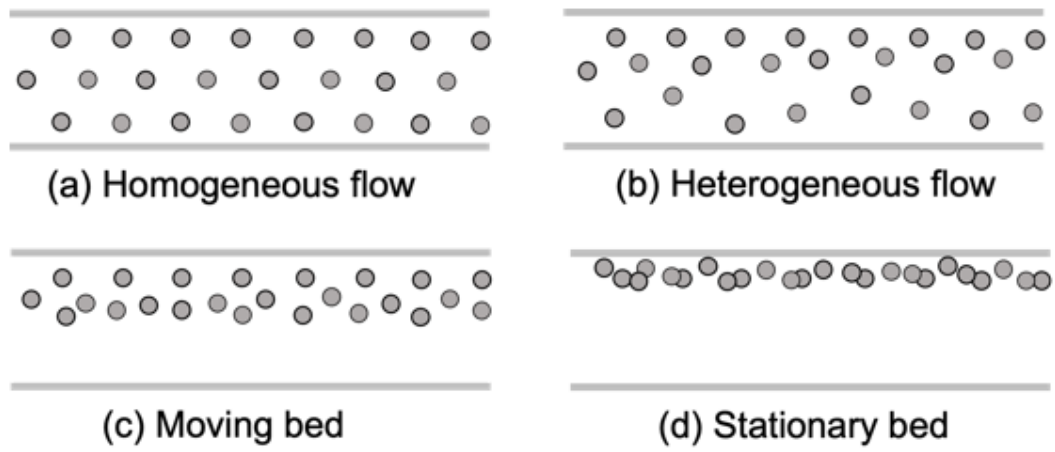


Fig. 3-5 PCM スラリーの流動パターン

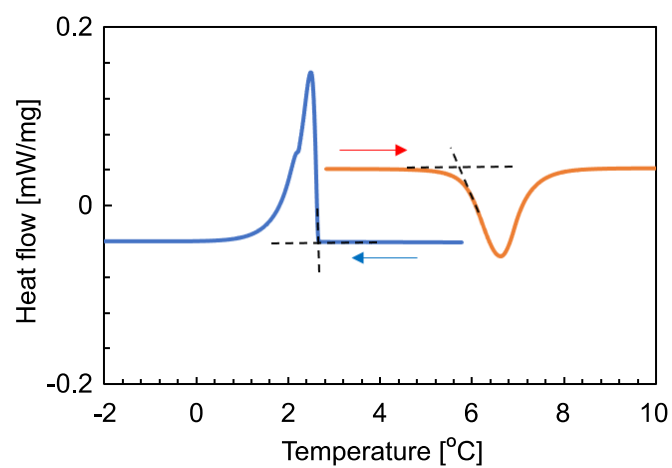


Fig. 3-6 テトラデカン吸着済みマッシュマロゲルスラリーの DSC 測定結果と融点の定義

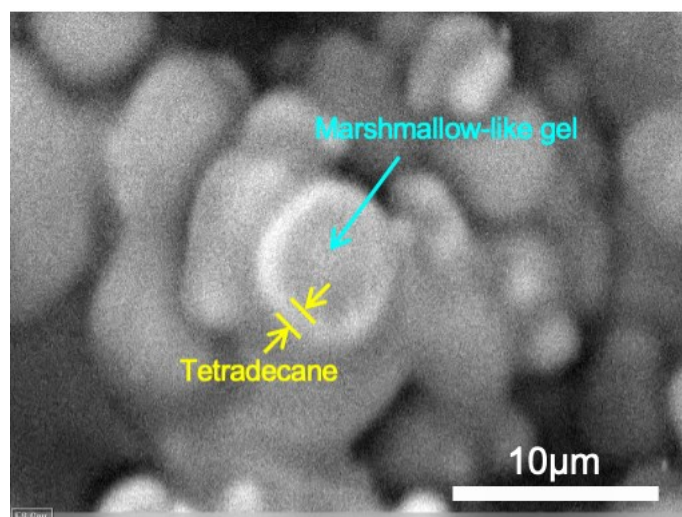


Fig. 3-7 テトラデカン吸着済みマシュマロゲルの SEM 画像

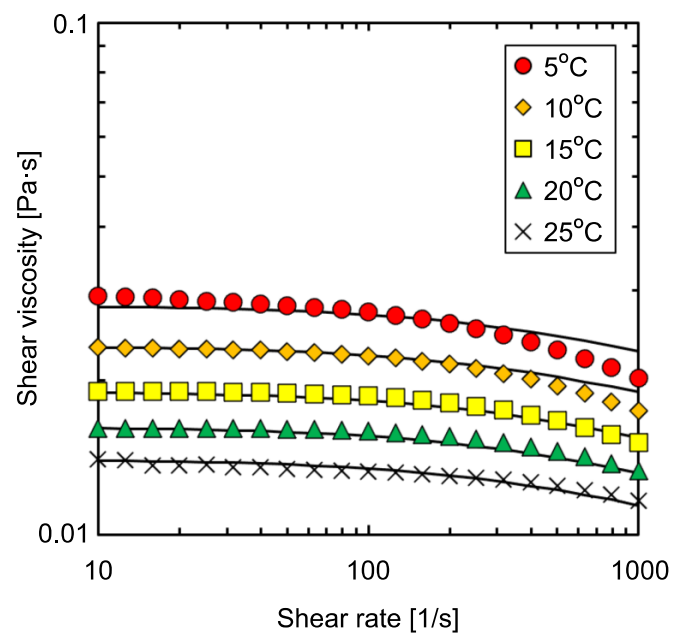


Fig. 3-8 各温度ごとの CMC 水溶液のせん断粘度

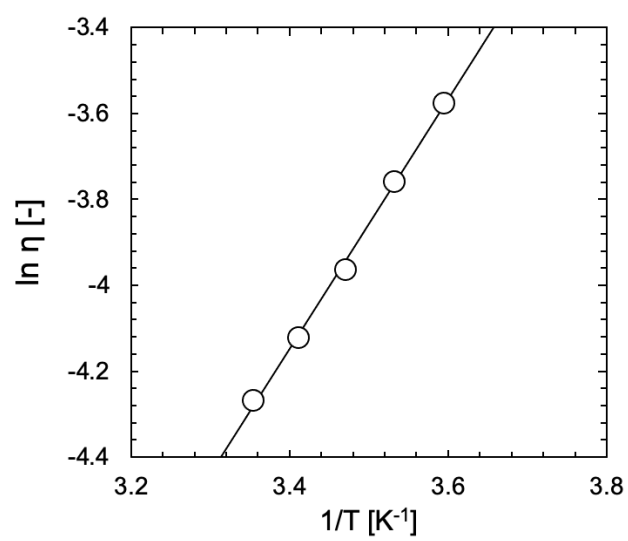
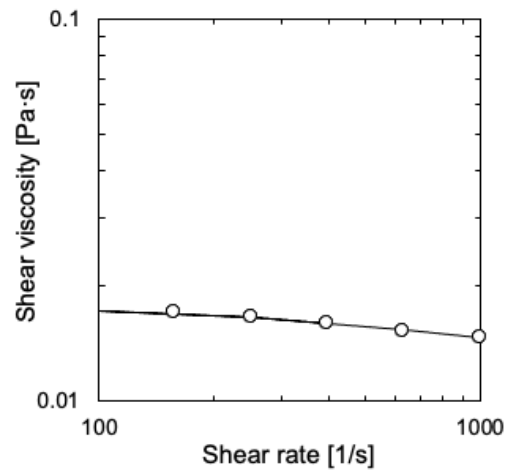
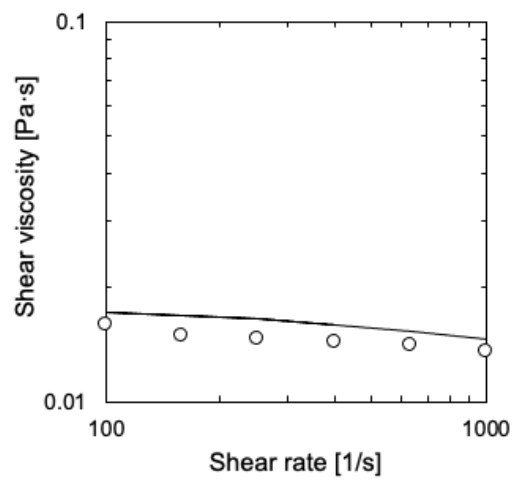


Fig. 3-9 0.6 wt%CMC 水溶液のゼロせん断粘度の Arrhenius プロット



(a) 25°C のテトラデカン吸着マシュマロゲルスラリー



(b) 20°C のテトラデカン未吸着マシュマロゲルスラリー

Fig. 3-10 マシュマロゲルスラリーの粘度（実線は計算値）.

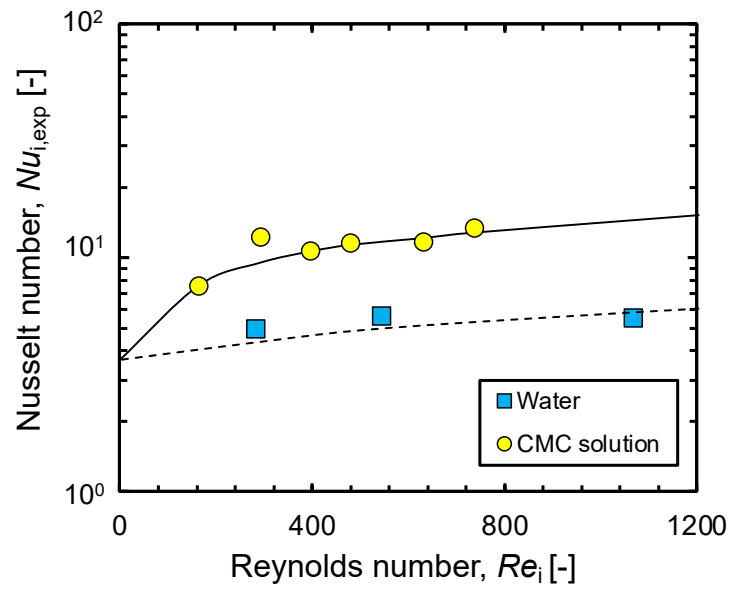


Fig. 3-11 水と 0.6 wt%CMC 水溶液の層流伝熱特性測定結果.
(点線は水の計算値, 実線は CMC 水溶液の計算値を示す.)

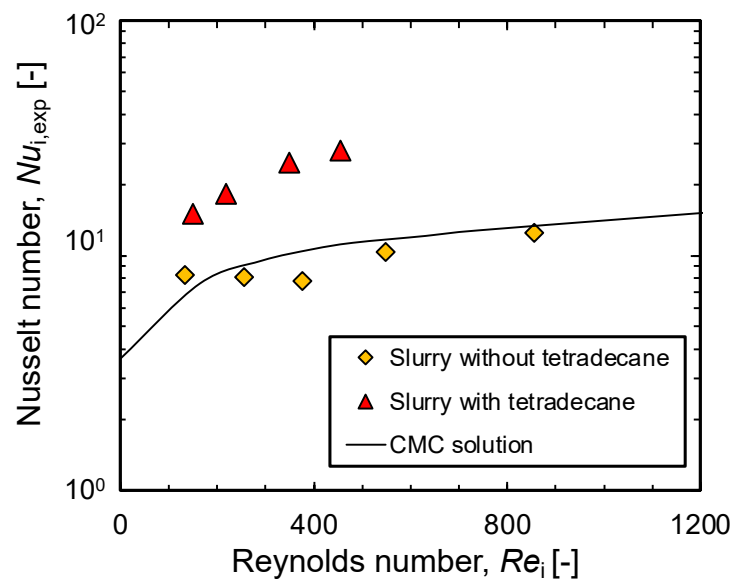


Fig. 3-12 マッシュマロゲルスラリーの層流伝熱特性測定結果.
(直線は CMC 水溶液の計算値を示す.)

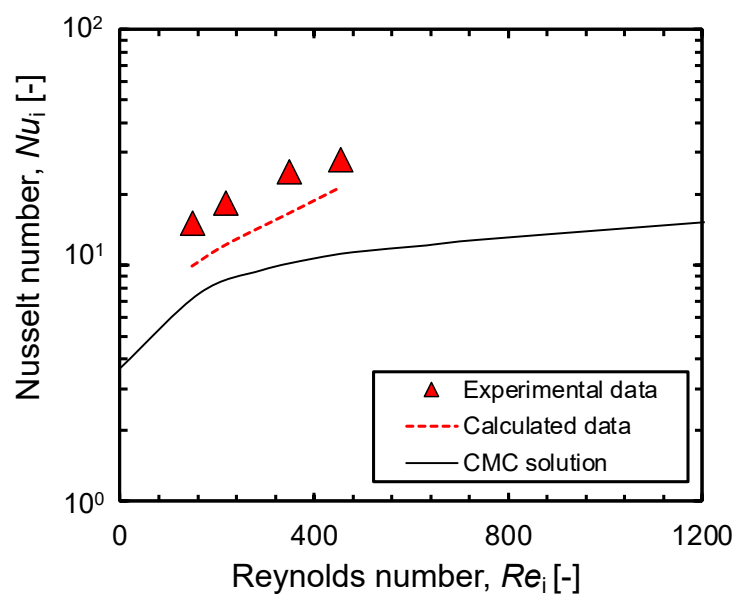


Fig. 3-13 テトラデカン吸着マッシュマロゲルスラリーの層流伝熱特性測定結果と修正 Prandtl 数を用いたモデル計算結果.
(実線は CMC 水溶液の計算値, 点線は修正 Prandtl 数を用いたモデルの計算結果)

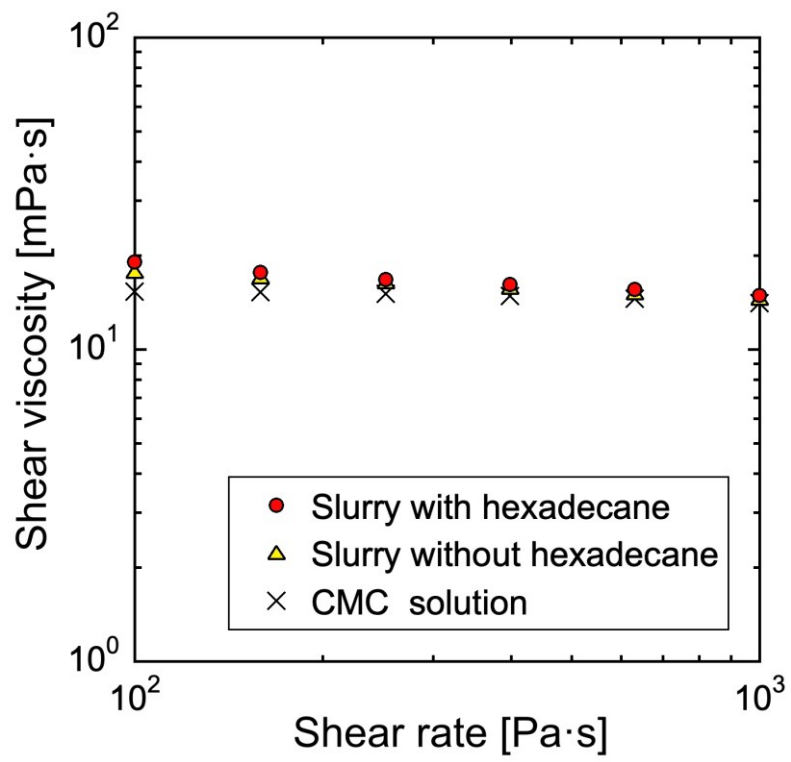


Fig. 3-14 乱流伝熱測定を試料の粘度

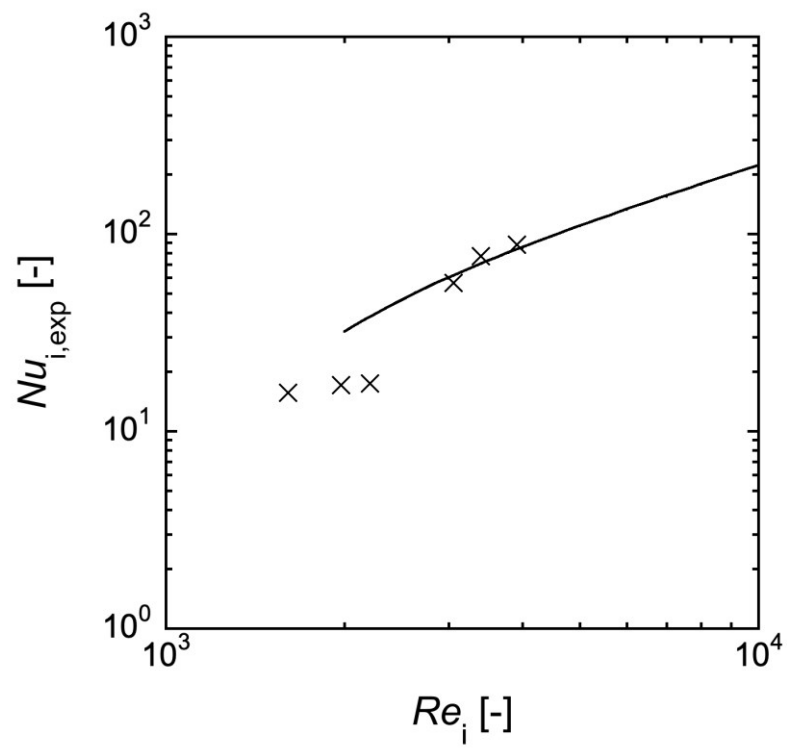


Fig. 3-15 CMC 水溶液の伝熱特性
(直線は CMC 水溶液の計算値を示す.)

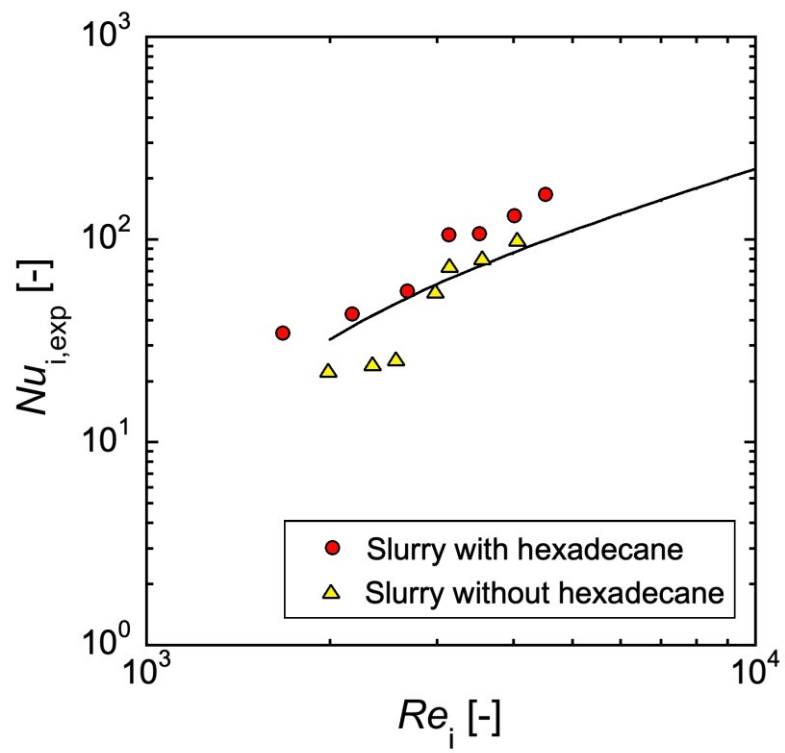


Fig.3-16 マシュマロゲルスラリーの伝熱特性

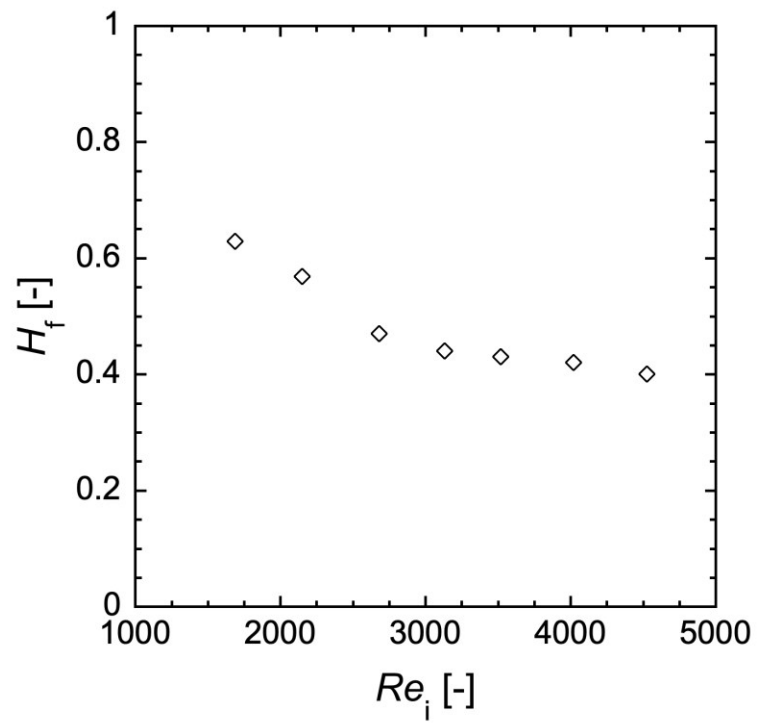


Fig. 3-17 伝熱試験部出口におけるヘキサデカンの融解割合

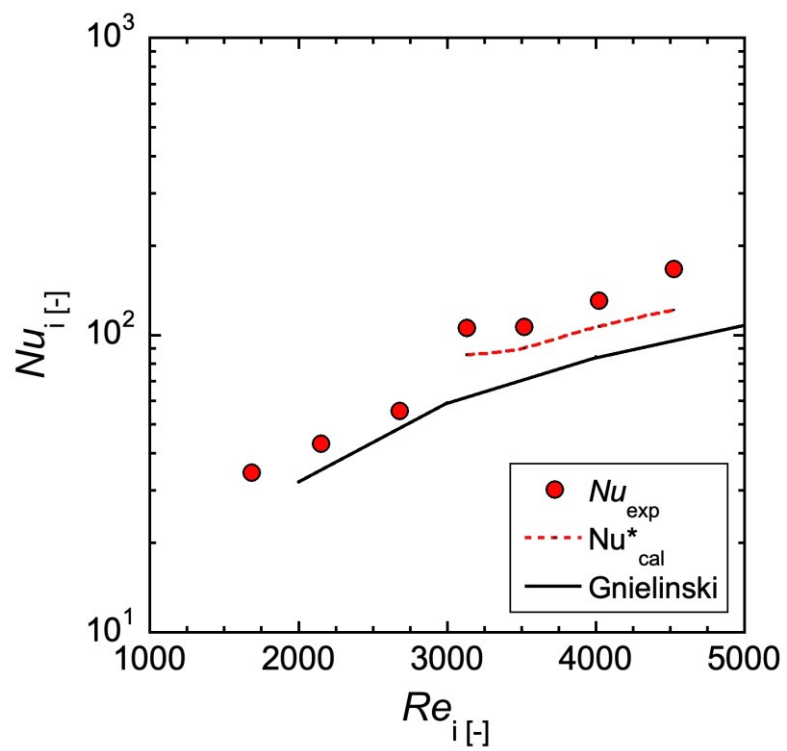


Fig. 3-18 ヘキサデカン吸着マシュマロゲルスラリーの伝熱特性測定結果と修正 Prandtl 数モデルの比較

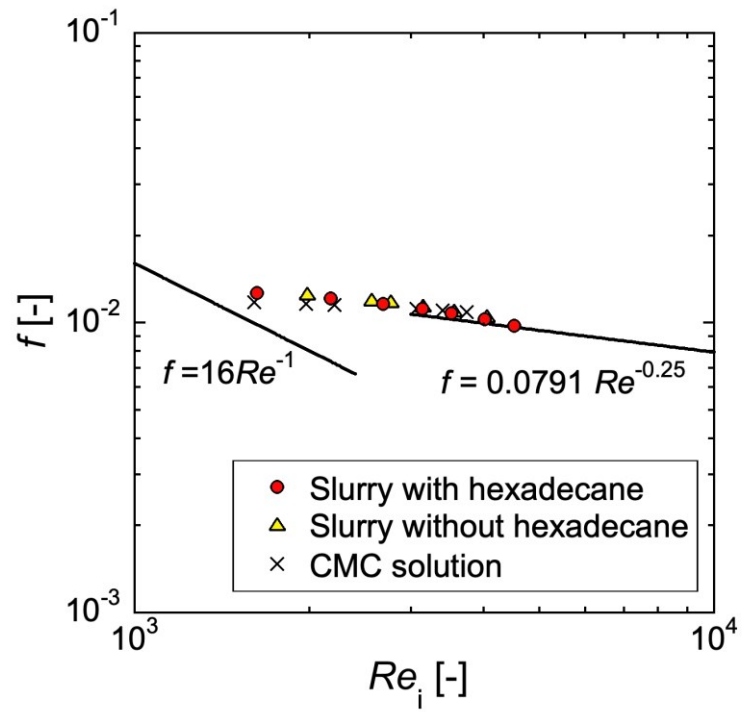


Fig. 3-19 マッシュマロゲルスラリーの流動特性

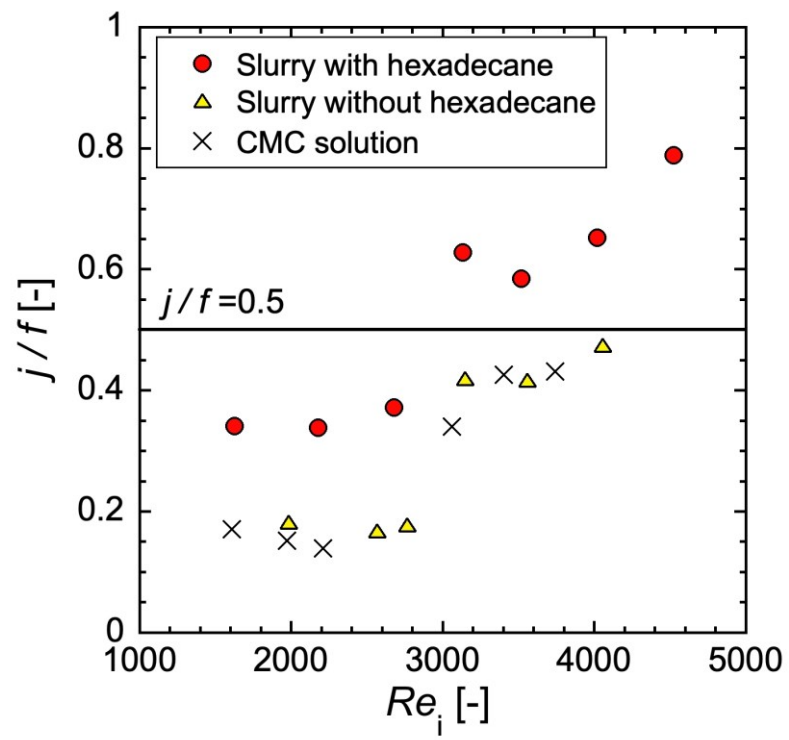
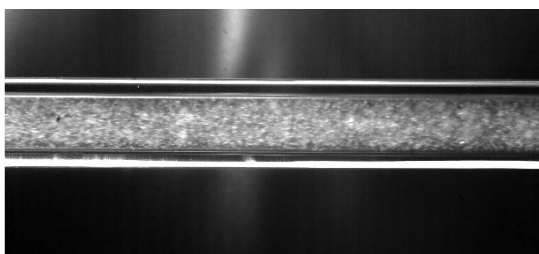
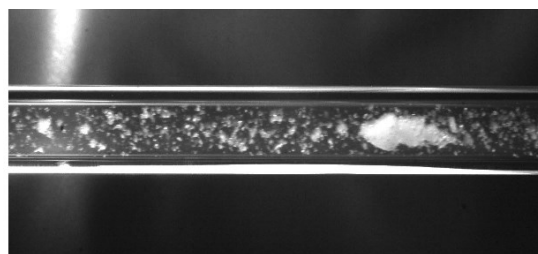


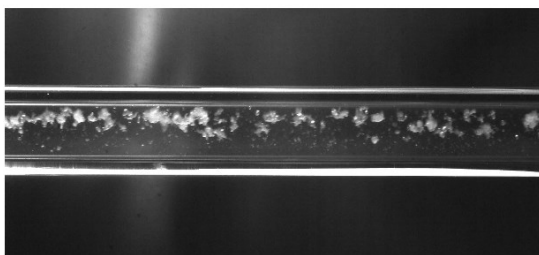
Fig. 3-20 マッシュマロゲルスラリーの j/f



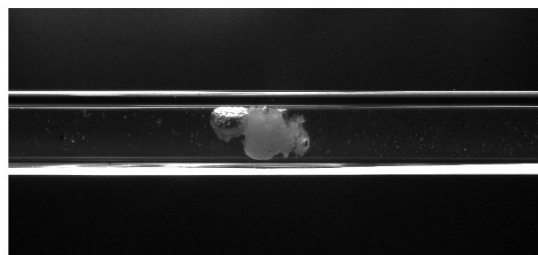
(a) Homogeneous flow



(b) Homogeneous flow with aggregation



(c) Heterogeneous



(d) Aggregate flow

Fig. 3-21 マッシュマロゲルスラリーのフロータイプ

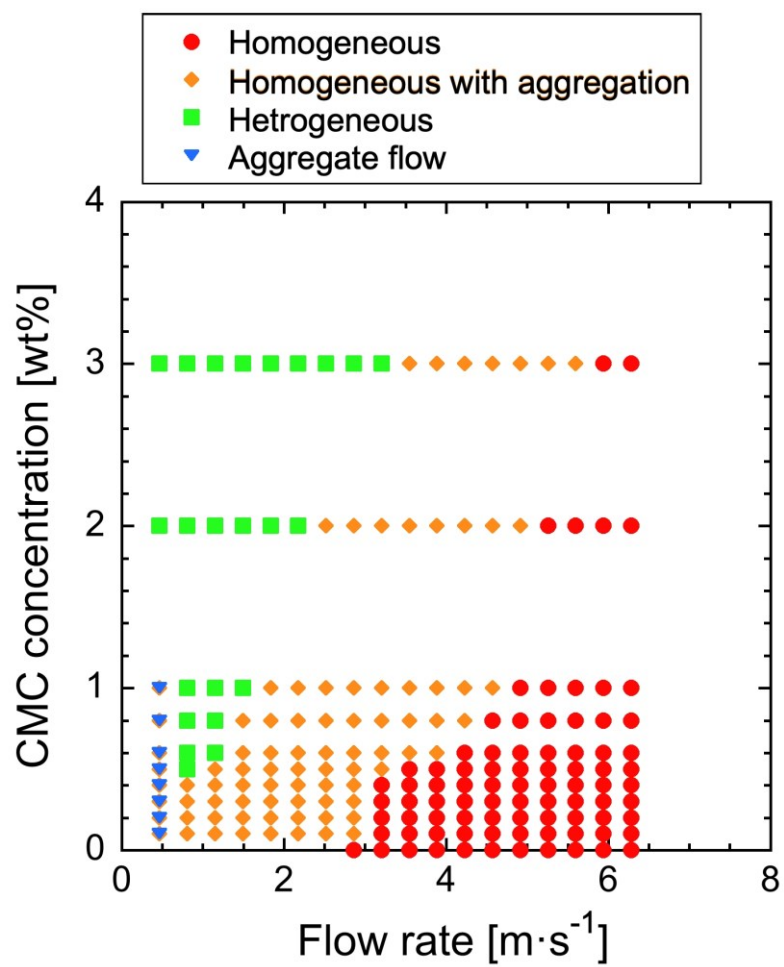


Fig. 3-22 流速と CMC の濃度に対するマッシュマロゲルスラリーのフローマップ

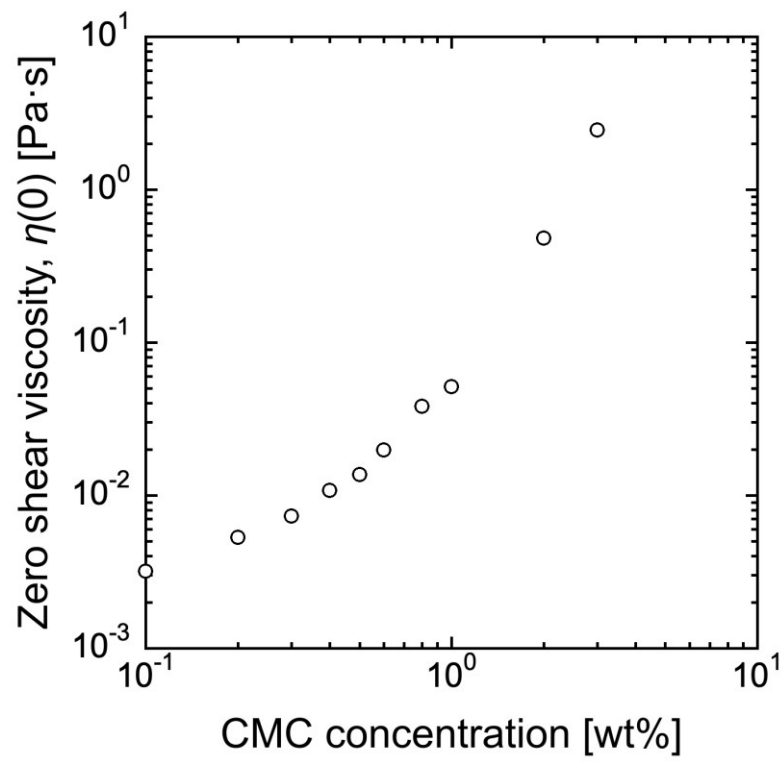


Fig. 3-23 CMC 溶液のゼロせん断粘度

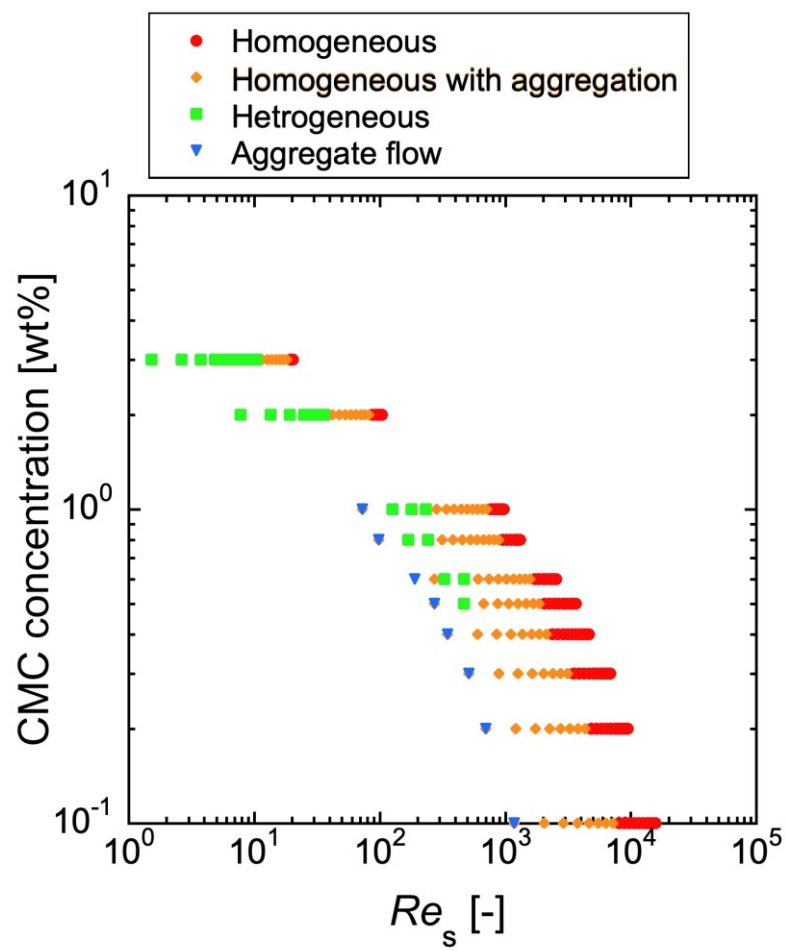


Fig. 3-24 Reynolds 数と CMC 濃度に対するマッシュマロゲルスラリーのフローマップ

参考文献

1. Ayel, V., Lottin, O., Peerhossaini, H., Rheology, Flow Behaviour and Heat Transfer of Ice Slurries: A Review of the State of the Art, *Int. J. Refrig.*, **2003**, *26*, 95-107
2. Renaud-Boivin, S., Poirier, M., Galanis, N. Experimental Study of Hydraulic and Thermal Behavior of an Ice Slurry in a Shell and Tube Heat Exchanger, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, **2012**, *37*, 130-141
3. Kauffeld, M., Gund, S. Ice slurry—History, Current Technologies and Future Developments, *Int. J. Refrig.*, **2019**, *99*, 264-271
4. Wang, J., Battaglia, F., Wang, S., Zhang, T., Ma, Z., Flow and Heat Transfer Characteristics of Ice slurry in Typical Components of Cooling Systems: A Review, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **2019**, *141*, 922-939
5. Kumano, H., Hirata, T., 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), *Int. J. Refrig.*, **2011**, *34*, 1963-1971
6. Ma, Z. W., Zhang, P. Influence of Crystal Layer on the Flow and Heat Transfer Characteristics During TBAB CHS Generation in a Double-Tube Heat Exchanger, *Int. J. Therm. Sci.*, **2013**, *68*, 173-180
7. Indartono, Y. S., Usui, H., Suzuki, H., Komoda, Y., Nakayama, K. Hydrodynamics and Heat Transfer Characteristics of Drag-Reducing Trimethylolethane Solution and Suspension by Cationic Surfactant, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **2006**, *39*, 623-632
8. Suzuki, H., Konaka, T., Komoda, Y., Ishigami, T., Flow and Heat Transfer Characteristics of Ammonium Alum Hydrate Slurries, *Int. J. Refrig.*, **2013**, *36*, 81-87
9. Hidema, R., Tano, T., Sato, H., Komoda, Y., Suzuki, H., Ammonium Alum Hydrate Slurries with Surfactants and Polyvinyl Alcohol as a Latent Heat Transportation Material for High Temperature, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **2018**, *124*, 1334-1346
10. Nakamura, K., Ina, T., Hidema, R., Suzuki, H., Komoda, Y., Pipe Diameter Effect on Flow and Heat Transfer Characteristics of Ammonia Alum Hydrate

Slurries with Additives, *AIChE J.*, **2020**, *66*, e16780

11. Eunsoo, C., Cho, Y. I., Lorsch, H. G. Forced Convection Heat Transfer with Phase-Change-Material Slurries: Turbulent Flow in a Circular Tube, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **1994**, *37*, 207-215.
12. Mikkola, V., Puupponen, S., Saari, K., Ala-Nissila, T., Seppälä, A. Thermal Properties and Convective Heat Transfer of Phase Changing Paraffin Nanofluids, *Int. J. Therm. Sci.*, **2017**, *117*, 163-171
13. Morimoto, T., Kumano, H. Flow and Heat Transfer Characteristics of Phase Change Emulsions in a Circular Tube: Part 1. Laminar Flow, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **2018**, *117*, 887-895
14. Morimoto, T., Kumano, H. Flow and Heat Transfer Characteristics of Phase Change Emulsions in a Circular Tube: Part 2. Turbulent Flow, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **2018**, *117*, 903-911
15. Fischer, L., Maranda, S., Stamatiou, A., Arx, S. Worlitschek, J. Experimental Investigation on Heat Transfer with a Phase Change Dispersion, *Appl. Therm. Eng.*, **2019**, *147*, 61-73
16. Kitanovski, A., Vuarnoz, D., Ata-Caesar, D., Egolf, P., Hansen, T., Doestsch, C., The fluid dynamics of ice slurry, *Int. J. Refrig.*, **2005**, *28*, 37-50
17. Wang, J., Wang, S., Zhang, T., Battaglia, F., Mathematical and Experimental Investigation on Pressure Drop of Heterogeneous Ice Slurry Flow in Horizontal Pipes, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **2017**, *108*, 2381-2392
18. Fang, G., Li, H., Yang, F., Liu, X., Wu, S., Preparation and Characterization of Nano-Encapsulated n-Tetradecane as Phase Change Material for Thermal Energy Storage, *Chem. Eng. J.*, **2009**, *153*, 217-221
19. Lopez, C. G., Richtering, W., Influence of Divalent Counterions on the Solution Rheology and Supramolecular Aggregation of Carboxymethyl Cellulose, *Cellulose*, **2019**, *26*, 1517-1534
20. Shah, R. K. London, A. L., Advances in Heat Transfer Supplement 1, Academic Press, Chapter V, **1978**, 78-152
21. Gnielinski, V., New Equations for Heat and Mass Transfer in Turbulent Pipe and Channel Flow, *Int. J. Chem. Eng.*, **1975**, *18(5)*, 359-368.

第4章 アンモニウムミョウバンを用いた潜熱輸送

——貧溶媒を用いたスラリーの作製——

4-1 緒言

持続可能な社会を作るために重要である未利用熱の再利用を上で重要な課題が 100℃以下の廃熱の利用方法を検討することである。この温度帯の熱を回収する方法は研究が十分に進んでいない。しかし、PCM を用いることで蓄熱を有効に行われるという報告があり、PCM スラリーを用いた潜熱輸送が有効であると考えられる¹⁻³。

PCM スラリーは高い熱密度と温度維持性を保つため、冷媒としての利用方法が、多く研究されてきた⁴⁻¹¹。しかし、現時点で、これらの技術は室温以下での利用に限られており、室温以上で 사용할 ことができる PCM スラリーの研究は多くないのが現状である。

廃熱を再利用する上では、50-90℃の相転移点をもつ PCM が必要であり、パラフィンや無機水和物が候補である。パラフィンに関してはこれまでエマルジョン¹²⁻¹⁶や、カプセル化技術¹⁶⁻¹⁸を用いた研究が勧められてきた。しかし、パラフィンは密度や潜熱量が小さく、高価である。さらに可燃性であり、高温での使用は危険が伴う。一方で無機水和物は密度と潜熱量が大きく、比較的安価で可燃性もない。しかし、PCM スラリーにおける無機水和物は未解決の課題を抱えている。無機水和物は凝固時に著しい結晶成長を起こす恐れがあり、水との密度差が大きい ため、沈殿しやすい。さらに高い溶解度のため、スラリー中で水に溶解し、入れた PCM の一部しか潜熱を発することができない。これらが原因で無機水和物を用いた PCM スラリーの研究はあまり進んでいない¹⁹。

これらの課題を解決するために、94℃の潜熱を持つアンモニウムミョウバン ($\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) を用いた、いくつかの先行研究が存在する²⁰⁻²⁴。Suzuki et al. (2103)²¹はスラリー中のアンモニウムミョウバンの割合を $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$ 濃度で 18wt%と設定した時、固体粒子の結晶成長を十分に抑え、かつ潜熱の効果による伝熱特性の改善が見られることを報告した。Hidema et al. (2014)²²はポリビニルアルコール (PVA) とカチオン系界面活性剤を用いることで、アンモニウムミョウバンの固体粒子の結晶成長と沈降を抑えることができると報告した。さらに Hidema et al. (2018)²³では流動状態においても同様の傾向が見られることを明らかにし、カチオン系界面活性剤による抵抗低減効果も見られることを報告

した。また、Nakamura et al. (2020)²⁴は Hidema et al. (2014, 2018)と同様のスラリーを用いて管径が伝熱特性に与える影響について調査した。これらの先行研究から、アンモニウムミョウバンを用いた PCM スラリーが有望であることを示している。

しかし、アンモニウムミョウバンスラリーは水への溶解によって、アンモニウムミョウバンの多くが相変化しないことがわかっている。Nakamura et al. (2020)²⁴によると、18 wt%のアンモニウムミョウバンスラリーの場合、12 %のアンモニウムミョウバンしか相変化しない。これではアンモニウムミョウバンの本来持つ高い潜熱量を活かすことができないが、これ以上、固体を増やすと、溶解度の変化によって常温にしたときに多量の固体粒子が析出してしまう。それゆえ、アンモニウムミョウバンの量を少なくしつつ、溶解度を減らして相変化する割合を増やす必要がある。

溶解度を減少させるには貧溶媒を加える方法が有効である。Suzuki et al. (2010)²⁵はリン酸水素二ナトリウム 12 水和物 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) のスラリーに貧溶媒を加える方法を試みた。この研究によると、貧溶媒の添加は相転移点と融点のいずれにも影響を与えることがわかっている。従って、Fig. 4-1 のように貧溶媒であるプロピレングリコール (PG) を添加してアンモニウムミョウバンスラリーを作製することで、以下のようにより潜熱量を大きくすることができると予想される。スラリー中のアンモニウムミョウバンは加熱されると、融点に達するまでその温度に応じた溶解度の分だけ、水中に溶解することがわかっている^{21,24}。従って、液相に水のみを使用した場合はその多くが、溶解して融解して潜熱を発する PCM が少ないが (Fig. 4-2 (a))、液相に水と PG の混合液を使用した場合は溶解する PCM が少ないので多くの潜熱量が取り出せると期待できる (Fig. 4-2 (b))。

本章では、アンモニウムミョウバンスラリーに貧溶媒である PG を添加して溶解度を減少した際の融点と、潜熱量の変化が調べられた。さらにスラリー中の固体体積分率および、スラリーの粘度に着目し、その実用性についても検討をおこなった。

4-2 実験方法

4-2-1 試料

4-2-1-1 アンモニウムミョウバン

本研究では PCM としてアンモニウムミョウバン (硫酸アルミニウムアンモニウム十二水和物 : $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) が使用された。融点は 93.5°C , 潜熱量は $259.9 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ である。

4-2-1-2 プロピレングリコール

本研究では貧溶媒としてプロピレングリコール (PG) を使用した。PG は毒性が少なくかつ高価ではないことから、多く実用されている液体である。

本章では溶媒、もしくはスラリーの液相の中の PG の割合を $\xi[-]$ とする。亜ンモニウムミョウバンの存在下では、温度によって、アンモニウムミョウバンから放出される (融解もしくは溶解による解離) 量が異なるため、簡単のために $\xi[-]$ の計算では仕込んだアンモニウムミョウバンの水分子は全て液相にあるとして計算した。

4-2-2 溶解度測定

アンモニウムミョウバンの水と PG の混合液体中 ($\xi = 0-0.8$) への溶解度の測定をおこなった。測定の精度は $\pm 1.0 \text{ g}$ ($0 \leq \xi \leq 0.4$) および $\pm 0.1 \text{ g}$ ($0.5 \leq \xi \leq 0.8$) であった。 ξ が大きいときでも PG の影響を調べられるように、2 つの測定精度を使用した。測定では 100 g の混合液体を用意し、溶けなくなるまでアンモニウムミョウバンを 1 g もしくは 0.1 g ずつ溶かしていった。この時、入れたアンモニウムミョウバンの分だけ水和水が放出されるので、 ξ が変化しないように対応する量の PG を加えていった。測定は $30-70^\circ\text{C}$ の範囲で行われた。

4-2-3 相変化特性測定

相変化特性を調べるためにアンモニウムミョウバンスラリーを作製した。まず、アンモニウムミョウバンの割合を $15-52 \text{ wt}\%$ として $\xi = 0$ の場合の相変化特性を測定した。ここでの質量割合は、無水物 ($\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$) の割合で計算した。それゆえ、乾燥状態における、十二水和物は $52 \text{ wt}\%$ に相当する。次に、アンモニウムミョウバンの割合を $15 \text{ wt}\%$ に固定し、 ξ を 0 から 0.8 まで変化させた時の相変化特性を調べた。例えば、 $\xi = 0.2$ の時であれば、 100 g のスラリーであ

れば, $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$ が 15 g, H_2O が 68 g, PG が 17 g となる. これらのスラリーの相変化特性を示差走査熱量計 (DSC; $\mu\text{DSC7Evo}$, KEP Technologies) を用いて測定した. Fig. 4-3 に測定の例として, アンモニウムミョウバン 15 wt%, $\xi=0.4$ の場合を示す. 図中のピーク面積が潜熱量を表しており, 融点はベースラインのピークの傾きの交点と定義した. DSC 測定の昇温速度は $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ とした.

4-2-4 粘度測定

スラリーの流動特性を予測するために, 粘度の測定をレオメータ (MCR301, Anton Paar) を用いておこなった. 粘度測定では, 各 ξ における飽和溶液の 50°C の粘度を測定した.

4-3 結果と考察

4-3-1 溶解度測定

Fig. 4-4 に溶解度測定から得られた各 ξ における飽和濃度を示す。図から、PG を入れることによる溶解度への影響は良溶媒（水）の減少だけでは説明がつかない。PG の親水性によって、バルクの自由水が奪われているからではないかと考えられる。

4-3-2 スラリーの相変化特性

スラリーの潜熱量と融点が測定された。Fig. 4-5 に $\xi=0$ の時のアンモニウムミョウバンの各割合における融点 (a) と潜熱量 (b) を示す。Fig. 5 (a) にて Lane et al. (1985)²⁰ によるアンモニウムミョウバンの相転移点と本研究の結果を比較した。Lane et al. (1985)²⁰ による結果と同様にアンモニウムミョウバンの割合が減少すると共に融点が減少する。本研究の結果は Lane et al. (1985)²⁰ の結果よりもわずかに小さいが、これは 2 つの研究の融点の定義の違いによるものではないかと考えられる。各割合の潜熱量はアンモニウムミョウバンの割合が減少するとともに減少した。Fig. 4-5 (b) に示す直線はスラリー中のアンモニウムミョウバンが全て融解した場合に生じる理想的な潜熱量であり、実際の潜熱量が理想値よりも小さくなることがわかった。スラリー中で潜熱を発したアンモニウムミョウバンの割合 ($H_f [-]$) を計算し、Fig. 4-6 にて理想値と比較した。この図から、アンモニウムミョウバンの質量割合が減少するほど、 $H_f [-]$ が減少することがわかった。これは、液相の割合が増えることでより多くのアンモニウムミョウバンが溶解したためだと考えられる。Fig. 4-5 (c) では、スラリーを冷却した時の凝固点を示している。いずれの濃度に関しても非常に大きな過冷却が見られた。特に 30 wt% の時は装置の測定限界である -40°C まで冷却しても凝固が確認されなかった。一方、凝固時の潜熱量に関しては、過冷却解消に際して凝固時に急激な放熱があることから、値の正確性に欠いており、本考察からは除外した。

Fig. 4-7(a) にアンモニウムミョウバンを 15 wt% に固定し、 ξ を変化させた場合の融点を示した。融点は ξ が大きくなるほど潜熱量が大きくなる傾向が見られる。この傾向はスラリーの融点は、水に対するアンモニウムミョウバンの割合に依存しているためであると考えられている。Fig. 4-7 (a) の点線は Fig. 4-5 (a) に示したアンモニウムミョウバンと水の相図を表している。融点はこの線よりも高い値を示している。これは、スラリー中の自由水の一部が PG に奪われているた

めであると考えられる。また、 $\xi = 0.84$ の時に $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$ と H_2O が 1:12 になることから、 $\xi = 0.8$ の時には、PG に相変化するために必要な自由水を奪われ、相変化できなかつたものと考えられる。 $\xi = 0.7$ の時は、融点が $\xi = 0.6$ の時よりも小さくなっている。これはスラリー中で相分離が起こったためではないかと考えられる。

Fig. 4-7 (b) に ξ を変化させた時の潜熱量を示した。点線は $H_f = 1$ の時の潜熱量、 74.5 kJ kg^{-1} を表す。 ξ が大きいほど潜熱量は大きくなることがわかった。同様に H_f は ξ が大きくなるほど 1 に近づき、最大で 0.89 ($\xi = 0.7$) になった。これは PG の溶解度減少効果によるものであると考えられる。

Fig. 4-7 (c) には ξ を変化させた時の凝固点を示した。Fig. 4-5 (c) と同様に非常に大きな過冷却が確認され、 $\xi \geq 0.4$ の範囲では、 -40°C まで冷却しても凝固しなかつた。

この結果より、PG の添加によってアンモニウムミョウバンスラリーの相変化特性は制御することができ、アンモニウムミョウバンの量を増やすことなく、融点と潜熱量を大きくすることができるとことが確かめられた。凝固点に関しては、非常に大きな過冷却が生じることが確認されたが、あくまで DSC による静置環境での測定結果であることに留意する必要がある。本研究が目的とする潜熱輸送で使用することを考慮すると、流動状態での凝固点が重要であり、流動状態では過冷却はより小さくなると予想される。これを踏まえ、本章ではこれ以上過冷却に関する問題は取り上げず、流動状態での凝固点については第 5 章にてあらためて検討することとする。

4-3-3 スラリー中の固体体積分率の評価

PG の添加によってスラリー中の固体粒子の量が温度に対してどのように変化したかを確かめるために、固体体積分率 ϕ [-] を計算した。スラリーの固体体積分率は各温度における液相に対する溶解度をもとに計算した。PG を添加した 15 wt% のスラリーと同じ融点を持つ PG を入れていないスラリーを比較することで、特定の融点を持つスラリーを作った際の固体の割合の変化を評価した。Fig. 4-7 において $\xi = 0.3$ の時、および、Fig. 4-5 における 26 wt% の時、共に融点が 63.2°C となる。同様に Fig. 4-7 において $\xi = 0.6$ の時、および、Fig. 4-5 における 34 wt% の時、共に融点が 76.8°C になる。これらについて各温度における ϕ を計算して Fig. 4-8 において比較した。

図から、同じ融点のスラリーを比較すると、PG を加えた場合の方が、 ϕ はより小さくなり、一定に近い値を示すようになることがわかった。これは PG を加えることによる溶解度の低下によるものであると考えられる。それゆえ、貧溶媒を使用することで、温度が下がっても固体粒子の量が多くなならないアンモニウムミョウバンスラリーの作製が可能であることがわかった。

4-3-4 粘度測定

Fig. 4-9 に各 ξ における 50°C におけるアンモニウムミョウバンの飽和溶液とスラリーの液相に使用した水と PG の混合液の粘度の測定結果を示す。図より、混合液については ξ の増加によって粘度の増加が見られた。これは、PG の粘度が水よりも大きいためである。アンモニウムミョウバンの飽和溶液はこの混合液よりもわずかに増加することがわかった。

4-3-5 スラリー粘度の予測

50°C における 15 wt% アンモニウムミョウバンスラリーの粘度を 4-3-4 の粘度の測定結果から予測する。融点より低い温度では、一部のアンモニウムミョウバンが溶解しており、スラリーの液相はアンモニウムミョウバンの飽和溶液になっていると想定される。この時、溶解したアンモニウムミョウバンの水和水は液相に放出され、溶解していないアンモニウムミョウバンの水和水は固相に存在していると考えられる。 ξ の定義では、水和水は全て液相に放出されていると仮定しているため、液相の PG の割合は ξ とは異なる。従って、ここで 50°C のスラリー中の実際の水、PG 間 (アンモニウムミョウバンは無視する) の PG の質量分率を ξ^* とする。Table. 4-1 に各 ξ に対する ξ^* を示した。次に Fig. 4-9 から、各 ξ^* の時の、50°C における各スラリーの液相の粘度、 η_0 [mPa·s] を計算した。この値を利用して以下のアインシュタインの式 (式 4-1) を用いてアンモニウムミョウバンスラリーの粘度 η^* [mPa·s] を計算した。

$$\eta^* = \eta_0(1 + 2.5\phi) \quad (4-1)$$

ここで、 ϕ [-] はスラリー中の固体体積分率であり、Fig. 10 に各濃度における ϕ を示している。この時、 $\xi = 0, 0.1$ の時、融点が 50°C 以下であるので、粒子は融解しているため、アインシュタインの式は適用できない。しかし、これらの時、溶解していないアンモニウムミョウバンの量が少ないことから、本章では単純

のために同様の手法で、計算を行っており、実際と計算値の差は大きくないと考えた。Fig. 4-9 にこれらの方法で計算したアンモニウムミョウバンスラリーの粘度を示した。この結果より、 ξ が増えるごとに、 ϕ と η_0 が大きくなるので、スラリーの粘度も大きくなることがわかった。

4-3-6 熱輸送効率の評価

これまで本章では、PG を添加した時のアンモニウムミョウバンスラリーの潜熱量 ΔH [kJ·kg⁻¹]、と粘度 η^* [mPa·s]について述べた。これらの結果から、熱輸送を行なった場合に潜熱量と粘度のいずれの効果が大きくなるのかを議論する必要がある。そのために、熱の輸送量 q [kW]と、円管内流れにおける摩擦損失 F [kW]、の比 q/F [-]を評価の指標として定義した。 q は以下の式 (4-2) で求めた。

$$q = \rho Q \Delta H \quad (4-2)$$

ここで ρ [kg·m⁻³]は流体の密度、 Q [m³·s⁻¹]である。この時、温度変化による顕熱の放出はないものとする。 F は次式 (4-3) で求めた。

$$F = 4fw \frac{L\bar{u}^2}{2D} \quad (4-3)$$

ここで、 f [-]は Fanning の摩擦係数、 w [kg·s⁻¹]は質量流速、 L [m]は円管の長さである。 $\bar{u}$ [m·s⁻¹]は平均流速であり、 D [m]は円管の直径である。ここで、層流における f は Fanning の法則により次式 (4-4) のように計算できる。

$$f = \frac{16}{Re} = \frac{16\eta}{\rho\bar{u}D} \quad (4-4)$$

ここで Re [-] はレイノルズ数である。さらに、乱流における f は Blasius の経験式 (4-5) から計算できる。

$$f = \frac{0.0791}{Re^{0.25}} = 0.0791 \left(\frac{\eta}{\rho\bar{u}D} \right)^{0.25} \quad (4-5)$$

それゆえ、次の関係 (4-6,7) が成り立つ。

$$q/F \propto \Delta H/\eta \quad (\text{laminar flow}) \quad (4-6)$$

$$q/F \propto \Delta H/\eta^{0.25} \quad (\text{turbulent flow}) \quad (4-7)$$

そのため、 $\Delta H/\eta$ および $\Delta H/\eta^{0.25}$ を層流、乱流のそれぞれの熱輸送効率の指標として使用することができる。Fig. 4-11 に 50°C の 15 wt%スラリーを流動させた時の $\Delta H/\eta$ の $\Delta H/\eta^{0.25}$ の計算結果を示した。この図から、層流状態においては、粘度の増加の影響によって $\xi = 0.2$ が最も熱輸送の効率が高くなることがわかつ

た．また，乱流状態では，粘度の影響が小さくなるので， $\xi=0.6$ が最も熱輸送の効率が良くなった．

Table 4-1 各 ξ における ξ^*

$\xi [-]$	$\xi^* [-]$
0	0
0.1	0.11
0.2	0.23
0.3	0.35
0.4	0.48
0.5	0.60
0.6	0.72
0.7	0.83
0.8	0.95

4-4 結言

本章では、廃熱の再利用に使用することを目的に、貧溶媒である PG を添加した、アンモニウムミョウバンスラリーの溶解度、粘度、相変化特性および熱輸送効率について議論した。水と PG の混合液中の PG の質量分率を ξ と定義し、本研究によって以下の結論を導いた。

1. アンモニウムミョウバンの溶解度は、 ξ が大きくなるほど減少することがわかった。この時の減少量は、水の減少量以上の影響があることが明らかになった。
2. アンモニウムミョウバンスラリーの融点と潜熱量が DSC によって測定された。 $\xi=0$ の時、アンモニウムミョウバンの割合が小さいほど、潜熱を発さないアンモニウムミョウバンの割合が増えることがわかった。
3. 15 wt% のアンモニウムミョウバンスラリーでは ξ が大きくなるほど、融点と潜熱量が高くなる傾向があることがわかった ($\xi=0-0.6$) 。
4. 同じ融点のスラリー同士で比較すると、PG を添加することで固体体積分率 ϕ を減少させることができると分かった。
5. 50°C の 15wt% アンモニウムミョウバンスラリーの粘度がアンモニウムミョウバンの飽和溶液の粘度からアインシュタインの式から予測した。この結果から、 ξ が大きくなるほど、PG の高い粘度によってスラリーの粘度も大きくなることがわかった。
6. アンモニウムミョウバンスラリーの熱輸送効率について、スラリーの潜熱量と粘度を用いて議論された。その結果、15 wt% のスラリーを 50°C で輸送する場合、層流では $\xi=0.2$ が最も効率が良く、乱流では $\xi=0.6$ が最も効率が良いことがわかった。

これらの結果より、アンモニウムミョウバンスラリーに PG を添加すると、廃熱回収に効率的な PCM スラリーの作製が可能であるということが明らかにした。

NOMENCLATURE

D	diameter (m)	f	friction factor (-)
F	energy loss due to friction in the pipe flow (kW)	H_f	fraction of ammonium alum generating latent heat in the slurry (-)
L	length of pipe (m)	q	The ratio of the amount of heat transportation (kW)
Q	flow rate ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	Re	Reynolds number (-)
$\bar{u}$	mean velocity ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	w	mass flow rate ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$)
<i>Greek symbols</i>			
ΔH	latent heat ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	η	shear viscosity ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)
η_0	zero shear viscosity ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	η^*	shear viscosity of slurry ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)
ρ	density ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	ξ	mass fraction of PG in the mixed solvent when all hydrated water molecules were released from ammonium alum (-)
ξ^*	mass fraction of PG in the liquid phase at 50°C (-)	ϕ	volume fraction of solid in slurry (-)

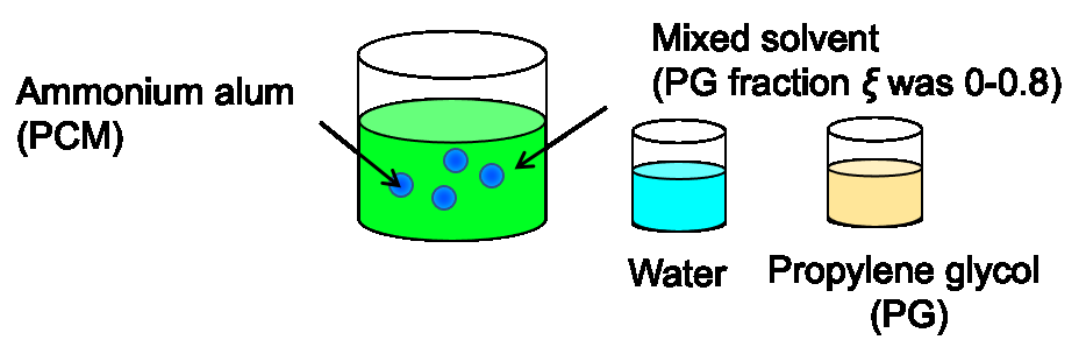
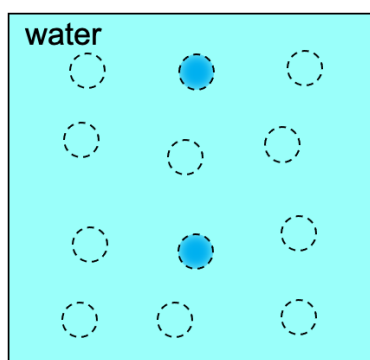
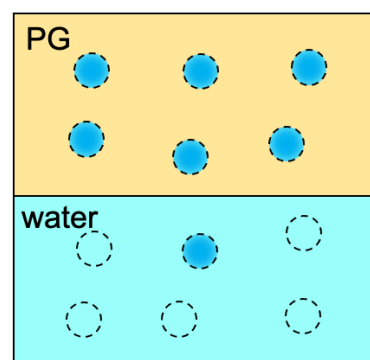


Fig. 4-1 貧溶媒を添加したアンモニウムミョウバンスラリー

(a) Water



(2) Mixed solvent of water and PG



● Melt ○ Dissolve

Fig. 4-2 スラリー中のアンモニウムミョウバン

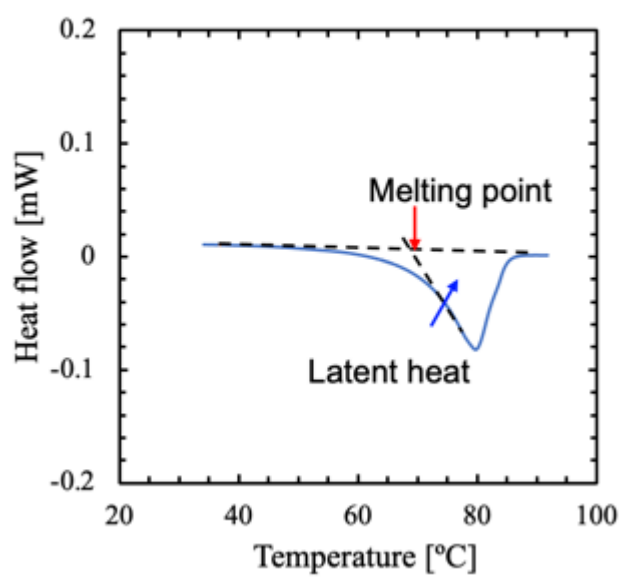


Fig. 4-3 DSC カーブにおける融点と潜熱量の決定方法 (15 wt%, $\xi = 0.4$)

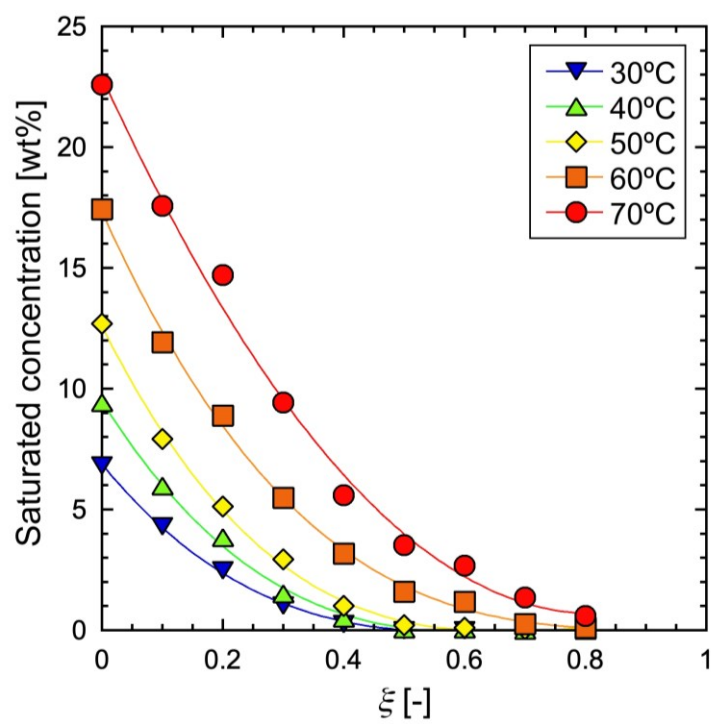
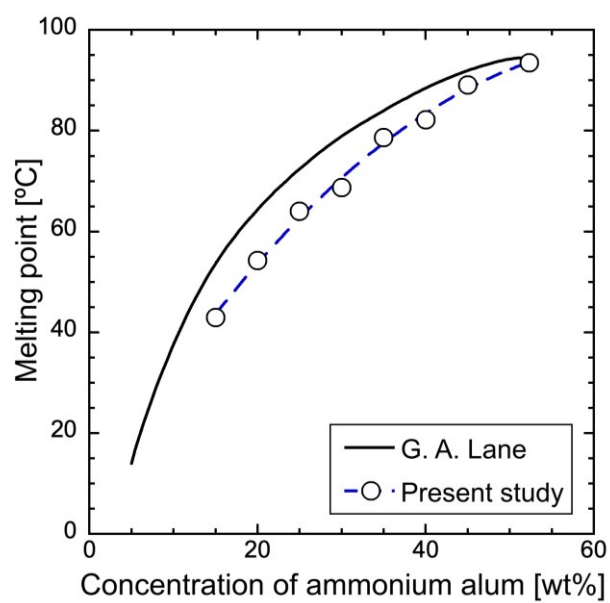
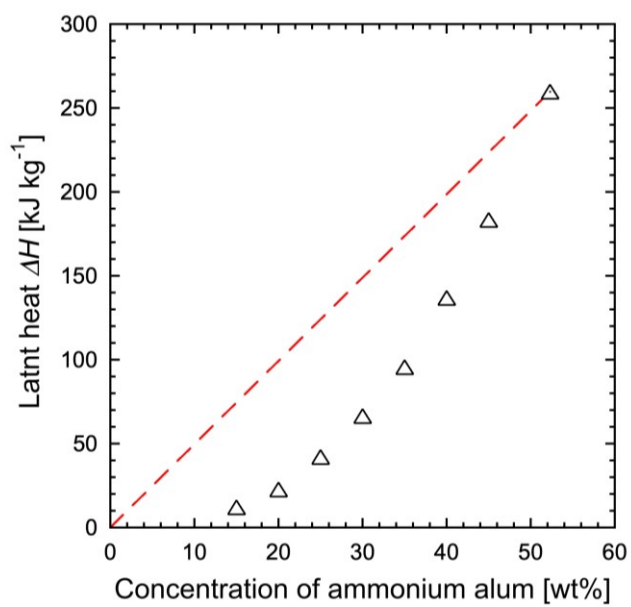


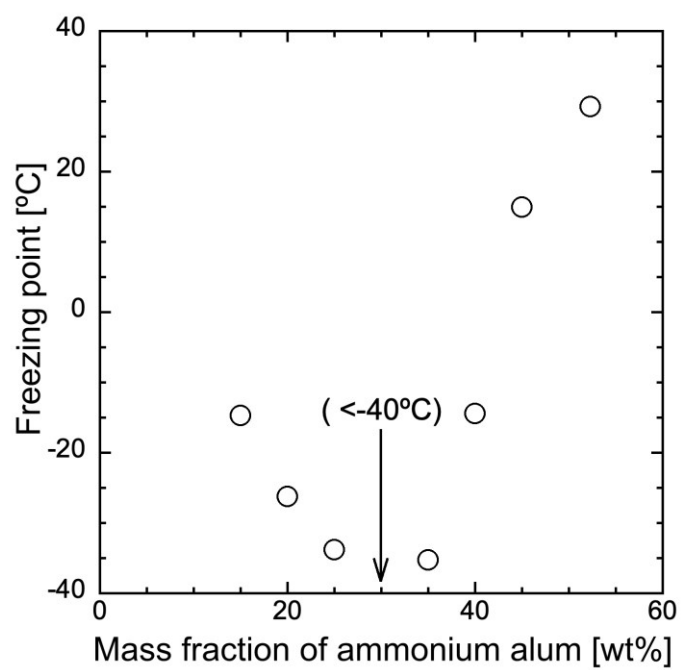
Fig. 4-4 アンモニウムモリブダートの飽和濃度



(a) 融点



(b) 潜热量



(c) 凝固点

Fig. 4-5 $\xi = 0$ におけるアンモニウムミョウバンの相変化特性

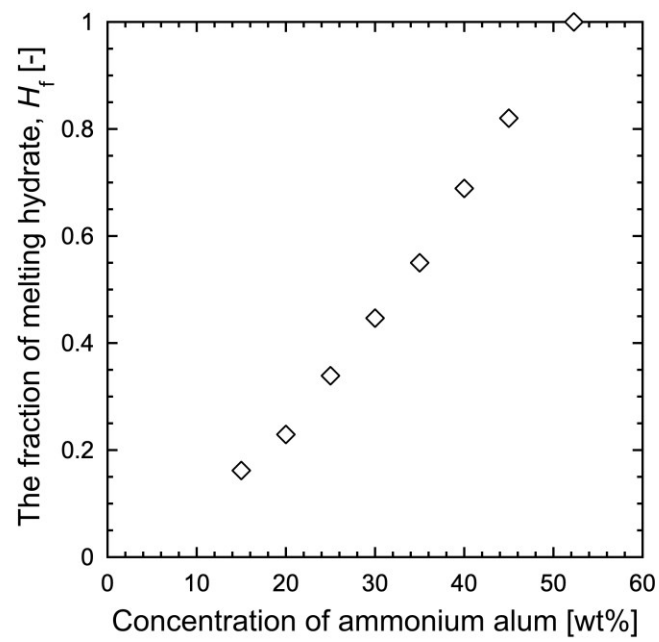
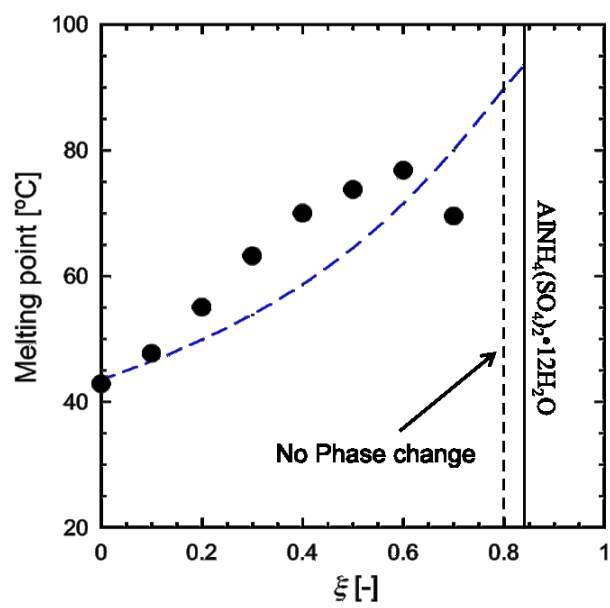
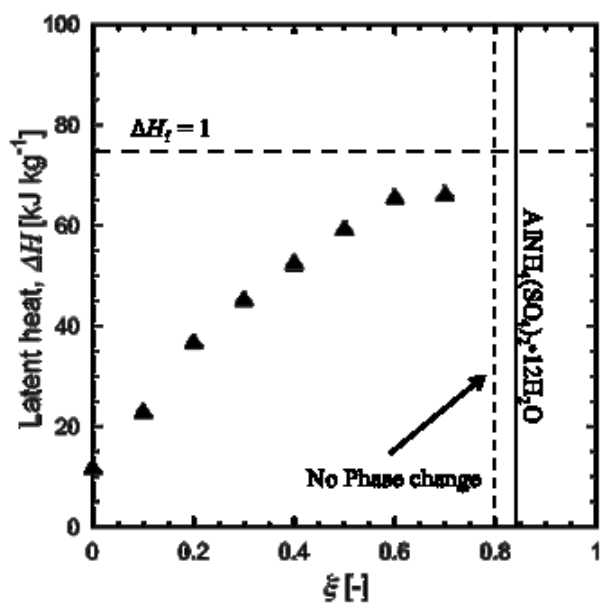


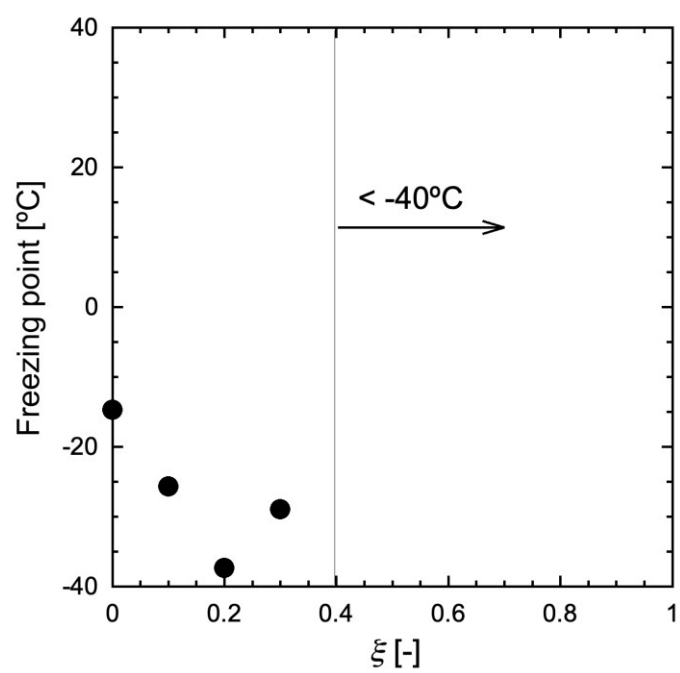
Fig. 4-6 スラリー中で融解しているアンモニウムミョウバンの割合



(a) 融点



(b) 潜热量



(c) 凝固点

Fig. 4-7 ξ を変化させた 15 wt%アンモニウムミョウバンスラリーの相変化特性

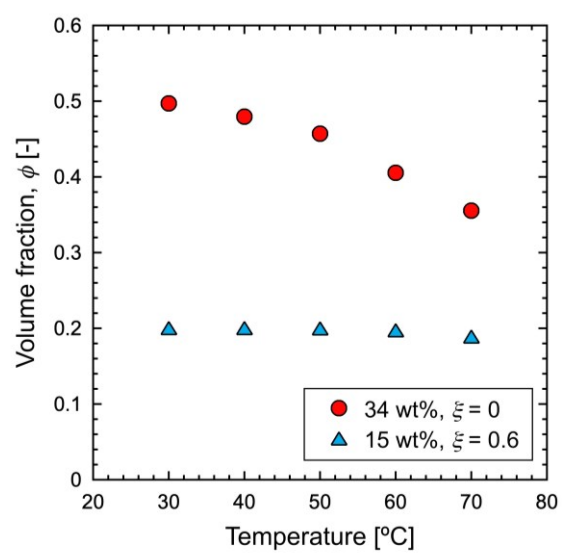
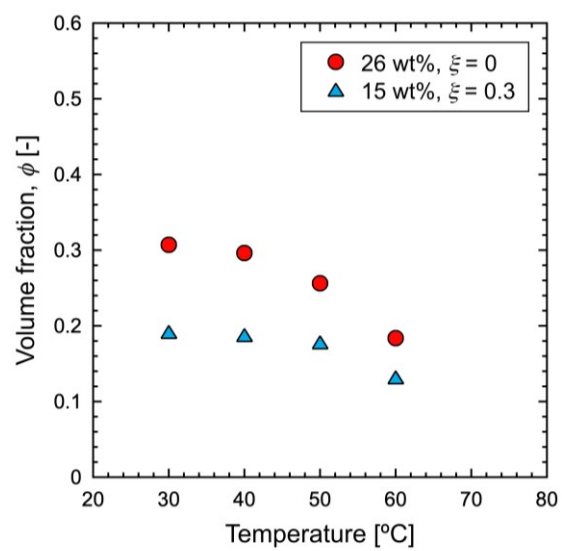


Fig. 4-8 PG の有無による固体体積分率 (ϕ) の変化

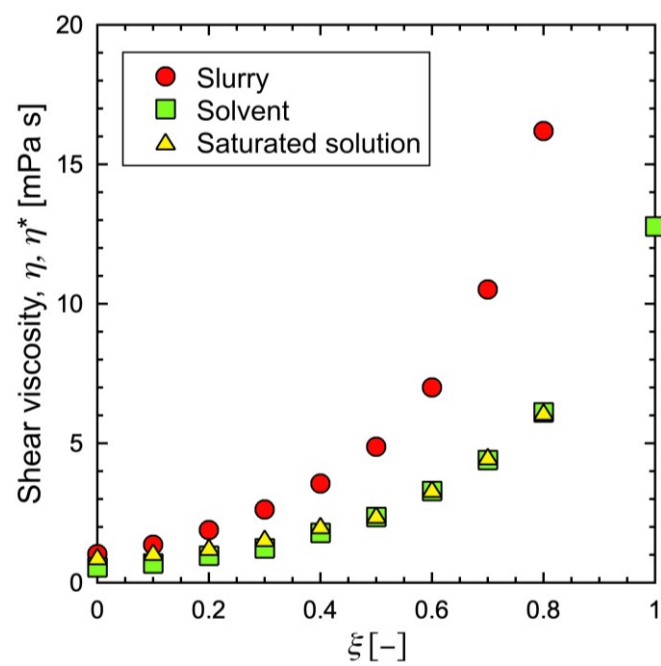


Fig. 4-9 飽和溶液, 混合液 (Solvent) , アンモニウムミョウバンスラリーの粘度

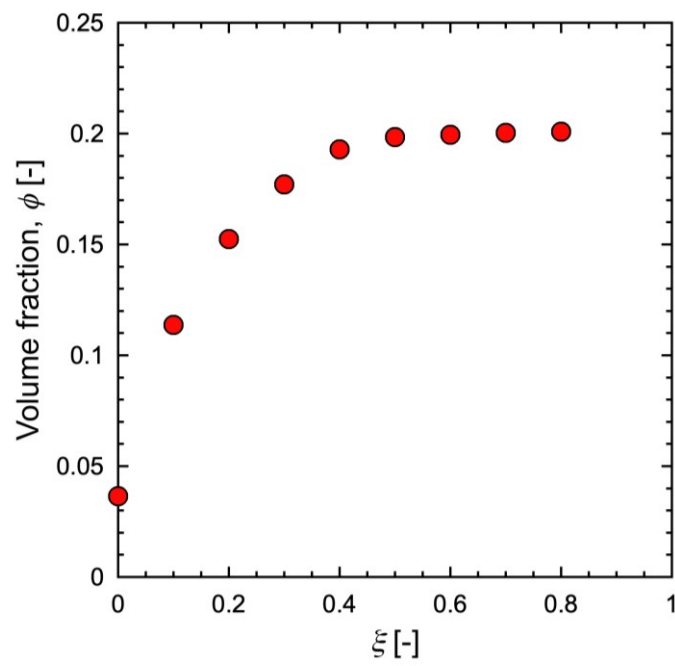
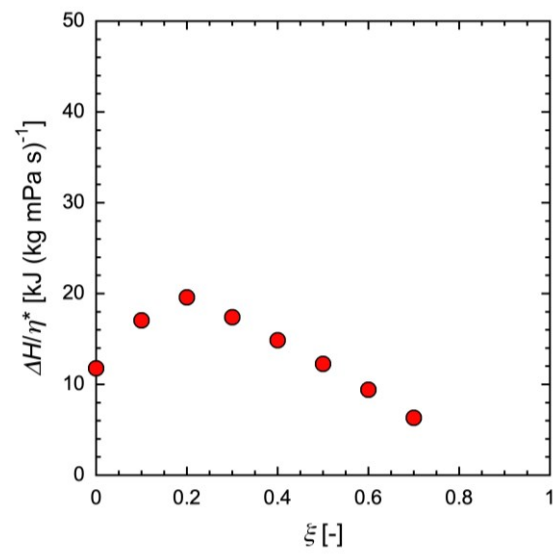
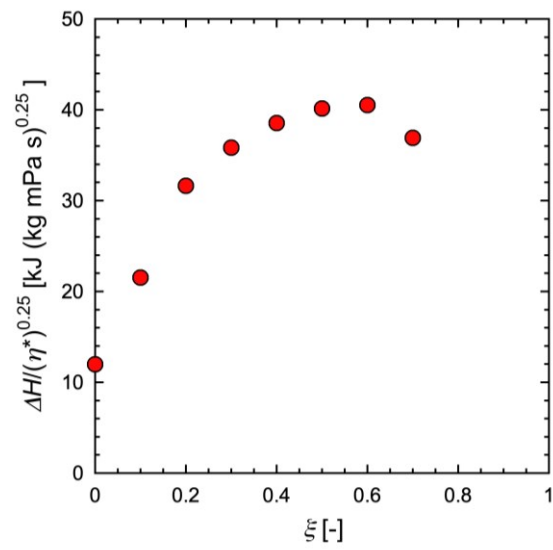


Fig. 4-10 50°C における 15 wt%アンモニウムモヨウバンスラリー中の固体体積分率 (ϕ)



(a) 層流



(b) 乱流

Fig. 4-11 各流れにおける輸送効率

参考文献

1. Maruoka, N., Tsutsumi, T., Ito, A., Hayasaka, M., Nogami, H., Heat Release Characteristics of a Latent Heat Storage Heat Exchanger by Scraping the Solidified Phase Change Material Layer, *Energy*, **2020**, *205*, 118055
2. White, M.T., Sayma, A.I., A New Method to Identify the Optimal Temperature of Latent-Heat Thermal-Energy Storage Systems for Power Generation from Waste Heat, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **2020**, *149*, 119111
3. Agyenim, F., Hewitt, N., Eames, P., Smyth, M., A Review of Materials, Heat Transfer and Phase Change Problem Formulation for Latent Heat Thermal Energy Storage Systems (LHTESS), *Renew. Sust. Energ.*, **2010**, *14*, 615-628
4. Zhang, P., Ma, Z.W., An Overview of Fundamental Studies and Applications of Phase Change Material Slurries to Secondary Loop Refrigeration and Air Conditioning Systems, *Renew. Sust. Energ.*, **2012**, *16*, 5021-5058
5. Knodel, B.D., France, D.M., Choi, U., Wambsganss, M.W., Heat Transfer and Pressure Drop in Ice-Water Slurries, *Appl. Therm. Eng.*, **2000**, *20*, 671-685
6. Suzuki, H., Nakayama, K., Komoda, Y., Usui, H., Okada, K., Fujisawa, R., Particle Size Characteristics of Ice Slurry Treated with Surfactants and Brines, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **2009**, *42 (6)*, 447-451
7. Kauffeld, M., Gund, S., Ice Slurry - History, Current Technologies and Future Developments, *Int. J. Refrig.*, **2019**, *99*, 264-271
8. Chen, H., Han, B., Lang, C., Wen, M., Fan, B., Liu, Z., Hydrates for Cold Storage: Formation Characteristics, Stability, and Promoters, *Appl. Sci.*, **2021**, *11*, 10470
9. Yin, Z., Zheng, J., Kim, H., Seo, Y., Linga, P., Hydrates for Cold Energy Storage and Transport: A Review, *Adv. Appl. Energy*, **2021**, *2*, 100022
10. Suzuki, H., Itotagawa, T., Indartono, Y. S., Usui, H., Wada, N., Rheological Characteristics of Trimethylolethane Hydrate Slurry Treated with Drag-Reducing Surfactants, *Rheol. Acta*, **2006**, *46*, 287-295
11. Ma, Z.W., Zhang, P., Influence of Crystal Layer on the Flow and Heat Transfer Characteristics during TBAB CHS Generation in a Double-Tube Heat Exchanger, *Int. J. Therm. Sci.*, **2013**, *68*, 173-180
12. Inaba, H.; Morita, S. Fundamental Study of Cold Heat-Storage System of O/W-

- Type Emulsion Having Cold Latent-Heat- Dispersion Material (3rd Report, Cold Heat-Release Characteristics of Emulsion by Air-Emulsion Direct-Contact Heat Exchange Method, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. B*, **1995**, *61*, 1149-1156
13. Delgado, M., Lázaro, A., Mazo, J., Peñalosa, C., Dolado, P., Zalba, B., Experimental Analysis of a Low Cost Phase Change Material Emulsion for its Use as Thermal Storage System, *Energy Convers. Manag.*, **2015**, *106*, 201-212
 14. Khan, Z., Khan, Z., Ghafoor, A. A Review of Performance Enhancement of PCM Based Latent Heat Storage System within the Context of Materials, Thermal Stability and Compatibility. *Energy Convers. Manage*, **2016**, *115*, 132-158
 15. Liu, L.; Niu, J.; Wu, J. Y. Preparation of Stable Phase Change Material Emulsions for Thermal Energy Storage and Thermal Management Applications: A Review, *Materials (Basel)*., **2021**, *15*, 121
 16. Delgado, M., Lázaro, A., Mazo, J., Zelba, B., Review on Phase Change Material Emulsions and Microencapsulated Phase Change Material Slurries: Materials, Heat Transfer Studies and Applications, *Renew. Sust. Energ.*, **2012**, *16*, 253-273
 17. Karaoipekli, A., Erdoğan, T., Barlak, S., The Stability and Thermophysical Properties of a Thermal Fluid Containing Surface-Functionalized Nanoencapsulated PCM, *Thermochim. Acta*, **2019**, *682*, 178406
 18. Zhang, Z., Zhang, Z., Chang, T., Wang, J., Wang, X., Zhou, G., Phase Change Material Microcapsules with Melamine Resin Shell via Cellulose Nanocrystal Stabilized Pickering Emulsion in-situ Polymerization, *Chemical Engineering Journal* 428 (2022) 131164
 19. Kenisarin, M., Mahkamov, K., Salt Hydrates as Latent Heat Storage Materials: Thermophysical Properties and Costs, *Sol. Energy Mater Sol. Cells.*, **2016**, *145*, 255-286
 20. Lane, G. A., Solar Heat Storage: Latent heat material, Volume II: Technology, **1985**, CRC Press, Boca Raton, pp 30-32
 21. Suzuki, H., Konaka, T., Komoda, Y., Ishigami, T., Flow and Heat Transfer Characteristics of Ammonium Alum Hydrate Slurries, *Int. J. Refrig.*, **2013**, *36*, 81-87
 22. Hidema, R., Tano, T., Suzuki, H., Fujii, M., Komoda, Y., Toyoda, T., Phase Separation Characteristics of Ammonium Alum Hydrates with Poly Vinyl

- Alcohol, *J. Chem. Eng. Japan*, **2014**, 47 (2), 169-174
23. Hidema, R., Tano, T., Sato, H., Komoda, Y., Suzuki, H., Ammonium Alum Hydrate Slurries with Surfactants and Polyvinyl Alcohol as a Latent Heat Transportation Material for High Temperature, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **2018**, 124, 1334-1346
24. Nakamura, K., Ina, T., Hidema, R., Suzuki, H., Komoda, Y., Pipe Diameter Effect on Flow and Heat Transfer Characteristics of Ammonia Alum Hydrate Slurries with Additives, *AIChE J.*, **2020**, 66, e16780
25. Suzuki, H., Kishimoto, T., Komoda, Y., Usui, H., Investigation of Thermal Properties of Na₂HPO₄ Hydrate Slurries for Evaluating their Use as a Coolant in Absorption Chillers, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **2010**, 43 (1), 34-39

第5章 アンモニウムミョウバンを用いた潜熱輸送

——アンモニウムミョウバンスラリーの伝熱特性——

5-1 緒言

高温系潜熱輸送を実現するために、第4章では貧溶媒を用いたアンモニウムミョウバンスラリーの作製を試みた。本章では第4章の検討内容とこれまでの先行研究を基に、貧溶媒を用いたアンモニウムミョウバンスラリーを分散性、流動性に優れたスラリーに改良を行う。その後、そのスラリーを用いて、伝熱特性を用いて、本手法がPCMスラリーとして効果的であるかを評価する。

アンモニウムミョウバンスラリーに関し、参考にした先行研究についてここに記す。まず、Suzuki et al. (2013)¹はアンモニウムミョウバンと水を混合してPCMスラリーとする検討を行った。この検討によって、アンモニウムミョウバンスラリーの潜熱が溶解によって減少すること、溶解度の影響で低温にした際に多量の固体粒子が析出することがわかった。これらの課題については第4章で改善を行なっている。同時に、 $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$ 濃度で18wt%と設定した時、固体粒子の結晶成長を十分に抑え、かつ潜熱の効果による伝熱特性の改善が見られることを報告しており、これを基に幾つかの研究が行われている。しかし、実用を考えると結晶成長の抑制が十分と言えないこと、アンモニウムミョウバンと水の密度さから粒子が沈澱してしまうことから、Hideama et al. (2014)²は分散剤であるポリビニルアルコール (PVA) とカチオン性界面活性剤である塩化ベヘニルトリメチルアンモニウムを併用することで、アンモニウムミョウバン粒子の結晶成長と粒子の沈降を抑制する方法を提案した。塩化ベヘニルトリメチルアンモニウムを2000 ppmとして対イオンであるサリチル酸ナトリウムとのモル比を1.5と設定した時、PVAの濃度を1000 ppm以上にすると、50°Cにおいて粒子のメジアン径を50 μm 程度に抑制できることがわかっている。さらにHideama et al. (2018)³はこのPVAと界面活性剤を加えたスラリーで伝熱特性を測定し、潜熱による伝熱改善効果を確認している。この時界面活性剤の効果によって流動低減効果の発現が確認されている。さらに、トモグラフィーによって試験部の電気伝導度を測定し、流動環境においてもアンモニウムミョウバンスラリーの固体粒子は沈降せず全体に分布することを示している。Nakamura et al. (2019)⁴は界面活性剤による抵抗低減効果が配管径の影響を受けることから、Hideama et al. (2014)²が提案したPCMスラリーの伝熱促進効果が配管径によって

どのように影響を受けるかを調べた。その結果、粘度の上昇を加味するとスラリーを流動させた場合、伝熱促進効果は限定的であることがわかった。これはアンモニウムミョウバンスラリーの潜熱量が低く伝熱促進効果が十分でないことが原因であると考えられる。

本章では、Hidema et al. (2014)²が提案したアンモニウムミョウバンスラリーのレシピを基に、第4章で扱った貧溶媒であるプロピレングリコールを加えたアンモニウムミョウバンスラリーに PVA および界面活性剤を加えその際の相変化特性、流動特性および伝熱特性について調べた。流動特性の測定に際しては同時に流動中の粒子の状態を観察し、スラリーの流動挙動を調べた。これらの結果をもとにアンモニウムミョウバンスラリーの PCM スラリーとしての性能について報告する。

5-2 実験方法

5-2-1 試料

本研究では PCM としてアンモニウムミョウバン (硫酸アルミニウムアンモニウム十二水和物 : $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) が使用された. 融点は 93.5°C , 潜熱量は $259.9 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ である. 貧溶媒としてはプロピレングリコール (PG) を使用した. 第 4 章と同様に溶媒, もしくはスラリーの液相 (アンモニウムミョウバンの水和水は全て液相に含まれるとする) の中の PG の割合を $\xi[-]$ とする. アンモニウムミョウバンスラリーの硫酸アルミニウムアンモニウムの割合は 15 wt%, $\xi = 0-0.3$ とした.

分散剤としてはポリビニルアルコール(PVA, 重合度 500)を使用した. スラリー中の PVA 濃度は 1000 ppm とした. 界面活性剤として, 塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム(以下, 本章内における界面活性剤は同物質のことを意味する), 対イオンとしてはサリチル酸ナトリウムを使用した. スラリー中の界面活性剤濃度は 2000 ppm, サリチル酸ナトリウムの濃度については対イオンモル比が 1.5 となるように 1200 ppm とした.

5-2-2 界面活性剤および PVA がスラリーに与える影響の調査

界面活性剤と PVA を添加したことによる影響を知るために, 第 4 章で行われた実験を本章で用いるスラリーについても行った. 具体的には, 溶解度測定, 相変化特性の測定 (DSC 測定), 粘度の測定である. 粘度に関しては, 伝熱測定でを使用することを考慮してそれぞれのスラリーの融点で測定した. また, 第 4 章と同様にスラリーの粘度を直接測定することが困難であったため, アンモニウムミョウバンの飽和溶液の粘度を測定した.

また, 粘度に関しては界面活性剤と PVA を添加したことによる非ニュートン性が発現することが知られている². この非ニュートン性に PG がどのように影響を与えるかを調べるために界面活性剤と PVA の溶液に PG を添加した溶液を使用して, 流動特性と粘度を測定した. 使用した溶液は PVA 濃度 1000 ppm, 界面活性剤 2000 ppm, サリチル酸ナトリウム 1200 ppm とし, 溶媒について $\xi = 0-0.3$ となるように水と PG を混合した. 測定温度は同じ ξ のスラリーと比較できるようにその ξ のスラリーの融点とした.

5-2-3 凝固時の相変化特性測定

DSC 測定のような静的な環境での相変化特性の測定を行った時、アンモニウムミョウバンの過冷却が非常に大きいために、凝固点が確認できず、また繰り返し測定も行うことができない。従って、アンモニウムミョウバンスラリーを繰り返し加熱・冷却した場合に、相変化が起こり続けるかを確認する必要がある。そのために、Fig. 5-1 に示した EasyMax 102 Advanced Thermostat system (Mettler Toledo) という装置を用いた。この装置は容器内でサンプルを攪拌し続けながら、周囲のジャケットの温度を制御することによってサンプル温度を制御することができる。その時に、熱電対によって測定される温度変化によって、相変化温度を調べることができる⁵。この装置を用いてアンモニウムミョウバンスラリーを混合しながらサイクル試験を行った。実験条件は 75°C までの加熱と 10°C までの冷却を 3 回行った。マグネティックスターラーによる攪拌は 300 rpm とした。

5-2-4 アンモニウムミョウバンスラリーの流動特性測定

スラリーの流動特性を測定するために、Fig. 5-2 に示す流動・伝熱特性測定装置を用いて、実験を行った。内管に試料を流動し、その際の圧力損失と流量をそれぞれ差圧計と流量計を用いて測定した。試験部の内径 $D_{i,i}$ は 8 mm、試験部の長さ L は 2000 mm であった。試料として、5-2-1 で用意した $\xi = 0-0.3$ のアンモニウムミョウバンスラリー、5-2-2 で示した $\xi = 0-0.3$ の界面活性剤・PVA 溶液、および 50°C の水を使用した。水以外の測定温度は各 ξ のアンモニウムミョウバンスラリーの融点とした。内管の流速は 0.1 から 5.5 m·s⁻¹ まで変化させた。差圧計の誤差は $\pm 0.25\%$ FS であり、流量計の測定精度は流速によって異なり、 ± 0.066 m·s⁻¹ ($\langle u \rangle > 1.66$ m·s⁻¹)、 $\pm 4\%$ RS ($\langle u \rangle < 1.66$ m·s⁻¹) であった。

5-2-5 アンモニウムミョウバンの流動挙動観察と伝熱特性測定

スラリーの伝熱特性を測定するために、Fig. 5-2 に示す流動・伝熱特性測定装置を用いて、伝熱測定を行った。熱交換器はステンレス製の二重管式熱交換器を使用した。Fig. 5-3 に熱交換器の断面図を示す。試験部の内管径 $D_{i,i}$ は 8 mm、内管の外径 $D_{i,o}$ は 13mm、外管の内径 $D_{o,i}$ は 25 mm であった。試験部の長さ L は 2000 mm であった。試料として 5-2-1 で用意した $\xi = 0-0.3$ のアンモニウムミョウバンスラリー、5-2-2 で示した $\xi = 0-0.3$ の界面活性剤・PVA 溶液、および 50°C の水を使用した。実験手順は以下のように行なった。

試料タンクの中で試料を加熱しアンモニウムミョウバンを全て融解させた。その後、熱交換器の内管側にポンプを用いて流入させた。内管の流速は 0.4 から $5\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ まで変化させた。外管側には水を流入させた。この時、流速は $1.8\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ に固定し、試料と並流となるようにした。内管入口と外管入口の温度に関しては温度差を 5°C と設定し、(内管入口温度) = (融点+ 2.5) $^{\circ}\text{C}$ 、(外管入口温度) = (融点- 2.5) $^{\circ}\text{C}$ を目安に、試験部内でスラリーが融点に達するように設定した。実験時には内管側の流量が流量計によって、内管と外管の入口および出口温度が K 型熱電対によって測定された。熱電対の許容誤差は $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ であった。

スラリーの測定時には、第 3 章の流動挙動観察と同様に装置に備え付けられている透明部分をハイスピードカメラで撮影することで、配管内を流れる粒子の様子を直接観察した。予想される流動挙動として、第 3 章で水/氷スラリーの流動挙動を紹介したが、本章の研究ではアンモニウムミョウバン粒子の密度が分散相の密度よりも大きいため、異なる流動挙動となることが予想された。

5-3 結果と考察

5-3-1 界面活性剤および PVA がスラリーに与える影響

Fig. 5-4 に測定した溶解度から計算した飽和濃度を示した．図中の白抜きが第 4 章で求めた飽和濃度であり，黒抜きが界面活性剤と PVA を加えた時の飽和濃度である．実験結果から，界面活性剤と PVA を加えても溶解度には影響を与えないことがわかった．

Fig. 5-5 に DSC 測定結果を示した．第 4 章で調べた実験結果 (without surfactant and PVA) と，界面活性剤と PVA を加えた場合の相変化特性は融点，潜熱ともに変化がないことがわかった．界面活性剤と PVA を加えた場合の融点と潜熱量を Table. 5-1 に示し，以降の解析に使用した．

Fig. 5-6 (a) に界面活性剤と PVA を加えた際のアンモニウムミョウバン飽和溶液の融点における粘度を示した．図より，せん断粘度に非 Newton 性が見られ，これは界面活性剤と PVA を添加したことによると考えられる⁴．Fig. 5-6 (b) にはアンモニウムミョウバンを含まない界面活性剤・PVA 溶液の粘度測定結果を示した．この結果からは $\xi = 0.2, 0.3$ のときはニュートン流体に近い挙動を示している．第 4 章で示したように PG の粘度は水よりも大きい．しかし，この結果では ξ が大きいときに粘度が小さくなっている．これは PG が増加したことによって界面活性剤に対する水の割合が減少し，そのことによって構造の変化が起きたために，粘度が減少したと考えられる．一方で，Fig. 5-6 (a) , (b) を比較すると，両者の間にも違いがあるため，アンモニウムミョウバンの添加は界面活性剤・PVA 溶液の性質に影響を与えることがわかった．これは溶解しているアンモニウムミョウバンに含まれるイオンが界面活性剤の構造形成に影響を与えるためではないかと考えられる．いずれの粘度の測定結果も 1000 s^{-1} 付近で一定に近づいているため，以後の測定では代表して 1000 s^{-1} の粘度を使用した (Fig. 5-7)．

Table. 5-1 アンモニウムミョウバンスラリーの相変化特性

ξ	0	0.1	0.2	0.3
Melting point [°C]	41.9	47.5	56.4	64.8
Latent heat [kJ·kg ⁻¹]	11.6	28.7	37.8	40.4

5-3-2 凝固時の相変化特性

Fig. 5-8 に EasyMax102 による実験の測定結果を示す．図中の冷却曲線におい

てピークが生じている点でスラリーの凝固が起こっていると考えられ、いずれのスラリーにおいても 3 回ともに確認された。この結果から攪拌が十分であれば、アンモニウムミョウバンスラリーは凝固することができ、一定のサイクル耐性があることが確認された。一方で融解時は $\xi = 0.3$ の時を除きピークの判別が難しいがこれは、融解のスピードが凝固時よりも遅いため、判別しづらくなっているものと考えられる。

Fig. 5-9 に DSC によって測定された融点と、この実験によって求めた凝固点 (3 回の平均値) を比較した。結果から、 $\xi = 0.3$ の時以外は過冷却が起こっていることが確認される。一方で、 $\xi = 0.3$ の時は、過冷却が起こっていないがこれは「メモリー効果」⁷という現象によるものと考えられる。メモリー効果は、結晶が完全に溶けきっていない状態で相変化物質を冷却した場合に、過冷却が小さくなり、凝固点が融点に近づく現象である。本実験では、 $\xi = 0.3$ の時のみ加熱の終点が融点に近く、結晶が完全に融解する前に、冷却が始まったためメモリー効果が発現したものと考えられる。

5-3-3 アンモニウムミョウバンスラリーの流動特性

流動特性測定の結果から Fanning の摩擦係数と試料の Reynolds 数 Re_s [-] を次式 (5-1), (5-2) から計算し、Fig. 5-10 に示した。

$$Re_s = \frac{\rho_s \langle u_i \rangle D}{\eta_s} \quad (5-1)$$

$$f = \frac{1}{4} \left(\frac{D}{L} \right) \frac{\Delta P}{(1/2) \rho_s \langle u_i \rangle^2} \quad (5-2)$$

この時、試料の密度 ρ_s [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] は Table.5-2 に示す物性表の値を使用し、試料の粘度 η_s [$\text{Pa} \cdot \text{s}$] は Fig. 5-7 に示した値を使用した。図中に比較のために、Newton 流体において成立する、層流域の理論式 (5-3) , 乱流域の Blasius の経験式 (5-4) を実線で示した。

$$f = 16Re^{-1} \quad (5-3)$$

$$f = 0.0791Re^{-0.25} \quad (5-4)$$

図中の水の測定結果はこれらの式と一致しており、測定の妥当性が確認された。これと比較すると、界面活性剤・PVA 溶液の測定結果は $\xi=0, 0.1$ の時には、流動抵抗低減効果が現れて、層流の領域が高 Reynolds 数側にまで伸びていることがわかる。これは先行研究と同様の傾向である^{3,4,6}。一方で流動抵抗低減効果

は $\xi=0.2, 0.3$ では確認できない．これは液中の PG と水の相互作用が界面活性剤によるヒモ状ミセルの形成にも影響を与えているためだと考えられる．以上のことから，PG を添加することによって，界面活性剤による抵抗低減効果の効力が低下することがわかった．スラリーの測定結果についても流動抵抗低減効果は $\xi=0, 0.1$ の時に確認でき， $\xi=0.2, 0.3$ では確認できなかった． $\xi=0$ のときには，スラリーの f は界面活性剤・PVA 溶液よりも大きな値を示す一方で， $\xi=0.1$ のときには，界面活性剤・PVA 溶液よりも小さな値を示しており，粘度の測定結果と同様にアンモニウムミョウバンが加わることで，流動特性にも変化が生じることがわかった．

Table. 5-2 試料の物性値
(a) アンモニウムミョウバンスラリー

ξ	0	0.1	0.2	0.3
Density, ρ_s [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	1100	1105	1110	1115
Thermal conductivity, λ_s [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	0.543	0.501	0.456	0.403
Heat capacity, $C_{p,s}$ [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	3373	3413	3466	3240

(b) 界面活性剤・PVA 溶液

ξ	0	0.1	0.2	0.3
Density, ρ_s [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	992.2	993.7	994.9	999.5
Thermal conductivity, λ_s [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	0.558	0.524	0.481	0.440
Heat capacity, $C_{p,s}$ [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	4155	4128	4018	3829

5-3-4 アンモニウムミョウバンスラリーの流動挙動と伝熱特性

5-3-4-1 流動挙動測定結果

アンモニウムミョウバンスラリーを流動した際の流動挙動の観察実験を行った．このとき，いずれの条件においても固体の析出が確認された．このことから，5-3-2 で示された凝固点よりも，さらに過冷却を小さくすることができており，融点と凝固点がほぼ等しくなっていることがわかった．流動挙動の観察結果から，本実験では3つの流動パターンが存在することが明らかになった．Fig. 5-11 に確認した3つの流れを示す．(a) Homogeneous flow は粒子が十分に小さく，均一に分散している流れである．(b) Homogeneous flow は粒子は均一に分散しているが，粒子径 $>1\text{ mm}$ を超える大きさの粒子が確認された流れである．この場合，

粒子の結晶が大きいため、配管を詰まらせる可能性が生じる。(c) Stationary bed は図中に示した赤線より下の部分が流動しておらず、沈殿となっている。凝固したアンモニウムミョウバンが堆積していくことにより管路閉塞につながる危険な流れである。

これらの流動挙動を流速に対してプロットしたフローマップを Fig. 5-12 に示した。この結果から、 $\xi=0$ のときは、(a) の流れが確認できず、 ξ が大きいほど、広い範囲で (a) の流れになることがわかった。流速が低いと (c) の流れになることがわかる。これは界面活性剤と PVA の添加によってもまだ、粒子が完全に分散していないために生じる現象であると考えられる。また、 ξ が大きいほど (a) との境界が高流速側になることから、貧溶媒の添加によって分散能力の低下が起こっていると考えられる。一方で流速大きすぎると (b) の流れになり、大きな粒子が凝固によって出来やすいということがわかる。これは、伝熱面での冷却速度が大きくなることによって急冷されるため、粒子の均一さが損なわれているものと考えられる。従って、熱伝導度が低い ξ が大きいときに、(a) と (b) の境界が高流速側にシフトしたものと考えられる。

式 (5-1) に示した Re_i に対するフローマップを Fig. 5-13 に示した。この図からは (c) と (a) または (b) の境界が $Re_s = 3000 \sim 5000$ 程度であることがわかる。従って、層流域ではアンモニウムミョウバンスラリーを伝熱で使うことが困難であることがわかった。この結果に基づき、以下の実験では乱流条件での伝熱測定のみ行った。

5-3-4-1 伝熱特性の解析

Table. 5-2 に伝熱実験の結果を解析するために使用した物性が示されている。粘度については Fig. 5-7 に示した。

試料の伝熱特性を解析するために、内管の Nusselt 数 $Nu_{i,exp}$ [-] , Reynolds 数 Re_s [-] を以下のように導いた。まず内管の見かけの伝熱係数 h_i [$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$] を式(5-6) を用いて計算した。

$$\frac{1}{U_o D_o} = \frac{1}{h_o D_{i,o}} + \frac{1}{h_i D_{i,i}} + \frac{\ln\left(\frac{D_{i,o}}{D_{i,i}}\right)}{2\lambda_i} \quad (5-5)$$

この時、外管の伝熱係数 h_o [$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$] は外管の Nusselt 数 Nu_o [-], から計算され、 Nu_o は Dittus-Boelter の式 (5-7) から計算された。

$$Nu_o = \frac{h_o D_{eq}}{\lambda_w} = 0.023 Re_o^{0.8} Pr_w^{0.3} \quad (5-6)$$

この時、 D_{eq} [m]は外管の水力相当直径であり、式 (5-8) で計算された。

$$D_{eq} = \frac{D_{o,i}^2 - D_{i,o}^2}{D_{i,o}} \quad (5-7)$$

内管の Nusselt 数 $Nu_{i,exp}$ [-] は式 (5-9) から計算された。

$$Nu_{i,exp} = \frac{h_i D_{i,i}}{\lambda_s} \quad (5-8)$$

5-3-4-2 伝熱測定の妥当性の検証

円管内のニュートン流体では層流-乱流の遷移領域から乱流条件まで Gnielinski の式 (5-10)⁸ の関係が成り立つことが知られている。

$$Nu_{i,cal} = \frac{(f/8)(Re_i - 1000) Pr}{1 + 12.7 (f/8) (Pr^{2/3} - 1)} \quad (5-10)$$

ここで f [-] は (5-11) によって計算される摩擦係数である。

$$f = (0.79 \ln Re_i - 1.64)^{-2} \quad (5-11)$$

この式は ($2300 < Re < 5 \times 10^6$, $0.5 < Pr < 2000$) の範囲で成り立つとされている。

50°C の水の測定結果 $Nu_{i,exp}$ と Gnielinski の式を比較した結果を Fig. 5-14 に示した。測定結果から $Nu_{i,exp}$ と Gnielinski の式はよく一致しているので、測定の妥当性が確認された。

また、Fig. 5-15 に界面活性剤・PVA 溶液の伝熱測定結果を示した。これらの結果はいずれも Gnielinski の式と大きく変化しておらず、PG、界面活性剤および、PVA の添加が伝熱測定に大きな影響を与えてないことを示している。

5-3-4-3 アンモニウムミョウバンスラリーの伝熱特性

Fig. 5-14 にアンモニウムミョウバンスラリーの伝熱特性の測定結果を示した。図中の実線は Gnielinski の式から計算された 50°C の水の $Nu_{i,cal}$ である。今回測定した温度範囲においては水の $Nu_{i,cal}$ はほとんど変化がないため、融点異なるスラリーにおいても測定結果の比較が可能である。Fig. 5-16 より、いずれの測定結果においても $Nu_{i,exp}$ は水の $Nu_{i,cal}$ を上回っていることから、アンモニウムミョウバンスラリーの潜熱によって伝熱性能が向上していることが確認された。ξが

与えるが $Nu_{i,exp}$ の影響はあまり大きくないが、 ξ が大きいときの方が $Nu_{i,exp}$ がやや大きくなる傾向が見られた。これは Fig. 5-6 に示すように ξ が大きいほど潜熱量が高いためであると考えられる。

以上の結果から、アンモニウムミョウバンに貧溶媒を添加したスラリーは、貧溶媒の添加による潜熱量の上昇に伴って、より高い伝熱促進効果を得ることができることが確認された。

5-3-4-4 アンモニウムミョウバンの凝固割合

試験部において凝固したアンモニウムミョウバンの割合 H_f [-] を式 (5-12) から求めた。この時、 H_f [-] は DSC によって求めたアンモニウムミョウバンスラリーの潜熱量 ΔH [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$]に対する、スラリーが試験部で発した潜熱量の割合としている。

$$H_f = \frac{Q_o - m_i C_{p,s} \Delta T}{\Delta H} \quad (5-12)$$

Fig. 5-17 に計算した結果を示す。 $\xi=0$ の時を除き、 $H_f < 1$ となっており、融解が完全に進行していないことがわかった。いずれの ξ においても、 Re_s が大きいほど凝固したアンモニウムミョウバンの割合が減少する傾向があることがわかる。一方、 ξ が大きいほど、 H_f は小さくなる傾向があった。この傾向は Fig. 5-16 において、 $Nu_{i,exp}$ が ξ によってあまり変化しなかった理由であると考えられる。

5-3-4-5 修正 Prandtl 数を用いたモデル化

伝熱特性の測定結果について式 (5-13) 潜熱量を考慮した修正 Prandtl 数 Pr_s^* [-] を用いてモデル化を試みた。

$$Pr_s^* = (1 + Ste^{-1}) Pr_s \quad (5-13)$$

ここで Ste [-] は顕熱と潜熱の比を示す無次元数である。

$$Ste = \frac{C_{p,s} \Delta T}{H_f \Delta H} \quad (5-14)$$

ここで、 Pr_s^* を式 (5-15) のように Gnielinski の式に用いて、 $Nu_{i,cal}^*$ を計算した。

$$Nu_{i,cal}^* = \frac{(f/8)(Re_i - 1000) Pr_s^*}{1 + 12.7(f/8) \{(Pr_s^*)^{2/3} - 1\}} \quad (5-15)$$

計算した結果を $Nu_{i,exp}$ と比較して Fig. 5-18 に示した。 $Nu_{i,cal}^*$ はいずれの ξ においても一部を除き $Nu_{i,exp}$ と良好に一致した。一致しなかった領域は、 $\xi=0, 0.1$ の

時の Re_s が小さい時である。この領域は、Fig. 5-10 において抵抗低減効果が確認された領域と一致する。Nakamura et al. (2019)⁴は抵抗低減効果が発現する場合、 $Nu_{i,exp}$ が小さくなるということを示しており (pseudo-laminarization 効果)、本研究でも同様の結果が得られたものと考えられる。

本研究では ξ による $Nu_{i,exp}$ の変化はあまり大きくなかったが、これは測定区間が短かったことにより、 H_f が小さくなったためであると考えられる。測定区間を長くするなどより H_f が大きくなる条件において、 $Nu_{i,exp}$ をより大きくすることができるかは今後の検討課題である。

5-3-4-6 アンモニウムミョウバンスラリーの熱輸送効率

アンモニウムミョウバンスラリーの伝熱特性と流動特性から、潜熱輸送を行った際の熱輸送効率について検討する。まず式 (5-16) のように Colburn の j ファクターを計算した。

$$j = \frac{Nu_{i,exp}}{Re_i Pr_s^{1/3}} \quad (5-16)$$

Colburn のアナロジー式 (5-17)からニュートン流体の乱流伝熱において $Re > 10000$ の範囲で以下の関係が成り立つとされている。

$$j = \frac{f}{2} \quad (5-17)$$

この時、 j は伝熱特性を、 f は流動特性をそれぞれ示す無次元数であるから、 j/f の値を用いれば熱輸送効率について議論することができる。Fig. 5-19 に j/f の計算結果を示した。また $Re_s < 10000$ の範囲においても熱輸送効率について議論できるように水の j/f の計算し、図中の実線として示した。

$\xi=0$ の時は、Fig. 5-14 において抵抗低減効果が見られる領域では、 j/f の値がおよそ水と同じであったが、流れが乱流の時は、 j/f の値は水よりも大きくなる傾向が見られた。従って、抵抗低減効果による流動抵抗の低減が潜熱による伝熱促進と打ち消しあっている状況であると考えられる。乱流状態においては、最も f が大きくなる、 $Re_s \cong 10000$ の点を除き、水よりも j/f が大きくなった。これは潜熱による伝熱促進効果によるものであると考えられる。 $\xi = 0.1$ の時は抵抗低減効果が見られる領域で j/f の値が非常に大きくなっており、これは抵抗低減効果とアンモニウムミョウバンの潜熱の相乗効果によるものであると考えられる。さらに、潜熱による伝熱促進効果によって $Re_s > 20000$ の範囲においても、高い

j/f を示した． $\xi = 0.2$ においては j/f は水に近い値をとり，流動抵抗の増加と潜熱による伝熱促進効果が打ち消しあっていることがわかる． Re_i が大きいところではやや j/f が水よりも大きくなるため，流れが速い時に，潜熱による伝熱促進効果はより大きくなると考えられる． $\xi = 0.3$ の時は， Re_i が大きくなるにつれて， j/f が大きくなる．これは潜熱による伝熱促進効果が流動抵抗の増加による影響を上回るためであると考えられる．

本研究の目的を鑑みると，流動抵抗低減効果を用いて熱輸送効率を高めることが理想的である．従って， $\xi = 0.1$ の時には良好な結果が得られと結論づけることができる． $\xi = 0.2, 0.3$ の時においても抵抗低減効果を発現させられれば，これらのスラリーに関しても高い熱輸送効率を実現することができると考えられるため，界面活性剤の濃度や対イオンモル比について検討し，抵抗低減効果の発現を目指すことが必要である．さらに，5-3-4-1 に示した流動挙動に関する考察から， $\xi = 0.1$ において抵抗低減効果が発現した領域において，一部は (c) Stationary bed の流れとなっている．従って， $\xi = 0.1$ のスラリーにおいてもより (c) の流れが生じないように改善することが必要であると考えられる．

5-4 結言

第 4 章にて開発された貧溶媒である PG を添加したアンモニウムミョウバンスラリーの伝熱促進効果を確認することを目的に実験を行った。アンモニウムミョウバンスラリーには界面活性剤である塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム(以下界面活性剤)と PVA の添加を行い、分散状態の改善と、抵抗低減効果による流動抵抗の低減を試みた。その結果、本研究により以下の結論を導いた。ただし、水と PG の混合液中の PG の質量分率を ξ とする。

1. $\xi = 0-0.3$ の範囲でアンモニウムミョウバンスラリーの溶解度、相変化特性は PVA と界面活性剤を添加しても、変化がないことがわかった。一方、粘度に関しては、 ξ が小さいときに非ニュートン性が強く現れることが確認された。
2. EasyMax102 という装置を用いることで、DSC 測定では確認されていなかった、攪拌状態におけるアンモニウムミョウバンスラリーの凝固とサイクル耐性が確認された。
3. アンモニウムミョウバンスラリーを凝固させた時の流動挙動が観察され、それぞれの ξ において、流速および Reynolds 数によって三種類の流動挙動があることが確認され、流速および Reynolds 数が低い時は粒子が沈降し固着することが確認され、流速および Reynolds 数が高い時は大きな粒子が凝固によって生じることが明らかになった。
4. アンモニウムミョウバンスラリーの流動特性の測定が行われ、 $\xi = 0.2$ 以上の時、界面活性剤による抵抗低減効果が失われることが確認された。
5. アンモニウムミョウバンスラリーの伝熱測定が行われ、その結果、 $\xi = 0-0.3$ の範囲ではいずれのスラリーも水よりも優れた伝熱特性を示した。 ξ による伝熱特性の変化はあまり大きくなかったが、これは ξ が大きいときに、アンモニウムミョウバンの凝固割合が小さくなったためであると考えられる。
6. アンモニウムミョウバンスラリーの伝熱特性について修正 Prandtl 数を用いてモデル化し、その結果、ほとんどの領域において実験結果とモデルの良好な一致が見られた。モデルの一致しない領域は抵抗低減効果が発現する領域と一致した。
7. アンモニウムミョウバンスラリーの熱輸送効率について Colburn のアナロジーをもとに議論した。その結果、 $\xi = 0.1$ のときには界面活性剤による流動抵抗低減効果が発現する領域と、潜熱による伝熱促進効果が大きい領域で優れた熱輸送が可能であることが明らかになった。

これらの結果より，第 4 章，第 5 章で研究されたアンモニウムミョウバンスラリーは $\xi = 0.1$ としたときに高温系潜熱輸送に高い適性を持っていることが明らかになった．今後の課題としては，いずれの ξ においても Reynolds 数が小さいときに粒子の沈降を生じさせないことおよび， $\xi > 0.1$ のスラリーに関しても流動抵抗低減効果を発現させられることを目的に，界面活性剤などのレシピを改善していく必要がある．

NOMENCLATURE

C_p	heat capacity ($\text{kg} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	D	diameter (m)
f	friction factor (-)	h	heat transfer coefficient ($\text{W} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
H_f	melting fraction of PCM (-)	j	Colburn's j-factor (-)
L	length of test section (m)	m	mass flow rate ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$)
Nu	Nusselt number (-)	Pr	Prandtl number (-)
Q	Overall heat transfer rate (W)	Re	Reynolds number (-)
Ste	Stephan number (-)	$\langle u \rangle$	average flow velocity ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
<i>Greek symbols</i>			
ΔH	latent heat ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	ΔP	pressure drop (Pa)
η	shear viscosity ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)	λ	thermal conductivity ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
ρ	density ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)		
<i>subscripts</i>			
cal	calculated	exp	experimental
i	inner tube	i,i	inner diameter of inner tube
i,o	outer diameter of inner tube	o,i	inner diameter of outer tube
o	outer tube	s	sample
w	water		
<i>superscripts</i>			
*	modified		

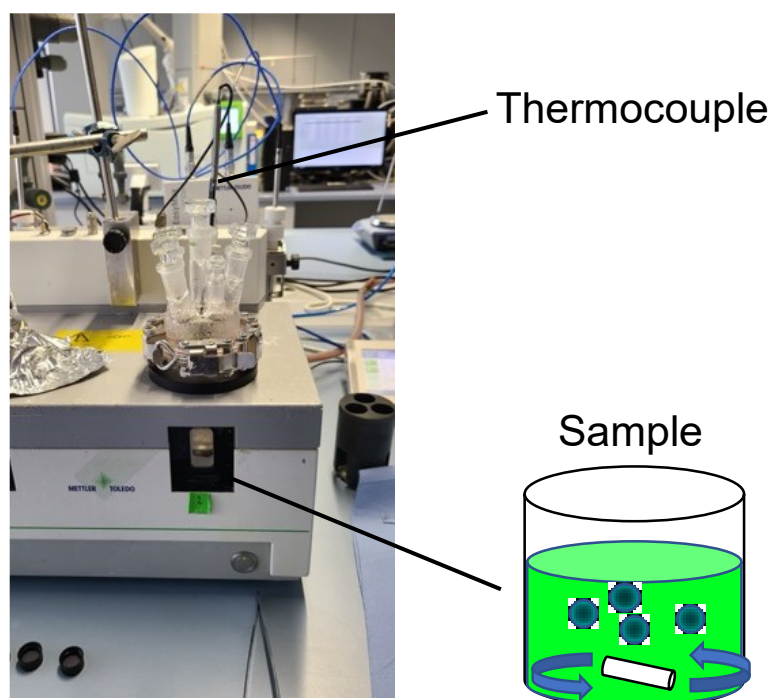


Fig. 5-1 EasyMax 102 Advanced Thermostat system

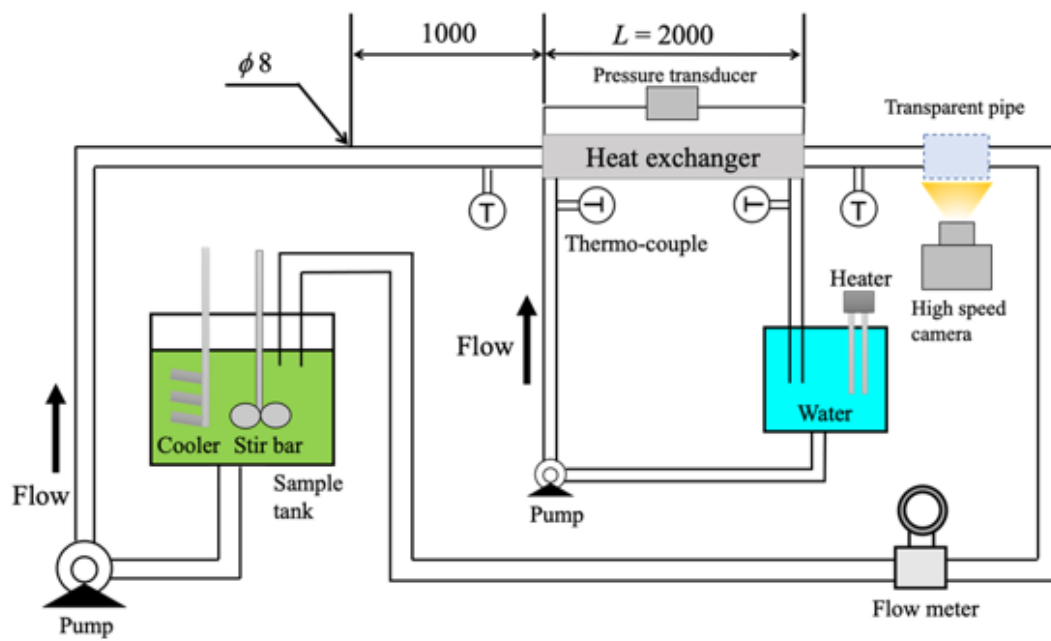


Fig. 5-2 流動・伝熱測定測定装置

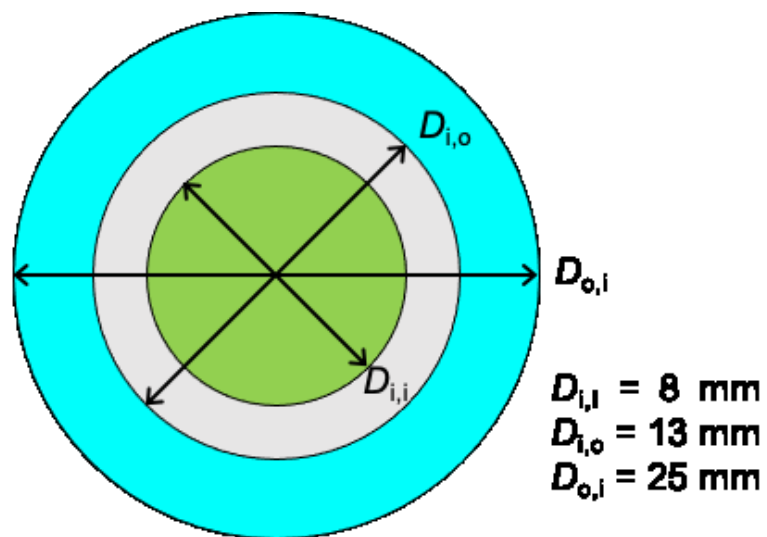


Fig. 5-3 二重管式熱交換器の断面図

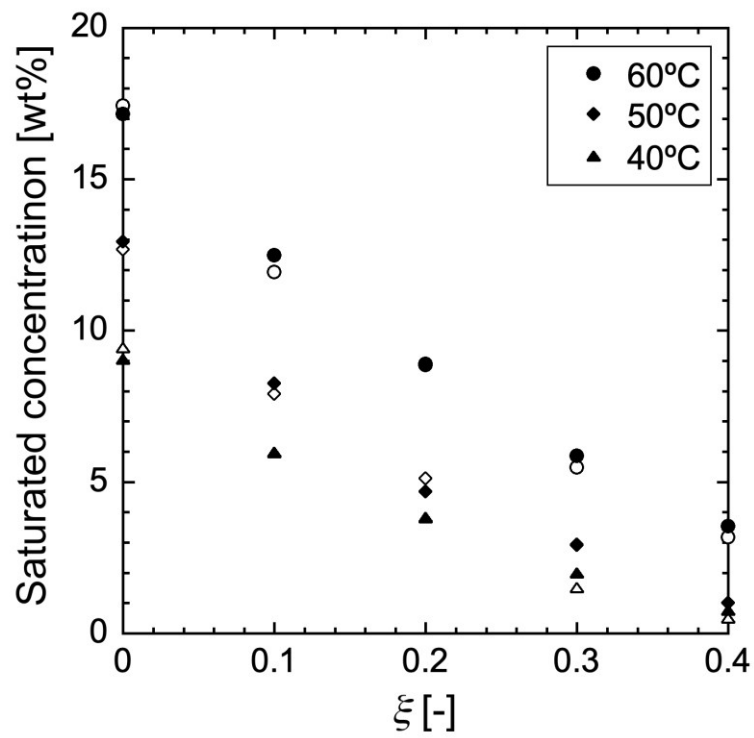
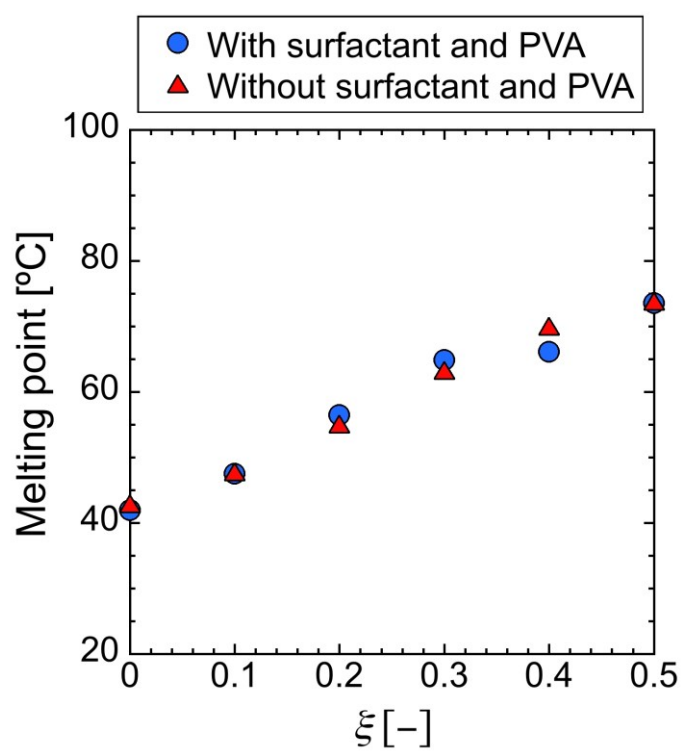
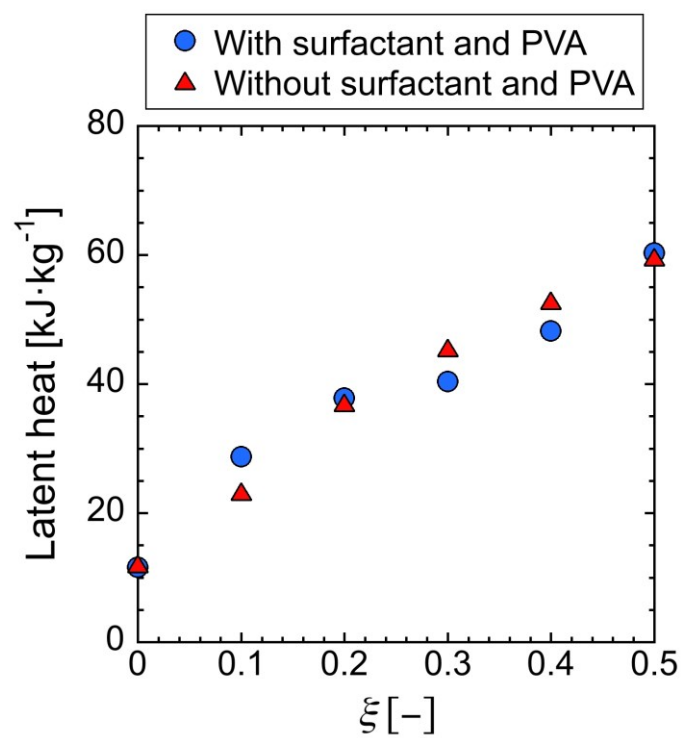


Fig. 5-4 各スラリーの飽和濃度

(図中の白抜きは界面活性剤と PVA なし，黒抜きは界面活性剤と PVA あり)

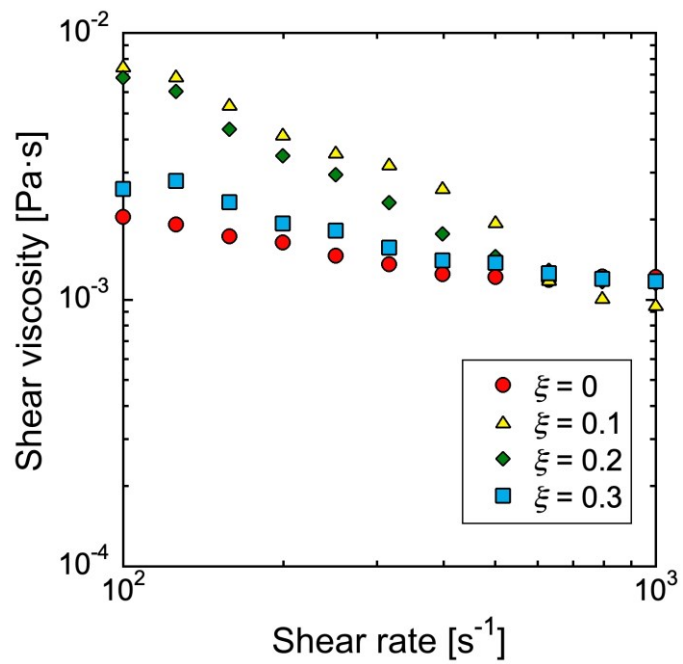


(d) 融点

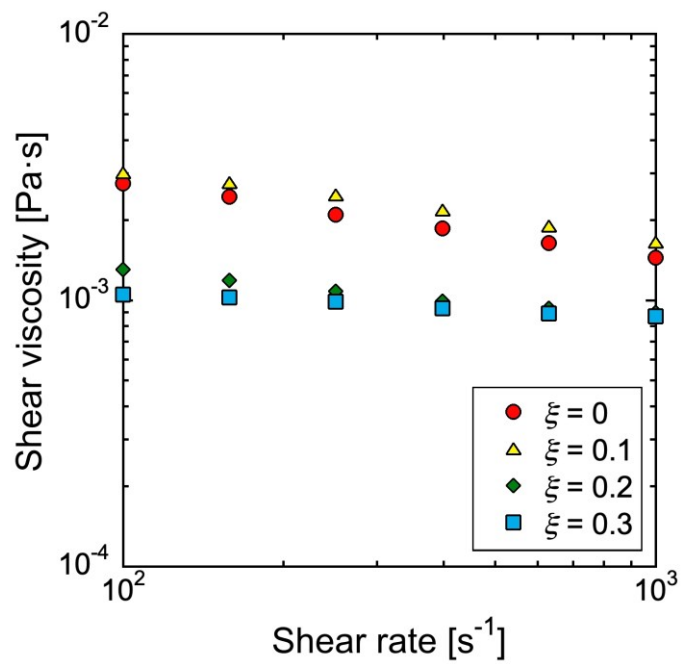


(e) 潜熱量

Fig. 5-5 アンモニウムミョウバンスラリーの DSC 測定結果



(a) アンモニウムミョウバン飽和溶液



(b) 界面活性剤・PVA 溶液

Fig. 5-6 アンモニウムミョウバンスラリーの融点における粘度

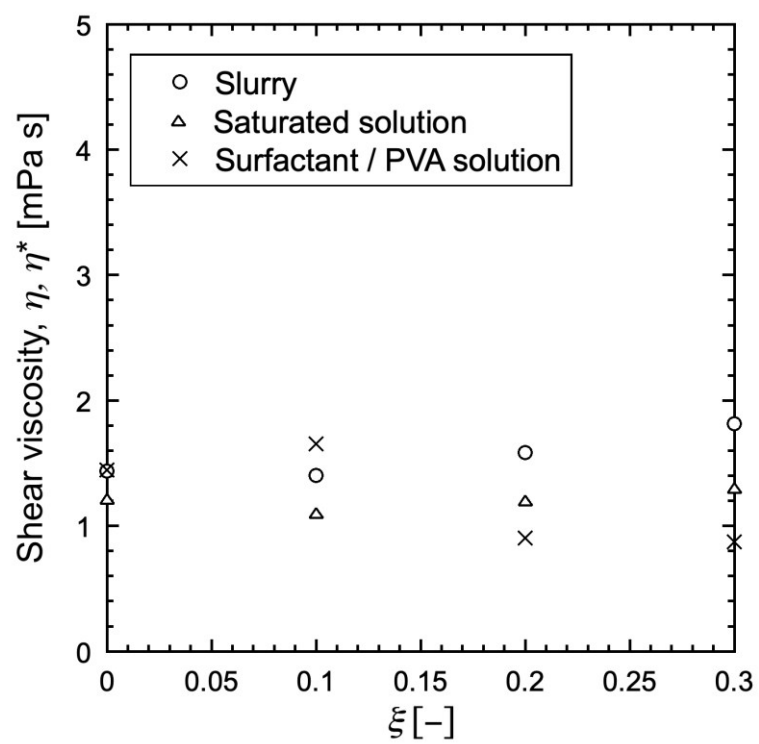
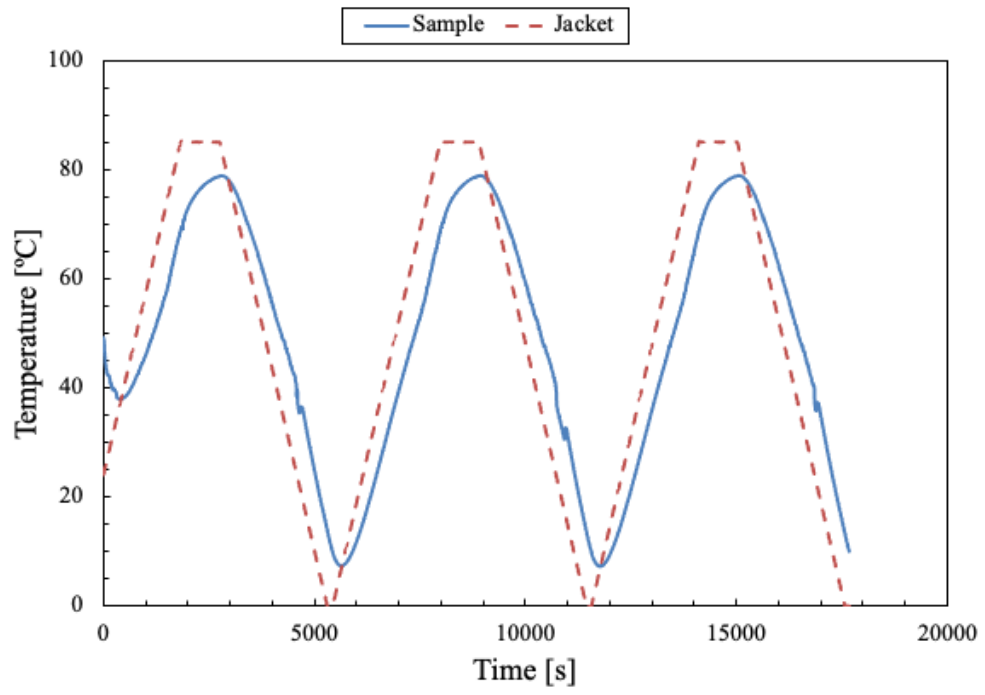
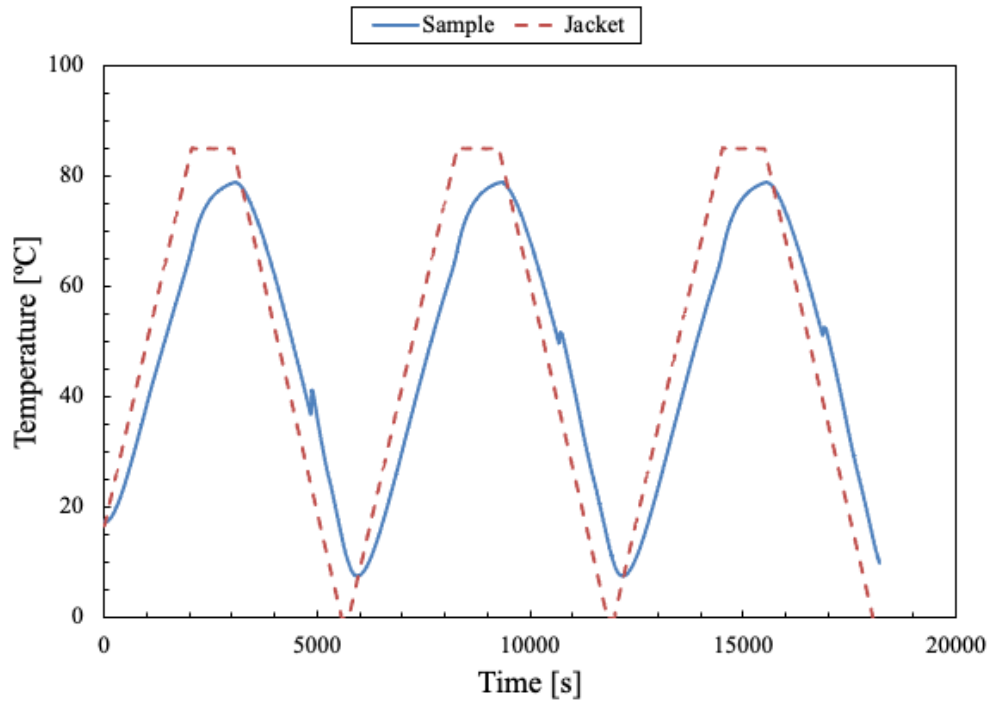


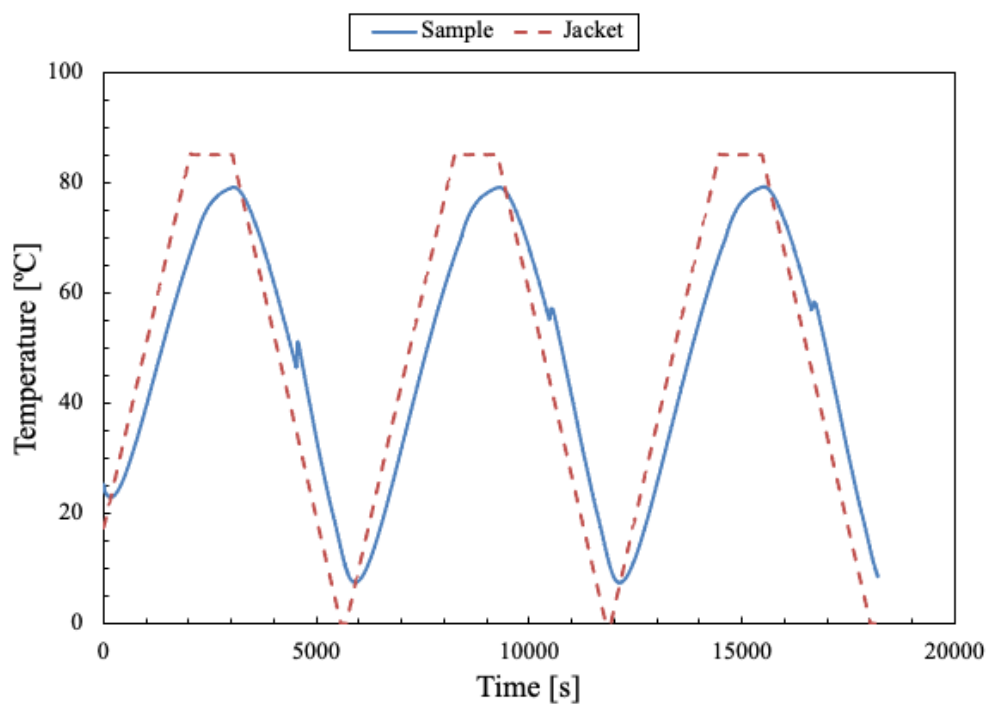
Fig. 5-7 1000 s^{-1} における各試料の粘度



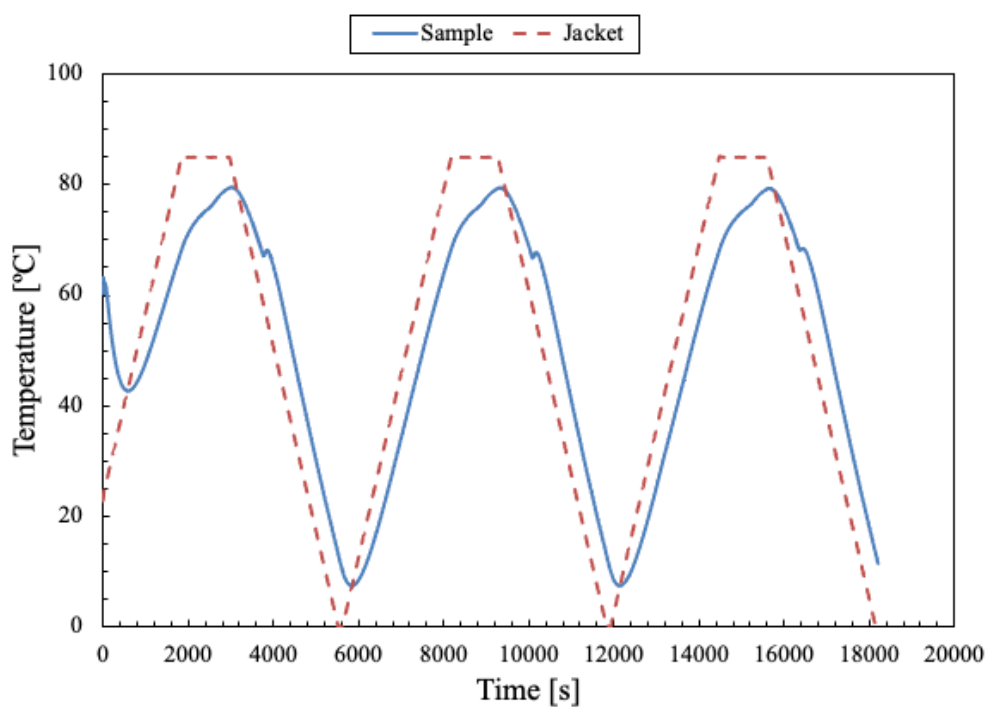
(a) $\xi = 0$



(b) $\xi = 0.1$



(c) $\xi = 0.2$



(d) $\xi = 0.2$

Fig. 5-8 EasyMax102 測定結果

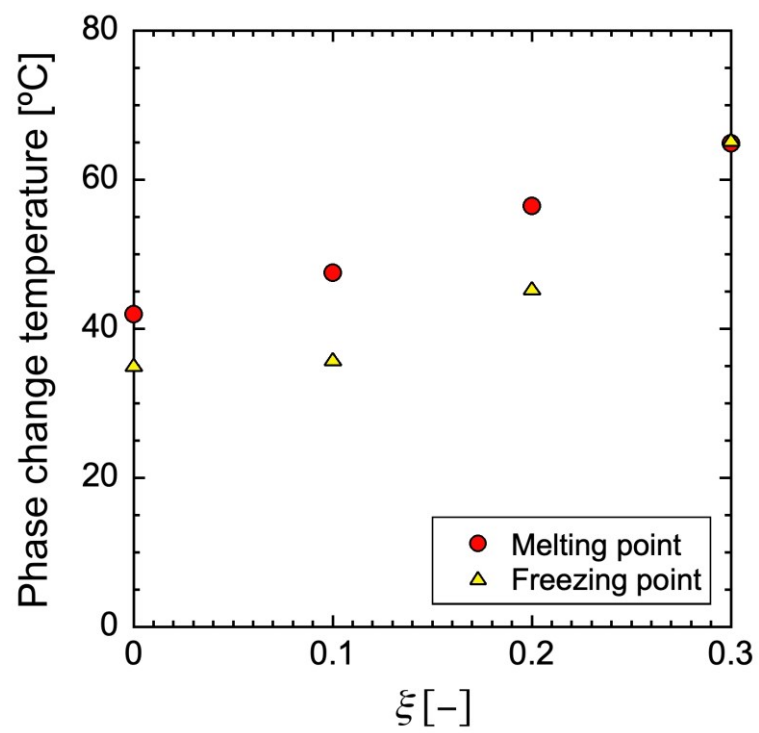


Fig. 5-9 融点と凝固点の比較

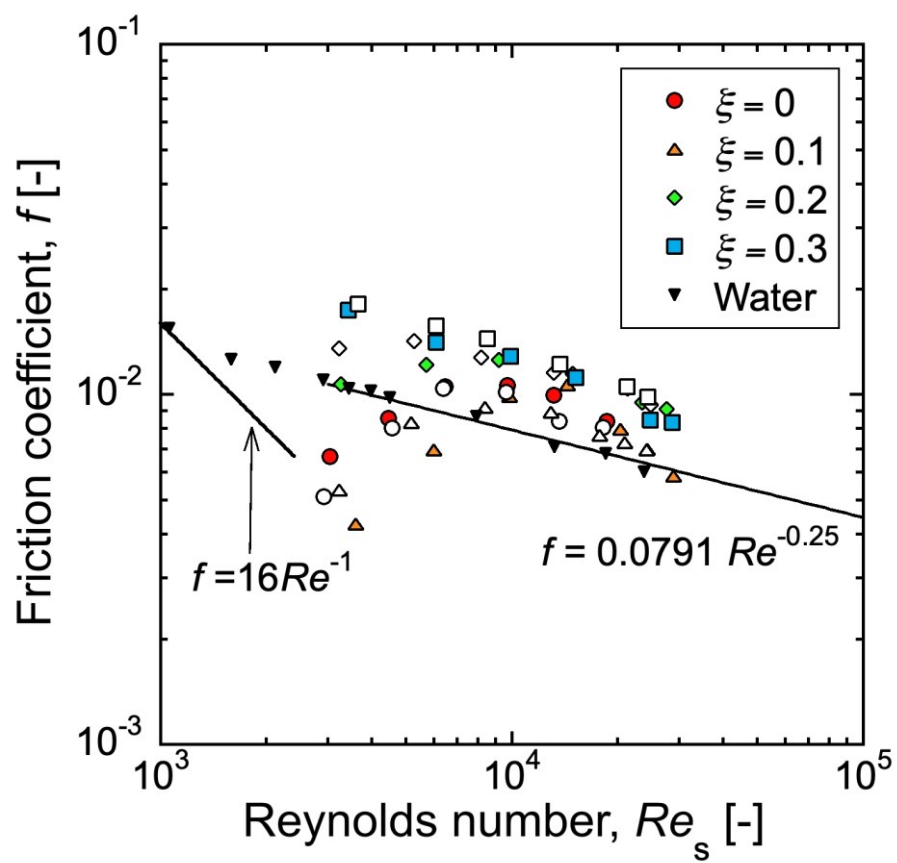
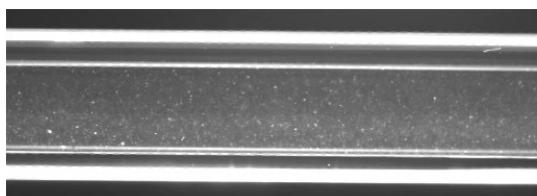
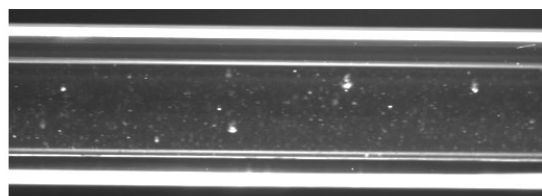


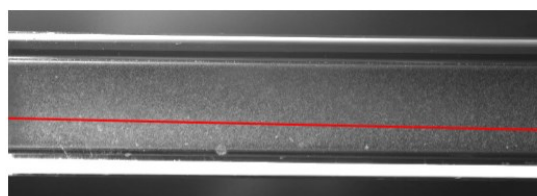
Fig. 5-10 流動特性測定結果 (色付きがスラリーの測定結果, 白抜きが界面活性剤・PVA 溶液の測定結果)



(a) Homogeneous flow



(b) Homogeneous flow with large particles



(c) Stationary bed

Fig. 5-11 アンモニウムミョウバンスラリーの流動パターン

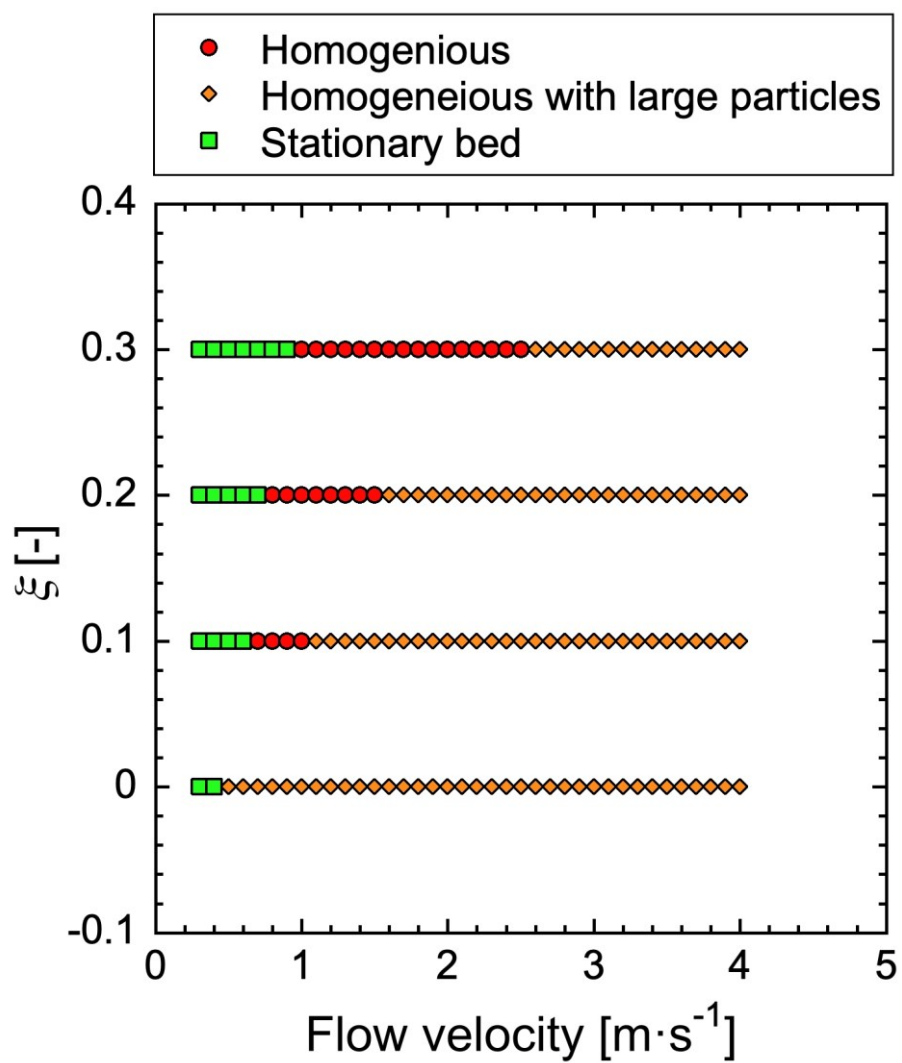


Fig. 5-12 流速に対するアンモニウムミョウバンスラリーのフローマップ

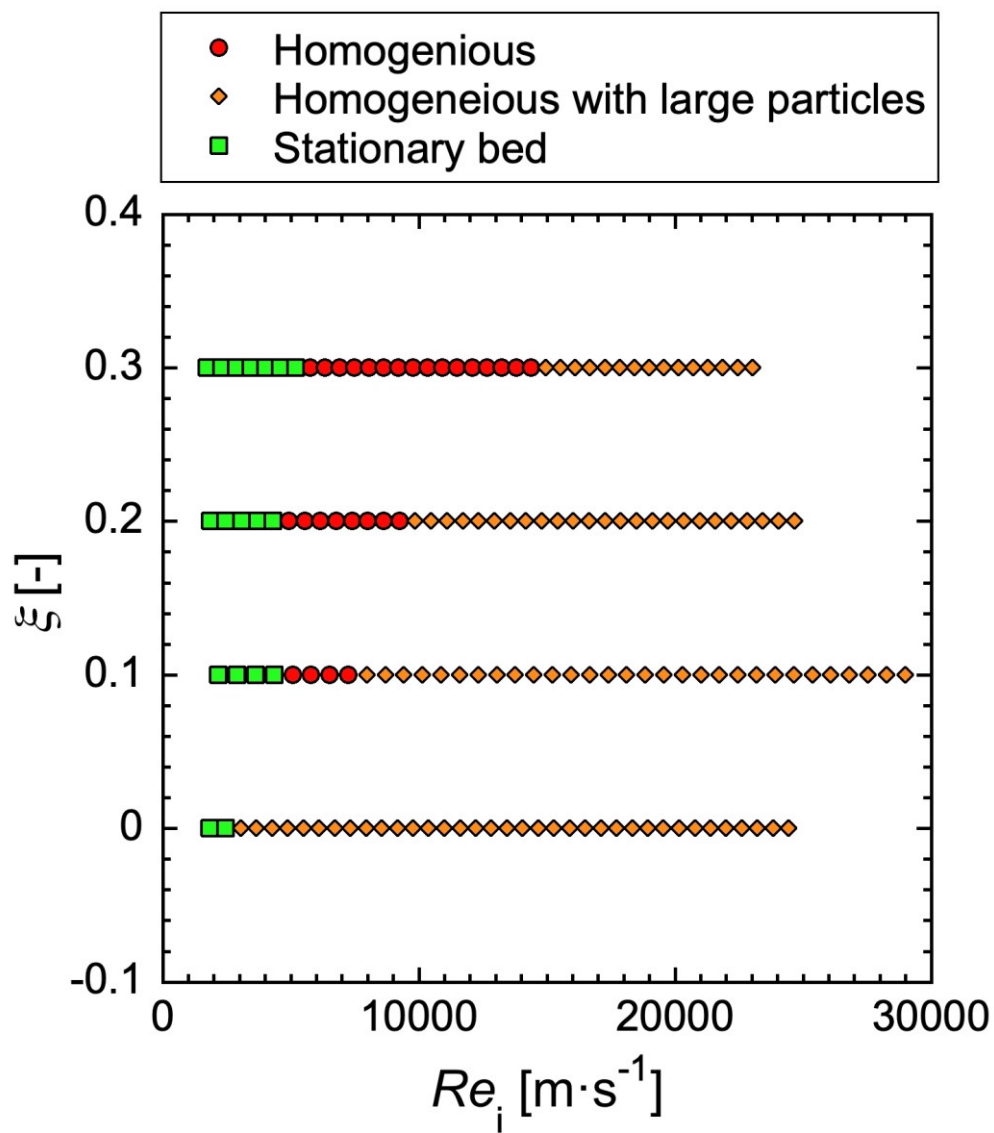


Fig. 5-13 Reynolds 数に対するアンモニウムミョウバンスラリーのフローマップ

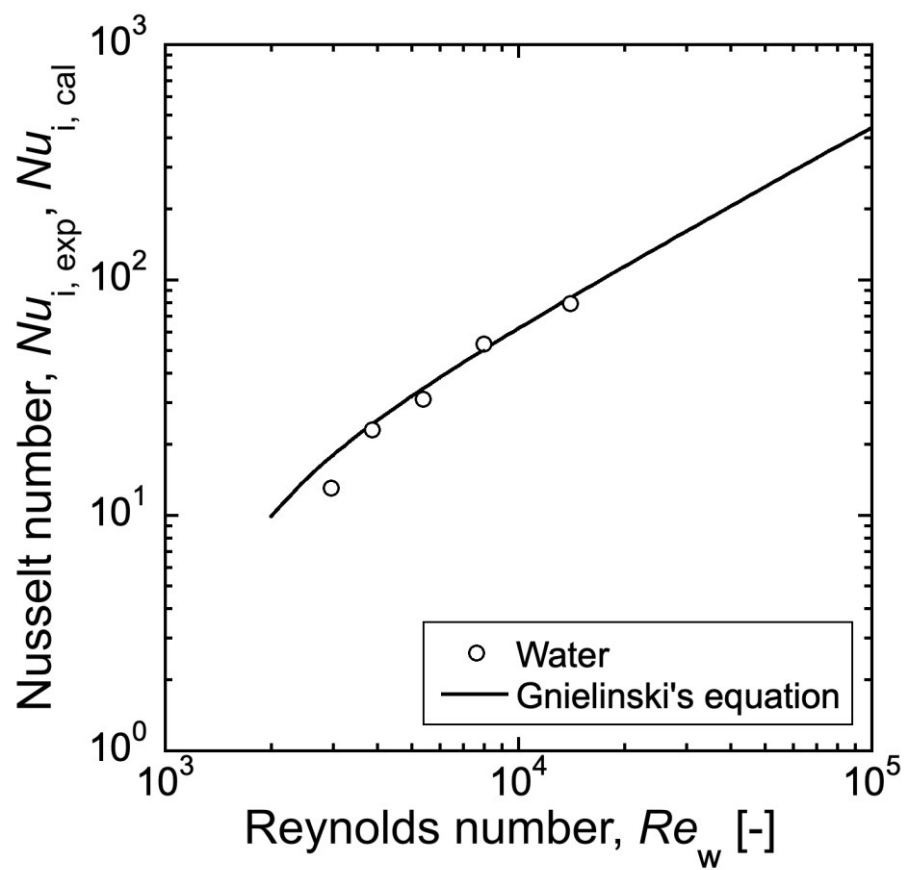


Fig. 5-14 50°C における水の伝熱特性の測定結果

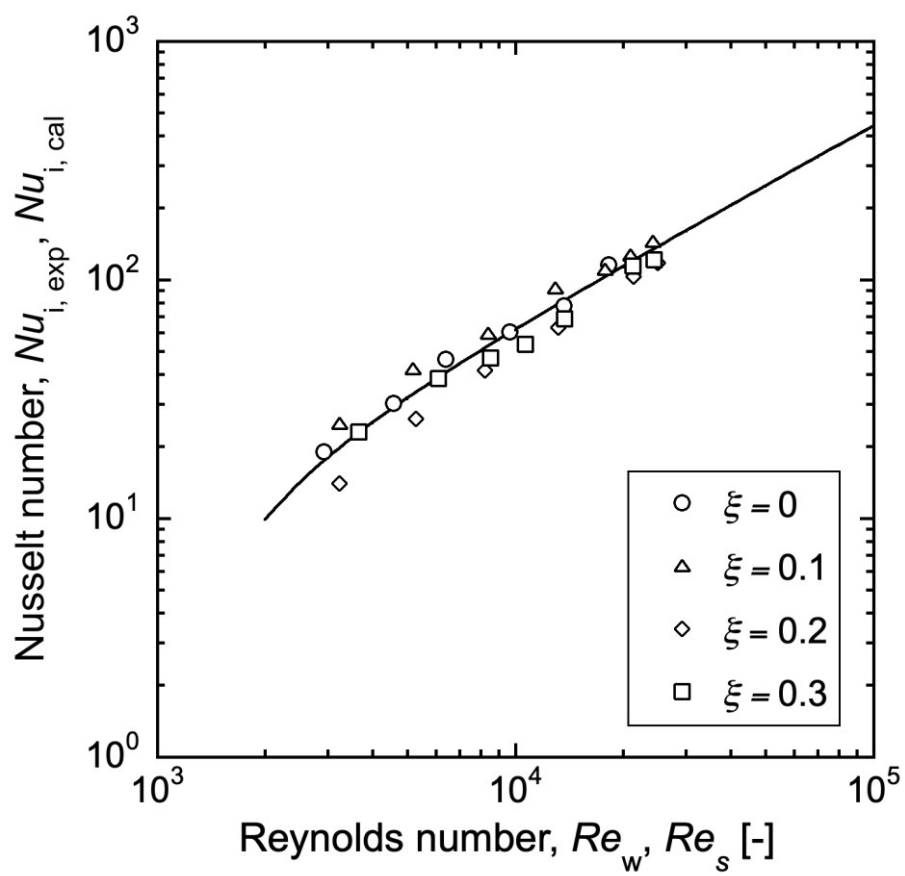


Fig. 5-15 界面活性剤・PVA 溶液の伝熱特性の測定結果

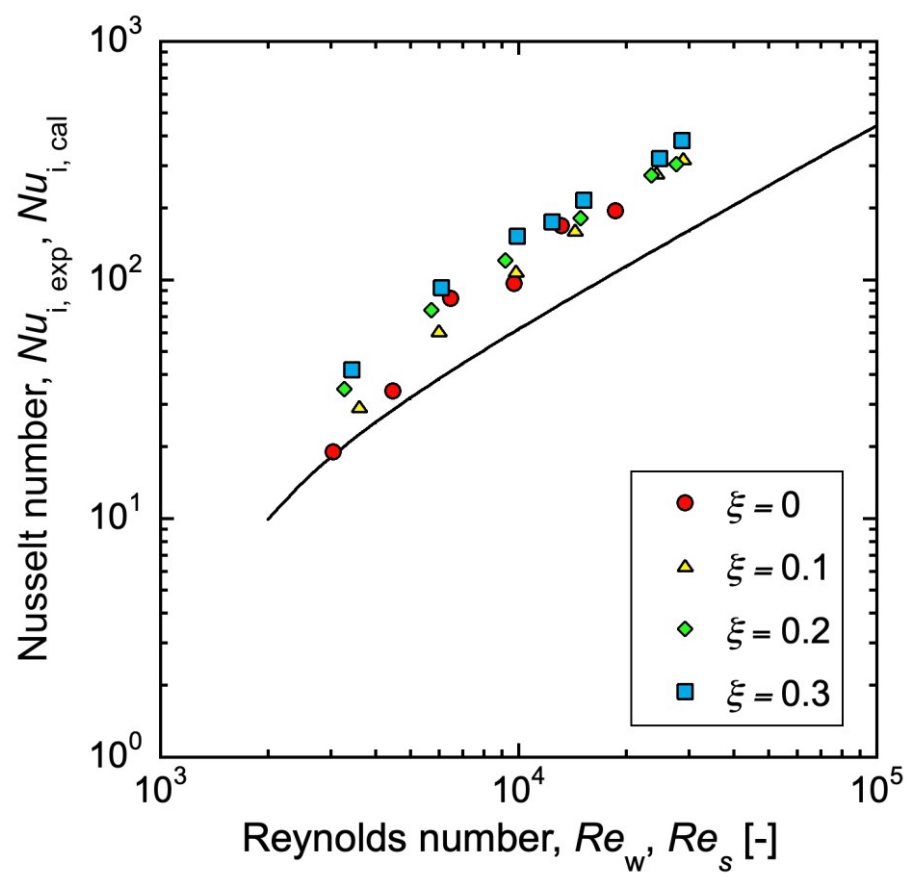


Fig. 5-16 各 ξ におけるアンモニウムモリブdateスラリーの伝熱特性測定結果

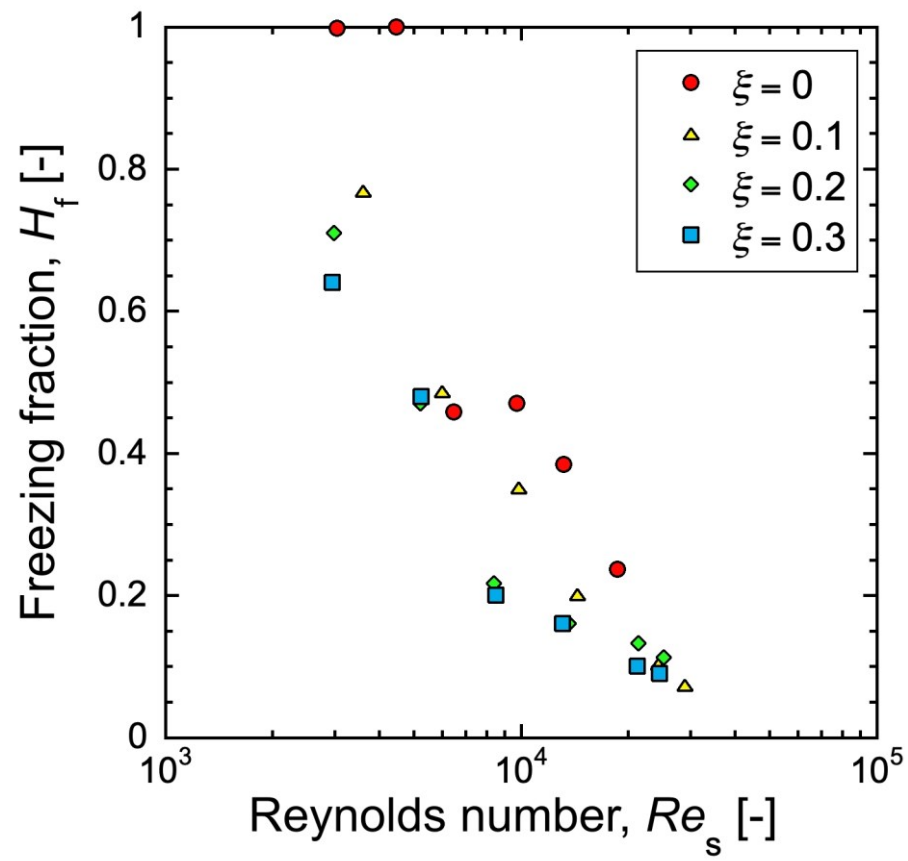
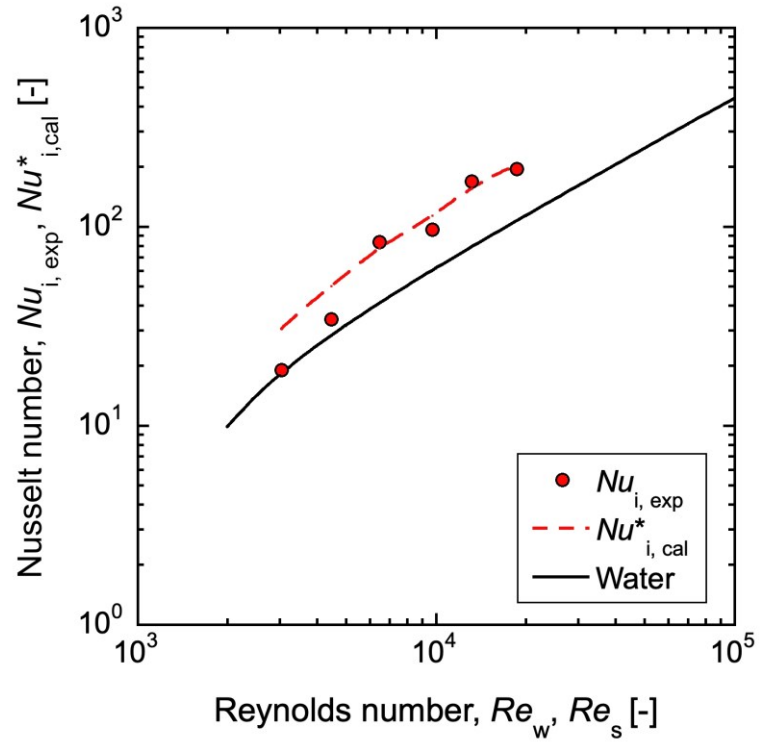
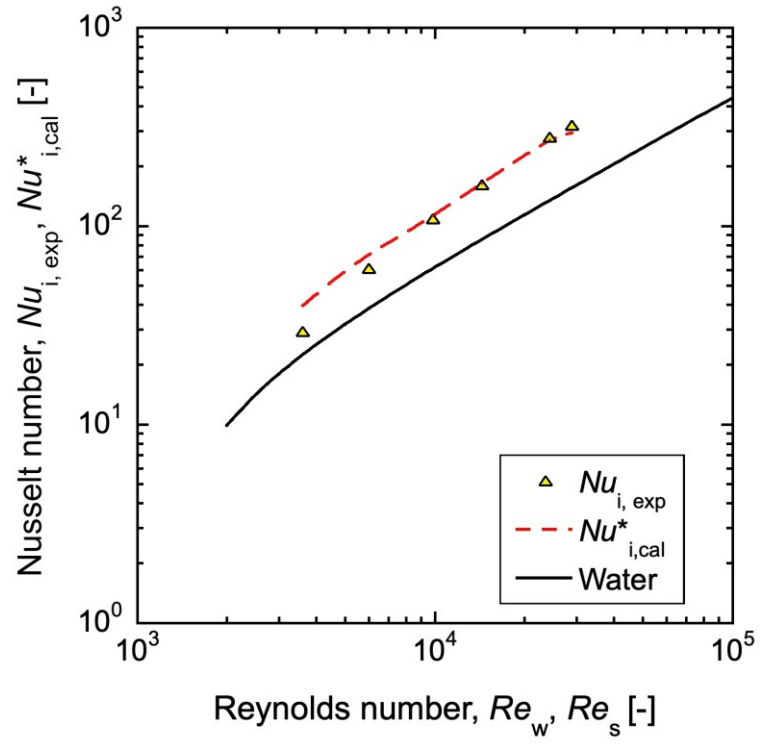


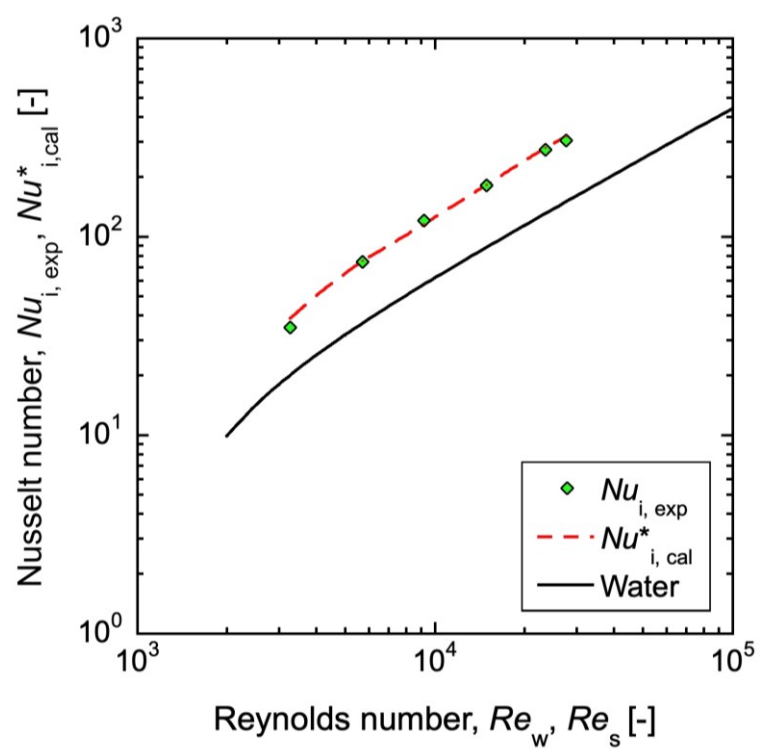
Fig. 5-17 各 ξ における試験部で凝固したアンモニウムミョウバンの割合



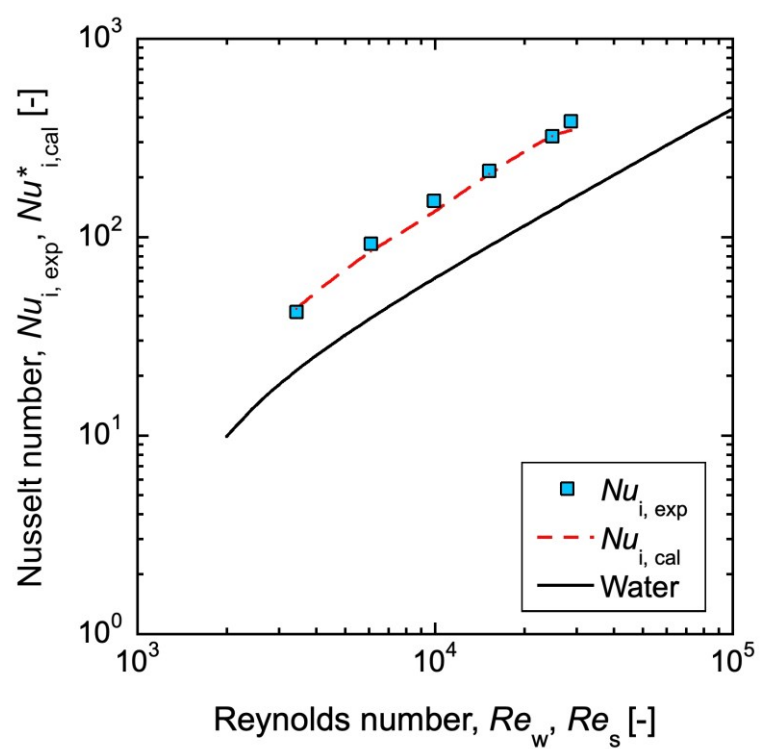
(a) $\xi = 0$



(b) $\xi = 0.1$



(c) $\xi = 0.2$



(d) $\xi = 0.3$

Fig. 5-18 各 ξ における $Nu_{i, \text{exp}}$ と $Nu_{i, \text{cal}}$ の比較

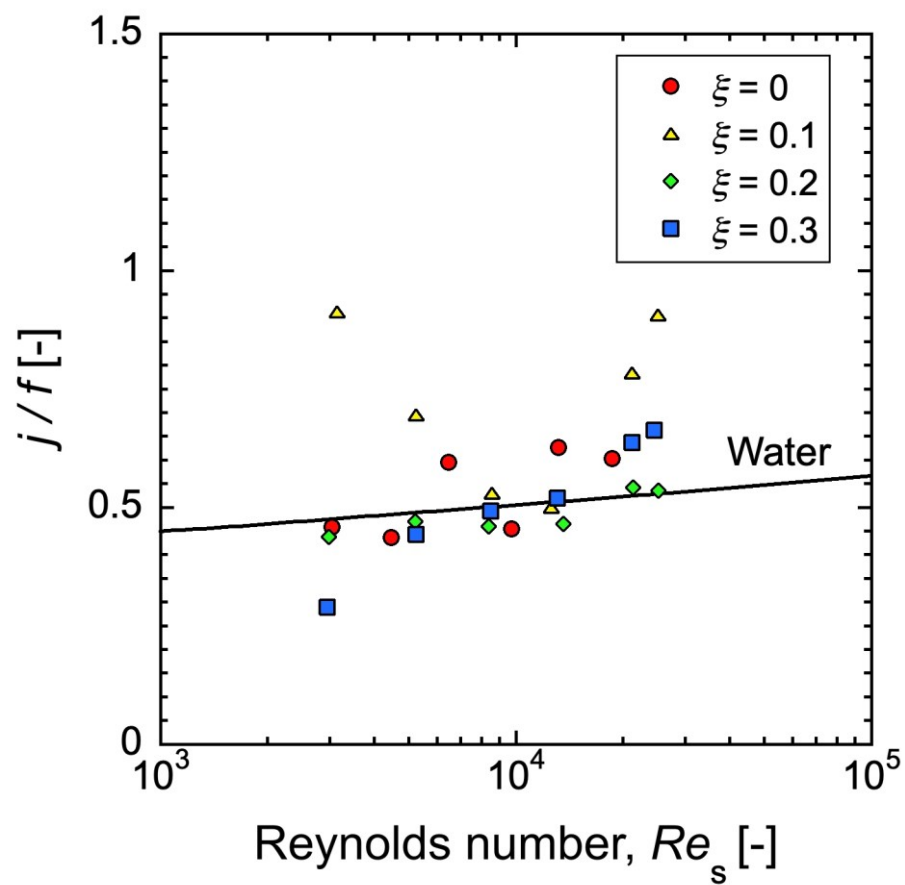


Fig. 5-19 各 ξ における Colburn の j ファクターと摩擦係数 f の比

参考文献

1. Suzuki, H., Konaka, T., Komoda, Y., Ishigami, T., Flow and heat transfer characteristics of ammonium alum hydrate slurries, *Int. J. Refrig.*, **2013**, *36*, 81-87
2. Hidema, R., Tano, T., Suzuki, H., Fujii, M., Komoda, Y., Toyoda, T., Phase separation characteristics of ammonium alum hydrates with poly vinyl alcohol, *J. Chem. Eng. Japan*, **2014**, *47* (2), 169-174
3. Hidema, R., Tano, T., Sato, H., Komoda, Y., Suzuki, H., Ammonium alum hydrate slurries with surfactants and polyvinyl alcohol as a latent heat transportation material for high temperature, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **2018**, *124*, 1334-1346
4. Nakamura, K., Ina, T., Hidema, R., Suzuki, H., Komoda, Y., Pipe diameter effect on flow and heat transfer characteristics of ammonia alum hydrate slurries with additives, *AIChE J.*, **2020**, *66*, e16780
5. Fischer, L., Mura, E., O'Neill, P., Arx, S., Worlitschek, J., Qiao, G., Li, Q., Ding, Y., Thermophysical properties of a phase change dispersion for cooling around 50 °C, *Int. J. Refrig.*, **2020**, *119*, 410-419
6. Suzuki, H., Hidema, R., Usa, S., Horie, T., Komoda, Y., Ohmura, N., Taniya, K., Idhishi, Y., Nishiyama, S., Asano, H., Flow and sedimentation characteristics of silica hard-shell microcapsule slurries treated with additives, *Int. J. Refrig.*, **2019**, *106*, 18-23
7. Machida, H., Sugahara, T., Hirasawa, I., Memory effect in tetra-n-butyl ammonium bromide semiclathrate hydrate reformation: the existence of solution structures after hydrate decomposition, *CrystEngComm*, **2018**, *20*, 3328-3334
8. Gnielinski, V., New equations for heat and mass transfer in turbulent pipe and channel flow, *Int. J. Chem. Eng.*, **1975**, *18*(5), 359-368

第6章 結論

6-1. 本研究により得られた知見

本研究では、低温系および高温系潜熱輸送技術に使用する PCM スラリーに関する検討を行った。低温系潜熱輸送においては、固体粒子の結晶成長の抑制と、長期的な耐久性を両立した PCM スラリーの作製が求められている。この課題に対処する第2章および第3章では低温系潜熱輸送で使用することを目的とした超疎水性ゲルを用いた PCM スラリーについて検討した。高温系潜熱輸送においては、常温において結晶成長が進行すること、無機水和物を使用する場合、水に対する溶解によって、潜熱量も大きくすることができないという課題を抱えている。こうした課題に対して、第4章および第5章では高温系潜熱輸送で使用することを目的としたアンモニウムミョウバンに貧溶媒を加えた PCM スラリーについて検討した。

第2章では、疎水性物質を吸着する性質を持つマシュマロゲルという超疎水性ゲルの粒子を用いて、PCM スラリーを作成する方法について検討を行った。まず、テトラデカンを PCM として、マシュマロゲルに吸着させたマシュマロゲル粒子をカルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC) 水溶液と混合することでマシュマロゲルスラリーを作成し、CMC の濃度に対する粒子の分散性を調査した。その結果 CMC の濃度が大きいほど、分散性が向上することがわかった。また、粒子の分散状態は CMC の濃度に対して3つの領域に分けることがわかった。このような特異的な挙動は CMC 分子がマシュマロゲル粒子の表面に吸着すること、高濃度での CMC 分子同士の絡み合いが原因であると考えられる。また、作製したマシュマロゲルスラリーの粘度と流動特性が測定された。その結果、粘度および、流動特性については、使用した CMC 水溶液の濃度に大きく依存することがわかった。

第3章では、第2章で検討したマシュマロゲルスラリーを実際に配管装置に流動させ、伝熱実験と流動挙動の観察を行った。伝熱実験では熱交換器に二重管式熱交換器を用いた。層流状態と乱流状態の検討を分けて行い、層流伝熱の際には PCM にテトラデカンを、乱流伝熱の際にはヘキサデカンを使用した。層流伝熱測定の結果から、テトラデカンを吸着したマシュマロゲルスラリーは吸着していないものの2倍ほど伝熱を促進することができることがわかった。また、実験結果に対して潜熱を考慮した修正 Prandtl 数を使用することで、実験結果と

良好に一致するモデルを作成した。乱流伝熱測定の結果からは、ヘキサデカンに吸着したマシュマロゲルスラリーは吸着していないものの 1.5 倍ほど伝熱を促進することができることがわかった。試験部内でヘキサデカンが完全に融解しなかったため、融解の割合を考慮した修正 Prandtl 数を使用することで、実験結果に良好に一致するモデルを作成した。また試験部の圧力損失から Fanning の摩擦係数を計算し、Colburn のアナロジーとの比較を行った。その結果、ヘキサデカンを吸着したマシュマロゲルは PCM スラリーとして高い伝熱性能を持っていることが示された。流動挙動に関しては、4 つの異なる流動挙動が確認された。流速と Reynolds 数のそれぞれと CMC 溶液の濃度に対してフローマップを作成し、流動挙動の傾向を示した。その結果、流れによる粒子の攪拌が少ない層流状態では、CMC による分散状態の向上が必要となり、流れによって粒子が攪拌される乱流状態においては、CMC の濃度が低い方が効率の良い伝熱が行えることがわかった。以上のことからマシュマロゲルスラリーは低温系潜熱輸送において有用であるということが示唆された。

第 4 章では、高温系潜熱輸送を目的に、アンモニウムミョウバンスラリーに貧溶媒であるプロピレングリコール (PG) を加えた PCM スラリーを作製した。アンモニウムミョウバンスラリーは水に対するアンモニウムミョウバンが溶解することによって、潜熱量が小さくなるという問題点があったが、貧溶媒を加えることでこの問題の解決を試みた。その結果、貧溶媒を添加することによって潜熱を発するアンモニウムミョウバンの割合を増加させることに成功した。同時に貧溶媒の添加により、融点も大きくなることがわかった。また、融点と同じ PG を加えていないアンモニウムミョウバンスラリーと比較すると固体体積分率が小さいことがわかった。また、アンモニウムミョウバンスラリーの粘度を飽和溶液の粘度をアインシュタインの式を用いて予測した。その結果 PG の量が多いほど粘度が大きくなることがわかった。これらをふまえ潜熱量と粘度のバランスについて議論した。その結果、層流と乱流のそれぞれの状況において最適の条件を明らかにした。

第 5 章では、第 4 章で開発したアンモニウムミョウバンスラリーの伝熱特性を測定することを目的に研究を行った。分散性と流動抵抗の低減を目的に、カチオン系界面活性剤とポリビニルアルコール (PVA) を添加したスラリーを作製し実験を行った。その結果、界面活性剤と PVA の添加は溶解度と相変化特性には影響を与えないことがわかった。また、界面活性剤溶液が持つ非ニュートン挙

動は PG が添加される事で弱まることがわかった。また、流動挙動についても検討され、流速が低い状態では粒子が沈降し、流速が大きい状態では、大きな粒子ができやすいことが確認された。伝熱特性に関しては、アンモニウムミョウバンスラリーの潜熱の効果による伝熱促進が確認された。また熱輸送の効率について議論され、抵抗低減効果が発現する領域では潜熱との相互作用により非常に優れた熱輸送ができるとの結果が得られた。これらの結果より、貧溶媒を用いたアンモニウムミョウバンスラリーが高温系潜熱輸送において高い適性を持っていることが明らかとなった。

以上のことにより、本研究では低温系潜熱輸送および、高温系潜熱輸送においてそれぞれの課題にアプローチし、それぞれに対して有意義な知見を得ることができた。低温系潜熱輸送においては、結晶成長と耐久性という 2 つの課題を克服することができるマシュマロゲルスラリーという解決策として見出し、今後の研究に期待できる成果を得ることができたと思われる。高温系潜熱輸送においては、結晶成長の抑制と高い潜熱量の両立という課題を貧溶媒を用いることで解決を試み、一定の成果を得ることができた。本研究の成果は長年発展に乏しかった高温系 PCM スラリーの実用化に向けた大きな足がかりとなることが期待される。

6-2. 今後の課題と展望

本研究において残念ながら取り上げることができなかった課題や、さらなる改善が見込まれる課題についてここにまとめる。

第 2 章で取り上げたマシュマロゲルスラリーの分散に関しては、特異的な分散特性の解明は完全とは言えない。特に、マシュマロゲルの表面構造が複雑であることが事象の解明を困難にしている点があるため、そこに何らかのアプローチを加えることで、より深い知見が得られるのではないかと予想する。

第 3 章で取り上げたマシュマロゲルスラリーの伝熱特性に関しては、観察された流動挙動に関しては、第 2 章で取り上げられた分散特性と変化が見られている。なぜそのような流動挙動になるのか、という点についてはより深く検討できる部分であると考ええる。また伝熱特性には、修正 Prandtl 数を用いたモデルと若干の差異があり、その要因に関して十分な検討ができたとは言い難く、さらなる検討を今後も重ねていく必要があると思われる。

今後、マシュマロゲルスラリーを実用化していくにあたって、耐久性に対する

評価とコストパフォーマンスに関する議論が不可欠である。残念ながら、これらの点に関しては本研究では取り上げることはできなかったが、本技術のさらなる発展を期待する。

第4章で取り上げた貧溶媒を用いたアンモニウムミョウバンスラリーに関しては、貧溶媒やPCMを変えていくことによって、幅広く応用することができると考えられる。ただし、様々なアプリケーションに応用していく上では、過冷却現象の調査と、対策が不可欠である。本研究では、潜熱輸送という流動状態での使用を想定したため重視しなかったが、蓄熱槽などの他の用途や、実用化した際のハンドリングを考えると、やはり過冷却の制御は必要になると思われる。過冷却を低減するための技術を開発することができれば、潜熱輸送だけでなく、蓄熱剤として、無機水和物スラリーの幅広い範囲での実用化が可能になるだろう。

第5章で取り上げた、アンモニウムミョウバンスラリーの伝熱に関しては、抵抗低減効果の一部スラリーでしか発現させることができなかった。界面活性剤や対イオンの量を変更していくことで、より効率の良いPCMスラリーを開発することが可能だと予想でき、さらなる検討を進めていくことが重要である。また、本研究で行われた実験では、スラリーが持つ潜熱を完全に利用することができていない。それゆえ、総合的な熱の輸送量についての議論も必要である。さらに、本研究で使用したスラリーでは流速が低い場合にスラリー中の粒子の沈降を完全に抑制できないことが明らかとなったため、この点についても工夫が必要である。

以上のような課題が解決されれば、本研究がサーマルグリッド構想をはじめとした様々な省エネルギー技術の発展に大いに寄与することが期待できる。蓄熱技術を利用した省エネルギーは、わが国ひいては世界の存続と発展にまつわる極めて重大な問題である。その解決に本研究が僅かでも力となることを期待して本論文の結びとする。

謝辞

本研究を進めるにあたり、学部4回生の頃から6年間、指導教員として熱心にご指導いただき、本論文の作成まで導いていただきました、教授の鈴木洋先生に心より感謝申し上げます。

また、鈴木先生と共に、私の研究活動に関して、様々な助言と熱心なご指導をいただきました、准教授の日出間るり先生に深く感謝申し上げます。

本論文に記載はされておりませんが、リサーチアシスタントとして関わらせていただいた「硬殻シリカマイクロカプセル」の研究に際して、多くのご協力をいただきました、助教の谷屋啓太先生、大阪公立大学准教授の堀江孝史先生、機械工学専攻教授の浅野等先生に深く感謝申し上げます。

本論文第5章の研究の一部は、Lucerne university of applied sciences and arts の Competence Center for Thermal Energy Storage(CCTES)にて行われました。Prof. Dr. Jörg Worlitschek 先生, Dr. Anastasia Stamatou 先生, Silvan von Arx 様をはじめとする CCTES のメンバーに多大な協力をいただきました。深く感謝申し上げます。

本研究を進めるにあたり、先輩として多くのことを教示いただいた千田知広さん、渡辺一平さん、大学院の同期として公私ともにお世話になった、神崎伊織さん、高橋光さん、宇佐壮平さん、後輩として私の研究に協力いただいた宮田直希さんをはじめ、粒子流体工学研究室のメンバーには大変お世話になりました。ここに感謝の意を表します。

第2章、第3章の研究に際して、素材の提供など様々な点において株式会社ダイセルの西尾直高様、遠藤克様、岩谷真男様（現在は退職）に多大なご協力をいただきました。ここに感謝の意を表します。

東邦ガス技術研究所の中村洸平様には、主に第4章、第5章の研究に関して多大な協力をいただきました。また社会人博士としても、私の研究活動に関して、有意義な助言をいただきました。ここに感謝の意を表します。

最後に学費を含め様々な点において最後まで面倒を見ていただいたご両親と姉上、公私含めた様々な私の活動を助けていただいた友人たち、そして、いついかなる時も私と共に歩んでくれた最愛の婚約者である佑季に、心から感謝を表すると共に、お世話になった皆様方の今後の健勝と活躍を祈念して、謝辞とさせていただきます。

神戸大学博士論文「未利用熱利用のための潜熱輸送スラリーに関する研究」

全 168 頁

提 出 日 2023 年 1 月 20 日

本博士論文が神戸大学機関リポジトリ **Kernel** にて掲載される場合、掲載登録日（公開日）はリポジトリの該当ページ上に掲載されます。

© 大坪 拓夢

本論文の内容の一部あるいは全部を無断で複製・転載・翻訳することを禁じます。

本論文に基づく学位審査にあたっては、以下の参考論文とともに審査された。

S. Kawada, T. Otsubo, T. Horie, Y. Komoda, N. Ohmura, H. Asano, R. Hidema,

H. Suzuki, K. Taniya, Y. Ichihashi,

“Preparation of ZIF-8-coated silica hard-shell microcapsule by semi-batch operation”

CrystEngComm, 24, 7378-7386 (2022)

<https://doi.org/10.1039/D2CE00488G>